

H
U
A
N
J
I
N
G
Y
O
U
H
A
O
C
U
I
H
U

环境友好催化

——首届全国环境催化学术研讨会论文集

□ 陈诵英 郑小明 周仁贤 编

HUAN JING YOU
HAO
CUI
HU

297083

浙江大学出版社

首届全国环境催化学术研讨会 组委会名单

主办单位：

中国化学会催化专业委员会

承办单位：

浙江省应用化学重点研究实验室
浙江大学(西溪)催化研究所
浙江省化学会

筹备组成员：

陈诵英 郑小明 陆维敏 周仁贤

秘书组成员：

陆维敏 毛建新 费金华 陈芳

会务组成员：

周仁贤 蒋晓原 侯昭胤 陈敏
马洛娅 王琴 袁贤鑫 吴念慈
周烈华

会务总负责：

陈诵英 周仁贤

序

国际化学界把1998年定为“绿色化学年”(The Year of Green Chemistry),以推动绿色化学过程研究的发展,抑制我们赖以生存的地球环境的进一步恶化。更为重要的是,使人们进一步增强环境意识,加强环境保护工作。催化及其过程在绿色化学和环境保护中起着至关重要的作用。1993年在日本东京召开了国际环境催化讨论会,1998年11月在美国又一次召开了世界环境催化会议;在国内对环境催化也很重视,闵恩泽院士在全国性催化会议上曾多次强调开展环境友好催化研究的重要性,1996年在小范围内召开了绿色化学专题讨论会。为响应联合国关于以有效、创新和可持续方式来解决环境污染和发展问题的呼吁,受中国化学会和催化专业委员会委托,配合国际“绿色化学年”活动,浙江省应用化学重点研究实验室(原杭州大学催化研究所,现浙江大学(西溪校区)催化研究所)承接召开首届全国性的环境催化会议,为全国环境催化工作者相互交流,检阅这一领域成果,探讨环境催化和绿色化学品的未来发展提供机会和场所。这一次会议得到了全国环境催化工作者的积极响应。自发布征文通知之日起已收到来自全国各地高等院校、科研院所、企业设计研究院、部队研究所等40多个单位的应征论文100余篇,其中,NO_x和SO_x脱除30多篇,汽车尾气催化净化及工业尾气催化净化20多篇,二氧化碳的利用15篇,环境友好催化及其他环境催化30多篇。来稿内容基本上反映了我国在环境催化领域的研究现状和目前达到的研究水平,涉及我国环境的主要污染源及重点治理领域。为更好地促进交流,推动环境催化的快速发展和为绿色化学作出贡献,我们把会议论文进行了分类整理并蒐集成册,以《环境友好催化》的书名,由浙江大学出版社正式出版,在国内外公开发行。

首届全国环境催化会议的胜利召开,离不开各界的支持,协办单位温州华华集团公司、铂金-埃尔默中国公司、美国麦克仪器公司、美国贝克曼-库尔特有限公司、美国尼高力仪器公司、君业发展国际有限公司在会议筹备和进行期间做了大量的工作,或给予经费支持,在此,一并表示感谢。

首届全国环境催化会议会务组

执笔:陈涌英

1999年9月

目 录

第一部分 NO_x 和 SO₂ 的脱除机理、催化剂和催化过程

SO ₂ 对 NO 催化氧化过程的影响	李 平等(1)
NO 在 Eu _{2-x} Sr _x NiO _{4+δ} 上的催化还原	姚晓虹等(3)
脉燃法制备 V ₂ O ₅ -TiO ₂ 催化剂用于烟道气脱除 NO _x	高荫本等(5)
In/HZSM-5 催化剂上 CH ₄ 选择还原 NO 反应机理研究	王晓东等(7)
Ag/Al ₂ O ₃ 上 C ₃ H ₆ 选择性催化还原 NO 的实验研究	朱天乐等(9)
同时脱除 SO ₂ 和 NO ₂ 的净化材料	林秋菊等(11)
SnO ₂ -Al ₂ O ₃ 复合氧化物催化剂的一氧化氮选择催化还原性能	尉继英等(12)
NO 在不同 CuO/SiO ₂ 复合物上的催化还原研究	郭学峰等(15)
CO 还原 NO _x 的分子筛/金属催化元件	宗保宁等(17)
Mn-Zr 复合氧化物对 NO 的吸附性能研究	马 骏等(18)
助剂对 Pd/Al ₂ O ₃ 上 NO 催化还原的影响	屠 兢等(21)
O ₂ 在 Cu-ZSM-5 上 TPD 与 NO 分解反应研究	曾 翔等(23)
Ag 对 Pd/Al ₂ O ₃ 催化分解 NO 反应的促进作用	滕加伟等(24)
富氧条件下 C ₃ H ₆ 在 Ag/Al ₂ O ₃ 催化剂上选择性催化还原 NO _x	朱天乐等(26)
新型烟气脱硫工艺生产聚合硫酸铁的研究	邓九兰等(28)
一种新型脱硫工艺的研究	马 良等(30)
CuO/AC 低温脱除烟气中 SO ₂ 和 NO _x 的研究	刘守军等(32)
CuCl/ZSM-5 上 C ₃ H ₆ 催化还原 NO 反应性能及活性物种研究	贾明君等(34)
Cu-ZSM-5 制备参数对 N ₂ O 分解催化活性的影响	徐秀峰等(36)
用吸附法脱除工业废气中的 NO _x 和 SO ₂	刘 锋等(38)
MgAlFe 复合氧化物脱除低浓度 SO ₂ 的性能	陈银飞等(40)

液相催化氧化 TF 法脱硫的研究	黄文沂(42)
催化剂对 CaO 固硫反应动力学的影响	许 玲等(44)
钙钛矿型 LaCoO ₃ 模型催化剂 SO ₂ 中毒机理的研究	朱永法等(48)
二氧化硫的催化还原中有毒含硫副产物的控制	钱绍松等(50)
低温等离子体催化耦合脱除 SO ₂ 过程的几个影响因素的研究	班志辉等(52)
二氧化硫在稀土氧化物上的非选择性催化还原	王 磊等(54)
CuO/Al ₂ O ₃ 催化剂表面 NO 的吸附位研究	冯如彬等(56)
FCC DeNO _x 催化剂的研究	温 斌等(57)
Cu/Ce/Mg(Al)O 催化剂 DeSO _x 性能的研究	温 斌等(60)
SO ₂ 对 Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ 选择性催化氧化 NO 的影响	赵秀阁等(63)
NO-NO ₂ Oxidation Kinetics and Modeling	Cheng G. Li(66)
Diesel Oxidation Catalyst Regeneration Study in a Flow-Tube Reactor	Cheng G. Li and Y. Zhou(67)

