

国内新型柴油机尾气净化催化剂*

顾其顺 况荣祯 陈宏德

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

本文采用挤压成型堇青石蜂窝载体,制成含有铂、钯的催化剂。研究了第二载体活性氧化铝晶形结构、涂载量对载体比表面和催化剂活性的影响;添加稀土元素有利于改进催化剂的耐高温性能。用165型柴油机尾气进行净化试验,说明催化剂对CO和总烃净化效果较好,当空速为 36000小时^{-1} ,在载Pt(2克/升)催化剂上,CO起燃温度 180°C ,总烃 200°C ;CO转化率达90%的温度为 210°C ,总烃为 250°C ; 250°C 下,当空速增加到 10万小时^{-1} ,CO转化率为97%,总烃转化率83%。催化剂的活性与国外同类型催化剂相接近。

自从1971年美国加州提出柴油机排放法规后,引起了世界各国柴油机工业界的重视,促进柴油机制造厂和研究部门积极开展有害物排放控制研究。对于地下采矿、隧道、船仓等生产集中又通风困难的作业场所,则更为迫切。它直接影响人体健康,甚至生命安全。目前,采用催化净化装置,仍是比较有效的途径。

堇青石薄壁蜂窝载体催化剂,具有阻力小,结构尺寸小,起燃快,热膨胀系数小等优点^[1]。目前,国内生产蜂窝载体,主要采用热压铸法成型。它工艺落后,孔壁厚,成本高,我们自1982年以来,对挤压法工艺进行摸索,已取得初步结果。本文采用堇青石蜂窝体,对第二载体的涂载以及贵金属浸渍方法作了探讨,将催化剂用于165型柴油机尾气的净化试验,基本上达到了国外同类催化剂的水平。

实 验 方 法

1. 催化剂制备 在堇青石蜂窝载体上($\phi 14$ 毫米, L30毫米),用浸渍法载上氧化铝浆液,经干燥、焙烧后,形成第二载体涂层。之后,浸上一定量的氯铂酸或氯化钯溶液,甩干后,先经还原使金属在表面上固定,再经 120°C 干燥,在马福炉中,于 500°C 焙烧2小时。

2. 催化剂活性评价和分析 用含CO 2500ppm的空气,在流动反应器中,进行催化

* 雷达同志参加部分工作;所用堇青石蜂窝体和它的物性参数,均由彭美生、肖佩林同志提供。

剂活性评价²¹。在催化剂初评的基础上,选部分催化剂,用165型柴油机(采用O#柴油)尾气,进行催化剂的温度和空速试验,反应流程如图1所示。

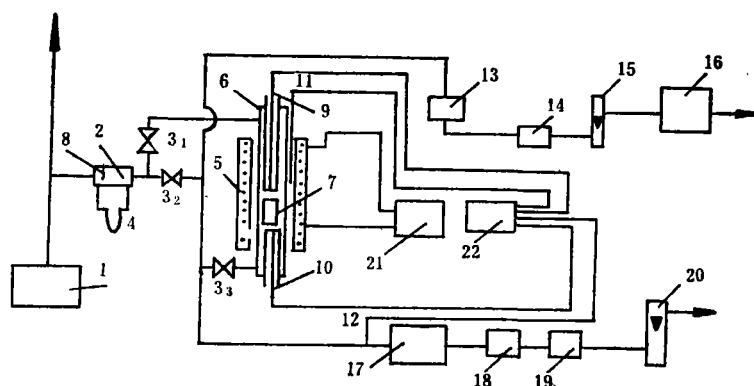


图1 165型柴油机排气净化流程示意图

1. 165型柴油机, 2. 过滤器, 3. 针形阀, 4. U形压力计, 5. 加热炉, 6. 不锈钢反应器, 7. 催化剂, 8, 9, 10, 11, 12. 热电偶, 13, 18. 冷却, 15, 20. 带调节阀流量计, 16. QGS-05CO 红外分析仪, 17. SP-2305 色谱仪, 21. ZK-1 可控硅电压调整器, 22. XWC-300 温度记录仪
14, 19. 抽气泵

从柴油机排出的尾气,用取样泵抽取,气体经过滤器以除去烟尘颗粒物,然后进入不锈钢反应器,用ZK-1可控硅电压调整器,控制反应炉温度。为了防止反应气体冷凝,用电热丝和硅酸铝纤维棉,将管路保温加热至150℃以上,催化反应前后的气体,通过切换阀门,分别进行CO和总烃分析。用SP-2305气相色谱-氢火焰鉴定器进行总烃分析,以甲烷作标气;CO分析采用非分散性红外分析仪;用BC-1型表面积测定仪测定载体的比表面。

