

Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂的制备及性能评价研究

顾永万^{1,2}, 江彩义¹, 潘再富¹, 冯 丰¹, 彭金辉^{2*}, 朱敬芳¹, 栗云彦¹, 郭 律¹

(1. 昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650106; 2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备了新型 Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂。利用 N₂ 物理吸附、X 射线衍射(XRD)、高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)、差热-热重分析(H₂-TG)和氢气程序升温还原(H₂-TPR)技术研究了不同焙烧温度条件下 Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂的比表面积、物相结构、储氧量及氧化还原性能。结果表明, 该催化剂热稳定性好, 储氧量高。800℃焙烧 4 h 后, 其比表面积和储氧量分别为 176.88 m²/g 和 743.67 μmol/g; 1000℃焙烧 4 h 后, 贵金属颗粒小于 10 nm。分别在模拟天然气(CNG)车尾气和汽油车尾气氛围下的整体式小样性能评价表明, 该催化剂可用于 CNG 车尾气的净化, 其最佳空燃比(α)范围为 0.978~1.025; 也可用于汽油车尾气的净化, 最佳空燃比 $\alpha \approx 1$ 。

关键词: 金属材料; 汽车尾气催化剂; Pd-Rh/AlCeZrO_x; 制备; 表征; 催化活性

中图分类号: TQ426.96, O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)01-0001-08

Study on Preparation and Performance Evaluation of Pd-Rh/AlCeZrO_x Catalyst

GU Yongwan^{1,2}, JIANG Caiyi¹, PAN Zaifu¹, FENG Feng¹, PENG Jinhui^{2*}, ZHU Jingfang¹, LI Yunyan¹, GUO Lü¹

(1. Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China;

2. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Novel Pd-Rh/AlCeZrO_x catalysts have been successfully fabricated by the sol-gel method. Their texture structure, crystal phase structure and redox ability were characterized by N₂ physisorption-desorption, XRD, HR-TEM, H₂-TG and H₂-TPR techniques. The results show that Pd-Rh/AlCeZrO_x catalysts have high thermal stability and oxygen storage capacity (OSC). High surface area of 176.88 m²/g and OSC of 743.67 μmol/g were obtained for the catalyst calcined at 800℃ for 4 h. The particle size of precious metals is less than 10 nm when the Pd-Rh/AlCeZrO_x catalyst was calcined at 1000℃ for 4 h. In addition, their catalytic activity and selectivity were tested in combined gas of stoichiometric-burn CNG vehicle and gasoline car. The results reveal that the Pd-Rh/AlCeZrO_x catalysts can be used for purification of the exhaust gas of stoichiometric-burn CNG vehicle, and that the optimum air-fuel ratio is in the range of $\alpha=0.978$ to 1.025 (α is expressed as excessive air coefficient). The catalysts can also be used for purification of the exhaust gas of gasoline car, and the optimum α is about 1.

Key words: metal materials; auto-exhaust catalyst; Pd-Rh/AlCeZrO_x; preparation; characterization; catalytic activity

汽车工业的发展在给人们出行带来方便, 同时汽车尾气也成了大气的主要污染源之一^[1]。汽车排放的污染物以 CO、HC、NO_x 和颗粒物(铅化物、黑

碳、油雾等)为主^[2], 它给人类的生产和生活产生了巨大的危害。随着人们的环保意识不断提高, 新出台的机动车尾气排放法规要求机动车实现超低排放

收稿日期: 2017-11-30

基金项目: 云南省科技计划项目(2017FD213)。

第一作者: 顾永万, 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 催化新材料。E-mail: guyongwan@163.com

*通讯作者: 彭金辉, 男, 博士, 教授, 研究方向: 微波及其应用。E-mail: jhpeng@kmust.edu.cn

甚至是零排放^[3]。因此,机动车尾气必须进行净化处理。

目前,国际上公认的最为有效的机外净化技术为车用催化剂技术,也是 21 世纪公认的高新技术之一。贵金属由于其优异的催化活性、水热稳定性和较强的抗中毒能力而被广泛用于车用催化剂。近年来,钯作为机动车催化剂的主要活性成分而被大量研究^[4-6],普遍认为, PdO 是 HC 催化燃烧的活性组分,金属态的钯活性低。钯在 300~400℃ 时被氧化成 PdO,激活催化剂活性;而 PdO 在 800℃ 左右分解成钯,使催化剂活性丧失^[7-8]。贵金属铂的引入,可与钯形成 Pd-Pt 合金,有效抑制 PdO 的分解,提高催化剂的热稳定性^[9]。Schlatter 等^[10]通过对机动车尾气催化处理技术的研究,提出铑能高效地使 NO_x 转化成 N₂,但是铑对于 CO 和 HC 的催化氧化能力较弱。因此, Pd-Rh 双金属催化剂具有优良的催化活性、选择性和耐久性,在国内外各汽车催化剂厂家得到广泛应用。另外,贵金属在涂层材料上的分散状态、形貌结构、粒径大小及与涂层材料的相互作用对催化剂的性能也有较大影响^[11]。 γ -Al₂O₃ 孔结构发达、比表面积大,且具有丰富的有利于贵金属分散的表面羟基,被广泛应用于车用催化剂载体^[12]。但其水热稳定性较差,限制了其应用范围,因此对于 γ -Al₂O₃ 的研究多集中在如何提高其水热稳定性。CeO₂-ZrO₂ 复合物不仅具有优良的储氧能力,还能有效提高活性组分的分散度、减少活性贵金属组分的用量,同时增强 γ -Al₂O₃ 水热稳定性^[13]。因此, γ -Al₂O₃ 和 CeO₂-ZrO₂ 复合物作为车用催化剂的涂层材料被广泛的应用。

