

催化分解 N_2O 的催化剂工业中试应用条件研究

曹雨来¹ 仇杨君¹ 于泳² 程亮¹ 宋永吉^{1#} 李翠清¹ 王虹¹

(1.北京石油化工学院化学工程学院,北京 102617;2.开滦煤化工研发中心,河北 唐山 063611)

摘要 以拟薄水铝石为载体,硝酸钴、硝酸铜、硝酸铈为活性组分制备 $\gamma-Al_2O_3$ 负载钴铜铈复合氧化物($CoCuCe/\gamma-Al_2O_3$)催化剂,考察了进行工业中试的制备条件,使得催化剂机械强度和 N_2O 转化率达到最优化。结果表明,催化剂成型形状为五叶草形(内径3 mm、外径8 mm)、水粉比(去离子水体积与拟薄水铝石质量之比)为0.6 mL/g、2.0%(质量分数)的硝酸作为胶溶剂、助挤剂配比(田菁粉质量与拟薄水铝石、活性组分质量之和的配比)为5%时,制备得到的催化剂机械强度和 N_2O 转化率达到最优化,满足催化剂机械强度不小于80 N/cm、 N_2O 90%转化率的温度不高于650℃、99%转化率的温度不高于750℃的工业中试要求。

关键词 N_2O 催化分解 $\gamma-Al_2O_3$ 负载钴铜铈复合氧化物 机械强度 转化率 工业中试

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2018.01.017

Study on the application conditions of catalyst for N_2O catalytic decomposition in industrial pilot scale CAO Yulai¹, QIU Yangjun¹, YU Yong², CHENG Liang¹, SONG Yongji¹, LI Cuiqing¹, WANG Hong¹. (1.College of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617; 2.Kailuan Coal Chemical R&D Center, Tangshan Hebei 063611)

Abstract: $CoCuCe/\gamma-Al_2O_3$ catalyst was prepared by pseudo-boehmite (carrier) and cobaltous, cupric and cerous nitrates (active components). The preparation conditions for industrial pilot scale application was investigated to achieve best results of both mechanism strength and N_2O conversion rate. The optimal conditions were that the shape of the catalyst should be five-leaf grass form (inner diameter of 3 mm and outer diameter of 8 mm), the ratio of water to pseudo-boehmite should be 0.6 mL/g, the peptizator (nitric acid) mass percentage should be 2.0% and the ratio of extrusion assistant (mass ratio of sesbania powder to the sum of carrier and active components) should be 5%. It was found that the mechanical strength of catalyst was higher than 80 N/cm, and the temperature of N_2O 90% conversion rate and 99% conversion rate lower than 650, 750℃, respectively. It was acceptable for industrial pilot scale application.

Keywords: N_2O ; catalytic decomposition; $CoCuCe/\gamma-Al_2O_3$; mechanical strength; conversion rate; industrial pilot scale

N_2O 是一种重要的温室气体,对地球辐射平衡影响仅次于 CO_2 和 CH_4 ^[1]。己二酸、硝酸等工业生产过程的尾气中有较高浓度的 N_2O 产生,应进行处理后再排放^[2]。催化分解 N_2O 是一种消除工业尾气中 N_2O 比较有效的方法^[3-5]。钴、铜、铈等金属氧化物具有较高的催化分解 N_2O 的活性^[6-9],但目前基本还停留在实验室小试阶段,中试应用的研究还比较少。于泳等^[10]发现, $\gamma-Al_2O_3$ 负载钴铜复合氧化物作为催化剂在实验室小试阶段对催化分解 N_2O 有较好的活性。催化剂制备过程中对成型效果等的控制对催化剂催化分解 N_2O 的活性影响很大^[11-15],或许能够实现中试应用。本研究考察了 $\gamma-Al_2O_3$ 负载钴铜铈复合氧化物($CoCuCe/\gamma-Al_2O_3$)催化剂成型过

程中催化剂形状、水粉比、胶溶剂浓度、助挤剂配比等因素对催化剂机械强度和 N_2O 转化率的影响,并应用于开滦(集团)有限责任公司己二酸生产过程中尾气处理的工业中试。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸钴、硝酸铜、硝酸铈、拟薄水铝石、田菁粉,均为工业级;浓硝酸,纯度为65%。

