

空心纳米 SiO_2 为涂层的整体式催化剂的制备及催化性能

朱秋锋 付 瑶 文利雄* 陈建峰

(北京化工大学 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 整体式催化剂能够解决纳米级催化剂在固定床加氢反应器中应用的缺陷,并进一步提高催化剂的催化性能。采用多次浸涂法制备了以 Pd 基蛋壳型 SiO_2 纳米催化剂为涂层,铝溶胶为无机粘合剂、堇青石为结构化基体的整体式催化剂,并进一步研究了该整体式催化剂对乙炔选择性加氢反应的催化性能。研究表明:该整体式催化剂具有较高的比表面积和宏观的孔道结构,提高了活性组分的分散性并降低了气体的扩散阻力,在乙炔转化率接近 100% 时,乙烯选择性可以达到 47.5%;此外,该催化剂良好的机械稳定性能,提高了催化加氢性能的稳定性能。

关键词: 蛋壳型; 纳米材料; 整体式催化剂; 选择性加氢

中图分类号: TQ032.41

引 言

乙烯工业中比较典型的裂解气组成为:乙炔体积分数 0.98% ~ 1.62%,乙烷 11.2% ~ 30.3%,乙烯 68.8% ~ 88.9%,其中乙炔的存在会影响后续工段中均相聚合和共聚过程所用的高效聚乙烯和聚丙烯催化剂^[1-2]。要除去这些乙炔杂质气体,工业上一般使用负载型贵金属催化剂^[3-5]。传统的催化剂是由实心结构且孔道非常细小的 SiO_2 或 Al_2O_3 载体负载贵金属而成^[3,6],金属活性组分除在外表面存在外,孔道里也负载了大量活性组分,这很容易导致反应气体脱附不及时造成二次加氢生成乙烷,从而降低乙烯加氢的选择性。目前,工业上常使用三段床来除去其中的乙炔^[7-8],其转化率为 4:4:2,选择性一般情况下低于 20%。

本实验室制备了一种以蛋壳型纳米 SiO_2 (PHSNs) 为载体的活性组分非均匀分布的蛋壳型 Pd 基纳米催化剂 (Pd/PHSNs),并应用于乙炔选择性加氢的反应中,在乙炔转化率为 100% 时,乙烯的

选择性高达 44.8%。但在应用时会出现压力降大,与反应器连接的管路容易堵塞等问题。

由于堇青石基整体式载体具有规则的宏观孔道,因而由其制备的整体式催化剂具有低压降,低径向扩散,良好的热量和物质传递性能,受到了越来越多的关注^[9-11]。并且整体式催化剂能够克服粉末状催化剂的高压降和由于催化剂流失产生的管路堵塞等问题^[12-13]。本研究将蛋壳型 SiO_2 纳米催化剂涂覆在整体式堇青石 (MC) 基体上,制备出了以其为涂层的整体式催化剂 (Pd/PHSNs- Al_2O_3 /MC),并系统研究了该催化剂对于乙炔选择性加氢催化性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

蛋壳型 SiO_2 纳米颗粒 (PHSNs),自制,粒度在 60 ~ 80 nm 之间,比表面积为 300 ~ 500 m^2/g ,平均孔径为 4 ~ 10 nm; PdCl_2 固体粉末,质量分数为 99.0%,河北蓝天精细化工厂;浓盐酸,分析纯,北京化学试剂厂; C_2H_4 和 C_2H_2 (物质的量比 99:1) 的混合气体, N_2 和 H_2 (物质的量比 90:10) 混合气,北京中科慧杰分析科技有限公司;堇青石,200 cpsi,壁厚 0.4 mm,北京英泰世纪环境科技有限公司。

1.2 实验仪器

UV-2550 型紫外分光光度计 (UV),日本岛津公司;H-800 型透射电子显微镜 (TEM),日本日立公

收稿日期: 2009-12-17

基金项目: 国家自然科学基金 (20821004/20990224); 教育部科学技术研究重点项目 (108009)

