

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

新型 BN 支撐式雙金屬觸媒在選擇性氫化研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2214-E-002-030-

執行期間：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：吳紀聖

計畫參與人員：陳威誌

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 8 月 18 日

雙金屬觸媒 Pt-Sn/BN 在巴豆醛選擇性氫化研究

陳威誌 吳紀聖

台灣大學化學工程研究所

國科會編號：NSC 93-2214-E-002-030

摘要

我們利用共臨界沾濕法製備不同 Sn 含量的 Pt-Sn/BN 觸媒，並另外製備 Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ 作為比較。所使用的檢測有 BET 比表面積測定、氫氣與一氧化碳化學吸附測定、TPR、XRD、XPS 及 TEM。從 XPS 上，發現大部分的 Sn 的價態在氫氣還原後仍維持為 2+，而 Pt-Sn/BN 則有部分 Sn²⁺ 被還原為金屬態而形成 Pt-Sn 合金。Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ 沒有任何 Pt-Sn 合金在 XRD 上被偵測到。巴豆醛的選擇性氫化結果顯示 Pt-Sn/BN 中 Sn 的添加量越多，巴豆醇的選擇性與產率則提升越高，推測應為 Pt-Sn/BN 中的 Sn²⁺ 所造成，而丁醛的產率則較無影響。Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ 的巴豆醇選擇性亦隨著 Sn 的含量增多而提高，惟其選擇性的提高非來自巴豆醇的大量生成而是來自丁醛的產率大幅降低，推測應與 Sn²⁺ 和載體產生較強的作用力而造成 Pt 的分散度降低有關。

關鍵字：巴豆醛，Pt-Sn/BN，Pt-Sn/ γ -Al₂O₃，選擇性氫化

前言

α,β 不飽和醛類的氫化反應如圖 1 所示。其發生氫化反應的位置有 C=C 與 C=O，在熱力學上較偏好 C=C 的氫化而形成飽和的醛類[1]，然而許多化學工業所需要的則是氫化 C=O 後的產物，即未飽和的醇類。因此進行大規模的異相或是均相的催化反應來得到未飽和的醇類是一項極具挑戰的工作。不同載體的雙金屬觸媒在這方面的研究已被廣泛地提出[2,3,4]。通常第二金屬可由兩種途徑來達到提升未飽和醇類的選擇性，一為當作電子予體將電子傳遞給第一金屬而使得 C=C 的束縛能降低進而抑制 C=C 的氫化，二則形成親電 (electrophilic) 或是路易士基以利 C=O 的吸附與活化[5]。從先前的研究發現 BN 係為惰性的載體，因此推測在其上加入第一金屬 Pt 外另加 Sn，兩金屬的相互作用應會較在傳統的載體 Al₂O₃ [6] 為大，而提升第二金屬改質的能力。本實驗所使用的未飽和醛類為巴豆醛，產物有未飽和的醇類巴豆醇、飽和的醛類丁醛及最終的產物丁醇。

實驗

本研究所使用的載體為 BN (晶強科技公司)，用臨界沾濕法先將 Pt 前驅物 H₂PtCl₆ · 6H₂O (Alfa Aesar) 與 Sn 前驅物 SnCl₂ · 2H₂O (Alfa Aesar) 同時加進適量的甲醇中並均勻攪拌後，再將溶液緩慢滴入 BN 載體，過程中須不斷攪拌直至溶液全部滴完。所調配雙金屬的比例有 Pt1.1wt%-Sn0.25wt%，Pt1.1wt%-Sn0.50wt%，Pt1.1wt%-Sn0.75wt%，分別記為 Pt-Sn(0.25)/BN、Pt-Sn(0.50)/BN 及 Pt-Sn(0.75)/BN，除外另配製單金屬 Pt(1.1wt%)/BN 及 Sn(1.0wt%)/BN 觸媒。所有的觸媒在沾濕後皆

