

催化燃烧方法净化丙烯腈废气的催化剂的实验研究

孙欣欣 张金昌* 李成岳

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室,北京 100029)

摘要: 制备了用于催化燃烧净化含丙烯腈废气的金属氧化物——贵金属、金属氧化物、贵金属三种类型的催化剂。初步评价了其对于丙烯腈(ACN)的催化氧化效果,并与现有的国产负载贵金属催化剂进行了比较。实验结果表明,所制备的催化剂具有较好的催化氧化性能。

关键词: 丙烯腈; 催化燃烧; 金属氧化物

中图分类号: X511; TQ426

引言

由工厂排放的微量挥发性有机化合物(VOCs)是大气污染的主要污染物,其中含氮有机物占有相当大的比例,此类废气臭味严重,毒性很大,污染环境。催化燃烧处理工业有机废气是控制大气污染的有效而广泛采用的技术,该技术需根据废气中的主要污染物成分来选定具有针对性的有效催化剂。对于VOCs催化燃烧,许多学者研究了铂、钯催化剂,因为他们具有很好的催化活性,但费用昂贵。另一类催化剂是采用过渡金属如锰、铜、铁、镍、钴等制成金属氧化物催化剂,现在仍然是研究的热点^[1]。

丙烯腈作为VOCs中的一种,由于在其合成和使用过程中气化逸散、废水排放等,大量进入环境造成污染,因此亟需针对此类废气的催化燃烧开发高效催化剂。由于CN基团的破坏较困难,至今对丙烯腈废气的净化工业化技术的报道仍很少。用非贵金属氧化物催化剂取代贵金属催化剂的研究早为人们所重视,并应用于一系列工业有机废气的净化处理,然而对含丙烯腈废气的净化效果不尽人意。本文制备三类催化剂对丙烯腈催化氧化能力进行初步评价并与一种国产商品催化剂进行比较。催化剂将用于目前大庆石化公司年产5万t的丙烯腈生产装置尾气(排放量约40000 m³/h)的净化处理,本实验拟采用催化燃烧的方法脱除废气中的多种大气污染

物,并以丙烯腈为代表反应物评价催化剂的性能,为实验工作的进一步开展奠定基础。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采取等体积浸渍法,共制备了三种负载型催化剂。均以Al₂O₃作为载体,研磨后在一定温度条件下于马弗炉中焙烧,冷却后备用。A类是金属氧化物-贵金属催化剂,活性成分主要是Cu、Mn和少量的贵金属Pt,把载体先用一定浓度的Mn(NO₃)₂溶液和Cu(NO₃)₂溶液经浸渍、干燥、焙烧,然后再在一定浓度的铂氯酸溶液中经浸渍干燥、焙烧制成。由于加入的Pt量的不同,分别编号为BUCT-1和BUCT-2。B类是金属氧化物催化剂,由载体、助剂及活性组分三部分组成,助剂是起助催化作用的组分,加入氧化锆作为助剂,先把载体浸渍在含助剂的Zr(NO₃)₄溶液中,经干燥、焙烧后负载活性成分Cu和Mn,方法同上。由于加入助剂的量的不同分别编号为BUCT-3(少)和BUCT-4(多)。C类是纯贵金属催化剂,是用一定浓度的铂氯酸溶液浸渍载体然后干燥、焙烧制得。由于贵金属催化剂价格昂贵,所以加入Pt量的时候考虑了工业应用的经济因素,催化剂编号为BUCT-5。

1.2 催化剂活性的评价

实验分别考察了不同空速、不同温度下制备的三种类型催化剂和国产负载型贵金属催化剂(代号为ZJU-1)脱除废气中低浓度丙烯腈的活性,从而判断催化剂的性能和决定适宜的操作条件。活性评价装置如图1所示:反应有两路气体,一路是反应中的氧气由空气压缩机提供,经质量流量计控制流量后

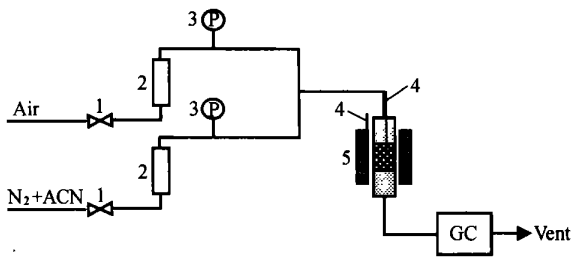
收稿日期: 2003-07-13

基金项目: 石油大学开放课题资助项目(H2002204)

