

Cu-Fe-PILC 催化 C₃H₆ 选择性还原 NO 的性能

程江浩¹ 苏亚欣^{*,1} 李前程¹ 温妮妮¹ 邓文义¹ 周 峰² 赵兵涛³

(¹ 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620)

(² 常州工程技术学院, 常州 213164)

(³ 上海理工大学能动学院, 上海 200093)

摘要: 采用羟基铁离子柱撑 Na-Mont 制备出 1.0Fe-PILC, 通过超声浸渍法合成不同铜负载量的 *n*Cu-Fe-PILC, 并测试了其在富氧条件下催化 C₃H₆ 选择性催化还原 NO 的性能。通过 N₂ 吸附脱附、XRD、UV-Vis、H₂-TPR、Py-FTIR 等技术手段表征催化剂的微观结构和物化性质, 进一步解释其催化反应机理。结果表明, Cu 的引入提高了 1.0Fe-PILC 的中低温活性和抗水硫能力。其中 9Cu-Fe-PILC 在 <300 °C 时 NO 转化率可达 69.8% 以上, 400 °C 后 NO 转化率保持在 99% 以上且水硫影响较小。XRD、N₂ 吸附脱附结果表明, 催化剂的 SCR 活性与所负载的活性组分和催化剂的吸附能力有关。UV-Vis 结果表明, 9Cu-Fe-PILC 具有较强的中低温活性, 与其含有较多的游离态 Cu²⁺ 有关。H₂-TPR 结果表明, 与 1.0Fe-PILC 相比, 经 Cu 修饰的 *n*Cu-Fe-PILC 获得了中低温还原能力。Py-FTIR 结果表明, *n*Cu-Fe-PILC 表面同时含有 Lewis 酸和 Brønsted 酸, Lewis 酸是影响催化剂 SCR 活性的主要因素。

关键词: 丙烯; 选择性催化还原; *n*Cu-Fe-PILC; 柱撑黏土

中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2019)12-2291-10

DOI: 10.11862/CJIC.2019.255

Selective Catalytic Reduction of NO by C₃H₆ over Cu-Fe-PILC

CHENG Jiang-Hao¹ SU Ya-Xin^{*,1} LI Qian-Cheng¹ WEN Ni-Ni¹

DENG Wen-Yi¹ ZHOU Hao² ZHAO Bing-Tao³

(¹ School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

(² Changzhou Vocational Institute of Engineering, Changzhou, Jiangsu 213164, China)

(³ School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: 1.0Fe-PILC was prepared by ion-exchange method with Na-Mont. *n*Cu-Fe-PILC with different copper loadings were prepared by ultrasonic impregnation method, and used for the selective catalytic reduction of NO by C₃H₆ under oxygen-rich conditions. The microstructure and physicochemical properties of the catalysts were characterized by N₂ adsorption-desorption, XRD, UV-Vis, H₂-TPR and Py-FTIR, and the catalytic reaction mechanism was further explained. The results showed that the introduction of Cu improved the activity of the medium and low temperature and the resistance to H₂O and SO₂, among which more than 69.8% NO conversion at below 300 °C, above 99% NO conversion after 400 °C and good resistance to H₂O and SO₂ were achieved by 9Cu-Fe-PILC. XRD and N₂ adsorption-desorption results indicated that the SCR activity of the catalysts was related to the adsorption capacity and the supported active components. UV-Vis studies showed that 9Cu-Fe-PILC got strong activity at the medium and low temperature, which was related to its more isolated Cu²⁺. The H₂-TPR results showed that the *n*Cu-Fe-PILC modified by Cu had a better redox ability at the medium and low

收稿日期: 2019-06-14。收修改稿日期: 2019-09-14。

上海市自然科学基金项目(No.19ZR1400700, 17ZR1419300), 江苏省自然科学基金(No.BK20181161), 中央高校基本科研业务费(No.2232019D3-24)。

*通信联系人。E-mail: suyx@dhu.edu.cn, Tel: 021-67792552

temperature compared with 1.0Fe-PILC. The results of Py-FTIR indicated that the surface of *n*Cu-Fe-PILC contained both Lewis acid and Brønsted acid. Lewis acid was the main factor affecting the activity of SCR.

Keywords: C₃H₆; selective catalytic reduction of NO; *n*Cu-Fe-PILC; pillared clay

氮氧化物(NO_x)是大气主要污染物,会对人类生存环境和身体健康产生危害。因此,NO_x的防控一直以来是世界各国关注的焦点。目前工业上比较成熟的控制 NO_x 排放的技术为氨选择性催化还原法(NH₃-SCR),但氨存在储运困难、易泄露等问题。自 Iwamoto 等^[1]和 Held 等^[2]在 1990 年首次利用烃类在 Cu-ZSM-5 上实现 NO 还原,烃类选择性催化还原 NO 法(HC-SCR)逐渐成为一种极具研究前景和发展潜力的氮氧化物脱除方法^[3-6]。

近年来,铁及其氧化物催化烃类选择性还原 NO 受到国内外学者的关注。课题组前期研究表明^[7-10],金属铁能够高效催化低碳烃类(C₁~C₃)还原 NO,且具有很好的抗水硫能力,但反应所需温度较高(>850 °C),不利于进一步实际应用。为降低反应温度,Zhou 等^[11]将 Fe 负载到 Al₂O₃ 涂覆的堇青石载体上制备出负载型铁基催化剂(Fe/Al₂O₃/cordierite),以 C₂H₆ 为还原剂,在 500 °C NO 转化率达 95%以上,显著降低了反应温度,但该催化剂在 400 °C 以下 NO 转化率较低且在有氧工况下反应温度需达到 600 °C NO 转化率才可达 97%。为进一步降低反应温度,Qian 等^[12]将 Fe 负载到柱撑黏土载体上制备出 Fe/Al-PILC 催化剂,在有氧工况下 400 °C NO 转化率即可达到 98%以上,反应所需温度进一步降低,但该反应还原剂相对过量,反应气体 C₃H₆ 与 NO 体积配比为 6:1。在此研究基础上,为进一步严格反应工况,测试催化剂在富氧工况下的脱硝性能,李前程等^[13]制备出 Fe-PILC 柱撑黏土催化剂,在富氧工况下 450~600 °C 时 NO 转化率超过了 98%,但该催化剂在反应温度低于 300 °C 时 NO 转化率较低(<26%),N₂ 选择性有待进一步提升且 H₂O 和 SO₂ 会对催化剂的催化活性产生抑制作用。

过渡金属阳离子 Cu 具有多种化学价态和存在形式,氧化还原循环较易发生且具有较强的中低温活性,受到研究者的广泛关注^[14-16]。Wang 等^[17]分别用浸渍法和离子交换法制备出 Cu/Ti-PILC 和 Cu-Ti-PILC 催化剂,在 250 °C 最高 NO 转化率分别可达 68.1%、70.6%,且浸渍法制备的 Cu/Ti-PILC 催化剂在 200~350 °C NO 转化率可保持在 53.9%以上。Lin

