



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201911027

中图分类号 X511

文献标识码 A

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 C_3H_6 -SCR 活性的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(4): 1022-1032.

YUAN Minhao, QIAN Wenyan, DENG Wenyi, et al. Influence of preparation process on C_3H_6 -SCR activity over aluminum pillared clays modified with iron catalyst (Fe-Al-PILC)[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(4): 1022-1032.

铁修饰铝柱撑黏土催化剂 (Fe/Al-PILC) 的制备及其对 C_3H_6 -SCR 活性的影响

袁旻昊¹, 钱文燕¹, 邓文义¹, 赵兵涛², 苏亚欣^{1,*}

1. 东华大学环境学院, 上海 201620

2. 上海理工大学能源动力学院, 上海 200093

第一作者: 袁旻昊 (1992—), 男, 博士研究生。研究方向: 燃烧污染物控制。E-mail: yuanminhao1992@sina.com

*通信作者: 苏亚欣 (1972—), 男, 博士, 教授。研究方向: 燃烧污染物控制。E-mail: suyx@dhu.edu.cn

摘要 制备了铝离子柱撑蒙脱土负载铁离子的催化剂, 采用 XRD、 H_2 -TPR、Py-IR、UV-vis 光谱、ICP、 N_2 吸附-脱附等多种分析方法, 对催化剂的基础物理化学性质进行了系统地表征。在固定床微反应器内, 对丙烯在该催化剂表面选择性还原 NO 的特性进行了研究, 考察了柱撑 Al^{3+} 与黏土比例以及焙烧温度对催化剂的物化性质以及脱硝效果的影响。结果表明: 9Fe/Al-PILC 样品具有较高的 C_3H_6 -SCR 脱硝性能, Al^{3+} /蒙脱土的比值对脱硝性能的影响较大, 而载体的焙烧温度的影响相对较小; 按照 Al^{3+} /蒙脱土比值的大小, 催化剂活性高低排序为 9Fe/Al-PILC-10>9Fe/Al-PILC-20>9Fe/Al-PILC-5>9Fe/蒙脱土>9Fe/Al-PILC-40; 柱撑离子 Al^{3+} 使蒙脱土的比表面积急剧增大, 催化剂具有微孔和介孔结构, Al^{3+} /蒙脱土比为 10 mmol·g⁻¹ 时载体柱撑效果最佳; 在负载铁离子后的 Fe/Al-PILC 催化剂中, 铁氧化物高度分散在载体表面。 H_2 -TPR 表明催化剂的氧化还原性能可影响催化剂的 SCR 活性。UV-vis 结果表明, 低聚态 Fe_xO_y 物种的形成有助于提升催化剂的反应性能。Py-IR 实验结果表明, Lewis 酸和 Brønsted 酸均有利于选择性催化还原 NO, 9Fe/Al-PILC-10 催化剂活性最好, 与其 Brønsted 酸含量较多有关。以上结果对于进一步优化柱撑黏土催化剂的合成工艺具有参考价值。

关键词 选择性催化还原; 柱撑黏土催化剂; 丙烯; Al^{3+} /蒙脱土

氮氧化物 (NO_x) 会造成地面臭氧、酸雨、富营养化等一系列环境问题, 也可对人体造成直接危害。传统的 NH_3 选择性催化还原 $NO(NH_3$ -SCR) 技术广泛应用于固定源脱硝, 但其存在氨腐蚀、泄漏等诸多问题, 易对环境造成二次污染。烃类选择性催化还原 $NO(HC$ -SCR) 是一种新型烟气脱硝技术, 其优点在于烃类化合物 HC 既是尾气中的燃烧产物, 又可作为消除 NO 的还原剂, 可实现 2 种污染物的同时消除, 故具有较好的研究价值和应用潜力。近年来, 以黏土材料为原料, 通过金属氧化物在黏土层间形成“支柱”从而制备的柱撑黏土 (pillared clay, PILC) 类催化剂受到了研究人员的广泛关注。柱撑黏土材料是一种由金属阳离子通过离子交换取代黏土原料的层间阳离子从而得

收稿日期: 2019-11-07; 录用日期: 2019-12-11

基金项目: 上海市自然科学基金资助项目 (19ZR1400700, 17ZR1419300); 中央高校基本科研业务费 (2232019D3-24)

到的一种微孔材料。经高温焙烧后，层间金属阳离子转化为具有体相氧化物结构的金属氧化物纳米颗粒，这些颗粒固定在黏土的层间(也就是所谓“柱”)，使黏土层间形成微观孔道。柱撑黏土具有孔隙结构，其比表面积大且水热稳定性强，是一种优良的催化剂载体^[1-2]。国内外研究者针对金属修饰柱撑黏土类催化剂进行了大量的研究，发现该类催化剂具有较好的 HC-SCR 催化性能，研究结果如表 1 所示。通过比较可以发现，课题组前期制备并研究的铁修饰铝柱撑黏土(Fe/Al-PILC)催化剂表面的 NO 转化率高且反应温度低^[11]，说明 Fe/Al-PILC 具有很好的 C₃H₆-SCR 催化活性，值得进一步深入研究。

表 1 金属修饰柱撑黏土催化剂 HC-SCR 性能
Table 1 NO_x removal efficiency of pillared clays catalysts modified with metals in HC-SCR

催化剂	反应条件	最大NO转化率/%	温度/℃	来源
Cu/Ti-PILC	0.1% NO+0.1% C ₃ H ₆ +5% O ₂ 总流量125 mL·min ⁻¹	55	260	[3]
Cu/Fe-PILC	0.1% NO+0.1% C ₃ H ₆ +5% O ₂ GHSV=15 000 h ⁻¹	54	260	[4]
Cu/Fe-PILC	0.09% NO+0.09% C ₃ H ₆ +10% O ₂ GHSV=15 000 h ⁻¹	66	275	[5]
La-Cu/Al-Ce-PILC	0.2% NO+0.12% C ₃ H ₆ +2% O ₂ GHSV=12 000 h ⁻¹	58	350	[6]
Cu/Al-Ce-PILC	0.22% NO+0.12% C ₃ H ₆ +2% O ₂ GHSV=24 000 h ⁻¹	56	350	[7]
Cu/Ti-PILC	0.1% NO+0.1% C ₃ H ₆ +10% O ₂ GHSV=25 000 h ⁻¹	42	250	[8]
Fe-PILC	0.9% NO+0.1% C ₃ H ₆ GHSV=19 000 h ⁻¹	90	500	[9]
Fe/Si-PILC	0.1% NO+0.5% C ₃ H ₆ +2% O ₂ GHSV=15 000 h ⁻¹	96	450	[10]
Fe/Al-PILC	0.1% NO+0.5% C ₃ H ₆ +2% O ₂ GHSV=15 000 h ⁻¹	95	350	[11]

