

富氧条件下在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上 C₃H₆ 选择性还原 NO*

朱天乐, 黎维彬, 郝吉明* (清华大学环境科学与工程系, 北京 100084 E-mail: hjm-den@tsinghua.edu.cn)

摘要: 比较富氧条件下, C₃H₆ 在溶胶-凝胶和浸渍 2 种方法制备的 Ag/Al₂O₃ 催化剂上还原 NO 的活性和热稳定性. 结果表明, 从活性角度考虑, 采用溶胶-凝胶法制备 Ag/Al₂O₃ 催化剂时, 最佳 Ag 负载量(wt)为 4%~6%, 其最大活性与浸渍法制备的 2% Ag/Al₂O₃ 催化剂相同, 而溶胶-凝胶法制备的催化剂有更宽的活性温度范围. 随着焙烧温度提高, 溶胶-凝胶法制备的 Ag/Al₂O₃ 催化剂的比表面和活性下降比浸渍法慢. 此外, 还考察了气氛中含有 CO 对 Ag/Al₂O₃ 催化剂活性的影响, 结果表明活性降低, 其原因可能是活性高的氧化态 Ag 被 CO 部分还原为活性低的还原态 Ag.

关键词: Ag/Al₂O₃, 催化剂, 氮氧化物还原, CO, 溶胶-凝胶法.

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)02-0007-04

Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Propene over Ag/Al₂O₃

Zhu Tianle, Li Weibin, Hao Jiming (Dept. of Environ. Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: hjm-den@tsinghua.edu.cn)

Abstract: The catalytic activity and thermal stability of the Ag/Al₂O₃ catalysts prepared respectively by the sol-gel and soak methods were compared when these catalysts were used in the selective reduction reaction of NO using C₃H₆ as reductant in the presence of excess oxygen. The results showed that the Ag/Al₂O₃ catalysts prepared by the sol-gel method, as far as the activity is concerned, had an optimal metal loading(wt) of about 4%~6% Ag, whose largest activity was the same as that of the 2% Ag/Al₂O₃ catalyst prepared by the soak method. However, the catalysts prepared by the sol-gel method had a broader activity range. As the calcination temperature rose, the specific surface area and activity of Ag/Al₂O₃ catalyst prepared by the sol-gel method decreased more slowly than those of the Ag/Al₂O₃ catalyst prepared by the soak method. In addition, the study also indicated that the activity of the Ag/Al₂O₃ catalyst reduced in the presence of CO, which was attributed to reduction of the oxidized Ag with CO.

Keywords: silver/alumina, catalyst, nitric oxide reduction, carbon monoxide, sol-gel.

1990年, Iwamoto 最先报道在 Cu-ZSM-5 催化剂上, 碳氢化合物能选择性还原富氧气氛中的 NO^[1]. 随后, 相继发现许多催化剂对此反应具有活性, 但它们中的大多数在水蒸汽作用下容易失活. 1993年, Miyadera 报道^[2,3], 即使富氧气氛中同时含有 10% H₂O 和 200ppm SO₂, C₃H₆ 也能在 2% Ag/Al₂O₃ 催化剂上有效地还原 NO_x. 后来, 他又报道了在 Ag/Al₂O₃ 或 Ag/Al₂O₃ 和 Cu/TiO₂ 复合组成的催化剂上, C₂H₅OH 能还原 NO^[4,5]. 鉴于与浸渍法相比, 溶胶-凝胶法制备催化剂能够很好地控制活性组分的含量和分布, 便于引入微量组分. 制备的催

化剂具有活性组分在载体表面高度分散、载体与活性组分间相互作用较强、稳定性好等许多优点. 本研究用溶胶-凝胶和浸渍 2 种方法制备了不同 Ag 负载量的 Ag/Al₂O₃ 催化剂, 比较了它们在富氧条件下, 对于 C₃H₆ 还原 NO 的活性和热稳定性, 考察了气氛中含有 CO 对催化剂活性的影响.

* 国家科委重点科技项目(K95-07-02-03)和清华大学曹光彪高科技发展基金资助项目

** 通讯联系人

作者简介: 朱天乐(1963~), 男, 博士研究生, 现主要从事大气污染控制研究工作.

