

(Ag/Al₂O₃ + Cu/Ce(*x*)/Al₂O₃)组合催化剂催化乙醇选择性还原 NO_x 及其副产物的消除

宋小萍, 张长斌, 贺 泓

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 制备了 Cu/Ce(*x*)/Al₂O₃ (*x* 为 Ce 与 Al 的摩尔比) 系列氧化催化剂, 并考察了 (Ag/Al₂O₃ + Cu/Ce(*x*)/Al₂O₃) 组合体系催化乙醇还原 NO_x 以及氧化去除反应副产物 (CO 和未完全燃烧的碳氢化合物) 的活性。在 200~350 °C 温度区间, 组合催化剂具有与 Ag/Al₂O₃ 相似的 NO_x 去除效率。随着 Ce/Al 比增加, 氧化催化剂去除 CO 的活性逐渐提高。Cu/CeO₂ 催化剂具有最好的氧化活性, 但其对 NO_x 的去除有较大影响。综合考虑 NO_x 转化率以及 CO 和 HC 的去除效果, (Ag/Al₂O₃ + Cu/Ce(0.15)/Al₂O₃) 是最佳的催化剂组合体系。通过对此系列氧化催化剂的 BET 比表面积、XRD、H₂-TPR 以及 XPS 等表征结果的分析, 发现 Cu 和 Ce 之间的相互作用是催化剂氧化 CO 能力提高的主要原因。

关键词: 银; 氧化铝; 氧化催化剂; 氧化铜; 氧化铈; 氮氧化物; 乙醇; 选择性催化还原; 一氧化碳; 未燃碳氢化合物

中图分类号: O643 文献标识码: A

Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ethanol and Removal of By-products over Combined Catalyst (Ag/Al₂O₃ + Cu/Ce(*x*)/Al₂O₃)

SONG Xiaoping, ZHANG Changbin, 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 and the removal of by-products (CO and unburned hydrocarbons) were studied over (Ag/Al₂O₃ + Cu/Ce(*x*)/Al₂O₃) (*x*: molar ratio of Ce to Al) combined catalysts. The combined catalysts showed similar NO_x reduction activity to Ag/Al₂O₃ in the temperature range of 200–350 °C. CO oxidation capabilities of the oxidation catalysts were improved with increasing Ce/Al ratio. Cu/CeO₂ showed the best oxidation activity of CO but caused obvious decrease of NO_x conversion when it was directly placed after Ag/Al₂O₃. (Ag/Al₂O₃ + Cu/Ce(0.15)/Al₂O₃) was the best in the combined catalysts considering the conversions of NO_x, CO, and hydrocarbons. The Cu/Ce(*x*)/Al₂O₃ oxidation catalysts were characterized by BET surface area measurement, X-ray diffraction, H₂ temperature-programmed reduction, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results showed that the interaction between Cu and Ce is the main factor causing the improvement of CO oxidation.

Key words: silver; alumina; oxidation catalyst; copper oxide; cerium oxide; nitrogen oxide; ethanol; selective catalytic reduction; carbon monoxide; unburned hydrocarbons

催化碳氢选择性还原 (HC-SCR) NO_x 技术是有望应用于柴油发动机及稀燃发动机的尾气净化技术之一。许多催化剂表现出催化碳氢化合物 (HC) 还

原 NO_x 的良好活性^[1~3]。其中 Ag/Al₂O₃ 催化剂以其良好的热稳定性、抗水性及抗硫性^[4,5], 成为最有望实际应用的 HC-SCR 催化剂体系之一。但研究表

收稿日期: 2007-11-09.

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

基金来源: 国家高技术研究发展计划 (863 计划, 2006AA060304, 2006AA06A304); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2004CB719503).

明,Ag/Al₂O₃催化剂在高效去除NO_x的同时,不可避免地会产生和N₂生成量相当的CO^[6]和少量未完全燃烧的乙醇和乙醛^[7,8]等反应副产物。

在Ag/Al₂O₃后放置氧化催化剂,将生成的CO以及未完全燃烧的HC氧化去除,是目前消除反应过程中产生的副产物的普遍方法。Eränen等^[6]将商用贵金属催化剂置于Ag/Al₂O₃之后,在150~600℃反应温度区间内,在尾气中未检测到CO生成,但催化体系去除NO_x的活性大大降低。Miyadera^[7]试图以(Ag/Al₂O₃+CuSO₄/TiO₂+Pt/TiO₂)组合催化剂来达到在净化NO_x的同时避免产生CO、乙醇、乙醛、NH₃及HCN等的目的。贵金属催化剂虽然在低温下即能将乙醇和乙醛完全氧化,但同时也容易将N₂O、NH₃、CH₃CN和HCN等氧化为NO_x,从而影响体系去除NO_x的效率。可见,后置氧化催化剂必须具有适中的氧化活性,在有效氧化CO及HC的同时,不影响催化体系去除NO_x的活性。

