



复合氧化物催化剂用于汽车尾气净化的研究

杨汉培 邱发礼 吕绍洁

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610015)

摘要 研制了一系列非贵金属复合氧化物催化剂, 测定这些催化剂净化汽车尾气的活性和抗硫、磷、铅及析碳中毒等性能, 排出了它们的活性和抗硫中毒的顺序。实验表明, ASC(Re-Mn-Pb-Cu-Cr-A-O_x/Al₂O₃, A 助剂) 催化剂具有较高的活性及较好的抗硫磷、铅及析碳中毒性能, 具有较好的应用前景。

关键词 汽车尾气净化, 复合氧化物催化剂, 非贵金属催化剂。

除了贵金属催化剂外, 多年来人们一直致力于寻找各种非贵金属催化剂用于汽车尾气的处理, 氧化物型催化剂和复合氧化物催化剂一直受到人们的重视, 但由于汽车在行驶中工况多变, 反应条件复杂, 因而所研究的各催化剂在实际运用中很难达到各方面的要求。本着实用性的目的, 我们经过多方面选择, 筛出的 ASC 催化剂在各种条件下均能保持较高的、持久的活性, 具有良好的推广使用价值。

一、实验部分

1. 催化剂制备

采用浸渍法制备, 载体为经热处理过的活性 Al₂O₃ (粒状 10—20 目), 一步或多步浸取, 按一定比例配成一定浓度的活性组分的硝酸或醋酸盐溶液, 经烘干、分解 (400℃, 30—45min) 900℃灼烧 3 小时制得催化剂样品。

2. 催化剂活性测试

原料气为模拟汽车尾气组成的混合气体, 包括 CO、CH₄、N₂、O₂、SO₂ 等, 控制 CH₄ 1000—2500ppm, O₂ 1.5—4.0% (Vol. %)。活性考察在固定床反应器中进行, 空速 $1 \times 10^4 \text{h}^{-1}$, 以 CH₄ 转化率表示催化剂活性。反应前后烃类化合物 CH_x 的浓度通过 GB-102 气相色谱仪氢火焰检测, 载气为空气 (35ml/min)。

3. 催化剂硫中毒

模拟气中加入 SO₂ 气体, 在发生 CH₄ 装置

中加入具有较大饱和蒸气压较低沸点的易挥发有机硫化物硫醇和噻吩等, 控制一定的逸出量, 经过催化剂床层时被氧化成 SO₂ 及硫化物使催化剂中毒, 再进行活性测试。气体中硫化物含量测定参见文献[1]。

4. 催化剂磷中毒

原料气通过 70 号汽油, 带人 CH₄ 和汽油中所含磷, 反应后催化剂样品经研磨, 灼烧、水浸取, 以 PO₄³⁻ 计进行离子色谱分析。

5. 催化剂耐热(高温)反应性能

催化剂经不同温度下高温烧结一定时间后, 再在相同条件下进行活性测试。

6. 催化剂抗结炭性能

先使催化剂在缺氧条件下结炭, 再测定催化剂不同结炭程度下的活性, 观察结炭对催化剂活性的影响。

7. 空速对催化剂活性的影响

保持 CH₄、O₂ 含量等不变, 增大反应空速, 测定不同空速下的反应活性。

二、实验结果与讨论

1. 各氧化物催化剂活性测定结果

在前述的实验条件下, 各催化剂的活性顺序见图 1。

2. 催化剂抗 SO₂ 中毒性能比较

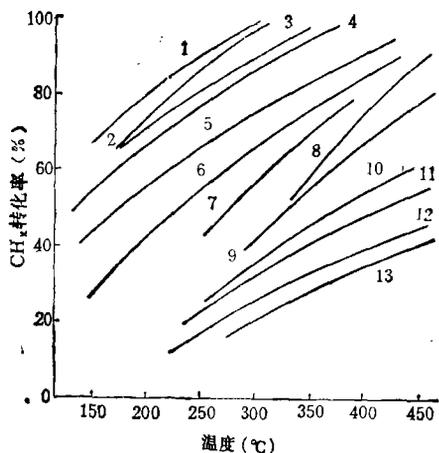


图 1 各氧化物及复合氧化物催化剂的活性顺序

- 1. Pb-Mn-O_x/Al₂O₃ 2. Cu-Cr-O_x/Al₂O₃
- 3. Re-Pb-Mn-O_x/Al₂O₃(22%) 4. Re-Pb-Mn-O_x/Al₂O₃(20.5%)
- 5. ASC 6. Mn₂O₃
- 7. Co₃O₄ 8. Fe₂O₃ 9. CuO 10. Cr₂O₃
- 11. Pb₃O₄ 12. ZnO 13. V₂O₅

