

贫燃型汽车尾气 NO_x 的催化净化

朱天乐

郝吉明

傅立新

李俊华

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

(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 Al₂O₃, Ag/Al₂O₃, Sn/Al₂O₃, Ga/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ 和 Pt/Al₂O₃ 等催化剂. 在相同实验条件下, 比较了 C₃H₆ 在这些催化剂上还原 NO 的活性, 并考察了反应条件对 C₃H₆ 和 CH₃OH 在 Ag/Al₂O₃ 上还原 NO 性能的影响. 结果表明, Ag/Al₂O₃ 的还原 NO 活性优于其它催化剂. H₂O 对 Ag/Al₂O₃ 催化剂的 NO 还原具有可逆抑制作用, SO₂ 降低 C₃H₆ 在 Ag/Al₂O₃ 上还原 NO 的活性, 但会显著提高 CH₃OH 还原 NO 的活性.

关键词: 一氧化氮; 丙烯; 催化还原; 甲醇

中图分类号: X 511

文献标识码: A

文章编号: 1001-5965(2004)10-1025-04

Catalytic removal of nitrogen oxides for the lean-burn automobile exhaust

Zhu Tianle

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Hao Jiming Fu Lixin Li Junhua

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

Abstract: Al₂O₃, Ag/Al₂O₃, Sn/Al₂O₃, Ga/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ catalysts were prepared by the sol-gel mixture method and the activities of NO reduction by C₃H₆ over the catalysts were compared in the presence of oxygen. The Ag/Al₂O₃ displayed the highest NO reduction activity among catalysts studied. The effects of reaction conditions on NO reduction by C₃H₆ and CH₃OH over Ag/Al₂O₃ were also investigated. The results showed that the presence of H₂O resulted in a decrease in the NO reduction activity and the inhibition effect was reversible. In the presence of SO₂ the activity of NO reduction by CH₃OH significantly increased while that of NO reduction by C₃H₆ decreased.

Key words: nitrogen monoxide; propene; catalytic reduction; methanol

闭环化学当量比电控系统加三效催化转化器是当今汽车尾气控制的主流技术, 然而, 这种控制方式是以牺牲燃油经济性为代价的. 随着对节能和降低温室气体 CO₂ 排放的重视, 对汽车的要求已逐渐变为降低排放和节约能源两者兼顾. 在这种背景下, 贫燃技术受到广泛关注.

作为一种过量空气条件下进行的燃烧方式, 贫燃型汽车尾气含有大量的 O₂, 技术成熟的三效催化转化器不能有效净化其中的 NO, 这给产业界

和学术界提出了新的挑战. 针对这一问题, 国内外已进行大量研究, 结果表明碳氢化合物选择性催化还原是具有实际应用前景的技术之一. 到目前为止, 研究过的催化剂可以分为金属离子交换的沸石、负载型贵金属和负载型过渡金属氧化物三大类. 在金属离子交换的沸石催化剂水热稳定性差, 与汽车排气特性不相适应被认识以后, 近年来的研究主要集中在负载型过渡金属氧化物和贵金属催化剂上, 并以 Al₂O₃ 为载体的催化剂研究最

收稿日期: 2004-04-28

基金项目: 国家 863 基金资助项目(2001AA643030)

作者简介: 朱天乐(1963-), 男, 江西莲花人, 副教授, zhu1@buaa.edu.cn.

为深入^[1-4]. 本文在相同条件下, 比较了国外报道活性较好的以 Al_2O_3 为载体的负载型催化剂的活性, 对催化剂进行了筛选. 在此基础上考察了各种因素对催化剂性能的影响.

