

控制大气污染用的蜂窝陶瓷材料

蔡俊修 陈笃慧 万惠霖

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室)

摘要 本文介绍了用作大气污染控制和化工反应中蜂窝陶瓷材料的各种具体要求和所取得的显著进展。多孔蜂窝陶瓷的几何表面大、压力降小、扩散距离短、反应器体积小, 是优良的催化剂载体, 已广泛用于汽车废气排放处理、烟道气去除 NO_x 的催化还原过程和燃气轮机等的催化助热燃烧, 以及其他化学反应工程, 在这些领域发挥了独特的作用。

关键词 蜂窝陶瓷载体, 汽车废气排放控制, 高温催化燃烧, 烟道气去除 NO_x

1 前言

陶瓷材料被广泛用作催化剂载体, 例如 SiO_2 小球, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等, 这里将集中讨论由挤压成型呈蜂窝状的陶瓷材料在大气污染防治方面的应用。

具有良好热稳定性、热膨胀系数小的堇青石蜂窝状陶瓷常用于汽车废气的净化处理^[1,2]。它的比表面小 ($1\sim 2\text{m}^2/\text{g}$), 所以为了缩小净化器的体积, 必须在堇青石基质材料上再附上一高比表面的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的薄涂层, 然后再负载贵金属等催化活性组分, 从而组成了汽油、柴油汽车、载重运输车的尾气净化装置^[3,4]。

发电厂等燃煤锅炉的烟道气去除 NO_x 净化系统普遍使用蜂窝状 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 的选择催化还原 (SCR, selective catalytic reduction) 技术^[5,6], 其中 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 陶瓷与堇青石陶瓷不同, 前者的比表面积约 $50\text{m}^2/\text{g}$, 因而不必再使用附着高比表面涂层的技术, 即可直接进行活性组分的负载。 V_2O_5 可以和载体材料共混, 然后挤压成型和煅烧, 也可先制备蜂窝陶瓷载体, 再以浸渍法负载活性物质, 还利用复合氧化物作为载体改善 TiO_2 单一载体的高温性能^[7]。

能在 $1300\sim 1500\text{C}$ 高温下使用的陶瓷是燃气轮机实现催化助热燃烧 (CST), 以降低 NO_x 排放量的关键部件^[8,9], 探索过含稀土金属氧化物的 ABO_3 钙钛矿型复合氧化物^[10], 更侧重于 Al_2O_3 基高温陶瓷的研究^[11], 要求它们在 1500C 左右长期使用后, 仍保持约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积, 而不明显烧结。

本文将着重从以上三个方面加以讨论, 而蜂窝陶瓷材料的其它催化化工应用, 可参考文献^[12,13], 这里不再加以介绍。

1993年9月23日收到。国家自然科学基金资助项目。

通讯联系人: 蔡俊修, 厦门大学化学系, 厦门 361005。

2 用作汽车尾气净化的堇青石基蜂窝陶瓷

2.1 基质材料

汽车尾气净化已经有 20 年历史了, 由于突出热稳定性和机械强度的要求, 普遍采用堇青石 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 作为基质材料, 由挤压法成型。表 1 是几个实用的堇青石质瓷的配方^[14]。

表 1 挤压成型用堇青石蜂窝陶瓷配方^[14]
Table 1 Extruded cordierite monolithic substrate compositions^[14]

Raw material	Composition w/%		
	I	II	III
Kaolin	21.74	40.2	43.0
Talc, raw	39.24	19.4	38.0
Alumina	11.23	3.68	—
Aluminum hydroxide	17.80	16.9	19.0
Silica	9.99	—	—
Talc, calcined	—	19.8	—

1981 年美国开始限制汽车尾气中的 NO_x 排放量, 推行三效净化器, 对尾气中的 CO, 碳氢化合物和 NO_x 进行净化处理。1990 年通过的空气净化法修正案 (CAAA, 即 The Clean Air Act Amendments) 对尾气中 CO, H_mC_n 和 NO_x 的排放量又作了更为严格的限制 (表 2); 并把净化器的使用寿命由原来的 80000 km 提高到 160000 km; 还由于要将净化器加热到工作温度需要约 100 s, 而正在这段冷启动时间内, 所排放的有害气体就占了全部控制量的 50%^[15], 因而正采取许多办法尽量缩短预热时间, 其中包括净化器中陶瓷基质材料应具有小的热惰性, 能较快起燃 (faster light-off)。所以, 用作汽车尾气净化的陶瓷材料应该机械强度高、热稳定性好、热膨胀系数低, 具有好的耐久性; 又应起燃快、压降小、催化转化效率高, 即蜂窝的孔密度大、壁薄、热惰性小。这些要求有时是相互矛盾的, 应通过组成和制作方法的优化加以协调。其中催化性能的好坏更多地决定于催化剂的选取, 这并不属于本文的内容, 对此文献 [3, 4] 的描述甚详细。这里将集中论述基质材料的性能及其对总体技术指标的影响。

表 2 1990 年美国的空气净化修正案规定的汽车尾气排放标准^[15]

Table 2 Automotic emission regulation by 1990 amendments to the Clean Air Act of U. S. A. ^[15]

Year	CO	NMHC*	NO_x
	$/\text{g} \cdot \text{km}^{-1}$	$/\text{g} \cdot \text{km}^{-1}$	$/\text{g} \cdot \text{km}^{-1}$
1991	2.1	0.26	0.63
2004	1.1	0.078	0.13

* NMHC——Nonmethane hydrocarbon.

