

## (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 复合氧化物负载的 Pd 密偶催化剂: 载体焙烧温度的影响

方瑞梅, 何胜楠, 崔亚娟, 史忠华\*, 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, 四川成都 610064

**摘要:** 采用同时共沉淀法制备了 (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 新型复合氧化物 (CZA-LA), 考察了焙烧温度对 CZA-LA 负载的 Pd 密偶催化剂的影响, 并采用 N<sub>2</sub> 吸附-脱附法和 X 射线衍射对其进行了表征. 结果表明, 随着焙烧温度的升高, 尽管 CZA-LA 样品的比表面积降低, 但即使在 1000 °C 焙烧 5 h 后, 其比表面积仍能保持在 122 m<sup>2</sup>/g 左右; 另外, CZA-LA 样品的孔体积降低幅度不大, 当在 700 °C 及更高温度下焙烧后基本上保持稳定. 以不同温度焙烧 5 h 后的样品为载体, 采用等体积浸渍法制备了一系列整体式 Pd/CZA-LA 密偶催化剂 (Pd 含量 2.0 g/L). 催化剂对消除模拟汽车尾气中 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 活性测试结果表明, 各新鲜催化剂的活性相差不大, 均具有较低的起燃温度  $T_{50}$  和完全转化温度  $T_{90}$ . 当催化剂经老化处理后, 以 1000 °C 焙烧的载体负载的 Pd 催化剂活性最高,  $T_{50}$  和  $T_{90}$  分别为 310 和 341 °C,  $\Delta T$  仅为 31 °C, 仅比新鲜催化剂的高 7 °C. 可见, 该催化剂表现出优异的催化活性和抗老化性能, 可以满足欧 IV 及更高标准的用于汽车尾气净化的密偶催化剂的性能要求.

**关键词:** 钯; 密偶催化剂; 同时共沉淀; 丙烷; 热稳定性; 汽车尾气净化; 焙烧温度

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2011-12-16. 接受日期: 2012-02-06.

\*通讯联系人. 电话: (028)85418451; 传真: (028)85418451; 电子信箱: nic7501@scu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20803049, 21173153).

## (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Complex Oxide Supported Pd Close-Coupled Catalysts: Effects of Support Calcination Temperature

FANG Ruimei, HE Shengnan, CUI Yajuan, SHI Zhonghua\*, GONG Maochu, CHEN Yaoqiang

Key Laboratory of Green Chemistry and Technology of Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, Sichuan, China

**Abstract:** A new (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) complex oxide (CZA-LA) was prepared by the simultaneous co-precipitation method and then it was calcined at different temperatures. The samples calcined at different temperatures were used as support to prepare Pd/CZA-LA catalysts by impregnation and they were further fabricated as close-coupled catalysts in monolith form. The Pd loading of close-coupled catalysts was 2 g/L. The Pd/CZA-LA samples were characterized by N<sub>2</sub> adsorption-desorption and X-ray diffraction, and the corresponding catalyst was examined by temperature-programmed reduction of H<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> conversion in a simulated automobile exhaust. It was found that both textural properties of the CZA-LA and catalytic performance of the Pd/CZA-LA were remarkably affected by the calcination temperature of CZA-LA support. The new complex oxide samples showed good structural and textural properties and were more resistant to aging at high temperature. The surface area of CZA-LA support decreased with increasing calcination temperature; however, it was still 122 m<sup>2</sup>/g for S1000 (noted as the CZA-LA support calcined at 1000 °C for 5 h) sample. The pore volume was stable for all of the samples except S600 sample. The catalytic evaluation results showed that the catalytic performance of all fresh catalysts was very good and similar to each other. The light-off temperature ( $T_{50} = 310$  °C) and complete conversion temperature ( $T_{90} = 341$  °C) of propane over the Pd/S1000-Aged (noted as the Pd/S1000 catalyst aged at 1000 °C for 5 h) was the lowest among the tested aged catalysts, and the temperature difference,  $\Delta T$ , between the Pd/S1000-Aged and Pd/S1000-Fresh was as less as 7 °C, indicating that the Pd/S1000-Fresh catalyst showed good catalytic performance for exhaust purification and good resistance to aging. The catalyst may have potential application in the field of advanced Pd close-coupled catalysts.

