

富氧条件下 Cu/Al₂O₃ 催化剂上 C₃H₆ 选择性还原 NO 的研究

张长斌, 贺泓¹, 余运波, 张润锋

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 以 Cu/Al₂O₃ 为催化剂, 对富氧条件下 C₃H₆ 为还原剂选择性催化还原 NO 反应进行了研究. 活性评价结果表明, 与高活性的 Ag/Al₂O₃ 催化剂相比, Cu/Al₂O₃ 催化剂选择性还原 NO 的活性较低, NO 的最高转化率仅为 40%. 在所考察的温度范围(473~723 K)内, 红外谱图中不存在有机含氮化合物(R-ONO 和 R-NO₂)的特征振动吸收峰. 作为反应中间体-NCO 的前驱体, 有机含氮化合物在 Cu/Al₂O₃ 催化剂表面难以生成是造成催化剂选择性还原 NO 活性低的直接原因. 在 Cu/Al₂O₃ 催化剂上, NO₂ 吸附能够优先发生, 并以 NO₃⁻ 物种的形式覆盖在大部分催化剂表面. 动态原位红外光谱实验发现, 这种 NO₃⁻ 表面物种与 C₃H₆ 的反应性较差, 使生成有机含氮化合物的关键反应难以发生, 但此时的催化剂表面有利于 C₃H₆ 和 O₂ 的完全氧化反应, 这是导致 Cu/Al₂O₃ 催化剂选择性较低的根本原因.

关键词 Cu/Al₂O₃; Ag/Al₂O₃; 氮氧化物(NO_x); 选择性催化还原(SCR); 原位 FTIR

中图分类号 O643.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2004)01-0136-04

烃类(HC)对 NO_x 的选择性催化还原(HC-SCR)技术有望应用于净化柴油机尾气以及其它富氧尾气中的 NO_x. 用于 HC-SCR 反应的催化剂主要有分子筛^[1,2]和金属氧化物催化剂^[3~6]. 但与金属离子交换的分子筛催化剂相比, 金属氧化物催化剂具有更好的水热稳定性, 其中 Al₂O₃ 负载的 Ag 类和 Cu 类金属氧化物催化剂更是研究的热点之一. 关于金属氧化物催化剂上 HC-SCR 的机理目前公认的有两方面: 一是认为-NCO 是非常活泼的反应中间体, 能迅速与 NO 和 O₂ 反应生成 N₂, H₂O 和 CO₂; 二是认为 R-ONO, R-NO₂ 是生成-NCO 的前驱体, 其转化为反应的速控步骤^[7,8]. 我们前期在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上进行的机理研究也证实了上述观点的正确性^[4]. 但该反应过程复杂, 因此在反应途径和表面吸附物种的反应活性方面, 特别是关于催化剂表面吸附的 NO₃⁻ 反应活性问题还存在较大的争议. 本文考察了 Cu/Al₂O₃ 催化剂上 C₃H₆ 选择性催化还原 NO 的活性, 并同高活性的 Ag/Al₂O₃ 催化剂进行了对比. 同时进行了原位稳态和动态红外光谱实验, 讨论两种催化剂对 C₃H₆ 选择性还原 NO 的反应活性存在差异的原因, 并对 Cu/Al₂O₃ 催化剂表面吸附的 NO₃⁻ 的反应活性进行了研究.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备与活性评价

催化剂 5% Ag/Al₂O₃ 和 10% Cu/Al₂O₃ 采用浸渍法制备. 合成如下: 按负载量溶解适量 AgNO₃ 和 Cu(NO₃)₂ (北京益利精细化学品有限公司), 然后称取一定量 Al₂O₃ (比表面积约为 200 m²/g) (山东铝厂) 分别浸渍于 AgNO₃ 和 Cu(NO₃)₂ 水溶液中, 于室温静置 12 h 后, 于 393 K 干燥 3 h, 于 873 K 焙烧 3 h, 得所需催化剂. 冷却后筛分为 20~40 目颗粒备用. 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, 选择性催化还原反应以丙烯为还原剂, 反应条件: NO/C₃H₆/O₂/N₂ = 0.08%/0.171 4%/10%/平衡, 气体总流量 4 000 mL/min, 接触时间 W/F = 0.018 g · s/mL; 反应尾

收稿日期: 2002-12-18.

