高效消氢催化剂的研制

王 延 过中儒 徐瑞美 李翠珍
李胜利 马 军 许红兵 谭淑凤
(中国科学院兰州化学物理研究所)

由于氢气易燃易爆，在开放环境和密闭环境中，氢气的消除对于保证人员和设备的安全，便成为重要的课题．通过催化作用进行的氢-氧反应有两类[1]．近年来，太原煤化所发表的钯-碳纤维催化剂[2]，用于脱除氢气中的微量氧，属于过量氢下的氢氧反应．本消氢反应则属于过量氧下的氢氧反应，这方面的研究还不多．国外曾经使用的 CQ-1 型消氢催化剂，存在钯含量高、消氢能力低、反应温度高等缺点．针对这些问题，我们研制成功了一种新的含贵金属量低、消氢能力高，稳定性较好的消氢催化剂．

实 验 方 法

通常消氢催化剂以算盘珠形状串成盘放在消氢器内，挂在室内或密封环境中使用．依靠气体的扩散，使含氢空气经过消氢催化剂，进行氢氧催化反应，从而达到消除环境中氢气的目的．

一、催化剂

我们把 Al_2O_3 粉在适当的条件下压制成算盘珠状，然后浸上一定量的贵金属，经过烘干、焙烧、还原等步骤，制得特定结构的催化剂．

二、反应装置及操作步骤

反应罐是一个容积为一立方米的卧式密封罐，装置流程如图 1 所示．罐的顶部有一水封盖 (10)，盖下装有挂消氢盘和测温热电偶的支架 (14)，盖旁有一循环取样口 (16)，罐的左下方有两个进气口：氢气进口 (15) 和循环气进口 (17)．

操作步骤如下：将 56 粒待评价的催化剂经称重后分四行穿入催化剂盘，挂在支架上，盖好水封盖．打开氢气钢瓶 (1)，氢气用针形阀 (3) 调节到适当流速，通过流量表 (5) 进行计量后进入反应罐内．在罐内，氢气与空气混合后，依靠扩散作用通过催化剂盘，在催化剂表面上迅速发生氢-氧反应而进行催

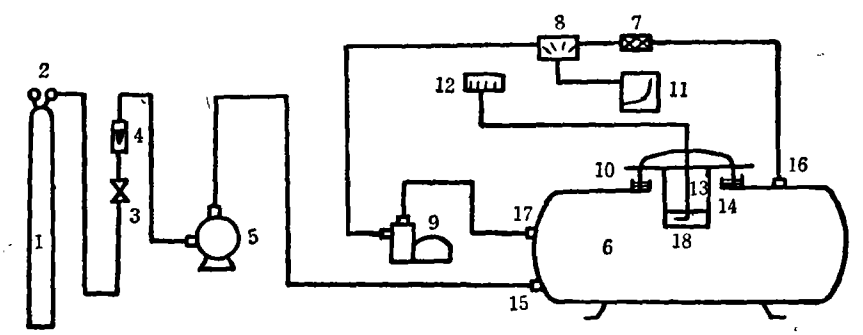

图 1 反应装置流程示意图

1. 氢气钢瓶 2. 减压阀 3. 针形阀 4. 流速计 5. 流量表 6. 反应罐 7. 干燥管 8. 测氢仪 9. 循环泵 10. 水封盖 11. 记录仪 12. 测温仪 13. 热电对 14. 支架 15. 氢气进口 16. 取样口 17. 循环气进口 18. 催化剂盘

化消氢．调节氢气流速，使罐内氢气浓度保持为定值（误差为 ±0.05%H_2），罐内气体的压力接近常压，控制在 15±5 毫米水柱．样品气由取样口（16）通过测氢仪（8）连续不断测出所含的氢气浓度．同时用记录仪（11）记下氢气浓度曲线．样品气在循环泵（9）作用下，再次进入反应罐．循环泵的抽气速度为 3 立升/分．如此循环操作，直至一次评价结束．

三、氢气浓度的分析方法

反应罐内的氢气浓度由 RD-2059 测氢仪分析．该仪器根据氢气和空气的热导率不同的性质，采用热导池进行检测．为使分析结果能够及时被记录下来，我们又在测氢仪上并联了一台毫伏记录仪．同时，我们又以 GDX-105 为固定相的色谱法对测氢仪刻度进行了校正．