张长斌等^[8,9]采用(Ag/Al₂O₃+Cu/Al₂O₃)组合催化剂分别研究了乙醇和丙烯为还原剂的SCR反应中对NO_x和产生的CO的消除情况,发现该组合催化体系具有与Ag/Al₂O₃相似的NO_x去除率,但Cu/Al₂O₃催化剂的低温氧化活性不强,直到350℃(丙烯作还原剂)和400℃(乙醇作还原剂)才能分别达到对CO的100%去除,并且乙醇和乙醛也需要在350℃才完全去除。另外,Cu/Al₂O₃氧化催化剂与前置Ag/Al₂O₃采用1:1的堆体积比,大大增加了组合催化体系的体积,限制了其实际应用。Kono-va等^[10]以辛烷为还原剂,采用(Ag/Al₂O₃+Ag-H-ZSM-5)组合催化剂(体积比1:1)去除NO_x和CO,发现组合催化剂去除NO_x的低温活性有所提高,但CO仍需在350℃才能完全去除。因此,如何在保持催化剂最紧凑组合的方式下,采用更少量的氧化催化剂,进一步降低CO和乙醇、乙醛的氧化温度,同时不影响催化体系对NO_x的去除效率,成为后置氧化催化剂亟待解决的问题。

CeO₂具有储氧和释放氧的功能,通常作为助剂组分存在于三效催化剂中,起到氧的缓冲作用。CeO₂作为载体能够与Cu或Ni等过渡金属活性组分相互作用,一方面提高活性组分在CeO₂载体表面的分散度,另一方面活性组分也能促进CeO₂的还原^[11,12],从而提高催化剂的氧化活性。

基于前期的实验结果并考虑到Ce的特性,本文

将Ce作为添加成分引入到Al₂O₃载体中,研究了(Ag/Al₂O₃+Cu/Ce(x)Al₂O₃)组合催化体系去除NO_x以及CO的情况,并对优选出的最佳催化体系组合消除乙醇和乙醛的情况进行了考察。另外,采用X射线衍射(XRD)、比表面积测定(BET)、氢气程序升温还原(H₂-TPR)以及X射线光电子能谱(XPS)等表征手段对Cu/Ce(x)Al₂O₃系列氧化催化剂进行了表征,探讨了Ce的量对催化剂氧化分解CO活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

Ag/Al₂O₃催化剂依文献[13]所述制备。贺泓等^[13,14]认为Ag/Al₂O₃催化剂中Ag负载量为4%时,NO_x去除活性最佳。故文中Ag负载量定为4%。

Cu/Ce(x)Al₂O₃制备方法如下。按Ce/Al摩尔比为0.01,0.06,0.15及0.30分别称取硝酸铈和Al₂O₃固体,溶于去离子水中,搅拌2h;将浆液旋转蒸发;将蒸干的固体置于烘箱中,于120℃烘干过夜,再在500℃烧4h,得CeO₂和Al₂O₃复合载体,记为Ce(x)Al₂O₃(x=0.01,0.06,0.15,0.30)。称取Ce(x)Al₂O₃复合载体溶于一定浓度的硝酸铜溶液中,其余步骤同前。所得催化剂记为Cu/Ce(x)Al₂O₃(x=0.01,0.06,0.15,0.30)。

Cu/CeO₂催化剂按以下步骤制备:将硝酸铈于450℃灼烧2h,制得CeO₂固体;其余步骤同前。Cu/Al₂O₃的制备方法同文献[11,12]。文中氧化催化剂均采用5%Cu负载量(以载体为基准)。

1.2 催化剂表征

BET测试在美国Quantachrome公司的Quantasorb-18型吸附分析仪上进行。于-196℃下,采用N₂吸附容量法测定。

采用日本理学公司的D/MAX-RB型衍射仪鉴定催化剂的晶相结构,电压40kV,电流100mA,CuK_α射线(λ=0.154056nm),扫描2θ角的范围为10°~90°,扫描步长为4°/min。

催化剂的H₂-TPR实验在内径为4mm的石英管中进行,样品用量为200mg,筛分粒径为40~60目。脱附下来的气体用质谱(HPR20,Hidden Analytic Ltd)检测质荷比(m/e)为2(H₂)的信号。热电偶的温度信号和H₂的质谱信号由电脑同步读取,得到H₂消耗峰随温度变化的TPR谱。具体步骤如

下:首先将 200 mg 样品在 500 °C, 30 ml/min 的 20% O₂/He 气氛中预处理 1 h, 然后冷至室温;室温下通 He 吹扫 1 h, 切换为 30 ml/min 的 5% H₂/Ar, 并以 10 °C/min 的升温速率进行 TPR 实验.

XPS 实验采用 ESCALAB Mark II 能谱仪(英国 VG 公司)测定. Al K_α = 1 486.6 eV 为激发光源, 采用 C 1s = 285.0 eV 校正荷电位移.

1.3 催化剂活性评价

活性评价在由计算机控制的六气路固定床反应装置上进行. 取平均粒径 20~40 μm 的催化剂进行稳态实验, 反应温度为 150~600 °C. 反应气模拟柴油机尾气组成: φ(NO) = 0.08%, φ(O₂) = 10%, φ(CO) = 0.06%, φ(C₂H₅OH) = 0.156 5%, φ(H₂O) = 10%, N₂ 作为平衡气; 反应气流速为 2 L/min. 所有原料气均为钢瓶气, 经过配气系统均匀混合后进入反应管. 乙醇及水的添加利用注射器和汽化炉精确控制液体的蒸发量并随载气带入反应器. 只考虑氧化催化剂与前置 Ag/Al₂O₃ 催化剂紧密放置的情况, 组合催化剂记为(Ag/Al₂O₃ + Cu/Ce(x)/Al₂O₃), Ag/Al₂O₃ 堆体积为 Cu/Ce(x)/Al₂O₃ 的 3 倍. NO_x 的测定采用美国 Monitor Labs 公司 9841 型 NO_x 化学发光仪, CO 的测定采用美国 Agilent 6890 型气相色谱仪(TCD 检测器, 5A 分子筛填充柱), 乙醇和乙醛采用 GC-MS 联用技术(美国 Agilent 6890N-5973N GC-MS)分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 和 BET 表征结果