等^[18]制备出铜浸渍的 Al-Ce 柱撑黏土催化剂(Cu/SO₄²⁻/Al-Ce-PILC),在 350 °C 取得最高 NO 转化率 56%,通入 10% 水蒸气后催化剂轻度失活而关闭水蒸气后脱硝活性可迅速恢复。Valverde 等^[19]研究发现,铜离子交换的 Ti-PILC 具有很好的中低温活性,在 260 °C 取得最高 NO 转化率 55%。Li 等^[20]研究发现,Cu-Al₂O₃-PILC 在模拟烟气工况下最高可取得 90% 的 NO 转化率,分别通入 H₂O 和 SO₂ 后催化剂活性略有下降。

相关研究表明,催化剂中添加另一种金属可以进一步提高催化剂的催化活性,N₂ 选择性和抗水硫能力^[21]。相关研究已证实,铜有助于提高催化剂的性能^[22-23],但目前关于铜铁双金属柱撑黏土催化剂用于 HC-SCR 的研究较少。为进一步改善 Fe-PILC 的催化活性,提高其 N₂ 选择性和抗 H₂O 和 SO₂ 的能力,本文在前期研究的基础上,向 Fe-PILC 中添加助剂铜,制成 Cu-Fe-PILC 催化剂,以 C₃H₆ 为还原剂,探究其选择性催化还原 NO 能力,并通过 N₂ 吸附脱附、XRD、UV-Vis 等技术手段表征催化剂的微观结构及物化性质,进一步解释催化反应机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

本实验采用羟基铁离子柱撑 Na-Mont 制备出 1.0Fe-PILC,通过超声浸渍法合成不同铜负载量的 *n*Cu-Fe-PILC。前期研究表明^[13],1.0Fe-PILC 催化 C₃H₆ 还原 NO 的性能最好。因此,本研究在 1.0Fe-PILC 上负载不同质量分数的铜物种。具体制备方法如下:

(1) 钠化蒙脱土:将一定质量的蒙脱土与 1 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液混合,60 °C 搅拌 12 h,用去离子水洗涤、离心并干燥,得到钠化蒙脱土(Na-Mont)。

(2) 制备 OH-Fe 柱撑液:将预制的 Na₂CO₃ 溶液缓慢滴加到一定浓度的硝酸铁溶液中,控制 $n_{\text{OH}}/n_{\text{Fe}}=1.0$,然后室温搅拌 6 h,室温静置陈化 12 h,得到 OH-Fe 柱撑液。

(3) 制备 1.0Fe-PILC:将制备好的 OH-Fe 柱撑液滴加到 2% 的钠化蒙脱土悬浮液中,控制 Fe³⁺/clay

比例为 10 mmol·g⁻¹, 然后 80 ℃ 搅拌 2 h, 80 ℃ 静置陈化 20 h, 用去离子水洗涤、离心, 最后 110 ℃ 干燥 12 h, 400 ℃ 焙烧 4 h, 得到 1.0Fe-PILC。

(4) 制备 *n*Cu-Fe-PILC: 将 1.0Fe-PILC 加入到不同计算体积 0.05 mol·L⁻¹ 的硝酸铜溶液中, 然后 60 ℃ 搅拌 24 h, 80 ℃ 超声浸渍 3~5 h, 最后 110 ℃ 干燥 12 h, 400 ℃ 焙烧 3 h, 得到 *n*Cu-Fe-PILC (*n* 表示催化剂中铜的质量分数)。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂 HC-SCR 反应活性测试在固定床微型反应器上进行, 每次实验催化剂反应量为 0.4 g。实验设定反应气体总流量为 100 mL·min⁻¹, 反应气体体积百分比为 0.1% NO、0.1% C₃H₆、1% O₂、0.02% SO₂、10% H₂O、N₂ 配平, 反应空速为 15 000 h⁻¹。实验设定反应温度区间为 100~600 ℃, 由程序升温炉控制。反应后的尾气 NO、NO₂、N₂O、C₃H₆ 通过傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Nicolet IS5)在线检测。

催化反应过程中 NO 转化率、C₃H₆ 转化率、N₂ 选择性计算公式如下:

$$\text{NO conversion} = \frac{c(\text{NO})_{\text{inlet}} - c(\text{NO})_{\text{outlet}}}{c(\text{NO})_{\text{inlet}}} \times 100\%$$

$$\text{C}_3\text{H}_6 \text{ conversion} = \frac{c(\text{C}_3\text{H}_6)_{\text{inlet}} - c(\text{C}_3\text{H}_6)_{\text{outlet}}}{c(\text{C}_3\text{H}_6)_{\text{inlet}}} \times 100\%$$

$$S_{\text{N}_2} = \frac{c(\text{NO})_{\text{inlet}} - c(\text{NO})_{\text{outlet}} - c(\text{NO}_2)_{\text{outlet}} - 2c(\text{N}_2\text{O})_{\text{outlet}}}{c(\text{NO})_{\text{inlet}} - c(\text{NO})_{\text{outlet}}} \times 100\%$$

1.3 催化剂的物化性质表征

通过 N₂ 吸附脱附、XRD、UV-Vis、H₂-TPR、Py-FTIR 等技术手段表征催化剂的微观结构和物化性质, 进一步分析其对催化剂催化活性的影响机理。

N₂ 吸附脱附表征: 采用 Micromeritics 公司的 ASAP2460 型吸附仪测得催化剂的 N₂ 等温吸附脱附曲线, 利用 BET 方程、BJH 模型计算催化剂比表面积、孔容与孔径。测试时需要将催化剂 300 ℃ 预处理 3 h, 采用低温静态容量法, 以氮气(-196 ℃)作为吸附气体进行测试。

XRD 表征: 在 18 kW 转靶 X 射线衍射仪(型号 D/max-2550VB+)上完成, 其辐射源为 Cu Kα(λ = 0.154 06 nm), 操作管电压和管电流分别为 40 kV 和 30 mA, 5°~80° 扫描, 扫描速率 2°·min⁻¹。采用 MDI Jade 6 软件定性分析, 通过对比测量的衍射线与 JCPDS 卡中的标准谱图来鉴定物相。

UV-Vis 表征: 在紫外可见近红外光谱仪(SHIMADZU 公司)上完成, 200~700 nm 检测, 采用

积分球漫反射方式测定, 积分球附件为 190~2 600 nm, 常温压片制样。

H₂-TPR 表征: 实验采用自组装的程序升温还原仪, 配以气相色谱仪(GC-4000A)来表征催化剂还原能力。催化剂反应量为 100 mg, 实验前催化剂在 300 ℃ 的 N₂(20 mL·min⁻¹)气氛中预处理 30 min, 待冷却至 30 ℃ 后切换 5% H₂ 和 95% N₂ 混合气(20 mL·min⁻¹), 升温速率为 3 ℃·min⁻¹。耗氢量由 TCD 检测, 每升温 15 ℃ 采样记录一次。

