

涂层对单 Pd 整体式三效催化剂性能的影响

张留明¹, 毛小波¹, 刘志敏¹, 曾少华¹, 吴奇徽¹, 廖德林¹

(中煤科工集团重庆研究院有限公司, 重庆 400039)

摘要: 利用浸渍法制备了一系列不同铈锆粉/氧化铝质量比的单 Pd 催化剂涂层材料, 将其制备成整体式三效催化剂, 并对各涂层材料及整体式催化剂分别进行比表面积 (BET) 分析、牢固度测试、催化性能评价。结果表明, 铈锆粉/氧化铝质量比影响了催化剂的抗高温老化性能、起燃性能、空燃比特性和涂层牢固度。

关键词: 汽车尾气; 三效催化剂; 储氧材料

中图分类号: TQ426.66

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)12-0090-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.12.023

Effect of coating on catalytic performance of single palladium three-way catalysts

ZHANG Liu-ming¹, MAO Xiao-bo¹, LIU Zhi-min¹, ZENG Shao-hua¹, WU Qi-hui¹, LIAO De-lin¹

(China Coal Technology Engineering Group Chongqing Research Institute, Chongqing 400039, China)

Abstract: A series of single palladium (Pd) catalytic coating material containing different mass ratio of the cerium zirconium powder and alumina are prepared by incipient wet impregnation method, which are subsequently used to prepare single Pd three-way catalysts. The catalysts powder is characterized by BET and fastness test. The catalytic performance for automobile exhaust conversion is also investigated by catalyst evaluation system. The results show that the mass ratio of cerium zirconium powder and alumina affects the hydrothermal stability, light-off ability, stoichiometric windows and coating fastness of the catalyst.

Key words: automobile exhaust; three-way catalyst; oxygen storage material

目前, 国内外对汽车尾气净化比较行之有效的办法是催化转化技术, 即在汽车的排气系统中安装三效催化剂, 利用催化作用将尾气中有害物质 CO、HC、NO_x 转化成无害的 CO₂、H₂O、N₂^[1]。汽车运行工况比较复杂, 三效催化剂一般都在高温、高空速、高水蒸汽等恶劣环境下使用, 这对催化性能提出了严苛要求。单钯催化剂具有良好的催化活性, 抗高温烧结性能, 且催化剂成本较低^[2]。

催化剂涂层是汽车排气净化催化剂活性的核心部分, 涂层材料选用与搭配直接影响到催化剂的性能。涂层中含有铈锆储氧材料与改性氧化铝, 因 2 种材料具有不同的物化特性, 在尾气控制中发挥着不同的作用^[3]。文献[4]中报道, 催化剂的高温稳定性与涂层中 γ -Al₂O₃ 的高度分散和稳定性密切相关。而铈锆基储氧材料具备较强的储放氧性能, 能够促进贵金属的分散, 增加氧化铝载体的热稳定性, 因此在三效催化剂中被广泛研究与应用^[5-7]。但铈锆基储氧材料在催化剂涂层中的使用量一直都是业内保密的关键技术之一。为此, 笔者制备了一系列铈锆粉/氧化铝质量比混合氧化物负载 Pd 涂层材料及整体式催化剂, 考察了铈锆粉/氧化铝质量比对涂层材料的比表面积、涂层牢固度及整体式三效

催化剂活性的影响。

1 实验

1.1 涂层浆料及整体式催化剂制备

涂层浆料制备: 按一定质量比将由共沉淀法制备的高比表面改性氧化铝 (记为 La-Al₂O₃)、铈锆复合氧化物 (记为 CZ 粉)、铝胶溶液等与蒸馏水混合均匀, 按设计量加入贵金属硝酸钯溶液, 用醋酸调节涂层浆液的 pH = 3.6, 经球磨制成涂层料浆液待用。

整体式催化剂制备: 堇青石陶瓷蜂窝载体由康宁 (上海) 公司提供, 规格为 $\phi 101.6 \times 123.4$, 目数/壁厚为 400/6, 在涂覆装置上涂覆涂层浆料, Pd 负载量为 25 g/ft³, 涂层上载量为 150 g/L, 涂覆完成后在烘箱中 110℃ 烘干 6 h, 马弗炉 550℃ 焙烧 3 h, 制成新鲜催化剂, 分别记为 F-Pd/CZ_xAl_y (x, y 分别为铈锆粉和氧化铝质量比), 催化剂体积为 2.5 mL。将新鲜催化剂 1050℃ 老化 5 h, 得到老化催化剂, 记为 A-Pd/CZ_xAl_y。

