

铈对铜基氧化还原催化剂 活性的影响^①

卢冠忠 王筠松 汪仁

(华东化工学院)

摘 要

以汽车尾气净化为研究背景,用微反技术考察了铜基多元氧化物催化剂对CO的氧化、NO+CO、甲苯和甲醇燃烧的催化活性,着重研究了铈的存在对负载型Cu-M-O(M=Mn、Fe和Cr)催化剂活性的影响。结果表明,铈作为铜基多元氧化物催化剂的助剂,能不同程度地提高所研究的氧化还原反应的活性;尤其是能明显提高铜基氧化物催化剂在甲醇的催化燃烧,以及在贫氧条件下的CO氧化和甲苯燃烧中的活性。

关键词:催化剂 氧化铈 氧化还原反应 氧化铜 氧化锰 甲苯 甲醇 一氧化碳 氧化氮

因铈元素具有独特的化学结构,在催化剂中广为使用,以增强催化剂的抗硫性^[1,2]、热稳定性^[3,4],增加催化剂的贮氧能力^[5],改变催化剂的理化性能^[6],从而增强催化剂的活性和使用寿命。铈作为助剂大多用于氧化还原型催化剂中。随着汽车尾气净化三效催化剂的出现,铈在其中的应用已被人们所重视,包括贵金属汽车催化剂^[8]和非贵金属汽车催化剂^[7],尤以贵金属汽车催化剂为甚。本文选择传统的氧化还原铜基催化剂中添加铈后对其催化性能的影响作为研究对象,以获得铈在非贵金属三效催化剂中对三效反应的影响信息。模型反应选择与汽车尾气净化中有关的一氧化碳氧化、氧化氮的还原、芳烃和甲醇的燃烧。

1 实验

1.1 催化剂制备

催化剂载体为 γ -Al₂O₃。活性组分的负载采用硝酸盐溶液一次等体积浸渍在载体上的方

法,经老化、干燥,最终在500℃的空气中焙烧4h。活性组分含量以重量百分数计(以空白载体为基准)。

1.2 催化反应装置

用于催化活性考察的微反装置有单气路和双气路两种,反应器为直管石英玻璃,尺寸为 $d 8 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ 。用双气路装置考察并比较两个催化剂的性能时,系统引入的误差可减到最低限度。

1.3 微反装置的操作和反应气的分析

CO+O₂, CO+NO的反应气预先配制在钢瓶中;甲苯和甲醇燃烧的反应气采用经超级恒温的鼓泡装置,用载气(N₂+O₂)把甲苯或甲醇带入反应器,并对管路进行保温。催化剂用等量的石英砂稀释后装入反应器,并在催化剂床层上方装入与催化剂床等高度的石英砂;待催化剂床层恒温 and 催化反应稳定后,测定反应器进、出口的浓度,计算转化率。

反应物组成用气相色谱分析^[8]。碳的氧化物经镍催化剂加氢转化为甲烷后用氢火焰离子

① 1993年5月10日收到修改稿

检测器(FID)检测;氧气和氮氧化物用($\text{Sc-}^3\text{H}$)源的电子捕获检测器(ECD)检测。根据不同的反应产物分析,选用不同的色谱填充柱,在甲醇氧化的研究中,由于有多种中间产物,故在尾气的检测计量中,只检测 CO_2 的产率和甲醇的转化率。

2 结果与讨论

2.1 CO 的氧化

(1)在富氧条件下的氧化 反应气组成: CO 约 4 200 ppm, O_2 为 8.7%, 实验空速为 20 000/h。考察结果见图 1。所研究的三种催化剂中, Cu-Mn-O 对 CO 的氧化性能较 Cu-Fe-O 、 Cu-Cr-O 催化剂更优异。二氧化铈的加入对三种催化剂均能提高对 CO 的催化氧化活性, 铈对 Cu-Fe-O 和 Cu-Cr-O 的影响比对 Cu-Mn-O 的影响更为明显, 可降低 CO 的起燃温度(以 50% 的 CO 被转化时的温度为基准)约 20 $^\circ\text{C}$ (表 1)。

表 1 在 $\text{CO}+\text{O}_2$ 反应中各催化剂的相对活性

以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的 催化剂组成 (wt.-%)	除去 50% CO 时的反应温度/ $^\circ\text{C}$
10CuO-12MnO ₂	160
10CuO-12MnO ₂ -10CeO ₂	150
20CuO-24MnO ₂ -10CeO ₂	123
10CuO-10Fe ₂ O ₃	217
10CuO-10Fe ₂ O ₃ -8CeO ₂	200
10CuO-3Cr ₂ O ₃	215
10CuO-3Cr ₂ O ₃ -10CeO ₂	195

