

# 不同络合剂改性活性炭的松香歧化 用 Pd/C 催化剂性能

曾永康<sup>1,2</sup>, 王昭文<sup>2</sup>, 曾利辉<sup>2</sup>, 李岳锋<sup>2,3</sup>

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 西安凯立新材料股份有限公司, 陕西 西安 710201)

(3. 西安交通大学, 陕西 西安 710049)

**摘要:** 采用 3 种不同络合剂(马来酸、柠檬酸钠、水杨酸钠)对活性炭进行改性, 并以未经改性的活性炭为对比, 研究了络合剂改性活性炭对 Pd/C 催化剂的松香歧化性能的影响。傅里叶变换红外 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 及透射电镜 (TEM) 结果表明, 经过马来酸、柠檬酸钠和水杨酸钠修饰改性的活性炭表面存在与 Pd 具有较强络合能力的配离子, 这些配离子成为 Pd 前驱体的吸附锚定位, 有利于形成粒径较小的 Pd 颗粒, 提高了 Pd 的利用率。以改性后的活性炭为载体, 制备得到的 Pd/C 催化剂活性均明显高于未经处理的活性炭的。

**关键词:** 络合剂; 改性; 活性炭; 松香歧化

中图分类号: TQ426; TG146.3<sup>+6</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)02-0692-05

脂松香是一种可再生的天然树脂, 是重要的林业化工产品, 中国作为世界上第一脂松香生产大国, 松香的深加工一直备受关注。脂松香主要含有枞酸、新枞酸等共轭双键型树脂酸, 因其化学性质不稳定在使用中受到一定限制, 歧化松香是一种重要的松香改性产品, 广泛应用于橡胶、油漆、造纸等行业。松香歧化反应的实质是氧化还原过程, 一部分枞酸共轭双键失去 2 个氢原子, 形成稳定的苯环结构即脱氢枞酸结构, 另一部分枞酸分子则吸收 2 个或 4 个氢原子而生成二氢枞酸或四氢枞酸。

Pd/C 催化剂由于在松香歧化催化反应中活性高、反应温度低及得到的产品品质高等优点而被工业生产大规模采用, 但贵金属 Pd 价格昂贵, 使用 Pd/C 催化剂的成本相对较高, 因此提高 Pd/C 催化剂的松香歧化活性是降低生产成本的重要途径。活性组分 Pd 的分散状态、粒径大小及形貌决定了催化剂的性能<sup>[1-3]</sup>, 这些性质又与载体有着密切的关系, 载体活性炭不仅具有高比表面积, 而且具有易于调变的表面官能团, 因此大量的研究报道了通过活性炭载体表面改性来实现活性组分的分散状态<sup>[4,5]</sup>。活性炭的改性方法主要有氧化改性, 如 HNO<sub>3</sub>、HClO、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>[4, 6-8]</sup>, 还原改性, 如 H<sub>2</sub> 或 N<sub>2</sub> 气氛下高温处理<sup>[9]</sup>、酸碱改性等<sup>[10-13]</sup>。

近些年以能与金属离子形成配合物的配离子, 对活性炭进行改性处理也成为活性炭改性的另一研究热点, 如醋酸钠、柠檬酸钠、EDTA、谷氨酸等<sup>[14-18]</sup>, 由于配体粒子与金属之间存在络合能力, 从而引起吸附性能的变化, 最终影响金属在活性炭表面的吸附与分散状态。

本研究针对松香歧化用 Pd/C 催化剂性能的提高, 采用马来酸、柠檬酸钠及水杨酸钠等对活性炭进行改性处理, 并以此为载体制备用于松香歧化用 Pd/C 催化剂, 研究不同络离子改性活性炭对 Pd/C 催化松香歧化反应性能的影响, 以期 Pd/C 催化剂在松香歧化工业应用中提供理论依据。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

马来酸、柠檬酸钠、水杨酸钠、甲酸钠、氢氧化钠、无水乙醇, 均为分析纯。活性炭 (50~74 μm), 氯亚钯酸钠 (西安凯立新材料股份有限公司, Pd%≥36.1), 脂松香 (广西梧州松脂股份有限公司)。

