

刘有发, 欧阳杰宏, 王丽珊, 等. 2012. TiO₂ 改性银铝催化剂选择性丙烯还原 NO_x 硫失活机制研究[J]. 环境科学学报, 32(10): 2524-2532

Liu Y F, Ouyang J H, Wang L S, et al. 2012. Deactivation of TiO₂-modified Ag/Al₂O₃ catalyst by SO₂ in the reduction of NO_x by propene[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 32(10): 2524-2532

TiO₂ 改性银铝催化剂选择性丙烯还原 NO_x 硫失活机制研究

刘有发¹, 欧阳杰宏¹, 王丽珊¹, 苏艳霞¹, 吴军良^{1,2,3}, 付名利^{1,2,3}, 黄碧纯^{1,2,3}, 叶代启^{1,2,3,*}

1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006
2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006
3. 广东省大气环境与污染控制重点实验室, 广州 510006

收稿日期: 2011-12-07 修回日期: 2012-03-15 录用日期: 2012-03-25

摘要: 采用溶胶凝胶法制备 4% Ag/Al₂O₃、4% Ag/10% TiO₂-Al₂O₃ 催化剂. 利用 N₂ 物理吸附、氮氧化物/二氧化硫程序升温脱附 (NO_x/SO₂-TPD) 以及普通/原位漫反射傅里叶变换红外光谱 (FT-IR/DRIFTS) 对催化剂进行表征, 并探讨催化剂在含硫气氛前后选择性还原 NO_x 活性的变化及中毒机理. 结果表明在 4% Ag/Al₂O₃ 催化剂中掺杂 10% TiO₂ 能提高催化剂的中低温活性以及在 400 °C 下抗 SO₂ 中毒的能力. TiO₂ 引入后可促进甲酸盐物种的形成从而有利于低温反应的进行; SO₂ 与 NO 在同一活性位上出现的竞争吸附以及活性组分 Ag 的硫酸化是 4% Ag/Al₂O₃ 催化剂失活的重要原因; TiO₂ 的加入能促进 NO 在催化剂表面的吸附并能减弱其对 SO₂ 的吸附, 同时能有效抑制活性组分 Ag 的硫酸化, 从而提高催化剂的抗硫性.

关键词: 选择性催化还原; 4% Ag/Al₂O₃; 4% Ag/10% TiO₂-Al₂O₃; SO₂ 中毒; 吸附; 硫酸银

文章编号: 0253-2468(2012)10-2524-09 中图分类号: X51 文献标识码: A

Deactivation of TiO₂-modified Ag/Al₂O₃ catalyst by SO₂ in the reduction of NO_x by propene

LIU Youfa¹, OUYANG Jiehong¹, WANG Lishan¹, SU Yanxia¹, WU Junliang^{1,2,3}, FU Mingli^{1,2,3}, HUANG Bichun^{1,2,3}, YE Daiqi^{1,2,3,*}

1. School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006
2. The Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters of Ministry of Education, Guangzhou 510006
3. The Key Laboratory of Atmospheric Environment and Pollution Control of Guangdong Province, Guangzhou 510006

Received 7 December 2011; received in revised form 15 March 2012; accepted 25 March 2012

Abstract: Ag-base catalysts supported on Al₂O₃ and TiO₂-Al₂O₃ (the mass ratio of TiO₂ to Al₂O₃ was 1 : 10) were prepared by sol-gel method respectively. The catalysts were characterized by N₂ physisorption, NO_x/SO₂-TPD, FT-IR and DRIFTS measurements. The effect of SO₂ on the selective reduction of NO_x by propene over the catalysts and the poisoning mechanism were investigated. The results showed that the catalytic activities under the low-medium temperature and the resistance of sulfur poisoning at 400 °C were enhanced after addition of 10% TiO₂. The formation of formate resulted from the introduction of TiO₂ was in favor of the reaction at low temperature, and the competitive adsorption of NO and SO₂ and the formation of silver sulfate were proved to be the main reason for deactivation of 4% Ag/Al₂O₃ catalyst. The addition of TiO₂ could not only improve the adsorption of NO and inhibit the adsorption of SO₂ on catalyst surface, but also inhibit the sulfation of Ag during the catalytic process, which could enhance sulfur poisoning performance of the catalysts eventually.

Keywords: SCR; 4% Ag/Al₂O₃; 4% Ag/10% TiO₂-Al₂O₃; sulfur poisoning; adsorption; silver sulfate

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 51108187); 大气污染控制广东高校工程技术研究中心资助项目 (No. GCZX-A0903); 广东高校科技成果转化项目 (No. CGZHSD0803); 广东省大气环境与污染控制重点实验室资助项目 (No. 2011A060901011)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51108187), the Guangdong High Education Engineering Technology Research Center for Air Pollution Control (No. GCZX-A0903), the Fund of Transforming of Scientific Achievements in Guangdong Colleges (No. CGZHSD0803) and the Key Laboratory of Atmospheric Environment and Pollution Control of Guangdong Province (No. 2011A060901011)

作者简介: 刘有发 (1986—), 男, E-mail: lauyaofa@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: cedqye@scut.edu.cn

Biography: LIU Youfa (1986—), male, E-mail: lauyaofa@163.com; * **Corresponding author**, E-mail: cedqye@scut.edu.cn

1 引言 (Introduction)

氮氧化物能引起酸雨和光化学烟雾等一系列环境污染问题,是大气的主要污染物 (Taylor, 1993). 1990 年 Iwanmoto (1991) 首次报道了 Cu-ZSM5 能利用碳氢化合物选择性催化还原富氧条件下的 NO_x, 此后烃类选择性催化还原技术 (HC-SCR) 为富氧条件下 NO_x 的有效去除提供了可能性. 迄今,许多研究者发现多种催化剂能在富氧条件下促进氮氧化物的还原,其中 Ag/Al₂O₃ 催化剂因其活性适中而备受关注 (Bethke *et al.*, 1997; He *et al.*, 2004; Meunier *et al.*, 1999). 但该催化剂体系的 HC-SCR 研究存在两个主要问题:低温反应活性低和抗 SO₂ 性能差,由此导致该催化剂体系不能够很好地适应贫燃发动机尾气的特点 (Li *et al.*, 2008). 对于 SO₂ 对银铝催化剂体系在 HC-SCR 的影响,国内外也有相关文献报道;F. C. Meunier (2000a) 等研究了在 100 × 10⁻⁶ SO₂ 下对 1.2% (wt) Ag/Al₂O₃ 催化剂丙烯选择性催化还原 NO 的影响,结果表明在 486 °C 下 SO₂ 其毒害作用非常明显,FT-IR 结果表明催化剂表面上形成的银和铝的硫酸盐是导致活性降低的原因;Jen (1998) 等对丙烯和丙烷混合体系选择性催化还原 NO 进行研究,发现在 18 × 10⁻⁶ SO₂ 存在下,NO 的转化效率由 62% 降低到 18%;Wu (2006) 等以银铝催化剂,原位漫反射红外光谱法研究了 SO₂ 对 C₃H₆ 选择性还原 NO 的影响,结果表明高浓度的硫酸盐的存在是催化剂活性降低的主要原因;朱天乐 (2000) 等利用程序升温脱附技术考察银铝催化剂硫失活的原因,结果表明催化剂失活可能是由于存在 SO₂ 时,银铝催化剂吸附 NO 能力的降低.

