

AuPd/SiO₂ 催化剂用于无溶剂条件下分子氧液相氧化甲苯

廖卫平, 李 扬, 赵星岭, 金明善, 吕宏缨, 索掌怀*

(烟台大学 应用催化研究所, 山东 烟台 264005)

摘要: 采用浸渍法和溶胶负载法制备了一系列 Au-Pd 双金属催化剂, 用氮吸附法, X 光粉末衍射 (XRD)、程序升温还原 (TPR), 扫描电镜 (SEM) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 对催化剂进行了表征. 以分子氧为氧化剂, 在无任何其它溶剂存在的条件下, 考察了催化剂制备方法、不同类型载体、Au/Pd 原子比、浸渍顺序、活化温度、催化剂用量及反应时间等多种因素对甲苯选择氧化反应的影响. 实验结果表明: 对 SiO₂ 载体, 以共浸渍法制备的催化剂活性和选择性最好; TiO₂ 载体, 以溶胶负载法制备的催化剂活性和选择性较好; AuPd 双金属催化剂比单金或者单钯催化剂具有更好的催化活性. 其中 AuPd/SiO₂-I 催化剂使甲苯转化率达到 56.8%, 苯甲酸苄酯的选择性为 91.3%, TON 值为 3692. AuPd/SiO₂-I 催化剂中氧化态的钯和零价金更利于催化剂中的电子传递从而利于催化氧化反应的进行.

关键词: AuPd 双金属催化剂; 选择氧化; 甲苯

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

利用石油化工和煤化工中大量产生的甲苯制备苯甲醇、苯甲醛、苯甲酸和苯甲酸苄酯等精细化工中间体和产品, 在工业生产上具有十分重要的意义. 目前, 甲苯选择氧化已经成为甲苯深加工利用的重要途径之一, 其中, 甲苯液相氧化法被认为是以甲苯为原料, 在较温和的反应条件下, 高选择性地生成“无氯”产品的最有吸引力的合成方法, 而此法的关键是研发高效催化剂^[1].

近年来, 对甲苯液相氧化催化剂的研究已经取得了一些成果. 目前主要使用的氧化剂有双氧水和氧气两种. 以双氧水为氧化剂, Du^[2]、Li 等^[3]研究了不同方法处理的 HZSM-5 催化剂、Ma^[4]、Fan 等^[5]研究了不同的杂多酸盐催化剂; Sun 等^[6]研究了 F 改性的 CuNiAl 水滑石催化剂在甲苯液相选择氧化中的催化性能. 以分子氧为氧化剂, Liu 等^[7]将 4-咪唑基甲基苄胺与二价铜形成的化合物嵌入介孔 SiO₂, 在室温下反应将甲苯选择性氧化成苯甲醇和苯甲醛; Yan 等^[8]用向溶剂中添加乙酸酐的方法提高了 Co/Mn/Br 催化剂在甲苯选择性氧化中苯甲醛的选择性和产率; Zhang 等^[9]以乙酸钴和溴苄为催化剂, 用 4-N,N-二甲氨基吡啶来促进甲苯氧化

反应, 在无溶剂条件下取得了较高的甲苯转化率和对苯甲醇的选择性. 这些催化剂虽然有一些不错的表现, 但仍存在着反应选择性较差, 转化率较低, 反应时间过长, 或者催化剂制备过程复杂, 反应过程中需要使用溶剂以及不能重复利用等缺点; 而且与分子氧相比, 用双氧水为氧化剂, 成本较高. 因此, 以分子氧为氧化剂, 在无溶剂和较低温度下实现甲苯液相选择氧化, 既是甲苯深加工生产绿色化的发展方向, 也是甲苯选择氧化催化剂研究亟待解决的难题.

负载型金、钯以及金钯双金属催化剂已经引起催化界的广泛关注^[10-13], 其独特的催化活性和选择性也开始引起甲苯液相氧化领域研究者的重视. Fu 等^[14]研究了 TiO₂ 负载的钯催化剂用于空气液相氧化甲苯, 虽然对于苯甲醛有较高的选择性, 但无论是催化剂用量增大还是反应时间的延长, 都无法解决甲苯转化率低的问题. Jiang 等^[15]研究了 Au/MnO₂ 催化剂用于氧气液相氧化甲苯, 其中, Au/ γ -MnO₂ 在苯甲醛的选择性和甲苯转化率上都有较好表现, 但也存在反应时间长和转化率低的问题. 相对于单一活性组分, 金钯双金属催化剂表现

收稿日期: 2016-04-29; 修回日期: 2016-06-03.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21273193) (Foundation: This work was supported by Natural Science Foundation of China (Grant 21273193)).

作者简介: 廖卫平 (1966-), 女, 高级实验师, 理学硕士 (LIAO Wei-ping, female, born in 1966, senior lab master, master of science degree).

* 通讯联系人, 13954527752, ytzhsuo@sina.com; zhsuo@ytu.edu.cn.

出更加优越的性能,其在醇类氧化上的表现已有报道^[16-17]. Kesavan 等^[18]用溶胶负载法制备了 Au-Pd/C 和 Au-Pd/TiO₂ 催化剂,在无溶剂条件下用分子氧催化氧化甲苯,甲苯的转化率比相同方法制备的单金、单钯催化剂有明显的提高,其产物主要是苯甲酸苄酯.

