

10079-01-005

P578.9
4349

27

NZP-2 型 废 气 净 化 催 化 剂
小 试 报 告

双
木

杭 州 大 学 催 化 研 究 室

一 九 八 二 年 六 月

8.9

49

NZP-2型废气净化催化剂小试报告

一、前言：

苯酐是有机合成工业的重要原料，广泛地应用于塑料，化纤、染料、涂料、医药、农药等行业，是化工部的大吨位产品之一，全国有近五十家工厂以相当规模进行生产，主要以萘为原料，其每小时排放尾气易达 $3000 \sim 10000 \text{ m}^3$ ，尾气中会有相当数量的苯酐、顺酐、一氧化碳、萘、苯酐及各种中间氧化物，具有强烈的刺激性、催泪性。直接排放会对环境造成严重的污染，必须经过适当的处理。（表1、表2国外苯酐尾气成分含量表）

表1，以邻二甲苯为原料的BASF法苯酐工厂（生产能力59000吨/年）废气的组成及组份排放量。

组 份	体 积 (%)	排放量(公升/时)	分压(毫米汞柱)
902	0.01	34.1	0.08
CO	0.60	1095.9	4.9
CO ₂	1.32	3784.6	10.7
N ₂	76.94	140862.8	624.8
O ₂	15.69	32819.1	127.4
苯 酐	0.0173	167.3	0.141
顺 酐	0.0491	315.4	0.399
苯甲酸	0.03	20.4	0.02
水	5.39	6339.1	43.8
总 计	100.00	185438.7	812.0

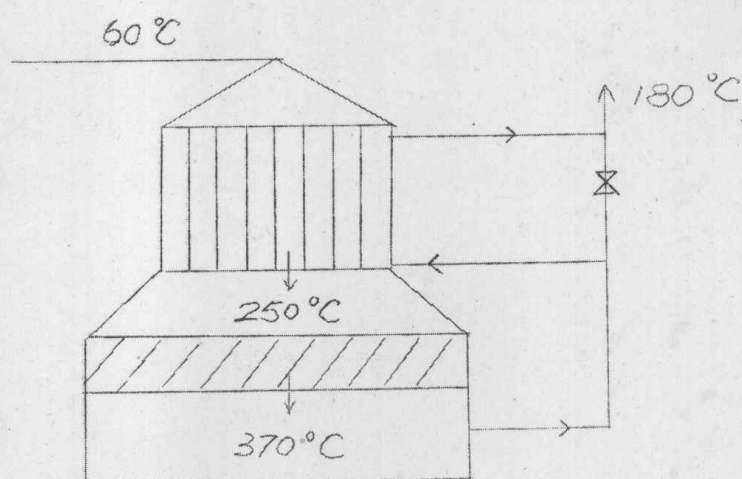
表2、以苯为原料的SwB法苯酐工厂(生产能力59000吨/年)
废气的组成及各组份排放量

组 份	体 积 (%)	排放量(吨/时)	分压(毫米汞柱)
苯 酐	0.0321	148.2	0.261
顺 酐	0.0167	50.9	0.136
苯 酐	0.001	5.0	0.01
O ₂	12.24	12208.2	99.4
N ₂	78.09	68177.3	643.1
CO ₂	5.12	7030.4	41.6
CO	0.42	366.4	3.4
H ₂ O	4.08	2290.9	33.1
总 计	100.00	90277.3	812.0

目前,国内基本采用水洗后排放,由于很多水洗塔效率不高,洗涤下来的水酸性过程,有机杂质多,颜色过深,气味很臭,排放后引起工厂周围的水体污染,这样处理,仅转变了污染的形式,而没有在根本上解决污染问题,使很多工厂受到罚款。周围居民、农民受到损失,有的工厂使污水循环使用,回收反酸,或进行生化处理再排放,但因成本、场地、产品损失问题,一时还难以推广,因此迫切地需要研制一些高效、节能,方便易行的处理方法。70年代发尸起来的催化焚烧法,是其中最有希望的一种,苯酐废气催化焚烧工艺最早由法国罗纳普朗克公司开发,用于该公司的邻二甲苯氧化工艺、取得了成功,以后又转让给日美,已有不少应用。该工艺的特点,起始温度低,转化率高,操作费用省,不需辅助燃料,且热效率高,消灭了水污染,该法的关键在于一种高效而耐久的催化剂。

