

室温下消除 CO 的催化剂

李春华 许红兵 安立敦

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

摘要 本文考察了活性炭复合载体负载的、采用铂和钯金属络合物为初始化合物制备的负载型贵金属催化剂, 在 CO 氧化反应中的催化性能。从中筛选出可在室温下消除 CO 的催化剂 (编号 CO-20-2), 并试验了该催化剂在干、湿两种原料气氛下的活性和稳定性。与国内外用于同种反应的催化剂相比较, 其活性和稳定性均较好。采用活性炭复合载体和与其匹配的活性组分初始物质 Na_2PtCl_6 和 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 时, 适宜的 H_2 还原温度范围为 $100\sim 200^\circ\text{C}$, CO-20-2 催化剂可在室温至 45°C 的低温范围内连续消除空气内的 CO。

关键词 铂和钯催化剂, CO 氧化, 活性炭复合载体, 室温消除 CO。

由于环境保护的特殊需要^[1], 近十几年来, 关于低温催化消除 CO 的研究仍然非常活跃。该技术的应用范围也在不断扩大^[2,3]。所用催化剂的类型有第一次世界大战期间发展起来的霍加拉斯特催化剂^[4]和近几年文献上报道较多的贵金属催化剂。目前存在的主要问题是: 有的反应温度太高^[5], 有的稳定性太差^[6], 或对毒物太敏感, 或贵金属含量太高^[7], 或反应过程中放出 HCl, 造成空气二次污染^[8]。本实验室经过多次筛选, 确定了以活性炭为主的复合载体, 以及与此相匹配的活性组分初始化合物和制备条件, 筛选出可在低温下消除 CO、且活性稳定的 CO-20-2 催化剂。

一、实验方法

1. 载体

被选择的载体有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、活性炭及活性炭为主的复合载体。颗粒度为 8—20 目。复合载体的堆比重为 $0.5\sim 0.7\text{g}/\text{cm}^3$, 比表面积为 $270\sim 220\text{m}^2/\text{g}$ 。

2. 催化剂的制备方法

浸渍法。将贵金属盐和 (或) 酸 (例如: Na_2PtCl_6 和 H_2PdCl_4) 配制成一定浓度的溶液, 浸渍到适量的载体上, 烘干、焙烧、还原, 得到所需要的催化剂。贵金属总含量 $\leq 0.25\text{wt}\%$ 。

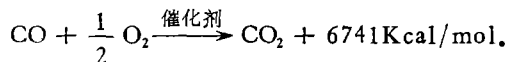
3. 反应装置流程

采用小型固定床反应装置。用针形阀调节

空气和 CO 流量, 经混合器 (如原料气需要水蒸汽饱和, 则经过水蒸汽预饱和器) 进入反应管, 反应管为硬质玻璃管, 内径 6.4mm, 放置在加热炉内, 炉温用 ZK50 可控硅电压调节器控制。由反应管出来的气体经湿式流量计计量放空。在混合器和反应管之后分别有两个取样点。

4. 评价方法

量取制备好的催化剂 5ml, 装入反应管内, 调节空气和 CO 流量, 使反应气体内 CO 含量为 500ppm, 维持气体体积空速 2000h^{-1} , 反应温度由高逐渐降低, 一直降到既可使 CO 完全转化, 且能稳定半小时的最低允许反应温度, 称为“最低全转化温度”, 此温度越低, 催化剂活性越好。所进行的催化反应为:



使用 GC-1002 型气相色谱仪和联用的 C-R2AX 微处理机分析反应前后 CO 在混合气中的含量。CO 最小检测量 50ppm。

二、结果和讨论

1. 载体选择

载体的酸碱性和电子性质改变着催化剂的性能。同样的载体, 处理条件不同, 金属同载体

之间的相互作用也不同,我们选择不同的载体来改变 Pt、Pd 催化剂对 CO 和 O₂ 的吸附和反应性能。表 1 列出了采用同样的贵金属含量和制备方法,在同样的反应条件下,几种不同载体催化剂的最低全转化温度。可见,自制的复合载体具有明显的优越性。

表 1 不同载体催化剂消除 CO 的活性对比*

实验编号	载体	载体来源	CO 最低全转化温度(°C)
CO- α -Al ₂ O ₃ -1	α -Al ₂ O ₃	天津化工研究院	97
CO- γ -Al ₂ O ₃ -1	γ -Al ₂ O ₃	温州化工厂	102
CO-活-1	活性炭	北京光华木材厂	110
CO-6-9	复合载体	自制	70

