

文章编号: 1000-324X(2008)06-1267-05

Pt/MoO₃/ZrO₂ 催化剂的制备及三效催化性能的研究

温怡芸, 刘志敏, 蔡黎, 郭家秀, 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, 成都 610064)

摘 要: 采用浸渍法制备了 MoO₃/ZrO₂, 用低温氮吸附-脱附法和 NH₃-程序升温脱附法 (TPD) 分别对其比表面积和酸碱性进行了表征. 结果表明, MoO₃/ZrO₂ 具有 106.8 m²/g 的比表面积和超强酸的性能. 用等体积浸渍法制备了 Pt/MoO₃/ZrO₂ 催化剂, 在汽车尾气模拟气中考察了其对 C₃H₈、CO 和 NO 的催化活性. 与传统三效催化剂 Pt/La₂O₃/Al₂O₃ 相比较, Pt/MoO₃/ZrO₂ 具有更好的低温起燃性能和更宽的空燃比窗口, 并显著地改善了 C₃H₈ 在富氧状态下的转化效率. 通过 XRD、H₂-TPR 对催化剂进行了表征, 结果表明, Pt 在催化剂载体上具有高度的分散性和优异的氧化还原性能.

关 键 词: MoO₃/ZrO₂; Pt/MoO₃/ZrO₂ 催化剂; 空燃比特性

中图分类号: O643, TQ426 **文献标识码:** A

Preparation of Pt/MoO₃/ZrO₂ Catalyst and its Property of Three-Way Catalysts

WEN Yi-Yun, LIU Zhi-Ming, CAI Li, GUO Jia-Xiu, GONG Mao-Chu, CHEN Yao-Qiang

(College of Chemistry, Key Laboratory of Green Chemistry & Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: MoO₃/ZrO₂ was prepared by impregnation method. Its specific surface area, pore size, pore volume and surface acidity were investigated by means of low temperature nitrogen adsorption-desorption and NH₃-temperature programmed desorption. By using MoO₃/ZrO₂ and La₂O₃/Al₂O₃ as catalyst support, Pt/MoO₃/ZrO₂ and Pt/La₂O₃/Al₂O₃ catalysts were prepared by wet impregnation method and the activity test of C₃H₈, CO, NO were also investigated in the simulated automotive gas. The results show that MoO₃/ZrO₂ has good texture ($S_{\text{BET}}=106.8 \text{ m}^2/\text{g}$) and surface super-acidity. And the catalysts were also characterized by X-ray diffraction and H₂-temperature programmed reduction. Compared with traditional three-way catalyst Pt/La₂O₃/Al₂O₃, Pt/MoO₃/ZrO₂ exhibits lower light-off temperature of hydrocarbon (230°C), carbon monoxide (200°C), and nitrogen oxides (210°C) and wider operational air-to-fuel ratio window, which especially improves C₃H₈ conversion under higher oxidative conditions. The results also show that Pt on the catalyst support has high dispersion and excellent redox properties.

Key words: MoO₃/ZrO₂; Pt/MoO₃/ZrO₂ catalyst; air-to-fuels ratio

1 引言

汽车尾气中排放的 CO、HC 和 NO 是空气污染的主要来源之一. 以 Pt、Pd、Rh 等贵金属为活性组分的三效催化剂对这三种污染物具有优异的

净化作用, Pt 由于对 HC 和 CO 具有良好的低温活性而受到重视^[1]. 研究表明, 三效催化剂中载体材料的性能对于尾气净化性能有着重要的影响^[2]. 目前, 载体主要由具有储氧/释氧能力的稀土储氧材

收稿日期: 2008-02-01, 收到修改稿日期: 2008-03-26

基金项目: 国家自然科学基金重点基金 (20333030); 国家“863”项目 (2006AA06Z347)

作者简介: 温怡芸 (1982-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 陈耀强, 教授. E-mail: nic7501@email.scu.edu.cn

