

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

负载型 Pd/TiO₂ 和 Pd-Ag/TiO₂ 催化剂的乙炔选择性加氢催化性能

顾虹 许波连 周静 李远志 范以宁*

(南京大学化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 江苏省纳米技术重点实验室, 南京 210093)

摘要 利用程序升温还原(TPR)、X-射线衍射(XRD)、CO吸附-红外光谱(CO-IR)、电子顺磁共振(EPR)和微型催化反应评价等手段,研究了负载 Pd/ γ -Al₂O₃, Pd/TiO₂ 和 Pd-Ag/TiO₂ 催化剂的结构和乙炔选择性加氢催化性能. 结果表明, Pd/TiO₂ 催化剂具有较 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂更优良的乙炔选择性加氢催化性能,这与 Pd-TiO₂ 之间的强相互作用密切相关. Pd-TiO₂ 之间的强相互作用不仅使负载型钯金属催化剂具有较高的乙炔加氢催化选择性,而且具有较高的乙炔加氢催化活性. Pd/TiO₂ 催化剂中添加 Ag 组分后, Pd 金属可促进 Ag⁺的还原并可能形成Pd-Ag合金,催化剂的乙烯选择性虽有所增加,但乙炔转化率和乙烯收率下降.

关键词: 钯, 钯-银合金, 二氧化钛, 乙炔, 催化选择性加氢

中图分类号: O643.3

Catalytic Properties of Supported Pd/TiO₂ and Pd-Ag/TiO₂ Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene

GU, Hong XU, Bo-Lian ZHOU, Jing LI, Yuan-Zhi FAN, Yi-Ning*

(Key Laboratory for Mesoscopic Chemistry, Ministry of Education, Jiangsu Provincial Key Laboratory of Nanotechnology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, P. R. China)

Abstract The structure and catalytic properties of supported Pd/TiO₂ and Pd-Ag/TiO₂ catalysts for selective hydrogenation of acetylene have been studied by using microreactor tests combined with temperature-programmed reduction (TPR), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy of adsorbed carbon monoxide (CO-IR), and electronic paramagnetic resonance (EPR). The results indicate that the Pd/TiO₂ catalyst exhibits better catalytic performance than Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst for selective hydrogenation of acetylene, which can be correlated to the strong metal-support interaction(SMSI) between Pd and TiO₂ in the Pd/TiO₂ catalyst. Adding Ag component to Pd/TiO₂ catalyst results in formation of Pd-Ag alloy, leading to an increase in selectivity of acetylene hydrogenation to ethylene, but a decrease in the activity of acetylene hydrogenation.

Keywords: Pd, Pd-Ag alloy, Titania, Acetylene, Selective catalytic hydrogenation

炔烃和双烯烃的选择性加氢是一个重要的化工过程,负载型钯金属催化剂因具有优良的选择加氢催化性能,故广泛地应用于炔烃和双烯烃选择性加氢.通过添加适当的助剂^[1-10]和选择适宜的预处理条件^[7]以优化负载型钯金属催化剂的选择加氢催化性能已有较多的文献报道. Sales等^[8]发现添加 Ag 组分的 Pd-Ag/ γ -Al₂O₃ 催化剂形成 Pd-Ag 的合金物相, Ag 对 Pd 表面金属活性中心起稀释作用,阻止了

1,5-己二烯的异构化,提高了 1,5-己二烯加氢生成 1-己烯的催化活性和选择性. Heinrichs 等^[9]发现 Pd-Ag/SiO₂ 催化剂的 Pd 与 Ag 形成合金,乙炔加氢生成乙烯的选择性增加. Lee 等^[10]发现添加 TiO₂ 组分的 Pd-Ti/SiO₂ 催化剂经高温氢还原后, Pd-TiO₂ 之间存在强相互作用.这种强相互作用改变了 Pd 的电子状态,提高了 1,4-丁二烯的加氢活性和生成 1-丁烯的选择性.目前,有关以 TiO₂ 为载体的负载型钯金属

Received: November 18, 2005; Revised: February 23, 2006. *Correspondent, E-mail: Chem612@nju.edu.cn; Tel: 025-83595987.