(2)在贫氧条件下的氧化 汽车尾气中存在着大量的 CO_2 、 NO_x 和没有完全燃烧的碳氢化合物;氧气的含量有时很低, CO 即是 O_2 又是 NO_x 的还原剂。为了了解在低氧浓度时催化剂对 $\text{CO}+\text{O}_2$ 反应的催化活性,考察了在 NO 存在时, CO 在 Cu-M-O ($\text{M}=\text{Mn}$ 、 Fe 和 Cr) 上的催化氧化。反应气浓度 (ppm) 为: NO 1 050 \pm 20, NO_2 25 \pm 5, CO 1 460 \pm 20, O_2 180 \pm 5。研究表明,在贫氧条件下,铈的存在均能改善 Cu-M-O 催化剂对 $\text{CO}+\text{O}_2$ 的催化活性,尤以 Cu-Fe-O 催化剂的效果最为明显(图 2)。这与铈的存在加强了 CO 在催化剂表面的吸附有关^[9]。

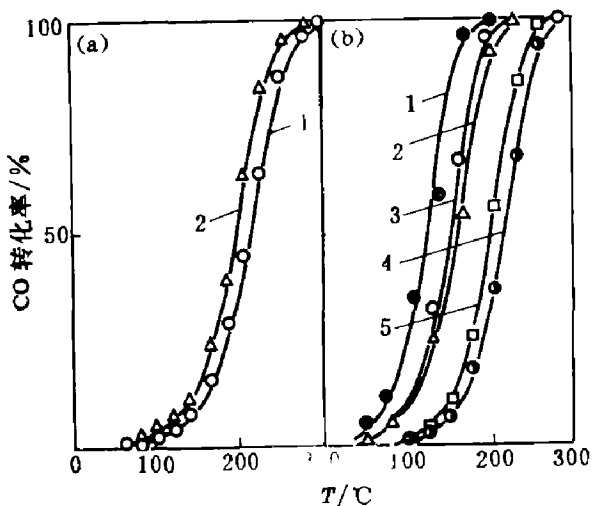


图 1 CO 的转化率与反应温度的关系

- (a) 1—10wt.-%CuO3wt.-%Cr₂O₃,
- 2—10wt.-%CuO3wt.-%Cr₂O₃10wt.-%CeO₂;
- (b) 1—20wt.-%CuO24wt.-%MnO₂10wt.-%CeO₂,
- 2—10wt.-%CuO12wt.-%MnO₂,
- 3—10wt.-%CuO12wt.-%MnO₂10wt.-%CeO₂,
- 4—10wt.-%CuO10wt.-%Fe₂O₃,
- 5—10wt.-%CuO10wt.-%Fe₂O₃10wt.-%CeO₂

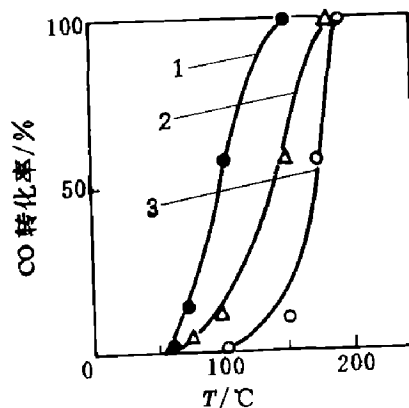
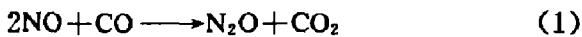


图 2 CO 转化率与反应温度的关系

- 1—10wt.-%CuO10wt.-%Fe₂O₃8wt.-%CeO₂;
- 2—10wt.-%CuO10wt.-%Fe₂O₃4wt.-%CeO₂;
- 3—10wt.-%CuO10wt.-%Fe₂O₃

2.2 NO 的还原

NO 是汽车尾气中最主要的污染物之一, 它的还原剂只能是 CO。反应气组成和实验条件同上。图 3 所示的研究结果表明: CeO₂ 加入 Cu-Cr-O、Cu-Mn-O 和 Cu-Fe-O 催化剂均能改善对 NO+CO 反应的催化活性, 但改善的程度有所不同, Cu-Cr-O 催化剂的效果最优, 其次是 Cu-Mn-O。反应温度较高时(约在 300 °C 以上), 铈在 Cu-Fe-O 催化剂中的存在也能改善其性能, 但效果不如其他两种催化剂明显。实验中注意到, 将铈加入催化剂后, CO 和 NO 转化率提高的幅度是不相等的(约两倍左右), 这是因为 CO 还原 NO 在不同的温度范围内存在以下两个反应:



铈在 Cu-M-O 催化剂中的存在提高了反应(1)的速度, 使得该反应在低温就能显著发生。图 4 就是在 Cu-Cr-O 催化剂中加入 CeO₂ 后, 在反应产物中 N₂O(笑气)的浓度随反应温度的变化曲线。

2.3 甲苯的催化氧化

(1)在富氧条件下完全氧化 在众多的碳氢化合物中, 由于甲苯的结构稳定性常被用

作在烃类催化燃烧研究中的模型化合物。因 Cu-Mn-O 系催化剂的性能优良, 故在以下的研究中, 以此为研究对象。反应条件: 甲苯浓度为 2 000~2 200 ppm, 其余为空气, 实验空速为 50 000/h。结果(图 5(a))表明, 在低温段, Cu-Mn-O 的活性反而比 Cu-Mn-Ce-O 的要更好些, 这可能是在氧气充足时, 不含铈的样品具有更强的吸附甲苯的能力、铈的存在也使表面积有所下降的缘故^[10]。

(2)在贫氧条件下的完全氧化 以上的实验是以空气(氧气浓度为 20.95vol.-%)作为燃烧气的, 氧的分压较高。实际操作时氧压常是变化的(如动力机的排放), 有时甚低。为此在氧压为 5.07 kPa(甲苯/氧气的摩尔比数值为 0.042, 甲苯完全氧化的理论摩尔比为 0.111)的条件下考察了 Cu-Mn-O、Cu-Mn-Ce-O/ γ -Al₂O₃ 对甲苯氧化的催化活性, 结果如图 5(b)。可见, Cu-Mn-Ce-O/ γ -Al₂O₃ 的活性无论采用哪种制法(分层制备的催化剂是先浸渍、焙烧里层的组元, 第二次浸渍、焙烧外层的组元制备方法见 1.1 节)都明显优于 Cu-Mn-O/ γ -Al₂O₃ 的活性。与在富氧条件下操作的结果不同, 在 Cu-Mn-O/ γ -Al₂O₃ 中加入 CeO₂ 显著地改善了在低氧压时的催化性能, 使得氧的吸附和晶格

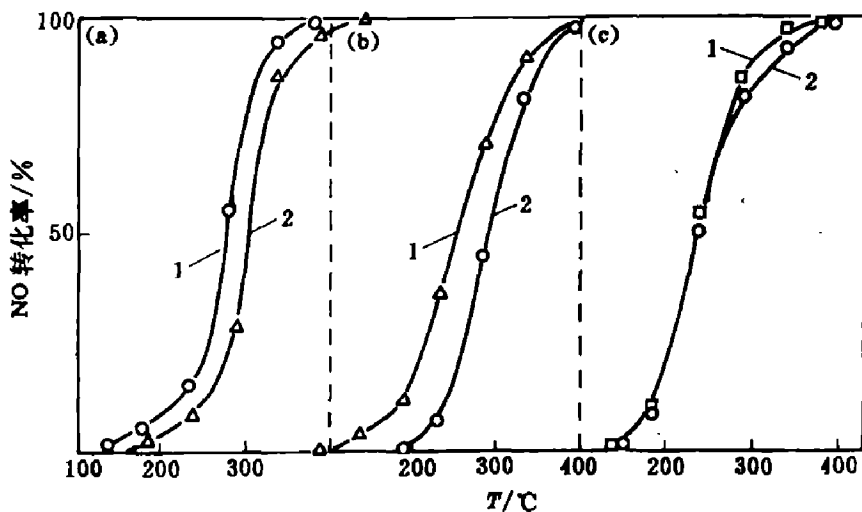


图 3 NO 的转化率与反应温度间的关系

(a) 1—10wt.-%CuO12wt.-%MnO₂8wt.-%CeO₂, 2—10wt.-%CuO12wt.-%MnO₂;

(b) 1—10wt.-%CuO3wt.-%Cr₂O₃10wt.-%CeO₂, 2—10wt.-%CuO3wt.-%Cr₂O₃;

(c) 1—10CuO10wt.-%Fe₂O₃8wt.-%CeO₂, 2—10wt.-%CuO10wt.-%Fe₂O₃;

