

# 新型复合金属氧化物催化剂用于汽车尾气 NO<sub>x</sub> 净化的实验研究\*

徐春保 吴胜利 苍大强 寿秋爽

(北京科技大学冶金学院, 北京 100083)

**摘要** 采用固定床反应装置, 模拟汽车尾气, 研究新型复合金属氧化催化剂 WCX-I (Re-Ni-Co-Cu-O<sub>x</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 对 CO 还原 NO 反应和 CH<sub>4</sub> 还原 NO 反应的催化活性, 催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能, 抗积炭性能. 结果表明 WCX-I 催化剂对 NO/CO 和 NO/CH<sub>4</sub> 反应均具有较好的高温活性. 在本研究实验条件下, 400 以上时 CO 对 NO 的稳定还原率在 93% 以上, 600 以上时 CH<sub>4</sub> 对 NO 的稳定还原率在 92% 以上. 在 1000ml/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 的高硫气氛中强制中毒及在 1.0% CO-10% CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 的缺氧气氛中强制积炭若干小时后的催化剂试样对 NO/CO 反应的催化活性几乎未见降低.

**关键词** 复合金属氧化物, 催化剂, NO<sub>x</sub> 的净化, 汽车尾气.

## Experimental Study on Purification of NO<sub>x</sub> in Automobile Exhaust Using a New Type of Complex Metal-Oxide Catalyst

Xu Chunbao Wu Shengli Cang Daqiang Shou Qiushuang

(Metallurgical Engineering School, Univ. of Sci. & Tech. Beijing, Beijing 100083)

**Abstract** Simulating the compositions of automobile exhaust, some studies on a new type of complex metallic oxide catalyst WCX-I (Re-Ni-Co-Cu-O<sub>x</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) have been conducted in a fixed-bed reactor by the authors. These studies include catalytic activity of the catalyst on NO/CO and NO/CH<sub>4</sub> reactions, resistance to SO<sub>2</sub>-poisoning and carbon-deposition. The experimental results showed that the catalyst not only gives better catalytic activity on NO/CO reaction and NO/CH<sub>4</sub> reaction at higher temperatures, e. g. higher than 93% stable reduction ratio (SRR) was achieved when temperature higher than 400 for NO/CO reaction, and higher than 92% SRR was achieved when temperature higher than 600 for NO/CH<sub>4</sub> reaction. Also the catalyst shows better resistance to SO<sub>2</sub>-poisoning and carbon-deposition. After several hours compulsory SO<sub>2</sub>-poisoning and carbon-deposition in the atmosphere of 1000ml/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> and 1.0% CO-10% CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, the catalyst still shows much high catalytic activities.

**Keywords** complex metallic oxide, catalyst, purification of NO<sub>x</sub>, automobile exhaust.

目前, 用于汽车尾气净化的主要催化剂是铂(Pt)、铑(Rh)、钯(Pd)等贵金属<sup>[1-3]</sup>. 然而贵金属催化剂存在资源稀少、价格昂贵、抗 SO<sub>2</sub> 和 Pb 中毒性能差等问题, 人们正积极开展非贵金属催化剂的研究, 以期用贱金属取代或者减少贵金属的消耗量<sup>[4,5]</sup>. 在考察和研究多种单元金属氧化物及复合金属氧化物对 NO 去除反应的催化性能的基础上, 笔者得到一种新型复

合金属氧化物催化剂 WCX-I (Re-Ni-Co-Cu-O<sub>x</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). 该催化剂的特点是以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体, 各活性组分与载体氧化物在高温下直接焙烧成型. 无论是催化剂粒子的强度, 还是其催化活性均具有十分满意的效果. 本文报道 WCX-I

\* 国家教委留学回国基金资助项目  
徐春保: 男, 27岁, 博士研究生  
收稿日期: 1997-09-08

催化剂对 CO 还原 NO 反应的催化活性、对 CH<sub>4</sub> 还原 NO 反应的催化活性、抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能及抗积炭性能。

## 1 试验

### 1.1 催化剂试样的制备

催化剂试样采用固相反应法制备。将高纯度(纯度 > 99%) 氧化物粉末: Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、稀土氧化物及载体氧化物 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 按一定配比(< 0.1% Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% CuO, 10% Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, < 3% CeO<sub>2</sub>, ~92% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 混合, 加水调匀制成直径 3—4mm 的球形颗粒。制成的颗粒先经 100 °C 温度下烘干 1h, 再经 800 °C 以上的氧化性气氛中高温焙烧 3h 后制成实验用催化剂试样。

