

载体焙烧温度对稀燃天然气汽车尾气净化 Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂性能的影响

王 云, 唐石云, 龙恩艳, 林之恩, 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: 以不同温度焙烧得到的 Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 复合氧化物为载体, 制备了系列 1.5% Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂样品. 采用 N₂ 吸附-脱附、X 射线衍射、H₂ 程序升温还原、O₂ 程序升温脱附及 CO 化学吸附等手段对催化剂进行了表征, 并测试了催化剂在模拟稀燃天然气汽车尾气中的活性和抗 H₂O 中毒性能. 结果表明, 载体焙烧温度对催化剂活性的影响很大, 其中以 950 °C 焙烧时催化剂的活性最高. 在不含 H₂O 条件下, 该催化剂对甲烷的起燃温度 (T_{50}) 和完全转化温度 (T_{90}) 分别为 274 和 315 °C; 而在含 H₂O 条件下的 T_{50} 和 T_{90} 分别为 325 和 356 °C, 表现出较高的低温活性和优良的抗 H₂O 中毒能力.

关键词: 钯; 铝; 复合氧化物; 钯; 负载型催化剂; 稀燃天然气汽车

中图分类号: O643

文献标识码: A

Influence of Support Calcination Temperature on the Performance of Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} Catalyst Used in Lean-Burn Natural Gas Vehicles

WANG Yun, TANG Shiyun, LONG Enyan, LIN Zhien, GONG Maochu, CHEN Yaoqiang*

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

Abstract: The Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} mixed oxide was prepared by coprecipitation method, and calcined at different temperatures and then used as a support to prepare a 1.5% Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} catalyst. The catalyst activity and H₂O resisting properties were evaluated in a mixed gas that simulated the exhaust of lean-burn natural gas fuelled vehicles (lean-burn NGVs). The catalyst was further characterized by N₂ adsorption-desorption, X-ray diffraction, H₂ temperature-programmed reduction, O₂ temperature-programmed desorption and CO chemisorption. It was found that the catalyst activity was greatly influenced by the calcination temperature of the Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} support. For the catalyst with the support calcined at 950 °C, the light-off temperature (T_{50}) and complete conversion temperature (T_{90}) of methane in the absence of H₂O were 274 and 315 °C, respectively. In the presence of H₂O, T_{50} and T_{90} were 325 and 356 °C, respectively. The results indicated that the catalyst had higher catalytic activity at low temperature and higher capability to resist H₂O poisoning.

Key words: zirconium; aluminium; mixed oxide; palladium; supported catalyst; lean-burn natural gas fuelled vehicle

随着环保要求的逐年提高和石油资源的日益减少, 以稀燃天然气汽车为代表的新能源汽车备受关注. 这不仅是因为天然气储量巨大, 而且与天然气汽车尾气排放的 CO, NO_x 和颗粒物等污染物远远低于汽柴油车有关. 稀燃天然气汽车尾气中所含的主要污染物是未燃烧的甲烷, 它是一种很强的温室效应气体. 在同等排放量下, 甲烷 20 年期的温室效应是 CO₂ 的 35 倍^[1]; 同时它是最稳定的碳氢 (HC) 化合

物之一, 需在更高的温度和活性更高催化剂的作用下才能被转化. 而稀燃天然气汽车尾气温度通常低于 550 °C, 且含有 H₂O 等物质, 对催化剂活性有强烈的抑制作用. 这使得传统的汽车尾气净化催化剂不能有效转化甲烷. 因此, 有必要开发适用于稀燃天然气汽车尾气环境下既具有较高的低温活性又具有较强的抗 H₂O 中毒能力的新型催化剂.

Pd 和 Pt 具有较高的活性和稳定性, 因而被广

收稿日期: 2010-09-11. 接收日期: 2010-10-27.

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, 20803049).

