

Ce-Zr-La-Al₂O₃ 的制备及负载的单 Pd 三效催化剂

蔡 黎, 赵 明, 皮 展, 龚茂初, 陈耀强

(四川大学化学学院, 四川成都 610064)

摘要: 采用共沉淀和浸渍两种方法制备了 Ce-Zr-La-Al₂O₃(CZLA), 对其进行了 N₂ 吸附和 X 射线衍射分析. 以 CZLA 为载体制备了 2% Pd/CZLA 三效催化剂, 并对催化剂进行了程序升温还原和活性测试. 结果表明, 两种方法制备的 CZLA 均具有较好的结构、织构和储氧性能, 共沉淀法制备的 CZLA 具有更好的抗老化性能. 以 CZLA 为载体所制备的单 Pd 三效催化剂表现出低的起燃温度、优异的三效性能, 特别是优异的转化 NO 性能及抗老化性能.

关键词: 铈; 锆; 镧; 氧化铝; 钯; 三效催化剂; 反应温度; 抗老化性能

中图分类号: O643/X7 文献标识码: A

Preparation of Ce-Zr-La-Al₂O₃ and Supported Single Palladium Three-Way Catalysts

CAI Li, ZHAO Ming, PI Zhan, GONG Maochu, CHEN Yaoqiang*

(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, Sichuan, China)

Abstract: Ce-Zr-La-Al₂O₃(CZLA) was prepared by co-precipitation and incipient wet impregnation methods and characterized by N₂ adsorption and X-ray diffraction. 2% Pd/CZLA catalysts were prepared and studied by temperature-programmed reduction and activity tests. The CZLA supports prepared by the two methods showed good structural, textural, and oxygen storage properties, and the CZLA prepared by co-precipitation was more resistant to aging. The single Pd catalysts showed low light-off temperature and high three-way catalytic activity, especially the excellent NO conversion and aging resistance.

Key words: cerium; zirconium; lanthanum; alumina; palladium; three-way catalyst; reaction temperature; aging resistance

随着我国汽车工业的高速发展, 汽车的保有量迅速增加, 汽车尾气污染已引起社会的广泛关注, 而消除汽车尾气污染的有效方式是催化净化. 载体材料是汽车尾气净化催化剂的关键材料, 决定催化剂的性能和寿命^[1-4]. 催化剂的载体由具有储氧能力在催化剂中起储氧/释氧作用的稀土储氧材料(OSM)和具有较高比表面积和较强抗热老化能力的 Al₂O₃ 组成. 这种由上述两种材料作为尾气净化催化剂载体的格局在上世纪九十年代形成并一直持

续到现在, 对汽车尾气净化催化剂的发展发挥了重要的作用. 但两种载体带来了制备工艺的复杂性, 同时对于未来更为严格的排放标准, 稀土储氧材料和耐高温高比表面积 Al₂O₃ 在织构及稳定性等方面还存在不足. 如果能制备出既具有储氧性能, 又具有稳定性的高比表面积载体材料, 则有可能给汽车尾气净化催化剂的发展带来新的机遇. Kašpar 等^[5] 提出, 用 Ce-Zr(CZ)等稀土材料改性 Al₂O₃, 必然使载体兼有 OSM 和 Al₂O₃ 的共同优点. 文献^[6-8]

收稿日期: 2007-07-11. 第一作者: 蔡黎, 男, 1983 年生, 硕士研究生.

