文章编号：1001-3555(2008)02-0153-05

金前驱液 pH 值对 Au-Pd/SiO_2 催化剂上噻吩加氢脱硫活性的影响

麻春艳，金明善，廖卫平，何　涛，索掌怀[1)]
（烟台大学　应用催化研究所，山东 烟台 264005）

摘　要：考察了金前驱液的 pH 值对 Au-Pd/SiO_2 双金属催化剂用于噻吩加氢脱硫反应活性的影响，应用 N_2 吸附，X-光粉末衍射(XRD)、程序升温还原(TPR)等技术对该催化剂的物性与结构进行了表征. 发现当金前驱液的 pH 值为 7 时制得的双金属催化剂具有较好的加氢脱硫活性，并具有最小的孔径，该催化剂以 PdO 相与 Au^0 相共存. 与 Pd/SiO_2 催化剂相比，Au-Pd/SiO_2 催化剂的稳定性明显提高. 虽然 Au_xPd_y 合金相的生成对提高双金属催化剂的脱硫活性不利，但能明显改善催化剂的抗硫中毒能力.

关　键　词：二氧化硅；Au-Pd 双金属催化剂；溶液 pH 值；噻吩加氢脱硫
中图分类号：O643.32　　文献标识码：A

负载型 Au-Pd 双金属催化剂在醋酸乙烯合成[1]、芳香族化合物加氢[2]、氯氟烃加氢脱氯[3]、H_2 与 O_2 直接合成 H_2O_2[4]、有机物液相选择氧化[5]、CO 氧化[6~7]等反应中显示出良好的催化活性及稳定性. Venezia 等[8~9]分别采用沉积沉淀法和化学还原法制备了 SiO_2 及 Al_2O_3-SiO_2 负载 Au-Pd 催化剂，发现 Au-Pd 之间的协同作用明显提高了催化剂对噻吩和二苯并噻吩加氢脱硫反应的活性，而且由于 Au_xPd_y 合金相的生成而使其稳定性得到改善. 顾忠华等[10]研究了载体对 Au-Pd 双金属催化剂加氢脱硫性能的影响，发现不同的载体由于其活性比表面积和还原行为的改变而明显影响催化剂的加氢脱硫活性. 显然，双金属催化剂的制备方法、载体的性质、二种金属的协同作用及其活性相结构等是影响其催化性能的重要因素.

齐世学等[11]和索掌怀等[12]分别研究了金溶液的 pH 值对 Au/TiO_2 和 Au/Al_2O_3 催化剂 CO 氧化活性的影响，发现金催化剂的活性明显受金溶液的 pH 值的影响. 在前文[7]中，我们制备并考察了 Au-Pd/SiO_2 催化剂用于 CO 氧化反应的催化性能. 本文以硝酸钯和氯金酸为原料，通过调节金溶液的 pH 值来控制金物种的种类及其平衡浓度，进而制备 Au-Pd/SiO_2 双金属催化剂，考察了该催化剂对噻吩的加氢脱硫活性，着重研究不同种类的金物种对催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

按照与文献[12]所述类似的方法制备了 SiO_2 负载 Au 催化剂. 移取 6.4 mL 氯化金溶液(7.850 mg Au/mL)，用稀 NaOH 溶液仔细调节其 pH 值为 1、5、7、9、11、13(用 PHS-25 酸度计测定)，得到不同 pH 值的金溶液. 以此溶液为金的前驱体，采用等体积浸渍法制备 Au/ SiO_2 催化剂. SiO_2 为青岛海洋化工集团生产，比表面积 410 m^2/g，平均孔径 9.77 nm，孔体积 1.05 cm^3/g. 为消除 Cl^- 离子对催化性能的影响，浸渍并干燥后样品再用稀氨水浸泡处理. 最后再经水洗、干燥，得到 Au/ SiO_2 系列样品.

