

化 学 学 报

ACTA CHIMICA SINICA

第三十五卷 第一、二期

VOLUMEN XXXV FASC. 1, 2

1977

中国化学会编辑
上海人民出版社出版

化学学报 第三十五卷 第一、二期

目 录

非贵金属催化剂选择性催化还原消除工业尾气中的氮氧化物

.....中国科学院大连物理研究所 北京石油化工总厂 大庆石油化工总厂 (1)

比表面积与孔径分布的测定和计算中一些问题的研究

I. 吸附量测定中峰面积的校正与孔径分布计算的研究严继民 张启元 (13)

醋酸-水-醋酸乙烯酯三元系气-液平衡的研究

II. 液相部分互溶区上海化工学院化学工程专业 上海石油化学研究所 (27)

可溶性聚酰亚胺的扭辫分析中国科学院吉林应用化学研究所 南开大学 (37)

热重-微分热重法快速评定漆包线热老化寿命李传儒 陈镜泓 (53)

高速液相层析用的光敏场效应管紫外检测器

.....中国科学院上海有机化学研究所 上海无线电十四厂 (61)

用氨气敏电极测定钢铁、钛合金中氮张国雄 符惠珠 汪厚基 (71)

双道非色散原子荧光光度计的研制

.....中国科学院上海冶金研究所 上海市机械制造工艺研究所 (79)

鹤草酚的结构研究沈阳药学院 辽宁省药物研究所 中国医学科学院药物研究所 (87)

四氟乙烯五聚体和亲核试剂烯丙醇钠的反应陈立佛 王均环 胡明慧 (97)

研 究 简 报

芫花根有效成分的研究 I. 芫花酯甲的分离与结构

.....应百平 王成瑞 周炳南 潘百川 刘嘉森 (103)

氧化钪中稀土杂质的光谱测定南开大学分析化学专业 72 届工农兵学员 (109)

三氯硅烷的甲醇解中国科学院化学研究所 (117)

非贵金属催化剂选择性催化还原 消除工业尾气中的氮氧化物*

中国科学院大连化学物理研究所 北京石油化工总厂 大庆石油化工总厂

研制成用于选择性催化还原 NO_x 的铜、铬系 8209 催化剂, 价格便宜, 原料基本上立足于国内, 工业制备技术成熟。实践证明, 8209 催化剂对于硝酸厂尾气及其他工业 NO_x 尾气都是有效的, 尾气 NO_x 浓度可消除到 100 ppm 以下, 达到满意的排放标准。在使用该催化剂时, 对于处理 NO_x 低于 10,000 ppm 的尾气, 采用固定床式反应器是成功的。在空速为 10000~14,000 小时⁻¹、温度 220~380°C、 NH_3/NO_x 摩尔比 1.0~1.5 时, NO_x 转化率超过 98%。最佳使用温度范围为 250~350°C。高 NO_x 尾气若先经碱吸收, 再进入催化还原反应器, 则经中间扩大试验证明也是可行的, 但必须设法减轻碱雾对催化剂的腐蚀, 否则催化剂活性要受一定的损害。应用 8209 催化剂处理含氮氧化物的工业尾气生产装置已投入实际应用, 运转两年多仍保持良好的稳定性, 催化剂的活性在放大过程中无明显损失。

硝酸厂及硝酸盐分解工艺过程排放的尾气中含有大量的氮氧化物 (NO_x), 飘散于大气中形成“黄烟公害”。消除 NO_x 对大气的污染, 保护环境, 是社会主义企业应有的责任。

消除 NO_x 的方法很多, 但首先应根据其消除效率加以选择。催化还原消除 NO_x 的方法消除程度高、比较经济合理、技术比较成熟, 因此国外已较早地被广泛采用^[1]。

催化还原视尾气中氧气的参与反应程度而区分为非选择性还原及选择性还原。在非选择性还原中, 全部氧气参与反应, 反应温度可高达 600~800°C, 作为还原剂的烃类消耗量较大, 设备投资也较大, 但可回收热能。在选择性催化还原中则须消耗氨气作为还原剂, 但尾气中的氧气几乎不参与反应, 反应温度较低 (>400°C), 设备简单, 投资较小, 以处理硝酸厂尾气为例, 还原剂的消耗量仅为前者的 1/4~1/5。因此, 两种方法各有其优缺点。

大连化学物理所(简称大化所)在 1973 年开展的工业尾气 NO_x 催化还原方法的研究中, 对上述两种方法均进行了探讨, 并分别取得实验室阶段的试验结果。其中选择性催化还原方法已成功地应用于工业生产过程。

本文介绍选择性催化还原方法从实验室、中间扩大到工业化所取得的结果。此方法在国外也有研究, 但已工业化的报导很少。国外选择性催化还原方法多采用铂、钨等贵金属催化剂, 不但价格昂贵, 且使用的温度范围较窄。根据我国资源特点, 我们研制成功了多种非贵金属催化剂, 包括铜铬系催化剂(代号 8209), 在北京石油化工总厂(简称甲厂)和大庆石油化工总厂(简称乙厂)进行了中间扩大试验, 考察不同类型及浓度范围的 NO_x 尾气, 催化剂工艺放大的影响。第一台使用 8209 催化剂的催化还原消除工业尾气中 NO_x 的工业装置已于 1974 年 1 月

* 1976 年 8 月 27 日收到。

在甲厂一次投产成功, 交付生产使用。这是厂所协作、科学研究与生产实践相结合的结果, 是在毛主席和党中央的无产阶级革命路线指引下完成的。

实 验

原料气组成

中间扩大试验采用两种工业原料气, 即甲厂硝酸盐分解过程产生的含 NO_x 尾气及乙厂的硝酸厂尾气。实验室采用流动配气法模拟上述两种尾气。尾气实际组成如表 1:

表 1 尾气的实际组成

	NO_x	氧	水	氮	二氧化碳	其 他
甲厂尾气 (%) (硝酸盐分解过程)	0.2~3.0	15~18	余 量	余 量	2	粉尘及烃类化合物
乙厂尾气 (%) (硝酸生产过程)	0.2	3.5	1.0	95.3	—	—

