

富氧条件下 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 组合催化剂催化 C_3H_6 选择性还原 NO_x 的性能

石晓燕, 张长斌, 贺 泓

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 在全自动催化剂活性评价装置上, 考察了富氧条件下 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 两种催化剂上催化丙烯还原 NO_x 的活性。在实验温度范围(200~650 °C)内, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有优异的催化丙烯选择性还原 NO_x 的活性, 但同时有大量副产物 CO 形成。 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 选择性催化丙烯还原 NO_x 的活性不高, 却能有效促进 CO 的氧化。在无水条件下, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 组合体系具有与 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 相似的脱除 NO_x 活性, 同时使 CO 在 300 °C 以后几乎完全转化。在 10% 水蒸气存在的情况下, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 组合催化剂脱除 NO_x 的活性下降, 但水蒸气对 CO 转化率的影响不大。

关键词: 银, 铜, 氧化铝, 组合催化剂, 氮氧化物, 一氧化碳, 选择性催化还原, 丙烯

中图分类号: O643/X7 文献标识码: A

Selective Catalytic Reduction of NO_x by C_3H_6 over Combined Catalyst $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the Presence of Excess Oxygen

SHI Xiaoyan, ZHANG Changbin, HE Hong*

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and the combined catalyst ($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$) were prepared, and their activity for the selective catalytic reduction of NO_x by propene in the presence of excess oxygen was measured. $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ showed excellent NO_x to N_2 activity but produced a large amount of CO during the reduction process. $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst was not active in the reduction of lean NO_x by propene but it was very effective for removing the CO produced in the process. Three different composed ways, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ placed after $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$), $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mechanically mixed with $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ + $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$) and Ag - $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst were investigated, respectively. The $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst showed the highest activity for NO_x reduction and could also remove CO completely at temperatures higher than 300 °C. The presence of water vapor in feed gases lowered the NO_x conversion over the combined catalyst but did not show obvious effect on the CO conversion.

Key words: silver, copper, alumina, combined catalyst, nitrogen oxide, carbon monoxide, selective catalytic reduction, propene

自从 Iwamoto 等^[1,2]报道了将沸石类催化剂和非沸石类催化剂用于碳氢选择性催化还原(HC-SCR)以后, 国内外在这方面做了许多的研究工作^[3-8]。目前, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 已被普遍认为是在富氧条

件下选择性催化还原 NO_x 的高活性催化剂之一。Eränen 等^[9]在研究 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化辛烷选择性还原 NO 时发现, 富氧条件下 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化还原 NO 转化为 N_2 的过程中, 有大量的 CO 产生; 为消除 CO,

收稿日期: 2004-04-15. 第一作者: 石晓燕, 女, 1974 年生, 硕士。

联系人: 贺 泓. Tel: (010) 62849123; Fax: (010) 62923563; E-mail: honghe@mail.rcees.ac.cn.

基金项目: 中国科学院“百人计划”和 863 计划资助项目(2003AA643010).

他们用负载 Pt 的商业氧化催化剂加在 Ag/Al₂O₃ 催化剂后,取得了很好的效果,150 °C 时 CO 转化率可达到 100%。但是,NO 转化率却大幅度下降,当增大两种催化剂之间的距离至 30 mm 后,NO 转化率才与单独使用 Ag/Al₂O₃ 时相当。

Miyadera^[10]为了消除 Ag/Al₂O₃ 上催化乙醇还原 NO_x 时产生的 NH₃, CH₃CN, HCN, CO 和 CH₃CHO 等副产物,发现 Ag/Al₂O₃-Cu/SO₄/TiO₂-Pt/TiO₂ 三组分催化剂不但具有很高的还原 NO_x 的活性,而且可消除大量的副产物;同时,他还指出, Pd/TiO₂ 和 Pt/TiO₂ 等贵金属催化剂不适合附在 Ag/Al₂O₃ 后消除还原 NO_x 过程中的副产物,而 Ag/Al₂O₃-Cu/TiO₂ 可以促进 N₂ 的生成并且降低含氮副产物的量。