在 4.2 mL 硝酸钯溶液(1.197×10^{-2} mg Pd/mL)中加入自制的 Au/ SiO_2 样品，浸渍、干燥后于 673 K 焙烧 12 h，制得 Au-Pd/SiO_2 催化剂. 通过日本岛津公司生产的 AA-670 原子吸收发射光谱仪测定 Au 与 Pd 的含量分别为 0.96%(质量百分数，下同)和 0.98%，二者质量比为 1∶1，原子比则为 1∶

收稿日期：2007-04-29；**修回日期：**2007-08-03.
基金项目：国家自然科学基金资助项目(20473070)及山东省自然科学基金资助项目(Y2004B07).
作者简介：麻春艳，女，生于 1983 年，硕士生.
1) 通讯联系人，Tel：(0535)6902514；Fax：(0535)6902233；E-mail：zhsuo@ytu.edu.cn.

1.86.

采用同样方法制备 Pd/SiO_2 催化剂. 向硝酸钯溶液(1.197×10^{-2} mg Pd/mL)中加入 SiO_2 载体, 浸渍、干燥后于673 K 焙烧12 h, 即制得 Pd/SiO_2 催化剂. 其中 Pd 的理论负载量为2%.

1.2 催化剂表征

样品比表面积及孔径分布的测定在 NOVA 3000e 物理吸附仪(美国康塔公司)上进行. 样品首先在393 K 真空干燥2 h, 然后液氮温度下吸附 N_2 (99.99%), 室温脱附. 分别用 BET 公式和 BJH 方程计算样品的比表面积、平均孔径和孔容积.

利用 XRD-6100 型 X-射线衍射仪(日本岛津公司)对样品进行物相结构分析. 实验条件为 Cu Kα 射线, 石墨单色器, 管压/管流 40 kV/30 mA, 闪烁计数器记录衍射强度.

TPR 测试在 TP-5000 多用吸附仪(天津先权公司)上进行. 样品(0.05 g)先在高纯 N_2(99.99%, 20 mL·min^{-1})气氛下于333 K 吹扫2 h, 冷却至室温后, 再切换成 10% H_2/N_2 混和气(20 mL·min^{-1}), 并以10 K ·min^{-1}的升温速率升至673 K, 尾气经5A 分子筛干燥后进入热导池检测器检测.

1.3 噻吩的加氢脱硫反应

以噻吩的加氢脱硫为模型反应, 在 MRCS-8006B 微型反应装置(北京华阳公司组装)上考察了 $Au-Pd/SiO_2$ 催化剂的加氢脱硫活性. 原料为噻吩的正己烷溶液, 其中噻吩与正己烷的体积比为1/9. 液体进样泵控制混合液的流量(0.5 mL/min). 以质量流量控制器控制 H_2 流量为60 mL/min. 催化剂用量为0.5 g, 为减少催化剂床层的死体积, 评价时催化剂均以 SiO_2 稀释至5 mL. 反应在常压下进行, 反应温度控制在613 K.

采用色-质联用分析装置分析原料及产物组成. 利用 GC-950 型气相色谱仪(上海海欣色谱公司)定量测量噻吩的含量, 采用石墨化碳黑填充柱, FID 检测. 反应后的尾气接入 QIC-20 型小型在线气体质谱仪(英国 Hiden 公司), 定性确定反应后尾气的组成. 以噻吩转化率表示催化剂的加氢脱硫活性.

2 结果与讨论

2.1 金前驱液的 pH 值对催化剂的影响

图1 给出了不同 pH 值金前驱液制备的 Au-Pd 双金属催化剂对噻吩加氢脱硫反应 3 min 和 120 min后的活性. 从图可以看出, 金前驱液的pH为7时制备的催化剂加氢脱硫活性最好, 反应 3 min 时噻吩转化率达到18.5%, 随反应时间增加, 活性有一定下降, 反应 120 min 后活性下降到13.1%. 金前驱液呈碱性时, 制备的 $Au-Pd/SiO_2$ 活性比金前驱液呈酸性时制备的催化剂活性高.

