

正交法研究钯/铝钨复合氧化物烷基蒽醌加氢催化剂

王 丰^{1, 2, 3}, 徐贤伦^{1, 2*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;

3. 新疆大学 化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘 要: 采用分步浸渍法, 利用正交设计优化制备条件, 制备了 Pd/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂, 进行了相应的表征, 考察了其对于烷基蒽醌加氢制过氧化氢反应的催化活性. 结果表明, Zr 的添加改善了活性组分 Pd 与载体之间的作用, 使得 Pd 能够在复合载体表面均匀分布和高度分散, 团聚现象受阻, 因此催化剂具有了更多的活性中心, 显示出高的催化活性.

关 键 词: 正交法; Pd 催化剂; ZrO₂-Al₂O₃ 复合载体

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

过氧化氢(H₂O₂)是一种重要的无机化工原料, 被誉为“最清洁”的化学品. 目前, 在绿色有机合成、催化氧化脱硫及污染物降解^[1]环保业中, H₂O₂的研究和应用前景日趋看好.

H₂O₂的生产合成技术一直吸引着各国的研究者, 新的合成方法不断推出, 如氢氧直接合成 H₂O₂^[2, 3]等, 但是大多仍处在实验室阶段. 蒽醌(AQ)法生产 H₂O₂是目前世界上最为成熟的生产方法之一. 其主要过程为^[4]: 以适当的溶剂溶解烷基蒽醌的衍生物, 在催化剂的存在下用氢气将烷基蒽醌还原为烷基蒽氢醌, 后者在氧或空气的存在下自动氧化为烷基蒽醌并生成过氧化氢, 用水萃取溶液中的过氧化氢, 经分离浓缩得各种浓度的产品, 萃取后的余液经处理后可循环使用.

催化加氢是烷基蒽醌法生产 H₂O₂的关键技术之一. 研究高活性和高选择性的催化剂至今仍是烷基蒽醌法过氧化氢生产领域的重大课题. 用于烷基蒽醌加氢的催化剂有镍系、钨系和铂系催化剂^[5-7], 工业上广泛应用的是以活性氧化铝或二氧化硅负载的钨系催化剂, 目前, 文献报道的该类催化剂的研究以添加助剂改善活性为主^[8, 9]. 载体对催化剂的性能有较大的影响, 对其研究尤为重要. 近年来复合氧化物载体越来越受到人们的重视, 其中 ZrO₂-Al₂O₃ 复合载体吸引着许多研究者, 文献

[10, 11]报道了负载型纳米 ZrO₂-Al₂O₃ 复合载体的制备法、结构表征和 ZrO₂ 负载量对复合载体的结构及性能的影响, 但用于烷基蒽醌加氢的以 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物为载体的负载型钨催化剂还未见报道.

采用分步等体积浸渍法制备了 Pd/ZrO₂-γ-Al₂O₃ 催化剂, 应用正交设计法优选了制备条件, 进行了相应的表征, 以液相烷基蒽醌加氢为探针反应, 考察了催化剂的加氢活性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

取球状 γ-Al₂O₃ (Φ2 ~ 3 mm), 在 120 °C 下烘干, 600 °C 下焙烧 4 h, 用 Zr(NO₃)₄ 溶液等体积浸渍. 浸渍物于 120 °C 下烘干, 550 °C 下焙烧 4 h 后得 ZrO₂-Al₂O₃ 复合载体. 用酸性 PdCl₂ (pH = 2.5) 溶液等体积浸渍以上复合载体, 所得浸渍物于 120 °C 下烘干, 550 °C, 焙烧 4 h, 最后将样品在氢气气氛下 300 °C 还原 4 h, 所得 Pd/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂以 PZA 表示. 同时制备的 Pd/Al₂O₃ 催化剂以 PA 表示. 催化剂中 Zr 和 Pd 的负载量分别为 15% 和 0.3%.

1.2 催化剂活性评价

烷基蒽醌催化加氢活性测试在固定床反应器中

收稿日期: 2007-12-27; 修回日期: 2008-05-21.

