

文章编号: 0253-2409(2013)11-1401-08

## 柴油尾气 DOC 催化剂 Pt-Pd/CeO<sub>2</sub> 的活性和抗硫性

黄海凤<sup>1</sup>, 王庐云<sup>1</sup>, 漆仲华<sup>1</sup>, 卢晗锋<sup>2</sup>

(1. 浙江工业大学 生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江工业大学 催化反应工程研究所, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 采用浸渍法制备了不同 Pt、Pd 比例的 Pt-Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂, 考察了其催化氧化模拟柴油车尾气的活性, 并测试了抗硫性。活性测试结果表明, Pt、Pd 协同降低了催化剂的起燃温度, 其比例对催化剂性能影响很大, 其中 Pt<sub>0.2</sub>Pd<sub>0.8</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂在模拟柴油尾气(丙烯(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)、一氧化碳(CO)和一氧化氮(NO))中的催化活性最高; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 的 t<sub>50</sub> 降到 170 °C, CO 的 t<sub>50</sub> 降到了 150 °C, 显示了良好的 Pt、Pd 协同效应; H<sub>2</sub>-TPR 表征和抗硫性结果分析表明, 高比例 Pt/Pd 催化剂具有更多的表面活性氧, 其相对数值与催化剂抗硫性能的关联度高, 在催化剂硫酸盐中毒的条件下, 更有利于催化反应的进行。

**关键词:** DOC 催化剂; Pt-Pd 协同; 柴油尾气; 抗硫性

中图分类号: X511 文献标识码: A

### Activity and sulfur resistance of Pt-Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts for the oxidation of diesel exhaust

HUANG Hai-feng<sup>1</sup>, WANG Lu-yun<sup>1</sup>, QI Zhong-hua<sup>1</sup>, LU Han-feng<sup>2</sup>

(1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;  
2. Institute of Catalytic Reaction Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** A series of Pt-Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts with different Pt/Pd ratios were synthesized by impregnation method; their catalytic activity and sulfur resistance in the oxidation of diesel exhaust were investigated. The results showed that Pt-Pd synergy is able to reduce the ignition temperature and broaden the active window of Pt-Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts for the oxidation of diesel exhaust. The ratio of Pt/Pd has a great effect on catalytic performance; The Pt<sub>0.2</sub>Pd<sub>0.8</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst shows the highest activity in the oxidation of simulated diesel exhaust containing C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CO and NO. H<sub>2</sub>-TPR results suggest that the amount of surface active oxygen increases with the Pt/Pd ratio, which is also well related to the sulfur resistance of the Pt-Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts; higher Pt/Pd ratio is of benefit to the oxidation of diesel exhaust in the presence of SO<sub>2</sub>, as the active sites of PtO<sub>2</sub> and PdO are easily covered by sulfate.

**Key words:** DOC catalyst; Pt-Pd cooperative; diesel exhaust; sulfur resistance

柴油车氧化催化器(DOC)目前广泛应用于柴油车尾气后处理领域,能够有效氧化柴油尾气中的CO、HC和NO<sup>[1]</sup>。其中,CO和HC被氧化为无害的CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,NO被氧化为NO<sub>2</sub>。NO<sub>2</sub>还原性强于NO,通过部分增加排气中NO<sub>2</sub>的含量可以明显促进后接SCR系统对NO<sub>x</sub>的转化率。此外,对于连续再生捕集器CRT系统而言,NO<sub>2</sub>较氧气对于碳烟颗粒更具强氧化性。因此,柴油车后处理系统中通过前置DOC来增加NO<sub>2</sub>的浓度,进而提高其他后处理系统的净化效果。

柴油机排气温度较低(一般为150~400 °C)、尾气含硫量较高<sup>[2]</sup>,所以DOC催化剂要求有良好的低温起燃特性和良好的抗硫性。Pt是第一代氧化型柴油车尾气净化催化剂活性成分,对CO和HC具有较高的催化活性,并且具有一定的抗硫性能。Pt

的负载量对催化剂的活性影响很大<sup>[3]</sup>,在低负载量(0.5%)的Pt系催化剂上,C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>和CO的起燃温度(t<sub>50</sub>)分别为210和265 °C;而在高负载量(3.5%)的Pt系催化剂上,对应的值分别为155和190 °C。但Pt原材料价格昂贵,高负载量的Pt对催化剂制备成本是一个巨大的考验。

Pd的市场价格低于Pt,利用Pd来取代Pt可以降低催化剂成本。张爱敏等<sup>[4]</sup>研究了Pt-Pd催化剂在柴油车尾气中的协同催化作用,发现Pd比例的增加有利于降低催化剂的t<sub>50</sub>,也有利于拓宽空燃比窗口,提高催化转化效率。但Pd对S中毒的敏感性要比Pt高<sup>[5]</sup>,目前,对Pt-Pd双贵金属复合催化剂抗硫性能未作深入研究。本实验制备了不同Pt-Pd比例的CeO<sub>2</sub>负载型催化剂,考察不同催化剂在模拟

收稿日期: 2013-02-06; 修回日期: 2013-04-22。

联系作者: 卢晗锋, E-mail: luhf@zjut.edu.cn.

柴油车尾气及 SO<sub>2</sub> 存在气氛下,对 CO、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、NO 等气体的催化活性及抗硫性,并对该双活性组分催化剂硫中毒机理作了探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用浸渍法制备了不同 Pt、Pd 负载比例的铈基催化剂。载体 CeO<sub>2</sub> 利用 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 作为前驱体制备,先将 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶解,通过草酸沉淀,再经老化、过滤、干燥,最后 300 °C 焙烧 3 h 制得。将制得的 CeO<sub>2</sub> 载体分别浸入不同 Pt、Pd 物质的量比(1:4、2:3、3:2、4:1)的 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O/PdCl<sub>2</sub> 混合溶液(0.01 g/mL)中,80 °C 水浴条件下,匀速搅拌浸渍 3 h,110 °C 干燥 30 min,取出至 600 °C 焙烧 4 h。制得的催化剂分别标为 Pt<sub>0.2</sub>Pd<sub>0.8</sub>/CeO<sub>2</sub>、Pt<sub>0.4</sub>Pd<sub>0.6</sub>/CeO<sub>2</sub>、Pt<sub>0.6</sub>Pd<sub>0.4</sub>/CeO<sub>2</sub>、Pt<sub>0.8</sub>Pd<sub>0.2</sub>/CeO<sub>2</sub>,其中,主要活性成分 Pt 和 Pd 总负载量均为 2%。

作为对比,根据上述方法分别制备了总负载量相同的 Pt/CeO<sub>2</sub> 和 Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂。

