

• 研究论文 •

低贵金属 Pt-Rh 型三效催化剂空燃比性能的研究

郭家秀 袁书华 龚茂初 张磊
张丽娟 赵明 陈耀强*

(四川大学化学学院 成都 610064)

摘要 研究了以浸渍法制备的低贵金属 Pt-Rh 型三效催化剂对 C_3H_8 , CO, NO 的催化活性. 主要考察了 CeO_2-ZrO_2 和 BaO 的添加对催化剂空燃比性能的影响, 通过氧化反应、水气变换和蒸汽重整的性能研究, 探讨了催化剂三效工作窗口扩大的原因. 结果表明, 催化剂中只添加 CeO_2-ZrO_2 时即具有优异的水气变换性能, 蒸汽重整在 250 °C 左右发生, 并且在 450 °C 以下时 C_3H_8 的转化率一直保持在 20% 左右; BaO 添加到含有 CeO_2-ZrO_2 的催化剂中对水气变换和蒸汽重整则有明显的促进作用, 能进一步扩大催化剂的三效工作窗口; 催化剂中只添加 CeO_2-ZrO_2 时, 能明显提高催化剂对 CO 的氧化反应活性, 但对 C_3H_8 的氧化反应的影响则不明显; BaO 和 CeO_2-ZrO_2 同时存在于催化剂中时, 能进一步提高 CO 的氧化反应活性, 对 C_3H_8 的氧化反应则没有明显的促进作用.

关键词 Pt-Rh; 三效催化剂; 水气变换; 蒸汽重整

Study of Air/Fuel Ratio Performance of Low-Precious Metal Pt-Rh Three-Way Catalysts

GUO, Jia-Xiu YUAN, Shu-Hua GONG, Mao-Chu ZHANG, Lei
ZHANG, Li-Juan ZHAO, Ming CHEN, Yao-Qiang*

(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract The catalytic activities on C_3H_8 , CO and NO of low-precious metal of Pt-Rh three-way catalysts prepared by impregnation were studied. The influence of adding CeO_2-ZrO_2 and BaO into catalysts on air-to-fuel ratio (A/F) was mainly investigated. The reason that A/F was broadened was studied by oxidation reaction, water-gas shift and steam reforming over catalysts. The results indicated that the catalyst merely containing CeO_2-ZrO_2 had excellent ability of water-gas shift, and steam reforming of C_3H_8 began to occur at 250 °C and maintained 20% of the conversion of C_3H_8 before 450 °C. BaO was added to the catalyst containing CeO_2-ZrO_2 , which could significantly promote water-gas shift and steam reforming and further broadened the three-way working-window of the catalyst. Only addition of CeO_2-ZrO_2 to the catalysts could promote oxidation reaction activity of CO, but the influence on oxidation of C_3H_8 was not obvious. Catalyst containing BaO and CeO_2-ZrO_2 could further promote oxidation reaction activity of CO but did not obviously promote oxidation of C_3H_8 .

Keywords Pt-Rh; three-way catalyst; water-gas shift; steam reforming

汽车尾气中排放的 CO, HC, NO_x 等有害成分, 不但严重污染大气, 恶化环境, 而且直接危害人们的健康.

三效催化剂[Three-way Catalyst (TWC)]是汽车尾气净化普遍使用的催化剂. 在贫燃(富氧) (Lean Burn Condi-

* E-mail: nic7501@email.scu.edu.cn

Received June 19, 2006; revised November 16, 2006; accepted January 22, 2007.

国家自然科学基金重点基金(No. 20333030)和国家自然科学基金(No. 20273043)资助项目.

