

汽车排气净化的蜂窝型多孔陶瓷载体的研制

邱志光 叶尤楠 张 志

(北京工业大学)

催化燃烧是五十年代以后发展起来的新技术。由于反应是在催化剂存在的条件下进行,它与直接燃烧相比,具有起燃温度低,效能高,燃烧速度快等优点。

最近国外催化燃烧已广泛用于汽车排气的净化。汽车尾气中烃类和一氧化碳通过装在排气管道中催化净化装置进行燃烧而成为无害的 CO_2 和 H_2O 。本文介绍的是净化装置中蜂窝型催化剂的载体材质和制作工艺,并初步探讨影响载体性能、结构和制作工艺的因素。

一、典型瓷料配方与工艺

1. 多孔陶瓷形成的基本原理

根据近年来国外技术资料报导^[1],我们决定选用多孔陶瓷作为蜂窝型催化剂载体,并在其上浸涂活性氧化铝^[2]以改进陶瓷性能,最后,在氧化铝的表面上浸涂多组份的催化活性物质。

我们试制的蜂窝状多孔陶瓷载体是属于微孔($20-0.2\mu$)刚玉质制品($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主晶相)。从陶瓷的显微结构上看,这些多孔瓷是由骨料颗粒、结合剂、气孔三部分构成。颗粒在一定的堆积方式下存在着颗粒间隙,结合剂在高温时为液态,湿润并包围着骨料颗粒,在毛细管的作用下流入间隙但并不充满间隙,这样就形成了一个连续整体具有一定强度和一定孔隙率的多孔陶瓷(见图1)。

2. 成型工艺的选择

制造具有微孔结构的蜂窝状多孔陶瓷可以有多种不同的工艺方法^[3],如注浆、挤压、热压铸、热浇注及纸型浸涂等。因为我们需要研制的陶瓷载体是形状复杂的大型薄壁蜂窝状制品,选用的配料中瘠性骨料较多,粘合剂含量低,可塑性较差。采用热压铸或热浇注较为适宜,尤其是热浇注法,所需工艺设备少,模具简单,操作简便,所以我们决定采用热浇注工艺试制蜂窝状陶瓷载体。

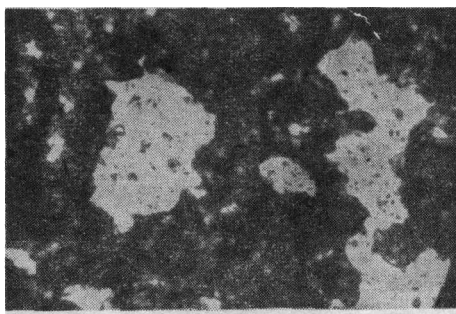


图1 多孔陶瓷显微结构图(平行偏光)×240

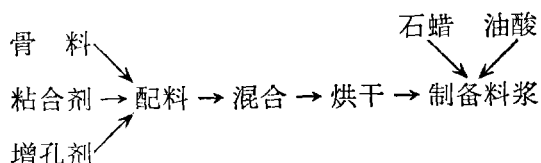
3. 典型瓷料配方

多孔陶瓷载体为刚玉质($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)制品,其配方如下(CS_2):

280# $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	(重量百分比)	60%
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(重量百分比)	20%
粘土	(重量百分比)	20%
石蜡	(外加)	25%
油酸	(外加)	7%

4. 制作工艺

(1) 工艺流程



→快速搅拌→料浆除泡均化→注塑
→冷却→脱模→半成品加工
→装钵埋烧→烧成

(2) 工艺简要说明

按配比称料并进行充分混合,而后将混合料放在烘箱内烘干,温度保持在 120°C ,水分控制在 $0.3-0.5\%$ 以下。陶瓷粉料干燥后,加入熔蜡,并进行快速搅拌 $10-15$ 分钟(转速 460 转/分),除泡、均化后即可注塑。注塑工艺参数:

料浆温度	$110-115^{\circ}\text{C}$
模具预热	$65-70^{\circ}\text{C}$
脱模剂	硅油或真空泵油
模具冷却	水淋

为使制品有足够的机械强度和多孔的特性,在蜂窝状陶瓷载体热浇注成型时,在半成品中除了加入石蜡、油酸和有机质外,还需加入少量的木炭粉等有机易燃物。

脱模后的蜡质半成品需埋在填料中烧成,填料的作用一是吸收坯体中的石蜡,二是支撑坯体以免变形。实践证明,煅烧的工业氧化铝粉熔点较高、不易成块、流动性好,用它作为填料较为合适。

为取得优质的多孔陶瓷载体,需根据陶瓷载体内各组分在不同温度下所发生的物理化学变化来决定烧成工艺参数,如升温速度,

烧成温度,时间,以及气氛,冷却速度。因蜡质半成品中有 25% 石蜡,所以在烧成的最初阶段,必需缓慢升温。经过实践确定了以下几条烧成曲线(见图 2、3、4)。

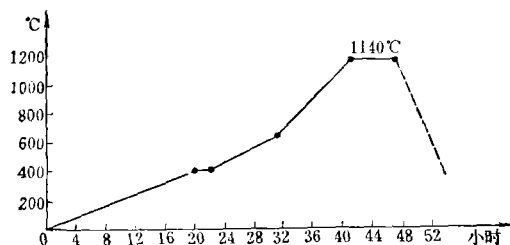


图 3 CS_2i 排蜡升温曲线(蜂窝载体)

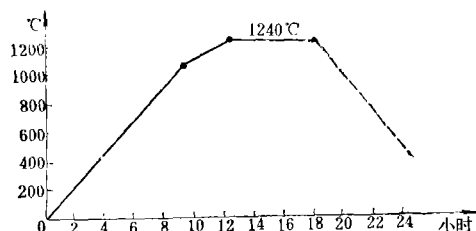


图 4 CS_2i 大蜂窝载体烧成曲线

二、载体表面处理工艺

为了改善蜂窝状陶瓷载体的表面吸附性,充份提高催化剂的催化活性,必须在低表面积的陶瓷载体上复盖一层高比表面积的涂层材料。氧化铝是一种较好的涂层材料。关于氧化铝的载附方法曾有许多报导^[4],有采用以醋酸打浆的氢氧化铝假溶胶,有用氨中和硝酸铝或氯化铝所得碱式硝酸铝或碱式氯化铝溶胶等。我们是采用铝盐溶液浸渍金属铝制得的溶胶。

1. 胶体溶液的制备

在室温下将 240 克 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 600 毫升蒸馏水中,而后投入 60 克粒状金属铝,静置 $8-16$ 小时。由于 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与金属铝发生反应,溶液温度升高到 $35-45^{\circ}\text{C}$ 。然后在热板上加热并进行快速搅拌,温度保持在 $85-95^{\circ}\text{C}$,加热 $6-8$ 小时后再补充加入 60 克粒状金属铝,直到全部金属铝反应完,整

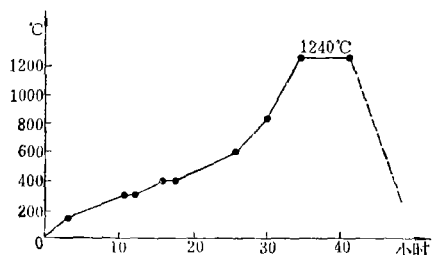


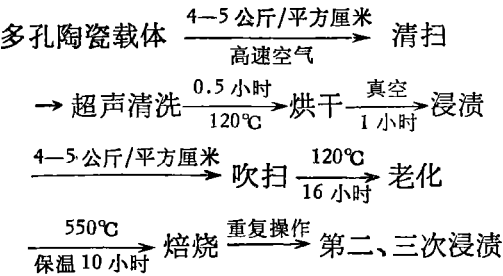
图 2 CS_2i 试样烧成曲线(一次烧成)

个周期约需 40—50 小时。制得的溶液冷至室温，用蒸馏水稀释到 800 毫升。溶胶呈土黄色，比重 1.3—1.4 克/立方厘米，pH 值控制在 3.3—3.8。溶胶的组成（重量百分数）为：水（H₂O）75—79%；铝（Al）15—13%；氯（Cl₂）10—8%。

