

富氧条件下氮氧化物的选择性催化还原

II. Ag/Al₂O₃ 催化剂上含氧有机物选择性还原 NO_x 的性能

贺 泓 , 余运波 , 刘俊锋 , 张润铨 , 张长斌 , 王 进

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 : 在富氧条件下分别以含氧有机物甲醇、乙醇、乙醛和乙酸等为还原剂, 考察了 Ag/Al₂O₃ 对 NO_x 选择性催化还原的活性。结果表明, 当银负载量为 4% 时, 催化剂具有最高的催化活性。在整个实验温度范围内, 乙醇较丙烯具有更高的还原 NO_x 的活性, 且操作温度范围更宽(300~610 °C), NO_x 脱除率可高达 90%, 更加适合柴油机尾气中 NO_x 的净化。添加 10% 的水可提高乙醇还原 NO_x 的低温活性。随着乙醇浓度的增加, NO_x 转化率显著提高。在相同的浓度下, 甲醇和乙酸还原脱除 NO_x 的效率较低; 而乙醛还原脱除 NO_x 的效率与乙醇相当。原位红外光谱研究结果表明, 反应过程中生成大量吸附态的烯醇式物种 (CH₂:CHO⁻) 是乙醇和乙醛呈现较高还原活性的主要原因。

关键词 : 银, 氧化铝, 负载型催化剂, 氮氧化物, 选择性催化还原, 含氧有机物, 乙醇

中图分类号 : O643/X7 **文献标识码 :** A

Selective Catalytic Reduction of NO_x in the Presence of Excess OxygenII. SCR of NO_x with Oxo-Organic Compounds over Ag/Al₂O₃

HE Hong*, YU Yunbo, LIU Junfeng, ZHANG Runduo, ZHANG Changbin, WANG Jin

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

Abstract : The selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with oxo-organic compounds (CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃CHO, CH₃COOH, etc) over Ag/Al₂O₃ in excess oxygen was studied. When using C₂H₅OH as a reductant, the 4% Ag/Al₂O₃ gave the highest NO_x conversion (the maximal value was up to 99% and the average value was ca 90%) in a wide temperature range (300~610 °C). C₂H₅OH was more efficient for SCR of NO_x than C₃H₆, CH₃OH, or CH₃COOH, while extremely similar NO_x conversion was obtained when using CH₃CHO as a reductant. *In-situ* DRIFTS (diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy) showed that the formation of enolic species over Ag/Al₂O₃ resulted in high efficiency of C₂H₅OH and CH₃CHO for SCR of NO_x. The presence of H₂O enhanced the NO_x reduction by C₂H₅OH at low temperature, while the influence of H₂O on the NO_x reduction was little at high temperature.

Key words : silver, alumina, supported catalyst, nitrogen oxide, selective catalytic reduction, oxo-organic compound, ethanol

我们曾报道过以 Ag/Al₂O₃ 为催化剂, 以 C₃H₆ 为还原剂选择性还原氮氧化物的研究结果^[1]。为满足柴油机商业使用的要求, 催化剂需在 φ(O₂) = 6% ~ 10%, φ(H₂O) = 5% ~ 10% 和 θ = 200 ~ 500 °C 的

条件下才具有较高的催化活性^[2]。研究发现, 以 Ag/Al₂O₃ 为催化剂, 以 C₃H₆ 为还原剂具有较好的催化脱除 NO_x 效果^[1,4~7]。但是, 由于柴油机的排气温度较低, Ag/Al₂O₃ 上 C₃H₆ 还原 NO_x 的低温活

收稿日期: 2003-09-16. 第一作者: 贺 泓, 男, 1965 年生, 博士, 研究员, 博士生导师。

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

基金项目: 中国科学院百人计划和国家 863 计划 2003AA643010C 资助项目。

性还有待进一步提高;而且,水的引入会导致还原活性明显降低^[1,8,9]。在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上,乙醇较丙烯还原脱除 NO_x 的效果更佳^[10-12]。但是,以乙醇为还原剂还原脱除 NO_x 的研究工作还处于初步探索阶段,反应机理尚需明确;以乙醛、乙酸和甲醇等含氧有机物还原 NO_x 的效果也有待进一步考察。另一方面,柴油中掺混乙醇是消除柴油机排气中黑烟的有效办法^[13],但会导致产生新的污染物质未燃的乙醇和乙醛。如将柴油机排气中的含氧有机物(乙醇和乙醛)作为还原剂选择性还原 NO_x ,则会全面消除排气中的主要污染物质,使柴油机成为一种完全清洁的发动机。

