

# PTFE 含量对 Pt/C/PTFE 疏水催化剂 氘水液相催化交换性能的影响

胡 胜,肖成建,朱祖良,罗顺忠,王和义,罗阳明,王昌斌

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所,四川 绵阳 621900)

**摘要:**研究采用液相还原法制备 10%Pt/C 催化剂,再将其与 PTFE 一起负载于多孔金属载体,制备 Pt/C/PTFE 疏水催化剂。用 XRD 表征 Pt/C 催化剂上 Pt 晶相结构和粒径大小,Pt 粒子平均粒径为 3.1 nm;SEM 表征 PTFE 与 Pt/C 催化剂的分散状态,二者基本混合均匀,局部地方有因未均匀分散而形成的 PTFE 膜。由于催化剂疏水性不够,PTFE 与 Pt/C 质量比为 0.5 : 1 时,Pt/C/PTFE 催化剂活性较低,比例增至 1 : 1,催化剂活性明显增加,而继续增加 PTFE 比例,有更多的 Pt 活性位被包覆在 PTFE 中,同时催化剂内扩散效应增加,催化剂活性又逐渐降低。对多孔金属载体预处理,PTFE 与 Pt/C 质量比为 0.5 : 1 时,Pt/C/PTFE 催化剂活性增加,而比例升为 1 : 1 时,催化剂活性降低。

**关键词:**PTFE;疏水催化剂;Pt/C/PTFE;氘水液相交换反应;氘同位素分离

中图分类号:O643.14

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2007)05-0527-06

## Catalytic Activity of Hydrophobic Pt/C/PTFE Catalysts of Different PTFE Content for Hydrogen-Water Liquid Exchange Reaction

HU Sheng, XIAO Cheng-jian, ZHU Zu-liang, LUO Shun-zhong,  
WANG He-yi, LUO Yang-ming, WANG Chang-bin

(China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-214, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** 10%Pt/C catalysts were prepared by liquid reduction method. PTFE and Pt/C catalysts were adhered to porous metal and hydrophobic Pt/C/PTFE catalysts were prepared. The structure and size of Pt crystal particles of Pt/C catalysts were analyzed by XRD, and their mean size was 3.1 nm. The dispersion state of Pt/C and PTFE was analyzed by SEM, and they had good dispersion mostly, but PTFE membrane could be observed on local parts of Pt/C/PTFE surface. Because of low hydrophobicity, Pt/C/PTFE catalysts have low activity when the mass ratio of PTFE and Pt/C is 0.5 : 1, and their catalytic activity increases markedly when the ratio is 1 : 1. When the ratio increases again, more Pt active sites would be covered by PTFE and interior diffusion effect would increase, which result in the decrease of catalytic activity of Pt/C/PTFE. By

PTFE pretreatment of porous metal carrier, the activity of Pt/C/PTFE catalysts decreases when the mass ratio of PTFE and Pt/C is 0.5 : 1, and their activity decreases when the mass ratio is 1 : 1.

**Key words:** PTFE; hydrophobic catalysts; Pt/C/PTFE catalysts; hydrogen-water liquid exchange reaction; hydrogen isotope separation

氢同位素分离用疏水催化剂主要用于重水升级、含氘重水脱氘、含氘废水和废气处理等方面。近年来,在环境保护、精细化学品制备等领域<sup>[1-9]</sup>的应用研究也日趋活跃。与一般多相催化剂不同,疏水催化剂需利用疏水性载体或外加的疏水物质形成疏水环境,避免低温下反应物、产物或反应介质中液态水堵塞载体中微孔,致使氢气、挥发性有机物等在催化剂内传递困难,无法到达催化剂活性位,造成催化剂“中毒”。

Pt/C/PTFE 是重要的疏水催化剂类型之一,具体制备方法是先将 Pt 负载于载体碳上,再与 PTFE 微粉混合挤压成型,或与 PTFE 一起负载于惰性载体上。与 Pt/SDB 等直接负载活性金属属于疏水性载体类型催化剂相比,前者的活性金属粒子粒径更小,分散度更高,构成催化剂疏水环境的 PTFE 具有强疏水性。

