

Ag/Al₂O₃ 选择性催化丙烯还原氮氧化物表面反应 机理的原位红外光谱研究

余运波, 贺泓

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 在富氧条件下 Ag/Al₂O₃ 对以丙烯为还原剂选择性催化还原 NO_x 的反应有很高的催化活性。本实验成功地利用原位红外光谱分析手段, 在真实的催化反应条件下, 探讨了丙烯选择性还原 NO_x 的反应机理, 证实了催化剂表面反应中间体 Al-NCO 和 Ag-NCO 虽在真空中稳定, 但在实际反应条件下极为活泼。催化剂表面上 R-ONO 和 R-NO₂ 分解成 NCO 是整个反应的速度控制步骤。这一结论与在真空系统条件下对其反应机理的研究结果一致, 证明了在这一反应体系中两种研究方法的相关性。同时本实验还从反应机理上探讨了催化剂的水蒸气中毒现象。水蒸气的存在阻碍了催化剂表面 R-ONO 和 R-NO₂ 的生成, 并进一步阻碍了反应的速度控制步骤, 即 R-ONO 和 R-NO₂ 向 Al-NCO 和 Ag-NCO 的转化, 但这是一种完全可逆的暂时中毒现象。结合相应的催化剂活性评价结果对表面反应机理进行了讨论。

关键词: 银, 氧化铝, 负载型催化剂, 原位漫反射红外光谱法, 丙烯, 选择性催化还原, 氮氧化物, 反应机理, 水蒸气

中图分类号: O643/X7

文献标识码: A

Mechanistic Study of Lean NO_x Reduction with Propene over Ag/Al₂O₃ by *in Situ* DRIFTS

YU Yunbo, HE Hong*

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

Abstract: Ag/Al₂O₃ is known as one of the most effective catalysts for the hydrocarbon selective catalytic reduction (HC-SCR) of NO_x. However, the HC-SCR of NO_x is usually suppressed in the presence of water vapor, which inevitably exists in various exhausts, resulting in a difficulty for utilization of the catalysts. Thus, it is necessary to understand the effect of water vapor on mechanistic level. The Ag/Al₂O₃ catalyst with Ag loading of 5% was prepared by the impregnation method. Al₂O₃ powder was dissolved in an appropriate amount of silver nitrate aqueous solution. The sample was dried at 393 K for 3 h and calcined at 873 K for 3 h in air. The catalyst activity test was carried out in a fixed-bed reactor with a gas mixture containing 0.08% NO, 0.171 4% C₃H₆, 10.0% O₂ and a balance of N₂ at a total flow rate of 4 L/min (W/F = 0.018 g/cm³, GHSV = 50 000 h⁻¹) in a temperature range of 473~923 K. Water vapor was supplied with a syringe pump into the gas stream and vaporized by a coiled heater set at inlet of the reactor. *In situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) spectra were recorded on a Nexus 670 (Thermo Nicolet) FT-IR equipped with an *in situ* diffuse reflection chamber and a high sensitivity MCT detector. Because water vapor in gas phase and adsorbed water on Ag/Al₂O₃ surface strongly absorb infrared ray, a reference spectrum of Ag/Al₂O₃ in a flow of O₂ + N₂ (and water vapor, if any) was subtracted from each spectrum at the same temperature respectively. The mechanism of lean NO_x reduction with C₃H₆ over Ag/Al₂O₃ was studied by *in situ* DRIFTS under the real reaction condition and the results are in good agreement with our previous conclusions obtained in a vacuum system,

收稿日期: 2002-09-16. 第一作者: 余运波, 男, 1971 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) 和 863 计划(2001AA643040) 资助项目。

suggesting that R-ONO and R-NO₂ species are formed by the reactions of C₃H₆ with NO₂ and/or NO₃⁻ species and convert to Ag-NCO and Al-NCO species over the Ag/Al₂O₃ surface. This is the rate-determining step in catalytic reduction of NO into N₂ in a steady state because Ag-NCO and Al-NCO species have very high reactivity for converting NO_x and O₂ to N₂ and CO₂. The presence of water vapor suppresses the formation of R-ONO and R-NO₂ on the Ag/Al₂O₃ surface and thus limits the reaction rate. These results indicate that it is necessary to design a water resistant catalyst or to find an effective reductant to vary the reaction path.

