文章编号: 1001-3555(2021)03-0226-09

# Au/HZSM-5催化剂上Si-O(H)-Au的酸性和脱氢性能研究

高希然,迪丽努尔,方亚平,艾沙·努拉洪\*

(新疆大学化工学院,煤炭洁净转化与化工过程新疆维吾尔自治区重点实验室,新疆乌鲁木齐 830046)

摘要: 以尿素为沉淀剂,采用负压沉积沉淀法将 Au负载于不同载体,分别制备了 Au/HZSM-5、Au/SiO<sub>2</sub> 及 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂.采用X 射线粉末衍射、透射电镜、NH<sub>3</sub>-程序升温脱附、红外羟基和原位吸附吡啶红外羟基等技术对催化 剂进行了表征,探究了 Au 对不同载体的作用,并用脉冲微反装置评价了催化剂对正丁烷脱氢反应的性能.结果表明,相较于其他载金催化剂,Au/HZSM-5酸性较强,Au与HZSM-5相互作用后会形成 Si-O(H)-Au 基团,该活性相对 正丁烷脱氢起到一定的促进作用.

关键词: Au/ HZSM-5; 负压沉积沉淀法; Si-O(H)-Au基团; 脱氢性能; 正丁烷

中图分类号:TQ546 文献标志码:A **DOI**: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.03.003

早期研究者认为金是惰性的,很少将其运用于 催化反应体系.后来研究中发现,负载在某些载体 上的纳米金粒子具有优异的低温氧化反应性能,金 的这种特性引起了人们的广泛关注<sup>[1-3]</sup>.

纳米金催化剂的应用范围较广,在许多反应中显示出较好的性能,特别是在 CO 低温氧化、CO<sub>2</sub> 加 氢制甲醇、乙炔氢氯化、醇类的氧化及烃类催化分 解等反应体系中,目前研究者发现纳米金催化剂在 石油化工和精细化工领域有着较广的应用前景<sup>[4-6]</sup>. 纳米金催化剂的制备方法有很多,目前所涉及到的 制备方法主要有沉积沉淀法、共沉淀法和离子交换 法等<sup>[7-8]</sup>.

目前,大多数关于载金催化剂的研究都集中在 使用金属氧化物作为载体,通过金属改性调节催化 剂的酸强度和孔结构,从而提高反应性能<sup>[9-13]</sup>.但 关于金负载在沸石分子筛载体,金催化剂活性相结 构的本质、金与分子筛载体之间的相互作用以及金 催化剂活性相结构同催化脱氢性能方面的研究鲜有 报道<sup>[14-17]</sup>.选择合适的载体对于提高负载型纳米金 催化剂的活性十分关键.Au/HZSM-5 催化剂是一种 双功能催化剂,具有酸中心和金属中心,其中分子 筛提供 C – C 键断裂所需的酸中心,而金属 Au 对 反应分子中的 C – H 键具有一定的活化作用<sup>[18-21]</sup>. 采用负压尿素沉积 - 沉淀法制备了负载型金催 化剂,并用正丁烷脱氢反应为探针反应,考察正丁 烷脱氢过程中金催化剂的作用,结果发现,纳米金 催化剂对正丁烷脱氢反应性能具有一定的促进作 用,为了进一步探究反应机理,采用原位红外等表 征手段,对负载型金催化剂的结构、酸性和物化性 能进行了探讨.

# 1 实验部分

#### 1.1 沸石分子筛催化剂的制备

原料纳米级 ZSM-5 分子筛从大连理工大学购 得,晶粒度在 20~50 nm 之间, nSiO<sub>2</sub>/nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=30.将 纳米级 ZSM-5 分子筛原粉置于马弗炉中,程序升 温室至 540 ℃煅烧 6 h 脱除有机摸板剂和其他杂 质.再对 ZSM-5 分子筛进行氨交换以及酸扩孔等常 规方法处理后得到纳米级 HZSM-5 沸石分子筛催化 剂<sup>[22]</sup>.在特制的密闭容器中,依次加入相同质量的 载体和尿素(H<sub>2</sub>NCONH<sub>2</sub>, AR,天津市北联精细化学 品开发有限公司),在连续搅拌的条件下抽真空 2 h 后,加入四氯金酸(HAuC<sub>14</sub> · 4H<sub>2</sub>O, AR,北京欣赛 维化学科技有限公司)溶液(24.26 mmol/L),加入 一定量的去离子水,将混合溶液在 70 ℃ 下持续搅 拌 2 h 后静置降至室温.用去离子水洗涤过滤除去

收稿日期:2020-11-08;修回日期:2021-01-13.