在已研究及开发的非贵金属催化剂中,对几乎所有的催化剂,SO₂皆是一种强烈的致失活毒物,如对钙钛矿型(CaTiO₃)催化剂,当尾气中仅含0.3ppm SO₂时,催化剂活性显著下降,且活性基本不能恢复^[2]。因此,非贵金属催化剂能否得到推广应用的关键之一在于提高其抗硫性能。本着此目的,我们研究了一系列催化剂并着重考察其抗硫性能,实验结果如图2所示。选择的稀土、铅、锰系列催化剂经实验条件下2小时反应后活性便明显下降,8小时后活

性基本丧失。由图2可见,Cu-Cr-O_x/Al₂O₃具有一定的抗硫性能,经20小时后活性仍可保持在50%左右,已有的工作表明了类似的结果^[1]。ASC(Re-Mn-Pb-Cu-Cr-A-O_x/Al₂O₃,A为助剂)催化剂具有良好的抗硫中毒性能,进一步的实验表明,其在相同条件下,经500小时寿命实验后活性仍可保持在80%以上。

各易中毒催化剂失活后,切断毒源,活性均不能恢复,说明该条件下SO₂的中毒至少包含一个单向不可逆过程,另外图2表明易失活催化剂在中毒初期活性有一个陡峭下降,到一定程度后下降趋势渐小。

3. 催化剂抗磷中毒性能

一般而言,汽车尾气中磷含量相对较少,P₂O₅为其主要存在形式,然而一般催化剂在磷存在下可观察到明显失活,主要是因为形成了PO₄³⁻^[4]。

ASC催化剂经在含磷气体中实验表明,其具有一定的抗磷性能。在含S(20—50ppm)和P气体中经500小时反应后活性保持在80%以上,离子色谱分析此时催化剂上P含量为50ppm/g(图3所示)。

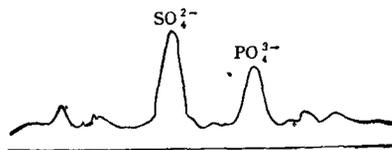


图 3 ASC 催化剂经 500h 反应后的离子色谱分析

4. 催化剂的耐热性能

各种尾气净化催化剂在实际运用中难以达到要求的另一个原因是,催化剂在高温下易于表面烧结而失活,ASC催化剂因在制备时已经过高温烧结处理,因而热稳定性较好。图4所示为其耐热性能测试结果,表明仅1000℃高温处理后活性略有下降。这是由于很高温度下不仅催化剂表面发生部分变化而影响活性,而且在于高温下催化剂活性组分及其结构发生了变化致使活性下降。

5. 催化剂抗结炭性能

催化剂表面结炭会使催化剂微孔堵塞,表

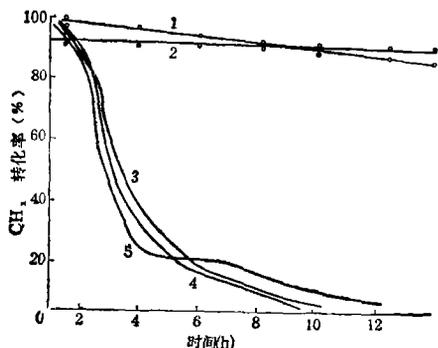


图 2 催化剂活性与反应时间的关系

(SO₂:20—50ppm 温度:400℃空速:1×10⁻⁴h⁻¹)

- 1. Cu-Cr-O_x/Al₂O₃ 2. ASC 3. Pb-Mn-O_x/Al₂O₃
- 4. Re-Pb-Mn-O_x/Al₂O₃(20.5%)
- 5. Re-Pb-Mn-O_x/Al₂O₃(22%)

