

# 负载型 Pd/SBA-15 催化剂的双烯选择性加氢催化性能

刘静瑜<sup>1</sup>, 陆海孟<sup>1</sup>, 凌正国<sup>2</sup>, 史立华<sup>1</sup>, 许波连<sup>1</sup>, 范以宁<sup>1</sup>

(1 南京大学化学化工学院观化学教育部重点实验室, 江苏省纳米技术重点实验室, 江苏南京 210093;

2 中国石化金陵石化公司烷基苯厂研发部, 江苏南京 210046)

**摘要:**用微型反应器评价体系结合程序升温还原 CO、化学吸附、BET 比表面积测试和高分辨率透射电子显微镜等多种表征方法研究了负载型 Pd/SBA-15 催化剂的长链正构双烯选择性加氢的催化性能。结果表明, 与 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 工业催化剂相比, Pd/SBA-15 催化剂双烯选择性加氢的催化性能更优良, 且 Pd/SBA-15 催化剂双烯选择性加氢催化性能与 Pd 负载量密切相关。随 Pd 负载量增加, Pd/SBA-15 催化剂的金属分散度和长链正构双烯加氢选择性急剧下降。

**关键词:** 钯; SBA-15; 负载型催化剂; 双烯烃; 选择性加氢

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

与单烯烃共存的双烯烃和炔烃的选择性加氢是一个重要的石油化工和精细化工过程。已有的研究表明, 影响负载型金属催化剂选择性加氢催化性能的因素较多, 如金属的分散度<sup>[1-4]</sup>、助剂的种类和含量<sup>[5-7]</sup>以及载体的比表面积和孔结构<sup>[8,9]</sup>等。在长链正构(C<sub>10</sub>~C<sub>13</sub>)单烯与苯进行烷基化反应生产单烷基苯的过程中, 长链正构双烯的存在会对反应产生不利的影响。例如, 双烯与苯反应可以生成重烷基苯(含两个苯环的烷基苯), 使苯耗量增加, 单烷基苯产品纯度下降; 双烯分子发生聚合、环化反应可使催化烷基化反应的固体酸催化剂更易结焦失活。因此, 需采用选择性加氢工艺去除长链单烯中的双烯。

本文用微反应器评价体系结合程序升温还原(TPR)、CO 化学吸附、BET 表面积测试和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)等多种物理化学手段研究了负载型 Pd/SBA-15 催化剂的长链双烯选择性加氢催化性能, 为开发新型选择性加氢催化剂提供参考信息。

实验所用选择性加氢 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 工业催化剂为金陵石化公司烷基苯厂提供, Pd 的负载量为 0.30%。所用中孔 SBA-15 载体由吉林大学化学系提供。用浸渍法制备 Pd 负载量为 0.30% 的 Pd/SBA-15 催化剂。将 SBA-15 浸入一定浓度的 PdCl<sub>2</sub> 溶液(pH=2)中, 80 °C 蒸干, 120 °C 干燥过夜后, 于

500 °C 空气中焙烧 1 h, 再经 500 °C 空气-水蒸气脱氯 4 h, 制得负载型 Pd/SBA-15 催化剂。

用固定床微型反应器(20 mm i.d. × 400 mm)对上述催化剂的长链双烯选择性加氢催化性能进行评价。所用反应原料为南京烷基苯厂长链(C<sub>10</sub>~C<sub>13</sub>)正构烷烃脱氢产物(内含长链正构烷烃约 85.0%(摩尔百分数)、长链正构单烯烃约 10.0%和长链正构双烯烃约 1.0%, 其余为芳烃)。用液相溶氢的加氢工艺将反应原料置于 2 L 高压釜中, 在 100 °C, H<sub>2</sub> 压力 1.3 MPa 下预先溶氢 3 h 至饱和, 催化剂于 200 °C 用 H<sub>2</sub> 还原 2 h。反应条件为:  $n(\text{H}_2)/n(\text{双烯})=1$ , WHSV = 40 h<sup>-1</sup>, 100 °C。用 Agilent HP-1050 型高效液相色谱离线测定原料和产物组成。按下式计算双烯转化率和双烯加氢生成单烯的选择性: 双烯转化率 =  $([\text{双烯}]_{\text{in}} - [\text{双烯}]_{\text{out}})/[\text{双烯}]_{\text{in}} \times 100\%$ ; 生成单烯选择性 =  $([\text{单烯}]_{\text{out}} - [\text{单烯}]_{\text{in}})/([\text{双烯}]_{\text{in}} - [\text{双烯}]_{\text{out}}) \times 100\%$ 。当产物中的单烯浓度小于原料中的单烯浓度时, 生成单烯的选择性为负值。

