

# 钯银纳米合金催化剂的制备及其催化性能

车春霞<sup>1,2</sup>, 韩伟<sup>2</sup>, 苟尢莲<sup>2</sup>, 唐瑜<sup>1\*</sup>, 冯琪<sup>3</sup>, 梁玉龙<sup>2</sup>, 张峰<sup>2</sup>, 钱颖<sup>2</sup>, 常晓昕<sup>2</sup>

(1. 兰州大学化学化工学院, 甘肃兰州 730000; 2. 中国石油石油化工研究院兰州中心, 甘肃兰州 730060; 3. 中国石油石油化工研究院, 北京 100083)

**摘要:**采用微乳液法同时进行活性组分及助剂负载, 制备得到钯银双金属催化剂; 通过 SEM、XRD、CO 化学吸附、HRTEM、原位红外等分析手段对催化剂进行表征; 采用碳二前加氢工艺对催化剂反应性能进行评价。结果表明: 制备得到的 Pd-Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的载体孔道丰富, 孔结构较为规整; 活性组分钯、助剂银形成纳米合金, 分散性好, 粒径分布较为均一; 催化剂表面酸性较低; 催化剂具有优异的活性、选择性和抗结焦性能, 各项性能指标均优于工业装置考核指标要求, 具有良好工业应用前景。

**关键词:**微乳液法; 纳米催化剂; 合金

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)09-0135-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.032

## Preparation and catalytic properties of Pd-Ag nanoalloy catalyst

CHE Chun-xia<sup>1,2</sup>, HAN Wei<sup>2</sup>, GOU Ga-lian<sup>2</sup>, TANG Yu<sup>1\*</sup>, FENG Qi<sup>3</sup>, LIANG Yu-long<sup>2</sup>, ZHANG Feng<sup>2</sup>, QIAN Ying<sup>2</sup>, CHANG Xiao-xin<sup>2</sup>

(1. Lanzhou University College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou 730000, China;

2. Lanzhou Chemical Industry Research Center, Lanzhou 730060, China;

3. Chemical Research Institute of China Petroleum, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Pd-Ag bimetallic catalyst is obtained by the methods of micro emulsion. The catalysts are characterized by means of SEM, XRD, CO chemisorption, HRTEM, *in situ* FT-IR analysis, etc. Catalyst performance is tested in industrial siding device. The results show that the Pd-Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is prepared and is enriched with the carrier pore channels. The nano alloy formed from Pd and Ag has good dispersion property and uniform particle size distribution. The surface acidity of the catalyst is lower. The resultant catalyst has excellent activity, selectivity and anti-coking performance. All the performance indicators are better than requirements of industrial equipment evaluation index. The catalyst has good prospects for industrial applications.

**Key words:** micro-emulsion; nanocatalyst; alloy

蒸汽裂解生产的乙烯馏分中含有少量乙炔, 需要经过加氢除炔后才能用于生产聚乙烯等下游产品。根据分离流程的不同, 乙烯装置分为碳二后加氢和碳二前加氢 2 种除炔工艺。由于碳二前加氢工艺具有分离流程简化, 设备投资少, 操作能耗低等优点, 近年来新建大乙烯装置绝大部分采用该工艺。但与碳二后加氢除炔工艺相比, 碳二前加氢物料中含有 0.5% ~ 1.0% 的丙炔、丙二烯 (MAPD), 催化剂须同时进行乙炔、丙炔、丙二烯的选择加氢, 因此对催化剂活性要求更高; 前加氢物料中 H<sub>2</sub>、CO 的体积分数高、波动大, 同时含有一定量的丁二烯, 对催化剂运行稳定性提出更高要求; 前加氢装置均未设计在线再生设施, 对催化剂单周期运行寿命要求很高, 一般为  $\geq 5$  a, 因此对催化剂抗结焦性能要求很高。目前工业化的乙炔加氢催化剂普遍采用溶液浸渍法进行活性组分和助剂的负载, 催化剂活性组分分散性差, 表面酸性强, 难以解决上述 3 个难题, 需要寻求新的负载方法及工艺。

