

不同活性组分催化剂的氧化活性和热稳定性

杨竹仙¹, 陈晓银^{1*}, 刘勇¹, 卞麦英¹, 何阿弟¹, 牛国兴² (1. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433; 2. 复旦大学化学系, 上海 200433)

摘要: 采用流动法催化反应装置测定了蜂窝陶瓷负载催化剂同时催化氧化丙烷(C_3H_8)、丙烯(C_3H_6)和CO的活性, 考察活性组分Pd和非贵金属氧化物、La改性、反应空速对起燃温度、热稳定性和动力学转化特征的影响。结果显示, 含Pd催化剂上 C_3H_6 和CO的起燃温度比 C_3H_8 低, 1150℃高温老化对 C_3H_8 氧化性能的影响比对 C_3H_6 和CO的小。含稀土非贵金属氧化物的活性、热稳定性及动力学转化性能都比单Pd催化剂低, 添加La能提高2类催化剂的初活性和高温热稳定性。

关键词: 贵金属; 非贵金属氧化物; 催化氧化; 活性; 热稳定性

中图分类号: X703.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2000)05-0055-04

Activity and Thermostability of Different Phases-Supported Catalytic Oxidation Catalysts

Yang Zhuxian¹, Chen Xiaoyin^{1*}, Liu Yong¹, Bian Maiying¹, He Adi¹, Niu Guoxing² (1. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract: The activity and high temperature thermostability of catalysts supported on ceramic monolith for simultaneously catalytic oxidation of C_3H_8 , C_3H_6 and CO using continuous flowing reaction were investigated. The influences of active phases composed of Pd and mixed non-noble metal oxides, La modification and space velocity on the light-off temperature, thermostability and the dynamic conversion capability of catalysts were compared. The experimental results showed that the light-off temperature of C_3H_6 and CO over Pd catalyst is lower than that of C_3H_8 , and the effect of high temperature calcination of catalyst at 1150°C on the oxidation activity of C_3H_8 is less than that of C_3H_6 and CO. The activity, thermostability and dynamic conversion activity of catalyst containing non-noble metal oxides are lower than those of Pd only catalyst. La modification can promote the initial activity and high temperature thermostability of both Pd and non-noble metal oxides catalysts.

Keywords: noble metal; non-noble metal oxides; catalytic oxidation; activity; the thermostability

在催化净化处理汽车尾气的方法中, 目前国外已广泛使用的三效催化剂(Pt, Rh, Pd)能同时催化转化CO、HC和NO_x。但是, 由于汽车高速运行时催化剂床层的温度可达1000℃以上^[1,2], 且高温下催化剂载体(Al₂O₃)的烧结导致催化剂失活。因此改善和提高催化剂催化氧化活性和热稳定性至关重要。此外, Rh的昂贵价格限制了催化净化装置在发展中国家的广泛应用。因此, 国外在80年代开始单Pd三效汽车催化剂的研究^[2~6], 而国内试图用非贵金属氧化物部分取代贵金属组分而降低催化剂的成本^[7]。本文探讨以蜂窝陶瓷为载体, 对比负载非

贵金属氧化物(用M_xO_y表示)、单Pd组分、非贵金属氧化物添加Pd(M_xO_y+Pd)以及这些活性组分添加La后对同时催化氧化C₃H₈、C₃H₆和CO的活性和热稳定性。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

基金项目: 福特-中国研究与发展基金资助课题(9712303)
作者简介: 杨竹仙(1973~), 女, 理学硕士, 助教, 主要研究方向为稀土改性对汽车催化剂活性和热稳定性的影响研究。

收稿日期: 1999-11-18

* 通讯联系人

以中国科学院上海硅酸盐研究所提供的蜂窝状堇青石($2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)陶瓷作为催化剂第一载体,涂布 Al_2O_3 作为第二载体以增加比表面积,再分别负载催化剂活性组分,组分 A 为贵金属 Pd,组分 B 为非贵金属氧化物(稀土和过渡金属氧化物),催化剂经 600°C 空气气氛下焙烧活化 5h,其负载情况见表 1.

