

制备方法对 $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂加氢脱硫性能的影响

鲁 勋, 罗来涛¹⁾, 程新孙

(南昌大学 应用化学研究所, 江西 南昌 330031)

摘 要: 采用浸渍法(IM)和沉积沉淀法(DP)制备了 CeO_2 改性的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 以噻吩加氢脱硫为探针反应, 在连续流动反应条件下考察了催化剂的活性和抗硫性能, 并运用 XRD、 H_2 吸附、 NH_3 -TPD、FT-IR、XPS 等手段对催化剂进行了表征. 结果表明, 与 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相比, 浸渍法制备的 $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有较高的活性, 而沉积沉淀法制备的 $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性却降低. 在 $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 Cl^{-1} 与 Pd 、 Ce^{3+} 发生作用形成 $\text{Pd-Cl}^{-1}\text{-Ce}^{3+}$ 界面结构, 这是催化剂活性提高的原因, 同时 Cl^{-1} 也削弱了 Pd-Ce 的结合作用, $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (IM) 催化剂抗硫能力的提高是由于 Ce^{3+} 对 H_2S 的竞争吸附削弱了 Pd-S 键. 而 $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (DP) 催化剂则是由于 Pd-Ce 的结合作用使 Pd 处于正电状态, 避免了 Pd-S 的生成.

关 键 词: 钯; 二氧化铈; 加氢脱硫; 抗硫性能

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

贵金属加氢脱硫催化剂因其良好的加氢脱硫性能在二段加氢脱硫工艺中被广泛应用^[1,2], 目前困扰贵金属催化剂应用的主要问题是它的抗硫性能. 研究发现以 Pd-Pt 为代表的双金属催化剂, 通过合金的电子效应可提高催化剂的抗硫能力^[3,4], 但也带来了催化剂成本的大幅上升; 另一种是采用 USY 分子筛等高酸性载体^[5], 通过载体与金属的结合作用使金属处于缺电子状态, 减少贵金属与 H_2S 结合的几率, 但高酸性导致了裂化等副反应的产生. 此外, 催化剂的选择性是催化剂的重要性能之一, 通过只对噻吩硫加氢, 同时尽量避免烯烃饱和和加氢可以减少装置的 H_2 耗和辛烷值的降低. 前期工作中, 我们发现 CeO_2 改性形成了的 Pd-Ce 结合, 使 Ce^{3+} 成为新的噻吩吸附和活化位, 提高了 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂加氢脱硫性能^[6]. 由于 Ce 对噻吩硫具有较好的选择性吸附能力, 这对提高加氢反应的选择性有利, 同时 Pd-Ce 结合作用会导致 Pd 处于缺电子状态^[7,8], CeO_2 改性的 Pd 催化剂也表现出较好的抗硫性能. 可见 $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性和抗硫性能都和 Pd-Ce 的结合作用紧密联系, 进一步探讨 Pd-Ce 的结合作用及 Cl^{-1} 离子对 $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂加氢脱硫的活性及抗硫性能影响, 以便深入了解

$\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性及抗硫性能.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($188\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $250\sim420\text{ }\mu\text{m}$) 等体积浸渍 $1\text{ mol/L Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 室温静置 3 h , 393 K 干燥 12 h , 经 773 K 焙烧 4 h 后得 Ce 含量为 4% 的 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. 以 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体, PdCl_2 (0.122 mol/L) 为前驱物, 分别采用等体积浸渍法(IM)和沉积沉淀法(DP)制备 $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂.

等体积浸渍法: 制备条件同 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 所得催化剂记为 $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (IM). 沉积沉淀法: 将制备催化剂所需 PdCl_2 溶液量加水稀释至浓度为 0.061 mol/L 后加入 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体, 采用 1 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液为沉淀剂, 在室温、搅拌条件下将其缓慢滴入上述悬浮液中, 保持溶液的 pH 为 10 , 继续搅拌 3 h 后抽滤, 用去离子水洗涤直至抽滤液无 Cl^{-1} 和 Na^{+} . 干燥和焙烧过程同 $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (IM), 所得催化剂记为 $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (DP). ICP 测定结果表明, 催化剂中 Pd 含量均为 2.0% .

1.2 催化剂的表征

程序升温脱附(TPD)实验在自己组装仪器上进

收稿日期: 2007-11-15; 修回日期: 2008-01-15.

