

## 蛋壳型 Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的制备及活性

刘秀芳, 计 扬, 李 伟, 肖文德

华东理工大学联合化学反应工程研究所, 上海 200237

**摘要:** 采用浸渍法制备了蛋壳型 Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 并用于 CO 和亚硝酸甲酯气相合成草酸二甲酯反应, 考察了活性层厚度对催化剂活性的影响. 采用偏光显微镜和电感耦合等离子光谱技术对催化剂进行了表征. 结果表明, 调节前驱体溶液的 pH 值可以控制活性组分在载体上的分布, 从而得到不同钯层厚度的催化剂. 这种活性组分位于催化剂外表面的蛋壳型催化剂可以提高活性组分的利用, 使亚硝酸甲酯的转化率较高. 另外考察了活性组分 Pd 负载量对催化剂浸渍深度和活性的影响, 确定了催化剂活性组分的适宜负载量为 0.10%, 浸渍深度为 16  $\mu$ m.

**关键词:** 蛋壳型催化剂; 钯; 氧化铝; 亚硝酸甲酯; 草酸二甲酯

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Preparation and Catalytic Activity of Egg-Shelled Catalyst Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

LIU Xiufang, JI Yang, LI Wei, XIAO Wende\*

UNILAB, Research Centre of Chemical Reaction Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

**Abstract:** Egg-shelled Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different active layers were prepared by means of impregnation. The catalytic activity for the synthesis of dimethyl oxalate from CO and methyl nitrite was investigated. The catalyst pellets were characterized by polarized optical microscopy and ICP. The results showed that with a fixed amount of palladium the depth of the active layer was controlled by the pH of the precursor solution. Moreover, for optimum conversion of methyl nitrite and yield of dimethyl oxalate, the active component of palladium should be placed in a thin layer at the external surface of the pellet. Furthermore, the depth and catalytic activity influenced by palladium loadings were also investigated. The appropriate palladium loading is 0.10% and the impregnate depth is 16  $\mu$ m.

**Key words:** egg-shelled catalyst; palladium; alumina; methyl nitrite; dimethyl oxalate

CO 气相催化偶联制草酸酯是国内外 C1 化学研究的重要课题之一, 该工艺反应条件温和、能耗低、设备简单、环境友好, 它的成功开发开辟了 C1 化学合成草酸酯及其衍生物(草酸、乙二醇、草酰胺和某些医药、染料中间体)的新途径. 这些衍生物用途广泛, 附加值高, 需求量日益增长<sup>[1,2]</sup>.

目前, 国内很多学者进行了 CO 与亚硝酸甲酯(MN)常压气相合成草酸二甲酯(DMO)工艺路线的研究, 在催化剂评选、载体效应、工艺操作条件、反应机理和动力学<sup>[3~8]</sup>等方面均做了大量的工作, 但有关活性组分分布对催化剂活性的影响报道较少.

本课题组前期研究了载体性质对催化活性的影响以及反应机理和反应动力学<sup>[9~11]</sup>. 本文基于 CO

偶联反应快速的特点, 制备了蛋壳型钯催化剂并用于该反应, 另外还研究了如何提高钯的利用率, 有效控制活性组分在颗粒内分布将更加有利于负载型金属催化剂的设计和制备. 负载金属催化剂常采用多孔载体与金属溶液浸渍的方法制备. 但所采用的浸渍条件将影响金属在载体颗粒上的分布<sup>[12~16]</sup>. 本文通过调节金属溶液的 pH 值制得了活性层厚度不同的蛋壳型 Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 并考察了它们的催化活性.

### 1 实验部分

#### 1.1 催化剂的制备

采用江苏姜堰化学助剂总厂生产的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (比

表面积  $16.25 \text{ m}^2/\text{g}$ , 直径  $3.8 \text{ mm}$ ) 为载体, 用不同 pH 值的钯前驱体溶液浸渍. 浸渍液 pH 值由酸碱调节, 浸渍 20 min 后, 于  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥 12 h, 然后在空气中焙烧.

### 1.2 催化剂的表征

钯在催化剂中的浸渍深度由 OLYMPUS BX51 型偏光显微镜测定. 把浸有钯且焙烧后的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂小球对半剖开, 磨平, 含有活性组分的区域呈深褐色, 用偏光显微镜观察浸渍深度, 用光学照相的方法表征钯在载体上的宏观分布. 催化剂的浸渍深度根据所得图像的标尺得到. 对于一般厚度的催化剂颗粒照相时采用反射光照明, 对于超薄型催化剂, 为了能清楚地得到照片采用透射光照明. 采用电感耦合等离子光谱(ICP-AES, 美国热电 Thermo IRIS 1000 型)分析所制催化剂中的钯负载量.

