

## Pd 基催化剂上 H<sub>2</sub> 快速选择催化还原 NO<sub>x</sub>

于青, 孔凡晓, 李兰冬, 武光军, 关乃佳

南开大学化学学院新催化材料研究所, 天津 300071

**摘要:** 首次研究了 Pd 基催化剂上氢快速选择催化还原 NO<sub>x</sub> 反应 (快速 H<sub>2</sub>-SCR 反应). 结果表明, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pd/SiO<sub>2</sub> 催化剂表现出极高的活性, 在 200 °C 以上时 NO<sub>x</sub> 转化率可达 100%; 但 Pd/MgO 催化剂在整个考察温度范围均没有活性, 这表明载体对催化剂快速 H<sub>2</sub>-SCR 活性有决定性作用. 与常规 H<sub>2</sub>-SCR 反应相比, 快速 H<sub>2</sub>-SCR 反应明显提高了 NO<sub>x</sub> 的消除效率. 原位漫反射红外光谱结果表明, 快速 H<sub>2</sub>-SCR 反应活性的提高来源于加速生成的氨物种以及后续反应速率的加快.

**关键词:** 快速选择催化还原; 钯; 氢; 一氧化氮; 二氧化氮; 氨

中图分类号: O643/TQ53 文献标识码: A

## Fast Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by H<sub>2</sub> over Pd-Based Catalysts

YU Qing, KONG Fanxiao, LI Landong\*, WU Guangjun, GUAN Naijia\*

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

**Abstract:** Fast selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by hydrogen (fast H<sub>2</sub>-SCR) was studied for the first time over Pd-based catalysts. Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/SiO<sub>2</sub> exhibited attractive activity and gave 100% NO<sub>x</sub> conversion above 200 °C. In contrast, Pd/MgO had no activity. The supports had a decisive effect on the performance of the catalysts in fast H<sub>2</sub>-SCR reaction. Compared with the standard H<sub>2</sub>-SCR process, a significant enhancement of de-NO<sub>x</sub> efficiency was achieved in the fast H<sub>2</sub>-SCR process. In situ DRIFT data indicated that the acceleration of ammonia formation and its reaction during the fast H<sub>2</sub>-SCR process should be the key point for the enhancement of deNO<sub>x</sub> efficiency.

**Key words:** fast selective catalytic reduction; palladium; hydrogen; nitrogen monoxide; nitrogen dioxide; ammonia

氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 是大气主要污染物之一, 消除 NO<sub>x</sub> 已成为一个非常重要的课题. 在众多富氧条件下消除 NO<sub>x</sub> 方法中, 选择催化还原 (SCR) 是最有效、最具应用价值的方法. 在 SCR 反应过程中, NO 需先转化为有更高氧化性能的含氮物种才能与还原剂反应, 但同时发生的还原剂非选择性燃烧使得其对 NO 的利用率降低. 文献 [1,2] 提出快速 SCR, 即还原剂与等摩尔 NO-NO<sub>2</sub> 的反应, 可有效提高 NH<sub>3</sub>-SCR 中 NO<sub>x</sub> 净化效率. 但是, 在 NH<sub>3</sub>-SCR 反应过程中, NH<sub>3</sub> 的腐蚀和可能的泄露使得寻找无污染的还原剂变得尤为重要. H<sub>2</sub> 作为清洁、有效还原 NO<sub>x</sub> 的还原剂引起人们的广泛关注. Pd 基<sup>[3,4]</sup>和 Pt 基<sup>[5,6]</sup>催化剂均有较

高的 H<sub>2</sub>-SCR 反应活性. 本文首次报道了 Pd 基催化剂上的 H<sub>2</sub> 快速 SCR 反应 (快速 H<sub>2</sub>-SCR 反应), 并利用原位红外漫反射光谱 (DRIFT) 进行了深入研究.

以 PdCl<sub>2</sub> 为前驱体, 采用初湿浸渍法制备 Pd 基催化剂 (Pd 含量约为 2%). 催化剂在 80 °C 干燥 12 h 后, 在空气中 500 °C 焙烧 3 h. 利用在线气相色谱仪 (HP 6890 型) 分析稳态产物中的 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>, 同时用三通道气体分析仪 (德国 Limas 11HW ABB 型) 分析 NO 和 NO<sub>2</sub>. DRIFT 研究在 Bruker Tensor 27 型红外光谱仪上进行. 实验前样品均在 He 中 250 °C 预处理 30 min. 谱图为 50 次扫描的累加谱, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>.

图 1 为不同 Pd 基催化剂上快速 H<sub>2</sub>-SCR 反应性

收稿日期: 2009-12-08.