基金项目: 新疆维吾尔自治区重点实验室开放课题(2017D04005); 国家自然科学基金(21563028) (The project was supported by the Xinjiang Uygur Autonomous Region Open topic of Key Laboratory (No 2017D04005) and the National Natural Science Fund (No. 21563028)).

作者简介:高希然,女,硕士生,研究方向:工业催化方向,E-mail: 313149626@qq.com (Gao Xi ran, female, Master student, direction of industrial catalysis, E-mail: 313149626@qq.com).

<sup>\*</sup> 通讯联系人, E-mail: aisa705@163.com.

氯离子,并将混合液洗涤至完全中性.将所得样品 置于电热鼓风干燥箱中,在80℃的条件下干燥12 h,取出样品置于马弗炉中,设置程序升温至540 ℃后煅烧6h,制得样品Au/HZSM-5催化剂<sup>[22-24]</sup>. Au/SiO<sub>2</sub>和Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂也用同样的方法制备.

#### 1.2 沸石分子筛催化剂的表征

催化剂的 XRD 分析:采用日本 Rigaku 公司的 D/max-2400 X 射线扫描衍射仪进行催化剂的物相 分析,该方法主要是观测分子筛的拓扑结构和结晶 度.扫描范围为 2 θ = 4°~80°,扫描步幅为 0.02 (°)/min.

催化剂酸强度的测定: 氨程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)在自制的程序升温脱附装置上进行,将样品 研磨均匀,放入压片机压片,将所制得的片磨碎, 过 0.450~0.280 mm.称取 100 mg 样品置于 U 型内经 约为 5 mm 的石英管反应器内,吹扫 1 h,此时反应 条件为 He 气氛、600 ℃下,再降至 150 ℃,断开 桥流信号,注入 NH<sub>3</sub> 至体系饱和,经 He 气吹扫除 去物理吸附的 NH<sub>3</sub> 后,以 13 ℃/min 的速度升温至 700 ℃,在此过程中 N<sub>2</sub>流速为 20 mL/min,脱附后 的 NH<sub>3</sub> 进检测仪进行检测. 催化剂的比表面积:采用美国 Quantachrome 公司生产的 AUTOSORB-1 吸附仪进行物理吸附测定并计算催化剂的比表面积.

催化剂的羟基表征和吡啶吸附原位红外表征: 采用真空红外光谱法,在美国 Nicolet 公司 is10 型 傅立叶变换红外光谱仪上进行检测,仪器分辩率 4.0 cm<sup>-1</sup>,扫描范围为 8000~400 cm<sup>-1</sup>.主要操作为: 将研磨均匀的样品 Au/HZSM-5 催化剂粉末压成约 10 mg 的自支撑薄片,在红外池中逐步升温至 300 ℃并抽真空脱气,在高真空度(10<sup>-3</sup> Pa)下抽空脱 附 4~5 h,然后降到室温,在室温条件下测定原位 红外羟基谱图.得到了原位红外羟基谱图.而后在 室温下,吸附吡啶 30 min,升温脱附,分别于 150、 250、300 和 450 ℃下脱附后,冷却到室温.开始对 吡啶进行红外测试.采用以上相同的仪器及操作条 件,HZSM-5 催化剂在室温下吸附 30 min 正丁烷, 进行表征.

#### 1.3 催化剂的正丁烷脱氢反应性能评价

催化剂评价是在自建的固定床脉冲微反装置上进行,装置示意图见图 1.





评价反应的原料气为碳四饱和烃(由山东齐 旺达石油化工有限公司提供),碳四饱和烃气体 的组成为:93.34% n-C4;4.62% i-C4;1.04% C4.将 不同载金催化剂样品进行压片,粉碎筛分处理至 0.450~0.280 mm,取100 mg催化剂放入U型反应 管底部,将反应管两端用适量的石英棉填充,防止 粉末堵塞反应管.通过脉冲法进料,进料量为0.5 mL,反应在常压氮气气氛下进行.在开始反应前, 催化剂应在反应温度下,用氮气持续吹扫 30 min 以上,再通入原料进行评价反应.目标产物为芳烃 和烯烃,反应结束后,产物及其未参加反应的原 料气用 GC7890F 气相色谱仪(OV-101 毛细管柱 50 m×Φ0.20 mm×0.5 μm, FID 检测器)进行分析.