对 Cu/Ce(x)/Al₂O₃ 系列氧化催化剂进行了 XRD 和 BET 表征, 结果分别示于图 1 和表 1. 由图 1 可见, Cu/Al₂O₃ 上出现了 γ-Al₂O₃ 衍射峰. 随 Ce 的添加, 载体 γ-Al₂O₃ 的衍射峰消失, Ce 的添加破坏了部分 γ-Al₂O₃ 的晶形结构, 使其以无定形态存在. Cu/Ce(x)/Al₂O₃ 以及 Cu/CeO₂ 氧化催化剂上存在的主要结晶相为 CeO₂ 萤石相, 其衍射峰强度随 Ce/Al 比的增加逐渐增强. 氧化催化剂上未出现 CuO 的衍射峰, 这说明活性组分 Cu 可能主要以高度分散的状态存在^[15].

由表 1 中的结果可见, 少量 Ce(Ce/Al = 0.01) 的添加显著降低了 Cu/Al₂O₃ 催化剂的比表面积. 而当 Ce 添加量进一步升高, 催化剂比表面积先增大后减小. 当 Ce/Al 比为 0.15 时, 比表面积达到最

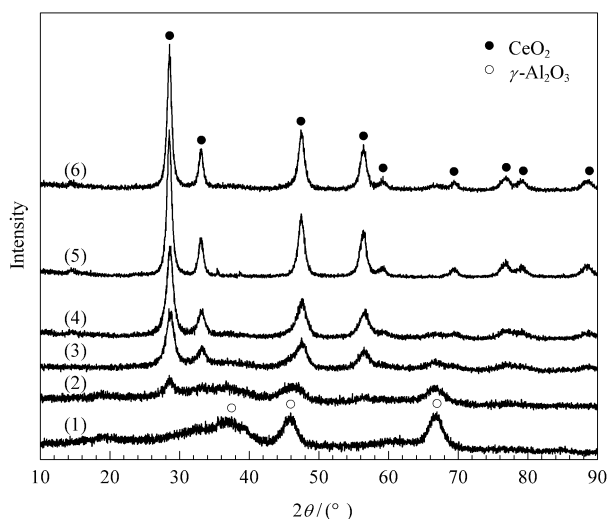


图 1 Cu/Ce(x)/Al₂O₃ 氧化催化剂的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of the Cu/Ce(x)/Al₂O₃ oxidation catalysts (x = Ce/Al molar ratio)

(1) Cu/Al₂O₃, (2) Cu/Ce(0.01)/Al₂O₃,
(3) Cu/Ce(0.06)/Al₂O₃, (4) Cu/Ce(0.15)/Al₂O₃,
(5) Cu/Ce(0.30)/Al₂O₃, (6) Cu/CeO₂

大. Cu/CeO₂ 具有最小的比表面积. Ce 添加对 Cu/Al₂O₃ 比表面积的影响机理和变化规律还有待深入研究. 结合此后的活性数据发现, 催化剂活性与比表面积之间并没有线性关系, 因此我们认为比表面积并不是影响催化剂活性的主要因素.

表 1 Cu/Ce(x)/Al₂O₃ 系列氧化催化剂的比表面积

Table 1 Surface area of the oxidation catalysts of Cu/Ce(x)/Al₂O₃

Catalyst	BET surface area (m ² /g)
Cu/Al ₂ O ₃	229.2
Cu/Ce(0.01)/Al ₂ O ₃	178.9
Cu/Ce(0.06)/Al ₂ O ₃	237.6
Cu/Ce(0.15)/Al ₂ O ₃	328.4
Cu/Ce(0.30)/Al ₂ O ₃	160.6
Cu/CeO ₂	85.3

为了研究 Ce 的添加使 Cu/Ce(x)/Al₂O₃ 系列氧化催化剂活性提高的原因, 下面进一步对 Cu/Ce(x)/Al₂O₃ 系列催化剂进行 H₂-TPR 及 XPS 表征.

2.1.2 H₂-TPR 表征结果

图 2 是 Cu/Ce(x)/Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 谱, 可见随着 Ce/Al 比变化, 催化剂的 H₂-TPR 谱发生了显著的变化. Cu/Al₂O₃ 在 271 °C 和 302 °C 出现了两个还原峰, 分别记为 α 和 β. 随着 Ce 的添加, α 峰消失, β 峰逐渐增大并向低温移动. 当 Ce/Al 比大于 0.06 时, γ 峰开始出现. Ce/Al 比为 0.30 时, 出现了新峰 θ.