(2) 蜂窝载体的浸渍工艺

为使铝溶胶更好地、均匀地浸涂在载体上，在浸渍前需将上述溶胶用有机胺处理。处理方法是：将一定量的乌洛托品（即六次甲基撑四胺，简称 HMT），加入到蒸馏水中配制成浓度为 20—30%（重量百分比）的 HMT 溶液，将溶胶和 HMT 溶液分别放入冰箱中冷却[溶胶与 HMT 之体积比为（1.3—1.8）：1]，若干小时后，二者即可进行充分混合，所得混合液即可作浸渍用材料。（其时混合液的重量百分组成约为：H₂O 73%；Al 8.7%；Cl₂ 5.8%；HMT 12%。）

载体的浸渍工艺流程如下：



三、性能测试结果

1. 蜂窝状多孔陶瓷载体的物理性能

外形为椭圆柱体，尺寸约 190 × 110 ×

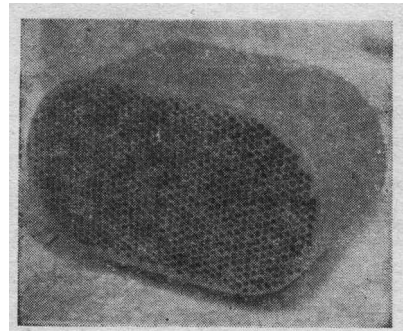


图 5 蜂窝型多孔陶瓷载体

100 毫米，蜂窝通孔为直径 3.5 毫米平行圆孔，孔道壁厚约 1 毫米。（见照片）

物理性能见表 1。

表 1 蜂窝型多孔陶瓷载体各项性能

技术性能	指 标	单 位	备 注
体积	1830	立方厘米	
容重	0.61	克/立方厘米	
比重	1.34	克/立方厘米	
收缩率	1.1—1.3	%	总收缩量
自由载面	42	%	流通载面
几何外表面	0.52	平方米/升	
比表面积	20.1	平方米/克	浸渍三次
吸水率	25.4	%	
气孔率	48	%	
耐压强度	300—350	公斤/平方厘米	φ21 (毫米) 小蜂窝

2. 蜂窝多孔陶瓷载体催化剂的活性试验

按上述组分和工艺制成的 φ21 毫米圆柱状蜂窝型载体（通孔直径 3 毫米）浸上含混合稀土的多组份催化活性物质，其组份为混合轻稀土；Cu、Ni、Mn；Pd，在下列条件下进行催化活性评价试验，结果见表 2。

表 2 CS₂ 小蜂窝活性评价试验结果

温 度 (°C)	反应前 CO (%)	反应后 CO (%)	转 化 率
102	4.25	4.25	0
104		4.0	5.9
110		3.75	11.8
118		3.60	15.3
123		3.50	17.7
130		3.38	22.3
140		3.25	23.5
150		3.0	29.4
160		2.25	47.0
167		1.80	57.6
180		0.75	82.3
190		0.38	91.0
200		0.125	97.3
210		0	100

CS₂ 蜂窝型多孔陶瓷载体

空气流量 0.1 平方米/小时

空速 4000 毫升/小时

气体成分 一氧化碳
催化剂量 65—70 毫米(床层厚度)
分析仪器 QCS-04 型红外分析仪

由表 2 可知,用多孔陶瓷载体制成的蜂窝型多组份催化剂,低温活性高,净化效果好。当 CO 温度处在 200—210℃ 范围内,净化率最高可达 100%。

用蜂窝型多孔陶瓷载体制成的车用蜂窝状催化剂(如图 5)在长春汽车研究所红旗发动机上进行了台架试验。结果表明,在发动机的各种情况下,转化率都比较高,尤其在怠速阶段净化效果更为显著,CO 的转化率在 97% 以上,HC 的转化率也超过 90%。

四、结果的分析与讨论

1. 材质的选择对多孔陶瓷载体性能的影响

对车用催化剂载体的要求是耐高温,耐磨损,强度高,抗热冲击并具有一定孔结构和相当大的比表面。可用作此种载体的材料很多,国外常用的有氧化铝、堇青石、硅线石、氧化锆和其它一些具有低的热膨胀系数和高的耐热性材料^[5]。目前国内一般采用七五瓷作为载体的材料,它的缺点是为了提高强度必须提高烧结温度,而提高烧结温度,就不能获得更高的气孔率。如上所述,我们选用粒径相同的刚玉砂作为骨料颗粒,以低熔点矿物