Shimizu 等^[11]报道了富氧条件下 Cu/Al₂O₃ 具有一定的催化丙烯还原 NO 的活性和选择性,8% Cu/Al₂O₃ 在 350 °C 下 NO 的转化率约为 45%。这与文献^[12]报道的 Cu/Al₂O₃ 上丙烯选择性催化还原 NO 的活性相当。而 Shibata 等^[13]在 Cu/Al₂O₃ 上碳氢选择性催化还原 NO 时,没有检测到 CO。Utaka 等^[14]发现, Cu/Al₂O₃/ZnO 在脱除 CO 时对其浓度变化的适应性比 Pt/Al₂O₃ 好。

为了消除 Ag/Al₂O₃ 上 NO_x 还原为 N₂ 的过程中产生的大量 CO,我们同时选用 Cu/Al₂O₃ 和 Ag/Al₂O₃ 进行 C₃H₆ 选择性催化还原 NO_x 反应,在不影响 Ag/Al₂O₃ 催化还原 NO_x 活性的情况下,以达到消除反应产生 CO 的目的。本文考察了几种将铜、银催化剂联合使用的方法,选出效果最好的联合方式,同时还考察了水对双催化剂体系的活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂采用浸渍法制备,详见文献^[12]。分别配制了 4% Ag/Al₂O₃, 10% Cu/Al₂O₃ 和 4% Ag-10% Cu/Al₂O₃ 催化剂。将催化剂筛分,取 0.3~0.6 mm 的颗粒备用。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂活性评价在固定床反应装置上进行。实验所用气体 NO/N₂, C₃H₆/N₂, CO/N₂, O₂, N₂ 均为钢瓶气;原料气经配气系统进行混合进入反应体系。水蒸气由微量注射泵将液体水按一定量(本文中水蒸气含量为 10%)推入汽化炉蒸发实现,水蒸

气以 N₂ 为载气进入反应体系。模拟混合气成分为: $\varphi(\text{NO}) = 0.08\%$, $\varphi(\text{O}_2) = 10\%$, $\varphi(\text{CO}) = 0.06\%$, $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6) = 0.1714\%$, N₂ 为平衡气。反应操作温度范围为 200~650 °C,反应气流速为 2 L/min, W/F = 0.018 g/(s·cm³) (GHSV = 50 000 h⁻¹)。NO, NO₂, NO_x 的浓度由化学发光式 42C 型分析仪 (Thermo Environmental Instruments Inc) 分析。在与催化剂活性评价系统连接的 Agilent 6890N-5973N 型 GC-MS 分析仪器上进行 CO 的分析。色谱柱为 5A 分子筛填充柱。

2 结果与讨论

2.1 Ag/Al₂O₃ 和 Cu/Al₂O₃ 上 CO 催化还原 NO_x 反应

由图 1 可以看出, Ag/Al₂O₃ 和 Cu/Al₂O₃ 上 NO_x 的转化率与无催化剂时相差不大。这表明在富氧条件下 Ag/Al₂O₃ 和 Cu/Al₂O₃ 上以 CO 催化还原 NO_x 反应很难发生。但是, CO 的转化率差别很大。

