

Zr 基载体负载 Pd 催化剂用于贫燃天然气汽车尾气净化

龙恩艳, 王 云, 张晓玉, 李移乐, 龚茂初, 陈耀强

四川大学化学学院绿色化学与技术教育部重点实验室, 四川成都 610064

摘要: 采用共沉淀法制备了 ZrO_2 , $\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_x$, $\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_x$ 和 $\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_x$ 系列 Zr 基载体, 并用 N_2 吸附-脱附和 X 射线衍射对其进行表征. 再以此为载体, 采用浸渍法制备了整体式负载 Pd 催化剂, 催化剂涂层的涂覆量为 180 g/L 左右, Pd 含量为 1.25%. 测定了催化剂上 Pd 的分散度. 在模拟的贫燃天然气汽车尾气中考察了催化剂的活性, 并在尾气中有或无 SO_2 存在的条件下比较了催化剂活性的差异. 结果表明, Y^{3+} , Ce^{4+} 或 Al^{3+} 改性载体负载的 Pd 催化剂的耐硫性能明显改善; 无论尾气中是否存在 SO_2 , 以 Y^{3+} 或 Al^{3+} 改性载体负载的 Pd 催化剂的活性均明显高于 ZrO_2 负载体的 Pd 催化剂.

关键词: 钯; 氧化锆; 负载型催化剂; 贫燃天然气; 甲烷转化; 硫中毒

中图分类号: TQ139.2

文献标识码: A

Pd Catalysts Supported on Zr-Based Materials Used in Lean-Burn Natural Gas Exhaust Combustion

LONG Enyan, WANG Yun, ZHANG Xiaoyu, LI Yile, GONG Maochu, CHEN Yaoqiang*

Key Laboratory of Green Chemistry and Technology of Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, Sichuan, China

Abstract: A series of Zr-based supports such as ZrO_2 , $\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_x$, $\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_x$, and $\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_x$ were prepared by a co-precipitation method. The physicochemical properties of the supports were characterized by N_2 adsorption-desorption (the Brunauer-Emmet-Teller method) and X-ray powder diffraction. The Pd-based catalysts were prepared with Pd supported on these supports by the impregnation method. The Pd dispersion on the catalyst surface was characterized by CO chemisorption. The activity of the Pd-based catalysts in a simulated mixture gas from lean-burn natural gas vehicles with and without SO_2 was tested. The results indicated that ZrO_2 modified by Y^{3+} , Ce^{4+} , or Al^{3+} improved the resistance of the catalysts to sulphur poisoning. The modification of Pd/ ZrO_2 with Y^{3+} or Al^{3+} led to more active than the Pd/ ZrO_2 catalyst no matter with or without SO_2 in the simulated gas.

Key words: palladium; zirconia; supported catalyst; lean-burn natural gas; methane conversion; sulphur poisoning

天然气是一种清洁能源, 相对于汽柴油车, 天然气汽车尾气中的颗粒物含量显著降低. 天然气汽车分为理论空燃比和贫燃天然气汽车, 其中后者燃料利用率高, 尾气排放温度较低 (一般低于 $500\sim 550^\circ\text{C}$), 所以产生 NO_x 少^[1]; 尾气中主要成分为 CH_4 , CO 和大大过量的 O_2 , 并且还有水蒸气及少量的 SO_x ^[2]. 由于 CH_4 的稳定性高, 温室效应强^[3], 所以贫燃天然气汽车尾气净化主要是针对 CH_4 . 目前, 贫燃天然气汽车尾气净化应用最广泛的催化剂是 Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 但其易发生水蒸气及硫中毒^[2,4,5]. 因此, 研制耐硫性能好的

载体和催化剂势在必行. ZrO_2 具有酸碱性、氧化还原性、良好的热稳定性和机械强度, 广泛应用于催化剂和催化剂载体中^[6,7]. 同时, 它还是 p-型半导体, 容易产生氧空穴^[8]. 并且 ZrO_2 载体具有优良的耐硫性, 适用于贫燃天然气汽车尾气净化, 有望克服高活性 Pd/ Al_2O_3 催化剂易发生硫中毒的缺点^[9]. 研究表明, 含硫物种 (H_2S , S , SO_x) 在贫燃条件下均被氧化为 SO_2 和 SO_3 , 进而与活性物种 PdO 反应生成对 CH_4 转化无活性的 PdO- SO_x 物种^[10,11].