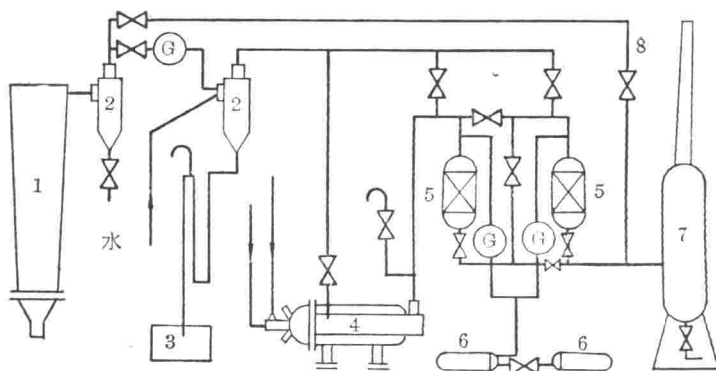


图 1 甲厂工业 NO_x 尾气处理装置流程

1—产生 NO_x 尾气装置; 2—旋风分离除尘器; 3—污水池; 4—丁烷炉加热器; 5—催化还原反应器; 6—氮瓶及稳压瓶; 7—尾气塔; 8—原流程放空管线; G—计量器

表 2 所用反应器结构参数

项 目	实验室	甲 厂	乙 厂	甲 厂 工业装置	项 目	实验室	甲 厂	乙 厂	甲 厂 工业装置
催化剂量	5 毫升	3 升	1.5 升	140 升	h/d	40	36.4	29.0	93.0
催化剂直径 d (毫米)	1~1.5	3	3	3	空 塔 线 速 (米/秒)	0.11	0.22	0.243	0.7
反应器当量直径 D (毫米)	3.3	110	140	800	假 反 应 时 间 τ (秒)	0.36	0.36	0.36	0.36
床 层 高 度 h (毫米)	6.0	115	87	280	质 量 流 速 G (公斤/米 ² ·秒)	0.13	0.395	0.285	0.91
D/h	0.055	1.74	1.71	2.85	*修正雷诺数群 Rem	20.5	57.0	40.2	129
d/D	0.36	0.027	0.020	0.0038	*实测床层阻力降 ΔP (公斤/厘米 ²)	—	—	—	0.03~0.05

* 为 300°C 条件下之值。

分析方法

气体中 NO_x 及氨的分析采用光氧化光电比色法^[2]。氧、氮、氢及烃类用热导池气相色谱法测定。

实验方法及流程

实验室装置采用流动配气法进气,即分别计量空气、氮、 NO_x 及氨的量,然后混合,再通入催化反应器。氨气不能与 NO_x 在常温下预先混合,以免生成铵盐。因此,将氨直接导入反应器的预热段,并且维持氨出口处的温度 $>200^\circ\text{C}$ 。在中间扩大试验及工业反应系统中,氨与原料气是在预混器中气相混合,预混器的温度保持 $>200^\circ\text{C}$ 。工业反应系统流程如图 1 所示。各阶段实验所用反应器结构特性列示于表 2。

实验结果与讨论

催化剂性能

NO_x 选择性催化还原过程的催化剂可用铂、钯等贵金属作为活性组分,也可用铜、铬、铁等非贵金属的氧化物作为活性组分。我们分别制备及考察了铜系、铜-铬系、铁系、铁-

表 3 催化剂的物理化学性质

	比 表 面 积 ($\text{米}^2/\text{克}$)	平 均 孔 容 (毫升/克)	平 均 孔 半 径 ($\text{\AA}$)	堆 比 重 (公斤/公升)
实验室用 8209	185	0.48	52	0.76~0.80
扩大试验用 8209	208	0.58	56	0.76~0.80
工业装置用 8209	200	0.50	50	0.76~0.80

铬系等催化剂的性能。在广泛评选的基础上研制成功了 8209 催化剂^[3],其活性组分为铜和铬的氧化物,载体为氧化铝小球。金属氧化物与载体的重量比为 1:9。催化剂的物理化学性质测定见表 3。

催化剂使用前若先在 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 用氢还原处理,则其活性较未经还原处理的为高,其结果如图 2。由图 2 可见,经过氢还原处理的催化剂,其低温活性有明显提高,说明催化剂活性组分处于低价态时,活性较高。但在温度 $>300^\circ\text{C}$ 时,还原的与未还原的催化剂活性差别减少。这是由于未还原的催化剂在温度 $>300^\circ\text{C}$ 时,在反应过程中能被过量的氨还原所致。我们在实验中发现,催化剂如果在反应条件下,用不含氨的 NO_x 及氧气气氛处理,其催化活性会由于金属组分被氧化而较显著地下降,但重新加入氨后,其活性即可恢复。

实验室研究结果

在实验室装置上,模拟甲厂硝酸盐分解过程所产生的 NO_x 尾气组成,配制反应原料

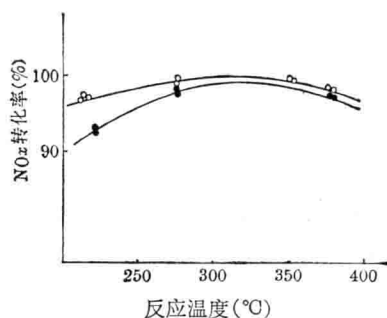


图 2 8209 催化剂氢气预还原对活性的影响

●—未还原 ○—还原

试验条件:

空速=原料气体积(标准状态)/催化剂体积小时(20,000 小时⁻¹)

n =还原剂氨用量比

$=\frac{\text{氨的克分子数}}{\text{NO}_x\text{的克分子数}} (1.8)$

入口 NO_x 浓度: 10,000 ppm

气. 在 8209 催化剂上分别考察了反应温度、空间速度、进口 NO_x 浓度、还原剂氨用量、原料气中氧气含量以及反应压力对 NO_x 还原反应的影响. 试验结果讨论如下.

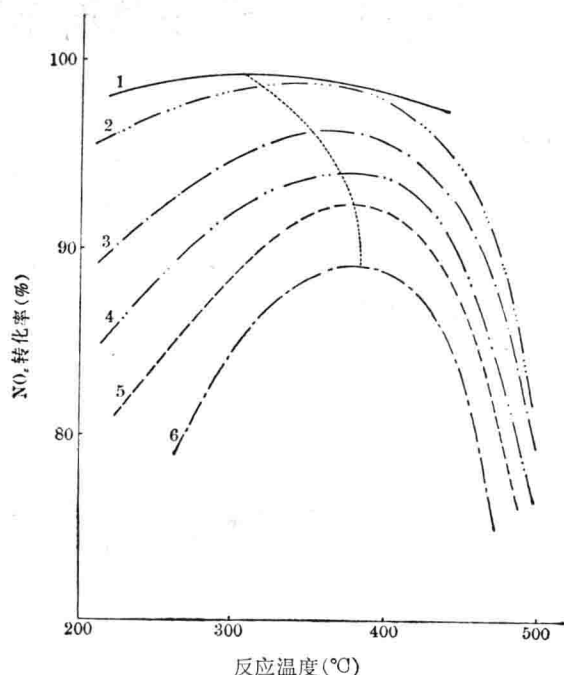


图 3 反应温度及空速对 NO_x 转化的影响

1—10,000 小时⁻¹; 2—20,000 小时⁻¹; 3—30,000 小时⁻¹;
4—40,000 小时⁻¹; 5—80,000 小时⁻¹; 6—20,000 小时⁻¹;
入口 NO_x 10,000 ppm $n=1.8$; 氧—18%