### 1.2 催化剂的活性评价

#### 1.2.1 催化反应系统

活性测试在连续流固定床反应器中进行。以钢瓶气模拟柴油机尾气组成,具体组分为:CO 1%、NO 0.5%、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 0.5%、O<sub>2</sub> 10%、N<sub>2</sub> 为平衡气,总气流量 200 mL/min。保持上述实验条件不变,持续通入 0.2% 的 SO<sub>2</sub> 反应气,可对所有催化剂进行抗硫性测试。经过抗硫性测试的催化剂记为 X-SO<sub>2</sub>(X 代表对应催化剂)。

催化剂(0.7 g)与石英砂(14 g)均匀混合,装入石英固定床反应管,并连接程序升温装置。反应前进行催化剂预处理,室温下石英管中通 N<sub>2</sub> 吹扫 0.5 h,通模拟柴油尾气吹扫 0.5 h。反应时调节反应管温度从 120 °C 升高至 300 °C,升温区间 30 °C,同一温度下停留 30 min。

#### 1.2.2 分析系统

反应气体连续通入气体池(光程长 10 m),通过傅里叶红外光谱仪(BRUCK 公司,VERTEX 70)进行连续测定。

活性测试前,在红外气体池中分别通入 NO、CO 和 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 的标准气体,选择三者最大的特征吸收峰进行积分分析,分别绘制三种气体浓度与峰面积相关的标准曲线。活性测试时,通入模拟柴油尾气,记录不同反应温度下三种气体红外峰面积大小的变化,与标准曲线对比,计算相应温度下的气体转

化率。

富氧条件下,CO 和 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 被催化氧化成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,NO 被氧化为 NO<sub>2</sub>(在红外光谱中,没有观察到 N<sub>2</sub>O 的出峰,因此,认为 NO 氧化的主要产物为 NO<sub>2</sub>)。NO 转化率计算公式见式(1),CO 和 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率的计算公式类似。

$$x_{\text{NO}} = \frac{c_{\text{NO}_{j\text{ini}}} - c_{\text{NO}_{j\text{ins}}}}{c_{\text{NO}_{j\text{ini}}}} \quad (1)$$

式中:  $c_{\text{NO}_{j\text{ini}}}$ : 模拟尾气中 NO 初始浓度;  $c_{\text{NO}_{j\text{ins}}}$ : 某温度下 NO 即时浓度。

### 1.3 催化剂的表征

催化剂的晶相结构采用荷兰 PANalytical(帕纳科)公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD)分析。X 射线源为 Cu 靶 K $\alpha$  射线( $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$ ),管电压 40 kV,管电流 30 mA。

H<sub>2</sub>-TPR 实验在衢州泛泰生产的 FINESORB-3010E 型化学吸附仪上进行。催化剂装量为 0.1 g,首先在 Ar 气氛下 200 °C 预处理 1 h,冷却至 80 °C,然后通入 5% H<sub>2</sub>/Ar 的还原气,催化剂在 80 °C 下吹扫 10 min,再以 10 °C/min 的速率升温至 900 °C,最后通过 Ar 吹扫降温,其中,载气流量均为 30 mL/min。H<sub>2</sub> 的消耗量由热导检测器(TCD)检测,TCD 池温度为 60 °C,TCD 电流为 60 mA。

考察催化剂表面官能团组成,采用 KBr 压片,通过傅里叶红外光谱仪进行表征。400~4 000 cm<sup>-1</sup> 扫描,扫描频率 32 s。

考察贵金属在催化剂表面的分布,采用荷兰 FEI 公司生产 TecnaiG2 F30 高分辨透射电子显微镜,通过 TEM 进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的活性

活性测试在连续流固定床反应器中进行。图 1 为在不含 SO<sub>2</sub> 的模拟柴油车尾气环境下,催化剂对 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、CO 和 NO 三种气体的转化率随反应温度的变化。

图 1(a)、(b)为单一贵金属 Pt/CeO<sub>2</sub> 和 Pd/CeO<sub>2</sub> 活性变化的差异,由图 1 可知,Pt/CeO<sub>2</sub> 的活性曲线更“陡直”,而 Pd/CeO<sub>2</sub> 的活性曲线更“平缓”,具体表现为 Pd 更有利于提高催化剂的低温(120~180 °C)催化活性,而 Pt 在中温段(120~180 °C)的催化活性对温度变化更为敏感。这种单一 Pt、Pd 催化剂对 CeO<sub>2</sub> 载体活化作用的差异,已被众多学者研究并认识<sup>[6-8]</sup>。

进一步考察 Pt-Pd 复合贵金属催化剂活性变化,发现 Pd 含量越高的催化剂,对 CO 和 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 的低温转化率也越高,并且在中、高温段也能保持较高的转化效率,其中 Pt<sub>0.2</sub>Pd<sub>0.8</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂显示了最高

的催化活性,C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 的 t<sub>50</sub> 降到 170 °C,CO 的 t<sub>50</sub> 降到了 150 °C。说明本实验制备的 Pt-Pd 复合贵金属催化剂,形成了良好的 Pt、Pd 协同效应,有效降低了催化剂的起燃温度。

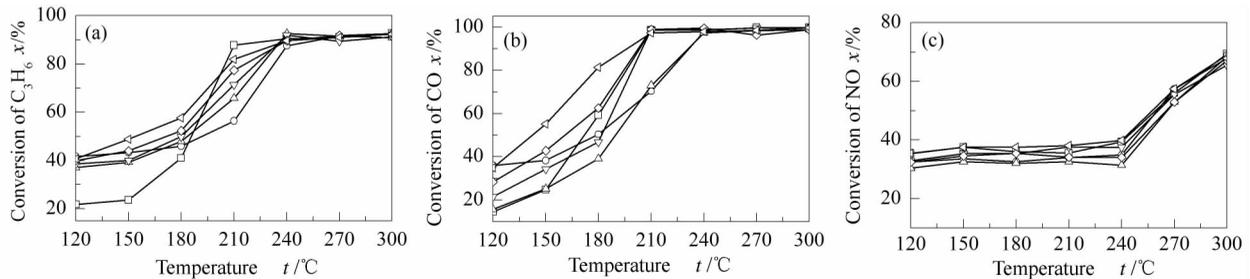


图 1 催化剂对模拟柴油车尾气(不含 SO<sub>2</sub>) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、CO 和 NO 的转化率

Figure 1 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (a), CO (b) and NO (c) conversion of diesel exhaust gases over catalysts at the absence of SO<sub>2</sub> (CO 1%, NO 0.5%, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 0.5%, O<sub>2</sub> 10%, N<sub>2</sub> 89.8%)

