(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102029109 B

(45)授权公告日 2013.09.25

(21)申请号 201010295353.0

(22)申请日 2010.09.21

(30)优先权数据

PA200901054 2009.09.24 DK

(73)专利权人 赫多特普索化工设备公司

地址 丹麦灵比尼莫尔于 55 号

(72)发明人 A·斯塔克赫夫 S·达尔 I·格卡斯 P·L·T·加布里尔森

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 段晓玲 艾尼瓦尔

(51)Int.Cl.

B01D 53/90(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

B01J 29/76(2006.01)

B01J 23/50(2006.01)

(56)对比文件

CN 1662293 A,2005.08.31, 说明书第 1 页第 4-5 段、第 3 页第 2-3 段、第 4 页第 5 段、第 6 页第 3-4 段.

CN 101522290 A,2009.09.02, 说明书第 2 页第 6 段、第 3 页第 3 段、第 4 页第 1 段.

US 2003077212 A1,2003.04.24,0007-0036 段.

US 2009142243 A1,2009.06.04,0009-0032 段.

审查员 方瑞

权利要求书1页 说明书8页 附图6页

(54)发明名称

用于 NO_x 的 SCR 的方法和催化剂体系

(57)摘要

本发明涉及用于 NO_x 的 SCR 的方法和催化剂体系。将废气中的氮氧化物还原为氮气的方法,该方法包括在还原剂的存在下让该废气通过包括至少两个催化剂床的催化剂体系,其中第一催化剂床是铁-β-沸石,而下游第二催化剂床是担载于氧化铝上的银。

CN 102029109 B

1. 将废气中的氮氧化物还原为氮气的方法，该方法包括在还原剂的存在下让该废气通过包括至少两个催化剂床的催化剂体系，其中第一催化剂床是铁－β－沸石，而下游第二催化剂床是担载于氧化铝上的银和其中所述还原剂是氢气和氨的混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中第二催化剂床中的银的量是 0.5-5wt％。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中银的量是 1wt％。

4. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述氧化铝是勃姆石。

5. 根据权利要求 1-4 的任一项所述的方法，其进一步包括在第一催化剂床和第二催化剂床之间提供至少一个惰性材料层。

6. 根据权利要求 1-4 的任一项所述的方法，其中所述氨由释放出氨的固体金属胺形式的氨储存介质供给，而氢气通过在氨分解反应器中分解氨来供给。

7. 根据权利要求 1-4 的任一项所述的方法，其进一步包括在第二催化剂床下游的氨氧化催化剂床。

8. 根据权利要求 1-4 的任一项所述的方法，其中所述铁－β－沸石和担载于氧化铝上的银催化剂在单块基材的各端涂布。

9. 用于将来自废气的氮氧化物的还原的催化剂体系，其包括至少两个催化剂床，其中第一催化剂床是铁－β－沸石，和下游的第二催化剂床是担载于氧化铝上的银。

10. 根据权利要求 9 所述的催化剂体系，其进一步在第一催化剂床和第二催化剂床之间包括至少一个惰性材料层。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的催化剂体系，其进一步包括在第二催化剂床下游的氨氧化催化剂床。

12. 根据权利要求 9 或 10 所述的催化剂体系用于处理来自稀燃发动机、燃气轮机和锅炉的废气的用途。

用于 NO_x 的 SCR 的方法和催化剂体系

技术领域

[0001] 本发明涉及使用还原剂如氨和脲将来自废气的氮氧化物还原的方法和催化剂体系。尤其，本发明涉及使用还原剂将氮氧化物还原的双床催化剂体系，其中第一催化剂床是铁-β-沸石 (Fe-β-沸石)，而下游的第二催化剂床是担载于氧化铝上的银 (Ag/Al_2O_3)。更具体地说，本发明涉及用于将来自稀燃内燃机的废气中的 NO_x 转化为氮气 (nitrogen) 的方法和催化剂体系，其是通过将氢气 (hydrogen) 和氨的混合物添加到废气中，和随后使该气体在适合的双床催化剂上通过，其中第一催化剂床是铁-β-沸石 (Fe-β-沸石)，而下游的第二催化剂床是担载于氧化铝上的银 (Ag/Al_2O_3)。

背景技术

[0002] 在固定型应用和汽车应用中由废气排放氮氧化物长久以来是主要的环境问题。氮氧化物 (NO_x) 的有害影响是众所周知的，因此正在进行深入研究以发现能够应付更严格的环境保护法规的方法和催化剂体系。用于 NO_x 还原的普通催化剂包括钒；然而，这些催化剂的吸引力越来越小，因为紧缩的环境法规预计会禁止它们的使用。在汽车行业中，尤其对于来自稀燃发动机 (lean burn engine) 的废气，通常通过使用氨或脲作为还原剂在适合的催化剂上利用所谓的选择性催化还原 (SCR) 将 NO_x 还原为氮气 (N_2)。

[0003] 利用氨（脲的水溶液也可以用作氨源）将 NO_x 选择性催化还原 (SCR) 以便从稀燃燃烧过程中的废气中除去 NO_x 的系统已经在固定型应用和汽车应用中沿用已久。

[0004] 在一些应用中，尤其汽车应用中，当使用商品 SCR 催化剂如 $V/W/TiO_2$ 和 Fe- 沸石时，标准 SCR 反应 ($4NO+4NH_3+O_2 = 4N_2+6H_2O$) 在低温下（大约 200℃）不足够快速，从而无法满足一些国家的法规所规定的 NO_x 转化率要求。在这些低温下获得较高 NO_x 转化率的一种方式是利用所谓的快速 SCR 反应 ($NO+NO_2+2NH_3 = 2N_2+3H_2O$)。在正常条件下，稀燃废气中的大部分的 NO_x 是 NO。因此，为了获得快速 SCR 反应所需的接近 1 ： 1 的 NO ： NO_2 比率，用于将 NO 氧化为 NO_2 的氧化催化剂通常在 SCR 催化剂的上游施加。该解决方案具有一些缺陷：1) NO 氧化所需的氧化催化剂需要高加料量的贵重的 Pt；2) 该氧化催化剂随着时间的迁移而显著地钝化，导致 SCR 活性的变化，这使得难以调节 NH_3/ 脲剂量；3) 在整个操作温度区间内不可能获得最佳的 NO ： $NO_2$1 ： 1 比率。

[0005] 不利用快速 SCR 反应，用 Cu- 沸石材料可以实现高 SCR 活性；然而，Cu- 沸石比 Fe- 沸石更倾向于水热钝化，这限制了它们在许多应用中的使用。

[0006] US 6,689,709 公开了铁-β-沸石类用于在高温下 (425℃、550℃) 通过氨将氮氧化物选择性还原的用途。通过将催化剂在 600-800℃下预蒸汽处理 0.25-8 小时，该催化剂显示出为水热稳定的。

[0007] Richter 等人 (Catalysis Letters，第 94 卷，第 1-2 号，第 115 页，2004 年 4 月) 指出，当使用 H_2 和 NH_3 的混合物作为还原剂时，基于 Ag/Al_2O_3 的一些催化剂与 SCR 催化剂一样好地起作用。在具有 1 ： 10 ： 1 摩尔比的 NH_3 ： H_2 ： NO 和剩余量的氧 (6vol% O_2) 的气体中，在低至 200℃的温度下实现了几乎完全的 NO 转化。然而，如果从气体中除去氢

