

第一届全国劳动保护科
学技术学术会议材料
编号：220—⑥

净化有机毒气

多组份稀土催化剂的研究

秦家俊 毛仲琪 马冬冬 吴德慈

北京市劳动保护科学研究所

第一届全国劳动保护科

学技术学术会议材料

编号：220-⑥

净 化 有 机 毒 气
多 组 份 稀 土 催 化 剂 的 研 究

秦家俊 毛仲琪 马冬冬 吴德慈

中 国 劳 动 保 护 科 学 技 术 学 会

一 九 八 三 年 三 月 五 日

目 录

摘 要	1
一、前 言	1
二、催化燃烧原理	3
三、实验方法和装置	4
(一)催化剂的制备	4
(二)试验测定分析用的主要仪器	5
(三)催化剂活性实验的方法和装置	5
四、实验结果和讨论	6
(一)不同载体与催化剂活性的关系	6
(二)活性物质含量与转化率的关系	9
(三)催化剂活性物质组分的选择	12
(四)不同有机气体转化率的试验	17
(五)预热温度对催化剂活性的影响	18
(六)空速对催化剂转化率的影响	19
(七)催化床高度与转化率的关系	20
(八)催化剂热稳定性试验	21
(九)催化剂寿命试验	22
五、工业实验结果	24
六、结 论	28
参考文献	29

净化有机毒气多组分稀土催化剂的研究

秦家俊 毛仲琪 马冬冬 吴德慈

摘 要

本文扼要介绍催化燃烧法在净化有机毒气中的应用。试验研究了各种载体与活性的关系以及钪、铈、混合稀土和铜等体系不同组分催化剂对净化有机气体的性能；同时试验了影响催化剂活性的诸因素，找出最佳的技术参数，为催化剂制备和应用提供科学依据，为催化剂理论的发展及稀土元素的广泛使用提供了基础数据。实践证明稀土催化剂具有活性高、性能稳定、来源广、成本低、制备简易等特点。它可代替 Pt 、 Pa 贵金属催化剂，是很有发展前途的催化剂。

一 前 言

随着石油工业和有机化学的迅速发展，有机物质的生产和使用日益增多。在化工、石油、油漆、印刷、钢铁、绝缘材料、电线、石棉等许多行业以及内燃机和燃烧炉均排出苯、甲苯、乙醇、苯酚、丙酮、醛类、酯类、3·4 苯并芘等各种有机毒气〔1〕〔2〕〔3〕，其中有的是属致癌物，严重污染周围环境，危害职工和居民的身体健康。影响生产的正常进行。为保护环境，保障人民的身心健康，国家颁布了《中华人民共和国环境保护法》、《工业企业设计卫生标准》、《工业“三废”排放试行标准》等法规和卫生标准，要求凡在生产中产生有害物质的工业企业均必须采取通风净化等有效措施，使室内空气和排出的气体中的有害物质低于或达到国家卫生标准。

净化排气中有机气体的方法有冷凝法、吸收法、吸附法、直接燃

烧法、催化燃烧法、光辐射法、电磁法等多种〔3〕—〔8〕，催化燃烧法是净化有机气体的重要方法之一。近年来，国外对于工业、汽车等排出的有机废气和恶臭物质广泛采用此法。直接燃烧法虽然也能达到净化有机气体的目的，但燃烧温度一般要在800℃左右。因此要消耗大量的电力和燃料。催化燃烧法预热温度一般在250—350℃就能达到净化有机气体的要求，它比直接燃烧法可大量节约能量的消耗。目前国内外在催化燃烧中大部份均采用Pt、Pd等贵金属催化剂，铂族贵金属在生产中用量较大，我国自己不能完全自给，尚须从国外进口，但国外市场价格昂贵。Pt、Pd贵金属不仅价格昂贵，而且稀缺，在气体净化中若普遍采用贵金属作催化剂。催化燃烧法就很难得到广泛推广。在国外、日本、美国、西德等国家对铂族〔9〕—〔13〕和非铂族〔14〕—〔18〕催化剂进行了许多研究工作，取得不少研究成果，其中稀土催化剂是他们寄以希望而大力研究的一种催化剂，但稀土催化剂目前实际用于生产中尚甚少。近几年来，国内对于催化燃烧法净化有机气体等的研究和应用也已引起注意和重视，对于贵金属和非贵金属催化剂均有一些单位在研究。在电线、绝缘材料、自行车等行业以及少数机车已采用Pt、Pd催化剂以净化生产中排出的有机废气及其他有毒气体。关于稀土催化剂主要着重于净化汽车和柴油机废气的研究，而对于净化工厂排出的有机气体尚很少有人研究。