联系人: 李兰冬. Tel: (022)23509140; Fax: (022)23500341; E-mail: lild@nankai.edu.cn

关乃佳. Tel: (022)23509140; Fax: (022)23500341; E-mail: guannj@nankai.edu.cn

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

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

能. 由图可见, 温度高于 120 °C 时, Pd/SiO<sub>2</sub> 和 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活性随着温度的升高而大幅度升高, 但 N<sub>2</sub> 选择性较低, 检测到有副产物 N<sub>2</sub>O 生成. 进一步升高温度, NH<sub>3</sub> 的生成使得 N<sub>2</sub> 选择性略有降低. 在 200 °C 以上时, 两个催化剂上的 NO<sub>x</sub> 转化率均可达到 100%. 同时, N<sub>2</sub> 选择性随温度升高而进一步升高. 这可能是由于反应中产生的 NH<sub>3</sub> 参与了快速 NH<sub>3</sub>-SCR 反应. 然而 Pd/MgO 在考察温度范围内无消除 NO<sub>x</sub> 活性. 可见, 载体对催化剂活性有决定性影响.

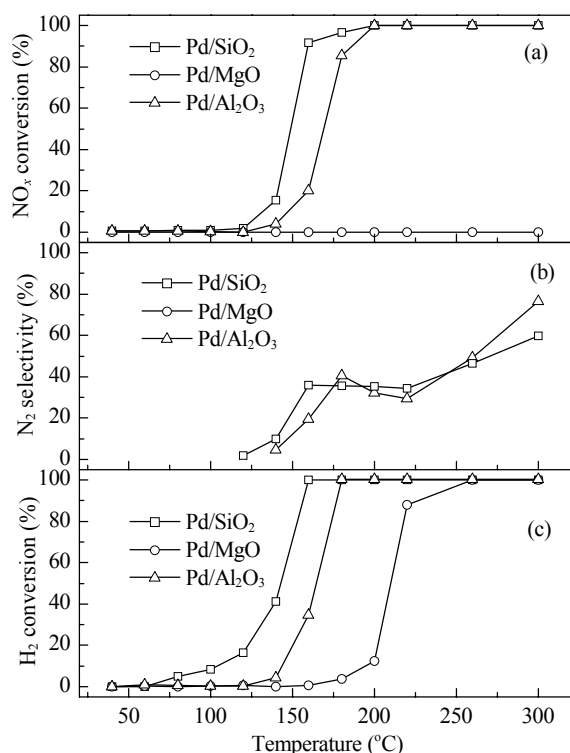


图 1 不同 Pd 基催化剂上快速 H<sub>2</sub>-SCR 反应性能

**Fig. 1.** Catalytic performance of different Pd-based catalysts for fast H<sub>2</sub>-SCR. Reaction conditions: 0.05% NO, 0.05% NO<sub>2</sub>, 0.5% H<sub>2</sub>, 2% O<sub>2</sub>, He balance, GHSV = 80 000 h<sup>-1</sup>.

为了比较, 同时研究了 Pd 基催化剂上常规 H<sub>2</sub>-SCR 反应, 结果如图 2 所示. 由图可见, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性表现出“火山”型曲线, NO<sub>x</sub> 最高转化率达 84%; 而 Pd/SiO<sub>2</sub> 上 NO<sub>x</sub> 最高转化率只有 46%, 且为“S”型曲线; Pd/MgO 上 NO<sub>x</sub> 转化率随温度的升高而逐渐升高. 所有催化剂上 N<sub>2</sub> 选择性均在 70% 以上. 由此可见, H<sub>2</sub> 与 NO-NO<sub>2</sub> 反应时, NO<sub>x</sub> 消除效率明显高于富氧条件下 H<sub>2</sub> 与 NO 反应中的消除效率. 因此, 将一半 NO 预氧化至 NO<sub>2</sub> 再进行快速 H<sub>2</sub>-SCR 反应时可大幅度提高催化剂的催化活性.

