

# La 助剂对 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 氧化性能的影响

陈 超<sup>1,2</sup>, 王成雄<sup>1,2</sup>, 姚丽鹏<sup>1,2</sup>, 郑婷婷<sup>1,2</sup>, 赵云昆<sup>1,2</sup>

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106)

(2. 昆明贵研催化剂有限责任公司 贵金属催化技术与应用国家地方联合工程实验室, 云南 昆明 650106)

**摘 要:**采用不同稀土 La 前驱体浸渍掺杂改性 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,利用多功能催化性能评价装置测试不同催化剂对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的催化氧化性能,并通过 H<sub>2</sub>-TPR、XRD、XPS 等对催化材料进行结构表征。结果表明:La 能促进贵金属钯分散,增强钯与载体相互作用,稳定高活性 Pd<sup>2+</sup>物种,从而提高了催化剂对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的催化氧化性能。在选用不同 La 前驱体改性的 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中,硝酸镧改性效果最佳,能更好地促进活性金属钯的分散和 Pd<sup>2+</sup>高活性物种的稳定。相比 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,La 改性催化剂均降低了 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO 的反应转化温度。选用不同 La 前驱体对催化活性影响存在差异的主要原因是 La 前驱体添加而引起的金属-载体相互作用和活性贵金属钯的分散状态变化。

**关键词:** La; 钯催化剂; 金属-载体相互作用; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 氧化

中图分类号: O643.36; TQ138.2<sup>+</sup>3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)06-2027-06

汽车尾气是城市大气污染物的主要来源,尾气中碳氢化合物(HC)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>)等污染物的排放严重影响大气环境,近些年已受到广泛关注和高度重视<sup>[1-3]</sup>。日益严格的汽车排放法规对汽车尾气排放后处理技术提出了越来越高的要求,与国V标准相比,国VI标准<sup>[4]</sup>的HC和NO<sub>x</sub>污染物的排放限值分别降低了50%和42%,这要求汽车尾气催化剂应当具有更好的起燃活性。在过去20多年中,三效催化剂(TWC)在汽车尾气后处理技术中的广泛应用,催化剂的不断升级,大大降低了汽车尾气排放对大气环境的污染,但是在三效催化剂的多组分复杂反应条件下,氧化和还原反应同时在不同活性中心上进行,且随着汽车驾驶工况的不同,反应也随之改变,不利于催化反应机理的研究<sup>[5-10]</sup>。C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>等短链烷烃是汽车尾气中主要的HC组分,具有较高的稳定性,在高温下才能被O<sub>2</sub>或NO氧化<sup>[11-13]</sup>,研究C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>高氧化活性的催化剂具有重要的科学意义和应用价值。

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>氧化催化剂主要有贵金属和过渡金属催化剂。过渡金属催化剂主要以Cu、Co、Mn等为活性组分,在高负载量情况下,具有很好的C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>低温氧化活性,但稳定性差,容易失活,工业应用性差<sup>[13-16]</sup>;贵金属催化剂主要以Au、Pt、Pd等为活性组分,其中Pt、Pd已在汽车尾气净化催化剂中得以广泛使用,Pd

具有很好的催化活性和稳定性,被认为是最具潜力的C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>催化氧化活性金属<sup>[8,11,17-22]</sup>。碱金属、稀土等催化助剂的添加是改善催化剂活性和稳定性行之有效的手段,Li<sup>[20]</sup>等人在Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂中添加碱金属BaO,有效降低了催化剂对C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>的氧化温度,并且在一定程度上抑制了催化剂的失活;黄木兰<sup>[7]</sup>、周仁美<sup>[10]</sup>、Faria<sup>[23]</sup>、Yang<sup>[24]</sup>等分别研究了La、Ce、Pr等稀土改性钯催化剂对C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>催化氧化性能的影响,这些稀土的添加均不同程度地提高了催化剂的低温活性和稳定性。另外,La改性 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>能抑制氧化铝结构相变,提高热力学结构稳定性,被广泛用于汽车尾气催化剂<sup>[7,25]</sup>。

目前,不同稀土La前驱体调控Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂催化C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>氧化还少有被研究,其中Pd-氧化镧相互作用及Pd颗粒表面价态对催化活性的影响还有待探讨。因此,本实验通过对活性贵金属钯结构进行调控,采用BET、XRD、XPS、H<sub>2</sub>-TPR等对催化材料进行结构表征和对催化C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>氧化性能进行测试,分析催化材料组成、结构与催化C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>氧化性能之间的构效关系。