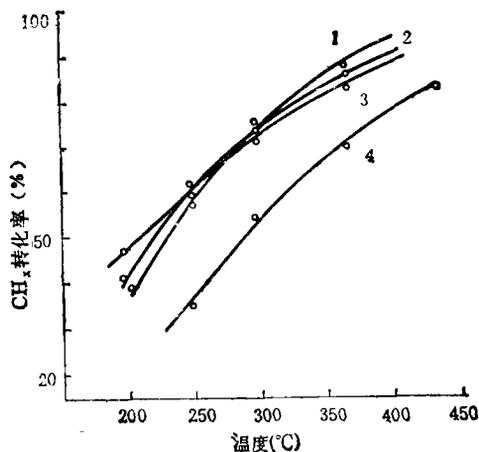


图 4 催化剂 ASC 的耐热性能

1. 未经热处理 2. 750°C, 2h 3. 900°C, 2h
4. 1000°C, 2h

面覆盖等使活性下降。ASC 催化剂经 500 小时反应后, 经元素分析无明显因结炭而使活性下降的现象。切断氧源, 使催化剂在缺氧条件下于 400°C 强制结炭, 结炭后活性测试结果如图 5 所示, 表明仅在大量强制性积炭下活性才有所下降, 且 700°C 灼烧后活性基本恢复。

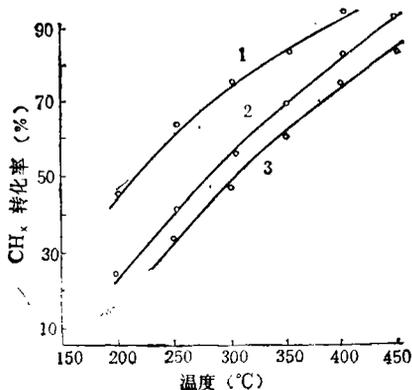


图 5 结炭对催化剂活性的影响

1. 未结炭样 2. 缺氧结炭, 4h 3. 缺氧结炭, 10h

6. 空速对 ASC 活性的影响

在实际运用中由于汽车工况多变, 要求催化剂能够适应较大的空速范围。实验表明空速增加时, ASC 活性有较明显下降, 但在较高空速下仍可保持较高活性, 如在 300°C $3 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ 下 CH_x 转化率仍达 50% 以上(如图 6 所示)。

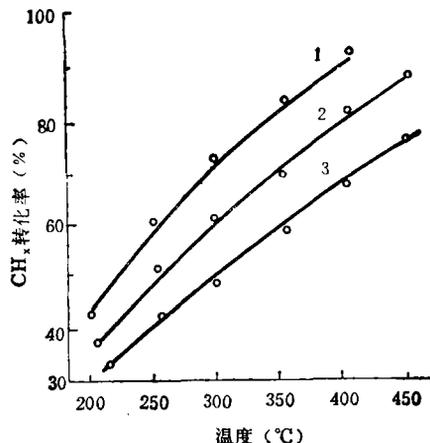


图 6 不同空速下催化剂 ASC 的活性

1. $1 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ 2. $2 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ 3. $3 \times 10^4 \text{h}^{-1}$

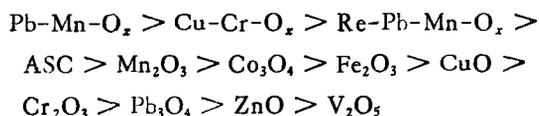
7. 毒物铅的影响

汽油中含大量铅, 在高温下挥发而影响催化剂活性, 对于贵金属催化剂其可使比表面减少, 贵金属粒度增大, 在载体上的分散度降低等^[5]。对非贵金属催化剂则可与活性组分作用影响活性。

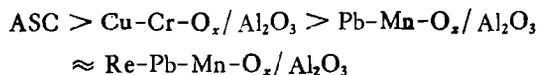
具有重要意义的是所研制的 ASC 中, Pb 作为一种活性组分 (Pb_3O_4) 加入, XRD 表明 ASC 中 Pb 未与其它组分形成铅化合物。反应中有机铅吸附于 ASC 表面, 但在较高温度、氧化性气体中转变为氧化物而成为活性组分之一, 因此在实验中未观察到 ASC 催化剂有铅中毒现象。

三、结 论

1. 一系列氧化物和复合氧化物转化汽车尾气中 CH_x 的活性顺序为:



2. 几种催化剂抗硫性能的大小, 有如下顺序:



3. 添加助剂的 ASC 催化剂具有较好的活性、抗硫、磷、铅中毒以及较好的耐热性能, 有一定的实用前景。

参 考 文 献

1 四川省化学所分析室. 分析化学, 1977, 5: 355
 2 黄明敏等. 催化学报, 1982, 3(4): 277

3 Yuang Fang et al. *J. Cat.*, 1975, 39(1): 104
 4 Muller, O et al. *AdN Chem. Ser.* 1971, 98: 289
 5 Williams, FL et al. *J. Cat.*, 1975 40(1): 108