Tristar II 3020 比表面和孔隙分析仪, Bruker 的 Ten-Sor27 FT-IR 光谱仪, Chember PULSAR 化学吸附仪, Thermo Fisher 的 ESCALAB 250Xi 型能谱仪、美

收稿日期: 2017-11-10

基金项目: 国家科技型中小企业创新基金项目 (11C26216113807)

作者简介: 曾永康, 男, 1978 年生, 博士生, 高级工程师, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, 电话: 029-86932856, E-mail: 15140705@qq.com

国 FEI 的 TECN-AIF20 高分辨电子显微镜、UV-2102PC 紫外可见分光光度计, 恒温水浴锅。

## 1.2 催化剂制备

### 1.2.1 活性炭的改性

将 30 g 活性炭加入到 300 mL 含不同配离子(马来酸、柠檬酸钠、水杨酸钠) 0.2 mol/L 的水溶液中, 加热搅拌, 回流 4 h, 冷却至室温抽滤, 并用蒸馏水洗涤改性后的活性炭, 直至滤液显中性, 然后在 120 °C 条件下干燥 4 h。改性后的活性炭分别记为 C-maleic (马来酸)、C-citrate (柠檬酸钠)、C-salicylate (水杨酸钠), 未经改性的活性炭记为 C-0。

### 1.2.2 Pd/C 催化剂的制备

2.1 g 氯亚钯酸钠用 50 mL 水溶解, 然后稀释至体积 300 mL, 搅拌均匀。将溶液加热至 60 °C, 稳定后加入 19.2 g 活性炭, 60 °C 搅拌 1 h, 并用 NaOH 溶液调节 pH 至 8.0。然后加入甲酸钠溶液, 升温至 90 °C, 持续 30 min。还原完后上清液均为无色溶液, 即表明溶液中的 Pd 被载体吸附完全。冷却, 过滤, 洗涤至 AgNO<sub>3</sub> 检验无氯离子。即得 4% Pd/C 催化剂。

### 1.3 物理性能表征

活性炭的比表面积及孔容在 Micromeritics Tristar 3020 型物理吸附仪上表征, 样品先在 523 K 条件下恒温 3 h 进行脱气处理, 然后在 77 K 采用氮气静态吸附法测定。样品的比表面积由 BET 法得到, 并由 t-plot 法测得微孔孔容, 总孔孔容减去微孔孔容即为中大孔孔容。活性炭的红外谱图在 Bruker 的 Ten-Sor27 FT-IR 型光谱仪上表征, 采用 KBr 压片法。

催化剂的体相组成和结构分析在 Bruker 的 D8Avance 型 X 射线粉末衍射仪上表征, 以 Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ) 做辐射源, 采用镍单色器滤光。X 射线光电子能谱在 Thermo Fisher 的 ESCALAB 250Xi 型能谱仪上进行, 以 Al-K $\alpha$  为 X 射线源, 以样品表面吸附的污染 C1s = 284.8 eV 作为样品荷电位移的能量校正标准。催化剂的电镜观测在美国 FEI 的 TECN-AIF20 高分辨电子显微镜上进行。催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 在 Chember PULSAR 化学吸附仪上测定, 未经还原的催化剂在 200 °C 真空预处理 3 h, 除去催化剂水分及表面吸附的易分解物种。

### 1.4 催化剂性能评价

依次将 200 g 脂松香、0.05 g Pd/C 催化剂(干基量, 催化剂投料为 0.25%) 加入反应釜中, 通氮气 20 min 后开始升温, 当釜内温度升至 180 °C 时, 开启搅拌, 280 °C 开始计时, 反应 2 h 开始, 间隔一定时间取样分析。