□: Pt/CeO<sub>2</sub>; ○: Pd/CeO<sub>2</sub>; △: Pt<sub>0.8</sub>Pd<sub>0.2</sub>/CeO<sub>2</sub>; ▽: Pt<sub>0.6</sub>Pd<sub>0.4</sub>/CeO<sub>2</sub>; ◇: Pt<sub>0.4</sub>Pd<sub>0.6</sub>/CeO<sub>2</sub>; ◁: Pt<sub>0.2</sub>Pd<sub>0.8</sub>/CeO<sub>2</sub>

此外,图 1(c) 比较了不同催化剂对 NO 气体转化率的变化。该 NO 转化率为表观转化率,包含 NO 与 O<sub>2</sub> 的自反应<sup>[9]</sup>和 NO 的催化氧化反应两个过程。气相中 NO 与 O<sub>2</sub> 存在的自反应过程属放热反应,随着温度升高,NO 转化率逐渐下降;而 NO 的催化氧化过程,随着温度升高,催化剂对 NO 的催化活性增加。两者共同作用下,使得 NO 的表观转化率在 120~240 °C 基本不变。随着温度进一步升高,催化氧化作用逐渐占主导地位,NO 的转化率明显提高。Idriss 等<sup>[10]</sup>考察了铂钯催化剂单独催化氧化 NO 到 NO<sub>2</sub> 的过程,发现在 450 °C 左右催化剂达到最高活性;同时有学者研究发现<sup>[11~13]</sup>,混合气氛中 NO 的转化温度明显高于 CO 和 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>,在 300~400 °C 以上才能完全转化。刘奇等<sup>[14]</sup>研究了含 Pt、Pd 的负载型催化剂针对柴油车尾气的四效催化活性,发现 NO 起燃最慢。本实验同时考察了 CO、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 存在下 NO 氧化性能,发现 NO 的转化率变化同刘奇课题组的变化规律相似。

图 2 为体相负载不同比例 Pt、Pd 催化剂的 XRD 谱图。由图 2 可知,纯 CeO<sub>2</sub> 检测为立方萤石结构<sup>[15]</sup>,负载不同比例 Pt、Pd 的催化剂均只检测到 CeO<sub>2</sub> 的特征衍射峰。在 XRD 衍射峰中没有发现 Pt、Pd 的衍射峰,这可能是由于 Pt、Pd 负载量较少,低于 XRD 的检测限。

为了观察 Pt、Pd 在载体表面的分散性,拍摄了 Pt<sub>0.2</sub>Pd<sub>0.8</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂的 TEM 照片。图 3(a) 的 TEM 照片单位长度为 50 nm、图 3(b) 的 TEM 照片单位长度为 10 nm。由图 3 可知,载体表面出现少量黑点,代表 Pt、Pd 等贵金属颗粒,其颗粒感不明

显,表示其在载体 CeO<sub>2</sub> 表面分散性较好。根据 Bragg 公式和谢乐公式计算得到的晶格常数与晶粒粒径见表 1。由表 1 可知,相比于纯 CeO<sub>2</sub>,各催化剂的晶格常数均没有明显变化,Pt、Pd 并没有进入 CeO<sub>2</sub> 晶格中,可能主要以氧化物微晶形式如 PtO<sub>2</sub>、PdO<sub>2</sub> 弥散分布在 CeO<sub>2</sub> 表面<sup>[16]</sup>。各个催化剂之间晶格常数、晶粒粒径差异较小,表明其不是造成本实验催化剂活性差异的主要原因。

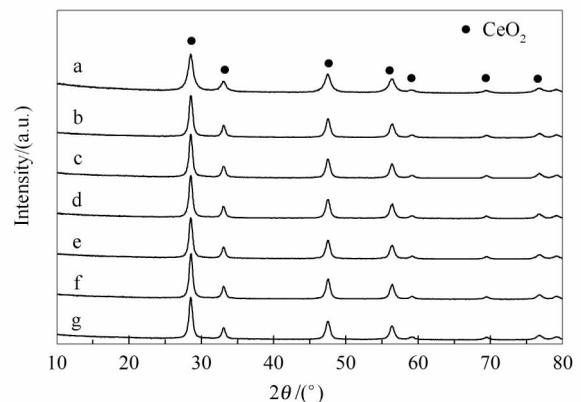


图 2 催化剂的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of the catalysts

a: CeO<sub>2</sub>; b: Pt<sub>0.2</sub>Pd<sub>0.8</sub>/CeO<sub>2</sub>; c: Pt<sub>0.4</sub>Pd<sub>0.6</sub>/CeO<sub>2</sub>

d: Pt<sub>0.6</sub>Pd<sub>0.4</sub>/CeO<sub>2</sub>; e: Pt<sub>0.8</sub>Pd<sub>0.2</sub>/CeO<sub>2</sub>;

f: Pd/CeO<sub>2</sub>; g: Pt/CeO<sub>2</sub>

对本实验催化剂进行了 H<sub>2</sub>-TPR 表征,具体见图 4。文献报道<sup>[17]</sup>,复合物中的铈元素是储氧功能的主要承担者,纯 CeO<sub>2</sub> 在 498 和 883 °C 各有一个还原峰,分别归属于 CeO<sub>2</sub> 表面氧和体相氧的还原,而贵金属特殊的 d 轨道结构,可以显著增强氧化还原过程中电子的迁移能力,降低表面氧的还原温

度<sup>[18]</sup>。由图4可知,Pt/CeO<sub>2</sub>催化剂在212℃出现尖锐还原峰,表明Pt对CeO<sub>2</sub>有很强的活化作用<sup>[19]</sup>,显著降低了CeO<sub>2</sub>表面氧的还原温度;Pd/CeO<sub>2</sub>催化剂并没有出现尖锐的还原峰,而在272~589℃存在缓慢的H<sub>2</sub>还原过程,同样归属于CeO<sub>2</sub>表面氧的还原,较长的还原过程取决于活性氧还原

过程的缓慢,可能是Pd在载体表面易形成多种价态,而不同价态的Pd对CeO<sub>2</sub>的活化能力不同的结果<sup>[20]</sup>。值得注意的是,正是Pt和Pd对CeO<sub>2</sub>载体活化作用的差异,在一定程度上对Pt/CeO<sub>2</sub>和Pd/CeO<sub>2</sub>的催化性能造成了影响。

