

研究论文

# 丙烯选择催化还原 NO 的研究

周黎明 陈光文 王树东 吴迪镛

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

**摘 要** 在以蜂窝陶瓷为载体的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上,对采用丙烯选择催化还原方法来脱除稀燃发动机尾气中 NO 的反应进行了实验与理论研究.建立了一维非均相反应模型,对反应过程进行了模拟,从实验与理论两方面讨论了反应温度、反应物浓度、通道特征尺度等因素的影响,并对反应过程中的内、外扩散作用作了理论分析.

**关键词** 选择催化还原 丙烯 一维非均相模型 扩散

中图分类号 TQ 032.41

文献标识码 A

文章编号 0438 - 1157(2003)02 - 0199 - 05

## SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NITROGEN OXIDE BY PROPYLENE

ZHOU Liming, CHEN Guangwen, WANG Shudong and WU Diyong

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

**Abstract** The reaction of selective catalytic reduction (SCR) of nitrogen oxide (NO) in lean-burning engine exhaust with propylene was studied on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported by monolith honeycomb. A one-dimensional heterogeneous model was set up to simulate the process behavior of reactions, and the effects of factors, such as reaction temperature, reactant concentration, dimension of channel of monolith catalyst, were discussed in detail both by experiment and theory. The results predicted by the model were tested through experiments. With this model, the effects of inter- and intra-phase diffusion and other factors are discussed. The model shows that the NO conversion rate will rise when higher concentration C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> is used; the influence of hydraulic diameter is small; the reaction is controlled by the kinetics under low temperature and after the light off of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> the internal diffusion becomes serious.

**Keywords** selective catalytic reduction, propylene, one dimensional heterogeneous model, diffusion

### 引 言

稀燃发动机的显著特点是其燃烧效率高、尾气中碳氢化合物(HC)和CO含量较低. HC和CO的净化相对容易;由于尾气中存在过量氧,因此NO的脱除将非常困难.以尾气中的HC或外加HC作为还原剂来选择催化还原(Selective Catalytic Reduction, SCR) NO,是一种较为理想的方法.目前,虽有许多文献报道了诸如沸石、金属氧化物及贵金

属催化剂等具有相对较高的催化活性<sup>[1,2]</sup>,但迄今仍未能找到一种实用的催化剂.由于Pt催化剂在低温下有较高的催化活性<sup>[3]</sup>,且能抵抗硫和水热失活,可能有良好的应用前景.因此,本文开展了在Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上进行的HC-SCR反应来脱除稀燃发动机尾气中NO的实验和模拟研究.

### 1 实 验

Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂制备:堇青石蜂窝陶瓷(直径

2001 - 06 - 04 收到初稿,2002 - 05 - 23 收到修改稿.

联系人:陈光文.第一作者:周黎明,男,27岁,硕士.

基金项目:国家“863”高技术项目(No. 2001AA643040).

Received date:2001 - 06 - 04.

Corresponding author:CHEN Guangwen.

Foundation item:supported by the National High Technology Development Program of China(No. 2001AA643040).

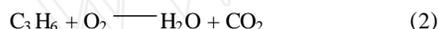
10 mm、高 20 mm) 为载体, 先于载体上制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层, 涂层量为  $76 \text{ g L}^{-1}$ ; 再于铂盐溶液中 ( $0.015 \text{ g L}^{-1}$ ) 浸渍 2 min; 120 °C 干燥 2 h, 550 °C 焙烧 3 h, 最后用 5% 肼溶液还原 1 h.

反应装置: 催化剂评价采用内径为 10 mm 的不锈钢管式反应器, 整体型催化剂填入其中.

气体分析: 采用 AVL 公司的 DiGas 4000 型汽车尾气专用分析仪, 同时检测丙烯、NO、 $\text{O}_2$  及 CO、 $\text{CO}_2$ . 反应混合气为  $\text{C}_3\text{H}_6$ 、NO、 $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$ , 反应空速为  $36000 \text{ h}^{-1}$ .

