

Cu/Al-Ce-PILC 在丙烯选择性催化还原 NO 反应中的失活研究

林绮纯¹, 郝吉明^{1*}, 李俊华¹, 傅立新¹, 林维明²

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 广州大学化工系, 广州 510405)

摘要: 采用聚合羟基复合阳离子合成交联黏土 Al-Ce-PILC, 经 SO_4^{2-} 改性后, 以浸渍法制备了铜基交联黏土催化剂 Cu/Al-Ce-PILC, 并将其应用于 C_3H_6 选择性催化还原 NO 的反应, 350℃ 时 NO 转化率达到最大值 56%, 700℃ 时下降至 22%。为探究催化剂高温失活的原因, 采用 XPS、TPR、TGA、Py-IR 和 DSC 对反应前后催化剂的物化性能进行了表征。结果表明, 经过 H_2 预处理活化后活性组分 Cu 物种以 Cu^+ 形式存在, 而高温反应后 Cu 物种除 Cu^+ 和 Cu^{2+} 2 种形式存在外, 还出现了少量 CuO 物种; 高温反应过程中 Al-Ce-PILC 上结构羟基和 SO_4^{2-} 流失导致催化剂表面酸性减弱; 此外, 还存在表面积炭覆盖了部分活性中心并堵塞了催化剂孔道的现象。这三者的共同影响促进了 C_3H_6 深度氧化, 抑制了 NO 还原, 从而导致催化剂的失活。

关键词: Cu/Al-Ce-PILC; 氮氧化物; 丙烯; 选择性催化还原; 失活

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)03-0489-05

Study on Deactivation of Cu/Al-Ce-PILC in the Selective Catalytic Reduction of NO by Propylene

LIN Qi-chun¹, HAO Ji-ming¹, LI Jun-hua¹, FU Li-xin¹, LIN Wei-ming²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510405, China)

Abstract: New pillared clay catalysts were studied for NO removal by hydrocarbon in the presence of oxygen. The purpose of this work is to study the deactivation of Cu/Al-Ce-PILC in the SCR of NO. Montmorillonite was pillared by multi oligomeric hydroxyl cation to synthesize Al-Ce-PILC and treated by $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, then it was used as catalyst support. Cu/Al-Ce-PILC catalyst was prepared by impregnation and applied to the SCR of NO by C_3H_6 . The NO conversion to N_2 reached its maximum of 56% at 350℃ and decreased to 22% at 700℃. To study the deactivation of Cu/Al-Ce-PILC in the SCR of NO at high temperature, the fresh and post-reaction catalysts were characterized by XPS, TPR, TGA, Py-IR and DSC. The results showed that only Cu^+ species existed on the fresh catalyst pretreated in hydrogen, while another species CuO was detected on the post-reaction catalyst. The loss of structural hydroxyl and SO_4^{2-} on Al-Ce-PILC weakened the surface acidity of the catalyst at high reaction temperature. Furthermore, the coke deposition on the catalyst covered part of the active sites and blocked the pores of the catalyst. The deactivation of Cu/Al-Ce-PILC may be due to the combined effects of CuO formation, the decrease on acidity and the coke deposition, which facilitated propylene combustion and inhibited NO reduction.

Key words: Cu/Al-Ce-PILC; nitric oxides; propylene; selective catalytic reduction; deactivation

自 20 世纪 90 年代初 Iwamoto 等^[1]首先发现贫燃条件下 Cu-ZSM-5 催化剂上低碳烃能有效选择还原 NO 以来, 分子筛类型 SCR 催化剂得到了广泛研究, 虽其具有较高的活性和选择性, 但其抗 H_2O 和 SO_2 性能较差^[2, 3]。为改善 SCR 催化剂的综合性能, 科研工作者做了大量的研究工作。溶胶-凝胶法制备 $\text{In}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 400℃ 时 NO 转化率达到最大值 95%, H_2O 和 SO_2 同时存在仅使其下降了 19%^[4]。贺泓等发现少量贵金属 (Pt、Au 或 Pd) 的添加提高了 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 SCR 活性, 新型双金属双载体催化剂 $\text{Ag-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 具有良好的耐硫性, 机理研究表明, SO_2 存在条件下催化剂表面烯醇式物种和硝酸盐的相对强度明显增强, 而硫酸盐的积累明显减

