

催化剂与载体制备

烃类化合物炔键选择加氢 Pd-Pb/CaCO₃ 催化剂的改进

李长有, 杨乐夫, 黄波, 胡昱翔, 蔡俊修

(厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用 XRD 和 SEM 研究了 EDTA、草酸等助剂对沉淀 CaCO₃ 显微结构的影响, 结果表明, CaCO₃ 晶型及形貌随助剂不同而变化, 甚至同一助剂不同添加量亦会导致其晶相的显著差异。XRD 分析表明, 在草酸存在下, 沉积物为单一的方解石相, 该晶型的 CaCO₃ 对 Pd-Pb/CaCO₃ 催化剂呈现明显的模板效应。不同还原方法的尝试说明, 水合肼是一种好的还原剂。TEM 研究表明, 在适宜条件下对催化剂老化处理, 表面金属钯颗粒发生聚并, 并且由此带来部分氢化选择性的较大提高。

关键词: 苯乙炔; 炔键选择氢化; Lindlar 催化剂; 老化处理; 选择性

中图分类号: O623.124; O643.48 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-1143(2005)01-0044-06

Improvement on Pd-Pb/CaCO₃ catalyst for selective hydrogenation of acetylenic linkage in hydrocarbons

LI Chang-you, YANG Le-fu, HUANG Bo, HU Yu-xiang, CAI Jun-xiu

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Influences of additives (PVA, oxalic acid, EDTA, ZnCl₂) on microstructure of precipitated calcium carbonate (CaCO₃) were investigated using SEM and XRD. The results indicated that crystal form and shape of CaCO₃ vary with both type and quantity of the additives. XRD results showed that the deposit crystallized in calcite in the presence of oxalic acid, which exhibited distinct template effect in Pd-Pb/CaCO₃ system. The test results of different reduction methods showed that hydrazine hydrate was a good reducing agent. TEM images showed that palladium particles on the catalyst surface agglomerated after appropriate aging treatment and thus improved partial hydrogenation selectivity of the catalyst.

Key words: phenyl acetylene; acetylenic linkage selective hydrogenation; Lindlar catalyst; aging treatment; selectivity

CLC number: O623.124; O643.48 **Document code:** A **Article ID:** 1008-1143(2005)01-0044-06

Pd-Pb/CaCO₃ 催化剂问世已 50 多年^[1], 它以能高效地促进烃类及其他化合物中的炔键选择加氢而闻名, 在精细有机合成中占据着重要地位, 得到广泛应用。1966 年, 以该发明者命名的专用催化剂的组成和制备法被公开^[2]。尽管如此, 人们对它的研究和改进不断进行, 其中比较突出的是讨论了这二

元金属催化剂中第二组分 Pb 所起的作用^[3]、添加剂喹啉的毒化效应^[4]和对 Pd-Pb/CaCO₃ 的进一步修饰以提高它的加氢选择性^[5]。但是, 仍留下不少疑惑, 比如为什么必须采用较少见的 CaCO₃ 载体, 催化剂对其应该有什么要求; 在催化剂制备中除了常用的 HCOONa 还原剂外, 是否还有其他有效的还

收稿日期: 2004-09-03

作者简介: 李长有 (1979-), 男, 河南省平顶山市人, 在读硕士研究生, 研究方向为多相催化。

通讯联系人: 杨乐夫 (1973-), 男, 博士, 副教授。电话: 0592-2185944。

Copyright © 2005 by CNKI. All rights reserved. http://www.cnki.net

原方法, 不同还原剂所得 Pd-Pb/CaCO₃ 催化剂对选择加氢的影响有多大; 老化处理有利于催化氢化反应选择性的提高, 但具体的条件又该如何控制等。本文从 CaCO₃ 载体的效应、助剂添加量的多少、不同还原剂和老化处理影响等方面, 介绍了选择加氢催化剂 Pd-Pb/CaCO₃。

1 实验部分

1.1 载体与试剂

重质碳酸钙(AR), 氯化钡(AR), 浓盐酸(AR, 36%~38%), 无水碳酸钠(AR), 二水合氯化钙(AR), 聚乙烯醇(进口分装), 草酸(AR), 乙二胺四乙酸二钠(AR), 氯化锌(AR), 甲酸(AR), 乙酸铅(AR), 甲醛(AR), 水合联氨(AR), 苯乙炔(AR, 98%), 石油醚(AR), 喹啉(AR), 氢气(纯度 ≥ 99.99%)。