## 2 数学模型

因尾气中 CO 含量很少, 催化净化过程中所发生的反应可简化为以下两个反应



目前, 尾气催化转化器的研究大多基于单通道模型, 并做如下假设<sup>[4]</sup>:

- (1) 稳态流动;
- (2) 气相主体的径向温度与浓度均一, 传热与传质阻力集中于涂层表面;
- (3) 不考虑气、固相的热传导作用;
- (4) 忽略管道内的辐射传热;
- (5) 反应过程为绝热;
- (6) 忽略涂层内的轴向及径向扩散.

模型方程

$$uc_{T,g} \frac{dx_{g,j}}{dz} + \frac{4}{D_h} k_{D,j} c_{T,g} (x_{g,j} - x_{s,j}) = 0 \quad (3)$$

$$k_{D,j} c_{T,g} (x_{g,j} - x_{s,j}) + \frac{v_{ij} r_i}{a} = 0 \quad (4)$$

$$uc_{T,g} c_{p,g} \frac{dT_g}{dz} + \frac{4}{D_h} h (T_g - T_s) = 0 \quad (5)$$

$$\frac{4}{D_h} h (T_g - T_s) + \frac{4}{aD_h} v_{ij} r_i (-H_i) = 0 \quad (6)$$

边界条件为

$$x_{g,j}|_{z=0} = x_{j,0}; T_g|_{z=0} = T_{g,0} \quad (7)$$

对于方形孔道有以下的结果<sup>[5]</sup>

$$Sh = \frac{k_{D,j} D_h}{D_j} = Nu = \frac{h D_h}{g} = 2.89 \quad (8)$$

式中, 丙烯反应速率方程采用 Voltz<sup>[5]</sup> 所提出的并经过修正的方程式

$$r_{\text{HC}} = \frac{A_1 e^{-E_1/RT} x_{\text{HC}}}{T(1 + A_2 e^{-E_2/RT} x_{\text{HC}})^2} \quad (9)$$

NO 的反应速率, 采用 Ansell<sup>[6]</sup> 提出的经过修正的 L-H 型方程

$$r_{\text{NO}} = \frac{K_{\text{NO}} x_{\text{NO}} x_{\text{O}_2}}{1 + A_3 e^{-E_3/RT} x_{\text{O}_2}} r_{\text{HC}} \quad (10)$$

式中参数取值分别为<sup>[7]</sup>  $A_1 = 4.4 \text{ mol} \cdot \text{K} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ,  $E_1 = 5958.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $A_2 = 1.6$ ,  $E_2 = 28208.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $K_{\text{NO}} = 826$ ,  $A_3 = 11168$ ,  $E_3 = 22334.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $b = 0.3$ .

$A_1$  表示反应项,  $A_2$  为吸附项. 参数所适合的温度范围为 470 ~ 670 K.

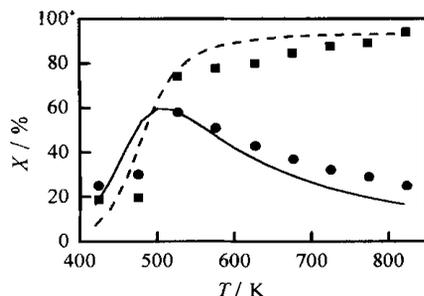
## 3 结果与讨论

### 3.1 温度的影响

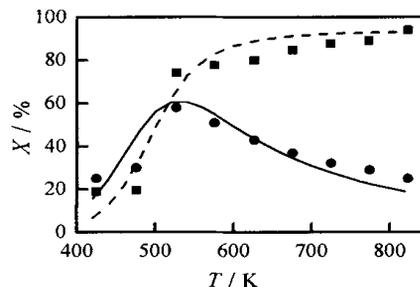
图 1(a)、图 1(b) 分别为绝热和等温条件下丙烯和 NO 的转化率与温度的关系. 因所采用的催化剂体积小且细长, 反应器与外界的热交换不可避免, 实验过程难以做到绝热操作, 由图 1 的结果可见, 对照模型计算的出口转化率与气相温度与出口实测值, 实验结果与等温反应过程的模拟结果更接近.

而实用的尾气催化净化器直径常达十几 cm, 有数千根通道, 反应所释放出的热量远大于其与环境的换热量. 因此对其中的一根通道而言, 反应更接近于绝热.