本文在 Zr 基载体中添加不同助剂制备了载 Pd

收稿日期: 2009-09-04.

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

基金来源: 国家自然科学基金 (20773090).

催化剂,考察了其催化 CH_4 转化和抗硫中毒的性能。

1 实验部分

1.1 载体及催化剂的制备

采用共沉淀法制备 ZrO_2 , $\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_x$, $\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_x$ 和 $\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_x$. 前驱体分别为 $\text{Zr}(\text{OCO}_3)_2$ (用 65% HNO_3 溶解), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. 按配比取相应的硝酸盐用蒸馏水溶解后,与氨水及碳酸铵配制的缓冲溶液并流滴定共沉淀. 沉淀完成后,水浴陈化,干燥, 600°C 焙烧 3 h, 800°C 焙烧 2 h, 所得材料分别标记为 ZrO_2 , YZr , CeZr 和 AlZr . 分别以这些材料为载体,以 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 为前驱体,采用浸渍法制备负载 Pd 催化剂 (Pd 含量均为 1.25%), 干燥后于 550°C 焙烧 2 h, 得到粉末状催化剂. 在所得催化剂粉料中加入一定量的水混合制浆, 然后涂覆到堇青石基体 (2.5 cm^3 , 62 孔/ cm^2 , 康宁中国公司) 上, 用压缩空气吹去多余浆料后, 于 120°C 烘干, 再于 550°C 焙烧 2 h, 即得整体式催化剂。

1.2 催化剂的表征

载体的织构性质测定在 ZXF-06 型自动吸附仪 (西北化工研究院) 上进行, 以 N_2 为吸附质, 在 -196°C 测定. 测定前样品在 350°C 真空预处理 2 h.

Zr 基载体的晶体结构测定在丹东方圆仪器有限公司 DX-2500 型 X 射线衍射仪上进行, 激发光源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154\ 06\text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 25 mA, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速率 $0.03^\circ/\text{s}$.

采用 CO 化学吸附法测定催化剂上活性组分 Pd 分散度. 准确称取 0.3 g 样品, 在 H_2 中 500°C 还原 1 h, 再用 N_2 在 520°C 吹扫 40 min, 降至室温进行 CO 脉冲吸附至饱和. 根据 CO 吸附量计算 Pd 分散度 (D_{Pd})^[12].

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的评价在一套自组装的专用多路固定床连续流动微型反应器中进行, 各路气体流量分别用质量流量计控制, 在进入反应器之前混合. 测试气体为模拟贫燃天然气汽车尾气, 不含 SO_2 时气体组成为: CH_4 0.063%, CO 0.4%, O_2 5%, CO_2 12%, 其余为 N_2 ; 含 SO_2 时气体组成为: CH_4 0.063%, CO 0.4%, O_2 5%, CO_2 12%, SO_2 0.0006%, 其余为 N_2 . 气体体积空速 (GHSV) 为 $34\ 000\text{ h}^{-1}$. 反应前后的 CH_4 含量用配有氢火焰离子检测器 (FID) 的气相色谱仪在线检测。