Key words: silver, alumina, supported catalyst, *in situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, propene, selective catalytic reduction, nitric oxides, reaction mechanism, water vapor

在富氧气氛中选择性还原氮氧化物(NO_x)有很大的难度,但这是催化净化柴油机等稀燃发动机尾气的关键技术,所以国内外对此进行了大量的研究.目前已经发现多种催化剂在富氧气氛中能有效地促进烃类(HC)如 C₃H₆ 还原 NO_x 的反应,其中 Ag/Al₂O₃ 催化剂因其适中的氧化还原催化活性而受到了高度的重视,是最有希望实用化的催化剂之一^[1~3].但是,包括 Ag/Al₂O₃ 在内的几乎所有的已知催化剂在与水蒸气共存时其催化 HC 还原 NO_x 的活性都会不同程度地降低^[4],而发动机尾气中不可避免地含有大量的水蒸气,这大大妨碍了这些催化剂的实用化进程.

长期以来多相催化的许多成功是依靠大量反复试验取得的,很大程度上取决于研究者的直觉和经验.然而这种研究模式越来越难以满足目前环境催化过程中对催化剂更高活性和更高选择性的苛刻要求.面对苛刻的环境催化条件,出路在于能够在理论的指导下设计出高低温活性和高选择性的催化剂,而这必然要求研究者对多相催化的微观过程如反应机理和催化活性中心结构有深入了解^[5].

对于 Ag/Al₂O₃ 催化 HC 选择性还原 NO_x 的反应机理,人们已经进行了比较详细的研究,提出了以含氮有机物为前驱体的 NCO 中间体反应机理^[2,6],并初步解释了一些实验现象^[7~9].但是这些研究还不是真正意义上的原位研究,由于技术上的原因,在这些研究中催化剂样品一般需经处理后再置于真空系统中,因而测量并不是在真实的催化反应体系中进行的.由于真空系统中的研究条件和实际的催化反应体系相去甚远,两者的研究结论有时会失去相关性.事实上,在表面科学研究中已发现了大量在真空中固体表面上稳定存在的反应中间体,但是大多数情况下人们不清楚这些反应中间体在多大程度上参与了常压或高压条件下的催化反应.比如,在常压下不论 Ag/Al₂O₃ 还是 Pt/Al₂O₃ 催化剂上吸附的 CH₃NO₂ 都被证明是 NCO 的前驱体^[10,11],但是

在真空中吸附于 Pt(111) 表面的 CH₃NO₂ 则分解成 CH₄, NO 和 CO,而不会生成 NCO 中间体^[12]. 这种矛盾的现象并不少见,因此有必要对催化剂进行原位研究,了解对催化剂设计至关重要的真实条件下的催化反应机理.

但是原位表面分析手段也有其特有的局限性.催化反应中间体一般在反应过程中以较低浓度存在于催化剂表面上,它们往往随着反应物从体系中移去而迅速消失.另外,在环境催化的实际应用过程中,催化剂表面往往被那些和表面有强烈键合作用但并不参与反应甚至妨碍反应的物质所覆盖,如何在这样高覆盖率的表面检出低浓度的反应中间体是一个挑战.

在本文中,作者利用最近设计制作的一套催化剂原位傅里叶变换红外光谱(FT-IR)表面振动分析装置,在真实的催化反应条件下研究了富氧气氛中 Ag/Al₂O₃ 上以丙烯还原氮氧化物的表面反应机理和催化剂的水蒸气中毒机理,验证了以往真空系统中反应机理的研究结果,并对如何克服原位表面分析特有的局限性进行了实验方法上的探索.这些结果对于今后柴油机尾气 NO_x 催化净化催化剂的研究具有一定的指导意义.