1.2 涂层材料及催化剂表征

比表面 (BET) 测定: 称取一定量的样品, 经过 250℃、真空脱气预处理 3 h, 以氮气为吸附质, 在 3H-2000PS2 型比表面及孔径分析仪 (贝士德仪器

科技(北京)生产)上进行比表面及孔容的测定。

涂层牢固度的测试:取若干个制备好的整体式催化剂小样,放置于装有去离子水的烧杯中,在超声波仪器(上海狄昊事业发展有限公司生产的超声波清洗机,功率为 180 W,频率为 40 kHz)中振荡 30 min 后取出,吹出样品孔道中的水,再于 120℃ 和 300℃ 分别干燥 2 h。牢固度测算公式:脱落率 = [(振荡前质量 - 振荡后质量)/(振荡前质量 - 空白载体质量)] × 100%。

1.3 催化剂的评价

催化剂活性评价在固定床反应器中进行,模拟气体积分数组成:CO 为 0.7%, C₃H₈ 为 900 × 10⁻⁶、NO 为 1 000 × 10⁻⁶, CO₂ 为 12% 和 H₂O 为 10%, O₂ 气按空气过量系数要求调节,平衡气为 N₂。催化剂的性能评价空速为 30 000 h⁻¹,程序升温速率为 5℃/min,采用 FGA-4100 型汽车排气分析仪(佛分环保仪器检测设备制造有限公司生产)检测不同温度下反应尾气的转化率及转化率与空燃比的关系。温度实验在空气过量系数为 1 条件下进行,在空燃比特性实验中,新鲜样品反应温度为 340℃,老化样品反应温度为 400℃。

2 结果与讨论

2.1 不同铈锆粉/氧化铝质量比对单 Pd 整体式三效催化剂涂层表面织构的影响

催化材料比表面积对催化剂的催化性能有着重要的影响,涂层比表面积大小是影响涂层性能的重要指标^[8]。各新鲜和老化催化剂涂层的氮气物理吸附实验结果如表 1 所示。

表 1 Pd/CZ_xAl_y 三效催化剂涂层氮气物理吸附结果

样品	Fresh			Aged			ΔS ^① / S ₀ / %
	S _{OBET} / (m ² · g ⁻¹)	V/ (mL· g ⁻¹)	D/ nm	S _{BET} / (m ² · g ⁻¹)	V/ (mL· g ⁻¹)	D/ nm	
La-Al ₂ O ₃	212.0	0.628	9.14	110.0	0.453	11.50	48.1
Pd/CZ ₀ Al ₆	202.8	0.578	8.74	102.0	0.355	12.05	49.7
Pd/CZ ₁ Al ₅	190.3	0.523	8.76	99.6	0.259	12.37	47.7
Pd/CZ ₂ Al ₄	162.9	0.451	8.81	86.2	0.202	12.78	47.1
Pd/CZ ₃ Al ₃	141.0	0.346	7.62	75.4	0.149	13.31	46.5
Pd/CZ ₄ Al ₂	122.0	0.317	9.04	60.9	0.149	12.80	50.1
Pd/CZ ₅ Al ₁	108.0	0.269	8.53	46.5	0.101	14.15	56.9
Pd/CZ ₆ Al ₀	91.1	0.206	7.23	27.1	0.048	14.70	70.3
CZ 粉	97.0	0.215	8.18	36.7	0.146	12.80	62.2

注:①ΔS = S₀ - S。

从表 1 中可以看出,负载贵金属 Pd 之后,新鲜和老化样品比表面积较空白样都有所下降,说明负载了贵金属会降低涂层热稳定性能。各催化剂涂层新鲜和老化样品的比表面随铈锆粉添加量增加而逐步变小,这是由于 2 种材料添加量和原始比表面积大小不同造成的。负载贵金属之后各涂层比表面衰减幅度随着铈锆粉添加量增加呈现先减小后增加趋势,涂层 Pd/CZ₅Al₁ 衰减率最高为 70.3%,涂层 Pd/CZ₃Al₃ 衰减率最低为 46.5%,说明铈锆粉添加量对各催化剂涂层比表面积和高温稳定性有着不同的影响,适量添加可提高催化剂涂层的高温热稳定性。

2.2 不同铈锆粉/氧化铝质量比对单 Pd 整体式三效催化剂涂层牢固度的影响

由于汽车尾气净化催化剂经常在强震动、高温、高空速条件下运转,堇青石蜂窝陶瓷载体上涂层材料牢固度对催化剂活性和稳定性影响较大^[9]。涂层牢固度受涂层材料酸碱度、浆料黏度和铝胶使用量等因素影响^[10]。而本实验考察了铈锆粉掺杂量对涂层牢固度影响,结果如表 2。

