

Pd 含量对催化剂加氢脱氧性能的影响

杜君臣^{1,2}, 陈玉保³, 赵永彦³, 张爱敏^{1,2}, 陶峰¹, 杨顺平³

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106)

(2. 昆明贵研催化剂有限责任公司 贵金属催化技术与应用国家地方联合工程实验室, 云南 昆明 650106)

(3. 云南师范大学, 云南 昆明 650500)

摘要: 采用浸渍法制备了系列不同 Pd 含量的催化剂, 通过 XRD、H₂-TPR、BET 等分析表征技术和以油酸甲酯为模型化合物的加氢反应体系, 考察了 Pd 含量对催化剂催化加氢脱氧性能和催化加氢饱和性能的影响。结果表明, 适量的 Pd 有助于提高 Pd 在载体上的分散度, 减小其与载体的相互作用强度, 从而可提高催化剂的加氢脱氧性能和加氢饱和性能, 也可使油酸甲酯的加氢脱氧方式越容易按加氢脱羧或脱羰的方式进行; 2%Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂的催化加氢脱氧转化率和加氢饱和转化率均为 100%, 且加氢脱氧方式完全按加氢脱羧或脱羰方式进行。

关键词: 加氢脱氧; 加氢饱和; 催化剂; 钯; 氧化铝

中图分类号: O614.82⁺3; O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0252-05

航空煤油是目前国际上需求量最大的液体燃料之一, 是国家的战略性物资。传统航空煤油主要来自于石油资源的催化裂化和加氢裂化。目前航空业面临着全球原油资源短缺和二氧化碳减排的双重压力, 寻找低碳、环保、可持续发展的航空替代燃油已成为国际研究的热点^[1,2]。

国际航空运输协会多年的研究和评估认为, 以油脂(主要成分为三脂肪酸甘油酯, 脂肪酸链长一般为 C₁₂~C₂₄)^[3]为原料, 采用两段加氢工艺制备的生物航空煤油(主要成分为 C₉~C₁₅ 的正构、异构烷烃)^[4]安全可靠, 能有效提高燃油效率, 减少碳排放^[2,5]。但两段加氢工艺为多步集成工艺, 油脂加氢脱氧过程和烷烃裂化异构化过程分别在不同反应器和不同催化剂上进行, 整个过程需要多个反应器, 多种催化剂, 其工艺复杂, 氢耗和能耗高, 设备投入大, 使得生物航空煤油生产成本过高^[6]。若是油脂转化为航空煤油只经过一步反应实现, 就能减少操作步骤, 降低氢耗和能耗, 从而降低生产成本。要使油脂经一步催化加氢反应转化为生物航空煤油, 就需要构建出具有双键饱和功能、酯基脱氧功能、烷烃裂化功能和异构化功能的多功能催化剂^[7]。

Snare、Lestari、王铁军等课题组^[8-15]对脂肪酸、脂肪酸甲酯、三脂肪酸甘油酯等进行加氢脱氧实验研

究, 发现三脂肪酸甘油酯及其模型化合物转化为烷烃有 3 种实现途径: 加氢脱氧, 加氢脱羧和加氢脱羰。加氢脱氧为三脂肪酸甘油酯或其模型化合物中的氧通过与氢气结合转化为水的形式除掉, 其它部分转化为偶数碳正构烷烃; 加氢脱羧则为三脂肪酸甘油酯或其模型化合物中的氧以二氧化碳和水的形式除掉, 其它部分转化为奇数碳正构烷烃; 加氢脱羰则为三脂肪酸甘油酯或其模型化合物中的氧以二氧化碳的形式除掉, 其余转化为奇数碳正构烷烃。在这 3 种途径中, 以加氢脱氧的氢耗最高, 产生的水最多; 以加氢脱羧的氢耗最小, 不产生水; 加氢脱羰的氢耗量为加氢脱氧氢耗的 1/2, 产生的水量也为加氢脱氧方式的 1/2。Serra 等^[16]研究发现, 大量水的存在会使常用的担载型贵金属/分子筛催化剂活性位中毒。这也是目前生物航空煤油制备没有采用一步加氢工艺而采用两段加氢工艺的一项重要原因。