吡啶吸附红外光谱(Py-FTIR)表征: 测试催化剂表面酸性(Brønsted 酸和 Lewis 酸)分布及其含量。催化剂首先 500 ℃ 预处理 2 h, 降温后采集各个温度点谱图背景, 然后通入吡啶探针分子吸附 20 min, 分别在 150、300 ℃ 抽真空脱附并测定相应红外谱图。

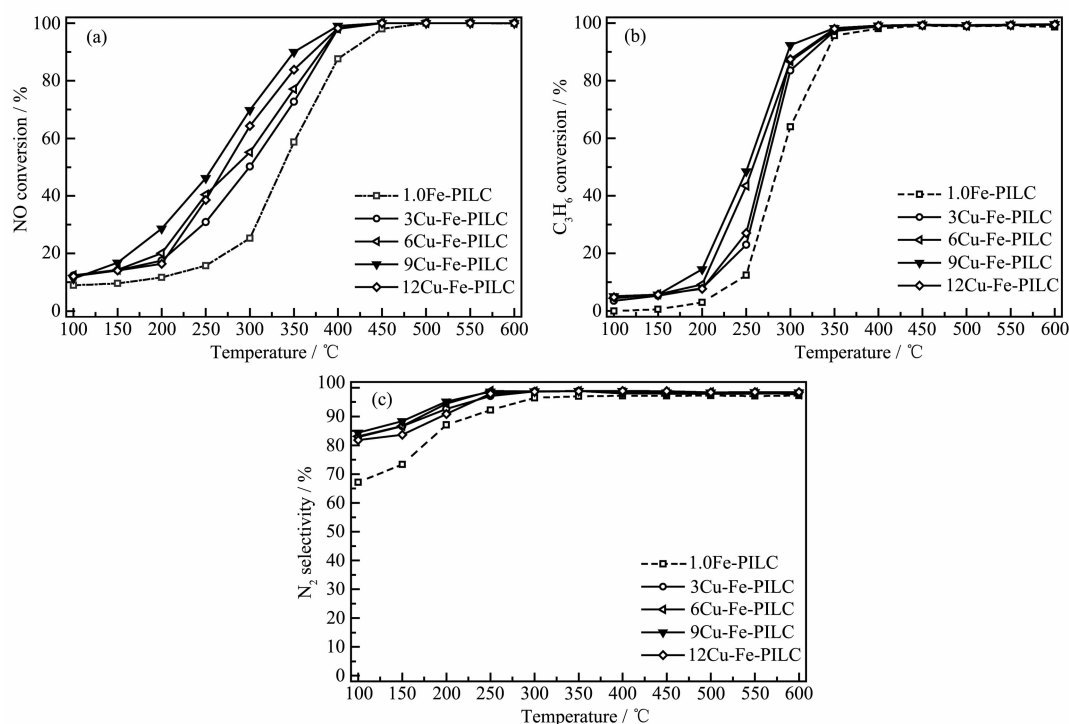
2 结果与讨论

2.1 催化剂的脱硝活性测试

2.1.1 *n*Cu-Fe-PILC 和 1.0Fe-PILC 脱硝活性测试

图 1 为 1.0Fe-PILC 和不同铜负载量的 *n*Cu-Fe-PILC 催化 C₃H₆ 选择性还原 NO 的实验结果。由图 1(a)可知, 1.0Fe-PILC 在低于 300 ℃ 时 NO 转化率较低, 300~450 ℃ 时 NO 转化率显著上升, 450 ℃ 时 NO 转化率达到 98%, 进一步升高温度后 NO 转化率保持在 98% 以上。加入助剂铜之后, *n*Cu-Fe-PILC 的 NO 转化率均高于 1.0Fe-PILC。*n*Cu-Fe-PILC 在低于 300 ℃ 时 NO 转化率可达 50% 以上, 400 ℃ 时 NO 转化率即可达到 98%, 较 1.0Fe-PILC 向低温偏移 50 ℃, 进一步升高温度后 NO 转化率仍然保持在 98% 以上。上述结果说明助剂铜提高了 1.0Fe-PILC 的中低温催化活性。由图 1(a)还可知, 随着铜负载量的增加, NO 转化率也逐渐提高, 当铜负载量为 9% 时, 在整个反应温窗内 NO 转化率最高, 其在低于 300 ℃ 时 NO 转化率可达 69.8% 以上, 400 ℃ 时 NO 转化率达到 99%, 进一步升高温度后 NO 转化率保持在 99% 以上, 而当铜负载量增加到 12%, NO 转化率开始下降, 说明适量的铜能够提高 1.0Fe-PILC 催化活性, 进一步增加或者减少铜负载量反而会影响催化剂的催化活性。

由图 1(b)可知, 在 100~600 ℃ 反应温窗内, *n*Cu-Fe-PILC 和 1.0Fe-PILC 的 C₃H₆ 转化率均随温度升高逐渐增大, 250 ℃ 后 C₃H₆ 转化率显著增大, 400 ℃ 后 C₃H₆ 转化率均接近 100%, 其中 9Cu-Fe-PILC 在反应温窗内具有较高的 C₃H₆ 转化率。由图 1(c)可



Reaction conditions: NO 0.1%, C₃H₆ 0.1%, O₂ 1%, N₂ balance and GHSV=15 000 h⁻¹

图 1 不同催化剂的 NO 转化率 (a)、C₃H₆ 转化率 (b) 和 N₂ 选择性 (c)

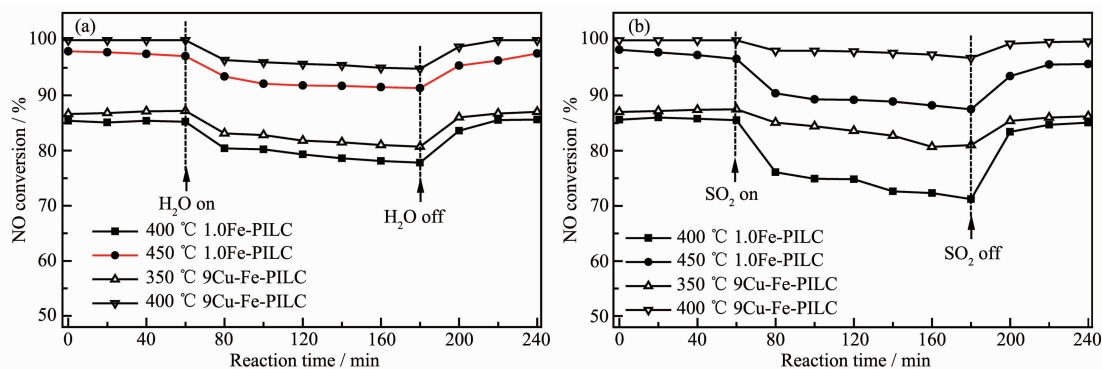
Fig.1 NO conversion (a), C₃H₆ conversion (b), N₂ selectivity (c) of different catalysts