料和具有较高比表面的 Al_2O_3 组成, 但是以该组成为载体的催化剂在低温的活性及三效转化窗口仍有待进一步的提高^[2,3]. 为了满足日益严格的排放标准, 在新的载体材料基础上发展具有更为优异性能的催化剂是非常重要的. 由于 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸复合氧化物具有优异的织构性能, 尤其是具有表面超强酸性质, 已经广泛应用于烷烃异构化与烯烃烷基化^[4,5] 等领域. 研究表明, Mo 对于 NO 的选择性还原有着促进作用^[6], 而载体的酸性对于 HC 的转化有着直接的影响^[7]. 因此, 将 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 应用于三效催化剂中, 研究其对三效窗口的拓宽改善和低温活性的提高具有重要的意义.

本工作用浸渍法制备的 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 作为催化剂载体制备了 Pt/ $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂, 与传统三效催化剂 Pt/ $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 进行活性比较, 着重讨论了以 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 为载体的单 Pt 三效催化剂的活性特点.

2 实验

2.1 载体的制备

浸渍法制备 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$: 首先用沉淀法制备氧化锆, 用浓硝酸溶解碳酸氧锆, 得到硝酸锆溶液和氨水与碳酸铵的混合溶液, 进行沉淀, pH 值控制在 8~9, 沉淀完成后 80℃ 水浴 4h, 然后过滤、洗涤、调浆, 喷雾干燥后于 120℃ 干燥 4h, 300℃ 焙烧 5h, 得到氧化锆 ($S_{\text{BET}}=138.5\text{m}^2/\text{g}$). 将一定比例的仲钼酸铵溶液浸渍到氧化锆上, 浸渍 24h 后于 120℃ 干燥 24h, 然后在 700℃ 焙烧 5h, 得到 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ (MoO_3 与 ZrO_2 的质量比为 1: 10).

胶溶法制备 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$: 将拟薄水铝石加入去离子水和定量的硝酸镧溶液后, 向其中加入一定量硝酸, pH 值控制在 3~4, 球磨使其形成溶胶, 80℃ 水浴 4h 后进行喷雾干燥, 然后在 110℃ 干燥 4h, 900℃ 焙烧 5h 得到 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (La_2O_3 与 Al_2O_3 的质量比为 3:100).

2.2 催化剂的制备

所用催化剂均采用等体积浸渍法制备. 将氯铂酸溶液分别浸渍于 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 和 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上, 120℃ 干燥 24h 后于 500℃ 焙烧 3h 得到催化剂粉料. 将焙烧好的粉料与适量的水混合, 球磨制浆, 涂覆于面积为 2.5mL 的堇青石蜂窝陶瓷 (400 孔 / 平方英寸) 上, 用压缩空气吹除多余浆液后于 120℃ 干燥 24h, 500℃ 焙烧 3h, 得到整体式催化剂. 以 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 为载体的催化剂记为 Ca1,

$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体的催化剂记为 Ca2 (涂覆量为 140g/L, Pt 含量为 1.0g/L).

2.3 表征

样品的织构性质用西北化工研究院设计的 ZXF-06 型自动吸附仪测定. 样品先于 400℃ 下真空处理 1h, 以氮气为吸附质, 在液氮温度下进行测量.

样品结构用日本理学电机 D/max- γ A 旋转阳极 X 射线衍射仪进行表征. 采用 Cu K α 辐射, 石墨单色器, Ni 滤波片, 等电压 40kV, 管电流 50~100mA, 在 $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$ 范围进行扫描.

样品表面酸性采用 NH_3 -程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 表征. 样品在氩气中加热升温至 400℃, 保持 1h 后降至 100℃, 吸附氨气 1h 后用氩气吹扫表面物理吸附的氨气, 降至室温, 以 8℃/min 的升温速率程序升温脱附, TCD 检测.