四、消氢能力的测定

把一小盘催化剂挂在反应装置中，控制进氢量，并使反应罐中气体不断循环，保持反应罐中氢浓度为一定值．计算反应 1 小时内的进氢体积（S· T· P）即为催化剂的消氢能力．计算方法有三种：1. 每小盘催化剂单位时间内的消氢能力：升 H_2/盘·小时；2. 单位重量催化剂单位时间内的消氢能力：升 H_2/克催化剂·小时；3. 单位重量贵金属单位时间内的消氢能力：升 H_2/克贵金属·小时．

实验结果和讨论

一、催化剂表面分析

我们对 LH-1 型和 CQ-1 型催化剂进行了表面物性测试，其结果如表 1 所示．

催化剂表面分析结果表明 LH-1 型催化剂的总表面积要比 CQ-1 型催化剂大 32 倍，且分散度要好．我们认为 H_2—O_2 催化反应起控制作用的是外扩散步骤，H_2—O_2 反应是在催化剂的表层进行的．由表 1 看出，虽然 LH-1型催化剂含贵金属组份仅是 CQ-1型催化剂的 1/5，但是其表面金属浓度却比 CQ-1 型催化剂高一倍，催化剂表层贵金属浓度和金属分散度的增高，使得表层金属表面积增大，从而使得 LH-1 型催化剂比 CQ-1 型催化剂具有较高的消氢能力．

二、消氢能力试验

消氢反应是在 $1M^3$ 装置中常温起动、不

表 1　LH-1 型和 CQ-1 型催化剂表面分析

编　号	贵金属相对含量	表面贵金属浓度[a] (at%)	S_{BET}^{b} (M^2/gcat)	$\frac{H^c}{M}$	S_M^c (M^2/gM)	$\bar{d}^c$ (Å)
LH-1	0.2	0.8	144	0.10	44.4	74
CQ-1	1.0	0.4	4.5	0.07	33.3	133

a. 采用 PHI-550 多功能电子能谱仪，为 XPS 分析结果；b. 简易 BET 法测定结果；c. 脉冲 H_2—O_2 滴定法测定结果．

表 2　LH-1 型催化剂与 CQ-1 型催化剂消氢能力比较

编　号	贵金属量		催化剂重量 (克/盘)	消氢能力 (S· T· P)		
	相对含贵金属量	相对贵金属用量		(升H_2/盘·小时)	(升H_2/克催化剂·小时)	(升H_2/克贵金属·小时)
LH-1a	0.2	0.1	12.0	33.7	2.80	560
LH-1b	0.2	0.1	12.4	34.3	2.76	552
LH-1c	0.2	0.1	11.1	32.0	2.88	577
CQ-1	1.0	1.0	28.2	29.0	1.03	41.2

表 3 氢浓度与消氢能力之关系

编 号	氢浓度 (%)	催化剂重量 (克/盘)	消氢能力 (S·T·P)		
			(升 H_2/盘·小时)	(升 H_2/克催化剂·小时)	(升 H_2/克贵金属·小时)
LH-1a	1.0	12.4	7.17	0.578	116
LH-1b		12.2	7.59	0.622	124
LH-1c		11.1	7.55	0.680	137
CQ-1		28.3	7.03	0.248	9.93
LH-1a	2.5	12.4	18.1	1.46	293
LH-1b		12.2	19.4	1.59	318
LH-1c		11.1	20.6	1.86	318
CQ-1		28.3	16.3	0.576	23.0

外供热的条件下进行的. 控制气体浓度为 3.8%H_2-96.2% 空气. 新研制的三组催化剂 LH-1a、LH-1b、LH-1c 和 CQ-1 型催化剂消氢能力的比较见表 2.

由上表可见，LH-1 型催化剂的含贵金属量仅为 CQ-1型催化剂含贵金属量的20%，这就大大减少了贵金属的用量. 对于相同粒数的催化剂，LH-1 型催化剂的重量约是 CQ-1 型催化剂重量的 50%. 因此，对于每盘催化剂来说，LH-1 型催化剂所需的贵金属用量仅为 CQ-1 型催化剂的 10% 左右. 在单位时间内，以单位重量催化剂计算其消氢能力，前者约为后者的 2—2.5 倍；以单位重量贵金属计算其消氢能力，则前者约为后者的 10—12 倍. 这就表明新研制的 LH-1 型催化剂比 CQ-1 型催化剂具有高得多的消氢能力.