少^[5, 6]。近年来, 交联黏土因其表面酸性、孔结构和化学活性具有较大的可调变性等独特的物理化学性能, 作为催化材料已备受关注。Yang 等制备了 Cu-Ti-PILC 新型交联黏土催化剂, 并对其机理进行初步探讨, 该催化剂表现出良好的抗 H_2O 和 SO_2 性能, 700℃ 时 5% H_2O 和 0.005% SO_2 (体积分数) 处理 2 h 后, NO 转化率仅下降了 5%^[7, 8]。

本文在研究制备工艺和反应条件对 Cu/Al-Ce-PILC 催化剂性能的影响等前期工作的基础上^[9~11],

收稿日期: 2006-04-12; 修订日期: 2006-06-12

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (20437010); 中国博士后基金项目 (2005037058)

作者简介: 林绮纯 (1972 ~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为环境催化, E-mail: linqichun@mail.tsinghua.org.cn

* 通讯联系人, E-mail: hjm-den@mail.tsinghua.edu.cn

对反应前后的催化剂采用 XPS、TPR、TGA、Py-IR 和 DSC 表征,探讨了高温反应后 Cu/Al-Ce-PILC 催化剂失活的原因,以期为进一步优化催化剂的设计和制备工艺提供的理论依据。

1 材料与方法

1.1 SO_4^{2-} 改性交联黏土的合成

将钠基蒙脱土(交换容量为 0.8 mmol/g, 河南信阳蒙脱土厂)配成 1% 悬浊液,将铝铈复合交联剂 [$n(\text{Al})/n(\text{Ce}) = 5$]按每 g 蒙脱土添加 10 mmol Al 的比例滴加到悬浊液中,65℃ 老化 2 h,洗涤至无 Cl^- , 100℃ 烘干,400℃ 焙烧,即得到 Al-Ce-PILC,然后在 60℃ 下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (分析纯,上海化学试剂公司)溶液(0.5 mol/L)进行 SO_4^{2-} 处理,抽滤、干燥后再 400℃ 焙烧 2 h,即制得 SO_4^{2-} 改性的 Al-Ce-PILC。

1.2 Cu 基交联黏土催化剂的制备

将 SO_4^{2-} 改性的 Al-Ce-PILC 用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯,上海化学试剂公司)溶液等体积浸渍,Cu 质量分数为 2%,110℃ 烘干,500℃ 焙烧 6 h,即制得催化剂 Cu/Al-Ce-PILC。

1.3 催化剂活性评价

催化剂活性评价在微型固定床石英反应器装置中进行。反应前催化剂在 H_2 气氛中 500℃ 预处理 2 h。反应原料气组成为: $\varphi(\text{NO}) = 0.22\%$, $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6) = 0.12\%$, $\varphi(\text{O}_2) = 2.0\%$,用 He 气平衡,空速 GHSV 为 24 000 h^{-1} 。采用 GC9790 气相色谱仪(浙江温岭福立分析仪器有限公司)和 FGA-4100 五组分汽车排气分析仪(佛山新域仪器有限公司)在线检测混合气各组分的含量。色谱填充柱为 5A 分子筛和 Porapak N。以 N_2 的生成和 C_3H_6 的消耗计算 NO 和 C_3H_6 的转化率。