基金项目: 中国科学院百人计划、国家自然科学基金(批准号: 50148018)和“八六三”计划项目(批准号: 2001AA643040)资助.

联系人简介: 贺泓(1965年出生), 男, 博士, 研究员, 博士生导师. 主要从事环境催化研究.

E-mail: honghe@mail.rcees.ac.cn

气通过 NO_x 分析仪(Thermo Environmental 42C-HL)和五气分析仪(AVL DiGas 4000 light)检测。

1.2 原位 FTIR 分析

催化剂的原位 FTIR 分析采用 Thermo Nicolet 公司的 Nexus™ 670 光谱仪测定,分束器为 KBr, MCT/A 检测器,分辨率为 4 cm⁻¹。称取约 0.032 g 待测催化剂置于陶瓷小坩埚内;反应气体的流量通过质量流量计来控制,预先混合后通入原位池,各种气体的浓度与活性评价完全一致,总流量降至 400 mL/min;反应温度通过红外装置自带的 ThermoSpectra-Tech 控温仪来控制。

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性评价

图 1 为经过活性组分负载量优选后的催化剂 Ag/Al₂O₃ 和 Cu/Al₂O₃ 上丙烯选择性催化还原 NO 的活性对比。由图 1(A)可见,两种催化剂对 NO 的选择性还原活性有一最佳温度点。Ag/Al₂O₃ 的活性较好,随温度的升高,NO 的转化率迅速增高,723 K 时 NO 的转化率约为 98%。Cu/Al₂O₃ 的活性较差,其 NO 的最高转化率约为 40%。Ag/Al₂O₃ 催化剂活性下降的温度约在 723 K,而在 Cu/Al₂O₃ 催化剂上,该温度点约为 650 K。Shimizu 等^[5]认为,随着反应温度升高,完全燃烧反应生成 CO₂ 的 C₃H₆ 的比例逐渐增加,导致参与还原反应的丙烯的量逐渐降低,使催化剂的活性呈先上升后下降的趋势。由图 1(B)可见,随着温度升高,两种催化剂上 C₃H₆ 的转化率都逐渐增加,但相同温度时 Cu/Al₂O₃ 上 C₃H₆ 的转化率比 Ag/Al₂O₃ 上的高,说明 Cu/Al₂O₃ 的氧化性比 Ag/Al₂O₃ 高,在 Cu/Al₂O₃ 上 C₃H₆ 更容易发生完全燃烧反应,从而引起两种催化剂的活性下降时温度点的不同。

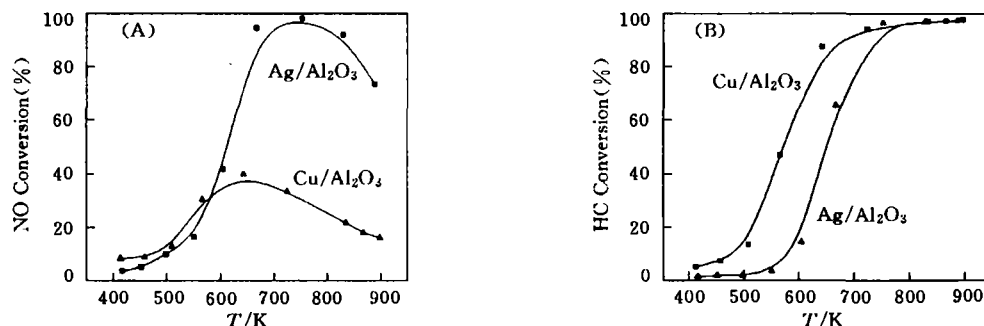


Fig. 1 The conversion of NO(A) and propylene(B) during the selective catalytic reduction of NO by propylene over Ag/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ catalyst

