

金属氧化物催化剂上吡啶催化燃烧*

罗孟飞 钟依均** 陈敏 朱波 袁贤鑫

(杭州大学催化研究所, 杭州 310028)

摘要 为了研究催化燃烧法净化挥发性有机污染物的可能性, 考察了金属氧化物催化剂上吡啶的氧化活性及氧化过程 NO_x 控制能力. 吡啶氧化产物 NO_x 随反应温度升高呈现极大值. 催化剂的氧化活性与 NO_x 控制能力呈正比关系. Ag-Mn 和 Ag-Co 双金属氧化物催化剂的氧化活性和 NO_x 控制能力高于单组分催化剂. 初步探讨了吡啶氧化反应机理.

关键词 吡啶催化氧化, 金属氧化物催化剂, NO_x 控制.

用催化燃烧法净化挥发性有机污染物 (VOCs) 可获得良好的效果. 这方面已有实用催化剂的报道^[1], 但有关理论研究尚不多见. 在含氮有机物中, 吡啶的化学性质相对比较稳定, 是嗅觉阈值很低的恶臭物质, 具有一定代表性. 因此, 本研究以吡啶氧化为探针反应, 考察了吡啶在金属氧化物催化剂上的氧化活性和 NO_x 生成规律.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

以 20—40 目的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体 ($S_m = 230 \text{ m}^2/\text{g}$), 按 100 g Al_2O_3 负载 0.27 mol 金属氧化物称取相应的硝酸盐. 加适量水溶解并调整到 Al_2O_3 的吸水值, 进行等量浸渍吸附, 最后于 500°C 空气气氛中活化 2 h. 双组分催化剂的总负载量与单组分相同.

1.2 实验装置及分析

实验装置参见文献^[1]. 反应管内径为 6 mm 的石英管, 催化剂装量 0.5 ml, 空速 20000 h^{-1} , 以空气中浓度为 500×10^{-6} 的吡啶为反应气. 吡啶采用 SQ-204 型气相色谱仪分析. NO_x 用盐酸萘乙二胺比色测定. NO_x 生成率按下式计算:

$$\text{NO}_x \text{ 生成率} = \frac{\text{NO}_x \text{ 实测值}}{\text{NO}_x \text{ 理论值}} \times 100\%$$

2 几个概念

图 1 是典型的吡啶氧化转化率和 NO_x 生成率与反应温度的关系. 随着反应温度升高, 吡啶开始氧化, 转化率随反应温度升高而提高, 最后全部氧化成 CO_2 、 H_2O 、 NO_x 和 N_2 . 随着反应温度进一步提高, NO_x 生成率升高, 经极大值后下降.

(1) T_{98} T_{98} 表示吡啶转化率大于 98% 的最低反应温度, T_{98} 越低催化剂的氧化活性越高.

(2) T_{NO_x} 用 T_{NO_x} 表示 NO_x 生成率 $\leq 5\%$ 的

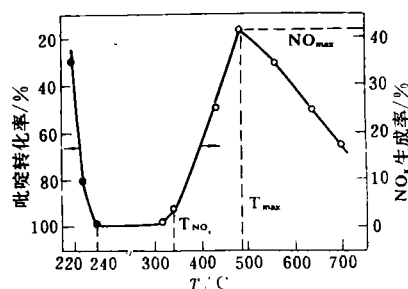


图 1 吡啶转化率、 NO_x 生成率与反应温度的关系 (催化剂: $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

* 国家自然科学基金项目, 曾获浙江省教委科技进步二等奖

** 浙江师范大学化学系

收稿日期: 1995-10-10

最高反应温度。

(3) $\Delta T = T_{\text{NO}_x} - T_{98}$ ，反映了吡啶氧化过程 NO_x 的控制能力。 ΔT 越大表示催化剂的 NO_x 控制能力越强。

(4) T_{max} 和 NO_{max} 图 1 中 NO_x 最大生成率用 NO_{max} 表示， NO_x 最大生成率所对应的反应温度用 T_{max} 表示。

本文称 T_{98} 、 T_{NO_x} 、 ΔT 和 T_{max} 为特性温度。

3 结果与讨论

3.1 单组分氧化物催化剂上吡啶的氧化

表 1 是吡啶在金属氧化物催化剂上氧化的特性温度和 NO_{max} 。由表 1 可见，催化剂的氧化活性 (T_{98}) 和 NO_x 控制能力的顺序均为： $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。一般认为随着反应温度提高，催化剂氧化活性提高， NO_x 浓度应该是不断上升，但有趣的是 NO_x 生成率随反应温度升高有一极大值，这一现象在 3.4 节中详细讨论。 NO_x 最大生成率 (NO_{max}) 随催化剂不同而不同。