1.4 催化剂表征

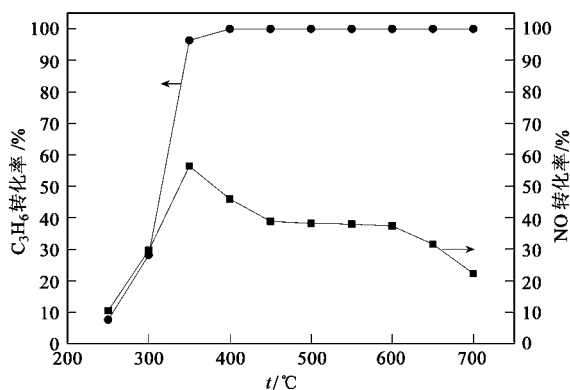
XPS 测试在 Physical Electronics 公司 Quantum-2000 型 Scanning ESCA Microprobe 谱仪上进行。Al K α 射线,通过能 46.95 eV,扫描次数 80 次,以表面污染碳的 C1s 结合能(284.6 eV)为内标进行校正。TPR 测试在厦门大学自装的 TPR-GC 装置上进行,催化剂(40~60 目)用量 50 mg,预先在 500℃ 下在 He (20 mL/min)气流中处理 30 min 以净化其表面,待样品温度降至室温后切换成 5% H_2 -95% Ar (20 mL/min)混合气,基线平稳后以 10 °C/min 的速率进行程序升温还原反应。TGA 测试在日本岛津 TGA-50 热重分析仪上进行,空气气氛,气体流量 30 mL/min,升温速率 10

°C/min。Py-IR 测试在美国 PE 公司的 Spectrum 2000 FT-IR 光谱仪上进行,MCT-B 检测器。DSC 测试在日本岛津 DSC-50 差示扫描量热仪上进行,操作温度为室温~600℃,样品先在 N_2 气氛中 400℃ 预处理 1 h 以脱附表面吸附水和其它杂质,降至室温后开始实验,气体流量 30 mL/min,升温速率 10 °C/min,400℃ 将 N_2 切换为空气。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对 Cu/Al-Ce-PILC 性能的影响

图 1 是反应温度对 Cu/Al-Ce-PILC 催化剂上 NO 和 C_3H_6 转化率的影响。可以看出,反应过程分为 3 个阶段。较低温度时,消耗的 C_3H_6 主要用于还原 NO,NO 和 C_3H_6 转化率呈同步增长;随着温度升高, C_3H_6 的转化加速,转化率很快接近 100%,而 NO 转化率明显较低,这可能是由于 C_3H_6 除用于还原 NO 外,其燃烧反应开始参与竞争,一部分 C_3H_6 被直接深度氧化为 CO_2 ,致使 NO 的还原受到抑制,从而导致 NO 转化率减缓;当温度进一步升高后,即 C_3H_6 转化接近完全后, C_3H_6 燃烧反应占据主导地位,NO 转化率开始下降。为从反应过程中催化剂物化性能的变化探究高温致使催化剂活性下降的本质原因,采用 XPS、TPR、TGA 和 DSC 测试研究反应前后催化剂的表面活性物种的变化以及 SO_4^{2-} 流失和积炭情况。



反应条件: $\varphi(\text{NO}) = 0.22\%$, $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6) = 0.12\%$,

$\varphi(\text{O}_2) = 2.0\%$, He 平衡, $m(\text{cat.}) = 0.5 \text{ g}$, GHSV = 24 000 h^{-1}

图 1 反应温度对 Cu/Al-Ce-PILC 上 NO 和 C_3H_6 转化率的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on NO and C_3H_6 conversion over Cu/Al-Ce-PILC

