

富氧条件下 Ag、Co 和 Cu/Al₂O₃ 选择性催化还原 NO 的研究

崔翔宇, 郝吉明*, 傅立新, 李俊华, 朱天乐, 刘志明

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:研究了负载于氧化铝载体上的 Ag、Co 和 Cu 3 种金属催化剂在富氧条件下以丙烯为还原剂, 选择性催化还原 NO 的活性, 考察了这 3 种金属单独负载时其负载量与活性的关系, 并尝试探讨了这几种金属活性组分之间的一些组合效应。研究表明, 单组分催化剂以 Ag 的活性最佳, 达近 90%, Co 其次, Cu 最低。相应的最佳活性温度则是 Cu 最低, Ag 最高。对于单组分 Ag 催化剂, 相同负载量的分步浸渍与一步浸渍样品活性无明显差异。机械混合样品的活性不是单组分样品活性的简单相加。其中, 以 Ag-Co 机械混合样品的活性最佳, 最高活性高于 80%。复合催化剂一步浸渍与分步浸渍样品的活性均有不同程度的下降, 一步浸渍的几个样品的活性下降尤为明显, 最高活性只有 30% 多。

关键词:选择性催化还原; 一氧化氮; 银; 钴; 铜; 组合; 富氧条件

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)04-0018-05

Selective Catalytic Reduction of NO on Ag, Co and Cu/Al₂O₃ in Excess Oxygen

CUI Xiang-yu, HAO Ji-ming, FU Li-xin, LI Jun-hua, ZHU Tian-le, LIU Zhi-ming

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The catalytic activities of alumina-supported Ag, Co and Cu for selective reduction of NO with propene as reductant in the presence of excess oxygen were investigated. The catalytic performances of single-component catalysts with different metal loadings and of samples prepared by various methods such as mechanical mixing, one-step impregnation, two-step impregnation, etc. were studied. The experimental results showed that the Ag exhibited the highest conversion of NO to N₂ (~89% with 2% loading, wt.) among single-component catalysts, the lower was Co, and the lowest was Cu. The sequence of the temperature for the maximum conversion was on the order of Cu < Co < Ag. For Ag catalysts, the activities between samples of identical loadings prepared by one-step and two-step impregnation were almost the same. The activities of mixed samples were not the simple sum of the single-component catalysts. The mixed Ag-Co sample possessed the highest activity (80% above). The activities of the combinatorial samples declined comparatively to some extent. The activities of one-step impregnation samples descended more markedly and the highest conversion was only over 30%.

Key words: selective catalytic reduction; nitrogen monoxide; silver; cobalt; copper; combination; excess oxygen

富氧条件下氮氧化物(NO_x, NO + NO₂)的去除有着广阔而重要的应用前景, 无论固定源(如硝酸厂、热电厂的排气), 还是移动源(机动车, 如柴油车、稀燃汽油车、船等尾气)都面临这一问题。NO_x的选择性催化还原(SCR), 这一极具潜力的技术路线得到广泛的关注和研究。

由于大部分排放尾气中都含有碳氢化合物(HCs), 自发现以此作为还原剂可获得相当好的去除 NO_x 的活性^[1,2], 发表了大量相关文献、专利及各类研究成果。研究中选用沸石或金属氧化物作为催化剂载体居多。沸石因其水热稳定性问题, 限制了它的实际应用; 而金属氧化物载体中, 氧化铝因其高活性和高水热稳定性而引起最广泛的研究兴趣^[3]。

本文实验研究的 Ag、Co 和 Cu 3 种金属, 因为它们具有较高的活性而大量出现于众多文献中^[4~8], 但不同实验室的研究数据出入较大。本研究在实验

室条件下综合考察了这 3 种金属在氧化铝载体上的 SCR-NO_x 活性。大量的实验研究表明, 单一组分无法满足苛刻的应用条件及要求, 组合型催化剂^[9,10]的采用势在必行。但此方面的研究数据相对有限, 同一实验室的制备方法多相对单一, 不同研究人员及不同制备方法间数据的借鉴分析比较困难。本研究以机械混合、一步浸渍、分步浸渍等多种方法制备了多种组合型催化剂, 考察了这几种金属间的一些组合效应。

