

Ag/Al₂O₃ 催化乙醇和甲醚选择性还原 NO_x 反应机理 的原位红外光谱研究

吴 强 , 余运波 , 贺 泓

(中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要 : 尽管 C₂H₅OH 和 CH₃OCH₃ 是同分异构体, 但在以 Ag/Al₂O₃ 为催化剂选择性催化还原 NO_x 时, 还原剂 C₂H₅OH 比 CH₃OCH₃ 具有更高的活性. 原位漫反射红外光谱研究表明, C₂H₅OH 和 CH₃OCH₃ 在还原 NO_x 反应过程中分别遵循不同的反应机理: 在 Ag/Al₂O₃ 催化 C₂H₅OH 还原剂选择性还原 NO_x 的反应过程中, 烯醇式物种(RCH=CH-O⁻)和 NO₃⁻ 物种是主要的反应中间体, 二者相互反应性能很强, 可以生成反应关键中间体异氰酸酯(-NCO)表面吸附物种, 因此 NO_x 的去除率很高; 而在 Ag/Al₂O₃ 催化 CH₃OCH₃ 还原剂选择性还原 NO_x 的反应过程中, 甲酸盐(HCOO⁻)物种和 NO₃⁻ 物种是主要的反应中间体, 二者之间反应生成 -NCO 的活性较弱, 因而 NO_x 的去除率较低.

关键词 : 银; 氧化铝; 氮氧化物; 选择性催化还原; 乙醇; 甲醚; 原位漫反射傅里叶变换红外光谱; 烯醇式物种; 甲酸盐物种; 异氰酸酯物种

中图分类号 : O643/X7

文献标识码 : A

Mechanistic Study of Selective Catalytic Reduction of NO_x with C₂H₅OH and CH₃OCH₃ over Ag/Al₂O₃ by *in Situ* DRIFTS

WU Qiang, YU Yunbo, HE Hong*

(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract : Although C₂H₅OH and CH₃OCH₃ are isomeric compounds, C₂H₅OH is extremely efficient for NO_x reduction while it is not the case for CH₃OCH₃. *In situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) was used to study the reaction mechanism. The enolic species derived from partial oxidation of C₂H₅OH over Ag/Al₂O₃ plays a crucial role in the -NCO species formation during the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by C₂H₅OH. The high reactivity of the enolic species results in high surface concentration of -NCO species and high efficiency of NO_x reduction when using C₂H₅OH as a reductant. In the case of CH₃OCH₃, the formate species as a main intermediate has lower activity for the formation of -NCO species, which results in the relatively low efficiency during the SCR of NO_x.

Key words : silver; alumina; nitrogen oxide; selective catalytic reduction; ethanol; methyl ether; *in situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy; enolic species; formate species; isocyanate species

自 20 世纪 90 年代初 Iwamoto 等^[1]首次报道了 Cu/ZSM-5 催化剂能催化碳氢化合物选择性还原 NO_x 以来, 研究者们在这方面进行了广泛的研究.

Ag/Al₂O₃ 以其优异的选择性催化还原 NO_x 的活性受到了高度重视, 是最有希望实用化的催化剂之一^[2-8]. 研究表明, Ag/Al₂O₃-C₂H₅OH 组合体系不

收稿日期 : 2006-04-27. 第一作者 : 吴 强, 女, 1977 年生, 博士.

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

基金项目 : 国家自然科学基金重点项目(20437010).

仅具有极佳的去除 NO_x 效果,而且对 SO_2 和 H_2O 具有很强的抵抗力^[4,5].