1 实验部分

1.1 催化剂制备和活性评价

Ag/Al₂O₃ 催化剂采用浸渍法制备.取平均粒径为 50 目的 Al₂O₃ 颗粒(比表面积 200 m²/g)浸渍于一定浓度的 AgNO₃ 水溶液中,搅拌 12 h 后经 393 K 干燥 3 h, 873 K 焙烧 3 h, 粉碎后取 0.5~1.0 mm 颗粒备用.如无特别说明银的负载量为催化剂总质量的 5%.

催化剂活性评价在自制的计算机控制 6 气路催化剂固定床连续评价装置上进行.反应配气模拟柴油机或稀燃汽油机尾气,其组成为: NO 0.08%, C₃H₆ 0.171 4%, O₂ 10%, N₂ 为平衡气体, H₂O 0%

或10%。NO_x的测定使用化学发光式NO/NO₂/NO_x分析仪(美国Thermo Environmental Instruments Inc. 42C NO-NO₂-NO_x Analyzer), O₂, HC, CO和CO₂的测定使用五气分析仪(奥地利AVL Di Gas 4000 light)。水蒸气的添加是利用注射器泵和汽化器精确控制水的蒸发量并用载气将水蒸气带入反应器的。催化剂用量为1.2 g, 反应气体流量为4 L/min 即 $W/F = 0.018 \text{ g/cm}^3$ (GHSV 约为 $50\,000 \text{ h}^{-1}$)。

1.2 原位红外光谱分析

原位红外光谱分析装置由一台附带高精度检测器的NEXUS670(Nicolet)主机、漫反射原位池及其附件组成。粉末状催化剂中除添加一定量的KBr外, 一般情况下不加任何处理直接置于原位池的样品台上, 以最大限度地保证样品的真实性。通过质量流量控制系统、温度控制系统和真空系统可以精确控制原位池的气氛、压力和催化剂样品的温度, 实现催化反应过程中的催化剂表面反应原位分析。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原位池。由于气相和表面吸附的水对红外光线有强烈的吸收, 为了避免它们对实验结果产生干扰, 所有添加水蒸气的实验都在记录数据前扣除了相同浓度水蒸气的吸收背景。

2 结果与讨论

2.1 原位条件下NCO及其前驱体的确认和动态分析

在无水评价条件下, Ag/Al₂O₃显示了很高的催化C₃H₆还原NO_x活性, 在573~873 K的范围内NO_x转化率在70%左右, 在673~773 K的范围内平均可达95%以上。图1是3次独立实验的结果, 可见NO_x转化率的重现性良好。

根据作者和他人以往的研究结果, 富氧条件下Ag/Al₂O₃催化C₃H₆选择性还原NO_x的反应机理可以归纳为如下过程。NO首先被氧化成NO₂, Ag/Al₂O₃对这个可以自发进行的反应有催化作用。NO₂在催化剂表面吸附形成NO₃⁻表面物种, 气相的NO₂自发地选择性地和C₃H₆反应生成R-ONO和R-NO₂, 吸附在Ag/Al₂O₃表面的NO₃⁻也可与C₃H₆反应形成以上两种含氮有机物。在Ag/Al₂O₃表面上生成或吸附的R-ONO和R-NO₂一般是CH₃ONO和CH₃NO₂, 反应进程中有少量可以直接

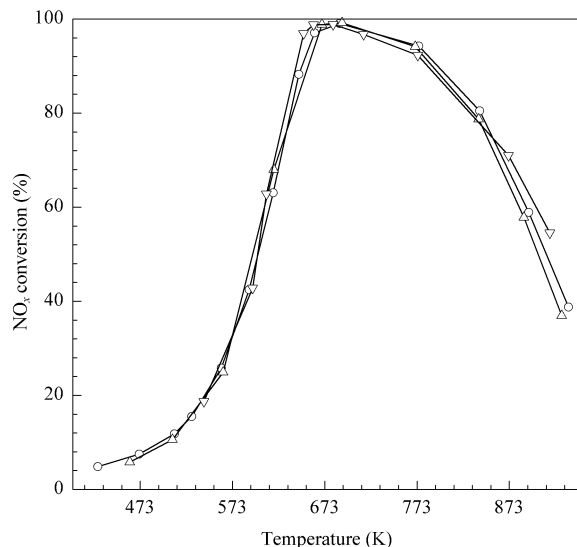


图1 无水评价条件下催化剂的活性(3次实验结果)

