新型汽车尾气净化催化剂的研究*

谭宇新 黄传荣 甘世凡 王永刚

(华南理工大学化工系, 广州 510641)

摘要 研究 La-Co-Cu-Mn-Ce-Pd 催化剂的活性和热稳定性. 结果表明, 该催化剂具有低温活性良好、活性高以及热稳定性好的性能特点. 对 CO、HC 氧化的 $T_{50\%}$ 和 $T_{100\%}$ 分别约为 182℃、238℃和 240℃、265℃. 催化剂表面组分发生强相互作用形成 3 种活性中心, 是催化剂低的起燃温度、高活性的原因. 催化剂高温处理后未发生烧结, 活性未下降, 热稳定性良好.

关键词 汽车排气, 新型催化剂, 催化剂性能, 起燃温度, 热稳定性.

Research on a New Type of Catalyst for Automobile Exhaust Control

Tan Yuxin Huang Chuanrong Gan Shifan Wang Yonggang

(Chemical Engineering Department, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The catalytic activity and thermal durability of La-Co-Cu-Mn-Ce-Pd catalyst were studied. The research has revealed that this catalyst has low light-off temperature, good catalytic activity and thermal durability. On this catalyst, the light-off temperatures of CO and HC are 182℃ and 230℃ and the complete oxide temperatures of them are 240℃ and 265℃ respectively. The strong interaction among the active components is responsible for the high activities and low light-off temperatures of the catalysts. There is no sintering on the catalyst after being processed at high temperatures.

Keywords automobile exhaust control, catalyst, catalytic performances, light-off temperature, thermal durability.

贵金属催化净化转化器存在着贵金属资源短缺的问题[1]. 稀土催化剂成本低, 但活性、选择性比贵金属催化剂差[2,3], 若能在稀土内部结合少量贵金属, 则既能提高活性和选择性, 又能大大减少贵金属的用量. 本研究以稀土元素 La, Ce 和过渡金属 Co, Cu, Mn 为主, 添加少量的贵金属 Pd 作为活性组分, 以自制胶粘剂把活性氧化铝均匀、牢固地涂敷在蜂窝状陶瓷堇青石上, 用浸渍法研制、筛选出具有高活性, 高热稳定性以及低的起燃温度的稀土催化剂. 汽车排气模拟气体为反应气, 系统研究测试催化剂上的 CO、HC 氧化活性、热稳定性.

1 试验

1.1 催化剂制备

以堇青石蜂窝状载体为第一载体, 用自行研制的胶粘剂涂上含有 CeO_2 的 γ-Al_2O_3 涂层, 经干燥、煅烧后, 制得含 CeO_2 的 γ-Al_2O_3 涂层载体. 将煅烧好的涂层载体首先浸入一定浓度的 La, Co, Mn, Cu 的硝酸盐混合溶液一定时间后, 取出干燥、煅烧. 然后再浸入 Pd 的硝酸盐溶液中, 再取出干燥、煅烧, 得到成品催化剂.

1.2 催化剂活性评价

以汽车排气模拟气体为反应气在装有 1ml 0.78—1.28mm 片状催化剂的连续流动固定床反应器中测试 CO、HC 氧化的活性. 佛山分析仪器厂提供测试原料气, 组成为 CO 1.59%; C_3H_8 87.9mg/L; C_3H_6 182.0mg/L; O_2 3.71%; 余下为 N_2. CO、HC 的浓度用气相色谱分析. 色谱柱分别为碳分子筛和涂渍有阿皮松 · M 的

* 国家教委自然科学基金资助项目(编号: 1997-118)
谭宇新: 男, 27 岁, 博士研究生
收稿日期: 1997-09-20

γ-Al_2O_3 柱.

1.3　催化剂表征分析

X-射线衍射(XRD)分析在日本理学 D/MAX-C 衍射系统上进行. 采用 CuK α 射线, 加速电压 40kV. 电镜扫描(SEM)采用日立公司的 S-550 型扫描电镜, 加速电压 20kV. 程序升温还原(TPR)采用美国 AMI-100 型多功能催化剂表征系统装置进行.

2　结果与讨论

2.1　催化剂对 CO、HC 的氧化活性

(1) 温度对 CO、HC 氧化活性的影响　在空速 20000h^{-1}条件下, 考察反应温度对反应物净化率的影响, 结果如图 1 所示. 在富氧条件下, 该催化剂对 CO、HC 的起燃温度和完全氧化温度分别为 182℃、238℃和 240℃、265℃. 说明该催化剂低温活性良好、活性高.