第二部分 汽车尾气的催化净化

富稀土型汽车尾气净化催化剂的热稳定性研究	田久英等(68)
富稀土型汽车尾气净化催化剂的制备技术研究	田久英等(70)
用于汽车尾气净化的单钯催化剂(Pd-Only)部分催化行为的研究	郭清华等(72)
高比表面及耐热的铈锆复合氧化物	薛群山等(74)
TRICI-R-03 型三效净化催化剂性能测试	肖 彦等(76)
铈铈比对 Pd-TWC 性能的影响	金 钧等(79)
σ-AgFeO ₂ 晶相对银铁催化剂 CO 氧化性能的影响	陈 敏等(81)
Cu、Ce 助剂对铈锰系钙钛矿型催化剂性能的影响	陈 慧等(83)
低贵金属含量稀土催化剂三效性能研究	李时瑶等(84)
Ce-Zr 固溶体的制备、表征及其催化作用	肖 莉等(86)
JX-1000 型汽车尾气净化催化剂及净化器	周仁贤等(87)
全钯三效催化剂助剂的研究	周泽兴等(91)
表面氧对钙钛矿型催化剂性能的影响	周克斌等(93)
影响摩托车催化转化器补气阀补气量因素初探	毛华永等(96)
制备法对铈改性氧化铝的高温稳定性的影响	刘 勇等(97)

第三部分 环境友好催化剂和催化过程

环境友好 Fe-Cu 基合成醇催化剂的制备	苏运来等(100)
环境友好氧化催化剂 TS-1 合成及表征	林 民等(101)
金属卟啉对烷烃碳氢键温和氧化的选择性催化作用	郭灿城等(104)

催化与环境·····	阮海潮等(106)
绿色化学与催化·····	阮海潮等(108)
ZnCl ₂ /MCM-41 型催化剂的制备及其烷基化性能 ·····	蔡 晔等(110)
ZnCl ₂ /蒙脱土型催化剂的制备及烷基化性能 ·····	蔡 晔等(112)
沸石分子筛催化剂上萘择形异丙基化反应性能研究·····	张铭金等(113)
有机氧化合成反应中的绿色催化化学·····	姜 恒等(117)
一种环境友好的催化剂再生技术·····	刘 福等(119)
加氢催化剂基础研究若干进展·····	达建文等(121)

第四部分 工业、生活废气中污染物的催化转化

苯的催化燃烧及微量 H ₂ S 的影响 ·····	李东旭等(123)
制备方法对常温常湿 CO 氧化催化剂 Au/Fe ₂ O ₃ 稳定性的影响 ·····	王桂英等(126)
CuO/ZrO ₂ 催化剂的 CO 氧化活性 ·····	王恩过等(127)
Ce _x Zr _{1-x} O ₂ 固溶体负载 PdO 催化剂的催化性能研究 ·····	马 磊等(129)
Ag/La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ 催化剂研究 I. 低浓度甲醇完全氧化 ·····	林国栋等(131)
Ag/La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ 催化剂研究 II. 谱学表征 ·····	张鸿斌等(133)
对二甲苯选择性氧化制对甲基苯甲醛催化剂研究 ——Cu 对 Mo/TiO ₂ ·SiC 催化剂氧化反应性能的影响 ·····	王月娟等(135)
2,6-异丙基酚气相催化胺化合成 2,6-二异丙基苯胺 ·····	廖文文等(137)
添加 W 的 Mo/HZSM-5 催化剂上甲烷无氧芳构化反应研究 ·····	王冬杰等(139)

第五部分 液体中污染物的催化转化

多孔 TiO ₂ 薄膜自洁净玻璃的亲水性和光催化活性 ·····	余家国等(141)
电化学再生饱和吸附苯酚的活性炭研究·····	张会平等(143)
TiO ₂ /SiO ₂ 的制备及光催化降解染料的研究 ·····	方佑龄等(145)
四氯化碳加氢制氯仿 Pt-Pd/C 催化剂的制备与研究 ·····	蒋晓原等(147)
掺杂 SnO ₂ 电极用于水中难降解有机物的电催化氧化 ·····	杨卫身等(149)
棒状活性炭-Cu(NO ₃) ₂ 催化体系深度降低石油污水中的 COD ·····	刘春英等(151)
掺杂 SiO ₂ -TiO ₂ 光催化剂的制备及对染料废水的光催化脱色研究 ·····	冯易君等(153)
ZnO/TiO ₂ 复合微粒光催化降解四环素的研究 ·····	余锡宾等(155)

第六部分 二氧化碳的利用

CaMAl ₁₁ O ₁₉₋₈ 催化 CO ₂ 重整甲烷制合成气反应研究 ·····	徐占林等(158)
二氧化碳氧化丙烷制丙烯催化剂研究·····	上官荣昌等(160)
添加碱性助剂对 CH ₄ 、CO ₂ 和 O ₂ 制合成气反应催化剂性能的影响 ·····	傅利勇等(163)

CO ₂ 转化与乙苯脱氢氧化铝催化剂吸附量热研究	葛欣等(166)
C ₂ H ₆ 和 CO ₂ 在 CeO ₂ 上的催化氧化脱氢	徐奕德等(167)
CO ₂ 与 CH ₄ 重整制合成气	
—原料气组成及制备条件对 Ni/MgO/Al ₂ O ₃ 催化剂活性的影响	索掌怀等(169)
Ni/ZrO ₂ 催化剂上 CO ₂ 重整 CH ₄ 反应性能研究	魏俊梅等(171)
CuO-ZnO 基催化剂的结构与 CO ₂ +H ₂ 合成甲醇的性能	宁文生等(173)
直接合成二甲醚工艺条件的研究	侯昭胤等(174)
CO、CO ₂ 催化氢化合成低级酮的研究	苏运来等(176)
超细镍基催化剂甲烷二氧化碳重整反应研究	许 峥等(178)
负载型 Cu-Mn 催化剂上二氧化碳加氢反应研究	
—Cu/Mn 比和载体对反应的影响	齐共新等(181)
Ni/MgO 催化剂二氧化碳加氢的红外光谱研究	费金华等(182)
不同载体负载的钴催化剂上 CH ₄ /CO ₂ 重整反应研究	黄传敬等(184)
直接合成二甲醚的铜-锰催化剂	侯昭胤等(186)

