

Pd/ γ -Al₂O₃-堇青石结构化催化剂制备及性能

刘少文^{1,2}, 涂文艳¹, 管卓龙¹, 包传平¹

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 黄冈师范学院化工学院, 湖北 黄冈 438000)

摘 要:采用悬浮液涂层法对结构化堇青石载体进行修饰, 然后采用浸渍法制备 Pd/ γ -Al₂O₃-堇青石结构化催化剂. 考察了 Pd 负载量及焙烧温度对催化剂活性与选择性的影响, 结果表明: 0.5% 是适宜的 Pd 负载量, 673 K 和 773 K 是适宜的催化剂焙烧温度. 通过 TEM、BET、XPS 等手段对催化剂进行表征, 结果发现负载量增加时催化剂分散度降低, 适当提高催化剂焙烧温度能增加金属 Pd 的分散度, 但 XPS 表征显示催化剂表面 Pd 原子分数却呈下降趋势. 从 Pd3d_{5/2} 结合能和半峰宽 FWHM 数据可知, 高温焙烧可能产生两种形态的 PdO, 在 673 K 和 773 K 焙烧时生成了较多的有利于间二硝基苯催化加氢的 PdO, 因此其活性与选择性最佳.

关键词:结构化催化剂; 催化加氢; 间苯二胺; TEM; XPS

中图分类号: O643

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.12.001

0 引 言

间苯二胺是一种染料中间体, 广泛用于偶氮染料、毛皮染料、活性染料和硫化染料中间体的生产^[1], 还可用作工程材料, 如用作芳香聚酰胺和聚氨酯高分子材料, 其用量逐年增加^[2]. 传统的间苯二胺生产方法采用铁粉还原法, 由于生产过程中环境污染严重而受到限制. 催化加氢法因克服了上述缺点而受到关注. 间二硝基苯催化加氢合成间苯二胺的催化剂主要有骨架镍催化剂、镍负载的催化剂以及贵金属负载的催化剂, 反应通常是在搅拌釜中进行, 由于催化剂颗粒尺寸较小, 反应完成后催化剂与产物分离困难^[3-5]. 滴流床反应器能实现产物与催化剂颗粒的有效分离, 但滴流床中催化剂颗粒尺寸较大, 反应物传质距离较长, 致使反应的选择性不高. 结构化催化反应器因传质传热阻力小、反应物扩散距离短、床层阻力小以及产物与催化剂容易分离等优点成为催化加氢的较好选择.

结构化催化剂由平行孔道组成的, 其基体由于比表面积小不能直接作为催化剂, 需要涂覆一层多孔材料来增加比表面积, 再负载活性组分^[6-7]. 经过涂层处理后的结构化催化剂, 其比表面积仍比 γ -Al₂O₃ 小很多. 在此情况下活性组分的选择尤为重要, 本研究选择贵金属 Pd 作为催化

剂活性组分来开展研究, 旨在考察制备过程与条件对催化剂结构和性能的影响.

1 实验部分

1.1 Pd/ γ -Al₂O₃/堇青石结构化催化剂的制备

催化剂基体选用 400 cpsi 堇青石蜂窝陶瓷 ($\Phi 10$ mm \times 30 mm), 先采用稀 HNO₃ 处理, 并用去离子水洗涤、120 °C 干燥后备用. 然后采用悬浮液涂层法对结构化基体进行涂覆, 涂覆液由尺寸为 4.81 μ m 的 γ -Al₂O₃ 颗粒在水中搅拌而成. 涂层涂覆完成后先在室温下旋转干燥 24 h, 然后在烘箱中 120 °C 干燥 2 h, 最后在 400 °C 下焙烧 4 h.

催化剂活性组分的负载采用浸渍法, 将 PdCl₂ 溶于水中, 配制成质量分数为 0.1% 的 PdCl₂ 溶液, 缓缓滴入稀硝酸, 调节 pH 至 2 左右得到浸渍液. 浸渍后的结构化催化剂在室温下旋转干燥 12 h、120 °C 恒温干燥 2 h、恒温焙烧 4 h, 得到 Pd/ γ -Al₂O₃/堇青石结构化催化剂前驱体.

1.2 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 采用日本 RIGAKU 公司 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪, 衍射条件为 Cu K α 靶, 管电压为 40 kV, 管电流为 50 mA, 扫描范围为 5~70°.

TEM 采用 FEI 公司 Tecnai G20 型透射电子显微镜进行表征.