产物中去氢枞酸(dehydroabietic acid)与枞酸

(abietic acid) 含量用紫外可见分光光度计, 按 GB/T 14020-2006 中方法<sup>[19]</sup>测定, 根据以下公式计算:

$$w(\text{脱氢枞酸}) = \frac{A_{276} - A_{273}}{1.06Cl} \quad (1)$$

$$w(\text{枞酸}) = \frac{A_{241} - A_{250}}{28Cl} \quad (2)$$

式中:  $A_{276}$ 、 $A_{273}$ 、 $A_{241}$ 、 $A_{250}$  分别为溶液在 276、273、241 和 250 nm 处的紫外吸光度;  $C$  为溶液质量浓度, g/L;  $l$  为比色皿厚度, cm。

## 2 结果与分析

### 2.1 载体活性炭表征

图 1 为不同改性剂处理后的活性炭的红外光谱图。谱图在 3501, 1788, 1672, 1507, 1441, 1250 cm<sup>-1</sup> 处均出现了吸收峰, 3501 cm<sup>-1</sup> 附近宽峰为分子间氢键结合的 O-H 物种的伸缩振动吸收峰<sup>[17,18]</sup>, 1788 cm<sup>-1</sup> 附近吸收峰归属于内酯 C=O 键的伸缩振动, 1507 cm<sup>-1</sup> 附近为 C=C 键的振动吸收峰, 说明活性炭中存在石墨化结构, 1672, 1441 和 1250 cm<sup>-1</sup> 附近分别归属于羧基的 C=O、O-H 及 C-O 键的吸收峰<sup>[20,21]</sup>, 与活性炭 C-0 相比, 经过改性的活性炭 C-maleic, C-citrate 和 C-salicylate 的羧基吸收峰均增强, 说明经改性后, 活性炭具有更多的表面羧基。3003, 2942, 3056 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰分别归属于马来酸、柠檬酸钠、水杨酸钠分子中的 C-H 的伸缩振动吸收。

表 1 为改性处理后的活性炭结构参数。经马来酸、柠檬酸钠及水杨酸钠修饰改性的活性炭比表面积和孔容均下降, 微孔孔容下降地不及中大孔孔容明显。原因可能是由于修饰于活性炭孔壁的柠檬酸钠、水杨酸钠、马来酸等占据了一部分孔容积, 使得比表面积、孔容等有所减小。但总体看来, 各参数的变化幅度较小,

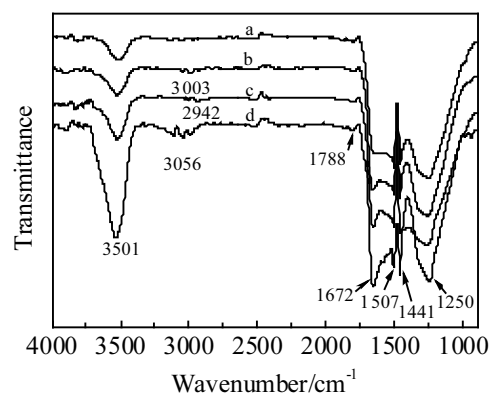


图 1 活性炭红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of C-0 (a), C-maleic (b), C-citrate (c) and C-salicylate (d) activated carbons

表 1 不同改性剂处理后活性炭结构参数

Sample	Modifier	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{tot}}/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}}/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso macro}}/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
C-0	No	1003	0.78	0.22	0.56
C-maleic	Maleic acid	947	0.71	0.20	0.51
C-citrate	Sodium citrate	903	0.67	0.19	0.48
C-salicylate	Sodium salicylate	899	0.68	0.19	0.49

