

以 β -环糊精为介质的高分散钯催化剂的制备及其催化性能

王 寰¹, 张雪军¹, 张明慧¹, 李 伟¹, 牟诗诚², 陶克毅¹

(1 南开大学化学学院材料化学系新催化材料科学研究所, 天津 300071; 2 国家纳米技术产业化基地, 天津 300457)

摘要: 以 β -环糊精(β -CD)为配体制备了 Pd β -CD 胶体溶液,通过紫外-可见光谱和高倍透射电镜(HRTEM)等方法对其进行表征,考察了胶体形貌并推测其络合方式. 将此胶体负载于氧化铝载体上制备了新型高分散钯催化剂 Pd β -CD/ γ -Al₂O₃,采用红外光谱和 HRTEM 等表征方法考察了其活性中心的负载情况. 考察了催化剂对 2-乙基蒽醌加氢反应的催化性能,并与浸渍焙烧法制备的 PdO/ γ -Al₂O₃ 催化剂进行了对比. 结果表明,以 β -CD 为介质制得的 Pd β -CD/ γ -Al₂O₃ 催化剂的活性中心钯高分散在载体上,催化剂的活性更高,其氢化效率比 PdO/ γ -Al₂O₃ 高 15.4%.

关键词: β -环糊精; 钯; 氧化铝; 胶体; 分散度; 负载型催化剂; 蒽醌; 加氢

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Preparation and Catalytic Performance of Palladium Catalyst Highly Dispersed by β -Cyclodextrin

WANG Huan¹, ZHANG Xuejun¹, ZHANG Minghui^{1*}, LI Wei¹, MOU Shicheng², TAO Keyi¹

(1 Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2 Nanotechnology Industrialization Base of China, Tianjin 300457, China)

Abstract: The Pd β -CD colloid was prepared using H₂PdCl₄ aqueous solution and β -cyclodextrin (β -CD) powders as the starting materials, and characterized by ultraviolet-visible spectroscopy and high transmission electron microscopy (HRTEM). The colloid was supported on γ -Al₂O₃ to obtain a Pd β -CD/ γ -Al₂O₃ catalyst. The HRTEM result shows that Pd nanoparticles with a mean size of 3 ~ 4 nm are highly dispersed on γ -Al₂O₃ in the supported catalyst, which can be attributed to the dilution effect of β -CD as the ligand. In the hydrogenation of 2-ethylanthraquinone, the Pd β -CD/ γ -Al₂O₃ catalyst exhibits better catalytic activity than the PdO/ γ -Al₂O₃ catalyst prepared by the impregnation-calcination method.

Key words: β -cyclodextrin; palladium; alumina; colloid; degree of dispersion; supported catalyst; anthraquinone; hydrogenation

贵金属催化剂以其优异的催化性能被广泛认可,但贵金属资源有限,成本较高. 如何提高贵金属催化剂利用率,降低其生产成本是国内外研究人员关注的焦点. 其中,最大限度地提高贵金属活性中心的分散度,减小活性中心尺寸成为最主要的解决方法之一. 为此,催化工作者采取了多种方法. 如 Bönnemann 等^[1]提出利用有机溶剂法制备纳米级钯胶体,随后很多研究人员用此方法制备出高分散

的 Pt/C 催化剂. 王思乾等^[2]以羊毛为配体制备了羊毛-钯配合物,并作为一种生物高分子金属催化剂催化反式-2-丁烯酸水合反应,显示出了很高的立体选择性. Guo 等^[3]在单壁纳米碳管上负载纳米钯粒子,并考察了 Pd 的分散性和该催化剂的电催化性能. Sulman 等^[4]在甲苯溶液中以聚苯乙烯-4-乙烯基吡啶为络合物制备钯胶体,并将其负载于氧化铝上制备出颗粒细小而分散度高的催化剂,该催化剂

收稿日期: 2005-07-04. 第一作者: 王 寰, 女, 1978 年生, 博士研究生.