蒙脱土 [(M_xnH₂O)(Al_{2-x}Mg_x)(Si₄O₁₀)(OH)₂] 为一种具有 2:1 型片层状硅铝酸盐结构的层状黏土，其单元层由 2 层 Si—O 四面体中间夹着一层 Al-O 八面体构成。蒙脱土结构比较松散，结构单元层之间以分子力连接，可制备不同性质的柱撑黏土催化剂。在蒙脱土的四面体片中，部分 Si⁴⁺可被 Al³⁺置换。当黏土片层所带的电荷密度一定时，黏土层间距将会随着金属柱撑阳离子体积的增大而扩大，从而获得不同孔径的孔隙结构。Al-PILC 柱撑黏土是通过 AlCl₃ 水解产生的 [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺，与蒙脱土层间吸附的阳离子之间进行离子交换制得的^[12]。在锻烧过程中，这些 [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ 无机阳离子在高温下经过脱水反应，在蒙脱土层间形成稳定的 Al₂O₃ 金属氧化物簇，这些 Al₂O₃ 簇像柱子一样矗立于单元结构层之间，从而增加了蒙脱土的层间距使得载体材料 (Al-PILC) 的比表面积大幅提高。在制备过程中，Al³⁺与黏土原料的比例或黏土层间负载的 Al³⁺的量将影响 Al-PILC 柱撑黏土的物理化学性质，从而影响其脱硝的催化活性。此外，前期的研究^[13]发现，不同的焙烧温度对催化剂的孔隙结构和表面活性组分的晶体形态造成了一定的影响。因此，本研究在前期研究工作的基础上，研究了柱撑 Al³⁺与黏土比例和焙烧温度这 2 个因素对 Fe/Al-PILC 催化剂表面 C₃H₆-SCR 性能的影响，研究结果对于进一步优化催化剂的合成工艺具有一定的参考意义。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

Fe/Al-PILC 催化剂的制备过程如图 1 所示。铝柱撑剂的制备方法参考之前的研究^[11]。配置浓度为 1.6 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液，将其滴加到浓度为 0.8 mol·L⁻¹ 的 AlCl₃ 溶液中，使得 OH⁻/Al³⁺=2.0，在滴加过程中，须持续搅拌混合溶液，最终获得铝溶胶，作为金属离子柱撑剂。

在制备 Al-PILC 时，将金属离子柱撑剂缓慢加入到一定浓度的蒙脱土悬浮溶液中，将 Al³⁺与蒙

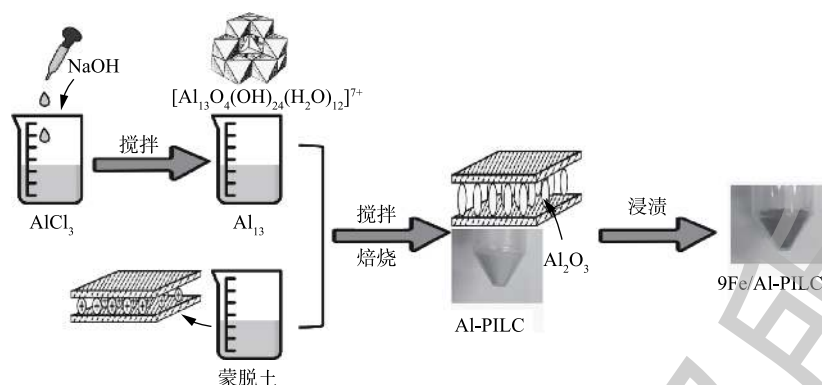


图1 催化剂 Fe/Al-PILC 的制备过程

Fig. 1 Preparation process of Fe/Al-PILC catalyst

脱土原料的比例(下文简称 Al^{3+} /蒙脱土)控制在 $5\sim 40\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 接着在室温下剧烈搅拌 24 h, 使 Al^{3+} 通过离子交换作用进入到蒙脱土层间。然后将混合物离心分离, 去离子水洗涤至无 Cl^- , 干燥后, 在 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h 得到 Al-PILC- X - T , 其中: X 为 Al^{3+} /蒙脱土的摩尔比值 ($X=5, 10, 20, 40$), T 为焙烧温度 ($T=300, 500, 700\text{ }^\circ\text{C}$)。

在制备催化剂 Fe/Al-PILC 时, 本研究使用了浸渍法负载金属活性组分。室温下, 将 Al-PILC 载体浸入不同浓度的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 剧烈搅拌 24 h 后离心分离, 最后置于马弗炉中, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 5 h, 得到 $m\text{Fe/Al-PILC-}X$ 催化剂样品 (m 为催化剂中铁的质量百分比, 根据前期研究结果^[1], 本研究的催化剂中铁的质量分数大约为 9%)。

1.2 催化剂的活性测试

催化剂的 C_3H_6 -SCR 实验系统如图 2 所示。反应系统包括气体控制系统、微反应器与气体在线检测系统。不同反应气体由质量流量计单独控制流量。固定床微反应器为竖直放置石英管, 内径 8 mm, 催化剂样品 (0.4 g) 放置于反应器中部, 气体流向向上。反应温度为 $200\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$, 反应气体组分包括 0.3% C_3H_6 、0.05% NO 、1% O_2 、He 配平, 总流量为 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 空速为 $18\,000\text{ h}^{-1}$ 。烟气分析仪 (ECOM-J2KN, Germany) 装备电化学传感器, 用以检测出口气体中的 NO 、 NO_2 与 NO_x 浓度。 NO 测量范围为 $0\sim 0.5\%$, 精度为 $\pm 0.000\,5\%$, 分辨率为 $0.000\,1\%$; NO_2 测量范围为 $0\sim 0.1\%$, 精度为 $\pm 0.000\,5\%$, 分辨率为 $0.000\,1\%$ 。 C_3H_6 与 N_2 浓度分别由气相色谱仪 (GC-4000A) 配备的 $\text{KB-Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 毛细管柱火焰电离检测器 (FID) 和 5A 分子筛柱热导检测器 (TCD) 进行在线监测。

1.3 催化剂的表征分析

催化剂样品的比表面积大小与孔分布范围通过氮气吸附-脱附 (BET) 实验进行分析, 采用了 Micromeritics 公司的 ASAP2460 型吸附仪进行测试, 比表面积大小通过 BET 方程计算, 孔容与孔径分布则采用 BJH 模型计算, 测试前, 催化剂在 N_2 气氛中 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理 3 h。X 射线衍射 (XRD) 表征由 Rigaku 公司的 D/max-2550PC 分析, 目标靶为 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源 ($\lambda=0.154\,168\text{ nm}$)。ICP 表征运用电感耦合等离子体发射光谱测量, 仪器型号为美国 Leeman 公司生产的 Prodigy 型电感耦合等离子体原子发射仪, 分辨率 $\leq 0.005\text{ nm}$, 精密度 (RSD) ($n=10$) $< 1.0\%$ 。 H_2 -TPR 表征由气相色谱仪 GC-4000A