1. 新鲜 CaCO₃ 和催化剂制备

约 26.28 g CaCl₂·2H₂O、12.72 g NaCO₃ 分别溶于 36 mL 和 60 mL 去离子水中, 80 °C 下前者滴加到后者中去, 搅拌 1 h, 静置 12 h。分别添加草酸、EDTA、ZnCl₂ 和 PVA 等 CaCO₃ 晶型控制剂, 制备方法同上。

0.74 g PdCl₂ 于 1.8 mL 37% HCl 中溶解, 加 23 mL 去离子水, 调 pH 至 4.0~4.5, 稀释至 50 mL, 加入 9 g 新鲜制备的 CaCO₃, 在 75~85 °C 下强力搅拌 15 min。维持此温度, 加入 3 mL HCOONa 溶液

(约 0.7 N), 搅拌不停止, 稍后再加 2.3 mL HCOONa 溶液, 搅拌 40 min。35 mL 去离子水洗 8 次, 所得湿润催化剂转入三颈瓶, 依次加入 30 mL 去离子水、9 mL 7.7% PbAc₂ 溶液, 75~85 °C 下强力搅拌 45 min。布氏漏斗 25 mL 水洗 4 次, 尽量抽干, 然后在 60~70 °C 下真空干燥 2 h。对于以甲醛为还原剂, 则滴加 NaOH 溶液调 pH 值至 8~9, 80 °C 下促使还原发生, 不断补加 NaOH, 确保 pH 值恒定。采用水合肼时, 在室温下进行还原即可。

1.3 样品表征和加氢催化活性的测定

SEM、TEM 测试分别在 HITACHI S-520 扫描电子显微镜和 H-600 透射电镜上进行, 用 Rigaku Rotaflex D/Max-C 型转靶 X 射线粉末衍射仪(CuKα 射线, λ₁=0.154 06 nm, λ₂=0.154 43 nm) 进行样品的原位物相分析。催化剂评价在以苯乙炔为底物的选择加氢中进行, 产物组成用上海海欣 GG-950 气相色谱仪定量分析, 热导检测器检测, 色谱柱为 2 m 长钢柱, 流动相为 10% 1, 2, 3, 4-四(氰乙氧基)丁烷, 上海试剂厂 202 红色载体作固定相, 载气为 H₂, 流量 50 mL·min⁻¹, 柱温 110 °C, 检测器温度 110 °C, 气化室温度 140 °C。