## 1 实 验

### 1.1 实验材料

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 分析纯(99.99%),阿拉丁试剂有限公司;硝酸镧(La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O),分析纯(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量分

收稿日期: 2018-06-21

基金项目: 国家自然科学基金(21463015); 云南省应用基础研究计划项目(2014FA045, 2016FD123)

作者简介: 陈 超,男,1993年生,硕士生,昆明贵金属研究所稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室,云南 昆明 650106,电话: 0871-68303104, E-mail: chencao5050@163.com

数  $\geq 44.0\%$ ), 西陇化工股份有限公司; 醋酸镧 ( $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), 分析纯 ( $\text{La} \geq 42.8\%$ ), 西陇化工股份有限公司; 氧化镧 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), 分析纯 ( $\text{La}_2\text{O}_3 \geq 98\%$ ), 西陇化工股份有限公司; 硝酸钯 ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ) 溶液,  $\text{Pd} \geq 24\%$ ), 昆明贵金属研究所。

### 1.2 催化剂制备

配制 50 mL La 前驱体水溶液 (含 4.91 mmol La), 加 19 g  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末, 搅拌 1 h, 缓慢加入硝酸钯溶液 (含 0.2 g Pd), 继续搅拌 2 h, 置于 120 °C 烘箱中干燥 12 h 后取出研磨均匀, 置于坩埚, 以 5 °C/min 的速率从室温升至 550 °C, 恒温 4 h, 得到催化剂粉末。Pd、 $\text{La}_2\text{O}_3$  负载质量分数分别为 1%、4%。得到的 Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂粉末记为 PdAl, 选用硝酸镧、醋酸镧和氧化镧改性 Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂粉末分别记为 PdLaAl-1、PdLaAl-2 和 PdLaAl-3。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末经相同条件焙烧后用于  $\text{H}_2\text{-TPR}$ 、XRD、XPS 等表征测试。

### 1.3 表征方法

催化剂样品的 X 射线衍射分析 (XRD) 在日本理学 X'pert Pro 型粉末 X 射线衍射仪上测定, 工作电压为 36 kV, 工作电流为 30 mA, Cu K $\alpha$  源 ( $\lambda=0.154\ 187\ 4\ \text{nm}$ ), 扫描范围  $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$ , 步长  $0.02^\circ$ , 扫速  $10^\circ/\text{min}$ 。催化剂的表面化学组分分析在美国 PHI5500 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪上进行, Al K $\alpha$  源 ( $h\nu=1486.6\ \text{eV}$ ), 工作电压 15 kV, 功率 50 W, 系统真空压力  $1.06 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$ , XPS 谱图用 C 1s (284.8 eV) 进行荷电校正。采用 Quantachrome 公司 NOVA2000e 型物理吸附仪进行  $\text{N}_2$  吸/脱附试验, 以测量催化剂的比表面积及孔结构参数, 得到数据采用多点 BET、t-plot、BJH 和 HK 法分别计算比表面积、孔容积和平均孔径。氢气程序升温还原 ( $\text{H}_2\text{-TPR}$ ) 分析在 Quantachrome CHEMBET 3000 型化学吸附仪上进行, 升温速率为  $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ , 测试温度范围为  $50\sim 800\ ^\circ\text{C}$ , 气体信号采用热导检测器 (TCD) 检测。

### 1.4 催化剂活性评价

催化剂对  $\text{C}_3\text{H}_8$  的催化氧化活性在自主搭建的催化剂多功能评价装置上进行, 气体组分使用美国 MKS 公司 MultiGas 系列傅里叶红外 (FTIR) 气体分析仪实时检测。筛选 0.1 g  $246\sim 351\ \mu\text{m}$  催化剂于内径为 5 mm 的不锈钢管中进行  $\text{C}_3\text{H}_8$  氧化活性评价 (空速为  $60\ 000\ \text{mL}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ),  $\text{N}_2$  作为平衡气。(1) 用 NO 作为氧化剂时,  $\text{C}_3\text{H}_8$  和 NO 分别为 200 和 2000  $\mu\text{L}/\text{L}$ ; (2) 用  $\text{O}_2$  和 NO 作为氧化剂时,  $\text{C}_3\text{H}_8$ 、NO 和  $\text{O}_2$  分别为 200、1000 和 500  $\mu\text{L}/\text{L}$ ,  $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  从室温升至  $600\ ^\circ\text{C}$ , 采样时间间隔为 5 s。转化率为 5% 时的反应温度定义为起始转化温度 ( $T_s$ ), 转化率为 50% 时的反应温度定义为起