HYNJ-2L型电动挤条机;YHKC-3A型自动颗粒强度测定仪;GC3420A型气相色谱仪。

1.2 催化剂制备方法

不同形状的催化剂制备:称取200 g拟薄水铝石(作为干胶粉)和16.4 g田菁粉(作为助挤剂)混合

第一作者:曹雨来,男,1993年生,硕士研究生,研究方向为 N_2O 催化剂的制备和应用研究。#通讯作者。

均匀;按水粉比(去离子水体积与拟薄水铝石质量之比)0.6 mL/g量取 120 mL 去离子水,并将一定量的浓硝酸稀释为质量分数 2.0%的稀硝酸(作为胶溶剂),将 48.9 g 硝酸钴、77.5 g 硝酸铜、2.43 g 硝酸铈溶于稀硝酸中,然后加入到混合均匀的拟薄水铝石和田菁粉中;用挤条机挤出成型为圆形(直径为 3 mm)、三叶草形(内径为 3 mm、外径为 6 mm)和五叶草形(内径为 3 mm、外径为 8 mm),室温下定型干燥 6 h,升温到 95 ℃保持 18 h,再置于 600 ℃下焙烧 4 h,冷却,筛分得到 20~40 目的 $CoCuCe/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂。

不同水粉比的催化剂制备:称取 200 g 拟薄水铝石和 16.4 g 田菁粉混合均匀;按不同水粉比(0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 mL/g)量取一定量的去离子水,并将一定量浓硝酸稀释为质量分数 2.0%的稀硝酸,将 48.9 g 硝酸钴、77.5 g 硝酸铜、2.43 g 硝酸铈溶于稀硝酸中,然后加入到混合均匀的拟薄水铝石和田菁粉中;用挤条机挤出成型为五叶草形,室温下定型干燥 6 h,升温到 95 ℃保持 18 h,再置于 600 ℃下焙烧 4 h,冷却,筛分得到 20~40 目的 $CoCuCe/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂。

不同胶溶剂浓度的催化剂制备:称取 200 g 拟薄水铝石和 16.4 g 田菁粉混合均匀;按水粉比 0.6 mL/g量取 120 mL 的去离子水,并将适量浓硝酸稀释为一定质量分数(2.0%、2.5%、3.0%、5.0%)的稀硝酸,将 48.9 g 硝酸钴、77.5 g 硝酸铜、2.43 g 硝酸铈分别溶于稀硝酸中,然后加入到混合均匀的拟薄水铝石和田菁粉中;用挤条机挤出成型为五叶草形,室温下定型干燥 6 h,升温到 95 ℃保持 18 h,再置于 600 ℃下焙烧 4 h,冷却,筛分得到 20~40 目的 $CoCuCe/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂。

不同助挤剂配比的催化剂制备:称取 200 g 拟薄水铝石和一定量(9.8、16.4、19.7、23.0 g)的田菁粉,使得田菁粉质量与拟薄水铝石、3 种硝酸盐质量之和的配比为 3%、5%、6%、7%,混合均匀;按水粉比 0.6 mL/g量取 120 mL 的去离子水,并将一定量的浓硝酸稀释为质量分数 2.0%的稀硝酸,将 48.9 g 硝酸钴、77.5 g 硝酸铜、2.43 g 硝酸铈溶于稀硝酸中,然后加入到混合均匀的拟薄水铝石和田菁粉中;用挤条机挤出成型为五叶草形,室温下定型干燥 6 h,升温到 95 ℃保持 18 h,再置于 600 ℃下焙烧 4 h,冷却,筛分得到 20~40 目的 $CoCuCe/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂。

1.3 催化剂评价

使用自动颗粒强度测定仪测定催化剂的机械强

度,工业中试要求催化剂的机械强度不小于 80 N/cm。

催化剂工业中试在固定床微型反应器(尺寸为 $\Phi 560\text{ mm} \times 740\text{ mm}$)中进行。催化剂用量 1 cm^3 。反应原料气为开滦(集团)有限责任公司已二酸生产过程中的尾气,其组成为:10%(体积分数,下同) N_2O 、5% O_2 、85% N_2 ,体积空速为 6 000 $\text{mL}/(\text{mL} \cdot \text{h})$ 。以 2 ℃/min 程序升温加热。催化分解前后 N_2O 浓度用气相色谱仪检测。气相色谱条件为:六通阀进样, H_2 作为载气(流量 90 mL/min),色谱柱为 Porapak Q 填充柱(60 ℃),热导检测器(140 ℃)。根据式(1)计算 N_2O 转化率,工业中试要求 90% 转化率的温度不高于 650 ℃、99% 转化率的温度不高于 750 ℃。

$$N_2O \text{ 转化率} = \frac{\text{分解前 } N_2O \text{ 浓度} - \text{分解后 } N_2O \text{ 浓度}}{\text{分解前 } N_2O \text{ 浓度}} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂形状的影响

