

改性贵金属催化剂催化还原脱除 NO

朱景利^{1,2}, 张金昌¹, 马润宇¹, 王艳辉^{1*}

(1. 北京化工大学可控化学反应科学与技术教育部重点实验室, 北京 100029; 2. 辽阳石化公司, 辽阳 111003)

摘要: 含有 NO 的工业废气直接排放会严重污染空气, 须对含有 NO 的工业废气进行净化处理. 采用 NH₃ 为还原剂贵金属铂催化剂进行了低温还原 NO 脱除烟气中氮氧化物性能的研究. 结果表明: 实验室制备的贵金属铂催化剂具有高的低温活性和选择性催化还原脱除 NO 的性能, 但该催化剂易被原料气中少量的硫化物(SO₂)中毒而影响其稳定性; 用稀土元素 La 和 Ce 对贵金属铂催化剂进行改性, 改性后贵金属铂催化剂的稳定性得到了大幅度提高, 出口气体中氮氧化物浓度大幅度降低. 本实验 Pt: La: Ce 最佳摩尔比为 1: 3. 78: 3. 56.

关键词: 催化剂; 催化还原; NO; 改性

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)08-1508-04

Catalytic Removal of NO on Modified Precious Catalyst

ZHU Jing-li^{1,2}, ZHANG Jin-chang¹, MA Run-yu¹, WANG Yan-hui¹

(1. Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Petrochemical Company of Liaoyang, Liaoyang 111003, China)

Abstract: The streams of waste gases containing NO from industries would cause seriously pollution on the environment if they are directly discharged without further purification. The property of removal of NO from the waste gas at lower temperature performed on platinum catalyst by reduction with NH₃ was investigated. Experimental study showed that the precious catalyst, platinum, had good activity at low temperature and high selectivity of catalytic removal of NO from the waste gas by ammonia. However, its performance was affected by the sulfur compound, SO₂, which was present in the waste gas. Results indicated that the performance of platinum supported catalyst could be improved with addition of lanthanides on it. The suitable compositions of the modified catalyst were 1: 3. 78: 3. 56 molar ratio of Pt: La: Ce in the experiment.

Key words: catalyst; catalytic reduction; NO; modification

同样功率条件下, 柴油机和贫气燃烧发动机与汽油机相比具有耗油少的显著特点, 因而向环境排放的 CO₂ 量将明显减少^[1,2]. 其不利因素在于柴油机和喷气燃烧发动机的燃料燃烧过程中氧大量过剩, 因而排放的尾气中含有大量的 O₂, O₂ 的存在对催化剂催化还原脱除尾气中的氮氧化物(主要是 NO 和 NO₂)不利, 同样以燃煤为主的发电厂也存在类似的问题^[3~5]. 普遍认为在催化剂存在的条件下, 以烃类化合物或氨等选择性催化还原(SCR)脱除废气中的 NO_x 是一种有效的、有应用前景的方法^[6~8], 其中以 V-Ti 为基本活性组分催化剂的 NH₃-SCR 技术已经应用于移动和固定污染源, 研究表明在 543~623K 温度范围内, 该类型催化剂具有高的活性和选择性^[9], 然而当温度高于 623K 时, 该类型催化剂的选择性显著下降^[10]. 研究者详细研究 Co, Cu, Ag 和 Pt 等为催化剂活性组分催化还原脱除 NO_x 的过程, 结果表明在一定的反应条件下, 以上述组分为催化剂的活性组分均具有一定的催化活性, 但普遍存在温度范围窄的缺点^[11]. 为满足不同

移动源和固定源采用催化剂催化还原脱除 NO_x 的要求, 通常希望催化剂能在较宽的温度范围内具有高的活性和选择性, 尤其是当温度低于 473K 或高于 873K 时, 催化剂仍具有高的活性和选择性. 一般从工业烟囱排放的烟气温度通常低于 523K, 如果催化剂必须在高于 523K 温度条件下才具有高的活性, 则需重新加热烟气, 将导致操作费用大幅度增加, 因此开发低温条件下具有高活性的催化剂具有实际意义, 希望催化剂同时具有一定的抗硫(主要是 SO₂)中毒性能及抗水蒸汽改变催化剂结构的性能^[12]. 以 NH₃ 为还原剂, 有关低温条件下高活性和高选择性催化剂催化还原脱除氮氧化物的研究报道很少, 而对催化剂抗硫中毒和水蒸汽影响的研究报道更少. 本文通过对制备的系列催化剂的大量实验研究, 筛选出低温条件下具有催化还原脱除烟气中氮氧化物的高活性和选择性的催化剂, 为进一步优

收稿日期: 2005-09-17; 修订日期: 2005-11-07

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2003AA321020)

作者简介: 朱景利(1964~), 男, 博士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为石油化工环境污染控制, E-mail: yczjl@liaohua.cn

* 通讯联系人, E-mail: yhwang@mail.buct.edu.cn

化实验提供了基础.