结果与讨论

1. 助剂对载体晶型及催化剂性能的影响

不同助剂对沉淀 CaCO₃ 形貌的影响见图 1。

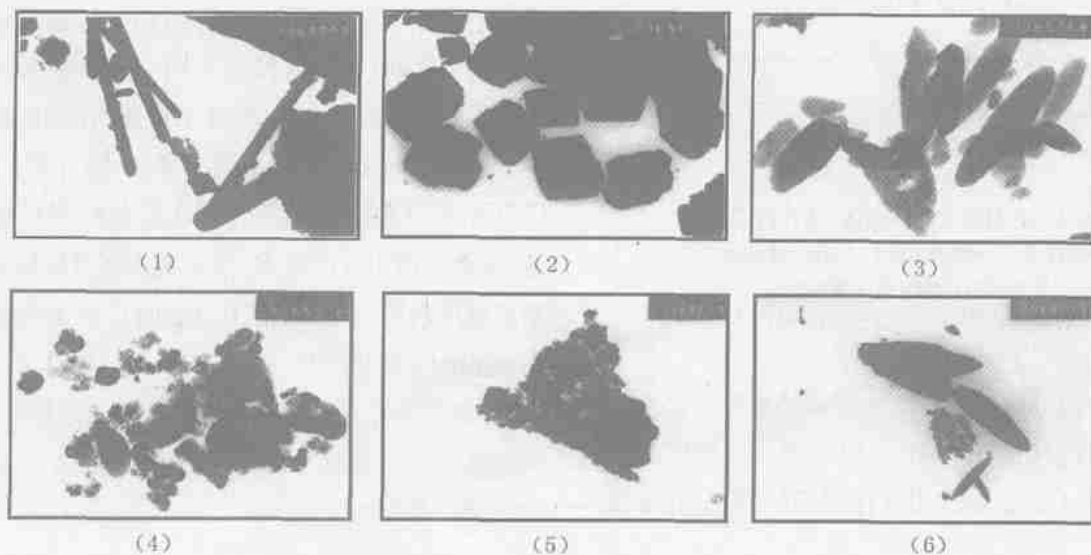


图 1 助剂对沉淀 CaCO₃ 形貌的影响

Figure 1 Influence of additives on morphology of precipitated CaCO₃

(1) PVA; (2) 草酸; (3) 无添加剂(商品级); (4) 无添加剂; (5) EDTA; (6) ZnCl₂

众所周知, 沉淀过程大致可分为两步: 成核和生长, 在此过程中, 溶液浓度和陈化温度是关键因素, 为了得到大颗粒的重质碳酸钙, 在制备过程中采用较稀的反应浓度和高的搅拌温度。于反应体系中添加不同的助剂, 控制合适的搅拌速率, 辅以其他必要的调变手段, 得到了不同形貌的碳酸钙。在未加分散剂的体系中, 样品外形不甚规整, 得到了方解石 (特征衍射峰 2θ 值为 29.44°) 和文石 (2θ 值为 26.26° 、 27.28° 和 45.88° 等) 的混晶; 而在含有草酸的体系中, 可以观察到较为规整的菱形颗粒, 初步推测其为典型的菱形方解石结构, 进一步的 XRD 测试也证实了这一点; 添加 EDTA, 得到的样品极易团聚且多呈现圆球状, 助剂存在时样品的 XRD 谱图见图 2, 由图 2 分析表明, 其大部分为球形球霰石结构 (2θ 值为 25.02° 、 27.18° 和 32.92° 等) 并掺杂少量方解石; 而在含有 $ZnCl_2$ 的体系中, 生成了形态独特的纺锤状碳酸钙颗粒, 同时伴有球形球霰石形成, XRD 显示为文石和球霰石两种晶型的混合; 在聚乙烯醇体系中, 大颗粒样品聚集的边缘, 粒子进一步生长, 形成大量规整的针状, 呈现典型的文石特征, XRD 测试显示其为文石和方解石晶型的混杂。

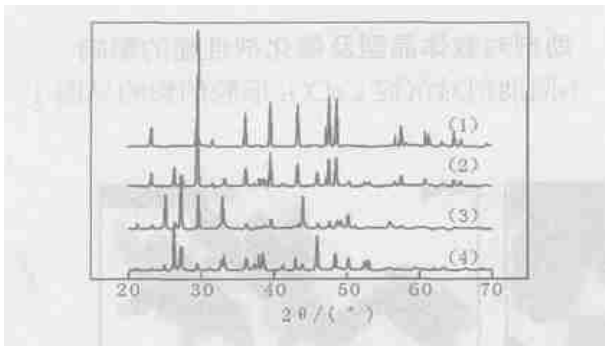


图 助剂存在时样品的 XRD 谱图

Figure XRD pattern of the samples in the presence of additives

(1) 草酸; (2) 无添加剂; (3) PVA; (4) EDTA; (5) $ZnCl_2$

关于不同分散剂体系中所得载体形貌及晶型的差异, 一种合理的解释是在 $CaCO_3$ 沉积过程中分散剂与成核粒子发生强的相互作用, 或分散剂分子吸

附于晶体表面, 封闭或活化活性生长点, 这种协同作用影响了 $CaCO_3$ 晶体的成核与生长, 从而改变晶体的晶型结构和形态。与没有分散剂存在时的混晶相比, 草酸的引入使晶体颗粒更为规整, 且从热力学上属亚稳态的文石向趋于稳定的方解石转变。分析可能是草酸解离出的大量 $-COO^-$ 与 Ca^{2+} 离子之间进行络合, 形成较强的 $Ca-O$ 键, 阻滞了某些晶面的生长, 并使沉积物的形貌发生改变。而在一定浓度范围的 EDTA 中, 大量超细粉的球形 $CaCO_3$ 颗粒形成, 粒径大大减小且趋于均匀, 由于分散剂的添加所引起的可溶性 Ca^{2+} 离子的增多可认为是致使 $CaCO_3$ 沉积过程加快的原因^[6]。