联系人: 张明慧. Tel: (022)23507730; E-mail: zhangmh@nankai.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金(20273035, 20233030), 天津市自然科学基金(033802511)和南开大学创新课题基金资助项目.

在加氢和脱水反应中显示出较高的选择性. Biffis^[5]利用微胶制备钯胶体催化剂, 钯颗粒直径为 10 ~ 20 nm, 并且在 Heck 反应中表现出良好的催化活性. 近年来, 以水溶性高分子如酞菁、叶绿素以及甲壳素等为介质提高贵金属分散度的方法受到较多的关注. 其中, 聚乙烯吡咯烷酮作为介质的研究更为引人注目. 1995 年, 余正坤等^[6]考察了各种反应参数对聚乙烯吡咯烷酮锚定的钯催化剂上烯丙基卤化物常压羰基化反应的影响. 文献 [7 ~ 9] 以聚乙烯吡咯烷酮为稳定剂制备了直径为 1.5 ~ 3 nm 的高分散性钯、钼和铑等金属胶体, 并考察了它们的催化活性. 由此可见, 采用有机介质提高贵金属分散度, 并使其与适当载体相结合是提高贵金属催化剂利用率的有效途径.

近年来, 环糊精作为一类水溶性贵金属络合物越来越受到人们的关注. 它是由六个或六个以上的吡喃葡萄糖单元环排列而成的一系列低聚糖的总称, 其分子略呈锥形的圆筒状. 环糊精可由玉米淀粉通过适当工艺制得. 其中, β -环糊精 (β -CD) 已成为大宗工业产品, 应用广泛. 由于环糊精分子具有合适的空腔结构和呈环状分布的多羟基, 因而可以作为一种主体与多种基团或金属相配合, 也可以与氧化物载体相结合^[10, 11], 形成负载型络合物催化剂. 当该络合物中的活性组分被还原为金属态时, 可高度分散在载体表面. Harada 等^[12]用环糊精-氯化钯体系催化 Wacker 氧化反应, 取得了较好结果. 近年来, 刘育等^[13 ~ 16]对以环糊精为主体的超分子化合物进行了系统的研究.

本文以 β -CD 为介质, 通过在室温下与 PdCl_2 络合的方法制备了 $\text{Pd} \cdot \beta\text{-CD}$ 胶体, 并将其负载于 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上, 制备了负载型钯催化剂并用于 2-乙基蒽醌加氢反应. β -CD 的介质作用使活性中心钯粒子均匀地高度分散在载体上, 制得的催化剂比常规的浸渍焙烧法制得的负载 $\text{PdO} / \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有更高的加氢活性.

1 实验部分

1.1 样品的制备

1.1.1 胶体的制备

称取 1.67 g 的 PdCl_2 (上海兴华贵金属厂) 溶于 100 ml 蒸馏水中, 再滴加 36% ~ 38% 的浓盐酸, 常温搅拌, 制成 H_2PdCl_4 络合物溶液. 在搅拌下向 H_2PdCl_4 络合物溶液中逐滴加入 NaOH (分析纯, 天

津化学试剂三厂产品) 溶液, 调节溶液 pH 值至 5 (Model 410, 电位计监测, Thermo roion 公司产品), 加入 β -CD (分析纯, 北京奥博星生物技术责任公司产品) 粉末, 常温搅拌 4 h, 制得 $\text{Pd} \cdot \beta\text{-CD}$ 胶体.

1.1.2 负载型催化剂的制备

向制备好的 $\text{Pd} \cdot \beta\text{-CD}$ 胶体溶液中加入 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (天津化工研究院产品) 粉末载体, 常温搅拌浸渍 4 h, 抽滤, 滤饼置于空气中晾干, 再于 100 °C 烘干 3 h, 即得负载型 $\text{Pd} \cdot \beta\text{-CD} / \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 其中, Pd 负载量为 0.3%.

为了对比, 采用常规的浸渍法制备了负载量为 0.3% 的负载型 $\text{PdO} / \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 具体步骤如下: 将 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末于 PdCl_2 (一级 PdCl_2 , 上海兴华贵金属厂) 溶液中常温搅拌浸渍, 抽滤后滤饼经晾干和烘干, 于 600 °C 下焙烧即可.