### 1.3 催化剂的评价

在  $\varphi = 13 \text{ mm}$  的石英管反应器中部装入  $1.50 \text{ g}$  催化剂, 催化剂上部和下部均装填少量石英砂, 使反应气体通过催化剂之前得到预热, 并在催化剂床层内分布均匀, 在  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  用氢气还原 4 h, 原料气组成为  $V(\text{MN}):V(\text{CO}):V(\text{N}_2) = 1:2:7$ , 其中  $\text{N}_2$  为惰性组分, 反应温度为  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . 床层的温度由程序温控仪(上海齐胜仪表有限公司生产, AI-808 型)控制, 气体的流量由质量流量计(北京建中机器厂生产, D08-1C/ZM 型)控制. 原料气和尾气的组成用天美 Techcomp 7890 型气相色谱仪分析, 热导检测器, 氢气为载体.

## 2 结果与讨论

### 2.1 前驱体溶液 pH 值对催化剂浸渍深度的影响

表 1 列出了催化剂浸渍深度与前驱体溶液 pH 值. 由表可见, 当溶液 pH 值较低时, 所得催化剂活性组分比较均匀地分布在整个催化剂颗粒中(如 Cat-1), 随着 pH 值的升高, 即制得不同厚度的蛋壳型催化剂, 当 pH 值为 12.03 时, 所得催化剂蛋壳厚度仅为  $16 \text{ }\mu\text{m}$ . 图 1 为催化剂颗粒的 POM 照片, 图中颜色较深的部分为活性组分区域, 催化剂中钯质量含量均为 0.10%.

通常认为, 在水溶液中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面存在  $\text{AlOH}_2^+$  或  $\text{AlO}^-$ , 它取决于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的等电点和溶液的 pH 值.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的等电点为  $7\sim 9$ <sup>[17]</sup>, 不同 pH 值下钯金属离

子会形成不同前体物种<sup>[18]</sup>, 当用酸和氨水调节 pH 值时, 钯离子物种转换形式如下:

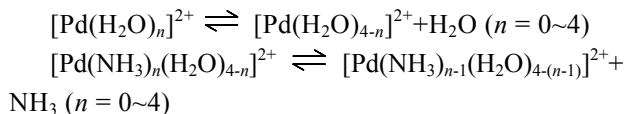


表 1 前驱体溶液 pH 值对催化剂浸渍深度的影响

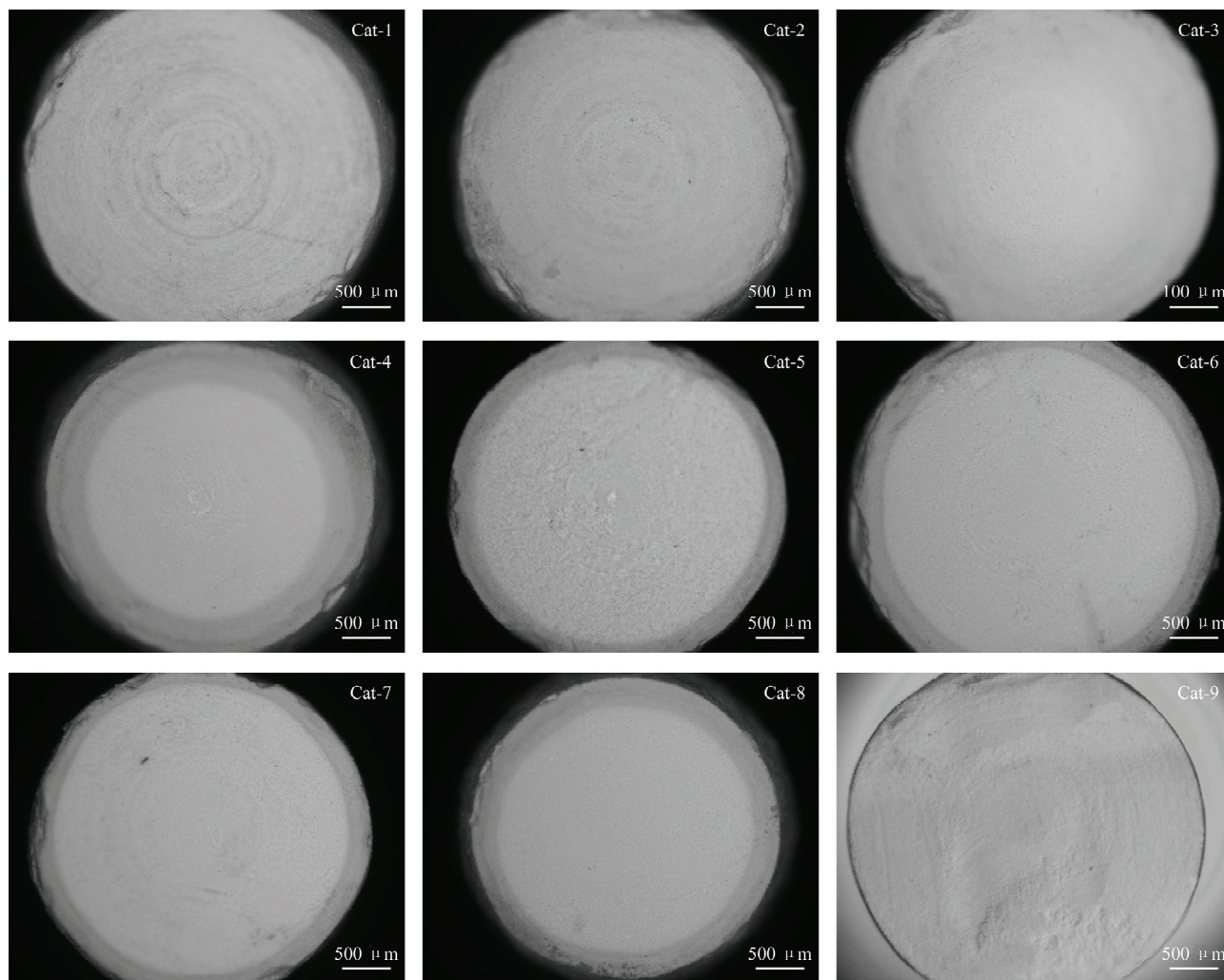
Table 1 Effect of pH of precursor solution on the impregnation depth of catalysts

