

纳米 Pd/ZSM-5 的原位法制备及催化肉桂醛加氢

全 雪¹ 杨凤丽^{*2} 任 婧¹ 蔡金鹏¹ 陆 楠¹ 姜兴茂^{*3}

(¹常州大学石油化工学院,常州 213164)

(²江苏理工学院化学与环境工程学院,常州 213000)

(³武汉工程大学化工与制药学院,武汉 430073)

摘要: 采用共沸精馏辅助的原位法成功合成了高度分散的 Pd 纳米颗粒负载在 ZSM-5 中(Pd/ZSM-5-IS)分子筛催化剂。通过 XRD、TEM、XPS 等手段对 Pd/ZSM-5-IS 的样品进行了表征,并考察反应压力、反应温度、反应时间对肉桂醛加氢催化性能的影响。结果表明:原位法制备的 Pd/ZSM-5-IS 催化剂比浸渍法制备的 Pd/ZSM-5-IM 催化剂具有更高的催化稳定性,其主要归因于 Pd 纳米颗粒进入 ZSM-5 的晶内介孔有效防止活性位点的损失和聚集。当反应温度为 80 ℃,反应压力为 1 MPa,反应时间为 3 h 时为最佳反应条件,肉桂醛的转化率为 87.23%,苯丙醛的选择性为 76.68%。

关键词: Pd; ZSM-5; 肉桂醛; 共沸精馏; 原位法

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)01-0129-06

DOI: 10.11862/CJIC.2018.026

Nano Pd/ZSM-5: *in Situ* Synthesis and Catalytic Hydrogenation of Cinnamaldehyde

TONG Xue¹ YANG Feng-Li^{*2} REN Jing¹ CAI Jin-Peng¹ LU Nan¹ JIANG Xing-Mao^{*3}

(¹Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164)

(²Jiangsu University of Technology, Changzhou, Jiangsu 213000)

(³Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073)

Abstract: Highly dispersed Pd nanoparticles confined in the ZSM-5 zeolite catalyst (Pd/ZSM-5-IS) were successfully synthesized by azeotropic distillation assisted *in situ* process. The Pd/ZSM-5-IS samples were characterized by XRD, TEM and XPS. The effects of reaction pressure, reaction temperature and reaction time on the catalytic performance of cinnamaldehyde hydrogenation were investigated. These results showed that the catalytic stability of Pd/ZSM-5-IS catalyst is higher than that of Pd/ZSM-5-IM, which is mainly attributed to the fact that Pd nanoparticles enter the mesoporous mesopores of ZSM-5 to effectively prevent the active sites from loss and aggregation. When the reaction temperature is 80 ℃, the reaction pressure is 1 MPa, the reaction time is 3 h for the best reaction conditions, the conversion of cinnamaldehyde was 87.23% and selectivity of hydrocinnamic aldehyde was 76.68%.

Keywords: Pd; ZSM-5; cinnamaldehyde; azeotropic distillation; *in-situ* method

α,β -不饱和醛是指碳碳双键位于 α 和 β 碳原子之间的醛类,是许多重要化工产品的原料包括高分子聚合物和许多精细化学品。并且它的加氢产物

是非常重要的化学中间体^[1-5]。因此, α,β -不饱和醛选择性加氢反应的研究引起科研工作者的广泛关注。 α,β -不饱和醛的 C=C 键和 C=O 键形成共轭体

收稿日期:2017-07-26。收修改稿日期:2017-09-30。

国家自然科学基金(No.21406020,21503023,U1463210)和江苏省自然科学基金(No.BK20140257)资助。

*通信联系人。E-mail: yangfengli1984@hotmail.com, jxm@wit.edu.cn

系,使他们的加氢更难于单 C=C 双键或 C=O 双键的加氢。从热力学上讲, α,β -不饱和醛催化加氢中,C=O 键(键能为 $715 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)的键能较 C=C 键(键能为 $615 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)的键能高 $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,且 C=C 键的自由焓比较小^[6],在 C=O 键上选择性加氢会打破 C=C 键,因而不饱和醇的选择性较差。因此, α,β -不饱和醛选择性加氢催化仍是一项具有挑战的任务。