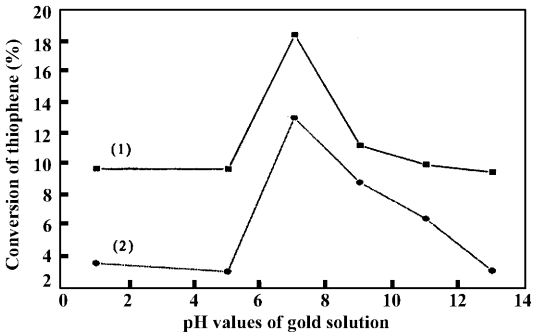

图1 不同 pH 值金前驱液制备的 $Au-Pd/SiO_2$ 催化剂的加氢脱硫活性

Fig. 1 Influence of pH value of gold solution on HDS activity of thiophene over $Au-Pd/SiO_2$ catalyst at reaction (1) 3 min and (2) 120 min

2.2 $Au-Pd/SiO_2$ 的比表面积和孔结构测定

实验结果表明, 催化剂的加氢脱硫活性与催化剂的平均孔分布和孔体积的变化密切相关. 当金溶液 pH 值为5, 7, 9 时, 所得催化剂的比表面积分别为341, 314, 309 m^2/g; 平均孔径分别为7.77, 6.08, 7.76 nm. 与 SiO_2 载体比较, 其比表面积和孔径均有明显降低, 表明金属活性组分不仅分散到载体表面上, 而且部分进入载体孔道内. $Au-Pd/SiO_2$ 样品的吸附及脱附等温线呈 IV 型曲线, 与 SiO_2 载体一致, 孔径分布曲线也无明显的变化, 表明这些样品具有均匀的介孔孔道和规整的结构.

以 pH 值为7 的金溶液制备的 $Au-Pd/SiO_2$ 催化剂具有最小的平均孔径, 但其孔体积(0.78 cm^3/g)却与 pH 值为5 和9 时制备的催化剂一致, 而与载体的孔体积相差较大, 说明以 pH 为7 的金溶液制备的双金属催化剂具有更好的孔结构. 对比该催化剂上噻吩的加氢脱硫活性, 可以得出, 具有较小孔径的多孔催化剂催化活性最好, 而比表面积对催化剂的活性影响不大.

2.3 $Au-Pd/SiO_2$ 催化剂的 XRD 表征

许多作者对负载型 Au-Pd 双金属催化剂的物理化学性质进行了细致的分析表证. 依据文献[7~9]对衍射峰的归属, 2θ 为38.18°和44.20°的衍射峰分别归属于 Au(111)和 Au(200), 40.20°和46.35°

的衍射峰归属于 Pd(111)和 Pd(200)；介于 38.18°～40.20°和 44.20°～46.35°两个范围内的衍射峰归属于 Au_xPd_y 合金相，若靠近低衍射角一侧，应为富金的 Au_xPd_y 合金相，若靠近高衍射角一侧，应为富钯的 Au_xPd_y 合金相.

实验测定了不同 pH 值金前驱液制备的 Au-Pd/SiO_2 催化剂的 XRD 谱（图 2）. 可以看出，金前驱液

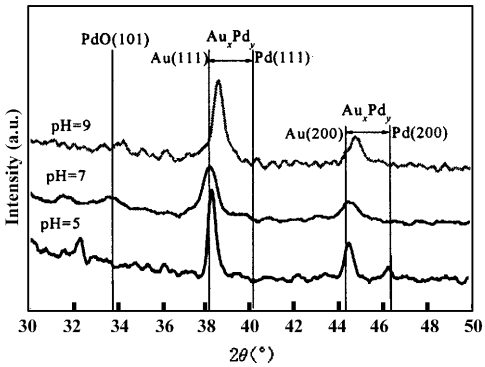

图 2 不同金前驱液 pH 值制备的 Au-Pd/SiO_2 催化剂 XRD 表征结果

Fig. 2 XRD patterns of Au-Pd/SiO_2 catalysts prepared from gold solution with different pH values

的 pH 值不同，得到的催化剂晶相不同. 当 pH 值为 5 时，制备的催化剂在 2θ 为 38.26°处显示的特征峰，归属为部分富金的 Au_xPd_y 合金相；在 2θ 为 46.35°有 Pd^0 的特征衍射峰，因此 pH 值为 5 的催化剂中 Pd 以 Pd^0 相和 Au_xPd_y 合金相存在. 当 pH 值升高到 7 时，得到的催化剂存在明显宽化的 Au^0 相和 PdO 相特征衍射峰，但没有 Pd^0 相存在，表明 Au^0 及 PdO 晶粒均很小. 进一步提高金溶液的 pH 为 9，得到的催化剂则以富金的 Au_xPd_y 相为主，同时也存在很小的 PdO 相.