燃温度 ( $T_{50}$ ), 转化率为 90% 时的反应温度记为  $T_{90}$ , 所有这些特征转化温度均采用内插法进行计算得出。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{N}_2$ -吸脱附测试分析

表 1 为不同样品的比表面及孔结构参数测试结果。从表中可以看出, 负载 Pd、La 对比表面积的影响较小。然而, 相比  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , PdAl 的孔容积、平均孔径均有一定程度的降低, 说明  $\text{Pd}^{2+}$  进入  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔道导致孔结构的变化。与 PdAl 相比, PdLaAl-1 的孔容积不变, 说明选用硝酸镧作为前驱体,  $\text{La}_2\text{O}_3$  主要分布在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面; PdLaAl-2 的孔容积略低, 说明选用醋酸镧作为前驱体, 部分  $\text{La}^{3+}$  离子进入  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔道内; PdLaAl-3 的孔容积略高, 说明硝酸钯负载过程中部分  $\text{Pd}^{2+}$  吸附于  $\text{La}_2\text{O}_3$  表面。从平均孔径看, PdLaAl-2 最小, PdAl、PdLaAl-1 和 PdLaAl-3 依次增大, 说明醋酸镧前驱体  $\text{La}^{3+}$  离子更易于进入  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔道内, 造成孔径的减小, 这可能是造成钯分散不均匀的原因。

### 2.2 X 射线衍射分析

图 1 为不同样品的 XRD 谱图。其中, 图 1a, 1b 分

表 1 不同样品的比表面积和孔结构参数

Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of different samples

Sample	Specific surface area/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Total pore volume/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	Average pore radius/nm
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	199.76	0.67	6.72
PdAl	199.48	0.55	5.49
PdLaAl-1	192.16	0.55	5.74
PdLaAl-2	194.33	0.52	5.40
PdLaAl-3	198.27	0.60	6.03

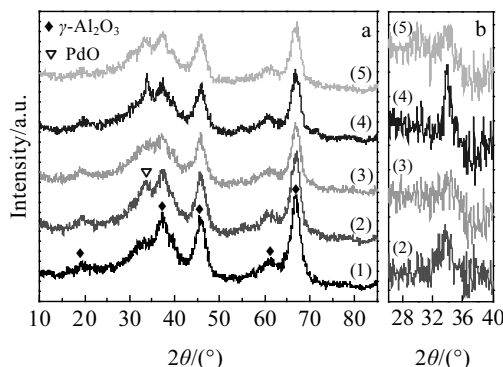


图 1 不同样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns (a) of different samples: (1)-  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (2)- PdAl, (3)- PdLaAl-1, (4)- PdLaAl-2, and (5)- PdLaAl-3; (b) characteristic diffraction peaks of PdO in different samples obtained by deducting the XRD pattern from  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

别为 XRD 谱图和扣除氧化铝特征谱图的 PdO 特征峰。图 1a 中在 19.5°、37.5°、45.5°、60.9° 和 67.2° 处 5 个峰为  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰, 添加 La 助剂或负载钯后峰强度均略有降低, 说明 La 助剂和钯对  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均有结构稳定作用。图 1b 中 PdAl 的 XRD 谱图在 33.8° 处出现了明显的 PdO 特征峰。与之相比, PdLaAl-1 的 PdO 特征衍射峰变宽, 强度变弱, 说明选用硝酸镧作为前驱体可以促进钯的分散; PdLaAl-2 的 PdO 特征衍射峰变窄, 强度增强, 说明醋酸镧不利于钯分散; PdLaAl-3 的 PdO 特征衍射峰强度略有变弱, 说明直接添加 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 也能促进钯的分散<sup>[9,23,26-28]</sup>。

