



环境友好的选择性催化还原 氮氧化物催化剂

贺泓*, 刘福东, 余运波, 单文坡

中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

*通讯作者, E-mail: honghe@rcees.ac.cn

收稿日期: 2011-12-09; 接受日期: 2012-01-04; 网络版发表日期: 2012-03-20

doi: 10.1360/032011-829



摘要 富氧条件下的氮氧化物(NO_x)选择性催化还原(SCR)是目前环境催化领域的研究热点,其核心问题是研发环境友好、高效稳定的 SCR 催化剂.目前,以 NH_3 为还原剂的 NH_3 -SCR 已经大规模应用于固定源烟气脱硝和柴油车尾气净化,以碳氢化合物(HC)为还原剂的 HC-SCR 也有望实际应用.针对 NH_3 -SCR,本文以作者研究的铁钛复合氧化物催化剂、铈基氧化物催化剂以及国际上新兴的小孔分子筛催化剂为例,从催化剂结构、SCR 反应机理、催化剂低温活性改进以及抗中毒性能等诸多方面对该领域的研究进展做了较为全面的论述.针对 HC-SCR 催化剂,本文在综述长链 HC 及柴油选择性还原 NO_x 研究现状的基础上,结合作者在 HC-SCR 反应机理方面的研究成果,展望了实现柴油-SCR 的发展方向.

关键词

氮氧化物
选择性催化还原
环境友好
柴油车尾气净化
固定源烟气脱硝

1 引言

氮氧化物(NO_x)是大气中的主要污染物之一,能导致光化学烟雾、酸雨、臭氧层破坏等重大环境问题,同时具有生物呼吸毒性. NO_x 的来源可以分为自然源和人为源,在人为源 NO_x 排放中,以燃煤电厂烟气为代表的固定源 NO_x 和以柴油车尾气为代表的移动源 NO_x 分别占据了大约 60% 和 40% 的 NO_x 排放份额.如何有效去除 NO_x 成为当今环境保护的重要课题.

以 NH_3 为还原剂选择性催化还原 NO_x ,即 NH_3 -SCR 技术,自 20 世纪 70 年代开始已经广泛应用于固定源烟气脱硝.在柴油车尾气净化领域, NH_3 -SCR 技术也已经进入了实用化阶段,并且是目前最有希望进行大规模实际应用的 NO_x 去除技术^[1, 2].由于在机动车上配备 NH_3 储罐存在一定的危险性,因而在柴油车上通常采用储存安全性更高的尿素溶液作为还

原剂.除此之外,外加碳氢化合物(HC)还原剂的 HC-SCR 技术也受到广泛关注.

SCR 催化剂体系是 SCR 技术的核心.目前,工业化应用的 NH_3 -SCR 催化剂主要是 WO_3 或者 MoO_3 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂^[3, 4].该催化剂已广泛应用于固定源燃煤烟气的脱硝,而且也已经被引入柴油车尾气的 NO_x 控制领域^[1, 5].但是,该催化剂体系用于柴油车尾气催化净化尚有很多问题.例如,该催化剂中含有有毒物质 V_2O_5 ,若使用过程中发生 V_2O_5 脱落,进入到环境中具有生物毒性;该催化剂体系还具有操作温度窗口较窄、高温时生成大量温室气体 N_2O 、高温热稳定性差等缺点^[5, 6].因此,很多研究人员致力于开发新型具有高 NH_3 -SCR 活性、宽操作温度窗口、适应高空速环境、水热稳定、环境友好的催化剂体系,以期应用于柴油车尾气 NO_x 催化净化.目前研究较多的主要包括 Fe 基、Ce 基、Mn 基和 Cu

基等金属氧化物催化剂以及 Fe 基和 Cu 基分子筛催化剂^[7-9]. 针对近年来国内外在非钒基 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂领域的研究进展, 我们在前期发表的综述文章中已经有过较为全面的介绍^[9]. 在众多针对柴油车尾气 NO_x 控制的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂中, 我们开发的铁钛复合氧化物催化剂和铈基氧化物催化剂具有优异的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化性能, 有望得到实际应用. 另外, 近期国际上开发的 Cu 基小孔分子筛催化剂由于具有优异的水热稳定性和 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性而受到了广泛关注. 本文将对这 3 个催化剂体系做较为全面的论述.

20 世纪 90 年代初, Iwamoto^[10]和 Held^[11]等人首次报道了富氧条件下在 Cu 交换的分子筛催化剂上一些 HC 化合物能够选择性地还原 NO_x 生成 N_2 , 引起了研究者的广泛关注. 自此, 在世界范围内展开了对 HC-SCR 技术的广泛研究, 研究方向主要集中在还原剂的选择、SCR 催化剂的选择、SCR 反应气氛的调变及 HC-SCR 反应机理研究等方面^[12, 13]. 在 HC-SCR 还原剂的选择上, 从 CH_4 到十六烷甚至柴油都有研究者作为还原剂用于 NO_x 的选择性催化还原过程, 但为了实验室研究的方便通常以 C_2 、 C_3 和 C_4 化合物作为还原剂居多, 同时还有部分研究者以乙醇、乙醚等含氧有机物作为还原剂, 也获得了很好的 NO_x 去除效果^[12, 14]. 根据活性组分或载体种类的不同, HC-SCR 催化剂主要分为 3 大类: 负载型贵金属催化剂、金属氧化物催化剂以及分子筛催化剂. 其中, 负载型贵金属催化剂^[15-21]具有较好的低温 SCR 活性, 但 N_2 选择性较差, 且具有较窄的操作温度窗口; 金属氧化物催化剂^[22-35]虽然具有较高的 N_2 选择性和水热稳定性, 但低温段的 SCR 活性又相对较差; 金属离子交换的分子筛催化剂^[13, 36-38]虽然 SCR 活性相对较高, 但水热稳定性较差, 同时存在有 H_2O 和 SO_2 存在的复杂反应气氛下会发生较严重的中毒^[39].

实际上, 还原剂种类的选择往往需要与 SCR 催化剂体系的选择相结合, 才能实现较高的 NO_x 催化净化效率. 在众多可以应用于 HC-SCR 反应的催化剂和还原剂中, 我们开发的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 催化剂-还原剂组合体系能够在较宽的温度范围内获得较高的 NO_x 去除率, 并具有较高的 N_2 生成选择性, 加上良好的水热稳定性以及抗 H_2O 抗 SO_2 中毒性能, 成为最有希望实际应用于柴油车尾气脱硝净化的催化剂体系之一^[14, 40, 41].

HC-SCR 技术应用于柴油发动机尾气 NO_x 净化

的最大优势在于能以车载油品为还原剂的最终来源, 即通过柴油的二次喷入, 以柴油或其部分催化重整、氧化裂解后的小分子 HC 为还原剂消除尾气中的 NO_x , 由此可以减少基础设施的投资, 大大简化车载尾气净化系统, 因此是 HC-SCR 技术净化柴油机尾气的终极目标. 为实现这一目标, 其出路在于结合柴油车尾气的排放特性、柴油分子的结构特征, 深入研究 HC-SCR 的反应机制, 明确高效还原剂的结构特征, 以此来设计 HC-SCR 催化体系, 解决 HC-SCR 低温活性偏低、催化体系的寿命与耐硫性等核心问题. 本文针对现有长链 HC 及柴油选择性还原 NO_x 实用化过程中面临的以上核心问题, 结合 HC-SCR 反应机理方面的研究成果, 对实现基于柴油催化重整的 HC-SCR 的发展方向进行展望.

2 非钒基 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂

针对环境友好的非钒基 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂, 本小节主要就我们成功研发的铁钛复合氧化物催化剂以及铈基氧化物催化剂做详细论述. 近年来, 国际上还非常关注对小孔分子筛 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂的研究和实际应用, 本小节一并做了综述.

2.1 铁钛复合氧化物 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂

通常, Fe 基 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂主要包括 Fe^{3+} 交换的分子筛催化剂, 如 $\text{Fe}/\text{ZSM-5}$ ^[42]、 Fe/HBEA ^[43]、 $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$ -柱撑黏土^[44]等; 以及 Fe_2O_3 负载型催化剂, 如 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ^[45]、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ^[46]等. 作为常用的 SCR 催化剂载体, TiO_2 在典型的 SCR 反应温度区间基本不与 SO_2 或 SO_3 发生反应^[47], 表面生成的硫酸钛也具有较低的分解温度, 因而具有较强的抗 SO_2 中毒性能. 基于将 Fe 基 SCR 催化剂的优良活性、 N_2 生成选择性与 TiO_2 载体的优良抗 SO_2 中毒性能有机组合起来的想法, 我们尝试使用简单易行的方法制备出了新型铁钛复合氧化物(FeTiO_x)催化剂, 使 Fe、Ti 物种在原子尺度上充分结合并高度分散, 使其具有与 Fe_2O_3 负载型催化剂不同的活性相结构, 并具有更高的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性、 N_2 生成选择性以及抗 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ 中毒性能, 有望应用于柴油车尾气 NO_x 催化净化过程.

2.1.1 FeTiO_x 催化剂上 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应性能研究和催化剂结构解析

FeTiO_x 复合氧化物催化剂采用简单易行的共沉

淀法制备^[48]. 在制备过程中以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为 Fe 源, 以 TiCl_4 或 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 作为 Ti 源, Fe 与 Ti 的摩尔比控制在 1:1. 如图 1 所示, 与使用 TiCl_4 作为 Ti 前驱体和采用浸渍法制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 负载型催化剂相比, 以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 作为 Ti 前驱体采用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 共沉淀法制备的 FeTiO_x 催化剂在较宽的中温范围内具有优异的 NH_3 -SCR 活性、 N_2 生成选择性以及抗 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ 中毒性能. 在 200~350 °C 的温度范围内, FeTiO_x 催化剂上可以实现 90% 以上的 NO_x 去除率, 而这比其他已知的 Fe 基 SCR 催化剂操作温度窗口要低 50~150 °C.

FeTiO_x 催化剂中的主要活性相以铁钛复合氧化物微晶的形式存在, 在催化剂制备过程中 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 前驱体中残存的硫酸根起到了抑制催化剂发生相变的作用, 从而使得该催化剂具有较大的比表面积、孔容以及更多的表面缺陷位, 为 SCR 反应的顺利进行提供了更多的反应位点.

通过采用 XAFS 技术对 FeTiO_x 催化剂结构进行深入解析, 发现铁钛复合氧化物微晶中 Fe^{3+} 物种与 Ti^{4+} 物种以紧密结合的边氧共享方式相连, 可以表示为 $\text{Fe}^{3+}-(\text{O})_2-\text{Ti}^{4+}$. 通过 XANES、 H_2 -TPR 以及 XPS 手段深入研究进一步发现, 在该结构中, 由于 Fe^{3+} 与 Ti^{4+} 之间电子诱导效应的存在, Fe^{3+} 离子周围的电子云密度可以被周围的 Ti^{4+} 离子有效减弱, 使得 FeTiO_x 催化剂中 Fe^{3+} 物种的被还原能力增强, Fe^{3+} 处于比纯 Fe_2O_3 中的 Fe^{3+} 更高的结合能状态, 即在 $\text{Fe}^{3+}-(\text{O})_2-\text{Ti}^{4+}$ 结构中 Fe^{3+} 物种的氧化能力大大增强, 从而提高了 Fe^{3+} 的 NO 吸附和氧化性能, 进而提高了该催化剂

的低温 NH_3 -SCR 活性.

制备过程中的焙烧温度对 FeTiO_x 催化剂的表观 SCR 活性具有很明显的影响^[50]. 经过 600 °C 或 700 °C 高温焙烧后, 由于催化剂比表面积的下降, 反应物吸附性能也有所下降, 因而表观 SCR 活性有所下降. 在高温焙烧过程中, 铁钛复合氧化物微晶逐渐转变成结晶度较高的铁板钛矿 Fe_2TiO_5 , 但经过比表面积归一化后, 经过高温焙烧的催化剂反而具有更高的本征活性. 由于经过高温焙烧的催化剂具有更好的热稳定性, 在实际应用过程中可以考虑将其负载到具有较大比表面积的多孔材料上, 促进活性相的分散, 提高催化剂表观 SCR 活性.

2.1.2 FeTiO_x 催化剂上 NH_3 -SCR 反应机理和构效关系研究

即使是已经工业应用多年的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ (MoO_3)/ TiO_2 传统催化剂体系, 有关 NH_3 -SCR 催化反应机理方面的争论也仍然存在, 例如在 SCR 反应中真正的催化活性位点是什么^[8], 吸附在 Brønsted 酸性位的离子态 NH_4^+ 以及吸附在 Lewis 酸性位上的配位态 NH_3 到底哪种才是真正的活性 NH_3 吸附物种等^[51]. 类似地, 在 Fe 基 SCR 催化剂上研究者们也提出过很多不同类型的 NH_3 -SCR 反应机理, 包括 Langmuir-Hinshelwood 机理(简称 L-H 机理)和 Eley-Rideal 机理(简称 E-R 机理). 在 Long 和 Yang 制备的 $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$ -柱撑黏土催化剂上, 他们提出离子态 NH_4^+ 以及配位态 NH_3 均可以与 NO_2 吸附物种反应生成活性中间体, 并进一步与气相或弱吸附的 NO 反应生成 N_2 和 H_2O , 遵循 L-H 机理^[51]. 同样是在由 Long 和 Yang 制备的 $\text{Fe}/\text{ZSM-5}$ 分子筛催化剂上, 他们提出只有离子态 NH_4^+ 才对 NH_3 -SCR 反应有贡献, 遵循类似的 L-H 机理^[52]. Schwidder 等人^[53] 也指出增加 Fe/MFI 分子筛催化剂上的 Brønsted 酸性位可以明显促进其 NH_3 -SCR 活性. 但是, Apostolescu 等人^[45] 指出, 在他们制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂上, 只有 Lewis 酸性位才对 NH_3 吸附物种的活化以及 NO 的进一步还原有贡献. 因此, 不同研究者在不同的 Fe 基催化剂上提出的 NH_3 -SCR 反应机理相差较大. 对于我们开发的新型 FeTiO_x 催化剂, 详细研究其上的 NH_3 -SCR 反应机理, 探讨 FeTiO_x 催化剂在 NH_3 -SCR 反应中的构效关系, 对该催化剂进一步的低温活性改进以及抗 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ 性能的提高非常重要, 有利于下一步的实际工业应用.

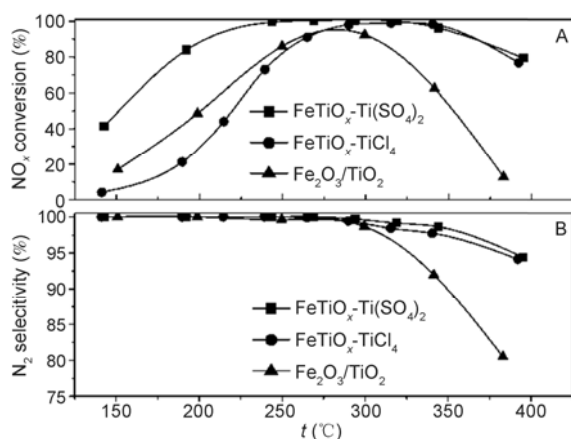


图 1 不同催化剂上 NH_3 -SCR 反应的 NO_x 转化率和 N_2 生成选择性. 反应条件: $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 500 \text{ ppm}$, $[\text{O}_2] = 5 \text{ vol\%}$, N_2 为平衡气, $\text{GHSV} = 50000 \text{ h}^{-1}$ [49]

我们采用反应物程序升温脱附(TPD)、程序升温表面反应(TPSR)以及暂态响应(TR)的方法详细研究了 FeTiO_x 催化剂上 NH_3 -SCR 反应过程中气相反应物和产物的变化情况, 并采用原位漫反射傅立叶变换红外光谱(*in situ* DRIFTS)追踪了 NH_3 -SCR 反应过程中 FeTiO_x 催化剂表面上吸附物种的变化情况. 综合质谱实验结果与红外光谱结果, 我们认为, 在 FeTiO_x 催化剂表面上存在着 Brønsted 酸性位和 Lewis 酸性位两种酸性位点, 在 SCR 反应过程中, NH_3 主要以离子态的 NH_4^+ 和配位态的 NH_3 吸附在 Ti 位点上, 而 NO_x 则主要以单齿硝酸盐的形式吸附在 Fe 位点上.