表明经过这 3 种改性剂处理后活性炭的结构没有被破坏, 改性处理对结构的影响不大。

2.2 Pd/C 催化剂表征

图 2 是分别以活性炭 C-0、C-maleic、C-citrate、及 C-salicylate 为载体的催化剂的 X 射线衍射图谱。 $2\theta=25^\circ$  处的衍射峰对应于 C (002) 晶面的衍射, 峰较宽, 说明活性炭载体的晶化程度不高,  $2\theta=40.0^\circ$ 、 $46.5^\circ$ 、 $68.0^\circ$ 、 $82.1^\circ$  处的衍射峰分别为 Pd(111)、Pd(200)、Pd(220)、Pd(331)晶面衍射峰, 与 Pd 面心立方的衍射峰完全一致。与催化剂 Pd/C-0 相比, 催化剂 Pd/C-maleic 的 Pd 衍射峰明显变宽, 催化剂 Pd/C-citrate 和 Pd/C-salicylate 几乎未出现 Pd 的衍射峰, 说明 Pd/C-maleic、Pd/C-citrate 及 Pd/C-salicylate 催化剂的 Pd 粒径明显小于 Pd/C-0。图 3 为这 4 个催化剂的 TEM 照片及粒径分布图, 4 个催化剂的平均粒径分别为 14.1、7.7、4.8 和 3.7 nm, Pd/C-maleic、Pd/C-citrate 和 Pd/C-salicylate 的 Pd 粒径明显小于 Pd/C-0, 与 XRD 图分析结果基本一致。并且 Pd/C-maleic、Pd/C-citrate 和 Pd/C-salicylate 的 Pd 粒径分布更集中, 因此, 马来酸、柠檬酸钠和水杨酸钠对活性炭的修饰改性, 有利于 Pd 在活性炭表面的分散。

图 4 为催化剂 Pd/C-0, Pd/C-maleic、Pd/C-citrate

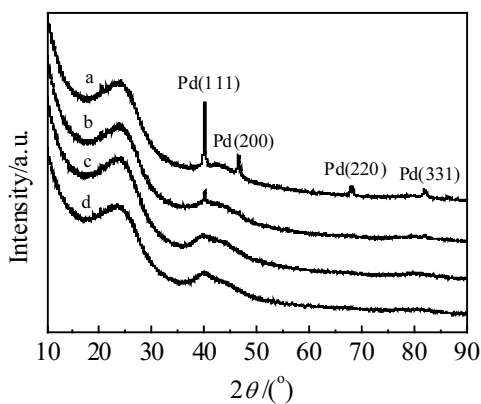


图 2 催化剂的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the Pd/C-0 (a), Pd/C-maleic (b), Pd/C-citrate (c), and Pd/C-salicylate (d) catalysts

和 Pd/C-salicylate 的 XPS 图谱。结合能高于 339 eV 的一组峰归属于 Pd 及其氧化物  $3d_{5/2}$  特征峰, 低于 339 eV 的另一组峰归属于 Pd 及其氧化物的  $3d_{3/2}$  特征峰。335.1 eV 归属于 Pd(0)的  $3d_{5/2}$ <sup>[22]</sup>, 由于表面氧化物的存在, 4 条谱线在  $3d_{5/2}$  的高结合能处均出现了肩膀峰<sup>[17]</sup>。