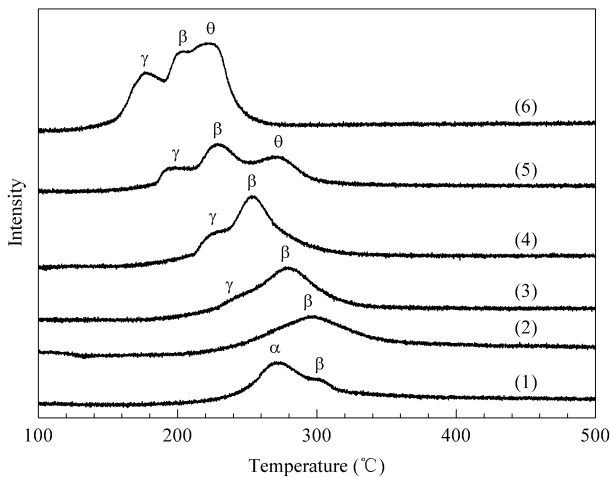


图2 Cu/Ce(x)Al₂O₃ 氧化催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig 2 H₂-TPR profiles of Cu/Ce(x)Al₂O₃ oxidation catalysts

- (1) Cu/Al₂O₃, (2) Cu/Ce(0.01)Al₂O₃,
(3) Cu/Ce(0.06)Al₂O₃, (4) Cu/Ce(0.15)Al₂O₃,
(5) Cu/Ce(0.30)Al₂O₃, (6) Cu/CeO₂

负载型 Cu 催化剂常用 H₂-TPR 来表征,不同温度下出现的 H₂ 消耗峰即对应催化剂上不同存在状态的氧化物物种的还原,并且还原温度越低,其在催化反应中的氧化性越强。 γ -Al₂O₃ 在 1000 °C 以下难以被 H₂ 还原^[16],本实验在低于 500 °C 的 H₂-TPR 中看不到 Al₂O₃ 的氢气还原峰,因此 Cu/Al₂O₃ 上出现的两个还原峰对应于 γ -Al₂O₃ 载体上存在着的两种状态的 Cu 物种。 α 峰仅在 Cu/Al₂O₃ 上出现,且 Cu/Al₂O₃ 的 XRD 谱上未出现 CuO 晶相衍射峰,因此 α 峰应归属于高度分散在 Al₂O₃ 表面的 CuO 物种的还原。由于 Cu 和 Al 的相互作用较弱,分散在 Al₂O₃ 上的 CuO 物种在较低的温度即被还原,这与 Yamamoto 等^[17]的研究结果一致。纯 CuO 的 H₂-TPR 通常在 293 °C 出现一个单峰^[18],这与本实验中 β 峰出现的位置类似,因此我们认为 β 峰可能来源于分散在 Al₂O₃ 表面上粒径较大的 CuO 的还原。需要指出的是,此时在 XRD 中仍未出现 CuO 的衍射峰。 α 峰的强度远大于 β 峰,说明 Cu/Al₂O₃ 催化剂上活性位主要是高分散在 Al₂O₃ 上的 CuO 物种。

少量 Ce (Ce/Al 比为 0.01) 的添加导致 Cu/Ce (0.01)Al₂O₃ 催化剂上的 CuO 聚集在 CeO₂ 周围,形成较大粒径的团聚 CuO,表现为 β 峰增大。随 Ce 的进一步添加, γ 峰开始出现并逐渐向低温移动,因此其所对应的物种应该是与 Ce 相互作用较强的 CuO 物种。随 Ce/Al 比增大, γ 峰强度增加,这说明此种 CuO 增加。当 Al₂O₃ 上负载有 CeO₂ 时,CuO

会优先分布在 CeO₂ 上^[19],而高度分散在 CeO₂ 表面的 CuO 物种极易被 H₂ 还原,是氧化 CO 的主要活性组分^[20],因此 γ 峰可归属于高分散在 CeO₂ 表面的 CuO 的还原。该 Cu 物种的量和分散程度越高,还原温度越低,催化剂氧化性越强。在高 Ce/Al 比的催化剂上出现了 θ 峰,可能是 Cu 的添加促进了 Ce 的还原,部分 Ce⁴⁺ 转化为 Ce³⁺^[12,21-23]。Ce⁴⁺ 与 Ce³⁺ 间的氧化还原过程也能促进 CO 氧化。

根据 TPR 结果可见,Cu 和 Ce 之间发生了很强的相互作用。Ce 的添加不但促进了 Cu 在 CeO₂ 上的高度分散,也促进了高度分散的 CuO 的低温还原,同时 Cu 的存在也促进了 Ce 的还原。另外,随 Ce 的增加,Cu 和 Ce 之间的相互作用逐渐增强。

2.1.3 XPS 表征结果

图 3 是 Cu/Ce(x)Al₂O₃ 氧化催化剂的 Cu 2p 及 Ce 3d 的 XPS 谱。在图 3(a)中,Cu/Al₂O₃ 在 933.8 eV 处出现了 Cu 2p_{3/2} 的峰,这与文献报道纯 CuO 的 Cu 2p_{3/2} 位置一致^[21,22](CuO 结合能位于 933.2~934.2 eV)。在 944.2 eV 只观察到微弱的振激峰,这可能是因为 Cu 负载量(5%)较低的缘故。未观察到 Cu₂O 的 Cu 2p_{3/2} 峰(Cu₂O 结合能位于 932.8~933.2 eV),可见氧化催化剂上 Cu 主要以 CuO 的形式分散在 Al₂O₃ 上。当在催化剂中添加少量 Ce 时,CuO 的 XPS 峰减小,可能是 CuO 颗粒在 CeO₂ 周围发生了聚集,这和图 2 中 β 峰增大的现象相互印证。随 Ce 添加量的增加,CuO 的 Cu 2p_{2/3} 峰逐渐增大,这暗示 CuO 颗粒粒径又有所减小。而在 H₂-TPR 中也可以看到,此时高度分散在 CeO₂ 上的 CuO 物种开始出现。由此可见,Cu/Ce(x)Al₂O₃ 氧化催化剂的 XPS 数据与 H₂-TPR 结果对应良好。另外,从 XPS 谱中可以看到,随着 Ce 添加量的增加,CuO 的 Cu 2p_{2/3} 峰逐渐向低结合能方向移动,说明 CuO 还原趋势增强,可能会有少量 Cu₂O 生成。Ce 3d 的 XPS 谱图中出现了 Ce⁴⁺ 的 3d_{3/2}(882.3, 888.9, 898.3 eV)及 3d_{5/2}(900.6, 907.6, 916.7 eV)的 6 个典型峰,可见 Cu/Ce(x)Al₂O₃ 氧化催化剂上 Ce 主要以 Ce⁴⁺ 存在。