在低于 200 °C 的低温段, FeTiO_x 催化剂表面上的主要活性物种为离子态的 NH_4^+ 和单齿硝酸盐, SCR 反应遵循着 L-H 机理(如图 2(a)所示)^[54]. 在该机理中, 形成表面活性单齿硝酸盐之后的反应可以写成: $2\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2(\text{ads}) + \text{NO} \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$, 这与其他研究者提出的“快速 SCR”反应机理相一致^[55, 56]. 在此过程中 NO 在 Fe^{3+} 位点上吸附并氧化生成单齿硝酸盐的过程为低温段 SCR 反应的速率控制步骤, O_2 在低温段 SCR 反应中主要起到氧化 NO 的作用.

在高于 200 °C 的高温段, FeTiO_x 催化剂表面上的主要活性物种为 NH_2 , 该物种是由吸附在 Ti^{4+} 位点上的 NH_3 被临近的 Fe^{3+} 位点催化脱氢所形成的. NH_2 物种可以与气相 NO 或弱吸附的 NO 反应生成 NH_2NO 中间体, 并进一步分解生成 N_2 和 H_2O , SCR 反应遵循着 E-R 机理(如图 2(b)所示)^[54]. 在此过程中 NH_2NO 中间体的生成为高温段 SCR 反应的速率控制步骤, O_2 在高温段 SCR 反应中主要起到氧化 Fe^{2+} (在 NH_3 脱氢阶段所形成)的作用, 完成 $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原循环过程. 类似的 E-R 反应机理在 V_2O_5 - WO_3 /

TiO_2 ^[57]、 MnO_x - CeO_2 复合氧化物^[58]以及 Fe_2O_3 / WO_3 / ZrO_2 ^[45]等 NH_3 -SCR 催化剂上也有报道.

我们在后续研究中又进一步制备了具有不同 Fe:Ti 摩尔比的系列催化剂 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$, 详细考察了催化剂的结构、氧化还原性质以及反应物吸附性能对 NH_3 -SCR 活性的影响. 与纯的 Fe_2O_3 和 TiO_2 相比, $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 系列催化剂中 Fe 物种和 Ti 物种共存使其具有更大的比表面积和孔容、更小的颗粒尺寸、更强的 NO 氧化能力以及更丰富的表面酸性. 由于 NH_3 物种可以在 SCR 反应中强烈地吸附到 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 催化剂表面而在 SCR 反应中大大过量, 因而 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 催化剂上低温段的表观 SCR 活性只与 NO_x 的吸附量直接相关, 尤其是与单齿硝酸盐的吸附量呈线性相关关系(如图 3 所示). 因此, 随着 Fe:Ti 摩尔比的增加, 表面硝酸盐吸附位点增多, $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 系列催化剂在低温段的表观 SCR 活性有所上升, 而高温段的表观 SCR 活性则因为 Fe 含量增加、 NH_3 的非选择性氧化加剧而有所下降; 在 200 °C 以下, Fe:Ti 摩尔比为 1:1 的 $\text{Fe}_4\text{Ti}_4\text{O}_x$ 催化剂具有最高的 NO_x 转化 TOF 值. 这些研究建立了 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 催化剂在 NH_3 -SCR 反应中的构效关系, 为继续对该催化剂进行活性改进或工业应用提供理论指导^[59].

2.1.3 硫化对 FeTiO_x 催化剂上 NH_3 -SCR 反应性能及反应机理的影响

众所周知, 由燃油产生的机动车尾气会因为燃料中含有部分硫元素而在排放的废气中含有 ppm 级的 SO_2 . 即使在不远的将来, “超低(ultra low)”硫含量的柴油(<15 ppm)可以被广泛应用, 那么在柴油机贫燃条件下所排放出的尾气中仍然含有一定浓度的 SO_2 ^[60]. 在长时间的 NH_3 -SCR 反应条件下, 即使是低

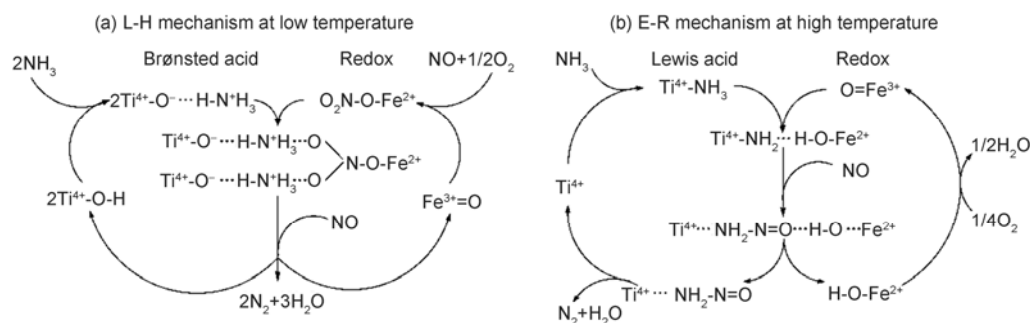


图 2 FeTiO_x 催化剂上的 NH_3 -SCR 反应机理. (a) 低温段的 L-H 机理以及 (b) 高温段的 E-R 机理^[54]

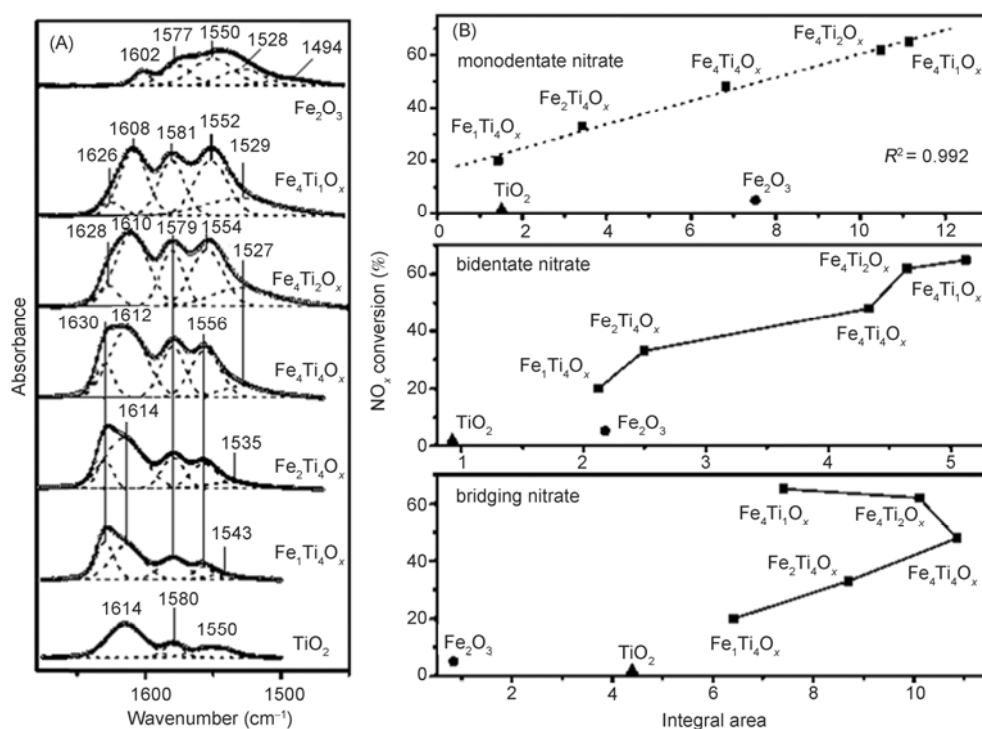


图 3 (a) Fe_aTi_bO_x 系列催化剂上硝酸盐红外吸收峰的高斯分峰结果, 包括单齿硝酸盐(1494~1556 cm⁻¹)、双齿硝酸盐(1577~1581 cm⁻¹)和桥式硝酸盐(1602~1630 cm⁻¹); (b) 150 °C 时 NH₃-SCR 反应中的 NO_x 转化率与不同类型硝酸盐之间关系^[59]

浓度的 SO₂ 也会对 SCR 催化剂产生钝化作用, 例如造成催化剂金属位点的硫酸化、硫酸盐累积堵塞催化剂孔道以及阻碍催化剂活性组分的氧化还原循环过程等^[61~63]。大量研究表明, 迄今为止, 没有任何一种非钒基 NH₃-SCR 催化剂体系可以在低于 200 °C 时同时具有高的 SCR 活性和长时间抗 SO₂ 中毒性能。此外, 在经过硫化的 SCR 催化剂上, NH₃-SCR 反应机理也有可能发生较大变化。因此, 研究硫化对 FeTiO_x 催化剂结构和活性的影响并详细考察硫化后 FeTiO_x 催化剂上的 NH₃-SCR 反应机理对于确定催化剂的中毒机理和进一步改进其抗 SO₂ 中毒性能极为重要。

同新鲜的 FeTiO_x 催化剂相比, 硫化后的 FeTiO_x 催化剂在 SCR 反应中的操作温度窗口向高温段移动了大约 50 °C。在含有 SO₂ 的 SCR 气氛中长时间反应后, FeTiO_x 催化剂的比表面积和孔容都在一定程度上有所下降, 但这并不是引起其低温段 SCR 活性下降的主要原因。通过 XRD、XAFS 以及 XPS 结果可知, 在硫化后的 FeTiO_x 催化剂上, 硫酸盐物种主要以整合双齿的构型吸附在 Fe 位点上, 由于 S=O 双键具有较强的电子吸引效应, 从而引起了 Fe 2p 和 Ti 2p 结

合能的升高以及催化剂表面 Brønsted 酸性和 Lewis 酸强度的同时增强, 进而导致催化剂在高温段具有更强的 NH₃ 吸附能力^[64]。

由原位红外光谱结果可知, Fe 位点上硫酸盐的形成强烈抑制了低温段 FeTiO_x 催化剂上活性硝酸盐物种的形成, 使得 NH₃ 吸附物种与 NO_x 吸附物种之间无法通过 L-H 路径发生 SCR 反应, 从而引起低温段 SCR 活性的下降。在高温段, 硫化后的 FeTiO_x 催化剂 NH₃ 吸附性能大大提高, NH₃ 吸附物种可以与气相 NO 或弱吸附的 NO 通过 E-R 路径发生 SCR 反应, 从而使得高温段 SCR 活性有所提高^[64]。

在后续研究中有必要继续对 FeTiO_x 催化剂的低温抗 SO₂ 中毒性能进行改进, 例如通过有机物接枝的方法增加 FeTiO_x 催化剂表面的疏水性能, 以及通过调变 FeTiO_x 催化剂的表面酸性以抑制 SO₂ 的氧化和硫酸盐的沉积。

2.1.4 锰取代对 FeTiO_x 催化剂上 NH₃-SCR 反应性能及反应机理的影响

FeTiO_x 催化剂主要在中温段(200~400 °C)具有

较好的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性, 针对柴油车冷启动时排气温度较低的工作条件, 其低温 SCR 活性仍显不足. 大量研究结果表明, 锰氧化物(MnO_x)在较低的温度段具有极为优异的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性, 包括纯 MnO_x ^[65, 66]、负载在 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ /活性炭载体上的 MnO_x ^[67-70] 以及 Mn-Ce 、 Mn-Cu 等复合氧化物催化剂^[58, 71, 72]. 前人研究结果表明, 向 Fe 基催化剂中添加 Mn 组分可以有效提高低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性^[73, 74], 这可能是因为在 Fe 物种和 Mn 物种之间存在着一定的协同作用.

我们尝试以 Mn 取代部分活性组分 Fe 的方法, 对 FeTiO_x 催化剂的低温活性进行了改进^[75]. Fe:Mn 摩尔比为 1:1 的 $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_x$ 催化剂具有最优的低温 SCR 活性(如图 4 所示), 在 175 °C GHSV 为 50000 h^{-1} 的条件下可实现 100% 的 NO_x 转化率. 但是, 随着 Mn 取代量的增加, N_2 生成选择性有所下降, 因而在兼顾 SCR 活性和 N_2 生成选择性的前提下, 在实际应用中要合理选择 Mn 取代量, 例如可以选择 $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{TiO}_x$ 催化剂进行涂覆成型.

XRD 和 XAFS 结果表明, Mn 取代后的 FeTiO_x 催化剂其活性组分仍以微晶状态存在, 在 $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_x$ 催化剂中 Fe、Mn、Ti 物种之间的相互作用使得该催化剂具有最大的比表面积和孔容, 具有最大的结构扭曲度和合适的结构无序度, 有利于为 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应提供更多的缺陷位和活性中心. Mn 的引入导致催化剂表面具有更加丰富的活性氧 O_a , 且 Fe:Mn 摩尔比为 1:1 时催化剂中晶格氧的流动性最

强, 与其最优的低温活性一致. Mn 取代对 NH_3 的吸附性能影响不大, 却有效促进了低温时催化剂表面上硝酸盐物种的形成, 尤其是活性单齿硝酸盐的形成. $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_x$ 催化剂具有合适的 Brønsted 酸性和 Lewis 酸性以及单齿硝酸盐吸附性能, 这与其他因素共同导致了该催化剂具有最优的低温 SCR 活性.

以 $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{TiO}_x$ 催化剂为例, 在 Mn 取代后的 FeTiO_x 催化剂上, 离子态 NH_4^+ 和配位态 NH_3 均可作为还原剂参与到 SCR 反应中, 桥式硝酸盐和单齿硝酸盐均在 SCR 反应中具有反应活性. 在真实的 SCR 反应条件下, 催化剂表面上可观察到稳定存在的 NH_4NO_3 物种, 是低温 SCR 反应的重要中间体, NH_4NO_3 物种被 NO 还原生成 NH_4NO_2 是整个 SCR 反应的速率控制步骤. 在高于 200 °C 时, NH_4NO_3 物种直接分解生成 N_2O 可能是除了 NH_3 非选择性氧化之外导致高温段 N_2 生成选择性下降的另一个重要原因^[76].

H_2O 对 $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{TiO}_x$ 催化剂上 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性的影响是温和且可逆的, 因为 H_2O 对 NH_3 和 NO_x 在催化剂表面吸附的影响是轻微且可逆的. 而 SO_2 的影响则与之不同, 虽然 NH_3 的吸附在有 SO_2 存在时大大增强, 但硝酸盐物种的形成却被大大抑制, 表面硫酸盐的累积切断了低温段的 L-H 反应路径, 进而导致了 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性的大幅且不可逆下降^[76]. 在后续研究中, 该催化剂的低温抗 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ 中毒性能仍需进一步改进.

