

钯—铜微球活性炭催化剂上CO的常温氧化

吕绍洁 邱发礼

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都)

提要 本工作研究的催化剂,以微球活性炭为载体(平均粒度0.5mm),钯—铜为活性组分,在常温20—35°C,水饱和温度8—15°C时,可将浓度为700~7000PPm的CO有效地氧化成CO₂,空速为5000—20000h⁻¹,CO的转化率大于90%。

CO是一种剧毒气体,每年都有不少人死于煤气中毒。因此,研究在常温潮湿的条件下,消除燃烧过程中及一些化工、冶炼过程中排放的CO是很有意义的工作。国内外学者在这方面进行了一些研究^[1-5],但至今还未达到工业上实用阶段。

我们研制了一种在常温下,耐水并具有较高活性的脱CO催化剂。该催化剂以微球活性炭为载体(平均粒度为0.5mm),钯—铜作活性组分。此催化剂在常温20—35°C,水饱和温度8—15°C时,可将浓度为700—7000ppm的CO有效地氧化成CO₂,空速为5000—20000h⁻¹,CO的转化率大于90%。考察了不同载体的催化剂对本反应的影响,通过分析比较,得出以微球活性炭载体的催化剂为好。研究了温度、CO浓度、反应系统压力、湿度等对CO转化率的影响。通过500h的寿命实验,表明该催化剂使用条件温和,长期使用活性稳定,为推广运用提供了依据。

一、实验

将钯—铜微球活性炭催化剂,放入流程图1中的反应管内,反应管内径为9mm,催化剂装量2—3.4ml。气体分析用102型色谱仪,H₂为载气,CO经甲烷化催化剂转化成甲烷后,用氢焰鉴定器分析反应前后气体中的CO含量,反应后生成的CO₂用碱液吸

收后进色谱仪。

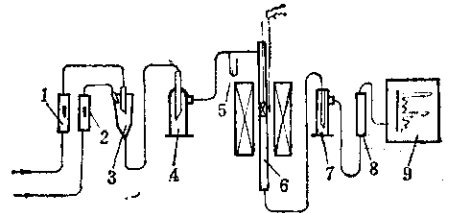


图1 流程示意

1—CO转子流量计;2—空气转子流量计;3—混合器;4—水饱和器;5—压力计;6—反应管;7—碱液吸收器;8—碱石棉管;9—102气相色谱仪

二、实验结果和讨论

(一)不同载体的催化剂对反应活性的影响

1. 空速与CO转化率的关系

在硅胶、氧化铝及微球活性炭三种载体上,用相同的活性组分和浸渍方法制成催化剂,并以同样的反应条件分别考察各催化剂的活性,即对CO的转化率。结果如图2所示,上述三种载体的催化剂活性都随反应物空速上升而迅速下降。相对而言,微球活性炭载体的催化剂活性下降得缓和些。当空速达20000h⁻¹,CO的转化率仍可达90%。

2. 不同载体的催化剂,其物化性能与活性的关系

收稿日期:1986年5月24日

致谢:黄德和、赵明英、张秀辉协助提供色谱分析和催化剂部分的物化数据。

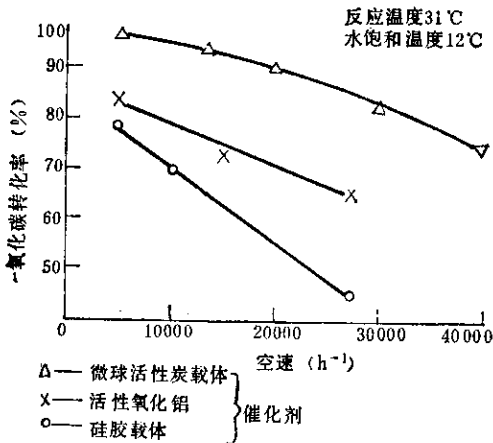


图2 不同载体的催化剂空速与CO转化率之间的关系

不同载体的催化剂,其物化性能与活性的关系见表1。

由表1可知,对本反应来说催化剂的活性与载体比表面积及孔体积有关,但并不完全随催化剂的比表面积及孔体积的增加而增加。如硅胶作载体的催化剂在上述的两个方面都比活性氧化铝作载体的大,然而活性却低于活性氧化铝作载体的催化剂。这是由于该反应的特性所决定,CO在Pd-Cu催化剂上的反应是液相反应,水起了介质作用,这在Desai等人与本实验中已得到验