1978年该公司来华技术交流时曾介绍了这种技术。但对催化剂问题严格保密，不肯透露。普朗克公司透露的尾气焚烧流程图1，进气温度 250°C 、床层温度 370°C ，用于预热进气反应器。我室同志参加交流后，决心研制我们自己的催化剂，以用于苯氧化工艺的尾气净化。

图1 普朗克公司尾气焚烧流程图



苯氧化与邻二甲苯路线有许多不同，废气中有批衍生物种类复杂，其中很多容易聚合结焦，反应气空烃比小，尾气中残氧易远比邻二甲苯氧化路线为低，这些都要求催化剂有更高的活性，选择性。在我国工厂，一般采用比国外更低的空烃比（ $9\sim 10:1$ ）及反应气体中的残氧易只有 $7\sim 9\%$ ，有时甚至只有 5% ，而产品捕集设备的效率一般不及国外，尾气中有机杂质的含量又往往高于国外，可达 $10\text{克}/\text{M}^3$ 以上（表3）这就对催化剂带来了更严酷的要求。要求能经受贫氧、高温、高浓度的冲击。

从1980年开始，在浙江省科委和化工部科技局支持下，我们以浙江特产的天然沸石为祖体，研制了一系列以微易贵金属为主要活性组分的有机废气处理催化剂，其中的NZP-2型主

表3、苏州合成化工厂苯酐尾气情况、

有机物	苯酐	顺酐	酞	萘	O ₂	CO ₂
浓度	6克/M ³	1克/M ³	0.11克/M ³	1-2克/M ³	5-8%	8-9

要针对萘法，苯酐尾气，对萘酞、顺酐、苯酐、萘等均有良好的氧化活性，并在苏州合成化工厂的尾气焚烧中试装置上用实际尾气进行了试验，效果良好。经处理的尾气基本无臭、各种有机物均可达到 10 mg/M³ 以下，可以用于工业装置，并可自热运转，现将 NZP-2 型催化剂的性能研究情况总结如下。

(小试)

二、催化剂制备及一般物性：

1、NZP 系催化剂制备、

本催化剂的天然丝光沸石为担体，使用前先用适当的盐类溶液进行离子交换改型处理，再在改型后的沸石上，运用交换与吸附，浸渍相结合的方法，将钨和其它过渡元素离子，固定分布在担体之上，然后在一定气氛中高温活化即成。该催化剂的 Pt 含量在 0.025% ~ 0.05% 之间调在沸石的离子类型，助催化剂的种类，故易和浸渍程序可得到各种型号催化剂。

