

氧化铝微米球负载 Pd 催化剂的选择加氢性能

尚 斌¹, 孙利民^{2,*}, 胡晓丽², 赖伟坤^{1,*}, 方维平¹, 伊晓东¹

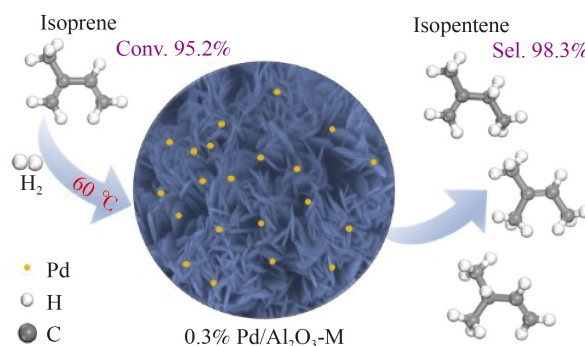
(1. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 中国石油石油化工研究院 兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060)

摘要: 本研究采用尿素-水热法合成具有片状组装形貌的氧化铝微米球载体, 并通过等体积浸渍制备 Pd/Al₂O₃-M 催化剂, 比较其与工业氧化铝负载 Pd 催化剂在异戊二烯选择加氢和 2-乙基蒽醌催化加氢生产双氧水反应中的性能。表征结果表明, 氧化铝微米球呈现规整花球状结构, 由纳米片堆叠而成, 有利于金属 Pd 的高度分散。相比于 Pd/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃-M 中 Pd 物种分散度更高, 金属-载体相互作用增强, 表面活性位点更为丰富。在 60 °C 和 1 MPa H₂ 条件下, Pd/Al₂O₃-M 催化剂在异戊二烯选择加氢中表现出优异性能, 转化率达 95.2%, 半加氢产物异戊烯总选择性达 98.3%; 在蒽醌加氢反应中, 其加氢效率达 15.8 g/L, 较 Pd/Al₂O₃ 催化剂(12.4 g/L)提升约 27.4%。研究表明, 通过调控载体形貌可显著提升 Pd 催化剂在不同加氢反应中的性能, 为开发高效加氢催化剂提供了新思路。

关键词: 氧化铝微米球; Pd 催化剂; 选择加氢; 异戊二烯; 蒽醌加氢

中图分类号: TQ426.82; O643.36

文献标识码: A



Selective hydrogenation performance of Pd catalysts supported on alumina microspheres

SHANG Bin¹, SUN Limin^{2,*}, HU Xiaoli², LAI Weikun^{1,*}, FANG Weiping¹, YI Xiaodong¹

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

² Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, PetroChina, Lanzhou 730060, China

Abstract: Alumina microspheres with a lamellar-assembled morphology were synthesized *via* a urea-assisted hydrothermal method, and a Pd/Al₂O₃-M catalyst was prepared by incipient wetness impregnation. Its catalytic performance was systematically evaluated and compared with that of a commercial alumina-supported Pd catalyst in both the selective hydrogenation of isoprene and the hydrogenation of 2-ethylanthraquinone for hydrogen peroxide production. Characterization results reveal that the alumina microspheres exhibit a well-defined flower-like structure composed of stacked nanosheets, which promotes high Pd dispersion. Compared to Pd/Al₂O₃, the Pd/Al₂O₃-M catalyst shows higher Pd dispersion, stronger metal-support interaction, and more abundant surface-active sites. Under the reaction conditions of 60 °C and 1 MPa H₂, the Pd/Al₂O₃-M catalyst exhibits superior performance in the hydrogenation of isoprene, achieving a conversion of 95.2% and a total selectivity of 98.3% to semi-hydrogenated isoamylenes. In the anthraquinone hydrogenation reaction, it reaches a hydrogenation efficiency of 15.8 g/L, representing a 27.4% enhancement over the reference catalyst. This study demonstrates that rational modulation of carrier morphology can significantly improve the performance of Pd catalysts in various hydrogenation reactions, providing a promising strategy for designing highly efficient hydrogenation catalysts.

Key words: alumina microspheres; Pd catalyst; selective hydrogenation; isoprene; anthraquinone hydrogenation

Received: 2025-11-17; Revised: 2025-12-15

Foundation items: Supported by the Key Research and Development Program of Guangxi (GUIKE AB23026116) and the National Natural Science Foundation of China (22472138, 22572161, 22472066, 22172122).

广西重点研发计划 (桂科 AB23026116), 国家自然科学基金 (22472138, 22572161, 22472066, 22172122) 资助

*Corresponding author. Tel: +86-592-2186291, +86-0931-7982285, E-mail: sunlimin1@petrochina.com.cn, laiweikun@xmu.edu.cn.

DOI: 10.3724/2097-213X.2025.JFCT.0037 CSTR: 32157.14.2097-213X.2025.JFCT.0202 Associated Data DOI: 10.57760/sciencedb.j00124.00350

乙烯作为关键化工原料,主要来源于石脑油裂解过程,该过程同时副产大量 C_5 馏分^[1-2]。 C_5 馏分中含较多双烯烃,因其分子结构特殊、反应活性高,易导致后续加工过程中发生聚合与结垢,需通过有效手段予以脱除^[3-4]。选择性加氢技术可在将双烯烃或炔烃转化为单烯烃的同时,最大限度保留烯烃价值,被公认为一条经济可行的技术路线^[5]。异戊二烯作为 C_5 馏分中代表性双烯烃之一,其选择加氢行为备受关注^[6]。目前,该反应多采用 Pd 基或 Ni 基催化剂^[7],其中, Pd 催化剂因加氢活性优异而被广泛使用,但其在反应中易发生过度加氢,导致半加氢产物选择性不理想。因此,开发具有高活性与高选择性的 Pd 基催化剂具有重要研究意义^[8]。另一方面,过氧化氢作为一种绿色氧化剂,广泛应用于造纸、纺织、环保和电子等领域。蒽醌加氢法是工业上生产过氧化氢的主流技术,其核心同样依赖于高效 Pd 催化剂的开发^[9-10]。与选择加氢过程类似,该反应也要求催化剂在实现高活性的同时,有效抑制副反应的发生,以保障过氧化氢的生成效率与工艺经济性^[11]。

