

汽车尾气净化催化剂 Ag/ SAPO-34 选择性催化还原 NO

张平^{1,2}, 王乐夫¹, 李雪辉¹ (1. 广州大学环境科学系, 广州 510400; 2. 华南理工大学化工系, 广州 510640, E-mail: zip713@163.com)

摘要: 评价了 Ag/SAPO-34 分子筛催化剂选择性还原 NO 的活性, 并运用漫反射红外光谱原位研究 NO 在 Ag/SAPO-34 催化剂上的选择性催化还原机理. 结果表明 Ag/SAPO-34 有良好的低温活性, 在氧气浓度为 3.6% 和温度为 573 K ~ 673 K 时 NO 还原成 N₂ 的转化率达 70%; 催化剂活性随 C₃H₆ 浓度的增加而升高, 随空速的增加而稍有下降. 基于漫反射红外光谱, 认为反应机理为: NO、丙烯和氧反应, 在 Ag/SAPO-34 催化剂上生成吸附的有机-氮氧化物, 再由这些吸附物种分解成 N₂, 催化还原的关键是形成有机-氮氧化物中间体. 氧的作用是充分促进丙烯活化以及增加 NO_x 吸附态含量, 并且氧的存在是有效产生一系列中间物不可缺少的条件.

关键词: 贫燃条件; 汽车尾气; Ag/SAPO-34; 原位漫反射红外光谱; 选择性催化还原; NO

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)06-04-0022

Study on the SCR of NO over Automobile Exhaust Catalyst Ag/ SAPO-34

Zhang Ping^{1,2}, Wang Lefu¹, Li Xuehui¹ (1. Department of Environmental Science, Guangzhou University, Guangzhou 510400, China; 2. Department of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China E-mail: zip713@163.com)

Abstract: The activity of Ag/SAPO-34 molecular sieve catalyst was investigated, and the selective catalytic reduction (SCR) of NO was studied by in-situ diffuse reflectance FTIR spectroscopy (DRIFTS). The results show that the prepared catalyst had high activity at low temperature and the conversion of NO reduction to N₂ was about 70% at 3.6% O₂ and 573 K ~ 673 K of temperature. The catalysis activity rised with the concentration of C₃H₆ but light decrease with GHSV. Based on in-situ DRIFTS, a reaction mechanism was proposed that NO, propene and oxygen react to form organo-nitro and organo-nitro adsorbed species as key intermediates, then these intermediates were decompose to nitrogen. NO and propene were easily activated in oxygen. Furthermore, the presence of oxygen is necessary to form a series of intermediates.

Keywords: lean burn condition; automobile exhaust; Ag/SAPO-34; in situ DRIFTS; SCR reaction; NO

汽车贫燃燃烧方式具有提高燃料利用率, 降低尾气中 CO、CO₂ 及碳氢化合物的排放量等优点. 可以肯定, 随着污染物排放标准和节能要求的日益提高, 贫燃型发动机市场竞争优势将愈来愈明显. 但是另一方面贫燃燃烧又导致过高的氮氧化物排放.

去除 NO 的方法有 2 种, 即 NO 的直接分解和 NO 的选择性催化还原 (Selective Catalytic Reduction, SCR). 前者因存在严重的氧抑制等问题, 实际应用非常困难^[1], 而直接利用贫燃条件下产生的少量碳氢化合物选择性催化还原 NO 不失为一种理想的方法^[2,3]. 已有多种催化

剂用于 SCR 过程^[4-6]. 研究较多的 Cu-ZSM-5 系列分子筛催化剂虽然活性和选择性都较高, 但在高湿热状态下容易因分子筛晶体骨架结构破坏导致失活而难以工业化^[7,8]. 本文以湿热稳定性好的磷酸硅铝分子筛 SAPO-34 作为载体, 研制了高活性、高选择性的 Ag 离子交换的 Ag/SAPO-34 分子筛催化剂, 用于汽车尾气中氮氧

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20076017); 广东省自然科学基金资助项目 (980512, 000428); 广东省环保局科技研究开发项目.

