



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202202032 中图分类号 X511 文献标识码 A

刁凡, 王驰中, 余杰, 等. 铜掺杂促进铜铝催化剂低温 C_3H_6 -SCR 反应的机理[J]. 环境工程学报, 2022, 16(9): 2901-2910. [DIAO Fan, WANG Chizhong, YU Jie, et al. Reaction mechanism of enhanced activity for C_3H_6 -SCR at low temperature by indium-doped on CuO/Al_2O_3 catalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(9): 2901-2910.]

铜掺杂促进铜铝催化剂低温 C_3H_6 -SCR 反应的机理

刁凡¹, 王驰中¹, 余杰¹, 于喆¹, 赵菲琳¹, 李振国², 常化振^{1,✉}

1. 中国人民大学环境学院, 北京 100872; 2. 中国汽车技术研究中心有限公司 移动源污染排放控制技术国家工程实验室, 天津 300300

摘要 CuO/Al_2O_3 催化剂为低温 SCR 催化剂, 在其表面添加 In 组分, 并用于丙烯选择性催化还原 (C_3H_6 -SCR) 氮氧化物 (NO_x) 的研究。结果表明, 负载 CuIn 的催化剂表现出最好的反应活性, 在 350 °C 时 NO_x 转化率可达到 62%。XPS 表征结果显示, 同时负载 In 改变了 Cu 的化合价态和表面氧的分布, 提高了催化剂表面 Cu^{2+} 和化学吸附氧的比例。H₂-TPR 和 $NO+O_2$ -TPD 结果表明, 同时负载 CuIn 能提高催化剂氧化还原性, 也促进了 NO_x 的吸附, 催化剂表面生成大量的亚硝酸盐/硝酸盐。反应机理研究表明, C_3H_6 -SCR 过程沿着 L-H 反应路径进行, 同时负载 CuIn 能促进 C_3H_6 的快速氧化, 并有助于催化剂表面甲酸盐和乙酸盐的形成。因此, Cu^{2+} 和化学吸附氧比例的提高, 会增强催化剂的氧化还原性能, 从而加速甲/乙酸盐的形成, 这可能是促进 C_3H_6 -SCR 低温活性得以提高的主要原因。本研究可为应用于柴油车尾气控制技术的低温 SCR 催化剂开发提供参考。

关键词 铜基催化剂; 选择性催化还原; C_3H_6 ; NO_x ; 氧化铝

氮氧化物 (NO_x) 会导致光化学烟雾、酸雨、地面臭氧和细颗粒物等多种环境问题^[1-2]。 NO_x 的排放主要来自于固定源和移动源。在移动源排放中, 柴油车对 NO_x 排放贡献较大。传统 NH_3 选择性催化还原 (NH_3 -SCR) 技术已被广泛用于 NO_x 的去除, 但其存在氨腐蚀、硫酸氢铵形成等诸多问题^[3]。而柴油车尾气中除 NO_x 外还含有大量碳氢化合物。与使用高成本 NH_3 或尿素的 NH_3 -SCR 工艺相比, 碳氢化合物选择性催化还原 NO_x (HC-SCR) 工艺无需添加任何外源性还原剂, 并且可同时去除尾气中的 NO_x 和未燃烧的碳氢化合物^[4-5]。因此, 从经济、节能和安全的角度来看, HC-SCR 是一种具有应用潜力的柴油车尾气控制技术^[6-7]。

相较于 CH_4 ^[8]、 C_3H_8 ^[9] 和 C_2H_6O ^[10], C_3H_6 作为 SCR 还原剂的活性更高^[11-13]。单一/复合金属氧化物及沸石基催化剂已受到广泛关注, 如 Sn^[14-15]、In^[16-17]、Co^[18-19]、Cu^[20-21]、Fe^[22-23] 等。过渡金属氧化物负载型催化剂具有较强的研究价值。然而, 用于柴油车尾气的 HC-SCR 技术还存在诸多挑战, 其中低温活性有待提高是其中之一。Cu 基催化剂具有成本低和效率高的特点, 其在 SCR 反应中具有明显低温优势^[24-25]。Cu 负载到 Al_2O_3 、 $Ti_{0.5}Zr_{0.5}O_{2.8}$ 等载体表面后, 在 ≤ 300 °C 条件下能实现 NO 向 N_2 的转化^[26-27]。Cu 基催化剂的低温催化性能主要取决于催化剂表面 Cu 的价态和分散状态^[28], 而相比于低价 Cu^+ 和 Cu^0 物质, Cu^{2+} 被证明是 SCR 的活性位点^[29-31]。SHIMIZU 等^[32] 发现 Cu-铝酸盐催化剂表现出比 Cu-ZSM-5 更优的脱硝活性和水热稳定性, 这是由于其中高度分散的 Cu^{2+} 离子起到了作用。因此, 通过调控催化剂表面 Cu 物质的分布以提高活性 Cu 含量是提升 Cu 基催化剂低温 SCR 性能的关键。助剂掺杂是一种催化剂改性的常用手段^[33-34], In 作为一种 d¹⁰ 系主族金属元素,

收稿日期: 2022-02-09; 录用日期: 2022-05-04

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (51938014); 国家自然科学基金面上项目 (22176217)

第一作者: 刁凡 (1995—), 女, 硕士研究生, diaofan926@163.com; ✉通信作者: 常化振 (1983—), 男, 博士研究生, 教授, chz@ruc.edu.cn

被广泛用作催化剂助剂, 可调控活性位点的反应性能。KHARAT等^[35]发现 In 的添加对三元 CuO-ZnO-Al₂O₃ 催化剂结构和催化性能产生了影响, 增加催化剂比表面积并减小 CuO_x 晶粒尺寸可使催化剂在 250 °C 的活性得到显著提升。In³⁺ 离子具有较大离子半径, 掺杂后可能导致 Co₃O₄ 晶格结构变形, 并形成氧空位, 进而促进催化氧化反应进行^[36]; 此外, 掺杂 In 能改变载体^[37] 或负载物质的结构^[38], 使得其催化性能得以提升。尽管 Cu 基催化剂表现出一定的 C₃H₆-SCR 活性, 但其低温 NO_x 转化率还有待提升。而 In₂O₃ 较弱的氧化性能可抑制碳氢化合物的过度燃烧, 使更多碳氢化合物可用作还原剂, 进而使得 In/Al 催化剂在高温区间表现出较高的 NO_x 去除效率^[39]。

基于此, 本研究以 γ -Al₂O₃ 为载体, 采用浸渍法制备 CuO-In₂O₃/ γ -Al₂O₃ 催化剂用于 C₃H₆-SCR 反应, 拟通过添加 In 来改善催化剂表面 Cu 物质的分布, 以期提高 Cu 基催化剂的低温活性, 再进一步通过 X 射线光电子谱 (XPS)、氢气程序升温还原 (H₂-TPR) 等表征方法, 探明助剂 In 对 Cu 离子价态和反应中间产物的影响, 以揭示 C₃H₆-SCR 的反应机理。本研究可为应用于柴油车尾气控制技术的低温 SCR 催化剂开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