对于肉桂醛选择性加氢反应的催化剂常用的是负载型金属催化剂。其中常用的催化剂活性组分有 Pt、Pd、Au、Ru、Ni、Co 等,常用的载体有活性炭(AC)、酸碱氧化物和碳纳米管等^[7],大量的实验研究证明,铂催化剂倾向于 C=O 上加氢反应,而钯催化剂 C=C 加氢生成苯丙醛较有利^[8-9]。ZSM-5 分子筛由于其较高的水热稳定性、较大的比表面积和规则的孔道,使其在工业上被广泛地应用为催化剂和载体^[13]。在催化剂的常规制备方法中,纳米金属颗粒在载体上分散不均匀,同时活性纳米金属粒子主要负载于载体表面,在催化剂活化过程中容易发生金属颗粒的团聚与烧结,反应过程中容易发生金属颗粒的流失,导致催化性能下降^[10-12]。

因此,为了提高催化剂的催化活性和产物的选择性,金属颗粒在载体上分散的均匀程度,以及纳米 Pd 粒子在高温条件下的抗团聚和抗烧结能力,本研究通过采用共沸精馏和水热法相结合,制备出尺寸、形貌均一的纳米金属颗粒,并且均匀地负载在 ZSM-5 分子筛的内部。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四丙基溴化铵、硝酸钯均为分析纯,aladdin 有限公司;肉桂醛为色谱纯,aladdin 有限公司;硫酸铝为分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司;氢氧化钠、十六烷基三甲基溴化铵、盐酸、乙醇均为分析纯,国药集团有限公司;LUDOX® AM-30 胶态氧化硅为分析纯,Sigma-Aldrich 有限公司。

X 射线衍射仪(XRD,D/max 2500 PC 型)日本理学;透射电子显微镜(TEM,JEM-2100 型)日本电子株式会社;热重分析仪(TG-DTA,Labsys Evo)法国塞塔拉姆公司;光电子能谱仪(XPS,Escalab 250Xi 型)美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

1.2 催化剂制备

1.2.1 原位法制备 Pd/ZSM-5 催化剂

称取 0.162 g 硝酸钯, 0.6 g 葡萄糖,加入 5 mL

去离子水后使之完全溶解分散,再加入 80 mL 苯和 1 g 十六烷基三甲基溴化铵,在 $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌形成反相微乳液,水解 3 h 后升温至 $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 后分出微乳液中的水,得到澄清透明溶液,将溶液趁热加入到 100 mL 的水热釜中于 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下碳化 0.5 h ,将碳化后的产物用异丙醇洗涤数次后置于 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥后得到碳包裹氧化钯的样品。

分别称取 0.665 g 四丙基溴化铵、 0.166 g 硫酸铝、 0.16 g 氢氧化钠,加入 14 g 去离子水至完全溶解;然后向上述溶液中逐滴加入 5 g 的 LUDOX® AM-30 胶态氧化硅,将上述凝胶搅拌 1 h 后,再将制备的碳包裹氧化钯样品加入该凝胶中继续搅拌 12 h ,最后将凝胶倒入水热釜中于 $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下晶化 72 h 。将产物用去离子水洗涤至中性,干燥,再于马弗炉中 $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 5 h ,最后将样品置于管式炉中在 $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$ 混合气氛中还原 6 h ,得到 Pd/ZSM-5 催化剂,标记为 Pd/ZSM-5-IS。

1.2.2 浸渍法制备 Pd/ZSM-5 催化剂

按文献^[13]中的制备方法制备 ZSM-5。称取 0.162 g 硝酸钯溶于 3 mL 去离子水中,搅拌均匀;称取 1.5 g ZSM-5 分子筛加入上述溶液中,搅拌过夜,室温下老化 12 h 后于 $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 6 h ,放入马弗炉中 $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 5 h ,得到 PdO/ZSM-5。然后通过管式炉在 $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$ 混合气氛中还原 6 h ,得到浸渍法制备的 Pd/ZSM-5 催化剂,标记为 Pd/ZSM-5-IM。