在选择性催化还原 NO_x 的反应过程中,催化剂的类型、反应物的组成、还原剂的种类及反应条件等都会影响反应机理和速率控制步骤.目前,研究者们通过大量的实验研究已经基本达成共识,认为异氰酸酯($-\text{NCO}$)是选择性还原 NO_x 反应的主要关键中间体^[4,5,9-11].最近, Yu 等^[12]对富氧条件下 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 选择性还原 NO_x 的反应机理进行了深入的研究,发现了一种新的反应中间体烯醇式物种($\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$),并发现它是形成关键反应中间体 $-\text{NCO}$ 物种的重要前驱体.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 CH_3OCH_3 是同分异构体.本文运用原位漫反射红外光谱(DRIFTS)法对比考察了 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 CH_3OCH_3 选择性还原 NO_x 反应机理的异同,重点研究了反应过程中主要关键中间体的形成及其反应性能,以期对催化反应机理作出合理的解释,并期望为高效氮氧化物选择性催化还原反应体系的设计和研制提供一定的理论指导.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备与活性评价

参考文献[6]中的方法制备 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂.催化剂的活性评价采用计算机控制的 6 气路催化剂固定床连续评价系统.反应配气为: $\varphi(\text{NO})=0.08\%$, $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=\varphi(\text{CH}_3\text{OCH}_3)=0.1565\%$, $\varphi(\text{O}_2)=10\%$, N_2 为平衡气体.其中 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的添加是利用注射器泵和汽化器精确控制液体的蒸发量并随载气带入反应器的.反应中气体总流量为 $2\text{ L}/\text{min}$,接触时间 $W/F=0.018(\text{g}\cdot\text{s})/\text{ml}$ ($\text{GHSV}=50\,000\text{ h}^{-1}$),反应尾气用 Thermo Environmental 42C-HL 型 NO_x 分析仪检测.

1.2 原位 DRIFTS 分析

催化剂的原位 DRIFTS 分析在 Thermo Nicolet 公司 NEXUS 670 型红外光谱仪上进行,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中,反应气体预先混合通入原位池,流量通过质量流量控制计来控制,反应气体的总流量控制在 $300\text{ ml}/\text{min}$.反应温度通过红外装置自带的 Thermo Spectra-Tech 控温仪来控制.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化两种还原剂选择性还原 NO_x 的活性对比

$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 或 CH_3OCH_3 选择性还原 NO_x 反应的活性对比如图 1 所示.可以看出,在整个评价温度范围($473\sim 773\text{ K}$)内,采用 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 为还原剂时,反应具有很宽的温度窗口和很高的 NO_x 转化率, 690 K 时 NO_x 转化率高达 99.6% ;而选用同等剂量的 CH_3OCH_3 为还原剂时, 660 K 时 NO_x 的最大转化率仅为 22.5% , NO_x 的转化率远低于 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 还原剂.这表明在 NO_x 选择性还原过程中,催化剂的活性与还原剂的种类密切相关.一般来说,催化剂的活性会随着还原剂碳链的增长和不饱和度的增加而增大^[13]. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 CH_3OCH_3 是同分异构体,尽管 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 具有优异的选择性还原 NO_x 的性能,但 CH_3OCH_3 只具有微弱的选择性还原 NO_x 的性能,这应该是因为两个反应遵循不同反应机理的缘故.

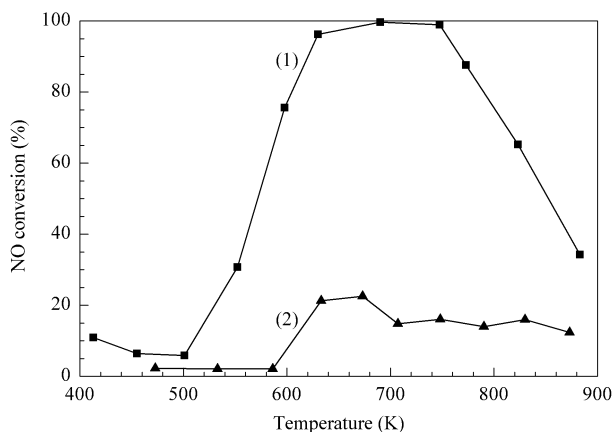


图 1 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 CH_3OCH_3 选择性还原 NO_x 的活性对比

Fig 1 Comparison of catalytic activity of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ during the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1) and CH_3OCH_3 (2) at various temperatures

(Reaction conditions: $\varphi(\text{NO})=0.08\%$, $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=\varphi(\text{CH}_3\text{OCH}_3)=0.1565\%$, $\varphi(\text{O}_2)=10\%$, N_2 balance.)