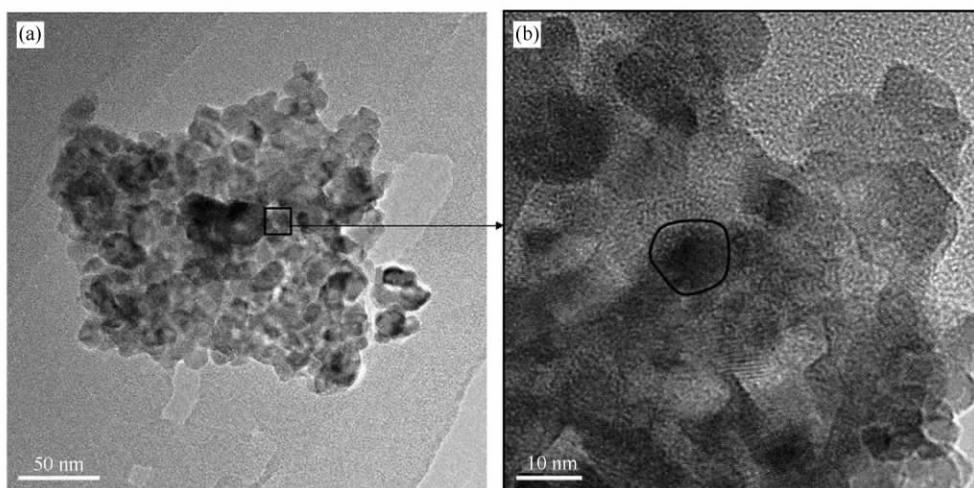


图3 Pt<sub>0.2</sub>Pd<sub>0.8</sub>/CeO<sub>2</sub>催化剂的TEM照片

Figure 3 TEM images of the Pt<sub>0.2</sub>Pd<sub>0.8</sub>/CeO<sub>2</sub> catalysts

(a): unit length 50 nm; (b): unit length 10 nm

表1 催化剂的结构性质

Table 1 Catalyst structure characterization

Sample	2θ/(°)	Lattice constant d <sub>L</sub> /nm	Crystallite size d <sub>c</sub> /nm
CeO <sub>2</sub>	28.573 8	5.403	-
Pt/CeO <sub>2</sub>	28.479 8	5.424	20.8
Pd/CeO <sub>2</sub>	28.574 4	5.406	19.2
Pt <sub>0.8</sub> Pd <sub>0.2</sub> /CeO <sub>2</sub>	28.589 1	5.404	17.8
Pt <sub>0.6</sub> Pd <sub>0.4</sub> /CeO <sub>2</sub>	28.562 4	5.409	21.9
Pt <sub>0.4</sub> Pd <sub>0.6</sub> /CeO <sub>2</sub>	28.557 1	5.410	19.2
Pt <sub>0.2</sub> Pd <sub>0.8</sub> /CeO <sub>2</sub>	28.501 9	5.420	19.2
Pt <sub>0.2</sub> Pd <sub>0.8</sub> /CeO <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub>	28.583 7	5.405	19.2

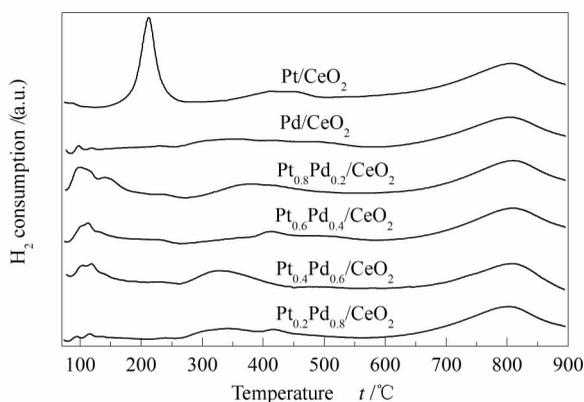


图4 催化剂的H<sub>2</sub>-TPR谱图

Figure 4 H<sub>2</sub>-TPR patterns of the catalysts

通过H<sub>2</sub>-TPR表征进一步考察了Pt-Pd/CeO<sub>2</sub>催化剂的特性,发现Pt、Pd协同作用改变了单一贵金属催化剂的氧化还原特性,进一步降低了CeO<sub>2</sub>的还原温度。特别是Pt<sub>0.8</sub>Pd<sub>0.2</sub>/CeO<sub>2</sub>催化剂在96℃就出现一个主还原峰并伴随147℃的肩峰。Enache等<sup>[21]</sup>研究了Au-Pd双金属催化剂低温催化氧化CO的过程,发现Au通过电子迁移影响Au-Pd中Pd的催化活性。Pt-Pd双金属催化剂可能存在同样的作用机理,Pt<sup>4+</sup>离子对H<sub>2</sub>有很强的活化作用,解离的H原子进一步溢流到Pd离子上,从而使还原峰进一步向低温位置移动。

上述讨论表明,Pt-Pd/CeO<sub>2</sub>催化剂中Pt/Pd比

例的增大更有利于催化剂表面活性氧数量的增加。但作为具有最佳低温还原性的 Pt<sub>0.8</sub>Pd<sub>0.2</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂,其催化氧化模拟柴油车尾气的效果并不理想。推测在本实验模拟柴油车尾气的富氧条件下,催化剂自身的储放氧能力并不是造成活性差异的关键,气相中氧气与催化剂的氧交换对催化活性影响更大。而造成这种氧交换能力差异的关键,可能来自于贵金属 Pt、Pd 在催化剂表面形貌的差异。根据陈敏等<sup>[22]</sup>的研究,Pt-Pd 丝网催化剂中引入 CeO<sub>2</sub> 后,Pt 颗粒形貌不变,但 Pd 将会从球状颗粒变为玫瑰

花状晶体,并形成 Ce-O-Pd 键,促进了气相氧与催化剂的氧交换,从而提高催化活性。而 Pd 含量过低时,可能并不利于 Ce-O-Pd 键的形成,但 Pt-Pd 协同已经破坏了 Pt 和 Pd 粒子的原有形貌,因此,造成了 Pt<sub>0.8</sub>Pd<sub>0.2</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂活性降低。

### 2.2 抗硫性测试

图 5 为在含 SO<sub>2</sub> (0.2%) 的模拟柴油车尾气环境下,催化剂对 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、CO 和 NO 三种气体转化率的变化。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、CO 的转化率受 SO<sub>2</sub> 影响明显,而 NO 的转化率受 SO<sub>2</sub> 影响较小。

