

钯催化剂性能及其对燃煤烟气中多环芳烃的催化净化

叶 华

(国家质量技术监督局标准物质研究中心, 北京 100013, E-mail: thorchem. @ solaris. bjpu. edu. cn)

周志刚

郑大威 郑菁英 戴乾圆

(北京大学环境科学中心, 北京 100871)

(北京工业大学化学与环境工程学系, 北京 100022)

摘要 考察 2 种制备方法所制备的系列负载 Pd 催化剂经不同的灼烧温度处理后, 催化芳烃燃烧的活性。结果表明, 方法 2 制备的催化剂经 900℃ 灼烧处理后其催化活性较好, 活性组分 Pd 含量为 0.2% (Wt) 的催化剂的起燃温度和完全燃烧温度分别为 220℃ 和 240℃。但经 800℃ 灼烧处理后催化剂明显失活。对催化剂进行了 XRD 分析, 以考察各催化剂的表面物相特征。并进行了实际燃煤烟气中的多环芳烃催化治理实验。结果表明, 以优化方法制备的活性组分 Pd 含量为 0.10% 和 0.15% 的催化剂均能有效地净化烟气中的 PAHs, 多种 PAHs 的净化率达到 99.9% 以上。

关键词 负载型钯催化剂, 催化剂活性, 催化剂制备, 催化净化, 多环芳烃。

Performance and Application of Supported Palladium Catalysts to Eliminate PAHs in Waste Gas of Burning Coal

Ye Hua

(The Nation. Res. Cent. for Certif. Refer. Mater., SB & TS, Beijing 100013, China E-mail: thorchem. @solars. bjpu. edu. cn)

Zhou Zhigang

Zheng Dawei Zheng Jingying Dai Qianhuan

(Center of Env. Sci., Peking Univ., Beijing 100871)

(Chem. & Env. Eng. Dept. Beijing Polytech. Univ., Beijing 100022)

Abstract The activity of a series of palladium supported by Fe-Cr-Al alloy prepared by two methods after burned at different temperature was studied. The results show that the best catalyst in study can be prepared by two method and burned at 900℃ with 220℃ conversion temperature and 240℃ total combustion temperature. It was found that all the catalysts lose the activity after burned at 800℃. The composition feature of catalysts surface was examed with the XRD analysis. In the catalytic experiment of normal waste gas from burning coal, the testing catalysts have excellent catalytic property with the 99.9% of elimination for many PAHs.

Keywords supported palladium catalyst, catalyst preparation, catalytic activity, catalytic elimination, PAHs.

燃料的不完全燃烧是大气中多环芳烃 (PAHs) 的重要来源。如北京市大气中强致癌的苯并[a]芘 (B[a]P) 在采暖期超标 3~4 倍^[1,2]。由于此类污染物性能较稳定, 在烟道气中含量低, 难以通过常规方法予以消除。催化完全氧化烟道气中 PAHs 的方法, 显示出良好的前景^[3,4]。本实验室以含稀土的 Fe-Cr-Al 合金网为载体, 以化学镀和凝胶度相结合的方法制备的钯催化剂表现出良好的芳烃完全氧化活性^[5]。

1 实验

1.1 催化剂的制备^[5]

方法 1: 将经表面处理过的载体放入适量的钯络合物溶胶液中, 溶液的 pH 值控制在 11~12, 沉积时间为 3h, 恒温温度为 50℃。

方法 2: 先用化学还原镀法使少量 Pd 浸渍在载体表面, 达到较均匀分散度, 然后放入适

量的溶胶混合溶液中, 制备条件同方法 1.