影响 Pt/C/PTFE 催化剂活性的因素较多,PTFE 含量是其中最重要的因素之一。文献<sup>[10]</sup>比较了 PTFE 含量 80%、Pt 含量 1% 和 PTFE 含量 70%、Pt 含量 2% 两种疏水催化剂的活性,后者尽管 Pt 含量增加,但活性反而有所降低。Buttler 等<sup>[11-12]</sup>控制 PTFE 与 Pt/C 质量比为(1~3) : 1,制备 Pt/C/PTFE 疏水催化剂。李俊华<sup>[13]</sup>则认为,当 PTFE 与 Pt/C 质量比为(1~2) : 1 时,疏水催化剂有较高活性。

上述研究主要以高比表面积活性炭作为活性金属 Pt 的载体,未分析 PTFE 影响疏水催化剂活性的原因。本工作选择以粒径为 30~50 nm 的碳黑(比表面积约为 230 m<sup>2</sup>/g)为 Pt 载体,其颗粒大小、疏水性等性质与活性炭存在明显差异,因此,有必要研究 PTFE 含量对 Pt/C/PTFE 活性的影响,并分析影响原因。

## 1 实验

### 1.1 Pt/C 催化剂制备

称取 0.5 g 碳黑加入 50 mL 异丙醇-水混合溶剂中,移入一定量 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 的异丙醇溶液,

调节 pH 呈碱性,超声分散 30 min,搅拌,加热升温至 80 °C,加入过量甲醛,反应 4 h,停止搅拌。室温自然冷却,过滤,去离子水洗涤,100 °C 干燥得 Pt/C 催化剂。详细制备过程参见文献<sup>[14]</sup>。

### 1.2 Pt/C/PTFE 催化剂制备

称取 Pt/C 催化剂加入 PTFE 乳液中,研磨分散,采用浸渍法将 Pt/C 与 PTFE 的混合溶液负载于多孔金属载体上,干燥,程序升温处理得 Pt/C/PTFE 催化剂。详细制备过程参见文献<sup>[11-12]</sup>。

### 1.3 催化剂物化性能测试

用 PANalytical 型 X 射线衍射仪(XRD)分析 Pt/C 催化剂中 Pt 的晶相结构;Stereoscan S440 型扫描电镜(SEM)分析 Pt/C/PTFE 催化剂表面 Pt/C 与 PTFE 的分散状况;采用 N<sub>2</sub> 静态吸附法,ZXF-06 型吸附仪分析 Pt/C/PTFE 催化剂比表面积和孔径分布。

### 1.4 Pt/C/PTFE 催化剂氘水交换催化性能测试

**1.4.1 气-液催化交换装置** Pt/C/PTFE 催化剂的催化性能测试在直径 16 mm、高 45 mm 玻璃柱内进行,疏水催化剂和亲水填料按 1 : 3 混装,柱顶和柱底装填亲水填料作为液体水和交换气的分配器,催化层有效高度为 24 mm。

**1.4.2 催化性能测试及计算** 原料水采用天然去离子水,交换气由 99.97% 氘气与 99.99% 的氢气配制而成,氘含量为 0.1%。采用液体从催化柱顶部进入、交换气从柱底部进入气液逆流反应方式,固定气液摩尔比,在 45 °C 测试催化剂的活性。在反应柱顶采集气体样,用 Delta 质谱仪分析 HD 含量。催化剂的活性用交换柱的柱效率  $\eta$ <sup>[15-16]</sup> 表示:

$$\eta = \frac{y_b - y_t}{y_b - y_t^*} \times 100\%$$

其中: $y_b$ 、 $y_t$  分别为催化柱进、出口的 HD 浓度; $y_t^*$  为达到平衡时催化柱出口的 HD 浓度,可根据物料平衡及分离因子的定义计算得到。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Pt/C 及 Pt/C/PTF 催化剂物化性能表征

