

# 载体酸性对铜基交联黏土催化剂上 $C_3H_6$ 选择性催化还原 NO 反应的影响

林绮纯<sup>1</sup>, 林维明<sup>2</sup>, 郝吉明<sup>1</sup>, 李俊华<sup>1</sup>, 傅立新<sup>1</sup>

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

**摘要** 采用聚合羟基复合阳离子合成交联蒙脱土 Al-Ce-PILC, 并分别用  $NH_4NO_3$  和  $(NH_4)_2SO_4$  处理后, 将其作为载体, 采用浸渍法制备了应用于  $C_3H_6$  选择性催化还原 NO 反应的铜基交联黏土催化剂 Cu/Al-Ce-PILC. 用 Py-IR, IR 和 DSC 等表征技术研究了不同处理方式对 Al-Ce-PILC 的结构、酸性和催化剂活性的影响. 结果表明, 未经处理的 Al-Ce-PILC 中同时存在 L 酸和 B 酸, 以 L 酸为主, Cu/Al-Ce-PILC 上 NO 的最大转化率仅为 18.5%; 用  $NH_4NO_3$  处理提高了 L 酸量, NO 转化率降低; 而用  $(NH_4)_2SO_4$  处理改变了 Al-Ce-PILC 的酸性结构, 增大了 B 酸量, 并形成了超强酸中心, 催化剂上 NO 转化率显著提高, 在 350 °C 时达最大值 50.2%. B 酸对于 Cu/Al-Ce-PILC 上 NO 的还原是必要的, 它有利于  $C_3H_6$  吸附并适度氧化为活性中间物种, 其酸量和酸强度的增加是催化剂活性改善的主要原因.

**关键词** Cu 基交联黏土催化剂; 酸性;  $(NH_4)_2SO_4$  处理; 氮氧化物; 选择性催化还原(SCR)

**中图分类号** O643      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2006)01-0085-04

天然蒙脱土储量丰富, 价格低廉, 但因其层间距小、孔径分布不均匀、耐热性差和酸性较弱等缺陷, 极大地限制了其应用<sup>[1]</sup>. 交联黏土(PILC)是将交联剂插入到蒙脱土等层状粘土的层间域进行柱撑, 经焙烧处理后形成具有一定热稳定性的介孔类分子筛材料, 在环保催化等领域具有应用前景<sup>[2-4]</sup>. 为克服目前研究的富氧条件下烃类选择性催化还原 NO 分子筛催化剂存在的水热稳定性较差及容易被  $SO_2$  毒化的缺陷, Yang 等<sup>[5]</sup>以交联黏土为载体制备了新型催化剂, 其抗  $H_2O$  和  $SO_2$  性能比分子筛催化剂得到了明显的改善. 提高 PILC 的酸性是交联黏土催化剂实现工业化应用急需解决的问题之一<sup>[6]</sup>. 负载贵金属、离子交换和酸处理是改善 PILC 酸性的常用手段<sup>[3]</sup>.

本文在合成热稳定性较好的 Al-PILC 基础上<sup>[7]</sup>, 用聚合羟基复合阳离子对蒙脱土进行柱撑, 合成了性能更为优越的 Al-Ce-PILC, 经  $NH_4NO_3$  或  $(NH_4)_2SO_4$  处理和焙烧后, 以其为载体, 采用浸渍法制备了 Cu/Al-Ce-PILC 催化剂, 并用 Py-IR, IR 和 DSC 等技术研究了处理方式对 Al-Ce-PILC 的结构、酸性和  $C_3H_6$  选择性催化还原 NO 反应活性的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 原料、试剂及催化剂的制备

蒙脱土由信阳膨润土公司提供.  $AlCl_3$ ,  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ , NaOH,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  和  $(NH_4)_2SO_4$  等试剂均为分析纯, 上海化学试剂公司生产. Al-Ce-PILC 和 Cu/Al-Ce-PILC 参照文献[8]方法制备.

### 1.2 活性评价

活性评价在微型固定床石英反应器中进行. 反应气组成:  $\varphi(NO) = 0.22\%$ ,  $\varphi(C_3H_6) = 0.12\%$ ,  $\varphi(O_2) = 2.0\%$ , 用 He 气平衡, 空速(GHSV)为  $24\ 000\ h^{-1}$ . 用 GC9790 气相色谱仪和 FGA-4100 五组分汽车尾气分析仪在线检测混合气各组分含量. 以  $N_2$  的生成和  $C_3H_6$  的消耗计算 NO 和  $C_3H_6$  的转化率.