以 γ -Al₂O₃ 为载体, 通过浸渍法分别制备 CuO-In₂O₃/ γ -Al₂O₃、CuO/ γ -Al₂O₃ 和 In₂O₃/ γ -Al₂O₃ 催化剂 (记为 Cu-In/Al、Cu/Al 和 In/Al)。采用硝酸铜 (0.228 g, Cu(NO₃)₂·3H₂O, 西亚化学工业有限公司) 和硝酸铟 (0.081 g, In(NO₃)₃·4H₂O, 麦克林生化科技有限公司) 水溶液浸渍 γ -Al₂O₃ 粉末 (2.88 g), 制备 CuO-In₂O₃/ γ -Al₂O₃ 催化剂。将混合后的溶液在室温下搅拌 2 h, 然后慢慢加热至 80 °C, 搅拌至糊状。最后, 在 110 °C 下, 将样品干燥 12 h, 并在 600 °C 温度下煅烧 5 h (升温速率为 1 °C·min⁻¹)。其他催化剂的制备方法也类似。本研究所用的 Cu-In/Al 催化剂已在前期经过比例优化, 按 Cu、In 最佳配比计算得到其负载量分别为: CuO 负载量 (质量分数) 为 2.5%; In₂O₃ 负载量 (质量分数) 为 1.25%。

1.2 催化剂表征

1) XRD。在 Cu K α 辐射 ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)、 2θ 为 10°~90°、扫描速率为 8°·min⁻¹ 的条件下, 使用 X 射线衍射仪 (Bruker, D8 ADVANCE X) 测试样品的 X 射线衍射谱图 (XRD), 以确定催化剂组成。2) BET。在 77 K 下, 采用物理吸附仪 (Micromeritics, ASAP2020-M) 进行 N₂ 吸附-解吸分析, 以测定催化剂的比表面积 (BET)。3) ICP。采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (Agilent ICP-OES 725-ES) 对制备的催化剂进行元素含量分析。4) H₂-TPR。为测试催化剂氧化还原性能, 利用化学吸附分析仪 (Micromeritics, ChemiSorb 2 720 TPx) 进行氢气程序升温还原 (H₂-TPR) 实验。样品在 Ar 中 400 °C 预处理 1 h, 然后冷却至 30 °C 并切换至 10% H₂/Ar 的反应气氛, 流量为 30 mL·min⁻¹, 以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率从 30 °C 升至 800 °C。5) XPS。通过光谱仪 (Thermo Escalab 250-XI) 进行 X 射线光电子能谱 (XPS), 分析催化剂表面元素价态, 以 Al K α X 射线为单色光源, 并根据 C1s 峰 (284.8 eV) 校正各个元素的结合能。6) NO+O₂-TPD。采用气体分析仪 (Thermo Scientific Antaris IGS) 进行 NO+O₂ 程序升温脱附 (NO+O₂-TPD) 实验, 以测定催化剂对 NO_x 的吸附性能。先将 100 mg 样品在 180 mL·min⁻¹ 的 N₂ 中 400 °C 预处理 1 h, 然后冷却至室温, 通入混合气体 (NO 500×10⁻⁶+O₂ 5%) 吸附 1 h; 用 N₂ 吹扫后, 程序升温至 600 °C 进行脱附实验。7) *in situ* DRIFTS。在红外光谱仪 (Nicolet iS50) 上进行程序升温 C₃H₆ 氧化反应和瞬态原位漫反射红外光谱 (*in situ* DRIFTS) 实验, 以探明催化剂表面的反应机制。样品在 500 °C 条件下充以 N₂ 预处理 1 h, 然后冷却至所需温度。在每个温度下采集背景光谱, 并在相同温度下采集样品光谱。

1.3 催化剂活性测试

C₃H₆-SCR 的活性通过固定石英床连续反应器 (内部直径 6 mm) 来测试。测试中使用 150 mg 催化剂, 其粒径为 40~60 目, 并以 N₂ 为平衡气。通入的气体组分及其体积分数为: C₃H₆ 1 000×10⁻⁶、NO 500×10⁻⁶、O₂ 2%。通入气体的总流速为 200 mL·min⁻¹, 气体空速为 38 000 h⁻¹。C₃H₆、NO、NO₂、N₂O 等气体进出口浓度通过气体分析仪 (Thermo Scientific, Antaris IGS) 检测。NO_x、C₃H₆ 的转

化效率和 N₂ 选择性计算参考式 (1)~(3) 进行。

$$\eta_{\text{NO}_x} = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}}}{[\text{NO}_x]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{in}} - [\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{out}}}{[\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\psi_{\text{N}_2} = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}} - 2[\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}}}{[\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: η_{NO_x} 和 $\eta_{\text{C}_3\text{H}_6}$ 分别表示 NO_x 和 C₃H₆ 的转化效率, %; ψ_{N_2} 表示 N₂ 的选择性, %; 方括号为气体体积分数, 以下标“in”和“out”分别区分进口和出口气体。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物化表征

图 1 为 Cu-In/Al、Cu/Al 和 In/Al 催化剂的 XRD 测试结果。3 种催化剂均显示出载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰 (PDF#79-1558), 但未观察到 CuO 或 In₂O₃ 的晶相。这表明 Cu、In 类物质的结晶度低或呈现无定形态, 并且高度分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上。3 种催化剂的 BET 测试结果较为相似, 其比表面积分别为: In/Al 154 m²·g⁻¹、Cu-In/Al 146 m²·g⁻¹ 和 Cu/Al 145 m²·g⁻¹。与纯载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (比表面积为 160 m²·g⁻¹) 相比, 低结晶度或无定形的 CuO_x 和 InO_x 负载到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面后, 并未显著改变载体的孔结构, 对催化剂的比表面积影响亦较小, 但 Cu、In 在表面的高度分散也将为催化反应提供更多反应位点。

催化剂对 NO_x 的吸附性能是 SCR 的重要参数。利用 NO+O₂-TPD 考察了 Cu-In/Al、Cu/Al 和 In/Al 催化剂表面 NO_x 的吸附性能, 以探讨 NO_x 在催化剂表面的吸附强度, 结果如图 2 所示。在低于 200 °C 条件下, 吸附的物质多为 NO, 主要来自于弱结合的亚硝酸盐 (ad-NO₂⁻) 分解; 而在高于 300 °C 条件下, 吸附的物质多为 NO₂, 主要来自于硝酸盐 (ad-NO₃⁻) 的分解^[39-40]。值得注意的是, 在掺杂 In 后, Cu-In/Al 催化剂上 NO 脱附峰强度明显增加, 这说明 In 的掺杂有助于催化剂表面形成更多的亚硝酸盐。NO_x 总吸附量 (表 1) 表明, Cu-In/Al 催化剂表现出了最大 NO_x 吸附量。同时, 相比于 In/Al, Cu/Al 和 Cu-In/Al 表面硝酸盐的脱附温度较低。这可能是由于 Cu 位点上的硝酸盐结合能力不强, 更容易分解, 并易与 C₃H₆ 活化后的中间产物反应, 进而提升了 SCR 反应活性。

2.2 掺杂铜对催化剂氧化还原性能的影响

为进一步探讨 In 对催化剂表面组成和氧化状态的影响, Cu/Al、In/Al 和 Cu-In/Al 催化剂的 XPS 结果如图 3 所示。Cu-In/Al 和 Cu/Al 催化剂的 Cu 2p 光谱由 2p_{1/2}、2p_{3/2} 和卫星峰 (943-945 eV) 组成。分峰结果表明, 催化剂表面同时存在 Cu²⁺ 和 Cu⁺ 类物质^[27,41-42]。添加 In 后, Cu-In/Al 催化剂表面上 Cu²⁺ 增多。推测 Cu²⁺ 可

