

硫物种对负载型钯催化剂上氢吸附性质的影响

肖天存 安立敦* 张兵 蒋致诚

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

摘要 用X光光电子能谱(XPS)分析了负载型Pd/Al₂O₃催化剂上硫和钯的状态。以程序升温脱附-质谱(TPD-MS)方法研究了不同硫物种及不同气氛对催化剂氢吸附性质的影响。结果表明: 硫物种对氢吸附的影响按S₂²⁻、S²⁻、SO₄²⁻的顺序减小,且前两者的影响远比SO₄²⁻的大。这与催化剂在H₂-O₂反应中的抗硫性评价结果一致。并用原子分子轨道理论对上述结果进行了讨论。

关键词: 负载型 Pd/Al₂O₃ 催化剂 硫物种 H₂ 吸附 α 、 β_1 、 β_2 吸附态的氢

1 前言

许多催化反应中都存在氢的活化吸附问题。一般认为: 催化剂上氢吸附性质是催化性能的重要指标之一^[1]。近年来,对H₂-O₂反应中贵金属催化剂上硫中毒的研究结果^[1-5]指出: 硫中毒催化剂时,以S₂²⁻毒性最大, S²⁻次之, SO₄²⁻毒性最小。但关于这些硫物种如何影响催化剂性质的报导较少。本工作用程序升温脱附质谱和XPS等手段研究了不同吸附条件下硫物种对氢吸附性能的影响,进一步了解钯催化剂的硫中毒机理。

2 实验

2.1 催化剂的制备,采用浸渍法制得Pd/Al₂O₃、Pd/Al₂O₃-SO₄²⁻和Pd/SO₄²⁻/Al₂O₃催化剂。详细过程参看文献5。

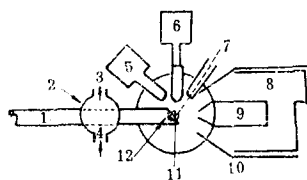


图1 ESCA、TPD-MS装置示意图

Fig.1 Schematic representation of the ESCA, TPD-MS system

2.2 XPS分析是在美国PE公司生产的PHI-550多功能电子能谱仪上进行。用MgK α 射线为激发光源,结合能数据以污染碳(C_{1s}, 2846eV)进行校正。把催化剂压成片状,置于样品架,在处理温度下进行分析。

TPD-MS分析也在上述能谱仪上进行。当样品经XPS分析后,开始升温,升温速度为10°C·min⁻¹,最高脱附温度为700°C,脱附产物用多孔道四极矩质谱计检测。XPS、TPD-MS联合实验装置如图1所示。

3 结果与讨论

3.1 新鲜的Pd/Al₂O₃催化剂在予处理室中400°C下抽空到1.33×10⁻³Pa,保持1h,降温到100°C,流动吸附氢气10min后,进入超高真空系统。XPS分析结果表明:钯主要以Pd⁰存在

[Pd 3d_{5/2}, E_b = 335.0eV]。由升温脱附质谱可见:在100°C~700°C之间,氢在新鲜的Pd/Al₂O₃催化剂上的吸附态有两种(图2-a)。把在400°C~600°C区间的脱附氢叫β₁态吸附氢,大于600°C的脱附氢叫β₂态吸附氢。根据文献^[6]可认为:β₁态氢为催化剂上单活性中心钯的4d轨道或5s轨道同氢的1s电子作用,形成成键的分子轨道,结合方式是Pd—H,β₂态氢可能是:1>氢吸附过程中,从金属上溢流到载体上的氢(Spillover H);2>氢的1s电子同多个钯原子所形成的价带作用,结合方式是(Pd)_n—H,n≥2。

表1 不同模型催化剂的 XPS 分析结果

Table 1 The XPS results for different model catalysts

catalyst treated with different atmosphere at 100°C for 10 min.	Binding Energy (eV)				S/Pd ⁽¹⁾	
	Pd(3d _{5/2})		S(2p)		(atomic ratio)	
Pd/Al ₂ O ₃	H ₂ +O ₂ +Ar	335.2				
	H ₂ S+Ar	336.3		161.6	1.0	
	H ₂ +O ₂ +Ar+H ₂ S	336.0		161.5	0.4	
Pd/Al ₂ O ₃ -SO ₄ ²⁻ (²) no treatment		336.2	335.2	161.6	163.4	0.45
	H ₂ +O ₂ +Ar	336.0	335.2	161.5	163.4	0.44
	H ₂ +O ₂ +Ar+H ₂ S	336.4	335.2	161.6	163.5	0.49
Pd/SO ₄ ²⁻ /Al ₂ O ₃ (²) no treatment		335.2				
	H ₂ +O ₂ +Ar	335.2				
	H ₂ +O ₂ +Ar+H ₂ S	335.9		161.6		

(1) The atomic ratio of S/Pd prefers mainly to the ratio of adsorbed reductive sulfur to Pd on the catalyst.