1.2 样品的表征

采用美国 Varian 公司生产的 Cary 100 型紫外-可见 (UV-Vis) 光谱仪确认络合物的形成, 全波段扫描 (190 ~ 800 nm). 通过 VECTOR 22 型红外光谱仪表征活性组分负载情况. 通过 X 射线衍射 (XRD) 测定样品晶型, 仪器为 Rigaku D/Max-2500 型 X 射线衍射仪, Cu K 射线. 样品的组织结构和元素分布由 JEM-2010FEF 型高倍透射电镜 (HRTEM) 确定. 测定前样品在乙醇溶液中超声分散 10 min. 用 GENESIS 700 型 X 射线能谱仪 (EDS) 测定钯和氯的相对含量.

1.3 催化剂的活性评价

采用蒽醌法制双氧水反应考察负载型催化剂 $\text{Pd} \cdot \beta\text{-CD} / \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{PdO} / \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的加氢性能. 将 1.5 g 催化剂和 40 ml 工作液 (含 4 g 的 2-乙基蒽醌) 加入到 100 ml 压力反应釜 (WDF-0.1 型高压反应釜, 威海自控反应釜有限公司) 内, 密封后抽真空除去釜内空气, 然后开始加热. 当温度达到所需反应温度时, 通入氢气至所需反应压力并开启搅拌. 反应结束后, 离心分离氢化液中的催化剂, 氢化液在 45 °C 经氧气氧化 0.5 h, 氧化液经蒸馏水萃取数次. 最后, 在酸性介质中用 KMnO_4 溶液滴定. 分析方法与工业方法一致^[17].

按下式计算催化剂的氢化效率 B (一定量催化剂催化氢化单位体积的 2-乙基蒽醌工作液制备 100% H_2O_2 的能力, g/L):

$$B = 17 \times 5 c V_1 / V_2$$

式中 c 为 KMnO_4 溶液的浓度 (mol/L), V_1 为

KMnO_4 溶液用量 (ml), V_2 为氧化液体积 (ml).

2 结果与讨论

2.1 UV-Vis 光谱测试结果

Pd^+ -CD 胶体和 H_2PdCl_4 的 UV-Vis 谱如图 1 所示. 可以看出, 两种溶液在 210 与 240 nm 处均出现荷移谱; 在可见光区于 425 nm 处出现吸收谱带, 这是配位体场跃迁产生的吸收谱带. 过渡金属离子相同而配体不同的络合物, 配体电荷密度分布与极化度会影响络合物吸收谱带的位置^[16]. 对于 -CD 与 Cl^- 两种配体, 前者分子体积较大, 周围电荷密度较高, 其极化程度应高于 Cl^- . 因此, -CD 配体与过渡金属 Pd^{2+} 络合后的分裂能比 Cl^- 的大^[18]. 因而, 在 UV-Vis 光谱中, Pd^+ -CD 的吸收峰波长应小于 H_2PdCl_4 的吸收峰波长. 由图 1 可以看出, 在 300 nm 附近, Pd^+ -CD 胶体溶液的吸收峰波长低于 H_2PdCl_4 的吸收峰波长, 且吸收信号明显增强, 说明 -CD 与 Pd^{2+} 络合生成了某种结构的络合物.

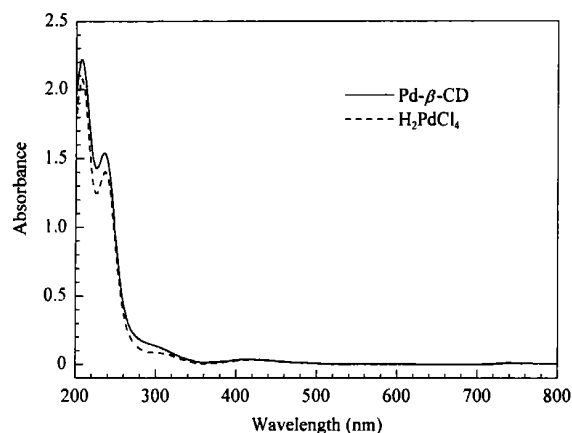


图 1 不同胶体样品的紫外-可见光谱

Fig 1 UV-Vis spectra of Pd^+ -CD and H_2PdCl_4 colloids
(-CD - Cyclodextrin. The Pd loading is 0.3% unless stated otherwise.)