**Key words:** palladium; close-coupled catalyst; simultaneous co-precipitation; propane; thermal stability; automotive exhaust purification;

calcination temperature

Received 16 December 2011. Accepted 6 February 2012.

\*Corresponding author. Tel: +86-28-85418451; Fax: +86-28-85418451; E-mail: nic7501@scu.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20803049, 21173153).

随着世界汽车总量逐年剧增, 汽车尾气中碳氢化合物 (HC), CO 和氮氧化物 (NO<sub>x</sub>)<sup>[1]</sup> 等对城市大气的污染也日趋严重. 目前, 能够满足欧 IV 及以上标准的汽车尾气净化催化剂一般由三效催化剂 (TWC) 和密偶催化剂 (CCC) 组成. 因为在冷启动时, 发动机处于富燃工况, 主要污染物是未燃烧完全的 HC<sup>[2~5]</sup>; 此时排放的 HC 约占整个测试循环排放总量的 60%~80%<sup>[6]</sup>. 这可通过密偶催化剂来消除尾气中的 HC, 并且在发动机工作稳定后, 它也能保持稳定的工作性能<sup>[7]</sup>. 由于密偶催化剂距发动机出口距离只有 15~23 cm, 这就要求它具有较低的起燃温度和较高的抗高温老化性能, 同时要求起燃后在较窄的温度窗口实现 HC 的完全转化. 因此, 在汽车尾气排放标准进一步提高后, 一个主要的难点是降低冷启动期间 HC 的排放量, 这就需要进一步改进和提高密偶催化剂的催化性能.

汽车尾气净化催化剂的载体一般是由稀土储氧材料 (OSM) 和具有高比表面积、强抗热抗老化能力和结构性能稳定的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成. 因此, 提高载体的储氧性能、比表面积及其结构的稳定性是高性能汽车尾气净化催化剂研发的主要方向. Kašpar 等<sup>[1]</sup> 发现, 用 Ce-Zr (CZ) 等稀土材料改性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 可以使载体兼有 OSM 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的共同优点. Morikawa 等<sup>[8]</sup> 认为, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的主要作用是抑制 CZ 颗粒的烧结和晶相分离. 在高温老化过程中 CZ 颗粒会发生烧结长大, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 CZ 颗粒中作为“分散物质”, 可以有效阻止 CZ 颗粒间的相互接触, 抑制其团聚长大, 从而增加了载体的热稳定性. 另一方面, CZ 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相互作用可以抑制 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在高温水热处理后的相变<sup>[9]</sup>. 在 CZ 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的复合氧化物中, 由于 Ce<sup>3+</sup> 占据了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的八面体位, 阻止了高温下 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的八面体结构向四面体结构转变, 从而抑制了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相转变和比表面积下降. γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结构的高温热稳定性较差, 一般通过加入某些添加剂, 如稀土元素、碱土金属等<sup>[10~15]</sup> 氧化物来改善. 史忠华等<sup>[16]</sup> 考察了以共沉淀法制备的 La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载的 Pt-Rh 密偶催化剂上

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转化活性. 结果表明, 所制催化剂表现出很高的低温活性和很好的高温稳定性.

为了将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 OSM 的优点有效结合起来, 在前期工作的基础上, 本文采用 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZA) 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LA) 同时共沉淀法制备了新型复合氧化物 CZA-LA, 并以此为载体, 制备了 Pd/CZA-LA 密偶催化剂, 考察了焙烧温度对载体织构、性质、物相及其负载的 Pd 催化剂活性的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用同时共沉淀法制备复合氧化物 CZA-LA. 其中 CZA 和 LA 组成分别为 80% 和 20%; 在 CZA 中 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的组成分别为 10%, 20% 和 70%; 在 LA 中 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的组成分别为 3% 和 97%. 首先将各组分的硝酸盐配制成混合溶液, 用氨水同时对相应的混合溶液分别进行沉淀, 两种沉淀物边沉淀边混合. 沉淀经陈化、过滤、干燥后, 所得样品分别在 600, 700, 800, 900 和 1000 °C 焙烧 5 h, 依次记为 S600, S700, S800, S900 和 S1000.

