

SO₂ 对 Ag/ Al₂ O₃ 催化剂上 CH₃ OH 还原 NO 性能的影响

朱天乐, 郝吉明, 傅立新, 崔翔宇, 王延吉 (清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 用溶胶-凝胶混合法制备了 Ag 负载量为 5% 的 Ag/ Al₂ O₃ 催化剂. 研究了富氧条件下, SO₂ 对 CH₃ OH 在催化剂上还原 NO 性能的影响. 结果表明, 反应气不含 SO₂ 和 H₂ O 时, NO 还原活性温度较低, 有显著量 N₂ O 生成, 这被归因为反应过程中, 部分氧化态 Ag 被还原为金属 Ag. 添加 SO₂ 或同时添加 SO₂ 和 H₂ O 使催化剂活性显著增加, N₂ O 形成受到抑制, 而且活性峰值温度提高. XPS 分析表明 SO₂ 作用后的催化剂表面形成了硫酸盐化合物.

关键词: NO; 催化还原; Ag/ Al₂ O₃; 甲醇; SO₂

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)04-05-0013

Effects of SO₂ on NO Reduction with Methanol over Ag/ Al₂ O₃ Catalyst

Zhu Tianle, Hao Jiming, Fu Lixin, Cui Xiangyu, Wang Yanji (Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Ag/ Al₂ O₃ catalyst with 5% Ag loading was prepared by the single step sol-gel mixture method and the effects of adding SO₂ to reaction feed on NO reduction by CH₃ OH over the catalyst was investigated in the presence of oxygen. The results showed that in the absence of SO₂ and H₂ O the catalyst displayed lower activity temperature and higher N₂ O selectivity, which was attributed to the partial reduction of oxidized Ag into metallic Ag under reaction conditions. Selective catalytic reduction activity was not decreased but significantly increased, N₂ O formation was suppressed and most effective NO reduction temperature shifted to higher temperature by pre-sulfated Ag/ Al₂ O₃ or addition of SO₂ to reaction mixture. XPS analysis showed that the sulfate-like species were formed by the effect of SO₂.

Keywords: nitric oxide; catalytic reduction; silver/alumina; methanol; SO₂

作为最具实际应用前景的稀燃型汽车尾气净化技术, 碳氢化合物选择性催化还原 NO 是最近 10 多年来环境催化领域的研究热点. 到目前为止, 研究过的催化剂可分为金属离子交换的沸石、负载型过渡金属氧化物和负载型贵金属 3 大类. 在众多负载型过渡金属氧化物催化剂中, Al₂ O₃ 为载体的催化剂研究最深入. Miyadera 等^[1, 2]最先报道了 C₃ H₆ 和 C₂ H₅ OH、CH₃ COCH₃ 等碳氢化合物在 Ag/ Al₂ O₃ 催化剂上还原 NO 的活性. 随后, 许多研究者对 Ag/ Al₂ O₃ 催化剂的 NO 还原性能及反应机理作了进一步研究^[3-15]. 现有研究表明, 当还原剂为 CH₃ OH 时, Ag/ Al₂ O₃ 催化剂具有较高的 NO 还原活性. 但是, 添加 H₂ O 会导致活性急剧降低^[2]. 关于 SO₂ 的影响, 研究报道还很鲜见, 最近笔者发现 SO₂ 对 Ag/ Al₂ O₃ 催化剂上 CH₃ OH

还原 NO 具有显著促进效应^[12]. 基于这一发现, 进一步考察了 SO₂ 对 N₂ O 形成的影响, 并借助 TPR 和 XPS 等手段对催化剂表面化学形态进行了表征分析, 本文报道了在此方面的研究结果.

1 试验

1.1 催化剂制备

本研究中用到的 Ag/ Al₂ O₃ 催化剂采用溶胶-凝胶混合法制备^[16]. 首先, 在搅拌条件下, 用 85 °C 水水解异丙醇铝 (H₂ O/ AIP = 100, 摩尔比), 再滴加 HNO₃ 胶溶至形成一水软铝石透明溶胶 (HNO₃/ AIP = 0.2, 摩尔比). 然后, 滴加

基金项目: 清华大学环境科学与工程研究院基础研究基金项目

作者简介: 朱天乐 (1963 ~), 男, 博士, 副教授, 主要从事大气污染控制理论与技术的研究.