Fig 1 The activity of Ag/Al₂O₃ for NO_x reduction with C₃H₆ under the conditions without water vapor (three tests shown)

(Reaction conditions: $\varphi(\text{NO}) = 0.08\%$, $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6) = 0.1714\%$, $\varphi(\text{O}_2) = 10\%$, $m(\text{cat}) = 1.2 \text{ g}$, $q_V = 4 \text{ L/min}$)

分解成N₂, CO₂和H₂O, 大部分分解成表面物种Ag-NCO和Al-NCO。NCO和反应体系中的NO_x和O₂继续反应生成最终产物N₂, CO₂和H₂O。

由于实验和技术条件的限制, 上述反应机理基本上是在真空体系中得到的, 缺乏真实催化反应条件下的原位研究结果的支持。

图2是在真实催化反应条件下获得的催化剂表面的原位漫反射红外光谱, 原位池的反应气氛和图1的催化剂评价条件完全相同。1651和1591 cm⁻¹处的吸收峰分别归属为—ONO和—NO₂的伸缩振动, 1392 cm⁻¹峰为CH₃的变形振动吸收, 这是Ag/Al₂O₃表面吸附CH₃ONO和CH₃NO₂的证据^[6, 13, 14]。在2239和2216 cm⁻¹处有微弱的吸收, 根据作者的经验^[2, 6]和前人的工作^[15], 它们分别归属为Al-NCO和Ag-NCO的伸缩振动。其他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, C₃H₆以及C₃H₆不完全氧化形成的有机酸中间体。双齿型NO₃⁻表面物种有两种振动分别出现在1313 cm⁻¹($\nu(\text{ONO})$)和1580 cm⁻¹($\nu(\text{N=O})$)^[6, 16~18]。归属为有机酸特征吸收的有1454 cm⁻¹($\nu_s(\text{OCO})$)和1562 cm⁻¹($\nu_{as}(\text{OCO})$), 但其存在形式可能有丙烯酸^[19]、乙酸和/或甲酸^[8, 9, 16, 20]。同时在2700~3100 cm⁻¹范围内也观

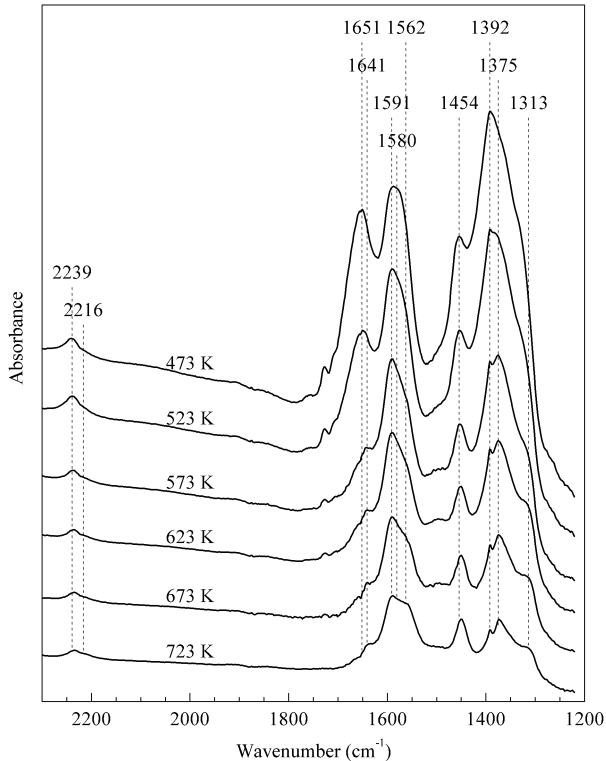


图 2 真实催化反应条件下催化剂表面的原位漫反射红外光谱
Fig 2 *In situ* FT-IR spectra of Ag/Al₂O₃ under the real reaction conditions without water vapor at different temperatures
(The conditions are the same as in Fig 1)