2.2 HRTEM 及 IR 表征结果

图 2 给出了 Pd^+ -CD 胶体的 TEM 照片. 由图 2(a) 可以看出, 所制胶体的胶簇直径为 30 ~ 40 nm, 且大小均匀. 图 2(b) 为选取其中一例胶簇的高倍透射电镜照片, 可以清晰观察到胶簇内包含若干直径小于 5 nm 的粒子. 对图 2(b) 所示胶簇进行了能谱分析, 结果表明, 胶簇中含有钯、氯、碳和氧等元素. 由于 -CD 只含碳、氢和氧等元素, 结合能谱分析结果可以确定, -CD 确实与 PdCl_2 络合形成了胶体溶液.

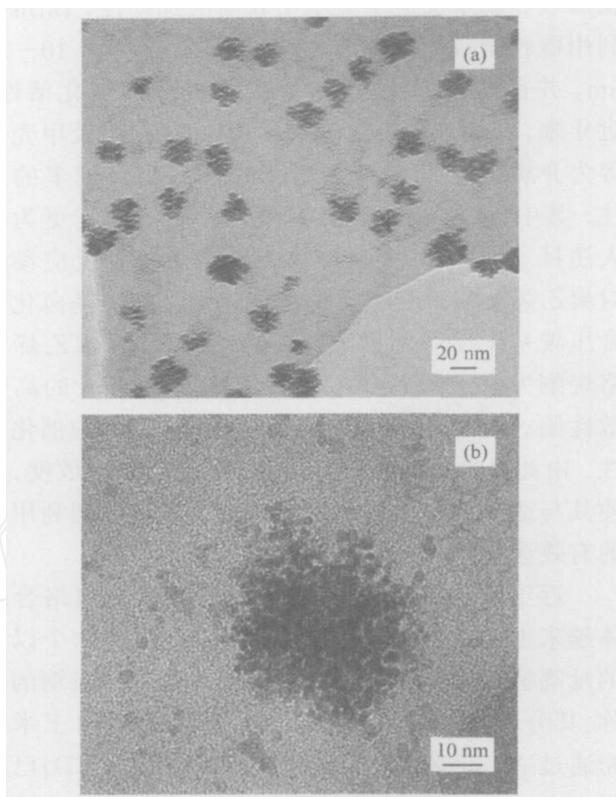


图 2 Pd^+ -CD 胶体的 TEM 照片

Fig 2 TEM photographs of Pd^+ -CD

图 3 为 Pd^+ -CD/ γ - Al_2O_3 的 HRTEM 照片. 虽然该样品是由 γ - Al_2O_3 载体浸渍于含有 40 nm 左右团簇的 Pd^+ -CD 胶体中制得的, 但在 TEM 照片中并没有观测到所浸渍的金属粒子. 由此推测, Pd^+ -CD 胶体溶液中的胶簇由 -CD 络合而成. -CD 为多羟基化合物, 与 γ - Al_2O_3 粉末载体容易结合, 胶簇中小颗粒之间的相互作用远远小于 -CD 与 γ - Al_2O_3 载体之间的结合作用. 当与 -CD 络合的 PdCl_2 胶簇与 γ - Al_2O_3 接触时, 胶簇解除团聚, -CD 带动 PdCl_2 颗粒吸附在载体上, 且由于 -CD 分子体积较大, 所占载体表面空间也较大, 使得被络合的金属离子高度分散, 因此在 TEM 照片中无法观测到金属粒子.