第一作者: 男,1979 年生,博士生

* 通讯联系人

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

司;S250MK3 型扫描电子显微镜(SEM),英国剑桥科学仪器公司;KQ-100 超声波清洗器:昆山市超声仪器有限公司;ASAP 2010 型比表面积分析仪:美国麦克仪器公司;D/Max 2500 VB2 +/PC 型 X-射线衍射仪(XRD),日本理学公司;固定床微型反应器,装有 $\phi 10\text{ mm} \times 400\text{ mm}$ 反应管,石油化工科学研究院;GC-9890B 型气相色谱,装有 $50\text{ m} \times 0.53\text{ mm}$ 型氧化铝填充柱毛细管柱和 FID 检测器,上海灵华仪器有限公司。

1.3 催化剂的制备

(1) 蛋壳型纳米 SiO_2 载体的制备。首先以纳米 CaCO_3 为模板,以硅酸钠为硅源,采用溶胶-凝胶法制备出 $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$ 核壳结构,然后去除 CaCO_3 模板,即得 PHSNs^[14]。

(2) Pd 基蛋壳型 SiO_2 纳米催化剂 Pd/PHSNs 的制备。将 10 g PHSNs 粉末分散在 50 mL 去离子水中,加热并恒温在 $50\text{ }^\circ\text{C}$,然后加入 6.67 mL 浓度为 5.64 mmol/L 的 $\text{PdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,混合均匀后,搅拌过夜。在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h 后,筛分并于 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h (升温速度 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$),所制备催化剂记为 PdO/PHSNs, Pd 质量分数为 0.04%,在线还原后即得 Pd/PHSNs。

(3) Pd/Cordierite 催化剂的制备。将 10 g 整体式堇青石载体浸渍到浓度为 22.56 mmol/L 的 $\text{PdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,过夜后取出晾干,在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥,并于 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h (升温速度 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$),所制备催化剂记为 PdO/Cordierite。用紫外分光光度计测量浸渍前后溶液中的 Pd^{2+} 含量,减少的 Pd^{2+} 总量与载体质量比即为催化剂的活性组分含量,若 Pd 质量分数小于 0.04% 时,可再次浸渍,在线还原后即得 Pd/Cordierite。

(4) 以蛋壳型 SiO_2 纳米催化剂为涂层的整体式催化剂 Pd/PHSNs- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MC}$ 的制备。采用多次浸涂法制备,称取 10 g 活性组分质量分数为 1.0% 的 PdO/PHSNs,放入盛有 70 mL 质量分数为 4.3% 铝溶胶的烧杯中,搅拌 4 h,转速 8000 r/min,得到蛋壳型 SiO_2 纳米催化剂-溶胶涂覆液。取一块质量为 25 g 蜂窝状堇青石载体 MC,浸渍到上述溶胶涂覆液中,10 min 后取出;在室温下晾干, $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 4 h,最后经 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 空气氛围煅烧 3 h;称量其质量,若增重小于 5%,则重复本步骤,得到以 PdO/PHSNs 为涂层的堇青石基整体式催化剂,记为 PdO/PHSNs- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MC}$ 。在线还原后得到活性组分 Pd 质量分数

约为 0.04% 的 PdO/PHSNs- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MC}$ 整体式催化剂,其模型示意图如图 1。

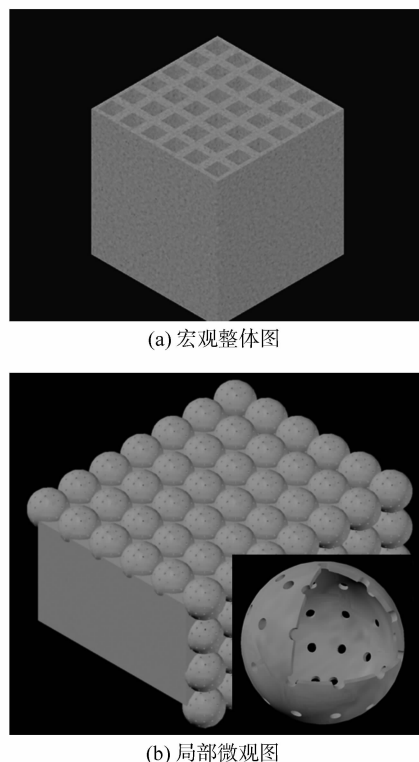


图 1 以 Pd 基蛋壳型纳米催化剂为涂层的整体式催化剂的模型图

Fig. 1 Schematic diagram of the Pd/PHSNs- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MC}$