调控载体形貌与表面性质是提升 Pd 催化剂选择加氢性能的有效策略之一。Cordoba 等^[12]以 Al_2O_3 为载体构建低负载 Pd 纳米颗粒催化剂,发现其中等强度 Brønsted 酸位可提供质子氢,显著提升炔烃选择加氢活。Shi 等^[13]采用纳米片状 γ - Al_2O_3 为载体,增强了金属-载体相互作用,使 Pt-Sn 团簇在超高气时空速下仍保持优异分散性与稳定性,促进了丙烷脱氢过程中的传质与扩散,丙烯选择性提高至 99% 以上。Song 等^[14]研究发现,纳米棒状氧化铝表面不饱和和 Al^{3+} 位点可诱导形成高度均匀且有序的 NiCu 纳米合金,表现很高的加氢活性和 86% 的乙烯半加氢选择性。Veselov 等^[15]研究表明,在不同 Al_2O_3 载体负载的 Pd 催化剂中,金属-载体相互作用越强,样品中 Pd 含量越高,加氢活性随之提升,但半加氢产物(乙烯)的选择性反而降低。

基于上述研究背景,本研究通过水热法合成具有纳米片组装结构的氧化铝微米球载体,并以此为载体负载 Pd 活性组分,制得 Pd/ Al_2O_3 -M 催化剂。考察其在异戊二烯选择加氢反应和 2-乙基蒽醌加氢生产双氧水中的催化性能,并与工业氧化铝负载的 Pd 催化剂进行对比。通过两类典型加氢反应的对比,旨在验证载体形貌调控对 Pd 催

剂性能提升的普适性作用。结合多种表征手段探讨氧化铝微米球载体对 Pd 分散状态、表面性质及催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 Al_2O_3 微米球的制备

将一定量的硫酸铝与尿素溶于 70 mL 去离子水中,搅拌均匀后将溶液转移至 100 mL 水热反应釜中,置于 180 °C 烘箱内反应 4 h。反应结束后,自然冷却至室温,对产物进行抽滤分离,并用去离子水反复洗涤,直至用 10% 硝酸钡溶液检测无白色沉淀生成。用无水乙醇洗涤两次,得到白色粉末状固体。将该固体置于 60 °C 烘箱中干燥 24 h,再于 800 °C 马弗炉中煅烧 4 h,最终制得 Al_2O_3 微米球(标记为 Al_2O_3 -M)。

1.2 催化剂的制备

催化剂的制备采用细粉浸渍法,即载体粉末(氧化铝微米球细粉或 3 mm 条形工业氧化铝粉碎的细粉)直接参与等体积浸渍,干燥焙烧后再压片筛分至所需粒度。具体步骤如下:称取适量 $PdCl_2$ 固体溶于去离子水中,为促进溶解,滴加少量浓盐酸调节溶液 pH 值至约 2。加入已称量的载体,浸渍 12 h。将浸渍后的样品置于 100 °C 烘箱中干燥 12 h,再于马弗炉中 500 °C 焙烧 4 h。所得催化剂粉未经压片成型后,筛取 40–60 目颗粒用于后续表征与反应评价。其中,以 Al_2O_3 微米球为载体的催化剂标记为 Pd/ Al_2O_3 -M,以工业氧化铝为载体的催化剂标记为 Pd/ Al_2O_3 ,Pd 负载量为 0.3%。

1.3 催化剂表征

采用德国 Zeiss 公司 SIGMA 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品形貌,测试条件为:发射电压 5 kV,加速电压 20 kV。X 射线粉末衍射(XRD)测试在日本 Rigaku 公司 Ultima IV 型衍射仪上进行。仪器参数设定为:Cu-K α 辐射源($\lambda=0.15406$ nm),管电压 40 kV,管电流 35 mA。10°–90°扫描,扫描速率 20(°)/min。所得谱图通过 X'pert Highscore 软件解析,并利用 JCPDS 标准卡片进行物相鉴定。 N_2 吸附-脱附测试在 Micromeritics Tristar 3020 型全自动物理吸附仪上进行。测试前,样品于 200 °C 真空条件下预处理 3 h。以高纯 N_2 为吸附质,在液氮温度(–196 °C)下测定吸附-脱附等温线。采用 BET 方程计算比表面积,孔容和孔径分布通过 BJH 法计算获得。

H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)测试在自组装流动

反应系统中进行。测试过程如下: 取 50 mg 催化剂, 在 300 °C、30 mL/min Ar 气氛中预处理 60 min 以清除表面吸附物。冷却至 50 °C 后, 切换为 5% H₂/Ar 混合气(40 mL/min)吹扫, 待基线稳定后, 以 10 °C/min 速率从 50 °C 升温至 900 °C, TCD 实时记录氢气消耗信号, 数据由色谱工作站采集处理。

NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD)测试在 Micromeritics AutoChem II 2920 全自动化学吸附仪上完成。取 100 mg 催化剂置于 U 型石英管中, 首先在 40 mL/min H₂ 气氛下以 10 °C/min 升温至 300 °C, 保持 60 min 以还原催化剂并去除表面杂质。降温至 120 °C, 通入 40 mL/min NH₃ 吸附 60 min, 再切换为 Ar 吹扫至质谱信号平稳。以 10 °C/min 升温至 900 °C, 脱附过程由质谱监测 $m/z=16$ 信号。