收稿日期: 2003-09-09; 修订日期: 2003-12-19

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2001 AA643030)

作者简介: 崔翔宇(1976~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气污染催化控制。

* 通讯联系人, E-mail: hjm@den@tsinghua.edu.cn

1 实验部分

1.1 催化剂制备

氧化铝载体采用溶胶-凝胶法制得.将异丙醇铝溶于去离子水中,85℃下旋转搅拌1h,加入适量硝酸后在相同温度下再旋转搅拌1h.减压蒸去大部分水分,降至室温形成凝胶,静置老化一夜后在600℃空气气氛中焙烧3h.研磨筛分,取60~100目样品留作后继使用.其BET比表面约为200 m²/g.

依负载量的不同,配取相应浓度的Ag、Co、Cu的硝酸盐水溶液,采用等体积浸渍法负载在上述制得的氧化铝上.在110℃干燥12h后,在600℃空气气氛中焙烧3h,得粉末状催化剂样品.催化剂标记为xM,其中M为活性组分的金属元素符号,x表示以金属元素计的重量百分比负载量.

组合样品的制备分为复合分步浸渍、复合一步浸渍和机械混合等3种.对于单组分和多组分的分步浸渍样品,重复上述步骤.样品标记规则为xM/yN,其中N为先浸渍的金属元素,M为后浸渍的金属元素,x、y分别为其负载量.对于多组分的复合一步浸渍,先将它们的相应浓度的硝酸盐水溶液进行混合,之后浸渍于氧化铝上.标号为xM+yN,意义同上.对于机械混合样品,取2种样品进行均匀机械混合即得,标号为xM-yN.如无特别说明,2个初始样品的重量比为1:1.

1.2 催化剂活性评价

活性评价采用内径8mm的固定床石英微型反应器.催化剂评价样品取0.5g,反应气含0.1%NO,0.1%丙烯(C₃H₆),8%O₂,氦气为载气,总气量为300 mL·min⁻¹,空速约为30 000h⁻¹.活性评价温度范围为600~200℃,间隔50℃,从高温向低温依次降温测量.在每个温度测量点,待排气中各组分浓度稳定后,记录数据.NO、NO₂和NO_x浓度由NO_x分析仪(美国热电公司(Thermo Environmental instruments),42C High Level)测量,四极质谱(德国普发公司(PFEIFFER VACVUM GmbH),Omnistar),气相色谱(日本岛津制作所,GC-17A)用于测量N₂O、CO₂、CO、C₃H₆等其他成分浓度.本文所有实验中,N₂O未有检出,C₃H₆氧化数据未给出.

NO_x去除效率以下述公式计算:

$$\text{NO}_x \text{ 转化率} = \frac{\text{NO}_x \text{ 入口浓度} - \text{NO}_x \text{ 出口浓度}}{\text{NO}_x \text{ 入口浓度}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 单组分催化剂活性

图1列出了1Ag、2Ag、4Ag、1Co、1.6Co、3Co、2.5Cu、5Cu和10Cu 9个样品的SCR-NO_x活性-温度关系.

从图1中可以看出,所有样品的活性曲线均呈典型的“火山”形,且每种金属催化剂的活性曲线非常相像,表现为曲线起伏趋势相似,最佳活性温度相近.这种同种金属间的相似及不同金属间的差异,正反映了金属本身的特性.

至于“火山”形活性曲线的成因,领域内比较认同的是“HC过度消耗”说,即认为在高温富氧条件下,HC被过度氧化所消耗,无法维持SCR-NO_x反应所需HC的量而引起的.本研究中所得的HC转化曲线支持这一推测(数据未给出).

3种金属中,Ag的活性最高,2%负载量在450℃时活性近90%,而高于或低于这个负载量时活性都有所下降.从中可以得出这样的结论,对于浸渍法制备的Ag/Al₂O₃催化剂,2%是其最佳负载量.该结果与大多数相关文献^[11,12]报道相一致.本研究对此系列负载量的样品进行了多次制备和评价,并制备评价了负载量为2.5%、5%、10%系列(数据未列出)的样品,均可以很好的支持这一结论.