知,当反应温度较低时,催化剂催化 C₃H₆ 还原 NO 反应会有少量副产物 NO₂ 产生,当反应温度升高到 400 °C,NO 几乎全部转化为 N₂,N₂ 选择性接近于 100%。其中 *n*Cu-Fe-PILC 在 100~600 °C 反应温窗内较 1.0Fe-PILC 具有更好的 N₂ 选择性。

2.1.2 H₂O 和 SO₂ 对 *n*Cu-Fe-PILC 脱硝活性的影响

化石燃料的燃烧和机动车尾气排放的氮氧化物中含有少量的 H₂O 和 SO₂,H₂O 和 SO₂ 会对催化剂的脱硝活性产生影响。研究表明,分子筛类催化

剂水热稳定性较差,当烟气中含有 H₂O 和 SO₂ 时,催化活性会受到明显抑制,脱硝效率显著下降^[24-25]。为研究 H₂O 和 SO₂ 对 *n*Cu-Fe-PILC 催化活性的影响,选取 9Cu-Fe-PILC 分别在 350 和 400 °C 条件下进行抗水硫脱硝性能暂态反应实验,并与 1.0Fe-PILC 在 400 和 450 °C 条件下的抗水硫实验结果进行对比。由图 2(a)可知,当反应气体中引入 10% H₂O 后,1.0Fe-PILC 在 400 和 450 °C 的 NO 转化率分别下降 8.6% 和 6.7%,9Cu-Fe-PILC 在 350 和 400 °C 的



Reaction conditions: NO 0.1%, C₃H₆ 0.1%, O₂ 1%, SO₂ 0.02%, H₂O 10%, N₂ balance and GHSV=15 000 h⁻¹

图 2 H₂O 和 SO₂ 对 1.0Fe-PILC 和 9Cu-Fe-PILC 催化剂活性的影响

Fig.2 Influence of H₂O and SO₂ on 1.0Fe-PILC and 9Cu-Fe-PILC catalysts

NO 转化率分别下降 6.5% 和 5.2%, 这是由于水分子与催化剂表面活性中心物理结合, 影响了反应气体的有效吸附, 从而造成 NO 转化率下降; 关闭 H₂O 后, 1.0Fe-PILC 和 9Cu-Fe-PILC 的 NO 转化率恢复, 说明 H₂O 对催化剂催化活性的抑制作用是可逆的。由图 2 (b) 可知, 当反应气体中引入 0.02%SO₂ 后, 9Cu-Fe-PILC 催化活性略有所降低(<7%), 关闭 SO₂ 后迅速恢复。而 1.0Fe-PILC 的催化活性较 9Cu-Fe-PILC 受 SO₂ 影响较大, 在 400 和 450 °C 的 NO 转化率分别迅速下降了 15.4% 和 10.8%, 关闭 SO₂ 后 NO 转化率基本恢复。上述结果说明助剂铜能够进一步提高 1.0Fe-PILC 的抗硫性能。Zhou 等^[26]采用原位红外的方法研究了 SO₂ 对 Fe/Al₂O₃/cordierite 的 HC-SCR 影响机理, 认为 SO₂ 吸附在催化剂表面形成硫酸盐物种会占据 NO 吸附活性位, 抑制了 NO₂/NO₃⁻ 的形成, 从而对催化剂活性产生抑制作用。Yan 等^[27]研究 Cu_yMn_zAl_{1-z-y}O_x 复合氧化物的抗 SO₂ 性能时也认为 SO₂ 紧密吸附于催化剂表面形成硫酸盐会竞争活性位造成催化剂活性降低。加入助剂铜之后抗硫性能提高可能是因为铜阻止了 SO₂ 在催化剂表面的吸附反应, 或者铜铁复合作用抑制了表面硫酸盐的形成^[28]。

2.2 催化剂物化性质表征

2.2.1 N₂ 吸附脱附表征

表 1 为 Na-Mont、1.0Fe-PILC 和 *n*Cu-Fe-PILC 比表面积、孔容和孔径的分析结果。由表 1 可知, Na-Mont 经铁柱撑后, 比表面积和孔容显著增大, 其比表面积和孔容分别由 48 m²·g⁻¹、0.116 cm³·g⁻¹ 增大到 195 m²·g⁻¹、0.271 cm³·g⁻¹, 说明铁物种很好地对 Na-Mont 层状结构进行了柱撑, 形成较多孔隙结构。加入助剂铜之后, *n*Cu-Fe-PILC 的比表面积和孔容较 1.0Fe-PILC 出现不同程度减小, 可能是由于铜负载在 1.0Fe-PILC 上覆盖了一部分孔隙, 阻塞孔道所致^[19]。结合脱硝测试结果可知, *n*Cu-Fe-PILC 较 1.0Fe-PILC 有更好的催化活性, 但其比表面积和孔容较 1.0Fe-PILC 减小, 说明催化剂的比表面积和孔容并不是影响催化剂 SCR 活性的决定性因素, 催化剂表面负载的活性组分在催化反应中起着重要作用。由表 1 还可知, 与 1.0Fe-PILC 相比, *n*Cu-Fe-PILC 的平均孔径变小, 而小孔径有助于提高催化反应的 N₂ 选择性^[29]。

图 3(a) 为 1.0Fe-PILC 和 *n*Cu-Fe-PILC 的 N₂ 等温吸附脱附曲线。根据 IUPAC 分类, 1.0Fe-PILC 和 *n*Cu-Fe-PILC 的吸附脱附曲线均属于 IV 型等温线(介

表 1 催化剂的孔隙结构参数

Table 1 Textural structure parameters of the catalysts

Catalyst	$w_{\text{Cu}}^a /$ (mg·g ⁻¹)	$w_{\text{Fe}}^a /$ (mg·g ⁻¹)	$S_{\text{BET}} /$ (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume $V /$ (cm ³ ·g ⁻¹)	Pore diameter $D /$ nm
Na-Mont	—	—	48	0.116	9.58
1.0Fe-PILC	—	180.25	195	0.271	6.26
3Cu-Fe-PILC	30.6	180.25	187	0.268	6.07
9Cu-Fe-PILC	91.8	180.25	174	0.254	5.88
12Cu-Fe-PILC	121.2	180.25	142	0.161	4.43