为寻找来源易得、价格低廉、性能较好的非铂族催化剂，为适应我国稀土资源丰富的国情，我们对以稀土为主的催化剂进行了大量的试验研究。对钪、镨、混合稀土及铜等四体系百余种不同组分催化剂净化有机气体的性能以及6类40多种载体与活性的关系进行了比较筛选试验，同时对催化剂的寿命、热稳定性以及影响催化剂性能的许多因素也进行了试验，并在现场进行生产性试验。通过实验室和生产性试验，找到了

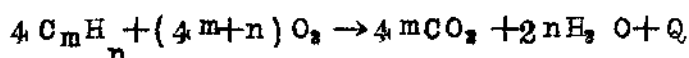
较为理想的 RAC-8001 型稀土催化剂。在空速 10000 小时⁻¹

预热温度 350℃ 时，净化二甲苯的效率达 100%；预热温度 300℃ 时，达 99%。经一年多现场试验，净化效率未发生变化，性能稳定。实践证明，BAC-8001 型稀土催化剂具有活性好、性能稳定、来源丰富、价格便宜、制备容易等特点，它的性能达到文献报导国外同类产品的先进水平〔19〕〔20〕可与 Pt、Pd 贵金属催化剂相比〔21〕〔22〕〔23〕，是很有发展前途的催化剂。净化工厂有机废气可用这种稀土催化剂代替贵金属催化剂。这类催化剂也适用于其它场所排出的有害气体的恶臭物质的净化。本催化剂的研究成功，对于保障人民身体健康，保护环境卫生清洁，为制造良好劳动条件，保证生产顺利进行。促进“四化”进展均具有重要意义。本催化剂于 1981 年 11 月在北京通过技术鉴定。得到与会专家很好的评价。

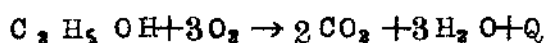
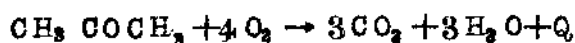
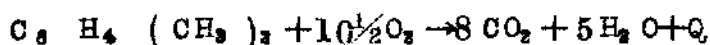
二 催化燃烧原理

在化学反应中，能改变反应速度而本身在反应前后其组成和重量都不发生变化的物质，叫做催化剂。一个化学反应由于催化剂的参与而使其反应速度发生变化，这种反应叫催化反应，利用催化剂降低燃烧温度，加速完全氧化的方法叫做催化燃烧法。燃烧在化学上就叫完全氧化反应。

催化燃烧反应机理比较复杂。主要反应原因由于固体催化剂是多孔性物质，具有较大的比表面积，当加热到 250—350℃ 有机废气的气体通过催化剂层时，空气中的氧被吸附在催化剂表面上，提高了活性，同时有机气体也吸附在催化剂上，也提高了活性，两者在催化剂表面增加了接触碰撞的机会，产生剧烈反应而生成 CO_2 和 H_2O ，同时产生热量，使有机气体变为无害的气体，其反应通式为：



下面列举工厂排气中常见的二甲苯、乙醇、丙酮等有机气体燃烧时的反应式。



从以上反应式可以看出，有机气体通过催化床时，如反应完全就全部变成 CO_2 和 H_2O 。有机气体在催化燃烧过程中一般不是与氧一起反应就成为 CO_2 和 H_2O ，而是经过生成一系列不稳定中间产物阶段，最后才完全生成 CO_2 和 H_2O 。有机气体在燃烧过程中如不完全氧化，就可能产生其它有害气体。因此，在实验过程确定催化燃烧转化率和预热温度时，必须考虑有机气体经燃烧后是否还存在其它有害气体。如果仍存在其它有害气体，就需提高预热温度或降低空速等条件，使有机气体氧化较为完全，如不产生有害物，就可根据排放标准的要求确定预热温度、空速和有机气体的转化率，不一定要求有害气体达到完全氧化的程度。