气，NO 转化在 150-450℃范围内的所有温度下变得更有限。在具有 1 ： 2.5 ： 1 摩尔比的 NH_3 ： H_2 ： NO（即氢气的量减少）和剩余量的氧 (6vol％ O_2) 的气体中，在 300℃下获得了超过 90％ NO 转化率。在 300℃下在具有 1 ： 1.5 ： 1 摩尔比的 NH_3 ： H_2 ： NO 的气体中，获得了接近 80％的 NO_x 转化率。换句话说，还原 1 摩尔的 NO 需要 1.5-2.5 摩尔或更多摩尔的氢气。单独使用这种催化剂将需要使用大量的氢气，以获得在较宽温度范围内（即 150-550℃）获得可接受的 NO_x 转化率。

[0008] 我们自己关于 Ag/Al_2O_3 催化剂在使用氨（或脲）的 H_2 辅助的 SCR 去除中的性能的研究表明，在适当量的氢气 (1000ppm) 的存在下的该催化剂在 175-250℃的低温范围内在具有大约 1 ： 3 ： 1 摩尔比的 NH_3 ： H_2 ： NO 的气体的 NH_3 脱 NO_x 过程中提供了非常有前景的 NO_x 转化。然而，在缺乏氢气的情况下（为了降低成本这是所希望的），该催化剂在使用氨或脲的 SCR 去除中没有活性。我们关于该催化剂的研究的也表明，1 摩尔的 NO 的还原需要相当大量的氢气，即 1.5-2 摩尔的氢气。而且，由于在原料气中存在 SO_2，在重复催化循环之后，尤其当与暴露于气体中的低 SO_2 含量较长时间（例如接触 8ppm SO_2 8 小时）相比暴露于气体中的高 SO_2 含量短时间（例如接触 30ppm SO_2 2 小时）的时候，催化剂钝化。

[0009] 因此，希望提供克服了上述问题的用于 NO_x 还原的方法和催化剂。

发明内容

[0010] 最初，我们打算通过将 Ag/Al_2O_3 催化剂与 Fe-β-沸石简单机械混合而在低温下（大约 200℃）获得高 NO_x 转化率。这样的目的是能够在氨的存在下将 NO 氧化为 NO_2，从而促进如上所述的快速 SCR 反应。然而，该研究经历了转折：我们令人惊讶地发现了铁-β-沸石和担载于氧化铝上的银以这种分别的顺序和层状催化剂体系的形式的组合，其中还原剂包括氨和氢气的混合物，氢气消耗量与仅仅使用担载于氧化铝上的银的情况相比减少。即使在具有大约 1 ： 0.3 ： 1 摩尔比率的 NH_3 ： H_2 ： NO 的气体中，在 250-550℃的宽温度范围内发现了良好的 SCR 催化活性，即 1 摩尔 NO 的还原需要低于 1 摩尔的氢气。我们也已发现，铁-β-沸石和担载于氧化铝上的银以这种分别顺序和层状催化剂体系的形式的组合（双床催化剂体系）获得了明显更高的耐钝化性。因此，不仅催化剂的活性在 150-550℃的整个温度区间内保持在所需的水平，而且用于在整个温度区间获得 NO_x 转化的氢气仅仅在 150-200℃的最低温度下需要，氢气的用量与单独使用担载于氧化铝上的银催化剂时相比更低。

[0011] 在这里使用的术语“双床”表示包括至少两个催化剂床的催化剂体系，即上游床（第一催化剂床）和后续的下游床（第二催化剂体系）。术语“双床”不排除在第二催化剂床的下游使用第三床。

[0012] 因此，在本发明的第一个方面，我们提供了用于将废气中的氮氧化物还原为氮气的方法，包括让该废气在还原剂的存在下通过包括至少两个催化剂床的催化剂体系，其中第一催化剂床是铁-β-沸石，而下游的第二催化剂床是担载于氧化铝上的银。

[0013] 因此，很显然的是，不是将 Ag/Al_2O_3 与 Fe-β-沸石简单地机械混合，相反，它们被分层，因此在物理上是分离的。发现具有铁-β-沸石和下游的 Ag/Al_2O_3 的独立层的本发明催化剂体系的性能优于混合 Ag/Al_2O_3 和铁-β-沸石的性能。该层状催化剂表现了稳定的性能，在重复催化循环之后无钝化的趋势。

[0014] 优选地，该还原剂选自氨、脲、氢气、烷烃类如 C_6H_{14}、烯烃和它们的混合物。更优选地，该还原剂是氢气和氨的混合物。这种还原剂还可以与一个或多个以下实施方案组合使用。

[0015] 优选地，在与一个或多个以上或以下实施方案的组合中，气体中的 NH_3 ： H_2 ： NO 的摩尔比是 1 ： 0.3-3 ： 1，且反应温度是在 150-550℃的范围内。

[0016] 在本发明的一个实施方案中，在与一个或多个以上或以下实施方案的组合中，第二催化剂床中的银量（银加料量）是 0.5-5wt％；更优选银量是 1wt％。

[0017] 银可以通过初湿含浸法 (incipient-wetness impregnation) 来加载。

[0018] 该氧化铝优选是 γ－氧化铝，例如出自 SASOL 的商品氧化铝 (SASOLN1，BET 表面积：150m^2/g)。

[0019] 我们已经发现，在用于该方法的氢气浓度下，银加料量对 NO 转化率产生了影响。更具体地说，我们已经发现，用 1wt％的银加料量，在宽温度范围内获得高 NO_x 转化率和高 NH_3 转化率。在 150-400℃的温度范围内，获得了大约 95％的 NO_x 转化率，而 NH_3 泄漏保持很低，因为 NH_3 转化率在 150-550℃的整个温度范围内为约 95％。与此相反，更高的银加料量例如催化剂的 2wt％和 5wt％导致低转化率和高氨泄漏 (ammonia slip)。例如，在 175℃下，具有 2wt％和 5wt％的 NO_x 转化率分别是约 80％和 70％，然后随着温度升高而急剧降低。可能地，用 1wt％银加料量获得的高 NO 和 NH_3 转化率归因于精细分散的 Ag 物质的低氧化活性，而较高的 Ag 加料量可能诱导 Ag 物质的小的聚结。具有 1wt％银的该第二催化剂在氨氧化中基本上无活性，而在较高银含量例如 5wt％银的情况下，发生了显著的氨氧化并导致了 NO 的形成。

[0020] 在本发明的另一个实施方案中，与一个或多个以上或以下实施方案结合，该氧化铝是勃姆石。我们已经发现，当银加载到该特定类型的氧化铝上（优选通过初湿含浸法）时，NO_x 和 NH_3 转化率提高，特别当该第二催化剂上中的银的量在 1wt％以上时，尤其当第二催化剂中的银的量为 2-5wt％，更尤其 2wt％、3wt％和 5wt％时。例如，在第二种担载于氧化铝上的银催化剂含有 2wt％ Ag 且氧化铝是勃姆石时，在 300℃下的 NO_x 转化率从当使用担载于工业氧化铝（γ－氧化铝，SASOL N1，BET 面积 150m^2/g）上的 2wt％ Ag 时的约 60％增加到使用勃姆石时的约 80％。可能地，Ag 物质与该氧化铝表面更强地相互作用，从而减弱了它们的聚结，同时抑制了不希望有的氢气和氨氧化。