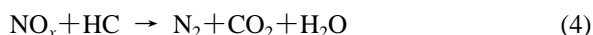
tion)条件下 CO, HC 可以完全氧化, 而 NO_x 不能被完全还原; 在富燃(贫氧) (Rich Burn Condition)条件下 NO_x 可以被完全还原为 N₂, 而 CO, HC 不能被完全氧化成 CO₂ 和 H₂O. 只有在 CO, HC, NO_x 三种污染物与氧的含量处于等当点(Stoichiometric Value)时, 三种污染物才有可能被 TWC 同时除去. 目前, 虽然大多数汽车安装了氧传感器和电子喷射闭环控制系统, 能较为精确地控制空燃比, 但是, 由于发动机工作模式和车况的差异, 仍要求催化剂具有较宽的空燃比工作窗口, 使催化剂具有更强的适应发动机工作的能力, 降低三种污染物的排放.

通常, 三效催化剂涉及的主要反应如下:

氧化反应:



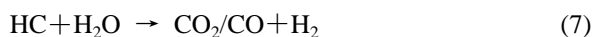
还原反应:



水气变换:



蒸汽重整:



因此, 要拓宽催化剂的三效工作窗口, 应提高在贫燃(富氧)条件下 NO_x 的转化和在富燃(贫氧)条件下 CO 和 HC 的转化. 在 TWC 体系中, NO_x 被转化为 N₂ 的主要途径是通过与氢气的反应实现的, Liu 等^[1]的研究也表明还原储存的 NO_x 为 N₂ 的能力依次为 H₂ > CO > C₃H₆. 如果在反应模拟气中没有 H₂ 存在, 还原反应中需要的 H₂ 主要来源于水气变换(Eq. 6)和蒸汽重整(Eq. 7)两个反应; 在氧气不足即贫氧区, CO 和 HC 要有较高的转化率, 也需要利用 H₂O 中的氧, 从而使 CO, NO_x, HC 在贫氧状况下达到高的转化率. Whittington 等^[2]的研究表明 CeO₂ 存在时能够促进催化氧化, 水气变换和蒸汽重整, 而且铈的氧化物能够夺取 H₂O 中的氧生成 CeO₂, H₂ 和 O₂^[3]. 尤其在富氧条件下, NO_x 的转化迅速下降, 催化剂的三效工作窗口将变窄, 因此要增大在富氧时的三效窗口, 可以通过提高 NO_x 的转化来实现. Kobayashi 等^[4]报道了 La, Ba, Sr 有助于催化剂的水气变换反应, 从而提高 NO_x 的还原. Iwamoto 等^[5]也研究了当有 Mg, Ba, Ca 存在于催化剂时, 能明显提高 NO_x 还原成 N₂. Liotta 等^[6]则研

究了 Pt/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃-BaO 体系作为贫燃(富氧)汽车尾气催化剂, 发现 BaO 具有良好的储存 NO_x 的能力, 在贫氧时释放出 NO_x 并被还原成 N₂, 提高了催化剂在富氧时的三效窗口. 因此催化剂的水气变换和蒸汽重整的能力越强, 越有利于 NO_x 的还原, 从而提高三种污染物的转化率, 增大催化剂的三效工作窗口.

在 TWC 体系中, 除了水气变换和蒸汽重整外, 氧化反应也占有相当重要的地位. 在研究 CO 的氧化反应中发现, CeO₂ 有助于 CO 在低温时的优先氧化^[7], 而 CeO₂-ZrO₂ 也能促进 CO 氧化反应^[8]. Maillat 等^[9]的研究表明在低温区主要发生 C₃H₈ 的氧化反应, 当氧气全部消失则主要发生蒸汽重整反应. 但是对于低贵金属 Pt-Rh 型三效催化剂所涉及到的氧化反应、水气变换和蒸汽重整对催化剂三效窗口贡献的研究则鲜有报道. 本论文通过浸渍法制备了一系列催化剂, 通过水气变换、蒸汽重整和氧化反应性能研究, 探讨如何来扩大低贵金属含量的 Pt-Rh 型三效催化剂的空燃比工作窗口, 达到提高催化剂性能的目的.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