本文采用溶胶-凝胶法制备 Pd-Rh/AlCeZrO_x 新型催化剂,研究不同焙烧温度下其比表面积、物相结构、储氧能力及氧化还原性能的变化规律。采用整体催化剂小样评价系统,探讨其反应机制,评价该催化剂对模拟天然气(CNG)车尾气 and 汽油车尾气的催化转化性能,为其在机动车上的应用提供参考。

1 实验

1.1 实验材料

Ce(NO₃)₄·6H₂O(西陇化工股份有限公司,分析纯), Al₂O₃·nH₂O(山东铝业公司,分析纯), Zr(Ac)₄ 溶液(江西晶安高科技股份有限公司,分析纯), Pd(NO₃)₂ 溶液(昆明贵研催化剂有限责任公司), Rh(NO₃)₃ 溶液(贵研铂业股份有限公司),陶瓷载体

(Φ 25.4×50.8 mm, 600 目/4.3, 上海康宁公司)。

1.2 Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂制备

称取含 350 g CeO₂ 的 Ce(NO₃)₄·6H₂O 溶于一定量的去离子水中,在搅拌条件下加入含 500 g Al₂O₃ 的 Al₂O₃·nH₂O,持续搅拌 30 min 后加入含 150 g ZrO₂ 的 Zr(Ac)₄ 溶液,并滴加含 10 g 钯的 Pd(NO₃)₂ 溶液和含 2 g 铑的 Rh(NO₃)₃ 溶液,继续搅拌直至浆料变成胶体。

将胶体在 150℃ 烘干,分别在不同温度(600、700、800、900 和 1000℃)下煅烧 4 h,得到粉末状 Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂。取一定量粉末状催化剂,经球磨后得到料浆,并将贵金属($\omega_{Pd}:\omega_{Rh}=5:1$)含量为 60 g/ft³(1 g/ft³=0.353 g/L)的浆料涂覆在陶瓷载体上,在 150℃ 烘干。最后在 800℃ 下煅烧 2 h 后得到新型 Pd-Rh/AlCeZrO_x 车用催化剂。

1.3 催化剂表征与评价

1.3.1 表征

比表面测试在比表面分析仪(美国康塔公司, BET Quantachrome2200ev)上进行。测试前,样品在 200℃ 氮气氛围下预处理 15 min。在相对压力(p/p_0)为 0.05~0.2 的范围内,用 BET (Brunauer Emmett Teller)方程计算得到该催化剂的比表面积。

储氧量(OSC)的测试在差热-热重分析仪(德国 Netzsch 公司, STA449F3 型)上进行。其测试过程为:将 100 mg 样品置于坩埚中,在 20%O₂-N₂ 的氛围下以 10℃/min 的速率升温至 550℃ 并保温 20 min,然后在 N₂ 氛围下降温至 50℃ 并保温 25 min。通入 10%H₂-Ar 混合气体进行还原,以 10℃/min 的速率升温至 550℃,并保温 90 min。储氧量由还原过程中样品质量损失百分比计算得到。

晶相结构在全自动 X 射线衍射仪(日本理学株式会社, D/MAX-2000)上进行。测定使用 Cu-K α 射线($\lambda=0.15406$ nm), 40 kV, 80 mA, 扫描步长为 0.02°/s。催化剂的微观形貌表征在高分辨投射电子显微镜(日本电子株式会社, JEM-2100)上进行。

1.3.2 氧化还原性能测试

催化剂的氧化还原性能以氢气程序升温还原(H₂-TPR)进行评价,采用化学吸附仪(美国康塔公司, CHEMBET3000 型)测定。将 100 mg 样品置于 U 型石英管中,测试前样品在氩气中 100℃ 下预处理 30 min,然后冷却至室温。通入 H₂/Ar 混合气,流量为 75 mL/min,待吸附平衡后从室温程序升温至 900℃,升温速率为 10℃/min。

1.3.3 催化性能评价

将新制备所得 Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂样品 (Φ25.4×50.8 mm) 装入反应器中, 在催化剂小样评价装置(日本 HORIBA, SIGU-2000)中进行催化剂整体式小样活性评价。

CNG 车模拟气的组成为 φ(CO)=3500×10⁻⁶、φ(CH₄)=2000×10⁻⁶、φ(NO)=1000×10⁻⁶、φ(CO₂)=12%、φ(水蒸气)=8%和不同的 φ(O₂)(按过量空气系数 α 来确定, α=实际的 O₂ 浓度/化学计量的 O₂ 浓度), N₂ 为平衡气, 使空速达到 60000 h⁻¹。汽油车模拟气的组成为 φ(CO)=3000×10⁻⁶、φ(C₃H₆)=500×10⁻⁶、φ(NO)=1000×10⁻⁶ (空燃比试验时)、φ(NO)=500×10⁻⁶ (活性评价试验时)、φ(CO₂)=8%、φ(水蒸气)=8%和不同的 φ(O₂)(按 α 来确定), N₂ 为平衡气体, 同样使空速达到 60000 h⁻¹。

