

新型贵金属修饰的 Ag/Al₂O₃ 催化剂选择性催化还原 NO_x 的催化性能及反应机理

王 进 , 余运波 , 解淑霞 , 贺 泓

(中国科学院生态环境研究中心大气污染控制研究室, 北京 100085)

摘要 : 在富氧条件下研究了贵金属修饰的 Ag/Al₂O₃ 催化剂选择性催化还原(SCR)NO_x 的活性和反应机理。催化活性实验结果表明, 在模拟柴油机尾气的实验条件下, 5% Ag-0.01% Pd/Al₂O₃ 在 300~500 °C 范围内显示出很高的 NO_x 转化率, 而 Pt 和 Au 的添加均使 Ag/Al₂O₃ 的 NO_x 转化率明显降低。原位漫反射傅里叶变换红外光谱结果显示, 添加少量的 Pd 在反应过程中有利于丙烯部分氧化形成烯醇式(C=CH-O⁻)活性中间物种, 该物种对 NO₂ 和 NO₃⁻ 的反应活性很高, 能够生成关键中间体异氰酸酯(-NCO), 从而加速 NO_x 催化还原反应。

关键词 : 银, 贵金属, 钯, 氧化铝, 负载型催化剂, 一氧化氮, 选择性催化还原, 原位漫反射傅里叶变换红外光谱
中图分类号 : O643/X7 **文献标识码 :** A

Catalytic Activity of Novel Noble Metal Modified Ag/Al₂O₃ for Selective Catalytic Reduction of NO_x and Reaction Mechanism

WANG Jin, YU Yunbo, XIE Shuxia, HE Hong*

(Research Center for Eco-environmental Sciences, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract : The selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with propene over trace noble metals (Pt, Au and Pd)-modified Ag/Al₂O₃ catalysts in excess oxygen was studied. The activity test results show that 5% Ag-0.01% Pd/Al₂O₃ has a higher NO_x conversion than Ag/Al₂O₃, especially at temperatures from 300 to 500 °C. However, the addition of Au and Pt into Ag/Al₂O₃ decreases the reaction activity. *In situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy study suggests that the presence of Pd favors the formation of surface enolic species from the part oxidation of propene. The enolic species is very active to react with NO₂ and NO₃⁻ to form -NCO species, which is the key reaction intermediate in the selective catalytic reduction of NO_x.

Key words : silver, noble metal, palladium, alumina, supported catalyst, nitrogen oxide, selective catalytic reduction, *in situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy

自 Sato 等^[1]首次报道了富氧条件下采用 Cu-ZSM-5 催化剂以烃类作还原剂选择性催化还原(SCR)NO 的反应以来, NO_x 的选择性催化还原作为一种有望应用于柴油机、稀燃汽油机和燃气机尾气净化的技术而备受关注。1993 年, Miyadera^[2]发现 Ag/Al₂O₃ 催化剂是一种活性很高的 NO 还原催

化剂, 即使在过量氧气存在的条件下仍然具有较高的 NO 转化率。随后的研究结果表明^[3], 该催化剂在低温(300~400 °C)下反应活性低, 而且整个反应活性温度范围较窄, 不能很好地适应柴油机尾气温度的特点。因此, 设计和制备低温活性好和活性温度范围宽的新型催化剂显得十分必要。

收稿日期: 2004-02-10. 第一作者: 王 进, 男, 1972 年生, 博士研究生。

联系人: 贺 泓. Tel: (010) 62849123; E-mail: honghe@mail.rcees.ac.cn.

基金项目: 中国科学院百人计划, 国家自然科学基金(50148018), 863 计划(2001AA643040) 资助项目。

He 等^[4]在 1995 年日本化学会第 69 届年会中首次报告了添加少量的 Pd 到 Ag/Al₂O₃ 中可以提高催化剂对 NO_x 还原的催化活性,而添加少量的 Pt 和 Au 反而降低了对 NO_x 的催化还原活性. 之后 Masuda 等^[5]报道了以二甲醚为还原剂时添加 Pd 到 Ag/丝光沸石催化剂中对 NO_x 催化还原活性的影响. Seker 等^[6]报道了以丙烯为还原剂, Au 添加到 Ag/Al₂O₃ 催化剂后对 NO_x 催化还原的负面影响. 虽然前人研究了添加贵金属对 Ag/Al₂O₃ 脱除 NO_x 活性的影响,但是对添加贵金属如何影响催化机理尚不清楚.