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

催化剂的选择加氢催化性能研究报道较少. 本工作探讨负载型 Pd/TiO₂ 催化剂的乙炔选择性加氢催化性能以及添加 Ag 组分对催化剂的选择性加氢催化性能的影响, 为进一步优化负载型钯金属催化剂的乙炔选择性加氢催化性能提供参考信息.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

负载型 Pd 催化剂均采用浸渍法制备. 将 γ -Al₂O₃ 小球(南京烷基苯厂生产, 直径 2~3 mm, 比表面积 210 m²·g⁻¹, 堆积密度 0.43 g·cm⁻³)浸入 PdCl₂ 溶液, 80 °C 水浴中旋转蒸发至干, 120 °C 干燥过夜, 500 °C 空气焙烧 1 h, 500 °C 水蒸汽脱氯 12 h, 制得负载型 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂. 用 TiCl₄ 水解法制备纳米锐钛矿 TiO₂ 载体, 具体方法详见文献[11], 所得样品比表面积为 46.5 m²·g⁻¹. 负载型 Pd/TiO₂ 催化剂制备条件同上. 负载型双组分 Pd-Ag 催化剂的制备采用分步浸渍法. 将经干燥、焙烧和脱氯处理的 Pd/TiO₂ 催化剂浸入一定量的 AgNO₃ 水溶液, 再经干燥、焙烧处理, 条件同上.

1.2 乙炔选择性加氢反应

用一自行组装的微型催化反应装置评价催化剂的催化性能. 反应条件: 0.1 MPa, 60~110 °C, 原料组成为 $V_{C_2H_2}/V_{H_2}/V_{C_2H_4}/V_{N_2}=1.1/1.3/44.7/52.9$, 混合气体总的空速 GHSV=8.5×10³ mL·g⁻¹·h⁻¹. 催化剂用量 0.15 g, 反应前经 400 °C 氢气还原 1 h, 产物用气相色谱仪(浙江温岭福立分析仪器有限公司 9790 型)在线分析, γ -Al₂O₃ 填充柱, 氢火焰检测. 用下式计算乙炔转化率($X_{C_2H_2}$)和乙炔加氢生成乙烯的选择性($S_{C_2H_4}$)

$$X_{C_2H_2}=(n_{C_2H_2}^0-n_{C_2H_2})/n_{C_2H_2}^0\times 100\%$$

$$S_{C_2H_4}=(n_{C_2H_4}-n_{C_2H_4}^0)/(n_{C_2H_2}-n_{C_2H_2}^0)\times 100\%$$

其中, $n_{C_2H_2}^0$ 为原料中乙炔的量, $n_{C_2H_2}$ 为产物中乙炔的量, $n_{C_2H_4}^0$ 为原料中乙烯的量, $n_{C_2H_4}$ 为产物中乙烯的量.

1.3 催化剂表征

1.3.1 程序升温还原(TPR)

称取 0.08 g 催化剂样品置于 U 型石英管中, 用 $\varphi(H_2)=5\%$ 的 H₂/Ar 混合气流经催化剂样品(流速 35 mL·min⁻¹), 升温速率 10 °C·min⁻¹. 热导池响应耗氢信号, 得 TPR 谱图.

1.3.2 X射线衍射(XRD)

所用仪器为 Shimadzu-3A 型 X 射线衍射仪. Cu 靶, Ni 滤波片, 管电压 35 kV, 管电流 15 mA.

1.3.3 CO 吸附-红外光谱(CO-IR)

所用仪器为 Perkin-Elmer1750 型红外光谱仪. 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 40. 将催化剂粉末样品压成直径为 18 mm 自支撑片, 置于原位红外光谱池(CaF₂ 窗口)中. 室温抽空后, 于 300 °C 氢气流中还原 1 h, 300 °C 抽空至 1.333×10⁻⁵ Pa. 降至室温, 充入 266.6 Pa 的 CO. 待吸附平衡后, 抽去气相和催化剂表面物理吸附的 CO, 测定样品化学吸附 CO 的红外光谱.

