

富氧条件下氢气选择催化还原氮氧化物研究的进展

武 鹏¹, 于 青², 严晶晶², 武光军², 李兰冬², 关乃佳²

¹中国神华煤制油化工有限公司北京研究院, 北京 100011

²南开大学化学学院新催化材料科学研究所, 天津 300071

摘要: 富氧条件下, 氢气选择催化还原(H₂-SCR)是消除氮氧化物的有效方法. 本文介绍了H₂-SCR反应特点及其研究现状, 重点总结和评述了应用于H₂-SCR反应的氧化物和分子筛负载的Pt或Pd催化剂, 以及H₂-SCR反应机理, 并展望了今后H₂-SCR研究的方向.

关键词: 氢气; 选择催化还原; 氮氧化物; 反应机理

中图分类号: O643/X7 文献标识码: A

Progress in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Hydrogen in Excess Oxygen

WU Peng¹, YU Qing², YAN Jingjing², WU Guangjun², LI Landong^{2,*}, GUAN Naijia²

¹Beijing Research Institute of China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Co. Ltd, Beijing 100011, China

²Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

Abstract: Selective catalytic reduction of nitrogen oxide by hydrogen (H₂-SCR) is a newly developed effective method for nitrogen oxides elimination. The characteristics and current developments of H₂-SCR are reviewed. Special attention is laid on the oxide and zeolite supported Pt and Pd catalysts employed in H₂-SCR reaction and the corresponding H₂-SCR reaction mechanism. Finally, future research on H₂-SCR is proposed.

Key words: hydrogen; selective catalytic reduction; nitrogen oxide; reaction mechanism

随着国民经济的发展和人们生活水平的提高, 化石能源消耗越来越大. 因而大气污染物的排放也越来越多. 氮氧化物(NO_x)是主要的大气污染物, 可引发酸雨、光化学烟雾等环境问题, 破坏地球生态环境并威胁人类身体健康. 由人类生产活动产生的NO_x 99% 源自各种化石燃料的燃烧, 其中 46% 来自于固定源(如化学工业与电力工业等), 49% 来源于移动源(如交通运输工具等)^[1]. 目前, NO_x 污染已成为一个日益严重的全球性问题, 因而它的消除也备受全世界人们的关注.

目前消除NO_x的方法主要有液体吸收法、固体吸附法、等离子活化法、催化还原法、催化分解法和生物法等(见图1). 若按照治理工艺可分为湿法

脱硝(包括催化氧化吸收法、还原吸收法和络合吸收法)和干法脱硝(包括催化还原、催化分解、非催化还原、电子束照射法和吸收法); 若按照反应过程可分为非催化法和催化法两大类^[2]. 催化法是研究较多的一种脱除NO_x的方法, 其中选择催化还原(SCR)是富氧条件下脱除NO_x最有效的方法. 目前用于SCR的还原剂主要有NH₃、烃类(HC)和H₂等, 以下将按还原剂种类分别予以介绍.

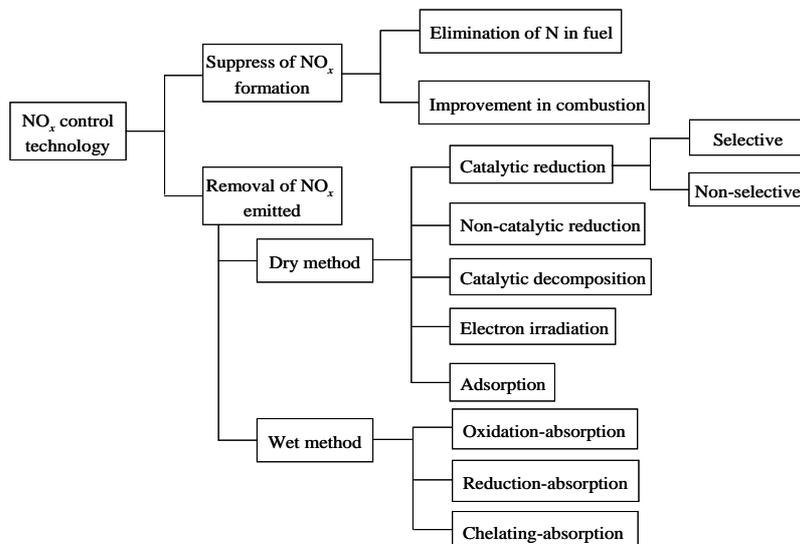
1 NH₃-SCR

NH₃-SCR广泛应用于固定源中NO_x的消除. 在反应过程中, 选择性催化还原反应与非选择性氧化反应间存在竞争. NH₃-SCR反应主要包含以下几

收稿日期: 2010-04-30

联系人: 李兰冬. Tel/Fax: (022)23500341; E-mail: lild@nankai.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金(20973094, 20703057); 科技部国际科技合作项目(2007DFA90720).

图 1 NO_x 消除方法分类Fig. 1. Classification of the techniques for de-NO_x^[2].

