

Pd/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂中载体制备 对 CH₄ 转化活性的影响

杜君臣^{1,2}, 杨海琼², 张爱敏², 郭淼鑫², 郑婷婷², 赵云昆², 罗永明¹, 黄卫强²

(1. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500)

(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: 为推动 ZrO₂-Al₂O₃ 在天然气汽车尾气净化催化剂中的实际应用, 并阐明其制备条件对负载催化剂转化活性的影响机制, 本工作以 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物为载体, 采用等体积浸渍法制备了 Pd/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂, 并在连续流动固定床反应器上研究了 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物载体的制备对 CH₄ 低温氧化活性的影响。结果表明: 制备方法中, 相比于浸渍法和胶溶法, 沉淀法更能提高催化剂活性; 锆源、铝源优选中, 以 Zr(NO₃)₄ 为锆源、拟薄水铝石为铝源时能获得较高的催化活性; 组分配比中, 以质量比 ZrO₂:Al₂O₃=10:90 的催化活性最高。XRD、低温 N₂ 吸附、CO 脉冲吸附的结构表征表明, ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物的大的比表面积、孔容、孔径是促进贵金属 Pd 分散, 提升催化剂低温 CH₄ 转化活性的关键因素。

关键词: Pd 基催化剂; ZrO₂-Al₂O₃; CH₄ 转化; 尺寸效应; 尾气净化

中图分类号: O614.82⁺3; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)10-3505-05

在全球应对气候变化和中国治理大气污染的双重压力下, 以天然气汽车 (NGV) 为代表的替代能源汽车迎来了蓬勃发展之势^[1]。相比于汽柴油车, NGV 在环保方面具有显著优势, 如 CO₂、CO、NO_x、NMHC 的排放量低, 且几乎没有 PM/PN^[2]。这对控制大气污染、减少雾霾天气具有实际意义。但 NGV 无可避免地会排放一定浓度未完全燃烧的 CH₄。CH₄ 作为第二大温室效应气体, 其增温潜势是 CO₂ 的 20 倍, 必须进行严格控制^[3]。CH₄ 是最稳定的 HC 化合物, 通过催化手段在汽车尾气特定条件下, 与 O₂ 发生完全氧化反应生成 CO₂ 和 H₂O 的难度很大。相对于汽油车尾气中 HC 的净化, NGV 尾气净化催化需要氧化活性更为优异的催化剂^[4]。

当前能用于 CH₄ 氧化的催化剂有负载型 Pt、Pd、Au 催化剂, 氧化物催化剂, 钙钛矿催化剂, 类钙钛矿催化剂, 尖晶石催化剂, 烧绿石催化剂和六铝酸盐催化剂^[5]。而这其中以负载型 Pd 催化剂的 CH₄ 低温氧化活性最好。Sekizawa 等^[6]对 ZrO₂、SnO₂、Ga₂O₃、Al₂O₃、In₂O₃、Nd₂O₅、SiO₂、TiO₂、Y₂O₃ 负载的 Pd 催化剂的 CH₄ 氧化性能进行了研究, 发现金属氧化物负载 Pd 催化剂的活性顺序依次为 SnO₂>ZrO₂>Al₂O₃>In₂O₃>Y₂O₃>Ga₂O₃>SiO₂>Nd₂O₅>TiO₂。由于 ZrO₂ 具有酸碱性和氧化还原性、良好的热稳定性和耐硫性能, 龙恩艳等^[7]采用共沉淀法制备

了 ZrO₂、Y_{0.1}Zr_{0.9}O_x、Ce_{0.1}Zr_{0.9}O_x、Al_{0.1}Zr_{0.9}O_x 系列 Zr 基载体, 在模拟的贫燃天然气汽车尾气气氛中考察了系列 Zr 基载体载 Pd 催化剂活性。结果发现, 以 Y、Ce、Al 改性的系列 ZrO₂ 为载体制备的催化剂活性明显高于 Pd/ZrO₂。由于比表面积大、化学活性适中、成本低, Al₂O₃ 被广泛应用于机动车尾气净化用催化剂载体, 袁强等^[8]采用 Mg、Mn、Ni、Zr、La、Ce 对 Al₂O₃ 载体进行了表面修饰, 发现 Mg、Zr 对催化剂的 CH₄ 氧化活性具有明显的助催化作用。作者的研究发现, ZrO₂ 在 Al₂O₃ 载体表面的析出促进了活性相的分散, 使更多的反应活性相暴露在气固界面, 从而加速了 CH₄ 燃烧反应的进行。王云等^[9]对 1.5% Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂的载体焙烧温度的研究显示, Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂具有优异的抗水 CH₄ 氧化活性和耐热稳定性。可见, 以兼具 ZrO₂ 和 Al₂O₃ 优势的 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物为载体的 Pd/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂具有优异的 CH₄ 氧化活性^[10]。