用共沉淀法制备了含铈复合氧化物 CeO₂-ZrO₂-(Ce_{0.50}Zr_{0.50}O₂). 拟薄水铝石(长岭催化剂厂提供)经焙烧后, 得到 γ-Al₂O₃ 粉末. 催化剂采用浸渍法制备: 用等体积浸渍法将 H₂PtCl₆ 和 RhCl₃ 盐溶液浸渍于 γ-Al₂O₃ 和 CeO₂-ZrO₂ 上, 烘干, 焙烧, 得到负载了贵金属的催化剂粉末, 然后按表 1 的组成将催化剂粉末和 BaO 以及适量的水混合, 球磨, 制成浆液, 涂覆堇青石蜂窝陶瓷基体小样(美国 Corning 公司 2.5 cm³), 经空气吹扫、干燥、500 °C 焙烧, 得到整体式催化剂.

表 1 催化剂的组成和贵金属的负载量

Table 1 Composition of catalyst and precious metal loading on support

Sample	Composition			w(Pt-Rh)/ %
	w(γ-Al ₂ O ₃)/ %	w(CeO ₂ -ZrO ₂)/ %	w(BaO)/ %	
Ca1	95	—	5	0.44
Ca2	60	35	5	0.44
Ca3	60	40	—	0.44

1.2 催化剂的性能评价

催化剂三效活性测定在多路固定床连续流动微型反应器中进行, 各路气体分别用质量流量计控制进入混合器. 所有的性能测试均在同一反应装置上进行, 气体的体积空速均为 34000 h⁻¹, 用 FGA-4100 汽车排气分析

仪(佛分环保仪器检测设备制造有限公司)检测不同温度下反应前后尾气中各组分的量,由此得到各组分在不同温度下的转化率,得到转化率与温度和空燃比的关系.在进行活性评价前,所有的催化剂均在反应模拟气中于 550 °C 预活化 1 h,然后降至待测温度进行活性评价.化学计量模拟气的组成为: CO (0.86%), C₃H₈ (0.06%), NO (0.12%), CO₂ (12%)和 H₂O 汽(10%)以及不同含量的 O₂, N₂ 为平衡气体.水气变换模拟气的组成为 CO (10%), H₂O (10%)和 N₂ 平衡气体.蒸汽重整模拟气的组成为 C₃H₈ (0.06%), H₂O (10%)和 N₂ 平衡气体.氧化反应模拟气的组成为 CO (10%)或 C₃H₈ (0.06%)和 N₂ 平衡气体,以及不同含量的 O₂.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的水气变换

图 1 是催化剂催化水气变换结果.从图中可知,催化剂 Ca2 使 CO 在 240 °C 即能起燃(转化率达到 50% 时的温度),而在 280 °C 时 CO 可以达到 100% 的转化;催化剂 Ca3 对 CO 的起燃温度在 260 °C,在 350 °C 时 CO 也能达到 100% 的转化;而催化剂 Ca1 的水气变换最差,400 °C 时 CO 只有 10% 的转化率.从以上结果可以看出,当催化剂中无 CeO₂-ZrO₂ 时,水气变换弱,而在催化剂中加入 CeO₂-ZrO₂,在较低温度即能发生水气变换,并且能很快使 CO 达到完全转化. Jacobs 等^[10,11]在研究金属/CeO₂ 的水气变换时也发现吸附在金属上的 CO 与吸附的 OH 化合物发生反应,产生 H₂ 和 CO₂, H₂O 也能将 Ce₂O₃ 氧化为 CeO₂,产生 H₂^[12]. Wolf 等^[13]则在研究 Pt/MgO 上的水气变换时发现碱土金属氧化物 MgO 具有吸附 H₂, CO₂ 和 OH 化合物的能力.水气变换的结果表明了 CeO₂-ZrO₂ 具有夺取 H₂O 中的氧生成 H₂ 的能力,而 H₂ 有利于将 NO_x 的还原成 N₂^[1],这将有助于提高催化剂对 NO_x 的还原; BaO 提高了夺取 H₂O 中的氧生成 H₂ 的能力,说明 CeO₂-ZrO₂ 在水气变换中起主要作用,而 BaO 促进了水气变换的进行.

