

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20161535

柴油车 DOC 催化剂 Pt/CeZrO₂ 载体的制备及影响

黄海凤¹, 陈晓¹, 顾蕾¹, 徐琴琪¹, 占林军², 卢晗锋²

(¹浙江工业大学环境学院, 浙江 杭州 310014; ²浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 分别用氢氧化钠 (NaOH)、草酸 (H₂C₂O₄) 和碳酸钠 (Na₂CO₃) 为沉淀剂制备 CeZrO₂ 固溶体, 并以此为载体制备了 Pt/CeZrO₂ 柴油车 DOC 催化剂, 通过 XRD、BET、H₂-TPR 和催化氧化反应等手段对催化剂物理化学特性进行研究。结果发现, 以 NaOH 作为沉淀剂制备的 CeZrO₂ 固溶体比表面积大 (68.8 m² · g⁻¹)、氧活动性强[表面氧耗氢量达 1143 μmol · (g cat)⁻¹], 同时贵金属 Pt 在其表面高度分散, 因此制得的 Pt/CeZrO₂ 柴油车 DOC 催化剂催化效果好, 特别是催化氧化碳氢化合物 (C₃H₆), T₉₀ 比 H₂C₂O₄ 和 Na₂CO₃ 为沉淀剂制备的 Pt/CeZrO₂ 催化剂降低了将近 40℃。另外载体制备方式对催化剂抗硫性影响也十分显著。故选择一种合适的载体沉淀剂可使制得的 DOC 催化剂具备良好的活性及抗硫性。

关键词: 沉淀剂; 催化剂载体; CeZrO₂ 固溶体; 催化剂; Pt/CeZrO₂; 活性

中图分类号: O 643.3; X 511

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2017) 04—1390—08

Preparation and effect of Pt/CeZrO₂ diesel oxidation catalysts support

HUANG Haifeng¹, CHEN Xiao¹, GU Lei¹, XU Qinqi¹, ZHAN Linjun², LU Hanfeng²

(¹College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China; ²College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: CeZrO₂ solid solutions were prepared by co-precipitation method through adopting different precipitators (NaOH, H₂C₂O₄, Na₂CO₃), and as the support, a series of Pt/CeZrO₂ diesel oxidation catalysts was prepared. The physical and chemical properties were studied using the means of XRD, BET, H₂-TPR and catalytic oxidation reaction. The results showed that the CeZrO₂ solid solutions using NaOH as precipitant had the largest surface area (68.8 m² · g⁻¹), the most active oxygen [the H₂ consumption of the surface oxygen is 1143 μmol · (g cat)⁻¹] and the highest Pt dispersion on the surface, so the Pt/CeZrO₂-NaOH exhibited excellent catalytic activity. In particular, catalytic oxidation hydrocarbons (C₃H₆), the T₉₀ decreased about 40℃ than the Pt/CeZrO₂ catalyst prepared with H₂C₂O₄ or Na₂CO₃. Besides, the preparation methods also influenced tolerance to sulfur of the catalysts. So selecting a suitable carrier precipitant could make the DOC catalyst has good activity and sulfur-resistance.

Key words: precipitant; catalyst support; CeZrO₂ solid solutions; catalyst; Pt/CeZrO₂; reactivity

引 言

柴油车由于其低油耗、耐久性、稳定性等优势

获得了越来越多人的青睐, 但排放的尾气对大气环境和人类身体健康有较大影响。柴油车尾气中主要污染物有一氧化碳 (CO)、碳氢化合物 (HCs)、氮

2016-10-31 收到初稿, 2016-12-30 收到修改稿。

联系人: 卢晗锋。第一作者: 黄海凤 (1954—), 女, 教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目(21506194, 21676255); 浙江省自然科学基金项目(Y14E080008, Y16B070025)。

Received date: 2016-10-31.

Corresponding author: Prof. LU Hanfeng, luhf@zjut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21506194, 21676255) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province(Y14E080008, Y16B070025).

氧化物 (NO_x)、颗粒物 (PM) 等^[1-3]。目前普遍采用的尾气后处理系统包括氧化型催化反应器 (DOC)、颗粒过滤器 (DPF) 和选择性催化还原技术 (SCR), 这几种技术常单独或联合使用。其中, DOC 主要用于将尾气中的 CO 和 HCs 转化为 CO₂ 和 H₂O; 同时可将部分 NO 氧化成 NO₂, 促进 SCR 反应的进行; 还可以氧化颗粒物上的有机成分, 减少颗粒物的排放^[4-6]。贵金属 (Pt、Pd) 因对 CO 和 HCs 转化活性好、选择性高、起燃温度与完全转化温度相差小而被广泛使用为 DOC 催化剂^[7-9]。Pt、Pd 等贵金属在催化剂上负载量极少, 其高度分散主要依靠载体作用。这种由载体和贵金属之间相互作用引起的贵金属不同分布会直接影响催化剂的活性。Liu 等^[10]采用两种不同的烯烃作为底物时发现, 以丙烯为底物时 Pt@MCM-22 比 Pt/MCM-22-imp 的活性高很多, 而当以异丁烯为底物时两者的活性却差不多。因此, 研究载体结构和表面特性以及与贵金属之间的相互作用必定会对制备工业性能优异的 DOC 催化剂具有借鉴作用。