Catalyst	pH of precursor solution	Depth ( $\mu\text{m}$ )
Cat-1	0.04	1900
Cat-2	0.67	1900
Cat-3	1.33	950
Cat-4	2.13	500
Cat-5	4.13	231
Cat-6	5.46	212
Cat-7	8.22	202
Cat-8	9.06	307
Cat-9	12.03	16

前体物种与载体间的作用会影响金属配合物在载体上的吸附, 这些作用包括离子交换或静电吸附. 配体与表面羟基的交换, 其过程是复杂的, 但是以静电作用为主. 酸性溶液中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体由于极化而带正电, 而钯络合离子也带正电, 若酸性很强, 则由于静电排斥导致载体与钯金属离子络合物吸附力很弱, 故活性组分在载体中的分布比较均匀. 随着 pH 值的增加, 载体与钯金属离子络合物的相互作用也增强, 活性组分被吸附在表面一定厚度的区域, 因而形成蛋壳型催化剂. 而在碱性溶液中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体因极化而带负电, 钯络合离子带正电, 由于静电作用, 载体与钯离子络合物相互吸引作用力较强, 在某一 pH 值时达到最大, 活性组分集中在载体表面, 从而形成超薄蛋壳型催化剂(如图 1).

### 2.2 前驱体溶液 pH 值对催化活性的影响

表 2 为催化剂活性组分浸渍深度对 MN 转化率和 DMO 选择性的影响. 由表可见, 在催化剂活性组分钯含量均为 0.10% 的条件下, MN 转化率随浸渍深度的变化而变化. 催化剂 Cat-1 和 Cat-2 的活性组分均匀分布于整个催化剂颗粒, 催化活性最差, MN 转化率分别只有 61.41% 和 72.53%, 而 Cat-1 的活性比 Cat-2 还差, 可能是由于 Cat-1 的 pH 值较低, 载体部分溶解, 表面吸附位减少. 林茜<sup>[18]</sup>对载体浸渍

图1 不同 pH 值前驱体溶液制备的 Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的偏光显微镜照片Fig. 1. Polarized optical microscopy images of Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared at different pH values of precursor solution.表2 不同 Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的催化性能Table 2 Catalytic activity of different Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

Catalyst	Conversion of MN (%)	Selectivity (%)			
		DMO	DMC	ME	MF
Cat-1	61.41	86.67	7.45	5.23	0.64
Cat-2	72.53	89.66	5.77	4.27	0.30
Cat-3	78.34	90.81	5.14	3.88	0.17
Cat-4	79.13	91.83	5.36	2.63	0.19
Cat-5	82.00	90.54	6.74	2.37	0.34
Cat-6	85.01	89.81	7.70	2.05	0.43
Cat-7	86.07	88.87	6.37	3.75	0.19
Cat-8	80.68	89.32	6.87	4.02	0.23
Cat-9	90.81	87.02	8.77	5.40	0.14

Reaction conditions: GHSV = 3000 h<sup>-1</sup>,  $V(\text{CO})/V(\text{MN}) = 2$ ,  $T = 393.15 \text{ K}$ ,  $p = 0.1 \text{ MPa}$ .