从图1中还可以看出,Ag催化剂与其他2种单金属催化剂相比,负载量对Ag催化剂的最佳活性温度影响显著,随负载量的增加,活性曲线向低温区有明显移动.1Ag样品的最佳活性温度约为500℃,2Ag样品很有可能是在450~500℃间,而4Ag样品是在450℃附近.

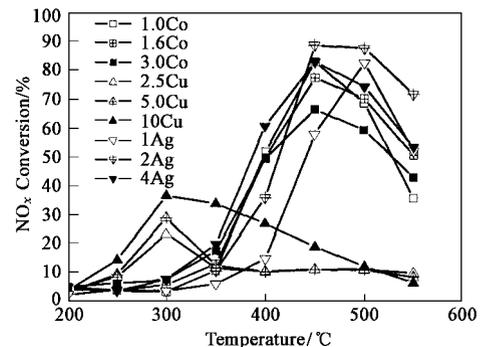


图1 3种单组分催化剂活性与温度的关系

Fig.1 The activities for the SCR of NO_x of three kinds of single component catalysts as a function of temperature

Co 催化剂的活性也较高,1%负载量 450℃时活性达 80%。随着负载量的增加,活性有所降低;虽然负载量提高到 3 倍,但最佳活性温度未有明显变化。

Cu 的情况与 Co 相似,即负载量对最佳活性温度无明显影响,但活性是 3 种单金属中最低的,最高活性点也不到 40%。而它的最佳活性温度也是最低的,只有 300℃。应该指出,不同金属所具有的不同的活性温度区间为利用它们之间的协同效应提供了基础。

催化剂活性与活性组分负载量的这种非线性且存在最值的现象值得深入研究探讨,一般认为分布于催化剂表面的金属物种即为反应的活性位。随着负载量的提高,活性位随之增加,活性也随之提高。但随着负载量的进一步提高,表面金属原子发生聚积,金属在表面的分散度将发生变化,从而金属在表面的状态也会相应发生变化^[13]。而一般具有催化活性或活性较高的金属元素状态是特定的,由此造成此类活性位数目减少,致使总活性降低,这其中也有新加入的金属堵塞、覆盖原有活性位等负面因素。

2.2 Ag 催化剂一步浸渍与分步浸渍的活性比较

如前所述,高负载量因降低了金属在表面的分散度,而使活性下降。为此,有研究人员提出了分步浸渍制备方法,即对于某一定的负载量,分 2 次或多次负载于催化剂载体上。基于此,本研究对比考察了 Ag 催化剂 2 步浸渍与一步浸渍的活性情况,如图 2 所示。

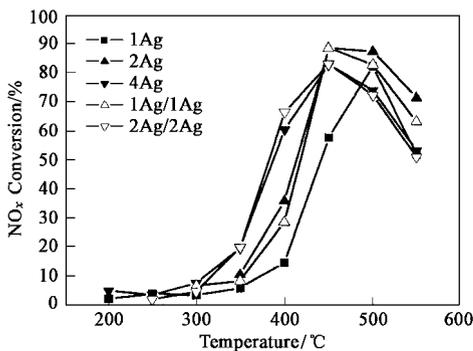


图 2 一步浸渍与分步浸渍 Ag 催化剂的活性

Fig.2 The activities of Ag catalysts prepared by one step and two step impregnation

图 2 中,1Ag/1Ag 样品为分步浸渍,每次负载量均为 1%,总负载量为 2%,2Ag/2Ag 情况同。1Ag、2Ag 和 4Ag 的曲线为一步浸渍法。从图 2 中可

以看出,分步浸渍法制得的样品并未像上面所预料的那样明显好于一部浸渍的样品,而不同负载量(总量)间的活性差异显著。如果排除实验误差的因素,可以说这 2 种不同方法制得的样品的活性曲线近乎相同。故而可以得出这样的结论,在本研究的实验条件和方法下,活性只与总负载量有关,与一步浸渍还是分步浸渍的制备过程关系不大。