从以上研究发现,银铝催化剂银活性位上和铝活性位上形成硫酸盐是催化剂失活的重要原因,但鉴于反应的复杂性,亟需对特定条件下银或铝活性位上的硫酸盐的单独作用机制进一步研究. TiO₂ 作为载体的商业催化剂 (V₂O₅/TiO₂) 广泛应用于固定源中 NO_x 的催化净化,具有活性高、抗硫性强等特点,但其比表面积较小. 在加氢脱硫反应中广泛应用的 Al₂O₃ 与 TiO₂ 的复合氧化物 TiO₂-Al₂O₃ 催化剂,具有良好的抗硫性能 (Dhar *et al.*, 2003). 因此以 TiO₂ 掺杂的银铝催化剂体系具有广阔的研究前景. 为提高银铝催化剂的低温活性及抗硫性能,本文利用抗硫活性较好的 TiO₂ 与比表面积较大的 Al₂O₃, 采用溶胶凝胶法制备并筛选出一定化学计量比的

Ag/Al₂O₃ 以及 Ag/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂 (TiO₂ 与 Al₂O₃ 的质量比为 1:10; 银的负载量 4% (质量分数)), 在固定床连续流动反应器上考察丙烯在硫气氛下对 NO 的催化还原性能,并利用 N₂ 吸附、氮氧化物/二氧化硫程序升温脱附 (NO_x/SO₂-TPD)、普通以及原位漫反射傅里叶变换红外光谱 (FT-IR/DRIFTS) 等表征手段探讨钛改性银铝催化剂选择性催化丙烯还原氮氧化物硫失活机制,为 HC-SCR 脱硝催化剂抗中毒性能的改善提供初步的理论依据.

2 实验部分 (Experimental section)

2.1 催化剂的制备与活性评价

采用溶胶凝胶法制备银铝催化剂以及二氧化钛改性的银铝催化剂 (Li *et al.*, 2008; Takagi *et al.*, 1998): 将 8.01 g 的异丙醇铝加入至 85 °C、80 mL 的水中并剧烈搅拌 60 min 使之充分水解后,慢慢滴加 1 mL 的浓硝酸 (68%) 使其形成透明溶胶,然后按照一定的化学计量比加入 0.2 mol·L⁻¹ 的硝酸银水溶液并剧烈搅拌 6 h. 经陈化 12 h 形成凝胶、100 °C 下干燥 24 h、600 °C 下焙烧 3 h 后得到质量分数为 4% 的 Ag/Al₂O₃. 若要制备二氧化钛改性的银铝催化剂,在前面形成透明溶胶的同时加入一定的化学计量比 100 g·L⁻¹ 钛酸丁酯的乙醇溶液并搅拌 30 min, 此后制备方法不变,此催化剂可表示为 4% Ag/10% TiO₂-Al₂O₃, 其中 4% 为银质量分数,10% 为 TiO₂ 与 Al₂O₃ 的质量比.

催化剂活性评价在内径 12 mm 的石英玻璃固定床反应器中进行,催化剂填充高度 6 mm,用量为 500 mg,反应空速约为 40000 h⁻¹. 混合气中各组分流量通过质量流量控制器 MFC (北京七星华创) 调节. 混合气中 NO、C₃H₆、O₂、SO₂ 的体积分数分别为 500 × 10⁻⁶、1000 × 10⁻⁶、5%、0 或 80 × 10⁻⁶, Ar 为平衡气. 反应前后气体组成中 NO、NO₂ 经过 42i-HL 型化学发光 NO-NO₂-NO_x 分析仪 (美国 Thermo 公司) 在线分析. NO_x 的转化率 (δ(NO_x)) 按下式计算:

$$\delta(\text{NO}_x) = \frac{\psi(\text{NO}_x)_{\text{in}} - \psi(\text{NO}_x)_{\text{out}}}{\psi(\text{NO}_x)_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\psi(\text{NO}_x)_{\text{in}}$ 为进口 NO_x 体积分数; $\psi(\text{NO}_x)_{\text{out}}$ 为出口 NO_x 体积分数.

2.2 N₂ 吸附分析

样品的比表面、孔容及孔径分析通过美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2020M 全自动比表面积及孔隙分析仪测定,比表面通过 Brunauer-Emmett-

Teller(BET)方法计算,平均孔径与孔容通过对 N_2 吸附等温线使用 BJH 方法计算得出.

2.3 程序升温脱附分析(TPD)

程序升温脱附(SO_2/NO_x -TPD):采用美国 Micromeritics AutoChem II 2920 全自动程序升温化学吸附仪.载气组成为 He,载气流速为 $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,催化剂用量为 70 mg.

NO-TPD:先用 5% O_2/He 在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下吸附 60 min 后降至 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,然后用 10% NO/He 吸附 30 min,再用 He 气吹扫 60 min;最后待基线稳定后从 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行脱附,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

SO_2 -TPD:先用 5% O_2/He 在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下吸附 60 min 后降至 $400 \text{ }^\circ\text{C}$,然后用 2% SO_2/He 吸附 60 min,再降温至 $60 \text{ }^\circ\text{C}$;最后待基线稳定后从 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行脱附,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.4 普通漫反射傅里叶红外(FT-IR)

普通红外分析采用德国 Bruker 公司 Vector 33 傅利叶红外光谱仪进行分析.样品首先在环境空气下与 KBr 充分研磨混合(质量比 1:100)后压片,并将所制片置于普通红外测试架上进行实验.

测试分析条件:扫描范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次.