本文考察了 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上含氧有机物(甲醇、乙醇、乙醛、乙酸)和丙烯选择性还原 NO_x 的性能,着重考察了 H_2O 和丙烯的添加等对乙醇选择性还原 NO_x 效果的影响,并对实验结果从机理上进行了解释。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

在搅拌条件下,将 Al_2O_3 颗粒(20目)用一定浓度的 AgNO_3 水溶液浸渍 12 h,110 °C 干燥 1 h,600 °C 焙烧 3 h,经粉碎、过筛,制得 0.3~0.6 mm 的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂颗粒备用。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在计算机控制的 6 气路固定床连续活性评价装置上进行。反应配气模拟柴油机尾气:0.08% NO -10% O_2 -10% H_2O ,含氧有机物和丙烯以不同的比例添加, N_2 为平衡气。其中含氧有机物及水的添加是利用注射器泵和汽化器精确控制液体的蒸发量并随载气带入反应器得以实现。 NO_x 的测定使用美国 Thermo Environmental Instruments Inc 公司 42C 型 NO - NO_2 - NO_x 分析仪。采用美国 Agilent 6890N-5973N 型 GC/MS 联用仪对反应尾气中的乙醇和乙醛进行定量分析,气相组分的分离采用 Plot Q 强极性毛细管柱实现。催化剂用量为 1.2 g,反应温度范围为 150~650 °C,反应气流量为 4 L/min,即 $W/F=0.018 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$ 。

1.3 原位红外分析装置

原位红外分析装置由一台带有高精度检测器的主机(美国 Nicolet 公司 NEXUS 670 型)漫反射原位池及其附件组成。通过质量流量控制系统、温度控制系统、水蒸气及含氧有机物添加系统和真空系

统精确控制原位池的气氛、压力及催化剂样品的温度,以实现真实反应气氛下催化剂表面的原位分析。为避免气相和表面吸附的水蒸气对实验结果产生的干扰,所有添加水蒸气的实验都在纪录数据前扣除了与实验中相同浓度的水蒸气背景。

2 结果与讨论

2.1 银负载量对催化剂活性的影响

考察了银负载量对催化剂活性的影响,结果示于图 1。可以看出,2% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的低温活性和高温活性均较低;当 $w(\text{Ag})=4\%$ 时,催化剂的活性明显升高,在 300 °C 下 NO_x 转化率即可达 85%,在 300~610 °C 间 NO_x 平均转化率高达 90%,最高值可达 99%;当 $w(\text{Ag})=6\%$ 时, NO_x 转化率在较低的温度范围(200~320 °C)内略有升高,但在较高的温度范围(320~620 °C)内略有降低;当 $w(\text{Ag})=8\%$ 时,虽然低温下的活性略有升高,但高温下的活性明显降低。这说明用 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 能获得最佳的 NO_x 净化效果。以丙烯为还原剂选择性还原 NO_x 时, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的最佳银负载量也是 4%^[11]。

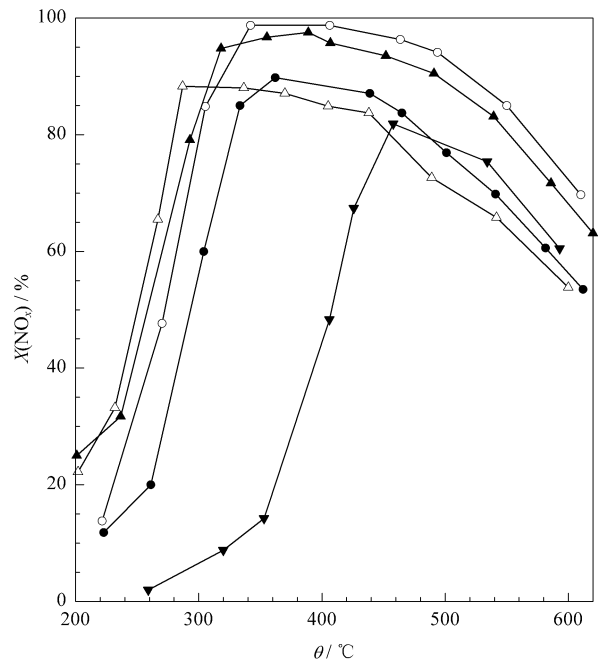


图 1 不同银负载量的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性

Fig 1 Activity of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ with different Ag loading
(1) 2% Ag, EtOH; (2) 4% Ag, EtOH; (3) 6% Ag, EtOH;
(4) 8% Ag, EtOH; (5) 4% Ag, C_3H_6
(Reaction conditions: $\varphi(\text{NO})=0.08\%$, $\varphi(\text{EtOH})=0.1565\%$
(or $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6)=0.1714\%$), $\varphi(\text{O}_2)=\varphi(\text{H}_2\text{O})=10\%$,
 N_2 balance, $m(\text{cat})=1.2 \text{ g}$, $W/F=0.018 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$)

但是,乙醇选择性还原 NO_x 的低温活性远高于丙烯选择性还原 NO_x 的低温活性. 因此,乙醇较丙烯更适合作为还原剂对 NO_x 进行选择还原.

