

富氧条件下 Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃ 组合催化剂 催化乙醇选择性还原 NO_x

张长斌, 石晓燕, 贺泓

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 在富氧条件下, 以乙醇为还原剂, 考察了不同金属负载量的 Ag/Al₂O₃ 和 Cu/Al₂O₃ 催化剂选择性还原 NO_x 的活性. 结果表明 4% Ag/Al₂O₃ 和 10% Cu/Al₂O₃ 分别为各自体系中的最佳催化剂. 4% Ag/Al₂O₃ 具有很高的选择性催化还原 NO_x 的活性, 但同时会产生一定量的副产物 CO. 10% Cu/Al₂O₃ 选择性催化还原 NO_x 的活性不高, 但却具有很好的消除 CO 的活性. 将 4% Ag/Al₂O₃ 和 10% Cu/Al₂O₃ 以不同方式组合, 其评价结果表明 4% Ag/Al₂O₃-10% Cu/Al₂O₃ 组合催化剂具有与单纯 4% Ag/Al₂O₃ 相似的 NO_x 脱除活性, 同时能够完全消除反应过程中产生的 CO, 并且能大大降低尾气中乙醇和乙醛的浓度.

关键词: 银, 铜, 氧化铝, 负载型催化剂, 组合催化剂, 氮氧化物, 选择性催化还原, 乙醇

中图分类号: O643

文献标识码: A

Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ethanol over Combined Catalyst Ag/Al₂O₃-Cu/Al₂O₃ in Excess Oxygen

ZHANG Changbin, SHI Xiaoyan, HE Hong*

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

Abstract: The selective catalytic reduction of NO_x by ethanol was studied over Ag/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ catalysts with different metal loadings. The 4% Ag/Al₂O₃ and 10% Cu/Al₂O₃ showed the highest NO_x reduction activity, respectively. The 4% Ag/Al₂O₃ catalyst showed excellent NO_x to N₂ activity but produced a large amount of CO during the reduction process. The 10% Cu/Al₂O₃ catalyst was not so active in the reduction of NO_x by ethanol, but it was very effective for removing the CO. The combined catalyst formed by direct placing 10% Cu/Al₂O₃ after 4% Ag/Al₂O₃ showed a similar activity for the NO_x reduction and could also remove the CO efficiently. In addition, the concentration of ethanol and aldehyde was also greatly reduced in the effluent gas.

Key words: silver, copper, alumina, supported catalyst, combined catalyst, nitrogen oxide, selective catalytic reduction, ethanol

选择性催化还原 NO_x 技术因有望应用于柴油机尾气及其他富氧尾气的净化而成为研究的热点^[1-4]. 目前, Ag/Al₂O₃ 被认为是富氧条件下选择性催化还原 NO_x 最具活性的催化剂之一^[3-6]. 以丙烯为还原剂时该催化剂具有较高的活性, 但在水蒸气和二氧化硫存在下催化剂的活性则大大降低^[3-10]. 最近的研究表明, 以乙醇为还原剂时, Ag/

Al₂O₃ 选择性催化还原 NO_x 的效果更好, 催化剂不但具有较宽的高活性温度窗口, 而且具有较强的抗水和抗硫性能^[5, 6, 10-12]. 但与丙烯为还原剂时相比, 以乙醇为还原剂时, 反应过程中除了会产生一定量的 CO 外, 尾气中还有大量未燃烧的乙醇和乙醛, 以及微量的 N₂O, NH₃, CH₃CN 和 HCN 等有害副产物. 因此如何在保证 Ag/Al₂O₃ 催化剂高活性的同

收稿日期: 2004-10-24. 第一作者: 张长斌, 男, 1976 年生, 博士研究生.

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”和国家高技术研究发展计划(863 计划) X 2003AA643010 资助项目.

