

Ni 掺杂对 DOC 催化剂 Pt/Ce-Zr 的改性研究

黄海凤¹, 漆仲华¹, 姜波¹, 卢晗锋²

(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:采用浸渍法制备了一系列 Ni 改性的 Pt/Ce-Zr-O 柴油机氧化催化剂(DOC 催化剂), 考察其催化氧化柴油机模拟尾气时的活性和抗硫性. 活性测试结果表明: 掺杂 Ni 以后的催化剂具有较好的低温活性, 且以质量分数 3% 的 Ni 掺杂量为最佳, 其催化氧化丙烯(C₃H₆)和 CO 的 T₅₀ 分别降低了约 30 °C 和 20 °C. 抗硫性测试发现, 掺杂 Ni 后可抑制硫酸盐在催化剂表面的聚集, 使催化剂的抗硫性能得到提高.

关键词:DOC 催化剂; Ni 掺杂; 低温活性; 抗硫性

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 1006-4303(2014)04-0422-04

The modification of diesel oxidation catalyst Pt/Ce-Zr by doping nickel

HUANG Hai-feng¹, QI Zhong-hua¹, JIANG Bo¹, LU Han-feng²

(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/Ce-Zr catalysts modified by nickel were prepared using impregnation method. The catalytic activity and sulfur resistance of Pt-Ni/Ce-Zr were investigated in presence of simulated diesel exhaust. Results showed that the light-off temperature during the oxidation of C₃H₆, CO were decreased, and the nickel loading of 3%, of which the light-off temperature for oxidation were reduced 30 °C and 20 °C respectively, obtained the best catalytic performance. The test of sulfur resistance found that the amount of sulfate over catalyst was decreased by the blockage of nickel, that is why the sulfur resistance of catalyst was enhanced.

Key words: DOC diesel exhaust; Ni-doped; low-temperature catalytic activity; sulfur resistance

随着全球柴油车使用量的不断扩大, 其产生的环境污染问题也越来越受到重视^[1]. 柴油机排放污染物主要包括氮氧化物(NO_x)、颗粒物(PM)、碳氢化合物(HC)和一氧化碳(CO)等^[2-4]. 这些污染物会影响全球气候变化和当地空气质量, 易导致恶劣的天气现象发生, 如近年来我国频繁出现的雾霾事件. 降低柴油尾气污染物排放的主要措施包括机内净化^[5]和尾气处理两方面. 其中, 后者在尾气处理中应用较多^[6-7]. 常用的尾气处理技术有颗粒过滤器(Diesel particulate filter, DPF), 主要过滤 PM; 氧化催化转化器(Diesel oxidation converter, DOC),

将 CO 和 HC 化合物转化为无害的 CO₂ 和 H₂O, 将 NO 氧化为 NO₂; 氮氧化物选择性催化还原器(Selective catalytic reduction, SCR), 将 NO_x 还原为无害的 N₂. 这几种技术常单独或联合起来使用^[8-10]. DOC 处理系统作为尾气处理系统中重要的一环, 因其高效性在工业应用中较为广泛. 目前, 常用的 DOC 催化剂主要有贵金属催化剂、复合氧化物催化剂及钙钛矿型催化剂, 而贵金属^[11-12] (Pt, Pd) 催化剂因其对 CO 和 HC 转化的活性佳、选择性高、起燃温度与完全转化温度相差小而被广泛使用^[13].

柴油机排气温度较低(一般为 150 ~ 400 °C),

收稿日期: 2014-01-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21107096)

作者简介: 黄海凤(1954—), 女, 浙江诸暨人, 教授, 博导, 主要从事大气污染控制研究, E-mail: hhf66@zjut.edu.cn.