图 3 是反应温度及空速对 NO_x 转化的影响. 从图 3 结果可见, 8209 催化剂的使用温度范围较宽, 在 200~400°C 范围内, 空速 10,000 小时⁻¹, 可使 NO_x 转化率达 98%, 残留 NO_x 为 150 ppm 以下. 如空速为 20,000 小时⁻¹, 温度在 250~400°C 范围内, NO_x 转化仍可保持在 97% 以上. 若空速再高, 则 NO_x 的转化率便不能保持在 97% 以上. 在相同温度下, NO_x 转化率随空速的增高而下降, 并且最佳温度点向后移 (如图 3 虚线所示), 最佳温度范围也变窄. 工业装置所采用的空速应根据原料气中 NO_x 浓度及反应系统阻力降来综合考虑. NO_x 浓度低时可选用较高空速以提高反应器的处理能力. 对 NO_x 平均浓度

为 10,000 ppm 左右的甲厂的 NO_x 尾气而言, 空速采用 10,000~20,000 小时⁻¹ 较合适, 此时最佳温度范围为 250~350°C. 从上述结果可见, 不同空速及不同反应温度均有最佳转化率, 即转化曲线有一最大值. 产生最大值的原因是主反应和副反应在不同转化条件下竞争的结果, 其原因将在后面详细论述.

进口 NO_x 浓度的变化对反应影响的试验结果列于表 4. 这些结果表明, 在反应温度为 300°C、空速为 20,000 小时⁻¹ 条件下, 进口原料气中 NO_x 浓度由 5,000 ppm 增至 20,000 ppm 时, 其转化率变化不大, 仍保持在 97% 以上.

还原剂氨的用量比对反应有很大影响, 试验结果示于图 4. 从图 4 可以看出, 当 n 等于 1.0~1.4 时, 转化率曲线急剧上升, 即氨的含量对 NO_x 还原程度影响很大. 但当 $n > 1.4$ 时, 氨含量的变化对 NO_x 转化率不再有明显影响.

原料气中氧气含量对 NO_x 还原影响的结果示于图 5. 图 5 的结果表明, 在反应温度为 300°C、空速为 20,000 小时⁻¹ 的条件下, 尾气中氧含量从 5% 增至 20% 时, 未发现对 NO_x 转化率有不利的影响. 这说明氨被氧化而生成 NO_x 的副反应在此条件下速度很小, 即 8209 催化剂在很高的氧分压下仍能保持很好的对 NO_x 的还原活性和选择性. 而非选择性还原方法在如此高的氧分压下, 即使采用两段法也不能顺利地进行 NO_x 的还原反应. 这正是选择性催化还原方法优点之一. 此外, 即使同样是选择性还原方法, 如果是在铂、钯贵金属催化剂存在下进行反应, 由于铂、钯催化剂对氨氧化生成 NO_x 的副反应有较

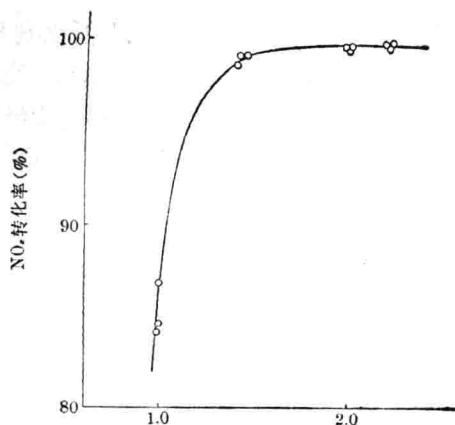
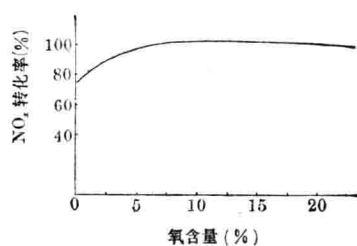
表 4* 8209 催化剂放大过程中对不同 NO_x 浓度的适应性

规 模	反 应 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	空 间 速 度 $\times 10^3 (\text{小时}^{-1})$	NO_x 浓度变化 ($\times 10^{-2} \text{ppm}$)		NO_x 转 化 率 (%)
			入 口	出 口	
实 验 室 结 果	~ 300	18	5.0 $\sim$	0.146	97.2
	300	18 $\sim$ 19	9.5 $\sim$	0.072 $\sim$ 0.124	98.7 $\sim$ 99.2
	300	17 $\sim$ 19	13.2 $\sim$ 15.4	0.060 $\sim$ 0.264	98.3 $\sim$ 99.6
	300	20 $\sim$ 21	21.0 $\sim$ 22.0	0.336 $\sim$ 0.540	97.5 $\sim$ 98.5
甲 厂 3 升 反 应 器**	300 $\sim$ 330	9.4 $\sim$ 10	4.0 $\sim$ 5.0	0.1 $\sim$ 0.14	97.5 $\sim$ 97.8
	260 $\sim$ 330	9.4 $\sim$ 10	7.0 $\sim$ 10.0	0.1 $\sim$ 0.22	97.0 $\sim$ 98.5
	270 $\sim$ 320	9.6 $\sim$ 10	16.0 $\sim$ 17.0	0.7 $\sim$ 0.75	95.5 $\sim$ 96.5
	260 $\sim$ 320	9.6 $\sim$ 10	25.0 $\sim$ 40.0	0.6 $\sim$ 1.46	96.4 $\sim$ 98.1
工 业 反 应 器 实 际 运 转 结 果***	220 $\sim$ 300	8.5 $\sim$ 11	2.0 $\sim$ 3.0	0.025 $\sim$ 0.1	95.6 $\sim$ 99.0
	230 $\sim$ 340	8.5 $\sim$ 11	3.0 $\sim$ 4.0	0.020 $\sim$ 0.09	98.7 $\sim$ 99.7
	250 $\sim$ 390	8.5 $\sim$ 11	4.0 $\sim$ 5.0	0.032 $\sim$ 0.08	99.3 $\sim$ 99.9
	340 $\sim$ 405	$\sim$ 8.5	5.0 $\sim$ 7.5	0.025 $\sim$ 0.07	99.9
	$\sim$ 370	$\sim$ 8.5	12.0 $\sim$	0.347	98.0