2.3 Ag 与 Co 组合催化剂的活性

由于单组分催化剂的活性温度区间一般都过于狭窄,不能满足机动车等尾气所需的较宽温度的要求,多种活性组分的组合势在必行。本节主要讨论了 Ag 和 Co 2 种活性组分的机械混合、复合一步浸渍和复合分步浸渍的几种组合样品的情况,数据列于图 3 中。

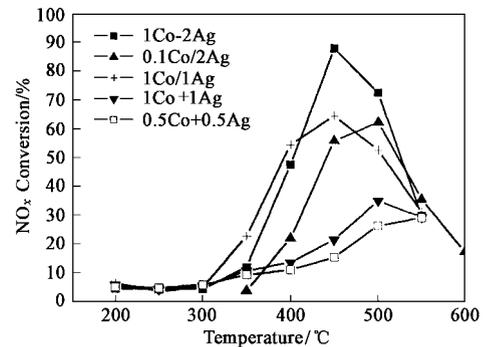


图 3 Co 与 Ag 组合催化剂的活性

Fig.3 The activities of combination catalysts of Co and Ag

首先分别选取 Ag、Co 催化剂中活性最好的样品进行机械混合,即样品 1Co-2Ag,450℃下活性高于 80%。由图还可知,此机械混合样品的活性基本处在 2 种单组分催化剂之间,但并非混合样品的活性是单组分样品的简单加和。将结合下节 Cu 混合样品的数据做进一步的讨论。

0.1Co/2Ag 和 1Co/1Ag 是 2 个复合分步浸渍的样品,均为先浸渍 Ag,再浸渍 Co。从图中可以看出,这 2 个复合型样品的活性均有较大的下降,最高活性约 60%,未表现出协同效应。值得注意的是,这 2 条曲线形状很相似,只是后一个样品的活性温度要高一些,就好像向高温区平移了 50℃。

参照 2.2 节 Ag 的实验,这种活性的下降是因为 2 次浸渍的是不同的活性组分引起的。后浸渍的 Co 元素对先前的 Ag 产生了负面影响,而先浸渍的 Ag 也影响了 Co 的活性的发挥。如果只归因于后负载的组分堵塞了前组分生成的活性位,但无法解释

后负载组分本身的活性也未能发挥出来这一现象,而且与上节 Ag 的分步浸渍实验矛盾.由此推断,Ag、Co 组合催化剂活性降低,并非仅仅是金属的表面物理分布受到影响那么简单,很可能与相互间电荷分布和金属状态受到影响有关.

对于一步浸渍的 1Co+1Ag 和 0.5Co+0.5Ag 这 2 个复合样品,活性下降得更加显著,最高活性只有 30% 左右.1Co+1Ag 与 1Co/1Ag 比较,虽然活性组分及负载量均相同,但前者的活性要低很多.说明负载前在溶液状态下相混合,再同时浸渍相对于分步分别浸渍,2 种金属组分间的相互影响抑制更加显著.

2.4 Ag、Co 和 Cu 机械混合样品的活性

由于复合型催化剂在本研究中未能表现出协同效应.为避免复杂性起见,研究中均采用两两组合探讨机械混合样品的活性情况,结果如图 4 所示.其中 3Co-10Cu(4:1) 为前后 2 种样品按 4:1 的重量比相混合.

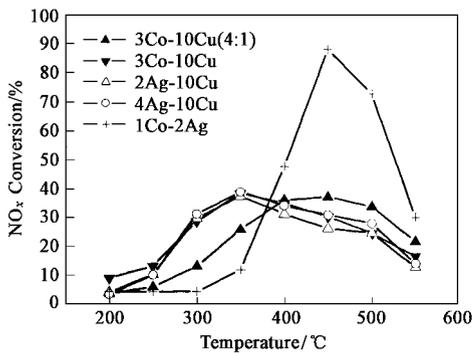


图 4 机械混合样品的活性

Fig.4 The activities of mechanical mixed samples

除 1Co-2Ag 外,其余 4 个均含 10Cu 样品,曲线走势非常接近,特别是以 1:1 比例混合的 3 个样品.从图 4 中可以看出,机械混合样品的活性并不等于 2 个单组分样品活性的简单加和,Co、Ag 组合催化剂只是因为它们各自单组分的最佳活性温度区间恰好相近,曲线走向大体相同,才造成这一假象.虽然单组分催化剂的剂量减少一半时(即空速增加 1 倍),活性并不是成比例的下降一半,但图中的数据可以说明机械混合样品的活性不等于单组分催化剂活性的简单加和.