收稿日期: 2005-01-21.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(批准号: 20437010)、中国博士后基金(批准号: 2005037058)、国家“八六三”计划项目(批准号: 2004AA649150)和广东省科技计划项目(批准号: 2003C34501)资助.

联系人简介: 林绮纯(1972 年出生), 女, 博士, 讲师, 主要从事环境催化的研究. E-mail: lqc@mail.tsinghua.edu.cn

### 1.3 表 征

FTIR 测试采用德国 Bruker 公司 VECTOR-33 型傅里叶红外光谱仪, KBr 压片. Py-IR 测试在美国 PE 公司的 Spectrum 2000 FTIR 光谱仪上进行, MCT-B 检测器. DSC 测试采用日本 Shimadzu 公司 DSC-50 差示扫描量热仪.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Al-Ce-PILC 酸处理方式对 Cu/Al-Ce-PILC 催化活性的影响

酸处理可变分子筛的结构和酸性<sup>[9]</sup>. 对于 HC-SCR 体系, 载体的酸性对催化活性有重要影响<sup>[10]</sup>. 本文分别用  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  置换 H 型 Al-Ce-PILC 和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  改性 Al-Ce-PILC 两种方法进行酸处理后, 浸渍了质量分数为 3% 的 Cu 制备了 Cu/Al-Ce-PILC 催化剂, 考察酸处理方式对催化活性的影响(图 1). 由

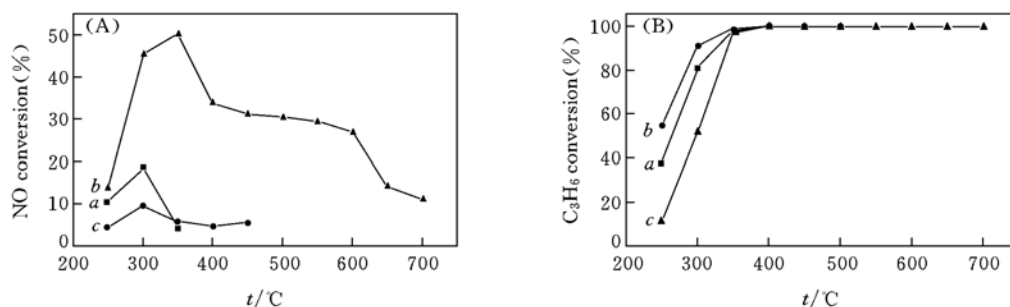


Fig. 1 Effect of Al-Ce-PILC acid treatment on conversions of NO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

(A) NO conversion, (B) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion. a. Without acid treatment; b. treated by  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; c. treated by  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Reaction conditions:  $\varphi(\text{NO}) = 0.22\%$ ,  $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6) = 0.12\%$ ,  $\varphi(\text{O}_2) = 2.0\%$ , He balance,  $m(\text{cat.}) = 0.5 \text{ g}$ , GHSV = 24 000  $\text{h}^{-1}$ .

图 1 可见, 未经酸处理时, 由 Al-Ce-PILC 制备的 Cu/Al-Ce-PILC 活性较低, NO 最高转化率在 300 °C 时仅为 18.5%, 而 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率在接近完全转化前的各反应温度时, 相对于  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  处理的 Cu/Al-Ce-PILC 上 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率较高; 对于 H 型 Al-Ce-PILC 制备的 Cu/Al-Ce-PILC, 其催化性能与前者相似, NO 转化率在 300 °C 达到最大值仅为 9.5%, 而 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率在接近完全转化之前均高于其它两个催化剂. 由此可见, 在未经酸处理或 H 型 Al-Ce-PILC 制备的 Cu/Al-Ce-PILC 催化剂上, 反应初期, 已有大量的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 发生完全氧化反应, 在很大程度上阻抑了 NO 的还原, NO 转化率很低, 表明这两个催化剂都是促进 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 深度氧化的催化剂. 而在经  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  处理制备的 Cu/Al-Ce-PILC 上, NO 还原转化率显著提高, 在 350 °C 时 NO 最大转化率增加至 50.2%, 700 °C 时仍接近 10%, 具有较宽的操作温度范围, 是 SCR 催化剂. 图 1 结果表明, 经  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  处理制备的催化剂明显改善了 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 选择还原 NO 的活性.

