

氢气对 Ag/Al₂O₃ 和 Cu/Al₂O₃ 催化剂选择性催化 C₃H₆ 还原 NO_x 反应的影响

张秀丽, 贺 泓, 余运波

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

摘要: 添加 H₂ 对 Ag/Al₂O₃ 和 Cu/Al₂O₃ 催化剂选择性催化 C₃H₆ 还原 NO_x 反应具有不同的影响. 原位漫反射红外光谱分析表明, 在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上, H₂ 的存在促进了 C₃H₆ 部分氧化产物烯醇式物种(RCH=CH-O⁻)和乙酸盐等的形成, 烯醇式物种和硝酸盐为主要反应中间体, 二者间的相互反应性能很强, 能形成高浓度的反应关键中间体异氰酸酯(-NCO)表面吸附物种, 因此 NO_x 的去除活性提高; 而在 Cu/Al₂O₃ 催化剂上, H₂ 的存在并没有促进 C₃H₆ 部分氧化产物的形成, 而且抑制了硝酸盐的形成, 进而抑制了 C₃H₆ 部分氧化产物与硝酸盐反应形成表面 -NCO 物种, 导致 NO_x 的去除活性降低.

关键词: 氢; 银; 铜; 氧化铝; 氮氧化物; 选择性催化还原; 原位漫反射红外光谱; 烯醇式物种; 异氰酸酯

中图分类号: O643/X7 文献标识码: A

Effect of H₂ on Selective Catalytic Reduction of NO_x by C₃H₆ over Ag/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ Catalysts

ZHANG Xiuli, HE Hong*, YU Yunbo

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

Abstract: The effect of H₂ on the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by C₃H₆ was investigated over Ag/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ catalysts by steady *in situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. The presence of H₂ might accelerate the partial oxidation of C₃H₆ over Ag/Al₂O₃ to enolic species and acetate. The enolic species can react easily with nitrates to form surface -NCO species. An enhancement of enolic species formation promoted the SCR of NO_x over Ag/Al₂O₃ in the presence of H₂. As for the Cu/Al₂O₃ catalyst, the addition of H₂ did not influence the partial oxidation of C₃H₆ to acetate but inhibited apparently the formation of nitrates, and subsequently blocked the reaction between acetate and nitrates to form the key -NCO species. This led to the deactivation of Cu/Al₂O₃ in the SCR of NO_x in the presence of H₂.

Key words: hydrogen; silver; copper; alumina; nitrogen oxide; selective catalytic reduction; *in situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy; enolic species; isocyanate species

柴油机与贫燃汽油机尾气中高含量 NO_x 的排放引起了一系列环境问题. 20 世纪 90 年代初, Iwamoto 等^[1]和 Held 等^[2]报道了选择性催化低碳氢化合物(HC)还原 NO_x 技术, 为富氧条件下 NO_x

的有效去除提供了可能性. 目前, 人们已对多种催化剂进行了研究, 其中金属氧化物 Al₂O₃ 由于具有高水热稳定性和耐久性而受到了高度的重视, 少量过渡金属如 Ag, Cu 和 Co 等的添加一定程度上提

收稿日期: 2006-08-01. 第一作者: 张秀丽, 女, 1978 年生, 博士.

联系人: 贺 泓. Tel: (010) 62849123; Fax: (010) 62923563; E-mail: honghe@rcees.ac.cn.

基金来源: 国家杰出青年科学基金(20425722); 国家自然科学基金重点项目(20437010).

高了 Al_2O_3 的反应活性^[3]. 我们前期的研究结果显示, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂-乙醇体系是选择性催化还原 NO_x 的高效体系, 而 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂-HC 体系的低温活性较差^[4,5]. Satokawa^[6] 研究发现, 在反应体系中添加少量 H_2 能够明显提高 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂选择性催化 HC 还原 NO_x 反应的低温 ($< 623 \text{ K}$) 活性. 原位漫反射红外光谱 (DRIFTS) 研究表明, 硝酸盐 (NO_3^-)、乙酸盐 (CH_3COO^-)、异氰酸酯 ($-\text{NCO}$) 以及烯醇式物种 ($\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$) 等是以 Al_2O_3 为载体的催化剂上选择性催化还原 NO_x 的重要反应中间体^[7~14]. 对于在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上发生的反应, Satokawa 等^[15] 认为, H_2 本身在该体系中并没有起到还原剂的作用, 而是与高浓度的关键中间体 $-\text{NCO}$ 的形成有关; Shibata 等^[16] 认为 H_2 共存有利于还原剂 C_3H_6 部分氧化为反应中间体乙酸盐 (CH_3COO^-); 而 Burch 等^[17] 则认为 H_2 的存在促进了有机 $\text{C}=\text{N}$ 物种的形成和累积.