对于负载型催化剂来说, 催化剂载体的结构或性质直接决定着活性组分的分散、配位、晶体结构、电子特性、相互作用等, 从而影响着催化反应的活性^[11-15]。而载体的结构或性质又主要取决于其制备条件, 因此考察载体的制备对其负载催化剂催化活性的影响具有理论和应用上的双重意义。本实验在前期 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化

收稿日期: 2019-10-16

基金项目: 国家自然科学基金 (21862010); 云南省应用基础研究计划 (2017FB143); 移动源污染排放控制技术国家工程实验室开放基金 (NELMS2017C02); 国家重点研发计划 (2016YFC0204902); 昆明理工大学分析测试基金 (2019P20181107010)

作者简介: 杜君臣, 男, 1988 年生, 博士, 昆明贵研催化剂有限责任公司, 云南 昆明 650106, 电话: 0871-68316562, E-mail: junchen.du@spmatalyst.com

物负载催化剂研究的基础上^[16], 考察了以不同锆源、铝源、制备方法、组分分配比制备的 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物为载体的 $Pd/ZrO_2-Al_2O_3$ 催化剂在 CH_4 低温氧化反应中的催化反应活性, 以期推动其在 NGV 尾气净化催化剂产业中的实际应用。

1 实验

1.1 试剂

拟薄水铝石, 化学纯, 山东铝业有限公司; 硝酸铝, 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 硝酸氧锆, 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 硝酸锆, 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 醋酸锆, 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 氨水, 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 硝酸钯, 分析纯, 昆明贵金属研究所。

1.2 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物制备

1.2.1 不同制备方法的 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物制备

以醋酸锆为锆源、拟薄水铝石为铝源, 采用浸渍法、沉淀法、胶溶法制备质量比 $ZrO_2:Al_2O_3=10:90$ 的 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物。采用浸渍法时, 先称取一定量的拟薄水铝石粉末在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 2 h 制得 $\gamma-Al_2O_3$, 再按计量称取一定量的醋酸锆, 加适量去离子水溶解, 加入制得的 $\gamma-Al_2O_3$ 在室温下搅拌 2 h, 随后放入烘箱中 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥过夜, 最后在马弗炉中 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h; 采用沉淀法时, 按计量称取一定量的醋酸锆, 加适量的去离子水溶解, 再加入一定量的拟薄水铝石在室温下搅拌 2 h, 随后缓慢加入氨水并加以剧烈搅拌, 至 $pH=9$, 陈化过夜, 最后在烘箱中 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 马弗炉中 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h; 采用胶溶法时, 按计量称取一定量的醋酸锆和拟薄水铝石, 加入适量的去离子水搅拌 2 h, 随后缓慢加入硝酸并加以剧烈搅拌, 调节 $pH=3$, 陈化过夜, 最后在烘箱中 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 马弗炉中 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h。根据制备方法的不同, 分别标记样品为 Impregnation method、Precipitation method、Peptizing method。

1.2.2 不同锆源和铝源的 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物制备

以硝酸氧锆、醋酸锆、硝酸锆为锆源, 硝酸铝、拟薄水铝石为铝源, 采用共沉淀法制备质量比 $ZrO_2:Al_2O_3=10:90$ 的 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物。具体步骤为: 按计量称取一定锆前驱体, 加适量的去离子水溶解, 再加入一定量的铝前驱体在室温下搅拌 2 h, 随后缓慢加入氨水并加以剧烈搅拌, 至 $pH=9$, 陈化过夜, 最后在烘箱中 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 马弗炉中 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h。根据不同的前驱体来源, 分别标记为 $ZrO(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$ 、 $Zr(CH_3COO)_4-Al(NO_3)_3$ 、 $Zr(NO_3)_4-Al(NO_3)_3$ 、 $Zr(NO_3)_4-AlOOH$ 。