基金项目: 本文受新疆大学校系联合项目资助.

作者简介: 王 丰, 女, 生于 1962 年, 博士生, e-mail: wangfeng62@126.com.

1) 通讯联系人, Tell: 0931-4968217, 0931-8263377.

进行, 反应器为内径 8 mm、长 500 mm 的不锈钢管. 催化剂用量 7.0 mL, 在液体空速为 14.3 h^{-1} 、氢气压力为 0.3 MPa、反应温度 45 ℃ 的条件下, 使工作液与氢气混合后连续通过反应器进行催化加氢反应. 将定量的氢化液通入空气氧化, 用蒸馏水萃取, 在酸性介质中用 KMnO_4 溶液滴定, 催化剂的氢化效率以单位体积工作液中生成 H_2O_2 的质量 (g/L) 表示.

1.3 催化剂的表征

催化剂样品的 XRD 分析在 D/Max-2400Rigaku X-射线粉末衍射仪上进行, Cu-K α 辐射, $\lambda = 0.15418\text{ nm}$.

催化剂的形貌分析 (TEM) 用日本 JEOL 设备仪

器公司生产的 JEM-200CX 透射电镜.

催化剂活性组分 Pd 以及 ZrO_2 在载体上的分布利用能量分布 X 光谱 (EDS) 分析测定, 测定在 JSM-5600LV 扫描电镜上进行. 催化剂的 XPS 分析在 PHI550 电子能谱仪上进行, 以 Mg K α ($h\nu = 1253.60\text{ eV}$) 为激发光源; 催化剂样品经研磨、压片后进行测试. 所得结果用 C 1s 的结合能 285.0 eV 来标定, 误差不超过 0.2 eV.

1.4 正交实验方案的确定

为了优化催化剂的制备条件, 以催化剂活性为评价目标, 对影响催化活性的四个因素进行了正交实验, 选用 $\text{L}_9(3^4)$ 正交实验方案进行研究, 实验的因素及水平见表 1, 实验结果见表 2.

表 1 因素水平表
Table 1 Level and factors

Factors	Levels		
	1	2	3
A: calcination temperature of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (℃)	600	800	1 000
B: Zr content in composite oxides (wt%)	5	10	15
C: calcination temperature of composite oxides precursor (℃)	550	650	800
D: pH value of PdCl_2 solution	1.5	2.5	4.5

表 2 $\text{L}_9(3^4)$ 正交表实验结果
Table 2 The $\text{L}_9(3^4)$ orthogonal test results

Experimental number	Coded values of factors				Hydrogenation efficiency (g/L)
	A	B	C	D	
1	1	1	3	2	7.55
2	2	1	1	1	5.58
3	3	1	2	3	6.29
4	1	2	2	1	7.17
5	2	2	3	3	7.55
6	3	2	1	2	8.33
7	1	3	1	3	7.99
8	2	3	2	2	8.36
9	3	3	3	1	7.92
K_1	22.7	19.4	21.9	20.6	
K_2	21.5	23.1	21.8	24.2	
K_3	22.5	24.3	23.0	21.8	
$k_1 = K_1/3$	7.57	6.47	7.30	6.89	
$k_2 = K_2/3$	7.61	7.68	7.27	8.08	
$k_3 = K_3/3$	7.51	8.09	7.67	7.28	
R	1.22	4.85	1.20	3.57	

Reaction conditions: $P_{\text{H}_2} = 0.3\text{ MPa}$, temperature = 45℃, LHSV = 14.3 h^{-1}

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果分析

对表 2 的实验结果进行分析, 得到制备催化剂的最佳条件是 $A_2B_3C_2D_2$. 极差(R)分析表明, 催化剂活性主要受 B 和 D 两因素的影响. 从图 1 曲线 B