MN—methyl nitrite, DMO—di-methyl oxalate, DMC—methyl carbonate, ME—methanol, MF—methyl formate.

于强酸性(pH = 0.34)硝酸钯溶液后的剩余组分进行 ICP 分析,发现铝离子含量达到了 1.3%,可能溶解的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与钯金属离子一起覆盖在载体表面,因此导致活性降低. Cat-3~Cat-8 的蛋壳厚度不同,活性也有所差异,在 78.34%~86.07%范围内变化. 催化剂活性的次序为 Cat-3 < Cat-4 < Cat-8 < Cat-5 < Cat-6 < Cat-7. 催化剂 Cat-9 的蛋壳厚度最薄,只有 16  $\mu\text{m}$ ,但活性却最高, MN 转化率达到 90.81%. 表 2 结果表明,随着浸渍深度的减小, DMO 选择性有所下降,而副产物碳酸二甲酯(DMC)选择性增加,这可能是由于活性组分富集在催化剂表面,反应生成的 DMC 经扩散快速离开多孔催化剂活性区,因此提高了 DMC 的选择性. 另外,催化剂浸渍深度很薄,活性组分的分散度降低,也可能影响催化剂的选择性. 其余两种副产物甲酸甲酯(MF)和甲醇(ME)很少,可以忽略.

在多相气固反应中,催化剂是具有一定粒径的

多孔体,由于存在着扩散阻力,使催化剂内表面的活性组分不能全部利用. 扩散使颗粒内部的反应物浓度低于颗粒外表面处的浓度,对于正反应级数的反应,反应速率降低,有效因子减小,对于负反应级数的反应,浓度降低导致反应速率增大,在一定的希勒模数范围内,有效因子反而增加. CO 气相偶联反应为正级数反应<sup>[18]</sup>,故扩散对反应不利,活性组分分布趋于颗粒外层,可以增大有效因子,从而提高催化剂活性. 因此,活性层越薄,扩散对反应的影响越小,催化剂活性越高<sup>[19]</sup>.

### 2.3 活性组分负载量对催化剂浸渍深度的影响

在浸渍液 pH = 12.03 时改变活性组分初始浓度,得到了活性组分负载量不同的催化剂,且钯的浸渍深度也不同. 表 3 给出了活性组分负载量对浸渍深度和催化剂活性的影响. 由表可见,当钯负载量很低( $\leq 0.10\%$ )时,由于浸渍深度很薄,其变化不明显,随着负载量进一步增加,浸渍深度明显增加.

表 3 钯负载量对 Pd/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂浸渍深度和催化剂活性的影响

Table 3 Effect of palladium loadings on the depths of Pd/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts and catalytic activity

Pd content (%)	Depth ( $\mu\text{m}$ )	Conversion of MN (%)	Selectivity (%)				$Y_{\text{DMO}}/(\%)$
			DMO	DMC	ME	MF	
0.05	16	71.27	89.29	6.92	3.54	0.25	63.63
0.07	16	83.85	89.07	6.96	3.66	0.31	74.69
0.10	16	90.81	87.02	8.77	3.59	0.62	79.02
0.16	25	94.69	83.61	11.25	3.69	1.44	79.17
0.29	70	92.14	82.96	10.69	5.25	1.10	76.44

Reaction conditions were the same as in Table 2.

### 2.4 活性组分负载量对催化活性的影响

由表 3 可以看出, MN 转化率随钯负载量的增加而增加,但并不呈线性关系,当负载量小于 0.10%时,催化活性随钯负载量增加明显增加, DMO 选择性也较高,钯负载量从 0.05%到 0.10%仅增加了 0.05%,而 MN 转化率增加了将近 20%,但当负载量达到 0.10%后,再增加负载量, MN 转化率增加缓慢,钯负载量从 0.10%到 0.16%增加了 0.06%,但 MN 转化率仅增加了不足 5%,并且 DMO 选择性变差,副产物 DMC 明显增多. 当钯负载量达到 0.29%时, MN 转化率和 DMO 选择性均不及负载量为 0.16%的催化剂. 因此催化剂的适宜钯负载量为 0.10%,浸渍厚度宜为 16  $\mu\text{m}$ .

