

CuO 对贵金属/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂的作用*

李英实 陈宏德* 田 群 沈迪新

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085 E-mail: hdchen@mail.rcees.ac.cn)

摘要 制备含少量贵金属Pt、Pd的不同Cu和Ce摩尔含量比(0.10, 1.9, 2.8)的催化剂, 实验条件下加入CuO可以提高Pt催化剂的二效活性; 加入Cu/Ce=2.8的CuO降低了Pd催化剂的三效性能, 然而Cu/Ce=1.9时可以改善Pd催化剂的三效催化性能。通过结构分析, 认为CuO的存在可以提高Pd催化剂的比表面积, 改善PdO的分散度。

关键词 CuO, 贵金属, 催化剂。

Effect of CuO on Precious Metal Promoted by CeO₂ Monolith Catalysts*

Li Yingshi Chen Hongde Tian Qun Shen Dixin

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085,

China E-mail: hdchen@mail.rcees.ac.cn)

Abstract Catalysts which consist of Cu and Ce in different molar ratios and a small amount of precious metal were prepared. It was showed that CuO can promote oxidation activity of Pt/Cu-Ce/Al₂O₃ catalyst. The Pd/Cu-Ce/Al₂O₃ catalyst with Cu/Ce=1.9 has better three-way catalyst activity and thermal resistance than those with other Cu/Ce molar ratios. By BET, X-Ray Diffraction, X-Ray Photoelectron Spectra experiments, it was proved that a little additive of CuO increases specific surface areas of the catalysts and improves Pd dispersion of the Pd/Cu-Ce/Al₂O₃ catalyst.

Keywords CuO, precious metal, catalysts.

以稀土为添加剂的贵金属催化剂是广泛使用的汽车尾气净化催化剂, CeO₂ 是应用最广泛的稀土氧化物添加剂^[1]。贱金属催化剂中Cu系催化剂具有良好的低温活性, 但是耐热性差, 容易迁移, 高温失活严重^[2]。对CuO/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂结构的研究表明, CeO₂ 可以提高CuO的表面分散度, 使Cu²⁺的价态降低^[3]; CuO中添加CeO₂可明显提高试样的贮氧能力和还原态样品的再氧化速度^[4]。本文将CuO加入Pd/CeO₂/Al₂O₃、Pt/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂中, 分别对不同Cu和Ce摩尔比(0.10, 1.9, 2.8)的贵金属催化剂进行活性评价, 用X-Ray Diffraction(XRD), X-Ray Photoelectron Spectra(XPS)分析其结构, 进一步说明CuO在Pd/CuO-CeO₂/Al₂O₃中的作用。

以堇青石结构(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)的蜂窝陶瓷载体(孔密度40~50孔/cm², 壁厚0.18~0.22mm)为基体, 涂覆高比表面的活性Al₂O₃涂层。根据一定化学计量比浸渍硝酸铜、硝酸铈的混合溶液, 干燥, 焙烧, 然后浸渍Pt, Pd贵金属溶液, 干燥, 焙烧, 最后通H₂还原, 制成贵金属含量为0.7g/L催化剂的Pt/CuO-CeO₂/Al₂O₃、Pd/CuO-CeO₂/Al₂O₃(Cu和Ce的摩尔比分别为0.10, 1.9, 2.8)2个系列催化剂。

1.2 催化剂活性评价

催化剂氧化活性评价在固定床流动反应装置中进行, 催化剂(长3.0cm, 直径1.5cm)装入石英玻璃反应管内, 管式炉加热, 非分散性红外分析仪(佛山MEXA-324型)分析CO、HC浓度。催化剂三效活性评价采用实验室配气法, 质

1 实验部分

1.1 催化剂制备

* 国家“九五”科技攻关项目(The National Key Sci. and Tech. Project during the Ninth Five-year Plan Period)

** 联系人

作者简介: 李英实(1975~), 女, 硕士生

收稿日期: 1999-04-25

量流量计控制流量, Digas 4000 五气分析仪(奥地利产)测定 O_2 、 CO 、 CO_2 、 HC 、 NO_x 以及 λ 值 ($\lambda =$ 实际空燃比/理论空燃比)。

ST-03 型比表面积测定仪测定液氮吸附 BET 比表面积. Y-2 型 X 射线衍射仪(丹东仪器厂制造)进行 XRD 分析, 铜靶辐射, 镍片滤波, 管压 30kV, 管流 15mA.

英国 Kratos 公司的 AEI ES300 型电子能谱仪进行 XPS 分析, 用 $Mg K\alpha$ X 射线源激发样品, 在 1.33×10^{-6} Pa 真空下测量, 应用通常采用的碳 1s 电子峰(结合能 285eV)作内标.

2 结果与讨论

2.1 催化剂对 CO, HC 的氧化活性

通过 Pt、Pd/CuO-CeO₂/Al₂O₃ 催化剂的 CO、HC 起燃温度实验与老化实验, 比较不同 CuO 含量催化剂的活性和耐热性, 实验的结果列于表 1 中.