2.2 催化剂的催化性能

2.2.1 氧化催化剂催化去除 CO 的活性比较

为初步判定催化剂的氧化活性,我们首先对 Cu/Ce(x)Al₂O₃ 以及 Cu/CeO₂ 和 Cu/Al₂O₃ 氧化催化剂去除 CO 的效率进行了研究,实验结果如图 4

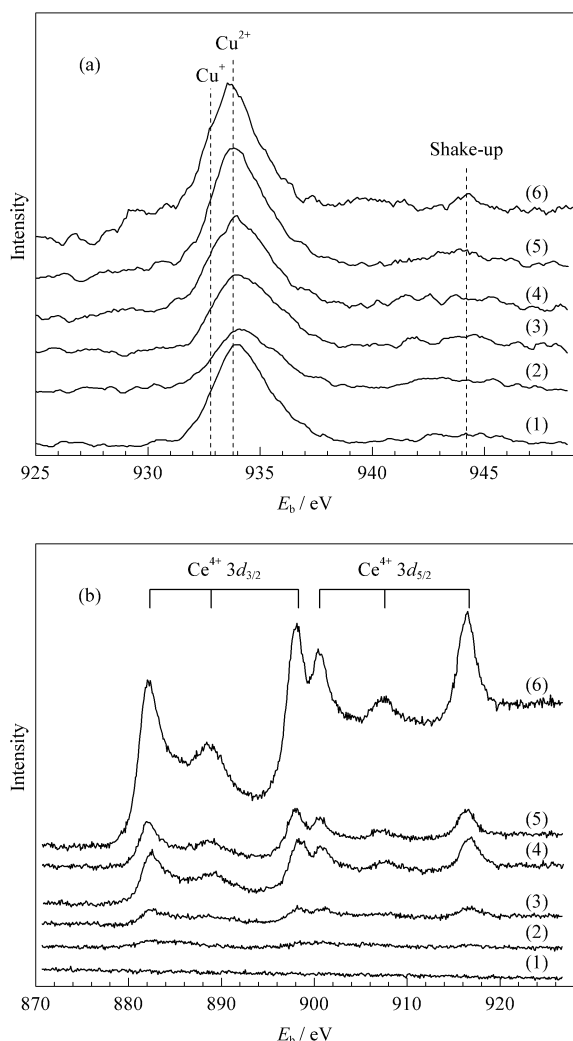


图 3 $\text{Cu/Ce}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 $\text{Cu } 2p$ 和 $\text{Ce } 3d$ XPS 谱

Fig 3 $\text{Cu } 2p$ (a) and $\text{Ce } 3d$ (b) XPS spectra of $\text{Cu/Ce}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$

- (1) $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (2) $\text{Cu}/\text{Ce}(0.01)/\text{Al}_2\text{O}_3$,
 (3) $\text{Cu}/\text{Ce}(0.06)/\text{Al}_2\text{O}_3$, (4) $\text{Cu}/\text{Ce}(0.15)/\text{Al}_2\text{O}_3$,
 (5) $\text{Cu}/\text{Ce}(0.30)/\text{Al}_2\text{O}_3$, (6) Cu/CeO_2

所示。可以看到, Ce 的添加大大提高了催化剂氧化 CO 的活性, Ce/Al 的比值从 0.01 增加到 0.30, CO 转化率随反应温度变化的曲线整体向低温移动, 达到 100% 的 CO 去除率的温度从 250 $^\circ\text{C}$ 降到了 136 $^\circ\text{C}$, 而在 Cu/CeO_2 催化剂上, CO 完全去除温度仅为 89 $^\circ\text{C}$ 。

结合前面表 1 的 BET 数据可见, 随着 Ce 的添加, $\text{Cu}/\text{Ce}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂比表面积经历先减小、然后增加最后再减小的过程, Cu/CeO_2 具有最小比表面积。催化剂活性与比表面积之间并没有明显的对应关系, 因此比表面积并不是影响该体系催化活性的主要因素。

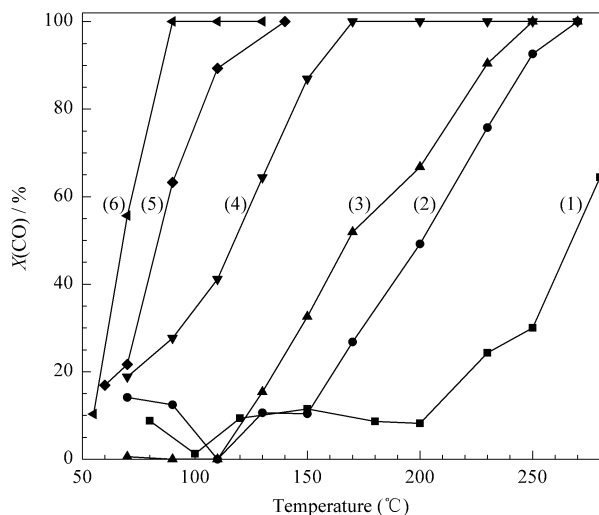


图 4 $\text{Cu/Ce}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 CO 氧化效率随反应温度的变化