三、催化剂评价设备及条件：

1、装置：

(1) 小试评价装置如图2

反应器、 $\phi 10\text{ mm}$ 长 250 mm 的玻璃反应器，

加热皿、玻璃管状电炉

测温点、用热电偶测温，

热端紧贴触媒外壁、离床层，

进气端 1 Cm 处。

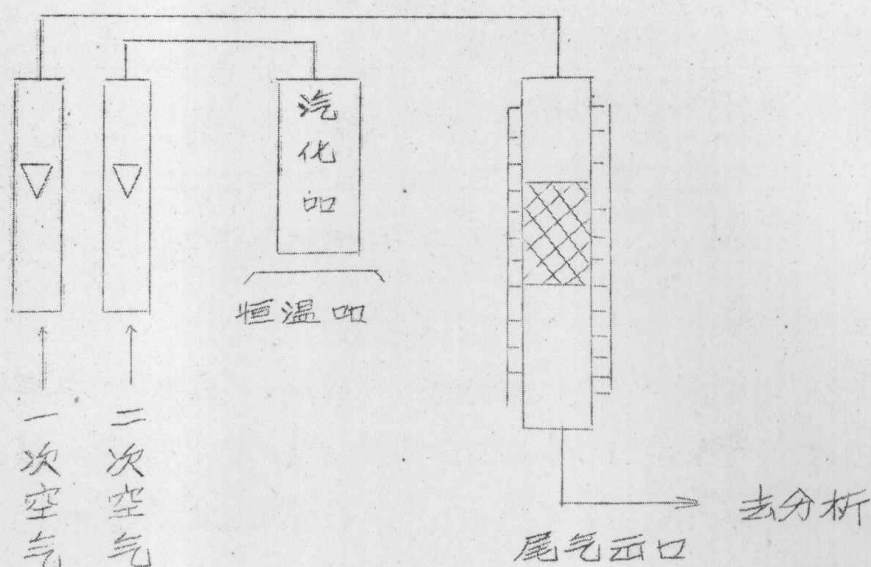


图2 催化剂评价装置简图

(2) 小试鉴别装置

为了速评每次制备的3-5 mm，催化剂的活性，我们还建立了 $\phi 30\text{ mm}$ 反应床，虽然由于管径细，接触效果差，不能准确地评出催化剂的空速动力学特性，但可作为催化剂活性的一般监测（装置图略）

2. 评价条件：

催化剂装置： 2-4 ml

空气流量： 75-300 ml/min

空速： 2250-9000 hr⁻¹

进料方式： 反应物汽化在空气流带入。

3. 催化剂的物理性质：

催化剂的外观为肉红色天然状态的不规则固体，使用在表面有少量橙红色粉状附着物，为适应小试反应管的直径，在小试中采用20-40目的筛份，而实际使用的粒径为3-5 mm。小粒催化剂和大粒催化剂的活性组分种类相对比例，相同，但绝对数量不同。在评价装置中表现的性能相近。

催化剂的一般物性见表4

表4 催化剂的物理性质

粒 度	3~5 mm
堆比重	0.82~0.85 g/ml
比表面	~100 m ² /g

四、主要试验结果

1、为了检验 NZP-2 型催化剂对各种烃及衍生物的催化氧化活性，我们测定了一般常见浓度下各种物质彻底转化的温度下限（以转化 99% 以上定义的彻底转化）结果见表 5

表5 各种有机物在 NZP-2 型催化剂上的反应活性

原 料	浓度克/m ³	温度 °C	空速 m ⁻¹	转化率(%)
萘	1.2	190	4500	100
苯 酐	1.6	180	4500	99
顺 酐	2.8	180	4500	100
1-4-萘酐	0.5	190	4500	100
苯	8.5	190	4500	99.9
0-二甲苯	4-6	190	4500	99.4
环己烷	8-10	230	4500	99
丙 酮	10.2	260	4500	99