1.3 催化剂表征

催化剂样品的 XRD 表征在 Rigaku D/max 2500/PC X 射线衍射仪上进行,Cu $K\alpha$ 辐射源,波长为 0.154 nm ,管电压为 40 kV ,管电流为 40 mA , $2\theta=5^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 。TEM 采用日本 JEOL2100 透射电镜测试。TG-DTA 在法国塞塔拉姆公司生产的 Labsys Evo 进行测试。XPS 在美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产 Escalab 250Xi 进行测试。

1.4 催化剂活性评价

Pd/ZSM-5 催化剂的性能评价在 50 mL 高压间歇式反应釜中进行。向反应釜中加入 1.0 g 的肉桂醛、 0.1 g Pd/ZSM-IS(Pd/ZSM-IM)催化剂以及 20 mL 的乙醇。之后向反应釜中通入 H_2 (纯度为 99.999%),间隔 1 h 取样一次,用 HXSP-GC-950 气相色谱配备 HP-5 毛细管柱进行定量分析,用峰面积归一法计算反应的转化率和产物的选择性。

肉桂醛的转化率计算公式:

$$X=(n-n_1)/n;$$

苯丙醛选择性的计算公式:

$$S=n_2/(n-n_1);$$

n 为初始加入肉桂醛的物质的量;

n_1 为未反应完的肉桂醛的物质的量;

n_2 为生成的苯丙醛的物质的量。

2 结果与讨论

2.1 原位法制备的 Pd/ZSM-5-IS 物相分析

2.1.1 XRD 分析

原位法制备的 Pd/ZSM-5-IS 催化剂(a)和空白的 ZSM-5(b)的 XRD 图如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,所有样品在 $2\theta=5^\circ\sim 50^\circ$ 出现了明显的 MFI 结构的衍射峰,说明碳包裹 PdO 加入到 ZSM-5 凝胶体系中,并没有影响 ZSM-5 分子筛的结晶。Pd/ZSM-5-IS 样品相比空白 ZSM-5 样品,在 $2\theta=40.5^\circ$ 出现较弱的衍射峰对应面心立方 Pd 的 (100) 晶面,这个可能是由于负载在 ZSM-5 内部的

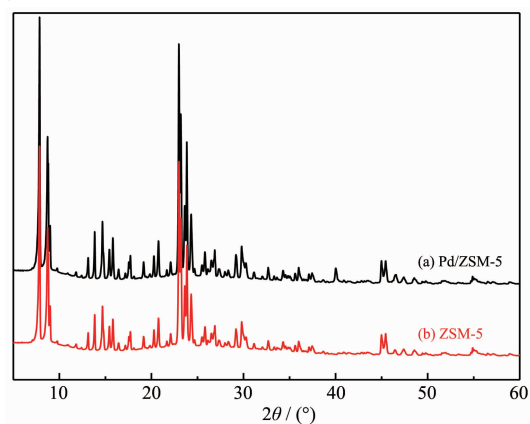


图 1 Pd/ZSM-5-IS (a)与 ZSM-5 (b)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Pd/ZSM-5-IS (a) and ZSM-5 (b)

Pd 的粒径较小且高度分散。Pd 衍射峰的存在证明了 Pd 成功的负载在 ZSM-5 载体中。

2.1.2 TEM 分析

用 TEM 研究负载型金属催化剂,能够直接观察纳米粒子形貌、大小及分布情况。图 2 所示为原位法制备的 Pd/ZSM-5-IS 的 TEM 图。从图 2 可以看出,Pd 的粒径主要分布在 3.5~4.5 nm 之间,且金属 Pd 粒径均一,分散度较高。因此我们认为 Pd 粒子已在不影响 ZSM-5 分子筛生长的情况下被成功负载于 ZSM-5 中。

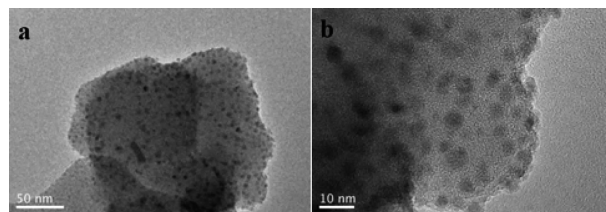


图 2 Pd/ZSM-5-IS 的 TEM 图

Fig.2 TEM of Pd/ZSM-5-IS

2.1.3 TG-DTA 分析

通过 TG-DTA 对原位法制备的 Pd/ZSM-5 和空白的 ZSM-5 进行热重分析的比较,验证碳是否存在于 ZSM-5 分子筛的内部,从而可以从侧面说明 Pd 是否负载于 ZSM-5 分子筛内部。