收稿日期: 2011-10-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20876119)

作者简介: 刘少文 (1963-), 男, 湖北仙桃人, 教授, 博士, 硕士研究生导师. 研究方向: 催化材料制备与应用、催化反应工程、磷石膏资源化利用.

催化剂比表面积和孔分布测量采用美国 Micromeritics 公司 ASAP2020 型自动吸附仪, N_2 (99.999%) 为吸附质, H_2 (99.999%) 为载气。比表面积用 BET 方程计算, 孔分布用 BJH 方法计算。

程序升温还原 (H_2 -TPR) 采用美国 Micromeritics 公司 Autochem II2920 型化学吸附仪, 从室温升至 800 °C, 升温速率为 10 °C/min。

XPS 为 KRATOS 公司的 XSAM800 光电子能谱仪, 检测条件为 Cu $K\alpha$ 靶, 以污染 C284.6 eV 作结合能校准。

1.3 催化剂活性评价

催化剂活性评价在内径 10 mm 的不锈钢管结构化催化反应器中进行, 不锈钢管长约 800 mm, 如图 1 所示。催化剂活性评价装置如图 1 所示。将结构化催化剂置于反应器中, 程序升温至 450 °C 后通 30% (体积分数) H_2 (N_2 稀释) 恒温还原 2 h。然后降温至反应温度, 通氢气与间二硝基苯溶液进行反应, 反应条件为: 压力 3.0 MPa, 温度 70~110 °C, 氢气流量为 30~100 mL/h (STP), 液体流量 5 mL/min。

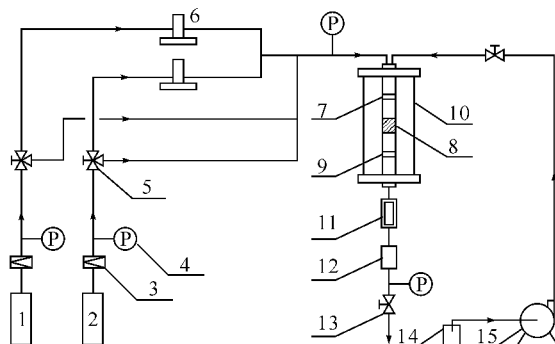


图 1 结构化催化剂活性评价装置示意图

Fig. 1 The evaluation equipment of structured catalyst

注: 1. 氢气; 2. 氮气; 3. 减压阀; 4. 压力表; 5. 调节阀; 6. 质量流量计; 7. 上段控温; 8. 催化剂床层; 9. 下段控温; 10. 结构化反应器; 11. 冷凝器; 12. 气液分离器; 13. 针型阀; 14. 储槽; 15. 微量泵。

1.4 金属 Pd 的表面积计算

金属 Pd 的表面积 S_{Pd} 按下式计算^[8]。

$$S_{Pd} = S_{BET} a_{Pd} c_{Pd} / (a_{Pd} \times c_{Pd} + a_M c_M + c_o) \quad (1)$$

其中 S_{BET} 为催化剂载体的比表面积;

a_{Pd} 为 Pd/O 表面原子比;

a_M 为 Al/O 表面原子比;

c_{Pd} 、 c_M 、 c_o 分别为 0.060 nm²、0.016 nm²、0.050 nm²。

2 结果与讨论

2.1 催化剂物相识别与 TEM 表征

图 2 为不同 Pd 负载量 (质量分数分别为 0.1%、0.5%、4%、7%) 的 Pd/ γ - Al_2O_3 -堇青石催

化剂 XRD 表征结果。从图中可知, XRD 衍射峰均为载体的衍射峰, 未检测到 Pd 或 PdO 的衍射峰。这是催化剂中 PdO 含量较低原因所致^[9-10]。

