[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201204011

www.whxb.pku.edu.cn

Pt/MO_x-SiO₂ (M=Ce, Zr, Al) 催化剂对 CO 和 C₃H₈ 氧化性能的影响

周菊发 赵明 彭娜 杨铮铮 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: 采用共沉淀法制备质量比为 1:1 的 MO_x-SiO₂ (M=Ce, Zr, Al) 复合氧化物, 以此为载体采用浸渍法制备了铂基氧化型催化剂. 考察了该系列催化剂在模拟柴油车尾气条件下, 经 SO₂ 硫化前后对 C₃H₈ 和 CO 的氧化性能. 用 X 射线衍射(XRD)、低温 N₂ 吸附-脱附、氨气/氧气/二氧化碳程序升温脱附(NH₃/O₂/CO₂-TPD) 和 X 射线光电子能谱(XPS)等手段进行了表征. NH₃-TPD 证实催化剂表面存在多种酸中心, 硫化后催化剂表面中强酸中心增多. O₂-TPD 证实催化剂表面存在 α 和 β 氧物种, 硫化后催化剂表面氧脱附量减少. 其中 Pt/Al₂O₃-SiO₂ 表面酸性最弱和表面氧脱附量最大. XPS 结果表明新鲜催化剂经硫化后会使催化剂表面 Pt 的结合能降低. 活性测试结果表明, 三种催化剂对 CO 和 C₃H₈ 的催化氧化活性均较好, 其中 Pt/ZrO₂-SiO₂ 抗 SO₂ 中毒性能最佳, 具有良好的应用前景.

关键词: 共沉淀; 复合氧化物; 铂; 氧化型催化剂; 柴油车; 表面酸性; SO₂ 中毒

中图分类号: O643

Performance Effect of Pt/MO_x-SiO₂ (M=Ce, Zr, Al) Catalysts for CO and C₃H₈ Oxidation

ZHOU Ju-Fa ZHAO Ming PENG Na YANG Zheng-Zheng
GONG Mao-Chu CHEN Yao-Qiang*(Key Laboratory of Green Chemistry and Technology of Ministry of Education, College of Chemistry,
Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China)

Abstract: MO_x-SiO₂ (M=Ce, Zr, Al) mixed oxides with a MO_x:SiO₂ mass ratio of 1:1 were prepared by co-precipitation. Pt-only diesel oxidation catalysts supported on these mixed oxides were obtained by the incipient wetness method. The catalytic activities in simplified diesel exhaust gas before and after SO₂ treatment were analyzed. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption, NH₃/O₂/CO₂ temperature programmed desorption (NH₃/O₂/CO₂-TPD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results of NH₃-TPD suggested that the surface of the catalysts had multiple acidic sites, and the number of medium-strength acidic sites increased following treatment with SO₂. The results of O₂-TPD revealed that there were α and β oxygen species in the catalysts, and the amount of O₂ desorption decreased for the SO₂-treated catalysts. The Pt/Al₂O₃-SiO₂ catalyst exhibited the lowest surface acidity and the largest amount of oxygen desorption. XPS indicated that the binding energy of Pt 4f_{5/2} decreased when the catalysts were treated with SO₂. All the catalysts showed excellent activity for CO and C₃H₈, and the Pt/ZrO₂-SiO₂ catalyst exhibited the best SO₂ poisoning resistance, showing the potential for these catalysts to be applied in diesel oxidation.

Key Words: Co-precipitation; Mixed oxide; Platinum; Oxidation catalyst; Diesel vehicle; Surface acidity; SO₂ poisoning

Received: January 12, 2012; Revised: March 19, 2012; Published on Web: April 1, 2012.

*Corresponding author. Email: nic7501@scu.edu.cn; Tel: +86-28-85418451.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21173153) and Science and Technology Department of Science and Technology Support Project of Sichuan Province, China (2011GZ0035).

国家自然科学基金(21173153)和四川省科技厅科技支撑项目(2011GZ0035)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

由于柴油车的高燃油效率和长使用寿命而获得广泛使用,但是柴油车尾气引起的大气污染也受到越来越多的关注.柴油车排放的污染物主要有一氧化碳(CO)、碳氢(HC)、氮氧化物(NO_x)和颗粒物,颗粒物主要为干碳(soot)、溶解性有机物(SOF)和少量的硫酸及硫酸盐.¹它们严重威胁着人们的生命和健康.为了控制和减少污染,国家出台了相应的排放法规,2007年1月1日起执行欧III排放标准,2010年1月1日起执行欧IV排放标准.²对柴油机排放标准来说,欧IV与欧III相比,CO的排放限值降低了21.9%,HC的排放限值降低了16.7%.³为了满足日益严格的排放法规,柴油车氧化型催化剂(DOC)必不可少,且它经常同颗粒物捕获器(DPF)以及NO_x选择还原系统(SCR)联合使用来净化柴油车尾气.⁴