特别是在启动阶段,排气温度能降低到100℃左右。此外,柴油机尾气中硫含量较高^[14],因此对贵金属DOC催化剂的低温催化活性和抗硫性提出了更高的要求^[15]。通过调阅文献发现,向活性组分中添加一些元素能够有效改善催化剂的抗硫性,并降低起燃温度。杨宏伟等^[16]研究碳纳米管Pt催化剂时发现添加适量Ni可提高CO的转化率。因此,可以将Ni作为一种掺杂元素,考察其与Pt相互作用时处理模拟柴油车尾气的催化性能。选取储氧性能及热稳定性较好的铈锆复合氧化物作为载体,通过浸渍法制备了一系列掺杂Ni的Pt/Ce-Zr-O催化剂,以CO和C₃H₆为考察对象,测试不同Ni掺杂量对催化剂活性和抗硫性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

首先通过草酸共沉淀法制备了铈锆比为4:1的载体,采用的前驱体分别为Ce(NO₃)₃·6H₂O和Zr(NO₃)₄·3H₂O,草酸的摩尔量为金属摩尔量的两倍,制备好的载体先老化2~3h,抽去上清液,洗涤,过滤,将得到的沉淀物置于110℃的烘箱干燥,之后置于马弗炉内焙烧,600℃焙烧3h,得到的载体标记为Ce-Zr。催化剂负载:称取1g载体,放入圆底烧瓶中,分别按负载量添加活性组分Pt和Ni,他们的前驱体分别为H₂PtCl₆和Ni(NO₃)₂·6H₂O,然后添加适量的去离子水,在70℃水浴中旋转蒸发,转速约为450r/min,待溶液蒸干后将催化剂取出,之后于600℃焙烧3h,升温速率为5℃/min,最后得到的催化剂标记为xPt-yNi/Ce-Zr,其中x,y分别为Pt和Ni的质量分数。

1.2 活性测试

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%,C₃H₆ 0.5%,O₂ 10%,N₂为平衡气,总气流量200 mL/min。催化剂(0.7g)与石英砂(14g)均匀混合,装入石英固定床反应管,并连接程序升温装置。反应前通入N₂对催化剂进行预处理,并通模拟

尾气进行平衡。反应时调节反应管温度从120℃升至330℃,升温区间30℃,同一温度下停留30min。保持上述实验条件不变,持续通入0.2%的SO₂反应气,可对所有样品进行抗硫性测试。

反应气体通入气体池(光程长10m),通过傅立叶红外光谱仪(VERTEX 70)进行连续测定。光谱的扫描时间为32 scans,分辨率为2.5 cm⁻¹。CO, C₃H₆的转化率公式为

$$x = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}}$$

式中:C_{in}为初始浓度;C_{out}为某温度下的即时浓度。

1.3 催化剂表征

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_α射线(λ=0.154 056 nm),电压40 kV,电流30 mA。BET表征采用Micromeritics ASAP 2010C型吸附仪测定,样品测定前经200℃脱气处理4h。考察催化剂表面的官能时采用KBr压片后经傅里叶红外光谱仪进行测试(VERTEX70),扫描波长400~4 000 cm⁻¹,扫描频率32 s。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的晶相结构与织构性能

图1为不同Pt/Ni负载量催化剂的XRD图谱。根据Bragg公式和Scherrer公式计算得到的晶粒尺寸与晶格常数见表1。从图1可以看出:所有催化剂均检测到CeO₂的特征峰。XRD图谱中未检测到活性组分Pt和Ni的晶相的衍射峰,可能是活性组分Pt和Ni在载体表面呈高度分散状态。从表1可知:相比于纯CeO₂(纯CeO₂的晶胞参数为0.540 3),各催化剂的晶格常数均没有有明显变化,说明Pt和Ni并没有进入CeO₂晶格中,可能主要以氧化物无定型或微晶形式均匀分布在载体表面。此外,各个催化剂的BET比表面积随着金属总负载量的增加而降低,这是因为金属量越多,载体表面的聚集越严重,导致催化剂比表面均有不同程度的下降^[17]。

表1 催化剂的晶相结构与织构性能

Table 1 The surface area and properties of catalysts

催化剂	角度 2θ/(°)	晶胞参数/nm	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	反应前后的比表		
				面积/(m ² ·g ⁻¹)	差值/(m ² ·g ⁻¹)	减小率/%
1Pt/Ce-Zr	28.548 9	0.539 6	34.8	24.1	10.7	30.75
1Pt-1Ni/Ce-Zr	28.552 3	0.541 7	32.6	25.1	7.5	23.00
1Pt-3Ni/Ce-Zr	28.554 2	0.543 2	32.5	26.4	6.1	18.77
1Pt-5Ni/Ce-Zr	28.553 0	0.540 8	27.3	22.8	4.5	16.68