2 结果与讨论

2.1 载体材料的织构性能

图 1 为不同 Zr 基载体的 XRD 谱. 可以看出, ZrO_2 的物相主要为四方相和单斜相. YZr 样品中未出现 Y 相, 而是形成了四方相固溶体. CeZr 和 AlZr 也均未出现 Ce 相或 Al 相, 均为四方相结构. 相对于 ZrO_2 的四方相衍射峰, YZr 的向低角度位移, 这是由于 Y^{3+} 进入 ZrO_2 的晶格中, Y^{3+} 的半径 (0.089 nm) 大于 Zr^{4+} 的半径 (0.079 nm), 引起晶格膨胀. CeZr 相对于 YZr , 四方相衍射峰又向低角度位移. 这是由于 Ce^{4+} 的半径 (0.097 nm) 大于 Y^{3+} 的半径 (0.089 nm), 进一步引起晶格膨胀, 也表明 Ce^{4+} 进入到 ZrO_2 的晶格. 而 AlZr 样品四方相衍射峰向高角度移动, 这可能是由于 Al^{3+} 半径 (0.051 nm) 小于 Zr^{4+} 的半径, Al^{3+} 进入 ZrO_2 的晶格引起晶格收缩. Labaki 等^[13]发现, Y^{3+} 改性 ZrO_2 可使其晶相由单斜相向立方相转变, 使得比表面积增大, 活性提高. Li 等^[14]研究发现, ZrO_2 - Al_2O_3 (ZrO_2 含量为 80%) 的 XRD 中只观察到四方相 ZrO_2 的衍射峰, 未出现 Al_2O_3 的衍射峰; 而同样条件下制备的纯 ZrO_2 则出现了单斜相和四方相共存, 说明 ZrO_2 与 Al_2O_3 形成固溶体后有利于四方相的稳定. 文献 [15,16] 也报道, Al_2O_3 在一定程度上有利于稳定四方相 ZrO_2 结构, 此时 Al_2O_3 在 ZrO_2 上以高度分散状态存在. 本文结果与此一致。

由此可见, 改性离子 Y^{3+} , Ce^{4+} 和 Al^{3+} 均以高度分散的形式存在, 且起到稳定载体物相的作用; 在焙烧温度为 800°C 时, 改性离子均抑制了 ZrO_2 由四方相向单斜相的转变。

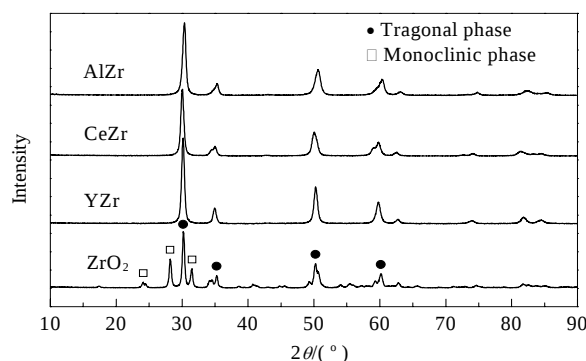


图 1 不同 Zr 基载体样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of different Zr-based support samples. YZr: $\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_x$; CeZr: $\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_x$; AlZr: $\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_x$.

表 1 为不同 Zr 基载体样品的孔结构性质. 由表可见, ZrO_2 中加入改性助剂后载体的比表面积、孔体积和平均孔径均有所增大. 这可能是由于助剂的添加使 ZrO_2 由单斜相向四方相转变的结果^[13]. 虽然 CeZr 和 AlZr 的比表面积和孔体积均比 YZr 的大, 但后者平均孔径更大. AlZr 的大比表面积和大孔体积也可能是由于 Al_2O_3 本身的大比表面积和大孔体积所导致的.

表 1 不同 Zr 基载体样品的孔结构性质			
Table 1 Pore structural properties of different Zr-based supports			
Support	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	Pore volume (ml/g)	Pore diameter (nm)
ZrO_2	20	0.05	6.6
YZr	25	0.08	9.3
CeZr	34	0.11	7.9
AlZr	31	0.10	7.3

2.2 催化剂中 Pd 的分散度

Pd/ZrO_2 , Pd/YZr , Pd/CeZr 和 Pd/AlZr 催化剂上 Pd 的分散分别为 5.7%, 35.8%, 6.0% 和 13.9%; 除 Pd/CeZr 催化剂外, 其它改性 Zr 基载体催化剂上 Pd 的分散度均明显增加, 尤其是 Y 改性的 Zr 基载体制备的催化剂上 Pd 的分散度达 35.8%, 说明以 YZr 固溶体为载体制备的催化剂, 有利于 Pd 的分散.