我们研究制备的 Au-Pd/SiO₂ 催化剂在 CO 氧化和噻吩加氢脱硫反应中都显示出较好的催化活性^[19-21]. 在前期研究的基础上,将金钯双金属催化剂用于甲苯液相催化氧化,对载体的选择和催化剂制备方法进行探索,以期获得在甲苯液相催化氧化反应中更具催化活性和更好选择性的催化材料.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

选用商用活性炭(AC)、氧化钛(CAS#1317-80-2,美国什特雷姆化工公司)、二氧化硅(青岛海洋化工集团)和自制氧化锌四种不同载体. 分别用改性的浸渍法^[22]和溶胶负载法^[18]制备催化剂. 1) 浸渍法样品名后标记-I,分为同步浸渍和分步浸渍. 活性组份的浸渍顺序,先金后钯记为 Au-Pd,先钯后金记为 Pd-Au,同步浸渍记为 AuPd,活性组分后面的数值表示浸渍后的焙烧温度. 如 Au300-Pd400 表示先浸渍金 300 °C 焙烧再浸渍钯 400 °C 焙烧. 2) 溶胶法样品名后标记-S,保护剂为 PVA (Au+Pd/PVA = 2/1 质量比),还原剂为 NaBH₄ (Au + Pd/NaBH₄ = 1/4 摩尔比). 活性金属元素的总质量分数为 1%,除特殊注明外,双金属催化剂的金钯质量比为 1:1. 选择活性较高的催化剂制备相应的单活性组份催化剂做对照.

1.2 催化剂的表征

样品的比表面积和孔径分布用氮吸附法在 NOVA 3000e 物理吸附仪(美国康塔公司)上测定,测定温度-196 °C. 样品的 X 射线衍射测试(XRD)在 XRD-6100 型 X 射线粉末衍射仪(日本岛津公司)上进行物相分析, Cu K_α 射线,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描范围 10°~80°. 样品的程序升温还原(TPR)实验在 TP-5000(天津先权公司)多用吸附仪上进行,样品质量为 300 mg,还原气为 10% H₂-90% Ar 混合气,流速 20 mL·min⁻¹,升温速率为 10 °C·min⁻¹. 扫描电镜(SEM)在 SU8020 型冷场发

射扫描电镜(日本日立公司)上完成. X 射线光电子能谱(XPS)在 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔公司)上完成.

1.3 催化剂活性评价

催化剂的活性评价在 100 mL 高压反应釜中进行. 甲苯 10 mL,氧化剂 O₂,反应压力 1 MPa,磁力搅拌,反应温度 160 °C,反应时间为升温至 160 °C 后开始计时. 以 SiO₂ 为载体的催化剂取粒径 0.900~0.450 mm 的样品,其余催化剂均为粉末样品.

使用 GC-950 气相色谱仪(海欣色谱仪器有限公司)分析反应后的产物. SE-S4 交联高效毛细管色谱柱(南京伽诺色谱技术有限公司),FID 检测器. 各组分含量采用外标法进行计算.

2 结果与讨论

2.1 不同载体和负载法对金钯双金属催化剂的影响

选用 4 种载体通过两种不同的活性组分负载方法制备了两组催化剂. 从表 1 中的数据可以看出,在一系列催化剂中,具有最好的催化活性和对苯甲酸苄酯的选择性的是以二氧化硅为载体,采用共浸渍法制备的金钯双金属催化剂,其次是以氧化钛为载体,采用溶胶负载法制备的金钯双金属催化剂. 因此,我们着重对这两种催化剂进行了相应的表征实验和活性比较.

2.2 催化剂的表征结果

2.2.1 N₂ 吸附结果 从 N₂ 吸附结果来看,由于活性组分的负载量很低,因此载体负载前后的比表面积和孔径等没有明显变化. 活性炭和 SiO₂ 具有较大的比表面积,而 TiO₂ 和 ZnO 的比表面积较小,但从催化剂的活性来看,比表面和孔径大小,不是影响催化剂活性的主要因素. 对于 AuPd/SiO₂-I 来说,其载体较大的比表面积、合适的孔径和充足的孔体积有利于活性组分的分散和催化反应的进行,此外,合适的表面酸性位也有利于活性相的分散和提高催化剂的活性^[23-24]. 我们采用的粗孔 SiO₂,其表面酸性以中等酸强度及弱酸强度的酸中心为主^[25]. 采用相同的 SiO₂ 载体,用溶胶凝胶法制备的催化剂活性却明显低于浸渍法制备的催化剂,说明制备方法引起的活性相状态变化对催化剂活性的影响更加明显.

表 1 不同载体和不同负载方法对的金钯双金属催化剂活性的影响

Table 1 Effect of the supporters and preparations on the catalytic performance of samples

Sample	Conversion of toluene/%	Selectivity/%				
		Benzyl alcohol	Benzaldehyde	Benzoic acid	Benzyl -benzoate	Others
AuPd/AC-I	1.1	6.1	39.4	0	48.8	5.7
AuPd/TiO ₂ -I	4.7	0	5.4	0	52.3	42.3
AuPd/SiO₂-I	12.4	0	2.2	0	86.7	11.1
AuPd/ZnO-I	1.7	1.6	19.4	0	63.3	15.7
AuPd/AC-S	5.4	2.0	14.5	0	70.5	13.0
AuPd/TiO₂-S	5.6	0.3	7.0	0	80.3	12.4
AuPd/SiO ₂ -S	3.4	0	9.2	0	63.8	27.0
AuPd/ZnO-S	3.6	3.7	15.4	0	71.2	9.7