第七部分 与环境催化有关的其他领域

有机改性交联蒙脱土的制备	赵瑞玉等(188)
糖基金属卟啉对烷烃一级碳氢键温和氧化的专一催化作用	郭灿城等(190)
超细 Co-B 非晶态合金催化乙腈加氢制备乙胺	徐祖辉等(191)
固体超强酸催化合成溴代烷	周彩荣等(192)
非晶态 Ru-B/ZrO ₂ 催化剂的制备及对烯烃和芳烃催化加氢的研究	李远志等(194)
BF ₃ /MCM-41 催化剂的制备及其催化性能的研究	
I. 不同溶剂对催化性能的影响	周仁贤等(196)
BF ₃ /MCM-41 催化剂的制备及其催化性能的研究	
II. 不同前驱体对催化性能的影响	莫流业等(198)
高效多功能净化浸渍炭的研究	乔惠贤等(200)
负载型催化剂分解臭氧的催化性能	郝郑平等(202)
多孔 TiO ₂ 光催化纳米薄膜的制备和微观结构研究	余家国等(204)
水泥负载 TiO ₂ 光催化降解四环素及其应用研究	邹振扬等(206)

第一部分 NO_x 和 SO₂ 的脱除机理、 催化剂和催化过程

SO₂ 对 NO 催化氧化过程的影响^{*}

李平¹ 卢冠忠¹ 王辉² 王军² 肖文德²

(1. 华东理工大学工业催化研究所, 2. 华东理工大学联合反应工程研究所, 上海 200237)

烟道气中 NO_x 和 SO₂ 的脱除一直是环保中的热点问题。各种脱除方法各有其优缺点, 也各有其适用的范围。针对我国燃煤烟气量大、贵金属资源紧缺等国情, 设计了一种新的 NO_x 和 SO₂ 脱除方式, 即先在 100~150 C 将 NO 催化氧化成 NO₂, 再将 NO₂ 和 SO₂ 用 NH₃ 进行液相吸收, 生成羟胺和硫酸铵等化工产品, 既净化了大气环境, 又产生经济效益。这项技术成功的关键是烟道气气氛下 NO 催化氧化过程的顺利进行, 其中 SO₂ 对此过程的影响十分复杂, 一直未有明确的机理研究见诸报道。本文作者将探讨 SO₂ 在 NO 催化氧化过程中的作用, 一方面可为选择适合于该过程的催化剂作一些理论指导, 另一方面, 对于研究相关净化技术中 NO_x 和 SO₂ 之间的相互影响也有一定的借鉴意义。

1 实验方法

1.1 反应装置 NO 氧化过程在实验室微型固定床装置上进行。低浓度的 NO 和 SO₂ 分别经转子流量计控制进入催化剂床层, 原料气组成: NO 的体积分数为 $550 \times 10^{-6} \sim 650 \times 10^{-6}$ 、SO₂ 的体积分数为 $1900 \times 10^{-6} \sim 2000 \times 10^{-6}$ 、O₂ 的体积分数为 4.2%~4.5%、N₂ 平衡。催化剂用量为 2 mL, 颗粒度为 20~40 目, 空速为 3000 h⁻¹。反应气中的 NO 和 O₂ 用气相色谱仪(上海科创色谱仪器公司, 8820A)5 Å 分子筛柱分离, 电子捕获检测器(ECD)检测; SO₂ 用 GDX-502 柱分离, 热导检测器(TCD)分析。

1.2 TPD 表征 用傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet Instrument Corporation, U. S. A., Protege 460)在线分析流动系统中催化剂表面预吸附气体在程序升温过程中的脱附情况, 并通过电脑数据(OMNIC Quantpad 软件), 得到 TPD 曲线。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的反应活性 图 1 显示了 γ -Al₂O₃ 以及负载在 γ -Al₂O₃ 上的 Pt、Co-O 和 Fe-O 催化剂, 在 NO-O₂-N₂ 和 NO-O₂-N₂-SO₂ 反应体系中对 NO 的氧化活性, 其中含 SO₂ 体系的活性数据是在各温度点反应 0.5 h 后的实验结果, 因为在某些温度点反应活性随时间变化较大。图 1 还给出了 NO-O₂-N₂ 反应体系的平衡转化率曲线。图 2 显示了负载在 γ -Al₂O₃ 上的 Pt 和 Fe-O 催化剂分别在 90 C 和 120 C 时, NO 氧化活性以及反应尾气中 SO₂ 浓

* 国家自然科学基金资助项目。

度随时间的变化过程。

比较图 1 中的两种反应体系中不同催化剂对 NO 氧化的活性曲线,发现一个明显的区别,即 NO-O₂-N₂ 反应体系在 150℃ 以上时 NO 才有明显的转化率,而含 SO₂ 的体系在低于 150℃ 有一个 NO 转化的峰值,其中在负载型 Pt 催化剂上 90℃ 时 NO 的转化率达 100%,在 γ-Al₂O₃ 上 120℃ 时 NO 的转化率近 40%,在另两种催化剂上 120℃ 时 NO 的转化率介于前两者之间。反应温度高于 150℃ 以后,含 SO₂ 的体系中催化剂的反应活性几近丧失。