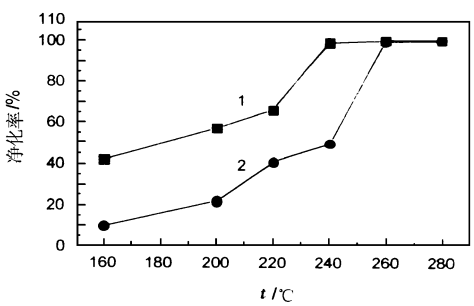

图 1　反应温度对 CO、HC 活性的影响(1. CO　2. HC)

(2) 空速对 CO、HC 活性的影响　汽车运行工况变化很大, 排气量的波动大, 要求催化剂能在较宽的空速范围内操作. 分别在 220℃和 240℃恒定温度下, 考察空速对催化剂上 CO 和 HC 净化率的影响, 结果如图 2 所示. 随空速从 10000h^{-1}增加到 30000h^{-1}, 该催化剂对 CO 和 HC 的净化率只下降了 4.8% 和 4.5% 左右. 说明该催化剂有较宽的空速操作范围, 操作弹性很好.

(3) 预还原对催化剂催化活性的影响　催化剂 b 为煅烧后, 在 400℃、70ml/min 流速的纯氢气流中还原 3h, 再参加反应; 催化剂 c 为煅烧后未预还原直接反应. 它们对 CO, HC 的催化活性如图 3、图 4 所示.

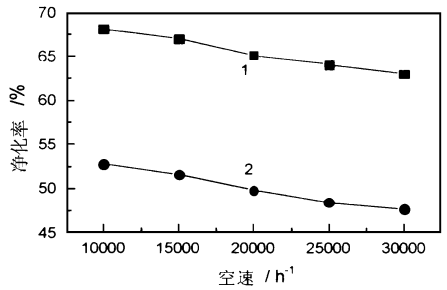

图 2　空速对 CO、HC 活性的影响(1. CO 220℃　2. HC 240℃)

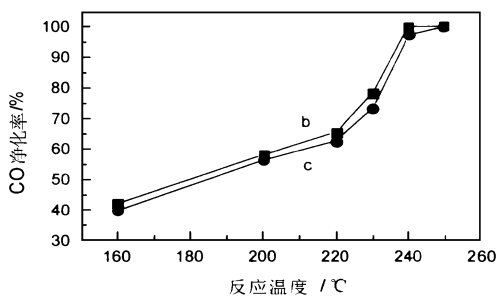

图 3　预还原对 CO 氧化活性的影响(b. 预还原　c. 未预还原)

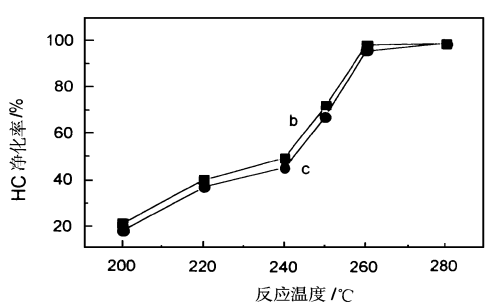

图 4　预还原对 HC 氧化活性的影响(b. 预还原　c. 未预还原)

图 3 和图 4 表明, 预还原处理后催化剂的催化活性明显要比未经预还原处理的催化剂高. 这可能是在富氧反应气氛下, 反应过程由 CO、HC 在催化剂上以正离子的形式吸附、活化为控制步骤. 所研制的催化剂中活性组分部分有可能以 MnO、CoO、Co_3O_4、CuO P 型半导体的形式存在, 以空穴导电. 催化剂经过氢还原后, 出现了氧空穴, 空穴的增加, 使导电率升高, 有利于接受 CO、HC 的电子, 从而有利于 CO、HC 在催化剂表面的吸附、活化. 由于催化剂活性组分 $LaCoO_3$(样品 XRD 测试中表明其存在)具有钙钛矿型结构, 容易出现缺陷构造. 钙

钛矿型结构的 La-Co-O 体系中 B 位高价钴离子的存在是决定其氧化催化功能的重要因素,而 B 位的高价是由于体系的空位造成的* . 经氢气预处理后可能造成 $LaCoO_{1-x}^{3+}Co_x^{2+}O_{3-x/2}$,具有氧空穴. 出现了形式价态为 Co^{2+}—Co^{3+} 的结构,使 $LaCoO_3$ 活性提高[4]. 另外,经氢气处理,活性较低的 PdO 变成活性较高的 Pd^0[5,6]. 这一点从催化剂处理前后表面颜色由棕黄色变成有些灰黑色也可看出.

