

## Ce 元素改性对分子筛性能的影响

蔺广森<sup>1</sup>, 戴红<sup>2</sup>, 常仕英<sup>1</sup>, 赵云昆<sup>1</sup>, 王亚明<sup>1</sup>, 杨冬霞<sup>1</sup>

(1. 昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650106; 2. 昆明学院, 昆明 650214)

**摘要:** 通过离子交换法以分子筛为原料进行稀土元素 Ce 的改性, 并负载贵金属 Pd 制备出整体式催化剂材料, 利用对比实验考察了改性分子筛的孔结构、储氧量、低温碳氢吸附活性、台架储氧能力和催化活性。采用低温氮吸附(BET)、程序升温还原(TPR)、台架性能测试(AFR)和台架储氧能力(OSC)进行了表征。结果表明, 改性分子筛在比表面积、孔容上有所下降, 但是提高了催化剂低温碳氢的吸附活性、台架储氧能力、储氧量和催化活性。

**关键词:** 物理化学; 分子筛; 改性; 稀土; 催化; 离子交换

**中图分类号:** O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)02-0030-05

### The Influence of the Modification with Ce on the Performance of Molecular Sieve

LIN Guangsen<sup>1</sup>, DAI Hong<sup>2</sup>, CHANG Shiyang<sup>1</sup>, ZHAO Yunkun<sup>1</sup>, WANG Yaming<sup>1</sup>, YANG Dongxia<sup>1</sup>

(1. Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China; 2. Kunming University, Kunming 650214, China)

**Abstract:** Molecular sieve was modified by ion exchange process with Ce and monolithic catalyst loading Pd was prepared with the sieve. Investigations of pore structure, oxygen storage capacity, low temperature hydrocarbon adsorption activity, bench oxygen storage capacity and catalytic activity of modified molecular sieve were carried out. The experimental results of BET, TPR, AFR and OSC indicated that the surface area and pore volume were decreased but the low temperature HC adsorption, oxygen storage capacity and catalytic activity were improved.

**Key words:** physical chemistry; molecular sieve; modification; rare earth metals; catalysis; ion exchange

近年来, 机动车尾气排放对全球环境的污染越来越严重, 已经成为各大城市主要的大气污染源。并且矿物燃料是不可再生资源, 随着机动车的发展, 这些不可再生资源的消耗终究会成为能源方面的危机, 另外全球将近50%的CO、HC和NO<sub>x</sub>排放来自于机动车<sup>[1]</sup>, 不仅破坏了人类赖以生存的环境, 更严重危害到了人类的健康。因此, 解决机动车尾气的排放和处理目前的能源危机成为了我们共同面对的当务之急。一方面, 全球加大了机动车尾气中有害物质的排放控制, 例如1970年美国的《清洁空气法》<sup>[2]</sup>, 欧洲1990年10月的欧1标准到2005年的欧四标准<sup>[3]</sup>。另一方面, 开发新型的可持续能源, 例如新型天然气汽车、太阳能汽车的出现。但是新型可持续

能源的开发和利用需要很长的周期, 基于越来越严格的排放法规, 现阶段只能从尾气排放的后处理技术入手, 开发出新型高效的尾气催化剂材料。

机动车尾气中HC化合物对于大气的污染和人类的健康有很大的危害。目前多种催化剂对于HC污染物的低温处理存在缺陷。分子筛本身由于高的比表面积、稳定性、多孔性以及酸性对尾气中的污染物质有较好的吸附和分离作用<sup>[4]</sup>, 尤其对于低温HC处理表现出了良好的效果, 成为了汽车尾气后处理技术中的新型材料, 但是分子筛的抗水热、储氧和粘结性较差。研究表明<sup>[5]</sup>氧化铈由于它独特的储氧能力, 在加入催化剂材料中可以很好的提高催化剂的活性, 稳定性以及选择性<sup>[6]</sup>。本文以此为出

收稿日期: 2012-05-16 修回日期: 2013-03-05

基金项目: 云南省科技计划项目(2009CD103、2010ZC257)资助。

第一作者: 蔺广森, 男, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 分子筛材料改性。E-mail: 281793779@qq.com