负载型 Pd 催化剂的双烯选择性加氢性能如表 1 所示。可以看出, Pd 负载量为 0.30% 的 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的双烯转化率为 47.6%(摩尔百分数, 下同), 生成单烯的选择性为 -3.6%, 即反应后原料中的单烯有净损耗。而相同 Pd 负载量的 Pd/SBA-15 催化剂其双烯转化率为 79.7%, 生成单烯

表 1 负载型 Pd 催化剂的结构性质和双烯选择性加氢的催化性能

Table 1 Textural and catalytic properties of the supported Pd catalysts for selective hydrogenation of long-chain alkenes

Catalyst	Pd loading (%)	$A_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{pore}}$ (ml/g)	$d_{\text{pore}}$ (nm)	CO uptake (ml/g-Pd)	Pd dispersion <sup>a</sup> (%)	Alkadiene conversion (%)	Alkene selectivity (%)
Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	580	0.95	5.84	27.7	19.7	79.6	35.9
Pd/SBA-15	0.075	584	0.97	5.92	8.3	5.9	81.3	24.6
	0.15	594	0.99	5.90	5.6	4.0	79.7	12.3
	0.30	579	0.96	5.94	1.6	1.1	73.4	5.4
	1.00	205	0.84	12.8	67.8	48.3	47.6	-3.6

Reaction conditions:  $n(\text{alkadienes})/n(\text{alkenes})=1/10$ ,  $n(\text{H}_2)/n(\text{alkadienes})=1$ , WHSV = 40 h<sup>-1</sup>,  $\theta=100$  °C.

<sup>a</sup> Calculated by assuming that the ratio of adsorbed CO molecules to surface palladium atoms is 1/1.5<sup>[10]</sup>.

选择性为 12.3%，明显高于 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 工业催化剂，具有优良的长链正构双烯选择性加氢催化性能。随 Pd 负载量增加，Pd/SBA-15 催化剂的双烯加氢活性变化不明显，但生成单烯的选择性急剧下降，表明 Pd/SBA-15 催化剂的双烯加氢选择性与 Pd 负载量密切相关。

为探讨负载型 Pd/SBA-15 催化剂双烯选择性加氢催化性能与催化剂组成和结构之间的关系，测定了催化剂样品的程序升温还原谱、比表面积和孔结构以及 CO 化学吸附量。如图 1 所示，Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂有三个耗氢峰，分别位于 145、245 和 500 °C。而 Pd/SBA-15 催化剂仅有一个耗氢峰，与 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 145 °C 的耗氢峰相近，并且 Pd/SBA-15 催化剂耗氢峰总面积大于 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。这说明 Pd<sup>2+</sup> 与 SBA-15 的相互作用较弱而易被还原为金属态 Pd<sup>0</sup>，Pd<sup>2+</sup> 与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相互作用较强而难被还原，氢还原处理后 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面可能仍存在氧化态的钯。

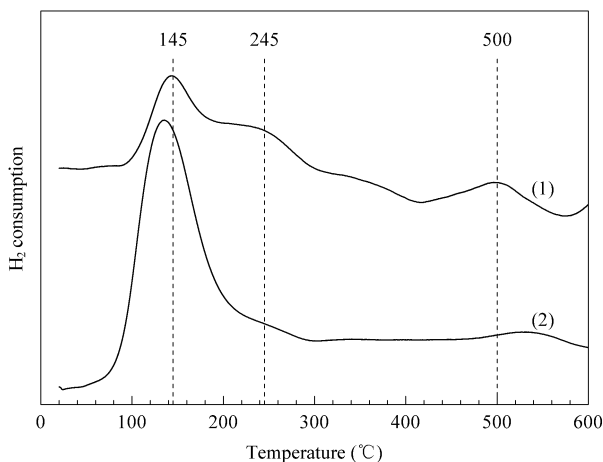
图 1 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pd/SBA-15 催化剂的程序升温还原谱

Fig 1 H<sub>2</sub>-TPR profiles of the Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) and Pd/SBA-15 (2) catalysts with 0.30% Pd loading

由表 1 可知，Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 Pd 金属分散度较高。虽然  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的比表面积远小于 SBA-15，但 Pd<sup>2+</sup> 与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体之间较强的相互作用使还原后生成的金属 Pd 不易聚集生长。但是，Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的双烯转化率和生成单烯的选择性却明显低于 Pd/SBA-15 催化剂。因此，Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pd/SBA-15 催化剂的双烯选择性加氢催化性能既与 Pd 金属分散度的大小相关，又与载体组成和表面性质相关。通常， $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面酸性强于 SiO<sub>2</sub>。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体表面较强的酸性可能使双烯和单烯分子(L 碱)均易在其酸性表面吸附，且被 Pd 金属表面催化加氢，故双烯加氢选择性较低。而对于 Pd/SBA-15 催化剂，由于载体表面酸性较弱，双烯分子比单烯分子较易吸附，故催化剂具有较高的双烯选择性加氢催化性能。