联系人: 陈耀强. Tel/Fax: (028) 85418451; E-mail: nic7501@email.scu.edu.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20333030); 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2007AA06Z347).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

通过浸渍法将 CZ 负载到 Al₂O₃ 上,借助于 Al₂O₃ 的大比表面积使 CZ 得到了更大程度的分散,增强了储氧能力,改善了耐高温老化性能。

本实验室成功制备出 Ce-Zr-La-Al₂O₃ (CZLA) 固溶体^[9],本文在此基础上系统地研究了以共沉淀法和浸渍法制备的 CZLA 的结构、织构和储氧性能及其作为载体制备的单 Pd 三效催化剂的性能。

1 实验部分

1.1 载体的制备

采用共沉淀法制备 CZLA 载体时,将 Zr(OCO)₃ 用浓 HNO₃ 溶解,得到硝酸锆溶液,然后按计量比与铈、镧和铝的硝酸盐配成混合溶液,与 NH₃·H₂O 用并流法进行沉淀,控制 pH = 8.5 左右。所得沉淀经洗涤、过滤后在 120 °C 干燥 4 h,然后于 900 °C 焙烧 3 h,得到所需材料,记作 co-CZLA,其组成为 9% CeO₂, 9% ZrO₂, 5% La₂O₃ 和 77% Al₂O₃。

采用浸渍法制备 CZLA 载体时,用 HNO₃ 将 Zr(OCO)₃ 溶解后与 Ce(NO₃)₃·6H₂O 按计量比配成溶液,用此溶液浸渍经 900 °C 处理过的 La/Al₂O₃,干燥后在 900 °C 下处理 3 h,得所需材料,记作 im-CZLA,其组成与 co-CZLA 相同。

1.2 催化剂的制备

将以上两种载体分别用等体积浸渍法制备含 2% Pd 的催化剂,加入 Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 La(NO₃)₃·6H₂O 作为助剂,混合研磨后涂覆于体积为 2.5 ml 的堇青石蜂窝陶瓷(25.8 孔/cm²)基体上,干燥并在 550 °C 下焙烧 3 h 后得新鲜催化剂。由 co-CZLA 制备的催化剂记为 Cat1,由 im-CZLA 制备的催化剂记为 Cat2。将新鲜催化剂在 1 000 °C 下水热老化 4 h,得到相应的老化催化剂。

1.3 载体和催化剂的表征

载体的比表面积采用 ZXF-05 型自动吸附仪(西北化工研究院)测定。载体的储氧量(OSC)采用氧脉冲吸附技术测试。准确称取 0.2 g 样品装于 U 形石英管中,先用纯 H₂(流速为 40 ml/min)在 550 °C 还原 45 min,随后用经 401 脱氧剂处理的高纯 N₂(流速为 20 ml/min)吹扫,降温至 200 °C,记录仪基线平稳后,每隔 3~5 min 定量脉冲一次氧气(16.4 μmol),TCD 检测。

载体的 X 射线衍射(XRD)分析在日本理学 D/max-rA 型 XRD 仪上进行,使用 Cu K_α 射线,电压 50 kV,电流 180 mA,扫描范围 2θ = 10°~70°。

程序升温还原(H₂-TPR)实验在微型反应器中进行。称取 20~40 目的样品 50 mg 置于石英管中,在流速为 40 ml/min 的氮气中加热升温至 400 °C,保持 30 min 后降至室温,再以 30 ml/min 的流速通入 5% H₂-95% N₂ 混合气,并以 10 °C/min 的速率升温至 900 °C,TCD 检测。

1.4 催化剂活性测定

催化剂三效活性的测定在一套专用的多路固定床连续流动微型反应器中进行,各路气体分别用质量流量计计量进入混合器。模拟气的组成为 0.86% CO, 0.06% C₃H₈, 0.06% NO, 12% CO₂ 和 10% 水蒸气, N₂ 为平衡气, O₂ 含量可调。气体的空速为 17 000 h⁻¹,用 FGA-4001 汽车排气分析仪(佛分环保仪器检测设备制造有限公司)检测不同温度下反应器前后模拟气中 CO, C₃H₈ 和 NO 的浓度,由此得到其转化率,同时进行 O₂ 扫描得到空燃比曲线。实验中使用 T_{50%} 和 T_{90%} 表示催化剂对指定反应物的催化活性, T_{50%} 为指定反应物转化率达 50% 时的反应温度, T_{90%} 为指定反应物转化率达 90% 时的反应温度。