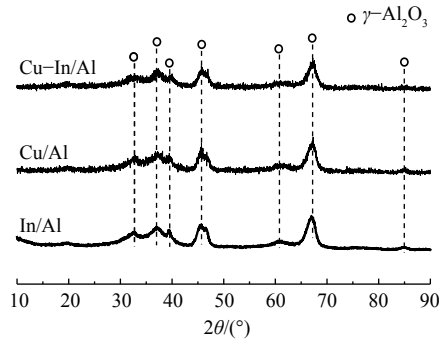


图 1 Cu-In/Al、Cu/Al 和 In/Al 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Cu-In/Al, Cu/Al and In/Al

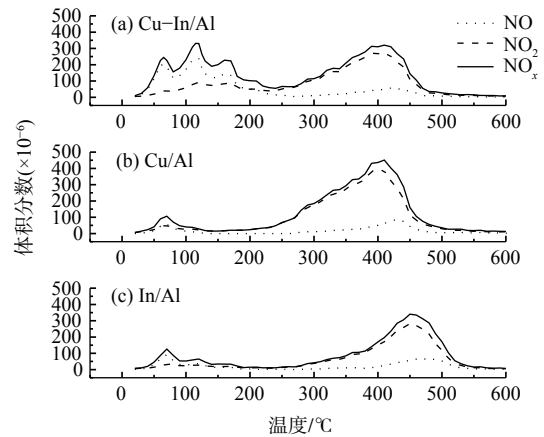


图 2 Cu-In/Al、Cu/Al 和 In/Al 的 NO+O₂-TPD 曲线图
Fig. 2 NO+O₂-TPD patterns of Cu-In/Al, Cu/Al and In/Al

能是丙烯分子的主要吸附位点^[43], 表面更多的Cu²⁺有利于C—H键断裂, 从而促进了C₃H₆活化氧化反应, 最终使得C₃H₆-SCR的性能提升。此外, 相比于Cu/Al催化剂, Cu-In/Al催化剂表面Cu²⁺的峰向更高结合能偏移(由934.5 eV转移至935.3 eV)。这表明催化剂上存在电子转移, 导致Cu位点的电荷密度较低、存在高价态Cu。这可能是由于Cu²⁺与In有较强的相互作用, 从而有利于气态反应物的活化氧化。催化剂的O1s谱图如图3(b)所示。经分峰后, 2个主要O1s峰分别归属于催化剂的表面化学吸附氧(记为O_α)和晶格氧(记为O_β)^[44]。定量计算结果表明, Cu-In/Al催化剂的O_α/(O_α+O_β)比例明显高于Cu/Al。这说明掺杂In会提高Cu-In/Al催化剂上的化学吸附氧物质的含量。

采用H₂-TPR进一步研究催化剂的氧化还原性能, 结果如图4所示。Cu-In/Al、Cu/Al和In/Al均显示出单一的H₂还原峰, 分别位于256、282和400 °C温度下。Cu-In/Al和Cu/Al催化剂的峰主要归属于高度分散的Cu²⁺直接还原的金属Cu⁰^[26,45], In/Al催化剂的宽峰主要归属于高度分散的In³⁺直接还原的金属In⁰^[16,46]。相比Cu/Al和In/Al催化剂, Cu-In/Al催化剂的还原峰温度更低。这表明在CuIn位点的相互作用下, Cu²⁺表现出更强的氧化性。这与XPS中Cu-In/Al表面存在更高价态Cu类物质的结果相一致。在C₃H₆-SCR反应过程中, 较强的氧化还原性能是催化剂展现出优异低温活性的原因之一。

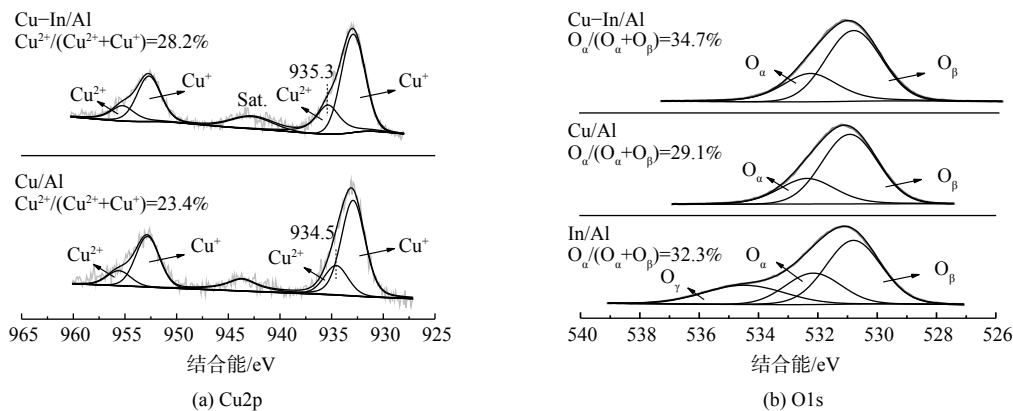


图3 Cu-In/Al、Cu/Al和In/Al的XPS谱图

Fig. 3 XPS spectra of Cu-In/Al, Cu/Al and In/Al

2.3 C₃H₆-SCR的活性

Cu-In/Al、Cu/Al和In/Al催化剂在200~600 °C条件下的C₃H₆-SCR活性如图5所示。In/Al催化剂在超过450 °C的高温下的NO_x去除效率较高, 而Cu/Al催化剂在250 °C开始起活, 并表现出低温SCR活性。在In掺杂后, Cu-In/Al催化剂不但保持Cu/Al催化剂的低温活性优势, 且NO_x转化率显著提高, 在350 °C达到62%的NO_x转化率。常见一元或二元非贵金属氧化物催化剂仅有高温SCR活性, 在C₃H₆-SCR低温范围内(<400 °C)活性较低。In₂O₃/Al₂O₃^[39,46]、