对于 Al_2O_3 负载的其它催化剂, 如 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的选择性催化碳氢化合物还原 NO_x 反应, 添加 H_2 并没有起到促进作用^[15]. $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有良好的水热稳定性和适中的氧化能力, 我们曾考察了没有 H_2 存在时 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂选择性催化 C_3H_6 还原 NO_x 的活性, 并同高活性的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行了对比^[18], 而添加 H_2 对该反应的影响还未见报道.

本文利用原位漫反射红外光谱法考察了 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 C_3H_6 选择性还原 NO_x 体系中添加的 H_2 的作用, 着重讨论了 H_2 对不同催化剂上形成的反应中间体 NO_3^- , $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$, CH_3COO^- 以及 $-\text{NCO}$ 的影响, 以期能合理解释在 H_2 存在下两种催化剂之间存在的差异.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备与活性评价

参照文献 [18] 的方法制备活性组分负载量优选后的 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 10% $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 催化剂的活性评价在计算机控制的 6 气路固定床反应装置上进行. 反应配气为: $\varphi(\text{NO}) = 0.08\%$, $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6) = 0.1714\%$, $\varphi(\text{H}_2) = 0$ 或 1% , $\varphi(\text{O}_2) = 10\%$, N_2 为平衡气体. 气体总流量为 2000 ml/min , 接触时间 $W/F = 0.018 (\text{g} \cdot \text{s})/\text{ml}$ ($\text{GHSV} = 50000 \text{ h}^{-1}$), 反应尾气中 NO_x 的含量通过 Thermo

Environmental Instruments Inc. 42C-HL 型 NO_x 分析仪检测. NO_x 转化率用 $X(\text{NO}_x) = ([\text{NO} + \text{NO}_2]_{\text{in}} - [\text{NO} + \text{NO}_2]_{\text{out}}) / [\text{NO} + \text{NO}_2]_{\text{in}}$ 式计算.

1.2 原位 DRIFTS 分析

催化剂的原位 DRIFTS 分析采用 Thermo Nicolet 公司的 NexusTM 670 型光谱仪测定, 分束器为 KBr , MCT/A 检测器, 分辨率为 4 cm^{-1} . 称取约 0.03 g 待测 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 10% $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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, 总流量控制在 300 ml/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 H_2 对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 选择性催化 C_3H_6 还原 NO_x 活性的影响

图 1 为添加 H_2 前后 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 10% $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂选择性催化 C_3H_6 还原 NO_x 的活性对比. 对于 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 反应体系中没有 H_2 时 (图 1(1)), 在 $423 \sim 573 \text{ K}$ 的温度范围内, NO_x 转化率不足 10% , 反应温度升高到 723 K 时转化率最大约为 97% ; 当反应体系添加 1% H_2 时 (图 1(2)), 在 $423 \sim 523 \text{ K}$ 的温度范围内, NO_x 转化率

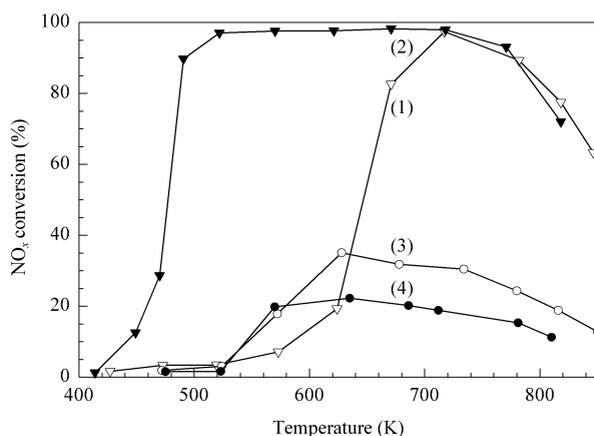


图 1 不同温度下添加 H_2 对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性的影响

Fig 1 Effects of H_2 addition on catalytic activity of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ for the SCR of NO_x with C_3H_6 at various temperatures

(1) $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, without H_2 ; (2) $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, with 1% H_2 ;
(3) $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, without H_2 ; (4) $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, with 1% H_2
(Reaction conditions: $\varphi(\text{NO}) = 0.08\%$, $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6) = 0.1714\%$,
 $\varphi(\text{O}_2) = 10\%$, N_2 balance, total flow = 2000 ml/min ,
 $\text{GHSV} = 50000 \text{ h}^{-1}$.)

明显提高,在 500 K 时高达 88%,整个反应具有很宽的温度窗口.对于 Cu/Al₂O₃ 催化剂,反应体系中没有 H₂ 时,如图 1(3)所示,其活性较低,NO_x 的最高转化率不到 40%,这与我们以前的报道相一致^[18];当反应体系中添加 1% H₂ 时,如图 1(4)所示,在 473~573 K 的温度范围内,与未添加 H₂ 时相比,NO_x 转化率变化不大,但在 623~823 K 的温度范围内,NO_x 转化率则明显下降.由此可见,H₂ 的存在对于 Ag/Al₂O₃ 和 Cu/Al₂O₃ 催化剂选择性催化 C₃H₆ 还原 NO_x 的反应过程具有完全不同的影响.我们推测,这种差异可能缘于 H₂ 对两种催化剂表面上形成的反应中间体的影响不同.