不同载体的催化剂,其物化性能与活性的关系

表1

催化剂	分散度** R	比表面积 S(m ² /g)	孔体积 V(ml/g)	平均孔径 r(Å)	CO转化率*** (%)
微球活性炭Pd-Cu催化剂*	0.6217	1149	0.7971	14	97.4
微球活性炭Pd催化剂	0.1539	1149	0.7971	14	70.6
微球活性炭Cu催化剂	0	1149	0.7971	14	58.6
杏壳活性炭Pd-Cu催化剂	0.5781	1559	0.9003	12	94.6
椰壳活性炭Pd-Cu催化剂	0.4364	1162	0.7921	14	93.0
活性氧化铝Pd-Cu催化剂	0.1154	171.2	0.452	53	63.6
变色硅胶Pd-Cu催化剂	0.09498	770.8	0.5668	15	50.0

* 各催化剂的Pd-Cu含量相同。

** 分散度用脉冲色谱氢(氧)滴定法测定,即催化剂在H₂中经300°C处理后,于120°C用O₂滴定,化学吸附氢,然后再用H₂滴定O₂。

$$R = \frac{H}{M} = \frac{\frac{2}{3} V_T m \times 10^{-3}}{22.4 W P \%}$$

其中V_T: 氢的滴定量(ml, S.T.P.); m: 金属原子量; W: 催化剂重量(g); P: 催化剂中金属的百分数; M: 吸附金属的总原子数。

*** 反应温度31°C, 空速5000h⁻¹

证。硅胶吸附水第一层与表面结合牢固^[5],属化学吸附范畴,所吸的水仅部份起到溶剂、配位及供氧作用,所以硅胶作载体制成的催化剂对该反应的活性低。活性氧化铝对水的吸附有三种类型^[6],即与表面反应形成离解吸附、分子水脱羟基化了的表面配位吸附及物理吸附,它对水的化学吸附没有硅胶强,且在常温下多数为物理吸附,因而它的活性比硅胶载体的催化剂高。

活性炭则是憎水性载体,其表面与水的吸附多为物理吸附,不影响Pd²⁺与水及Cl⁻形成络合物,且从表1可知微球活性炭催化剂对氢(氧)的吸附为最大。从扫描电镜的相片(图3)可见微球活性炭比杏壳活性炭孔分布均匀。因此该种载体的催化剂比活性氧化铝、硅胶及其他活性炭作载体的催化剂具有更高活性。

(二) 水蒸汽含量与微球炭催化剂活性之间的关系

为了考察反应气中水蒸汽含量与催化剂活性之间的关系,本实验按图1流程进行。空速5000h⁻¹,反应温度31°C,水饱和温度9°C,CO含量在2000ppm左右,此时CO转化率为98%。稳定后进行切换,使反应气



(a)微球活性炭



(b)壳壳活性炭

图 3 微球活性炭和壳壳活性炭的扫描电子显微镜相片(放大10000倍)

不通过水饱和器，这时CO转化率急剧下降，1小时后达71%，恒定2.5小时，将反应气通过碱石棉进一步干燥（此时露点为-39℃，空气中含水量为0.1365g/m³），CO转化率则继续下降为64%，持续5小时，将反应气又通过水饱和器，在不到十分钟内活性迅速上升至91%，在近半小时内催化剂活性恢复到原来的水平。结果见图4。

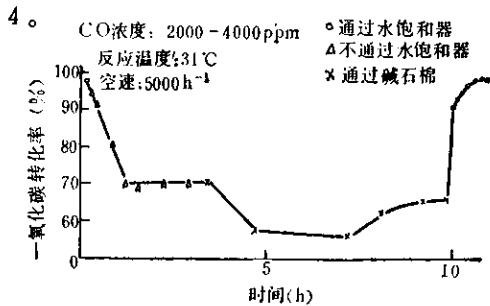


图 4 水蒸汽含量与CO转化率之间的关系

从上述现象可知，水在此反应中起了比较重要的作用。但并非是引入水介质越多越好，当水蒸汽量达到一定程度后再增加水量，则破坏了水在孔中所形成的薄膜，使得催化剂孔中充满了水，造成了气液接触面减少。如当水占催化剂重量的98.2%时，CO转化率仅为23.6%。鉴于在Pd—Cu催化剂体系上，常温对CO氧化成CO₂的反应为液相反应。在孔中形成液相薄膜越大，气液接触越好，活性越高。但液膜的形成受孔大

小，形状及水量等因素的影响，这就限制了该反应空速不可能过高。

(三) 系统压力、温度及反应气浓度对CO转化率的影响

1. 压力与CO转化率的关系

当空速为3000h⁻¹，反应温度为31℃，水饱和和温度12℃的条件下，稍施加压力，即当系统压力由1.4kPa增加到3.1kPa时，CO转化率由81%上升到98%，对含98.2%水的湿催化剂，活性也随压力的稍稍增加而增加，如图5所示。这是由于在该反应中，有部分水在载体细孔孔口凝聚，阻止了反应气流入孔内，当压力稍稍增加，这种在孔口凝聚的水就被破坏，而分布到孔内形成薄膜，使催化剂活性增加，因此稍稍增加压力可提高这种催化剂活性。