2.2 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化两种还原剂选择性还原 NO_x 反应的原位 DRIFTS 分析

本文采用原位 DRIFTS 法对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 CH_3OCH_3 选择性还原 NO_x 的反应机理进行了研究.图 2 是不同温度下 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化两种还原剂还原 NO_x 的反应过程中催化剂表面吸附

物种的红外光谱,原位池的反应气氛与催化剂活性评价条件完全相同。

图 2(a) 是不同温度下通入 NO + O₂ + C₂H₅OH 混合气体达到稳态时 Ag/Al₂O₃ 催化剂上吸附物种的红外光谱。可以看出, 473 K 下反应达到稳态后, 1 700 ~ 1 300 cm⁻¹ 范围内出现许多红外光谱吸收峰。结合前期的实验结果^[12,14], 1 585 和 1 304 cm⁻¹ 可归属为吸附的双齿硝酸盐(NO₃⁻)的振动吸收峰; 1 579 和 1 468 cm⁻¹ 可归属为吸附的乙酸盐(CH₃COO⁻)的振动吸收峰; 1 633, 1 416 和 1 336

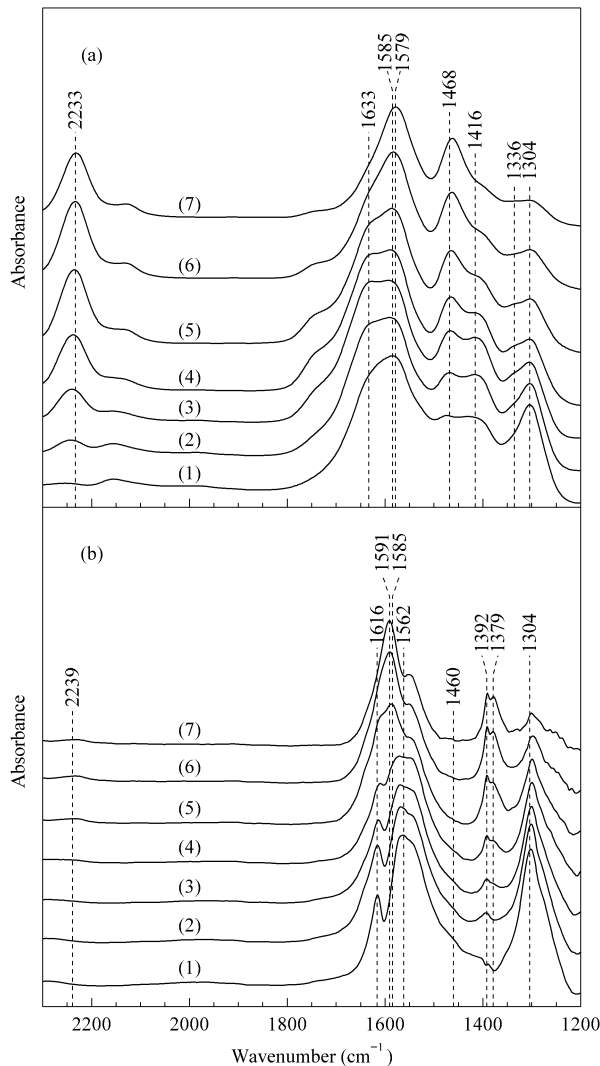


图 2 不同温度下 Ag/Al₂O₃ 催化剂上 C₂H₅OH 和 CH₃OCH₃ 选择性还原 NO_x 反应的原位红外光谱

Fig 2 *In situ* DRIFTS spectra of adsorbed species on Ag/Al₂O₃ at different temperatures during the SCR of NO_x with C₂H₅OH (a) and CH₃OCH₃ (b)

(1) 473 K, (2) 523 K, (3) 573 K, (4) 623 K,
(5) 673 K, (6) 723 K, (7) 773 K

(The reaction conditions are the same as in Fig 1.)