有研究表明, 贵金属催化剂中添加 CeO₂, Pt 催化剂表面的 Pt 粒径增大, 金属分散度下降, 高温老化后金属分散度降低得更严重, 使得

Pt/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂的活性差, 而对 Pd 催化剂的表面性质和活性影响不大^[5]. 本实验结果如表 1 所示, 未加 CuO 的 Pt 催化剂老化后起燃温度比老化前升高很多, 也说明了 Pt/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂耐热性差. Pt/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂加入少量 CuO 后, 对 CO、HC 的催化转化活性有显著改善, 对 Pt 催化剂来说, 随着 CuO 加入量增大, 新鲜催化剂和老化后的催化剂 CO、HC 的起燃温度都降低了. 根据催化剂老化前后表面积数据(如表 2), 加入 CuO 增加了新鲜催化剂的比表面积, 对老化后催化剂比表面积影响不大, 这说明 Pt/CuO-CeO₂/Al₂O₃ 催化剂的耐高温性能相对较差.

Pd/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂中加入 CuO 后, 对新鲜催化剂来说, Cu/Ce=1/9 时, 催化剂对 CO、HC 的起燃温度看不出明显变化, Cu/Ce=2/8 时, CO 的起燃温度降低了 20℃, 然而 HC 的起燃温度增高了 40℃; 高温处理后, 3 种 Pd/CuO-CeO₂/Al₂O₃ 催化剂与老化前相比, 活性变化不明显.

Salanne 等研究表明, 三元贵金属催化剂

表 1 Pt、Pd/CuO-CeO₂/Al₂O₃ 催化剂的 CO、HC 起燃温度实验结果

催化剂	Cu/Ce (摩尔比)	老化前/				老化后/			
		CO 转化温度		HC 转化温度		CO 转化温度		HC 转化温度	
		T_{50}^1	T_{90}^2	T_{50}	T_{90}	T_{50}	T_{90}	T_{50}	T_{90}
Pt/CuO-Ce/Al ₂ O ₃ (1)	0/10	153	240	218	253	330	390	> 400	> 400
Pt/CuO-Ce/Al ₂ O ₃ (2)	1/9	144	154	184	195	265	356	320	284
Pt/CuO-Ce/Al ₂ O ₃ (3)	2/8	101	129	150	158	218	280	301	367
Pd/CuO-Ce/Al ₂ O ₃ (1)	0/10	155	175	260	274	160	185	253	265
Pd/CuO-Ce/Al ₂ O ₃ (2)	1/9	150	170	260	283	160	174	242	270
Pd/CuO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (3)	2/8	125	150	305	324	130	165	305	352

1) T_{50} : CO、HC 转化率达到 50% 时的温度; 2) T_{90} : CO、HC 转化率达到 90% 时的温度; 实验条件: CO 浓度 2%, C₃H₆ 浓度 0.45ml·L⁻¹, O₂ 浓度 6%, 空速 40000h⁻¹; 老化条件: 900℃ 空气中焙烧 2h

中添加 CuO 有防止 H₂S 生成的作用, 但加入的 CuO 会使催化剂活性下降, 老化后有 PdO 大颗粒生成^[6]. 表 2 显示, 加入 CuO 增加了新鲜 Pd 催化剂的比表面积, 900℃ 老化 2h 后, Cu/Ce=1/9 的 Pd 催化剂与不含 CuO 的 Pd 催化剂表面积下降程度相同, 而 Cu/Ce=2/8 的 Pd 催化剂的比表面积降低程度较大; Cu/Ce=1/9 的 Pd 催化剂中, CuO 的不利影响未表现出来, 而在 Cu/Ce=2/8 的催化剂中, CuO 含量提高, 表现了不利影响.

表 2 Pt、Pd/CuO-CeO₂/Al₂O₃ 催化剂比表面积

催化剂	比表面积/m ² ·g ⁻¹	
	老化前	老化后
Pt/CuO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (1)	10.73	7.85
Pt/CuO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (2)	12.56	7.16
Pt/CuO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (3)	13.32	8.31
Pd/CuO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (1)	11.43	10.46
Pd/CuO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (2)	11.61	10.42
Pd/CuO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (3)	12.05	8.58

2.2 三效活性评价及 XRD、XPS 表征分析

加入 CuO 的 Pd/CeO₂/Al₂O₃, Cu/Ce=2/8 时, 其 CO、HC 活性变化复杂. 实验室配气法对 Pd/CuO-CeO₂/Al₂O₃ 催化剂进行三效

评价, CO 2.25%, C₃H₆ 0.4 ml · L⁻¹, NO_x 0.219 ml · L⁻¹, O₂ 1.25%, N₂ 平衡气, 空速 80000 h⁻¹, λ = 0.998, 实验结果见图 1.

