

蜂窝陶瓷基催化剂的制备及贫氧条件下的催化氧化活性

李卫东¹, 付鹏兵¹, 李俊¹, 朱吉钦^{2*}

(1. 山西潞安煤基清洁能源有限责任公司, 山西 长治 046200;
2. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要:以堇青石蜂窝陶瓷载体为基体, 拟薄水铝石为过渡涂层, Pt-Pd 二元贵金属为活性组分, 采用不同助剂配比及制备工艺得到系列蜂窝陶瓷基结构化催化剂。通过催化剂的 XRD 和 SEM 结构表征, 以及甲苯为模型化合物的催化氧化活性评价结果, 确定了活性组分负载方法、贵金属负载量、助剂质量比及负载量和煅烧条件。最终以贫氧条件下的费-托合成脱碳塔尾气为研究对象, 考察了催化剂的催化氧化活性, 结果表明, 制得的催化剂在贫氧条件下对脱碳塔尾气中的烃类转化率大于 95%, 达到环保排放要求。

关键词:堇青石蜂窝陶瓷; Pt-Pd; 脱碳塔尾气; 贫氧
中图分类号:TQ032.4 **文献标志码:**A
DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.07.032

文章编号:0253-4320(2018)07-0141-04

Preparation of honeycomb ceramics matrix catalysts and their catalytic oxidation activity in lean oxygen

LI Wei-dong¹, FU Peng-bing¹, LI Jun¹, ZHU Ji-qin^{2*}

(1. Shanxi Lu'an Coal-based Clean Energy Co., Ltd., Changzhi 046200, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A series of honeycomb ceramics matrix structuring catalysts are prepared by different auxiliary ratios and preparation processes, through using cordierite honeycomb ceramics supporter as substrate, pseudo-boehmite as transition coating and Pt-Pd binary noble metal as active ingredients. The as-made catalysts are characterized via XRD and SEM. The loading method for active ingredients, the loading amount of noble metals, the mass and loading amount of auxiliaries and the calcinations conditions for the catalysts are determined by their activity evaluation results in the catalytic oxidation using toluene as model compound. The catalytic oxidation activity of the catalyst is investigated through treating with the tail gas from Fischer-Tropsch synthesis decarbonizing tower under lean oxygen conditions. It is found that the conversion rate of hydrocarbon in the tail gas can exceed 95% over the as-prepared catalyst in the lean oxygen atmosphere.

Key words: cordierite honeycomb ceramics; Pt-Pd; tail gas from decarbonizing tower; lean oxygen

煤间接液化制油品及精细化学品是现代煤化工的重要方向^[1-2], 其工艺过程中的脱碳塔尾气中含有 95% 的 CO₂ 和 4.97% 的 H₂O(g), 其余为微量的 CH₄、CO、H₂ 及 C₂ 以上的烯烃和烷烃, C₂ 以上非甲烷总烃的质量浓度合计约 370 mg/m³, 其特点是流量大、成分复杂、可燃物浓度低、无氧气。根据国家环保要求, 煤间接液化工厂的有机废气排放需满足《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015), 非甲烷总烃的转化率大于 95%。针对该低浓度有机废气的处理, 通过掺混部分空气构造贫氧环境, 并用流向变换催化燃烧技术进行处理, 具有效率高、成本低的优势, 而该技术的核心是催化剂的研制^[3-4]。

近年来, 以贵金属为活性组分的堇青石蜂窝陶瓷催化剂因压降低、空速大, 在有机废气处理中得到广泛地应用^[5-7]。目前常用的 VOCs 催化氧化催化

剂活性组分是 Pd、Pt 贵金属, 过渡涂层为活性氧化铝, 助剂一般采用 Ce、Zr^[8-10]。但高浓度二氧化碳和水蒸汽、贫氧条件对催化剂活性的影响尚没有清楚的认识, 适于贫氧、高水、高二氧化碳条件的催化剂有待进一步的研制。因此, 笔者以稀土类储氧材料 Ce 为基础, 结合 Zr 助剂, 研究了不同助剂组成和负载量、不同贵金属质量分数等对催化剂表面结构和贫氧、高水、高二氧化碳条件下的催化活性的影响规律, 得到活性高、稳定性好的贫氧催化氧化材料。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