助剂对载体晶型及催化剂性能的影响见表 1, 各改性 Lindlar 催化剂活性均为 100%。常见的选择加氢催化剂有 Pd/C 、 Pd/Al_2O_3 和 $Pd/CaCO_3$ 等, 较之活性炭和氧化铝, $CaCO_3$ 载体能提供有效表面和适合的孔结构, 更利于催化剂与底物的接触, 同时使催化剂均匀分散而防止颗粒聚集烧结, 提高了使用稳定性。在 $CaCO_3$ 的三种晶相中, 方解石是热力学最稳定相, 球霰石为最不稳定相^[7]。一般认为, 在分散剂存在下, 更利于球霰石和文石的生成。

从表 1 看出, 在 EDTA 低添加量范围 ($0.2 \sim 0.25$ g) 内, 沉淀 $CaCO_3$ 以方解石和文石为主, 随着分散剂添加量的增多, 球霰石的含量增大, 文石和方解石相应减少, 但未对催化剂的活性和选择性产生明显的影响; 当添加量达到 0.45 g 时, 球霰石一跃成为主要晶相 (如图 3 所示), 同时带来该系列中相对较低的催化选择性。而对于草酸, 在宽的添加范围 ($0.2 \sim 0.4$ g) 内均得到了单一的方解石晶相 $CaCO_3$, 但分散剂引入量对催化氢化选择性影响显著, 随着草酸引入的增多, 催化剂选择性整体呈现先增后减的趋势, 添加量在 0.3 g 时反应吸氢速率适中, 选择性最优 (92.5%)。与空白催化剂相比, $ZnCl_2$ 改性后的催化剂仍表现出较低的选择性, 分散剂效果不明显似乎可归结为沉淀 $CaCO_3$ 仍以文石和球霰石晶相为主所致。

表 1 助剂对载体晶型及催化剂性能的影响
Table 1 Influence of additives on crystal form of CaCO₃ and performance of the catalyst

还原剂	结晶类型	产物组成 / %		V(H ₂) / mL	时间 / min	选择性 / %
		Φ-CH=CH ₂	Φ-CH ₂ =CH ₃			
	方解石, 文石	78.89	21.11	320	90	78.89
EDTA(0.2 g)	方解石, 文石, 球霏石	75.5	24.5	330	210	75.5
EDTA(0.25 g)	方解石, 文石	85.72	14.28	300	110	85.72
EDTA(0.3 g)	方解石, 球霏石, 文石	83.96	16.04	310	175	83.96
EDTA(0.33 g)	方解石, 球霏石, 文石	83.16	16.84	300	130	83.16
EDTA(0.4 g)	方解石, 球霏石, 文石	84.35	15.65	310	160	84.35
EDTA(0.45 g)	球霏石, 方解石, 文石	71.6	28.4	340	180	71.6
草酸(0.2 g)	方解石	81.26	18.74	320	105	81.26
草酸(0.25 g)	方解石	87.93	12.07	260	70	87.93
草酸(0.3 g)	方解石	92.5	7.5	275	90	92.5
草酸(0.33 g)	方解石	75.35	24.65	320	100	75.35
草酸(0.4 g)	方解石	76.01	23.99	335	120	76.01
ZnCl ₂ (0.2 g)	文石, 球霏石, 方解石	84.7	15.3	310	85	84.7
ZnCl ₂ (0.25 g)	文石, 球霏石, 方解石	82.4	17.6	300	70	82.4

加氢条件: $m(\Phi-C\equiv CH) = 1.2 \text{ g}$, $m(\text{催化剂}) = 120 \text{ mg}$, $m(\text{喹啉}) = 100 \text{ mg}$, $V(\text{石油醚溶剂}) = 20 \text{ mL}$, $28 \text{ }^\circ\text{C}$, 常压。