催化剂还原性能采用 H_2 -程序升温还原 (H_2 -TPR) 表征. 样品在氮气中加热升温至 500℃, 保持 0.5h 后降至室温, 再通入 $\text{H}_2(5\%)+\text{N}_2(95\%)$ 的混合气, 并以 10℃/min 的升温速率升温至 900℃, TCD 检测.

2.4 催化剂的性能评价

催化剂的活性在本实验室装配的多路固定床连续流动微型反应器中进行, 各路气体均用质量流量计控制进入混合器. 用 FGA-4100 汽车排气分析仪 (佛分环保仪器检测设备制造有限公司) 检测不同温度下反应前后各组分浓度, 由此得到转化率, 同时进行 O_2 扫描得到空燃比曲线. 反应模拟气的组成为: $\text{CO}(0.86\%)$, $\text{C}_3\text{H}_8(0.06\%)$, $\text{NO}(0.12\%)$, $\text{CO}_2(12\%)$ 和水蒸气 (10%) 及不同含量的 O_2 、 N_2 为平衡气, 气体的体积空速均为 34000h^{-1} .

3 结果和讨论

3.1 样品的织构性能

表 1 列出了载体材料的比表面积、孔容和平均孔径. 从表中可知, 所制备的 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 比表面积达到了 $106.8\text{m}^2/\text{g}$, 优于文献所报道的结果^[8,9]. $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 经 900℃ 焙烧 5h 后比表面达到了 $145.2\text{m}^2/\text{g}$, 比 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 载体的比表面积大. 同时, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的孔容与平均孔径均较 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 的大. 据报道, 具有适宜的比表面和孔容的载体材料有利于提高催化剂性能^[10]. 因此从织构参数看, 两种载体材料均达到了制备催化剂的要求.

表 1 载体材料的织构性能

Table 1 Textural property of materials

Sample	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_s/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$R_{\text{mean}}/\text{nm}$
MoO ₃ /ZrO ₂	106.8	0.18	4.8
La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	145.2	0.45	8.1

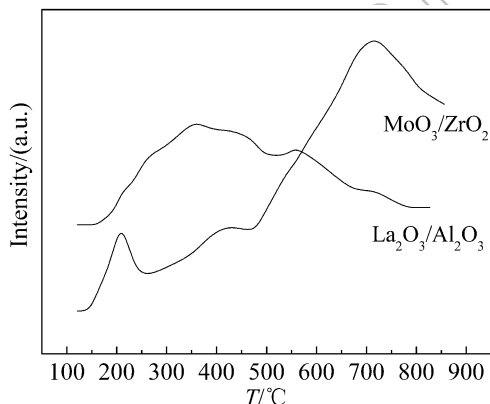
3.2 样品的 NH₃-TPD 结果

作为催化剂载体, 材料的表面酸碱性对由其制备的催化剂性能有很大影响^[7], 因此采用 NH₃-TPD 对其进行了表征. 图 1 为 MoO₃/ZrO₂ 和 La₂O₃/Al₂O₃ 样品的 NH₃-TPD 曲线. La₂O₃/Al₂O₃ 的 NH₃ 脱附峰峰型弥散又相互重叠, 说明 La₂O₃/Al₂O₃ 表面的酸性位种类繁多且分布不均匀, 其 350 °C 左右有一个主峰, 550 °C 附近有一个肩峰. MoO₃/ZrO₂ 样品的 NH₃ 脱附峰共有三个, 分别在 210、410 及 750 °C 左右. 根据酸性位分配原理^[11] 和脱附峰面积, 发现 La₂O₃/Al₂O₃ 主要表现出大量的中强酸和少量的强酸; 而 MoO₃/ZrO₂ 中则包含有少量的弱酸和中强酸及大量的超强酸. 因此两种载体的酸性位和酸强度均是不同的.

