

Pd(II)-Cu(II)液相催化氧化净化磷化氢的动力学实验

瞿广飞, 宁平, 李军燕

昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 (650093)

E-mail: qgfljy@sohu.com

摘要: 传统的净化方法难以实现低成本、高效、选择性净化含磷化氢尾气, 这限制了含磷化氢尾气的资源化技术的实现。利用自主筛选的催化剂, 在实验室进行了 Pd^{2+} 浓度、 Cu^{2+} 浓度、反应温度、混和气氧浓度、磷化氢浓度、混合气流速等因素对 Pd(II)-Cu(II) 水溶液净化含磷化氢气体影响研究。实验结果表明 Pd(II)-Cu(II) 催化剂在低温 (22 ~ 73 °C)、常压 (1 atm) 对 850 mg/m³ 磷化氢气体净化效率可高达 100%。并且催化剂稳定性随催化氧化反应温度的升高而降低, 随被净化混和气中氧浓度、吸收液中 Pd^{2+} 浓度及 Cu^{2+} 浓度增大而增强; 催化氧化净化效率随混和气中 PH_3 浓度升高而降低, 随被净化的混和气流速降低而升高。

关键词: 催化氧化; 过渡金属离子; 磷化氢; 净化

中图分类号: X701 **文献标识码:** A

Kinetics of the Pd(II) -Cu(II) Catalyzed Oxidation of Phosphine in Aqueous Solution

QU Guang-fei, NING Ping, LI Jun-yan

Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming (650093)

Abstract

Traditional methods for purifying low concentration phosphine were always costly or low-efficient, and this limited the resourcelization of gases which containing phosphine. By testing the effect of factors such as Pd^{2+} concentration, Cu^{2+} concentration, temperature, the velocity of inflow, oxygen concentration and phosphine concentration on purification efficiency, the kinetics of Pd(II)-Cu(II) catalyzed oxidation of phosphine was investigated. The experimental results showed that at low temperature (22 ~ 73 °C) and under normal pressure, the purification efficiency could reach 100%; And it also showed that the reactivity and stability of the catalyst improved with decreasing reaction temperature and increasing concentration of oxygen, Pd^{2+} and Cu^{2+} . And purification efficiency improved when phosphine concentration and the velocity of inflow were lower.

Keywords: catalytic oxidation; transition metallic ion; phosphine; purification

磷化氢 (PH_3) 作为一种有恶臭味、无色、剧毒、致癌的气体, 其主要产生于黄磷生产、镁粉制备、乙炔生产、次磷酸钠生产、半导体工业生产、粮食仓储熏蒸杀虫等过程中¹, 造成了大气污染, 危害了环境和人体健康, 并制约着尾气的资源化利用及含 PH_3 混和气的深加工。目前, 国内外对低浓度 PH_3 的净化方法较多, 主要有干法和湿法两大类, 湿法中以化学氧化吸收法为主, 它是

利用含次氯酸钠^[1]、高锰酸钾^[2]、硫酸^[3]、过氧化氢^[4]等氧化剂的溶液与 PH_3 进行化学反应实现 PH_3 的净化, 这些工艺在粮食、烟草行业的仓储领域较为常见。该方法要消耗氧化剂, 脱磷效率取决于氧化剂浓度, 而吸收反应过程中氧化剂浓度下降很快, 因而存在运行成本较高、脱磷效率易于波动且装置可操作性差的缺点。亦报道有^[5]采用燃烧法去除 PH_3 的反应器, 但其存在能量消耗大、气体驱动困难及处理量小的特点。也有采用吸附剂进行物理吸附净化^[6, 7]及浸渍活性炭化学吸附净化^[8]的方法。但存在吸附剂再生困难的问题。因而开发新型、高效、高选择

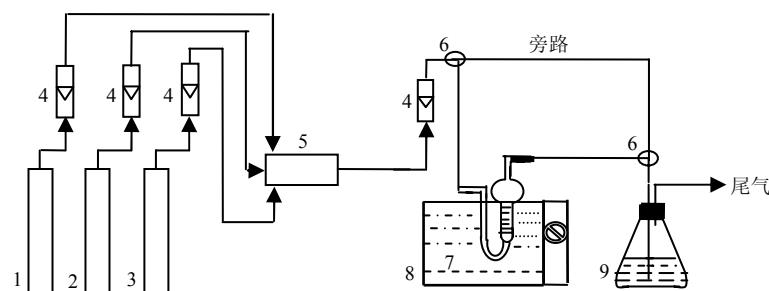
¹ 本课题得到高等学校博士学科点专项科研基金 (20050052); 云南省教育厅基金 (5Y0533D) 的资助。