Pt/C 催化剂制备采用常规的液相浸渍还原法, Pt 含量为 10%, 异丙醇和水的混合溶剂为碳黑分散剂, 过量甲醛将  $H_2PtCl_6$  还原为单质 Pt。图 1 为催化剂的 XRD 图,  $2\theta$  分别为  $39.9^\circ$ 、 $46.3^\circ$ 、 $67.7^\circ$ 、 $81.4^\circ$  和  $86.8^\circ$  时出现 Pt 的 (1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)、(3 1 1) 和 (2 2 2) 晶面峰, 由于 Pt 粒子粒径较小, 峰发生宽化, (2 2 2) 峰已不甚明显。根据 Sherrer 公式  $d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}$ , 用软件 Jade5.0 对其进行拟合, 计算出 Pt/C 催化剂上 Pt 粒子的晶粒尺寸为 3.1 nm。

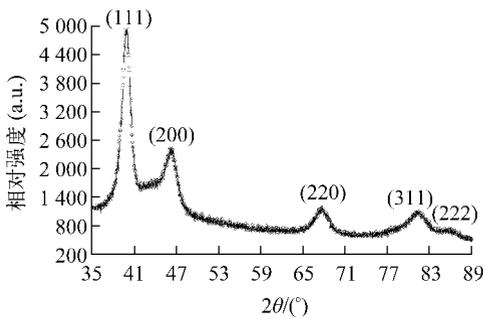


图 1 Pt/C 催化剂 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of Pt/C catalysts

图 2 为 Pt/C 与 PTFE 质量比为 1 : 1 的 Pt/C/PTFE 催化剂表面 SEM 图。总体来说, 尺寸约为 200 nm 颗粒状的 PTFE 与约为 50 nm 的 Pt/C 催化剂基本混合均匀, 数个粒子又相互团聚在一起, 构成不同大小的微孔。表面局部地方(图 2b)可见膜状物存在, 这是少量

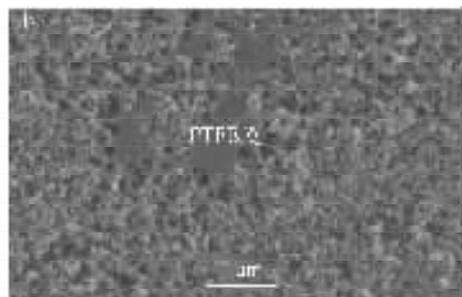
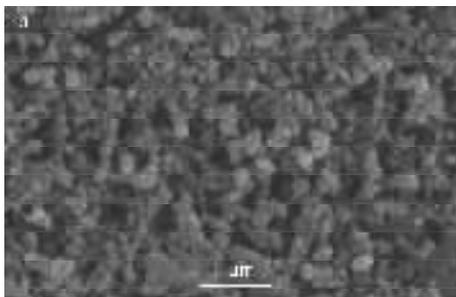


图 2 Pt/C/PTFE 催化剂表面 SEM 图

Fig. 2 SEM photographs of Pt/C/PTFE catalyst surface

a 是 b 的局部放大部分

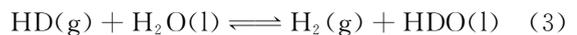
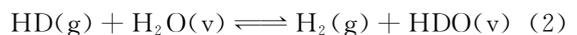
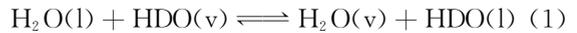
未分散而团聚在一起的 PTFE 颗粒经高于其熔点的温度处理后, 熔化展开形成的 PTFE 膜。