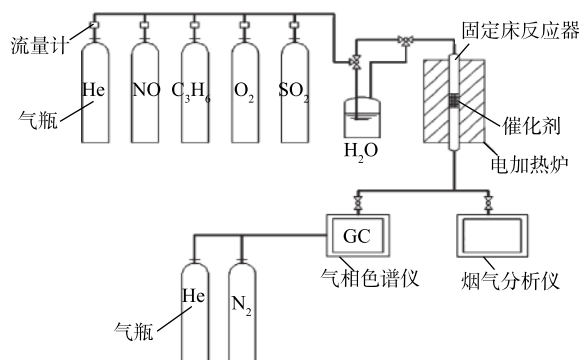


图2 实验系统

Fig. 2 Experimental system

测试, 热导检测器 TCD。每次实验样品用量 200 mg。实验前, 样品在 300 ℃ 的 N₂ 气氛中预处理 30 min。待样品冷却至室温后通入 N₂/H₂(20 mL·min⁻¹, 5% H₂), 升温速率 3 ℃·min⁻¹, 升温至 805 ℃, 每升温 15 ℃ 进行采样。紫外吸收光谱 (UV-vis) 由 UV3600 仪器测试, 测量波长为 200~800 nm, 测试过程运用漫反射积分球的方法进行测定。吡啶吸附红外光谱 (Py-IR) 由美国 PE 公司生产的 FT-IR Frontier 型仪器检测, 在吡啶吸附前, 样品在 500 ℃ 真空中预处理 1 h, 降温后采集样品背景。接着降温至 40 ℃, 吡啶吸附催化剂 15 min。然后进行 20 min 脱附过程, 吸附较弱的吡啶分子在真空环境中逐渐脱离样品表面。脱附温度分别为 150 ℃ 和 300 ℃。

1.4 计算方法

NO 转化率、C₃H₆ 转化率、N₂ 选择性计算方法见式 (1)~式 (3)。

$$R_{\text{NO}} = \frac{C_{\text{NO},\text{in}} - C_{\text{NO},\text{out}}}{C_{\text{NO},\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{C_{\text{C}_3\text{H}_6,\text{in}} - C_{\text{C}_3\text{H}_6,\text{out}}}{C_{\text{C}_3\text{H}_6,\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{N}_2} = \frac{2C_{\text{N}_2,\text{out}}}{C_{\text{NO},\text{in}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: R_{NO} 为 NO 转化率; $R_{\text{C}_3\text{H}_6}$ 为 C₃H₆ 转化率; S_{N_2} 为 N₂ 选择性; $C_{\text{NO},\text{in}}$ 为进口 NO 浓度; $C_{\text{NO},\text{out}}$ 为出口 NO 浓度; $C_{\text{C}_3\text{H}_6,\text{in}}$ 为进口 C₃H₆ 浓度; $C_{\text{C}_3\text{H}_6,\text{out}}$ 为出口 C₃H₆ 浓度; $C_{\text{N}_2,\text{out}}$ 为出口 N₂ 浓度。

2 结果与讨论

2.1 Al 含量对 9Fe/Al-PILC 的 C₃H₆-SCR 特性的影响

图 3 反映了不同 Al 含量的 9Fe/Al-PILC 系列催化剂的 NO 转化率、C₃H₆ 转化率和 N₂ 选择性随反应温度的变化结果。当温度 < 300 ℃ 时, 催化剂 SCR 活性较低; 而在 300~400 ℃ 时, 脱硝效率迅速上升; 在 400 ℃ 时, 脱硝效率可达 100%, 并可持续保持至 550 ℃。当催化剂样品的 Al³⁺/蒙脱土由 5 mmol·g⁻¹ 增加到 20 mmol·g⁻¹ 时, 400 ℃ 时的最大 NO 转化率有所提高; 而当 Al³⁺/蒙脱土增加到 40 mmol·g⁻¹ 时, NO 的转化率明显下降。由此可见, 当 Al³⁺/蒙脱土为 10 mmol·g⁻¹ 时, NO 的转化率最高。Fe/Al-PILC 催化剂对 C₃H₆-SCR 的转化率曲线具有相似的变化规律, 当反应温度为 250~350 ℃ 时, 催化活性相较于 Fe/蒙脱土催化剂 (Fe 直接负载于未经柱撑的蒙脱土原样)。在 200~300 ℃ 时, 有最高的 N₂ 选择性的催化剂是 9Fe/Al-PILC-10。具有不同 Al 加入量的催化剂 (焙烧温度为 500 ℃) 选择性催化还原 NO 的活性高低排序为 9Fe/Al-PILC-10 > 9Fe/Al-PILC-20 > 9Fe/Al-PILC-5 > 9Fe/蒙脱土 > 9Fe/Al-PILC-40。