为了进一步证实 -CD 在 γ - Al_2O_3 上的强吸附, 对 γ - Al_2O_3 , -CD 以及 -CD/ γ - Al_2O_3 进行了 IR 光谱测试, 结果如图 4 所示. 图 4(1) 上位于 1 025 和 1 157 cm^{-1} 处的谱峰为 -CD 中 C-O 伸缩振动特征峰; 图 4(2) 也在 1 025 和 1 157 cm^{-1} 处出现两个吸收峰; 而图 4(3) 所示的 γ - Al_2O_3 的 IR 谱上没有上述两个谱峰出现. 这表明, 图 4(2) 中 C-O 伸缩振动来源于 -CD 中 C-O 伸缩振动. 图 4(3) 中 3 452

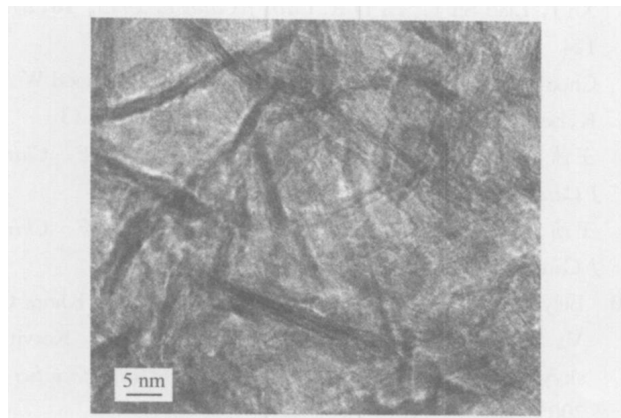


图 3 $\text{Pd}^- \beta\text{-CD}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的高倍透射电镜照片
Fig 3 HRTEM photograph of $\text{Pd}^- \beta\text{-CD}/-\text{Al}_2\text{O}_3$

cm^{-1} 处的谱峰为 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的羟基缔合峰,而 $\beta\text{-CD}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的羟基缔合峰位于 3472 cm^{-1} 处,蓝移了 20 cm^{-1} . 说明 $\beta\text{-CD}$ 的表面羟基与氧化铝的表面羟基发生了分子间缔合^[19]. 上述结果表明, $\beta\text{-CD}$ 与氧化铝载体之间发生了相互作用.

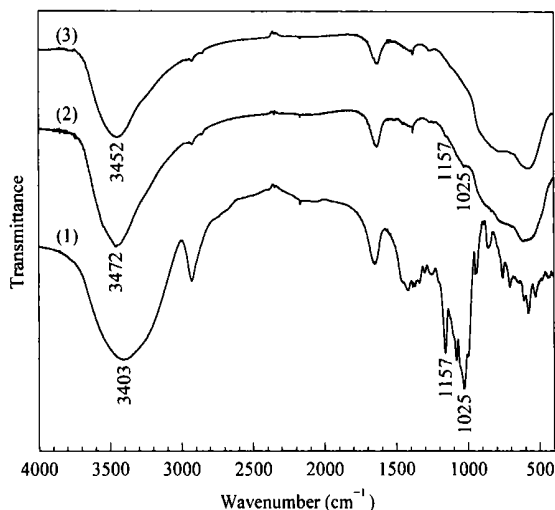


图 4 不同样品的 IR 谱
Fig 4 IR spectra of different samples
(1) $\beta\text{-CD}$, (2) $\beta\text{-CD}/-\text{Al}_2\text{O}_3$, (3) $-\text{Al}_2\text{O}_3$

实验表明,当贵金属含量低于 1% 时,很难在电镜中分辨出活性组分. 为了明确判断研究对象的组成及结构,将 $\text{Pd}^- \beta\text{-CD}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的金属负载量提高至 3%, 图 5 示出了 3% $\text{Pd}^- \beta\text{-CD}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 TEM 照片. 由图 5(a) 可清晰地看到,活性中心呈规则圆球状均匀地附着在载体上,金属粒子的分散度高. 图 5(b) 为催化剂的 HRTEM 照片. 可以看出,粒子的晶格清晰可辨,图中箭头所指分别对应金属钯 (111) 和 (200) 晶面. 对此区域进行能谱分析可知,