第一作者: 女, 1979年生, 硕士研究生

* 通讯联系人

E-mail: zhangjc@mail.buct.edu.cn



1. 截止阀; 2. 质量流量计; 3. 压力表; 4. 热电偶; 5. 温控仪

图 1 实验装置流程简图

Fig. 1 Experimental apparatus for testing

the combustion activity

进入反应器; 另一路是氮气携带含有一定浓度的丙烯腈气体, 同样经质量流量计控制流量后进入反应器。反应温度由标定好的热电偶测量, 程序升温控制。将研磨后的催化剂装入反应管的恒温区, 两端装填石英砂。反应前后气体中的丙烯腈浓度用带 FID 检测器的气相色谱仪进行在线分析, 由此可计算转化率。分析条件如下, 色谱型号: GC-4002 (北京分析仪器厂); 色谱柱, 1403; 柱温, 70 ; 汽化室温度, 140 ; 氢气(载气) 流量, 40 mL/min; 氮气流量, 40 mL/min; 空气流量, 400 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物相组成与比表面积

物相测定, 采用日本理学公司的 D/Max2500VB2 + / PC 全自动 X 射线衍射仪, Cu K 辐射源, 功率 40 kV \times 200 mA, 阶宽 0.02°, 每步停留时间 12 s, 分析结果列于表 1。由于新鲜催化剂和反应后(100 h) 催化剂的物相组成一致, 所以表 1 中没有

表 1 催化剂的 XRD 表征结果

Table 1 XRD spectrum of different catalysts

晶态 物相	催化剂型号					
	BUCT-1	BUCT-2	BUCT-3	BUCT-4	BUCT-5	ZU-1
Al ₂ O ₃	有	有	有	有	有	有
CuO	有	有	有	有	无	无
MnO	有	有	有	有	无	无
ZrO ₂	无	无	无	无	无	无
Pt	无	无	无	无	有	有

分别列出, 这说明催化剂是稳定的。从物相结构来看, 所有催化剂样品均给出明显的载体氧化铝衍射特征峰。在负载型催化剂成品中, 活性组分是以氧化态存在于载体表面, 在含有 CuO 和 MnO 的 和 类催化剂中都有其衍射峰, 但在第 类含助剂体系中未能检出有 ZrO₂。可能原因是因为生成了含量不易为 XRD 手段检测出的表面铝酸盐物相或与 CuO 和 MnO 作用生成了新的晶相, 或者是 ZrO₂ 呈无定形结构, 不易为 XRD 检出。由于在 类催化剂中 Pt 的加入量很少, 所以也未能检测出其衍射峰。

催化剂的比表面采用 BET 法测定, 使用 ASAP2010 型表面孔径测定仪, 氢气为载气, 高纯氮气为吸附质, 分析结果列于表 2。可以看到贵金属催化剂的比表面最大, 加入 ZrO₂ 助剂金属氧化物催化剂的其次, 最低的是金属氧化物-贵金属催化剂, 可见加入 ZrO₂ 有助于提高活性组分的分散度和增大比表面积, 而且加入量少的 BUCT-3 有大一点的比表面。反应后的催化剂的比表面积都有不同程度的变小, 说明样品可能产生了不同程度的烧结。

表 2 反应前后催化剂的比表面积变化情况

Table 2 Specific surface area of catalysts before and after reaction taking place

催化剂状态	催化剂的比表面积/(m ² /g)					
	BUCT-1	BUCT-2	BUCT-3	BUCT-4	BUCT-5	ZU-1
新鲜的催化剂	127.3951	150.7215	152.9618	148.7959	168.6719	189.8285
反应后的催化剂	116.7015	100.9232	116.7015	103.9113	133.0083	137.7906

2.2 反应温度的影响

在丙烯腈质量分数 0.5%, 空速 8000 h⁻¹ 下不同催化剂上丙烯腈氧化反应的转化率与温度的关系如图 2 所示。图 2 中催化剂对丙烯腈的催化氧化活性次序为 BUCT-5, BUCT-3, BUCT-4, BUCT-1, BUCT-2。其中活性最高的是 BUCT-5 和加入适量