cm⁻¹ 可归属为烯醇式物种(RCH=CH-O⁻)的振动吸收峰, RCH=CH-O⁻ 物种是 C₂H₅OH 部分氧化的主要产物; 而 2 233 cm⁻¹ 应该归属为 -NCO 物种的振动吸收峰, 该物种被认为是碳氢化合物选择性催化还原 NO_x 的关键中间体^[9-12,14]。由图 2(a) 中吸收峰的强度变化可以看出, 升高温度, RCH=CH-O⁻ 和 NO₃⁻ 物种的吸收峰均逐渐变小, 同时 -NCO 吸收峰逐渐变强。至 673 K 时, RCH=CH-O⁻ 和 NO₃⁻ 物种的吸收峰已变得较为微弱, 而 -NCO 的浓度达到最大值, 表明整个反应正在快速、高效地进行, 这与活性数据完全吻合, 该温度下催化剂的反应活性刚好达到最高点。

图 2(b) 是不同温度下通入 NO + O₂ + CH₃OCH₃ 混合气体达到稳定状态时 Ag/Al₂O₃ 催化剂上吸附物种的红外光谱。对比图 2(b) 和图 2(a) 可以看出, CH₃OCH₃ 为还原剂时, Ag/Al₂O₃ 催化剂表面并没有出现 RCH=CH-O⁻ 物种的红外特征吸收峰, 但可以观察到很强的 HCOO⁻ 物种的(COO)反对称伸缩和对称伸缩振动吸收峰(1 591 和 1 379 cm⁻¹)。此外, 1 585 和 1 304 cm⁻¹ 可归属为吸附的双齿 NO₃⁻ 的振动吸收峰, 1 562 cm⁻¹ 可归属为吸附的单齿 NO₃⁻ 的振动吸收峰, 1 616 cm⁻¹ 可归属为吸附的桥式 NO₃⁻ 的振动吸收峰^[14], 1 392 cm⁻¹ 可归属于 HCOO⁻ 物种的 C-H 键弯曲振动吸收峰^[12,14], 2 239 cm⁻¹ 是 -NCO 的特征吸收峰。从图 2(b) 中还可以发现, 尽管在很宽的温度范围内 HCOO⁻ 物种占主导地位, 但是该物种与 NO₃⁻ 或 NO + O₂ 发生反应生成关键中间体 -NCO 的能力很弱, 因而 CH₃OCH₃ 还原 NO_x 的能力较弱, 这与活性测试结果相一致。

2.3 Ag/Al₂O₃ 催化剂上还原剂部分氧化反应的原位 DRIFTS 分析

采用原位 DRIFTS 对 Ag/Al₂O₃ 催化剂上两种还原剂的部分氧化反应进行了对比研究, 结果如图 3 所示。可以看出, C₂H₅OH 在催化剂表面发生部分氧化反应的主要产物是 RCH=CH-O⁻ 物种(1 633, 1 416 和 1 336 cm⁻¹) 和 CH₃COO⁻ 物种(1 579 和 1 466 cm⁻¹); 而 CH₃OCH₃ 在催化剂表面发生部分氧化反应的主要产物是 HCOO⁻ 物种(1 595, 1 379 和 1 392 cm⁻¹)。由此可以推断: 两种还原剂部分氧化产物的差异性决定了它们在选择性还原 NO_x 反应中分别遵循不同的反应机理。