作者简介: 张平 (1971 ~), 男, 讲师, 博士, 从事原位光谱分析及环保催化研究. 现在广州大学桂花岗校区环境科学系 (510400)

收稿日期: 2001-11-06; 修订日期: 2002-01-06

化物的脱除,评价了催化剂活性,并采用原位漫反射红外光谱(In situ DRIFTS)对其反应机理进行研究。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用离子交换法,将 SAPO-34 分子筛样品用一定浓度的 AgNO_3 溶液在一定的温度下离子交换后,过滤,用蒸馏水洗涤,再于 383 K 干燥;重复上述步骤,进行二次交换;将交换并干燥后的样品置于 773 K 焙烧 4 h,制得 3.4% $\text{Ag}/\text{SAPO-34}$ 。

1.2 催化剂活性评价

各原料气以质量流量计控制进入混合室,模拟贫燃条件下汽车尾气组成 $\text{NO}:0.44\%$, $\text{C}_3\text{H}_6:0.18\%$, $\text{O}_2:3.6\%$,其余为 He ;混合气经预热后,到反应炉与 $\text{Ag}/\text{SAPO-34}$ 作用。采用 HP4890 气相色谱仪和佛山分析仪器厂五组份汽车尾气检测仪在线检测混合气各组份的含量。色谱填充柱为 13X 分子筛和 Porapak Q。

1.3 原位漫反射红外光谱实验

经 773 K 焙烧的 $\text{Ag}/\text{SAPO-34}$ 试样装入漫反射池,适当压紧刮平后置于红外光谱仪光路中,再用 He 气在 773 K 下吹扫 1 h,降至所需实验温度摄取单通道光谱为背景,然后通入配制好的混合气体,每隔 5 min 摄谱一次(分辨率 4cm^{-1} ,扫描 150 次)。红外光谱仪为德国 Bruker 公司 Equinox 55 型;漫反射附件为美国 SpectraTech 公司生产,漫反射池可加温、加压和抽真空,型号为 P/N0030-102,采用 ZnSe 窗片;温控器为美国 SpectraTech 公司 0019-022 型,控温精度为 1°C 。 $\text{NO}:2\%$ in He , $\text{C}_3\text{H}_6:2\%$ in He , $\text{He}:99.99\%$,均由佛山分析仪器厂提供。

2 结果与讨论

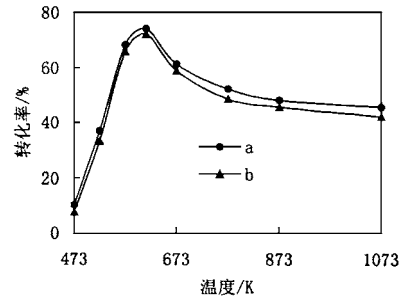
2.1 催化剂活性评价

就反应温度、水热环境、空速、氧气和 C_3H_6 浓度等对 $\text{Ag}/\text{SAPO-34}$ 催化剂的催化活性进行评价。

目前实际应用的汽车尾气净化催化剂一般低温活性较差。汽车在冷启动时,温度较低,催化剂不能充分发挥效应,导致 NO 排放量较高。

因此,一种好的汽车排气净化催化剂应具有较低的起燃温度并能迅速达到高活性,在较宽的温度范围内都能保持较高净化率。在空速: 20000h^{-1} 条件下,考察了温度对 $\text{Ag}/\text{SAPO-34}$ 催化剂活性的影响,结果如图 1 曲线 a 所示, $\text{Ag}/\text{SAPO-34}$ 上 NO 转化为 N_2 的转化率在 573 K 达到 68.2%,613 K 最大,为 74.1%。当反应温度超过 623 K,催化剂的活性有所下降,但在 1073 K 时仍有 45.6% 的转化率。测得同样条件下 $\text{Ag}/\text{ZSM-5}$ 和 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上 NO 转化为 N_2 的转化率在 773 K 时才达最大,分别为 68.8% 和 58.1%。这表明 $\text{Ag}/\text{SAPO-34}$ 显示较好的低温活性,催化性能在较宽的温度范围都是稳定的。