氯钡酸、氯铂酸、硝酸铈、硝酸锆、硝酸镧、硝酸钪均为分析纯; 氮气、氧气、CO₂ 均为高纯气体(体积分数为 99.99%); 堇青石载体, 北京创导奥福精细陶瓷公司生产。GC4002 型气相色谱仪, 北京东西电

收稿日期: 2018-03-26; 修回日期: 2018-05-08

作者简介: 李卫东(1971-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事煤化工方面的研究, lyiwd@sina.com; 朱吉钦(1975-), 男, 博士, 教授, 主要从事能源与环境催化方面的研究, 通讯联系人, zhujq@mail.buct.edu.cn。

子技术研究院生产;干燥箱、马弗炉,天津中环实验电炉有限公司生产;固定床反应器,江苏海安石油科研仪器有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

将去离子水、拟薄水铝石及助剂 Ce、Zr 按一定摩尔比配制成溶液,将堇青石蜂窝陶瓷浸渍其中,用稀硝酸调节溶液 pH 至 3~4,浸渍饱和后取出,烘干,焙烧,冷却,得到涂覆有过渡涂层和助剂的载体。按摩尔比 3:1 配制一定浓度的 Pd、Pt 溶液,用 KOH 溶液调节 pH 至 2~3,将带有涂层和助剂的载体浸渍在溶液中,加热至沸腾,加入沉淀剂沉淀稳定 1 h,烘干,焙烧,冷却,即制得所需催化剂。在此条件下,制备了不同贵金属质量分数、不同助剂组成的催化剂。

1.3 催化剂氧化性能的测试

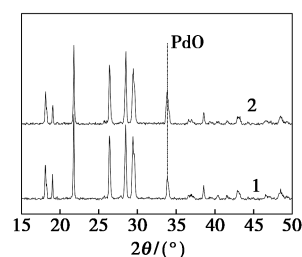
将所制的堇青石蜂窝陶瓷催化剂置于固定床反应器(管长 800 mm、内径 50 mm)的恒温区,床层温度由 XL43P 型人工智能温度控制仪自动控制,恒温时床层温度波动范围在 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以内。配制好的模拟脱碳塔废气从钢瓶经稳压阀和质量流量计进入反应器中,发生催化氧化反应,实验考察的温度范围为 150~500 $^{\circ}\text{C}$,空速为 10 000~40 000 h^{-1} 。反应后气体中各组分的含量由 GC4002 型气相色谱仪 FID 检测器测定,用外标法定量。

2 结果与讨论

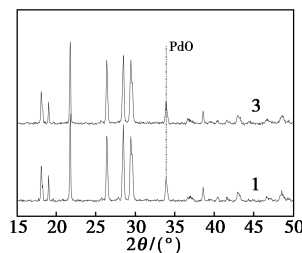
2.1 活性组分负载方法的比较

为考察不同活性组分负载方法对催化剂结构和性质的影响,在其他制备条件相同的情况下,分别采用浸渍法、沉淀法、热吸附法制备了 3 个催化剂样品,并进行 XRD 表征。在空速为 20 000 h^{-1} 的条件下,用 5 000 mg/m^3 的含甲苯废气测定了其催化氧化活性,XRD 表征结果如图 1 所示,甲苯催化活性结果如表 1 所示。

由图 1 可以看出,在 2θ 为 33.8° 处出现了 PdO 衍射峰,沉淀法得到的样品的峰强度以及半峰宽与热吸附法类似,但都比浸渍法的弱、小。表明用沉淀法和热吸附法制备催化剂的活性组分 PdO 在载体表面上的分散度比常用的浸渍法更好。从表 1 中可以看出,无论是起活温度还是完全转化温度,沉淀法和热吸附法的结果都低于浸渍法,表明该 2 种方法制得的催化剂活性更佳,因此,后续实验中催化剂的活性组分负载即采用沉淀法。