从表5见NZP-2型催化剂对萘氧化和邻二甲苯氧化制苯酐的尾气中的主要成份均有转佳的氧化活性，对其它有机物亦有良好的效果，对苯氧化制顺酐的废气亦可能处理。

2、温度对各种物质转化率的影响。

不同温度下上述各有机物的转化率可见图3。

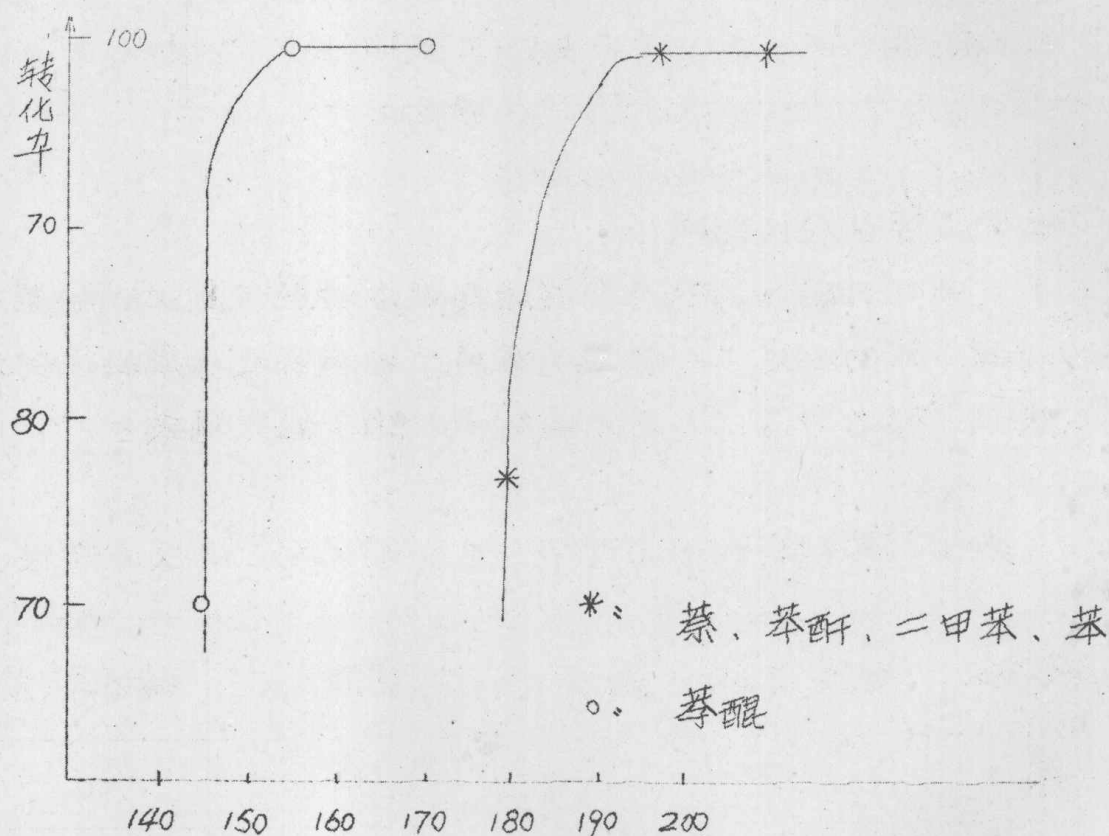


图3 NZP-2型催化剂上温度与转化率的关系

从图3可见，多数有机物在NZP-2型催化剂上的温度——转化率曲线很陡且有一明显的转折点，说明它们的活化能不高，完全氧化温度和起燃温度很接近，所以在使用中为保证正常反应，进气温度宜保持在表5的下限以上。

3、浓度对反应温度下限影响，

一般地，反应物浓度增加，完全转化所需要温度也相应提

高，因为反应物浓度高了，需要在催化剂的表面能提供更多的反应中心，（为供氧中心，和烃类活化中心），NZP-2型催化剂上的主要活性中心是金属的M，烃、氧均由其活化。当反应气浓度提高以后，M被烃占据，活性氧中心不足，反应速度相应减小，温度提高后，M上氧的吸脱附速度加快，单位时间内体现出来的中心数目增多，因此活性也将重新适应，浓度对催化剂的实用前途关系颇大，为此，我们安排了几种物质在NZP-2催化剂上的浓度试验，结果见表6。

表6 浓度对反应活性的影响

反应物	浓度(g/M ³)	接触时间(秒)	转化率下限(°C)
邻二甲苯	0.82	0.8	170
邻二甲苯	5.2	0.8	190
邻二甲苯	10.78/M ³	0.8	200
萘	1-2	0.8	190
萘	4.76	0.8	230

由表可见，在相当范围内，该催化剂的活性不受浓度的影响，证明其有相当多的活性，中心数目，而在一定范围以上则需要适当提高反应温度，这在实用上应引起足够的重视。

4、接触时间的影响

接触时间是活性的一种标志，也在一定程度上代表催化剂的催化能力，但对固定床反应，接触时间又往往受到了接触效果和局部过热的干扰，接触效果差，则部分反应物未接触到催化剂即已离开床层，促使表观接触时间延长，而对活性高的催化剂，床层头下由于首先接触大量反应物而产生局部过热，从

而促使反应加速进行，降低表观接触时间，所以在常规评价装置上，只能相对地作一些观察。严格地说测得的数据，只能指示一个变化方向，实际接触时间常受催化剂粒度、形状，床层高度、床层直径，线速大小的影响而变化。表7是在 $\phi 10\text{ mm}$ 床上用40—20目催化剂实验的结果。

表7. 空速对催化剂活性的影响*

原料	浓度 g/m^3	温度 $^{\circ}C$	标空速 m^{-1}	转化率 $\%$
邻二甲苯	1.7	180	2250	99.5
" "	4~6	190	4500	99.4
" "	7.3	190	9000	99.8

