

Ni 对低钯型 Pd-La-Ce 汽车尾气净化催化剂性能的影响

李凤仪* 胡劲召 石秋杰

(南昌大学应用化学研究所 南昌 330047)

摘 要 以堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)为惰性载体,用浸渍法制备了催化剂 Ni/La-Ce- Al_2O_3 /堇青石、Pd/La-Ce- Al_2O_3 /堇青石、Pd/Ni/La-Ce- Al_2O_3 /堇青石,研究了 Ni 对低钯型(钯质量分数为 0.08%)汽车尾气净化催化剂活性的影响,并用 TPR、CO-TPD、 O_2 -TPD、 C_3H_6 -TPD 和活性金属组分表面积测定等手段对催化剂进行了表征。结果表明, Pd/Ni/La-Ce- Al_2O_3 /堇青石催化剂活性最好, Pd/La-Ce- Al_2O_3 /堇青石催化剂活性其次,而 Ni/La-Ce- Al_2O_3 /堇青石催化剂活性最差。说明 Ni 单独作为汽车尾气净化催化剂的活性组分时活性效果较差;而将 Ni 作为助剂能够显著改善催化剂性能,使催化剂对 NO、CO、 C_3H_8 完全转化温度分别降低了约 10℃、10℃和 50℃;Ni 的加入能够降低催化剂上氧物种的还原温度,使催化剂易于被还原,同时能降低 CO 脱附温度、提高 O_2 的脱附温度。

关键词 镍, 钯, 汽车尾气, 催化剂

中图分类号: TQ426.96

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)11-1052-05

目前国外对贵金属的汽车尾气净化催化剂研究较多,用于汽车尾气转化的催化剂常采用 Pt、Rh、Pd 等。此类贵金属催化剂催化活性高,但对空燃比(A/F)要求也高,需对空燃比进行精确控制以保证较好的三效转化性能。另外,贵金属催化剂容易被硫、磷、铅等元素或化合物中毒,因此需采用无铅汽油和低磷润滑油。由于地壳中 Rh 资源极为有限,所以人们一直设法减少三元催化剂中 Rh 的用量。

为了改善贵金属催化剂的性能,降低成本,已研制了多种催化剂,主要有 2 种类型:一种是添加稀土元素,主要是 Ce,如 Pt-Pd-Ce/ γ - Al_2O_3 、Pt-Rh-Ce/ γ - Al_2O_3 、Pt-Pd-Ir-Ce-Nd/ γ - Al_2O_3 等^[1,2];另一种是贵金属+稀土+过渡金属(指 Zn、Al、Fe、W 等)^[3,4]。本文研究了 Ni 作为助剂对低钯型 Pd-La-Ce 催化剂对 C_3H_8 、CO 氧化性能和 NO 还原性能的影响,并用 CO 化学吸附法、TPR、CO-TPD、 O_2 -TPD、 C_3H_6 -TPD 等方法对催化剂进行了表征。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂采用等体积浸渍法制备。以 0.25~0.42 mm 堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)为第 1 载体,浸渍含镧铈的超细铝胶粒子(0.5 μm) (La-Ce- Al_2O_3 , 组成为 $m(\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2) : m(\text{Al}_2\text{O}_3) : m(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 4 : 10$, 其中 $m(\text{La}_2\text{O}_3) : m(\text{CeO}_2) = 2 : 1$)作为第 2 载体,并于 120℃干燥 4 h, 500℃焙烧 2 h, 制得催化剂复合载体;将制备好的复合载体分别浸渍于助剂及活性组分硝酸盐水溶液中,再分别干燥、焙烧,所得试样分别记为:

A: Pd(0)/Ni(1.5%)/La-Ce- Al_2O_3 (33%)/堇青石;

B: Pd(0.08%)/Ni(0)/La-Ce- Al_2O_3 (33%)/堇青石;