察到各种相应的 C—H 伸缩振动吸收,限于篇幅不一一叙述。此外,低温下在 1 375 cm⁻¹处有很强的吸收峰,经反复实验得知是由添加的 KBr 和 NO_x 反应生成 KNO₃ 所致。

从图 1 可知,在 473 K 时催化剂活性很低,NO_x 转化率只有 5%。图 2 的红外光谱表明,此时的催化剂表面被 CH₃ONO、CH₃NO₂、NO₃⁻ 表面物种和丙烯酸等所覆盖,说明反应的速度控制步骤是 CH₃ONO 和 CH₃NO₂ 转化成 NCO 这一过程。随着反应温度提高到 673 K,CH₃ONO 和 CH₃NO₂ 的覆盖率很快下降至几乎不可测量的水平,而此时催化剂的活性迅速上升到顶点。在这一过程中 Al-NCO 和 Ag-NCO 的伸缩振动吸收始终保持在很低的水平,而且可以看出 Ag-NCO 的表面浓度比 Al-NCO 更低,这说明在真实的反应气氛中 Al-NCO 和 Ag-NCO 都有很高的反应性,Ag-NCO 的反应性更高,这和以往的结论一致^[2,6]。值得指出的是,本实验已证明,如果在 473 K 下突然将反应体系抽成真空后升温,可以在催化剂表面得到高覆盖率的 Al-NCO 和 Ag-NCO,而且 Ag-NCO 的伸缩振动吸收峰比 Al-

NCO 更高^[10]。我们也将纯的 CH₃NO₂ 吸附在干净的 Ag/Al₂O₃ 表面上,验证了我们对图 2 吸收峰的归属,并在真空中升温后得到了高覆盖率的 Al-NCO 和 Ag-NCO 振动吸收峰^[10]。所以有充分的证据证明 Al-NCO 和 Ag-NCO 在真空中很稳定,在反应气氛中则很活泼,反应的速度控制步骤是 CH₃ONO 和 CH₃NO₂ 转化成 NCO 这一过程。以往对真空系统中 Ag/Al₂O₃ 催化 C₃H₆ 选择性还原 NO_x 反应机理的研究结论基本上符合实际情况,通过图 2 的原位分析可更加直接和深入地了解反应的进程。

2.2 反应气中水蒸气对 NCO 及其前驱体的生成和活性的影响

前面已经提到反应气中共存的水蒸气会对 Ag/Al₂O₃ 催化 C₃H₆ 选择性还原 NO_x 的反应产生不利影响^[4]。图 3 是向反应气中添加 10% 水蒸气和停止添加水蒸气后催化剂活性的变化。可以看出,10% 水蒸气使 NO_x 转化率平均下降 20% 左右,在 573~773 K 范围内下降得更多。同时 C₃H₆ 的氧化也受到了抑制,C₃H₆ 的转化率和 CO₂ 的生成量下降。从图 3 还可以看到,停止向反应气中添加水蒸气后,NO_x 转化率迅速回升到无水体系的水平,C₃H₆ 转化率和 CO₂ 生成量也随 NO_x 转化率同步恢复。

图 4(a)是在 473 K 经稳定 180 min 的无水反应体系中添加水蒸气后催化剂的红外光谱随时间的变

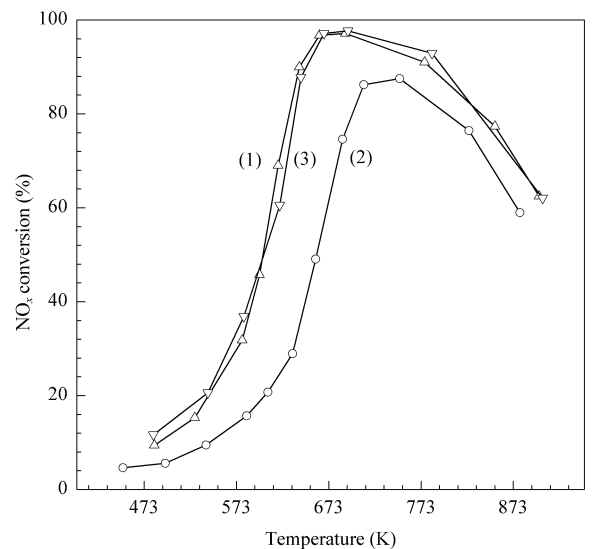


图 3 水蒸气共存对催化剂活性的影响
Fig 3 Effect of water vapor on the activity of Ag/Al₂O₃
(1) Without water vapor in reactant gases
(2) With 10% water vapor in reactant gases
(3) Removing water vapor from reactant gases