有关银负载量对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性的影响,文献[1]中已有探讨. 简而言之,银的负载量决定了活性组分银于载体表面的存在形态及活性状态(氧化态)银的分散程度,并最终影响到 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化效率. 银的负载量较低时,催化剂表面没有明显的银粒子形成;银的负载量过高时,银粒子在催化剂表面聚集成簇,形成还原态的银,从而有利于还原剂的非选择性燃烧而不利于 NO_x 的选择性还原. 石川等^[14]也观察到类似的现象,大尺度还原态银颗粒 Ag_n 的形成促进了还原剂的直接燃烧,而不利于 NO_x 的选择性还原. 只有当银的负载量适中时,活性状态的银均匀分散于催化剂的表面,才能使催化剂具有较高的催化活性.

反应尾气中乙醇和乙醛的浓度随反应温度的变化结果如图2所示. 在低温($\theta = 160^\circ\text{C}$)下,乙醇的浓度高达0.136%,表明添加的乙醇基本上没发生反应;随着温度的升高,催化剂的活性逐渐升高,乙醇浓度迅速降低;当 $\theta = 350^\circ\text{C}$ 时, NO_x 转化率达最大值,添加的乙醇由于反应的剧烈发生而消耗殆尽,乙醇的浓度仅为0.0036%. 相反,当 $\theta = 160^\circ\text{C}$ 时,乙醛浓度仅为0.009%;当 $\theta = 260^\circ\text{C}$ 时,乙醛浓度达最大值(0.0783%);随着温度的继续升高,乙醛也因反应的进行而被消耗,在 $\theta = 350^\circ\text{C}$ 的高温下,乙醛的仅为0.002%. Cordi 等^[15]在研究乙醇

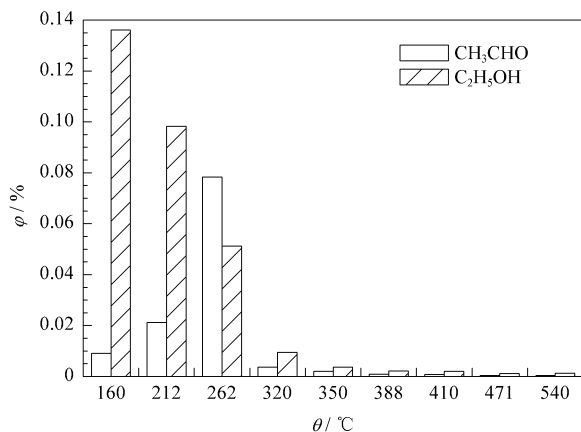


图2 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上乙醇还原 NO_x 反应产物中乙醛和乙醇的浓度

Fig 2 CH_3CHO and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in products of selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with ethanol over 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$

(The reaction conditions are the same as in Fig 1)

的氧化时发现,乙醛是最为主要的部分氧化产物. 因此,尾气中大量的乙醛源于乙醇的部分氧化. 乙醛也应该是反应过程中的另一活性中间体,即以乙醇为还原剂时,乙醇首先部分氧化生成乙醛,随后以乙醛的形式参与后继反应.

2.2 乙醇选择性还原 NO_x 反应机理

图3为丙烯和乙醇选择性还原 NO_x 反应的原位漫反射红外光谱. 可以看出,乙醇和丙烯还原 NO_x 时,催化剂表面均有乙酸盐 CH_3COO^- 和硝酸盐 NO_3^- 物种存在. 1583 和 1470 cm^{-1} 处峰分别归属为 $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ 振动谱带^[16,17];双齿型 NO_3^- 表面物种的两种振动谱带分别出现在 1289 cm^{-1} ($\nu(\text{ONO})$)和 1562 cm^{-1} 处 ($\nu(\text{N=O})$). 以乙醇为还原剂时,这些物种的浓度较高. 在 2233 cm^{-1} 处有很强的吸收,表明 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面存在大量的 NCO 物种. 该物种被认为是选择性还原 NO_x 的关键中间体^[8,11,12,16,18]. 另外,图3(2)在 1336 , 1412 和 1630 cm^{-1} 处有新的吸收峰出现,可归属为烯醇式物种 ($\text{CH}_2=\text{CHO}^-$)的伸缩振动吸收. 该物种系乙醇和乙醛在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面部分氧化后形成的主要吸附形态,在合适的温度条件下能迅速地与吸附态的 NO_3^- 反应,形成关键中间体 NCO . 这正是导致乙醇还原活性明显升高的主要原因^[19]. 由此可见,乙醇还原 NO_x 的反应路径很可能不同于丙烯还原 NO_x 的反应路径.