1 实验材料与方法

1.1 催化剂制备

本研究用到的催化剂皆采用溶胶-凝胶混合法制备^[5], 即在搅拌和 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 先水解异丙醇铝(AIP) ($\text{H}_2\text{O}/\text{AIP}=100$, 摩尔比), 并滴加硝酸胶溶至形成透明溶胶($\text{HNO}_3/\text{AIP}=0.2$, 摩尔比). 然后, 加入定量的硝酸银、四氯化锡、硝酸镓、硝酸钴或氯铂酸的水溶液, 混合均匀后, 减压加热蒸发有机溶剂, 并在室温下放置 24 h, 得到凝胶. 最后, 在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下空气气氛中干燥 24 h, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下空气气氛中焙烧 8 h, 即得到所需催化剂, 分别用 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表示. 在制备过程中, 不加入活性组分的前驱体盐, 即得到 Al_2O_3 . 对于 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 还需在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $5\%\text{H}_2+\text{N}_2$ 气氛中还原 4 h. 各催化剂活性组分的含量为通过预先实验确定的最佳负载量, 与国外报道值基本相同, 如表 1 所示.

表 1 催化剂活性组分含量

催化剂	活性元素	质量分数 %	比表面/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Ag	5	171
$\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Sn	5	178
$\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Ga	20	202
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Co	5	167
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Pt	2	173
Al_2O_3			208

1.2 催化剂表征

催化剂 BET 比表面采用 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 标准 N_2 吸附法测定, 在 QUANTASORB ©(Quantachrome Corporation) 吸附分析仪上实现, 测定结果见表 1. X 射线衍射(XRD) 分析在日本理学 D/max-RB 型 X 光衍射仪上进行, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线, 加速电压 40 kV , 电流 100 mA . 结果表明, 除 $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品中检测到 $[\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x]_2\text{O}_3$ 相外, 其它样品的 Al_2O_3 均以 γ 相存在, 未检测到与其它组分相对应的峰.

催化剂表面组元化学状态分析(XPS) 在美国 PHI-5300 ESCA 型 X 射线光电子能谱仪上进行. 采用位置灵敏度探测器(PSD), 选用 Al/Mg 双阳极靶, 能量分辨率 0.8 eV , 灵敏度 80 kcounts/s , 角分辨率 45° , 分析室真空度 $2.9\times 10^{-7}\text{ Pa}$. 溅射条件为: 扫描型 Ar^+ 枪, 面积 $8\text{ mm}\times 8\text{ mm}$, 溅射速率约为 4 nm/min , 能量为 3.0 kV , 发射电流为 25 mA .

1.3 催化性能考察

催化性能考察在连续流动固定床反应装置上进行, 催化剂粒度为 $0.154\sim 0.280\text{ mm}$, 用量 0.5 g . 除特别说明外, 反应气由 $0.11\%\text{ NO}$, $0.1\%\text{ C}_3\text{H}_6$ 或 $0.25\%\text{ CH}_3\text{OH}$, $5\%\text{ O}_2$, 0 或 $0.008\%\text{ SO}_2$, 0 或 $10\%\text{ H}_2\text{O}$, 其余为 He 组成, 总气量 350 mL/min . 通过调整 He 流量, 维持总气量不变. 考察温度范围为 $150\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$. CH_3OH 和 H_2O 通过控温鼓泡塔由 He 带入系统.

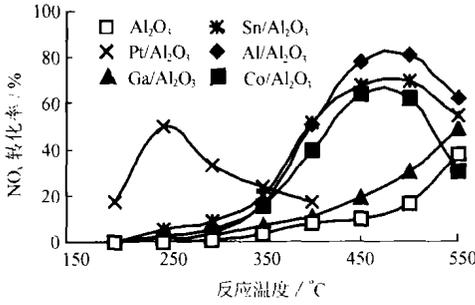
NO 和 NO_x 浓度检测在化学发光 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ 分析仪(Thermo Electron Model 42C) 上实现. C_3H_6 和 CH_3OH 浓度分析在气相色谱仪上实现(Shimadzu GG-17A). 鉴于反应过程中, 部分 NO 会转化为 NO_2 , 故本研究中催化剂活性用 NO_x 转化率表示, 且 NO_x 转化率 = (入口 NO_x 浓度 - 出口 NO_x 浓度) / 入口 NO_x 浓度 $\times 100\%$. 类似地, 基于入口和出口 HC (C_3H_6 或 CH_3OH , 下同) 浓度, 可计算 HC 转化率.

