

用柠檬酸溶胶 - 凝胶法制备三效催化剂*

杨振明 张劲松 曹小明 李峰 徐志军

(中国科学院金属研究所)

摘 要 采用柠檬酸溶胶 - 凝胶法和浸渍法制备出两种具有相同组成的 Pt-Rh 三效催化剂. 在 900 °C 和 1200 °C 的模拟尾气中烧结处理后, 溶胶 - 凝胶法催化剂的 50% 转化率温度 (T_{50}) 比浸渍法催化剂的低 30 °C 左右. 对两种催化剂的比较表明, 溶胶 - 凝胶法催化剂具有特殊的网孔状显微结构, 能降低贵金属的烧结速度并提高氧化铈的分散度, 因而提高了催化剂的抗烧结能力. 用柠檬酸溶胶 - 凝胶法可改善催化剂的热稳定性.

关键词 无机非金属材料, 三效催化剂, 溶胶 - 凝胶法, 柠檬酸, 尾气

分类号 TB321

文章编号 1005-3093(2003)04-0370-05

Preparation and character of three-way catalyst by citric acid sol-gel method

YANG Zhenming ZHANG Jinsong** CAO Xiaoming LI Feng XU Zhijun
(*Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016*)

* Supported by Key Technologies Research and Development programme of the National Ninth five-year Plan. Manuscript received January 28, 2003; in revised form February 20, 2003.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)23971896,
E-mail:jshzhang@imr.ac.cn

ABSTRACT Both sintering and catalytic behavior of noble Pt-Rh catalysts, which were prepared by impregnation and sol-gel techniques and aged in a simulated exhaust gas, were investigated. After ageing at 900 °C and 1200 °C, the temperature at which 50% pollutions can be converted (T_{50}) to SG catalyst is 30 °C lower than that of IM catalyst. By the comparisons of the specific surface area, XRD and TEM results between the two kinds of three-way catalysts, the sol-gel catalyst shows specific netty microstructure. The netty microstructure of the sol-gel catalyst can increase the disperse state of ceria and decrease the sintering velocity. The thermal stability of the catalyst can be improved by the Sol-gel techniques.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, three-way catalyst, sol-gel method, citric acid, exhaust gas

目前解决汽车冷启动阶段尾气净化的常用方法是在靠近发动机排气口处加装一块紧凑耦合催化剂 (Close-coupled catalyst), 利用排气口处的高温使催化剂快速起燃. 由于紧靠发动机, 紧凑耦合催化剂长期在高温状态下 (经常超过 1000 °C) 工作, 烧结失活速度极快. 良好的抗高温烧结性能是紧凑耦合催化剂具有长使用寿命的基本条件之一. 用传统 Al_2O_3 浸渍贵金属法制备的

* 国家九五科技攻关项目. 2003 年 1 月 28 日收到初稿; 2003 年 2 月 20 日收到修改稿.
本文联系人: 张劲松, 研究员, 沈阳市 110016, 中国科学院金属研究所

三效催化剂很难满足紧凑耦合催化剂的要求. 溶胶-凝胶方法是制备抗烧结催化剂的方法之一^[1~3]. 溶胶-凝胶法具有材料含量易于控制、组分分散均匀以及材料稳定性高^[4]等优点, 得到广泛的应用. 但是原有的溶胶-凝胶法有以下不足: 1. 金属离子以醇盐的化合态引入^[5~7], 而金属醇盐制备困难, 价格昂贵; 2. 醇盐分解时释放的异丙醇等有机物多数对人体有害; 3. 醇盐溶胶-凝胶法制备流程复杂, 周期长. 本文以廉价的硝酸盐为原料, 采用成本低、工艺简单的柠檬酸溶胶-凝胶法制备出三效催化剂, 揭示溶胶-凝胶法催化剂良好耐热性的内在原因.

