

富氧条件下 Co/ZSM-5 催化剂对 C₃H₈ 选择还原 NO_x 的性能

刘 津 唐富顺* 陈彦宏 赵 辉 杨宏斌* 阮 乐 李 凝

(桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西矿冶与环境科学实验中心, 桂林 541004)

摘要: 采用多种物理化学手段研究了在模拟的轻型柴油车尾气中不同 Co 担载量及 Cu 掺杂的 Co/ZSM-5 催化剂的 Co 组分分散状态、可还原性、NO 吸附脱附性质对 C₃H₈ 选择性催化还原 NO_x 性能的影响。结果表明, 浸渍法制备的 Co/ZSM-5 催化剂上既有外表面上的 Co³⁺和 Co²⁺物种, 也有孔内的 Co²⁺离子。富氧条件下 Co/ZSM-5 催化剂上 C₃H₈ 选择性催化还原 NO_x 的活性主要与 ZSM-5 载体孔外表面分散的 CoO_x 物种中的钴离子可还原能力和 NO 吸附脱附性能密切相关。Co/ZSM-5 催化剂上适宜的 Co 担载量约为 4.0wt%, 低担载量时随 Co 担载量增加, 表面 CoO_x 物种中钴离子可还原能力增强, C₃H₈ 选择性催化还原 NO_x 的低温转化活性增加; 高担载量时, 随 Co 担载量增加, 单位 Co 离子的 NO 吸附量的减少以及催化剂表面活性中心数的减少, 导致了 Co/ZSM-5 催化剂 NO_x 的转化率和催化剂比速率(*k*)的下降。孔外表面 Co₃O₄ 晶体的存在使催化剂表面产生较强的 NO 吸附, 并在高温时有利于 C₃H₈ 的氧化燃烧, 使 C₃H₈ 选择性催化还原 NO_x 的活性降低。

关键词: 多相催化; 氮氧化物; Co/ZSM-5 催化剂; 柴油车尾气; 选择性催化还原 NO_x; NO-TPD; 可还原性

中图分类号: O643; O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)08-1790-11

DOI: 10.11862/CJIC.2014.220

Performance of Selective Catalytic Reduction of NO_x by C₃H₈ over Co/ZSM-5 Catalysts under Excess Oxygen

LIU Jin TANG Fu-Shun* CHEN Yan-Hong ZHAO Hui YANG Hong-Bin* RUAN Le LI Ning

(Guangxi Science Experiment Center of Mining, Metallurgy and Environment,

College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: Under the simulated conditions of light-duty diesel vehicles exhaust, the effect of the dispersion state and surface property of supported cobalt on the selective catalytic reduction of NO_x by C₃H₈ (C₃H₈-SCR) over Co/ZSM-5 and Co-Cu/ZSM-5 catalysts was studied by various experimental techniques. The cobalt existed and dispersed on the catalyst external surface in the form of Co³⁺ and Co²⁺ species, and located in the zeolite channels in the form of Co²⁺ cations. The C₃H₈-SCR activity of the Co/ZSM-5 catalysts was related to the reducibility, NO adsorption-desorption performance of the cobalt ions in external CoO_x species dispersed on the catalyst surface. When Co loading was below 4.0wt%, the increase of Co loading would enhance the reducibility of the cobalt ions of CoO_x species and NO_x low-temperature conversion; when Co loading was above 4.0wt%, further increase of the Co loading led to the decrease of the ratio of exposed active centers on the surface of catalysts and the decrease of NO adsorption performance per cobalt ion, thus resulting in a decrease of NO_x conversion and specific reaction rate at higher temperature. The optimum Co loading for the Co/ZSM-5 catalyst was about 4.0wt%. The formation of external Co₃O₄ bulk crystallites generated the strong NO adsorption on the Co/ZSM-5 catalyst and promoted C₃H₈ oxidizing combustion, and reduced the C₃H₈-SCR activity at high reaction temperature.

Key words: heterogeneous catalysis; nitrogen oxides; Co/ZSM-5 catalyst; diesel exhaust; selective catalytic reduction NO_x; NO-TPD; reducibility

收稿日期: 2013-12-29。收修改稿日期: 2014-03-21。

广西科学研究与技术开发计划项目(No.12118022-6); 桂林理工大学博士基金(No.002401003321)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tfushun@163.com, zxcvbnmyhb@163.com

0 引言

轻型柴油车的高空燃比(A/F>17.0,即稀薄燃烧)使其尾气排放中剩余氧含量高达6%~10%以上^[1]。传统的贵金属三效催化剂,在富氧条件下,对NO_x的脱除效果不佳^[2],而以尿素为还原剂的NH₃-SCR催化技术在轻型柴油车尾气治理方面存在系统成本高等问题,难以推广。由于低碳烃类广泛存在于轻型柴油车尾气中,使得烃类选择性催化还原NO_x成为新技术的研究热点^[1-4]。

ZSM-5分子筛为载体的Co/ZSM-5催化剂对烯烃和烷烃选择性催化还原NO(HC-SCR)具有高活性和良好的水热稳定性而被广泛研究^[5-24],但以CH₄^[4-15]、C₃H₆^[16-20]等为还原剂的研究较多,而对C₃H₈为还原剂研究的较少^[21-24]。已有研究表明,Co/ZSM-5催化剂的HC-SCR催化活性,会因不同的金属组分担载量、不同的碳氢化合物还原剂而产生变化^[19,25]。Stakheev研究小组^[22-24]报道了离子交换法制备的Co/ZSM-5催化剂在C₃H₈-SCR反应过程中,O₂的存在能够提高SCR反应速率,NO₂的形成促进了C₃H₈的活化从而提高了低温时SCR的反应速率。但未进一步阐明不同担载量Co/ZSM-5催化剂上的反应活性位如何影响了NO和C₃H₈的转化,且该催化剂在O₂为8%时,450℃才达到NO的最高转化率(77%)。张燕婷等^[26]发现,Zn添加后的Zn-Co-H-Beta催化剂在高空速下具有较好的催化活性和选择性,但该催化剂的反应活性温度偏高(430℃),不适合“稀薄燃烧”发动机尾气的实际应用。由于C₃H₈是柴油车尾气中碳氢化合物主要成分之一^[27],研究富氧条件下C₃H₈选择性催化还原NO_x的催化剂性能,可为轻型柴油车尾气净化催化剂的设计提供重要参考。

本工作采用浸渍法制备了不同Co负载量及Cu掺杂的Co/ZSM-5催化剂。采用多种物理化学手段考察了催化剂在模拟气氛下的轻型柴油车尾气中C₃H₈选择催化还原NO的反应性能,以及催化剂的结构、表面性质与反应性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用浸渍法制备担载型Co/ZSM-5催化剂。称取一定量的HZSM-5分子筛(物质的量之比 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=38$,南开大学催化剂厂),浸入到适量浓度的Co(NO₃)₂·6H₂O(AR,西陇化工厂)水溶液中,室温下

搅拌2h后,静置12h;于80℃水浴中搅拌蒸干,120℃空气气氛下干燥12h,500℃空气气氛下焙烧5h,制得不同Co担载量(1.5wt%~9.0wt%)的Co/ZSM-5催化剂。称取所需量的Cu(NO₃)₂·3H₂O(AR,西陇化工厂)溶于去离子水中,将制备的3.0wt%Co/ZSM-5催化剂浸入该溶液中,经过上述同样的搅拌、干燥、焙烧过程制得3.0%Cu-3%Co/ZSM-5(wt/wt)催化剂。