3.3 催化剂的活性

3.3.1 催化剂的温度特性

应用模拟气, 在理论空燃比 ($S = 1, S = (2[\text{O}_2] + [\text{NO}]) / (10[\text{C}_3\text{H}_8] + [\text{CO}])$ 计算得到) 附近进行了催化剂的活性评价. 图 2 为催化剂的温度特性. 从图中

图 1 样品的 NH₃-TPD 曲线Fig. 1 NH₃-TPD patterns of samples

可知, 两种催化剂的转化活性随温度变化的规律基本相似: 随着反应温度的升高, 反应物的转化率提高, 催化剂的活性增大; 对 CO 的催化转化温度最低, 说明 CO 是最容易被氧化的, 与文献^[12] 中相符. 催化剂 Ca1 和催化剂 Ca2 对 CO、C₃H₈ 和 NO 均能迅速地从起燃 (转化率达到 50%) 达到完全转化 (转化率达到 90%), 表明两种催化剂均具有优异的温度特性, 然而两者仍有差异. 表 2 中给出了催化剂对 CO、C₃H₈ 和 NO 的起燃温度 ($T_{50\%}$) 和完全转化温度 ($T_{90\%}$). 从表 2 中可知, 在 Ca1 上, CO、C₃H₈ 和 NO 的起燃温度均低于 Ca2 上 CO、C₃H₈ 和 NO 的起燃温度. 尤其是针对难氧化的 C₃H₈, 催化剂 Ca1 的起燃温度为 230 °C, 较之 Ca2 的 263 °C 低了 33 °C. 而且 Ca1 中 C₃H₈ 的 $T_{90\%}$ 与 $T_{50\%}$ 的差值为 18 °C, 说明 Ca1 具有很好的温度特性, C₃H₈ 一旦起燃, 就能迅速达到完全转化. 而 Ca2 中 C₃H₈ 的 $T_{90\%}$ 与 $T_{50\%}$ 的差值高达 45 °C, 说明 Ca2 对 C₃H₈ 从起燃到完全转化难度较大, 即催化剂 Ca2 的温度特性较 Ca1 差. 研究表明, 强酸位有利于 C-H 键的断裂^[13]. 根据酸碱理论, 载体表面酸性位为暴露在表面的 M^+ , 载体的表面酸强度越大, 越易与 C₃H₈ 中的 H^{-1} 生成 M^+-H^{-1} 键, 从而使其活化. MoO₃/ZrO₂ 比 La₂O₃/Al₂O₃ 具有更强的表面酸性和更多的强酸中心, 从而使 MoO₃/ZrO₂ 为载体的催化剂对 C₃H₈ 具有更好的低温活性.

3.3.2 催化剂的空燃比特性

图 3 是催化剂在 320 °C 的空燃比特性曲线图. 在本实验中通过调节 O₂ 的含量来改变空燃比. S 值越大, 说明 O₂ 的含量越高. 当 $S=1$ 时为理论空燃比, $S < 1$ 为贫氧状态, $S > 1$ 为富氧状态. CO、C₃H₈ 和 NO 转化率 >80% 的 S 值范围越宽, 表明催化剂的空燃比特性越好. 从图 3 可知, 催化剂 Ca1 的三效窗口可以达到 0.96~1.26, 而 Ca2 的仅为 1.04~1.21. 两种催化剂的窗口均偏向于富氧状态, 而且 Ca1 的三效窗口较 Ca2 的宽. 对于 Ca2 样品, 当 $S > 1.21$ 后 NO 的转化率下降较快, C₃H₈ 的转化率随 NO 转化率的下降而同步下降, 当 $S = 1.3$

表 2 催化剂对 C₃H₈、CO 和 NO 的起燃温度 $T_{50\%}$ 和完全转化温度 $T_{90\%}$ Table 2 $T_{50\%}$ and $T_{90\%}$ of C₃H₈, CO and NO for catalysts

