

甲醇分解催化剂及其在 甲醇汽车上的应用

周泽兴 彭美生 尹 玲 赵瑞兰 雷鹏举

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要

以 Al_2O_3 为载体、由浸渍法制备的负载型铜镍基和铜锌基催化剂, 对甲醇分解制取 H_2 和CO的反应具有优良的低温活性、选择性、耐高温性和使用寿命, 对乙醇分解也有良好的活性。两种催化剂在甲醇汽车的车载分解器中的应用已达实用水平。

关键词: 催化剂, 甲醇分解, 乙醇分解, 甲醇改质器。

无论在七十年代世界处于能源危机、各国开发替代能源的时代, 还是在九十年代世界关心全球变暖(温室效应)、各国注意调整能源结构减少 CO_2 排放的时代, 甲醇都被认为是一种低污染、低 CO_2 排放的替代燃料或低C/H比能源。甲醇代柴油、代汽油作为汽车燃料是近十年来我国持续研究的一项课题。甲醇作为汽车燃料有两种方式, 其一是液体甲醇与汽油(或柴油)掺烧, 或用纯甲醇; 其二是将甲醇分解成 H_2 和CO后使用。在我国, 对第一种使用方式进行了深入研究、试验, 已投入实际使用; 对用甲醇分解气为燃料, 无论是在汽油机还是柴油机方面, 目前仍处于实用化研究阶段。

在汽车上装上甲醇分解器(或称车载甲醇分解器, 车载甲醇裂解器, 车载甲醇改质器), 利用汽车尾气余热在催化剂作用下将甲醇分解成 H_2 和CO气(称为分解气, 或裂解气, 或改质气)后作为发动机燃料, 被认为是使用甲醇燃料最理想的方式。因为从尾气回收余热增加了燃料化学能, 加上高压缩比和稀薄燃烧, 理论上估计可节能40%^[1]。另外, 还减少有害物质(如 NO_x , 黑烟)生成, 从而实现了节能和清洁排放。甲醇分解成 H_2 和CO气体在化工、冶金、机械工业、燃料电池等方面均有广泛的用途^[2]。

在催化剂作用下, 甲醇分解生成 H_2 和CO的同时还伴随多种副反应, 生成二甲醚(CH_3OCH_3)、甲酸甲酯($HCOOCH_3$)、甲烷(CH_4)、二氧化碳(CO_2)、游离炭(C)等。因此, 要求甲醇分解催化剂具有优良反应活性的同时应具有优良的分解选择性。在车载裂解器中使用时的要求更苛刻, 因为低负荷时发动机排气温度低, 要求催化剂有优良的低温活性; 大负荷时排气温度高, 又要求有优良的耐热性能。总之, 一个理想的、应用面宽的甲醇分解催化剂应具备优良的低温活性、选择性, 耐高温性, 长寿命和成本低廉。

常用的催化剂是贵金属及铜-锌工业催化剂^[3-6]。Pt, Pd, Rh催化剂有高的反应活性和耐热性能, 但高温下易生成 CH_4 等副产物; Cu-Zn催化剂有优良的低温活性, 但耐

热性和耐磨性较差, 250℃时有多量副产物 HCOOCH_3 生成; 以 Al_2O_3 为载体的负载型非贵金属催化剂 $\text{Ni, K/Al}_2\text{O}_3$ ^[7]有良好的选择性, 但低温活性差, 高温时易生成 CH_4 等副产物。

作者所在研究室在甲醇分解催化剂制备^[8]、甲醇分解动力学^[9]、分解机理^[10]等多方面进行了研究。在此基础上制备了性能优良、使用范围广的两种非贵金属催化剂体系, 即负载型铜-镍基甲醇分解催化剂(MD-2型)和负载型铜-锌基甲醇分解催化剂(MD-3型)。其活性和选择性优于贵金属催化剂, 还具有良好的耐高温性及使用寿命, 具有实用价值。这两种催化剂已分别被授予中国发明专利权^[11, 12]。本文将扼要介绍催化剂制备、性能及在车载甲醇裂解器中的应用结果。