[0021] 在本发明的又一个实施方案中，与一个或多个以上或以下的实施方案结合，该方法进一步包括在第一催化剂床和第二催化剂床之间提供至少一个惰性材料层。该惰性层材料优选是作为薄层提供的石英 (SiO_2)，例如 5mm 石英层。惰性材料层在 Fe －β－沸石和担载于氧化铝上的银催化剂床之间的夹层使得可以完全分离这些活性床。换句话说，避免了 Fe-β－沸石催化剂和担载于氧化铝上的银催化剂的混合，尤其在催化剂床的界面上，这种混合可能引起不希望有的用于 NO_x 还原的催化活性的局部降低。

[0022] 氨能够以氨或脲溶液的形式供给。当氨以纯的形式供给时，它可以作为液氨在加压罐内储存，或者作为金属胺盐以固态储存，其中例如通过加热或如 WO-A-07000170 中所述的其他方式从该盐中释放出氨。因此，根据本发明的又一个实施方案，与一个或多个以上或以下的实施方案结合，氨由释放出氨的固体金属胺形式的氨储存介质供给，而氢气通过在氨分解反应器中分解氨来供给。在这种装置中，所需的氨和氢气的流动可以通过单独地

控制两种氨流来实现，一种氨流直接进入到废气中，而另一种经由氨分解反应器进入到废气中，如图 1 展示的装置中所示。

[0023] 或者，仅仅一种氨流被控制，氨 / 氢气比通过控制如图 2 所示的氨分解反应器中的温度来改变。后者需要氨分解反应器，其中温度可以充分快地变化，以遵循在汽车应用中所经历的操作条件的快速改变；因此它必须是具有低热质量的某些类型的微型反应器。如果适当的话，一些或所有的氢气可以通过发动机管理来供给。该氨分解反应器优选地加载有氨分解催化剂。该催化剂可以以活性金属如 Fe、Co、Ni、Ru 或它们的组合为基础。然而，能够催化氨分解反应的任何材料均是适用的。

[0024] 该氢气可由氢气储罐供应，或通过将用于燃烧过程（例如柴油机）的一些燃料重整来获得。

[0025] 在又一个实施方案中，与一个或多个以上或以下的实施方案结合，该方法进一步包括在第二催化剂床下游的氨氧化催化剂床，优选包括铂的催化剂。这种催化剂通过氧化转化来自 SCR 的泄漏氨，并且还能够使 H_2-SCR 反应在低至 150℃或甚至更低的极低温度下以 NO_x 转化率发生。

[0026] 为了具有满足所有排放要求的汽车应用中的排气处理系统，SCR 催化剂常常与将 CO、HC 和颗粒状排放物减少到可接受水平的其他元素一起放置在排气系统中。氧化催化剂通过氧化将 CO 和烃类转化成 CO_2 和 H_2O。颗粒物质（主要烟灰）在颗粒过滤器中被捕获，其潜在地可以被催化，从而有助于再生。如在图 3-5 中所示，这些元件能够以不同方式布置。最佳的配置取决于特定的发动机和应用。表 1 示出了不同系统提供的优点、缺点和机会。

[0027] 过滤器的再生（通过氧化除去烟灰）也是设计最佳系统的一个相关方面。再生在某种程度上可以通过在正常操作过程中的被动方式来实现。这最常常依赖于过滤器涂有烟灰氧化催化剂和 / 或 NO_2 与 O_2 相比在烟灰氧化中的较高活性。利用 NO_2 的烟灰氧化在 200℃下已经开始。两种方法在图 3-5 所示的系统中可适用。在过滤器置于 SCR 催化剂之后的系统中，NO_2 不能用作烟灰氧化剂，除非偶尔关掉 NH_3 流（这能够潜在地进行）。

[0028] 如果被动再生不足以保持过滤器清洁，则需要不时地主动再生。这通过将过滤器加热到一定温度来实现，在该温度下，捕获的烟灰在富氧气氛中燃烧。典型地，完全再生需要在 650℃的温度下 10 分钟的时间，在该情况下，过滤器中的所有烟灰被氧化。在柴油机应用中，这种高排气温度最通常通过在发动机中后注入柴油与排气系统中的柴油氧化催化剂的组合来实现，从而在这种发动机操作下燃烧掉相对高浓度的未燃烧的柴油。然而，其他方式如过滤器的电加热以及在过滤器的前面应用单独的燃料燃烧器也是可选方案。

[0029]

表 1

系统	图 3 DOC-SCR-DPF	图 4 SCR-DOC-DPF	图 5 DOC-过滤器-SCR
优点	1) SCR 催化剂不暴露于 HC，由于 HC 吸附于 SCR 催化剂上，其能够在低温下钝化一些 SCR 催化剂 2) SCR 催化剂可以接近发动机布置，允许在冷启动驱动周期的早期具有高 NO_x 转化率，因此，允许将发动机调节至低燃料消耗以及 CO、HC 和烟灰排放。	1) SCR 催化剂可以接近发动机布置，允许在冷启动驱动周期的早期具有高 NO_x 转化率，因此，允许将发动机调节至低燃料消耗以及 CO、HC 和烟灰排放。	1) SCR 催化剂不暴露于 HC 或颗粒，由于 HC 吸附于 SCR 催化剂上，其能够在低温下钝化一些 SCR 催化剂 2) NO_2 能够用于过滤器的被动再生
缺点	1) NO_2 没有到达过滤器，通过 NO_2 经由烟灰氧化的被动过滤器再生是不可能的。 2) 如果通过在 DOC 上游注入额外的柴油来进行主动过滤器再生(将过滤器加热至通常 650℃)，那么 SCR 催化剂也不得不被加热。	1) NO_2 没有到达过滤器，通过 NO_2 经由烟灰氧化的被动过滤器再生是不可能的。 2) SCR 催化剂暴露于 HC，由于 HC 的吸附，其能够在低温下钝化一些 SCR 催化剂。	1) SCR 催化剂不能接近发动机，并且在冷启动驱动周期中难以实现高水平的 NO_x 去除。
潜在机会	如果在最适当的条件下切断 NH_3 进料，则可以潜在地通过 NO_2 机制实现主动过滤器再生。对于一些 SCR 催化剂，H_2 能够有助于在低温下 NO 至 NO_2 的氧化。	如果在最适当的条件下切断 NH_3 进料，则可以潜在地通过 NO_2 机制实现主动过滤器再生。对于一些 SCR 催化剂，H_2 能够有助于在低温下 NO 至 NO_2 的氧化。	

[0030] 该活性催化剂组分对于大多数应用来说涂布于单块基材上。优选，与一个或多个以上或以下的实施方案结合，该铁－β－沸石和担载于氧化铝上的银催化剂涂布于单块基

材的每一端，从而不仅获得 Fe-β-沸石和下游地 Ag/Al_2O_3 的所需的物理分隔，而且获得在排气系统中具有低压降的普通机械稳定的催化元件。该单块基材能够以金属或纤维材料的挤出堇青石或波纹结构为基础。

[0031] 该催化剂还可以独立地涂布于颗粒过滤器上，以便在图 3 所示的系统中集成过滤器和 SCR 功能。

[0032] 在本发明的第二个方面，我们提供了用于该方法的催化剂体系。因此，如在权利要求 11 中所述，我们还提供了用于将来自废气的氮氧化物还原的催化剂体系，其包括至少两种催化剂床，其中第一催化剂床是铁-β-沸石，且下游的第二催化剂床是担载于氧化铝上的银。