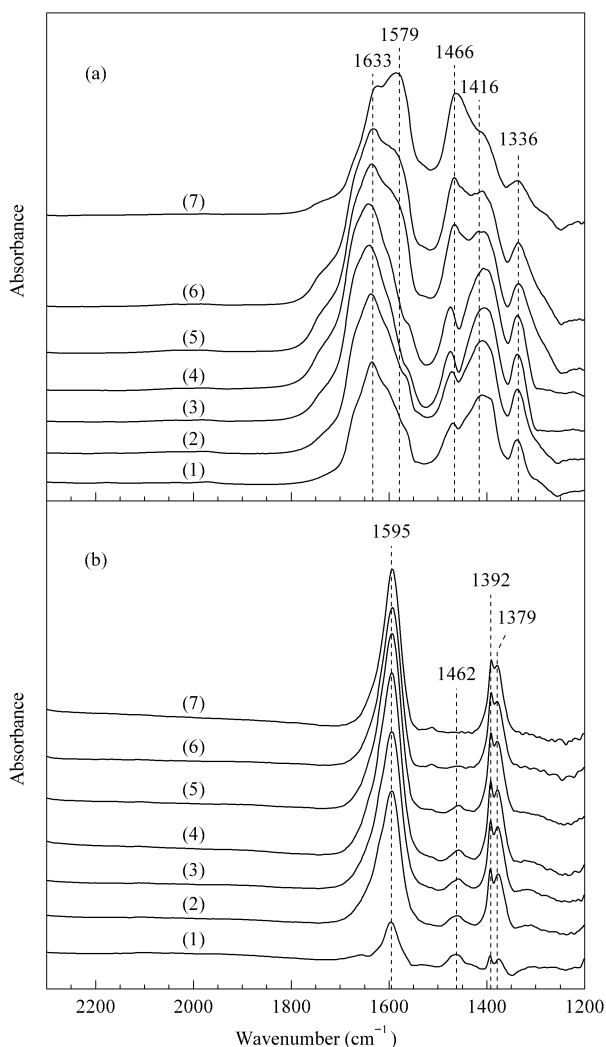


图 3 不同温度下 Ag/Al₂O₃ 催化剂上 C₂H₅OH 和 CH₃OCH₃ 部分氧化反应的原位红外光谱

Fig 3 *In situ* DRIFTS spectra of adsorbed species on Ag/Al₂O₃ during the partial oxidation of C₂H₅OH (a) and CH₃OCH₃ (b) at different temperatures
(1) 473 K, (2) 523 K, (3) 573 K, (4) 623 K,
(5) 673 K, (6) 723 K, (7) 773 K
(Reaction conditions: φ (C₂H₅OH) = φ (CH₃OCH₃) = 0.1565%, φ (O₂) = 10%, N₂ balance.)

2.4 还原剂的部分氧化产物与硝酸盐物种间的反应活性分析

为了进一步明确 Ag/Al₂O₃ 催化剂上两种还原剂选择性还原 NO_x 的反应历程, 分别对反应的主要关键中间体还原剂的部分氧化产物和硝酸盐物种之间的反应活性进行了动态红外光谱考察。图 4 是 673 K 下 Ag/Al₂O₃ 催化剂上两种还原剂的部分氧化产物与 NO + O₂ 反应的动态红外吸收光谱。由 4 (a) 可以看出, C₂H₅OH 在催化剂表面发生部分氧化反应的主要产物是 RCH=CH-O⁻ 物种和