1.2.3 不同组分配比的 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物制备

以硝酸锆为锆源、拟薄水铝石为铝源, 采用沉淀法制备质量比 $ZrO_2:Al_2O_3$ 等于 5:95、10:90、20:80、40:60、80:20 的不同组分配比 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物。具体步骤为: 按计量称取一定量的硝酸锆, 加适量的去离子水溶解, 再加入一定量的拟薄水铝石在室温下搅拌 2 h, 随后缓慢加入氨水并加以剧烈搅拌, 至 $pH=9$, 陈化过夜, 最后在烘箱中 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 马弗炉中 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h。根据不同的组分配比, 分别标记样品为 $ZrO_2(5\%)-Al_2O_3$ 、 $ZrO_2(10\%)-Al_2O_3$ 、 $ZrO_2(20\%)-Al_2O_3$ 、 $ZrO_2(40\%)-Al_2O_3$ 、 $ZrO_2(80\%)-Al_2O_3$ 。

1.3 催化剂制备

以所制得的 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物为载体, 以硝酸钯为 Pd 前驱体, 采用等体积浸渍法制备 Pd 质量分数为 1.5% 的 $Pd/ZrO_2-Al_2O_3$ 催化剂。浸渍后在室温下放置过夜, 然后放入烘箱中 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 最后在马弗炉中 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h。

1.4 催化剂反应活性评价

催化剂反应活性评价在连续微型反应的一套自组装的多路固定床上进行。粉末催化剂压片过筛, 称取 0.5 g 粒度 $246\sim 420\text{ }\mu\text{m}$ ($60\sim 40$ 目) 的催化剂作为介质进行测试。在催化反应活性评价前, 先用反应配气升温到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 进行预处理, 再降温至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 开始催化剂反应活性评价。反应配气组成为 $0.1\% CH_4$, $0.03\% CO$, $0.01\% NO_x$, $7\% CO_2$, $10\% O_2$, $10\% H_2O$, N_2 为平衡气。反应空速为 $80\ 000\text{ h}^{-1}$, 反应温度范围为 $150\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 。借助 MKS 2030 傅里叶红外光谱多组分气体在线分析仪检测反应前后的 CH_4 浓度, 采用 T_{50} (CH_4 转化效率为 50% 时对应的温度) 和 T_{90} (CH_4 转化效率为 90% 时对应的温度) 来对比催化剂的反应活性。

1.5 载体和催化剂表征

低温 N_2 吸附采用 Quantachrome 公司 NOVA2000 e 型物理吸附仪, 样品测试前在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空条件下脱气处理 30 min, 然后在 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 下对测试样品进行测试。XRD 表征采用日本理学 D/MX2000 型全自动 X 射线衍射仪, 管电压 36 kV , 管电流 30 mA , 辐射源 $Cu\ K\alpha$, 波长为 0.154 nm , 扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$, 步长 0.02° , 扫描速度 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。CO 脉冲吸附采用 Quantachrome 公司 CHEMBET3000 型化学吸附仪。首先将样品于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下, H_2/He 还原处理 2 h, 所用气体流速为 $75\text{ mL}/\text{min}$, 之后切换成纯 He, 以吹扫催化剂表面吸附或残留的 H_2 , 待反应炉温降至 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温保持 30 min, 之后脉冲注入高纯 CO, 用 TCD 记录催化剂对 CO 的吸附峰变化, 直到吸附峰形保持不变为止。计算时假定 Pd 对 CO 为单分子吸附, 以 CO/Pd 原子摩尔比为 1:1 来计算催化剂中贵金属 Pd 的分散度。

2 结果与讨论

2.1 ZrO₂-Al₂O₃ 制备方法对催化剂反应活性的影响

不同制备方法合成的 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物负载 Pd 之后的甲烷催化转化活性如图 1 所示。由图可见, 在浸渍法、沉淀法、胶溶法 3 种制备方法中, 以沉淀法制备的 ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的起燃温度 (T_{50}) 和完全转化温度 (T_{90}) 最低, 浸渍法次之, 胶溶法最高。