图 3 所示为 PdO/ZSM-5-IS 样品与空白 ZSM-5 样品在空气下煅烧的 TG-DTA 曲线。在 PdO/ZSM-5-IS 样品的热重曲线过程主要分为两个过程:第一个阶段为 15~280 $^\circ\text{C}$,在该阶段中失重,主要是催化剂表面以及孔道内吸附的水分流失引起,然后随着温度的升高,碳开始氧化燃烧,催化剂进一步发生失重,第一个放热峰处于 270 $^\circ\text{C}$ 也进一步说明了,碳

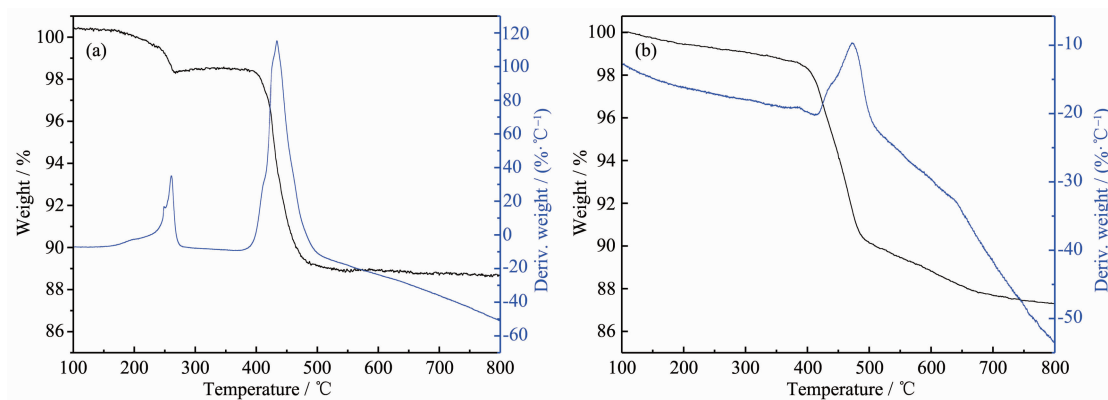


图 3 PdO/ZSM-5-IS 催化剂 (a)与空白 ZSM-5 催化剂 (b)的 TG-DTA 曲线

Fig.3 TG-DTA of PdO/ZSM-5-IS (a) and ZSM-5 (b)

表面含有的丰富含氧基团发生了分子内脱水;第二个阶段为 380~550 °C,在该阶段中,主要是 ZSM-5 中的模板剂的热分解过程,第二个放热峰处于 460 °C,与相关文献结论一致,洗涤干燥后的分子筛催化剂于 550 °C 下进行煅烧以保证模板剂能够分解完全。而在未负载碳包裹 PdO 的 ZSM-5 分子筛的热重分析曲线中,初始时 ZSM-5 分子筛开始脱水造成了分子筛质量降低,在 280 °C 处并没有出现较宽的碳的氧化燃烧失重峰,随着温度升高,模板剂开始燃烧分解,失重范围处于 385~600 °C 之间,该范围的放热峰处于 465 °C 左右,温度与 PdO/ZSM-5 的 TG-DTA 曲线相一致。但是,在 270 °C 下并没有出现 PdO/ZSM-5 的燃烧放热峰,这也说明了碳包裹的 PdO 被成功负载于 ZSM-5 载体中。

2.1.4 XPS 分析

Pd 催化剂在多相催化反应中参与反应的 Pd 拥有多种价态,为了研究原位法制备出 Pd/ZSM-5-IS 催化剂中 Pd 的价态,我们采用 XPS 对 Pd/ZSM-5-IS 催化剂进行分析。

