

Pd/Al₂O₃ 的制备方法对加氢反应性能的影响

唐博合金 吕仁庆 项寿鹤*

(南开大学化学学院新催化材料科学研究所 天津 300071)

摘 要 本文通过纳米钯粉加载法、化学还原沉积法、常规化学浸渍法制备的 Pd/Al₂O₃ 催化剂, 以裂解汽油一段加氢为目标反应, 考察了上述催化剂的活性和选择性。研究表明, 纳米 Pd/Al₂O₃、非晶态 Pd-B/Al₂O₃ 的催化活性和选择性均优于常规化学浸渍法制备的 Pd/Al₂O₃ 催化剂。结合透射电镜(TEM), 扫描电镜(SEM), X 射线衍射(XRD), X 光电子能谱(XPS), 程序升温还原(TPR)等表征手段, 讨论了催化性能与催化剂结构的关系。

关键词 纳米 Pd/Al₂O₃ 催化剂 Pd-B/Al₂O₃ 非晶态合金 裂解汽油一段加氢

Effect Of Preparation Method of Pd/Al₂O₃ on the Hydrogenation Reactivity

Tang Bohejin, Lv Renqing, Xiang Shouhe*

(Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

Abstract The catalysts were prepared respectively by the methods of loading nano-grade Pd powder, chemical reduction sediment and conventional chemical impregnation. Using one-stage selective hydrogenation of cracking gasoline as the objective reaction, the activity and selectivity of different catalysts were investigated in this paper. The results showed that the nano-Pd/Al₂O₃ catalyst and non-crystalline Pd-B/Al₂O₃ catalyst are superior to the Pd/Al₂O₃ catalyst prepared by the conventional chemical impregnation method in the terms of activity and selectivity. Based on the analytical results of various instruments including TEM, SEM, XRD, XPS and TPR, the relationship of catalytic reactivity and the structure of catalyst are also discussed in this paper.

Key words Nano-Pd/Al₂O₃ catalyst, Pd-B/Al₂O₃, Non-crystalline alloy, One-stage hydrogenation of cracking gasoline

裂解汽油加氢普遍采用两段加氢工艺。其中的一段加氢主要是对双烯烃, 特别是共轭双烯和烯基芳烃的选择加氢, 即在不生成饱和化合物和聚合物的情况下, 通过选择加氢转换成单烯或烷基芳烃, 以除去汽油馏分中不安定组分, 使汽油安定性得到改善。一段选择性加氢使用的催化剂主要有钯或镍催化剂, 钯催化剂应用较广, 加氢活性很高, 其中由于伴随着少量的单烯加氢、芳烃加氢、双烯转移、聚合等反应, 加上金属钯易被砷、汞、酸性硫等中毒, 致使催化剂使用周期短, 再生频率高。因此研究开发这种新型贵金属催化剂显得尤为重要。

1 实验部分

1.1 纳米 Pd/Al₂O₃ 薄膜催化剂的制备

所用的纳米钯粉由青岛化工学院纳米材料研究所提供, 通过氢电弧等离子体法制备^[1]。实验所用纳米 Pd/Al₂O₃ 薄膜催化剂采用高速超微粒子沉积法(气体沉积法)制备, 具体方法为: 将纳米钯粉用一定的高压惰性气体作载流气体, 通过喷嘴在氧化铝上沉积成膜, 然后再经一系列常规工艺处理制成纳米 Pd/Al₂O₃ 薄膜催化剂。

1.2 非晶态 Pd-B/Al₂O₃ 催化剂的制备

称取一定量氧化铝载体用含所需量钯的 PdCl₂ 溶液浸渍过夜, 烘干后, 在冷水浴中逐滴加入 KBH₄ 溶液还原至体系中不再有气体释放, 得到的黑色固体即为 Pd-B/Al₂O₃ 非晶态合金催化剂, 催化剂用蒸馏水反复洗涤后即可用于催化活性的测定。

1.3 Pd/Al₂O₃ 催化剂的制备

采用等量浸渍法, 将经过预处理的定量氧化铝放入化学计量的 PdCl₂ 酸性溶液中(pH=4), 在 120°C 下干燥 6h, 500°C 下空气中焙烧 4h, 即得到所需催化剂。