(a) 沉淀法与浸渍法的对比



(b) 沉淀法与热吸附法的对比

1—沉淀法;2—浸渍法;3—热吸附法

图 1 不同活性金属负载方法的 XRD

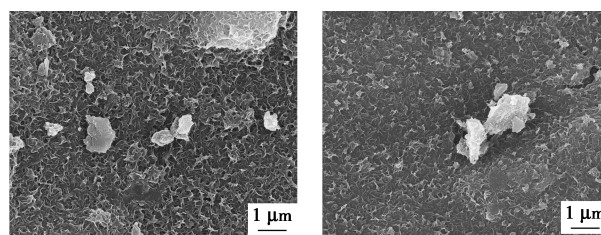
表 1 不同活性组分负载方法对催化活性的影响

催化剂	温度/ $^{\circ}\text{C}$		
	T_{10}	T_{50}	T_{90}
沉淀法	180	220	225
浸渍法	215	232	251
热吸附法	178	220	223

注: T_{10} 、 T_{50} 、 T_{90} 分别为甲苯转化率为 10%、50%、90%时的温度。

2.2 贵金属负载量的确定

利用 ZEISS 公司的 SUPRA55 型扫描电子显微镜对催化剂样品的表面进行 SEM 分析,结果如图 2 所示。Pt:Pd 摩尔比为 3:1,工作电压为 20 kV,喷金处理以便改善导电性。由图 2(a)可以看出,活性组分在过渡涂层表面呈现均匀负载,颗粒较小,颗粒之间分散良好,无聚集现象。由图 2(b)可以看出,由于活性组分负载量增加,活性组分在过渡涂层表面分布趋于不均匀,颗粒变大,发生吸附重叠,且因浸渍溶液浓度变大,对原助剂的表面形态发生影响。



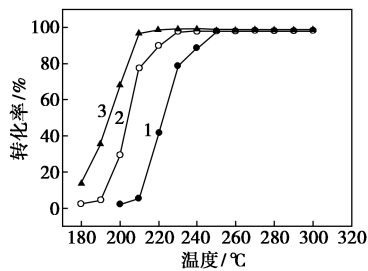
(a) 0.1% Pt-Pd

(b) 0.5% Pt-Pd

图 2 不同 Pd-Pt 质量分数的催化剂表面形貌

2.3 助剂配比和负载量的确定

以 Ce、Zr 为助剂元素,其摩尔比分别为 1:3、1:1 和 3:1,助剂总负载量为 10%,制备贵金属质量分数为 0.1% 的 Pt-Pd 催化剂,并以 6 000 mg/L 的含甲苯废气,在空速 20 000 h⁻¹ 的条件下,测定有机物去除率随反应温度的变化曲线,结果如图 3 所示。

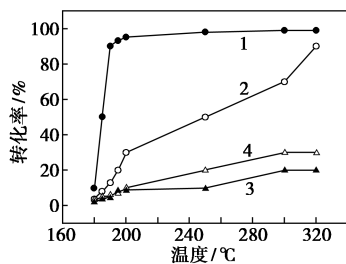


1—Ce_{0.25}Zr_{0.75}O₂; 2—Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂; 3—Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂

图3 不同摩尔比助剂对催化剂活性的影响

由图 3 可以看出,当 Ce:Zr 摩尔比为 3:1 时,催化活性最好,甲苯完全转化的温差最高可以降低 40℃。

为确定催化剂助剂的负载量,制备了贵金属质量分数为 0.1% Pt-Pd, Ce:Zr 摩尔比为 3:1,质量分数分别为 10%、15%、20% 及 25% 的催化剂样品,并对其活性评价实验,在甲苯质量浓度为 6 000 mg/L,空速为 20 000 h⁻¹ 的条件下,考察有机物去除率随温度的变化曲线,结果如图 4 所示。



