

负载型纳米 Pd/C 的尺寸可控制备及其 2,3,6-三氯吡啶加氢性能

曾永康^{1,2}, 陈 丹², 曾利辉², 高 武², 王快社¹

(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)

摘 要: 在催化剂制备过程中引入氨羧络合剂(氨三乙酸三钠, NTA), 通过配位作用稳定并保护 Pd 粒子, 得到纳米 Pd/C 催化剂, 研究了氨三乙酸三钠引入量对 Pd/C 催化剂结构的影响。通过 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、透射电镜(TEM)及化学吸附(H_2 -TPR)表征发现, 与常规浸渍法制备的 Pd/C 催化剂相比, 氨三乙酸三钠的引入能够有效减小 Pd 的平均粒径, 并且通过调变氨三乙酸三钠的量可以获得 Pd 粒子不同大小的负载型 Pd/C 催化剂, 随着氨三乙酸三钠引入量的增多(Pd 摩尔含量的 0.5、1、2 倍), Pd 粒径由 5.7 nm 减小至 2.1 nm, 但是继续增加氨三乙酸三钠的量(Pd 摩尔含量的 4 倍), Pd 粒径不再继续减小。当氨三乙酸三钠: Pd=1:1 时, 即 Pd 粒子大小约为 4 nm 时, 催化剂获得了最佳催化反应性能, 反应 6 h 原料全部转化, 2,3-二氯吡啶的选择性可达 76.86%。

关键词: Pd/C; 络合剂; 尺寸可控; 加氢反应

中图分类号: TQ426; TG146.3⁺6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)05-1637-06

2,3-二氯吡啶是吡啶环上的 2,3 位 H 原子被 Cl 原子取代的产物, 是一类非常重要的医药和农药中间体, 需求量较大, 特别是在农药领域, 它是合成新型杀虫剂氯虫酰胺的关键原料之一, 具有广阔的应用前景^[1]。而通过 2,3,6-三氯吡啶催化加氢制备 2,3-二氯吡啶的合成路线具有价格便宜、工艺简单、生产清洁的优点, 极具工业应用价值^[2,3]。但是目前的文献报道主要集中在其合成工艺的优化, 对其加氢用 Pd/C 催化剂的研究较少。Pd/C 催化剂由于活性高、反应条件温和、能够回收等特点而被广泛应用于工业加氢反应中。但是贵金属价格昂贵, 使用 Pd/C 催化剂的成本较高, 因此制备高活性的 Pd/C 催化剂是降低生产成本的主要途径。

负载型金属纳米颗粒的催化性能取决于金属粒子的大小、形貌、金属价态及在载体上的分布等。在一定条件下, 不同结构的金属纳米颗粒会通过尺寸效应和形貌效应影响着催化剂的反应性能, 其中粒子大小影响最为显著^[4-6]。因此可以通过调变金属颗粒的制备条件来获得不同大小分布的金属颗粒, 从而使其催化性能达到最优。大量的研究报道了对金属颗粒尺寸的调控^[7-10], Wang^[11]等在不使用保护剂的条件下, 通过

调节活性炭表面的巯基官能团密度得到了 Au 颗粒尺寸为 3~18 nm 的 Au/介孔炭; Li^[12]等以乙二醇为稳定剂和还原剂, 通过调节体系中的水醇比来控制 Pt 粒径的大小, 得到 2~5 nm 不等的 Pt/C 催化剂。除此之外, 通过使用 PVP、PVA 等表面活性剂做稳定剂和与金属离子形成配合物的配离子的引入, 来改变金属在活性炭表面的吸附与分散状态也是获得不同粒径金属的研究热点^[13-15]。

本研究通过络合法制备纳米 Pd/C, 引入氨羧络合剂做稳定剂, 通过配位作用稳定并保护 Pd 粒子, 获得不同尺寸的活性炭负载纳米 Pd 颗粒。将不同尺寸的负载型纳米 Pd/C 引入 2,3,6-三氯吡啶催化加氢反应中, 探讨 Pd 粒子尺寸对反应性能的影响。