本课题组先前研究了活性组分种类对催化剂催化加氢脱氧性能的影响。结果发现, Pt、Pd、Ru 催化加氢脱氧方式均以加氢脱羧(或脱羰)反应为主, 而 Pd 基本以完全脱羧(或脱羰)方式进行。Wang 等^[17]研究发现, 降低载体强 Lewis 酸中心含量, 能抑制加氢脱氧反应的发生, 使加氢脱氧方式更多的朝加氢脱羧或脱羰的方向进行。

收稿日期: 2015-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(21266032)

作者简介: 杜君臣, 男, 1988 年生, 硕士, 昆明贵金属研究所稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106, 电话: 0871-68316562, E-mail: junchen.du@spmatalyst.com

本工作在以上研究基础上,选用贵金属 Pd 为活性组分,选用弱 Lewis 酸为主的 γ - Al_2O_3 为载体,采用等体积浸渍法制备了系列不同 Pd 含量的催化剂,以油酸甲酯加氢反应为探针反应,考察了 Pd 含量对催化剂加氢脱氧性能和加氢饱和性能的影响,以期油脂一步加氢制备航空煤油的多功能催化剂的开发和调控提供理论依据。

1 实验

试剂:油酸甲酯为天津精细化工研究所产品; $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 γ - Al_2O_3 为自制;氢气纯度为 99.99%。

催化剂制备:按 Pd 含量在催化剂中的质量分数为 1%、2%、3%、4%、5% 计算所需要的 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 用量,用去离子水配制好一定量的 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,将一定量的 γ - Al_2O_3 粉末置于配好的 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,用超声分散 30 min,加热搅拌至水分基本蒸干。120 °C 过夜干燥,马弗炉中 500 °C 焙烧 5 h,研细。催化剂使用前均在 300 °C/1 MPa 的氢压下还原 6 h。5 种不同 Pd 含量催化剂分别记为 1%Pd/ γ - Al_2O_3 , 2%Pd/ γ - Al_2O_3 , 3%Pd/ γ - Al_2O_3 , 4%Pd/ γ - Al_2O_3 , 5%Pd/ γ - Al_2O_3 。

催化剂表征:X 射线衍射 (XRD) 分析采用日本理学 D/MAX-2000 型全自动 X 射线衍射仪进行,辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),管电流 40 mA,管电压 40 kV。比表面积采用美国康塔公司 NOVA2000 e 型比表面和孔隙度分析仪测试, N_2 吸附温度为 77 K,采用 BET 法计算比表面积、孔容和孔径。 H_2 -TPR 分析采用美国康塔公司 CHEMBET 3000 型化学吸附仪完成,将 100 mg 催化剂装于 U 形管中,通入 Ar 气流(流速 75 mL/min),以 10 °C/min 速率升温至 200 °C 并维持 1 h,进行预处理,冷却至室温,用 10.2% H_2 /Ar 混合气(流速 75 mL/min)进行程序升温还原,以 10 °C/min 速率升温至 800 °C,用 TCD 检测器检测 H_2 消耗。催化剂中贵金属 Pd 分散度测定采用 CO 脉冲吸附法,所用仪器同样为 CHEMBET 3000 型化学吸附仪,首先将样品在 450 °C H_2 /He 中还原处理 2 h,所用气体流速为 75 mL/min,之后切换成纯 He,吹扫催化剂表面吸附或残留的 H_2 ,待反应炉温度降至 80 °C 后,稳定 30 min,之后脉冲注入高纯 CO,采用的脉冲定量管为 64 μL ,用 TCD 记录催化剂对 CO 吸附峰的变化,直至 TCD 上峰形保持不变。计算时假定 Pd 对 CO 的吸附位为单分子吸附,按 CO/Pd 原子摩尔比为 1:1 计算催化剂中贵金属 Pd 的分散度。

