

ABO₃型/合金蜂窝排气净化催化剂适用性考察

徐锦航

(北京工业大学)

李 林

(北京第二制药总厂)

摘 要

本工作以催化反应器与气相色谱仪联用的方法,实现反应与检测同步、灵活、快速地考察了ABO₃型/合金蜂窝催化剂的适用性。含烷烃、烯烃、酸、醛、酮、醇、苯类等十三种代表性有机尾气,在空速一万时⁻¹左右,起燃温度都小于200℃,达90%转化率的温度都小于360℃,最终净化率在96%以上。

对催化剂的催化特性考察,经常使用的方法是使反应气体在一定的空速、温度等条件下,通过催化反应器进行反应,并用玻璃注射器在反应前、后取样,再进行色谱分析,以观反应效果。这种方法存在一定的缺点,主要是由于催化反应系统与检测系统的工作不“同步”,从而造成两部分工作不够协调;另外,往往由于取样、取样器、进样方式以及分析人员的技术水平与熟练程度不同,容易造成一定的试验误差,影响试验结果。

本试验以催化反应器与气相色谱仪联用的方法,以烷烃、烯烃、酸、醛、酮、醇、酯、苯、酚等有代表性的十三种有机化合物为试验样品,考察了ABO₃型/合金蜂窝整体排气净化催化剂的适用性。在试验装置上主要是将催化反应器的尾气管路与气相色谱仪六通阀的样品气进气口串通,在管路设计上采用A、B通路(见图1)等简易装置,实现了催化反应器与气相色谱仪联用,使原来两个系统成为一个整体。这种联用的好处是:①减少了由于取样、取样器及分析人员在操作方面的误差。②实现了反应与检测的“同步”,缩短了试验时间。③操作比较简单,原来两部分工作合为一体,节省了人力。④由于在装置上设计了A、B通路,使反应系统与检测系统可闭、可合,流动法配试验气十分方便。取得了比较满意的结果。

一、仪器装置和试验方法

1. 仪器装置 装置流程示意于图1。

2. 试验方法 根据样品气的物理性质(如沸点),选择好色谱的检验条件,并使色谱仪稳定。在调试色谱仪的同时将催化剂装好。

当色谱仪已经稳定地处于待工作状态时,可以用0.5毫升的玻璃注射器抽取已配好的样品标准气(浓度C_标=5000ppm左右)0.5毫升,连续进样3—5次,如果记录仪反

* 北京工业大学8151班邹首民、曾颀二位同学参加了试验。

应的信号重复性很好,可以测量标准气的峰高 $H_{\text{标}}$ 标出 K 值, $K = C_{\text{标}}/H_{\text{标}}$ 。

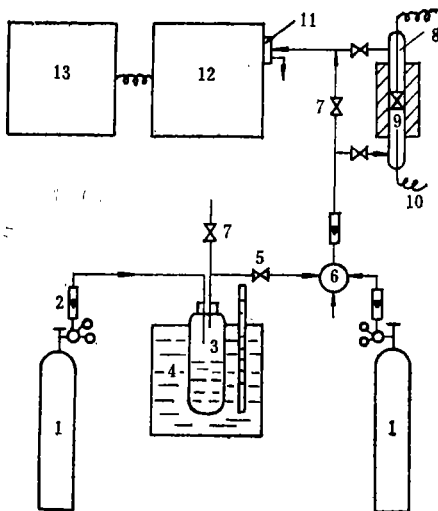


图 1 试验装置示意图

1.空气钢瓶 (1-1, 1-2); 2.转子流量计;
3.样品瓶; 4.超级恒温水浴; 5.稳压阀; 6.气体混合器;
7.截止阀 (7-1, 7-2, 7-3, 7-4); 8. ϕ 内 $24 \times 470\pi$ mm 不锈钢
催化反应管, 内装 $\phi 24 \times 14$ mm (约5.6克) ABO₃型合金蜂窝
整体催化剂; 9.加热保温炉; 10.开装热电偶, 带温度指
示仪; 11.色谱用六通阀, 附0.5毫升定量管; 12.SP-
2305E型气相色谱仪, 色谱柱 $\phi 3 \times 1000$ mm, 内装60—80目
玻璃微珠; 13.记录仪

把试验样品装入样品瓶3, 并置于超级恒温水浴4内, 水浴保持计算所需温度。打开钢瓶1-1, 空气通过流量计2-1带出瓶3中的饱和蒸汽, 配气走A通路(打开7-2, 关闭7-3, 7-4), 经截止阀7-2与气相色谱仪六通阀相连。待气路稳定后, 即可切换六通阀进样, 检测所配试验气的浓度, 并和标准气浓度比较。如果试验气浓度太高, 可打开钢瓶1-2, 用空气在混合器6进行稀释。如总的流量过高, 可用混合器后的放空阀放空一部分配气。如配气浓度太低, 可适当调节稳定阀5。