采用不同的制备方法提高加氢催化剂的活性组分分散性能, 制备纳米钯催化剂, 成为近年来的研究

热点。Bonnemann 等<sup>[2]</sup>利用有机溶剂法制备纳米级钯催化剂, 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<sup>[3]</sup>采用羊毛为配体制备了羊毛钯配合物, 该生物高分子金属催化剂用于丁烯酸水合反应的催化, 具有优异的立体选择性。Guo 等<sup>[4]</sup>将纳米钯粒子负载于单壁纳米碳管上, 并考察了催化剂活性组分 Pd 的分散性和电催化性能。Sulman 等<sup>[5]</sup>以聚苯乙烯-4-乙炔基吡啶为配体制备钯胶体, 并将其负载于氧化铝上制备活性组分高分散的催化剂, 该催化剂在加氢、脱水反应中均显示出较好选择性。Biffis<sup>[6]</sup>利用微胶制备钯催化剂, 制备得到的钯颗粒直径为 10 ~ 20 nm, 在 Heck 催化反应中表现出良好的活性。以上负载技术可以有效提高活性组分分散度, 但制备工艺复杂, 催化剂工业化生产难度大。

微乳液法制备的催化剂具有金属粒子尺寸小、分散度高和比表面积大等优点, 成为负载型催化剂的研究方向之一。笔者以  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体, 采用微乳液法同时进行活性组分及助剂负载, 制备钯银纳米合金催化剂, 并对催化剂进行系统分析及表征; 采

收稿日期: 2016-03-09

作者简介: 车春霞 (1980-), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向为工业催化, chechunxia@petrochina.com.cn; 唐瑜 (1972-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为无机化学, 通讯联系人, tangyu@lzu.edu.cn。

用碳二前加氢工艺考察了催化剂反应性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 工业级, 山东铝业公司生产; 硝酸钯, 分析纯, 贵研铂业股份有限公司生产; 硝酸银, 分析纯, 贵研铂业股份有限公司生产; OP-10 ( $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$ ), 分析纯, 天津化学试剂有限公司生产; 正戊醇, 分析纯, 天津化学试剂有限公司生产; 环己烷, 分析纯, 天津化学试剂有限公司生产。

### 1.2 Pd-Ag/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂制备

按质量比例将 OP-10、正戊醇、硝酸钯、硝酸银水溶液加入到锥形瓶中, 并加入磁子搅拌 0.5 h, 然后滴加一定量的环己烷并剧烈摇晃, 静置 24 h, 得到稳定的 Pd、Ag 微乳液体系。室温下, 采用等体积浸渍方式将配制好的 Pd、Ag 微乳液浸渍到  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上, 在 80℃ 干燥 6 h, 450℃ 焙烧 5 h, 再在 120℃ 氢气还原 2 h 后备用, 制备得到 Pd-Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂。

### 1.3 催化剂表征

催化剂表面形貌利用美国飞利浦公司生产的 XL-20 型扫描电镜进行分析。

晶体信息利用日本岛津公司的 XRD-7000X 光衍射仪进行测定,  $\text{CuK}\alpha$  作为射线源 ( $\lambda = 0.15406$ ), 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 扫描范围  $2\theta$  为  $10 \sim 80^\circ$ , 扫描速度为  $50^\circ/\text{min}$ 。

活性组分分散度利用美国麦克默瑞提克公司生产的 Autochem 2920 型化学吸附仪进行测试。测试条件: 称取约 0.5 g 样品放入样品管中, 在 He 气吹扫下  $10^\circ/\text{min}$  升至 350℃, 换 10%  $\text{H}_2$ -Ar 混合气, 还原 1 h, 再换 He 气吹扫 2 h, 降到 60℃, 脉冲吸附 5%  $\text{CO}$ -He, 重复吸附至饱和。

活性组分的晶粒形貌及大小利用日本日立公司生产的 800 型透射电镜进行分析。

催化剂表面酸性利用美国尼高力公司生产的 AVATAR-360 傅里叶变换红外光谱仪进行分析, MCT 探测器; 自制原位透射附件, 透射池采用  $\text{CaF}_2$  窗片, 温控精度为  $1^\circ\text{C}$ ; 真空装置由机械泵和分子涡轮泵组成, 真空度可达  $10^{-4}$  Pa; 光谱分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ , 单张光谱扫描 128 次。测试条件: 样品充分研磨为细粉末, 称取约 15~20 mg 注入压片模具中将其制成直径为 13 mm、完整均匀的圆形自支撑片, 精确称量并记录其质量。将其置于原位池中, 在真空状态下以  $10^\circ/\text{min}$  的速率升温至 500℃ 并恒温 1 h, 然后降至室温, 吸附探针分子至饱和, 真空以去除物理吸附物种。程序升温至相应温度并恒温。运

行光谱采集程序以摄取各阶段光谱。

### 1.4 催化剂评价

催化剂评价采用 750 mL 工业侧线装置, 采用碳二前加氢工艺条件及原料组成(原料气来自兰州石化工业装置), 控制乙炔转化率为 55%~80%, 对催化剂进行 400 h 性能评价。工艺条件: 气相空速为  $10\,000\text{ h}^{-1}$ , 反应压力为 3.6 MPa。主要原料组成如表 1 所示。