下面的讨论是基于绝热条件. 由于通道内温度和浓度分布的测量困难, 因此采用所得到的动力学数据<sup>[7]</sup> 及所建立的模型来模拟与分析转化器出口处转化率与气相温度间的关系.



(a) adiabatic condition



(b) isothermal condition

Fig. 1 Conversion vs temperature in monolith reactor  
 $x_{j,0}/\%$ :  $\text{C}_3\text{H}_6$  0.1070; NO 0.1295;  $\text{O}_2$  5.0,  
 $\text{N}_2$  balance; space velocity  $36000 \text{ h}^{-1}$   
 ——— cal. data;      exp. data;  
 □      ○  
 $\text{C}_3\text{H}_6$ ; NO

从图 1 看出, NO 转化峰值的温度对应于丙烯的起燃阶段. 根据 Burch 研究结果<sup>[8]</sup>, 认为该过程的反应机理为烃类分子首先在氧化态的 Pt 表面活性位上被氧化, 然后 NO 分子吸附在还原态的 Pt 表面活性位上并发生分解.  $C_3H_6-NO-O_2$  的具体反应机理复杂, 目前尚未完全清楚. 但可推测, 高温时,  $O_2$  的吸附能力强于 NO 分子; 低温时, Pt 表面被丙烯分子覆盖, 丙烯的氧化也处于被抑制状态. 这两种情况下, NO 都难以分解.

3.2 浓度的影响

图 2 为丙烯的浓度对 NO 转化率的影响. 丙烯浓度高, 则 NO 转化率峰值提高, 温度窗口 (即转化率为其相应最高转化率的 80% 的温度范围) 稍变宽 (从 75 K 增大到 115 K); 另外, 丙烯吸附所产生的抑制作用也使其起燃温度增高, 温度窗口向高温区移动. 一般 HC-SCR 反应选用的 HC/NO 摩尔比约为 1.0, 而实际的稀燃发动机尾气中 HC 浓度较低, 需外加适量 HC. 若外加过多, 将降低了稀燃发动机的节能作用, 且 NO 转化率的提高幅度也随 HC 浓度增加而减少.

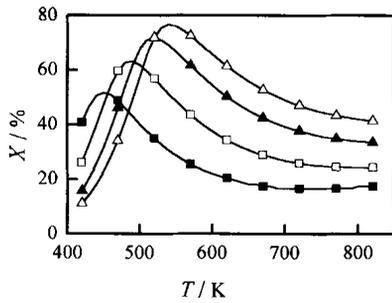


Fig. 2 Effect of concentration of  $C_3H_6$  on NO conversion

$x_{j,0}/\%$ : NO 0.1295;  $O_2$  5.0;  $N_2$  balance; space velocity  $36000h^{-1}$   
 $x_{C_3H_6,0}/\%$ : 0.0500; 0.1000; 0.2000; 0.3000

3.3 通道特征尺度的影响

图 3(a)、图 3(b) 为通道直径  $D_h$  对丙烷和 NO 转化率的影响. 当  $D_h$  为原来的  $1/n$  时, 通道截面积变为原来的  $1/n^2$ . 为保持气体在通道中的停留时间不变, 通道长度变为原来的  $n^2$  倍. 由此, 气固相接触面积即相同质量的催化剂占据的面积增加为原来的  $n^2$  倍<sup>[4]</sup>.  $D_h$  的变小将导致气固相间的传热与传质能力增强, 从而提高了反应速率, 使 NO 与 HC 转化率提高. 在 470 K 时, 丙烯转化率随  $D_h$  减小而降低, 这是由于在此温度下反

应速率对丙烯浓度为负的反应级数.