ZrO₂ 的催化剂 BUCT-3, 对丙烯腈的转化率可以与 ZU-1 相差不多, 都可以达到 96% 以上。BUCT-3, BUCT-4 为非贵金属氧化物催化剂, 它们有较高的催化氧化活性, 在 260 前就能完全氧化。而贵金属催化剂, 对丙烯腈的氧化起燃温度比非贵金属催化剂高(430)。 BUCT-5 和 ZU-1 均为贵金属催

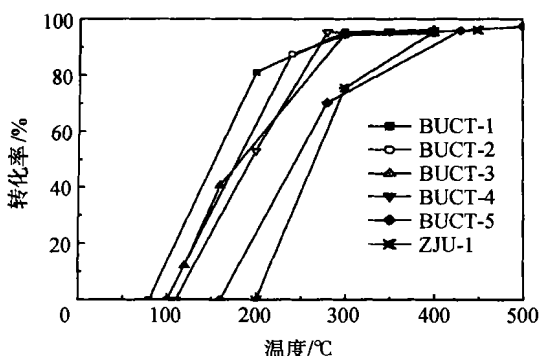


图2 不同催化剂上丙烯腈催化燃烧转化率与温度的关系

Fig. 2 Activity of different catalysts for acrylonitrile oxidation

化剂有很好的催化活性,但价格昂贵,而且完全燃烧温度较高。从初步实验结果来看,加入氧化锆的非贵金属催化剂 BUCT-3 从对丙烯腈的催化氧化的能力看完全有可能代替贵金属催化剂,值得进一步深入研究。

2.3 活性组分的影响

Pt 的影响。BUCT-1, BUCT-2 中加入了少量 Pt, 金属氧化物与贵金属在催化性能上各有特点, 选择适当的组分通过合理的制备工艺把两者结合起来可能发生互补作用, 说明活性组分之间存在协同效应, 贵金属与过渡金属氧化物或稀土金属氧化物的结合已是被普遍注意到的一种选择^[2]。但是从实验的结果看 BUCT-1 和 BUCT-2 活性最低, 并没有发生互补作用, 可能是由于活性组分的选择或制备工艺不合理。但纯 Pt 催化剂 BUCT-5 从实验的结果看具有催化活性高、耐热性和稳定性好等优点, 但其资源稀少, 因此催化剂的价格昂贵。

铜与锰的氧化物是长期以来受人注意的用于深度氧化的催化剂, 铜锰混合氧化物比单组分催化剂有更高的活性^[3], 室验也表明这两种组分对丙烯腈有很好的催化活性, 使其转化率达到 96% 以上, 用于催化燃烧治理大气污染有更现实的意义。

2.4 助剂 ZrO₂ 的影响

氧化锆具有酸性、碱性、还原性和氧化性, 可做工业催化剂的载体, 添加剂和活性成分, 由它制成的催化剂常表现出独特的活性和选择性^[4]。加入 ZrO₂ 的金属氧化物的催化剂表现出很好的催化性能, 据有关文献介绍在催化剂中加入适量的氧化铜/氧化锆后, 催化剂的活性得到显著提高, 也提高了 ZrO₂ 低温下的反应物的收率。但当加入过多 ZrO₂

后, 催化剂的活性反而下降^[5]。从本实验的结果分析, BUCT-3 比 BUCT-4 有更好的活性, 可见加入助剂的量和活性并没有直接的关系。但加入助剂的催化剂获得更大的比表面, 同时降低了完全燃烧温度, 而且能达到贵金属催化剂对丙烯腈的氧化能力。

2.5 空速的影响

根据上述试验结果, 选择了活性较高的 BUCT-3 催化剂, 研究了空速对其活性的影响。改变反应空速, 结果表明(见图 3), 在所试验的空速范围内, 丙烯腈的转化率变化不大, 说明此催化剂对空速的适应范围较宽, 但仍能看到有变小的趋势。由图 3 可以得到催化氧化丙烯腈的适宜操作条件: 空速 6 000 ~ 8 000 h⁻¹, 反应温度 260 °C 时丙烯腈的去除率达到 96%。