发点,采用离子交换法制备改性分子筛材料Ce/HZSM-5进而制备出成品催化剂,并采用低温氮吸附/脱附(BET)、台架储放氧能力(OSC)、连续空燃比(AFR)和连续温度特性试验方法对于改性后的催化剂材料进行表征和性能测试。

## 1 实验部分

### 1.1 实验主要试剂和仪器

试剂: HZSM-5分子筛,南开大学催化剂厂生产, Si/Al=25; 硝酸亚铈( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 上海跃龙有色金属有限公司; 硝酸钯( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), 上海试剂二厂。

仪器: 比表面分析仪(NOVA 2000e, 美国康塔); 化学吸附仪(CHEMBET 3000 美国康塔); 发动机台架测试(CGE250 31, 昆明贵金属研究所)。

### 1.2 表征方法

采用Quantachrome NovaWin2型吸附仪对Pd-Ce/HZSM-5和Pd/HZSM-5进行低温氮吸附/脱附,并使用BET方法计算其比表面积、孔容和孔径分布。

采用CHEMBET 3000化学吸附仪进行 $\text{CH}_4/\text{H}_2$ -TPR(程序升温还原),分析催化剂对低温碳氢化合物的活性并计算2种材料的储氧量。

采用康明斯公司CNG发动机进行成品催化剂的台架性能测试,以欧洲瞬态循环ETC工况为测试条件,分析2种成品催化剂的连续空燃比和连续温度特性曲线和台架储氧能力。

### 1.3 样品和成品催化剂的制备

采用阳离子交换法制备Ce-HZSM-5分子筛:称取硝酸亚铈( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),加入去离子水进行溶解,加入HZSM-5分子筛,用30%的氨水调节溶液的pH值,然后将样品置于水浴中搅拌进行交换,完成后洗涤样品直到检测不到 $\text{Ce}^{3+}$ 离子,在热鼓风干燥箱中进行干燥,干燥后在箱式电阻炉中进行煅烧,制备出Ce-HZSM-5。

在相同条件下称取相同量的HZSM-5和已制备好的Ce-HZSM-5进行贵金属Pd的负载,制备出成品催化剂涂层材料。然后加入铝胶和去离子水,并用硝酸调胶。在规格为 $\Phi 101.6 \text{ mm} \times 123.3 \text{ mm}$ 的堇青石载体上进行均匀涂覆制备成成品催化剂。

## 2 结果与讨论

### 2.1 低温氮吸附/脱附

实验中测得Pd-Ce/HZSM-5和Pd/HZSM-5的比表面积分别为:  $289.328 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $312.734 \text{ m}^2/\text{g}$ ,总孔容分别为:  $0.2039 \text{ mL/g}$ 和 $0.2130 \text{ mL/g}$ 。改性后分子筛制备的成品催化剂在比表面积和总孔容上要比新鲜分子筛制备的成品催化剂要小些,说明Ce元素进入分子筛内部造成了整体的孔体积下降。

图1(a)和(b)分别是Pd-Ce/HZSM-5和Pd/HZSM-5的吸附/脱附等温线。图1(c)和(d)分别是它们的孔径分布图,直观上2种催化剂有很好的相似性。图1(a)和(b)结果表明,二者属于IV型等温曲线,内部存在中孔吸附和毛细凝聚现象。吸附量较小的第一部分属于空内壁吸附;吸附量较大的第二部分属于内部孔的毛细凝聚现象;最后一个没有明显吸附的阶段通常被认为是外表面的少量吸附。此外,二者的吸附和脱附等温线之间是H2型回滞,说明孔结构复杂,可能包括典型的“墨水瓶”孔、孔径分布不均的管形孔和密堆积球形颗粒间隙孔等,其中孔径分布和孔形状不好确定<sup>[7]</sup>。

图1(c)和(d)结果表明两者的孔径分布主要集中在1~2 nm之间,比较而言Pd-Ce/HZSM-5的孔径分布要比Pd/HZSM-5更高一些,曲线更平滑一些,说明Ce元素改性后再进行的Pd负载,可能大部分都集中在分子筛的外表面,没有对分子筛的内部孔道进行影 响,并且Ce可能对于Pd在分子筛表面的分布起到了很好的作用,而Pd/HZSM-5中的Pd元素大部分进入分子筛孔道内部,改变了分子筛的孔道结。