1 实验方法

取 37.5 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 2.57 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.27 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.52 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 混合后用去离子水溶解, 然后在搅拌条件下将用乙醇溶解的 18 g 柠檬酸缓慢加入, 将得到的混合溶液在 40 °C 下强烈搅拌 5 h, 然后再于 80 °C 下搅拌 2 h. 最后, 依次在 110 °C 干燥 12 h, 在 600 °C 焙烧 5 h; 将得到的材料用铂铈盐溶液浸渍, 烘干后在 550 °C 氢气还原 6 h, 形成铂与铈的质量比为 Pt/Rh=3/1、贵金属总含量为 1%(质量分数)的催化剂粉末, 将粉末压片、造粒, 得到粒度为 0.3~0.5 mm 的颗粒状催化剂, 记作 SG. 将 2.57 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.27 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.52 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 混合后用去离子水溶解, 用其浸渍 0.1 mol 的 γ -氧化铝, 烘干、焙烧后再按照上述的步骤得到相同组分含量的催化剂粉末, 将粉末压片、造粒, 得到粒度为 0.3~0.5 mm 的颗粒状催化剂, 记作 IM. 催化剂的活性考察和老化焙烧在连续流动固定床反应装置上进行, 反应器中装填 4 g 粒度为 0.3~0.5 mm 的颗粒状催化剂. 反应气的组成(体积分数, %): 0.1 NO, 0.1 碳氢(C_3H_6 、 C_3H_8 混合气, $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8=3/1$), 1.5 CO, 1.2 O_2 , 12 CO_2 、以及 85.1 N_2 , 总气流量为 3 L/min. 空速为 6 万/h. 鉴于催化反应过程中有少量 NO 会变成 NO_2 , 故氮氧化物用 $\text{NO}_x(\text{NO}_2+\text{NO})$ 表示. NO_x 用化学发光 NO/ NO_2 分析仪(California Analytic Instrument Model 300CLD)、碳氢和 CO 用红外气体分析仪(佛山分析仪器厂 FGA-2000)进行在线定量分析. 将催化剂分别在反应气氛中 900 °C 下焙烧 5 h、1200 °C 下焙烧 2 h 后测试老化后的净化活性. 用 BET 法测定各样品的比表面积, 所用仪器为美国 Micromeritics 公司的 ASAP2010M 微孔分析仪, 用低温氮进行吸附(液氮温度 77.35 K). 用荷兰 Philips 公司的 Model EM-420 透射电镜进行催化剂的显微结构分析. 催化剂样品的物相组成由日本理光公司的 D/Max 型单极转靶 X 射线衍射仪测定, 光源采用 CuK α 线(波长 0.15418 nm).

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性

催化剂的活性用有害成分的净化率达到 50% 时汽车尾气的进气温度表征, 称为起燃温度, 记作 T_{50} , T_{50} 越低, 催化剂的净化效果越好.

从表 1 可以看出, 焙烧前两种催化剂对 CO 和 NO_x 的净化性能基本相同, SG 催化剂对 HC 的净化优于 IM 催化剂, 起燃温度低 25 °C; 在 900 °C 焙烧后, 两种催化剂的起燃温度基本相同, 都比焙烧前有不同程度的降低; 在 1200 °C 焙烧后, 两种催化剂的起燃温度都有大幅度提高, 表明催化剂活性下降, 但 SG 样品的净化活性优于 IM 样品.

2.2 催化剂的比表面积

表 2 表明, 随着焙烧温度的升高, 催化剂的比表面在逐步下降, 尤其在 1200 °C 焙烧后, 比表面下降幅度尤其大, 表明催化剂在高温下已严重烧结. 在 900 °C 焙烧前后, SG 催化剂的比

表 1 在不同温度老化后催化剂的起燃温度

Table 1 Inlet temperature of gas at 50% conversion with catalysts after ageing at different temperature

Catalyst		$T_{50}/^{\circ}\text{C}$		
		CO	HC	NO _x
before ageing	SG	262	245	262
	IM	262	270	265
after 5 h ageing at 900 $^{\circ}\text{C}$	SG	235	240	233
	IM	238	237	233
after 2 h ageing at 1200 $^{\circ}\text{C}$	SG	265	265	265
	IM	305	305	305