2 结果与讨论

2.1 载体的织构及储氧性质

表 1 列出了老化前后两种 CZLA 载体的织构性质和储氧量。新鲜 co-CZLA 和 im-CZLA 的比表面积分别为 106 和 136 m²/g。由于两者的 Al₂O₃ 含量高达 77%,其织构性能与 Al₂O₃ 相似,老化后两种载体的比表面积达到 100 m²/g 左右。co-CZLA 的孔容为 0.30 ml/g,比 im-CZLA 稍小。共沉淀法所得新鲜样品的平均孔径为 9.8 nm,而浸渍法所得新鲜样品的平均孔径为 8.5 nm。老化后,两者的平均孔径分别变为 10.5 和 9.9 nm。共沉淀法所得材料的平均孔径增大不到 10%,表明抗老化性能优

表 1 各 Ce-Zr-La-Al₂O₃ 载体材料的织构性质和储氧量

Table 1 Textural properties and oxygen storage capacity (OSC) of different Ce-Zr-La-Al₂O₃ supports

Sample		Surface area (m ² /g)	Pore volume (ml/g)	Pore diameter (nm)	OSC (μmol/g)
co-CZLA	fresh	106	0.30	9.8	114
	aged	92	0.28	10.5	94
im-CZLA	fresh	136	0.37	8.5	110
	aged	110	0.31	9.9	89

co-CZLA : Ce-Zr-La-Al₂O₃ prepared by co-precipitation.

im-CZLA : Ce-Zr-La-Al₂O₃ prepared by impregnation.

异。而采用浸渍法制备的载体老化后比表面积下降 20%，平均孔径增大近 20%，表明其抗老化性能低于 co-CZLA。总体说来，两种 CZLA 的织构性能及稳定性均达到单独制备催化剂的要求。

从表 1 还可以看到，新鲜 co-CZLA 的储氧量为 114 $\mu\text{mol/g}$ ，老化后下降为 94 $\mu\text{mol/g}$ ，下降了 17%。im-CZLA 的储氧量老化后由 110 下降为 89 $\mu\text{mol/g}$ ，下降了 19%。新鲜和老化后的 co-CZLA 的储氧量都略高于相应的 im-CZLA。以上数据表明，经高温老化后，两种储氧材料储氧量的损失均在 20% 以下，储氧量稳定性较好。尾气净化催化剂的主要失活途径是高温老化后其储氧性能的下降^[10]，本文制备的两种储氧材料优异的织构稳定性和储氧性能稳定性对于三效催化剂性能的提高很重要。

2.2 载体的 XRD 结果

老化前后各载体的 XRD 谱如图 1 所示。可以看出，新鲜和老化后的 co-CZLA 都为 CeO_2 立方相结构，未观测到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰。此材料中 Al_2O_3 的含量为 77%，在如此高的 Al_2O_3 含量下，co-CZLA 仍然以立方相 CeO_2 的晶型存在，这在以往的文献中未见报道。表明在共沉淀法制备的样品中，另外三种金属离子进入了 CeO_2 的晶格中，并且体系在高温老化过程中未出现物相分离，具有优异的高温稳定性，这与老化前后样品织构性能的测定结果相一致。同时，老化前 co-CZLA 的衍射峰宽而弥散，老化后衍射峰仍较宽，说明共沉淀法制备的材料晶体粒度较小并具有良好的抗老化性能，这是 co-