采用自建 CO 脉冲吸附装置测定金属分散度。称取 50 mg 催化剂置于反应器中, 首先在 H₂ 气氛处理 30 min, 再降温至 40 °C, 切换为 He 吹扫至基线稳定。进行 CO 脉冲吸附(脉冲时长 0.5 min, 采样时间 2 min), 直至催化剂吸附饱和。金属分散度(D)基于总吸附 CO 量与总 Pd 原子量之比计算, 假设化学吸附计量比 CO: Pd = 1:1, 计算公式为:

$$D = \frac{V_{\text{CO}} \times N_A}{m_{\text{cat}} \times w_{\text{Pd}} / M_{\text{Pd}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: V_{CO} 为吸附 CO 标准体积, N_A 为阿伏伽德罗常数, m_{cat} 为催化剂质量, w_{Pd} 为 Pd 的负载量, M_{Pd} 为 Pd 的摩尔质量。

CO 吸附原位红外光谱测试在配备原位漫反射池和 MCT 检测器的 Thermo Nicolet Nexus FT-IR 光谱仪上进行。测试条件为: 分辨率 4 cm⁻¹, 累计扫描 64 次, 4000–500 cm⁻¹ 波数。原位池采用 CaF₂ 窗片, 系统真空度为 1.3×10⁻⁴ Pa。将约 30 mg 催化剂粉末压制直径 12 mm 的均匀薄片, 固定于原位池样品区。测试前, 催化剂在 H₂ 气氛中于 120 °C 预处理 1 h, 降温至 30 °C, 抽真空 5 min 采集背景光谱。通入 CO 吸附 5 min, 再经抽真空去除物理吸附的 CO, 再采集样品红外谱图。通过扣除背景得到催化剂 CO 化学吸附红外光谱。

X 射线光电子能谱(XPS)测试在 MultiLab 2000 型能谱仪上进行。为模拟反应状态, 催化剂先在 H₂ 气氛中 120 °C 还原 2 h, 在惰性气体保护下转移至测试腔体。测试条件为: Mg-Kα 激发源, 真空度优于 1×10⁻⁹ mbar, 以 C 1s 结合能 284.6 eV 作为内标进行荷电校正。

1.4 催化剂性能评价

1.4.1 异戊二烯选择加氢性能

为模拟工业 C₅–C₆ 馏分选择加氢过程, 配制 10% 异戊二烯/正庚烷溶液作为反应原料。选择加氢活性评价在固定床微型反应装置中进行。反应器主体为长 120 cm、内径 10 mm 的不锈钢管, 内置外径 8 mm(内径 6 mm)石英衬管。将 100 mg 催化剂装填于反应器中, 在氢气流量为 20 mL/min、常压、120 °C 条件下预还原处理 2 h。降温至反应温度 60 °C, 在 1 MPa 氢气压力下采用双柱塞计量泵以 5 mL/h 流量进料开始反应。反应产物采用配备 HP-5 毛细管柱和氢火焰离子化检测器(FID)的 GC-9560 型气相色谱进行分析。

异戊二烯(isoprene)加氢反应产物包括半加氢产物 2-甲基-1-丁烯(2M1B)、2-甲基-2-丁烯(2M2B)、3-甲基-1-丁烯(3M1B)及全加氢产物异戊烷(ISO)。各组分含量采用面积归一化法计算, 异戊二烯转化率(x)与半加氢产物选择性(s)按以下公式计算:

$$x = \frac{\sum_{i=1}^5 x_i - x_4}{\sum_{i=1}^5 x_i} \times 100\% \quad (2)$$

$$s = \frac{x_1 + x_3 + x_5}{\sum_{i=1}^5 x_i - x_4} \times 100\% \quad (3)$$

式中: x_i 为产物中 i 组分的摩尔分数, $i=1, 2, 3, 4, 5$, 分别对应 3M1B、ISO、2M1B、isoprene、2M2B。

1.4.2 蒽醌加氢活性评价

采用高压釜式反应器评价催化剂的蒽醌加氢性能。将催化剂和 2-乙基蒽醌溶液置于高压反应釜中, 经五次氢气置换后, 在 60 °C 和 0.3 MPa 条件下反应指定时间。反应结束后, 取 2 mL 反应后的工作液, 加入含有 2 mL 5 mol/L H₃PO₄ 溶液和 20 mL 去离子水的分液漏斗中, 通入氧气进行充分氧化。反应完成后, 将水相中生成的过氧化氢萃取至锥形瓶, 加入适量硫酸后, 以标准高锰酸钾溶液滴定分析过氧化氢含量。采用加氢效率(B , g/L)评价催化剂活性, 计算公式如下:

$$B = 5 \times C \times V_0 \times M / 2V \quad (4)$$

式中: C 为 KMnO₄ 溶液浓度(mol/L), V_0 为消耗 KMnO₄ 溶液体积(mL), M 为 H₂O₂ 摩尔质量(g/mol), V 为所取工作液体积(mL)。

2 结果与讨论

2.1 Pd/Al₂O₃-M 与 Pd/Al₂O₃ 的表征

图 1(a)–(c) 为两种催化剂的 SEM 图像。从图中可以看出, 工业氧化铝载体(Al₂O₃)呈不规则颗粒状, 表面粗糙且结构无序; 而所合成的氧化铝微米球(Al₂O₃-M)则呈现规整的花球状形貌, 由大量纳米片组装形成开放的层次结构, 这种三维多级组装方式有助于增大外表面积, 为金属负载与反

应传质提供有利条件。Pd/Al₂O₃-M 与 Pd/Al₂O₃ 的 XRD 谱图如图 1(d) 所示。所有衍射峰均归属于 γ -Al₂O₃ 物相, 未检测到其他杂相衍射峰, 表明两种催化剂中均未形成可检测的杂质物相。由于 Pd 负载量较低(0.3%)且分散度较高, 未达到 XRD 检测限, 因此, 在谱图中未出现明显的 Pd 或 PdO 衍射峰, 说明 Pd 物种在两种载体表面均较好地分散。