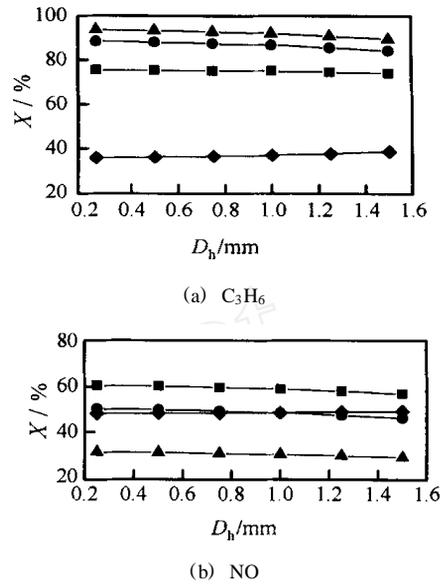


Fig. 3 Relationship between conversion and  $D_h$   
 $T/K$ : 470; 520; 570; 670;  
 (other conditions are the same as Fig. 1)

3.4 外扩散的影响

图 4 所示为入口温度 550 K 时, 反应物浓度和温度沿轴向位置的变化情况, 为量纲 1 轴向位置 ( $=z \cdot L^{-1}$ ). 图中可以看出, 同一位置的气、固相差别不大, 表明反应不受外扩散控制.

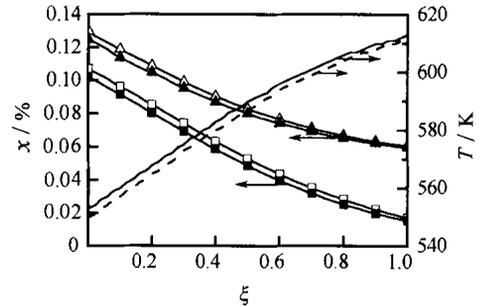


Fig. 4 Mole fraction and temperature profile at 550 K  
 solid phase:  $C_3H_6$ ; NO  
 gas phase:  $C_3H_6$ ; NO  
 —solid phase temperature; ---gas phase temperature  
 (other conditions are the same as Fig. 1)

3.5 内扩散的影响

上面所讨论的是基于无内扩散影响的假定. 如图 5 所示, 假定氧化铝涂层均匀分布在陶瓷载体上, 催化剂活性组分也在层内均匀分布. 将其中的一面作为平板处理, 涂层与气体接触的面为原点, 假定涂层内没有温度梯度, 经物料衡算, 得

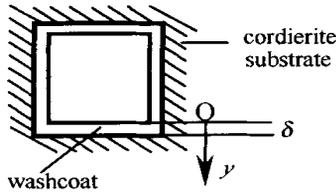


Fig. 5 Cross-section of a channel

$$D_{j,wc} c_{T,g} \frac{d^2 x_j}{dy^2} = r_{i,wc} \quad (11)$$

边界条件

$$y=0, x_j = x_{j,0}; y = \delta, \frac{dx_j}{dy} = 0$$

定义效率因子

$$j = \frac{\int_0^\delta r_{i,wc} dy}{r_{i,wc,s}} \quad (12)$$

涂层中的孔径  $d_p$  约为  $10^{-8}$  m. 丙烯和 NO 分子的平均自由程大于  $d_p$ , 因此处于 Knudsen 扩散区, 扩散系数由下式计算

$$D_{j,K} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{M_j}} d_p \quad (13)$$

假定  $\tau_{wc} = 0.4$ ,  $\tau_{wc} = 2$ , 则有效扩散系数为<sup>[9]</sup>

$$D_{j,wc} = D_{j,K} \frac{\tau_{wc}}{\tau_{wc}} \quad (14)$$

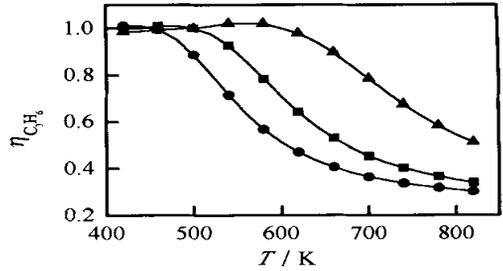
温度梯度由 Prater 数 衡量

$$= \frac{T}{T_s} = \frac{(-H) D_{j,wc} c_s}{\tau_{wc} T_s} \quad (15)$$

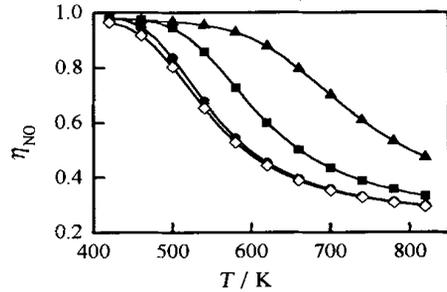
由于催化剂的涂层薄且反应物浓度低, 通常认为涂层内的温度梯度可忽略<sup>[10]</sup>.  $\tau_{wc}$  取为  $0.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ <sup>[11]</sup>, 700 K、表面丙烯摩尔分数为 0.3% 时,  $\tau_{wc} = 1.5 \times 10^{-4}$ , 可认为催化剂内不存在温度梯度.