[0033] 在另一个实施方案中，催化剂体系可以如权利要求 12 所述在第一催化剂床和第二催化剂床之间进一步包括至少一种惰性材料层。如以上所解释的，这使得可以完全地分隔铁-β-沸石和担载于氧化铝上的银，从而减低了潜在的局部的性能下降，尤其在两种催化剂的接触界面上。

[0034] 根据权利要求 11 或 12 所述的催化剂体系可进一步包括在第二催化剂床下游的氨氧化催化剂床，以便不仅除去气体中的任何余留氨，而且促进在极低温度下（即 150℃以下的温度，例如 100℃）高性能（高 NO 转化率）。

[0035] 权利要求 11 到 13 的催化剂体系在还原剂的存在下使用，优选选自氨、脲、氢气、烷烃、烯烃和它们的混合物中的还原剂，更优选氢气和氨的混合物，最优选以等摩尔浓度供给的氢气和氨的混合物。

[0036] 如权利要求 14 中所述，本发明还包括了权利要求 11-13 的催化剂体系用于处理来自稀燃发动机、燃气轮机和锅炉的废气的用途。

[0037] 现在参考附图，图 1 示出了本发明的方法的一般实施方案，其中在氨和氢气将料流合并以及与废气中的 SCR 催化剂体系接触之前在不同管线中提供。

[0038] 图 2 示出了本发明的该方法的一个实施方案，其中氨和氢气通过单一管线提供，其中在与废气中的 SCR 催化剂体系接触之前，经由在氨分解反应器中通过，产生氢气。

[0039] 图 3-5 示出了图 1 的一般实施方案的更具体的实施方案，包括氧化催化剂和颗粒过滤器相对于废气中的 SCR 催化剂体系的不同位置。

[0040] 图 6 示出了 H_2 浓度对 NH_3SCR 中的 1wt％ Ag/ 氧化铝的性能的影响。上部示出了 NO_x 转化率，下部示出了剩余 NH_3 的百分率。

[0041] 图 7 示出了在 NH_3SCR 中 H_2 入口浓度对由层状铁-β-沸石和 1wt％ Ag/ 氧化铝组成的根据本发明的催化剂的性能的影响。上部示出了 NO_x 转化率，下部示出了剩余 NH_3 的百分率。

[0042] 图 8 示出了铁-β-沸石和担载于氧化铝上的银的简单机械混合与铁-β-沸石和担载于氧化铝上的银的双床催化剂的钝化的对比研究。上部示出了 NO_x 转化率，下部示出了剩余 NH_3 的百分率。

[0043] 实施例 1（对比）：

[0044] 进行实验，以评价在将 H_2 浓度从 100ppm 改变至 1600ppm 时 1％ $Ag-Al_2O_3$(1wt％) 在 NH_3-$DeNO_x$ 中的性能。这些实验允许根据高 NO_x 转化率所需的 H_2 量来评价共同进给 H_2 的总体 NH_3-$DeNO_x$ 方法的效率。

[0045] 含有 1wt% Ag/Al_2O_3(SASOL 1，S_{BET} = 150m^2/g) 的催化剂通过初湿含浸法来制备，其中，3.0g Al_2O_3(SASOL N1) 通过初湿含浸法用含有 0.014g Ag/ml 的 $AgNO_3$(2.2ml) 水溶液加载 1wt% Ag。将产物在室温下在空气中干燥过夜。将所得材料在 600℃下在流动空气（～ 300ml/min) 中煅烧 (4 小时）。温度以 0.5℃ / 分钟的速率从室温升高至 600℃。

[0046] 图 6 的上部示出了在不同 H_2 浓度下 1% $Ag-Al_2O_3$ 在 NH_3-$DeNO_x$ 中的性能。反应条件 :GHSV = 72000h^{-1}，原料气组成 :345ppm NH_3，300ppm NO，100-1600ppm H_2，7% O_2，4.5% H_2O，10% CO_2，剩余部分为 N_2。总流速 :500ml/min。催化剂加料量 :0.36g 1% Ag/Al_2O_3(Sasol#1)。

[0047] 随着 H_2 含量从 100ppm 增至 750ppm，NO_x 转化率快速地提高，且 H_2 含量进一步增加到 1000ppm 和 1600ppm 没有显著地提高 NO_x 转化率。废气中余留的 NH_3 量的依赖性的分析也指示，H_2 含量从 100ppm 增加到 750ppm 导致了 NH_3 泄漏的快速减少，而进一步增加 H_2 含量基本上没有改变该参数。

[0048] 值得注意的是当氢气含量是在最佳值以下（例如 500-250ppm) 时 NO_x 转化率随反应温度的变化。NO_x 转化率在 250-450℃下保持基本上恒定，随着反应温度的进一步增高而稍微降低。这表明，反应速率基本上不随宽温度范围内的反应温度而改变。废气中余留的 NH_3 量的分析可以揭示相似的趋势（图 6，下部）。

[0049] 这些数据暗示，反应速率基本上与宽温度范围内的反应温度无关。可以想像，氢气参与总反应机制的某些步骤，并且在供给催化剂的氢气量与所转化的 NO_x 量之间存在化学计量关系。因此，Ag/Al_2O_3 在 NH_3-$DeNO_x$ 中的 NO_x 转化率似乎对于氢气含量是非常敏感的。还原 1 个 NO 分子需要至少 1.5-2 个氢气分子。

[0050] 实施例 2（发明）：

[0051] 研究在不同 H_2 浓度下层状 Fe-β- 沸石（商品 CP7124) 和 1% $Ag-Al_2O_3$(1wt%) 在 NH_3-$DeNO_x$ 中的性能。添加到反应混合物中的 H_2 的量在 100ppm 到 1600ppm 内变化，催化剂性能在 100-550℃下评价。反应条件 :原料气组成 :340ppm NH_3，300ppm NO，100-1600ppm H_2，7% O_2，4.5% H_2O，10% CO_2，剩余部分为 N_2。总流速 :500ml/min。催化剂加料量 :0.12g Fe-β- 沸石（前面层）+0.36g 1% Ag/Al_2O_3（下游层）。

[0052] 该层状催化剂由 0.12g 顶层 (0.2cm^3) 的 Fe-β- 沸石、部分 0.4-1.0mm 和 0.36g 低层 (0.5cm^3) 的 1wt% Ag/Al_2O_3(SASOL 1) 组成。

[0053] 该层状催化剂通过初湿含浸法制备，其中，5.0g Al_2O_3(SASOL N1) 通过初湿含浸法用含有 0.014g Ag/ml 的 $AgNO_3$ 水溶液 (3.7ml) 加载 1wt% Ag。将产物在室温下在空气中干燥过夜。将所得材料在 550℃下在流动空气（～ 300ml/min) 中煅烧 (4 小时）。温度以 0.5℃ / 分钟的速率从室温升高至 550℃。

[0054] 顶层 :0.12g(0.2cm^3) 的 CP 7124(Fe-β)，部分 0.4-1.0mm

[0055] 低层 :0.36g(0.5cm^3) 的 1wt % Ag/Al_2O_3(SASOL 1)-100 如上所述制备，部分 0.4-1.0mm。

[0056] 图 7 的上部比较了层状（双床）Fe-β- 沸石和 1% $Ag-Al_2O_3$ 在不同 H_2 浓度下的性能。H_2 浓度从 100ppm 增加到 525ppm 导致在 150 到 300℃温度范围的催化剂性能快速提高。H_2 浓度分别进一步增加到 750ppm、1000ppm 和 1600ppm 导致催化剂性能的较小提高，这在 120-170℃下是特别明显的。在 H_2 含量增加到 500-600ppm 时，观测到催化剂性能的最显