2.5 原位漫反射傅里叶红外(in situ DRIFTS)

In situ DRIFTS 通过附带漫反射原位池和高灵敏度 MCT 检测器的 Nicolet6700 傅利叶红外光谱仪进行分析.红外光谱仪采样范围为 $4000 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 64 次,进气流量为 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.催化剂粉末试样直接置于原位池的样品台内并压实,反应前在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 下经过 Ar 吹扫 1h 除去表面杂质后,先降至 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 摄取单通道光谱为背景,再通入反应气体.以 Ar 为平衡气,反应气体直接进入红外光谱仪的原位池与催化剂作用,反应气体的组成及各组分体积分数与活性测试相同.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 催化剂活性评价结果

图 1 显示了掺杂 10% TiO_2 对催化剂活性的影响,结果表明掺杂前后催化剂的活性最高都能达到 90% 以上,但掺杂后催化剂的活性窗口范围变宽,这与 Li(2008)的结论相一致: TiO_2 的加入使催化剂在中低温区的活性($<400 \text{ }^\circ\text{C}$)有了一定提高,例如在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 NO_x 的转化率由 21.5% 提升到 60% 左右,但在高温区($\geq 400 \text{ }^\circ\text{C}$)下,掺杂前后两者的活性相

差无几.

图 2 显示了在反应温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 SO_2 对 Ag/Al_2O_3 以及 $Ag/TiO_2-Al_2O_3$ 催化剂活性的影响,结果表明 $80 \times 10^{-6} SO_2$ 的存在对这两种催化剂都具有毒化作用,其中 SO_2 对 Ag/Al_2O_3 的毒化作用更为明显:在反应了 550 min 后催化活性由 90% 下降到 22% 左右;而 $Ag/TiO_2-Al_2O_3$ 催化剂在相同的反应条件下能保持 68% 左右的催化活性,说明 TiO_2 的掺杂能提高催化剂在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的抗硫性能.当切断 SO_2 气体 60 min 后 Ag/Al_2O_3 以及 $Ag/TiO_2-Al_2O_3$ 催化剂活性基本保持不变,但均不能恢复到原始水平.

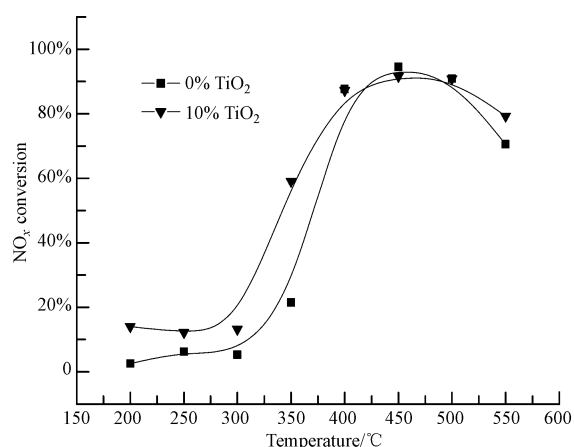


图 1 Ag/Al_2O_3 与 $Ag/TiO_2-Al_2O_3$ 催化剂活性评价

Fig. 1 The SCR activities of Ag/Al_2O_3 and $Ag/TiO_2-Al_2O_3$ catalysts as a function of temperature

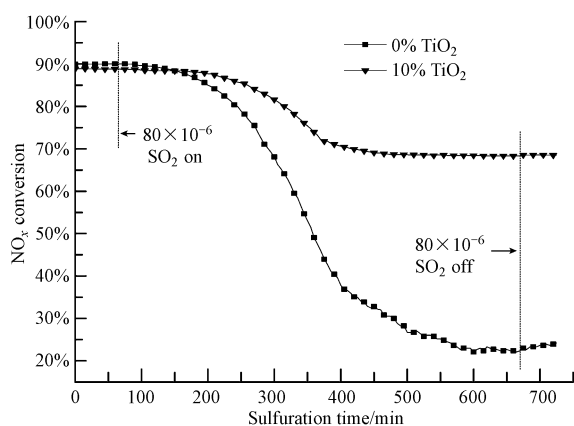


图 2 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 SO_2 对催化剂活性的影响

Fig. 2 The effect of SO_2 on Ag/Al_2O_3 and $Ag/TiO_2-Al_2O_3$ catalysts at $400 \text{ }^\circ\text{C}$

3.2 BET 比表面及孔容分析

表 1 列出了图 2 毒化反应前后催化剂物化性质的变化, Jagtap(2009) 和 Chen(2009) 等认为低比表

面积 TiO₂ 的加入会阻塞 Al₂O₃ 孔道,导致复合氧化物 TiO₂-Al₂O₃ 比表面比单一氧化物 Al₂O₃ 小,但从表 1 中可看出 TiO₂ 的引入能使银铝催化剂的比表面积、孔径以及孔容均有一定程度的提高,说明 TiO₂ 的加入可以减少催化剂在煅烧过程中的比表面积和孔容损失,使催化剂颗粒度减少,这将有利于反应气体和催化剂表面活性点位的充分接触,提高反应速率。

然而毒化反应后 Ag/Al₂O₃ 催化剂的比表面与孔容都迅速下降:分别由 162.18 m²·g⁻¹ 和 0.208 cm³·g⁻¹ 下降到 100.52 m²·g⁻¹ 和 0.084 cm³·g⁻¹。当引入了 TiO₂ 后 Ag/Al₂O₃ 催化剂比表面与孔容虽有一定程度下降,但下降幅度低于 Ag/Al₂O₃ 催化剂,说明 TiO₂ 的加入能有效抑制毒化反应后催化剂比表面与孔容的损失。

表 1 反应前后 Ag/Al₂O₃ 以及 Ag/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂比表面与孔变化

Table 1 Changes of BET surface area and pore volume over the fresh and used catalysts

Sample	Ag/Al ₂ O ₃		Ag/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	
	Fresh	Used	Fresh	Used
BET surface area/(m ² ·g ⁻¹)	162.18	100.52	178.76	158.26
Average pore diameter/nm	4.46	3.52	4.58	4.34
Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.208	0.084	0.233	0.198