表 2 焙烧温度对催化剂比表面的影响

Table 2 Specific surface area of catalysts after ageing at different temperature

Catalyst	specific surface area($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)		
	reduced with hydrogen at 550 $^{\circ}\text{C}$ before ageing	after ageing at 900 $^{\circ}\text{C}$ for 5 h	after ageing at 1200 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h
Pt, Rh-IM catalyst	98	75.3	12.97
Pt, Rh-SG catalyst	84.5	61.1	14.12

表面都低于相应的 IM 催化剂. 而在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 进一步焙烧后, SG 催化剂与 IM 法催化剂的比表面数值没有明显差别.

2.3 催化剂 XRD 图谱的分析

从图 1 可以看到, SG 催化剂焙烧前未出现衍射峰, 而 IM 催化剂焙烧前除了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 峰

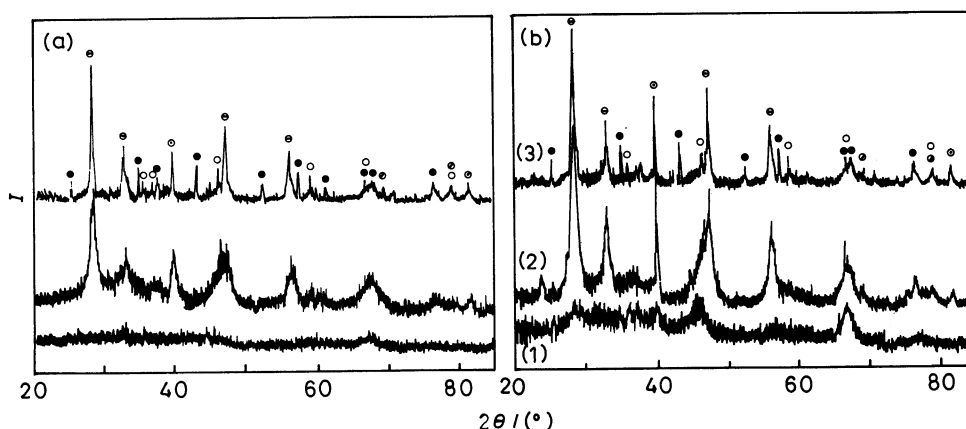


图 1 在不同条件下处理的 SG 和 IM 催化剂的 XRD 图谱

Fig.1 XRD of catalysts SG (a) and IM (b) treated at different temperatures \ominus : CeO_2 ; \bullet : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; \odot : Pt; \circ : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; \oplus : BaO_2 ; (1) before ageing, (2) after ageing at 900 $^{\circ}\text{C}$, (3) after ageing at 1200 $^{\circ}\text{C}$

之外, 还有微弱的 CeO_2 峰; 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后, 两种催化剂均有明显的 CeO_2 和金属 Pt 的衍射峰, IM 和 SG 都有明显的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰, 但是 SG 的衍射峰比 IM 的弱得多, 表明 SG 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后已经开始晶化, 但多以微晶的形态存在. 在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后, 两种催化剂的衍射峰都明显增强, 并出现氧化铝高温相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰, 表明此时催化剂处于严重烧结状态.

2.4 催化剂 TEM 的形貌分析

焙烧前 SG 催化剂和 IM 催化剂的微观结构截然不同 (图 2a,b). SG 催化剂呈片状网络连通结构, 片中有大量规则排列的介孔. IM 催化剂则呈现细小的树枝状堆积, 为典型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶型. 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 老化 5 h 后, SG 催化剂仍然为片状结构, 但规则排列的介孔结构消失, 代之以大