近年来发展了以高密度堇青石挤压而成的薄壁型蜂窝陶瓷。表 3 比较了它们与标准型蜂窝陶瓷的性能^[16]。

表 3 标准型堇青石蜂窝瓷与薄壁型堇青石蜂窝瓷性能的比较^[16]Table 3 Nominal properties of standard and thin-wall cordierite substrates^[16]

	EX - 20	EX - 22	EX - 22
	Standard	Thin-wall	
Cell structure	400/6.5	350/5.5	470/5
Cell shape	□	□	□
Wall thickness/mm	0.188	0.140	0.127
Open porosity/%	35	20	20
Mean pore size/ μm	3.0	2.0	2.0
Wall strength/MPa	20.3	43.1	43.1
Wall modulus/GPa	26.1	42.9	42.9
MIF ⁽¹⁾	0.025	0.012	0.013
Substrate strength	73K	75K	81K
TIF ⁽²⁾	6.9	9.7	9.7
TSR ⁽³⁾	110K	130K	140K
OFA ⁽⁴⁾ /%	73	80	80
GSA ⁽⁵⁾ / $\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$	26.4	26.4	30.4
α_w ⁽⁶⁾ $\times 10^7(800^\circ\text{C})/^\circ\text{C}^{-1}$	6.0	4.5	4.5
Dh ⁽⁷⁾ /mm	1.106	1.218	1.045
Wall density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.61	2.0	2.0
Substrate density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.43	0.39	0.39
Heat capacity of substrate			
/ $\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	0.46	0.42	0.46
ΔP ⁽⁸⁾	172C	129C	154C

(1) MIF——Mechanical integrity factor; (2) TIF——Thermal integrity factor; (3) TSR——Thermal shock resistance;
 (4) OFA——Open field aperture; (5) GSA——Gross surface area; (6) α_w ——Average coefficient of thermal expansion;
 (7) Dh——Hydraulic diameter; (8) ΔP ——Pressure drop.

表中各性能指标的计算法是:

$$\text{压力降 } \Delta P = 14.2C_s / (L-t)^3 \quad (1)$$

其中: 四方形蜂窝瓷孔的表观流速 C_s 是:

$$C_s = \frac{4Q \cdot I^2}{4A(L-t) / L^2}$$

式中: Q ——流速; A ——截面积; I ——基质材料长度; L ——蜂窝瓷单孔的边长; t ——蜂窝瓷单孔的壁厚。

$$\text{几何总表面积 } \text{GSA} = A \cdot I \cdot (L-t) / L^2 \quad (2)$$

基质材料的强度 σ_s 与 MIF 和壁的强度 σ_w 的乘积成正比, 比例系数为 K 。

$$\sigma_s = K \cdot \sigma_w \cdot (\text{MIF}) \quad (3)$$

K 和表 3 中的 C 是归一化常数, 用于比较各种堇青石蜂窝瓷的强度和压力降。

基质材料的耐热冲击性 (TSR) 与壁的强度 σ_w , 热膨胀系数 α_w , 热完整因子 (TIF) 及壁的模量有关:

$$\text{TSR} = \frac{K \cdot \sigma_w \cdot (\text{MIF}) \cdot (\text{TIF})}{2E_w \cdot \alpha_w} \quad (4)$$

从表 3 看出：薄壁型蜂窝瓷有较高的总表面积 GSA。例如 470/5 的几何表面比 400/6.5 大 15%，因而催化活性较高。薄壁型蜂窝瓷 350/5.5 比标准型的 400/6.5 的压力降小 25%，图 1 和图 2 表示了在各种流速条件下压力降的比较。薄壁型蜂窝瓷 350/5.5 和 470/5 的热膨胀系数均比标准型的 400/6.5 小，因而前者具有较好的耐热冲击性能。

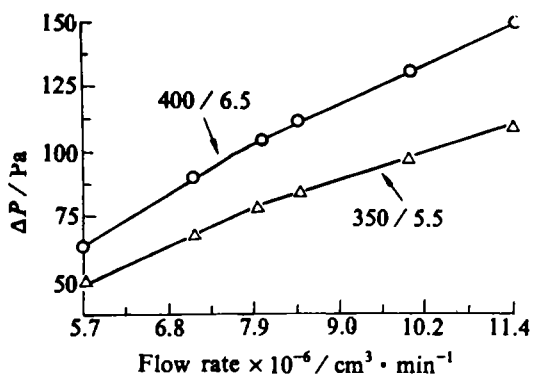


图 1 无涂层的标准型和薄壁型陶瓷基质材料的压力降与流速的关系

Fig. 1 ΔP vs flow-rate through uncoated standard and thin-wall cordierite substrates

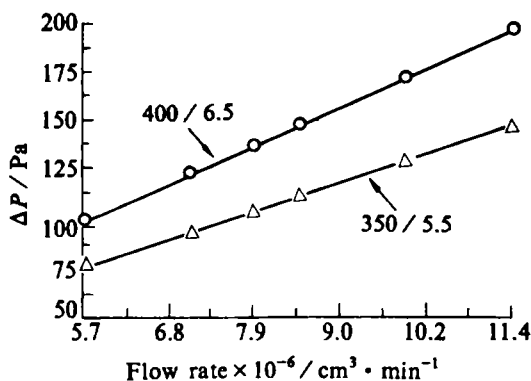


图 2 有薄涂层的标准型和薄壁型蜂窝瓷的压力降与流速的关系

Fig. 2 ΔP vs flow-rate through coated standard and thin-wall cordierite substrates