收稿日期: 2001-08-27; 修订日期: 2001-12-17

AgNO₃ 水溶液, 强烈搅拌混合均匀后, 移至 95 °C ~ 100 °C 下回流 12h, 再在室温下老化形成透明凝胶. 最后, 经 110 °C 干燥 24h, 600 °C 焙烧 12h, 即得所需催化剂, 用 Ag/Al₂O₃ 表示. 其中, Ag 与 Al₂O₃ 的重量比为 5:100, 此为 Ag 的最佳负载量^[9], 其 BET 比表面为 167 m²/g.

1.2 催化剂活性考察

催化剂活性考察在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 mm ~ 0.280 mm 的颗粒状催化剂. 反应气的基本组成为 0.11 % NO, 0.25 % CH₃OH, 5 % O₂, 其余为高纯 N₂, 总气量 350 mL/min. 考察 SO₂ 和 H₂O 的影响时, 再添加 0.008 % SO₂ 或 10 % H₂O, 并通过调整 N₂ 流量, 维持总气量不变. 考察温度范围为 150 °C ~ 550 °C. CH₃OH 和 H₂O 通过控温鼓泡塔由 N₂ 带入系统. 为防止 H₂O 蒸汽在管路凝结和影响气体成分检测仪器正常工作, 进行加 H₂O 实验时, 反应器之前管路设有加热保温设施, 以保持气体温度高于饱和蒸汽分压对应的温度. 反应器与分析仪器之间管路上设有冷凝器, 以脱去气体中所含水份.

NO 和 NO_x 浓度的定量分析在化学发光 NO/NO_x 分析仪 (Thermo Electron Model 44) 上实现. HC 浓度用汽车尾气分析仪 (Horiba MEXA 5554J) 测定, 测得的 HC 浓度为排气中所有碳氢化物浓度之和. N₂O 浓度用微处理器控制的不分光红外气体分析仪 (Anarad Model AR-5000) 测定. 鉴于催化反应过程中, 有少量 NO 会转化为 NO₂, 本研究中催化剂活性用 NO_x 转化率表示, 且 NO_x 转化率 = (入口 NO_x 浓度 - 出口 NO_x 浓度) / 入口 NO_x 浓度 × 100 %.

1.3 催化剂表征

催化剂 BET 比表面在 -196 °C 下, 采用标准 N₂ 吸附法测定, 在 QUANTASORB[®] (Quantachrome Corporation) 吸附分析仪上实现.

用 X 射线光电子能谱 (XPS) 技术测定催化剂表面组元的化学状态, 在美国产 PHI-5300/ESCA 型 X 射线光电子能谱仪上实现. 采用位

置灵敏度检测器 (PSD), 选用 Al/Mg 双阳极靶, 溅射速率约为 4 nm/min, 能量为 3.0 kV, 发射电流为 25 mA.

程序升温还原 (TPR) 研究在石英管反应器中进行, 反应器出口与热导检测器相联. 催化剂用量 100 mg, 粒度 0.154 mm ~ 0.280 mm, 置于内径为 3 mm 的微型反应器中. 先用高纯 He 预处理样品, 然后, 通入 H₂ 和 He 组成的混合气 (H₂/(H₂ + He) = 5 %), 以 10 °C/min 的速率升温进行 TPR 考察, 气体总流量皆为 30 mL/min.

2 实验结果

2.1 添加 SO₂ 和 H₂O 对催化剂活性的影响

首先考察了分别添加 0.008 % SO₂, 10 % H₂O, 以及同时添加 0.008 % SO₂ 和 10 % H₂O 对 CH₃OH 在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上还原 NO 活性的影响, 结果如图 1(a) 和 1(b) 所示.