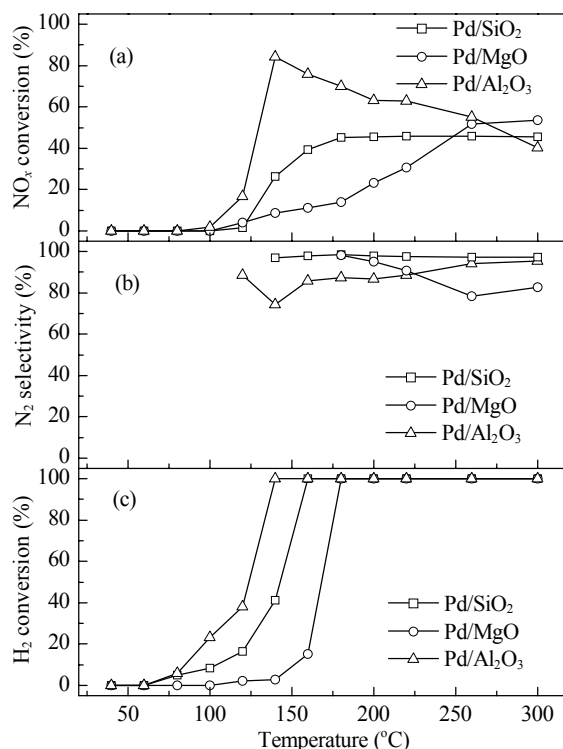


图 2 Pd 基催化剂上常规 H<sub>2</sub>-SCR 反应性能

**Fig. 2.** Catalytic performance of different Pd-based catalysts for standard H<sub>2</sub>-SCR. Reaction conditions: 0.1% NO, 0.5% H<sub>2</sub>, 2% O<sub>2</sub>, He balance, GHSV = 80 000 h<sup>-1</sup>.

图 3 为不同温度下 NO + O<sub>2</sub> 和 NO + NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> 在 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上吸附形成表面物种的 DRIFT 谱. 在两种条件下均观测到线式 (1 746 cm<sup>-1</sup>) 和桥式 (1 492 cm<sup>-1</sup>) NO 物种<sup>[4,7,8]</sup>, 亚硝酸盐 (1 435 cm<sup>-1</sup>)<sup>[9]</sup> 和硝酸盐 (1 543, 1 325 和 1 233 cm<sup>-1</sup>)<sup>[3,10]</sup> 物种. 此外, 温度相同同时两种条件下的表面吸附物种完全相同, 这说明 NO<sub>2</sub> 的引入并未影响表面含氮物种的形成.

图 4 为不同温度下快速和常规 H<sub>2</sub>-SCR 反应过程中在 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上形成表面吸附物种的 DRIFT 谱. 在快速 H<sub>2</sub>-SCR 反应过程中, 可检测到水 (3 557 和 1 632 cm<sup>-1</sup>)<sup>[3,11]</sup> 和气相 N<sub>2</sub>O (2 241 和 2 200 cm<sup>-1</sup>)<sup>[3]</sup> 的生成. 也能明显观测到吸附氨物种 (3 318, 3 248, 3 178, 1 620, 1 457, 1 427 和 1 273 cm<sup>-1</sup>)<sup>[3,7,12,13]</sup> 的吸收峰, 它们与吸附水的谱峰重叠. 此外, Pd 上还出现桥式 NO (1 517 cm<sup>-1</sup>)<sup>[3]</sup> 和双齿硝酸盐 (1 577 cm<sup>-1</sup>)<sup>[3]</sup>. 这与活性测试结果一致, 说明 N<sub>2</sub>O 和 NH<sub>3</sub> 的形成是 N<sub>2</sub> 选择性下降的原因. 另一方面, 在 200 °C 时氨物种的谱峰强度明显低于 150 °C 时的, 而此时活性和选择性却明显高于 150 °C 时的. 这表明吸附的氨物种可

能参与了200°C以上发生的快速NH<sub>3</sub>-SCR反应<sup>[1]</sup>.

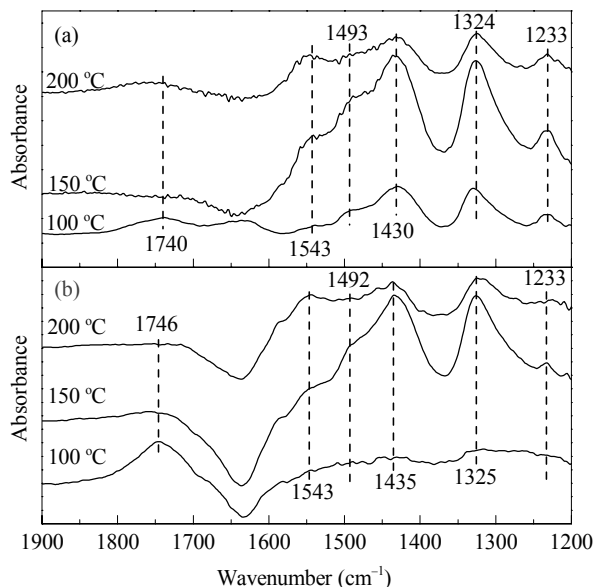


图3 不同温度下NO + O<sub>2</sub>和NO + NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>在Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上吸附形成表面物种的DRIFT谱

Fig. 3. DRIFT spectra of surface species formed on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during NO + O<sub>2</sub> adsorption (a) and NO + NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> adsorption (b) at different temperatures.

