

改性介孔 Al₂O₃ 负载锰基催化剂的结构及其催化氧化与抗硫性能

邹志强¹, 孟明¹, 于一夫¹, 谢亚宁², 胡天斗², 张静²

¹天津大学化工学院天津市应用催化科学与工程重点实验室, 天津 300072

²中国科学院高能物理研究所, 北京 100049

摘要: 采用分步浸渍法分别制备了 LaCeZr 和 YCeZr 组合助剂改性的介孔 Al₂O₃ 负载的 Mn 基系列氧化物催化剂, 用 X 射线衍射、氮气吸附-脱附、X 射线吸收精细结构、X 射线光电子能谱和程序升温还原等方法对催化剂进行了表征, 探讨了催化剂中 Mn 物种的存在形式及其还原性能, 并与样品催化 CO 和 C₃H₈ 的氧化活性相关联。结果表明, 样品中 Mn 物种主要以 Mn₃O₄ 形式存在, 该物种在不同样品中与载体的作用强弱不同, 从而表现出不同的还原性能和催化活性。助剂改性有效抑制了 Mn-Al 之间的相互作用, 提高了 Mn-O 键的活动度, 从而提高了催化剂的氧化活性。相比于 YCeZr 助剂, LaCeZr 助剂改性更大程度上提高了 Mn 物种的还原性, 因而大大提高了催化剂的氧化性能。650 °C 焙烧的 LaCeZr 组合助剂改性的介孔 Al₂O₃ 负载的 Mn 氧化物催化剂, 在 0.035% SO₂ 存在的条件下对 CO 的氧化活性并未下降, 对 C₃H₈ 的氧化活性下降幅度也较小, 表现出优越的抗硫性能和氧化性能。

关键词: 锰氧化物; 氧化铝; 改性; 一氧化碳; 氧化; 丙烷氧化; 精细结构

中图分类号: O643/X7

文献标识码: A

Structure, Catalytic Oxidation Performance, and Sulfur Resistance of Mn-Based Catalysts Supported on Modified Mesoporous Al₂O₃

ZOU Zhiqiang¹, MENG Ming^{1,*}, YU Yifu¹, XIE Yaning², HU Tiandou², ZHANG Jing²

¹Tianjin Key Laboratory of Applied Catalysis Science and Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

²Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The manganese oxide catalysts supported on mesoporous Al₂O₃ modified by LaCeZr or YCeZr were prepared by successive impregnation. The structure of the catalysts was characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption, X-ray absorption fine structure, X-ray photoelectron spectroscopy, and temperature-programmed reduction by H₂. The state of manganese species and their reducibility were investigated and correlated with the CO and C₃H₈ oxidation performance of the catalysts. The results demonstrate that the manganese species mainly exist as Mn₃O₄ crystallites, which interact with the support Al₂O₃. The different interaction strength determines the reducibility and catalytic properties of the catalysts. The promoters LaCeZr or YCeZr effectively inhibit the interaction between Mn and Al oxides, increasing the mobility of Mn-O bond and the catalytic activity of the corresponding catalysts. Compared with YCeZr, the promoter LaCeZr improves the reducibility of MnO_x to a larger extent, enhancing the activity more obviously. The catalysts modified by LaCeZr calcined at 650 °C exhibits high oxidation performance and sulfur resistance. In the presence of 0.035% SO₂ in the feed, the CO oxidation activity of the catalyst can be well maintained, and the C₃H₈ oxidation activity decreases only a little.

Key words: manganese oxide; alumina; modification; carbon monoxide; oxidation; propane; oxidation; fine structure

汽车冷启动时, 由于催化剂床层温度较低, 传统三效催化剂的氧化活性不够, 导致大量的 CO 和碳氢化合物被直接排放, 因此, 开发具有优良低温氧化性能的氧化型催化剂势在必行。过渡金属 Mn 的氧化

物具有很好的催化氧化性能, 在 CO 低温氧化^[1,2]、可挥发性有机物消除^[3,4]和氮氧化物选择性还原反应^[5]中受到广泛的重视。为了减少活性组分用量、增加表面活性中心数目, 通常将 Mn 氧化物负载在大比表面

收稿日期: 2009-07-01.

联系人: 孟明. Tel/Fax: (022)27892275; E-mail: mengm@tju.edu.cn

基金来源: 国家高技术研究发展计划 (863 计划, 2006AA06Z348); 国家自然科学基金 (20676097).

