

以空心 SiO_2 为载体的蛋壳型贵金属 Pd 催化剂的制备及表征

宋继瑞 夏增敏 文利雄 陈建峰*

(北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘 要: 以空心 SiO_2 为载体采用浸渍法制备了一系列蛋壳型贵金属 Pd 催化剂和 Ca-Pd 催化剂, 应用 TEM, XRD 和 EDS 方法表征催化剂。结果表明, 贵金属 Pd 不仅能够负载到空心 SiO_2 载体上, 分散也比较均匀, 且粒径较小, Pd/ SiO_2 催化剂上 Pd 的粒径约为 7 nm, $\text{Ca-Pd}/\text{SiO}_2$ 催化剂上 Pd 的粒径约为 5 nm。在蛋壳型催化剂 Pd/ SiO_2 中加入助催化剂 Ca 能够形成蛋壳型 Ca-Pd 复合催化剂。空心 SiO_2 可以作为蛋壳型贵金属 Pd 催化剂载体。催化活性评价结果表明, 蛋壳型复合催化剂 $\text{Ca-Pd}/\text{SiO}_2$ 的催化活性和甲醇的选择性较纯 Pd 催化剂有了较大幅度的提高, 其中催化活性提高了 7 倍。

关键词: 空心 SiO_2 ; 贵金属 Pd; Ca-Pd 合金; 蛋壳型催化剂; 催化性能

中图分类号: TQ050.42

由 CO 加氢制备甲醇成为国内外研究的重点, 也是制备甲醇这一重要化工原料的一个主要方法^[1-2]。在 CO 加氢制备甲醇的过程中, 除采用一般的过渡金属作为催化剂外, 目前不少研究都是采用贵金属 Pd 作为催化剂, 这主要是因为 Pd 催化剂在 CO 加氢过程中, CO 可被吸附在金属 Pd 的表面, 属非解离吸附, 即 CO 中的 C—O 键不易断裂, 以分子状态吸附在金属的表面, 易于被加氢生成醇等含氧碳氢化合物^[3-7]。因此, Pd 催化剂在催化研究中应用比较广泛。

应用于 CO 加氢的贵金属 Pd 催化剂一般以 SiO_2 为载体, 采用浸渍法制备。相对于添加助催化剂的 Pd/ SiO_2 催化剂来说, 纯的 Pd 催化剂的活性和选择性都较低, 添加助催化剂可显著提高催化剂的活性和选择性, 其中以添加碱金属 Li ^[4] 和碱土金属 Ca ^[8] 最为明显。因此, Ca-Pd 复合催化剂成为 CO 加氢制备甲醇的一种有效催化剂。在传统的 Ca-Pd 复合催化剂制备中, 一般以实心 SiO_2 作为催化剂的载体, 由于发生反应的活性位仅在固体表面, 降低了

反应物和活性组分的接触几率, 从而使得活性组分的利用率降低。以多孔空心材料为载体负载贵金属催化剂不仅可以减少贵金属的用量, 而且活性组分的利用率将大大提高, 同时可以提高催化活性和目的产物的选择性。本文以空心 SiO_2 为载体制备了蛋壳型 Pd 催化剂, 并对其进行了结构表征和催化性能评价。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

空心 SiO_2 载体, 自制^[9], SiO_2 粒度在 50 ~ 60 nm 之间, 比表面积为 500 ~ 1100 m^2/g , 平均孔径为 4 ~ 10 nm; 氯化钡, 硝酸钙, 河北蓝天精细化工厂; 盐酸, 北京化工厂。以上试剂皆为分析纯。

X-射线衍射仪 (XRD): 日本理学 D/Max 2500 VB2 + / PC 转靶衍射仪; 透射电子显微镜 (TEM): 日本产 HF-800 型; 扫描电子能谱仪 (EDS): 英国 Link ISIS-300 型; 气相色谱: 上海分析仪器厂 GC9890 型, 装有 3 mm \times 2 m Porapak T (80-100 目) 填充柱, TCD 检测器。