1 实 验

1.1 材料与仪器

氨三乙酸三钠、氢氧化钠、甲醇、盐酸羟胺、碳酸钠、2,3,6-三氯吡啶均为分析纯, 国药集团上海化学试剂有限公司; 活性炭(200~300 目), 荷兰 Norit 公司; 氯亚钯酸钠(Pd%≥36.1), 西安凯立新材料股份有限公司。

收稿日期: 2018-01-19

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

UV-2102PC 紫外可见分光光度计、D8Avance 型 X 射线粉末衍射仪 (Bruker)、化学吸附仪 (Chamber PULSAR)、ESCALAB 250Xi 能谱仪 (Thermo Fisher)、TECN-AIF20 高分辨电子显微镜 (FEI)、恒温水浴锅、气相色谱仪 (岛津 GC2010)、100 mL 高压加氢釜 (威海化工机械有限公司)。

1.2 催化剂制备

称取 1.3 g 氯亚钯酸钠于三口烧瓶中用 20 mL 去离子水溶解。按照氨三乙酸三钠与 Pd 的不同配比 (0.5, 1, 2, 4), 称取不同量的氨三乙酸三钠加入去离子水后加热溶解, 稀释得到 0.1 mol/L 的氨三乙酸三钠溶液, 并加入配置好的氯亚钯酸钠溶液中, 60 °C 水浴下搅拌 30 min, 形成金属络合物。然后加入 9.5 g 活性炭的水分散液, 继续搅拌 30 min, 用 NaOH 溶液调节 pH 至 8.0, 搅拌 2 h 后过滤、100 °C 干燥 12 h, 最后于 H₂ 气氛下 300 °C 还原 2 h。即得 5% Pd/C 催化剂, 分别记为 Pd/C-0.5、PdC-1、Pd/C-2 和 Pd/C-4。

另按照常规浸渍法制备的 5%Pd/C: 称取 1.3 g 氯亚钯酸钠于三口烧瓶中用 100 mL 去离子水溶解, 搅拌 30 min, 加入 9.5 g 活性炭的水分散液, 继续搅拌 120 min 后过滤、100 °C 干燥 12 h, 最后于 H₂ 气氛下 300 °C 还原 2 h, 记为 Pd/C-0。

1.3 物理性能表征

使用 UV-2102PC 紫外可见分光光度计对 Pd 前驱液进行紫外可见吸收光谱分析。使用 D8Avance 型 X 射线粉末衍射仪 (Bruker) 对催化剂的体相组成和结构进行表征分析 (XRD), 以 Cu K α ($\lambda=0.15406$ nm) 做辐射源, 采用镍单色器滤光。使用 ESCALAB 250Xi 能谱仪 (Thermo Fisher) 对催化剂进行 X 射线光电子能谱分析, 以 Al-K α 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。催化剂的形貌使用美国 FEI 的 TECN-AIF20 高分辨电子显微镜进行观测。催化剂的 H₂-TPR 在 Chamber PULSAR 化学吸附仪上进行测定, 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

2,3,6-三氯吡啶为反应原料, 盐酸羟胺为氢化试剂 (原料的 0.3 倍摩尔量), 碳酸钠为缚酸剂 (1:1 氢化试剂), 甲醇为溶剂 (1 g 原料:5 mL 溶剂)。将计量的溶剂甲醇水溶液加入到 100 mL 高压反应釜中, 2,3,6-三氯吡啶和 5%Pd/C 按照配比加入 (催化剂投料为 1%), 加入盐酸羟胺和碳酸钠, 拧紧高压釜, 先用氮气置换 3 次, 氢气置换 3 次。加热到 50 °C 开始通入氢气, 压力保持 3 MPa, 反应 2 h 后间隔一定时间取

