

蜂窝型催化剂消除有机有毒气体

邮电 514 厂、西南电工厂、成都工学院物化教研组

摘 要

本文对催化燃烧在消除有机有毒物质污染方面的应用作了扼要介绍。总结了蜂窝陶瓷载体催化剂的特点,以及制备这类催化剂的方法。实验研究了影响二甲苯催化燃烧转化率的各种因素和催化床长度或层数对传质的影响。并估计了这种催化剂用于石油和化工生产方面的可能性。

一、前 言

近年来,催化燃烧在消除空气污染方面的应用日益发展。工业废气中的有机毒物或恶臭物质,几乎都能用适当的催化剂使之氧化破坏而除去。直接火焰燃烧也能达此目的,但所需温度常在 800°C 以上,而催化燃烧一般只需 $250\text{--}350^{\circ}\text{C}$,借助于热交换器回收的热量就可使过程所需的热量自给或只需较少的补充。当废气中有机物含量高时,例如在油漆、涂料干燥过程中放出大量有机溶剂的蒸气,可利用其催化燃烧后的热气体来进行干燥作业。在这种情况下,催化燃烧既消除了污染,又回收了热能,同时由于采用热风循环而强化了对流传质和传热作用,使干燥工艺大大改善。催化燃烧的典型流程见图 1。

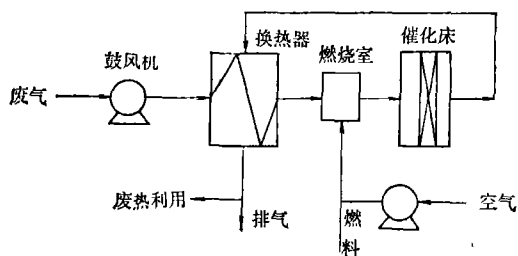


图 1 催化燃烧典型流程

当废气温度已达 300°C (如漆包线生产) 则热交换器和补充燃料都不需用;当废气中有机物达一定浓度 (如含二甲苯高于 0.2%) 则不需补充燃料;只有当废气温度和有机物含量都低时才需补加热源。

近年来国外研究成功了一种蜂窝型催化剂,已广泛使用于消除汽车排气污染、催化燃烧消除有机毒物和恶臭物质、硝酸生产尾气处理、净化乙烯中的乙炔、代替铂网进行氨氧化制硝酸等,目前已出现逐步扩大使用范围的趋势。

这种催化剂的载体材料是耐热陶瓷,是由大量薄壁平行直通孔道构成的整块,自由空间大,自身磨损小,不易产生粉尘,外来粉尘亦不会堵塞,故气体阻力小,通常只及颗粒床的 $1/20\text{--}1/100$,用于催化燃烧这一类反应比较快、空速比较高的过程应该是非常适合的。

1974 年底我们开始给厂里的漆包机装上催化燃烧装置。经半年的努力,初步完成了蜂窝陶瓷载体催化剂的试制工作^[1],在西南电工厂和邮电 514 厂新建的催化燃烧热风循环漆包机上装了这种催化剂。

西南电工厂的催化床,装催化剂 672 块,邮电 514 厂装 384 块。进气预热至 300°C ,催

化燃烧即开始进行。生产过程中催化床温度在 600—700℃ (西电), 400—500℃ (邮电)。分析催化床前后气体的二甲苯含量, 转化率约在 90% 左右。未装催化床时, 生产 $\phi 0.35$ —2.5 毫米的漆包线, 耗电量为 1400 度/吨, 装上催化床后生产同样漆包线, 耗电量为 600 度/吨, 节电约 60%。生产 $\phi 0.44$ 毫米漆包线的收线速度为 15 米/分, $\phi 1.20$ 毫米为 8 米/分, 装催化床后, 前者收线速度为 30—31 米/分, 后者为 15 米/分, 产量约提高一倍。检查 24 小时内的产品, 颜色均匀, 性能稳定, 完全符合规格。

二、蜂窝陶瓷载体催化剂的制备

1. 载体的制备

据报导这类载体的制法是很多^[1], 但用于大规模生产的主要有以下几种:

(1) 纸带涂上加有粘合剂的陶瓷浆, 适当干燥但未完全固化时压成波纹板, 再与涂陶瓷浆平纸带交替叠合, 堆成具波纹孔的蜂窝, 然后烧成。本法可连续生产, 效率很高^[2]。

(2) 挤压成型: 将塑性陶瓷料从模具挤出, 成为具方孔或三角孔的蜂窝。本法可连续生产, 切割成任意长度。只要做成了模具, 挤压法是比较简单而且效率很高^[3]。

(3) 先作好纸型蜂窝, 然后浸渍加粘合剂和有机溶剂的陶瓷浆, 经干燥、固化后烧成。这种蜂窝具六角孔^[4]。

(4) 热压铸成型: 陶瓷熟料细粉与一定量的石蜡混合, 加热融化后注入模具中, 稍凝固脱模, 然后在氧化铝粉掩盖下脱蜡烧成^[5]。

经过反复研究^[5], 我们选用了热压铸成型法。在 715 厂大力支持下, 完成了第一批 75 瓷载体的成型和烧成。而后又在邮电 526 厂进行了 95 瓷料载体的成批生产。

对载体的要求是耐高温, 强度高, 耐骤冷骤热, 并具有一定孔结构。可用作载体的原

料很多, 如 75 瓷 (含 Al_2O_3 75%, 主要为莫来体), 95 瓷 (含 Al_2O_3 95% 以上, 主要为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), 堇青石 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), 碳化硅 (SiC) 等。我们最初选用了 75 瓷, 焙烧时不使完全烧结, 在不太影响其强度的条件下尽可能保留更多的孔体积。图 2 为 75 瓷蜂窝型载体的照片。物理性能列于下:

外形尺寸: 50 × 50 × 50 毫米; 蜂窝通孔: 直径 3 毫米平行圆孔 161 个, 四周半圆孔 38 个; 孔道壁厚: 约 1 毫米; 自由截面: 约 50%; 几何外表面: 0.68 米²/升催化剂; 堆密度: 1.28 斤/升催化剂; 假密度: 2.385 克/毫升; 真密度: 3.446 克/毫升; 孔体积: 0.127 毫升/克; 孔隙率: 0.308; 比表面: 1.04 米²/克; 平均孔径: 0.49 微米。

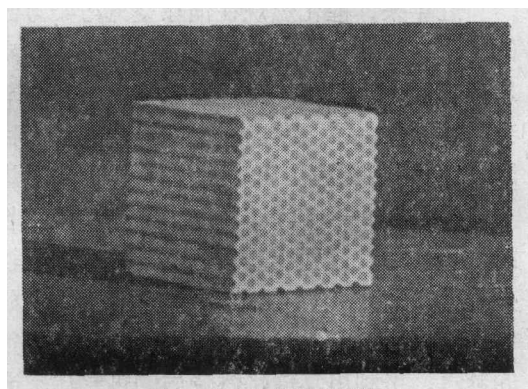


图 2 蜂窝陶瓷载体照片

2. 活性物质的载附

蜂窝陶瓷载体本身的比表面很小, 单用它作为载体, 不可能达到使活性物质高度分散和增强其抗热老化能力的目的。因此一般都在陶瓷载体上先涂一层高比表面物质, 如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 然后再涂活性物质。

不少专利介绍了活性物质的各种载附方法^[6,7], 主要的要求是粘结牢固, 分布均匀, 具有一定的比表面。活性物质应尽可能在载体表面富集, 从而可提高其利用率。

我们的实验证明^[5], 采用醋酸打浆的氢

氧化铝假溶胶, 氨中和硝酸铝或氯化铝所得碱式硝酸铝或碱式氯化铝液胶, 均有较好效果。

铂和钯对有机物燃烧反应的活性很高, 稳定性好, 寿命长, 用它们作活性物质就能充分发挥蜂窝陶瓷载体的优越性。

因钯较铂便宜, 原子量较铂小, 原料供应没有铂紧张, 故我们选用钯作活性物质。其它如铜、锰、铬、铁、钴和镍等的氧化物也有一定的活性, 但反应所需温度较高, 而且耐热性能差, 在 800°C 焙烧几个小时活性即有很大程度的丧失。