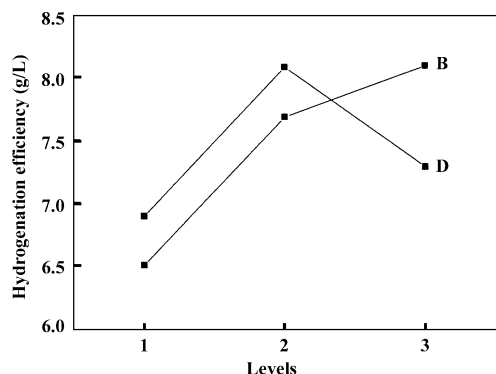


图 1 因素 B 和 D 对催化剂活性的影响

Fig. 1 Effect of factors B and D on hydrogenation efficiency

可知, 催化剂活性随复合载体中 Zr 含量的增加而升高, 且升高幅度趋于平缓. 我们考察了 Zr 含量为 20% (正交实验最高含量 15%) 时催化剂的活性, 氢化效率 (8.48 g/L) 与 Zr 含量 15% 时催化活性基本相等. 说明 Zr 含量超过一定值时 Zr 对催化剂活性的提高贡献变小, 这可能与高含量时 Zr 浸渍量达到饱和有关. 从曲线 D 可知催化剂活性随 $PdCl_2$ 浸渍液的 pH 值的增加表现出先升高后下降的趋势. 以上结果说明 $\gamma-Al_2O_3$ 基载体中加入适量的 Zr 可以改变催化剂的性能, 而适当控制 $PdCl_2$ 浸渍液的 pH 值有利于催化活性的提高. 综合主次要因素我们选定制备条件如 1.1 中所述.

2.2 催化剂活性的评价

按确定的最佳条件制备 PZA 催化剂并考察其对 2-乙基蒽醌加氢的催化性能, 氢化效率为 9.11 g/L, 相比于未添加 Zr 的 PA 催化剂 (氢化效率为 7.70 g/L) 和国内某已工业化的催化剂 (氢化效率为 8.48 g/L), 氢化效率分别提高了 18.3% 和 7.4%, 因此 Zr 的加入对负载型 $Pd/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂的活性起到了较好的促进作用.

2.3 催化剂的表征结果

图 2 为 PZA 催化剂及载体的 XRD 表征谱图. 所有样品都出现了 $\gamma-Al_2O_3$ 的特征衍射峰, 在复合载体及 PZA 催化剂的 XRD 图中没有检测到 Zr 的氧化物以及 Zr 与 Al 形成的新物种的特征衍射峰, 说

明在复合载体中, Zr 物种是以单分子层高度分散于

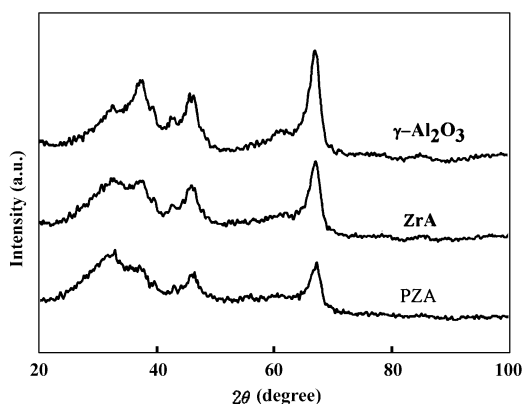


图 2 PZA 催化剂及载体的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of PZA catalyst and supports

基载体的表面, 这种分散属于非晶相分散^[11], 结合 XPS 分析, 我们认为 Zr 以 ZrO_2 形式存在. PZA 催化剂的 XRD 图中也没有检测到活性组分 Pd 的特征衍射峰, 说明 Pd 在复合氧化物载体表面处于高分散状态. 从 XRD 图中还可以看出, 各样品衍射峰的强度不同, 峰的强弱顺序为 $\gamma-Al_2O_3 > ZA > PZA$. 这正好说明了 ZrO_2 和 Pd 分别在基载体和复合载体上的高度分散.

