

KBH₄ 还原法制备超细 Pd/ -Al₂O₃ 催化剂 及其在蒽醌加氢反应中的应用

王 寰, 李 伟, 张明慧, 陶克毅

(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)

摘要: 通过 KBH₄ 还原浸渍到载体上的 Pd 物种制备了超细 Pd/ -Al₂O₃ 催化剂, 并采用 X 射线衍射、高倍透射电镜、能谱、能量损失谱和电感耦合等离子体发射光谱等对其进行了表征。结果表明, 催化剂中活性组分 Pd 以纳米尺度的微晶形式存在, 而不是 Pd-B 非晶态合金。蒽醌加氢制双氧水反应证明, 与浸渍焙烧法制备的 PdO/ -Al₂O₃ 催化剂相比, 经 KBH₄ 还原制得的 Pd/ -Al₂O₃ 催化剂中钯的晶体颗粒更小, 分散度更高, 从而催化剂的活性更高, 其氢化效率比 PdO/ -Al₂O₃ 提高了 35%。

关键词: 钯, 氧化铝, 硼氢化钾, 蒽醌, 加氢

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Preparation of Ultrafine Pd/ -Al₂O₃ Catalyst by KBH₄ Reduction and Its Application to Anthraquinone Hydrogenation

WANG Huan, LI Wei^{*}, ZHANG Minghui, TAO Keyi

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

Abstract: The ultrafine Pd/ -Al₂O₃ catalyst was prepared by impregnation of alumina support with PdCl₂ solution followed by KBH₄ reduction. The microstructure of Pd/ -Al₂O₃ was investigated by X-ray diffraction, high resolution electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and electron energy loss spectroscopy. The results show that the Pd species exists as Pd nanocrystals in the as-prepared catalyst, and no Pd-B amorphous alloy was found. Compared with the PdO/ -Al₂O₃ catalyst prepared by impregnation and calcination, the ultrafine Pd/ -Al₂O₃ exhibits higher activity in the hydrogenation of 2-ethylanthraquinone. This can be attributed to the unique properties of the ultrafine Pd/ -Al₂O₃, such as smaller Pd crystals and the higher dispersion of Pd on the support.

Key words: palladium, alumina, potassium borohydride, anthraquinone, hydrogenation

20 世纪 50 年代, Schlesinger 等^[1]将少量钴盐或镍盐加入硼氢化钠溶液制得了具有催化活性的黑色细小颗粒, 60 年代初 Brown 等^[2]研究了该催化剂对氢化反应的催化性能, 随后 Linderoth 等^[3]证明这些细小黑色颗粒是长程无序而短程有序的 Ni-B 非晶态合金, 由此这种新材料得到越来越广泛的重视与研究, 其作为催化剂在加氢反应中所显示的高比活性和优良的选择性更是日益引起人们的关

注^[4~7]。近几年, 随着研究的不断深入, 国内外研究者用不同方法制备了贵金属-硼非晶态合金催化剂^[8~13]。Deshpande 等^[9]用 KBH₄ 还原法制备了非负载型及负载型 Ru-Sr-B 非晶态合金, 并通过 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和透射电镜 (TEM) 等表征方法考察了二者的性质; Xie 等^[11]用 KBH₄ 还原法制备了 Ru-B 非晶态合金催化剂, 通过 XRD、XPS 和扫描电镜 (SEM) 等表征方法确认了

收稿日期: 2005-01-04。第一作者: 王 寰, 女, 1978 年生, 博士研究生。

联系人: 李 伟。Tel: (022)23508662; E-mail: weilian@nankai.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金(20273035)、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。