放入通風櫥內自然乾燥 48 小時再封於瓶內待檢測與反應之用。在檢測部分，用 BET 比表面積測定、氫氣與一氧化碳化學吸附測定、程溫規劃還原 (TPR)、X 光繞射 (XRD)、X 射線光電子分光儀 (XPS) 及穿透式電子顯微鏡 (TEM) 來進行觸媒的特性分析，其中除 BET、TPR 外所有的觸媒受測前皆經過純氫氣 300 還原 2 小時。在反應部分，我們均取約 0.3g 的觸媒置入石英反應管內，經過純氫氣 300 還原活化 2 小時後便開始進行巴豆醛的氫化反應，氣體流速為 50ml/min，H₂/Crotonaldehyde=59，反應溫度從 40 至 100，產物由線上 GC (HP6890) 直接測得。除 BN 外，另使用 γ -Al₂O₃ 載體 (Merck) 作為比較。

結果與討論

以臨界沾濕法將金屬負載在載體 BN 上，經過純氫氣 300°C 兩小時的還原後，進行 XRD 測定，其結果如圖 2 所示，係兩金屬鉑和錫可能出現晶相的 X-ray 繞射圖譜，鉑晶相的主要特性峰出現在 39.8°、46.2°，PtSn 合金為 30.1°、41.9°、44.2°、62.5° 及 79.7°，而 SnPt₃ 合金為 38.9°、45.0° 及 79.4°。其中 PtSn 特性峰出現位置 41.9°、44.2° 和 BN 的 41.6°、43.8°，及其 79.7° 與 SnPt₃ 的 79.4° 都過於接近以致無法辨別，因此這些我們都加以排除。 γ -Al₂O₃ 支撐觸媒經過 BN 支撐觸媒相同的前處理後，進行 XRD 測定，其結果如圖 3 所示。從圖中我們不能很明確的觀察到有別於純 γ -Al₂O₃ 的特性峰存在，推論鉑與錫並沒有結晶形成而被偵測到。

從 BET 的結果，BN 和 γ -Al₂O₃ 的比表面積分別約為 47.5 及 116.1 m²/g 氫氣與一氧化碳化學吸附結

果悉列於表 1~2，BN 為載體的觸媒中以 Pt-Sn(0.25)/BN 的氫氣吸附量最多，Pt-Sn(0.50)/BN 則最少，推測少量的 Sn 對於 Pt 的聚集具有抑制的作用而使得 Pt 分散度增加。當觸媒的 Sn 含量大於 0.5 wt% 後，由於 Pt-Sn 合金的產生可能造成在 Pt 原子上氫氣解離吸附的減少[7]，但對於 Pt-Sn(0.75)/BN 氫氣吸附量的再上升，我們並無法解釋。 γ -Al₂O₃ 載體觸媒隨著 Sn 添加量增多，其 CO 化學吸附量呈現遞減，推測應為表面 Pt 被 Sn 覆蓋所造成。從 TPR 的結果(圖 4~5)，我們發現 Pt/BN 上的 Pt 前驅物的氫氣還原溫度約為 145 及 180，低於 Pt/ γ -Al₂O₃ 的 225 及 360，其顯示 BN 對金屬前驅物的吸引力較 γ -Al₂O₃ 小[8]。因此，在觸媒氫氣還原步驟，BN 上金屬的移動與聚集將較為顯著。而在 Pt-Sn/BN 及 Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ 上，大部分 Sn 前驅物於 300 前都沒被氫氣還原，其結果與 XPS (圖 6~9) 有相當的一致性，即大部分的 Sn 在觸媒經過氫氣還原後仍以 Sn²⁺ 存在。在 Pt-Sn/BN 上，少部分 Sn²⁺ 可能被吸附在金屬態 Pt 上的氫原子所還原[9]而形成 Pt-Sn 合金。綜言之，我們以為在 BN 上 Pt 與 Sn 的前驅物在觸媒還原步驟有較高的移動性因而聚集成較大的雙金屬顆粒，在 γ -Al₂O₃ 上金屬前驅物的移動性差，在加入 Sn 後，部分的固定基因而被 Sn²⁺ 所佔領而降低 Pt 的分散度。此結果和 XRD(圖 2 和 3)一致。圖 10 為不同 Sn 含量的 Pt-Sn/BN 在 80 下的巴豆醛反應結果，我們發現可能由於 Pt-Sn(0.25)/BN 有較高的 Pt 分散度，Pt-Sn(0.25)/BN 有最高的丁醛產率。而隨著 Sn 含量的增加，巴豆醇的產率呈現遞增因而其選擇性也相對提升，Pt-Sn(0.75)/BN 有最高的巴豆醇產率及選擇性。圖 11 為不同 Sn 含量的 Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ 在 80 下的巴豆醛反應結果，隨著 Sn 含量增加，巴豆醇的產率並無明顯的提升，然而丁醛的產率卻降低而使得巴豆醇的選擇性提高。