Sample	C ₃ H ₈		CO		NO	
	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90\%}/^{\circ}\text{C}$
Ca1	230	248	200	217	210	230
Ca2	263	308	204	230	237	272

时, C_3H_8 的转化率降至 20% 左右. 对于 Ca1 样品, 当 $S > 1.26$ 后 NO 转化率也下降较快, 但 C_3H_8 仍能保持 100% 的转化率, 直到 $S = 1.6$ 时, C_3H_8 的转化率仍高达 80%. 与 Ca2 催化剂相比, Ca1 不但具有宽的三效窗口, 而且在富氧时对 C_3H_8 保持高的转化率, 即 C_3H_8 的转化窗口显著扩大. 上述结果可解释为: 当 $S > 1$ 时, 随着尾气中的氧浓度增大, 吸附在催化剂表面的氧物种的浓度也随之增大, 从而占据了其它反应物分子的吸附位, 尤其是 C_3H_8 在催化剂上的吸附, 导致 C_3H_8 在富氧状态下转化率的迅速下降, 如 Ca2 所观测到的结果. 对于 MoO_3/ZrO_2 为载体制备的催化剂 Ca1, 由于 MoO_3/ZrO_2 具有强酸中心, 增强了对 C_3H_8 的吸附和 C-H 键的断裂^[13], 改变了催化剂对氧物种和 C_3H_8 的吸附性能, 促进了两者之间的氧化反应, 从而使催化剂在富氧状态下对 C_3H_8 仍具有高的转化率.

3.4 催化剂的 H_2 -TPR 结果

图 4 是催化剂的 H_2 -TPR 结果. 催化剂中起主要作用的贵金属被还原的温度越低, 峰面积越大, 催化剂的还原性就越强, 其催化活性就越高^[14]. 从图 4 可知, Ca1 催化剂中共有三个明显的峰, 分别在 185、405、710°C 附近, 而 Ca2 中只有一个