Ru-B 非晶态合金的存在,并考察了其在苯加氢反应中的催化性能;Chen^[13]用纯钯及单质硼(B₂O₃还原制得)合成 Pd+B 合金,并考察了合金分子内的摩擦力及弹力;Tamaki 等^[10]用钯膜与硼烷作用生成 Pd+B 合金膜,通过 XRD 确认了合金的组成,并通过 XPS 考察了 B 元素对合金的贡献.但所有研究结果中,对于用 KBH₄ 还原能否制得 Pd+B 非晶态合金均未给出确凿的证据与结论.本文采用浸渍法并经 KBH₄ 还原制备了超细 Pd/ -Al₂O₃ 催化剂,采用高倍透射电镜(HREM)等技术研究了硼氢化钾还原后 Pd 的存在形态,并考察了该催化剂对蒽醌加氢反应的活性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 -Al₂O₃ 粉末(天津化工研究设计院)载体于碱性 PdCl₂ (一级,上海兴华贵金属厂)溶液中搅拌(78-1 磁力加热搅拌器,江苏金坛市医疗仪器厂)浸渍,抽滤,滤饼置于空气中晾干,再经 120 ℃ 烘干,所得样品记作 A. 取部分样品 A 置于冰盐浴中,Ar 气(99.99%,天津市亚力工业气体公司)保护下逐滴加入 KBH₄ (分析纯,天津市化学试剂三厂)溶液还原至体系中不再有气体释放,得到的黑色固体经蒸馏水反复洗涤后保存于无水乙醇(分析纯,天津市科锐思精细化工有限公司)溶液中,记作 W. 另取部分样品 A 于马弗炉中 600 ℃ 下焙烧 3 h,所制得的催化剂记作 P. 样品 A, W 和 P 中钯质量分数均为 3%. 负载型催化剂 W₁ 和 P₁ 用与 W 和 P 相同的方法制得,只是将钯的质量分数降低为 0.3%. 用上述方法,在不加入 -Al₂O₃ 载体的情况下制备非负载型催化剂,所得样品记作 W₀.

1.2 催化剂的表征

样品的组织结构和元素分布用日本电子公司 JEM-2010-FEF 型高倍透射电镜测定,测定前样品先以乙醇溶液为分散剂,超声分散 10 min. 用 JEM-2010 配附的 型电子能量损失谱检测测钨含量,用美国 EDAX 公司 GENESIS 7000 型 X 射线能谱仪测定钯和硼的相对含量. 样品组成由美国 TJA 公司 ICP-9000(N+M) 型电感耦合等离子体发射光谱仪分析. 样品的晶型用日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪分析, Cu K 射线.

1.3 催化剂的活性评价

采用蒽醌加氢制双氧水反应来考察样品 W₁ 与

P₁ 的加氢性能. 将 1.5 g 催化剂和 40 ml 工作液(内含 4 g 2-乙基蒽醌)加入 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,通氢气 5 次以置换除去其中的空气,最后通氢气至所需压力并开始加热,当温度达到所需反应温度时,开启搅拌. 反应结束后,离心分离催化液中的催化剂,在 45 ℃ 用氧气氧化 0.5 h 后得到氧化液,氧化液经蒸馏水充分萃取后在酸性介质中用 KMnO₄ (优级纯,湖南试剂厂)滴定. 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蒽醌工作液制备 100% H₂O₂ 的能力, g/L):

$$B = 17 \times 5cV_1 / V_2$$

式中 *c* 为 KMnO₄ 溶液的浓度 (mol/L), *V*₁ 为 KMnO₄ 溶液用量 (ml), *V*₂ 为氧化液体积 (ml).

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试结果

图 1 给出了不同样品的 XRD 谱. 可以看出,经浸渍焙烧法制备的样品 P(图 1(4))在 2θ = 34° 和 55° 处显示出 PdO 特征衍射峰,证明样品 P 的活性组分以氧化物形态负载在 -Al₂O₃ 上,即 PdO/-Al₂O₃. 样品 A 和 W 与载体 -Al₂O₃ 的谱图相近,由于钯负载量较少,钯物种的特征衍射峰被 -Al₂O₃ 衍射峰所掩盖,无法明确判断 A 被 KBH₄