* 表 4 为平均统计结果。

** 绝压 141 毫米下反应结果。

*** 催化剂未经预还原处理。

图 4 氨用量比(n)对 NO_x 转化的影响试验条件: 温度 300°C ; 空速 20,000
小时 $^{-1}$; 入口 NO_x 浓度 10,000 ppm图 5 原料气中氧含量
对反应之影响试验条件: 温度 300°C , 空速 20,000
小时 $^{-1}$, 入口 NO_x 浓度 10,000 ppm

高活性, 即使在 270°C 时 NO_x 还原的转化率已明显下降。但是 8209 催化剂则明显地克服了那个缺点。我们的实验证明, 在 8209 催化剂存在下, 氨氧化生成 NO_x 的副反应在 400°C 时才开始明显发生。因此, 在反应温度低于 400°C 时, 氧分压在相当大范围内变动, 对 NO_x 的还原反应无不利的影响。相反, 从图 5 结果可以看到, 氧分压的增加, 对 NO_x 被氨还原的反应有一定的加速作用。关于铂、钯贵金属催化剂与 8209 催化剂对氨氧化生成 NO_x 的情况将在后面进一步加以讨论。

我们还在绝压力为 0.3 $\sim$ 1.0 公斤/厘米 2 的范围内考察了压力对 NO_x 还原的影响, 结果示于图 6 及图 7。由图 6 及图 7 的结果可以看出, 反应压力的提高对 NO_x 还原是有

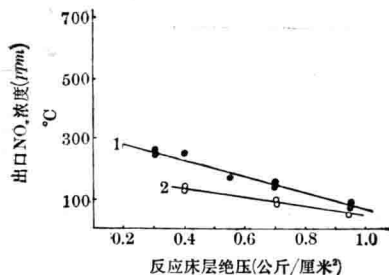
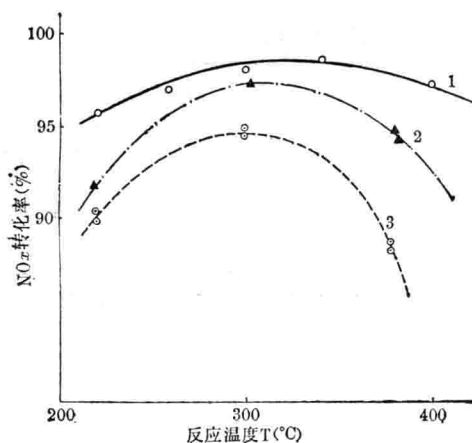


图6 不同空速下反应压力

对 NO_x 转化的影响反应温度 300°C ; 入口 NO_x

浓度 10,000 ppm

1—10,000 小时 $^{-1}$; 2—5,000 小时 $^{-1}$ 图7 不同温度下压力对 NO_x 转化的影响空速 20,000 小时 $^{-1}$; 入口 NO_x 浓度 10,000 ppm1—10 公斤/厘米 2 ; 2—0.7 公斤/厘米 2 ;3—0.4 公斤/厘米 2

利的。相反, NO_x 转化率随反应系统绝压下降而下降。在相同温度及 NO_x 浓度下, 空速越大, 压力的影响越显著。而在相同的空速下, 压力越小, 最佳反应温度范围越窄。

中间扩大试验及工业装置运转结果

8209 催化剂分别在甲厂及乙厂进行了 3 升及 1.5 升规模的扩大试验。催化剂 8209 是实验室制备的, 并经氢气还原处理。氨用量比为 $n > 1.1$, 一般均在 1.5~1.8。处理的原料气为实际工厂尾气, 所得结果列于表 5、6 及图 8。工业装置为 140 升固定床绝热反应器, 催化剂为抚顺石油三厂工业制备的 8209, 未经氢气还原处理, 直接装入反应器使用。

表5 甲厂扩大试验结果(反应压力 141 毫米汞柱绝压)

反应温度 ($^\circ\text{C}$)	空间速度 (小时 $^{-1}$)	NO_x 浓度 ($\times 10^{-3}$ ppm)		NO_x 转化率 (%)
		入 口	出 口	
221	10,000	1.65	0.153	90.7
242	10,000	1.93	0.066	96.5
260	9,800	7.95	0.124	98.5
265	9,400	3.01	0.050	98.4
272	9,650	7.29	0.146	98.0
290	10,000	7.34	0.180	98.0
302	8,400	2.44	0.044	98.2
310	9,000	11.7	0.222	98.2
318	9,500	6.55	0.128	98.0
327	9,500	6.55	0.128	98.0
330	9,400	11.6	0.222	98.2
333	9,400	5.44	0.140	97.4
425	10,000	2.22	0.324	86.0

表 6 乙厂扩大试验结果(反应压力 1.8 公斤/厘米²)

反应温度 (°C)	空间速度 (小时 ⁻¹)	NO _x 浓度 (×10 ⁻³ ppm)		NO _x 转化率 (%)	反应温度 (°C)	空间速度 (小时 ⁻¹)	NO _x 浓度 (×10 ⁻³ ppm)		NO _x 转化率 (%)
		入 口	出 口				入 口	出 口	
265	14,200	7.22	0.156	97.8	295	15,400	7.46	0.083	98.7
279	14,200	7.28	0.197	97.3	316	27,500	6.40	0.184	97.1
284	15,400	7.12	0.090	98.7	336	26,400	6.40	0.103	98.4

表 7 甲厂工业装置运转结果

反应温度 (°C)	空间速度 (小时 ⁻¹)	NO _x 浓度 (×10 ⁻³ ppm)		NO _x 转化率 (%)	反应温度 (°C)	空间速度 (小时 ⁻¹)	NO _x 浓度 (×10 ⁻³ ppm)		NO _x 转化率 (%)
		入 口	出 口				入 口	出 口	
205	10,000	2.09	0.231	89.0	320	8,520	2.86	0.018	99.4
220	10,000	2.03	0.198	90.4	340	8,520	7.40	0.025	99.9
250	8,520	2.09	0.041	98.1	340	8,520	4.20	0.090	98.0
257	8,520	3.37	0.040	98.8	345	7,580	3.26	0.033	98.9
270	11,120	3.00	0.017	99.5	350	11,120	3.06	0.049	98.4
287	8,520	4.27	0.032	99.3	370	11,120	3.33	0.215	94.6
300	14,200	4.44	0.033	99.0	403	11,120	2.94	0.231	92.2
320	8,520	4.87	0.033	99.9					