将上述 CZA-LA 样品等体积浸渍于 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液中, 经烘干、焙烧后即制得催化剂粉末. 将粉末和适量的水混合, 研磨后涂覆于堇青石蜂窝陶瓷基体 (美国 Coring 公司, 400 孔/in<sup>2</sup>) 小样上, 涂覆量为 120 g/L, 经干燥并在 550 °C 焙烧 3 h 后得新鲜催化剂, 记为 Pd/Sx-Fresh, 催化剂中 Pd 含量为 2.0 g/L. 为了考察催化剂的抗老化性能, 将 Pd/Sx-Fresh 在 1000 °C 焙烧 5 h, 得到老化催化剂 Pd/Sx-Aged.

### 1.2 催化剂的表征

采用 QUADRASORB SI 型比表面测定仪 (美国康塔公司) 测定各载体 Sx 的比表面积、孔体积和平均孔径. 样品在 300 °C 下真空处理 3 h 后, 以高纯 N<sub>2</sub> 为吸附质, 在 -196 °C 下进行测定. 用 DX-2500 型 X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学) 对各样品的物相进行表征. Cu K<sub>α</sub> 射线 (λ = 0.154 nm), 管电压 40 kV, 管电流 25 mA, 石墨单色器, 正比计数器, 扫描

范围  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ .  $H_2$  程序升温还原实验在自组装微型流动反应装置上进行. 样品用量 100 mg. 实验前样品先在  $N_2$  气流 (20 ml/min) 中加热至  $400^\circ C$ , 并保持 60 min, 然后降至室温后, 切换为 5%  $H_2$ -95%  $N_2$  混合气 (流速为 20 ml/min), 再以  $10^\circ C/min$  速率从室温升到  $1000^\circ C$ , TCD 检测耗氢量.

### 1.3 催化剂的评价

催化剂对模拟汽油车尾气的活性测试是在实验室自组装的多路固定床连续流动微型反应器中进行的. 模拟汽油车尾气的组成为:  $O_2$  (可调节)- $CO$  (0.6%) -  $C_3H_8$  (0.06%) -  $NO$  (0.06%) -  $CO_2$  (12%) -  $H_2O$  (10%) 并以  $N_2$  为平衡气. 各路气体分别用质量流量计计量进入混合器, 气体的体积空速为  $34000 h^{-1}$ , 用佛分环保仪器检测设备制造有限公司生产的 FGA-4100 型五组分尾气分析仪进行尾气检测.

## 2 结果与讨论

### 2.1 CZA-LA 复合氧化物的结构性能

表 1 为不同温度焙烧 5 h 后 CZA-LA 样品的结构性质. 由表可见, 随着焙烧温度的升高, 样品的比表面积下降明显, 平均孔径至  $900^\circ C$  开始上升, 表明样品中的小孔发生烧结而形成大孔<sup>[17]</sup>. 但是, S1000 样品的比表面积仍能保持在  $122 m^2/g$ . 另外, 随着焙烧温度的升高, 样品的孔体积先下降, 至  $700^\circ C$  后保持在  $0.5 ml/g$  左右. 这是由于 CZA-LA 复合氧化物由同时生成的 CZA 和 LA 构成, 使得在  $700^\circ C$  焙烧后样品保持较大的孔体积. 由于密偶催化剂需长时间在高空速和高温的环境下工作, 要求载体具有大的比表面积和孔体积, 以及很好的抗高温老化能力. 可以看出, 本文制备的新型复合材料 CZA-LA 在  $1000^\circ C$  焙烧 5 h 后, 仍能保持较大的比

表 1 不同温度焙烧 5 h 后 CZA-LA 样品的结构参数

Table 1 Textural parameters of CZA-LA ( $CeO_2$ - $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ / $La_2O_3$ - $Al_2O_3$ ) samples calcined at different temperatures for 5 h

Sample	Surface area ( $m^2/g$ )	Pore volume ( $ml/g$ )	Average pore radius (nm)
S600	258	0.72	5.6
S700	207	0.56	5.4
S800	188	0.53	5.7
S900	164	0.51	6.3
S1000	122	0.53	8.7

The number after S means that the support (CZA-LA) was calcined at the temperature ( $^\circ C$ ).

表面积和较大的孔体积, 可以较好地满足密偶催化剂对载体材料的要求.