本文采用浸渍法制备了添加贵金属 Pt, Au 和 Pd 的 Ag/Al₂O₃ 催化剂,在富氧条件下研究了它们与 Ag/Al₂O₃ 催化剂选择性催化还原 NO_x 性能的差异. 利用原位漫反射表面振动分析装置进行了原位稳态及动态红外光谱实验,并且对催化反应机理做了初步解释.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用浸渍法分别制备 Ag/Al₂O₃, Ag-Pt/Al₂O₃, Ag-Au/Al₂O₃ 和 Ag-Pd/Al₂O₃ 催化剂. 称取一定量的 γ -Al₂O₃ 粉,加入适量的去离子水,搅拌成浆液. 按负载量溶解适量的 AgNO₃ 和 H₂PtCl₆, HAuCl₄ 或 Pd(NO₃)₂ (分析纯)制成溶液. 室温下将溶液分别加入到 γ -Al₂O₃ 浆液中,充分搅拌使其分散均匀,经过减压旋转蒸发后所得产物在 120 °C 烘干 12 h,置于马弗炉中,程序升温至 600 °C 焙烧 3 h,制成所需催化剂,冷却后研磨筛分为 20~40 目小颗粒备用.

1.2 催化剂的活性评价

催化剂活性评价采用计算机控制的六气路催化剂固定床连续评价系统,通过计算机直接控制各种气体的流量和加热炉的温度. NO 选择性催化还原反应以丙烯作为还原剂,反应气体为 0.08% NO, 0.1714% C₃H₆, 10% O₂, 10% 水蒸气, N₂ 为平衡气体,气体总流量为 4 000 ml/min,即接触时间 $W/F = 0.018 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$ (GHSV 大约为 50 000 h⁻¹). 利用注射器泵和汽化器精确控制水蒸发量,并用载气将水蒸气带入反应器. 反应尾气通过 Thermo Environmental 42C-HL 型 NO/NO₂/NO_x 分析仪检测,采样取点直接通过计算机操作. NO_x 转化率定义为 (该气体反应前的浓度 - 该气体反应后的浓度) / 该气体反应前的浓度 $\times 100\%$.

1.3 原位漫反射傅里叶变换红外光谱 (DRIFTS)

催化剂的 DRIFTS 分析装置为 Thermo Nicolet 公司的 NexusTM 670 型仪器,分束器为 KBr, MCT/A 检测器,分辨率为 4 cm⁻¹. 称取约 0.03 g 待测催化剂置于陶瓷小坩埚内,反应气体预先混合后通入原位池,气体流量由质量流量计控制,各气体的浓度与活性评价实验中的完全一致,但总流量降至 100 ml/min. 反应温度通过红外装置自带的 Thermo Spectra-Tech 控温仪控制. 实验时先在 10% O₂/N₂ 气氛下升温至 300 °C 对催化剂进行预处理 30 min,再升温至 600 °C 预处理 30 min,然后降至所需温度取背景数据,最后通入反应气体摄取原位红外光谱.

2 结果与讨论

2.1 新型贵金属修饰的 Ag/Al₂O₃ 催化剂与 Ag/Al₂O₃ 选择性还原 NO_x 活性的对比

在试验条件下 Ag/Al₂O₃, Ag-Pt/Al₂O₃, Ag-Au/Al₂O₃ 和 Ag-Pd/Al₂O₃ 催化剂对丙烯选择性还原 NO_x 的催化活性比较如图 1 所示.

由图 1(a)可见, Ag/Al₂O₃ 在 350 °C 以下对 NO_x 选择性还原反应的催化活性很低,温度升高到 470 °C 时 NO_x 的转化率达到最大值(约为 73%),当温度继续升高时催化剂活性逐渐下降. 添加 0.01% 的 Pt 后,在 400~600 °C 范围内 NO_x 的转化率明显降低. 实验同时也表明, NO_x 的转化率随着 Pt 负载量的增大而单调递减.