表 5 的结果表明, 8209 催化剂在空速 10,000 小时⁻¹, $n=1.5\sim1.8$, 绝压 141 毫米下, 在 3 升规模扩大试验中活性仍然良好。由于采用了负压条件进行试验, 活性比实验室略低。但最佳温度范围仍未变窄。在温度为 250~380°C 范围内, NO_x 由进口 2,000~10,000 ppm 降至出口 300 ppm 以下, 试验 256 小时后, NO_x 转化率仍可保持在 98%。但 8209 催化剂放在碱吸收系统之后会被碱雾浸入催化剂。扩大试验中发现, 当催化剂上碱含量增至 0.43% 时, 催化剂活性下降约 10%。

在 1.7~1.8 公斤/厘米²表压下, 用乙厂尾气进行了 1.5 升的扩大试验, 所得结果见表 6。当 n 为 1.0~1.4, 空速为 14,200~26,500 小时⁻¹, 入口 NO_x 为 6,000~7,000 ppm, 反应温度为 265~336°C 时, 转化率可保持在 98% 左右。但在同一反应器上及相同反应条件下, 我们使用了含铂量为 0.5% 的铂-氧化铝工业催化剂进行了对比, 结果发现铂-

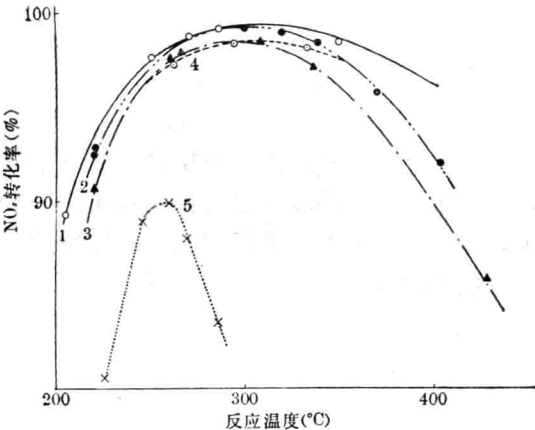


图 8 8209 催化剂放大过程活性变化比较

1—实验室未用氢还原的 8209 催化剂。空速 10,000~14,000 小时⁻¹, 入口 NO_x 10,000 ppm; 2—未用氢还原的工业 8209 催化剂。工业装置运转结果: 空速 10,000~14,000 小时⁻¹, 入口 NO_x 20,000~10,000 ppm, $n>1.5$; 3—甲厂扩大试验。141 毫米汞柱压力下, 空速 10,000 小时⁻¹, 入口 NO_x 2,000~10,000 ppm, $n>1.5$; 4—乙厂 1.5 升扩大试验。1.8 公斤/厘米²压力下, 氢还原后的 8209 催化剂。空速 10,000 小时⁻¹, 入口 NO_x 7,000 ppm, $n>1.1$; 5—乙厂 1.5 升扩大试验。工业铂催化剂。空速 13,000~15,000 小时⁻¹, 入口 NO_x 20,000 ppm, $n>1.0$

氧化铝催化剂的活性及使用温度范围均远不及 8209 催化剂, 如图 8 所示. 而当反应温度 $>270^{\circ}\text{C}$ 时, 工业铂催化剂转化率就降至 90% 以下.

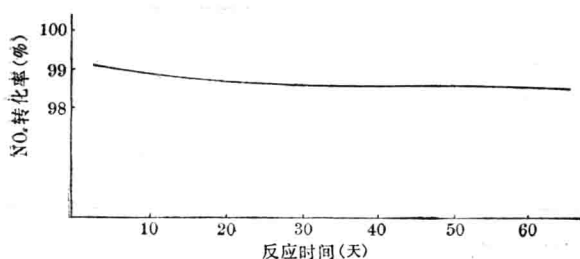


图9 8209 催化剂工业装置稳定性考察

空速 10,000 小时⁻¹; 反应温度 220~380 $^{\circ}\text{C}$;
入口 NO_x 2,000~10,000 ppm; $n \approx 1.5$

8209 催化剂在甲厂第一台工业装置上实际运转结果示于表 4、5、7 及图 8、9. 由这些结果可以看出, 催化剂活性与实验室及中间扩大试验结果相比无明显下降. 当反应温度为 250~350 $^{\circ}\text{C}$, 空速 10,000 小时⁻¹, $n \approx 1.5$, NO_x 浓度为 5,000~10,000

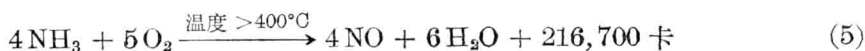
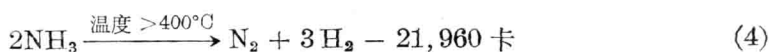
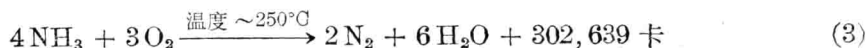
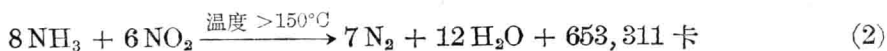
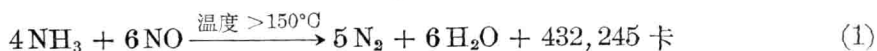
ppm 条件下, 反应器出口尾气 NO_x 降至 100 ppm 以下, 转化率 $>98\%$. 此反应器设计能力为空速 10,000 小时⁻¹, 但实际运转结果可达到 14,000 小时⁻¹, 转化率仍无下降, 可见此反应器处理能力尚有潜力. 最初 60 多天运转的寿命曲线如图 9. 到目前为止, 这一批催化剂已连续运转达两年多, 而活性仍然良好, 说明催化剂的稳定性是很好的.

综前所述, 8209 催化剂从实验室走向工业化过程中仍然保留如下特点: (1) 催化剂经过工业规模批量的制备, 保持了原有的物理化学性质、活性及选择性. (2) 催化剂的使用温度范围没有显著变化. 由图 8 可以看出, 从实验室至工业装置, 最佳温度范围均为 250~350 $^{\circ}\text{C}$, 温度范围之宽为铂、钯等贵金属催化剂所不及. 这是 8209 催化剂得以实现工业应用的重要条件之一. (3) 该催化剂可以用于处理 NO_x 浓度高于硝酸尾气的工业废气. 由表 4 中统计数据可以看出, 采用空速 10,000~20,000 小时⁻¹, 在最佳温度范围内, NO_x 入口浓度为 2,000~12,000 ppm 时, 转化率均大于 97%. (4) 催化剂在高的氧分压下保持了良好的活性及选择性.