图 6(a)、图 6(b) 为反应的效率因子与温度间的关系. 温度为 550 K 时, 即丙烯起燃后, 反应处于内扩散控制. NO 转化与丙烯氧化反应的有效因子也随温度升高而降低, 且两者大小相当. 本文所采用的催化剂涂层平均厚度约为  $36 \mu\text{m}$ , 从图 7 (a)、图 7 (b) 中可见涂层内部的浓度并未降低到零, 催化剂活性中心都将发挥作用. 有研究表明<sup>[12]</sup>, 如果厚度超过一临界值 (如  $50 \mu\text{m}$ ), 则内部的催化剂将不起作用, 只有表面的一层参与反应, 有效因子甚至会降低到低于 0.1. 实际的催化剂涂层在通道的拐角处会沉积得更厚, 而边上更薄; 多数的催化剂活性组分集中于拐角处, 此时内扩散

阻力将增大<sup>[13]</sup>.



(a)  $\text{C}_3\text{H}_6$



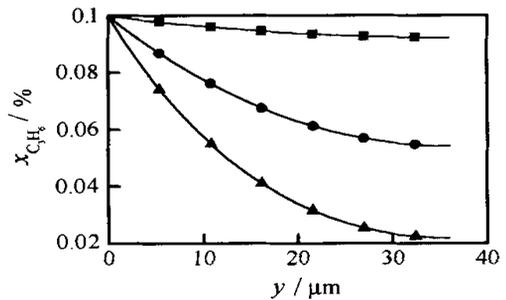
(b) NO

Fig. 6 Reaction effective factor vs temperature

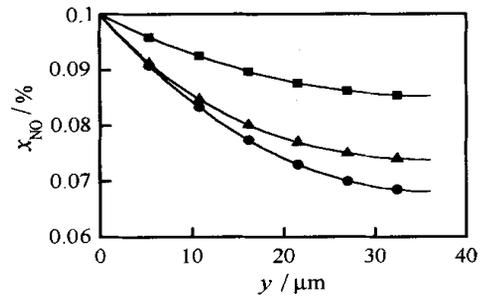
$x_{\text{C}_3\text{H}_6,0} / \%$ : 0.1; 0.3; 0.05;

$x_{\text{NO},0} / \%$ : 0.1; 0.1; 0.1; 0.05

(other conditions are the same as Fig. 2)



(a)  $\text{C}_3\text{H}_6$



(b) NO

Fig. 7 Mole fraction inside the catalyst layer  $\text{C}_3\text{H}_6$  and NO mole fraction at layer surface are

respectively 0.1%,  $\text{O}_2$  5%,  $\text{N}_2$  balance

$T / \text{K}$ : 450; 550; 650

## 4 结 论

本文通过开展在 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上进行的烃类选择催化还原稀燃发动机尾气中 NO 的实验和理论分析研究,表明 NO 转化的温度窗口与丙烯的起燃过程相对应;低于起燃温度时,反应为动力学控制,高于起燃温度时,反应为内扩散控制;因内扩散对丙烯氧化与 NO 转化反应的作用程度相同,所以对丙烯与 NO 反应的选择性没有太大影响;NO 转化率随还原剂丙烯的浓度增加而增加;反应器的结构及通道水利直径等因素对反应的影响不明显。