H₂“充分”(饱和)吸收时的选择性: 指不再有 H₂ 被吸收或者反应变得十分缓慢时的选择性。

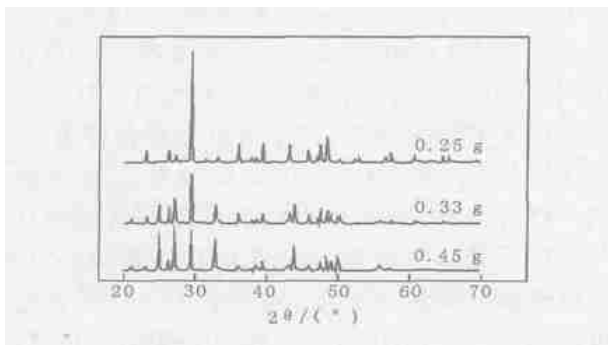


图 3 EDTA 存在时沉淀 CaCO₃ 的 XRD 谱图

Figure 3 XRD pattern of precipitated CaCO₃ in the presence of EDTA

不同还原方法的尝试

通常采用甲酸钠作还原剂制取 Pd-Pb/CaCO₃ 催化剂。该实验选用多种还原方法(甲酸钠、甲醛及水合肼)制备碳酸钙负载钯铅催化剂(采用市售重质碳酸钙为载体,方解石晶型),并考察了在苯乙炔选择加氢中相应的催化反应性能,结果列于表 2。由表 2 可见,不同还原剂对氢化反应选择性影响较大,以甲醛和水合肼还原制备的 Pd-Pb/CaCO₃ 催化剂活性相当且较高,但选择性较差,甲酸钠还原制备的催化剂的选择性则明显高于前两者。

表 不同还原剂对催化剂性能的影响
Table Influence of reducing agents on performance of Pd-Pb/CaCO₃ catalyst

还原剂	还原温度	老化条件	产物组分 / %		V(H ₂) / mL	时间 / min	选择性 / %
			Φ-CH=CH ₂	Φ-CH ₂ =CH ₃			
HCOONa 3 mL+ 2.3 mL	80 °C	—	89.81	10.19	270	85	89.81
HCOONa 3 mL+ 2.3 mL	80 °C	370 °C, 1 h	97.23	2.77	260	100	97.23
HCHO 30 mL	80 °C	—	76.6	23.4	320	100	76.6
HCHO 30 mL	80 °C	370 °C, 1 h	97.59	2.41	255	90	97.59
N ₂ H ₄ ·H ₂ O 1.6 mL	25 °C	—	82.72	17.28	315	90	82.72
N ₂ H ₄ ·H ₂ O 1.6 mL	25 °C	370 °C, 1 h	95.66	4.34	265	90	95.66

用不同还原剂制备的催化剂的 TEM 图见图 4。程度有关(HCHO > N₂H₄·H₂O > HCOONa)。

由图 4 可以看出,催化剂的活性似与负载钯的还原

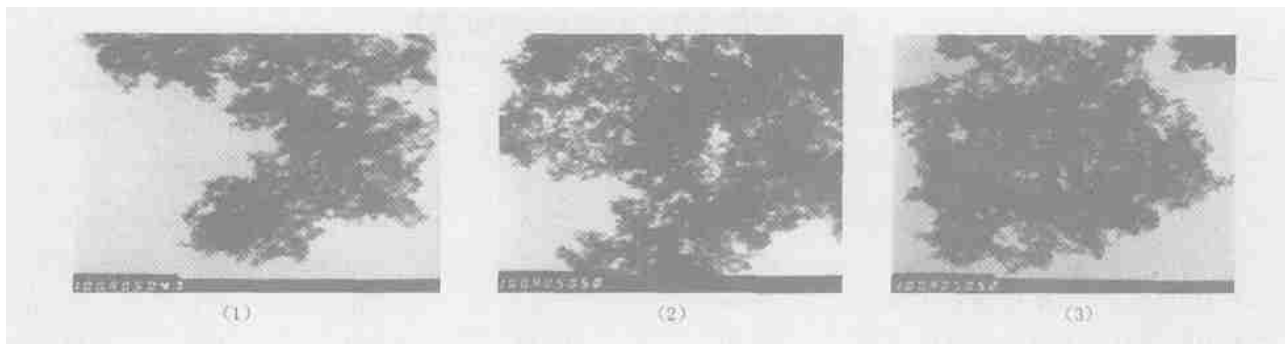


图 4 用不同还原剂制备的催化剂的透射电镜照片
Figure 4 TEM pictures of catalyst reduced by different agents
 (1) 3 mL+ 2. 3 mL HCOONa; (2) 1. 6 mL $N_2H_4 \cdot H_2O$; (3) 30 mL HCHO

三种还原方法中, 甲醛还原制备催化剂过程相对复杂, 需使用适量的甲醛, 且在还原过程中还需不断补加 NaOH 以确保溶液的 pH 值维持在 8~ 9, 因而不利于催化剂的大量制备。相比之下, 以甲酸钠为还原剂制备催化剂过程简单, 仅需一次性加入还原剂即可确保 pH 值在 8~ 9 ($HCOONa$ 水解可使溶液的 pH 值达到 8~ 9), 且该法具有毒害小、价格低廉等优点, 适合大量制备催化剂, 因而以甲酸钠还原制备 Pd-Pb/ $CaCO_3$ 催化剂具有甲醛法无可比拟的优点。此外, 水合肼还原 Pd(II) 在室温下即可进行, 对溶液 pH 值亦无特殊要求, 因此也不失为一种好的还原剂。