催化剂甲烷转化活性随 ZrO₂-Al₂O₃ 制备方法的不同而呈现较大差异的主要原因可以从 Pd 的分散度分析中得到解释。如表 1 所示, 3 种制备方法中, 以沉淀法制备的 ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的 Pd 分散度最高, 浸渍法次之, 胶溶法最低。这与不同制备方法制备的 ZrO₂-Al₂O₃ 负载 Pd 催化剂的甲烷催化转化活性完全一致。根据催化剂活性中心理论, 催化剂分散度越高, 暴露的活性位点越多, 与反应气体接触的机率越大, 转化效率也越高^[7]。而载体高的比表面积、大的孔容和孔径有利于负载型催化剂制备过程中活性金属高效分散。这也可以从表 1 的孔结构表征数据中得到印证。

2.2 锆源和铝源对催化剂反应活性的影响

前驱体的种类对催化剂的结构和性能有着重要影响^[18,19]。不同锆源和铝源合成的 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物负载 Pd 之后的甲烷催化转化活性如图 2 所示。从图可

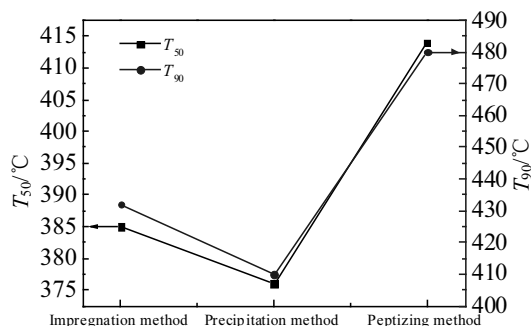


图 1 不同制备方法合成的 ZrO₂-Al₂O₃ 载体催化剂的甲烷转化活性

Fig.1 Methane conversion activity of ZrO₂-Al₂O₃ supported catalysts prepared by different methods

表 1 不同制备方法合成的 ZrO₂-Al₂O₃ 及催化剂的结构分析

Table 1 Structural analysis of ZrO₂-Al₂O₃ and its catalysts prepared by different methods

| Sample | $S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ | Pore volume/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ | Pore diameter/nm | Dispersion/ % |
|----------------------|---|---|------------------|------------------|
| Impregnation method | 200 | 0.48 | 6.0 | 18.5 |
| Precipitation method | 218 | 0.48 | 7.6 | 23.1 |
| Peptizing method | 164 | 0.27 | 4.6 | 12.0 |

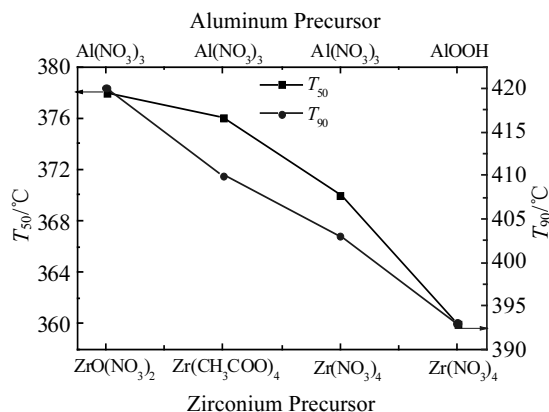


图 2 不同锆源和铝源合成的 ZrO₂-Al₂O₃ 载体催化剂的甲烷转化活性

Fig.2 Methane conversion activity of ZrO₂-Al₂O₃ supported catalysts prepared by different zirconium precursors and aluminum precursors

以看出, 当以硝酸铝为铝源, 对硝酸氧锆、醋酸锆、硝酸锆进行优选时, 以硝酸锆为锆源制备的催化剂 T_{50} 和 T_{90} 最低, 催化活性最好; 当以硝酸锆为锆源, 对硝酸铝和拟薄水铝石时行优选时, 以拟薄水铝石为铝源制备的催化剂 T_{50} 和 T_{90} 最低, 催化活性最好。