催化剂活性测试:催化剂的催化性能评价在 100 mL 的高压反应釜中进行。油酸甲酯为 12 g,催化剂用量为 1.2 g, H_2 压力为 3 MPa,在 300 °C 下搅拌反

应 6 h。最终液态反应产物通过 Agilent 7890A-GC/MS (色谱柱为 HP-5,检测器为 FID) 进行分析。催化加氢饱和性能评价:将油酸甲酯中 $-\text{C}=\text{C}-$ 转化为 $-\text{C}-\text{C}-$ 的分数作为评价催化剂加氢饱和性能的指标,定义 $C_S=[M(\text{T}_0)-M(\text{U})]/M(\text{T}_0)\times 100\%$,其中 $M(\text{T}_0)$ 和 $M(\text{U})$ 分别为反应前油酸甲酯质量分数和反应后含 $-\text{C}=\text{C}-$ 的脂类有机物的质量分数;催化加氢脱氧性能评价:将油酸甲酯的转化效率作为评价催化剂催化加氢脱氧性能的指标,定义 $C_D=[M(\text{T}_0)-M(\text{O})]/M(\text{T}_0)\times 100\%$,其中 $M(\text{T}_0)$ 和 $M(\text{O})$ 分别为油酸甲酯反应前后的质量分数;催化加氢脱氧方式评价:油酸甲酯按加氢脱氧方式脱氧生成 C_{18} ,按加氢脱羧(或脱羧)方式脱氧生成 C_{17} ,以 $\text{C}_{17}/\text{C}_{18}$ 作为衡量催化剂加氢脱氧方式的主要依据。

2 结果与讨论

2.1 催化剂物相结构分析

图 1 为 1%~5%Pd/ γ - Al_2O_3 催化剂的 XRD 图谱。由图可见,1%~5%Pd/ γ - Al_2O_3 催化剂在 $2\theta=40^\circ$ 左右处有明显的金属 Pd (111) 晶面特征衍射峰,而在 $2\theta=46^\circ$ 左右处的 Pd (200) 晶面衍射峰与 γ - Al_2O_3 催化剂的 46° 左右处的衍射峰发生重叠,导致 Pd (200) 晶面衍射峰不明显。1%~5%Pd/ γ - Al_2O_3 催化剂在 $2\theta=46.1^\circ$ 、 66.8° 处能看到明显的 γ - Al_2O_3 特征衍射峰,这说明 Pd 含量的变化基本不影响载体的晶相^[18]。

2.2 催化剂比表面积、孔容、平均孔径分析

表 1 为不同 Pd 含量催化剂的比表面积、孔容和平均孔径的对比。由表可见,负载不同含量 Pd 之后的催化剂相比于空白载体,比表面积、孔容、平均孔径均出现了一定程度的下降,并且随着负载量的增大,比表面积下降越多。这说明活性组分负载量越多,载体

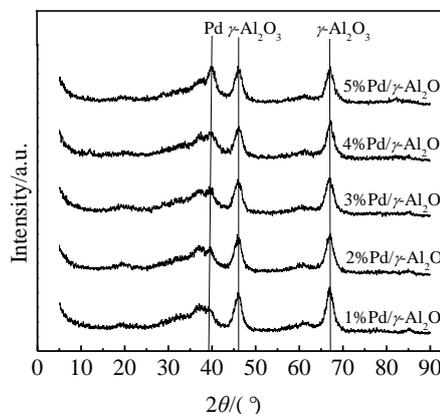


图 1 不同 Pd 含量催化剂的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of catalysts with different Pd contents

表 1 不同 Pd 含量催化剂的比表面积、孔容和平均孔径
Table 1 Specific surface area, pore volume and average pore diameter of catalysts with different Pd contents