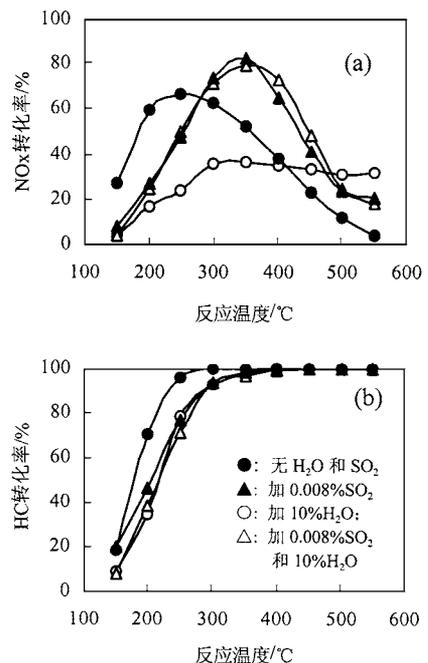


图 1 添加 SO₂ 和 H₂O 对 Ag/Al₂O₃ 催化剂上 NO_x 转化率 (a) 和 HC 转化率 (b) 的影响

Fig. 1 Effect of SO₂ and H₂O on the NO_x conversion (a) and HC conversion (b) over Ag/Al₂O₃

图 1(a) 表明, 添加 H₂O 导致 NO_x 转化率大幅度降低, 这与 Miyadera 的研究结果相同^[2]. 然而, 添加 SO₂ 后, NO_x 转化率不但不降

低,反而显著提高.将 SO_2 和 H_2O 同时添加到反应气与仅仅添加 SO_2 的情况类似.图 1(a) 还表明,添加 SO_2 或同时添加 H_2O 和 SO_2 使峰值温度(最大 NO_x 转化率对应的温度,下同)从 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 提高到 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 左右.对应各反应条件下的最大 NO_x 转化率及其对应温度如表 1 所示.

表 1 不同反应气条件下,最大 NO_x 转化率及峰值温度

Table 1 Maximum NO_x conversions and peak temperatures under the different reaction feed gases

反应气组成	最大 NO_x 转化率/ %	峰值温度/ $^\circ\text{C}$
无 SO_2 和 H_2O	66	250
有 H_2O	36	350
有 SO_2	83	350
有 SO_2 和 H_2O	80	350

图 1(b) 表明,添加 SO_2 或 H_2O 导致 HC 转化曲线向高温方向移动,这表明此情况下的 CH_3OH 氧化受到抑制.

本研究中,还考察了被 SO_2 作用后的催化剂的活性.结果表明,催化剂若被含有 SO_2 的反应气或硫酸盐化气体 ($0.05\% \text{SO}_2 + 5\% \text{O}_2$) 作用,则添加 SO_2 对催化剂活性几乎没有影响,所得最大 NO_x 转化率与催化剂不预先被 SO_2 作用,但反应气含有 SO_2 的情况基本相同(图中未示出).这表明 SO_2 对 CH_3OH 在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上还原 NO 活性的影响是不可逆的.

2.2 添加 SO_2 对 N_2O 生成量的影响

SO_2 对 CH_3OH 还原 NO 过程中,催化剂上 N_2O 生成量的影响如图 2 所示.可以看出,当反应气不含 SO_2 时,约有 50% 的 NO 转化为 N_2O ,这与负载型贵金属 Pt、Rh 和 Pd 催化剂表现出的特性相同^[17].添加 SO_2 到反应气显著抑制了 N_2O 的生成,只有不到 10% 的 NO 转化为 N_2O .

2.3 反应前后催化剂的 XPS 分析

图 3 给出了反应前后 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 S_{2p} 的 XPS 谱图.可以看出,预先硫酸盐化和经过含 SO_2 的反应气作用后, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂所含硫皆以硫酸盐形式存在.这意味着在 SO_2 作

用下, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面形成了硫酸盐.Meunier^[13] 借助原位 DRIFTS 技术也检测到在 C_3H_6 还原 NO 过程中,若反应气含有 SO_2 ,则 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面也有硫酸盐产生.