DOC主要用于去除尾气中的HC、CO以及SOF.柴油车尾气与汽油车尾气相比,氧含量高于5%,⁵而尾气中气态HC含量相对较低. Burch和Watling⁶研究了C₃H₈-O₂-NO反应,结果表明,当氧气的浓度在1%—3%范围增加时,C₃H₈的转化率下降,当氧气浓度继续增加时,C₃H₈转化率不再改变.总的来说,氧气浓度越高,越不利于C₃H₈的转化.其它文献^{5,7-9}也报道了在富氧条件下不利于微量C₃H₈的转化.由于DOC需在富氧条件转化微量HC,这增加了DOC的制备难度.为了满足日益严格的排放法规,研究DOC对微量HC和CO的转化很有意义.

柴油中含有少量的硫化物,它们经燃烧后生成SO₂.DOC会将部分SO₂转化成SO₃,SO₃和尾气中的水生成硫酸进而生成硫酸盐,增加颗粒物排放.¹⁰Galisteo等^{11,12}发现SO₃会和Al₂O₃载体反应生成硫酸盐,生成的硫酸盐引起载体结构的变化,导致DOC活性降低,使催化剂中毒.因此抑制SO₂的氧化,开发耐硫酸盐的载体是目前研究工作的重点.

提高HC及CO的氧化性能,同时又要抑制SO₂的氧化,这对DOC催化剂来说是互相矛盾的,解决好这一矛盾对于DOC催化剂的发展至关重要. Nagai等¹³研究了不同比表面积ZrO₂负载Pt催化剂选择性氧化SO₂和正己烷的性能, Burch和Watling¹⁴研究了Pt/Al₂O₃经SO₂硫化不同时间后贫燃条件下C₃H₈或C₃H₆选择还原NO的性能, Kolli等^{15,16}研究了Pd/Al₂O₃、Pd/CeO₂、Pd/ZrO₂、Pt/Al₂O₃经SO₂硫化后对C₃H₆和CO反应性能的影响,但是研究结果并不理想,因为SO₂的转化率太高,¹³或者经SO₂硫

化后催化剂活性下降很多.¹⁴⁻¹⁶为了提高催化剂的抗硫中毒能力,可选用难生成硫酸盐的载体,比如SiO₂载体,¹⁷但是Pt/SiO₂相比Pt/Al₂O₃、Pd/ZrO₂,易将SO₂转化成SO₃,¹⁸增加颗粒物的排放,且C₃H₈在Pt/SiO₂上的转化温度较高.⁵

针对DOC的上述问题,本文采用共沉淀法制备了CeO₂-SiO₂、ZrO₂-SiO₂和Al₂O₃-SiO₂复合氧化物载体,以贵金属Pt为活性组分,采用浸渍法制备了Pt/CeO₂-SiO₂、Pt/ZrO₂-SiO₂和Pt/Al₂O₃-SiO₂氧化型催化剂,考查了它们经SO₂硫化前后对HC和CO氧化性能,并用XRD、低温N₂吸附-脱附、NH₃/O₂/CO₂-TPD和XPS等手段进行了表征,得到了有意义的结果.

2 实验部分

2.1 复合氧化物的制备

采用共沉淀法制备了系列MO_x-SiO₂(其中M=Ce, Zr, Al,且MO_x与SiO₂质量比为1:1)复合氧化物.首先将定量的硅溶胶(化学纯,河北鑫誉化工厂),硝酸铈(化学纯,四川乐山市五通桥东风化工厂)溶液以及氨水(化学纯,成都露澄化工试剂厂)-碳铵(化学纯,北京精求化工厂)缓冲溶液混合、沉淀,然后将所得沉淀经过抽滤、洗涤,100℃干燥24 h,600℃焙烧3 h,得到CeO₂-SiO₂复合氧化物,标记为CS.将定量的硝酸铈溶液换成定量浓硝酸(分析纯,成都金山化学试剂有限公司)溶解的碳酸氧锆(化学纯,江苏宜兴新兴铝业公司)溶液或硝酸铝(分析纯,成都化学试剂厂)溶液,可得到ZrO₂-SiO₂和Al₂O₃-SiO₂复合氧化物,将它们分别标记为ZS、AS.