CeZrO₂ 固溶体作为钕基储氧材料的主流, 具有良好的储氧能力、热稳定性和低温还原特性, 被认为是非常优良的三效催化剂载体^[11-16]。共沉淀法操作简单、过程易控制, 是目前钕锆固溶体制备工业中最常用的方法^[17-19]。采用共沉淀法制备材料时, 沉淀剂是影响其结构和性能的重要因素之一。陈耀强等^[20]采用 NH₃·H₂O、(NH₄)₂CO₃ 和其混合溶液作沉淀剂制备 Ce_{0.65}Zr_{0.35}O₂ 复合氧化物, 发现以 NH₃·H₂O 和 (NH₄)₂CO₃ 的混合物为沉淀剂制备出的氧化物有最大的比表面积和良好的储氧能力及低温还原能力。王新平等^[21]在分别使用尿素和氨水作沉淀剂制备 SO₄²⁻/ZrO₂-NiO 催化剂时, 发现沉淀剂不同使得催化剂的结构特性及酸中心产生了明显的差异, 导致催化正戊烷裂解反应的机理不同。阎忠君等^[22]制备掺杂 Fe、Mn、Cu 的 CeO₂-ZrO₂ 多元金属复合氧化物, 采用不同的沉淀剂(碳酸盐、草酸盐以及氢氧化物)进行沉淀, 比较发现碳酸铵作为沉淀剂制得的样品可以较好地形成固溶体, 而且具有大的比表面积、良好的低温还原性能以及高的储氧能力。卢哈锋等^[23]考察了沉淀剂对 Cu-Mn-Ce 催化剂结构和性能的影响, 发现 NaOH 作沉淀剂的催化剂效果最佳, NH₃·H₂O、K₂CO₃、Na₂C₂O₄ 次之, 氢氧化物前体在焙烧活化过程中使 Cu、Mn 离子更易进入 CeO₂ 的立方结构, 形成具有缺陷结构的 CeO₂ 固溶体, 从而提高了表面氧浓度和活性。考

虑到氢氧化钠 (NaOH)、草酸 (H₂C₂O₄) 和碳酸钠 (Na₂CO₃) 是催化剂制备工业中较为常见的金属离子沉淀剂, 它们所形成的沉淀物性质完全不同, 具有代表性, 本工作采用 NaOH、H₂C₂O₄ 和 Na₂CO₃ 作为沉淀剂制备 CeZrO₂ 固溶体, 分析固溶体的物理化学性质, 并负载一定量 Pt 后考察其催化活性和抗硫性, 研究钕锆载体对 DOC 催化剂 Pt/CeZrO₂ 催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

钕锆载体的制备: 称取一定量 Ce 和 Zr 硝酸盐 (Ce:Zr=4:1) 溶解在去离子水中。取碳酸钠 (Na₂CO₃)、草酸 (H₂C₂O₄) 和氢氧化钠 (NaOH) 分别溶于去离子水, 配制成 1.0 mol·L⁻¹ 溶液, 缓慢滴加过量沉淀剂溶液到钕锆溶液中, 直到不再产生沉淀, 离心、打浆洗涤 4 次, 过滤, 在 110℃ 过夜干燥, 然后在 500℃ 下焙烧 3 h, 得到的载体标记为 CZ-Na₂CO₃、CZ-H₂C₂O₄、CZ-NaOH。

Pt/CZ-X (X= Na₂CO₃, H₂C₂O₄, NaOH) 催化剂的制备: 称取 1 g CZ-X 放入圆底烧瓶中, 添加活性组分 0.01 g Pt, 先驱体为 H₂PtCl₆·6H₂O, 然后添加适量的去离子水, 在 70℃ 下旋转蒸发, 转速约为 450 r·min⁻¹, 待溶液蒸干后将催化剂取出, 在 110℃ 过夜干燥, 然后在 500℃ 下焙烧 3 h, 得到的催化剂分别标记为 Pt/CZ-Na₂CO₃、Pt/CZ-H₂C₂O₄、Pt/CZ-NaOH。

1.2 载体和催化剂表征

载体和催化剂的晶相结构用荷兰 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=0.154056 nm), 电压 40 kV, 电流 30 mA。载体的 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 4 h。考察催化剂表面的官能团时采用 KBr 压片后经傅里叶红外光谱仪进行测试 (VERTEX70), 扫描波长 400~4000 cm⁻¹, 扫描频率 32 scan·s⁻¹。H₂-TPR 测试在 FINESORB-3010E 型化学吸附仪上进行。载体和催化剂装样均为 200 mg, 首先在 Ar 气氛下 200℃ 预处理 2 h, 冷却至 60℃, 然后通入 5% H₂/Ar 的还原气, 在 60℃ 下吹扫 10 min, 再以 10℃·min⁻¹ 的速率升温至 900℃, 最后通过 Ar 气吹扫降温, 其中载气流速均为 30 ml·min⁻¹。通过热导检测器 (TCD) 信号表征 H₂ 的消耗量, TCD 温度和电流分别

为 60℃、60 mA。

1.3 催化剂活性及抗硫性测试

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 0.1%、NO 0.05%、C₃H₆ 0.05%、O₂ 10%，N₂ 为平衡气，总气流量为 200 ml · min⁻¹，空速为 17000 ml · h⁻¹ · (g cat)⁻¹。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，活性测试装置如图 1 所示。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测得不同温度条件下的催化剂活性。保持上述实验条件不变，持续通入 0.02% 的 SO₂ 反应气约 10 h，对催化剂进行抗硫性测试。

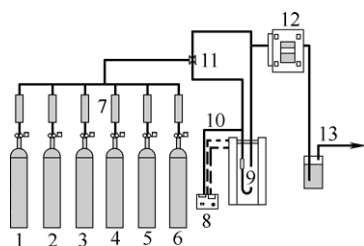


图 1 实验装置流程

Fig.1 Description of process for experiment

1—SO₂ cylinder; 2—N₂ cylinder; 3—NO cylinder; 4—CO cylinder;
5—C₃H₆ cylinder; 6—O₂ cylinder; 7—mass flowmeter; 8—temperature controller; 9—reaction device; 10—thermocouple; 11—three-way valve;
12—infrared analyzer; 13—vent gas