三 实验方法和装置

(一) 催化剂的制备

催化剂的制备是用浸渍法。根据实验需要，称取一定体积和重量的载体，然后根据载体的重量、活性物质的含量和催化剂的组分，称出各和活性物质所需的试剂量。所用试剂除混合稀土为工业纯外，其它试剂均为二、三级纯。称取各种试剂盛入容器中，加一定量蒸馏水使其溶解。如不易溶解可适当加热，用水量根据载体的重量、吸水率和浸渍的次数而定。待试剂完全溶解后，把载体浸渍于溶液中，经浸渍后滤干，置于恒温干燥箱烘干后移入高温马弗炉焙烧进行热分解，

冷后再重复浸渍处理，浸渍次数根据实验需要而定。

(二) 实验测定分析用的主要仪器

测定分析催化剂载体，活性物质含量和转化率等主要采用以下仪器。

Perkin Elmer 503型原子吸收分光光度计(美国)。

ST-03型表面、孔径测定仪(北分)。

1800系列1826型自动吸附仪(意大利)。

3013型X光衍射仪(日本)。

102G型气相层析仪(上分)。

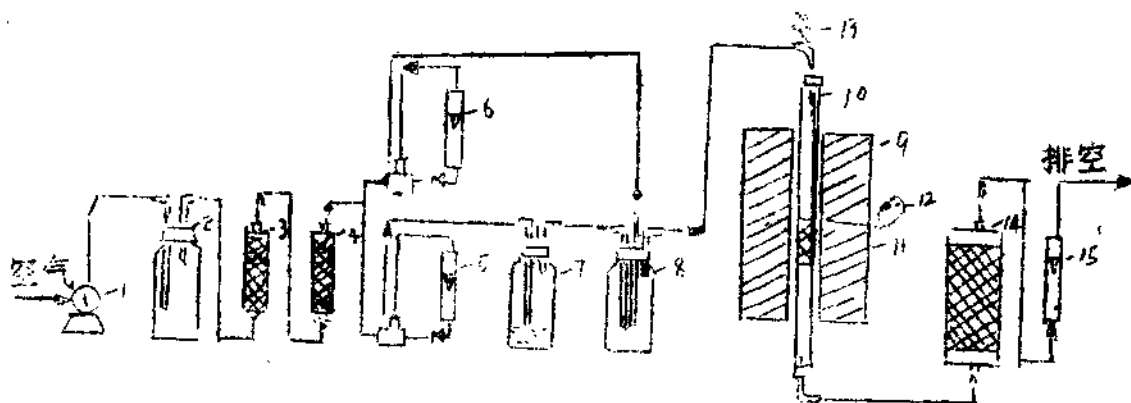
104气相层析仪(上分)。

CO₂快速测定管(本所研制)。

QDF-2型热球式电风速计(北陶)

(三) 催化剂活性试验的方法和装置

催化剂活性实验装置流程示意图如图1所示。



1空压机 2缓冲瓶 3活性炭过滤器 4硅胶过滤器

5、6流量控制阀 7有机气体发生瓶 8配气瓶 9管形电阻炉

10燃烧管 11催化床 12、13热电偶 14活性炭吸附器

15流量计

图1 催化剂活性实验装置流程示意图

燃烧管为不锈钢管，内径为 25 毫米，实验时，先接通管形电阻炉(9)电源，调节温度指示调节仪，根据电位差计自动记录仪指示的温度，再适当调节温度指示调节仪。启动空压机(1)，当达到预热温度时，根据空速调节流量控制器(6)至给定的流量，根据实验需要的有机气体浓度调节流量控制器(5)，由空压机来的空气经缓冲瓶(2)、活性炭过滤器(3)和硅胶过滤器(4)，大部分空气经流量控制器(6)后进入配气瓶(8)，另少量空气经流量控制器(5)后进入有机气体发生瓶(7)，将有机气体带出，进入配气瓶，空气与有机气体在配气瓶中混合，混合后含一定浓度的有机气体进入燃烧管(10)上部预热后通过催化床(11)，有机气体在催化床被催化氧化，反应后的气体经活性炭吸附器(14)和流量计(15)后排出室外。实验过程中，在燃烧管前后同时采样分析有机气体的浓度。根据燃烧前后有机气体的浓度，算出有机气体的转化率，即催化剂的净化效率。