催化分解 N_2O 的催化剂形状对催化剂机械强度有很大影响,常用的蜂窝状和板状 N_2O 催化剂机械强度达不到工业中试要求^[16-17],因此本研究试验了圆形、三叶草形和五叶草形的催化剂,机械强度测定结果如表 1 所示。3 种形状的催化剂均达到了机械强度不小于 80 N/cm 的中试要求,其中五叶草形的催化剂机械强度最高,而催化剂的物理形状对催化效果并没有影响,因此下面均选用五叶草形作为催化剂成型形状。

表 1 不同形状催化剂的机械强度
Table 1 Mechanical strength of catalysts with different shapes

催化剂形状	机械强度/($N \cdot \text{cm}^{-1}$)
圆形	108.6
三叶草形	129.2
五叶草形	156.3

2.2 水粉比的影响

不同水粉比条件下制备的催化剂机械强度测试结果如表 2 所示。随着水粉比的增大,催化剂的机械强度呈先增大后减小的趋势,当水粉比为 0.6 mL/g 时催化剂的机械强度最大。当水粉比过低时,挤出时压力较大,成型困难,催化剂表面粗糙;而当水粉比过高时,成型后的催化剂易变形、黏结,干燥后易断裂。因此,水粉比选择 0.6 mL/g 比较合适。

不同水粉比条件下制备的催化剂对 N_2O 转化率的影响如图 1 所示。不同水粉比条件下制备的催化

表2 不同水粉比条件下制备的催化剂机械强度
Table 2 Mechanical strength of catalysts prepared under different ratios of water to pseudo-boehmite

水粉比/(mL·g ⁻¹)	机械强度/(N·cm ⁻¹)
0.4	124.6
0.5	137.3
0.6	156.3
0.7	131.4
0.8	115.8

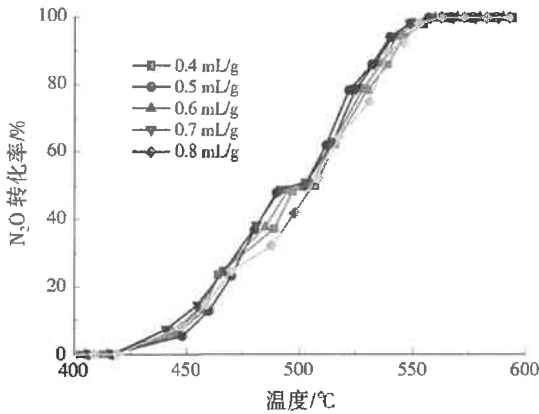


图1 水粉比对N₂O转化率的影响
Fig.1 Effect of ratio of water to pseudo-boehmite on conversion rate of N₂O

剂对N₂O转化率基本没有影响,这是因为催化剂制备过程中挤出成型后,水在干燥和焙烧阶段被蒸发,因此对最终催化剂催化效果没有影响。因此,水粉比选择0.6 mL/g。

2.3 胶溶剂浓度的影响

胶溶剂浓度是成型条件的重要影响因素之一,硝酸的胶溶能力强,是工业应用中常用的胶溶剂。本研究以硝酸作为胶溶剂,考察了不同胶溶剂质量分数对催化剂机械强度和N₂O转化率的影响,结果分别如表3和图2所示。胶溶剂质量分数为2.0%、2.5%、3.0%时,催化剂的机械强度较大,对N₂O的转化率较高。胶溶剂质量分数为2.0%、2.5%、3.0%时,催化剂的机械强度分别为156.3、178.6、193.1 N/cm,90%转化率的温度分别为539、544、544 °C,99%转化率的温度差别不大且均满足不高于750 °C的工业中试要求。虽然胶溶剂质量分数为2.5%、3.0%时,催化剂的机械强度大于2.0%时,但90%转

表3 不同胶溶剂质量分数条件下制备的催化剂机械强度
Table 3 Mechanical strength of catalysts prepared under different peptizator concentrations