1.2 催化剂活性评价

催化剂粉末样品经研磨、压片和破碎后,取250~420μm(40~60目)样品,用量约3.5g,在废气净化催化剂评价系统(天津大学化学化工学院制造)上进行C₃H₈选择性催化还原NO_x(C₃H₈-SCR)活性评价。采用钢瓶气体配置模拟柴油车尾气,反应气组成为0.11vol% NO,0.2vol% C₃H₈,6.0vol% O₂,N₂为平衡气,反应混合气总流量为3000 mL·min⁻¹,空速约50000 mL·(g·h)⁻¹。低于40℃下反应管装样后通入混合气程序升温,从床层温度100℃开始采样分析,采用佛山分析仪器有限公司FGA-4100A型烟气分析仪在线分析反应前后的NO_x、C₃H₈和O₂浓度。

催化剂的比速率 k (Specific reaction rate, mol_{NO_x converted}·(mol_{Co}·s)⁻¹)按下式计算:

$$k=(FXM_{\text{Co}})/(m_{\text{Cat}}X_{\text{Co}})$$

式中, F 是NO_x的摩尔流量(mol·s⁻¹); X 是NO_x在某一温度下的转化率; M_{Co} 是Co的相对原子质量; m_{Cat} 是催化剂的用量(g); X_{Co} 是催化剂中Co的质量百分含量。

1.3 催化剂表征

XRD分析采用荷兰帕纳科公司X'Pert PRO X射线衍射仪,Hybird(平行光单色器),DS=1 mm,SS=2 mm,RS=6.6 mm,X'celerator超能探测器,Cu靶,管电压40 kV,管电流40 mA,扫描角度为5°~80°,λ=0.154 06 nm。H₂-TPR、NO-TPD在天津先权公司TP-5000多用吸附仪上进行。称取约0.2 g 250~420 μm(40~60目)催化剂装于反应管内,200℃下以20 mL·min⁻¹ N₂吹扫30 min,降至室温后通入20 mL·min⁻¹ H₂/N₂混合气(H₂ 10.0vol%),待TCD检测器基线平稳后以7.5℃·min⁻¹速率程序升温至900℃,记录H₂-TPR曲线;用CuO作外标对TPR图中的耗氢峰面积进行标定,以定量地计算催化剂的耗氢量。在NO-TPD实验中,催化剂样品用量约0.2 g,先在20 mL·min⁻¹空气流中升温至500℃预处理30 min后,切换N₂气流(20 mL·min⁻¹)降至100℃或室温,再切

换纯 NO 气流经样品约 30 min。重新切换 N₂ 气流 (20 mL·min⁻¹) 吹扫至 TCD 检测器基线平稳, 以 7.5 °C·min⁻¹ 速率程序升温至 600 °C, TCD 检测器响应脱附 NO 信号, 记录 NO-TPD 曲线。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

图 1 为不同 Co 担载量的 Co/ZSM-5 催化剂 X 射线衍射(XRD)图。从图 1a~b 可见, 纯 Co₃O₄ 的特征衍射峰在 36.91°, 44.67°, 59.40° 和 65.31° 处, 同时纯 HZSM-5 的特征衍射峰处在 7.97°, 22.98°, 29.80° 和 45.37°。当 Co/ZSM-5 催化剂中的 Co 担载量从 1.5wt% 增加到 4.0wt% 时(图 1c~f), 催化剂的 XRD 特征衍射峰与 HZSM-5 的相一致, 没有检测到 Co₃O₄ 的特征衍射峰。这说明, 当 Co 担载量低于 4.0wt% 时, Co 物种在催化剂表面以及孔道内高度分散, Co/ZSM-5 催化剂保持了原有分子筛的多孔微观结构^[28]。随着 Co 担载量的进一步增加, 样品的 XRD 图在 36.90°, 59.42°, 65.26° 处可见 Co₃O₄ 的衍射峰(图 1g~i), 并且该衍射峰的强度随 Co 担载量的增加而增强。这表明, 当 Co/ZSM-5 催化剂中的 Co 担载量增加到 6.0wt% 及以上时, 多余的 Co 物种在分子筛表面聚集形成了 Co₃O₄ 晶体, 导致 Co 物种在分子筛表面的分散度降低^[29]。从图中还可见, 随着 Co 担载量的增加, Co/ZSM-5 催化剂的 XRD 图中 ZSM-5 的衍射峰强度逐渐减弱(图 1b~i), 这是由于 Co 的引入导致了分子筛结构有序度的降低, 表明有一部分 Co

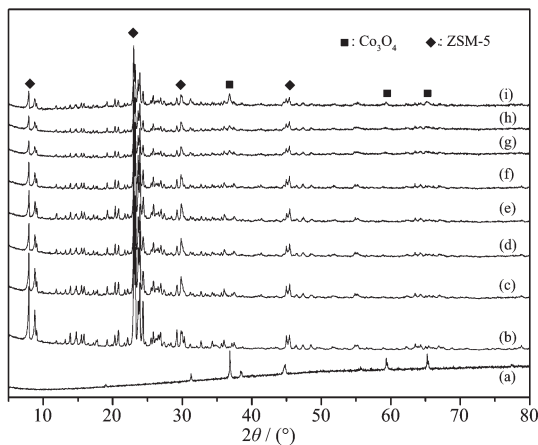
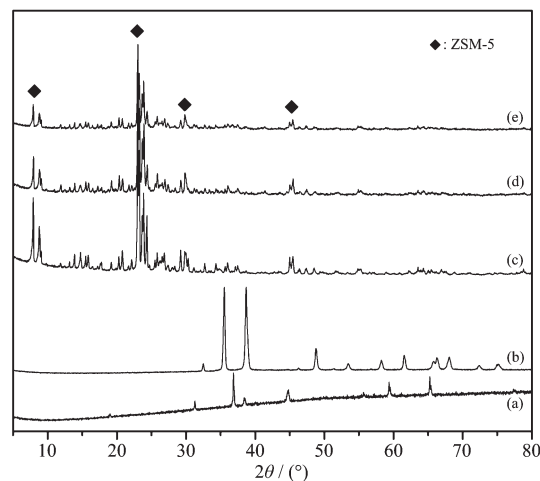


图 1 不同担载量的 Co/ZSM-5 催化剂 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of the Co/ZSM-5 samples with different Co loadings

离子交换到了分子筛内孔表面^[30]。

图 2 为 Cu 掺杂的 Cu-Co/ZSM-5 催化剂 XRD 图。从中可见, 纯 CuO 的衍射峰位于 35.54°, 38.73°, 48.92°, 58.18°, 61.51°, 66.23° 和 68.06° 处。当在 3.0% Co/ZSM-5 催化剂上引入 3.0wt% Cu 组分后, Cu-Co/ZSM-5 催化剂的 XRD 图中没有观察到 CuO 和 Co₃O₄ 的衍射峰。这说明催化剂上没有形成可检测出的晶相物种, Cu 物种和 Co 物种分散度较高^[28]。