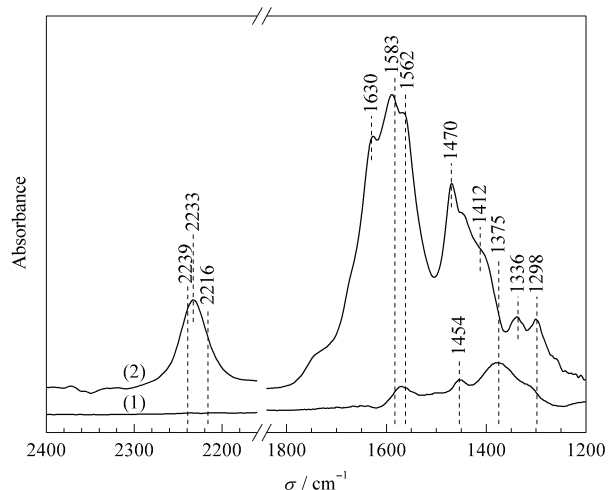


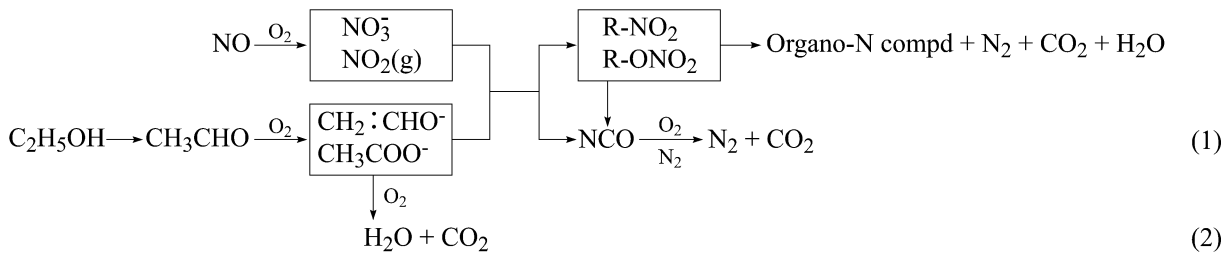
图3 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上选择性还原 NO_x 反应的原位红外光谱

Fig 3 *In-situ* DRIFT spectra of SCR of NO_x over 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ at 450°C for 30 min

(1) C_3H_6 reductant, (2) EtOH reductant

(The reaction conditions are the same as in Fig 1)

根据活性评价及红外表征结果 , 我们推断乙醇 选择性还原 NO_x 的反应机理如下 :



NO 首先被氧化并吸附于催化剂的表面形成 NO_3^- 物种 , 而 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 首先被氧化成 CH_3CHO , 然后进一步氧化、吸附形成烯醇式物种 ($\text{CH}_2:\text{CHO}^-$) 和乙酸盐 (CH_3COO^-) . $\text{CH}_2:\text{CHO}^-$ 具有较高的反应活性 , 易与 NO_2 或 NO_3^- 作用形成前驱体 R-NO_2 或 R-ONO_2 , 进而分解成 NCO 表面物种 . 该步骤为整个反应的决速步骤^[8] . NCO 表面物种与体系中的 NO_x 和 O_2 继续反应生成最终产物 N_2 和 CO_2 . 乙酸盐 CH_3COO^- 物种一方面参与 NCO 的生成 , 另一方面进一步完全氧化生成 H_2O 和 CO_2 . 低温下反应按选择性催化还原 (1) 路线进行 ; 而高温下非选择性催化燃烧 (2) 占主导地位 . 乙醇选择性还原 NO_x 时 , 由于烯醇式 $\text{CH}_2:\text{CHO}^-$ 物种的大量形成 , 导致活性物种 NCO 的含量明显增加 , 从而使催化反应活性显著升高 .