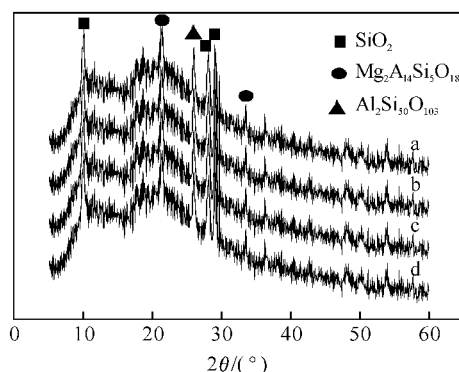


图 2 不同 Pd 负载量 XRD 图

Fig. 2 XRD of catalysts on different Pd mass ratio

注: a: 0.1% Pd; b: 0.5% Pd; c: 4% Pd; d: 7% Pd。

图 3 为不同 Pd 负载量的 Pd/ γ - Al_2O_3 -堇青石催化剂 TEM 表征结果。从图中可知, 随着 Pd 负载量的增加, 结构化催化剂上 Pd 颗粒尺寸逐渐增大, 且有团聚现象。当 Pd 负载量为 0.1% 时, Pd 晶粒粒径主要分布在 400~500 nm, Pd 颗粒分布比较均匀; 当 Pd 负载量为 0.5% 时, Pd 晶粒粒径主要分布在 400~600 nm, 少数颗粒在 300 nm 以下, Pd 颗粒分布较均匀; 当 Pd 负载量为 4% 时, Pd 晶粒粒径主要分布在 500~800 nm, Pd 颗粒分布不均匀; 7% Pd 负载量 Pd 晶粒粒径主要分布在 700~900 nm, 少数 Pd 颗粒在 1 000 nm 以上, Pd 颗粒分布不均匀, 且明显发生团聚。

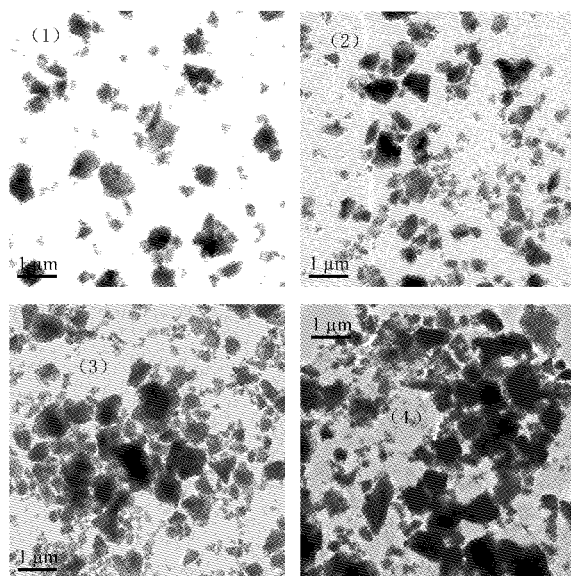


图 3 不同 Pd 负载量 TEM 图 ($\times 1\,000\,000$)

Fig. 3 TEM of catalysts on different Pd mass ratio

注: (1) 0.1% Pd; (2) 0.5% Pd; (3) 4% Pd; (4) 7% Pd。

2.2 负载量对催化剂还原特性的影响

图 4 为不同 Pd 负载量 Pd/ γ - Al_2O_3 -堇青石催

化剂的 TPR 表征结果. 从图中可知, Pd/ γ -Al₂O₃-堇青石催化剂只有一个还原峰, 即 PdO 的还原峰, 其峰温随 Pd 负载量不同而不同. 当 Pd 负载量为 0.1% 时, 还原峰温最高, 为 570~650 K. 随着 Pd 负载量的增加, 还原峰温逐渐降低, 这说明 PdO 与载体的相互作用减弱, 使得催化剂易于还原, TEM 表征也证实了这一结果.

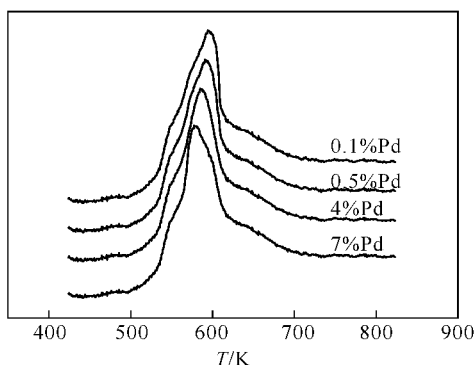


图 4 不同 Pd 负载量 H₂-TPR 图

Fig. 4 H₂-TPR of catalysts on different Pd mass ratio

表 1 催化剂载体在不同焙烧温度下的比表面积和孔结构

Table 1 Aperture response and BET of catalyst with different calcination temperature

焙烧温度/ K	比表面积/ (m ² /g)	孔容/ (cm ³ /g)	平均孔径/ nm	S _{pd} / (m ² /g)	表面 Pd 金 属分散度/%
573	25	0.078	12.57	2.41	9.7
673	17	0.052	12.50	2.76	16.7
773	14	0.053	15.29	2.99	21.5
873	8	0.035	16.79	2.57	31.2

