

聚乙二醇液相还原法制备高性能低温脱硝催化剂

段开娇, 孟思彤, 朱浩峰, 李 优, 彭天辰, 刘 懿*

(云南民族大学化学与环境学院, 生物基材料绿色制备技术国家地方联合工程中心, 云南 昆明 650504)

摘要:以硼氢化钠、甲醛、水合肼和聚乙二醇为还原剂, 采用液相还原法制备了不同 Pd/Al₂O₃ 催化剂, 考察了催化剂的氢气选择性催化还原脱硝性能。结果显示聚乙二醇还原剂制备的催化剂展现出最佳的低温脱硝性能, 其在首次脱硝和二次循环脱硝中均表现出 90% 以上的 NO_x 转化率和 N₂ 选择性。催化剂表征结果表明, 聚乙二醇还原剂使催化剂表面上的活性 Pd⁰ 和吸附氧物种最多, 比表面积最大, 显著促进了 NO 的吸附活化和 H₂ 的稳定解离, 因而使催化剂的低温活性、N₂ 选择性和热稳定性最佳。

关键词: H₂-SCR; Pd/Al₂O₃; Pd⁰ 物种; 吸附氧物种; 聚乙二醇还原

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S2-0086-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.016

Preparation of high-performance low-temperature denitration catalysts by polyethylene glycol liquid-phase reduction method

DUAN Kai-jiao, MENG Si-tong, ZHU Hao-feng, LI You, PENG Tian-chen, LIU Yi*

(National and Local Joint Engineering Research Center for Green Preparation Technology of Biobased Materials, College of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650504, China)

Abstract: Pd/Al₂O₃ catalysts were prepared by a liquid-phase reduction method using sodium borohydride, formaldehyde, hydrazine hydrate, and polyethylene glycol, respectively. The selective catalytic reduction performance results showed that the Pd/Al₂O₃ catalyst reduced by polyethylene glycol had the best low-temperature performance, showing over 90% NO_x conversion and N₂ selectivity in both the first and the second denitrification tests. Catalysts characterization results demonstrated that on the Pd/Al₂O₃ catalyst reduced by polyethylene glycol, the amount of active Pd⁰ and adsorbed oxygen species were the highest, and the specific surface area was the largest. Thus, the NO adsorption and activation and the stable H₂ dissociation were significantly enhanced, leading to the excellent low-temperature activity, N₂ selectivity and stability.

Key words: H₂-SCR; Pd/Al₂O₃; Pd⁰ species; adsorbed oxygen species; PEG reduction

NO_x 会引起光化学烟雾、酸雨、臭氧损耗和温室效应等各种环境问题, 威胁人体健康和破坏生态环境^[1-2]。近年来我国出台了各种法规政策降低 NO_x 排放总量和排放标准, 并要求 NO_x 减排要聚焦工业源, 大力推进钢铁、水泥、焦化等重点行业的超低排放改造。NH₃ 选择性催化还原 (NH₃-SCR) 法^[3-5] 是目前应用最广泛的脱硝技术, 但是存在低温活性有待提升、氨逃逸导致二次污染、抗中毒性能较差的问题。碳氢化合物选择性催化还原 (HC_x-SCR) 法^[6] 因低温活性差和副产物产率高而受限。而氢气选择性催化还原 (H₂-SCR) 技术^[7-10] 因 H₂ 清洁易得、反应条件温和、低温活性高和产物清洁等优势在低温

脱硝领域备受关注。

Pd、Pt、Ru、Rh 和 Ir 等稀贵金属^[11-12] 特殊的 d 轨道电子构型可将 H₂ 快速转化为活性氢物种, 而被作为 H₂-SCR 催化剂的活性组分。其中, Pd 因成本较低且抗烧结性能优异成为研究重点。为进一步降低成本, 通常将 Pd 负载在 Al₂O₃、TiO₂、活性炭等载体上, 同时起到提高 Pd 利用率和提升低温 H₂-SCR 脱硝性能的作用。不同载体提供质子酸的能力不同, 从而吸附活化 NO_x 的能力不同^[13], 其中 Al₂O₃ 载体表面富含 Brønsted 酸, 可在 H₂-SCR 反应中提供丰富的 H⁺ 加速反应进程, 因此开发低温高性能的 Pd/Al₂O₃ 脱硝催化剂十分有必要。

收稿日期: 2026-03-11; 修回日期: 2026-06-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22266036); 云南省基础研究计划面上项目 (202501AT070443); 云南民族大学硕士研究生科研创新基金项目 (2025SKY040)

作者简介: 段开娇 (1986-), 女, 博士, 副教授, 研究方向环境催化材料及固废资源化, duankj1986@126.com; 刘懿 (1989-), 女, 博士, 讲师, 先进催化材料制备与应用, liuyimoe@zju.edu.cn。