时消除上述有害副产物成为亟需解决的问题。

1998年, Miyadera^[12]用 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CuSO}_4/\text{TiO}_2 + \text{Pt}/\text{TiO}_2$ 复合催化剂消除了以乙醇为还原剂时反应中产生的 N_2O , NH_3 , CH_3CN , HCN , CO 和乙醛等有害副产物, 但该催化体系过于复杂, 难以实际应用。另外, 他指出 Pt, Pd 和 Rh 等负载型贵金属催化剂具有很高的氧化活性, 在低温下就能将 CO , 乙醇和乙醛完全氧化, 但同时也容易将 N_2O , NH_3 , CH_3CN 和 HCN 等氧化为 NO_x , 因此不能直接置于 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 后来消除上述副产物。由此可知, 置于 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 后的氧化催化剂应具有适中的氧化活性。

我们曾报道以 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂, C_3H_6 为还原剂选择性还原氮氧化物^[13]。发现 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系具有与 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 相似的 NO_x 去除活性, 同时能够有效去除反应过程中产生的副产物 CO 。在此基础上, 本文以乙醇为还原剂, 对不同负载量的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂选择性还原 NO_x 的活性进行了考察。同时研究了两种催化剂以不同方式组合后的反应活性以及尾气中主要的副产物 CO 、未燃烧的乙醇和乙醛的消除情况。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ag-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂采用浸渍法制备, 合成步骤见文献 [13]。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂活性评价在计算机控制的六气路固定床连续评价系统上进行, 乙醇作还原剂, 模拟混合气为 0.08% NO , 0.1565% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 10% O_2 , 10% H_2O 和 0 或 0.06% CO , N_2 为平衡气, 气体总流量 4000 ml/min, $\text{GHSV} = 50\,000\text{ h}^{-1}$ 。乙醇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将乙醇随载气带入反应器得以实现。反应尾气中的 NO_x 用 NO_x 分析仪(Thermo Environmental 42C-HL)检测; CO 用气相色谱仪(Agilent 6890, TCD 检测器, 5A 分子筛毛细管柱)检测; 乙醇和乙醛采用色谱-质谱联用技术(Agilent 6890N-5973N GC-MS)定量分析。

2 结果与讨论

2.1 金属负载量对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 选择性催化还原 NO_x 活性的影响

图 1 为不同金属负载量的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/$

Al_2O_3 催化剂还原 NO_x 的活性。由图 1(a)可以看出 Ag 负载量为 2% 时, 催化剂的低温活性和高温活性均相对较低; 当 Ag 负载量增加到 4% 时, 催化剂的低温活性明显提高, 在 300~600 °C 间, NO_x 平均去除率高达 90%, 最高值达到 99%; 当 Ag 负载量增加到 6% 时, 在较低的温度范围内(200~320 °C) NO_x 的转化率稍有提高, 而在较高温度(>320 °C)下, NO_x 的转化率开始下降; Ag 的负载量为 8% 时, 虽然其低温活性略有改善, 但在较高温度时 NO_x 的去除活性明显下降。可见, Ag 的负载量为 4% 时催化剂具有最佳的 NO_x 去除活性。由图 1(b)可以看出, 当 Cu 负载量由 1% 增加到 10% 时, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性逐渐升高, 但当 Cu 负载量增加到 15% 时, 活性却降低。因此, 在以下的实验中, 我们选择 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 10% $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂作为考察对象。