2.2 原位稳态反应 DRIFTS 分析

2.2.1 H₂ 对 Ag/Al₂O₃ 和 Cu/Al₂O₃ 催化剂上 C₃H₆ 部分氧化反应的影响

催化 C₃H₆ 选择性还原 NO_x 反应是一个较为复杂的过程.通常认为在没有 H₂ 存在的体系中,

C₃H₆ 部分氧化能形成 CH₃COO⁻ 物种,它与 NO₃⁻ 物种在关键中间体 -NCO 的形成过程中起到重要的作用^[3,7];C₃H₆ 部分氧化也能形成高活性的表面烯醇式物种 RCH=CH-O⁻,但该物种的表面浓度较低,在 -NCO 的形成中未能起到决定性的作用^[19].由此可知,C₃H₆ 部分氧化产物的种类与浓度对 NO_x 还原反应具有重要的作用.为此我们以原位漫反射红外光谱为研究手段,首先考察了 H₂ 对 Ag/Al₂O₃ 和 Cu/Al₂O₃ 催化剂上还原剂 C₃H₆ 部分氧化反应的影响.

图 2 是不同温度下,通入 C₃H₆ + O₂ 和 C₃H₆ + O₂ + H₂ 混合气体达到稳态时,Ag/Al₂O₃ 和 Cu/Al₂O₃ 催化剂上吸附物种的红外光谱.当 Ag/Al₂O₃ 催化剂上通入 C₃H₆ + O₂ 混合气体时,如图 2(a)所示,谱图中 1577 和 1460 cm⁻¹ 分别属于乙酸盐中羧基(COO⁻)的反对称和对称伸缩振动吸收峰^[10,11];1392 和 1377 cm⁻¹ 归属为表面碳氢物种