由于活性金属 Pd^0 是 H_2 解离的活性位点^[14-16], 因此采用还原法将前驱体中的 Pd^{2+} 还原成 Pd^0 尤为重要。此外, 表面活性吸附氧物种会促进 NO 向 NO_2 的吸附活化, 加快 H_2 -SCR 反应进程。因此, 通过还原法在催化剂表面产生大量的活性 Pd^0 和吸附氧物种是合成 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的策略^[17-20]。由于气相还原法反应温度高, 等离子体还原法成本高, 而液相还原法条件温和, 还可通过改变还原剂种类调控活性组分的粒径和分散度, 因此液相还原法最受青睐。故此, 本研究采用液相还原法, 分别以硼氢化钠、甲醛、水合肼和聚乙二醇为还原剂制备不同 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 通过测试催化剂的 H_2 -SCR 活性、 N_2 选择性和循环使用稳定性, 并结合 X 射线衍射 (XRD)、 N_2 吸附脱附等温线 (BET)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和 H_2 程序升温还原 (H_2 -TPR) 等表征结果, 探究不同还原剂对 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面活性 Pd^0 和吸附氧物种的影响, 以及对低温 H_2 -SCR 脱硝性能的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

氯化钯 (PdCl_2) 粉末、盐酸 (HCl)、异丙醇铝 ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$)、硼氢化钠 (NaBH_4)、甲醛 (CH_2O)、水合肼 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、聚乙二醇-4000 (PEG)、聚乙烯吡咯烷酮 [$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$] (PVP), 上海阿拉丁试剂有限公司生产。25% 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠 (NaOH)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 天津市致远化学试剂有限公司生产。所有化学试剂均达到分析纯标准。 N_2 (体积分数 99.99%)、 NH_3 (体积分数 1%)、 NO (体积分数 2%) 和 O_2 (体积分数 99.9%), 昆明广瑞达特种气体有限责任公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂制备

以 $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$ 为前驱体, 采用溶胶-凝胶法制备出载体 Al_2O_3 ^[21]。采用液相还原法制备 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。首先取浓度为 1.103×10^{-4} mol/L 的 PdCl_2 溶液 3.835 mL 用去离子水稀释 10 倍, 然后倒入 3 g Al_2O_3 固体进行超声处理 10 min, 得到混合液体 A。

在 120℃ 下烘干 A, 然后按 $n(\text{PdCl}_2)/n(\text{NaBH}_4) = 1/10$ 缓慢加入 NaBH_4 溶液超声 30 min, 分别用无水乙醇和去离子水清洗 3~5 次, 最后离心分离, 固体于 65℃ 下烘干备用, 催化剂记为 PAN。

将 A 置于 70℃ 水浴锅中, 按 $n(\text{PdCl}_2)/n(\text{CH}_2\text{O}) =$

1/10 滴加质量分数为 35% 的 CH_2O 溶液后超声 30 min, 用氨水调节 pH 至 8~9, 继续超声 30 min 后用去离子水清洗至中性, 最后离心分离, 固体于 65℃ 下烘干备用, 催化剂记为 PAC。

120℃ 下烘干 A, 加入 $n(\text{PdCl}_2)/n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1/10$ 的 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液超声 30 min, 用 NaOH 溶液调节 pH 至 10~11 后继续超声 30 min, 用无水乙醇和去离子水分别清洗 3~5 次, 离心分离得到的固体于 65℃ 下烘干备用, 催化剂记为 PAH。

向溶液 A 中加入浓度为 5.515×10^{-5} mol/L PVP 溶液 5 mL 和 5 mL 聚乙二醇后超声 30 min。将混合物倒入三颈烧瓶中置于油浴装置上通入 N_2 保护气, 将循环冷凝水升温至 150℃ 后加热回流反应 4 h, 离心分离取出固体, 用无水乙醇和去离子水分别清洗 3~5 次, 离心分离取固体于 65℃ 下烘干备用, 催化剂记为 PAP。

上述催化剂在二次使用中分别记为 PAN-U、PAC-U、PAH-U 和 PAP-U。

1.2.2 催化剂表征

利用 X 射线衍射 (XRD) 测试样品的物相及组成, 仪器为德国布鲁克-Brucker D8 型仪器, 测试角度 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$, 扫描速率 $6^\circ/\text{min}$, Cu K_α 辐射反射模式。采用低温液氮吸附法测试样品的比表面积和孔隙结构, 仪器为美国康塔-Quantachrome Autosorb AS-1。采用扫描电子显微镜 (SEM) 对样品进行微观结构与形貌表征, 仪器为 Zeiss Supra 55。使用美国热电 ESCALAB 250 仪器进行 XPS 测试, 激发源为 Al 靶, 电子结合能通过 C 1s (284.8 eV) 校正。使用美国麦克默瑞提克 ChemiSorb 2720 TPx 仪器测试催化剂的氢气程序升温还原能力 (H_2 -TPR)。

1.2.3 催化剂性能评价

图 1 为评价催化剂 H_2 -SCR 脱硝性能的固定床反应实验流程图。称取 200 mg $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂置于内径为 6 mm 石英管床层上, 设置反应温度为

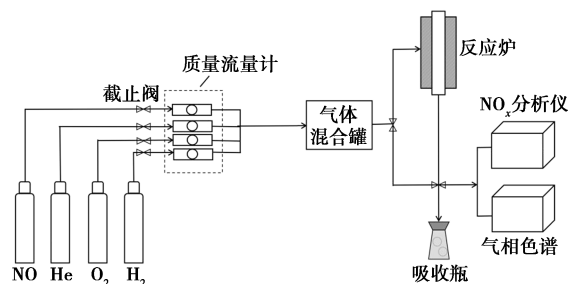


图 1 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 H_2 -SCR 脱硝性能测试流程图

100~400℃测试样品 H₂-SCR 性能。气体体积分数为 0.25% NO、1% H₂、5% O₂, He 做载气, 气体流速为 200 mL/min, 所得空速为 40 000~50 000 h⁻¹。进出口气体中的 NO_x、NO、NO₂ 浓度由 NO_x 分析仪(赛默飞, 42i-HL)测得, 产物 N₂ 和副产物 N₂O 浓度用气相色谱(岛津 GC-2014)测得。