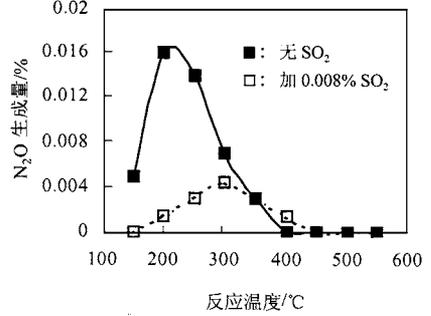


图 2 添加 SO_2 对 N_2O 形成的影响

Fig. 2 Effect of SO_2 on N_2O formation

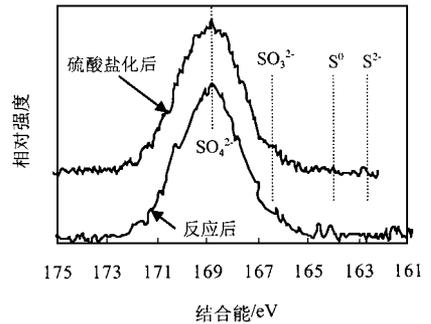


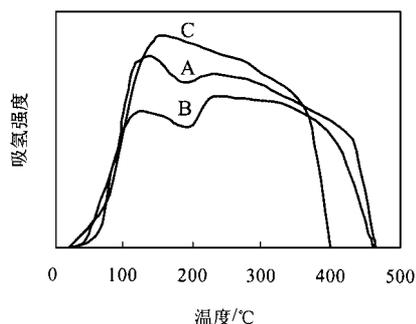
图 3 硫酸盐化和含 SO_2 的反应气反应后 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 S_{2p} 的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of S(2p) region of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ after pre-sulfated and reaction in feed gas containing SO_2

2.4 反应前后催化剂的 TPR 分析

分别考察新鲜催化剂、不含 SO_2 和含 SO_2 的反应气作用后的催化剂的 TPR 特性,结果如图 4 所示.新鲜催化剂有 2 个吸氢峰,分别出现于 $145\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $230\text{ }^\circ\text{C}$,吸氢量为 6.22 mL/g (催化剂).经过 $200\text{ }^\circ\text{C}$,不含 SO_2 的反应气作用 24 h 后,吸氢峰仍为 2 个,而且出峰位置与新鲜催化剂相同.不过,此情况下的低温吸氢峰很弱,高温吸氢峰也有所减弱.相应地,吸氢量降为 4.75 mL/g (催化剂).经过 $350\text{ }^\circ\text{C}$,24h 含有 SO_2 的反应气作用后,吸氢量与新鲜催化剂基本相同,为 6.15 mL/g (催化剂).但是,与前两者不

同,只有 1 个吸氢峰,出现于 160 °C 左右.



A. 新鲜催化剂 B. 200 °C 下,不含 SO₂ 的反应气中反应 24h C. 350 °C 下,含 SO₂ 反应气中反应 24h

图 4 反应前后 Ag/Al₂O₃ 催化剂的 TPR 谱图

Fig. 4 TPR Profiles of Ag/Al₂O₃ before and after reaction in the presence and absence of SO₂

3 讨论

对 C₃H₆ 在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上还原 NO 的研究表明,Ag 负载量低时 (< 2%),Ag 以氧化形态存在.低 Ag 负载量的 Ag/Al₂O₃ 催化剂表现出高的 N₂ 选择性,而且活性温度较高,其反应过程可能涉及有机氮中间产物的形成.Ag 负载量高时 (> 6%),反应条件下 Ag 主要以金属 Ag 形态存在.具有高 Ag 负载量的 Ag/Al₂O₃ 催化剂表现出高的 N₂O 选择性,而且活性温度较低,其反应可能按 NO 分解机理进行^[4,5,11,15,18].此外,随着 Ag 负载量提高,C₃H₆ 完全氧化能力提高.于是,可用于还原 NO 的 C₃H₆ 量降低,最终导致 NO 转化率下降.