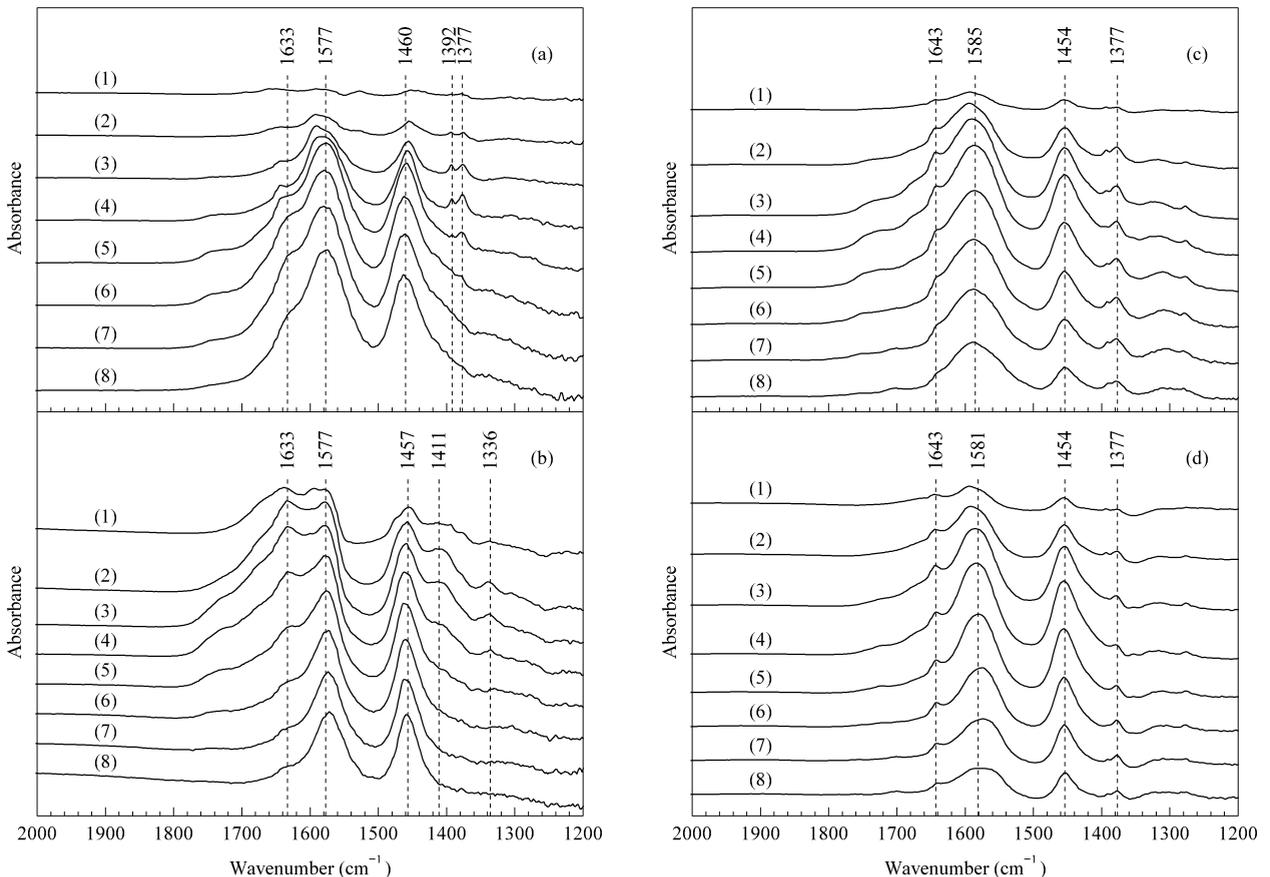


图 2 不同温度下添加 H₂ 前后 Ag/Al₂O₃ 和 Cu/Al₂O₃ 催化剂上 C₃H₆ 部分氧化反应的原位红外光谱

Fig 2 *In situ* DRIFTS spectra of Ag/Al₂O₃ ((a),(b)) and Cu/Al₂O₃ ((c),(d)) in the steady state at various temperatures in a flow of C₃H₆ + O₂ ((a),(c)) and C₃H₆ + O₂ + H₂ ((b),(d))

(1) 423 K, (2) 473 K, (3) 523 K, (4) 573 K, (5) 623 K, (6) 673 K, (7) 723 K, (8) 773 K

(Reaction conditions are the same as in Fig 1, but without NO.)

的甲基和亚甲基的变形振动^[9]; $1\,633\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$ 物种的反对称振动^[14,19], 该峰在 623 K 出现, 其强度随反应温度的升高先增强后减弱. 需要指出的是, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上高浓度的 $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$ 还应在 $1\,416$ 和 $1\,336\text{ cm}^{-1}$ 处出现对称伸缩与 $\text{C}-\text{H}$ 变形振动吸收峰^[14], 但在该条件下, $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$ 物种的表面浓度较低, 因而以上两个吸收峰的强度较弱而没有观测到. 对比整个温度范围内各物种的红外吸收峰的强度可知, CH_3COO^- 为主要的表面吸附物种.

当 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上通入 $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 + \text{H}_2$ 混合气体时, 如图 2(b) 所示, 明显观察到烯醇式物种 ($1\,633$, $1\,411$ 和 $1\,336\text{ cm}^{-1}$) 和乙酸盐 ($1\,577$ 和 $1\,457\text{ cm}^{-1}$) 的吸收峰, 在低温 ($423\sim 573\text{ K}$) 区, 烯醇式物种 $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$ 和乙酸盐 CH_3COO^- 为主要表面物种, 而较高温度 ($623\sim 773\text{ K}$) 下, 乙酸盐占主导地位. 对比图 2(b) 和图 2(a) 可以看出, 添加 H_2 的体系在 423 K 下表面烯醇式物种和乙酸盐的浓度明显增加, 表明 H_2 存在下, C_3H_6 的部分氧化得到促进, 特别是有利于烯醇式物种 $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$ 的低温形成.

当 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上通入 $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ 混合气体时, 如图 2(c) 所示, 可以观察到乙酸盐物种 ($1\,585$ 和 $1\,454\text{ cm}^{-1}$) 的吸收峰和表面 $\text{C}-\text{H}$ ($1\,377\text{ cm}^{-1}$) 的变形振动吸收峰^[9,12], $1\,643\text{ cm}^{-1}$ 归属为 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动^[12,18]. 对比图 2(d) 和图 2(c) 可以看出, 当 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上通入 $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 + \text{H}_2$ 混合气体时, 乙酸盐 ($1\,581$ 和 $1\,454\text{ cm}^{-1}$) 仍然是主要的表面物种, 催化剂表面物种的种类以及表面浓度没有明显的变化. 由此可见, 添加 H_2 并没有影响 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 C_3H_6 的部分氧化.

对比 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 C_3H_6 部分氧化反应结果可以看出, H_2 明显促进了低温条件下 C_3H_6 在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的部分氧化, 尤其是高活性烯醇式物种的形成. 而 Shibata 等^[16] 以 C_3H_8 为还原剂选择性催化还原 NO_x 时只观察到乙酸盐物种的形成以及 H_2 的促进作用. 与 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相比, 在 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上, H_2 既没有促进表面物种浓度的增加, 也没有促进 $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$ 物种的形成. 根据前期研究工作^[14,19] 可知, 与 CH_3COO^- 相比, 在合适的温度条件下, 烯醇式物种与硝酸盐具有更高的反应活性, 形成关键中间体 $-\text{NCO}$.