基金项目: 高等学校博士学科点专项研究基金项目(20040403001); 江西省教育厅科技项目(GJJ08021).

作者简介: 鲁 勋, 男, 生于 1971 年, 博士生.

1) 通讯联系人, Tel: 0791-3969514; E-mail: Luolaitao@163.com.

行, Pd 基催化剂(0.100 g)在 H₂ (50 mL · min⁻¹) 中以 5 K · min⁻¹ 的速率从室温升至 673 K 还原 3 h, 切换到 N₂ 吹扫并抽真空 1 h 后降至所需的吸附温度, 其中: NH₃ 吸附温度为 383 K, H₂ 吸附温度为 343 K, 最后在 N₂ (30 mL · min⁻¹) 中以 5 K · min⁻¹ 速率升至 973 K 得 TPD 谱图。

FT-IR 测定在美国 Nicolet 5700 红外光谱仪上进行, 样品与 KBr 混合研磨后压片。

样品的 XRD 分析在德国 Bruker-AXS 公司 D8 ADVANCE X-射线衍射仪上进行, 采用 CuKα 辐射, 管压 40kV, 管流 40 mA, 通过 Jade 软件计算粒径。

催化剂的 x 射线光电子能谱(XPS)分析在 KRATOS XSAM800 上进行, 激发源采用 MgK α 1253.6 eV, 分析室真空优于 5 × 10⁻⁷ Pa, 以碳 C1s = 285.0 eV 为能量参考。

1.3 催化剂的活性和抗硫性能评价

以噻吩 HDS 为探针反应, 采用连续流动法测定催化剂的活性。催化剂(0.100 g)在常压下用 H₂ (50 mL · min⁻¹) 还原 1 h, 还原温度为 573 K。HDS 反应温度为 573 K, 用 H₂ (20 mL · min⁻¹) 携带饱和器中的噻吩, 饱和器温度保持在 273 K, H₂/噻吩 (mol 比) = 30/1。噻吩进料 1 h 后利用六通阀采样, GC-102M 气相色谱分析, PEG-20000 柱, FID 检测。以单位质量催化剂单位时间噻吩的转化量为活性评价指标 (mg · h⁻¹ · g⁻¹), 活性随反应时间的变化用于评价催化剂的抗硫性能。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性与抗硫性能

催化剂活性随反应时间的变化见图 1。由图可

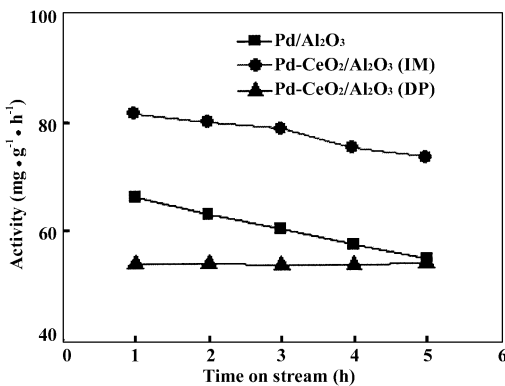


图 1 催化剂的活性随反应时间的变化

Fig. 1 Change of catalyst activity with time on stream
见, Pd-CeO₂/Al₂O₃ (IM) 催化剂拥有较高的活性

(反应 1h), 比 Pd/Al₂O₃ 催化剂的活性提高了 23%, 而 Pd-CeO₂/Al₂O₃ (DP) 催化剂的活性却比 Pd / Al₂O₃ 下降了 18%. 由于 Pd 金属催化剂在 HDS 反应过程中, 易受 H₂S 的影响生成了 PdS_x 而失活, 为延长贵金属催化剂的使用寿命, 贵金属催化剂通常在二段低 H₂S 浓度 (小于 500 ppm) 和高压的条件下使用. 本实验为了加速贵金属催化剂的失活, 采用高 H₂S 浓度 (32258 ppm) 和低压 (常压) 的实验条件, 使催化剂失活的速率加快. Pd / Al₂O₃ 催化剂反应 5 h 后活性下降了 17.2%, Pd-CeO₂/Al₂O₃ (IM) 催化剂活性下降的幅度明显小于 Pd / Al₂O₃ 催化剂, 反应 5 h 后活性仅下降了 10.0%. Pd-CeO₂/Al₂O₃ (DP) 催化剂反应 5 h 后的活性没有发生明显变化, 其活性与 Pd / Al₂O₃ 催化剂基本相当。