## 3 结论

催化剂活性组分的浸渍深度可以通过调节浸渍液的 pH 值来改变. 在恒定活性组分含量的溶液中, pH 值的改变导致了钯金属离子络合物与  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体相互作用的变化,当 pH 值为 12.03 时,钯金属离子络合物和载体的相互吸引作用较强,制得了活性层厚度仅为 16  $\mu\text{m}$  的催化剂. 结果表明,对于 CO 偶联制草酸二甲酯反应,在相同活性组分负载量的情况下,活性组分越集中在表层,其催化活性越高. 活性组分负载量也影响催化剂的浸渍深度和活性,结果表明,催化剂的适宜钯负载量为 0.10%,浸渍深度为 16  $\mu\text{m}$ .

## 参 考 文 献

- 1 殷元骥. 羰基合成化学. 北京: 化学工业出版社(Yin Y Q. Oxo Chemicals. Beijing: Chem Ind Press), 1996. 216
- 2 Uchiumi S, Ataka K, Matsuzaki T. *J Org Chem*, 1999, **576**(1-2): 279
- 3 宋若钧. 天然气化学(Song R J. *J Natur Gas Chem*), 1992, **3**(2): 21
- 4 霍志国, 李振花, 王保伟, 马新宾, 许根慧. 化学反应工程与工艺(Huo Zh G, Li Zh H, Wang B W, Ma X B, Xu G H. *Chem React Eng Technol*), 2002, **18**(1): 31
- 5 赵秀阁, 吕兴龙, 赵红钢, 朱毓群, 肖文德. 催化学报(Zhao X G, Lü X L, Zhao H G, Zhu Y Q, Xiao W D. *Chin J Catal*), 2004, **25**(2): 125
- 6 梁贤振, 赵维君, 杨瑞华, 冯鸣华, 王忠文, 马新宾, 许根慧. 高等学校化学学报(Liang X Zh, Zhao W J, Yang R H, Feng M H, Wang Zh W, Ma X B, Xu G H. *Chem J Chin Univ*), 1997, **18**(5): 777
- 7 宋瑛, 李振花, 高正虹, 何菲, 许根慧, 刘崇微, 朱起明. 催化学报(Song Y, Li Zh H, Gao Zh H, He F, Xu G H, Liu Ch W, Zhu Q M. *Chin J Catal*), 2000, **21**(6): 537
- 8 尤青, 许文松, 骆有寿. 浙江大学学报(工学版)(You Q, Xu W S, Luo Y Sh. *J Zhejiang Univ (Eng Sci)*), 1991, **25**(5): 512
- 9 林茜, 赵秀阁, 毕伟, 肖文德. 催化学报(Lin Q, Zhao X G, Bi W, Xiao W D. *Chin J Catal*), 2006, **27**(10): 911
- 10 林茜, 计扬, 谭俊青, 肖文德. 催化学报(Lin Q, Ji Y, Tan J Q, Xiao W D. *Chin J Catal*), 2008, **29**(4): 325
- 11 林茜, 张坚, 赵献萍, 吕兴龙, 赵秀阁, 肖文德. 石油化工(Lin Q, Zhang J, Zhao X P, Lü X L, Zhao X G, Xiao W D. *Petrochem Technol*), 2004, **33**(zl): 676
- 12 Maatman R W, Prater C D. *Ind Eng Chem*, 1957, **49**(2): 253
- 13 过中儒, 史鸿鑫, 徐慧珍. 催化学报(Guo Zh R, Shi H X, Xu H Zh. *Chin J Catal*), 1993, **14**(1): 12
- 14 庞斯莱特等编. 催化剂的制备III: 制备非均相催化剂的科学基础. 梁育德等译. 北京: 化学工业出版社(Poncelet G et al eds. Preparation of Catalysts, III: Scientific Basis for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. Liang Y D et al transl. Beijing: Chem Ind Press), 1991. 1
- 15 Heise M S, Schwarz J A. *J Colloid Interf Sci*, 1985, **107**(1): 237
- 16 Brunelle J P. Preparation of Catalysts. Amsterdam: Elsevier, 1979. 181
- 17 Contescu C, Vass M I. *Appl Catal*, 1987, **33**(2): 259
- 18 林茜. [博士学位论文]. 上海: 华东理工大学(Lin Q. [PhD Dissertation]. Shanghai: East China University of Science and Technology), 2008
- 19 李永旺, 孙予罕, 秦张峰, 陈诵英, 程懋圩, 彭少逸. 化学反应工程与工艺(Li Y W, Sun Y H, Qin Zh F, Chen S Y, Cheng M Y, Peng Sh Y. *Chem React Eng Technol*), 1993, **9**(3): 259