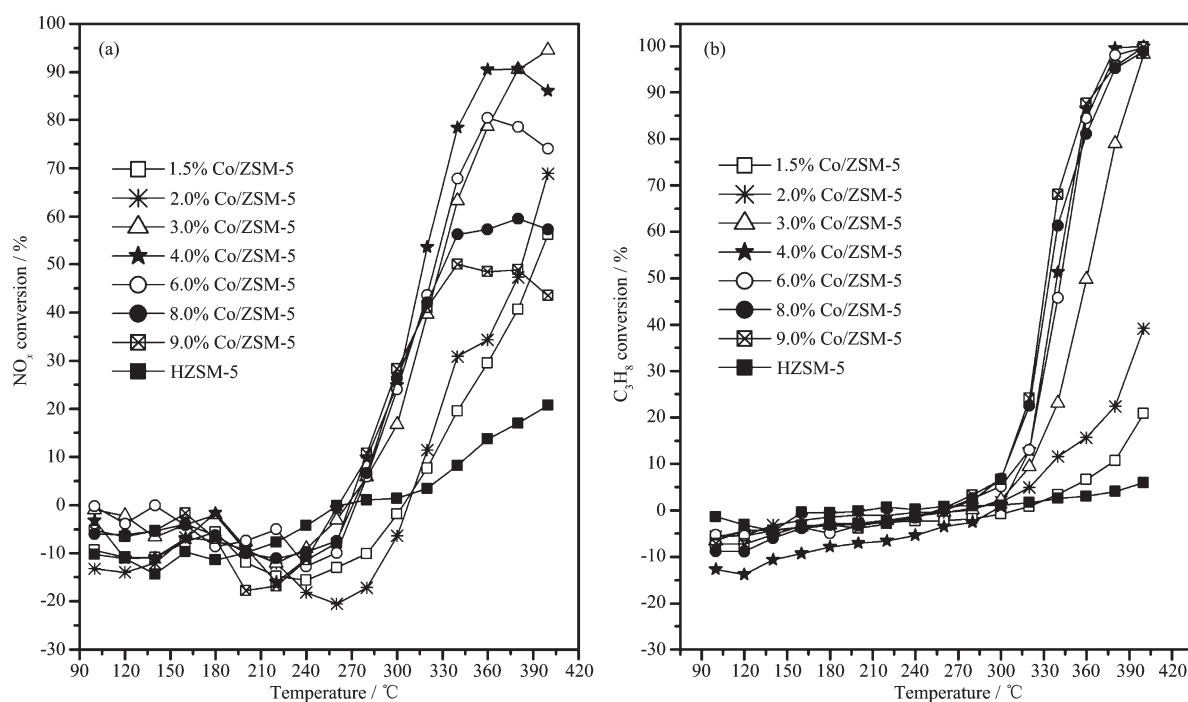


(a) Co₃O₄; (b) CuO; (c) HZSM-5; (d) 3.0%Co/ZSM-5; (e) 3.0%Cu-3.0% Co/ZSM-5

图 2 掺杂 3.0%Cu 的 Cu-Co/ZSM-5 催化剂的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of Co/ZSM-5 catalysts doping 3.0%Cu

2.2 C₃H₈-SCR 活性

为了考察 Co/ZSM-5 催化剂对轻型柴油车尾气中 C₃H₈ 选择性催化 NO_x (C₃H₈-SCR) 反应性能的影响, 图 3 列出了在富氧(6.0vol% O₂) 不同反应温度条件下, 不同 Co 担载量的 Co/ZSM-5 催化剂对 NO_x 和 C₃H₈ 的转化率。从图 3a 可以看出, 单一的 HZSM-5 的 C₃H₈ 选择性催化 NO_x 活性较低, NO_x 最高转化率仅为 20.70%; 当 HZSM-5 中引入 Co 后, 随 Co 担载量从 1.5wt% 增加至 4.0wt%, NO_x 转化率逐渐提高并在 Co 担载量为 4.0wt% 左右时达到最大值 (91.62%), 当进一步增加 Co 担载量时, NO_x 转化率又逐渐降低。另可见, NO_x 的最佳转化温度先随 Co 担载量的增加而向低温偏移, 随后又向高温回偏, 在 Co 担载量约为 4.0wt% 达到最低温度。前述 XRD 的结果表明, 当 Co 担载量低于 4.0wt% 时, Co 物种在催化剂表面分散度较高, 而 Co 担载量高于 6.0wt% 及以上时, Co 物种在分子筛表面的分散度会降低。由此可知, Co/ZSM-5 催化剂的低温 NO_x 转化

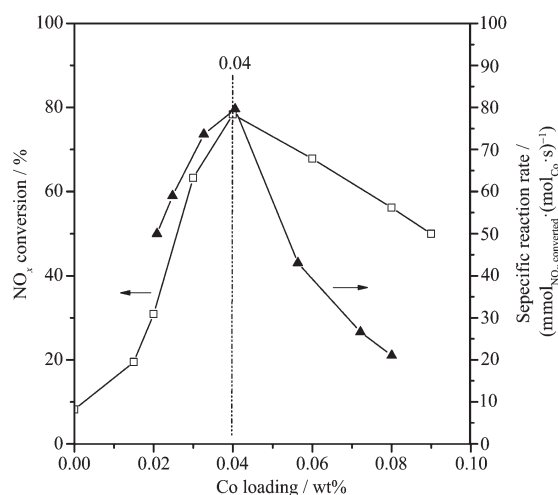
图 3 不同 Co 担载量 Co/ZSM-5 催化剂 NO_x 和 C₃H₈ 转化率Fig.3 NO_x and C₃H₈ conversion over Co/ZSM-5 catalysts at different temperature

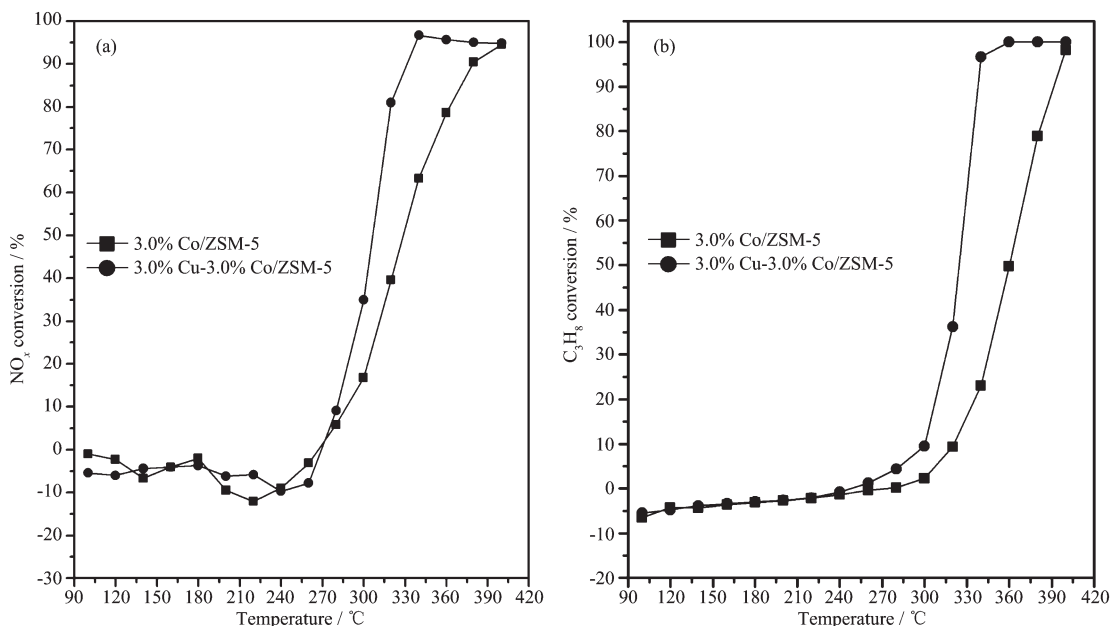
活性与 Co 在分子筛表面的分散度密切相关。

比较图 3a 和 3b 得到,当反应温度高于 340 °C 时,NO_x 转化率在不同 Co 担载量的 Co/ZSM-5 催化剂上呈现下降趋势,但 C₃H₈ 转化率继续随反应温度的升高仍显著增加,尤其在 Co 高担载量时这一现象更为明显。这说明,富氧(6.0vol% O₂)条件下,高温促进了 Co/ZSM-5 催化剂上 C₃H₈ 的氧化反应,对 C₃H₈ 选择性催化还原 NO_x 是不利的^[12-13]。由于反应温度过高,C₃H₈ 的氧化反应与其选择性催化还原 NO_x 的反应竞争加剧,从而导致 NO_x 的催化还原受到抑制^[10-12]。因此,Co/ZSM-5 催化剂上适宜 Co 担载量约为 4.0wt%;若 Co 担载量过大,会加剧 C₃H₈ 的氧化燃烧,降低 C₃H₈ 选择性催化还原 NO_x。