2.2 铈基氧化物 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂

Ce 的氧化物通常被用作催化剂的助剂或载体. 在 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂中, Ce 的添加可以有效促进 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂^[77]、分子筛催化剂^[42, 78]以及 Mn 基低温 SCR 催化剂^[79]的活性、稳定性和抗中毒能力. 以 Ce-Zr 固溶体为载体负载 WO_3 制备的 $\text{WO}_3/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂具有非常优异的高温稳定性和 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性^[80].

我们首次报道了以 Ce 作为主要活性组分采用浸渍法制备的 Ce/TiO_2 催化剂^[81], 并研究了该催化剂的硫中毒机理^[63]. 随后又采用均匀沉淀法对 Ce-Ti 催化剂体系进行了改进, 大幅提高了其低温 SCR 活性, 从而拓宽了操作温度窗口^[82, 83]. 通过掺杂过渡金属 W 制备出了 CeWTiO_x 以及 CeWO_x 催化剂^[84, 85], 可在很宽的操作温度窗口内实现 100% 的 NO_x 转化率和

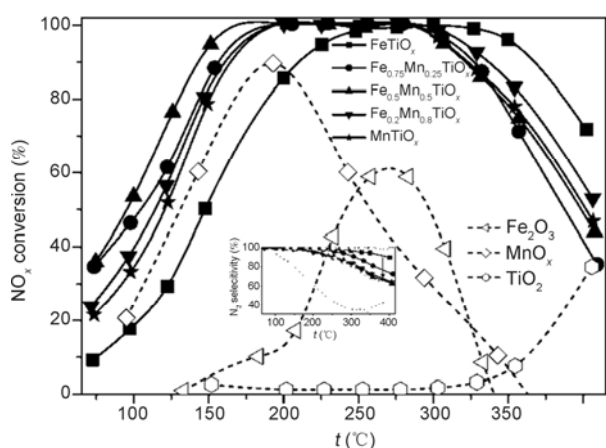


图 4 $\text{Fe}_a\text{Mn}_{1-a}\text{TiO}_x$ 催化剂以及 Fe_2O_3 , MnO_x , TiO_2 上 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应的 NO_x 转换率和 N_2 生成选择性(插入图). 反应条件: $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 500 \text{ ppm}$, $[\text{O}_2] = 5 \text{ vol\%}$, N_2 为平衡气, $\text{GHSV} = 50000 \text{ h}^{-1}$ ^[75]

N_2 生成选择性, 同时具有优异的耐高空速性能、高温热稳定性和抗中毒能力, 有望应用于柴油车尾气的 NO_x 催化净化过程。

2.2.1 铈钛氧化物催化剂

如图 5 所示, 我们采用浸渍法制备了 Ce 负载量为 20% 的 Ce/TiO_2 催化剂并测试了其在不同空速条件下的 NO 转化率。可以看出, 当空速为 25000 h^{-1} 时, 在 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 的温度范围内, NO 的转化率都保持在 90% 以上。随着空速的增加, 低温 NO 转化率明显降低, 造成操作温度窗口变窄, 说明该催化剂的耐高空速能力还有待进一步提高^[81]。

随后, 我们考察了 SO_2 对 20% Ce/TiO_2 催化剂的影响, 发现 SO_2 的添加可以使催化活性缓慢下降。 SO_2 浓度越高, 反应温度越低, 活性降低越明显。另外, 采用 BET、XRD、IC、XPS 等手段对硫中毒后的 20% Ce/TiO_2 催化剂进行了一系列表征, 分析了 SO_2 与催化剂作用后硫的累积状态及催化剂物相结构的变化, 并提出了该催化剂的硫中毒机理。 SO_2 与 Ce/TiO_2 催化剂作用, 会生成高热稳定性的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, 从而阻碍 Ce (IV) 与 Ce (III) 之间的氧化还原循环, 影响反应物分子的活化。 SO_2 与 NH_3 反应生成 NH_4HSO_4 会覆盖在催化剂表面堵塞反应活性位, 同时 SO_4^{2-} 的累积也会抑制 NO_3^- 的生成与吸附, 最终导致催化剂低温活性的下降^[63]。

通过制备方法的改进, 后续我们又采用均匀沉淀法制备了 $\text{Ce}_{0.2}\text{TiO}_x$ 复合氧化物催化剂, 其低温活

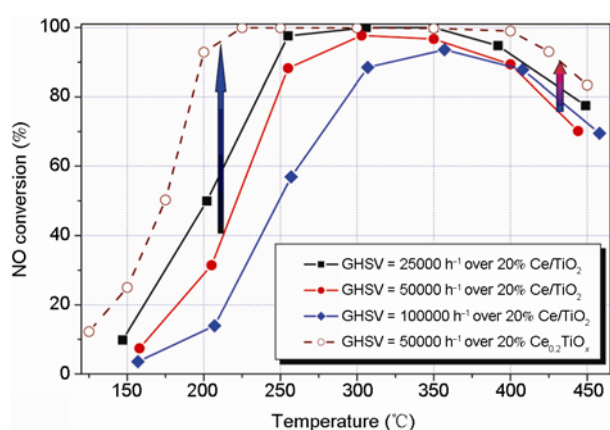


图 5 20% Ce/TiO_2 以及 $\text{Ce}_{0.2}\text{TiO}_x$ 催化剂在不同空速条件下的 NO 转化率。反应条件: $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 500 \text{ ppm}$, 5 vol% O_2 , N_2 为平衡气, $\text{GHSV} = 25000\sim 50000 \text{ h}^{-1}$ [63, 81, 82]

性明显好于 20% Ce/TiO_2 催化剂, 尤其在反应温度为 200°C 时 NO_x 转化率提高了 50% 以上。通过对比 $\text{Ce}_{0.2}\text{TiO}_x$ 与 20% Ce/TiO_2 催化剂的 NO 单独氧化能力发现, $\text{Ce}_{0.2}\text{TiO}_x$ 的 NO 单独氧化活性明显高于 20% Ce/TiO_2 , 说明该催化剂低温活性的提高可能是由于低温时对 NO 具有更强的氧化性能进而促进了“快速 SCR”反应的发生^[82]。另外, $\text{Ce}_{0.2}\text{TiO}_x$ 的耐高空速能力和高温热稳定性也明显提高。即使在 250000 和 500000 h^{-1} 的高反应空速条件下, $\text{Ce}_{0.2}\text{TiO}_x$ 催化剂仍然可以表现出优异的 NH_3 -SCR 活性。经过 800°C 的高温焙烧以后, $\text{Ce}_{0.2}\text{TiO}_x$ 的低温活性仍然优于 Fe-ZSM-5 催化剂^[83]。

2.2.2 铈钨钛氧化物催化剂

在 $\text{Ce}_{0.2}\text{TiO}_x$ 催化剂的基础上, 我们分别采用过渡金属 W、Mo、Fe、Co 和 Cu 进行了掺杂, 发现只有 W 的掺杂可以同时提高 $\text{Ce}_{0.2}\text{TiO}_x$ 催化剂的低温和高温活性以及 N_2 选择性(图 6)。进一步优化 W 的掺杂量后发现, 当 W/Ti 摩尔比为 0.2 时所制得的 $\text{Ce}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{TiO}_x$ 催化剂具有最佳的催化活性^[84]。基于 $\text{Ce}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{TiO}_x$ 催化剂优异的催化活性, 进一步考察了空速对其 NH_3 -SCR 活性的影响(图 6)。结果表明, 空速的增加只对催化剂的低温活性造成了比较明显的影响。即使在 500000 h^{-1} 的高空速反应条件下, $\text{Ce}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{TiO}_x$ 仍然可以在 $275\sim 450^\circ\text{C}$ 的范围内实现 90% 以上的 NO_x 转化率, 说明该催化剂具有非常优异

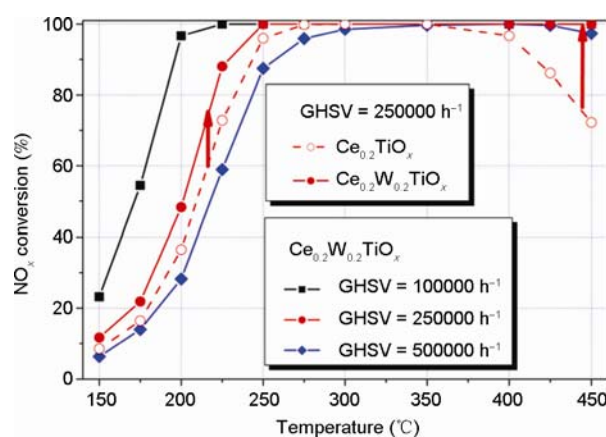


图 6 W 的添加对 Ce-Ti 催化剂 NH_3 -SCR 活性的改进及不同空速条件下 $\text{Ce}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{TiO}_x$ 催化剂上的 NO_x 转化率。反应条件: $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 500 \text{ ppm}$, 5 vol% O_2 , N_2 为平衡气^[83, 84]

的抗高空速能力.

通过对比 $\text{Ce}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{TiO}_x$ 和 $\text{Ce}_{0.2}\text{TiO}_x$ 催化剂的 NO 和 NH_3 单独氧化能力, 并结合 BET 比表面积、XRD、Raman 光谱、XPS、原位红外光谱等手段分析了 W 物种在促进 $\text{Ce}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{TiO}_x$ 催化剂 NH_3 -SCR 活性中的作用. 结果表明, W 物种的引入可以提高 $\text{Ce}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{TiO}_x$ 催化剂的氧化还原能力, 进而增强了催化剂低温时 NO 氧化生成 NO_2 的能力, 通过“快速 SCR”作用促进催化剂的低温活性. 另外, W 物种的引入可以同时增加催化剂表面的 Brønsted 酸性位和 Lewis 酸性位, 进而抑制 NH_3 的非选择性氧化, 提高催化剂的高温活性和 N_2 生成选择性^[84].

2.2.3 铈钨氧化物催化剂

TiO_2 在高温时会发生相变, 由锐钛矿转变为金红石相, 从而造成催化剂 NH_3 -SCR 活性的降低. 通过对 $\text{Ce}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{TiO}_x$ 中 W 的作用的分析, 进一步联想到以 W 代替催化剂中的全部 Ti, 以期进一步提高该催化剂的活性以及抗高温烧结能力. 实验结果表明, CeWO_x 催化剂(Ce/W 摩尔比为 1:1)具有比 $\text{Ce}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{TiO}_x$ 催化剂更为优异的 NH_3 -SCR 活性(如图 7 所示). CeWO_x 催化剂具有非常优异的耐高空速能力, 即使在 500000 h^{-1} 的高空速条件下, 仍可以在 $250\sim 425^\circ\text{C}$ 的范围内实现 100% 的 NO_x 转化率^[85]. 由于柴油车通常只具有狭小的空间可供安装 SCR 系统, 减少催化剂的使用体积是目前柴油车 NH_3 -SCR 技术的一个重

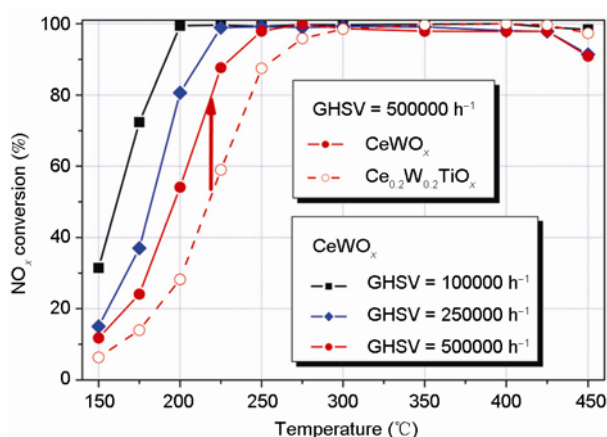


图 7 不同空速条件下 CeWO_x 催化剂的 NO_x 转化率及与 $\text{Ce}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{TiO}_x$ 催化剂的活性对比. 反应条件: $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 500 \text{ ppm}$, $5 \text{ vol}\% \text{ O}_2$, N_2 为平衡气^[84, 85]

要挑战^[1], 而该 CeWO_x 催化剂非常适合应用于柴油车尾气净化的高空速工作环境.

实验表明, 向反应气氛中加入 H_2O 、 CO_2 和 C_3H_6 对 CeWO_x 催化剂上的 NO_x 去除率影响不大, 表明该催化剂可以适应复杂反应气氛. 与 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 和 Fe-ZSM-5 催化剂相比, CeWO_x 催化剂具有非常宽的操作温度窗口, 整个温度范围内的 NO_x 转化率和 N_2 生成选择性均明显优于 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂. 另外, CeWO_x 催化剂的低温活性远优于 Fe-ZSM-5 催化剂, 即使经过 800°C 的高温焙烧, 其低温活性仍然明显优于 Fe-ZSM-5 催化剂, 说明 CeWO_x 催化剂具有非常优异的抗高温烧结能力^[85].

纯 CeO_x 和 WO_x 只具有比较小的 BET 比表面积, 而 CeWO_x 催化剂则具有更大的比表面积. XRD 和 Raman 光谱结果均表明, Ce 和 W 的共存有效降低了 CeO_2 颗粒的粒径, 且 W 物种也以高度分散或无定形态存在. 已有的研究成果表明, CeO_2 微晶是 Ce-Ti 催化剂体系的主要活性相^[81-84]. 据此可以推测, CeWO_x 催化剂的活性相也为 CeO_2 微晶, Ce 和 W 共存产生的高度分散的 CeO_2 和 WO_3 大大增加了催化剂表面的活性位点数量, 使得该催化剂具有非常优异的催化活性和耐高空速能力. XPS 结果表明, CeWO_x 催化剂中 Ce 物种和 W 物种的协同作用使其具有更高的 Ce^{3+} 比例和表面氧(O_a)比例, 表明其表面存在更多的氧空位, 具有更强的氧化能力, 这有利于氧物种或其他活性物种的吸附活化, 更易于将 NO 氧化为 NO_2 从而促进“快速 SCR”反应的进行. 原位红外光谱研究结果表明, Ce 物种和 W 物种的协同作用增加了 CeWO_x 催化剂的 Brønsted 酸性位和 Lewis 酸性位, 大大提高了对 NH_3 的吸附, 同时没有对 NO_x 的吸附产生明显的抑制作用. 因此, CeWO_x 催化剂中 Ce 物种和 W 物种的协同作用是其具有优异 NH_3 -SCR 性能的重要原因^[85].

目前, 我们已将 CeWO_x 催化剂通过涂覆成型技术制备成了蜂窝陶瓷载体负载的整体催化剂, 并尝试用于柴油发动机台架实验, 取得了初步成果. 下阶段对该催化剂体系进行进一步优化以及实用化研究后, 有望将其应用于柴油车, 满足机动车国 V 排放标准以及将来更高的排放标准.

2.3 小孔分子筛 NH_3 -SCR 催化剂

目前研究较多的用于柴油车尾气 NO_x 催化去除

的另一类 NH_3 -SCR 催化剂是过渡金属交换或负载的分子筛催化剂, 在我们前期的综述论文中已经对该类催化剂做了较为详细的介绍^[9]. 作为 SCR 催化剂载体的分子筛主要包括 MFI (ZSM-5)、FAU、BEA、USY、MOR 和 CHA (SAPO-34、SSZ-13) 等, 活性组分主要是 Fe、Cu、Mn、Ce 等. 其中, Fe 基分子筛催化剂(如 Fe-ZSM-5、Fe-HBEA、Fe-MOR 等)在中高温段具有高的 SCR 活性和 N_2 生成选择性, 但低温活性较差, 往往需要快速 SCR 反应条件的配合以提高低温 NO_x 去除效率; Cu 基分子筛催化剂(如 Cu-ZSM-5、Cu-USY 等)中低温 SCR 活性较高, 但 N_2 生成选择性较差, 且水热稳定性不好; Mn 基分子筛催化剂(如 Mn-USY)低温 SCR 性能优越, 但仍存在 N_2 生成选择性不高以及抗 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ 中毒性能较差等问题, 不适合在柴油车上应用.