3.3 TPD 分析

3.3.1 NO-TPD 分析 NO 在催化剂表面的吸附与转化是进行 SCR 反应的关键步骤,催化剂对 NO 吸附能力的强弱影响着催化剂脱硝活性。为此,对 Ag/Al₂O₃ 以及 Ag/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂吸附 NO 的能力进行比较,结果如图 3a 所示。对于 Ag/Al₂O₃ 催化剂,其 NO-TPD 谱图主要存在两个脱附峰(110 °C 与 410 °C)。110 °C 的脱附峰可表示为弱吸附态物种(亚硝酸盐、气态 NO 等)的分解;而 410 °C 的脱附峰可表示为 NO 氧化形成硝酸盐后高温下分解所产生的(Li *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2005)。对于 Ag/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂,其两个脱附峰出现了向左偏移的现象(96 °C 与 329 °C),并且峰强有了很大的提高,这可能是由于 TiO₂ 引入有利于催化剂活性组分在载体表面高度分散从而提高在低温下银铝催化剂对 NO_x 的吸附能力(Li *et al.*, 2008),促进了低温下的 NO_x 催化活性,这与图 1 活性评价结果相一致。表 2 分别计算了在 200 °C 到 550 °C 下两种催化剂吸附 NO_x 的量。

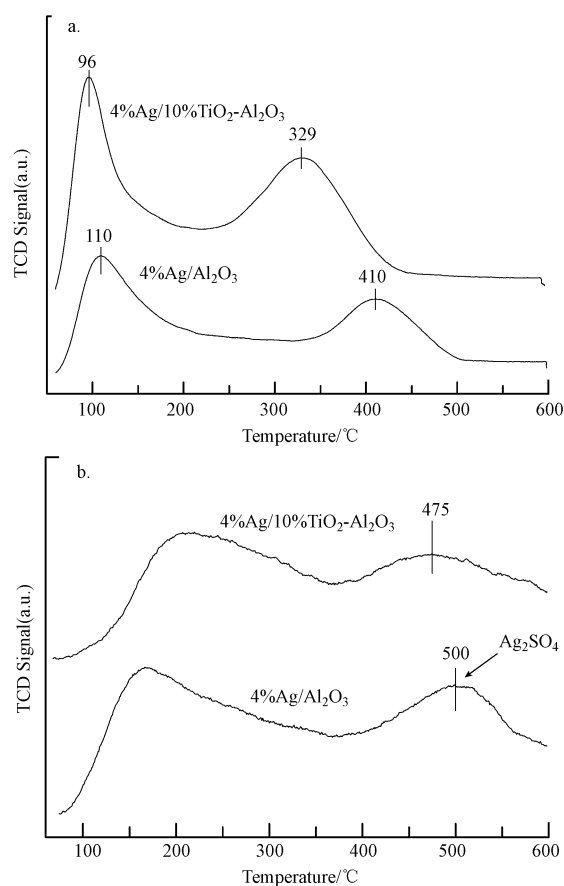


图 3 Ag/Al₂O₃ 以及 Ag/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的 TPD 谱图 (a. NO-TPD, b. SO₂-TPD)

Fig. 3 TPD profiles of Ag/Al₂O₃ and Ag/TiO₂-Al₂O₃ catalysts. (a. NO-TPD, b. SO₂-TPD)

3.3.2 SO₂-TPD 分析 为了比较 Ag/Al₂O₃ 以及 Ag/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂吸附 SO₂ 能力的强弱,对二者分别进行了 SO₂-TPD 测试,其结果如图 3b 所示, Ag/Al₂O₃ 催化剂 SO₂-TPD 谱图主要有两个脱附峰,第一个是低温下的脱附峰,表现为亚硫酸盐的分解所产生的 SO₂,另一个高温段的脱附峰则(500 °C)归属于催化剂表面 Ag 活性位上硫酸盐的分解(Abe *et al.*, 1998; Xie *et al.*, 2007)。

Ag/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的 SO₂-TPD 谱图与 Ag/Al₂O₃ 的类似,与银铝催化剂的谱图相比较, TiO₂ 掺杂后高温段(475 °C)峰强明显减弱,说明 TiO₂ 的引入能抑制银活性位的硫酸化。表 2 分别计算了 400 ~ 600 °C 下催化剂的 SO₂ 脱附量。另一点需要注意的是,在 400 °C 下催化剂表面的硫酸银几乎不分解,这使得在该温度下催化剂表面的硫酸盐不断累积,最终导致催化剂慢慢地失去活性,而 TiO₂ 的加入减弱了催化剂表面硫酸盐累积效应,使催化剂在

SO₂作用下仍然保持良好的活性(图2). Wu(2006)等提出 SO₂对银铝催化剂活性的影响与温度密切相关,温度越低,催化活性受到的影响就越大.该论断只局限于不同温度下活性的对比,并未提及 SO₂存在下反应温度对催化剂物化性质的影响.本文的银铝催化剂 SO₂-TPD 谱图对这个结论做了很好的解释:硫酸银物种大约在 400 °C 下开始脱附,如果在高温反应条件下,SO₂在催化剂表面吸附和转化所形成硫酸银物种就会分解,催化剂表面硫酸盐物种浓度大大减少,导致高温下 SO₂的抑制作用明显弱于低温.这也从另一个角度上说明活性组分 Ag 的硫酸化是催化剂失活的重要原因.

表2 各种催化剂的 NO_x/SO₂脱附量

Table 2 Desorption amount of NO and SO₂ on Ag/Al₂O₃ and Ag/TiO₂-Al₂O₃ catalysts

Samples	Desorption capacity of NO / (μmol·g ⁻¹)	Desorption capacity of SO ₂ / (μmol·g ⁻¹)
Ag/Al ₂ O ₃	475	941
Ag/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	817	607

3.4 普通红外分析(FT-IR)

为了研究含硫气氛下催化剂表面形成可能导致催化剂中毒的中间物种,本文利用普通漫反射红外对毒化反应后催化剂进行表征,结果如图4所示,1610 cm⁻¹处的吸收峰为样品中吸收的分子态水的弯曲振动吸收峰,可能是样品的制备过程中吸收了环境空气中的水分所致.另外Ag/Al₂O₃催化剂的红外谱图中出现了1316与1116 cm⁻¹吸收峰,分别归属于 Ag₂SO₄特征吸收峰(Meunier *et al.*, 2000)以及