由图 1(b)可见, Ag/Al₂O₃ 中添加微量的 Au 后, NO_x 的转化率也随着 Au 负载量的增大而降低. 由图 1(c)可以看出,只有微量 Pd 的添加显示了明显的正面效果. 与 Ag/Al₂O₃ 相比,相同评价条件下的 5% Ag-0.01% Pd/Al₂O₃ 催化剂对选择性还原 NO_x 的催化活性有了明显提高,尤其是在反应温度低于 400 °C 时,随着反应温度的升高,活性迅速提高,在 368 °C 时已经达到 46%, 407 °C 时为 76%,而同样条件下 Ag/Al₂O₃ 的催化活性分别为 21% 和 47%. 从图 1(c)还可以看出添加微量的 Pd 后,催化活性最高点由原来的 76% 提高到 82%,而最高活性的反应温度由 470 °C 下降至 437 °C,反应温度范围明显加宽. 值得一提的是,所有贵金属的添加都促进了 C₃H₆ 到 CO₂ 的转化(数据未示出),提高了 Ag/Al₂O₃ 催化剂的氧化活性,但除了微量 Pd 的添加外,其它贵金属的添加均抑制了 Ag/Al₂O₃ 催化剂上 C₃H₆ 部分氧化生成烯醇式物种.

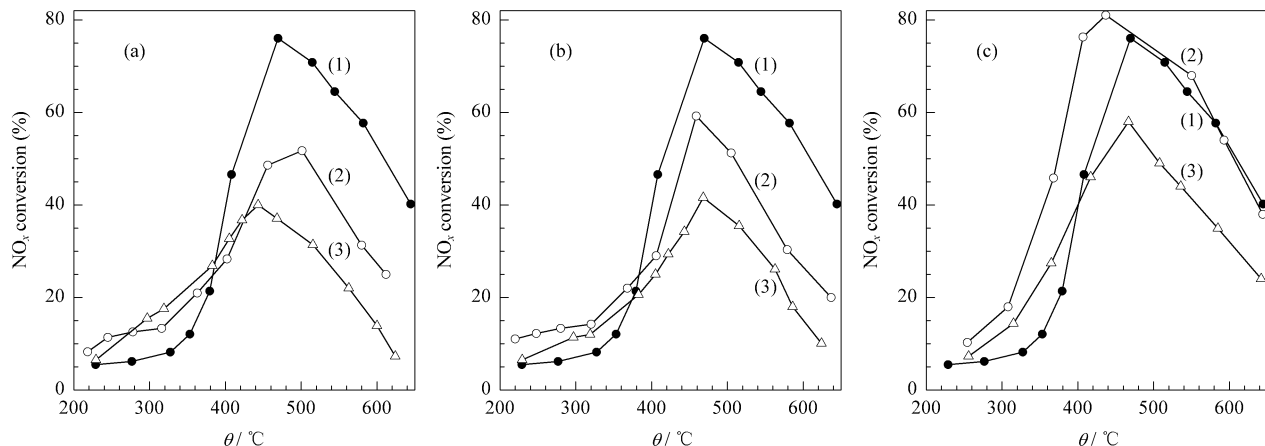


图 1 不同贵金属修饰的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 NO_x 选择性还原的催化活性

Fig 1 Catalytic activity of different noble metal-modified $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for NO_x reduction at various temperatures

(a) (1) 5% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (2) 5% $\text{Ag}-0.01\% \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (3) 5% $\text{Ag}-0.05\% \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

(b) (1) 5% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (2) 5% $\text{Ag}-0.01\% \text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (3) 5% $\text{Ag}-0.05\% \text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$

(c) (1) 5% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (2) 5% $\text{Ag}-0.01\% \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (3) 5% $\text{Ag}-0.05\% \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$

(Reaction conditions: 0.08% NO , 0.1714% C_3H_6 , 10% O_2 , 10% water vapor, N_2 balance, $W/F=0.018 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ (GHSV = 50 000 h^{-1})).

2.2 原位稳态反应红外光谱

烃类选择性催化还原 NO 反应是一个较为复杂的过程,虽然对其反应机理存在很多不同的解释,但这些解释都认为 $-\text{NCO}$ 反应中间体的形成至关重要,阻碍该反应中间体的产生必然会影响到整个反应的进行^[7,8,10]。为了研究微量贵金属的添加对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上丙烯还原 NO 反应的影响机理,我们考察了 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和几种贵金属修饰的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在稳态反应状况下的原位漫反射红外光谱。

