

车用单钯三效催化剂的研究进展

冯长根 王大祥[#]

(北京理工大学机电工程学院 北京 100081 [#]中国汽车技术研究中心催化与净化工程中心 天津 300162)

摘 要 对车用单钯三效催化剂的研究进展及现状进行了详细的综述与分析。目前对单钯三效催化剂的研究的热点和难点在于: (1) 提高催化剂对氮氧化物的选择还原能力; (2) 增强催化剂的高温热稳定性; (3) 降低催化剂的起燃温度。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的性能质量、助催化剂的选择及用量、涂层及催化剂的制备工艺等对单钯三效催化剂的催化活性起决定性作用。

关键词 环境工程学 汽车尾气治理 单钯三效催化剂

Progress in the Research of Automotive Pd-only Three Way Catalysts

Feng Changgen, Wang Daxiang[#]

(School of Mechano-Electronic Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

([#] Catalytic Purifying Engineering Center, China Automotive Research and Technology Center, Tianjin 300162)

Abstract Progress in the research of Pd-only three way catalysts was reviewed systematically in this paper. Increasing the selective reduction ability of NO_x under lean burning condition, enhancing the thermal stability and decreasing the light-off temperature of the catalysts are the three key researching hot points in this area. And the quality of the honey comb $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ coatings, additives and the preparation parameters are the major influencing factors of the catalytic activation of the catalysts.

Key words Environmental engineering, Emission control, Pd-only three way catalysts

三效催化剂(净化器)是汽车尾气机外治理的主流产品^[1]。20 世纪六七十年代出现了第一代氧化型车用催化剂。美联邦 1980 年实施的排放法规开始限制机动车 NO_x 的排量, 这推动了三效催化剂在 20 世纪 80 年代的迅速发展。这一时期先后出现了单床和双床的第二代 Pt/Rh 双金属催化剂和 Pt/Rh/Pd 三金属催化剂。同时为降低三效催化剂的成本, 开始在三效催化剂中使用 Pd。20 世纪 80 年代中期出现了第三代的 Pt/Rh/Pd 三金属三效催化剂。Pt/Rh/Pd 三金属催化剂充分利用了 Pd 的耐高温性能和 Rh 优异的 NO_x 催化净化能力, 大大提高了三效催化剂的活性。80 年代末对单 Pd 三效催化剂的研究与开发越来越多, 目的是节约价格高昂、资源有限的 Rh。

汽车技术的发展对三效催化剂性能提出了更高的要求, 为使燃料充分燃烧及降低温室气体的排量, 汽油车也将采用稀燃技术。这就要求三效催化剂具有更好的 NO_x 选择还原性。为尽量减少发动机冷启动时的排量, 更多的汽车将采用紧耦合催化剂(Close Coupled Catalysts, CCC), 这就要求三效催化剂具有更优异的热稳定性。选择还原性、高温热稳定性及使用寿命等是目前

冯长根 男, 50岁, 教授, 主要从事应用化学、环境与安全工程及爆炸与热物理的研究。

2002-12-06 收稿, 2003-02-26 修回

单 Pd 三效催化剂的研究和难点所在。

1 单钯三效催化剂的研究现状

物质的组成与结构决定物质的性能。助剂与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层是单 Pd 三效催化剂关键组分, 而其结构主要决定于制备工艺。可见, 助剂的选择、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层理化性能及制备工艺是单 Pd 三效催化剂性能的 3 个重要影响因素。

1.1 用于单钯三效催化剂的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层质量的优劣直接影响单 Pd 三效催化剂的催化活性、耐高温性能及抗中毒性能等。有关 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的研究主要包括涂层与蜂窝陶瓷基体的结合强度、涂层的热稳定性、涂层和助剂与 Pd 的相互作用及涂层的比表面积和晶型等。

Sanchez 等^[2]提出贵金属离子在载体上的“迁移-包埋”模型, 认为金属离子 M^{n+} 是否会被二价氧离子 O^{2-} 空穴包埋主要取决于 M^{n+} 与 O^{2-} 的大小。若 M^{n+} 大于 O^{2-} , 包埋不可能发生。而 Pd^{2+} (0.80 \AA) 要小于 O^{2-} (1.35 \AA), 所以包埋是可能的。在非常完美的晶面上钯很难与载体表面形成强结合, 高温下会迁移, 直至两个钯粒子结合长大。但若晶体表面存在缺陷(如 O^{2-} 空穴), 当钯迁移到载体晶格缺陷时, 将被其所束缚而不能再移动。