Reaction conditions: Catalyst 0.2 g, toluene 10 mL, T=160 ℃, t=6 h

表 2 载体和催化剂的比表面积、平均孔径和孔体积

Table 2 Textural properties of supports and catalysts

Support/Catalyst	Surface area/(m ² · g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ · g ⁻¹)	Pore diameter/nm
AC/AuPd/AC-I	796.0/789.5	0.03/0.03	0.2/0.2
TiO ₂ /AuPd/TiO ₂ -I	7.1/7.5	0.01/0.01	5.6/5.3
SiO ₂ /AuPd/SiO ₂ -I	392.9/390.0	0.99/0.97	10.1/9.9
ZnO/AuPd/ZnO-I	53.0/54.6	0.20/0.21	15.1/15.4

2.2.2 XRD 表征结果 从 TiO₂ 及其负载的催化剂的 XRD 谱图(图 1)可以看出,所有衍射峰均为锐钛矿型TiO₂的特征衍射峰.负载金以后,由于可

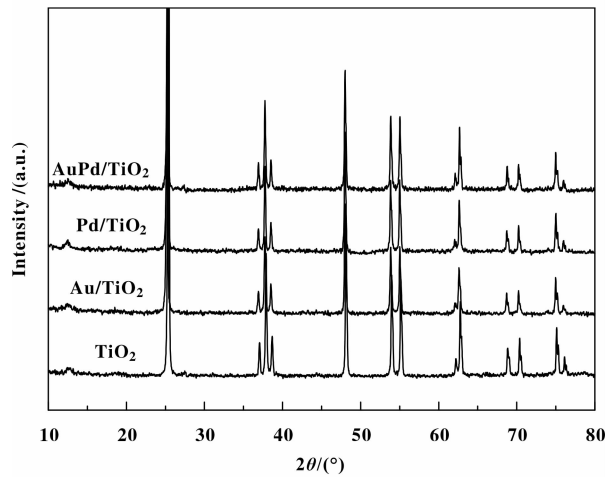


图 1 TiO₂ 及其负载的催化剂样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of TiO₂ and its supported catalysts

能在 37.9°出现的具有最大衍射强度的 Au(111)的特征衍射峰和 TiO₂的特征衍射峰重叠,而在 44.6°

附近也没有出现 Au(200)特征衍射峰,因此很难判断是否存在金的特征衍射峰.也没有出现 Pd 或 PdO 的特征衍射峰.而以 SiO₂ 为载体的催化剂的 XRD 谱图中, SiO₂ 为无定形态,同样没有出现 Au 和 Pd 或 PdO 的特征衍射峰^[21].两组样品均不能检测到 Au 和 Pd 物种的特征衍射峰,除了活性组分处于较好的分散状态外,更主要的原因是催化剂样品中 Au 和 Pd 负载量很小.

2.2.3 SEM 表征结果 从 SEM 表征结果(图 2)来看, AuPd/SiO₂-I 中 AuPd 粒子出现明显的团聚现象,粒径大约在 10~200 nm 之间, AuPd/TiO₂-S 中 AuPd 粒子较小,多在 10 nm 以下,分散也很好.结合催化剂的活性反应数据,更小的 AuPd 粒子并没有产生更好的催化活性,因此,催化剂的活性不仅是取决于 AuPd 粒子的大小,除了活性金属粒径大小、载体的比表面积、孔径以及载体的酸性位以外,活性相状态也许对催化剂的活性起到至关重要的作用.

2.2.4 TPR 表征结果 图 3 是 AuPd/SiO₂-I 和 AuPd/TiO₂-S 以及它们对应的单金属催化剂的 H₂-TPR 图谱.可以看出, Au/SiO₂-I 在 300 ℃ 以下没有

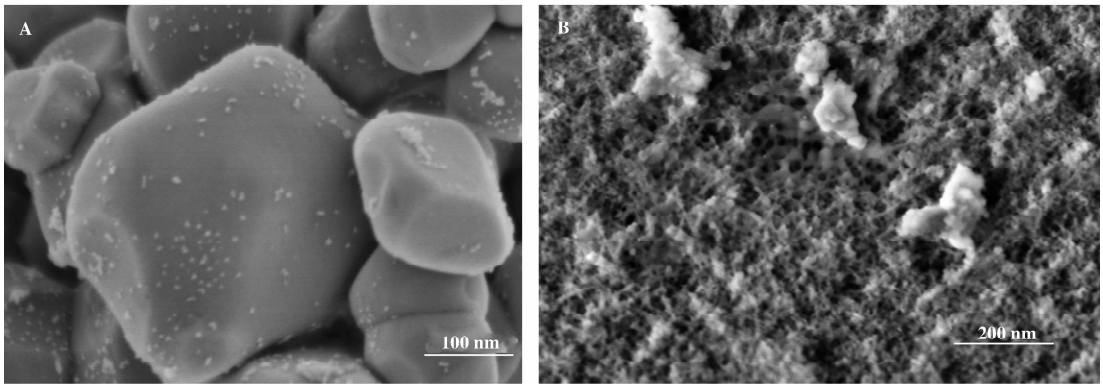


图 2 AuPd/TiO₂-S (A) 和 AuPd/SiO₂-I (B) 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of AuPd/TiO₂-S (A) and AuPd/SiO₂-I (B)