表 2 Pd/CZ_xAl_y 三效催化剂涂层老化前后牢固度测试结果

样品	Pd/CZ ₀ Al ₆	Pd/CZ ₁ Al ₅	Pd/CZ ₂ Al ₄	Pd/CZ ₃ Al ₃
新鲜	0.11	0.28	0.30	0.32
老化	0.62	0.84	0.95	1.2

样品	Pd/CZ ₄ Al ₂	Pd/CZ ₅ Al ₁	Pd/CZ ₆ Al ₀
新鲜	0.40	0.41	0.42
老化	2.1	2.8	3.5

从表 2 可以看出,随着铈锆粉添加量的提高,各新鲜催化剂涂层的脱落率基本在 0.5% 以下,并没有发生较大变化,说明铈锆粉添加量对新鲜催化剂涂层牢固度影响不大。但各老化催化剂涂层随着铈锆粉添加量的增加,涂层脱落率从 0.62% 上升到 3.5%,说明铈锆粉添加量是影响催化剂涂层强度的因素之一。

2.3 铈锆粉/氧化铝质量比对单 Pd 整体式三效催化剂起燃特性的影响

T₅₀ 和 T₉₀ 分别表示催化剂转化率为 50% (起燃) 和 90% (完全转化) 的温度,研究表明, T₅₀ 和 T₉₀ 数值越低,催化剂性能越好^[11]。不同铈锆粉/氧化铝比负载 Pd 整体式三效催化剂起燃特性测试结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出,各催化剂随着铈锆粉添加量的增加,对 3 种反应物的起燃温度逐渐降低,说明添

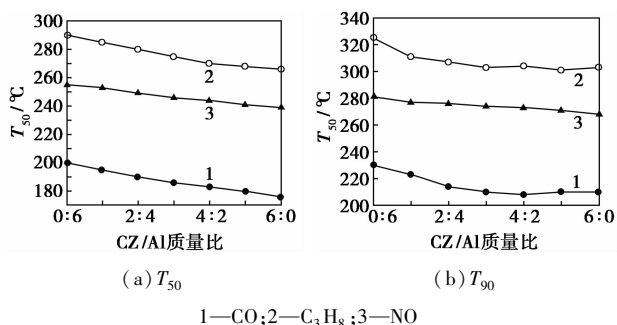


图 1 F-Pd/CZ_xAl_y 三效催化剂对 T_{50} 和 T_{90} 的影响

加具有较好储放氧能力的铈锆粉后,涂层将含有较强的储放氧功能,能在一定温度下促进三效催化剂的低温起燃性能^[12]。随着反应温度的升高,各催化剂对 3 种反应物的完全转化温度(T_{90})随着铈锆添加量的增加先降低然后趋于水平,说明随着铈锆粉添加量的增加,对催化剂催化反应物的起燃和完全转化温度有着不同的影响。又结合增加铈锆粉添加量各催化剂涂层比表面逐渐减小可以看出,催化剂涂层储氧量与涂层比表面积对催化剂性能影响即相辅相成又相互制约。

各老化催化剂对 3 种反应物的起燃温度(T_{50})和完全转化温度(T_{90})的影响如图 2 所示。

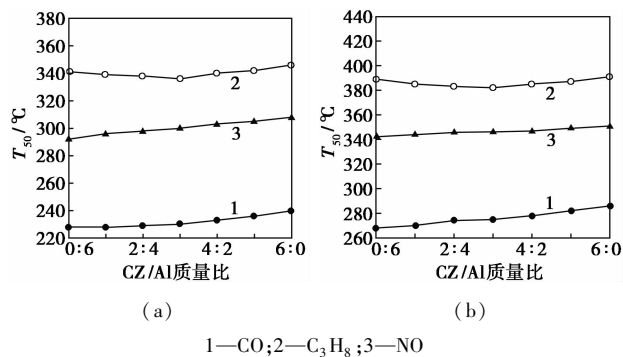


图 2 A-Pd/CZ_xAl_y 三效催化剂对 T_{50} 和 T_{90} 的影响

从图 2 中可以看出,与新鲜催化剂相比,无论 3 种反应物的起燃温度(T_{50})还是完全转化温度(T_{90})都升高了几十度,说明经过高温老化之后,各催化剂的催化性能都明显下降。随着各催化剂涂层中铈锆粉添加量的增加对各反应物的转化温度变化趋势与新鲜催化剂明显不同,CO、NO 的起燃温度随着铈锆粉添加量的增加呈现升高趋势, C_3H_8 的起燃温度随着铈锆粉添加量的增加呈现先降低后增加趋势,在添加量为 3:3 时为最好。这与各催化剂涂层老化前后比表面积的衰减率变化规律相符合。涂层比表面