# 2 结果与讨论

## 2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD表征 图 2 为 Au/HZSM-5、Au/SiO<sub>2</sub>及 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的 XRD 谱图.由图 2 可知,图 2 是



图2 不同载体载金催化剂的XRD谱图

Fig.2 XRD spectra of different supported Au catalysts (1) HZSM-5; (2) 2.0%Au/HZSM-5;

(3) 2.0%Au/SiO<sub>2</sub>; (4) 2.0%Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

以SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和HZSM-5为载体,Au负载量为2.0%的催化剂的XRD 谱图,Au/HZSM-5催化剂在2θ为7.80°、8.70°、22.94°、23.60°和24.26°附近出现了典型的MFI特征衍射峰,杂质峰的背景信号较弱,表明催化剂的结晶度良好.3种载金催化剂均于2θ为38.80°、44.70°、65.10°和78.26°处出现了Au的特征峰,Au/HZSM-5催化剂在低角度下的特征峰值较HZSM-5有所减少,而高角度下的特征峰没有明显变化.说明HZSM-5催化剂经过Au改性后不会影响沸石的晶相,但会影响沸石的相对结晶度.

图 3 为不同载量 Au/HZSM-5 催化剂的 XRD 谱

图.由图3可以得出,当Au的负载量小于1.0%时, 几乎未出现Au的特征峰,随着负载量提高,Au的 特征峰逐渐出现,当负载量提高至2.0%时,开始 出现了明显的Au(111)晶面的衍射峰,并且随着 金负载量的增加,该特征峰强度降低.通过以上



图3不同负载量Au/HZSM-5的XRD谱图

Fig.3 XRD spectra of Au/HZSM-5 catalysts with different loadings  $% \mathcal{A}$ 

(1) 0%Au/HZSM-5; (2) 0.3%Au/HZSM-5;
(3) 2.0%Au/HZSM-5; (4) 3.0%Au/HZSM-5

变化可得,负载量低于2.0%时,催化剂中的负载 Au可能分布的较为均匀,而当负载量高于2.0% 时,催化剂开始出现了明显的Au(200)晶面的衍射 峰<sup>[25]</sup>,说明随着Au负载量的增加,催化剂的表面 可能出现了金属团聚现象,降低了金粒子在催化剂 表面的分散程度.

2.1.2 TEM 表征 分别对不同载体(载体分别为 HZSM-5、SiO<sub>2</sub>及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)负载金的催化剂进行透射电 镜表征,负载量为2.0%,表征结果如图4所示.由图 可见,经改性处理后,Au在不同载体上大体上分布 比较均匀,部分区域出现了团聚现象,这与XRD的 结果相一致.



图4不同载体载金催化剂的TEM图

Fig.4 TEM diagram of different supported gold catalysts (1) 2.0%Au/SiO<sub>2</sub>; (2) 2.0%Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (2) 2.0%Au/HZSM-5

2.1.3 不同负载量Au/HZSM-5沸石分子筛的孔结构 表1给出了不同负载量Au/HZSM-5催化剂的N<sub>2</sub>物理吸附结果.由表可知,Au/HZSM-5沸石分子筛的比表面积与Au的负载量有着明显的关联性.随着Au负载量的增加,催化剂的比表面积略微减小,说明Au能较好的负载在HZSM-5催化剂的孔道内. 说明在Au负载量较低时,Au在催化剂上分散比较 均匀,且Au金属进入了分子筛孔道内;当Au负载 量提高至于3.0%时,催化剂的微孔和比表面积并 没有出现较大变化,但催化剂的外表面积明显降 低.结合XRD表征结果可知,Au载量较高时颗粒可 能较大,大多数金离子负载于催化剂的外表面,可 能发生了团聚现象.

Table 1 The properties of adsorption Au/HZSM-5 with different Au loading									
Au loading /%(Mass fraction)	N <sub>2</sub> Adsorption								
	$S_{\mathrm{BET}}^{(1)}$	${S_{\mathrm{E}}}^{(2)}$	$\mathcal{V}_{\mathrm{pore}}^{(3)}$	${V_{ m meso}}^{(4)}$	$V_{ m micro}^{(5)}$				
	$/(m^2 \cdot g^{-1})$	$/(m^2 \cdot g^{-1})$	$/(cm^{3} \cdot g^{-1})$	$/(cm^{3} \cdot g^{-1})$	$/(cm^{3} \cdot g^{-1})$	-			
0	322	107	0.25	0.145	0.099				
0.3	311	122	0.37	0.284	0.084				
2.0	310	49	0.29	0.176	0.112				
3.0	299	29	0.28	0.164	0.114				

表1 不同负载量 Au/HZSM-5 沸石分子筛的吸附性质 Table 1 The properties of adsorption Au/HZSM-5 with different Au loadin