Bettman 等^[3]采用浸渍法制得了 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层。X 射线衍射(XRD)和电镜实验表明, 当 La 在 Al_2O_3 表面的浓度低于 $8.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, La 的氧化物在 Al_2O_3 表面呈单层分布。经 650°C 焙烧后 La_2O_3 呈立方晶型; 经 800°C 焙烧后 La_2O_3 和 Al_2O_3 将形成新相铝酸镧 LaAlO_3 。 LaAlO_3 的形成有助于高温下涂层的稳定。

Marcus^[4]对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层进行了高温老化(100°C)实验, 显示 Zr^{4+} 、 Th^{4+} 及碱土金属离子对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 都能起到较好的热稳定作用。水热条件下 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层老化表明, 水蒸气能促进 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转相, 形成过渡相 $d\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $q\text{-Al}_2\text{O}_3$, 阻止其直接转相成毫无活性的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 从而对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层起到一定的热稳定作用。

Talo 等^[5]认为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒存在着在高温下长大或发生相变的“脱水”机理。高温下相邻的两个 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒可从吸附的两个 -OH 中脱除一个 H_2O 分子, 而在两个 Al 原子之间形成新的 Al-O-Al 键。脱水过程能促进 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格的重排(转相成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)及颗粒长大。添加热稳定助剂替代羟基可抑制这种脱水过程的发生, 从而起到热稳定作用。“脱水”机理可部分解释 Marcus 等所做的水热实验结果^[4]。环境中水蒸气的浓度对脱水过程的速度和程度都会产生很大的影响。水蒸气浓度越高, 越不利于脱水过程的进行。在这种情况下, 水蒸气能抑制 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变。

赫崇衡等^[6]在 1000°C 下对稀土修饰的 Al_2O_3 涂层的热稳定性进行了研究。发现添加 Ba、La 和 Zr 等元素对提高 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热稳定性有利, 且含 3.24% La 的涂层的热稳定性最好。La 与 Al_2O_3 作用形成 LaAlO_3 等高温型化合物, 这些化合物首先成核并通过界面结合方式锚定在 Al_2O_3 晶粒边角处, 阻止 Al_2O_3 粒子的表面扩散及结构重排, 从而抑制 Al_2O_3 的相变和烧结。高温下 La^{3+} 也可能插入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石结构的晶格中, 占据由 O^{2-} 形成的空隙, 从而阻止表面或体相 Al^{3+} 或 O^{2-} 的扩散及 α 相变。对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的水热实验表明, 水蒸气会促进稀土修饰的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的表面收缩, 比表面积下降。

Angove 等^[7]研究了温度对含 CeO_x 和 BaO $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的热稳定性的影响。在 1000°C 、 H_2 气氛下, CeO_x 、 BaO 及 Al_2O_3 能和堇青石载体发生反应生成新相 $\text{CeBaMg}(\text{Al}_2\text{O}_3)_6$, 这是导致 $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层比表面积急骤减小的主要原因。在富燃条件下, 这种新相很有可能在含有同样组分的三效催化剂中形成, 从而引起催化剂活性降低。

1.2 用于单钯三效催化剂的助剂

金属氧化物助剂的选择和用量对单 Pd 三效催化剂的热稳定性、起燃温度、空燃比特性及空速特性等都起着关键性作用。用作单 Pd 三效催化剂助剂的金属元素有碱金属、碱土金属、过渡金属、稀土元素等^[8~10]。碱(土)金属氧化物呈强碱性, 常用于调节三效催化剂表面的 pH 及捕集吸收 NO_x 。其中 CaO 、 BaO 等碱土金属氧化物熔点在 2000°C 以上, 常用作涂层和三效催化剂的高温稳定助剂。过渡金属用作助剂主要是改善三效催化剂的冷启动特性。稀土元素因其独特的次外层电子层结构和相应的催化活性而被广泛用于三效催化剂中, 以提高热稳定性、储氧能力和抗毒能力等。