### 2.3 X 射线光电子能谱分析

图 2 为不同样品中 Pd 3d 能谱对比图。表 2 为不同样品的 XPS 数据。图中 4 个峰分别归属于金属态 Pd<sup>0</sup> 和氧化态 Pd<sup>2+</sup> 的 3d<sub>3/2</sub> 和 3d<sub>5/2</sub> 的结合能峰。Pd<sup>0</sup>3d<sub>3/2</sub> 峰位置在 340.9 eV 左右, Pd<sup>2+</sup>3d<sub>3/2</sub> 峰位置在 342.1 eV 左右, Pd<sup>0</sup>3d<sub>5/2</sub> 峰位置在 335.6 eV 左右, Pd<sup>2+</sup>3d<sub>5/2</sub> 峰位置在 336.8 eV 左右。添加稀土 La 后钯电子结合能略微降低, 说明 La 的添加加强了钯与载体的相互作用, 促进金属态 Pd<sup>0</sup> 向氧化态 Pd<sup>2+</sup> 的转化<sup>[9,29-31]</sup>。Pd<sup>2+</sup>/(Pd<sup>2+</sup>+Pd<sup>0</sup>) 比值通过 3d<sub>5/2</sub> 峰面积计算得出, PdAl、PdLaAl-1、PdLaAl-2、PdLaAl-3 的 Pd<sup>2+</sup>/(Pd<sup>2+</sup>+Pd<sup>0</sup>) 比值分别为 47%、64%、56%、52%, 说明稀土 La 的添加可以有效稳定氧化态 Pd<sup>2+</sup>。

### 2.4 H<sub>2</sub>-TPR 还原分析

图 3 为不同催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图。从图中可以看出,  $\alpha$  为 Pd 的吸氢峰, 相比 PdAl 样品, PdLaAl-1 和 PdLaAl-2 的吸氢峰均有增强现象, PdLaAl-2 峰形比 PdLaAl-1 尖锐, 说明 PdLaAl-1 中 Pd 分散程度更好;  $\beta$  为 PdO<sub>x</sub> 的还原峰, 可以看出, 稀土 La 添加增强了 PdO<sub>x</sub> 与载体的相互作用, 使得还原峰温度升高, 促使氧化态钯的生成, 这与 XPS 表征结果相一致。PdLaAl-1、PdLaAl-2、PdLaAl-3、PdAl 的还原峰温度分别 181.7、175.8、164.4、152.3 °C, 说明 PdLaAl-1 的

PdO<sub>x</sub> 与载体之间的相互作用最强, PdLaAl-2 次之, PdAl 最弱; 在 PdAl 和 PdLaAl-1 中分别出现了较弱和强烈的还原峰  $\gamma$ , 可能是体相 PdO<sub>x</sub> 的还原和发生氢溢流导致与载体相互作用的还原峰;  $\delta$  为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面氧的还原峰,  $\varepsilon$  峰只在 PdAl 和 PdLaAl-3 中出现, PdAl 中比较微弱, 很可能为直接与钯作用的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的氧的还原<sup>[11,17,29,32]</sup>。

### 2.5 催化活性测试

图 4a 和 4b 分别为 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+NO 反应的 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO 转化率图。表 3 列出了不同催化剂催化 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO 转化的 T<sub>s</sub>、T<sub>50</sub> 和 T<sub>90</sub> 值。从图中可以看出, PdLaAl-1 在 286 °C 时 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO 已经开始转化, 具有较低的起始反应温度 T<sub>s</sub>。随温度升高, 迅速反应并转化完全。而其它 3 个催化剂样品均在 330 °C 以后才开始转化。PdAl、PdLaAl-3、PdLaAl-2 和 PdLaAl-1 4 个样品对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 催化性能逐渐提高, T<sub>s</sub> 分别为 334、330、332 和 286 °C; T<sub>50</sub> 分别为 392、378、376 和 361 °C; T<sub>90</sub> 分别为 402、392、385 和 378 °C。PdAl、PdLaAl-3、PdLaAl-2 和 PdLaAl-1 4 个样品对 NO 催化性能逐渐提高, T<sub>s</sub> 分别为 342、334、335 和 296 °C; T<sub>50</sub> 分别为 388、374、372 和 353 °C; T<sub>90</sub> 分别为 400、388、382 和 373 °C。PdLaAl 样品的催化剂性能较好。与 PdAl