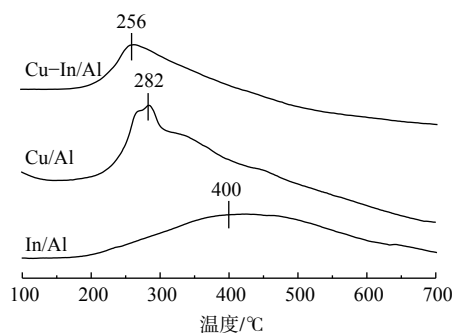


图4 Cu-In/Al、Cu/Al和In/Al的H₂-TPR谱图

Fig. 4 H₂-TPR spectra of Cu-In/Al, Cu/Al and In/Al

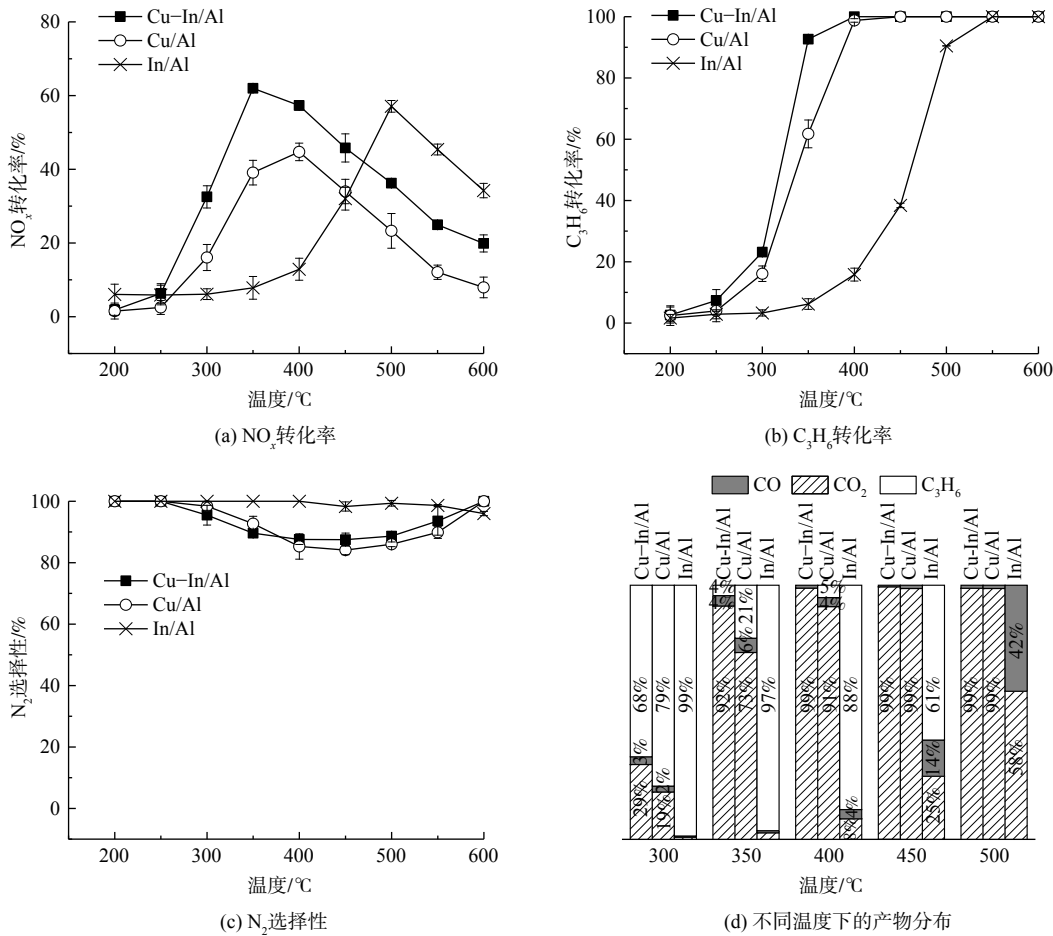


图 5 Cu-In/Al、Cu/Al 和 In/Al 的 C₃H₆-SCR 活性测试结果

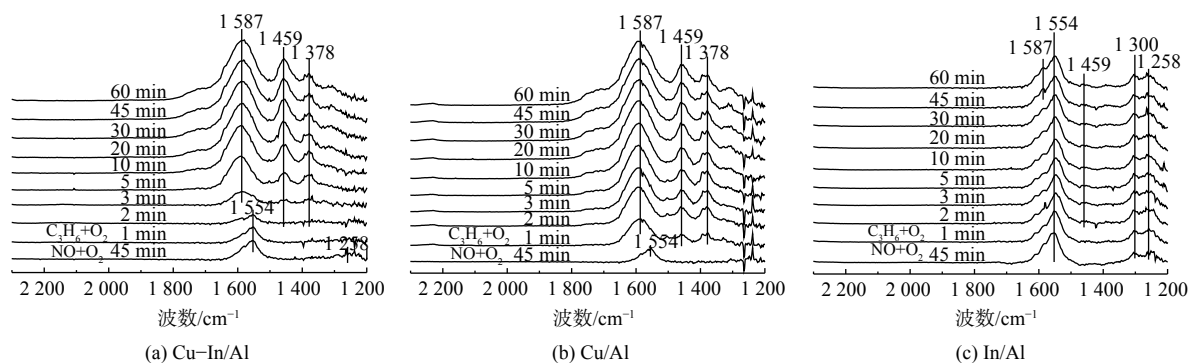
Fig. 5 Catalytic performance of Cu-In/Al, Cu/Al and In/Al in C₃H₆-SCR

CuO/Al₂O₃^[47]、Co₃O₄/Al₂O₃^[17]、Ga₂O₃-Al₂O₃^[48] 在 350 °C 时的 NO_x 转化率仅为约 30%，且催化剂的起活温度较高。而掺杂 In 后的 In₂O₃-Co₃O₄/Al₂O₃^[17]、In₂O₃-SnO₂/Al₂O₃^[49]、In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃^[48] 催化剂在 350 °C 的 NO_x 转化率依然不高。相比之下，Cu-In/Al 催化剂具有更好的低温活性潜力，在 350 °C 的活性表现值得进一步研究，这可能与 Cu 和 In 之间的相互作用有关。

值得注意的是，图 5 (b) 表明 Cu-In/Al 和 Cu/Al 催化剂上 C₃H₆ 转化性能显著优于 In/Al 催化剂，而 Cu/Al 在掺杂 In 的基础上 C₃H₆ 转化率又略有提高。在 350 °C 时，催化剂的 C₃H₆ 转化率按由大到小排列，依次为 Cu-In/Al(93%)>Cu/Al(62%)>In/Al(6%)。此外，在图 5(c) 和 (d) 中，Cu-In/Al 和 Cu/Al 催化剂表现出相似的 N₂ 选择性及产物分布。这表明 C₃H₆ 还原 NO 后的产物主要是 N₂ 和 CO₂。因此，催化剂表面的 CuO_x 可能是 C₃H₆ 活化和 NO_x 还原的活性位点，而 In 在其中是作为助剂促进了 C₃H₆ 的活化转化，并提高了催化剂的 NO_x 转化效率。

2.4 低温催化剂的 C₃H₆-SCR 反应机理

为阐明反应中间体和 C₃H₆-SCR 机理，采用原位 DRIFTS 方法测定不同反应中间产物的形成和转化情况。图 6 表明，在 350 °C 条件下，(NO+O₂) 在催化剂表面预吸附后，主要以单齿硝酸盐 (峰值为 1 258 cm⁻¹) 和双齿硝酸盐 (峰值为 1 300 和 1 554 cm⁻¹) 的形式存在^[50]。反应气体切换为 (C₃H₆+O₂) 后，Cu-In/Al 和 Cu/Al 催化剂表面的硝酸盐快速消失，并出现乙酸盐 ν_{as}(COO)、ν_s(COO) 的振动峰^[47,51](1 587 和 1 459 cm⁻¹) 和甲酸盐 δ(-CH₃) 的振动峰 (1 378 cm⁻¹)^[52-53]。这说明吸附态硝酸盐能与气态 C₃H₆ 或表面活化 C₃H₇O₂ 快速反应。当硝酸盐被完全消耗后，C₃H₆ 吸附活化后形成的甲酸盐和乙酸盐在催化剂表面逐渐积累。但在 In/Al 催化剂上，随着气态 C₃H₆ 的持续通入，吸附态硝