### 2.2 不同酸处理 Al-Ce-PILC 的 Py-IR 测试

图 2 是经不同酸处理的 Al-Ce-PILC 的 Py-IR 谱图. 结果表明, 三个样品表面均存在 L 酸和 B 酸, 以 L 酸中心为主. 于 100 °C 抽空后, 在 1 450, 1 490, 1 545, 1 620 和 1 639  $\text{cm}^{-1}$  处均出现吸收峰, 其中 1 450 和 1 620  $\text{cm}^{-1}$  谱带归属于 L 酸的特征峰, 1 490  $\text{cm}^{-1}$  谱带是 B 酸和 L 酸的共同峰, 1 545 和 1 638  $\text{cm}^{-1}$  谱带是 B 酸的特征峰<sup>[11]</sup>. 随着抽空温度的升高, 各吸收峰的强度均减弱, 与分子筛 B 酸中心减少时 L 酸中心增加有所不同, 未观察到 Al-Ce-PILC 的 B 酸和 L 酸中心互补的现象. 于 400 °C 抽空后, 1 450  $\text{cm}^{-1}$  谱带强度虽有所减弱, 但仍有明显的谱峰存在, 说明 L 酸酸性较强. 比较发现, 经  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  处理后, Al-Ce-PILC 在 1 620  $\text{cm}^{-1}$  处的谱带强度明显增强, 其它几处谱峰的强度变化不明显, 这说明其 L 酸浓度有所提高. 而经  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  处理后, 于 110 °C 抽空的 Al-Ce-PILC 上 1 545 和 1 638  $\text{cm}^{-1}$  处表征 B 酸吸收峰的谱带强度明显高于其它两个样品, 于 400 °C 抽空后, 其强度虽明显减弱, 但仍以一定的峰形存在, 而其它两个样品表面 B 酸吸收峰的谱带近乎消失, 说明用  $\text{SO}_4^{2-}$  处理使 Al-Ce-PILC 的酸性结构发生改变, 不仅提高了 B 酸量, 而且提高了 B 酸的强度. 因此可推断, B 酸有利于 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 的吸附并部分氧化成活性中间体, 从而可使 NO 有效地还原; 而 L 酸促使 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 被 O<sub>2</sub> 深度氧化, 消耗了还原剂, 抑制了 NO 还原转化. 因此以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  处理 Al-Ce-PILC 为佳.

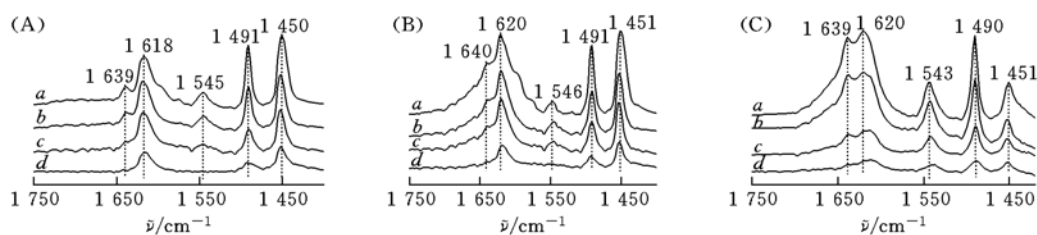


Fig. 2 IR spectra of pyridine adsorbed on Al-Ce-PILC treated by different methods

(A) Without treatment; (B) treated by  $NH_4NO_3$ ; (C) treated by  $(NH_4)_2SO_4$ . a. 100 °C; b. 200 °C; c. 300 °C; d. 400 °C.

### 2.3 $(NH_4)_2SO_4$ 处理前后 Al-Ce-PILC 的 IR 测试

图 3 是经  $(NH_4)_2SO_4$  处理前后 Al-Ce-PILC 的 IR 测试结果, 可以看出, 处理后 Al-Ce-PILC 基本保持黏土本身的红外光谱特性<sup>[12]</sup>, 其中小于  $1100\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰均为黏土骨架中 Si—O 或 Al—O 的吸收振动峰, 在  $1640$  和  $3440\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰均为水的振动吸收, 这表明用于改性的  $SO_4^{2-}$  未进入黏土晶格中, 也未引起晶格结构变化. 但在  $1395\text{ cm}^{-1}$  处样品却出现一个明显的吸收峰, 这是有机硫酸酯结构中的共价态 S=O 的特征吸收峰<sup>[13]</sup>, 表明用  $(NH_4)_2SO_4$  处理引入了  $SO_4^{2-}$ , 于  $400\text{ °C}$  焙烧后, 离子型的 S=O 已转化为共价键形式的 S=O 键, 与交联柱中的  $Al_2O_3$  形成了整合双配位结构的超强酸, 增强了 Al-Ce-PILC 的酸性<sup>[14,15]</sup>. 关于  $C_3H_6$  的活化, 一种观点认为, HC 是被催化剂载体的表面酸中心所活化, B 酸对于 HC 还原 NO 是必要的, 而 NO 被铜离子所活化<sup>[16]</sup>; 另一种观点则认为, B 酸不是必要的<sup>[17,18]</sup>. 关联 IR, Py-IR 和活性评价结果可认为, 经  $(NH_4)_2SO_4$  处理后, Al-Ce-PILC 的酸性结构发生了变化,  $SO_4^{2-}$  与  $Al_2O_3$  交联柱形成的超强酸中心使其 B 酸量及其强度提高, 从而使得 Cu/Al-Ce-PILC 上  $C_3H_6$  选择还原 NO 反应活性显著提高, 因此, B 酸对于该催化剂上 HC-SCR 反应是必要的.