著的改进。

[0057] 根据实施例 1，我们发现，对于 Ag/Al_2O_3 催化剂，1 摩尔 NO 的还原需要 1.5-2 摩尔的 H_2。考虑到入口 NO 浓度是大约 300ppm，其一部分在前面层 Fe-β-沸石上还原，因此 500ppm H_2 可足以用于残留 NO_x 的有效还原。

[0058] 与 $Ag-Al_2O_3$ 催化剂（实施例 1）相比，层状 Fe-β-沸石 /1％ $Ag-Al_2O_3$ 催化剂显示了类似的性能对 H_2 含量的依赖性。另一方面，Fe-β-沸石催化剂的存在在 250-550℃下提供了良好催化活性，即使在低至 100ppm 的 H_2 含量下。在 150-250℃范围内，催化剂性能的显著改进可以通过将 H_2 浓度增加到 525ppm 来实现，而进一步增加到 750-1600ppm 导致了 NO_x 转化率的较小改进。这些数据表明，由于在 $Ag-Al_2O_3$ 和 Fe-β-沸石组分之间协同效应，层状催化剂体系与 $Ag-Al_2O_3$ 相比就 H_2 消耗而言是更有效的。更具体地说，与其中仅仅使用担载于氧化铝上的银的情况相比，氢气消耗减少。在 250-550℃的宽温度范围内，发现了良好 SCR 催化活性（在 250℃下大约 60％ NO_x 转化率），即使在具有大约 1 ： 0.3 ： 1 摩尔比的 NH_3 ： H_2 ： NO 的气体中，即，还原 1 摩尔的 NO 需要少于 1 摩尔的氢气。

[0059] 实施例 3 ：

[0060] 比较简单机械混合的 Fe-β-沸石与 Ag/Al_2O_3 的性能与双床 Fe-β-沸石与 Ag/Al_2O_3 的性能，其中两种催化剂存在空间隔离，Fe-β-沸石作为该催化剂的前面部分。

[0061] 如下所述制备的机械混合的催化剂体系 ：0.31g(0.5cm^3) 的 1wt％ Ag/Al_2O_3（勃姆石）与 0.12g(0.2cm^3) 的 Fe-β-沸石 (CP 7124) 混合，彻底粉碎为粉末，并压缩为 0.4-1.0mm 的部分。该 1wt％ Ag/Al_2O_3（勃姆石）通过初湿含浸法制备，其中 3.0g 的勃姆石通过初湿浸渍法用含有 0.014g Ag/ml 的 $AgNO_3$ 水溶液 (2.2ml) 加载 1wt％ Ag。将产物在室温下在空气中干燥过夜，再将所得材料在流动空气（～ 300ml/min) 中在 600℃下煅烧 (4 小时）。温度以 0.5℃ /min 的速度从室温升温至 600℃。所得混合物的催化剂组成是 1wt％ Ag/Al_2O_3（勃姆石）(0.31g)+Fe-β-沸石 (0.12g)。

[0062] 层状（双床）催化剂 ：制备层状 Fe-β-沸石 +1wt％ Ag/Al_2O_3（勃姆石）的催化剂体系。顶层由 0.12g(0.2cm^3) 的 Fe-β-沸石 (CP 7124)、0.4-1.0mm 的部分组成。底层由 0.31g(0.5cm^3) 的 1wt％ Ag/Al_2O_3（勃姆石）（如上所述制备）、0.4-1.0mm 的部分组成。所得层状催化剂的催化剂组成是 Fe-β-沸石 (0.12g)+1wt％ Ag/Al_2O_3（勃姆石）(0.31g)。

[0063] 所得数据揭示了该混合催化剂的强烈钝化，据推测是在反应混合物中冷却之后经过催化剂加热。在图 8 中，经重复催化试验比较混合催化剂体系和层状催化剂体系的稳定性。

[0064] 在第二和以后的催化试验的过程中，层状催化剂没有钝化（圆和方形）。对于 1 个试验之后显示的性能，与混合催化剂（三角形）相比，层状催化剂的稳定性似乎明显更高。

[0065] 发现不完全的 NO_x 转化（图 8，上部）是原料气中氨浓度降低的结果。在将氨含量增加到 340-350ppm 之后，在 3 个试验之后的层状催化剂的 NO_x 转化率（菱形）基本上与在 1 个试验之后对于新鲜制备的混合催化剂所观测到的 NO_x 转化率（三角形）相同。该图显示，发现包括 Fe-β-沸石（前面）和 $Ag-Al_2O_3$（下游）的分隔层的层状 Fe-β-沸石 +$Ag-Al_2O_3$ 催化剂的性能优于混合 $Ag-Al_2O_3$+Fe-β-沸石的性能。该催化剂显示了稳定的性能，在重复催化循环之后，没有钝化的趋势。