### 1.2 实验装置及实验方法

实验装置见图 1。反应管为高铝质高温试管, 内径 30mm。为均匀气流及预热反应气体, 反应管下部填充 30mm 厚的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 球层(球径 2—3mm), 反应管上部为催化剂试样层(层厚 8mm)。反应管置于立式电炉内, 在反应管底部紧挨试样层处置 Pt/Pt-Rh 热电偶测量试样层温度。模拟汽车尾气中的组成, 同时根据不同的实验要求, 标准气体 NO、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 等按不同比例混合。受实验设备条件的限制, CO、NO 的浓度控制为 0.2% 和 800ml/m<sup>3</sup>, 而实际汽车尾气中 CO、NO 分别为 0.5%—1.5% 和 500—1000ml/m<sup>3</sup>。反应混合气流量 1.4NL/min, 反应空速 = 15000h<sup>-1</sup>。反应气流经加热至一定温度的催化剂试样层后, 排出气体中的 NO 浓度用 KNOS-600 型气体分析仪(日本高立理化株式会社)连续测定。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 催化剂对 CO 还原 NO 反应的催化活性

图 2 为不同温度下, 800ml/m<sup>3</sup> NO-0.2% CO-2% CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气流经 WCX-I 试样层时, 出口 NO 浓度随时间的变化曲线, 由图 2 可各温度下 NO 浓度曲线都具有相同的特点, 经过一段 NO 浓度几乎无变化的时间阶段(称为诱导期)后, NO 浓度迅速降到一个稳定的最低值。

NO 还原率(RR) 由下式计算:

$$RR(\%) = (\text{NO}_{\text{入口}} - \text{NO}_{\text{出口}}) / \text{NO}_{\text{入口}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, NO<sub>入口</sub> 和 NO<sub>出口</sub> 分别为反应管入口和出口气体中 NO 的浓度。本文将出口 NO 浓度达到稳定值时对应的 NO 还原率定义为 NO 的稳定还原率(SRR), 并用 SRR 表征催化剂试样对 CO 还原 NO 反应的催化活性。由图 2 可得各温下 NO 的 SRR, 并将它们列于表 1。由此可见, WCX-I 对 CO 还原 NO 反应具有比较好的高温活性。400 °C 以上时, NO 的 SRR 在 93% 以上, 其中 500 °C 时 NO 的 SRR 达到一个峰值(97.5%)。低温时活性较差, 如 300 °C 时 NO 的 SRR 仅为 42.5%。提高该催化剂的低温活性是表 1 不同温度下 NO 的 SRR(CO 还原 NO 反应) / %

试样层温度/	300	400	500	600	800
SRR	42.5	93.1	97.5	95.8	95.0

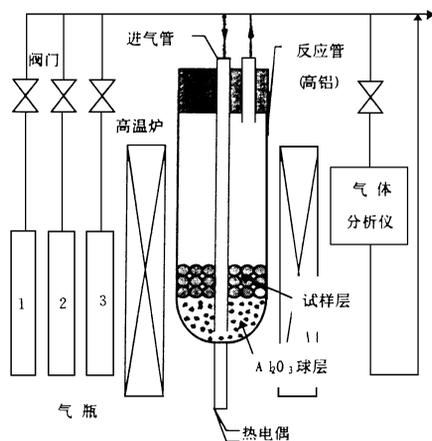


图 1 实验装置简图

1. 纯 N<sub>2</sub> 2. CO-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 3. NO-CO-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>

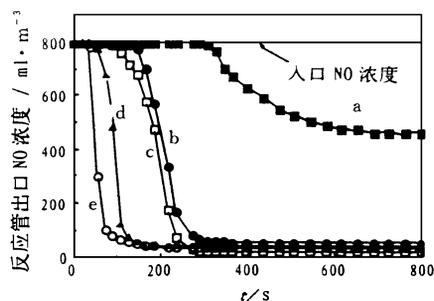


图 2 催化剂对 CO 还原 NO 反应的催化作用  
a. 300 b. 400 c. 500 d. 600 e. 800

进一步研究的方向。

## 2.2 催化剂对 CH<sub>4</sub> 还原 NO 反应的催化活性

图 3 为不同温度及 CH<sub>4</sub> 浓度下 NO 的 SRR, 与前述催化剂对 CO 还原 NO 反应的催化活性类似. 高温时显示出较高的催化活性, 600 以上时, NO 的 SRR 均在 92% 以上, 800 时 NO 的 SRR 在 95% 以上.