(4) 少量贵金属 Pd 含量对催化剂活性的影响 研究表明: 贵金属 Pd 对 CO、HC 的氧化具有很高的催化活性,特别是对 HC 氧化活性更好[1]. 考察了 Pd 质量分数分别为 0.007%、0.010% 和0.018%的La-Co-Cu-Mn-Ce-Pd催化剂 d、e、f 的活性. 由表 1 看到: 不同 Pd 含量的 3 种催化剂对 CO 的催化活性, Pd 含量最高的 f 催化剂比 Pd 含量低的 e、d2 种催化剂在 230℃以下时活性要高, 230℃以后基本一样; 对 HC 的活性, 260℃以下, Pd 含量高的催化剂比 Pd 含量低的催化剂始终要高一些, 并且 e 和 f 的催化活性相差不远, 而较明显地比 d 的催化活性高. 由此可见, Pd 的存在更有利于 HC 在催化剂表面上的竞争吸附、活化和氧化. 当 Pd 量在催化剂表面达到一定浓度时, 继续增加其浓度, 对催化剂活性的提高不明显. 这可能是因为此时虽然其量增加, 但其分散度并未增加多少, 导致活性也增加不多.

2.2 催化剂热稳定性考察

表 **1** **Pd** 含量对催化剂氧化活性的影响/ %

催化剂	Pd 含量	不同温度下CO 净化率/ ℃					不同温度下HC 净化率/ ℃				
		160	200	220	230	240	200	220	240	260	280
d	0.007%	31.5	71.3	82.3	95.2	100	16.7	41.6	54.7	88.2	99.2
e	0.010%	37.8	75.4	85.5	97.1	100	20.2	45.1	58.6	96.2	100
f	0.018%	42.2	78.1	90.1	100	100	21.3	47.4	60.1	99	100

(1) 催化剂的热稳定性 把催化剂依次在 500℃, 700℃, 800℃, 900℃阶梯升温各灼烧 3h, 每 3h 通反应气 15min. 最后在空速 $20000h^{-1}$条件下测试阶梯升温处理前后催化剂的氧化活性, 结果如表 2 所示. 从表 2 可看出, 该催化剂经阶梯升温处理后, 对 CO、HC 的氧化活性基本不变, 还稍稍有些上升. 说明该催化剂具有很好的热稳定性.

(2) 催化剂表面形貌和体相结构 图 5 是该催化剂阶梯升温处理前后的 SEM 像, 2 者基本一样, 表明催化剂经高温反应后未发生粒子烧结. 可能是高熔点 Ce、La 在催化剂中的存在, 对活性组分起了良好的分散、隔离和稳定作用[7]. 催化剂表面是由凹凸不平的球状和块状的粒子拼接而成. 上面高度分散着一些小的粒子, 并有不少空隙. 由于表面的不平和带有空隙, 很容易在上面形成吸附反应的活性中心, 并且可以增大表面上小粒子的分散性, 使其不易扩散和迁移而导致粒子长大. 还能够增大活性组分与反应物接触的表面积, 有利于反应物分子在催化剂表面的吸附、活化和反应.

该催化剂阶梯升温处理前后的 XRD 结果显示: 处理前除了载体特征峰以外, 其它峰不明显, 出现较弱的 $LaCoO_3$ 和 $CuAl_2O_4$ 特征峰, 未发现 Pd 和其它元素的氧化物和化合物的特征峰. 这可能是活性组分担载量少的缘故. 还有部分活性组分可能以非晶态复合结构存在. 阶梯升温处理后的 XRD 图变化不大, 只是 $LaCoO_3$ 的特征峰稍有加强, $CuAl_2O_4$ 的峰变得更弱了, 并出现了弱的 MnO_2 特征峰. 说明在富氧反应气氛下, 随着温度的升高, 催化剂表面上部分 La、Co 继续反应生成 $LaCoO_3$. Cu、Mn 也有反应的趋势. 但在富氧条件下, 变化是向有利于催化剂活性增加的方向进行.

2.3 催化剂 TPR 研究

图 6 为样品催化剂阶梯升温处理前后的 TPR 图. 处理前的图中有 3 个峰, 最强峰出现在 310℃左右. 在它前面 275℃附近出现一肩峰. 约在550℃附近有一不明显的扁平峰. 这

* 臧希文等. 钙钛矿型催化活性材料与性能研究. 全国第五届稀土催化学术报告会论文, 1988

表 2　催化剂阶梯升温处理前后的热稳定性比较/%

催化剂阶梯升温	不同温度下 CO 净化率/℃						不同温度下 HC 净化率/℃					
	160	200	220	230	240	260	200	220	240	250	260	280
处理前	40.8	56.7	63.9	77.6	100	100	19.2	37.7	48.6	70.2	96.5	100
处理后	42.2	58.1	65.5	78.2	100	100	20.3	40.4	50.1	72.8	99.0	100