注：反应为先预吸附再催化，预吸附的混合气中NO体积分数为 500×10^{-6} 、 O_2 体积分数为2%，催化反应中 C_3H_6 体积分数为 1000×10^{-6} 、 O_2 体积分数为2%。

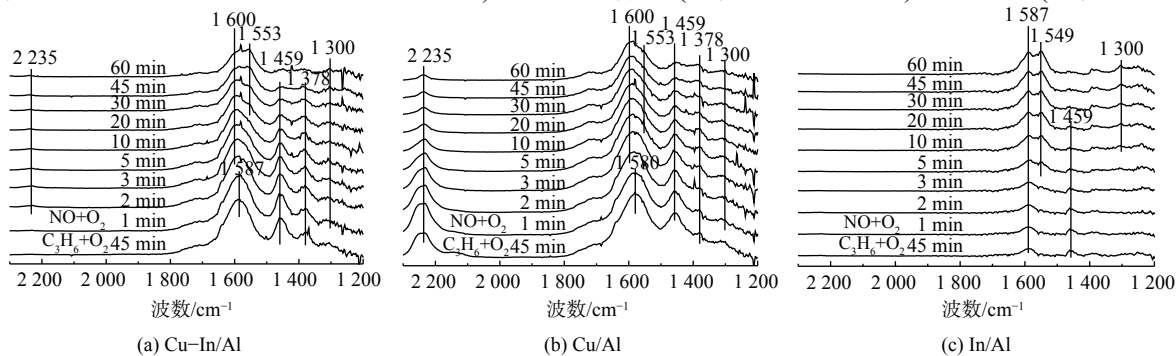
图6 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 达到NO吸附饱和时，Cu-In/Al、Cu/Al和In/Al的*in situ* DRIFTS谱图

Fig. 6 *In situ* DRIFTS spectra of Cu-In/Al, Cu/Al and In/Al at NO adsorption saturation at $350\text{ }^\circ\text{C}$

酸盐仍稳定存在，几乎未被消耗减少，且未观察到深度氧化生成的甲酸盐，仅有少量乙酸盐吸附在表面。

在Cu-In/Al、Cu/Al和In/Al催化剂表面先进行 C_3H_6 的预吸附活化，然后再通入混合气体($NO+O_2$)，其原位红外结果如图7所示。在Cu-In/Al和Cu/Al催化剂表面， C_3H_6 吸附活化后形成大量乙酸盐(1587 、 1580 和 1459 cm^{-1})和甲酸盐(1378 cm^{-1})。这说明 C_3H_6 在催化剂表面吸附，能被快速氧化活化生成 $C_xH_yO_z$ 类物质。另外，在Cu/Al催化剂上观察到明显的 2235 cm^{-1} 强峰。这个峰归属于L酸吸附的CO分子伸缩振动^[54-55]，表明了单独的 CuO_x 位点会导致 $C_xH_yO_z$ 进一步氧化形成吸附的CO。这可能与其较低的 NO_x 转化率相关。而在Cu-In/Al催化剂上 2235 cm^{-1} 处的峰较弱，可忽略，则表明掺杂In后，催化剂可抑制 C_3H_6 的过度氧化，更有利于 C_3H_6 活化形成乙酸盐或甲酸盐中间产物参与SCR反应。随着反应进一步进行，Cu基催化剂表面乙酸盐和甲酸盐逐渐被消耗，桥式硝酸盐(峰值为 1600 cm^{-1})和双齿硝酸盐(峰值为 1300 和 1553 cm^{-1})出现并逐渐积累。这说明 C_3H_6 吸附活化后能与气态NO或吸附态硝酸盐反应。而对于In/Al催化剂(图7(c))， C_3H_6 在催化剂表面催化活化后，难以与气态NO反应，即使催化剂表面开始有硝酸盐形成，吸附态 $C_xH_yO_z$ 仍未减少。这表明2种吸附物质之间没有相互反应。这也是导致In/Al催化剂在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 低温条件下 C_3H_6 -SCR性能差的主要原因。

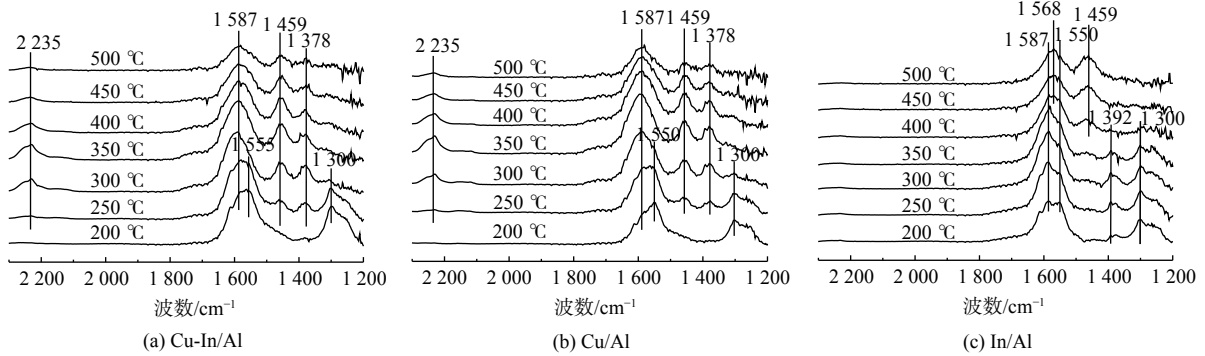
为进一步确认催化剂表面的 C_3H_6 -SCR反应路径，同时通入 C_3H_6 、NO和 O_2 时的原位红外谱图如图8所示。在Cu-In/Al、Cu/Al和In/Al表面观察到桥式硝酸盐(峰值为 1600 cm^{-1})、双齿硝酸盐(峰值为 1300 、 1550 、 1555 和 1568 cm^{-1})、硝基化合物(峰值为 1392 cm^{-1})、乙酸盐(峰值为 1587



注：反应为先预吸附再催化，预吸附的混合气中 C_3H_6 体积分数为 1000×10^{-6} 、 O_2 体积分数为2%，催化反应中NO体积分数为 500×10^{-6} 、 O_2 体积分数为2%。

图7 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 达到 C_3H_6 吸附饱和时，Cu-In/Al、Cu/Al和In/Al的*in situ* DRIFTS谱图

Fig. 7 *In situ* DRIFTS spectra of Cu-In/Al, Cu/Al and In/Al at C_3H_6 adsorption saturation at $350\text{ }^\circ\text{C}$



注：催化剂反应在 C₃H₆ 体积分数为 1 000×10⁻⁶、NO 体积分数为 500×10⁻⁶、O₂ 体积分数为 2%，平衡气为 N₂ 的条件下进行。

图 8 温度为 200~500 °C 时，Cu-In/Al、Cu/Al 和 In/Al 的 *in situ* DRIFTS 谱图

Fig. 8 *In situ* DRIFTS spectra of Cu-In/Al, Cu/Al and In/Al at a temperature ranging from 200 °C to 500 °C