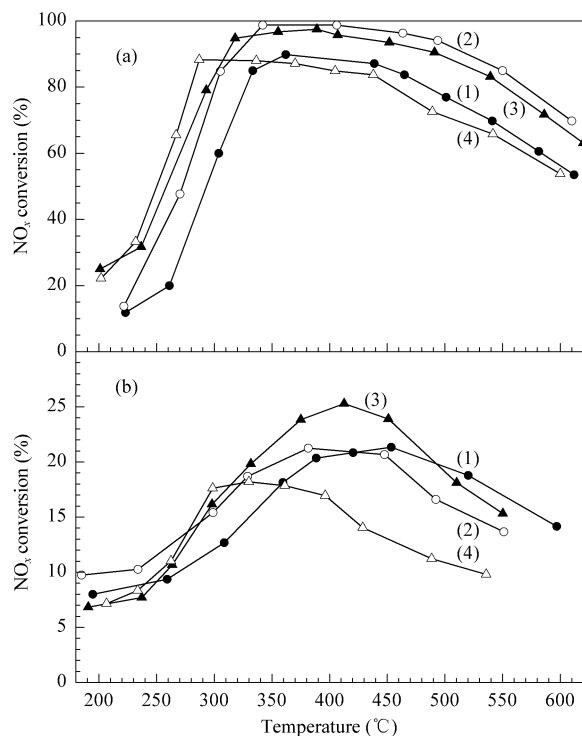


图 1 不同金属负载量的催化剂上 NO_x 的转化率随反应温度的变化

Fig 1 Changes of NO_x conversion with reaction temperature during the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by ethanol over catalysts with different metal loadings (a) $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ag loading: (1) 2%, (2) 4%, (3) 6%, (4) 8% (b) $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Cu loading: (1) 1%, (2) 5%, (3) 10%, (4) 15% (Reaction conditions: $\varphi(\text{NO}) = 0.08\%$, $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.1565\%$, $\varphi(\text{O}_2) = 10\%$, $\varphi(\text{H}_2\text{O}) = 10\%$, N_2 as balance, total flow = 4000 ml/min, $\text{GHSV} = 50000\text{ h}^{-1}$.)

2.2 4% Ag/Al₂O₃ 和 10% Cu/Al₂O₃ 的催化活性及反应尾气中 CO 量的对比

我们对 4% Ag/Al₂O₃ 和 10% Cu/Al₂O₃ 两种催化剂选择性催化还原 NO_x 的活性进行了对比,并考察了反应尾气中副产物 CO 的浓度,结果如图 2 所示.由图 2(a)可以看出,在实验考察的温度范围内,10% Cu/Al₂O₃ 的活性都比 4% Ag/Al₂O₃ 的低,其最高的 NO_x 转化率仅为 23%,而 4% Ag/Al₂O₃ 催化剂最高的 NO_x 转化率达 99%.但由图 2(b)可以看出,在实验考察的温度范围内,10% Cu/Al₂O₃ 催化剂上没有 CO 生成,而 4% Ag/Al₂O₃ 催化剂上有一定量的 CO 生成,并在 360 °C 时 CO 生成量(0.043%)最大.综上所述,4% Ag/Al₂O₃ 具有很高的选择性催化还原 NO_x 的活性,但无法去除副产物 CO,10% Cu/Al₂O₃ 催化剂的活性较低,但却能有效地去除 CO.因此,我们尝试将 10% Cu/Al₂O₃ 和 4% Ag/Al₂O₃ 催化剂联用,以达到同时消除 NO_x 和 CO 的目的.

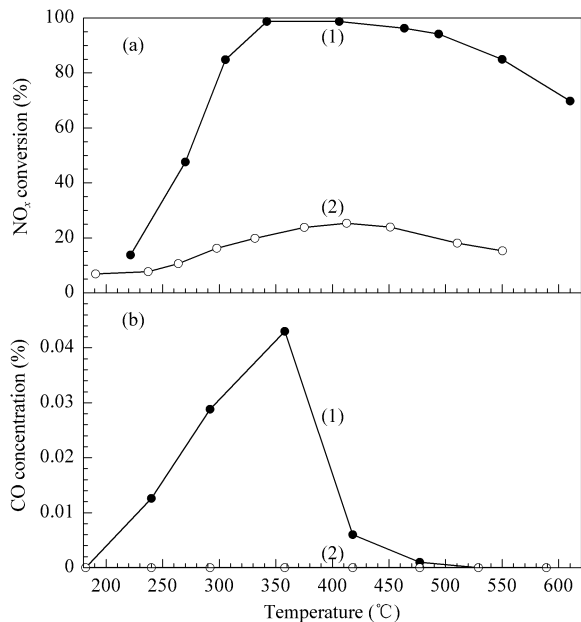


图 2 4% Ag/Al₂O₃ 和 10% Cu/Al₂O₃ 催化剂上 NO_x 转化率和尾气中 CO 浓度随反应温度的变化

Fig 2 Changes of NO_x conversion (a) and CO concentration (b) with reaction temperature during the SCR of NO_x by ethanol over 4% Ag/Al₂O₃ (1) and 10% Cu/Al₂O₃ (2) catalysts (The reaction conditions are the same as in Fig 1.)