2.2 原位稳态反应 FTIR

图 2(A)是不同温度(473~723 K)下,通 NO+C₃H₆+O₂ 混合气体稳定状态时 Ag/Al₂O₃ 催化剂上吸附物种的红外谱图。结合前期工作^[4]以及相关文献可确认 1 651 和 1 591 cm⁻¹ 分别为—ONO 和—NO₂ 的伸缩振动吸收,1 392 cm⁻¹ 为—CH₃ 的变形振动吸收,而且上述物种的振动吸收峰都很强,说明在原位反应气氛下 Ag/Al₂O₃ 催化剂表面有高表面浓度的 R—ONO 和 R—NO₂ 产生^[8,9]。1 454 和 1 562 cm⁻¹ 分别属于羧基(COO)的对称和非对称振动,其存在形式可能有丙烯酸、乙酸或甲酸^[6,10]。在 2 239, 2 216 和 2 168 cm⁻¹ 处有微弱的吸收,它们分别归属为 Al—NCO, Ag—NCO 和—CN 的伸缩振动吸收^[8]。其它检测到的表面物种还有 NO₂ 在 Ag/Al₂O₃ 表面上吸附形成的 NO₃⁻ 表面物种,双齿型 NO₃⁻ 表面物种有两种振动分别出现在 1 313 和 1 580 cm⁻¹^[8,10]。不同温度(473~723 K)下催化剂 Cu/Al₂O₃ 上吸附物种的红外谱图[图 2(B)]中各种吸附峰的归属如下:1 606, 1 576, 1 500 和 1 308 cm⁻¹ 分别是桥式、单齿、螯合和双齿的 NO₃⁻ 振动^[11];1 452 和 1 566 cm⁻¹ 属于羧基(COO)的对称和非对称振动,1 375 和 1 392 cm⁻¹ 为 CH₃ 的变形振动吸收^[11],1 641 和 1 275 cm⁻¹ 分别归属于 C=C 的振动以及碳酸盐物种的振动^[11];2 233, 2 197 cm⁻¹ 属于 Al—NCO 和 Cu—NCO 的振动吸收峰^[11]。

对比图 2(A)和(B)可见,在 Ag/Al₂O₃ 上,1 651 和 1 591 cm⁻¹ 处有很强的 R—ONO 和 R—NO₂ 的伸缩振动吸收峰,而在 Cu/Al₂O₃ 上几乎看不到这两种振动峰。表明以 Ag/Al₂O₃ 为催化剂时,由 NO+

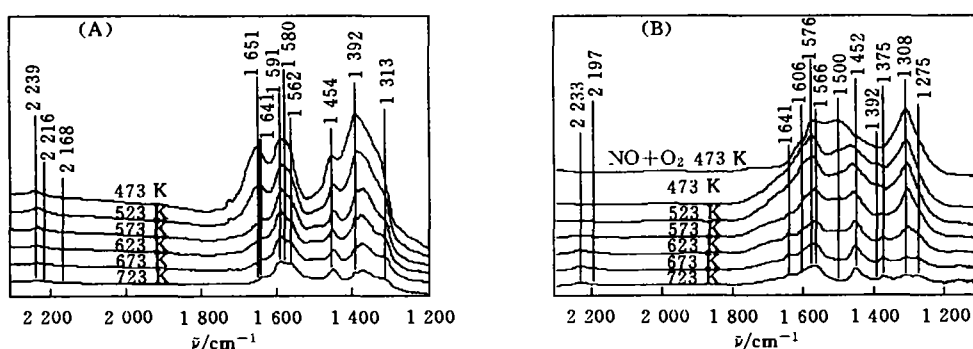


Fig. 2 *In situ* FTIR spectra of Ag/Al₂O₃(A) and Cu/Al₂O₃(B) in a flow of NO+O₂+C₃H₆ at various temperatures

C₃H₆+O₂ 混合气体生成有机含氮化合物的反应很容易进行, 低温时催化剂表面吸附大量 R—ONO 和 R—NO₂, 随温度升高, 有机含氮化合物向—NCO 转化的速率逐渐提高, 其表面浓度逐渐下降, 723 K 时基本消失, 该温度与活性评价时催化剂活性最高的温度点相吻合. 以 Cu/Al₂O₃ 为催化剂时, NO+C₃H₆+O₂ 反应生成前驱体 R—ONO 和 R—NO₂ 较难, 影响了整个反应的进行. 因此前驱体难以生成是造成 Cu 基催化剂对 NO 的选择性还原活性远远低于 Ag 基催化剂的主要原因. 由图 2(B) 还可看出, 在 473 K 下, 分别通入 NO+C₃H₆+O₂ 混合气体和 NO+O₂ 时, 催化剂上的吸附物种基本相同, 几乎全是 NO₃⁻ 的吸收峰, 而由 C₃H₆ 的氧化产物引起的吸收峰很弱, 几乎全被掩盖. 随温度的升高, N—O 键振动强度逐渐降低, 其它类型的振动峰逐渐明显, 说明低温时 C₃H₆ 的共存对硝酸根的吸附无明显影响. 这说明在 Cu 基催化剂上, NO 能迅速被氧化为 NO₂ 而优先吸附形成 NO₃⁻ 物种, 而稳定的 NO₃⁻ 与 C₃H₆ 的反应性能较低, 导致生成—NCO 的前驱体的反应难以进行.