三、氢浓度试验

为了考察在不外供热条件下，常温起动时氢气浓度对消氢能力的影响，我们进行了氢浓度试验，其结果列于表 3. 可以看出，随着氢气浓度的增加，催化剂的消氢能力亦增加. 在氢浓度为 1.0—3.8% 之间时，催化剂的消氢能力与氢浓度基本上保持线性关系.

我们用热电偶测量催化反应的温度. 开始进氢后，催化反应的温度渐渐升高，以后即趋平稳，有一条比较光滑的升温曲线. 反应罐中氢气的浓度不同，其升温曲线亦不同

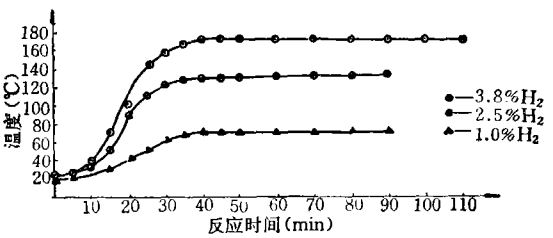

图 2 不同氢浓度气体的升温曲线

(图 2).

由于发生在催化剂表面的氢氧反应是一个强放热反应，反应生成的热量依赖于反应掉的氢气量.由图 2 可看出，随着氢气浓度的增加，反应消除掉的氢气量亦增加，因而催化反应的温度增加. 在氢浓度为 1.0%、2.5% 和 3.8% 时，达到稳定反应时的温度分别为 72—78℃、128—132℃ 和 172—176℃，而达到稳定反应时的时间大致都为 30—40 分钟. 说明氢气浓度在 1.0—3.8% 之间，甚至氢浓度更低时，都可以在不外供热的条件下进行催化消氢.

四、加速水中毒试验

加速水中毒试验是将 LH-1 或 CQ-1 型催化剂快速浸入蒸馏水中一秒钟，然后将催化剂取出后立即装入反应罐内，在不外加热的条件下常温起动并测定其消氢能力，结果如表 4 所示.

由表 4 可见，LH-1 的吸水率虽然高达

表 4　两种消氢催化剂的浸水试验*

催化剂编号	催化剂重量（克/盘）	吸水量（克/盘）	吸水率（重%）	消氢能力
LH-1	12.2	5.50	45.0	未降
CQ-1	28.4	3.80	13.4	未降

* 试验所用原料气为 3.8H_2—96.2% 空气

45.0%，其消氢能力仍未降低.

五、中毒试验

在使用消氢器的环境中，有时存在氯化氢、二氧化硫和乙醇胺等有毒物质，不仅对人体有害，并且对催化剂也常常是有毒的. 为了考察 LH-1 型催化剂对上述物质的抗毒能力，我们进行了中毒试验.

中毒试验是在 20 立升圆底烧瓶内进行的. 把一颗珠状催化剂挂入烧瓶内，将氯化氢、二氧化硫、乙醇胺气体根据需要分别注入瓶内，以配成一定浓度的毒物环境，置于瓶内的催化剂就在一定浓度的毒物气氛中被“中毒”. 待达到一定的“中毒”时间后，再向烧瓶内迅速注入一定量的氢气，使瓶中氢浓度达到 3.8%，同时记录瓶内的压力，此时即开始消氢反应. 反应 2 小时后，再记录瓶内的压力. 由开始的和反应 2 小时后的压力的变化即可算出 2 小时内催化剂所消除的氢气量，用以计算催化剂的消氢能力.

本实验中，氯化氢、二氧化硫和乙醇胺气体的浓度均采用化学方法进行分析，定量计算后配入烧瓶，实验结果见表 5.

表 5　LH-1 型催化剂的中毒试验

中毒条件			消氢能力（毫升H_2/克催化剂 · 小时）（S·T·P）	
毒物	毒物浓度（ppm）	中毒时间（hr）	LH-1	CQ-1
HCl	0 261	0 14	754 762	338 353
SO_2	0 50	0 15	650 615	208 193
C_2H_7ON	0 250	0 14	582 586	372 374

表 5 说明新研制的 LH-1 型催化剂具有一定的抗毒能力，可以满足使用要求.

表 6　LH-1 型和 CQ-1 型催化剂的储存试验

催化剂编号	累计储存时间（hr）	消氢能力（S·T·P）（升H_2/盘 · 小时）
LH-1	0	33.7
	347.0	30.9
	944.5	33.2
	1644.5	33.0
	2718.5	31.9
CQ-1	0	30.1
	315.5	28.5
	995.5	31.6
	1659.5	31.0
	2535.0	30.9

六、储存试验

铂钯类贵金属催化剂在使用过程中常因少量水蒸汽的存在而活性下降，甚至失活[3]. 为了考验 LH-1 型催化剂的抗湿性，我们在温度为 35±1℃，相对湿度 82—93% 的条件下，在恒温恒湿箱内进行了 LH-1 和 CQ-1 催化剂的储存试验（表 6）.