化。可以看出, CH_3ONO 在 1651 cm^{-1} 处的表面振动峰迅速减弱, 至 30 min 时基本上稳定在无水体系时的 1/2 水平。添加水蒸气后, Al-NCO (2239 cm^{-1}) 和 Ag-NCO (2216 cm^{-1}) 吸收峰的强度明显减弱, 表明其表面浓度下降。

图 4(b) 是无水反应体系在 723 K 稳定 10 min 再添加水蒸气后的红外光谱随时间的变化。可以看出, 添加水蒸气后 Al-NCO 和 Ag-NCO 的表面浓度都随时间有明显的下降, 高温下 R-ONO 和 R-NO_2 的表面浓度已经很低, 但仍可观察到 1651 和 1591 cm^{-1} 吸收峰下降的迹象。对于 R-ONO , R-NO_2 , Al-

NCO 和 Ag-NCO 表面浓度的下降, 一种解释是反应速度的提高导致以上反应中间体浓度降低, 如图 2 所示; 随着反应温度的升高, 各中间体的特征吸收峰强度递减。然而, 从图 3 可见, 在反应体系中添加水蒸气后反应速度明显下降, 显然这种解释不成立。唯一合理的解释是, 在反应体系中添加水蒸气使催化剂中毒。这不仅减少了 CH_3ONO 和 R-NO_2 的生成, 而且阻碍了它们进一步转化成 Al-NCO 和 Ag-NCO 这一控速步骤的进行, 使这些反应中间产物的浓度低于无水体系反应稳态时的浓度, 从而降低了反应速度。