1.2 催化剂的制备

将一定量的 PdCl_2 粉体和 10 mL 去离子水与 5 mL 质量分数为 35 % 的浓盐酸混合, 加热使 PdCl_2 溶解, 待溶液变得澄清、透明, 即可得到 PdCl_2 水溶液。 PdCl_2 溶液降至室温后加入一定量的空心 SiO_2

收稿日期: 2005-09-01

基金项目: 国家“973”计划 (2003CB615807); 国家自然科学基金 (20325621)

第一作者: 男, 1973 年生, 博士生

*通讯联系人

E-mail: chenjf@mail.buct.edu.cn

载体,搅拌浸渍 24 h 后进行过滤,滤液中 Pd^{2+} 浓度采用紫外分光光度计分析。滤饼在 378 K 下烘干, 723 K 焙烧 6 h (升温速度为 1 K/min), 得到 PdO/SiO_2 样品。再称取一定量的 PdO/SiO_2 样品或空心 SiO_2 载体,加入一定量的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液,搅拌浸渍 12 h 后直接加热蒸干,在 378 K 下干燥 8 h,再于 723 K 下焙烧 4 h (升温速度为 1 K/min),即可得到未还原的催化剂样品,其中 Pd 质量分数为 1.25%、3.31% 的催化剂和复合催化剂以及 Ca 催化剂,复合催化剂中 (摩尔比) $\text{Ca}/\text{Pd} = 0.5$,分别记为 1.25 PdO/SiO_2 、3.31 PdO/SiO_2 、 $\text{CaO-PdO}/\text{SiO}_2$ 、0.5 CaO/SiO_2 ,其中 $\text{CaO-PdO}/\text{SiO}_2$ 的 Pd 含量为 3.31%。将所得到的 PdO/SiO_2 、 $\text{CaO-Pd}/\text{SiO}_2$ 和 0.5 CaO/SiO_2 分别装入内径为 10.0 mm 的不锈钢反应器中,通入氢气进行还原,氢气流量为 30 mL/min,还原温度为 673 K (升温速度为 2 K/min),还原时间为 3 h,最后在高纯 N_2 的保护下冷却至室温,即可得到空心 SiO_2 负载的蛋壳型催化剂,分别记为 1.25 Pd/SiO_2 、3.31 Pd/SiO_2 、 $\text{Ca-Pd}/\text{SiO}_2$ 和 Ca/SiO_2 。

1.3 催化剂的表征

催化剂的形貌、金属 Pd 的颗粒大小及分布、金属的负载量等采用 XRD、TEM 和 EDS 分析。

1.4 催化剂活性测试

分别取 0.3 g PdO/SiO_2 和 $\text{CaO-PdO}/\text{SiO}_2$ 催化剂装填于高压固定床微型反应器中,进行 H_2 还原。 H_2 流量为 30 mL/min,在 673 K 下还原 3 h (升温速度为 2 K/min)。待还原结束后,在氢气的保护下降至反应温度 553 K,将反应压力调至 3.0 MPa,通入反应气 H_2/CO (摩尔比) = 2,流量为 60 mL/min。气体流量由质量流量计控制,反应后的气体组成由气相色谱在线分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂 TEM 分析

图 1 是空心 SiO_2 载体的 TEM 照片。 SiO_2 载体的这种空心多孔结构可以使得催化剂活性组分负载在载体的表面和孔道内,形成蛋壳型催化剂。图 2 是负载型催化剂的 TEM 照片,催化剂的形貌呈蛋壳型。采用统计计算的方法得到催化剂上金属 Pd 颗粒的平均粒径约为 7 nm,且分散比较均匀;而 $\text{Ca-Pd}/\text{SiO}_2$ 复合催化剂上的 Pd 颗粒粒径有所减小,大

约为 5 nm 左右,颗粒分布也比较均匀。其原因可能是加入的 Ca 包覆在 Pd 颗粒的表面而形成 Ca-Pd 复合催化剂,助催化剂 Ca 对 Pd 起到分隔的作用,阻止了 Pd 颗粒的团聚、生长^[6]。