(1) Specific surface area calculated using BET method; (2) External surface area calculated using t-plot method; (3) Pore volume calculated using BJH method; (4) Mesopore volume calculated using BJH method; (5) Micropore volume calculated using BJH method; (6) Micropore volume calculated using BJH method; (7) Micropore volume calculated using BJH method; (8) Micropore volume calculated using B







HZSM-5 催化剂具有低温脱附峰和高温脱附峰 两种峰,其峰温分别为 230~250 ℃和 400~500 ℃. 其中,低温峰对应催化剂的弱酸中心,高温阶段 的峰对应催化剂的强酸中心<sup>[26]</sup>.图 5 为不同载金 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图,由图可知,同样出现 了两种脱附峰,与文献相一致.相对于 HZSM-5, Au/HZSM-5 催化剂的低温峰平移至更低温度的方向,强酸脱附峰平移至高温方向,低温和高温脱附峰均有增加,但强酸的增加更为显著,说明 Au 对HZSM-5 催化剂起到了调整酸性的作用.Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Au/SiO<sub>2</sub> 催化剂的酸中心数相对较少,对于正丁烷脱氢的探针反应体系来说,酸性对反应的影响较大,所以选择合适的载体尤为重要<sup>[27]</sup>.



图6 不同负载量的 Au/HZSM-5催化剂 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图 Fig.6 NH<sub>3</sub>-TPD spectra of Au/HZSM-5 of different loading catalyst

由图 6 提供的不同负载量 Au/HZSM-5 催化剂 的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图中可以看出,不同负载量的 Au/ HZSM-5 催化剂弱酸峰均向更低温度方向平移并增 加, 催化剂的强酸脱附峰也向高温方向平移并增 加,而强酸增加比弱酸的增加量更为明显,并随着 Au 负载量的增加而上升,但当 Au 负载量增加至 2.0% 以上,酸性的增加程度不是很明显.对此,我 们可以将吡啶的吸附红外表征和羟基的表征结果结 合起来,进行进一步的讨论.

图 7 给出了不同负载量的 Au/HZSM-5 催化剂 的吡啶红外表征谱图,在 Py-FTIR 谱图中,位于 1446~1457 cm<sup>-1</sup> 波数的谱峰带为 L 酸中心,表示 吡啶和分子筛上的 Lewis 酸性位结合形成的酸中 心,而1490 cm<sup>-1</sup> 波数的谱峰则是吡啶同时与催化 剂表面的L酸中心和B酸中心作用的结果,称之 为B-L酸中心;位于1540~1550 cm<sup>-1</sup>的谱峰是吡啶 和HZSM-5分子筛的B酸相互作用形成的B酸中心. 由图7中可以看出,Au负载量分别为0%、0.3%、 2.0%、3.0%的Au/HZSM-5催化剂,均在位于波 数为1546和1454 cm<sup>-1</sup>时出现了Lewis酸中心和 Brönsted酸中心.此外,在1640、1620 cm<sup>-1</sup>附近还出 现了其它谱峰,由文献[28]看出,1620和1635 cm<sup>-1</sup> 为吡啶阳离子特征峰,因此二者可以被认为是属于 B酸中心.

通过吡啶吸附对 Au/HZSM-5 进行表征,结果表明,代表 B 酸中心的 1546 cm<sup>-1</sup> 峰略微增加,代表





L酸中心的1454 cm<sup>-1</sup>附近峰均明显增加.这证明Au 物种会与HZSM-5发生相互作用,结果形成了强酸 中心性质,从而导致酸性的增强.由图7还可以看 出,随着Au负载量的增加,B酸中心也逐渐增加, 但当Au负载量增加至2.0%时,Au/HZSM-5催化剂 的B酸中心反而开始降低,说明Au可能会与催化 剂表面的B酸中心结合,导致B酸酸量的降低.随 着Au负载量的增加,代表B酸中心谱峰(1546 cm<sup>-1</sup>) 明显高于HZSM-5催化剂,并随着Au负载量的增加 而增加,当Au的负载量增加至2.0%以上,B酸酸 位并未发生明显的改变.

为了进一步确认 B 酸中心的来源,我们研究了不同负载型纳米金催化剂(催化剂分别为:HZSM-5、Au/HZSM-5、Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Au/SiO<sub>2</sub>)的羟基原位红外光谱,结果见图 8、图 9 和图 10.