表 4 列出它们的压碎强度、轴向断裂模量 (MOR) 和弹性模量 (E)^[16]，并根据微分膨胀应力 (DES) 按下式计算其热冲击参数 TSP:

$$TSP = MOR/E \cdot DES \quad (5)$$

TSP 高者，耐热冲击性强，故表 4 的结果表明，在北美和欧洲的驾驶条件下，薄型蜂窝瓷的耐热冲击性均好于标准型蜂窝瓷。

表 4 标准型和薄壁型陶瓷基质材料的强度和热冲击参数 TSP^[16]

Table 4 Comparison of strength and thermal shock parameter of standard and thin-wall substrates^[16]

	EX-20 400/6.5 Standard	EX-22 350/5.5 Thin-wall
a axis crush strength/MPa	20	47
b axis crush strength/MPa	3.6	4.5
c axis crush strength/MPa	0.3	0.3
Axial MOR/MPa	2.2	3.0
E /GPa	6.5	8.4
DES(450~825°C)/cm · cm ⁻¹	525×10^{-6}	403×10^{-6}
TSP(450~825°C) ⁽¹⁾	0.64	0.83
DES(600~900°C)/cm · cm ⁻¹	485×10^{-6}	433×10^{-6}
TSP(600~900°C) ⁽²⁾	0.70	0.82

(1) 450°C, 825°C——the nominal catalyst skin and center temperature under North American driving conditions;

(2) 600°C, 900°C——the nominal catalyst skin and center temperature under European driving conditions.

用于载重汽车尾气净化系统的钛酸铝莫来石,比标准堇青石的密度大20%,使用温度可高出200℃,它的其他性能同样经过严格检验。这方面将不再详细介绍。

2.2 高比表面涂层

Al₂O₃涂层的性质及其加工工艺的控制也明显影响着整个复合材料的性能。这是因为涂层与堇青石基体的热膨胀系数相差较大,只有对有关参数进行合理的控制,才能得到优良的蜂窝陶瓷载体。

附着薄涂层的蜂窝陶瓷结构示意图见图3,这种复合材料的膨胀系数是:

$$\alpha = \frac{E_s t_s \alpha_s + 2E_c t_c \alpha_c}{E_s t_s + 2E_c t_c} \quad (6)$$

式中: E_s , α_s 为基质材料的弹性模量和膨胀系数; E_c , α_c 为涂层的弹性模量和膨胀系数; t_s , t_c 为壁厚和涂层厚度。

表5是各种材料的有关参数及其计算结果^[16]。这时复合材料的热膨胀系数比堇青石质材料大4倍多,这与实测数据不符,导致这偏差的原因是涂层与基质材料之间的结合并不很理想。

表5 堇青石/氧化铝复合材料的性能^[16]

Table 5 Properties of standard cordierite/alumina composite^[16]

	Cordierite	Alumina	Cordierite/alumina composite
Porosity/%	35	60	30
$\rho/g \cdot cm^{-3}$	1.61	1.56	1.60
E/GPa	26.1	32.3	27.8
t/mm	0.165	0.03	0.225
$\alpha_{av} \times 10^7 / C^{-1}$ (25~800℃)	6	80	29

对负载成分和制备条件进行优化,可改善涂层的微观结构并调节其弹性模量,使之变化于32.3~0 GPa之间,表6列出了这时按式(6)计算的复合材料热膨胀系数。

表6 涂层弹性模量对复合材料热膨胀系数的影响

Table 6 Effect of washcoat modulus on expansion coefficient of composite

E_c/GPa	32.3	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0	7.5	5.0	2.5	0
$\alpha_{av} \times 10^7 / C^{-1}$	29.0	27.8	25.1	21.0	18.8	15.0	13.0	10.8	8.5	6.0

可见只有当涂层的弹性模量低时,才能使基质材料膨胀系数小的优点得到保持。而且,由于实测的复合材料热膨胀系数介于(6~15) × 10⁻⁷/C的范围内,故涂层的弹性模量 E_c 的对应值是0~10GPa(表6)。这表明堇青石基质材料与Al₂O₃涂层间的作用键并不象理论值那样完整,这特点将有利于耐久性的改善。

近几年,汽车工业趋向于朝富氧燃烧的方向发展,也就是把原来严格控制的空气:燃料

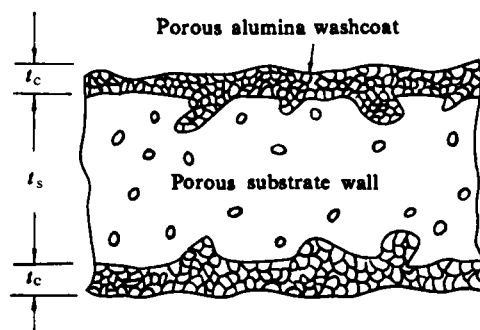


图3 附着薄涂层的蜂窝陶瓷

Fig. 3 Washcoated substrate wall

比值从14.6~14.7放大至18~22,结果是加大了功率,且节省汽油达15%^[17],与此同时,汽车尾气净化系统将随之进行较大改进,即推行氧化气氛下烃类化合物对NO_x的催化还原^[18]。即使这样,控制好制取蜂窝状堇青石质陶瓷的各种工艺参数,造就优良的净化催化剂载体的基本要求,将同样是适用的。