2.3 组合催化剂选择性催化还原 NO_x 的活性

我们采用了三种不同的催化剂组合方式:(1)活性组分 Ag 和 Cu 同时负载在 Al₂O₃ 载体上,记为 4% Ag-10% Cu/Al₂O₃; (2)将制备好的 10% Cu/

Al₂O₃ 与 4% Ag/Al₂O₃ 机械混合,记为 4% Ag/Al₂O₃ + 10% Cu/Al₂O₃; (3)将制备好的 10% Cu/Al₂O₃ 直接置于 4% Ag/Al₂O₃ 后使用,记为 4% Ag/Al₂O₃-10% Cu/Al₂O₃.对于组合催化剂,GHSV = 50 000 h⁻¹是分别针对 Ag 和 Cu 来计算的,因此 4% Ag/Al₂O₃ 和 10% Cu/Al₂O₃ 催化剂的比例为 1:1.

另外,为了对比反应过程中 CO 的生成情况,我们在反应混合气中加入了 0.06% 的 CO 作为参照.图 3(a)给出了添加 CO 后,4% Ag/Al₂O₃ 和三种组合催化剂上 NO_x 的转化率.对比不添加 CO 时 4% Ag/Al₂O₃ 催化剂上 NO_x 的转化率(图 1(a))可以看出,CO 的添加对 4% Ag/Al₂O₃ 催化剂的活性几乎没有影响,说明对于 4% Ag/Al₂O₃ 催化剂,CO 不能作为还原剂选择性还原 NO_x,反应过程中生成的 CO 仅作为有害副产物存在,这与文献报道相符^[14].由图 3(a)还可以看出,不同组合方式的催化剂选择性还原 NO_x 的活性差异很大.与单纯 4% Ag/Al₂O₃

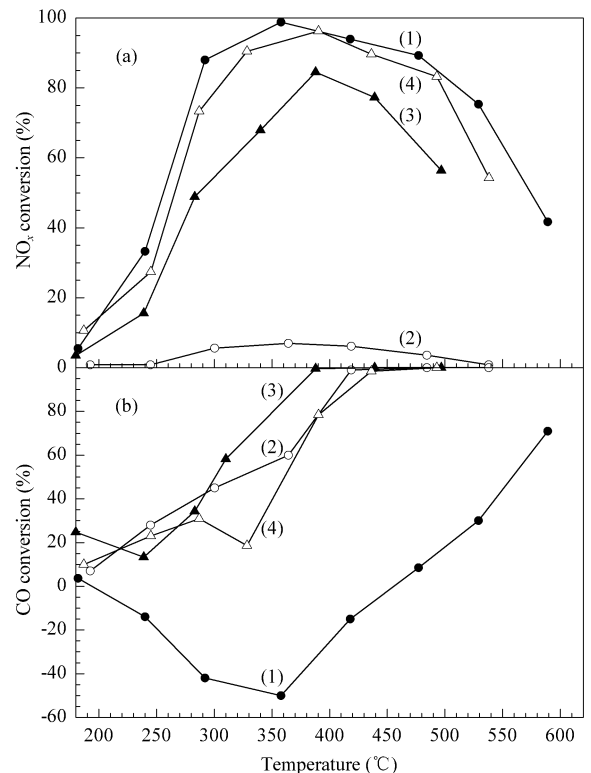


图 3 添加 CO 时不同催化剂上 NO_x 和 CO 的转化率随反应温度的变化

Fig 3 Changes of NO_x and CO conversion with reaction temperature during the SCR of NO_x by ethanol over different catalysts

(1) 4% Ag/Al₂O₃, (2) 4% Ag-10% Cu/Al₂O₃, (3) 4% Ag/Al₂O₃ + 10% Cu/Al₂O₃, (4) 4% Ag/Al₂O₃-10% Cu/Al₂O₃ (φ(CO)=0.06%, the other conditions are the same as in Fig 1.)