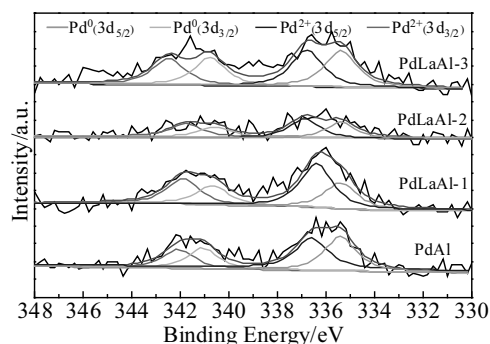


图 2 不同样品的 XPS 图谱

Fig.2 XPS spectra of different samples

表 2 不同样品的 XPS 数据  
Table 2 XPS data of different samples

Sample	Pd 3d <sub>5/2</sub>			Pd 3d <sub>3/2</sub>			Pd <sup>2+</sup> /(Pd <sup>2+</sup> +Pd <sup>0</sup> )/%	
	BE/eV	Area/cps·eV	FWHM/eV	BE/eV	Area/cps·eV	FWHM/eV		
PdAl	Pd <sup>0</sup>	335.6	450	1.50	340.9	260	1.50	47
	Pd <sup>2+</sup>	336.8	400	1.50	342.1	235	1.50	
PdLaAl-1	Pd <sup>0</sup>	335.4	345	1.50	340.5	225	1.50	64
	Pd <sup>2+</sup>	336.5	600	1.50	342.0	400	1.50	
PdLaAl-2	Pd <sup>0</sup>	335.4	210	1.51	340.6	130	1.51	56
	Pd <sup>2+</sup>	336.7	270	1.51	341.8	170	1.51	
PdLaAl-3	Pd <sup>0</sup>	335.4	420	1.50	340.6	345	1.50	52
	Pd <sup>2+</sup>	336.6	460	1.50	342.1	380	1.50	

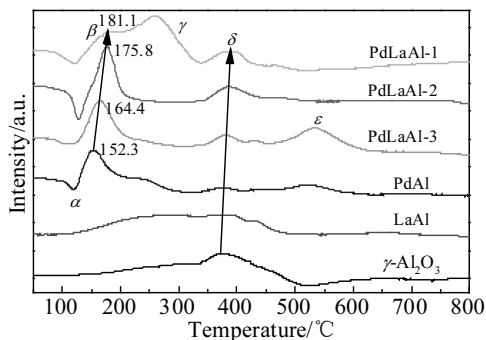


图 3 不同样品的 H<sub>2</sub>-TPR 图谱  
Fig.3 H<sub>2</sub>-TPR spectra of different samples

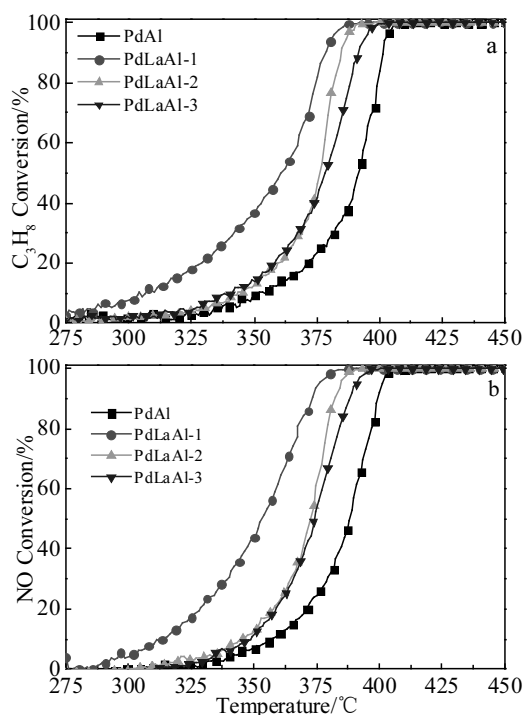


图 4 不同样品的 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO 转化率曲线图 (反应条件: 200 μL/L C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + 2000 μL/L NO)  
Fig.4 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (a) and NO (b) conversion curves of different samples (conditions: 200 μL/L C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + 2000 μL/L NO)

表 3 图 4 中不同样品的 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO 的特征转化温度  
Table 3 Characteristic conversion temperatures of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and NO of different samples in Fig.4 (°C)

Sample	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			NO		
	T <sub>s</sub>	T <sub>50</sub>	T <sub>90</sub>	T <sub>s</sub>	T <sub>50</sub>	T <sub>90</sub>
PdAl	334	392	402	342	388	400
PdLaAl-1	286	361	378	296	353	373
PdLaAl-2	332	376	385	335	372	382
PdLaAl-3	330	378	392	334	374	388