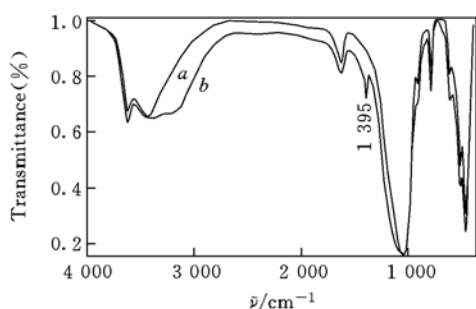


Fig. 3 IR spectra of Al-Ce-PILC

a. Without treatment;  
b. treated by  $(NH_4)_2SO_4$ .

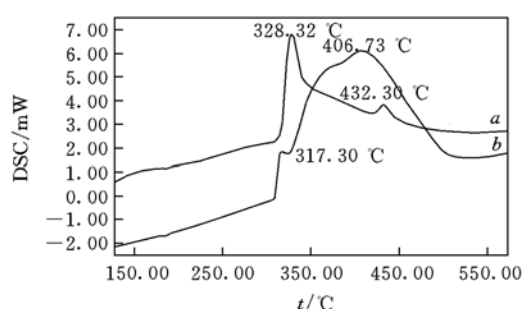


Fig. 4 DSC curves of  $C_3H_6$  adsorption on Cu/Al-Ce-PILC

a. Without treatment; b. treated by  $(NH_4)_2SO_4$ .

### 2.4 吸附 $C_3H_6$ 的 DSC 测试

图 4 是采用 DSC 技术动态跟踪在用  $(NH_4)_2SO_4$  处理前后制备的 Cu/Al-Ce-PILC 催化剂表面酸性位上吸附  $C_3H_6$  的测试结果. 经比较发现, 未经处理制备的 Cu/Al-Ce-PILC 上在  $328$  和  $432\text{ °C}$  处分别有一个很强的和一个较弱的放热峰, 它们分别对应于  $C_3H_6$  在催化剂表面不同酸性位上的吸附情况; 经  $(NH_4)_2SO_4$  处理后, Cu/Al-Ce-PILC 在  $317\text{ °C}$  和  $407\text{ °C}$  两处也出现了吸附  $C_3H_6$  的放热峰, 但其峰形较前者发生了明显的变化, 低温放热峰明显变小, 高温吸热峰显著增大, 而且其峰值略有降低, 表明该催化剂表面也存在两种酸性位. 但由于用  $(NH_4)_2SO_4$  处理后改变了其酸性结构, 使得低温吸附量减少, 高温处吸附量增多, 而且更易于进行. 综合 DSC, Py-IR 和活性评价结果可认为, L 酸是较强的酸中心, 易于使  $C_3H_6$  在较低温度下吸附并深度氧化, 而 B 酸酸强度适中,  $C_3H_6$  于较高温度下吸附并部分氧化有利于  $NO_x$  还原的活性物种, 从而提高了催化剂选择还原活性, 进一步证明了 B 酸对于 Cu/Al-Ce-PILC 上  $C_3H_6$  选择还原 NO 反应是必要的推断.