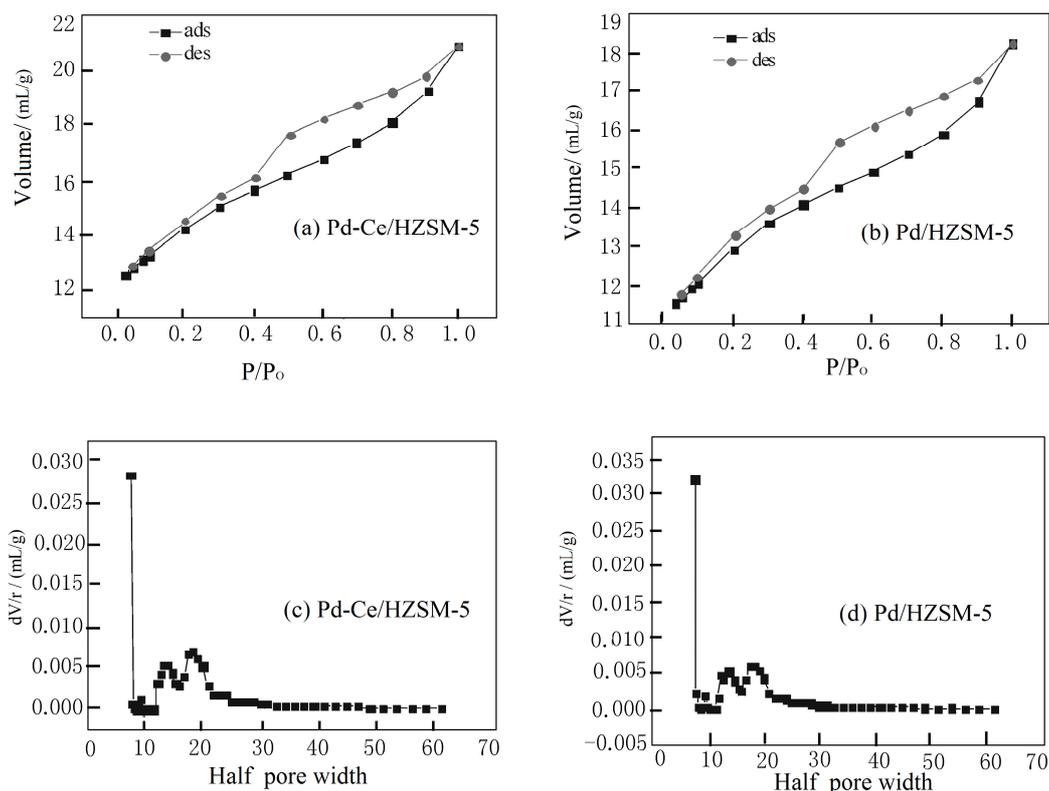


图1 Pd-Ce/HZSM-5 和 Pd/HZSM-5 吸附/脱附等温曲线(a、b)和孔径分布图(c、d)

Fig.1 Adsorption isotherms (a, b) and pore volume distributions (c, d) of Pd-Ce/HZSM-5 and Pd/HZSM-5

## 2.2 程序升温还原

CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>程序升温还原是在化学吸附仪上进行的。首先进行样品的前处理，实验样品在Ar气流中加热、保温以脱去水分；样品温度降至室温后将气体切换为CH<sub>4</sub>/Ar、H<sub>2</sub>/Ar，气体流速为80 mL/min，待TCD检测器信号稳定后开始检测，以10 °C/min的速率升温至800 °C，曲线信号代表CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>的消耗。

### 2.2.1 甲烷程序升温还原

甲烷程序升温还原(CH<sub>4</sub>-TPR)实验结果如图2所示。图2结果表明，Pd-Ce/HZSM-5催化材料低温吸附CH<sub>4</sub>的起始温度在186 °C，比Pd/HZSM-5的起始吸附温度(210 °C)提前了30 °C，说明低温时的Pd-Ce/HZSM-5催化材料的低温吸附CH<sub>4</sub>活性要比Pd/HZSM-5高很多。2种催化材料都出现了低温峰和高温峰，低温峰归属于附着在材料表面的PdO，高温峰的形成可能是小部分的Pd进入分子筛内部形成晶态的Pd-O造成的。