2.2.2 H_2 对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上硝酸盐物种形成的影响

表面硝酸盐物种在 NO_x 选择性还原反应中也起重要作用^[3,8,13], 为此考察了 H_2 对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上反应中间体硝酸盐物种形成的影响, 从而进一步探讨 H_2 的存在造成两种催化剂活性变化的原因. 图 3 是不同温度下通入 $\text{NO} + \text{O}_2$ 和 $\text{NO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ 混合气体达到稳态时, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上吸附物种的红外光谱. 当混合气体 $\text{NO} + \text{O}_2$ 通入时, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 (图 3(a)), 在 $1\,614$, $1\,583$, $1\,560$, $1\,298$ 和 $1\,248\text{ cm}^{-1}$ 处出现明显的吸收峰, 可分别归属为双齿硝酸盐的振动吸收峰 ($1\,583$ 和 $1\,298\text{ cm}^{-1}$)、单齿硝酸盐的振动吸收峰 ($1\,560$ 和 $1\,248\text{ cm}^{-1}$) 以及桥式硝酸盐的振动吸收峰 ($1\,614\text{ cm}^{-1}$)^[8,11].

图 3(b) 是混合气体 $\text{NO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ 通入时 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的情况, 与图 3(a) 对比可知, 催化剂表面同样出现了双齿硝酸盐、单齿硝酸盐以及桥式硝酸盐的振动吸收峰. 二者的差别是, 在相同温度下有 H_2 存在时桥式硝酸盐 ($1\,614\text{ cm}^{-1}$) 的振动吸收峰有所增强, 其他种类硝酸盐的浓度变化不大, 表明 H_2 促进了桥式硝酸盐在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面的形成.

当混合气体 $\text{NO} + \text{O}_2$ 通入时, 由图 3(c) 可见, 在整个温度范围内可以观察到 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂双齿硝酸盐 ($1\,579$ 和 $1\,298\text{ cm}^{-1}$) 和单齿硝酸盐 ($1\,550$ 和 $1\,246\text{ cm}^{-1}$) 的振动吸收峰^[8,11]. 而当混合气体 $\text{NO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ 通入时 (图 3(d)), 只在低温范围 ($423\sim 523\text{ K}$) 观察到了 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面双齿硝酸盐 ($1\,576$ 和 $1\,300\text{ cm}^{-1}$) 和单齿硝酸盐 ($1\,543$ 和 $1\,246\text{ cm}^{-1}$) 的振动吸收峰, 随着反应温度的升高, 硝酸盐的吸收峰逐渐消失. 以上结果表明, H_2 抑制了 573 K 以上硝酸盐物种在 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面的形成.

2.2.3 H_2 对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 C_3H_6 选择性还原 NO_x 反应的影响

利用原位红外光谱研究了 H_2 存在下 C_3H_6 部分氧化产物与硝酸盐之间的表面反应, 着重探讨了关键中间体 $-\text{NCO}$ 的变化, 以确定 H_2 对两种催化剂上 NO_x 还原反应不同影响的原因. 图 4 是不同温度下通入 $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ 和 $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 + \text{H}_2$ 混合气体达到稳态时, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催