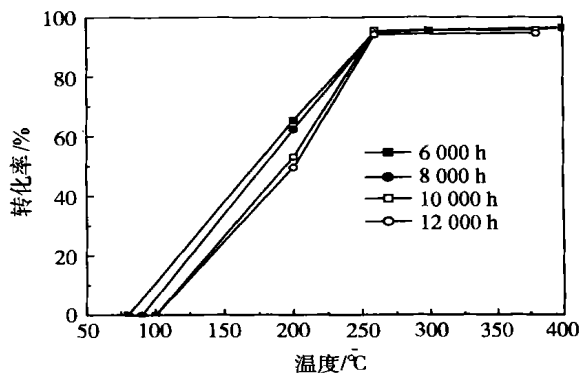


图3 不同温度条件下丙烯腈转化率与空速的关系

Fig. 3 Effect of space velocity on acrylonitrile conversion over catalyst BUCT-3

3 结论

实验结果表明, 在所制备的 5 种催化剂中, 含铜锰氧化物的催化剂与贵金属催化剂都有较好的催化活性。即使在丙烯腈的体积分数小于 5 000 mL/m³ 的条件下, 对其去除率仍可达到 96% 以上, 但金属氧化物催化剂与贵金属催化剂相比价格低廉的多, 因此值得进一步从活性、稳定性、工业催化剂物理设计等方面加以深入研究。

本项目研究成果用于丙烯腈尾气的治理, 每年可以减少直接向环境排放 VOC_s 及 CO 几千吨, 这对改善丙烯腈厂区及周边地区生活环境具有重要意义。还可以用在脱除印刷厂、喷漆厂、胶片厂、电子元件制造厂以及其它化工厂、石油化工厂废气中微量有机物和 CO 等有害成分, 达到废气净化的目的。

(下转第 50 页)

Synthesis of super absorbent resin and its property

Zhang Wen-zheng Huang Yu-li Sun Fang Wang Yi Fan Ning-ning

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Super absorbent resin(SAR), mainly consisting of polyacrylate, is a new kind of oil displacement profile control agent. In this paper, SAR was prepared by copolymerizing partly neutralized acrylic acid(AA), acrylamide(AM) and polyvinyl alcohol(PVA), and N,N-methylene acrylamide as crosslinking agent with ammonium persulfate/sodium hydrogen sulfite as radical initiator in aqueous solution polymerization. The result shows that the water absorbency (645 g/g) of SAR in 90 is about two times than that (340 mL/g) in 25 when the mass fraction of crosslinking agent ranges from 0.05% to 0.1%. The salt absorbency of SAR rises from 5 mL/g to 60 mL/g when the ratio of $n(\text{AM})$ to $n(\text{AA})$ is from 0 to 0.14. Thus, the high dependence of its absorbency on temperature makes it suitable to be used as an oil displacement profile control agent in oil fields.

Key words: super absorbent resin; polyacrylate; acrylamide; oil displacement profile control agent

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 46 页)

参 考 文 献

- [1] 梁克民,王惠文,赵志芳,等.催化燃烧消除有毒和污染气体[J].化工进展,2002,7(21):514-517
- [2] 袁贤鑫.催化燃烧[J].工业催化,1992,1(1):26-31.
- [3] 王幸宜,卢冠忠,汪仁,等.铜锰氧化物的表面过剩氧及其甲苯催化燃烧活性[J].催化学报,1994,3(15):103-108
- [4] 赵贵木.氧化锆在催化剂中的应用[J].化学工业与工程技术,1996,1(17):23-26
- [5] 刘源,钟炳,彭少逸,等.铜基/氧化锆合成甲醇催化剂的研究进展[J].天然气化工,1995,1(20):43-47

An investigation on different catalysts used for catalytic combustion of acrylonitrile from waste gas

Sun Xin-xin Zhang Jin-chang Li Cheng-yue

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The activity of removing acrylonitrile from the waste gas was investigated on following catalysts: metal oxides-noble metals (Pt), non-noble metal(Mn-Cu) oxides and noble metals (Pt). The fresh and reacted catalysts were characterized by BET and XRD. Those results show that the catalyst with Cu-Mn oxides as active components and ZrO_2 as a promoter has higher oxidative activity. The effects of the reaction temperature and the space velocity on the conversion rate of acrylonitrile was also studied. It shows that the catalyst has good stability, which provides a basis for the further study to use the catalyst of removal of acrylonitrile in the waste gas.

Key words: acrylonitrile; catalytic combustion; metal oxide catalyst

(责任编辑 云志学)