### 符 号 说 明

- $a$  —— 催化剂的外表面积,  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$   
 $c$  —— 物质浓度,  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$   
 $c_p$  —— 比热容,  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $c_T$  —— 总浓度,  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$   
 $D$  —— 分子扩散系数,  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   
 $D_h$  —— 水力直径 ( $4 \times \text{截面积} / \text{截面周长}$ ),  $\text{m}$   
 $d_p$  —— 涂层内孔径,  $\text{m}$   
 $E$  —— 活化能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $H$  —— 反应热效应,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $h$  —— 换热系数,  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $k_D$  —— 传质系数,  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $L$  —— 整体催化剂长度,  $\text{m}$   
 $M$  —— 摩尔质量,  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $Nu$  —— Nusselt 数  
 $p$  —— 气体压力,  $\text{Pa}$   
 $R$  —— 气体常数,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $r$  —— 反应速率,  $\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $Sh$  —— Sherwood 数  
 $T$  —— 温度,  $\text{K}$   
 $u$  —— 通道内气体流速,  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $X$  —— 转化率, %  
 $x$  —— 摩尔分数, %  
 $y$  —— 涂层径向深度,  $\text{m}$   
 $z$  —— 通道轴向位置,  $\text{m}$   
 —— Prater 数  
 —— 涂层厚度,  $\text{m}$   
 —— 空隙率  
 —— 有效因子  
 —— 热导率,  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 —— 量纲 1 轴向位置  
 —— 密度,  $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$   
 —— 曲折因子

### 下角标

- $g$  —— 气相  
 $i$  —— 第  $i$  个反应  
 $j$  —— C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, NO  
 $s$  —— 涂层表面, 固相  
 $wc$  —— 涂层  
 $0$  —— 入口

### References

- Amiridis M D, Zhang T, Farrauto R J. Selective Catalytic Reaction of Nitric Oxide by Hydrocarbons. *Appl. Catal. B*, 1996, 10: 203—227
- Iwamoto M. Heterogeneous Catalysis for Removal of NO in Excess Oxygen Progress in 1994. *Catal. Today*, 1996, 29: 29—35
- Burch R, Millington P J. Selective Reduction of Nitrogen Oxides by Hydrocarbons under Lean-Burn Conditions Using Supported Platinum Group Metal Catalysts. *Catal. Today*, 1995, 26: 185—206
- Massing E, Brilliac J F, Brillard A, Glot P, Prado G. Modelling of the Behaviour of a Three Way Catalytic Converter at Steady State: Influence of the Propene Diffusion Inside the Catalytic Layer. *Chem. Eng. Sci.*, 2000, 55 (9): 1707—1716
- Voltz S E, Morgan C R, Liederman D, Jacob S M. Kinetic Study of Carbon Monoxide and Propylene Oxidation on Platinum Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1973, 12: 294—301
- Ansell G P, Bennett P S, Cox J P, Smedler G. The Development of Model Capable of Predicting Diesel Lean NO<sub>x</sub> Catalyst Performance under Transient Conditions. *Appl. Catal. B*, 1996, 10 (1—3): 183—201
- Zhou Liming (周黎明). Rudimental Study on the Treatment of Lean-burning Engine Exhaust: [dissertation] (学位论文). Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, 2001
- Burch R, Millington P J, Walker A P. Mechanism of the Selective Reduction of Nitrogen Monoxide on Platinum-Based Catalysts in the Presence of Excess Oxygen. *Appl. Catal. B*, 1994, 4 (1): 65—94
- Liu B, Checkel M D, Hayes R E, Zheng M, Mirosh E. Transient Simulation of a Catalytic Converter for a Dual Fuel Engine. *Can. J. Chem. Eng.*, 2000, 78 (3): 557—568
- Leung D, Hayes R E, Kolaczowski S T. Diffusion Limitation Effects in the Washcoat of a Catalytic Monolith Reactor. *Can. J. Chem. Eng.*, 1996, 74 (1): 94—103
- Satterfield C N. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. New York: Hill, 1980
- Tronconi E, Beretta A. The Role of Inter- and Intra-phase Mass Transfer in the SCR-DeNO<sub>x</sub> Reaction over Catalysts of Different Shapes. *Catal. Today*, 1999, 52 (2—3): 249—258
- Hayes R E, Kolaczowski S T. Mass and Heat Transfer Effects in Catalytic Monolith Reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 1994, 49 (21): 3587—3599