Fig 4 Conversion of CO with reaction temperature during the CO oxidation process over $\text{Cu/Ce}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$

- (1) $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (2) $\text{Cu}/\text{Ce}(0.01)/\text{Al}_2\text{O}_3$,
 (3) $\text{Cu}/\text{Ce}(0.06)/\text{Al}_2\text{O}_3$, (4) $\text{Cu}/\text{Ce}(0.15)/\text{Al}_2\text{O}_3$,
 (5) $\text{Cu}/\text{Ce}(0.30)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (6) Cu/CeO_2
 (Reaction conditions: $\varphi(\text{CO})=0.1\%$, $\varphi(\text{O}_2)=10\%$, N_2 as balance, total flow = 2000 ml/min, GHSV = 50000 h^{-1} .)

从 H_2 -TPR 谱(图 2)中可以看到, 添加 Ce 后, 谱图发生了较大变化, 这说明 Cu 和 Ce 之间发生了强烈的相互作用。 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{Ce}(0.01)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 活性较差, 由 H_2 -TPR 及 XPS 谱上可以看到此时较大粒径的 CuO 增多, 其上未发现高度分散在 CeO_2 表面的 CuO 物种。随着 Ce/Al 比增加, 高度分散在 CeO_2 表面的 CuO 物种出现并增加, 且还原温度逐渐向低温移动。在高 Ce/Al 比催化剂上还出现了 CeO_2 的还原峰, 表明催化剂氧化活性逐渐增强, 此时在催化剂上完全去除 CO 的温度也逐渐降低。活性数据与 H_2 -TPR 和 XPS 谱基本一致。可见, Cu 和 Ce 的相互作用是后置催化剂氧化 CO 活性提高的主要原因。

除 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 外, $\text{Cu}/\text{Ce}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系列氧化催化剂在 200 $^\circ\text{C}$ 以下均能有效消除 CO , 在柴油发动机的尾气排放温度区间(200 ~ 500 $^\circ\text{C}$)应具有很好的 CO 氧化活性。但作为后置氧化催化剂时, 其活性情况可能会有所不同。另外, $\text{Cu}/\text{Ce}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化催化剂对 NO_x 消除的影响也需要考察。故单纯的 CO 氧化实验中催化剂氧化性的强弱不是绝对的。为考察 $\text{Cu}/\text{Ce}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 SCR 反应去除 CO 活性, 我们将其与 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 联用进行了实验。

2.2.2 (Ag/Al₂O₃+Cu/Ce(x)/Al₂O₃)组合催化剂去除 NO_x 和 CO 的活性

图 5 为(Ag/Al₂O₃+Cu/Ce(x)/Al₂O₃)组合催化剂体系去除 NO_x 和 CO 效率随 O 反应温度变化的结果。如图 5(a)所示,在 200~350 °C 温度区间内,随着 Ce/Al 比由 0.01 增加至 0.30,组合催化剂体系催化乙醇还原 NO_x 的活性与 Ag/Al₂O₃ 相似,仅当温度大于 350 °C 时其活性略有下降。但将 Cu/CeO₂ 载体置于 Ag/Al₂O₃ 之后,(Ag/Al₂O₃+Cu/CeO₂)组合体系去除 NO_x 的效率相对于 Ag/Al₂O₃ 催化剂有明显下降。

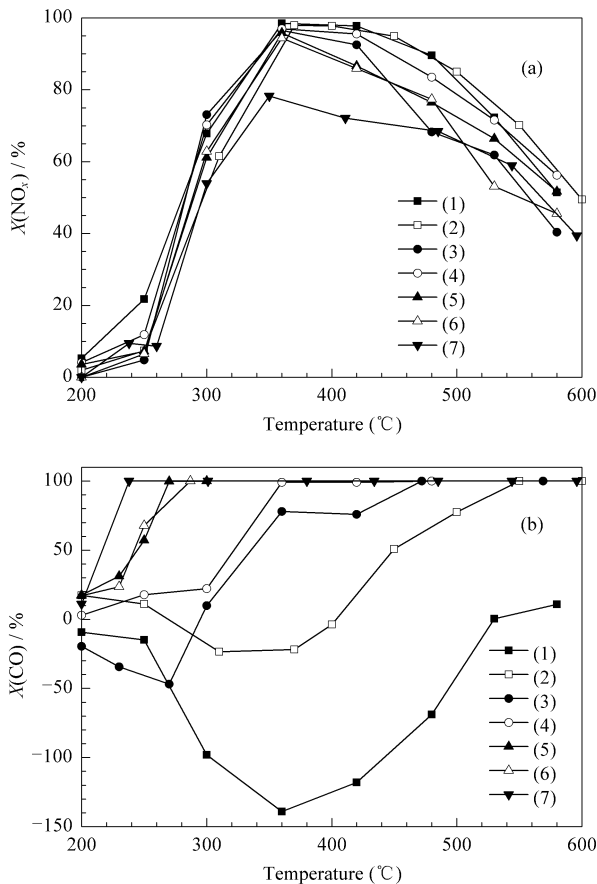


图 5 乙醇为还原剂的 SCR 反应中不同催化剂体系上 NO_x(a) 及 CO(b) 转化率随反应温度的变化

Fig 5 Changes of NO_x (a) and CO(b) conversion with reaction temperature during the SCR process of NO_x with ethanol on different catalysts