### 2.2 CZA-LA 复合氧化物的 $N_2$ 吸附-脱附等温线

图 1 为不同温度焙烧 5 h 后各 CZA-LA 样品的  $N_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布. 可以看出, 各样品吸附支曲线在相对压力 ( $p/p_0$ ) 为 0.6~1.0 处均出现吸附量随压力增大而迅速增加的现象, 说明样品具有较大的孔径和相对集中的孔径分布. 这一特性对于在高温高空速下工作的密偶催化剂极为重要. 另外, 各样品均出现典型的 H2 型滞后环, 表明样品的孔形状为狭缝型和窄口宽肚的墨水瓶型的中孔<sup>[18]</sup>; 各样品均具有典型的介孔材料特征的 IV 型吸附等温线, 表明 CZA-LA 载体的孔形状并没有因焙烧温度不同而发生变化. 在  $p/p_0$  接近 1 时, 滞后环的形状显示样品的孔还未达到饱和, 说明样品中二次孔或大孔的比例较高, 这可以保证由 CZA-LA 制成的密偶催化剂在高温高空速下能稳定地工作. 随着焙烧

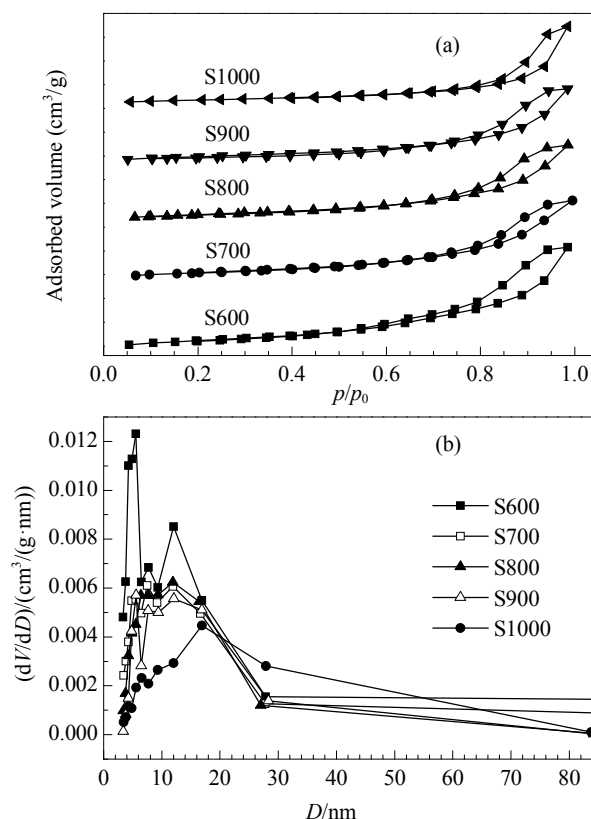


图 1 不同温度焙烧 5 h 后各 CZA-LA 样品的  $N_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig. 1.  $N_2$  adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of CZA-LA samples calcined at different temperatures for 5 h.

温度的升高, 样品滞后环面积出现收缩现象, 且吸附量随压力的增大而增加的趋势也变缓, 滞后环出现的相对压力 ( $p/p_0$ ) 也逐渐变大, 说明样品中小孔逐渐发生了部分烧结<sup>[17]</sup>, 大孔增多, 与孔径分布范围变宽是一致的.

### 2.3 XRD 结果

图 2 为不同温度焙烧 5 h 后各 CZA-LA 样品的 XRD 谱. 可以看出, 各样品均出现两类物相, 即立方萤石结构的 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 固溶体<sup>[19]</sup>和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[20]</sup>. 随着焙烧温度的升高, CZA-LA 样品各衍射峰强度增强, 峰宽变窄, 样品中各物相晶化程度增加, 表明样品逐渐出现烧结. 但是, 即使在 S1000 样品中, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 仍以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相存在, 也未观察到 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 固溶体的相分离现象, 且两者衍射峰形仍较为弥散.

表 2 为各样品的平均粒径. 可以看出, 当 600~800 °C 焙烧时, 样品的平均晶粒基本保持不变; 当达 900 °C 时, 样品的晶粒开始长大; 至 1000 °C 时 CZ 平均晶粒仅为 6.9 nm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的为 5.9 nm. 这是由于均较稳定的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 C-Z 可相互抑制烧结和相分离.