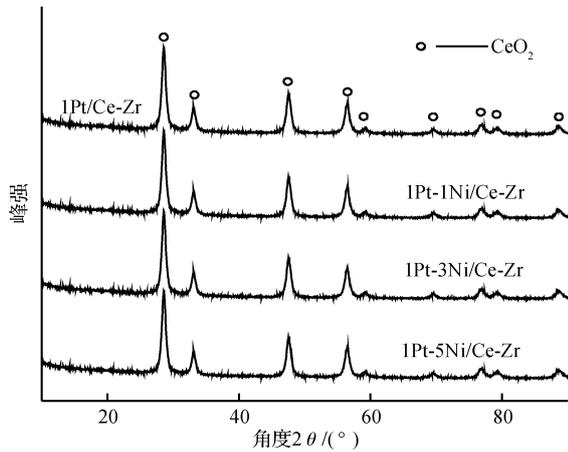


图 1 不同催化剂的 XRD 晶型

Fig. 1 The XRD patterns of different catalysts

2.2 Ni 掺杂对催化剂活性的影响

图 2(a, b) 分别为在不含 SO₂ 的柴油车模拟尾气环境下, 催化剂对 C₃H₆ 与 CO 的转化率随反应温度变化的曲线图. 从图 2 中可以看出: 掺杂 Ni 的催化剂对 C₃H₆ 与 CO 两种物质的催化燃烧的起燃温度(T₅₀, 即转化率达到 50% 的温度)更靠近低温

区(120 ~ 180 °C), 而没掺杂元素的 1Pt/Ce-Zr 催化剂的起燃温度约为 230 °C, 说明掺杂 Ni 的催化剂具有更好的低温催化能力, 并且在 中、高温段也能保持较高的转化效率. 所有催化剂在达到完全转化温度后, 转化率保持不变, 即完全转化.

进一步考察 Ni 掺杂量对催化剂的活性的影响, 随着催化剂 Ni 含量的增加, 催化剂的起燃温度呈现先增加后降低的趋势, 质量分数 3% 的 Ni 掺杂量具有最佳的催化效果, 对 C₃H₆ 和 CO 的 T₅₀ 均小于 210 °C, T₉₀ 均在 240 °C 左右. 但是, 随着 Ni 的掺杂量的进一步增加, 催化剂的催化活性反而下降, 即 1Pt-3Ni/Ce-Zr 的催化活性优于 1Pt-5Ni/Ce-Zr. 这可能是由于是 Ni 负载超过其分散阈值, 导致镍的氧化物覆盖在钨钨载体及活性组分 Pt 的表面, 减少了参与催化氧化反应的活性位点数.

2.3 Ni 掺杂对催化剂抗硫性的影响

图 3(a, b) 分别为在体积分数 0.2% SO₂ 的柴油车模拟尾气环境下, 催化剂对 C₃H₆ 与 CO 的转化率随反应温度变化的曲线图.

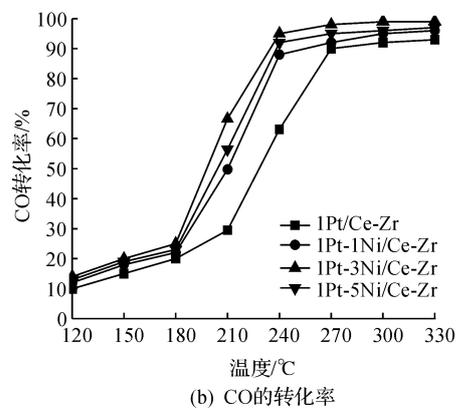
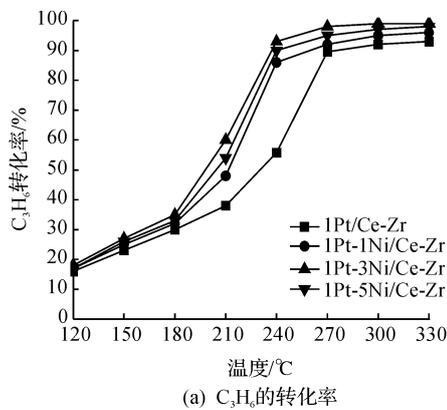