为了考察 Co/ZSM-5 催化剂 Co 物种分散状态与 SCR 性能之间的关系,图 4 列出了 340 °C 下不同 Co 担载量的 Co/ZSM-5 催化剂 NO_x 转化率和按单位时间催化剂单位 Co 物种的 NO_x 转化率估算催化剂的比速率(*k*)。从中可见,随 Co 担载量增加,Co/ZSM-5 催化剂的 NO_x 转化率先明显增加,当 Co 担载量约为 4.0wt% 时,NO_x 转化率达到最大 (78.39%);Co 担载量进一步增加,NO_x 转化率又明显下降;比速率(*k*)先随 Co 担载量增加而急剧增加,在担载量约为 3.0wt%~4.0wt% 时达到极大 (约 79.6 mmol_{NO_x} converted ·

(mol_{Co}·s)⁻¹);Co 担载量进一步增加,比速率(*k*)又急剧下降。综合前述 XRD 的结果可知,超过担载量 4.0wt% 时比速率(*k*)的下降,可能是因为超量部分的 Co 物种形成晶相 CoO_x 而不能使其完全暴露在催化剂表面,导致 Co 物种表面利用率下降。Co/ZSM-5 催化剂 NO_x 转化性能与 Co 的担载量及其分散状态密

图 4 不同担载量 Co/ZSM-5 催化剂 NO_x 转化率和比速率(*k*) (340 °C)Fig.4 Effect of Co loading on NO_x conversion and specific reaction rate for Co/ZSM-5 catalysts at 340 °C

图 5 掺杂 3.0%Cu 对 Co/ZSM-5 催化剂 NO_x 和 C₃H₈ 转化率的影响Fig.5 NO_x and C₃H₈ of conversion over Co/ZSM-5 catalysts doped with 3.0%Cu

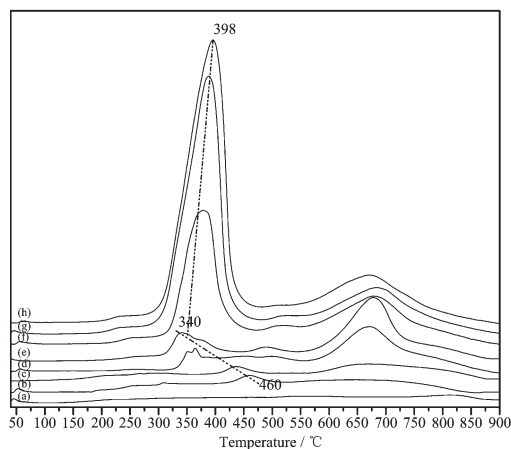
切相关。

图 5 为 3.0%Co/ZSM-5 催化剂中掺杂 3.0%Cu 后对 NO_x 和 C₃H₈ 的转化率图。由图 5a 可见,反应温度 260 °C 以上时,掺杂 3.0%Cu 后的 Cu-Co/ZSM-5 催化剂 NO_x 转化曲线明显向低温偏移,起燃温度从 330 °C 降低至 300 °C,最佳转化温度由 400 °C 偏移至 340 °C。这说明,Cu 组分的引入促进了催化剂 NO_x 转化活性,使催化剂的 C₃H₈ 选择性催化还原 NO_x 向低温移动。另比较图 5a 和 5b 可以发现,掺杂 3.0%Cu 后,Cu-Co/ZSM-5 催化剂 NO_x 和 C₃H₈ 的转化率曲线变化趋势相似,这说明 Cu 组分的引入抑制了 C₃H₈ 的氧化反应,并提高了选择性催化还原 NO_x 能力,使 C₃H₈-SCR 的转化曲线向低温偏移。

2.3 H₂-TPR

分子筛载体上活性物种的氧化还原能力是影响碳氢化合物选择性还原 NO 性能的重要因素之一^[5-6,31-34]。为探讨不同担载量 Co/ZSM-5 催化剂上钴离子可还原能力,图 6 给出了一系列 Co/ZSM-5 催化剂的 H₂-TPR 图。从中可见,HZSM-5 分子筛在实验条件下没有出现还原峰(图 6a)。当担载 1.5%Co 后,催化剂样品在 460 °C 出现一个还原峰,该还原峰可归属为 CoO_x 物种的还原(Co³⁺→Co²⁺→Co⁰)^[31-33],且该还原峰的峰顶温度随 Co 担载量增加至 4.0wt% 时逐渐向低温偏移至 340 °C(图 6b~e)。这说明低担载量时 CoO_x 物种中钴离子可还原能力随担载量的

增加而明显增强。当进一步增加 Co 担载量至 9.0wt% 时,该还原峰峰顶温度略向高温偏移至 395 °C,但峰面积逐渐增大。另可见,在 550~750 °C 间出现一个还原峰,该还原峰峰顶温度随 Co 担载量增加变化较小,可归属于分子筛离子交换位上 Co²⁺ 的还原(Co²⁺→Co⁰)。由于分子筛骨架的特殊结构,交换位上的 Co²⁺ 较难被还原,所以还原温度较高^[31-33]。Chupin 等^[14]、Góra-Marek 等^[35]和 Chen 等^[36]的研究结



(a) HZSM-5; (b) 1.5% Co/ZSM-5; (c) 2.0% Co/ZSM-5; (d) 3.0% Co/ZSM-5; (e) 4.0% Co/ZSM-5; (f) 6.0% Co/ZSM-5; (g) 8.0% Co/ZSM-5; (h) 9.0% Co/ZSM-5

图 6 不同担载量 Co/ZSM-5 催化剂 H₂-TPR 图Fig.6 H₂-TPR profiles of Co/ZSM-5 catalysts with different Co loadings

果表明,孤立的 Co²⁺位于分子筛的 α, β 离子交换位上,而 CoO_x 物种主要在分子筛的缺陷位上形成;对于 Co³⁺物种来说,由于较大的空间位阻,它们不可能存在于离子交换位上并与 3 个 AlO⁴ 配体相结合,因此它们很可能以 CoO_x 物种的形式存在于催化剂表面或分子筛孔道。因此,综合上述 TPR 的结果可以推知,Co/ZSM-5 催化剂表面上既存在 Co³⁺物种,也存在 Co²⁺物种,孔内则主要为 Co²⁺离子。图 7 为根据 H₂-TPR 耗氢量(纯 CuO 标定)计算的 Co 担载量对 Co/ZSM-5 催化剂 H₂-TPR 中每摩尔钴离子平均耗氢量的影响。从中可见,催化剂单位钴离子的平均耗氢量随担载量增加而显著增大,当 Co 担载量高于 4.0wt% 后平均耗氢量基本不变。