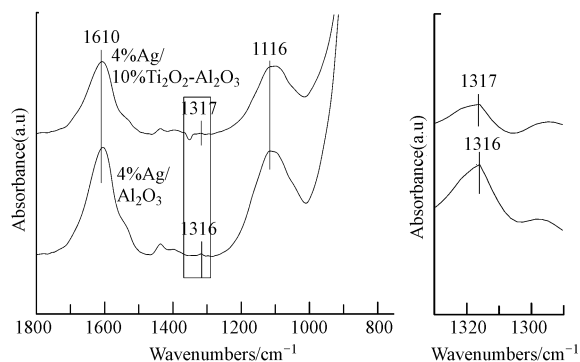


图4 毒化反应后Ag/Al₂O₃与Ag/TiO₂-Al₂O₃催化剂普通红外谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of Ag/Al₂O₃ and Ag/TiO₂-Al₂O₃ catalysts after use in the SCR of NO in the presence of 80 × 10⁻⁶ SO₂

在铝活性位上双齿配体硫酸盐 O=S=O 对称伸缩振动吸收峰(Haneda *et al.*, 2001),这些特征峰的出现证明了毒化反应后催化剂表面形成了硫酸银与硫酸铝物种.相反 Ag/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂特征吸收峰强度有所减弱,一方面说明 TiO₂的掺杂抑制了该催化剂表面的硫酸银生成,具体原因在 3.5 节论述;另一方面据文献报道在 Al₂O₃ 上形成的硫酸盐热稳定性优于 TiO₂(Saur *et al.*, 1986),这表明 Ag/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂表面上形成的硫酸盐易于分解从而保护了 Ag 与 Al 活性位,减弱其硫化作用,从而提高催化剂抗硫中毒能力.

3.5 原位红外分析(In situ DRIFTS)

图2活性评价结果证明 400 °C 下 SO₂对催化剂存在一定的毒害作用,导致催化剂失活.为了探讨催化剂失活的原因及其中毒机理,本文利用原位漫反射红外技术对反应过程中催化剂表面生成的吸附物种进行检测,实验共分两步进行:SCR 反应气体(500 × 10⁻⁶ NO + 1000 × 10⁻⁶ C₃H₆ + 5% O₂) 在 400 °C 下吸附 60 min;吸附 SCR 反应气 60 min 后在相同温度下通入 80 × 10⁻⁶ 二氧化硫 120 min,其间观察催化剂表面吸附物种的变化.

图5a、图5b分别给出了Ag/Al₂O₃以及Ag/TiO₂-Al₂O₃催化剂在80 × 10⁻⁶ SO₂作用下的漫反射红外谱图.基于文献报道(Meunier *et al.*, 1999; Jagtap *et al.*, 2009; Meunier *et al.*, 2000a; Hadjiivanov *et al.*, 2000; He *et al.*, 2003; Meunier *et al.*, 2000b),单齿硝酸盐(Monodentate nitrate)、桥式与螯合式双齿硝酸盐(Chelating bidentate nitrate and Bridging bidentate nitrate)、羧酸盐(Carboxylate)、甲酸盐(Formate)、烯醇类物种(Enolic species)以及异氰酸酯物种(Isocyanate)的结构及特征吸收峰汇总在表3中.

对银铝催化剂 C₃H₆ 选择性催化还原 NO 的反应机理的研究,各学者们都形成了比较一致的观点(Meunier *et al.*, 2000b; Roy *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2006):在富氧条件下,首先 NO 与 C₃H₆ 经历部分氧化,形成 NO₃⁻ 与 COO⁻ 以及 CH₃COO⁻ 等表面吸附态物种,然后硝酸盐与羧酸盐物种反应生成硝基物种(R-NO₂ 或 R-ONO),硝基物种迅速水解形成 R-CN 或 R-NCO,最后 R-CN 或 R-NCO 与 NO + O₂ 或 NO₂ 反应生成 N₂ 与 CO₂.

通入混合气 NO + C₃H₆ + O₂ 后,Ag/Al₂O₃ 以及 Ag/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的表面均可以观察到部分红