2.2 催化剂的制备

采用等孔体积浸渍法,将一定量的H₂PtCl₆负载在CeO₂-SiO₂、ZrO₂-SiO₂和Al₂O₃-SiO₂载体上,经110℃干燥4 h,550℃焙烧3 h后得到粉末状催化剂.将催化剂粉末和一定量的水混合制成浆液,涂覆于堇青石蜂窝陶瓷基体小样上(美国Coring公司,体积2.5 mL),经110℃干燥4 h,550℃焙烧3 h后得到整体式新鲜催化剂.催化剂的涂覆量为140 g·L⁻¹,贵金属负载量为1 g·L⁻¹.新鲜催化剂Pt/CeO₂-SiO₂、Pt/ZrO₂-SiO₂、Pt/Al₂O₃-SiO₂相应标记为CCS、CZS、CAS.

2.3 催化剂的硫化

在连续流动固定床石英反应器中进行催化剂的硫化,各路气体分别用质量流量计控制进入混合器.硫化气氛组成为SO₂ 0.01%,O₂ 10%和N₂为平衡

气. 混合气总流速为 $1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. 将催化剂装入连续流动固定床石英反应器中, 以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 程序升温至 $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 通入硫化气体, 保持 5 h , 关闭 SO_2 和 O_2 , 在 N_2 气氛下自然冷却至室温, 得到硫化催化剂 $\text{Pt/CeO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, 它们相应标记为 S-CCS、S-CZS、S-CAS.

2.4 催化剂的活性评价

在连续流动固定床石英反应器中进行催化剂的活性评价, 各路气体分别用质量流量计控制进入混合器, 模拟柴油车尾气组成为 NO 0.05% , C_3H_8 0.05% , CO 0.1% , CO_2 6% , O_2 12% 和 N_2 为平衡气. 混合气空速为 30000 h^{-1} . 采用 FGA-4100 型汽车排气分析仪分析不同温度下反应前后尾气中各组分的含量, 由此得到不同温度下各组分的转化率.

2.5 载体材料及催化剂的表征

XRD 分析在 D/max-rA 型衍射仪(日本理学)上进行, 激发光源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154056 \text{ nm}$), 管电压 40 kV , 管电流 40 mA , 扫描范围 $2\theta=10^\circ\text{--}80^\circ$.

比表面积和孔结构的测定在 QUADRASORB 型(美国康塔公司)上进行. 样品先于 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 抽真空预处理 3 h , 然后以高纯 N_2 为吸附质, 在 $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下测定.

TPD 测定在实验室组装的装置上进行. 将 100 mg 样品置于微型的 U 型石英管中, 在 Ar (流速为 $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) 气氛中加热升温至 $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 并在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 60 min , 自然冷却至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (吸附 O_2 时冷却至 $80 \text{ }^\circ\text{C}$), 气体切换成吸附气体 $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{CO}_2$ (流速为 $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), 吸附 1 h , 气体切换成 Ar ($20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) 吹扫, 待基线走直后程序升温脱附($8 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), 导热检测器(TCD)检测.

XPS 分析在 XSAM 800 型能谱仪(英国, KRATOS Co.)上进行, 以 $\text{Al K}\alpha$ 作为激发源, 工作电压和电流分别为 12 kV 和 12 mA . 电子结合能数值用 C 1s (284.8 eV) 标定.

3 结果与讨论

3.1 催化剂上 CO 和 C_3H_8 的转化性能

图 1(a, b) 为新鲜及硫化催化剂上 CO 转化率随温度变化的特性曲线. 表 1 为催化剂上 CO 和 C_3H_8 的起燃温度(转化率达到 50% 的温度, 记为 T_{50}) 和完全转化温度(转化率达到 90% 的温度, 记为 T_{90}). 由图 1 可知, 在新鲜及硫化催化剂上, CO 的转化率随温度的升高而增大; 新鲜催化剂均具有较低的 CO 完

图 1 新鲜(a)及硫化(b)催化剂上 CO 的转化率

Fig.1 CO conversion over the fresh (a) and sulfured (b) catalysts

CCS: $\text{Pt/CeO}_2\text{-SiO}_2$; CZS: $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SiO}_2$; CAS: $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$;
S- denotes the sulfured catalysts, e.g., S-CCS denotes CCS treated by SO_2 . reaction conditions: NO 0.05% , C_3H_8 0.05% , CO 0.1% , CO_2 6% , O_2 12% , balanced by N_2 , gas hourly space velocity (GHSV)= 30000 h^{-1}