1.3.4 电子顺磁共振(EPR)

所用仪器为 EMS 型电子顺磁共振仪. 将催化剂样品置 300 °C 氢气流中还原 1 h, 冷却至室温. 抽空后, 充入 266.6 Pa 的 CO, 于 -150 °C 下测谱.

2 结果和讨论

表 1 为负载型 Pd 和 Pd-Ag 催化剂的乙炔选择性加氢催化性能. 从表中可见, 在相同的反应条件下, Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂的乙炔转化率近 100%, 生成乙烯的选择性仅 -8.3%, 表明原料中的乙烯有净损耗. Pd/TiO₂ 催化剂的乙炔转化率与 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂相近, 但生成乙烯的选择性却高达 84.7%. 这表明 Pd/TiO₂ 催化剂具有较 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂优良的乙炔选择加氢催化性能. 单纯 Ag/TiO₂ 样品对乙炔加氢几乎没有催化活性, 当 Pd/TiO₂ 催化剂中加入 Ag 组分后, Pd-Ag/TiO₂ 催化剂的乙炔加氢生成乙烯的选择性有所增加, 表明 Pd-Ag/TiO₂ 催化剂中 Ag 组分起助剂作用. 与 Pd/TiO₂ 催化剂相比, Pd-Ag/TiO₂ 催化剂乙炔转化率有所下降. 特别是当 n_{Ag}/n_{Pd}

表 1 负载型 Pd 和 Pd-Ag 催化剂($\omega(Pd)=0.15\%$)乙炔选择性加氢催化性能

Table 1 Catalytic properties of the supported Pd and Pd-Ag catalysts ($\omega(Pd)=0.15\%$) for selective hydrogenation of acetylene

Catalyst	n_{Ag}/n_{Pd}	$X_{C_2H_2}(\%)$	$S_{C_2H_4}(\%)$	$Y_{C_2H_4}(\%)$
Pd/ γ -Al ₂ O ₃		100	-8.3	-8.3
Pd/TiO ₂	0.0	99.1	84.7	83.2
Pd-Ag/TiO ₂	0.1	81.7	91.8	75.0
	0.5	52.5	92.3	48.5
	1.0	25.7	90.9	23.4
	2.0	15.4	96.3	14.8
Ag/TiO ₂		0.0	0.0	0.0

$X_{C_2H_2}$: conversion of acetylene, $S_{C_2H_4}$: selectivity of ethylene,

$Y_{C_2H_4}$: yield of ethylene

超过 0.5 时, 乙炔转化率和乙烯收率急剧下降. 这表明 Ag 助剂虽可以提高催化剂的乙炔加氢选择性, 但对催化剂的乙炔加氢催化活性有明显的抑制作用.

在图 1 所示负载型 Pd 和 Pd-Ag 催化剂 TPR 图上, 单纯 TiO₂ 载体的耗氢峰峰顶温度为 665 °C(图 1a), 该峰对应于 TiO₂ 载体表面部分 Ti⁴⁺被还原为 Ti³⁺. Ag/TiO₂ 样品 Ag 的还原峰和 Pd/TiO₂ 样品 Pd 的还原峰分别出现在 103 °C和 50 °C(图 1b, 图 1c). 与单纯TiO₂ 载体相比, Pd/TiO₂ 催化剂 Ti⁴⁺还原峰由 665 °C移至 615 °C附近, 表明 Pd 促进了 Ti⁴⁺还原为 Ti³⁺, 在 Pd-Ti³⁺之间存在金属-载体强相互作用^[12-13]. 对于负载型双组分 Pd-Ag/TiO₂ 催化剂, Ag⁺的 103 °C处的特征还原峰已消失, 而 75 °C处的还原峰面积有所增加, 并且随 Ag 含量增加, 该峰逐渐向高温移动且谱峰有所宽化, 可能为 Pd 和 Ag 还原峰叠加所致. 这说明 Pd 金属促进了 Ag⁺的还原, 这种促进作用是可能与 Pd 的氢溢流作用有关^[14].