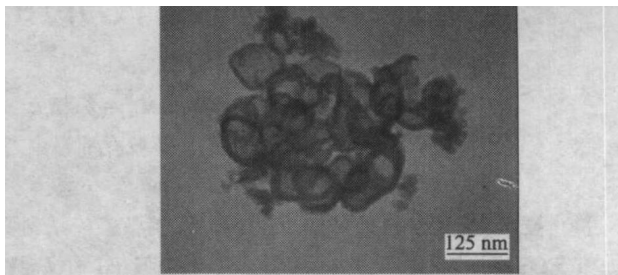


图 1 空心 SiO_2 载体的 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of hollow silica

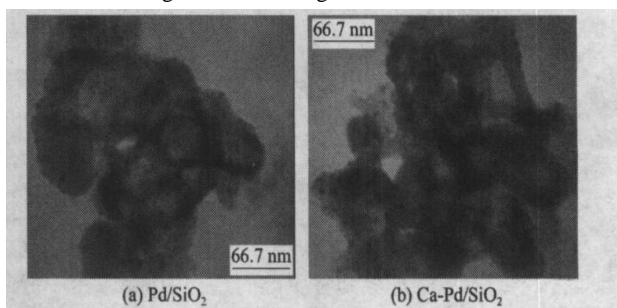
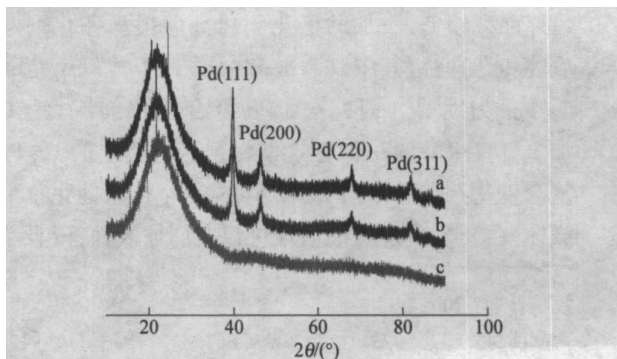


图 2 蛋壳型 Pd/SiO_2 和 $\text{Ca-Pd}/\text{SiO}_2$ 催化剂的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of eggshell Pd/SiO_2 and $\text{Ca-Pd}/\text{SiO}_2$ catalysts

2.2 催化剂的 XRD 分析

图 3 是不同催化剂的 XRD 谱图。在 $\text{Ca-Pd}/\text{SiO}_2$ 和 0.5 Ca/SiO_2 中没有出现 Ca 的衍射峰,其原因是 SiO_2 负载的 Ca 结晶度较低,Ca 的衍射峰高度弥散,同时 Ca 含量较少,没有达到 XRD 分析所需要的最低量。而对于由 3.31 Pd/SiO_2 制备的 $\text{Ca-Pd}/\text{SiO}_2$



(a) 3.31 Pd/SiO_2 ; (b) $\text{Ca-Pd}/\text{SiO}_2$; (c) 0.5 Ca/SiO_2

图 3 蛋壳型催化剂的 XRD 谱图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the eggshell catalysts