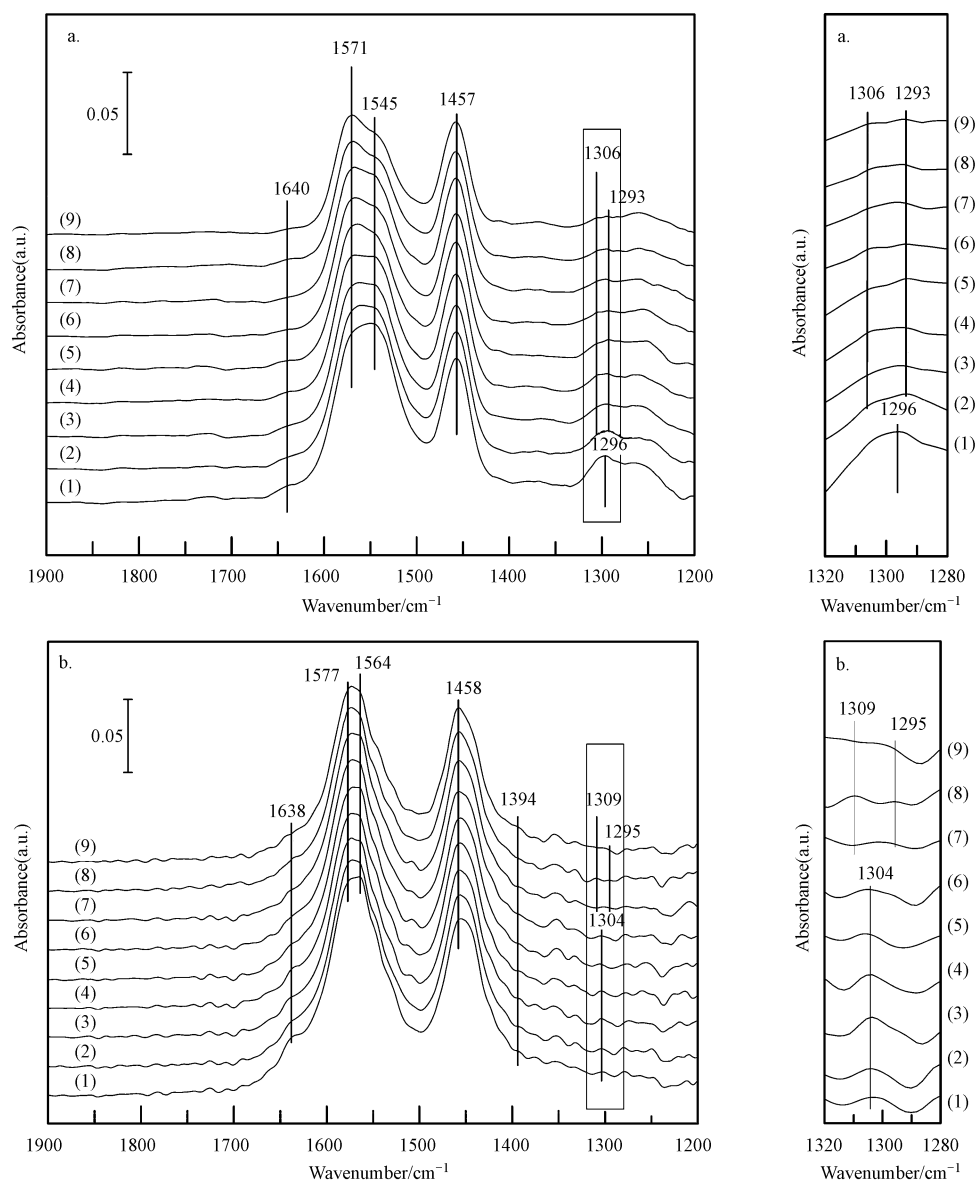


图5 400 °C下Ag/Al₂O₃ (a)和Ag/TiO₂-Al₂O₃ (b)催化剂在含硫气氛中的原位红外光谱图((1)NO + C₃H₆ + O₂反应60 min,(2)在反应气氛中通入SO₂ 10 min,(3)20 min,(4)30 min,(5)40 min,(6)50 min,(7)60 min,(8)90 min,(9)120 min)

Fig. 5 DRIFTS spectra over (a) Ag/Al₂O₃ and (b) Ag/TiO₂-Al₂O₃ in the presence of SO₂ at 400 °C ((1) NO + C₃H₆ + O₂ -60 min, (2) NO + C₃H₆ + O₂ + SO₂ -10 min, (3)20 min, (4)30 min, (5)40 min, (6)50 min, (7)60 min, (8)90 min and (9)120 min)

外特征吸收峰的出现(图5a(1)与图5b(1)):以Ag/TiO₂-Al₂O₃的红外谱图为例,1304 cm⁻¹与1564 cm⁻¹处的吸收峰分别归属为桥式双齿硝酸盐-ONO的不对称伸缩振动及单齿硝酸盐N=O的伸缩振动(Hadjiivanov *et al.*, 2000; Meunier *et al.*, 2000b). 1458 cm⁻¹与1577 cm⁻¹处分别为羧酸盐OCO的对称及不对称伸缩振动(Jagtap *et al.*, 2009). 其他检测到的物种还有丙烯部分氧化产物甲酸盐(1394 cm⁻¹)(Meunier *et al.*, 1999)及烯醇类物种(1638 cm⁻¹)(He *et al.*, 2003). 但整个反应过程中没有检测到异

氰酸酯物种(Al-NCO与Ag-NCO),这可能是由于异氰酸酯物种在反应气氛中下具有很高的反应性所致(Nguyen *et al.*, 2010). 对比图5a(1)与图5b(1)可知,在1350 cm⁻¹至1700 cm⁻¹区域里Ag/TiO₂-Al₂O₃催化剂对应的吸收峰强于Ag/Al₂O₃,说明TiO₂的加入有利于催化剂表面形成更多的活性物种,促进了反应的进行. 特别值得注意的是,在400 °C下反应过程中Ag/TiO₂-Al₂O₃催化剂能够检测到少量甲酸盐物种,在C₃H₆-SCR反应中,丙烯在低温下部分氧化产物主要为甲酸盐,高温下主要为乙酸盐(Li *et al.*,

2008),甲酸在低温下更容易与硝酸盐反应生成 CN、NCO 等活性中间体. 因此我们推测在低温下 TiO₂ 的引入促进了反应过程甲酸盐形成,提高了银铝催化剂低温下的活性,这与图 1 的评价结果相一致.

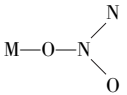
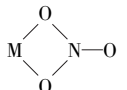
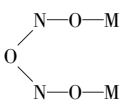
通过原位红外也分析了 SO₂ 对反应过程所形成的中间物种的影响,以 Ag/Al₂O₃ 为例,图 5a(1)~(9) 分别记录了 400 °C 下,反应气体为 NO + C₃H₆ + O₂ + SO₂ 吸附不同时间的红外谱图. 从图中可以看出通入 SO₂ 10 min 后,在 1306 cm⁻¹ 处出现了微弱的硫酸银吸收峰,这是由于硝酸盐特征峰(1296 cm⁻¹) 在 10 min 后出现宽化并消失,转变为 1306 cm⁻¹ 与 1293 cm⁻¹ 吸收峰. 该现象说明了催化剂表面存在的硫酸银导致了催化剂的失活,这与 Meunier 和 Ross (2000a) 的结论相一致: 他们研究了在银负载量为 1.2 (质量分数) 的银铝催化剂中,SO₂ 对 C₃H₆-SCR 反应体系的影响,结果表面在 100 × 10⁻⁶ SO₂ 下催化剂很快并永久地失活,催化剂表面上的硫酸银物种是导致失活的主要原因. 另外据文献报道 (Roy *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2011), 在银铝催化剂作用下的选择性催化还原 NO 体系中,NO 在催化剂表面氧化后所形成的硝酸盐物种是反应过程中关

键中间物种,是活性中间体 CN 与 NCO 的前驱体之一. 从 DRIFTS 图中可以看出,当引入 SO₂ 后,催化剂表面的乙酸盐、硝酸盐、烯醇类物种对应的峰强也不断减少,特别是硝酸盐的生成受到严重抑制,这可能是由于 SO₂ 与 NO 在催化剂表面碱性位上出现竞争吸附所致,硫酸盐在催化剂表面持续生成后占据了 Ag/Al₂O₃ 活性位,导致 NO₃⁻ 在其表面难以生成 (Wu *et al.*, 2006; 金瑞奔, 2010; 伍斌等, 2008). 这些现象均证明了 Ag₂SO₄ 的存在阻碍了反应过程中中间物种的形成而导致催化剂中毒.

相对于 SO₂ 对 Ag/Al₂O₃ 催化剂的影响,我们更加关注 SO₂ 对 Ag/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的影响. 从图 5b 可以看出,SO₂ 引入后 60 min 才出现硫酸银微弱的特征吸收峰,比 Ag/Al₂O₃ 推迟了 50 min. 值得注意的是通入 80 × 10⁻⁶ SO₂ 120 min 后,甲酸盐、乙酸盐、硝酸盐以及烯醇类物种峰强减弱程度较 Ag/Al₂O₃ 小,说明 TiO₂ 的加入能有效抑制活性组分 Ag 的硫酸化. 从谱图中没有检测到 Al₂(SO₄)₃ 特征吸收峰,可能是 SO₂ 浓度太低 (80 × 10⁻⁶) 而且作用时间较短 (120 min) (Jagtap *et al.*, 2009).