为了考察 Zr 在催化剂中的存在形式以及催化剂组分间的相互作用, 对催化剂 PZA 进行了 XPS 表征. Zr 的结合能出现在 182.34 eV 处, 这归属于 ZrO_2 中 Zr^{4+} 的 $3d_{5/2}$, 说明 Zr 在催化剂中以 ZrO_2 的形式存在. 图 3 为 PZA 中 Pd 的 XPS 图. 由于

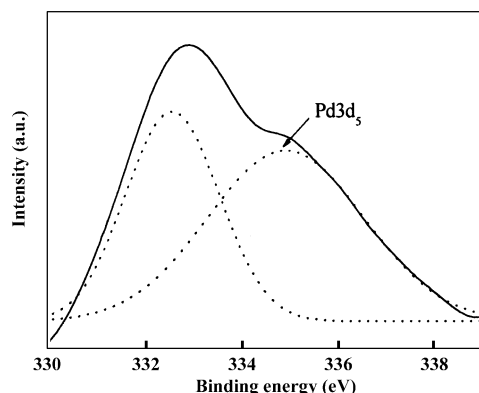


图 3 PZA 中 Pd 的 XPS 图

Fig. 3 Pd XPS pattern in PZA catalyst

$Pd\ 3d_{5/2}$ 与 $Zr\ 3p_{3/2}$ 的峰重叠, 利用高斯函数对 XPS 曲线进行最小面积拟合处理, 得到 $Pd\ 3d_{5/2}$ 的结合能为 334.92 eV, 稍低于文献报道的 Pd 在 $\gamma-Al_2O_3$ 载体上的结合能 335.30 eV^[12], 表明活性组分 Pd

以 Pd^0 的形式存在于催化剂表面, 结合能的降低说明金属 Pd 与复合氧化物载体之间的作用小于其与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的作用, 这可能是由于 $\text{ZrO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物中 Zr 与 Al 相互作用并形成了 Zr-O-Al

键^[13], 而 ZrO_2 的高分散促进这种作用, 使得金属 Pd 与载体的作用减小.