配气稳定后, 改用B通路(即关闭7-2阀, 打开7-3和7-4阀), 使配气通过催化反应器与气相色谱仪的六通阀相连。切换六通阀进样检测, 当检测气浓度(峰高)与原来所配的样品气的浓度(峰高)相等时, 说明两系统的浓度已达到均衡。即可用调压变压器使加热保温炉9升温。反应器进气温度每升高20℃, 切换一次六通阀进行检测分析, 直至达到最终净化率(即出口气浓度用气相色谱仪已检不出或出口气浓度不再减小时), 切断加热炉电源。得催化活性升温曲线。催化反应器自然冷却过程中, 进气温度每降20℃, 切换一次六通阀进行分析, 直至出口气浓度和配气浓度相等。得催化活性降温曲线。切断试验气, 色谱仪及反应器在继续通空气情况下冷却, 最后停空气。

3. 计算

$$C_{\text{样}} = K \cdot H_{\text{样}}, \quad \eta = \frac{C_{\text{进}} - C_{\text{出}}}{C_{\text{进}}} \cdot 100\%,$$

其中: $C_{\text{样}}$ ——试验气浓度 (ppm), $C_{\text{进}}$ ——催化反应前的进气浓度 (ppm), $H_{\text{样}}$ ——试验气峰高 (mm), $C_{\text{出}}$ ——催化反应后的出气浓度 (ppm), K ——标准气浓度与标准气峰高的比值 (ppm/mm), η ——净化率 (%)。

二、试验结果

本试验以催化反应器与气相色谱仪联用, 对 ABO₃型/合金蜂窝整体催化剂共做了13种有机化合物的适用性考察, 得13条催化活性曲线(以进气温度 $t(^{\circ}\text{C})$ 为横座标,

以净化率 $\eta(\%)$ 为纵坐标), 示于图2, 进气的空速及13种有机物的浓度列于下表1。

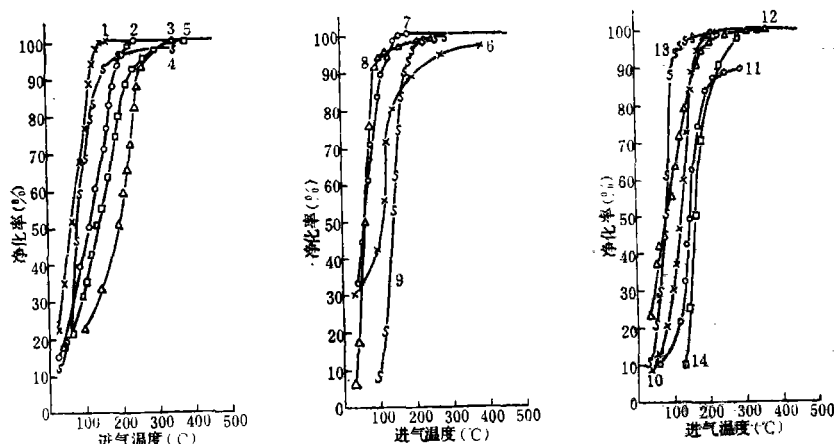


图2 ABO_3 型合金蜂窝催化剂对有机气体的净化升温曲线

表 1

进气中有机物名称	进气空速 (h^{-1})	有机物浓度 (ppm)
1. 正 己 烷	7516	9065
2. 异 辛 烷	7516	8565
3. 环 己 烯	7140	5279
4. 冰 醋 酸	9958	5232
5. 甲 醛	7328	5000
6. 环 己 酮	7516	6855
7. 乙 醇	12213	5476
8. 正 丁 醇	5449	10000
9. 醋酸乙酯	11650	4970
10. 苯	8643	10000
11. 甲 苯 酚	8455	6807
12. 吡 啶	7516	6000
13. 乙 腈	8080	6011
14. 一氧化碳	4000	9300

三、小 结

(1) 催化反应器与气相色谱仪联用考察催化剂性能, 实现了反应与检测“同步”。分析数据即刻可知, 比较直观, 避免了由于取样、取样器、进样方式等操作方面的人为误差, 提高了测定数据的准确度而且节省人力、物力, 缩短了试验时间。

(2) ABO_3 型/合金蜂窝整体催化剂对各种有机化合物都有良好的活性, 对上述13种有机化合物尾气达到如下指标: 起燃点(转化50%的温度) $\leq 200^\circ C$, 达工业一般净化率(90%)的温度 $< 360^\circ C$,

最终净化率(不包括甲苯酚) $> 96\%$ 。

该催化剂在漆包机上已实际应用10000余小时, 根据上述试验可以认为该催化剂推广应用于工业尾气的催化净化处理是完全可行的。

参 考 文 献

- [1] 徐锦航等, 中国环境科学, 3, 65 (1981)。
- [2] 徐锦航等, 北京工业大学学报, 3, 129 (1983)。

1984年3月15日收到,