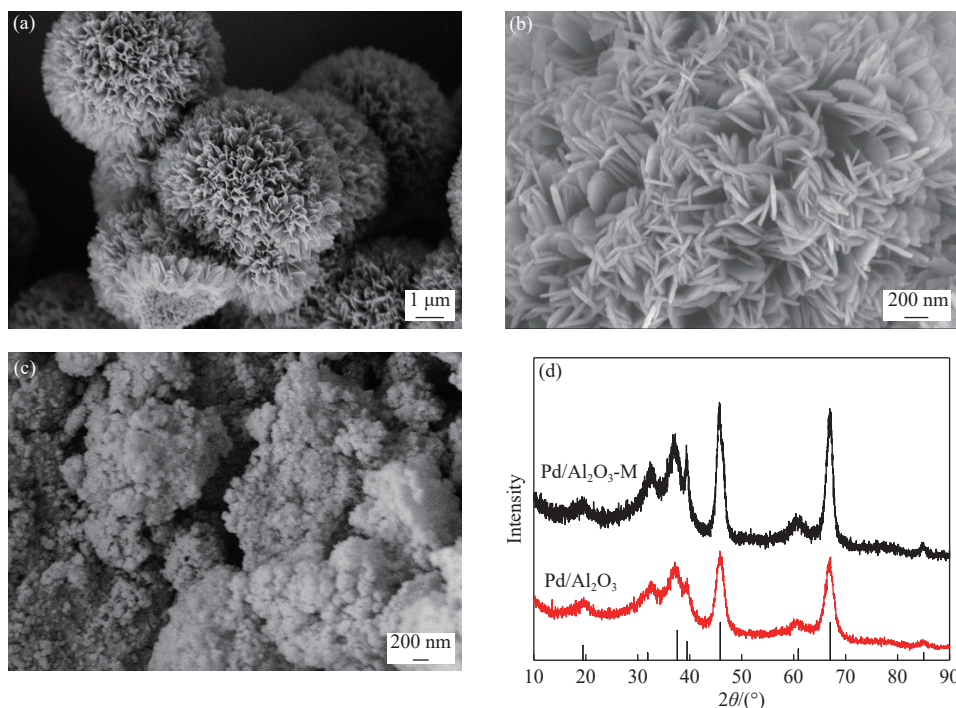


图 1 (a)、(b) Pd/Al₂O₃-M 和(c) Pd/Al₂O₃ 催化剂的 SEM 图像; (d) Pd/Al₂O₃-M 和 Pd/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 SEM images of (a), (b) Pd/Al₂O₃-M and (c) Pd/Al₂O₃ catalysts; (d) XRD patterns of Pd/Al₂O₃-M and Pd/Al₂O₃ catalysts

为研究两种催化剂的孔结构与比表面积特性, 对其进行了 N₂ 吸附-脱附测试。由图 2(a) 可见, Pd/Al₂O₃-M 呈现出典型的 II 型等温线, 并伴随 H3 型回滞环, 表明材料中存在片状颗粒堆积形成的狭缝孔结构, 兼具介孔与大孔特征。结合图 2(b) 的孔径分布及表 1 所列结构参数可知, 以氧化铝微米球为载体的 Pd/Al₂O₃-M 催化剂比表面积为 95 m²/g、孔容为 0.36 cm³/g、平均孔径为 17.6 nm; 而采用工业氧化铝载体制备的 Pd/Al₂O₃ 催化剂则具有更大的比表面积(136 m²/g)和孔容(0.54 cm³/g) 这主要源于其内部更为发达的介孔结构。尽管 Pd/Al₂O₃-M 的比表面积相对较低, 但其开放的大孔结构与较高的外表面积有利于反应分子在活性位点处的扩散与接触。

H₂-TPR 表征结果如图 3(a) 所示, 两种催化剂均呈现两个明显还原峰。根据文献[16], 位于较低温度的还原峰(50–100 °C)归属于聚集态 PdO 物种的还原, 而较高温度处的还原峰(100–200 °C)则对应于与载体相互作用较强的分散态 PdO 物种的还原。值得注意的是, 与 Pd/Al₂O₃ 相比, Pd/Al₂O₃-M 在低温区 PdO 的还原峰峰宽减小, 说明其表面聚集态 PdO 数量减少; 同时, 其高温还原峰向高温移动, 表明 Pd 物种与氧化铝微米球载体之间存在更强的相互作用, 这种强相互作用不仅有助于稳定高分散 Pd 颗粒, 防止其在反应过程中迁移烧结, 还提升了活性位在反应环境中的稳定性。该结果与 CO 脉冲吸附所测得的较高 Pd 分散度相互印证(表 1)。

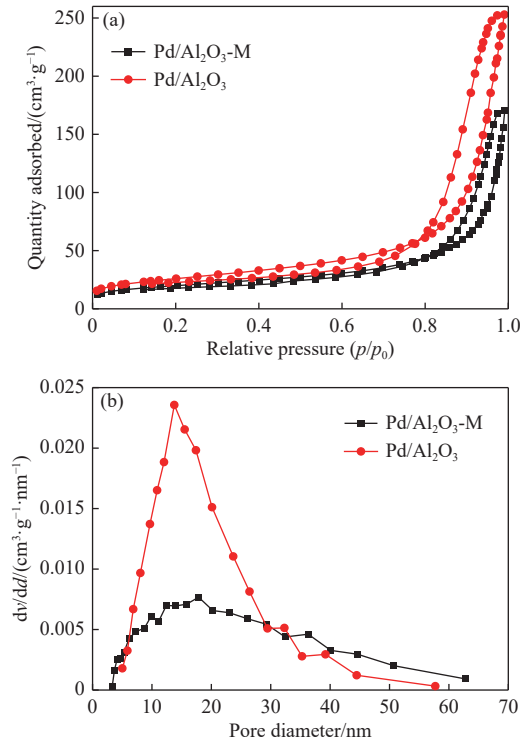


图 2 Pd/Al₂O₃-M 和 Pd/Al₂O₃ 催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线 (a) 和孔径分布 (b)
Fig. 2 (a) N₂ adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution of the Pd/Al₂O₃-M and Pd/Al₂O₃ catalysts