反应气体通入气体池 (光程长 10 m)，通过傅里叶红外光谱仪 (VERTEX 70) 进行连续测定。光谱的扫描时间为 32 scan · s⁻¹，分辨率为 2.5 cm⁻¹。C₃H₆、CO 的转化率 (X) 通过式 (1) 求得。

$$X = \frac{c_{in} - c_{out}}{c_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中，c_{in} 为初始浓度，c_{out} 为某温度下的即时浓度。

2 结果与讨论

2.1 CeZrO₂ 载体的物理化学特性

图 2 给出了不同沉淀剂制备的铈锆固溶体 XRD 谱图。铈锆固溶体的晶粒尺寸、比表面积等结构特性见表 1。从图 2 中可发现 3 种固溶体的主晶相均为立方相的 CeZrO₂。其中 NaOH 和 H₂C₂O₄ 制备的固溶体没有出现其他金属氧化物晶相，而 CZ-Na₂CO₃ 则出现了微弱的 ZrO₂ 晶相，这表明采用 Na₂CO₃ 为沉淀剂时 Zr 离子在固溶体表面富集。另外，衍射角 2θ 的移动是判断是否形成铈锆固溶体的

重要依据之一^[24]。Kozlov 等^[25]研究发现固溶体的 2θ 角位置随铈锆相对含量的变化发生有规律的偏移。随着 Zr 含量的增加，(111) 晶面的 2θ 角位置向高角度偏移。从表 1 可知，NaOH 为沉淀剂时铈锆固溶体 (111) 晶面的 2θ 角最大，为 28.543°，说明在原料铈锆比相同的情况下 CZ-NaOH 样品中有更多的 Zr 离子进入了 CeO₂ 晶格。这可能是因为在采用 NaOH 为沉淀剂时，铈和锆分别形成了相应的氢氧化物沉淀，然后在氢键的作用下形成了较为均匀的混合氢氧化物，在焙烧活化过程中更有利于锆进入氧化铈的晶格^[23]。同时，3 个样品中 CZ-NaOH 的晶粒尺寸最小、比表面积最大。根据 XRD 和 BET 的表征结果，可推测 CZ-NaOH 的晶格缺陷最多，氧迁移所需的活化能最低，氧化还原性能最好，并能更好地吸附反应物，有利于催化反应的进行。

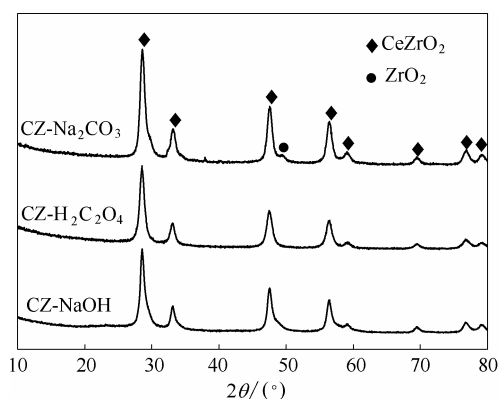


图 2 不同沉淀剂制备铈锆固溶体的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of ceria-zirconia solid solutions used different precipitants

为了进一步分析不同沉淀剂制备的铈锆固溶体的氧化还原性能，对所制备的样品进行 H₂-TPR 测试。图 3 为 3 种铈锆固溶体的 H₂-TPR 曲线。由图可知，铈锆固溶体的还原峰主要由两部分组成：在低温段 450℃ 左右出现的宽峰，归属于固溶体表面氧的还原；在高温段 800℃ 左右出现的还原峰，归属于体相氧的还原^[26]。由表 2 可知，CZ-NaOH 的耗氢量最大，可达到 1225 μmol · (g cat)⁻¹，其中表面氧消耗的氢气量为 1143 μmol · (g cat)⁻¹，而高温段体相氧消耗的氢气量为 82 μmol · (g cat)⁻¹。通过与另两个样品比较可以看出，铈锆固溶体表面氧耗氢量大小顺序为 CZ-NaOH > CZ-H₂C₂O₄ > CZ-Na₂CO₃，而对于体相氧规律正好相反。这是因为，当更多的 Zr 掺杂入 CeO₂ 晶格里，可形成更多的氧缺陷位，加速氧的流动性，这不仅增强了体相氧的可还原程度，促进铈锆固溶体中体相氧向表面

表 1 不同沉淀剂制备的铈锆固溶体结构性质

Table 1 Textural properties of ceria-zirconia solid solutions used different precipitants

Sample	2θ(111)/(°)	Crystallite size/nm	Average radius/nm	Pore volume /cm ³ · g ⁻¹	S _{BET} /m ² · g ⁻¹	Redox properties	
						H ₂ consumption ^① /μmol · (g cat) ⁻¹	H ₂ consumption ^② /μmol · (g cat) ⁻¹
CZ-Na ₂ CO ₃	28.523	12.6	21.2	0.04	9.6	279	382
CZ-H ₂ C ₂ O ₄	28.529	12.4	12.2	0.13	41.9	294	114
CZ-NaOH	28.543	11.9	9.4	0.16	68.8	1143	82

① H₂ consumption of surface ceria reduction; ② H₂ consumption of bulk ceria reduction.