2.3 水蒸气对 NO_x 选择性催化还原反应的影响

由图 4 可以看出 , 以 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂、以乙醇为还原剂时 , 10% 水蒸气的添加明显提高了催化剂对 NO_x 选择性还原的低温活性 , 在 285 ~ 380 °C

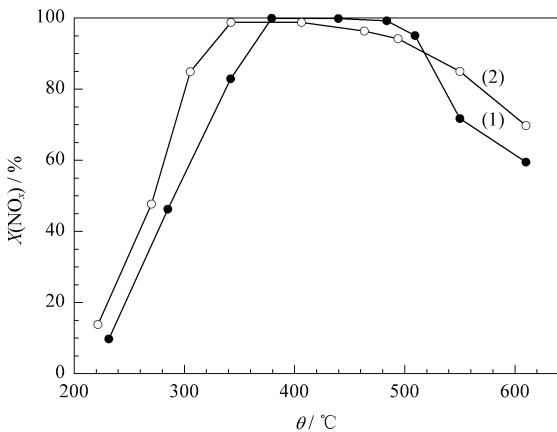


图 4 水蒸气对 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 NO_x 选择性还原反应的影响

Fig 4 Effect of steam on SCR of NO_x over 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$
(1) Without H_2O , (2) With 10% H_2O
(The reaction conditions are the same as in Fig 1)

间尤为明显 . 这与文献 [11] 中的研究结果相一致 , 也与文献 [10, 12] 中的结论相吻合 . 在 380 ~ 510 °C 间 , 水的添加导致 NO_x 转化率略有下降 , 但该温度范围内 NO_x 的平均转化率仍在 94% 以上 . 在 510 ~ 610 °C 间 , 水的添加导致 NO_x 转化率略有升高 . 因此 , 以乙醇为还原剂时 , 柴油机排气中的水蒸气 (5% ~ 10%) 并不会导致催化剂活性降低 , 反而可提高其低温和高温活性 . 众所周知 , 包括 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在内的几乎所有的已知催化剂在水蒸气存在时都会不同程度地降低其催化 HC (如 C_3H_6) 还原 NO_x 的活性^[20, 21] . 因此 , 以乙醇作还原剂 , 为解决富氧条件下 NO_x 脱除过程中催化剂遇水失活这一难题提供了新的思路 .

由图 5 可以看出 , 1633, 1410 和 1336 cm^{-1} 处吸收峰的强度并未因水的添加而改变 . 这说明水蒸气的添加并未影响烯醇式物种的形成及其在催化剂表面的积累 . 这为 NO 的氧化及吸附态硝酸盐的形成提供更多的活性中心 , 即有利于烯醇式物种与硝

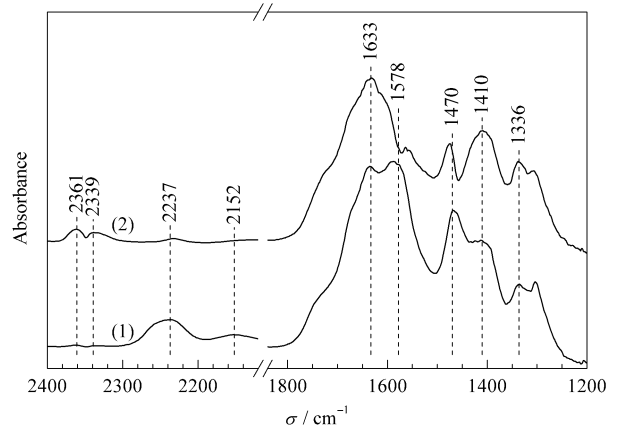


图 5 水蒸气对 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上乙醇选择性还原 NO_x 的原位漫反射红外光谱的影响

Fig 5 Effect of steam on *in-situ* DRIFT spectra of 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ for SCR of NO_x with $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ at 300 °C
(1) Without H_2O , 60 min ; (2) With 10% H_2O , 30 min
(The reaction conditions are the same as in Fig 1)

酸盐的反应. 文献 [19] 已明确提出, 烯醇式物种优异的反应活性正是乙醇能高效脱除 NO_x 的关键所在. 因此, 水能促进 NO_x 的选择性催化还原反应是理所当然的. 同时, 水的添加还能导致 CO_2 吸收峰 (2361.2339 cm^{-1}) 的增强, 正是这一促进作用的直接体现. 但是, 乙酸盐吸收峰 ($1578, 1470\text{ cm}^{-1}$) 的强度却因水的添加而明显减弱. 这说明水能抑制乙醇部分氧化为乙酸盐的过程, 抑或是抑制其在催化剂表面的积累. 与加水前相比, NCO 吸收峰 (2237 cm^{-1}) 明显减弱. 众所周知, 水能促进 NCO 与 NO-O_2 及 NO_3^- 的反应, 加水后 NCO 浓度的降低正是这一作用的结果.

总之, 水的添加能抑制乙酸盐的形成及其在催化剂表面的积累, 但不会影响烯醇式物种的形成; 同时, 水又能促进 NCO 与 NO-O_2 及 NO_3^- 的反应, 从而最终促进了 NO_x 的选择性催化还原反应.