性、低成本的低浓度 PH_3 净化工艺将有利于推动含 PH_3 尾气的资源化及 PH_3 混和气的深加工。

1. 实验材料和方法

1.1 实验装置与方法

实验装置及流程如图 1 所示。实验所需



1. PH_3 钢瓶; 2. N_2 钢瓶; 3. O_2 钢瓶; 4. 气体流量计; 5. 气体混合罐; 6. 玻璃三通; 7. 气体吸收管; 8. 恒温水浴锅; 9. 尾气吸收瓶

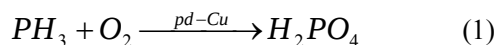
图 1 实验装置流程图

Fig 1 Flowsheet of the Experiment

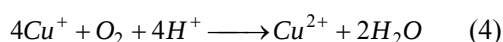
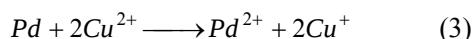
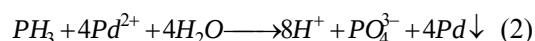
实验有关的基本操作条件如下：混和气为氮载混和气， PH_3 浓度 $850\text{mg}/\text{m}^3$ ，氧气浓度为 5.3% ，气体流量 $190\text{mL}/\text{min}$ ；吸收液体积 10mL ， Pd^{2+} $0.019\text{mol}/\text{L}$ ， Cu^{2+} $0.0317\text{mol}/\text{L}$ ；反应温度 22°C 。在具体进行某因素的影响实验过程中，则保持其他因素条件不变，仅改变这个因素条件进行操作。

1.2 实验机理

总反应为：



该液相催化氧化反应机理为：



2. 实验结果和讨论

2.1 温度对净化效率的影响

图 2 所示为 $\text{Pd(II)}-\text{Cu(II)}$ 催化剂分别在 22°C 、 50°C 、 73°C 下连续净化 PH_3 的净化效

动力由钢瓶压力提供，钢瓶减压阀可调节流量。由钢瓶流出的气体经混和罐混和后进入装有过渡金属离子吸收液的吸收管，在吸收管中 PH_3 被吸收，并在液相发生催化氧化反应，净化后的气体经尾气吸收瓶进一步处理后排空。

率—时间关系曲线。由图可知，当反应温度为 22°C ，净化效率在 23min 之内保持 100% ；当反应温度为 50°C 时，净化效率在 20min 内保持 100% ；而当反应温度为 73°C 时，净化效率在 17min 保持 100% 。另外，在不同温度下净化时，净化效率下降的速率也不一样。当吸收反应温度为 73°C 时， 20min 后反应器的净化效率在 10min 内降到 50% 以下；当吸收反应温度为 50°C 时，净化效率由 100% 降低到 50% 以下经历了 20min 的反应时间；当吸收反应温度为 22°C 时，净化效率由 100% 降低到 50% 以下经历了约 55min 的反应时间。这说明在液相催化过程中，随反应温度的升高， $\text{Pd(II)}-\text{Cu(II)}$ 催化剂的稳定性降低。 PH_3 在催化剂作用下生成磷酸，反应顺利进行需满足 O_2 与 PH_3 的摩尔比不小于 2。在 1 个大气压下、常温下磷化氢的溶解度约为 $260\text{mL}/\text{L}(\text{H}_2\text{O})$ ^[9]，而氧气的溶解度约为 $30\text{mL}/\text{L}(\text{H}_2\text{O})$ ，因此在反应液中 O_2 溶解度远小于 PH_3 的溶解度，氧气向液相的传质过程成为 PH_3 液相催化氧化净化的控制步