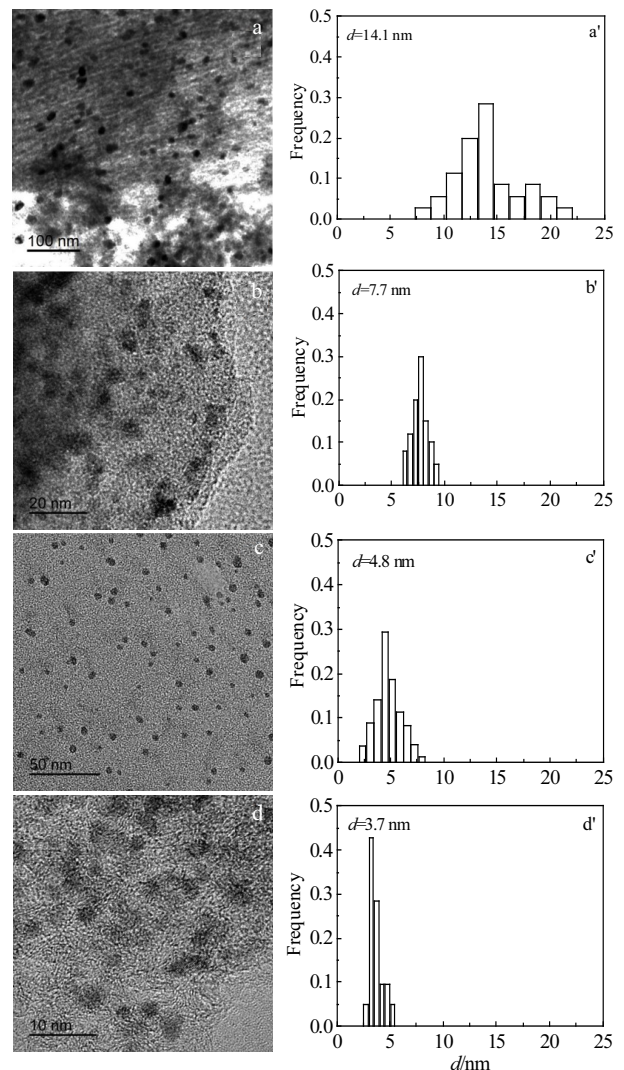


图 3 催化剂的 TEM 照片和粒径分布图

Fig.3 TEM images and histogram of particle size distribution of Pd/C-0 (a, a'), Pd/C-maleic (b, b'), Pd/C-citrate (c, c'), and Pd/C-salicylate (d, d') catalysts

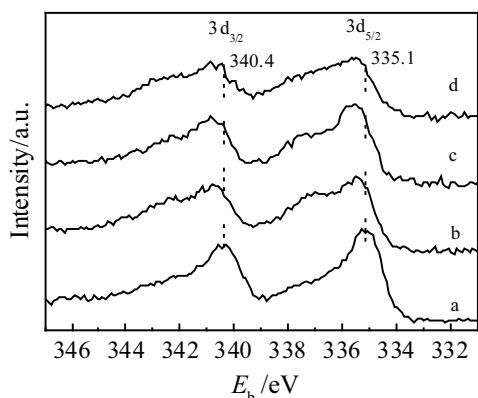


图 4 催化剂中 Pd 3d 的 XPS 图谱

Fig.4 XPS spectra of Pd 3d of the Pd/C-0 (a), Pd/C-maleic (b), Pd/C-citrate (c), and Pd/C-salicylate (d) catalysts

相比 Pd/C-0 催化剂, 其余 3 个催化剂的 Pd(0) 结合能向高结合能偏移, 这种结合能的增加由于 Pd 电荷密度的降低, 揭示炭载体的官能团与金属粒子之间存在较强相互作用<sup>[23]</sup>。图 5 为 4 种催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图, Pd/C-0 在 44 °C 左右出现 H<sub>2</sub> 的脱附峰, 该负峰是由于 β-PdH 的分解<sup>[24,25]</sup>, β-PdH 的形成被认为是大颗粒钯的一种特点。Pd/C-maleic、Pd/C-citrate 和 Pd/C-salicylate 分别在 75、98 和 82 °C 出现了 PdO 的还原峰, 说明这 3 种催化剂的 Pd 颗粒较小<sup>[24,25]</sup>, 这与 XRD 及 TEM 结果一致, 同时这 3 种催化剂在稍高温度 (分别为 110、133、146 °C) 出现还原峰, 归属于与活性炭表面官能团形成强相互作用的 PdO<sub>x</sub> 物种的还原。

由于活性炭具有还原性, 在催化剂制备过程中, 活性炭可以将钯前驱体还原为 Pd<sup>0</sup>, 并以此为晶核在表面吸附长大, 导致钯以颗粒较大的 Pd<sup>0</sup> 晶核形式存在于活性炭表面<sup>[26]</sup>, 不利于 Pd 在活性炭表面的分散, 故催化剂 Pd/C-0 的 Pd 粒径较大, 平均粒径约 14.1 nm; 而经过马来酸、柠檬酸钠和水杨酸钠修饰