以 10°C/min 的速率从室温升高至 550°C, 恒定 α=1 时, 进行催化剂的活性评价, 而在 550°C 保温条件下阶跃式调节 O₂ 流量, 进行空燃比性能测试。用傅里叶红外光谱分析仪(MKS 公司, MultiGas 2030 HS 型)检测排放口的反应物及副产物浓度, 仪器自动计算得出各反应物的转化率(Conversion rate, R_C)。

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对催化剂形貌结构的影响

图 1 为不同温度焙烧处理后 Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂的 X 射线衍射图谱。

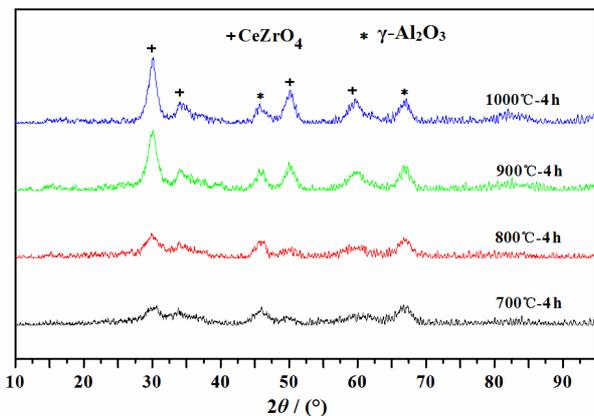
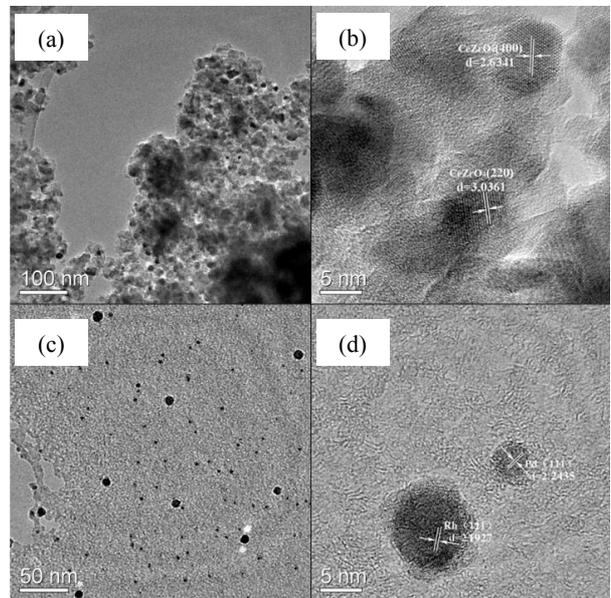


图 1 不同温度焙烧后 Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Pd-Rh/AlCeZrO_x catalysts calcined at various temperatures

从图 1 可以看出, 各催化剂样品均在 2θ 为 29.365°、34.034°、48.901°、58.073°和 45.788°、67.306° 处出现衍射峰, 分别对应固溶体 CeZrO₄(PDF#54-0017)^[14]和 γ-Al₂O₃(PDF#47-1308)。当焙烧温度为 700°C 时, 固溶体 CeZrO₄ 和 γ-Al₂O₃ 的衍射峰均很微弱, 表明其主要以高度分散状态或不定形态存在。随着焙烧温度的升高, 衍射峰逐渐增强, 其可能原因是 CeZrO₄ 和 γ-Al₂O₃ 高温团聚成微晶态。此外, 该催化剂在不同温度焙烧后, 其 XRD 图谱均未出现钯、铑的衍射峰, 可能原因是贵金属含量较低, 颗粒小, 且处于高分散状态。

图 2 为催化剂经不同温度焙烧后的不同放大倍数的透射电镜图像。



(a). 700°C/100 nm; (b). 700°C/5 nm; (c). 1000°C/50 nm; (d). 1000°C/5 nm
图 2 不同温度焙烧的 Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂的 TEM 图像

Fig.2 TEM images of Pd-Rh/AlCeZrO_x catalysts calcined at various temperatures

700°C 焙烧后, 由图 2(a)、(b)为可见, CeZrO₄ 和 γ-Al₂O₃ 主要以不定形态分散, 但仍有少量完整晶型存在。其晶面间距为 0.2634 和 0.3036 nm, 分别对应 CeZrO₄ 固溶体的(400)、(220)晶面, 与 XRD 的分析结果相一致。然而并未出现 γ-Al₂O₃ 完整晶型的衍射条纹, 可能是 γ-Al₂O₃ 晶面间距较小(约 0.14 nm), 在该放大倍数下难以分辨所致。随着焙烧温度的增加, 微晶团聚增强。1000°C 焙烧后所得的 TEM 图像(图 2(c)、(d))可以清晰地看到 2 个晶体