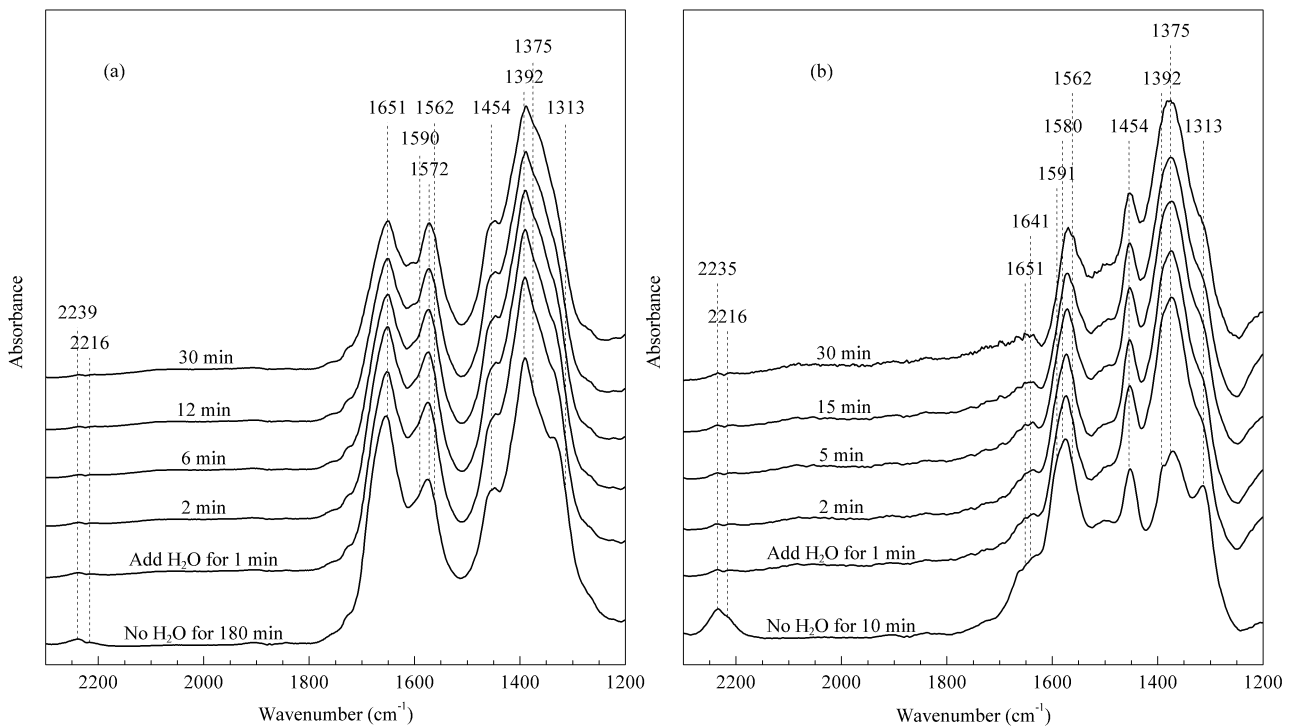


图 4 添加水蒸气后 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的原位红外光谱随时间的变化

Fig 4 Changes of FT-IR spectra of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ with time under the real reaction conditions after holding without water vapor at 473 K (a) and 723 K (b) for 180 min and 10 min, respectively, and then adding water vapor

图 5(a) 和 (b) 分别是添加了水蒸气的反应体系在 473 K 和 723 K 下稳定 30 min, 再停止添加水蒸气后催化剂的红外光谱随时间的变化。停止向反应气中添加水蒸气后, R-ONO , R-NO_2 , Al-NCO 和 Ag-NCO 的表面浓度迅速回升, 30 min 内恢复到无水体系的水平。这和图 3 所示的停止向反应气中添加水蒸气后 NO_x 转化率迅速回升到无水体系水平的实验现象相吻合, 说明水蒸气导致的催化剂中毒是暂时性中毒。这就解释了 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 选择性催化 C_3H_6

还原 NO_x 反应过程中水蒸气中毒的机理。

综上所述, 利用原位红外分析手段, 确认和验证了以前在真空模拟体系中对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 选择性催化 C_3H_6 还原 NO_x 反应的重要中间体 NCO 及其前驱体的研究结果, 证明了这两种方法在这一反应体系的研究方面具有相关性和一致性。实验还解释了选择性催化 C_3H_6 还原 NO_x 反应过程中 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的水蒸气中毒机理。反应体系中水蒸气共存对重要的反应中间体 NCO 及其前驱体的生成有明显的阻碍