如图 2 所示，Pd/SBA-15 催化剂中 Pd 金属晶粒既有部分分散在载体 SBA-15 的介孔内部，也有部分分散在介孔外部。由于孔道的限阈效应，孔道内 Pd 晶粒的短轴尺寸与载体孔径(约 6 nm)相近，

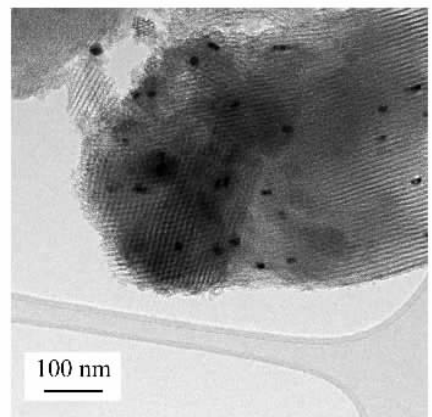


图 2 Pd/SBA-15 催化剂的高分辨率透射电子显微镜照片

Fig 2 HRTEM image of the Pd/SBA-15 catalyst with 0.30% Pd loading

而孔道外的 Pd 金属易聚集成较大的 Pd 晶粒(约 20 nm)。关联表 1 结果可知,随 Pd 负载量增加, Pd/SBA-15 催化剂 CO 吸附量及 Pd 金属分散度急剧下降,而催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径基本不变。这说明所增加的 Pd 金属组分主要分散在介孔外部且聚集成较大的 Pd 晶粒。这可能是 Pd/SBA-15 催化剂的双烯加氢选择性随 Pd 负载量的增加而下降的原因之一,而高度分散在 SBA-15 载体介孔内的 Pd 金属晶粒具有优良的双烯选择性加氢催化性能。负载型 Pd/SBA-15 催化剂的结构、表面性质与长链正构双烯选择性加氢催化性能之间的关系还有待进一步的研究。

### 参 考 文 献

1 Silvestre-Albero J, Rupprechter G, Freund H J. *Chem Commun*, 2006, (1): 80  
 2 Ryndin Y A, Nosova L V, Boronin A I, Chuvilin A L.

*Appl Catal*, 1988, **42**(1): 131  
 3 Gigola C E, Aduriz H R, Bodnariuk P. *Appl Catal*, 1986, **27**(1): 133  
 4 Tardy B, Noupa C, Leclercq C, Bertolini J C, Hoareau A, Treilleux M, Faure J P, Nihoul G. *J Catal*, 1991, **129**(1): 1  
 5 Sales E A, Mendes M D, Bozon-Verduraz F. *J Catal*, 2000, **195**(1): 96  
 6 Aduriz H R, Bodnariuk P, Coq B, Figueras F. *J Catal*, 1989, **119**(1): 97  
 7 Furlong B K, Hightower J W, Chan T Y L, Sarkany A, Guzzi L. *Appl Catal A*, 1994, **117**(1): 41  
 8 Marin-Astorga N, Pecchi G, Pinnavaia T J, Alvez-Manoli G, Reyes P. *J Mol Catal A*, 2006, **247**(1-2): 145  
 9 Panpranot J, Pattamakomsan K, Goodwin J G, Prasertthadam P. *Catal Commun*, 2004, **5**(10): 583  
 10 Yuranov I, Moeckli P, Suvorova E, Buffat P, Kiwi-Minsker L, Renken A. *J Mol Catal A*, 2003, **192**(1-2): 239

## Catalytic Properties of Supported Pd/SBA-15 Catalyst for Selective Hydrogenation of Alkadienes

LIU Jingyu<sup>1</sup>, LU Haimeng<sup>1</sup>, LING Zhengguo<sup>2</sup>, SHI Lihua<sup>1</sup>, XU Bolian<sup>1</sup>, FAN Yining<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup> Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, Jiangsu Provincial Laboratory for Nanotechnology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China;  
<sup>2</sup> R&D Department, LAB Plant, Jinling Petrochemical Company, SINOPEC, Nanjing 210046, Jiangsu, China)

**Abstract**: The structure and catalytic properties of the supported Pd/SBA-15 catalyst for selective hydrogenation of C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> alkadienes have been studied using microreactor tests combined with temperature-programmed reduction, CO chemisorption, BET surface area measurements, and high-resolution transmission electron microscopy. The Pd/SBA-15 catalyst exhibits higher catalytic activity and selectivity than the commercial Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the reaction. The catalytic properties of the Pd/SBA-15 catalyst are closely related to Pd loading. With increasing Pd loading, Pd dispersion and the selectivity for alkenes decrease remarkably.

**Key words**: palladium; SBA-15; supported catalyst; alkadiene; selective hydrogenation

(Ed LN)