2.2 XPS 测试

通过 XPS 的研究可以获得一些催化剂失活的

重要信息. 图 2 是经 H_2 预处理的新鲜催化剂和 700°C 反应后催化剂样品 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 和 $\text{S } 2p$ 窄扫描的 XPS 谱图的比较. 新鲜催化剂中 Cu 物种以 Cu^+ 和 Cu^{2+} 形式存在^[9], 经适当条件下 H_2 还原后, 944.0 eV 附近对应 Cu(II) 物种的特征卫星峰消失, Cu 物种以 Cu^+ 存在. 比较图 2(a) 发现, 反应后催化剂的 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 和 $\text{S } 2p$ 谱线形状发生了明显的变化. 在 944 eV 附近又出现 Cu(II) 物种的特征卫星峰, 说明高温反应过程中又有 Cu(II) 物种的生成. 而且反应后催化剂在结合能为 933.0 eV 附近的 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 谱峰强度降低、不对称性明显, 此峰可以拆分为 2 部分, 一部分是由 Cu^+ 引起的在低能端 932.6 eV 附近的出峰, 一部分是由于 Cu(II) 物种引起的在高端端的出峰, 该结合能比较 H_2 预处理后新鲜催化剂的向高能端偏移了 0.4 eV , 说明反应后 Cu 的外层电子密度减少, 屏蔽作用减弱, 内层电子的结合能增加, Cu 的氧化价态提高. 由于高温反应过程中伴随着 Cu(II) 物种的生成, 导致吸附活化反应物的活性位 Cu^+ 浓度降低, 催化剂对 C_3H_6 深度氧化能力加剧, NO 还原活性下降.

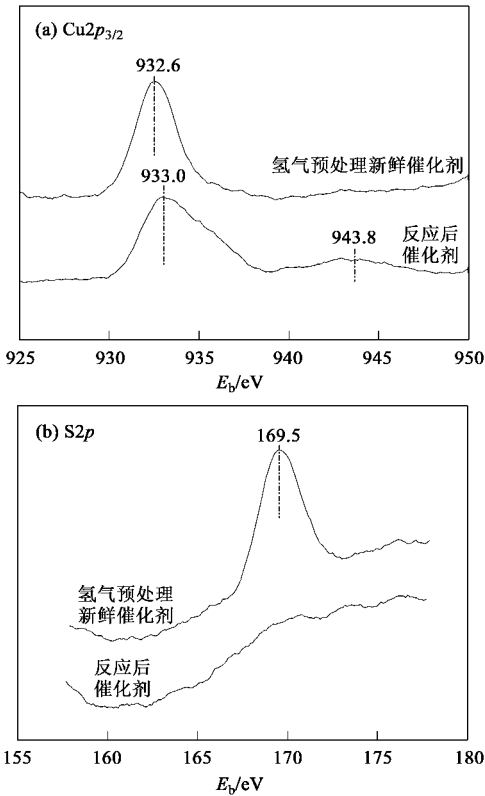


图 2 H_2 预处理新鲜催化剂和反应后催化剂 XPS 谱图

Fig.2 XPS spectra of fresh catalyst pretreated in H_2 and post-reaction catalyst

在 C_3H_6 选择还原 NO 反应中, 适宜的酸性对 C_3H_6 的吸附活化起着非常重要的作用. 为改善 Al-Ce-PILC 的酸性, 适量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 处理改变了催化剂的酸性结构, 增大了 B 酸量, 并形成了超强酸中心^[10]. 但高温时 SO_4^{2-} 容易流失, 导致酸量减少、酸强度减弱, 甚至最终失去超强酸性^[12]. 为研究催化剂高温失活是否与 SO_4^{2-} 流失有关, 比较了反应前后催化剂 $\text{S } 2p$ 的 XPS 谱图. 由图 2(b) 结果看出, H_2 预处理的新鲜催化剂在结合能 169.5 eV 处存在 1 个明显的 $\text{S } 2p$ 谱峰, 但经 700°C 高温反应后, 该谱峰近乎消失, 基本检测不到 S 元素的存在, 说明 SO_4^{2-} 在高温反应过程中的严重流失导致催化剂的酸性改变, 从而促进了 C_3H_6 的深度氧化, 使得 C_3H_6 适度氧化为活性中间体的能力降低, NO 转化率下降^[10]. XPS 测试的研究结果表明, 催化剂高温 NO 还原转化率下降与 Cu(II) 物种的形成和 SO_4^{2-} 流失有关.