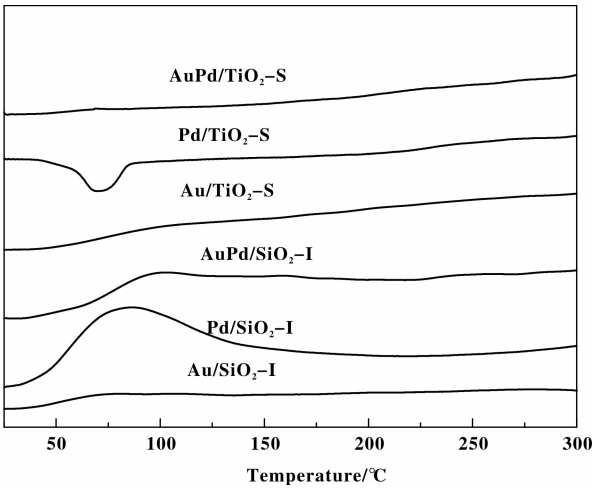


图 3 催化剂样品的 TPR 图谱

Fig. 3 TPR profiles of catalyst samples

金物种的还原峰, Pd/SiO₂-I 在 84 °C 出现明显的还原峰, 在 AuPd/SiO₂-I 中, 该还原峰略向高温方向移动至 99 °C. 说明浸渍法制备的单金、单钯及金钯双金属催化剂中, 钯是以氧化态而金是以零价存在. Au⁰ 和 PdO 可能是 AuPd/SiO₂-I 催化剂的活性相. Au/TiO₂-S、Pd/TiO₂-S 和 AuPd/TiO₂-S 在 300 °C 以下都没有金或钯物种的还原峰, 可能金和钯都是以零价存在的. Pd/TiO₂-S 在 70 °C 处出现的 H₂ 放出峰可以解释为钯物种在升温前与 H₂ 结合生成的 PdH_x 在 70 °C 时分解^[21-22].

2.2.5 XPS 表征结果 由于 Au 4f_{5/2} 的标准结合能(87.7 eV)与 Pd 4S(88.2 eV)相近, Pd 3d_{5/2} 的标准结合能(335 eV)与 Au 4d_{5/2}(334 eV)相近, 因此, 选择 Au 4f_{7/2} 和 Pd 3d_{3/2} 结合能为主要参考值. 实验测得的 AuPd/TiO₂-S 中 Au 4f_{7/2} 的结合能为

83.23 eV, 明显低于 Au⁰ 的标准结合能 84.0 eV, 呈现 Au^{δ+} 的特征; Pd 3d_{3/2} 结合能为 340.14 eV 与 Pd⁰ 的标准结合能很接近. 在其 TPR 表征结果中, 也没有出现金或钯的氧化态可能出现的氢还原峰, 因此可以断定, 在 AuPd/TiO₂-S 中 Au^{δ+} Pd⁰ 为活性相^[13,21,23]. 在 Au/SiO₂-I 中 Au 4f_{7/2} 的结合能为 83.96 eV, 与 Au⁰ 的标准结合能 84.0 eV 相一致; Pd 3d_{3/2} 结合能为 341.62 eV 比 Pd⁰ 的标准结合能 340.3 eV 明显向高结合能方向位移, 其 Pd 3d_{5/2} 结合能为 336.17 eV, 也明显高于其标准结合能(335 eV), 这一特征峰位置符合 Pd²⁺ 的特性. 在其 TPR 表征结果中, 没有出现金物种的还原峰但有明显的钯物种的还原峰, 因此可以断定, 在 AuPd/SiO₂-I 中 Au⁰ Pd²⁺ 为活性相^[19,23-24].

2.3 活性组分的影响

从图 5 可以看出, 两种方法制备的单金或者单钯催化剂, 催化活性都明显低于相应的金钯双金属催化剂. 单金催化剂对苯甲醛的选择性较好, 但甲苯转化率较低. 金钯双金属催化剂对苯甲酸苄酯的选择性较高, 而且甲苯的转化率也较高. 结合 TPR 表征数据可以看出, AuPd 双金属催化剂中活性组分存在着明显的相互作用, 正是这种相互作用使得双金属催化剂的活性和选择性都明显优于单金属催化剂. 其中, AuPd/SiO₂-I 催化剂具有最好的催化活性, 甲苯的转化率和对苯甲酸苄酯的选择性都最高. 结合 XPS 分析, 我们认为, AuPd/SiO₂-I 中的 Au⁰ Pd²⁺ 活性相, 更有利于甲苯氧化反应的进行. 因此, 我们着重研究了 AuPd/SiO₂-I 催化剂在制备和用于甲苯液相氧化时一系列的影响因素.