1.4 催化剂的抗机械冲击能力测试

抗机械冲击能力采用超声波方法测试:将样品放在装有去离子水的烧杯中,然后在 40 kHz/100 W 的超声波清洗仪中振荡 0.5 ~ 30 min,干燥后测定催化剂的重量损失。用增重损失来对 PdO/PHSNs 纳米颗粒在结构化基体上的粘附牢固程度进行评价,如式 1 所示。

$$w = \frac{m_{\text{前}} - m_{\text{后}}}{m_{\text{增}}} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: w 为失重率,%; $m_{\text{前}}$ 为带涂层的整体式催化剂质量,g; $m_{\text{后}}$ 为在超声一定时间后整体式催化剂的质量,g; $m_{\text{增}}$ 为带涂层的整体式催化剂质量与结构化基体质量之差值,g。

1.5 催化剂的活性测试

应用固定床微反催化剂评价装置测试催化剂的性能,将制得的整体式催化剂 PdO/PHSNs- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MC}$ 放入内径为 1 cm 的不锈钢管中进行乙炔选择性加氢反应。催化剂装量 1.5 g,通 $\text{H}_2 + \text{N}_2$ 混合气体升温至 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 将催化剂还原(升温速率 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$),

氢气流量 10 mL/min。恒温还原 3 h 后,降至反应温度,切换为反应气 C₂H₄ + C₂H₂ (流量 80 mL/min) 和 N₂ + H₂ (流量为 10 mL/min),反应压力 0.1 MPa。反应后的气体组成由气相色谱在线分析, FID 检测器。乙炔转化率 (C%) 和乙烯选择性 (S%) 分别采用式 (2) 和 (3) 计算:

$$C = \frac{x_{F, \text{乙炔}} - x_{E, \text{乙炔}}}{x_{F, \text{乙炔}}} \times 100\% \quad (2)$$

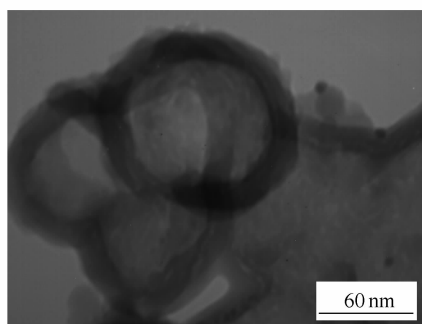
$$S = \frac{x_{E, \text{乙烯}} - x_{F, \text{乙烯}}}{x_{F, \text{乙炔}} - x_{E, \text{乙炔}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, $x_{F, \text{乙炔}}$ 为原料气中乙炔的摩尔分数, $x_{E, \text{乙炔}}$ 为反应后气体中乙炔的摩尔分数, $x_{F, \text{乙烯}}$ 为原料气中乙烯的摩尔分数, $x_{E, \text{乙烯}}$ 为反应后气体中乙烯的摩尔分数。

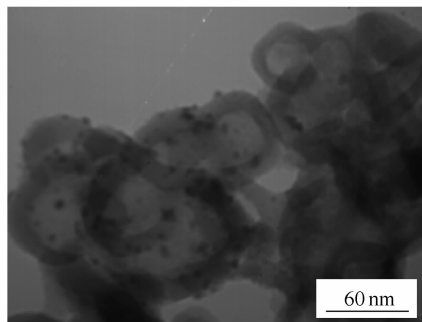
2 结果与讨论

2.1 载体及催化剂的形貌

载体的形状结构对催化剂活性组分的分布形式有非常重要的影响,因此我们对制备的催化剂进行了透射和扫描电镜观察。图 2 为蛋壳型纳米 SiO₂ 载体 PHSNs (a) 和 PdO/PHSNs 催化剂 (b) 的 TEM 图,从图 2(a) 可以看出, SiO₂ 载体颗粒为蛋壳型结