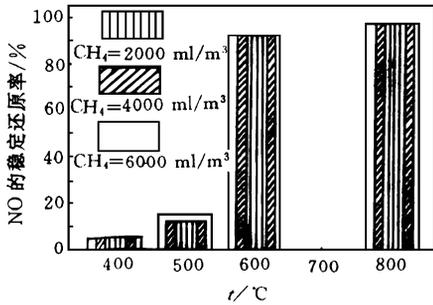


图 3 催化剂对 CH<sub>4</sub> 还原 NO 反应的催化作用

## 2.3 催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能

一般汽车尾气中 SO<sub>2</sub> 浓度为 20—50 ml/m<sup>3</sup>. 而对典型的钙钛矿型 (CaTiO<sub>3</sub>) 催化剂, 当尾气中仅含有 0.3 ml/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> 时, 催化活性显著下降. 尾气中 20 ml/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> 也可使 Pt、Pd 催化剂对 NO 的转化率降低一半以上. 催化剂 SO<sub>2</sub> 中毒的原因是其活性组分的金属离子在 SO<sub>2</sub> 作用下形成硫酸盐、亚硫酸盐或金属硫化物<sup>6</sup>. 因而催化剂 SO<sub>2</sub> 中毒是不可逆的, 其活性不能再恢复.

为了考察 WCX-I 催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能, 500 下预先将催化剂在高浓度 SO<sub>2</sub> 气氛 (1000 ml/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, 空速 = 15000 h<sup>-1</sup>) 中强制中毒, 考察不同时间的试样对 CO 还原 NO 反应的催化活性, 图 4 为 500 和 800 下的实验结果. 表明 WCX-I 催化剂具有很好的抗 SO<sub>2</sub> 中毒能力. 与未受 SO<sub>2</sub> 中毒的试样相比, 强制中毒的试样的催化活性 (以 NO 的 SRR 表征) 几乎没有降低. 催化剂为多元金属氧化物的复合体, 其中某些助剂氧化物可能在表面的富集并首先与 SO<sub>2</sub> 发生作用, 阻止和延缓了 SO<sub>2</sub> 进一步向催化剂内部扩散, 对催化剂的活性组分起到了保护作用, 从而使其表现出良好的抗硫

性能.

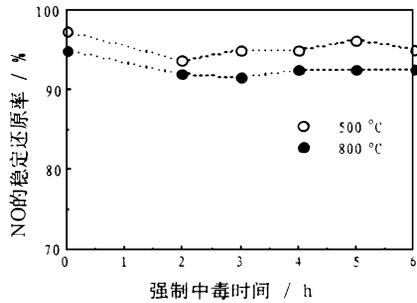


图 4 经 SO<sub>2</sub> 强制中毒后的催化剂对 NO 还原的催化活性

## 2.4 催化剂的抗积炭性能

将催化剂在 500 的缺氧气氛 (1.0% CO-10% CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, 空速 = 15000 h<sup>-1</sup>) 中强制积炭, 考察不同积炭时间的试样对 CO 还原 NO 反应的催化活性. 图 5 为 500 和 800 下的实验结果. 与未积炭试样相比, 对 NO-CO 反应的催化活性虽然略有降低, 但随强制积炭时间的增加, 其活性不再下降, 由此可见, WCX-I 催化剂的抗积炭性能是较理想的.

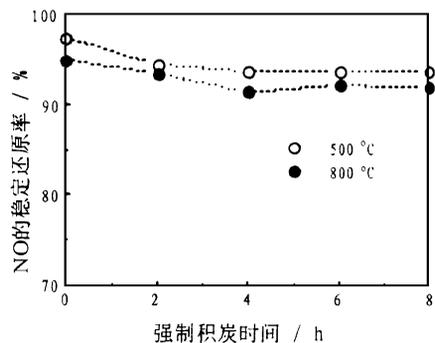


图 5 强制积炭后的催化剂对 NO 还原的催化活性

另外, 由于 WCX-I 催化剂是经 800 以上的高温焙烧制成, 所以它的抗热劣化性能应该是好的.

## 3 结论

(1) XWC-I 催化剂对 CO 还原 NO 和 CH<sub>4</sub> 还原 NO 的反应均有良好的高温活性;

(2) WCX-I 催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能突出, 经 1000 ml/m<sup>3</sup> 高浓度 SO<sub>2</sub> 强制中毒后的催化剂试样对 CO 还原 NO 反应 (下转第 49 页)

随 Si/Al 摩尔比增大向低 pH 值方向移动. 当 pH 值高于达等电点的 pH 值后, PAC 和 PASC 的水解产物带负电荷, 且 PASC 水解产物所带的负电荷远远大于 PAC 水解产物所带的负电荷. 在 PASC 中, 由于铝水解产物可与聚硅酸螯和(络合), 铝水解产物的电性质发生了变化, 表现在测出的 zeta 电位值发生了变化.

由于混凝剂的混凝效果及其水解产物所带电荷的性质与大小密切相关, 因而在水处理中不同 B 值及不同 Si/Al 摩尔比的 PASC 应表现出不同的凝聚/絮凝性能, 具体情况应视处理的对象不而有所不同.