C: Pd(0.08%)/Ni(1.5%)/La-Ce- Al_2O_3 (33%)/堇青石。

Pd、Ni 含量均为其质量与载体质量之比。

1.2 催化剂表征

1.2.1 催化剂活性金属组分表面积测定 参照文献[5]方法,采用 CO 化学吸附法测定催化剂活性

金属组分表面积。准确称取 200 mg 试样于 U 形反应管中,在 H₂ 气中升温还原催化剂至基线走平,停止加热,将反应管迅速冷却至室温,调节氢气流速为 40 mL/min,至基线走平。用六通阀脉冲进 CO 直到饱和,记录脉冲次数及峰面积进行计算。

活性金属表面积 $S_m(\text{m}^2/\text{g})$ 按下式计算:

$$V=[(A \cdot n - \sum_1^n B)/A] \times c \times V_1$$
$$S_m=(V_0 \times L \times A_m)/(W \times 2.24 \times 10^8)$$

式中, A 为吸附达饱和时 CO 的峰面积; B 为部分吸附时未被吸附的 CO 的峰面积; n 为未达到饱和吸附时的脉冲次数; c 为 CO 的体积百分浓度; V_1 为六通进样阀的体积 (mL); V_0 为标准状态下的总吸附量 (mL); L 为阿佛加德罗常数; A_m 为吸附质分子的有效覆盖面积,其值为 $13 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$; V 为室温下测定的总吸附量; W 为称取的催化剂质量 (g)。

1.2.2 TPR、CO-TPD、O₂-TPD、C₃H₆-TPD 表征 催化剂用量均为 200 mg。TPR 表征用气为 90% (体积分数) N₂+10% H₂ 混合气,流速 40 mL/min; TPD 表征载气为 N₂ 气,流速 40 mL/min,程序升温速率是 5 °C/min。另外需要说明的一点是,催化剂活性测试时使用的是丙烷 (C₃H₈),但由于受条件限制,在对催化剂做 TPD 表征时使用的是丙烯 (C₃H₆),目的也就在于了解一下催化剂对烃类的吸附性能,希望对解释催化剂的烃类转化活性有所帮助。

1.3 催化剂活性评价

将 200 mg 催化剂试样装入微型反应管,先后在 400 °C 和 500 °C 用 H₂ 气还原各 1 h,然后测定其不同温度下的活性,原料气空速为 12 000 h⁻¹。测催化剂对 NO 的还原活性时,原料气为 CO (7%, 体积分数,下同)+NO (2%)+C₃H₈ (2%)+N₂ (89%);测催化剂 CO、C₃H₈ 氧化活性时,原料气为 CO (7%)+NO (2%)+C₃H₈ (2%)+N₂ (89%)与 O₂ (12.5%)+ N₂ (87.5%) 的混合气,按混合气中各组分浓度之间的计量关系比值满足:

$$s=(2[\text{O}_2]+[\text{NO}])/([\text{CO}]+9[\text{C}_3\text{H}_8])=1$$

调节混合气组成。原料气和尾气中 NO、CO、C₃H₈ 含量均用上海分析仪器厂生产的 102G 型气相层析仪热导池检测,NO、CO 用 13X 分子筛柱分离,C₃H₈ 用 propark Q 柱分离,最后由浙江大学智能信息工程研究所 N-2000 双通道色谱工作站得出各组分峰面积,经处理得到转化率。