实 验 部 分

催化剂是将直径2—4mm Al_2O_3 颗粒载体放入所需金属元素含量的硝酸盐水溶液中浸渍、干燥, 然后在空气中550℃焙烧制成。催化反应在固定床流动反应装置中进行。15ml催化剂装入不锈钢反应器, 经还原处理后通入甲醇蒸汽(液体甲醇空速 $\text{LHSV} = 5.6\text{h}^{-1}$), 在310℃床温下预处理3h。随后在不同的床温(反应温度)下测定甲醇转化率和反应产物组成。高温炉的温度由可控硅控制, 床温由热电偶测定, 由气相色谱分析反应前后气相组成, 数据处理机处理数据。

结 果 与 讨 论

1. 催化剂活性和选择性

用典型的MD-2和MD-3型催化剂样品时, 甲醇分解反应后的气相组成与反应温度关系示于图1。这两种催化剂体系的活性和反应产物极其相似, 在250℃反应温度时, 甲醇转化率为59—65%; 350℃时为98—100%; 反应产物几乎只有 H_2 和 CO 。用MD-2

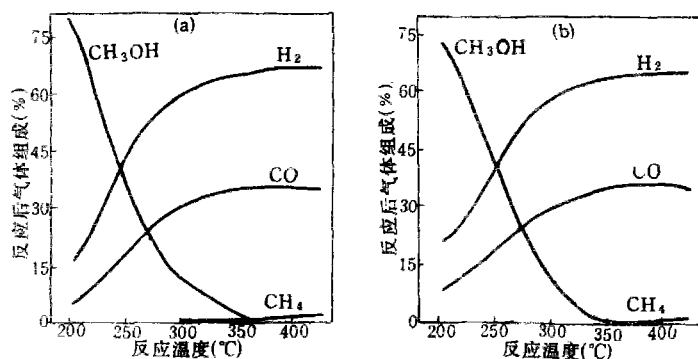


图 1 催化反应后气体组成

(a) MD-2型催化剂, (b) MD-3型催化剂

Fig. 1 Gas phase composition after catalytic reaction

(a) for MD-2 catalyst, (b) for MD-3 catalyst

型催化剂时, 300℃开始生成 CH_4 , 350℃时 $\text{CH}_4 < 0.7\%$, 450℃时 $\text{CH}_4 < 1.3\%$, CO_2 微量; 用MD-3型催化剂时, 350℃生成的 $\text{CH}_4 < 0.2\%$, 450℃生成 $\text{CH}_4 < 1\%$, CO_2 未测出。

表 1 催化剂选择性对比 ($\text{LHSV} = 5.6\text{h}^{-1}$)

Table 1 Selectivity comparison of catalysts

序号	催化剂	250℃反应产物 (%)					350℃时反应产物 (%)			
		H_2	CO	CH_4	CO_2	HCOOCH_3	H_2	CO	CH_4	CO_2
1	Ni, K/ Al_2O_3	67.1	32.9	0	0	0	69.9	29.9	0.24	0
2	Pd, Ni, K/ Al_2O_3	67.8	32.0	0	0	0	69.2	30.5	0.02	0
3	Cu-Zn	57.5	11.3	0	0	31.2	69.0	29.5	1.0	0.5
4	MD-2型	69.3	30.7	0	0	0	64.8	34.6	0.63	0
5	MC-3型	69.1	30.9	0	0	0	65.0	31.8	0.17	0

表 1 和图 2 示出典型的 MD-2 和 MD-3 型催化剂样品与几种甲醇分解催化剂的性能对比。序号 1 是 Ni, K/ Al_2O_3 催化剂⁽⁷⁾, 序号 2 是序号 1 的改进型, 序号 3 是共沉淀型 Cu-Zn 工业催化剂, 序号 4 和 5 是作者研制的 MD-2 型和 MD-3 型催化剂。总的说来, MD-2 和 MD-3 型催化剂性能为佳。尽管 Cu-Zn 催化剂也有较好的活性, 但 250℃ 时副产物 HCOOCH_3 的含量高达 30%; Ni, K/ Al_2O_3 和 Pd, Ni, K/ Al_2O_3 催化剂的选择性虽好, 但活性差, 250℃ 时甲醇转化率不到 20%。