2.3 TPR 测试

为深入研究反应前后催化剂表面活性物种的变化, 明确 Cu 物种存在形式影响催化剂活性的原因, 对 H_2 预处理后新鲜催化剂和反应后催化剂分别进行了 TPR 测试, 结果见图 3. 比较发现, 适当条件下 H_2 预处理后, 新鲜催化剂的 TPR 谱图上只在 529°C 处出现 1 个还原峰, 该峰归属于分散得较好的 Cu^+ 还原为 Cu^0 , 而经过 700°C 高温反应后, 催化剂的 TPR 谱发生了明显的变化, 除在 529°C 处出现 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 还原峰外, 还在 420°C 和 353°C 处分别出现了肩形峰, 420°C 处的谱峰对应于 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ , 而 353°C 处的谱峰则对应于催化剂表面的 CuO 被一步还原为 Cu^0 ^[7,9,13]. 关联 XPS 测试结果认为, 高温反应后催化剂表面产生的 Cu(II) 物种以 Cu^{2+} 和 CuO

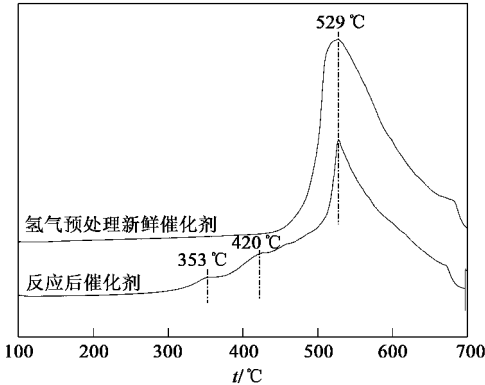


图 3 H_2 预处理新鲜催化剂和反应后催化剂 TPR 谱图

Fig.3 TPR patterns of fresh catalyst pretreated in H_2 and post-reaction catalyst

2种形式存在. Cu^{2+} 是由于活性中心 Cu^+ 在反应过程中处于氧化还原循环所产生的^[7,8],而 CuO 则是高温反应过程中 Cu 离子产生迁移、烧结所致, CuO 的生成促进了 C_3H_6 的深度氧化,消耗了还原剂,从而使 NO 的还原受到抑制^[7,14].

2.4 TGA 和 Py-IR 测试

为进一步验证 $\text{Cu}/\text{Al-Ce-PILC}$ 催化剂上高温存在较为严重的 SO_4^{2-} 流失现象以及 SO_4^{2-} 流失对催化剂酸性的影响,分别进行了TGA和Py-IR测试.图4是空气气氛中 SO_4^{2-} 改性前后 Al-Ce-PILC 负载 Cu 催

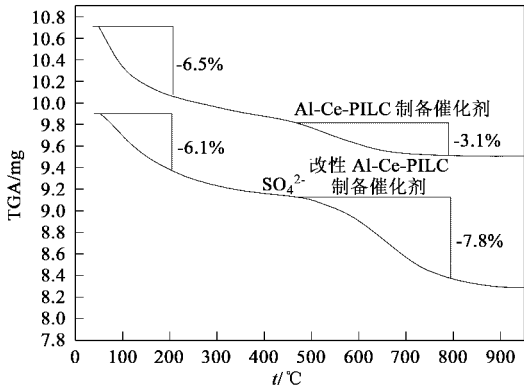


图4 SO_4^{2-} 处理前后 Al-Ce-PILC 制备催化剂的TGA谱图
Fig.4 TGA curves of the catalysts supported on Al-Ce-PILC with or without SO_4^{2-} treatment

化剂的TGA谱图.催化剂在室温~500℃的失重是催化剂表面吸附的物理吸附水、化学吸附水以及层间的吸附水的脱附所引起的;500~800℃的失重则主要是由于结构羟基的脱除以及吸附在交联柱 Al_2O_3 表面的 SO_4^{2-} 逐步脱离引起的^[12].比较发现,未经 SO_4^{2-} 改性 Al-Ce-PILC 负载的铜基催化剂,在500~800℃间结构羟基的失重量仅为3.1%;而 SO_4^{2-} 改性 Al-Ce-PILC 负载的铜基催化剂在此温度区间的失重量为7.8%,比前者明显增多,该失重除了交联黏土结构羟基的高温脱除外,还包括了 SO_4^{2-} 的高温流失.结构羟基的损失是造成柱子坍塌的主要原因,由于柱子结构坍塌,交联黏土表面酸中心受到掩盖,同时高温时层间域的质子迁移到层内带负电荷的八面体空隙中导致表面酸性发生变化.图5 Py-IR测试结果显示,新鲜催化剂表面存在大量的L酸和B酸中心,而在高温反应过程中随着 SO_4^{2-} 的流失,反应后催化剂表面1543 cm^{-1} 和1638 cm^{-1} 处归属于B酸^[15]的特征峰完全消失,1450 cm^{-1} 和1611 cm^{-1} 处归属于L酸以及1491 cm^{-1} 处归属于