* CO 含量 0.1—0.2V%, 催化剂活性组分总含量 0.25wt%, 空速 2000h⁻¹。

2. 不同活性组分初始物质对催化剂活性的影响

ZHAO Yongxiang 等^[9]将醋酸钯、烯丙基钯、乙酰丙酮钯和氯化钯分别固载在活性 Al₂O₃ 上得到了分散度和 CO 氧化性能差别很大的催化剂,其中以醋酸钯为活性组分初始物质制出的催化剂活性最高。Pavlova 等^[10]采用不同的初始物质配合不同的载体,制备出金属颗粒大小和催化活性各异的催化剂。我们采用自己配制的复合载体,以 H₂PtCl₆ 和 PdCl₂ 为初始物质,变换各种条件制出的催化剂活性都很差,而用 Na₂PtCl₆ 和 Pd(OAc)₂ 为初始化合物制备的催化剂,其活性显著改善(表 2)。

表 2 不同初始物质对催化剂活性的影响*

催化剂编号	初始物质	最低全转化温度(°C)
CO-9-1	H ₂ PtCl ₆ , PdCl ₂	66
CO-7-6	H ₂ PtCl ₆ , PdCl ₂	88
CO-8-1	H ₂ PtCl ₆ , PdCl ₂	82
CO-19-1	Na ₂ PtCl ₆ , Pd(OAc) ₂	24
CO-20-2	Na ₂ PtCl ₆ , Pd(OAc) ₂	26

* 催化剂的贵金属含量均是 0.25wt%, 催化剂的评价条件是: 空速 2000h⁻¹, CO 含量 0.05V%, 室温下原料气水蒸汽饱和。

3. 氢气还原温度对催化剂活性的影响

不同的贵金属盐类和不同的载体需要不同的还原温度。Koltz^[11] 用 H₂PtCl₆ 和 (或) PdCl₂ 浸渍 Al₂O₃, 再浸 Fe(NO₃)₃, 氢气还原温度为 550—700°C, 对 CO 才有较好的反应结果。本实验室曾用 H₂PtCl₆ 和 H₂PdCl₄ 共浸活性 Al₂O₃, 氢气还原温度在 500°C 左右, 反应结果不佳。而用自制的复合载体, 以醋酸钯为活性组分初始物质, 考察了氢还原温度对催化剂活性的影响。其结果示于图 1。

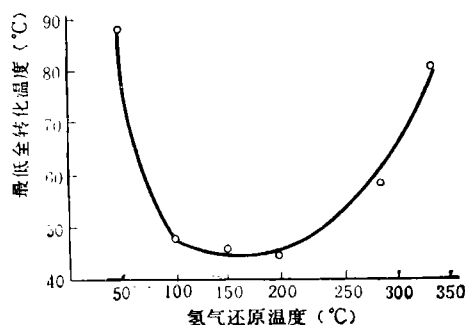


图 1 氢气还原温度同最低全转化温度之间的关系

由图 1 可以看出,氢气还原温度高于300°C 和低于 100°C, 所得催化剂的活性都不好。适宜的还原温度为 150°C 左右。

Tauster^[12] 采用贵金属酸溶液浸渍 TiO₂, 还原温度为 200°C 时, 得到的催化剂对 CO 和 H₂ 有良好的吸附作用, 而把氢气还原温度改变为 500°C, 得到的催化剂对 H₂ 和 CO 的吸附作用几乎等于零。电子显微镜和 X 光衍射的结果表明,这不是由于金属的烧结,而是由于金属同载体之间的化学作用。CO 低温催化氧化可简单地分为两个步骤: ① 催化剂对 O₂ 和 CO 的吸附; ② 被吸附的 CO 和 O₂ 在催化剂表面上进行氧化反应。低温还原的钯结晶分散度高, 金属表面积大, 有利于 O₂ 和 CO 的吸附, 但是, 50°C 还原不能使初始化合物完全分解, 致使最低全转化温度升高; 而高温还原会使钯的晶粒长大, 有利于氧化, 但吸附性差, 最低全转化温度也高。只有氢还原温度在 150°C 左右, 得到的催化剂吸附性和氧化性均佳, CO 的最低全转化温度最低。