結論

BN 相較於 γ -Al₂O₃ 為惰性的載體，和金屬的作用力較小且所能提供的固定基亦不多，因此不利金屬分散。但反應的結果顯示在巴豆醇的產率及選擇性上，雙金屬觸媒 Pt-Sn/BN 的表現都優於 Pt-Sn/ γ -Al₂O₃，主要的原因就是 BN 提供一個適當的平台讓 Pt 與 Sn 有良好的接觸混合，使得巴豆醛的 C=O 在被 Sn²⁺ 吸引後，能被鄰近吸附在 Pt 上的氫原子所氫化。

參考文獻

1. Vannice, M. A. and Sen, B., *J. Catal.* **115**, 65(1989).
2. Beccat, P., Bertolini, J. C., Gauthier, Y., Massardier, J. and Ruiz, P., *J. Catal.* **126**, 451(1990).
3. Raab, C. G. and Lercher, J. A., *J. Molec. Catal.* **75**, 71(1992).
4. Coloma, F., Sepúlveda-Escribano, A., Fierro, J. L.

- G., and Rodríguez-Reinoso, F., *Appl. Catal. A.* **136**, 231(1996).
5. Gallezot, P. and Richard D., *CATAL. REV.-SCI. ENG.* **40(1&2)**, 127(1998).
6. Balakrishnan, K. and Schwank, J., *J. Catal.* **127**, 287(1991).
7. Verbeek, H. and Sachtler, W. M. H., *J. Catal.* **42** 257(1976).
8. Subramanian, S. and Schwarz, J. A., *Appl. Catal.* **68** 131(1991).
9. Lieske, H. and Völter, J., *J. Catal.* **90**, 96(1984).

表1 氫氣在不同組成BN 觸媒的化學吸附結果

Catalysts	Pt (wt%)	Sn (wt%)	Hydrogen (μ mol/g-cat.)	H/Pt
Pt/BN	1.1	0.00	3.2	0.058
Pt-Sn(0.25)/BN	1.1	0.25	6.2	0.110
Pt-Sn(0.50)/BN	1.1	0.50	1.2	0.021
Pt-Sn(0.75)/BN	1.1	0.75	4.0	0.071

表2 CO在不同組成 γ -Al₂O₃觸媒的化學吸附結果

Catalysts	Pt (wt%)	Sn (wt%)	CO (μ mol/g-cat.)	CO/Pt
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	1.1	0.00	38.6	0.684
Pt-Sn(0.50)/ γ -Al ₂ O ₃	1.1	0.50	33.6	0.595
Pt-Sn(0.75)/ γ -Al ₂ O ₃	1.1	0.75	19.6	0.348

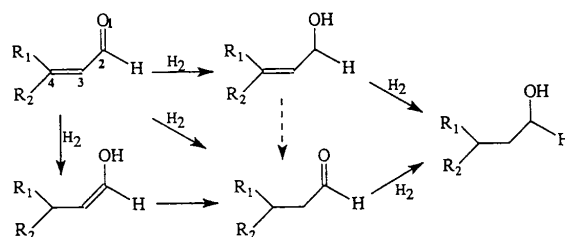


圖1: α,β 未飽和醛類的氫化反應路徑[5]