1 材料与方法

1.1 实验方法

实验在小型固定床反应装置上进行, 整个实验系统由 3 部分组成. ①实验气体的配制, 目的是得到满足实验要求的含有氮氧化物的混合气体; ②反应过程的控制系统, 采用程序升温 and 检测仪器对系统的温度和压力进行控制; ③分析系统, 使用 FGA-405 分析仪对反应器进出口的 NO、O₂、CO 和 CO₂ 的浓度进行在线分析, 混合气体中的 NH₃ 浓度采用 752 紫外分光光度计进行分析; 混合气体中的 N₂O 和 NO₂ 使用 HP6890/5973 质谱分光计进行分析; 硫化物使用 Shimadzu GC 8A 气相色谱仪进行分析.

1.2 催化剂制备

催化剂是采用等体积浸渍法进行制备, 催化剂的载体为 Al₂O₃. 贵金属铂催化剂采用铂氯酸 (H₂PtCl₆) 为催化剂活性组分, 在贵金属铂催化剂改性过程中采用分步浸渍法制备催化剂, 即先在 Al₂O₃ 载体上浸渍活性组分 La 和 Ce, La 和 Ce 是一定浓度的硝酸镧和硝酸铈溶液, 在一定条件下干燥后再浸渍贵金属铂活性组分, 然后在一定条件下干燥、老化处理即得实验所需的催化剂, 制备的系列 La 和 Ce 改性后的贵金属催化剂的基本特征如表 1 所示.

表 1 稀土改性后铂系催化剂比表面积和孔体积

Table 1 BET surface areas and pore volumes of Pt-based catalysts modified using La and Ce

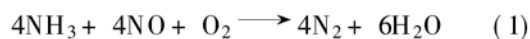
催化剂组成	摩尔比	BET 比表面积 / m ² ·g ⁻¹	孔体积 / cm ³ ·g ⁻¹
Pt-LaCe ¹⁾ (a)	1: 1.24: 1.16	173	0.302
Pt-LaCe (b)	1: 2.50: 2.36	171	0.296
Pt-LaCe (c)	1: 3.78: 3.56	170	0.285
Pt-LaCe (d)	1: 7.56: 7.12	166	0.248

1) Pt-LaCe 为 Pt-LaCeO/ γ -Al₂O₃ 催化剂的简写

2 结果与讨论

2.1 贵金属催化剂的活性

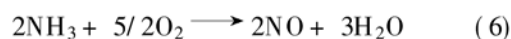
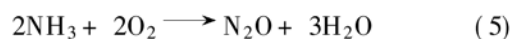
在催化剂存在条件下以 NH₃ 为还原剂催化还原脱除工业废气中的 NO, 可能发生如下 (1)~(2) 反应:



同时 NH₃ 和 NO 可以发生式 (3) 所不希望的化学反应:



在催化剂和 O₂ 存在条件下, 过剩的 NH₃ 还可以发生如下 (4)~(7) 反应:



催化还原反应过程 NO 转化率和选择性定义如下:

$$\text{转化率}(\%) = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (8)$$

$$\text{选择性}(\%) = \frac{[\text{N}_2]_{\text{P}}}{[\text{N}_2]_{\text{T}}} \times 100 \quad (9)$$

$$[\text{N}_2]_{\text{P}} = \frac{1}{2} \{ [\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}} \} + \frac{1}{2} \{ [\text{NH}_3]_{\text{in}} - [\text{NH}_3]_{\text{out}} \} - [\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}} - \frac{1}{2} [\text{NO}_2]_{\text{out}} \quad (10)$$

$$[\text{N}_2]_{\text{T}} = \frac{1}{2} \{ [\text{NO}]_{\text{in}} + [\text{NH}_3]_{\text{in}} \} \quad (11)$$

实验气体的摩尔组成为 (%): 0.08NO + 0.08NH₃ + 0.015CO + 12.0CO₂ + 9.8O₂ + 其余为 N₂ 气, 在气体空速为 5 000h⁻¹ 和 15 000h⁻¹ 的条件下, 考察温度变化对铂催化剂催化还原脱除 NO 的影响, 结果如图 1 所示. 图 1 结果表明, 在同一空速条件下, 温度增加有利于提高催化剂的活性; 对比空速为 5 000h⁻¹ 和 15 000h⁻¹ 实验结果可以看出, 空速增加降低了催化剂活性.

