

甲醇燃料车尾气净化催化剂的研究 (I)

——单组分催化剂对甲醇的深度氧化

王金安 汪 仁

(华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237)

摘要 利用色谱-微反联用技术对甲醇深度氧化进行了研究。结果表明: 甲醇在所有催化剂上氧化时均产生副产物甲醛及甲酸甲酯; 非贵金属氧化物催化剂以 Cu-O/r-Al₂O₃ 的活性最优, 其最佳负载量为 10%—20%, 不同的制备方法中以均匀沉淀法制备的催化剂最好; 贵金属催化剂中 Ag/r-Al₂O₃ 的活性较好, 其甲醇氧化的 T₅₀, T₉₅ 分别只有 135℃ 和 190℃, 而且伴生的甲醛及甲酸甲酯浓度也较低。不同催化剂的活性与其氧化物的生成焓之间存在“火山”型曲线关系。

关键词 催化剂, 甲醇, 甲醛, 深度氧化, 甲醇燃料。

自本世纪 70 年代以来, 美国、日本以及西欧诸国都在致力于车用汽油代用品的开发和研究工作。甲醇燃料是研究的热点之一^[1]。由于醇类燃料与汽油有很多不同的性质, 燃烧之后其尾气的成分有很大不同。甲醇燃料尾气中主要污染物有未完全燃烧的甲醇以及部分氧化产物甲酸、甲酯、甲醛等^[2], 这些物质如不经净化直接排放, 必将对大气环境造成严重污染。传统的汽油车尾气净化催化剂不能完全满足甲醇燃料车尾气净化的要求, 迫切需要开发新的催化剂。美国福特汽车公司^[3]和通用汽车公司^[4]对贵金属 Pt, Pd, Rh 等催化剂的研究较多, 但涉及非贵金属催化剂的研究较少。国内在该领域的研究尚处于初级阶段, 近年来, 本所开展了甲醇燃料汽车尾气的净化研究工作, 取得了一些进展。本文报道的是单组分非贵金属氧化物及贵金属氧化物催化剂对甲醇及其伴生的甲醛、甲酸甲酯的深度氧化研究情况。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备方法

1.1.1 等体积浸渍法

将一定量的催化剂活性组分前体物质按照要求配制成一定浓度的溶液。取一定量 20—40 目的载体 r-Al₂O₃ (比表面积为 195m²/g, 孔容为 0.76ml/g) 浸渍该溶液。然后, 在 110℃ 时干燥 5h, 置马沸炉中于 200℃ 焙烧 2h; 升温至 500℃

焙烧 3h 即得成品催化剂。其中贵金属 Pd/r-Al₂O₃, Ag/r-Al₂O₃ 在使用前于反应器中通 20% H₂, 控制温度 200℃ 还原 2h。

1.1.2 浸渍-沉淀法

选取 20—40 目载体 r-Al₂O₃, 置于一定浓度的催化剂活性组分前体物质的溶液中, 然后加入不同的沉淀剂如 NH₃·H₂O 和 NaOH 等。在电动搅拌下, 使活性组分在载体表面发生沉淀, 最后经过过滤, 洗涤、焙烧制成催化剂。

1.1.3 均匀沉淀法

以尿素为沉淀剂, 控制水浴温度为 90—95℃, 溶液的 pH 值为 4.5—7.0, 将一定浓度的催化剂前体物质如 Cu(NO₃)₂·6H₂O 溶液与一定量的 r-Al₂O₃ 载体混合, 把浓度为 2mol/L 的尿素溶液在电动搅拌下缓慢加入, 反应 12h, 并注意用 0.1mol/L HNO₃ 溶液调节其 pH 值。最后经过过滤, 洗涤, 焙烧制得催化剂。

1.2 催化剂活性测试

采用色谱-微反联用技术评价不同催化剂的活性。催化剂填充量为 0.5g。实验条件为: 空速 S.V. = 12000h⁻¹, 甲醇进料浓度 c_甲 = 0.3%, 氧气浓度 c_{O₂} = 5%; 反应床层温度由 Cr-Ni 热电偶直接插入床层上端测得。规定甲醇等的转化率为 50%, 95% 时对应的温度为 T₅₀, T₉₅; 反应时由甲醇氧化生成的甲醛及甲酸甲酯的初始生成温度