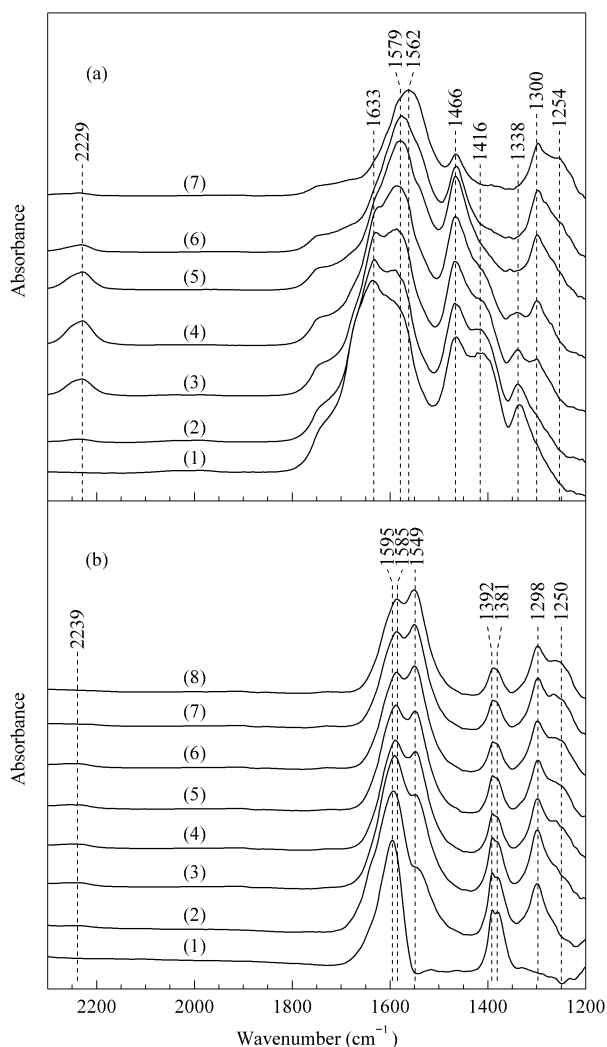


图 4 673 K 下 Ag/Al₂O₃ 催化剂上 C₂H₅OH 和 CH₃OCH₃ 的部分氧化产物与 NO + O₂ 反应的原位红外光谱

Fig 4 *In situ* DRIFTS spectra of adsorbed species on Ag/Al₂O₃ during the reaction of partial oxidation products of C₂H₅OH (a) and CH₃OCH₃ (b) with NO + O₂ at 673 K
(a) (1) C₂H₅OH + O₂ for 60 min, (2)–(7) NO + O₂ for 1 min, 2 min, 3 min, 5 min, 10 min, and 30 min; (b) (1) CH₃OCH₃ + O₂ for 60 min, (2)–(8) NO + O₂ for 1 min, 3 min, 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, and 60 min

(The reaction conditions are the same as in Fig 1.)

CH₃COO⁻ 物种, 当反应体系切换为 NO + O₂ 后, RCH=CH-O⁻ 物种的浓度迅速降低, 与此同时, 表面 -NCO 物种也随之生成, 并迅速达到最大值, 此后逐渐变弱。同时, 随着 RCH=CH-O⁻ 物种的逐渐消耗, 表面 NO₃⁻ 物种开始累积, 并在一定时间内达到最大值, 此时 RCH=CH-O⁻ 物种基本消失。在此过程中, 仍有一定量的 CH₃COO⁻ 物种残存于催化剂的表面, 表明 RCH=CH-O⁻ 是一种比 CH₃COO⁻ 活性更高的反应中间体。

由图 4(b)可以看出, CH₃OCH₃ 在催化剂表面发生部分氧化反应的主要产物是 HCOO⁻ 物种, 当反应体系切换为 NO + O₂ 后, HCOO⁻ 物种的浓度降低, 此时催化剂表面有少量的 -NCO 物种生成, 并在一定时间内达到最大值, 此后逐渐减弱, 同时表面 NO₃⁻ 物种开始累积, 并在一定时间内达到最大值. 对比图 4(a) 和图 4(b) 可以看出, 在同样的 NO + O₂ 条件下, C₂H₅OH 的主要部分氧化产物 RCH=CH-O⁻ 物种较 CH₃OCH₃ 的主要部分氧化产物 HCOO⁻ 物种更易与 NO + O₂ 反应形成 -NCO 物种, 这表明 RCH=CH-O⁻ 物种较 HCOO⁻ 物种具有更高的反应活性.

图 5 是 673 K 下 NO + O₂ 在 Ag/Al₂O₃ 表面反应和吸附达到稳态后, 将反应气体切换为 C₂H₅OH + O₂ 或 CH₃OCH₃ + O₂ 时催化剂表面的动态漫反射红外光谱. 由图 5(a) 可以看出, 富氧条件下, NO 在催化剂表面发生氧化反应达稳态后, 主要生成单齿 NO₃⁻ 物种 (1 254 和 1 566 cm⁻¹) 和双齿 NO₃⁻ 物种 (1 298 和 1 589 cm⁻¹). 当反应体系切换为 C₂H₅OH + O₂ 后, 单齿 NO₃⁻ 物种的吸收峰迅速减小并消失, 而双齿 NO₃⁻ 物种吸收峰的强度变化较为缓慢, 这表明单齿 NO₃⁻ 物种具有较高的反应活性. 与此同时, 催化剂的表面出现 -NCO 物种的吸收峰, 而且随着反应的进行该吸收峰强度逐渐增大, 随后逐渐减弱. 另一方面, 催化剂的表面出现 RCH=CH-O⁻ 物种的特征吸收峰, 并在 30 min 内达到最大值.