样, 使用气相色谱定量分析产物中原料剩余和 2,3-二氯吡啶的含量, 用于计算转化率和选择性。

2 结果与分析

2.1 Pd/C 催化剂的物理化学表征

图 1 所示为活性组分 Pd 的前驱液 Na₂PdCl₄、氨三乙酸三钠和 Pd-氨三乙酸三钠 (1:1) 水溶液的紫外可见吸收光谱图。从图中可以看出, Na₂PdCl₄ 的特征吸收峰出现在 210 和 412 nm, 氨三乙酸三钠在 333 nm 处出现吸收峰, 但是在 Na₂PdCl₄ 溶液中引入氨三乙酸三钠后, Na₂PdCl₄ 和 NTA 的特征吸收峰消失, 在 345 nm 处出现了新的吸收峰。同时, Na₂PdCl₄ 水溶液颜色为深棕色, Pd-NTA 络合物颜色为黄色, 说明前驱液中 Pd²⁺和氨三乙酸三钠之间形成了配合物, 由于配位作用, 溶液颜色发生了变化^[16]。由于配合物分子比 Pd²⁺要大许多, 所以在活性炭表面强吸附区所吸附的 Pd 前驱体数量会相对减少, 分析认为配合物的形成会有助于 Pd 前驱体在活性炭表面分散度的提高。

图 2 为所制备催化剂的 X 射线衍射谱图。从图中可以看出, 5 个样品在 2 θ =25°处均有一个较宽的衍射峰, 归属为 C (002) 晶面的衍射峰^[17]。在制备时未添加氨三乙酸三钠的样品 Pd/C-0 中, 可以观察到一组峰强且尖锐的归属为 Pd 的特征衍射峰, 其 2 θ 在 40.0°、46.5°、68.0°、82.1°和 86.6°处的衍射峰分别对应 Pd 的(111)、(200)、(220)、(331)和(222)晶面, 与 Pd 面心立方的特征衍射峰一致 (JCPDS # 46-1043)。在制备过程中添加氨三乙酸三钠作为稳定剂后, 所制备的催化剂中 Pd 的特征衍射峰显著变小且宽化, 并且随着氨三乙酸三钠引入量的增多, Pd 的特征衍射峰愈发宽化, 其中 Pd/C-2 和 Pd/C-4 几乎探测不到 Pd 的特征衍

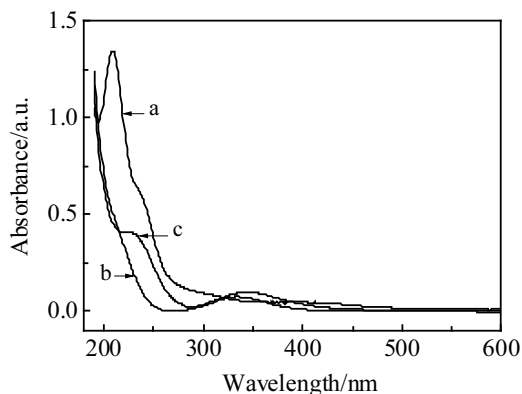


图 1 Na₂PdCl₄、氨三乙酸三钠和 Pd-氨三乙酸三钠水溶液的 UV-vis 谱图

Fig.1 UV-vis absorption spectroscopic measurements of aqueous solutions of Na₂PdCl₄ (a), NTA (b) and Pd-NTA (c)

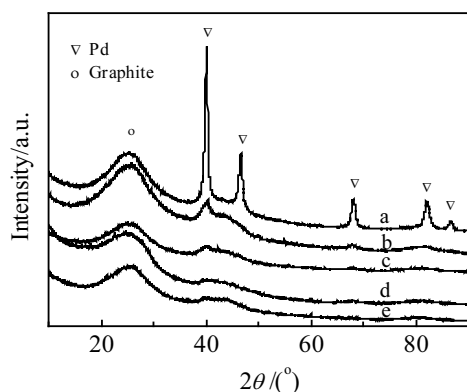


图2 催化剂的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of the Pd/C-0 (a), Pd/C-0.5 (b), Pd/C-1 (c), Pd/C-2 (d) and Pd/C-4 (e) catalysts