图 8 为不同负载型纳米金催化剂的羟基原位红 外光谱图.由图可见,HZSM-5 的羟基特征峰十分 显著,其中位于 3662 cm<sup>-1</sup>处的峰归属为硅铝桥羟 基(Si – OH – Al),位于 3612 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰归 属为铝羟基(Al – OH)以及波数为 3743 cm<sup>-1</sup>处的 吸收峰归属为表面硅羟基(Si – OH).金对催化剂 进行改性后,负载量为 2.0%的 Au/HZSM-5 催化剂 在位于 3723 cm<sup>-1</sup>处出现了新的吸收峰.根据文献, Au 与 HZSM-5 催化剂作用后,3723 cm<sup>-1</sup>处形成的 吸收峰可归属为 Si-O(H)-Au<sup>[29-30]</sup>.但以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 SiO<sub>2</sub>做载体的载金催化剂并未出现 3723 cm<sup>-1</sup>处的 峰,这说明 Au/HZSM-5 催化剂有独特的 Si-O(H)-Au 结构,这也印证了 3723 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是 Au 与 HZSM-5 相互作用的结果.

图 9 为不同负载量 Au/HZSM-5 催化剂的羟基 原位红外谱图,由图可得,随着 Au 负载量的增加, 归属于 3723 cm<sup>-1</sup> 处 Si-O (H)-Au 的谱带强度也随 之增加,但 Au 负载量增加至 2.0% 后,Si-O (H)-Au 的吸收峰强度不再发生明显变化,位于 3743 cm<sup>-1</sup> 处的表面硅羟基(Si – OH)吸收峰强度却随 着 Au 负载量的增加而明显降低,这说明负载量会 影响 Si-O (H)-Au 的强度.将羟基原位红外谱图中 3723 cm<sup>-1</sup> 处的谱带进一步进行了归一化拟合处理 后如图 9 中的左图所示,由图可以看出 Au/HZSM-5 催化剂 3723 cm<sup>-1</sup> 处的谱带随着 Au 负载量的增加 呈先增加后降低的趋势.





Fig.10 Extracellular hydroxyl groups of pyridine adsorbed in situ

 $2.0\% {\rm Au/HZSM-5}$  catalyst at different temperatures

(1) Unabsorbed pyridine; (2) at 150 °C;
(3) at 250 °C; (4) at 450 °C

负载量为 2.0% 的 Au/HZSM-5 催化剂的原位吸 附吡啶脱附红外羟基谱图如图 10 所示.从不同温 度下脱附后的羟基红外谱图中可以得知,经过吸附 吡啶后,位于 3723 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰完全消失,这 说明位于 3723 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是具有酸性的.酸 的强度是由不同温度下脱附后检测的吸收峰强度来 证明<sup>[31-35]</sup>,150 和 250 ℃脱附的羟基红外谱图中的 3723 cm<sup>-1</sup>处的峰没有回复,而 450 ℃的 3723 cm<sup>-1</sup> 处的谱峰部分回复了,说明它具有中强酸性质,这 与羟基原位红外中硅羟基(Si – OH)的变化结果 一致.

### 2.2 3723 cm<sup>-1</sup> 谱带(Si-O(H)-Au) 同正丁烷脱氢的关系

探针反应以碳四饱和烃为原料,原料气组成为 93.34% *n*-CO<sub>4</sub>.表2给出了反应温度为550℃时正 丁烷在不同载金(负载量为2.0%)催化剂上的反应 结果.

由表2可知,相对于Au/SiO<sub>2</sub>和Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,Au/HZSM-5催化剂大大提高了正丁烷转化率,并且烯烃(主要为乙烯和丁烯)和芳烃选择性也明显提高,这说明载体本身的酸性和负载金后产生的中强酸对反应的影响比较大.对Au/HZSM-5而言,由于载体和负载金之间强相互作用而形成了Si-O(H)-Au活性相,从而促进正丁烷的脱氢反应.

#### 表2正丁烷在不同载金催化剂上的反应结果

Table 2 Reaction results of *n*-butane on Au catalysts supported on different supports

Sample	Conversion X/%	Alkene selectivity S/%	Aromatics selectivity S/%	Gas selectivity S/%
HZSM-5	8.08	33.14	4.72	24.93
2.0% Au/HZSM-5	57.90	54.85	10.70	16.45
2.0% Au/SiO <sub>2</sub>	2.96	4.70	0	1.54
$2.0\%~{\rm Au/Al_2O_3}$	4.39	3.11	1.63	5.21

图 11 给出了不同 Au 负载量 HZSM-5 催化剂的 评价反应性能结果.从图中可以看出,随着 Au 负





载量的增加,正丁烷转化率、烯烃选择性以及芳烃选择性均呈增加趋势,但当Au负载量增加至2%后,正丁烷的转化率却随之降低这可能与不同负载量的Au/HZSM-5催化剂所产生的Si-O(H)-Au(3723 cm<sup>-1</sup>处的谱带)和酸性变化有关.这也为进一步印证Au同HZSM-5相互作用后形成的Si-O(H)-Au活性相与正丁烷脱氢性能以及选择性有密切关系打下了一定的基础.