相比, 硝酸镧添加使得 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO 的 T<sub>s</sub>、T<sub>50</sub> 和 T<sub>90</sub> 分别平均降低了 47、33 和 25 °C。从 XRD、H<sub>2</sub>-TPR 和 XPS 分析结果来看, 添加硝酸镧前驱体的催化剂钯分散性最好, 钯与载体的相互作用最强, Pd<sup>2+</sup>活性物种的相对含量最多, 这是催化活性最好的主要原因<sup>[8,28,33]</sup>。醋酸镧的改性效果明显弱于硝酸镧, 从 XRD、XPS 和 H<sub>2</sub>-TPR 结果分析可知, 醋酸镧的添加不利于贵金属钯分散, 与载体相互作用较弱, Pd<sup>2+</sup>活性物种的相对含量较少, 是醋酸镧性能较差的原因<sup>[5,34]</sup>。添加氧化镧的样品在转化率达到 50%后催化性能略弱于醋酸镧, 从 H<sub>2</sub>-TPR 和 XPS 分析结果来看, 这主要是受催化剂中高价态钯含量的影响。所以, 从整体分析看, 导致不同镧前驱体催化剂活性差异的主要原因是金属-载体相互作用和活性贵金属钯的分散状态。

图 5a 和 5b 分别为 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+NO+O<sub>2</sub> 反应的 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO 的转化率图。表 4 列出了不同催化剂催化 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO 转化的 T<sub>s</sub>、T<sub>50</sub> 和 T<sub>90</sub> 值。结合两幅图看出, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的起始转化温度 T<sub>s</sub> 约 270 °C, 没有明显差异, 而 NO 的起始转化温度在 300 °C 以上, 有明显差异。由此可知, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 优先与 O<sub>2</sub> 反应, 这是因为 O<sub>2</sub> 的氧化性高于 NO。从 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转化率图看, 4 个催化剂样品的 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转化起始温度 T<sub>s</sub> 基本一致, 在 290 °C 以后开始有明

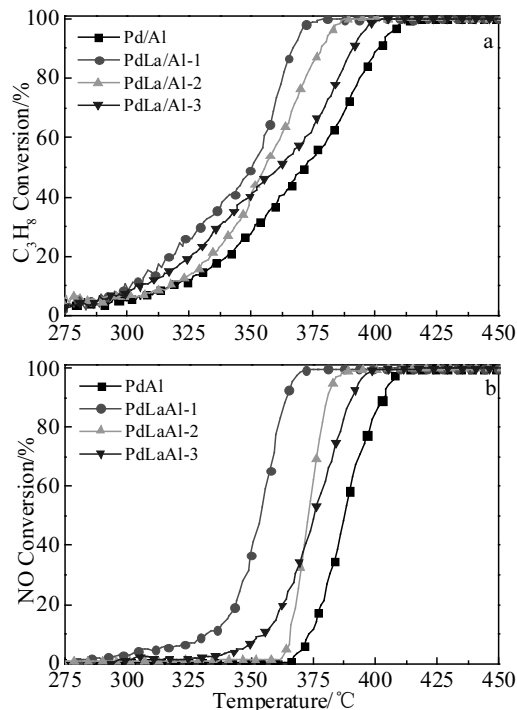


图 5 不同样品的 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO 转化率曲线图 (反应条件: 200 μL/L C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + 1000 μL/L NO+500 μL/L O<sub>2</sub>)  
Fig.5 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (a) and NO (b) conversion curves of different samples (conditions: 200 μL/L C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + 2000 μL/L NO+500 μL/L O<sub>2</sub>)

表 4 图 5 中不同样品的 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO 的特征转化温度  
Table 4 Characteristic conversion temperatures of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and NO of different samples in Fig.5 (°C)

Sample	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			NO		
	T <sub>s</sub>	T <sub>50</sub>	T <sub>90</sub>	T <sub>s</sub>	T <sub>50</sub>	T <sub>90</sub>
PdAl	270	372	402	371	387	403
PdLaAl-1	270	350	367	307	354	364
PdLaAl-2	268	356	379	364	373	381
PdLaAl-3	270	361	391	345	376	391