2.2 XRD 分析

还原态 Pd/Al₂O₃ 和 Pd-CeO₂/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图见图 2。从图可看出, 两种催化剂均在 2θ

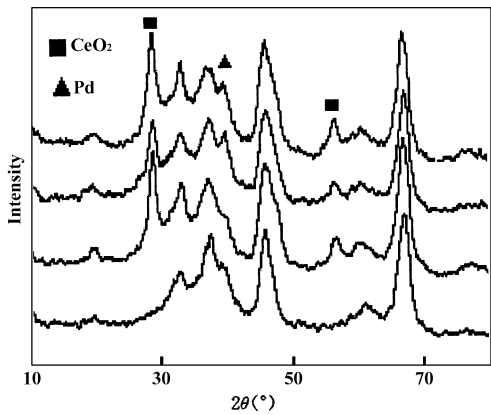


图 2 样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the samples

- a. Pd/Al₂O₃; b. CeO₂/Al₂O₃; c. Pd-CeO₂/Al₂O₃ (IM);
d. Pd-CeO₂/Al₂O₃ (DP)

等于 40°检测到 Pd 的衍射峰, 根据 Jade 分析软件计算, Pd-CeO₂/Al₂O₃ (IM)、Pd-CeO₂/Al₂O₃ (DP) 和 Pd/Al₂O₃ 催化剂中 Pd 颗粒的平均粒径分别为 9 nm、7.7 nm 和 6.8 nm, 粒径越小, 分散越低, 表明 CeO₂ 的添加不利于 Pd 的分散. 据报导, CeO₂ 在 Al₂O₃ 表面按密置单层分布时 Ce 原子的分布密度为 0.7 个/ nm²[9], 则 CeO₂ 单层分布所需 Ce 的含量为 6%. CeO₂/Al₂O₃ 载体中 Ce 含量为 4%, 却在 2θ = 28.5°处出现了明显的萤石结构 CeO₂ 特征峰, 表明 CeO₂ 不能完全均匀沉积在 Al₂O₃ 表面, 并在 Al₂O₃ 载体表面发生了聚集. 按照嵌入模型理论的解释, 缺陷尖晶石结构的 γ-Al₂O₃ 表面暴露的约 90% 是

(110)晶面,其上存在四面体和八面体空位,虽然理论分散容量较大,但由于不同的金属氧化物在其表面择位分散,导致 CeO_2 在一定的分散空位上聚集^[9]. $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (IM) 催化剂 CeO_2 的衍射峰强度比 $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (DP) 弱,表明浸渍法制备的催化剂中 CeO_2 粒径较小,可能是 $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (IM) 催化剂以氯化物为前驱物,即使经过了 773 K 焙烧, Cl^- 仍然不能完全去除, Cl^- 在还原过程中会与表面 Ce 结合^[10],减弱了 CeO_2 与 Al_2O_3 的相互作用.

2.3 XPS 分析

不同方法制备的 $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XPS 谱图见图 3 和图 4. $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (IM) 催化剂的

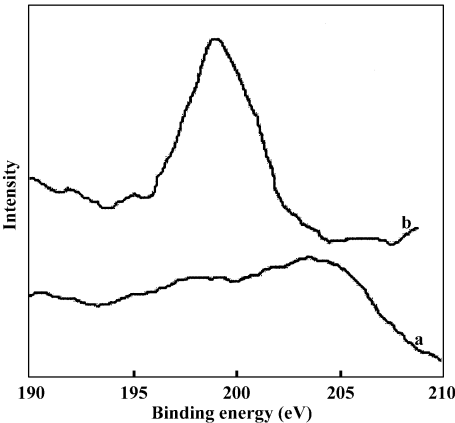


图 3 催化剂 Cl^- 离子的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of Cl^- on catalyst

a. $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (DP); b. $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (IM)

XPS 谱图中在 199 eV 出现的谱峰对应于 Cl^- ,表明在该催化剂中存在 Cl^- ,而 Cl^- 导致了 Pd 分散度的下降. $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (DP) 催化剂的 XPS 谱图中没有出现 Cl^- 的谱峰,表明该催化剂的前驱物