除上述特点外, 甲厂 NO_x 尾气中还存在大量含有多种金属粉尘以及饱和水蒸汽、二氧化碳等物质, NO_x 含量则在 0~10,000 ppm 之内大幅度变化. 但工业装置运转结果证明, 8209 催化剂对这种尾气仍有较好的适应性.

在 8209 催化剂上 NO_x 还原反应的考察

在上述选择性催化还原过程中, NH_3 , NO_x 和 O_2 在 8209 催化剂上发生如下五个较重要的反应:



(1)、(2) 为消除 NO_x 的主要反应, 其余为副反应. 为了把 NO_x (NO 、 NO_2) 还原成氮和水, 还原剂氨的浓度是个重要的因素. 氨除了同 NO_x 发生反应 (1)、(2) 外, 还可同氧发生反应并发生自身分解反应.

这些副反应除了消耗额外的氨外,尚可有一定温度下生成新的 NO_x 。因此,必须了解这些副反应发生的条件及其防止办法。我们在实验室装置上考察了无 NO_x 存在时氨的分解及氧化反应和无氧及 NO_x 存在时氨的分解反应,并在工业装置上验证了氨的分解及氧化反应的实验室结果所得结果。分别见图 10、11 及 12。

由图 10 和 12 可以看出,在大量氧存在下及温度为 $250\sim 260^\circ\text{C}$ 时发生激烈的氨的氧化分解反应(3)。在工业装置上,则在 $280\sim 300^\circ\text{C}$ 时进行得较为激烈。

氨的自身分解反应(4)大约在 400°C 才开始进行,此时产物中发现有氢,便是证明。此反应在 450°C 时开始激烈进行。因此,只要反应温度不超过 400°C ,这一副反应是可以避

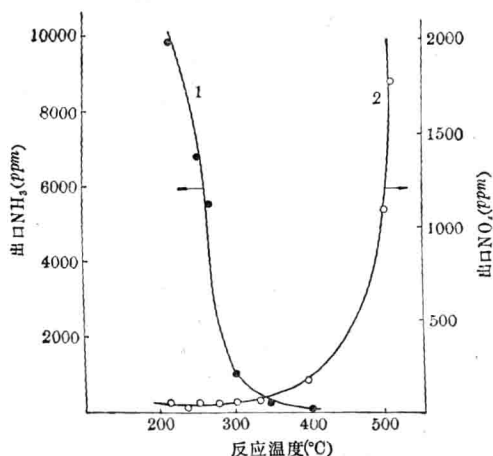


图 10 实验室中对氨氧化分解及氨氧化反应的考察

空速 $20,000\text{ 小时}^{-1}$; 原料气中无 NO_x ; 氧 18%
1—出口气中氨含量; 2—出口气中新生成的 NO_x 含量

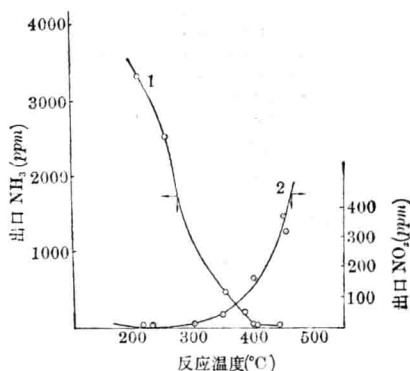


图 11 工业装置上对氨氧化分解及氨氧化反应的考察

空速 $10,000\text{ 小时}^{-1}$; 原料气中无 NO_x ; 氧 18%
1—出口气中的氨含量;
2—出口气中新生成的 NO_x 含量

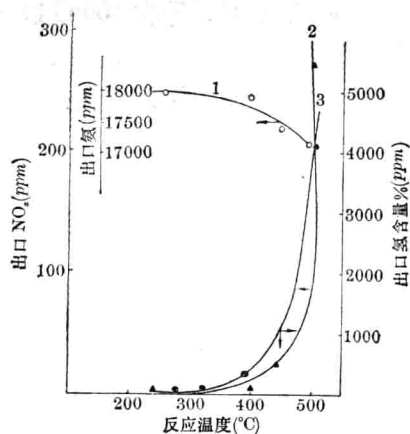


图 12 无氧、无 NO_x 存在下氨在 8209 催化剂上的反应

原料中氧 6,700 ppm
1—尾气中氨含量; 2—出口气中新生成的 NO_x 含量; 3—出口气中新生成的氢含量

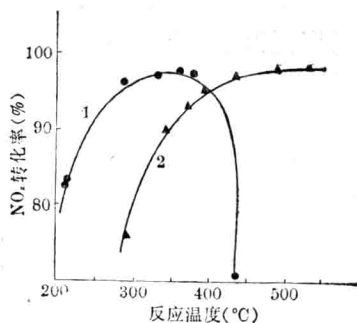


图 13 氧对 NO_x 还原反应的影响

空速 $10,000\text{ 小时}^{-1}$; 入口 NO_x 8,000~10,000 ppm
1—原料气中氧含量 18%;
2—原料气中氧含量 6,700 ppm

免的。

氨氧化生成新的一氧化氮的反应(5),在8209催化剂上400°C时才开始出现,450~500°C时反应激烈。

由此可见,在反应温度不超过400°C时,8209催化剂上有可能进行的副反应只有(3)。

由图8与图10、12的对照中可以发现,NO_x还原反应的最佳温度范围恰好落在反应(3)及反应(4)、(5)之间。反应(3)的进行似乎促进了NO_x还原反应的加速。这一点可在有氧和无氧存在下,NO_x的反应性能的考察中进一步得到解释。试验结果示于图13。由图13可以看出,在有大量氧存在下比无氧存在下达到相同转化率的温度约提前100°C。在大量氧存在下,NO_x还原反应在400~450°C时,总转化率明显下降,这是副反应(5)开始激烈所引起。但无氧存在下,即使反应温度达到550°C,转化率仍无下降之趋势。这是由于没有副反应(5)的缘故。由图11可以看到,此时反应(4)是可以进行的,但反应(4)的进行无碍于NO_x还原反应的继续进行,因为此时由于氨的分解而放出的氢可继续作为NO_x还原反应的还原剂。由此可以推断,只要催化剂耐热性能允许,在无氧存在下,NO_x的还原反应在更高温度时转化率也不会下降。还可进一步推测,如采用铂、钨催化剂的选择性还原NO_x时,在无氧条件下,其操作温度范围也会变宽。因此,选择性催化还原反应,其催化剂的选择性主要是指在有氧存在下,对副反应(5)的抑制程度。副反应(3)虽然在250°C时可以顺利进行,但在有NO_x存在时,它和主反应(1)、(2)之间有着复杂的相互作用,而不是和主反应(1)、(2)互相独立的并行反应。例如,氧的存在可能有利于氨在催化剂上吸附解离时的活化,而活化的吸附态则有利于氨中的氮原子和NO_x中的氮原子结合,最后生成N—N键。由于这种或其他的活化机理,结果副反应(3)并不消耗大量的氨,而对主反应(1)、(2)却起着加速作用。