射峰,说明该催化剂中的 Pd 粒子呈高分散状态无法被探测出^[18]。根据 Pd(111)面使用谢乐公式计算晶粒大小可知,使用氨三乙酸三钠络合法制备的 Pd/C 能够显著降低 Pd 晶粒的大小,计算所得的 Pd 晶粒尺寸见表 1 所示。

图 3 为该组催化剂的 TEM 照片及 Pd 颗粒的粒径分布图。从图中可以看出,5 个催化剂的 Pd 颗粒平均粒径分别为 12.02、5.71、4.01、2.09 和 2.18 nm,这一结果与 XRD 所计算的 Pd 晶粒尺寸基本一致,见表 1 数据对比,一方面说明引入氨三乙酸三钠后制备的催化剂的 Pd 粒径明显小于普通浸渍法制备的 Pd/C-0,另一方面说明通过该方法制备的催化剂中 Pd 晶粒基本没有发生团聚,Pd 颗粒分散度高。随着氨三乙酸三钠的加入量的增多,Pd 颗粒的尺寸逐渐减小、分散度提高,但是当添加量由 Pd 的 2 倍摩尔量继续增大时,Pd/C-4 的 Pd 粒子尺寸没有继续减小,却稍有增大,

表 1 通过谢乐公式计算的 Pd 晶粒大小和 TEM 测量的 Pd 颗粒大小

Table 1 Pd crystal size calculated by Scherrer's Equation and average size of Pd particles measured in TEM images (nm)

Catalyst	XRD ^a	TEM
Pd/C	11.99	12.02
Pd/C-0.5	4.93	5.71
Pd/C-1	3.93	4.01
Pd/C-2	—	2.09
Pd/C-4	—	2.18

^a: the Pd particle sizes of Pd/C-2 and Pd/C-4 can not be calculated because Pd diffraction peaks can not be measured accurately due to the excessive broadening