载体涂氧化铝后再浸渍氯化钯或硝酸钯溶液, 使催化剂钯含量达到 0.1% 即可。

三、蜂窝陶瓷载体催化剂的活性试验

1. 催化剂活性测定方法

由鼓风机送来的空气经过滤器后, 一部分通过饱和器, 带出的饱和二甲苯蒸气与另一部分空气在混合器中混合, 适当调整这一比例使达到给定浓度, 然后进入内径为 20 毫米的不锈钢反应管。气体经反应管下部玻璃填料预热后通过蜂窝载体催化剂。催化剂试样是用蜂窝催化剂块磨成的圆柱体。电炉升温控制在 400°C , 通气反应一段时间后即将电炉断电, 自然冷却。进催化床气体温度每下降二十度 (一般需 10—20 分钟) 即取催化前后气体样用 SP-02 气相色谱仪分析其中二甲苯含量, 由此确定转化率。

由于催化燃烧系强放热反应, 要保持催化剂恒温比较困难。从实用角度出发, 以进催化床气体温度来衡量催化剂活性较为适宜, 因为气体在进催化床之前一般均需经过预热, 确定需预热到什么温度才能达到给定的转化率是必要的。

为了减少测温的滞后现象, 将镍铬-镍铝热电偶的热端露出, 距蜂窝载体约 1 厘米, 以免温度较高的催化剂对测温有影响。为了减小催化剂温升, 一般控制进气中二甲苯 1—2

克/米³。活性测定流程见图 3。

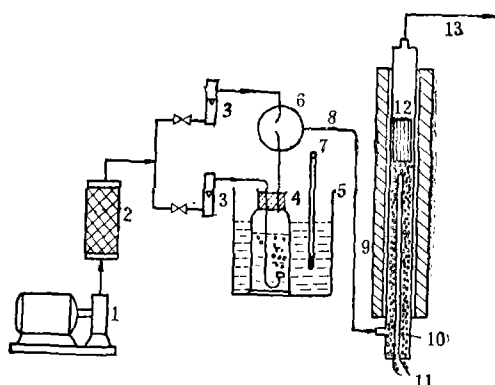


图3 蜂窝载体催化剂活性测定流程

1. 鼓风机 2. 过滤器 3. 流量计 4. 二甲苯饱和器
5. 水浴 6. 混合器 7. 温度计 8, 13. 气体取样口
9. 电炉 10. 玻璃填料 11. 热电偶 12. 催化剂

2. 影响二甲苯转化率的因素

(1) 空速对转化率的影响: 取长 5 厘米的试样在同一温度范围内和不同空速条件下测定其转化率, 实验结果见图 4。在 240°C 到 400°C 这个温度范围内, 四条不同空速的曲线基本上是平行的。其中空速为 2×10^4 /时与 3×10^4 /时两条曲线略有偏差, 可能是实验误差。

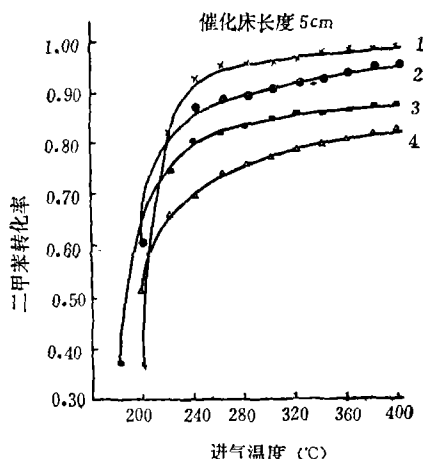


图4 不同空速下转化率与进气温度的关系

1. $R = 1.0 \times 10^4$ 小时⁻¹ 2. $R = 2.0 \times 10^4$ 小时⁻¹
3. $R = 3.0 \times 10^4$ 小时⁻¹ 4. $R = 4.0 \times 10^4$ 小时⁻¹

任选 260°C 时四个不同空速的转化率与

相应空速作图可得一直线如图 5。此直线可用下式表示:

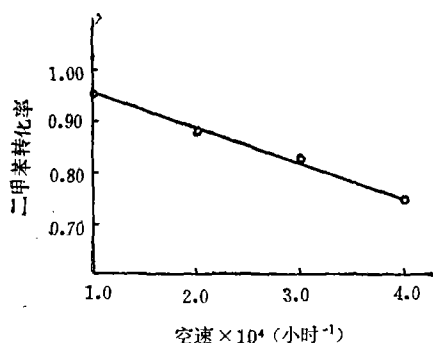


图 5 260°C 时转化率与空速的关系

$$\lambda = 1.00 - 6.67 \times 10^{-6} R \quad (1)$$

式中, λ ——转化率(以分数表示);

R ——空速(时 $^{-1}$)。

从(1)式可以看出转化率随空速增大而线性地减小。

(2) 催化床长度或层数对转化率的影响: 取长 2 厘米具有活性相同的六个试样, 在空速同为 1×10^4 /时和进气中二甲苯浓度相同的条件下, 由 1、2、3、4、5 和 6 个试样组合, 分别进行转化率的测定, 结果见图 6。从图 6 可以看出, 催化床愈长或层数愈

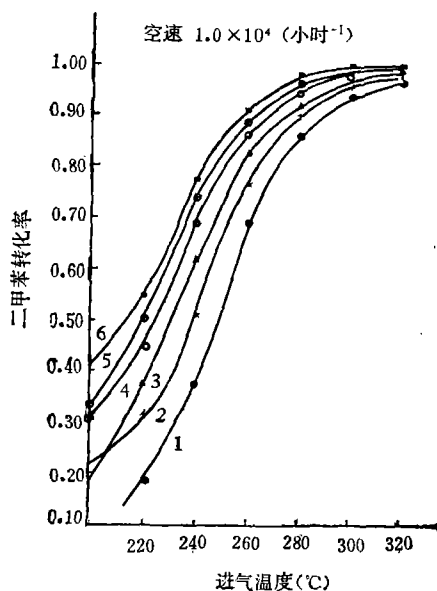


图 6 不同催化床长度时转化率与温度的关系

多, 转化率就愈高, 但提高幅度随长度增加而逐渐减小。

现选定 260°C 和 280°C 时不同催化床长的转化率与相应的长度作图, 如图 7。

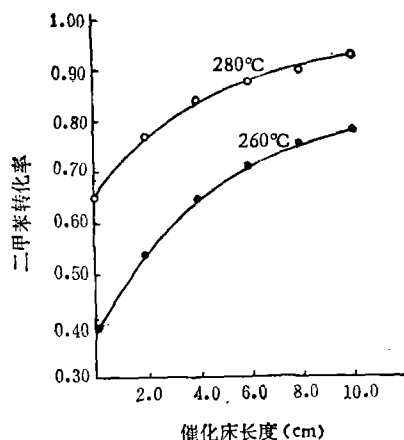


图 7 不同进气温度下转化率与催化床长度的关系

采用回归法或作图法处理图 7 上的两条曲线, 表明它们都可用下列形式的关系式表示:

$$\lambda = a + b \log \frac{1}{l} \quad (2)$$

式中, a 和 b ——与催化剂活性、采用的空速和选定的温度有关的常数; l ——催化床长(厘米); λ ——转化率(以分数表示)。

以图 7 的曲线为例, 它们可分别表示为:

$$\lambda_{280^\circ\text{C}} = 0.55 - 0.35 \log \frac{1}{l} \quad (3)$$

$$\lambda_{260^\circ\text{C}} = 0.25 - 0.50 \log \frac{1}{l} \quad (4)$$

从式(3)和式(4)可以看出, 在空速和进气温度一定的条件下, 催化床愈长或层数愈多, 转化率也相应增大。

(3) 催化床长度或层数对进气温度的影响: 从图 6 中可以找到不同长度的催化床达到 90% 转化率的进气温度, 取二者的数据作图即得图 8。

图 8 的曲线也可用式(2)类型的关系式

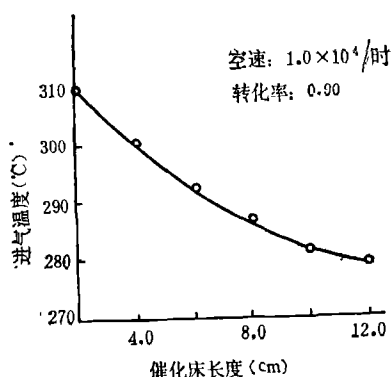


图8 进气温度与催化床长度的关系

表示, 其常数项同样与催化剂活性及采用的空速有关. 用作图法求得常数项, 其关系式可写成:

$$T_{90\%} = 325 + 43.5 \log \frac{1}{l} \quad (5)$$

式中, $T_{90\%}$ ——90%转化率的进气温度(°C).