计算 NO_x 转化率和 N₂ 选择性评价催化剂的 H₂-SCR 反应活性和 N₂ 选择性, 公式如式(1)、(2)所示。

$$\text{NO}_x \text{ 转化率}(\%) = \frac{[(C_{\text{NO}_x \text{ in}} - C_{\text{NO}_x \text{ out}})/C_{\text{NO}_x \text{ in}}] \times 100\%}{(1)} \quad (1)$$

$$\text{N}_2 \text{ 选择性}(\%) = (1/2) \times [(C_{\text{NO}_x \text{ in}} - C_{\text{NO}_x \text{ out}} - C_{\text{N}_2\text{O out}})/(C_{\text{NO}_x \text{ in}} - C_{\text{NO}_x \text{ out}})] \times 100\% \quad (2)$$

式中, NO_{x in} 为 NO_x 进口浓度, 10⁻⁶ mol/L; NO_{x out} 为 NO_x 出口浓度, 10⁻⁶ mol/L; N₂O 为 N₂O 出口浓度, 10⁻⁶ mol/L。

2 结果与讨论

2.1 Pd/Al₂O₃ 催化剂的脱硝性能

2.1.1 低温活性和 N₂ 选择性

以 NaBH₄、CH₂O、N₂H₄·H₂O、PEG 为还原剂制备的 Pd/Al₂O₃ 催化剂 H₂-SCR 脱硝性能见图 2。由图 2(a)可知, 4 种催化剂典型的“火山型”NO_x 转化行为表明催化剂活性在低温下受动力学限制, 在高温下受 O₂ 与 H₂ 的氧化反应耗 H₂ 限制^[22]。其中, NaBH₄ 还原剂制备的 PAN 催化剂在 175℃ 的 NO_x 转化率最高, 为 58%。N₂H₄·H₂O 和 CH₂O 还原剂制备的 PAH 和 PAC 催化剂在 100~400℃ 的 NO_x 转化率均低于 30%。而 PEG 还原剂制备的 PAP 催化剂展现出最佳的 NO_x 转化率, 在 150℃ 能获得 88% NO_x 转化率, 其 NO_x 转化率大于 50% (X₅₀) 的温度窗口最宽, 为 125~275℃。在催化剂制备过程中观察到, 除 PAP 样品的离心液是无色, 其他样品的离心液均有不同程度黑色, 说明只有 PEG 做还原剂才能将溶液中的 Pd²⁺ 离子彻底还原成金属 Pd⁰, 并稳定负载在 Al₂O₃ 上。图 2(b)是催化剂的 H₂-SCR 反应 N₂ 选择性图, 可以看出 PAP 催化剂在 100~400℃ 的 N₂ 选择性最高, 其中 150℃ 的 N₂ 选择性高达 96%。PAN 催化剂在 175℃ 的 N₂ 选择性为 90%, 但是当反应温度逐渐升高 N₂ 选择性骤降至 50% 左右。虽然在 175℃ 后 PAC 催化剂的 N₂ 选择性高于 PAN, 并接近于 PAP, 但由于对应的活性太低, 故其 N₂ 选择性没有实际意义。

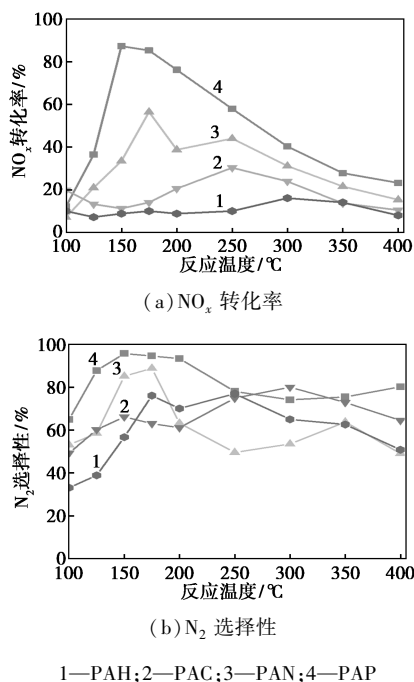
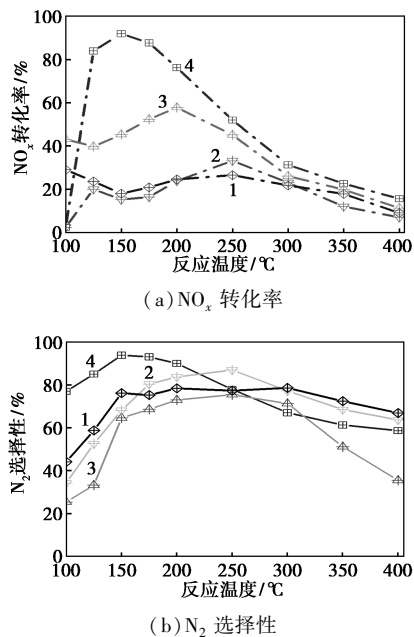