图 3 比较了 Pd/SiO_2 与 Au-Pd/SiO_2 在加氢脱硫反应前后的 XRD 谱. 发现反应 120 min 后，两种催化剂的晶相均发生改变. 由于反应条件下 H_2 的还原，PdO 相消失. 对 Pd/SiO_2 催化剂，有 Pd_4S 相生成[8~9]；对 Au-Pd/SiO_2 催化剂，反应后没有观察到明显的 Pd_4S 相生成，而是存在富金的 Au_xPd_y 合金相.

与此结果相对应，Pd/SiO_2 催化剂在加氢脱硫反应 120 min 后即已失活，噻吩转化率由 3 min 时的 19% 下降到 1%. Au-Pd/SiO_2 催化剂的加氢脱硫活性虽然也随反应时间而下降，例如噻吩转化率由 3 min 时的 18.5% 下降到 60 min 时的 10%，但此后

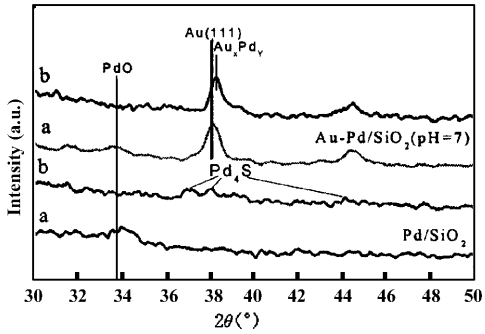

图 3 Pd/SiO_2 与 Au-Pd/SiO_2 加氢脱硫反应前后的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of Pd/SiO_2 and Au-Pd/SiO_2 before (a) and after (b) hydrodesulfurization reaction

随反应时间变化幅度不大，反应 240 min 后噻吩转化率仍维持在 9.5%. 这说明 Au 加到 Pd/SiO_2 催化剂中，尽管 Au_xPd_y 合金相的形成对提高催化活性并不有利，但因阻止了 Pd_4S 相的生成而使其稳定性得到改善.

2.4 不同 pH 值的金前驱液制备催化剂的 TPR 谱图

由于 Au 金属及 SiO_2 载体本身均不发生还原，因此 Au-Pd/SiO_2 催化剂的 TPR 谱上出现的还原峰均来自 PdO 物种的还原. Jujjuri 等[13]认为 93 ℃ ± 6 ℃ 的特征峰是 PdO 的还原峰. 当 PdO 晶粒较大或者还原生成了更为稳定的 PdHx 时，该峰将向高温方向位移[14]. 因此，通过 TPR 谱可以确定 PdO 的还原行为，也可以判断 PdHx 的生成与分散状况.

图 4 是 Au-Pd/SiO_2 催化剂的 TPR 谱. 可以看

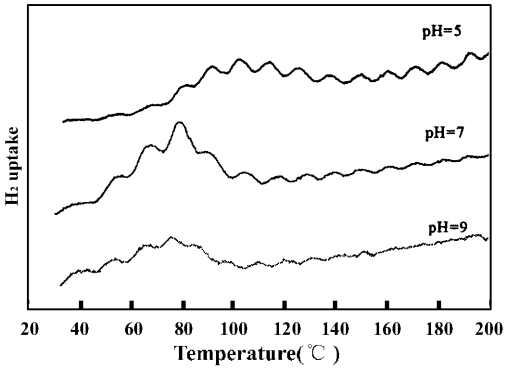

图 4 不同金前驱液 pH 值制备的 Au-Pd/SiO_2 催化剂 TPR 谱

Fig. 4 TPR profiles of Au-Pd/SiO_2 prepared from gold solution with different pH values

出，以 pH 为 5 的金溶液制备的催化剂其还原峰峰

顶温度高于100 ℃，这表明PdO晶粒较大，生成的PdHx较为稳定. 而对pH为7的金溶液制备的催化剂，在80 ℃有一还原峰，且峰面积明显变大，表明不仅PdO多，晶粒小，而且与H_2作用时生成的PdHx易于分解，这是该催化剂具有高活性的主要原因. 对pH为9的金溶液制备的催化剂，尽管PdO的还原也出现在80 ℃，但其峰面积明显小于pH为7时的催化剂，表明其PdO物相较少，这与XRD表征结果一致.

