

全金属排气净化催化剂研制*

徐锦航 林世庆 梁继发 刘汉忠**

(沈阳市环境保护科学研究所)

一、前言

作为大气污染防治及能量回收的有效措施,催化净化工艺发展很快. 尤其70年代以来,节约能源的要求日益迫切,促使催化净化装置不仅在美国、西欧,继而在日本、苏联和东欧等国也被广泛采用^[1]. 我国也在积极研究试用^[2].

由于铂族催化剂的活性好,用量少,耐高温,耐腐蚀,寿命长^[3],至今没有更合适的代用物,仍广泛使用. 考虑金属载体的导热导电性好,机械强度大,热稳定性高,催化剂体积可大大缩小^[4,5],故我们选用金属载体上镀钌铂制排气净化催化剂.

金属载体上载铂族金属的方法很多:如共沉淀法^[6,7]、喷镀法^[8,9]、电镀法^[10-12]、浸渍法^[13-15]、化学还原镀法^[16,17]、混炼法^[18]、冶金固结法^[19,20]等等,各有优缺点. 其中,化学还原镀法简单易行,可用于任何被镀件,易于镀得所需厚度,镀层又较牢固和均匀. 但国外用于制催化剂的镀液大多在碱性条件下操作,用肼或甲醛等作还原剂,镀液不易稳定,镀液使用寿命太短,因而不能工业化.

我们研究的化学还原镀液,用亚硫酸氢钠作还原剂,在酸性条件下操作,克服了铂在碱性条件下镀不上去的困难,而且能使载体一次获得所需活性组份量. 镀液配方简单,比较稳定,可重复利用. 镀层质量均匀、牢固. 已成功地用于批量生产.

二、催化剂制备

1. 金属载体预处理

一般的市售电热丝($\text{Cr}_{15}\text{Ni}_{60}$)^[21,22],压成 1.5×0.1 毫米波纹扁条(波距5毫米,波谷2.5毫米),作如下处理.

(1) 化学除油:载体浸入1%洗涤液,微沸30—40分钟. 清洗后再浸入混碱水溶液(氢氧化钠30克/升,碳酸钠20克/升,磷酸钠40克/升,硅酸钠10克/升)微沸30—40分钟,彻底漂洗净. 金属表面能完全被水湿润即油已除尽.

(2) 酸蚀粗化:用6—20%盐酸水溶液在50—60°C下浸数分钟至数十分钟(酸浓时处理时间可短,酸稀时处理时间需长)以增加载体表面积及与活性物质的结合强度. 然后彻底漂洗净.

(3) 热氧化:把已除油、粗化的载体置加热炉内,在氧化气氛中,于400—450°C加热二小时. 使载体表面形成一层比表面积较大的金属氧化物薄膜.

2. 化学还原法镀钌铂(8:1)

按下列组份及浓度配制镀液:

* 1978年12月完成研制,1979年批量生产.

** 刘树凤、毕彤、薛新胜、姜淑华、郭志英、韩德成、贾丽艳、齐志伟同志参加部分工作.

一机部第七设计院、沈阳市绝缘材料厂、沈阳市冶金研究所、沈阳市电机厂、丹东手表元件厂参加部分协作. 感谢鞍山钢铁研究所、东北工学院协助进行电子探针及金相显微分析.

氯化钯(用盐酸溶解)的钯浓度为载体重 0.8% (0.64 克/升);

氯铂酸(用水溶解)的铂浓度为载体重 0.1% (0.08 克/升);

氯化铵(用水溶解)浓度为 2.0 克/升;

亚硫酸氢钠(用水溶解)为钯铂总量二倍 (1.44 克/升)。

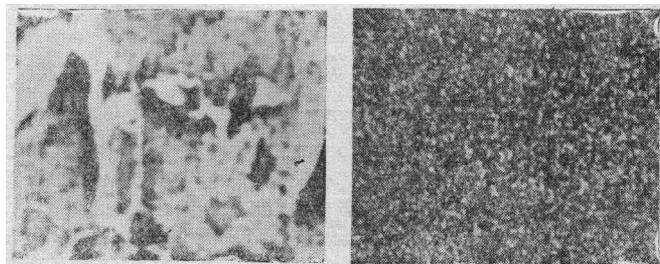
控制镀液 pH 值 2.5—3.0 (用 Na_2CO_3 或 HCl 水溶液调)。