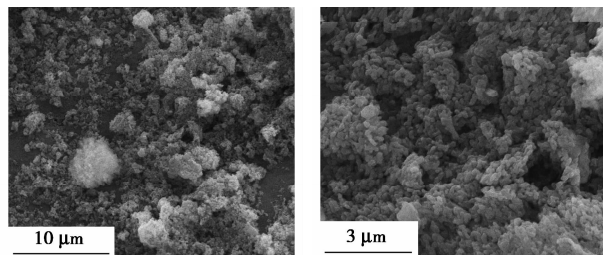
表 1 评价原料气组成情况统计(体积分数)

组成	$\rho(\text{乙烯})/\%$	$\rho(\text{乙炔})/\%$	$\rho(\text{丙炔})/\%$
范围	36.28~43.73	0.69~0.76	0.09~0.29
平均值	39.44	0.73	0.20
组成	$\rho(\text{丙二烯})/\%$	$\rho(\text{CO})/(\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{氢气})/\%$
范围	0.09~0.19	717~911	11.61~15.41
平均值	0.14	819.06	12.94

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析结果

催化剂载体 SEM 图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 载体表面和断面较为疏松, 载体孔道丰富, 存在大量不规整圆形孔, 高倍观察载体表面、断面, 大部分区域呈小晶粒, 为  $0.2 \sim 0.5\ \mu\text{m}$ , 有助于气体反应分子和产物分子的快速内扩散, 提高催化剂的活性及选择性。

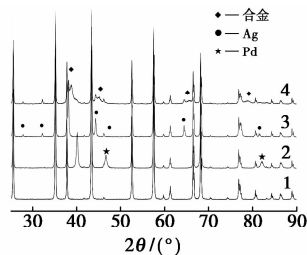


(a) 10 000 × (b) 30 000 ×

图 1 催化剂载体的 SEM 图

### 2.2 XRD 分析

对制备得到的载体及催化剂进行晶相分析, 催化剂样品经 100℃ 氢气还原。催化剂及其载体的 XRD 图谱如图 2 所示。



1— $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2—pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3—Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4—Pd-Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

图 2 催化剂及其载体的 XRD 图谱

从图 2 可以看出, 载体晶相为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。制备的催化剂样品中存在钯银合金。钯银合金的生成使

钯的价电子密度增大,钯与氢的成键能力增强,对乙炔的吸附能力下降,使得乙炔加氢生成的乙烯更加快速地脱附离开催化剂活性位,避免乙烯过度加氢生成乙烷,有助于提高目标产物选择性。

### 2.3 催化剂分散度测试

由表2可以看出,采用微乳液法制备的催化剂与水溶液浸渍法制备的催化剂相比,微乳液法可有效地提高活性组分分散度。

表2 CO化学吸附分散度测试结果

	金属分散度/ %	活性金属比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	活性金属 直径/nm
微乳液法	45.8	204	2.4
水溶液浸渍法	12.7	57	8.5

为了提高催化剂活性,需降低活性金属颗粒尺寸,提高其比表面积,提高活性组分分散度。其原因是活性组分的分散度、颗粒尺寸对催化剂活性影响很大。碳二前加氢反应过程中,所涉及反应的反应速率与活性组分的分散度有很大关系,即反应速率与活性组分的分散度呈简单正比关系<sup>[7]</sup>。

采用油包水型微乳液热力学稳定体系,提高了活性组分分散度。在油包水型微乳液中,水核被表面活性剂和助表面活性剂所组成的单分子层面所包围,故可以看作是一个“微型反应器”。水化学反应就是在水核内的成核和生长,由于水核半径是固定的,加之界面强度的作用,不同水核内的晶核或粒子之间的交换受阻,其中生成的粒子的尺寸也就得到了控制,从而有效提高活性组分在载体上的分散性。