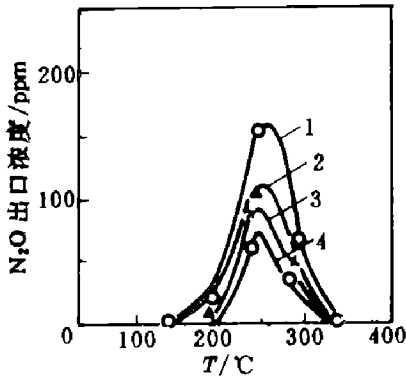


图4 N₂O出口浓度随反应温度的变化
 1—10wt.-%CuO3wt.-%Cr₂O₃10wt.-%CeO₂;
 2—10wt.-%CuO3wt.-%Cr₂O₃6wt.-%CeO₂;
 3—10wt.-%CuO3wt.-%Cr₂O₃3wt.-%CeO₂;
 4—10wt.-%CuO3wt.-%Cr₂O₃

氧的迁移速度加快。

2.4 甲醇的氧化

随着掺甲醇汽油在汽车中的使用和甲醇汽车的出现,汽车尾气的组成与传统的汽油车的排气的组成发生了明显的变化,表现在未燃烧甲醇和甲醇的部分氧化产物的大量排放。而传统的贵金属三效汽车尾气净化催化剂对这些新的污染物也失去了原有的活性。非贵金属催化剂用于甲醇汽车尾气治理的研究已经开始^[11],可能会成为人们突破的方向之一。

本实验甲醇的浓度6 000 ppm,氧气浓度13%,实验空速14 000/h。图6的结果表明:甲醇的转化率不等于CO₂的产率,是因为在甲醇

的催化氧化时,还有其他氧化产物。将图6的8wt.-%CuO-9.6wt.-%MnO₂与12wt.-%CuO-14.4wt.-%MnO₂的活性曲线作对比,其差异不太明显,说明CuO的负载量从8wt.-%(相应MnO₂为12wt.-%)增加到12wt.-%(相应MnO₂为14.4wt.-%),对甲醇深度氧化的活性没有什么影响;但在以上催化剂中增加CeO₂后,其活性增加很多,表明铈也是甲醇燃烧催化剂的优良助催化剂,而且铈加入到铜、锰含量较低的试样对活性的提高更有利,如在8wt.-%CuO-9.6wt.-%MnO₂中加入10wt.-%CeO₂可使甲醇的起燃温度(甲醇转化率为50wt.-%时的反应温度),从175°C下降到145°C,把铈加入12wt.-%CuO-14.4wt.-%MnO₂时,甲醇的起燃温度则从175°C下降到160°C。

2.5 讨论

在以上研究的氧化还原反应中,都涉及到氧离子转移。过渡金属氧化物催化剂催化氧化还原反应的一个特征是催化剂中的氧或多或少地参与了反应的整个过程。而氧化铈的存在加速了催化剂中氧的移动,从而加速了催化反应的进行,提高了催化剂的活性,这与二氧化铈本身具有的晶格氧的可迁移性有关。作者已经发现^[5],在铜基氧化物催化剂中加入铈可使还原态的催化剂加快再氧化复原。在催化氧化还原反应时,催化剂是处于部分还原态的。在贫氧(或在低氧压)条件下,部分还原的催化剂的