^a ICP analysis results

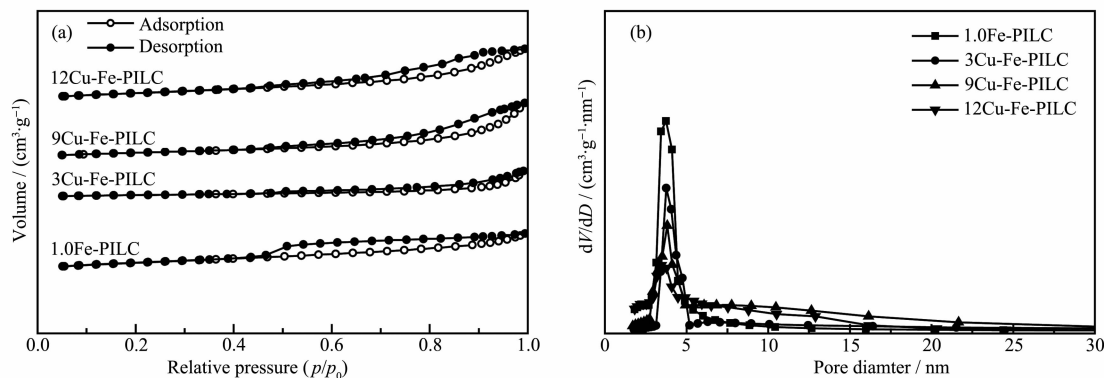


图 3 催化剂的 N₂ 吸附脱附等温线 (a) 和孔径分布图 (b)

Fig.3 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and BJH pore size distribution (b) of the catalysts

孔材料特征)。由图 3(a)可知,吸附支和脱附支分离形成滞后环,这与毛细凝聚的二次过程有关,滞后环的形状与催化剂的孔结构有关。所有催化剂表现为 H3 型滞后环,对应平行板结构的狭缝孔结构,说明 1.0Fe-PILC 和 *n*Cu-Fe-PILC 仍然保持了蒙脱土层状结构^[30]。此外,低 p/p_0 区曲线向上微凸,说明催化剂存在微孔结构,与氮气有较强作用力。高 p/p_0 区曲线有微升趋势,说明催化剂仍然具有吸附能力^[31],且 9Cu-Fe-PILC 微升趋势较大,说明其吸附能力较强,可以吸附较多反应气体参与 SCR 反应,这可能是其具有最佳催化活性的原因之一。

图 3(b)为 1.0Fe-PILC 和 *n*Cu-Fe-PILC 的孔径分布图。由图 3(b)可知,1.0Fe-PILC 和 *n*Cu-Fe-PILC 的孔径分布呈尖锐的单峰形,说明催化剂孔径分布比较均匀。此外,与 1.0Fe-PILC 相比,*n*Cu-Fe-PILC 孔径分布在 3~5 nm 的介孔数量减少,说明加入助剂铜之后,催化剂的比表面积和孔容有所减小^[32]。

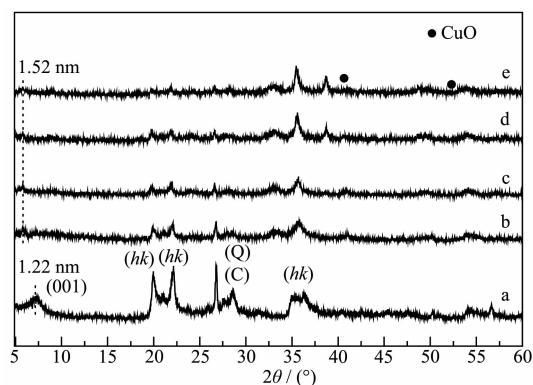
2.2.2 XRD 表征

图 4 为 Na-Mont、1.0Fe-PILC 和 *n*Cu-Fe-PILC 的 XRD 图。由图 4 可知,Na-Mont 的 XRD 图在衍射角 2θ 为 7.2°、20.0°、22.2°、26.6°、28.2°、35.4°处出现 6 个衍射特征峰。根据相关研究报道^[33-35],衍射角为 7.2°的特征峰对应 Na-Mont 的(001)晶面衍射峰,层间距 $d=1.22$ nm; 衍射角为 20.0°的特征峰对应 Na-Mont 的二维(*hk*)晶面衍射峰;衍射角为 22.2°、35.4°的特征峰分别对应 *hk*(02)和(01)的耦合峰、*hk*(13)和(20)的耦合峰;衍射角为 26.6°、28.2°的特征峰分别对应石英杂质(Q)的衍射峰、白硅石杂质(C)的衍射峰。Na-Mont 经铁柱撑后,1.0Fe-PILC 的(001)晶面衍

射峰较 Na-Mont 向小角方向移动 1.4°,层间距增加到 1.52 nm,说明羟基铁离子通过柱撑 Na-Mont 层状结构,经过焙烧处理后形成了铁氧化物层间柱,从而使 1.0Fe-PILC 的层间距增大。此外,1.0Fe-PILC 的二维(*hk*)晶面衍射峰峰强有所减弱,可能是因为铁物种一部分用于柱撑 Na-Mont,另一部分则涂覆于催化剂表面,使 Na-Mont 衍射峰峰强下降^[13]。同时,1.0Fe-PILC 上没有检测到铁物种晶格衍射峰,说明铁物种均匀分布在 Na-Mont 中。加入助剂铜之后,*n*Cu-Fe-PILC 均可以检测到上述特征衍射峰,说明铜物种并没有破坏催化剂原始微观晶型结构。当铜负载量为 3%、9%时,3Cu-Fe-PILC 和 9Cu-Fe-PILC 均没有检测到铜物种的晶格衍射峰,说明铜物种高度分散在催化剂表面或以无定形态存在;当 Cu 负载量为 12%时,12Cu-Fe-PILC 在 39.2°和 53.5°处检测到微弱的 CuO 特征衍射峰(JCPDS 卡片, No. 45-0937),说明随着铜负载量增加,铜物种在催化剂表面发生团聚形成 CuO 物种。