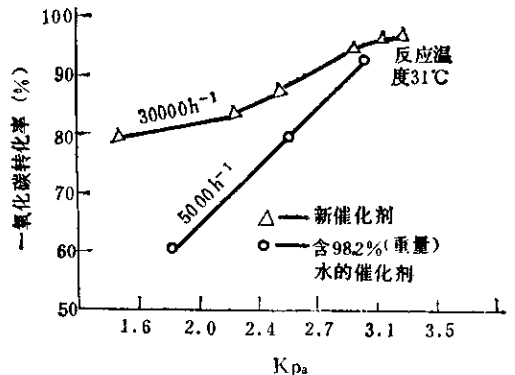


图 5 系统压力与CO转化率之间的关系

2. 反应气中CO浓度、反应温度与CO转化率之间的关系

反应气中CO浓度、反应温度与CO转化率之间的关系如6、7所示。由图6可知,当反应气中CO的浓度为700至7000ppm

空速 10000 h^{-1} ; 反应温度: 31°C

水饱和温度: 12°C

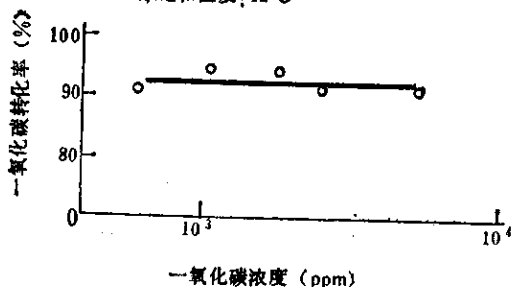


图6 反应气中CO浓度与CO转化率之间的关系

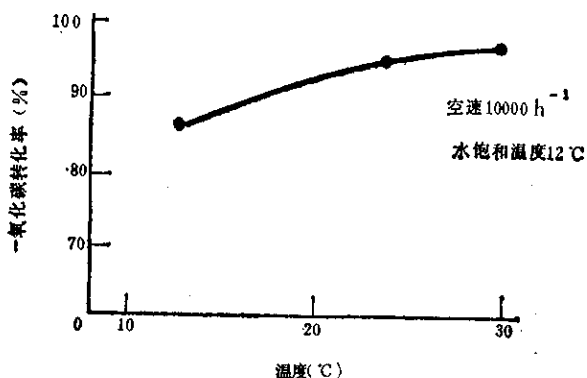


图7 反应温度与CO转化率之间的关系

时,该催化剂都能适应。由图7可见,在常温下反应,反应温度增高对反应有利。但由于该反应是反应气体与液膜相接触进行的,因而反应温度太高会引起液膜蒸发则影响活性。

(四) 寿命实验

在微球炭催化剂上以空速 $10000-13250\text{ h}^{-1}$, 水饱和温度 $8-15^\circ\text{C}$, CO浓度 $2000-4000\text{ ppm}$, 反应温度 25°C 作寿命实验, 其结果如图8所示。由结果可知, 该催化剂活性基本稳定, CO转化率在90%以上, 可长期使用。

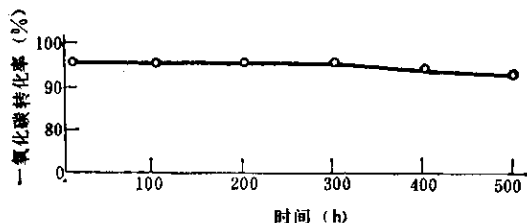


图8 寿命实验

参考文献

- [1] Desai, M.N. et al., *J. Cat.*, 79, 95 (1983).
- [2] 张桦等, *环境化学*, 3(6), 42(1984).
- [3] 钟承德, *石油化工*, 9, 511(1980).
- [4] Limmermann, J.R. et al., *J. Phys. Chem.*, 60, 1157(1956).
- [5] Kurosaki, S. et al., *J. Phys. Chem.*, 58, 320(1954).
- [6] 尾崎幸等, *催化剂手册*, 化学工业出版社 (1982).

OXIDATION OF CO OVER A PALLADIUM-COPPER CATALYST SUPPORTED ON MICRO-SPHERE ACTIVATED CARBON AT AMBIENT TEMPERATURE

Lü Shaojie Qiu Fali

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academy Sinica, Chengdu)

Abstract

The effect of various supports for Pd-Cu catalyst on CO oxidation activity was tested and the activities and properties of different kind of catalysts were compared. The results showed that a catalyst of Pd-Cu supported on micro-sphere activated carbon (average particle-size 0.5 mm) is superior to the others. The dependence of the activities of catalyst on reaction temperature, pressure, CO concentration and humidity were investigated. The duration test of the catalyst for 500 hours was performed at the saturation temperature $8-15^\circ\text{C}$, CO concentration $2000-4000\text{ ppm}$, S.V. $10000-13250\text{ h}^{-1}$ and reaction temperature 25°C , showing a CO conversion of above 90%.