改性的活性炭表面存在与 Pd 具有较强络合能力的配离子, 这些配离子成为钯 Pd 前驱体的吸附锚定位, 有利于 Pd 在载体表面的分散吸附, 并且配离子的强配位能力使得 Pd<sup>2+</sup> 的还原电位降低, 在吸附过程中不容易被吸附还原而形成颗粒较大的 Pd<sup>0</sup> 晶核, 因此催化剂 Pd/C-maleic, Pd/C-citrate 和 Pd/C-salicylate 的金属 Pd 颗粒明显小于未经改性的 Pd/C-0 催化剂。

### 2.3 Pd/C 的催化活性

以不同改性剂处理后的活性炭为载体制备 Pd/C 催化剂, 其松香歧化性能结果见表 2。从表 2 数据可以看出, 催化剂投料为 0.25%, 经过修饰改性的催化剂 Pd/C-maleic, Pd/C-citrate 和 Pd/C-salicylate, 在反应 3 h, 产物达到林业标准对歧化松香特级品的要求 (特级品要求去氢枞酸 ≥ 52%, 枞酸 ≤ 0.5%, LY/T 1357-2008 《歧化松香》), 而催化剂 Pd/C-0 在反应 4 h 时, 枞酸含量仍高于标准要求。故马来酸、柠檬酸钠和水杨酸钠修饰改性活性炭有利于催化剂松香歧化性能的提高。

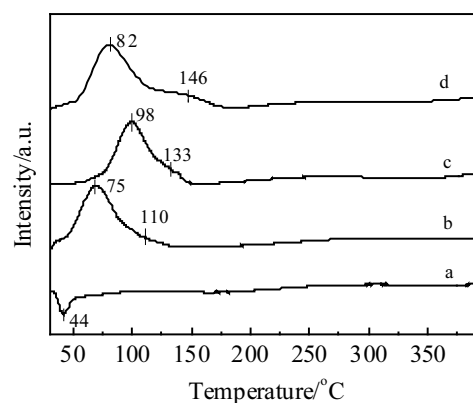
图 5 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图

Fig.5 H<sub>2</sub>-TPR profiles of the Pd/C-0 (a), Pd/C-maleic (b), Pd/C-citrate (c), and Pd/C-salicylate (d) catalysts

表 2 不同活性炭改性剂对催化剂松香歧化性能的影响

Sample	2 h		3 h		4 h	
	Dehydroabietic acid/%	Abietic acid/%	Dehydroabietic acid/%	Abietic acid/%	Dehydroabietic acid/%	Abietic acid/%
Pd/C-0	44.0	5.16	53.3	2.21	61.1	0.58
Pd/C-maleic	58.7	0.73	64.5	0.19	-	-
Pd/C-citrate	59.1	0.76	65.9	-0.24	-	-
Pd/C-salicylate	60.8	0.64	65.7	0.12	-	-



### 3 结论

1) 以马来酸、柠檬酸钠和水杨酸钠修饰改性的活性炭为载体, 制备得到的 Pd/C, 其松香歧化活性明显高于未经改性的活性炭。

2) 经过马来酸、柠檬酸钠和水杨酸钠修饰改性的活性炭表面存在与 Pd 具有较强络合能力的配离子, 这些配离子成为 Pd 前驱体的吸附锚定位, 有利于 Pd 在载体表面的分散吸附, 形成粒径较小的 Pd 颗粒, 提高了 Pd 的利用率, 故催化剂松香歧化反应的活性提高。