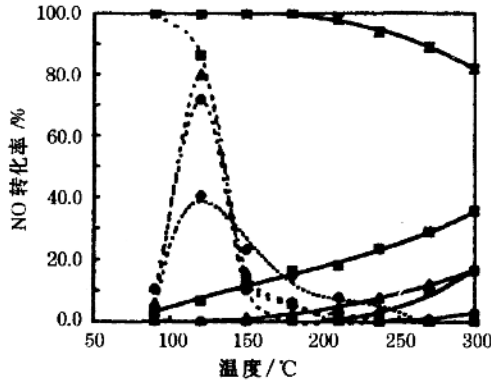


图 1 SO₂ 对在不同催化剂上 NO 氧化的影响

■:Pt;▲:Co-O;●:Fe-O;×:平衡;
:NO-O₂-SO₂-N₂ 体系;—:NO-O₂-N₂ 体系

从图 2 可以看到,含 SO₂ 的体系中,负载型 Pt 和 Fe-O 催化剂在各自的活性峰值温度下其反应活性随时间的变化过程。Pt 催化剂的活性从大约 125 min 开始急剧下降,在 250 min 时 NO 的转化率已从最初的 100% 降至 30% 左右,随后下降趋势明显减缓。在 Fe-O 催化剂上 NO 的氧化活性则有一个从低到高、后又下降的过程,NO 转化率最大值超过 90%,但最后其活性丧失殆尽。在 γ-Al₂O₃ 和 Co-O 催化剂上也观察到了与 Fe-O 催化剂活性变化类似的现象。

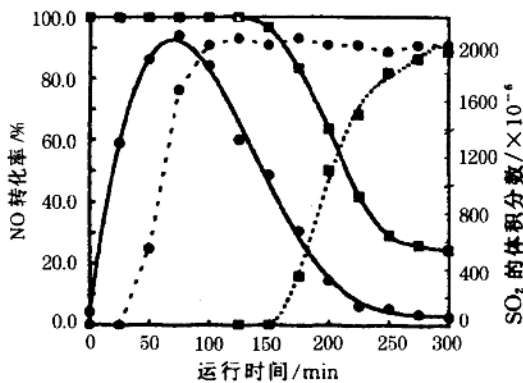


图 2 NO 转化率和 SO₂ 的体积分数随时间的变化情况

●:Fe-O, 在 120℃;■:Pt, 在 90℃;
 —:NO 转化率;.....:SO₂ 浓度

2.2 TPD 表征 图3是负载型 Co-O 催化剂分别用 NO-O₂-N₂ 和 NO-O₂-N₂-SO₂ 反应气体在 50℃ 预处理后的 TPD 曲线。TPD 曲线表明,SO₂ 的存在使脱附气体中的 NO₂ 浓度显著增加,两处脱附峰温均向低温移动。这与催化剂活性考察结果相吻合。

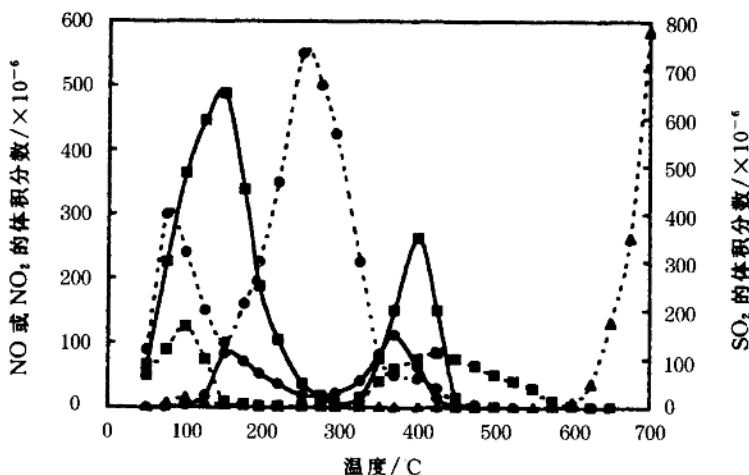


图3 负载型 Co-O 催化剂在 50℃ 预处理后的 TPD 曲线
 ■:NO; ●:NO₂; ▲:SO₂; ——:NO-O₂-N₂ 体系; ·····:NO-O₂-SO₂-N₂ 体系

NO 在 Eu_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ} 上的催化还原

姚晓虹¹ 刘加庚¹ 陈平¹ 楼辉¹ 鲁越青²

(1. 浙江大学化学系,杭州 310028;2. 绍兴文理学院生化系,绍兴 312000)

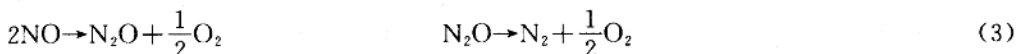
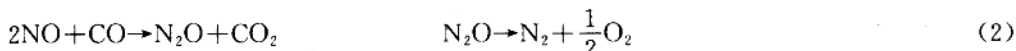
汽车尾气的 NO_x、CO 及未完全燃烧的烃类是城市大气的主要污染源之一,选择 CO 催化还原 NO_x 使之成为无毒的 N₂ 和 CO₂ 是一条十分理想的途径。除含有 Rh、Pt 等贵金属的催化剂外,具有钙钛矿型结构的稀土复合氧化物也是该反应的良好催化剂^[1]。本文作者选用的 Eu_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ} 体系是具有 K₂NiF₄ 型结构 A₂BO₄ 复合氧化物,它是在钙钛矿型 ABO₃ 结构的基础上,在垂直于 c 轴方向插入岩盐层 AO,它比 ABO₃ 型结构更稳定,更适合于作高温下使用的催化剂。

本文用柠檬酸络合法合成了 Eu_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ}, 通过对该化合物上 CO 还原 NO 反应的研究,探讨了 NO 和 CO 在该催化剂上的反应机理、影响 NO 还原选择性的因素以及 Sr²⁺ 的加入量对反应机理等的影响。

采用连续流动法来研究 NO 和 CO 的反应,在自己组装的多功能联用色谱装置上进行^[2]。催化剂用量为 100 mg,反应气组成为 x(NO):x(CO):x(He)=1.5:1.5:97,空速为 10000 h⁻¹。产物分析在 GC-9A 气相色谱仪上完成(热导检测器)。

在 ABO₃ 和 A₂BO₄ 型稀土复合氧化物上 NO 和 CO 的反应可分为 3 条途径:





根据 $\text{Eu}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ 体系上 NO 和 CO 反应的转化率之比与反应温度的关系发现, 高温下比值趋向于 1, 低温时, 比值小于等于 1, 这表明 NO 的还原主要是通过第一条途径。对照 O_2 的 TPD 曲线, 可认为低温脱出的吸附氧是导致 NO 与 CO 按第二条途径反应的主要原因。