图2 不同 Pd/Al₂O₃ 催化剂的 H₂-SCR 脱硝活性和 N₂ 选择性

2.1.2 低温热稳定性

由于反应气中含有 5% O₂ 易使活性 Pd⁰ 在 240℃ 左右转化为低温活性差的 PdO, 因此探讨 Pd/Al₂O₃ 催化剂的低温热稳定性十分有必要。为此, 将催化剂二次循环用于 H₂-SCR 脱硝反应, 用以评价催化剂的热稳定性, 结果见图 3。从图 3(a)可以



1—PAH-U; 2—PAC-U; 3—PAN-U; 4—PAP-U

图3 不同 Pd/Al₂O₃ 催化剂的二次 H₂-SCR 脱硝活性和 N₂ 选择性

看出,4种催化剂在二次循环使用中,低温活性没有衰减,仍然保持了与新鲜催化剂一致的活性趋势: $\text{PAP-U} > \text{PAN-U} > \text{PAC-U} \approx \text{PAH-U}$ 。令人欣喜的是,新鲜 PAP、PAN 和 PAH 催化剂在 125℃ 的 NO_x 转化率仅有 38%、20% 和 9%,但是在二次循环使用中显著提升至 85%、39% 和 22%。另外,在 150℃ 时 PAP-U 的 NO_x 转化率达到 93%,说明 PAP 催化剂的热稳定性最优。对比图 2(b) 和图 3(b) 可以发现 4 种催化剂的 N_2 选择性也没有衰减,其中 PAP-U 的 N_2 选择性在 100~200℃ 仍然最佳。以上实验结果表明 PEG 还原剂制备的催化剂低温活性、 N_2 选择性和热稳定性最佳。

2.2 不同 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的反应动力学

为了探究不同还原剂对 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂低温 H_2 -SCR 脱硝性能影响的原因,对比研究了 PAP 和 PAN 的反应动力学,按照 Arrhenius 公式[式(3)]计算得到催化剂的表观活化能(E_a)、 $\ln K$ 和 $1000/T$,并画出 $\ln K$ 随 $1000/T$ 的变化规律,结果如图 4 所示。PAP 催化剂的 E_a 值为 54.87 kJ/mol,明显低于 PAN 催化剂的 69.54 kJ/mol,表明用 PEG 还原剂制备的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有更低的反应壁垒^[23],因而在相同的反应温度下更容易发生 H_2 -SCR 反应[式(3)]。

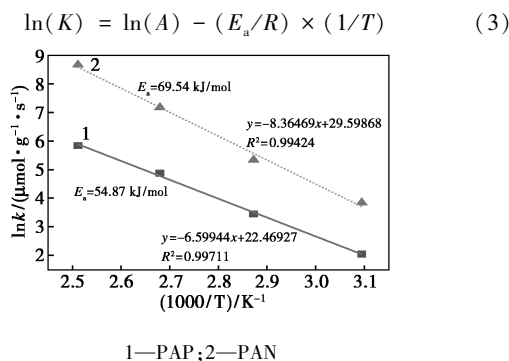


图4 PAP 和 PAN 催化剂的表观活化能 Arrhenius 方程图

3 催化剂表征

3.1 XRD 分析

对 PAP 和 PAN 催化剂进行了 XRD 测试,图谱如图 5 所示。可见,PAP 和 PAN 催化剂在 2θ 为 37.5°、45.9° 和 67.0° 处均出现了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF#79—1558) 的特征衍射峰^[24-26],表明载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构在催化剂制备过程中未发生明显改变。但相比于 PAP,PAN 催化剂上的这 3 个 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特征峰

变宽了,且在 37.5° 处峰强增强,可能是 NaBH_4 在一定程度上刻蚀了氧化铝表面,导致氧化铝晶粒尺寸减小,或产生不均匀的晶格扭曲或者应力改变。可以看出,PAP 和 PAN 催化剂均在 2θ 为 32° 和 39° 处出现了金属 Pd^0 (PDF#46—1043) 的特征衍射峰^[8,27],2 个特征峰在 PAN 上变窄,在 PAP 上变得宽和强度低,表明 PEG 和 NaBH_4 都将 Pd^{2+} 还原成金属 Pd^0 ,但是 NaBH_4 的强还原性使还原速率极快,瞬间产生大量晶核, Pd^{2+} 被快速还原为高表面能的 Pd^0 纳米颗粒,并在 Al_2O_3 载体上团聚成较大粒径的 Pd^0 颗粒,不利于分散。相反,性能温和的 PEG 既是还原剂也是分散剂,加之在催化剂制备过程中添加了稳定剂 PVP,所以 $\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0$ 的还原速度降低,PVP 及时包裹住刚生成的 Pd^0 纳米颗粒,并在周围形成一层空间位阻保护层,有效阻止纳米 Pd^0 颗粒在 Al_2O_3 载体上聚集成大颗粒,使 Pd^0 纳米颗粒尺寸更小和分散更均匀。不同的是,PAP 上未检测到 PdO 衍射峰,但 PAN 在 2θ 为 61.5° 处观察到 PdO (PDF#87—0641) 的衍射峰^[28],进一步表明 Pd^{2+} 被 PEG 完全还原成稳定的金属 Pd^0 。由于金属 Pd^0 的 H_2 -SCR 低温脱硝活性高于 PdO ,所以 PAP 的 H_2 -SCR 低温脱硝活性优于 PAN。