2种材料的CH<sub>4</sub>-TPR图像相似，不同点在于出峰后的峰值变化，Pd-Ce/ZSM-5的峰值明显比Pd/HZSM-5高出很多，主要原因在于Ce元素和Pd的相互作用降低了CH<sub>4</sub>起始吸附温度并提高了CH<sub>4</sub>的吸

附量。CeO<sub>2</sub>表面Pd物种以晶相和非晶相2种形式存在。低负载量时还原温度升高意味着分散态的PdO(非晶相)与CeO<sub>2</sub>相互接触且被CeO<sub>2</sub>所隔离。这种分散程度越大，PdO-CeO之间的相互作用也越强<sup>[8]</sup>。

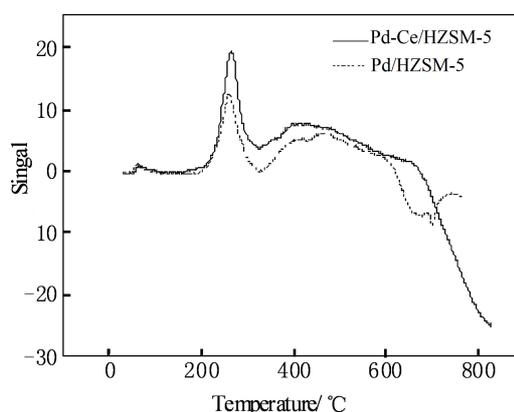


图2 Pd-Ce/HZSM-5 和 Pd/HZSM-5 的甲烷程序升温还原  
Fig.2 Temperature programmed reduction of methane on Pd-Ce/HZSM-5 and Pd/HZSM-5

### 2.2.2 氢气程序升温还原

氢气程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)实验结果见图3。由

图3可以看出, 2种催化材料在H<sub>2</sub>-TPR中图形轮廓是相似的, Pd-Ce/HZSM-5在100℃左右出现低温峰, 180℃左右出现吸附平台, Pd/HZSM-5没有出现低温峰, 只有在200℃左右出现一个较大的峰值。在THC催化氧化过程中, 催化剂表面的活性较高的氧化物将THC氧化, 气相中的氧再补充催化剂表面消耗的氧<sup>[9]</sup>, 因此表面氧的活性决定着催化剂催化氧化活性。所以低温峰决定了两者的活性, 低温峰出峰温度越低说明材料的活性越高。

根据H<sub>2</sub>-TPR数据计算, 2种催化材料Pd-Ce/HZSM-5和Pd/HZSM-5的储氧量大小分别为914.595和610.242 μmol/g。改性分子筛由于CeO<sub>2</sub>价态变化造成的储氧量增加, 大约是没有改性分子筛的1.5倍。

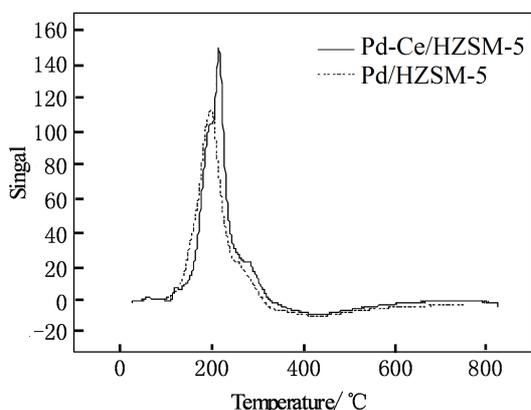


图 3 Pd-Ce/HZSM-5 和Pd/HZSM-5 的氢气程序升温还原  
Fig.3 Temperature-programmed reduction of hydrogen on Pd-Ce/HZSM-5 and Pd/HZSM-5

### 2.3 台架储氧能力

表 1 为 2 种催化剂的储氧能力数据。

表 1 Pd-Ce/HZSM-5 和 Pd/HZSM-5 的储氧能力  
Table 1 Oxygen storage capacity of Pd-Ce/HZSM-5 and Pd/HZSM-5