(2) In Pd/Al₂O₃-SO₄²⁻ and Pd/SO₄²⁻/Al₂O₃ catalysts, there exists S²⁺ apparently, so we needn't give its binding energy; the ratio of S/Pd for Pd/Al₂O₃-SO₄²⁻ is obtained by treating the catalyst with HF solution, the detailed method is described in reference 5

当催化剂经H₂S+Ar(H₂S的体积比值为6×10⁻⁴,下同)混合气处理,再吸附纯氢,则催化剂上有S²⁻存在(S/Pd=1.0),部分Pd⁰转化为Pd²⁺(表1)。做H₂-TPD-MS分析可见(图2-b):S²⁻的吸附使β₂氢不能存在,β₁态吸附氢的吸附量减小,脱附温度降低。这可能是由于硫的存在阻滞了氢的溢流,屏蔽了多位活性中心,改变了单活性中心的电子状态^[2,7],从而使β₂态吸附氢消失,β₁态氢脱附温度下降。

当新鲜的Pd/Al₂O₃催化剂在100°C下经流动的H₂+O₂+Ar(H₂:O₂=1:1,H₂的体积分数为5%,下同)气氛吹扫10min,其上活性组份钯仍保持其还原状态(表1)。表明,100°C下的含氧气氛并不能将钯氧化。氢的TPD结果表明,氧的共吸附使氢的β₁态吸附量变化不大,脱附温度降低较大,β₂态氢由于氧的存在而消失,同时,在150°C到250°C之间出现了一个新的氢脱附峰。其原因可能是由于Pd/Al₂O₃催化剂经H₂+O₂+Ar处理时,在表面存在共吸附的氢和氧(实验中检测到了少量的脱附氧),在升温脱附过程中,部分共吸附的氧同溢流的β₂态氢发生反应生成水(实验中检测有大量水生成),从而使β₂态吸附氢消失。又由于氧的强吸电子能力使贵金属原子的电子状态发生改变,削弱了其共同吸附氢间的共价作用。但由于氧原子的半径比硫原子小,所以,空间屏蔽作用小,对β₁态吸附氢的吸附量影响不大。

也可能由于氧的强吸电子作用,使得邻近的钯原子受到较强的短程电子作用^[7],从而

减弱了其与氢的成键能力，因此这些受氧短程作用的钯原子上的吸附氢的脱附温度较低 ($150^{\circ}\text{C} < T_d < 250^{\circ}\text{C}$)，把这种吸附氢叫“ α 氢”。

$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂经 $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar} + \text{H}_2\text{S}$ ($\text{H}_2:\text{O}_2 = 1:1$, H_2 的体积分数为 5%, H_2S 的体积比值为 6×10^{-4} , 下同) 混合气处理 10 分钟后, 催化剂上吸附了 S^{2-} ($\text{S}/\text{Pd} = 0.4$) (表 1)。 H_2 -TPD-MS 分析结果 (图 2—d) 可见: 氧、硫和氢的共吸附使催化剂上氢的 β_2 态的吸附量减小, 脱附温度向低温方向移动较大; β_1 态氢的脱附温度降低更多, 吸附量也有所减小。与曲线 c 相比较, α 态吸附氢基本未变。

上述结果可能是由于氧和硫的共吸附使 β_2 态氢的吸附点同时受到电子作用和屏蔽作用, 使其脱附温度降低, 脱附量减小。 β_2 态氢脱附量减小的另一个原因是在程序升温过程中, 部分溢流的 β_2 吸附氢同吸附氧反应生成水 (实验中检测到有水生成)。但可能由于硫的存在在一定程度上抑制了催化剂对氢和氧的活化, 使 β_2 氢不能与吸附氧完全反应, 从而有少量氢脱出。