Catalyst	Surface area/ m ² g ⁻¹	Pore volume/ cm ³ g ⁻¹	Average pore diameter/nm
γ-Al ₂ O ₃	203.58	0.3929	3.86
1%Pd/γ-Al ₂ O ₃	202.89	0.3850	3.81
2%Pd/γ-Al ₂ O ₃	198.39	0.3838	3.71
3%Pd/γ-Al ₂ O ₃	192.41	0.3920	3.82
4%Pd/γ-Al ₂ O ₃	189.85	0.3910	3.81
5%Pd/γ-Al ₂ O ₃	182.54	0.3879	3.85

孔道被占据越多^[19]。

2.3 催化剂氢气程序升温还原 (H₂-TPR) 分析

图 2 为不同 Pd 含量催化剂的 H₂-TPR 图谱。由图可见, 1%~5%Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂均在 100 °C 左右出现 1 个倒峰, 此峰被认为是室温下被还原的 PdO 吸附 H₂ 后的 PdH_x 分解峰^[20]; 2%~5%Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂均在 150 °C 左右出现 1 个耗氢峰, 此峰被认为是与载体存在着弱相互作用的 PdO (即载体通过物理吸附吸附的 PdO) 的还原峰; 1%~4%Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂在 300~450 °C 出现各出现了 1 个耗氢峰, 此峰被认为是与载体存在着强相互作用的 PdO 物种 (即载体通过化学吸附吸附的 PdO) 的还原峰^[21]。通过 H₂-TPR 图谱可以发现, 随着 Pd 负载量的减少, 300~450 °C 的耗氢峰不断向高温方向移动, 说明随着负载量的减少, PdO-Al₂O₃ 的相互作用越来越强。

2.4 Pd 分散度分析

表 2 为采用 CO 脉冲吸附, 半定量计算的 Pd 在不同含量催化剂上的分散度表征结果。由表可见, 不同 Pd 含量催化剂上 Pd 的分散度呈现出一定的差异性。1%~4%的 Pd 催化剂上, Pd 分散度随着负载量的增大而增大。结合 H₂-TPR 表征可见, Pd 在不同含量催化剂上的分散度与 PdO-Al₂O₃ 的相互作用存在一定的关联性,

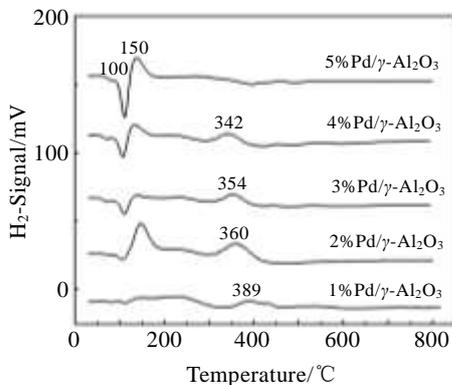


图 2 不同 Pd 含量催化剂的 H₂-TPR 图谱

Fig.2 H₂-TPR profiles of catalysts with different Pd contents

表 2 不同 Pd 含量催化剂上 Pd 的分散度
Table 2 Dispersion of Pd over catalysts with different Pd contents

Catalyst	Dispersion/%
1%Pd/γ-Al ₂ O ₃	0.93
2%Pd/γ-Al ₂ O ₃	10.18
3%Pd/γ-Al ₂ O ₃	12.07
4%Pd/γ-Al ₂ O ₃	12.84
5%Pd/γ-Al ₂ O ₃	5.45

PdO-Al₂O₃ 的相互作用越强, Pd 在不同含量催化剂上的分散度越小^[22]。5%Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂上 PdO-Al₂O₃ 之间基本不存在强相互作用, PdO 基本以物理吸附态 (弱相互作用) 吸附于 γ-Al₂O₃ 上, 这样可能会使 Pd 颗粒部分团聚, 这可能也是 5%Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂上 Pd 分散度出现突然下降的主要原因。