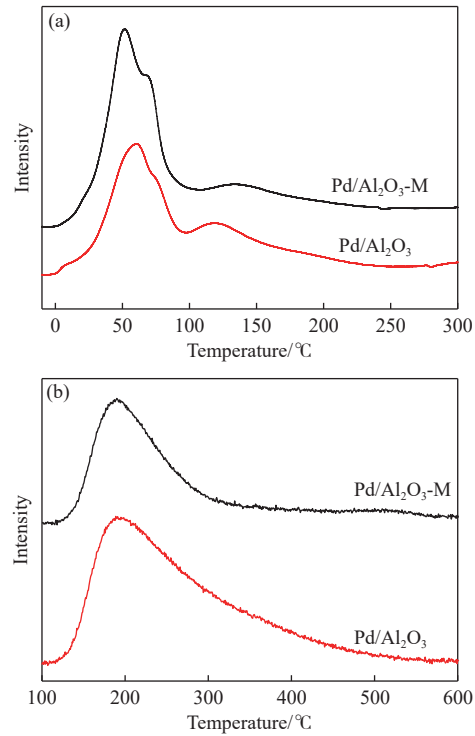


图 3 Pd/Al₂O₃-M 和 Pd/Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR (a) 和 NH₃-TPD (b) 谱图
Fig. 3 (a) H₂-TPR profiles and (b) NH₃-TPD profiles of the Pd/Al₂O₃-M and Pd/Al₂O₃ catalysts

表 1 Pd/Al₂O₃-M 和 Pd/Al₂O₃ 催化剂的织构性质、Pd 分散度及 Pd/Al 原子比

Table 1 Texture properties, Pd dispersion and Pd/Al molar ratio of the Pd/Al₂O₃-M and Pd/Al₂O₃ catalysts

Sample	$S_{\text{BET}}^a/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v_p^a/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_{\text{BJH}}^a/\text{nm}$	Pd dispersion ^b /%	Pd/Al ^c /($\times 10^{-3}$, mol/mol)
Pd/Al ₂ O ₃ -M	95	0.36	17.6	28.5	5.4
Pd/Al ₂ O ₃	136	0.54	16.0	17.8	3.5

^a: Obtained by N₂ physical adsorption-desorption; ^b: Calculated by CO pulse adsorption; ^c: Surface Pd/Al molar ratio obtained by XPS.

进一步采用 NH₃-TPD 技术研究催化剂酸性特征, 结果如图 3(b) 所示。根据文献[17], NH₃ 脱附温度可分为三个区间: 100–300 °C 对应弱酸位; 300–500 °C 对应中强酸位; 高于 500 °C 则归属强酸位。谱图显示, Pd/Al₂O₃-M 的酸性明显低于 Pd/Al₂O₃, 且其酸中心主要以弱酸位为主。结合 CO 吸附与 H₂-TPR 结果可知, Al₂O₃-M 的弱酸性质与开放孔结构共同促进了 Pd 的高分散, 进而优化其选择加氢反应活性^[18]。

采用 CO 脉冲色谱法对催化剂表面金属 Pd 的分散度进行定量分析。表 1 数据表明, 以氧化铝微米球为载体的 Pd/Al₂O₃-M 催化剂金属分散度为 28.5%, 显著高于 Pd/Al₂O₃ 催化剂 (17.8%)。分散度的提高说明更多金属 Pd 活性位点暴露于催化剂表面, 有助于提升其加氢催化性能。为深入探究 CO 在催化剂表面与金属 Pd 的吸附构型, 对

两种催化剂进行了 CO 吸附原位红外光谱分析。根据文献[19–20], CO 在金属 Pd 表面的吸附形式主要包括: 2200–2000 cm⁻¹ 的线式吸附, 2000–1900 cm⁻¹ 的桥式吸附, 1900–1800 cm⁻¹ 的三重吸附。从图 4(a) 可见, 相较于以工业氧化铝为载体的 Pd/Al₂O₃ 催化剂, 以氧化铝微米球为载体的 Pd/Al₂O₃-M 催化剂在 2200–2000 cm⁻¹ 和在 2000–1900 cm⁻¹ 的吸收峰明显较强, 其中, 线式吸附峰尤为突出, 表明金属 Pd 在氧化铝微米球载体上具有更优的分散性, 该结果与前述 CO 吸附分散度测试相吻合。

通过 XPS 对催化剂表面 Pd 物种及其化学态进行分析, 结果如图 4(b) 所示。Pd/Al₂O₃-M 和 Pd/Al₂O₃ 催化剂中 Pd 均主要以金属态 Pd⁰ 存在^[21], 且 Pd/Al₂O₃-M 催化剂表面 Pd 含量更高。两种催化剂 Pd⁰ 3d_{5/2} 结合能分别为 335.5 和 335.3 eV,

Pd/Al₂O₃-M 的结合能略高, 说明其表面 Pd 物种与氧化铝微米球载体之间存在更强的相互作用, 有助于提升 Pd 的分散性及对 H₂ 的活化能力, 从而改善其在低温选择加氢反应中的催化性能。进一步通过 XPS 定量分析催化剂表面 Pd 与 Al 的原子比(表 1), Pd/Al₂O₃-M 的 Pd/Al 原子比为 5.4×10^{-3} , 明显高于 Pd/Al₂O₃ 催化剂 (3.5×10^{-3}), 说明 Pd/Al₂O₃-M 表面具有更高含量且分布更均匀的 Pd 活性位点。结合文献报道^[22], 更高的表面 Pd 含量有利于加氢反应活性的提升。