2.3 原位动态反应 FTIR

图 3 中的动态实验在 473 K 下进行, 先通入 C₃H₆+O₂ 混合气体, 稳定吸附 150 min 后断开 C₃H₆, 再导入 NO, 考察催化剂上吸附物种随时间的变化趋势. 可以看出, 稳定吸附后催化剂表面被 C₃H₆ 的氧化物种所覆盖(1 587, 1 450, 1 643 和 1 392 cm⁻¹). 断开 C₃H₆, 导入 NO 后, 体系中反应迅速发生, C₃H₆ 氧化物种引起的各振动峰迅速下降, NO₃⁻ 吸附物种的振动吸收峰(1 574, 1 506 和 1 306 cm⁻¹)逐渐增强, 60 min 后基本达到稳态. 图 4 中的动态实验分别在 473, 523, 573 K 下进行. 先在既定反应温度下通入 NO+O₂ 混合气体, 稳定吸附 150 min 后断开 NO, 导入 C₃H₆ 气体, 考察催化剂上吸附物种随时间变化的趋势. 由图 4 可看出, 在 473 和 523 K 下, 60 min 内催化剂上的吸附物种无明显变化, 说明体系中发生 NO₃⁻ 和 C₃H₆ 的反应. 当温度升至 573 K 时, 反应才开始发生, NO₃⁻ 吸附物种的振动吸收峰(1 572, 1 500 和 1 306 cm⁻¹)逐渐下降, 60 min 后完全被 C₃H₆ 氧化产物的吸收振动峰(1 576, 1 452 和 1 375 cm⁻¹)所替代.

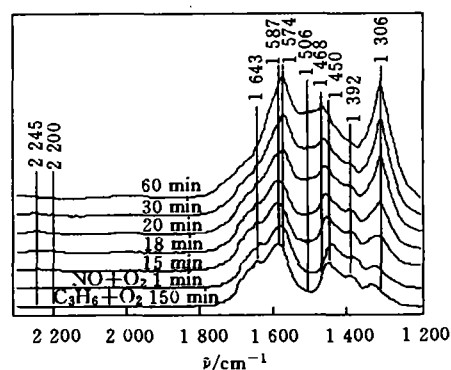


Fig. 3 *In situ* FTIR dynamic spectra as a function of time in flowing NO+O₂ after flowing C₃H₆+O₂ for 150 min over Cu/Al₂O₃ at 473 K

对比两种动态实验可以发现, 先通 C₃H₆+O₂, 后通 NO+O₂ 的动态反应在 473 K 就迅速发生; 而先通 NO+O₂, 后通 C₃H₆+O₂ 的动态反应难以进行, 其起始反应温度为 573 K, 远高于前者, 表明在催化剂 Cu/Al₂O₃ 表面上形成支配吸附的 NO₃⁻ 物种在低温下难以和 C₃H₆ 发生反应生成有机含氮化合物. 当 NO+C₃H₆+O₂ 混合气体同时通入体系时, 催化剂表面存在两种竞争反应, 即 C₃H₆ 和 NO₂ 的选择性还原反应以及 C₃H₆ 和 O₂ 的完全燃烧反应. 在原位反应条件下的红外光谱(图 2)结果显示, 在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上可以观察到 C₃H₆ 和 NO₂ 反应生成的大量有机含氮化合物, 进而生成活泼的中间体—NCO, 显示 C₃H₆ 和 NO₂ 的选择性还原反应占主导地位, NO₃⁻ 物种保持较低的表面浓度. 而在