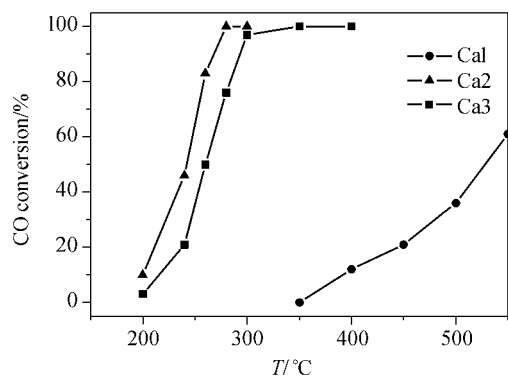


图 1 催化剂催化水气变换结果

Figure 1 Patterns of water-gas shift over catalysts

2.2 催化剂的蒸汽重整

图 2 是催化剂催化蒸汽重整结果.从图中可知,催化剂 Ca2 在 260 °C 时, C₃H₈ 即有 20% 左右的转化,在 450 °C 以上 C₃H₈ 的转化率迅速增大,到 500 °C 时 C₃H₈ 与 H₂O 的反应可以进行完全,而在 450 °C 以下时与催化剂 Ca3 相差不多;催化剂 Ca1 在 450 °C 以下几乎没有发生蒸汽重整,而在 550 °C 时有少量的 C₃H₈ 与 H₂O 发生反应. Wang 等^[14]在研究 Pd/CeO₂ 对碳氢蒸汽重整时也发现 CeO₂ 在蒸汽重整反应中起着重要的作用.而有人研究 Rh/MgO-Al₂O₃ 体系中甲烷的蒸汽重整时发现了 MgO 有助于其反应的进行^[15].蒸汽重整的结果表明在 Pt-Rh 型低贵金属三效催化体系中, CeO₂-ZrO₂ 对 C₃H₈ 的蒸汽重整起主要作用, BaO 的加入能促进催化剂在高温区的蒸汽重整,而在低温区则对蒸汽重整的影响不大.这是因为 CeO₂-ZrO₂ 固溶体具有较强的储放氧能力,从而使催化剂具有较强的蒸汽重整能力^[16].

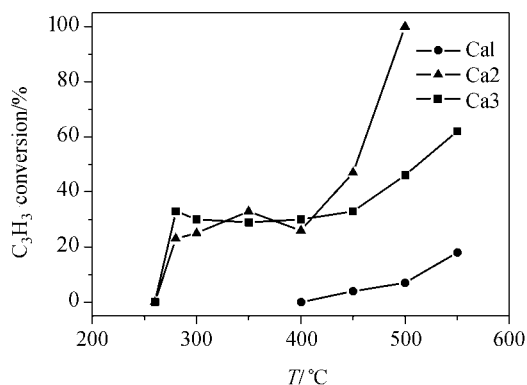


图 2 催化剂催化蒸汽重整结果

Figure 2 Patterns of steam reforming over catalysts

2.3 催化剂的氧化反应

负载在活泼氧化物上的催化剂表现出优越的活性是由于能提供反应需要的一种可移动的吸附在载体上的氧物种^[17],虽然不清楚吸附的氧在哪里,但是实验证明了以分子形式吸附的氧是一种 O₂ 并优先占据氧空位^[18]. CeO₂-ZrO₂ 具有储存氧和释放氧的能力^[19],在氧化反应中能提供催化剂在催化反应中需要的氧,而使反应易于进行.图 3 是新鲜催化剂催化 CO 的氧化反应结果.从图中可知,催化剂 Ca1 对 CO 的催化氧化最差;而催化剂 Ca2 在 100 °C 时 CO 即有 30% 的转化,并在 140 °C 时 CO 的转化率达到 100%;催化剂 Ca3 比催化剂 Ca2 稍弱,CO 也能在 160 °C 达到 100% 的转化,说明当催化剂中只添加 BaO 时,CO 需要较高的温度才能被 O₂ 氧化;当 CeO₂-ZrO₂ 加入到催化剂体系中,CO 的转化明显提高,这是因为 CeO₂-ZrO₂ 具有高的氧交换能力^[20]而利于