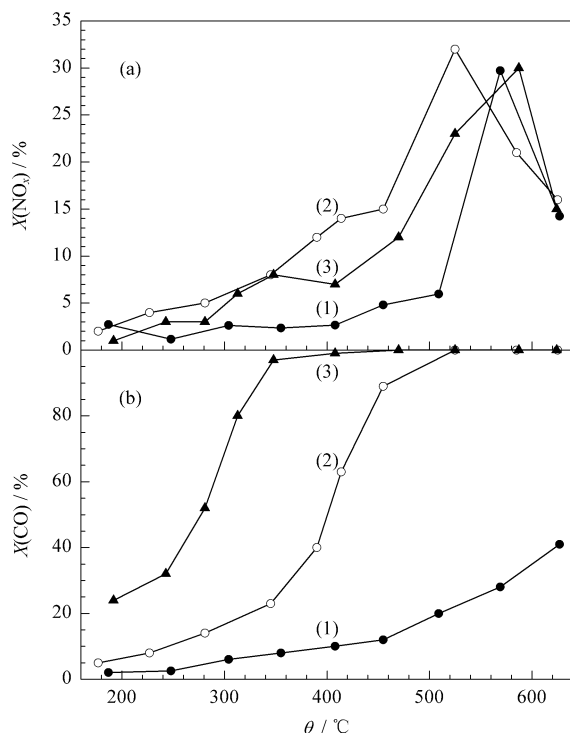


图 1 不同催化剂上 CO 选择性还原 NO_x 反应

Fig 1 Activity for selective reduction of NO_x by CO over different catalysts

(a) NO_x conversion, (b) CO conversion

(1) No Catalyst, (2) Ag/Al₂O₃, (3) Cu/Al₂O₃

(Reaction conditions: $\varphi(\text{NO}) = 0.08\%$, $\varphi(\text{CO}) = 0.10\%$, $\varphi(\text{O}_2) = 10\%$, N₂ as balance; W/F = 0.018 g/(s·cm³))

无催化剂时,CO 转化率随着反应温度的升高而平缓升高,600 °C 下仅为 30%,认为是 CO 与 O₂ 直接反应.而在 Ag/Al₂O₃ 上,400 °C 后 CO 转化率开始快速升高,520 °C 到达 100%;在 Cu/Al₂O₃ 上,从 250 °C 开始 CO 转化率快速升高,在高于 300 °C 下 CO 转化率就接近 100%.

2.2 CO 对 Cu/Al₂O₃ 和 Ag/Al₂O₃ 上丙烯催化还原 NO_x 的影响

我们近期的研究表明,Ag/Al₂O₃ 选择性催化还原 NO_x 时,Ag 负载量对催化剂活性有明显的影响,(4%~6%)Ag/Al₂O₃ 具有最优的催化活性^[3].因此,本文中,如无特别说明,Ag/Al₂O₃ 催化剂负载量为 4%;根据文献^[12],本文采用 10% Cu/Al₂O₃ 催化剂.在反应气中加入 CO,是为了便于观察反应前后 CO 的变化情况.CO 虽然是一种还原性气体,但对 C₃H₆ 催化还原 NO_x 没有明显的促进作用.由图 2 可以看出,由于反应气中加入 CO 使得 Ag/Al₂O₃ 的活性温度点稍有提前,但活性温度平台稍微变窄;

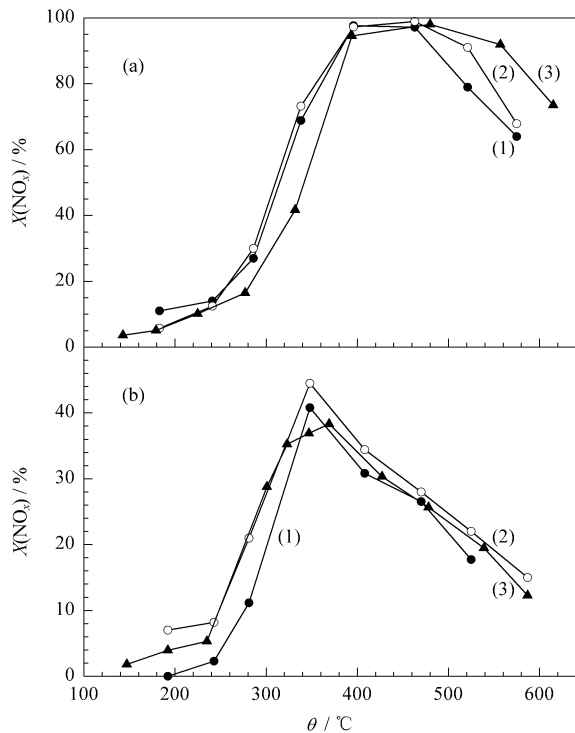


图 2 CO 对不同催化剂上催化丙烯还原 NO_x 的影响

Fig 2 Influence of CO on reduction of NO_x by propene over different catalysts
(a) Ag/Al₂O₃, (b) Cu/Al₂O₃
(1) With CO, (2) With CO, (3) Without CO

