

纳米丝负载钯催化剂的制备及催化烯烃加氢性能研究*

于建香 刘太奇**

(北京石油化工学院环境材料研究中心 北京 102617)

摘 要 利用电纺丝技术制备出苯乙烯-丙烯腈共聚物负载钯的纳米丝催化剂.对催化剂进行了 SEM、TEM、IR 和 XPS 的测试.所制备的催化剂对 α -己烯催化氢化结果表明,该催化剂在常温、氢气常压下具有很高的催化活性和较好的重复使用性,并且催化氢化过程中存在烯烃的异构化反应.实验结果表明,反应时间为 150 min 时纳米催化剂 A 对 α -己烯催化加氢生成正己烷的转化率是传统催化剂 $\text{PdCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 4.7 倍.

关键词 载体,纳米丝催化剂,钯,电纺丝

在石油加工行业,对短链烯烃进行氢化,可以提高轻质油质量,降低烯烃含量,提高其燃烧值,降低废气排放量.脂肪族烯烃的氢化产物在食品行业,燃料工业,高分子工业等领域也受到广泛的应用.催化氢化的关键是合成出高活性,高选择性的催化剂.纳米贵金属钯催化剂具有催化活性高,反应条件温和,选择性高等优点,已经成为催化剂研究的热点.如何提高贵金属利用率,降低生产成本是国内外研究最多的焦点,最大限度的提高活性中心金属的分散度,减小活性中心金属的尺寸是最主要的解决办法.利用现有的工艺技术将这类超细贵金属粒子担载在传统催化剂载体上取得了满意的效果,例如,房永彬等^[1]研究了利用碳纳米管负载过渡金属并进行液相的催化加氢反应,Liu 等^[2]将 PVP 负载的 PdCl_2 膜负载到超细 SiO_2 上,研究了对硝基苯的催化氢化,Demir 等^[3]以 PAN-AA 为载体制备出纳米纤维高分子负载催化剂并用于 DHL (3,7-二甲基-6-烯-1-辛炔-3-醇)的氢化.

电纺丝是一种有效便捷的获得纳米长纤维的方法,并广泛应用于生物材料,复合材料,传感器和过滤装置^[4~6].电纺丝技术在催化领域的应用报道不多,本文利用带有腈基的苯乙烯-丙烯腈无规共聚物做配体,制备高分子与金属钯的配合物,利用电纺丝技术^[7~9]方便的从配合物溶液中制备出纳米丝的催化剂,并研究了其对烯烃及硝基苯的催化加氢活性.这种催化剂有大的比表面积以

及纤维表面小孔等特殊形态^[10],在加氢过程中显示了非常高的催化活性,并且解决了纳米粒子过细难以进行非均相催化的问题.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

电纺丝装置一套,自制; ESCALAB MKII 多功能电子能谱仪(激发源 $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 eV) 12 kV $\times$ 12 mA,真空度, 5×10^{-7} Pa, Cl_{1s} , 284.8 eV 作为能量参考),英国 VG 公司; JSM-6301F 扫描电子显微镜,日本电子公司; JEM-100XII 透射电子显微镜,日本电子公司; 色谱-质谱联用仪 6890N (Network GC System), 5973 (Network Mass selective Detector), 美国安捷伦; FTIR-8400 红外光谱仪 (KBr 压片), 日本岛津公司; 87-70 原子吸收分光光度计,北京普析通用仪器公司.

氯化钯、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、烯烃等试剂均为分析纯,北京化学试剂公司产品.苯乙烯-丙烯腈无规共聚物 $M_w = 8 \times 10^4$ g mol^{-1} ,其中丙烯腈的质量百分含量为 31%,由上海树脂厂提供.

