

金属-ZSM-5/堇青石整体式催化剂上稀燃汽车尾气的净化

李兰冬¹, 章福祥¹, 关乃佳¹, 冯洪庆², 刘德新²

(1 南开大学新催化材料研究所, 天津 300071; 2 天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室, 天津 300072)

摘要: 在原位合成的 ZSM-5/堇青石整体式样品基础上制备了几种金属(Cu, In 或 Ag)改性的 ZSM-5/堇青石催化剂, 并将其应用于稀燃发动机尾气的净化。结果表明, Cu-ZSM-5/堇青石催化性能最好, 尾气中的三种主要污染物 NO_x, CO 和 HC 可以同时得到净化。用微量(0.02%)贵金属(Pd, Rh 或 Ir)对 Cu-ZSM-5/堇青石进一步改性, 所得催化剂对 CO 的净化能力大大增强, 保持高 NO_x 转化率温度窗口也大大加宽, 因而该催化剂在稀燃汽车尾气净化方面具有潜在的应用前景。微量贵金属对 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂的改性作用也在文中进行了讨论。

关键词: 铜; ZSM-5; 堇青石; 稀燃; 汽车尾气; 贵金属

中图分类号: O643/X7 文献标识码: A

Metal-ZSM-5/Cordierite Monolithic Catalysts for Purifying Lean-Burn Engine Exhaust

LI Landong¹, ZHANG Fuxiang¹, GUAN Naijia^{1*}, FENG Hongqing², LIU Dexin²

(1 Institute of New Catalytic Materials Science, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2 State Key Laboratory of Engine, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: By *in situ* synthesis, the ZSM-5 zeolite grew on the cordierite substrate and formed ZSM-5/cordierite monolith. Metal (Cu, In or Ag)-modified ZSM-5/cordierites were studied as catalysts to treat the exhaust of lean-burn engine. Cu-ZSM-5/cordierite exhibited the best catalytic performance, and three main pollutants NO_x, CO and HC in the exhaust could be purified simultaneously. By further modification with a trace amount (0.02%) a noble metal (Pd, Rh or Ir), the purification ability of the catalysts for CO was greatly enhanced, and the temperature window of high NO_x conversion was greatly broadened. Bimetal modified ZSM-5/cordierites were then regarded as promising catalysts in purifying the lean-burn exhaust. The modification effect of the trace noble metal on the catalytic performance of Cu-ZSM-5/cordierite was also discussed.

Key words: copper; ZSM-5; cordierite; lean-burn; exhaust; noble metal

汽车尾气中含有氮氧化物(NO_x)、未燃烧的碳氢化合物(HC)和一氧化碳(CO)等大量污染物, 是形成空气污染的主要来源之一^[1]。目前, 对汽车尾气的处理主要依赖于催化过程。以 Pt 和 Rh 等贵金属为主要活性组分的三效催化剂(TWC)可以同时净化尾气中的 CO, HC 和 NO_x, 其效果令人满意^[2]。稀燃发动机可以大大提高燃油利用率并有效降低尾气中污染物质 CO 和 HC 的排放; 但是稀

燃发动机在富氧条件下运行, 尾气中过量的氧气会使 TWC 对 NO_x 催化还原的作用失效^[3]。选择性催化还原(SCR)是一种在富氧条件下具有实际应用价值的净化 NO_x 的方法, 逐渐成为人们的研究热点。分子筛以及改性分子筛材料由于出色的活性和选择性被认为是具有实际应用前景的选择性还原催化剂^[4, 5]。出于实际应用的考虑, 分子筛催化剂必须负载在一些成型的载体上, 目前通常的做法是用

收稿日期: 2005-05-13。第一作者: 李兰冬, 男, 1980 年生, 博士研究生。

联系人: 关乃佳。Tel: (022)23500341; E-mail: guannj@nankai.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20233030), 国家自然科学基金 GM 联合基金(50322261)和 973 项目(2003CB615801)资助。