而图 5(b) 结果表明, NO₃⁻ 物种与 HCOO⁻ 物种反应生成 -NCO 物种的能力很弱, 因为从图中可以明显观察到, 当反应气体切换为 CH₃OCH₃ + O₂ 至 60 min 后, 催化剂表面还有很强的 NO₃⁻ 物种和 HCOO⁻ 物种的吸收峰. 反应中 -NCO 物种形成的速率要远低于相同条件下以 C₂H₅OH 为还原剂的速率, 而且 -NCO 物种峰的强度也远比 C₂H₅OH 时低. 上述实验结果再次表明 C₂H₅OH 较 CH₃OCH₃ 具有更佳的去 NO_x 的能力.

对比上述动态原位红外实验结果可以看出: 在 Ag/Al₂O₃ 催化 C₂H₅OH 选择性还原 NO_x 反应的过程中, RCH=CH-O⁻ 物种和 NO₃⁻ 物种是主要的反应中间体; 而在 Ag/Al₂O₃ 催化 CH₃OCH₃ 选择性还原 NO_x 反应的过程中, HCOO⁻ 物种和 NO₃⁻ 物种是主要的反应中间体, 表明 C₂H₅OH 和 CH₃OCH₃

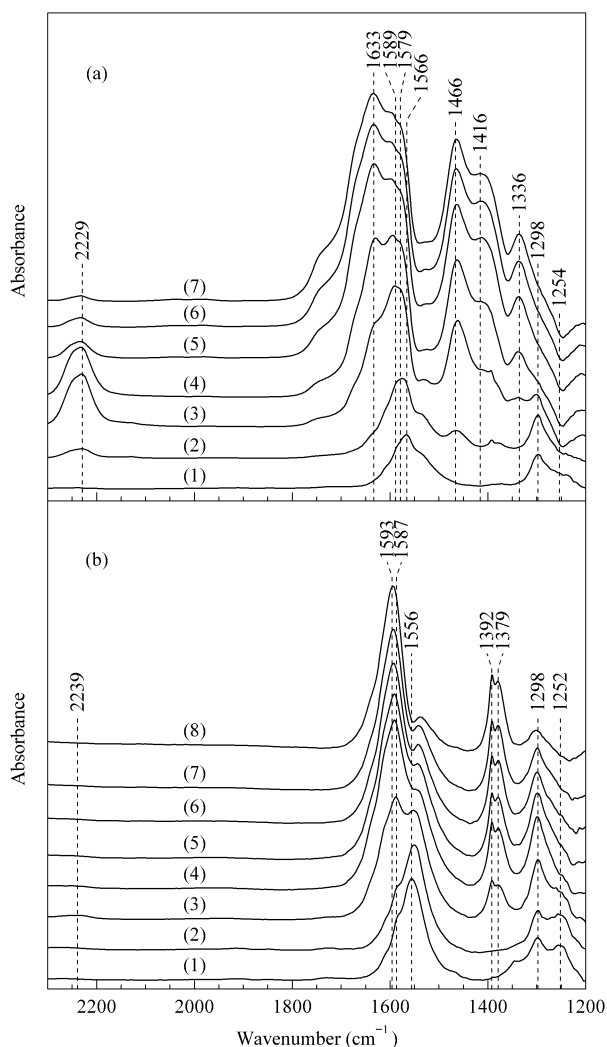


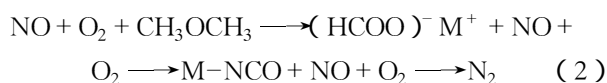
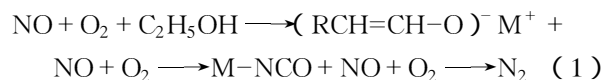
图 5 673 K 下 Ag/Al₂O₃ 催化剂上 NO + O₂ 与 C₂H₅OH 和 CH₃OCH₃ 部分氧化产物反应的原位红外光谱