# 3 结论

我们以尿素作为沉淀剂,采用负压沉积-沉淀 法分别制备了 Au/HZSM-5、Au/SiO<sub>2</sub> 及 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催 化剂,通过探究金对不同载体的作用.通过一系列 的表征及反应评价,得到以下结论:

(1)相对于 Au/SiO<sub>2</sub> 及 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, Au/ HZSM-5 催化剂的酸强度较高,酸强度随着 Au 负 载量的增加而增加,当 Au 负载量达到 2% 后, Au/ HZSM-5 催化剂的酸强度不再发生变化,所以选择 合适的载体和Au负载量对于催化反应性能尤为重要.

(2) HZSM-5 分子筛引入金粒子后, Au 会与催 化剂表面的 Si-OH 相互作用,进一步结合形成具 有酸性质的 Si-O(H)-Au 结构,但以 SiO<sub>2</sub> 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为载体制备的负载金催化剂并未产生相应的活性 相,该活性相的存在,明显的提高了正丁烷的催化 转化、烯烃选择性及芳烃选择性.

### 参考文献:

- [1] Pan Hong-yan(潘红艳), Tian Min(田敏), He Zhi-yan (何志艳), et al. Research progress of ZSM-5 molecular sieve for methanol to alkenes chemical progress(甲醇制 烯烃用ZSM-5分子筛的研究进展)[J]. Chem Ind Eng Prog(化工进展), 2014, 33(10): 2625-2633.
- [2] Haruta M, Kobayashi T, Sano H, et al. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon-monoxide at a temperature far below 0 °C [J]. Catal Lett, 1987, 1987 (2): 405–408.
- [3] Jasmin Schie β1, Jürgen Schulmeister, Angelino Doppiu, et al. An industrial perspective on counter anions in gold catalysis: Underestimated with respect to ligand effects[J]. Adv Synth Catal, 2018, 360(13): 2493-2502.
- [4] a. Zhang Hai-tao (张 海 涛), Cao Fahai (曹 发 海), Liu Dian-hua (刘殿华), *et al.* Thermodynamic analysis of direct synthesis of dimethyl ether and methanol from syngas(合成气直接合成二甲醚与甲醇的热力学分析)
  [J]. *J East Chin Univer Technol: Nat Sci ED*(华东理 工大学学报), 2001, **27**(2): 198–201.

b. Sun Li-rui(孙立瑞), Xin Jia-ying(辛嘉英), Liu Fengyuan(刘丰源), *et al.* Progress of novel heterogeneous enzyme/metal nanoparticle hybridase(新型非均相催 化剂纳米金属杂化酶的研究进展)[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2019, **33**(3): 274–284.

c. Liu Qing-yun(刘青云), Xin Jia-ying(辛嘉英), Sun Li-rui(孙立瑞), *et al.* Research progress of nanogold particles-enzyme biohybrid(纳米金杂化酶研究进展)

[J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2020, 34(3): 252-260.

- Pestryakov A N, Bogdanchikova N, Simakov A, et al.
   Catalytically active gold clusters and nanoparticles for CO oxidation
   J. Surf Sci, 2007, 601(18): 3792–3795.
- [6] Simakov A, Tuzovskaya I, Bogdanchikova N, et al. Influence of sodium on activation of gold species in Y-zeolites
   [J]. Catal Commun, 2008, 9(6): 1277-1281.
- [7] Ahn Ho Geun, Hiroo Niiyama. Study on the partial hydrogenation of butadiene over highly dispersed supported gold catalysts
   [J]. Appl Chem Eng, 1999, 10 (7): 1003-1007.
- [8] Hong Guo-tai (洪国泰). Development and application of acetylene hydrogen chloride catalyst (乙炔氢氯化金催 化剂开发及应用研究) [D]. Hangzhou(杭州): Doctroal thesis of Zhejiang University(浙江大学博士论文), 2016.
- [9] Che-Galicia G, Ru í z-Santoyo V, Zanella R, et al. Kinetic mechanism of CO oxidation on gold catalyst supported on TiSBA-15 previously treated in a hydrogen atmosphere[J]. Chem Eng J, 2020, 405(1): 126644.
- [10] Zhao Jing(赵 静). Preparation of nanometer gold catalyst and application of cyclohexane oxidation(纳米金催化剂 的制备及其环己烷氧化应用研究)[D]. Hangzhou(杭 州): Doctroal thesis of Zhejiang University(浙江大学博 士论文), 2011.
- [11] Zhu Xin-feng (朱新锋), Yang Jia-kuan (杨家宽), Xiao Bo (肖 波), et al. Preparation of supported nanometer titanium dioxide photocatalyst and its photocatalytic properties(负载型纳米二氧化钛光催化剂制备及其光催化性能研究) [J]. J Mater Sci Eng(材料科学与工程学报), 2004, 2004(6): 863–866.
- [12] Rao Lu, Lei He, Yang Wang, et al. Promotion effects of nickel-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nanosheet-supported Au catalysts for CO oxidation[J]. Chin J Catal, 2020, 41(2): 350–356.
- [13] Zhou Jian-hong (周建宏). Study on the aromatization of mixed alkanes C5-C8 nano ZSM-5 zeolite catalysts(纳 米ZSM-5沸石催化剂上C5-C8混合烷烃芳构化反应 的研究)[D]. Dalian(大连): Doctroal thesis of Dalian University of Technology (大连理工大学博士论文), 2008.
- [14] Li Xuan (李轩). Study on nano vanadium-based catalysts (纳米钒基催化剂的研究)[D]. Nanjing(南京): Doctroal thesis of Nanjing University(南京大学博士论文), 2013.
- [15] Lin Kai (林凯), Xin Jia-ying (辛嘉英), Chen Dan-dan

