

Au/Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂上丙烯选择催化还原 NO

王新葵^{1,2}, 张万生², 王爱琴², 王晓东², 杨学锋¹, 张 涛²

(1 大连理工大学化工学院精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116012;

2 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023)

摘要:以浸渍法制备的 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 为载体, 采用均相沉积沉淀方法制备了 Au/Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂. 该催化剂在丙烯选择催化还原 NO 反应中显示出很好的低温催化活性, 300 °C 时 NO 被选择还原为 N₂ 的转化率可达 43%, 而在 Au/Al₂O₃ 催化剂上, NO 的转化率仅为 21%. 水蒸气的加入对催化剂活性的影响较小. X 射线衍射结果表明, Au 和 Fe₂O₃ 高度分散在 Al₂O₃ 载体上. 吸附氢气的程序升温还原结果表明, Au 与 Fe₂O₃ 之间存在着强相互作用, Au 的存在促进了 Fe₂O₃ 的还原, Au 和 Fe₂O₃ 之间的协同作用可能是 Au/Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂在丙烯选择还原 NO 反应中具有较高低温催化活性的原因之一.

关键词:金纳米粒子; 三氧化二铁; 选择性催化还原; 氮氧化物; 丙烯

中图分类号: O643

文献标识码: A

近年来, Au 催化剂由于在 CO 氧化^[1]等反应中表现出优异的低温催化活性和湿度增强效应而成为催化领域的研究热点之一. 同时, Au 催化剂在解决汽车发动机冷启动时尾气的净化问题中具有很大的应用潜力. 因此, 研究 Au 催化剂在富氧气氛下 NO 还原反应中的应用非常有意义. 然而 Au 催化剂的催化性能受载体性质的影响很大. Ueda 等^[2]报道了在烃类选择催化还原 NO 反应中, Au/Al₂O₃ 在 427 °C 时表现出最高的 NO 转化率; 我们^[3]也曾报道过 Au/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂在水蒸气存在的条件下具有优异的低温催化活性和 N₂ 选择性, 这可能和 Au 与可还原性载体之间的协同作用有很大的关系^[4]. 本文以 Fe₂O₃/Al₂O₃ 为载体制备了高度分散的 Au/Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂, 该催化剂在富氧气氛下的丙烯选择还原 NO 的反应中也表现出很好的低温催化活性.

采用硝酸铁水溶液等体积浸渍 γ-Al₂O₃ 载体, 再经干燥、焙烧制得复合氧化物 Fe₂O₃/Al₂O₃. 采用均相沉积沉淀方法制备 Au/Fe₂O₃/Al₂O₃. 向一定浓度的 HAuCl₄ 水溶液中加入载体和尿素, 在不断搅拌的条件下, 将混合溶液加热至 80 °C, 当溶液的

pH 值达到 8 时, 将悬浮液降至室温. 过滤, 洗涤, 在空气中 120 °C 干燥. 反应前催化剂在 O₂/He 气氛中 400 °C 焙烧 1 h.

X 射线衍射(XRD)测试在 X'pert Pro Super 型 X 射线衍射仪上进行, 使用 Cu K_α 靶线, 管电压和管电流分别为 40 kV 和 250 mA, 扫描范围 2θ = 10° ~ 80°. 吸附 H₂ 的程序升温还原(H₂-TPR)实验在 Micromeritics AutoChem II 2920 型化学吸附仪上进行. 将 150 mg 催化剂在 Ar 气氛下升温至 200 °C 恒温脱水 1 h, 然后降至室温, 切换为 10% H₂-90% Ar 混合气, 以 10 °C/min 的速率升温至 700 °C, 热导池检测并记录信号.

丙烯选择还原 NO 反应在微型反应装置上进行, 反应气体组成为 0.1% NO-0.1% C₃H₆-5.0% O₂/He, 总流速 100 ml/min, 催化剂用量 150 mg, 即总空速为 30 000 h⁻¹. 反应产物经 Agilent-6890 型气相色谱仪使用热导池和氢火焰离子化检测器在线分析.

图 1 示出了不同催化剂对丙烯选择催化还原 NO 的活性. 从图中可知, 10% Fe₂O₃/Al₂O₃ 的催化活性很低, 而 Au 的沉积极大地改善了其催化性能.

收稿日期: 2008-02-26.

联系人: 王新葵. Tel: (0411) 84706323; E-mail: wangxinkui@dicp.ac.cn.

基金来源: 大连理工大学青年教师培养基金.

