

沸石配位阳离子对Pd/H-ZSM-5催化剂加氢性能的影响

张传浩 路宁悦 范彬彬* 李瑞丰
(太原理工大学化学化工学院,太原 030024)

摘要: 选用商业多级孔NH₄-ZSM-5和H-ZSM-5(NH₄-ZSM-5在550 °C空气气氛中焙烧6 h)沸石为载体, H₂PdCl₄为金属前驱物, 采用常规浸渍法制备了Pd/H-ZSM-5负载催化剂。利用X射线衍射、扫描电子显微镜、N₂吸附-脱附、紫外可见光谱、X射线光电子能谱、氨气-程序升温脱附和透射电子显微镜等手段对所制备催化剂的物化性质进行详细表征, 并对Pd/H-ZSM-5的萘加氢催化性能进行了考察。结果表明, ZSM-5载体上配位的NH₄⁺的存在不仅有利于负载金属Pd物种的分散, 使Pd在NH₄-ZSM-5载体上具有较高的分散度, 而且所制备的Pd/H-ZSM-5(NH₄)较Pd/H-ZSM-5(H)具有更多的酸位。Pd/H-ZSM-5(NH₄)在萘加氢反应中表现出比Pd/H-ZSM-5(H)更优异的催化性能。

关键词: ZSM-5沸石; 配位阳离子; 萘; 加氢反应

中图分类号: O643.3; TE624.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2021)09-1625-08

DOI: 10.11862/CJIC.2021.185

Effects of Coordination Cations over Zeolite on Hydrogenation Performance of Pd/H-ZSM-5 Catalyst

ZHANG Chuan-Hao LU Ning-Yue FAN Bin-Bin* LI Rui-Feng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Pd/H-ZSM-5 catalysts were prepared by conventional impregnation method with commercial hierarchical NH₄-ZSM-5 and H-ZSM-5 (NH₄-ZSM-5 calcined at 550 °C for 6 h in air atmosphere) zeolite as the supports, and H₂PdCl₄ as the metal precursor. The physicochemical properties and catalytic performance of the prepared samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, N₂ adsorption-desorption, UV-Vis spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, NH₃-temperature programmed desorption, transmission electron microscopy and naphthalene hydrogenation reaction. The results showed that the coordination cations over zeolites greatly influence the dispersion of the supported metal species and catalyst acidity. The NH₄⁺ over ZSM-5 supports was conducive to the dispersion of the supported Pd species, and the prepared Pd/H-ZSM-5(NH₄) had more acid sites than Pd/H-ZSM-5(H), which resulted in that Pd/H-ZSM-5(NH₄) exhibited higher catalytic activity in naphthalene hydrogenation than Pd/H-ZSM-5(H).

Keywords: ZSM-5 zeolite; coordination cations; naphthalene; hydrogenation reaction

沸石负载金属催化剂已广泛应用于加氢、加氢裂化及加氢脱氧等重要工业反应中^[1-4], 其性能不仅同负载金属组分的性质、金属的颗粒尺寸、沸石载体的孔结构和酸性等多种因素相关, 而且也同催化

剂的制备方式密切相关^[5-7]。沸石负载金属催化剂通常可采用浸渍、离子交换、化学沉积及近年来受到广泛关注的原位封装等多种方法进行制备^[8-10], 其中浸渍法因其操作简便、活性组分利用率高等特点

收稿日期: 2021-03-18。收修改稿日期: 2021-06-24。

国家重点研发项目(No.2020YFB0606405)和国家自然科学基金(No.21576177)资助。

*通信联系人。E-mail: fanbinbin@tyut.edu.cn

在工业生产中得到普遍应用。研究表明,浸渍过程中,金属前驱物的性质^[11-12]、浸渍溶液的pH值^[13]及沸石载体的表面性质^[14-15]等均会对负载金属的颗粒尺寸、载体的表面酸性及金属和载体间的相互作用产生影响^[16-18],从而影响到所制催化剂的催化性能。在采用浸渍法制备沸石负载金属双功能催化剂中,通常以H⁺或NH₄⁺型沸石为载体,浸渍金属盐后,再经焙烧和还原得到同时具有金属功能和酸性功能的双功能催化剂。但沸石载体配位阳离子的不同,可使载体与金属前驱物之间产生不同相互作用,不仅影响负载金属在载体上的分散,而且还会对载体的酸性产生一些影响,进而导致所制备的沸石负载金属催化剂表现出不同的催化性能。但目前为止,尚未有文献对沸石配位阳离子对制备沸石负载金属催化剂的性能进行较为详细的比较研究。

芳烃加氢是一类重要的工业反应,其加氢产物具有广泛的应用^[19-24]。该反应不仅可用于柴油中芳烃的加氢,提高柴油的十六烷值,而且还可用于重要化学品的生产^[25-27]。沸石负载金属催化剂已在芳烃加氢反应中显示出广阔的应用前景,其中沸石载体的酸性和金属的分散度对催化剂的性能有很大影响。已报道的文献^[25]和我们的前期工作^[39]都表明多级孔ZSM-5是一种优良的芳烃加氢催化剂载体,其不仅可改善沸石催化剂在大尺寸底物反应中的扩散问题,提高反应活性,而且还可增强催化剂的抗硫性能。