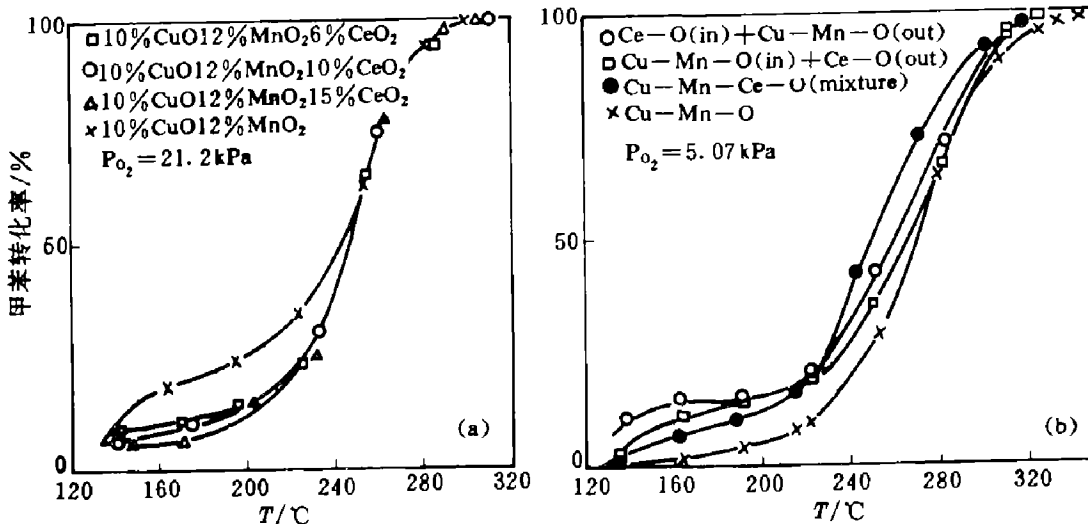


图5 甲苯的转化率与反应温度的关系

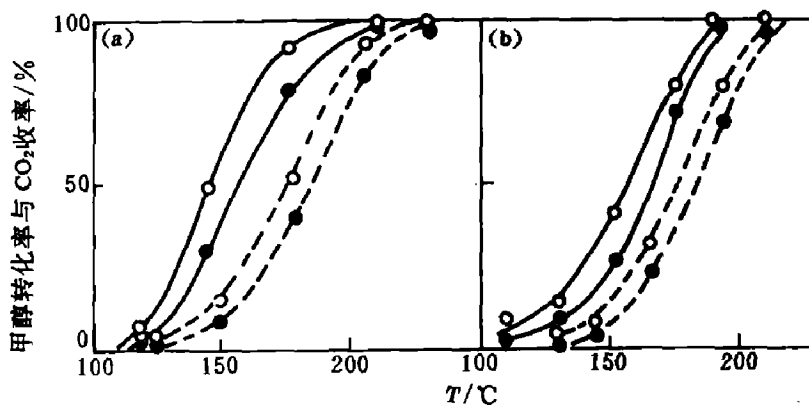


图6 甲醇的转化率、CO₂的收率与反应温度的关系

(a) 实线—8wt.-%Cu9.6wt.-%MnO₂10wt.-%CeO₂,虚线—8wt.-%Cu9.6wt.-%MnO₂;

(b) 实线—12wt.-%Cu14.4wt.-%MnO₂10wt.-%CeO₂,虚线—12wt.-%Cu14.4wt.-%MnO₂

○—甲醇的转化率;●—CO₂的收率

氧恢复就显得很重要,这就是含铈催化剂比不含铈催化剂在贫氧条件下具有更加优异的催化性能的可能原因之一。但是,铈的加入量要适度,过多将影响催化剂的活性,因为氧化铈本身在450℃以下并没有什么活性;过少不能发挥其助催化作用。铈的另外一个作用可能是加强催化剂对反应物的吸附性能,这在CO+NO反应中已经观察到^[9]。对其他的反应物要作进一步的研究。

参考文献

1 U. S. P. US 4 258 020; US 4 192 855.

- 2 Akakay I *et al.* J Chem Soc Faraday Trans I. 1987, 83(4), 1137.
- 3 Harrison B *et al.* Platinum Met Rev, 1986, 32(2); 73.
- 4 U. S. P. US 3 894 140.
- 5 卢冠忠, 汪仁. 催化学报, 1991, 12(1), 83; 1991, 12(4), 261.
- 6 Imamura S *et al.* IEC Prod Res Dev. 1985, 24, 75.
- 7 汪仁, 吴善良. 华东化工学院学报, 1984, (3), 297.
- 8 卢冠忠, 汪仁. 华东化工学院学报, 1991, 17(1), 43.
- 9 卢冠忠, 汪仁. 高等学校化学学报, 1992, 13(6), 819.
- 10 卢冠忠. 见:第五届石油化工催化会议论文摘要汇编, 山东淄博, 中国石油化学学会, 1989, 117~118.
- 11 Ozkan U S *et al.* Ind Eng Chem Res. 1990, 29, 1136.

(上接 24 页)

- (7-8): 414.
- 14 Qiao Z Y, Sangster J and Pelton A D. CALPHAD, 1987, 11(4), 277.
- 15 Qiao Z Y, Mo W J, Wu S M, Zhu Y K and Hillert M. CALPHAD, 1985, 9(2), 143.
- 16 乔芝郁, 邢献然等. 北京科技大学学报, 1992, 14(6), 42.
- 17 Hillert M. CALPHAD, 1980, 4(4), 1.
- 18 Hillert M(著) 赖和怡, 刘国勋(译). 扩散和合金热力学. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
- 19 郑朝贵, 刘红平, 乔芝郁, 叶于浦. 金属学报, 1990, 26(1), B68.
- 20 Papatheodorou G N *et al.* J Chem Phys, 1967, 47(6), 2014.