Al₂O₃ 涂敷在载体表面,以增大载体比表面积,这样的制备方法比较复杂,同时涂层不能很好地附着在载体表面,导致催化剂和载体剥离,造成二次污染。原位合成技术将分子筛直接在载体表面晶化,形成牢固的整体式催化剂,较好地解决了这些问题。同时,由于载体与分子筛之间的相互作用,整体式催化剂的稳定性也会大大增强。在我们以前的工作中,TS-1 和 ZSM-5 等分子筛被成功地合成在堇青石(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)载体上^[6,7],Cu-ZSM-5/堇青石等催化剂也被应用于选择性催化还原 NO_x 的反应中,取得了很好的结果^[8~11]。本文将金属-ZSM-5/堇青石整体式催化剂应用于稀燃发动机尾气的净化过程,对其催化性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

ZSM-5/堇青石采用原位静态水热法合成^[8]。按 Al₂O₃:SiO₂:Na₂O:H₂O 摩尔比为 1:84:10:3 500 将硫酸铝、硅溶胶、氢氧化钠和水混合,搅拌均匀后

将所得清液与堇青石一同放入不锈钢反应釜中密封,175 ℃下晶化 2 d。取出晶化后得到的 Na-ZSM-5/堇青石样品,用 0.2 mol/L 的 NH₄Cl 交换至 H 型,烘干后升温到 400 ℃,空气中灼烧 2 h。不同金属改性的 ZSM-5/堇青石由 H-ZSM-5/堇青石在室温下通过溶液离子交换法或浸渍法制备。离子交换在室温下进行,采用 0.05 mol/L 的金属硝酸盐水溶液作为离子源,通过 96 h 的交换过程得到产品;浸渍过程采用过量体积浸渍方法,使用 1 mol/L 的金属氯化物水溶液作为浸渍母液。改性金属元素的含量在美国 TJA 公司 IRIS 型电感耦合等离子体光谱仪上进行测定,具体结果见表 1。

1.2 催化剂表征

原位合成的金属-ZSM-5/堇青石样品的结构用 Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪进行表征,Cu K_α 射线,石墨单色器,测量范围 2θ = 5°~80°。整体样品的形貌用 HITACHI S-3500N 型扫描电镜进行观测,观测前样品预先溅射一层 Au 膜。具体表征过程及相关讨论参阅文献[11]。

表 1 金属-ZSM-5/堇青石催化剂的制备
Table 1 Preparation of metal-ZSM-5/cordierite

Sample	Precursor	Method	Metal loading(%)
Cu-ZSM-5/cordierite	H-ZSM-5/cordierite	ion-exchange	Cu 0.65
In-ZSM-5/cordierite	H-ZSM-5/cordierite	ion-exchange	In 0.35
Ag-ZSM-5/cordierite	H-ZSM-5/cordierite	ion-exchange	Ag 0.14
PdCu-ZSM-5/cordierite	Cu-ZSM-5/cordierite	impregnation	Pd 0.02, Cu 0.65
RhCu-ZSM-5/cordierite	Cu-ZSM-5/cordierite	impregnation	Rh 0.02, Cu 0.65
IrCu-ZSM-5/cordierite	Cu-ZSM-5/cordierite	impregnation	Ir 0.02, Cu 0.62

1.3 催化剂性能评价

金属-ZSM-5/堇青石整体式催化剂的性能评价在 4 缸 16 气门稀燃产品发动机台架上进行,装置示意图见文献[9]。发动机负荷设定为 0.2 MPa,空燃比为 18。将 40 g 整体式催化剂装在发动机排气支管中(对应空速为 25 000 h⁻¹),由电炉对催化剂进行加热,通过 NiCr-NiAl 热电偶来控制温度。催化反应前发动机尾气主要成分为 0.12% NO_x,0.1% CO,0.015% HC,5.0% O₂,10.0% H₂O 和 0.01% SO₂ 等。催化反应后的气体成分用五组分汽车尾气分析仪(MW56-AVL DIGAS 4000 LIGHT)在线分析,由 NO_x,HC 和 CO 减少量分别计算其转化率。