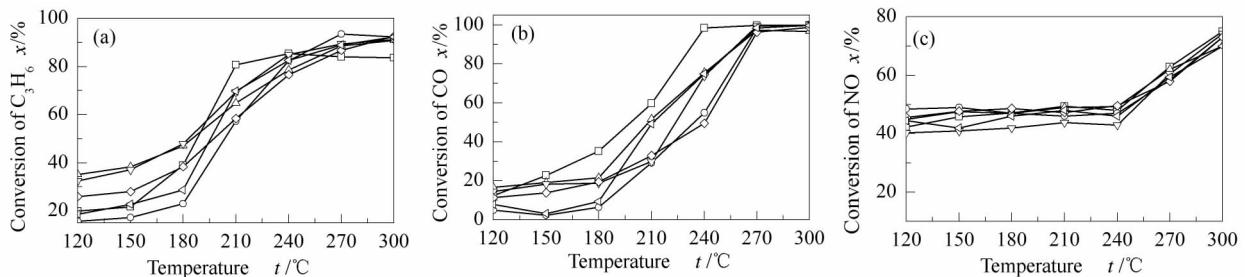


图 5 催化剂对模拟柴油车尾气(含 0.2%SO<sub>2</sub>) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、CO 和 NO 的转化率

Figure 5 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CO and NO conversion of diesel exhausts over catalysts at the presence of SO<sub>2</sub>

(CO 1%, NO 0.5%, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 0.5%, O<sub>2</sub> 10%, SO<sub>2</sub> 0.2%, N<sub>2</sub> 89.78%)

□: Pt/CeO<sub>2</sub>; ○: Pd/CeO<sub>2</sub>; △: Pt<sub>0.8</sub>Pd<sub>0.2</sub>/CeO<sub>2</sub>; ▽: Pt<sub>0.6</sub>Pd<sub>0.4</sub>/CeO<sub>2</sub>; ◇: Pt<sub>0.4</sub>Pd<sub>0.6</sub>/CeO<sub>2</sub>; <: Pt<sub>0.2</sub>Pd<sub>0.8</sub>/CeO<sub>2</sub>

为了定量分析催化剂活性受 SO<sub>2</sub> 的影响程度,本实验引入参数 δ,用以评价通入 SO<sub>2</sub> 气体前后, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 和 CO 转化率的变化。δ 值越高,代表 SO<sub>2</sub> 对某种气体的转化率影响越大。δ 具体计算公式如下式:

$$\delta_{CO} = (CO\%_{fresh} - CO\%_{fresh+SO_2}) / CO\%_{fresh} \quad (2)$$

$$\delta_{C_3H_6} = (C_3H_6\%_{fresh} - C_3H_6\%_{fresh+SO_2}) / C_3H_6\%_{fresh} \quad (3)$$

图 6 为 SO<sub>2</sub> 气体对 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 与 CO 两种气体转化率的影响,由图 6 可知,后者在 120~240 °C 时下降的程度更大,说明 CO 受 SO<sub>2</sub> 影响更大,CO 与 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 存在一定程度的竞争吸附。

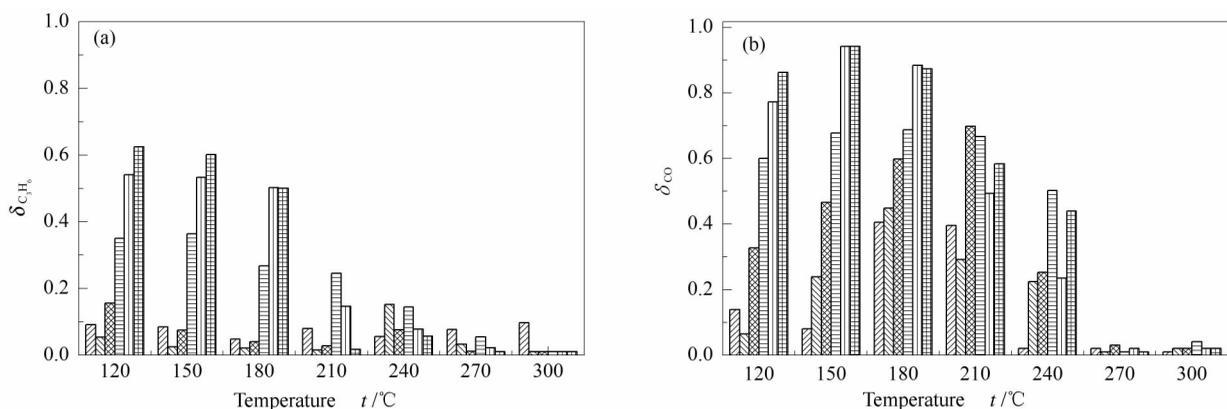


图 6 SO<sub>2</sub> 对 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (a)、CO (b) 转化率的影响

Figure 6 Effect of SO<sub>2</sub> on the conversion of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (a) and CO (b)

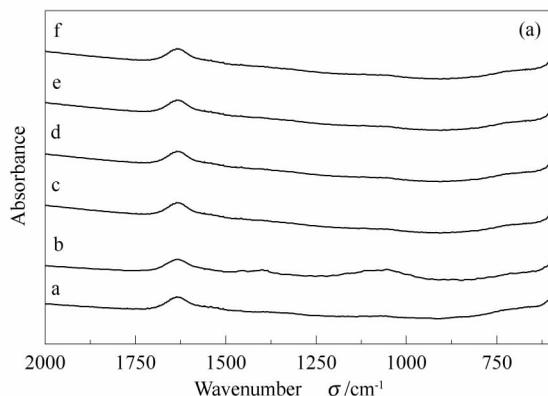
(δ: effect degree of SO<sub>2</sub> on C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and CO)

▨: Pt/CeO<sub>2</sub>; ▩: Pd/CeO<sub>2</sub>; ▪: Pt<sub>0.8</sub>Pd<sub>0.2</sub>/CeO<sub>2</sub>; ▫: Pt<sub>0.6</sub>Pd<sub>0.4</sub>/CeO<sub>2</sub>; ▬: Pt<sub>0.4</sub>Pd<sub>0.6</sub>/CeO<sub>2</sub>; ▮: Pt<sub>0.2</sub>Pd<sub>0.8</sub>/CeO<sub>2</sub>

Pt-Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂随着 Pd 比例的增加,催化

活性的下降呈现规律性变化,尤其在低于 210 °C 的

低温环境下。Pd 抗硫性不佳已被众多学者研究和认识,推测本实验催化剂活性下降的原因主要为  $\text{SO}_2$  中毒,其作用机理为<sup>[23]</sup>:  $\text{SO}_2$  与催化剂的活性组分在  $\text{CeO}_2$  表面生成硫酸盐,当催化剂长期连续处于含硫的反应气中,生成速率大于分解速率,造成硫酸盐在载体表面的累积,这就覆盖了 Pt-Pd/ $\text{CeO}_2$  催化剂的表面,阻碍了反应气体吸附、脱附过程的进行,从而影响催化剂的活性。高温下硫酸盐发生部分分解,使硫中毒现象减弱。