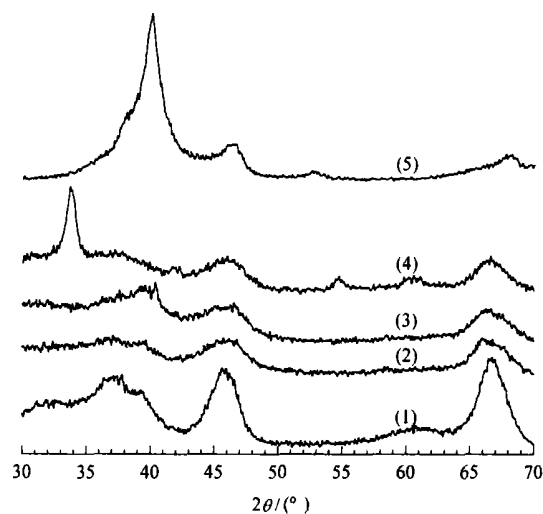


图 1 不同样品的 XRD 谱

Fig 1 X-ray diffraction patterns of different samples

(1) -Al₂O₃, (2) A, (3) W, (4) P, (5) W₀

A — Alumina impregnated with PdCl₂ solution, Pd loading 3%;

W — Sample A reduced by KBH₄, Pd loading 3%; P — Sample

A calcined at 600 ℃ for 3 h, Pd loading 3%;

W₀ — Unsupported Pd catalyst)

还原后的物质组成. 但样品 W_0 的谱图(图 1(5))在 $2\theta = 40^\circ$, 46° 和 68° 处均显示金属钯的特征衍射峰, 分别对应钯晶体 $\{111\}$, $\{200\}$ 及 $\{311\}$ 晶面, 峰形有一定程度的宽化弥散, 说明 PdCl_2 溶液经 KBH_4 还原后得到金属钯, 且晶粒较小. 由此可以推论, 样品 A 经 KBH_4 还原后所得的样品 W 为负载型单质钯催化剂. 一些学者认为^[7,14], XRD 谱中 $2\theta = 45^\circ$ 附近的展宽峰为 Pd-B 非晶态合金特征弥散峰, 与 Ni-B 非晶态合金相似. 由此表明, 通过 KBH_4 还原钯盐可以制得非晶态 Pd-B 合金. 为了进一步确认催化剂中活性组分的物质组成, 对样品 W 进行 HREM, 能谱 (EDS) 及能量损失谱 (EELS) 测试.

2.2 HREM 测试结果

图 2 为 W 样品的 HREM 照片及 EDS 分析结果. 由图可以清晰地看出, 样品 W 的活性组分呈圆球状紧密附着于 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体之上, 且分散均匀. 对照片中方框选中的活性组分进行 EDS 分析, 结合数值报告可知, 活性组分中 Pd 元素占 98%, 而 B 元素只占 0.05%, 由此证明活性组分为钯, 少量的 B 为 KBH_4 反应后的夹带, B 并未进入 Pd 晶格形成 Pd-B 非晶态合金原子簇.

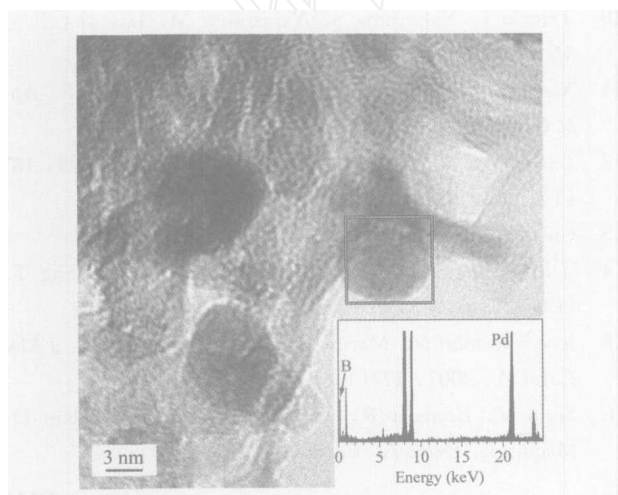


图 2 样品 W 的 HREM 照片及 EDS 谱

Fig 2 High resolution electron microscopy photograph and energy dispersive spectrum of sample W

图 3(a) 为单独活性组分 Pd 的 HREM 照片, 图中颗粒晶格清晰完整. 结合其相应的傅里叶变换(图 3(b)) 可以判断, 此图为晶体钯 FCC 结构中 $\{110\}$ 晶面显示^[15], 其晶面理论模型如图 3(c) 所示. 任选无钯负载区域的能量损失谱分析结果示于图 4. 谱图中 188 eV 位置未出现硼元素 K 边吸收峰^[16], 其与 C 边吸收峰也没有出现, 说明 W 样品