为 $T_{生成}$, 消失时对应的温度和 $T_{消失}$, 最大峰值浓度对应的温度为 $T_{峰值}$ 。该浓度为 $C_{峰值}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性

过渡金属氧化物是传统的氧化型催化剂, 本研究以此作为基本研究对象, 其活性测试结果如表 1 如示。

由表 1 可知, 1—6 号催化剂在对甲醇氧化时均产生一定浓度的甲醛及甲酸甲酯, 而且它们的

表 1 不同催化剂的活性比较*

序号	催化剂		甲醇		甲醛				甲酸甲酯			
	组成	含量(%)	T_{50}	T_{95}	$T_{生成}$	$T_{峰值}$	$T_{消失}$	$C_{峰值}$	$T_{生成}$	$T_{峰值}$	$T_{消失}$	$C_{峰值}$
1	Cu-O	12	185	255	150	240	310	180	100	185	260	300
2	Mn-O	12	225	315	150	250	430	240	100	235	260	450
3	Co-O	12	220	290	150	230	320	250	130	200	265	250
4	Ni-O	12	230	310	160	240	330	280	110	225	285	500
5	Cr-O	12	200	320	175	250	325	280	120	180	285	320
6	Fe-O	12	200	315	150	250	325	285	100	190	270	510

* T_{50} , T_{95} , $T_{生成}$, $T_{峰值}$, $T_{消失}$ 单位为 $^{\circ}C$; $C_{峰值}$ 单位为 10^{-6}

存在有一定的温度范围, 甲酸甲酯在 100—300 $^{\circ}C$, 甲醛在 150—300 $^{\circ}C$ 之间, 二者均存在一个浓度最大值。在这 6 种催化剂中 Cu-O/ $r-Al_2O_3$ 活性最优, 而且伴生的甲醛及甲酸甲酯浓度最低, 由此可知, Cu-O 是一个值得选择的基础活性

组分。

2.2 Cu-O/ $r-Al_2O_3$ 的负载量对活性的影响

用浸渍法制备了 7—10 号催化剂, CuO 的含量依次增加。实验结果如表 2 所示。当 CuO 的负载量小于 8% 时, 其氧化活性较差; 随 CuO 含量

表 2 CuO 负载量对催化剂活性的影响*

序号	催化剂		甲醇		甲醛				甲酸甲酯			
	含量(%)		T_{50}	T_{95}	$T_{生成}$	$T_{峰值}$	$T_{消失}$	$C_{峰值}$	$T_{生成}$	$T_{峰值}$	$T_{消失}$	$C_{峰值}$
7	8		215	295	150	250	320	220	100	200	265	320
8	10		185	275	155	245	310	185	110	190	260	300
9	20		175	255	150	245	315	180	105	195	260	285
10	25		175	285	160	245	315	180	115	195	260	285

* 同表 1 注

增加活性升高, 以 10%—20% 为宜, 当负载量大于 25%, 活性亦下降, 这可能是含量太高, 表面分散劣化所致。从表 2 还可看出, 不同的负载量其甲醛及甲酸甲酯的伴生浓度分布也不一样, 以 8% Cu-O/ $r-Al_2O_3$ 上产生的副产物浓度最大, 随 Cu-O 含量增加, 二者浓度相应降低, 当 Cu-O% > 20 时, 基本趋于一致。这说明副产物的伴生浓度与活性组分含量之间存在一定的关系, Cu-O 含量太低时, 其活性中心数目较少, 而且 $r-Al_2O_3$ 载体表面酸性中心裸露较多, 有利于形成不完全

氧化产物。

2.3 Cu-O/ $r-Al_2O_3$ 的制备方法对催化剂活性的影响

分别采用浸渍法, 浸渍-沉淀法, 均匀沉淀法制备了 11—13A 4 种 Cu-O/ $r-Al_2O_3$ 催化剂。活性测试结果如表 3 所示。结果表明, 改变制备方法制成的催化剂活性有一定差异, 其中均匀沉淀法制得的催化剂活性最优。以尿素作为沉淀剂当溶液温度达到 90—95 $^{\circ}C$ 时, 尿素分子在整个溶液中缓慢分解并放出 NH_3 和 CO_2 , 发生如下主要反