控制镀液温度 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 。把活性载体(即预处理过的载体)浸入镀液 30—40 分钟,以镀液变清亮蓝色,用 1% 碘化钾水溶液检查不出钯及铂离子为终点(即不产生黄色或红色络合物)。

如不需要厚镀,可把氯化钯、氯铂酸减量,同时把亚硫酸氢钠相应减量(保持二倍于钯铂量),其它条件不变。

所得镀层黑灰色、厚 5.9 微米(金相显微镜测厚法测定);全部载体表面被钯铂复盖(贴滤纸法);镀层结合强度良好(弯曲试验法);120 型盐雾试验没锈(3% 氯化钠溶液, $35 \pm 1^\circ\text{C}$, 连续 48 小时)。催化剂含钯 0.788% (重), 含铂 0.096% (重)。催化剂表面的电子吸收相及 X 射线相(钯与铂类似)示于图 1 (电子探针仪摄)。

上述镀液尚残留微量钯及铂离子,直接排放不但损失了贵金属而且造成下水污染。为此应进行重复利用。根据钯、铂及铵离子的分析结果向镀液添加所需离子量,再镀。暂时不再用的镀液可浓缩后保存。镀液二次利用结果见表 1。



A. 电子吸收相
B. 铂 X 射线相
图 1 催化剂表面相 $200 \mu \times 200 \mu$

3. 镀后热处理

镀后钯、铂呈无定形状,热处理能使活性金属均匀分布并开始晶格化。不同的热处理气氛及温度可形成不同的活性物质(金属氧化物或金属)及晶体结构。我们用含 1% 乙烯的混合气(混合气 A)或空气,在 $400-450^\circ\text{C}$ 处理二小时,所得催化剂活性良好。催化剂的金相照片见图 2 (金相显微镜摄)。

表 1 还原镀液二次使用结果

使用次数	分析结果		钯、铂利用率(%)		镀液中钯、铂残留量(毫克/升)	
	催化剂中钯、铂含量(%)		钯	铂*	钯	铂
	钯	铂				
1	0.788	0.096	99.1	96.0	1.09	1.26
2	0.799	0.100	99.5	99.9	1.93	2.64

* 批量生产时铂利用率有所下降,最低值 60%。

三、催化剂性能

催化剂 2 克装入不锈钢反应管($\phi_{\text{内}} 20$ 毫米,用电炉预热和保温)。用热电偶测电炉温度,进气温度和催化床尾温度。用 SP-2305E 型气相色谱仪测定反应物在反应前后的浓度,从而计算出反应物的转化率。

试验用混合气有三种:混合气 A,仿乙烯氧化制环氧乙烷的尾气,内含乙烯 $1.0 \pm 0.1\%$ (体)、氧 $5.5 \pm 0.5\%$ (体)、二氧化碳 $7.9 \pm 1.0\%$ (体),(其余为氮),用钢瓶静态配制。混合气 B,仿绝缘材料层压制品卧式上胶机尾气(含乙醇 500—10,000 ppm 的空气),流动法配制(按一定温度下乙醇的饱和蒸汽压计算后同空气混合)。混合气 C,仿硅钢片烘干炉尾气(含总碳氢化合物 30—3000 ppm 的空气),流动法配制,其碳氢化合物的代表物是已烷(色谱保留时间定性)。

1. 催化剂活性

用 $t_{\text{开始}}$, $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ 分别表示反应物开始氧化,转化 50% 和转化 90% 的温度,用 $\eta_{\text{最高}}$ 表示最高转化率。催化剂在代表性条件下的初活性示于