(陈丹丹), *et al.* Research progress on the oxidation of glucose catalyzed by supported nano-gold(负载型纳米 金催化葡萄糖氧化研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(1): 89–95.

- [16] Jin Ming-shan(金明善), Suo Zhang-huai(索掌怀), Xu Xiu-feng(徐秀峰), et al. Preparation of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and its catalytic activity in CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming reaction(Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的制备及其在CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>重整 反应中的催化活性)[J]. J Fuel Chem Tcchno(燃料化 学学报), 2002, **30**(2): 171–174.
- [17] An Liang-cheng(安良成), Jiang Yong-jun(江永军), Wang Lin(王林), *et al.* Preparation of ZSM-5 molecular sieve modified by small grain B in high concentration system and catalytic properties of methanol to propylene (高浓度体系小晶粒B改性ZSM-5分子筛的制备及甲 醇制丙烯催化性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催 化), 2016, **30**(1): 10–19.
- [18] Tillotama Anindita Sari, Nur Jannah, Danawati Hari Prajitno. Produksi biofuel dari minyak kelapa sawit dengan katalis Au/HZSM-5 dan kompositnya[J]. Jurnal Teknik Its, 2012, 1(1): 142–146.
- [19] Feng Xiao-qing(冯晓庆), Liang Jin-hu(梁金虎), Xiao Chao(肖超). Infrared spectrum characterization of Au/S-BA-15 surface sites(Au/SBA-15表面位点的红外光谱表征)[J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2020, 34 (4): 326-333.
- [20] Gao W, Zhao Y, Chen H, et al. Core-shell Cu@(CuCoalloy)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the synthesis of higher alcohols from syngas[J]. Green Chem, 2015, 17(3): 1525–1534.
- [21] Aisha Nulahong(艾沙·努拉洪). Preparation and N-butane transformation of nano Au/HZSM-5 zeolite catalysts (纳米Au/HZSM-5沸石催化剂的制备与正丁烷转化 研究)[D]. Dalian(大连): Doctoral thesis of Dalian University of Technology(大连理工大学博士论文), 2013
- [22] Wang D, Bi Q, Yin G, et al. Photochemical preparation of anatase titania supported gold catalyst for ethanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation [J]. Catal Lett, 2017, 148(1): 1-12.
- [23] Ding Xiao-tao(丁孝涛), Zhang Pei-qing(张培青), An Lidun(安立敦), et al. Progress of supported gold microporous molecular sieve catalysts(载金微孔分子筛催化剂 研究进展) [J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2010, 24(1): 93–98.
- [24] Zhang R, Peng M, Wang B. Catalytic selectivity of Rh/ TiO<sub>2</sub> catalyst in syngas conversion to ethanol: Probing into the mechanism and functions of TiO<sub>2</sub> support and

promoter[J]. *Catal Sci Technol*, 2017, 7(5): 1073–1085.