(a) PHSNs



(b) PdO/PHSNs

图 2 蛋壳型纳米 SiO₂ (a) 及其催化剂 (b) 的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of PHSNs (a) and PdO/PHSNs (b)

构,直径大约为 60 ~ 80 nm,壁厚为 10 nm 左右。从图 2(b) 可以看出 PdO 颗粒在载体上呈蛋壳型分布,主要分布在蛋壳型载体的 SiO₂ 壁上,分散较为均匀;采用统计方法计算得到 PdO 颗粒的粒径约为 7 nm。

图 3 为制备整体式催化剂用堇青石基体 (a) 和制得的整体式催化剂 PdO/PHSNs-Al₂O₃/MC (b) 的 SEM 照片。从图 3(a) 可以看出,基体表面粗糙、松散,用于固定床反应器时,负载活性组分的表面颗粒易于受到流体的冲击而流失,对于活性组分的负载十分不利。图 3(b) 和 (c) 为涂覆 Pd 基蛋壳型 SiO₂ 纳米催化剂的整体式催化剂,其表面形成了一层致密且均匀的 SiO₂ 纳米催化剂-铝溶胶涂层,增加了整体式催化剂的耐冲击能力。图 3(d) 是涂覆了蛋壳型 SiO₂ 纳米催化剂的整体式催化剂的截面照片,从图中可以看出, SiO₂ 纳米催化剂-铝溶胶涂层的厚度约 13 μm,涂层与基体结合牢固。

2.2 催化剂的抗机械冲击能力

对于以堇青石为基体的整体式催化剂,其涂层的牢固度是这类涂层式整体性催化剂能否得以实际应用的关键,因此我们对制备的整体式催化剂的涂层抗机械冲击能力进行了测试。图 4 是所制备的 PdO/PHSNs-Al₂O₃/MC 整体式催化剂在超声波冲击条件下涂层的增重损失随时间的变化关系图。

从图 4 中可以看出,整体式催化剂的涂层增重损失随着超声时间的增长逐渐增加,但是在 20 min 以后整体式催化剂质量逐渐趋于恒定;在超声波中冲击 30 min,总的涂层增重损失为 9.3%,说明 PdO/PHSNs 纳米颗粒在堇青石基体上负载牢固,有良好的机械性能,这与 Wu 等^[15]的研究结果相当。

2.3 催化剂的比表面积

催化剂(载体)的比表面积越大,对活性组分的分散越有利,因而产生的活性越多,而且有时活性组分的分散性还直接影响催化剂的选择性^[4]。表 1 是三种催化剂的 BET 数据。

表 1 不同催化剂的 BET 分析
Table 1 BET analyses of the catalysts

催化剂	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
PdO/PHSNs	382.58
PdO/Cordierite	1.28
PdO/PHSNs-Al ₂ O ₃ /MC	14.58