由于氧和硫的双重长程电子作用及硫的屏蔽作用, 使 β_1 态吸附氢同钯的成键作用减弱, 从而脱附温度降低, 脱附量减小。 α 氢因为主要受催化剂上吸附氧的影响, 其吸附的硫对其影响不大 (图 2—d)。

3.2 在 Al_2O_3 载体上引入 SO_4^{2-} 后, 再担载贵金属钯, 制成 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 催化剂。XPS 分析表明: 其上存在少量 S^{2-} (在制备过程的还原步骤生成) (表 1)。但贵金属仍主要以零价态存在。由 H_2 -TPD-MS 结果可见: 100°C 吸附氢时, 其吸附态只存在一种, 即 β_1 氢, 吸附量也较小。这是由于 S^{2-} 有较大的空间屏蔽作用^[1,8], 所以使催化剂对氢的吸附能力大大减小。由表 1 还可看出: 在 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 催化剂上, S_2^{2-} 和 S^{2-} 同时存在, 由于两者较强的吸电子作用, 削弱了氢同贵金属间的作用, 从而使氢的脱附温度降低 (图 3—a)。

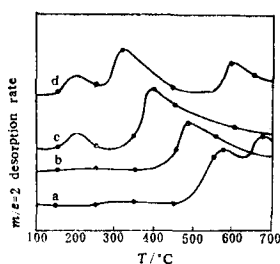


图 2 不同条件处理的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 H_2 的程序升温脱附谱

Fig. 2 H_2 -TPD curves of different catalysts a) H_2 on fresh $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, b) H_2 on $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ with pre-adsorbed sulfur, c) H_2 co-adsorbed with O_2 on fresh $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, d) H_2 co-adsorbed with O_2 and H_2S on $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

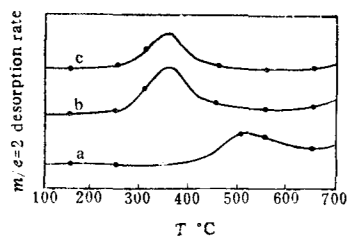


图 3 不同条件处理的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上氢的程序升温脱附曲线

Fig. 3 H_2 -TPD curves of different catalysts a) $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ with S_2^{2-} existing, b) H_2 coadsorbed with O_2 on "a", c) H_2 coadsorbed with O_2 and H_2S on "a".

把含 S_2^{2-} 的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 催化剂用 $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ 混合气在 100°C 处理 10 分钟, 使部分毒性较大的 S_2^{2-} 转化为 SO_4^{2-} ^[9], 但催化剂上仍有 S_2^{2-} 存在 (表 1)。此时催化剂上氢的吸

附态仍只一种(图3—b),且与图3—a曲线相比较,脱附量有所增加,脱附温度下降。原因可能是催化剂上部分 S_2^{2-} 转化掉后,所受屏蔽作用减小,对氢的吸附量增加。但由于氧的吸附削弱了金属原子同吸附氢的作用,使其脱附温度下降。

$Pd/Al_2O_3-SO_4^{2-}$ 催化剂经 $H_2 + O_2 + H_2S + Ar$ 混合气处理后,表面 S/Pd 原子比由 0.45 增加到 0.49 (表 1)。此时, β_1 态吸附氢的脱附温度与图 3—b 相比较,变化较小(图 3—c),但吸附量有所下降。这可能是由于此条件下,氧难以同硫和氢共吸附在催化剂上,故对催化剂的电子状态无大的改变。但此条件下,仍有少量硫吸附在催化剂上,对催化剂的影响以屏蔽作用为主^[2],使得 β_1 氢的吸附量有所减小。

值得指出的是在 $Pd/Al_2O_3-SO_4^{2-}$ 催化剂上存在有 SO_4^{2-} , 但因其主要分布在载体上,对活性中心 Pd 的影响相对较小^[3,5]。