2 结果与讨论

2.1 Ni 对催化剂性能的影响

图 1a~1c 是催化剂活性与温度关系的变化曲线。由图可见,催化剂对 NO、CO、C₃H₈ 转化能力的顺序为 A>B>C。催化剂 A、B、C 使 NO 完全转化温度分别是 316、265 和 255 °C; CO 完全转化温度分别是 400、290 和 280 °C; 催化剂 A、B 在 500 °C 时 C₃H₈ 转化率分别是 53%、78%,催化剂 C 对 C₃H₈ 则在 450 °C 达到了完全转化。这说明,Ni 单独作为活性组分的催化剂活性很差, Pd 单独作为活性组分时催化剂活性比较好。但 Ni 作为助剂,其对钯催化剂的助催化作用十分明显,使催化剂 NO、CO 完全转化温度都降低了约 10 °C, C₃H₈ 完全转化温度降低了至少 50 °C。Ni 良好的助催化作用可以用金属催化剂 d 空穴与催化活性关系理论来解释,金属的催化活性与其特殊 d 层电子结构,也就是 d 轨道的充满程度有密切关系。从 Pd 电子结构上看,Pd 基态外层价电子态为 $4d^{10}$, d 轨道完全充满,没有 d 空穴,但在一定条件下,其外层 d 电子可以向其空的 $5s$ 轨道跃迁,形成 d 空穴,并且 Pd 负载在含有稀土的 La-Ce-Al 复合载体上以后,在反应条件下,其外层 d 轨道电子也可以向载体迁移,因此形成未充满的 d 轨道结构而使催化剂表现出活性^[6]。Ni 原子的外层电子态为 $3d^8 4s^2$,当 Ni 原子互相靠近组成金属固体时,由于 s 带变宽, s 电子部分填充在 $3d$ 带中,这样每个原子平均有 9.4 个电子在 $3d$ 带中,0.6 个电子在 $4s$ 带中^[7], d 带来可填充 10 个电子,所以仍有 0.6 个 d 带空穴,一般来说, d 空穴的存在对催化剂活性提高有利,因此, Ni 本身也具有一定的活性。另外, Ni 金属键中 d 百分数为 40,而 Pd 金属键中 d 百分数为 46,当 Ni 作为助剂加入到催化剂中后,由于 Ni 与 Pd 及载体间的相互作用,使得 Pd 外层 d 轨道电子

更容易向其空的 $5s$ 轨道跃迁或向载体迁移,降低了 Pd 金属键中 d 特征百分数,而化学吸附主要是未参与金属键的 d 轨道作用,所以, d 特征百分数越小, d 空穴越多,参与化学吸附的 d 轨道就越多,从而有助于提高催化剂的活性^[7,8]。

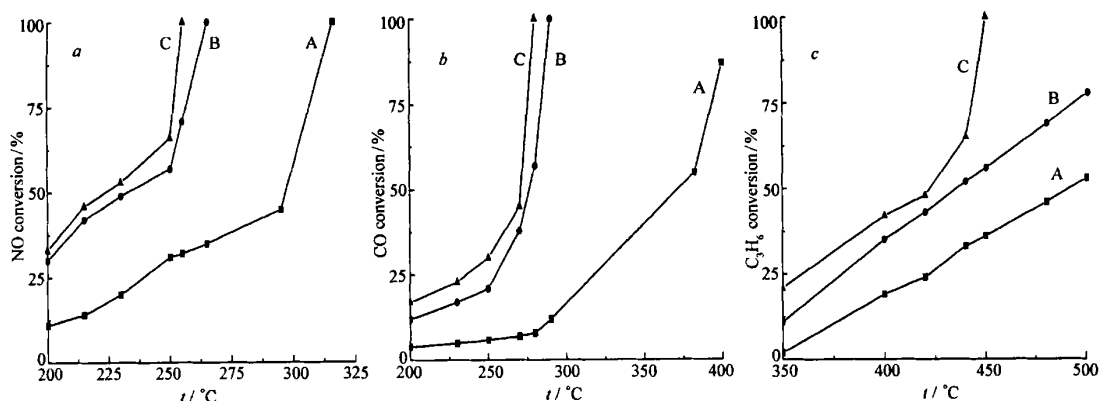


图1 催化剂的 NO(a)、CO(b)和 C_3H_8 (c)活性

Fig. 1 Activity of catalysts towards (a) NO(reduction), (b) CO(oxidation) and (c) C_3H_8 (oxidation)

Composition of catalyst: A. Pd(0)/Ni(1.5%)/La-Ce-Al $_2$ O $_3$ (33%)/2MgO·2Al $_2$ O $_3$ ·5SiO $_2$;

B. Pd(0.08%)/Ni(0)/La-Ce-Al $_2$ O $_3$ (33%)/2MgO·2Al $_2$ O $_3$ ·5SiO $_2$;

C. Pd(0.08%)/Ni(1.5%)/La-Ce-Al $_2$ O $_3$ (33%)/2MgO·2Al $_2$ O $_3$ ·5SiO $_2$

The data in parentheses are the mass fraction of the components.