2. 催化剂的空速特性和耐高温性能

使用 MD-2 和 MD-3 型催化剂时, 空速对活性的影响示于图 3。LHSV 表示液体空速, 即单位时间内通过催化剂床层的液体甲醇体积与催化剂体积之比。随空速增加, 两种催化剂体系中甲醇转化率都呈下降趋势, 但变化不十分明显。

将同一批催化剂分别在 550℃, 650℃ 和 750℃ 温度下焙烧 3 h 后作为样品, 并测定其上甲醇的转化率, 观察催化剂的耐高温性能。其结果示于图 4。两种型号的催化剂都呈现良好的耐高温性能, 即使 750℃ 的高温条件焙烧都几乎没有使催化活性下降。

3. 催化剂耐久性

按前述实验装置和条件, 保持炉温 380℃ 下连续进行 100 h 甲醇分解反应实验。每隔一定时间取样分析测定反应前后气相组成, 观察甲醇转化率和选择性的变化。图 5 示出催化剂活性随时间的变化。用 MD-2 型催化剂时, 在经过约 50 h 反应后甲醇转化率稳定在 76%; 用 MD-3 型催化剂时经过数小时后甲醇转化率稳定在 80%。两个催化剂的选

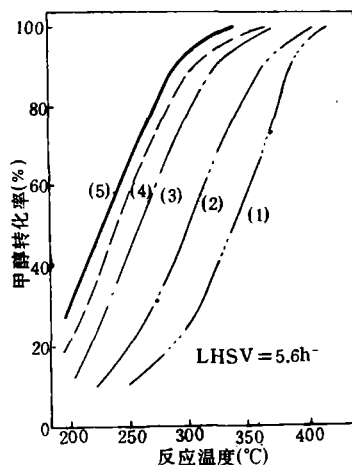
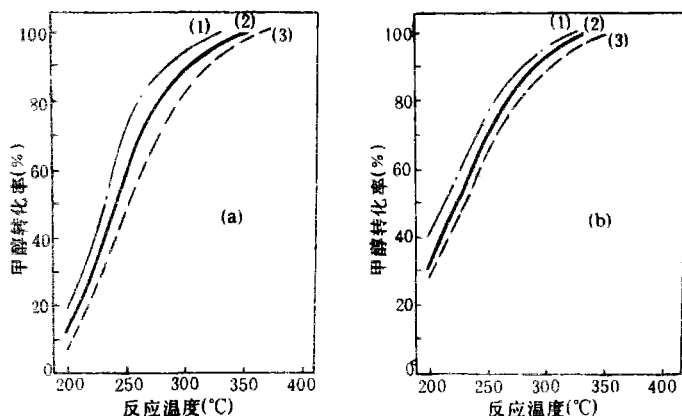


图 2 催化剂活性对比

(序号同表 1)

Fig. 2 Activity comparison of catalysts

(Order numbers are the same as in table 1)