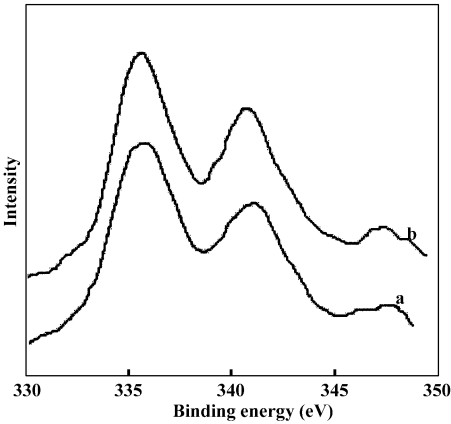


图 4 催化剂 Pd $3d_{5/2}$ 的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of Pd $3d_{5/2}$ on catalyst

a. $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (DP); b. $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (IM)

$\text{Pd}(\text{OH})_2$ 中的 Cl^- 浓度低于 XPS 检测极限. 所有催化剂中没有出现明显的 Ce^{4+} 的能级跃迁对应的谱峰(916 eV),可见 $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (DP) 催化剂中 Ce 离子主要是以 3+ 存在. 据报道,还原态和氧化态 $\text{Pd}3d_{5/2}$ 的结合能分别出现在 335.1 eV 和 336.3 eV^[11], Pd-Ce 结合作用的重要特征是 Pd 以正价态存在. 经 573 K 还原后催化剂表面 Pd $3d_{5/2}$ 的结合能分别出现在 335.5 eV(IM)和 335.9 eV(DP),因此还原后 Pd 不是以金属态 Pd 而是以 $\text{Pd}^{\delta+}$ 出现. $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (DP) 催化剂中 Pd 的正电特性表现更为明显,即 Pd-Ce 的结合作用更强,这是由于浸渍法制备的 $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂残余 Cl^- 在还原过程中与 Ce^{3+} 结合会削弱 Pd-Ce 的相互作用.

2.4 CeO_2 和制备方法对 Pd 基催化剂分散度的影响

H_2 吸附常用于测定 Pd 的分散度,吸附的氢与表面 Pd 原子满足 $\text{H}/\text{Pd} = 1$,催化剂的 H_2 吸附量以及相应的金属 Pd 分散度见表 1. $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂拥

表 1 催化剂的 H_2 吸附量与 H/Pd 比

Table 1 Amount of chemisorbed H_2 and H/Pd ratio

Sample	Amount of chemisorbed $\text{H}_2/(\mu\text{mol} \cdot \text{mg}^{-1})$	H/Pd ratio
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2.49	0.53
$\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (IM)	1.76	0.37
$\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (DP)	2.04	0.45

有最大的 H_2 吸附量和分散度,以 PdCl_2 为前驱物,在 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂制备过程中不能完全去除的 Cl^- 与 Al_2O_3 表面的 OH 作用生成 $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$,这种结构导致了金属 Pd 高度分散^[12]. CeO_2 的加入使 Pd-

$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (IM) 催化剂的 H_2 吸附量有较大的下降,表明 CeO_2 的加入使金属 Pd 的分散性能下降. 这是因为以 PdCl_2 为前驱物制备 $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,在催化剂还原的过程中 Cl^- 将与 Ce^{3+} 结合

形成 CeOCl 的结构, 导致 Pd-Ce 的结合作用减弱, 减少了金属的分散度^[13]. Pd-CeO₂/Al₂O₃ (DP) 催化剂的制备是以 Pd(OH)₂ 为前驱物, Cl⁻¹ 离子的浓度可忽略不记.