积载体上. 前期工作表明, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是最合适的载体^[1], 助剂 Ce 的添加能够进一步提高催化剂的活性^[2]; 但高温焙烧后, MnO_x 与载体相互作用生成了难以还原的 $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Al}^{3+}$ 相, 导致催化剂活性下降^[2]. La, Zr 和 Y 等氧化物因具有助分散和抗烧结作用被广泛用作汽车尾气净化催化剂的助剂^[6,7], 因此, 本文采用多种助剂组合方式对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行表面改性, 以抑制 Mn-Al 之间的相互作用, 并以 CO 和 C_3H_8 的氧化为模型反应, 分别考察了组合助剂 LaCeZr 和 YCeZr 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的 MnO_x 催化剂低温氧化活性的影响, 将催化剂的结构与性能进行了关联.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取一定量的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中, 然后将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (比表面积为 $204\text{ m}^2/\text{g}$, 购自中海油天津化工研究设计院) 等量浸渍于上述混合溶液中, 浸渍过程在超声振荡器中进行, 以促进负载组分在载体上的分散. 待载体表面水分基本蒸发后转移至烘箱中, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 一定温度下焙烧 2 h, 得到改性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体. 将该载体等量浸渍于 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中, 再经过 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥和一定温度下焙烧 2 h (焙烧温度同前), 得到催化剂 $\text{Mn}/\text{LaCeZr}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x$, x 为制备过程中的焙烧温度, $x=500, 650$ 或 $800\text{ }^\circ\text{C}$. 其中 Mn 原子相对于载体的质量百分数为 15%; 助剂对 Mn 的原子比为 $(\text{La}+\text{Ce}+\text{Zr})/\text{Mn}=0.6$, $\text{La}:\text{Ce}:\text{Zr}=1:1:1$.

采用 YCeZr 为助剂时, $\text{Mn}/\text{YCeZr}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x$ 样品的制备过程同上, 仅将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 换成等摩尔量的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 为了对比, 还制备了于 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的未改性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 直接负载的 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂.

1.2 催化剂的表征

比表面积和孔径分布测试在康塔公司 Quadro-Sorb SI 型吸附仪上进行, 测试温度为 $-196\text{ }^\circ\text{C}$. 测试前, 样品于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 真空条件下处理 8 h. 采用 BET 曲线的线性部分 ($p/p_0=0.089\sim 0.297$) 来计算比表面积; 用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 公式由吸附/脱附等温线的脱附支计算孔径分布.

X 射线粉末衍射 (XRD) 测试采用荷兰帕纳科公司生产的 X'pert Pro 型多晶粉末衍射仪, $\text{Co } K_\alpha$ ($\lambda =$

$0.179\ 02\ \text{nm}$) 为辐射源, 管电压 $40\ \text{kV}$, 管电流 $40\ \text{mA}$, 扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$, 步长为 0.03° .

X 射线光电子能谱 (XPS) 测试在 PH-1600 ESCA SYSTEM 型 X 射线光电子能谱仪上进行, 光源为 $\text{Mg } K_\alpha$ 射线 ($E_b=1\ 253.6\ \text{eV}$), 真空度为 $5.0\times 10^{-6}\ \text{Pa}$, 结合能误差为 $\pm 0.2\ \text{eV}$, 以污染碳 ($\text{C } 1s$, $E_b=284.6\ \text{eV}$) 作为能量校正标准.

Mn-K 边 X 射线吸收精细结构 (XAFS) 测定在中国科学院高能物理研究所北京同步辐射装置 1W1B 光束线上的 XAFS 实验站进行, 储存环电子能量约 $2.5\ \text{GeV}$, 平均环电流 $120\ \text{mA}$. 用透射法在常温常压下测定粉体样品及标样 MnO_2 , Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 的 Mn-K 边 X 射线吸收谱.

程序升温还原 ($\text{H}_2\text{-TPR}$) 测试在 Thermo-Finnigan 公司生产的 TPDRO 1100 SERIES 型动态吸附仪上进行. 以 $5\%\text{H}_2\text{-}95\%\text{N}_2$ 的混合气为还原气, 气体流速 $20\ \text{ml}/\text{min}$, 样品用量 $30\ \text{mg}$, 样品从室温升到 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的活性测试在内径为 $8\ \text{mm}$ 的石英管固定床反应器中进行, 石英管长约 $50\ \text{cm}$. CO 氧化时原料气体积组成为 $\text{CO}:\text{O}_2:\text{N}_2=2:10:88$, C_3H_8 氧化时原料气体积组成为 $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{N}_2=0.3:4.7:95$, 空速均为 $30\ 000\ \text{h}^{-1}$. 用配有 FID 和 TCD 检测器的气相色谱仪 (北京分析仪器厂, SP-3430 型) 分析原料和产物.