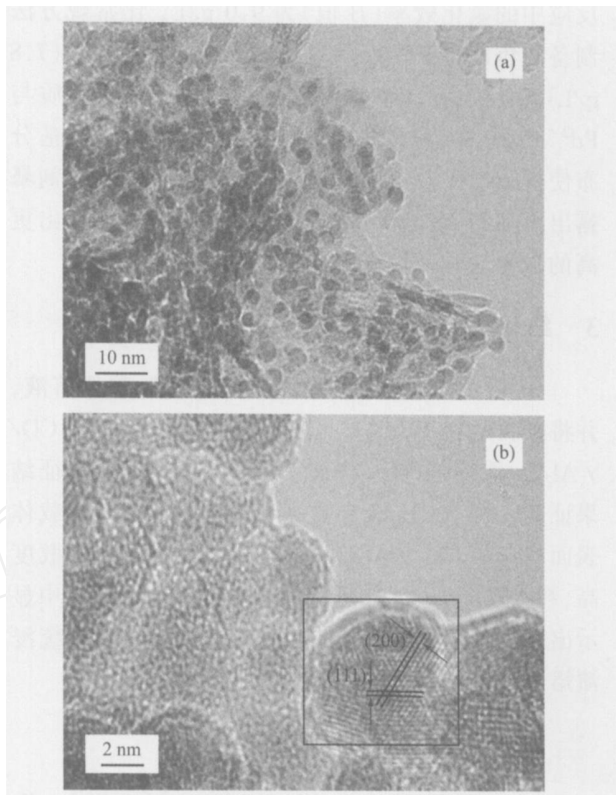


图 5 3% $\text{Pd}^- \beta\text{-CD}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的透射电镜照片
Fig 5 TEM (a) and HRTEM (b) photographs of 3% $\text{Pd}^- \beta\text{-CD}/-\text{Al}_2\text{O}_3$

钯与氯的原子浓度比为 13. 通过以上分析推测, $\beta\text{-CD}$ 有一定的还原性,在与 Pd^{2+} 长时间作用时会使 Pd^{2+} 部分还原,因此有钯微晶出现. 3% $\text{Pd}^- \beta\text{-CD}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的粒径分布示于图 6. 可以看出,粒子粒径集中在 3~4 nm.

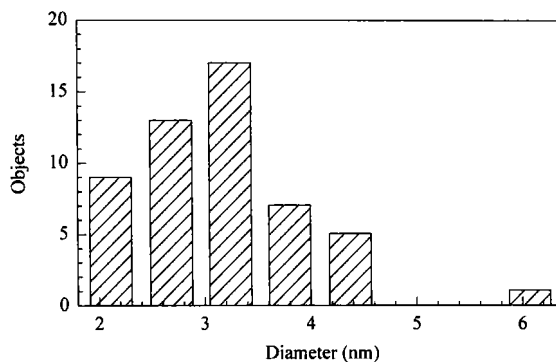


图 6 3% $\text{Pd}^- \beta\text{-CD}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的粒径分布
Fig 6 Particle size distribution of 3% $\text{Pd}^- \beta\text{-CD}/-\text{Al}_2\text{O}_3$

2.3 催化剂活性评价结果

考察了催化剂对 2-乙基蒽醌加氢制双氧水的催化性能,发现以 $\beta\text{-CD}$ 为介质络合金属钯制备的负载型 $\text{Pd}^- \beta\text{-CD}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 2-乙基蒽醌加氢

反应中的氢化效率(B 值)为 9.0 g/L,比常规方法制备的负载型 PdO/ γ -Al₂O₃ 催化剂的氢化效率(7.8 g/L)高 15.4%。这可能是因为 γ -CD 作为介质与 Pd²⁺ 络合, γ -CD 较大的分子体积和特殊的羟基分布使得活性中心钯高度分散且颗粒均匀,催化剂暴露出更多的活性组分参与加氢反应,因而表现出更高的加氢活性。