近年来, 以 Chabazite (CHA) 结构分子筛为载体制备的 NH_3 -SCR 催化剂由于活性高、热稳定性好、抗 HC 中毒效果好等因素受到研究者的广泛关注. CHA 又称菱沸石, 属于菱方晶系, 具有三维八元环孔道体系, 该结构中含有六元环和 CHA 笼交替组成的笼柱, 其八元环孔口直径为 $0.38 \text{ nm} \times 0.38 \text{ nm}$, 属于小孔分子筛. 目前报道的作为 NH_3 -SCR 催化剂载体的 CHA 分子筛类型主要包括 SAPO-34 和 SSZ-13, 所搭载的活性组分主要是 Cu.

SAPO-34 在甲醇制烯烃(MTO)反应中表现出了出色的催化活性, 其 SCR 活性也逐渐受到人们关注, 但以往研究主要关注其 HC-SCR 活性. 例如, Ishihara 等人^[86]报道了一种 Cu-SAPO-34 催化剂, 以 C_3H_6 作为还原剂时在 SCR 反应中具备较好的水热稳定性和抗 SO_2 中毒能力: 在含 15% 水蒸气气氛中对催化剂进行 700°C 高温水热老化后, 催化活性和催化剂结构均没有明显变化; SO_2 对 400°C 以下的催化活性有较明显的抑制作用, 但该中毒情况是可逆的, 在 500°C 焙烧之后催化活性可以恢复. 由于具备以上特点, Cu-SAPO-34 催化剂在 NH_3 -SCR 反应中也有相当出色的表现. 例如, Fickel 等人^[87]发现使用离子交换法制备的新鲜 Cu-SAPO-34 催化剂初始 NH_3 -SCR 活性较差, 温度窗口非常窄, 但经过 550°C 焙烧之后, 其活性温度窗口明显拓宽, 而且经过高温水热老化后仍然保持了非常好的催化活性, 有望继续优化后在柴油车尾气 NO_x 净化过程中得到实际应用.

1985 年, Zones 等^[88]就 SSZ-13 的合成方法申请

了专利, 并在 1991 年加以改进^[89], 利用 N,N,N -三甲基金刚烷碘胺将八面沸石(FAU, 由二十六面体的八面沸石笼组成, 包含 18 个四元环, 4 个六元环和 42 个十二元环)转化为 SSZ-13, 后续研究者都采用该方法或对其进行改进以获得 CHA 结构, 并制备负载 Cu 的 NH_3 -SCR 催化剂. 最近, Kwak 等人^[90]对比了 Cu-SSZ-13、Cu-ZSM-5 和 Cu-beta 的 NH_3 -SCR 活性, 发现 Cu-SSZ-13 不仅具有最好的催化活性, 而且 NO_2 和 N_2O 副产物产生量也最少, 具有非常好的 N_2 生成选择性.

Fickle 和 Lobo^[91]使用变温 XRD 技术证明了 Cu-SSZ-13 具备非常好的热稳定性, 当在 NH_4 -SSZ-13 中引入 Cu 后, 其热稳定性大大提高, 并可在 800°C 条件下保持分子筛结构不发生变化; 通过 XRD 数据精修, 给出了铜离子在分子筛中的存在位置, 证明铜与 3 个氧相连处在六元环的外侧, 这可能与较高的热稳定性相关. 之后, 他们^[87]详细比较了 Cu-SSZ-13 和 Cu-SSZ-16 的 NH_3 -SCR 活性和水热稳定性, 发现由于 Cu-SSZ-16 硅铝比较小, 导致其水热稳定性比 Cu-SSZ-13 差; 铜负载量过高时, 催化剂水热稳定性也会大幅降低, 所以选择适宜的硅铝比和铜负载量对获得活性和稳定性均较好的 Cu-SSZ-13 催化剂至关重要. 据文献报道孔径为 0.4 nm 的分子筛可以阻止异丁烷在其内部的扩散^[92], CHA 结构具有 0.38 nm 的孔径, 也可以有效阻止碳氢化合物在其内部的扩散, 说明 Cu-SSZ-13 催化剂具有抗碳氢化合物中毒的潜质.

CHA 分子筛催化剂的优异 NH_3 -SCR 活性和稳定性引起了各大公司的关注, 其中 BASF 公司在该领域申请了多项专利^[93-96], 内容涉及离子交换法制备催化剂、制备方法的优化、降低制备成本和催化剂的水热稳定性等. 福特和通用汽车公司也就 Cu-CHA 分子筛催化剂开展了相关实用化研究.

尽管目前的研究成果让人振奋, 但文献中报道的 SSZ-13 合成方法多需要采用价格昂贵的模板剂 N,N,N -三甲基金刚烷碘胺, 使得大规模工业制备 Cu-SSZ-13 催化剂具有相当大的难度. 最近, Ren 等人^[97]研究出了一步合成法制备 Cu-SSZ-13, 即使用价格低廉的四乙烯五胺(TEPA)与硫酸铜的络合物作为模板剂, 在合成 CHA 结构的同时一步引入活性组分 Cu, 可以有效制备硅铝比为 8~15、铜负载量为 9%~10% 的 Cu-SSZ-13 催化剂, 初步实验结果表明该催化

剂在 200~450 °C 的宽温度区间都具有很好的 NH_3 -SCR 活性, 有希望进行实际应用. 一步合成 Cu-SSZ-13 的方法具有两大优势: (1) 大大降低了合成成本, 使 Cu-SSZ-13 的实际应用成为可能; (2) 可以获得比较高的铜负载量, 这是离子交换法所达不到的. 但目前该合成方法仍不够稳定, 容易出现杂相, 而且获得的样品硅铝比范围较窄, 还需要进一步优化制备条件. 此外, 针对采用该方法制备的 Cu-SSZ-13 催化剂, 还需要进一步考察其高温水热稳定性、抗 SO_2 和碳氢化合物中毒能力, 并研究其上的 NH_3 -SCR 反应机理, 以进一步指导后续的催化剂改性和实际工业应用.

3 HC-SCR 技术

前已提及, 富氧条件下银/氧化铝($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$)具有优异的催化 HC 选择性还原 NO_x 的活性, 是最有望实用化的催化剂之一^[98, 99], 若以含氧 HC 如乙醇为还原剂, 可在更宽的温度范围内得到更高的 NO_x 去除率^[11, 100]. 同时, 研究也表明该体系具备了优异的耐硫性能^[100, 101]. 基于此, 在随后的部分我们针对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 HC 选择性还原 NO_x 进行论述.

3.1 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 HC 选择性还原 NO_x 的基本属性

3.1.1 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性中心结构

$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 HC 选择性还原 NO_x 的性能与活性组分银的负载量密切相关, 银的负载量为 2~4 wt% 时, NO_x 的净化效率最高^[11, 14, 41]. UV-vis、TEM、XPS、EELS、XAS 等表征表明, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上银以不同的存在形态: 高分散态的 Ag^+ 、带部分电荷的 $\text{Ag}_n^{\delta+}$ 簇与金属态的 Ag_n^0 簇. 当银的负载量适中时, 银主要以 Ag^+ 和(或) $\text{Ag}_n^{\delta+}$ 簇存在, 而以上两种氧化态的银正是 HC-SCR 反应高效进行的活性中心. 当银的负载量过高时, 银主要以金属态的 Ag_n^0 簇存在, 该物种虽然有利于 HC 的低温部分氧化, 从而促进 HC-SCR 的低温活性, 但在中高温区间催化 HC 的非选择性氧化, 从而不利于 NO_x 的选择性还原^[102-105]. 为了确认 Ag 的状态与 NO_x 活性的关系, 我们在制备 Ag 催化剂的过程中引入了氯离子(Cl^-)、硫酸根(SO_4^{2-})、磷酸根(PO_4^{3-}), 合成了氧化铝负载的难溶性化合物催化剂 $\text{AgCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[106]. 在这些催化剂上, 含 Ag 难溶性化合物可以维持+1 价 Ag

的稳定存在, 且都具有相似的、优异的催化 HC 选择性还原 NO_x 的能力. 以上研究清楚地表明, 氧化态的银是 HC-SCR 反应的活性中心.

3.1.2 HC 分子结构对 HC-SCR 活性的影响

$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上选择性催化还原 NO_x 的活性与还原剂分子结构密切相关. 研究表明^[107], 醇类尤其是乙醇在 300~400 °C 范围内具有最高的 NO_x 转化率(>70%), 炔烃和烯烃次之, 烷烃的活性相对较差; 从碳链的长度来看, 长链烷烃($\text{C}_7\sim\text{C}_{12}$)的低温活性高于短链烃类, 这可能归因于前者与催化剂表面作用时吸附焓更高, 亚甲基较低的 C-H 键能有利于还原剂分子的低温活化^[108, 109]. Shimizu 等^[109]对比了 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上一系列直链烷烃($\text{C}_1\sim\text{C}_8$)选择性还原 NO_x 的活性, 同样发现长链烷烃的低温活性要远远高于短链烷烃.

我们系统地考察了 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化醇、醛、酮、醚、烯烃选择性还原 NO_x 的活性^[14, 30, 110, 111], 其代表性结果如图 8 所示. 可以看出, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上大多数的含氧 HC 如乙醇、乙醛呈现出较 HC(如丙烯)更高的 NO_x 净化效率. 但是甲醇还原 NO_x 的活性极低, 二甲醚还原 NO_x 的效率与甲醇相当^[110]. 同时我们还发现, 以叔丁醇为还原剂时 NO_x 的净化效率要远低于其同分异构体正丁醇、仲丁醇、异丁醇^[111]. 由此我们总结出 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化以醇类为代表的含氧 HC

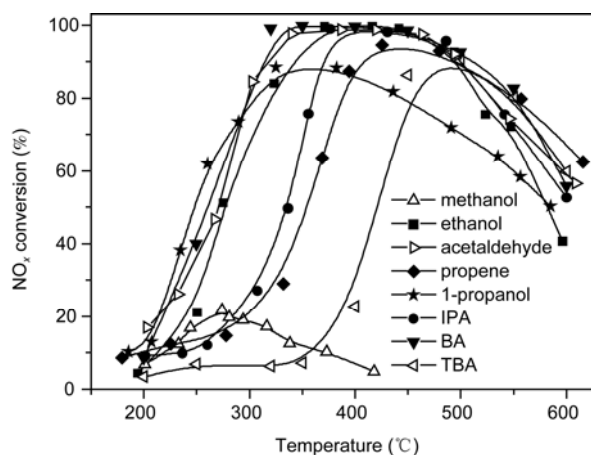


图 8 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 HC 与含氧 HC 选择性还原 NO_x 的活性. 反应条件: $[\text{NO}] = 800 \text{ ppm}$, $[\text{O}_2] = 10\%$, $[\text{H}_2\text{O}] = 10\%$, 还原剂(甲醇 3030 ppm, 或乙醇 1565 ppm, 或乙醛 1565 ppm, 或丙烯 1714 ppm, 或正丙醇 1043 ppm, 或异丙醇 1043 ppm, 或正丁醇 783 ppm, 或叔丁醇 783 ppm), N_2 为平衡气, 流量 = 2000 mL min^{-1} , GHSV = 50000 h^{-1}

选择性还原 NO_x 时, 高效还原剂需满足的两个标准: 还原剂至少含有两个直接相连的碳原子^[110]; 以醇为还原剂时至少含有一个 $\alpha\text{-H}$ ^[111].

3.2 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化长链 HC 选择性还原 NO_x

从原理上看, 直接以柴油为还原剂的 HC-SCR 技术能大幅度简化柴油车后处理系统. 近年来, 长链 HC-SCR 技术和柴油-SCR 技术引起了研究者的关注. 已有的研究表明, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上长链 HC 具有较好的低温活性, 但其在柴油车典型的排温范围内的 NO_x 净化效率仍然较低, 远不能满足现行的柴油车尾气排放标准的实际需求. 为此研究者们从催化剂的结构、高效还原剂的掺混、氢气的促进效应等方面进行了深入研究.

3.2.1 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的改性与高效还原剂的掺混

Yoon 等^[112]以 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 模拟柴油进行 HC-SCR 测试, 考察了焙烧温度(550~800 $^{\circ}\text{C}$)对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性的影响. 结果显示, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的低温活性随焙烧温度升高而增大, 但却导致了高温活性的降低. UV-vis 及原位 IR 分析表明, 高温焙烧有利于金属态 Ag_n^0 物种的形成, 该银物种的大量存在促进了低温条件下 HC 的部分氧化反应, 从而有利于 NO_x 的低温还原; 在较高的反应温度下该银物种导致了还原剂的非选择性燃烧, 从而不利于 NO_x 的选择性还原.

Petitto 等^[113]考察了 Nb 的添加及水热处理对以 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 C_8H_{18} 选择性还原 NO_x 的影响, 发现 Nb 的添加及高温水热(750 $^{\circ}\text{C}$)处理能大幅度提高 2% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的低温活性. TEM 和 XPS 表征结果证实, Nb 掺杂后催化剂表面酸强度增强, 高温水热处理后 Ag 在催化剂表面的含量显著增加且颗粒尺寸分布均匀, 以上性能的改变均可能导致催化剂活性的提高. 但需要指出的是, 在模拟尾气的评价条件下, 2% Ag -1.5% $\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 NO_x 转化为 N_2 的最高效率也不足 60%.

此外, 其他贵金属如 Rh 的添加对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ 选择性还原 NO_x 的低温活性具有一定温度的提高(10%~20%), UV-vis 光谱结果表明, 0.05% $\text{Rh}/\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上含有更多 $\text{Ag}_n^{\delta+}$ 团簇, 这是其低温活性优异的主要原因^[114]; 但由于 Rh 的添加促进了高温下 $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ 的非选择性燃烧, 从而导致还原剂不足

即其高温活性下降.

考虑到乙醇具有优异的 NO_x 净化效率, 并可以以一定比例掺混于柴油中^[115], 长链 HC 中添加适量醇类作为还原剂有望降低其净化 NO_x 的起燃温度, 提高其转化效率. Kim 等^[116]以十二烷与间二甲苯混合物(160 ppm : 153 ppm)来模拟柴油, 以乙醇/模拟柴油 = 4 的比例添加乙醇, 并考察了其在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上对 NO_x 的净化效果. 结果表明, 乙醇添加后 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 净化 NO_x 的低温活性显著增强, 但却导致了高温活性降低.

3.2.2 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化长链 HC 选择性还原 NO_x 的氢气效应

2000 年, Satokawa^[117]首先报道添加 H_2 明显提高 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化丙烷等几种低碳数 HC(常见的 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 的饱和与不饱和 HC)还原 NO_x 的低温活性. 随后的研究表明^[118~121], H_2 对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化辛烷、癸烷、甲苯等选择性还原 NO_x 均具有促进作用. 载 Ag 催化剂的“氢气效应”为柴油选择性催化还原 NO_x 反应的设计提供一个全新的方法.