我们分别以商业H型和NH₄型多级孔ZSM-5分子筛为载体,采用浸渍法制备了一系列Pd基催化剂,研究了沸石载体配位阳离子(H⁺和NH₄⁺)对所制负载催化剂中Pd分散度、酸性及其催化加氢性能的影响,以期通过上述研究为优化沸石负载贵金属型催化剂的制备条件提供实践依据。

1 实验部分

1.1 材料

所用药品及试剂包括: NH₄-ZSM-5(Alpha, 上海, $n_{Si}/n_{Al}=30$); 萘(AR, 阿拉丁试剂(中国)有限公司); 环己烷(AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 氯化钡(AR, 阿拉丁试剂(中国)有限公司); 去离子水(自制)。

1.2 催化剂制备

采用常规浸渍法制备Pd/H-ZSM-5催化剂。具体过程如下:取所需量的H₂PdCl₄溶解于20 mL去离子水中,分别加入1 g NH₄-ZSM-5和H-ZSM-5(NH₄-

ZSM-5在550 °C空气气氛中焙烧6 h)。将该混合物于30 °C连续搅拌24 h,经旋转蒸发除去溶剂及70 °C干燥8 h后,得到x%Pd/NH₄-ZSM-5和x%Pd/H-ZSM-5样品,其中x%表示Pd的负载量(质量分数)。该样品在350 °C空气气氛下焙烧4 h及H₂/Ar(H₂体积分数10%)混合气中350 °C还原2 h,即得所需催化剂,分别记为x%Pd/H-ZSM-5(NH₄)和x%Pd/H-ZSM-5(H)。此外,通过1 mol·L⁻¹ NaCl水溶液对Pd/H-ZSM-5进行数次交换,得到x%Pd/Na-ZSM-5(NH₄)和x%Pd/Na-ZSM-5(H)催化剂。

1.3 催化剂表征

采用XRD-6000型X射线衍射仪(XRD, 日本岛津)对所制备样品进行结构表征。以Cu K α 射线为入射光源($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),工作电压为40 kV,工作电流为30 mA,扫描速率为8 (°)·min⁻¹,扫描范围为5°~40°。采用日本岛津公司生产的Hitachi S-4800型扫描电镜(SEM)对所制样品形貌及晶体粒径尺寸进行表征,工作电压为1 kV。采用VDSord-91i型(沃德)吸附仪对所制备催化剂进行氢化学吸附测试。采用NOVA1200e型吸附仪(美国Quantachrome公司)测试得到样品的N₂吸附-脱附等温线。测试前将样品于300 °C真空活化3 h。在VDSord-91i型全自动程序升温(TPD)化学吸附仪(Vodo)上进行NH₃-TPD的测试。在JEOL JEM-2011上进行透射电镜(TEM)测试,工作电压为200 kV。红外光谱(FT-IR)测试采用日本岛津FT-IR-8400型红外光谱仪。采用KBr粉末压片,催化剂与KBr的质量比为1:200,以空气为背景进行室温扫描,在4 000~400 cm⁻¹范围内记录样品的骨架振动红外吸收峰,扫描次数为36次。紫外可见光谱(UV-Vis)测试在Agilent公司Cary-100型紫外可见光谱仪上进行。在Thermo Scientific ESCALAB 250 xi型光电子能谱仪上进行X射线光电子能谱(XPS)测试,并根据C1s标准峰(284.8 eV)对结合能值进行校正。

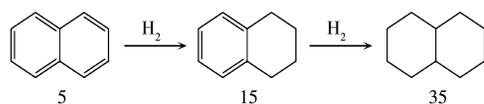
1.4 催化评价

在100 mL高压反应釜(Parr 4590)中评价样品在萘加氢反应中的催化性能。将催化剂(300目,0.15 g)、0.25 g萘和10 mL环己烷加入到反应釜中。经H₂净化5次后,将反应器加热到设定的反应温度,H₂加压至4.5 MPa,反应时间为1 h。反应产物在配有HP-1毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)的Agilent 7820A气相色谱仪上进行分析。

以萘为反应物,在微型固定床反应装置上进行

萘加氢反应测试。反应条件如下:催化剂(40~60目,0.15 g);反应温度为210或250 °C;反应压力为4 MPa;反应时间为10 h;原料进料流量为0.12 mL·min⁻¹(萘溶于正辛烷中,质量分数为5%);氢气流量为100 mL·min⁻¹;质量空速为1.6 h⁻¹。反应前,将催化剂置于恒温区,在H₂气氛下350 °C还原2 h,随后,待温度降至反应温度后进行反应。反应产物分析同液相产物的测试设备与条件一致。