图 2(a)是在不同温度(200~450 °C)下通入 $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 + \text{NO}$ 混合气体达到稳定状态时 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上吸附物种的红外光谱,原位池的反应气氛与图 1 中催化剂评价条件完全相同。可以看出 200 °C 时, $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 + \text{NO}$ 混合气体通入催化剂中 0.5 h 后在 1 700~1 300 cm^{-1} 范围内出现了许多红外光谱峰。结合前期的研究工作以及相关文献报道^[8,11,16]可知, 1 304, 1 556 和 1 610 cm^{-1} 峰分别归属为双齿硝酸盐 ($\nu(\text{ONO})$)、单齿硝酸盐 ($\nu(\text{N}=\text{O})$) 和桥式硝酸盐 ($\nu(\text{ONO})$) 的伸缩振动, 1 394 和 1 377 cm^{-1} 峰归属于乙酸盐的甲基和亚甲基的变形振动^[8], 而 1 572 和 1 466 cm^{-1} 峰是吸附的乙酸盐中羧基的反对称和对称伸缩振动吸收峰^[14]。升高反应温度时, 1 633 cm^{-1} 的吸收峰先逐渐增强后逐渐减弱, 250 °C 时在 2 229 和 2 146 cm^{-1} 处出现微弱的吸收峰, 其中 2 229 cm^{-1} 峰可归属为 $-\text{NCO}$ 的伸缩振

动吸收,该物种被许多研究者^[8,9]认为是烃类选择性催化还原 NO_x 的关键中间物种, 2 146 cm^{-1} 峰为表面物种 $-\text{CN}$ 的吸收峰^[10]。当温度升高到 450 °C 时, 2 229 cm^{-1} 吸收峰的强度达到最大值, 而 1 633 和 1 304 cm^{-1} 的吸收峰逐渐消失, 1 466 和 1 572 cm^{-1} 的吸收峰仍很强。从上述结果可以推断, 吸收峰为 1 633 cm^{-1} 的物种对 NO_3^- 的反应活性很高, 而乙酸盐对 NO_3^- 的反应活性较低。

图 2(b)是在不同温度(200~500 °C)下 $\text{Ag}-\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上吸附物种的红外光谱。与图 2(a)对比可知, 1 590, 1 304, 1 560, 1 470(1 460~1 475), 1 394 和 1 377 cm^{-1} 处的峰同样应该归属为吸附物硝酸盐、乙酸盐、甲基、亚甲基的伸缩振动吸收峰。二者最大的区别在于图 2(b)中 1 633 cm^{-1} 处的吸收峰消失, 而 2 230 cm^{-1} 处归属为 $-\text{NCO}$ 物种的吸收峰也减弱。 $-\text{NCO}$ 物种是反应生成的关键中间体, 它的数量决定了反应的速率, 2 230 cm^{-1} 峰的减弱说明 Pt 的添加未起到提高催化剂活性的作用。

图 2(c)是 $\text{Ag}-\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上吸附物种的红外光谱。可以看出, 该催化剂的谱图与图 2(b)类似, 而这些结果与催化剂的活性评价实验结果相吻合, 即 $-\text{NCO}$ 物种的吸收峰强度越大, 催化剂催化 NO_x 还原的活性越高。

图 2(d)是 $\text{Ag}-\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上吸附物种的红外光谱。对比该图与图 2(a)可以看出, 1 597,