全转化温度, 但是不同载体的催化剂达到相同转化率时的温度不同. 由表 1 可知, CCS 对 CO 的 T_{50} 和 T_{90} 分别为 193 和 $212 \text{ }^\circ\text{C}$, 在三种催化剂中具有最高的温度, 因此 CCS 对 CO 活性最低. CZS 和 CAS 对 CO 的 T_{90} 分别为 190 和 $191 \text{ }^\circ\text{C}$, 二者相差不大, 但是 CAS 具有更低的 T_{50} , 表明 CAS 的活性优于 CZS. 由此可见催化剂对 CO 的活性按 CCS、CZS、CAS 依次提高. 从表 1 中还可知, S-CCS、S-CZS 和 S-CAS 与未硫化催化剂相比, T_{50} 分别升高了 9 、 5 和 $11 \text{ }^\circ\text{C}$, T_{90} 分别升高了 10 、 16 和 $18 \text{ }^\circ\text{C}$. 总的看来, 三种催化剂硫化后对 CO 的 T_{50} 和 T_{90} 升高幅度较小, 表明 SO_2 对 CO 的活性影响不大, 因而所制备催化剂均有较好的抗 SO_2 中毒能力, 其中催化剂 CZS 对 CO 的起燃温度和完全转化温度较低, 且硫化后对 CO 的 T_{50} 只升高 $5 \text{ }^\circ\text{C}$, 所以催化剂 CZS 表现出最好的抗 SO_2 中毒性能.

图 2(a, b) 为新鲜及硫化催化剂上 C_3H_8 转化率随

表 1 催化剂上 CO 和 C_3H_8 的起燃温度(T_{50}) 和完全转化温度(T_{90})

Table 1 Light-off (T_{50}) and full conversion temperature (T_{90}) over the catalysts

Catalyst	CO		C_3H_8	
	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{90}/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{90}/^\circ\text{C}$
CCS	193	212	342	431
S-CCS	202	222	265	355
CZS	173	190	351	431
S-CZS	178	206	265	324
CAS	164	191	379	462
S-CAS	175	209	265	301

图2 新鲜(a)及硫化(b)催化剂上C₃H₈的转化率Fig.2 C₃H₈ conversions over the fresh (a) and sulfured (b) catalysts

温度变化的特性曲线. 由图可知, 新鲜催化剂上C₃H₈的转化率随温度的升高而升高. 由表1可知C₃H₈在CCS和CZS上完全转化时所需温度相同, 但是CCS比CZS的起燃温度低9 °C, 表明CCS对C₃H₈的活性优于CZS; CAS上C₃H₈的 T_{50} 和 T_{90} 最高, 因此CAS具有最低的活性. 由此可见, 催化剂对C₃H₈的活性按CCS、CZS、CAS依次降低. 从表1还可知, 硫化使得催化剂对C₃H₈的活性提高, 这一现象是普遍存在的,^{14,19} 但是催化剂不同, T_{50} 向低温移动的幅度不同, S-CCS、S-CZS和S-CAS与未硫化催化剂相比, 分别向低温移动了77、86和114 °C, T_{90} 则分别下降了76、107和161 °C, 可见硫化大幅度提高了催化剂的活性.

从硫化前后CO和C₃H₈的催化氧化活性看, 本文所制备的三种DOC催化剂均表现出较好的CO和C₃H₈催化氧化活性及优异的抗SO₂中毒能力. 由于柴油车正常的工作温度区间为180–420 °C,²⁰ 因而催化剂CZS在柴油车正常工作下具有最佳的净化性能, 但是还需提高催化剂对C₃H₈的低温活性, 以满足冷启动时污染物的净化.

3.2 载体的晶相结构和织构性能

图3为载体的XRD谱图. 从图中看出, 载体CS只检测到立方相萤石结构氧化铈的特征衍射峰, 并由XRD谱图可计算CS的晶胞参数为0.5411 nm. 由于Si⁴⁺半径(0.042 nm)小于Ce⁴⁺(0.097 nm), 如果Si⁴⁺取代Ce⁴⁺形成Ce—Si键, 会造成晶胞参数变小, 但是CS的晶胞参数与氧化铈的标准晶胞参数($a=b=c=0.541090$ nm)基本一样, 这可能是因为SiO₂是插入到CeO₂的晶格间隙或者分散到晶粒之间;²¹ 载体ZS在 2θ 为22°和30°出现两个叠加的弥散峰, 表明在此样品中, SiO₂和ZrO₂的晶粒均很小, 呈互相分散的

图3 载体的XRD谱图

Fig.3 XRD patterns of the supports

CS: CeO₂-SiO₂; ZS: ZrO₂-SiO₂; AS: Al₂O₃-SiO₂

特征. ZrO₂低温焙烧后, 一般为单斜和四方的混合晶相,^{22,23} 可见SiO₂起到抑制ZrO₂晶粒长大的作用, 导致ZrO₂特征衍射峰宽化; 载体AS在 2θ 为49.92°和66.64°出现了衍射峰, 它们是 γ -Al₂O₃的(400)和(440)晶面衍射峰, 同时在 2θ 为22°处出现微晶SiO₂的特征峰, 表明 γ -Al₂O₃和SiO₂也是呈相互分散的特征.