骤,并且随着反应液温度的升高,氧在水中的溶解度降低。因此当反应温度大于 50°C 时, Pd^0 受 Cu^{2+} 氧化为 Pd^{2+} 的速率降低,导致溶液中催化氧化活性组分 Pd^{2+} 迅速消耗掉,致使 73°C 时反应器吸收反应 20min 后净化效率急剧下降。当反应温度为 22°C 时,净化曲线呈现两个明显的平台,零时刻至 20min 这段是在较多的活性组分 Pd^{2+} 存在的条件下进行 PH_3 的氧化, Pd^{2+} 不断转化为 Pd^0 ,同时 Cu^{2+} 不断将 Pd^0 氧化为 Pd^{2+} ,但 Pd^{2+} 消耗的速率大于 Pd^0 被氧化的速率,从而至 20min 左右时, Pd^{2+} 的浓度降至不足以将 PH_3 全部吸收氧化,从而进入 20~55min 净化效率缓慢下降的第二阶段。在第二阶段随着净化过程的进行,溶液中的 Pd^{2+} 浓度继续下降,悬浮态的 Pd 单质增多,但没有得到平衡补充的 Cu^{2+} 在氧化 Pd^0 的过程中持续减少而变为 Cu^+ ,致使 Pd^{2+} 浓度仍然持续下降,净化效率继续降低。当反应继续进行, Cu^{2+} 浓度减小, Cu^+ 生成 Cu^{2+} 的速率与 Cu^{2+} 消耗速率呈现短暂平衡,因此反应出现 55~80min 的平台,随后随 Cu^+ 发生歧化反应不断的消耗, Cu^{2+} 得不到及时补充,净化效率又持续下降。

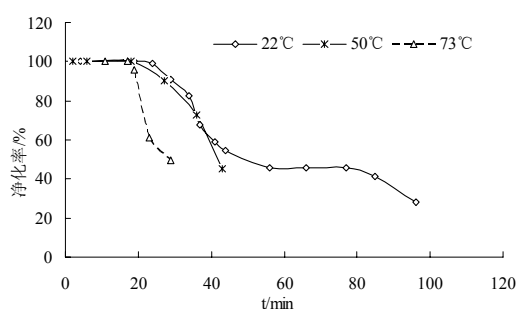


图2 不同温度下净化效率时间-关系曲线

Fig 2 Effect of temperature on purification efficiency

2.2 氧浓度对净化效率的影响

改变混和气中氧浓度进行 PH_3 净化的净化效率—时间关系曲线如图 3 所示。由图可知被净化混和气中氧浓度对 Pd(II)-Cu(II) 液相催化氧化净化起到了非常关键的作用。当被净化混和气中氧浓度由 0.84% 增大至

3.40% 时,液相催化氧化净化催化剂的活性

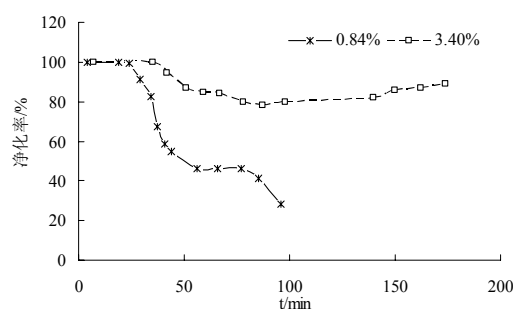


图3 不同氧浓度下净化效率-时间关系曲线

Fig 3 Effect of oxygen concentration on purification efficiency

和稳定性明显改善。当混合气中氧浓度增大时增大了吸收反应器中氧分压,根据 Henry 定律,则溶解于溶液中的氧量增多,从而增大了溶液中氧分子与 Cu^+ 碰撞反应的次数,使溶液中 Cu^{2+} 能在较长时间内保持较高浓度,并保持较高的 Pd^0 氧化为 Pd^{2+} 的速率,因此显示出较强的催化活性稳定性。

2.3 PH_3 浓度对净化效率的影响

当改变混和气中 PH_3 浓度时净化过程净化效率随时间变化的曲线如图 4 所示。随被净化混和气中 PH_3 浓度降低,溶液中与 PH_3 分子碰撞而消耗催化活性组分 Pd^{2+} 离子次数减少,从而 Pd^{2+} 转化为 Pd^0 的速率亦随之减小,致使 Cu^{2+} 有更充足的时间将 Pd^0 氧化为 Pd^{2+} 以平衡 Pd^{2+} 的消耗。从而在低浓度下表现出较高的催化活性稳定性。