○ 空速对催化剂活性的影响

(a) MD-2型催化剂, (b) MD-3型催化剂

(1) LHSV = 3.2 h⁻¹, (2) LHSV = 5.6 h⁻¹, (3) LHSV = 8.0 h⁻¹

Fig. 3 Effect of changing space velocities on activities of catalysts

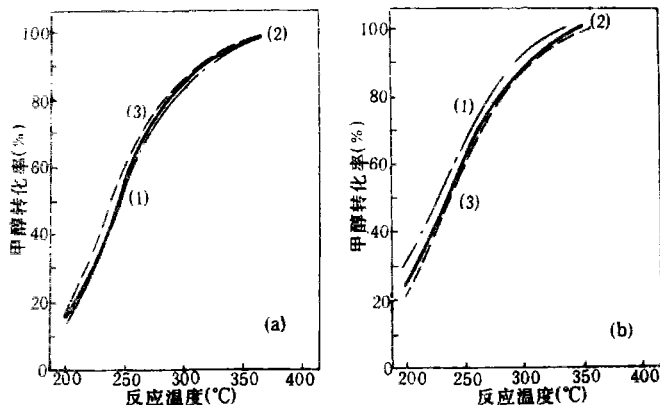


图 4 催化剂的耐高温性能

(a) MD-2型催化剂, (b) MD-3型催化剂

(1) 550°C, (2) 650°C, (3) 750°C, LHSV = 5.6 h⁻¹

Fig. 4 High temperature resistibility of catalysts

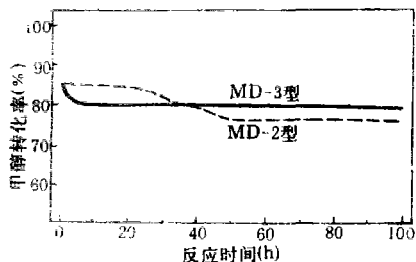


图 5 催化剂的耐久性

Fig. 5 Durativity of catalysts

择性没变化, 反应产物始终只有 H₂ 和 CO。至实验结束为止, 上述性能无变化, 另外未发现积炭现象。

4. 对乙醇的分解活性

乙醇也是一种常用的代用燃料, 除直接使用液体乙醇外, 也可以将其分解成 H₂ 和 CO 后作为气体燃料使用。使用前述甲醇分解装置和实验方法, 在 LHSV = 6.0 h⁻¹ 和 200—450°C 温度范围内, 测定了乙醇催化分解

的活性和反应产物组成。乙醇转化率典型结果示于图 6, 由图 6 可知, 在 MD-2 及 MD-

3 型催化剂上乙醇的转化率低于甲醇的转化率, 400℃左右才达85%, 再升温也不会提高转化率。反应后气相中 H_2 和 CO 为主成份, CH_4 和 CO_2 生成量不多, 但可能有少量酯类物质生成。

上述实验结果表明, MD-2 和 MD-3 型催化剂是优良的甲醇分解催化剂, 并且用于乙醇分解时也会得到良好的结果。

5. 催化剂在车载甲醇裂解器中的应用

山东工业大学和山东农机学院使用本文作者研制的催化剂, 设计了适用于排气量 2L 左右的柴油机用甲醇裂解器, 并在 130 型单缸机上完成了台架试验, 得出了柴油发动机掺烧甲醇裂解气条件下的基础数据, 为开发柴油车应用裂解甲醇燃料技术提供了依据^[13,14]。在使用 MD-2 或 MD-3 型催化剂的裂解器进行台架试验的结果表明, 催化剂完全能适应车载裂解器的要求。由于使用裂解甲醇燃料, 改善了柴油机经济性指标, 节能 9—16%; 改善排烟状况, 使排气烟度下降 0.5 波许度^[14]。山东工程学院鲍晓峰将 195 型柴油机改进, 设计成功了一种能使用甲醇、乙醇、含水甲醇、含水乙醇或柴油的节油型复式燃料发动机^[15]。其技术要点是在发动机排气管上安装了一个裂解反应器, 内装 MD-2 或 MD-3 型催化剂, 将醇类裂解后导入气缸完成燃烧, 从而达到代油 40—70%、节能 10% 和降低烟度值 20% 的效果。

董银谈等人发明了一种余热制氢发动机^[16], 这种发动机与车载甲醇裂解器配合即可方便地利用余热, 分解甲醇 (或乙醇) 制得富氢燃料 ($H_2 + CO$)。利用 MD-3 型催化剂的甲醇裂解器与上述余热制氢发动机配合的台架试验结果表明, 甲醇裂解率 > 95%, 裂解气含 H_2 量稳定在 62—66%; 甲醇代汽油率 20—30%; 节油率达 8—10%; 排气中 CO , HC , NO_x 等比汽油机减少 20% 以上, 因而具有明显的经济效益和社会效益; 最近, 使用裂解甲醇燃料的汽车已行走 2 万公里, 甲醇代油率 30%, 甲醇裂解率 80%^[17]。

