

含稀散元素催化剂对 CH_4 催化氧化的研究

李俊,臧树良

(辽宁大学稀散元素化学研究所 辽宁 沈阳 110036)

摘要:采用浸渍法制备的以稀散元素 Re、In、Ge 为基的汽车尾气净化催化剂 STR/r- Al_2O_3 ,对尾气中 CH_4 的氧化率近 100%,起效温度约 400℃.

关键词:稀散金属;催化剂;氧化;汽车排气

迄今为止,人们在汽车尾气处理技术上已取得很大进步,并研究制备了以贵金属 Pt/Pd/Rh 为基的 TWC 三效催化剂^[1].但贵金属在我国的产量较低,价格昂贵,已不适应国内日益发展的汽车工业的需要.我国科技工作者的开发方向主要集中在含少量或不含贵金属的汽车尾气净化剂方面,主要是含稀土元素为基的催化剂,但对 CH_4 的氧化率仅为 80%左右^[2].我们研制的含稀散元素 Re、In、Ge 的催化剂对 CH_4 的氧化率较高,具有开发应用前景.

1 试验部分

1.1 催化剂的制备

按照催化剂的组成配制成不同浓度的含活性组分的溶液,将载体置于该溶液中浸渍 2 h 后,在电热恒温水浴锅上蒸干,然后放入马弗炉中焙烧.焙烧时先在 110℃ 恒温 2 h,然后在 600℃ 焙烧 6 h 至恒重,制备了不同组分的催化剂.

1.2 分析仪器

气相色谱(北分 GC3400);岛津离心沉降式粒度分布仪 SA-CPX(日本);Bio-Rad 红外显微光谱仪 175C 附 VMA500 红外显微镜(美国).

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

所制备的金属氧化物催化剂 STR/r- Al_2O_3 的红外谱图,如图 1 所示,主要特征峰:3500 cm^{-1} (s),1600 cm^{-1} (w),880 cm^{-1} (s),790 cm^{-1} (s),720 cm^{-1} (s),660 cm^{-1} (s).其中 3500

$\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 可能为催化剂吸附的水的羟基峰或是金属氧化物表面存在的羟基离子. $1600\text{ cm}^{-1}(\text{w})$ 处有一个较小的峰, 可能为吸附的一氧化碳的 $\text{C}=\text{O}$ 峰. $880\text{ cm}^{-1}(\text{s})$, $790\text{ cm}^{-1}(\text{s})$, $720\text{ cm}^{-1}(\text{s})$, $660\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 这几个峰应为这一类催化剂的特征峰, 应是金属与氧之间的伸缩振动.

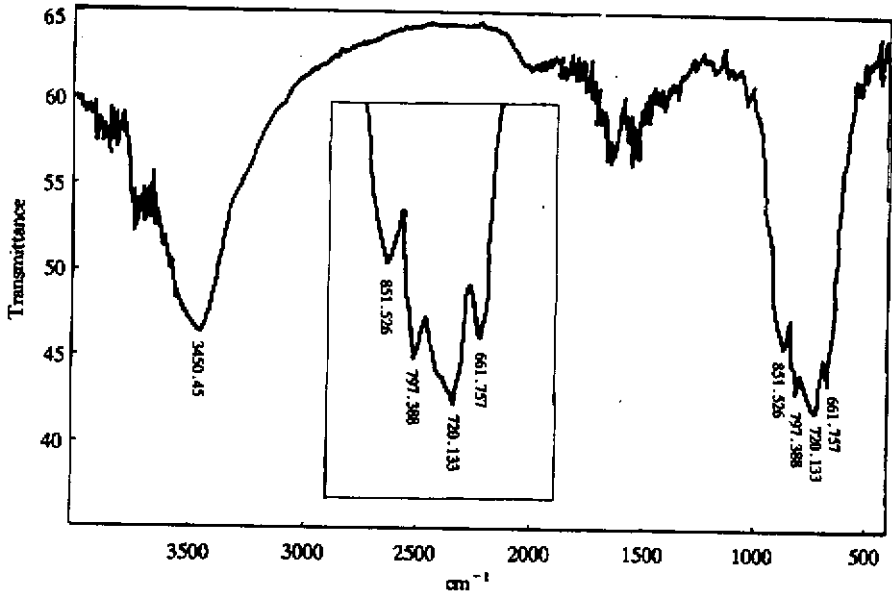


图 1 催化剂的红外光谱图
Fig.1 Infrared spectrum of catalyst

2.2 催化剂的性能

2.2.1 催化剂的物理性能

所制备的 6 种催化剂的粒度及其表面积见表 1. 由表 1 可知, 本试验所制备的催化剂的表面积较小. 如果进一步改善催化剂的表面积, 那么催化剂的活性将会有所提高.