2.4 催化剂表面性质的 XPS 表征

焙烧温度对催化剂表面性质的影响如表 2 和图 5 所示. 从表 2 和图 5 可知, 随着焙烧温度的增加, Pd3d_{5/2} 结合能逐步降低, 当焙烧温度为 873 K 时, Pd3d_{5/2} 结合能降至 336.77 eV, 而 PdO 的 Pd3d_{5/2} 结合能为 336.3 eV^[11], 这说明焙烧温度低时 PdCl 不能完全转化成 PdO, 随着焙烧温度的增加, PdCl 逐步完全转化成 PdO, 其 Pd3d_{5/2} 结合能逐步接近 PdO 的 Pd3d_{5/2} 结合能为 336.3 eV. 但表面 Pd 原子分数却呈下降趋势, 即从焙烧温度

2.3 焙烧温度对催化剂孔结构的影响

焙烧温度对催化剂物理性质的影响如表 1 所示. 从表 1 可知, 催化剂载体的比表面积和孔容随着焙烧温度的升高而降低, 从 573 K 时的 25 m²/g 和 0.078 cm³/g 分别降到 873 K 时的 8 m²/g 和 0.035 cm³/g; 但平均孔径呈增大趋势, 孔径由 573 K 时的 12.57 nm 增大到 873 K 时的 16.79 nm. 同时, 焙烧温度增加, 金属 Pd 的分散性明显改善, 即提高焙烧温度有利于改善金属 Pd 的分散度. 但金属 Pd 的比表面积呈现先增加后降低的趋势, 当焙烧温度为 773 K 时金属 Pd 的比表面积最大, 金属 Pd 的比表面积大能够提供更多的活性位. 从前面 TEM 表征结果来看, Pd 颗粒尺寸要远远大于催化剂载体的平均孔径, 而无法进入载体孔径, 只能负载于载体外表面, 而催化剂的比表面大部分是由催化剂的内表面提供的. 正是结构化催化剂较小的比表面积或制备方法缺陷导致金属活性组分的分散性较差, 结果金属 Pd 颗粒尺寸较大.

573 K 时的 3.13% 降至 873 K 时的 1.05%, 这说明提高焙烧温度使表面 Pd 原子数量减少. 同时, 随着焙烧温度的增加, Pd3d XPS 能谱的 FWHM 呈现先降低再增加的特点, 且焙烧温度为 673 K 与 773 K 时 Pd3d XPS 能谱的 FWHM 较接近, 这可能意味着 573 K 焙烧时催化剂中的 Pd 主要以 PdCl 形式存在, 673 K 和 773 K 焙烧时 Pd 以一种 PdO 形式存在, 而 873 K 焙烧时 Pd 则以另一种 PdO 形式存在.

表 2 Pd/Al₂O₃-堇青石结构化催化剂的 XPS 表征

Table 2 XPS characteristics of Pd/Al₂O₃-cordierite monolith catalyst

焙烧温度/ K	Pd3d _{5/2} 结合能	原子分数/%			FWHM/eV		
		O1s	Al2p	Pd3d	O1s	Al2p	Pd3d
573	337.41	65.35	28	3.13	3.37	1.91	2.2
673	337.21	62.24	18.2	1.96	2.81	2.11	1.8
773	337.01	67.18	31.13	1.69	2.82	1.77	1.89
873	336.77	64	34.96	1.05	2.85	2.18	1.97

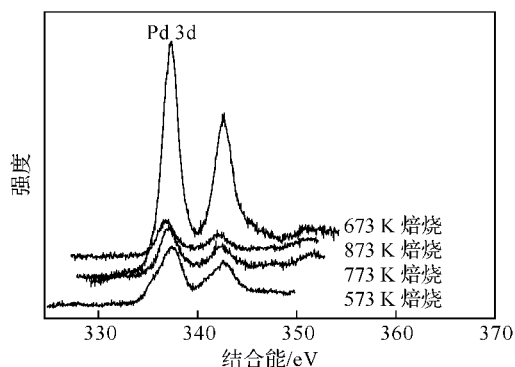


图 5 不同焙烧温度下催化剂 XPS 表征结果

Fig. 5 XPS results of catalysts in different calcination temperature

2.5 催化剂的催化性能

图 6 考察了 Pd 负载量对 Pd/ γ - Al_2O_3 -堇青石结构化催化剂催化合成间苯二胺性能的影响。从图 6 可知,随着 Pd 负载量增加,反应的转化率与选择性呈现先增加后降低的趋势,当 Pd 负载量小于 0.5% 时,催化剂活性中心数量偏少,增加活性组分 Pd 负载量能显著提高反应转化率和选择性,这与左东华^[12]等人的研究结果一致;当 Pd 负载量大于 0.5% 时,结构化催化剂虽然经过了多孔材料 γ - Al_2O_3 的修饰,其比表面积得到较大提高,但其绝对值仍然较小,因此进一步提高负载量会使活性组分 Pd 的分散性降低,TEM 表征也证实了这一点。