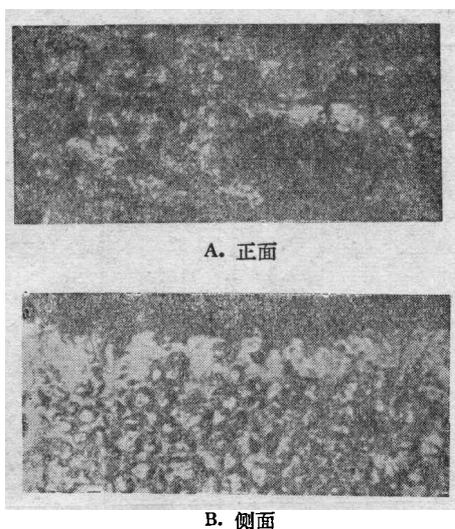


图2 催化剂表面相 ×800

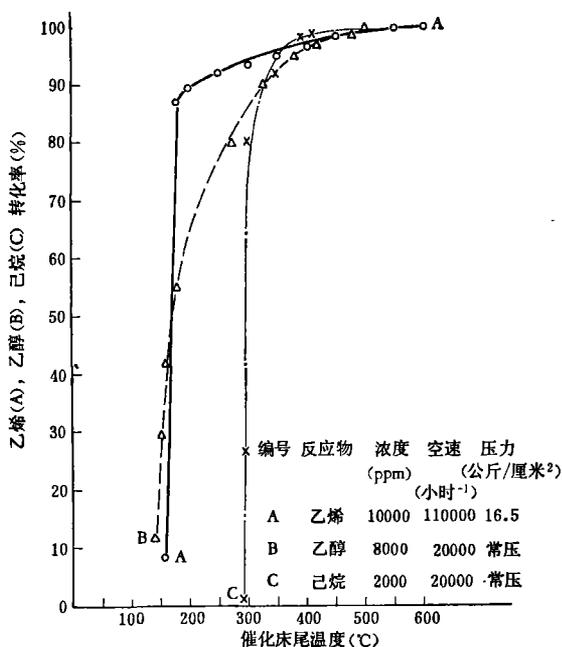


图3 催化剂活性曲线

图3.

对混合气 B 及 C, 还做了空速 ($R \times 10^4$) 及反应物浓度 ($C \times 10^3$) 对催化剂初活性的影响 (表 2).

乙醇浓度 1000—5000 ppm, 空速 10000—30000 小时⁻¹, 己烷浓度 500—3000 ppm, 空速 10000—35000 小时⁻¹ 范围内可得出经验公式于下:

对混合气 B,

$$t_{90\%} = 615 - 75C_{乙醇}, \quad t_{90\%} = 140R_{乙醇} + 120.$$

$$t_{50\%} = 21R_{乙醇} + 147.$$

对混合气 C,

$$t_{90\%} = 338 + \frac{10.4}{C_{己烷}}, \quad t_{90\%} = 40R_{己烷} + 270.$$

$$t_{50\%} = 304 + \frac{13}{C_{己烷}}, \quad t_{50\%} = 19R_{己烷} + 261.$$

2. 催化剂高温稳定性.

用 800—900°C 高温气流冲击催化剂 2 小时, 冲击前后催化剂活性的变化 [如

$$\Delta t_{50\%} = t_{50\%}(\text{冲击前}) - t'_{50\%}(\text{冲击后})]$$

作为高温稳定性指标. 为比较起见, 用其它方法制备了几种催化剂, 在同样条件下进行对比试验. 试验结果列于表 3.

由表 3 可见: (1) 1# 催化剂 (本文推荐者) 的高温稳定性最好. (2) 加入微量铂于钨催化剂有利于提高热稳定性. (3) 不同的载体和制备方法也影响钨催化剂的热稳定性 (请见 2#, 5#).

3. 催化剂的抗毒性能

催化剂活性下降的重要原因之一是遇到毒物. 根据上述处理对象, 把可能遇到的毒物加入混合气 24 小时后再测定其催化活性, 并与毒物加入前和去掉后的活性进行对比. 试验结果列于表 4.

试验结果说明: 空气中的二氧化硫对催化剂活性尚无影响. 环氧乙烷尾气中可能带的二氯乙烷对催化剂低温活性稍有影响, 去掉后活性又恢复, 是暂时中毒物质. 绝缘材料层压制品卧式上胶机尾气可能含的苯酚对催化剂活性有影响, 需提高反应温度, 去掉后活性也自行恢复.