表 3 不同制备方法对 Cu-O/r-Al₂O₃ 活性影响*

催化剂			甲醇		甲醛				甲酸甲酯			
序号	制 法	沉淀剂	T ₅₀	T ₉₅	T _{生成}	T _{峰值}	T _{消失}	c _{峰值}	T _{生成}	T _{峰值}	T _{消失}	c _{峰值}
11	浸渍-沉淀法	NH ₃ ·H ₂ O	185	295	145	250	310	190	105	240	270	295
12	浸渍-沉淀法	NaOH	200	295	145	255	320	205	100	245	280	310
13	浸渍法		185	265	150	240	310	180	100	230	260	300
13A	均匀沉淀法	(NH ₂) ₂ CO	175	250	150	230	305	180	100	235	265	290

* 同表 1 注

应:



因此溶液中存在 NH₄⁺, CO₃²⁻, OH⁻ 等离子均可以与 Cu²⁺ 结合生成相应的沉淀。由于尿素的分解比较缓慢,故沉淀均匀而致密。此外 CO₃²⁻ 的存在对活性也有一定的影响^[5];浸渍法制备的催化剂活性逊于均匀沉淀法,但比浸渍-沉淀法制备的催化剂好。沉淀剂采用 NaOH 溶液制得的催化剂活性最差,强碱对载体表面的腐蚀作用以及 Na⁺ 残存对表面活性组分布的影响均属可能的原因。

2.4 载体 r-Al₂O₃ 对甲醇的氧化效应

已知道 r-Al₂O₃ 是具有酸碱中心的物质,它具有脱氢性能,在对甲醇氧化时也起到一定转化作用。图 1 是 r-Al₂O₃ 对甲醇氧化时,甲醇的转化率,副产物的选择性与温度的关系。由此可知:r-Al₂O₃ 在对甲醇氧化时,伴生的不完全氧化产物的浓度较高,尤其是 320℃ 时甲酸甲酯的选择性竟高达 45% 左右。由于副产物的伴生温度区间与前面研究的催化剂的副产物伴生温度区间基

本一致,故可以认为载体与不完全氧化产物的生成有一定联系。这一实验结果表明:寻找新的载体也是一种潜在的减少甲醇深度氧化时副产物的途径。

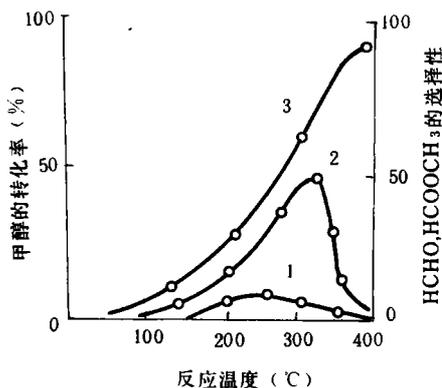


图 1 甲醇转化率,副产生选择性与反应温度的关系
1. CH₃OH 2. HCOOCH₃ 3. HCHO

2.5 Ce-O/r-Al₂O₃, Ag-O/r-Al₂O₃, Pd-O/r-Al₂O₃ 以及 Pd/r-Al₂O₃, Ag/r-Al₂O₃ 的催化活性
这几种催化剂均由浸渍法制备,其中 Pd/r-Al₂O₃, Ag/r-Al₂O₃ 是经过 H₂ 还原后得到的,这几种催化剂对甲醇的氧化活性数据如表 4 所示。

表 4 不同催化剂的甲醇氧化活性比较*

催化剂		甲醇		甲醛				甲酸甲酯			
序号	组成	T ₅₀	T ₉₅	T _{生成}	T _{峰值}	T _{消失}	c _{峰值}	T _{生成}	T _{峰值}	T _{消失}	c _{峰值}
14	Ce-O	290	>350	175	290	>350	320	165	295	>350	800
15	Ag-O	140	195	125	200	305	250	100	200	280	300
16	Pd-O	225	300	140	225	315	550	100	175	250	550
17	Ag	135	190	100	200	295	200	90	175	250	280
18	Pd	105	150	140	210	330	500	90	150	245	500