图 4 为 Pd/ZSM-5-IS 催化剂的 XPS 全扫描。图 5 为 Pd/ZSM-5-IS 催化剂 Pd 元素结合能扫描图谱,

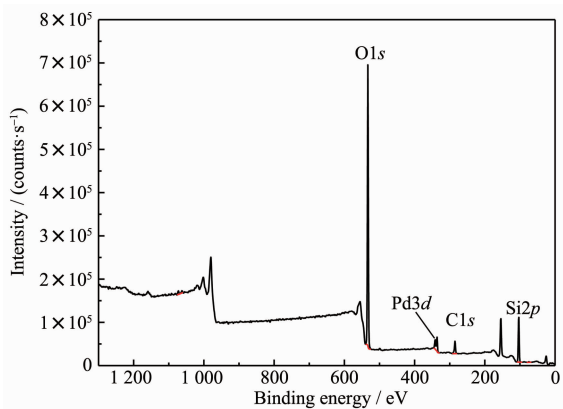


图 4 Pd/ZSM-IS 催化剂 XPS 全扫描

Fig.4 XPS spectrum of Pd/ZSM-IS

钯的 3d 的扫描图谱分别在 335.1 eV 处出现了 Pd3d_{5/2} 和 340.9 eV 处出现了 Pd3d_{3/2} 两个峰,发现其最大结合能在 335 eV,与标准图谱 Pd⁰ 的最大结合能一致,由此说明了 Pd/ZSM-5-IS 中的 PdO 已经完全被还原为 Pd 的 0 价态,因此参与反应的 Pd 的价态为 0 价。

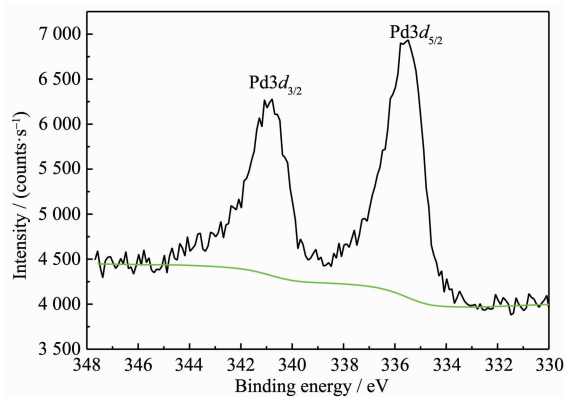


图 5 Pd/ZSM-5-IS 催化剂 Pd 元素结合能扫描图谱

Fig.5 Binding energy spectra of Pd in Pd/ZSM-5-IS

2.2 反应条件对肉桂醛加氢反应的影响

2.2.1 反应温度对肉桂醛加氢反应的影响

选择原位法制备的 Pd/ZSM-5-IS 催化剂,在 H₂ 压力为 1 MPa 下,在 50~100 °C 温度范围内进行反应,考察反应温度对催化反应性能的影响,结果如表 1。

由此可以看出,温度不仅制约反应的速率和转化率,还影响着产物的收率。当反应温度在 50 °C 时,肉桂醛(CMA)反应转化率很低,仅为 52.47%,苯丙醛(HCMA)的选择性为 74.86%,生成过度加氢产物苯丙醇(HCMO)和其他副产物,无羰基加氢产物肉桂醇(CMO)生成。当温度提高,CMA 的转化率逐渐变高,当温度升高到 100 °C 时,转化率升高可以达到 98.07%,而 HCMA 的选择性却随温度出现了一个先平后降的趋势。在反应温度为 50 °C 时,CMA 的

表 1 温度对反应的影响

Table 1 Effect of Temperature on CAL hydrogenation

T / °C	Conv. / %	Selectivity / %				HCMA yield / %
		HCMA	HCMO	CMO	Other	
50	52.47	74.86	13.27	0	11.87	39.28
70	60.55	75.13	13.81	0	11.06	45.49
80	87.23	76.68	12.55	0	10.77	66.89
90	95.45	55.94	20.65	0	23.41	53.39
100	98.07	43.51	30.78	0	25.71	42.67

Reaction condition: H₂ pressure: 1 MPa, 3 h, CMA: 1 g; Pd/ZSM-5-IS: 0.1 g

转化率比反应温度为 80 ℃时低了 34.76%,而当反应温度升至 100 ℃时,HCMA 的选择性比 80 ℃时将低了 33.17%,在反应温度为 80 ℃时,反应达到了较好的效果。因此,升高反应温度虽然可以提高反应转化率,但目标产物的选择性有所下降且副反应