1.2 催化剂的活性评价

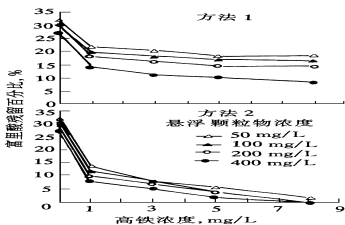
在本催化芳烃化合物燃烧实验中, 采用苯作催化燃烧的芳烃样本评价气. 评价气含苯 $3240\text{mg}/\text{m}^3$, 经预热后, 以 3000h^{-1} 的空速通入内装催化剂的微型反应器进行催化燃烧, 燃烧后的尾气导入 Shimadzu GC-16A 型气相色谱仪, 色谱的工作条件为: 柱温 110°C , 气化室、检测池的温度是 150°C ; 各气路流量为: 载气 $\text{N}_2 50\text{ml}/\text{min}$, $\text{H}_2 50\text{ml}/\text{min}$, 空气 $500\text{ml}/\text{min}$. 色谱柱为直径 3mm 、长 2m 的玻璃柱, 内装硅烷化玻璃微珠 ($60\sim 80$ 目), 检测器为 FID (氢火焰离子化鉴定器), 数据记录为岛津 C-R3A 处理仪.

1.3 X 衍射物相分析

使用日本理学 D/MAX 3C 型 X 射线衍射仪, 工作电压为 35kV , 电流 20mA , Cu 靶, Ni 滤波, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$. 日本理学 FP-7000 型计算机记录谱线和数据处理.

1.4 燃煤排气中多环芳烃的催化治理

评价催化剂对实际燃煤烟气中所含多环芳烃催化燃烧性能的实验流程见图 1.



1. 燃煤炉 2. 催化剂 3. 煤炉排气管道 4. 测温热电偶
5. 冷凝管 6. 采样枪 7. 流量计 8. 抽气机 9. 集液瓶

图 1 催化燃煤排气实验流程示意图

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性组分含量及灼烧处理温度

方法 1 制备 1~6 号催化剂, 方法 2 制备 7~12 号催化剂; Pd 含量分别为 0.005% , 0.01% , 0.05% , 0.10% , 0.15% , 0.2% , 0.005% , 0.01% , 0.05% , 0.10% , 0.15% , 0.20% . 经不同温度的灼烧 24h 后^[5], 进行催化活性评价. 由前期实验发现, 采用方法 1 制备的催化剂耐高温性较方法 2 差, 经 900°C 灼烧处理后, 催化剂明显失活, 因而实验中对方法 1 制备的催化剂进行了 600°C 和 800°C 的灼烧实验, 方法 2 制备的催化剂增加了 900°C 灼烧处理. 实验得到的活性曲线如图 2~3 所示, 由此得到了苯的转化率为 50% (Wt) 和 90% (Wt) 时所对应的催化剂的起燃温度和完全燃烧温度, 结果见图 4~5.

可以看出, 经 600°C 和 900°C 处理后, 催化剂活性组分 Pd 的含量对催化剂的活性有明显影响. 方法 1 制备的催化剂经 600°C 处理比 800°C 处理效果好, 此时活性组分含量为 0.2% (Wt) 时, 活性最高, 起燃温度为 247°C , 完全燃烧温度为 280°C ; 方法 2 制备的活性组分含量较高的催化剂经 900°C 处理, 其活性好于经 600°C 和 800°C 处理. 该活性组分含量为 0.15% (Wt) 的催化剂的起燃温度和完全燃烧温度分别为 221°C 和 255°C ; 含量为 0.2% (Wt) 的催化剂的起燃温度和完全燃烧温度分别为 220°C 和 240°C , 2 者完全燃烧温度略有差异. 该方法制备的催化剂活性较方法 1 高, 其活性能够满足实际烟道气催化应用.