CeO_2 因具有很好的储氧能力被认为是单 Pd 三效催化剂必不可少的助剂, 但 CeO_2 在高温下易烧结。Zr 可抑制 Ce 的烧结^[11], 故含 Ce 单 Pd 催化剂中一般要添加 Zr。Y 对含 Ce、Zr 三效催化剂具有很好的热稳定作用^[12]。在单 Pd 三效催化剂中 CeO_2 的作用包括(1)分散贵金属; (2)促进水煤气反应; (3)增强载体的热稳定性; (4)促进贵金属的氧化-还原反应; (5)贮存-释放 O_2 、 H_2 和 SO_2 ; (6)提供表面或(和)体相(吸附)空穴; (7)形成贵金属 PM-Ce 复合金属氧化物; (8)产生新的活性中心或活化原有的活性位等^[13]。

热失活是单 Pd 三效催化剂主要的失活形式, 加入热稳定助剂可抑制这种失活行为。Miyoshi 等^[12]研究了不同比例的 La、Ba 复合氧化物对 $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层和三效催化剂热稳定性的影响。当 La、Ba 质量百分比为 5:2 时, La、Ba 复合氧化物对 $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ 有很好的热稳定作用, 能经受住 1100°C 、32 h 的高温老化。经 Y、Zr 稳定了的三效催化剂热稳定性最高, 老化后活性变化不大。G J J Bartiey 等^[14]以浸渍法制得了一种含 Ce 三效催化剂, 对其抗高温老化性能的测试结果表明, 有 4 个因素对含 CeO_x 三效催化剂的稳定性至关重要, 即(1) CeO_x 的分散程度与稳定性; (2) Pd 的分散程度与稳定性; (3) $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的稳定性; (4) Pd 与其它贱金属之间的相互协同作用。

谭宇新等^[15]的实验表明, La^{3+} 、 Ce^{3+} 半径大、熔点高, 在三效催化剂表面富集可促进 Pd 的分散; 并能防止 Pd 晶粒的长大和流失; 还能抑制 $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相变, 对单 Pd 三效催化剂起到很好的热稳定作用。

单 Pd 三效催化剂的储氧能力越强, 对尾气中 O_2 浓度变化的敏感性就越小, 从而能在稀燃条件下对 NO_x 进行有效还原。 CeO_2 被认为是单 Pd 三效催化剂的最好的储氧助剂^[16]。

Oh^[17]对含铈催化剂储氧前后的晶体结构进行了分析与研究, 认为 CeO_x 的储氧能力主要起因其晶格氧和氧空穴的扩散。因此, 只要掺入的助剂有利于这种扩散, 就有可能使 CeO_x 的储氧能力增加。 ZrO_2 和 La_2O_3 等在高温下可和 CeO_x 形成固溶体, 固溶体的形成更有利于晶格氧的扩散和迁移, 从而大大提高 CeO_x 的储氧能力。Schmieg^[18]对含 Ce 催化剂所做的老化实验表明, 含 Ce 三效催化剂储氧能力的下降主要起因于 CeO_x 的烧结。烧结会导致 CeO_x 与 Pd 之间的协同作用减弱, 使得 Ce^{3+} - Ce^{4+} 循环受阻。加入 Zr^{4+} 可抑制 CeO_x 的烧结^[16]。

关于储氧量对单 Pd 催化剂转化率的影响,不同的文献有不同的看法。文献[19,20]表明,随储氧量的增加催化剂对 HC、CO 和 NO 的转化率将升高;而文献[21]却表明,单 Pd 三效催化剂对 CO、HC 和 NO 的转化率与其表面有效储氧量之间并不存在明显的对应关系。

添加 CeO_x 还能改变单 Pd 三效催化剂的界面吸附特性及催化反应机理,促进 NO 在 Pd 表面的吸附与贮存等^[22],从而大大改善单 Pd 三效催化剂的三效催化活性。

周仁贤等^[23]采用浸渍法制备了含 Ce 单 Pd 三效催化剂。应用程序升温脱附和程序升温表面反应技术研究了 CO 在 Pd/ Al_2O_3 三效催化剂上的吸附-脱附特性和反应行为。结果表明, Pd 与 Ce 之间的相互作用有利于各自原子上表面氧的吸附-脱附及 CO 的表面反应。 CO_2 的脱附量大小和峰温次序与单 Pd 三效催化剂对 CO 的催化氧化活性相一致。 550°C 以上、无吸附氧存在时, CO 可在 Pd/ Al_2O_3 表面发生歧化反应而产生 CO_2 。Pd 与 Ce 之间的相互作用将影响 Pd 在 Al_2O_3 表面的分散状态、活性中心数目和强度,从而改变催化剂对 CO 和 O_2 的吸附-脱附特性。