LA 和 CZA 分别在材料中充当了“分散物质”, 阻止了它们的相互接触, 从而可防止由于 CZA-CZA 之间和 LA-LA 之间的相互作用, 进一步抑制 CZA 和 LA 颗粒团聚长大, 增加了材料的热稳定性. 稳定的物相意味着样品具有稳定的结构性能, 表明用同

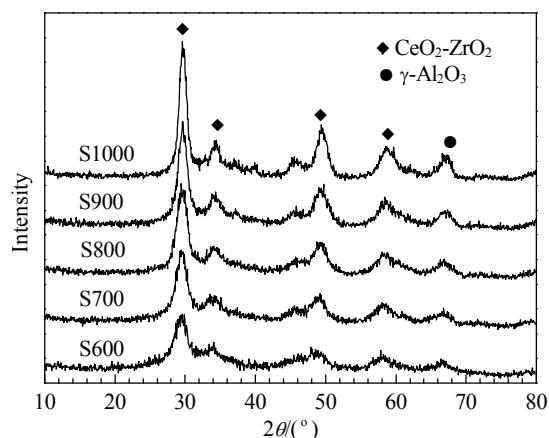


图 2 不同温度下焙烧 5 h 后各 CZA-LA 样品的 XRD 谱  
Fig. 2. XRD patterns of CZA-LA samples calcined at different temperatures for 5 h.

时共沉淀法制备的新型复合材料 CZA-LA 具有较高的热稳定性, 可以满足密偶催化剂在高温高空速条件下对载体材料的要求.

### 2.4 新鲜和老化的 Pd/CZA-LA 催化剂上模拟汽车尾气中 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的催化转化

图 3 是新鲜和老化的 Pd/CZA-LA 催化剂上模拟汽车尾气中 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 转化率随反应温度的变化曲线; 对应的 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 转化的起燃温度  $T_{50}$  (转化率达 50% 时的温度) 和完全转化温度  $T_{90}$  (转化率达 90% 时的温度) 及  $\Delta T$  ( $T_{50}$  和  $T_{90}$  的差值) 列于表 3.

由图 3 可见, 随着反应温度的升高, 各催化剂上

表 2 CZA-LA 样品经不同温度焙烧 5 h 后的平均晶粒大小

Table 2 Average crystallite size of CZA-LA samples calcined at different temperatures for 5 h (calculated from its XRD patterns)

Sample	S600		S700		S800		S900		S1000	
	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Size (nm)	4.1	4.4	4.6	4.5	4.9	4.5	5.6	5.1	6.9	5.9

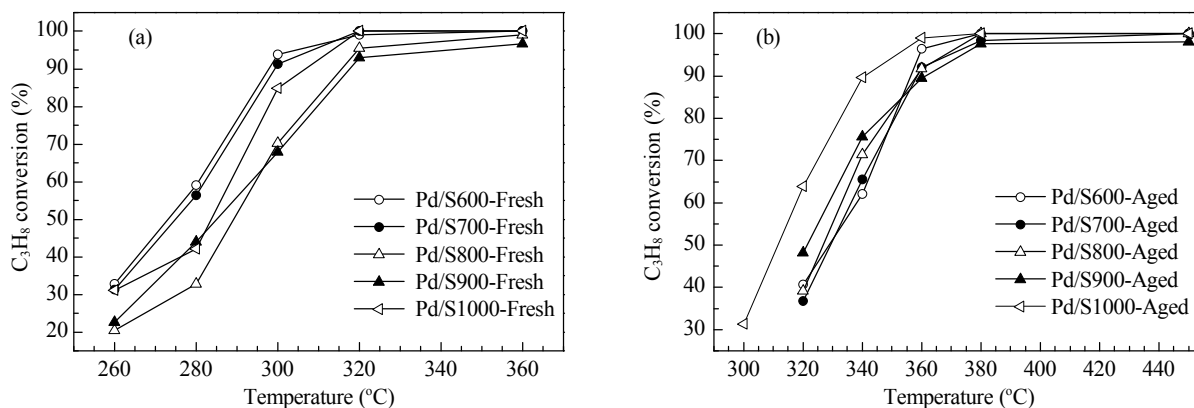


图 3 不同反应温度下 Pd/CZA-LA 密偶催化剂上模拟汽车尾气中的 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 转化率

Fig. 3. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> conversion at different temperatures over various Pd/CZA-LA catalyst samples. (a) Pd/Sx-Fresh; (b) Pd/Sx-Aged.