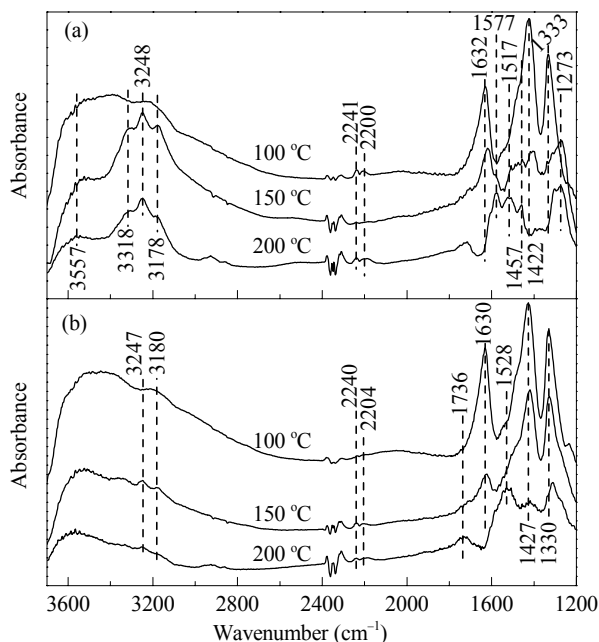


图4 不同温度下快速和常规H<sub>2</sub>-SCR反应过程中在Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上形成表面物种的DRIFT谱

Fig. 4. DRIFT spectra of surface species formed on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during fast H<sub>2</sub>-SCR reaction (a) and standard H<sub>2</sub>-SCR reaction (b) at different temperatures.

在常规H<sub>2</sub>-SCR反应过程中,同样可以检测到水、氨和气相N<sub>2</sub>O的生成.但吸附氨物种对应的谱峰强度明显低于快速H<sub>2</sub>-SCR反应过程中的,这说明常规H<sub>2</sub>-SCR反应过程仅产生相对较少的氨物种.这两种反应过程唯一的不同是快速H<sub>2</sub>-SCR反应中先将50%NO氧化为NO<sub>2</sub>,而NO<sub>2</sub>的存在加速NO<sub>x</sub>与H<sub>2</sub>之间的反应,进而形成更多的氨物种.另一方面,NH<sub>3</sub>与NO-NO<sub>2</sub>之间的反应比它与NO之间的反应(无论O<sub>2</sub>存在与否)快很多.因此,可以推测在高于200°C时NH<sub>3</sub>与NO-NO<sub>2</sub>之间发生的反应是在较高温度范围内催化剂极高活性的由来.

综上所述,Pd/SiO<sub>2</sub>和Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂表现出极高的快速H<sub>2</sub>-SCR反应活性,而Pd/MgO催化剂上几乎没有NO<sub>x</sub>消除反应发生.这说明载体对Pd基催化剂上快速H<sub>2</sub>-SCR反应活性的影响很大.与常规H<sub>2</sub>-SCR反应相比,快速H<sub>2</sub>-SCR反应大幅度提高了NO<sub>x</sub>的消除效率.DRIFT结果表明,在快速H<sub>2</sub>-SCR反应过程中产生了更多的氨物种,这些氨物种与NO-NO<sub>2</sub>之间的快速NH<sub>3</sub>-SCR反应是高温(>200°C)时催化剂具有高活性的由来.

## 参 考 文 献

- 1 Koebel M, Madia G, Elsener M. *Catal Today*, 2002, **73**: 239
- 2 Ciardelli C, Nova I, Tronconi E, Chatterjee D, Bandl-Konrad B, Weibel M, Krutzsch B. *Appl Catal B*, 2007, **70**: 80
- 3 Yang J B, Fu O Z, Wu D Y, Wang S D. *Appl Catal B*, 2004, **49**: 61
- 4 Li L D, Zhang F X, Guan N J, Schreier E, Richter M. *Catal Commun*, 2008, **9**: 1827
- 5 Machida M, Ikeda S, Kurogi D, Kijima T. *Appl Catal B*, 2001, **35**: 107
- 6 Costa C N, Efstathiou A M. *Appl Catal B*, 2007, **72**: 240
- 7 Qi G S, Yang R T, Rinaldi F C. *J Catal*, 2006, **237**: 381
- 8 Karakas G, Mitome-Watson J, Ozkan U S. *Catal Commun*, 2002, **3**: 199
- 9 Capek L, Novoveska K, Sobalik Z, Wichterlova B, Cider L, Jobson E. *Appl Catal B*, 2005, **60**: 201
- 10 Silletti B A, Adams R T, Sigmon S M, Nikolopoulos A, Spivey J J, Lamb H H. *Catal Today*, 2006, **114**: 64
- 11 Hadjiivanov K, Saussey J, Freys J L, Lavalley J C. *Catal Lett*, 1998, **52**: 103
- 12 Macleod N, Lambert R M. *Appl Catal B*, 2003, **46**: 483
- 13 Neyertz C, Volpe M, Perez D, Costilla I, Sanchez M, Gigola C. *Appl Catal A*, 2009, **368**: 146