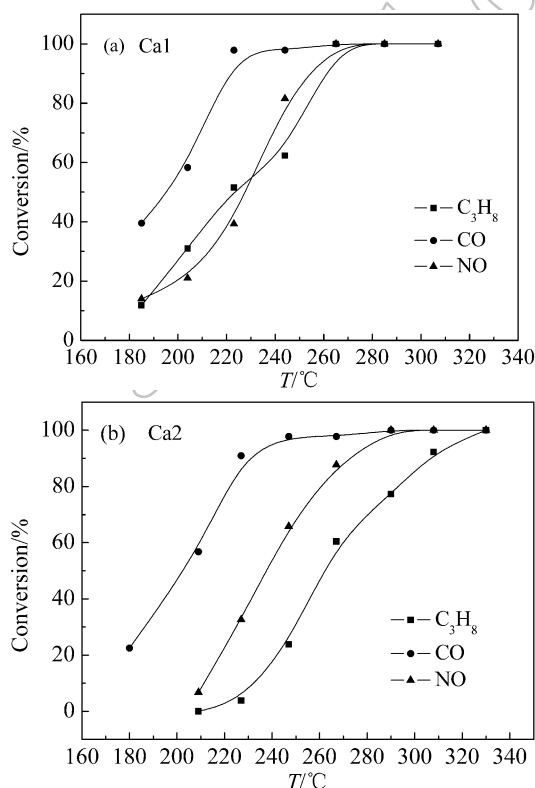


图 2 催化剂的温度特性曲线

Fig. 2 Light-off curves of the catalysts

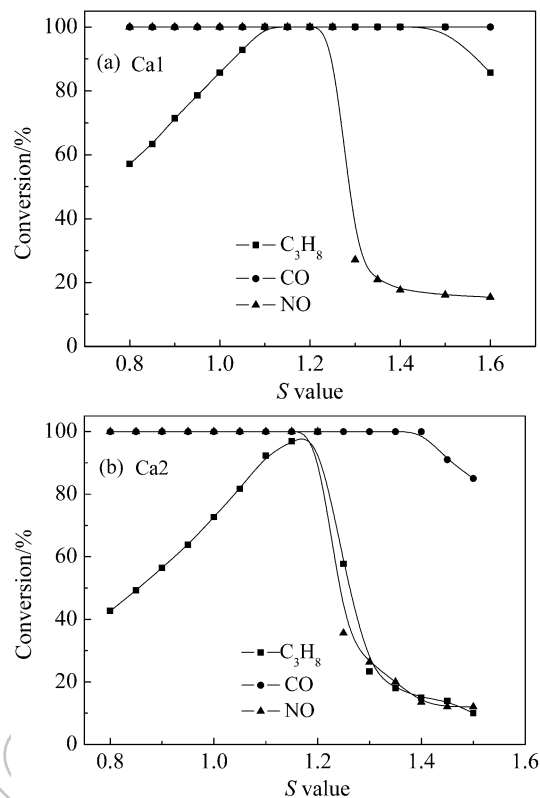


图 3 320°C 下催化剂的空燃比特性曲线

Fig. 3 Effect of A/F ratio (S value) on the conversion efficiency of the catalysts at 320°C

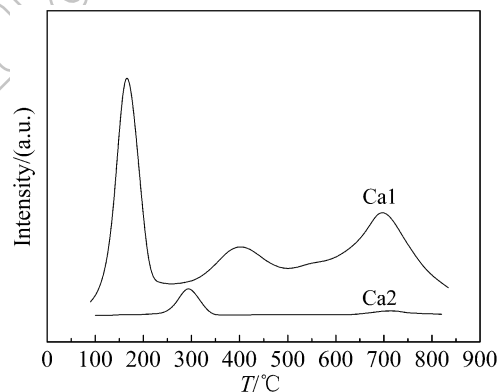


图 4 催化剂的 H_2 -TPR 图谱

Fig. 4 H_2 -TPR profiles of the catalysts

300°C 附近的强峰. 根据文献报道^[15], 150~300°C 附近的峰为 Pt 的还原峰. Ca1 中 Pt 被还原温度较 Ca2 的约低 100°C, 而且其峰面积也远大于 Ca2 中的峰面积, 说明 Ca1 中 Pt 的还原性能比 Ca2 的强, 因而表现出更好的催化活性, 这与催化剂实际活性结果相一致. Ca1 中 405、710°C 附近的两个强还原峰分别为 $Mo^{6+}-Mo^{4+}$ 和 $Mo^{4+}-Mo^0$ 的分步还原过程^[16]. 文献报道^[17], 载体的还原性能也会对催化剂的性能产生很大影响. Ca1 载体具有明显的还原性能, 而 Ca2 载体氧化铝几乎没有还

原性能, 这也是导致 Ca1 的催化活性高于 Ca2 的原因之一.

3.5 催化剂的 XRD 表征

图 5 中给出了以 MoO₃/ZrO₂ 及 La₂O₃/Al₂O₃ 为载体催化剂的 XRD 图谱. 结果表明, La₂O₃/Al₂O₃ 中主要以 γ -Al₂O₃ 形式存在. 在 MoO₃/ZrO₂ 中, 只有四方相 ZrO₂ 存在. 两个样品中均没有检测到活性组分 Pt 的晶相, 说明 Pt 分散较好, 有利于催化活性的提高. 由 XRD 测试结果计算出 MoO₃/ZrO₂ 中四方相 ZrO₂ 的晶胞参数, 列于表 3. 由表可知, 新体系的晶胞参数发生了一定的畸变, 而且 Mo 是有变价的, 表明 Mo 可能进入了 ZrO₂ 的晶格中, 改变了 ZrO₂ 的性质, 从而使以此为载体的催化剂的催化活性得到了提高.