个过程: (1) NH₃ 通过气相扩散到催化剂外表面; (2) NH₃ 由催化剂外表面扩散到孔内; (3) NH₃ 吸附在活性中心上; (4) NO_x 气相扩散到催化剂外表面; (5) NH₃ 与 NO_x 反应生成 N₂ 和 H₂O; (6) N₂ 和 H₂O 通过微孔扩散至催化剂外表面; (7) N₂ 和 H₂O 扩散到气相体系。

NH₃-SCR 催化剂包括负载型贵金属^[3,4]、氧化物/复合氧化物^[5-9]和分子筛^[10-13]。其中氧化物催化剂应用最为广泛,以 CuO, Fe₂O₃ 和 V₂O₅ 的活性较高。目前应用最多的是 V₂O₅/TiO₂, 火力发电厂装配的烟气脱硝系统大多采用这类催化剂。该催化剂的优点为: (1) 表面呈酸性, 容易将碱性的 NH₃ 捕捉到催化剂表面进行反应; (2) 抗 SO₂ 中毒能力较强。该催化剂在理想状态下对 NO_x 的转化率可达 90%。但实际上由于 NH₃ 量的控制以及避免 NH₃ 二次污染等问题, 通常的净化效率仅为 65%~80%。

虽然 NH₃-SCR 已经实现了工业化, 但仍存在以下问题: (1) 催化剂类型、结构和表面积及反应温度均是影响 NO_x 消除效果的关键因素, 在设计中须重点加以考虑; (2) 在使用过程中, 催化剂的烧结、碱金属及砷中毒、飞灰及钙磨蚀、催化剂堵塞等因素都会造成催化剂失活, 需采取相应措施加以预防; (3) 投资和运行费用很高, 对设备要求较高。

2 HC-SCR

1990 年, Iwamoto 等^[14]和 Held 等^[15]分别报道

了在富氧条件下 Cu-ZSM-5 催化剂上烷烃和烯烃可选择性还原 NO。这打破多年来人们一直认为 NH₃ 是唯一能作为 SCR 还原剂的观点, 因此具有重要意义。此后, 富氧条件下 HC-SCR 得到广泛的研究。

CH₄, C₂H₄, C₃H₆, C₃H₈ 甚至辛烷等长链烃都可在 O₂ 存在下选择性还原 NO。研究表明, C₁~C₁₀ 的烃中 C-H 和 C-C 键的平均键能随碳原子数的增加而减少, 因此 NO 和直链烃反应的速率随着烃中碳原子数的增加而增加; 有支链的平均键能比直链的高, 所以直链烃的还原性高于有支链的烃类^[16]。

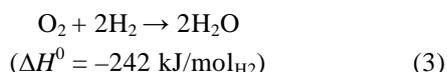
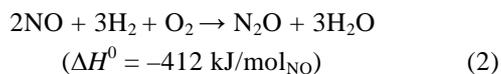
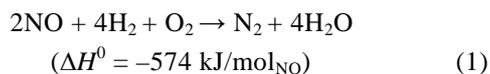
目前 HC-SCR 反应主要用于移动源 NO_x 的消除, 所采用的催化剂种类很多, 包括负载型贵金属^[17-19]、氧化物/复合氧化物^[20-22]和分子筛^[23-28]等, 其中分子筛催化剂因其优异的催化活性与稳定性而备受关注。

3 H₂-SCR

NH₃ 具有强腐蚀性, 对管路和设备的要求非常高, 同时过量的 NH₃ 还会对环境造成二次污染。当以 HC 为还原剂时, 又存在 CO 和 CO₂ 排放问题。因此使用简单易得、廉价无毒的 H₂ 取代 NH₃ 和 HC 用于 SCR 过程引起了人们的关注。

与 NH₃ 和 HC 相比, 以 H₂ 为还原剂时具有明显的优势: (1) 反应温度 (一般 < 150 °C) 远远低于 NH₃-SCR (250~400 °C) 和 HC-SCR (350~450 °C), 因此可大幅度降低能耗和对设备的要求; (2) H₂ 廉价

清洁易得, 避免了 NH_3 储藏运输过程中的种种问题, 大大增加了 NO_x 消除反应的经济性和可操作性; (3) 相似反应条件下, H_2 -SCR 催化剂的低温活性, 特别是在 $90\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内远远高于 HC-SCR 催化剂, 这特别适用于贫燃柴油机, 同时 H_2 -SCR 反应的 NO_x 消除效率 (在特定情况下可达 $80\%\sim 90\%$) 远远高于 HC-SCR 反应, 因而具有更高的应用价值. H_2 -SCR 主要发生如下反应:



目前用于 H_2 -SCR 反应的催化剂主要是负载型 Pt 和 Pd 催化剂, 载体主要有单一氧化物、复合氧化物和分子筛, 下面分别予以详细评述.