表 1 催化剂的负载情况

样品	$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}/\%$	w_{La}/La 与 Al 原子比	$w_{\text{A}}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$w_{\text{B}}/\%$
1	10.5	0.0	0.0	23.1
2	10.5	0.0	0.96	23.1
3	10.5	0.0	0.96	0.0
4	10.5	0.02	0.0	20.0
5	10.5	0.02	0.96	20.0
6	10.5	0.02	0.96	0.0

1.2 催化氧化活性测定

用连续流动反应装置测定催化剂同时催化氧化 C_3H_8 , C_3H_6 和 CO 的活性,进出反应管的气体组成由气相色谱仪在线分析.反应原料气体积百分组成为 O_2 2%~3%、CO 1.0%、 C_3H_6 0.1%、 C_3H_8 0.1%,流量为 600m l/m in ,反应空速(v_s)为 10000h^{-1} .用起燃温度 T_{50} (转化率为 50% 时的温度)和转化温度 T_{90} (转化率达 90% 时的温度)评价催化氧化活性,分别用 600°C 焙烧 5h 的样品表征初始活性(T_{50}^{600})和反应特征(ΔT_{90-50}^{600}),催化剂的热稳定性分别用空气气氛下 1000°C 焙烧老化 5h 后以及 1150°C 焙烧 3h 后的样品表征催化剂的高温热稳定性($\Delta T_{50}^{1000-600}$ 、 $\Delta T_{50}^{1150-600}$)和反应特征(ΔT_{90-50}^{1000} 、 ΔT_{90-50}^{1150}).

1.3 粉末 X 光衍射(XRD)表征

用日本理学(Rigaku IID/m ax-ra)粉末 X 光衍射仪表征样品的晶相结构, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154\text{nm}$),管流 20mA,管压 40kV,扫描角度(2θ)为 $10^\circ \sim 80^\circ$.样品为经 1150°C 焙烧 3h 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、La 改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、和非贵金属氧化物改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

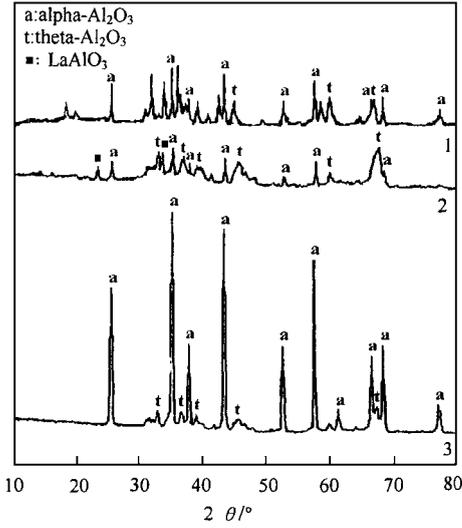
2 结果与讨论

一般来讲,在催化氧化过程中,催化剂的起燃温度 T_{50} 代表了催化剂的活性,即 T_{50} 值越低则表示催化剂活性组分的活性越高; ΔT_{90-50} 代表了活性组分的动力学转化能力, ΔT_{90-50} 值越低,则表示催化剂活性组分的转化能力高,更适合工业应用,换句话说,即表示该催化剂达到起燃温度后仅升高很少温度后即可达到 T_{90} ;而催化剂的热稳定性可用 $\Delta T_{50}^{T_2-T_1}$ ($T_2 \geq 1000^\circ\text{C}$)表示, $\Delta T_{50}^{T_2-T_1}$ 值越低则表示该催化剂的热稳定性高,在高温下不易热失活.在前期工作中已得到, Pd 催化剂具有优良的耐 1000°C 高温性能,但对 C_3H_8 的催化氧化能力明显比对 C_3H_6 和 CO 差;此外,提高 Pd 负载量更有利于 C_3H_8 的催化氧化.

2.1 活性组分种类对同时催化氧化 C_3H_8 、 C_3H_6 和 CO 活性和稳定性的影响

对比样品 1、2、3 结果可以看到,其 C_3H_8 和 C_3H_6 的 T_{50}^{600} 按转化温度高低排列为 $1 > 2 > 3$,样品 1 的 T_{50}^{600} 比样品 3 的分别高 66°C 和 40°C .CO 的 T_{50}^{600} 次序为 $1 > 3 > 2$,样品 1 的 T_{50}^{600} 比样品 3 的高 31°C ,说明贵金属 Pd 的活性明显比非贵金属氧化物高,令人奇怪的是同时负载 2 种活性组分的样品对烃类的催化氧化活性比负载单 Pd 催化剂的要低,可能与催化剂的制备条件有关^[7].