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 N_2 吸附-脱附结果

图 1 为不同温度下焙烧的催化剂的 XRD 谱. 在所有样品的 XRD 谱上均未发现 Mn 氧化物的衍射峰, 表明 Mn 氧化物在载体表面高度分散, 晶粒度较小, 超出了 XRD 的检测极限. 一般来说, Mn 氧化物在 Al_2O_3 载体上的分散性能都比较好, Trawczyński 等^[8] 曾报道, 在 Al_2O_3 载体上, 13.4% 的 Mn 不能被 XRD 检测到, 这与本文的结果类似. 从图中还可以看出, 相对于未改性的催化剂, 助剂改性的催化剂的 XRD 谱中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰明显减弱, 说明助剂 LaCeZr 和 YCeZr 有效抑制了 Al_2O_3 的烧结. 另外, 助剂改性的催化剂的 XRD 谱上出现了 CeO_2 的衍射峰, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的助剂改性的样品中还出现了四方 ZrO_2 的微弱衍射峰.

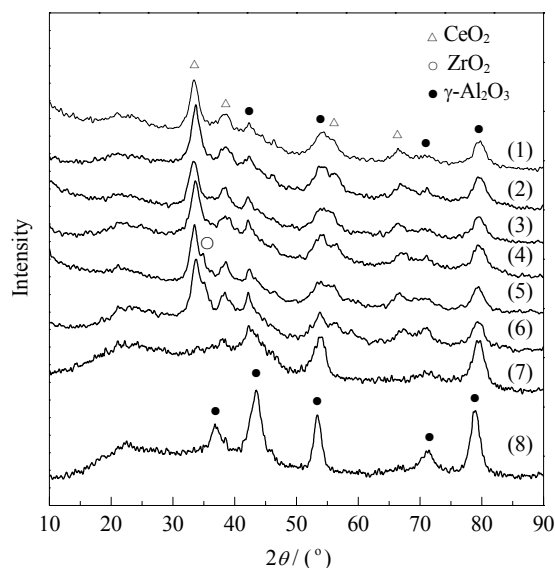


图 1 不同样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of different samples. (1) Mn/LaCeZr/Al₂O₃-500; (2) Mn/YCeZr/Al₂O₃-500; (3) Mn/LaCeZr/Al₂O₃-650; (4) Mn/YCeZr/Al₂O₃-650; (5) Mn/LaCeZr/Al₂O₃-800; (6) Mn/YCeZr/Al₂O₃-800; (7) Mn/Al₂O₃-650; (8) Mn/Al₂O₃-800. The numbers of 500, 650, or 800 represent the calcination temperature of the catalyst.

表 1 列出了各样品的比表面积、孔径和孔体积。对于助剂改性的样品,随着焙烧温度的升高,比表面积下降幅度较小,800 °C 焙烧的样品介孔孔径稍有增大,说明催化剂具有较高的热稳定性。LaCeZr 和 YCeZr 组合助剂改性的样品比表面积和孔径的差别不大,而未改性的 Al₂O₃ 负载的催化剂其比表面积、孔径和孔体积都比相同温度下焙烧的助剂改性的样品要大,这是由于部分助剂覆盖在 Al₂O₃ 载体的表面(包括孔道内和孔道外),从而缩小了孔径和孔体积。

2.2 Mn-K 边 XAFS 结果

由于从 XRD 谱上无法得到样品中 Mn 物种的任何信息,因此,采用了同步辐射 X 射线吸收精细结构

表 1 样品的比表面积与孔径数据

Table 1 Specific surface area and pore structure data of the samples

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	Pore diameter (nm)	Pore volume (cm^3/g)
Mn/LaCeZr/Al ₂ O ₃ -500	142	7.9	0.369
Mn/YCeZr/Al ₂ O ₃ -500	141	7.9	0.371
Mn/LaCeZr/Al ₂ O ₃ -650	140	7.8	0.380
Mn/YCeZr/Al ₂ O ₃ -650	134	7.9	0.379
Mn/LaCeZr/Al ₂ O ₃ -800	121	9.7	0.372
Mn/YCeZr/Al ₂ O ₃ -800	126	9.7	0.385
Mn/Al ₂ O ₃ -650	150	8.3	0.475
Mn/Al ₂ O ₃ -800	130	10.2	0.448