2.3 催化剂的活性

图 2 为反应气中不含 SO_2 和含 SO_2 时各催化剂上 CH_4 转化率随温度的变化曲线. 由图 2(a) 可以看出, 催化剂活性高低顺序为 $\text{Pd}/\text{YZr} > \text{Pd}/\text{AlZr} > \text{Pd}/\text{ZrO}_2 > \text{Pd}/\text{CeZr}$. 即 ZrO_2 中加入助剂 Y^{3+} 或 Al^{3+} 后, 催化剂的活性明显提高; 但 Ce^{4+} 改性 ZrO_2 载体后催化剂的活性降低.

表 2 为反应气中不含 SO_2 和含 SO_2 时各催化剂上 CH_4 的转化温度. 可以看出, CH_4 起燃温度与完全转化温度高低顺序为 $\text{Pd}/\text{CeZr} > \text{Pd}/\text{ZrO}_2 > \text{Pd}/\text{AlZr} > \text{Pd}/\text{YZr}$, 并且 Pd/AlZr 和 Pd/YZr 的起燃温度与完全

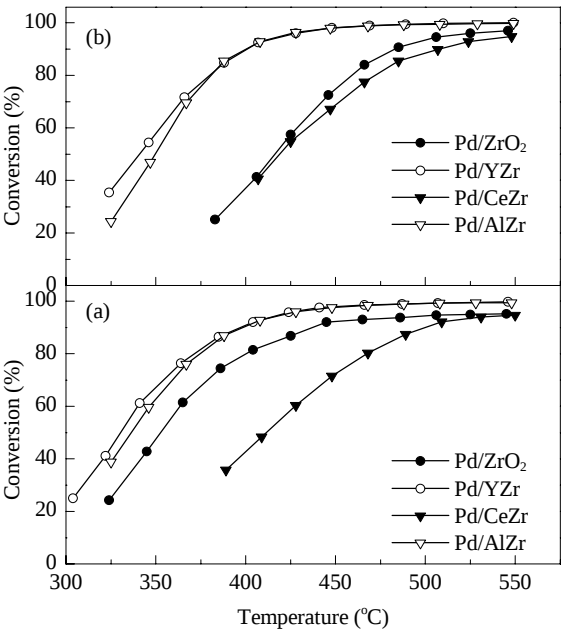


图 2 不含 SO_2 和含 SO_2 时各催化剂上 CH_4 转化率随温度的变化曲线

Fig. 2. CH_4 conversion in reaction gas without SO_2 (a) and with SO_2 (b) as a function of reaction temperature over the four catalysts. Reaction conditions: (a) CH_4 0.063%, CO 0.4%, O_2 5%, CO_2 12%, N_2 as balance; (b) CH_4 0.0630%, CO 0.4%, O_2 5%, CO_2 12%, SO_2 0.0006%, N_2 as balance.

转化温度相差很小, 说明 Y^{3+} 或 Al^{3+} 改性 ZrO_2 载体时有利于提高催化剂的活性. 这与 Escandon 等^[17,18] 发现 Y 添加到 Pd/ZrO_2 催化剂中, 能够提高其在贫燃条件下对甲烷的转化活性结果一致. 由于 YZr 具有较大的比表面积、孔体积和平均孔径, 以及 Pd/YZr 具有较高的 Pd 分散度决定了其较高的催化活性. Pd/AlZr 的活性高除与其载体的大比表面积、大孔体积及催化剂中 Pd 较高的分散度有关外, 还可能由于 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 本身就是很好的甲烷净化催化剂. Ce 的加入未能提高催化剂上 CH_4 的转化活性, 这可能与 Pd 在 CeZr 载体上的分散度较低有关.