结 果 和 讨 论

1. 堇青石蜂窝载体 采用工业原料挤压成型,制成的薄壁堇青石蜂窝载体,经X-射线衍射分析,证明它是堇青石结构,其主要成份为 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 。关于蜂窝载体的物性参数列于表1。

表1数据说明,我组制成的堇青石蜂窝载体,大部分指标已满足要求,但热膨胀系数与美国康宁公司相比尚有差矩(后者为 $0.59 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$),有待进一步改进。

2. 第二载体活性氧化铝的涂载 蜂窝载体需要涂载水合形式的氧化铝悬浮浆液并经焙烧成有一定表面积的活性氧化铝载体后,再进行贵金属浸渍,而控制活性氧化铝薄层的涂载量、比表面和晶形结构,使之达到稳定牢固,是影响催化剂活性和寿命的重要环节。本文采用三种不同温度预焙烧的氧化铝,制成浆液后进行涂载。此外,改变 Al_2O_3 载负量,以考察对载体比表面的影响(表2)。

表 1 堇青石蜂窝体的物性参数

蜂窝体编号	A ₁₂₅₀	D ₁₂₅₀
孔道形状	方 孔	方 孔
孔道密度 (个/cm ²)	25	25
孔壁厚度 (mm)	0.3	0.3
孔内边长 (mm)	1.7	1.7
吸水率 (%)	19.1	30.5
比表面 (m ² /g)	0.4	0.4
耐压强度, 正压 (kg/cm ²)	130	180
耐压强度, 侧压 (kg/cm ²)	40	52
热膨胀系数 (10 ⁻⁶ /℃)	1.89	3.74
平均孔径 (μm)	—	21.5

表 2 水合氧化铝不同预焙烧温度制成的浆液对涂载后载体比表面的影响

浆 液 批 号	水合氧化铝焙烧温 度及生成的主要晶 相结构	涂层载负量 (%)	载体比表面 (m ² /g)	
			500℃ (2 小时) 700℃ (2 小时)	加热1000℃ (4 小时)
I	340℃, 6 小时 2-水合氧化铝	11.3, 12.7, 12.6	23.6, 22.7, 26.0	— — 7.9
IV*	550℃, 6 小时 γ-Al ₂ O ₃ , η-Al ₂ O ₃	14.5, 13.8, 11.7, 13.0	16.8, 16.0, 11.1, 10.2	—, 12.9, —
V	800℃, 6 小时 γ-Al ₂ O ₃ , η-Al ₂ O ₃	13.3, 13.0	7.9, 5.8	4.5, 5.4

* 第Ⅳ批浆液中添加少量ReO₃。

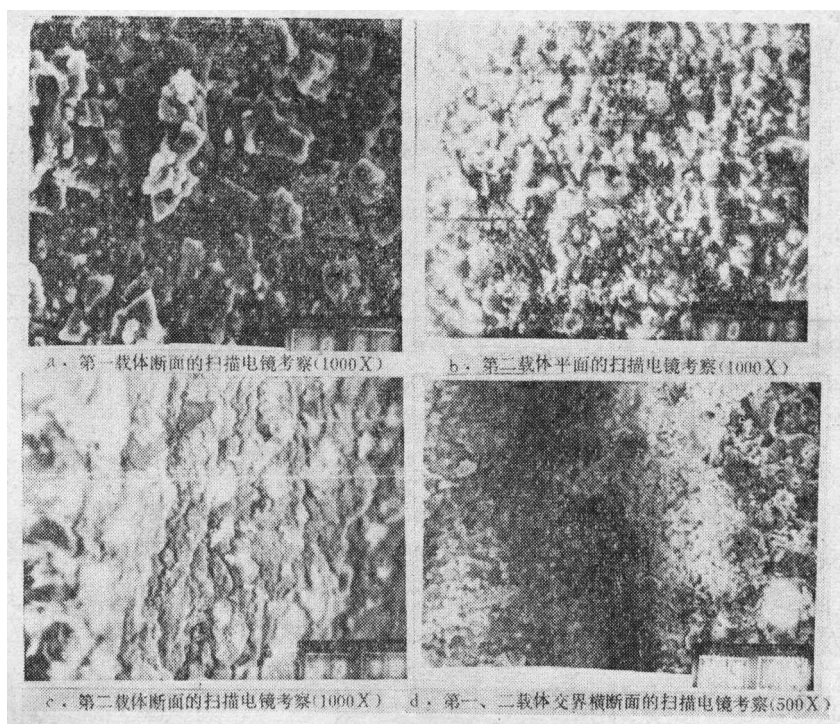
表 2 数据说明, 当涂载量基本相近的情况下, 340℃焙烧 (第Ⅳ批浆液) 比 550℃、800℃ (第Ⅳ、Ⅴ批浆液) 焙烧制成的载体比表面虽然大, 但经 1000℃ 高温焙烧 4 小时后, 比表面丧失较多 (从 26.0 降至 7.9 米²/克), 而用第Ⅳ、Ⅴ批浆液制成的载体, 耐温性能较好, 比表面变化不大, 这与它们的晶形结构有关³¹。从 X-射线衍射图谱证明, 前者主要是 α-水合氧化铝, 后两者主要是 γ、η-Al₂O₃ 混合相; 当它们经 1000℃ 焙烧后, X-射线衍射图谱证明主要生成 κ-Al₂O₃, 而 α-Al₂O₃ 尚未生成, 在第Ⅳ批浆液中, 添加少量稀土元素, 也有利于改进催化剂的热稳定性 (见表 4)。