为探讨负载型 Pd-Ag/TiO₂ 催化剂经氢还原后可能形成的物相, 用 X射线衍射(XRD)测定催化剂物相组成. 由于 Pd-Ag/TiO₂ 催化剂($\omega(\text{Pd})=0.15\%$)的金属含量很低, XRD 检测结果难以给出其物相组成信息, 我们测定了 Pd-Ag/TiO₂ 催化剂($\omega(\text{Pd})=3.0\%$, $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Pd}}=0.1$)样品的 XRD 谱, 结果示于图 2. 从图中可见, Ag/TiO₂ 与 Pd/TiO₂ 催化剂机械混合样品出现了载体锐钛矿 TiO₂(A)的衍射峰以及金属Pd 和金属 Ag 的衍射峰, 而负载型 Pd-Ag/TiO₂ 催化剂除出现载体锐钛矿 TiO₂(A)和金属 Pd 的衍射峰外, 还出现对应于 Pd-Ag 合金的衍射峰. 这说明在 Pd 促进 Ag⁺还原为金属 Ag 过程中, Pd 与Ag 形成了 Pd-Ag

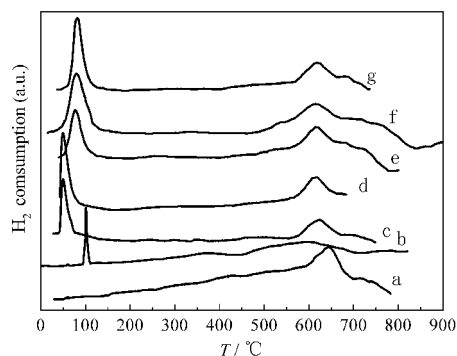


图 1 负载型 Pd 和 Pd-Ag 催化剂程序升温还原谱图
Fig.1 TPR profiles of the supported Pd and Pd-Ag catalysts

(a) TiO₂; (b) Ag/ TiO₂; (c) Pd/TiO₂; and Pd-Ag/TiO₂ catalysts with the different Ag/Pd atomic ratios: (d) 0.1; (e) 0.5; (f) 1; (g) 2

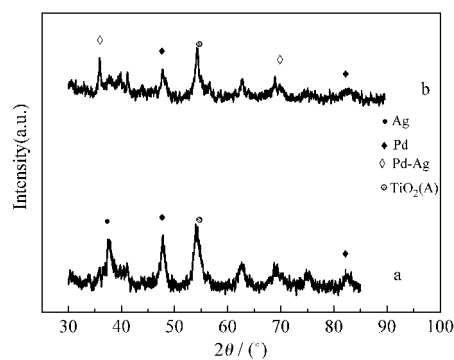


图 2 催化剂 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of the different Pd catalysts

(a) Pd/ TiO₂+Ag/ TiO₂ mechanical mixture, (b) Pd-Ag/ TiO₂

合金. 负载型 Pd-Ag/TiO₂ 催化剂可能存在金属 Pd 和 Pd-Ag 合金物相, 这与文献[15-16]的结果一致.