3.1 单一氧化物为载体

Shelef 等^[29]首次研究了有氧条件下 Pt/ Al_2O_3 催化剂上的 H_2 -SCR 反应. 结果表明, 在 $65\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内该催化剂表现出较高的 NO_x 转化活性, 但生成的 N_2O 相当多. 此后, 以多种单一金属氧化物为载体的催化剂被用于 H_2 -SCR 反应中. Ueda 等^[30]在 $0.1\% \text{ NO}-0.3\% \text{ H}_2-5\% \text{ O}_2-10\% \text{ H}_2\text{O}$ 条件下, 研究了一系列氧化物负载的 Pt 或 Pd 催化剂上的 H_2 -SCR 反应. 他们发现, 所有催化剂在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右 NO 的转化率最高, 而 Pd/ TiO_2 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 又出现另一个 NO 转化率峰值. 进一步研究表明, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时 NO 直接被 Pt 或 Pd 上的 H_2 还原为 N_2 或 N_2O , 而 Pd/ TiO_2 上出现的另一 NO 转化率峰值源于 H_2 还原催化剂上产生的 NO_2 .

Burch 等^[31]研究了 SiO_2 和 Al_2O_3 负载 Pt, Pd, Ir 和 Rh 催化剂上的 H_2 -SCR 反应 ($0.05\% \text{ NO}-0.2\% \text{ H}_2-6\% \text{ O}_2$), 发现负载 Pd, Ir 和 Rh 的催化剂上仅产生 NO_2 , 并没有还原 NO 的活性, 而 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时 Pt/ SiO_2 上 NO 转化率达 75% (N_2 选择性 $< 20\%$), $140\text{ }^\circ\text{C}$ 时 Pt/ Al_2O_3 上 NO 转化率达 55% (N_2 选择性约 30%). 在该反应体系中, Pt 基催化剂上 N_2 选择性受载体的影响较小, 但受温度的影响较大. 他们还研究了原料气中 NO 和 H_2 浓度对活性的影响, 发现当 NO 浓度增加时, NO 和 H_2 转化率均下降, 而 H_2 浓度增加时, NO 转化率增加. 这归因于 NO 和 H_2 在催化剂

表面的竞争吸附, 使得 NO_{ad} 和 H_{ad} 在表面的覆盖度达不到反应要求的最佳程度.

在 $0.08\% \text{ NO}-0.28\% \text{ H}_2-10\% \text{ O}_2$ 条件下, Machida 等^[32]研究了一系列氧化物负载 $1\% \text{ Pt}$ 催化剂上的 H_2 -SCR 反应. 结果表明, 以 SiO_2 和 Al_2O_3 为载体时, 催化剂在较低的温度下表现出较高的活性和选择性, 而当以 CeO_2 为载体时, 催化剂活性不高, 且需较高温度才能还原 NO, 这表明载体的碱性对催化剂活性可能有不利影响. Shibata 等^[33]也研究了载体 (MgO , SiO_2 和 Al_2O_3) 对负载 $1\% \text{ Pt}$ 催化剂上 H_2 -SCR 反应的影响, 发现 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 时三个催化剂上 NO 转化率顺序为 $\text{Pt}/\text{SiO}_2 > \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt}/\text{MgO}$, 但 N_2 选择性均低于 15% .

Macleod 等^[34]研究了 $0.5\% \text{ Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 $0.05\% \text{ NO}-0.4\% \text{ H}_2-5\% \text{ O}_2$ 条件下还原 NO 的活性, 发现 $145\text{ }^\circ\text{C}$ 时 NO 转化率达 80% . 但当温度高于 $145\text{ }^\circ\text{C}$, NO 转化率逐渐下降, 并可检测到 NO_2 的生成. 此外, 他们还研究了相同反应条件下 $0.5\% \text{ Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性. 其结果与 Ueda 等^[30]在 Pd/ TiO_2 上得到的类似, 在整个考察温度范围内, NO 转化率出现两个峰值 ($135\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $275\text{ }^\circ\text{C}$). 他们认为, 两个峰的出现表明在该催化剂上 NO 还原反应可能存在两种不同的反应机理.

综上不难发现, 单一氧化物负载的贵金属催化剂具有一定的低温 H_2 -SCR 反应活性, 但是 N_2 选择性较低. 因此, 人们采用加入助剂来提高 N_2 选择性. Yokota 等^[35]发现, Pt-Mo-Na/ SiO_2 催化剂在 H_2 -SCR 反应中有较宽的活性温度窗口, 且 NO 转化率最高时 N_2 选择性可达 80% . Mo 和 Na 的添加提高了 Pt/ SiO_2 的高温活性并抑制了 N_2O 的生成, 作者认为, 这些添加剂有效防止了 Pt 的氧化并阻滞了 O_2 的吸附. Burch 等^[36]也通过引入 MoO_3 和 Na_2O 以提高 Pt/ Al_2O_3 催化剂的活性和选择性. 他们发现, Na_2O 的引入可提高 NO 转化率, 但当 Na_2O 含量较高时反而会起到毒化作用, 且低温下 N_2 选择性不随 Na_2O 的加入而改变. MoO_3 的引入不仅可提高 NO 转化率, 还可提高 N_2 选择性. 稳态同位素瞬态动力学分析 (SSITKA) 研究表明, MoO_3 的引入可增加催化剂表面参与形成 N_2 的物种的含量, 因而活性和选择性提高. Li 等^[37]在研究 Pd/ TiO_2 催化剂上 H_2 -SCR 反应时发现, TiO_2 中 K_2O 的添加可有效地

抑制 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 反应的发生, 从而提高 H_2 的利用效率.