为确认锆源和铝源对 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物物相结构的影响, 对其进行了 XRD 表征, 结果如图 3 所示。由图可见, 各样品均只有 γ -Al₂O₃ 的特征衍射峰, 并未呈现 ZrO₂ 或 ZrO₂-Al₂O₃ 固溶体的特征峰。说明低含量的 ZrO₂ 掺杂, 其与 Al₂O₃ 在微观尺度复合均匀, 并不影响 Al₂O₃ 的物相结构。不同锆源和铝源合成的 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物的结构 (低温 N₂ 吸附) 表征, 如表 2 所示。从表 2 可以看出, ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物的比表面积从大到小顺序依次为 Zr(NO₃)₄-AlOOH > Zr(NO₃)₄-Al(NO₃)₃ > Zr(CH₃COO)₄-Al(NO₃)₃ > ZrO(NO₃)₂-Al(NO₃)₃, 这与其负载催化剂的甲烷催化转化活性顺序完全一致, 说明大的比表面积或通过促进 Pd 分散或通过提升传质效率提升了催化剂催化转化活性。

2.3 组分配比对催化剂反应活性的影响

不同组分配比合成的 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物负载 Pd 之后的甲烷催化转化活性如图 4 所示。由图可见, 不同组分配比 Pd/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的活性随着 ZrO₂ 含量的增加先增大后减小, 以 Pd/ZrO₂(10%)-Al₂O₃ 催化剂的甲烷氧化活性最高。这与本课题组前期 Pt/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的氧化活性呈现出了较大差异^[16]。前期研究显示, 在系列不同质量比的 Pt/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂中, 以 Pd/ZrO₂(40%)-Al₂O₃ 催化剂的 C₃H₆ 和 CO 氧化活性最为

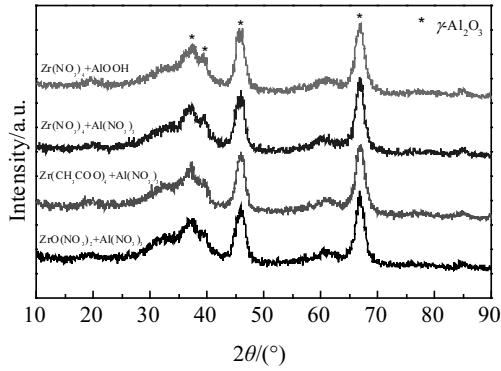


图 3 不同锆源和铝源合成的 ZrO₂-Al₂O₃ 的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of ZrO₂-Al₂O₃ prepared by different zirconium and aluminum precursors

表 2 不同锆源和铝源合成的 ZrO₂-Al₂O₃ 的结构分析

Table 2 Structural analysis of ZrO₂-Al₂O₃ prepared by different zirconium and aluminum precursors

| Sample | S _{BET} / m ² ·g ⁻¹ | Pore volume/ mL·g ⁻¹ | Pore diameter/ nm |
|---|---|------------------------------------|----------------------|
| ZrO(NO ₃) ₂ -Al(NO ₃) ₃ | 190 | 0.36 | 7.4 |
| Zr(CH ₃ COO) ₄ -Al(NO ₃) ₃ | 195 | 0.34 | 7.0 |
| Zr(NO ₃) ₄ -Al(NO ₃) ₃ | 200 | 0.35 | 7.0 |
| Zr(NO ₃) ₄ -Al(OH) ₃ | 232 | 0.48 | 7.6 |

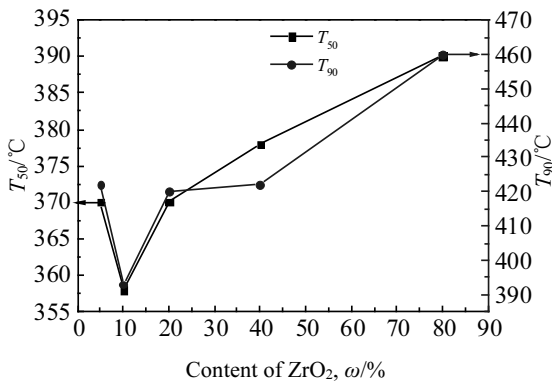


图 4 不同组分配比合成的 ZrO₂-Al₂O₃ 载体催化剂的甲烷转化活性

Fig.4 Methane conversion activity of ZrO₂-Al₂O₃ supported catalysts prepared by different proportions