衍射条纹, 其晶面间距为 0.22458 和 0.21927 nm, 分别对应 Pd(PDF#46-1043)的(111)晶面和 Rh(PDF#05-0685)的(111)晶面。由图 2(c)可见, 钯和铑较均匀地分散在 AlCeZrO_x 材料上, 其颗粒直径约为 5~10 nm, 且被无定型态的 CeZrO₄ 包裹。这表明钯和铑在 AlCeZrO_x 材料上分散性好, Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂的热稳定性也较高^[15]。

2.2 焙烧温度对催化剂比表面及储氧量的影响

催化剂活性的高低不仅与催化剂中活性成分及含量有关, 还与催化剂的比表面积和储氧能力相关。催化剂比表面越大, 与反应物分子接触的面积就越大, 从而有利于提高催化剂的活性^[16-17]; 催化剂储氧量的大小由涂层材料和活性贵金属共同决定^[18], 在富氧氛围时进行氧的存储, 贫氧氛围时释放氧来维持反应氛围中氧的平衡, 从而使反应物高效转化。表 1 为不同焙烧温度下 Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂的比表面和储氧量测定值。

表 1 不同焙烧温度下催化剂的比表面和储氧量测定值

Tab.1 The measured surface areas and OSC for catalysts calcined at various temperatures

焙烧温度/°C	比表面/(m ² /g)	储氧量/(μmol/g)
600	155.325	501.35
700	176.879	554.16
800	157.421	743.67
900	112.438	605.24
1000	84.681	473.89

由表 1 可见, 该催化剂的比表面和储氧量均出现随温度升高先增加后降低的趋势。比表面变化的可能原因是, 在较低温度焙烧时, 催化剂中的硝酸盐、醋酸盐分解及醋酸分子的脱除不完全; 随着温度增加, 脱除趋近于完全, 孔密度增加, 从而使比表面增加。当焙烧温度高于 700°C, 比表面出现下降趋势, 可能原因是催化剂在高温焙烧时出现孔结构的坍塌和高温团聚现象, 导致孔密度降低所致。

2.3 焙烧温度对催化剂氧化还原性能的影响

催化剂的氧化还原性能主要由活性组分、载体涂层材料和二者之间的相互作用决定。但根据催化剂微观形貌和晶相结构分析结果, 焙烧温度会影响活性组分与载体材料的结构, 从而影响其氧化还原性能。将分别经 700、800、900、和 1000°C 焙烧 4 h 后的 Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂进行 H₂-TPR 测试, 结果如图 3 所示。

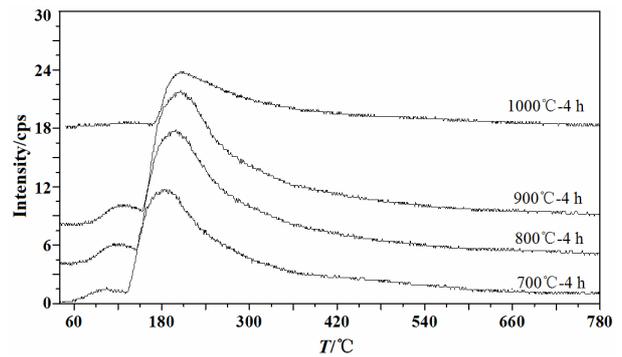


图 3 不同温度焙烧的 Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂的 H₂-TPR 图

Fig.3 H₂-TPR profiles of Pd-Rh/AlCeZrO_x catalysts

calcined at various temperatures

从图 3 中可见, 1000°C 焙烧后, Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂在测试过程中仅出现 1 个峰, 而其它温度焙烧处理后的该催化剂均出现 2 个峰, 且峰强度和峰形相差较大。催化剂的氧化还原性能可定性地认为由 2 个峰的总积分面积所决定。由图 3 可知, 随着焙烧温度的升高, 该催化剂的 2 个峰呈现先增强后减弱的基本趋势, 在 800°C 焙烧处理后达到最大 ($S_{800^\circ\text{C}} > S_{900^\circ\text{C}} > S_{700^\circ\text{C}} > S_{1000^\circ\text{C}}$), 这表明 Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂在 800°C 焙烧处理后的氧化还原性能最好。普遍认为, 这 2 个还原峰分别来自催化剂的表面氧和体相氧的还原反应^[19]。低温还原峰是由表面氧的反应所形成, 其峰强度主要与贵金属在催化剂中的存在形式有关(包括单质态和氧化态)。高温还原峰来自于体相的 CeZrO₄ 固溶体, 同样其峰强度也与固溶体的存在状态有关(包括微晶态和分散态)。较高的焙烧温度一方面促进该固溶体的分散, 提高储氧量; 另一方面则是有利于固溶体的团聚成微晶颗粒^[20]。当温度低于 800°C 时, 分散起主导作用; 高于 800°C 后, 团聚作用起主导。而当温度处于 800°C 左右时, CeO₂-ZrO₂ 固溶体的分散态与微晶态比例达到最佳, 此时储氧量达到最高(743.67 μmol/g)。

根据上述分析结果, Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂经 800°C 焙烧后各项指标较好。因此选择经 800°C 焙烧制备所得催化剂进行后续的催化活性评价。