(Reaction conditions: φ(NO)=0.08%, φ(C₃H₆)=0.1714%, φ(O₂)=10%, φ(CO)=0.06%, N₂ as balance; W/F=0.018 g/(s·cm³))

反应气中 CO 对 Cu/Al₂O₃ 催化还原 NO_x 的活性影响很小.图 2(1)与(2)分别为两次平行实验的结果.

2.3 Cu/Al₂O₃ 和 Ag/Al₂O₃ 上 C₃H₆ 催化还原 NO_x

富氧条件下,Ag/Al₂O₃ 能有效地催化丙烯选择性还原 NO_x,即使在有水存在的情况下也显示出较高的活性^[3].与该催化剂相比,Cu/Al₂O₃ 催化丙烯选择性还原 NO_x 的活性较低.张长斌等^[12]从反应机理的角度进行了研究,指出 R-ONO 和 R-NO 前驱体在 Cu/Al₂O₃ 上形成困难是该催化剂还原 NO_x 活性低于 Ag/Al₂O₃ 的主要原因.由图 3 可以看出,在 Ag/Al₂O₃ 催化还原 NO_x 为 N₂ 的过程中,NO_x 转化率高的温度范围(350~500 °C)内,CO 的转化率为负值.在 380 °C 下 CO 转化率达到 -129%,即在此温度有大量的 CO 产生;当温度达 500 °C 后 CO 才开始转化.虽然 Cu/Al₂O₃ 催化剂的 NO_x 去除率不高(最高为 40%),但它在 300 °C 下即使 CO 发生氧化;继续升高温度,CO 转化率迅速提高,至 350 °C 时,CO 转化率可达 100%.

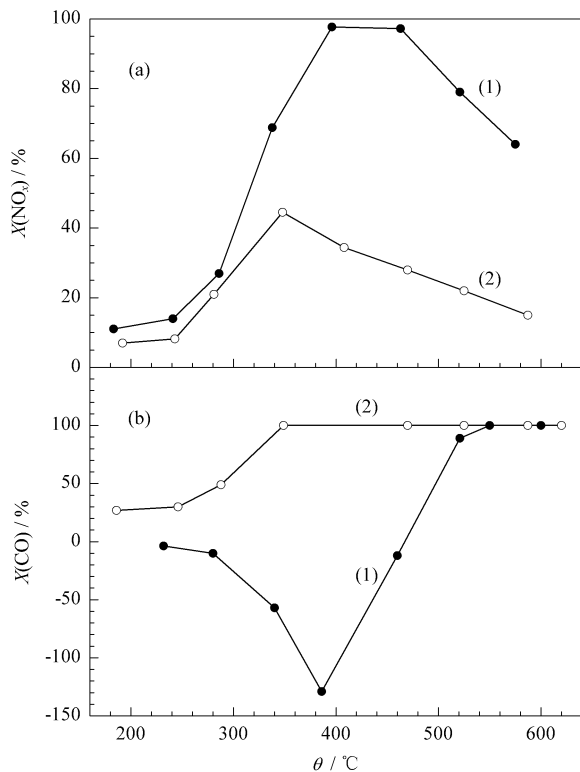


图 3 不同催化剂上 NO_x 和 CO 的转化情况

Fig 3 Conversion of NO_x and CO over different catalysts
(a) NO_x conversion, (b) CO conversion
(1) Ag/Al₂O₃, (2) Cu/Al₂O₃
(The reaction conditions are the same as in Fig 2.)