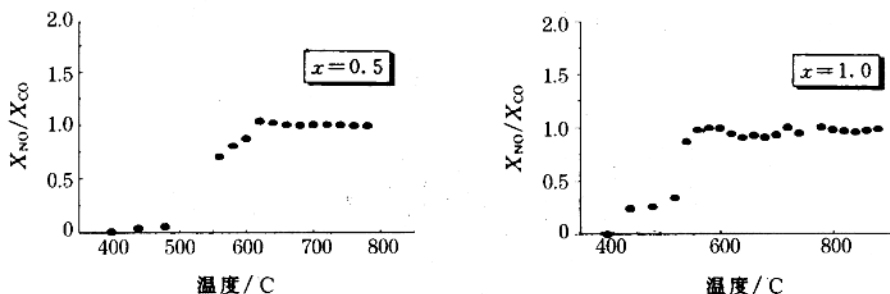


图 1 $\text{Eu}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ 上 NO 与 CO 的转化率之比

表 1 $\text{Eu}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ 上 NO+CO 反应的 NO 转化率

T/C	x						
	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.1	1.2
400	0	0.15	0	0	0	0	0
440	0	0.42	0.38	0	0	3.00	0.95
480	2.05	2.00	0.91	0.19	2.60	5.10	6.20
560	15.4	12.0	13.0	13.3	21.5	27.0	28.5
580	18.5	16.0	17.0	17.5	24.5	31.5	35.0
600	22.5	21.0	22.0	24.5	28.5	37.2	42.0
620	27.3	29.3	29.0	30.0	34.0	47.3	50.1
640	33.3	33.5	34.8	37.1	41.7	57.4	60.1
660	40.3	40.5	42.1	45.2	51.6	69.4	70.0
680	50.0	49.1	50.9	54.6	63.7	78.9	81.1
700	65.9	60.5	61.8	65.1	76.8	86.9	88.9
720	80.7	72.6	72.9	77.0	90.5	93.2	95.0
740	94.6	84.8	84.5	87.7	99.1	96.9	99.1
760	100	94.5	93.9	95.4	100	99.2	100
780	100	100	99.7	99.0	100	100	100

表 2 $\text{Eu}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ 上 NO+CO 反应的 CO 转化率

T/C	x						
	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.1	1.2
400	5.8	6.8	6.1	11.4	15.1	13.7	14.0

(续表)

T/C	x						
	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.1	1.2
440	6.9	7.3	10.9	19.0	20.3	25.0	25.9
480	9.2	9.5	16.3	25.0	19.8	35.0	24.5
560	13.3	14.7	18.3	30.6	19.3	26.6	28.0
580	17.0	17.9	21.0	31.2	22.2	30.0	31.2
600	20.3	21.5	25.0	32.0	26.1	35.9	38.1
620	26.6	27.1	28.2	33.9	32.4	44.0	48.0
640	32.7	31.4	33.8	38.0	41.1	55.3	54.5
660	39.7	37.2	41.6	45.7	50.9	66.3	65.0
680	49.3	47.2	50.5	56.9	62.5	75.2	75.3
700	64.3	59.6	61.0	64.7	75.0	82.6	85.8
720	80.9	71.9	71.7	77.7	88.0	89.2	91.3
740	92.6	84.8	83.3	86.0	96.9	93.7	96.8
760	97.7	93.2	93.1	95.0	100	96.1	99.0
780	100	98.3	98.7	99.2	100	97.9	100

参考文献

- 1 Hecker W C and Bell T A. *J. Catal.*, 1993, 84:200
- 2 Lou Hui(楼辉), Ma Fu Tai(马福泰), Chen Yong Hua(陈永华). *J. Chromatog.*, 1988, 6(3):168

脲燃法制备 V_2O_5 - TiO_2 催化剂用于烟道气脱除 NO_x

高荫本 章斌 董国利 关春梅 王建国

(中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

本文作者采用脲素燃烧法^[1]制备了用于烟道气脱除 NO_x 的 V_2O_5 - TiO_2 催化剂。主要研究催化剂制备条件及反应工艺条件对 $DeNO_x$ 活性的影响。

1 实验方法

1.1 催化剂的制备 取一定量的 $TiCl_4$ 溶解在定量的浓硝酸中, 再加入一定量的脲素及偏钒酸铵的草酸溶液, 搅拌成糊状物, 置于马弗炉内, 500 C 焙烧 10 min, 即得 V_2O_5/TiO_2 催化剂。经压片、筛分后, 取 40~60 目颗粒备用。采用该方法制备了 V_2O_5 的质量分数分别为 5%、10%、15%、25% 的 V_2O_5 - TiO_2 催化剂。另外通过加入相应组分的铵盐或硝酸盐, 制备了 MoO_3 - TiO_2 、 Y_2O_3/TiO_2 等催化剂。为了对比, 还将二氧化钛气凝胶、工业二氧化钛作为载体, 采用浸渍法制备了 V_2O_5 - TiO_2 催化剂, 采用超临界流体干燥法制备了 V_2O_5/TiO_2 气凝胶催化剂。

1.2 $DeNO_x$ 活性评价方法 在连续流动微型反应装置上采用两种方法进行活性测

定,其一是程序升温反应,比较各种催化剂的 NO 转化率随反应温度的变化;其二是通过稳态反应在恒温条件下比较 NO 转化率。催化剂装量 0.15 g,原料气和产物气体组成采用英国 9006 型燃气分析仪测定。原料气为自行配制的混合气体,其组成: $\varphi(\text{NO})=500 \times 10^{-6}$ 、 $\varphi(\text{NH}_3)=500 \times 10^{-6}$ 、 O_2 的体积分数为 2%~5%、Ar 为平衡气体。在考查催化剂的抗硫性能时,原料气中加入 SO_2 气体,其体积分数为 500×10^{-6} 。通常气体空速控制在 $2 \times 10^4 \sim 4 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 之间。