贫燃条件下汽车尾气中含有大量水蒸气,为了更接近汽车尾气在贫燃条件下的真实情况,在反应体系中添加 9% 的水蒸气,对 NO 转化活性进行考察。结果可以看出(见图 1 曲线 b), $\text{Ag}/\text{SAPO-34}$ 的催化活性(NO 转化为 N_2 的转化率)虽然有所下降,但不大,平均不超过 7%,这说明 $\text{Ag}/\text{SAPO-34}$ 有较好的湿热稳定性。



a. $\text{Ag}/\text{SAPO-34}$ b. $\text{Ag}/\text{SAPO-34}$ (in 9% water vapor)

图 1 反应温度对 NO 转化为 N_2 的影响

Fig. 1 The effect of Reaction temperature on change from NO to N_2

汽车行驶过程中工况波动很大,排气量变化大,要求催化剂能在宽的空速范围内有效发挥作用。在 623 K 测试空速对 $\text{Ag}/\text{SAPO-34}$ 催化剂活性的影响,发现空速从 10000h^{-1} 增加到 50000h^{-1} , $\text{Ag}/\text{SAPO-34}$ 催化剂上 NO 转化为 N_2 的转化率从 74.1% 降到 66.8%, C_3H_6 的转

化率从 82.0% 降到 75.9%，幅度不大，表明所研制的催化剂有较宽的空速适用范围。

贫燃条件下氧气过量，氧的浓度直接影响到催化剂上 NO 还原为 N_2 的活性。在温度为 613 K，空速为 $20000 h^{-1}$ ，NO: 0.44%， C_3H_6 : 0.18% 条件下考察了氧浓度对 Ag/SAPO-34 活性的影响。结果表明（见图 2 曲线 a），氧浓度为 3.6% 时，Ag/SAPO-34 的活性最高。而 C_3H_6 的转化活性随氧浓度的增加而升高（见图 2 曲线 b）。亦考察了 C_3H_6 浓度变化对 Ag/SAPO-34 催化剂活性的影响，发现当 C_3H_6 浓度从 0.09% 增加到 0.45% 时，NO 转化为 N_2 的转化率从 54.3% 增大至 72.7%，显示出先快后慢的趋势。总体来说还原剂 C_3H_6 浓度的增加，有利于提高 NO 还原成 N_2 的反应活性。

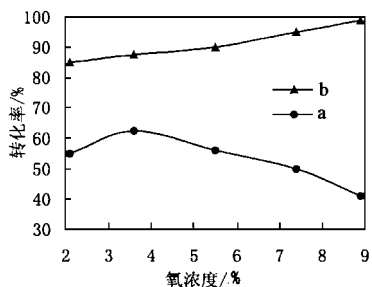


图 2 氧浓度对 NO 转化为 N_2 的影响

Fig. 2 The effect of concentration of O_2 on Change from NO to N_2

2.2 反应机理的原位漫反射红外光谱研究

在前面活性评价的基础上，应用原位漫反射红外光谱进一步研究 NO 在 Ag/SAPO-34 上的选择性还原反应机理。图 3 为 573 K 下 Ag/SAPO-34 催化剂吸附 C_3H_6 的漫反射红外光谱。1370 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 CH_2 、 CH_3 的变形振动，1578 cm^{-1} 峰可归属于 C—C 的伸缩振动。比较图 3 中曲线 a 和 b，发现通入 $C_3H_6 + O_2$ 后在 1508 cm^{-1} 、1469 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰，这可归属于 π 配合物 (C—C—C) 的振动^[9]，同时在 O_2 作用下位于 1718 cm^{-1} 出现表征 C—O 伸缩振动的弱吸收峰，这些表明 O_2 起到了活化 C_3H_6 的作用。