和 1 459 cm⁻¹) 和甲酸盐 (峰值为 1 378 cm⁻¹) 等物质快速形成。结合图 6 和图 7 瞬态反应结果，C₃H₆ 和 NO 在催化剂表面会先形成吸附态中间产物，然后才能参与 SCR 反应，符合 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 反应机制。在 Cu-In/Al 和 Cu/Al 催化剂上，吸附态硝酸盐仅存在于低温条件下，而 In/Al 催化剂上吸附态硝酸盐结合更强，这与 NO-TPD 结果一致。在 350 °C 时，Cu-In/Al 和 Cu/Al 表面上硝酸盐更活跃，更易于与吸附态 C_xH_yO_z 反应，进而促进了 SCR 的低温活性。

2.5 掺杂铜的低温 SCR 促进机制

NO+O₂-TPD 结果表明掺杂 In 提高了 Cu-In/Al 催化剂对亚硝酸盐的吸附量，但原位红外光谱中并未观察到明显的亚硝酸盐特征峰。这主要是由于在 350 °C 时，亚硝酸盐已被氧化为硝酸盐。C₃H₆-SCR 反应机理和原位实验结果表明，CuO_x 是 Cu/Al 和 Cu-In/Al 主要的活性位点，而 L-H 反应路径需要 C₃H₆ 和 NO 同时在催化剂表面吸附活化。在 350 °C 时，掺杂 In 对 CuO_x 位点的 NO_x 吸附及反应影响不大，NO_x 吸附性能的提高可能并不是 In 促进催化剂低温活性提升的主要原因。而 In 可能主要影响催化剂表面 C₃H₆ 活化转化为中间产物甲/乙酸盐的过程。为了证明这一假设并深入探究 In 对 C₃H₆-SCR 过程的促进作用，采用了程序升温 C₃H₆ 氧化与原位红外相结合的方法开展进一步研究。图 9 为混合气体 (1 000×10⁻⁶C₃H₆+2%O₂+N₂) 条件下，Cu-In/Al、Cu/Al 和 In/Al 表面的程序升温原位红外光谱。在 3 种催化剂表面，C₃H₆ 在低温条件下能迅速活化氧化形成丙烯酸酯 (峰值为 1 643 cm⁻¹)。随着温度的升高，丙烯酸酯开始减少，出现了更稳定的乙酸盐 (峰值为 1 459 和 1 587 cm⁻¹) 和甲酸盐 (峰值为 1 378 cm⁻¹)，并在 400 °C 下仍稳定存在。相比于 In/Al 催化剂，Cu 基催化剂能大量形成具有更高氧化态碳的甲酸盐，这与瞬态原位红外结果一致。在 Cu-In/Al 催化剂上，乙酸盐和甲酸盐的出现温度更低 (图 10)。这表明掺杂 In 后，Cu-In/Al 催化剂更容易将气态 C₃H₆ 氧化转化为乙酸盐和甲酸盐，从而有利于其作为吸附态中间产物参与 C₃H₆-SCR 反应。这与 Cu-In/Al 催化剂氧化还原性能较强有关。

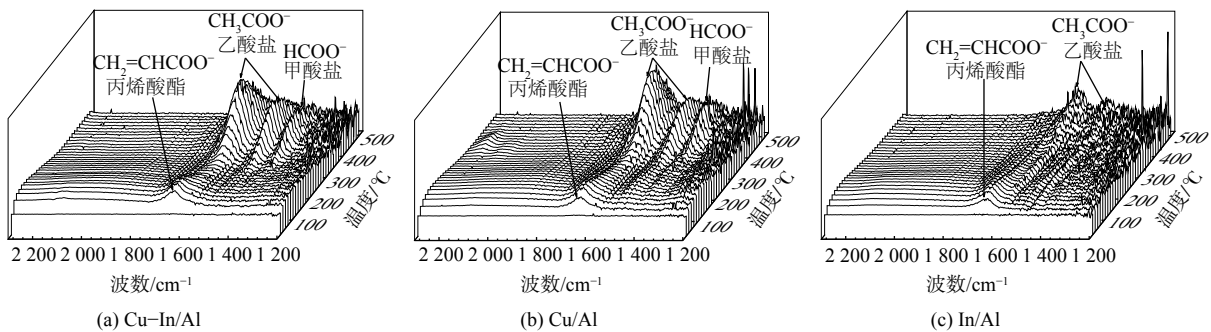


图 9 温度升高过程中 Cu-In/Al、Cu/Al 和 In/Al 对 C₃H₆ 氧化的 *in situ* DRIFTS 谱图

Fig. 9 *In situ* DRIFTS spectra of Cu-In/Al, Cu/Al and In/Al for C₃H₆ oxidation during temperature increase

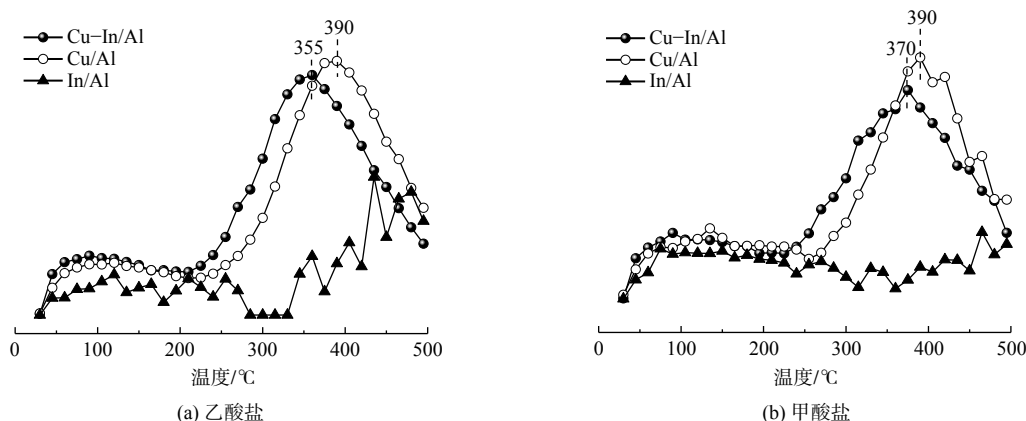


图 10 红外谱图表征的 Cu-In/Al、Cu/Al 和 In/Al 上中间产物的强度

Fig. 10 Intensity of intermediates on Cu-In/Al, Cu/Al and In/Al as characterized by IR spectra

综上所述, In 掺杂改变了 Cu-In/Al 催化剂表面 Cu^{2+} 的分布, 提高了催化剂表面高度分散的 Cu^{2+} 比例, 进而导致催化剂的氧化还原性能增强, 并通过 C_3H_6 实现更快速地活化氧化, 在低温下即实现 C_3H_6 -SCR 快速反应。通过揭示甲/乙酸盐的快速形成对 C_3H_6 -SCR 低温活性提升的促进机制, 强调了 C_3H_6 快速吸附活化是促进 C_3H_6 -SCR 低温活性的关键步骤, 可为新型低温催化剂的设计和开发提供参考。

3 结论

1) 同时负载 Cu、In 的催化剂表现出较好的 C_3H_6 -SCR 活性, 并在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 达到最佳 NO_x 和 C_3H_6 转化率。这主要是由于添加 In 使得 Cu/Al 催化剂的 Cu^{2+} 和表面活性氧比例提高, 从而增强其氧化还原性能和 NO_x 吸附性能。

2) 在 Cu-In/Al 催化剂上, C_3H_6 能被快速活化形成乙酸盐和甲酸盐, 且积累形成大量硝酸盐。两类吸附态中间产物的快速反应可能是 C_3H_6 -SCR 反应活性提高的原因。