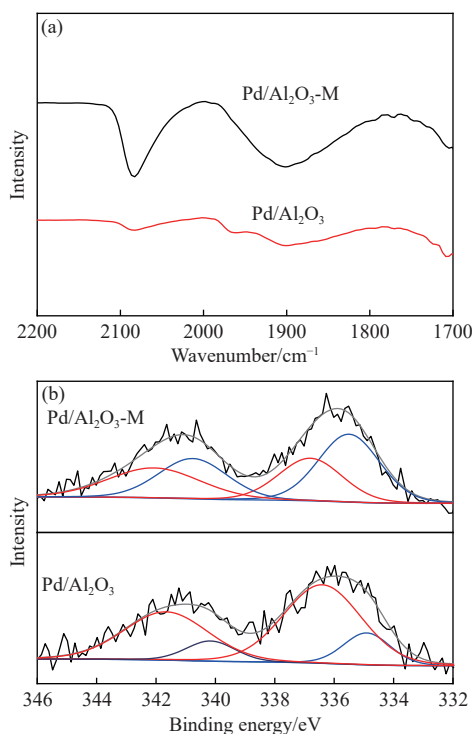


图 4 Pd/Al₂O₃-M 和 Pd/Al₂O₃ 催化剂的(a) CO 吸附原位红外光谱和(b) Pd 3d XPS 谱图

Fig. 4 (a) *In situ* CO-IR spectra and (b) Pd 3d XPS spectra of the Pd/Al₂O₃-M and Pd/Al₂O₃ catalysts

2.2 Pd/Al₂O₃-M 催化剂的选择加氢性能

在反应温度 60 °C 及氢气压力 1 MPa 条件下, 对比评价了 Pd/Al₂O₃-M 和 Pd/Al₂O₃ 催化剂的异戊二烯选择加氢性能, 结果如图 5 所示。Pd/Al₂O₃-M 催化剂的异戊二烯转化率达 95.2 %, 显著高于 Pd/Al₂O₃ 催化剂 (57.6 %)。这一显著的活性差异充分证明了载体形貌调控对提升催化性能的关键作用。结合前述表征结果可知, Pd/Al₂O₃-M 中金属 Pd 在氧化铝微米球表面分散更均匀、分散度更高, 其独特的片状组装结构提供了丰富的锚定位点, 暴露出更多活性位点, 并优化了反应物分子在活性中心的传质过程, 因而表现出更优异的加氢

催化性能。

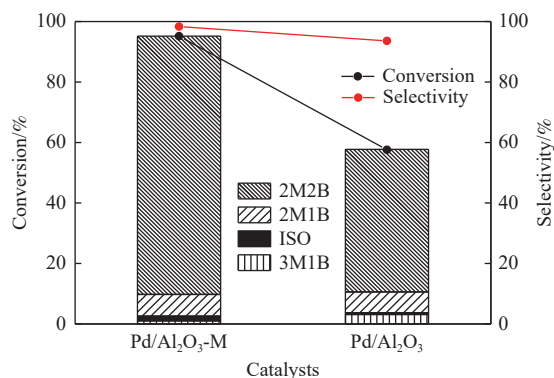


图 5 Pd/Al₂O₃-M 和 Pd/Al₂O₃ 催化剂的异戊二烯选择加氢反应性能

Fig. 5 Performance for selective hydrogenation of isoprene over Pd/Al₂O₃-M and Pd/Al₂O₃ catalysts
Reaction conditions: 60 °C, H₂ pressure 1.0 MPa, LHSV 20 h⁻¹, H₂/liquid (V/V) 240.

在所有半加氢产物中, 2M2B 为主要产物, 2M1B 和 3M1B 为次要产物, 该分布归因于异戊二烯在 Pd 催化剂上加氢过程中的空间位阻效应以及 2M2B 存在两种加氢路径^[23]。Pd/Al₂O₃-M 的半加氢产物总选择性达 98.3 %, 高于 Pd/Al₂O₃ 催化剂的 93.6 %, 其深度加氢产物异戊烷的选择性显著降低(<1.7%)。Pd 与氧化铝微米球载体之间较强的相互作用引起的 Pd 电子性质微调, 可优化反应中间体/产物在 Pd 活性位点上的吸附-脱附行为, 从而在动力学上更有利于半加氢路径的完成, 抑制深度加氢。

进一步对 Pd/Al₂O₃-M 催化剂进行异戊二烯选择加氢反应稳定性测试, 结果如图 6 所示。

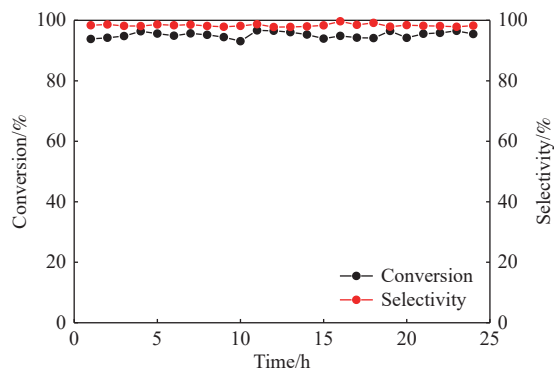


图 6 Pd/Al₂O₃-M 催化剂异戊二烯选择加氢反应稳定性
Fig. 6 Stability test for selective hydrogenation of isoprene over Pd/Al₂O₃-M catalyst

Reaction conditions: 60 °C, H₂ pressure 1.0 MPa, LHSV 20 h⁻¹, H₂/liquid (V/V) 240.