Schott 等^[38]发现, 将 WO_3 引入到 Pt/ZrO_2 催化剂上可显著提高催化剂的 $\text{H}_2\text{-SCR}$ 反应活性. $0.3\%\text{Pt}/11\%\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下表现出相当高的消除 NO_x 活性和 N_2 选择性 (90%). 进一步研究发现, W 对 Pt/ZrO_2 催化剂活性的促进作用源于 W 物种的存在增加了 Pt 的电子密度, 从而活化了整个催化剂.

Nanba 等^[39]研究了 Al_2O_3 负载的 Pt, Pd, Ir 和 Rh 催化剂上 NO 转化率随 H_2 浓度的变化, 发现当 H_2 浓度为 1% 时, Pt 基和 Pd 基催化剂上 NO 转化率均达 98% 以上, 但 Ir 基和 Rh 基催化剂上只有 70%; 且后二者的 NO 转化率达最高时所需温度比 Pt 和 Pd 上的高 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 因此他们认为, Pt 和 Pd 更适合用作活性组分. 他们还考察了相同条件下 Al_2O_3 , TiO_2 和 ZrO_2 负载的 Pt 催化剂活性, 发现载体对 $80\sim 125\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的 N_2 选择性影响较大. 由于在 Pt/ZrO_2 上在较低温度时检测到 NH_3 的生成, 他们采用具有较高 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应活性的 H-ZSM-5 催化剂以消除产生的 NH_3 , 从而提高选择性^[39,40]. 当 Pt/ZrO_2 与 H-ZSM-5 的混合比例为 1:3 时, 该催化剂在 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 下 N_2 选择性达 86%. 结果说明, 在低温下, Pt/ZrO_2 和 H-ZSM-5 之间存在协同作用.

3.2 复合氧化物为载体

Shibata 等^[33]研究了 $\text{Pt/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的 $\text{H}_2\text{-SCR}$ 反应 ($0.1\%\text{NO}\text{-}0.5\%\text{H}_2\text{-}6.7\%\text{O}_2$, $\text{GHSV} = 78\ 000\ \text{h}^{-1}$), 发现在 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 时 NO 转化率可达 58%, 但 N_2 选择性仅 19%. Costa 等^[41]考察了 $100\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, La_2O_3 , MgO , TiO_2 , CaO , CeO_2 , Y_2O_3 和 SiO_2 负载 Pt 的催化剂上 $\text{H}_2\text{-SCR}$ 反应活性. 其中, Pt/MgO 和 Pt/CeO_2 表现出较高的 N_2 选择性和较宽的活性温度窗口, 因此他们进一步研究了不同 Pt 含量的 Pt/MgO-CeO_2 催化剂的 $\text{H}_2\text{-SCR}$ 反应活性, 发现当 Pt 含量为 0.1% 时, 该催化剂在 $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内表现出高 NO 转化率 (70%~95%) 和高 N_2 选择性 (80%~85%). Costa 等^[42,43]在研究双金属氧化物载体的同时, 又将钙钛矿型复合氧化物用作载体. 研究发现, $0.1\%\text{Pt/La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ ^[42] 和 $0.1\%\text{Pt/La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ ^[43] 催化剂均表现出较高的活性和选择性. 在 $0.25\%\text{NO}\text{-}1\%\text{H}_2\text{-}5\%\text{O}_2\text{-}5\%\text{H}_2\text{O}$ 的条件下, 于 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 连续反应 20 h, $\text{Pt/La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ 上

N_2 选择性 $> 80\%$, 而 $\text{Pt/La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ 上 N_2 选择性 $> 93\%$.

Machida 等^[32]在 $0.08\%\text{NO}\text{-}0.28\%\text{H}_2\text{-}10\%\text{O}_2$ 条件下, 研究了一系列复合氧化物上负载 1%Pt 催化剂上的 $\text{H}_2\text{-SCR}$ 反应, 发现 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 作为载体时, 催化剂在较低的温度下表现出相当高的活性和选择性. 因此他们进一步研究了 $\text{Pt/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂, 发现其比表面积、Pt 含量和分散度等对活性影响很大.

3.3 分子筛为载体

在 $0.1\%\text{NO}\text{-}0.5\%\text{H}_2\text{-}6.7\%\text{O}_2$, $\text{GHSV} = 78\ 000\ \text{h}^{-1}$ 的条件下, Shibata 等^[33]研究了一系列分子筛负载的 Pt 催化剂上的 $\text{H}_2\text{-SCR}$ 反应, 发现虽然 NO 转化率随着温度的升高而降低, 但是 N_2 选择性却随温度的升高而增加. 例如, $75\text{ }^\circ\text{C}$ Pt/MFI 上 N_2 选择性为 45%, $125\text{ }^\circ\text{C}$ 时增至 82%, 在 $125\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内 N_2 选择性保持在 82%~92%. 这与 Costa 等^[42]在 $\text{Pt/La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ 催化剂上得到的结果相当.