Kenevey 等^[24]考察了 Pd/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}$ 在氧化性气氛中的热稳定性,发现 Pd 会促进 $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}$ 固溶体的分层,而对 $\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.32}$ 的热稳定性却没有影响。Pd 与 Ce、Zr 复合氧化物之间的强相互作用被认为是导致这一结果的主要原因。Kim 等^[25]对含 V、Zr 单 Pd 三效催化剂的热稳定性研究表明,当 V、Zr 物质的量之比为 0.36 时 V、Zr 之间的协同作用促进 Pd-V-Zr- Al_2O_3 催化剂的热稳定性提高。

1.3 单钯三效催化剂的制备工艺

负载型单 Pd 三效催化剂的制备方法有浸渍法、机械混合法及离子交换法等,以下主要讨论浸渍法。

Heise 等^[26]将浸渍法制备三效催化剂所用的浸渍试剂分为三类:(1)改变液-固界面静电特性的试剂;(2)改变浸渍液 pH 与界面电位的试剂;(3)与贵金属离子竞争吸附活性位的试剂。后两类试剂常被用于控制贵金属在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附量和浸渍深度。浸渍试剂的浓度、pH 及离子强度等对助剂及贵金属离子的负载过程、负载量和分散度等都会产生一定的影响,并最终影响三效催化剂的活性。

王幸宜等^[21]分别采用分层浸渍和共浸渍的方法制得了 Pd-Cu-Mn-Ce-O 催化剂。应用脉冲-火焰反应装置和氢氧滴定技术对催化剂活性进行了测试与评价。结果表明,以不同制备方法制得的催化剂活性也不相同。在分层制备的催化剂中,催化活性主要由外层组分的性能决定;在共浸渍法制备的催化剂中 CuMn_2O_4 相消失, Cu-Mn-Ce-O 表面氧环境发生了变化。助剂改变了 Pd 的分布,使催化剂表面更易于还原,从而改善了催化剂的催化性能。

汪文栋等^[27]分别以机械混合和浸渍法向三效催化剂中添加 CeO_2 和 La_2O_3 ,对比了不同制备方法对催化剂抗烧结能力的影响。结果表明以机械混合加入 CeO_2 和 La_2O_3 的三效催化剂抗烧结性能最差,老化后在富燃时对 NO_x 和 C_3H_6 的转化率明显下降;而以浸渍法加入 CeO_2 和 La_2O_3 的三效催化剂, Ce 与 La 在催化剂表面分散均匀,并可进入载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 内孔,具有良好的抗烧结性能和抗老化性能。

王丽琼等^[28]以不同原料,分别采用浆涂法和浸渍法制备了 5 种 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层和相应的含 Ce 单 Pd 三效催化剂。比较并分析了 5 种涂层在晶形(XRD)、比表面积和催化活性等方面的异同及

其原因,对比了 5 种涂层制备方法的优缺点。结果表明,不同原料均能制得结晶好、比表面积大的涂层。由拟薄水铝石及铝溶胶单体制备 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的工艺,方法简单,成本较低,是一种实用的制备方法。由 5 种涂层制备的单 Pd 三效催化剂的初始活性无明显差别。

笔者^[29]曾采用微波加热法制备了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层和单钯三效催化剂,并在相同条件下分析对比了微波加热法和常规加热法的优缺点。结果表明,微波催化剂和涂层的性能质量相当于或优于常规催化剂和涂层;微波法节约了大量能耗、缩短了制备周期。

Hu^[30]对含 Ce 单 Pd 三效催化剂的研究发现,添加 Ce 后催化剂在低温($<330^\circ\text{C}$)下对 NO 的转化率有所下降;在高温($>500^\circ\text{C}$)下对 NO 的转化率却有所升高。利用含 Ce 单 Pd 催化剂这一特性并采用分层涂覆的方法,开发了一种双层结构的单 Pd 三效催化剂。在顶层 Pd 与 Ce 是分离的,可阻止 Pd 与 Ce 形成合金;在底层 Pd 与 Ce 相结合,利用 CeO_2 的储放氧特性促进 NO-CO 反应的进行。顶层的 Pd 层使三效催化剂具有较好的低温活性,可使催化剂迅速起燃;底层的 Pd-Ce 层可提供较高的储氧能力,有利于在稀燃条件下催化剂对 NO_x 的选择性还原。