结 论

(1) MD-2 型和 MD-3 型两种非贵金属甲醇分解催化剂体系是性能优良, 成本低廉, 具有多方面应用前景。

(2) MD-2 型和 MD-3 型催化剂能满足车载甲醇裂解器要求, 保持高的甲醇裂解率和稳定的 H_2 含量。

(3) 在内燃机或汽车上使用裂解甲醇燃料可达到代油, 节能, 减少污染物排放的效果; MD-2 和 MD-3 型催化剂在裂解器中的应用已达实用水平。

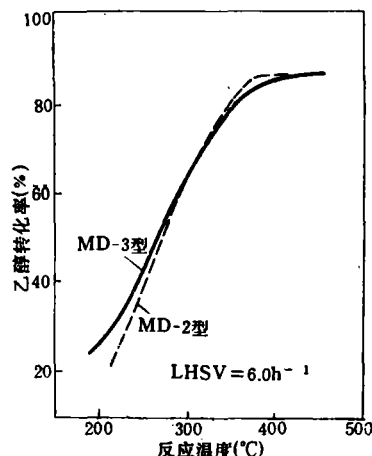


图 6 乙醇分解活性

Fig. 6 Decomposition activity of ethanol

参 考 文 献

- [1] 村木秀昭, 1984. 走る化学反应装置-自動車-. 化学工学, 48(1): 31
- [2] 竹下宗一, 1985. メタ/ル改质触媒の应用. 触媒, 27(8): 563
- [3] Haren S G, William L H W, 1985. Method of Operating an Internal Combustion Engine of a Methanol Fuel. USA pat. 4 499 863
- [4] 春木 隆, 1982. メタ/ル改质用触媒. 日本公开特许公报, 昭57-68140
- [5] 今井哲也, 1986. メタ/ルのガス化. 触媒, 28(3): 195
- [6] 宋万和, 陈拥军, 1985. 甲醇燃料改质研究. 能源与节能, (4): 16
- [7] Suzuki M, Mizuno K, 1984. Conversion of Methanol into Hydrogen and Carbon Monoxide. USA pat. 443 1566
- [8] 周泽兴, 水野光一, 铃木正臣, 1985. 甲醇分解催化剂的探索——加入 KNO_3 的效果. 环境化学, 4(4): 28
- [9] 周泽兴等, 1983. Ni, K/ Al_2O_3 系催化剂上甲醇分解动力学. 化学通报, (7): 12
- [10] 周泽兴等, 1985. Ni, K/ Al_2O_3 系催化剂上甲醇分解的红外光谱研究. 燃料化学学报, 13(1): 49
- [11] 周泽兴, 鲍晓峰, 1988. 负载型铜镍基甲醇分解催化剂. 中国发明专利, 88100604.X
- [12] 周泽兴, 鲍晓峰, 1988. 负载型铜锌基甲醇分解催化剂. 中国发明专利, 88100605.I
- [13] 刘信平等, 1990. 柴油机掺烧改质甲醇的研究. 山东工业大学学报, 20(3): 1
- [14] 鲍晓峰等, 1990. 甲醇改质气在车用直喷柴油机上的应用. 黄河汽车, (1): 1
- [15] 鲍晓峰, 1991. 节油型复式燃料发动机研制工作总结
- [16] 赵惟智, 董银谈, 1987. 余热制氢发动机. 中国工程热物理学会, 中国石油学会, 甲醇-汽油混合燃料应用技术讨论会
- [17] 董银谈, 1992. 私人通信

1992年11月4日收到。

METHANOL DECOMPOSITION CATALYSTS AND THEIR UTILIZATION IN METHANOL-FUELED VEHICLE

Zhou Zexing Peng Meisheng Yin Ling Zhao Ruilan Lei Pengju

(The Research Center for Eco-Environmental Sciences,
Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

Al_2O_3 supported catalysts in which Cu-Ni or Cu-Zn is main composition were developed and used for methanol decomposition reaction to produce CO and H_2 with excellent properties of low temperature activity, selectivity, resistibility of high temperature and durativity, and for ethanol decomposition with good activity too. The catalysts have been patented and utilized in on-board reformers of methanol-fueled vehicle on a practical level.

Keywords: catalyst, methanol decomposition, ethanol decomposition, methanol reformer.