

空气去烃催化剂的研制

北京工业大学环保研究室催化净化组

为了评价空气质量,防治大气污染,测定空气中的碳氢化合物浓度是大气监测中的一个重要项目。我国国产第一辆大气监测车 ST-01 型大气质量色谱仪在测定总烃时,用无油泵抽取空气作为载气和氢火焰离子鉴定器的助燃气,由于空气中含有微量的碳氢化合物,在测定总烃时会产生本底噪音和降低灵敏度,因此必须加以净化^[1]。

净化空气中微量碳氢化合物的方法很多,有活性炭吸附法、非热干燥剂法^[2]及催化净化法等。前几种方法或者不能将碳氢化合物除净,或者因操作条件不宜控制而难以使用。至于催化净化法,有人曾用氧化铜作催化剂,但须在 800—850℃ 的高温条件下才能除净碳氢化合物。用 Hopculite 催化剂(主要成分是锰和铜的氧化物)反应温度也须 680℃,用 NiO 催化剂的反应温度虽然低些,但也须 525℃,而且怕水汽。目前比较实用的催化剂是 Pd—Al₂O₃^[3],反应温度为 400℃ 左右。

我们曾对 Pd-6201, Pd-η-Al₂O₃, REC-13, REC-16 等催化剂分别进行了筛选。试验结果表明 Pd-6201, Pd-η-Al₂O₃ 及 REC-16 三种催化剂在 400℃ 以下,空速不大于 15000 小时⁻¹,都可以将空气中微量的碳氢化合物净化到 0.3 ppm 以下。其中尤以 Pd-6201 催化效果最佳,反应温度仅需 300—330℃,连续运转寿命大于 500 小时。该催化剂的活性和稳定性均能满足 ST-01 型色谱仪的要求,并且还可用于一般色谱仪及其他分析仪器的空气去烃装置上。该催化剂于 1978 年 1 月

经国家鉴定通过,正式用于大气监测车 ST-01 型大气质量色谱仪上,并已小批量生产。

一、催化剂的选择

大气中含有各种碳氢化合物,包括饱和烃、不饱和烃,芳香烃和各种醇类、醛类和酮类等,其成分和浓度十分复杂,往往随地区不同而异。一般情况下,所有这些烃类中,以甲烷所占的比例最大,同时就烃类对氧化作用的稳定性来说,甲烷是最难氧化的化合物。比较甲烷、α-戊烯和苯在四种催化剂上完全氧化时所需要的最高温度就可以看出这一点^[4](见表 1)。因此,只要某种催化剂能将甲烷完全氧化,则其他烃类也可以完全除净。

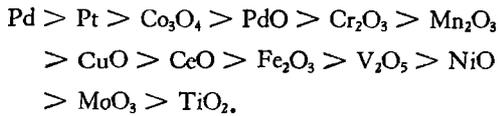
表 1 比较甲烷和其它高碳氢化合物在催化剂上氧化的难易

催化剂 序号	催 化 剂	完全氧化时的最高温度℃		
		α-戊烯	苯	甲烷
6	Co ₃ O ₄ (无载体)	200	200	400
10	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	...	350	500
8	Pt/Al ₂ O ₃	200	200	400
14	Pd/Al ₂ O ₃	250	300	300

所以我们的研究重点是寻找一种有效除去微量甲烷的催化剂及其最宜反应条件的确定。

关于甲烷完全氧化的催化剂的选择,已由 R. B. Anderson 等人进行了大量的研究工作^[4],对三十多种催化剂进行了筛选,并且提

出了动力学数据。无论从理论上和实践中都证明,主要的氧化催化剂是过渡族金属、金属氧化物及其盐类。一般来讲对于甲烷的氧化,其活性顺序如下^[5]:



当然,催化活性除了与活性组分有关外,还与制法及载体有关。

参照以上规律,我们筛选出了 Pd-6201, Pd- η -Al₂O₃ 以及多组分催化剂 REC-13 和 REC-16, 并分别进行了条件试验。

二、实验部分

(一) 催化剂的制备

采用将活性组分浸渍于载体上的方法进行制备。

按 Pd-6201 担体为 2—3% 计,称取一定量的 Pd(NO₃)₂·H₂O, 用去离子水溶解。水量要正好能将载体浸润。将配制好的溶液倒入 40—60 目 6201 担体或 20—40 目 η -Al₂O₃ 中,轻轻搅拌,使担体受到均匀浸润,放置浸泡 3 小时,在不断搅拌下蒸干,得棕褐色的固体物。

将此固体物装入不锈钢反应管内,用管式高温炉加热灼烧。先于 110℃ 通 200 毫升/分空气流,烘烤半小时,再升温至 550℃ 左右,灼烧 2—4 小时,然后降温至 400℃,用 200 毫升/分氮气流置换 10 分钟,再通 100 毫升/分氢气流还原 8 小时,最后仍用氮气置换,冷却,即得黑褐色的 Pd-6201 (或 Pd- η -Al₂O₃) 催化剂。

(二) 实验方法

反应器结构如图 1 所示,反应区为 $\phi 12 \times 1$, 长为 120mm 的不锈钢管构成,内装催化剂 10 毫升,床层高度 100mm 以上,预热管是 $\phi 2 \times 0.3$ 的不锈钢管,共长 1.4 米。反应管用电阻丝加热,用铂电阻作感温元件。

条件试验采用氧化炉和 ST-01 型色谱

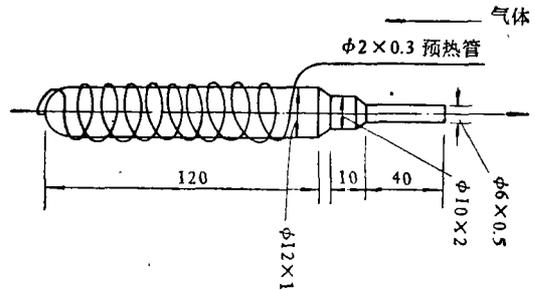


图 1 反应器外形图

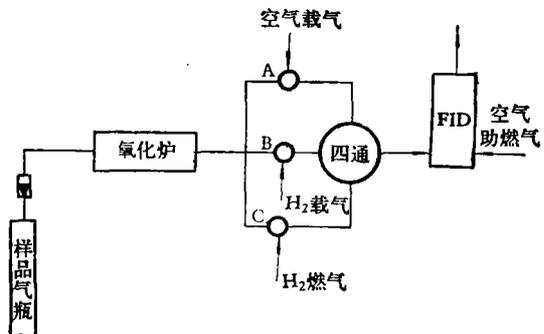


图 2 流程示意图

仪结合,连续进行反应和分析,示意流程如图 2。用空气配制 2.4ppm 的甲烷作样气。根据条件试验要求,调节一定流量进入氧化炉,经催化氧化后的净化气体分别用阀 A, B 和 C 测定总烃、甲烷和一氧化碳。

测总烃用空气作载气,柱内填充石英砂长 2 米,作为阻力柱。测甲烷用氢气作载气,色谱柱采用 GDX 502 长 2 米, GDX 102 长 1 米。色谱仪操作条件如下:柱温 50℃,鉴定器: FID 30—50℃,衰减 K = 1。

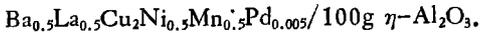
改变氧化炉温度以测定不同温度下甲烷的峰高,当完全氧化时峰高为零。该温度即是去烃效率最高的反应温度。

三、结果及讨论

(一) 活性组分和载体的选择

我们对 Pd-6201, Pd- η -Al₂O₃, REC-13, REC-16 分别进行了条件试验,测定不同温度下甲烷的转化率。将甲烷的转化率与温度的关系作图 3, 并与美国报导的 NiO 催化剂