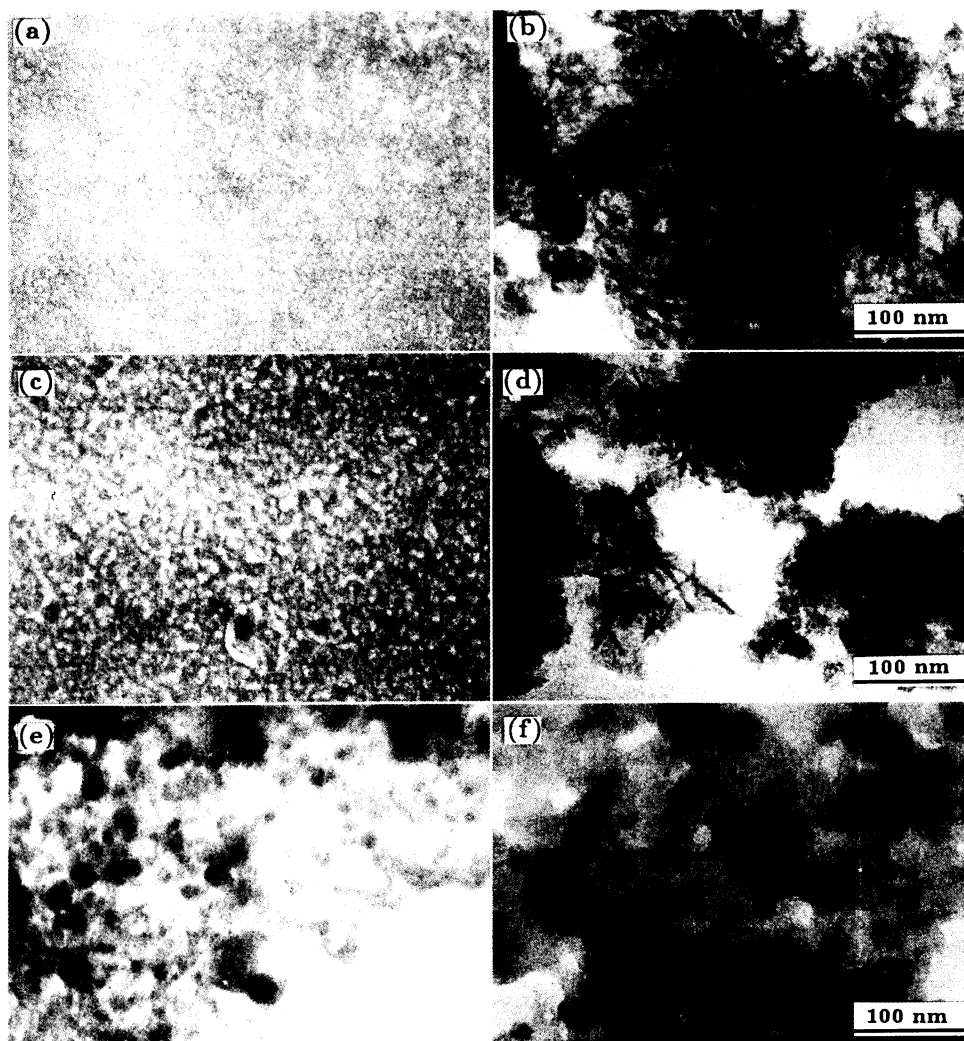


图 2 经过不同处理的催化剂 SG 和 IM 样品的 TEM 照片

Fig.2 TEM photographs of catalysts SG (a,c,e) and IM (b,d,f) treated at different temperatures (a,b) before ageing, (c, d) at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h, (e, f) $1200\text{ }^\circ\text{C}$