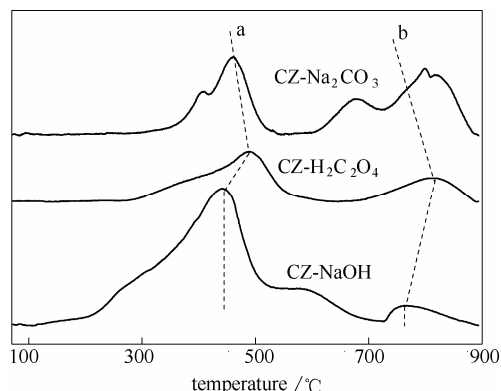


图 3 不同沉淀剂制备铈锆固溶体的 H₂-TPR 谱图

Fig.3 H₂-TPR profiles of ceria-zirconia solid solutions used different precipitants

a—H₂ consumption of surface ceria reduction; b—H₂ consumption of bulk ceria reduction

表 2 Pt/CZ 催化剂的 H₂-TPR 表征结果

Table 2 H₂-TPR of Pt/CZ

Sample	Redox properties		
	H ₂ consumption ^① /μmol · (g cat) ⁻¹	H ₂ consumption ^② /μmol · (g cat) ⁻¹	H ₂ consumption ^③ /μmol · (g cat) ⁻¹
Pt/CZ-Na ₂ CO ₃	280	95	382
Pt/CZ-H ₂ C ₂ O ₄	328	203	122
Pt/CZ-NaOH	433	152	212

① H₂ consumption of PtO₂. ② H₂ consumption of surface ceria reduction. ③ H₂ consumption of bulk ceria reduction.

氧的转化，也增强了表面氧的活性，使得固溶体表面氧更容易被还原^[27]，有利于催化氧化反应的进行。

2.2 Pt/CZ 催化剂的物理化学特性

图 4 为 3 种 Pt/CZ 催化剂的 XRD 谱图。各催化剂的出峰位置基本相同，而且与纯 CeZrO₂ 载体的衍射峰相比无明显变化，没有检测到 Pt 或 PtO₂ 的特征衍射峰，这说明 Pt 的负载不会改变载体的晶相结构。

催化剂的还原性能是影响催化氧化能力的重要因素。图 5 给出了各催化剂的 H₂-TPR 谱图。由图可以看出，与载体 H₂-TPR 谱图相比在 200°C 之前

多了一个耗氢峰，归属于载体表面的 PtO₂ 物种的还原峰。如表 1 所示，该峰的耗氢量远大于 PtO₂ 还原的理论耗氢量 103 μmol · (g cat)⁻¹。这是因为 H₂ 在贵金属上存在明显的氢溢流现象，H₂ 分子被贵金属分解为 H 原子，这些高度活泼的 H 原子能够在相对低的温度下通过提供电子而使氧化物还原^[28]，因此与 CeZrO₂ 载体比较催化剂的表面氧还原峰位置均向前移动，而且耗氢量降低。从图中还可以看出，Pt/CZ-NaOH 上 PtO₂ 的还原峰高且尖锐，说明此催化剂上的 PtO₂ 与载体的相互作用强，Pt 物种在载体上呈高度分散状态^[29]。由此可推测 Pt/CZ-NaOH 能表现出更好的催化氧化效果。

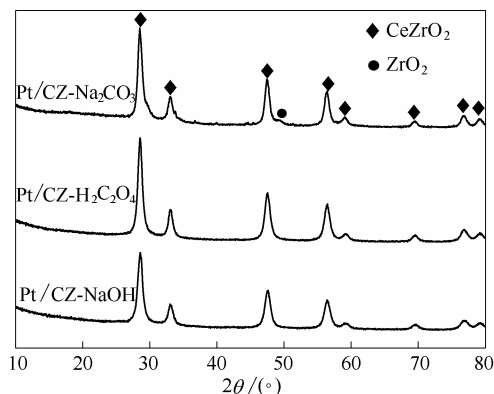


图 4 Pt/CZ 催化剂的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of Pt/CZ

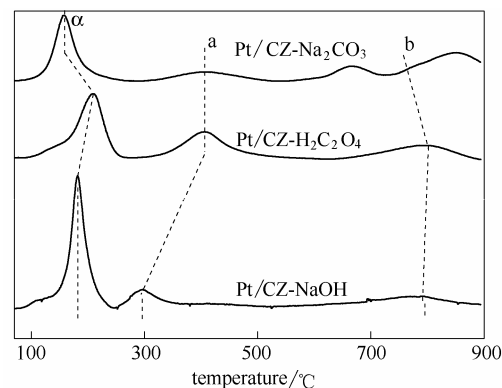


图 5 Pt/CZ 催化剂的 H₂-TPR 谱图

Fig.5 H₂-TPR profiles of Pt/CZ

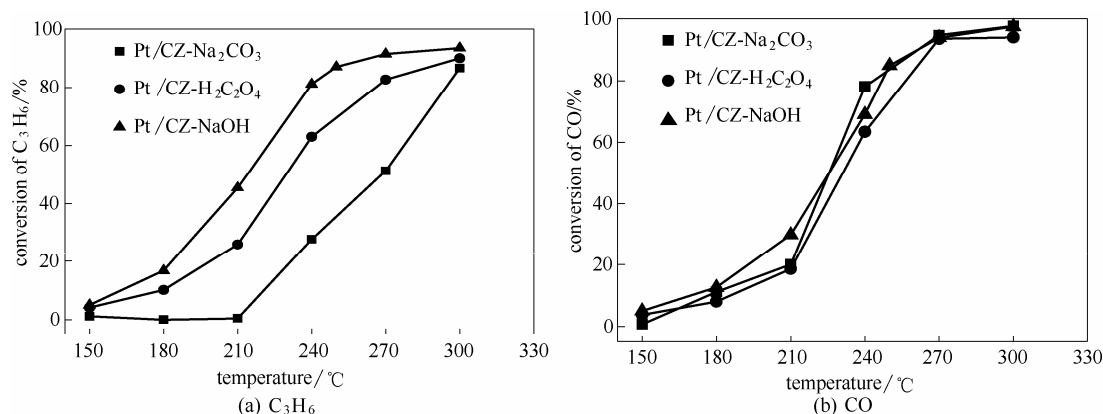


图 6 不同沉淀剂制备的铈锆载体对 Pt/CZ 催化剂催化氧化 C₃H₆ 和 CO 的影响

Fig.6 Effect of Pt/CZ catalytic C₃H₆ and CO by cerium-irconium carrier used different precipitants