2 结果与讨论

图 1 给出了 Cu, In 和 Ag 改性的 ZSM-5/堇青

石对稀燃发动机尾气中主要污染物的净化效果。可以看出,随着反应温度的升高,HC 的转化率逐渐升高并在 400 ℃以后完全转化。对于 Cu 和 Ag 改性的 ZSM-5/堇青石,NO_x 的转化率首先随着温度的升高而升高,在 400 ℃附近达到一个峰值,而后随着温度的继续升高而逐渐降低。而对于 Ag-ZSM-5/堇青石,NO_x 的转化率在 400 和 450 ℃处出现两个峰值,这也许和 Ag 活性位存在状态的变化有关^[12]。对于以上三种催化剂,CO 的转化率在较低的温度下都维持在一个较低的水平,甚至出现负转化(CO 没有转化反而有新的 CO 生成)。随着反应温度达到某一特定值,CO 转化率开始迅速升高并达到 100% 转化。通过比较这三种改性 ZSM-5/堇青石催化剂上的反应结果可以发现,这些催化剂对尾气中 CO 和 HC 的净化效果相似,而 Cu-ZSM-5/堇青石对

NO_x 的净化效果最好. 以下实验主要研究 Cu-ZSM-5/堇青石对发动机尾气中污染物质 NO_x, CO 和 HC 的净化过程.

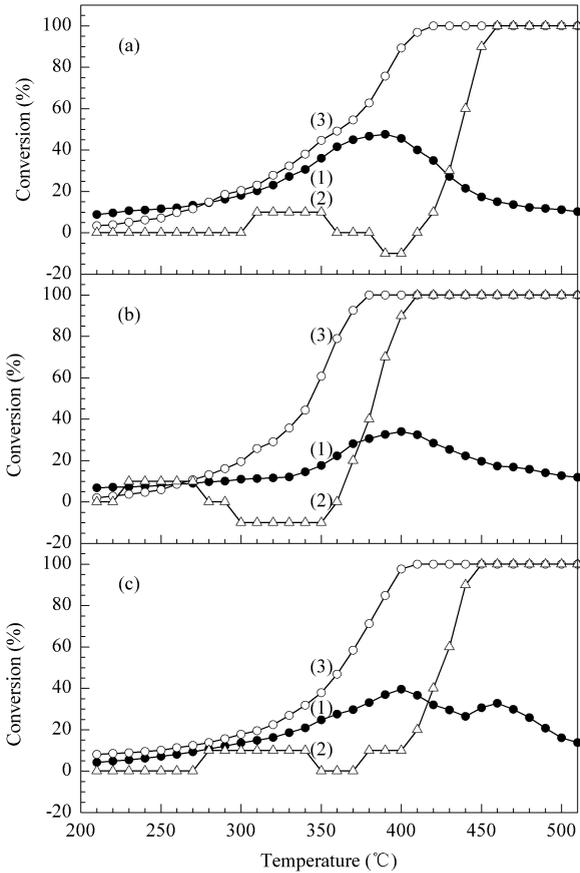
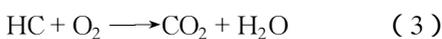
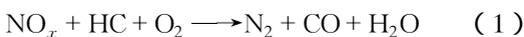


图 1 不同催化剂对稀燃发动机尾气中三种主要污染物的净化效果

Fig 1 Conversion of three main pollutants in lean-burn exhaust over Cu-ZSM-5/cordierite (a), In-ZSM-5/cordierite (b) and Ag-ZSM-5/cordierite (c) catalysts
(1) NO_x conversion , (2) CO conversion , (3) HC conversion

在 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂对尾气中污染物质的净化过程中, 主要发生如下反应:



在较低温度下, 反应(1)和(2)存在竞争, 反应(1)产物中有 CO 生成, 因而 CO 的转化率可能出现负值. 随着温度的升高, 反应(2)逐步全面取代反应(1), 同时反应(3)开始发生并与反应(2)竞争. HC 开始直接被体系中过量的 O₂ 氧化, 抑制了反应(1)的进行, 导致 NO_x 转化率下降. 反应(4)是 CO 在催化剂

表面的氧化反应, 随着温度升高其反应速率逐渐升高, 在较高的温度下, CO 可以实现完全转化.