由图 2(b) 可以看出, 各催化剂上 CH_4 的转化活性顺序与图 2(a) 中一致. 其中 Pd/AlZr 与 Pd/YZr 的

表 2 反应气中不含 SO_2 和含 SO_2 时各催化剂上 CH_4 的起燃温度和完全转化温度								
Table 2 Light off (T_{50}) and complete conversion temperature (T_{90}) of CH_4 conversion over various catalysts in reaction gas without and with SO_2								
Catalyst	Without SO_2			With SO_2			$\Delta T_{50}/^\circ\text{C}$	$\Delta T_{90}/^\circ\text{C}$
	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{90}/^\circ\text{C}$	$(T_{90}-T_{50})/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{90}/^\circ\text{C}$	$(T_{90}-T_{50})/^\circ\text{C}$		
Pd/ZrO_2	353	437	84	416	483	67	63	46
Pd/YZr	331	398	67	341	399	58	10	1
Pd/CeZr	412	500	88	419	507	88	7	7
Pd/AlZr	336	399	63	350	400	50	14	1

ΔT_{50} and ΔT_{90} represent $T_{50}(\text{with } \text{SO}_2) - T_{50}(\text{without } \text{SO}_2)$ and $T_{90}(\text{with } \text{SO}_2) - T_{90}(\text{without } \text{SO}_2)$, respectively.

活性相差很小; 反应气中不含 SO_2 时活性差异较大的 Pd/CeZr 与 Pd/ZrO₂ 在反应气含 SO_2 时的活性差异变小. 表 2 还列出了反应气中含 SO_2 时催化剂上 CH_4 的起燃温度和完全转化温度. 由表可见, Pd/AlZr 与 Pd/YZr, Pd/CeZr 与 Pd/ZrO₂ 的起燃温度 (T_{50}) 相近; 前两者的 T_{50} 低于后两者, 且前两者的 T_{90} 相近均低于 Pd/ZrO₂; Pd/CeZr 的 T_{90} 最高. 为了比较各催化剂的抗硫性能, 由图 2(a) 和 (b) 可以看出, 对各催化剂而言, 在低温区, 反应气中不含 SO_2 时的活性均要比反应气含 SO_2 时的高, 其中以 Pd/ZrO₂ 催化剂的差异最为明显, 说明其 SO_2 中毒最明显. 随着反应温度的升高, 各催化剂上反应气中含 SO_2 的活性曲线逐渐接近于不含 SO_2 时的活性. Pd/ZrO₂, Pd/YZr, Pd/CeZr 和 Pd/AlZr 在两种条件下达到等活性的温度点分别为 514, 407, 485 和 407 °C, 此温度越低, SO_2 对反应活性的影响越小. T_{50} 和 T_{90} 在含 SO_2 和不含 SO_2 条件下对应的数值相减得到 ΔT_{50} 和 ΔT_{90} 列于表 2 中. ΔT_{50} 和 ΔT_{90} 越小说明 SO_2 对催化反应的影响越小, 即催化剂的抗硫性越好. 由表 2 可见, 以未改性 ZrO₂ 为载体负载的 Pd 催化剂对应的 ΔT_{50} 与 ΔT_{90} 明显高于其它三种改性 ZrO₂ 载体对应的 Pd 催化剂. 这说明载体用 Y^{3+} , Ce^{4+} , Al^{3+} 改性后所制备的催化剂抗硫性均显著提高. Mowery 等^[5]发现, 当 Pd/Al₂O₃ 在干燥含 SO_2 气氛中时, SO_2 可在 PdO 和载体 Al₂O₃ 上吸附, 并可在二者间迁移, 若吸附在 PdO 上则反应生成 SO_3 , 并与之反应生成非活性物种 PdSO₄, 正是由于载体对 SO_2 有吸附束缚作用, 因而比非负载型 PdO 催化剂 (SO_2 只能吸附在 PdO 上), 硫中毒现象有所减弱. 本文由改性载体制备的催化剂耐硫性能更好, 可能是由于改性后的载体 YZr, CeZr 和 AlZr 比 ZrO₂ 更能吸附 SO_2 , 从而降低了 SO_2 在 PdO 上吸附的几率. 但与文献[17]报道不同, 本文 Y^{3+} 的加入能够改善 Zr 基载体负载的催化剂在反应气含 SO_2 条件下的活性. 这可能是由于此处 SO_2 含量和 Y 的添加量不同所致.