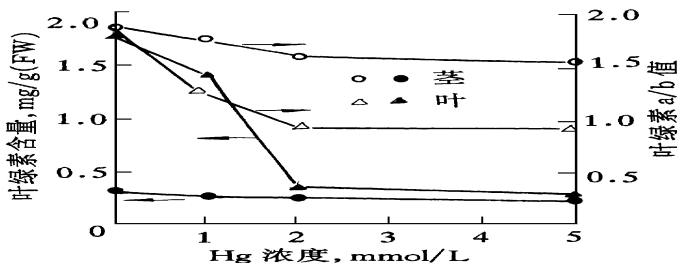


图 2 方法 1 制备的系列催化剂在不同温度灼烧处理后的活性

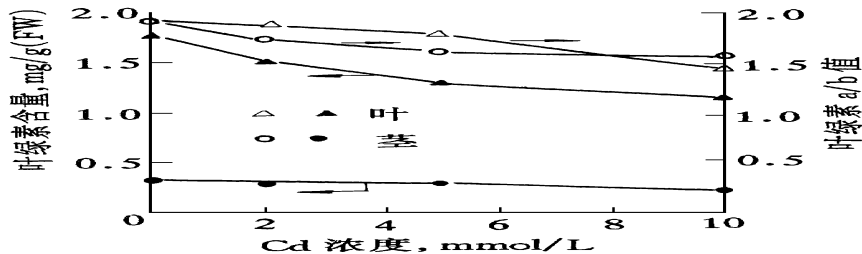


图3 方法2制备的系列催化剂在不同温度灼烧处理后的活性

从实验结果还注意到尽管制备方法不同,但经 800 ℃灼烧处理后,2 种催化剂活性曲线十分相似,各催化剂的起燃温度和完全燃烧温

度差异不大,并与空白载体的起燃温度(310 ℃)和完全燃烧温度(340 ℃)相近,说明此时活性组分基本失活,其原因有待于探讨.

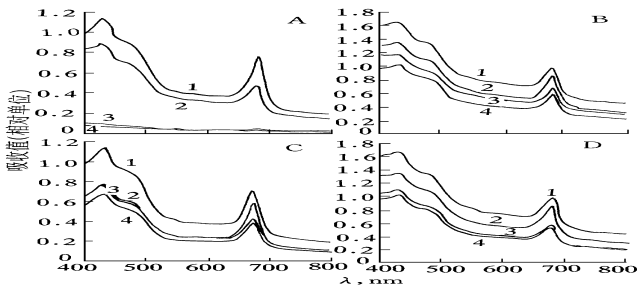


图4 方法1制备的系列催化剂在不同温度灼烧处理后的转化温度

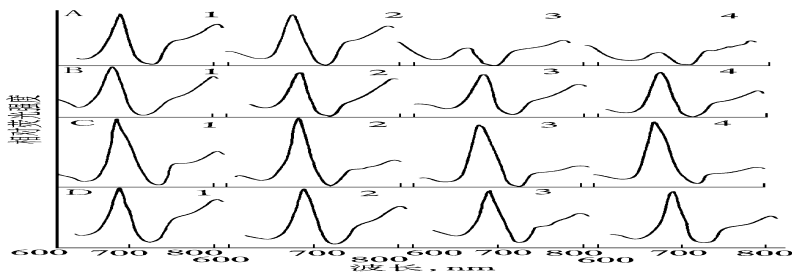


图5 方法2制备的系列催化剂在不同温度灼烧处理后的转化温度

2.2 XRD 分析测试结果

XRD 分析测试的催化剂(6)和催化剂(12)的谱图分别见图6和图7(其他图略).与标准谱图分析对照发现,在新鲜状态及600 ℃灼烧后,催化剂的表面物相有单质Pd、 δ -Fe和 δ -Al₂O₃等;经800 ℃灼烧后,PdO的峰较为明显,而单质Pd的峰不明显,说明此时Pd可能被氧化成氧化钯,这可能是实验中此催化剂显著失活的内在原因;经900 ℃处理后又出现单质Pd峰和Al₂O₃峰.方法2制得的催化剂经

900 ℃处理后,在800 ℃降低的图谱前端的馒头峰又增高了,此可能与其催化活性变化有关联,其内部机制有待于进一步研究.

2.3 燃烧排气中多环芳烃的催化净化

选用方法2制备的催化剂,通过测定它们净化普通燃煤烟气多环芳烃的效率,考察催化剂对煤烟中多环芳烃催化治理的实际应用效果.实验条件如表1所示,净化结果见表2.