2.5 催化剂晶相与加氢脱硫反应活性的关系

Lee等[15,16]的研究表明，金溶液的pH值对金溶液的组成及其浓度分布有很大的影响，当pH为1，5，7和9时，分别以$[AuCl_4]^-$，$[AuCl_2(OH)_2]^-$，$[AuCl(OH)_3]^-$，$[Au(OH)_4]^-$的浓度最高；这些金物种在γ-Al_2O_3表面的吸附常数分别为35，50±3，59±3，29.4±2.61/mol. 显然，溶液pH值不同，形成的金物种不同，在载体表面的吸附性能也不同. 当pH值为7时，主要以$[AuCl(OH)_3]^-$存在，此物种在γ-Al_2O_3上的吸附能力最强. Ivanova等[17]进一步研究了这些金物种与载体的相互作用，发现pH值为7时得到的$[AuCl(OH)_3]^-$物种能够快速、成功的锚链到Al_2O_3载体上，而由此制备的Au/Al_2O_3催化剂对CO氧化反应的活性最高. 在以前的研究中[7]，我们发现Au/Al_2O_3催化剂的CO催化氧化活性随金溶液pH值得升高而升高. 这些结果表明金溶液的pH值不仅影响其组分和浓度分布，而且对载体表面的吸附性能，乃至催化性能也有非常明显的影响.

结果显示，金前驱液的pH值不同，制备的Au-Pd/SiO_2双金属催化剂具有不同的晶相，而晶相对催化剂的加氢脱硫活性和稳定性有很大的影响. 以pH值为7的金溶液制备的催化剂存在晶粒很小的PdO相和Au^0相，也没有观察到Au_xPd_y合金相生成，但该催化剂具有最高的噻吩加氢脱硫活性. 而pH值为9时制得的催化剂有明显的富金Au_xPd_y合金相生成，活性却很差，表明合金相的生成对加氢脱硫反应并不有利. 对于以pH为7的金溶液制备的Au-Pd催化剂，发现起始反应活性明显高于反应120 min后催化剂的催化活性. XRD分析表明该催化剂的晶相由PdO相、Au^0相两相共存转变为富金的Au_xPd_y合金相，且不存在PdO相. 而以pH值为9的金溶液制备的Au-Pd催化剂，尽管也存在少量PdO相，但由于缺少Au^0相，因而活性也较差. 因此，可以认为PdO相和Au^0相的存在对加氢脱硫反应有利.

对以pH值为7或9时的金溶液制备的Au-Pd/SiO_2催化剂，均存在富金的Au_xPd_y合金相. Enache等[5]认为这种合金相由富金的核和富钯的壳组成. 对富Pd的合金表面，由于表面Pd_4S的形成而使催化剂的加氢脱硫性能降低，本实验中反应3 min时的活性明显高于反应120 min后的活性，也支持了这一观点. Pawelec等[2]和Yi等[18]均认为Au-Pd双金属催化剂加氢性能的提高与分散在Au_xPd_y合金中钯的几何效应相关；而金的加入则提高了催化剂的抗硫中毒性能. 因此，可以认为Au_xPd_y合金相的生成虽然对提高加氢脱硫活性不利，但因阻止了催化剂在反应中的硫中毒而使其稳定性提高，即Au的加入因Au_xPd_y合金相的生成而具有一定的抗硫中毒能力.

3 结 论

金前驱液的pH值对制备的Au-Pd/SiO_2催化剂晶相结构、晶粒大小、吸附性能有明显的影响，这些影响最终均反映在催化活性及稳定性上. 以pH为7的金前驱液制备的Au-Pd/SiO_2催化剂由于PdO相与Au^0相共存，且其晶粒较小，因而具有最好的噻吩加氢脱硫活性. 与Pd/SiO_2催化剂相比，Au-Pd/SiO_2催化剂的抗硫中毒性能显著提高. Au_xPd_y合金相的生成对提高催化剂的活性并不有利，但能阻止催化剂在反应中的硫中毒而使其稳定性提高.