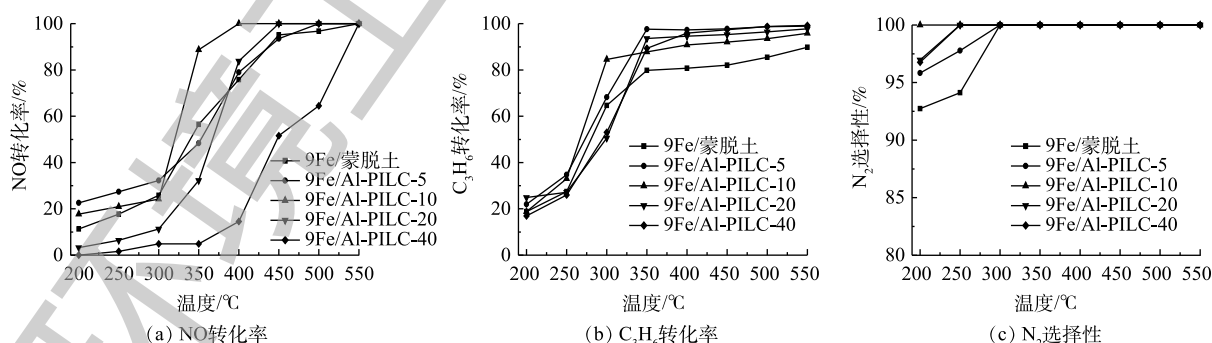


图 3 不同 Al³⁺/蒙脱土的 9Fe/Al-PILC 催化剂活性测试结果

Fig. 3 Results of catalytic tests of 9Fe/Al-PILC with different Al³⁺/clay ratios

2.2 焙烧温度对 9Fe/Al-PILC-10 脱硝活性的影响

柱撑黏土载体在高温焙烧过程中会形成孔隙结构, 这有助于催化活性组分的在载体表面的均

匀分布。焙烧温度不仅会影响柱撑黏土层间金属氧化物簇的形态和结构,也会影响层间金属氧化物活性组分的存在形式。有的样品层间结构在较高的温度下可能会发生坍塌。因此,研究不同的焙烧温度对 Fe/Al-PILC 催化剂的 SCR 催化性能影响是有必要的。选用活性最佳的 Al^{3+} /蒙脱土 (Al^{3+} /蒙脱土=10),并在不同温度下 (300、500、700 $^{\circ}\text{C}$) 焙烧制备了催化剂载体,负载活性组分 Fe 后进行催化剂的活性测试,结果如图 4 所示。由图 4(a) 可知,在 300~400 $^{\circ}\text{C}$ 催化剂样品的脱硝效率上升较为明显,当温度达到 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,最大 NO 转化率可达 100%,并可持续保持至 550 $^{\circ}\text{C}$ 。此外,结果表明,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧下的 9Fe/Al-PILC-10-500 催化剂在 350 $^{\circ}\text{C}$ 取得 85% 的 NO 转化率,相比其他 2 组催化剂样品,脱硝率略高。在 200~300 $^{\circ}\text{C}$ 时,500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的 9Fe/Al-PILC-10-500 催化剂样品具有最佳的 N_2 选择性 (图 4(c))。

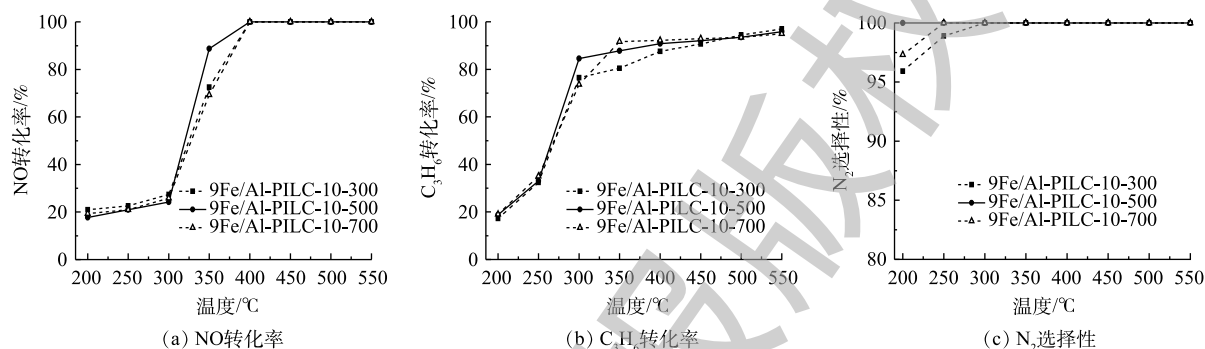


图 4 不同焙烧温度下制备的 9Fe/Al-PILC 催化剂活性测试结果

Fig. 4 Results of catalytic tests of Fe/Al-PILC catalysts prepared at different calcination temperatures

2.3 催化剂物相的 XRD 表征

图 5(a) 反映了在 300、500、700 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧的 Al-PILC-10 的 XRD 测试结果。可以看出,在不同的焙烧温度下所制备的 Al-PILC-10 载体均保持蒙脱土原有的晶形结构。在 XRD 谱图中,存在蒙脱土原样的 $d(001)$ 晶面衍射峰,衍射角 2θ 为 18° 与 35° 附近的特征峰对应于蒙脱土原样的 (hk) 晶面的衍射峰。此外,衍射角 2θ 位于 26.6° 和 27.9° 的特征峰分别对应于石英 (101) 晶面 (Q) 和白硅石 (C) 的衍射峰^[14]。Al-PILC-10-500 载体的 $d(001)$ 晶面特征衍射峰向低衍射角方向偏移至 2θ 为 6.7° , 对应层间距为 1.31 nm。然而, Al-PILC-10-700 样品与 Al-PILC-10-300 样品的 $d(001)$ 晶面特征衍射峰分别位于 9.1° 与 8.9° , 对应的层间距分别为 0.97 nm 与 0.99 nm。考虑到蒙脱土的晶层厚度约为 0.96 nm, 所以在 300 $^{\circ}\text{C}$ 和 700 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧的 Al-PILC 载体层间距离较小, 仅有 500 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧的 Al-PILC-10 载体的层间结构被 Al_2O_3 柱有效地撑开, 形成柱撑黏土结构。作为对比, 蒙脱土原土在 300、500、700 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧后的 XRD 谱图如图 5(b) 所示。可以发现, 经 700 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后, 蒙脱土仍能保持原有晶体结构, 这说明焙烧温度主要对铝柱撑黏土 (Al-PILC) 层间的氧化物柱产生影响。有研究^[10]表明, 当焙烧温度较高时, 蒙脱土层间的氧化物柱结构容易遭到破坏, 从而导致层间柱撑塌陷。此外, 300 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧的 Al-PILC 载体也未形成有效柱撑, 这可能是由于在该温度下层间 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 离子未能完全脱羟基形成高强度的 Al_2O_3 柱, 导致了层间柱撑的失败。在图 4 催化剂活性测试结果中, 9Fe/Al-PILC-10-500 的催化活性最高, 由于 Al-PILC-10-300 与 Al-PILC-10-700 层间柱撑塌陷导致制备的催化剂 C_3H_6 -SCR 活性下降。

图 6 反映了 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的铝柱撑黏土及负载铁后的催化剂的 XRD 结果。由图 6 可以发现, Al-PILC-10 样品的 $d(001)$ 峰位置相较 Al-PILC-40 样品明显向左偏移, 这说明 Al-PILC-10 样品具有较大的层间距, 柱撑效果更佳。此外, 柱撑后的 Al-PILC 载体在 20° 附近依旧出现了蒙脱土的二维 (hk) 晶面的衍射特征峰, 这说明蒙脱土层状结构未被破坏。在 9Fe/Al-PILC-10 催化剂的 XRD 谱图