泛用作传统的汽车尾气净化催化剂的活性组分。对于稀燃天然气汽车尾气中甲烷的低温完全氧化, Pd 的活性往往高于 Pt^[2,3]。为了提高贵金属的利用率, 人们将贵金属负载在具有较大比表面积和孔体积的材料上, 使贵金属能以微晶或多晶颗粒的形式高度分散在载体的整个孔道体系中。在常用的催化剂载体中, Al₂O₃ 具有较大的比表面积和孔体积, 热传导能力强且价格低廉。ZrO₂ 具有酸性和碱性、氧化性和还原性、热稳定性高、机械强度大等特点^[4,5]。它也是一种人们所熟知的氧供体, 其氧迁移率要远高于 Al₂O₃。值得注意的是, 相对于 Pd/Al₂O₃ 催化剂, Pd/ZrO₂ 催化剂催化转化甲烷的活性随反应时间的稳定性要强得多^[6]。如此多的优点使 Pd/ZrO₂ 催化剂引起人们的强烈关注, 特别是在甲烷的催化燃烧方面^[7-12]。但遗憾的是, ZrO₂ 的比表面积和孔体积较小, 在一定程度上限制了它在汽车尾气净化中的应用。

为了将 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 的优点有效结合起来, 本文制备了 Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 复合氧化物材料, 并以此为载体, 制备了负载型 Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂。在模拟尾气条件下, 考察了载体的焙烧温度对催化剂活性的影响, 研究了催化剂在有 H₂O 和无 H₂O 条件下对甲烷的转化活性, 采用 N₂ 吸附-脱附、X 射线衍射 (XRD)、H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR)、O₂ 程序升温脱附 (O₂-TPD) 及 CO 化学吸附等手段对催化剂进行了表征, 以探究催化剂性能与其结构的关系。

1 实验部分

1.1 载体材料的制备

采用共沉淀法制备 Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 复合氧化物载体。将 ZrOCO₃ 用 HNO₃ 溶解后与 Al(NO₃)₃ 按一定比例配成混合盐溶液, 以氨水为沉淀剂, 进行并流滴定。滴定完成后, 经抽滤、洗涤和干燥后, 在不同温度下焙烧 3 h, 即制得所需载体。

1.2 催化剂的制备

以 Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 复合氧化物为载体, 采用等体积浸渍法制备 1.5%Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂。将 Pd(NO₃)₂ 溶液浸渍到载体上, 经 120 °C 干燥 2 h 后在 550 °C 焙烧 3 h, 即得到负载型 Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂粉末; 经球磨, 调浆, 涂覆于体积约 2.5 cm³ 的圆柱体 (高 2.7 cm, 底面积约 0.93 cm²) 堇青石基

体样上。然后经干燥、焙烧, 即制得整体式催化剂。

1.3 催化剂的表征

载体材料的 BET 比表面积用 ZXF-5 型自动吸附仪 (西北化工研究院) 进行测定, 样品在 360 °C 抽真空预处理 1 h, 然后以高纯 N₂ 为吸附质, 在 -196 °C 下测定。

H₂-TPR 实验在自组装微型反应装置上进行。为排除水蒸气对实验结果的影响, 在反应装置与色谱仪间安装了一置于冰水浴中的冷凝管。称取样品 (20~40 目) 100 mg 置于 U 形石英管中, 在 N₂ (30 ml/min) 中加热至 500 °C, 保持 1 h 后降至室温, 再通入 5% H₂-95% N₂ 混合气 (10 ml/min), 并以 8 °C/min 的速率升温至 300 °C, TCD 检测耗氧量。

O₂-TPD 实验在自组装微型反应装置上进行。称取样品 (20~40 目) 100 mg 置于石英管中, 在 Ar (20 ml/min) 中以 10 °C/min 升温至 400 °C, 并保持 1 h。然后降至 50 °C, 切换为 O₂ (35 ml/min) 吸附 1 h 后, 再切换为 Ar, 吹扫 0.5 h 后升温至 400 °C (升温速率 10 °C/min), TCD 检测 O₂ 脱附信号。