(1) Ag/Al₂O₃, (2) Ag/Al₂O₃+Cu/Al₂O₃, (3) Ag/Al₂O₃+Cu/Ce(0.01)/Al₂O₃, (4) Ag/Al₂O₃+Cu/Ce(0.06)/Al₂O₃, (5) Ag/Al₂O₃+Cu/Ce(0.15)/Al₂O₃, (6) Ag/Al₂O₃+Cu/Ce(0.30)/Al₂O₃, (7) Cu/CeO₂

(Reaction conditions: $\varphi(\text{NO}) = 0.08\%$, $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.1565\%$, $\varphi(\text{O}_2) = 10\%$, $\varphi(\text{CO}) = 0.06\%$, $\varphi(\text{H}_2\text{O}) = 10\%$, N₂ as balance; total flow = 2000 ml/min; GHSV for Ag/Al₂O₃ = 50000 h⁻¹; GHSV for oxidation catalysts = 150000 h⁻¹.)

从图 5(b)可见,虽然 Ag/Al₂O₃ 催化剂去除 NO_x 有很好的活性,但此过程产生了大量的 CO。后置氧化催化剂对 CO 均有不同程度的去除效率,Ce 的添加显著提高了氧化催化剂氧化 CO 的活性。随着 Ce/Al 比增加,催化剂氧化活性逐渐提高,CO 达到 100% 去除率的温度由 480 °C 降到 230 °C。Cu/Ce(x)/Al₂O₃ 作为后置氧化催化剂时去除 CO 活性的变化规律与其单纯 CO 氧化结果相同。可见,两反应过程中催化剂氧化 CO 活性随 Ce/Al 比变化的机理可能相同。

同 CO 的单纯氧化反应相比,SCR 过程中氧化催化剂上 CO 达到完全去除的温度大大提高。这可能是由于 SCR 过程中引入了大量的 HC 还原剂,这些还原剂在 250 °C 以下难以被前置 Ag/Al₂O₃ 催化剂完全利用而残留在反应气氛中,进而在后置氧化催化剂上与 CO 发生竞争吸附,占据氧化催化剂上的活性位,导致其对 CO 的转化率降低。同时,HC 在氧化催化剂上氧化的过程中,也会发生不完全氧化反应而产生 CO,这也导致 CO 的生成量增多,转化率下降。另外,反应气氛中的 CO₂ 和 H₂O 也有可能 CO 发生竞争吸附而影响 CO 转化。共存气氛对氧化催化剂氧化 CO 活性的影响还有待研究。

虽然 Cu/CeO₂ 具有最好的氧化 CO 活性,但其对去除 NO_x 的活性有较大的影响(大约 20%);而 Cu/Ce(0.15)/Al₂O₃ 在 270 °C 也达到 100% CO 去除率,且在 200~350 °C 温度区间内对 NO_x 的去除影响不大,仅在高温时 NO_x 去除率略有下降。综合考虑 NO_x 和 CO 去除效率,我们认为(Ag/Al₂O₃+Cu/Ce(0.15)/Al₂O₃)是最优的催化剂组合。

2.2.3 (Ag/Al₂O₃+Cu/Ce(0.15)/Al₂O₃)组合催化剂消除乙醇和乙醛

后置氧化催化剂不仅要去除体系中生成的 CO,还必须去除残留的乙醇和乙醛,因此我们也考察了(Ag/Al₂O₃+Cu/Ce(0.15)/Al₂O₃)组合催化剂催化乙醇还原 NO_x 反应中去除乙醇和乙醛的活性,实验结果如图 6 所示。单纯使用 Ag/Al₂O₃ 催化剂在低温时残留了大量乙醇,这主要是因为 Ag/Al₂O₃ 在此温度没有转化 NO_x 的活性,加入的乙醇基本没有被有效利用。随反应温度升高,催化剂的活性逐渐升高,乙醇在 400 °C 时完全转化。乙醛浓度经历一个先升高后降低的过程,在 250 °C 达到最大值,随后浓度开始降低,至 400 °C 时也全部被消除。当在 Ag/Al₂O₃ 之后放置了 Cu/Ce(0.15)/Al₂O₃ 氧化催

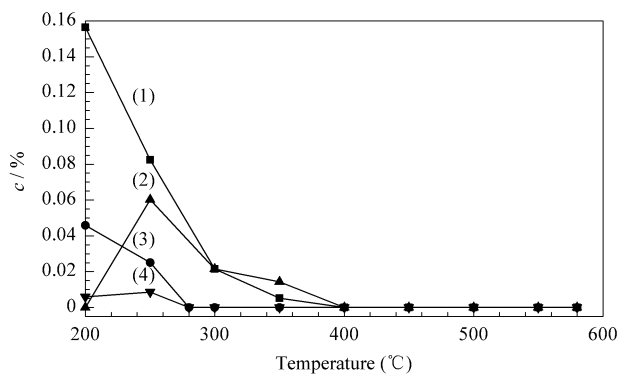


图 6 乙醇为还原剂的 SCR 反应中不同催化剂上乙醇和乙醛浓度随反应温度的变化

Fig 6 Changes of ethanol and acetaldehyde concentration with reaction temperatures during SCR of NO_x by ethanol on different catalysts

(1) Ethanol concentration over $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (2) Acetaldehyde concentration over $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (3) Ethanol concentration over ($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}/\text{Ce}(0.15)/\text{Al}_2\text{O}_3$), (4) Acetaldehyde concentration over ($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}/\text{Ce}(0.15)/\text{Al}_2\text{O}_3$)

(Reaction conditions are the same as in Fig 5.)