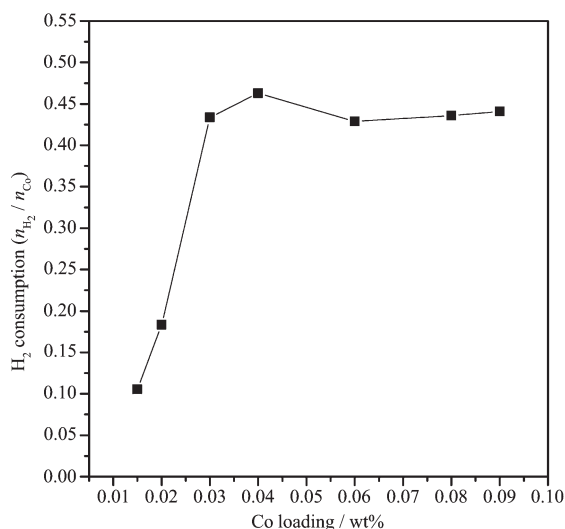


图 7 不同担载量 Co/ZSM-5 催化剂单位钴离子 H₂-TPR 耗氢量

Fig.7 Effect of Co loading on the average H₂ consumption per cobalt ion

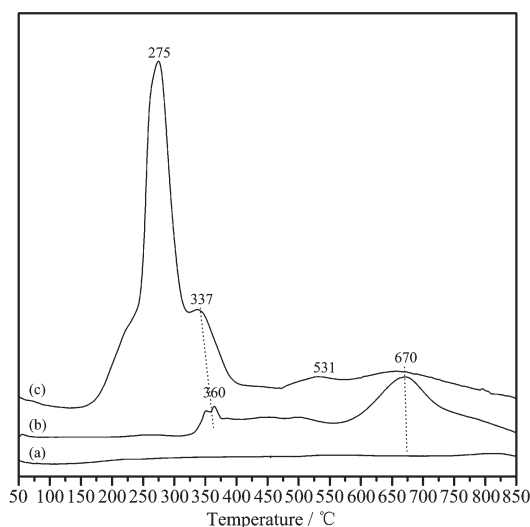
已有的研究结果表明^[14-15,31-32,36-41],依制备方法和担载量的不同,Co/ZSM-5 催化剂中钴组分可以较为复杂的形式分散:孔外表面的低聚态(CoO_x)_n、晶相 Co₃O₄、孤立的 Co 物种或者与载体上的 Si 或 Al 形成类硅酸钴或铝酸钴;孔内的低聚态(CoO_x)_n 和离子交换位上 Co²⁺, 还有可能以类硅酸钴或铝酸钴等结构存在。一般来说,对于孔外表面的钴物种,相比晶相 Co₃O₄ 和孤立的 Co 物种或者与载体上的 Si 或 Al 形成类硅酸钴或铝酸钴而言,低聚态 CoO_x 物种较易还原,因为低聚态 CoO_x 物种中的 Co-Co 键形成有利于钴物种的还原;对于孔内的钴物种的可还原能力顺序则为低聚态 CoO_x 物种>硅酸钴或铝酸钴>离子交换位上 Co²⁺。另外,分子筛孔内离子交换位上

的 Co²⁺离子,较难被还原,900 °C 以下只有大部分能被还原且只能被还原为 Co⁺^[15,31-32,36-37]。

H₂-TPR 结果中,当 Co 担载量低于 4.0wt% 时,较低的担载量(如低于 1.5wt%),对孔外表面来说,钴物种分散度较高,可以推测孤立的 Co 离子较多,并且有可能与载体表面上的 Si 或 Al 形成类硅酸钴或铝酸钴,因此还原温度相对较高。随担载量的增加,孔外表面钴物种倾向于聚积,低聚态 CoO_x 物种量增加,低聚态 CoO_x 物种中的 Co-Co 键形成有利于钴物种的还原,因此还原温度会向低温偏移。

较低的担载量(如低于 1.5wt%)时,结合文献的结果可以认为此时孔内的钴物种量相对较多,但孔内的 Co²⁺离子较难被还原,且大部分只能被还原为 Co⁺,因此,此时单位钴离子上的平均耗氢量相对较低。随着钴担载量的增加,孔内与孔外的钴物种量都在增加,但受交换容量的限制,孔外钴物种的增加率要比孔内的大,其结果是单位钴离子上的平均耗氢量随钴担载量增加而增加。当担载量高于 4.0wt% 以上时,钴物种在孔内的量接近饱和,在孔外表面则大量聚积并形成晶相 Co₃O₄,晶相的 Co₃O₄ 的还原对耗氢量贡献较大,因此耗氢量以孔外表面钴物种的还原为主,平均到单位钴离子上的耗氢量则基本不变。

图 8 为掺杂 3.0% Cu 的 Cu-Co/ZSM-5 催化剂 H₂-TPR 图。可以看到,掺杂 3.0% Cu 后催化剂在 275 °C 的低温处出现了一个新的还原峰,可归属于



(a) HZSM-5; (b) 3.0%Co/ZSM-5; (c) 3.0%Cu-3.0%Co/ZSM-5

图 8 掺杂 3.0% Cu 的 Cu-Co/ZSM-5 催化剂 H₂-TPR 图
Fig.8 H₂-TPR profiles of the Co/ZSM-5 catalysts doping 3.0% Cu

Cu^{2+} 还原为 Cu^+ ^[20,42],其还原峰面积较大,这说明催化剂上 Cu 物种的可还原程度较高;531 °C处还原峰(肩峰)则应为 Cu^+ 还原为 Cu^0 ^[20,42]。另可见,3.0%Co/ZSM-5 催化剂掺杂 3.0%Cu 组分后,360 °C的低温还原峰向低温偏移至 337 °C,且峰面积明显增大,这说明 Cu 的掺杂提高了 Co 物种的可还原能力及可还原程度。可以看到,掺杂 3.0%Cu 后,670 °C处 Co^{2+} 离子的还原峰明显减弱,这有可能是由于孔内的 Co^{2+} 离子迁移到孔外表形成了低聚态 CoO_x 物种造成的,并导致了 337 °C处低温还原峰面积的增加。

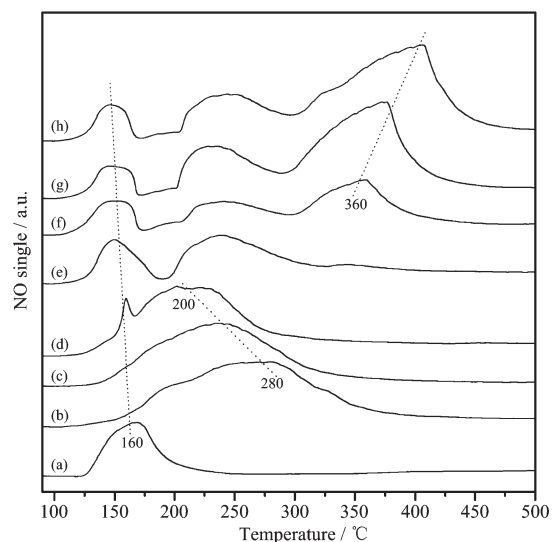
比较图 7 和图 4 的结果可以发现,Co 担载量低于 4.0wt%时,随 Co 担载量的增加,单位 Co 物种的催化剂比速率(k)与单位钴离子的平均耗氢量变化趋势相一致。因此可以认为富氧条件下 C_3H_8 选择性催化还原 NO 活性与 CoO_x 物种的钴离子可还原能力的增加相关联。由于随 Co 担载量增加, CoO_x 物种低温还原峰温度明显向低温偏移,此时钴离子可还原能力明显增强。因此,Co 物种的钴离子可还原能力的增强是单位 Co 物种的催化剂比速率(k)显著增加的主要原因。当 3.0%Co/ZSM-5 催化剂掺杂 3.0wt%Cu 组分后,催化剂的可还原能力增强,故富氧条件下 Cu 组分的引入促进了催化剂 NO_x 转化活性,使催化剂的 C_3H_8 选择性催化还原 NO_x 向低温移动,这进一步说明了富氧条件下 C_3H_8 选择性催化还原 NO 活性与 CoO_x 物种的钴离子可还原能力的增加相关联。

值得注意的是,当 Co 担载量高于 4.0wt%后,尽管进一步增加 Co 担载量时低温还原峰峰顶温度略有向高温偏移,但单位钴离子的平均耗氢量基本不变,然而,催化剂的比速率(k)却急剧下降。很显然,这是不能仅从催化剂 Co 物种的钴离子可还原能力变化来说明的。必须考虑不同担载量 Co/ZSM-5 催化剂表面 Co 物种其它性质的变化。