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

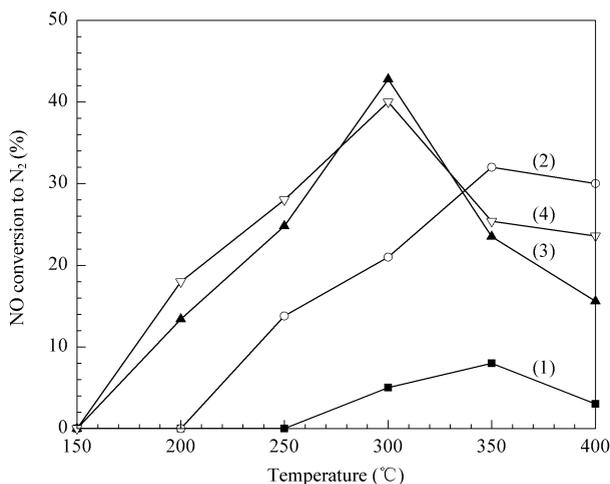


图 1 不同催化剂上 NO 转化率随反应温度的变化曲线

Fig 1 Reaction temperature dependence of NO conversion to N₂ in the absence of 2% H₂O over 10% Fe₂O₃/Al₂O₃ (1), 2% Au/Al₂O₃ (2), 2% Au/10% Fe₂O₃/Al₂O₃ (3), and in the presence of 2% H₂O over 2% Au/10% Fe₂O₃/Al₂O₃ (4)

(Reaction conditions: feed gas of 0.1% NO-0.1% C₃H₆-5% O₂/He, GHSV = 30000 h⁻¹.)

在 300 °C 时, 2% Au/10% Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂上 NO 的转化率最高为 43%, 而在此温度下 2% Au/Al₂O₃ 上 NO 转化率仅为 21%。这说明 Fe₂O₃ 的加入提高了 Au/Al₂O₃ 催化剂的低温催化活性。而 Nikolas 等^[5]采用机械混合的方法将 Fe₂O₃ 添加到 Au/Al₂O₃ 催化剂时, 催化剂的活性却降低了。

汽车尾气中不可避免地含有水蒸气, 因此考察水蒸气对催化剂活性的影响是非常重要的。由图 1(4)可知, 2% H₂O 的加入对 2% Au/10% Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂的催化活性影响很小。文献[6]报道, 在 CO 氧化反应中 Au 催化剂具有很好的抗水性能。

为了探索 2% Au/10% Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂的低温催化性能与其结构之间的关系, 对样品进行了 XRD 和 H₂-TPR 表征。由图 2 可以看出, 在 Au/Fe₂O₃/Al₂O₃ 的 XRD 谱中只出现 γ-Al₂O₃ 的衍射峰, 没有观察到明显的 Au 和 Fe₂O₃ 的衍射峰, 这表明 Au 和 Fe₂O₃ 均高度分散在 γ-Al₂O₃ 载体上。

图 3 给出了 2% Au/10% Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂和载体 10% Fe₂O₃/Al₂O₃ 的 H₂-TPR 谱。可以看出, 10% Fe₂O₃/Al₂O₃ 载体的 TPR 谱上包含几个还原峰^[7], 350 °C 处的低温峰归属为 Fe₂O₃ → Fe₃O₄ 的还原, 450~650 °C 处的宽化峰可归属为 Fe₃O₄ → FeO

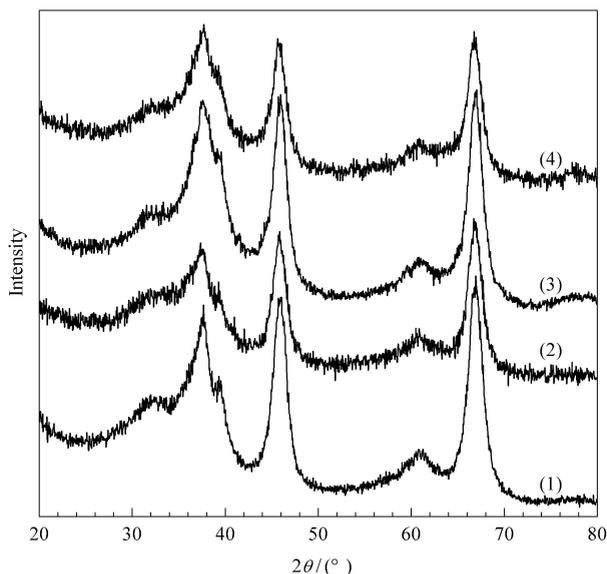


图 2 不同样品的 XRD 谱

Fig 2 Wide-angle XRD patterns of Al₂O₃ (1), 10% Fe₂O₃/Al₂O₃ (2), 2% Au/Al₂O₃ (3), and 2% Au/10% Fe₂O₃/Al₂O₃ (4)