1.2 纳米催化剂的制备

1.2.1 苯乙烯-丙烯腈共聚物负载钯的制备

以腈基与钯摩尔比为 10:1 的配合物制备为例,在 500 mL 三口烧瓶中,将 2.00 g (0.012 mol 腈基) 苯乙烯-丙烯腈共聚物溶于 DMF, 0.21 g (0.0012 mol) PdCl_2 分散于 DMF 中,在氮气保护下,将 PdCl_2

* 2006-04-30 收稿,2006-06-19 修稿.北京市教育委员会科技发展计划面上项目(项目号 KM200510017001);** 通讯联系人,

E-mail: jtiutaiqi@bjpt.edu.cn

的 DMF 悬浊液缓慢加入苯乙烯-丙烯腈共聚物的 DMF 溶液中,氮气保护下 80℃ 反应 12 h,反应液变成墨绿色,冷却到室温用乙醇沉淀,过滤,真空干燥.采用上述步骤制备了 3 种不同钡含量的高分子配合物,通过原子吸收法确定了 3 种配合物中钡的含量,配合物 A 5.6%,配合物 B 10.3% 和配合物 C 2.8%.

传统的 $\text{PdCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备按照文献[11]进行,制备了钯含量为 5.6% 的催化剂 D.

1.2.2 纳米丝的制备 试验中所用电纺丝装置如图 1 所示,配合物 A、B、C 分别溶解在 DMF 中,准备质量百分比浓度为 31% 的纺丝液,按照文献中电纺丝的步骤^[12-14]分别制备了纳米催化

剂 A, 纳米催化剂 B, 纳米催化剂 C, 催化剂 A 的显微照片如图 2 所示, 纺丝条件为温度, 25℃, 湿度, 20%, 纺丝电压, 20 kV, 接收距离, 10 cm.

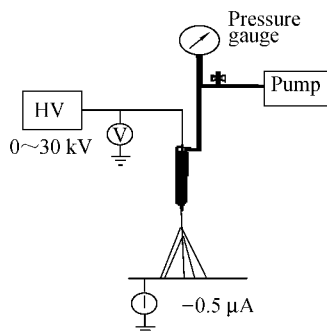


Fig. 1 Device of electrospinning

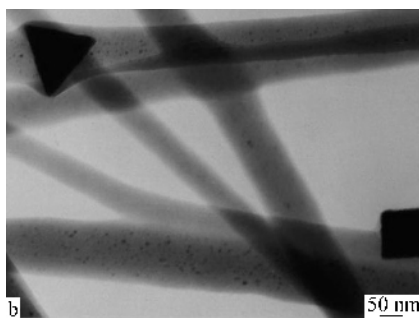
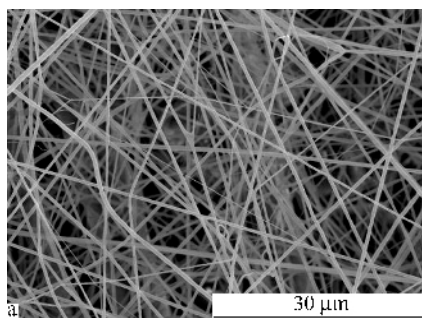


Fig. 2 Images of nano-fiber supported palladium catalyst

a) SEM image of catalyst A ; b) TEM image of catalyst A

1.3 催化氢化

催化氢化步骤为,室温 25℃下,0.063 g 催化剂,24 mL 无水乙醇加入 50 mL 三口烧瓶,氢气流量 50 mL/min,催化剂活化 30 min 后,加入 1 mL α -烯烃,定时取样做色谱分析(柱温 70℃,检测器温度 200℃,进样温度 200℃),经过色谱分析的数据见图 4 和表 1. 停止通入氢气,反应停止.

2 结果与讨论

2.1 纳米丝催化剂的制备与表征

本文制备了配合物 A, 配合物 B 和配合物 C. 配合物制备时腈基与钼的摩尔比分别为 10:1、

5:1和20:1.通过控制配位反应中腈基与钇的比例,可以使部分腈基不发生配位,使中心金属原子配位不饱和,提高催化剂活性^[15].研究者一般认为^[16]高分子金属配合物在催化反应中稳定性提高的原因是高分子化的结果,并且这类催化剂中不对称结构和空配位结构是催化剂高活性的主要原因,即在配位金属附近的高分子链上存在未与金属配位的受体原子.