2.4 NO-TPD

NO 吸附在催化剂活性位上形成 NO_γ ($\gamma \geq 2$)物种是烃类化合物活化还原 NO 的首要步骤^[3,9,12,36,43]。图 9 为不同 Co 担载量 Co/ZSM-5 催化剂在 90 °C下进行 NO 吸附后程序升温脱附记录的 NO-TPD 图。在此条件下的 NO 吸附,可以认为主要发生的是化学吸附。从中可见,HZSM-5 有一个较强的 NO 脱附峰,峰顶温度在 160 °C附近(图 9a)。随着 Co 担载量从 1.5wt%增至 3.0wt%时,Co/ZSM-5 催化剂 NO-TPD 脱附峰峰顶温度从 280 °C向低温移动至 200 °C,并

在 160 °C附近处出现一个新的脱附峰(图 9d~h)。当 Co 担载量增至 6.0%时,在 360 °C处又出现了一个新的脱附峰,且峰顶温度随担载量的增加明显往高温偏移(图 9f~h)。Co/ZSM-5 催化剂在 160 °C处 NO 脱附峰峰形和峰位与 HZSM-5 的相似(图 9e~h),表明该脱附峰为分子筛载体吸附 NO 的脱附。HZSM-5 分子筛上 NO 在 240 °C以上几乎没有脱附,而在所有 Co/ZSM-5 催化剂样品上,240 °C以上 NO 均有不同程度的脱附,且脱附峰面积随着 Co 含量的增加而增加。这表明 240 °C以上吸附 NO 的脱附与催化剂上的 Co 物种有关。



(a) HZSM-5; (b) 1.5% Co/ZSM-5; (c) 2.0% Co/ZSM-5; (d) 3.0% Co/ZSM-5; (e) 4.0% Co/ZSM-5; (f) 6.0% Co/ZSM-5; (g) 8.0% Co/ZSM-5; (h) 9.0% Co/ZSM-5

图 9 不同 Co 担载量 Co/ZSM-5 催化剂 NO-TPD 图 (90 °C吸附)

Fig.9 NO-TPD profiles of Co/ZSM-5 catalysts with different Co loadings (adsorbing at 90 °C)

为了能较定量地反映 Co 担载量对 Co/ZSM-5 催化剂上 Co 物种的 NO 吸附脱附性能影响,对不同担载量 Co/ZSM-5 催化剂 NO-TPD 脱附峰面积进行积分,在扣除 HZSM-5 载体对 NO 脱附峰面积贡献后,可以估算催化剂上的 Co 物种平均每摩尔 Co 离子对 NO 脱附峰面积的贡献: $A_{\text{Co}} = (A_{\text{cat}} - A) / N_{\text{Co}}$ 。式中, A_{cat} 和 A 分别为 Co/ZSM-5 催化剂和纯 HZSM-5 载体的 NO 脱附峰总面积, N_{Co} 为催化剂中的 Co 离子物质的量。从图 10 可见,随 Co 担载量增加,催化剂上单位 Co 离子的 NO 脱附峰面积显著减小,这与文献^[44]获得的结果相一致。

综合上述 NO-TPD 的结果,当 Co/ZSM-5 催化

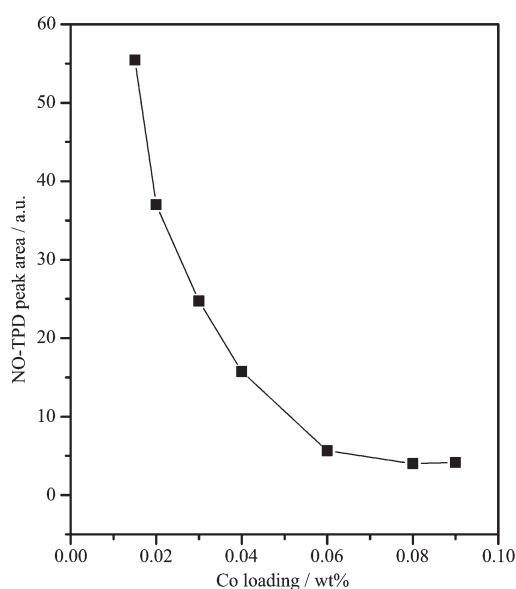
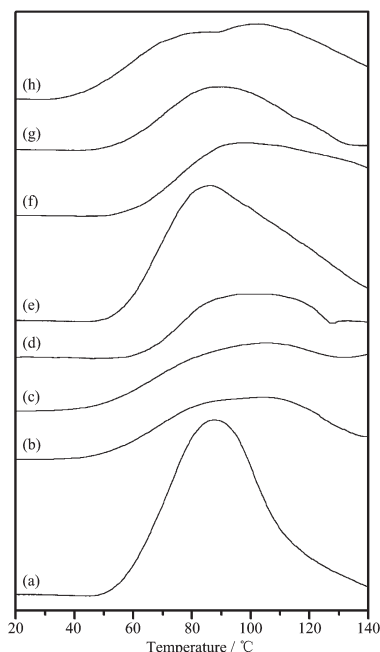


图 10 不同担载量 Co/ZSM-5 催化剂 NO-TPD 脱附峰面积

Fig.10 Effect of Co loading on the NO-TPD peak area of the Co/ZSM-5 catalysts



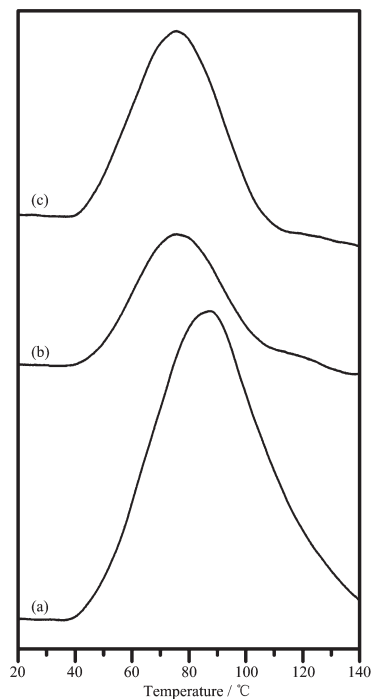
(a) HZSM-5; (b) 1.5% Co/ZSM-5 ; (c) 2.0% Co/ZSM-5 ; (d) 3.0% Co/ZSM-5 ; (e) 4.0% Co/ZSM-5 ; (f) 6.0% Co/ZSM-5 ; (g) 8.0% Co/ZSM-5 ; (h) 9.0% Co/ZSM-5

图 11 不同 Co 担载量 Co/ZSM-5 催化剂 NO-TPD 图 (常温下吸附)

Fig.11 NO-TPD profiles of Co/ZSM-5 catalysts with different Co loadings (adsorbing at room temperature)

剂中的 Co 担载量超过 4.0wt% 以上时, 催化剂表面存在较强的 NO 吸附, 导致了活性中心上 NO_x 吸附物种在反应过程中较难脱附, 这对 NO 的还原是不利的。另外, 由于多余的 Co 物种在分子筛表面聚集形成了 Co_3O_4 晶体, 也导致了催化剂暴露的活性中心数目减少。此时, Co_3O_4 晶体物种在高温时有利于 C_3H_8 的自身氧化燃烧^[12-14], 这进一步促使 C_3H_8 选择性催化还原 NO_x 的活性降低, NO_x 转化率开始降低。因此, 结合 NO-TPD 和 XRD 的结果可以认为, 随 Co 担载量的增加, 催化剂表面存在较强的 NO 吸附, 催化剂表面暴露的活性中心数的减少, 以及单位 Co 离子的 NO 吸附量的减少, 导致了 Co 担载量大于 4.0wt% 以上时 Co/ZSM-5 催化剂 NO_x 的转化率和催化剂比速率(k)的下降。