表2为载体的织构性能数据. 由表2可知, 三种载体的比表面积按AS、CS、ZS依次增大, 而孔半径和孔体积却与此相反; AS具有最小的比表面积154 m²·g⁻¹, ZS具有最小的孔容0.30 cm³·g⁻¹, 但总的看来三种载体都具有较大的比表面积和孔容, 适合于高空速下的气相反应. 纯CeO₂和ZrO₂的比表面积和孔体积较小,^{21,24} 可见CeO₂和ZrO₂与SiO₂组成复合氧化物后, 有助于提高比表面积和孔体积, 更适用于高空速下使用.

3.3 催化剂的表面酸性能

催化剂表面酸性对催化剂活性至关重要, 利用NH₃-TPD对催化剂表面酸性进行了测定, 结果见图4. 由图4可以看出, 新鲜及硫化催化剂的NH₃脱附峰峰型弥散又相互重叠, 说明催化剂表面的酸性种类较多且分布不均匀.²⁵ 由图4a可以看出新鲜催化剂的NH₃脱附主要发生在125–425 °C区间, 表明新鲜催化剂均含有弱酸和中强酸中心, CZS在450–700 °C也存在NH₃脱附峰, 表明CZS除含有弱酸和

表2 载体的织构性能

Table 2 Pore texture properties of the supports

Sample	$S/(m^2 \cdot g^{-1})$	R_{pore}/nm	$V/(cm^3 \cdot g^{-1})$
CS	205	4.2	0.43
ZS	260	2.3	0.30
AS	154	6.4	0.49

图4 新鲜(a)及硫化(b)催化剂的NH₃-TPD谱图Fig.4 NH₃-TPD profiles of the fresh (a) and sulfured (b) catalysts

中强酸中心外还含有较多的强酸中心. 观察 125–425 °C 区间的 TPD 曲线可知, 新鲜催化剂的 NH₃ 脱附总量相差不大, 这表明三种新鲜催化剂含的弱酸中心和中强酸中心的总量相差不大, 但弱酸与中强酸的比例不同; CAS 催化剂开始脱附的温度明显低于另两个催化剂, 且低温部份脱附峰面积最大, 表明 CAS 弱酸比例大, 在三个样品中酸性最弱. 根据酸碱理论, 载体表面的酸性为暴露在表面的 M⁺, 载体的表面酸性越强, 在反应过程中越易与反应物 C₃H₈ 中 H⁺ 生成 M⁺–H⁺ 键而易使 C₃H₈ 活化. 由酸碱理论可知 CAS 对 C₃H₈ 活性最差, 与活性实验结果相一致, 但是由于 CZS 上的强酸中心上的 NH₃ 脱附温度太高, 超过反应温度测试区间, 对反应实际上是没起作用, 而 CCS 的中强酸中心(第一个脱附峰的高温部分)明显比 CZS 多, 所以 CCS 对 C₃H₈ 活性好于 CZS. 由图 4b 可知硫化催化剂表面中强酸中心的量按 S-CCS、S-CZS、S-CAS 依次增多; 比较图 4a 和 4b 可知, 硫化后催化剂表面的低温 NH₃ 脱附量明显减少, 且 NH₃ 脱附温度区间变宽, 表明硫化后催化剂表面的中强酸中心增加, 这一结果与催化剂硫化后 C₃H₈ 的活性显著提高是一致的, 同时也与在新鲜催化剂中, 中强酸中心多的催化剂 C₃H₈ 的活性高的结果相一致.

3.4 催化剂表面氧脱附性能

图 5 为新鲜(a)及硫化(b)催化剂的 O₂-TPD 图. 从图 5a 可以看出, 新鲜催化剂主要存在两种脱氧峰, 即 α 峰(100 °C < T < 500 °C) 和 β 峰(500 °C < T < 700 °C). α 峰对应于负电荷较少的 O₂⁻, 即普通化学氧的脱附, β 峰对应负电荷稍多的 O⁻, 即与氧缺陷有关的吸附氧的脱附.²⁶ 从图 5a 中还可以看出, 新鲜催化剂的 α 氧物种脱附温度均较低; 催化剂表面氧脱附量按 CCS、CZS、CAS 依次增加. 文献²⁷报道, α 氧物种与催化剂结合能力较弱, 当它参与氧化反应后, 气相