显的转化。在 350 °C 以前, 催化剂对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 催化氧化性能顺序为 PdLaAl-1 > PdLaAl-3 > PdLaAl-2 > PdAl; 350 °C 以后为 PdLaAl-1 > PdLaAl-2 > PdLaAl-3 > PdAl。其中 PdLaAl-2 和 PdLaAl-3 催化活性的变化原因, 通过 XPS 和 XRD 结果分析可知, 主要是活性贵金属钯分散状态的影响。PdLaAl-1、PdLaAl-2、PdLaAl-3 和 PdAl 催化 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 转化的 T<sub>50</sub> 分别为 350、356、361 和 372 °C; T<sub>90</sub> 分别为 367、379、391 和 402 °C。可看出, PdLaAl-1 对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 催化氧化性能明显优于其它 3 种催化剂, 相比 PdAl, T<sub>50</sub>、T<sub>90</sub> 值分别降低了 22、35 °C。通过 H<sub>2</sub>-TPR、XPS 和 XRD 分析可知, 添加硝酸镧的催化剂中钯与载体的相互作用最强, 氧化态钯含量最多, 钯分散性最好, 这是催化性能提升的关键原因。从 NO 的转化率图看, PdAl、PdLaAl-1、PdLaAl-2 和 PdLaAl-3 4 个样品对 NO 催化转化 T<sub>s</sub> 分别为 371、307、364 和 345 °C; T<sub>50</sub> 分别为 387、354、373 和 376 °C; T<sub>90</sub> 分别为 403、364、381 和 391 °C。其中 PdLaAl-1 催化剂催化活性最好, 相比 PdAl, T<sub>s</sub>、T<sub>50</sub>、T<sub>90</sub> 分别降低了 64、33、39 °C。主要是因为 PdLaAl-1 样品的钯-载体相互作用最强, 氧化态钯含量最高, 分散性最好。PdLaAl-3 比 PdLaAl-2 具有较低的起始转化温度, 但 PdLaAl-2 的 T<sub>50</sub> 和 T<sub>90</sub> 均优于 PdLaAl-3。这可归因于钯分散状态存在差异。不同前驱体 La 的添加均不同程度降低了 NO 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转化温度, 其中添加硝酸镧的催化剂催化活性最好。另外, 氧气的通入能明显降低 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转化温度, 对 NO 的 T<sub>s</sub> 有一定抑制, 但 T<sub>50</sub> 和 T<sub>90</sub> 基本没太大影响。从整体分析来看, 导致不同镧前驱体催化剂活性差异的主要原因是钯的分散程度以及受钯与载体相互作用的强弱影响的氧化态钯含量。

### 3 结 论

1) La 的添加能增强钯-载体相互作用, 促进活性贵金属钯分散。

2) 通过添加不同前驱体稀土 La 助剂, 可以有效促进 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 氧化和 NO 还原, 其中硝酸镧前驱体添加效果最好, 醋酸镧次之。

3) 相比 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La 改性的催化剂均降低了

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO 的反应转化温度。

4) 选用不同 La 前驱体对催化活性影响存在差异的主要原因是 La 前驱体添加而引起的金属-载体相互作用和活性贵金属钯的分散状态变化。

### 参考文献 References

- [1] Shi Zhonghua, Chen Yaoqiang. *Acta Physico-Chimica Sinica* [J], 2011, 27(5): 1157
- [2] Li Landong, Zhang Fuxiang, Guana Naijia *et al. Catalysis Communications*[J], 2007, 8(3): 583
- [3] Pekridis G, Kakkidlis N, Komvokis V *et al. Journal of Physical Chemistry A*[J], 2010, 114(11): 3969
- [4] *Limits and Measurement Methods for Emissions from Light-duty Vehicles(China 6)*(轻型车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段)), GB18352.6-2016[S]. Beijing: China Standard Press, 2016
- [5] Sylvain Keav, Santhosh Kumar Matam, Davide Ferri *et al. Catalysts*[J], 2014, 4(3): 226
- [6] Yang Ming, Shen Meiqing, Wang Jun *et al. J Phys Chem C*[J], 2009, 113(29): 12 778
- [7] Huang Mulan(黄木兰), Wang Suning(王苏宁), Lan Li(兰 丽) *et al. Journal of Rare Earths*(稀土学报)[J], 2017, 35(2): 149
- [8] Li Min, Weng Duan, Wu Xiaodong *et al. Catalysis Today*[J], 2013, 201(1): 19
- [9] Li Min, Wu Xiaodong, Jie Wan *et al. Catalysis Today*[J], 2015, 242: 322
- [10] Zhou Renmei(周仁美), Xing Feng(邢 丰), Wang Shuyuan(王树元) *et al. Journal of Rare Earths*(稀土学报)[J], 2014, 32(7): 621
- [11] Lopez-Gonzalez D, Couble J, Aouine M *et al. Topics in Catalysis*[J], 2016, 59(17-18): 1638
- [12] Khudorozhkov Alexandr K, Chetyrin Igor A, Bukhtiyarov Andrey V *et al. Topics in Catalysis*[J], 2017, 60(1-2): 190
- [13] Aparicio María Silvia Leguizamón, Lick Ileana Daniela. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*[J], 2016, 119(2): 469
- [14] Puértolas Begoña, Smith Abigail, Vázquez Isabel *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2013, 229(4): 547
- [15] Moreno-González M, Blasco T, Góra-Marek K *et al. Catalysis Today*[J], 2014, 227: 123
- [16] Ren Zheng, Wu Zili, Song Wenqiao *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2016, 180: 150
- [17] Kim Ki Baek, Kim Min Kyu, Kim Yun Ha *et al. Research on Chemical Intermediates*[J], 2010, 36(6-7): 603
- [18] Men Y, Kolb G, Zapf R *et al. Chemical Engineering Research*