表 3 原位红外漫反射中出现的中间物种及其出峰位置

Table 3 Assignments of IR bands formed on Ag/Al₂O₃ and Ag/TiO₂-Al₂O₃ during in situ studies

Wavenumber /cm ⁻¹	Surface species	Structure	Vibration	Observed wavenumber/cm ⁻¹	References
1550	Monodentate nitrate		N=O	1545 (Fig. 5a) 1564 (Fig. 5b)	Hadjiivanov, 2000; Meunier <i>et al.</i> , 2000b
1580	Chelating bidentate nitrate		N-O	Not detect	Meunier <i>et al.</i> , 1999
1305	Bridging bidentate nitrate		a _{ONO}	1296 (Fig. 5a) 1304 (Fig. 5b)	Hadjiivanov, 2000; Meunier <i>et al.</i> , 2000b
1575 1456	Carboxylate	COO ⁻	a _{OCO} s _{OCO}	1571 (Fig. 5a) 1577 (Fig. 5b) 1457 (Fig. 5a) 1458 (Fig. 5b)	Jagtap <i>et al.</i> , 2009
1390	Formate	HCOO ⁻	δ _{CH}	1394	Meunier <i>et al.</i> , 1999
1313	silver sulfate	Ag ₂ SO ₄		1306 (Fig. 5a) 1309 (Fig. 5b)	Meunier <i>et al.</i> , 2000a
1384	Sucralfate	Al ₂ (SO ₄) ₃		Not detect	Haneda <i>et al.</i> , 2001
1637	Enolic species	H ₂ C=CH-O-M		1640 (Fig. 5a) 1638 (Fig. 5b)	He <i>et al.</i> , 2003
2235 ~ 2230 2262 ~ 2258	Isocyanate	Ag-NCO Al-NCO		Not detect	Hadjiivanov, 2000

3.6 催化剂失活作用机制研究

综上所述可发现,SO₂主要通过两方面引起 Ag/Al₂O₃ 催化剂的失活:首先,SO₂与 NO 都是酸性气体,它们很容易吸附在同一活性位上,存在着较强的竞争吸附,从图 5a 中可以看出,当反应气氛中含有 80×10^{-6} SO₂ 时,硝酸盐特征峰强度迅速下降到很低水平,这意味着在 C₃H₆-SCR 反应中,当反应气氛存在 SO₂ 时,NO 在催化剂表面的吸附和氧化会在很大程度上会受到抑制,导致没有足够的硝酸盐物种与丙烯的部分氧化产物(甲酸盐、乙酸盐及烯醇类物种)起反应,从而使催化剂活性大大降低,这是 Ag/Al₂O₃ 催化剂快速失活的重要原因之一;此外,在原位红外实验中得知通入 SO₂ 10 min 后催化剂表面开始形成 Ag₂SO₄ (图 5a(2)),SO₂-TPD 表明该硫酸盐在 400 °C 下不会分解,不断沉积的硫酸银物种会堵塞催化剂表面的孔道,大大减少催化剂的有效比表面积和孔容而引起催化剂活性的降低。

值得注意的是,在 Ag/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂上,一方面由于 TiO₂ 的加入提高了活性组分 Ag 的分散程度,使得 NO 在 Ag/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂表面的吸附能力大大增强,另外 SO₂-TPD 表征显示该催化剂表面上生成的硫酸盐量较少,说明 TiO₂ 的引入能弱化 SO₂ 的吸附,导致 NO 与 SO₂ 的竞争吸附中 NO 处于优势;另一方面在原位红外实验中得知引入 SO₂ 60 min 后 Ag₂SO₄ 才开始形成(图 5b(7)),说明 TiO₂ 的加入能使活性组分 Ag 的硫酸化程度减弱。据 Saur(1986) 等的报道,TiO₂ 的存在会对催化剂其他组分起到保护的作用。由于 TiO₂ 上的硫酸盐热稳定性低于 Al₂O₃ 上的硫酸盐,这意味着即使 TiO₂ 被硫酸化,这些沉积在载体上的硫酸盐很容易以二氧化硫的形式脱附。从而降低活性组分 Ag 的硫酸化。综上所述,TiO₂ 的加入能有效地提高银铝催化剂的抗 SO₂ 毒化作用。但是由于在富氧条件(5% O₂)、温度为 400 °C 下 SO₂ 与 Ag 的反应生成的硫酸银物种在催化剂表面的沉积仍然无法避免,因此在毒化过程中 Ag/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂去除 NO_x 的活性仍缓慢下降(图 2)。

4 结论(Conclusions)

1) 反应气氛中没有 SO₂ 情况下 TiO₂ 的引入能提高催化剂中低温下的活性,350 °C 时的催化活性由 21.5% 提高到 60% 左右,TiO₂ 引入后促进了甲酸盐的形成,有利于低温反应的进行。

2) 在 400 °C 反应环境下 SO₂ 的存在对 Ag/Al₂O₃ 催化剂具有明显的毒化作用:反应了 550 min 后催化活性由 90% 下降到 22% 左右;而在银铝催化剂中添加 10% TiO₂ 能有效的提高催化剂的抗 SO₂ 性能:在相同的反应条件下能保持 68% 左右的催化活性。

3) N₂ 物理吸附、TPD、FT-IR 以及 DRIFTS 表征结果表明,SO₂ 与 NO 在同一活性位上出现的竞争吸附以及活性组分 Ag 的硫酸化是 Ag/Al₂O₃ 催化剂失活的重要原因;而掺杂 TiO₂ 后能促进 NO 在银铝催化剂表面的吸附并能减弱其对 SO₂ 的吸附;另一方面 TiO₂ 的加入能在一定程度上抑制催化剂活性组分 Ag 硫酸化,从而提高催化剂抗硫性。

责任作者简介:叶代启,男,博士,教授(博士生导师),现任华南理工大学环境科学与工程学院环境工程系主任。主要研究方向为大气环境科学与污染控制、环境空气净化处理技术,在国内外刊物上发表论文 100 余篇,近 3 年来主持科研项目 20 余项。

参考文献(References):