3) In 掺杂可调控 C_3H_6 活化速率。Cu-In/Al 催化剂的低温活性潜能与 C_3H_6 快速活化有关。 C_3H_6 活化机制是调控 C_3H_6 -SCR 低温活性的一种有效方法。

参考文献

- [1] IWAMOTO M, ZENYO T, HERNANDEZ A M, et al. Intermediate addition of reductant between an oxidation and a reduction catalyst for highly selective reduction of NO in excess oxygen[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 1998, 17: 259-266.
- [2] CHANG H Z, QIN X, MA L, et al. Cu/SAPO-34 prepared by a facile ball milling method for enhanced catalytic performance in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(39): 22113-22120.
- [3] 荆国华, 李俊华, 杨栋, 等. 固体超强酸和金属氧化物类催化剂上 CH_4 -SCR 还原 NO_x 研究进展[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(7): 1441-1447.
- [4] HALPOTO A, KASHIF M, Su Y X, et al. Preparations and characterization on Fe based catalyst supported on coconut shell activated carbon CS(AC) and SCR of NO_x -HC[J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2020, 24(2): 123-133.
- [5] ZHAO L, ZHANG Y, BI S N, et al. Metal-organic framework-derived CeO_2 -ZnO catalysts for C_3H_6 -SCR of NO: an in situ DRIFTS study[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(33): 19236-19242.
- [6] PAN H, GUO Y H, Bi H T. NO_x adsorption and reduction with C_3H_6 over Fe/zeolite catalysts: effect of catalyst support[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280: 66-73.
- [7] YANG W, ZHANG R D, CHEN B H, et al. New aspects on the mechanism of C_3H_6 selective catalytic reduction of NO in the presence of O_2 over $\text{LaFe}_{1-x}(\text{Cu}, \text{Pd})_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(20): 11280-11288.
- [8] 林睿, 苏亚欣, 程江浩, 等. Fe/Ga₂O₃-Al₂O₃ 催化甲烷还原 NO 的性能[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(6): 1592-1604.
- [9] ADAMOWSKA-TEYSSIER M, KRZTOŃ A, COSTA P D, et al. SCR NO_x mechanistic study with a mixture of hydrocarbons representative of the exhaust gas from coal combustion over Rh/Ce_{0.62}Zr_{0.38}O₂ catalyst[J]. *Fuel*, 2015, 150: 21-28.
- [10] WU Q, YU Y B, HE H. Mechanistic study of selective catalytic reduction of NO_x with $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and CH_3OCH_3 over Ag/Al₂O₃ by in situ DRIFTS[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006, 27(11): 993-997.
- [11] CAMPA M C, PIETROGIACOMI D, SCARFIELLO C, et al. CoO_x and FeO_x supported on ZrO₂ for the simultaneous abatement of NO_x and N_2O with C_3H_6 in the presence of O_2 [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*,

- 2019, 240: 367-372.
- [12] 周峰, 苏亚欣, 邓文义, 等. 金属氧化物类催化剂上HC-SCR研究进展[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(1): 93-100.
- [13] BURCH R, BREEN J P, MEUNIER F C. A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2002, 39: 283-303.
- [14] LIU Z M, LI J H, HAO J M. Selective catalytic reduction of NO_x with propene over SnO₂/Al₂O₃ catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 165(2): 420-425.
- [15] LIU Y Q, LAI Q, SUN Y, et al. SnO₂/Al₂O₃ catalysts for selective reduction of NO_x by propylene: on the promotional effects of plasma treatment in air atmosphere[J]. *Catalysis Today*, 2019, 337: 171-181.
- [16] PERDIGON-MELON J A, GERVASINI A, AUROUX A. Study of the influence of the In₂O₃ loading on γ-alumina for the development of de-NO_x catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 234(2): 421-430.
- [17] LIU Z M, HAO J M, FU L X, et al. Activity enhancement of bimetallic Co-In/Al₂O₃ catalyst for the selective reduction of NO by propene[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2004, 48(1): 37-48.
- [18] HE C H, PAULUS M, CHU W, et al. Selective catalytic reduction of NO by C₃H₆ over CoO_x/Al₂O₃: An investigation of structure-activity relationships[J]. *Catalysis Today*, 2008, 131(1/2/3/4): 305-313.
- [19] CARLO G D, LIOTTA L F, PANTALEO G, et al. Alumina and alumina-baria supported cobalt catalysts for deNO_x: Influence of the support and cobalt content on the catalytic performance[J]. *Topics in Catalysis*, 2009, 52(13/14/15/16/17/18/19/20): 1826-1831.
- [20] 王琪莹, 刘自力, 邹汉波, 等. 焙烧温度对层柱粘土催化剂Cu/Ti-PILCs催化丙烯还原NO反应的影响[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(11): 5527-5530.
- [21] AMIN N A S, TAN E F, MANAN Z A. SCR of NO_x by C₃H₆: Comparison between Cu/Cr/CeO₂ and Cu/Ag/CeO₂ catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 222(1): 100-106.
- [22] ZHOU H, GE M Y, WU S G, et al. Iron based monolithic catalysts supported on Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂: A comparison for NO reduction with propane[J]. *Fuel*, 2018, 220: 330-338.
- [23] 袁旻昊, 钱文燕, 邓文义, 等. 铁修饰铝柱撑黏土催化剂(Fe/Al-PILC)的制备及其对C₃H₆-SCR活性的影响[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(4): 1022-1032.
- [24] ROY S, VISWANATH B, HEGDE M S, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Ti₁₀M₁₀O₂₆ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Cu)[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 6002-6012.
- [25] ZHANG R D, TEOH W Y, AMAL R, et al. Catalytic reduction of NO by CO over Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ prepared by flame synt hesis[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 272(2): 210-219.
- [26] KUMAR P A, REDDY M P, JU L K, et al. Low temperature propylene SCR of NO by copper alumina catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 2008, 291(1/2): 66-74.
- [27] Liu J, Zhao Q D, LI X Y, et al. Structure sensitivity of selective catalytic reduction of NO with propylene over Cu-doped Ti₁₀Zr₁₀O₂₆-catalysts[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2015, 165: 519-528.
- [28] LU G, LI X Y, QU Z P, et al. Copper-ion exchanged Ti-pillared clays for selective catalytic reduction of NO by propylene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(3): 1128-1133.
- [29] VALVERD J L, DELUCAS A, SÁNCHEZ P, et al. Cation exchanged and impregnated Ti-pillared clays for selective catalytic reduction of NO_x by propylene[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2003, 43(1): 43-56.
- [30] VALVERDE J L, DELUCAS A, DORADO F, et al. Study by in situ FTIR of the SCR of NO by propene on Cu²⁺ ion-exchanged Ti-PILC[J]. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 2005, 230(1/2): 23-28.
- [31] DORADO F, ROMERO R, CRUZ J, et al. Selective catalytic reduction of NO by propene in the presence of oxygen and water over catalysts prepared by the modified sol-gel method[J]. *Catalysis Communications* 2007, 8(4): 736-740.
- [32] SHIMIZU K, KAWABATA H, MAESHIMA H, et al. Intermediates in the selective reduction of NO by propene over Cu-Al₂O₃ catalysts: Transient in-Situ FTIR study[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104: 2885-2893.
- [33] YADAV D, KAVAIYA A R, MOHAN D, et al. Low temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO_x emissions by Mn-doped Cu/Al₂O₃ catalysts[J]. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 2017, 12(3): 415-429.
- [34] PANAH P N, SALARI D, NIAEI A, et al. NO reduction over nanostructure M-Cu/ZSM-5 (M: Cr, Mn, Co and Fe) bimetallic catalysts and optimization of catalyst preparation by RSM[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19(6): 1793-1799.
- [35] SADEGHINIA M, REZAEI M, KHARAT A N, et al. Effect of In₂O₃ on the structural properties and catalytic performance of the CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst in CO₂ and CO hydrogenation to methanol[J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 484: 110776.
- [36] MA L, SEO C Y, CHEN X Y, et al. Indium-doped Co₃O₄ nanorods for catalytic oxidation of CO and C₃H₆ towards diesel exhaust[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2018, 222: 44-58.
- [37] BERSANI D, LOTTICI P P, RANGEL G, et al. Micro-Raman study of indium doped zirconia obtained by sol-gel[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 345-346: 116-119.
- [38] SHENDE A G, GHUGAL S G, VIDYASAGAR D, et al. Magnetically separable indium doped ZnS NiFe₂O₄ heterostructure photocatalyst for mineralization of acid violet 7 dye[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 221: 483-492.
- [39] LI J H, HAO J M, CUI X Y, et al. Influence of preparation methods of In₂O₃/Al₂O₃ catalyst on selective catalytic reduction of NO by propene in the presence of oxygen[J]. *Catalysis Letters*, 2005, 103(1/2): 75-82.
- [40] LI J H, HAO J M, FU L X, et al. Cooperation of Pt/Al₂O₃ and In/Al₂O₃ catalysts for NO reduction by propene in lean burn condition[J]. *Applied Catalysis A:General*, 2004, 265(1): 43-52.
- [41] HU S Y, XIAO W, YANG W W, et al. Molecular O₂ activation over Cu(I)-mediated C identical with N bond for low-temperature CO oxidation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(20): 17167-17174.
- [42] LUO Z, CETEGEN S A, MIAO R, et al. Structure-property relationships of copper modified mesoporous TiO₂ materials on alkyne homocoupling reactions[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 338: 94-103.
- [43] FANG Y R, LI L, YANG J, et al. Engineering the nucleophilic active oxygen species in CuTiO_x for efficient low-temperature propene combustion[J]. *Environment Science & Technology*, 2020, 54(23): 15476-15488.