2.4 乙醇浓度对 NO_x 选择性催化还原反应的影响

考察了乙醇浓度对 NO_x 还原反应的影响, 结果示于图 6. 可以看出, 当 $\theta < 270^\circ\text{C}$ 时乙醇浓度对 NO_x 转化率没有明显的影响. 这是由于此时催化剂的活性较低, 故所需乙醇的量较少. 继续升高温度, 乙醇浓度的影响就变得非常明显. 乙醇浓度低时 NO_x 转化率较低是由于还原剂量不足所致. 这一点在高温下更加明显. 高温下还原剂的非选择性燃烧不利于 NO_x 选择性还原, 乙醇浓度的提高对于因非

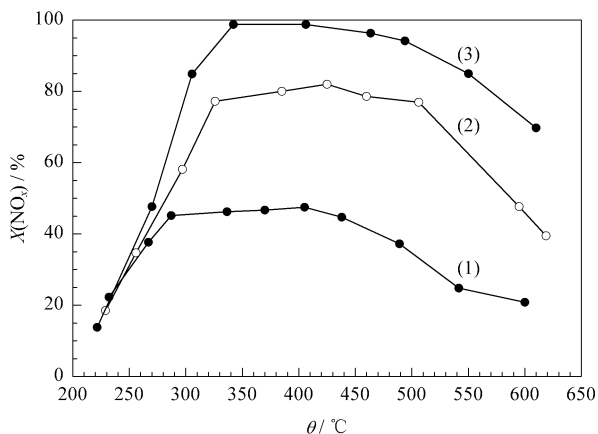


图 6 乙醇浓度对 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上乙醇选择性还原 NO_x 活性的影响

Fig 6 Effect of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ concentration on SCR of NO_x with $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ over 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$

$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})/\%$: (1) 0.0521, (2) 0.1043, (3) 0.1565

(The reaction conditions are the same as in Fig 1)

选择性燃烧而导致的 NO_x 转化率的下降起到一定的减缓作用.

2.5 乙醇和丙烯协同催化脱除 NO_x 的效果

为柴油机而制备的乙醇-柴油混合燃料大幅度降低了尾气中黑烟的排放, 而乙醇、碳氢化合物和 NO_x 成为主要的污染物 [13]. 针对这一特点, 我们考察了丙烯与乙醇协同催化还原 NO_x 的效果. 由图 7 可以看出, 当乙醇浓度为 0.0521% 时, 在整个实验温度范围内 NO_x 转化率均低于 50%. 向该体系中补加 0.08% C_3H_6 后, 高温下的 NO_x 转化率明显升高. 这是由于丙烯的引入缓解了高温下还原剂的不足所致. 继续补加乙醇, 使体系中乙醇的浓度达到 0.1043% 时, 低温下的 NO_x 转化率也显著升高. 因此, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂能够充分利用尾气中的乙醇和丙烯作为还原剂, 在很宽的温度范围内对 NO_x 进行有效的催化还原脱除.

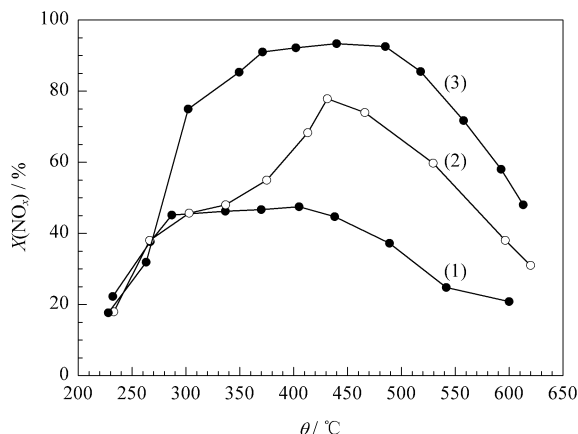


图 7 丙烯和乙醇对 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 NO_x 选择性还原的协同效果

Fig 7 Synergetic effect of C_3H_6 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ on SCR of NO_x over 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$

(1) 0.0521% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, (2) 0.0521% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -0.08% C_3H_6 ,

(3) 0.1043% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -0.08% C_3H_6

(The reaction conditions are the same as in Fig 1)

2.6 不同含氧有机物对 NO_x 还原的影响

2.6.1 甲醇和乙醇

由图 8 可以看出, 以甲醇为还原剂时, 在较低的温度下即具有一定的反应活性; 当 $\theta = 275^\circ\text{C}$ 时, 反应活性达到最高, NO 转化率达 85% 左右, NO_x 转化率约为 20%. GC-MS 分析结果表明, 以甲醇为还原剂会导致大量的含氮有机物生成. 但是, 这些含氮有机物不能通过表面 NCO 中间体彻底转化成氮, 分解时又会产生 NO_x , 致使 NO 与 NO_x 的转化