2.3 Pt/CZ 催化剂催化活性及抗硫性测试

图 6 (a) 给出了不同 Pt/CZ 催化剂催化氧化模拟柴油车尾气中 C₃H₆ 的转化率曲线, 以 Pt/CZ-NaOH 的催化效果最佳, 其 T₉₀ 比 Pt/CZ-H₂C₂O₄ 和 Pt/CZ-Na₂CO₃ 低将近 40℃。3 种催化剂的活性规律与载体的氧化还原性能呈正相关关系, 说明对于 C₃H₆ 的催化氧化过程与铈锆固溶体的供氧能力有直接联系。铈锆固溶体的表面氧化物还原能力越强, 越容易提供氧, 催化剂对 C₃H₆ 的去除能力越好。而图 6 (b) 是催化剂催化燃烧模拟柴油车尾气中 CO 的转化率曲线, 在对 CO 的催化氧化过程中并没有得出与 C₃H₆ 一致的结果, 可能是 CO 在 Pt/CZ 催化剂上的氧化反应与载体之间的关系并不如 C₃H₆ 那样密切。

对 C₃H₆ 和 CO 的氧化反应进行了热力学计算分析, C₃H₆ 与 CO 氧化反应平衡常数自然对数 (ln K^θ) 与温度的关系如图 7 所示。通过分析可知, C₃H₆ 氧化平衡常数明显较大, 其反应推动力也更大, 因此载体效应中氧活动性提高, 更有利于 C₃H₆ 氧化的进行。

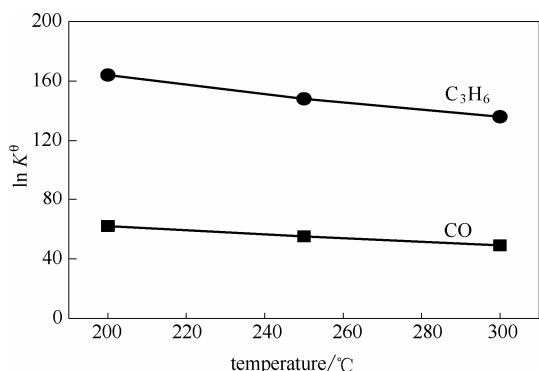


图 7 不同温度下 CO 与 C₃H₆ 的氧化反应平衡常数

Fig.7 K^θ of CO and C₃H₆ oxidation in different temperature

为了考察不同催化剂的抗硫性, 在 0.02% SO₂ 存在条件下分别进行了 3 种 Pt/CZ 催化剂催化氧化模拟柴油车尾气中 C₃H₆ 和 CO 的实验, 转化率如图 8 所示。由图可知, 3 种催化剂对 C₃H₆ 和 CO 的 T₉₀ 需达到 300℃ 左右或以上, 与无 SO₂ 存在的条件相比明显往高温方向移动, 这说明 SO₂ 对 Pt/CZ 催化剂有明显的毒害作用。为了更直观地比较毒害程度, 对 3 种催化剂在有无 SO₂ 存在条件下催化氧化 C₃H₆ 和 CO 的 T₅₀、T₉₀ 进行了比较, 如图 9、表 3 所示。从中可以发现, SO₂ 对 Pt/CZ 催化剂的毒害程度受载体影响。综合分析 T₅₀ 和 T₉₀ 的数据可知, 在 3 种 Pt/CZ 催化剂中, 随着反应温度的升高, Pt/CZ-NaOH 催化剂在催化氧化 C₃H₆ 和 CO 时能表现出更好的抗 SO₂ 中毒能力。因此, 选择合适的沉淀剂制备载体可以使 DOC 催化剂获得良好的抗硫性。

表 3 不同沉淀剂制备的铈锆载体对 Pt/CZ 在有无 0.02% SO₂ 存在条件下催化氧化 C₃H₆ 和 CO 的 T₉₀ 比较

Table 3 T₉₀ comparison of Pt/CZ catalytic C₃H₆ and CO by cerium-irconium carrier used different precipitants in presence of 0.02% SO₂ or not

Gas	T ₉₀ /℃			
	Pt/CZ-Na ₂ CO ₃	Pt/CZ-H ₂ C ₂ O ₄	Pt/CZ-NaOH	
C ₃ H ₆	no SO ₂	>300	299.5	264.6
	with SO ₂	>330	>330	296.0
CO	no SO ₂	261.9	267.0	261.9
	with SO ₂	305.4	300.2	290.0

图 10 为 SO₂ 存在条件下 3 种催化剂反应后的样品红外光谱。从图中可以看出, 在 1200 cm⁻¹ 波数处有明显的尖峰, 属于硫酸盐的出峰。由此可知, SO₂ 对催化剂的毒害作用主要是尾气中的 SO₂ 被氧