图 2 催化剂对柴油车模拟尾气(不含 SO₂)的转化率

Fig. 2 The conversion of catalysts in absence of SO₂

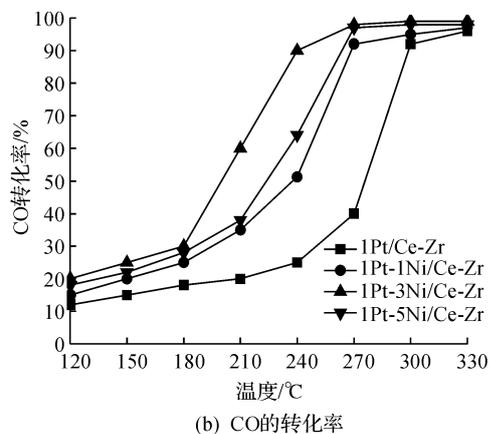
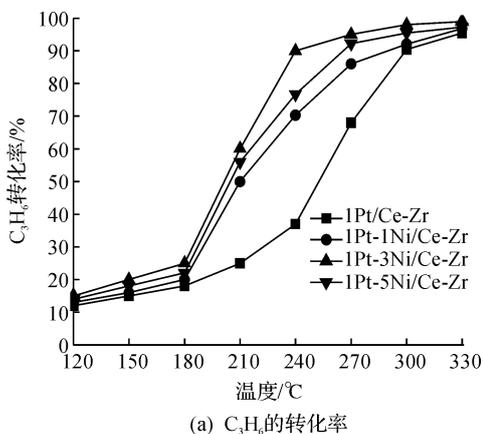


图 3 催化剂对柴油车模拟尾气(含 0.2%SO₂)的转化率

Fig. 3 The conversion of over catalysts in presence of SO₂

从图 3 中可以看出: SO₂ 对催化剂的毒害作用 主要体现在低温段(300 °C 之前), 掺杂 Ni 以后催化

剂的抗硫性能显著增加,其变化规律与催化剂的活性规律变化一致。1Pt-3Ni/Ce-Zr 催化剂与 1Pt/Ce-Zr 催化剂相比,对 C_3H_6 和 CO 的完全转化温度 (T_{90}) 均降低了约 60 °C。催化剂硫中毒的作用机理^[18]: SO_2 与催化剂的活性组分在载体表面生成硫酸盐,当催化剂长期连续处于含硫的反应气中,生成速度大于分解速度,造成硫酸盐在载体表面的累积,这就覆盖了催化剂的表面活性位,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,从而使硫中毒现象减弱。

图 4 为 1Pt/Ce-Zr 和 1Pt-3Ni/Ce-Zr 两个催化剂在反应前后的红外压片图,从图 4 中可以看出:后者反应后生成的硫酸盐的量较前者少。此外,从表 1 可知:几种催化剂反应后的比表面积均有下降,比表面积减小主要是由于反应后生成的硫酸盐在催化剂表面的累积。然而,随着 Ni 的添加,反应前后比表面积的减小量及减小比率呈递减趋势,即反应前后减小量及减小比率: 1Pt/Ce-Zr > 1Pt-1Ni/Ce-Zr > 1Pt-3Ni/Ce-Zr > 1Pt-5Ni/Ce-Zr。说明添加以后 Ni 可以抑制反应过程中硫酸盐的生成,减少了聚集在催化剂表面的硫酸盐的量,缓解了催化剂的中毒作用,从而使催化剂的抗硫性得到提高。

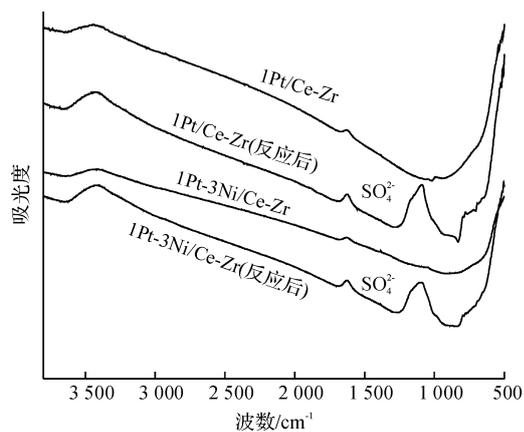


图 4 1Pt/Ce-Zr 和 1Pt-3Ni/Ce-Zr 两催化剂在反应前后的红外压片图

Fig. 4 FTIR images of 1Pt/Ce-Zr, 1Pt-3Ni/Ce-Zr samples in the presence and absence of SO_2