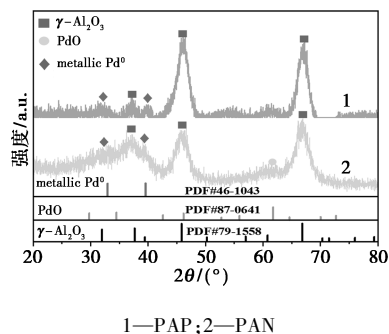


图5 PAP 和 PAN 催化剂的 XRD 图谱

3.2 SEM 分析

PAP 和 PAN 催化剂的 SEM 测试结果如图 6 所示。可以看出,PAP 和 PAN 催化剂形貌主要是球形颗粒状,但 PAP 的颗粒更细小,PAN 的尺寸不仅大而且有明显的团聚。另外,PAN 的金属光泽不明显,而 PAP 表面可观察到显著金属光泽,原因可能是大量高分散的金属 Pd^0 在 PAP 表面产生光效应,进一步说明 PEG 与 PVP 相互作用使大量金属 Pd^0 稳定分散在催化剂表面,这一结果与催化剂制备过程中观察 PAP 滤液无色的现象一致,也与 XRD 结果揭示的 Pd 物种分布特征一致。

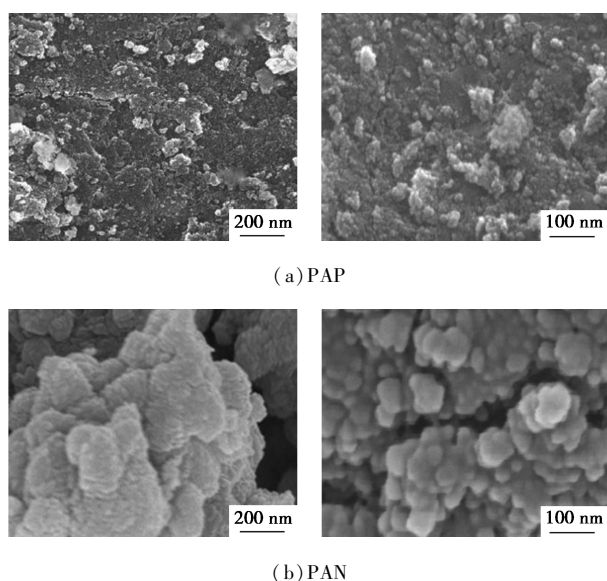


图 6 PAP 和 PAN 催化剂的 SEM 图

3.3 BET 分析

PAP 和 PAN 催化剂的 BET 比表面积数据列于表 1。PAP 催化剂的比表面积为 $257.60 \text{ m}^2/\text{g}$, 明显高于 PAN 催化剂的 $217.93 \text{ m}^2/\text{g}$, 这一结果与 XRD 表征结果推测出的 PAP 催化剂颗粒尺寸更小, 分散性更好导致比表面积更大结论一致。催化剂的大比表面积有利于 NO 和 H_2 的吸附活化, 这可能是 PAP 催化剂具有最佳 H_2 -SCR 低温脱硝性能的重要原因之一。

表 1 PAP 和 PAN 催化剂的比表面积

催化剂	PAP	PAN
BET 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	257.60	217.93

3.4 XPS 分析

PAP 和 PAN 催化剂的 XPS 分析结果如图 7 及表 2 所示。图 7(a) 为 PAP 和 PAN 的 Pd 3d XPS 谱图, 可以看出 PAP 催化剂在结合能为 340.6 eV 和 335.5 eV 处有 2 个明显的 Pd^0 物种特征峰^[23], 但没有出现 PdO 特征峰。而 PAN 上出现了 5 个特征峰, 其中 334.7 eV 和 340.9 eV 处属于 Pd^0 物种^[22], 345.7、338.5 eV 和 336.5 eV 处属于 PdO 物种^[29]。这个结果与 XRD 图谱分析结果完全匹配。进一步证明 PEG 还原的 PAP 上表面活性金属全部以 Pd^0 形态出现, 而 NaBH_4 还原的 PAN 表面活性金属是 Pd^0 和 PdO 共存。催化剂表面 Pd 元素的百分含量见表 2, 其中 PAP 表面的 Pd⁰ 含量为 100%, 显著高于 PAN 的 44.06%, 这也解释了图 6 中 PAP 表面显著的金属光泽是来自于大量高分散金属 Pd^0 的光效

应。金属 Pd^0 作为 H_2 吸附解离的活性中心, 含量越高 H_2 -SCR 反应效率越高。此外, PAP 催化剂表面的 Pd 元素占比为 66%, 比 PAN 表面高 13%, 也表明 PEG 还原剂有利于活性 Pd^0 负载在载体 Al_2O_3 上。

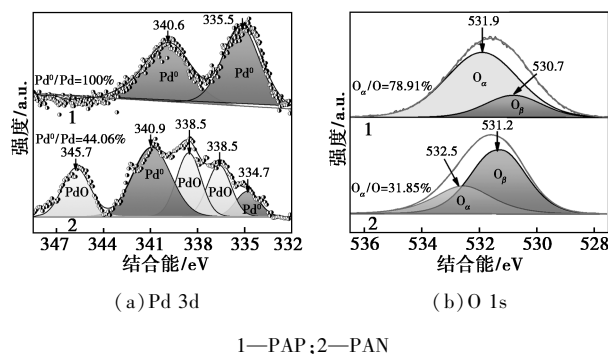


图 7 PAP 和 PAN 催化剂的 XPS 图谱

表 2 PAP 和 PAN 催化剂表面 Pd 和 O 元素的百分含量

催化剂	Pd	Pd ⁰ /Pd	PdO/Pd	O _α /O	O _β /O
PAP	66.00	100.00	—	78.91	21.09
PAN	53.00	44.06	55.96	31.85	68.15