作为粘合剂,并掺加适量的增孔剂制成多孔陶瓷载体。这样,载体的多孔结构不是通过降低烧结温度而获得,而是由等径颗粒的堆积方式,粘合剂和增孔剂种类和数量来决定。多孔陶瓷载体和七五瓷载体的性能对比见表 3。

2. 影响多孔特性和强度的因素

国内有关资料介绍,骨料颗粒越粗,多孔陶瓷气孔率下降,孔径增大,强度降低。我们的试验结果也证实了以上结论(见表 4)。

由表 5 可知,随着烧成温度的提高,载体的强度有所增加而气孔率则减小。

3. 溶胶的类型、比重和浸渍次数对涂层性能的影响见表 6、表 7。

由表 6、7 可知,用铝盐浸渍金属铝制成的溶胶性能最佳。其一性能稳定,长时间存放,不产生凝聚,其二提供了一个相当大的比表面积。

比表面大的原因与以下二个因素有关。

(1) 表面涂层的结晶相

浸涂在载体上的氢氧化铝溶胶经 540—550℃ 焙烧后得到了其脱水产物氧化铝。通过对母体氢氧化铝溶胶进行差热分析及对其脱水产物进行 X 射线衍射分析(见图 6、图 7)表明,铝溶胶不是单一晶相,而是湃铝石(β - $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)和胶态一水软铝石($Al_2O_3 \cdot H_2O$)的混合物。它们的热转变程序分别如

表 3 多孔陶瓷载体和七五瓷载体的性能对比

	烧成温度 (℃)	吸水率 (%)	气孔率 (%)	强度 (公斤/平方厘米)	备 注
CS2 ₁	1200—1250	25.4	48	>300	φ21 小蜂窝试样
75 瓷	1000	10	30	<130	

表 4 颗粒大小对气孔率的影响

试样号	粒 径 (μ)	吸水率(%)	气孔率(%)	平均孔径
2 [#]	180 [#] (60—80μ)	28	50	17
3 [#]	280 [#] (40—50μ)	31	>53	9

注: 2[#]、3[#] 试样均有 80% 刚玉砂、20% 粘合剂、5% 木碳粉, 烧成温度 1200—1250℃

表 5 烧成温度对气孔率和强度的影响

性能指标 温度及保温时间	吸水率(%)	气孔率	强 度	备 注
1300℃ (3 小时)	22	41.5	最 好	试样均采用一次烧成
1240℃ (6 小时)	25	48	较 好	
1200℃ (6 小时)	32	52	很 差	

表 6

性 能 溶 胶 类 型	比 表 面* (平方米/克)	溶 胶 稳 定 性	Al ₂ O ₃ 浓度 (重量百分比)
铝盐浸渍金属铝的氢氧化铝溶胶	20.1	存放半年以上仍保持稳定	> 10
氨中和铝盐的碱式铝盐溶胶	13.6	一 般	< 8
用醋酸打浆的氢氧化铝假溶胶	2.4—3	很差, 存放几天即出现沉淀	2—3

* 比表面采用 BC-1 型比表面测定仪, 蜂窝载体试样浸泡三次吸水率均为 25%, 比表面由北京化工研究院一室分析组测定。

表 7

比 重 克/立方厘米		1.318 (1# 溶 胶)		1.36—1.37 (2# 溶 胶)	
试 样	浸 渍 次 数	比 表 面 (平方米/克)	载附量(%)	比 表 面 (平方米/克)	载附量(%)
多孔陶瓷	二 次	12.4—13.6	10.1	17.9	12.5
CS2 ₁ (小蜂窝)	三 次	17.9—18.2	14.5	17.9—20.1	17.2