作了比较。由图 3 可以看出, Pd-6201 催化剂的氧化效果最佳, 它的低温活性好, 在 270°C 即能将甲烷完全氧化。Pd- η -Al₂O₃ 次之, 它的完全氧化温度为 300°C。REC-13 氧化温度最高。在这里值得一提的是 REC-16 和 REC-13 均是多组分催化剂, 是以稀土、碱土、普通金属为主, 仅加极微量的贵金属钯, 其组成为:



这类催化剂也能得到较好的氧化活性(500°C 以下)。特别有意义的是将 REC-16 与 REC-13 进行比较, 完全氧化温度相差 70°C 左右, 这两种催化剂唯一不同的是 REC-16 中含有混合轻稀土氧化物, 而 REC-13 则是含单一稀土镧的氧化物。看来含混合稀土的催化剂比含单一稀土的催化剂氧化活性要高。象 REC-16 这种催化剂不仅能净化低浓度的烃类, 而且已应用于高浓度烃类的净化, 如化学发光法测定臭氧时, 就是用此催化剂除去尾气中的乙烯, 其效果令人满意。

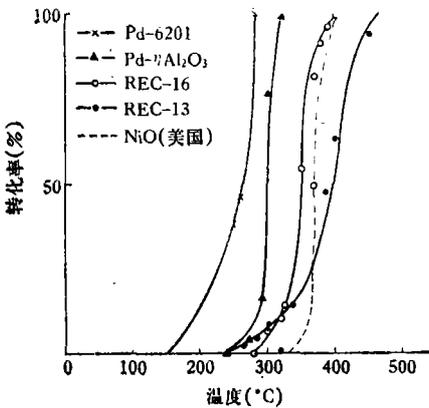


图 3 四种催化剂对甲烷的氧化效应的比较 空速: 3000/小时

我们还以 Pd 作为催化剂的活性组分, 用不同载体作催化剂进行活性比较, 试验结果见表 2。

用 6201 担体比用 101 担体活性要高, 显然这与载体的表面结构不同有关。6201 担体比表面为 4.0 米²/克, 平均孔径为 1 微

米, 而 101 担体的比表面只有 1.0 米²/克, 孔径为 8—9 微米, 这说明符合于表面积大, 催化活性高的一般规律。

表 2 不同载体 Pd 活性比较

活性组分	载体	完全氧化温度°C	空速 hr ⁻¹	甲烷转化率%
Pd	101 担体	560	420	94
Pd	6201 担体	300	8200	100

(二) 空速范围的选择

为了确定 ST-01 型色谱仪催化剂的用量以及该类型催化剂用以净化不同流量的空气所需催化剂的量, 必须选择能满足净化要求的合适的空速范围, 试验结果见图 4。结果表明, 反应温度为 330°C, 空速不大于 15000 小时⁻¹, 即能将极微量的甲烷几乎完全除去。若 ST-01 型色谱仪需用载气和助燃气约为 800 毫升/分左右, 催化剂用量为 10 毫升, 即空速才 5000 小时⁻¹, 完全能满足要求。

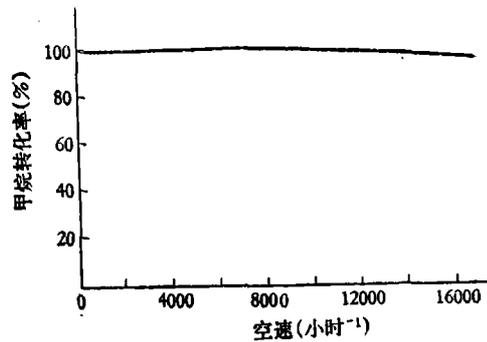


图 4 空速和甲烷转化率的关系

(三) 关于甲烷在 Pd 催化剂上能否完全氧化的问题

根据国外资料报导, 烃类(主要是指链烷烃)在低温(500°C 以下)时, 主要的反应是完全燃烧成为 CO₂ 和 H₂O。甲烷的低温氧化只产生 CO₂。对于有载体的贵金属如 Pt 和 Pd 在 150°C 以上, 主要产物是 CO₂, 但是在高温时, 还生成 CO 和 H₂。在 Pt 催化的较高级链烷烃氧化反应中, 曾报导有痕量的甲酸

(下转第 56 页)

至死亡,一般不开花结果,枝叶枯凋,生态型矮化等重大变化.典型植物如慈竹,于污染区500米内死亡严重,存活着枝叶大部分枯焦.群体距污染源2,000米处发育不正常,严重矮化,竹高仅3—4米,纤维变脆,编不成器.多株混合样含氟量仅37.5 ppm.又如柿子,于污染区1,000米范围内全部死亡,距污染源2,000米内仍有70—80%的死亡率,单株样品含氟量250.0 ppm.核桃、李树、桃树、香椿等属于氟敏感的树木.