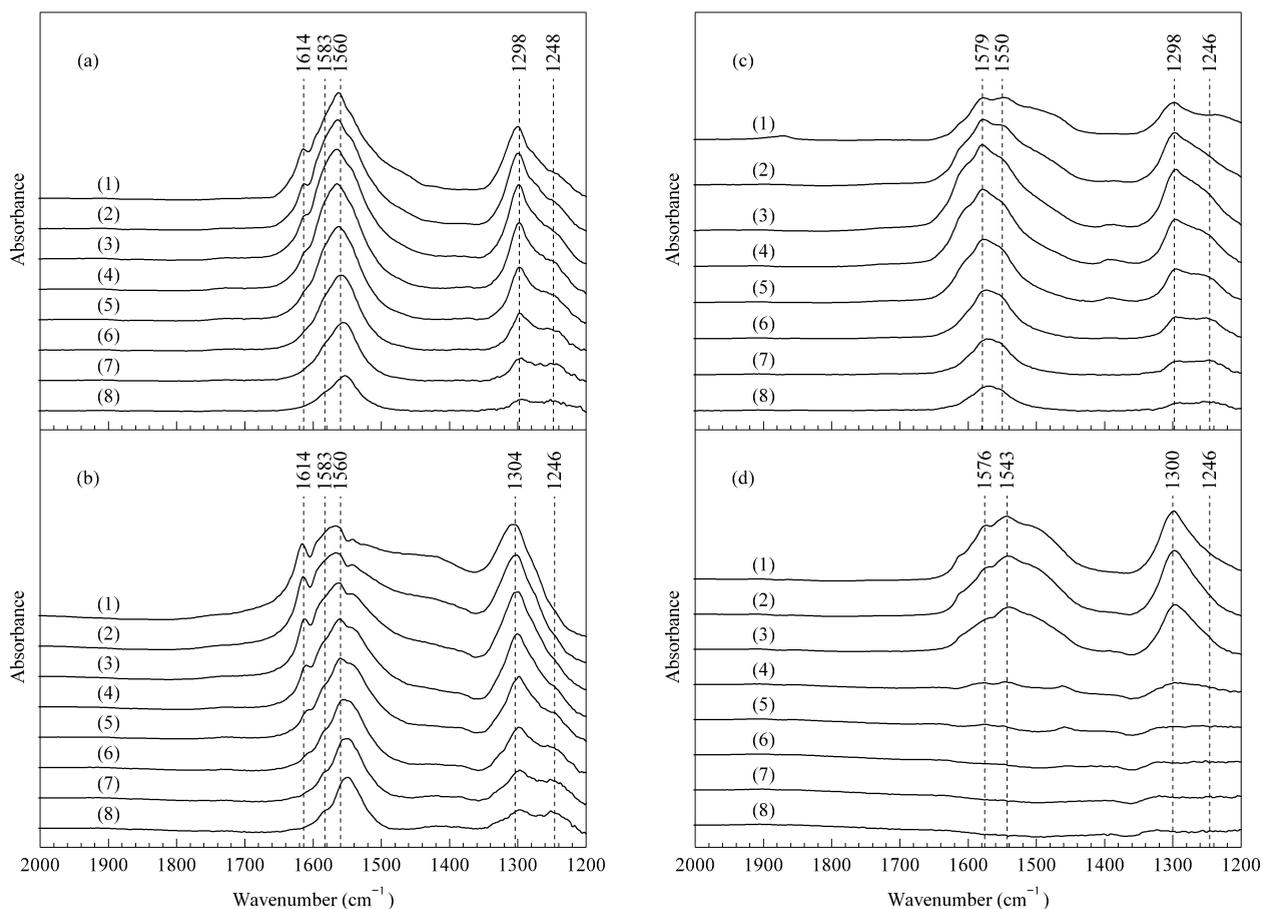


图 3 不同温度下添加 H₂ 前后 Ag/Al₂O₃ 和 Cu/Al₂O₃ 催化剂表面上硝酸盐物种的原位红外光谱

Fig 3 *In situ* DRIFTS spectra of Ag/Al₂O₃ ((a),(b)) and Cu/Al₂O₃ ((c),(d)) in the steady state at various temperatures in a flow of NO + O₂ ((a),(c)) and NO + O₂ + H₂ ((b),(d))

(1) 423 K, (2) 473 K, (3) 523 K, (4) 573 K, (5) 623 K, (6) 673 K, (7) 723 K, (8) 773 K

(Reaction conditions are the same as in Fig 1, but without C₃H₆.)

催化剂上吸附物种的红外光谱。当 Ag/Al₂O₃ 催化剂上通入 NO + C₃H₆ + O₂ 混合气体后,如图 4(a)所示,催化剂表面出现了双齿硝酸盐(1589 和 1300 cm⁻¹)、单齿硝酸盐(1554 和 1232 cm⁻¹)、乙酸盐(1574 和 1460 cm⁻¹)、烯醇式物种(1633 cm⁻¹)以及 -NCO 物种(2230 cm⁻¹)的振动吸收峰^[14,19]。在低温 423 和 473 K 时,催化剂表面主要为硝酸盐物种;随着反应温度的升高,出现了烯醇式物种,该物种能迅速与吸附的硝酸盐反应,生成活泼的反应中间体 -NCO;而乙酸盐物种的变化不大。-NCO 是碳氢化合物选择性还原 NO_x 的关键中间体,该物种能继续与体系中的 NO_x 和 O₂ 反应生成最终产物 N₂ 和 CO₂。

当 Ag/Al₂O₃ 催化剂上通入 NO + C₃H₆ + O₂ + H₂ 混合气体后,如图 4(b)所示,观察到催化剂表面有双齿硝酸盐(1585 和 1301 cm⁻¹)、乙酸盐

(1574 和 1460 cm⁻¹)、烯醇式物种(1633 cm⁻¹)以及 -NCO 物种(2231 cm⁻¹)和 -CN(2150 cm⁻¹)的振动吸收峰^[11,14,19]。Satsuma 等^[3]提出,制约 Al₂O₃ 为载体的催化剂上选择性催化碳氢化合物还原 NO_x 反应活性的关键因素是催化剂表面部分氧化产物和硝酸盐的反应速率以及二者的表面浓度。因此对比图 4(b)和图 4(a)可以看出,最明显的差别是:在低温 423 和 473 K 下, H₂ 的存在促进了烯醇式物种的形成,导致表面 -NCO 物种的出现温度降低,同时该物种的表面浓度明显增加。我们曾经报道了烯醇式物种与硝酸盐具有优良的反应性能,在合适的温度条件下,能迅速转化为关键中间体 -NCO^[14]。因此,对于有 H₂ 存在的 Ag/Al₂O₃ 催化 C₃H₆ 选择性还原 NO_x 体系,低温下出现的烯醇式物种及其表面浓度的提高,促进了低温下 -NCO 物种的形成和表面浓度的增加,使得 -NCO 物种与体