我国在汽车尾气净化催化剂的开发方面进行了许多研究^[19,20]。为使我国的汽车废气排放处理技术能更好符合国际上的通用标准,加强蜂窝状催化剂陶瓷载体的研究和开发,将是其中重要的一环。

3 用于烟道气除NO_x系统的陶瓷载体

NO_x和SO₂一样是酸雨的主要来源。20年来由于注意了SO₂的防治,它的排放量在欧洲和美国分别下降了40%和25%,而这段期间内NO_x却上升20%和6%^[21],使得NO_x的绝对排放量几乎与SO₂相等,因而,对NO_x的处理已引起许多国家的重视。它的普遍防治法是用NH₃将NO还原为N₂的选择催化还原法(SCR)。1959年美国Engelhard公司申请了第一个SCR贵金属催化剂专利;日本则于70年代最先对SCR法实行工业化,目前日本全国配备SCR净化装置的锅炉系统超过300套^[5];德国从80年代开始引进SCR技术,已装备该技术的发电装置容量达到60000MW;美国在1990年空气修正案(CAAA)的推动下,也加紧了SCR技术的研究和推广。

表7 用于NO_x选择催化还原的催化剂^[22]

Table 7 Catalysts for selective catalytic reduction^[22]

Year	Catalyst type	Key components
1959	Noble metal	Pt, Pd, Ru/Al ₂ O ₃
1965	Metal oxide	Fe ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃
1966	Metal oxide	V ₂ O ₅ -MoO ₃ -WO ₃ /Al ₂ O ₃
1973	Metal oxide	V ₂ O ₅ /TiO ₂
1973	Metal oxide	V ₂ O ₅ -MoO ₃ -WO ₃ /TiO ₂
1976	Mixed oxide	V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ -SiO ₂
1978	Zeolite	Synthetic mordenite
1989	Noble metal	Pt/Al ₂ O ₃ , metal monolith
1989	Metal oxide	V ₂ O ₅ /TiO ₂ -SiO ₂ , ceramic monolith

表7是历年来SCR催化剂的进展情况^[22]。从表中看出V₂O₅/TiO₂得到最普遍的应用,以金属蜂窝为载体的NO_x净化器是近几年才出现的^[23],它的优点将逐渐为人们所认识,由TiO₂-SiO₂复合载体组成的SCR NO_x净化也是近年来的新发展。

V₂O₅/TiO₂制备法类似于堇青石蜂窝瓷:选用锐钛矿结构的TiO₂,加入玻璃丝、玻璃粉、硅胶等以增加强度、减少开裂,并加聚乙烯醇、淀粉、石蜡等有机化合物作为成型粘接剂,部分TiO₂先经煅烧,也可降低开裂的可能性。均匀混合以上原料,加入适当水分揉捏团泥即可挤压成型,然后于100℃精心干燥,再于700℃煅烧,以获得足够的强度。催化活性组分可浸

渍附着, 在低于 650°C 下灼烧, 使其分解为氧化物, 但应防止因烧结引起活性下降。

Cu 或 Fe 置换的分子筛 (最好是丝光沸石或 ZSM-5) 也是良好的 NO_x 净化剂^[24], 它们还可与 V₂O₅/TiO₂ 结合成更抗含硫化合物等有害物质, 成为持久性更好的 NO_x 净化剂。在这种净化器中采用离子交换法负载催化活性组分, 它可以在分子筛与 V₂O₅/TiO₂ 混合之前, 也可以在混合之后进行。这种分子筛型复合载体 NO_x 净化剂的突出优点是使用的温度较高。图 4 比较了 V₂O₅/TiO₂ 与 Fe-丝光沸石-TiO₂-SiO₂ 的 NO_x 转化性能, 其中 V₂O₅/TiO₂ 在 220~425°C (ΔT = 205°C) 温度区间内的 NO_x 转化率均大于 95%, 而后者处在同样 95% NO_x 转化率的温度区间是 376~598°C (ΔT = 222°C)^[24]。

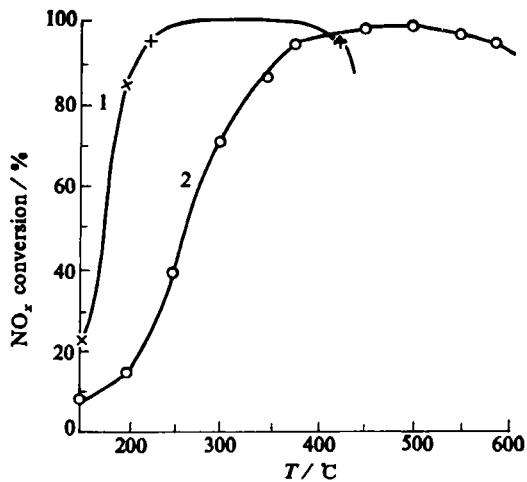


图 4 V₂O₅/TiO₂ 和 Fe/丝光沸石-TiO₂-SiO₂ 的 NO_x 转化率与温度的关系^[24]

Fig. 4 SCR of NO_x vs temperature for V₂O₅/TiO₂ and Fe-mordenite-TiO₂-SiO₂ honey combs^[24]

1—V₂O₅/TiO₂;