4. 吸氟易伤害植物 这类植物介于前者两者之间,一般能吸收大量的氟,但易中毒受伤害而不开花结果或枝枯叶落.于重污染区内伤害率较高,一般在20—40%左右,伤害特点是叶尖、叶缘呈暗棕色的灼烧状,叶脉多呈黄褐色斑点,伤害部与正常部有明显的红褐色界限.伤害严重者叶片绝大部分脱落或变暗棕色,树干顶部干枯.典型树木有水杉,其离体枝条在1,000 ppm的HF气体蒸熏2小时半后,叶枯呈暗棕色.群体在污染源100米处,受害明显,绝大部分叶片呈暗棕色,多株混合样品含氟量达1377.0 ppm.单株于污染源50米处树尖干枯无叶,但树高仍长至20米左右,20—30%叶片焦枯,大部分叶缘和叶脉失绿,老叶卷缩,其含氟量却高达

2,000.0 ppm.悬铃木、石榴、樱桃、酸枣、黄豆等都是此种类型.其共同特点是氟累积量大,受害亦严重.

我们发现有一些植物在非污染区含氟量低,在污染区含氟量也低,为氟敏感植物或抗氟植物.前者如慈竹,据我们多次采样分析,它在非污染区内含氟量很低(约为6.3 ppm),而在污染区内也不吸收多量氟,但受伤害严重,是典型的氟敏感植物之一.后者如千丈、黄葛树在非污染区含氟量很低,在污染区吸氟量也很少,为典型的抗氟植物.有些植物于非污染区含氟量低,在污染区吸氟能力却强,成为耐氟植物,如女贞、木槿等.也有些植物于非污染区含氟本底值高,在污染区却属含氟较低的植物,为抗氟或氟敏感植物,前者如大叶黄杨,后者如核桃等.

要彻底摸清植物在非污染区与污染区含氟量的关系,需作大量的植物本底值测定工作,并配合污染区的植物生态调查和含氟量分析,才能逐步找出规律来.

我们认为,将植物对氟的反应差异分为四类,是符合客观实际的.至于具体到某种植物究竟属那一类型,特别是耐氟植物与吸氟易伤害植物,有时较难分辨,今后尚需不断验证.

(上接第46页)

生成,但是用Pd或Au催化剂则不是这样.我们也通过丙酮在Pd催化剂上氧化后的产物经色谱柱分离分析未发现有机酸类等中间产物生成,只有CO₂产物.

(四) 寿命试验

Pd-6201 催化剂已装在监测车色谱仪上进行运行试验,连续运转500小时左右,活性一般不会下降,但需注意去水分离器的效率,因6201担体怕水汽.为了防止催化剂中毒及潮解失活,最好在空气进入催化去烃装置前进行预处理,除去灰尘,水分及硫化物等,

以延长催化剂的使用寿命.当测定结果出现总烃浓度低于甲烷浓度时,说明载气中本底高了,需重新更换催化剂.

参 考 文 献

- [1] Williams, F. W. et Eaton, H. G., *Anal. Chem.*, 46, 179 (1974).
- [2] King, W. H., et al., *Anal. Chem.*, 43, 984 (1971).
- [3] Villalobos, R., et al., *ISA Transaction*, 15, 2, 197 (1976).
- [4] Anderson, R. B. et al., *Ind. Eng. Chem.*, 53, 809 (1961).
- [5] 山中龍雄 化学工业(日), 4, 131(1973).