### 2.3 硫中毒分析

图 7 为  $\text{SO}_2$  中毒前后催化剂的红外光谱谱图。图 7(a) 为未经活性测试的新鲜催化剂,图 7(b) 为抗硫性测试后,从固定床反应器中取得的催化剂。比较图 7(a)、(b) 可知,经过抗硫性测试后的各个催化剂在红外谱图  $1300 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  波数下出现明显馒头峰,是硫酸盐类物质的特征峰<sup>[24]</sup>。表明  $\text{SO}_2$  与催化剂表面金属离子作用生成硫酸盐,覆盖了催化剂表面<sup>[25]</sup>,阻碍了反应气体与催化剂的接触。

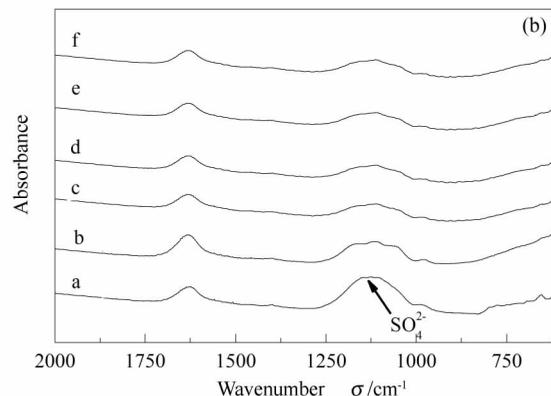


图 7 催化剂的红外光谱图

Figure 7 FT-IR spectra of catalysts

a: Pt/ $\text{CeO}_2$ ; b: Pd/ $\text{CeO}_2$ ; c:  $\text{Pt}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}/\text{CeO}_2$ ; d:  $\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}/\text{CeO}_2$ ; e:  $\text{Pt}_{0.4}\text{Pd}_{0.6}/\text{CeO}_2$ ; f:  $\text{Pt}_{0.2}\text{Pd}_{0.8}/\text{CeO}_2$   
(a): fresh catalysts; (b): sulfur poison catalysts

对图 4 中  $\text{H}_2$ -TPR 谱图在低于  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  归于  $\text{CeO}_2$  表面氧的还原峰面积进行积分,得到各催化剂  $\text{H}_2$  消耗量的相对值,具体见表 2、图 8,在  $120$ 、 $150$ 、

$180 \text{ }^\circ\text{C}$  的低温环境下,发现其与反映相应催化剂中毒程度的  $\delta$  值有很好的对应关系。

表 2 催化剂  $\text{H}_2$ -TPR 的  $\text{H}_2$  消耗峰面积(低于  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 和  $\text{C}_3\text{H}_6$ 、CO 的中毒程度

Table 2 Consumption of  $\text{H}_2$  in  $\text{H}_2$ -TPR (<  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) and poisoning degree in  $\text{C}_3\text{H}_6$ , CO of catalysts

Sample	Peak area of $\text{H}_2$ -TPR	$\delta_{\text{C}_3\text{H}_6}$			$\delta_{\text{CO}}$		
		$120 \text{ }^\circ\text{C}$	$150 \text{ }^\circ\text{C}$	$180 \text{ }^\circ\text{C}$	$120 \text{ }^\circ\text{C}$	$150 \text{ }^\circ\text{C}$	$180 \text{ }^\circ\text{C}$
Pt/ $\text{CeO}_2$	4 352	0.091	0.084	0.048	0.139	0.080	0.405
$\text{Pt}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}/\text{CeO}_2$	2 898	0.053	0.025	0.020	0.063	0.238	0.448
$\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}/\text{CeO}_2$	2 219	0.155	0.074	0.040	0.326	0.466	0.598
$\text{Pt}_{0.4}\text{Pd}_{0.6}/\text{CeO}_2$	1 899	0.350	0.363	0.267	0.599	0.676	0.687
$\text{Pt}_{0.2}\text{Pd}_{0.8}/\text{CeO}_2$	632	0.541	0.533	0.502	0.773	0.941	0.884
Pd/ $\text{CeO}_2$	216	0.624	0.601	0.500	0.862	0.941	0.872

由图 8 可知,各催化剂  $\delta$  值与  $\text{H}_2$ -TPR 的  $\text{H}_2$  消耗峰面积(低于  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 呈现显著的负相关,换言之,高比例 Pt/Pd 催化剂在催化活性窗口内具有更多的表面活性氧,表现出更好的抗硫性能。推测原因为 CO 和  $\text{C}_3\text{H}_6$  氧化反应发生在催化剂表面吸附的 CO、 $\text{C}_3\text{H}_6$  与邻近的吸附氧原子之间,对于  $\text{SO}_2$

存在条件下柴油尾气的催化氧化, $\text{SO}_2$  吸附强于氧吸附,阻碍了催化剂对气相氧的利用,从而影响催化剂的活性。在该条件下,具有较高表面活性氧数量的  $\text{Pt}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}/\text{CeO}_2$  催化剂更有利于催化反应的进行。该机理推测与 Langmuir-Hinshelwood 机理<sup>[26-27]</sup>一致。

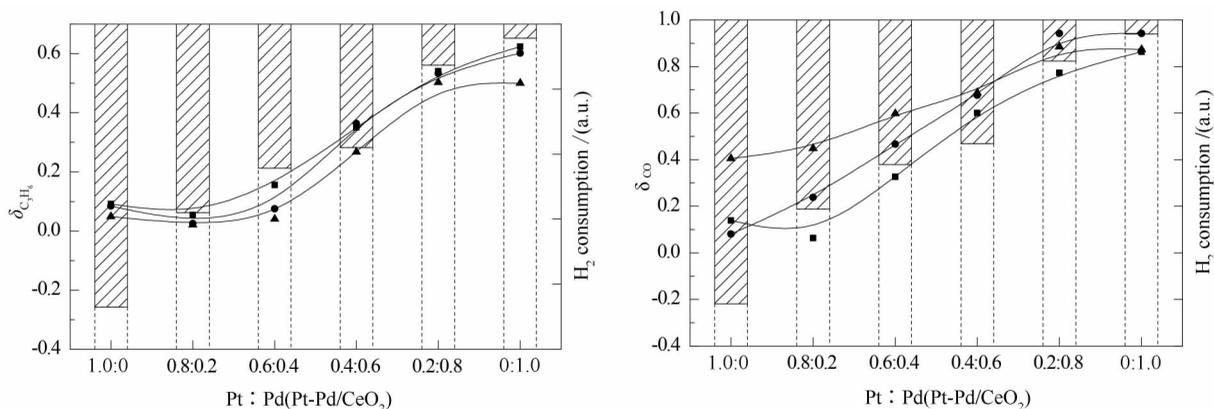


图 8 催化剂 H<sub>2</sub>-TPR 的 H<sub>2</sub> 消耗峰面积 (低于 300 °C) 和 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、CO 中毒程度分布图