1.4 催化剂评价

本实验所用裂解汽油原料的双烯值是 13.4 gI/100g, 溴价为 26.5 gBr/100g; 评价使用小型等温反应装置, 催化剂装量为 50mL, 催化剂在使用前应在 120°C 条件下用氢气还原 4h; 反应条件为: 氢/油比 50:1, 体积空速 4h⁻¹, 压力 2.0MPa 反应温度 35~70°C。

1.5 催化剂表征

使用日本产 JSM-6301F 型扫描电镜测催化剂壳层厚度; JEOL TEM-100CX2 型透射电子显微镜上观察样品的颗粒大小; XRD 测试在日本理光 D/max-2500 型 X 光衍射仪上进行; XPS 是用 PE 公司的 PHI1600 型 X 射线光电子能谱仪进行表面结构测定; TPR 在自组装的程序升温还原原仪上进行; 采用 Micrometrics ASAP2400 型吸附仪上静态吸附容量法测定比表面和孔容。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的显微结构

氢电弧等离子体法制备的纳米粒子多为类球状多面体, 粒子表面无微孔, 粒径尺度范围在 50~60nm (图 1)。由于物理法制备的纳米金属超微粒子之间是软团聚, 在一定范围内冲击碰撞力的作用下与载体发生非弹性碰撞, 而进一步分散成较小的纳米粒子进入表面孔中, 受热后与载体相互作用, 且在孔中发生迁移^[2]。从图 2 的纳米 Pd/Al₂O₃ 截面图中可以看出纳米钯颗粒与载体之间的界面清晰, 活性金属钯完全进入其载体的外孔道中, 壳层厚度在 2~3μm 左右。图 3、图 4 分别为纳米 Pd/Al₂O₃、Pd/Al₂O₃ 的透射电镜图, 蜂窝状的疏松松体是 Al₂O₃ 载体, 负载后的钯粒子, 颗粒都在 10nm 左右。非晶态 Pd-B 合金颗粒呈链球状, 粒径约为 100nm 左右(图 5), 与一般利用化

学还原沉淀法制得的非晶态合金具有相同的形貌。而 Pd-B/Al₂O₃ 呈网络絮状结构(图 6), Pd-B 颗粒仍保持原粒子的大小和形貌。此外还通过 TPD、Pd-B/Al₂O₃ 的选区电子衍射图进一步证实了 Pd-B 在 Al₂O₃ 上也以非晶态的形式存在。

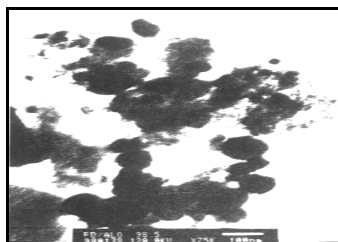


图 1 纳米粉的 TEM 图
Fig. 1 TEM of nano Pd

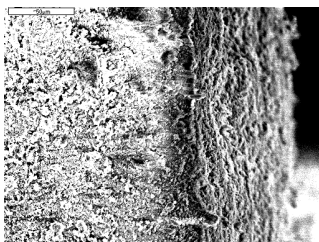


图 2 纳米 Pd/Al₂O₃ 截面的 SEM 图
Fig.2 SEM of nano Pd/Al₂O₃

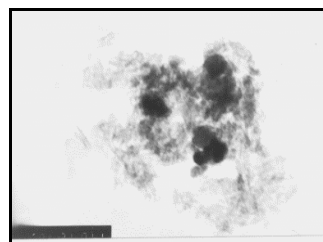


图 3 纳米 Pd/Al₂O₃ 壳层的 TEM 图
Fig.3 TEM of nano Pd/Al₂O₃

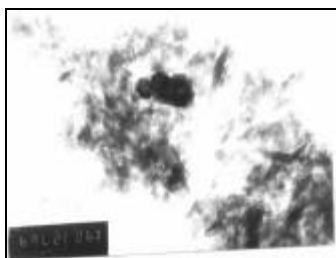


图 4 Pd/Al₂O₃ TEM 的图
Fig.4 TEM of Pd/Al₂O₃

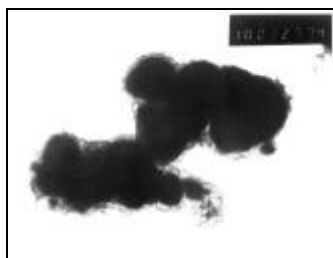


图 5 非晶态 Pd-B 合金粉末的 TEM 图
Fig.5 TEM morphology of as-prepared Pd-B amorphous alloy