2.5 催化剂的酸性及其对活性的影响

Pd 催化剂的酸性在 HDS 反应中具有重要的作用, B 酸是噻吩的吸附位和活化位^[14]. 不同催化剂的 NH₃-TPD 谱图见图 5, 从图可看出, 催化剂都有

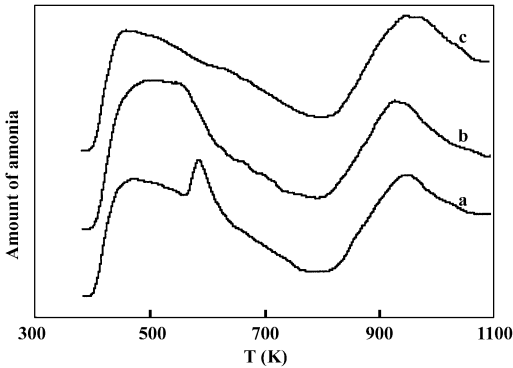


图 5 催化剂的 NH₃-TPD 曲线

Fig. 5 NH₃-TPD profiles of catalysts

a. Pd-CeO₂/Al₂O₃ (IM); b. Pd-CeO₂/Al₂O₃ (DP);
c. Pd/Al₂O₃

两个明显的 NH₃ 脱附峰. 低温区的脱附峰并不是由于吸附在酸性中心 NH₃ 的脱附, 而是 NH₄⁺ 的脱附 (NH₃ 与 H⁺ 结合形成 NH₄⁺)^[15], 高温峰代表了 NH₃ 在酸性中心上的脱附. 在前期工作中, 我们发现 Pd-Ce 的结合作用导致的界面效应会生成新的酸性位, 并且单位质量 Pd 的界面酸量与催化剂 HDS 活性能较好地关联. Pd-CeO₂/Al₂O₃ (IM) 催化剂在 600 K 左右出现了尖锐脱附峰, 与之对应的是催化剂的 HDS 活性的大幅度提高, 而 Pd-CeO₂/Al₂O₃ (DP) 没有出现该峰. Kili^[16] 认为, Pd 与 CeO₂ 作用会造成 Pd 颗粒边缘通过 Cl⁻¹ 与 CeO₂ 结合, Pd-Cl⁻¹-Ce³⁺ 界面结构有助于烃类的裂解. 在 Pd-CeO₂/Al₂O₃ 催化剂用于丁烯加氢的研究中, Shim^[17] 认为界面的 PdCe₃ 结构是加氢活性提高的原因, 这个观点排除了 Cl⁻¹ 的作用. XPS 检测表明, Cl⁻¹ 只在 Pd-CeO₂/Al₂O₃ (IM) 催化剂中存在, 与此对应的是催化剂界面酸性的存在和活性提高, 而没有 Cl⁻¹ 影响的 Pd-CeO₂/Al₂O₃ (DP) 催化剂却没有界面酸性以及较低的初活性, 这些结果都表明了 Cl⁻¹ 在界面结构的重要作用, 因此我们认为只有拥有

Kili 所描述界面结构 Pd-CeO₂/Al₂O₃ 催化剂才能提高加氢脱硫的活性.

2.6 FT-IR 分析

反应 5 h 后催化剂的 FT-IR 谱图见图 6. 由于反应结束后催化剂继续在 H₂ 流中处理 0.5 h 以去除表面残余的噻吩, 因此反应后的催化剂中没有出

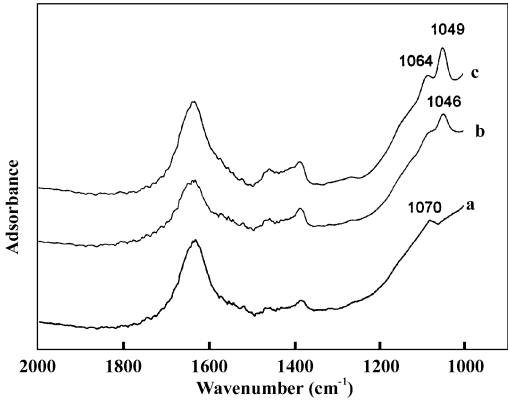


图 6 催化剂的 FT-IR 谱图

Fig. 6 FT-IR spectram of catalysts

a. Pd-CeO₂/Al₂O₃ (DP); b. Pd/Al₂O₃;
c. Pd-CeO₂/Al₂O₃ (IM)