从实验结果看,活性组分Pd含量为

0. 10% 和 0. 15% 的催化剂催化燃烧普通煤烟中多环芳烃的效果较好, 多种PAHs 的净化

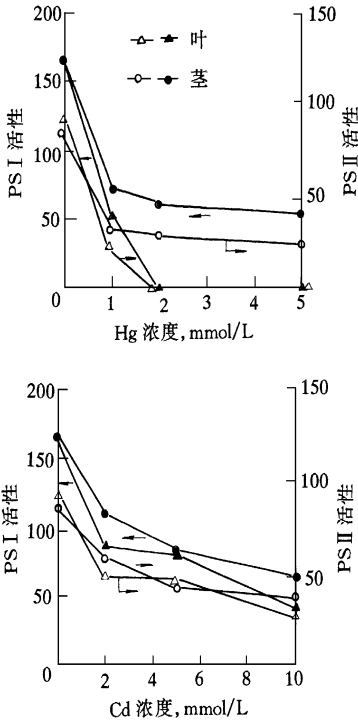


图 6 催化剂(6)经不同温度灼烧处理后的 XRD 图谱

率达到了 99. 9%, 同时, 该金属负载的催化剂所产生的压降很小, 不影响烟道的正常排烟. 其寿命有待于进一步考察.

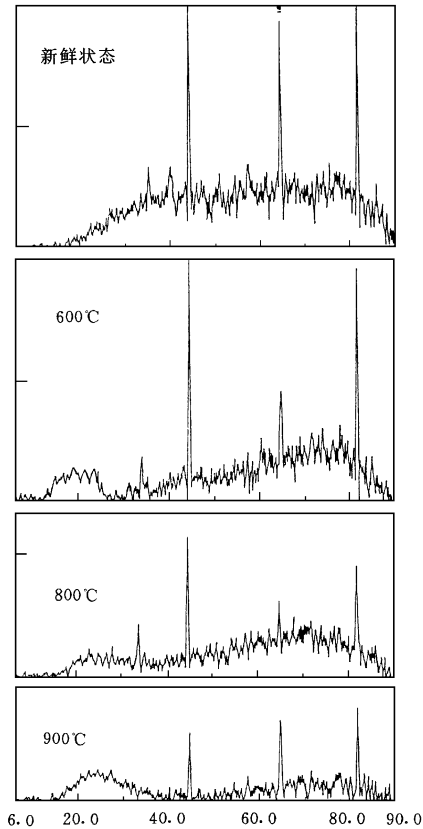


图 7 催化剂(12)经不同温度灼烧处理后的 XRD 图谱

表 1 煤烟净化实验条件

催化床容积 /m ³	填充率 /%	烟气温度 /	烟气流量 /m ³ ·h ⁻¹	气速 /m·s ⁻¹	接触时 间/s
9×10 ⁻⁶	40	290~310	1.8	0.1	0.01

表 2 对煤烟中多环芳烃的催化净化效率

多环芳烃	本底值 /mg·m ⁻³	PAHs 浓度/ng·m ⁻³			净化效率/%		
		催化剂 3	催化剂 4	催化剂 5	催化剂 3	催化剂 4	催化剂 5
萤蒽	446. 9	未检出	未检出	未检出	~ 100	~ 100	~ 100
苯并[a] 蒽+	116. 9	61. 3	2. 46	2. 33	47. 6	97. 8	98. 0
苯并[b] 萤蒽	2664	43. 7	7. 65	2. 75	98. 4	99. 7	99. 9
苯并[k] 萤蒽	390. 8	10. 7	0. 94	0. 57	97. 3	99. 8	99. 9
苯并[a] 芘	391	< 1. 88	0. 63	0. 42	99. 5	99. 8	99. 9
苯并[ghi]	451. 5	28. 6	3. 37	2. 28	93. 7	99. 3	99. 5
Pd/ % (W t)		0. 05	0. 10	0. 15	0. 05	0. 10	0. 15

参 考 文 献

- 戴乾圆. 化学致癌及化学致癌机理的研究. 中国科学 (B 辑), 1979, 10: 964 ~ 977
- 郑大威, 方 方等. 首都地区主要交通干线交叉点污染源空气中多环芳烃的分布及其特征. 北京工业大学学报, 1997, 23(1): 30 ~ 34
- Yuan S B et al. Catalytic combustion of diesel soot particulate on copper catalysts supported on TiO₂: Effect of potassium promoter on the activity. Applied Catalysis B. Environmental, 1994, 4(3): 319 ~ 333
- Maier W F et al. Efficiency of air cleaning by catalytic afterburning with electric heaters. Catalysis Today, 1993, 17(3): 225 ~ 234
- 叶 华, 方 方等. 负载型钯催化剂完全氧化性能的研究. 北京工业大学学报, 1997, 23(1): 68 ~ 72