图 4 为 573 K 时 Ag/SAPO-34 吸附 NO 的

漫反射红外光谱。在 1454 cm^{-1} 处出现吸收峰表明存在系列 NO_x 物种，可能主要为 $Ag-NO_3$ 吸附态^[10]。比较图 4 中 a 和 b，发现有 O_2 时，1454 cm^{-1} 峰强度显著增强，这表明 O_2 有利于 NO_x 物种的生成。

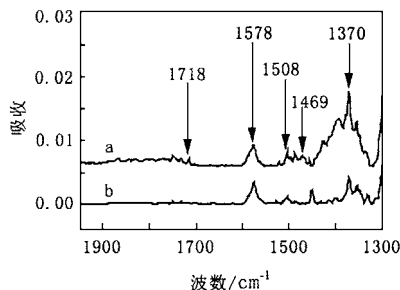


图 3 吸附 C_3H_6 的原位 DRIFTS 光谱*

Fig. 3 In situ DRIFTS spectra of C_3H_6 adsorbed (on Ag/SAPO-34. Feed 0.18% $C_3H_6 + 3.6\% O_2$ (a) and only 0.18% C_3H_6 (b) at 573 K)

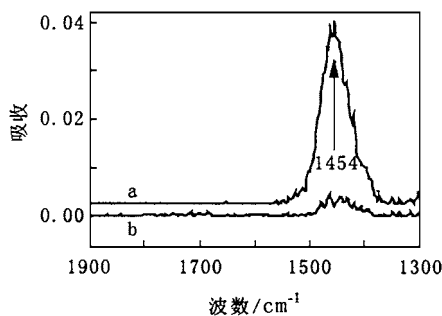


图 4 吸附 NO 的原位 DRIFTS 光谱

Fig. 4 In situ DRIFTS spectra of NO adsorbed (on Ag/SAPO-34. Feed 0.44% NO + 3.6% O_2 (a) and only 0.44% NO (b) at 573 K)

图 5 为 NO 在 Ag/SAPO-34 上选择性催化还原过程的漫反射红外光谱。在 573 K 只通入 $C_3H_6 + O_2$ 时，2960 cm^{-1} 处有 3 个明显的表征 CH_2 、 CH_3 伸缩振动的吸收峰，通入 $NO + C_3H_6 + O_2$ 则变为一模糊的宽峰（比较图 5 中曲线 a 和 b），同时在 1595 cm^{-1} 出现可归属于 COO^- 伸缩振动的吸收峰。这些现象说明反应过程中 C_3H_6 被充分活化，并可能存在 C_xH_y 和

* DRIFTS 光谱吸收强度采用 Kubelka-Munk 单位

$C_xH_yO_z$ 2 种中间体, 1595cm^{-1} 峰在 773K 仍然存在, 表明有羧酸盐或碳酸盐等副产物生成. 另一方面, 通入 $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ 后, 表征 NO_x 物种的 1454cm^{-1} 峰较之只通 $\text{NO} + \text{O}_2$ 显著降低, 这表明 NO_x 迅速与 C_xH_y 或 $C_xH_yO_z$ 作用; 而 $1750 \sim 1460\text{cm}^{-1}$ 出现的一系列新吸收峰, 则表明这种作用的结果可能生成了有机-氮氧中间物种, 即 $\text{R}-\text{NO}_2$ 或 $\text{R}-\text{ONO}$. 这一系列峰在 773K 时消失, 表明有机-氮氧物种进一步反应, 最终分解成 N_2 . 位于 2006cm^{-1} 、 2098cm^{-1} 处出现的新峰, 在 773K 时仍然稳定, 表明可能有 OCN^- 或 CN^- 副产物生成^[11].