在连续 24 h 反应过程中, 异戊二烯转化率始终稳定在约 95%, 半加氢产物总选择性保持在 98% 以上。这种稳定的催化性能得益于氧化铝微米球载体与 Pd 物种之间较强的相互作用, 有效防止活性组分在反应过程中的迁移聚集。结果表明, Pd/Al₂O₃-M 催化剂在长时间反应中具有良好稳定性。

2.3 Pd/Al₂O₃-M 催化剂的蒽醌加氢性能

采用蒽醌加氢生产双氧水反应进一步评估催化剂的加氢性能, 结果如图 7 所示。在相同反应条件下, 以氧化铝微米球为载体的 Pd/Al₂O₃-M 催化剂表现出优于传统工业氧化铝负载 Pd 催化剂的加氢效率。反应进行 60 min 时, Pd/Al₂O₃-M 的加氢效率达到 15.8 g/L, 较 Pd/Al₂O₃ 催化剂(12.4 g/L)提升约 27.4%。这一结果与异戊二烯选择加氢性能趋势一致, 进一步验证了氧化铝微米球载体在提升 Pd 催化剂加氢活性方面的普适性优势。其优异性能可归因于载体独特的花球状结构及片状表面形貌, 不仅有利于活性组分的分散, 更促进了反应物在催化剂表面的传质与加氢过程。

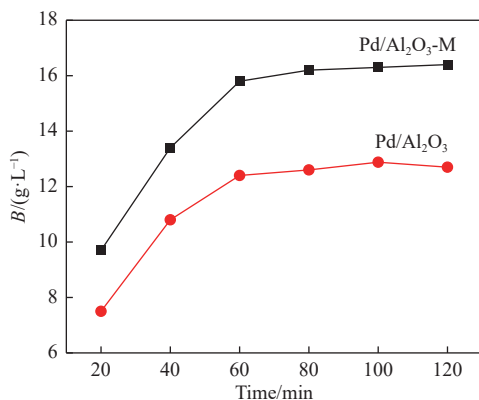


图 7 Pd/Al₂O₃-M 和 Pd/Al₂O₃ 的蒽醌加氢生产双氧水性能
Fig. 7 Anthraquinone hydrogenation performance of Pd/Al₂O₃-M and Pd/Al₂O₃ catalysts for hydrogen peroxide production
Reaction conditions: 60 °C, 0.3 MPa H₂.

3 结 论

本研究采用水热法成功制备了具有规整花球状形貌的氧化铝微米球载体, 并以其为基体制备了 Pd/Al₂O₃-M 催化剂。表征结果显示, 该载体独特的片状组装结构不仅提供了丰富的表面活性位点, 还增强了金属-载体相互作用并促进了 Pd 物种的分散, 从而使表面 Pd 含量显著提升。在催化加氢性能方面, Pd/Al₂O₃-M 在异戊二烯选择加氢反应中表现出显著优势, 在 60 °C、1 MPa H₂ 条件下实现了 95.2% 的转化率和 98.3% 的半加氢产物选

择性。24 h 稳定性测试进一步证实了该催化剂良好的反应耐久性。同时, 在蒽醌加氢生成双氧水反应体系中, 其加氢效率较传统 Pd/Al₂O₃ 催化剂提升 27.4%, 展现出优异的普适加氢活性。研究结果表明, 通过构建多级结构氧化铝微米球载体可同步优化 Pd 催化剂的加氢活性、选择性与稳定性。本研究通过载体形貌调控有效提升了 Pd 催化剂的加氢性能, 为开发高效稳定的加氢催化剂提供了新的设计思路和实践参考。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突。

参考文献

- [1] 张旭之. 中国石油化工发展的若干问题思考[J]. 当代石油石化, 2004, 11: 15–18.
(ZHANG Xuzhi. Thinking about some problems of China's petrochemical development[J]. Petrol Petrochem Today, 2004, 11: 15–18.)
- [2] 张鸿, 任宁, 徐亦清, 等. 石油裂解馏分中 C5 烷烃的利用现状分析[J]. 现代化工, 2021, 41: 7–13.
(ZHANG Hong, REN Ning, XU Yiqing, et al. Analysis on current utilization situation of C5 alkanes in petroleum cracking distillate[J]. Mod Chem Ind, 2021, 41: 7–13.)
- [3] 过良, 李东风, 王金福. 国内裂解碳五馏分分离技术的研究进展[J]. 石油化工, 2015, 44(2): 252–260.
(GUO Liang, LI Dongfeng, WANG Jinfu. Progresses in the separation of steam cracking C5 fraction at home[J]. Petrochem Technol, 2015, 44(2): 252–260.)
- [4] 王宗波, 张孔远, 杨康, 等. 碱金属改性对 Pd-Au/Al₂O₃ 催化剂上异戊二烯选择性加氢性能的影响[J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(12): 38–42.
(WANG Zongbo, ZHANG Kongyuan, YANG Kang, et al. Effect of alkali metal modification on selective hydrogenation of isoprene on Pd-Au/Al₂O₃ catalysts[J]. Pet Process Petrochem, 2014, 45(12): 38–42.)
- [5] 朱对虎, 张嘉璐, 王伟. 含碳铜基催化剂制备及其乙炔选择性加氢性能研究[J]. 燃料化学学报(中英文), 2025, 53(11): 1678–1686.
(ZHU Duihu, ZHANG Jialu, WANG Wei. Preparation of carbon-containing copper-based catalysts and its performance in selective hydrogenation of acetylene[J]. J Fuel Chem Technol, 2025, 53(11): 1678–1686.)
- [6] 常慧, 曹强. 异戊二烯制备及精制技术概述[J]. 石油化工技术与经济, 2016, 32(6): 53–56.
(CHANG Hui, CAO Qiang. Review of isoprene preparation and purification technologies[J]. Technol Econ Petrochem, 2016, 32(6): 53–56.)
- [7] 史荣会, 李永红, 杨美美, 等. 预硫化对异戊二烯选择加氢镍基催化剂性能的影响[J]. 现代化工, 2014, 34(1): 111–116.
(SHI Ronghui, LI Yonghong, YANG Meimei, et al. Effect of presulfidation treatment on catalytic performance of nickel based catalyst for selective hydrogenation of isoprene[J]. Mod Chem Ind, 2014, 34(1): 111–116.)
- [8] 宋彩东, 李佳航, 郭慧慧, 等. Pd/SiC 催化二苯乙炔选择性