催化剂经 $\geq 1000^\circ\text{C}$ 焙烧老化后负载 M_xO_y 与 Pd 的催化剂的活性差别随焙烧温度提高而提高, 1000°C 焙烧后,负载 M_xO_y 的比初活性(T_{50}^{600})提高了 100°C 以上,而添加 Pd 或纯 Pd 催化剂仅提高了不到 16°C 或 8°C .更高温度 1150°C 焙烧后,非贵金属氧化物与 Pd 的活性差别更加增大,而且添加同等 Pd 含量的 M_xO_y 样品的 $\Delta T_{50}^{1150-600}$ 比纯 Pd 的高.图 1 XRD 结果显示本实验中 M_xO_y 过渡金属氧化物的引入,不但不能阻止第二载体 Al_2O_3 的烧结,反而加速了 Al_2O_3 向 α 相的转变,是催化剂活性和高温热稳定性降低的主要因素^[1].令人感兴趣的是,虽然含 Pd 催化剂上 C_3H_8 的 T_{50}^{600} 比



1. γ - Al_2O_3 2. La- γ - Al_2O_3 3. M_xO_y - γ - Al_2O_3
图 1 粉末氧化铝样品的 XRD 衍射图

C_3H_6 和 CO 的高得多,但是, 1150°C 焙烧后添加 Pd 的非贵金属氧化物和纯 Pd 催化剂上 C_3H_8 、 C_3H_6 和 CO 的 $\Delta T_{50}^{1150-600}$ 分别为 19°C 和 13°C , 101°C 和 38°C , 以及 107°C 和 34°C , 表明催化剂经高温焙烧对 C_3H_8 氧化性能的影响比对 C_3H_6 和 CO 的小得多。

2.2 活性组分种类同时催化氧化 C_3H_8 、 C_3H_6 和 CO 活性特征

从表 2、3 和 4 的 ΔT_{90-50}^{600} 、 ΔT_{90-50}^{1000} 、 ΔT_{90-50}^{1150} 结果分析可得到, 催化剂的转化能力为单 Pd 最高, $\text{M}_x\text{O}_y + \text{Pd}$ 次之, M_xO_y 最差, 即 ΔT_{90-50}^{600} 的次序为 $1 > 2 > 3$, 经高温焙烧后, 含有 Pd 组分的催化剂其 ΔT_{90-50} 变化不大, 而 1 号样品的 ΔT_{90-50} 随焙烧温度的提高而增大, 说明焙烧对 M_xO_y 的转化能力影响大。对比 3 种催化剂对 3 种反应组分的转化特征可以看出,

表 2 催化剂对 C_3H_8 的氧化性能

样品	T_{50}^{600}	$\Delta T_{50}^{1000-600}$	$\Delta T_{50}^{1150-600}$	ΔT_{90-50}^{600}	ΔT_{90-50}^{1000}	ΔT_{90-50}^{1150}
1	403	> 100		101		
2	358	- 3	19	56	77	63
3	337	3	13	28	35	42
4	364	> 136		121		
5	345	15	121	97	95	33
6	336	- 6	2	80	37	52

表 3 催化剂对 C_3H_6 的氧化性能

样品	T_{50}^{600}	$\Delta T_{50}^{1000-600}$	$\Delta T_{50}^{1150-600}$	ΔT_{90-50}^{600}	ΔT_{90-50}^{1000}	ΔT_{90-50}^{1150}
1	275	105		64	122	
2	239	7	101	13	2	19
3	235	8	38	0	3	2
4	284	92		83	126	
5	237	5	95	8	7	19
6	229	5	21	3	0	15

表 4 催化剂对 CO 的氧化性能

样品	T_{50}^{600}	$\Delta T_{50}^{1000-600}$	$\Delta T_{50}^{1150-600}$	ΔT_{90-50}^{600}	ΔT_{90-50}^{1000}	ΔT_{90-50}^{1150}
1	266	119		73	129	
2	230	16	107	12	2	22
3	235	8	34	0	1	6
4	250	95		71	125	
5	228	14	97	13	1	17
6	229	4	20	3	1	2

所有催化剂对 C_3H_8 的 ΔT_{90-50} 都比对 C_3H_6 和 CO 的高, 且与焙烧温度无关. 以上反应特征数据说明贵金属更适合用于实际催化净化应用, 非贵金属氧化物无论其起燃温度、耐热性能以及动力学转化能力都比 Pd 差许多.