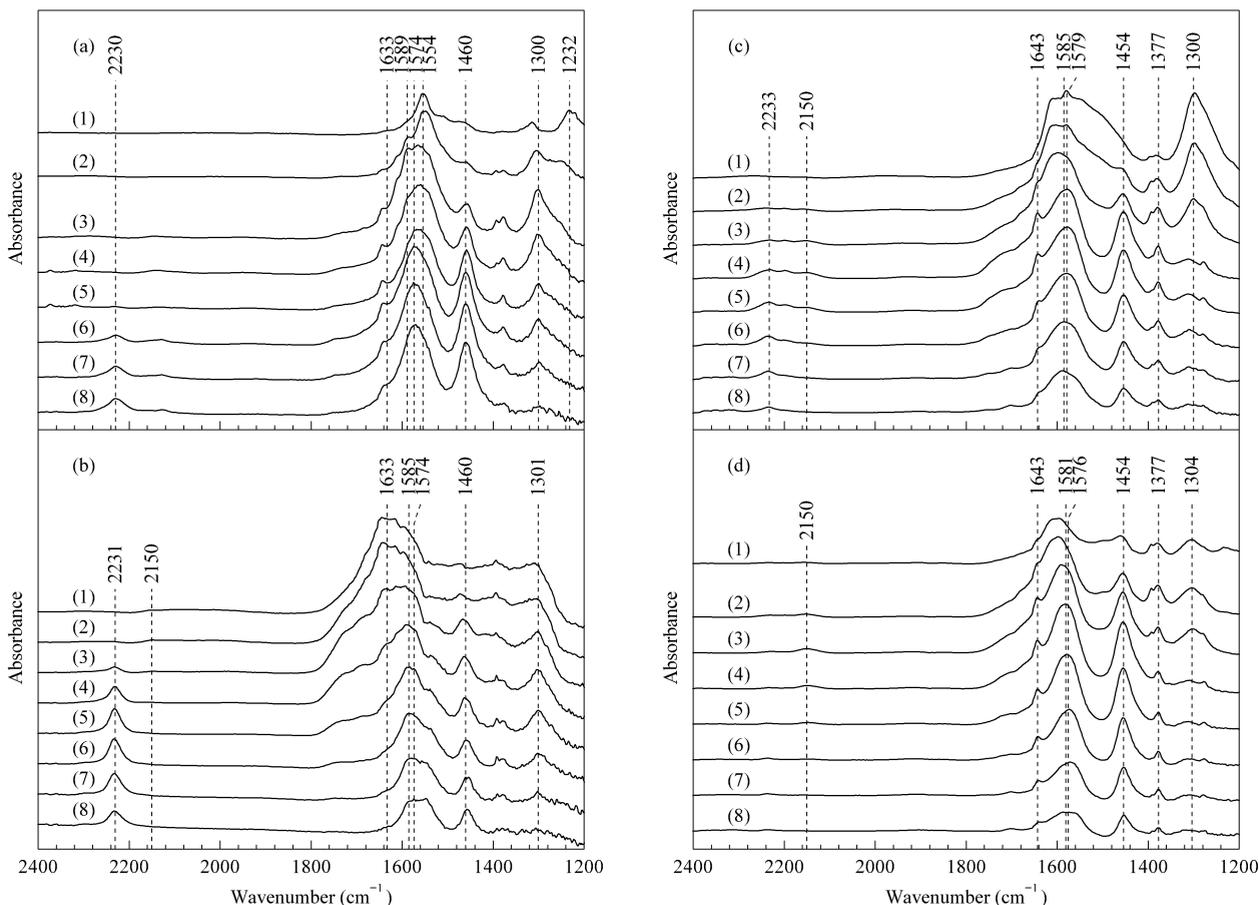


图 4 不同温度下添加 H_2 前后 Ag/Al_2O_3 和 Cu/Al_2O_3 催化剂上 C_3H_6 部分氧化产物与硝酸盐表面反应的原位红外光谱
 Fig 4 *In situ* DRIFTS spectra of Ag/Al_2O_3 ((a),(b)) and Cu/Al_2O_3 ((c),(d)) in the steady state at various temperatures in a flow of $NO + C_3H_6 + O_2$ ((a),(c)) and $NO + C_3H_6 + O_2 + H_2$ ((b),(d))
 (1) 423 K, (2) 473 K, (3) 523 K, (4) 573 K, (5) 623 K, (6) 673 K, (7) 723 K, (8) 773 K
 (Reaction conditions are the same as in Fig. 1.)