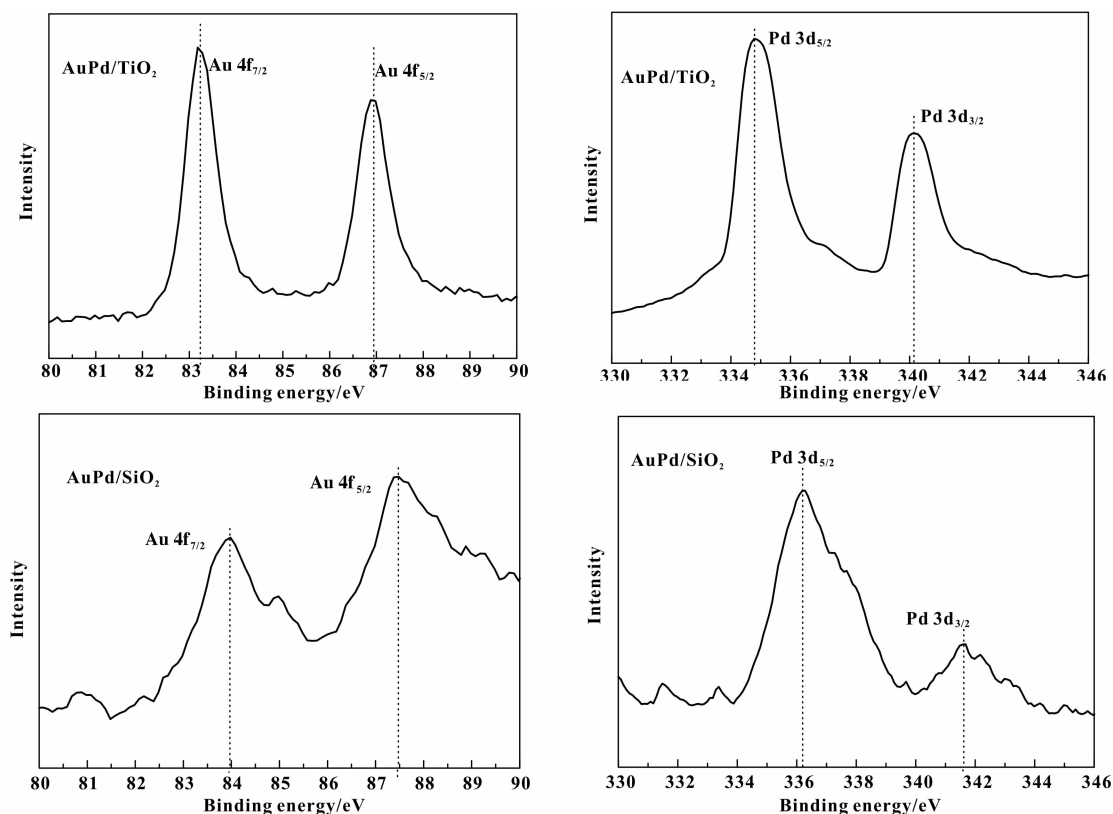


图4 AuPd/TiO₂-S 和 AuPd/SiO₂-I 样品的 Au 4f 和 Pd 3d XPS 图谱

Fig. 4 Au4f and Pd 3d XPS spectra of AuPd/TiO₂-S and AuPd/SiO₂-I

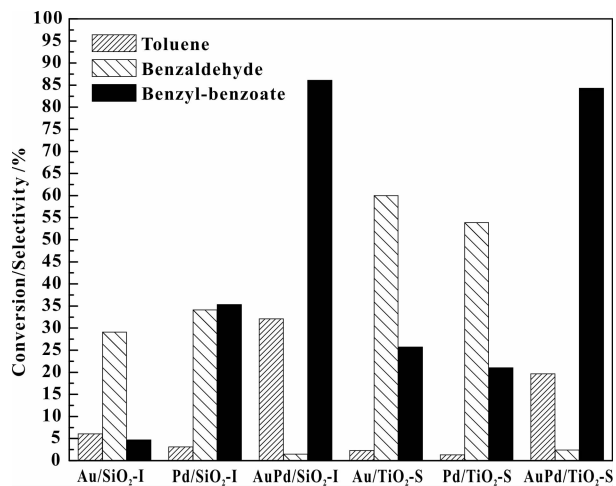


图5 金钯双金属催化剂与相应的单活性组份催化剂的活性对比

Fig. 5 Catalytic performance of monometallic and AuPd bimetallic catalysts

(Reaction conditions: Catalyst 0.2 g, toluene 10 mL, T=160 °C, t=24 h)

2.4 金钯比的影响

图6 为催化剂 AuPd/SiO₂-I 中两种活性组分的质量比对催化剂活性的影响. 从图中的数据可以看

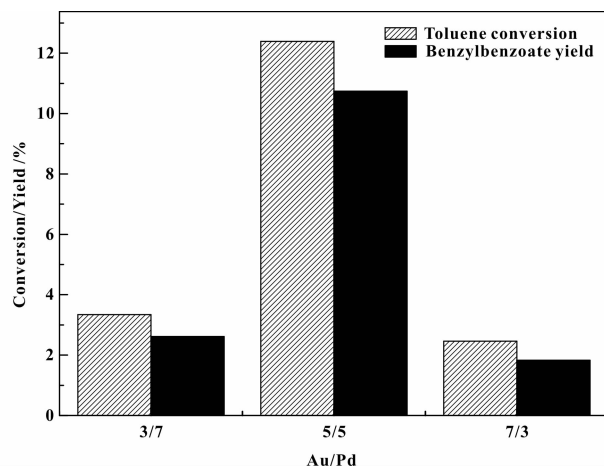


图6 金钯比对催化剂活性的影响

Fig. 6 Catalytic performance of catalysts with different

Au/Pd mass ratios

(Reaction conditions: Catalyst 0.2 g, toluene 10 mL, T=160 °C, t=6 h)

出, 金钯质量比为 5 : 5 时, 催化剂的活性明显较高. 这个结果与 Kesavan 等用溶胶负载法制备的 Au-Pd/C 和 Au-Pd/TiO₂ 催化剂用于甲苯液相氧化的研究结果相一致^[18]. 因此, 我们选用金钯质量比

为 5 : 5 的催化剂进行后续研究.