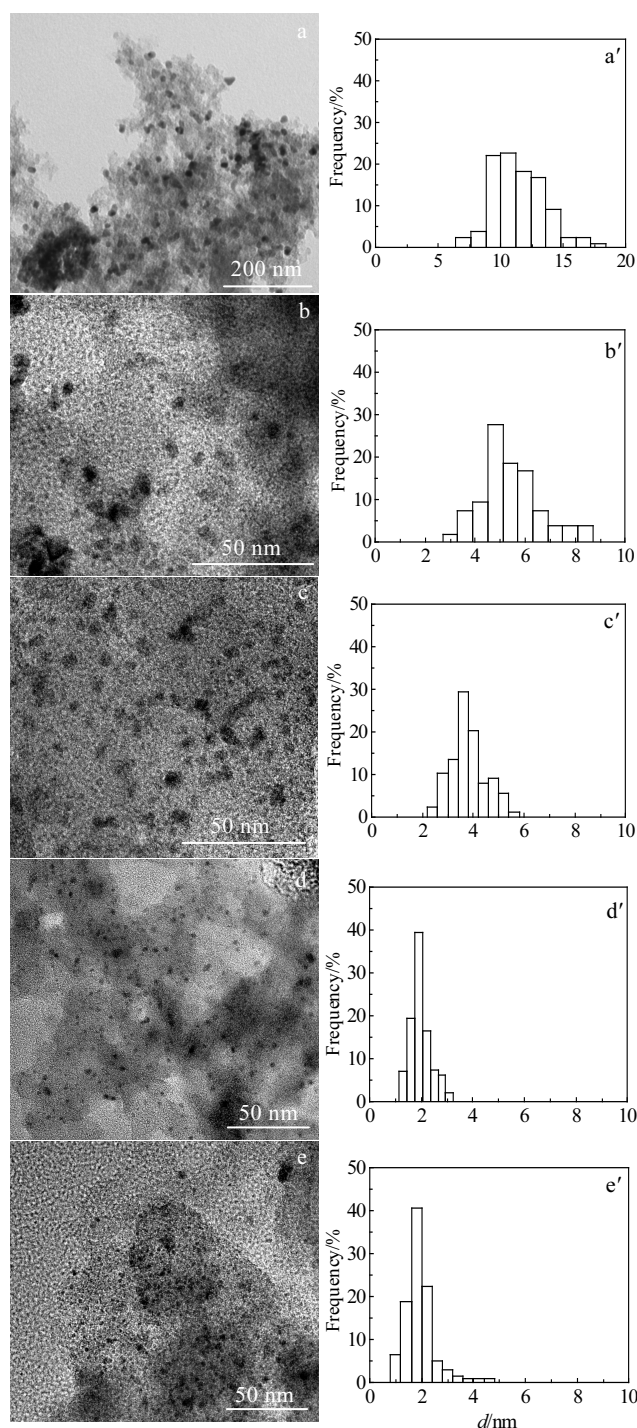


图3 催化剂的 TEM 照片和粒径分布图

Fig.3 TEM images and histogram of particle size distribution of Pd/C-0 (a, a'), Pd/C-0.5 (b, b'), Pd/C-1 (c, c'), Pd/C-2 (d, d') and Pd/C-4 (e, e') catalysts

且部分粒子发生团聚。分析认为,氨三乙酸三钠在制备过程中起到了稳定 Pd 晶核的作用,通过调节溶液中 Pd 晶核的电荷平衡,以及增大 Pd 晶核之间的空间位阻来获得粒径小、分散度高的 Pd 晶粒,但是当溶液中

氨三乙酸三钠含量过多的时候 (4 倍 Pd 摩尔量), 部分 Pd 粒子发生团聚长大, 这说明在较高的离子强度下, 羧基络合剂反而会破坏溶液中的电荷平衡。因此氨三乙酸三钠的引入有利于纳米 Pd 粒子的分散, 当其引入量为 Pd 的 2 倍摩尔量时, Pd 颗粒的尺寸最小, 只有 2.09 nm。

图 4 为催化剂 Pd/C-0、Pd/C-0.5、Pd/C-1、Pd/C-2 和 Pd/C-4 中 Pd 3d 的 XPS 谱图, 并对该谱图进行了拟合分峰。从图中看到, 样品 Pd/C-0 位于 340.9 和 335.6 eV 的两个峰分别归属为 Pd⁰ 的 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 特征峰, 位于 343.0 和 337.3 eV 的两个峰分别归属为 Pd²⁺ 的 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 特征峰^[19]。当催化剂制备过程引入氨三乙酸三钠后, 4 个催化剂样品归属为 Pd⁰ 的 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 的特征峰均向高结合能方向发生了不同程度的偏移, 其中以 Pd/C-2 偏移最多 (0.6 eV), 这是由于在氨三乙酸三钠稳定下的 Pd 纳米粒子具有较强的尺寸效应 (粒径小于 10 nm), 吸附到活性炭上后和载体发生了较强的电子作用 (偏移 0.6 eV), 使 Pd 呈现出缺电子状态^[20]。另外, 5 个样品在 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 的高结合能处均拟合出 Pd²⁺ 的特征峰, 结合文献可知, 这是由于表面 Pd 氧化物的存在^[21]。

图 5 为所制备催化剂的 H₂-TPR 谱图。Pd/C-0 和 Pd/C-0.5 均在 40 °C 左右出现 H₂ 的脱附峰, 结合文献可知, 该负峰是由于 β-PdH 的分解, 而 β-PdH 的出现被认为是由于催化剂中大颗粒 Pd 的存在所导致^[22]。引入氨三乙酸三钠后的 4 个催化剂均在 26 °C 出现了 H₂ 的吸附峰, 这是由于未还原 Pd/C 催化剂的部分表面 PdO_x 物种会在 H₂ 吹扫过程中于室温下被还原为