参考文献：

[1] Chen M S, Kumar D, Yi C W, *et al.* *Science*[J], 2005, **310**: 291~293

[2] Venezia A M, Parola V L, Pawelec B, *et al.* *Appl. Catal.* A[J], 2004, **264**: 43~51

[3] Bonarowska M, Malinowski A, Juszczyk W, *et al.* *Appl. Catal.* B[J], 2001, **30**: 187~193

[4] Landon P, Collier P J, Carley A F, *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*[J], 2003, **5**: 1 917~1 923

[5] Enache D I, Edwards J K, Landon P, *et al.* *Science*[J], 2006, **311**: 362~365

[6] Venezia A M, Liotta L F, Pantaleo G, *et al.* *Appl. Catal.* A[J], 2003, **251**: 359~368

[7] Ma Chun-yan（麻春艳），Li Xin-hua（李新华），Jin Ming-shan（金明善），*et al.* *Chin. J. Catal.*（催化学报）[J], 2007, **28**: 535~540

[8] Venezia A M, La Parola V, Nicolìv, *et al. J. Catal.* [J], 2002, **212**: 56 ~ 62
[9] Venezia A M, La Parola V, Deganello G, *et al. J. Catal.* [J], 2003, **215**: 317 ~ 325
[10] Gu Zhong-hua (顾忠华), Luo Lai-tao (罗来涛), Cai Jian-xin (蔡建信). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2006, **20**: 131 ~ 135
[11] Qi Shi-xue (齐世学), Zou Xu-hua (邹旭华), Xu Xiu-feng (徐秀峰), *et al. J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2002, **16**: 140 ~ 143
[12] Suo Zhang-huai (索掌怀), Weng Yong-gen (翁永根), Jin Ming-shan (金明善), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2005, **26**: 1 022 ~ 1 026
[13] Jujjuri S, Ding E, Hommel E L, *et al. J. Catal.* [J], 2006, **239**: 486 ~ 500
[14] Nag N K. *J. Phys. Chem.* B [J], 2001, **105**: 5 945 ~ 5 949
[15] Lee S J, Gavriilidis A. *J. Catal.* [J], 2002, **206**: 305 ~ 313
[16] Ivanova S, Petit C, Pitchon V. *Appl. Catal.* A [J], 2004, **267**: 191 ~ 197
[17] Ivanova S, Pitchon V, Petit C, *et al. Appl. Catal.* A [J], 2006, **298**: 203 ~ 210
[18] Yi C W, Luo K, Wei T, *et al. J. Phys. Chem.* B [J], 2005, **109**: 18 535 ~ 18 540

Influence of pH Value of Gold Solution on Hydrodesulfurization of Thiophene over Au-Pd/SiO_2 Catalyst

MA Chun-yan, JIN Ming-shan, LIAO Wei-ping, HE Tao, SUO Zhang-huai
(*Institute of Applied Catalysis*, *Yantai University*, *Yaitai* 264005, *China*)

Abstract: The Au-Pd/SiO_2 catalyst was prepared by impregnating SiO_2 with $HAuCl_4$ and $Pd(NO_3)_2$ solution via an incipient wetness method. The influence of pH value of the gold solution on HDS activity of thiophene over Au-Pd/SiO_2 catalyst was assessed. N_2 adsorption, X-ray diffraction and temperature-programmed reduction were employed to study the phase structure and reduction behavior of the catalyst. The Au-Pd/SiO_2 catalyst prepared by gold solution with pH value of 7 gives the best HDS activity of thiophene. Both PdO and Au^0 phases are found to coexist in the bimetallic catalyst. In relative to Pd/SiO_2 catalyst, the anti-sulfur capability of Au-Pd/SiO_2 catalysts was improved due to the formation of Au_xPd_y phase.

Key words: Silica; Au-Pd bimetallic catalyst; pH value; Thiophene; HDS reaction