### 2.2 PTFE 用量对 Pt/C/PTFE 催化剂的影响

图 3 所示为 PTFE 用量对催化剂催化活性的影响。由图 3 可知, PTFE 与 Pt/C 质量比为 0.5 : 1 时, Pt/C/PTFE 催化剂活性较低, 将 PTFE 与 Pt/C 质量比增加至 1 : 1, 催化剂活性明显增加。原因可能是比例为 0.5 : 1 时, PTFE 含量过少, 催化剂疏水性不够, 液态水容易进入催化剂微孔, 堵塞反应物和产物气体进出通道, 造成催化剂大部分失活。

将 PTFE 与 Pt/C 质量比为 0.5 : 1 和 1 : 1 的催化剂及亲水填料在水中浸泡 2 h 后, 测得的催化剂活性结果示于图 4。由图 4 可知, 浸泡后, 前者的催化剂活性变得更低, 而后者则升高。

氩水液相催化交换反应包括亲水填料上进行的汽-液相间转过程(1)和疏水催化剂上的同位素催化交换过程(2), (3)为总反应过程。



亲水填料经水浸泡后, 被水充分润湿, 继续测试催化剂活性, 水在填料表面分布更均匀, 汽-液相间转化更充分, 因此, PTFE 与 Pt/C 质量比为 1 : 1 的疏水催化剂表现出来的活性更高。而质量比为 0.5 : 1 的催化剂因疏水性不够, 水浸泡后进一步失活, 最后表现出来的催化活性反而更低, 这证实了前面推测的正确性。

继续增加 PTFE 比例, 疏水催化剂活性又逐渐降低。这说明 PTFE 一方面提供催化剂

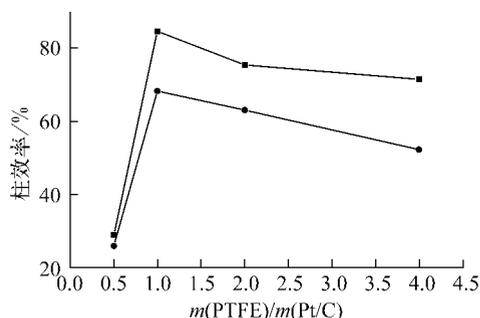


图3 不同PTFE用量对催化剂催化活性的影响

Fig. 3 Effects of different PTFE content on catalytic activity of Pt/C/PTFE

气体流量,  $\text{L}/\text{min}^{-1}$ : ■——0.5; ●——1.0

需要的疏水环境,避免催化剂中毒,有利于催化活性的提高,但过高的PTFE用量又会抑制催化剂活性,PTFE与Pt/C比例存在一最佳值。

经一定温度真空脱附2 h,并在液氮环境中用 $\text{N}_2$ 静态吸附法分析不同PTFE与Pt/C比例的疏水催化剂样品比表面积和孔结构,结果列于表1。可见,在测量精度范围内,几种催化剂的微孔体积相等,催化剂的平均孔半径无明显差异,说明PTFE用量对催化剂的微孔结构无明显影响。随PTFE用量不同,催化剂比表面积变化未出现明显的规律,比例为1:1时,催化剂比表面积最大,但比例为4:1的催化剂比表面积较比例为2:1的反而增加。根据文献[17],随PTFE用量增加,PTFE及Pt/C混合体系的比表面积应逐渐减少,由于表1中

Pt/C/PTFE催化剂比表面积大小不仅由PTFE和Pt/C决定,同时反映惰性载体比表面积的变化,因此,表现出与文献不同的变化规律,催化剂比表面积不能完全解释Pt/C/PTFE催化剂活性的变化。

表1 具有不同PTFE和Pt/C催化剂比例的催化剂比表面积和孔结构

Table 1 BET surface area and micropore structure of different ratio of PTFE and Pt/C

$m(\text{PTFE})/m(\text{Pt/C})$	微孔体积/ mL	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔半径/ nm
0.5	0.1	5.75	3.23
1	0.1	6.10	2.56
2	0.1	3.71	2.85
4	0.1	4.93	2.60