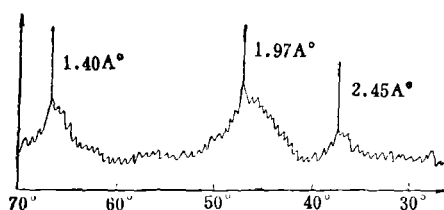
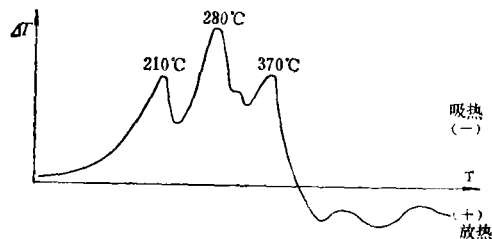
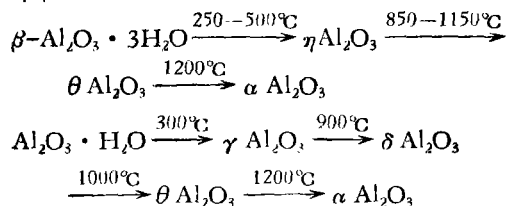
图 6 金属铝溶胶脱水产物 X 光衍射图采用 CuK α X 光法测得

图 7 金属铝溶胶差热曲线图

下:



由上可知, 溶胶经焙烧后得到的脱水产

物是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的混合物。这两种晶态氧化铝通常称为活性氧化铝, 是一种多孔性高分散度的物料, 有很大的比表面积 (300—400 米²/克)

(2) 表面涂层载附量

由表 7 可见, 适当增加溶胶比重, 能增加
(下转第 78 页)

1979—1980 年冬季北京降水的酸度

赵 殿 五

(中国科学院环境化学研究所)

在 1979—1980 年的冬季,我们试测了北京降水的酸度,其主要结果见附表。

由所得结果可见,整个冬季采暖期降水的 pH 值,除一次外,全部在 6 以上。未受污

染的天然降水,其酸度最高可达 pH5.6^[1]。这表明,尽管当前北京冬季二氧化硫水平很高,但降水并非酸性,而是接近中性。入夏以来的测定结果与此相近。

表 1 酸度计测定记录

时 间	降 水	pH	地 点	说 明
1979.11.3	雨	6.4*	阜成门附近	非采暖期,附近无烟源
1979.11.9	雨	6.2*	阜成门附近	非采暖期,附近无烟源
1980.2.18	雪	6.29	西 苑	采暖期,附近无烟源
1980.2.18	雪	7.17	环 化 所	采暖期,较远有烟源
1980.2.25, 7:30	雪	7.30	阜成门附近	采暖期,附近有烟源
9:30	雪	7.08	阜成门附近	采暖期,附近有烟源
12:00	雪	6.64	阜成门远近	采暖期,附近有烟源
1980.2.25	雪	6.25	环 化 所	采暖期,附近有烟源
1980.2.25	雪	6.8	环 化 所	采暖期,较远有烟源
1980.3.8	雨	6.94	环 化 所	采暖期,附近有烟源
1980.3.10	雨	5.5	阜成门附近	采暖期,附近有烟源
1980.3.10	雪	6.4	环 化 所	采暖期,附近有烟源

* 用精密试纸(上海试剂三厂)测定。

根据国外的研究结果看,酸雨的形成机制很复杂。降水的酸性虽主要由燃烧排放的二氧化硫所造成,但与其他因素如飘尘等也有很大关系。而且一地的酸雨可能是远处飘来的气团所形成^[2]。日本在二氧化硫污染的高峰时期未出现酸雨,据认为是当时飘尘量很高,酸被中和了的缘故^[3]。北京当前可能也是这种情况。

此次测定是很粗略的,尚不能说明多少

(上接第 42 页)

载体表面的活性氧化铝含量,从而提高载体的比表面积。

参 考 资 料

[1] 音马敏,セラミックス,觸媒担体における気孔,10,

问题。不过,也许提出了一个值得我们研究的环境科学问题: 我国的降水是否受到污染? 今后将会如何发展?

参 考 文 献

- [1] Likens, G. E., *Acid Precipitation*, C & EN, 1976. 11. 22, p. 25.
- [2] Wolff, G. T., *The Question of Sulfates*, JAPCA, 29, 1 (1979).
- [3] 大平俊男, いわゆる酸性雨被害の考察, 公害と対策, 1977.10.
- [4] 美国专利 3870545 (1975).
- [5] 中川等, セラミックス, 公開特許からながめたセラミックスハニカムについて, 10, 12, 958 (1975).
- [6] 邮电 514 厂等, 环境科学, 3, 17 (1977).
- [7] 英国专利 1402960.