* 同表 1 注

由表4数据可知：稀土金属 Ce-O/r-Al₂O₃ 对甲醇的氧化活性甚差，它一方面表现在 T₅₀, T₉₅ 较高，另一方面伴生的甲醛与甲酸甲酯的浓度甚高；Pd-O/r-Al₂O₃ 氧化活性也较差，甲醛的峰值浓度高达 550 × 10⁻⁶；相比之下，Ag-O/r-Al₂O₃ 活性较好，副产物浓度较低，故 Ag-O 是一个优良催化剂，在筛选多组分催化剂配方时也可以考虑把 Ag-O 作为活性组分之一。

经 H₂ 还原后的 Pd/r-Al₂O₃ 和 Ag/r-Al₂O₃ 比未还原活性有明显提高，尤其是 Pd/r-Al₂O₃，其 T₅₀, T₉₅ 分别只有 105℃ 和 150℃，但其副产物浓度仍较大；Ag/r-Al₂O₃ 不仅 T₅₀, T₉₅ 降低，而且副产物浓度也相应降低。故可以得出贵金属催化剂，其还原型比氧化型活性更好的结论。

2.6 催化剂的活性与其生成焓之间的关系

不同的氧化物催化剂对甲醇的氧化活性不同。由于这类催化剂的氧化活性一般与其晶格氧有一定联系，为了理解不同催化剂活性差异，把它们的生成焓与代表其活性大小的 T₉₅ 的倒数进行关联(图2)。结果发现：其活性随生成焓呈“火山”型分布，Cu-O 居于“火山”峰顶。氧化物的生成焓大小基本上反映了 M-O 键的强弱。该曲线

说明：M-O 键不宜太强，否则甲醇分子与晶格氧反应比较困难，对反应不利，但若生成焓太低，M-O 键太弱，O 与金属离子结合力太小，对气相氧转化为晶氧不利，因而对甲醇的氧化活性较差。

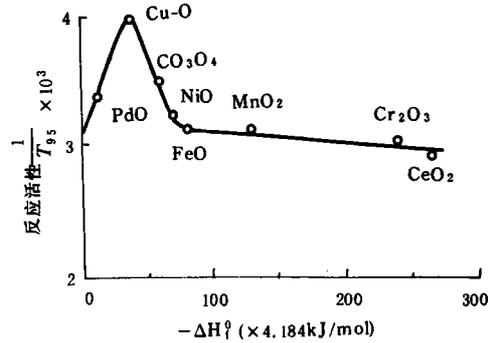


图2 催化剂的活性与 -ΔH_f⁰ 的关系

参考文献

- 1 Pullman J B. . S. A. E. . 1980, No. 800260
- 2 Grimm R A. . S. A. E. . 1980, No. 800053
- 3 Mccabe R W. . Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. . 1984, 23(2), 190
- 4 Yu Fang Y Y: USP. 4304761, 1981
- 5 Rowland C. USP. 3988263, 1976

欢迎订阅《中国小造纸、小印染和高浓度有机废水治理技术交流会论文汇编》

《中国小造纸、小印染和高浓度有机废水治理技术交流会论文汇编》(《环境科学》增刊)已于近期出版，《汇编》精选了由国家环保局科技标准司科研处主持的“小造纸厂污染防治技术交流会”和“小印染、高浓度有机废水污染防治技术交流会”交流的优秀科技论文 39 篇，介绍了适用性强、投资少、成本低和能耗低的新型治理工艺、新设备、新药剂等，包括小造纸厂黑液碱回收，木素综合利用产品开发，石灰法草浆厌氧处理技术，处理高浓度有机废水的厌氧生物技术和处理印

染废水的兼氧-好氧-生物炭技术，高压脉冲电解法新设备等。

《汇编》约 20 万字，定价 8 元/册(含邮资)。欲订购者请将书款汇到北京 2871 信箱(邮编 100085)《环境科学》编辑部，并请用正楷在汇款单上写清双方地址、邮政编码、姓名、款数、所购书名及数量，切勿多寄或少寄书款及在信中夹邮书款，也可携款到编辑部购买，联系电话：2545511-2138

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

trend at an average annual rate of 1.4% during the period of from 1980 to 1989. By taking the variations in atmospheric aerosol concentration into account, the computed UV-B radiation shows a trend of negative shift at an annual rate of 0.7%. These variations in UV-B radiation are found to be close to those measured in the Alpine regions (47°N) and the United States (30—50°N).