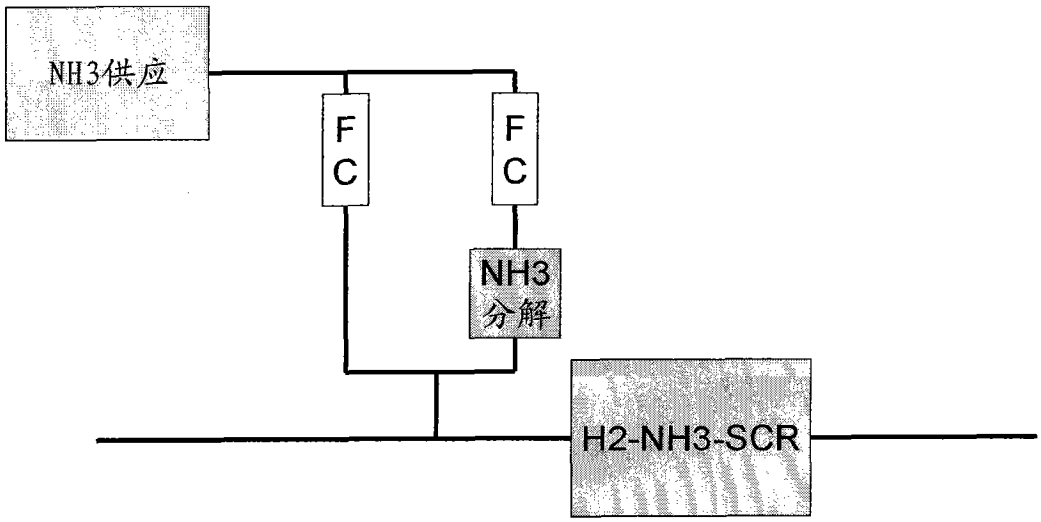


图 1

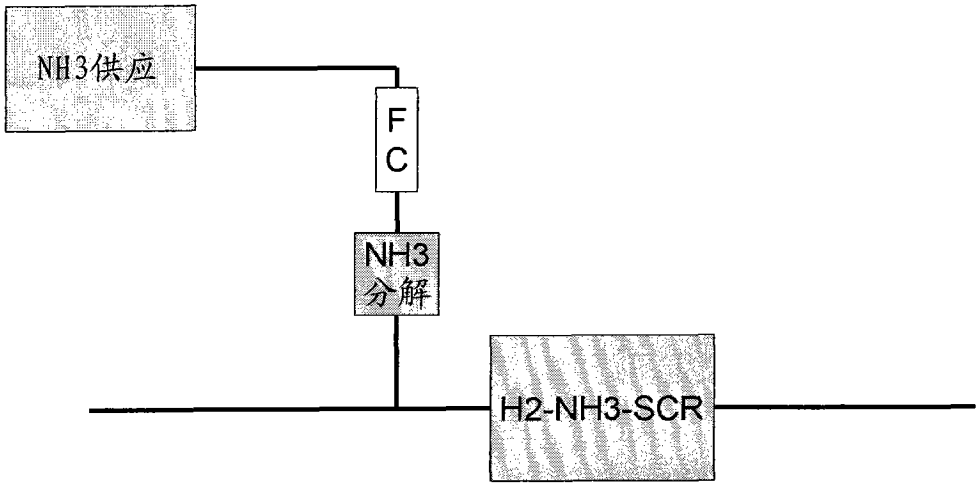


图 2

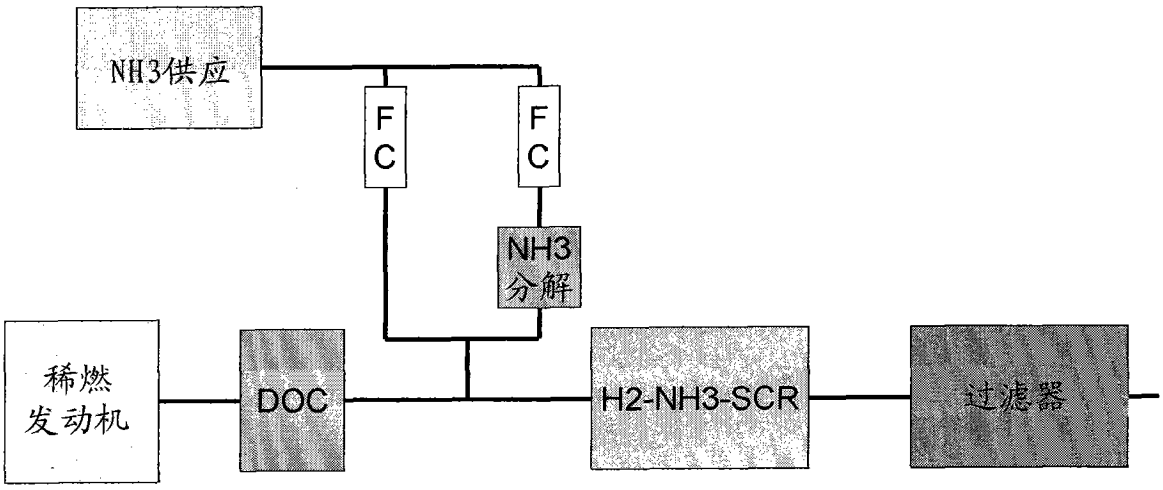

NH3供应
FC
FC
NH3
分解
稀燃
发动机
DOC
H2-NH3-SCR
过滤器

图 3

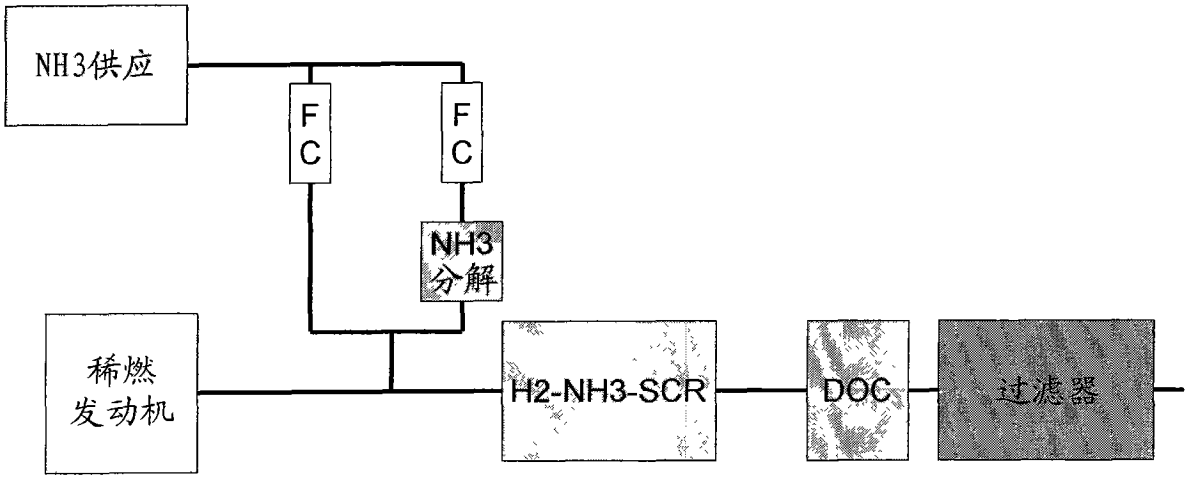

NH3供应
FC
FC
NH3
分解
稀燃
发动机
H2-NH3-SCR
DOC
过滤器

图 4

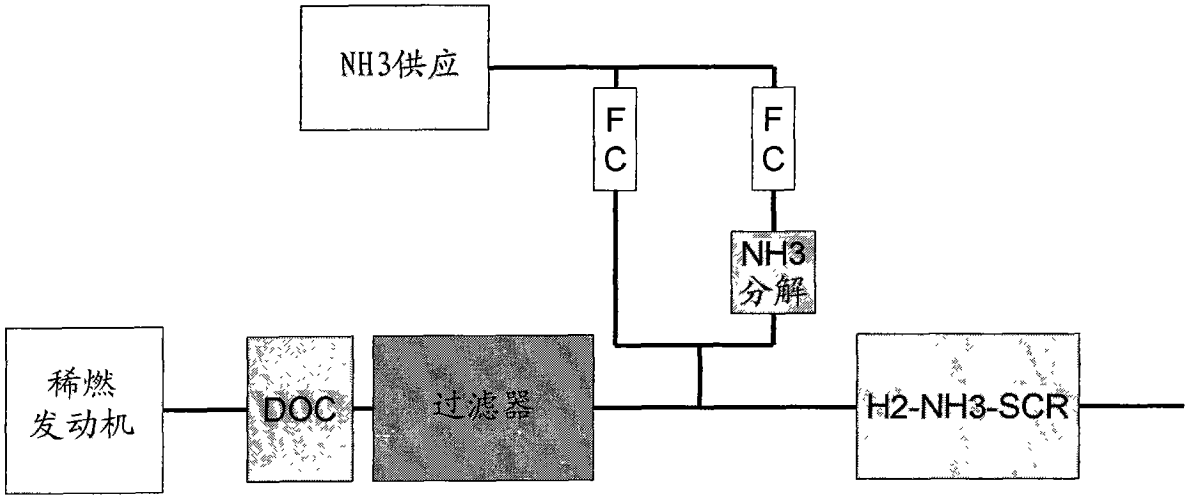
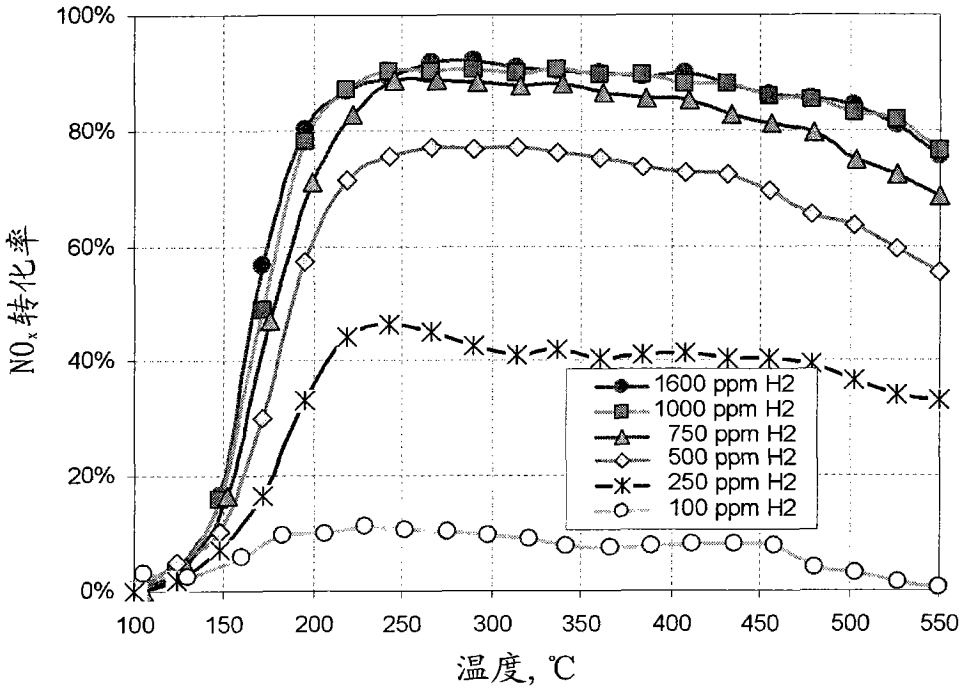