3 结论

采用 γ -CD 为配体制备了 Pd- γ -CD 胶体溶液,并将其负载在 γ -Al₂O₃ 上,制得了负载型 Pd- γ -CD/ γ -Al₂O₃ 催化剂。UV-Vis,HRTEM 和 IR 等表征结果证明,Pd- γ -CD 络合物高度分散在 γ -Al₂O₃ 载体表面。Pd- γ -CD/ γ -Al₂O₃ 催化剂的活性中心分散度高,粒径均匀,因此在蒽醌法加氢制双氧水反应中显示出较高的加氢性能,其氢化效率显著高于传统浸渍焙烧法制备的 PdO/ γ -Al₂O₃ 催化剂。

参 考 文 献

- Boönnemann H, Brijoux W, Brinkmann R, Dinjus E, Jou en T, Korall B. *Angew Chem, Int Ed*, 1991, **30** (10): 1312
- 王思乾,王自为,董金龙,任建国,黄美玉,江英彦. 催化学报(Wang S Q, Wang Z W, Dong J L, Ren J G, Huang M Y, Jiang Y Y. *Chin J Catal*), 2004, **25** (5): 339
- Gao D-J, Li H-L. *J Colloid Interface Sci*, 2005, **286** (1): 274
- Sulman E, Bodrova Y, Matveeva V, Semagina N, Cerveny L, Kurtc V, Bronstein L, Platonova O, Valetsky P. *Appl Catal A*, 1999, **176** (1): 75
- Biffis A. *J Mol Catal A*, 2001, **165** (1-2): 303
- 余正坤,徐筠,廖世健,余道容. 催化学报(Yu Zh K, Xu J, Liao Sh J, Yu D R. *Chin J Catal*), 1995, **16** (2): 124
- Choo H P, Liew K Y, Liu H F, Seng C E, Mahmood W A K, Bettahar M. *J Mol Catal A*, 2003, **191** (1): 113
- 王茜,刘汉范. 催化学报(Wang Q, Liu H F. *Chin J Catal*), 1996, **17** (3): 241
- 王茜,刘汉范. 催化学报(Wang Q, Liu H F. *Chin J Catal*), 1997, **18** (2): 171
- Belyakov V N, Belyakova L A, Varvarin A M, Khora O V, Vasilyuk S L, Kazdubin K A, Maltseva T V, Kotvitskyy A G, Danil de Namor A F. *J Colloid Interface Sci*, 2005, **285** (1): 18
- Belyakova L A, Kazdubin K A, Belyakov V N, Ryabov S V, Danil de Namor A F. *J Colloid Interface Sci*, 2005, **283** (2): 488
- Harada A, Hu Y, Takahashi S. *Chem Lett*, 1986, (12): 2083
- Liu Y, You C C, Zhang M, Weng L H, Wada T, Inoue Y. *Org Lett*, 2000, **2** (18): 2761
- Liu Y, Fan Z, Zhang H Y, Diao C-H. *Org Lett*, 2003, **5** (3): 251
- Liu Y, Fan Z, Zhang H Y, Yang Y-W, Ding F, Liu S-X, Wu X, Wada T, Inoue Y. *J Org Chem*, 2003, **68** (22): 8345
- 樊志,赵彦利,刘育. 科学通报(Fan Zh, Zhao Y L, Liu Y. *Chin Sci Bull*), 2003, **48** (14): 1495
- Ding T, Qin Y N, Ma Z. *Chin Chem Lett*, 2003, **14** (3): 319
- 沈淑娟,方绮云. 波谱分析的基本原理及应用. 北京: 高等教育出版社(Shen Sh J, Fang Q Y. *Basic Principles and Application of Spectrum Analysis*. Beijing: High Educ Press), 1988. 12
- 路平,吴峰,邓南圣. 分子催化(Lu P, Wu F, Deng N Sh. *J Mol Catal (China)*), 2004, **18** (2): 131

(Ed YHM)