CO 化学吸附实验在自组装微型反应装置上进行。准确称量催化剂样品 (20~40 目) 0.30 g 置于石英管中, 在 H₂ (20 ml/min) 中以 10 °C/min 升温至 400 °C 并保持 1 h, 在此温度下切换为 N₂ (30 ml/min) 吹扫 0.5 h。然后在 N₂ 流中降至室温, 开始脉冲 CO 进行吸附, TCD 检测。XRD 实验在日本理学 D/Max-rA 型旋转阳极 X 射线衍射仪上进行, 激发光源为 Cu K_α, 扫描范围 2θ = 10°~90°。

1.4 催化剂的评价

催化剂的评价在自组装的一套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, 并在进入反应器之前混合均匀。无 H₂O 条件下模拟气体组成成为: 0.063% CH₄-0.40% CO-5.0% O₂-12.0% CO₂-N₂ 平衡气; 有 H₂O 条件下模拟气中含 10% H₂O, 其余同上。空速 (GHSV) 为 30 000 h⁻¹, 反应温度范围 260~520 °C, 每隔 20 °C 测量一次。反应前后的 CH₄ 含量用配有 FID 的气相色谱仪分析。

2 结果与讨论

2.1 载体的织构性能

载体材料的织构性能对贵金属的分散有很大影

响, 通常较大的比表面积有利于活性组分的分散, 而分散度在一定范围内的提高将使活性位数目增加, 从而提高催化剂活性. 此外, 较大的孔体积有利于传质, 使化学反应顺利进行, 从而提高催化活性. 表 1 为不同温度下焙烧的 Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 的织构性能. 可以看出, 样品比表面积和孔体积随着焙烧温度的升高而逐渐减小. 这主要是由于随着焙烧温度升高, 复合氧化物中的小孔逐渐发生烧结, 而样品的比表面积主要是内表面, 小孔对比表面积的贡献比较大. 比表面积从 700 °C 时的 168 m²/g 降至 1 050 °C 时的 38 m²/g; 对应的孔体积从 0.28 ml/g 降至 0.10 ml/g; 而平均孔径相应地从 7.4 nm 增至 10.9 nm. 这也主要是由于小孔烧结所致. 本文制备的 Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 复合氧化物材料, 经 700 °C 焙烧时其比表面积和孔体积均为最大, 在低温条件下表现出较好的织构性能; 经 1 050 °C 焙烧后, 仍有较大的比表面积和孔体积, 表现出优异的抗高温性能.

表 1 不同温度下焙烧的 Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 的织构性能

Table 1 Textural properties of Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} mixed oxide calcined at different temperatures

<i>T</i> /°C	<i>A</i> _{BET} /(m ² /g)	<i>V</i> _p /(ml/g)	<i>d</i> _p /nm
700	168	0.28	7.4
800	127	0.24	8.0
900	93	0.20	8.8
950	74	0.16	9.3
1000	52	0.13	9.8
1050	38	0.10	10.9

2.2 H₂-TPR 结果

催化剂活性与其活性组分的氧化还原性能密切相关. H₂-TPR 可以表征催化剂的还原性能, 从而可以探究催化剂活性与活性组分还原性能间的关系. 研究表明, Pd 催化剂完全氧化甲烷的活性相是 PdO, 且当 Pd 和 PdO 共同存在时, 催化剂的活性最高^[13-15].

图 1 为不同温度下焙烧载体的 Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂的 H₂-TPR 谱. 在实验温度 (室温~300 °C) 范围内的还原峰均归属为 PdO 的还原. 在 50~100 °C 间, 各样品都有一个明显的反峰. 这是由于常温下饱和吸附的 H₂ 随温度升高而脱附所致^[16]. 随着载体焙烧温度的升高, 100 °C 附近的还原峰温先降低后升高, 而较低的 PdO 还原温度有利于提高催化剂活性^[17]. 还可以看出, 随着载体焙烧温度的升高, 主