RS-1 型含硫有机废气燃烧催化剂*

蒋晓原 于庆瑞 金松寿

(杭州大学化学系, 杭州 310028)

摘要 考察了 RS-1 型催化剂对乙硫醇、丁硫醇、二硫化碳、硫酸二甲酯、乙醇、二甲苯等有机物的氧化活性。实验结果表明, 这种催化剂对乙硫醇等含硫有机物均有较高的氧化活性, 且有机硫的氧化产物 SO_2 不与催化剂发生化学反应。经分析检测, 氧化产物 SO_2 放出率接近 100%。在反应温度 $380^\circ C$, 空速 $10000 h^{-1}$, 乙硫醇和丁硫醇浓度分别为 $4000-8000 mg/m^3$ 、 $6000-8000 mg/m^3$ 时, 净化率 $\geq 99\%$ 。该催化剂适用于净化制药厂、农药厂等生产排放的含硫废气。

关键词 催化剂, 含硫有机废气, 净化率。

利用催化焚烧技术治理有机硫废气起步较晚、初期均采用复合氧化物催化剂, 后改用铂钯等贵金属催化剂, 但一般活性组分的含量较高(铂含量 0.3—3%), 有的还需在废气中不断补充价格较贵的臭氧 (O_3)^[1], 以更新催化剂表面。RS-1 型催化剂采用 V_2O_5 为主要活性组分, 过渡金属氧化物及微量的贵金属 Pt 相辅佐, 改性的天然丝光沸石为载体, 经合理的制备工艺研制而成。该催化剂有明显的抗硫中毒能力, 对硫醇、二硫化碳、硫酸二甲酯能完全氧化。以 CS_2 为反应物, 经实验室 1000h 以上“寿命”考察, 活性没有下降趋势。去年该催化剂已在杭州民生药厂投入工业应用。

一、实 验

1. 催化剂制备

天然沸石经离子交换改性处理后作为载体, 根据沸石结构的特点, 采用交换与浸渍相结合的方法, 将一定量的 V_2O_5 、 NiO 、 K_2O 及微量的 $[Pt(NH_3)_4]^{+1}$, 负载于载体上, 选择适当的活化条件活化, 即成 RS-1 型燃烧催化剂, 其部分物性数据参见表 1。

2. 催化剂活性评价

表 1 催化剂的基本特性

外形尺寸	无定形颗粒 (3—5mm)
颜 色	灰黄色
堆 密 度	$0.85 kg \cdot L^{-1}$
比 表 面	$\geq 100 m^2 \cdot g^{-1}$
压碎强度	$10 kgf \cdot 粒^{-1}$ (平均)

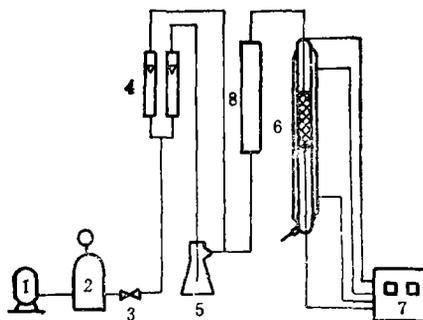


图 1 活性评价装置

1. 空压机 2. 贮气槽 3. 稳压阀 4. 流量计 5. 进料器 6. 反应床 7. 控温仪 8. 预热空气管

在实验室内, 以转化率 $\geq 99\%$ 以上的下限反应温度作为评价燃烧催化剂的活性指标。由

* 浙江省科委基金资助项目
 收稿日期: 1991 年 6 月 15 日

Key Words: Anaerobic Fluidized Bed Reactor(AFBR), Steady theoretical model, Model of parameter estimation.

Characterization of Distribution of Carbon in Haihe River Valley. Liu Quanyou, Sun Jianzhong, Wang Zijian (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.26—32

This paper approaches the distribution of carbon content in different types of soil in Haihe River valley and the horizontal and vertical changes of various forms of carbon in the soils, studies the ways of natural enrichment, increasing or decreasing, the environment for self-cycling and characteristics of carbon in soil under given conditions and therefore lays a foundation for the study of inventory and flux cycling system of carbon in this region.

Key Words: carbon distribution in soil, carbon cycling.