副反应(4)、(5)的开始温度决定着NO_x催化还原反应的操作温度上限。8209催化剂之所以在高的氧分压下有较宽的温度范围,是由于副反应(4)、(5)在400°C以上才开始明显进行。在工业操作过程中,控制反应温度不大于380°C较为稳妥。由图12可以看出,工业反应器仍然保持了8209催化剂有较宽的温度范围的特征,这说明在工艺放大过程中副反应(5)的起始温度没有提前。

参 考 资 料

- [1] D. J. Newman, *Chem. Eng. Progr.* **67** (2), 79 (1971).
- [2] 中国科学院大连化学物理研究所 未发表。
- [3] 中国科学院大连化学物理研究所 未发表。

SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NITROGEN OXIDES-CONTAINING INDUSTRIAL TAIL GASES BY INEXPENSIVE METALS

DAIREN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, ACADEMIA SINICA

CHIEF PLANT OF PEKING PETROCHEMICAL WORKS

CHIEF PLANT OF DACHING PETROCHEMICAL WORKS

ABSTRACT

A copper-chromium system 8209 catalyst for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides has been successfully developed. This catalyst is inexpensive. Its raw materials can be supplied domestically. The technology for its industrial production is also established, and has been proved by practice that 8209 catalyst is effective in treating the tail gas of nitric acid plants as well as the NO_x -containing tail gases from other industries. The NO_x concentration in the tail gases may be reduced to below 100 ppm, so that a satisfactory emission standard can be attained. Treating the tail gases containing NO_x less than 10,000 ppm with a fixed bed adiabatic reactor is also successful. The conversion of NO_x exceeds 98% when the catalytic system is operated under the following conditions: space velocity 10,000~14,000 hr^{-1} , temperature 220~380°C, and NH_3/NO_x (mol./mol.) around 1.5. The optimum operating temperature range has been found to be 250~350°C. Through experimental pilot plant operation it has been proved feasible to treat tail gases with high NO_x content as well, if the gases are pretreated with an alkaline absorber before entering the catalytic reactor for reduction. However, measures should be taken to keep down the contamination of the catalyst by the alkaline mist; otherwise the activity of the catalyst will be somewhat reduced. Units for the treatment of nitrogen oxides-containing industrial tail gases have been put on industrial productions for more than two years, and good stability has been maintained throughout without apparent loss in activity of the catalyst during the operation.

比表面积与孔径分布的测定 和计算中一些问题的研究

I. 吸附量测定中峰面积的标定和 孔径分布计算的研究*

严继民 张启元

(中国科学院化学研究所)

本文总结了固体比表面积与孔径分布的测定以及计算中一些问题的研究经验: (1) 提出气体色谱法测定比表面积以及孔径分布时载气流速 (R)-进样量 (V)-峰面积 (A)-样品的百分浓度 (α) 四者之间的函数关系。运用此关系式, 可方便地从峰面积计算出脱附气体的量, 而不必在每一未知峰后用一已知峰来标定, 从而减轻了测定的工作量并节约了时间; (2) 用统一的观点讨论了孔径分布的计算, 并推导出一个既严格又不繁杂的计算公式, 用此观点将他人报导的五种看上去关系不大或各不相关的公式统一了起来。根据这种计算公式的要求, 用电子计算机编制了有关的数据表, 并制订了计算程序。

固体粉末的表面及孔是进行很多物理、化学过程的场合。例如石油、化工中极大多数的反应及色谱分析中的分离过程一般都是在固体的表面与孔隙中进行的。又如水泥、陶瓷等材料的吸湿及绝热等性能亦与其表面及多孔性有关。其他, 象毒气过滤剂、橡胶等高分子材料的固体添加剂、电极与粉末冶金原料等也无不需知道其比表面积的大小。因此, 测定固体粉末的比表面积和孔径分布是很重要的。本文对比表面积以及孔径分布的测定与计算中的一些问题进行了研究。

关于 R - V - A - α 之间的关系

测定比表面积的方法很多, 比较准确的都基于表面的吸附性质。按吸附质与吸附剂间的相对位置关系来分类, 有静态法与动态法, 动态法中还可分称重法与色谱法。自从 Nelsen 等^[1]于 1958 年创立连续流动色谱法测定比表面积后, 由于它具有准确、快速、灵敏度高, 又有测定范围广等优点, 十余年来已为人们所采用, 并早有专用仪器生产。

用连续流动色谱法测定比表面积时, 吸附气体的量是通过色谱峰面积来测定的。由于峰面积不仅与气样的量有关, 并且与载气流速、气样成分及载气成分有关, 所以迄今为止, 吸附量的峰面积当量都是在每一未知峰后在相同条件下用已知量气体形成的峰面积来标定^[1~3]。为此, 在设备上需要许多带四通阀的标准量管或六通阀以及体积不同的标准量管的进样气路, 在测定上每两个峰才能形成一个数据而使设备庞杂并且操作不便, 是一个尚待解决的问题。“我们不但要提出任务, 而且要解决完成任务的方法问题。我们的任

* 1976 年 9 月 28 日收到。

务是过河,但是没有桥或没有船就不能过。”解决这一问题的“桥”与“船”就是寻找出峰面积与气样量、载气流速、气样成分间的函数关系。这样,我们便能在各种实验条件下,用此关系式由峰面积直接求出吸附量。

关系式的推导

最初,在连续流动法中 Nelsen 等^[1]曾把总流速为 50 毫升/分左右的峰面积按反比关系校正到 50 毫升/分后使用,后来 Daeschner 等^[2]在流速 13~26 毫升/分、峰面积 80~150 积分器单位的范围内,对此反比关系进行了验证。在用有机蒸气为吸附质的迎头色谱法比表面积测定中,Рогинский 等^[4]曾推导出峰面积与载气流速间的关系。本文对冲洗色谱法中上述各物理量之间的函数关系进行了推导,并用实验对其准确程度与适用范围加以验证。