PAP 和 PAN 的表面 O 1s XPS 谱图见图 7(b)。531.3~534.0 eV 处的峰归属为表面吸附氧 (O_α), 529.6~530.8 eV 的峰归属于晶格氧 (O_β)^[30]。可见, PAN 催化剂的 O_α 和 O_β 特征峰分别位于 532.5 eV 和 531.2 eV 结合能处, 而 PAP 催化剂上的 O_α 和 O_β 特征峰均向低结合能处移动, 表明 PAP 催化剂的表面氧物种电子云密度升高。从表 2 的 O_α/O 数值可以看出 PAP 催化剂的 O_α 占比为 78.91%, 高于 PAN 催化剂的 31.85%, 表明 PAP 表面的 O_α 物种更多。 O_α 可能将 NO 高效氧化为 NO_2 , 加速 H_2 -SCR 反应速率。可见 PEG 还原剂不仅有利于大量活性 Pd^0 稳定生成和高度分散, 而且促进了活性吸附氧物种的形成, 两者协同作用是 PAP 催化剂具有优越 H_2 -SCR 低温脱硝性能的根本原因。

3.5 H_2 -TPR 分析

PAP 和 PAN 催化剂的 H_2 -TPR 表征图谱如图 8 所示。可以看出, PAP 催化剂在整个测试温度区间没有显示明显的 H_2 消耗峰, 再次证实 PEG 催化剂已将 Pd^{2+} 完全还原为金属 Pd^0 , 且无 PdO 物种存在。而在 70℃ 附近出现的负峰也证实了存在金属 Pd^0 , 原因是大量金属 Pd^0 在 H_2 气氛中会像海绵吸水一样吸收大量 H_2 形成一种钯氢化物 (PdH_x), 一旦温度升高 PdH_x 会迅速分解释放氢气从而产生负峰。不同的是, PAN 催化剂在 40℃ 几乎没有负峰,

说明 PAN 催化剂上的金属 Pd^0 不多。PAN 在 395°C 有一个较大的氢气还原峰,该峰对应 $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}^0$ 的氢气还原消耗峰,说明 PAN 上 Pd^0 与 PdO 共存且以 PdO 为主,该表征结果与 XRD 和 XPS 表征结果高度一致,再次证明 PEG 还原法剂有利于 PAP 催化剂表面出现大量活性金属 Pd^0 ,从而促进 H_2 -SCR 低温脱硝反应活性和热稳定性。

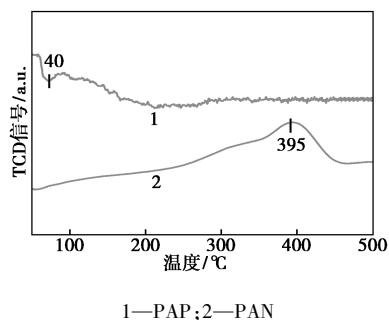


图 8 PAP 和 PAN 催化剂的 H_2 -TPR 图谱

4 结论

采用液相还原法制备了不同的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,考察了硼氢化钠、甲醛、水合肼和聚乙二醇还原剂对 PAP 催化剂 H_2 -SCR 脱硝活性、 N_2 选择性和热稳定性的影响,同时研究了催化反应动力学,并通过 XRD、SEM、BET、XPS 和 H_2 -TPR 等手段分析了催化剂的微观结构形貌和物理化学性质,主要结论如下。

(1) 聚乙二醇还原剂制备的 PAP 催化剂用于第一次脱硝反应,能够在 150°C 下获得 88% NO_x 转化率和 96% N_2 选择性,并在二次循环使用中保持优越的低温热稳定性。

(2) PAP 催化剂的 E_a 值仅为 54.87 kJ/mol ,反应壁垒低,因此在相同的反应温度下更容易发生 H_2 -SCR 反应。

(3) PAP 催化剂的大比表面积、表面大量稳定分散的活性 Pd^0 和丰富的吸附氧物种促进了 H_2 的稳定解离和 NO 的吸附活化,加速了低温下 H_2 -SCR 的反应进程,这是 PAP 催化剂具有优越的 H_2 -SCR 低温脱硝性能的根本原因。

参考文献

[1] Wang S, Shen Y. Promoting effect of Nb doping on NH_3 -SCR of NO_x at high temperature over $\text{Zr}_5\text{W}_4\text{O}_{32}$ [J]. Fuel, 2025, 394: 135137.
[2] Cai B, Liu J, An Z, et al. Efficient preparation of CuCe -SAPO-34 catalyst and its NH_3 -SCR performance [J]. Microporous and Meso-