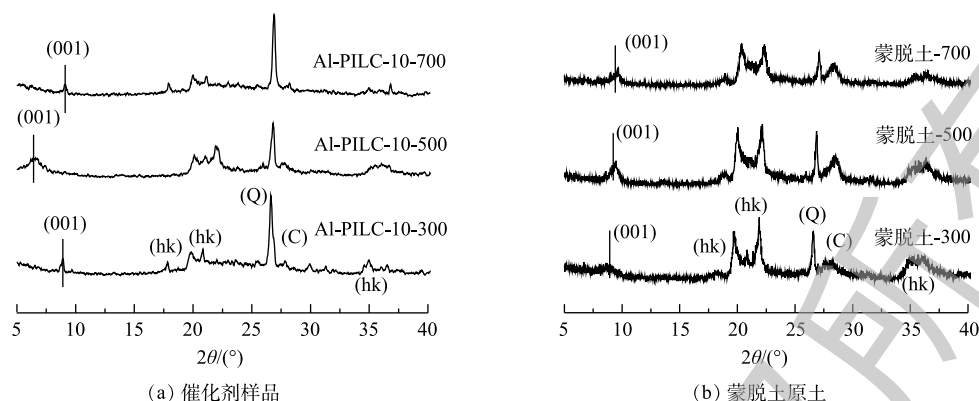


图5 在300、500与700℃下制备的催化剂与蒙脱土原土XRD谱图

Fig. 5 XRD patterns of Fe/Al-PILC catalysts and parent clays calcined at 300, 500 and 700 °C

中未能找到明显的铁相应氧化物衍射特征峰, 这表明催化剂表面的活性组分铁物种分散均匀或以无定形态氧化铁物种存在。

2.4 BET和ICP表征

通过ICP表征, 检测了不同铝柱撑剂加入量的Al-PILC载体(500℃焙烧)中Al元素的含量, 结果如下: 蒙脱土原土(29.05 mg·g⁻¹)、Al-PILC-5(57.68 mg·g⁻¹)、Al-PILC-10(119.84 mg·g⁻¹)、Al-PILC-20(109.35 mg·g⁻¹)、Al-PILC-40(107.56 mg·g⁻¹)。当Al³⁺/蒙脱土比例由5 mmol·g⁻¹增大到10 mmol·g⁻¹时, 蒙脱土中Al³⁺的含量增大; 当继续增大到40 mmol·g⁻¹时, 蒙脱土中Al³⁺的含量并未继续增大。结合Al-PILC-10与Al-PILC-40的XRD结果(图6), 可以看出, 这是由于柱撑液中的Al³⁺/蒙脱土比增大至40 mmol·g⁻¹时, 溶液中形成的[Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺物种容易发生团聚, 阻碍其通过离子交换进入蒙脱土层间。这也就解释了Al-PILC-40层间距小, 柱撑效果不佳的原因。

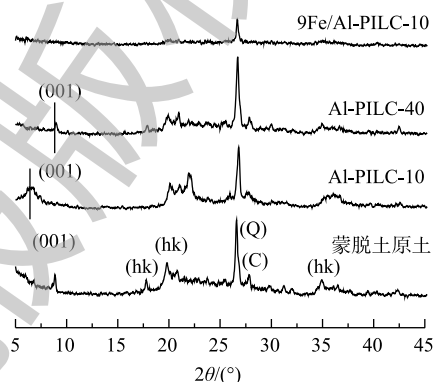
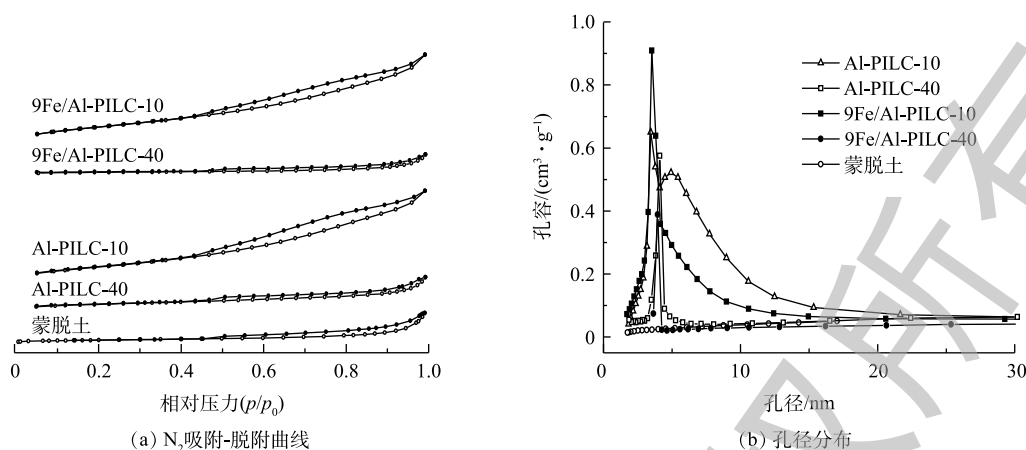


图6 在500℃焙烧的催化剂的XRD谱图

Fig. 6 XRD patterns of Fe/Al-PILC catalysts calcined at 500 °C

图7反映了吸附-脱附曲线与孔径大小分布测试结果。图7(a)为在500℃焙烧的催化剂以及载体的N₂吸附脱附等温曲线。样品的吸附等温曲线属于IV型吸附等温线, 这说明Fe/Al-PILC催化剂中存在微孔与介孔结构^[15]。在蒙脱土原样的吸附等温线中, 当相对压力 $p/p_0 < 0.8$ 时, 吸附量几乎不随相对压力的增加而增加, 呈现出吸附饱和, 表明材料的孔道较小或为无孔结构^[16]; 当 $p/p_0 > 0.8$ 时, 蒙脱土原料的N₂吸附量明显增加, 直至接近饱和蒸汽压也未出现吸附饱和现象, 这说明较高相对压力下出现了毛细孔凝聚, 然而由于蒙脱土的孔容较小, 仅为0.099 cm³·g⁻¹(表2), 所以毛细孔凝聚导致的吸附量增加并非十分明显。蒙脱土经过Al³⁺柱撑后的吸附等温线变化较为明显, 由图7(a)可知: 当相对压力 $p/p_0 < 0.4$ 时, 柱撑黏土载体(Al-PILC-10和Al-PILC-40)的吸附等温线较为平缓, 这表明N₂在载体的微孔道中发生多层吸附和毛细管凝聚; 而当 $p/p_0 > 0.4$ 时, 微小孔道中N₂充满后吸附量上升较为明显。

脱附过程在高压部分与吸附相比出现一定的滞后, 脱附等温线中的滞后环属于H3型, 孔结构为双锥形管状毛细孔^[16]。当 p/p_0 为0.40~0.45时, 出现了吸附与脱附曲线的闭合现象, 说明材料内部孔存在部分堵塞的毛细管状孔道结构^[17]。此外, 我们着重比较了不同Al³⁺/蒙脱土比例制备的催化