2.5 催化剂催化性能分析

图 3 为在温度为 300 °C、H₂ 压力为 3 MPa、剂油比为 0.1、反应时间为 6 h 的条件下, 不同 Pd 含量催化剂的催化性能测试结果。由图可见, 2%~5%Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂的加氢转化率接近 100%, 而 1%Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂的加氢转化率相比于其它 4 种偏小; 2%~5%Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂的加氢脱氧转化率均接近 100%, 而 1%Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂的加氢脱氧转化率相比于其它 4 种明显偏小; 2%~5%Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂催化加氢产物只含有 C₁₇, 而 1%Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂催化加氢产物同时还有 C₁₇ 和 C₁₈。这说明对于不同 Pd 含量催化剂, 催化剂的催化加氢脱氧性能与催化加氢饱和性能的活性顺序高度一致, 不同 Pd 含量催化剂的加氢脱氧性能越强, 其加氢饱和性能也越强, 越容易按加氢脱羧 (或脱羧) 方式进行脱氧。

同时, 这也说明 Pd 具有优异的加氢活性, 且说明

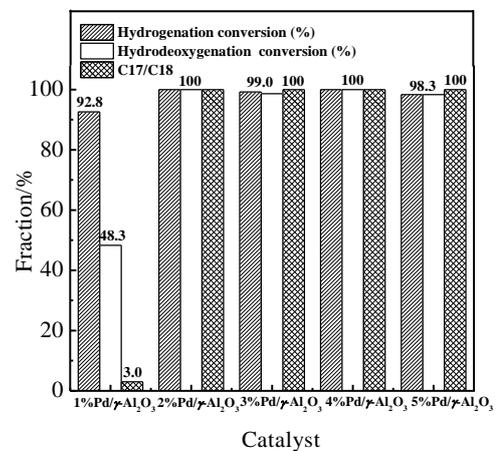


图 3 不同 Pd 含量催化剂催化反应性能

Fig.3 Catalytic performance of catalysts with different Pd contents

Pd 含量过小不利于催化剂催化油酸甲酯加氢转化。催化剂结构表征结果显示, 相比于 2%~5%Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 1%Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂上 Pd 分散度严重偏小, 这说明分散度可能是影响不同 Pd 含量催化剂加氢转化性能主要因素^[23]。而 H₂-TPR 表征显示, 1%Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 PdO-Al₂O₃ 相互作用最强。PdO-Al₂O₃ 强的相互作用对催化剂催化性能的影响主要可能通过两个方面: 一是强的相互作用会对 Pd 的分散产生影响, 从而影响表面原子利用率和催化活性位数目; 二是强的相互作用会直接影响催化剂对反应物的吸附性能, 从而间接影响低 Pd 含量催化剂的催化反应活性。

3 结 论

1) Pd 含量的变化基本不对载体的晶相造成影响, 而显著影响着催化剂的比表面积、分散度、与载体的相互作用强度等性质。

2) 适量的 Pd 有利于提高 Pd 在载体上的分散度, 减小其与载体的相互作用强度, 从而可提高催化剂的加氢脱氧性能和加氢饱和性能, 也可使油脂的加氢脱氧方式越容易按加氢脱羧或脱羰的方式进行。

3) 2%Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂的催化加氢脱氧转化率和加氢饱和转化率均为 100%, 且加氢脱氧方式完全按加氢脱羧或脱羰方式进行。

参考文献 References

- [1] Tao Zhiping(陶志平). *Petroleum Processing and Petrochemicals* (石油炼制与化工)[J], 2011, 42(7): 91
- [2] Yao Guoxin(姚国欣). *Sino-Global Energy*(中外能源)[J], 2011, 16(4): 18
- [3] Lou Jingfeng(罗景锋), Liu Xiaofeng(刘小锋), Ren Hengying(任恒英). *International Aviation*(国际航空)[J], 2010, 3: 47
- [4] Fu Wei(付伟), Li Ming(李明), Tao Zhiping(陶志平). *Specification and Development of the World Aviation Fuel*(世界航空燃料规格及进展)[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2011: 166
- [5] Holmgren J, Gosling C, Marinangeli R *et al.* *Hydrocarbon Processing*[J], 2007, 86(9): 67
- [6] Wang Congxin(王从新), Liu Qianhe(刘千河), Liu Xuebin(刘雪斌) *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2013, 34(6): 1128