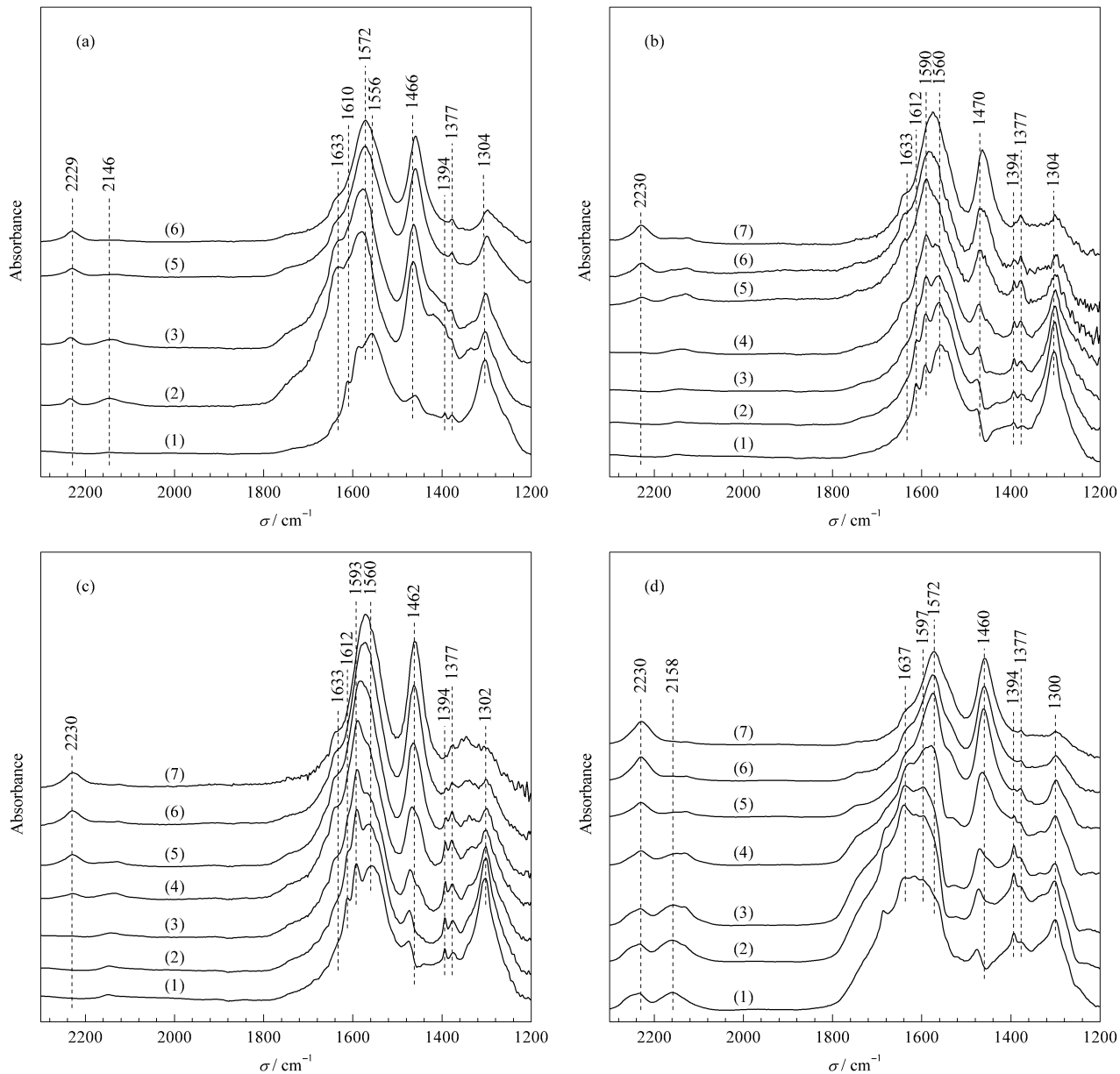


图 2 不同温度下在 C₃H₆ + O₂ + NO 气流中稳定 0.5 h 后不同贵金属修饰的 Ag/Al₂O₃ 催化剂的原位 DRIFTS 光谱

Fig 2 *In situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectra of different noble metal-modified Ag/Al₂O₃ catalysts in a steady state at various temperatures in a flow of C₃H₆ + O₂ + NO

(a) 5% Ag/Al₂O₃, (b) 5% Ag-0.01% Pt/Al₂O₃, (c) 5% Ag-0.01% Au/Al₂O₃, (d) 5% Ag-0.01% Pd/Al₂O₃

(1) 200 °C, (2) 250 °C, (3) 300 °C, (4) 350 °C, (5) 400 °C, (6) 450 °C, (7) 500 °C

(Reaction conditions are the same as in Fig 1.)

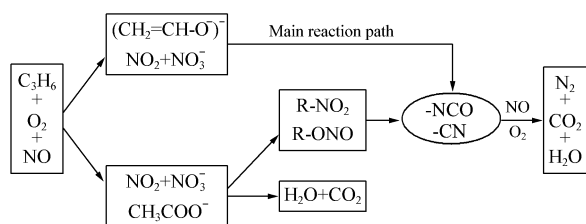
1 300, 1 572, 1 460 (1 460 ~ 1 475), 1 394 和 1 377 cm⁻¹ 等吸收峰同样归属为吸附的硝酸盐、碳酸盐、甲基和亚甲基的伸缩振动。二者最大的不同在于 Ag-Pd/Al₂O₃ 催化剂上 1 637 cm⁻¹ 处的吸收峰在低温下成为主峰。He 等^[11, 15] 认为该振动吸收峰的频率与双键的伸缩振动吸收峰的频率相关, 如 C=C 和 C=O 的伸缩振动吸收峰。一般来说, 孤立的 C=C 和