4. 催化剂实验室寿命试验

为考查催化剂长期稳定性能, 在实验室用混合气 A, 模仿实际生产条件 (压力 16.5 公斤/厘米², 温度 650°C, 空速 110,000 小时⁻¹) 连续运转 2,000 小时. 试验结果 (见表 5) 证明: 2,000 小时后的催化剂活性没发生

表 2 空速、浓度对催化剂初活性影响

混合气	空速 $R \times 10^4$ (小时 ⁻¹)	反应物 浓度 $C \times 10^3$ (ppm)	催化剂初活性				未转化的反应 物浓度 (毫克/米 ³)	备 注
			$t_{\text{开始}} (^\circ\text{C})$	$t_{10\%} (^\circ\text{C})$	$t_{90\%} (^\circ\text{C})$	$\eta_{\text{最高}} (\%)$		
B	10,000	8,000	110	168	260	~100	未检出	乙醇在空气中 最高允许浓度 1500 毫克/ 米 ³ GBJ ₃ -73
	15,000		140	180	330	~100	未检出	
	20,000		150	190	400	99.5	82.2	
	30,000		150	207	400	99.3	115.0	
	10,000	10,000	105	137	235	~100	未检出	
		8,000	110	160	252	~100	未检出	
		5,000	120	170	244	~100	未检出	
		2,000	140	195	463	92.5	308	
		1,000	150	195	543	91.9	166	
		500	175	238	达不到	81.5	190	
C	10,000	3,000	270	280	310	~100	未检出	车间空气中溶 剂汽油的最高 允许浓度 300 毫克/米 ³ GBJ ₁ -62 * 现场气 (总 HC) 直接测试
	20,000		300	310	345	~100	未检出	
	25,000		270	308	378	99.9	11.5	
	30,000		300	321	398	98.7	150	
	35,000		300	326	410	98.6	161	
	20,000	3,000	300	307	342	~100	未检出	
		2,000	300	310	346	99.9	7.7	
		1,000	300	323	345	99.8	7.7	
		500	300	329	357	99.7	5.8	
		30	300	358	410	97.6	2.7	
35*	100	135	450	92.0	—	—		

表 3 几种金属载体催化剂的高温稳定性

编号	催 化 剂		高温稳定性(°C)				催化活性测定条件 及备注
	活性组份/载体	制备方法	$\Delta t_{\text{开始}}$	$\Delta t_{10\%}$	$\Delta t_{75\%}$	$\Delta t_{90\%}$	
1	钯铂/Ni ₆₀ Cr ₁₅ , 波纹丝	还原镀		+10		+50	混合气 A: 含乙烯 10,000 ppm, 空速 28,000 小时 ⁻¹ , 800°C 冲击 2 小时。 * 催化剂 2 [#] 含钯 0.9% 1 [#] , 3 [#] , 4 [#] 含 钯 0.8%, 铂 0.1%, 制备法见 [23]
2	钯/Ni ₆₀ Cr ₁₅ , 波纹丝	还原镀*		-25		-80	
3	钯铂/Ni ₆₀ Cr ₁₅ , 波纹丝	单置换镀*		-17		—	
4	钯铂/Ni ₆₀ Cr ₁₅ , 波纹丝	双置换镀*		-85		+40	
1	钯铂/Ni ₆₀ Cr ₁₅ , 波纹丝	还原镀	+10	+13	+50	+85	混合气 B: 含乙醇 8,000 ppm, 空 速 20,000 小时 ⁻¹ , 900°C 冲击 2 小时。 ** 北京绝缘材料厂制。
2	钯/Ni ₆₀ Cr ₁₅ , 波纹丝	还原镀	+10	+10	-35	-40	
5	钯/镍丝蓬体球	浸渍法**	-20	-5	-45	-55	

变化, 催化剂不脆、不裂、不变色, 抗拉强度从 44.5 公斤/平方毫米变为 55.0 公斤/平方毫米, 弯曲试验(硬态 90° 折断次数)仍是 9 次, 说明催化剂的长期稳定性是良好的。