收稿日期: 1999-07-22

1 试验

1.1 催化剂制备

(1) 溶胶-凝胶法 采用类似于 Yoldas^[6]开发的方法. 在搅拌条件下, 用 85℃ 水水解异丙醇铝, 滴加 HNO₃ 胶溶至形成透明溶胶, 加入 AgNO₃ 水溶液, 强烈搅拌. 然后, 在 95~100℃ 下回流 12h, 再在室温下老化形成透明凝胶. 最后, 经 110℃ 干燥 24h, 550℃ 焙烧 12h, 即得所需催化剂. 用 Al₂O₃-SG (不含 Ag 的载体) 或 x% Ag/Al₂O₃-SG 表示, 其中 x% 表示按化学计量得到的 Ag 占 Al₂O₃ 的重量百分含量, 即 Ag 负载量, SG 表示溶胶-凝胶法制备.

(2) 浸渍法 用等体积的 AgNO₃ 水溶液浸渍上述 Al₂O₃-SG 载体, 再按上述温度和时间干燥、焙烧即得, 表示为 x% Ag/Al₂O₃-IM, 其中, IM 表示浸渍法制备, x% 的意义同上.

为了考察焙烧温度对催化剂热稳定性和活性的影响, 还制备了 550℃ 焙烧 12h 后, 再经 800 焙烧 3h 或 1000℃ 焙烧 2h 的 4% Ag/Al₂O₃-SG 和 2% Ag/Al₂O₃-IM 催化剂.

1.2 催化剂活性考察

催化剂活性考察在自制的连续流动固定床反应装置上进行, 反应器中装填 0.5g, 粒度为 0.154~0.280mm 的颗粒状催化剂. 反应气由 1.375mg/L NO、1.662mg/L C₃H₆、5% O₂, 其余为高纯 N₂ 组成, 总气量 350m³/m³in. 考察气氛中含有 CO 对催化剂活性的影响时, 通过调整 N₂ 流量, 维持总气量不变. 考察温度范围为 200~550℃, 鉴于催化反应过程中, 有少量 NO 会转化为 NO₂, 故活性用 NO_x (NO₂+NO) 还原率表示, 且 NO_x 还原率 = (入口 NO_x 浓度 - 出口 NO_x 浓度) / 入口 NO_x 浓度 × 100%. NO_x、C₃H₆ 和 CO 的定量分析分别在化学发光 NO/NO₂ 分析仪 (Thermo Electron Model 44)、CO/HC 红外线气体分析仪 (佛山分析仪器厂 MEXA-324M) 和红外相关 CO 分析仪 (Thermo Electron Model 48) 上实现.

1.3 催化剂表征

催化剂 BET 比表面采用 -196℃ 下, 标准

N₂ 吸附法测定, 在 QUANTASORB[®] (Quantachrome Corporation) 吸附分析仪上实现.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的比表面

表 1 给出了不同 Ag 负载量和焙烧温度下 Ag/Al₂O₃ 催化剂的比表面. 可以看出, 不论采用何种制备方法引入 Ag 皆会降低 Al₂O₃ 的比表面, 而且 Ag 负载量越大, 比表面下降越多. 提高焙烧温度, 2 种方法制备的典型催化剂的比表面皆降低, 不过, 当焙烧温度提高到 1000℃ 时, 溶胶-凝胶法制得的催化剂比表面下降幅度比浸渍法小.

表 1 Ag 负载量及焙烧温度对催化剂比表面的影响

催化剂	Ag 负荷/%	比表面/m ² ·g ⁻¹		
		550℃	800℃	1000℃
Al ₂ O ₃ -SG	0	208		
2% Ag/Al ₂ O ₃ -SG	2	188		
4% Ag/Al ₂ O ₃ -SG	4	182	128	78
6% Ag/Al ₂ O ₃ -SG	6	171		
8% Ag/Al ₂ O ₃ -SG	8	163		
15% Ag/Al ₂ O ₃ -SG	15	149		
2% Ag/Al ₂ O ₃ -IM	2	184	127	64
6% Ag/Al ₂ O ₃ -IM	6	173		

2.2 催化剂活性

表 2 给出了在溶胶-凝胶法制备的 Ag/Al₂O₃ 催化剂上, C₃H₆ 还原 NO 时, 最大 NO_x 还原率、最大 NO_x 还原率对应的温度和最大 CO 排出量与 Ag 负载量的关系. 可以看出, 从最大 NO_x 还原率角度考虑, Ag 的最佳负载量为 4%~6% 左右. 随着 Ag 负载量提高, 最大 NO_x 还原率对应的温度和最大 CO 排出量皆降低.