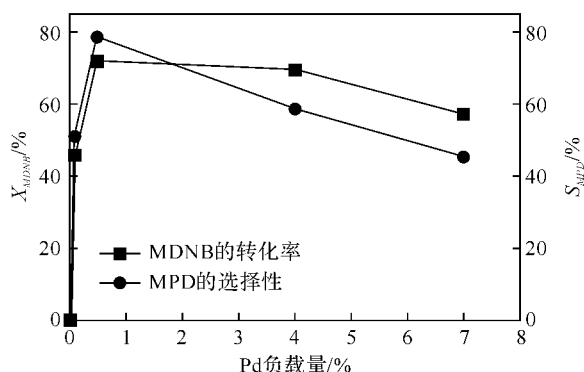


图 6 Pd 负载量对间-二硝基苯催化加氢反应的影响

Fig. 6 Effect of m-dinitrobenzene catalytic hydrogenation on different Pd mass ratio

注:反应条件为 $T=373\text{ K}$, $P=3.0\text{ MPa}$, $V_L=5\times 10^{-6}\text{ m}^3/\text{h}$, $V_g=3\text{ L/h}$, $\rho=20\%$ 。

图 7 为焙烧温度对 Pd/ γ - Al_2O_3 -堇青石结构化催化剂催化加氢合成间苯二胺的影响。从图 7 可知,随着焙烧温度增加,催化剂的活性与选择性呈先增加、稳定、后降低的趋势。当焙烧温度为 573 K 时,低温焙烧时催化剂的 BET 和孔特性表征活性组分 Pd 的分散性较差,但 XPS 表征显示催化剂表面 Pd 原子分数较高,这是因为该条件下 Pd 主要

以浸渍液成分 PdCl 形式存在,这是一种难还原的 Pd 盐,所以活性与选择性较差。当焙烧温度提高到 673 K 和 773 K 时,催化剂的 BET 和孔特性表征显示活性组分 Pd 的分散性得到明显改善,但 XPS 表征却表明催化剂表面 Pd 原子分数降低,同时 Pd3d XPS 能谱的 FWHM 的变化可能暗示存在两种形态的 PdO。事实上反应的活性与选择性却得到提高,这说明在 673 K 和 773 K 焙烧生成了较多的有利于加氢催化的 PdO。当焙烧温度继续增加到 873 K 时,烧结严重,且生成的有利于反应的 PdO 数量减少,所以导致催化剂活性与选择性均下降。

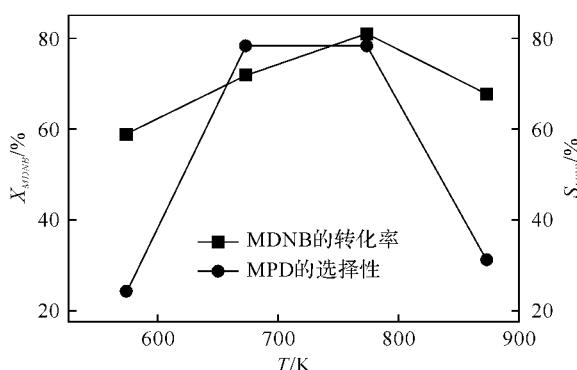


图 7 焙烧温度对间-二硝基苯催化加氢反应的影响

Fig. 7 Effect of m-dinitrobenzene catalytic hydrogenation on different calcination temperature

注:反应条件为 Pd% = 0.5%, $T=373\text{ K}$, $P=3.0\text{ MPa}$, $V_L=5\times 10^{-6}\text{ m}^3/\text{h}$, $V_g=3\text{ L/h}$, $\rho=20\%$ 。