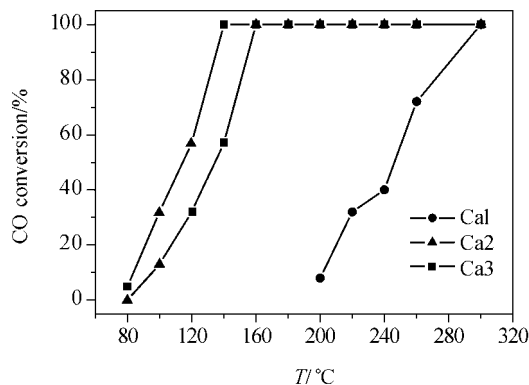


图3 新鲜催化剂催化 CO 的氧化反应结果

Figure 3 Patterns of oxidation-reaction over fresh catalysts

催化剂对 CO 的氧化反应, 降低了 CO 氧化反应的温度. 在含 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的催化剂中, 加入 BaO 后能进一步增强催化剂对 CO 的氧化, 有助于提高催化剂的三效性能.

图 4 是新鲜催化剂催化 C_3H_8 的氧化反应结果. 从图中可知, C_3H_8 与 O_2 发生氧化反应规律相同, 随着温度升高, C_3H_8 的转化率增加, 到 285 °C 时可以达到完全转化(转化率达到 90% 时的温度), 并且三个催化剂对 C_3H_8 的催化氧化在低温时相差不大, 而高温时催化剂 Ca2 和催化剂 Ca3 对 C_3H_8 的催化氧化明显强于催化剂 Ca1 对 C_3H_8 的催化氧化, 说明 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 对 C_3H_8 在高温区的氧化反应影响较大, 而在低温区影响较少; BaO 则不会影响 C_3H_8 的氧化反应. 这可能是因为 C_3H_8 被 O_2 氧化时, C_3H_8 的解离化学吸附涉及到 C—H 的断裂^[21], 这是一种困难的反应, 因而影响了 C_3H_8 的氧化反应, 而 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 具有的储氧/释氧能力, 在较高的温度时, 增加了氧的移动性和 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 氧化还原的活性^[22], 从而使 C_3H_8 在高温时易于发生氧化反应.

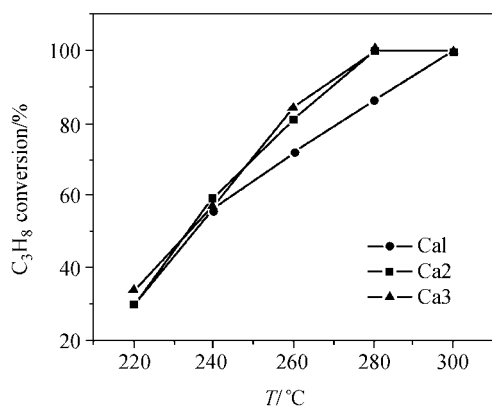


图4 新鲜催化剂催化 C_3H_8 的氧化反应结果

Figure 4 Patterns of oxidation-reaction over fresh catalysts

2.4 催化剂的温度特性和空燃比特性

在理论空燃比 $[S=1, S=(2[\text{O}_2]+[\text{NO}])/10[\text{C}_3\text{H}_8]+$

$[\text{CO}]]$ 计算得到)附近进行了催化剂的活性评价. 图 5 是新鲜催化剂的温度特性. 从图中可知, 催化剂的三效转化活性随温度的变化规律基本相似, 随着反应温度的升高, 催化剂的活性增大. 催化剂 Ca2 和催化剂 Ca3 对 CO, C_3H_8 , NO 的转化能迅速地从起燃(转化率达到 50%) 达到完全转化(转化率达到 90%), 而催化剂 Ca1 的转化则稍差, 说明 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 加入到催化剂中, 能明显地提高催化剂的三效性能. 这是因为 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 促进了水气