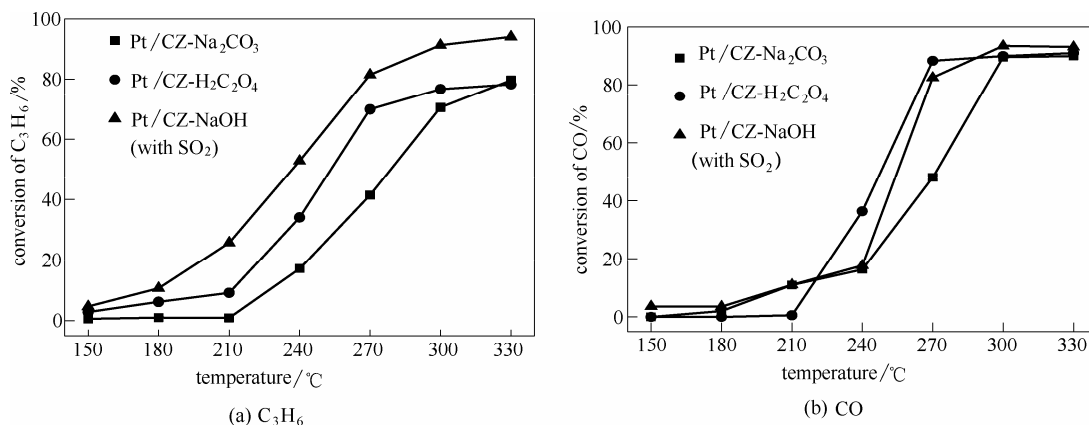


图 8 不同沉淀剂制备的铈锆载体对 Pt/CZ 催化剂在 0.02% SO₂ 存在条件下催化氧化 C₃H₆ 和 CO 的影响
Fig.8 Effect of Pt/CZ catalytic C₃H₆ and CO by cerium-ironium carrier used different precipitants in presence of 0.02% SO₂

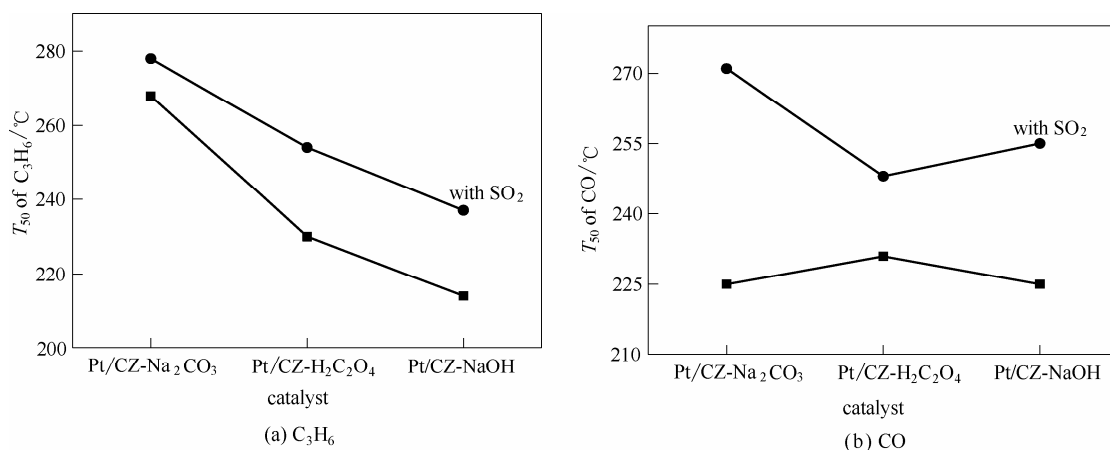


图 9 不同沉淀剂制备的铈锆载体对 Pt/CZ 催化剂在有 0.02% SO₂ 存在条件下催化氧化 C₃H₆ 和 CO 的 T₅₀ 比较
Fig.9 T₅₀ comparison of Pt/CZ catalytic C₃H₆ and CO by cerium-ironium carrier used different precipitants in presence of 0.02% SO₂ or not

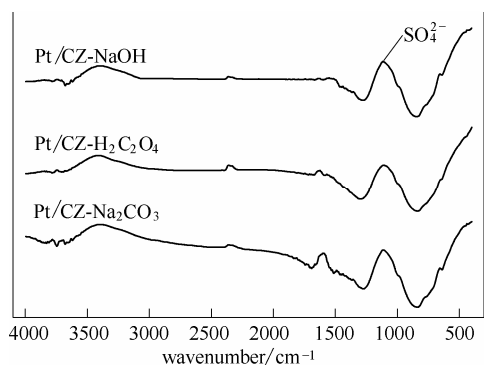


图 10 催化剂在 0.02% SO₂ 存在时反应后的红外谱图

Fig.10 FT-IR spectra of catalyst after reaction in presence of 0.02% SO₂

化与载体结合生成硫酸盐，覆盖了催化剂的活性位点，使催化剂失活^[30]。从图中的峰面积看，反应后在 3 种催化剂上产生差不多量的硫酸盐，但其抗硫

中毒能力有较大的差异，这说明不同沉淀剂制备的载体虽不能抑制对催化反应有害的硫酸盐生成，但由于其不同的物理化学特性，仍能表现出不同的抗硫性。所以选择合适的沉淀剂可使催化剂表现出良好的抗硫中毒能力。