2.4 Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃ 上 C₃H₆ 催化还原 NO_x

为了消除 Ag/Al₂O₃ 催化还原 NO_x 过程中产生的副产物 CO, 将 Ag/Al₂O₃ 催化剂与 Cu/Al₂O₃ 催化剂一起使用. 从以下三种方式来进行考察: (1) 将 Cu/Al₂O₃ 催化剂置于 Ag/Al₂O₃ 催化剂之后, Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃; (2) 将 Ag/Al₂O₃ 催化剂与 Cu/Al₂O₃ 催化剂机械混合, Ag/Al₂O₃ + Cu/Al₂O₃; (3) 配制 4% Ag-10% Cu/Al₂O₃ 催化剂. Eränen 等⁹用负载 Pt 的氧化催化剂附加在 Ag/Al₂O₃ 催化剂之后, 以消除辛烷选择性还原 NO_x 时产生的 CO 时发现, 两种催化剂之间相隔的距离对 NO_x 转化率有很大的影响. 当 Pt 氧化催化剂紧密置于 Ag/Al₂O₃ 之后时, 在 450 °C 下 NO 的转化率从 90% 下降到 45%; NO 转化率随着催化剂之间的距离增大而提高, 当距离为 33 mm 时, NO_x 转化率与单独使用 Ag/Al₂O₃ 相当. 为了考察 Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃ 组合催化剂的间隔距离对丙烯催化还原 NO_x 活性的影响, 考察了催化剂距离分别为 0, 5, 10 和 15 mm 时的活性.

图 4 结果表明, Cu-Ag/Al₂O₃ 催化剂脱除 NO_x 的活性最差; 将 Ag/Al₂O₃ 和 Cu/Al₂O₃ 催化剂直接

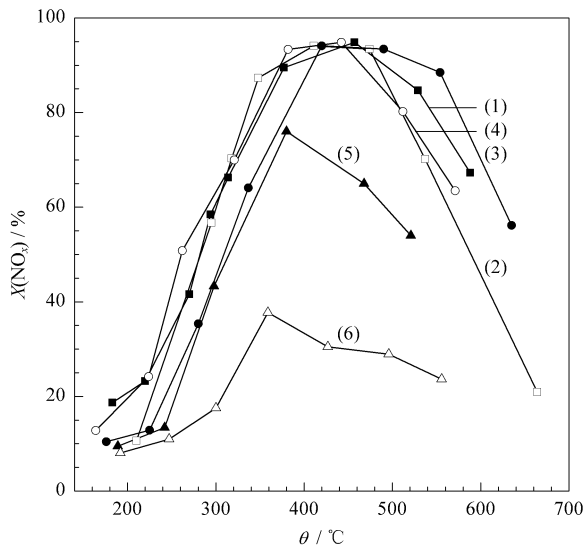


图 4 不同催化剂上催化丙烯还原 NO_x 的活性

Fig 4 Activity for selective reduction of NO_x by C₃H₆ over different catalysts

(1) Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃(0), (2) Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃(5), (3) Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃(10), (4) Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃(15), (5) Ag/Al₂O₃ + Cu/Al₂O₃ (mechanically mixed), (6) Cu-Ag/Al₂O₃ (The reaction conditions are the same as in Fig 2; the number in parentheses after the sample is the distance (mm) between Ag/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃)

进行机械混合时, 其催化活性也不理想; 两种催化剂之间的距离对 NO_x 还原没有明显的影响. 在 Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃ 体系中, 不同距离的情况下, 450 °C 左右 NO_x 转化率都能达到 94%. 这与 Ag/Al₂O₃ 在相同条件下的催化活性接近. Cu/Al₂O₃ 比贵金属催化剂的氧化性弱, 与文献 9 报道的情况有所不同.

图 5 结果表明, Cu-Ag/Al₂O₃ 催化剂及 Ag/Al₂O₃ 与 Cu/Al₂O₃ 直接进行机械混合时, 其对 CO 的消除效果最不理想; 而组合催化剂上 CO 在 300 °C 左右就完全转化了. Ag/Al₂O₃ 与 Cu/Al₂O₃ 之间的距离对 CO 转化也没有明显的影响.