相比 4% Ag-10% Cu/Al₂O₃ 的活性大大降低,几乎完全丧失了选择性催化还原 NO_x 的活性;4% Ag/Al₂O₃ + 10% Cu/Al₂O₃ 的活性也有很大程度的降低;而 4% Ag/Al₂O₃-10% Cu/Al₂O₃ 选择性催化还原 NO_x 的活性在实验考察的温度范围内与单纯的 4% Ag/Al₂O₃ 相当。

图 3(b)给出了添加 CO 后,4% Ag/Al₂O₃ 和三种组合催化剂上 CO 的转化率。可以看出,单纯使用 4% Ag/Al₂O₃ 催化剂时,反应过程中有一定量的 CO 产生,并在 360 °C 时达到最大值,此时 CO 的转化率约为 -50%。而使用组合催化剂时,无论何种组合方式,在实验考察的温度范围内,CO 均有不同程度的转化,并且在反应温度高于 400 °C 时添加的 CO 几乎完全转化。

由实验结果可知,4% Ag-10% Cu/Al₂O₃ 和 4% Ag/Al₂O₃ + 10% Cu/Al₂O₃ 催化剂对 CO 的氧化活性都有所提高,但同时会引起还原剂的非选择性氧化反应,因而导致其对 NO_x 还原的活性大大降低。而 4% Ag/Al₂O₃-10% Cu/Al₂O₃ 催化剂首先经历 NO_x 的选择性还原,因而不会影响到 NO_x 的去除活性,但反应中产生的 CO 没有得到及时氧化,从而 CO 的低温氧化活性略有降低。综合考虑以上因素,4% Ag/Al₂O₃-10% Cu/Al₂O₃ 催化剂不但能保持与 4% Ag/Al₂O₃ 相当的活性,而且能够有效地去除反应过程中产生的 CO。

2.4 组合催化剂对乙醇和乙醛的消除

研究发现,以乙醇为还原剂时 4% Ag/Al₂O₃ 选择性催化还原 NO_x 反应的尾气中除了 CO 外还含有大量未燃烧的乙醇和乙醇的部分氧化产物乙醛^[5-7,12]。因此我们考察了 4% Ag/Al₂O₃-10% Cu/Al₂O₃ 组合催化剂对乙醇和乙醛的消除情况。

图 4 给出了使用 4% Ag/Al₂O₃ 和 4% Ag/Al₂O₃-10% Cu/Al₂O₃ 催化剂时尾气中乙醇和乙醛的浓度。由图 4(a)可以看出,单纯使用 4% Ag/Al₂O₃ 催化剂,低温时尾气中含有大量的乙醇和乙醛,180 °C 时乙醇的浓度高达 0.123%,这是因为添加的乙醇基本上没有进行反应。随着温度的升高,乙醇的浓度逐渐降低。乙醛的浓度先升高后降低,260 °C 时达到最大值 0.063%。在温度高于 400 °C 时,由于选择性还原反应和燃烧反应的加剧,乙醇和乙醛逐渐消失。由图 4(b)可以看出,使用 4% Ag/Al₂O₃-10% Cu/Al₂O₃ 组合催化剂时,由于 Cu/Al₂O₃ 催化

剂具有较高的氧化活性,从而使低温段乙醇和乙醛的浓度大大降低,乙醇的最高浓度仅为 0.04%,乙醛的最高浓度约为 0.008%,当温度高于 320 °C 时,尾气中几乎检测不到乙醇和乙醛。