Key words: UV-B radiation, ozone layer, aerosol pollution.

Method for Treating the Exhaust Gases from a Methanol Fueled Internal Combustion Engine; (I) Deep Oxidation of CH₃OH over Basic Metal Oxides and Precious Metal Catalysts. Wang Jin'an and Wang Ren (Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 45—48

It was found that the deep oxidation of CH₃OH over all the different catalysts studied produced both HCHO and HCOOCH₃. Among the basic metal oxide catalysts, CuO/r-Al₂O₃ exhibited the best activity with an optimum loading of about 10%—20%. The catalyst CuO/r-Al₂O₃ prepared with the method of homogeneous coprecipitation had a better activity than others. Among the precious metal catalysts studied, Ag/r-Al₂O₃ was the best one and had T₅₀ = 135°C and T₉₅ = 190°C for the oxidation of CH₃OH. The different catalysts had a "volcano" type of curve relationship between their activities and ΔH_f^0 .

Key words: methanol, formaldehyde, deep oxidation, catalyst.

Study on the Factors Affecting the Content of Heavy Metals in Lettuce (*Lactuca sativa var. longifolia*) Growing on Mixed Sludge Medium. Liao Zhongwen, Wang Weihong et al. (Dept. of Soil Science, South China University of Agriculture, Guangzhou 510642); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 49—52

A lettuce growing medium pot experiment was conducted to study the effects of the rate of sludge application, the volume of medium and harvest time on the contents of heavy metals Zn and Ni in Lettuce. It was found that the relationship between the rate of sludge application and the content of heavy metals varied with the growing medium. Under the condition of a small volume of medium, a higher rate of sludge applied led to a lower content of heavy metal but a higher yield of Lettuce. The heavy metal had a content in Lettuce depending on

the harvest time. The causes for leading to the above results and their implication for the production of Lettuce were also discussed.

Key words: sludge, Zn, Ni, medium culture, *Lactuca sativa var. longifolia*.

Study on the Rehabilitation of an Artificial Ecosystem of Vegetation on a Waste Landfill Site. Dun Wanru, Yue Xilian et al. (Qingdao Institute of Environmental Protection, Qingdao 266003); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 53—58

An artificial ecosystem of vegetation was rehabilitated with 16 species of xylophyta and 9 species of herbaceous herb by using three different techniques of cultivation on a waste landfill site. The results showed that methane given out of the landfill site was a main factor affecting the rate of vegetation survival. On a landfill site where the refuses have been dumped for 1 to 2 years, the desired results were obtained for planting the vegetation of a shorter growing period. The species of xylophyta having a longer period of growth were not suitable to be planted on a discarded refuse landfill site of 1 year and could be planted on a 2 year discarded refuse landfill site only by covering an earth layer of 60 cm thick to break methane given out. The species of plant which have a higher tolerance have been screened as follows: *Lycium chinensis* Mill., *Melia azeclarach* L., *Anorpha fruticosa* Linn., *Robinia pseudoacacia* Linn., *Fraxinus chinensis* Roxb., *Ligustrum lucidum* Ait., *Medicago sativa* L., *Eragrostis pilosa*, *Eleusine indica*, *Eragrostis ferruginea* Beauv.

Key words: sanitary landfill, abandoned land, methane gas, vegetation.

Study on the Catalytically Hydrogenated Conversion of Carbon Dioxide. Lu Zhenju, Lin Peizi et al. (Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 59—61

A method was described for the catalytically hydrogenated conversion of carbon dioxide to chemical products. Under the different conditions of reaction, an iron catalyst (Fe/AC) had been excellently characterized by the conversion of carbon dioxide to light olefins, liquid hydrocarbons, and liquefied petroleum gas. A Cu-Zn-Y zeolite catalyst exhibited a good selectivity for converting carbon dioxide to DME. Carbon dioxide was converted to alcohols over a Rh-V catalyst.

Key words: carbon dioxide, catalytic hydrogenation, catalyst, chemical products, reaction.