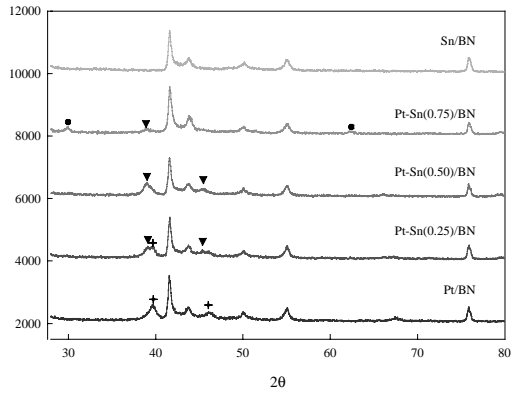


圖2 以BN為載體不同金屬披覆量的XRD圖，皆經過純氫氣300 還原2小時，Pt (+) Sn₃Pt (▼) PtSn (●)

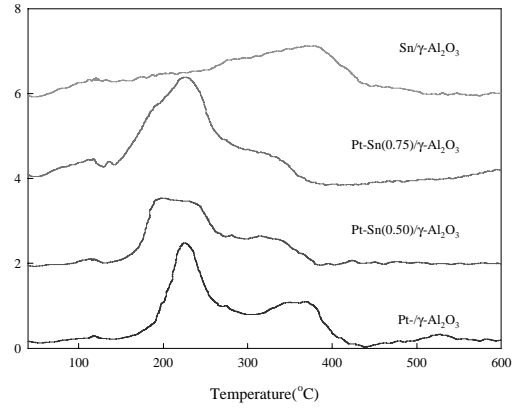


圖5 以 γ -Al₂O₃為載體不同金屬組成觸媒的TPR圖

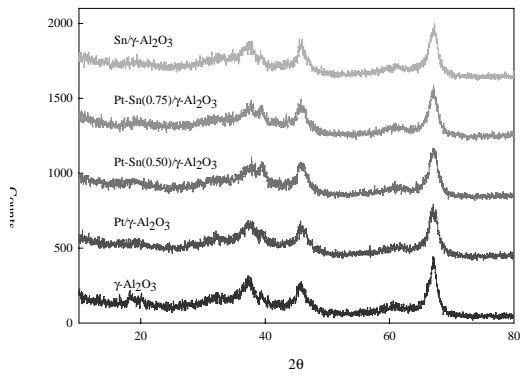


圖3 以 γ -Al₂O₃為載體不同金屬披覆量的XRD圖，皆經過純氫氣300 還原2小時。

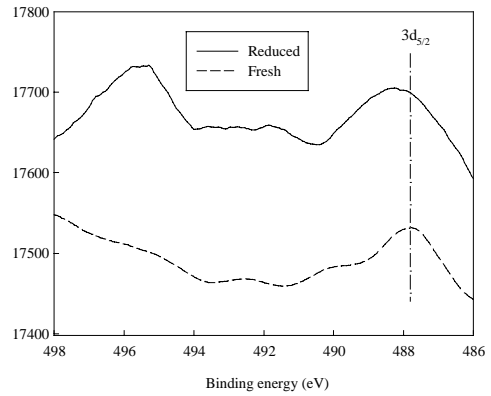


圖6 Pt-Sn(0.50)/BN氫氣還原前後的Sn(3d)的XPS圖譜

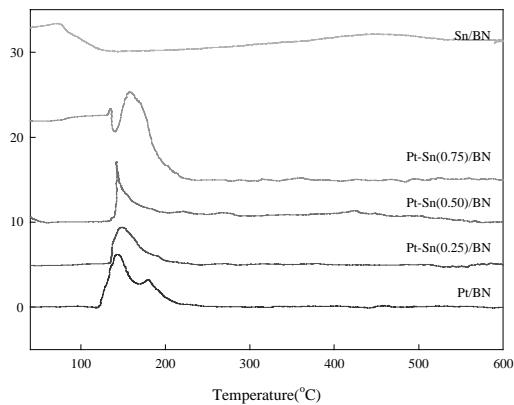


圖4 以BN為載體不同金屬組成觸媒的TPR圖

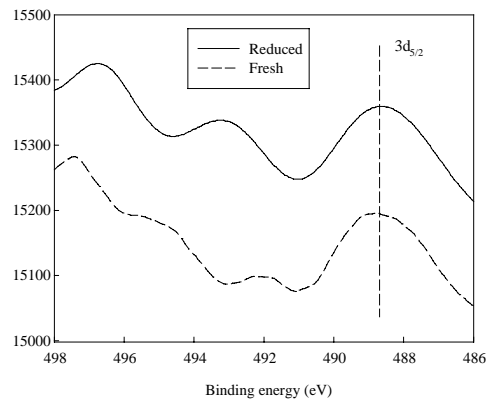