2.5 浸渍顺序和焙烧温度的影响

图 7 中的实验结果显示, 各种方法分步浸渍的催化剂活性都明显低于同步浸渍. 说明催化剂在制备过程中金钯活性组分之间的相互作用对催化剂的活性影响很大.

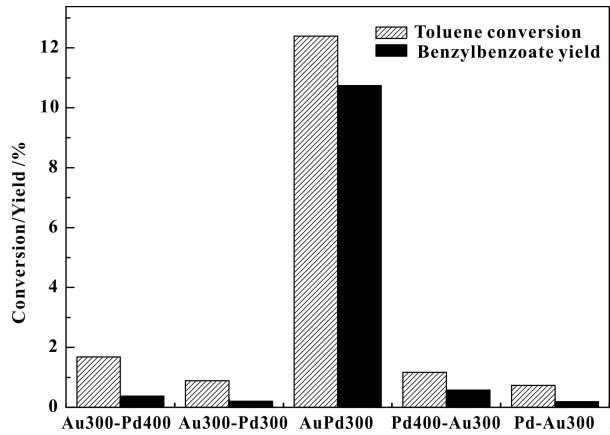


图 7 浸渍顺序和焙烧温度对催化剂活性的影响
Fig. 7 Catalytic performance of catalysts with different impregnation sequence and different calcination temperature
(Reaction conditions: Catalyst 0.2 g, toluene 10 mL, T=160 °C, t=6 h)

2.6 催化剂用量的影响

从图 8 的结果可以看出, 随着催化剂用量的增加, 甲苯的转化率逐渐提高, 但当催化剂用量为 0.2 g 时, TON 值最大, 此时苯甲酸苄酯的选择性也较高, 因此确定 0.2 g 为催化剂最佳用量.

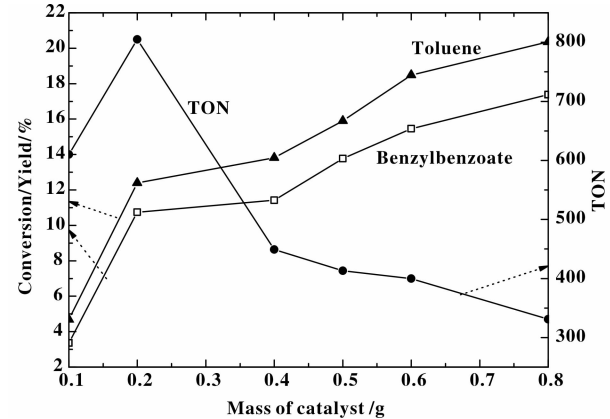


图 8 催化剂的用量对甲苯氧化的影响
Fig. 8 Catalytic performance of catalysts with different quantity
(Reaction conditions: toluene 10 mL, T=160 °C, t=6 h)

2.7 反应时间的影响

从图 9 可以看出, 随着反应时间的延长, 甲苯

的转化率逐渐提高, 且产物的选择性较好. 以上结果进一步地证明, AuPd/SiO₂-I 催化剂具有较好的催化活性和对苯甲酸苄酯的选择性.

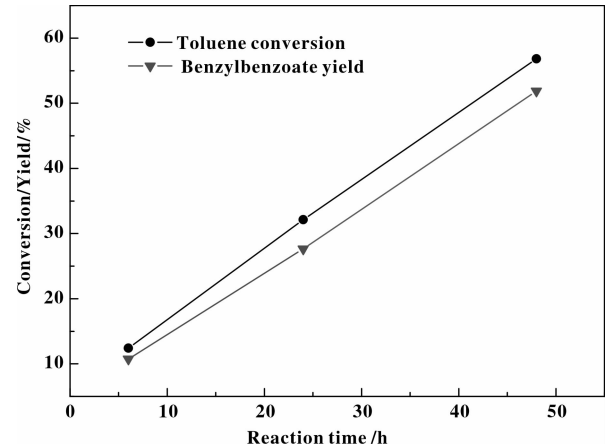


图 9 反应时间对甲苯氧化的影响
Fig. 9 Catalytic performance of catalysts with different reaction time
(Reaction conditions: Catalyst 0.2 g, toluene 10 mL, T=160 °C)

2.8 催化剂的稳定性

从图 10 可以看出, 催化剂重复使用 3 次, 催化剂的活性略有下降但不明显. 说明 AuPd/SiO₂-I 催化剂具有较好的稳定性.

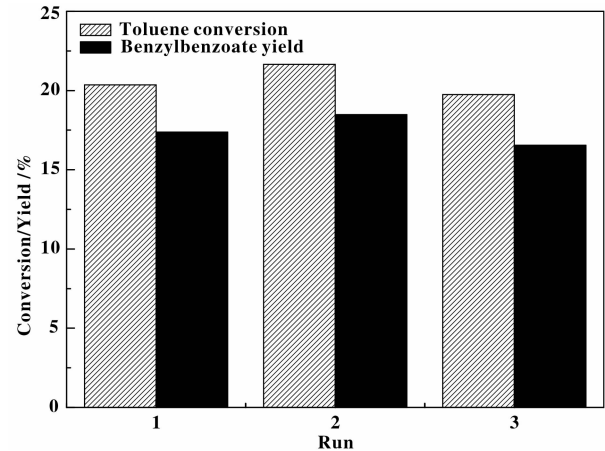


图 10 催化剂的重复使用性能
Fig. 10 Recyclability of the Catalytic
(Reaction conditions: Catalyst 0.8 g, toluene 10 mL, T=160 °C, t=6 h)