图 5


100%
80%
60%
40%
20%
0%
NO_x转化率
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
温度, ℃
1600 ppm H2
1000 ppm H2
750 ppm H2
500 ppm H2
250 ppm H2
100 ppm H2

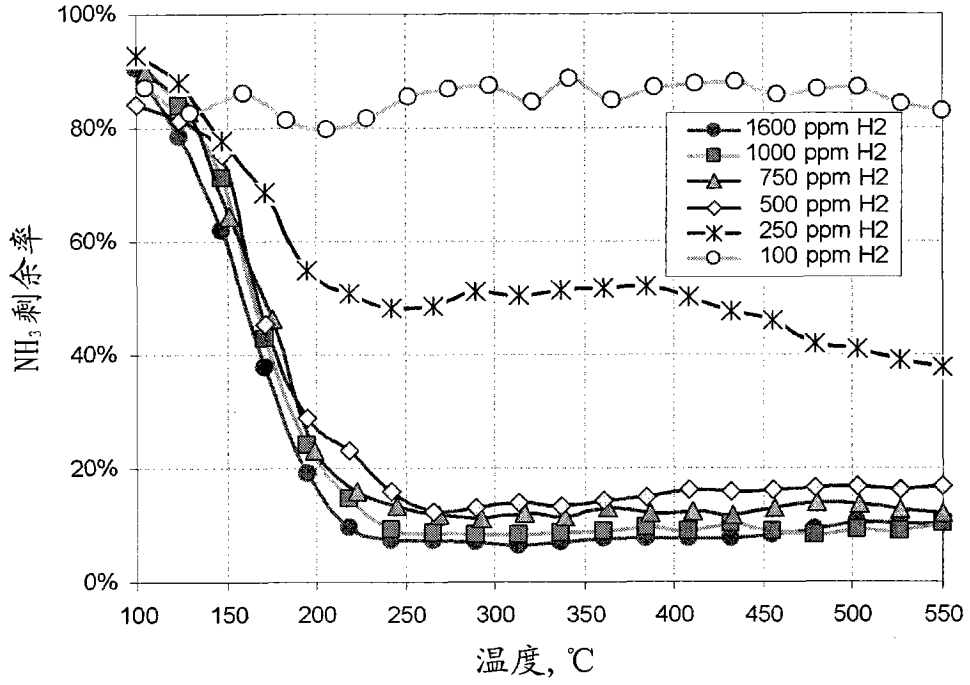
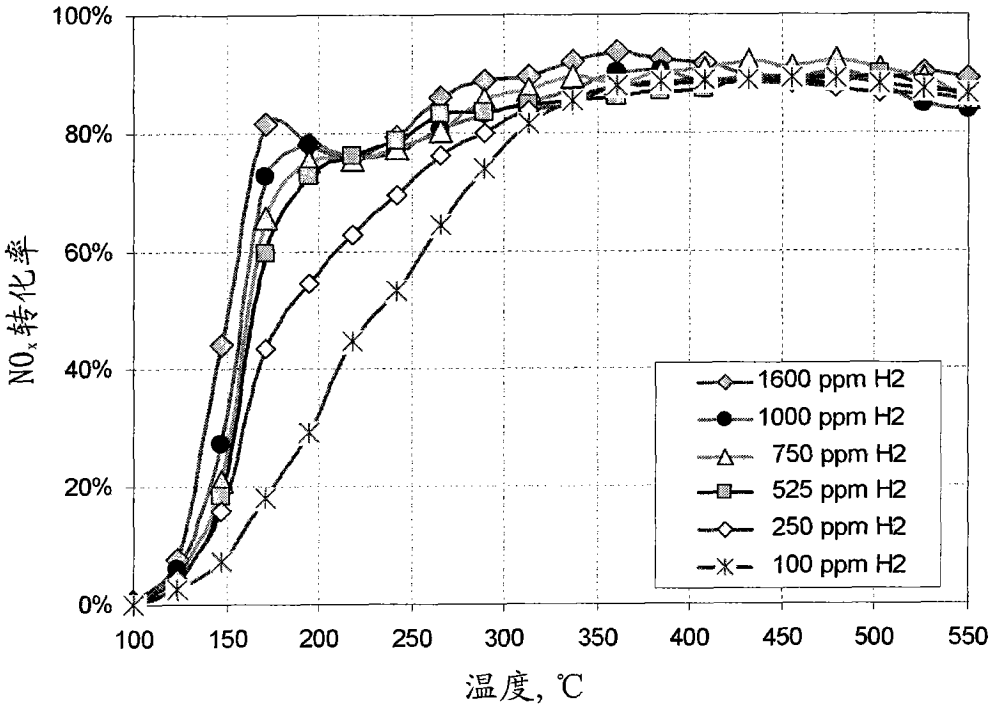

100%
80%
60%
40%
20%
0%
NH_3剩余率
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
温度, ℃
1600 ppm H2
1000 ppm H2
750 ppm H2
500 ppm H2
250 ppm H2
100 ppm H2

图 6


100%
80%
60%
40%
20%
0%
NO_x转化率
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
温度, ℃
1600 ppm H2
1000 ppm H2
750 ppm H2
525 ppm H2
250 ppm H2
100 ppm H2