在 $0.08\%\text{NO}\text{-}0.28\%\text{H}_2\text{-}10\%\text{O}_2$ 的条件下, Machida 等^[44]研究了一系列分子筛负载的 Pt 催化剂上的 $\text{H}_2\text{-SCR}$ 反应, 发现 Pt/HY 虽然具有最高的 NO 转化率, 但 N_2 选择性最低, 因而他们考虑采用二段法来提高 N_2 选择性. 当以 1%Pt/HY 和 5%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分别为第一段和二段催化剂时, NO 转化率变化不大, 但 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时 N_2 选择性增至 97%. 由于 Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上 H_2 还原 NO 的活性很低, 因此上述结果说明, Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 虽然不是还原 NO 的有效催化剂, 但是对富氧条件下 N_2O 的分解有很高活性.

由于 Pt-ZSM-5 在低温下能催化产生较多的 N_2O , Machida 等^[45]借鉴了 Yokota 等^[35]与 Burch 等^[36]的思路, 向该催化剂中引入其他金属改善 N_2 选择性. 结果表明, 引入过渡金属 (2% 的 Pd, Au, Ru, Cu 或 Ni) 并未提高 Pt-ZSM-5 催化剂在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 N_2 选择性, 而碱金属 (Na, K 或 Cs) 或碱土金属 (Mg, Ca 或 Ba) 的引入均有较好的促进作用, 尤其是 Na 的引入使得 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时 N_2 选择性增至 32%. 进一步的研究发现, Na 的引入增加了 NO 的吸附物种 (NO_2^-), 该物种在 N_2 的生成过程中起到重要作用.

除微孔分子筛外, 介孔分子筛也被用作载体. Wu 等^[46]研究了 Pt/MCM-41 催化剂上的 $\text{H}_2\text{-SCR}$ 反

应. 在 0.1% NO-0.5% H₂-6.7% O₂, GHSV = 80 000 h⁻¹ 条件下, Pt/Si-MCM-41 催化剂上 H₂-SCR 反应性能明显优于 Pt/ZSM-5 和 Pt/SiO₂. 漫反射原位红外光谱 (DRIFTS) 研究表明, 吸附的硝酸盐物种是反应的主要中间物种. Al 的引入使 MCM-41 载体上产生了 B 酸中心, 促进了催化剂上原位产生的 NH_x 物种的吸附, 从而提高了 H₂-SCR 反应活性^[47]. 此外, MCM-41 载体中引入的 Ti 可以与 Pt 产生相互作用, 从而抑制了 Pt 的氧化, 因而活性增加^[48].

3.4 H₂-SCR 反应机理

自从 H₂ 被作为还原剂引入选择催化还原 NO 反应以来, 人们都致力于研究各类催化剂上 NO_x 的消除机理, 但未形成统一的看法.

3.4.1 NH₄⁺ 物种参与的机理

Shibata 等^[33]发现 Pt/MFI 上 H₂-SCR 反应活性和选择性较高, 并在此基础上利用红外光谱研究了 75 °C 反应条件下该催化剂表面的吸附物种: 稳态条件下得到 1 447 和 1 626 cm⁻¹ 两个强峰, 以及 1 844, 1 941 和 2 210, 2 235 cm⁻¹ 两组弱峰. 他们将 1 447 cm⁻¹ 处峰归属于吸附在 B 酸中心上的 NH₄⁺, 1 626 cm⁻¹ 归属于吸附的 H₂O, 1 844 和 1 941 cm⁻¹ 归属于吸附在 Pt 上的 NO 物种, 2 210 和 2 235 cm⁻¹ 归属于气相的 N₂O. 进而在 H₂-SCR 反应 1 h 后, 将气体切换为 NO + O₂, 发现 NH₄⁺ 对应的谱峰在 1 h 后消失. 为验证 NH₄⁺ 是反应的活性物种, 他们在 Pt/MFI 上预吸附了 NH₃, 然后通入 NO + O₂, 发现产生 27% 的 N₂ 和 2% 的 N₂O, 说明吸附的 NH₃ 物种可与 NO + O₂ 反应产生 N₂ 和少量 N₂O. 经计算得到 1 454 cm⁻¹ 代表的 NH₄⁺ 物种在 NO + O₂ 气氛中的消耗速率 (122±32 nmol/(g·s)) 与稳态反应中 N₂ 的生成速率 (125 nmol/(g·s)) 一致. 这表明吸附的 NH₄⁺ 物种与 NO + O₂ 的反应是 NO 选择性还原生成 N₂ 的主要途径.



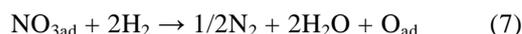
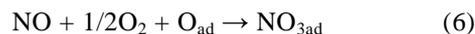
为了进一步研究该重要的中间物种 NH₄⁺, 他们在相同条件下比较了 Pt/MFI, Pt/SiO₂-Al₂O₃ 和 Pt/SiO₂ 上 75 °C 时的表面吸附物种^[49]. 在 Pt/MFI 和 Pt/SiO₂-Al₂O₃ 上出现了 1 447 和 1 626 cm⁻¹ 两个峰 (分别归属为吸附在 B 酸中心上的 NH₄⁺ 和吸附的 H₂O), 但在 Pt/SiO₂ 上几乎没有检测到任何吸附物种. 且 NH₄⁺ 物种对应谱峰 (1 447 cm⁻¹) 强度顺序

为: Pt/MFI > Pt/SiO₂-Al₂O₃ > Pt/SiO₂, 这与催化剂在反应中的 N₂ 选择性顺序一致. 由此他们认为, NH₄⁺ 物种对应的谱峰强度受载体的影响较大, 也与 N₂ 的生成关系较大. 由于 NH₄⁺ 物种的可能形成过程是: Pt 表面吸附的 N 原子或 NO 加氢形成 NH₃, 后者吸附在载体的 B 酸中心上形成 NH₄⁺ 物种. 因此载体的作用应是稳定吸附在 B 酸中心上的 NH₄⁺ 物种.