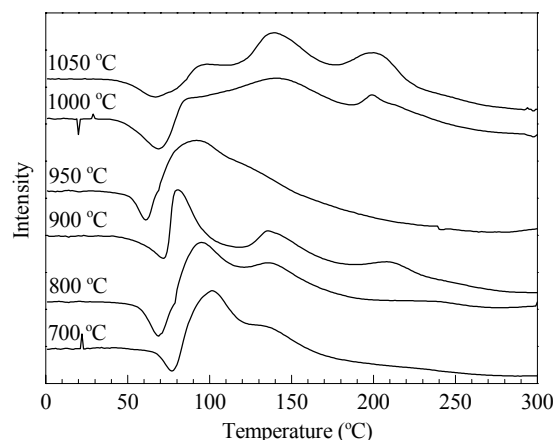


图 1 不同温度下焙烧载体的 Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig. 1. H₂-TPR profiles of Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} catalyst with the support calcined at different temperatures.

还原峰的强度先增强后减弱. 其中以 950 °C 焙烧的催化剂的还原峰面积最大, 且还原峰温最低, 表明该催化剂活性组分中 PdO 所占的比例相对较多且分散性较好. 另外, 在较高温度处的两个还原峰随着载体焙烧温度的升高, 峰面积逐渐增大. 这可能是由于温度升高, 比表面积减小, 从而使催化剂活性组分分散度下降, 大颗粒和其它不同形态不易被还原的 PdO 数目增多, 所需还原温度升高所致. 然而, 经 950 °C 焙烧的催化剂却没有出现此二峰, 进一步表明该催化剂的活性组分分散性很好.

2.3 O₂-TPD 结果

图 2 为不同温度下焙烧载体的 Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂的 O₂-TPD 谱. 可以看出, 随着载体焙烧温度的升高, 各催化剂上脱附峰峰温先降低后升高, 表明氧物种与催化剂的键合强度先减弱后增强. 其中, 950 °C 焙烧的样品脱附峰峰温最低 (为 152 °C). 氧物种的键合强弱可以直接影响催化剂表面的氧化反应. 通常情况下, 汽车尾气净化催化剂是在高空速下运行的, 它要求催化剂具有较快的氧释放速度. 因此, 较弱的氧物种与催化剂的键合强度有利于催化反应的进行. 还可以看出, 随着载体焙烧温度的升高, 脱附峰面积先增大后减小. 其中经 950 °C 焙烧的催化剂相对脱附峰面积最大. 峰面积的差别, 说明各样品捕获氧的能力差别较大.

2.4 催化剂的 Pd 分散度及其粒径

活性组分 Pd 的分散度及粒径对催化剂的活性

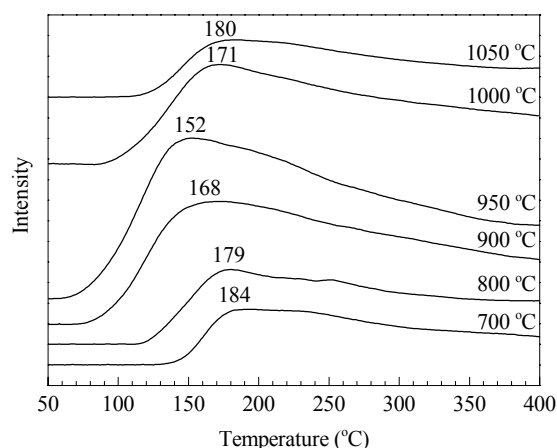


图 2 不同温度下焙烧载体的 Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂的 O₂-TPD 谱

Fig. 2. O₂-TPD profiles of Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} catalyst with the support calcined at different temperatures.

影响很大. Simplicio 等^[18]研究发现, 对于 PdO/Al₂O₃ 催化剂, 分散度越高, 粒径越小, 催化剂热稳定性和活性越高. 但文献[19,20]报道, 被完全氧化的大块状的 PdO 最适宜催化氧化甲烷, 即当 PdO 分散度低时, 催化剂具有较高活性.

本文用 CO 化学吸附法表征了 Pd 在催化剂表面的分散情况, 结果列于表 2. 可以看出, 当载体焙烧温度从 700 °C 升到 1050 °C 时, Pd 分散度从 65% 降至 17%, Pd 的粒径从 1.8 nm 增至 7.1 nm. 这主要是由于随着焙烧温度的升高, 复合氧化物逐渐发生烧结, 比表面积减小所致.