Scheme 1为萘加氢反应过程示意图,其中,5、15和35表示十六烷值。



Scheme 1 Reaction path of the hydrogenation of naphthalene

2 结果与讨论

2.1 不同样品的表征

图1为不同样品的XRD图。结果表明,所采用的商业NH₄-ZSM-5和经焙烧后得到的H-ZSM-5均在2θ=7.9°、8.8°、22.3°出现了属于ZSM-5相的特征衍射峰,负载金属Pd后的0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)和0.1%Pd/H-ZSM-5(H)催化剂也基本保持了MFI型沸石的特征衍射峰和原有载体的结晶度,且未发现相应的PdO或Pd粒子(2θ=33.5°、33.8°)的衍射峰,这可

能是Pd的高分散度或Pd的负载量低所致。图2为NH₄-ZSM-5和H-ZSM-5及相对应0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)和0.1%Pd/H-ZSM-5(H)催化剂的SEM图。从图2可看到,经焙烧后得到的H-ZSM-5仍具有NH₄-ZSM-5相同的形貌特征,均为纳米颗粒堆积状,而负载金属Pd后未对沸石的形貌产生明显影响,相对应的ZSM-5粒径的大小也未发生显著变化。从N₂吸附-脱附等温线及孔径分布图(图S1, Supporting information)可以看出,所有催化剂在相对中压区

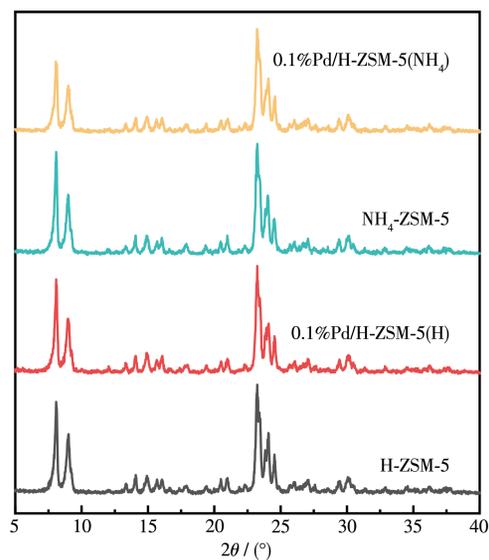
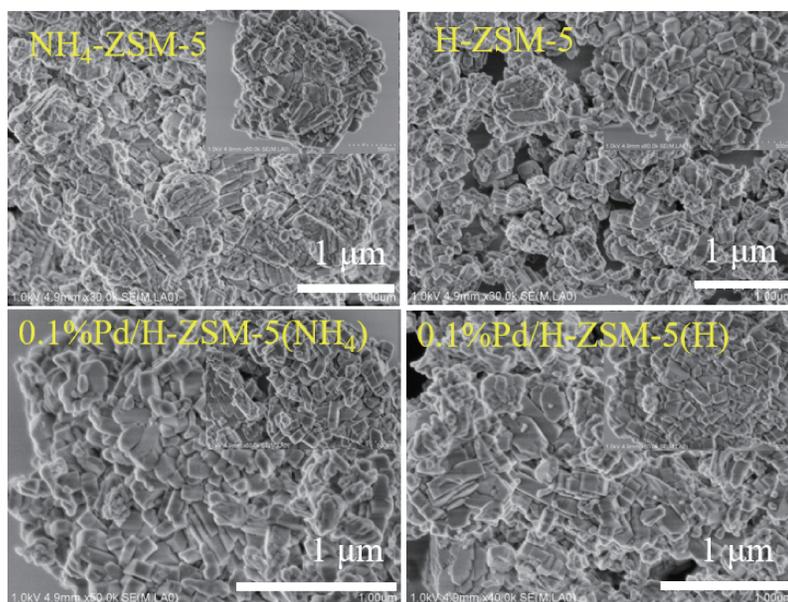


图1 不同样品的XRD图

Fig.1 XRD patterns of different samples



Inset: corresponding enlarged images

图2 不同样品的SEM图

Fig.2 SEM images of different samples

($p/p_0=0.4\sim 0.8$)均出现了明显的滞后环,这表明催化剂存在介孔结构。所有样品的介孔孔径分布主要集中在2~6 nm。表1为不同样品的织构参数(S_{BET} 、 S_{mic} 分别为总比表面积和微孔比表面积)。由表1可知,无论是0.1%Pd/H-ZSM-5(H)还是0.1%Pd/H-ZSM-5(NH_4),其微孔体积(V_{mic})基本保持不变。 NH_4 -ZSM-5的外比表面积(S_{ext})和介孔体积(V_{mes})略低于所制备的0.1%Pd/H-ZSM-5(NH_4),可能是在后续的浸渍和焙烧过程中 NH_4^+ 离子的分解所致。

图3为0.1%Pd/H-ZSM-5(H)和0.1%Pd/H-ZSM-5(NH_4)的TEM图。由TEM表征结果可看出,配位阳离子(H^+ 和 NH_4^+)的不同对所负载金属Pd物种的分散有很大影响。当负载金属Pd后,以 NH_4 -ZSM-5为载体所制备的催化剂上的Pd尺寸较小,且分布较为均匀;而以H-ZSM-5为载体所制备的催化剂上Pd颗粒有所聚集,且颗粒尺寸较大。因此,ZSM-5载体上配位的 NH_4^+ 有利于负载金属Pd物种的分散,这可以通过 H_2 化学吸附的结果进一步加以证实(表S1)。另外,无论是0.1%Pd/H-ZSM-5(H)还是0.1%Pd/H-ZSM-5(NH_4)上Pd粒径尺寸均大于ZSM-5的孔道尺寸(0.51 nm \times 0.55 nm和0.52 nm \times 0.58 nm),也表明负载