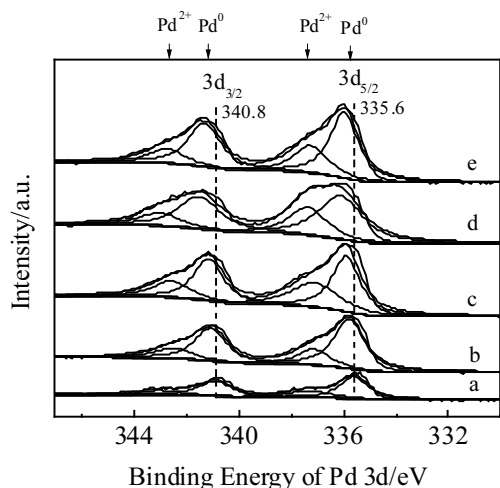


图 4 催化剂中 Pd 3d 的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of Pd 3d of the Pd/C-0 (a), Pd/C-0.5 (b), Pd/C-1 (c), Pd/C-2 (d) and Pd/C-4 (e) catalysts

Pd⁰, 但是室温吹扫并不能还原所有的 PdO_x 物种, 还有一部分需要高温还原^[23,24]。从图中可以看出, 4 个催化剂在 200~300 °C 之间均出现了 PdO_x 的还原峰, 随着氨三乙酸三钠引入量的增加, 还原温度逐渐升高, 说明氨三乙酸三钠的引入能够有效增强 Pd 与活性炭之间的相互作用力, 获得 Pd 高分散的催化剂, 在氨三乙酸三钠/Pd 为 2 和 4 的条件下, 催化剂中 Pd 颗粒最小, 这一点与 XRD 和 TEM 的结论也是一致的。

对于浸渍法制备的 Pd/C-0 催化剂, 由于活性炭本身具有还原性, 可以在吸附的瞬间将钯前驱体还原为 Pd, 并以此为晶核在活性炭表面吸附 Pd 前驱体继续长大, 不利于 Pd 在载体表面的分散, 从而导致 Pd/C-0 中的 Pd 粒子较大^[25], 平均粒径约为 12 nm。分析认为, 在制备过程中引入氨三乙酸三钠主要起到了两个作用: (1) 前驱液中氨三乙酸三钠与 Pd 形成配合物后再吸附在活性炭表面, 由于配合物的分子尺寸显著大于 Pd 离子, 使得活性炭表面强吸附区的 Pd 前驱体数量会显著减少, 这就能够避免 Pd 晶核的团聚, 提高 Pd 在活性炭表面的分散度; (2) 随着氨三乙酸三钠引入量的增多, 过量的氨三乙酸三钠水解后部分未参与配位的羧酸根会一起吸附在活性炭表面形成一层阴离子层, 通过电荷之间的同性相斥作用来稳定 Pd 晶核, 阻止 Pd 晶核的长大、团聚, 从而获得 Pd 粒径小、高分散的 Pd/C 催化剂^[26]。但是当氨三乙酸三钠引入量增多到一定程度, 过量的氨三乙酸三钠则可能会打破这种电荷平衡, Pd 粒子不再继续变小, 反而有可能发生团聚, 因此综合上述的分析表征, 为了获得高分散、小粒径的 Pd/C 催化剂, 氨三乙酸三钠的最佳引入量为 Pd 的 2 倍摩尔量。