表 2 最大 NO_x 还原率、最大 NO_x 还原率对应的温度和最大 CO 排出量与 Ag 负载量的关系

Ag 负载量/%	0	2	4	6	8	15
最大 NO _x 还原率/%	37	74	79	79	67	36
对应温度/℃	550	490	480	460	450	400
最大 CO 排出量 /mg·L ⁻¹	1.391	0.632	0.400	0.170	0.051	0.019

图 1 给出了在 Al₂O₃-SG 载体、溶胶-凝胶和浸渍 2 种方法制备的 Ag 负载量分别为 2%、4% 和 6% 的 Ag/Al₂O₃ 催化剂上, NO_x 还原率、C₃H₆ 转化率和 CO 排出量与反应温度的关系. 可以看出, 在 Al₂O₃-SG 载体上, NO_x 还原率、

C_3H_6 转化率和 CO 排出量皆随反应温度增大单调提高. 引入 Ag 后, 在 $450\sim 500^\circ C$ 之间出现最大 NO_x 还原率, 且最大 NO_x 还原率对应的温度与 C_3H_6 几乎完全转化的最低温度基本相同. 在所有催化剂上, NO_x 还原率和 CO 排出量随反应温度的变化规律基本相同. 从图 1 还可看出, 在 $450\sim 500^\circ C$ 温度范围内, 活性相对较高的 $4\% Ag/Al_2O_3-SG$ 、 $6\% Ag/Al_2O_3-SG$ 和 $2\% Ag/Al_2O_3-IM$ 催化剂获得最大活性, 且最大 NO_x 还原率皆为 79% . 高于最大 NO_x 还原率对应的温度时, 三者活性基本相同; 反之, 前两者的活性比后者高, 这表明溶胶-凝胶法制备的催化剂有更宽的活性温度范围. 另外, 比较溶胶-凝胶法制备的 Ag 负载量分别为 2% 、 4% 和 6% 的 Ag/Al_2O_3 催化剂的活性, 可以看出, 随着 Ag 负载量提高, 活性温度范围增宽.

Miyadera^[2]的研究表明, 在浸渍法制备的 Ag/Al_2O_3 催化剂上, C_3H_6 还原 NO 的活性与 Ag 负载量密切相关, 最佳 Ag 负载量为 2% 左右, 本研究也证实浸渍法制备的 $2\% Ag/Al_2O_3-IM$ 催化剂的活性比 $6\% Ag/Al_2O_3-IM$ 高. 另外, 比较溶胶-凝胶和浸渍制备的 Ag/Al_2O_3 催化剂的活性(图 1)表明, 相同 Ag 负载量情况下, 低 Ag 负载量(2%)时, 浸渍法制备的催化剂活性稍高于溶胶-凝胶法; 而高 Ag 负载量(6%)时, 在大于 $400^\circ C$ 的温度区域, 溶胶-凝胶法制备的催化剂活性显著高于浸渍法. 这是由于浸渍法制备时, Ag 组分主要分布于载体表面, 2% 左右的 Ag 负载量就能使有效组分高度分散于载体表面, 在催化剂孔表面形成活性位. 而溶胶-凝胶法有少量 Ag 组分夹杂于载体体相内部, 丧失活性. 无论采用何种制备方法, Ag 负载量太高(大于 6%)时, 活性都将降低(表 2 和图 1), 这可能是由于比表面减小(表 1)和 Ag 负载量提高促使 Ag 组分在表面聚集成大的颗粒, 一方面降低了 Ag 的表观分散性, 另一方面, 提高了 C_3H_6 的氧化活性, 造成用于还原 NO 的 C_3H_6 短缺.