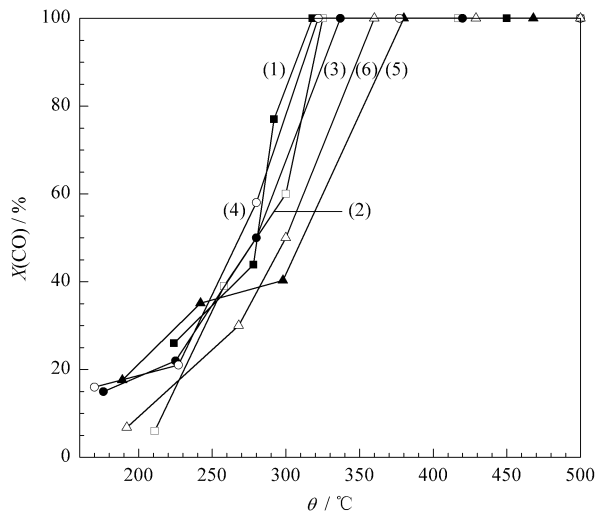


图 5 不同催化剂上催化丙烯还原 NO_x 过程中 CO 转化率

Fig 5 CO conversion during selective reduction of NO_x by C₃H₆ over different catalysts

(1) Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃(0), (2) Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃(5), (3) Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃(10), (4) Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃(15), (5) Ag/Al₂O₃ + Cu/Al₂O₃ (mechanically mixed), (6) Cu-Ag/Al₂O₃ (The reaction conditions are the same as in Fig 2.)

由上面的实验结果可以看出, 在 Ag/Al₂O₃ 催化剂后加 Cu/Al₂O₃ 催化剂, 是消除 Ag/Al₂O₃ 催化 C₃H₆ 选择性还原 NO_x 大量副产物 CO 比较理想的方法. 该法在不明显影响 Ag/Al₂O₃ 选择性还原 NO_x 活性的条件下, 消除了反应过程中产生的大量 CO.

2.5 水蒸气对 Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃ 催化剂活性的影响

已有的研究表明, 有水蒸气存在时, 几乎所有的催化剂活性都会有不同程度的降低^[15]. Ag/Al₂O₃ 催化丙烯还原 NO_x 时, 水蒸气的存在使 NO_x 转化

率平均下降约 20%。而柴油机及稀燃汽油机尾气中不可避免地存在大量的水蒸气,因而研究水蒸气对反应的影响具有重要的意义。因此,我们考察了 10% H₂O 对 Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃ 催化还原 NO_x 的影响。如上节所述,无水条件下 Ag/Al₂O₃ 与 Cu/Al₂O₃ 之间的距离对 C₃H₆ 选择性催化还原 NO_x 的影响很小,因而我们只考虑距离为 0 mm 的催化体系。由图 6(a)可以看出,水蒸气的存在,对 NO_x 转化率有明显的影响。在 300~600 °C 范围内,干燥气体条件下的 NO_x 转化率平均为 80%,而含 10% H₂O 条件下 NO_x 转化率平均为 60%。无水条件下,Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃ 的最高活性点为 450 °C,NO_x 转化率为 94%;在 10% H₂O 的条件下,催化剂的最高活性点和 NO_x 转化率分别为 470 °C 和 79%。