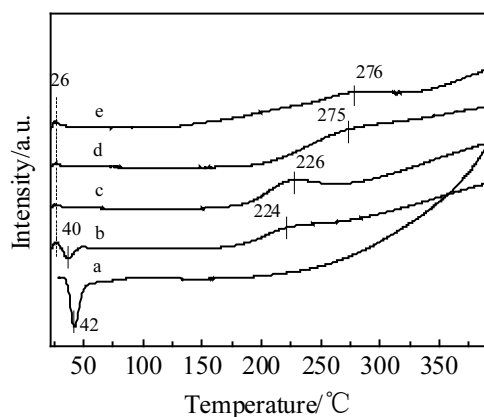


图 5 催化剂的 H₂-TPR 谱图

Fig.5 H₂-TPR profiles of the Pd/C-0 (a), Pd/C-0.5 (b), Pd/C-1 (c), Pd/C-2 (d) and Pd/C-4 (e) catalysts

2.2 Pd/C 催化剂的催化性能

对于上述制备的催化剂，其 2,3,6-三氯吡啶加氢结果见表 2。从表 2 数据可以看出，引入氨三乙酸三钠后的催化剂的性能均高于常规浸渍法所制备的 Pd/C-0，结合 TEM 结果，随着氨三乙酸三钠引入量的增多，Pd 粒径逐渐减小，同时催化剂的原料转化率逐渐增大，当氨三乙酸三钠引入量为 Pd 的 2 倍摩尔量时，反应 4 h 时原料即可全部转化，但是活性太高却导致目标产物 2,3-二氯吡啶的选择性降低。综合原料转化率与 2,3-二氯吡啶的选择性，当氨三乙酸三钠: Pd=1:1 时，即 Pd 粒子大小约为 4 nm 时，催化剂获得了最佳催化反应性能，反应 6 h 原料全部转化，2,3-二氯吡啶的选择性可达 76.86%。

表 2 制备的催化剂对 2,3,6-三氯吡啶加氢性能的影响

Table 2 Effects of the prepared catalyst on the hydrogenation of 2, 3, 6-trichloropyridine

Catalyst	2 h		4 h		6 h	
	C%	S%	C%	S%	C%	S%
Pd/C-0	73.18	86.19	76.14	78.97	80.46	70.61
Pd/C-0.5	85.43	85.59	93.49	79.78	96.76	71.31
Pd/C-1	89.79	84.08	97.62	78.74	100	76.86
Pd/C-2	97.84	68.63	100	63.22	100	60.16
Pd/C-4	94.04	70.26	98.18	66.62	100	62.17

C% for conversion, S% for selectivity of 2,3-dichloropyridine

3 结 论

1) 在催化剂制备过程中引入氨三乙酸三钠络合剂，制备得到的 Pd/C，其 Pd 粒径显著小于常规浸渍法的 Pd/C，且随着氨三乙酸三钠引入量的增多，Pd 粒径逐渐减小。

2) 催化剂的表征结果表明，氨三乙酸三钠引入能够有效增强 Pd 前驱体和活性炭的相互作用，得到高分散的 Pd/C 催化剂。分析认为，氨三乙酸三钠制备过程中主要起到了调节溶液电荷平衡与增大空间位阻的作用，从而改变 Pd 在载体表面的吸附和分散状态，形成粒径大小不同的 Pd 颗粒。

3) Pd/C 催化剂中 Pd 粒径越小，其 2,3,6-三氯吡啶加氢反应转化率越高，但是会造成 2,3-二氯吡啶选择性的降低，综合转化率与 2,3-二氯吡啶的选择性，当氨三乙酸三钠: Pd=1:1 时，即 Pd 粒子大小约为 4 nm 时，催化剂获得了最佳催化反应性能，反应 6 h 原料全部转化，2,3-二氯吡啶的选择性可达 76.86%。