从表 6 可见，新研制的 LH-1 型消氢催化剂和 CQ-1 相似，经连续储存 1000 小时，累计储存 2500 小时，其消氢能力基本不变，说明该催化剂具有较好的抗潮湿性能.

表 7　LH-1 型催化剂500小时连续消氢试验*

反应时间（小时）	H_2 转化率（H_2%）
1—50	99.7
51—100	99.5
101—150	99.5
151—200	99.6
201—250	99.3
251—300	99.6
301—350	99.6
351—400	99.6
401—450	99.5
451—500	99.7

* 试验用的原料气为 3.8H_2—96.2%空气，进气量约为 1.6×10^4 毫升/克催化剂 · 小时，床层温度 80℃ 左右.

表 8 模试中 LH-1 型催化剂与 CQ-1 型催化剂消氢能力的比较

编 号	催化剂重量（克/盘）	氢气浓度为 2.5% 的相对消氢能力(S·T·P)			氢气浓度为 4.0% 的相对消氢能力(S· T· P)		
		(升 H_2/盘·小时)	(升 H_2/克催化剂·小时)	(升 H_2/克贵金属·小时)	(升 H_2/盘·小时)	(升 H_2/克催化剂·小时)	(升 H_2/克贵金属·小时)
CQ-1	42	1.00	1.00	1.0	1.00	1.00	1.0
LH-1a	20	1.22	2.58	12.9	1.13	2.40	12.0
LH-1b	211.	1.11	2.24	11.2	1.14	2.30	11.6
LH-1c	201.	1.06	2.24	11.2	1.12	2.38	11.9

七、催化剂的稳定性

为了考察 LH-1 型催化剂连续消氢的性能，我们又在管式反应器中对 LH-1 型催化剂进行了 500 小时的连续消氢试验，其结果见表 7.

通过以上加速水中毒试验、加速 HCl、SO_2、C_2H_7ON 中毒试验、高温高湿储存试验以及 500 小时连续消氢试验，表明 LH-1 型消氢催化剂的抗水性、抗潮性、抗 HCl、SO_2、C_2H_7ON 中毒性能和长期连续消氢性能都是良好的，从而可以预期该催化剂具有良好的稳定性.

八、模拟放大试验

在上述实验室工作的基础上，我们在四川仪表九厂的 7 立方米模拟装置上进行了放大试验，其结果列于表 8.

由表 8 看出，在单位时间内以每盘催化剂计，LH-1 型催化剂比 CQ-1 型催化剂的消氢能力高出约 10%；以单位重量催化剂计，前者的消氢能力约为后者的 2—2.5 倍；以单位重量贵金属计，则前者的消氢能力约为后者的 10—12 倍. 这一结果和在 1 立方米的模拟装置中所取得的结果是一致的.

结 论

新研制的 LH-1 型催化剂的含贵金属量仅为 CQ-1 型催化剂含贵金属量的 20%. 若以每盘催化剂的实际贵金属用量计，前者仅为后者的 10% 左右，这就大大节约了贵金属的用量. 因此，采用 LH-1 型催化剂消氢具有明显的经济效果.

小试和模拟试验的结果都表明，LH-1 型催化剂的消氢能力与 CQ-1 型催化剂的消氢能力相比，在单位时间内以每盘催化剂计，前者的消氢能力高出后者约 10%；以单位重量催化剂计，前者的消氢能力约为后者的 2—2.5 倍；以单位重量贵金属计，前者的消氢能力约为后者的 10—12 倍.

试验还表明，新研制的 LH-1 型催化剂具有良好的抗水性、抗氯化氢、二氧化硫、乙醇胺中毒性能和长期连续消氢性能，从而表明该催化剂具有良好的稳定性和使用寿命.

参 考 文 献

[1] Hanson, F. V. and M.Boudart, *J. Catal.*, **53**,56–67(1978).

[2] 杨学仁 梁树保 彭少逸，催化学报，**1**(2),81(1980).

[3] Боресков, Г. К., М. Г. Слинько и В. С. Чесалова, *Ж. Ф. Х.*, **30**(12), 2789(1956).