机械混合样品 2 组分间的接触虽不如复合样品那样紧密,只是颗粒表面的接触,接触面积非常有限,但其实际活性已不是“简单”混合了,而是表现出

“共同”作用的迹象,即反应不是只发生在单一样品表面上,而是 2 种催化剂表面共同参与作用.但在本研究中,这种共同作用不是促进了反应活性,而在很大程度上起到的是抑制作用.

3Co 和 10Cu 2 个不同比例混合的样品中,含 Co 比例高的样品的活性温度明显要高些,这应该是 Co 自身具有的较高的活性温度的反映.可是,虽然单组分 Co 的活性比 Cu 要高许多,但含 Co 比例高的样品(4:1)的最高活性却并不比含 Co 比例低的样品(1:1)高.综合上面的 Ag、Cu 组合数据,结合“火山”形曲线成因的分析,可以推测,在与 Cu 的混合样品中,Ag 和 Co 虽然占一半甚至更高的比例,但它们在高温区的活性却没有表现出来,可解释为 Cu 在高温区所具有的过强的氧化能力,过度消耗了 HC 所致,造成高温区所剩 HC 量不足,Ag、Co 的催化活性无法发挥.

3 结论

(1) 单组分催化剂中,以 Ag 的活性最高,Co 其次,Cu 最低,最佳活性温度则是 Cu 最低,Ag 最高;Ag 的最佳活性温度受负载量影响显著,而 Co 和 Cu 不明显.

(2) 在本研究的实验条件下,对于 Ag 催化剂,相同总负载量的分步浸渍与一步浸渍样品,活性无明显差别.

(3) 机械混合样品的活性不是单组分催化剂活性的简单加和,而表现为 2 种组分共同作用的结果.

(4) 在本研究中,无论是分步浸渍,还是一步浸渍,Ag、Co 复合催化剂均未表现出协同促进效应,组合样品的活性均有不同程度的下降.

参考文献:

- [1] Iwamoto M. Catalyst technology for reduction NO_x[A]. Proc. of Meeting of Catalytic Technology for Removal of NO_x[C]. Tokyo, Japan: 1990. 17 ~ 22.
- [2] Held W, Koenig A, Richter T, et al. SAE Technical Paper Series (Society of Automotive Engineers Paper No. 900496). 1990, 810: 13.
- [3] Hamada H. Selective reduction of NO by hydrocarbons and oxygenated hydrocarbons over metal oxide catalysts [J]. Catalysis Today, 1994, 22: 21 ~ 40.
- [4] Meunier FC, Breen JP, Zuzaniuk V, et al. Mechanistic Aspects of the Selective Reduction of NO By Propene Over Alumina and Silver Alumina Catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1999, 187: 493 ~ 505.
- [5] Furusawa T, Seshan K, Lercher JA, et al. Selective reduction

- of NO to N₂ in the presence of oxygen over supported silver catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **37**: 205 ~ 216 .
- [6] Yan J, Kung MC, Sachtler WM, *et al.* Co/ Al₂O₃ Lean NO_x Reduction Catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 1997, **172**: 178 ~ 186 .
- [7] Maunula T, Ahola J, Hamada H. Reaction Mechanism and Kinetics of NO_x Reduction by Propene on CoOx/ alumina Catalysts in Lean Conditions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, **26**: 173 ~ 192 .
- [8] Centi G, Perathoner S. Review: Nature of active species in copper-based catalysts and their chemistry of transformation of nitrogen oxides [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1995, **132**: 179 ~ 259 .
- [9] Hamada H. Cooperation of Catalytic Species for the Selective Reduction of Nitrogen Monoxide With Hydrocarbons [J]. *Catalysis Surveys from Japan*, 1997, **1**: 53 ~ 60 .
- [10] Richter M, Langpape M, Kolf S, *et al.* Combinatorial preparation and high-throughput catalytic tests of multi-component de-NO_x catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **36**: 261 ~ 277 .
- [11] Shimizu K, Shibata J, Yoshida H, *et al.* Silver alumina catalysts for selective reduction of NO by higher hydrocarbons: structure of active sites and reaction mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, **30**: 151 ~ 162 .
- [12] Meunier FC, Ukropec R, Stapleton C, *et al.* Effect of the silver loading and some other experimental parameters on the selective reduction of NO with C₃H₆ over Al₂O₃ and ZrO₂-based catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, **30**: 163 ~ 172 .
- [13] Bogdanchikova N, Meunier FC, Avalos-Borja M, *et al.* On the nature of the silver phases of Ag/ Al₂O₃ catalysts for reactions involving nitric oxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **36**(4): 287 ~ 297 .