从式(5)可以看出, 当空速一定时, 催化床愈长或层数愈多, 达到90%转化率的进气温度愈低.

四、蜂窝陶瓷载体催化剂的寿命与再生问题

影响催化剂使用寿命的因素是多种多样的, 但主要是温度过高引起热老化与致毒物质的存在引起催化剂中毒. 后者情况较为复杂, 在实验室条件下不易模拟. 我们只在实验室条件下进行了热稳定性试验, 结果示于图9. 从图9可以看出这种催化剂的热稳定性是较好的.

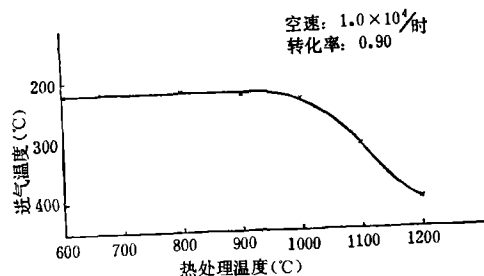


图9 催化剂热稳定性试验曲线

西南电工厂第一台催化燃烧装置在600—

700°C的操作温度下已连续使用一年多, 催化活性略见减小, 更有力地证实了这种催化剂热稳定性优异. 我们预计, 蜂窝陶瓷载体强度较好, 使用寿命长, 当催化活性丧失之后, 重新载附活性物质当可继续使用. 在无法继续使用时, 可用适当的方法回收金属钡.

五、结 束 语

1. 蜂窝陶瓷载体钡催化剂在漆包机上使用的实践证明, 这种催化剂阻力小、动力节省、气流分布均匀、不产生热点、沟漏等现象.

2. 蜂窝陶瓷载体钡催化剂的强度高、耐热性能好, 在西南电工厂和邮电514厂漆包机上使用一年多来, 略见活性下降, 但无磨损、阻塞和粉碎等现象.

3. 实验证明, 催化床长度或层数对催化过程的传质和传热有一定影响. 保持空速和进气温度一定而增加长度时可以提高转化率; 保持空速和转化率一定而增加长度时可以降低进气温度. 因此在设计催化床时应慎重考虑其长度. 对漆包机的水平床来说, 只需按长度要求把催化剂排列数层, 每两层之间留2厘米左右距离即可. 空速一定时, 增加催化床长度即是增加了气流直线速度, 加上两层之间气体的湍动混合, 对于强化传质、传热和改善气体分子与催化剂的接触是很有利的.

4. 蜂窝载体催化剂的装卸非常方便. 根据设备结构的需要, 既可水平安装(气体上下通过), 也可垂直安装(气体水平方向通过), 安装时只需简单地整齐排列即可.

5. 蜂窝陶瓷载体催化剂不仅适用于催化燃烧, 可以断定对于多种石油和化工中的快速、放热反应也应该是适用的.

6. 目前我们所生产的载体与国外先进的载体比较尚存在着一些缺点, 如壁较厚、通孔较大、堆密度较高和催化剂比表面积较小. 这有待于进一步改进. (下转第25页)

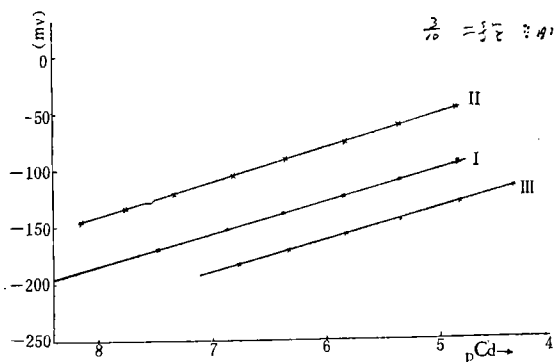


图1 镉离子选择电极在天然水中的响应

I: 井水, 镉本底 0.0004 毫克/升, S28 毫伏/浓度变化 10 倍
 II: 水库水, 镉本底 0.0007 毫克/升, S30 毫伏/浓度变化 10 倍
 III: 海水, 镉本底 0.007 毫克/升, S28 毫伏/浓度变化 10 倍
 曲线 II 纵座标向正向移动 50 毫伏