1—10%; 2—15%; 3—20%; 4—25%

图4 催化剂活性随助剂 Ce-Zr 负载量的变化

由图 4 可以看出,催化剂活性与助剂的负载量不成正比,Ce-Zr 质量分数为 10% 时,催化剂活性最高,不论是起活温度还是完全燃烧温度都最低。原因是适量的助剂的负载量可以分散活性组分的负载位,而过多的负载量反而会影响活性组分的吸附。因此催化剂助剂组成确定为: $n(\text{Ce}):n(\text{Zr})=3:1$,负载量为 10%。

2.4 煅烧温度的确定

煅烧温度是催化剂制备过程中的重要参数,在不同煅烧温度下制得了配比为 0.1% Pt-Pd/10%

Ce_{0.75}Zr_{0.25} 的催化剂,在甲苯质量浓度为 5 000 mg/L,空速为 20 000 h⁻¹ 的条件下,考察了甲苯去除率随反应温度的变化情况,结果如图 5 所示。

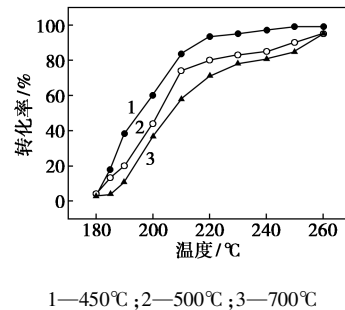
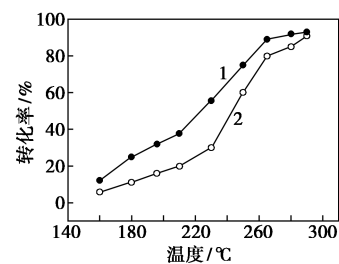


图5 煅烧温度对催化剂活性的影响

由图 5 可以看出,当煅烧温度从 450℃ 升到 500℃ 时,催化剂的起活温度差别不大,完全转化温度有所下降;当煅烧温度为 700℃ 时,催化剂的活性下降明显。原因主要是过高温度的会引起过渡涂层的氧化铝从 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变,引起活性组分颗粒的粒度变化,导致催化活性的降低,因此催化剂的最高使用温度也不宜过高。

2.5 与商用催化剂活性的对比

用所制得的 0.1% Pt-Pd/1% Ce_{0.75}Zr_{0.25}/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /堇青石蜂窝陶瓷催化剂与同样贵金属质量分数的商用催化剂对壬烷的催化氧化活性进行评价,壬烷质量浓度为 4 000 mg/m³,空速为 20 000 h⁻¹,评价结果如图 6 所示。



1—本工作催化剂; 2—商业催化剂

图6 所制催化剂与商用产品的活性对比

由图 6 可以看出,商用催化剂和所制备催化剂对壬烷的氧化起活温度分别为 160℃ 和 155℃,完全转化温度(转化率为 95% 时)分别为 295℃ 和 280℃,且所制备催化剂下壬烷的转化率上升速率更快,因此所制备催化剂的活性优于商用催化剂。

2.6 模拟脱碳塔尾气的催化氧化活性评价

高碳、高水、贫氧状态下的催化剂性能是脱碳塔尾气处理能否采用催化氧化技术的关键,同时催化剂中贵金属的质量分数对投资和运行成本影响较

大。因此制备了贵金属 Pt-Pd 质量分数分别为 0.08%、0.1%、0.12% 的堇青石蜂窝陶瓷催化剂,配制了模拟脱碳塔尾气,并掺混入体积分数为 5% 的氧气,对脱碳塔尾气中 3 个典型组分 CO、CH₄、C₃H₈ 的催化氧化去除效果进行了考察,在空速为 20 000 h⁻¹ 下,3 种物质的转化率分别如图 7~图 9 所示。