对于溶胶-凝胶混合法制备的 Ag/Al₂O₃ 催化剂,当 Ag 负载量为 5% 时,由于 Ag 与载体 Al₂O₃ 的相互作用,新鲜催化剂的 Ag 呈氧化态.本研究表明,在 CH₃OH 还原 NO 过程中,具有 5% Ag 负载量的 Ag/Al₂O₃ 催化剂的活性、活性温度和选择性与反应气是否含有 SO₂ 密切相关.当反应气不含 SO₂ 时,表现出低的活性温度、高的 CH₃OH 氧化性(图 1)和高的 N₂O 选择性(图 2).这与 C₃H₆ 还原 NO 过程中,高 Ag 负载量催化剂表现出的行为相同.而反应气含有 SO₂ 时,结果正好与 C₃H₆ 还原 NO 过程中,低

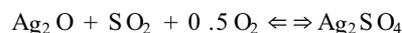
Ag 负载量催化剂相同.由此,推测由于反应气组成不同,具有相同 Ag 负载量的 Ag/Al₂O₃ 催化剂在反应过程中可能表现出不同的化学形态.

本研究通过程序升温还原手段检测到,经过不含 SO₂ 的反应气作用的 Ag/Al₂O₃ 催化剂的吸氢量明显降低,而且低温吸氢峰降低比高温吸氢峰更显著(图 4).其活性温度和选择性与 Pt 和高 Ag 负载量 Ag/Al₂O₃ 催化剂类似.再考虑到 CH₃OH 在 Ag 催化剂表面会转化为甲醛和还原能力更强的 H₂^[19].因而,推测反应条件下,部分氧化态 Ag 可能被还原.而且此效应优先发生在较低温度下还原即可实现的氧化态 Ag 部位.

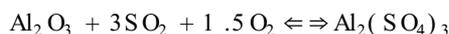
从热力学角度分析,在 150 °C ~ 550 °C 范围内,用 0.008% SO₂ + 5% O₂ 处理 Ag/Al₂O₃ 催化剂,稳定产物形态是 Ag₂SO₄ 和 Al₂(SO₄)₃:



$$\Delta G = (-227 \sim -34) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{metal}}$$



$$\Delta G = (-223 \sim -55) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{metal}}$$



$$\Delta G = (-390 \sim 57) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{metal}}$$

本研究通过 XPS 分析表明,预先用 0.05% SO₂ + 5% O₂ 处理或经过含 SO₂ 的反应气作用后,催化剂表面的硫均以硫酸盐形式存在(图 3).再考虑到 SO₂ 作用的不可逆性研究结果,可以推测,正是表面硫酸盐的形成,抑制了 CH₃OH 氧化(图 1(b)) 和 N₂O 形成(图 2).

一般认为,在碳氢化合物选择性催化还原 NO 的过程中,SO₂ 是一种毒物,通过抑制活性中间产物的形成,或与 NO 竞争吸附反应活性位,导致催化剂还原 NO 的活性降低^[20].然而,本研究表明,添加 SO₂ 不但不降低活性,反而使 Ag/Al₂O₃ 催化剂上 CH₃OH 还原 NO 的活性显著提高,其原因可能与 SO₂ 的作用有利于 CH₃OH 部分氧化为活性中间产物,抑制其完全氧化有关.但是,具体中间过程还有待进一步表征分析.

4 结 论

当反应气不含 SO_2 和 H_2O 时,在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上, CH_3OH 还原 NO 的活性温度较低, 而且有显著量的 N_2O 生成. 其原因可能是反应条件下, 部分氧化态 Ag 还原为金属 Ag .

添加 H_2O 到反应气会导致 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性大大降低. 然而, 添加 SO_2 或同时添加 SO_2 和 H_2O 使催化剂上 NO 的还原活性显著提高, N_2O 生成受到抑制, 活性峰值温度从 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 提高到 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 其原因与催化剂表面生成了硫酸盐有关, 但具体中间过程还需进一步研究.