* 空速是指室温下的空速，没有按反应温度折算。

由表可见在实验条件下，只要保证充分接触，NZP—2型催化剂的空速对反应活性的影响不敏感。

5. 氧浓度对转化温度的影响

NZP—2型催化剂主要针对苯氧化制苯酚、工艺的废气处理，由于我国的苯氧化工艺以“三高”为特点，空烃比特低，尾气中氧含量少，且有相当高的水汽浓度。所以我们进行了贫氧下的氧化活性的评价，结果见表8。

表8 氧浓度对NZP-2型催化剂氧化活性的影响*

反应物	空气中氧浓度(%)	接触时间(秒)	转化下限(°C)
邻二甲苯	10	0.8	180°C
邻二甲苯	7	0.8	190°C
邻二甲苯	4-5	0.8	240°C

* 邻二甲苯进料浓度 $4g/m^3$ 左右。

从评价结果看，只要氧的浓度不是太低对活性影响是不大的，但过低则会使下限温度明显升高，这是容易理解的。

6. 贫氧下水汽对活性的影响。

表9 贫氧下水汽对催化剂活性的影响。

反应物	氧浓度 %	水汽*	转化下限 °C
萘	5.2	无	190°C
萘	5.2	有	180-190°C

* 反应混合气通过水鼓泡器为有水汽。

从表中数据看出，在室温下，带入水蒸汽，对NZP-2型催化剂的活性无明显影响。

7. 高温冲击试验

由于实验条件多变，在实用中往可能由于浓度冲击而造成催化剂过热，所以进行了高温冲击试验，将催化剂置于高温炉

中热处理，评价不同温度 and 不同保温时间处理后的催化剂活性，观察其变化，结果见表 11。

表 10，催化剂的耐热性：*

热处理条件	邻二甲苯浓度	温度 °C	转化率 %
正常活化条件	3-4 g/M	190°	99.9 %
900 °C 4 hr	3-4 g/M	210~220	99.8 %
900 °C 9 hr	3-4 g/M	210~220	99.2 %

* 用 3~5 mm 粒径催化剂。

表 10 的数据证明：NZP-2 型催化剂有良好的热稳定性，高温冲击后活性，略有降低，但很快趋向稳定，这与该催化剂的结构特点有关。

8. 抗硫试验。

苯氧化工艺中常有二氧化硫产生，来源于粗苯中的含硫杂质以及 K_2SO_4 融媒的高温分解，我们用 0.1N 稀 H_2SO_4 、浸渍催化剂后再进行评价，结果见表 11。

表 11 催化剂的抗硫性

硫酸处理情况	邻二甲苯浓度 g/M ³	温度 °C	接触时间秒	转化率 %
未处理	1.66	180 °C	0.8	99.5
0.1N H_2SO_4 浸渍	1.78	180 °C	0.8	99.8

表 II 表明。催化剂对硫有相当的抵抗力。

五、催化剂活性组分结构分析（尚待深入研究）

六、结论：

1、1981 年以来，在 NZP-1 型催化剂研究成功的基础上，我们针对苯酐工业尾气净化的需要，研制了 NZP-2 型催化剂与 1 型相比，2 型催化剂对醛、酮等具有特出的氧化活性，对芳烃的氧化活性，也有了明显提高，从单项指标来看，可以胜任蒽法苯酐路线的尾气处理，并能使用苯氧化制顺酐和邻二甲苯氧化制苯酐路线，也可用于一般的涂料行业的有机废气处理，是一种广谱的气体净化催化剂。

2、与罗纳、普朗克公司开发的尾气焚烧催化剂相比，活性相似或略高，这反映在有机物完全氧化温度下限上，即使催化剂由于热冲击老化后，亦低于 230°C 比法国公司控制的进气温度（ 250°C ）低。

3、NZP-2 型催化剂能耐受恶劣条件的冲击，操作弹性较宽、有相当的抗硫性。

4、由于贵金属的含量低，又采用天然沸石作担体，该催化剂的成本相对较低。有利于工业推广。

5、NZP-2 型催化剂已经过苏州合成化工厂 $\phi 600$ 中试球上用实际尾气进行了考查，中试结果证明了其实际应用的可行性。