2—77TiO₂-14 mordenite-9SiO₂, 650°C, 6h, Fe

-impregnation/ion-exchange, 500°C, 6h

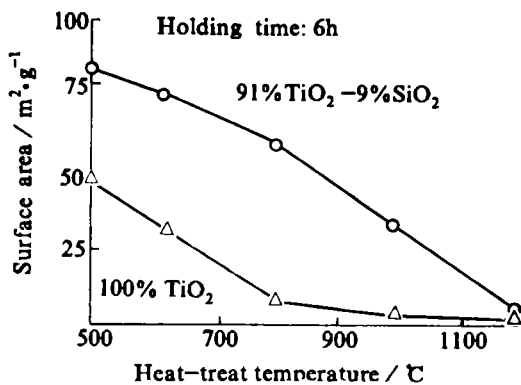


图 5 TiO₂ 和 91%TiO₂-9SiO₂ 蜂窝瓷的 BET 表面积与温度的关系^[25]

Fig. 5 BET surface area vs heat-treatment temperature for TiO₂ and 91%TiO₂-9SiO₂ monolithic catalytic substrate materials^[25]

表 8 TiO₂ 和 TiO₂-SiO₂ 蜂窝瓷的物理性质^[25]

Table 8 Physical properties of TiO₂ and TiO₂-SiO₂ monolithic substrate^[25]

Heat treatment temperature / °C	Substrate composition	Surface area / m ² ·g ⁻¹	Open porosity (boiling H ₂ O) / %	Hg porosity / %	Median pore size (Hg porosity) / Å	Median pore size (pore volume distribution) / Å	Bulk density / g·cm ⁻³
500	TiO ₂	43	57.6	57.8	280	20,115,325	1.60
500	91%TiO ₂ -9%SiO ₂	98.3	55.9	50	300	40,325	1.59
810	91%TiO ₂ -9%SiO ₂	75.1	55.5	49	300	40,325	1.64
1000	91%TiO ₂ -9%SiO ₂	30.0		46	310	40,325	

在 TiO₂ 中引入少量 SiO₂ (例如 91% (in mass) TiO₂-9%SiO₂), 不仅使复合载体的低温比表面积显著增加, 而且即使在较高温度 (如 1000°C) 下使用, 仍能保持约 30m²/g (图 5)^[25]。XRD

分析结果表明未加 SiO₂ 的纯 TiO₂，500℃时绝大部分以锐钛矿的晶型存在，800℃灼烧后则全部转化为金红石结构；但是 91%TiO₂-9%SiO₂ 体系即使经 1000℃灼烧，仍为锐钛矿和金红石共存。

表 8 是 TiO₂ 和 TiO₂-SiO₂ 蜂窝瓷的物理性能^[25]。汞气孔计测定表明 91%TiO₂-9%SiO₂ 的大气孔之孔径几乎不随灼烧温度而变化，它们大多为 300 Å，而孔径分布测定 (N₂ 脱附法) 的结果是 TiO₂-SiO₂ 的气孔孔径都集中在 320 Å 和 40 Å 处。所以，引入 SiO₂ 使 TiO₂-SiO₂ 蜂窝陶瓷在高温下尚存在相当比例的小孔，保证了该体系即使在 600~800℃ 下长期使用，仍有较大的比表面积，这有利于保持 NO_x 净化剂的高活性；另外较大气孔 (孔径为 300 Å) 则对促进受扩散控制的 NO_x 的还原反应有好处，而对去除 NO_x 有害的 SO₂+1/2O₂=SO₃ 的副反应，却无促进作用，这是因为后者是动力学控制的^[26]。这些是在 TiO₂ 载体中引入 SiO₂，改善其孔结构带来的好处。美国 W. R. Grace 公司正是利用这些研究成果 (包括孔结构、蜂窝通道尺寸、形状和壁厚等) 开发成功了名为 SYNOX 的第二代 SCR NO_x 净化剂，它比德国所用的第一代净化剂的性能已经有显著的改进 (图 6)，从而减小了 NO_x 净化剂的体积，增长了其寿命，因此较大幅度地降低了 SCR 去除 NO_x 的费用^[22]。

去除 NO_x 技术正在迅速地向去除 NO_x 和去除 SO₂ 一体化的方向发展，并将燃料 (如煤炭等) 中的硫直接转化为工业硫酸^[21, 27~29]，达到既消除有害工业废气，又提供化肥工业急需的原料。我国是个产煤和用煤的大国，该技术对我们将有重要的意义，所以加强对 TiO₂ 基高比表面并控制其特殊孔结构蜂窝的研究是很必要的。

4 用于促进催化燃烧的蜂窝陶瓷载体

上面提到了 NO_x 对大气的污染及烟道气除 NO_x 的方法，如果再追根溯源，则 NO_x 排放总量中来自汽车尾气的约占 1/3，其余的根源于发电厂和工业窑炉的烟气，这意味着 NO_x 的形成与燃烧密切相关^[22]。图 7 是燃烧产生 NO_x 的示意图：空气与燃料混合并预热到 350℃，于燃烧室中燃烧产生 1800℃ 以上的高温，排出气还得冷却至约 1300℃ (这是材料允许的温度上限)，然后再用于带动燃气轮机。然而这 1800℃ 的高温却已足以使空气中相当数量的 N₂ 转化为 NO。为了减少这种因燃烧而产生的 NO，一种经济且有效的办法是采用催化助热燃烧 (CST) 技术，文献 [8, 9] 已对这种方法进行了详细介绍。采用这燃烧技术的燃气轮机系统见图 8，在催化剂的帮助下，燃料和空气的混合物能在 1500℃ 左右的温度下高效且稳定地燃烧，这时因燃烧所产生的 NO_x 将大大降低；余下因燃料中含氮化合物转化而来的部分 NO_x，可配合上述的烟道气 SCR NO_x 净化法加以剔除。显而易见，实现 CST 燃烧的关键是找到能在 1500℃ 左右高温下连续长时间使用，却不明显烧结而失活的活性材料，也就是说对该材料高温稳定性的要