表 3 新鲜和老化 Pd/CZA-LA 催化剂上 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的 T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub> 和 ΔT

Table 3 Light-off temperatures (T<sub>50</sub>) and complete conversion temperatures (T<sub>90</sub>) and ΔT of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> over fresh and aged Pd/CZA-LA samples

Sample	Fresh			Aged		
	T <sub>50</sub> /°C	T <sub>90</sub> /°C	ΔT <sub>1</sub> /°C	T <sub>50</sub> /°C	T <sub>90</sub> /°C	ΔT <sub>2</sub> /°C
Pd/S600	273	298	25	329	356	27
Pd/S700	275	299	24	330	359	29
Pd/S800	289	315	26	326	358	32
Pd/S900	285	318	33	321	361	40
Pd/S1000	283	307	24	310	341	31

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 转化率升高, 并迅速达到完全转化. 可见, 各新鲜催化剂的 T<sub>50</sub> 均较低, 并且 ΔT 均较小, 意味着新鲜催化剂具有良好的低温起燃性能和迅速达到完全转化的性能. 经老化的催化剂上 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 转化率均有所下降, 即 T<sub>50</sub> 和 T<sub>90</sub> 升高. 这是由于催化剂经热处理老化后, 载体的比表面积和孔体积均有所下降, 因此金属 Pd 团聚和烧结<sup>[21,22]</sup>, 引起表面活性位数量减少, 使老化后催化剂的性能下降. 对 Pd/Sx-Aged 催化剂而言, T<sub>50</sub> 随载体焙烧温度的升高而逐渐降低, 说明团聚的 Pd 在热处理过程中发生再分散, 其程度随载体焙烧温度的升高而增加. 其中 Pd/S1000-Aged 催化剂性能最优, T<sub>50</sub> 和 T<sub>90</sub> 分别仅为 310 和 341 °C, T<sub>50</sub> 仅比 Pd/S1000-Fresh 催化剂升高了 27 °C, 表现出最优的抗高温老化能力. 其它催化剂的略差一些.

### 2.5 H<sub>2</sub>-TPR 结果

图 4 为新鲜和老化 Pd/CZA-LA 催化剂样品的 H<sub>2</sub>-TPR 谱. 由图可见, 各样品均具有相似的还原峰形, 且峰温较为接近, 但峰面积不同. 其中 200 °C 前的还原峰归属为 Pd 物种的还原<sup>[23]</sup>. Kašpar 等<sup>[1]</sup> 提出, 当以 Pd 为活性组分时, 三效催化剂的活性位主要为 PdO 物种. 一般地, 活性组分的还原温度越低, 还原峰面积越大, 相应地, 密偶催化剂的性能越高. 可以看出, Pd/S600-Fresh 和 Pd/S1000-Fresh 催化剂的还原峰温一致, 峰面积相差不大. 这与 Pd/Sx-Fresh 催化剂的评价结果相符. 经老化后, 两个催化剂的还原峰均向低温方向移动, 峰面积显著减小. 一方面, Pd 金属在载体表面团聚、烧结以及载体材料的比表面积和孔体积下降, 使得部分 Pd 物种被掩埋, 可还原物种减少, 从而导致还原峰面积减

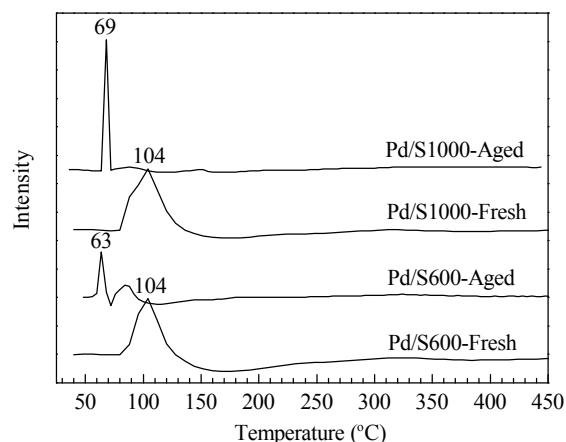


图 4 新鲜和老化 Pd/CZA-LA 催化剂样品的 H<sub>2</sub>-TPR 谱  
Fig. 4. H<sub>2</sub>-TPR profiles of fresh and aged Pd/CZA-LA catalyst samples.