CZLA 在老化后仍保持优异织构性能和储氧性能的原因。

从图 1 中还可以看出，im-CZLA 中存在立方相 CeO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两种晶体结构。这是因为样品是由在 Al_2O_3 表面共浸渍 Ce 盐和 Zr 盐后经热处理制备的，在 Al_2O_3 表面形成了具有立方相 CeO_2 的 Ce-Zr 固溶体。老化后样品的衍射峰变尖锐，表明 im-CZLA 在老化后晶粒变大，同时样品储氧量降低(表 1)，使 Ce-Zr 固溶体晶相中 Ce 原子的利用率^[11]降低，织构性能下降。图 1 和表 1 结果表明，co-CZLA 和 im-CZLA 均具有良好的织构以及抗老化性能，而 co-CZLA 具有单一稳定的物相结构，使得其更合适作为三效催化剂载体。

为了进一步说明热老化对材料结构的影响，通过 Scherrer 方程计算了两种材料中 CeO_2 晶相的晶粒大小。结果表明，新鲜和老化后的 co-CZLA 的晶体粒度都大于 im-CZLA。新鲜 co-CZLA 中 CeO_2 的晶体粒度为 5.5 nm，老化后增大了近 88%，为 10.3 nm。而新鲜 im-CZLA 中 CeO_2 的晶体粒度为 3.2 nm，老化后增大了 175%，为 8.8 nm。说明 im-CZLA 老化后晶体的改变远大于 co-CZLA，也就是说 co-CZLA 的抗老化性能优于 im-CZLA。

2.3 催化剂的 H_2 -TPR 结果

图 2 给出了不同催化剂的 H_2 -TPR 测定结果。可以看出，催化剂样品在 400 $^\circ\text{C}$ 前都出现了一个明显的还原峰，归属为催化剂中活性组分的还原^[8]。Kašpar 等^[5]提出，Pd 作为活性组分时，三效催化剂

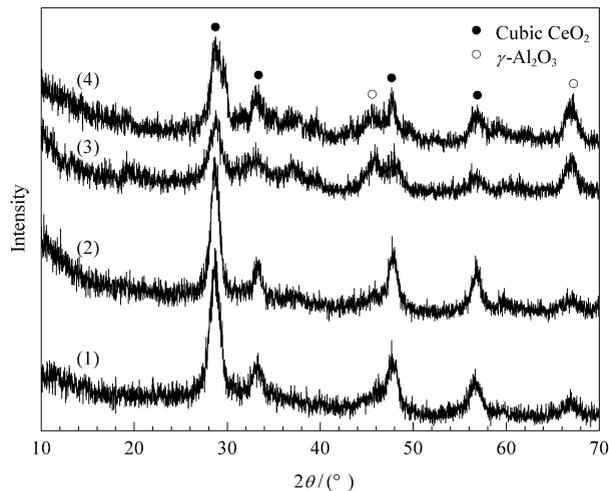


图 1 老化前后不同载体的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of fresh and aged supports
(1) Fresh co-CZLA, (2) Aged co-CZLA,
(3) Fresh im-CZLA, (4) Aged im-CZLA

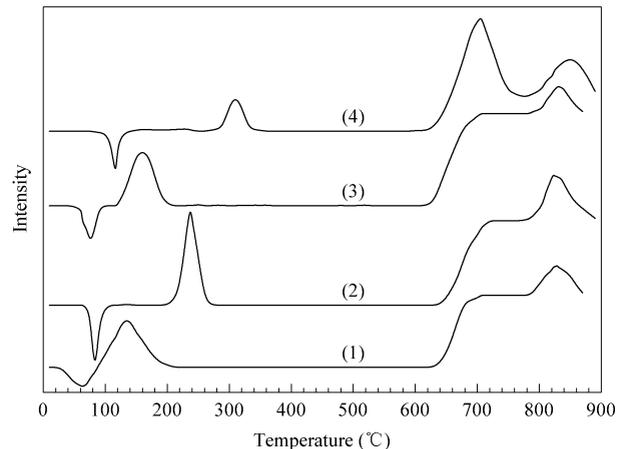


图 2 不同催化剂的 H_2 -TPR 谱

Fig 2 H_2 -TPR profiles of different Pd/CZLA catalyst samples
(1) Fresh Cat1, (2) Aged Cat1, (3) Fresh Cat2, (4) Aged Cat2
(Cat1, catalyst prepared from co-CZLA;
Cat2, catalyst prepared from im-CZLA.)