苯乙烯-丙烯腈共聚物与氯化钡的配位反应示意如图 3 所示,所制备的配合物易溶于 DMF 中,可以证明聚合物与钡发生的配位反应没有造成聚合物的交联。

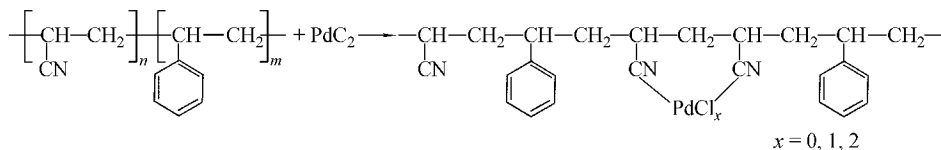


Fig. 3 Synthesis of poly(styrene-*co*-acrylonitrile) supported Pd complex

配合物与苯乙烯丙烯腈共聚物进行了 IR 分析,聚合物以及配合物 A、B、C 在 2237.3 cm^{-1} 处出现了腈基的伸缩振动吸收峰,钯的配位对腈基的位置影响不大。

本文利用静电纺丝技术制备的纳米纤维状催化剂中纤维直径在 $50 \sim 500\text{ nm}$ 之间(图 2a 所示)。实验中发现纤维丝有分叉、网状及尺度不均一的现象,主要是由于在电纺丝过程中聚合物溶液的喷射呈多股斜射状,聚合物液滴在电场力的作用下分裂成多个微小液滴并在电场力的作用下拉伸成多股复丝。由于纤维在空气中的运行轨迹是非直线型的,所以在接丝装置上得到的是网状的纤维聚集体。其尺度不均一可能是由于纺丝过程中伴有拉伸作用、溶剂挥发及电流不稳等因素^[17]。在纺丝的过程中发现钯含量较大的配合物溶液得到的纤维更细,表明钯含量较多的配合物液滴在电场力作用下更易分裂。此外实验中发现腈基与钯的摩尔比小于 5 的聚苯乙烯-丙烯腈负载钯的 DMF 溶液很难用电纺丝技术制备纳米纤维。催化剂 A 中钯大小为 $3 \sim 10\text{ nm}$,其中也有少量聚集体存在,聚集体颗粒为 $50 \sim 70\text{ nm}$ 左右(图 2),控制纤维状催化剂中钯颗粒的大小是我们今后研究的重点。

对纳米催化剂进行的 XPS 分析显示,Pd 的 3d 结合能为 336.8 eV 和 338.0 eV ,高的结合能表明氯化钯与苯乙烯丙烯腈共聚物中的腈基发生配位后,部分 Pd 原子的电子密度显著升高^[18],N 的电子密度显著地降低,电子从 N 原子向 Pd 原子转移, 336.8 eV 的电子能显示催化剂中存在 Pd^0 ,表明 Pd 的状态为 0 价、II 价共存。根据纳米催化剂的 XPS 测定结果推测,在混合价态催化剂中存在 3 种活性中心^[15], Pd^0 ,配位的 Pd^{2+} 以及中间状态 Pd^+ 。这可能是由于 Pd^0 和配位的 Pd^{2+} 通过 Cl 原子形成桥式结构使 Pd^{2+} 的电荷密度增加,这样就存在配位空位的有利条件,使催化剂具有更高的催化活性。另外在 XPS 的表面元素测试中发现催化剂催化氢化之后,表面 Pd 含量没有降低,反而有一定程度的提高,分析其原因这可能是一个 Pd 的还原富集的过程^[19]。