与未加 CuO 的 Pd 催化剂相比, Cu/Ce = 1/9 的 Pd/CuO-CeO₂/Al₂O₃ 催化剂的 CO、HC 起燃温度降低了 10 °C, NO_x 起燃温度降低了 30 °C, 三效活性有所提高. 但是, Cu/Ce = 2/8 的 Pd/CuO-CeO₂/Al₂O₃ 催化剂的三效活性显著下降, 最高转化效率明显降低, HC 和 NO_x 的最高转化率分别下降到 35% 和 70%, 这与 Salanne 的结论一致, 加入 CuO 的量增加使 Pd 催化剂三效活性下降^[6].

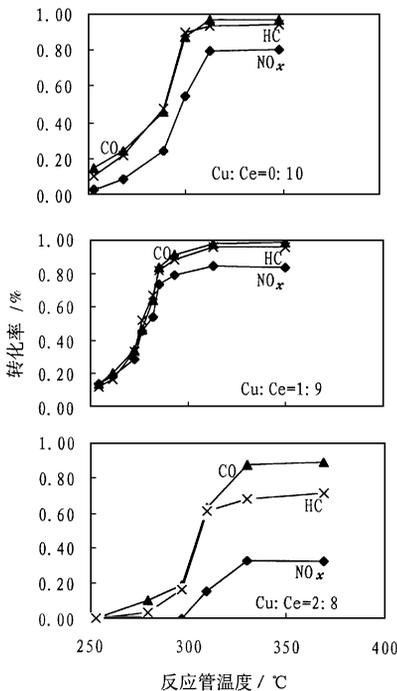


图 1 Pd/Cu-Ce/Al₂O₃ 新鲜催化剂三效活性评价结果

对 Pd/Cu-Ce/Al₂O₃ 新鲜催化剂进行 X 射线衍射光谱分析结果如表 3 所示, 未加入 CuO 的催化剂可以观察到明显的 PdO 谱峰, 而加入 CuO 后的催化剂观察不到 PdO 谱峰, 一般认为 PdO 的峰强减弱原因是 PdO 的分散性提高和 Pd 的价态发生变化.

对新鲜的 Pd/Cu-Ce/Al₂O₃ (1) 和 Pd/Cu-Ce/Al₂O₃ (3) 催化剂进行 XPS 测定, 加入 CuO 的催化剂 Pd_{5d_{5/2}} 的结合能为 337.6, 不加 CuO

表 3 Pd/Cu-Ce/Al₂O₃ 催化剂 XRD 测试结果

催化剂	状态	体相晶相结构
Pd/Cu-Ce/Al ₂ O ₃ (1)	新鲜	CeO ₂ , PdO
	老化后	CeO ₂ , PdO
Pd/Cu-Ce/Al ₂ O ₃ (3)	新鲜	CeO ₂
	老化后	CeO ₂ , CuO

的催化剂, Pd_{5d_{5/2}} 的结合能为 337.8, 二者相差不多, 说明加入 CuO 未改变 PdO 的氧化还原性能, 所以认为 PdO 的峰强减弱是由于 PdO 的分散性提高造成的. 可见加入的 CuO 虽然不利于 Pd 催化剂的催化性能, 但是有提高 PdO 分散度的作用, 所以 CuO 的量很少时, 会提高 Pd 催化剂的催化性能.

3 小结

贵金属 Pt/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂的耐热性差, 活性低, 加入 CuO 提高了催化活性, 但是对催化剂高温焙烧后的比表面积无影响, 耐高温性能差. CuO 对该催化剂的作用主要表现为: 降低 Pd/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂的三效活性; 提高贵金属 Pd 的分散度. 加入少量的 CuO (Cu/Ce = 1/9) 则以其有利作用为主, 使活性得到改善, 但是 Cu/Ce = 2/8 时则以其不利作用为主, 会降低其活性, 加入 CuO 的量要适当, 才能得到最佳催化效果.

催化剂制备中, 合理调整各组成成分的类型与配比, 可以制出性能优良的催化剂.

参 考 文 献

- Diwell A F, Rajaram R R, Shaw H A et al. The Role of Ceria in Three-Way Catalysts. Catalysis and Automobile Pollution Control. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B V, 1991. 139 ~ 152
- Sato S, Yu Y, Yahiro H et al. Cu-ZSM-5 zeolite as Highly Active Catalyst for Removal of Nitrogen Monoxide from Emission of Diesel Engines. Appl. Catal., 1991, 70: 1
- 田扬超, 伏义路, 林培琰. CuO/CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂的结构及氧化物. 催化学报, 1994, 15(3): 189
- 卢冠忠, 汪仁. 氧化铈在非贵金属催化剂中的作用. 催化学报, 1991, 12(2): 83
- Jack C Summers and Susan A Ausen. Interaction of Cerium Oxide with Noble Metals. Journal of Catalysis, 1979, 58: 131
- Simo Salanne, Matti A Harkonen. Prevention of Hydrogen Sulphide Formation on Three-Way Catalysts. SAE 900498.