经过进一步研究我们发现, 尽管 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂可以实现对稀燃发动机尾气中三种主要污染物的同时净化, 但其仍然存在明显的不足: NO_x 高转化率的温度窗口偏窄, 并且 NO_x 达到最高转化率时 CO 的转化率太低. 为了解决以上问题, 我们将第二种金属改性物质引入 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂中, 将双金属改性 ZSM-5/堇青石催化剂应用于稀燃发动机尾气的净化过程.

图 2 给出了 Pd, Rh 和 Ir 改性的 Cu-ZSM-5/堇青石对稀燃发动机尾气中主要污染物的净化效果. 可以看出, 通过添加低含量(0.02%)的贵金属 Pd, Rh 或 Ir, 催化剂对 CO 的净化效果明显提高, 在较低的温度(< 350 °C)下就可以实现 CO 完全转化. 同时, NO_x 高转化率的窗口大大加宽: NO_x 在 300

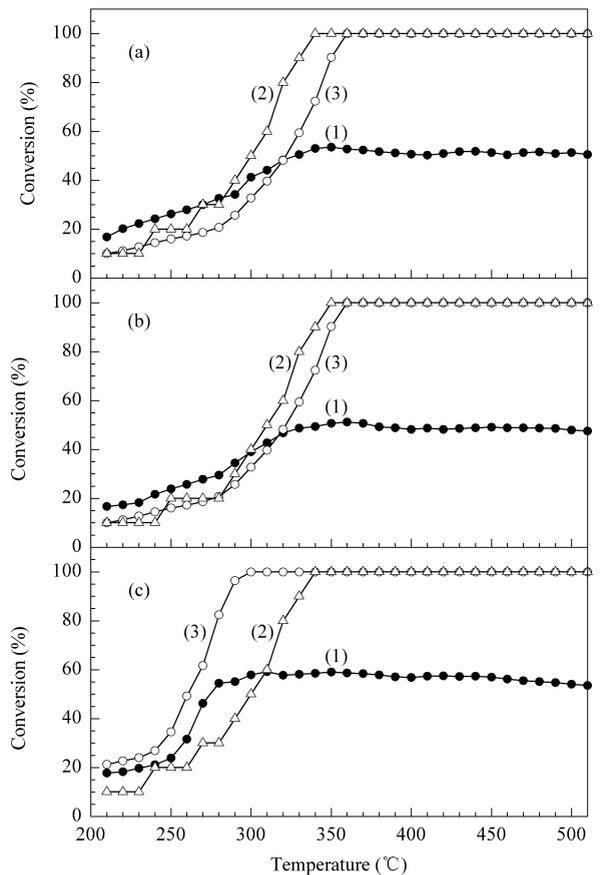


图 2 改性的 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂对稀燃发动机尾气中三种主要污染物的净化效果

Fig 2 Conversion of three main pollutants in lean-burn exhaust over CuPd-ZSM-5/cordierite (a), CuRh-ZSM-5/cordierite (b) and CuIr-ZSM-5/cordierite (c) catalysts
(1) NO_x conversion , (2) CO conversion , (3) HC conversion

℃左右开始达到较高的转化率,直到 500 ℃时 NO_x 的转化率仍维持在一个很高的水平. 尤其值得一提的是,在 CuIr-ZSM-5/堇青石催化剂上 NO_x 的最高转化率比 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂上 NO_x 的最高转化率要高 5 个百分点左右.