优异。为洞悉 ZrO₂-Al₂O₃ 的不同组分配比对 Pd 催化剂的甲烷氧化活性影响,对催化剂进行了结构分析。

取 Pd/ZrO₂(10%)-Al₂O₃ 和 Pd/ZrO₂(40%)-Al₂O₃ 催化剂进行物相结构分析,结果如图 5 所示。由图可见, Pd/ZrO₂(10%)-Al₂O₃ 催化剂只有 γ-Al₂O₃ 的特征衍射峰,而 Pd/ZrO₂(40%)-Al₂O₃ 催化剂同时伴有 γ-Al₂O₃ 和 Al_xZr_{1-x}O_y 固溶体的特征衍射峰。说明 Al_xZr_{1-x}O_y 固溶体

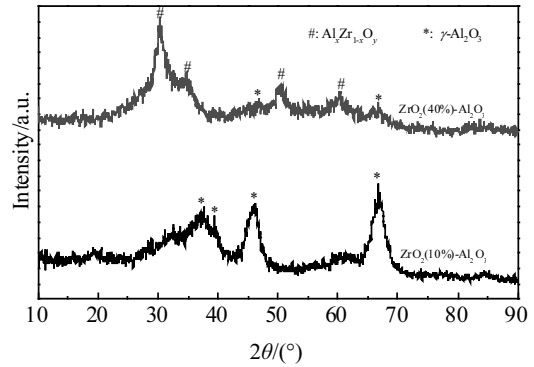


图 5 Pd/ZrO₂(10%)-Al₂O₃ 和 Pd/ZrO₂(40%)-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of Pd/ZrO₂(10%)-Al₂O₃ and Pd/ZrO₂(40%)-Al₂O₃ catalyst

表 3 不同组分配比合成的 ZrO₂-Al₂O₃ 及催化剂的结构分析

Table 3 Structural analysis of ZrO₂-Al₂O₃ and its catalysts prepared by different proportions

| Sample | S _{BET} / m ² ·g ⁻¹ | Pore volume/ mL·g ⁻¹ | Pore diameter/ nm | Dispersion/ % |
|---|---|------------------------------------|----------------------|------------------|
| ZrO ₂ (5%)-Al ₂ O ₃ | 202 | 0.59 | 7.4 | 18.6 |
| ZrO ₂ (10%)-Al ₂ O ₃ | 232 | 0.48 | 7.6 | 23.1 |
| ZrO ₂ (20%)-Al ₂ O ₃ | 213 | 0.44 | 6.8 | 21.5 |
| ZrO ₂ (40%)-Al ₂ O ₃ | 195 | 0.38 | 4.9 | 18.2 |
| ZrO ₂ (80%)-Al ₂ O ₃ | 145 | 0.21 | 4.2 | 12.8 |

物相并不直接有利于 Pd/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的甲烷转化或活化。而以上 2 种催化剂都未发现明显的 Pd 或 PdO 的特征衍射峰,说明 ZrO₂-Al₂O₃ 载体上 Pd 分散状态良好。为定量分析系列不同组分配比催化剂上的 Pd 颗粒分散状态,对其进行结构(CO 脉冲吸附)表征,结果如表 3 所示。由表 3 可见,系列催化剂的 Pd 颗粒分散顺序由大到小依次为 Pd/ZrO₂(10%)-Al₂O₃>Pd/ZrO₂(20%)-Al₂O₃>Pd/ZrO₂(5%)-Al₂O₃>Pd/ZrO₂(40%)-Al₂O₃>Pd/ZrO₂(80%)-Al₂O₃。这与催化剂的甲烷催化转化活性顺序一致,说明在不同组分配比的 Pd/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂上活性相的分散状态是决定催化剂性能的关键因素。而表 3 中 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物的比表面积、孔容、孔径顺序与分散度、催化剂活性顺序也完全一致。这说明 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物大的比表面积、孔容、孔径通过促进活性相的分散,来提升 Pd/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的甲烷转化活性。

3 结 论

1) 选用硝酸锆为锆源、拟薄水铝石为铝源,采用沉淀法制备的 ZrO₂(10%)-Al₂O₃ 载体负载 Pd 之后,可获得优异的甲烷氧化活性,具备 NGV 尾气净化能力,并且该原材料来源易得,价格便宜,制备方法简单,适合产

业化放大生产。

2) ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物的比表面积、孔容、孔径直接影响着 Pd/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂上活性相的分散状态, 间接影响着 Pd/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的甲烷催化转化活性。