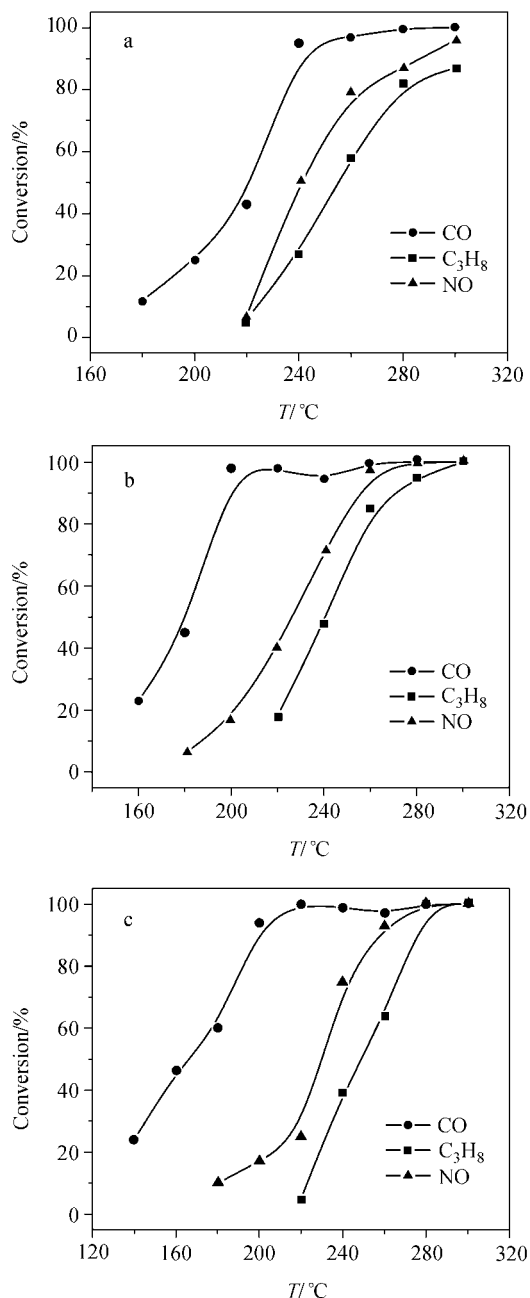


图5 新鲜催化剂的温度特性曲线

Figure 5 The property of reaction temperature over fresh catalysts

(a) Ca1; (b) Ca2; (c) Ca3

变换和蒸汽重整, 加快了 NO 的还原和 CO 及 C₃H₈ 的氧化反应, 从而提高了催化剂的三效性能, 这从水气变换和蒸汽重整的实验中得到了说明。

图 6 是新鲜催化剂在 300 °C 的空燃比特性曲线图。由图可知, 催化剂 Ca2 的三效窗口较催化剂 Ca1 和催化剂 Ca3 的宽, 而催化剂 Ca1 的三效窗口最窄, 这主要是由于催化剂 Ca1 在贫氧时, C₃H₈ 的转化率较低引起的, 说明催化剂中没加入 CeO₂-ZrO₂ 使 C₃H₈ 在贫氧时的转化较低; 催化剂 Ca3 在富氧时对 NO 的转化较差, 这是因为催化剂中没有 BaO 而引起的, 而催化剂 Ca2 三效窗