也有所增多。

2.2.2 反应压力对肉桂醛加氢反应的影响

选择原位法制备的 Pd/ZSM-5-IS 催化剂,在 H_2 压力为 0.5~3 MPa 下进行反应,研究压力对催化反应的影响,结果如表 2。

表 2 反应压力对反应的影响

Table 2 Effect of H_2 pressure on CAL hydrogenation

p_{H_2} / MPa	Conv. / %	Selectivity / %				HCMA yield/%
		HCMA	HCMO	CMO	Other	
0.5	47.89	83.51	10.6	0	5.89	39.99
1	87.23	76.68	12.55	0	10.77	66.89
2	93.47	57.55	24.32	0	18.13	53.79
3	96.52	46.73	33.81	0	20.46	45.1

Reaction condition: 80 ℃, 3 h, CMA: 1 g; Pd/ZSM-5-IS: 0.1 g

表 2 表明,随着 H_2 压力的增大,CMA 的转化率提高,并且反应速率增加。这可能是因为提高氢气压力,增大了氢气在溶剂乙醇中的溶解度,从而提高了 H_2 在 Pd 的表面吸附量,加快了反应的进程。当氢气压力为 3 MPa 时,CMA 的转化率为 96.52%,但产物 HCMA 的选择性降低,并且副产物为 20.46%。相比较之下,当反应压力为 1 MPa 时,HCMA 的选择性最高,并且副产物的选择性只有 10.77%。

2.2.3 反应时间对肉桂醛加氢的影响

选择原位法制备的 Pd/ZSM-5-IS 催化剂,将时间控制在 1~3 h 范围内进行反应,考察其反应时间对反应的影响,结果如表 3 所示。

可以看出,肉桂醛加氢反应过程中,反应时间的增加对提高转化率有着明显的作用。当反应时间由 1 h 提高到 3 h 时,CMA 的转化率由 54.70%提高到 87.23%,反应产物选择性也随之改变。在低转化率的情况下,HCMA 的选择性比较高,随着反应时间的延长,HCMO 和其他副产物的选择性也同时提高。

表 3 反应时间对反应的影响

Table 3 Effect of reaction time on CAL hydrogenation

Time / h	Conv. / %	Selectivity / %				HCMA yield / %
		HCMA	HCMO	CMO	Other	
1	54.7	78.83	10.7	0	10.47	43.12
2	73.25	73.55	13.16	0	13.29	53.88
3	87.23	76.68	12.55	0	10.77	66.89

Reaction condition: p_{H_2} =1 MPa, 80 ℃, CMA: 1 g; Pd/ZSM-5-IS: 0.1 g

2.3 催化剂稳定性的对比研究

本实验反应在 50 mL 的间歇式反应釜中进行,反应条件为:CMA 为 1.0 g,催化剂的量均为 0.1 g, p_{H_2} =1 MPa,溶剂乙醇的量均为 20 mL,反应温度为 80 ℃, p_{H_2} =1 MPa,反应时间均为 2 h(为了避免拉平效应)。肉桂醛加氢反应中各催化剂的循环使用次数为 4 次。

图 6 为 Pd/ZSM-5-IS 催化剂循环使用 4 次的反应结果。由图可以看出,经过 4 次反应后催化剂仍然具有较高的催化活性,肉桂醛的转化率由 73.25%

下降至 62%,催化活性下降了 11.25%,产物的选择性仍然保持在一个较高的水平上,没有太大的波动。图 7 为浸渍法和原位法制备的催化剂经过 4 次循环反应的对比图,Pd/ZSM-5-IM 催化剂经过 4 次循环后在反应中肉桂醛的转化率从 70%下降至 17%,这是因为 Pd/ZSM-5-IM 中大部分 Pd 负载于分子筛表面,在液相反应体系中从载体上流失从而导致催化剂的活性显著降低;而 Pd/ZSM-5-IS 催化剂经过 4 次循环实验后肉桂醛的转化率仍稳定在 70%左右,并未发生太大的明显变化。这是因为原位