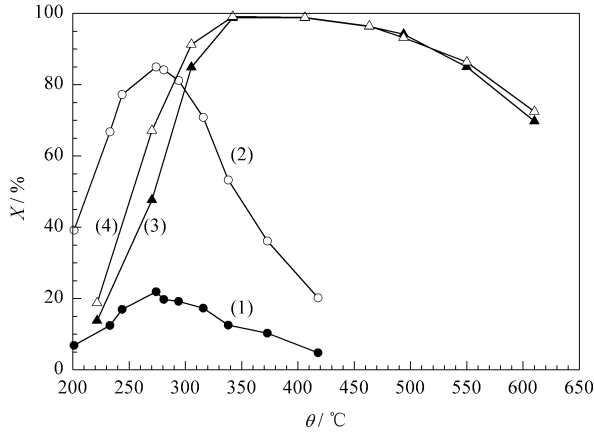


图 8 4%Ag/Al₂O₃ 催化剂上不同醇类还原剂选择性还原 NO_x 的活性

Fig 8 SCR of NO_x with different alcohols over 4% Ag/Al₂O₃
(1) X(NO_x), CH₃OH reductant ; (2) X(NO), CH₃OH reductant ; (3) X(NO_x), C₂H₅OH reductant ; (4) X(NO), C₂H₅OH reductant
(The reaction conditions are the same as in Fig 1)

率相差很大. 乙醇还原 NO_x 的最高活性点温度虽然稍有升高,但在 300~550 °C 的温度范围内,NO 平均转化率可高达 94%,最高转化率约为 99%. 值得注意的是,以乙醇为还原剂时,也有一定的含氮有机物生成,但由于该体系中含氮有机物能较彻底地转化,致使 NO 与 NO_x 的转化率相差不大,从而不会导致尾气中含氮有机物的浓度升高.

图 9 结果表明,甲醇选择性还原 NO_x 时,催化

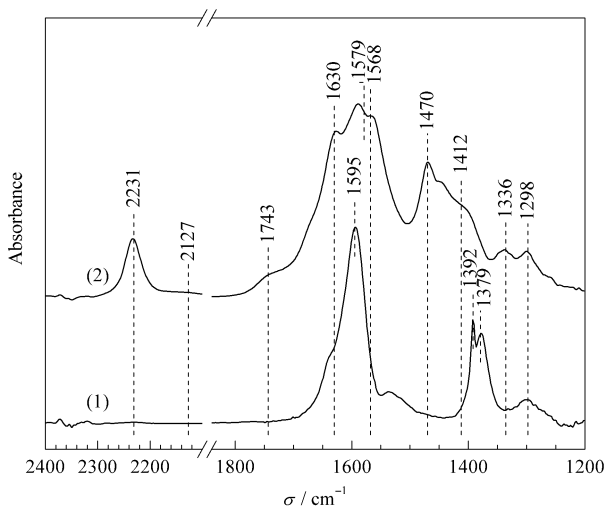


图 9 4%Ag/Al₂O₃ 催化剂上不同醇类选择性还原 NO_x 的原位漫反射红外光谱

Fig 9 *In-situ* DRIFT spectra of 4% Ag/Al₂O₃ for SCR of NO_x with different alcohols at 400 °C for 30 min
(1) CH₃OH, (2) C₂H₅OH

剂表面有大量甲酸盐物种 HCOO⁻ (1 595, 1 379 cm⁻¹) 存在^[12],未见有烯醇式物种形成. 同时,ν₂CO 的吸收峰极其微弱. 这正是甲醇不能有效还原 NO_x 的原因.

2.6.2 乙醇、乙醛和乙酸

图 10 对比考察了乙醇、乙醛和乙酸还原 NO_x 的活性. 众所周知,乙醇部分氧化生成乙醛,进一步氧化生成乙酸,完全氧化生成 CO₂ 和 H₂O. 实验结果表明,以乙醇和乙醛为还原剂时 NO_x 的转化率非常接近. 这进一步证实了乙醛为乙醇还原 NO_x 反应过程中的一个中间产物. 高温下乙醛还原 NO_x 的活性稍低是由于乙醛较乙醇更易被氧化成 CO₂ 和 H₂O,从而导致高温下还原剂的量不足所致. 乙酸还原 NO_x 的活性较低,在低温下基本没有活性,在较高的温度(360 °C)下才具有一定的活性(NO_x 转化率约为 57%). 这可能是由于乙酸盐 CH₃COO⁻ 与吸附的硝酸盐 NO₃⁻ 反应生成 R-NO₂ 或 R-ONO₂ 前驱体的活性较低,只有 CH₃-部分参与该反应,而-COO⁻ 部分无法参与该反应,从而导致乙酸所提供的 C 原子得不到充分利用. 由于乙醇和乙醛可在催化剂表面氧化活化并形成烯醇式物种,大部分 R-NO₂ 或 R-ONO₂ 前驱体主要是由烯醇式物种与 NO₃⁻ 作用而生成的. 乙酸很难形成 R-NO 或 R-ONO₂ 物种,它仅能形成 CH₃COO⁻ 物种维持其较低的活性.