参考文献:

- Miyadera T, Yoshida K. Alumina-supported catalysts for the selective reduction of nitric oxide by propene. *Chem. Lett.*, 1993, (9): 1483 ~ 1486.
- Miyadera T. Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen-containing organic compounds. *Appl. Catal. B*, 1993, 2 (2, 3): 199 ~ 205.
- Ukisu Y, Miyadera T. Infrared study of catalytic reduction of lean NO_x with alcohols over alumina-supported silver catalyst. *Catal. Lett.*, 1996, 39(3, 4): 265 ~ 267.
- Hoost T E, Kudla R J, Collins K M et al. Characterization of $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts and their lean NO_x properties. *Appl. Catal. B*, 1997, 13 (1): 59 ~ 67.
- Bethke K A, Kung H H. Supported Ag catalysts for the lean reduction of NO with C_3H_6 . *J. Catal.*, 1997, 172 (1): 93 ~ 102.
- Maunula T, Kintaichi Y, Inaha M et al. Enhanced activity of In and Ga -supported sol-gel alumina catalysts for NO reduction by hydrocarbons in lean condition. *Appl. Catal. B*, 1998, 15 (3, 4): 291 ~ 304.
- Sumiya S, Saito M, He H et al. Reduction of lean NO_x by ethanol over $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in the presence of H_2O and SO_2 . *Catal. Lett.*, 1998, 50 (1, 2): 87 ~ 91.
- Jen H W. Study of nitric oxide reduction over silver/alumina catalysts under lean conditions: Effects of reaction conditions and supports. *Catal. Today*, 1998, 42 (1, 2): 37 ~ 44.
- Takagi K, Kobayashi T, Ohkita H et al. Selective reduction of NO on $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts prepared from boehmite needles. *Catal. Today*, 1998, 45 (1 ~ 4): 123 ~ 127.
- Seuer E, Cavataio J, Gulari E et al. Nitric oxide reduction by propene over silver/alumina and silver-gold/alumina catalysts: effect of preparation methods. *Appl. Catal. A*, 1999, 183 (1): 121 ~ 134.
- Meunier F C, Breen J P, Zuzaniuk V et al. Mechanistic aspects of the selective reduction of NO by propene over alumina and silver-alumina catalysts. *J. Catal.*, 1999, 187 (2): 493 ~ 505.
- Zhu T L, Hao J M, Li W B. Enhancing effect of SO_2 on selective catalytic reduction of NO by methanol over $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Chem. Lett.*, 2000, 37 (1): 478 ~ 479.
- Meunier F C, Ross J J H. Effect of ex-situ treatment with SO_2 on the activity of a low loading silver-alumina catalysts for the reduction of NO and NO_2 by propene. *Appl. Catal. B*, 2000, 24 (1): 23 ~ 32.
- 朱天乐, 郝吉明, 周中平, 李继. 掺杂 La 或 Si 对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂热稳定性和脱 NO 活性的影响. *环境科学*, 2000, 21 (6): 23 ~ 27.
- Meunier F C, Ukropc R, Stapleton C et al. Effect of the silver loading and some other experimental parameters on the selective reduction of NO with C_3H_6 over Al_2O_3 and ZrO_2 -based catalysts. *Appl. Catal. B*, 2001, 30 (1, 2): 163 ~ 172.
- Lin Y S, Chang C H, Gopalan R. Improvement of thermal stability of porous nanostructured ceramic membranes. *Industry Eng. Cera. Res.*, 1994, 33 (4): 860 ~ 870.
- Bamwenda G R, Ogata A, Obuchi A et al. Selective reduction of nitric oxide with propene over platinum. *Appl. Catal. B*, 1995, 6 (4): 311 ~ 323.
- Burch R, Fornasiero P, Watling T C. Kinetics and mechanism of the reduction of NO by n -octane over $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ under lean-burn conditions. *J. Catal.*, 1998, 176 (1): 204 ~ 214.
- [日] 尾崎萃, 田丸谦三, 田部浩三, 西村重夫主编. 《催化剂手册》翻译组. 《催化剂手册-按元素分类》. 北京: 化学工业出版社, 1982. 80 ~ 106.
- Burch R, Halpin E, Sullivan J A. A comparison of the selective catalytic reduction of NO_x over Al_2O_3 and sulphated Al_2O_3 using CH_3OH and C_3H_8 as reductants. *Appl. Catal. B*, 1998, 17 (2): 115 ~ 129.