C=O 双键的伸缩振动吸收峰均高于 1 637 cm⁻¹, C=CH-O⁻ 共轭基团的诱导作用使 C-C-O 的振动模式发生改变, 介于 ν(C=C) 和 ν(C-O) 之间^[16]。因此, 图 2(d) 中的 1 637 cm⁻¹ 吸收峰就可以归属为 C=CH-O⁻ 伸缩振动模式的吸收峰。温度升高时, NO₃⁻ (1 300 cm⁻¹) 和 C=CH-O⁻ (1 637 cm⁻¹) 的吸收峰迅速减弱, 而 -NCQ (2 230 cm⁻¹) 和 -CN (2 158

cm^{-1} 的吸收峰增大. 这表明 $\text{C}=\text{CH}-\text{O}^-$ 能与 NO_3^- 发生反应生成 $-\text{NCO}$. 因此, 在 C_3H_6 选择性催化还原 NO_x 的反应中, 与 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比, $\text{Ag-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有很高的 $-\text{NCO}$ 表面浓度, 该结果与 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ag-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化活性一致.

2.3 催化反应机理

在以丙烯为还原剂催化 NO 还原的反应中, R-ONO , R-NO_2 和 $-\text{NCO}$ 被认为是可能的反应中间体^[7, 14]. Burch 等^[13]总结了所有金属氧化物催化剂, 总结出一个相似的反应机理, 即 $\text{NO} + \text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{NO}_x + \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z \rightarrow \text{R-NO}_2 + \text{R-ONO} \rightarrow \text{R-NCO} + \text{R-CN} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2$. 图 2(d) 的结果表明烯醇式物种 $\text{C}=\text{CH}-\text{O}^-$ 是主要的反应中间体, 它是丙烯部分氧化的产物. $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中加入微量的贵金属后催化反应的机理可发生明显的变化. 以 $\text{Ag-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为例, 低温下 1637 cm^{-1} 峰为主要吸收峰. 可以认为 Pd 的添加有利于烯醇式物种的生成, 该物种与 NO_2 和 NO_3^- 反应生成 $-\text{NCO}$ 和 $-\text{CN}$, 继而生成 N_2 . 该反应的机理如图式 1 所示. 为了验证该机理的正确性, 进一步的研究工作目前正在进行中.



图式 1 Pd 修饰的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上丙烯催化还原 NO_x 的可能的反应机理

Scheme 1 Possible reaction mechanism of SCR of NO_x with propene over Pd-modified $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$

参 考 文 献

- 1 Sato S, Yu-u Y, Yahiro H, Mizuno N, Iwamoto M. *Appl Catal*, 1991, **70**(1): L1
- 2 Miyadera T. *Appl Catal B*, 1993, **2**(2-3): 199
- 3 贺泓, 张润铎, 余运波, 刘俊峰. 催化学报 (He H, Zhang Y D, Yu Y B, Liu J F. *Chin J Catal*), 2003, **24**(10): 788
- 4 He H, Irite N, Onai K, Yoshida K. In: Proceedings of the 69th Annual Meeting of Chemical Society of Japan. Tokyo: Chemical Society of Japan, 1995. A314
- 5 Masuda K, Shinoda K, Kato T, Tsujimura K. *Appl Catal B*, 1998, **15**(1-2): 29
- 6 Seker E, Cavataio J, Gulari E, Lorpongpaiboon P, Osuwan S. *Appl Catal A*, 1999, **183**(1): 121
- 7 Sumiya S, He H, Abe A, Takezawa N, Yoshida K. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1998, **94**(15): 2217
- 8 余运波, 贺泓. 催化学报 (Yu Y B, He H. *Chin J Catal*), 2003, **24**(5): 385
- 9 Tanaka T, Okuhara T, Misono M. *Appl Catal B*, 1994, **4**(1): L1
- 10 Sumiya S, Saito M, He H, Feng Q-C, Takezawa N, Yoshida K. *Catal Lett*, 1998, **50**(1-2): 87
- 11 He H, Wang J, Feng Q C, Yu Y B, Yoshida K. *Appl Catal B*, 2003, **46**(2): 365
- 12 Meunier F C, Breen J P, Zuzaniuk V, Olsson M, Ross J R H. *J Catal*, 1999, **187**(2): 493
- 13 Burch R, Breen J P, Meunier F C. *Appl Catal B*, 2002, **39**(4): 283
- 14 Meunier F C, Zuzaniuk V, Breen J P, Olsson M, Ross J R H. *Catal Today*, 2000, **59**(3-4): 287
- 15 Yu Y B, He H, Feng Q C. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(47): 13090
- 16 Yu Y B, He H, Feng Q C, Gao H W, Yang X. *Appl Catal B*, 2004, **49**(3): 159

(Ed LYX)