2.4 催化剂在模拟 CNG 车尾气氛围下的活性评价

CNG 汽车以天然气为燃料, 其主要成分为 CH₄。对于当量燃烧 CNG 车, 即过量空气系数 α 为 1 时, 排放尾气的污染物种类与汽油车类似, 以 HC、CO、NO_x、CO₂ 和水蒸气为主, 不同之处在于 CNG 尾气中 HC 的主要成分为高稳定性的 CH₄, 其温室效应约是 CO₂ 的 21 倍。在模拟尾气中, $\varphi(\text{O}_2)$ 随过

量空气系数(α)的阶跃式调整同步变化。实验选取反应温度为 550℃, 3 种目标反应物在不同空燃比条件

下的转化率曲线如图 4 所示。

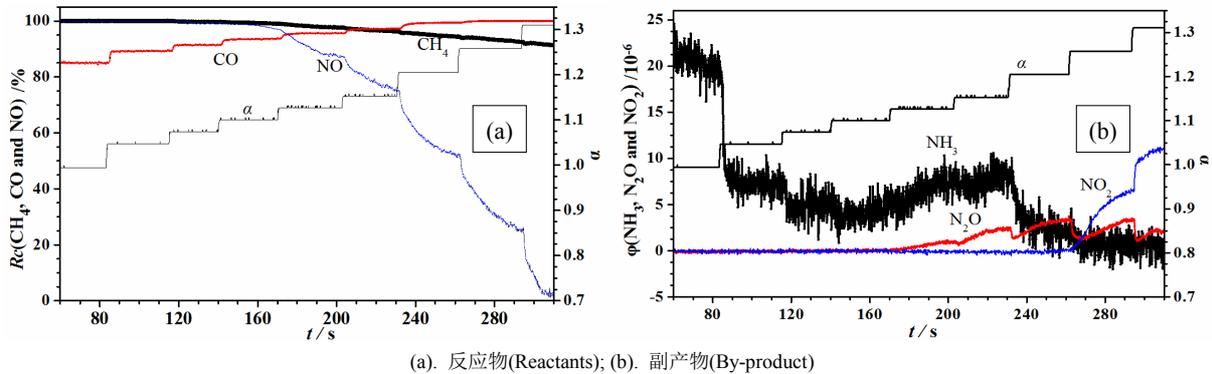


图 4 Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂在模拟 CNG 车尾气的阶跃式过量空气系数试验曲线(550℃)

Fig.4 The exhaust gas curves of simulative CNG vehicle over Pd-Rh/AlCeZrO_x catalyst at variable excess air coefficient (550℃)

从图 4(a)可以看出, Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂对 CH₄ 的催化转化效率较高。随着 α 的增加, CH₄ 的转化率缓慢降低, 当 $\alpha=1.223$ 时降至 90%。其可能的原因是, 充足的 O₂ 抑制了弱吸附态 CH₄ 在活性位上的吸附^[21]。图 4(a)中 CO 的转化率随 α 增加而出现递增趋势。当 $\alpha<1.025$ 时, O₂ 不足, 导致 CO 的转化率较低, 而这时 CH₄ 的转化率稳定在 100%。其可能原因是在高温条件下, O₂ 优先选择与 CH₄ 反应, 其次才与 CO 反应, 这与前期研究的结果相一致^[22]。随着 O₂ 浓度的增加, 富氧条件下 O₂ 能与 CO 充分反应, 而 CH₄ 的转化效率降低, 可能原因是富氧条件下催化剂中的 CeZrO₄ 对 CH₄ 的催化燃烧起负作用^[23-24]。从图 4(a)中还可以看出, 当 $\alpha<1.025$ 时, NO 的转化率稳定保持在 100%; 当 $\alpha>1.025$ 时, NO 的转化率出现急剧下降的趋势, 表明 O₂ 浓度的增加抑制了 NO 的还原。

图 4(b)为不同空燃比条件下副产物的生成浓度曲线。结合图 4(a)和图 4(b)分析, 当 $\alpha<0.978$ 时, 大量的 NO 被选择催化还原为 N₂, 只有少量的 NO 被 CH₄ 还原产生副产物 NH₃。随着 α 增加至 1.025, CH₄ 完全被 O₂ 氧化, 副产物 NH₃ 的浓度急剧降低, 此时仍没有产生 N₂O, 说明 NO 没有与 CO 发生氧化还原反应。当 α 在 1.025~1.126 的范围内, 部分 NO 与 CO 才发生氧化还原反应生成 N₂O, 同时出现 NO 未完全转化的现象。随着 O₂ 浓度的进一步提高($\alpha>1.126$), NO 开始优先选择与 O₂ 反应, 生成副产物 NO₂。由于 α 没有进一步提高, 只有少量 NO 被 O₂ 氧化, 从而导致 NO 的转化率趋近于 0。综上所述, 当 α 在 0.978~1.025 的范围内, 主要污染物 CH₄、CO 和 NO 均有较高的转化率, 且生成的副产

物浓度最低, 说明制备的 Pd-Rh/AlCeZrO_x 新型催化剂适用于当量氛围下 CNG 车的尾气处理。基于此进行了 $\alpha=1$ 时的催化剂性能评价。图 5 为模拟 CNG 车氛围下反应物和副产物随温度变化的浓度曲线。