La-Ce-Al $_2$ O $_3$: $m(\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2) : m(\text{Al}_2\text{O}_3) : m(\text{H}_2\text{O}) = 1:4:10$, $m(\text{La}_2\text{O}_3) : m(\text{CeO}_2) = 2:1$

2.2 催化剂还原性能研究

为了说明催化剂间还原性能的差异而进行了 TPR 测试,结果如图 2 所示。从图中可以看出,催化剂 A、B、C 还原峰温分别是 532、552 和 515 $^\circ\text{C}$,其中催化剂 C 的还原峰温比其他 2 个催化剂的都低了很多,并且与 La-Ce-Al 复合载体还原峰温 537 $^\circ\text{C}$ 、NiO^[9]还原峰温 500 $^\circ\text{C}$ 、Pd/Al $_2$ O $_3$ ^[10]还原峰温 208 $^\circ\text{C}$ 也均不一样。这说明 Ni 加入催化剂 B 中后,其与活性组分 Pd 及其它各助剂组分之间确实发生了强烈的相互作用,使得催化剂 B 还原峰温降低,促使了催化剂活性的提高。另外,从还原峰面积上看,催化剂 C 最大,还原峰面积的增加,说明生成了更多还原态的金属活性组分,这对提高催化剂的活性是极为有利的。因此,从还原峰温和还原峰面积两方面看,有 Ni 加入的催化剂 C 应该比催化剂 A、B 有较高的活性,实验结果也证实了这一点。

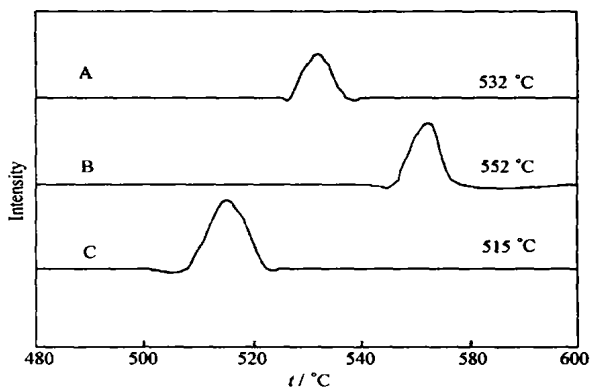


图2 催化剂 A~C 的 TPR 谱图

Fig. 2 TPR spectra of catalyst A~C

A~C see Fig. 1

2.3 催化剂吸附性能研究

从图 3a 可以看出,添加 Ni 后催化剂 C 的 CO-TPD 脱附峰温和无 Ni 的催化剂 B 相比降低约 92 $^\circ\text{C}$ 。由图 3b 看出,催化剂 C 的 O $_2$ -TPD 脱附峰温比催化剂 B 升高约 6 $^\circ\text{C}$ 。由于吸附组分在催化剂上的脱附温度与其脱附活化能有关,脱附活化能越低,越有利于吸附组分在催化剂上的脱附,从而导致脱附温度的降低;脱附活化能越高,越有利于吸附组分在催化剂上的吸附,从而导致脱附温度的提高;从 CO-TPD、O $_2$ -TPD 结果来看, Ni 的添加有利于降低催化剂上 CO 的脱附活化能,提高 O $_2$ 在催化剂上的脱附活化能。