2 结果和讨论

2.1 活性组分的影响 采用程序升温法测定脲素燃烧法制备的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 、 $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的 DeNO_x 活性。随活性组分的不同,活性有很大的差别,其中 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 催化剂活性最好,不但活性高,而且使用温度范围宽,在 220~420℃ 范围内,NO 转化率为 100%。 $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂活性次之,在 300~390℃ 范围内 NO 转化率达 98%。 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 活性最差,在 340~400℃ 范围内 NO 转化率为 62%。从三种活性组分比较结果看出,以 TiO_2 为载体,脲素燃烧法制备的催化剂中, V_2O_5 是最佳活性组分。一般浸渍法制备的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 催化剂与 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 气凝胶的 DeNO_x 活性比较,前者最高转化率仅为 82%。 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 气凝胶的 DeNO_x 的转化率可达 100%,但温度范围很窄,三种方法比较,脲素燃烧法最好。对于 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 催化剂, V_2O_5 含量对活性也有很大的影响。当 V_2O_5 质量分数为 5% 时,NO_x 完全转化的温度区间为 240~320℃;当 V_2O_5 质量分数为 10% 时,NO_x 完全转化的温度区间增大到 220~420℃ 之间;当 V_2O_5 质量分数为 15% 时,NO_x 完全转化的温度区间缩小到 270~320℃ 之间;当 V_2O_5 质量分数为 25%,260℃ 时的 NO_x 转化率最高,但也仅为 92%。可见 V_2O_5 质量分数有一最佳值 10%,超过或不足这个范围的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 催化剂,DeNO_x 活性都会下降。特别是对含量高于最佳值的催化剂,如 V_2O_5 质量分数为 25% 的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 催化剂,活性下降幅度更大。

2.2 氨对用脲素燃烧法制备的催化剂 DeNO_x 活性的影响 用程序升温法测定 $\text{VO}_5\text{-TiO}_2$ 催化剂上 NO_x 转化率随反应温度的变化。在气相无氨条件下,NO_x 转化率也能达到 100%,只是温度范围略窄,为 280~430℃。而在 250~450℃,有氨时 NO_x 转化率可达到 100%。在稳态条件下,反应温度为 350℃,当有氨时,反应 60 h,NO_x 转化率保持在 95%~100% 之间。在无氨条件下,NO_x 转化率也能达到 100%,反应 2 h 后,NO 转化率急剧下降。综合上述结果可以看出,用脲素燃烧法制备的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 催化剂表面可能存在含氮官能团,该催化剂自身提供还原剂,实现催化还原脱除 NO_x。

2.3 用脲素燃烧法制备的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 催化剂的抗硫性能 在原料气中存在 SO_2 的情况下,对于 V_2O_5 质量分数为 25% 的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 催化剂,反应 90 h 以后,脱除 NO_x 活性有下降的趋势。对于 V_2O_5 质量分数为 5% 的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 催化剂,在上述空速下,运行 250 h,NO_x 转化率仍为 100%,没有改变。上述结果说明,用脲素燃烧法制备的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 催化剂抗硫性能好,特别是当 V_2O_5 含量较低时,由于 SO_2 氧化成 SO_3 的能力减弱,催化剂表面因沉积 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 污染,导致活性降低的情况减少。

3 结论

用脲素燃烧法制备的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 催化剂具有 DeNO_x 活性高、使用温度范围宽、抗硫性

能和活性稳定性好的特点,明显优于浸渍法和超临界流体干燥法。

参考文献

- 1 李瑞硕, 硕士论文, 中国科学院山西煤炭化学研究所, 1992

In/HZSM-5 催化剂上 CH₄ 选择还原 NO 反应机理研究

王晓东¹ 马 磊¹ 张 涛^{1,2} 徐长海¹ 孙孝英¹ 梁东白¹ 林励吾²

(1. 中国科学院大连化学物理研究所环境工程研究室, 2. 催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

目前,富氧气氛下烃类选择性催化还原(HC-SCR)氮氧化物备受关注^[1-3]。甲烷由于储量丰富,且几乎存在于所有的燃烧尾气中,所以使用甲烷作为还原剂消除 NO_x 也引起了催化工作者的极大兴趣^[4-8],各种各样的催化剂被应用于这一过程。我们研究了用浸渍法制备的 In/HZSM-5 催化剂的 CH₄-SCR 过程,对其高活性及催化剂中 In 的化学状态进行了报道^[9-11]。本文从甲烷活化角度讨论用浸渍法制备的 5wt% In/HZSM-5 催化剂上 CH₄-SCR 消除 NO_x 的反应机理。

1 CH₄ 与 O₂ 反应结果

In/HZSM-5 及 HZSM-5 催化剂上 CH₄ 与 O₂ 的燃烧反应结果如表 1 所示。从表可以看出,两种催化剂上 CH₄ 随温度的转化率几乎一样,500℃前 CH₄ 转化很少。这表明 In/HZSM-5 催化剂中的铟物种没有促进 CH₄ 与 O₂ 的燃烧反应,同时也说明, O₂ 不易与 CH₄ 起反应,即在 In/HZSM-5 及 HZSM-5 上 CH₄ 不易被 O₂ 活化。

2 NO 对 CH₄ 转化的影响

对于 In/HZSM-5 及 HZSM-5 催化剂,在 CH₄+O₂ 反应体系中加入 NO 后,大大提高了 CH₄ 的转化率,结果如表 2 所示。与表 1 的结果比较,可以得出,CH₄ 的高转化源于 NO 的加入。这表明 CH₄ 的活化与 NO 有关。从表 2 还可以看出,低温时(<500℃),In/HZSM-5 上甲烷的转化率比 HZSM-5 大得多,显然,这与负载在 HZSM-5 上的铟物种有关。与 HZSM-5 相比,In/HZSM-5 显示了很高的 NO 转化率(表 2),可以推断,在 In/HZSM-5 催化剂表面的 In 位发生了 CH₄ 还原 NO 的反应。

表 1 CH₄+O₂ 反应中 CH₄ 的转化率(%)

催化剂	反应温度/℃						
	350	400	450	500	550	600	650
In/HZSM-5	1.5	2.8	8.3	23.1	47.6	77.8	97.1
HZSM-5	1.4	2.6	8.5	24.2	47.8	76.4	96.6

反应条件:CH₄ 的体积分数为 2000×10⁻⁶,O₂ 的体积分数为 4.0%,GHSV=3600 h⁻¹。

表 2 NO+CH₄+O₂ 反应结果

催化剂	CH ₄ 转化率/%						NO 转化率/%							
	反应温度/C													
	350	400	450	500	550	600	650	350	400	450	500	550	600	650
In/HZSM-5	17.6	43.1	64.6	76.9	92.1	100	100	20.1	59.7	93.6	100	98.5	92.2	77.4
HZSM-5	7.1	21.2	55.0	79.5	95.8	100	100	2.7	6.8	10.5	11.4	14.0	12.1	8.2

反应条件: NO 的体积分数为 2500×10^{-6} , CH₄ 的体积分数为 2000×10^{-6} , O₂ 的体积分数为 4.0%, GHSV = 3600 h⁻¹.