2.3 焙烧温度对催化剂活性的影响

对 $2\% Ag/Al_2O_3-IM$ 和 $4\% Ag/Al_2O_3-SG$

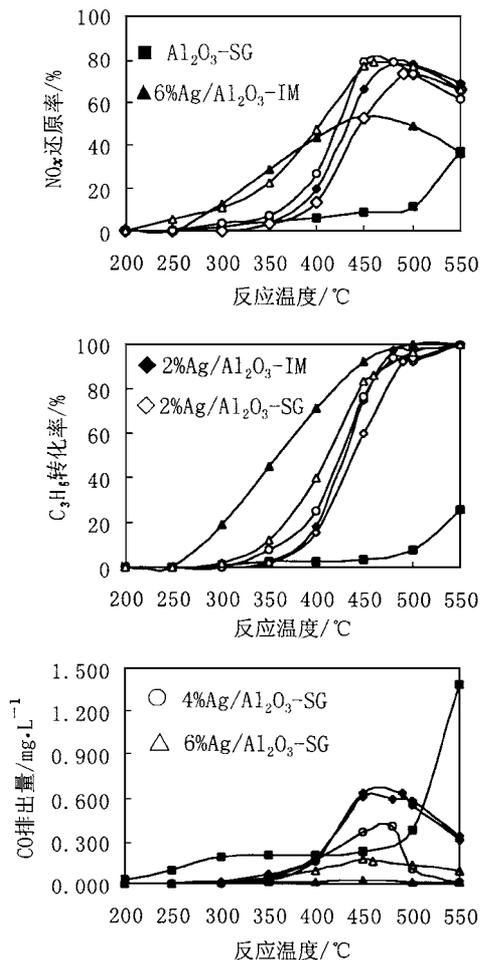


图 1 不同 Ag/Al_2O_3 催化剂上 NO_x 还原率、 C_3H_6 转化率和 CO 排出量与反应温度的关系

催化剂进行焙烧结果如图 2. 尽管 $550^\circ C$ 焙烧后, 再经 $800^\circ C$ 焙烧使催化剂比表面下降不少(表 1), 但是, 比较图 1 和图 2 可以看出, $2\% Ag/Al_2O_3-IM$ 催化剂的活性基本不变; $4\% Ag/Al_2O_3-SG$ 催化剂在低于 $500^\circ C$ 的温度区域, 活性有所提高, 最大 NO_x 还原率也从 79% 提高到 82% . 这可能是由于 $800^\circ C$ 焙烧有利于溶胶-凝胶法制备催化剂的活性组分在载体表面分散, 使单位表面催化剂上的活性位增加, 或使催化剂组分向有利于 NO 还原的物相转化. 从图 2 还可看出, 当焙烧温度进一步提高到 $1000^\circ C$ 时, 2 种催化剂的 NO_x 还原率皆降低, 且在整个温度范围内, 溶胶-凝胶法制备催化剂的活性均高于浸渍法. 另外, 在低于 $400^\circ C$ 的温度区

域, 1000°C 焙烧后, 2% Ag/A₂O₃-IM 催化剂的活性比 550°C 和 800°C 焙烧的都要高, 这是否意味着此焙烧温度下有新的活性相产生还有待进一步研究.

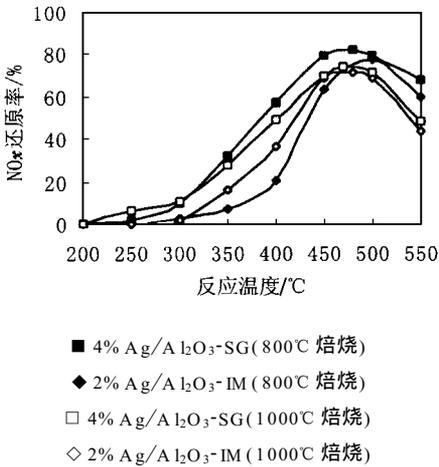


图2 焙烧温度对催化剂活性的影响

2.4 CO 对催化剂活性的影响

气氛中含 3.500mg/L CO 对 C₃H₆ 在 4% Ag/A₂O₃-SG 催化剂上还原 NO 的影响结果如图 3 所示. 为便于比较, 图中还给出了气氛中不含 CO 的结果. 可以看出, 当气氛中含有 CO 时, NO_x 还原率将降低.