SiO₂ 催化剂,其 Pd 的衍射峰强度有所降低,这是由于在 Pd 粒子的表面包覆了一层 Ca,使得 Pd 颗粒更加分散和细小。

2.3 催化剂的 EDS 分析

图 4 是蛋壳型催化剂的 EDS 谱图。对于不同的催化剂及不同的活性组分负载量,能谱峰的强度

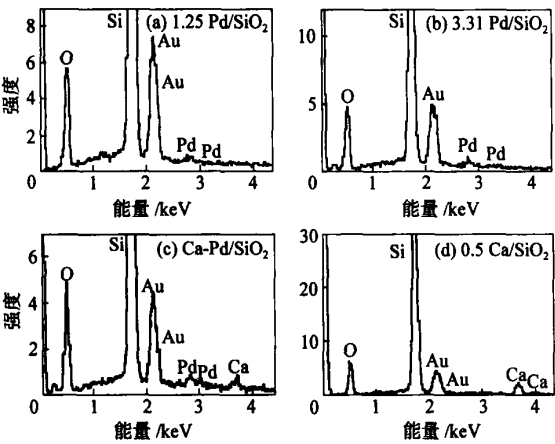


图 4 催化剂的 EDS 谱图
Fig. 4 EDS patterns of catalysts

不同,峰的强度可以表示负载量的多少或者活性组分对扫描能谱的反映。其中图 4 (a) 和 (b) 分别代表了不同的 Pd 含量,而图 4 (b) 中峰的强度较大,说明了 Pd 的负载量较大,而在图 4 (c) 和 (d) 中出现了 Ca 峰,说明 Ca 已经负载到催化剂中,同时由于图 4 (c) 中 Pd 峰强度较 (b) 图中有所降低,其原因是在 Pd 的表面包覆了一层结晶度较小的 Ca,助催化剂 Ca 对 Pd 起到了分隔的作用,这也印证了 XRD 的结论。因此,在 Pd/SiO₂ 催化剂上添加助催化剂 Ca 能够形成 Ca-Pd 合金复合催化剂。

表 1 是采用紫外分光光度法和 EDS 分析测得的催化剂负载量。采用不同的分析方法得到的 Pd

表 1 采用紫外分光光度法和 EDS 法得到的催化剂中 Pd 的负载量

Table 1 Pd content in catalysts as determined by UV and EDS methods

样品	w (Pd) / %	
	UV 分光光度法	EDS 法
1.25 Pd/ SiO ₂	1.92	1.25
3.31 Pd/ SiO ₂	3.31	3.31
Ca-Pd/ SiO ₂	3.31	3.77

含量有所不同,这由于在采用 EDS 进行定量分析时,由于分析的是样品表面局部区域,在不同的表面区域,活性组分的含量会有所差别,所以分析的区域不同会使得活性组分的含量有所不同,从而造成分析结果有所偏差。

2.4 催化剂的催化活性

表 2 是纯 Pd 催化剂和 Ca-Pd/SiO₂ 催化剂在 CO 加氢制备甲醇的反应中催化活性和产物选择性。没有添加助催化剂 Ca 的纯 Pd 催化剂,其活性较低,目的产物甲醇的选择性相对也较低,其副产物为甲烷和 CO₂;而添加助催化剂 Ca 的 Pd 催化剂 Ca-Pd/SiO₂ 的催化活性则显著提高,与纯 Pd 催化剂相比较提高了 7 倍,同时甲醇的选择性也有相应的提高,且副产物甲烷和 CO₂ 的选择性相应较低。这说明助催化剂 Ca 能够显著影响催化剂 Pd/SiO₂ 的活性和选择性。助催化剂 Ca 的加入不仅可以提高催化剂的催化活性和目的产物的选择性,而且对活性组分 Pd 的结构和性能也有明显的影响。同时也可以说明空心 SiO₂ 可以作为催化剂载体制备蛋壳型纳米催化剂。

表 2 不同 Pd 催化剂的催化活性和产物选择性

Table 2 Catalytic activity and selectivity to products of different catalysts

样品	催化剂活性/ mmol · mol ⁻¹ · s ⁻¹	产物的选择性/ %		
		CH ₃ OH	CH ₄	CO ₂
Pd/ SiO ₂	2.54	95	3.7	1.3
Ca-Pd/ SiO ₂	17.88	98	0.8	1.2

反应条件为 $T = 553 \text{ K}$, $p = 3.0 \text{ MPa}$, H_2/CO (摩尔比) = 2, 流量为 60 mL/min

3 结论

(1) 采用浸渍法能够把贵金属 Pd 和碱土金属 Ca 负载到空心 SiO₂ 载体上,从而制备出蛋壳型 Pd/SiO₂ 和 Ca-Pd/SiO₂ 催化剂。

(2) 采用紫外分光光度法和 EDS 分析方法可以确定催化剂上贵金属 Pd 的负载量,不同的分析方法结果稍有差别;同时 EDS 分析能够表明碱金属 Ca 已经负载到催化剂中,并且与 Pd 形成了复合催化剂。

(3) TEM 和 XRD 分析结果表明,以空心 SiO₂ 为载体制备的贵金属 Pd 催化剂形貌呈蛋壳型,且颗粒分布比较均匀,粒度较小,在添加助催化剂 Ca 的情况下,Pd 颗粒的粒度进一步减小;助催化剂 Ca