小; 另一方面, 金属 Pd 在高温下的再分散使还原峰向低温移动. 老化后的 Pd/S1000 催化剂的峰面积比老化后的 Pd/S600 催化剂大, 则主要是由于 S1000 在浸渍 Pd 之前已经 1000 °C 钝化, 比表面积和孔结构已经稳定. 因此, 制备的 Pd/S1000 催化剂再经 1000 °C 老化时, 因载体比表面积下降和小孔烧结而使得 Pd 的分散度下降的程度比 Pd/S600 的要小得多.

### 3 结论

采用同时共沉淀法制备了 (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 新型复合氧化物 (CZA-LA), 再经不同温度焙烧 5 h 后, 能仍保持较大的比表面积, 较大的孔体积和稳定的织构性能, 其负载的 Pd 密偶催化剂均具有较优的低温起燃性能和起燃后迅速达到完全转化的性能. 当载体在 1000 °C 焙烧时, 相应 Pd 催化剂的抗高温老化性能最佳, 能够满足高的汽油车尾气排放标准下 Pd 密偶催化剂对载体的苛刻要求, 具有良好的应用前景.

### 参 考 文 献

- 1 Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N. *Catal Today*, 2003, **77**: 419
- 2 Collins N R, Twigg M V. *Top Catal*, 2007, **42-43**: 323
- 3 Heck R M, Farrauto R J. *Appl Catal A*, 2001, **221**: 443
- 4 Martyn V T. *Catal Today*, 2006, **117**: 407
- 5 Martyn V T. *Appl Catal B*, 2007, **70**: 2
- 6 Matsumoto S I. *Catal Today*, 2004, **90**: 183
- 7 Hu Z C, Heck R M, Rabinowitz H N. US 6 044 644. 2000

- 8 Morikawa A, Suzuki T, Kanazawa T, Kikuta K, Suda A, Shinjo H. *Appl Catal B*, 2007, **78**: 210
- 9 Sugiura M. *Catal Surv Asia*, 2003, **7**: 77
- 10 Rossignol S, Kappenstein C. *Int J Inorg Mater*, 2001, **3**: 51
- 11 Stasinska B, Gac W, Ioannides T, Machocki A. *J Nat Gas Chem*, 2007, **16**: 342
- 12 刘勇, 王敬先, 杨竹仙, 何阿弟, 陈晓银. 物理化学学报 (Liu Y, Wang J X, Yang Zh X, He A D, Chen X Y. *Acta Phys-Chim Sin*), 2000, **16**: 533
- 13 Masakuni O. *J Alloys Compd*, 2006, **408-412**: 1090
- 14 Church J S, Cant N W, Trimm D L. *Appl Catal A*, 1993, **101**: 105
- 15 肖益鸿, 李桂平, 郑瑛, 蔡国辉, 魏可镁. 无机化学学报 (Xiao Y H, Li G P, Zheng Y, Cai G H, Wei K M. *Chin J Inorg Chem*), 2010, **26**: 61
- 16 史忠华, 龚茂初, 陈耀强. 催化学报 (Shi Zh H, Gong M Ch, Chen Y Q. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 647
- 17 Nagai Y, Hirabayashi T, Dohmae K, Takagi N, Minami T, Shinjoh H, Matsumoto S I. *J Catal*, 2006, **242**: 103
- 18 Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. *Catal Today*, 1998, **41**: 207
- 19 Wang W, Lin P, Fu Y, Cao G. *Catal Lett*, 2002, **82**: 19
- 20 Long E Y, Zhang X Y, Li Y L, Liu Z M, Wang Y, Gong M C, Chen Y Q. *J Nat Gas Chem*, 2010, **19**: 134
- 21 Fernandes D M, Scofield C F, Neto A A, Cardoso M J B, Zotin F M Z. *Chem Eng J*, 2010, **160**: 85
- 22 Zotin F M Z, Gomes O D M, de Oliveira C H, Alcover A A, Cardoso M J B. *Catal Today*, 2005, **107-108**: 157
- 23 姚艳玲, 方瑞梅, 史忠华, 龚茂初, 陈耀强. 催化学报 (Yao Y L, Fang R M, Shi Z H, Gong M C, Chen Y Q. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 589