催化剂名称	Δt (时间差)/s	均值	极差	OSC/(mg/L)
		/s	/%	
Pd-Ce/HZSM-5	1500,1560,1580,1660,1560	1572	4.8	193.98
	1620,1520,1480,1420,1380	1484	5.2	183.12
	1320,1280,1260,1200,1140	1240	9.0	153.00
Pd/HZSM-5	400, 480, 520, 460, 420	460	17.4	56.76
	440, 460, 440, 380, 340	412	20.2	50.84
	400, 380, 400, 320, 300	360	22.2	44.42

对比可见, Ce 改性后的催化剂在储氧能力上有很大的提高, 大约是未改性催化剂的 4 倍。

### 2.4 连续空燃比特性

空燃比特性实验中, 发动机转速恒定在 2900 r/min, 排气经特殊装置通过催化剂, 控制催化剂入口温度在 450±20℃, 空燃比 A/F 由 13.6 升至 15.6, SV=40000 h<sup>-1</sup>, 调节精度为±0.1。

图 4、5 分别为 Pd-Ce/HZSM-5 和 Pd/HZSM-5 的连续空燃比转化率试验曲线, 空燃比特性试验结果列于表 2。由图表数据可见, Pd-Ce/HZSM-5 样品空燃比窗口扩大, 可能与 Pd-Ce/HZSM-5 上存在着与贵金属发生协同作用的 CeO<sub>2</sub> 有关: CeO<sub>2</sub> 具有易变的 Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 价态, 而具有独特的储氧性能, 从而扩大了空燃比窗口。

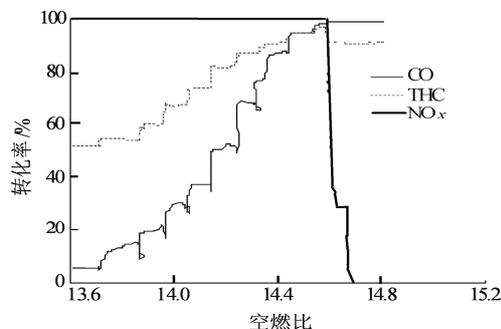


图 4 Pd-Ce/HZSM-5 连续空燃比转化率试验曲线  
Fig.4 Air-fuel ratio characteristic test of Pd-Ce/HZSM-5

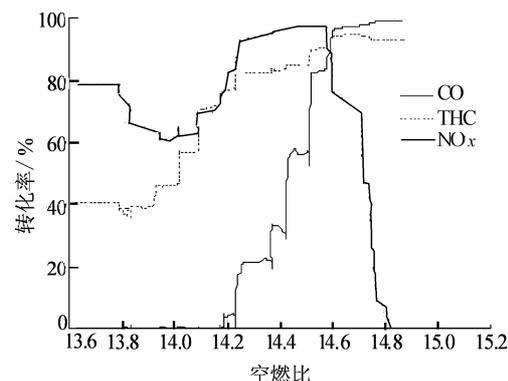


图 5 Pd/HZSM-5 连续空燃比转化率试验曲线  
Fig.5 Air-fuel ratio characteristic test of Pd/HZSM-5

表 2 Pd-Ce/HZSM-5 和 Pd/HZSM-5 的空燃比窗口  
Table 2 Air fuel ratio window both of Pd-Ce/HZSM-5 and Pd/HZSM-5

样品	空燃比窗口	ΔA/F
Pd-Ce/HZSM-5	14.31~14.59	0.28
Pd/HZSM-5	14.57~14.69	0.12

## 2.5 连续温度特性

图 6、图 7 分别为 Pd-Ce/HZSM-5 和 Pd/HZSM-5 的连续温度特性试验曲线。结果表明 Pd-Ce/HZSM-5 对于尾气中的 CO、THC 的起始转化温度要比 Pd/HZSM-5 提前了 84°C，提高了催化剂对于低温 THC 的处理能力。并且在 290°C 时可以迅速达到 CO、THC 和 NO<sub>x</sub> 转化率的较高值。而 Pd/HZSM-5 在入口温度后，对于 CO、THC 和 NO<sub>x</sub> 的转化率较慢，出口后并不能很好的实现尾气的转化。说明了 Ce 在对分子筛改性后对于分子筛的活性有显著的提高。