Burch 等^[50]利用 SSITKA 技术研究了 Pt/SiO₂ 上的 H₂-SCR 反应, 认为 N₂ 的形成主要通过碰撞路线: 气相或物理吸附的 NO 与催化剂表面上的还原性 N 物种 (NH₄⁺) 以改进的 Eley-Rideal 机理反应. 次要的生成途径是通过催化剂表面上的两个相同物种的相互作用, 其中每个物种提供一个 N 原子从而结合形成 N₂.

3.4.2 NO_x⁻ 参与的反应机理

Machida 等^[32]在筛选催化剂时发现, Pt/TiO₂-ZrO₂ 具有较高的活性和选择性, 且预还原的催化剂活性比预氧化的催化剂更高, 因此对该催化剂进行了吸附物种的 IR 研究. 在 0.04% NO-(0~10%) O₂, 100 °C 条件下, Pt/TiO₂-ZrO₂ 上于 1 575, 1 280 和 1 023 cm⁻¹ 出现三个谱峰, 且谱峰强度随 O₂ 浓度的增加而增加, 可归属于双齿硝酸盐的 NO 振动. 他们进一步研究 (先在 0.04% NO-10% O₂ 条件预吸附 NO_x, 再将气体切换为 0.28% H₂-(0~10%) O₂) 发现, 预还原催化剂上硝酸盐对应谱峰 (1 298 cm⁻¹) 强度在通入 H₂ 后减弱, 且减弱幅度与体系中 O₂ 浓度有关, 当无 O₂ 时对应硝酸盐谱峰强度显著降低. 而在预氧化催化剂上, 在相同条件下, 吸附的硝酸盐物种更加稳定. 该结果与这两个催化剂上在 H₂-SCR 反应中活性一致. 他们将硝酸盐的不同活性归因于其形成过程的不同: 在预还原的催化剂上, 硝酸盐由 NO 和 O₂ 在 Pt 上的化学吸附产生; 在预氧化的催化剂上, 硝酸盐则是产生于 NO 与氧化的 Pt 表面的反应. 总结以上结果, 他们推测该反应体系中 H₂-SCR 的反应途径如下:



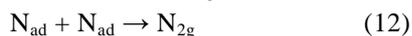
此外, 他们还研究了 ZSM-5, 1%Pt-ZSM-5 和 1%Pt-10%Na-ZSM-5 上的 NO_x 吸附物种^[45]: 在

0.04% NO-10% O₂ 条件下, 80 °C 时出现吸附 NO (1 900 cm⁻¹)、二聚的 NO (1 700 cm⁻¹)、NO₃⁻ (1 500 cm⁻¹) 和 NO₂⁻ (1 300 cm⁻¹); 在 0.08% NO-0.28% H₂-10% O₂ 条件下, 80 °C 时 Pt-Na-ZSM-5 上 NO₂⁻ 对应的谱峰强度明显增加, 在该温度下将气氛切换为 0.28% H₂-10% O₂ 时, 发现 NO₂⁻ 的对应谱峰迅速消失. 由于在 ZSM-5 和 Na-ZSM-5 上均未检测到 NO₂⁻ 物种, 因而该物种应吸附在 Pt 表面或者 Pt 周围的 Na 表面. 由此可见, NO₂⁻ 物种是 Pt-Na-ZSM-5 上 H₂ 还原 NO 形成 N₂ 的重要中间物种.

Costa 等^[42]利用 SSITKA、程序升温表面反应 (TPSR)、原位质谱和 DRIFTS 方法研究了一系列钙钛矿和 SiO₂ 负载的 Pt 催化剂上的 H₂-SCR 反应. 他们发现反应活性中间物种受载体的化学组成影响较大: 在 Pt/SiO₂ 上存在可逆和不可逆吸附的 NO_x 物种, 且 N₂ 和 N₂O 是由这两种物种相互作用得到; 在 Pt/La-Ce-Mn-O 上终产物则是由两种结构不同的不可逆吸附 NO_x 物种相互作用得到. 此外, 他们还采用相同技术研究了 Pt/MgO-CeO₂^[51], 发现在该催化剂表面存在两种活性中间物种: 一是 NO⁺ 与 NO₃⁻ 共吸附在 CeO₂ 载体上的金属-氧位上而形成的物种, 对应 IR 谱峰出现在 2 220 cm⁻¹ 处, 且它们可与气相的 NO 交换; 另一个是吸附在 MgO 上的双齿 (桥式) 硝酸盐, 对应 IR 谱峰出现在 1 540 cm⁻¹ 处, 它们在 140 °C 为不可逆吸附.