图 6 非晶态 Pd-B/Al₂O₃ 合金
Fig. 6 TEM morphology of supported Pd-B/Al₂O₃

2.2 X 光电子能谱分析(XPS)

图 7 所示为以上三种催化剂的 XPS Pd_{3d5/2} 放大图, 其中标样结合能引自文献[3]。氢电弧等离子体法制备的纳米钯粉由于其特殊的制备工艺, 在提取之前往往通入微量空气使之表面氧化, 以防

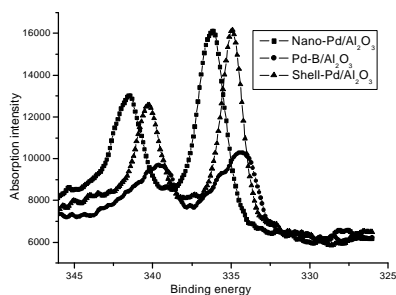


图 7 XPS Pd_{3d5/2} 放大图
Fig.7 The XPS deconvoluted spectra of Pd_{3d5/2}

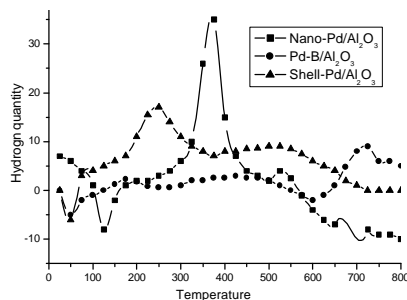


图 8 TPR 对比图
Fig.8 The TPR profiles of two samples

止纳米钯表面的高活性而引起自燃现象的发生, 故而 XPS 谱图上呈 Pd⁰ 与 PdO 共存态。而纳米 Pd 粉负载于氧化铝后, Pd_{3d5/2} 结合能增大。这可能是有两个方面的原因造成的: (1)为了使纳米 Pd 粉在氧化铝上不脱落, 部分工艺使用高温处理时, 外层氧化膜可能向未氧化区域迁移, 使纳米 Pd 粉氧化程度加深; (2)纳米 Pd 粉与氧化铝接触后, 在一定温度下与羟基氧接触发生电子转移表现为 Pd_{3d5/2} 结合能增大。这一点从载体 Al₂O₃ 中 Al_{2p} 结合能变化上也得到了说明。而非晶态 Pd-B/Al₂O₃ 由于其制备方法的特殊性, 使 Pd 与载体结合较弱, 呈 Pd⁰ 状态。

2.3 程序升温还原(TPR)分析

图 8 所示为三种催化剂的程序升温还原图。由图 8 可见, 纳米 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与浸渍法制备的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 $35\sim 165^\circ\text{C}$ 间均出现倒峰, 这可归属于 Pd 中心上吸附氢的脱附结果。在 $230\sim 460^\circ\text{C}$ 温度范围内, 纳米 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 360°C 左右呈现出一个较大的耗氢峰。而浸渍法制备的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 只在 240°C 左右出现一个耗氢峰, 这说明纳米 Pd 与 Al_2O_3 发生了强相互作用。非晶态 $\text{Pd-B}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 160°C 左右出现一较弱的耗氢峰, 这说明 PdO 与载体 Al_2O_3 有弱的相互作用, 容易还原成单质 Pd。

2.4 X 射线粉末衍射(XRD)分析

取三种催化剂壳层部分进行 XRD 分析。在 Pd 和 PdO 的 2θ 范围内, 未得到明晰的 2θ 衍射峰, 这可能是由于活性金属含量太少、Pd 晶粒分散的更完全或与载体氧化铝峰部分重叠所致。