2.2 纳米催化剂催化氢化性能的研究

烯烃的催化氢化过程选用 0.063 g 催化剂/mL 烯烃的配比,溶剂为无水乙醇^[20],溶剂作为配体与活性中心存在一定的电子授受关系,在反应开始首先进行 30 min 催化剂的活化,发生了金属离

子与氢的氧化还原过程。烯烃被吸附到催化剂的表面后, π 键被削弱,降低了氢化反应需要的活化能,提高了反应速率。氢原子与烯烃双键的碳原子结合成烷烃的时候,催化剂对烷烃的吸附能力较弱,从催化剂表面解脱出来,完成催化加氢过程。

实验中首先考察了纳米形态对催化加氢的影响,结果发现催化剂 A 电纺丝之前对 α -己烯进行的催化加氢,反应时间为 120 min 时生成己烷的转化率为 40%,但在催化剂 A 作用下其催化转化率达到 72%。纳米纤维状催化剂的大比表面积增加了催化剂表面活性中心的分散程度,使更多的活性组分暴露到反应体系可接近的部位,真正促进烯烃的加成反应。

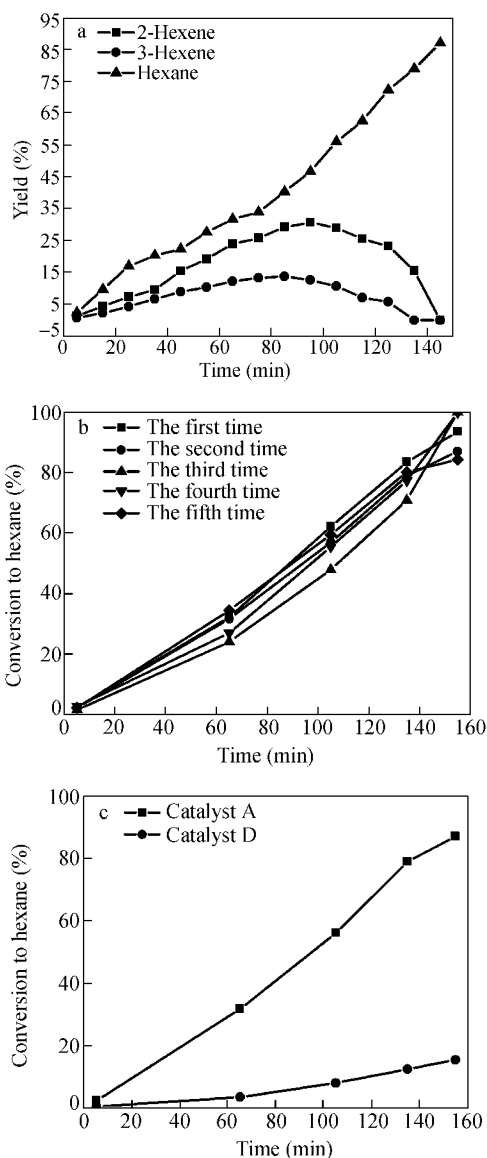


Fig. 4 Hydrogenation of α -hexene by the catalyst

a) Catalyzed by the catalyst A; b) Catalyzed by the catalyst B for 5 times; c) Catalyzed by the catalyst A and D

α -己烯在纳米丝催化剂作用下的加氢过程如图 4(a)所示,烯烃的异构化和烯烃的加成是同时发生的,部分 α -己烯在催化剂作用下首先异构成 2-己烯,3-己烯,推测是催化剂中未被还原的 Pd^{2+} 参与了催化异构化反应,大部分烯烃在催化剂作用下直接生成己烷.但是随着反应的进行,己烷的产率越来越高,达到 87%,而 2-己烯,3-己烯在达到一个峰值之后含量下降,这表明所制备的催化剂除了可以顺利的对 α -己烯进行催化加成以外,对非 α -烯烃也可以进行加氢饱和.