表 2 不同温度下焙烧载体的 Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂中 Pd 的分散度和粒径

Table 2 The Pd dispersion and particle size in Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} catalyst with the support calcined at different temperatures

T/°C	Pd dispersion (%)	Pd particle size (nm)
700	65	1.8
800	52	2.3
900	39	3.1
950	41	2.9
1000	29	4.1
1050	17	7.1

2.5 XRD 结果

图 3 为不同温度下焙烧载体的 Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂的 XRD 谱. 可以看出, 所有样品上均未出现明显的 Pd 及 PdO 衍射峰, 表明 Pd 活性组分均匀分散在载体表面, 没发生聚集. 随着载体焙烧温度的

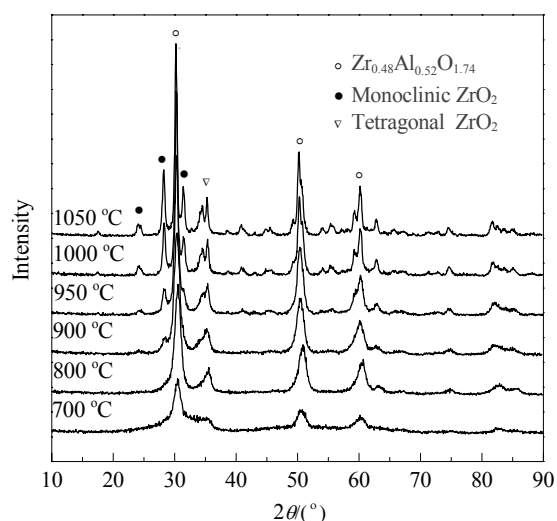


图 3 不同温度下焙烧载体的 Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂的 XRD 谱

Fig. 3. XRD profiles of Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} catalyst with the support calcined at different temperatures.

升高, 对应催化剂的衍射峰强度逐渐增强且峰形变得尖锐, 说明晶粒逐渐长大且晶形趋于完善. 其中 $2\theta = 30.5^\circ$, 50.5° 和 60.2° 三个峰归属于 Zr_{0.48}Al_{0.52}O_{1.74} 复合氧化物. 与理论上制备的 Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 复合材料成分一致. $2\theta = 24.1^\circ$, 28.3° 和 31.4° 附近的三个衍射峰归属于单斜相的 ZrO₂. 可以看出, 从 900 °C 开始, 逐渐有 ZrO₂ 单斜相出现; 而 ZrO₂ 经 800 °C 焙烧后就应有明显的 ZrO₂ 单斜相产生^[21]. 可见 Al₂O₃ 的加入有利于 ZrO₂ 相稳定.

2.6 Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂的活性

图 4 为模拟尾气中不含 H₂O 时催化剂上甲烷转化率随温度的变化曲线.

表 3 列出了由图 4 中温度曲线得到的各样品上甲烷转化的起燃温度 (T_{50}), 完全转化温度 (T_{90}) 和起燃温度到完全转化的温度区间 ΔT ($\Delta T = T_{90} - T_{50}$). 由表可见, 各样品上 T_{90} 高低顺序对应的载体焙烧温度为: $950^\circ\text{C} < 1000^\circ\text{C} < 900^\circ\text{C} < 800^\circ\text{C} < 700^\circ\text{C} < 1050^\circ\text{C}$, 最大相差 80 °C. 可见载体焙烧温度对催化剂活性影响很大, 随焙烧温度升高, 催化剂活性先升高后降低; 其中经 950 °C 焙烧载体的催化剂上 T_{50} 和 T_{90} 值均最小 (分别为 274 和 315 °C), 优于文献[22,23]结果, 表现出优异的低温活性. 我们也曾对以纯 Al₂O₃, 纯 ZrO₂ 及其改性材料为载体的单 Pd 催化剂做过系统的研究^[21,24]. 在同等测试条件