在 CO 氧化反应中,氧在催化剂表面为离解化学吸附,由于离解化学吸附需要破坏 O $_2$ 分子中 O—O

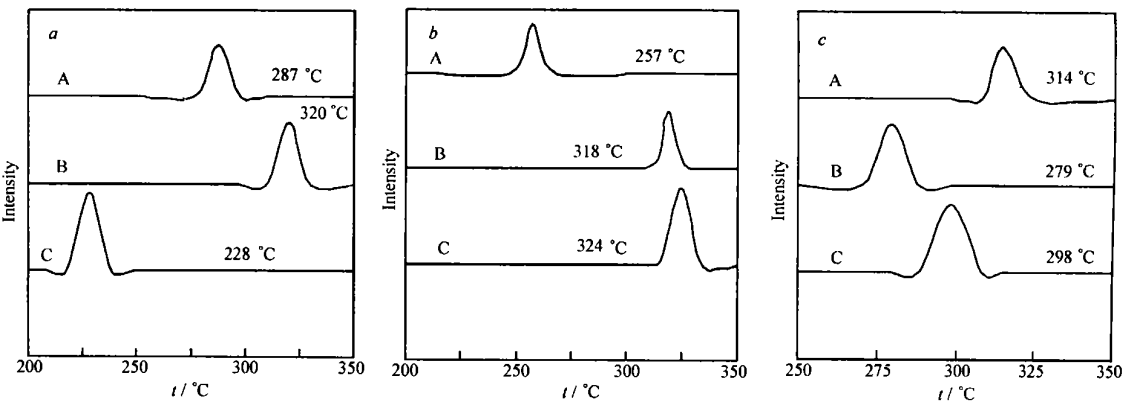


图 3 催化剂的 CO-TPD(a)、O₂-TPD(b)和 C₃H₆-TPD(c)谱图

Fig. 3 (a)CO-TPD, (b)O₂-TPD and (c)C₃H₆-TPD spectra of catalyst

A ~ C see Fig. 1

键,当催化剂与氧之间存在较大的相互作用时,有利于增加活性组分与氧之间化学吸附键的强度,从而使O—O键减弱。吸附越强越有利于O₂在催化剂上的离解化学吸附,有利于催化剂表面活性氧的形成,从而促进催化氧化反应的进行。CO在催化剂表面是非离解化学吸附,脱附活化能降低有利于吸附的CO在催化剂表面的迁移,并与活性氧接触,随着CO迁移的进行,也有利于在催化剂表面形成空的吸附位,使CO在催化剂表面更容易进一步吸附,促进催化氧化反应的进行。这和催化剂活性测试的结果也是一致的。

从图 3c 可以看出,催化剂 A、B、C 的 C₃H₆-TPD 脱附峰温分别为 314、279 和 298 °C。由脱附温度、脱附活化能、吸附强度之间的关系可以知道,催化剂 A 对 C₃H₆吸附过强,催化剂 B 吸附过弱,催化剂 C 对 C₃H₆吸附介于两者之间,吸附强度适中。根据火山形曲线,催化剂最好的催化活性与反应分子的中等吸附强度相当。所以,Ni 作为助剂,改善了催化剂对 C₃H₆的吸附性能,使催化剂 C₃H₆吸附强度变得适中,更好地活化了反应物分子,降低了反应活化能,促进了催化剂 C₃H₆活性的提高。

另外,由 TPR、TPD 峰面积测算出催化剂 A、B、C 对 H₂、CO、O₂、C₃H₆气体的吸附量数据(表 1)。由表 1 可以看出,Ni 作为助剂加入到催化剂中后,增加了催化剂上活性组分和 CO、O₂、C₃H₆活性吸附中心的数量,这对催化剂活性提高是有益的,说明 Ni 是一种良好的助剂。

表 1 催化剂的气体吸附量(10² mL/g)和活性组分表面积 S

Table 1 Gas adsorption capacity of catalysts (10² mL/g) and surface area of active component(S)

Catalyst	CO	O ₂	C ₃ H ₆	H ₂	S/(m ² ·g ⁻¹)
A	8.9	7.5	58.7	5.1	5.80
B	3.3	7.4	5.6	4.6	0.37
C	9.9	20.1	73.4	5.9	6.50

A ~ C see Fig. 1.