实验中也考察了催化剂 B 的重复使用稳定性,过滤干燥之后的催化剂可以重复使用,催化剂质量没有明显减轻.图 4(b)表明催化剂 B 在常温 25℃下催化 α -己烯加氢反应 5 次,催化活性没有降低,己烯的催化转化率保持在 80% 以上,表明 5 次使用的催化剂仍具有较高的活性,这与催化剂的较好的热稳定性以及纳米催化剂的大表面效应有关,结果使纳米催化剂的表面活性中心数量在多次使用后保持不变,保证催化剂有高的重复使

用率.

纳米催化剂 A,B,C 按照 1.3 节的步骤分别进行了对 α -己烯的催化加氢研究,结果表明催化剂中钯含量增加, α -己烯的催化转化率增加.例如,在反应 150 min 时 A 催化剂选择生成正己烷达到 87%,而 B 催化剂选择生成正己烷达到 93%,C 催化剂选择生成正己烷达到 28%.

试验表明与传统的 $\text{PdCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相比,在相同的反应条件(25℃,1 个氢气压力)下,纳米催化剂对 α -己烯的加氢活性远远优于 $\text{PdCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,在 150 min 时催化剂 A 对 α -己烯的加氢转化率是 $\text{PdCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 D 的 4.7 倍(图 4c).

催化剂 A 除了对 α -己烯进行催化加氢的实验,在相同的催化加氢实验条件下,本文还对十四烯,环己烯,苯乙烯,硝基苯为底物分别进行催化加氢,反应时间为 150 min 的结果对比如表 1 所示,催化剂 A 对环己烯,苯乙烯,硝基苯的加氢产物单一,有很好的选择性.

Table 1 The selectivity and the yield of different reactants catalyzed by the catalyst A

Substrate	Products	Reaction time (min)	Conversion of the reactant (%)	Selectivity of the main product(%)	Yield (%)
α -Hexene	Hexane*	150	100	87	87
	2-Hexene				
	3-Hexene				
	Tetradecane*				
α -Tetradecylene	2-Tetradecylene	150	96	66	63
	3-Etradecylene				
Cyclohexene	Cyclohexane	150	50	100	50
Nitrobenzol	Aniline	150	15	100	15
Styrene	Ethylbenzene	150	96	100	96

* Primary product

综上所述,利用电纺丝技术,制备出钯含量不同的苯乙烯-丙烯腈共聚物做载体的纳米丝催化剂.催化剂 A,B 在常温,氢气压力 101.3 Pa 下催化烯烃加氢时表现出很高的活性,试验中对 α -己烯进行了催化加氢,并研究了纳米丝钯含量对 α -己烯催化氢化转化率的影响.本文制备的催化剂 A 催化氢化 α -己烯选择生成正己烷的产率,在本文实验条件下 150 min 就达到 87% 以上,与无机

物负载的催化剂相比,加氢效果有显著提高,并且催化剂的重复使用性较好.纳米催化剂对苯乙烯,硝基苯,环己烯的加氢产物单一,其选择性均为 100%.制备的纳米纤维状催化剂可以温和高效的进行烯烃的加氢,并且由于金属与聚合物之间的成键,避免了贵金属的流失,提高了液相产品的纯度.

REFERENCES

1 Fang Yongbin(房永彬),Yan Xinhuan(严新焕),Sun Junqing(孙军庆),Xu Zhenyuan(徐振元),Wang Wenjing(王文静).Chin J Catal(催化学报),2005,26 233 ~ 236

2 Liu Y F,Huang A M,Chen J.J Appl Polym Sci,2003,89 3661 ~ 3665

3 Demir M M, Gulgun M A, Menciloglu Y Z. *Macromolecules*, 2004, 37 :1787 ~ 1792

4 Matthews J A, Wnek G E, Simpson D C. *Biomacromolecules*, 2002, 3 :232 ~ 238

5 Zong X, Kim K. *Polymer*, 2002, 43 :4403 ~ 4412

6 Gong Huajun(龚华俊), Yang Xiaoping(杨小平), Chen Guoqiang(陈国强), Liu Taiqi(刘太奇), Zhang Shumin(张淑敏), Deng Xuliang(邓旭亮), Hu Xiaoyang(胡晓阳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (2) :297 ~ 299