- Abe A, Aoyama N, Sumiya S, *et al.* 1998. Effect of SO₂ on NO_x reduction by ethanol over Ag/Al₂O₃ catalyst[J]. *Catalysis Letters*, 51(1): 5-9
- Bethke K, Kung H. 1997. Supported Ag catalysts for the lean reduction of NO with C₃H₆[J]. *Journal of Catalysis*, 172(1): 93-102
- Chen J, Guo Y, Uesawa N, *et al.* 2009. Promotional effect of titanium on the catalytic performance of anodic alumina supported silver catalyst for the selective reduction of no with propene[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 42(3): 172-183
- Dhar G M, Srinivas B, Rana M, *et al.* 2003. Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts — a review[J]. *Catalysis Today*, 86(1/4): 45-60
- Hadjiivanov K. 2000. Identification of neutral and charged N_xO_y surface species by IR spectroscopy [J]. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 42(1/2): 71-144
- Haneda M, Kintaichi Y, Mizushima T, *et al.* 2001. Structure of Ga₂O₃-Al₂O₃ prepared by sol-gel method and its catalytic performance for NO reduction by propene in the presence of oxygen[J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 31(2): 81-92
- He H, Wang J, Feng Q, *et al.* 2003. Novel pd promoted Ag/Al₂O₃ catalyst for the selective reduction of NO_x [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 46(2): 365-370
- He H, Zhang C, Yu Y. 2004. A comparative study of Ag/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by C₃H₆ [J]. *Catalysis Today*, 90(3/4): 191-197
- Iwamoto M, Hamada H. 1991. Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes [J]. *Catalysis Today*, 10(1): 57-71

- Jagtap N, Umbarkar S B, Miquel P, *et al.* 2009. Support modification to improve the sulphur tolerance of Ag/Al₂O₃ for SCR of NO_x with propene under lean-burn conditions [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 90(3/4): 416-425
- Jen H. 1998. Study of nitric oxide reduction over silver/alumina catalysts under lean conditions; Effects of reaction conditions and support [J]. *Catalysis Today*, 42(1/2): 37-44
- 金瑞奔. 2010. 负载型 Mn-Ce 系列低温 SCR 脱硝催化剂制备、反应机理及抗硫性能研究[D]. 杭州: 浙江大学. 54-72
- Jin R B. 2010. Study on the supported Mn-Ce low temperature SCR DeNO_x catalysts; preparation, reaction mechanism and SO₂ tolerance [D]. Hangzhou: Zhejiang University. 54-72 (in Chinese)
- Kim M K, Kim P S, Baik J H, *et al.* 2011. DeNO_x performance of Ag/Al₂O₃ catalyst using simulated diesel fuel-ethanol mixture as reductant [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 105(1/2): 1-14
- Li J, Hao J, Cui X, *et al.* 2005. Influence of preparation methods of In₂O₃/Al₂O₃ catalyst on selective catalytic reduction of NO by propene in the presence of oxygen [J]. *Catalysis Letters*, 103(1): 75-82
- Li J, Hao J, Fu L, *et al.* 2004. Cooperation of Pt/Al₂O₃ and In/Al₂O₃ catalysts for NO reduction by propene in lean burn condition [J]. *Applied Catalysis (A: General)*, 265(1): 43-52
- Li J H, Zhu Y Q, Ke R, *et al.* 2008. Improvement of catalytic activity and sulfur-resistance of Ag/TiO₂-Al₂O₃ for NO reduction with propene under lean burn conditions [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 80(3/4): 202-213
- Liu Z, Woo S I. 2006. Recent advances in catalytic DeNO_x science and technology [J]. *Catalysis Reviews*, 48(1): 43-89
- Meunier F, Breen J, Zuzaniuk V, *et al.* 1999. Mechanistic aspects of the selective reduction of NO by propene over alumina and silver-alumina catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 187(2): 493-505
- Meunier F, Ross J. 2000a. Effect of ex situ treatments with SO₂ on the activity of a low loading silver-alumina catalyst for the selective reduction of NO and NO₂ by propene [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 24(1): 23-32
- Meunier F, Zuzaniuk V, Breen J, *et al.* 2000b. Mechanistic differences in the selective reduction of NO by propene over cobalt-and silver-promoted alumina catalysts: kinetic and in situ DRIFTS study [J]. *Catalysis Today*, 59(3/4): 287-304
- Nguyen L Q, Salim C, Hinode H. 2010. Roles of nano-sized Au in the reduction of NO_x by propene over Au/TiO₂: An in situ DRIFTS study [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 96(3/4): 299-306
- Roy S, Hegde M, Madras G. 2009. Catalysis for NO_x abatement [J]. *Applied Energy*, 86(11): 2283-2297
- Saur O, Bensitel M, Saad A, *et al.* 1986. The structure and stability of sulfated alumina and titania [J]. *Journal of Catalysis*, 99(1): 104-110
- Takagi K, Kobayashi T, Ohkita H, *et al.* 1998. Selective reduction of NO on Ag/Al₂O₃ catalysts prepared from boehmite needles [J]. *Catalysis Today*, 45(1/4): 123-127
- Taylor K C. 1993. Nitric oxide catalysis in automotive exhaust systems [J]. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 35(4): 457-481
- 伍斌, 黄妍, 郑毅, 等. 2008. SO₂ 对 Mn-Cu-Ce/TiO₂ 低温选择催化还原 NO 的影响 [J]. *环境科学学报*, 28(5): 960-964
- Wu B, Huang Y, Zheng Y, *et al.* 2008. Effect of SO₂ on selective catalytic reduction of NO over Mn-Cu-Ce/TiO₂ at low temperature [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 28(5): 960-964 (in Chinese)
- Wu Q, Gao H, He H. 2006. Study on effect of SO₂ on the selective catalytic reduction of NO_x with propene over Ag/Al₂O₃ by in Situ DRIFTS [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 27(5): 403-407
- Xie S X, Wang J, He H. 2007. Poisoning effect of sulphate on the selective catalytic reduction of NO_x by C₃H₆ over Ag-Pd/Al₂O₃ [J]. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 266(1/2): 166-172
- 朱天乐, 郝吉明, 周中平, 等. 2000. Ag/Al₂O₃ 催化剂用于碳氢化合物选择性还原 NO [J]. *中国环境科学*, 20(5): 473-476
- Zhu T L, Hao J M, Zhou Z. P, *et al.* 2000. Application of the Ag/Al₂O₃ catalyst in the selectively catalytic reduction of NO by hydrocarbons [J]. *China Environmental Science*, 20(5): 473-476 (in Chinese)