圖7 Pt-Sn(0.75)/BN氫氣還原前後的Sn(3d)的XPS圖譜

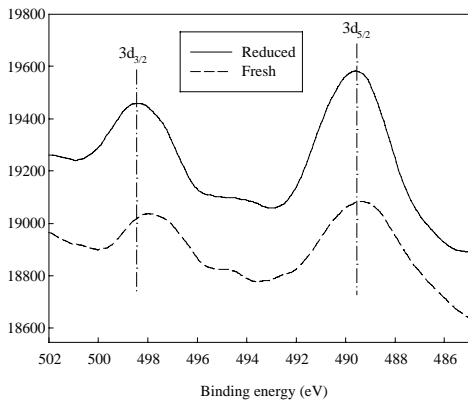


圖8 Pt-Sn(0.50)/ γ -Al₂O₃氫氣還原前後的Sn(3d)的XPS圖譜

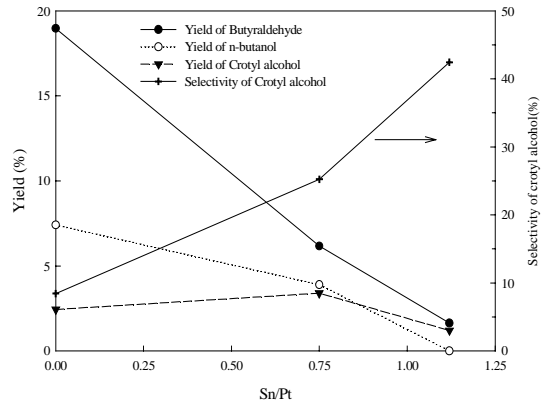


圖11 Pt-Sn/ γ -Al₂O₃的巴豆醛氫化結果 (觸媒用量0.3g, 流量50mL/min at 80 °C, H₂/Crotonaldehyde = 59)

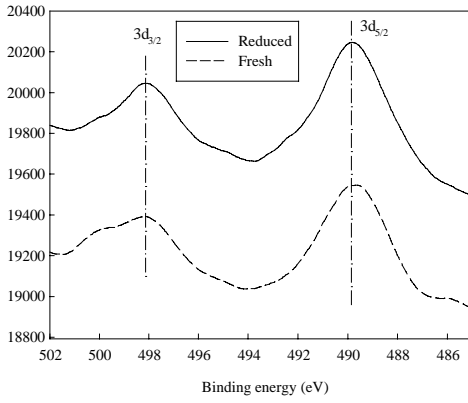


圖9 Pt-Sn(0.75)/ γ -Al₂O₃氫氣還原前後的Sn(3d)的XPS圖譜

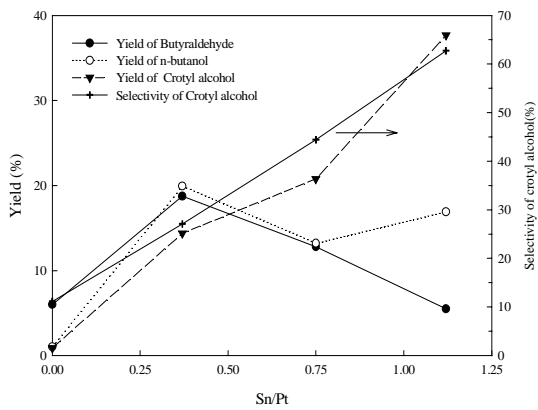


圖10 Pt-Sn/BN的巴豆醛氫化結果 (觸媒用量0.3g, 流量50mL/min at 80 °C, H₂/Crotonaldehyde=59)