Pd物种主要位于ZSM-5的外表面。

为了探究载体与金属前驱物之间的相互作用,采用UV-Vis谱图对负载Pd物种后未焙烧的样品进行了表征。由图S2可看出,0.1%Pd/H-ZSM-5在485 nm附近出现明显的吸收峰,而0.1%Pd/ NH_4 -ZSM-5在此处的吸收峰较弱。据文献报道,负载Pd催化剂在电荷转移区和 $d-d$ 过渡区(分别在357和485 nm附近)出现的吸收峰,通常同大颗粒PdO的存在相关^[28]。因此,同0.1%Pd/H-ZSM-5相比,0.1%Pd/ NH_4 -ZSM-5在此处吸收峰较弱,可能是 NH_4^+ 与Pd具有一定的配位作用所致^[33],该配位作用利于Pd物种在ZSM-5上的分散。

负载金属Pd催化剂的Pd3d XPS谱图如图4所示。从图4可看出,0.1%Pd/H-ZSM-5(H)和0.1%Pd/H-ZSM-5(NH_4)中所负载Pd物种的Pd3d_{5/2}和Pd3d_{3/2}结合能分别在335.5~335.8 eV和340.3~340.6 eV之间,归属于金属Pd的0价态^[29-31]。2种催化剂的Pd3d_{5/2}和Pd3d_{3/2}结合能略有差异,与0.1%Pd/H-ZSM-5(H)相比,0.1%Pd/H-ZSM-5(NH_4)中Pd3d_{5/2}的结合能向更高的方向偏移(约0.3 eV)。

沸石载体配位阳离子的不同,可使载体与金属

表1 不同样品的结构参数

Table 1 Textural parameters of different samples

Sample	$S_{\text{BET}}^a /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{mic}}^b /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{ext}}^b /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{mic}}^b /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{mes}}^c /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
H-ZSM-5	442	340	102	0.14	0.11
0.1%Pd/H-ZSM-5(H)	442	343	99	0.14	0.10
NH_4 -ZSM-5	454	371	83	0.15	0.09
0.1%Pd/H-ZSM-5(NH_4)	457	357	100	0.15	0.13

^a Determined by the Brunauer-Emmett-Teller method; ^b Calculated by t -plot; ^c Derived by the density functional theory method from the adsorption branches of the isotherms.

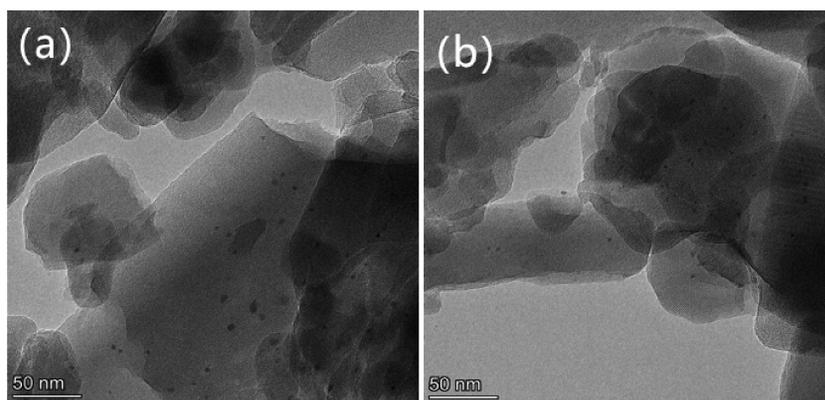


图3 0.1%Pd/H-ZSM-5(H) (a)和0.1%Pd/H-ZSM-5(NH_4) (b)的TEM图

Fig.3 TEM images of 0.1%Pd/H-ZSM-5(H) (a) and 0.1%Pd/H-ZSM-5(NH_4) (b)

前驱物之间产生不同的相互作用,不仅影响负载金属在载体上的分散,而且还会对载体的酸性产生一定影响。因此,采用NH₃-TPD对H-ZSM-5(NH₄-ZSM-5在550℃空气气氛中焙烧6h)及相对应的Pd/H-ZSM-5催化剂的酸性进行测定。由图5的NH₃-TPD曲线可知,H-ZSM-5分别在210~230℃和430~460℃附近出现2个明显脱附峰,这2个脱附峰可分别归因于吸附在弱酸和强酸位点上的NH₃脱附^[32]。相应