微量贵金属的改性效果来源于以下几个方面. 首先,贵金属组分对 CO 氧化反应具有较高的催化活性^[13],当贵金属组分加入 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂后,反应体系中 $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 反应的速率大大加快,因此 CO 的转化率随温度升高而迅速上升. 其次,对于 $\text{NO}_x + \text{HC} + \text{O}_2$ 反应,部分氧化的 HC(即 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$)一般被认为是反应的重要中间产物之一^[14,15],而改性贵金属元素的加入可以促进低温下 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ 的生成,从而提高催化剂在较低温度下对 NO_x 的净化效果. 最后,在较高温度下,贵金属表面吸附的大量 O_2 离解为 O 原子,这些 O 原子倾向于先与 CO 反应生成 CO_2 ^[16],从而在很大程度上抑制了 Cu 活性组分上 $\text{HC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的发生,因此,在较高温度下, NO_x 转化率的下降并不是很明显. 此外,在 CuIr-ZSM-5/堇青石催化剂上, NO_x 的最高转化率比 Cu-ZSM-5/堇青石明显提高. 这是由于在富氧条件下,活性组分 Ir 对 $\text{NO} + \text{CO} + \text{O}_2$ 反应有明显的催化活性^[17,18],CuIr-ZSM-5/堇青石所表现出来的转化 NO_x 的能力来自两种活性组分的累加. 而对于 Pd 和 Rh 改性的 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂,由于 Pd 和 Rh 在富氧条件下对 $\text{NO} + \text{CO} + \text{O}_2$ 催化活性很低,催化剂转化 NO_x 的能力主要来自活性组分 Cu. 关于反应机理的深入研究正在进行中.

3 结论

通过原位合成法制备了 ZSM-5/堇青石整体式样品. Cu, In 和 Ag 改性的 ZSM-5/堇青石在处理稀燃发动机尾气的反应中表现出较高的催化活性,可

以将尾气中三种主要污染物 NO_x , CO 和 HC 同时净化. 其中 Cu-ZSM-5/堇青石的催化性能最出色. 微量贵金属改性后的 CuIr-ZSM-5/堇青石催化剂对 CO 的净化能力大幅度提高,同时 NO_x 具有高转化率的温度窗口大大拓宽. 因此, CuIr-ZSM-5/堇青石是具有实用前景的稀燃发动机尾气净化催化剂.

参 考 文 献

- 1 Bosch H, Janssen F. *Catal Today*, 1988, **2**(4): 369
- 2 Gandhi H S, Graham G W, McCabe R W. *J Catal*, 2003, **216**(1-2): 433
- 3 Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N. *Catal Today*, 2003, **77**(4): 419
- 4 Shelef M. *Chem Rev*, 1995, **95**(1): 209
- 5 Burch R. *Catal Rev-Sci Eng*, 2004, **46**(3-4): 271
- 6 Guan N J, Han Y S. *Chem Lett*, 2000, (9): 1084
- 7 Li L D, Xue B, Chen J X, Guan N J, Zhang F X, Liu D X, Feng H Q. *Appl Catal A*, 2005, **292**: 312
- 8 Li L D, Chen J X, Zhang S J, Guan N J, Richter M, Eckelt R, Fricke R. *J Catal*, 2004, **228**(1): 12
- 9 Li L D, Chen J X, Zhang S J, Guan N J, Wang T Y, Liu S L. *Catal Today*, 2004, **90**(3-4): 207
- 10 Li L D, Chen J X, Zhang S J, Guan N J, Wang T Y, Liu S L. *React Kinet Catal Lett*, 2005, **84**(1): 115
- 11 Li L D, Chen J X, Zhang S J, Guan N J, Wang T Y, Liu S L. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(8): 2841
- 12 Shibata J, Takada Y, Shichi A, Satokawa S, Satsuma S, Hattori T. *J Catal*, 2004, **222**(2): 368
- 13 Shelef M, McCabe R W. *Catal Today*, 2000, **62**(1): 35
- 14 Cant N W, Cowan A D, Liu I O Y, Satsuma A. *Catal Today*, 1999, **54**(4): 473
- 15 Gorce O, Baudin F, Thomas C, Da Costa P, Djéga-Mariadassou G. *Appl Catal B*, 2004, **54**(2): 69
- 16 Liu Z P, Hu P. *J Chem Phys*, 2001, **115**(11): 4977
- 17 Nakatsuji T. *Appl Catal B*, 2000, **25**(2-3): 163
- 18 Liu Z P, Jenkins S J, King D A. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(34): 10746

(Ed ChRH)