- [25] Qiu Cheng-wu(邱成武), Wu Bao-shan(吴宝山), Chang Qiang(常强), et al. The effect of Ru addition on the performance of Co/SiO<sub>2</sub>-tropsch catalyst(Ru添加对Co/SiO<sub>2</sub> 费托合成催化剂性能的影响)[J]. J Fuel Chem Techno (燃料化学学报), 2015, 43(10): 1230–1238.
- [26] Liu Peng(刘 鹏), Shen Jian(沈 健). Study on the alkylation performance of methanol from ZSM-5-SBA-15 composite molecular sieve(ZSM-5-SBA-15复合分子筛 制备及甲苯甲醇烷基化性能研究) [J]. J Fuel Chem Technol(燃料化学学报), 2015, 43(9): 1147-1152.
- [27] Yang Peng-fei(阳鹏飞), Zhou Ji-cheng(周继承), Wang Zhe(王哲). Ce、Zr effect of two-component modification on catalytic decomposition NO performance of Cu/ZSM-5 catalysts(Ce、Zr双组分改性对Cu/ZSM-5催化剂催化 分解NO性能的影响)[J]. J Fuel Chem Technol(燃料 化学学报), 2012, 40(4): 475-480.
- [28] Zhu Jian(朱剑), Fu Qi-yong(付启勇), Du Yu-kou(杜玉 扣), et al. Ru/SBA-15 preparation and its catalytic effect on water-gas conversion reaction(Ru/SBA-15 的制备及 其对水煤气变换反应的催化作用)[J]. J Fuel Chem Technol(燃料化学学报), 2010, 38(2): 230–235.
- [29] Aisha Nulahong(艾沙·努拉洪), Mo Wen-long(莫文 龙), Ma Feng-yun(马凤云). A study on the reaction performance of N-butane on Au/HZSM-5 catalyst based on pulse microreactor(基于脉冲微反装置的Au/ HZSM-5催化剂上正丁烷反应性能研究)[J]. J Mol

Catal(China)(分子催化), 2014, 28(6): 544-552.

- [ 30 ] Anibal Sierraalta, Paola Alejos, Elena Ehrmann, et al. DFT-ONIOM study of Au/ZSM-5 catalyst: Active sites, thermodynamic and vibrational frequencies[ J ]. J Mol Biol, 2008, 301(1): 61–66.
- [31] Gao Dao-wei(高道伟). Construction and catalytic performance of SBA-15 novel catalysts(基于SBA-15新型催化剂的构筑及其催化性能研究)[D]. Beijing(北京):
  Doctroal thesis of China University of Petroleum(Beijing) (中国石油大学(北京)博士论文), 2016.
- [32] Liu Hui-jie(刘慧捷), Zhu Ming-yuan(朱明远), Dai Bin (代 斌). Catalytic performance of polypyrrole modified ZSM-5 molecular sieve in hydrogen chlorination of acetylene(聚吡咯修饰的ZSM-5型分子筛在乙炔氢氯 化反应中的催化性能)[J]. J Funct Mater(功能材料), 2017, 48(01): 1115-1119.
- [33] Hong Y, Yang Q, Kang N, et al. Cu-Co alloy nano-particles supported on SiO<sub>2</sub> and modified by La and Y for ethanol synthesis from syngas[J]. Chem Select, 2017, 2(25): 7580–7589.
- [34] Huang C, Zhang M, Zhu C, et al. Fabrication of highly stable SiO<sub>2</sub> encapsulated multiple CuFe nanoparticles for higher alcohols synthesis via CO hydrogenation [J]. Catal Lett, 2018, 148(4): 1080–1092.
- [ 35 ] Ning X, An Z, He J. Remarkably efficient CoGa catalyst with uniformly dispersed and trapped structure for ethanol and higher alcohol synthesis from syngas[ J ]. J Catal, 2016, 340: 236-247.

# FTIR Studies of the Metal-support Interactions on Au/HZSM-5: Acidity and Dehydrogenation of New Si-O(H)-Au Species

GAO Xi-ran, Dilinur • Ali, FANG Ya-ping, AiSha • Nulahong\*

(*Xinjiang University, College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process (Xinjiang Uyghur Autonomous Region), Urumqi 830046, China)* 

Abstract: Au/HZSM-5, Au/SiO<sub>2</sub> and Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared by using urea as precipitator by negative pressure deposition-precipitation method in this paper. The catalyst was characterized by X-ray diffraction, TEM, NH<sub>3</sub>-TPD, infrared hydroxy and in-situ adsorption of pyridine infrared hydroxyl. The catalyst was used in *n*-butane reaction system to evaluate the catalytic performance of the catalyst. The results have shown that Au could combine with HZSM-5 groups to form a new acidic Si-O-Au structure, and the acid strength of catalyst is obviously increased, which could promote the dehydrogenation of *n*-butane.

**Key word**: Au/ HZSM-5; deposition-precipiation method; Si-O(H)-Au group; dehydrogenation performance; *n*-butane