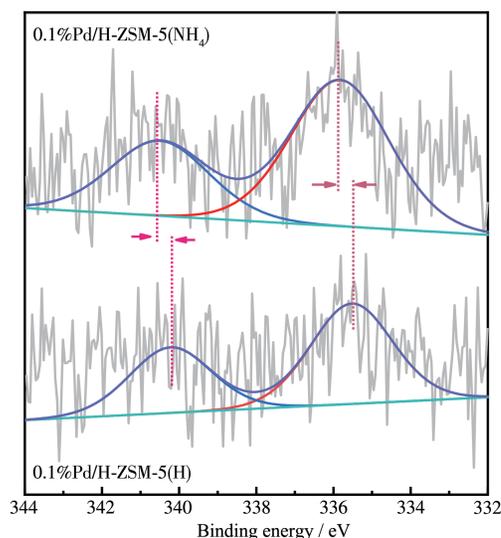


图4 0.1%Pd/H-ZSM-5(H)和0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)的Pd3d XPS谱图

Fig.4 Pd3d XPS spectra of 0.1%Pd/H-ZSM-5(H) and 0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)

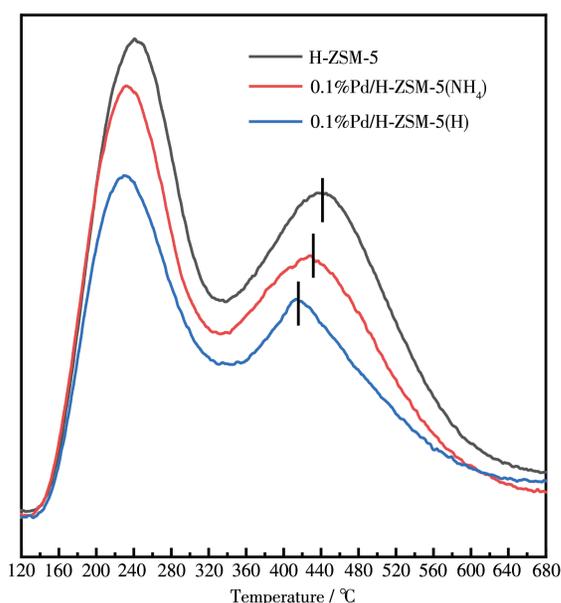


图5 不同样品的NH₃-TPD曲线

Fig.5 NH₃-TPD curves of different samples

地,所制备的2个Pd/H-ZSM-5催化剂(0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)和0.1%Pd/H-ZSM-5(H))均显示出与H-ZSM-5相似的NH₃-TPD曲线趋势,但同H-ZSM-5相比,2个Pd/H-ZSM-5催化剂无论在酸量还是酸强度上都有所降低。但是以NH₄-ZSM-5和H-ZSM-5为载体所制备的负载Pd催化剂的酸性有所不同,0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)的NH₃脱附峰面积和脱附峰温度均高于0.1%Pd/H-ZSM-5(H),表明0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)具有更多的酸性位点和较高的酸强度。由于0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)是经350℃焙烧和还原后得到的样品,为排除NH₄-ZSM-5自身分解的NH₃对结果的干扰,在0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)催化剂未吸附NH₃的条件下,对其进行了程序升温测试(图S3)。结果表明,0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)催化剂上并未检测到明显的NH₃脱附峰,这一结果表明其NH₃-TPD曲线上观察到的NH₃脱附来自其酸位点上吸附的NH₃。另外,通过FT-IR谱图可看到(图S4),与0.1%Pd/NH₄-ZSM-5催化剂相比,0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)催化剂在1453 cm⁻¹附近归属于NH₄⁺的振动峰消失,也进一步证明了其酸量的真实性^[33]。对于沸石负载金属双功能催化剂,沸石载体负载金属组分后,由于酸性位点被金属组分所覆盖,引起载体酸量的下降^[34-37],0.1%Pd/H-ZSM-5(H)和0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)在酸量和酸强度上的差异表明金属组分对酸性位的覆盖程度有所不同。

2.2 催化性能

2.2.1 萘加氢催化性能

表2为NH₄-ZSM-5和H-ZSM-5及相对应的0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)和0.1%Pd/H-ZSM-5(H)在萘加氢中的催化性能结果。从表2可以看出,NH₄-ZSM-5和H-ZSM-5载体均未检测到显著的活性。负载金属Pd后的样品都表现出明显的活性,表明金属Pd物种的存在是催化剂具有加氢功能的重要条件。从表2中催化结果还可以看出,0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)和0.1%Pd/H-ZSM-5(H)在萘加氢反应中的主要产物均为四氢萘,但其催化活性有较大差异。

众多研究表明,负载贵金属催化剂的催化加氢性能主要由金属催化加氢和溢流加氢所贡献^[37]。金属的加氢功能同金属的分散度密切相关,金属分散度的提高可增加暴露活性中心的数量,有利于加氢反应的进行。一般而言,金属小颗粒比大颗粒具有更高的催化活性^[16]。因而,具有较高Pd分散度和较小金属粒径的0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)催化剂表现出

较高的催化活性。在溢流加氢过程中,负载金属上形成的活性氢物种可以迁移到与负载金属邻近的酸性位点上,从而使芳烃可通过溢流的氢物种进行加氢^[38]。因此,催化剂的酸性对于溢流加氢有很重要的影响,这也是酸性载体负载的金属催化剂通常比非酸性载体负载的金属催化剂具有更高的芳烃加氢活性的重要原因。0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄) 在萘加氢反应中较高的催化活性同其较高的金属分散度和酸性密切相关。