3.4.3 NO 解离机理

Marina 等^[52]发现, Na 的引入明显提高了 Pt/β-Al₂O₃ 上 H₂-SCR 反应的活性和选择性. 当 Na 的覆盖度为 0.06 时, NO 的还原速率大幅度增加, 同时 N₂ 的选择性由原来的 30% 增加至 75%. 经进一步研究, 他们将 Na 的促进作用归因于 Na 促进了 NO 的化学吸附及其在 Pt 表面的解离. 他们认为, 在整个过程中发生了如下反应, 且 H₂ 的作用是消除 NO 解离形成的吸附 O 原子.



Frank 等^[53]对 Pt-Mo-Na/SiO₂ 上 H₂ 还原 NO 反应进行了动力学研究, 发现在 O₂ 浓度小于 2% 时, NO 转化速率和 N₂ 选择性随 O₂ 浓度的增加而增加. 据此他们推测, O₂ 的促进作用在于通过与 H 反应生成 H₂O, 降低了吸附 H 的表面覆盖度, 从而使得临近的吸附 N 原子可以结合形成 N₂. 经进一步研究, 他们认为 NO 解离是整个反应的关键步骤, 受温度和 H₂ 分压的影响.

4 总结与展望

H₂-SCR 正受到越来越广泛的关注, 人们已从各个方面对 H₂-SCR 催化剂及其反应机理进行了研究, 但还有许多问题有待解决.

第一, H₂ 选择性的提高. 目前研究的 H₂-SCR 反应中, H₂ 在还原 NO 的同时, 也与体系中过量 O₂ 反应, 为了得到较高的 NO 转化率, H₂ 相对于 NO 总是大大过量的 (H₂/NO = 5~10). 因此, 从严格意义上讲, H₂ 并非真正选择性地还原 NO. H₂ 非化学计量比的消耗, 为 H₂-SCR 的应用带来了安全和经济的问题. 如何抑制 H₂-O₂ 副反应的发生和提高 H₂ 选择性成为 H₂-SCR 研究的一个难点.

第二, Pt 基与 Pd 基催化剂活性组分的存在形态与其性能的关系. 根据已有的 Pt 基催化剂上 H₂-SCR 反应机理, 活性组分 Pt 的主要作用是吸附和活化 NO 和 H₂, Ge 等^[54]已经通过理论计算证实了 Pt 的这种作用与其存在形态, 尤其是其晶格表面缺陷等性质密切相关. 但迄今还未见有关 Pt 存在形态与实际 H₂-SCR 反应性能相关联的报道.

第三, 双组分或多组分 H₂-SCR 催化剂的开发. 现有的催化剂成本较高, 分析其原因, 作为 H₂-SCR 催化剂活性组分, 必须同时具有较高的吸附和活化 NO 和 H₂ 的能力, 而目前只发现 Pt 和 Pd 满足这个条件. 如果可用其它金属部分替代贵金属, 开发一种多组分的 H₂-SCR 催化剂, 使得 NO 的吸附和活化在不同活性组分上协同进行, 那么在降低催化剂成本的同时, 可大大提高催化剂的性能.

综上所述, 今后 H₂-SCR 研究的重点应该是开发高活性、高选择性、宽操作温度窗口、高稳定性的新型催化剂, 并以此带动 H₂-SCR 技术的发展, 最终实现 H₂-SCR 技术的工业化.