7 Liu Taiqi(刘太奇), Yu Jianxiang(于建香), Sun Wenhua(孙文华). *CN patent(中国专利)*, D01D 03157536. 2003-09-24

8 Liu T Q. *J Mater Sci Technol*, 2004, 20 :613 ~ 616

9 Liu Taiqi(刘太奇), Zhang Shumin(张淑敏). *CN patent(中国专利)*, B01D, 0410029987. 2004-04-09

10 Xu C Y, Inai R, Kotaki M, Ramakrishna S. *Biomaterials*, 2004, 25 :877 ~ 886

11 Zharmagambetova A K, Ergozhin E E, Sheludyakov Y L. *J Mol Catal A :Chem*, 2001, 177 :165 ~ 170

12 Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, Ramakrishna S. *Composites Science and Technology*, 2003, 63 :2223 ~ 2226

13 Liu Taiqi(刘太奇). *Nano-Technology for Air Purification(纳米空气净化技术)*. Beijing(北京) :Chem Ind Press(化学工业出版社), 2004. 88 ~ 89

14 Yu Jianxiang, Liu Taiqi, Zhao Shaochun. Preparation of a novel nano-fibrous morphology catalyst for olefin hydrogenation. In :*World Engineers ' Convention D. Beijing :China Science and Technology Press*, 2004. 301 ~ 303

15 Cheng G J, Feng Y J. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195 :751 ~ 758

16 He Tianbai(何太白), Hu Hanjie(胡汉杰), *Functional Polymers and New Technology(功能高分子与新技术)*. Beijing(北京) :Chem Ind Press(化学工业出版社), 2000. 156 ~ 159

17 Zhang Shumin(张淑敏), Liu Taiqi(刘太奇). *Polym Mater Sci and Eng(高分子材料科学与工程)*, 2005, (5) :289 ~ 292

18 Cai Mingzhong(蔡明中), Hu Wenying(胡文英). *Chin J Org Chem(有机化学)*. 2005, 25 :665 ~ 668

19 Vincent T, Peirano F, Guibal E. *J App Polym Sci*, 2004, 94 :1634 ~ 1642

20 Yin Jingbo(尹静波), Chen Xuesi(陈学思). *Chem J of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2002, 23 (7) :1363 ~ 1366

PREPARATION OF NANO-FIBER SUPPORTED PALLADIUM CATALYSTS AND
THEIR USE FOR THE CATALYTIC HYDROGENATION OF OLEFINS

YU Jianxiang, LIU Taiqi

(Research Center of Ecomaterial, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617)

Abstract The poly(styrene-*co*-acrylonitrile) supported palladium catalyst bearing a nano-fibrous morphology was prepared *via* electrospinning technique, and the catalyst was characterized by IR, SEM, TEM and XPS. The nano-fiber supported catalyst has high activity and good recycling property for hydrogenation of α -olefin at room temperature under 101.3 Pa. hydrogen pressure. In addition, it was found that the hydrogenation reaction of α -hexene was accompanied with the isomerization reaction. The experimental results show that the yield of the α -hexene to hexane catalyzed by the nano-fiber supported palladium catalyst was 4.7 times higher than that of PdCl₂/γ-Al₂O₃ catalyst. The hydrogenation of α -tetradecylene, cyclohexene, nitrobenzol and styrene by the nano-fiber supported palladium catalyst was also studied, the selectivity to primary products of the hydrogenation of cyclohexene, nitrobenzol and styrene was 100% .

Key words Supported, Nano-fiber, Catalyst, Palladium, Electro-spinning