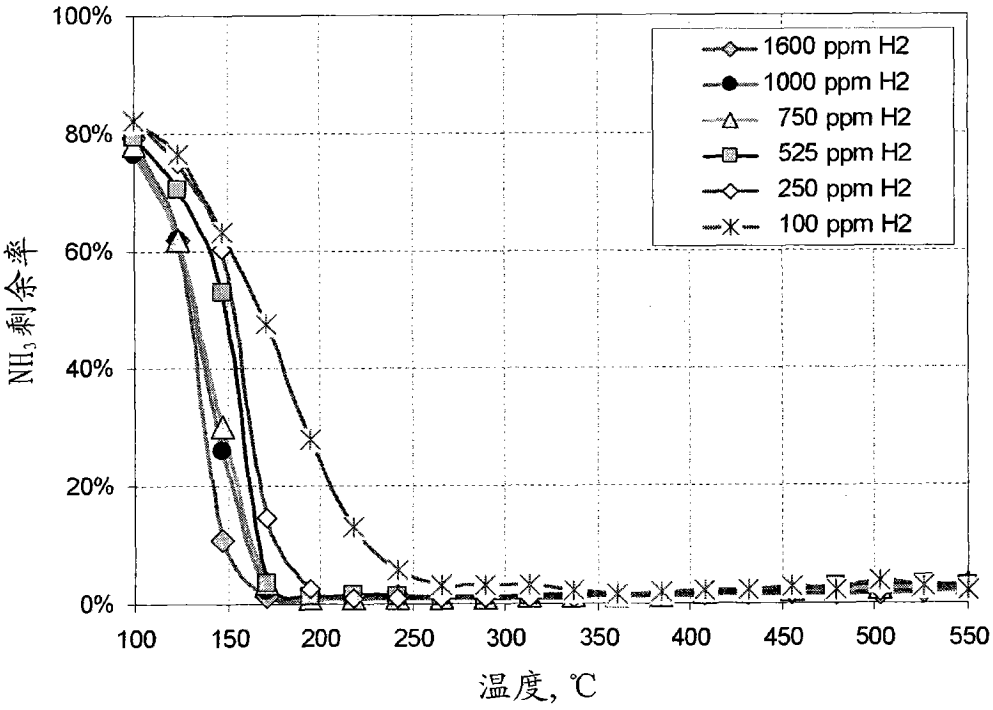
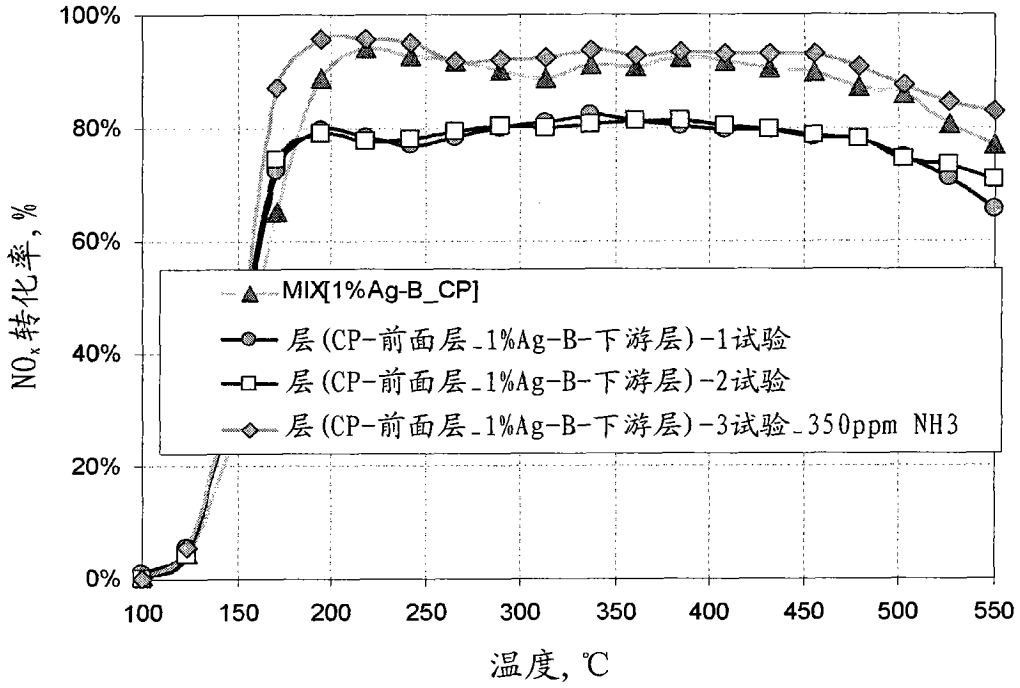

100%
80%
60%
40%
20%
0%
NH_3剩余率
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
温度, ℃
1600 ppm H2
1000 ppm H2
750 ppm H2
525 ppm H2
250 ppm H2
100 ppm H2

图 7


100%
80%
60%
40%
20%
0%
NO_x转化率，%
MIX[1%Ag-B_CP]
层(CP-前面层_1%Ag-B-下游层)-1试验
层(CP-前面层_1%Ag-B-下游层)-2试验
层(CP-前面层_1%Ag-B-下游层)-3试验_350ppm NH3
100 150 200 250 300 350 400 450 500 550
温度，℃

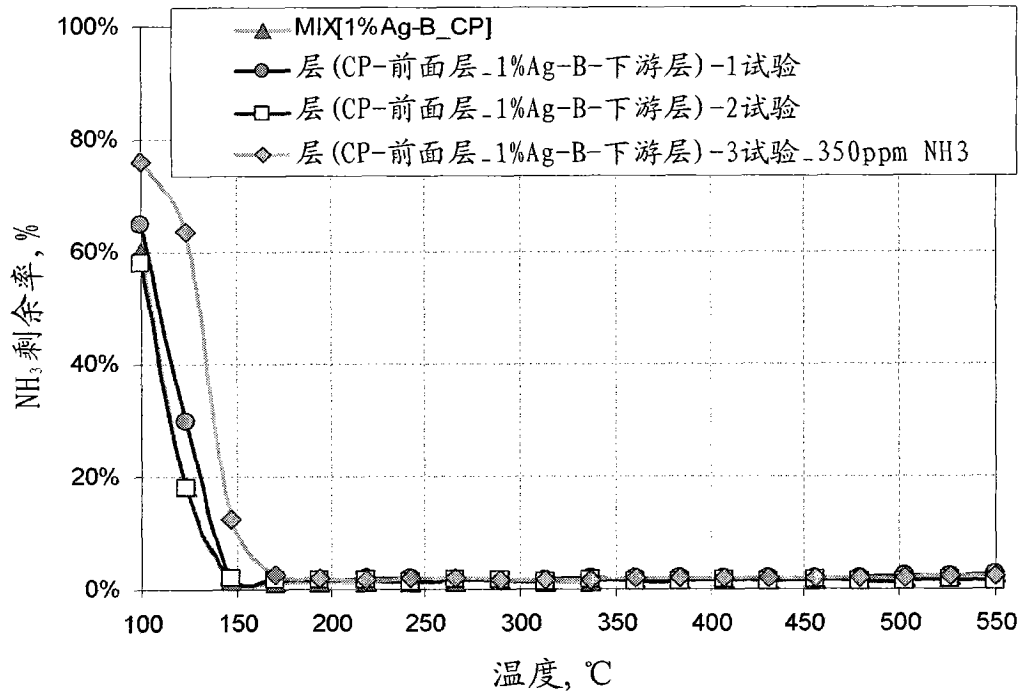

100%
80%
60%
40%
20%
0%
NH_3剩余率，%
MIX[1%Ag-B_CP]
层(CP-前面层_1%Ag-B-下游层)-1试验
层(CP-前面层_1%Ag-B-下游层)-2试验
层(CP-前面层_1%Ag-B-下游层)-3试验_350ppm NH3
100 150 200 250 300 350 400 450 500 550
温度，℃

图 8