#### 参考文献 References

- [1] Chen M S, Cai Y, Yan Z *et al. Surf Sci*[J], 2007, 601(23): 5326
- [2] Santen R A. *ACC Chem Res*[J], 2009, 42(1): 57
- [3] Wang J J, Yin G P, Shao Y Y *et al. J Power Sources*[J], 2007, 171(2): 331
- [4] Bouchenafa-Saib N, Grange P, Verhasselt P *et al. Appl Catal A: Gen*[J], 2005, 286(2): 167
- [5] Wang X, Qi G W, Tan C H *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(2): 837
- [6] Jae W S, Soo J P, Seung K P. *Carbon*[J], 2001, 39(11): 1635
- [7] Vinke P, Eijk M V, Verbree M *et al. Carbon*[J], 1994, 32(4): 675
- [8] Moreno C C, Carrasco M F, Maldonado H F *et al. Carbon*[J], 1998, 36(1-2): 145
- [9] Manuel F R, Samanta F S, Jose J M *et al. Carbon*[J], 2003, 41(4): 811
- [10] Sukdeb P, Kyeong H L, Jong U K *et al. J Colloid Interface Sci*[J], 2006, 303(1): 39
- [11] Chen J P, Wu S, Chong K H. *Carbon*[J], 2003, 41(10): 1979
- [12] Cazetta A L, Vargas A M, Nogami E M *et al. Chem Eng J*[J], 2011, 174(1): 117
- [13] Wang Zhaowen(王昭文), Yan Jiangmei(闫江梅), Pan Lijuan(潘丽娟) *et al. Biomass Chemical Engineering*(生物质化学工程)[J], 2016, 50(5): 34
- [14] Dan M, Aria R, Johny W S *et al. Carbon*[J], 2007, 45(5): 1081
- [15] Hu C G, Bai Z B, Yang L *et al. Electrochim Acta*[J], 2010, 55(20): 6036
- [16] Yue J, Du Z, Shao M *et al. Chem Phys Lett*[J], 2016, 659(16): 159
- [17] Cao Jianyu(曹剑瑜), Tang Jiali(汤佳丽), Song Lingzheng(宋玲政) *et al. Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报)[J], 2013, 29(1): 144
- [18] Zhong Kaikai(仲凯凯), Huang Zhanggen(黄张根), Han Xiaojin(韩小金) *et al. New Carbon Materials*(新型炭材料)[J], 2013, 28(2): 156
- [19] GB/T 14020-2006[S], 2006
- [20] Shin S, Jang J, Yoon S-H *et al. Carbon*[J], 1997, 35(12): 1739
- [21] Mawhinney D B, Yates J T. *Carbon*[J], 2001, 39(8): 1167
- [22] Baidya T, Gupta A, Deshpandey P A *et al. J Phys Chem*[J], 2009, 113(10): 4059
- [23] Qiu L M, Liu F, Zhao L Z *et al. Langmuir*[J], 2006, 22(10): 4480
- [24] Luo J Y, Meng M, Xian H *et al. Catal Lett*[J], 2009, 133(3-4): 328
- [25] Babu N S, Lingaiah N, Pasha N *et al. Catal Today*[J], 2009, 141(1/2): 120
- [26] Keith C D. *Process for Producing Palladium on Carbon Catalysts, US Patent, US3138560*[P]. 1964-06-23

## Properties of Pd/C Catalyst for Disproportionation of Rosin with Activated Carbon Modified by Different Complexants

Zeng Yongkang<sup>1,2</sup>, Wang Zhaowen<sup>2</sup>, Zeng Lihui<sup>2</sup>, Li Yuefeng<sup>2,3</sup>

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Xi'an KaiLi Catalyst & New Materials Co., Ltd, Xi'an 710201, China)

(3. Xi'an JiaoTong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Three complexants, maleic acid, sodium citrate and sodium salicylate, were used to modify the activated carbon, and the activated carbon without modification was used for comparison. And the effects of the complexants on the performance of Pd/C catalysts used for the disproportionation of rosin were analyzed by FTIR, XRD, XPS, and TEM. The results show that the chelating agents deposited on activated carbon have a strong bonding ability with Pd cation, which is beneficial to form a smaller Pd particle, enhancing the utilization ratio of Pd. So the activity of Pd/C catalyst prepared with the modified activated carbon is significantly higher than that of untreated activated carbon.

**Key words:** chelating agents; modification; activated carbon; disproportionation of rosin

Corresponding author: Zeng Yongkang, Candidate for Ph. D., School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-86932856, E-mail: 15140705@qq.com