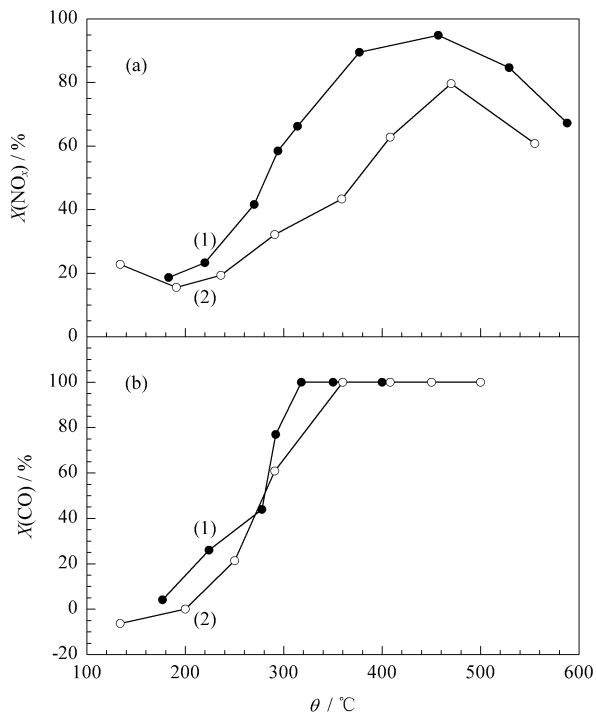


图 6 水对 Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃ 组合催化剂上 NO_x 和 CO 转化活性的影响

Fig 6 Influence of 10% H₂O on NO_x and CO conversion over Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃ (0)

(a) NO_x conversion, (b) CO conversion

(1) Without water, (2) With water

(The reaction conditions are the same as in Fig 2.)

由图 6(b)可以看出,在有水蒸气和没有水蒸气的情况下,CO 转化率都没有很大的差别。可见,在 Ag/Al₂O₃ 催化剂后附加 Cu/Al₂O₃ 催化剂,当温度高于 300 °C 时即可将反应过程中产生的 CO 几乎完全转化。即使体系中存在 10% H₂O 时,CO 转化率达到 100% 时的温度点约升高 40 °C,但是相比于水蒸气对 NO_x 转化率的影响,对 CO 转化率的影响并不显著。

参 考 文 献

- 1 Iwamoto M, Yahiro H, Shundo S, Yu-u Y, Mizuno N. *Appl Catal*, 1991, **69**(1): L15
- 2 Held W, König A, Richter T, Puppe L. *SAE Paper*, 1990, 900496
- 3 贺泓,张润铎,余运波,刘俊锋. 催化学报(He H, Zhang R D, Yu Y B, Liu J F. *Chin J Catal*), 2003, **24**(10): 788
- 4 Shimizu K-I, Shibata J, Yoshida H, Satsuma A, Hattori T. *Appl Catal B*, 2001, **30**(1/2): 151
- 5 Iglesias-Juez A, Hungria A B, Martinez-Arias A, Fuente A, Fernandez-Garcia M, Anderson J A, Conesa J C, Soria J. *J Catal*, 2003, **217**(2): 310
- 6 Bion N, Saussey J, Haneda M, Daturi M. *J Catal*, 2003, **217**(1): 47
- 7 Yu Y B, He H, Feng Q C, Gao H W, Yang X. *Appl Catal B*, 2004, **49**(3): 159
- 8 Yu Y B, He H, Feng Q C. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(47): 13090
- 9 Eränen K, Lindfors L-E, Klingstedt F, Murzin D Yu. *J Catal*, 2003, **219**(1): 25
- 10 Miyadera T. *Appl Catal B*, 1998, **16**(2): 155
- 11 Shimizu K-I, Maeshima H, Satsuma A, Hattori T. *Appl Catal B*, 1998, **18**(1/2): 163
- 12 张长斌,贺泓,余运波,张润铎. 高等学校化学学报(Zhang Ch B, He H, Yu Y B, Zhang R D. *Chem J Chin Univ*), 2004, **25**(1): 136
- 13 Shibata J, Shimizu K-I, Satsuma A, Hattori T. *Appl Catal B*, 2002, **37**(3): 197
- 14 Utaka T, Takeguchi T, Kikuchi R, Eguchi K. *Appl Catal A*, 2003, **246**(1): 117
- 15 Miyadera T, Yoshida K. *Chem Lett*, 1993, (9): 1483

(Ed WGZh)