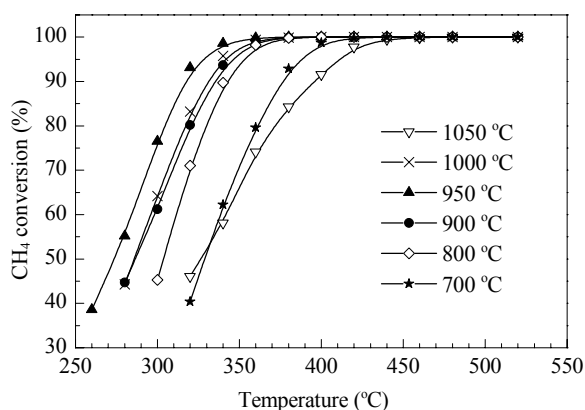


图 4 不含 H₂O 时 Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂的活性

Fig. 4. Activity of Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} catalyst with the support calcined at different temperatures for CH₄ oxidation without H₂O. Reaction conditions: 0.063% CH₄-0.40% CO-5.0% O₂-12.0% CO₂-N₂ balance; GHSV = 30000 h⁻¹.

下, 当模拟尾气中不含 H₂O 时, Pd/Al₂O₃ 样品上 T₅₀ 和 T₉₀ 分别为 309 和 347 °C; Pd/ZrO₂ 样品上 T₅₀ 和 T₉₀ 分别为 353 和 437 °C. 可见 Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 复合材料可将 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 的优点结合起来, 表现出更高的催化活性. 除经 1050 °C 焙烧载体制备的催化剂外, 其余催化剂的 ΔT 均小于 50 °C. 其中经 800 °C 制备的催化剂的 ΔT 仅为 37 °C, 甚至比容易转化的汽油车尾气中烃类的温度区间还要小^[25]. ΔT 值越小, 说明甲烷起燃后越易迅速达到完全转化, 催化剂温度特性越优异.

尽管 Pd 催化甲烷低温完全氧化活性最高, 但稀燃天然气汽车中含有 10%~15% 的 H₂O, 而 H₂O 的存在可强烈抑制 Pd 催化剂的活性. 这是由于一方面 H₂O 和甲烷竞争吸附催化剂的活性位^[26-28]; 另一方面在一定温度范围内, H₂O 与 PdO 会逐渐生成活性很低或没有活性的 Pd(OH)₂^[26,29].

图 5 为模拟尾气中含 H₂O 时催化剂上甲烷转

化率随温度的变化曲线. T₅₀, T₉₀ 和 ΔT 三个特征温度值也列于表 3. 由表可见, 各样品的活性高低顺序对应载体焙烧温度为: 950 °C ≈ 1000 °C > 900 °C > 800 °C > 1050 °C > 700 °C. 其中经 950 °C 焙烧载体的催化剂上 T₅₀ 和 T₉₀ 分别为 325 和 356 °C; 较尾气中不含 H₂O 时分别升高了 51 和 41 °C. 文献 [30] 报道, 当加入体积分数 10% 的 H₂O 后, Pd/Al₂O₃ 催化剂上甲烷转化活性急剧下降, T₅₀ 升高约 100 °C; 而本文中 T₅₀ 仅升高 21~53 °C. 这说明 Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 复合氧化物的抗 H₂O 中毒能力要强于 Al₂O₃. 这 6 个样品上 T₉₀ 的最大值与最小值之差只有 44 °C, 接近无水条件下 80 °C 的一半, 即催化剂的活性差异变小. 这是由于在一定温度下, PdO 与 H₂O 反应生成 Pd(OH)₂, 使活性相 PdO 含量下降所致. Burch 等^[27] 发现, H₂O 对 Pd/Al₂O₃ 的抑制作用会随着温度的升高而降低, 当温度升到 450 °C 以上时, 这种抑制作用会逐渐消失; 而 Mowery 等^[31] 发现, H₂O 对 PdO/Al₂O₃ 即使在 460 °C 以上仍有不可