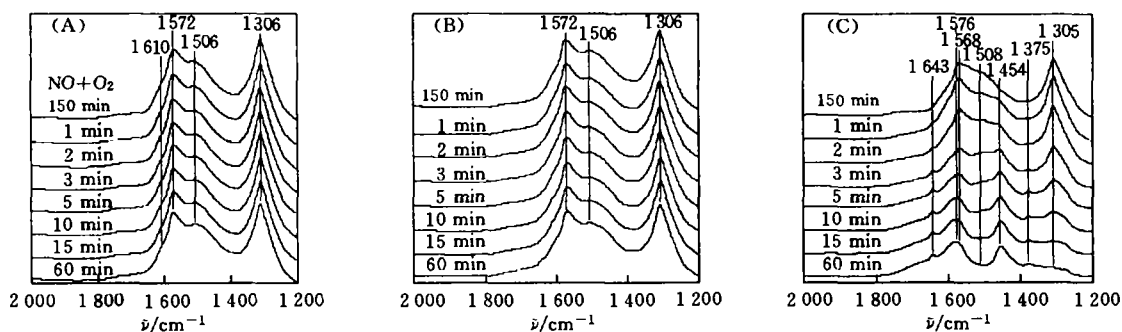


Fig. 4 *In situ* IR dynamic spectra as a function of time in flowing C₃H₆+O₂ after flowing NO+O₂ for 150 min over Cu/Al₂O₃ at 473 K(A), 523 K(B) and 573 K(C)

Cu/Al₂O₃ 催化剂表面上, NO₂ 优先吸附形成占支配地位并与 C₃H₆ 反应活性较低的 NO₃⁻ 物种, 导致催化剂对 NO 的选择性还原活性降低.

参 考 文 献

- [1] Iwamoto M. . Catalysis of Soc. Japan[C], 1990, 17—22
- [2] SHI Chuan(石 川), CHENG Mo-Jie(程谟杰), Qu Zhen-Ping(曲振平) *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, 24(4): 628—631
- [3] Miyadera T. . Appl. Catal. B[J], 1993, 2(2-3): 199—205
- [4] YU Yun-Bo(余运波), HE Hong(贺 泓). Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 2003, 24(5): 385—390
- [5] Shimizu K. , Maeshuma H. , Satsuma A. *et al.* . Appl. Catal. B[J], 1998, 18(1-2): 163—170
- [6] Meunier F. C. , Zuzaniuk V. , Breen J. P. *et al.* . Catal. Today[J], 2000, 59(3-4): 287—304
- [7] Sumiya S. , Saito M. , Hong H. *et al.* . Catal. Lett. [J], 1998, 50(1-2): 87—91
- [8] Sumiya S. , Hong H. , Abe A. *et al.* . Chem. Soc. , Faraday Trans. [J], 1998, 94(15): 2 217—2 219
- [9] Tanaka T. , Okuhara T. , Misono M. . Appl. Catal. B[J], 1994, 4(1): L1—L9
- [10] Shimizu K. , Shibata J. , Yoshida H. *et al.* . Appl. Catal. B[J], 2001, 30(1-2): 151—162
- [11] Shimizu K. , Kawabata H. , Maeshima H. *et al.* . Phys. Chem. B[J], 2000, 104(13): 2 885—2 893

Research of Selective Catalytic Reduction of NO with Propene over Catalyst Cu/Al₂O₃ in Excess Oxygen

ZHANG Chang-Bin, HE Hong*, YU Yun-Bo, ZHANG Run-Duo

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

Abstract The selective catalytic reduction (SCR) of NO with propylene was investigated over Cu/Al₂O₃ catalyst by using fixed-bed reactor and *in situ* FTIR and compared with Ag/Al₂O₃ which has a relative high activity in C₃H₆-SCR of NO. The highest conversion of NO is only 40% at about 650 K, when the catalyst was exposed to a gas mixture of NO/C₃H₆/O₂/N₂ = 0.08%/0.171 4%/10%/balance with W/F = 0.018 g · s/mL. Surface R—NO₂ and R—ONO species, which were observed on Ag/Al₂O₃ catalyst as the precursor of —NCO species, can hardly be found on Cu/Al₂O₃ catalyst surface in FTIR spectra under the same condition. This results in the low activity of Cu/Al₂O₃ catalyst for NO reduction. Through dynamic FTIR experiment, it was found that NO₃⁻ species, which are dominant surface species over Cu/Al₂O₃ catalyst, have a low activity with C₃H₆, so that the reaction producing R—NO₂ and R—ONO is very difficult to take place.

Keywords Cu/Al₂O₃; Ag/Al₂O₃; NO_x; Selective catalytic reduction (SCR); *In situ* FTIR

(Ed. : Y, Z)