四 实验结果和讨论

(一)不同载体与催化剂活性的关系

载体是催化剂的重要组成部分，它的性能直接影响催化剂的活性和寿命。从实践和理论均证明载体的作用是多方面的，好的载体可提供催化剂有效表面和合适孔结构、提供催化剂的活性中心、提高催化剂的热稳定性，减少活性物质的用量等等。载体的种类、组分、制备工艺、物理性能（如比表面积、孔径分布、孔容、机械强度、耐热性、导热性、晶型等）、载附活性物质的方法等等，对催化剂的性能都有一定的影响。同样活性组分处理不同载体，催化剂的性能则千差万别，理想的载体要求：比表面积大、孔径合适、机械强度高、耐热和导热性能好、制作容易、成本低等。因此，要研制性能较好的催化剂，首先必须选择或研制性能好的载体。关于载体的研究，国内外都作了大

量的工作〔24〕〔25〕〔26〕〔27〕。为寻找性能理想的载体，我们选择了活性氧化铝、蜂窝陶瓷、硅铝球、丝光沸石、分子筛、陶瓷纤维等六类40多种载体进行筛选比较试验，从中选出性能较好的载体。其中各种载体的制备方法、物化性质等均不相同。为提高蜂窝陶瓷的比表面，对蜂窝陶瓷骨架分别用醋酸打浆的氢氧化铝溶液、碱式硝酸铝、碱式氯化铝、铝盐溶液浸渍金属铝制得的溶液等不同方法加以浸处。并在600℃焙烧使其成为 γ - Al_2O_3 。上述各种载体用同样活性物质进行浸处。活性物质组分为钨和过渡元素等组成。粒状载体每试样为20毫升，蜂窝陶瓷为圆柱形，外形尺寸为 24×50 毫米，体积为22.6毫升，陶瓷纤维厚度为6~12毫米。空速为 1×10^4 小时 $^{-1}$ ，预热温度为350℃，用甲苯蒸气鉴定催化剂的活性，经试验，其结果部分数据如表1所示。

不同载体与催化剂活性的关系

表 1

样品号	载体名称及规格				甲苯 转化率%
	名称	形状	直 径 (毫米)	长 度 (毫米)	
AS-101	r-Al ₂ O ₃	园柱形	2.5-3.0	3.0-8.0	63.4
AS-102	r-Al ₂ O ₃	园柱形	4.0	4.0-8.0	55.8
AS-103	r-Al ₂ O ₃	园柱形	2.2	2.0-6.0	93.7
AS-104	r-Al ₂ O ₃	园柱形	1.5	3.0-9.0	75.4
AS-105	r-Al ₂ O ₃	园柱形	2.0	3.0-9.0	75.2
AS-106	r-Al ₂ O ₃	球 形	1.5	—	92.0
AS-107	r-Al ₂ O ₃	球 形	2.0	—	93.1
AS-108	r-Al ₂ O ₃	球 形	3.0-6.0	—	94.1
AS-109	r-Al ₂ O ₃	球 形	3.0-7.0	—	86.1
AS-110	活性-Al ₂ O ₃	园柱形	5.0	5.0-8.0	67.2
MS-201	丝光沸石	球 形	4.0-5.0	—	33.5
SS-301	硅 铝 球	球 形	3.0-5.0	—	17.2
FS-401	陶瓷纤维	毡 形	—	—	38.5
FS-402	陶瓷纤维	毡 形	—	—	27.3
HS-501	蜂窝陶瓷	园柱形	24.0	50.0	69.5
HS-502	蜂窝陶瓷	园柱形	24.0	50.0	42.2
HS-503	蜂窝陶瓷	园柱形	21.0	47.0	62.8
HS-504	蜂窝陶瓷	园柱形	24.0	50.0	68.8

从表1中实验结果看出,六类载体中活性氧化铝载体的活性普遍较好,10个氧化铝样品中有4个样品甲苯转化率在92%以上,其中活性最好的AS-108为94.1%,其次AS-103为93.7%,再次AS-107为93.1%。蜂窝陶瓷载体转化率最高为69.5%,比粒状活性氧化铝转化率相差很多,主要原因可能由于它的表面积较小,涂层薄,致使活性物质含量未能全部浸涂上去,因而影响了转化率。不过蜂窝陶瓷虽未能达到预期的要求,但只要对原材料选择,制备工艺和浸涂活性氧化铝方法等进一步加以研究,还是有希望达到较好的性能。硅铝球在600℃焙烧后发生龟裂现象,陶瓷纤维活性物质浸渍焙烧后发生粘结,转化率均较低。丝光沸石、分子筛转化率也很低。

根据实验结果,我们选用AS-108 γ - Al_2O_3 作为催化剂的载体。这种球形活性氧化铝具有比表面积大、耐热性能好、吸水率高、孔径合适、经活性物质处理后转化率高等优点。它的物理性能如下:

晶相: γ - Al_2O_3

比表面积: 250~350米²/克

吸水率: 35±3%

颗粒度: ϕ 3~3毫米

孔容: 0.3毫升/克

容重: 0.8公斤/升,

强度: 3~5公斤。

(二) 活性物质含量与转化率的关系

催化剂中活性物质含量的多少对于转化率有很大的影响。有的文献报导,非贵金属系催化剂活性物质含量在2~30%,差别很大。

为了解活性物质含量与转化率的关系,进行了以下试验,采用 η -A1₂O₃作载体,分别以RE和Ce与过渡元素组成两种催化剂组分的不同含量进行浸处。用甲苯蒸气进行活性鉴定。每样品催化剂为20毫升,空速 1×10^4 小时⁻¹,预热温度为350℃,试验结果如表2和图2。

活性物质含量与转化率的关系

表 2

试 样 号	活性物质 含量 (%)	预热温度 (℃)	甲苯转化率 (%)
RE-82	2	350	72.73
RE-85	5	"	83.91
RE-810	10	"	89.15
RE-815	15	"	92.89
RE-820	20	"	92.80
Ce-102	2	350	48.94
Ce-105	5	"	70.02
Ce-1010	10	"	85.98
Ce-1015	15	"	94.59
Ce-1020	20	"	96.48