能与 Pd 形成复合催化剂,且 Ca 以低结晶状态包覆在活性组分 Pd 的表面,从而抑制了 Pd 晶粒的团聚和生长。

(4) 添加助催化剂 Ca 的复合催化剂 Ca-Pd/SiO₂ 在 CO 加氢制备甲醇的反应中,催化活性和甲醇的选择性较纯 Pd 催化剂有了较大的提高,其中催化活性提高了 7 倍。

参 考 文 献

- [1] 李德宝,马玉刚,齐会杰,等. CO 加氢合成低碳混合醇催化体系研究新进展[J]. 化学进展, 2004, 16(4): 584 - 592.
- [2] 陈小平,吴贵升,孙予罕,等. CO 加氢合成甲醇 Cu-Mn/ZrO₂ 催化剂反应性能的研究[J]. 天然气化工, 1998, 23(5): 1 - 4.
- [3] Lambert S, Cellier C, Grange P, *et al.* Synthesis of Pd/SiO₂, Ag/SiO₂, and Cu/SiO₂ cogelled xerogel catalysts: study of metal dispersion and catalytic activity [J]. J Catal, 2004, 221: 335 - 346.
- [4] Kazi A M, Chen B, Godwin J G, *et al.* Li⁺ Promotion of Pd/SiO₂: The effect on hydrogenation, hydrogenolysis, and methanol synthesis[J]. J Catal, 1995, 157: 1 - 13.
- [5] Melián-Cabrera I, López Granados M, Terreros P, *et al.* CO₂ hydrogenation over Pd-modified methanol synthesis catalysts[J]. Catal Today, 1998, 45: 251 - 256.
- [6] Gusovius A F, Watling T G, Prins R. Ca promoted Pd/SiO₂ catalysts for the synthesis of methanol from CO: the location of the promoter[J]. Appl Catal A, 1999, 188: 187 - 199.
- [7] Mahmoud S, Hammoudeh A, Gharaibeh S, *et al.* Hydrogenation of cinnamaldehyde over sol-gel Pd/SiO₂ catalysts: kinetic aspects and modification of catalytic properties by Sn, Ir and Cu additives[J]. J Mol Catal A, 2002, 178: 161 - 167.
- [8] Gotti A, Prins R. Basic metal oxides as co-catalysts in the conversion of synthesis gas to methanol on supported palladium catalysts[J]. J Catal, 1998, 175: 302 - 311.
- [9] Le Y, Chen J F, Wang J X, *et al.* A novel pathway for synthesis of silica hollow spheres with mesostructured walls[J]. Mater Lett, 2004, 58: 2105 - 2108.

Preparation and characterization of eggshell Pd catalysts supported on hollow silica

SONG Ji-rui XIA Zeng-min WEN Li-xiong CHEN Jian-feng

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A series of eggshell monometallic palladium catalysts and bimetallic Ca-Pd catalysts supported on hollow silica have been prepared by the impregnation method. The eggshell catalysts were characterized by TEM, XRD and EDS. The results showed that Pd particles are supported on the hollow silica support. The Pd metal particle sizes of the Pd/SiO₂ catalyst and Ca-Pd/SiO₂ catalyst were 7 nm and 5 nm, respectively, with all the particles well dispersed on the support. The EDS results showed that eggshell bimetallic Ca-Pd/SiO₂ catalysts can be prepared when co-catalyst Ca was added to the Pd catalyst Pd/SiO₂, and confirming that the hollow silica can be used as support for eggshell Pd catalysts. Catalytic tests with H₂/CO mixtures showed that the activity and selectivity to methanol of the eggshell catalyst Ca-Pd/SiO₂ were higher than those of the pure Pd catalyst. The activity of Ca-Pd/SiO₂ was 17.88 mmol·mol⁻¹·s⁻¹, which was about 7 times larger than that of the pure Pd catalyst.

Key words: hollow silica; noble Pd; Ca-Pd alloy; eggshell catalyst; catalytic properties