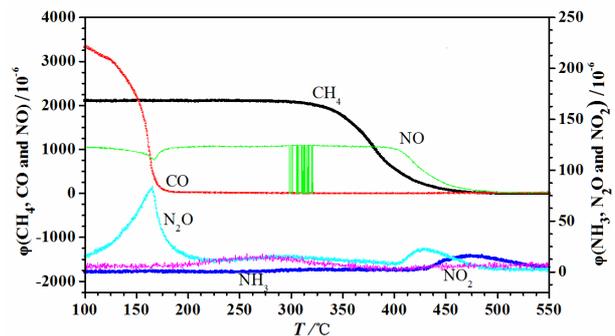


图 5 CNG 车模拟尾气催化反应物和副产物随温度变化的浓度曲线 ($\alpha=1$)

Fig.5 The concentration curves of reactant and by-products with the change of temperatures for the catalytic reaction of simulative CNG vehicle ($\alpha=1$)

从图 5 可以看出, 使用 Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂, CO 在低于 100℃ 就已经开始反应, 180℃ 左右反应接近完全, 但是在 165℃ 左右有少量的 CO 参与催化还原 NO, 生成副产物 N₂O, 此为不利排放的反应。随着温度继续升高, 在 330℃ 左右, CH₄ 的氧化反应开始, 其氧化效率持续升高至接近转化完全; 405℃, NO 被 CH₄ 选择催化还原为 N₂ 的反应开始发生, 温度升高至 480℃, 反应趋于完全, 该反应的选择性很高, 约 97%, 且 CH₄ 和 NO 之间的氧化还原反应未影响 CO 的氧化特征。这些结论与阶跃式过量空气系数试验的结论基本一致。

2.5 催化剂在模拟汽油车氛围下的活性评价

汽油车尾气中的HC以 C_3H_6 代替,采用 $\varphi(CO)=3000 \times 10^{-6}$ 、 $\varphi(C_3H_6)=500 \times 10^{-6}$ 、 $\varphi(NO)=1000 \times 10^{-6}$ 、

$\varphi(CO_2)=8\%$ 、 $\varphi(\text{水蒸气})=8\%$ 和不同的 $\varphi(O_2)$ (按 α 来确定), N_2 为平衡气体的氛围来模拟,同样在 550°C 进行活性评价实验,结果如图6所示。

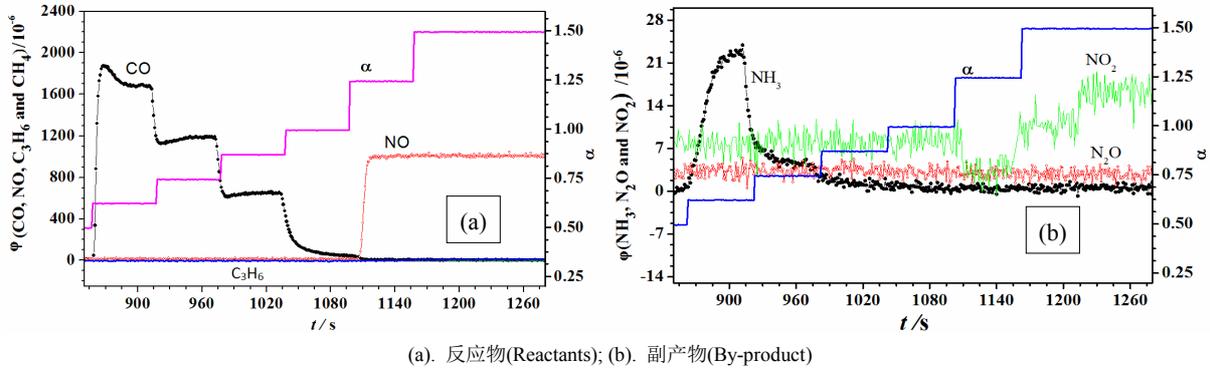


图6 Pd-Rh/AlCeZrO_x 催化剂在模拟汽油车尾气的阶跃式过量空气系数试验曲线(550°C)

Fig.6 The exhaust gas curves of simulative gasoline vehicle over Pd-Rh/AlCeZrO_x catalyst at variable excess air coefficient (550°C)

从图6(a)中可以看出,550°C时, C_3H_6 很容易被氧化,其排放口浓度基本保持为0,而过量空气系数的变化对CO和NO的催化反应影响很大。当 $\alpha < 0.75$ 时, C_3H_6 优先被 O_2 氧化,然后才是CO与 O_2 反应,其间 C_3H_6 也与NO反应生成副产物 NH_3 (如图6(b)所示),CO与NO反应产生 N_2 和 CO_2 。当 $0.75 < \alpha < 1$ 时, C_3H_6 与NO的反应受到抑制($\varphi(NH_3)$ 很低),但 C_3H_6 和NO的转化依然趋近于完全,CO的浓度随着 O_2 含量的增加而降低,表明反应体系中的竞争关系没有改变。当 $\alpha = 1$ 时,反应物CO、 C_3H_6 和NO的转化率均接近最高,且副产物仅有 NO_2 ,约 8×10^{-6} 。当 $\alpha > 1$ 时,CO和 C_3H_6 的转化率依然很高,但NO的浓度急剧提升至 1000×10^{-6} 左右,且副产物只有微量的 NO_2 。这一结果表明该催化剂适用于当量氛围下汽油车尾气的净化,而不适合稀燃条件下NO的催化还原。Pd-Rh/AlCeZrO_x催化剂的最佳过量空气系数为 $\alpha = 1$ 左右,据此进行了 $\alpha = 1$ 时的评价试验,所得连续温度试验曲线如图7所示。