为深入揭示金属分散度和酸性各自对 0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄) 和 0.1%Pd/H-ZSM-5(H) 催化剂加氢性能的影响,通过 NaCl 水溶液对 0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄) 和 0.1%Pd/H-ZSM-5(H) 进行交换,制备了 0.1%Pd/Na-ZSM-5(NH₄) 和 0.1%Pd/Na-ZSM-5(H) 样品,并考察其在萘加氢中的催化性能。NH₃-TPD 测试结果表明,经 NaCl 溶液交换后,0.1%Pd/Na-ZSM-5(NH₄) 和 0.1%Pd/Na-ZSM-5(H) 在 430~460 °C 归因于强酸位点上的 NH₃ 脱附峰消失,尽管其在 210~230 °C 附近的脱附峰强度也有所降低(图 S5)。表 3 催化结果表明,在相同的反应条件下,0.1%Pd/Na-ZSM-5(NH₄) 和 0.1%Pd/Na-ZSM-5(H) 萘加氢活性分别为 6.2% 和 3.6%,远低于 Na⁺ 交换前 Pd 基催化剂的活性(55.3% 和 25.2%),这一现象表明催化剂的酸性对加

氢性能的影响远大于金属分散度的影响,载体的酸性位特别是强酸位是溢流加氢的主要活性中心,溢流加氢是催化剂加氢功能的主体。

为了更好地考察以 NH₄-ZSM-5 和 H-ZSM-5 为载体所制备负载金属 Pd 催化剂的特点,进一步揭示沸石载体配位阳离子对金属 Pd 的分散度的影响,将所制备 0.1%Pd/NH₄-ZSM-5 和 0.1%Pd/H-ZSM-5 于 550 °C 焙烧,得到 0.1%Pd/H-ZSM-5(H)-550 和 0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)-550,并用于萘加氢反应中。从表 3 的催化结果可知,0.1%Pd/H-ZSM-5(H)-550 和 0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)-550 在萘加氢反应中的转化率均有所降低,但 0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)-550 的催化活性(36.2%)仍高于 0.1%Pd/H-ZSM-5(H)-550 的催化活性(20.3%),这可能是 0.1%Pd/H-ZSM-5(NH₄)-550 样品仍具有良好的金属分散度和更多的酸位所致。为了证实这一结果,对其进行 TEM 表征和 NH₃-TPD 测试。由 TEM(图 6)可知,同 350 °C 焙烧的催化剂相比,550 °C 焙烧的金属分散度均有所降低(表 S1),Pd 颗粒尺寸也相应增大。另外,NH₃-TPD 表征(图 S6)结果表明,经 550 °C 焙烧后,催化剂在低温和高温处的 NH₃ 脱附峰强度均明显降低,这可能是金属颗粒尺寸的增大覆盖了较多酸性位点或堵塞部分孔道所致。

表 2 不同样品的萘加氢催化结果

Table 2 Catalytic results of naphthalene hydrogenation over different samples^a

Catalyst	Naphthalene Conv. / %	Selectivity / %	
		Tetralin	Decalin
H-ZSM-5	0.18	100	—
NH ₄ -ZSM-5	0.19	100	—
0.1%Pd/H-ZSM-5(H)	25.2	100	—
0.1%Pd/H-ZSM-5(NH ₄)	55.3	100	—

^a Reaction conditions: 0.15 g catalyst; 0.25 g naphthalene; 10 mL cyclohexane; *p*=4.5 MPa; *t*=1 h; *T*=210 °C.

表 3 不同样品萘加氢催化结果

Table 3 Catalytic results of naphthalene hydrogenation over different samples^a

Catalyst	Naphthalene Conv. / %	Selectivity / %	
		Tetralin	Decalin
0.1%Pd/H-ZSM-5(H)	25.2	100	—
0.1%Pd/H-ZSM-5(NH ₄)	55.3	100	—
0.1%Pd/Na-ZSM-5(H)	3.6	100	—
0.1%Pd/Na-ZSM-5(NH ₄)	6.2	100	—
0.1%Pd/H-ZSM-5(H)-550	20.3	100	—
0.1%Pd/H-ZSM-5(NH ₄)-550	36.2	100	—

^a Reaction conditions: 0.15 g catalyst; 0.25 g naphthalene; 10 mL cyclohexane; *p*=4.5 MPa; *t*=1 h; *T*=210 °C.