3 结论

通过草酸共沉淀方法制备了摩尔比为 4:1 的铈锆载体,并通过浸渍法制备了一些掺杂 Ni 的 Pt-Ni/Ce-Zr 催化剂,考察其对模拟柴油车尾气中 C_3H_6 和 CO 的转化率影响。Pt 和 Ni 主要以氧化物无定型或微晶形式均匀分布在载体表面。掺杂 Ni 以

后在一定程度上提高了催化剂对模拟尾气中的 C_3H_6 和 CO 氧化过程中的活性和抗硫性,具体表现为:掺杂 Ni 以后催化剂氧化 C_3H_6 和 CO 的起燃温度减低,提高了其低温活性,且以 3% (质量分数) 的 Ni 掺杂量为最佳;添加 Ni 以后可以抑制催化剂表面硫酸盐的生成,提高催化剂的抗硫性能。

参考文献:

- [1] 任杰,袁海宽. 催化汽油硫含量分布的数学模拟研究[J]. 浙江工业大学学报, 2011, 39(3): 237-240.
- [2] LI Shuang, WU Xiao-dong, DUAN Wen-ga, et al. Sulfation of Pt/ Al_2O_3 catalyst for soot oxidation; high utilization of NO_2 and oxidation of surface oxygenated complexes[J]. Environmental, 2013, 138: 199-211.
- [3] 黄海凤,王庐云,漆仲华,等. 柴油尾气 DOC 催化剂 Pt-Pd/CeO₂ 的活性和抗硫性[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(11): 1401-1408.
- [4] 代振宇,李阳,贺振富,等. SO_2 对三效催化剂载体的毒化作用研究[J]. 石油学报, 2006(4): 01-05.
- [5] 夏燕,李菲,孙杨,等. Raney-Ni 催化下菜籽油生物柴油催化转移加氢的研究[J]. 浙江工业大学学报, 2012, 40(3): 261-264.
- [6] 张健,李广忠,张文彦,等. 柴油机尾气净化技术评述[J]. 稀有金属材料与工程, 2009(增刊 3): 0316-0320.
- [7] 杨冬霞,曹秋娥,赵云昆,等. 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.
- [8] OLIVER K, MARKUS W, MARTIN E, et al. Adsorption and desorption of SO_2 on diesel oxidation catalysts[J]. Industry & Engineering Chemical Research, 2009, 48: 9847-9857.
- [9] 黎维彬,林纓,张雨,等. 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.
- [10] FLOUTY R, ABIAAD E, SIFFERT S, et al. Role of molybdenum against ceria sulphur poisoning in the combustion of soot particles and the oxidation of propene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46: 145-153.
- [11] 徐伟荣,曾玉龙,谭治斌,等. 载体酸碱性对镍基催化剂催化甘油水蒸汽重整制氢影响[J]. 浙江工业大学学报, 2013, 41(1): 6-9.
- [12] 刘迎新,方艳艳,李喜英,等. 碳基固体酸负载铂双功能催化剂的制备及其对硝基苯加氢制对氨基苯酚催化性能的研究[J]. 浙江工业大学学报, 2013, 41(1): 48-52.
- [13] 王建强,王远,刘双喜,等. 柴油车氧化催化技术研究进展[J]. 科技导报, 2012, 30(25): 68-73.
- [14] 杨冬霞,曹秋娥,赵云昆,等. 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.
- [15] TANJAK, TOMIK, MIKEL, et al. The activity of Pt/ Al_2O_3 diesel oxidation catalyst after sulfur and calcium treatments[J]. Catal Today, 2010, 154(3/4): 303-307.
- [16] 杨宏伟,易广铨,林海强,等. Ni 和 Mg 对碳纳米管载 Pt 催化剂 CO 优先氧化催化性能的促进效应. [J]. 催化学报, 2009, 30(8): 780-785.
- [17] 许波连,范以宁,刘浏,等. V_2O_5/TiO_2 催化剂表面钒物种的分散状态和催化性能[J]. 中国科学, 2002, 32(3): 0235-0242.
- [18] 陈英,何俊,马玉刚,等. SO_2 转化率提高 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.

(责任编辑:陈石平)