技术对催化剂进行了表征,该技术不依赖于晶体结构,是表征高分散物相精细结构的有力工具。图 2 为标样和助剂改性催化剂的 Mn-K 边 X 射线吸收近边结构(XANES)谱。由 Mn 氧化物标样的 XANES 谱可以看出,在吸收边顶部 B 处形成了明显的 $1s \rightarrow 4p$ 吸收峰,通常也称之为白线,随着 Mn 价态的升高,吸收边向高能侧偏移,这是因为高氧化态的 Mn 与配体之间的轨道重叠更多,形成了更强的化学键,从而使成键轨道更加稳定。与此同时,反键轨道由于更强的排斥作用升到了更高的能量处,而电子的跃迁正是要达到空的反键轨道上,因此,吸收峰向高能方向移动^[9]。图 2 中助剂改性的样品的白线位置与标样 Mn₃O₄ 最为接近。除了内层电子的 $1s \rightarrow 4p$ 吸收峰外,当内层射出的光电子动能较小时,该光电子会被多个紧邻的配位原子多次散射,产生形状共振峰。图 2 中所有的样品和标样在 C 处的多重散射区域均出现了平滑的宽峰,且随着 Mn 价态的升高,该峰向高能方向偏移,而各助剂改性的样品的形状共振峰位置与标样 Mn₃O₄ 最为接近。在吸收边前 A 处,各助剂改性的样品和标样 Mn₃O₄ 均出现了弱吸收峰,这是 $1s \rightarrow 3d$ 电子跃迁所引起的。根据偶极选择定则, $1s$ 和 $2s$ 电子在八面体场中向 d 轨道的跃迁是偶极禁阻的,但当配位体的对称性打破了这种定则,如低对称性时, d 轨道与 p 轨道形成了杂化轨道,使得 $1s$ 电子向最低能态 $3d$ 的跃迁成为可能,从而在吸收边低能侧

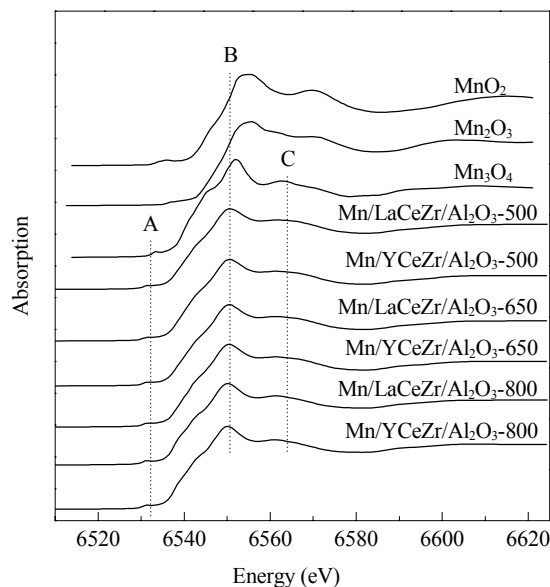


图 2 不同样品的 Mn-K 边 XANES 谱

Fig. 2. XANES spectra of Mn-K edge of different samples.

出现吸收峰. 标样中具有体心立方结构的 Mn_2O_3 (ICDD, PDF41-1442) 由于具有八面体配位对称性, 使得 $1s \rightarrow 3d$ 的跃迁最弱, 吸收峰不明显. 正交晶系的 MnO_2 (ICDD, PDF44-0142) 由于 $\text{Mn}-\text{O}$ 键键长的差异而呈现畸变的八面体配位, 因此有一定强度的 $1s \rightarrow 3d$ 吸收峰形成. 而四方晶系的 Mn_3O_4 (ICDD, PDF24-734), 其第一配位壳层 $\text{Mn}-\text{O}$ 为四面体配位, 对称性低, 因而 $1s \rightarrow 3d$ 吸收峰最为明显. 从图 2 可以看到, 各样品与标样 Mn_3O_4 均在同一位置出现了明显的 $1s \rightarrow 3d$ 吸收峰. 从 XANES 谱的白线位置、形状共振峰的位置以及 $1s \rightarrow 3d$ 吸收峰的强弱可以推测, 在助剂改性的 Mn 催化剂中, Mn 物种主要以 Mn_3O_4 形式存在.

图 3 为标样和改性样品的 Mn-K 边 EXAFS 谱经过傅里叶变换后得到的径向结构函数. 可以看出, 所有样品和标样均在 0.15 nm 处 (未作相散射位移校正) 出现第一壳层的 Mn-O 配位峰; 而助剂改性的样品和标样 Mn_3O_4 在相同位置即 0.23 nm 处出现了第二壳层 Mn-Mn 配位峰, 改性样品更高壳层处的 Mn-O 和 Mn-Mn 配位峰也和 Mn_3O_4 接近, 因此可以判定, 样品中 Mn 物种主要以 Mn_3O_4 形式存在, 这与 XANES 结果一致.