与活性炭相比,Vulcan XC-72R碳黑在各方面的性质均表现出一定的差异:受制备方法限制,活性炭颗粒大小一般在 $\mu\text{m}$ 量级,而碳黑因采用气相法制备,粒径则小得多,两者粒径一般相差3个数量级以上;碳黑与活性炭的比表面积差异较小,因此,碳黑的内部微孔比活性炭的少很多,Pt/C催化剂上,Pt主要负载在碳黑外表面。Tsang等[17]认为,Pt/C催化剂中加入少量PTFE,PTFE不会均一地覆盖在Pt/C催化剂表面,而是倾向于沉积在活性金属Pt表面,催化剂活性金属Pt的表面积会有明显降低。随PTFE用量增加,Pt/C/PTFE催化剂中Pt/C与PTFE有更大接触表面,催化剂经

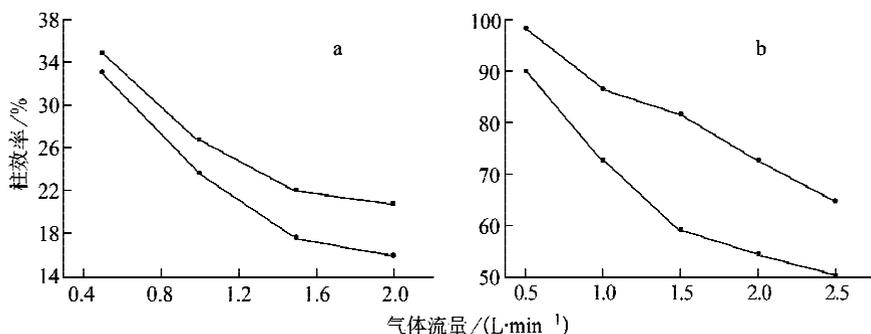


图4 浸泡前后Pt/C/PTFE催化剂活性变化

Fig. 4 Influence of water soaking on catalytic activity of Pt/C/PTFE

a—— $m(\text{PTFE})/m(\text{Pt/C})=0.5$ ; b—— $m(\text{PTFE})/m(\text{Pt/C})=1$

■——新鲜催化剂; ●——水浸泡后催化剂

高温处理后,有更多的 Pt 活性位点被包覆在 PTFE 中,Pt 与反应物、产物的接触面积变小,因此,催化剂活性降低。另外,随 PTFE 用量增加,催化剂表面催化膜厚度逐渐增加,催化剂的内扩散效应更强,这也会降低催化剂活性。

### 2.3 多孔金属载体 PTFE 预处理对催化剂的影响

Butler 等<sup>[12]</sup>以陶瓷为惰性载体制备 Pt/C/PTFE 疏水催化剂,负载 Pt/C 及 PTFE 前,先用 PTFE 乳液预处理陶瓷,避免 Pt/C 催化剂进入多孔陶瓷内,催化剂活性有 $\pm 10\%$ 变化,而以 Dixon 不锈钢环为惰性载体制备疏水催化剂,PTFE 预处理后催化剂活性反而降低。本研究发现,对多孔金属载体用 PTFE 预处理,有利于 Pt/C 催化剂在惰性载体上的均匀分散,同时可增加表面疏水催化膜的附着强度。PTFE 与 Pt/C 质量比为 0.5 : 1 时,PTFE 预处理会提高催化剂的活性(图 5),这是因为预处理会提高催化剂的疏水性。

尽管如此,催化剂活性仍不高,这说明惰性载体 PTFE 预处理并不能使表面催化膜具有足够强的疏水性,避免催化剂失活。PTFE 与 Pt/C 质量比为 1 : 1 时,PTFE 预处理反而会降低催化剂活性,这与 Butler 等的研究结果<sup>[12]</sup>相同。惰性金属表面经 PTFE 预处理后,疏水催化膜沉积在上面,界面处的 Pt/C 催化剂与更多 PTFE 接触,据前文分析,PTFE 容易覆盖 Pt/C 催化剂中的活性金属 Pt,因此,催化剂活性降低。这也进一步证明了前面分析的正确性。