Characteristics of Temperature Profile in the Polluted Urban Atmosphere of Lanzhou. Wang Haixiao, Gao Huiwang, Chen Changhe (Atmospheric Science Department of Lanzhou University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.33--35

Based on the comparison of temperature profiles of Polluted urban atmosphere in Lanzhou with those of rural atmosphere in Gaolan, the urban island effect and the influence of air pollutants on lower atmospheric layer at different altitudes were analysed. An analysis of regression was carried out with the data of temperature increment in middle lower atmosphere and lower atmospheric turbidity during daytime. A linear correlation was observed.

Key Words: urbanisland effect, atmospheric temperature profile

Study on Biodegradability of Benzene Chlorides. Zhao Jianfu (School of Environmental Engineering, Tongji University, Shan hai): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.36—38

Biodegradability of six benzene chloride compounds (chlorobenzene, 1, 2-dichlorobenzene, 1,3-dichlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, hexachlorobenzene) in the priority pollutants were studied with continuous, completely mixed flow activated sludge reactors. Results showed that, except hexachlorobenzene, all the other five benzene chlorides could be biodegraded by domesticated microorganisms. Biodegradation rates of the compounds decreases with the increase of chlorine substituents in the benzene ring, and hexachlorobenzene could not be degraded by the microorganisms in the test during a period of 28 days.

Key Words: priority pollutants, Benzene Chlorides, biodegradability, activated sludge process.

Changes of Content of Protein, Nucleic Acid, Free Amino Acid and Peroxide Isoenzyme in Woody Plant Leaves in Petrochemical Air Pollution Area of Daging, Heilongjiang Province. He Shimin, He

Yanling (Department of Biology, Qiqihar Teachers College): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.38—40
Obvious changes were observed in the content of protein, nucleic acid, free amino acid and peroxide isoenzyme in woody plant leaves in petrochemical air pollution area compared to the trees in unpolluted areas. The trees with small change in content of above chemicals possess strong pollution-resistant ability. Among the compounds mentined above, Protein and nucleic acid content decreased and free amino acid and peroxide isoenzyme content increased in the polluted tree leaves. The order of pollution-resistant ability of the trees observed is as follows; *Picea koraiensis*, *Salix matsudana*, *Populus berolinensis*, *Ulmus pumila*, *Syringa obvata* and *Acer negundo*.

Key Words: air pollution, petrochemical plant pollution, pollution indicator, protein, nucleic acid, free amino acid, peroxide isoenzyme.

Studies on Mixed Oxide Catalysts for Automobile Exhaust Control Yang Hanpei, Qiu Fali (Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.41—44

Non-noble metal containing mixed oxide catalysts used for automobile exhaust control were investigated. Results indicated that, among the mixed oxide catalysts under study, ASC(mixed oxides of rare earth, Pb, Mn, Cu, Cr, and additives) has the highest activity and a prolonged resistance to thermal shocks, carbon deposit, and poisoning of sulphur, lead and phosphorous compounds, and therefore possesses certain prospect of application under vehicle operation conditions.

Key Words: automobile exhaust control, mixed oxide catal ysts, catalyst of non-noble metal.

RS-1 Type Catalyst for the Combustion of Sulphur-Containing Organic Waste Gases Jiang Xiaoyuan, Yu Qingrui, Jin Songshou (Hangzhou University, Departmet of Chemistry): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.44—46

In this paper, The oxidation activity of RS-1 type catalyst for ethyl mercaptan, n-butyl mercaptan, carbon disulfide, dimethyl sulfate, ethyl alcohol, and xylene etc. was discussed. Experimental results showed that the catalytic activity was excellent for those sulphur-containing organic waste gases. Oxidation product SO_x from organic sulphur did not react with the catalyst. Analytical results showed that the emission efficiency SO_x was nearly 100%. At reaction temperature of 380°C, space velocity of 10000h⁻¹, and concentrations of ethyl mercaptan and n-butyl mercaptan equal to 4000—8000 mg/m³ and 6000—8000 mg/m³, respectively, purification efficiency reached as high as 99%. This catalyst is mainly applied to purify industrial exhaust sulphur-containing waste gases from pharmaceutical and agricultural chemical factories.

Key Words: sulphur-containing organic waste gases, combustion catalyst, ethyl mercaptan, butyl mercaptan, carbon disulfide, dimethyl sulfate.

Kinetics of Reaction in the Process of Simulta-