量细小的晶粒, 并有少量较大晶粒夹杂其中. IM 催化剂则树枝状结构减少, 细小分枝消失, 出现成片的聚集体(图 2c,d). 在 1200 °C 焙烧后, 选区能谱分析表明黑色颗粒物主要是 CeO_2 和少量 BaO , CeO_2 的颗粒要明显比 IM 催化剂小, 并且分散度要高(图 2e,f). 上述结果表明, 在 900 °C 焙烧 5 h 以后, 两种催化剂的活性都有明显的提高, 其原因是, 在焙烧前, 催化剂中的贵金属活性组元有相当部分分散在体相中; 在 900 °C 高温焙烧后, 贵金属活性组元逐渐迁移到催化剂表面, 并聚集成更有利于三效催化反应的大晶粒, 使焙烧后样品的活性高于焙烧前样品^[8]. 同时, SG 催化剂形成的片状网络连通结构有利于 Pt、Rh 贵金属粒子均匀地分散于介孔中, 烧结时 Al_2O_3 及其它助剂粒子对 Pt、Rh 粒子的迁移扩散起到阻碍作用. 并且, 在溶胶-凝胶法中原始溶液的 pH 值较低, H^+ 消耗了 Al_2O_3 表面的羟基, 使 Pt、Rh 能够交换在 Al_2O_3 表面, 与 Al_2O_3 网络结构的锚定作用也更强, 在干燥和焙烧的后处理过程中表现出更强的抗烧结性^[9]. CeO_2 的分散状态对于催化剂的抗烧结状态也有一定的影响. 高度弥散的 CeO_2 可以改善三效催化剂的耐高温能力并防止贵金属活性组元烧结长大, 因而可以使催化剂具有较高的寿命和催化转化率^[10]. 图 1、2 表明, 即使经过 1200 °C 高温焙烧, 与 IM 催化剂相比较, SG 催化剂中 CeO_2 仍具有较高的分散度, 这可能是 SG 催化剂在高温烧结以后仍具有很强催化能力的又一原因.

3 结 论

以硝酸盐为原料, 用柠檬酸溶胶-凝胶法得到的三效催化剂中显著的网状微观结构, 对贵金属具有锚定作用, 能提高氧化铈的分散度, 使贵金属的烧结速度降低, 改善催化剂的抗高温烧结能力.

参 考 文 献

- 1 Bar-Ilan, Amiram, Morrill, Martin E., III, Catalytic washcoat, European Patent, 0361952
- 2 Mordecai shelef, bloomfield Village; Rengin K. Usmen, Troy; George W. Graham, Ann Arbor, Automotive catalysts with improved oxygen storage and metal dispersion, United States Patent, 5556825
- 3 Walter T.Symons, Davison; Richard F. Beckmeyer, Catalytic washcoat for treatment of diesel exhaust, United States Patent Number, 5202299
- 4 ZHU Tianle(朱天乐), LI Weibin (黎维彬), HAO Jiming(郝吉明), Selective catalytic reduction of nitric oxide with propene over $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (富氧条件下在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 C_3H_6 选择性还原 NO), Environmental Science(环境科学), **21**(2), 7(2000)
- 5 Yoldas B E. Alumina Sol preparation from alkoides, Amer.Ceram.Soc.Bull., **54**(3), 289(1975)
- 6 S.Castillo, M.Morán-pineda, R.Gómez, Reduction of NO by CO under oxidizing conditions over Pt and Rh supported on Al_2O_3 - ZrO_2 binary oxides Catalysis Communications, **2**, 295(2001)
- 7 Balakrishnan K., Gonzalez R.D., Preparation of Pt/Alumina Catalysts by the Sol-Gel Method, Journal of Catalysis, **144**, 395(1993)
- 8 Rainer DR, Vesecky, SM, Koranne M, The CO+NO reaction over Pd: Acombined study using single-crystal, planar-model-supported and high-surface-area Pd/ Al_2O_3 catalysts. J Catal, **167**(1), 234(1997)
- 9 HE Chongheng(赫崇衡), WANG Ren(汪 仁), Studies on severe thermal ageing of Pd/ Al_2O_3 catalysts (Pd/ Al_2O_3 催化剂的高温热烧结研究), Chinese Journal of Catalysis (催化学报), **18**(2), 93(1997)
- 10 W.B.Williamson, R.P.Richmond, J.G.Nunan, A.Bortun, H.J.Robota, Palladium and platinum-rhodium dual-catalyst NLEV and tier II a close-coupled emission solutions SAE, 2001-01-0923