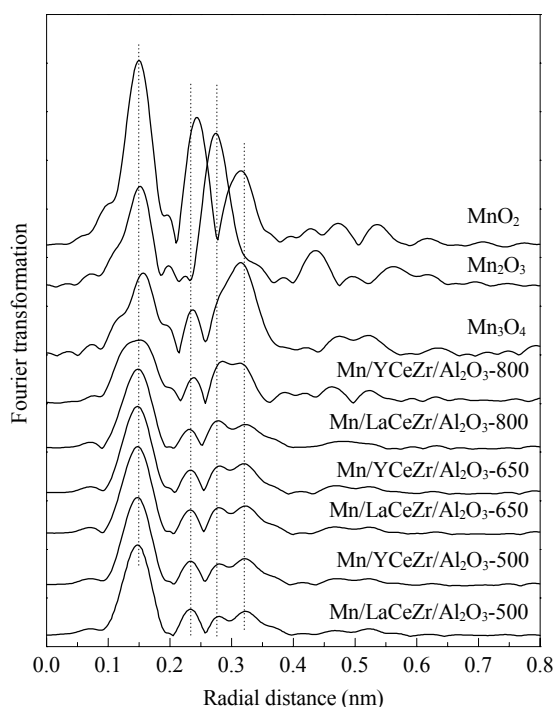


图 3 不同样品的 Mn-K 边径向结构函数

Fig. 3. Radial structure functions of Mn-K edge of different samples.

2.3 H_2 -TPR 结果

不同温度焙烧的改性和未改性的 Al_2O_3 负载的 Mn 基催化剂的 H_2 -TPR 谱如图 4 所示. 由于 XAFS 结果表明样品中 Mn 的主要存在形式是 Mn_3O_4 , 因此, 图 4 中的还原峰主要为 Mn_3O_4 的还原, 即 Mn^{3+} 到 Mn^{2+} 的还原. 对于含助剂 CeO_2 的样品, 由于 CeO_2 的含量低和可还原度较低, 其还原峰可能被 Mn 氧化物的还原峰所掩盖. 图中各样品的还原峰都比较宽化且很不对称, 但大体上可以分为两部分, 即 300°C 左右的低温还原峰 α 和 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ 的高温还原峰 β . 对于氧化反应来说, 催化剂低温还原峰的大小和对应的温度决定了活性氧物种的可利用程度, 对氧化活性起关键作用. 图中的低温还原峰 α 可能对应二维分散的 Mn 氧化物的还原, 这部分 Mn 物种在载体上高度分散, 与助剂尤其是与具有氧传递作用的 CeO_2 作用较强, 对催化剂的活性贡献较大; 而高温还原峰可能对应三维分散的与助剂作用较弱的相对孤立的 Mn_3O_4 微晶的还原.

从图 4 还可以看出, 相对于未改性的催化剂, 在 650°C 焙烧时, 助剂 LaCeZr 和 YCeZr 的加入显著提高了低温还原峰的面积, 即促进了 Mn 氧化物的还原; 而当催化剂在 800°C 高温焙烧时, 只有 LaCeZr 助剂能够促进 Mn 氧化物的还原. 比较两组组合助剂改

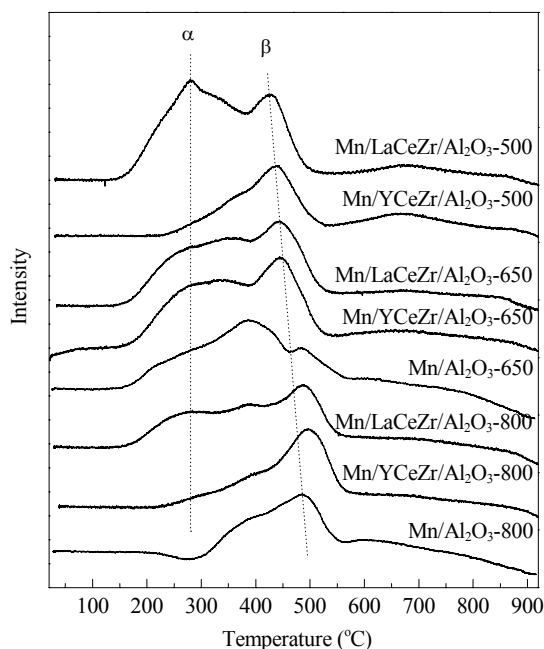


图 4 不同样品的 H_2 -TPR 谱

Fig. 4. H_2 -TPR profiles of different samples.