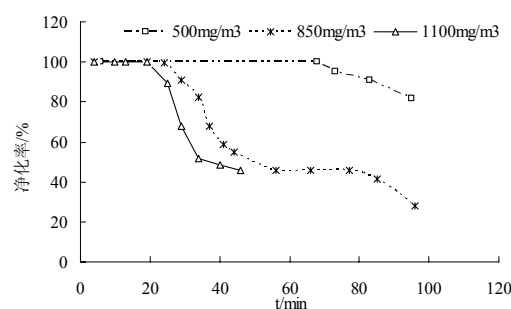


图4 不同磷化氢浓度下净化效率-时间关系曲线

Fig 4 Effect of phosphine concentration on purification efficiency

2.4 气体流量对 PH_3 净化效率的影响

气体流量是影响液相催化氧化净化操作效果的重要因素之一, 气体流量大, 则气液比愈大。气液比过大, 则可能导致净化效率达不到净化要求的限值, 但如果气液比过小, 则可能导致操作成本过高。而气体流量直接影响着吸收液用量的确定。图 5 所示

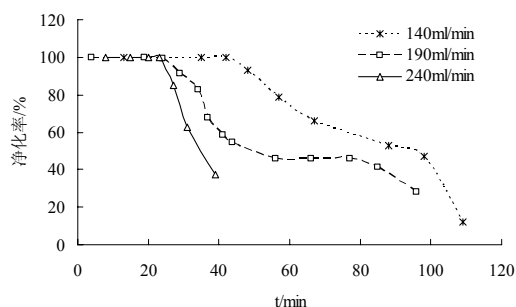


图 5 不同混合气流速下净化效率-时间关系曲线
Fig 5 Effect of velocity of inflow on purification efficiency

为改变混和气流条件下进行 PH_3 净化的净化效率—时间关系曲线。一般情况下随气体流量的增大时, 单位时间消耗的催化氧化活性组分 Pd^{2+} 增多, Cu^{2+} 氧化成的 Pd^0 没能及时补充这种快速消耗, 从而表现为在气体流量增大时, 催化氧化净化的效率下降速率增大。

2.5 Cu^{2+} 离子浓度对净化效率的影响

图 6 所示为不同 Cu^{2+} 离子浓度下 $\text{Pd(II)}-\text{Cu(II)}$ 催化剂催化氧化净化低浓度 PH_3 的净化效率—时间关系曲线。由图可见, 随着 Cu^{2+} 离子浓度的增大, 催化氧化净化时间延长, 并且净化效率的下降曲线出现两个明显的平台。 Cu^{2+} 离子浓度是保障 Pd^0 及时再生为 Pd^{2+} 的关键因素。 Cu^{2+} 浓度越大, 式 3 的反应速率越大, 从而能有更多 Pd^0 再生为 Pd^{2+} 。图中第一个平台为净化效率 100% 的平台, 这段时间内溶液中尽管也存在着 Pd^{2+} 转变为 Pd^0 , 再由 Pd^0 转化为 Pd^{2+} 的过程, 但由于 Pd^{2+} 离子浓度基数大, 跟 PH_3 接触反应的速率大。随着催化氧化活性组分 Pd^{2+} 浓度消耗, Pd^0 又不能及时被氧化为 Pd^{2+} 进

行补充, 导致式 2 反应速率下降, 并增大

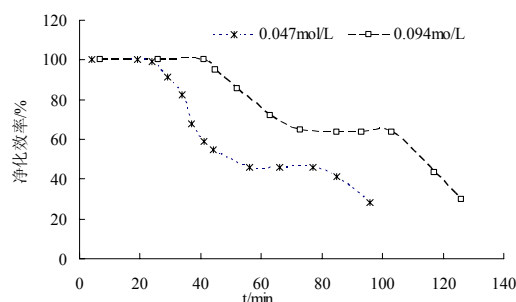


图 6 不同 Cu^{2+} 浓度下净化效率-时间关系曲线
Fig 6 Effect of Cu^{2+} concentration on purification efficiency

PH_3 的溶解阻力, 因此整体表现为对 PH_3 净化效率下降。随着净化效率的不断降低, 单位时间消耗的 Pd^{2+} 量减少, 不断增多的 Pd^0 使式 3 反应速率增大, 形成 Pd^{2+} 消耗速率与还原速率的短暂平衡, 因此净化过程进入第二个平台阶段。但随着式 3 的进行, Cu^{2+} 离子不断消耗, 部分还原成的 Cu^+ 由于歧化反应生成 Cu^0 , 从而减少了 Cu^+ 与 Cu^{2+} 离子总数, 因此, Pd^{2+} 浓度又逐渐降低, 表现为净化效率的第二次下降。