的活性主要由 PdO 提供. PdO-Pd 间转化的难易程度决定催化剂的活性,活性组分 Pd 的还原温度越低,催化剂的活性越好. 从图 2 可以看出,由于 CZLA 同时具有 OSM 和 Al₂O₃ 两者的共同优点,并且 co-CZLA 的结构单一,对负载其上的活性组分 Pd 有更好的分散效果,相应的新鲜 Cat1 中 Pd 还原峰温最低,催化剂应具有高活性. 老化后两个催化剂上 Pd 的还原峰均往高温方向移动,这是由于在老化过程中,活性组分烧结以及活性组分与催化剂助剂之间相互作用的改变等导致 PdO-Pd 间的转化变难. 老化后, Cat1 的还原峰温仍明显低于 Cat2,并且峰面积未出现明显的下降,老化后 Cat2 的 Pd 还原峰温移向高温的同时峰面积下降较大,表明 Cat2 抗老化能力较弱.

由图 2 还可以看出,新鲜和老化后的催化剂都在 100 °C 左右出现明显的反峰,这是由常温下饱和吸附的 H₂ 在升温后脱附所致. 另外,两个新鲜催化剂在 400 °C 以后出现一个主峰,并在主峰前出现一个明显的肩峰,整个还原峰归属为 Ce 由 +4 价被还原为 +3 价^[11]. 前面的肩峰为表面 Ce⁴⁺ 的还原峰,后面的主峰则为体相 Ce⁴⁺ 的还原峰. 这是由于载体的体相氧不能自由移动,导致载体表面和体相 Ce⁴⁺ 的还原性能不一致^[12]. 由共沉淀法制备载体时, Ce⁴⁺ 原子被大量的 Al 原子分散,处于载体内部以及表面的 Ce⁴⁺ 不容易发生迁移或者聚集. 所以,老化后 Cat1 中 Ce⁴⁺ 的还原峰也由一个主峰和主峰前的一个肩峰组成,同时高温的烧结峰向高温区移动,但移动的范围不大,表明材料的抗老化性能较好. 而 Cat2 的还原峰在老化后发生分裂,分别移向低温和高温,这可能与此样品的储氧材料是负载于 γ -Al₂O₃ 上有关.

2.4 催化剂的活性

为了研究这两种新型材料单独作为载体对三效催化剂的影响,考察了催化剂在老化前后的起燃温度和完全转化温度. 结果如表 2 所示. 可以看出,新鲜 Cat1 上 C₃H₈ 的起燃温度为 292 °C,完全转化温度为 330 °C, T_{90%} 与 T_{50%} 的差值为 38 °C. 催化活性随温度的升高迅速提高,能很快达到完全转化,催化剂的温度特性优异. 新鲜 Cat2 的起燃温度和完全转化温度与 Cat1 类似. 老化后 Cat1 的起燃温度为 347 °C,完全转化温度为 384 °C, T_{90%} 与 T_{50%} 的差值为 37 °C,与老化前类似,表明优异的温度特性仍被保持. 老化后 Cat1 的起燃温度和完全转化

温度分别比老化后的 Cat2 低 22 和 21 °C,表明 Cat1 的抗老化性能优于 Cat2. 和载体的表征结果相关联可以发现,载体的抗老化性能直接影响催化剂的抗老化能力. 两种 CZLA 由于其优良的抗老化性能,均适合单独作为三效催化剂载体使用,而 co-CZLA 性能相对较好.