L+B酸的特征峰^[15]明显减弱.前期研究结果表明,B酸有利于 C_3H_6 吸附并部分氧化成活性中间体,从而有效地还原 NO ;而L酸的作用主要是促进 C_3H_6 被 O_2 深度氧化为 CO_2 ,消耗了还原剂,抑制了 NO 还原转化^[10].因此,高温反应过程中结构羟基和 SO_4^{2-} 的损失导致催化剂酸性的变化也是引起催化剂高温失活的另一个原因.

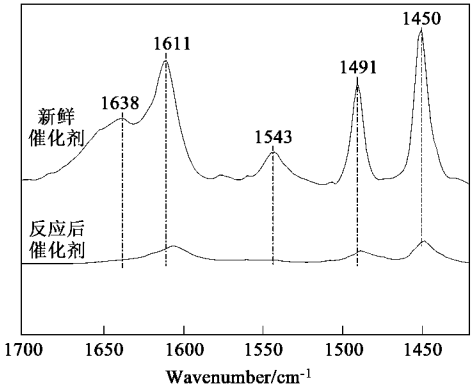


图5 反应前后催化剂的Py-IR谱图
Fig.5 IR spectra of pyridine adsorbed on fresh and post-reaction catalysts

2.5 DSC 测试

为研究高温反应后催化剂失活是否与其表面积炭有关,在空气气氛中对反应前后的催化剂进行DSC测试,结果见图6.可以看出,新鲜催化剂在400℃切换成空气后,没有放热峰的出现,这表明新鲜催化剂表面没有碳物种的存在;而700℃高温反应后催化剂的DSC谱图中,切换成空气后,在404℃出现了1个明显的放热峰,其放热量为71.32mJ,该峰是催化剂表面积炭燃烧氧化成 CO_2 、 CO 等挥发物产生的.DSC测试结果表明,反应过程中催化剂表面存在积炭现象,由于积炭覆盖了活性中心并堵塞了

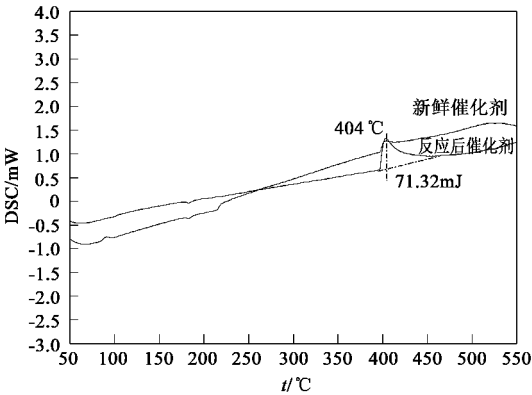


图6 反应前后催化剂的DSC谱图
Fig.6 DSC curves of fresh and post-reaction catalysts

催化剂孔道,从而抑制反应物接近活性中心和在孔道中的扩散,这也是导致催化剂上高温 NO 还原转化率下降甚至失活的另一个因素.

3 结论

Cu/Al-Ce-PILC 催化剂在 C₃H₆ 选择性还原 NO 反应中具有良好的活性,350℃时 NO 转化率达到最大值 56%,但在高温反应过程中由于 CuO 物种的生成、Al-Ce-PILC 结构羟基和 SO₄²⁻ 流失导致催化剂酸性的改变以及表面积炭覆盖了部分活性中心并堵塞了催化剂孔道这 3 方面的共同影响,促进了 C₃H₆ 深度氧化,抑制了 NO 还原,从而导致催化剂的失活,700℃时 NO 转化率下降为 22%.