涂载后载体的比表面大小, 也受 Al₂O₃ 载涂量的影响。当采用第Ⅳ批浆液, 涂载层的百分含量与制成载体的比表面呈线性关系, 其比值接近于 1:1 (见表 3)。因此, 我们可以根据不同要求, 改变水合 Al₂O₃ 的预焙烧温度及涂载量 (决定于浆液的固含量), 来控制载体的比表面大小。当然, 第一载体蜂窝体的物性参数, 如吸水率、平均孔径等, 对它也有影响, 在此不多叙述。

表 3 氧化铝涂载量不同时对比表面的影响 (第Ⅳ批浆液)

Al ₂ O ₃ 涂载量 (%)	20.1	18.3	22.1	9.8	9.0	8.9	6.0
比表面 (m ² /g)	21.1	14.2	16.1	10.9	9.9	8.2	5.8

我们将涂载后的载体,用电子显微镜扫描照像,来观察 Al₂O₃ 涂层的断面图像,并与第一载体(图2a)相比较,从图2b、2c、2d中看到,第二载体 Al₂O₃ 涂层比较均匀,而且已渗入到堇青石蜂窝体的内孔中去。此外,为了试验图层的牢固度,我们对四个样品用超声波清洗器进行超声振荡试验,当功率为170 瓦和 140瓦时,各振荡 3 分钟、17分钟后,平均失重为4.3%。

图 2 Al₂O₃涂层的断面图像

3. 不同Pt、Pd催化剂对CO的催化氧化 用Ⅳ、Ⅶ两批浆液涂载的蜂窝体,制备了Pt、Pd催化剂。当空速为3万时⁻¹,用含CO 2500ppm的空气进行催化剂的活性初评,试验结果列于表4中。从表4数据可见,催化剂的含Pt量增加,CO氧化活性提高;载Pd催化剂的活性不如Pt,它对CO的氧化温度,大约需提高40—50℃;Pt-Pd共浸渍催化剂则介于两者之间。用此两批浆液涂载制成的催化剂(涂载量相近的情况下),对催化剂活性无明显差别,它们的耐高温性能比较好。1000℃热老化后,活性下降不多。在第Ⅳ批浆液中,添加少量ReO₃,也起了稳定剂的作用。

据文献报导⁴¹,Pt的催化氧化活性以及耐毒物的性能比较好,而Pd的耐高温性能好。我们采用分段浸渍法,制成Pt/Pd催化剂,目的是使Pt涂在外层,Pd涂在里层。初步实验说明,其活性比Pt-Pd共浸的好。关于这个问题,有待今后进一步探讨。

表 4 Pt、Pd催化剂对CO氧化试验结果 (空速: 30000h^{-1} , 催化剂体积: 4 毫升)

催化剂编号	催化剂组成*	CO转化温度($^{\circ}\text{C}$), 50%/90%	
		新催化剂	热老化, 1000°C , 4 小时
C-N-3	Pt (2 g/l)	120/124	—
C _小 -N-7	Pt (2 g/l)	111/119	128/130
C-N-7.5	Pt (1 g/l)	120/131	—
C-N-6	Pt (0.5g/l)	126/141	—
C-N-10	Pt (0.6g/l)	114/130	—
C-N-9	Pd (1 g/l)	178/184	—
C-N-11**	Pt-Pd (0.6g/l)	167/177	192/204
C _小 -N-11(2)	Pt-pd (0.6g/l)	150/168	164/169
C-V-1	Pt (0.6g/l)	125/142	138/146
C-V-4	Pd (0.6g/l)	168/196	171/188
C _小 -V-1	Pt-Pd (0.6g/l)	163/171	156/171
H _小 -N-5	Pt-Pd (1.0gPt/ 0.3gPd/l)	175/189	175/188
H _小 -N-2	Pt-Pd ₊ ** (1.0gPt/ 0.3gPd/l)	147/160	171/183
C _小 -N-9	同上	138/151	—
H-N-7	同上	146/159	—