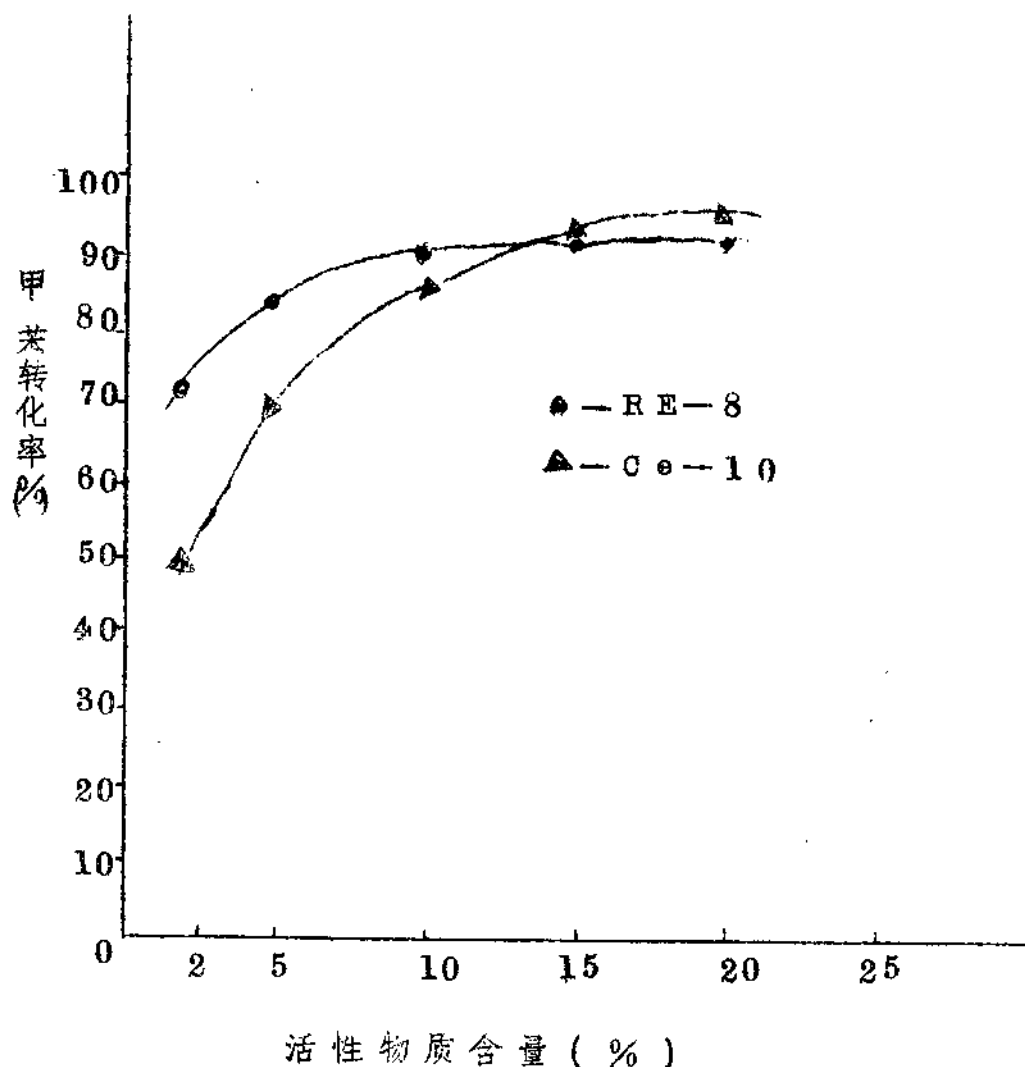


图2 活性物质含量与转化率的关系

从表2和图2的数据和曲线可知,两组不同组分催化剂的转化率均随着活性物质含量的增加而逐渐提高,但当活性物质达到一定含量时,催化剂的转化率就升得很慢或不再升高。RE-8催化剂活性物质含量为15%和20%时,甲苯转化率分别为92.9%和92.8%;Ce-10催化剂活性物质含量为15%和2%时,甲苯转化率

分别为 94.6% 和 96.5%，这说明如选用这两种催化剂，则活性物质含量前者采用 15% 为宜，后者采用 20% 为宜。实验证明，催化剂的活性物质如用量过低，则活性不高；如用量过高，则会产生活性物质的脱落，或堵塞合适的孔径等现象，使活性下降。因此，对于不同载体不同组分催化剂活性物质应采用适当的含量，这样才能保证催化剂有较好的活性。

(三) 催化剂活性物质组分的选择

活性组分是影响催化剂活性的关键因素，为找出催化活性较好的稀土等活性组分，对 La 、 Ce 、 RE 和 Cu 等四体系不同组分的催化剂进行比较试验，通过试验选出催化活性最佳的催化剂组分。载体采用 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，每一组分除分别含 La 、 Ce 、 RE 和 Cu 外，还含有过渡元素等其它活性物质，绝大多数为多组分催化剂活性物质含量为 15%。催化活性鉴定条件：每样品装 20 毫升催化剂，空速为 1×10^4 小时⁻¹，预热温度为 350℃，鉴定气体为甲苯气。活性组分由 Ag 、 Ba 、 Ca 、 Ce 、 Co 、 Cu 、 Cr 、 Fe 、 La 、 Mn 、 Na 、 Ni 、 Pb 、 RE 、 Sr 、 Th 、 Zr 等 1—5 种元素组成， La 系催化剂每一活性组分均含 La 、 Ce 系均含 Ce 、 RE 系均含 RE 、 Cu 系均含 Cu ，实验结果如表 3、4、5、6。

La 系催化剂不同组分与活性的关系

表 3

试 样 号	空 速 (小时 ⁻¹)	预 热 温 度 (°C)	甲 苯 转 化 率 (%)
LAC-1	10,000	350	25.0
LAC-2	"	"	98.8
LAC-3	"	"	85.9
LAC-4	"	"	44.0
LAC-5	"	"	98.7
LAC-6	"	"	96.0
LAC-7	"	"	91.7
LAC-8	"	"	35.0
LAC-9	"	"	92.4
LAC-10	"	"	19.8
LAC-11	"	"	87.9
LAC-12	"	"	73.2
LAC-13	"	"	96.0

Co 系催化剂不同组分与活性的关系

表 4

试 样 号	空 速 (小时 ⁻¹)	预 热 温 度 (°C)	甲 苯 转 化 率 (%)
CAC-1	10·000	350	55·8
CAC-2	"	"	96·0
CAC-3	"	"	38·2
CAC-4	"	"	90·9
CAC-5	"	"	93·5
CAC-6	"	"	96·5
CAC-7	"	"	92·4
CAC-8	"	"	93·0
CAC-9	"	"	96·0
CAC-10	"	"	98·5

RE 系催化剂不同组分与活性的关系

表 5

试 样 号	空 速 (小时 ⁻¹)	预 热 温 度 (°C)	甲 苯 转 化 率 (%)
RAC-1	10, 000	350	38·0
RAC-2	"	"	93·9
RAC-3	"	"	42·9
RAC-4	"	"	89·7
RAC-5	"	"	40·5
RAC-6	"	"	92·1
RAC-7	"	"	98·0
RAC-8	"	"	87·2
RAC-9	"	"	82·7
RAC-10	"	"	92·0
RAC-11	"	"	97·3
RAC-12	"	"	84·0