表 3 MoO₃/ZrO₂ 的晶胞参数

Table 3 Structural parameter of MoO₃/ZrO₂

Sample	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	α /(°)	β /(°)	γ /(°)
MoO ₃ /ZrO ₂	3.59	3.59	5.15	90	90	90
ZrO ₂	3.61	3.61	5.12	90	90	90

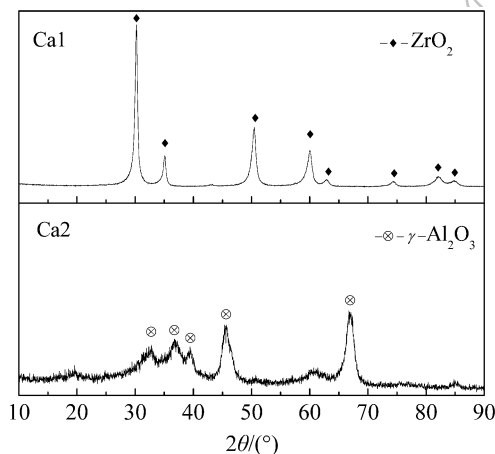


图 5 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the catalysts

4 结论

用浸渍法制备的 MoO₃/ZrO₂ 新型载体具有较

好的织构性能和较多的强酸中心, Mo 离子进入了 ZrO₂ 晶格, 形成了变形的四方相结构. 载体的表面酸性及催化剂的还原性能直接影响了三效催化剂的催化活性. 与传统三效催化剂 Pt/La₂O₃/Al₂O₃ 相比, 以 MoO₃/ZrO₂ 为载体制备的 Pt/MoO₃/ZrO₂ 催化剂具有更好的低温活性, 优异的三效性能和宽三效窗口, 提高了 C₃H₈ 在富氧状态下的转化效率.

参考文献

- [1] Gandhi H, Graham G, McCabe R. *Journal of Catalysis*, 2003, **216** (1-2): 433-442.
- [2] Jen W, Gramham W, Chun W, et al. *Catalysis Today*, 1999, **50** (2): 309-328.
- [3] Kaspar J, Fornasiero P, Hickey N, et al. *Catalysis Today*, 2003, **77** (4): 419-449.
- [4] 张昕, 贺德华, 张起俭, 等. 催化学报, 2003, **24** (1): 22-26.
- [5] Vrinat M, Hamon D, Breyse M, et al. *Catalysis Today*, 1994, **20** (2): 273-282.
- [6] Tanaka T, Yokota K, Isomura N, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, **16** (3): 199-208.
- [7] García-Cortés J, Pérez-Ramírez J, Illán-Gómez M, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, **30** (3-4): 399-408.
- [8] Komandur V, Kondakindi R, Gurram K, et al. *Journal of Catalysis*, 2004, **226** (2): 283-291.
- [9] El-Sharkawy E A, Khder A S, Ahmed A I. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, **102** (1-3): 128-137.
- [10] Yang Zhuxian, Chen Xiaoyin, Niu Guoxin, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, **29** (3): 185-194.
- [11] 辛勤. 固体催化剂研究方法 (上册), 第一版. 北京: 科学出版社, 2004. 277-232.
- [12] 喻瑶, 林涛, 张丽娟, 等 (YU Yao, et al.). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2008, **23** (1): 71-76.
- [13] Fernández-García M, Martínez-Arias A, Rodríguez J. *Chemical Review*, 2004, **104** (9): 4063-4104.
- [14] 郭家秀, 龚茂初, 袁书华, 等. 中国稀土学报, 2006, **24** (1): 27-31.
- [15] He H, Dai H X, Ng L H, et al. *Journal of Catalysis*, 2002, **206** (1): 1-13.
- [16] Belokopytov Yu V, Kholyavenko K M, Gerei S V. *Journal of Catalysis*, 1979, **60** (1): 1-7.
- [17] 王学中, 杨向光, 吴越. 催化学报, 1998, **19** (3): 191-195.