积衰减越厉害,催化剂涂层的抗高温稳定性能越差,表明催化剂涂层的烧结越严重,贵金属暴露的活性位越少,而不利于老化催化剂的低温起燃。说明只有适量添加铈锆粉,才能有助于老化催化剂的低温起燃性能,过量添加反而不能起到降低低温起燃性能的作用。

2.4 反应气组成 S 对不同铈锆粉/氧化铝质量比单 Pd 整体式三效催化剂性能的影响

各新鲜催化剂在 340°C 和 $S = 1$ (相当于理论空燃比 14.6; $S = (2 [O_2] + [NO]) / (10 [C_3H_8] + [CO])$) 时的 C_3H_8 、CO、NO 转化率如表 3 所示。

表 3 F-Pd/CZ_xAl_y 三效催化剂的转化效率

样品	F-Pd/CZ ₀	F-Pd/CZ ₁	F-Pd/CZ ₂	F-Pd/CZ ₃
	Al ₆	Al ₅	Al ₄	Al ₃
CO	96.6	96.5	97.0	97.7
CH	96.9	97.1	97.4	97.9
NO	99.5	99.2	98.7	98.3

样品	F-Pd/CZ ₄	F-Pd/CZ ₅	F-Pd/CZ ₆
	Al ₂	Al ₁	Al ₀
CO	98.2	98.4	99.1
CH	98.2	98.4	98.5
NO	98.0	97.5	96.6

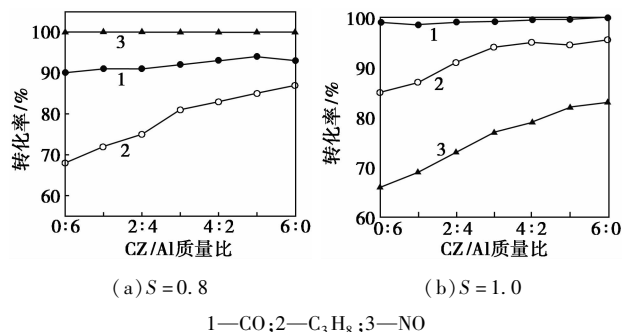


图 3 F-Pd/CZ_xAl_y 三效催化剂在贫富燃条件下的转化效率

由表 3 可以看出,在理论空燃比 $S = 1$ 的情况下,各新鲜催化剂对 3 种反应物的转化率都在 95% 以上,说明此负载方法制备催化剂达到完全转化温度以后,在理论空燃比条件下对各反应物的处理能力相当,与铈锆粉添加量无关。在富燃区 ($S = 0.8$),各催化剂对 NO 几乎完全转化,而对 CO 和 C_3H_8 的转化率均低于 $S = 1$ 时,且 2 种反应物的转化率随着铈锆添加量的增加而提高;在贫燃区 ($S = 1.2$),各催化剂对 CO 基本可以完全转化,NO 和 C_3H_8 的转化率均小于 $S = 1$ 时的转化率,并且都随着铈锆粉添加量的增加而提高。说明在贫富燃反应

条件下,铈锆粉添加量对促进各反应物的催化转化效率不同。同一 S 值条件下,各催化剂催化反应物的转化效率越高,表明此催化剂的三效窗口将会越宽^[13],因此,提高具有储放氧能力的铈锆粉添加量可以拓宽新鲜催化剂的三效催化窗口。

性能优良的汽车尾气转化催化剂不仅要求新鲜样品具有较高的催化性能,经高温老化后还必须具有较宽的三效窗口^[14]。因此将各催化剂高温老化后,考察了不同空燃比和400℃条件下的老化催化剂性能,结果如表4和图4所示。

表4 A-Pd/CZ_xAl_y三效催化剂在 $S=1$ 时的转化效率

样品	A-Pd/CZ ₀	A-Pd/CZ ₁	A-Pd/CZ ₂	A-Pd/CZ ₃
	Al ₆	Al ₅	Al ₄	Al ₃
CO	95.0	95.6	96.3	97.1
CH	94.6	94.3	94.1	93.7
NO	98.3	98.0	98.3	97.6

样品	A-Pd/CZ ₄	A-Pd/CZ ₅	A-Pd/CZ ₆
	Al ₂	Al ₁	Al ₀
CO	97.4	97.5	97.9
CH	93.2	92.9	92.6
NO	96.3	95.1	94.2