### 2.4 HRTEM分析

催化剂的HRTEM分析结果如图3所示。

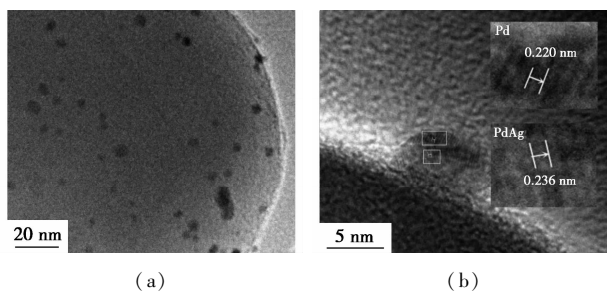


图3 催化剂的HRTEM图

由图3可以看出,活性金属组分均匀分散在载体上,活性金属组分Pd暴露晶面的晶格间距为0.220 nm。Pd、Ag双金属催化剂的晶格间距为0.236 nm。催化剂活性组分粒径分布如图4所示。活性组分粒径总体尺寸在2~4 nm之间,粒径分布较为均一,平均尺寸约为3.19 nm。该结果与CO化学吸附测得的活性金属粒径基本吻合。说明采用微乳液法制备的

Pd-Ag/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,活性组分的分散度高,活性组分粒径分布均匀,有助于提高催化剂的活性及选择性。这是因为活性组分分散度提高,使活性金属的粒径较小,提高了活性金属利用率及催化剂的活性;而活性金属粒子的减小有利于降低活性金属表面对乙炔的吸附能力,从而抑制乙炔加氢反应速率,这与钯银合金的抑制作用相同,从而提高催化剂选择性。

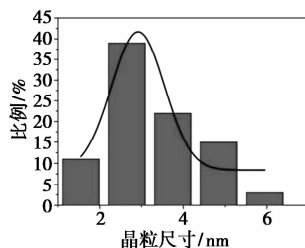


图4 催化剂活性组分粒径分布

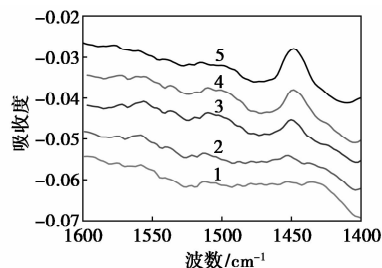
### 2.5 催化剂表面酸碱性分析

对于乙炔加氢反应,由于催化剂表面酸性中心的存在,在催化剂表面吸附烃类分子,形成碳正离子,从而引发不饱和烃的齐聚反应,造成催化剂的结焦。而催化剂的表面酸性中心来源有两部分: $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是两性氧化物,表面有路易斯酸中心;另外在催化剂的制备过程中会引入一部分酸性物质,2种酸性中心都会引发齐聚反应<sup>[8]</sup>。因此,在催化剂的制备过程中,通过载体高温焙烧(1300 $^{\circ}\text{C}$ )降低载体表面酸性;通过采用新型负载方法,避免催化剂制备过程中无机酸性物质的引入。

在常规水溶液负载方法中,普遍采用酸性盐溶液进行活性组分、助剂的负载。笔者采用微乳液负载方法减少了制备过程中酸性物质的引入,从而降低了催化剂的表面酸性。催化剂的表面酸性通过原位红外吸附吡啶来进行表征,结果如表3、图5所示。表征结果显示:催化剂无强布朗斯特酸中心(1587  $\text{cm}^{-1}$ ),有路易斯酸(1447  $\text{cm}^{-1}$ )中心,L酸

表3 催化剂表面酸碱性分析

温度/ $^{\circ}\text{C}$	100	150	200	300	400
酸量/( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	9.9	6.9	5.8	—	—



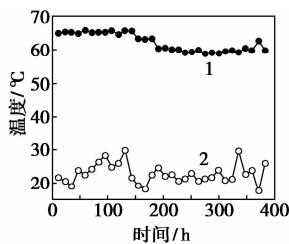
1—100 $^{\circ}\text{C}$ ; 2—150 $^{\circ}\text{C}$ ; 3—200 $^{\circ}\text{C}$ ; 4—300 $^{\circ}\text{C}$ ; 5—400 $^{\circ}\text{C}$