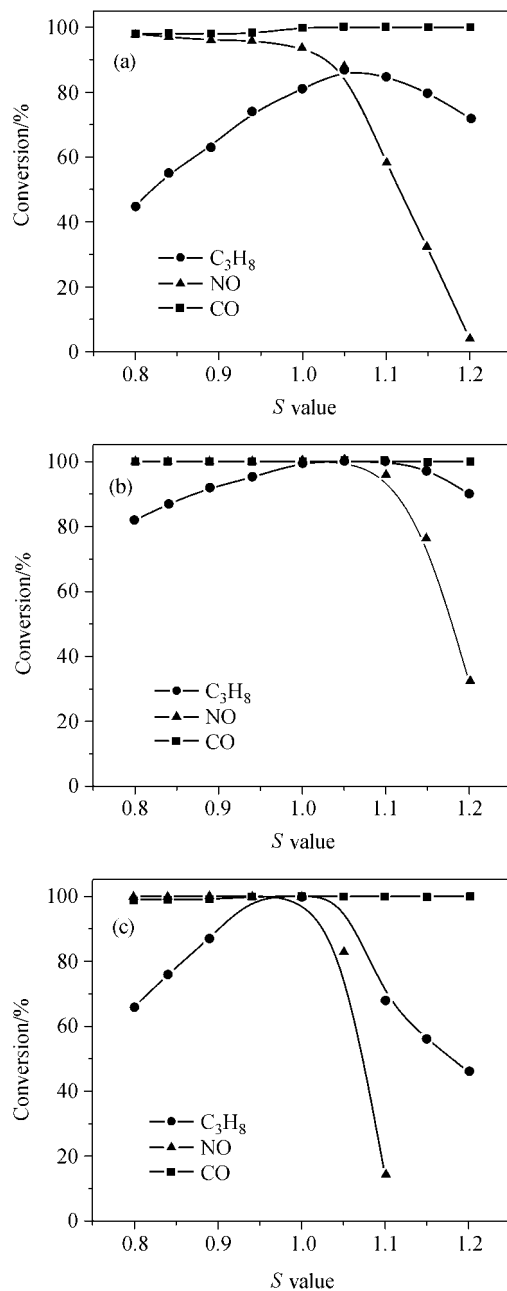


图 6 新鲜催化剂的空燃比特性曲线

Figure 6 The A/F of fresh catalysts

(a) Ca1; (b) Ca2; (c) Ca3

口较宽是由于催化剂在贫氧或富氧时对 C₃H₈, CO, NO 的转化都较高的结果, 说明 CeO₂-ZrO₂ 能提高在贫氧时 C₃H₈ 的转化率, BaO 则能在富氧时对 NO 起作用。这是因为三效催化剂在贫氧时, CeO₂-ZrO₂ 促进了水气变换和蒸汽重整, 使 CO, C₃H₈ 和 NO 都能达到较高的转化率, 扩大了催化剂在贫氧时的工作窗口; 在富氧时, BaO 的加入, 起到了储存 NO_x 的作用^[12], 也能使 CO, C₃H₈ 和 NO 有较高的转化率, 扩大了催化剂在富氧时的工作窗口。因此 CeO₂-ZrO₂ 和 BaO 同时存在于催化剂时, 催化剂的三效窗口最宽; 当只有 CeO₂-ZrO₂ 时, 在贫氧时工作窗口增宽, 也使催化剂的三效窗口较宽; 催化剂中只有 BaO 存在时, 由于 C₃H₈ 的转化很差, 影响了催化剂的整个三效窗口, 这与蒸汽重整、氧化反应的结果相一致。从以上分析可知在 Pt, Rh 型低贵金属型三效催化剂中, 含铈复合氧化物的性能影响催化剂的三效性能, 当加入助剂如 BaO 时, 能改善催化剂的催化性能, 因此在制备催化剂的过程中, 可以通过优化催化剂的制备技术来提高催化剂的三效性能。

3 结论

当催化剂中有 CeO₂-ZrO₂ 存在时, 水气变换在 280 °C 左右即可进行完全; 蒸汽重整在 250 °C 左右发生, 并且 C₃H₈ 的转化率在 450 °C 以下一直保持在 20% 左右, 表明在 450 °C 以下对催化剂三效窗口的贡献主要来自于水气变换反应。CeO₂-ZrO₂ 能明显提高 CO 的氧化反应活性, 对 C₃H₈ 的氧化反应的影响则不明显。在含有 CeO₂-ZrO₂ 的催化剂中加入 BaO 后, 能进一步增强水气变换、蒸汽重整及 CO 的氧化反应, 而对 C₃H₈ 的氧化反应则没有促进作用, 表明 CeO₂-ZrO₂ 和 BaO 共存时, 能扩大催化剂的工作窗口, 提高催化剂的三效性能。