### 3 结论

以异丙醇和水的混合溶剂为碳黑分散剂,过量甲醛为  $H_2PtCl_6$  还原剂,制备了含量为 10% 的 Pt/C 催化剂;再将 Pt/C 与 PTFE 乳液混合,采用浸渍法制备了 Pt/C/PTFE 催化剂。用 XRD 表征了 Pt/C 催化剂中 Pt 的晶相结构和粒径大小,SEM 表征了 Pt/C/PTFE 催化剂中 Pt/C 与 PTFE 的分散状况。结果表明,Pt/C 催化剂有较好分散度,Pt 粒子平均粒径为 3.1 nm;PTFE 与 Pt/C 催化剂基本混合均匀,局部地方有因未均匀分散而形成的 PTFE 膜。

PTFE 与 Pt/C 质量比为 0.5 : 1 时,由于 PTFE 含量过少,催化剂疏水性不够,导致 Pt/C/PTFE 催化剂活性较低,将 PTFE 与 Pt/C 质量比增加至 1 : 1,催化剂活性明显升高,继续增加 PTFE 比例,疏水催化剂活性又逐渐降低。催化剂活性降低的主要原因是 PTFE 增加会影响催化剂比表面积,增加表面催化膜的内扩散效应,同时有更多 Pt 活性位点被包覆在 PTFE 中,活性金属比表面积降低。将 PTFE 与 Pt/C 质量比为 0.5 : 1 和 1 : 1 的催化剂及反应填料在水中浸泡 2 h,再测试催化剂活性,前者因“水中毒”活性继续降低,后者则因改善了液态水在亲水填料上的分布而活性增加。

对多孔金属载体用 PTFE 预处理,有利于 Pt/C 催化剂在惰性载体上的均匀分散,同时可增加表面疏水催化膜的附着强度。PTFE 与 Pt/C 质量比为 0.5 : 1 时,多孔金属载体的 PTFE 预处理会提高催化剂的活性,而比例为

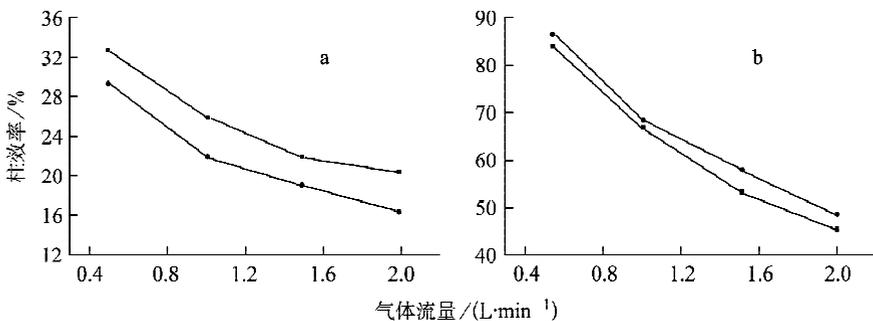


图 5 载体预处理对催化剂催化交换性能的影响

Fig. 5 Effects of PTFE pretreatment of carrier on catalytic activity of Pt/C/PTFE

a—— $m(\text{PTFE})/m(\text{Pt/C}) = 0.5$ ; b—— $m(\text{PTFE})/m(\text{Pt/C}) = 1$