表明催化剂表面存在着金属间强相互作用, 形成了能提供 3 种不同的活性中心的复合结构. 考查催化剂的氧化活性随温度变化的活性曲线, 发现 275℃的肩峰与催化剂上 CO、HC 氧化的最高活性的温度度线相对应. 图上 120℃—270℃这段, 与 CO、HC 氧化活性随温度变化的活性曲线的变化趋势很一致. 这一活性中心, 正是该催化剂低的起燃温度和高活性的来源. 阶梯升温处理后的 TPR 图不同: 原来 275℃的肩峰变成了顶峰且稍向前移至 270℃左右, 还原温度下降, 有利于起燃温度的降低和氧化活性的提高. 这与前面阶梯升温处理后催化剂活性稍有升高相符. 而原来 310℃的顶峰变成一很小的肩峰并稍向后移至 315℃附近. 第 3 峰也向前移至 525℃附近. 这可能是催化剂在富氧气氛中作用后, 催化剂上的正电荷稍有减少, 还原变得容易些.

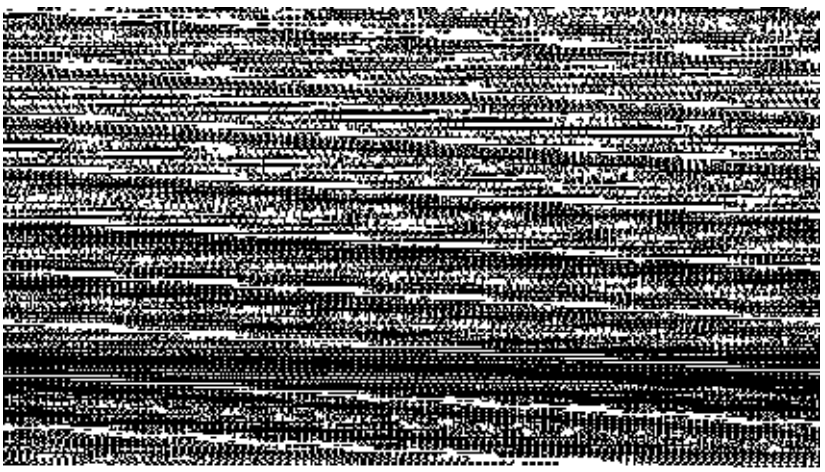

图 5　催化剂表面 SEM 像 (左) 阶梯升温处理前　(右) 阶梯升温处理后

3　小结

(1) 该催化剂上 CO、HC 氧化具有低的起燃温度和高的活性以及良好的热稳定性, 对 CO、HC 氧化的 $T_{50\%}$, $T_{100\%}$ 分别为 182℃、238℃和 240℃、265℃. 具有良好的实用前景.

(2) 催化剂表面组分发生强相互作用形成 3 种活性中心, 低温活性中心是催化剂具有低的起燃温度的来源. 3 种不同的活性中心保证了催化剂的高活性. 少量贵金属 Pd 的加入, 提高了催化剂的氧化活性.

(3) 该催化剂高温处理后未发生烧结, 活性未下降, 热稳定性良好.

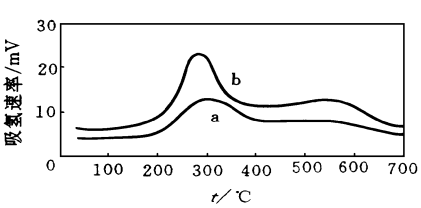

图 6　催化剂 TPR 图

(a) 阶梯升温处理前　(b) 阶梯升温处理后

致谢　本校测试中心张大同教授、郑荣汉副教授, 化工原理重点实验室李琼老师、刘苏华同学分别协助完成 SEM、XRD 和 TPR 测试, 谨表谢意.

参　考　文　献

1　Cooper B J. Challenges in Emission Control Catalysis for the Next Decade. Platium Metals Rev., 1994, **38**(3): 101
2　孙大庆, 孙作霖. 汽车尾气催化剂的发展、现状及前景. 上海环境科学. 1994, **13**(9): 35
3　黄传荣, 甘世凡. 汽车排气净化催化技术面临的挑战. 现代化工, 1996, (3): 17
4　汪仁等. 钙钛矿型稀土催化剂及其氧化性能的研究. 燃料化学学报, 1982, **10**(3): 193
5　郑青英, 刘长林. 混合轻稀土燃烧催化剂的研究及其应用. 环境化学, 1991, **10**(5): 6
6　罗孟飞等. Pd-Pt/Al_2O_3 燃烧催化剂的活性和热稳定性. 燃料化学学报, 1995, **23**(1): 23
7　田超扬等. Cu/CeO_2/γ-Al_2O_3 催化剂的结构及氧物种. 催化学报, 1994, **15**(3): 189