2.4 CeZrO₂ 固溶体沉淀形成讨论

表 4 列出了不同沉淀物的 K_{sp} 数据。Ce、Zr 的碳酸盐和草酸盐先开始沉淀的都是 Ce³⁺，当 Ce³⁺ 沉淀完全后 Zr⁴⁺ 的沉淀才会出现，而氢氧化物正好相反。采用氢氧化钠作为沉淀剂，Ce(OH)₃ 和 Zr(OH)₄ 由于溶度积较小且差距也相对较小更容易沉淀及混合均匀，同时氢氧化物之间有氢键作用，可以形成更均匀的混合氢氧化物。搅拌过程中 Ce、Zr 氢氧化物羟基的氢键作用可以使其进一步混合^[23]。从 XRD 表征中可以明显发现 CZ-NaOH 样品结晶度下降，并且 (111) 晶面的 2θ 角最大，这证实了以氢

表 4 Ce、Zr 沉淀物的 K_{sp}
Table 4 K_{sp} of Ce, Zr precipitate

Sample	K_{sp}
Ce(OH) ₃	1.6×10^{-20}
Zr(OH) ₄	2.0×10^{-48}
Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃	3.2×10^{-26}
Zr(C ₂ O ₄) ₂	1.1×10^{-5}
Ce ₂ (CO ₃) ₃	5.2×10^{-30}
Zr(CO ₃) ₂	1.8×10^{-14}

氧化钠作为沉淀剂可以使沉淀物中的 Ce、Zr 混合更为均匀, 因此用氢氧化钠作为沉淀剂可以合成性能较好的 DOC 催化剂载体。

3 结 论

(1) 采用 3 种不同的沉淀剂 NaOH、H₂C₂O₄、Na₂CO₃ 成功制备了具有不同物理化学特性的 CeZrO₂ 固溶体。通过 XRD、BET 对所制备的铈锆固溶体进行了结构的表征, 可知 NaOH 作为沉淀剂时, CeZrO₂ 固溶体 (111) 晶面的 2 θ 角最大、晶粒尺寸最小、比表面积最大, 并且通过 H₂-TPR 对固溶体还原性能进行表征, 也发现 CZ-NaOH 的氧化还原性能最好, 与其结构表征得出的结论相一致。通过 Pt/CZ 催化剂的 H₂-TPR 表征结果可知, 以 NaOH 作为沉淀剂制备的 CeZrO₂ 固溶体上的 Pt 物种分散程度最高, 氧化还原性最好。

(2) 通过催化氧化模拟柴油车尾气考察 Pt/CZ 催化剂活性时发现, 在对 C₃H₆ 的催化反应中其活性规律与载体的氧化还原性能相一致, 但对 CO 的反应与载体的物理化学特性关联性不强, 载体带来的影响不大。其中, NaOH 作为沉淀剂制备的催化剂有最好的催化活性。在抗硫性测试中, 不同沉淀剂制备的载体所制成的 Pt/CZ 催化剂抗硫中毒能力也不尽相同。由此可知, 沉淀剂确实可以影响催化剂的活性和抗硫性, 选择合适的载体沉淀剂可以使制备的 DOC 催化剂具备良好的活性及抗硫性。

符 号 说 明

c_{in} —— 物质进口浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$

c_{out} —— 物质某温度下的浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$

T_{50} —— 转化率为 50% 时的温度, $^{\circ}\text{C}$

T_{90} —— 转化率为 90% 时的温度, $^{\circ}\text{C}$

References

[1] LIU S, WU X, DUAN W, *et al.* Sulfation of Pt/Al₂O₃, catalyst for

soot oxidation: high utilization of NO₂, and oxidation of surface oxygenated complexes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, **s138/139**(28): 199-211.

[2] 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.

HUANG H F, WANG L Y, QI Z H, *et al.* Activity and sulfur resistance of Pt-Pd/CeO₂ catalysts for the oxidation of diesel exhaust[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, **41**(11): 1401-1408.

[3] 代振宇, 李阳, 贺振富, 等. SO₂ 对三效催化剂载体的毒化作用研究[J]. 石油学报(石油加工), 2006, **22**(4): 1-5.

DAI Z Y, LI Y, HE Z F, *et al.* Study on the poisoning effects of SO₂ on the support of three way catalyst[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2006, **22**(4): 1-5.

[4] KRÖCHER O, WIDMER M, ELSENER M, *et al.* Adsorption and desorption of SO_x on diesel oxidation catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, **48**(22): 9847-9857.

[5] 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.

LI W B, LIN Y, ZHANG Y, *et al.* Catalytic emission removal on the Pt only three-way catalysts[J]. Journal of Ningxia University (Natural Science Edition), 2001, **22**(2): 199-200.

[6] FLOUTY R, ABI-AAD 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**(1): 145-153.

[7] 计伟荣, 曾玉龙, 谭冶斌, 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.

JI W R, ZENG Y L, TAN Y B, *et al.* Effect of acid-base properties of supports on catalytic performance of nickel catalysts for glycerol steam reforming[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2013, **41**(1): 6-9.

[8] 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.

LIU Y X, FANG Y Y, LI X Y, *et al.* Preparation of carbon-based solid acid supported Pt bifunctional catalyst and its performance for nitrobenzene hydrogenation to *p*-aminophenol[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2013, **41**(1): 48-52.

[9] 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.

WANG J Q, WANG Y, LIU S X, *et al.* Progress in diesel oxidation catalysts[J]. Science & Technology Review, 2012, **30**(25): 68-73.

[10] LIU L C, URBANO D, RAUL A, *et al.* Generation of subnanometric platinum with high stability during transformation of a 2D zeolite into 3D[J]. Nature Materials, 2017, **16**(1): 132-138.

[11] NAKATANI T, WAKITA T, OTA R, *et al.* Preparation of mixed oxide powders in the system CeO₂-ZrO₂-MO_x (M=transition and rare earth metals) by coprecipitation method for the purification catalysts of automotive emission[J]. Journal of the Society of Japan, 2003, **111**(2): 3137-3141.