porous Materials, 2025, 394: 113684.
[3] 周强,殷成阳,刘百军,等.氢气辅助 HC -SCR 脱硝性能和作用机制的研究进展 [J]. 化工进展, 2024, 43(11): 6140-6154.
[4] Xu J, Tang T, Zhang Q, et al. Remarkable low temperature catalytic activity for SCR of NO with propylene under oxygen-rich conditions over $\text{Mn}_{0.2}\text{La}_{0.07}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_x/\text{ZSM-5}$ catalyst [J]. Vacuum, 2021, 188: 110174.
[5] Pietrzyk P, Góra-Marek K, Mazur T, et al. Structure and mechanistic relevance of Ni^{2+} - NO adduct in model HC SCR reaction over NiZSM-5 catalyst—insights from standard and correlation EPR and IR spectroscopic studies corroborated by molecular modeling [J]. Journal of Catalysis, 2020, 394: 206-219.
[6] 贾斌,刘晓磊,刘志明.贵金属催化剂上氢气选择性催化还原 NO_x [J]. 化学进展, 2022, 34(8): 1678-1687.
[7] Li Y, He D, Zhao H, et al. Revealing the roles of Zr on enhanced H_2 -SCR performances on Pt/TiO_2 catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 490: 151714.
[8] Savva Z, Petalidou K C, Damaskinos C M, et al. H_2 -SCR of NO_x on low-SSA CeO_2 -supported Pd: The effect of Pd particle size [J]. Applied Catalysis A: General, 2021, 615: 118062.
[9] Patel V K, Sharma S. Effect of oxide supports on palladium based catalysts for NO reduction by H_2 -SCR [J]. Catalysis Today, 2020, 375: 591-600.
[10] 张巍,秦川,谢康,等. H_2 -SCR 改性铂系催化剂低温脱硝的应用及性能强化挑战 [J]. 化工进展, 2023, 42(6): 2954-2962.
[11] Kim G, Shin J, Kim S, et al. The role of Pt valence state and La doping on titanium supported $\text{Pt-La}/\text{TiO}_2$ catalyst for selective catalytic reduction with H_2 [J]. Applied Surface Science, 2022, 608: 155040.
[12] Li J, Wu G, Guan N, et al. NO selective reduction by hydrogen over bimetallic $\text{Pd-Ir}/\text{TiO}_2$ catalyst [J]. Catalysis Communications, 2012, 24: 38-43.
[13] 陈然,郭森鑫,杜君臣,等.氢气选择性催化还原 Pd 基催化剂研究进展 [J]. 贵金属, 2024, 45(4): 76-85, 95.
[14] 邢英,王忠卫,刘伟强,等. Pd/TiO_2 的 H_2 选择还原 NO 反应性能研究 [J]. 环境科学与技术, 2016, 39(9): 155-158.
[15] Liu F, He H, Lian Z, et al. Highly dispersed iron vanadate catalyst supported on TiO_2 for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Journal of Catalysis, 2013, 307: 340-351.
[16] Savva P, Efstathiou A. The influence of reaction temperature on the chemical structure and surface concentration of active NO_x in H_2 -SCR over Pt/MgO CeO_2 : SSITKA-DRIFTS and transient mass spectrometry studies [J]. Journal of Catalysis, 2008, 257(2): 324-333.
[17] Ke X, Xie B, Zhang J, et al. Study on the preparation of ascorbic acid reduced ultrafine copper powders in the presence of different protectants and the properties of copper powders based on methionine protection [J]. Nanoscale Advances, 2024, 6(4): 1135-1144.
[18] Su F, Liu Y, Liu G, et al. Selective lithium extraction by chemical vapor reduction from spent lithium-ion batteries cathode materials under carbon dioxide atmosphere [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 360: 130916.
[19] Eom H, Hwang I H, Lee D Y, et al. Preparation of liquid-phase reduction method-based Pt/TiO_2 catalyst and reaction characteristics during HCHO room-temperature oxidation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(35): 15489-15496.
[20] 崔泽琳,白雪峰,刘洋. Ar 辉光放电等离子体还原法制备 Pd/