- 加氢[J]. 石油化工, 2025, 54(9): 1229–1234.
(SONG Caidong, LI Jiahang, GUO Huihui, et al. Catalytic performance of Pd/SiC for selective hydrogenation of diphenylacetylene[J]. Petrochem Technol, 2025, 54(9): 1229–1234.)
- [9] 马准准, 庞飞, 申敬敬, 等. 微球 Pd/Al₂O₃ 催化剂 2-乙基蒽醌加氢反应宏观动力学研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2024, 22(6): 56–58.
(MA Zhunzhun, PANG Fei, SHEN Jingjing, et al. Macroscopic kinetics study of hydrogenation reaction of 2-ethylantraquinone over microspherical Pd/Al₂O₃ catalysts[J]. Chem Propellants Polym Mater, 2024, 22(6): 56–58.)
- [10] 王剑辉, 李明杰, 董继龙, 等. 过氧化氢生产中新型 Pd/Al₂O₃ 催化剂工业中试应用[J]. 工业催化, 2024, 32(4): 39–43.
(WANG Jianhui, LI Mingjie, DONG Jilong, et al. Industrial application of new Pd/Al₂O₃ catalyst for production of hydrogen peroxide[J]. Ind Catal, 2024, 32(4): 39–43.)
- [11] 张孟旭, 戴云生, 安霓虹, 等. 过氧化氢蒽醌加氢流化床 Pd/Al₂O₃ 催化剂载体性质与催化性能的关系[J]. 工业催化, 2016, 24(10): 47–51.
(ZHANG Mengxu, DAI Yunsheng, AN Nihong, et al. Effects of carrier properties on the catalytic performance of Pd/Al₂O₃ catalyst for anthraquinone hydrogenation to hydrogen peroxide in the fluid-bed[J]. Ind Catal, 2016, 24(10): 47–51.)
- [12] CORDOBA M, COLOMA-PASCUAL F, QUIROGA M, et al. Olefin purification and selective hydrogenation of alkynes with low loaded Pd nanoparticle catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 2019, 58(37): 17182–17194.
- [13] SHI L, DENG G, LI W, et al. Al₂O₃ nanosheets rich in pentacoordinate Al(3+) ions stabilize Pt-Sn clusters for propane dehydrogenation[J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 54(47): 13994–13998.
- [14] SONG Y, WENG S, XUE F, et al. Understanding the role of coordinatively unsaturated Al³⁺ sites on nanoshaped Al₂O₃ for creating uniform Ni-Cu alloys for selective hydrogenation of acetylene[J]. ACS Catal, 2023, 13: 1952–1963.
- [15] VESELOV G, ROSTOVSHCHIKOVA T, KROTOVA I, et al. Acetylene selective hydrogenation over low-content Pd catalysts based on different alumina modifications[J]. J Catal, 2026, 453: 116538.
- [16] CARDENAS-LIZANA F, HAO Y, CRESPO-QUESADA M, et al. Selective gas phase hydrogenation of p-Chloronitrobenzene over Pd catalysts: Role of the support[J]. ACS Catal, 2013, 3: 1386–1396.
- [17] HE Y, FAN J, FENG J, et al. Pd nanoparticles on hydrotalcite as an efficient catalyst for partial hydrogenation of acetylene: Effect of support acidic and basic properties[J]. J Catal, 2015, 331: 118–127.
- [18] 张楠, 雷海凤, 白丽军, 等. La-Pd/γ-Al₂O₃ 对蒽加氢饱和性能的影响[J]. 应用化学, 2024, 41(12): 1732–1741.
(ZHANG Nan, LEI Haifeng, BAI Lijun, et al. Influence of La-Pd/γ-Al₂O₃ on the Performance for Hydrogenation Saturation of Anthracene[J]. Chin J Appl Chem, 2024, 41(12): 1732–1741.)
- [19] 张孔远, 杨光, 何金康, 等. Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂芳烃加氢饱和性能研究[J]. 石油炼制与化工, 2022, 53(12): 31–38.
(ZHANG Kongyuan, YANG Guang, HE Jinkang, et al. Study on aromatics hydrogenation saturation performance of Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalyst[J]. Pet Process Petrochem, 2022, 53(12): 31–38.)
- [20] SALES E, JOVE J, DE JESUS MENDES M, et al. Palladium, palladium-tin, and palladium-silver catalysts in the selective hydrogenation of hexadienes: TPR, mössbauer, and infrared studies of adsorbed CO[J]. J Catal, 2000, 195(1): 88–95.
- [21] 王涛, 周昕瞳, 苗成林. Pd-Pt/Al₂O₃ 催化剂用于催化重整生成油加氢脱烯烃反应的研究[J]. 石油炼制与化工, 2025, 56(8): 27–33.
(WANG Tao, ZHOU Xintong, MIAO Chenglin. Study on Pd-Pt/Al₂O₃ catalyst for reformate deolefination by hydrotreating[J]. Pet Process Petrochem, 2025, 56(8): 27–33.)
- [22] SEOK K, CHEONGHEE K, JI HOON L, et al. Performance of shape-controlled Pd nanoparticles in the selective hydrogenation of acetylene[J]. J Catal, 2013, 306: 146–154.
- [23] BOND G C. Product selectivities in isoprene hydrogenation: diagnosis of π-allylic intermediates[J]. J Mol Catal A-Chem, 1997, 118(3): 333–339.

作者简介:



尚斌(1997), 硕士, 工程师, 研究方向为多相催化, 2936428783@qq.com。



赖伟坤(1987), 博士, 工程师, 主要从事炼油加氢催化剂与反应动力学的研究工作, laiweikun@xmu.edu.cn。