Figure 8 Consumption of H<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>-TPR (<300 °C) and poisoning degree in C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CO of catalysts

■:  $\delta_{C_3H_6}(t = 120\text{ }^\circ\text{C})$ ; ●:  $\delta_{C_3H_6}(t = 150\text{ }^\circ\text{C})$ ; ▲:  $\delta_{C_3H_6}(t = 180\text{ }^\circ\text{C})$ ; ▨: H<sub>2</sub> consumption

### 3 结 论

实验制备了不同比例 Pt-Pd 复合贵金属催化剂, 贵金属 Pt 和 Pd 主要以氧化物微晶形式高度分散于 CeO<sub>2</sub> 表面。在模拟柴油车尾气条件下, Pt<sub>0.2</sub>Pd<sub>0.8</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂表现出最高的 CO、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 和 NO 催化活性, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 的  $t_{50}$  降到 170 °C, CO 的  $t_{50}$  降到了 150 °C, 显示了良好的 Pt、Pd 协同效应; 而 H<sub>2</sub>-TPR 表征

和抗硫性测试发现, 具有最佳低温 (<180 °C) 还原性的 Pt<sub>0.8</sub>Pd<sub>0.2</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂呈现出较好的抗硫性能。高比例 Pt/Pd 催化剂具有更多的表面活性氧, 其相对数值与催化剂抗硫性关联度高, 在催化剂硫酸盐中毒的条件下, 具有较高表面活性氧数量的贵金属催化剂更有利于催化反应的进行。

### 参考文献

- [1] 王建强, 王远, 刘双喜, 高继东, 马杰, 高海洋. 柴油车氧化催化技术研究进展[J]. 科技导报, 2012, 30(25): 68-73. (WANG Jian-qiang, WANG Yuan, LIU Shuang-xi, GAO Ji-long, MA Jie, GAO Hai-yang. Progress in diesel oxidation catalysts [J]. Science & Technology Review, 2012, 30(25): 68-73.)
- [2] 杨冬霞, 曹秋娥, 赵云昆, 计永波. 柴油车尾气净化铂催化剂的试验研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(4): 485-489. (YANG Dong-xia, CAO Qiu-e, ZHAO Yun-kun, JI Yong-bo. Experimental study of Pt catalyst for diesel exhaust purifying [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2005, 29(4): 485-489.)
- [3] 黎维彬, 林缨, 张雨, 孙立胜, 朱文彦. 含铂汽车尾气三效催化剂的研究[J]. 宁夏大学学报(自然科学版), 2001, 22(2): 199-200. (LI Wei-bin, LIN Ying, ZHANG Yu, SUN Li-sheng, ZHU Wen-yan. Catalytic emission removal on the Pt only three-way catalysts [J]. Journal of Ningxia University (Natural Science Edition), 2001, 22(2): 199-200.)
- [4] 张爱敏, 黄荣光, 宁平, 赵云昆, 贺小昆. 贵金属配比对催化剂活性的影响[J]. 贵金属, 2006, 27(1): 33-37. (ZHANG Ai-min, HUANG Rong-guang, NING Ping, ZHAO Yun-kun, HE Xiao-kun. Influences of precious metals ratio oil catalytic activities [J]. Precious Metals, 2006, 27(1): 33-37.)
- [5] TANJA K, TOMI K, MIKA H, MINNAMARI V, KAUKO K, TONI K, TOIVO L, JOUKO L, RIITTA K. The activity of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diesel oxidation catalyst after sulphur and calcium treatments [J]. Catal Today, 2010, 154(3/4): 303-307.
- [6] HAUFF K, TUTTLIES U, EIGONBERGER G, NIEKEN U. A global description of DOC kinetics for catalysts with different platinum loadings and aging status [J]. Appl Catal B: Environ, 2010, 100(1/2): 10-18.
- [7] 刘欣梅, 吴韶亮, 阎子峰. 铈锆固溶体的合成及其在 CH<sub>4</sub> 和 CO 催化燃烧反应中的应用[J]. 分子催化, 2010, 24(4): 344-350. (LIU Xin-mei, WU Shao-liang, YAN Zi-feng. Synthesis of ceria-zirconia solid solutions and their application in catalytic combustion reaction of CH<sub>4</sub> and CO [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2010, 24(4): 344-350.)
- [8] PAOLO F, NEAL H, JAN K, CARLO D, DANIELE G, MAURO G. Redox and chemisorptive properties of ex-chloride and ex-nitrate Rh/Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> catalysts [J]. J Catal, 1999, 189: 326-338.
- [9] 刘华彦. NO 的常温催化氧化及碱液吸收脱除 NO<sub>x</sub> 过程研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2011.
- [10] IDRIS A, NOELIA G H, AGUSTIN B L, AVELINA G G. Influence of the physico-chemical properties of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides on the applied surface [J]. Science, 2010, 256: 7706-7712.
- [11] 杨春清, 周仁贤, 李振国. 耐高温高比表面 Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>-Al 复合氧化物的制备及其单 Pd 型三效催化性能的研究[J]. 浙江大学学报, 2008, 35(4): 428-432. (YANG Chun-qing, ZHOU Ren-xian, LI Zhen-guo. Preparation of Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>-Al mixed oxides and investigation of the palladium-only three-way catalytic performance [J]. Journal of Zhejiang University (Science Edition), 2008, 35(4): 428-432.)
- [12] 郭锡坤, 舒慧敏, 陈耀文. Cu/Ce<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的制备及性能[J]. 汕头大学学报(自然科学版), 2011, 26(1): 47-55. (GUO Xi-kun, SHU Hui-min, CHEN Yao-wen. Preparation and Catalytic Performance of Cu/Ce<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Journal of Shantou University (Natural Science), 2011, 26(1): 47-55.)