2.2.3 UV-Vis 表征

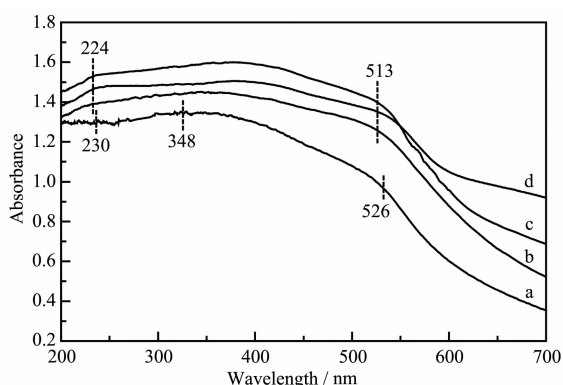
UV-Vis 光谱可以用来分析催化剂的化学组分。图 5 为 1.0Fe-PILC 和 *n*Cu-Fe-PILC 的 UV-Vis 表征结果。由图 5 可知,1.0Fe-PILC 在 230、348、526 nm 处出现了 3 个主要吸收带,230 nm 处的吸收带归属于游离态 Fe^{3+} ,348 nm 处的吸收带归属于铁氧低聚物 Fe_xO_y ,526 nm 处的吸收带归属于 Fe_2O_3 颗粒^[36-37]。加入助剂铜后,*n*Cu-Fe-PILC 在 224、513 nm 附近吸收带明显增强,说明引入了新的活性物相,与原有铁物种产生了复合吸收带。对于新的活性物相的归属,Janas 等^[38]在对 CuSiBEA 进行 UV-Vis 表征时认为 230 nm 附近的吸收带归属于游离态 Cu^{2+} 。Yashnik 等^[39]采用 UV-Vis 研究 Cu-ZSM-5 中铜离子稳定存在形式时认为位于 450~550 nm 的吸收带归属于 CuO 低聚物($-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-$)。因此,*n*Cu-Fe-PILC 中 224 nm 附近吸收带由游离态 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 复合产生,513 nm 处吸收带由 Fe_2O_3 颗粒和 CuO 低聚物复合产生。由图 5 还可知,随着铜负载量的增加,*n*Cu-Fe-PILC 在 224 nm 附近吸收带逐渐增强,当铜负载量为 9%时,224 nm 附近吸收带达到最强,说明 9Cu-Fe-PILC 中游离态 Cu^{2+} 的相对含量最高,而当进一步提高铜负载量至 12%,224 nm 附近吸收带减弱而 513 nm 处吸收带开始逐渐增强,说明随着铜负载量增加,游离态 Cu^{2+} 逐渐转变为 CuO 低聚物。结合 *n*Cu-Fe-PILC 脱硝测试结果可知,9Cu-Fe-



a: Na-Mont; b: 1.0Fe-PILC; c: 3Cu-Fe-PILC; d: 9 Cu-Fe-PILC; e: 12 Cu-Fe-PILC

图 4 XRD 图
Fig.4 XRD patterns

PILC 表现出最佳中低温脱硝活性,可能与其含有较多的游离态 Cu²⁺有关,其中低温能够有效吸附 NO 参与 SCR 反应^[14]。Lu 等^[15]通过控制 pH 制备出不同的钛柱撑黏土负载铜催化剂用于 NO 还原,研究表明游离态 Cu⁺的存在有利于高温 NO 还原但其低温活性较低,而游离态 Cu²⁺的存在明显提高了催化剂的低温活性,且随着催化剂中游离态 Cu²⁺比例增高,能够进一步提高低温 NO 转化率。此外,Xu 等^[22]研究铜铁修饰的分子筛催化剂也表明,催化剂中高分散度以及高含量的游离态 Cu²⁺是催化剂具有更高低温活性的重要原因。



a: 1.0Fe-PILC; b: 3Cu-Fe-PILC; c: 9Cu-Fe-PILC; d: 12Cu-Fe-PILC

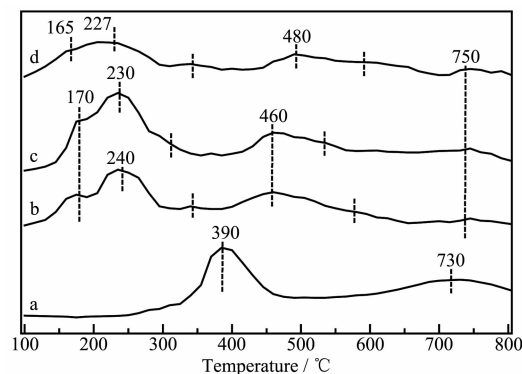
图 5 UV-Vis 谱图

Fig.5 UV-Vis Spectrum

2.2.4 H₂-TPR 表征

为进一步表征催化剂的还原能力进行 H₂-程序升温还原实验,实验结果见图 6。由图 6 可知,1.0Fe-PILC 在 390、730 °C 附近出现 2 个主要还原峰,分别归属于 Fe³⁺→Fe²⁺的还原,Fe³⁺→Fe⁰的还原^[40-41],且 390 °C 附近还原峰面积远大于 730 °C 附近还原峰面积,说明 1.0Fe-PILC 在 390 °C 附近具有较大还原能力,这与脱硝测试结果一致。加入助剂铜之后,*n*Cu-Fe-PILC 在 170、230 °C 附近出现新的还原峰,说明催化剂获得了中低温还原能力,这与催化剂中低温 SCR 活性提高有关。关于新的还原峰归属,Delahay 等^[42]研究铜负载在分子筛上的 H₂-TPR 结果时认为 CuO→Cu⁰的还原温度较低,Cu²⁺→Cu⁺→Cu⁰的还原温度较高。Yang 等^[43]研究 Cu-TiO₂-PILC 的 H₂-TPR,认为 187 °C 附近的还原峰对应 CuO→Cu⁰的还原,200~230 °C 的还原峰对应 Cu²⁺→Cu⁺→Cu⁰的还原。Lu 等^[15]对不同 pH 制备的铜离子交换钛柱撑黏土催化剂的 H₂-TPR 测试认为,pH 值为 6~9 制备的催化剂在 193~198 °C 的还原峰对应 CuO 的还原,214~

220 °C 的还原峰对应 Cu²⁺的还原。本研究 170、230 °C 附近新出现的还原峰分别归属于 CuO→Cu⁰的还原和 Cu²⁺→Cu⁺→Cu⁰的还原,且随着铜负载量的增多,还原峰面积越大即耗氢量越大,说明易被还原的活性物质铜(CuO、Cu²⁺)越多,进一步反映出催化剂中存在较多易还原的铜活性物质,铜物种能够提供丰富的 NO 吸附和活化的活性位点,因而还原能力越强。但是,随着铜负载量进一步增加,12Cu-Fe-PILC 还原峰面积开始减少,说明易还原的铜物种并没有随着铜负载量增多而增多,这可能是由于过量的铜物种嵌入到柱撑黏土骨架内部较难被还原^[44-45]。此外,9Cu-Fe-PILC 的中低温还原峰面积最大,消耗氢气量最多,说明其含有较多中低温易还原的活性物质,这是 9Cu-Fe-PILC 催化活性最好的原因之一。从图 6 还可知,*n*Cu-Fe-PILC 的铁物种还原峰分别由 390 °C 转移到 460、480、730 °C 转移到 750 °C,这是由于铜铁共存影响了铁物种的还原^[46]。



a: 1.0Fe-PILC; b: 3Cu-Fe-PILC; c: 9Cu-Fe-PILC; d: 12Cu-Fe-PILC

图 6 催化剂的 H₂-TPR 谱图

Fig.6 H₂-TPR Profiles of the catalysts

2.2.5 Py-FTIR 表征

为进一步探究催化剂中 Lewis 酸和 Brønsted 酸含量及其对催化反应的影响进行吡啶吸附红外光谱实验(Py-FTIR)。图 7 为 Na-Mont、1.0Fe-PILC 和 *n*Cu-Fe-PILC 分别在 150 和 300 °C 时的 Py-FTIR 实验结果。由图 7 可知,催化剂分别在 1 448、1 490、1 540、1 610、1 638 cm⁻¹ 附近出现 5 个特征峰。根据相关研究报道^[47-48],1 448 和 1 610 cm⁻¹ 附近的特征峰对应催化剂表面 Lewis 酸与吡啶分子 Py 形成的 PyL;1 540 和 1 638 cm⁻¹ 附近的特征峰对应催化剂表面 Brønsted 酸与吡啶分子 Py 形成的 PyH⁺;1 490 cm⁻¹ 附近的特征峰对应催化剂表面 Lewis 酸和 Brønsted 酸与吡啶分子 Py 共同形成的 PyL+PyH⁺。