## 参 考 文 献

[1] SUN Jin-Yi (孙锦宜), LIN Xi-Ping (林西平). Catalytic for Environmental Protection Material and Its Application (环保催化材料与应

- 用)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 66—67
- [ 2 ] Schoonheydt R. A., Pinnavaia T., Lagaly G. *et al.*. Pure Appl. Chem. [J], 1999, **71**(12): 2367—2371
- [ 3 ] Gil A., Gandia L. M., Vicente M. A. Catal. Rev.-Sci. Eng. [J], 2000, **42**(122): 145—151
- [ 4 ] Ding Z., Klopogge J. T., Frost R. L. *et al.*. J. of Porous Material [J], 2001, **8**: 273—293
- [ 5 ] Yang R. T., Tharappiwattananon N., Long R. Q. Applied Catalysis B [J], 1998, **19**: 289—304
- [ 6 ] YAO Ming(姚 铭), LIU Zi-Yang(刘子阳), WANG Kai-Xiong(王凯雄) *et al.*. Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 2004, **25**(3): 238—242
- [ 7 ] LIN Qi-Chun(林绮纯), DONG Xin-Fa(董新法), LIN Wei-Ming(林维明). Modern Chemical Industry(现代化工)[J], 2004, **24**(3): 35—38
- [ 8 ] LIN Qi-Chun(林绮纯), LIN Wei-Ming(林维明), HAO Ji-Ming(郝吉明) *et al.*. Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 2005, **26**(9): 740—744
- [ 9 ] SHEN Jian-Ping(沈剑平), LI Rui(李 锐), SUN Tie(孙 铁) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1995, **16**(6): 943—947
- [ 10 ] Anne Giroir-Fendler, Patricia Denton, Antoinette Boreave *et al.*. Topics in Catalysis [J], 2001, **16/17**(1—4): 237—241
- [ 11 ] YIN Yuan-Gen(尹元根). Research Methods of Heterogeneous Catalysts(多相催化剂的研究方法)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 1988: 582—584
- [ 12 ] ZHANG Nai-Xian(张乃娴), LI You-Qin(李幼琴), ZHAO Hui-Min(赵惠敏) *et al.*. Research Methods of Clay Mineral(粘土矿物研究方法)[M], Beijing: Science Press, 1990: 127—130
- [ 13 ] Bellamy L. J. The infrared Spectra of Complex Molecules, 3rd ed. [C], London: Chapman and Hall, 1975: 402—406
- [ 14 ] Yadav G. D., Nair J. J. Microporous Mesoporous Mater. [J], 1999, **33**(1—3): 1—48
- [ 15 ] Del Castillo H. L., Gila A., Grange P. Catalysis Letters [J], 1997, **43**(1—2): 133—137
- [ 16 ] Walker A. P. Catalysis Today [J], 1995, **26**: 107—128
- [ 17 ] Liese T., Grünert W. Journal of Catalysis [J], 1997, **172**(1): 34—45
- [ 18 ] Jia M. J., Zhang W. X., Wu T. H. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical [J], 2002, **185**: 151—157

## Effect of Support Acidity on Selective Catalytic Reduction of NO by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> over Cu-based Pillared Clay Catalyst

LIN Qi-Chun<sup>1\*</sup>, LIN Wei-Ming<sup>2</sup>, HAO Ji-Ming<sup>1</sup>, LI Jun-Hua<sup>1</sup>, FU Li-Xin<sup>1</sup>

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Department of Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510405, China)

**Abstract** New pillared clay catalysts were studied for NO<sub>x</sub> removal by hydrocarbon in the presence of oxygen. The purpose of this work is to study the role of support acidity in the selective catalytic reduction(SCR) of NO by propylene. In this paper, montmorillonite was pillared by multi-oligomeric hydroxyl cation to synthesize Al-Ce-PILC and then treated by NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectively. Cu-based pillared clay catalysts(Cu/Al-Ce-PILC) were prepared by impregnation and applied to C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO. The influence of treatment methods on the structure and acidity of Al-Ce-PILC and the performance of Cu/Al-Ce-PILC were characterized by Py-IR, IR and DSC. The results show that, both Lewis and Brönsted acid sites exist on Al-Ce-PILC, with Lewis acid sites as the main ones, and the maximum NO conversion of Cu/Al-Ce-PILC reaches only 18.5%. As a result of the NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> treatment, the Lewis acid sites increase, while NO conversion decreases. As for Al-Ce-PILC treated by (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, more Brönsted acid sites are identified and a superacid structure is formed, and the NO conversion over Cu/Al-Ce-PILC catalyst increases remarkably to 50.2% at 350 °C, which is associated with the change of the support acidity. It is concluded that Brönsted acid sites are necessary for the SCR reaction of NO because they promote the absorption of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> to form proper intermediates that are active for the reduction of NO to N<sub>2</sub>. The increase of Brönsted acid sites plays a vital role in the improvement of catalytic performance.

**Keywords** Cu-based pillared clay catalyst; Acidity; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> treatment; Nitric oxides; Selective catalytic reduction(SCR)

(Ed.: I, X)