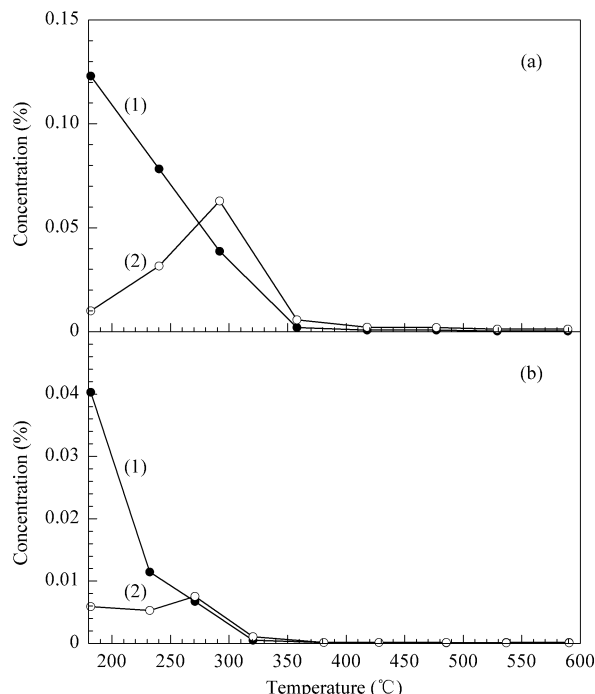


图 4 4% Ag/Al₂O₃ 和 4% Ag/Al₂O₃-10% Cu/Al₂O₃ 催化剂上尾气中乙醇和乙醛的浓度随反应温度的变化

Fig 4 Changes of C₂H₅OH (1) and CH₃CHO (2) concentration in the effluent gas with reaction temperature during the SCR of NO_x by ethanol over 4% Ag/Al₂O₃ (a) and 4% Ag/Al₂O₃-10% Cu/Al₂O₃ (b) catalysts

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

3 结论

以乙醇为还原剂时,4% Ag/Al₂O₃ 催化剂具有很高的选择性还原 NO_x 的活性,但反应过程中会产生一定量的副产物 CO、未燃烧的乙醇和乙醛。10% Cu/Al₂O₃ 催化剂选择性还原 NO_x 的活性很低,但却具有很好的消除 CO 的活性。将 Ag/Al₂O₃ 和 Cu/Al₂O₃ 催化剂组合使用可以同时消除 NO_x 和副产物 CO,并能大大降低尾气中乙醇和乙醛的浓度,其中 4% Ag/Al₂O₃-10% Cu/Al₂O₃ 催化剂效果最好。但 Cu/Al₂O₃ 催化剂的低温氧化活性较低,在低温区域消除副产物的能力较差。因此,在不影响 Ag/Al₂O₃ 催化剂选择性催化还原 NO_x 活性的前提下,如何提高后置氧化催化剂的低温氧化活性仍值得进一步研究。

参 考 文 献

- 1 Iwamoto M , Hamada H. *Catal Today* , 1991 , **10**(1) : 57
- 2 Sumiya S , He H , Abe A , Takezawa N , Yoshida K. *J Chem Soc , Faraday Trans* , 1998 , **94**(15) : 2217
- 3 Burch R , Breen J P , Meunier F C. *Appl Catal B* , 2002 , **39**(4) : 283
- 4 He H , Wang J , Feng Q C , Yu Y B , Yoshida K. *Appl Catal B* , 2003 , **46**(2) : 365
- 5 Yu Y B , He H , Feng Q C. *J Phys Chem B* , 2003 , **107**(47) : 13090
- 6 Yu Y B , He H , Feng Q C , Gao H W , Yang X. *Appl Catal B* , 2004 , **49**(3) : 159
- 7 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
- 8 Martínez-Arias A , Fernández-García M , Iglesias-Juez A , Anderson J A , Conesa J C , Soria J. *Appl Catal B* , 2000 , **28**(1) : 29
- 9 Meunier F C , Breen J P , Zuzaniuk V , Olsson M , Ross J R H. *J Catal* , 1999 , **187**(2) : 493
- 10 Shimizu K , Satsuma A , Hattori T. *Appl Catal B* , 2000 , **25**(4) : 239
- 11 Kameoka S , Chafik T , Ukisu Y , Miyadera T. *Catal Lett* , 1998 , **51**(1-2) : 11
- 12 Miyadera T. *Appl Catal B* , 1998 , **16**(2) : 155
- 13 石晓燕 , 张长斌 , 贺泓. 催化学报 (Shi X Y , Zhang Ch B , He H. *Chin J Catal*) , 2005 , **26**(1) : 69
- 14 Furusawa T , Lefferts L , Seshan K , Aika K. *Appl Catal B* , 2003 , **42**(1) : 25

(Ed ChRH)