表 2 各催化剂老化前后对 C₃H₈ 和 NO 转化的温度特性
Table 2 Temperature properties of different Pd/CZLA catalysts for the conversion of C₃H₈ and NO

Sample		Conversion of C ₃ H ₈		Conversion of NO	
		T _{50%} /°C	T _{90%} /°C	T _{50%} /°C	T _{90%} /°C
Cat1	fresh	292	330	253	274
	aged	347	384	312	339
Cat2	fresh	294	331	249	268
	aged	369	405	325	380

三效催化剂的转化 NO 性能非常重要,是催化剂还原性能的体现. Rh 对 NO 的转化具有优异的性能,但 Rh 资源稀缺,价格昂贵,一直困扰三效催化剂的发展. 单 Pd 三效催化剂是将部分 Pd 负载在 OSM 上以解决 NO 的排放问题. 本文中我们使用 CZLA 一种材料代替 OSM 和耐高温高比表面积 Al₂O₃ 两种材料作为载体,该做法是否可行的关键是以 CZLA 制备的催化剂对 NO 的转化性能.

各催化剂老化前后对 NO 转化的温度特性见表 2. 对于新鲜催化剂样品,NO 的起燃温度和完全转化温度均较低,催化活性较高. 完全转化温度和起燃温度的温度差仅为 20 °C 左右,表明起燃后能很快达到完全转化,温度特性优异. 老化后 Cat1 和 Cat2 对 NO 的起燃温度分别为 312 和 325 °C,比老化前分别升高了 59 和 76 °C,其中 Cat1 老化后 NO 的完全转化温度和起燃温度差仅为 27 °C,已达到和 Pt/Rh 催化剂的同等程度^[13],表明起燃后能很快达到完全转化的性能在老化后仍被保持,抗老化性能较好.

上述结果表明,以 CZLA 为载体的单 Pd 催化剂对 NO 的催化转化具有活性高、温度特性好和抗老化性能优异的特征,具有取代 OSM 和耐高温高比表面积 Al₂O₃ 两种材料作为载体制备性能优异的三效催化剂的可能. 老化后 Cat2 上 NO 完全转化温度和起燃温度差为 55 °C,比老化前增加了 36 °C,比 Cat1 高 28 °C,也表现出较好的 NO 转化性能.

图 3 示出了新鲜和老化后各催化剂对 CO, C₃H₈ 和 NO 的温度特性曲线. 可以看出,对于新鲜的 Cat1 和 Cat2,CO 在 240 °C 已完全转化, C₃H₈ 和