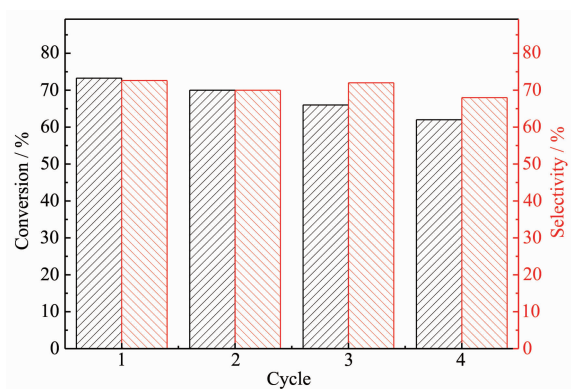


图 6 Pd/ZSM-5-IS 催化剂的稳定循环反应

Fig.6 Reusability of Pd/ZSM-5-IS

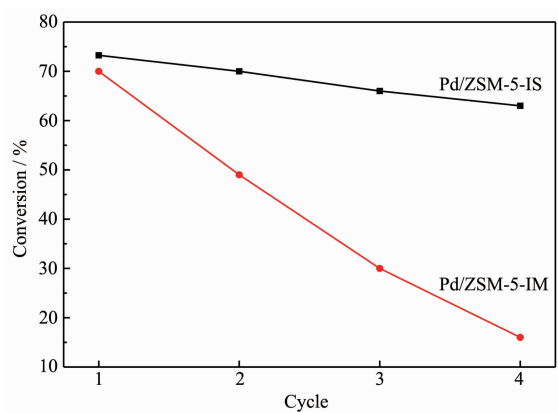


图 7 Pd/ZSM-5-IS 催化剂与 Pd/ZSM-5-IM 催化剂稳定性循环对比

Fig.7 Comparison of Pd/ZSM-5-IS and Pd/ZSM-5-IM

法制备的催化剂的 Pd 主要负载于 ZSM-5 分子筛内部,使金属 Pd 在液相反应中不易流失,从而使催化剂具有优良的稳定性。

3 结 论

(1) 原位法制备的 Pd/ZSM-5-IS 催化剂中 Pd 的分散度较高,且粒径均一。催化结果表明,当反应温度为 80 ℃,反应压力为 1 MPa,反应时间为 3 h 时,

催化剂的反应性能处于最优状态,即反应物的转化率为 87.23%,苯丙醛的选择性为 76.68%。

(2) 将原位法与浸渍法制备的催化剂进行循环对比,可以发现前者依旧保持着较高的反应活性且其晶体结构与 Pd 纳米粒子均未发生明显改变;而后的催化性能呈现明显的下降趋向,这是由于 Pd 负载在载体表面,在高温条件下 Pd 发生聚集且在反应液中流失,而原位法制备的催化剂由于 Pd 负载于分子筛的孔道内部,体现出了良好的稳定性。

参考文献:

- [1] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. *Nature*, **2006**,**442**(7100):282-286
- [2] Geim A K, Novoselov K S. *Nat. Mater.*, **2007**,**6**(3):183-191
- [3] Zhu Y, Qian H, Drake B A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**(7):1295-1298
- [4] He L, Yu F J, Lou X B, et al. *Chem. Commun.*, **2010**,**46**(9):1553-1555
- [5] Manyar H G, Yang B, Daly H, et al. *ChemCatChem*, **2013**,**5**(2):506-512
- [6] Mohr C, Claus P. *Sci. Prog.*, **2001**,**84**(4):311-334
- [7] Delbecq F, Sautet P. *J. Catal.*, **1995**,**152**(2):217-236
- [8] Hsu C Y, Chiu T C, Shih M H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**(10):4502-4510
- [9] Chatterjee M, Ikushima Y. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**,**117**(1):201-207
- [10] Kore R, Tumma M, Srivastava R. *Catal. Today*, **2012**,**198**(1):189-196
- [11] Yue L, He C, Zhang X, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2013**,**244-245**:613-620
- [12] Zhang T, Zhang X, Yan X, et al. *Catal. Today*, **2014**,**236, Part A**:41-48
- [13] Wang F, Ren J, Cai Y, et al. *Chem. Eng. J.*, **2016**,**283**:922-928