3 老化处理

表 3 显示各改性 Lindlar 催化剂老化处理前后对苯乙炔选择氢化反应的催化性能, 产物为苯乙烯和乙苯。对于空白催化剂(未加助剂), 载体为文石

和方解石的混晶, 其选择性只有 78.89%, 热处理对氢化选择性影响不大。与空白催化剂相比, EDTA 和 $ZnCl_2$ 改性后的催化剂仍表现了较低的选择性(见图 1), 而草酸的添加(0.3 g)使其在未经任何老化处理的情况下即可达到 92.5%, 因而可认为是草酸的引入致使催化剂载体朝着利于方解石晶相形成的方向转变所致。发现载体晶型变化对 Pd 催化剂的催化活性存在着诱导模板效应^[8], 这种载体的模板效应在 Pd-Pb/ $CaCO_3$ 中得到体现。从表 3 可看出, 各助剂改性的催化剂经老化处理后其部分氢化选择性皆有较大提高, 其中以草酸最为显著, 经适宜处理后达到 98.2%, 这在其他改性剂是无法企及的。此外, 采用甲醛和水合肼还原制备的催化剂老化处理后其部分氢化选择性也有显著提高, 以甲醛还原的催化剂最为明显, 氢气中 370 °C 下老化 1 h, 可使选择性由 76.6% 提高到 97.59% (见图 2)。

表 3 老化处理对催化剂性能的影响
Table 3 Influence of aging treatment on performance of Pd-Pb/ $CaCO_3$ catalyst

添加剂	老化条件	产物组分 / %			$V(H_2)$ / mL	时间 / min	转化率 / %	选择性 / %
		$\Phi-CH=CH_2$	$\Phi-CH_2=CH_3$	$\Phi-C-CH$				
—	—	78.89	21.11	—	320	90	100	78.89
—	375 °C, 1 h	83.68	16.32	—	310	100	100	83.68
EDTA (0.33 g)	—	83.16	16.84	—	300	130	100	83.16
EDTA (0.33 g)	365 °C, 1 h	92.06	7.94	—	280	120	100	92.06
EDTA (0.33 g)	370 °C, 1 h	97.40	2.60	—	280	180	100	97.40
EDTA (0.33 g)	375 °C, 1 h	88.38	1.89	9.73	250	170	90.27	97.91
草酸 (0.28 g)	—	83.53	16.47	—	460	125	100	83.53
草酸 (0.28 g)	370 °C, 1 h	97.71	2.29	—	270	210	100	97.71
草酸 (0.28 g)	375 °C, 1 h	37.06	0.19	62.75	100	180	37.25	99.48
草酸 (0.3 g)	—	92.5	7.5	—	275	90	100	92.5
草酸 (0.3 g)	370 °C, 1 h	94.2	5.8	—	280	120	100	94.2
草酸 (0.3 g)	375 °C, 1.5 h	98.2	1.8	—	210	85	100	98.2
草酸 (0.3 g)	380 °C, 1 h	97.7	2.3	—	210	70	100	97.7