2.3 La 改性后对催化剂同时催化氧化 C_3H_8 、 C_3H_6 和 CO 活性和稳定性的影响

负载型催化剂上活性组份的分散状态是影响其催化氧化活性的主要原因之一, 从表 2、3 和 4 的结果可以看出, 无论何种活性组分, La 的加入都能降低催化剂的起燃温度并在一定程度上提高催化剂的耐高温性能, 但对催化剂的动力学转化性能作用不明显, 说明 La 的存在不但稳定了催化剂特别是其涂层氧化铝的热稳定性, 提高第二载体 Al_2O_3 的抗烧结能力和 $\gamma-Al_2O_3$ 向 α 相转变的温度^[8](见图 1), 而且也改善了催化剂的初活性.

2.4 反应空速的影响

分别测定了经 $1150^\circ C$ 焙烧 3h 后的单 Pd 和 La 改性单 Pd 催化剂在 2 种空速下对 3 种组分的催化活性和动力学转化性能(表 5). 结果发现, 经过 $1150^\circ C$ 高温老化焙烧, 提高反应空速对 CO 的转化影响较小, 改善对 C_3H_6 的转化性能, 但使 C_3H_8 的起燃温度提高了 $23^\circ C$. 表 5 显示, La 改性后 3 种反应物的起燃温度明显降低; 但空速提高后, 3 种组份的起燃温度均上升了 $20^\circ C$, 表明空速提高对 La 改性的 Pd 催化剂转化 3 种组份的性能影响较大. 但与样品 3 相比, C_3H_8 的转化则由于 La 的添加得到明显改善. 从表 5 还得到, 纯 Pd 催化剂的动力学转化性能随空速的提高而降低, 即 T_{90-50}^{1150} 随空速提高而提高, 添加 La 的 Pd 催化剂仅 C_3H_6 和 CO 的动力学转化性能基本不受空速的影响.

表 5 反应空速对 Pd 催化剂的催化氧化活性的影响

样品	空速/ h^{-1}	C_3H_8		C_3H_6		CO	
		T_{50}^{1150}	T_{90-50}^{1150}	T_{50}^{1150}	T_{90-50}^{1150}	T_{50}^{1150}	T_{90-50}^{1150}
3	10 000	350	42	273	2	269	6
	20 000	373	80	261	11	271	22
6	10 000	338	52	250	15	249	2
	20 000	358	126	270	17	270	3

参考文献:

- Huang Y et al. Catalysis and automotive pollution control III. Stud. Surf. Sci. Catal., 1996, **965**: 431.
- Heck R M et al. Catalytic air pollution control: Commercial technology. Holland: Van Nostrand Reinhold Press, 1995. **6**.
- Skoglundh M et al. Cobalt-promoted palladium as a three-way catalyst. Appl. Catal. B: Environmental, 1996, **7**: 299.
- Tagliaferri S et al. Influence of rhodium- and ceria-promotion of automotive palladium catalyst on its catalytic behaviour under steady-state and dynamic operation. Appl. Catal. B: Environmental, 1998, **15**: 159.
- Maillet T et al. Oxidation of carbon monoxide, propene, propane and methane over a Pd/ Al_2O_3 catalyst, Effect of the chemical state of Pd. Appl. Catal. B: Environmental, 1997, **14**: 85.
- Lampert J K et al. Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles. Appl. Catal. B: Environmental, 1997, **14**: 211.
- 李英实等. 稀土复合氧化物加少量贵金属的汽车尾气催化剂的初步研究. 环境化学, 1999, **18**(3): 193.
- Chou T Y et al. Effects of the addition of lanthana on the thermal stability of alumina-supported palladium. Catal. Today, 1995, **26**: 53.