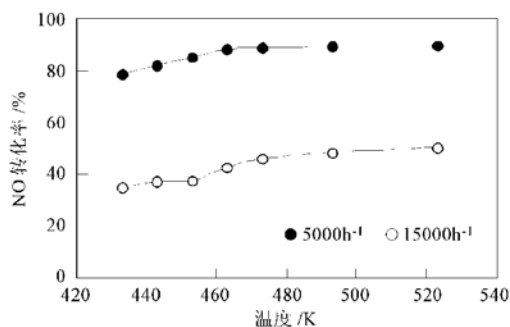


图 1 温度变化对 PtO/ γ -Al₂O₃ 催化剂活性影响

Fig. 1 Effects of reaction temperatures on PtO/ γ -Al₂O₃ catalyst activity

图 2 是在同一条件下反应体系温度变化对 PtO/ γ -Al₂O₃ 催化剂催化还原 NO 的选择性和反应器出口处 N₂O 浓度影响. 由图 2 可以看出, 出口尾气中含有一定浓度的 N₂O 化合物, 如何有效地提高催化剂的活性, 以进一步脱除少量的 N₂O 值得进一步探讨和研究.

2.2 贵金属催化剂抗硫中毒性能

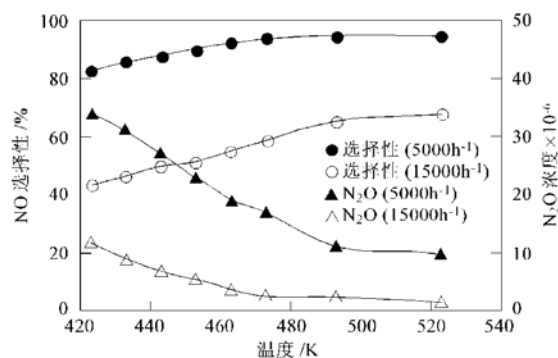


图2 温度变化对 PtO/ γ -Al₂O₃ 催化剂
选择性和出口 N₂O 浓度影响

Fig. 2 Effects of temperatures on PtO/ γ -Al₂O₃ catalyst selectivity of removal of NO and N₂O exit concentration

实验在反应温度为 493K、气体空速为 15 000 h⁻¹ 的条件下进行铂催化剂抗二氧化硫中毒实验研究. 实验使用的气体是 NO、NH₃、SO₂、CO、CO₂、O₂ 和 N₂ 的混合气体, 混合气体的摩尔组成依次为: 0.08%、0.08%、0.005%、0.015%、12.0%、9.8%、78.2%. 铂催化剂在反应体系含一定浓度 SO₂ 混合气中催化还原脱除 NO 的稳定性能实验结果如图 3 所示. 图 3 实验结果表明, 对 NO 选择性而言, 当反应进行约 50 h, 选择性开始明显下降; 但此时催化剂的活性没有明显降低, 当反应进行约 70 h, NO 转化率和选择性均明显降低. 初步研究结果表明导致催化剂活性下降的主要原因是气体中 SO₂ 造成的.

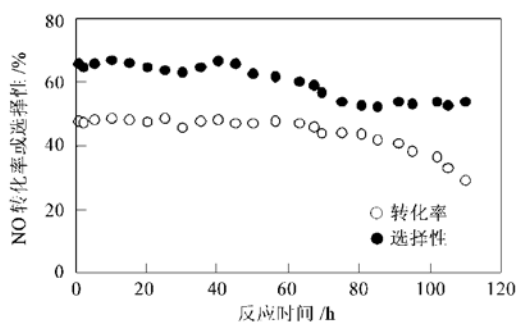


图3 PtO/ γ -Al₂O₃ 催化剂稳定性随时间变化情况

Fig. 3 Experimental tests of PtO/ γ -Al₂O₃ catalyst stability

2.3 稀土改性后贵金属催化剂的性能

上述实验研究表明当反应气体中含有低浓度的二氧化硫时, PtO/ γ -Al₂O₃ 催化剂的稳定性较差, 因此需要对其进行改性. 根据稀土金属元素的性质, 本实验使用稀土元素 La 和 Ce 对制备的贵金属催化剂进行改性, 对改性后的催化剂在 2.2 节相同的实验

条件及气体组成条件下进行活性和选择性评价, 结果如图 4 所示.