2.5 催化剂的催化活性及选择性

裂解汽油选择性加氢的目的在于使其中的双烯烃和烷基芳烃通过加氢反应生成相应的单烯烃和烷基芳烃, 使汽油安定性得到改善。催化剂活性用双烯加氢率表示, 选择性用单烯加氢率表示。本文使用纳米 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 钯含量分别为 0.13% 和 0.24%, 浸渍法 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、非晶态 $\text{Pd-B}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 钯含量为 0.3%。在工业运转过程中, 该选择性加氢反应温度对其催化活性及选择性影响最为明显。因此, 从以下两个方面进行讨论。

2.5.1 反应温度对双烯加氢活性的影响(图 9) 钯含量为 0.13% 的纳米 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 由于活性金属含量少使得双烯加氢率较低, 但随着温度的提高, 双烯加氢活性显著增加。钯含量为 0.24% 的纳米 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和钯含量为 0.13% 的参比剂的双烯加氢活性始终相似这一点也说明了纳米催化剂的高活性(活性金属还比参比剂少 20%)。这是由于纳米粒子表面为原子排列, 完全不同于体相的层状结构, 有大量的孪晶、位错、层错等缺陷存在, 导致大量的悬键和不饱和键, 使得粒子表面积和表面活性点数目显著增加, 从而增大了吸附和催化活性。而非晶态 $\text{Pd-B}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有独特的短程有序而长程无序的结构特征, 更兼其活性中心的分布均匀、配位不饱和度大, 使其具有优良的催化活性。

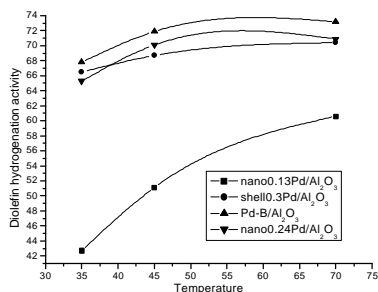


图 9 温度对双烯加氢活性的影响

Fig.7 The temperature effect on di-olefin hydrogenation activity

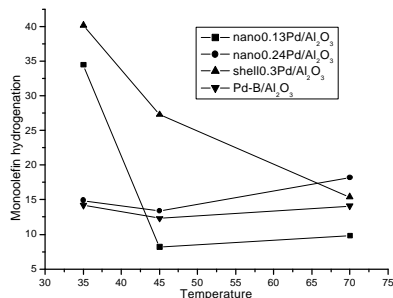


图 10 温度对单烯加氢率的影响

Fig.10 The temperature effect on mono-olefin hydrogenation

2.5.2 反应温度对单烯加氢率的影响(图 10) 在反应温度为 35°C 、 45°C 时, 参比剂的双烯加氢活性远高于两种纳米 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜催化剂, 表明纳米 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜催化剂具有良好的低温选择性。这主要是由于用物理碰撞法可将活性纳米颗粒均匀地分布到载体表面上, 载体的中心部位几乎不存在活性金属(电子能谱探针检测)。这样, 活化能低的加氢反应迅速地在催化剂表面完成, 减少了副反应的发生, 提高了目的产品的选择性。另一方面, 载体表面的微孔基本上被纳

米粒子镶嵌充满形成无孔催化剂,从而避免了产物的深度加氢,提高了催化剂的选择性。而浸渍法制备的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中,由于各个部分都存在金属离子的扩散或金属迁移,而使其选择性下降。而非晶态 $\text{Pd-B}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中,部分电子由 B 转移给 Pd,使 Pd 呈供电子态, B 呈缺电子态,这种协调作用就会使裂解汽油中不稳定的双烯烃与催化剂接触的吸附热适中,有利于提高其选择性。

3 结论

由裂解汽油一段选择性加氢反应可知,纳米 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂、非晶态 $\text{Pd-B}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 显示出较高的催化活性和优异的选择性。这与其纳米 Pd 颗粒、非晶态 Pd-B 的特殊性质有关。使用纳米 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂能降低该类催化剂的生产成本,在制备过程中不存在三废排放等问题,因此,是一种对环境无污染的新型催化剂制备工艺。

参考文献

- [1] 张志琨, 崔作林. CN: 105288A, 1996.
- [2] K Z Chen, Z K Zhang, Z L Cui et al. Nanostructured Materials, 1997, 8(2): 205.
- [3] C D Wangner. Handbook of X-ray Photoelectro Spectroscopy. New York: Perkin-Elmer Corporation, 1975.