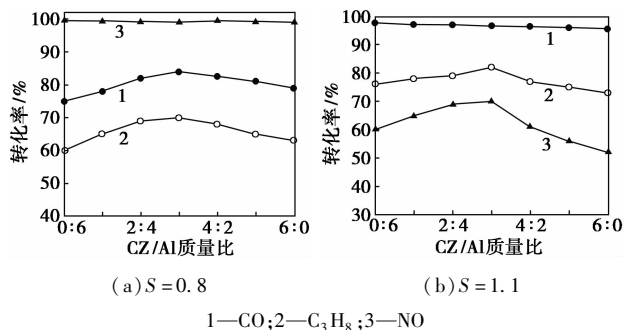


图4 A-Pd/CZ_xAl_y三效催化剂在贫富燃条件下的转化效率

从表4可以看出,在理论空燃比($S=1$)情况下,与新鲜催化剂相比,各老化催化剂对3种反应物的完全转化效率都有所降低,说明老化后各催化剂性能都受到不同程度的破坏。从图4可以看出,随着铈锆粉添加量的增加,各老化催化剂三效转化率与新鲜样品变化趋势也明显不同,各催化剂的三效催化窗口明显变窄。在富燃区($S=0.8$),CO和C₃H₈的转化率变化趋势随着铈锆粉添加量的增加呈现先增加后减小趋势;在贫燃区($S=1.1$),CO变化趋势不明显,而NO和C₃H₈的转化率变化趋势均随着铈锆粉添加量的增加呈现先增加后减小。催化剂三效催化窗口随着铈锆粉添加量增加呈现先增加

后减小趋势,催化剂A-Pd/CZ₃Al₃表现最佳,说明只有适量的添加铈锆粉才能拓宽老化催化剂的三效转化窗口。综上所述,铈锆粉添加量对催化剂涂层老化前后的催化性能有着不同的影响,因此在工业化涂层设计时,应根据实际需求,综合考虑确定铈锆粉添加量。

3 结论

添加铈锆粉可以有效提高新鲜催化剂的低温起燃活性并拓宽三效转化窗口,对于老化催化剂只有适量的添加铈锆粉才可以提高催化剂涂层的抗高温稳定性和三效催化窗口。因此,在实际应用中,应综合考虑实际需求来确定铈锆粉的添加量,才能得到最佳的催化剂涂层。

参考文献

- [1] 赵秋伶,徐小健,蔡秀琴,等.汽车尾气净化催化剂及载体的研究进展[J].广州化工,2009,37(08):15-18.
- [2] 胡玉才,冯长根,王丽琼,等.新一代三效催化剂的关键材料Ce_xZr_{1-x}O₂固溶体研究进展[J].环境科学与技术,2002,25(4):42-50.
- [3] Hideaki Muraki, Geng Zhang. Design of automotive exhaust catalysts [J]. Catalysis Today, 2000, 63: 337-345.
- [4] 王道,孟声,叶青,等.净化汽车尾气的三效催化剂[J].环境导报,1999,3:19-21.
- [5] 郑婷婷,卢军,赵云昆,等.铈基氧化物储氧材料研究进展[J].中国有色金属学报,2013,23(6):1575-1585.
- [6] 郑育英,邓淑华,黄慧民,等.汽车尾气净化催化剂的研究进展[J].广东工业大学学报,2004,21(03):28-33.
- [7] 杨庆山,兰石磊,等.我国汽车尾气净化催化剂的研究现状[J].金属材料与冶金工程,2013,41(1):53-59.
- [8] 刘芸,吴爽,张忠金,等.堇青石整体式催化剂的研究进展[J].当代化工,2014,43(1):73-76.
- [9] 朱小勇,郭耘,郭杨龙,等.金属蜂窝载体表面负载活性氧化铝涂层的研究[J].工业催化,2008,16(8):9-13.
- [10] 田久英,卢菊生,吴宏,等.堇青石蜂窝陶瓷载体涂层的制备研究[J].徐州师范大学学报,2008,26(4):68-71.
- [11] 崔亚娟,何胜楠,方瑞梅,等.整体式Pd/La₂O₃-Al₂O₃和Pd/CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃催化剂上汽油车尾气净化性能的比较[J].催化学报,2012,33(6):1020-1026.
- [12] 汪伟,张桂臻,何洪,等.铈基复合氧化物载体对钯催化剂三效催化性质的影响[J].中国稀土学报,2014,32(4):410-419.
- [13] 赵明,王海蓉,陈山虎,等.CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃的制备及其负载钯三效催化剂的催化性能[J].催化学报,2010,31(4):429-434.
- [14] 付会娟,金月昶,康久常,等.蜂窝陶瓷载体上氧化铝涂层的制备[J].当代化工,2006,35(5):289-296. ■