3 结 语

采用浸渍法制备了 Pd/ γ - Al_2O_3 -堇青石结构化催化剂,考察了 Pd 负载量及焙烧温度对催化活性与选择性的影响,结果表明 0.5% 是适宜的 Pd 负载量,过多会因为分散性变差使催化剂活性与选择性降低。提高催化剂焙烧温度能提高金属 Pd 的分散度,但 XPS 表征显示催化剂表面 Pd 原子分数却呈下降趋势。催化活性评价表明存在适宜的焙烧温度,即 673~773 K。从 Pd3d_{5/2} 结合能和 FWHM 数据可知,高温焙烧可能产生两种形态的 PdO,在 673 K 和 773 K 焙烧时生成了较多的有利于间二硝基苯催化加氢的 PdO,所以其活性与选择性最佳。

参考文献:

- [1] Chen J X, Zhang J X, Zhang J Y. Effects of La_2O_3 , Li_2O and K_2O promoters on properties of a $\text{Ni}/\text{Si}_2\text{O}_3$ catalyst for hydrogenation of m-dinitrobenzene to m-phenylenediamine[J]. React Kinet Catal Lett, 2008, 93(2): 359-366.

- [2] 蔡明中,黎苇. 含氯取代基的聚间苯二甲酰间苯二胺的合成与表征[J]. 石油化工, 2002, 31(6): 440-443.
- [3] Yu Z K, Liao S J, Xu Y, et al. Hydrogenation of nitroaromatics by polymer-anchored bimetallic palladium-ruthenium and palladium-platinum catalysts under mild conditions[J]. J Mol Catal A, 1997, 120(123): 247-253.
- [4] Mizuta H, Nishimura T, Wada M, et al. Preparation of highly pure m-phenylene-diamine; JP, 05331113 [P]. 1993-12-14.
- [5] Mizuta H, Nishimura T, Wada M, et al. Method for the preparation of pure m-phenylenediamine from crude m-dinitrobenzene; JP, 0609551 [P]. 1994-08-10.
- [6] Victor J M, Campos D, Rose M. Structured catalysts in multiphase reactions[J]. Catalysis Today, 2001, 69: 121-129.
- [7] Centi G, Perathoner S. Novel catalyst design for multiphase reactions[J]. Catal Today, 2003, 79/80: 3-13.
- [8] Xu J, Sun K P, Zhang L, et al. A highly efficient and selective catalyst for liquid phase hydrogenation of maleic anhydride to butyric acid[J]. Catal Commun, 2005, 6(7): 462-465.
- [9] 刘新梅,樊光银,赵松林,等. Sn⁴⁺ 离子修饰的 Pd/Al₂O₃ 催化卤代芳香硝基化合物选择性加氢[J]. 分子催化, 2005, 19(6): 430-435.
- [10] 陈晓帆,曾崇. Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂合成甲基异丁基酮[J]. 南京工业大学学报: 自然科学版, 2008, 30(4): 60-63.
- [11] Gaspar A B, Dieguez L C. Dispersion stability and methylcyclopentane hydrogenolysis in Pd/Al₂O₃ catalysts[J]. Appl Catal A-Gen, 2000, 201: 241-251.
- [12] 左东华,张志琨,崔作林,等. 纳米镍稀土薄壳式粒子在硝基苯加氢中的催化性能[J]. 催化学报, 1996, 17(2): 166-169.

Investigation for preparation and property of Pd/ γ -Al₂O₃-Cordierite structured catalysts

LIU Shao-wen^{1,2}, TU Wen-yan¹, GUAN Zuo-long¹, BAO Chuan-ping¹

(1. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. College of Chemical Engineering, Huanggang Normal University, Huanggang 438000, China)

Abstract: The preparation of monolithic Pd-based catalyst on cordierite support with γ -Al₂O₃ washcoats were investigated in the system of the hydrogenation reaction of m-dinitrobenzene to m-phenylenediamine. The optimized parameters of its high activity and selectivity were of the palladium loading of 0.5% and the calcination temperature of 673 K and 773 K. TEM, BET, and XPS examinations showed that Pd dispersion on the catalyst surface reduced as the increase of Pd loading, but it can be improved as the increase of the calcination temperature. Pd surface atom fraction decreased from 3.13% to 1.05% when the catalyst samples were calcinated in 673 K and 773 K. It can be found from Pd3d_{5/2} binding energy and the data of FWHM, two kinds of PdO are produced during the high calcination temperature. The PdO catalysts with high effectivity can be prepared at the temperature of 673 K and 773 K, and is favorable to the hydrogenation of m-dinitrobenzene to m-phenylenediamine.

Key words: structured catalyst; catalytic hydrogenation; m-dinitrobenzene; TEM; XPS

本文编辑:张 瑞