2 实验结果和讨论

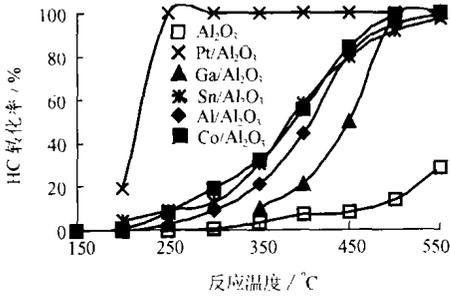
2.1 Al_2O_3 负载催化剂的活性比较

在反应气不含 SO_2 和 H_2O 的条件下, 考察在 Al_2O_3 、 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上, C_3H_6 还原 NO 的性能, 得到 NO_x 转化率和 HC 转化率与反应温度的关系如图 1 所示. 可以看出, 用 Ag 、 Sn 、 Ga 和 Co 的氧化物或 Pt 对 Al_2O_3 进行改性处理, 能显著改善其还原 NO 的活性. 在本研究考察的 5 种 Al_2O_3 负载催化剂中, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的活性最佳, 其次是 $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的活性相对较低. 从 NO 还原活性温度来看, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 最低, 其 NO 还原活性峰值温度(与最大 NO_x 转化率相对应的温度, 下同) 为 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 最高, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂介于 $450\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 之间(图 1a). 从图 1b 可看出, 随着反应温度提高, HC 转化率增大, HC 完全转化温度与 NO 还原峰值温度相接近. $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有最低的 HC 完全转化温度, 为 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 在其余 4 种负载型过渡金属氧化物催化剂上, HC 完全转化温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 左右.

富氧条件下, 碳氢化合物还原 NO 体系存在以下 2 个主要反应: $\text{NO} + \text{HC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, $\text{HC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. 低温下, 反应物不能获得反应所需的能量, 成为活性分子, 因而 NO_x 转

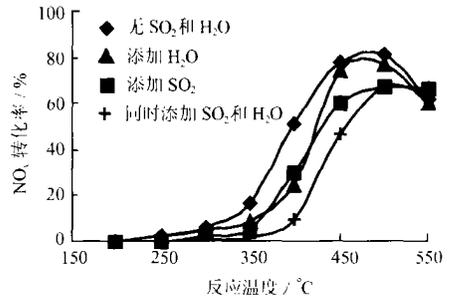


a NO_x 转化率

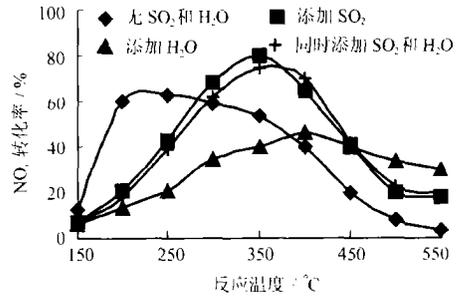


b HC 转化率

图 1 不同催化剂上反应活性与反应温度的关系



a C₃H₆ 作还原剂



b CH₃OH 作还原剂

图 2 SO₂ 和 H₂O 对 Ag/Al₂O₃ 催化剂上 NO 还原的影响

化率为 0. 随着反应温度提高, 活性分子数目增大, NO_x 转化率提高. 与此同时, O₂ 与 HC 直接作用的能力也增强, 这使得与 NO 反应的 HC 量减少. 当反应温度高于 NO 还原峰值温度时, HC 主要与 O₂ 作用, 因而 NO_x 转化率降低.

2.2 SO₂, H₂O 对 Ag/Al₂O₃ 还原 NO 性能的影响

基于上述在相同实验条件下催化剂还原 NO 活性的比较结果, 再考虑到汽车尾气含有 SO₂ 和 H₂O, 而且这 2 种气体组分对大多数催化反应体系的性能影响较大. 所以进一步考察了添加 0.008% SO₂ 和 10% H₂O 对 C₃H₆ 和 CH₃OH 在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上还原 NO 性能的影响, 结果见图 2.

在本研究中, 之所以把 CH₃OH 作为一种还原剂组分, 是因为贫燃型汽车尾气中 HC 含量相对较低, 比如, 柴油机的 HC/NO_x 比低于 2^[6]. 因此, 外加碳氢化合物作还原剂被认为是改进 NO 还原措施之一, 这为选取非尾气组分碳氢化合物作还原剂提供了依据^[7].