性的 500 °C 焙烧的样品可以发现, LaCeZr 助剂改性的样品低温还原峰很大, 而 YCeZr 助剂改性的样品几乎没有低温还原峰. 由此可知, LaCeZr 组合助剂对样品中 Mn 氧化物的还原促进作用比 YCeZr 助剂明显得多. 此外, 随着催化剂焙烧温度的提高, 高温还原峰逐渐向更高温度方向偏移, 这可能与样品中 Mn_3O_4 微晶随着焙烧温度的提高而增大有关.

2.4 XPS 结果

500 °C 焙烧的不同助剂改性的催化剂上 Mn 物种的还原行为差异较大, 因此对这两个样品进行了 XPS 测试, 以鉴定 Mn 物种是否存在价态上的不同, 结果如图 5 所示. 可以看出, 这两个样品的 Mn $2p_{3/2}$ 结合能都是 641.5 eV. 据文献[10,11]报道, 纯 Mn_3O_4 中 Mn 的结合能为 641.3~641.4 eV, Mn_2O_3 中 Mn 的结合能为 641.3~641.7 eV, 两者相差极小. 而本文中 XPS 测试的结合能误差为 ± 0.2 eV, 因此从 XPS 结果很难判断 Mn 物种的存在形式. 而前面的 XAFS 结果已显示 Mn 的主要存在形式是 Mn_3O_4 , 因此可以认为, 表面 Mn 的价态是 Mn^{3+} 与 Mn^{2+} 共存. 对于图 5 中的两个样品, 其表面 Mn 的价态并无差异, 然而在图 4 中它们所对应的还原峰面积差异却很大, YCeZr 助剂改性的样品低温还原峰较小, 总的还原峰面积也小于 LaCeZr 助剂改性的样品. 这可能是因为 YCeZr 助剂改性的样品中, Mn 物种与载体 Al_2O_3 作用较强, 生成了更多的 $Mn^{3+}-O-Al^{3+}$ 相互作用相, 导致部分 Mn^{3+} 很难被还原为 Mn^{2+} .

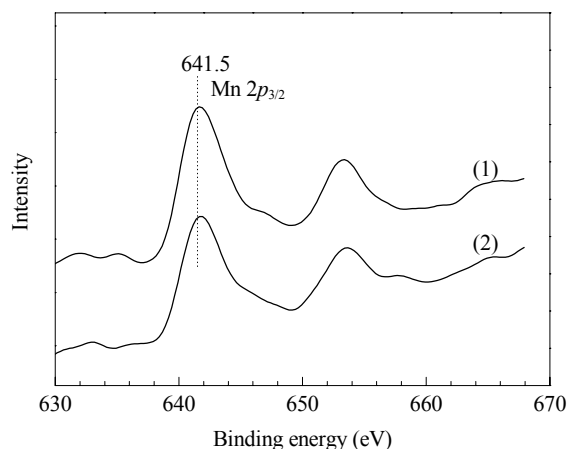


图 5 500 °C 焙烧的改性 Al_2O_3 负载的催化剂中 Mn 元素的 XPS 谱

Fig. 5. Mn XPS spectra of modified Al_2O_3 supported catalysts calcined at 500 °C. (1) Mn/LaCeZr/ Al_2O_3 -500; (2) Mn/YCeZr/ Al_2O_3 -500.

2.5 氧化活性测试结果

图 6 给出了各样品对 CO 和 C_3H_8 的催化氧化活性. 可以看出, 无论是 CO 氧化还是 C_3H_8 氧化, 经助剂改性的样品的 T_{99} 温度 (对应 99% 转化率) 均比同温度下焙烧的未经助剂改性的 Mn/Al_2O_3 低得多. 这是由于助剂改性抑制了 Mn 物种与载体 Al_2O_3 的相互作用, 使 Mn-O 键活动度增加, H_2 -TPR 结果也证实了这一点.