图5 新鲜(a)及硫化(b)催化剂的O₂-TPD谱图Fig.5 O₂-TPD profiles of the fresh (a) and sulfured (b) catalysts

中的氧能快速变为表面吸附氧, 从而有利于表面氧化反应的进行. CO 在贵金属催化剂上的吸附容易而牢固, 通常会出现 CO 的自我抑制作用,²⁸ 当催化剂表面氧脱附量增大时, 有利于解除 CO 的自我抑制作用, 从而利于 CO 的转化. 新鲜催化剂的 α 氧物种脱附温度均较低, 这使得新鲜催化剂对 CO 的活性均较好; 但氧脱附量不同, 氧脱附量越大, CO 的自我抑制作用越小, 活性越好, 这与活性实验结果相一致. C₃H₈ 在新鲜催化剂上活性顺序与 CO 是相反的, 这是因为在富氧条件下, 氧气会抑制 C₃H₈ 的氧化,⁹ 主要由于 C₃H₈ 为饱和烃, 在 Pt 上的吸附应明显弱于 CO, 氧物种的吸附将抑制 C₃H₈ 吸附和活化, 故在氧物种吸附少的催化剂上表现出好的催化活性, 实验结果与此相一致. 比较图 5a 和 5b 可知, 硫化使得催化剂表面 α 氧物种量减少, 且脱附温度增加, 不利于 CO 氧化, 恰好与硫化后 CO 活性下降相一致. 虽然硫化使得 α 氧物种脱附温度增加, 但脱附温度仍在 C₃H₈ 反应温度区间内; 硫化后催化剂表面的氧的吸附量有一定的减少, 因而使得氧气对 C₃H₈ 的抑制作用减弱, 从而有利于 C₃H₈ 的氧化, 这恰好与硫化后 C₃H₈ 活性提高相一致.

3.5 催化剂的X射线光电子能谱分析

图6(a, b)分别为新鲜催化剂Pt 4f和硫化催化剂Pt 4f的XPS能图谱. 一般来说, Pt 4f的结合能在70–78 eV之间; Al 2p的结合能为74 eV, Al 2p峰与Pt 4f峰部分重叠, 这给Pt 4f分峰带来困难. 74.1 eV (Pt 4f_{7/2})、77.4 eV (Pt 4f_{5/2})为PtO₂的特征峰位, 72.4 eV (Pt 4f_{7/2})、75.6 eV (Pt 4f_{5/2})为PtO的特征峰位, 71.2 eV (Pt 4f_{7/2})、74.8 eV (Pt 4f_{5/2})为单质Pt的特征峰位.²⁹ 由此可见, Al 2p峰会与PtO的两个特征峰以及PtO₂的Pt 4f_{7/2}和Pt的Pt 4f_{5/2}发生重叠, 但是PtO₂的Pt 4f_{5/2}和单质Pt的Pt 4f_{7/2}仍然可观测到. 由图谱可知, 74 eV附近峰强度很大, 这是由Al 2p峰与Pt 4f峰相互叠加造成的; 新鲜及硫化催化剂在77.7 eV附近存在明显的峰. 表3为新鲜及硫化催化剂的Pt 4f XPS数据, 由图6和表3可知, 新鲜催化剂表面Pt虽然主要以Pt⁴⁺的形式存在, 但它们的Pt 4f_{5/2}结合能存在差异. Pt周围电子密度越高, 结合能越低, 电子密度越高的Pt在氧化条件下抗氧化能力强, 更有利于C₃H₈的氧化.³⁰ 新鲜催化剂中, CCS的Pt 4f_{5/2}结合能最低, 表现出其对C₃H₈的活性最好. 从表3还可知, 硫化催化剂与相应新鲜催化剂相比, Pt 4f_{5/2}结合能

表3 新鲜及硫化催化剂的Pt 4f XPS数据

Table 3 Pt 4f XPS data for the fresh and sulfured catalysts

Catalyst	E _B /eV	Catalyst	E _B /eV	ΔE _B /eV
CCS	77.43	S-CCS	77.33	0.10
CZS	78.08	S-CZS	77.70	0.38
CAS	78.09	S-CAS	77.34	0.75

E_B: binding energy of Pt 4f_{5/2};

ΔE_B=E_B (for sulfured catalyst)–E_B (for fresh catalyst)