现 C 的吸收峰. 在加氢脱硫反应中, 噻吩硫加氢生成烃类和 H₂S, Pd 金属对 H₂S 的强吸附而生成稳定的 Pd-S, 导致催化剂的失活. 反应后 Pd/Al₂O₃ 催化剂在 1 046 cm⁻¹ 处出现了无机硫的吸收峰, 表明了 Pd-S 键的形成. Pd-CeO₂/Al₂O₃ (IM) 催化剂 Pd-S 的吸收峰出现在 1 049 cm⁻¹ 处, 同时在 1 064 cm⁻¹ 处出现了明显的肩峰, 可归结为 Ce-O-S 结构的无机硫. 与反应后的 Pd/Al₂O₃ 相比, Pd-CeO₂/Al₂O₃ (IM) 催化剂无机硫的吸收峰向高波数方向移动, 表明了 Pd-S 键能的减弱. Ishihara 等^[18] 利用 S³⁵ 同位素对 Al₂O₃ 负载 Pd 的硫化进行研究发现, 与 Pd 结合的硫可分为两类, 稳定的 Pd-S 结合硫以及弱键能 Pd-S 的活动硫 (liable sulfur), 并且活动硫的比例随 H₂S 的分压下降而提高. 以反应热近似代替的 H₂S 在 Pd、Ce₂O₃ 的吸附热, 其值分别为 -50.11 KJ·mol⁻¹、-68.4 KJ·mol⁻¹, 在催化剂表面的竞争吸附导致了 H₂S 更倾向吸附在 Ce³⁺ 上, 因此 Pd-CeO₂/Al₂O₃ (IM) 催化剂比 Pd/Al₂O₃ 催化剂抗硫能力更强. Pd-CeO₂/Al₂O₃ (DP) 催化剂只在 1 070 cm⁻¹ 处出现了为 Ce-O-S 结构的无机硫的吸收峰, 没有出现 Pd-S 的吸收峰, 表明没有形成 Pd-S 键. Pd-CeO₂/Al₂O₃ (DP) 催化剂由于避免了 Cl⁻¹

的影响, Pd-Ce 形成了良好的结合作用, Pd 处于正电状态的程度远大于 Pd-CeO₂/Al₂O₃ (IM) 催化剂, 由于 Pd 的硫化失活是电子从 Pd 原子转移到 S 原子的过程, Pd 的正电状态阻止了 H₂S 在 Pd 上的吸附, 避免了 Pd-S 的形成, 因而使催化剂拥有了良好的抗硫性能.

综上所述, CeO₂ 的改性对 Pd/Al₂O₃ 催化剂的活性和抗硫性能有较大的影响, Pd-CeO₂/Al₂O₃ (IM) 催化剂拥有较高的活性和一定的抗硫能力. 活性的提高是由于 Pd-Cl⁻¹-Ce³⁺ 界面结构所导致, 而 Ce³⁺ 对噻吩硫具有良好的选择性吸附作用, 因此在加氢脱硫过程中, 催化剂可提高反应的选择性. 由于困扰贵金属催化剂的实际应用的主要问题是 H₂S 导致的失活, 而 Pd-CeO₂/Al₂O₃ (DP) 具有较好的抗硫性能, 这种利用氧化物助剂与贵金属的协同作用可成为一种提高催化剂抗硫性能的新方法.

3 结 论

与 Pd/Al₂O₃ 催化剂相比, 浸渍法制备的 Pd-CeO₂/Al₂O₃ (IM) 催化剂拥有较高的活性和一定的抗硫能力, 沉积沉淀法制备的 Pd-CeO₂/Al₂O₃ (DP) 催化剂虽然活性有所降低, 但却拥有良好的抗硫能力. Cl⁻¹ 在 Pd-CeO₂/Al₂O₃ 催化剂中形成的 Pd-Cl⁻¹-Ce³⁺ 界面结构是催化剂活性提高的原因, 同时 Cl⁻¹ 也削弱了 Pd-Ce 的结合作用. 不同催化剂的抗硫能力提高的原因不同, Pd-CeO₂/Al₂O₃ (IM) 催化剂抗硫能力的提高是由于 Ce³⁺ 对 H₂S 的竞争吸附削弱了 Pd-S 键, 而 Pd-CeO₂/Al₂O₃ (DP) 催化剂则是由于 Pd-Ce 的结合作用使 Pd 处于正电状态, 避免了 Pd-S 的生成.