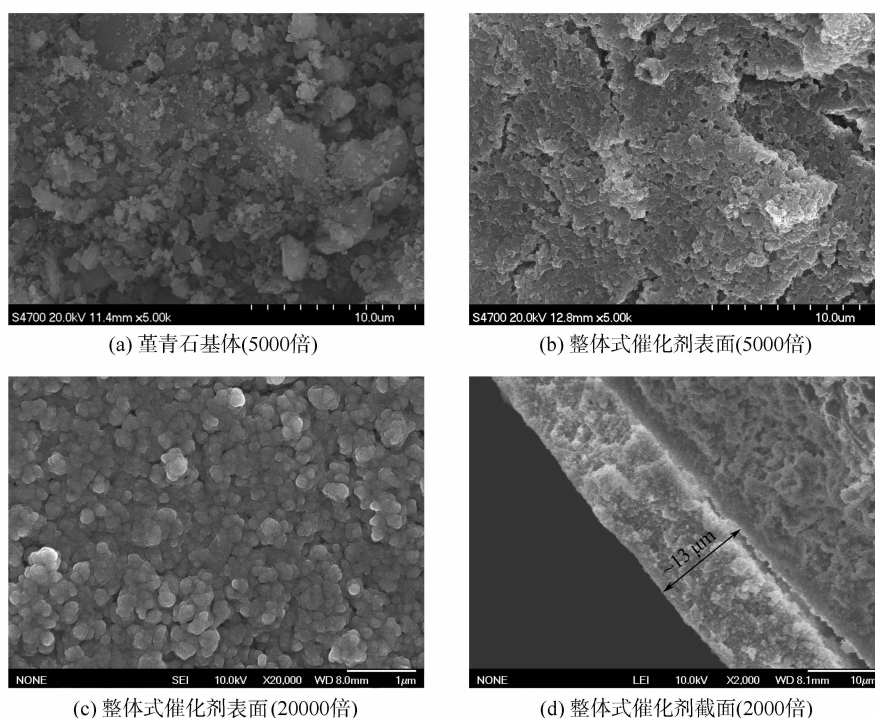


图3 堇青石基体及整体式催化剂的 SEM 图

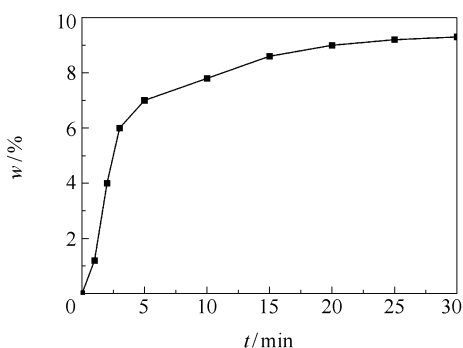
Fig. 3 SEM images of surface of monolithic cordierite, surface and section of PdO/PHSNs- Al_2O_3 /MC图4 催化剂涂层在超声波冲击中的增重损失
随时间变化曲线

Fig. 4 Time dependence of washcoat weight loss of the catalyst during ultrasonic treatment

从表1的数据可以看出, PdO/PHSNs 纳米催化剂具有很大的比表面积, 有利于活性组分的分散, 从而使催化剂有较高的催化活性, 但是纳米级的颗粒由于堆积密度较大, 增大了反应器的压力降, 且容易被流体夹带造成管路的堵塞。PdO/Cordierite 催化剂(表面未涂覆纳米颗粒层)的比表面积很低, 虽然堇青石规则的孔道使反应物很容易通过反应器, 但是低比表面积的催化剂却大大降低了催化效率。整体式催化剂 PdO/PHSNs- Al_2O_3 /MC 具有较合适的比表面积, 且兼备了蛋壳型 SiO_2 纳米催化剂和

PdO/Cordierite 整体式催化剂两者的优点, 较大的比表面积保证了催化剂的活性, 较大的孔道使原料气体单位时间内的处理量大大增加, 从而提高了催化剂的使用效率。

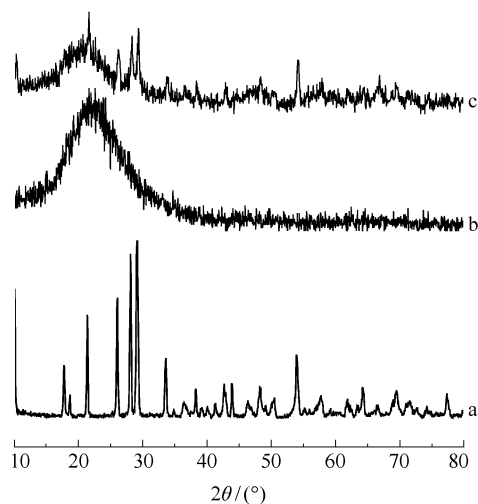
2.4 催化剂载体的孔结构

从以上分析可以看出, PHSNs 粉末确实是涂覆在了堇青石基体表面, 但是涂层颗粒的微观结构对催化剂的加氢性能有着至关重要的影响, 因此我们进一步用 XRD 技术对催化剂的组成和微观结构进行了表征。图5是堇青石基体(a)、蛋壳型 SiO_2 纳米颗粒(b)和以蛋壳型 SiO_2 纳米颗粒为涂层的整体式载体(c)的大角度 XRD 谱图, 图6是蛋壳型 SiO_2 纳米颗粒 PHSNs(a)和整体式催化剂 PdO/PHSNs- Al_2O_3 /MC(b)的小角度 XRD 谱图。