比较两组组合助剂改性的样品对 CO 和 C_3H_8 的氧化活性可以看出, 总体上 LaCeZr 助剂优于 YCeZr 助剂, 尤其是在 500 °C 焙烧时两者活性差异显著, 而

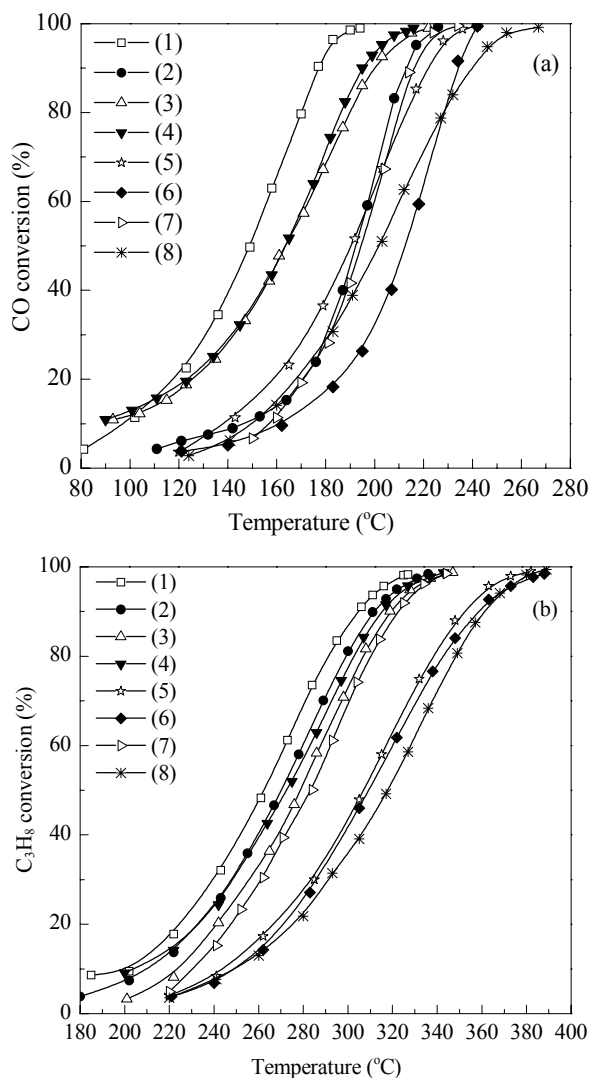


图 6 不同催化剂对 CO 和 C_3H_8 的催化氧化活性

Fig. 6. Catalytic activity of different catalysts for CO (a) and C_3H_8 (b) oxidation. (1) Mn/LaCeZr/ Al_2O_3 -500; (2) Mn/YCeZr/ Al_2O_3 -500; (3) Mn/LaCeZr/ Al_2O_3 -650; (4) Mn/YCeZr/ Al_2O_3 -650; (5) Mn/LaCeZr/ Al_2O_3 -800; (6) Mn/YCeZr/ Al_2O_3 -800; (7) Mn/ Al_2O_3 -650; (8) Mn/ Al_2O_3 -800.

在 650 °C 焙烧时活性相差较小. 这与图 4 的 H₂-TPR 结果一致, 即低温还原峰 α 面积大小和对应的温度与氧化活性直接相关, LaCeZr 助剂改性的样品中 Mn 物种能在低温下被更大程度地还原, 即 Mn-O 键更活泼, 因此氧化能力更强. 经 650 °C 焙烧后, 两种助剂改性的样品还原行为比较类似, 因而它们的氧化活性差别也较小.

汽车尾气中含有一定量的 SO_x, 因此有必要考察样品的抗硫性能. 我们在反应气体中引入了 0.035% 的 SO₂, 其它气体组成保持不变, 测试了 Mn/LaCeZr/Al₂O₃-650 样品对 CO 和 C₃H₈ 的氧化活性, 结果如图 7 所示. 可以看出, 对于 CO 氧化, SO₂ 的引入基本没有造成样品活性下降; 而对于 C₃H₈ 氧化, 样品活性则有一定程度的下降. 这是由于 C₃H₈ 氧化反应的温度较 CO 氧化高, 在更高温度下 SO₂ 使催化剂的硫化程度加深. 尽管如此, C₃H₈ 氧化活性下降的幅度并不大, C₃H₈ 转化率达到 50% 时对应的温度仅仅升高了 20 °C, 而反应气氛中硫含量高达 0.035%, 远高于汽车尾气中实际的硫含量. 因此可以认为, LaCeZr 助剂

改性的 Al₂O₃ 负载的催化剂具有较强的抗硫性能.

3 结论

15% 的 Mn 氧化物在助剂 LaCeZr 和 YCeZr 改性的 Al₂O₃ 载体上可以高度分散, Mn 的主要存在形式是 Mn₃O₄. Mn 氧化物还原的难易程度和可还原度直接决定样品对 CO 和 C₃H₈ 的氧化能力. 相对于未改性 Al₂O₃ 负载的催化剂, 助剂改性后的催化剂上 Mn 氧化物与 Al₂O₃ 作用较弱, Mn-O 键较为活泼, 样品的氧化性能增强. LaCeZr 组合助剂对 Al₂O₃ 的改性效果明显优于 YCeZr 助剂, 前者能够在更大程度上促进样品中 Mn 氧化物物种的还原, 从而使其具有更好的氧化活性, 尤其是当催化剂在 500 °C 焙烧时这种差异最明显. 在 0.035% SO₂ 存在下, LaCeZr 助剂改性的样品对 CO 的氧化活性几乎没有下降, 对 C₃H₈ 的氧化活性下降幅度也较小, 表明其具有较强的抗硫性能和氧化性能.