此外,为了进一步揭示以 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ 为载体所制备的负载金属Pd催化剂的优越性,在微型固定床反应装置上对0.1%Pd/H-ZSM-5(H)和0.1%Pd/H-ZSM-5(NH_4)催化剂进行萘加氢反应测试。表4为萘加氢转化反应10 h后的催化结果。由表4可知,对于2种催化剂,无论反应温度是210 °C还是250 °C,反应10 h后,其主要产物均为四氢萘,而十氢萘相对较少。其中,随着反应温度升高,转化率有所提

升,十氢萘的选择性也相应增加,0.1%Pd/H-ZSM-5(NH_4)催化剂比0.1%Pd/H-ZSM-5(H)表现出更高的催化活性,其深度加氢能力也略强于0.1%Pd/H-ZSM-5(H)催化剂。结合之前表征可知,这可能是配位阳离子 NH_4^+ 与Pd相互作用,增强了金属Pd在 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ 载体表面上的分散,由于负载在 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ 载体上的金属具有较好的分散度和更多酸位,从而表现较好的加氢能力。

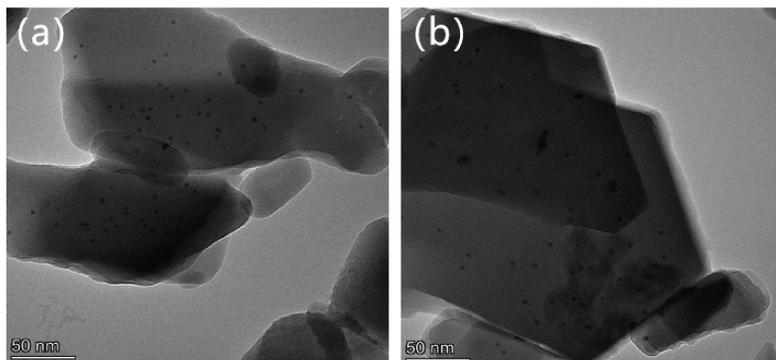


图6 0.1%Pd/H-ZSM-5(H)-550 (a)和0.1%Pd/H-ZSM-5(NH_4)-550 (b)的TEM图

Fig.6 TEM images of 0.1%Pd/H-ZSM-5(H)-550 (a) and 0.1%Pd/H-ZSM-5(NH_4)-550 (b)

表4 不同样品萘加氢催化性能

Table 4 Catalytic performances of naphthalene hydrogenation over different samples^a

Catalyst	Temperature/ °C	Naphthalene Conv. / %	Selectivity / %	
			Tetralin	Decalin
0.1%Pd/H-ZSM-5(H)	210	20.2	99.4	0.6
0.1%Pd/H-ZSM-5(NH_4)	210	40.3	98.5	1.5
0.1%Pd/H-ZSM-5(H)	250	43.2	99.1	0.9
0.1%Pd/H-ZSM-5(NH_4)	250	55.9	98.0	2.0

^a Reaction conditions: 0.15 g catalyst; $t=10$ h; $p=4$ MPa; MHSV (mass hour space velocity)= 1.6 h^{-1} ; $w_{\text{naphthalene}}=5\%$ (dissolved in n -octane).

2.2.2 金属Pd负载量的影响

以 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ 和H-ZSM-5为载体制备不同Pd负载量催化剂,并对其萘加氢考察。从表5催化结果可看到,与所制备的负载量为0.1%Pd催化剂

相比,随着负载量的提高,其主要产物仍为四氢萘,而萘加氢催化活性有所提高。但当负载量相同时,Pd/H-ZSM-5(NH_4)催化剂仍比Pd/H-ZSM-5(H)表现出更高的反应活性。

表5 不同Pd负载量催化剂的萘加氢催化性能

Table 5 Catalytic performances of naphthalene hydrogenation by different Pd load catalysts^a

Catalyst	Naphthalene Conv. / %	Selectivity / %	
		Tetralin	Decalin
0.1%Pd/H-ZSM-5(H)	25.2	100	—
0.1%Pd/H-ZSM-5(NH_4)	55.3	100	—
0.2%Pd/H-ZSM-5(H)	51.2	100	—
0.2%Pd/H-ZSM-5(NH_4)	78.0	99.6	0.4
0.3%Pd/H-ZSM-5(H)	68.4	100	—
0.3%Pd/H-ZSM-5(NH_4)	85.2	99.6	0.4

^a Reaction conditions: 0.15 g catalyst; 0.25 g naphthalene; 10 mL cyclohexane; $p=4.5$ MPa; $t=1$ h; $T=210$ °C.

3 结论

以商业多级孔 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ 和 H-ZSM-5 为载体和 H_2PdCl_4 为金属前驱物, 采用浸渍法制备了 Pd/ZSM-5 催化剂。沸石载体配位阳离子 (H^+ 和 NH_4^+) 对所制负载催化剂中 Pd 物种的分散、酸性及催化剂在萘加氢反应中的催化性能有很大影响。 ZSM-5 载体上配位的 NH_4^+ 不仅有利于负载金属 Pd 物种的分散, 使 Pd 在 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ 载体上具有较好的分散度, 而且所制备 $0.1\%\text{Pd/H-ZSM-5}(\text{NH}_4)$ 较 $0.1\%\text{Pd/H-ZSM-5}(\text{H})$ 具有更多的酸性位。较高的 Pd 分散度和较多的酸性位, 使 $0.1\%\text{Pd/H-ZSM-5}(\text{NH}_4)$ 在萘加氢反应中表现出比 $0.1\%\text{Pd/H-ZSM-5}(\text{H})$ 更优异的催化性能。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn>

参考文献:

- [1] Liu L, Corma A. *Chem. Rev.*, **2018**, **118**(110):4981-5079
- [2] Pradeep T, Chakraborty I. *Chem. Rev.*, **2017**, **117**(12):8208-8271
- [3] Sau T K, Rogach A L, Jackel F. *Adv. Mater.*, **2010**, **22**(16):1805-1825
- [4] Sun Q M, Fu X P, Si R, Wang C H, Yan N. *ChemCatChem*, **2019**, **11**(20):5093-5097
- [5] Gates B C. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**(3):511-522
- [6] Munnik P, Jongh P E, Jong K P. *Chem. Rev.*, **2015**, **115**(14):6687-6718
- [7] Bond G C. *Chem. Soc. Rev.*, **1991**, **20**(4):441-475
- [8] Wang N, Sun Q M, Bai R S, Li X, Guo G Q, Yu J H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, **138**(24):7484-7487
- [9] Zhang W, Wang H Z, Jiang J W, Sui Z J, Zhu Y A, Chen D, Zhou X G. *ACS Catal.*, **2020**, **10**(21):12932-12942
- [10] Yan P H, Kennedy E, Stockenhuber M. *J. Catal.*, **2021**, **396**:157-165
- [11] Li Y W, Wang Y D, Xu H M. *J. Catal.*, **2015**, **322**:1-13
- [12] Chandler B D, Schabel A B, Pignolet L H. *J. Catal.*, **2000**, **193**(2):186-198
- [13] Spieker W A, Regalbuto J R. *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, **56**(11):3491-3504
- [14] Zhang B, Sun G, Ding S P, Asakura H, Zhang J, Sautet P, Yan N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, **141**(20):8185-8197
- [15] Jaroszewska K, Feddyna M, Trawczynski J. *Appl. Catal. B*, **2019**, **255**:117756
- [16] Lou Y, Ma J, Hu W D, Dai Q G, Wang L, Zhan W C, Guo Y L, Cao X M, Guo Y, Hu P, Lu G Z. *ACS Catal.*, **2016**, **6**(12):8127-8139
- [17] Oudenhuijzen M K, Bokhoven J A, Miller J T, Ramaker D E, Koningsberger D C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(5):1530-1540
- [18] Huang J, Jiang Y J, Vegten N V, Hunger M, Baiker A. *J. Catal.*, **2011**, **281**(2):352-360
- [19] Zahmakiran M, Tonbul Y, Oezkar S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**(18):6541-6549
- [20] Tang T D, Yin C Y, Wang L F, Ji Y Y, Xiao F S. *J. Catal.*, **2008**, **257**(1):125-133
- [21] Park J I, Lee J K, Miyawaki J, Kim Y K, Yoon S H, Mochida I. *Fuel*, **2011**, **90**(1):182-189
- [22] Qi S C, Wei X Y, Zong Z M, Hayashi J I, Yuan X H, Sun L B. *ChemCatChem*, **2013**, **5**(12):3543-3547
- [23] Du M X, Qin Z F, Ge H, Li X K, Lu Z J, Wang J G. *Fuel Process. Technol.*, **2010**, **91**(11):1655-1661
- [24] Yasuda H, Sato T, Yoshimura Y. *Catal. Today*, **1999**, **50**(1):63-71
- [25] He T, Wang Y X, Miao P J, Li J Q, Wu J H, Fang Y M. *Fuel*, **2013**, **106**:365-371
- [26] Pang M, Liu C Y, Xia W, Muhler M, Liang C H. *Green Chem.*, **2012**, **14**(5):1272-1276
- [27] Shirai M, Rode C V, Mine E, Sasaki A, Sato O, Hiyoshi N. *Catal. Today*, **2006**, **115**(1/2/3/4):248-253
- [28] Espinosa-Alonso L, Jong K P D, Mweckhuysen B. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, **12**(1):97-107
- [29] Sangeetha P, Shanthil K, Rao K S R, Selvam P. *Appl. Catal. A*, **2009**, **353**(2):160-165
- [30] He C, Li P, Cheng J, Wang H L, Li J J, Li Q, Hao Z P. *Appl. Catal. A*, **2010**, **382**(2):167-175
- [31] Aytam H P, Akula V, Janmanchi K, Kamaraju S R R, Panja K R, Gurram K, Niemantsverdriet J W. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**(5):1024-1031
- [32] Li D, Fang L, Jie R, Sun Y H. *Appl. Catal. A*, **2003**, **241**(1/2):15-24
- [33] Pommier B, Gelin P. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, **1**(7):1665-1672
- [34] Parry E P. *J. Catal.*, **1963**, **2**(5):371-379
- [35] Rao R N, You N, Yoon S, Upare D P, Park Y K, Lee C W. *Catal. Lett.*, **2011**, **141**(7):1047-1055
- [36] Upare D P, Yoon S H, Lee C W. *Catal. Lett.*, **2012**, **142**(6):744-752
- [37] Park K C, Yim D J, Ihm S K. *Catal. Today*, **2002**, **74**(3/4):281-290
- [38] Lin S D, Vannice M A. *J. Catal.*, **1993**, **143**(2):539-553
- [39] Liu J J, Zhang H F, Lu N Y, Fan B B, Li R F. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, **59**(3):1056-1064