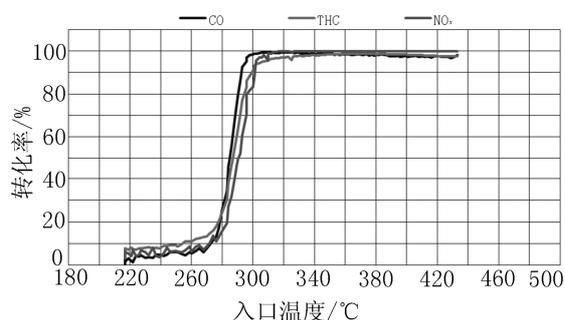


图 6 Pd-Ce/HZSM-5 连续温度特性试验

Fig.6 Continuous temperature characteristic test of Pd-Ce/HZSM-5

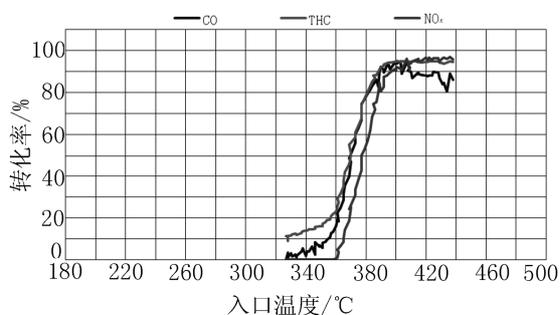


图 7 Pd/HZSM-5 连续温度特性试验

Fig.7 Continuous temperature characteristic test of Pd/HZSM-5

## 3 结论

(1) 采用离子交换法对分子筛进行 Ce 改性后制备的催化剂涂层材料，降低了材料的比表面积和

孔容，但存在于分子筛中的 Ce 对于 Pd 在分子筛上的分散能够起到很好的作用。

(2) Ce 元素显著的改善了分子筛材料对甲烷的低温吸附活性，并增加了分子筛材料的储氧量。

(3) Ce 元素改性很好的提高了分子筛的台架储氧能力，扩大了整体催化剂的空燃比窗口，提高了催化剂的活性。

(4) 连续温度特性试验中改性分子筛很好地降低了对于尾气中 CO、THC 的起始转化温度，提高了催化剂低温处理 CO、THC 和 NO<sub>x</sub> 的能力。

## 参考文献:

- [1] 周扬胜, 欧盟的机动车环保法规[J]. 世界环境, 2002, 45(4): 26-28.
- [2] 周淑慧, 高峰. 国内外天然气车辆和加气站的发展现状及在我国的发展前景(二)[J]. 中国能源, 2002, 78(8): 27-30.
- [3] 刘泽仁, 罗钰. 四川天然气车辆产业发展战略研究[J]. 西华大学学报: 哲学社会科学版, 2008, 27(3): 60-64.
- [4] Sakai T B, Choi C, Osuga R, et al. Purification characteristics of catalytic converters for natural gas fueled automotive engine: SAE Paper, 920596[P]. 1991-02-04.
- [5] Yasutake Nagai, Takamasa Nonaka, Akihiko Suda, et al. Structure analysis of Ce<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides as oxygen storage promoters in automotive catalysts[J]. R&D Review of Toyota CRDL, 2002, 37(4): 20-27.
- [6] Li X H, Sun K P, Xu X L, et al. Low-temperature catalytic combustion of methane over Pd/CeO<sub>2</sub> prepared by deposition-precipitation method[J]. Catal Commun, 2005, 67(6): 800.
- [7] Thomas J M, Thomas W J. Introduction to the principles of heterogeneous catalysis[M]. London: Academic Press, 1967.
- [8] Yang L, Kresnawahjuesa O, Gorte R J. A calorimetric study of oxygen-storage in Pd/ceria and Pd/ceria-zirconia catalysts[J]. Catal Lett, 2001, 32(7): 33-37.
- [9] 朱保伟, 陈宏德, 田群, 等. 铈锆固溶物载 Pd 催化剂的构造特征及其活性[J]. 环境化学, 2004, 23(32): 41.