图5 催化剂原位红外-吡啶吸附测试结果

总酸量为 22.6 mmol/g, 催化剂具有较低的表面酸性。催化剂整体酸性较弱, 有助于提高催化剂的抗结焦性能。

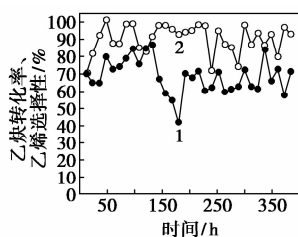
### 2.6 催化剂评价结果

将制备的催化剂在 750 mL 装置上进行 400 h 的性能评价, 结果如图 6 ~ 图 9 及表 4 所示。



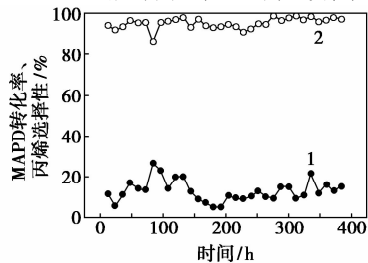
1—入口温度; 2—温升

图 6 入口温度、温升图



1—乙炔转化率; 2—乙烯选择性

图 7 乙炔转化率、乙烯选择性



1—MAPD 转化率; 2—丙烯选择性

图 8 乙炔转化率、乙烯选择性

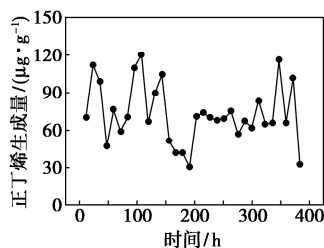


图 9 正丁烯生成量

表 4 催化剂性能平均值对比 (400 h)

	入口 温度/ ℃	温升/ ℃	乙炔 转化 率/%	乙烯 选择 性/%	MAPD 转化 率/%	丙烯 选择 性/%	正丁烯 生成量/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
工业指标	55 ~ 90	15 ~ 30	$\geq 50$	$\geq 80$	$\geq 10$	$\geq 90$	$\leq 90$
微乳液法	62.2	22.9	68.7	93.7	13.0	92.5	74
水溶液法	70.5	24.6	60.2	72.1	9.3	90.5	165

注: 用正丁烯生成量间接衡量催化剂绿油生成量<sup>[8]</sup>。

评价结果表明, 采用微乳液法制备的 Pd-Ag/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 在入口温度为 62.2℃ 时, 乙炔转化率为 68.7%, 乙烯选择性为 93.7%, MAPD 转化率为 13.0%, 丙烯选择性为 92.5%, 正丁烯生成量为 74  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。催化剂具有优异的活性、选择性及抗结焦性能, 各项性能指标优异, 优于工业装置考核指标要求。

采用微乳液法同时进行活性组分钯、助剂银的负载, 有利于钯银形成合金, 使钯的价电子密度增大, 降低其对乙烯的吸附能力, 提高催化剂选择性; 有效提高活性组分分散度, 使活性金属的粒径较小, 提高了催化剂的活性及选择性; 减少了制备过程中酸性物质的引入, 降低了催化剂的表面酸性, 提高了催化剂抗结焦性能。

### 3 结论

(1) 采用微乳液制备方法制备得到 Pd-Ag/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 并对制备得到的催化剂进行分析表征。表征结果显示: 制备得到的载体孔道丰富, 孔结构较为规整, 其表面、断面大部分区域呈 0.2 ~ 0.5  $\mu\text{m}$  小晶粒; 载体晶形为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Pd 和 Ag 形成合金; 活性金属 Pd 的分散度为 45.8%, 活性组分分散性较好; 催化剂活性组分粒径总体尺寸为 2 ~ 4 nm, 粒径分布较为均一; 催化剂 L 酸总酸量为 22.6 mmol/g, 整体酸性较弱。

(2) 评价结果表明, 该催化剂具有优异的活性、选择性及抗结焦性能, 各项反应性能指标优异, 符合工业装置要求。

### 参考文献

- [1] 谭都平, 车春霞, 赵育榕. 碳二选择加氢工艺及其催化剂研究制备现状[J]. 分子催化, 2007, 8(21): 24-25.
- [2] Bonnemant H, Brijoux W, Brinkmann R, et al. Formation of colloidal transition metals in organic phases and their application in catalysis [J]. AngewChem, Int Ed, 1991, 30(10): 1312-1314.
- [3] 王思乾, 王自为, 董金龙, 等. 羊毛-钯配合物催化反式-2-丁烯酸的不对称水合反应[J]. 催化学报, 2004, 25(5): 339-340.
- [4] Guo D J, Li H L. High dispersion and electrocatalytic properties of palladium nanoparticles on single-walled carbon nanotubes [J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 286(1): 274-279.
- [5] Sulman E, Bodrova Y, Matveeva V, et al. Hydrogenation of dehydrolinol with novel catalyst derived from Pd colloids stabilized in micelle cores of polystyrene-poly-4-vinylpyridine block copolymers [J]. Appl Catal A, 1999, 176(1): 75-81.
- [6] Biffis A. Functionalised microgels: novel stabilisers for catalytically active metal colloids [J]. J Mol Catal A, 2001, 165(122): 303-307.
- [7] 许巍. 催化剂设计与制备工艺 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 281-283.
- [8] 谭都平, 王宏军, 车春霞, 等. 碳二选择加氢催化剂结焦成因及对策 [J]. 工业催化, 2009, 17(3): 38-41. ■