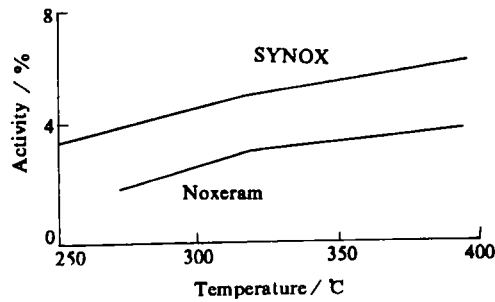


图 6 第二代与第一代 NO_x 净化剂的催化活性
Fig. 6 Comparison of the activity of SYNOX, a second-generation catalyst, with Noxeram, a first generation catalyst

求甚至超过其催化活性。

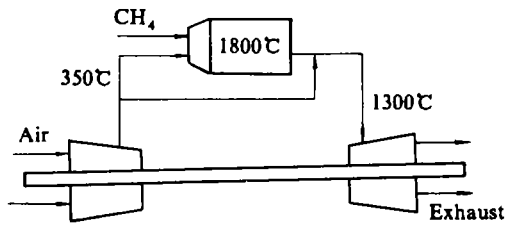


图7 通常的燃气轮机燃烧系统示意图

Fig. 7 Conventional gas turbine, producing NO_x

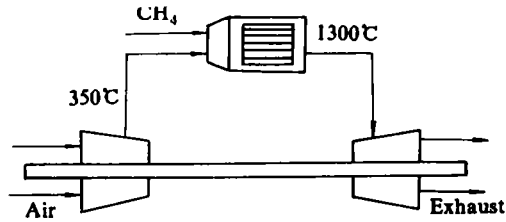


图8 配备 CST 的燃气轮机燃烧系统示意图

Fig. 8 Catalytic combustion gas turbine for low NO_x

Al₂O₃基陶瓷材料的高温性能引起广泛重视,其有关结果列于表9^[14]。从 Al₂O₃与 Al₂O₃-SiO₂ 及 MgAl₂O₄ 的性能比较中可以看出,SiO₂ 和 MgO的加入,使得 Al₂O₃ 的高比表面在经历 1200~1250℃ 的高温灼烧后,仍可保持20m²/g 以上,另外,既有2300 Å 的大孔、又有120 Å 左右的小孔的特殊孔结构和孔径分布,是 Al₂O₃-SiO₂在高温下仍具有较大比表面的原因,而且,纯 Al₂O₃高温下比表面丧失与低温稳定的 γ-Al₂O₃经历1100℃ 的处理后即转化为 α-Al₂O₃有关,而 SiO₂的加入则延缓了向 α-Al₂O₃的转化。

MgAl₂O₄尖晶石与 Al₂O₃相比,前者的比表面大,还具有较大的孔径。

表9 Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂和 MgAl₂O₄蜂窝瓷的物理性质^[14]

Table 9 Physical properties of Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂ and MgAl₂O₄ spinel monolithic substrates^[14]

Heat treatment temperature	Substrate composition	Surface area /m ² ·g ⁻¹	Porosity (Hg) /%	Open porosity (boiling H ₂ O) /%	Median pore size (Hg) /Å	Median pore size (N ₂ desorption) /Å	Bulk density /g·cm ⁻³
500	Al ₂ O ₃	202		63.0		75	1.31
1000	Al ₂ O ₃	80		59.1		145	1.49
1150	Al ₂ O ₃	6		54.8		1050	1.81
500	93% Al ₂ O ₃ -7% SiO ₂	260		62.1		55,140	1.04
1000	93% Al ₂ O ₃ -7% SiO ₂	155		64.0		82.5,190	1.24
1250	93% Al ₂ O ₃ -7% SiO ₂	25.1		37.5		120,2300	2.20
500	MgAl ₂ O ₄	79.3	53.5	61.0	180	228	1.33
1000	MgAl ₂ O ₄	44.8	61.6	60.8	260	408	1.37
1200	MgAl ₂ O ₄	29.3	47.1	46.7	260	393	1.80

六铝酸盐如 BaAl₁₂O₁₉等,即使经过1500℃ 以上的高温煅烧,仍有10m²/g 左右的比表面积,这是个值得注意的性质。六铝酸盐具有 β-Al₂O₃或磁铁铅矿型的结构(图9)^[30,31],它由氧密堆积的尖晶石平面和沿 c 轴氧的松散堆积的镜平面交替堆砌而成,在镜平面上包含了较大离子半径的 Ba²⁺等。这种各向异性的层状结构抑制了晶体沿 c 轴方向的成长,即六铝酸盐沿 c 轴堆砌一个个的尖晶石结构单元,而使晶体成长的速度变慢了,从而造就了经高温煅烧后仍保持较大比表面积的突出优点,所以,六铝酸盐可以成为高温燃烧催化剂的优良陶瓷载体。还有,当采用金属醇化物前驱体的溶胶-凝胶超细颗粒制备法时,其耐高温性能将更进一步得到改善^[32]。