比较图 2a 与图 2b 可以看出, SO₂ 和 H₂O 对 Ag/Al₂O₃ 催化剂还原 NO 性能的影响与还原剂类型有关. 当还原剂为 C₃H₆ 时, SO₂ 或 H₂O 的存在皆导致 NO 还原活性降低, 同时添加 SO₂ 和 H₂O 到反应气使 NO_x 转化率进一步下降. 当还原剂为 CH₃OH 时, 尽管 H₂O 的存在会导致 NO_x 转化率大

大降低, 但是, 添加 SO₂ 到反应气使 NO_x 转化率显著提高, 同时, 使 NO 还原活性峰值温度向高温方向移动约 100 °C. 同时添加 SO₂ 和 H₂O 到反应气也导致 NO_x 转化率提高, 只是提高幅度比单独添加 SO₂ 稍低一些. 研究还注意到 HC 转化率与反应温度的关系也因添加 SO₂ 和 H₂O 而变化, 总的趋势是 SO₂ 或 H₂O 的存在会使 HC 转化曲线向高温方向移动, CH₃OH 为还原剂时更为明显.

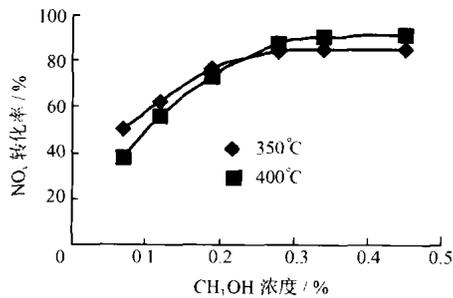
实际上, 本研究还考察了间歇添加 SO₂ 或 H₂O 到反应气对 C₃H₆ 和 CH₃OH 在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上还原 NO 的影响. 结果表明, H₂O 的作用是可逆的, 一旦停止添加 H₂O 到反应气, NO_x 转化率会迅速恢复到反应气不含 H₂O 的水平. 这表明 H₂O 只是在催化剂表面发生了物理吸附. H₂O 的存在导致 NO_x 转化率下降是由于 H₂O 对活性吸附位构成竞争吸附, 导致反应物在催化剂表面的吸附能力降低. 在 Pt/Al₂O₃ 等催化剂上也获得过相类似的结果^[8].

SO₂ 的作用不同, 催化剂被含有 SO₂ 的反应气作用一定时间后, NO_x 转化率不因反应气是否含有 SO₂ 而改变. 这表明 SO₂ 的影响是不可逆的. XPS 分析表明, 催化剂被 SO₂ 作用后, 表面形成硫酸盐, S 以 SO₄²⁻ 形态存在. 硫酸盐的形成一方面对活性吸附位构成竞争吸附, 导致 NO 还原活性

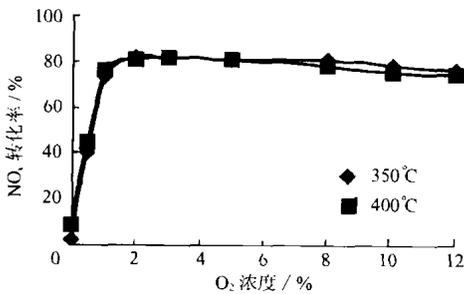
降低;另一方面,硫酸盐的形成抑制HC的氧化,使HC转化曲线向高温方向移动,从而使更多的NO成为活性分子.当还原剂为 C_3H_6 时,前一作用占主导地位,因而 NO_x 转化率因 SO_2 的存在而下降;当还原剂为 CH_3OH 时,情况正好相反.