参考文献:

- [1] a Babich I V, Moulijn J A. *Fuel*[J], 2003, **82**(6): 607
b Zhu Quan-li(朱全力), Zhao Xu-tao(赵旭涛), Zhao Zhen-xing(赵振兴), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2006, **20**(4): 372~383
c Gu Zhong-hua(顾忠华), Luo Lai-tao(罗来涛), Cai Jiang-xin(蔡建信). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2006, **20**(2): 131~135
- [2] Ming En-zhe(闵恩泽). *Pro. Chem. (化工进展)* [J], 1998, **10**(2): 207~214
- [3] Cooper B H, Donniss B B L. *Appl. Catal. A* [J], 1996, **137**: 203
- [4] Pawelec B, Mariscal R, Navarro R M, Bokhorst S V, *et al. Appl. Catal. [J]*, 2002, **225**(1~2): 223
- [5] Yasuda H, Sato T, Yoshimura Y. *Catal. Today* [J], 1999, **50**(1): 63
- [6] Lu Xun(鲁 勋), Luo Lai-tao(罗来涛), Chen Xin-sun(程新孙). *Petrochem. Technol. (石油化工)* [J], 2007, **36**(5): 463
- [7] Montero R D S, Noronha F B D, Ieguez LC. *Appl. Catal. A* [J], 1995, **131**(1): 89
- [8] Shen W J, Matsumura Y. *J. Mol. Catal. [J]*. 2000, **153**(1~2): 165
- [9] Yan Chen(杨 成), Ren Jie(任 杰), Sun Yu-han(孙子罕). *Chin. J. Catal. (催化学报)* [J], 2001, **22**(3): 283
- [10] Monteiro R S, Dieguez L C, Schmal M. *Catal. Today* [J], 2001, **65**(1): 77~89
- [11] Kim K S, Gossmann A F, Winogard N. *Anal. Chem. [J]*, 1974, **46**: 197
- [12] Simone D O, Kennelly T, Brungard N I, Farrauto R J. *Appl. Catal. [J]*, 1991, **70**(1): 87
- [13] Kepinski L, Wolcyrz M. *J. Sol. Stat. Chem. [J]*, 1997, **131**(1): 121
- [14] Shan H H, Li C Y, Yan C H. *Catal. Today* [J], 2002, **77**(1~2): 117
- [15] Katada N, Igi H, Kim J H, Niwa M. *J. Phys. Chem. B* [J], 1997, **101**: 5 969
- [16] Kili K, Normand F L. *J. Mol. Catal, A* [J], 1999, **140**(3): 267
- [17] Shim K S, Hilaire L, Normand F L, *et al. J. Chem. Soc. Faraday. Trans* [J], 1991, **87**(9): 1 453
- [18] Eika W Q, Otani K, Li L, Ishihara A, *et al. J. Catal. [J]*, 2004, **221**(1): 294

Influence of Preparation Methods on HDS Performance of Pd-CeO₂ / Al₂ O₃ Catalyst

LU Xun, LUO Lai-tao, CHEN Xin-sun

(*Institute of Applied Chemistry, Nanchang University, NanChang 330031, China*)

Abstract: A series of CeO₂ modified Pd/Al₂O₃ catalysts have been prepared by the impregnation (IM) or deposition precipitation (DP) methods and their catalytic activities were studied with hydrodesulfurization (HDS) of thiophene as a probe reaction. These samples were investigated by using XRD, FT-IR, NH₃-TPD, XPS and H₂ adsorption. The results show that Pd-CeO₂/Al₂O₃ (IM) catalyst exhibit much higher HDS activity than that of the Pd/Al₂O₃, but Pd-CeO₂/Al₂O₃ (DP) show lower activity. The interaction between Pd、Ce³⁺ and Cl⁻¹ forms a interfacial structure of Pd-Cl⁻¹-Ce³⁺ in Pd-CeO₂/Al₂O₃ (IM) catalyst, which was responsible for the high activity of the catalyst, at the same time the interaction between Pd and Ce³⁺ is weaken by Cl⁻¹. The improvement of sulfur tolerance over Pd-CeO₂/Al₂O₃ (IM) is attributed to weaken Pd-S bond owing to the competitive adsorption of H₂S on Ce³⁺. As to Pd-CeO₂/Al₂O₃ (DP) catalyst, strong interaction between Pd and Ce make Pd exist on electron-deficient state, hence the creation of sulfided palladium was inhibited.

Key words: Palladium; Ceria; Hydrodesulfurization; Sulfur tolerance