均降低, 这是因为硫化时, 通入的SO₂与O₂发生反应后在PtO₂与载体之间形成硫酸盐,³¹ 会增加载体酸性, 与NH₃-TPD结果相一致, 这使得结合能降低,^{12,13} 但是Pt 4f_{5/2}结合能降低幅度不一样, 幅度按S-CCS、S-CZS、S-CAS依次增加. 由于催化剂硫化时, 会在PtO₂与载体界面形成SO₄²⁻, SO₄²⁻可以促使C₃H₈分子中H–C键的断裂,³¹ 提高对C₃H₈的活性, 同时Pt 4f_{5/2}结合能降低幅度也按S-CCS、S-CZS、S-CAS依次增加, Pt 4f_{5/2}结合能越低越利于C₃H₈的转化,³⁰ 所以导致催化剂经硫化后对C₃H₈活性提高幅度按S-CCS、S-CZS、S-CAS依次增加.

3.6 催化剂表面的碱性能

利用CO₂-TPD法对催化剂的表面碱性进行了测定, 结果见图7. 由图7a可以看出, 在新鲜催化剂的CO₂脱附谱上都有两个不对称的宽峰, 峰温分别接近240和620 °C, 表明新鲜催化剂都具有一定量中强碱性和强碱性的碱性位. 新鲜催化剂表面的碱

图6 新鲜(a)及硫化(b)催化剂的Pt 4f XPS谱
Fig.6 Pt 4f XPS spectra of the fresh (a) and sulfured (b) catalysts

图7 新鲜(a)及硫化(b)催化剂CO₂-TPD谱图
Fig.7 CO₂-TPD profiles of the fresh (a) and sulfured (b) catalysts

强度和碱性位数目存在差异,碱量和碱强度顺序为CAS>CZS>CCS.而添加元素的碱性顺序为 $\text{CeO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$,当它们与 SiO_2 形成复合氧化物后则碱性顺序相反,上述结果与三种载体材料的结构相关,CS为固溶体,ZS和AS则为相互分散的氧化物,且相互分散的程度存在差别,正是由于三种载体材料中不同的相互作用导致三种催化剂不同的碱强度.据文献⁹报道,载体的碱性越强时,催化剂在富氧条件下, C_3H_8 受氧气的抑制作用越大,这恰好与 O_2 -TPD和 C_3H_8 活性规律一致. $\text{Pt } 4f_{5/2}$ XPS结合能数据下降顺序恰好与碱性强度和碱量一致,这可能是因为,根据酸碱反应理论,当催化剂表面碱量越多和碱性越强时, SO_2 易在催化剂表面吸附,会增加 SO_3 的生成量,且生成的 SO_3 越易与催化剂形成硫酸盐,因而形成的硫酸盐按催化剂碱量和碱强度的顺序改变了不同载体负载的催化剂的 $\text{Pt } 4f_{5/2}$ 结合能.比较图7a和7b可知,硫化后催化剂的碱强度顺序没有改变,但在240 °C附近的 CO_2 脱附量明显减少,而在高温区间 CO_2 脱附量增加,表明硫化后催化剂的碱强度增加.

4 结 论

制备了 CeO_2 - SiO_2 , ZrO_2 - SiO_2 和 Al_2O_3 - SiO_2 三种载体及其负载的铂基柴油车氧化型催化剂.三种催化剂对CO转化均表现出较好的抗硫中毒性能,其中 Pt/ZrO_2 - SiO_2 的性能最佳.硫化后催化剂表面酸性增加, $\text{Pt } 4f_{5/2}$ 的结合能降低,导致催化剂对 C_3H_8 氧化活性大幅度提高,其中 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 的性能最佳.综合考虑CO和 C_3H_8 的催化氧化活性及抗 SO_2 中毒性能, Pt/ZrO_2 - SiO_2 的性能最佳.