3 结论

采用共浸渍法制备的 AuPd/SiO₂-I 双金属催化剂, 在以分子氧为氧化剂, 无任何其它溶剂存在下的甲苯液相氧化反应中表现了较高的催化活性和选

择性. 其催化性能明显优于相同方法制备的 Au、Pd 单金属催化剂; 也优于溶胶负载法制备的 AuPd/TiO₂-S 双金属催化剂. 从活性数据和表征结果可以看出, AuPd 双金属催化剂的金属粒子尺寸大小和分散均匀程度并不是其在甲苯液相氧化反应中催化性能的决定性因素. 除载体的比表面积、孔径以及载体的酸性位对催化剂的活性影响以外, AuPd 活性组分的状态对催化剂的活性起到至关重要的作用. AuPd/SiO₂-I 中, Au⁰Pd²⁺形成的活性中心, 更利于催化剂中的电子传递从而利于甲苯液相催化氧化反应的进行.

参考文献:

- [1] a. Zhang Xin(张昕), Zhang Gui-quan(张贵泉), Lin Tao(林涛), *et al.* Advances in catalysts for liquid-phase selective oxidation of toluene [J]. *Chem Ind Eng Prog(China)*(化工进展), 2010, **29**(10):1890-1897.
b. Xu Yang-yang(徐阳阳), Liu Zi-li(刘自力), Xiong Xiao-long(熊小龙), *et al.* V-Mo-O Catalyst preparation and catalytic oxidation of toluene to benzaldehyde (V-Mo-O 催化剂的制备及催化甲苯合成苯甲醛的研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(1): 39-46.
- [2] Du B, Kim S I, Lou L L, *et al.* A simple and efficient zeolite catalyst for toluene oxidation in aqueous media [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2012, **425/426**: 191-198.
- [3] Li X, Lu B, Sun J, *et al.* Selective solvent-free oxidation of toluene to benzaldehyde over zeolite supported iron [J]. *Catal Commun*, 2013, **39**: 115-118.
- [4] Ma B C, Zhang Z X, Song W F, *et al.* Solvent-free selective oxidation of C-H bonds of toluene and substituted toluene to aldehydes by vanadium-substituted polyoxometalate catalyst [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2013, **368/369**: 152-158.
- [5] Fan Zong-liang(范宗良), Wang Xiao-rui(王小瑞), Li Gui-xian(李贵贤) *et al.* Catalytic oxidation of toluene to benzaldehyde over dawson-type heteropoly acid neodymium salt [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2012, **26**(1): 32-38.
- [6] Sun Wen(孙雯), Wang Xiao-li(王晓丽), Zhao zhen-hua(赵振华), *et al.* Selective oxidation of toluene to benzyl alcohol by F⁻ modified CuNiAl hydrotalcite compounds [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(1): 37-42.
- [7] Liu C C, Lin T S, Chan S I, *et al.* A room temperature catalyst for toluene aliphatic C-H bond oxidation: Tripod-
- al tridentate copper complex immobilized in mesoporous silica [J]. *J Catal*, 2015, **322**: 139-151.
- [8] Yan Jiu-juan(颜久娟), Wu Xian-kun(巫先坤), Zuo Gan-cheng(左淦丞) *et al.* A novel way of liquid phase oxidation of toluene to benzaldehyde with improved selectivity [J]. *J Nanjing Univer*(南京大学学报(自然科学)), 2014, **50**(2): 129-134.
- [9] Zhang Zhan(张展), Gao Jin(高进), Ma Hong(马红), *et al.* 4-N,N-Dimethylamino yridine promoted oxidation of toluene catalyzed by cobalt acetate and benzyl bromide [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2012, **33**(7): 1198-1202.
- [10] a. Duan K J, Liu Z M, Li J H, *et al.* Novel Pd-Au/TiO₂ catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x by H₂ [J]. *Catal Commun*, 2014, **57**: 19-22.
b. Wang Lin-lin(王琳琳), Wang Yun(王贇), Liao Wei-ping(廖卫平), *et al.* Ethanol electrocatalytic oxidation performance of carbon black-supported Pt-Sn bimetallic catalysts (炭黑负载 Pt-Sn 双金属催化剂对乙醇的电催化氧化性能) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(1): 35-44.
c. Shao Zheng-feng(邵正锋), Li Chuang(李闯), Liang Chang-hai(梁长海). Preparation of Pd-Fe catalysts via galvanic replacement reaction and their catalytic hydrogenation performance(置换反应制备 Pd-Fe 双金属催化剂及其催化加氢性能) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(1): 47-53.
- [11] Hutchings G J. Selective oxidation using supported gold bimetallic and trimetallic nanoparticles [J]. *Catal Today*, 2014, **238**: 69-73.
- [12] Kittisakmontree P, Yoshida H, Fujita S, *et al.* The effect of TiO₂ particle size on the characteristics of Au-Pd/TiO₂ catalysts [J]. *Catal Commun*, 2015, **58**: 70-75.
- [13] Tabakova T, Ilieva L, Petrova P, *et al.* Complete benzene oxidation over mono and bimetallic Au-Pd catalysts supported on Fe-modified ceria [J]. *Chem Engin J*, 2015, **260**: 133-141.
- [14] Fu B S, Zhu X W, Xiao G M. Solvent-free selective aerobic oxidation of toluene by ultra fine nano-palladium catalyst [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2012, **415/416**: 47-52.
- [15] Jiang F, Zhu X W, Fu B S, *et al.* Au/ γ -MnO₂ catalyst for solvent-free toluene oxidation with oxygen [J]. *Chin J Catal*, 2013, **34**(9): 1683-1689.
- [16] Cao E H, Sankar M, Nowickac E, *et al.* Selective suppression of disproportionation reaction in solvent-less benzyl alcohol oxidation catalysed by supported Au-Pd nanoparticles [J]. *Catal Today*, 2013, **203**: 146-152.