图 11 和图 12 分别为不同 Co 担载量 Co/ZSM-5 催化剂在常温下进行 NO、 C_3H_8 吸附后程序升温脱附记录的 NO-TPD、 C_3H_8 -TPD 图。从图中可见, HZSM-5 载体以及所有 Co/ZSM-5 催化剂样品都在低于 140 °C 时出现一个较强的脱附峰, 在此条件下的 NO 和 C_3H_8 脱附, 可以认为主要发生的是物理吸



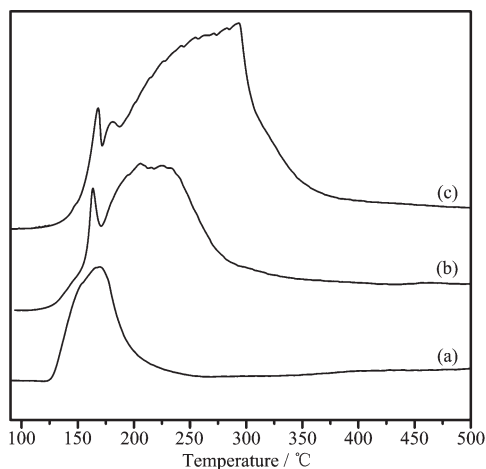
(a) HZSM-5; (b) 3.0% Co/ZSM-5 ; (c) 9.0% Co/ZSM-5

图 12 不同 Co 担载量 Co/ZSM-5 催化剂 C_3H_8 -TPD 图 (常温下吸附)

Fig.12 C_3H_8 -TPD profiles of Co/ZSM-5 catalysts with different Co loadings (adsorbing at room temperature)

附 NO 和 C_3H_8 的脱附。由于催化剂活性评价时反应混合气通入后的反应气氛起始温度低于 40 °C 以下,此时催化剂在低温下吸附了大量的 NO 和 C_3H_8 ,当反应气氛达到 100 °C 以上,一些物理吸附以及分子筛载体化学吸附的 NO 和 C_3H_8 脱附出来,导致低温反应阶段 NO 和 C_3H_8 的转化率呈现负值。这说明,弱的 NO 吸附没有参与到反应中,而 Co 物种上化学吸附 NO 特性与 Co/ZSM-5 催化剂对 C_3H_8 选择性催化还原 NO_x 反应密切相关。

图 13 为掺杂 3.0%Cu 的 Co/ZSM-5 催化剂在 90 °C 下进行 NO 吸附后程序升温脱附记录的曲线。可以看出,当 3.0%Co/ZSM-5 催化剂中掺杂 3.0%Cu 后,催化剂的吸附 NO 的低温脱附峰面积明显增加。这说明,Cu 的掺杂可显著提高 Co/ZSM-5 的 NO 吸附容量,这也应是 Cu 组分的引入提高了催化剂选择性催化还原 NO_x 活性的原因之一。



(a) HZSM-5; (b) 3.0%Co/ZSM-5; (c) 3.0%Cu-3.0%Co/ZSM-5

图 13 掺杂 3.0%Cu 对 Co/ZSM-5 催化剂 NO-TPD 的影响(90 °C 吸附)

Fig.13 NO-TPD profiles of the Co/ZSM-5 catalysts doping 3.0%Cu (adsorbing at 90 °C)

2.5 反应活性位探讨

依据前述 H_2 -TPR 和 XRD 的结果,采用浸渍法制备的 Co/ZSM-5 催化剂上既存在有外表面上的 Co^{3+} 和 Co^{2+} 物种,也存在有孔内的 Co^{2+} 离子。当 Co 担载量低于 4.0wt% 时,较低的担载量(如低于 1.5wt%),对孔外表面来说,钴物种分散度较高,可能孤立的 Co 离子较多,并且有可能与载体表面上的 Si 或 Al 形成类硅酸钴或铝酸钴等物种,因此还原温度相对较高。随担载量的增加,Co 物种在催化剂表面以及孔道内分散,孔外表面钴物种倾向于聚

积,低聚态 CoO_x 物种量增加,低聚态 CoO_x 物种中的 Co—Co 键形成有利于钴物种的还原,因此催化剂的可还原能力增加。此时,尽管催化剂单位 Co 离子的 NO 脱附峰面积显著减小,但 Co 物种的钴离子可还原能力的增强,催化剂单位钴离子的平均耗氢量随担载量增加而显著增大,导致催化剂的 NO 转化活性向低温偏移和 NO 转化比速率增大。这从掺杂 3.0%Cu 后,Cu-Co/ZSM-5 催化剂的反应性能和 H_2 -TPR、NO-TPD 的结果可以得到进一步的佐证。

Co 担载量继续增加时(>4.0wt%),钴物种在孔内的量接近饱和,在孔外表面则大量聚积并形成晶相 Co_3O_4 ,催化剂的可还原能力略有下降,催化剂单位钴离子的平均耗氢量基本不变,但催化剂表面暴露的活性中心数目减少,以及催化剂上单位 Co 离子的 NO 吸附量显著减小,这导致了催化剂的 NO 转化比速率减小,表面 Co 物种还原温度略向温度的偏移也同时导致了 NO 转化活性向高温偏移。由于催化剂表面存在较强的 NO 吸附,活性中心上 NO_x 吸附物种在反应过程中较难脱附,这对 NO 的还原是不利的。 Co_3O_4 晶体物种在高温时有利于 C_3H_8 的自身氧化燃烧,这进一步促使 C_3H_8 选择性催化还原 NO_x 的活性降低,导致高温时 NO_x 转化率下降。

因此,浸渍法制备时 Co 组分倾向于在 ZSM-5 表面分散并聚积长大,这些 Co_3O_4 晶体在高温时有利于 C_3H_8 的氧化燃烧,使 C_3H_8 选择性催化还原 NO_x 的活性降低。当 Co 组分在 ZSM-5 上高度分散时,这些高分散 CoO_x 物种的钴离子可还原能力较强,单位 Co 离子的 NO 吸附量较大,有利于 C_3H_8 选择性催化还原 NO_x ,并减弱了 C_3H_8 与 O_2 的氧化燃烧反应。Stakheev 等^[22,24]和 Hiroto 等^[45]研究结果认为,Co/MFI zeolite 催化剂上 CoO_x 物种是主要的 NO_2 氧化活化中心,并导致高的 C_3H_8 选择性催化还原 NO_x 活性。综合上述 XRD、 H_2 -TPR、NO-TPD 和 C_3H_8 -SCR 活性结果可知,由于 ZSM-5 孔内交换位上的 Co^{2+} 较难被还原,并且当表面的 CoO_x 物种在高担载量(>4.0wt%)时分散度减小,对 NO 的表面吸附作用较强,则 C_3H_8 选择性催化还原 NO_x 的活性会下降,而且掺杂 Cu 组分后催化剂表面物种的可还原能力增强和 NO 吸附性增大, C_3H_8 选择性催化还原 NO_x 的活性会因此增大。因此,我们认为富氧条件下浸渍法制备的 Co/ZSM-5 催化剂对 C_3H_8 选择性催化还原 NO_x 的活性主要与 ZSM-5 载体表面分散的 Co 物种中钴离子可还原能力和 NO 吸附脱附性能密切

相关, 催化剂表面低聚态 CoO_x 物种可能是主要的活性位。当然, 在我们的研究中对于模拟真实气氛下 Co/ZSM-5 催化剂对 C₃H₈ 选择性催化还原 NO_x 的影响规律、催化剂上 Co 物种结构模型及反应机理尚需进一步的深入研究, 尤其是 Cu 掺杂后与 Co 物种的相互作用及其影响机制, 以便为轻型柴油车尾气净化催化剂的设计提供一些参考。