老化处理后催化剂的 TEM 图见图 5。与图 3 对比可以看出, 热处理改变了催化剂上金属钯的分布, 其团聚程度大大加深; 不同还原剂制备所得催化

剂经老化处理均有类似行为, 这似乎与其氢化选择性的显著提高存在某种必然的联系。

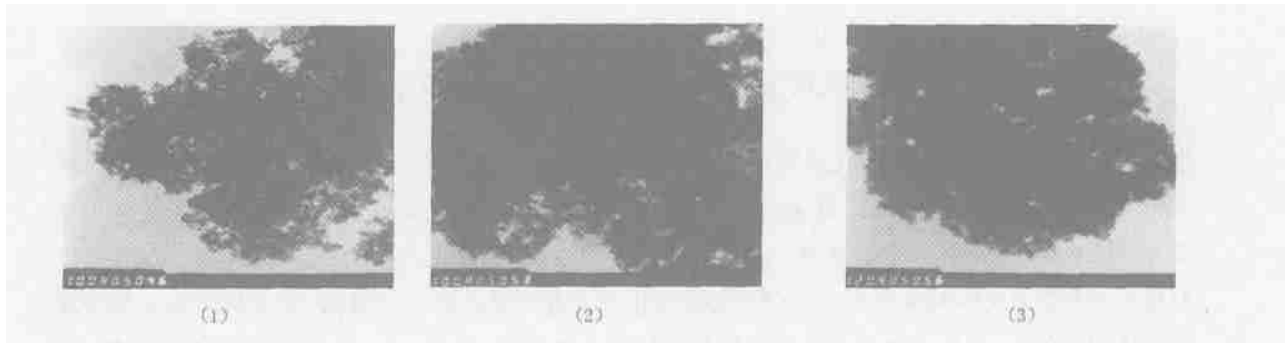


图 5 老化处理后催化剂的透射电镜照片

Figure 5 TEM pictures of the catalyst after aging treatment

(1) 370 °C, 1 h(HCOONa 还原); (2) 370 °C, 1 h(N₂H₄·H₂O 还原); (3) 370 °C, 1 h(HCHO 还原)

基于钯的多相氢化反应对催化剂的表面结构和形态是敏感的^[9]。金属钯在氢气中不稳定, 易于发生形态的变化及重组, 这些变化可能是由于生成了钯的β氢化物的缘故, 这类似于大多数金属盐、毒化物所起的作用, 都是通过改变钯颗粒的形状、尺寸乃至表面结构以达到提高钯催化剂反应选择性的目的^[9]。认为在氢气氛围中对催化剂进行热处理, 催化剂表面金属钯颗粒团聚程度加重, 随着粒子尺寸的增大, “平台型”钯原子数目增多, 形成大量低能平滑表面, 一定程度上抑制了催化剂上金属钯的某些活性位, 降低了其催化活性, 从而实现部分氢化选择性的显著提高。

3 结 语

(1) CaCO₃ 晶型及形貌随助剂不同而变化。CaCO₃ 有文石、方解石和球霏石三种晶型, 有些晶型的 CaCO₃ 载体不利于苯乙炔的选择加氢, 因而有必要在载体制备过程中添加助剂以控制其晶型。而草酸作为晶体改性剂有利于方解石晶相的生成, 具有这种晶型的 CaCO₃ 对 Pd-Pb/CaCO₃ 催化剂呈现的模板效应最为明显, 助剂添加量应有具体标准。

(2) 以甲酸钠还原制备 Pd-Pb/CaCO₃ 催化剂具有甲醛法无可比拟的优点。此外, 水合肼也不失为一种好的还原剂。

(3) 选择适宜的老化处理条件能够明显地改进

Lindlar 催化剂加氢选择性, 氢气中的热处理促使钯微晶的表面形态及结构发生改变可用来解释老化处理前后催化剂选择性上的这种显著差异。

参考文献:

- [1] Lindlar H. Ein neuer katalysator für selektive hydrierungen [J]. *Helv Chim Acta*, 1952, 35(2): 446-450.
- [2] Lindlar H, Dubuis R. Palladium catalyst for partial reduction of acetylenes[J]. *Org Synth*, 1966, 46: 89-92.
- [3] Ulan J G, Maier W F, Smith D A, et al. Rational design of a heterogeneous Pd catalyst for the selective hydrogenation of alkynes[J]. *J Org Chem*, 1987, 52(14): 3132-3142.
- [4] Fukuda T. The poisoning effect of lead acetate and quinoline[J]. *Bull Chem Soc Japan*, 1959, 32(4): 420-421.
- [5] Rajaram J, Narula A P S, Chawla H P S, et al. Semihydrogenation of acetylenes[J]. *Tetrahedron*, 1983, 39(13): 2315-2322.
- [6] Xiang L, Xiang Y, Wang Z G, et al. Influence of chemical additives on the formation of superfine calcium carbonate [J]. *Power Technology*, 2002, 126(2): 129-133.
- [7] 杨庆峰, 顾安忠, 刘阳桥, 等. PAA 与 PBTCA 对 CaCO₃ 显微结构的影响[J]. *无机材料学报*, 2002, 17(3): 559-565.
- [8] Yang L F, Shi C K, He X E, et al. Catalytic combustion of methane over PdO supported on Mg-modified alumina [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2002, 38(2): 117-125.
- [9] Maier W F. On the wizardry of heterogeneous palladium catalysis[J]. *Chem Ind (Dekker)*, 1988, 33: 212-231.