系中的 NO_x 和 O_2 反应生成最终产物 N_2 和 CO_2 的温度明显降低,这与 H_2 存在下 Ag/Al_2O_3 催化剂上出现的 NO_x 还原反应低温活性提高的结果吻合。

对于 Cu/Al_2O_3 催化剂,当混合气体 $NO + C_3H_6 + O_2$ 通入时,由图 4(c)可见,在整个实验温度范围内可以观察到双齿硝酸盐(1579 和 1300 cm^{-1})和乙酸盐(1585 和 1454 cm^{-1})的特征振动吸收峰^[11,12]。在 2233 和 2150 cm^{-1} 出现的吸收峰可分别归属为 $-NCO$ 和 $-CN$ 物种^[11,12]。图 4(d)为 Cu/Al_2O_3 催化剂表面通入 $NO + C_3H_6 + O_2 + H_2$ 得到的红外光谱,与图 4(c)相比, H_2 存在时,低温下催化剂表面的硝酸盐物种(1576 和 1304 cm^{-1})的浓度明显降低;高温下硝酸盐的吸收峰基本消失。同时,在 H_2 存在的条件下,在整个温度范围内关键中间体 $-NCO$ 物种几乎消失,催化剂表面只出现了微弱的 $-CN$ 物种的吸收峰。由此推断, H_2 的存在

阻碍了 Cu/Al_2O_3 催化剂表面硝酸盐物种的形成,从而破坏了该物种与乙酸盐物种的平衡,使两者生成 $-NCO$ 的反应受到了抑制,从而不利于整个反应的顺利进行,这与图 1 的活性数据相吻合。

3 结论

在选择性催化 C_3H_6 还原 NO_x 反应中, H_2 促进了 Ag/Al_2O_3 催化剂上烯醇式物种的形成,高浓度的烯醇式物种与硝酸盐反应形成高表面浓度的 $-NCO$,从而促进了反应的进行。与 Ag/Al_2O_3 催化剂相比, H_2 并没有改变 Cu/Al_2O_3 催化剂上乙酸盐的表面浓度,也没有促进烯醇式物种的形成,同时 H_2 抑制了硝酸盐的形成,因此破坏了 Cu/Al_2O_3 催化剂表面部分氧化产物与硝酸盐物种之间的平衡,使形成 $-NCO$ 的反应受到了抑制,从而抑制了整个反应的顺利进行。

参 考 文 献

- 1 Iwamoto M, Yahiro H, Shundo S, Yu-u Y, Mizuno N. *Appl Catal*, 1991, **69**(1): L15
- 2 Held W, König A, Richter T, Pupper L. *Society of Automobile Engineering (SAE) Paper*, 1990, 900496
- 3 Satsuma A, Shimizu K. *Progr Energ Combust Sci*, 2003, **29**(1): 71
- 4 贺泓, 余运波, 刘俊锋, 张润铎, 张长斌, 王进. 催化学报(He H, Yu Y B, Liu J F, Zhang R D, Zhang Ch B, Wang J. *Chin J Catal*), 2004, **25**(6): 460
- 5 贺泓, 张润铎, 余运波, 刘俊锋. 催化学报(He H, Zhang R D, Yu Y B, Liu J F. *Chin J Catal*), 2003, **24**(10): 788
- 6 Satokawa S. *Chem Lett*, 2000, (3): 294
- 7 Sumiya S, He H, Abe A, Takezawa N, Yoshida K. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1998, **94**(15): 2217
- 8 Kameoka S, Ukisu Y, Miyadera T. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, **2**(3): 367
- 9 Martínez-Arias A, Fernández-García M, Iglesias-Juez A, Anderson J A, Conesa J C, Soria J. *Appl Catal B*, 2000, **28**(1): 29
- 10 Shimizu K, Shibata J, Yoshida H, Satsuma A, Hattori T. *Appl Catal B*, 2001, **30**(1-2): 151
- 11 Meunier F C, Zuzaniuk V, Breen J P, Olsson M, Ross J R H. *Catal Today*, 2000, **59**(3-4): 287
- 12 Shimizu K, Kawabata H, Maeshima H, Satsuma A, Hattori T. *J Phys Chem B*, 2000, **104**(13): 2885
- 13 Shimizu K, Kawabata H, Satsuma A, Hattori T. *J Phys Chem B*, 1999, **103**(25): 5240
- 14 Yu Y B, He H, Feng Q C. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(47): 13090
- 15 Satokawa S, Shibata J, Shimizu K, Satsuma A, Hattori T. *Appl Catal B*, 2003, **42**(2): 179
- 16 Shibata J, Shimizu K, Satokawa S, Satsuma A, Hattori T. *Phys Chem Chem Phys*, 2003, **5**(10): 2154
- 17 Burch R, Breen J P, Hill C J, Krutzsch B, Konrad B, Jobson E, Cider L, Eränen K, Klingstedt F, Lindfors L E. *Top Catal*, 2004, **30-31**(1-4): 19
- 18 He H, Zhang C B, Yu Y B. *Catal Today*, 2004, **90**(3-4): 191
- 19 He H, Yu Y B. *Catal Today*, 2005, **100**(1-2): 37

(Ed ChRH)