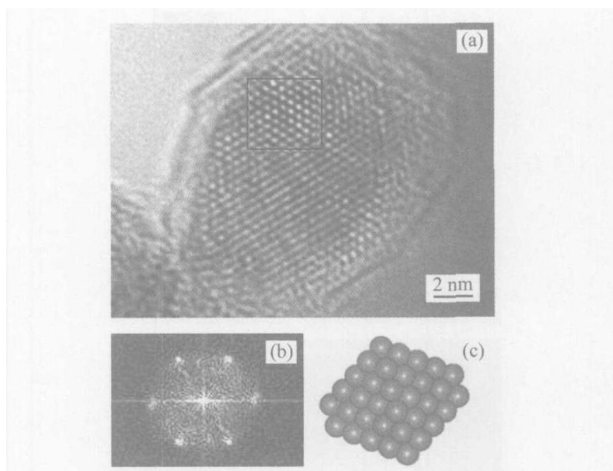


图 3 样品 W 的 HREM 照片、快速傅里叶变换和晶面理论模型图

Fig 3 High resolution electron microscopy photograph (a), fast Fourier transform (b) and model image (c) of sample W

中未负载钯的区域没有硼元素 (289 eV 位置为碳的 K 边吸收峰, 来源于支撑样品用膜). 结合 ICP 表征结果可知, W 样品中 Pd 含量为 2.8%, B 含量仅为 0.05%, 这进一步证明 $\text{PdCl}_2/-\text{Al}_2\text{O}_3$ 经 KBH_4 还原后只能得到以微晶形式负载的钯, 而无法得到负载型 Pd-B 非晶态合金.

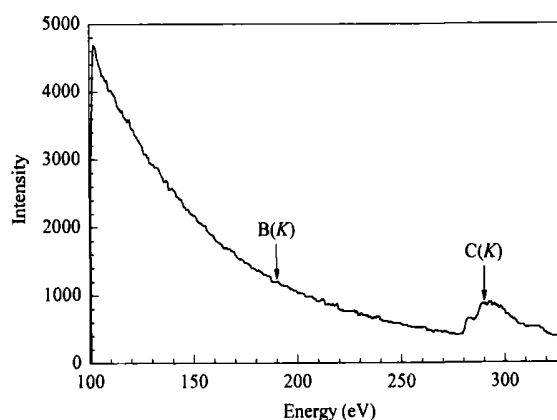


图 4 样品 W 的 EELS 谱

Fig 4 Electron energy loss spectrum of sample W

图 5 为催化剂 P 和 W 的透射电镜照片. 由图可知, 钯含量均为 3% (实验表明, 当贵金属含量低于 1% 时, 活性组分很难在电镜中分辨, 为了明确判断研究对象的组成及结构, 将钯含量提高至工业要求的 10 倍, 以便于考察) 时, 负载型氧化钯催化剂 P 的活性组分以直径约 10 ~ 15 nm 的颗粒附着于载体上, 颗粒形状不规则; 而催化剂 W 的活性组分钯以规则的圆球状负载于 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面, 大小均匀, 分散均匀, 且粒径较小, 平均粒径为 8 nm 左右.