关于 S_2^{2-} 和 S^{2-} 的电子效应和屏蔽效应还可用原子和分子轨道理论加以解释。

S_2^{2-} 的电子结构是 $KKLL(6g3s)^2(6u3s)^2(6g3p)^2(\pi u3p)^4(\pi g3p)^4$ 。由于催化剂上钼所给的两个电子填充在 S_2^0 的反键轨道 $\pi g3p$ 中,故 S_2^0 的吸电子能力较弱,即 S_2^{2-} 的电子效应较小。但 S_2^0 得到两个电子成为 S_2^{2-} 后,键级由 2 减小到 1,仍能稳定地存在, $S-S$ 键长为 2.05 Å, 而一个 Pd^0 的原子半径为 1.22 Å, Pd^{2+} 的半径为 0.86 Å,由几何结构可见:一个 S_2^{2-} 除了屏蔽其所在的钼活性点处,还可覆盖其相邻的一个还原态的钼原子,故屏蔽作用强。

但对 S^{2-} ,其电子结构为 $KL3s^23p^6$, S^0 从钼上得到两个电子后,其外层轨道刚好达到稳定的全满电子结构,故催化剂上 S^0 具强的吸电子作用,即电子效应较强。但 S^{2-} 的离子半径约为 1.2 Å,其屏蔽作用明显小于 S_2^{2-} 。

3.3 Pd/Al_2O_3 催化剂分别浸渍不同浓度的 K_2SO_4 溶液,烘干,制成 $Pd/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ 催化剂。在 100°C 流动吸附氢 10 min, 做其 TPD-MS 分析(图 4—a, b, c, d, e, f) 可见,虽然催化剂上 SO_4^{2-} 含量不同,但 β_1 、 β_2 态氢的脱附温度无大的改变。表明 SO_4^{2-} 的存在并未明显改变催化剂的电子状态,但随 SO_4^{2-} 含量的增加, β_1 、 β_2 态氢的吸附量略有减小,说明 SO_4^{2-} 对催化剂具有一定的屏蔽作用。钾对催化剂的性质影响较小。

当含 SO_4^{2-} 的质量分数为 4.6% 的 $Pd/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ 催化剂经 $H_2 + O_2 + Ar$ 混合气吹扫后,钼的状态并未发生大的变化(表 1)。但 H_2 -TPD-MS 结果表明(图 4—g): β_1 态氢的脱附温度下降, β_2 态氢基本消失且在升温脱附时有大量水产生,其原因,如前所述:由于共吸附氧较强的吸电子作用使 β_1 氢同 Pd 间的共价作用减小,从而脱附温度下降。 β_2 态氢的消失可能是:(1)同吸附氧作用生成水,(2) SO_4^{2-} 的屏蔽作用。

用 $H_2 + O_2 + H_2S + Ar$ 混合气在 100°C 处理 $Pd/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ (SO_4^{2-} 的质量分数为 4.6%) 催

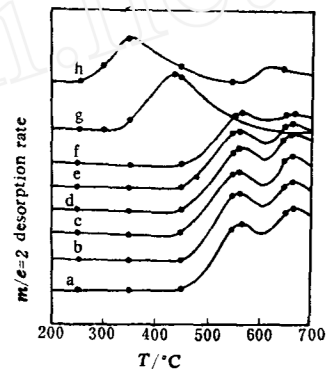


图 4 不同 SO_4^{2-} 含量的 Pd/Al_2O_3 催化剂上氢的程序升温脱附曲线

Fig. 4 H_2 -TPD curves of different catalysts: a, Pd/Al_2O_3 , b, Pd/Al_2O_3 (mass fraction of SO_4^{2-} , 1.2%), c, Pd/Al_2O_3 (mass fraction of SO_4^{2-} , 2.4%), d, Pd/Al_2O_3 (mass fraction of SO_4^{2-} , 4.6%), e, Pd/Al_2O_3 (mass fraction of SO_4^{2-} , 9.1%), f, Pd/Al_2O_3 (mass fraction of SO_4^{2-} , 16.2%), g, H_2 coadsorbed with C_2 on "a", h, H_2 coadsorbed with O_2 and H_2S on "d".