图7 N_2 吸附-脱附曲线与孔径大小分布测试结果Fig. 7 Results of (a) N_2 adsorption-desorption curves and (b) pore size distribution

剂载体 Al-PILC-10 与 Al-PILC-40 样品后发现, 前者具有较高的 Al 含量和比表面积, 故 Al-PILC-10 的柱撑效果较好。从结果中还可以发现, 负载活性组分铁后, 9Fe/Al-PILC-10 比表面积基本不变, 孔容和平均孔径下降, 这可能是由于铁物种进入到 Al-PILC-10 的孔道内部造成的。样品的孔径分布如图 7(b) 所示。可以看出, 催化剂及其载体的孔径分布均集中在 3~5 nm, 且孔隙结构可能以介孔为主。

通过比较可以发现, Al-PILC-10 样品具有最大的孔容与比表面积: 一方面, 这有利于反应过程中气体分子的吸附; 另一方面, 有利于活性组分较为分散地负载于载体表面, 暴露更多的反应活性位点, 从而提高催化剂的催化性能。结合催化剂活性的测试结果, 以 Al-PILC-10 为载体制备的 9Fe/Al-PILC-10 催化剂表现出最佳的 C_3H_6 -SCR 活性是合理的。

2.5 H_2 -TPR 表征

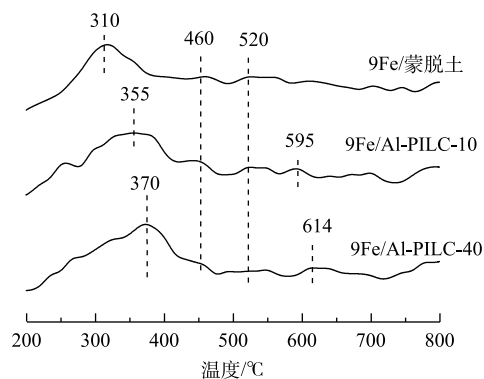
图 8 反映了 500 °C 焙烧的催化剂的 H_2 -TPR 表征结果。以不同 Al^{3+} /蒙脱土比制备的 Al-PILC 为载体, 负载活性组分铁的 9Fe/Al-PILC 催化剂有较为相似的 TPR 谱图。可以看出, 各个催化剂样品的 H_2 还原主峰均位于 350 °C 附近, 对应于 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 的还原反应。此外, 520 °C 和 595 °C 附近的还原峰分别对应于 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ 的还原反应, 而位于 460 °C 左右的还原峰可能是由催化剂载体骨架中部分难以被还原的 Fe^{3+} 离子 ($Fe-O-Si$ 键) 造成的。OLIVEIRA 等^[18]发现, 对于 $\alpha-Fe_2O_3$ 的 H_2 -TPR 图谱, 460 °C 附近的还原峰对应的 $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ 还原过程。由图 8 可知, 350 °C 附近的 H_2 还原峰温度高低顺序

表 2 催化剂样品及其载体的物理特性

Table 2 Physical properties of different catalyst samples and the carrier

样品	Fe 元素含量 ¹⁾ / ($mg \cdot g^{-1}$)	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	总孔容/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/ nm
蒙脱土	—	24	0.099	16.44
Al-PILC-10	—	188	0.328	6.97
Al-PILC-40	—	114	0.119	6.12
9Fe/Al-PILC-10	92.54	186	0.264	5.68
9Fe/Al-PILC-40	92.11	99	0.096	5.52
9Fe/蒙脱土	91.63	21	0.096	15.21

注: 1) 表示 ICP 的分析测试结果。

图 8 500 °C 焙烧样品 H_2 -TPR 表征结果Fig. 8 Results of H_2 -TPR tests of the catalyst samples calcined at 500 °C

为 9Fe/Al-PILC-40>9Fe/Al-PILC-10>9Fe/蒙脱土。其中, 9Fe/蒙脱土样品具有较低的还原峰温度, 这是由于 Fe 直接负载于未经柱撑的蒙脱土原样, 会造成大量 Fe₂O₃ 物种团聚。VALVERDE 等^[3] 研究发现, 表面发生 CuO 团聚现象的 Cu 修饰 Ti 柱撑黏土催化剂会具有较低的 H₂-TPR 还原峰温度, 这是由于团聚的金属氧化物颗粒体积大, 易于被 H₂ 还原。

2.6 UV-vis 表征

图 9 为 500 °C 焙烧催化剂样品的 UV-vis 谱图。由图 9 可知, 催化剂中存在 3 类铁物种。其中, 在波长位于 200~300 nm, 中心位置约 255 nm 宽带的特征峰对应 Fe³⁺ 离子与四面体氧配体间的 d_π-p_π 低能荷移跃迁; 300~400 nm 宽带的特征峰代表八面体配位低聚态 Fe_xO_y 物种; 而高于 400 nm 宽带区域的特征峰则对应高聚态 Fe₂O₃ 簇物种。通过分峰拟合发现, 不同催化剂样品表面低聚态 Fe_xO_y 物种对应吸收峰强度顺序为 9Fe/Al-PILC-10>9Fe/Al-PILC-40>9Fe/蒙脱土。相关研究^[19] 发现, 催化剂表面的低聚态 Fe_xO_y 物种主要影响催化剂的中低温 SCR 活性, 这可解释 H₂-TPR 表征结果中 9Fe/Al-PILC-10 相较于 9Fe/Al-PILC-40 催化剂样品还原峰温度较低的原因。结合图 3 中催化剂活性测试结果可以推测, 9Fe/Al-PILC-10 催化剂样品中形成的低聚态 Fe_xO_y 物种有助于提升催化剂的 C₃H₆-SCR 活性。

2.7 Py-IR 表征

催化剂表面的酸性位特性可通过吡啶吸附红外光谱技术分析。500 °C 焙烧的催化剂样品的 Py-IR 谱图如图 10 所示, 图 10(a) 与图 10(b) 分别对应脱附温度为 150 °C 与 300 °C 时的测试结果。位于 1 450 cm⁻¹ 和 1 620 cm⁻¹ 宽带处的特征峰对应于催化剂表面 Lewis 酸性位点与吡啶分子形成的 PyL 吸收峰, 并且 Lewis 酸性位点数量与 1 450 cm⁻¹ 宽带处特征峰强度呈正比关系。位于 1 545 cm⁻¹ 宽带处的特征峰对应于催化剂表面 Brønsted 酸性位点与吡啶分子所形成的 PyH⁺ 吸收峰, 同理, Brønsted 酸性位点数量与 1 545 cm⁻¹ 处的吸收峰强度呈正比关系。此外, 位于 1 490 cm⁻¹ 处的特征峰为 Lewis 与 Brønsted 酸性位点的共同峰。