表 1 吡啶氧化的特性温度/℃ 和 $\text{NO}_{\text{max}}/\%$

催化剂	T_{98}	T_{NO_x}	ΔT	T_{max}	NO_{max}
Ag/ Al_2O_3	240	330	90	490	44
Cu/ Al_2O_3	290	330	40	440	39
Mn/ Al_2O_3	300	320	20	460	51
Cr/ Al_2O_3	320	340	20	480	28
Fe/ Al_2O_3	340	360	20	500	22
Co/ Al_2O_3	340	350	10	440	40
Ni/ Al_2O_3	380	390	10	460	35
V/ Al_2O_3	400	400	0	500	42
Ce/ Al_2O_3	430	430	0	480	18

3.2 双组分氧化物催化剂上吡啶的氧化活性和 NO_x 控制能力

双组分氧化物催化剂上吡啶的氧化活性 (T_{98}) 和 NO_x 控制能力 (ΔT) 如表 2 所示。由表 2 可见， $\text{Ag-Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4 : 1) 和 $\text{Ag-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4 : 1) 催化剂的氧化活性和 NO_x 控制能力均高于单组分 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂，其他比例的双组分催化剂的催化活性不及单组分 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂，可见适量的 Mn 或 Co 对 Ag 具有促进作用。由

于活性组分总负载量不变，催化剂中 Mn 或 Co 含量增加的同时，Ag 含量减少。因此，当催化剂中活性相对较高的 Ag 负载量减少对活性带

表 2 吡啶氧化活性和 NO_x 控制能力

催化剂 ¹⁾	$T_{98}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{NO}_x}/^\circ\text{C}$	ΔT
Ag/ Al_2O_3	240	330	90
Ag-Mn/ Al_2O_3 (4 : 1)	220	340	120
Ag-Mn/ Al_2O_3 (2 : 1)	240	320	80
Ag-Mn/ Al_2O_3 (1 : 1)	260	320	60
Ag-Mn/ Al_2O_3 (1 : 2)	270	310	40
Ag-Mn/ Al_2O_3 (1 : 4)	290	310	20
Mn/ Al_2O_3	300	320	20
Ag-Co/ Al_2O_3 (4 : 1)	210	350	140
Ag-Co/ Al_2O_3 (2 : 1)	260	320	60
Ag-Co/ Al_2O_3 (1 : 1)	280	310	30
Ag-Co/ Al_2O_3 (1 : 2)	290	310	20
Ag-Co/ Al_2O_3 (1 : 4)	300	310	10
Co/ Al_2O_3	340	350	10

1) 括号内为 Ag : Mn 或 Ag : Co 的摩尔比

来的损失不能弥补 Mn 或 Co 的促进作用时，催化剂的宏观活性就下降。

3.3 催化剂氧化活性与 NO_x 控制能力的关系

从表 1 不难看出，催化剂的 NO_x 控制能力与氧化活性呈正比关系。图 2 是表 1、表 2 中 T_{98} 与 ΔT 的关系图。由图 2 可见，随着 T_{98} 温度的下降， ΔT 升高，即随着催化剂氧化活性提高， NO_x 控制能力也随之提高。

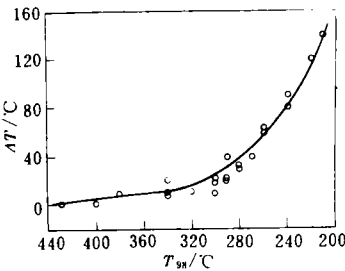


图 2 吡啶氧化的 T_{98} 与 ΔT 关系

3.4 吡啶氧化机理初探

实验中发现 NO_x 生成率随反应温度升高均出现极大值。B. Wenman 把 700℃ 时 HCN 氧化反应 NO 浓度出现极大值归因于反应温度 $> 700^\circ\text{C}$ 时 NO 与原始反应物 (HCN) 反应生成了 (下转第 56 页)