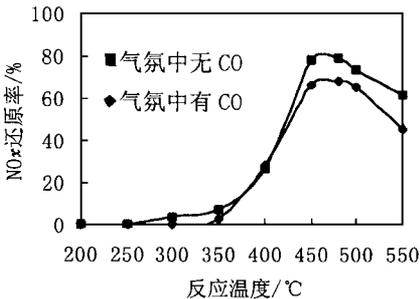


图3 CO 对 4% Ag/A₂O₃-SG 催化剂活性的影响

不同气氛下, Ag/A₂O₃ 催化剂中 Ag 组分以不同形态存在, 气氛中含 CO 时, Ag 组分可能部分还原, 本实验观察到活性考察之前, 催化剂呈白色, 反应后, 催化剂颜色变暗. 另外, 室温下预先吸附 CO, 发现 Ag/A₂O₃ 催化剂变黑, 可能原因是 Ag 组分被还原为极细的 Ag 粒. Hoost 等^[7]认为氧化态 Ag 相对稳定, 具有比还原态 Ag 高的活性. 另外, 以 5.833mg/L CO 替代

C₃H₆ 作还原剂, 结果表明在 4% Ag/A₂O₃-SG 催化剂上 NO_x 还原率为 0, 这表明富氧条件下, CO 不能在 Ag/A₂O₃ 催化剂上还原 NO.

3 结论

(1) 溶胶-凝胶和浸渍法制备的 Ag/A₂O₃ 催化剂的最佳 Ag 负载量分别为 4% ~ 6% 和 2% 左右, 最佳 Ag 负载量下, 2 种方法制备的 Ag/A₂O₃ 催化剂的最大活性相同. 不过, 溶胶-凝胶法制备的 Ag/A₂O₃ 催化剂具更宽的活性温度范围.

(2) 随着焙烧温度提高, 4% Ag/A₂O₃-SG 的比表面和活性下降比 2% Ag/A₂O₃-IM 慢, 溶胶-凝胶法制备的 Ag/A₂O₃ 催化剂具更好的热稳定性.

(3) 在 4% Ag/A₂O₃-SG 上, CO 不能还原富氧气氛中的 NO_x, 而且还会对 C₃H₆ 还原 NO_x 构成抑制, 其原因可能是 CO 将催化剂中活性高的氧化态 Ag 部分还原为活性低的还原态 Ag.

致谢 清华大学环境科学与工程系环 41 班应高祥同学参与了部分实验工作, 深表谢意.
参考文献

- 1 Iwamoto M. Proc. of symposium on catalytic technology for the removal of nitrogen oxides. Catalysis Soc. Japan, 1990, 17.
- 2 Miyadera T. Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen-containing organic compounds. Appl. Catal. B: Environ., 1993, 2(2, 3): 199~205.
- 3 Miyadera T and Yoshida K. Alumina-supported catalysts for the selective reduction of nitric oxide by propene. Chem. Lett., 1993, (9): 1483~1486.
- 4 Miyadera T. Selective reduction of nitric oxide with ethanol over an alumina-supported silver catalyst. Appl. Catal. B: Environ., 1997, 13(2): 157~165.
- 5 Miyadera T. Selective reduction of NO_x by ethanol on catalysts composed of Ag/A₂O₃ and Cu/TiO₂ without formation of harmful byproducts. Appl. Catal. B: Environ., 1998, 16(2): 155~164.
- 6 Yoldas B E. Alumina sol preparation from alkoxides. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1975, 54(3): 289~290.
- 7 Hoost T E, Kudla R J, Collins K M and Chattha M S. characterization of Ag/γ-Al₂O₃ catalysts and their lean-NO_x properties. Appl. Catal. B: Environ., 1997, 13(1): 59~67.