- [7] Du Junchen(杜君臣), Zhang Aimin(张爱敏), Xia Wenzheng(夏文正) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2014, 45(9): 9008
- [8] Snare M, Kubickova I, Maki-Arvela P *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2006, 45(16): 5708
- [9] Maki-Arvela P, Kubickova I, Snare M *et al.* *Energy & Fuels*[J], 2007, 21(1): 30
- [10] Lestari S, Maki-Arvela P, Bernas H *et al.* *Energy & Fuels*[J], 2009, 23(8): 3842
- [11] Lestari S, Maki-Arvela P, Ernen K *et al.* *Catalysis Letters*[J], 2009, 134(3-4): 250
- [12] Morgan T, Grubb D, Santillan-Jimenez E *et al.* *Topics in Catalysis*[J], 2010, 53(11-12): 820
- [13] Zuo Hualiang(左华亮), Liu Qiying(刘琪英), Wang Tiejun(王铁军) *et al.* *Journal of Fuel Chemistry and Technology*(燃料化学学报)[J], 2012, 40(9): 1067
- [14] Han J, Sun H, Ding Y *et al.* *Green Chemistry*[J], 2010, 12(3): 463
- [15] Gosselink R W, Hollak S A W, Chang S W *et al.* *Chem Sus Chem*[J], 2013, 6(9): 1576
- [16] Serra J M, Chica A, Corma A. *Applied Catalysis A: General* [J], 2003, 239(1): 35
- [17] Wang C, Tian Z, Wang L *et al.* *Chem Sus Chem*[J], 2012, 5(10): 1974
- [18] Song Hua(宋华), Dong Pengfei(董鹏飞), Shi Yang(石洋). *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2011, 32(2): 355
- [19] Zhang Xinghua(张兴华), Wang Tiejun(王铁军), Ma Longlong(马隆隆) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报)[J], 2010, 12: 2182
- [20] Du Wenbin(堵文斌), Wang Jiyuan(王继元), Chen Shaohui(陈韶辉) *et al.* *Precious Metals*(贵金属)[J], 2011, 32(2): 9
- [21] Feng J, Lin Y, David G *et al.* *Journal of Catalysis*[J], 2009, 266: 351
- [22] Ma X, Chai Y, David G *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2011, 115: 8693
- [23] Yu Jianqiang(余建强), Fei Chao(费超), Wang Pinghai(王平海) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1997, 26(6): 52

Effects of Pd Content on Catalytic Hydrodeoxygenation over Catalysts

Du Junchen^{1,2}, Chen Yubao³, Zhao Yongyan³, Zhang Aimin^{1,2}, Tao Feng¹, Yang Shunping³

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

(2. State-Local Joint Engineer Laboratory of Precious Metals Catalytic Technology and Application,
Kunming Sino-platinum Metals Catalysts Co., Ltd, Kunming 650106, China)

(3. Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: The Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts with different Pd contents were prepared by impregnation, and effects of Pd contents on hydrodeoxygenation and saturated hydrogenation performance over catalysts were studied by XRD, H₂-TPR, BET and other analytical characterization techniques and a reaction system with methyl oleate as model compounds. The results show that the proper Pd content can help to improve Pd dispersion in the support, and to reduce the strength of the interaction of PdO-Al₂O₃. So hydrodeoxygenation and saturated hydrogenation performance of catalysts can be improved and hydrodeoxygenation is easily carried out according to the decarboxylation or decarbonylation way. Both the catalytic hydrodeoxygenation and saturated hydrogenation conversion of 2%Pd/ γ -Al₂O₃ are 100%, and its catalytic hydrodeoxygenation is performed according to the full decarboxylation or decarbonylation way.

Key words: hydrodeoxygenation; saturated hydrogenation; catalyst; palladium; aluminum oxide

Corresponding author: Zhang Aimin, Ph. D., Researcher, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, P. R. China, Tel: 0086-871-68316562, E-mail: aiming.zhang@126.com