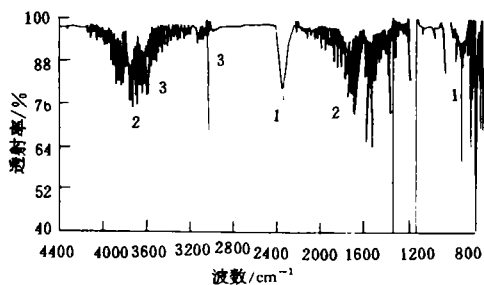


图4 HCFC-22+H₂O₂+O₂光照3.5 h产物的红外光谱
1. CO₂ 2. COF₂ 3. HCl

HCFC-22+H₂O₂+O₂体系中,加入的H₂O₂是80 μl,而在HCFC-22+H₂O₂体系中仅有50 μl的H₂O₂,由于H₂O₂中含有70%的H₂O,过量的H₂O能将COF₂水解完全。

从反应机理可以看出,产物中应有HF,但在4141 cm⁻¹的HF吸收位置上没有明显的吸收峰,这是因为光解反应池是玻璃做的,生成的HF很快与SiO₂起反应,所以并没有明显的HF吸收峰。但在整个大气中,由于HCFC-22放出,将引起HF增加,根据Francisco的看法,COF₂+H₂O₂的反应是慢反应^[7],并不是HF主

要源,不致于对HCFC-22的使用有较大的影响。

3 结论

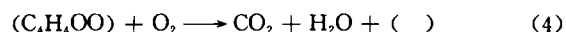
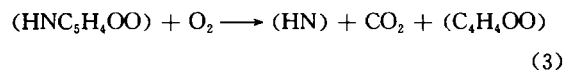
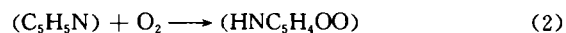
H₂O₂在253.7 nm波长的紫外线作用下产生OH自由基,这OH自由基能抽取CHF₂Cl中的氢,发生氧化反应。对HCFC-22+H₂O₂体系,其反应产物为COF₂、CO₂、HF和HCl;对HCFC-22+H₂O₂+O₂体系,其反应产物为CO₂、H₂O、HF和HCl。氧存在能加速HCFC-22与OH自由基的反应。

用OH自由基引发光氧化HCFC-22生成COF₂,若体系中有H₂O存在或生成,这个COF₂能水解成CO₂和HF。

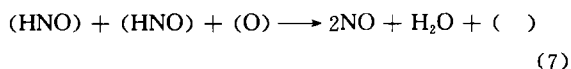
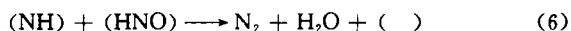
参 考 文 献

- 1 John J O, James B B et al. J. Geophysical Res., 1991, 96 (D3): 5013
- 2 Rowland F S. AMRIO. 1990, 19(6-7): 281
- 3 Renzhang Liu, Hui Re Kurylo. J. Phys. Chem., 1990(94): 3247
- 4 Mu Yujing, Yang Wenxiang et al. J. Environ. Sci., 1993, 5(4): 481
- 5 钟晋贤, 杨文襄等. 环境科学, 1994, 15(5): 27
- 6 Volman D H. In Advances in Photochemistry, Vol. 1 New York: Interscience, 1963: 43
- 7 Francisco J S. J. Atmos. Chem., 1993, 13: 285

(上接第53页) N₂^[2]. 在氧化物催化剂上吡啶氧化可能按如下机理进行^[2]:



吸附在催化剂表面的(NH)进一步氧化生成N₂和NO_x



这里括号代表催化剂表面吸附位。笔者认为吡啶氧化过程NO_x生成率大小主要取决于反应

(6)、(7)、(8)的相对速率。随着反应温度升高,由于反应(7)相对速率的提高使得NO_x生成率提高,反应(8)的相对速率提高可能是NO_x出现最大值的原因。

4 结论

(1) 吡啶氧化过程产物中NO_x随反应温度升高呈现极大值,催化剂的氧化活性与NO_x控制能力大小顺序均为: Ag/Al₂O₃>Cu/Al₂O₃>Mn/Al₂O₃>Cr/Al₂O₃>Fe/Al₂O₃≈Co/Al₂O₃>Ni/Al₂O₃>V/Al₂O₃>Ce/Al₂O₃。