表 2 为不同催化剂 Lewis 酸和 Brønsted 酸的定量分析结果。由表 2 可知,Na-Mont 经铁柱撑后, Lewis 酸量和 Brønsted 酸量显著增加,这是由于羟基铁离子通过柱撑 Na-Mont 层状结构,经过焙烧处理后形成了铁氧化物层间柱增加了 Lewis 酸量,同时焙烧过程中羟基铁离子衍生 H^+ 增加了 Brønsted 酸量^[35,49]。加入助剂铜之后, $nCu-Fe-PILC$ 上的 Lewis 酸量和 Brønsted 酸量均有所增加,说明铜促进了催化剂中 Lewis 酸和 Brønsted 酸的形成。由表 2 还可知,催化剂中 Lewis 酸量明显多于 Brønsted 酸量,说明 Lewis 酸是影响催化剂活性的主要因素。根据 Yang 等^[50]报道,Brønsted 酸一定程度上有助于活化碳氢化合物促进选择性催化还原 NO。根据 Lewis 酸碱理论,Lewis 酸是电子对受体,可以与电子供体

结合,而 NO 是典型的电子供体,所以 Lewis 酸易与 NO 结合形成配位体,从而加速 SCR 反应进程,提高催化剂的催化活性^[12]。此外,Lewis 酸还可以促进 C_3H_6 的吸附与活化,有利于其进一步与 NO 吸附产物进行反应^[51]。Mendioroz 等^[52]研究认为,烃类在氧气环境下化学吸附于 Lewis 酸位点上并被活化成为 $C_xH_yO_z$ 物种,随后与相邻位点的 NO 吸附物种反应。Yuan 等^[44]认为 C_3H_6 首先在 Lewis 酸位点活化产生乙酸盐为主的氧化物物种,然后与催化剂表面的 $NO_2^-/NO_3^-/NO_2$ 反应生成有机含氮化合物,进一步生成反应中间体异氰酸酯,最终在 NO_2 氛围中生成产物 N_2 。因此,Lewis 酸是 SCR 反应中 NO 与 C_3H_6 的主要活化位点。其中,9Cu-Fe-PILC 中 Lewis 酸量最多,这是其具有最佳催化活性的重要原因。

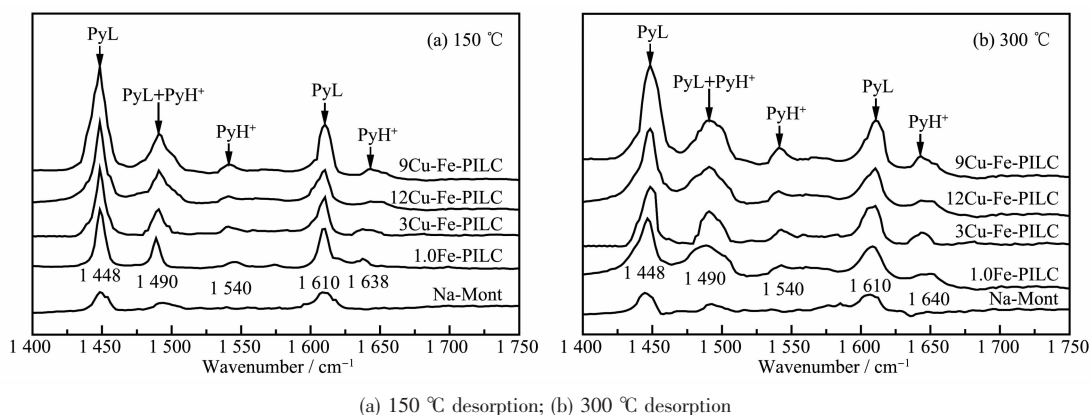


图 7 不同催化剂的吡啶吸附红外光谱图

Fig.7 Py-FITR spectra of pyridine adsorption of 1.0Fe-PILC and $nCu-Fe-PILC$

表 2 不同催化剂的 Brønsted 酸和 Lewis 酸含量

Table 2 Brønsted and Lewis acid content of different catalysts

Catalyst	150 °C desorption / ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)		300 °C desorption / ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	
	B	L	B	L
Na-Mont	0	45.27	0	23.19
1.0Fe-PILC	4.60	108.87	1.25	58.59
3Cu-Fe-PILC	5.36	112.65	1.32	62.43
9Cu-Fe-PILC	7.42	138.78	1.48	76.35
12Cu-Fe-PILC	6.03	116.54	1.29	63.14

3 结 论

实验研究了铜离子修饰的铁柱撑蒙脱土催化剂($Cu-Fe-PILC$)的 SCR- C_3H_6 脱硝反应特性。结果表明,铜离子的修饰能改善铁柱撑蒙脱土催化剂的中低温反应活性,其中 9Cu-Fe-PILC 在低于 300 °C 时 NO 转化率可达 69.8% 以上,400 °C 后 NO 转化率保

持在 99% 以上。此外,该催化剂抗 H_2O 和 SO_2 的能力较强。铜离子改变了催化剂的基础物理化学性质,增强了催化剂的中低温还原性能,降低其还原温度,增加了催化剂的 Lewis 和 Brønsted 酸性位。9Cu-Fe-PILC 的脱硝效率最高,其负载的铜物种主要以游离态 Cu^{2+} 存在。随着铜负载量的进一步增加,游离态 Cu^{2+} 逐渐向 CuO 低聚物转变,从而使其

脱硝能力下降。

参考文献:

- [1] Iwamoto M, Yahiro H, Yu U Y. *Catal.*, **1990**,**32**(6):430-433
- [2] Held W, Koenig A, Richter T, et al. *SAE Trans.*, **1990**,**99**(4): 209-216
- [3] Castellanos I, Marie O. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2018**,**223**: 143-153
- [4] LIU Jin(刘津), TANG Fu-Shun(唐富顺), CHEN Yan-Hong(陈彦宏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(8):1790-1800
- [5] Xu G Y, Ma J Z, He G Z, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2017**,**207**:60-71
- [6] Gu H, Chun K M, Song S. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**,**40**(30):9602-9610
- [7] SU Ya-Xin(苏亚欣), SU A-Long(苏阿龙), CHENG Hao(成豪). *J. China Coal Soc.*(煤炭学报), **2013**,**38**(s1):206-210
- [8] SU Ya-Xin(苏亚欣), LU Zhe-Xing(陆哲惺), ZHOU Hao(周峰), et al. *J. Fuel Chem. Technol.*(燃料化学学报), **2014**,**42**(12):1470-1477
- [9] DOU Yi-Feng(窦逸峰), SU Ya-Xin(苏亚欣), LU Zhe-Xing(陆哲惺), et al. *J. Fuel Chem. Technol.*(燃料化学学报), **2015**,**43**(10):1273-1280
- [10] ZHOU Hao(周峰), LIAO Wen-Yu(廖文裕), SU Ya-Xin(苏亚欣), et al. *Clean Coal Technology*(洁净煤技术), **2015**,**21**(2): 51-55
- [11] Zhou H, Su Y X, Liao W Y, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2015**,**505**:402-409
- [12] Qian W Y, Su Y X, Yang X, et al. *J. Fuel Chem. Technol.*, **2017**,**45**(12):1499-1507
- [13] LI Qian-Cheng(李前程), SU Ya-Xin(苏亚欣), DONG Shi-Lin(董士林), et al. *J. Fuel Chem. Technol.*(燃料化学学报), **2018**,**46**(10):1240-1248
- [14] Sato S, Yu-u Y, Yahiro H, et al. *Appl. Catal.*, **1991**,**70**(1): L1-L5
- [15] Lu G, Li X Y, Qu Z P, et al. *Chem. Eng. J.*, **2011**,**168**(3): 1128-1133
- [16] CHEN Jia-Wei(陈佳伟), ZHAO Ru(赵茹), ZHOU Ren-Xian(周仁贤). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(12):2135-2142
- [17] Wang Q Y, Liu Z L, Wu J R. *Adv. Mater. Res.*, **2014**,**1033**-**1034**:90-94
- [18] Lin Q C, Hao J M, Li J H, et al. *Catal. Today.*, **2007**,**126**(3/4):351-358
- [19] Valverde J L, De-lucas A, Sánchez P, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**,**43**(1):43-56
- [20] Li W B, Sirilumpen M, Yang R T. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1997**,**11**(3/4):347-363
- [21] ZHOU Hao(周峰), SU Ya-Xin(苏亚欣), DENG Wen-Yi(邓文义), et al. *Environ. Sci. Technol.*(环境科学与技术), **2016**, **39**(1):94-100
- [22] Xu L, Shi C, Chen B B, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2016**,**236**:211-217
- [23] Zhang T, Liu J, Wang D X, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2014**,**148-149**:520-531
- [24] Martínez-hernández A, Fuentes G A, Gómez S A. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**,**166-167**:465-474
- [25] LI Biao(李彪), ZHANG Hong-Yan(张鸿雁), ZHENG Jia-Jun(郑家军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(8):1563-1570
- [26] Zhou H, Su Y X, Liao W Y, et al. *Fuel.*, **2016**,**182**:352-360
- [27] Yan Q H, Chen S N, Qiu L, et al. *Dalton. Trans.*, **2018**,**47**(9):2992-3004
- [28] LIU Xin(刘欣), SU Ya-Xin(苏亚欣), DONG Shi-Lin(董士林), et al. *J. Fuel Chem. Technol.*(燃料化学学报), **2018**,**46**(6):743-753
- [29] Kwak J H, Tonkyn R G, Kim D H, et al. *J. Catal.*, **2010**,**275**(2):187-190
- [30] WANG Qi-Ying(王琪莹), WEN Yan-Bing(文焱炳), DONG Xin-Fa(董新法), et al. *J. Chem. Eng. Chinese Univ.*(高校化学工程学报), **2006**,**4**(20):598-603
- [31] Yang X, Su Y X, Qian W Y, et al. *J. Fuel Chem. Technol.*, **2017**,**45**(11):1365-1375
- [32] Dong S L, Su Y X, Liu X, et al. *J. Fuel Chem. Technol.*, **2018**,**46**(10):1231-1239
- [33] Hatipolu M, Helvac C, Chamberlain S C, et al. *J. Afr. Earth Sci.*, **2010**,**57**(5):525-541
- [34] SHEN Bo-Xiong(沈伯雄), MA Hong-Qing(马宏卿), YANG Xiao-Yan(杨晓燕), et al. *J. Fuel Chem. Technol.*(燃料化学学报), **2012**,**40**(5):615-620
- [35] Chmielarz L, Piwowarska Z, Kutrowski I P, et al. *Appl. Clay. Sci.*, **2011**,**53**(2):164-173
- [36] Kumar M S, Schwidder M, Grünert W, et al. *J. Catal.*, **2004**, **227**(2):384-397
- [37] Pérez-ramírez J, Kumar M S, Brückner A. *J. Catal.*, **2004**,**223**(1):13-27
- [38] Janas J, Gurgul J, Socha R P, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**,**91**(1/2):217-224
- [39] Yashnik S A, Ismagilov Z R, Anufrienko V F. *Catal. Today*, **2005**,**110**(3/4):310-322
- [40] YE Qing(叶青), YAN Li-Na(闫立娜), HUO Fei-Fei(霍飞飞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(1): 103-112
- [41] Chen H Y, Sachtler W M H. *Catal. Today.*, **1998**,**42**(1/2):73-

- 83
- [42]Delahay G, Coq B, Broussous L. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1997**,**12**(1):49-59
- [43]Yang R T, Tharappiwattananon N, Long R Q. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1998**,**19**(3/4):289-304
- [44]Yuan M H, Deng W Y, Dong S L, et al. *Chem. Eng. J.*, **2018**,**353**:839-848
- [45]Walker A P. *Catal. Today*, **1995**,**26**:107-128
- [46]Boroń P, Chmielarz L, Dzwigaj S, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**,**168-169**:377-384
- [47]Datka J, Turek A M, Jehng J M, et al. *J. Catal.*, **1992**,**135**(1):186-199
- [48]Barzetti T, Selli E, Moscotti D, et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**,**92**(8):1401-1407
- [49]Long R Q, Yang R T. *J. Catal.*, **1999**,**186**(2):254-268
- [50]Yang R T, Li W B. *J. Catal.*, **1995**,**155**(2):414-417
- [51]Li J H, Zhu Y Q, Ke R, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2008**,**80**(3/4):202-213
- [52]Mendioroz S, Martín-Rojo A B, Rivera F, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**,**64**:161-170