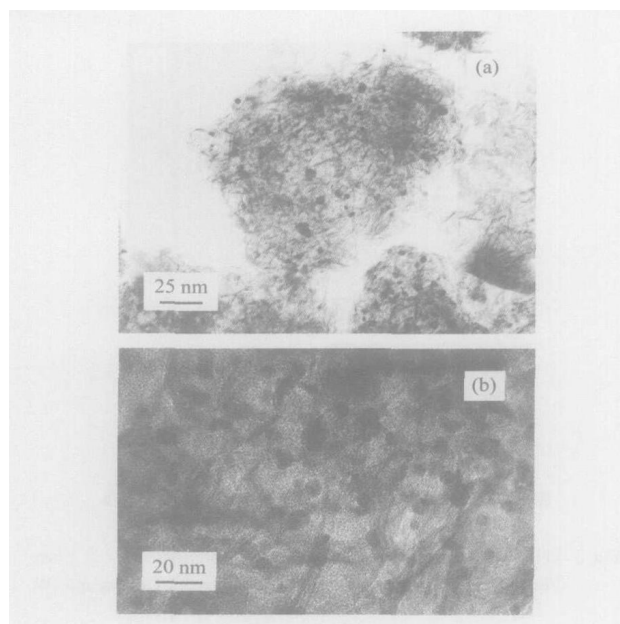


图 5 样品 P 与 W 的 TEM 照片

Fig 5 Transmission electron microscopy photographs of P (a) and W (b) samples

2.3 催化剂的活性

蒽醌加氢制备双氧水工业用钯催化剂中的钯含量通常为 0.3%，因此，将催化剂 P 与 W 中钯含量降低至 0.3%，制备了 P₁ 和 W₁ 催化剂，并用于蒽醌加氢制双氧水反应中。结果表明，W₁ 样品的氢化效率为 10.5 g/L，P₁ 样品的氢化效率为 7.8 g/L，催化剂 W₁ 的氢化效率比 P₁ 高出 35%。综合以上分析结果可知，正是由于经 KBH₄ 还原后的催化剂活性组分钯粒径更小，分散更均匀，才使催化剂中更多的活性中心得以暴露并参与反应，从而显示出高的加氢活性，表现为高氢化效率。

3 结论

浸渍法制备的 PdCl₂/ -Al₂O₃ 经 KBH₄ 还原后，得到的是小纳米尺度负载型微晶钯，而不是负载型

Pd-B 非晶态合金。经 KBH₄ 还原而制得的催化剂中钯的晶体粒径更小，在载体上的分散度更高，因而对蒽醌加氢制双氧水反应显示出高的加氢性能，其氢化效率明显高于传统浸渍焙烧法制备的催化剂。

参 考 文 献

- Schlesinger H I, Brown H C, Finholt A E, Gilbreath J R, Hoekstra H R, Hyde E K. *J Am Chem Soc*, 1953, **75**(1): 215
- Brown C A, Ahuja V K. *J Org Chem*, 1973, **38**(12): 2226
- Linderoth S, Morup S. *J Appl Phys*, 1991, **69**(8): 5256
- 宗保宁, 闵恩泽, 邓景发. 分子催化 (Zong B N, Min E Z, Deng J F. *J Mol Catal (China)*), 1990, **4**(3): 248
- Wade R C. *J Mol Catal*, 1983, **18**(3): 273
- Saida J, Inoue A, Masumoto T. *Mater Sci Eng A*, 1991, **133**: 771
- Deng J F, Zhang X P, Min E Z. *Appl Catal*, 1988, **37**: 339
- 余锡宾, 王明辉, 叶林美, 刘波, 李和兴, 邓景发. 分子催化 (Yu X B, Wang M H, Ye L M, Liu B, Li H X, Deng J F. *J Mol Catal (China)*), 1999, **13**(1): 3
- Deshpande V M, Patterson W R, Narasimhan C S. *J Catal*, 1990, **121**(1): 165
- Tamaki J, Nakayama S, Yamamura M, Imanaka T. *J Mater Sci*, 1989, **24**(5): 1582
- Xie S H, Qiao M H, Li H X, Wang W J, Deng J F. *Appl Catal A*, 1999, **176**(1): 129
- Liu Z, Dai W L, Liu B, Deng J F. *J Catal*, 1999, **187**(1): 253
- Chen Y L. *Acta Metall Sin*, 1998, **11**(1): 51
- 丁彤. [博士学位论文]. 天津: 天津大学 (Ding T. [PhD Dissertation]. Tianjin: Tianjin Univ), 2002
- Jos é Yacamán M, Mar í Almazo M, Ascencio J A. *J Mol Catal A*, 2001, **173**(1-2): 61
- Serin V, Brydson R, Scott A, Kihn Y, Abidate O, Maquin B, Derr é A. *Carbon*, 2000, **38**(4): 547

(Ed ChRH)