Houel 等^[122, 123]对比了 H_2 存在与否对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 $\text{C}_8\sim\text{C}_{12}$ 烷烃及柴油选择性还原 NO_x 活性的影响, 如图 9 所示. 从图 9(a)中可以明显看出, 无 H_2 时 $\text{C}_8\sim\text{C}_{12}$ 净化 NO_x 的低温活性均很低; 添加 3200 ppm H_2 后(图 9(b)), $\text{C}_8\sim\text{C}_{12}$ 的低温 SCR 活性显著提高, 且活性温度窗口明显拓宽; 对由费托合成的柴油(GTL), H_2 的存在对低温活性有明显促进作用; 但 H_2 的添加对芳香烃含量较高的常规柴油(US06)低温活性没有明显提高, 其高温活性也无明显改善.

以上研究清楚表明, 通过 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的改进与高效还原剂掺混技术在一定程度上提高了长链 HC 选择性还原 NO_x 的低温活性, 但往往是以高温活性的降低为代价. 以柴油直接作为还原剂时, H_2 效应对 NO_x 还原的促进作用非常有限, 难以满足实用化的要求.

3.2.3 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化长链 HC 选择性还原 NO_x 体系的稳定性与耐硫性

使用长链 HC 为还原剂时往往会出现随着反应时间的延长 NO_x 净化效率逐渐降低的现象. 这是由于随碳链增长, SCR 反应过程中在催化剂表面的积碳也随之增加, 从而加剧了催化剂的失活. 柴油中的芳香烃组分也会导致催化剂的严重积碳^[123], 因此长链

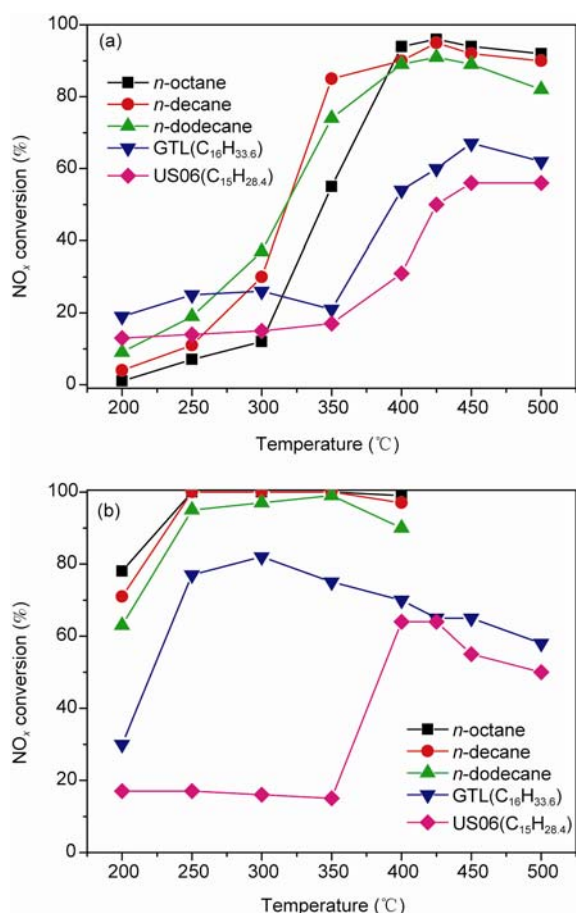


图 9 H_2 添加对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化链长 HC 选择性还原 NO_x 的影响^[122, 123]. (a) 无 H_2 , (b) 3200 ppm H_2 . 反应条件: 0.6 g 2% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{C}/\text{NO}_x = 4.5$, $[\text{NO}_x] = 500$ ppm, $[\text{H}_2\text{O}] = 5\%$, $[\text{O}_2] = 12\%$, $[\text{CO}] = 240$ ppm, $[\text{CO}_2] = 4.6\%$, N_2 平衡, 气体流量 3 L/min; GTL $\text{C}_{16}\text{H}_{33.6}$, US06 $\text{C}_{15}\text{H}_{28.4}$ (含 25% 芳香烃). 活性测定时间: 实验温度稳定至设定值 10 min 后

HC(或柴油)-SCR 必须解决因催化剂积碳效应导致的催化剂失活问题. 柴油中 SO_2 含量对其 SCR 活性也具有很大影响. Nakatsuji 等^[124]以柴油(日本工业标准 2 号)为还原剂, 考察了 20 ppm SO_2 对活性的影响, 发现在空速为 24000 h^{-1} 的条件下, 即使新鲜制备的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 NO_x 最高转化率只有 50%, 经过 1 h 测试后低温活性明显降低, 高温活性虽有所提升, 但整体活性差; 随测试时间延长, 催化剂失活加剧. 实际上, Houel 等^[122, 123]关于 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上 $\text{C}_8\sim\text{C}_{12}$ 选择性还原 NO_x 的活性只是当实验温度稳定至设定值 10 min 后的数据(图 9); 在以分钟为时间尺度时, 以上体系的 NO_x 净化效率也会随着时间的延长而明显降低.

Kim 等^[116]也证实了 SO_2 对乙醇添加的模拟柴油-SCR 活性的不可逆影响. 1 ppm SO_2 的添加对其活性几乎无影响; 但 5 ppm 或 15 ppm SO_2 加入 2 h 后 NO_x 转化率即明显降低, 且随测试时间延长失活现象加剧; 停止通入 SO_2 并经一定后处理后, 其活性只能分别恢复至原活性的 89% 或 75%.

综上, 长链 HC 选择性还原 NO_x 的 NO_x 转化率低、活性温度窗口窄; 由于积碳严重导致 NO_x 的净化效率难以持久; 通过催化剂的改性、高效还原剂的掺混与氢气效应, 还难以对柴油-SCR 技术提供令人满意的改善. 少量 SO_2 存在对催化剂活性降低显著. 因此, 就目前的研究水平而言, 以柴油直接作为还原剂的 HC-SCR 技术与实际应用要求相差甚远. 正如图 8 所示, 在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上小分子含氧 HC 具备了优异的 NO_x 净化效率; 在发动机台架上也体现出了良好的耐久性^[41]. 可见, 在深入剖析 HC-SCR 微观反应机制的基础上, 通过部分氧化或重整将柴油分子转化为活性含氧小分子还原剂, 是实现高效柴油-SCR 技术的必然选择.

3.3 基于 HC-SCR 反应机理的柴油催化部分氧化与重整研究思路

3.3.1 小分子含氧 HC 高效还原 NO_x 的微观机制与启示

我们以原位表面漫反射傅立叶红外光谱技术(DRIFTS), 考察了 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上乙醇、乙醛、丙酮、甲醇、二甲醚、丙醇、丁醇、丙烯等不同种类还原剂部分氧化过程中, 催化剂表面反应中间体的形成^[14, 30, 110, 111, 125~128], 其代表性结果如图 10 所示. 结果表明, 高活性的还原剂尤其是不同碳原子数与结构的醇类, 部分氧化时均形成了大量的吸附态烯醇式物种($\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}-\text{M}$), 原位 DRIFTS 谱图中的 1633、1412、1336 cm^{-1} 处的吸收峰源于该物种的特征振动吸收; 而至少含有两个直接相连的碳原子以及 $\alpha\text{-H}$ 的存在正是醇类部分氧化为烯醇式物种的先决条件, 两者缺一不可^[111]. 甲醇含有 $\alpha\text{-H}$ 却只有一个碳原子, 部分氧化时主要形成吸附态的甲酸盐(1596、1379 cm^{-1}), 叔丁醇直接相连的碳原子数大于 1 但不含 $\alpha\text{-H}$, 其低温氧化产物为甲酸盐而高温则以乙酸盐(1576、1460~1473 cm^{-1})为主.

DRIFTS 给出的只是吸附态烯醇式物种特征结构

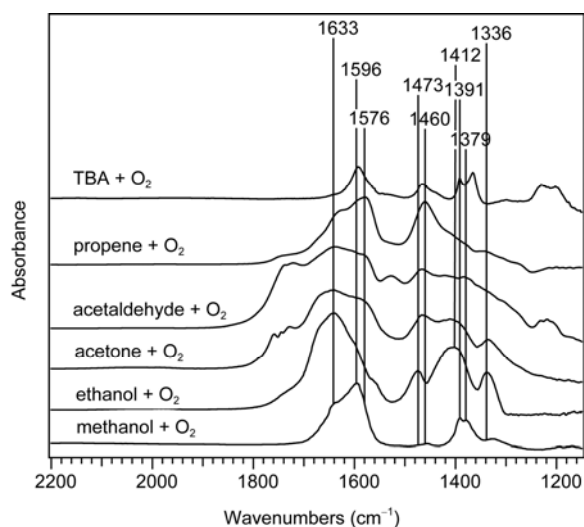


图 10 300 °C 时 Ag/Al₂O₃ 催化含氧 HC 部分氧化的原位 DRIFTS 谱. 反应条件: 10% O₂-还原剂 (甲醇 3030 ppm, 或乙醇 1565 ppm, 或乙醛 1565 ppm, 或丙酮 1043 ppm, 或丙烯 1714 ppm, 或叔丁醇 783 ppm), N₂ 平衡, 气体流量 200 mL/min

(C=CH-O)的信息,而非完整分子的信息. 基于单光子电离技术的同步辐射-分子束质谱(SR-MBMS)能避免电离时产生碎片,因此能准确探测各种反应中间体,特别是同分异构体. 为此,我们利用 SR-MBMS 研究了 Ag/Al₂O₃ 催化乙醇部分氧化时气态中间体的形成^[129]. 通过对反应体系中的中间体与产物分别进行了光能量扫描,得到了一系列的光电离效率曲线(PIE);测定 PIE 线的拐点即可鉴定不同结构尤其是同分异构的中间体. 从图 11 可以看出,质量数为 44 的分子的 PIE 图谱中存在两个拐点,电离能为 10.21 eV 的乙醛和电离能为 9.33 eV 的乙烯醇^[129]. 由此进一步证实了 Ag/Al₂O₃ 催化乙醇部分氧化过程中气态烯醇式物种的存在与烯醇式物种完整分子结构的信息,克服了原位 DRIFTS 仅能表征该物种特征结构的缺陷.

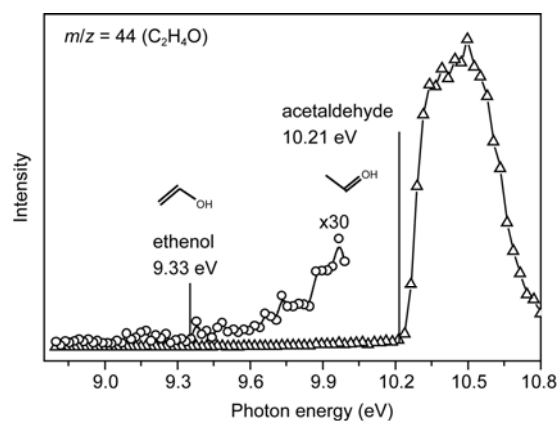


图 11 Ag/Al₂O₃ 催化乙醇部分氧化过程中 C₂H₄O 的 PIE 谱^[129]. 反应条件: 25% O₂-24% H₂O -2.4%乙醇, Ar 平衡

Taatjes 等^[130]的研究表明,HC 与含氧 HC 燃烧过程中烯醇的形成是一个普遍存在的现象,并认为该物种在碳氢化合物部分氧化化学中的作用还不清楚. 而我们的研究证实^[14, 30, 110, 111, 127~129, 131, 132],吸附态的该物种是 HC 及含氧 HC 催化氧化中的关键性中间体. Takahashi 等^[133]在研究 Co/Al₂O₃ 催化乙醛选择性还原 NO_x 时,也发现了吸附态烯醇式物种,并认为该物种在关键中间体-NCO 的形成中起到重要作用,进一步证实了我们的观点.

图 12 给出了 Ag/Al₂O₃ 催化乙醇部分氧化过程中吸附态烯醇式物种的形成机制. 乙醇在 Ag/Al₂O₃ 表面部分氧化先形成乙醛,乙醛经异构、脱氢形成吸附态乙烯醇物种((CH₂=CH-O⁻)-M⁺). 同时,乙醛经羟醛缩合、脱水反应转化为丁烯-醛,丁烯-醛异构、脱氢、吸附于催化剂表面也可形成含 4 个碳原子的吸附态烯醇式物种((CH₂=CHCH=CH-O⁻)-M⁺).

需要指出的是,既然乙醇部分氧化形成吸附态烯醇式物种要经历乙醛,这也就不难理解醛类和酮类在 Ag/Al₂O₃ 表面部分氧化时,能形成大量吸附态烯醇式物种的现象(图 10). 从醛类到烯醇式物种的异

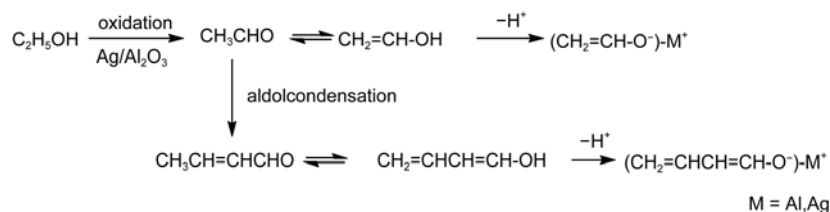


图 12 Ag/Al₂O₃ 表面上乙醇部分氧化过程中烯醇式物种的形成

构化是 $C=O$ 键向 $C=C$ 键转化的过程, 至少存在直接相连的碳原子是这一异构化的先决条件, 这也就解释了甲醇和二甲醚部分氧化难以形成烯醇式物种的原因. 醇类部分氧化形成醛(酮)的过程实际上是一个 1,2 位氢消除反应, 叔丁醇分子中 1 位氢(α -H)的缺失导致脱氢氧化反应难以发生, 从而难以形成烯醇式物种.

对比图 8 与图 10 不难发现, 不同还原剂还原 NO_x 的效率与还原剂部分氧化过程中吸附态烯醇式物种的浓度存在明显的对应关系: 还原剂部分氧化时烯醇式物种的浓度越高, 其净化效率越高. 因此, 烯醇式物种的形成及其反应在 Ag/Al_2O_3 催化含氧 HC 选择性还原 NO_x 过程中起着极为重要的作用. 进一步的研究表明, 吸附态烯醇式物种能与 $NO+O_2$ 或吸附态硝酸盐迅速反应, 形成关键中间体-NCO; 烯醇式物种的高浓度、高活性导致了关键中间体-NCO 的大量形成, 从而最终决定了 NO_x 还原的高效性^[129, 110, 125].

如图 13 所示, Ag/Al_2O_3 催化含氧 HC 选择性还原 NO_x 过程中, 因还原剂结构的不同导致了其部分氧化产物的差异, 部分氧化产物与 NO_x 及硝酸盐反应性能的差异决定了关键中间体-NCO 的表面浓度, 从而最终决定了 NO_x 净化效率的高低; 即以不同结构的含氧有机物为还原剂时, NO_x 的还原遵循不同的反应机制; 还原剂分子 α -H 的存在与含有两个或两个以上直接相连的碳原子是烯醇式物种形成的前提, 这也正是高活性还原剂的评判依据.