设 R 为载气(纯气体,未混有任何比例的吸附质)的流速, V 、 A 及 α 分别为气样(包括吸附质与稀释气)的体积、峰面积及吸附质在气样中的浓度, E 、 C 、 G 及 u 分别为热导池桥路输出电压、气样加载气中吸附质的浓度、吸附质重量及气样加载气的总体积, t 与 $t+\Delta t$ 分别为起峰与落峰的时间。首先,我们知道峰面积 A 与桥路输出电压 E 有如下关系

$$A = k \int_t^{t+\Delta t} E dt$$

其中 k 是比例系数。在热导池响应的线性范围内,流过测量臂的吸附平衡气中的吸附质浓度 C 与桥路输出电压 E 成正比

$$C = k' E$$

其中 k' 为比例系数。联合上述两式,

$$A = \frac{k}{k'} \int_t^{t+\Delta t} C dt$$

而

$$C = \frac{dG}{du}$$

所以

$$A = \frac{k}{k'} \int_t^{t+\Delta t} \frac{dG}{du} dt = \frac{k}{k'} \int_0^G \frac{1}{du} dG = \frac{k}{k'} \int_0^G \frac{1}{R} dG = \frac{k}{k'} \cdot \frac{G}{R}$$

因为总流速 R 在过程中不变(在进样的瞬间流速虽有变化,由于在热导池前有体积达 30 毫升左右的混合腔,当吸附质进入热导池时流速早已恢复到原来的稳定值),可从积分号中提出来。另外,吸附质重量 G 与气样所占体积 V 间有正比关系

$$G = k'' \alpha V$$

所以最后得

$$K = \frac{\alpha V}{RA} \quad (1)$$

在电路条件固定下 k 是一个常数,称为仪器常数。在进行比表面积测定前,用定量管在已知的 α 、 V 、 R 及 A 条件下求出 K ,以后,在比表面积测定中就可以由 R 及脱附峰面积 A_d 求出脱附气体的量 V_d 。

$$V_d = K R A_d \quad (1')$$

而不必用已知气样量的峰标定。

在实际应用中, (1)式中之 V 应由实验条件换算到标准态(273°K, 760 毫米), 此时, 由(1')算出的脱附气体量 V_d 也已换算到标准态。

关系式的检验

Daeschner 等^[2]曾对连续流动法测定比表面积的各种条件进行了较广泛的研究, 对 Nelsen 等所暗示的反比关系在较大的范围内进行了验证, 同时还指出, 载气中氮与氢量之比的变化为 0~25% 时, 在其他条件相同的情况下, 峰面积要略微变小些。他们还指出, 峰面积与进样方式也有关, 进样速度变大, 峰面积也略微变大。并且, 如进样量超过十余毫升范围, 峰面积与进样量将偏离线性关系, 其偏离程度还与载气成分有关。我们在上面就各物理量间的主要矛盾, 用简化的热导池响应值的线性关系, 推导出关系式(1), 并且对关系式(1)的准确性与适用范围进行了实验的检验。将检验结果示于图 1~4. 所用的热导池为直通式的, 电阻值 28 欧姆, 桥流 120 毫安, 用 10 毫伏的记录仪, 记录纸速 600 毫米/小时, 载气为氮吸附质为氮。检验结果表明, 从比表面积与孔径分布测定所需的范围来看, 将数据测定本身带来的误差排除后, 关系式(1)的准确性至少能够达到 $\pm 5\%$ 。

另外, 为了适应连续流动法^[1]的需要, 我们还以混合气作载气, 应用公式(1)所求得的仪器常数 K 对载气的成分(即载气中氮的含量) β 作图, 结果示于图 5。此时注入的样品气必须是纯吸附质, 即 $\alpha=1$, 否则样品气的量需予校正^[5]。图 5 数据所用的热导池也是直通式的, 电阻值 28 欧姆, 桥流 150 毫安, 用 16 毫伏的记录仪, 记录纸速 600 毫米/小时, 载气为氢与氮的混合气, 吸附质为纯氮。从图 5 看出, 当载气中氮含量在 0~40% 范围内、氮的注入量在 1~10 毫升之

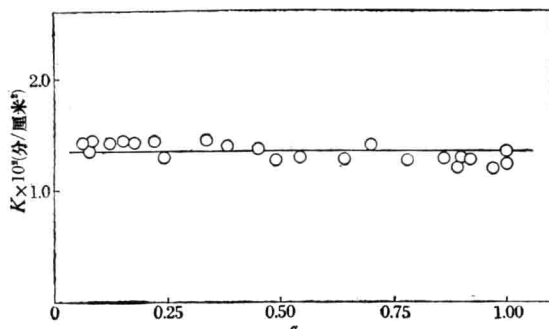


图 1 K 与 α 之间的关系

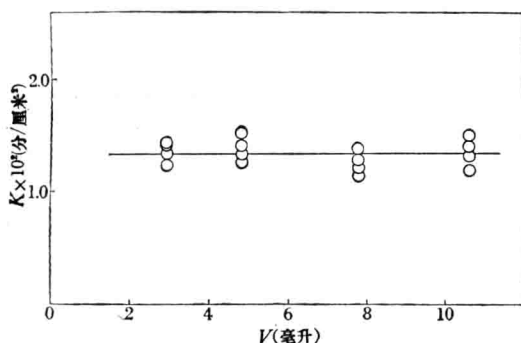


图 2 K 与 V 之间的关系

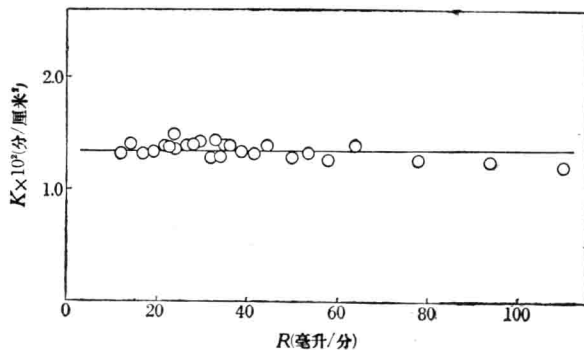


图 3 K 与 R 之间的关系

从图 5 看出, 当载气中氮含量在 0~40% 范围内、氮的注入量在 1~10 毫升之