4. 催化剂稳定性考察

反应温度低容易使催化剂失活,其原因之一是低温下催化剂对杂质(毒物)的物理吸附性能增加,易覆盖活性表面。Frevel^[6]等制得的催化剂,虽然在 23℃ 对 CO 催化氧化有效,但是,寿命也只有几十分钟,其主要原因是催化剂吸附了空气中的有害物质,例如:硫化物、氮氧化物和低级烃类等。因此,催化剂能否在低反应温度下保持良好的稳定性,是恒量该催化剂有无使用价值的重要因素之一。

在考察 CO-20-2 催化剂的稳定性过程中,采用前述的催化剂评价条件,每隔半小时分析一次原料气和尾气,发现尾气中含有 CO,即提高反应温度,使其完全转化。结果表明,CO 在 26℃ 开始完全转化,10 小时内在室温下可消除 CO,连续反应 70 小时,CO 最低全转化温度也只有 35℃。反应 180 小时,温度上升到 45℃,催化剂活性达到稳定状态。反应至 300 小时,活性没有变化。以 20 次记录的最低全转化温度的平均值为纵坐标,对应的反应时间为横坐标作图(图 2A)。示出催化剂的稳定性。

为进一步考察 CO-20-2 催化剂的性能,又做原料气不经水蒸汽饱和的短期稳定性试验,方法同上,CO 完全转化从 31℃ 开始,进行到 110 小时,反应温度上升到 56℃,达到稳定状态,直到 160 小时催化剂活性没有变化(图 2B)。

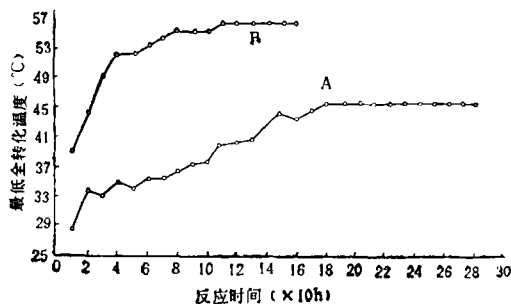


图 2 催化剂稳定性试验

1976 年美国机械工程协会空间部为宇宙飞船选取空气净化催化剂^[7],从不同国家的几十个催化剂中,挑选出两个催化剂,其中之一是 2wt% Pt/Al₂O₃ (或活性炭),以含 15ppm 的空气为原料气,在环境温度下进行评价,维持 CO 100% 转化的时间只有 3—4 天。CO-20-2 催化剂贵金属含量仅 0.25wt%,比上述催化剂便宜十多倍,CO 含量高出几十倍,温度在 45℃ 以下反应 300 小时,活性稳定。可见,CO-20-2 催化剂的活性、稳定性都比较好,有广阔的应用前景。

三、结 论

1. 选择并制备出以活性炭为主的催化剂复合载体。
2. 确定了同该复合载体相匹配的活性组分初始物质 Na₂PtCl₆ 和 Pd(OAc)₂。
3. 采用上述的复合载体和初始物质时,适宜的 H₂ 还原温度范围为 100—200℃。
4. 采用上述材料和条件制备的 CO-20-2 催化剂可在室温至 45℃ 的低温范围内连续消除空气内的 CO。

参 考 文 献

- 1 Hiroshi K et al. *U.S.P.* 4003979, 1978.
- 2 Klaus DI et al. *J. Chromatog. Sci.* 1974, 12(2): 70
- 3 Mathieu *U.S.P.* 4490482, 1984.
- 4 Оргик СНИ Корнейчук Г П. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1981, 16(1):97
- 5 Rogers T H et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1921, 43(9): 1973.
- 6 Frevel L K *U.S.P.* 3758666, 1973.
- 7 Jagow RB et al. *Am. Mech. Eng.* 77-ENAs-28, 1977
- 8 张华等. *环境化学*. 1984, 3(6): 42
- 9 ZHAO Yongxiang and AN Lidun. *Proc. 4th Asian Chem. Congr.* Beijing: 1991: 903
- 10 Pavlova SN et al. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1988, 37(2):325
- 11 Kolts et al. *U.S.P.* 4808394, 1989
- 12 Tauster ST et al. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100 (1):170

lake in summer was $1.02 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{d}$. The total phosphorus release capacity from the sediments was estimated to be 1.346 t/y which is equivalent to 36.4% of the average annual external phosphorus loading. Sediment release of phosphorus is a major contributory factor for the eutrophication of the lake.

Key words: sediments, phosphorus, eutrophication.