从图5中可以看出, 谱线c包含了谱线a和谱线b的主要特征峰, 只是峰的强度有所减弱, 其中谱线a的特征峰减弱尤为明显, 这说明蛋壳型 SiO_2 纳米颗粒均匀地涂覆在堇青石基体的表面从而部分掩盖了堇青石基体的特征峰。

从图6中的谱线a可以看出, 制备的蛋壳型 SiO_2 纳米颗粒具有有序的介孔结构。图6中谱线b与谱线a基本相同, 说明整体式催化剂 PdO/PHSNs- Al_2O_3 /MC 保留了蛋壳型纳米颗粒的介孔结构特征,

使得以此整体式载体制备的催化剂将部分保留蛋壳型纳米催化剂的优点。

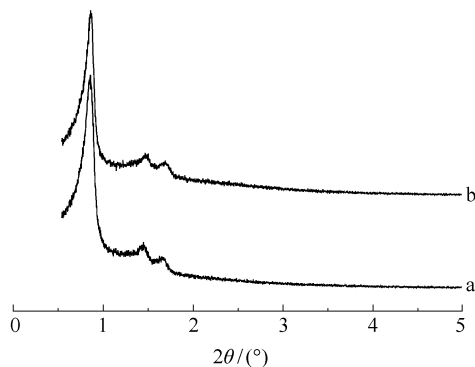


a—堇青石基体；b—蛋壳型纳米 SiO_2 ；

c—PHSNs 为涂层的整体式复合载体

图5 不同催化剂载体的大角度 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of different supports



a—蛋壳型纳米 SiO_2 ；b—PHSNs 为涂层的整体式复合载体

图6 催化剂载体的小角度 XRD 图

Fig.6 Small angle XRD patterns of different supports

2.5 催化剂的选择性加氢催化性能

为保证催化剂性能测试的准确度,每个催化剂样品进行3次平行实验。图7为 Pd/PHSNs 纳米催化剂、未经 PHSNs 涂覆的 Pd/Cordierite 催化剂和 Pd/PHSNs- Al_2O_3 /MC 整体式催化剂分别在乙炔选择性加氢反应中的催化性能图。从图7(a)可以看出,在相同温度下, Pd/PHSNs 催化剂的催化活性最高, Pd/PHSNs- Al_2O_3 /MC 整体式催化剂次之, Pd/Cordierite 催化剂最低。这主要是由各种催化剂的比表面积大小决定的,催化剂比表面积越大活性组分的分散性越好,因而催化剂的活性位越多,催化剂的活性也随之升高。

从图7(b)可以看出,目标产物乙烯的选择性以 Pd/PHSNs- Al_2O_3 /MC 整体式催化剂为最高, Pd/PHSNs 催化剂次之, Pd/Cordierite 催化剂最低。目的产物的选择性首先和催化剂载体的结构有关,较大的孔容积和规则的孔道使生成产物能很容易地从孔道中流出,从而脱离催化剂表面,避免了进一步的副反应的发生。因此,相同的反应温度时, Pd/PHSNs- Al_2O_3 /MC 催化剂比 Pd/PHSNs 纳米催化剂的选择性要高;其次,活性组分 Pd 的分散性对目的产物的选择性也有着重要的影响。由于具有较高比表面积, Pd/PHSNs 纳米催化剂上活性组分分散良好;而贵金属 Pd 在低比表面积堇青石载体上会产生因烧结晶粒长大的现象,从而使反应在活性组分上产生强烈吸附而不易逸出,增大了副反应发生的程度。因此,通过 Pd/PHSNs 纳米催化剂涂覆而制备的 Pd/PHSNs- Al_2O_3 /MC 整体式催化剂的产物选择性比 Pd/Cordierite 催化剂产物选择性要高。