YANG 等^[20] 首先报道了在 HC-SCR 反应中, 柱撑黏土催化剂表面的 Brønsted 酸可促进烃类化

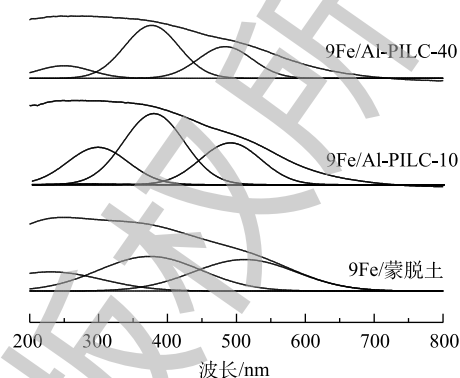


图 9 UV-vis 光谱表征结果

Fig. 9 Results of UV-vis spectra

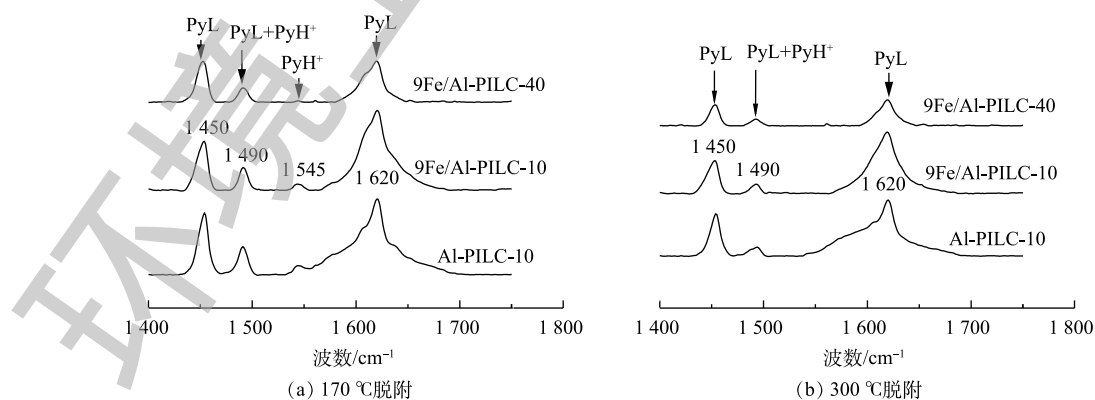


图 10 催化剂吡啶吸附的红外光谱测试结果

Fig. 10 Results of Py-IR spectra of catalysts

合物的活化。MOSQUEDA 等^[21]提出 Brønsted 酸性位是分子筛催化剂表面烃类脱氢活化的反应位点。根据已有研究^[22], 高效的 HC-SCR 催化剂应同时含有活性金属(金属氧化物)以及高强度的 Brønsted 酸性位点。LI 等^[23-24]的研究结果表明, Lewis 酸和 Brønsted 酸都有利于选择性催化还原 NO。由表 3 可知, 蒙脱土原料表面几乎不存在 Brønsted 酸性位点^[25], 然而经过 Al^{3+} 柱撑后的 Al-PILC-10 材料表面 Brønsted 酸量明显有所增加, 这是由于在柱撑黏土层间形成了大量 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}=\text{O}$ 结构^[10]。进一步在载体表面负载活性组分 Fe 后, 可观察到 9Fe/Al-PILC-10 催化剂表面的 Brønsted 酸量再次增加, 这可能与 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Al}=\text{O}$ 键结构的形成有关^[10]。通过比较可以发现, 在 150 °C 脱附温度下, 9Fe/Al-PILC-10 表面的 Brønsted 酸含量显著高于 9Fe/Al-PILC-40, 这与 Al-PILC-10 载体中 Al 含量较高相关, 故 Al^{3+} /蒙脱土比例的改变可对催化剂表面的酸性位性质产生影响。结合催化性能实验结果(图 3(a))可以发现, 9Fe/Al-PILC-10 催化剂表面形成的大量 Brønsted 酸性位点应该有助于提升催化剂的 C_3H_6 -SCR 催化活性, 使其表现出最佳的 NO 脱除效率。

3 结论

1) 研究制备了不同 Al^{3+} /蒙脱土比例的铝柱撑蒙脱土负载铁离子催化剂 9Fe/Al-PILC, 考察了其催化 C_3H_6 选择性还原 NO 的特性。结果表明, 催化剂活性高低排序为 9Fe/Al-PILC-10>9Fe/Al-PILC-20>9Fe/Al-PILC-5>9Fe/蒙脱土>9Fe/Al-PILC-40。 Al^{3+} /蒙脱土比例为 10 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 制备的 9Fe/Al-PILC-10 催化剂活性最高, 在 400 °C 时的脱硝效率可达 100%。

2) 催化剂的表征结果表明, 当 Al^{3+} /蒙脱土比例为 10 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, Al-PILC-10 载体的比表面积、孔容和平均孔径均较大, 表现出最佳的柱撑效果。以此为载体制备的 9Fe/Al-PILC-10 催化剂具有较大的比表面积和较好的中低温氧化还原性能, 催化剂表面形成了较多的低聚态 Fe_xO_y 物种以及 Brønsted 酸性位点, 有利于促进催化剂表面 C_3H_6 -SCR 反应的进行, 从而提高催化的反应活性。

3) 当焙烧温度为 500 °C 时, 所制备的 Al-PILC-10 柱撑效果最佳, 以此为载体制备的 9Fe/Al-PILC-10-500 催化剂具有最佳的 C_3H_6 -SCR 活性。XRD 表征结果表明, 300 °C 和 700 °C 下焙烧的 Al-PILC-10-300 与 Al-PILC-10-700 载体发生层间柱撑塌陷, 从而导致制备的催化剂活性下降。

参考文献

- [1] GIL A, KORILI S A, TRUJILLANO R, et al. Pillared Clays and Related Catalysts[M]. Springer Science+Business Media, LLC, 2010.
- [2] GIL A, KORILI S A, VICENTE M A. Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts[J]. *Catalysis Reviews*, 2008, 50(2): 153-221.
- [3] VALVERDE J L, LUCAS A D, 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.
- [4] DORADO F, LUCAS A D, GARCÍA P B, et al. Preparation of Cu-ion-exchanged Fe-PILCs for the SCR of NO by propene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 65(3/4): 175-184.