■——载体经 PTFE 预处理; ●——载体未经 PTFE 预处理

1 : 1 时, PTFE 预处理反而会降低催化剂活性。

### 参考文献:

- [1] BURCH R, ELLIS P R. An investigation of alternative catalytic approaches for the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen[J]. *Appl Catal B*, 2003, 42: 203-211.
- [2] WU J C S, LIN Z A, TSAI F M, et al. Low-temperature complete oxidation of BTX on Pt/activated carbon catalysts [J]. *Catal Today*, 2000, 63: 419-426.
- [3] XIE J H, ZHANG Q L, CHUANG K T. Role of steam in partial oxidation of propylene over a Pd/SDB catalyst [J]. *Appl Catal A*, 2001, 220: 215-221.
- [4] TSANG S C, ZHU J, STEELE A M, et al. Partial aerial oxidation of nonpolar alcohols over Teflon-modified noble metal catalysts in supercritical carbon dioxide [J]. *J Catal*, 2004, 226: 435-442.
- [5] XIE J H, ZHANG Q L, CHUANG K T. An IGC study of Pd/SDB catalysts for partial oxidation of propylene to acrylic acid [J]. *J Catal*, 2000, 191: 86-92.
- [6] HOROWITZ G I, MARTINEZ O, CUKIERMAN A L, et al. Ethanol oxidation in a trickle-bed reactor using a hydrophobic catalyst: Effect of dilution with hydrophilic particles [J]. *Catal Today*, 2001, 64: 347-352.
- [7] HSIEHA C C, LEEB J F, LIUC Y R, et al. Structural investigation of catalyst deactivation of Pt/SDB for catalytic oxidation of VOC-containing wastewater [J]. *Waste Management*, 2002, 22: 739-745.
- [8] LAVELLE K, MCMONAGLE J B. Mass transfer effects in the oxidation of aqueous organic compounds over a hydrophobic solid catalyst [J]. *Chem Engin Sci*, 2001, 56: 5 091-5 102.
- [9] AN W Z, ZHANG Q L, CHUANG K T, et al. A hydrophobic Pt/fluorinated carbon catalyst for reaction of NO with NH<sub>3</sub> [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 27-31.
- [10] BRUGGMAN A, BRAET J, VANDRBIESSEN S. Water detriation: Better SCK-CEN catalysts for liquid phase catalytic exchange [J]. *Fusion Technol*, 2005, 48: 102-107.
- [11] BUTLER J P, ROLSTON J H, DEN HARTOG J, et al. Process for the exchange of hydrogen isotopes between streams of gaseous hydrogen and liquid water; US, 4143123 [P]. 1979-03-06.
- [12] BUTLER J P, ROLSTON J H, DEN HARTOG J, et al. Catalytically active mass for the exchange of hydrogen isotopes between streams of gaseous hydrogen and liquid water; US, 4228034 [P]. 1980-10-14.
- [13] 李俊华. 憎水催化剂的研制及氢-水液相催化交换工艺研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2001.
- [14] 黄成德, 单忠强, 李晓婷, 等. 负载型 Pt/C 催化剂的制备条件对 Pt 晶粒尺寸的影响[J]. *应用化学*, 2000, 17(6): 645-647.  
HUANG Chengde; SHAN Zhongqiang; LI Xiaoting, et al. Effect of the preparation condition on platinum size of Pt/C catalyst [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2000, 17(6): 645-647(in Chinese).
- [15] 傅中华, 罗阳明, 王和义, 等. Pt/SDB 疏水催化剂应用于氢-水同位素交换的实验研究[J]. *核技术*, 2004, 27(6): 448-451.  
FU Zhonghua, LUO Yangming, WANG Heyi, et al. A pilot test on performance evaluation of Pt-SDB catalyst for HD(g)-H<sub>2</sub>O(l) isotopic exchange reaction [J]. *Nuclear Techniques*, 2004, 27(6): 448-451(in Chinese).
- [16] 刘俊, 罗阳明, 傅中华, 等. 氢/水液相催化交换床压力降及液泛研究[J]. *原子能科学技术*, 2003, 37(5): 434-437.  
LIU Jun, LUO Yangming, FU Zhonghua, et al. Study on the pressure drop and flooding in hydrogen-water liquid-phase catalytic exchange bed [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2003, 37(5): 434-437(in Chinese).
- [17] TSANG S C, ZHU J, STEELE A M, et al. Partial aerial oxidation of nonpolar alcohols over Teflon-modified noble metal catalysts in supercritical carbon dioxide [J]. *J Catal*, 2004, 226: 435-442.