2.4 催化剂活性金属组分表面积

一般而言,催化剂的表面积越大,活性越高,所以常把催化剂做成粉末状或分散在表面积大的载体上,以获得高的活性。在个别情况,甚至发现催化活性与表面积成直线关系^[8,11]。从表 1 数据可以看出,活性钯表面积比较小,而活性镍表面积则比较大,加入助剂 Ni 的催化剂 C 其活性金属组分表面积并不是催化剂 A、B 活性金属组分表面积简单的加和,而是大于它们的加和,这说明 Ni 加入到催化剂中后与活性金属组分钯相互作用,使催化剂活性金属组分表面积进一步增大,从而促进了催化剂活性的提高。另外,从活性金属组分表面积看,A>B,但催化剂 B 活性却明显远远高于催化剂 A,这说明对不同活性组分的催化剂来说,其活性除与活性金属组分表面积有关外,还与其本质结构有很大关系,其具体机理还有待进一步研究。

参 考 文 献

- 1 Loof P, Kasemo B, Andersson S. *J Catal* [J], 1991, **130**(1): 181
- 2 Suga Katsuo, Okata Akihito. JP 06-63 403, 1994
- 3 Tabata K, Matsumoto I. JP 04-367 732A2, 1992
- 4 QIU Yun-Ren(邱运仁), ZHANG Qi-Xiu(张启修). *Mod Chem Ind*(现代化工)[J], 2001, **21**(3): 19
- 5 SHI Qiu-Jie(石秋杰). Doctoral Dissertation[博士学位论文]. Guangzhou(广州): South China University of Technology(华南理工大学), 1998
- 6 YE Hua(叶华), FANG Fang(方方), ZHENG Da-Wei(郑大威), *et al.* *J Beijing Polytech Univ*(北京工业大学学报)[J], 1997, **23**(1): 68
- 7 DENG Jing-Fa(邓景发). *Conspectus of Catalysis Principle*(催化作用原理导论)[M]. Changchun(长春): Jilin Science & Technology Publishing House(吉林科学技术出版社), 1986: 266
- 8 HUANG Kai-Hui(黄开辉), WAN Hui-Lin(万惠霖). *Catalysis Principle*(催化原理)[M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1983: 489
- 9 ZHANG Yu-Hong(张玉红), XIONG Guo-Xing(熊国兴), SHENG Shi-Shan(盛世善), *et al.* *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报)[J], 1999, **15**(8): 735
- 10 WANG Xing-Yi(王幸宜), LU Guan-Zhong(卢冠忠), REN Jian-De(任建德), *et al.* *Acta Sci Circums*(环境科学学报)[J], 1994, **14**(4): 403
- 11 HUANG Zhong-Tao(黄仲涛), LIN Wei-Ming(林维明), PANG Xian-Sang(庞先桑), *et al.* *Design and Development of Industrial Catalysts*(工业催化剂设计与开发)[M]. Guangzhou(广州): South China University of Technology Publishing House(华南理工大学出版社), 1991: 113

Effects of Ni on the Activity of Pd-La-Ce Automotive Exhaust Catalysts

LI Feng-Yi^{*}, HU Jin-Zhao, SHI Qiu-Jie

(*Institute of Applied Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330047*)

Abstract Ni/La-Ce-Al₂O₃, Pd/La-Ce-Al₂O₃, Pd/Ni/La-Ce-Al₂O₃ catalysts were prepared with cordierite (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) as support by impregnation method. The influence of Ni on the catalytic activity of the catalysts ($\omega(\text{Pd})=0.08\%$) for control of automotive exhausts was studied by TPR, CO-TPD, O₂-TPD, C₃H₆-TPD. The activity of the catalysts in reduction of NO and oxidation of C₃H₈ and CO was found to be increased in the order Pd/Ni/La-Ce-Al₂O₃ > Pd/La-Ce-Al₂O₃ > Ni/La-Ce-Al₂O₃. It is suggested that single Ni is low in activity, but being a promotor, it increase the activity of Pd/La-Ce-Al₂O₃. The decrease of the conversion temperature ($T_{100\%}$) of NO, CO and C₃H₈ in mentioned reactions over this catalyst was < 10 °C, 10 °C and 50 °C respectively. Meanwhile, Ni also decreases the reduction temperature of oxygen species in catalyst and the desorption temperature of CO, but increases the desorption temperature of O₂.

Keywords Ni, palladium, automotive emission, catalyst