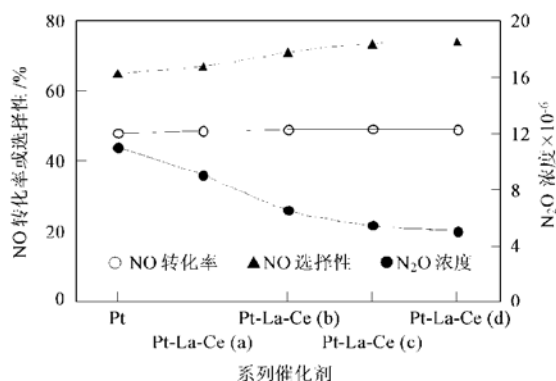


图4 稀土元素 La 和 Ce 对 PtO/ γ -Al₂O₃ 催化剂性能影响

Fig. 4 Effects of La and Ce on the performance of PtO/ γ -Al₂O₃ catalyst

对比图 4 结果与前面的结果, 可知改性后催化剂的活性无明显变化, 改性后催化剂的选择性明显得到了改善, 反应器出口 N₂O 的浓度进一步降低. 说明改性催化剂具有一定的耐 SO₂ 作用. 本实验对 Pt-La、Ce 的摩尔组成进行研究的结果还表明, 当 Pt:La:Ce 摩尔比达到 1:3.78:3.56 时, 再提高组分的摩尔比对催化剂的性能提高不明显.

3 结论

对贵金属 PtO/ γ -Al₂O₃ 催化剂性能研究表明, 该催化剂具有较好的低温脱除 NO 的性能, 但气体中少量的硫化物如 SO₂ 的存在影响催化剂的活性和选择性; 稀土金属元素 La 和 Ce 改性后的 Pt-La-CeO/ γ -Al₂O₃ 催化剂的活性与 PtO/ γ -Al₂O₃ 催化剂的活性基本相同, 催化剂的选择性得到了提高, 使出口尾气中 N₂O 的浓度进一步降低.

参考文献:

- [1] Pisarello M L, Milt V, Peralta M A, *et al.* Simultaneous removal of soot and nitrogen oxides from diesel engine exhausts [J]. Catal. Today, 2002, 75: 465~460.
- [2] Wallin M, Karlsson C J, Skoglundh M, *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over zeolite H-ZSM-5: influence of transient ammonia supply [J]. J. Catal., 2003, 218: 354~364.
- [3] Butler T J, Likens G E, Vermeylen F M, *et al.* The relation between NO_x emissions and precipitation NO₃⁻ in the eastern USA [J]. Atmos. Environ., 2003, 37: 2093~2104.
- [4] Cooper D A. Exhaust emissions from ships at berth [J]. Atmos. Environ., 2003, 37: 3817~3830.

-
- [5] Peña D A, Uphade B S, Smirniotis P G. TiO_2 -supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 : I. Evaluation and characterization of first row transition metals [J]. J. Catal. , 2004, **221**: 421~ 431.
- [6] Despres J, Koebel M, Kröcher O, *et al.* Adsorption and desorption of NO and NO_2 on Cu-ZSM-5. Microporous and Mesoporous [J]. Mat. , 2003, **58**: 175~ 183.
- [7] Luria M, Imhoff R E, Valente R J, *et al.* Ozone yields and production efficiencies in a large power plant plume [J]. Atmos. Environ. , 2003, **37**: 3593~ 3603.
- [8] Stein A F, Lamb D. Empirical evidence for the low-and high- NO_x photochemical regimes of sulfate and nitrate formation [J]. Atmos. Environ. , 2003, **37**: 3615~ 3625.
- [9] Heck R M. Catalytic abatement of nitrogen oxides-stationary applications [J]. Catal. Today. , 1999, **53**: 519~ 523.
- [10] Busca G, Lietti L, Ramis G, *et al.* Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review [J]. Appl. Catal. B Environ. , 1998, **18**: 1~ 36.
- [11] Burch R, Millington P J. Selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons under lean-burn conditions using supported platinum group metal catalysts [J]. Catal. Today, 1995, **26**: 185~ 206.
- [12] Ichiura H, Kitaoka T, Tanaka H. Photocatalytic oxidation of NO_x using composite sheets containing TiO_2 and a metal compound [J]. Chemosphere, 2003, **51**: 855~ 860.
-

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部决定自 2006 年 8 月 1 日起开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址: <http://www.hjkx.ac.cn>)。该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能,欢迎广大作者、读者和审稿专家使用。自 2006 年 8 月 1 日起,我刊所有来稿都将通过网站编辑信息管理系统进行。作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面上给出的提示投稿即可。如果您在使用过程中有问题,请及时与我刊编辑部联系。

邮政地址:北京市海淀区双清路 18 号《环境科学》编辑部

邮 编: 100085

电 话: 010-62941102, 010-62849343

传 真: 010-62849343

E-mail: hjkx@rcees.ac.cn

网 址: www.hjkx.ac.cn

《环境科学》编辑部

2006 年 7 月 7 日