- [44] CHANG H Z, LI M G, LI Z G, et al. Design strategies of surface basicity for NO oxidation over a novel Sn-Co-O catalyst in the presence of H₂O[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(10): 2057-2064.
- [45] AMANO F, SUZUKI S, YAMAMOTO T, et al. One-electron reducibility of isolated copper oxide on alumina for selective NO-CO reaction[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2006, 64(3/4): 282-289.
- [46] PARK P W, RAGLE C S, BOYER C L, et al. In₂O₃/Al₂O₃ Catalysts for NO_x Reduction in Lean Condition[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 210(1): 97-105.
- [47] HE H, ZHANG C B, YU Y B. A comparative study of Ag/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by C₃H₆[J]. *Catalysis Today*, 2004, 90: 191-197.
- [48] HANEDA M, KINTAICHI Y, HAMADA H. Promotional effect of H₂O on the activity of In₂O₃-doped Ga₂O₃-Al₂O₃ for the selective reduction of nitrogen monoxide[J]. *Catalysis Letters*, 1998, 55: 47-55.
- [49] CUI X Y, LI J H, HAO J M, et al. Enhancement of activity of SnO₂-doped In₂O₃/Al₂O₃ catalyst for NO reduction with propene in the presence of H₂O and SO₂[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2005, 16(11): 1535-1538.
- [50] HADJIIVANOV K. Identification of neutral and charged N_xO_y surface species by IR spectroscopy[J]. *Catalysis Reviews*, 2000, 42(1/2): 71-144.
- [51] TAMM S, INGELSTEN H H, PALMQVIST A E C. On the different roles of isocyanate and cyanide species in propene-SCR over silver/alumina[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 255(2): 304-312.
- [52] LIU Z M, OH K S, WOO S I. Promoting Effect of CeO₂ on NO_x reduction with Propene over SnO₂/Al₂O₃ catalyst studied with *in situ* FT-IR spectroscopy[J]. *Catalysis Letters*, 2007, 120(1/2): 143-147.
- [53] NGUYEN L Q, SALIM C, HINODE H. Roles of nano-sized Au in the reduction of NO_x by propene over Au/TiO₂: An *in situ* DRIFTS study[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2010, 96(3/4): 299-306.
- [54] PIETRZYK P, DUJARDIN C, GÓRA-MAREK K, et al. Spectroscopic IR, EPR, and operando DRIFT insights into surface reaction pathways of selective reduction of NO by propene over the Co-BEA zeolite[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(7): 2203-15.
- [55] GÓRA-MAREK K, GIL B, DATKA J. Quantitative IR studies of the concentration of Co²⁺ and Co³⁺ sites in zeolites CoZSM-5 and CoFER[J]. *Applied Catalysis A:General*, 2009, 353(1): 117-122.

(责任编辑: 靳炜)

Reaction mechanism of enhanced activity for C₃H₆-SCR at low temperature by indium-doped on CuO/Al₂O₃ catalyst

DIAO Fan¹, WANG Chizhong¹, YU Jie¹, YU Zhe¹, ZHAO Feilin¹, LI Zhengu², CHANG Huazhen^{1*}

1. School of Environment and Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China; 2. National Engineering Laboratory for Mobile Source Pollution Emission Control Technology, China, Automotive Technology & Research Center Co. Ltd, Tianjin 300300, China

*Corresponding author, E-mail: chz@ruc.edu.cn

Abstract CuO/Al₂O₃ catalyst was a low-temperature SCR catalyst. In this paper, In was added to the surface of CuO/Al₂O₃ catalyst and used for selective catalytic reduction of nitrogen oxides (NO_x) by propylene (C₃H₆-SCR). The results showed that the catalyst supported with CuIn exhibited the best activity, with NO_x conversion up to 62% at 350 °C. XPS characterization results showed that the loading of In changed the valence state of Cu and the distribution of oxygen on the surface, and increased the ratio of Cu²⁺ and chemisorbed oxygen on the catalyst surface. The results of H₂-TPR and NO+O₂-TPD showed that loading CuIn could improve the reducibility of the catalyst and promote the adsorption of NO_x, and a large number of nitrite/nitrate species were formed on the catalyst surface. Studies of reaction mechanism showed that C₃H₆-SCR process followed L-H reaction mechanism. Doping CuIn promoted the rapid oxidation of C₃H₆ and contributed to the formation of formate and acetate on the catalyst surface. Therefore, the increase of the ratio of Cu²⁺ and chemisorbed oxygen would enhance redox performance of the catalyst and accelerate the rapid formation of formate/acetate, which might be the main reasons for the improvement of activity of C₃H₆-SCR in low temperature range. This study can provide reference for the development of low temperature SCR catalyst applied in diesel vehicle exhaust control technology.

Keywords copper-based catalyst; selective catalytic reduction; C₃H₆; NO_x; Al₂O₃