图 3 为负载型 Pd/TiO₂ 和 Pd-Ag/TiO₂ 催化剂的 EPR 谱图. 从图中可见, 两种催化剂在 $g_{\perp}=1.973$ 和 $g_{\parallel}=1.901$ 均有很强 EPR 信号. 其中, $g_{\perp}=1.973$ 可归属为与 Pd 紧密结合的 Ti³⁺物种^[17]. 这种与 Pd 紧密结合的 Ti³⁺物种较为稳定而难以被 CO 氧化^[11, 17]. 从图 3b、图 3d 可以看出催化剂暴露于 CO 气氛后, $g_{\perp}=1.973$ 的 EPR 信号强度变化不大. $g_{\parallel}=1.901$ 的 EPR 信号可归属为晶格或次表层存在的 Ti³⁺物种^[11], 它们由于难以与 CO 分子直接接触, 催化剂暴露于 CO 气氛后 EPR 信号强度仅略有下降. 因此可以认为在 Pd-Ag/TiO₂ 催化剂经高温(400 °C)氢还原过程中, Pd 一方面促进 Ag 的还原并与金属 Ag 形成 Pd-Ag 合金, 另一方面促进 Ti⁴⁺还原为 Ti³⁺物种并与 Pd 发生金属-载体强相互作用.

图 4 为负载型 Pd/TiO₂ 和 Pd-Ag/TiO₂ 催化剂的

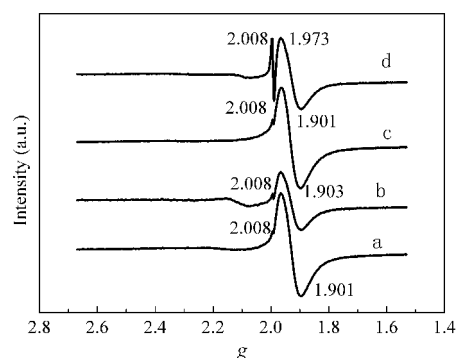


图 3 负载型 Pd 和 Pd-Ag 催化剂原位电子顺磁共振谱图

Fig.3 EPR spectra of the supported Pd and Pd-Ag catalysts before and after exposed to CO

(a) Pd/TiO₂; (b) Pd/TiO₂ (after exposed to CO); (c) Pd-Ag/TiO₂; (d) Pd-Ag/TiO₂ (after exposed to CO)

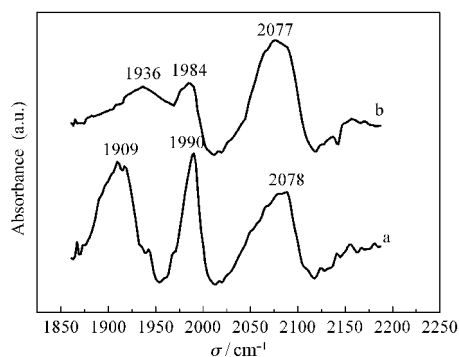


图4 负载型 Pd/TiO₂(a)和 Pd-Ag/TiO₂(b)催化剂的 CO-IR 谱图

Fig.4 IR spectra of CO adsorbed on the Pd/TiO₂ (a) and Pd-Ag/TiO₂ (b) catalysts

CO 吸附-红外光谱. 可以观察到 2078 cm⁻¹ 附近和 1990~1909 cm⁻¹ 范围的吸附态 CO 振动吸收峰. 其中, 前者为线式吸附的 CO 振动吸收峰, 而后者为桥式吸附的 CO 振动吸收峰^[18]. 与 Pd/TiO₂ 催化剂相比, Pd-Ag/TiO₂ 催化剂的桥式吸附 CO 振动吸收峰强度大为减弱, 而线式吸附的 CO 振动吸收峰强度变化不大. 这说明负载型双组分 Pd-Ag/TiO₂ 催化剂的 Pd-Ag 合金的形成, 使表面毗邻的 Pd-Pd 中心所占比例减少, 而孤立的 Pd 中心(Ag-Pd-Ag)所占比例增加. 在孤立的 Pd 中心上, 乙炔难以形成吸附态的卡宾物种, 从而抑制了乙炔深度加氢生成乙烷^[19-20]. 故与 Pd/TiO₂ 催化剂相比, Pd-Ag/TiO₂ 催化剂的乙炔加氢生成乙烯选择性增加. 但是, 可能因 Pd-Ag 合金表面的 Ag 对 Pd 表面活性中心的部分覆盖, 导致催化剂的乙炔加氢催化活性下降. 而 Pd 与 TiO₂ 载体之间的强相互作用不仅使催化剂具有优良的乙炔加氢生成乙烯的催化选择性, 而且催化剂还具有优良的乙炔加氢催化活性. 这可能是 Pd/TiO₂ 催化剂乙炔选择性催化性能明显优于 Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂的主要原因. 关于 Pd/TiO₂ 和 Pd-Ag/TiO₂ 催化剂的 Pd 金属-TiO₂ 载体强相互作用与乙炔选择性加氢催化性能之间的关系, 我们将继续进行研究.