3 O₂ 浓度及 NO 浓度对 CH₄ 转化的影响

图 1(略)显示了 In/HZSM-5 催化剂上 NO+CH₄+O₂ 反应体系中, O₂ 浓度变化对 CH₄ 转化率的影响。可以看出, 随着 O₂ 浓度的增大, CH₄ 转化率并未明显增大, 这进一步表明氧气没有直接活化甲烷。图 2(略)显示了在该体系中, NO 浓度变化对 CH₄ 转化率的影响。可以看出, NO 的体积分数的增大 ($0 \rightarrow 2500 \times 10^{-6}$), 显著地促进了 CH₄ 的转化, 这进一步表明 CH₄ 的活化与 NO 有关。但在 NO+CH₄ 反应体系中, In/HZSM-5 催化剂几乎没有活性, 甲烷基本上没有转化, 这说明 NO 并未直接活化 CH₄, 同时也说明 O₂ 间接地参与了 CH₄ 的活化。考虑到使用 In/HZSM-5 催化剂 CH₄+O₂ 反应体系中 CH₄ 的低转化率及 NO+CH₄+O₂ 反应体系中 CH₄ 及 NO 的高转化率, 可以推断, 在 In/HZSM-5 催化 NO+CH₄+O₂ 反应的过程中, CH₄ 的活化由 NO+O₂ 共同完成。

4 NO₂ 对 CH₄ 转化率的影响

由于 NO+O₂ 很容易形成 NO₂, 所以本文作者考察了 NO₂+CH₄ 及 NO₂+CH₄+O₂ 的反应体系, 结果如表 3 所示。从表 3 的结果可以看出, 与 NO+CH₄ 反应不同的是, NO₂ 与 CH₄ 发生了反应, 表明 NO₂ 活化了 CH₄。对于 NO₂+CH₄+O₂ 反应体系, CH₄ 及 NO₂ 的转化率都比 NO₂+CH₄ 体系大得多, 这进一步表明, 在 In/HZSM-5 催化剂上, NO₂ 对 CH₄ 的活化起着关键作用, 而氧气的作用主要是参与 NO 形成 NO₂。另外, 与 NO+CH₄+O₂ 反应体系相比, NO₂+CH₄+O₂ 体系中的 NO₂ 转化率低, 这可能是由于在反应条件相同的情况下, NO₂ 体系中的氧含量相对地比 NO 体系多, 且 NO₂ 中的氧比 NO 中的氧活泼, 更容易与活化的甲烷反应之故。

表 3 In/HZSM-5 上 NO₂+CH₄ 和 NO₂+CH₄+O₂ 的反应结果

反应系统	CH ₄ 转化率/%						NO ₂ 转化率/%							
	反应温度/C													
	350	400	450	500	550	600	650	350	400	450	500	550	600	650
NO ₂ +CH ₄	9.1	31.2	42.0	44.8	43.3	42.9	38.8	14.3	49.2	65.5	56.5	46.1	35.3	23.7
NO ₂ +CH ₄ +O ₂	21.0	48.1	70.6	80.0	92.8	100	100	15.3	51.8	82.7	86.6	84.2	77.4	65.6

反应条件: NO₂ 的体积分数为 2500×10^{-6} , CH₄ 的体积分数为 2000×10^{-6} , O₂ 的体积分数为 4.0%, GHSV = 3600 h⁻¹.

5 TPD 实验结果分析

由于反应体系为 $\text{NO} + \text{CH}_4 + \text{O}_2$, 催化剂为 $\text{In}/\text{HZSM-5}$, 所以在 In_2O_3 , HZSM-5 及 $\text{In}/\text{HZSM-5}$ 样品上进行了 NO , CH_4 及 O_2 的 TPD 研究。实验结果发现, 三种样品对 CH_4 及 O_2 均没有吸附, 都只吸附 NO 。结合前面的结论, 这再一次说明催化剂上吸附的 NO_x 在反应中起着重要的作用。

综合各种反应体系的实验结果, 不难得出: 在 $\text{In}/\text{HZSM-5}$ 催化剂上, CH_4 选择还原 NO 的过程中, 催化剂表面 NO_2 的形成起着关键作用——活化甲烷。Kikuchi 提出在载体 HZSM-5 的酸性位上, NO 与 O_2 形成 NO_2 ^[12]。根据本文不同反应体系的实验结果及 TPD 实验结果, 我们认为不但在载体 HZSM-5 的酸性位上形成 NO_2 , 而且在活性中心铜位上也可以形成 NO_2 。酸性位上吸附的 NO_2 经过催化剂表面迁移到铜位, 在铜位上 NO_2 与 CH_4 进行反应。

Ag/Al₂O₃ 上 C₃H₆ 选择性催化还原 NO 的实验研究*

朱天乐 黎维彬 郝吉明** 应高祥

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

用碳氢化合物选择性催化还原富氧气氛中的 NO_x 为净化稀薄燃烧型汽车尾气和锅炉烟气 NO_x 提供了可能, 因而, 近 10 年来备受关注。自 Iwamoto 等^[1]报道在 Cu-ZSM-5 和其他离子交换的沸石催化剂上, 碳氢化合物能选择性地还原富氧气氛中的 NO_x 以来, 人们对许多催化剂进行了研究。其中, 用浸渍法制备的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂被证实即使在含有 H_2O 和 SO_2 的气氛中也能维持高的活性, 且 Ag 的最佳负载量为 2% 左右^[2~4]。鉴于与浸渍法相比, 用溶胶-凝胶法制备的催化剂能够很好地控制活性组分的含量和分布, 制备的催化剂具有活性组分在载体表面高度分散、载体与活性组分间相互作用较强、稳定性好等许多优点, 本文作者考察了用溶胶-凝胶法制备的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对于 C_3H_6 选择性还原 NO 的活性和热稳定性, 并与用浸渍法制备的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行了比较。