化剂10min后, XPS分析表明: 催化剂上存在 S^{2-} (表1)。H₂-TPD-MS结果可见, β_1 态氢的脱附温度继续下降, 吸附量也有所减小, 同时有少量 β_2 态氢脱出(4-h)。这同图2-d中的实验结果一致。其原因在于 S^{2-} 具有较强的电子作用和一定的屏蔽效应, 且抑制了表面吸附氧的活化。

根据以上三方面的分析可知: SO_4^{2-} 在Pd/Al₂O₃催化剂上的存在(Pd/SO₄²⁻/Al₂O₃)并不影响氢的活化, 但对其吸附量略有影响。故此不同硫酸根含量的Pd/SO₄²⁻/Al₂O₃催化剂在一定的反应条件下具有相同的耐硫性能^[5]; 但活性却有一定的差异。而 S_2^{2-} 和 S^{2-} 在催化剂上的存在不仅对氢吸附量, 且对其活化也具有较大影响, 尤以 S_2^{2-} 较强。随 S_2^{2-} 和 S^{2-} 覆盖率的增加, 催化剂对氢的吸附量和活化能力大大下降。故认为: S_2^{2-} 和 S^{2-} 对催化剂的活性及抗硫性有较大的影响, 且 S_2^{2-} 的毒性大于 S^{2-} 。

4 结论

(1) 在新鲜的Pd/Al₂O₃催化剂上, 100°C~700°C之间, 至少存在氢的两种化学吸附态: β_1 , (400°C < T_d < 600°C); β_2 (T_d > 600°C); 氧在催化剂表面的共吸附使氢的 β_1 态脱附温度下降, 吸附量变化较小, β_2 态氢消失。

(2) 硫的共吸附使氢的 β_1 和 β_2 态吸附量减小, 尤以 β_2 态减小较快, 且硫的存在一定程度上抑制了氧和氢在催化剂上的活化。

(3) S_2^{2-} 具有大的空间结构和较强的吸电子作用^[1,6], 使氢的吸附比较困难。它严重地阻碍了 β_2 态氢的吸附, 使催化剂活性降低, 抗硫性变差。

(4) SO_4^{2-} 对催化剂的影响主要表现为屏蔽作用, 一定范围内, 并不影响氢的活化。

(5) 硫物种对Pd催化剂的毒性由大到小按 S_2^{2-} 、 S^{2-} 和 SO_4^{2-} 顺序排列, SO_4^{2-} 的毒性远比前两者小。这同该催化剂在H₂-O₂反应中的评价结果一致^[5]。

参 考 文 献

- 1 Bartholomew C H, Agrawal P K, Katzer J R. *Adv. Catal.*, 1982, 31:135
- 2 肖天存、安立教、李灿、辛勤. 第六届全国分子光谱学术会议论文摘要集, 青岛, 1990, 69.
- 3 An Lidun, Deng Youquan. *Appl. Catal.*, 1990, 66:219
- 4 邓友全. 硕士毕业论文, 中国科学院兰州化学物理研究所, 1987
- 5 肖天存, 安立教, 马军. *分子催化*, 1990, 4:262
- 6 Kristmann K. *Surf. Sci. Reports*, 1988, 9:1
- 7 Oudar J. *CHEMICAL INDUSTRIES/30, Catal. Deact.*, New York and Basel, 1987. 149
- 8 Patterson C H, Lambert R M. *Surf. Sci.*, 1987, 187:339
- 9 庞新梅. 硕士毕业论文, 中国科学院兰州化学物理研究所, 1990

EFFECT OF SULFUR SPECIES ON H₂ ADSORPTION ON SUPPORTED PALLADIUM CATALYST

Xian Tiancun An Lidun* Zhang Bing Jiang Zhicheng
(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of
Sciences, Lanzhou, 730000)

ABSTRACT

A series of supported palladium catalysts were prepared with impregnating method. SO₄²⁻ was introduced by dipping Al₂O₃ into dilute H₂SO₄ solution for the preparation of Pd/Al₂O₃—SO₄ or impregnating Pd/Al₂O₃ with a series of K₂SO₄ solutions for Pd/SO₄²⁻/Al₂O₃ as catalysts. X-ray photoelectron spectroscopy was employed to measure the states of sulfur and palladium before and after the catalysts were treated under different atmospheres. Temperature programmed desorption-mass spectroscopy (TPD-MS) was used to investigate the effect of different sulfur species and atmosphere on H₂ adsorption on the catalysts. The results showed as follows: The influence of sulfur species upon H₂ desorption declined in a order as S₂²⁻, S²⁻ and SO₄²⁻, and the effect of the former two was more distinct than SO₄²⁻. Their behaviors were in accord with the evaluation of the catalyst for H₂-O₂ reaction, which may be interpreted with the molecular orbital theory.

Keywords: Pd/Al₂O₃ catalysts, Sulfur species, H₂ adsorption, α , β_1 and β_2 adsorbed hydrogen