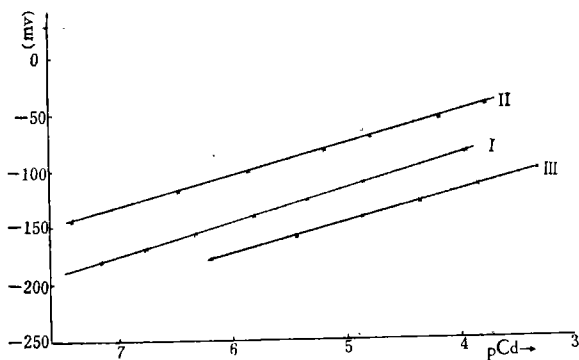


图2 镉离子选择电极在工业污水中的响应

I: 钢厂总排污水, 镉本底 0.003 毫克/升, S29 毫伏/浓度变化 10 倍
 II: 电镀厂总排污水, 镉本底 0.0045 毫克/升, S27 毫伏/浓度变化 10 倍
 III: 炼锌污水, 镉本底 0.089 毫克/升, S27 毫伏/浓度变化 10 倍
 曲线 III 纵座标向负向移动 50 毫伏

一致, 镉离子电极在各种天然水及工业污水中的响应符合 Nernst 方程。

(上接第 21 页)

参 考 资 料

- [1] 荒井弘通, 化学工业(日), 26, 60 (1975).
- [2] 英国专利 882, 484 (1961).
- [3] J. S. Howitt, Ceramic Industry, 104, 19 (1975).
- [4] 西德专利 2, 435, 437 (1975).

附录 I. 各温度下的 S 值 $\left(2.303 \frac{RT}{ZF}\right)$

t(°C)	15	20	25	30	35
S(毫伏)	28.6	29.1	29.6	30.1	30.6

附录 II. 各 S 值下的 $C_0/\Delta \sim \Delta E$ 的数值

ΔE (毫伏)	S	27	28	29	30
		C_0/Δ	C_0/Δ	C_0/Δ	C_0/Δ
5		1.883	1.968	2.053	2.141
6		1.497	1.567	1.639	1.709
7		1.223	1.285	1.346	1.406
8		1.020	1.075	1.127	1.179
9		0.866	0.912	0.959	1.005
10		0.743	0.784	0.825	0.867
11		0.643	0.680	0.717	0.754
12		0.561	0.595	0.628	0.661
13		0.492	0.523	0.554	0.584
14		0.435	0.463	0.490	0.519
15		0.386	0.411	0.437	0.463
16		0.343	0.367	0.390	0.414
17		0.307	0.328	0.350	0.372
18		0.274	0.295	0.315	0.335
19		0.247	0.265	0.284	0.303
20		0.222	0.239	0.257	0.275
21		0.200	0.216	0.233	0.249
22		0.181	0.196	0.211	0.227
23		0.164	0.178	0.192	0.205
24		0.148	0.161	0.175	0.188
25		0.135	0.147	0.159	0.172

参 考 资 料

- [1] 多贺、光彦等, 分析化学(日), 23(9), 1053(1974).
- [2] 平田宽、新井正直、东山健二等, National Technical Report, Vol. 20, No.5 (1974); 环境制御技术特集, 553—561.
- [3] 高桥昭, 72 公害技术全国会议, 技术资料合本 3—1 至 3—5, 日本能率协会 (1972).
- [4] 中国计量科学研究院化学室, CdTe-Ag₂S 陶瓷膜镉离子选择电极制备和性能测试(1975).

- [5] 《成都工学院学报》第一期, 40 页 (1976).

- [6] 美国专利 3,785,998 (1974), 3,870,545 (1975), 3,816,344 (1974), 3,856,707 (1974), 3,894,765 (1975).

- [7] 西德专利 2,423,086 (1975), 2,254,454 (1973), 2,359,771 (1974), 2,416,753 (1975).

- [8] H. D.Brand, Chemiker Zeitung, 95 458 (1971).