Fig 5 *In situ* DRIFTS spectra of adsorbed species on Ag/Al₂O₃ during the reaction of NO + O₂ with partial oxidation products of C₂H₅OH (a) and CH₃OCH₃ (b) at 673 K

(a) (1) NO + O₂ for 60 min, (2) (7) C₂H₅OH + O₂ for 1 min, 2 min, 3 min, 5 min, 10 min, and 30 min; (b) (1) NO + O₂ for 60 min, (2) (8) CH₃OCH₃ + O₂ for 1 min, 2 min, 3 min, 5 min, 10 min, 30 min, and 60 min

(The reaction conditions are the same as in Fig 1.)

在选择性还原 NO_x 反应过程中遵循不同的反应机理, 即:



表面 NO₃⁻ 物种和 RCH=CH-O⁻ 物种分别源于 NO 和 C₂H₅OH 在催化剂表面的部分氧化与吸附, 二者之间相互反应生成 -NCO 表面吸附物种的

活性很高,因此 NO_x 的去除率很高;而表面 NO_3^- 物种和 HCOO^- 物种分别源于 NO 和 CH_3OCH_3 在催化剂表面的部分氧化与吸附,二者之间相互反应生成 $-\text{NCO}$ 表面吸附物种的活性较低,因此 NO_x 的去除率很低.

3 结论

在选择性催化还原 NO_x 反应过程中, $-\text{NCO}$ 被公认为是反应的主要关键中间体,它能迅速与 $\text{NO} + \text{O}_2$ 反应形成 N_2 ,因而该物种的形成被视为整个选择性还原 NO_x 反应顺利进行的标志,同时其表面浓度的大小也直接体现了 NO_x 转化率的高低.研究表明, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 CH_3OCH_3 选择性还原 NO_x 的反应遵循不同的反应机理,由于 $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$ 物种比 HCOO^- 物种具有更高的与 NO_3^- 物种反应形成 $-\text{NCO}$ 的活性,所以 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 比 CH_3OCH_3 具有更佳的去除 NO_x 的能力.

参 考 文 献

- Iwamoto M, Yahiro H, Shundo S, Yu-u Y, Mizuno N. *Appl Catal*, 1991, **69**(2): L15
- Midyadera T. *Appl Catal B*, 1993, **2**(2-3): 199
- Bethke K A, Kung H H. *J Catal*, 1997, **172**(1): 93
- Abe A, Aoyama N, Sumiya S, Kakuta N, Yoshida K. *Catal Lett*, 1998, **51**(1-2): 5
- Sumiya S, Saito M, He H, Feng Q C, Takezawa N, Yoshida K. *Catal Lett*, 1998, **50**(1-2): 87
- 贺泓,张润铎,余运波,刘俊峰.催化学报(He H, Zhang R D, Yu Y B, Liu J F. *Chin J Catal*), 2003, **24**(10): 788
- Iliopoulou E F, Evdou A P, Lemonidou A A, Vasalos I A. *Appl Catal A*, 2004, **274**(1-2): 179
- He H, Yu Y B. *Catal Today*, 2005, **100**(1-2): 37
- Ukisu Y, Sato S, Abe A, Yoshida K. *Appl Catal B*, 1993, **2**(2-3): 147
- Kameoka S, Ukisu Y, Midyadera T. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, **2**(3): 367
- Bion N, Saussey J, Haneda M, Daturi M. *J Catal*, 2003, **217**(1): 47
- Yu Y B, He H, Feng Q C, Gao H W, Yang X. *Appl Catal B*, 2004, **49**(3): 159
- Burch R, Halpin E, Sullivan J A. *Appl Catal B*, 1998, **17**(1-2): 115
- Wu Q, He H, Yu Y B. *Appl Catal B*, 2005, **61**(1-2): 107

(Ed ChRH; Pr XHX)