图 4(a) 和(b)分别显示了催化剂 PZA 和 PA 的 TEM 图, 催化剂 PZA 表面分布较为均匀, 没有观察

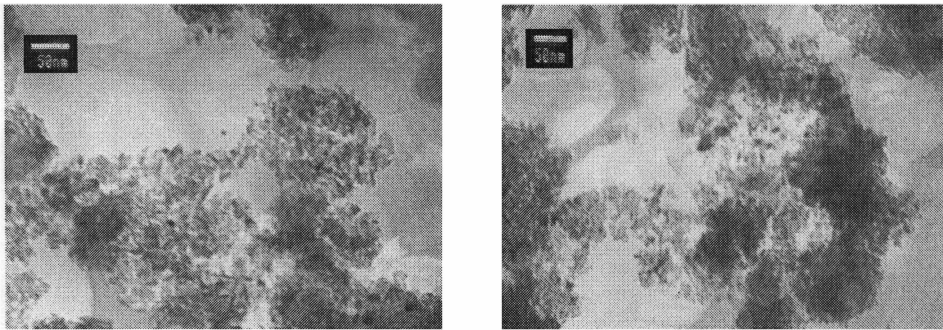


图 4 催化剂(a) PZA 和(b)PA 的 TEM 图

Fig.4 TEM images of (a) PZA and (b) PA

到的明显团聚 Pd 颗粒. Fuentes 及其合作者认为, 这种现象说明了 Pd 物种高度分散于催化剂表

面^[14]. 而催化剂 PA 表面的活性组分分散程度较低, 出现了团聚. EDS(图5)分析表明, 在催化剂

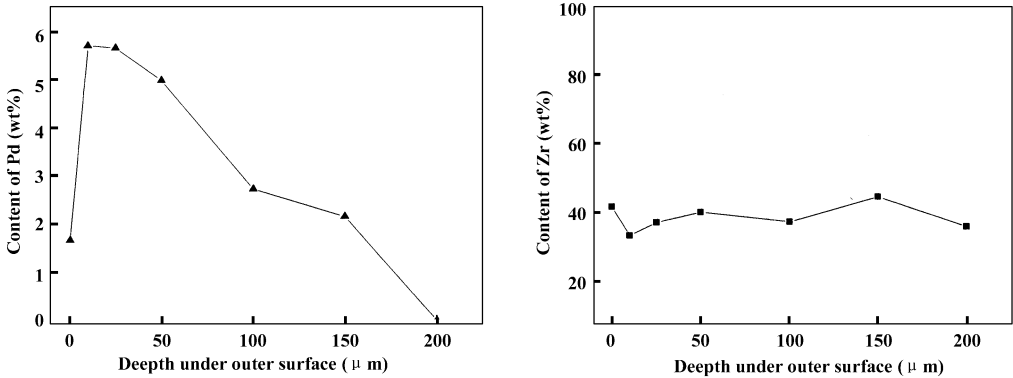


图 5 催化剂 PZA 颗粒径向 Pd 和 Zr 的分布

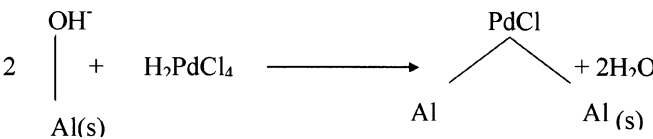
Fig.5 Distribution of Pd and Zr along the radius of PZA catalyst particle

PZA 中, Zr 在基载体表层 0 ~ 200 μm 范围内被富集, 且呈均匀分布. 结合 XRD 和 XPS 表征结果, 我们认为, 由于 Zr 的均匀分布以及高分散, 改善了活性组分 Pd 与载体之间的相互作用, 有利于 Pd 在催化剂载体表面的分散, 阻止了 Pd 颗粒在制备过程中的相互团聚, 使复合载体负载的 Pd 催化剂具有了较多的活性中心, 显示出了较高的催化活性.

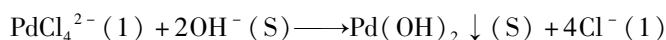
2.4 活性组分浸渍液酸度对催化剂活性的影响

正交实验结果表明, 活性组分浸渍液的 pH 是

影响催化剂活性的重要因素之一. 烷基蒽醌加氢属于扩散控制反应, 为了减小内扩散阻力, 要求活性组分以适当的薄壳(蛋壳形)状态分布在载体表面, 浸渍液 pH 值则对这种分布起了重要作用. 文献 [15, 16] 提出了酸度对这种分布影响的机理: 在酸性 PdCl_2 溶液中, Pd 以 H_2PdCl_4 的形式存在, 当 pH 较低时, H^+ 优先与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上的 OH^- 反应, PdCl_4^{2-} 按 Bozon-Verduraz 机理吸附.



当 pH 较高时, PdCl_4^{2-} 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上的 OH^- 作用, 按沉淀机理吸附.



金属 Pd 离子不论按哪种机理吸附在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上都将消耗载体表面上的 OH^- , 根据竞争吸附原理, 酸度高, H^+ 消耗表面 OH^- 多, 金属离子浸入深, 反之则浅. 但如果酸度太低, 则使浸渍液中的 Pd 以 $\text{Pd}(\text{OH})_2$ 的形式沉淀下来, 降低了 PdCl_4^{2-} 在载体上的负载程度. 所以为了得到较好的 Pd 层分布, 保持较高的催化活性, 合理控制浸渍液的酸度是相当重要的. 图 5 是根据催化剂 PZA 的 EDS 分析结果绘制的活性组分 Pd 以及添加组分 Zr 在催化剂上的分布图. 由图可知, 在本文提供的催化剂制备条件下, Pd 主要分布在催化剂外表面 0 ~ 200 μm 范围内, 最大浓度在外表面 10 ~ 25 μm 范围内, 体现出良好的薄壳状分布, 使活性组分得以充分发挥作用.

3 结 论

利用正交设计优化最佳制备条件, 采用浸渍法制备了 $\text{ZrO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物载体负载型 Pd 催化剂, 得出如下结论.

3.1 由于添加到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体中的 Zr 以 ZrO_2 的形式均匀分布和高度的分散, 促进了催化剂中活性组分金属 Pd 在复合氧化物载体上的均匀分布及高分散, 阻止了 Pd 颗粒在制备过程中的相互团聚, 使催化剂具有了较多的活性中心, 有利于烷基蒽醌加氢制取过氧化氢的反应活性的提高.