化学工业出版社新书推荐

《环境中有毒有害物质与分析检测》(2004年1月出版,66.00元) 本书介绍了环境中有毒有害物质的种类和来源、体内过程、对生物体的危害、毒理学试验方法等;样品采集、预处理和检测方法;有毒有害气体、易挥发性物质、化学元素、农药及兽药与激素残留、致癌有机化合物、细菌、真菌毒素、病毒、动植物毒素等各种有毒有害物质的理化性质、病原特性、污染来源、毒性作用、对人体的危害和检测方法等。

《环境激素的分析与评价》(2004年4月出版,35.00元) 本书是一本环境激素分析与评价的专著,全面介绍在环境、食品和其他商品中环境激素的暴露评价和环境激素分析,也报道了色谱、色谱/质谱、生物等技术对环境激素分析中的应用。

《环境分析监测理论与技术》(2004年5月出版,45.00元) 本书介绍了环境分析监测概论和定量分析基础知识;滴定分析法及其在环境分析监测中的应用;仪器分析法及其在环境分析监测中的应用;环境要素的监测;环境监测分析实验。

《环境质量评价原理与方法》(2004年5月出版,30.00元) 本书详细介绍了环境质量评价的新理论、新方法及其应用。内容主要包括层次分析、模糊集理论、灰色系统理论、物元可拓集、人工神经网络、投影寻踪技术、遗传算法、蚁群算法、集对分析和粗集理论等的基本概念、基本理论及其用于环境质量评价的基本思想、模型、方法和实例分析。

《环境中的内分泌干扰物》(2004年4月出版,28.00元) 本书从基本概念、种类、来源、暴露、生物富集以及对动物和人类生殖发育、神经系统、免疫系统、致癌作用和生态学等方面论述了环境内分泌干扰物所带来的环境问题,并对环境内分泌干扰物的检测、降解及处理作了阐述。

《自然资源价值论及其应用》(2004年3月出版,35.00元) 本书主要介绍了自然资源价值基本概念、面向可持续发展的自然资源价值观、自然资源价值理论、自然资源价值核算、油藏资源价值核算、天然林资源价值核算——论中国天然林保护可持续发展管理机制、水利工程建设生态影响价值核算、水资源价值核算、水污染价值损失核算与总量控制、排污收费、公路建设使用土地资源价值核算、规划环境影响评价经济分析、自然资源价值管理机制等内容。

《地球环境与健康》(2004年5月出版,38.00元) 本书主要介绍了地球环境概念及其组成部分的相互关系,地球环境对人类健康、生存和发展的密切相关性,以及健康地学的出现;地质环境与健康;大气环境与健康;水环境与健康;土壤环境与健康;地理环境与健康等内容。

《环境卫生纳米应用技术》(2004年5月出版,20.00元) 本书反映了国内外纳米技术在环境卫生学领域应用研究的最新水平,内容包括纳米颗粒在环境卫生检测中的应用、纳米免疫胶体技术检测环境致病微生物、纳米技术在室内空气净化中的应用、纳米技术在污水处理中的应用、纳米技术在饮用水处理中的应用、纳米消毒技术与纳米消毒剂等。

以上图书全国各大书店均有售,如需获取更多图书信息,欢迎登录 www.cip.com.cn 查询,邮购加收10%邮寄费,地址:(100029)北京市朝阳区惠新里3号;收款人:化学工业出版社发行部;邮购电话:010-64918013