(2) 双组分Ag-Mn/Al₂O₃(4:1)和Ag-Co/Al₂O₃(4:1)催化剂的氧化活性和NO_x控制能力均高于单组分Ag/Al₂O₃催化剂。

参 考 文 献

- 1 袁贤鑫, 罗孟飞, 陈 敏等. 环境科学, 1992, 13(1): 58
- 2 Ismagiov Z R, Kerzhentsev M A. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1990, 32: 51

their composition and concentration. The experimental results showed that the concentration of volatile organic acids increased after the thermophilic digestion of the mixed substrates and decreased greatly after their further digestion in the second mesophilic digester, which were averagely 3346—5529 mg/L and 43—433 mg/L, respectively. Acetic acid, propionic acid, butyric acid and valeric acid are the main acids in the mixed substrates and in the effluent of thermophilic digester.

Key words: thermophilic/mesophilic, anaerobic digestion, organic acids.

Study on the Effect of Tourism on the Ecological Environment of Mountain Emei and Protective Strategies.

Jiang Wenju et al. (Dept. of Environ. Sci. and Eng., Sichuan Union Univ., Chendu 610065); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17** (3), 1996, pp. 48—51

With development of tourism and increase of visitors, the ecological environment of Mt. Emei has been seriously damaged. SO_2 concentrations in the atmosphere in some places have exceeded the national standard and NO_x concentrations are increasing gradually. The acidization of rain, fog and soil are getting more serious. *Abies fabri*, main scenic forest at high altitudes, have also been on the way to decline. The damaged extent at tourist spots is obviously higher than that in other places. In this paper, the policy of protection prior to development was proposed, with strategies of increasing capacity of tourism, rationally dispersing tourists, advocating electricity in replacement of coal, concentratedly disposing sewage and solid wastes, devoting major efforts to plant vegetation, controlling residential population and emphasizing consciousness of environmental protection.

Key words: Mountain Emei, tourism, ecological environment, protective strategy.

Catalytic Combustion of Pyridine Over Metal Oxides Catalysts.

Luo Mengfei et al. (Institute of Catalysis, Hangzhou University, Hangzhou 310028); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(3), 1996, pp. 52—53

The Oxidation activity of pyridine and NO_x control in pyridine oxidation over metal oxides catalyst were studied. As the temperature increased, the content of nitrogen oxide generated by pyridine oxidation went through a maximum value.

Oxidation activity of catalysts was found to be in direct proportion to their NO_x control ability. Ag-Mn and Ag-Co bi-metal oxides catalysts exhibit higher activity and NO_x control ability than the individual composition catalyst. The oxidation mechanism of pyridine was discussed.

Key words: pyridine catalytic oxidation, metal oxide catalyst, NO_x control.

The Photolysis Character of HCFC-22 in Presence of Hydrogen Peroxide.

Zhong Jinxian et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085), Chen Dazhou (Chinese Center for Certified Reference Materials, Beijing 100013); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(3), 1996, pp. 54—56

Under simulated atmospheric condition, the HCFC-22 + H_2O_2 in the presence or absence of oxygen was irradiated by low pressure mercury lamp and the products of photolysis were determined by a Fourier Transform Infrared Spectroscopy with a 20 m long path cell. The products are COF_2 , CO_2 , HF and HCl for HCFC-22 + H_2O_2 system, CO_2 , H_2O , HF and HCl for HCFC-22 + $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ system. Based on these results, the mechanisms of photolysis were suggested.

Key words: photooxidation, HCFC-22, H_2O_2 .

Study on the Catalytic Removal of Phenols from Aqueous Solution by Immobilized Enzyme.

Hu Longxing (Dept. of Chem. & Chem. Eng., Shanghai University, Shanghai 200072); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(3), 1996, pp. 57—60

The removal of phenols from aqueous solution by immobilized enzyme catalytic oxidation was studied. The immobilized enzyme was prepared by containing horseradish peroxidase with calcium alginate gel, and hydrogen peroxide was used as oxidizing agent. For 100 ml phenol or o-aminophenol aqueous solution containing 100 mg/L phenol, under the following appropriate conditions: 3% sodium alginate solution 30 ml, gel particle diameter 1 mm, immobilization time 1 h, containing amount of enzyme 50 u, reaction time 1h, pH 6 and hydrogen peroxide dose 2 mmol, the removal rates of phenol and o-aminophenol exceeded 80% and 70% respectively. There was synergistic effect between various phenols in the treatment of mixed phenol aqueous solution. The treatment result after mixing dif-