活性组分 M_xO_y 的负载最好采用阳离子置换方法,以便合成 BaM_xAl_{12-x}O_{19-x},并使它仍

然保持类似磁铁铅矿型结构、高温稳定性好、比表面积大,且促进完全燃烧的活性强,其中以含 Mn 的 $BaMn_xAl_{12-x}O_{19-x}$ 性能最突出^[33]。如果对镜面上的阳离子也进行置换,合成出 $(A_{1-x}A'_x)MnAl_{11}O_{19-\delta}$ 类的化合物 ($A=Ba, Sr, Cu, La, K; A'=Sr, Ca, La, K$), 只要对镜面上的阳离子价态和离子半径进行妥善的选择,就可以得到高温性能和完全氧化活性进一步改善的六铝酸盐^[34]。

科技工作者对于催化燃烧的高温陶瓷的研究已经付出了40多年的努力。当前环境保护的要求越来越严格,使得此项技术有好的商业前景,因此,数年前美国的 Catalytica 公司即联合日本的 Tanaka Kikinzoku Kogyo K. K. 共同开发,并取得良好的中试结果,其 NO_x 排放浓度小于 $3 \times 10^{-3} g/m^3$, CO 及未燃烧的烃类化合物则小于 $2.5 \times 10^{-3} g/m^3$ ^[35]。燃气轮机制造商也对这项技术产生浓厚兴趣。Engelhard, 东芝电子研究所等均积极投入研究,今年底即将开始现场试验^[15]。可以预料,这项技术的工业化及其实际应用的日子已经为期不远了。

5 结 语

多孔状蜂窝陶瓷相对于传统的颗粒状陶瓷载体具有压力降小、几何表面大、扩散距离短、有利于反应物进入和生成物的排出,并可以缩小反应器的体积等优点,因而特别适用于汽车尾气的处理、烟道气的净化、高温催化燃烧,以及其他化学工程反应器。不过,除了上述共同特点之外,具体要求还将随不同的应用场合而变化:用于汽车尾气处理必须热稳定性好、特别能耐久,具有良好的与涂层及催化活性材料的配合性;希望烟道气净化器能促进下列反应: $4NO + 4NH_3 + O_2 = 4N_2 + 6H_2O$, 而抑制二氧化硫与氧的反应: $SO_2 + 1/2O_2 = SO_3$, 因此其孔结构和孔径分布应能按需要进行调节;催化燃烧器则更着重高温的稳定性,即经得起在 $1500^\circ C$ 左右温度下长期使用,却仍有较大比表面且不产生明显烧结。经过多年的努力,这几个方面都已取得可喜的进展,它们都首先在环境保护领域发挥着作用。这些量大面广、技术要求高的陶瓷材料,也将对我国的经济和科技产生显著的影响。

参 考 文 献

- 1 Lachman I M, McNally R N. Monolithic honeycomb supports for catalysis. *Chem Eng Prog*, 1985; 81(1): 29
- 2 Briggs W S. Catalysts and the automobile 25 years later. In: Leach B E, ed. *Applied Industrial Catalysis*. U S: Academic Press Inc, 1984; 241
- 3 Taylor K C. Catalysts in cars. *Chemtech*, 1990; 9: 551
- 4 Funabiki M, Yamada T, Kayano K. Auto exhaust catalysts. *Catal Today*, 1991; 10: 33
- 5 Nakatsuzi T, Miyamoto A. Removal technology for NO_x and SO_2 from exhaust gases. *Catal Today*, 1991; 10: 21
- 6 Bosch H, Janssen F. Catalytic reduction of NO—a review of fundamentals and technology. *Catal Today*, 1988; 2: 369
- 7 Baiker A, Dollenmeier P, et al. Selective catalytic reduction of NO with NH_3 . *Appl Catal*, 1987; 35: 365
- 8 蔡俊修, 催化助热燃烧——一项重要的燃烧新技术. *煤炭转化*, 1993; 16(1): 45