3 结论

负载型 Pd/TiO₂ 催化剂具有较高的乙炔加氢催

化选择性, 而且具有较高的乙炔加氢催化活性, 负载型 Pd/TiO₂ 催化剂优良的乙炔选择性加氢催化性能与 Pd-TiO₂ 之间的强相互作用密切相关. Pd/TiO₂ 催化剂中添加 Ag 组分后, Pd 金属可促进 Ag⁺离子的还原并可能形成 Pd-Ag 合金, 催化剂的乙炔加氢生成乙烯的选择性增加, 但 Ag 对 Pd 表面活性中心的部分覆盖导致乙炔转化率和乙烯收率下降.

References

- 1 Shi, E. W.; Kang, J. H.; Kim, W. J.; Park, J. D. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2002**, *223*:161
- 2 Borgna, A.; Morawek, B.; Massardier, J.; Renouprez, A. J. *J. Catal.*, **1991**, *128*:99
- 3 Leviness, S.; Nair, V.; Weiss A. H. *J. Mol. Catal.*, **1984**, *25*:131
- 4 Huang, D. C.; Chang, K. H.; Pong, W. F.; Tseng, P. K.; Hung, K. J.; Huang, W. F. *Catal. Lett.*, **1998**, *53*:155
- 5 Li, M. S.; Shen, J. Y. *Mater. Chem. Phys.*, **2001**, *68*:204
- 6 Kang, J. H.; Shin, E. W.; Kim, W. J.; Park, J. D.; Park, S. H.; Moon, S. H. *Catal. Today*, **2003**, *63*:183
- 7 Ngamsom, B.; Bogdanchikova, N.; Borja, M. A. Praserthdam, P. *Catal. Commun.*, **2004**, *5*:243
- 8 Sales, E. A.; Benhamida, B. *Appl. Catal. A-Gen.*, **1998**, *172*:273
- 9 Heinrichs, B.; Delhez, P.; Schoebrechts, J. P.; Pirard, J. P. *J. Catal.*, **1997**, *172*:322
- 10 Lee, D. C.; Kim, J. H.; Kim, W. J.; Kang, J. H.; Moon, S. H. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2003**, *244*:83
- 11 Li, Y. Z.; Fan, Y. N. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *372*:160
- 12 Conesa, J. C.; Soria, J. J. *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*:1392
- 13 Huizinga, T.; Pins, R. *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*:2156
- 14 Chou, C. W.; Chu, S. J.; Chiang, H. J.; Huang, C. Y.; Lee, C. J.; Sheen, S. R.; Permg, T. P.; Yeh, C. T. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *38*:9113
- 15 Li, Y. X.; Klabunde, K. J. *J. Catal.*, **1990**, *126*:173
- 16 Zhang, Q. W.; Li, J.; Liu, X. X.; Zhu, Q. M. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2000**, *197*:221
- 17 Bonneviot, L.; Haller, G. L. *J. Catal.*, **1988**, *113*:96
- 18 Li, Y. Z. Ph. D. Dissertation. Nanjing: Nanjing University, 2003 [李远志. 博士学位论文. 南京: 南京大学, 2003]
- 19 Leviness, S.; Nair, V.; Weiss, A. H.; Schay, Z.; Gucci, L. *J. Mol. Catal.*, **1984**, *25*:131
- 20 Sarkanny, A.; Weiss, A. H.; Gucci, L. *J. Catal.*, **1986**, *98*:550