参 考 文 献

- 1 姚金松, 孟明, 罗金勇, 查宇清, 谢亚宁, 胡天斗, 刘涛. 分子催化 (Yao J S, Meng M, Luo J Y, Zha Y Q, Xie Y N, Hu T D, Liu T. *J Mol Catal (China)*), 2006, **20**: 300
- 2 李想, 孟明, 姚金松, 谢亚宁, 胡天斗, 刘涛. 无机化学学报 (Li X, Meng M, Yao J S, Xie Y N, Hu T D, Liu T. *Chin J Inorg Chem*), 2007, **23**: 211
- 3 Wang X Y, Kang Q, Li D. *Appl Catal B*, 2009, **86**: 166
- 4 Delimaris D, Ioannides T. *Appl Catal B*, 2009, **84**: 303
- 5 唐晓龙, 郝吉明, 徐文国, 李俊华. 催化学报 (Tang X L, Hao J M, Xu W G, Li J H. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 843
- 6 张晓玉, 刘志敏, 魏振玲, 杜小春, 龚茂初, 陈耀强. 催化学报 (Zhang X Y, Liu Zh M, Wei Zh L, Du X Ch, Gong M Ch, Chen Y Q. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 823
- 7 王永军, 袁书华, 史忠华, 赵明, 龚茂初, 刘忠长, 陈启章, 陈耀强. 催化学报 (Wang Y J, Yuan Sh H, Shi Zh H, Zhao M, Gong M Ch, Liu Zh Ch, Chen Q Zh, Chen Y Q. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 97
- 8 Trawczyński J, Bielak B, Mišta W. *Appl Catal B*, 2005, **55**: 277
- 9 孟明, 张忠和, 罗金勇, 林培琰, 伏羲路. 无机化学学报 (Meng M, Zhang Zh H, Luo J Y, Lin P Y, Fu Y L. *Chin J Inorg Chem*), 2006, **22**: 298
- 10 Kapteijn F, Vanlangeveld A D, Moulijn A, Andreini A, Vuurman M A, Turek A M, Jehng J M, Wachs I E. *J Catal*, 1994, **150**: 94
- 11 Álvarez-Galván M C, Pawelec B, de la Peña O' Shea V A, Fierro J L G, Arias P L. *Appl Catal B*, 2004, **51**: 83

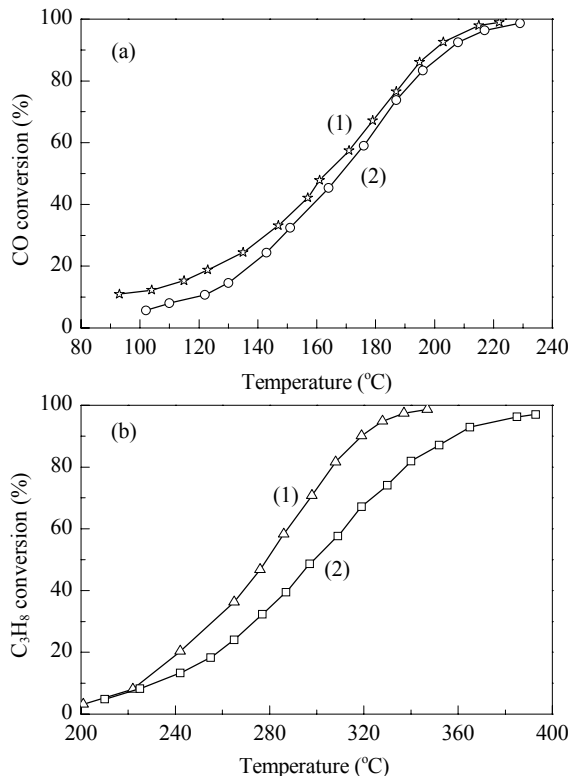


图 7 Mn/LaCeZr/Al₂O₃-650 催化剂的抗硫性能

Fig. 7. Sulfur resistance of the catalyst Mn/LaCeZr/Al₂O₃-650 for CO (a) and C₃H₈ (b) oxidation. (1) Without SO₂; (2) With 0.035% SO₂.