由此我们可以看出, 为提高基于柴油催化裂解与部分氧化的 HC-SCR 技术净化 NO_x 的效率, 需合理设计柴油裂解与部分氧化催化剂, 抑制柴油分子中 C-C 键完全断裂形成 C1 物种的过程, 使其选择性地

形成至少含有两个直接相连碳原子的含氧 HC 物种, 促进高活性中间体烯醇式物种的形成, 提高 NO_x 的净化效率. 同时, Ag/Al_2O_3 催化乙醇、乙醛等含氧 HC 部分氧化过程中高浓度吸附态烯醇式物种的形成是其耐硫性优异的可能原因之一^[14, 40, 101]; Ag/Al_2O_3 催化乙醇选择性还原 NO_x 过程中高浓度烯醇式物种的形成也是该催化剂-还原剂组合体系耐水性能优异的原因^[41]. 由此可以预计, 提高柴油催化部分氧化产物中至少含有两个直接相连碳原子的含氧 HC 物种的策略, 也有望发展抗水耐硫性能优异的柴油-SCR 技术, 延长其使用寿命.

实际上, Nakatsuji 等^[134]在发动机台架上对基于柴油催化裂解与部分氧化的 HC-SCR 技术净化柴油车尾气 NO_x 进行了尝试. 以 $NiSO_4/Al_2O_3$ 促进柴油的裂解与部分氧化, 为后置的 Ag/Al_2O_3 提供还原剂, 但 NO_x 的净化效率并不是很理想. 在空速为 $15000\ h^{-1}$ 温度为 $450\ ^\circ C$ 的条件下 NO_x 的转化率为 75%, 当空速提高至 $75000\ h^{-1}$ 时, 最高转化率降为 45%. 其原因可能与 $NiSO_4/Al_2O_3$ 将柴油过度裂解为 C1 还原剂如甲醛相关, 这也凸显了合理设计柴油裂解与部分氧化催化剂, 提高其选择性生成非 C1 含氧物种的重要性.

3.3.2 小分子 HC 氢气效应的作用机理

前已提及, 柴油直接作为还原剂时, H_2 对 NO_x 还原的促进作用非常有限, 以 $C_8\sim C_{12}$ 长链 HC 为还原剂时, 氢气效应并不能解决因积碳导致催化剂的失活. 我们系统地研究了 H_2 对 Ag/Al_2O_3 催化小分子醇类、烯烃、炔烃、烷烃选择性还原 NO_x 的促进效应^[114, 135, 136]. 对 Ag/Al_2O_3 催化醇类(乙醇、1-丙醇、2-丙醇)还原 NO_x

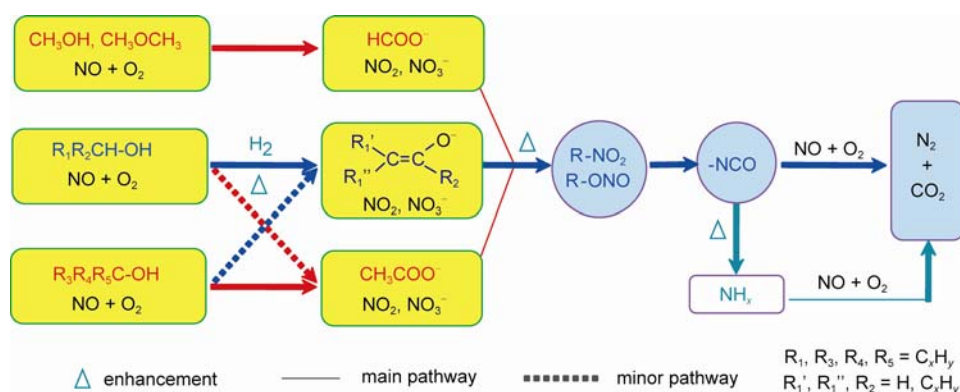


图 13 Ag/Al_2O_3 催化含氧 HC 选择性还原 NO_x 的反应机理

而言(图 14(a)), H_2 对 2-丙醇的促进作用最为明显, 1% H_2 可将 T_{50} (NO_x 转化率为 50% 对应的温度)降低约 150 °C, T_{90} (NO_x 转化率为 90% 对应的温度)降低约 100 °C; 而有氢条件下乙醇还原 NO_x 的低温活性最佳, 163 °C 时 NO_x 的净化效率即可达到 50%. 图 14(b) 给出了 H_2 对 Ag/Al_2O_3 催化乙炔、乙烯、丙炔、丙烯和丙烷还原 NO_x 的活性. 在空速为 50000 h^{-1} 的无氢条件下, 以上 5 种小分子 HC 仅在 300 °C 以上温度呈现出较高的还原 NO_x 的活性; 1% 氢气的添加大幅度提高了以上 HC 还原 NO_x 的低温活性, 拓宽了活性温度窗口; 有氢条件下, 丙烯还原 NO_x 的活性最为

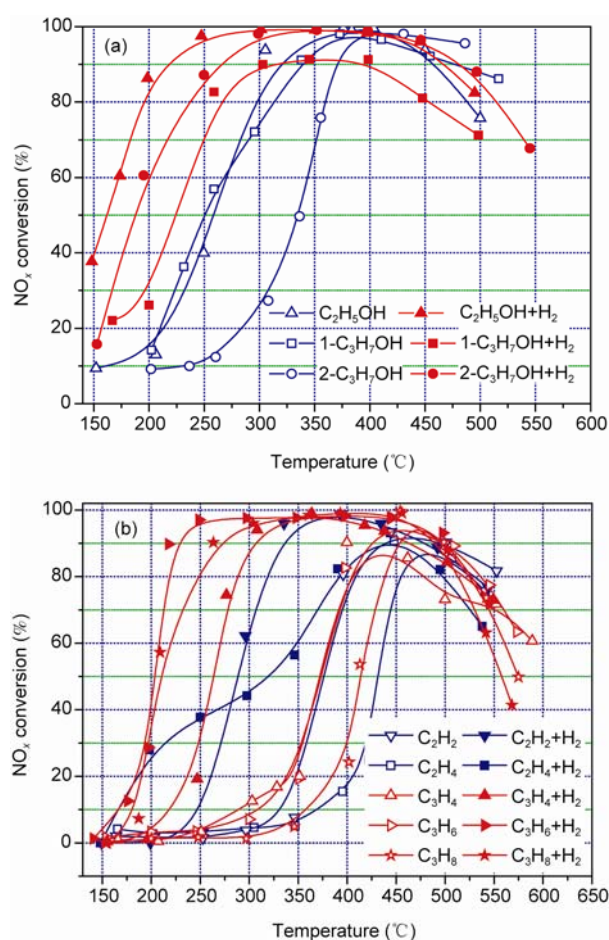


图 14 1% H_2 添加对 Ag/Al_2O_3 催化醇类(a)和烃类(b)选择性还原 NO_x 的促进作用. 反应条件: $[NO] = 800\text{ ppm}$, $[O_2] = 10\%$, $[H_2O] = 10\%$, 还原剂 (C_2H_5OH 1565 ppm, 或 $1-C_3H_7OH$ 1043 ppm, 或 $2-C_3H_7OH$ 1043 ppm, 或 C_2H_2 2571 ppm, 或 C_2H_4 2571 ppm, 或 C_3H_4 1714 ppm, 或 C_3H_6 1714 ppm, 或 C_3H_8 1714 ppm), N_2 平衡, 气体流量 = 2000 mL/min , GHSV = 50000 h^{-1}

优异, 在 200 °C 时 NO_x 的转化率即可达到 50%, 在 220~500 °C 的温度范围内 NO_x 的平均转化率达 90% 以上. 在以上还原剂中, H_2 对丙烷低温活性的提高最为显著, 可将 T_{50} 由无氢条件下的 420 °C 降至 220 °C, 降低幅度达 200 °C.

目前, 关于 H_2 对 Ag/Al_2O_3 催化 HC 选择性还原 NO_x 的促进作用机制存在两种观点: H_2 促进了催化剂中银物种结构的变化; H_2 的存在有利于活性中间体的形成从而促进了 NO_x 的还原^[137]. Satsuma 等^[138] 在研究 H_2 促进的丙烷选择性还原 NO_x 反应中发现, H_2 的添加会导致催化剂上银物种存在状态的变化, 形成带部分正电荷的银簇($Ag_n^{\delta+}$), 该物种具有适度活化丙烷, 使其部分氧化为乙酸盐的能力, 而这一过程被认为是促进反应进行的关键. 另外, NO_x 选择性还原过程中的“氢气效应”与催化剂密切相关, H_2 的存在降低了 Cu/Al_2O_3 上 NO_x 的还原效率^[139], 这种 Ag/Al_2O_3 催化剂上的特异性, 支持 Satsuma 等^[138] 关于 H_2 存在影响 Ag/Al_2O_3 催化剂结构的机理解释. 另一方面, 我们以 GC-MS、SR-MBMS 和原位 DRIFTS 技术分别研究了 H_2 存在对 NO_x 选择性还原过程中气相产物与表面活性中间体的影响, 以探究“氢气效应”的作用机制.

GC-MS 结果表明, H_2 促进了低温下乙醇在 Ag/Al_2O_3 催化剂上的部分氧化, 在 150 °C 时即能检测到大量的乙醛, 而在无氢的同样温度下该反应难以进行. 同时, H_2 的存在降低了 NO_x 选择性还原过程中有机含氮物种, 如 CH_3NO_2 和 CH_3CN 的形成温度, 而以上有机含氮中间体的出现标志了 NO_x 选择性还原反应顺利进行^[14, 136]. 原位 DRIFTS 结果表明^[136], H_2 促进了催化剂表面吸附态烯醇式物种的形成, 可见, H_2 促进低温下还原剂部分氧化为高活性的烯醇式物种, 可视为氢气效应的作用机制之一. 同时, H_2 的存在也加速了关键中间体-NCO 水解为物种 NH_x 的反应^[140], 而后者正是 NH_3 -SCR NO_x 的关键中间体, 能与 NO_x 迅速反应转化为 N_2 ^[14, 136]. 实际上, 我们利用 SR-MBMS 技术, 原位捕捉到了 H_2 促进 NO_x 选择性还原过程中 NH_3 形成的证据, 进一步验证了上述观点. 综合以上研究结果, 我们提出了如图 13 所示的反应历程来阐明 Ag/Al_2O_3 催化 HC 选择性还原 NO_x 反应的氢气效应.

综上所述, H_2 添加对 Ag/Al_2O_3 催化 HC 与含氧 HC 选择性还原 NO_x 反应的促进作用应该是对催化剂

结构和反应机理双重调变的结果. 尽管小分子 HC 净化 NO_x 的低温活性要低于长链 HC, 但一定浓度的 H_2 存在条件下, 小分子烃类还原 NO_x 的效率已接近于含氧 HC. H_2 对含 3 个碳原子的烃类促进效应要远优于 C_2 还原剂, 其中又以烯烃和烷烃效果最佳. 这为柴油催化重整提供了另一可能的途径: 柴油催化重整制备小分子的 HC 及 H_2 的混合物, 并优化两者的比例以实现 NO_x 的高效净化; 同时, 将长链 HC 催化重整为小分子 HC 可以减弱 HC-SCR 催化剂因积碳导致的失活, 有望在长期运行条件下保持 NO_x 的高效净化.

4 总结与展望

NH_3 -SCR 技术已经广泛应用于固定源烟气脱硝, 也是最有希望大规模应用于柴油车尾气等移动源 NO_x 催化净化的技术之一. 鉴于目前工业应用的钒基催化剂在用于柴油车尾气净化时存在的诸多问题, 开发环境友好、高效稳定的新型 NH_3 -SCR 催化剂成为环境催化领域的研究热点.

我们成功开发的铁钛复合氧化物催化剂和 Ce 基氧化物催化剂均是环境友好的新型 NH_3 -SCR 催化剂体系, 在中温段具有高的 SCR 活性、 N_2 生成选择性以及抗 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ 中毒性能, 有望在柴油车尾气 NO_x 催化净化中进行实际应用. 在这两个催化剂体系中, FeTiO_x 微晶以及 CeO_2 微晶是 NH_3 -SCR 反应的活性中心, 且 Fe 与 Ti 物种之间、Ce 与 Ti 及 W 物种之间均存在着一定的协同作用, 提高了催化剂的比表面积, 增强了 NO 到 NO_2 的氧化能力以促进“快速 SCR”反应的进行, 同时提高了催化剂的表面酸性以利于 NH_3 的吸附活化, 诸多因素共同导致了这两类催化剂具有优异的 SCR 性能. 在后续研究中, 可以通过增加催化剂表面疏水性以及调节催化剂表面酸碱性以降低 H_2O 和 SO_2 对这两类催化剂的影响, 提高其在复

杂工作条件下的 NO_x 净化效率. 此外, 通过改善制备方法、进一步优化催化剂组成以提高该类氧化物催化剂的高温热稳定性也是决定其能否在柴油车尾气 NO_x 净化中大规模应用的关键因素.

近年来广受关注的小孔分子筛催化剂 NH_3 -SCR, 活性高、水热稳定性好并具有优良的抗 HC 中毒性能, 具有良好的实际应用前景. 目前在该领域发表的学术论文为数不多, 尚缺乏系统的催化剂结构表征以及反应机理研究, 值得进一步深入探讨.

HC-SCR 技术净化柴油车尾气的最大优势在于能以车载柴油作为还原剂的来源, 从而简化后处理系统, 节约投资成本. 富氧条件下 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有优异的催化含氧 HC 选择性还原 NO_x 的活性, 是最有望实用化的催化剂之一. 现有的以柴油及其氧化重整产物为还原剂的 HC-SCR 技术存在 NO_x 净化效率偏低、活性温度窗口窄、因积碳与耐硫性能差导致失活等缺陷, 与实际应用要求相差甚远. 为了打破这一困顿的局面, 要求我们在深入剖析含氧 HC-SCR 高效机制的基础上, 进行柴油重整或部分氧化过程的合理设计, 以实现柴油-SCR 技术的突破.

反应机理的研究表明, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化小分子含氧 HC 选择性还原 NO_x 的高效特性归因于高活性反应中间体烯醇式物种的形成; 同时, 高浓度烯醇式物种的形成也为开发抗水耐硫性能的催化剂-还原剂组合提供了可能. 由此可以预测, 通过合理设计柴油部分氧化催化剂, 提高部分氧化产物中至少含有两个直接相连碳原子的含氧 HC 物种的策略, 为实现高效耐久的柴油-SCR 提供了一条可供选择的技术方案.

氢气的存在促进了 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化小分子 HC 部分氧化过程中烯醇式物种的形成, 再现了含氧 HC 还原 NO_x 的效率, 这为柴油-SCR 提供了另一可能的途径: 柴油催化重整制备小分子 HC 及 H_2 的混合物, 优化两者的比例以实现 NO_x 的高效净化.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(50921064, 51108446, 21177142), 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2009AA064802)和国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2010CB732304)资助, 特此一并致谢. 感谢谢利娟和赵娇娇在本文撰写过程中给予的帮助.

参考文献

- 1 Granger P, Parvulescu VI. Catalytic NO_x abatement systems for mobile sources: From three-way to lean burn after-treatment technologies.