3 结 论

采用浸渍法制备的 Co/ZSM-5 催化剂上既存在有外表面上的 Co³⁺和 Co²⁺物种, 也存在有孔内的 Co²⁺离子。当 Co 担载量低于 4.0wt% 时, 较低的担载量(如低于 1.5wt%), 对孔外表面来说, 钴物种分散度较高, 可能孤立的 Co 离子较多, 并且有可能与载体表面上的 Si 或 Al 形成类硅酸钴或铝酸钴等物种; 随担载量的增加, Co 物种在催化剂表面以及孔道内分散, 孔外表面钴物种倾向于聚积, 低聚态 CoO_x 物种量增加。当 Co 担载量继续增加时(>4.0wt%), 钴物种在孔内的量接近饱和, 在孔外表面则大量聚积并形成晶相 Co₃O₄, 导致 Co 物种在分子筛表面的分散度降低。

孔外表面 Co₃O₄ 晶体的存在使催化剂表面产生较强的 NO 吸附, 并在高温时有利于 C₃H₈ 的氧化燃烧, 使 C₃H₈ 选择性催化还原 NO_x 的活性降低。富氧条件下 Co/ZSM-5 催化剂对 C₃H₈ 选择性催化还原 NO_x 的活性主要与 ZSM-5 载体表面分散的 Co 物种中钴离子可还原能力和 NO 吸附脱附性能密切相关。Co/ZSM-5 催化剂上适宜 Co 担载量约为 4.0wt%, 低担载量时随 Co 担载量增加, 表面 Co 物种中钴离子可还原能力增强, C₃H₈ 选择性催化还原 NO_x 的低温转化活性增加; 高担载量时, 随 Co 担载量增加, 单位 Co 离子的 NO 吸附量的减少以及催化剂表面暴露的活性中心数的减少, 导致了 Co/ZSM-5 催化剂 NO_x 的转化率和比速率(*k*)的下降。

参考文献:

- [1] XU Hai-Jun(徐海军), HE Xin-Yun(何新秀), ZENG Ying(曾英). *Chinese J. Environ. Eng.*(环境工程学报), **2002**, **3**(4):29-33
- [2] ZHANG Zhi-Hui(张志慧), NIU Jin-Hai(牛金海), LIU Shi-Hua(刘世华). *Ind. Catal.*(工业催化), **2006**, **14**(7):52-56
- [3] HE Hong(贺泓), WENG Duan(翁端), ZI Xin-Yun(资新运). *Environ. Sci.*(环境科学), **2007**, **28**(6):1169-1177
- [4] LI Zheng-Hua(李正华), FU Yi-lu(伏羲路), LIN Pei-Yan(林培琰). *J. Molec. Catal.*(分子催化), **1997**, **11**(3):185-190
- [5] Li Y J, Armor J N. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1992**, **1**(4):L31-L40
- [6] Li Y J, Armor J N. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1993**, **2**(2/3):239-256
- [7] Armor J N, Farris T S. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1994**, **4**(1):L11-L17
- [8] Campa M C, Rossi S D, Ferraris G, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1996**, **8**(3):315-331
- [9] Wang X, Chen H Y, Sachtler W M H. *J. Catal.*, **2001**, **197**(2):281-291
- [10] LIU Yu-Ying(刘于英), ZHANG Jin-Qiao(张金桥), HE Yong(贺勇), et al. *Ind. Catal.*(工业催化), **2006**, **14**(4):55-59
- [11] Shelef M. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**(1):209-225
- [12] Zhang J Q, Liu Y Y, Fan W B, et al. *Environ. Eng. Sci.*, **2007**, **24**(3):292-300
- [13] CHEN Shu-Wei(陈树伟), YAN Xiao-Liang(闫晓亮), CHEN Jia-Qi(陈佳琪), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2010**, **31**(9):1107-1114
- [14] Chupin C, Veen V A C, Konduru M, et al. *J. Catal.*, **2006**, **241**(1):103-114
- [15] Montanari T, Marie O, Daturi M, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**, **71**(1):216-222
- [16] Seyedeyn-Azad F, Zhang D K. *Catal. Today*, **2001**, **68**(1-3):161-171
- [17] Goryashenko S S, Park Y K, Kim D S, et al. *Res. Chem. Intermed.*, **1998**, **24**(9):933-951
- [18] Praserttham P, Chaisuk C, Panit A, et al. *Catal. B: Environ.*, **2002**, **38**(3):227-241
- [19] Park S K, Park Y K, Park S E, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, **2**(23):5500-5509
- [20] LIN Qi-Chun(林绮纯), LIN Wei-Ming(林维明), HAO Ji-Ming(郝吉明), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2005**, **26**(9):740-744
- [21] Shichi A, Hattori T, Satsuma A. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**, **77**(1):92-99
- [22] Stakheev A Y, Lee C W, Park S J, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1996**, **9**(1-4):65-76
- [23] Stakheev A Y, Lee C W, Park S J, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, **105**:1579-1586
- [24] Stakheev A Y, Lee C W, Park S J, et al. *Catal. Lett.*, **1996**, **38**(3-4):271-278
- [25] Adelman B J, Beutel T, Lei G D, et al. *J. Catal.*, **1996**, **158**(1):327-335
- [26] ZHANG Yan-Ting(张燕婷), PAN Hua(潘华), LI Wei(李伟), et al. *J. Chem. Eng. Chinese Uni.*(高校化学工程学报), **2009**, **23**(2):236-239

- [27] YANG Dong-Xia(杨冬霞), ZHAO Yun-Kun(赵云昆), WU Le-Gang(吴乐刚) et al. *Oxidation Catalyst for Diesel Vehicle Exhaust Purification*(柴油车排气净化氧化催化剂). Beijing: China Zhijian Publishing House, **2008**.
- [28] Li B, Li S J, Li N, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**,**88**(1-3):244-253
- [29] WANG Kun-Peng(王坤鹏), SONG Chong-Lin(宋崇林), BIN Feng(宾峰), et al. *J. Combust. Sci. Technol.*(燃烧科学与技术), **2012**,**18**(1):73-78
- [30] Qi G S, Yang R T. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2005**,**287**(1):25-33
- [31] Wang X, Chen H Y, Sachtler W M H, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2000**,**26**:1227-239
- [32] Han J D, Woo S I, *J. Chem. Soc.*, **1992**,**88**(1):145-151
- [33] Ulla M A, Gutierrez L, Lombardo E A, et al. *Catal. A: Gen.*, **2004**,**227**:227-237
- [34] TANG Fu-Shun(唐富顺), ZHUANG Ke(庄柯) FAN Yi-Ning(范以宁), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2012**,**33**(6):933-940
- [35] Góra-Marek K, Gil B, Sliwa M, et al. *Catal. A: Gen.*, **2007**, **330**:33-42
- [36] Chen X M, Yang X F, Zhu A M, et al. *Catal. Commun.*, **2009**,**10**(5):428-432
- [37] Boubaker H B, Mhamdi M, Marceau E, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**,**93**(1-3):62-70
- [38] Schawartz V, Prins R, Wang X, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**:7210-7217
- [39] Drozadova L, Prins R. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**:2240-2248
- [40] Li W, Yu S Y, Meitzner G D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**:1176-1184
- [41] Resini C, Montanari T, Nappi L, et al. *J. Catal.*, **2003**,**214**:179-190
- [42] Martins L, Peguin R P S, Wallau M, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2004**,**154**:2475-2483
- [43] LI Bin(李滨), WANG Hong(王虹), DING Fu-Chen(丁福臣), et al. *Acta Phys.-Chim. Sinica*(物理化学学报), **2013**,**29**(6):1289-1296
- [44] Gutierrez L B, Miró E E, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2007**,**321**(1):7-16
- [45] Hiroto I, Toshiyuki O, Kazuo S, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2005**,**55**(4):259-265