1 实验部分

催化剂制备采用类似于 Yoldas^[5]开发的方法。即以异丙醇铝为前驱物, 水解后, 加入 HNO_3 溶至形成透明溶胶, 再加入 AgNO_3 水溶液, 强烈搅拌, 回流、胶凝, 最后, 经 110°C 干燥 24 h, 550°C 焙烧 12 h 得到。催化剂用 $x\% \text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表示, 其中, $x\%$ 表示按化学计量得到的 Ag 占 Al_2O_3 的重量百分数, 即 Ag 负载量。

用 AgNO_3 水溶液浸渍上述不含 Ag 的 Al_2O_3 , 再经过与上述条件相同的干燥、焙烧处理得到浸渍法制备的 2% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (R), 用于比较溶胶-凝胶和浸渍两种方法得到的催化剂的活性。

* 本项目得到原国家科委重点科技项目 (K95-07-02-03) 和清华大学曹光彪高科技发展基金的资助; ** 通讯联系人。

活性考察在连续流动固定床反应装置上进行,催化剂装量 0.5 g,粒度 60~100 目。反应气由 0.110%NO、0.095% C_3H_6 和 0~10% O_2 ,其余为 N_2 组成。维持总气量 350 ml/min。考虑到反应过程中,有少量 NO 会转化为 NO_2 ,故活性用 $NO_x(NO_2+NO)$ 转化率表示。 NO_x 和 C_3H_6 的定量分析分别由化学发光 $NO-NO_x$ 分析仪(Thermo Electron Model 44)和 $CO \cdot HC$ 分析仪(佛山分析仪器厂 MEXA-324M)实现。催化剂的 BET 比表面测定采用在 -196 C 下,标准 N_2 吸附法测定,在 QUANTASORB[®](Quantachrome Corporation)吸附分析仪上实现。

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性考察

2.1.1 Ag 负载量对 NO 还原活性的影响 实验测得在 5% O_2 浓度下,Ag/ Al_2O_3 催化剂在 450~550C 左右活性较高,图 1 给出了对应于 450C 和 500C 的 NO_x 转化率与 Ag 负载量的关系。从图 1 可以看出,当 Ag 负载量低于 5% 时,随着 Ag 负载量的提高, NO_x 转化率增大;当 Ag 负载量高于 5% 时,情况相反。从活性角度考虑,用溶胶-凝胶法制备 Ag/ Al_2O_3 催化剂时,最佳 Ag 负载量为 5% 左右。

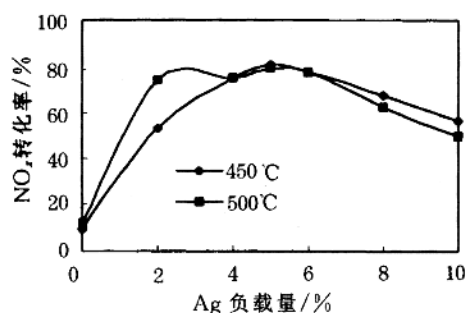


图 1 在 5% O_2 浓度下,Ag/ Al_2O_3 上 NO_x 转化率与 Ag 负载量的关系

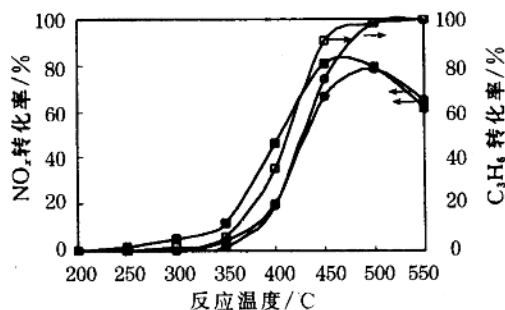


图 2 在 5%Ag/ Al_2O_3 (■, □) 和 2%Ag/ Al_2O_3 (R) (●, ○) 上 NO_x 和 C_3H_6 转化率与反应温度的关系

2.1.2 与用浸渍法制备的 2%Ag/ Al_2O_3 (R) 的活性比较 图 2 比较了在 5% O_2 浓度下,溶胶-凝胶法制备的 5%Ag/ Al_2O_3 和浸渍法制备的 2%Ag/ Al_2O_3 (R) 催化剂的活性。可以看出,溶胶-凝胶法制备的 5%Ag/ Al_2O_3 催化剂不但具有更高的最大活性,而且活性温度范围也更宽。另外,最大 NO_x 转化率对应温度与 C_3H_6 几乎完全转化的温度相同。

2.1.3 O_2 的体积分数对 NO 还原活性的影响 图 3 表示在 450C 和 500C 下, NO_x 转化率与 O_2 的体积分数的关系。气氛中不含 O_2 时, NO_x 转化率几乎为 0。随着 O_2 体积分数的提高, NO_x 转化率先增大,然后,维持基本不变。当 O_2 的体积分数太高(约 10%) 时, NO_x 转化率下降。

2.2 催化剂热稳定性考察 测得 5%Ag/ Al_2O_3 催化剂经 550C 焙烧 12 h、800C 焙烧 6 h 和 1000C 焙烧 3 h 后的比表面积分别为 179 m^2/g 、126 m^2/g 和 71 m^2/g ,未出现比表面突降现象。当 O_2 的体积分数为 5% 时,3 种焙烧条件得到的 5%Ag/ Al_2O_3 催化剂的 NO_x 转化率与反应温度的关系如图 4 所示。从图 4 可以看出,当焙烧温度从 600C 提高到 800C 时,活性基本不变;进一步将焙烧温度提高至 1000C 时,活性有所下降,但不突变。这表明用溶胶-凝胶法制备的 5%Ag/ Al_2O_3 催化剂具有很好的热稳定性。