Effect of Proper Ventilation on Improving Indoor Air Quality and Dweller's Health. Qiu Shicong, Chen Guifu (Wannan Medical College, Wuhu, Anhui): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(3), 1992, pp. 29—32

An investigation on the natural ventilation in 417 rural dwellinghouses with children living in was carried out in south China from December 1988 to April 1989. Meanwhile, a follow-up observation of respiratory health conditions for the dwelling children was performed. An experimental model was also established to explore the possible improving measures. The results revealed that in 85% of the dwellinghouses, the times of air changes per hour (ACH) ranged from 0.5 to 1.0, and ACH was negatively correlated to the rate of respiratory symptoms (RRS) in the children ($P < 0.01$); when ACH was less than 0.5, the children's RRS was 3.52/100pw, which is much higher than that of other groups with larger ACH; when room doors and windows were open, the ACH was 4 times as much as that when they were closed; moreover, closing doors and windows increased the indoor air concentrations of CO_2 , HCHO, and ^{222}Rn by 1—3 times; when the indoor air flow velocity was below 0.05 m/s the ventilation efficiency decreased to below 1.0, accordingly, the pollutants gradually accumulated and would finally impair the health of the residents. This study suggested that the proper arrangement of the ventilation in the light of the convection theory may effectively improve the air quality and thereby the health conditions of the residents.

Key words: ventilation in dwelling-house, indoor air quality, health efficiency.

Evaluation of the Pollution in Lake Dianchi with Zooplankton as Indicator. Huang haikui, Zhao Jia-chong (Kunming Municipal Institute of Environment Science): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(3), 1992, pp. 33—36

Analysis of the species and mass population of zooplankton was carried out by means of Sander's sparse curve and Shannon-Wiener's diversity index on different regions of lake Dianchi. Integrated with the output of the analysis of zooplankton indicator distribution, the following results were obtained: (1) the extent of pollution is obviously different in the inflake from the outlake i. e. the inflake is in α stage of pollution and the outlake is in β stage. (2) the gravity of pollution in different regions of lake Dianchi are: the exit of river Xinhe > the exit of river Daguang > the center of inflake > Huiwan > Darhewei > the middle of Guanyinshan. (3) the inflake is in the process of swamping.

Key words: lake Dianchi, zooplankton, pollution indicator, Sander's Sparse curve, Shannon-Wiener's diversity index.

Catalyst for Removing Carbon Monoxide at Room Temperature. Li Chunhua, Xu Hongbing and An Lidun (Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(3), 1992, PP. 37—39

Activated carbon compound carrier supported noble metal catalysts for the catalytical oxidation of CO were investigated in the following aspects: selection and preparation of supports and precursors of active components as well as preparation conditions of the catalysts. Results show that CO-20-2 catalyst made in this work can remove CO completely at room temperature. Both of its activity and stability are better than the catalysts available now.

Key words: palladium and platinum catalysts, carbon monoxide oxidation, activated carbon complex support.

Study on Pollution Contributions from Traffic in Beijing City. Han Zhixiong, Xing Yulan, Quan Baoling (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(3), 1992, pp. 40—42

This paper clearly defines the conceptions for both road and regional pollution contributions and gives a set of methods for the calculation of regional pollution contribution. As an example, the pollution contributions of CO, NO_x , and THC, which are major pollutants from vehicles, were studied for a central area of 158 km^2 of Beijing city. The study shows that the regional pollution contributions for CO, NO_x and THC reached 14.3%, 32.2% and 86.6% in winter and 58.4%, 68.7%, and 86.6% in fall, respectively. While, the road pollution contributions for CO, NO_x and THC reached 65.7%, 71.6%, and 37.6% in winter and 58.8%, 75.5% and 67.5% in fall, respectively.

Key words: air pollution, traffic pollution.

Assessment of the Maximum Removal Rate of Pulp-making Waste Water with Flocculation Treatment by UF Technology. Cheng Yanjun (Environmental Protection Institute, Ministry of Light Industry): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(3), 1992, pp. 43—44

Relative molecular weight fractions of COD in the waste water were determined by UF technology, so as to estimate the maximum removal rate of COD with flocculation-treatment. It has been found that most of the COD in the water is associated with the fractions having molecular weight greater than 10000 or smaller than 3000; the maximum removal rate of COD is 71.3%.

Key words: UF, Flocculation, Pulp-making waste water, COD.

A Study on Denitrification of Coke-plant Wastewater through a Biological Process Wen Yibo