- LDHs 催化剂及其催化 Suzuki 反应的研究[J]. 化学与黏合, 2016, 38(6): 405-408, 416.
- [21] Duan K, Chen B, Zhu T, *et al.* Mn promoted Pd/TiO₂-Al₂O₃ catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x by H₂ [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2015, 176/177: 618-626.
- [22] Peng Z, Li Z, Liu Y Q, *et al.* Supported Pd nanoclusters with enhanced hydrogen spillover for NO_x removal via H₂-SCR: The elimination of "volcano-type" behaviour [J]. Chemical Communications, 2017, 53(44): 5958-5961.
- [23] Xu S, Zhang Y, Hardacre C, *et al.* Enhanced catalytic activity of Pd supported on TiO₂ nanowire for the H₂-SCR of NO_x in the presence of oxygen [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(28): 10453-10461.
- [24] 杨敏, 段新伟, 吴俊宏, 等. Sm₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂的 COS 催化水解性能及失活机制[J]. 化工学报, 2025: 1-15.
- [25] Pan F, Lu X, Wang T, *et al.* Synthesis of large-mesoporous γ-Al₂O₃ from coal-series kaolin at room temperature [J]. Materials Letters, 2013, 91: 136-138.
- [26] 吴春杰. 微波辅助合成 Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂用于 α-甲基苯乙烯加氢制备异丙苯的研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2025.
- [27] 黄振中, 解从霞, 于凤丽, 等. Pd/C-N@SiO₂ 催化剂的制备、表征及其催化松香歧化反应性能[J]. 林产化学与工业, 2025, 45(1): 107-114.
- [28] Ouyang L, Tian P F, Da G J, *et al.* The origin of active sites for direct synthesis of H₂O₂ on Pd/TiO₂ catalysts: Interfaces of Pd and PdO domains [J]. Journal of Catalysis, 2014, 321: 70-80.
- [29] Hsu C, Huang C, Hao Y, *et al.* Au/Pd core-shell nanoparticles for enhanced electrocatalytic activity and durability [J]. Electrochemistry Communications, 2012, 23: 133-136.
- [30] Yan Q, Xiao J, Gui R, *et al.* Insights into enhancement of NH₃-SCR activity and N₂ selectivity of LDHs-derived NiMnAlO_x catalysts: Combination of experiments and DFT calculations [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2023, 343: 123489. ■
-
- (上接第 78 页)
- [18] Rao R N, Chanda K. 2-aminopyridine-an unsung hero in drug discovery [J]. Chemical Communications, 2022, 58(3): 343-382.
- [19] 范娜娜, 罗伟, 白忠祥. 润滑油添加剂及其发展趋势[J]. 合成材料老化与应用, 2021, 50(1): 140-143.
- [20] 李明, 潘珍, 梁雪梅, 等. 氨氮与 2-氨基吡啶在三维催化氧化降解中的竞争[J]. 化工进展, 2015, 34(1): 273-277.
- [21] 成健, 刘祖亮, 姚其正, 等. 2-氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的氧化胺化反应[J]. 火炸药学报, 2009, 32(5): 5-7, 28.
- [22] 胡琳琳, 张蒙蒙, 王友兵, 等. ANPyO 合成及性能研究进展[J]. 广州化工, 2014, 42(11): 29-31.
- [23] Chichibabin A E, Zeide O A. New reaction for compounds containing the pyridine nucleus [J]. Russian Journal of Physical Chemistry, 1914, 46: 1216-1236.
- [24] 顾可权. 重要有机化学反应 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1983: 645.
- [25] Tao J Q, Jia Y J, Bai T Y, *et al.* Study on the catalytic performance of Fe in-situ modified small crystallite silicalite-1 zeolite in chichibabin condensation reaction [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2024, 52(9): 1280-1289.
- [26] Soleymani M, Emamian S. A molecular electron density theory study on the chichibabin reaction: The origin of regioselectivity [J]. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 2022, 116: 108240.
- [27] 张在明, 魏玉峰. 相转移催化技术的发展及其在化工领域的应用[J]. 广州化工, 2012, 40(13): 43-44, 51.
- [28] Schettini R, Acocella M R. State of the art of supported phase transfer-catalysts onium salt-based [J]. ChemCatChem, 2024, 16(11): e202301425.
- [29] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 09, Revision D.01 [CP/OL]. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2009.
- [30] Marenich A V, Cramer C J, Truhlar D G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(18): 6378-6396.
- [31] 杜雪遥, 范鸿霞, 李文英. 吡啶氨基化反应及相转移催化剂与溶剂的影响规律研究[J]. 现代化工, 2023, 43(12): 117-122, 129. ■
-

(上接第 85 页)

- [9] 滕木兰, 刘羽, 范飞飞, 等. 固定化芽孢杆菌的制备及苯酚降解性能研究[J]. 山东化工, 2024, 53(8): 49-52.
- [10] Ma Q, Qu Y Y, Zhang X W, *et al.* Systematic investigation and microbial community profile of indole degradation processes in two aerobic activated sludge systems [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 17674.
- [11] 邵栓, 常娟, 王平, 等. 复合微生物制剂的研制及对猪粪便中吡啉的降解作用[J]. 畜牧与兽医, 2019, 51(8): 30-36.
- [12] Yeo C S, Sudheer P, Choi K Y. Co-production of biosurfactant and indigo using wild-type *Acinetobacter* sp. isolated from soil [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2024, 29(6): 993-1002.
- [13] 罗鹏宏, 唐艳葵, 黄怡婷, 等. 石油烃降解菌群构建及其在污染土壤修复中的应用研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(2): 566-572.
- [14] Matu A, Valverde A, Cason E, *et al.* Microbial consortia in mine water bioremediation: Principles, design and practical applications [J]. Water Research, 2026, 289: 124956.
- [15] McCarty N S, Ledesma-Amaro R. Synthetic biology tools to engineer microbial communities for biotechnology [J]. Trends in Biotechnology, 2019, 37(2): 181-197.
- [16] San León D, Nogales J. Toward merging bottom-up and top-down model-based designing of synthetic microbial communities [J]. Current Opinion in Microbiology, 2022, 69: 102169.
- [17] Chen W, Huang S, Song H J, *et al.* Unraveling algae-bacteria synergistic mechanisms in algae-based high phenol wastewater treatment: Carbon emission and economic analyses [J]. Journal of Cleaner Production, 2025, 530: 146881.
- [18] 岳佳怡, 杨兰文, 方柏森, 等. 响应面法优化玉米秸秆生物炭的改性工艺[J]. 现代化工, 2024, 44(S1): 172-178, 184.
- [19] Wang J L, Chen P Z, Li S P, *et al.* Mutagenesis of high-efficiency heterotrophic nitrifying-aerobic denitrifying bacterium *Rhodococcus* sp. strain CPZ 24 [J]. Bioresource Technology, 2022, 361: 127692.
- [20] 徐玲莉, 刘玉香, 董静, 等. 苯酚高效降解菌群的群落结构及其代谢产物研究[J]. 工业水处理, 2024, 44(9): 85-90.
- [21] Drost S M, Rutgers M, Wouterse M, *et al.* Decomposition of mixtures of cover crop residues increases microbial functional diversity [J]. Geoderma, 2020, 361: 114060. ■