- [13] 喻瑶,林涛,张丽娟,郭家秀,龚茂初,陈耀强. 钨钛复合氧化物的制备及用作 Pt 三效催化剂载体的性能[J]. 无机材料学报,2008, **23**(1): 71-76.  
( YU Yao , LIN Tao , ZHANG Li-juan , GUO Jia-xiu , GONG Mao-chu , CHEN Yao-qiang. Preparation of titanium-zirconium mixed oxide and its catalytic performance of Pt three-way catalysts[J]. Journal of Inorganic Materials ,2008 ,**23**( 1 ):71-76. )
- [14] 刘奇,陈德茂,刘艳,翟步英,杨晓亮,阳浩,张登友,刘庆宾,许俊强. 柴油车尾气净化用负载型催化材料及性能研究[J]. 功能材料,2011, **8**(42): 1512-1515.  
( LIU Qi , CHEN De-mao , LIU Yan , ZHAI Bu-ying , YANG Xiao-liang , YANG Hao , ZHANG Deng-you , LIU Qing-bin , XU Jun-qiang. Research of coating catalyzer materials and properties for tail gas filter of diesel vehicle[J]. Function Materials ,2011 ,**8**(42): 1512-1515. )
- [15] 田久英,卢菊生,沐来龙. 三效催化剂用  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体的共沉淀制备研究[J]. 徐州师范大学学报(自然科学版),2006, **24**(1): 72-75.  
( TIAN Jiu-ying , LU Ju-sheng , MU Lai-long. Study on  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid solution prepared by Co-precipitation method[J]. Journal of Xuzhou Normal University( Natural Science Edition) ,2006 ,**24**( 1 ):72-75. )
- [16] 韦岳长,刘坚,赵震,姜桂元,段爱军,何洪,王新平.  $\text{CoO}_2/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  催化剂的制备、表征及其催化碳烟燃烧反应[J]. 催化学报,2010, **31**(3): 283-288.  
( WEI Yue-chang , LIU Jian , ZHAO Zhen , JIANG Gui-yuan , DUAN Ai-jun , HE Hong , WANG Xin-ping. Preparation and characterization of  $\text{CoO}_2/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  catalysts and their catalytic activity for soot combustion[J]. Chinese Journal of Catalysis ,2010 ,**31**(3): 283-288. )
- [17] 张顺海,蒋平平,郭耘,郭杨龙,王筠松,吴东方,卢冠忠. 氧化共沉淀法制备纳米级钨铈固溶体[J]. 中国稀土学报,2003, **12**(z2): 64-66.  
( ZHANG Shun-hai , JIANG Ping-ping , GUO Yun , GUO Yang-long , WANG Yun-song , WU Dong-fang , LU Guan-zhong. Nanocrystal ceria-zirconia solid solution prepared by oxidation Co-precipitation method[J]. Journal of the Chinese rare earth society ,2003 ,**12**( z2 ): 64-66. )
- [18] ZHONG F L , XIAO Y H , WENG X M , WEI K M , CAI G H , ZHENG Y , ZHENG Q. Thermally stable  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  ternary oxides prepared by deposition-precipitation as support of Rh catalyst for catalytic reduction of NO by CO[J]. Catal Lett ,2009 ,**133**( 1/2 ): 125-133.
- [19] 陈伟. 汽车尾气净化催化剂用  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  固溶体的研究进展[J]. 内蒙古石油化工,2010, **13**: 7-11.  
( CHEN Wei. Study advance in  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  solid solution for auto catalyst[J]. Oil Chemical Technical of Nei Menggu ,2010 ,**13**: 7-11. )
- [20] 钟富兰,钟娟婷,杨黄根,肖益鸿,蔡国辉,郑勇,魏可镁. Rh/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  催化剂的结构、表面性能及  $\text{DeNO}_x$  活性的影响(英文)[J]. 无机化学学报,2011, **27**(12): 2473-2483.  
( HONG Fu-Lan , ZHONG Yu-Jiao , YANG Huan-Gen , XIAO Yi-hong , CAI Guo-hui , ZHENG Yong , WEI Ke-me. Effect of synthesis procedure on structural characteristics , surface properties and  $\text{deNO}_x$  activity of Rh/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  catalysts [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry ,2011 ,**27**( 12 ): 2473-2483. )
- [21] ENACHE D I , EDWARDS J K , LANDON P , SOLSONA B E , CARLEY A F , HERZING A A , WATANABE M , KIELY C J , KNIGHT D W , HUTCHINGS G J. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts [J]. Science ,2006 , **311**( 5759 ): 362-365.
- [22] 陈敏,马莹,宋萃,张婷,郑小明. Ce-Pt-Pd/不锈钢丝网催化剂的制备与催化性能[J]. 催化学报,2009, **30**(7): 649-653.  
( CHEN Min , MA Ying , SONG Cui , ZHANG Ting , ZHENG Xiao-ming. Preparation and performance of Ce-Pt-Pd/stainless steel wire meshes catalyst [J]. J Catal ,2009 ,**30**( 7 ): 649-653. )
- [23] 陈英,何俊,马玉刚,陈小平,王乐夫,李雪辉.  $\text{SO}_2$  转化率提高  $\text{NO}_x$  储存还原催化剂 Pt-Pd/BaO/TiAlO 的制备及其抗硫性能[J]. 催化学报,2007, **28**(3): 257-263.  
( CHEN Ying , HE Jun , MA Yu-gang , CHEN Xiao-ping , WANG Le-fu , LI Xue-hui. Preparation of Pt-Pd/BaO/TiAlO catalyst for  $\text{NO}_x$  storage-reduction and its sulfur resistance[J]. Chinese Journal of Catalysis ,2007 ,**28**( 3 ): 257-263. )
- [24] ZHONG F L , ZHONG Y J , XIAO Y H , CAI G H , ZHENG Y , WEI K M. Sulfur resistance and activity of Pt/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  diesel oxidation catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis ,2011 , **32**(9): 1469-1476.
- [25] 薛彬,何洪,戴洪兴,瞿学红,王亮,王振阳. 氧化铈和铈锆固溶体对 Pd 催化剂抗硫性能影响的研究[J]. 工业催化,2007, **15**(9): 19-24.  
( XUE Bin , HE Hong , DAI Hong-xing , ZI Xue-hong , WANG Liang , WANG Zhen-yang. Effect of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  solid solution on the sulfur tolerance of Pd<sub>2</sub> based catalysts [J]. Industrial Catalysis ,2007 ,**15**( 9 ): 19-24. )
- [26] KEREN I , SHEINTUCH M. Modeling and analysis of spatiotemporal oscillatory patterns during CO oxidation in the catalytic converter[J]. Chem Eng Sci ,2000 , **55**( 8 ): 1461-1475.
- [27] SALOMONS S , HAYES R , VOTSMEIER M. On the use of mechanistic CO oxidation models with a platinum monolith catalyst[J]. Appl Catal B: Environ ,2007 , **70**( 1/4 ): 305-313.