从图7中可以看出,以Pd-Rh/AlCeZrO_x作为催化剂,CO在低于 100°C 就已经开始发生氧化反应, 200°C 左右反应接近完全。随着温度继续升高, C_3H_6 和NO均在 210°C 左右开始参与反应, 240°C 转化完全,但并未影响CO的完全氧化特征。

从副产物的浓度曲线分析各反应物的选择性,低温区($100 \sim 260^\circ\text{C}$)有少量的CO与NO的反应产生 N_2O ;随着温度的升高,参与反应的CO量增加, 230°C 左右达到最高;温度进一步升高,参与反应的CO减少并趋于0。 C_3H_6 在 160°C 左右就参与选择还原NO为 NH_3 ;随着温度升高,参与反应的 C_3H_6

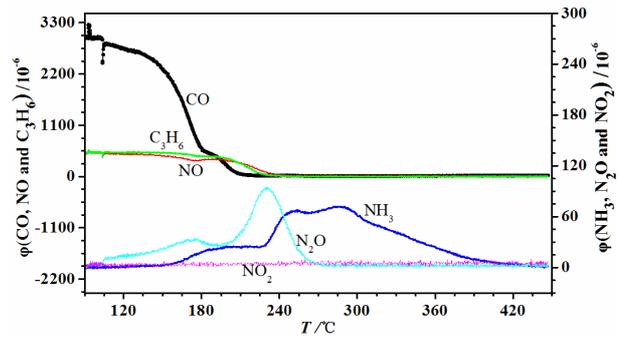


图7 汽油车模拟尾气催化反应物和副产物随温度变化的浓度曲线($\alpha=1$)

Fig.7 The concentration curves of reactant and by-products with the change of temperatures for the catalytic reaction of simulative gasoline vehicle ($\alpha=1$)

量也在增加, 290°C 时, C_3H_6 选择还原NO的量最高;温度进一步升高,该副反应产生的 NH_3 的浓度趋近于0。从图7可以看出,当温度高于 400°C ,反应物实现了完全转化,几乎没有副反应发生,表明本文研制的新型Pd-Rh/AlCeZrO_x催化剂适用于当量氛围下汽油车尾气的净化。

3 结论

本文采用溶胶-凝胶法制备了Pd-Rh/AlCeZrO_x新型催化剂,并对其进行了比表面(BET)、储氧量(OSC)、X射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)表征,氧化还原性能(H_2 -TPR)测试,以及催化剂整体式小样的性能评价,得到以下结论:

1) 催化剂制备过程中焙烧温度对载体和活性成分的形态与结构均有影响。在 700~1000℃ 范围内随着焙烧温度的升高, 载体中分散态的 CeZrO₄ 和 γ -Al₂O₃ 部分团聚成微晶态, 比表面积、储氧量呈现先升后降的趋势, 钯和铑以 5~10 nm 粒径的纳米颗粒较均匀地分散在 AlCeZrO_x 载体上。焙烧温度为 800℃ 时, 分散态和微晶态的 CeZrO₄ 比例达到最佳, 比表面积较大, 储氧量最高, 此条件下制备的催化剂氧化还原性能最佳。

2) 用于天然气(CNG)车尾气的催化净化时, 其最佳空燃比(α)范围为 0.978~1.025, 此时主要污染物 CH₄、CO 和 NO 均有较高的转化率, 且生成的副产物浓度最低。 $\alpha=1$ 时, 480℃ 左右污染物均基本完全转化。

3) 用于汽油车尾气的催化净化时, $\alpha>1$ 时 NO 不能得到有效转化。在最佳空燃比为 $\alpha=1$ 的条件下, 主要污染物 C₃H₆、CO 和 NO 在 240℃ 时基本转化完全, 400℃ 以上时副产物浓度趋近于 0。

参考文献:

- [1] 王丹, 朱向荣. 车用代用燃料研究及发展趋势[J]. 汽车工艺与材料, 2005(10): 1-5.
WANG D, ZHU X R. Research and development of automobile alternative fuels[J]. Automobile technology and material, 2005(10): 1-5.
- [2] 于娜娜, 鲁静, 郭宇鹏, 等. 三效催化剂机理及技术进展[J]. 化工中间体, 2011, 8(11): 9-14.
YU N N, LU J, GUO Y P. Catalytic mechanism and technical progress of three-way catalyst[J]. Chemical intermediate, 2011, 8(11): 9-14.
- [3] 环境保护部. 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段): GB 18352.6-2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
Ministry of Environmental Protection. Limits and measurement method for emissions from light-duty vehicles (China 6): GB 18352.6-2016[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2016.
- [4] FARINA V. High-turnover palladium catalysts in cross-coupling and heck chemistry: a critical overview[J]. Advanced synthesis & catalysis, 2010, 346(13/15): 1553-1582.
- [5] SHIN H, ABUTALEB A, LOLLA D, et al. Effect of calcination temperature on NO-CO decomposition by Pd catalyst nanoparticles supported on alumina nanofibers[J]. Fibers, 2017, 5(2): 22.
- [6] DRAGOSCIUPARU, LYUBOVSKY M, ERICALTMAN, et al. Catalytic combustion of methane over palladium-based catalysts[J]. Catalysis reviews, 2002, 44(4): 593.
- [7] FARRAUTO R J, HOBSON M C, KENNELLY T, et al. Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane[J]. Applied catalysis A: General, 1992, 81(2): 227-237.
- [8] 李冬芳. 钴基催化剂催化氧化压缩天然气汽车尾气中甲烷的研究[D]. 北京: 清华大学, 2012.
LI D F. Research on cobalt-based catalyst for catalytic combustion of methane in the exhaust of compressed natural gas vehicle[D]. Beijing: Tsinghua University, 2012.
- [9] OZAWA Y, TOCHIHARA Y, WATANABE A, et al. Deactivation of Pt center dot PdO/Al₂O₃ in catalytic combustion of methane[J]. Applied catalysis A: General, 2004, 259(1): 1-7.
- [10] SCHLATTER J C, TAYLOR K C. Platinum and palladium addition to supported rhodium catalysts for automotive emission control[J]. Journal of catalysis, 1977, 49(1): 42-50.
- [11] LI Z, HOFLUND G B. A review on complete oxidation of methane at low temperatures[J]. Journal of natural gas chemistry, 2003, 12(3): 153-160.
- [12] TRUEBA M, TRASATTI S P. γ -Alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects[J]. European journal of inorganic chemistry, 2005, 36(44): 3393-3403.
- [13] 郭晶, 朱敬芳, 何洁丽, 等. CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 材料的制备及其单钯催化剂性能的研究[J]. 中国稀土学报, 2015, 33(5): 542-549.
GUO J, ZHU J F, HE J L, et al. Preparation of CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ materials and catalytic performance of only Pd catalyst[J]. Journal of the Chinese society of rare earths, 2015, 33(5): 542-549.
- [14] 张增庆, 樊君, 胡晓云, 等. Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 固溶体的制备、晶粒增长及应用研究[J]. 中国稀土学报, 2013, 31(2): 217-221.
ZHANG Z Q, FAN J, HU X Y, et al. Preparation, grain growth and application of Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂[J]. Journal of the Chinese society of rare earths, 2013, 31(2): 217-221.
- [15] WU X, XU L, WENG D. The thermal stability and catalytic performance of Ce-Zr promoted Rh-Pd/ γ -Al₂O₃ automotive catalysts [J]. Applied surface science, 2004, 221(1): 375-383.

- [16] 王富, 叶青松, 刘伟平, 等. 活性炭预处理对 Rh/C 催化剂活性的影响[J]. 贵金属, 2011, 32(3): 74-78.
WANG F, YE Q S, LIU W P, et al. Effect of pre-treatment of activated carbon on the catalytic activity of Rh/C[J]. Precious metals, 2011, 32(3): 74-78.
- [17] CHIANELLI R R, DAAGE M, LEDOUX M J. Fundamental studies of transition-metal sulfide catalytic materials[J]. Advances in catalysis, 1994(40): 177-232.
- [18] 李凯, 王学中, 周卫华, 等. CeO₂ 基氧化物储氧材料研究(II)添加贵金属改进储氧能力[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(s2): 32-34.
LI K, WANG X Z, ZHOU W H, et al. CeO₂ based oxygen storage compounds II. Adding precious metal to improve oxygen storage capacity[J]. Journal of the Chinese society of rare earths, 2004, 22(s2): 32-34.
- [19] 邱爽. 汽车尾气净化三效催化剂的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2008.
QIU S. Study of three-way catalysts for automotive emission control[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2008.
- [20] 顾永万. 介孔铝基稀土复合物的制备及其构效关系研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
GU Y W. Study on the preparation of mesoporous alumina basic rare-earth composite oxides and their structure-performance relationship[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [21] YAO H C, YAO Y F Y. Ceria in automotive exhaust catalysts : I. Oxygen storage[J]. Journal of catalysis, 1984, 86(2): 254-265.
- [22] 顾永万, 彭金辉, 朱敬芳, 等. 储氧量及空燃比对钯催化剂选择氧化 CH₄ 和 CO 的影响[J]. 贵金属, 2015, 36(4): 1-8.
GU Y W, PENG J H, ZHU J F, et al. Effect of oxygen storage capacity and air-fuel ratio on selective oxidation of CH₄ and CO for mixed oxides supported palladium catalysts[J]. Precious metals, 2015, 36(4): 1-8.
- [23] HICKS R F, RIGANO C, PANG B. Thermal stability of palladium on ceria-doped alumina[J]. Catalysis letters, 1990, 6(3/6): 271-279.
- [24] SHYU J Z, OTTO K, WATKINS W L H, et al. Characterization of Pd/ γ -alumina catalysts containing ceria[J]. Journal of catalysis, 1988, 114(1): 23-33.