References

- (1) Zelenka, P.; Cartellieri, W.; Herzog, P. *Appl. Catal. B* **1996**, *10*, 3.
- (2) Ma, S. F. *Petroleum Products Application Research* **2010**, No. 4, 52. [马淑芬. 石油商技, **2010**, No. 4, 52.]
- (3) Yu, Y. C. *Modern Components* **2008**, No. 4, 22. [于永初. 现代零部件, **2008**, No. 4, 22.]
- (4) Ming, C. B.; Ye, D. Q.; Zhou, Y. P. *Guangzhou Environ. Sci.* **2009**, *24*, 17. [明彩兵, 叶代启, 周遗品. 广州环境科学, **2009**, *24*, 17.]
- (5) Burch, R.; Watling, T. C. *Catal. Lett.* **1997**, *43*, 19.
- (6) Burch, R.; Watling, T. C. *J. Catal.* **1997**, *169*, 45.
- (7) Vernoux, P.; Leinekugel-Le-Cocq, A. Y.; Gaillard, F. *J. Catal.* **2003**, *219*, 247.
- (8) Joubert, E.; Courtois, X.; Marecot, P.; Duprez, D. *Appl. Catal. B* **2006**, *64*, 103.
- (9) Yazawa, Y.; Kagi, N.; Komai, S.; Satsuma, A.; Murakami, Y.; Hattori, T. *Catal. Lett.* **2001**, *72*, 157.
- (10) Stein, H. J. *Appl. Catal. B* **1996**, *10*, 69.
- (11) Galisteo, F. C.; Larese, C.; Mariscal, R.; Granados, M. L.; Fierro, J. L. G.; Fernández-Ruiz, R.; Furió, M. *Top. Catal.* **2004**, *30*, 451.
- (12) Galisteo, F. C.; Mariscal, R.; Granados, M. L.; Poves, M. D. Z.; Fierro, J. L. G.; Kröger, V.; Keiski, R. L. *Appl. Catal. B* **2007**, *72*, 272.
- (13) Nagai, Y.; Shinjoh, H.; Yokota, K. *Appl. Catal. B* **2002**, *39*, 149.
- (14) Burch, R.; Watling, T. C. *Appl. Catal. B* **1998**, *17*, 131.
- (15) Kolli, T.; Huuhtanen, M.; Hallikainen, A.; Kallinen, K.; Keiski, R. L. *Catal. Lett.* **2009**, *127*, 49.
- (16) Kolli, T.; Kanerva, T.; Huuhtanen, M.; Vippola, M.; Kallinen, K.; Kinnunen, T.; Lepistö, T.; Lahtinen, J.; Keiski, R. L. *Catal. Today* **2010**, *154*, 303.
- (17) Corro, G. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2002**, *75*, 89.
- (18) Xue, E.; Seshan, K.; Ross, J. R. H. *Appl. Catal. B* **1996**, *11*, 65.
- (19) Corro, G.; Fierro, J. L. G.; Montiel, R.; Bañuelos, F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *228*, 275.
- (20) Kaspar, J.; Fornasiero, P.; Hickey, N. *Catal. Today* **2003**, *77*, 419.
- (21) Li, H. M.; Zhou, J. F.; Zhu, Q. C.; Zeng, S. H.; Wei, Z. L.; Chen, Y. Q.; Gong, M. C. *Chem. J. Chin. Univ.* **2009**, *30*, 2484. [李红梅, 周菊发, 祝清超, 曾少华, 魏振玲, 陈耀强, 龚茂初. 高等学校化学学报, **2009**, *30*, 2484.]
- (22) Liang, J.; Huang, H. Z.; Xie, Y. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2003**, *19*, 30. [梁 健, 黄惠忠, 谢有畅. 物理化学学报, **2003**, *19*, 30.]
- (23) Yang, P. C.; Cai, X. H.; Xie, Y. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2003**, *19*, 714. [杨鹏程, 蔡小海, 谢有畅. 物理化学学报, **2003**, *19*, 714.]
- (24) Long, E. Y.; Wang, Y.; Zhang, X. Y.; Li, Y. L.; Gong, M. C.; Chen, Y. Q. *Chin. J. Catal.* **2010**, *31*, 313. [龙恩艳, 王 云, 张晓玉, 李移乐, 龚茂初, 陈耀强. 催化学报, **2010**, *31*, 313.]
- (25) Xin, Q. *Research Methods of Solid Catalysts*; Science Press: Beijing, 2004; pp 305–306. [辛 勤. 固体催化剂研究方法. 北京: 科学出版社, 2004: 305–306.]
- (26) Ming, C. B.; Ye, D. Q.; Liang, H. *Vehi. Engine* **2008**, No. 173, 14. [明彩兵, 叶代启, 梁 红. 车用发动机, **2008**, No. 173, 14.]
- (27) Chen, T.; Li, W. Z.; Yu, C. Y. *Acta Chimica Sinica* **1999**, *57*, 986. [陈 铜, 李文钊, 于春英. 化学学报, **1999**, *57*, 986.]
- (28) Wu, H. C.; Liu, L. C.; Yang, S. M. *Appl. Catal. A* **2001**, *211*, 159.
- (29) Olsson, L.; Fridell, E. *J. Catal.* **2002**, *210*, 340.
- (30) Yoshida, H.; Yazawa, Y.; Hattori, T. *Catal. Today* **2003**, *87*, 19.
- (31) Burch, R.; Halpin, E.; Hayes, M.; Ruth, K.; Sullivan, J. A. *Appl. Catal. B* **1998**, *19*, 199.