影响 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的质量和催化剂性能的因素还有催化剂制备过程的焙烧与烘干的温度与时间、Pd 盐的浸渍步骤、Pd 盐的还原工艺、Pd 盐浸渍涂覆后的陈化时间与温度、助剂及造孔剂的种类与用量等工艺条件和参数。

2 小结

综上所述,三效催化剂的热稳定性、对 NO_x 的选择还原性及起燃特性等是目前单 Pd 三效催化剂研究的热点和难点。解决这类问题的关键在于:(1)制备高质量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层;(2)选择合适的复合氧化物助剂,且用量和配比合适;(3)合理的制备工艺。高温相变和烧结是导致单 Pd 三效催化剂活性降低的主要原因。

随排放法规的不断严格,须采用 CCC 催化剂以降低发动机冷启动时的排量,而 Pd 催化剂的热稳定性要优于 Pt 和 Rh 催化剂,可见对单 Pd 催化剂的研究与应用具有很好的理论与现实意义。目前对单钯三效催化剂的研究主要集中在:(1)进一步增加催化剂的抗高温老化能力;(2)优化制备方法;(3)提高在稀燃条件下对 NO_x 的选择还原能力;(4)进一步降低起燃温度;(5)减小 Pd 的用量等。

参考文献

- [1] 邱夜明,于敬信,冯长根等.北京理工大学学报,1999,19(5):627~630.
- [2] M G Sanchez, J L Gazquea. Journal of Catalysis, 1987, (104): 120~135.
- [3] M Bettman, R E Chase, K Otto et al. Journal of Catalysis, 1988, (117): 447~454.
- [4] F M Marcus. Cat. Rev. Sci. Eng., 1993, 35(3): 319~358
- [5] A Talo, J Lahtinen, P Hautojarvi. Applied Catalysis B: Environmental, 1995, (5): 221~231.
- [6] 赫崇衡,张文敏,汪仁.物理化学学报,1996,12(11):971~975.
- [7] D E Angove, N W Cant, D H French et al. Applied Catalysis A: General., 2000, (194~195): 27~34.
- [8] 王亚军,冯长根,王丽琼等.工业催化,2000,8(5):3~7.
- [9] 游少雄,冯长根,曾庆轩等.化工科技,2001,(3):20~23.
- [10] T Kobayashi, T Yamada, K Kayano. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, (30): 287~292.
- [11] J R Gonzalez-Velasco, M A Gutierrez-Ortiz, J L Marc. Applied Catalysis B: Environmental., 1999, (22): 167~178.
- [12] N Miyoshi, S Matsumoto, M Ozawa et al. SAE 891970, 1989.
- [13] A Trovarelli, M Boaro, E Rocchini et al. Journal of Alloys and Compounds, 2001, (323~324): 584~591.
- [14] G J J Bartiey, P J Shady, M J Danieilo et al. SAE 930076, 1993.

- [15] 谭宇新, 黄传荣, 甘世凡 等. 环境工程, 1999, 17(2): 25~27.
- [16] M Ozawa. Journal of Alloys and Compounds, 1998, (275~277): 886~890.
- [17] S H Oh. Journal of Catalysis, 1990, (124): 477~487.
- [18] S J Schmieg. Applied Catalysis B: Environmental, 1995, (6): 127~144.
- [19] J S Hepburn, H S Gandhi. SAE 980831, 1992.
- [20] R Joseph, J L William. SAE 932666, 1993.
- [21] 王幸宜, 卢冠忠, 任建德. 环境科学学报, 1994, 14(4): 403~407
- [22] C Binet, A Jadi, J C Lavalley. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1992, 88(4): 2079~2084.
- [23] 周仁贤, 徐晓玲, 郑小明. 高等学校化学学报, 1996, 17(3): 443~44.
- [24] K Kenevey, F Valdivieso, M Soustelle et al. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, (29):93~101.
- [25] D H Kim, S I Woo, J Noh et al. Applied Catalysis A: General, 2001, (207):69~77.
- [26] M S Heise, B Delmon, P A Jacobs. Preparation of Catalyst IV. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B V, 1987: 253~265.
- [27] 汪文栋, 林培琰, 伏义路 等. 催化学报, 1999, 20(5): 527~529.
- [28] 王丽琼, 王大祥, 张兴燕 等. 工业催化, 2002, (3): 51~54.
- [29] 王大祥, 王丽琼, 冯长根. 上海环境科学(网络版), 2002, (1): 1~4.
- [30] Z Hu. Catalysis Today, 1996, (30): 83~89.