参考文献:

[1] Iwamoto M, Yahiro H, Shundo S, *et al.* Influence of sulfur dioxide on catalytic removal of nitric oxide over copper ion-exchanged ZSM-5 [J]. *Applied Catalysis*, 1991, **69** (1): L15 ~ L19.

[2] Ciambelli P, Corbo P, Migliardini F. Potentialities and limitations of lean de-NO_x catalysts in reducing automotive exhaust emissions [J]. *Catalysis Today*, 2000, **59** (3 ~ 4): 279 ~ 286.

[3] Sierraalta A, Bermudez A, Rosa-Brussin M. Density functional study of the interaction of Cu⁺ ion-exchanged zeolites with H₂O and SO₂ molecules [J]. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2005, **228** (1-2): 203 ~ 210.

[4] Li J H, Hao J M, Cui X Y, *et al.* Influence of preparation methods of In₂O₃/Al₂O₃ catalyst on selective catalytic reduction of NO by propene in the presence of oxygen[J]. *Catalysis Letters*, 2005, **103** (1-2): 75 ~ 82.

[5] Wang J, He H, Feng Q C, *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x with C₃H₆ over Ag/Al₂O₃ catalyst with a small quantity of noble metal[J]. *Catalysis Today*, 2004, **93**(5): 783 ~ 789.

[6] Wang J, He H, Xie S X, *et al.* Novel Ag-Pd/Al₂O₃-SiO₂ for lean NO_x reduction by C₃H₆ with high tolerance of SO₂ [J]. *Catalysis Communications*, 2005, **6** (3): 195 ~ 200.

[7] Yang R T, Tharappiwattananon N, Long R Q. Ion-exchanged pillared clays for selective catalytic reduction of NO by ethylene in the presence of oxygen [J]. *Applied Catalysis B*, 1998, **19** (3-4): 289 ~ 304.

[8] Sirilumpen M, Yang R T, Tharapiwattananon N. Selective catalytic reduction of NO with hydrocarbon on Cu²⁺-exchanged pillared clay: An IR study of the NO decomposition mechanism [J]. *Journal of Molecular Catalysis A*, 1999, **137** (1-3): 273 ~ 286.

[9] 林绮纯,林维明,郝吉明,等. Cu 含量对 Cu/Al-Ce-PILC 上丙烯选择性催化还原 NO 反应的影响 [J]. *催化学报*, 2005, **26** (9): 740 ~ 744.

[10] 林绮纯,林维明,郝吉明,等. 载体酸性对铜基交联黏土催化剂上 C₃H₆ 选择还原 NO 反应的影响 [J]. *高等学校化学学报*, 2006, **27**(1): 943 ~ 947.

[11] 林绮纯,林维明,郝吉明,等. 反应条件对 Cu/Al-Ce-PILC 上丙烯选择性催化还原 NO 反应的影响 [J]. *催化学报*, 2006, **27** (8): 713 ~ 718.

[12] Srinivasan R, Keogh R A, Miburn D R, *et al.* Sulfated Zirconia Catalysts: Characterization by TGA/DTA Mass Spectrometry [J]. *Journal of Catalysis*, 1995, **153** (1): 123 ~ 130.

[13] Valverde J L, Dorado F, Sánchez P, *et al.* Synthesis and Characterization of Cu-TiPILCs for Selective Catalytic Reduction of NO by Propylene in the Prepylene in the Presence of Oxygen and H₂O: Influence of the Calcination Temperature, the Copper Content and the Cation Promoter (Ce/Ag) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, **42** (17): 3871 ~ 3880.

[14] Kim B S, Lee S H, Park Y T, *et al.* Selective Catalytic Reduction of NO_x by Propene over Copper-Exchanged Pillared Clays [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2001, **18** (5): 704 ~ 710.

[15] 尹元根. 多相催化剂的研究方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1988. 582 ~ 584.