### 3 结论

(1) B 值和 Si/Al 摩尔比影响 PASC 的形态分布, B 值升高, Al<sub>a</sub> 减少, Al<sub>b</sub> 和 Al<sub>c</sub> 增加. 与 PAC 相比, B 值对 PASC 的形态分布影响较大. 在较高 B 值情况下, Si/Al 摩尔比对 PASC 的形态分布稍有影响, 随 Si/Al 摩尔比升高, Al<sub>c</sub> 和 Al<sub>b</sub> 含量升高, Al<sub>a</sub> 含量下降.

(2) B 和 Si/Al 摩尔比对 PASC 水解产物的 zeta 电位有影响, 随 B 值及 Si/Al 摩尔比增加, PASC 水解产物的等电点向低 pH 值方向移动.

### 参 考 文 献

- 1 池野亮当, 森本达雄. 铝或铁的碱式氯化物的制造方法. 日本特许公报, 昭 36-24055
- 2 Batchelor B, McEwen J B et al. Kinetics of Aluminum Hydrolysis: Measurement and Characterization of Reac-

- tion Products. Environ. Sci. Technol., 1986, 20(9): 891-894
- 3 栾兆坤, 汤鸿霄. 聚合铝形态分布特征及转化规律. 环境科学学报, 1988, 8(2): 146-155
- 4 Parthasarathy N, Buffle J. Study of PAC Hydroxide Solution for Application in Waste Water Treatment. Properties of the Polymer and Optimal Conditions of Preparation. Water Research, 1985, 19(1): 25-36
- 5 Bersillon J L, Brown D W et al. Studies of Hydroxyl Aluminum Complexes in Aqueous. J. Res. U. S. Geol. Surv., 1978, (6): 325-337
- 6 DeHek H, Stol R J et al. Hydrolysis-Precipitation Studies of Aluminum ( ) Solutions. 2. The Role of the Sulfate Ion. J. Colloid and Interface Sci., 1978, 64: 72-89
- 7 陈文音. 高效净水剂-聚硫氯化铝的开发及应用. 工业水处理, 1988, 8(1): 42-44
- 8 高宝玉, 何晓镇等. PASC 絮凝剂的制备及性能研究. 环境科学, 1990, 11(3): 34-37
- 9 胡勇有, 王占生等. 显微镜电泳技术研究聚磷氯化铝的混凝特性. 中国环境科学, 1995, 15(4): 289-293
- 10 Hasse D et al. Polymeric Basic Aluminum Silicate-Sulfate. EP0, 372, 715A1(13 Jun 1990)
- 11 高宝玉, 岳钦艳等. 含铝离子的聚硅酸絮凝剂的研究. 环境科学, 1990, 11(5): 37-41
- 12 冯利, 栾兆坤, 汤鸿霄. 铝的水解聚合形态分析方法研究. 环境化学, 1993, 12(5): 373-379
- 13 高宝玉, 宋永会, 岳钦艳. 聚硅酸硫酸铁混凝剂的性能研究. 环境化学, 1997, 18(2): 46-48
- 14 Smith R W. In Nonequilibrium Systems in Natural Water Chem. ACS, Advances in Chemistry Series, 1971, 106: 250
- 15 Iler R K. The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1979: 303-304
- 16 Takushi Yokoyama et al. Retarding and Accelerating Effects of Aluminum on the Growth of Polysilicic Acid Particles, J. Colloid and Interface Science, 1991, 141(2): 559-563

(上接第 41 页) 的催化活性几乎未见降低;

(3) 缺氧强制积炭实验表明, WCX-I 催化剂的抗积炭性能十分理想.

WCX-I 在抗 SO<sub>2</sub>, 抗积炭, 抗热劣化性能上的突出表现, 使得该催化剂对于汽车尾气 NO<sub>x</sub> 的净化将具有较好的应用前景.

致谢 北京科技大学炼铁实验室高级实验师许满兴先生、硕士研究生李敏和邓勇参加了部分实验工作, 在此一并致谢.

### 参 考 文 献

- 1 Kudo A et al. Reduction at 300K of NO by CO over Sup-

- ported Platinum Catalysts. J. Catal., 1990, (125): 565-567
- 2 Cho B K et al. Mechanistic Importance of Intermediate N<sub>2</sub>O+ CO Reaction in Overall NO+ CO Reaction System. J. Catal., 1992, (138): 255-266
- 3 Ogata A et al. Active Sites and Redox Properties of Supported Palladium Catalysts for Nitric Oxide Direct Decomposition. J. Catal., 1993, (144): 452-459
- 4 杨汉培等. 复合氧化物催化剂用于汽车尾气净化的研究. 环境科学, 1992, 13(2): 41-43
- 5 许开立, 王秉权. 资源型催化剂净化柴油机尾气. 环境科学, 1991, 12(5): 38-41
- 6 杨汉培, 邱发礼. 复合氧化物汽车尾气净化催化剂抗 SO<sub>2</sub> 中毒机理研究. 环境科学学报, 1992, 12(3): 360