- Chem Rev*, 2011, 111: 3155–3207
- 2 贺泓, 翁端, 资新运. 柴油车尾气排放污染控制技术综述. *环境科学*, 2007, 28: 1169–1177
 - 3 Bosch H, Janssen F. Formation and control of nitrogen oxides. *Catal Today*, 1988, 2: 369–379
 - 4 刘福东, 单文坡, 石晓燕, 贺泓. 用于 NH_3 选择性催化还原 NO_x 的钒基催化剂. *化学进展*, 2012
 - 5 Roy S, Hegde MS, Madras G. Catalysis for NO_x abatement. *Appl Energ*, 2009, 86: 2283–2297
 - 6 Parvulescu VI, Grange P, Delmon B. Catalytic removal of NO. *Catal Today*, 1998, 46: 233–316
 - 7 Busca G, Lietti L, Ramis G, Berti F. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review. *Appl Catal B: Environ*, 1998, 18: 1–36
 - 8 Brandenberger S, Kröcher O, Tissler A, Althoff R. The state of the art in selective catalytic reduction of NO_x by ammonia using metal-exchanged zeolite catalysts. *Catal Rev*, 2008, 50: 492–531
 - 9 刘福东, 单文坡, 石晓燕, 张长斌, 贺泓. 用于 NH_3 选择性催化还原 NO 的非钒基催化剂研究进展. *催化学报*, 2011, 32: 1113–1128
 - 10 Iwamoto M, Yahiro H, Yu-u Y, Shundo S, Mizuno N. Selective reduction of NO by lower hydrocarbons in the presence of O_2 and SO_2 over copper ion-exchanged zeolites. *Shokubai (Catalyst)*, 1990, 32: 430–433
 - 11 Held W, König A, Richter T, Pupper L. Catalytic NO_x reduction in net oxidizing exhaust gas. *SAE Paper*, 1990, 900496
 - 12 Burch R, Breen JP, Meunier FC. A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts. *Appl Catal B: Environ*, 2002, 39: 283–303
 - 13 Shelef M. Selective catalytic reduction of NO_x with N-free reductants. *Chem Rev*, 1995, 95: 209–225
 - 14 He H, Zhang X, Wu Q, Zhang C, Yu Y. Review of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -reductant system in the selective catalytic reduction of NO_x . *Catal Surv Asia*, 2008, 12: 38–55
 - 15 Jayat F, Lembacher C, Schubert U, Martens JA. Catalytic NO_x reduction in lean burn exhaust over Pt/silica catalysts with controlled Pt particle size. *Appl Catal B: Environ*, 1999, 21: 221–226
 - 16 García-Cortés JM, Pérez-Ramírez J, Illán-Gómez MJ, Kapteijn F, Moulijn JA, Salinas-Martínez de Lecea C. Comparative study of Pt-based catalysts on different supports in the low-temperature de- NO_x -SCR with propene. *Appl Catal B: Environ*, 2001, 30: 399–408
 - 17 Burch R, Watling TC. The effect of promoters on $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the reduction of NO by C_3H_6 under lean-burn conditions. *Appl Catal B: Environ*, 1997, 11: 207–216
 - 18 Nguyen LQ, Salim C, Hinode H. Performance of nano-sized Au/TiO_2 for selective catalytic reduction of NO_x by propene. *Appl Catal A: Gen*, 2008, 347: 94–99
 - 19 Ueda A, Oshima T, Haruta M. Reduction of nitrogen monoxide with propene in the presence of oxygen and moisture over gold supported on metal oxides. *Appl Catal B: Environ*, 1997, 12: 81–93
 - 20 Bamwenda GR, Ogata A, Obuchi A, Oi J, Mizuno K, Skrzypek J. Selective reduction of nitric oxide with propene over platinum-group based catalysts: Studies of surface species and catalytic activity. *Appl Catal B: Environ*, 1995, 6: 311–323
 - 21 Burch R, Millington PJ. Selective reduction of NO_x by hydrocarbons in excess oxygen by alumina- and silica-supported catalysts. *Catal Today*, 1996, 29: 37–42
 - 22 Liu Z, Hao J, Fu L, Zhu T, Li J, Cui X. Activity enhancement of bimetallic $\text{Co-In}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the selective reduction of NO by propene. *Appl Catal B: Environ*, 2004, 48: 37–48
 - 23 Shimizu KI, Satsuma A, Hattori T. Catalytic performance of $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the selective catalytic reduction of NO by higher hydrocarbons. *Appl Catal B: Environ*, 2000, 25: 239–247
 - 24 He H, Zhang C, Yu Y. A comparative study of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by C_3H_6 . *Catal Today*, 2004, 90: 191–197
 - 25 Yang D, Li J, Wen M, Song C. Enhanced activity of Ca-doped Cu/ZrO_2 for nitrogen oxides reduction with propylene in the presence of excess oxygen. *Catal Today*, 2008, 139: 2–7
 - 26 Li J, Zhu Y, Ke R, Hao J. Improvement of catalytic activity and sulfur-resistance of $\text{Ag}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ for NO reduction with propene under lean burn conditions. *Appl Catal B: Environ*, 2008, 80: 202–213
 - 27 Park PW, Ragle CS, Boyer CL, Balmer ML, Engelhard M, McCready D. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for NO_x reduction in lean condition. *J Catal*, 2002, 210: 97–105
 - 28 Haneda M, Kintaichi Y, Inaba M, Hamada H. Infrared study of catalytic reduction of nitrogen monoxide by propene over $\text{Ag}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. *Catal Today*, 1998, 42: 127–135
 - 29 Luo C, Li J, Zhu Y, Hao J. The mechanism of SO_2 effect on NO reduction with propene over $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Catal Today*, 2007, 119: 48–51

- 30 Yu Y, He H, Feng Q, Gao H, Yang X. Mechanism of the selective catalytic reduction of NO_x by $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ over $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, *Appl Catal B: Environ*, 2004, 49: 159–171
- 31 Haneda M, Kintaichi Y, Bion N, Hamada H. Mechanistic study of the effect of coexisting H_2O on the selective reduction of NO with propene over sol-gel prepared In_2O_3 - Al_2O_3 catalyst. *Appl Catal B: Environ*, 2003, 42: 57–68
- 32 Shimizu KI, Satsuma A, Hattori T. Metal oxide catalysts for selective reduction of NO_x by hydrocarbons: Toward molecular basis for catalyst design. *Catal Surv Jpn*, 2001, 4: 115–123
- 33 Chen X, Zhu A, Shi C. The nature of active sites of $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ for the selective catalytic reduction of NO with C_2H_4 . *Catal Lett*, 2009, 133: 134–141
- 34 Liu Z, Oh K, Woo S. Novel $\text{Sn-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x under lean conditions. *Catal Lett*, 2006, 106: 35–40
- 35 Amin NAS, Chong CM. SCR of NO with C_3H_6 in the presence of excess O_2 over $\text{Cu}/\text{Ag}/\text{CeO}_2$ - ZrO_2 catalyst. *Chem Eng J*, 2005, 113: 13–25
- 36 Shichi A, Satsuma A, Hattori T. Influence of hydrocarbon molecular size on the selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons over Cu-MFI zeolite. *Appl Catal A: Gen*, 2001, 207: 315–321
- 37 Shichi A, Hattori T, Satsuma A. Involvement of NCO species in promotion effect of water vapor on propane-SCR over Co-MFI zeolite. *Appl Catal B: Environ*, 2007, 77: 92–99
- 38 Capek L, Vradman L, Sazama P, Herskowitz M, Wichterlov B, Zukerman R, Brosius R, Martens JA. Kinetic experiments and modeling of NO oxidation and SCR of NO_x with decane over Cu- and Fe-MFI catalysts. *Appl Catal B: Environ*, 2007, 70: 53–57
- 39 刘坚, 赵震, 徐春明. 利用烃类作还原剂选择性催化还原 NO_x 的催化剂. 化学通报, 2005, 68: 1–8
- 40 贺泓, 余运波, 李毅, 吴强, 张秀丽, 张长斌, 石晓燕, 宋小萍. $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化含氧烃类选择性还原氮氧化物的基础与应用研究进展. 催化学报, 2010, 31: 491–501
- 41 He H, Yu Y. Selective catalytic reduction of NO_x over $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst: From reaction mechanism to diesel engine test. *Catal Today*, 2005, 100: 37–47
- 42 Long RQ, Yang RT. Superior Fe-ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 5595–5596
- 43 Balle P, Geiger B, Kureti S. Selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 on Fe/HBEA zeolite catalysts in oxygen-rich exhaust. *Appl Catal B: Environ*, 2009, 85: 109–119
- 44 Long RQ, Yang RT. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia over Fe^{3+} -exchanged TiO_2 -pillared clay catalysts. *J Catal*, 1999, 186: 254–268
- 45 Apostolescu N, Geiger B, Hizbullah K, Jan MT, Kureti S, Reichert D, Schott F, Weisweiler W. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts. *Appl Catal B: Environ*, 2006, 62: 104–114
- 46 Kato A, Matsuda S, Nakajima F, Imanari M, Watanabe Y. Reduction of nitric oxide with ammonia on iron oxide-titanium oxide catalyst. *J Phys Chem*, 1981, 85: 1710–1713
- 47 Nakajima F, Hamada I. The state-of-the-art technology of NO_x control. *Catal Today*, 1996, 29: 109–115
- 48 Liu F, He H, Zhang C. Novel iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 in the medium temperature range. *Chem Commun*, 2008, 2043–2045
- 49 Liu F, He H, Zhang C, Feng Z, Zheng L, Xie Y, Hu T. Selective catalytic reduction of NO with NH_3 over iron titanate catalyst: Catalytic performance and characterization. *Appl Catal B: Environ*, 2010, 96: 408–420
- 50 Liu F, Asakura K, He H, Liu Y, Shan W, Shi X, Zhang C. Influence of calcination temperature on iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 . *Catal Today*, 2011, 164: 520–527
- 51 Long RQ, Yang RT. FTIR and Kinetic Studies of the Mechanism of Fe^{3+} -exchanged TiO_2 -pillared clay catalyst for selective catalytic reduction of NO with ammonia. *J Catal*, 2000, 190: 22–31
- 52 Long RQ, Yang RT. Reaction mechanism of selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Fe-ZSM-5 catalyst. *J Catal*, 2002, 207: 224–231
- 53 Schwidder M, Santhosh Kumar M, Bentrup U, Pérez-Ramírez J, Brückner A, Grünert W. The role of Brønsted acidity in the SCR of NO over Fe-MFI catalysts. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, 111: 124–133
- 54 Liu F, He H, Zhang C, Shan W, Shi X. Mechanism of the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over environmental-friendly iron titanate catalyst. *Catal Today*, 2011, 175: 18–25
- 55 Devadas M, Kröcher O, Elsener M, Wokaun A, Söger N, Pfeifer M, Demel Y, Musmann L. Influence of NO_2 on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM5 . *Appl Catal B: Environ*, 2006, 67: 187–196

- 56 Grossale A, Nova I, Tronconi E, Chatterjee D, Weibel M. The chemistry of the NO/NO₂-NH₃ "fast" SCR reaction over Fe-ZSM5 investigated by transient reaction analysis. *J Catal*, 2008, 256: 312–322
- 57 Lietti L, Ramis G, Berti F, Toledo G, Robba D, Busca G, Forzatti P. Chemical, structural and mechanistic aspects on NO_x SCR over commercial and model oxide catalysts. *Catal Today*, 1998, 42: 101–116
- 58 Eigenmann F, Maciejewski M, Baiker A. Selective reduction of NO by NH₃ over manganese-cerium mixed oxides: Relation between adsorption, redox and catalytic behavior. *Appl Catal B: Environ*, 2006, 62: 311–318
- 59 Liu F, He H. Structure-activity relationship of iron titanate catalysts in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 16929–16936
- 60 Cheng Y, Lambert C, Kim DH, Kwak JH, Cho SJ, Peden CHF. The different impacts of SO₂ and SO₃ on Cu/zeolite SCR catalysts. *Catal Today*, 2010, 151: 266–270
- 61 Kijlstra WS, Biervliet M, Poels EK, Blik A. Deactivation by SO₂ of MnO_x/Al₂O₃ catalysts used for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures. *Appl Catal B: Environ*, 1998, 16: 327–337
- 62 Notoya F, Su C, Sasaoka E, Nojima S. Effect of SO₂ on the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over TiO₂, ZrO₂, and Al₂O₃. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40: 3732–3739
- 63 Xu W, He H, Yu Y. Deactivation of a Ce/TiO₂ catalyst by SO₂ in the selective catalytic reduction of NO by NH₃. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 4426–4432
- 64 Liu F, Asakura K, He H, Shan W, Shi X, Zhang C. Influence of sulfation on iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Appl Catal B: Environ*, 2011, 103: 369–377
- 65 Kapteijn F, Singoredjo L, Andreini A, Moulijn JA. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Appl Catal B: Environ*, 1994, 3: 173–189
- 66 Tang X, Hao J, Xu W, Li J. Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over amorphous MnO_x catalysts prepared by three methods. *Catal Commun*, 2007, 8: 329–334
- 67 Ettireddy PR, Ettireddy N, Mamedov S, Boolchand P, Smirniotis PG. Surface characterization studies of TiO₂ supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH₃. *Appl Catal B: Environ*, 2007, 76: 123–134
- 68 Grzybek T, Pasel J, Papp H. Supported manganese catalysts for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia – Part II. Catalytic experiments. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1: 341–348
- 69 Smirniotis PG, Sreekanth PM, Pena DA, Jenkins RG. Manganese oxide catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃, and SiO₂: A comparison for low-temperature SCR of NO with NH₃. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 6436–6443
- 70 Wu Z, Jiang B, Liu Y. Effect of transition metals addition on the catalyst of manganese/titania for low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Appl Catal B: Environ*, 2008, 79: 347–355
- 71 Kang M, Park ED, Kim JM, Yie JE. Cu-Mn mixed oxides for low temperature NO reduction with NH₃. *Catal Today*, 2006, 111: 236–241
- 72 Qi G, Yang RT, Chang R. MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures. *Appl Catal B: Environ*, 2004, 51: 93–106
- 73 Qi G, Yang RT. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron and manganese oxides supported on titania. *Appl Catal B: Environ*, 2003, 44: 217–225
- 74 Roy S, Viswanath B, Hegde MS, Madras G. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Ti_{0.9}M_{0.1}O_{2.8} (M = Cr, Mn, Fe, Co, Cu). *J Phys Chem C*, 2008, 112: 6002–6012
- 75 Liu F, He H, Ding Y, Zhang C. Effect of manganese substitution on the structure and activity of iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Appl Catal B: Environ*, 2009, 93: 194–204
- 76 Liu F, He H. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over manganese substituted iron titanate catalyst: Reaction mechanism and H₂O/SO₂ inhibition mechanism study. *Catal Today*, 2010, 153: 70–76
- 77 Chen L, Li J, Ge M. Promotional effect of Ce-doped V₂O₅-WO₃/TiO₂ with low vanadium loadings for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 21177–21184
- 78 Carja G, Delahay G, Signorile C, Coq B. Fe-Ce-ZSM-5 a new catalyst of outstanding properties in the selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Chem Commun*, 2004, 1404–1405
- 79 Wu Z, Jin R, Liu Y, Wang H. Ceria modified MnO_x/TiO₂ as a superior catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature. *Catal Commun*, 2008, 9: 2217–2220
- 80 Li Y, Cheng H, Li D, Qin Y, Xie Y, Wang S. WO₃/CeO₂-ZrO₂, a promising catalyst for selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with NH₃ in diesel exhaust. *Chem Commun*, 2008, 1470–1472