2.6 Pd^{2+} 离子浓度对净化效率的影响

图 7 为不同 Pd^{2+} 离子浓度下催化氧化净化 PH_3 的净化效率—时间关系曲线。由图可知, 当 Pd^{2+} 离子浓度由 0.0095mol/L 增大至 0.038mol/L 时, 催化氧化吸收液能在更长时间内保持净化效率 100%, 并且没有出现净化效率下降的第二个平台。当净化效率为 100% 时, 单位时间消耗的 Pd^{2+} 离子数量一定, 这必然导致初始 Pd^{2+} 离子浓度大的吸收

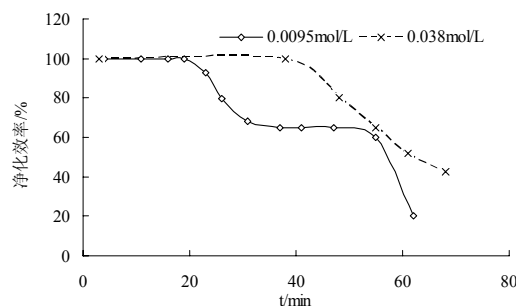


图 7 不同 Pd^{2+} 浓度下净化效率时间关系曲线
Fig 7 Effect of Pd^{2+} concentration on purification efficiency

液在反应进程中持续保持较高的活性组分 Pd^{2+} 浓度水平, 因此总体表现为初始 Pd^{2+} 离子浓度愈高, 净化效率愈高。另外, 由于反应进程中 Cu^{2+} 氧化 Pd^0 速率始终没能及时补充上 Pd^{2+} 离子的消耗, 导致 Pd^0 越积越多。初始 Pd^{2+} 浓度愈高, 净化效率下降时累积的 Pd^0 越多, 则消耗 Cu^{2+} 速率越快, 产生的 Cu^+ 越早开始发生歧化反应, 从而使整个净化效率下降的过程没有出现第二个平台。

3. 结论

Pd(II)-Cu(II) 在低温 ($<100^\circ\text{C}$)、常压 (1atm) 下对低浓度 PH_3 具有催化氧化活

性, 且净化效率可达 100%。该催化剂活性及活性稳定性受吸收液 Pd^{2+} 浓度、 Cu^{2+} 离子浓度、反应温度、混和气氧浓度、混和气流速、混和气 PH_3 浓度等因素的影响。一般情况下, Pd(II)-Cu(II) 催化剂催化活性及活性稳定性随催化氧化反应温度的升高而降低, 随被净化混和气中氧浓度、吸收液中 Pd^{2+} 浓度及 Cu^{2+} 浓度增大而增强; 催化氧化净化效率随混和气中 PH_3 浓度升高而降低, 随被净化的混和气流速降低而升高。

参考文献

- [1] 程建忠, 张英喆, 张宝贵. 次磷酸钠生产过程中磷化氢尾气处理技术的研究[J]. 南开大学学报(自然科学版), 2001, 34 (2): 31~34.
- [2] Earl Mosher. 球墨铸铁切削加工中磷化氢气体生成的化学控制[J]. 国外机车车辆工艺, 1990, (5): 16~21.
- [3] 尤德有限公司. 从气体中, 特别是从乙炔气体中洗除磷化氢的方法[P]. 中华人民共和国发明专利. CN85105317A, 1986-04-10.
- [4] 丁百全, 徐周, 房鼎业, 等. 熏蒸杀虫余气 PH_3 的吸收净化研究[J]. 环境污染治理技术及设备, 2003, 4(1): 29~32.
- [5] Brent Elliont, Frank Balma, Frederick Johnson. Exhaust gas incineration and the combustion of arsine and phosphine[J]. Solid State Technology. 1990, 33(1): 89~92.
- [6] KITAHARA KOICHI, SHIMADA TAKASHI, AKITA NOBORU *et al.*. Method of cleaning exhaust gases[P]. EP 0294142, 1988-12-07.
- [7] SMITH JAMES R (GB), TIMMS PETER L (GB). GAS STREAM PURIFICATION APPARATUS[P]. EP 0611140, 1994-08-17.
- [8] WILDE JUERGEN. ABSORBENT MASS FOR PHOSPHINE[P]. Internationale Veröffentlichungsnummer. WO 00/21644 A3, 2000-04-20.
- [9] István Dévai, Lajos Felföldy, Ilona Wittner *et al.* Detection of phosphine: new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere[J]. Nature, 1988, 333(26): 343-345.

作者简介: 瞿广飞(1978-), 男, 讲师, 在职博士研究生, 研究方向为废物资源化理论及技术。