- [17] Nepak D, Darbha S. Selective aerobic oxidation of alcohols over Au-Pd/sodium titanate nanotubes [J]. *Catal Commun*, 2015, **58**: 149–153.
- [18] Kesavan L, Tiruvalam R, Rahim M H A, *et al.* Solvent-free oxidation of primary carbon-hydrogen bonds in toluene using Au-Pd alloy nanoparticles [J]. *Science*, 2011, **331**: 195–199.
- [19] Ma Chun-yan (麻春艳), Li Xin-hua (李新华), Jin Ming-shan (金明善), *et al.* Preparation of supported Au-Pd bimetallic catalyst and its catalytic activity for CO oxidation [J]. *Chin J Catal (China)* (催化学报), 2007, **28**(6): 535–540.
- [20] Ma Chun-yan (麻春艳), Jin Ming-shan (金明善), Liao Wei-ping (廖卫平), *et al.* Influence of pH value of gold solution on hydrosulfurization of thiophene over Au-Pd/SiO₂ catalyst [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2008, **22**(2): 153–157.
- [21] Suo Zhang-huai, Ma Chun-yan, Liao Wei-ping, *et al.* Structure and activity of Au-Pd/SiO₂ bimetallic catalyst for thiophene hydrosulfurization [J]. *Fuel Proc Technol*, 2011, **92**(8): 1549–1553.
- [22] Liao Wei-ping (廖卫平), Dong Yuan-yuan (董圆圆), Jin Ming-shan (金明善), *et al.* Preparation and characterization of Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts and their catalytic performance for CO oxidation and water-gas shift reaction [J]. *Chin J Catal (China)* (催化学报), 2008, **29**(2): 134–140.
- [23] He C, Li J R, Zhang X Y, *et al.* Highly active Pd-based catalysts with hierarchical pore structure for toluene oxidation: Catalyst property and reaction determining factor [J]. *Chem Engin J*, 2012, **180**: 46–56.
- [24] Popova M, Szegedi Á, Cherkezova-Zheleva Z, *et al.* Toluene oxidation on chromium- and copper-modified SiO₂ and SBA-15 [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2010, **381**(1/2): 26–35.
- [25] Xing Yan-ling (邢艳玲), Ren Jun (任军), Zhou Yuan (周媛), *et al.* 用 NH₃-TPD 研究 Al 掺杂对 SiO₂ 表面酸性的调变作用 [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2007, **21**(增刊): 301–302.
- [26] Silva A, Fajardo H, Balzer R, *et al.* Versatile and efficient catalysts for energy and environmental processes: Mesoporous silica containing Au, Pd and Au-Pd [J]. *J Pow Sour*, 2015, **285**: 460–468.
- [27] Sangeetha P, Shanthi K, Rama Rao K S, *et al.* Hydrogenation of nitrobenzene over palladium-supported catalysts—Effect of support [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2009, **353**(2): 160–165.
- [28] Zhang Z Y, Wang Y, Li X, *et al.* Synergistic effect on Au-Pd bimetallic catalyst during oxidation of benzyl alcohol to sodiumbenzoate [J]. *Chin J Catal (China)* (催化学报), 2014, **35**(11): 1846–1857.
- [29] He Z F, He Z R, Wang D, *et al.* Mo-modified Pd/Al₂O₃ catalysts for benzene catalytic combustion [J]. *J Envir Sci*, 2014, **26**(7): 1481–1487.

AuPd/SiO₂ Catalyst for Selective Solvent-Free Oxidation of Toluene by Dioxygen

LIAO Wei-ping, LI Yang, ZHAO Xing-ling, JIN Ming-shan, LV Hong-ying, SUO Zhang-huai^{*}
(*Institute of Applied Catalysis, Yantai University, Yantai 264005, China*)

Abstract: A series of Au-Pd bimetallic catalysts were prepared respectively by modified impregnation and sol immobilization methods. In order to study the textural, structural and redox properties, the samples were characterized by nitrogen adsorption, X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR), scanning electro microscope (SEM) and X-ray electron spectroscopy (XPS). The effects of preparation methods, different supporters, atomic ratio of Au/Pd, impregnation sequence and activation temperature on the activity for solvent-free toluene oxidation with dioxygen were investigated. The results showed that, for impregnation method, the catalyst supported by SiO₂ represents the best activity and selectivity; for sol immobilization method, TiO₂ is the preferable support. AuPd bimetallic catalysts presents better activity than monometallic catalysts. AuPd/SiO₂-I is an effective catalyst exhibiting 56.8% conversion of toluene, 91.3% selectivity to benzylbenzoate and the TON values can be achieved 3 692. Au⁰ and PdO are the active phases in AuPd/SiO₂-I catalyst. These phases seem to be beneficial to the electron transfer and in favour of the activity of the catalyst.

Key words: Au-Pd bimetallic catalyst; selective oxidation; toluene