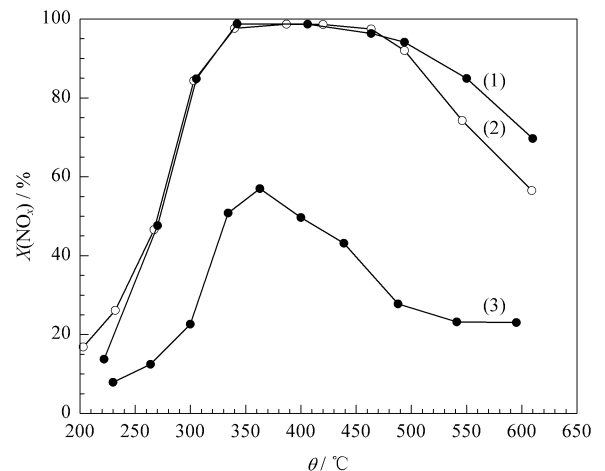


图 10 4%Ag/Al₂O₃ 催化剂上不同含氧化合物选择性还原 NO_x 的活性

Fig 10 SCR of NO_x with different oxo-organic compounds over 4% Ag/Al₂O₃
(1) C₂H₅OH, (2) CH₃CHO, (3) CH₃COOH
(The reaction conditions are the same as in Fig 1)

参 考 文 献

- 1 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
- 2 Kung M C, Behtke K A, Yan J, Lee J-H, Kung H H. *Appl Surf Sci*, 1997, **121/122**: 261
- 3 Miyadera T. *Appl Catal B*, 1993, **2**(2/3): 199
- 4 Bethke K A, Kung H H. *J Catal*, 1997, **172**(1): 93
- 5 Hoost T E, Kudla R J, Collins K M, Chattha M S. *Appl Catal B*, 1997, **13**(1): 59
- 6 Meunier F C, Breen J P, Zuzaniuk V, Olsson M, Ross J R H. *J Catal*, 1999, **187**(2): 493
- 7 Martinez-Arias A, Fernandez-Garcia M, Iglesias-Juez A, Anderson J A, Conesa J C, Soria J. *Appl Catal B*, 2000, **28**(1): 29
- 8 Sumiya S, He H, Abe A, Takezawa N, Yoshida K. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1998, **94**(15): 2217
- 9 Meunier F C, Ukropec R, Stapleton C, Ross J R H. *Appl Catal B*, 2001, **30**(1/2): 163
- 10 Miyadera T. *Appl Catal B*, 1997, **13**(2): 157
- 11 Sumiya S, Saito M, He H, Feng Q-C, Takezawa N, Yoshida K. *Catal Lett*, 1998, **50**(1/2): 87
- 12 Kameoka S, Ukisu Y, Miyadera T. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, **3**(3): 367
- 13 张润铎,贺泓,张长斌,石晓燕. 环境科学(Zhang R D, He H, Zhang Ch B, Shi X Y. *Environ Sci*), 2003, **24**(4): 1
- 14 石川,程谟杰,曲振平,杨学锋,包信和. 催化学报(Shi Ch, Cheng M J, Qu Zh P, Yang X F, Bao X H. *Chin J Catal*), 2001, **22**(6): 555
- 15 Cordi E M, Falconer J L. *Appl Catal A*, 1997, **15**(1): 179
- 16 Kameoka S, Chafik T, Ukisu Y, Miyadera T. *Catal Lett*, 1998, **55**(3/4): 211
- 17 Najbar J, Eischens R P. In: [Anon]. Proceedings of the 9th International Congress on Catalysis. Calgary, 1988. 1434
- 18 Burch R, Breen J P, Meunier F C. *Appl Catal B*, 2002, **39**(4): 283
- 19 Yu Y, He H, Feng Q C. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(47): 13090
- 20 Miyadera T, Yoshida K. *Chem Lett*, 1993, (9): 1483
- 21 万颖,王正,马建新,周伟,张益群,邬敏忠. 催化学报(Wan Y, Wang Zh, Ma J X, Zhou W, Zhang Y Q, Wu M Zh. *Chin J Catal*), 2002, **23**(3): 257

(Ed WGZh)