- & Design[J], 2009, 87(1): 91
- [19] Wiswall J T, Wooldridge M S, Im H G. *Catalysis Science & Technology*[J], 2013, 3(3): 618
- [20] Li Min, Wu Xiaodong, Liu Shuang *et al. Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2014, 24(3): 280
- [21] Begoña Puértolas, Abigail Smith, Isabel Vázquez *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2013, 229: 547
- [22] Fang Ruimei, Cui Yajuan, Shi Zhonghua *et al. Chinese Journal of Catalysis*[J], 2015, 36(7): 994
- [23] Faria L S Wagner, Perez A C Carlos, Deborah V César *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2009, 92(1-2): 217
- [24] Yang Xue, Yang Linyan, Lin Siyu *et al. Journal of Physical Chemistry C*[J], 2015, 119(11): 6065
- [25] Hossain Mohammad M, Quddus Mohammad R, De Lasa Hugo I. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2010, 49(21): 11 009
- [26] Jiang Lilong(江莉龙), Wang Yuling(王玉玲), Wang Xiuyun(王秀云) *et al. Journal of Rare Earths(稀土学报)*[J], 2013, 31(11): 1081
- [27] Demoulin Olivier, Clef Baptiste Le, Navez Michael *et al. Applied Catalysis A: General*[J], 2008, 344(1-2): 1
- [28] Li Min, Wu Xiaodong, Liu Shuang *et al. Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2014, 24(3): 280
- [29] Fang Ruimei, Cui Yajuan, Chen Sijie *et al. Chinese Journal of Catalysis* [J], 2015, 36(2): 229
- [30] Colussi Sara, Trovarelli Alessandro, Vesselli Erik *et al. Applied Catalysis A General*[J], 2010, 390(1-2): 1
- [31] Castegnaro Marcus V, Kilian Alex S, Baibich Ione M *et al. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*[J], 2013, 29(23): 7125
- [32] Fang Ruimei(方瑞梅), Cui Yajuan(崔亚娟), Shi Zhonghua(史忠华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2017, 46(5): 1231
- [33] Yue Baohua, Zhou Renxian, Wang Yuejuan *et al. Applied Catalysis A General*[J], 2005, 295(1): 31
- [34] Fabbrini L, Rossetti I, Forni L. *Applied Catalysis B Environmental*[J], 2005, 56(3): 221

## Influence of La Promoter in Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst on C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> Oxidation

Chen Chao<sup>1,2</sup>, Wang Chengxiong<sup>1,2</sup>, Yao Lipeng<sup>1,2</sup>, Zheng Tingting<sup>1,2</sup>, Zhao Yunkun<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

(2. State-Local Joint Engineering Laboratory of Precious Metal Catalytic Technology and Application, Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd, Kunming 650106, China)

**Abstract:** Different rare earth La precursors were used to modify Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst via an incipient wetness impregnation method. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> oxidation performance was studied using a powder sample evaluation device and the structures of catalysts were characterized through H<sub>2</sub>-TPR, XRD, XPS, etc. The results show that addition of lanthanum effectively promotes palladium dispersion, strengthens Pd-support interaction and stabilizes highly-active Pd<sup>2+</sup> species, thus improving the catalytic activity for C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> oxidation. Addition of lanthanum nitrate shows the best promoting-effect in palladium dispersion and stabilization of highly-active Pd<sup>2+</sup> species. Compared with Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La-modified catalysts show lower T<sub>s</sub>, T<sub>50</sub> and T<sub>90</sub> values for C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and NO conversion. Lanthanum addition induces changes in metal-support interaction and dispersive state of active species, which plays a significant role in enhancing activity for C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> catalytic oxidation.

**Key words:** La; Pd catalyst; metal-support interaction; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> oxidation

Corresponding author: Zhao Yunkun, Professor, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, P. R. China, Tel: 0086-871-68303104, E-mail: yk.zhao@spm-catalyst.com