- 81 Xu W, Yu Y, Zhang C, He H. Selective catalytic reduction of NO by NH_3 over a Ce/TiO₂ catalyst. *Catal Commun*, 2008, 9: 1453–1457
- 82 Shan W, Liu F, He H, Shi X, Zhang C. The remarkable improvement of a Ce-Ti based catalyst for NO_x abatement, prepared by a homogeneous precipitation method. *ChemCatChem*, 2011, 3: 1286–1289
- 83 Shan W, Liu F, He H, Shi X, Zhang C. An environmentally-benign CeO₂-TiO₂ catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 in simulated diesel exhaust. *Catal Today*, 2011, in press
- 84 Shan W, Liu F, He H, Shi X, Zhang C. A superior Ce-W-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 . *Appl Catal B*, 2011, in press
- 85 Shan W, Liu F, He H, Shi X, Zhang C. Novel cerium-tungsten mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 . *Chem Commun*, 2011, 47: 8046–8048
- 86 Ishihara T, Kagawa M, Hadama F, Nishiguchi H, Ito M, Takita Y. Thermostable molecular sieves, silicoaluminophosphate (SAPO)-34, for the removal of NO_x with C₃H₆ in the coexistence of O₂, H₂O, and SO₂. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36: 17–22
- 87 Fickel DW, D'Addio E, Lauterbach J A, Lobo RF. The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites. *Appl Catal B: Environ*, 2011, 102: 441–448
- 88 Zones SI. Zeolite SSZ-13 and its method of preparation. US Patents, 1985, US4544538
- 89 Zones SI. Conversion of faujasites to high-silica chabazite SSZ-13 in the presence of *N,N,N*-trimethyl-1-adamantammonium iodide. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1991, 87: 3709–3716
- 90 Kwak JH, Tonkyn RG, Kim DH, Szanyi J, Peden CHF. Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 . *J Catal*, 2010, 275: 187–190
- 91 Fickel DW, Lobo RF. Copper coordination in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-16 investigated by variable-temperature XRD. *J Phys Chem C*, 2009, 114: 1633–1640
- 92 Aoki K, Kusakabe K, Morooka S. Separation of gases with an A-type zeolite membrane. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39: 2245–2251
- 93 Beutel TW, Bull I, Moinoi A, Breen M, Dieterle M, Alerasool S, Liu X, Lin W, Slawski B, Mueller U. Process of direct copper exchange into Na⁺-form of chabazite molecular sieve, and catalysts, systems and methods. US Patents, 2011, US2011/0165051A1
- 94 Bull I, Boorse RS, Jaglowski WM, Koermer GS, Moinoi A, Patchett J A, Xue W-M, Burk P, Dettling JC, Caudle MT. Copper CHA zeolite catalysts. US Patents, 2008, US2008/0226545A1
- 95 Bull I, Moinoi A, Rai M. Chabazite zeolite catalysts having low silica to alumina ratios. US Patents, 2011, US2011/0020204A1
- 96 Bull I, Xue W-M, Burk P, Boorse RS, Jaglowski WM, Koermer GS, Moinoi A, Patchett JA, Dettling JC, Caudle MT. Copper CHA zeolite catalysts. US Patents, 2009, US7601662B2
- 97 Ren L, Zhu L, Yang C, Chen Y, Sun Q, Zhang H, Li C, Nawaz F, Meng X, Xiao F-S. Designed copper-amine complex as an efficient template for one-pot synthesis of Cu-SSZ-13 zeolite with excellent activity for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 . *Chem Commun*, 2011, 47: 9789–9791
- 98 Miyadera T. Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen-containing organic compounds. *Appl Catal B: Environ*, 1993, 2: 199–205
- 99 Sumiya S, He H, Abe A, Takezawa N, Yoshida K. Formation and reactivity of isocyanate (NCO) species on Ag/Al₂O₃. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1998, 94: 2217–2219
- 100 Sumiya S, Saito M, He H, Feng Q-C, Takezawa N. Reduction of lean NO_x by ethanol over Ag/Al₂O₃ catalysts in the presence of H₂O and SO₂. *Catal Lett*, 1998, 50: 87–91
- 101 Wu Q, Feng Q, He H. Disparate effects of SO₂ on the selective catalytic reduction of NO by C₂H₅OH and IPA over Ag/Al₂O₃. *Catal Commun*, 2006, 7: 657–661
- 102 Meunier FC, Breen JP, Zuzaniuk V, Olsson M, Ross JRH. Mechanistic aspects of the selective reduction of NO by propene over alumina and silver-alumina catalysts. *J Catal*, 1999, 187: 493–505
- 103 She X., Flytzani-Stephanopoulos M. The role of AgOAl species in silver-alumina catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with methane. *J Catal*, 2006, 237: 79–93
- 104 Shimizu K, Tsuzuki M, Kato K, Yokota S, Okumura K, Satsuma A. Reductive activation of O₂ with H₂-reduced silver clusters as a key step in the H₂-promoted selective catalytic reduction of NO with C₃H₈ over Ag/Al₂O₃. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 950–959
- 105 Pârvulescu VI, Cojocaru B. Pârvulescu V. Richards R, Li Z, Cadigan C, Granger P, Miquel P, Hardacre C. Sol-gel-entrapped nano silver catalysts-correlation between active silver species and catalytic behavior. *J Catal*, 2010, 272: 92–100
- 106 He H, Li Y, Zhang X, Yu Y, Zhang C. Precipitable silver compound catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x by ethanol. *Appl Catal A: Gen*, 2010, 375: 258–264

- 107 Lee J, Song S. Study on the fuel-reforming-assisted hydrocarbon selective catalytic reduction over silver/alumina catalyst. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 3553–3560
- 108 Shimizu KI, Shibata J, Yoshida H, Satsuma A, Hattori T. Silver-alumina catalysts for selective reduction of NO by higher hydrocarbons: structure of active sites and reaction mechanism. *Appl Catal B: Environ*, 2001, 30: 151–162
- 109 Shimizu KI, Satsuma A, Hattori T. Catalytic performance of Ag-Al₂O₃ catalyst for the selective catalytic reduction of NO by higher hydrocarbons. *Appl Catal B: Environ*, 2000, 25: 239–247
- 110 Wu Q, He H, Yu Y. *In situ* DRIFTS study of the selective reduction of NO_x with alcohols over Ag/Al₂O₃ catalyst: Role of surface enolic species. *Appl Catal B*, 2005, 61: 107–113
- 111 Yu Y, Song X, He H. Remarkable influence of reductant structure on the activity of alumina-supported silver catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x. *J Catal*. 2010, 271: 343–350
- 112 Yoon DY, Park JH. DeNO_x performance of Ag/Al₂O₃ catalyst by *n*-dodecane: Effect of calcination temperature. *Appl Catal B: Environ*, 2011, 101: 275–282
- 113 Petitto C, Mutin HP. A highly efficient silver niobium alumina catalyst for the selective catalytic reduction of NO by *n*-decane. *Chem Commun*, 2011. 47: 10728–10730
- 114 Sato K, Yoshinari T. Remarkable promoting effect of rhodium on the catalytic performance of Ag/Al₂O₃ for the selective reduction of NO with decane. *Appl Catal B: Environ*, 2003, 44: 67–78
- 115 Shi X, Pang X, Mu Y, He H, Shuai S, Wang J, Chen H, Li R. Emission reduction potential of using ethanol-biodiesel-diesel fuel blend on a heavy-duty diesel engine. *Atmos Environ*, 2006, 40: 2567–2574
- 116 Kim MK, Kim PS, Baik J H, Nam IS, Cho BK., Oh SH. DeNO_x performance of Ag/Al₂O₃ catalyst using simulated diesel fuel-ethanol mixture as reductant. *Appl Catal. B: Environ*, 2011, 105: 1–14
- 117 Satokawa S. Enhancing the NO/C₃H₈/O₂ reaction by using H₂ over Ag/Al₂O₃ catalysts under lean-exhaust conditions. *Chem Lett*, 2000, 29: 294–295
- 118 Burch R, Breen J P, Hill CJ, Krutzsch B, Konrad B, Jobson E, Cider L, Eränen K, Klingstedt F, Lindfors LE. Exceptional activity for NO_x reduction at low temperatures using combinations of hydrogen and higher hydrocarbons on Ag/Al₂O₃ catalysts. *Top Catal*, 2004, 30/31: 19–25
- 119 Richter M, Bentrup U, Eckelt R, Schneider M, Pohl MM, Fricke R. The effect of hydrogen on the selective catalytic reduction of NO in excess oxygen over Ag/Al₂O₃. *Appl Catal B: Environ*, 2004, 51: 261–274
- 120 Sazama P, Čapek L, Drobná H, Sobalík Z, Dědeček J, Arve K, Wichterlová B. Enhancement of decane-SCR-NO_x over Ag/alumina by hydrogen. Reaction kinetics and *in situ* FTIR and UV-vis study. *J Catal*, 2005, 232: 302–317
- 121 Arve K, Backman H, Klingstedt F, Eränen K, Murzin DY. Hydrogen as a remedy for the detrimental effect of aromatic and cyclic compounds on the HC-SCR over Ag/alumina. *Appl Catal B: Environ*, 2007, 70: 65–72
- 122 Houel V, Millington P. Promoting functions of H₂ in diesel-SCR over silver catalysts. *Appl Catal B: Environ*, 2007, 77: 29–34
- 123 Houel V, Millington P. Fuel effects on the activity of silver hydrocarbon-SCR catalysts. *Appl Catal B: Environ*, 2007, 73: 203–207
- 124 Nakatsuji T, Yasukawa R. Catalytic reduction system of NO_x in exhaust gases from diesel engines with secondary fuel injection. *Appl Catal B: Environ*, 1998, 17: 333–345
- 125 Yu Y, He H, Feng Q. Novel enolic surface species formed during partial oxidation of CH₃CHO, C₂H₅OH, and C₃H₆ on Ag/Al₂O₃: An *in situ* DRIFTS study. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 13090–13092
- 126 Wang J, He H, Feng Q, Yu Y, Yoshida K. Selective catalytic reduction of NO_x by C₃H₆ over an Ag/Al₂O₃ catalyst with a small quantity of noble metal. *Catal Today*, 2004, 93-95: 783–789
- 127 Yu YB, Gao HW, He H. FTIR, TPD and DFT studies of intermediates on Ag/Al₂O₃ during the selective catalytic reduction of NO by C₂H₅OH. *Catal Today*, 2004, 93-95: 805–809
- 128 Wu Q, Yu Y, He H. Mechanistic study of selective catalytic reduction of NO_x with C₂H₅OH and CH₃OCH₃ over Ag/Al₂O₃ by *in situ* DRIFTS. *Chin J Catal*, 2006, 27: 993–997
- 129 Li Y, Zhang XL, He H, Yu Y B, Yuan T, Tian ZY, Wang J, Wang YY. Effect of the pressure on the catalytic oxidation of volatile organic compounds over Ag/Al₂O₃ catalyst. *Appl Catal B: Environ*, 2009, 89: 659–664
- 130 Taatjes CA, Hansen N, McIlroy A, Miller JA, Senosiain JP, Klippensein SJ, Qi F, Sheng LS, Zhang YW, Cool TA, Wang J, Westmoreland PR, Law ME, Kasper T, Kohse-Höinghaus K. Enols are common intermediates in hydrocarbon oxidation. *Science*, 2005, 308: 1887–1889
- 131 Gao HW, He H, Yu YB, Feng QC. Density functional theory (DFT) and DRIFTS investigations of the formation and adsorption of enolic species on the Ag/Al₂O₃ Surface. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 13291–13295

- 132 Gao HW, He H, Feng QC, Wang J. Theoretical and experimental study on formation and adsorption of enolic species on Ag-Pd/Al₂O₃ catalyst. *Spectrochim Acta A*, 2005, 61: 3117–3123
- 133 Takahashi A, Haneda M, Fujitani T, Hamada H. Selective reduction of NO₂ with acetaldehyde over Co/Al₂O₃ in lean conditions. *J Mol Catal A*, 2007, 261: 6–11
- 134 Nakatsuji T, Yasukawa R. Catalytic reduction system of NO_x in exhaust gases from diesel engines with secondary fuel injection. *Appl Catal B: Environ*, 1998, 17: 333–345
- 135 Zhang XL, He H, Ma Z. Hydrogen promotes the selective catalytic reduction of NO_x by ethanol over Ag/Al₂O₃. *Catal Commun*, 2007, 8: 187–192
- 136 Zhang XL, Yu YB, He H. Effect of hydrogen on reaction intermediates in the selective catalytic reduction of NO_x by C₃H₆. *Appl Catal B: Environ*, 2007, 76: 241–247
- 137 Breen JP, Burch R. A review of the effect of the addition of hydrogen in the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons on silver catalysts, *Top Catal*, 2006, 39: 53–58
- 138 Satsuma A, Shibata J, Wada A, Shinozaki Y, Hattori T. *In-situ* UV-visible spectroscopic study for dynamic analysis of silver catalyst. *Stud Surf Sci Catal*, 2003, 145: 235–238
- 139 张秀丽, 贺泓, 余运波. 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. *催化学报*. 2007, 28: 117–123
- 140 Richter M, Fricke R, Eckelt R. Unusual activity enhancement of NO conversion over Ag/Al₂O₃ by using a mixed NH₃/H₂ reductant under lean conditions. *Catal Lett*, 2004, 94: 115–118

Environmental-friendly catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x

HE Hong^{*}, LIU FuDong, YU YunBo, SHAN WenPo

Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

^{*}Corresponding author (email: honghe@rcees.ac.cn)

Abstract: Selective catalytic reduction (SCR) of nitrogen oxides (NO_x) under oxygen-rich conditions is a research hotspot in the field of environmental catalysis, of which the core problem is to develop environmental-friendly, highly effective and stable SCR catalyst systems. At present, the NH₃-SCR technique using urea/NH₃ as reducing agent has already been widely applied for stationary flue gas denitrogenation and diesel engine exhaust purification. The HC-SCR technique using hydrogen carbons (HC) as reducing agent is also promising for practical application. For urea/NH₃-SCR system, in this paper, the research progress of iron titanate catalyst, cerium-based oxide catalysts and small-pore zeolite catalysts is comprehensively summarized, including the catalyst structure, the SCR reaction mechanism, the improvement of low temperature activity and also the poisoning resistance performance. For HC-SCR system, herein, the SCR of NO_x by higher HCs/diesel, and the achievements in the mechanism study of HC-SCR are summarized systematically, which can provide new guideline for the development and application of diesel-SCR technique.

Keywords: nitrogen oxides, selective catalytic reduction, environmental-friendly, diesel engine exhaust purification, stationary flue gas denitrogenation



贺泓, 1965 年生. 中国科学院生态环境研究中心研究员. 在日本、美国、加拿大留学和工作 11 年, 2001 年入选中国科学院百人计划回国. 东京大学理学博士, 国家杰出青年科学基金获得者. 研究方向为环境催化与大气污染控制.



刘福东, 1982 年生. 中国科学院生态环境研究中心助理研究员. 2005 年于清华大学获学士学位, 2010 年于中国科学院生态环境研究中心获博士学位, 2011 年度中国科学院优秀博士学位论文获得者. 研究方向为环境催化和大气污染控制.



余运波, 1971 年生. 中国科学院生态环境研究中心副研究员. 2004 年于中国科学院生态环境研究中心获博士学位, 学位论文入选 2005 年度中国科学院优秀博士论文. 2006~2008 年在东京都立大学从事 JSPS 博士后研究. 研究方向为环境催化和大气污染控制.



单文坡, 1980 年生. 2006 年于山东大学硕士毕业后进入河北大学工作; 2009 年考入中国科学院生态环境研究中心攻读博士学位. 曾获得青年博士生杰出人才奖学金、宝钢优秀学生奖学金等奖励. 研究方向为 NO_x 选择性催化还原.