References

- Liu, Z.-Q.; Anderson, J. A. *J. Catal.* **2004**, *224*, 18.
- Whittington, B. I.; Jiang, C. J.; Trimm, D. L. *Catal. Today* **1995**, *26*, 41.
- Farida, S.; Daniel, D.; Francois, G.; Abdelhalim, M. *J. Catal.* **2003**, *213*, 226.
- Kobayashi, T.; Yamada, T.; Kayano, K. *Appl. Catal. B* **2001**, *30*, 287.
- Iwamoto, M.; Zengyo, T.; Hernandez, A. M.; Arika, H. *Appl. Catal. B* **1998**, *17*, 259.
- Liotta, L. F.; Macalus, A.; Arena, G. E.; Livi, M.; Centi, G.; Deganello, G. *Catal. Today* **2002**, *75*, 439.
- Attila, W.; Claude, D.; Daniel, D. *J. Catal.* **2004**, *225*, 259.
- Hungria, H. B.; Fernandez-Garcia, M.; Anderson, J. A.; Martinez-Arias, A. *J. Catal.* **2005**, *235*, 262.

- 9 Maillet, T.; Barbier, J. Jr.; Duprez, D. *Appl. Catal. B* **1996**, 9, 251.
- 10 Jacobs, G.; Chenu, E.; Patterson, P. M.; Williams, L.; Spark, D.; Thomas, G.; Davis, B. H. *Appl. Catal. A* **2004**, 258, 203.
- 11 Jacobs, G.; Crawford, A.; Williams, L.; Patterson, P. M.; Davis, B. H. *Appl. Catal. A* **2004**, 267, 27.
- 12 Hilaire, S.; Wang, X.; Luo, T.; Gorte, R. J.; Wagner, J. *Appl. Catal. A* **2001**, 215, 271.
- 13 Wolf, D.; Barre-Chassonnery, M.; Hohenberger, M.; van Veen, A.; Baerns, M. *Catal. Today* **1998**, 40, 147.
- 14 Wang, X.; Gorte, R. J. *Appl. Catal. A* **2002**, 224, 209.
- 15 Wang, Y.; Chin, Y. H.; Mozmiarek, R. T.; Johnson, B. R.; Gao, Y.; Watson, J.; Tonkovich, A. Y. L.; Vander Wiel, D. P. *Catal. Today* **2004**, 98, 575.
- 16 Laosiripojana, N.; Assabumrungrat, S. *Appl. Catal. A* **2005**, 290, 200.
- 17 Schubert, M. M.; Hackenberg, S.; van Veen, A. C.; Muhler, M.; Plzak, V.; Behm, R. J. *J. Catal.* **2001**, 197, 113.
- 18 Liu, H.; Kozlova, A. I.; Kozlva, A. P.; Shido, T.; Asakura, K.; Yasuhiro, I. *J. Catal.* **1999**, 185, 252.
- 19 Yasutaka, N.; Takashi, Y.; Tsunehiro, T.; Yoshida, S.; Nonaka, T.; Tokuhiko, O.; Akihiko, S.; Masahiro, S. *Catal. Today* **2002**, 74, 225.
- 20 Bekyarova, E.; Fornasiero, P.; Kaspar, J.; Graziani, M. *Catal. Today* **1998**, 45, 179.
- 21 Burch, R.; Watling, T. C. *J. Catal.* **1997**, 169, 45.
- 22 de Carla, L.; Alessandro, T.; Jordi, L.; Fabrizio, C.; Ginaluca, B. *Appl. Catal. A* **1996**, 139, 161.

(A0606196 ZHAO, C. H.; DONG, H. Z.)