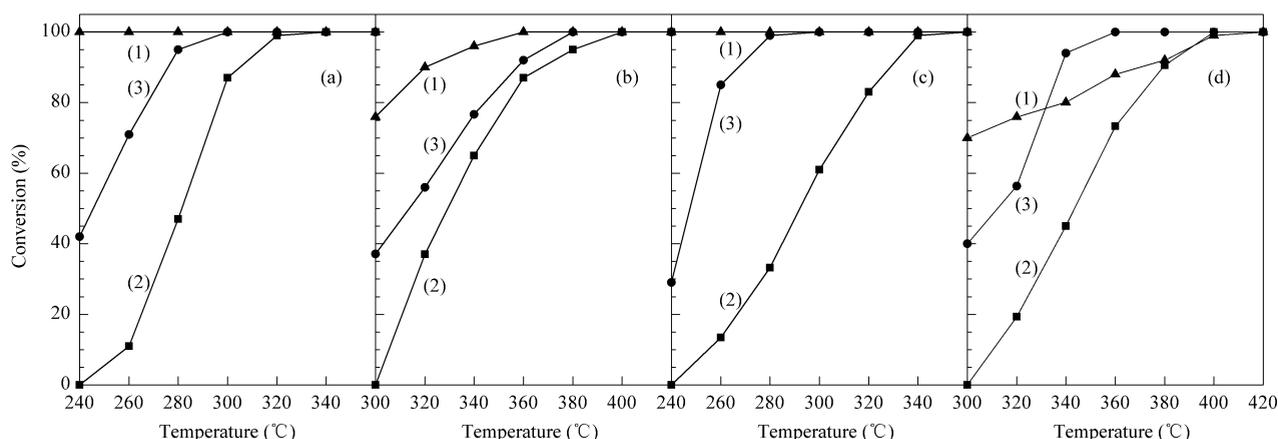


图 3 不同催化剂上 CO, C₃H₈ 及 NO 转化率和温度的关系曲线

Fig 3 Conversion-temperature profiles of different Pd/CZLA catalysts for the conversion of CO (1), C₃H₈ (2), and NO (3)
(a) Fresh Cat1, (b) Aged Cat1, (c) Fresh Cat2, (d) Aged Cat2

NO 的转化表现出一达到起燃就迅速达到完全转化的温度特性,两种催化剂的起燃温度和温度特性基本相同.老化后, Cat1 的 C₃H₈ 和 NO 的完全转化温度和起燃温度的差值与新鲜样品基本相同,即保持基本相同的温度特性,表明三效性能及稳定性均较好.老化后 Cat2 对 C₃H₈ 的温度特性与新鲜样品基本相同,但 NO 的完全转化温度和起燃温度的差值比新鲜样品明显增大,催化剂的温度特性稍差.以上结果表明,以共沉淀方法制备的 co-CZLA 更适合于取代 OSM 和耐高温高比表面积 Al₂O₃ 两种载体材料作为三效催化剂的载体.

3 结论

CZLA 体系结合了 OSM 和 Al₂O₃ 的共同优点,同时具有 OSM 的储氧能力以及 Al₂O₃ 的高温稳定性和高比表面积. co-CZLA 高温老化后没有发生相分离,具有良好的抗高温老化性能.以 CZLA 为载体的单 Pd 催化剂具有优异的三效性能及稳定性,有望取代稀土储氧材料和耐高温高比表面积 Al₂O₃ 两种载体材料作为高性能三效催化剂的载体.

参 考 文 献

- Genti G, Fornasiero P, Graziani M, Kašpar J, Vazzana F. *Top Catal*, 2001, **16-17**(1-4): 173
- Iwamoto M, Yahiro H. *Catal Today*, 1994, **22**(1): 5

- Jen H-W, Gramham G W, Chun W, McCabe R W, Cuif J-P, Deutsch S E, Touret O. *Catal Today*, 1999, **50**(2): 309
- Liotta L F, Macaluso A, Longo A, Pantaleo G, Martorana A, Deganello G. *Appl Catal A*, 2003, **240**(1-2): 295
- Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N. *Catal Today*, 2003, **77**(4): 419
- Iglesias-Juez A, Martínez-Arias A, Fernández-García M. *J Catal*, 2004, **221**(1): 148
- Dimonte R, Fornasiero P, Kašpar J, Graziani M, Gatica J M, Bernal S, Gómez-Herrero A. *Chem Commun*, 2000, (21): 2167
- Yao M H, Baird R J, Kunz F W, Hoost T E. *J Catal*, 1997, **166**(1): 67
- 吕臻. [硕士学位论文]. 成都: 四川大学(Lü Zh. [MS Dissertation]. Chengdu: Sichuan Univ), 2005
- Kašpar J, Fornasiero P. *J Solid State Chem*, 2003, **171**(1-2): 19
- 毛小波, 龚茂初, 陈耀强. 无机化学学报(Mao X B, Gong M Ch, Chen Y Q. *Chin J Inorg Chem*), 2006, **22**(8): 1521
- Fornasiero P, Dimonte R, Rao G R, Kašpar J, Meriani S, Trovarelli A, Graziani M. *J Catal*, 1995, **151**(1): 168
- 郭家秀, 龚茂初, 袁书华, 沈美, 王娟芸, 陈耀强. 贵金属(Guo J X, Gong M Ch, Yuan Sh H, Shen M, Wang J Y, Chen Y Q. *Precious Metal*), 2006, **27**(1): 27

(Ed ChRH)