* 催化剂中贵金属含量, 根据载体的吸水率及浸渍溶液的浓度计算。

** 本表中C-N样品, 除C-N-11外, 其余均含 ReO_3 。

*** 催化剂先浸Pd后浸Pt。

4. 165柴油机尾气净化试验 柴油机尾气中,除了含有CO和烃类外,尚有 NO_x 、 CO_2 水蒸汽及油烟颗粒物等。它们对催化剂的氧化活性和寿命影响极大。我们除了采用上面的配气法进行催化活性初评外,还用165型柴油机尾气进行了温度和空速试验。柴油机在怠速下运转,此时排气中的CO浓度在200—1000ppm范围内波动,总烃浓度在50ppm左右。几种Pt、Pd催化剂的试验结果见图3、4。

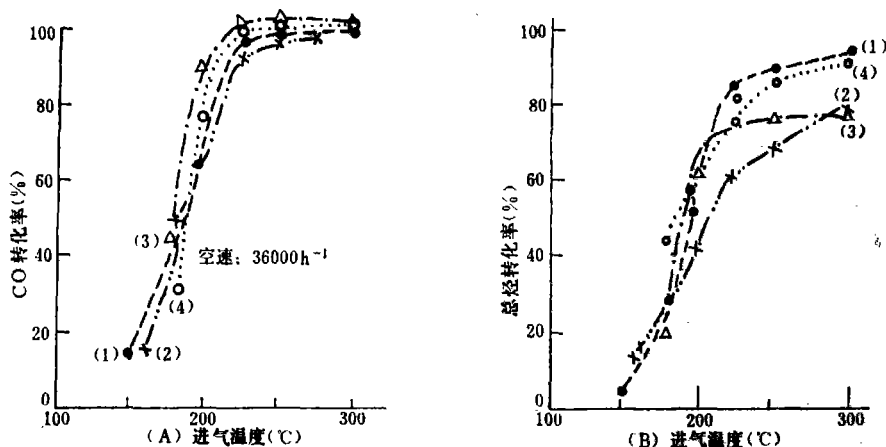


图 3 催化剂活性

(1) C-N-3, (2) C-N-5, (3) C-N-10, (4) C_小-N-9

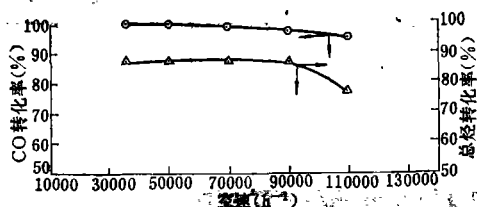


图 4 空速特性

催化剂: C-IV-3, 进气温度: 250°C

(图3,4中曲线各点是3—5次重复实验的平均值)

从图中曲线看出, 含Pt2.0克/升的催化剂(C-IV-3)对CO和总烃的净化效果已达到预定要求^[5]。当空速为36000时⁻¹, CO在180°C起燃(指50%转化), 210°C转化率为90.0%; 总烃在200°C起燃, 250°C转化率为90%。当温度为250°C, 空速由36000时⁻¹增加到100000时⁻¹, CO转化率从99.0%降至97%; 总烃从90%降至83%。含Pt 1.0克/升的催化剂(C-IV

-5)活性稍低; Pt/Pd催化剂(C_小-IV-9)采用分段浸渍法, 其活性优于C-IV-3; 而C-IV-10催化剂, 则可能由于第二载体涂载量多, 活性也很好。通过以上试验说明, 催化剂的氧化活性受多种制备条件的影响。除了要研究贵金属的组成、浸渍方法外, 第二载体的涂载量、晶形结构等因素, 也很重要。

关于催化剂的台架试验和寿命考察, 尚待下阶段进行。

结 论

用堇青石整体型蜂窝载体, 经过对第二载体Al₂O₃涂载方法和贵金属浸渍试验的研究, 制得的催化剂具有涂层牢固、均匀, 耐高温性能好等优点, 用165型柴油机尾气进行净化试验, 对CO和总烃的起燃温度低, 空速特性好。基本上达到国内同类催化剂的水平。

致谢: 本项工作承蒙本所茅世森同志进行X-射线衍射分析; 化学所中心试验室电镜组进行载体电镜扫描实验, 特此致以衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Deluca, J.P., Advanced Materials in Catalysis, P297, Academic press. N.Y., 1977, Edited by Games, G. Burton and Robert, L. Garten.
- [2] 顾其顺等, 环境科学丛刊, 2(6,7), 37(1981).
- [3] U.S., pat. 4,231,900, 1980.
- [4] Summers, J.C. and Hegedus, L.L., Journal of Catalysis, 51, 185(1978).
- [5] George, J.L., PTX Exhaust purifier, Engelhard, Exhaust Control, Inc.

1984年4月13日收到。