[12] FORNASIERO P, KAŠPAR J, GRAZIANI M. On the rate determining step in the reduction of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, **22**(1): L11-L14.

[13] VLAIC G, MONTE R D, FORNASIERO P, *et al.* Redox property-local structure relationships in the Rh-loaded CeO₂-ZrO₂

- mixed oxides[J]. *Journal of Catalysis*, 1999, **182**(2): 378-389.
- [14] MUROYAMA H, ASAJIMA H, HANO S, *et al.* Effect of an additive in a CeO₂-based oxide on catalytic soot combustion[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, **489**: 235-240.
- [15] 郑婷婷, 卢军, 赵云昆. 铈基氧化物储氧材料研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2013, **23**(6): 1575-1585.
- ZHENG T T, LU J, ZHAO Y K. Review on cerium-based composite oxides as oxygen storage materials[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, **23**(6): 1575-1585.
- [16] KAŠPAR J, FORNASIERO P. Structural properties and thermal stability of ceria-zirconia and related materials[J]. *Catalysis by Ceria and Related Materials*, 2002: 217-241.
- [17] 聂晓涛, 葛庆杰, 马现刚, 等. 铈锆固溶体的制备及其负载金催化剂的 CO 氧化性能[J]. *天然气化工(C₁ 化学与化工)*, 2013, **38**(3): 6-11.
- NIE X T, GE Q J, MA X G, *et al.* Preparation of ceria-zirconia solid solution and CO oxidation performance Au/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalyst[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2013, **38**(3): 6-11.
- [18] KIRICHENKO O A, GRAHAM G W, CHUN W, *et al.* Effect of coprecipitation conditions on the surface area, phase composition, and reducibility of CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃, materials for automotive three-way catalysts[J]. *Studies in Surface Science & Catalysis*, 1998, **118**(98): 411-420.
- [19] ROSSIGNOL S, MADIÉ Y, DUPREZ D. Preparation of zirconia-ceria materials by soft chemistry[J]. *Catalysis Today*, 1999, **50**(2): 261-270.
- [20] 廖文浩, 赵明, 陈耀强, 等. 不同沉淀剂对 Ce_{0.65}Zr_{0.35}O₂ 复合氧化物性能的影响[J]. *化学研究与应用*, 2007, **19**(6): 657-659.
- MIU W H, ZHAO M, CH Y Q, *et al.* Capability of Ce_{0.65}Zr_{0.35}O₂ complex oxides influenced by different precipitator[J]. *Chemical Research and Application*, 2007, **19**(6): 657-659.
- [21] 王新平, 唐新硕. 沉淀剂对 SO₄²⁻/ZrO₂-NiO 催化性能的影响[J]. *石油化工*, 1996, **25**(1): 20-27.
- WANG X P, TANG X S. Effects of precipitants on the performance of SO₄²⁻/ZrO₂-NiO catalysts[J]. *Petrochemical Technology*, 1996, **25**(1): 20-27.
- [22] 阎忠君, 王京刚, 文明芬, 等. 不同沉淀剂对铈锆复合稀土氧化物性能的影响[J]. *北京化工大学学报*, 2005, **32**(3): 9-12.
- YAN Z J, WANG J G, WENG M F, *et al.* The capability of CeO₂-ZrO₂ rare earth complex oxides influenced by different precipitators[J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2005, **32**(3): 9-12.
- [23] 卢晗锋, 黄金星, 周瑛, 等. 沉淀剂对 Cu-Mn-Ce 复合氧化物催化剂结构和性能的影响[J]. *化工学报*, 2015, **66**(6): 2105-2111.
- LU H F, HUAGN J X, ZHOU Y, *et al.* Effect of precipitants on structure and performance of Cu-Mn-Ce mixed oxide catalysts[J]. *CIESC Journal*, 2015, **66**(6): 2105-2111.
- [24] FORNASIERO P, DIMONTE R, RAO G R, *et al.* Rh-loaded CeO₂-ZrO₂ solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers: dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural-properties[J]. *Journal of Catalysis*, 1995, **151**(1): 168-177.
- [25] KOZLOV A I, KIM D H, YEZERETS A, *et al.* Effect of preparation method and redox treatment on the reducibility and structure of supported ceria-zirconia mixed oxide[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, **209**(2): 417-426.
- [26] TENG M, LUO L, YANG X. Synthesis of mesoporous Ce_{1-x}Zr_xO₂(x=0.2—0.5) and catalytic properties of CuO based catalysts[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, **119**(1): 158-164.
- [27] 张顺海, 蒋平平, 郭耘, 等. 氧化共沉淀法制备纳米级铈锆固溶体[J]. *中国稀土学报*, 2003, **21**(s2): 64-66.
- ZHANG S H, JIANG P P, GUO Y, *et al.* Nanocrystal ceria-zirconia solid solution prepared by oxidation-coprecipitation method[J]. *Journal of Chinese Society of Rare Earths*, 2003, **21**(s2): 64-66.
- [28] FAN J, WU X D, LIANG Q, *et al.* Thermal ageing of Pt on low surface-area CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ mixed oxides: effect on the OSC performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **81**(1): 38-48.
- [29] TANG X L, ZHANG B C, SHEN W J. Structural features and catalytic properties of Pt/CeO₂ catalysts prepared by modified reduction-deposition techniques[J]. *Catalysis Letters*, 2004, **97**(3): 163-169.
- [30] YU J, YIN F, WANG S, *et al.* Sulfur removal property of activated-char-supported Fe-Mo sorbents for integrated cleaning of hot coal gases[J]. *Fuel*, 2013, **108**: 91-98.