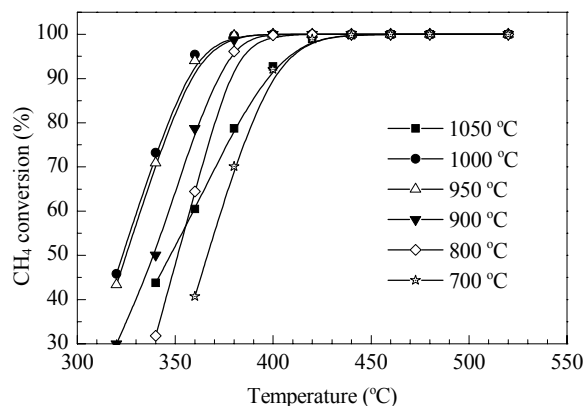


图 5 含 H₂O 时 Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂的活性

Fig. 5. Activity of Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} catalyst with the support calcined at different temperatures for CH₄ oxidation with H₂O. Reaction conditions: 10.0% H₂O-0.063% CH₄-0.40% CO-5.0% O₂-12.0% CO₂-N₂ balance; GHSV = 30000 h⁻¹.

表 3 催化剂上甲烷的起燃温度 (T₅₀)、完全转化温度 (T₉₀) 和 ΔT 值

Table 3 Light-off temperature (T₅₀), complete conversion temperature (T₉₀), and ΔT value for CH₄ oxidation over Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} catalyst with the support calcined at different temperatures

T/°C	T ₅₀ /°C		T ₉₀ /°C		ΔT/°C	
	Without H ₂ O	With H ₂ O	Without H ₂ O	With H ₂ O	Without H ₂ O	With H ₂ O
700	329	366	375	398	46	32
800	303	352	340	375	37	23
900	287	340	333	369	46	29
950	274	325	315	356	41	31
1000	284	323	329	354	45	31
1050	327	348	395	395	68	47

ΔT = T₉₀ - T₅₀.

恢复的抑制作用。本文制备的催化剂在 400 °C 以上均能将甲烷完全转化, 且经 1 050 °C 焙烧载体制备的催化剂在含 H₂O 和不含 H₂O 条件下的 T₉₀ 相等 (均为 395 °C), 可见在 400 °C 以上水蒸气的影响可忽略; 稀燃天然气汽车尾气温度通常在 300~550 °C 之间, 故所制备的催化剂受 H₂O 的影响很小, 实际应用价值较大。

将催化剂活性与其表征结果关联后可以发现, 样品的比表面积与分散度基本都随着载体焙烧温度的升高而降低; 而经 950 °C 焙烧载体制备的催化剂表现出最高的活性。可见当比表面积与分散度都相对较大时, 催化剂活性与这二者之间没有直接的关系。文献[21,24]报道, 当 Pd 的分散度处于 30%~40% 时, 对应的催化剂活性最高。这与本文结果基本一致。还可以发现, 催化剂在具有最低的 PdO 还原温度和 O₂ 脱附温度且相对还原峰和脱附峰面积最大时, 其活性最高。另外, 载体材料晶相对催化剂活性影响也很大。文献[21]研究表明, 四方 ZrO₂ 相的活性要高于单斜 ZrO₂ 相。这与本文结果基本一致。

3 结论

本文制备的 Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 复合载体, 经 950 °C 焙烧后制备的负载型 Pd 催化剂的活性最高, 该焙烧温度可以很好地满足稀燃天然气汽车对载体材料的要求。载体的焙烧温度对 Pd 催化剂活性的影响很大。在无 H₂O 条件下, 经 950 °C 焙烧制备的负载型 Pd 催化剂上甲烷的 T₅₀ 和 T₉₀ 分别为 274 和 315 °C, 表现出优异的低温活性; 在有 H₂O 条件下, 该催化剂上甲烷的 T₅₀ 和 T₉₀ 仅分别为 325 和 356 °C, 具有很好的抗 H₂O 中毒能力。