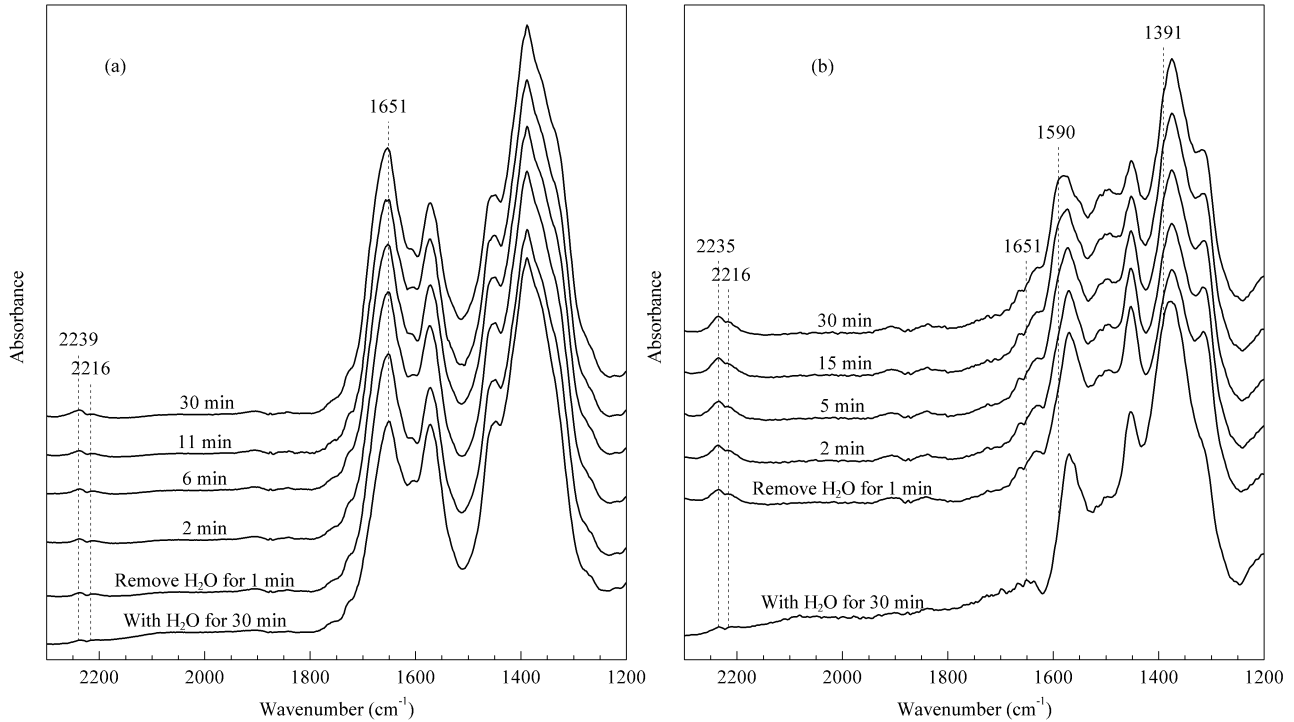


图 5 停止向反应气中添加水蒸气后 Ag/Al₂O₃ 的原位红外光谱随时间的变化

Fig 5 Changes of FT-IR spectra of Ag/Al₂O₃ with time under the real reaction conditions after holding with water vapor at 473 K (a) and 723 K (b) for 30 min and then removing water vapor

作用,因此有必要考虑改变还原剂种类以改变催化反应机理,或对催化剂材料进行疏水性设计。

参 考 文 献

- Miyadera T. *Appl Catal B*, 1998, **16**(2):155
- Sumiya S, Saito M, He H, Feng Q-C, Takezawa N, Yoshida K. *Catal Lett*, 1998, **50**(1-2):87
- Meunier F C, Ross J R H. *Appl Catal B*, 2000, **24**(1):23
- Miyadera T, Yoshida K. *Chem Lett*, 1993, (9):1483
- 贺泓. 环境科学学报(He H. *Acta Sci Circumstant*), 2003, **23**(2):224
- Sumiya S, He H, Abe A, Takezawa N, Yoshida K. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1998, **94**(15):2217
- Citra A, Andrews L. *J Phys Chem A*, 2001, **105**(13):3042
- Meunier F C, Zuzaniuk V, Breen J P, Olsson M, Ross J R H. *Catal Today*, 2000, **59**(3-4):287
- Bion N, Saussey J, Hedouin C, Seguelong T, Daturi M. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, **3**(21):4811
- He H, Yu Y B. *Appl Catal B*, submitted
- Yamaguchi M. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1997, **93**(19):3581
- Saliba N, Wang J, Bansenauer B A, Koel B E. *Surf Sci*, 1997, **389**(1-3):147
- Haneda M, Kintaichi Y, Inaba M, Hamada H. *Appl Surf Sci*, 1997, **121/122**:391
- Tanaka T, Okuhara T, Misono M. *Appl Catal B*, 1994, **4**(1):L1
- Bell V A, Feeley J S, Deeba M, Farruto R J. *Catal Lett*, 1994, **29**(4):15
- Shimizu K, Shibata J, Yoshida H, Satsuma A, Hattori T. *Appl Catal B*, 2001, **30**(1/2):151
- Kameoka S, Ukisu Y, Miyadera T. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, **2**(3):367
- Meunier F C, Breen J P, Zuzaniuk V, Olsson M, Ross J R H. *J Catal*, 1999, **187**(2):493
- Martinez-Ariza A, Fernández-García M, Iglesias-Juez A, Anderson J A, Conesa J C, Soria J. *Appl Catal B*, 2000, **28**(1):29
- Shimizu K, Satsuma A, Hattori T. *Appl Catal B*, 2000, **25**(4):239

(Ed LYX)