四、催化剂再生

催化剂使用到一定时间, 活性要下降甚

至失效, 其原因多而复杂, 其中永久性中毒, 半融, 活性金属挥发, 机械强度劣化等属于不可逆因素; 暂时性中毒, 沉积种种物质, 则大多是可逆的。由于本催化剂尚未使用失效, 只能在实验室条件下模仿经常可能产生的活性下降因素, 人为地破坏(如用乙烯氧化制环氧乙烷的废催化剂粉末和空气中的灰尘有意

表4 催化剂抗毒情况

混合气	取样时情况	温度 转化率	催化床尾温度						活性评价 条件	备注	
			200	250	300	350	400	450			500
A	加二氯乙烷前		12.0	94.0	95.5	95.7	95.8	6.2	6.9	乙烯浓度 10,000ppm, 空速 110,000 小时 ⁻¹ , 压力 16.5 公斤/厘米 ²	环氧乙烷生产过程 中加二氯乙烷 0.02 ppm
	加 0.09 ppm 二氯乙烷 24 小时后		10.0	93.0	94.8	96.2	97.5	—	—		
	加 0.45 ppm 二氯乙烷 24 小时后		87.0	91.1	93.0	94.4	95.8	6.5	98.0		
	去掉二氯乙烷后		89.4	93.0	95.1	96.0	—	—	—		
A	加二氧化硫前			93.0	96.2	97.0	97.8	98.7	99.0	同上	生产过程加入的 空气中含二氧化 硫不大于 0.2 毫 克/标米 ³
	加 0.8 毫克/标米 ³ 二氧化硫 24 小时后			94.0	97.0	97.6	98.4	99.2	99.6		
	去掉二氧化硫后			96.0	96.2	97.0	97.9	98.5	99.7		
B	加苯酚前		65.0	79.2	87.5	93.5	97.0	98.0	99.7	乙醇浓度 8,000 ppm, 空速 10,000 小时 ⁻¹ , 常压	生产尾气中含酚 量不大于 1,000 毫克/标米 ³
	加 2000 毫克/标米 ³ 苯酚 24 小时后		65.0	74.0	81.5	85.0	86.2	92.0	94.0		
	去掉苯酚后		63.0	79.0	87.5	94.0	97.3	98.2	99.7		

表5 2,000 小时寿命试验前后催化剂活性

取样情况	转化率 (%)	床尾温度 (°C)	床尾温度 (°C)										
			180	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650
新制催化剂			86.6	89.0	91.5	93.5	95.0	96.5	98.5	99.4	99.6	99.7	99.9
用 1,000 小时后*			88.0	91.0	95.5	96.4	97.3	96.9	97.3	99.1	99.4	99.7	99.9
用 1,700 小时后			88.0	90.0	93.5	95.0	95.8	96.0	96.2	97.0	99.2	99.6	99.8
用 2,000 小时后			89.3	91.5	94.0	95.0	95.8	96.4	96.5	96.9	98.0	99.7	99.8
800°C 冲击 2 小时后			89.3	91.6	93.5	95.1	95.8	94.5	96.6	97.8	97.9	99.9	99.9
2 倍气量冲击 2 小时后			88.3	92.0	94.0	95.5	95.7	95.8	96.2	96.9	97.8	99.8	99.9

* 1,000 小时后取出 0.5 克样品作分析。

表6 再生试验

活性下降原因	再生方法	催化剂初活性(°C)		破坏后的催化剂活性(°C)		再生后的催化剂活性(°C)		备注
		t _{50%}	t _{90%}	t _{50%}	t _{90%}	t _{50%}	t _{90%}	
被粉尘污染	用 1% 洗涤剂漂洗并干燥	214	365	260	477	216	360	试验时用混合 气 A, 含乙烯 10,000 ppm, 空速 28,000 小 时 ⁻¹ , 常压下 测活性。
高温干烧	重新在 450°C 氧化气氛中活化	190	420	342	590	190	410	
积炭	500°C 空气流中烧炭 24 小时	290	393	370	560	300	398	
	650°C 空气流中烧炭 2 小时	270	420	290	441	270	421	
活性组份流失	用 1% 洗涤剂漂洗干燥后 按原配方镀液重镀	224	350	432	605	216	350	