2.3 主要反应组分浓度对 Ag/Al_2O_3 催化剂还原NO性能的影响

除 SO_2 和 H_2O 之外,HC和 O_2 浓度也是NO还原活性的主要影响因素.图3给出了在350℃和400℃下,当 CH_3OH 为还原剂时,反应器入口 CH_3OH 和 O_2 浓度对 Ag/Al_2O_3 催化剂还原NO活性的影响.当改用 C_3H_6 作还原剂时,其变化规律与此类似.



a 入口 CH_3OH 浓度的影响



b 入口 O_2 浓度的影响

图3 入口气体浓度对 CH_3OH 在 Ag/Al_2O_3 催化剂上还原NO活性的影响

从图3a可看出,随着入口 CH_3OH 浓度提高, NO_x 转化率增大,增大速率随入口 CH_3OH 浓度提高而降低.低入口 CH_3OH 浓度下,对应350℃的 NO_x 转化率高于400℃,高入口 CH_3OH 浓度下,情况正好相反.当入口 CH_3OH 浓度增大到约0.28%以上时, NO_x 转化率基本不变,而且在催化剂表面出现积炭,这表明过高的HC浓度可能对NO还原产生不利影响.从图3b可以看出, O_2 起着促进HC还原NO的作用,当反应气不含 O_2 时, NO_x 转化率很低. O_2 浓度为1%~8%时, NO_x 转化率基本不变.当 O_2 浓度大于8%时, NO_x 转化率有下

降趋势.基于 O_2 的这种作用,可以推断, O_2 部分氧化HC或NO成为活性中间产物,是NO还原的关键步骤.本研究还表明添加CO和 CO_2 对NO还原几乎没有影响.

3 结论

碳氢化合物选择性催化还原NO是净化贫燃型汽车尾气的有效方法之一.本文在对 Al_2O_3 , Ag/Al_2O_3 , Sn/Al_2O_3 , Ga/Al_2O_3 , Co/Al_2O_3 和 Pt/Al_2O_3 等代表性催化剂的NO还原活性进行比较的基础上,重点研究了 SO_2 , H_2O 和反应组分浓度对 C_3H_6 和 CH_3OH 在 Ag/Al_2O_3 催化剂上还原NO活性的影响,主要结论如下:①在本研究考察的代表性催化剂中, Ag/Al_2O_3 有最高的NO还原活性, Pt/Al_2O_3 的NO还原活性峰值温度最低;② H_2O 的存在导致 C_3H_6 和 CH_3OH 在 Ag/Al_2O_3 上还原NO的活性降低,而且其影响是可逆的.可能原因是 H_2O 对HC或NO在催化剂表面活性位上的吸附构成竞争;③ SO_2 的影响是不可逆的,而且因还原剂类型不同而存在较大差异,当还原剂为 C_3H_6 时, SO_2 的存在导致NO还原活性降低;当还原剂为 CH_3OH 时,NO还原活性不但不降低,反而显著提高;④ NO_x 转化率因入口HC浓度提高而增大,但过高的HC浓度可能对NO还原构成不利影响. O_2 显著促进NO还原.CO和 CO_2 的存在对NO还原影响不大.

参考文献 (References)

- [1] Fritz A, Pitchon V. The current state of research on automotive lean NO_x catalysis[J]. Applied Catalysis B, 1997, 13(1): 1~ 25
- [2] Hung M C, Kung H H. Lean NO_x catalysis over alumina-supported catalysts[J]. Topics in Catalysis, 2000, 10(1): 21~ 26
- [3] Burch R, Breen J P, Meunier F C. A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts[J]. Applied Catalysis B, 2002, 39(2): 283~ 303
- [4] Pãrvulescu V I, Grangeb P, Delmonb B. Catalytic removal of NO [J]. Catalysis Today, 1998, 46(2): 233~ 316
- [5] Lin Y S, Chang C H, Gopalan R. Improvement of thermal stability of porous nanostructured ceramic membranes[J]. Industry Engineering Ceramics Research, 1994, 33(4): 860~ 870
- [6] Akama H, Matsushita K. Recent lean NO_x catalyst technologies for automobile exhaust control[J]. Catalysis Surveys from Japan, 1999, 3: 139~ 146
- [7] Amiridis M D, Zhang T J, Farrauto R J. Selective catalytic reduction of nitric oxide by hydrocarbons[J]. Applied Catalysis B, 1996, 10(1-3): 203~ 227
- [8] Ethimiadis E A, Lonta G D, Christoforou S C. The effect of CH_4 , H_2O and SO_2 on the NO reduction with C_3H_6 [J]. Catalysis Today, 1998, 40(1): 15~ 26