表 3 不同催化剂的 B 酸和 L 酸含量
Table 3 Brønsted and Lewis acid content of different catalysts $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$

样品	150 °C 脱附		300 °C 脱附	
	B 酸	L 酸	B 酸	L 酸
蒙脱土 ^[25]	0	0.045 27	0	0.023 19
Al-PILC-10	0.005 12	0.051 29	0.000 64	0.035 80
9Fe/Al-PILC-10	0.006 91	0.046 95	0	0.034 43
9Fe/Al-PILC-40	0.000 88	0.048 00	0	0.022 66

- [5] 叶青, 闫立娜, 霍飞飞, 等. Fe柱撑海泡石负载Cu催化剂: 结构特点及其C₃H₆选择性催化还原NO催化性质[J]. 无机化学学报, 2012, 28(1): 103-112.
- [6] 郭锡坤, 刘庆红, 林绮纯. 铜改性铜基铝钨交联蒙脱土的制备及其对丙烯选择性还原NO的催化性能[J]. 催化学报, 2004, 25(12): 989-994.
- [7] LIN Q C, HAO J M, LI J H, et al. Copper-impregnated Al-Ce-pillared clay for selective catalytic reduction of NO by C₃H₆[J]. Catalysis Today, 2007, 126(3/4): 351-358.
- [8] 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.
- [9] BELVER C, VICENTE M A, MARTÍNEZ A A, et al. Fe-saponite pillared and impregnated catalysts II: Nature of the iron species active for the reduction of NO_x with propene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 50(2): 227-234.
- [10] YUAN M H, DENG W Y, DONG S L, et al. Montmorillonite based porous clay heterostructures modified with Fe as catalysts for selective catalytic reduction of NO with propylene[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 839-848.
- [11] 钱文燕, 苏亚欣, 杨溪, 等. Fe/Al-PILC催化C₃H₆选择性还原NO的实验研究[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(12): 1499-1507.
- [12] BOTTERO J Y, CASES J M, FIESSINGER F, et al. Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions[J]. Chemischer Informationsdienst, 1981, 12(5): 2933-2939.
- [13] ZHOU H, LI K K, ZHAO B T, et al. Surface properties and reactivity of Fe/Al₂O₃/cordierite catalysts for NO reduction by C₂H₆: Effects of calcination temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 326: 737-744.
- [14] CHAE H J, NAM I S, HAM S W, et al. Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays[J]. Catalysis Today, 2001, 68(1): 31-40.
- [15] 李建龙, 张长远. 介孔分子筛集砷材料的制备与表征[J]. 化工进展, 2010, 29(3): 579-583.
- [16] 温勇. Al、Ti柱撑黏土的制备、表征和催化活性的初步研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2004.
- [17] HUANG Q Q, ZUO S F, ZHOU R X. Catalytic performance of pillared interlayered clays (PILCs) supported CrCe catalysts for deep oxidation of nitrogen-containing VOCs[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 95(3): 327-334.
- [18] OLIVEIRA L C A, RIOS R V R A, FABRIS J D, et al. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water[J]. Applied Clay Science, 2003, 22(4): 169-177.
- [19] GIUSEPPE F, GIULIANO M, GIOVANNI F, et al. A Mössbauer and structural investigation of Fe-ZSM-5 catalysts: Influence of Fe oxide nanoparticles size on the catalytic behaviour for the NO-SCR by C₃H₈[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 102(1/2): 215-223.
- [20] YANG R T, LI W B. Ion-exchanged pillared clays: A new class of catalysts for selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons and by ammonia[J]. Journal of Catalysis, 1995, 155(2): 414-417.
- [21] MOSQUEDA-JIMÉNEZ B I, JENTYS A, SESHAN K, et al. Structure-activity relations for Ni-containing zeolites during NO reduction I. Influence of acid sites[J]. Journal of Catalysis, 2003, 218(2): 348-353.
- [22] MIRONYUK T V, ORLYK S N. Effect of rhodium on the properties of bifunctional M_xO_y/ZrO₂ catalysts in the reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70(1/2/3/4): 58-64.
- [23] LI N, WANG A Q, ZHENG M Y, et al. Probing into the catalytic nature of Co/sulfated zirconia for selective reduction of NO

with methane[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 225(2): 307-315.

[24] LI N, WANG A Q, WANG X D, et al. NO reduction by CH₄ in the presence of excess O₂ over Mn/sulfated zirconia catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 48(4): 259-265.

[25] 李前程, 苏亚欣, 董士林, 等. Fe-PILC在贫燃条件下催化丙烯选择性还原NO[J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(10): 1240-1248.
(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Influence of preparation process on C₃H₆-SCR activity over aluminum pillared clays modified with iron catalyst (Fe-Al-PILC)

YUAN Minhao¹, QIAN Wenyan¹, DENG Wenyi¹, ZHAO Bingtao², SU Yaxin^{1,*}

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

2. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai Science and Technology, Shanghai 200093, China

*Corresponding author, E-mail: suyx@dhu.edu.cn

Abstract Iron loaded aluminum-pillared montmorillonite catalysts (Fe-Al-PILC) were prepared. The analysis methods including XRD, H₂-TPR, Py-IR, UV-vis, ICP, N₂ adsorption-desorption, etc were used to systematically characterize the basic physical and chemical properties of the catalysts. In a fixed-bed reactor, the characteristics of NO selective catalytic reduction (SCR) by propylene on the catalyst surface were studied, and the effects of the Al³⁺/clay ratios and calcination temperature on the physicochemical properties and denitrification performance of the catalyst were investigated. The results showed that 9Fe/Al-PILC had high C₃H₆-SCR performance, e.g., 100% NO conversion to N₂ was tested at 400 °C. The Al³⁺/clay ratio played more important role on NO conversion than the calcination temperature of the carrier. According to the Al³⁺/clay ratios, the order of catalytic activity was 9Fe/Al-PILC-10>9Fe/Al-PILC-20>9Fe/Al-PILC-5>9Fe/clay>9Fe/Al-PILC-40. Pillared Al³⁺ ions dramatically elevated the specific surface area of the montmorillonite, and the catalyst had micropores and mesoporous structures. When the Al³⁺/clay ratio was 10 mmol·g⁻¹, the pillared montmorillonite had the best physicochemical property. In the Fe/Al-PILC catalysts, the iron oxides were highly dispersed on the support. H₂-TPR showed that the redox of the catalyst affected its SCR activity. UV-vis results showed that Al³⁺ raised the amount of oligomer Fe_xO_y species, and the activity of the catalyst was positively correlated with the oligomer Fe_xO_y species. Py-IR results showed that both Lewis acid and Brønsted acid were conducive to the selective catalytic reduction of NO. 9Fe/Al-PILC-10 catalyst had the best SCR activity, which was related to its higher Brønsted acid content. The above results provide reference for further optimizing the preparation process of pillared clays catalyst.

Keywords selective catalytic reduction; pillared clays catalyst; propylene; Al³⁺/clay ratio