表 1 催化剂的粒度及表面积
Table 1 Particle size and surface area of catalyst

	催化剂					
	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号
平均粒度/ μm	12.22	13.83	13.31	8.86	9.50	8.46
最大粒度/ μm	30	30	30	30	30	30
表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	0.458	0.446	0.321	0.707	0.510	0.557

2.2.2 催化剂的催化性能

图 2 是在空速为 $6000\text{ mL/h}\cdot\text{g}$ 时, 催化剂对富氧 CH_4 的氧化率. 可见含稀散元素的催化剂在低空速下对 CH_4 的氧化率较高, 近 100% , 起效温度为 400°C , 比其他种类催化剂^[3~5]的氧化效果好. 图 3 是在空速为 $12000\text{ mL/h}\cdot\text{g}$ 时, 催化剂对贫氧 CH_4 的氧化率. 该催化剂在高空速下对高浓度甲烷的氧化率比在低空速下低, 而起效温度高. 这是由于高空速下甲烷与催化剂接触时间短, 催化的化学反应不充分, 反应不完全所致.

3 结 论

以稀散元素为基的汽车尾气净化剂对汽车尾气中的 CH_4 有较好的氧化活性,氧化率近100%,并且起效温度低,约400℃.稀散元素铼、铟、锗可作为汽车尾气净化剂的主要成分来代替贵金属或减少贵金属的含量,是一种很有开发前景的催化剂.

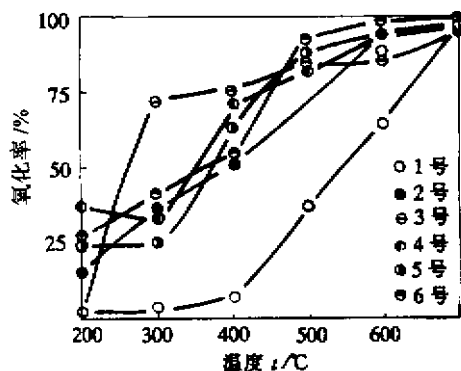


图2 低空速下催化剂对甲烷的氧化率

Fig.2 Oxidation rate of catalysts to methane at low load-free speed

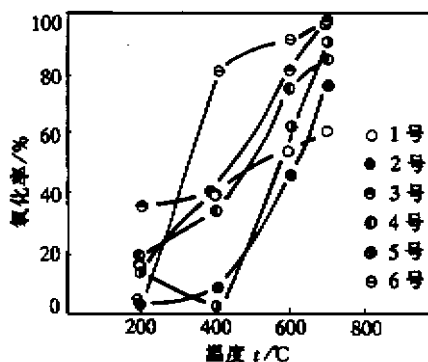


图3 高空速下催化剂对高浓度甲烷的氧化率

Fig.3 Oxidation rate of catalyst to high-concentration methane at high load-free speed

参考文献:

- [1] Hegedus L L, Summers J C. Effects of platinum and palladium on the performance and durability of automobile exhaust oxidizing catalysts[J]. J Catal, 1978, 51: 51-56.
- [2] 李英实, 陈宏德, 田群, et al. 稀土复合物加少量贵金属的汽车尾气净化剂的初步研究[J]. 环境化学, 1999, 18(3): 193-197.
- [3] Iwamoto M, Yoshizuki A. Method and apparatus for purification of exhaust gases at wide temperature region[P]. J P: 11244664.
- [4] 汪文栋, 林培琰, 伏羲路, et al. 含铈、铟低贵金属含量三效催化剂的结构与性能[J]. 催化学报, 1999, 20(5): 525-529.
- [5] Belton D N, Taylor K C. Automobile exhaust emission control by catalysts[J]. Curr Opin Solid State Mater Sci, 1999, 4(7): 97-102.

Study on catalytic oxidation of catalysts containing scattered elements to CH_4

LI Jun, ZANG Shu-Liang

(Institute of Rare and Scattered Elements' Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract: The purifying automobile exhaust catalysts ($\text{STR/r-Al}_2\text{O}_3$), based on scattered elements such as Re, In and Ge, have been prepared by the dipping process. The oxidation rate for CH_4 in exhaust is nearly 100%, and the actuating temperature is about 400℃.

Key words: dispersed elements; catalyst; oxidation; automobile exhaust gas