参 考 文 献

- 1 吴忠标. 大气污染控制技术. 北京: 化学工业出版社 (Wu Zh B. Control Technology for Air Pollution. Beijing: Chem Ind Press), 2002. 244
- 2 滕加伟, 宋庆英, 于岚, 卢文奎, 陈庆龄. 环境污染治理技术与设备 (Teng J W, Song Q Y, Yu L, Lu W K, Chen Q L. *Techn Equip Environ Pollut Contr*), 2000, **1**: 38
- 3 Speronello B, Chen J, Heck R M. 85th Annual AWMA Meeting, 1992. 21
- 4 Heck R M. *Catal Today*, 1999, **53**: 519
- 5 Zhu Z P, Liu Z Y, Liu S J, Niu H X, Hu T D, Liu T, Xie Y N. *Appl Catal B*, 2000, **26**: 25
- 6 Choo S T, Yim S D, Nam I S, Ham S W, Lee J B. *Appl Catal B*, 2003, **44**: 237
- 7 Pârvulescu V I, Boghosian S, Pârvulescu V, Jung S M, Grange P. *J Catal*, 2003, **217**: 172
- 8 Qi G S, Yang R T, Chang R. *Appl Catal B*, 2004, **51**: 93
- 9 Smirniotis P G, Pena D A, Uphade B S. *Angew Chem, Int Ed*, 2001, **40**: 2479
- 10 Long R Q, Yang R T. *J Am Chem Soc*, 1999, **121**: 5595
- 11 Richter M, Trunschke A, Bentrup U, Brzezinka K W, Schreier E, Schneider M, Pohl M M, Fricke R. *J Catal*, 2002, **206**: 98
- 12 Shibata J, Takada Y, Shichi A, Satokawa S, Satsuma A, Hattori T. *J Catal*, 2004, **222**: 368
- 13 Iwasaki M, Yamazaki K, Banno K, Shinjoh H. *J Catal*, 2008, **260**: 205
- 14 Iwamoto M, Yahiro H, Yu-u Y, Shundo S, Mizuno N. *Shokubai (Catalyst)*, 1990, **32**: 430
- 15 Held W, Koenig A, Richter T, Puppe L. *SAE paper*, 1990. 900496
- 16 Armor J N. *Appl Catal B*, 1992, **1**: 221
- 17 Burch R, Breen B J, Meunier F C. *Appl Catal B*, 2002, **39**: 283
- 18 Shen S C, Kawi S. *Appl Catal B*, 2003, **45**: 63
- 19 Jeon J Y, Kim H Y, Woo S I. *Appl Catal B*, 2003, **44**: 311
- 20 Shimizu K, Satsuma A, Hattori T. *Appl Catal B*, 2000, **25**: 239
- 21 Marnellos G E, Efthimiadis E A, Vasalos I A. *Appl Catal B*, 2004, **48**: 1
- 22 Liu Z M, Hao J M, Fu L X, Zhu T L, Li J H, Cui X Y. *Appl Catal B*, 2004, **48**: 37
- 23 Chen H Y, Sachtler W M H. *Catal Today*, 1998, **42**: 73
- 24 Traa Y, Burger B, Weitkamp J. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **30**: 3
- 25 Heinrich F, Schmidt C, Löffler E, Menzel M, Grünert W. *J Catal*, 2002, **212**: 157
- 26 Li L D, Chen J X, Zhang S J, Guan N J, Richter M, Eckelt R, Fricke R. *J Catal*, 2004, **228**: 12
- 27 Li L D, Zhang F X, Guan N J, Richter M, Fricke R. *Catal Commun*, 2007, **8**: 583
- 28 Li L D, Guan N J. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, **117**: 450
- 29 Shelef M, Jones J H, Kummer J T, Otto K, Weaver E E. *Environ Sci Technol*, 1971, **5**: 790
- 30 Ueda A, Nakao T, Azuma M, Kobayashi T. *Catal Today*, 1998, **45**: 135
- 31 Burch R, Coleman M D. *Appl Catal B*, 1999, **23**: 115
- 32 Machida M, Ikeda S, Kurogi D, Kijima T. *Appl Catal B*, 2001, **35**: 107
- 33 Shibata J, Hashimoto M, Shimizu K, Yoshida H, Hattori T, Satsuma A. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 18327
- 34 Macleod N, Lambert R M. *Appl Catal B*, 2002, **35**: 269
- 35 Yokota K, Fukui M, Tanaka T. *Appl Surf Sci*, 1997, **121**: 273
- 36 Burch R, Coleman M D. *J Catal*, 2002, **208**: 435
- 37 Li L D, Zhang F X, Guan N J, Schreier E, Richter M. *Catal Commun*, 2008, **9**: 1827
- 38 Schott F J P, Balle P, Adler J, Kureti S. *Appl Catal B*, 2009, **87**: 18
- 39 Nanba T, Kohno C, Masukawa S, Uchisawa J, Nakayama N, Obuchi A. *Appl Catal B*, 2003, **46**: 353
- 40 Nanba T, Sugawara K, Masukawa S, Uchisawa J, Obuchi A. *Ind Eng Chem, Res*, 2005, **44**: 3426
- 41 Costa N C, Efstathiou A M. *Appl Catal B*, 2007, **72**: 240
- 42 Costa C N, Stathopoulos V N, Belessi V C, Efstathiou A M. *J Catal*, 2001, **197**: 350
- 43 Costa C N, Savva P G, Andronikou C, Lambrou P S, Polychronopoulou K, Belessi V C, Stathopoulos V N, Pomonis P J, Efstathiou A M. *J Catal*, 2002, **209**: 456
- 44 Machida M, Watanabe T, Ikeda S, Kijima T. *Catal Commun*, 2002, **3**: 233
- 45 Machida M, Watanabe T. *Appl Catal B*, 2004, **52**: 281
- 46 Wu P, Liu Y X, Zhang F X, Li L D, Yang Y L, Guan N J. *Acta Phys-Chim Sin*, 2008, **24**: 369
- 47 Wu P, Li L D, Yu Q, Wu G J, Guan N J. *Catal Today*, 2010, in press
- 48 Li L D, Wu P, Yu Q, Wu G J, Guan N J. *Appl Catal B*, 2010, **94**: 254
- 49 Satsuma A, Hashimoto M, Shibata J, Yoshida H, Hattori T. *Chem Commun*, 2003: 1698
- 50 Burch R, Shestov A A, Sullivan J A. *J Catal*, 1999, **188**: 69
- 51 Costa C N, Efstathiou A M. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 2620
- 52 Marina O A, Yentekakis I V, Vayenas C G, Palermo A, Lambert R M. *J Catal*, 1997, **166**: 218
- 53 Frank B, Emig G, Renken A. *Appl Catal B*, 1998, **19**: 45
- 54 Ge Q F, Kose R, King D A. *Adv Catal*, 2000, **45**: 207