参 考 文 献

- Gélin P, Primet M. *Appl Catal B*, 2002, **39**: 1
- Persson K, Ersson A, Jansson K, Fierro J L G, Järås S G. *J Catal*, 2006, **243**: 14
- Burch R, Urbano F J. *Appl Catal A*, 1995, **124**: 121
- Reddy B M, Khan A. *Catal Rev*, 2005, **47**: 257
- 马中义, 徐润, 杨成, 魏伟, 李文怀, 孙子罕. 物理化学学报 (Ma Zh Y, Xu R, Yang Ch, Wei W, Li W H, Sun Y H. *Acta Phys-Chim Sin*), 2004, **20**: 1221
- Epling W S, Hoflund G B. *J Catal*, 1999, **182**: 5
- Narui K, Furuta K, Yata H, Nishida A, Kohtoku Y, Matsuzaki T. *Catal Today*, 1998, **45**: 173
- Sekizawa K, Widjaja H, Maeda S, Ozawa Y, Eguchi K. *Catal Today*, 2000, **59**: 69
- Fujimoto K, Ribeiro F H, Avalos-Borja M, Iglesia E. *J Catal*, 1998, **179**: 431
- Yang S W, Maroto-Valiente A, Benito-Gonzalez M, Rodriguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. *Appl Catal B*, 2000, **28**: 223
- Nomura K, Noro K, Nakamura Y, Yoshida H, Satsuma A, Hattori T. *Catal Lett*, 1999, **58**: 127
- Labaki M, Siffert S, Lamonier J F, Zhilinskaya E A, Aboukais A. *Appl Catal B*, 2003, **43**: 261
- Gélin P, Urfels L, Primet M, Tena E. *Catal Today*, 2003, **83**: 45
- Persson K, Thevenin P O, Jansson K, Agrell J, Järås S G, Pettersson L J. *Appl Catal A*, 2003, **249**: 165
- Yazawa Y, Yoshida H, Takagi N, Komai S C, Satsuma A, Hattori T. *Appl Catal B*, 1998, **19**: 261
- 蔡黎, 赵明, 皮展, 龚茂初, 陈耀强. 催化学报 (Cai L, Zhao M, Pi Zh, Gong M Ch, Chen Y Q. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 108
- Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N. *Catal Today*, 2003, **77**: 419
- Simplício L M T, Brandão S T, Sales E A, Lietti L, Bozon-Verduraz F. *Appl Catal B*, 2006, **63**: 9
- Farrauto R J, Hobson M C, Kennelly T, Waterman E M. *Appl Catal A*, 1992, **81**: 227
- Ribeiro F H, Chow M, Dallabetta R A. *J Catal*, 1994, **146**: 537
- 龙恩艳, 王云, 张晓玉, 李移乐, 龚茂初, 陈耀强. 催化学报 (Long E Y, Wang Y, Zhang X Y, Li Y L, Gong M Ch, Chen Y Q. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 313
- Lapisardi G, Gélin P, Kaddouri A, Garbowski E, Da Costa S. *Top Catal*, 2007, **42-43**: 461
- Lapisardi G, Urfels L, Gélin P, Primet M, Kaddouri A, Garbowski E, Toppi S, Tena E. *Catal Today*, 2006, **117**: 564
- Zhang X Y, Long E Y, Li Y L, Zhang L J, Guo J X, Gong M Ch, Chen Y Q. *J Mol Catal A*, 2009, **308**: 73
- Matsouka V, Konsolakis M, Lambert R M, Yentekakis I V. *Appl Catal B*, 2008, **84**: 715
- Burch R. *Catal Today*, 1997, **35**: 27
- Burch R, Urbano F J, Loader P K. *Appl Catal A*, 1995, **123**: 173
- van Giezen J C, van den Berg F R, Kleinen J L, van Dillen A J, Geus J W. *Catal Today*, 1999, **47**: 287
- Roth D, Gelin P, Primet M, Tena E. *Appl Catal A*, 2000, **203**: 37
- Gélin P, Urfels L, Primet M, Tena E. *Catal Today*, 2003, **83**: 45
- Mowery D L, Graboski M S, Ohno T R, McCormick R L. *Appl Catal B*, 1999, **21**: 157