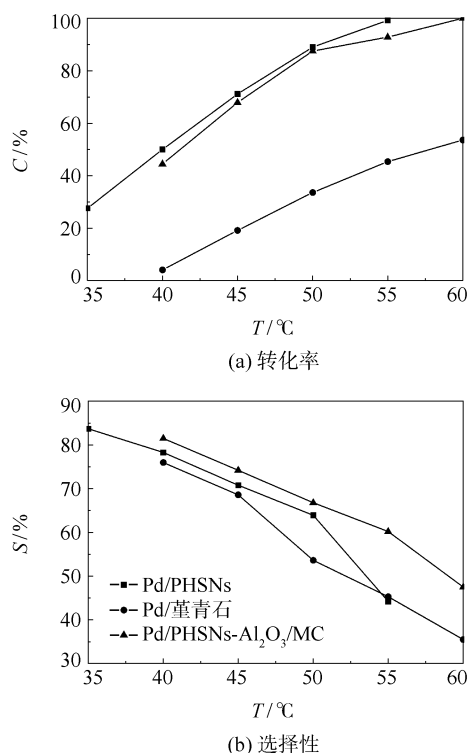


图7 不同催化剂在乙炔选择性加氢反应中的性能

Fig.7 The performance of selective hydrogenation of C_2H_2 over different Pd-based catalysts

从对图7的分析可以看出,在乙炔选择性加氢反应中, Pd/PHSNs- Al_2O_3 /MC 整体式催化剂在反应温度为60℃时,乙炔的转化率可以达到100%,此时的乙烯选择性为47.5%;由于Pd基堇青石催化剂

的比表面积很小,提供的活性位也较少,因此在反应温度为 60 ℃ 时,乙炔的转化率仅为 53.6%,相应的乙烯选择性也很低,为 35.5%;由于具有很高的比表面积,Pd 基蛋壳型纳米催化剂在 55 ℃ 时乙炔就几乎反应完全,乙炔的转化率为 99.2%,但是相应的乙烯选择性比 Pd/PHSNs-Al₂O₃/MC 整体式催化剂略低,为 44.2%。

3 结论

将以蛋壳型 SiO₂ 纳米催化剂涂层制备的 Pd/PHSNs-Al₂O₃/MC 整体式催化剂应用于乙炔选择性加氢反应中,和 Pd 基堇青石催化剂相比,乙炔转化率从 53.6% 提高到了 100%;和 Pd 基蛋壳型 SiO₂ 纳米催化剂相比,乙烯选择性从 35.5% 提高到了 47.5%。因此,它兼备了蛋壳型纳米催化剂和整体式催化剂两者的优点,具有活性组分非均匀分布催化剂对特定反应优良的活性和目的产物选择性。从而使目的产物的总收率得到了提高,可更充分地利用石油资源。

同时,此种整体式催化剂易于装填,具有较大的处理量,并且降低了反应器的压力降,避免了过热点产生的几率,为蛋壳型 SiO₂ 纳米催化剂在工业上的应用提供了新的途径。

参考文献:

- [1] Berthier F, Montella C, Diard J P, et al. Method for determining the faradaic impedance of an electrode reaction: Application to metal corrosion rate measurements [J]. Corrosion, 1995, 51(2): 105 - 115.
- [2] Andersen H, Haley A, Egbert W. Purifying olefins by catalytic hydrogenation [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 2002, 52(11): 901 - 904.
- [3] Dong M H, Pan Z Y, Peng Y, et al. Selective acetylene hydrogenation over core-shell magnetic Pd-supported catalysts in a magnetically stabilized bed [J]. AIChE Journal, 2008, 54(5): 1358 - 1364.
- [4] Chinayon S, Mekasuwandumrong O, Praserttham P, et al. Selective hydrogenation of acetylene over Pd catalysts supported on nanocrystalline α -Al₂O₃ and Zn-modified α -Al₂O₃ [J]. Catalysis Communications, 2008, 9(14): 2297 - 2302.
- [5] Mei D, Neurock M, Smith M. Hydrogenation of acetylene-ethylene mixtures over Pd and Pd-Ag alloys: First-principles-based kinetic monte carlo simulations [J]. Journal of Catalysis, 2009, 268(2): 181 - 195.
- [6] Park Y H, Price G L. Promotional effects of potassium on palladium/alumina selective hydrogenation catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 31(2): 469 - 474.
- [7] 肖江, 赵育榕, 车春霞, 等. 新型乙炔加氢催化剂的工业应用 [J]. 工业催化, 2008, 16(9): 57 - 60.
Xiao J, Zhao Y R, Che C X, et al. Commercial application of a new acetylene hydrogenation catalyst [J]. Industrial Catalysis, 2008, 16(9): 57 - 60. (in Chinese)
- [8] 李斯琴, 董文寰. Ly-C2-02 碳二选择加氢催化剂的研究及工业应用 [J]. 工业催化, 2006, 14(增刊): 291 - 294.
Li S Q, Dong W H. Commercial application of Ly-C2-02 catalyst for C2 acetylene selective hydrogenation [J]. Industrial Catalysis, 2006, 14(Suppl): 291 - 294. (in Chinese)
- [9] Boger T, Heibel A K, Sorensen C M. Monolithic catalysts for the chemical industry [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2004, 43(16): 4602 - 4611.
- [10] Domine M E, Iojoiu E E, Davidian T, et al. Hydrogen production from biomass-derived oil over monolithic Pt- and Rh-based catalysts using steam reforming and sequential cracking processes [J]. Catalysis Today, 2008, 133/134/135: 565 - 573.
- [11] Liu H, Li S, Zhang S, et al. Catalytic performance of novel Ni catalysts supported on SiC monolithic foam in carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas [J]. Catalysis Communications, 2008, 9(1): 51 - 54.
- [12] Pérez-Cadenas A F, Morales-Torres S, Kapteijn F, et al. Carbon-based monolithic supports for palladium catalysts: The role of the porosity in the gas-phase total combustion of m-xylene [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 77(3/4): 272 - 277.
- [13] Nijhuis T A, Kreutzer M T, Romijn A C J, et al. Monolithic catalysts as efficient three-phase reactors [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(3): 823 - 829.
- [14] Le Y, Chen J F, Wang J X, et al. A novel pathway for synthesis of silica hollowspheres with mesostructured walls [J]. Materials Letters, 2004, 58: 2105 - 2108.
- [15] Wu X D, Wen D, Zhao S, et al. Influence of an aluminized intermediate layer on the adhesion of a γ -Al₂O₃ washcoat on FeCrAl [J]. Surf Coat Technol, 2005, 190: 434 - 439.

Preparation and performance of novel monolithic catalysts with porous hollow silica nanoparticles as washcoat

ZHU QiuFeng FU Yao WEN LiXiong CHEN JianFeng

(Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Monolithic supports can improve the performance of nano-catalysts by overcoming the problems which arise when they are used in a fixed bed reactor. A novel monolithic catalyst has been prepared by coating a Pd-loaded nano-catalyst on monolithic cordierite substrates through a dip-coating procedure with alumina sol as the inorganic adhesive. The nano-catalyst was formed in advance by an impregnation method with porous hollow silica nanoparticles (PHSNs) as support. Therefore, the resulting monolithic catalyst will have the advantages of both high surface area due to the coating of nanoparticles, and excellent mechanical properties inherited from the monolithic cordierite substrate. The high specific surface area of the support increased the dispersion of active components, and the macroporous structure reduced resistance to feed diffusion. The monolithic catalyst was evaluated for the selective hydrogenation of acetylene in a fixed-bed micro-reactor apparatus, and the results indicated that the monolithic catalyst possessed higher selectivity for ethylene than the nano-catalyst alone, and higher conversion of acetylene than over the monolithic catalyst without the nano-catalyst washcoat. The ethylene selectivity for the novel monolithic catalyst was as high as 47.5% when the conversion of acetylene was close to 100%, which is significantly superior to current commercial catalysts.

Key words: egg-shell; nanomaterial; monolithic catalyst; selective hydrogenation