化剂时,氧化催化剂对乙醇和乙醛的低温去除效率显著提高,且大大降低了其残留浓度,乙醇和乙醛在 280 °C 均已完全转化。

3 结论

在 300~600 °C 温度区间内, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化 HC 选择性催化还原 NO_x 具有很高的活性,但同时会产生大量的 CO 以及未燃烧的乙醇和乙醛等副产物,在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 后放置氧化催化剂是消除这些副产物的有效手段。 $\text{Cu}/\text{Ce}(0.15)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化催化剂采取紧挨的方式放置于 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂之后,仅用三分之一的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 堆体积的量,在 275 °C 即有效地消除了 CO,乙醇和乙醛,同时基本不影响前置 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 去除 NO_x 的活性。通过 BET, XRD, H_2 -TPR 和 XPS 等表征数据以及活性评价的分析,解释了 $\text{Cu}/\text{Ce}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化催化剂催化 CO 的活性随 Ce/Al 比增加的原因。 Cu 和 Ce 的相互作用是催化剂氧化 CO 能力提高的主要原因。随 Ce/Al 比增加, Cu 和 Ce 的相互作用增强,使 CuO 高度分散在 CeO_2 表面,此种 CuO 是氧化 CO 的主要活性位。同时, CuO 的存在也促进了 CeO_2 的氧化还原性。这两方面的共同作用使催化剂氧化 CO 能力随 Ce/Al 比增加而提高。总之,后置 $\text{Cu}/\text{Ce}(0.15)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化催化剂可以较好地解决 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化乙醇还原 NO_x 过程中产生的副产物问题。

参 考 文 献

- 1 Amiridis M D, Zhang T J, Farrauto R J. *Appl Catal B*, 1996, **10**(1-3): 203
- 2 Burch R, Breen J P, Meunier F C. *Appl Catal B*, 2002, **39**(4): 283
- 3 He H, Yu Y B. *Catal Today*, 2005, **100**(1-2): 37
- 4 吴强,高洪伟,贺泓. 催化学报(Wu Q, Gao H W, He H. *Chin J Catal*), 2006, **27**(5): 403
- 5 Wu Q, Feng Q C, He H. *Catal Commun*, 2006, **7**(9): 657
- 6 Eränen K, Lindfors L E, Klingstedt F, Murzin D Y. *J Catal*, 2003, **219**(1): 25
- 7 Miyadera T. *Appl Catal B*, 1998, **16**(2): 155
- 8 张长斌,石晓燕,贺泓. 催化学报(Zhang Ch B, Shi X Y, He H. *Chin J Catal*), 2005, **26**(8): 645
- 9 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
- 10 Konova P, Arve K, Klingstedt F, Nikolov P, Naydenov A, Kumar N, Murzin D Y. *Appl Catal B*, 2007, **70**(1-4): 138
- 11 Liu W, Sarofim A F, Flytzani-Stephanopoulos M. *Chem Eng Sci*, 1994, **49**(24): 4871
- 12 Li Y, Fu Q, Flytzani-Stephanopoulos M. *Appl Catal B*, 2000, **27**(3): 179
- 13 贺泓,余运波,刘俊锋,张润铎,张长斌,王进. 催化学报(He H, Yu Y B, Liu J F, Zhang R D, Zhang Ch B, Wang J. *Chin J Catal*), 2004, **25**(6): 460
- 14 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
- 15 Jiang X Y, Lu G L, Zhou R X, Mao J X, Chen Y, Zheng X M. *Appl Surf Sci*, 2001, **173**(3-4): 208
- 16 Decarne C, Abi-Aad E, Kostyuk B G, Lunin V V, Aboukais A. *J Mater Sci*, 2004, **39**(7): 2349
- 17 Yamamoto T, Tanaka T, Kuma R, Suzuki S, Amano F, Shimooka Y, Kohno Y, Funabiki T, Yoshida S. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, **4**(11): 2449
- 18 Avgouropoulos G, Ioannides T. *Appl Catal A*, 2003, **244**(1): 155
- 19 Fernández-García M, Gómez Rebollo E, Guerrero Ruiz A, Conesa J C, Soria J. *J Catal*, 1997, **172**(1): 146
- 20 Luo M F, Zhong Y J, Yuan X X, Zheng X M. *Appl Catal A*, 1997, **162**(1-2): 121
- 21 Kundakovic L, Flytzani-Stephanopoulos M. *J Catal*, 1998, **179**(1): 203
- 22 Liu W, Flytzani-Stephanopoulos M. *Chem Eng J*, 1996, **64**(2): 283
- 23 Kundakovic L, Flytzani-Stephanopoulos M. *Appl Catal A*, 1998, **171**(1): 13