3 结论

经 Y^{3+} , Ce^{4+} 或 Al^{3+} 改性的 ZrO₂ 具有较大的比表

面积和孔体积, 并且抑制了其在 800 °C 时由四方相向单斜相转变. 考察了在反应气中有无 SO_2 时各改性 ZrO₂ 载体负载的 Pd 催化剂对贫燃天然气汽车尾气中甲烷的转化效果. 结果表明, 三种改性载体制备的催化剂抗硫性能显著提高. 除 Ce^{4+} 外, Y^{3+} 或 Al^{3+} 的加入均可提高催化剂的活性.

参 考 文 献

- 1 Lampert J K, Kazi M S, Farrauto R J. *Appl Catal B*, 1997, **14**: 211
- 2 Gelin P, Primet M. *Appl Catal B*, 2002, **39**: 1
- 3 Janbey A, Clark W, Noordally E, Grimes S, Tahir S. *Chemosphere*, 2003, **52**: 1041
- 4 Burch R, Urbano F J, Loader P K. *Appl Catal A*, 1995, **123**: 173
- 5 Mowery D L, Graboski M S, Ohno T R, McCormick R L. *Appl Catal B*, 1999, **21**: 157
- 6 马中义, 徐润, 杨成, 魏伟, 李文怀, 孙予罕. 物理化学学报 (Ma Zh Y, Xu R, Yang Ch, Wei W, Li W H, Sun H Y. *Acta Phys-Chim Sin*), 2004, **20**: 1221
- 7 马中义, 董庆年, 魏伟, 陈建刚, 李文怀, 孙予罕. 高等学校化学学报 (Ma Zh Y, Dong Q N, Wei W, Chen J G, Li W H, Sun Y Y. *Chem J Chin Univ*), 2005, **26**: 902
- 8 杨淑梅, 邓淑华, 黄慧民, 余双平. 工业催化 (Yang Sh M, Deng Sh H, Huang H M, Yu Sh P. *Ind Catal (China)*), 2003, **11**: 39
- 9 Ohtsuka H, Tabata T, Nakahira T, Masuda M, Hirano T. US 20050002839. 2005
- 10 Gelin P, Urfels L, Primet M, Tena E. *Catal Today*, 2003, **83**: 45
- 11 Mowery D L, McCormick R L. *Appl Catal B*, 2001, **34**: 287
- 12 程新孙, 罗来涛, 鲁勋. 环境科学研究 (Cheng X S, Luo L T, Lu X. *Res Environ Sci*), 2008, **21**: 139
- 13 Labaki M, Siffert S, Lamonier F J, Zhilinskaya E A, Aboukais A. *Appl Catal B*, 2003, **43**: 261
- 14 Li G R, Li W, Zhang M H, Tao K Y. *Catal Today*, 2004, **93-95**: 595
- 15 李凝, 罗来涛, 欧阳燕. 催化学报 (Li N, Luo L T, Ouyang Y. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 775
- 16 徐占林, 王良, 赵丽娜, 张玉玲, 毕颖丽. 石油与天然气化工 (Xu Zh L, Wang L, Zhao L N, Zhang Y L, Bi Y L. *Chem Eng Oil Gas*), 2006, **35**: 13
- 17 Escandon L S, Ordonez S, Vega A, Diez F V. *J Hazard Mater*, 2008, **153**: 742
- 18 Escandon L S, Ordonez S, Vega A, Diez F V. *Chemosphere*, 2005, **58**: 9