3.2 合理控制活性组分浸渍液酸度, 使活性组分金属 Pd 在催化剂表面分布呈现出蛋壳形分布, 有利于受扩散控制的烷基蒽醌加氢反应的进行.

参考文献:

- [1] Song Shao-fei (宋少飞), Hu Dao-dao (胡道道), Shen Shu-kun (沈淑坤). *World Sci. Teh. R&D* (China) (世界科技研究与进展) [J], 2006, **28**(2): 20 ~ 29
- [2] Rossella Bortolo, Daniele Bianchi, Rino D' Aloisio, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chemi.* [J], 2000, **153**: 25 ~ 29
- [3] Okumura M, Kitagawa Y, Yamaguchi K. *Chem. Lett.* [J], 2003, **32**(9): 822 ~ 823

- [4] Edvinsson Albers R, Nyström M, Siverström M, *et al.* *Catal. Today*[J], 2001, **69**: 247 ~ 252
- [5] Zhang Ai-li (张爱利), Chen Xun (陈 洵). *Chem. Indus. Engineer.* (China) (化学工业与工程) [J], 2006, **23**(4): 361 ~ 364
- [6] Lu Wei-wei (卢伟伟), Xu Xian-lun (徐贤伦). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2006, **20**(1): 67 ~ 69
- [7] Xu Jian (许 健), Sun Kun-peng (孙鲲鹏), Ren Yun-lai (任运来), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2006, **20**(5): 385 ~ 389
- [8] Ding Tong (丁 彤), Qin Yong-ning (秦永宁), Ma Zhi (马 智). *Chin. J. Catal.* (China) (催化学报) [J], 2002, **23**(3): 227 ~ 230
- [9] Wang Rong (王 榕), Lin Chi-chang (林湄昌), Chan Tian-wen (陈天文), *et al.* *Chin. J. Catal.* (China) (催化学报) [J], 2005, **26**(4): 296 ~ 300
- [10] Li Ning (李 凝), Luo Lai-tao (罗来涛). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2005, **21**(5): 406 ~ 412
- [11] Li Ning (李 凝), Luo Lai-tao (罗来涛). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2007, **28**(9): 773 ~ 778
- [12] Mokhnachuk O V, Soloviev S O, Yu A. *Kapran. Catal. Today*[J], 2007, **119**: 145 ~ 151
- [13] Damyanova S, Grange P, Delmon B. *J. Catal.* [J], 1997, **421**: 168
- [14] Fuentes S, Bogdanchikova N, Avalos-Borja M, *et al.* *Catal. Today*[J], 2000, **55**: 301 ~ 309
- [15] Bozon-Verduraz F, Omar A, Escard J, *et al.* *Ibid.* [J], 1978, **53**: 126
- [16] 大川信明, 富田重幸, 大岛荣次, 石油学会志(日) [J], 1978, **25**(1): 21

Orthogonal Experiment for Aluminum-Zirconium Composite Oxides Supported Palladium Catalyst on Hydrogenation of 2-Ethylanthraquinone

WANG Feng^{1, 2, 3}, XU Xianlun^{1*}

- (1. *Lanzhou Institute of Chemical Physics State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China;*
2. *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;*
3. *College of Chemistry and Chemical Engineering of Xinjiang University, Xinjiang Urumqi, 830046, China)*

Abstract: A ZrO_2 - γ - Al_2O_3 supported Pd catalyst was prepared and characterized correspondingly. Design of experiments approach was employed to optimize the preparations of catalyst. Its catalytic activity was evaluated in the liquid-phase hydrogenation of 2-ethylanthraquinone. It was found that the addition of ZrO_2 improved the interaction between Pd and the support, enhanced the dispersion of Pd, and inhibited its agglomeration onto surface of the mixed oxide support, thus the catalyst had more activity centers and higher activity performance than those of non- ZrO_2 catalyst.

Key words: Orthogonal experiment; Palladium; ZrO_2 - γ - Al_2O_3 complex support