参考文献 References

- [1] Luo L J, Weng J Q. *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*[J], 2011, 67(9): 02211
- [2] Wang P, Fan X B, Zhang J T *et al. Method for Preparing 2,3-Dichloropyridine*, EP20110861242[P]. 2016-03-30
- [3] Gong Yajun(龚亚军), Chen Erzhong(陈二中), Liu Bing(刘冰) *et al. Agrochemicals(农药)*[J], 2017, 1: 11
- [4] Shadman-Yazdi F, Petersen E E. *Chem Eng Sci*[J], 1972, 27(2): 227
- [5] Li Z H, Chen J, Su W P *et al. J Mol Catal A: Chem*[J], 2010, 328(1-2): 93
- [6] Wang X, Qi G W, Tan C H *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(2): 837
- [7] Bock C, Paquet C, Couillard M *et al. J Am Chem Soc*[J], 2004, 126(25): 8028
- [8] Knupp S L, Li W Z, Paschos O *et al. Carbon*[J], 2008, 46(10): 1276
- [9] Chen X, Wu G, Chen J *et al. J Am Chem Soc*[J], 2011, 133(11): 3693
- [10] Hui C L, Li X G, Hsing I M. *Electrochim Acta*[J], 2005, 51(4): 711
- [11] Wang S, Wang J, Zhu X J *et al. Chin J Catal*[J], 2016, 37(1): 61
- [12] Li H Q, Sun G Q, Jiang Q *et al. J Power Sources*[J], 2007, 172: 641
- [13] Hu Y, Yang X J, Cao S *et al. Appl Surf Sci*[J], 2017, 400: 148
- [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] Li X, Fan Y Q, Jin W Q *et al. Desalination*[J], 2006, 192(1-3): 117
- [17] Li Z Q, Lu C J, Xia Z P *et al. Carbon*[J], 2007, 45(8): 1686
- [18] Thirupathi B, Smirniotis P G. *Appl Catal B: Environ*[J], 2011, 110: 195
- [19] Baidya T, Gupta A, Deshpandey P A *et al. J Phys Chem*[J], 2009, 113(10): 4059
- [20] Qiu L M, Liu F, Zhao L Z *et al. Langmuir*[J], 2006, 22(10): 4480
- [21] Jeon H J, Chung Y M. *Appl Catal B: Environ*[J], 2017, 210(5): 212
- [22] Luo J Y, Meng M, Xian H *et al. Catal Lett*[J], 2009, 133(3/4): 328
- [23] Pechi G, Reyes P, Lopez T *et al. J Chem Technol Biotechnol*[J], 2002, 77(8): 944
- [24] Gurrath M, Kuretzky T, Boehm H P *et al. Carbon*[J], 2000, 38: 1241

- [25] Keith C D. *Process for Producing Palladium on Carbon Catalysts: US3138560*[P]. 1964-06-23
- [26] Ahmadi T S, Wang Z L, Green T C *et al. Science*[J], 1996, 272(5270): 1924

Size-controlled Preparation of AC Supported Nano Pd Catalyst and Its Hydrogenation of 2,3,6-trichloropyridine

Zeng Yongkang^{1,2}, Chen Dan², Zeng Lihui², Gao Wu², Wang Kuaishe¹

(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)

Abstract: Pd/C catalysts were prepared by introducing complexone (nitrilotriacetic acid trisodium salt, NTA) into Pd precursor solutions, and then Pd particles were stabilized by the coordination of Pd²⁺ and NTA. Catalysts were characterized by XRD, XPS, TEM and H₂-TPR. Results show that compared with Pd/C catalyst prepared by an impregnation method, the average particle size of Pd could be effectively reduced by introducing NTA during preparation. Furthermore, Pd particles could be size-controlled by adjusting the amount of NTA. The average particle size of Pd is decreased from 5.7 nm to 2.1 nm by increasing NTA from 0.5 time to twice of Pd (molar ratio), but Pd particle size does not continue to decrease by further increasing the amount of NTA. When the average particle size is 4 nm (NTA: Pd=1:1), the optimum catalytic performance is achieved, i.e. the conversion is 100% and selectivity of 2,3-dichloropyridine is up to 76.86% after 6 h of reaction.

Key words: Pd/C; complexing agent; size-controlled; hydrogenation

Corresponding author: Wang Kuaishe, Ph. D., Professor, School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-82205096, E-mail: wangkuaishe888@126.com