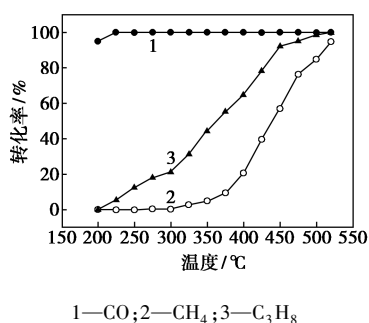


图 7 0.08% Pt-Pd 催化剂的催化活性

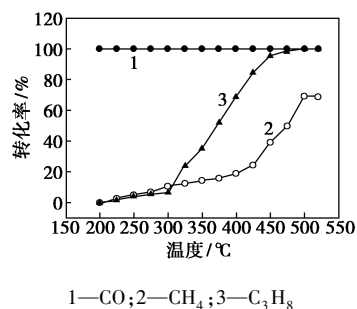


图 8 0.10% Pt-Pd 催化剂的催化活性

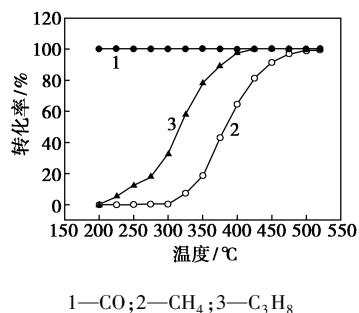


图 9 0.12% Pt-Pd 催化剂的催化活性

由图 7~图 9 可以看出,所制 3 种不同贵金属质量分数的催化剂对 CO 的转化率在 200℃ 以上时均达到 100%,贵金属 Pt-Pd 质量分数为 0.12% 的催化剂对 CH₄ 的转化率在 475℃ 以上时可达 95% 以上,贵金属 Pt-Pd 质量分数为 0.08%、0.1%、0.12% 的催化剂对 C₃H₈ 转化率大于 95% 时的温度分别为 475、450℃ 和 400℃。因此所制得的催化剂在高碳、

高水、贫氧的条件下,可以满足脱碳塔尾气处理的需要。

3 结论

以堇青石蜂窝陶瓷为载体,拟薄水铝石为过渡层,Ce、Zr 为助剂,采用沉淀法制备了双元贵金属 Pt-Pd 结构化催化剂,对其在高二氧化碳、高水蒸汽和贫氧条件下的催化性能进行了测试,结果表明,所制备的催化剂可以用于处理费托合成过程的脱碳塔尾气,并达到排放要求。

参考文献

- [1] 林金芝,周利平,郝栩,等.费托合成产物分布的实验研究[J].天然气化工,2016,6:15-20.
- [2] Sharma A,Matsumura A,Takanohashi T.Effect of CO₂ addition on gas composition of synthesis gas from catalytic gasification of low rank coals[J].Fuel,2015,152:13-18.
- [3] Luzi C D,Martinez O M,Barreto G F.Autothermal reverse-flow reactors:Design and comparison of valve-operated and rotary systems [J].Chemical Engineering Science,2016,148:170-181.
- [4] Zhang J J,Lei Z G,Li J W,*et al.*Simulation of a reverse flow reactor for the catalytic combustion of lean methane emissions[J].Chinese Journal of Chemical Engineering,2014,22(8):843-853.
- [5] Liu Z M,Wang J L,Zhong J B,*et al.*Catalytic combustion of toluene over platinum supported on Ce-Zr-O solid solution modified by Y and Mn[J].J Hazard Mater,2007,149:742-746.
- [6] Jiang L,Yang N,Zhu J Q,*et al.*Preparation of monolithic Pt-Pd bimetallic catalyst and its performance in catalytic combustion of benzene series[J].Catalysis Today,2013,216:71-75.
- [7] Tang A D,Hu L Q,Yang X H,*et al.*Promoting effect of the addition of Ce and Fe on manganese oxide catalyst for 1,2-dichlorobenzene catalytic combustion[J].Catalysis Communications,2016,82:41-45.
- [8] Zhang Q,Li T,Kameyama H,*et al.*Pt structured catalysts prepared using a novel competitive impregnation method for the catalytic combustion of propionic acid[J].Catalysis Communications,2014,56:27-31.
- [9] Aznárez A,Gil A,Korili S A.Performance of palladium and platinum supported on alumina pillared clays in the catalytic combustion of propene [J].RSC Advances,2015,5(100):82296-82309.
- [10] Hu F Y,Chen J J,Zhao S,*et al.*Toluene catalytic combustion over copper modified Mn_{0.5}Ce_{0.5}O_x solid solution sponge-like structures [J].Applied Catalysis A:General,2017,540:57-67.■