胶溶剂质量分数/%	机械强度/(N·cm ⁻¹)
2.0	156.3
2.5	178.6
3.0	193.1
5.0	110.4

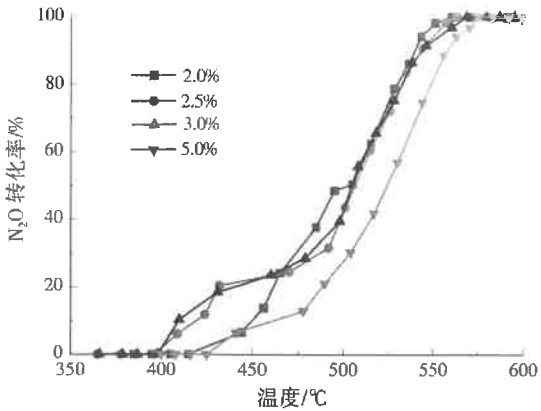


图2 胶溶剂质量分数对N₂O转化率的影响
Fig.2 Effect of peptizator concentrations on conversion rate of N₂O

化率的温度也高,考虑到后续催化过程中的能耗问题,优先满足90%转化率的温度越低越好的要求,而且催化剂机械强度为156.3 N/cm已远远大于工业中试的要求。因此,胶溶剂最佳质量分数为2.0%。

2.4 助挤剂配比的影响

在催化剂的挤出成型过程中,助挤剂的添加不仅能加快挤出速度,而且对催化剂的物理性能也有较大影响,田菁粉是一种良好的助挤剂,在本研究中作为助挤剂使用。由于助挤剂配比为3%时制备的催化剂在干燥后严重炸裂,表面严重破损,因此不作考虑。可能原因是当田菁粉含量过低时,在干燥过程中催化剂内部产生的气体膨胀导致炸裂^[18]。

考察了助挤剂配比为5%~7%条件下制备的催化剂机械强度,结果如表4所示。随着助挤剂配比的增大,催化剂机械强度降低。当助挤剂配比为5%时,催化剂机械强度最大为156.3 N/cm。

表4 不同助挤剂配比条件下制备的催化剂机械强度
Table 4 Mechanical strength of catalysts prepared under different ratios of extrusion assistant

助挤剂配比/%	机械强度/(N·cm ⁻¹)
5	156.3
6	119.2
7	96.4

助挤剂配比为5%~7%条件下制备的催化剂对N₂O转化率的影响见图3。助挤剂配比对N₂O 90%转化率和99%转化率几乎都没有影响,但对N₂O分解的起始温度有一定影响。从能耗角度考虑,起始温度也越低越好,当助挤剂配比为5%时起始温度最低为396 °C,且此时助挤剂的用量也最省。因此,助挤剂最佳配比为5%。

3 结论

催化分解N₂O的工业中试用CoCuCe/ γ -Al₂O₃

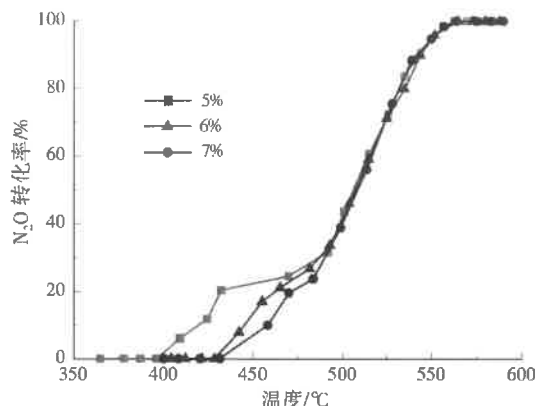
图3 助挤剂对比对 N_2O 转化率的影响

Fig.3 Effect of ratios of extrusion assistant on conversion rate of N_2O

催化剂最佳制备条件为:水粉比选择 0.6 mL/g、胶溶剂质量分数 2.0%、助挤剂配比 5%,形状制备成五叶草形(内径 3 mm、外径 8 mm)。此时,催化剂的机械强度、 N_2O 90%转化率和 99%转化率均满足工业中试要求。

参考文献:

- [1] BRINK R W V D, BOONEVELD S, PEELS J R, et al. Catalytic removal of N_2O in model flue gases of a nitric acid plant using a promoted Fe zeolite[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 32(1/2): 73-81.
- [2] ODAKA M, KOIKE N, SUZUKI H. Influence of catalyst deactivation on N_2O emissions from automobiles[J]. Chemosphere - Global Change Science, 2000, 2(3/4): 413-423.
- [3] 张元礼, 康晓琴, 庄克臣, 等. N_2O 减排装置在己二酸生产中的应用[J]. 石化技术与应用, 2009, 27(4): 356-357.
- [4] ABU ZIED B M, SOLIMAN S A, ABDELLAH S E. Pure and Ni-substituted Co_3O_4 spinel catalysts for direct N_2O decomposition[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(7): 1105-1112.
- [5] WANG J Y, XIA H A, JU X H, et al. Catalytic performance of different types of iron zeolites in N_2O decomposition[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(5): 876-888.
- [6] SMEETS P J, MENG Q, CORTHALS S, et al. Co-ZSM-5 catalysts in the decomposition of N_2O and the SCR of NO with CH_4 : influence of preparation method and cobalt loading[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 84(3/4): 505-513.
- [7] 张海杰, 王建, 窦喆, 等. Cu-Co-Al 复合氧化物在 N_2O 分解反应中的催化活性[J]. 石油化工, 2015, 44(2): 235-240.
- [8] XIE P F, LUO Y J, MA Z, et al. Co-ZSM-11 catalysts for N_2O decomposition: effect of preparation methods and nature of active sites[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 170: 171-34-42.
- [9] 薛莉, 张长斌, 贺泓. 钴钨复合金属氧化物催化剂上氧化亚氮催化分解性能研究[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(增刊): 10-13.
- [10] 于泳, 丁林, 李建华, 等. $\gamma-Al_2O_3$ 负载钴铜复合氧化物的制备及其催化分解 N_2O 性能研究[J]. 石油化工, 2016, 45(4): 434-438.

- [11] 朱洪法. 催化剂成型技术[J]. 石油化工, 1981, 10(11): 769-771.
- [12] 孙科, 刘伟, 王岳军, 等. Ce-Mn TiO_2 低温 SCR 脱硝催化剂成型工艺中添加剂的影响实验研究[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(11): 37-41.
- [13] RUTHVEN D M. Principles of adsorption and adsorption process [M]. New York: Wiley-Nescience, 1984.
- [14] 魏秀萍, 李军, 崔凤霞, 等. 影响沸石分子筛催化剂强度因素的探讨[J]. 精细石油化工, 2002, 7(4): 36-38.
- [15] FORZATTI P, BALLARDINI D, SIGHICELLI L. Preparation and characterization of extruded monolithic ceramic catalysts [J]. Catalysis Today, 1998, 41(1/2/3): 87-94.
- [16] 于泳, 陈健, 李英霞, 等. 整体式 Fe- β 分子筛成型方法及其催化 N_2O 分解反应性能[J]. 工业催化, 2016, 24(4): 38-42.
- [17] ZAKIROV V A. Investigation into nitrous oxide propulsion option for small satellite application[D]. Guildford: University of Surrey, 2001.
- [18] 史建文, 李大东, 薛用芳, 等. 挤出成型过程中的各种因素对氧化铝载体物性的影响[J]. 石油化工, 1985, 14(6): 322-323.

编辑: 陈锡超 (收稿日期: 2016-12-19)

(上接第 79 页)

- [17] 晏乃强, 吴祖成, 谭天恩. 脉冲电晕放电治理有机废气的研究——放电反应器结构[J]. 上海环境科学, 2000, 19(6): 278-281.
- [18] 张春阳. 筒式电晕放电反应器结构优化及供电方式研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [19] 黄立维, 谭天恩. 三种电晕反应器去除有机废气比较[J]. 电工电能新技术, 1998(1): 63-65.
- [20] 王伟伟, 许根慧. 介质阻挡放电等离子体催化天然气偶联制 C_2 烃[J]. 中国科学: B 辑 化学, 2002, 32(2): 140-147.
- [21] 聂勇. 脉冲放电等离子体治理有机废气放大试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [22] MOREAU E. Airflow control by non-thermal plasma actuators[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40(3): 605-636.
- [23] KANG S K, CHOI M Y, KOO I G, et al. Reactive hydroxyl radical-driven oral bacterial inactivation by radio frequency atmospheric plasma[J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(14): 143702-143703.
- [24] SAID H A, NOURI H, ZEBBOUDJ Y. Effect of air flow on corona discharge in wire-to-plate electrostatic precipitator[J]. Journal of Electrostatics, 2014, 73: 19-25.
- [25] PENETRANTE B M, HSIAO M C, BARDSLEY J N, et al. Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing[J]. Plasma Sources Science & Technology, 1997, 6(3): 251-259.
- [26] PENETRANTE B M, HSIAO M C, BARDSLEY J N, et al. Decomposition of methylene chloride by electron beam and pulsed corona processing[J]. Physics Letters A, 1997, 235(1): 76-82.

编辑: 胡翠娟 (收稿日期: 2017-10-09)