涂于本催化剂表面；在不通气流的情况下把催化剂置于 850°C 高温长时间干烧；在缺氧或低于起燃点温度下通混合气造成积炭；有

意刮去活性组份等)催化剂活性,再做探索性再生试验。结果列于表 6。

试验说明: 可逆因素造成的催化剂活性

下降,可针对其原因进行再生。已完全失效的催化剂可重新进行化学还原镀钯铂,热处理后再次使用。

五、结 论

以亚硫酸氢钠作还原剂的化学还原镀法制排气净化催化剂是成功的。

这种新镀液,配方简单;易于镀得所需厚度;载体可以一次获得所需活性组份量;镀液比较稳定,可以重复利用;镀层质量又较牢固和均匀。优于国外文献报导过的制催化剂的还原镀液。

用这种新镀液制得的排气净化催化剂活性优良(反应温度低,净化率高达99.9%甚至SP-2305E型气相色谱仪检不出);热稳定性优良(耐900℃高温,耐650℃长期运转,耐多次升温降温波动);机械强度大(耐磨、耐振、抗大气量冲击,2,000小时后抗拉强度、弯曲试验次数都不变);化学稳定性良好(120型盐雾试验没锈,有抗水汽抗二氧化硫的能力,二氯甲烷等物质对其活性影响不大);制备方法及设备简单易行;催化剂能再生。适于大型企业排气净化,同时回收其能量用于

废热锅炉产生蒸汽或推动废气透平去发电。技术上、经济上都是合理可行的。

参 考 文 献

- [1] 田川太, *PPM*, 8(5), 21—31(1977).
- [2] 《电线电缆》增刊(1976), 上海电缆研究所出版。
- [3] 中岛和男, *空气清净(日)*, 9(3), 13—20(1971).
- [4] 津田光茂、船越俊夫等, *三菱重工技报*, 10(5), 691—696, (1973).
- [5] Pratt, A. S. et Cairns, J. A., *Platinum Metals Rev.*, 21(3), 74—83 (1977).
- [6] US. 3,887,740.
- [7] J. 76—023475, J. 76—048473.
- [8] GB. 1469527.
- [9] J. 79—9147.
- [10] US. 3,867,313. US. 4,021,372.
- [11] GB. 775550, GB. 775549.
- [12] J. 昭 52—111485.
- [13] US. 4,062,807, US. 3,920,583.
- [14] DT. 2539763.
- [15] J. 昭 49—65984, J. 76—47157, J. 78—5278.
- [16] DT. 2436700.
- [17] J. 昭 49—065984, J. 昭 49—094590, J. 昭 51—022695, J. 昭 51—031694.
- [18] Знаменский, Ю. Д., Балабанов, В. П., *Химическая Промышленность* 7, 23—25, (1976).
- [19] US. 3,969,480, US. 4,006,105.
- [20] GB. 1,388,284, GB. 1449224.
- [21] 古尾谷逸生, *表面* 15(4), 218—225(1977).
- [22] DT. 2226551.

汞对几种作物的影响

中国科学院植物研究所生态室环境保护组

本文研究含汞废水灌溉农田后,汞对作物生长发育的影响及其在作物、土壤中的分布和积累。

一、材料和方法

我们在含汞废水灌溉的农田,调查研究灌溉后的作物生长发育状况,并定期定点采集土壤、作物样品进行分析。同时,配合田间的研究,三年来采用不同浓度的氯化汞溶液

对小麦、水稻进行了土培、水培试验和几种蔬菜的土培试验,以及施加硫化钠和有机肥对植物吸收积累汞能力影响的栽培试验。

(一) 土培

1. 用面积0.66平方米的水泥池,种植小麦、水稻。土壤为砂壤土,土层深60厘米,从幼苗期开始灌溉不同浓度的氯化汞溶液。1976年总灌溉量小麦为410升,水稻为350升;1977年小麦为320—360升,水稻为320升。