参考文献 References

- [1] Petrov A W, Davide F, Frank K *et al.* *Nature Communications*[J], 2018, 9(1): 2545
- [2] Zheng T, He J, Xia W *et al.* *Catalysis Communications*[J], 2015, 71: 51
- [3] Cargnello M, Delgado Jaen J J, Hernandez Garrido J C *et al.* *Science*[J], 2012, 337(6059): 713
- [4] Lou Y, Ma J, Hu W *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2016, 6(12): 8127
- [5] Du Junchen(杜君臣), Chang Shiyong(常仕英), Huang Weiqiang(黄卫强) *et al.* *Journal of Molecular Catalysis (China)*(分子催化)[J], 2015, 29(5): 23
- [6] Sekizawa K, Widjaja H, Maeda S *et al.* *Catalysis Today*[J], 2000, 59(1-2): 69
- [7] Long Enyan(龙恩艳), Wang Yun(王云), Zhang Xiaoyu(张晓玉) *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2010, 31(3): 313
- [8] Yuan Qiang(袁强), Yang Lefu(杨乐夫), Shi Chunkai(史春开) *et al.* *Journal of Xiamen University, Natural Science*(厦门大学学报, 自然科学版)[J], 2002, 41(2): 199
- [9] Wang Yun(王云), Tang Shiyun(唐石云), Long Enyan(龙恩艳) *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2011, 32(2): 303
- [10] Shang H, Wang Y, Gong M *et al.* *Journal of Natural Gas Chemistry*[J], 2012, 21(4): 393
- [11] Gélín P, Primet M. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2002, 39(1): 1
- [12] Chin Y H, Buda C, Neurock M *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 135(41): 15 425
- [13] Chin Y H, Buda C, Neurock M *et al.* *Journal of Catalysis*[J], 2011, 283(1): 10
- [14] Nilsson J, Carlsson P A, Fouladvand S *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2015, 5(4): 2481
- [15] Du Junchen(杜君臣), Zhao Yongyan(赵永彦), Xia Wenzheng(夏文正) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(9): 2210
- [16] Du Junchen(杜君臣), Ma Jiangli(马江丽), Wang Fengjun(王凤军) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2018, 34(4): 800
- [17] Lin J, Wang X, Zhang T. *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2016, 37(11): 1805
- [18] Han Yi(韩毅), Shi Yunbao(史运宝), Ma Xinsheng(马新胜) *et al.* *Journal of the Chinese Society of Rare Earth*(中国稀土学报)[J], 2013, 31(2): 222
- [19] Chen S, Yao Y, Li L *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2012, 33(11-12): 1762

Effect of Support Preparation on CH₄ Conversion Activity over Pd/ZrO₂-Al₂O₃ Catalysts

Du Junchen^{1,2}, Yang Haiqiong², Zhang Aimin², Guo Miaoxin², Zheng Tingting²,
Zhao Yunkun², Luo Yongming¹, Huang Weiqiang²

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

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

Abstract: In order to promote the practical application of ZrO₂-Al₂O₃ in the catalyst for natural gas vehicle exhaust purification, and to clarify the mechanism of the influence of preparation conditions on the conversion activity of the supported catalyst, the Pd/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts supported by ZrO₂-Al₂O₃ composite oxides were prepared. The influence of the preparation of ZrO₂-Al₂O₃ composite oxides on the low temperature CH₄ oxidation activity of the catalysts were studied in a continuous flow fixed bed reactor. The results show that the precipitation method can improve the activity of catalyst more effectively than the impregnation method and the peptizing method. When Zr(NO₃)₄ is used as the zirconium precursor and boehmite as the aluminum precursor, high catalytic activity can be obtained. The activity of ω(ZrO₂):ω(Al₂O₃)=10:90 is the highest in the series of catalysts with different proportions. The structure characterization of XRD, N₂ adsorption-desorption and CO pulse adsorption shows that the large specific surface area, pore volume and pore diameter of ZrO₂-Al₂O₃ composite oxides are the key factors to promote the dispersion of noble metal Pd and the conversion activity of catalyst CH₄ at low temperature.

Key words: Pd-based catalyst; ZrO₂-Al₂O₃; CH₄ conversion; size effect; exhaust purification

Corresponding author: Luo Yongming, Ph. D., Professor, Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, P. R. China, Tel: 0086-871-65103845, E-mail: environcatalysis@kust.edu.cn