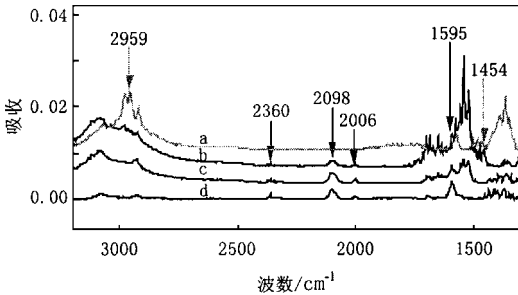


图 5 C_3H_6 -SCR 的 In situ DRIFTS 光谱

Fig. 5 In situ DRIFTS spectra of Ag/SAPO-34 during the C_3H_6 -SCR of NO [Feed only 0.18% C_3H_6 + 3.6% O_2 at 573 K (a); 0.44% $\text{NO} + 0.18\%$ C_3H_6 + 3.6% O_2 at 573 K (b), 673 K (c) and 773 K (d)]

3 结论

(1) 催化剂活性评价表明, 所研制的离子交换 $\text{Ag}/\text{SAPO-34}$ 催化剂具有良好的低温活性, $573\text{K} \sim 673\text{K}$ 时 NO 还原成 N_2 的转化率达 70%, 同时氧浓度为 3.6% 时, 催化剂活性最高, 其活性还随 C_3H_6 浓度的增加而升高, 随空速的增加而稍有下降.

(2) 原位漫反射红外光谱研究表明, 在 NO 还原为 N_2 的过程中, NO 以 NO_x 吸附态的形式与碳氢化合物或它们的中间物反应, 生成有机-氮氧化物 ($\text{R}-\text{NO}_2$ 或 $\text{R}-\text{ONO}$) 中间物种, 再进一步反应, 最终分解成 N_2 . 催化剂表面形成有机-氮氧物种是关键步骤, O_2 的作用是促进 C_3H_6 活化及增加 NO_x 吸附态含量, 并且 O_2 是有效产生一系列中间物种不可缺少的条件.

参考文献:

- 1 Fritz A. The current state of research on automotive lean NO_x catalysis. *Appl. Catal. B: Environment*, 1997, **13** (1): 1 ~ 25.
- 2 Parvulescu V I, Grange P et al. Catalytic removal of NO . *Catal. Today*, 1998, **46** (4): 233 ~ 316.
- 3 王乐夫等. 贫燃条件下低碳烃催化还原 NO_x 研究进展. *天然气化工*, 1998, **23** (6): 46 ~ 49.
- 4 Iwamoto M. Proc. of symposium on catalytic technology for the removal of nitrogen oxides. Japan: Catalysis Soc., 1990. 17 ~ 22.
- 5 朱天乐等. 富氧条件下在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 C_3H_6 选择性还原. *环境科学*, 2000, **21** (2): 7 ~ 10.
- 6 Burch R. Kinetics and mechanism of the reduction of NO by C_3H_8 over $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ under lean-burn conditions. *Journal of Catalysis*, 1997, **169**: 45 ~ 54.
- 7 Tomasic V. Catalytic reduction NO_x over $\text{Cu}/\text{ZSM-5}$ catalyst. *Appl. Catal. B: Environment*, 1998, **18** (4): 233 ~ 240.
- 8 Hums E. Is advanced SCR technology at a standstill? A provocation for the academic community and catalyst manufactures. *Catal. Today*, 1998, **42** (1): 25 ~ 35.
- 9 Xin M, Hwang I C et al. In situ FTIR study of the selective catalytic reduction of NO on $\text{Pt}/\text{ZSM-5}$. *Catal. Today*, 1997, **38** (2): 187 ~ 192.
- 10 Akolekar D B, Bhargava S K. Adsorption of NO and CO on silver-exchanged microporous materials. *Molecular Catal. A: Chemical*, 2000, **157** (1-2): 199 ~ 206.
- 11 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(上卷). 北京: 科学技术出版社, 1994. 639 ~ 640.