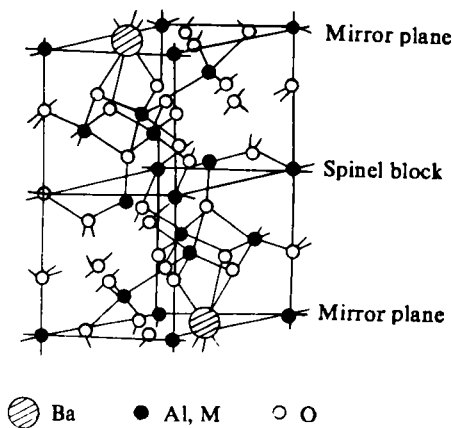


图9 磁铁铅矿的晶体结构
Fig. 9 Crystal structure of magnetoplumbite

- 9 Pfefferle L D, Pfefferle W C. Catalysis in combustion. *Catal Rev Sci Eng*, 1987; 29(2/3): 219
- 10 McCarty J G, Wise H. Perovskite catalysts for CH₄ combustion. *Catal Today*, 1990; 8: 231
- 11 Arai H, Machida M. Recent progress in high-temperature catalytic combustion. *Catal Today*, 1991; 10: 81
- 12 Irandoust S, Andersson B. Monolithic catalysts for nonautomobile applications. *Catal Rev Sci Eng*, 1988; 30(3): 341
- 13 Deluca J P, Campbell L E. Monolithic catalyst supports. In: Burton J J, Garten A L, eds. *Advanced Materials in Catalysis*. New York: Academic Press Inc, 1977; 293
- 14 Lachman I M, Williams J L. Extruded monolithic catalyst supports. *Catal Today*, 1992; 14: 317
- 15 Farrauto R J, Heck R M, Spononello B K. Environmental catalysts. *Chem Eng News*, 1992; Sept: 34
- 16 Gulati S T. New developments in catalytic converter durability. In: Crucq A, ed. *Catalysis and Automotive Pollution Control I*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B V, 1991; 481
- 17 Ausell G P, Diwell A F, Golunski S E, et al. Mechanism of the lean NO_x reaction over Cu/ZSM-5. *Appl Catal*, 1993; B2: 81
- 18 Armor J N. Environmental Catalysis. *Appl Catal*, 1992; B1: 221
- 19 Lin P, Wang M, Shan S, et al. Development of non-noble metal catalysts for the purification of automotive exhaust gas. In: Crucq A, Frennet A, eds. *Catalysis and Automotive Pollution Control*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B V, 1987; 395
- 20 Li W, Huang Q, Zhang W, et al. Improving the SO₂ resistance of perovskite type oxidation catalyst. In: Crucq A, Frennet A, eds. *Catalysis and Automotive Pollution Control*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B V, 1987; 405
- 21 Centi G, Perathoner S, Karthenser B, et al. Assessment of copper-vanadium oxide on mixed Al₂O₃-TiO₂ supports as SO₂ sorbents and as catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x by NH₃. *Appl Catal*, 1992; B1: 129
- 22 Boer F P, Hegedus L L, et al. Controlling power plant NO_x emissions. *Chemtech*, 1990; 5: 312
- 23 Gulian F J, Rieck J S, Peveira C J. Cermet oxidation catalyst for cogeneration application. *Ind Eng Chem Res*, 1991; 30: 122
- 24 Kiovsky J R, Koradia P B, Lim C T. Evaluation of a new zeolitic catalyst for NO_x reduction with NH₃. *Ind Eng Chem Prod Res & Devel*, 1980; 19: 218
- 25 Lachman I M. Porosity and pore size distribution in high surface area monolithic cellular ceramic catalytic substrates. In: Ward J W, ed. *Catalysis*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B V, 1987; 531
- 26 Beeckman J W, Hegedus L L. Design of monolith catalysts for power plant NO_x emission control. *Ind Eng Chem Res*, 1991; 30: 969
- 27 Waquif M, Saur O, Lavalley J C, et al. Nature and mechanism of formation of sulfate species on copper/alumina sorbent-catalyst for SO₂ removal. *J Phys Chem*, 1991; 95: 4051
- 28 Centi G, Passarini N, et al. Combined DeSO_x/DeNO_x reactions on a copper on alumina sorbent-catalyst. *Ind Eng Chem Res*, 1992; 31: 1947
- 29 Kiel J H A, Prins W, van Swaaij W P M. Performance of CuO/SiO₂ sorbents for SO_x/NO_x-removal from flue gas. *Appl Catal*, 1992; B1: 13
- 30 Steevens A L N, Schrama-de Pauw A D M. Eu²⁺ luminescence in hexagonal aluminates large divalent or trivalent cations. *J Electrochem Soc*, 1976; 123(5): 691
- 31 Iyi N, Inoue Z, et al. The crystal structure of barium hexaaluminate phase I. *J Solid State Chem*, 1984; 52: 66
- 32 Machida M, Eguchi K, Arai M. Preparation and characterization of large surface area BaO·6Al₂O₃. *Bull Chem Soc Jpn*, 1988; 61: 3659
- 33 Machida M, Eguchi K, Arai M. Catalytic properties of BaMAl₁₁O_{19-δ} (M = Cr, Mn, Fe, Co and Ni) for high-temperature catalytic combustion. *J Catal*, 1989; 120: 377
- 34 Machida M, Eguchi K, Arai M. Effect of structural modification on the catalytic property of Mn-substituted hexaaluminates. *J Catal*, 1990; 123: 477
- 35 Cusumano J A. New technology and the environment. *Chemtech*, 1992; (8): 482

EXTRUDED MONOLITHIC CELLULAR CERAMICS USED FOR AIR POLLUTION CONTROL

Cai Junxiu Chen Duhui Wan Huilin

(Chemistry Department of Xiamen University, State Key Laboratory
of Physical Chemistry for Solid Surface)

ABSTRACT The newly developed monolithic cellular ceramics is extensively used as catalyst carrier. Advantages of this configuration of ceramics are large geometrical surface area, low pressure drop, short diffusion paths and minimum reactor volume. These materials are widely used in automobile and stationary waste gas emissions control, and applied to many other reactors as well as catalytic combustion, chemical processing industries etc. They have also a lot of characteristics. Significant progress has been made in the development of monolithic cellular ceramics. It means that the monolithic ceramic substrate is becoming a functional material which can be designed and controlled effectively, so that it will play a distinctive role in atmospheric pollution control and other chemical reactions.

KEY WORDS monolithic ceramic substrate, nitric oxide reduction, catalytic supported thermal combustion, automotive emission control

Received: September 23, 1993.

Correspondent: Cai Junxiu, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005.

(continued from p. 515)

composites have been studied. The results indicate that addition of boron nitride to corundum - mullite-zirconia material leads to decrease in modulus of rupture and increase in fracture toughness, which may be mainly attributed to the presence of microcracks. BN interwoven microstructure will prevent grain boundary slip and reduce the attenuation rate of high temperature strength. Needle shaped $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ crystals formed in the material will create a pull-out effect when the material approaches to fracture, which may be beneficial to the enhancement of mechanical properties.

KEY WORDS boron nitride, corundum - mullite - zirconia, composite materials, microstructure, mechanical property

Received: June 22, 1993.

Correspondent: Zhao Hailei, Department of Physicochemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083.