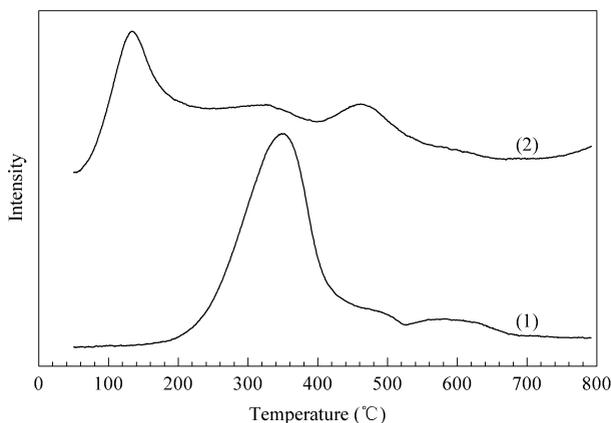


图 3 不同样品的 H₂-TPR 谱

Fig 3 H₂-TPR profiles of 10% Fe₂O₃/Al₂O₃ (1) and 2% Au/10% Fe₂O₃/Al₂O₃ (2)

→ Fe 的还原。在 Fe₂O₃/Al₂O₃ 载体上沉积 Au 后, 原来的低温还原峰向低温方向移动至约 130 °C 处, 该峰可归属为高分散 Fe₂O₃ 的还原^[7]。这表明 Au 与 Fe₂O₃ 之间存在某种强相互作用, 促进了 Fe₂O₃ 的还原^[8]。Au 与 Fe₂O₃ 之间的协同作用很可能是 Au/Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂具有较好的低温催化活性的原因之一。

综上所述, 采用均相沉积沉淀的方法制备了活性组分高度分散的 Au/Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂, 该催化剂在富氧气氛下丙烯选择还原 NO 的反应中具有很好的低温催化活性和抗水性能。

参 考 文 献

- 1 Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Iijima S. *J Catal*, 1989, **115**(2): 301
- 2 Ueda A, Oshima T, Haruta M. *Appl Catal B*, 1997, **12**(2-3), 81
- 3 Wang X K, Wang A Q, Wang X D, Yang X F, Zhang T. *Gold Bull*, 2007, **40**(1): 52
- 4 Schubert M M, Hackenberg S, van Veen A C, Muhler M, Plzak V, Behm R J. *J Catal*, 2001, **197**(1): 113
- 5 Niakolas D, Andronikou C, Papadopoulou C, Matralis H. *Catal Today*, 2006, **112**(1-4): 184
- 6 王东辉, 董同欣, 史喜成, 张忠良. 催化学报(Wang D H, Dong T X, Shi X Ch, Zhang Zh L. *Chin J Catal*), 2007, **28**(7): 657
- 7 Aejijelts Averink Silberova B, Mul G, Makkee M, Moulijn J A. *J Catal*, 2006, **243**(1): 171
- 8 Venugopal A, Scurrrell M S. *Appl Catal A*, 2004, **258**(2): 241

Selective Catalytic Reduction of NO with Propene over Au/Fe₂O₃/Al₂O₃ Catalysts

WANG Xinkui^{1, 2*}, ZHANG Wansheng², WANG Ai Qin², WANG Xiaodong²,
YANG Xuefeng¹, ZHANG Tao²

(¹ State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China; ² State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: A series of Au/Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts were prepared by the homogeneous deposition-precipitation method. The catalytic activity of the catalyst samples for selective catalytic reduction of NO by propene under oxygen-rich atmosphere was evaluated. The results showed that 2% Au/10% Fe₂O₃/Al₂O₃ exhibited good low-temperature activity. The maximum of NO conversion reached 43% at 300 °C, while it was only 21% over 2% Au/Al₂O₃ catalyst at the same temperature. The addition of 2% steam to the feed gas had little effect on the catalytic activity. X-ray diffraction results indicated that both Au and Fe₂O₃ particles were highly dispersed over Al₂O₃. H₂-temperature-programmed reduction results indicated that there was strong interaction between Au and Fe₂O₃, which made the reduction of Fe₂O₃ easy. The synergistic effect between Au and Fe₂O₃ was probably responsible for the good catalytic performance of the Au/Fe₂O₃/Al₂O₃ catalyst at low temperature.

Key words: gold nanoparticle; iron oxide; selective catalytic reduction; nitric oxide; propene