

Cu 含量对 Cu/ZSM-5 催化剂氨选择性 催化还原 NO 影响的研究

郑昌坤 叶 青* 程水源 康天放

(北京工业大学区域大气复合污染防治北京市重点实验室,北京 100124)

摘 要 采用浸渍法将铜(Cu)负载在 ZSM-5 分子筛上,制备了一系列不同 Cu 含量的 Cu/ZSM-5 分子筛催化剂。对 ZSM-5 及 Cu/ZSM-5 分子筛催化剂的氨选择性催化还原一氧化氮(NO)性能进行评价,并对 Cu/ZSM-5 分子筛催化剂进行表征分析。结果表明,Cu 含量变化对 Cu/ZSM-5 分子筛催化剂的氨选择性催化还原反应(NH₃-SCR)活性影响较大,Cu 含量为 0.75%(wt,质量分数)制得的 Cu/ZSM-5 具有最佳的中低温活性,在 190℃ 条件下对 NO 的转化率为 91%。

关键词 铜含量,Cu/ZSM-5 催化剂,氨选择性催化还原反应,氮氧化物去除

Influence of Cu content on catalysis of Cu/ZSM-5 for the reduction of NO with ammonia

Zheng Changkun Ye Qing Cheng Shuiyuan Kang Tianfang

(Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control, Beijing University of Technology,
Beijing 100124)

Abstract Cu/ZSM-5 catalysts with different copper loadings were prepared by impregnation method. The performances of ZSM-5 and Cu/ZSM-5 catalysts in selective catalytic reduction of nitric oxide (NO) with ammonia (NH₃) were investigated and the physicochemical properties of samples were characterized by XRD, XPS, BET, H₂-TPR and NH₃-TPD. The change of copper content was important to the activity of Cu/ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction with ammonia (NH₃-SCR). The sample with copper content of 0.75wt% obtained the best activity at medium and low temperatures, its conversion of NO reached 91% at 190℃.

Key words copper content, Cu/ZSM-5 catalysts, NH₃-SCR, NO_x removal

氮氧化物(NO_x)是空气污染的主要来源之一,对人类及动植物的活动和健康产生了很大威胁,是形成酸雨、光化学烟雾、雾霾及臭氧层破坏等环境问题的重要因素。随着柴油车市场占有率不断提升,其排放物中 NO_x 及颗粒物(PM)含量高等缺点所带来的影响愈发严重^[1]。控制柴油机尾气 NO_x 的排放成为科研领域新热点。氨选择性催化还原反应(NH₃-SCR)被认为是最有效的去除 NO_x 的控制技术,而高效的催化剂是 NH₃-SCR 反应有效进行的关键^[2-3]。因此,开发出操作温度窗口宽、氮气(N₂)选择性好,更加高效、经济且环境友好的催化剂材料对控制柴油机尾气 NO_x 排放具有重要意义。

近年来,分子筛类催化剂由于其独特的微孔结

构、丰富的酸位、热稳定性强等特点,广泛应用于氨选择性催化还原 NO 研究中,其中 ZSM-5 分子筛具有独特的三维孔道结构、较大的比表面积及较强的 NO_x 吸附能力,在柴油机汽车尾气 NO_x 排放控制中展现了出色的催化性能。而单纯的 ZSM-5 分子筛的选择性催化还原反应(SCR)活性较差,不能满足车用 SCR 技术的要求。一些研究者采用过渡金属铜(Cu)、铁(Fe)、锰(Mn)等对 ZSM-5 分子筛进行改性,取得了优异的催化效率。Barndenberger 等^[4]研究发现 Fe 含量的不同对 Fe/ZSM-5 分子筛催化剂活性有较大影响。现阶段,大部分的研究表明 Cu 改性 ZSM-5 分子筛催化剂催化活性优异,但对 Cu 的负载量对催化剂理化性质、活性位和催化

基金项目:国家自然科学基金项目(21277008,20777005);国家重点研发计划(2017YFC0209905);北京市自然科学基金项目(8082008)

作者简介:郑昌坤(1993-),男,硕士,主要研究方向为环境催化。

联系人:叶青,女,博士,教授,主要研究方向为环境催化。

活性等影响规律还没有系统、深入的研究。

本研究采用浸渍法以硝酸铜为前驱体,制备一系列不同 Cu 含量的 Cu/ZSM-5 分子筛催化剂,并考察了 Cu 含量的变化对理化性质的影响,进一步探讨 Cu 物种活性位与催化活性的关系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;ZSM-5 分子筛(硅:铝的配合比为1:50),大连物化研究所。

电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;马弗炉(XL-100 型),上海意丰电炉有限公司;X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO 型),荷兰帕纳科公司;比表面积及孔径分析仪(JW-BK200C 型),北京精微高博公司;多用程序升温化学吸附仪(PCA-1200 型),北京彼奥德公司;X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi 型)、氮氧化物仪(42i 型),美国赛默飞公司;连续流动动态固定床反应装置,实验室自制。

1.2 催化剂的制备

按照不同 Cu 含量需求,称取适量的硝酸铜于 150mL 去离子水中,完全溶解。将 ZSM-5 分子筛粉末加入上述硝酸铜溶液中,保持固液配合比为 1g:30mL。采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)60℃ 剧烈搅拌 2h,搅拌完成后将样品旋蒸至干,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)120℃ 干燥 12h。最后将样品采用马弗炉(XL-100 型,上海意丰电炉有限公司)550℃ 焙烧 5h,得到一系列不同 Cu 含量的 Cu/ZSM-5 分子筛催化剂,根据 Cu 含量分别为 0.25%(wt,质量分数,下同)、0.50%、0.75%、1.00%,将制得的样品分别记为 0.25Cu/ZSM-5、0.50Cu/ZSM-5、0.75Cu/ZSM-5、1.00Cu/ZSM-5。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO 型,荷兰帕纳科公司)对样品的晶型结构进行分析。采用比表面积及孔径分析仪(JW-BK200C 型,北京精微高博公司)对样品的 N_2 吸附/脱附等温线进行测试, -196℃,采用比表面积(BET)法分析处理得出催化剂的比表面积,采用孔径分布(BJH)模型得到催化剂的孔容和孔径分布等。采用多用程序升温化学吸附仪(PCA-1200 型,北京彼奥德公司)对样品

进行氨程序升温脱附(NH_3 -TPD)分析,高纯氮气氮,400℃ 预处理 1h。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi 型,美国赛默飞公司)对样品表面元素分布与价态进行测定。采用连续流动动态固定床反应装置(实验室自制)对样品的催化剂活性进行测试,将 300mg 催化剂(40~60 目)与等量石英砂混合均匀后装入石英管反应器,模拟汽车尾气的混合气组分为 $500 \times 10^{-6} \text{ NO}$ 、 $500 \times 10^{-6} \text{ NH}_3$ 、10% O_2 和 10% H_2O ,使用 N_2 为平衡气,气体流量为 300mL/min,空速 33000/h,测试温度 100~500℃。尾气中 NO 浓度采用氮氧化物仪(42i 型,美国赛默飞公司)对样品进行氮氧化物测试。NO 转化率按照公式(1)计算。

$$\text{NO 转化率} = \frac{[\text{NO}]_{\text{inlet}} - [\text{NO}]_{\text{outlet}}}{[\text{NO}]_{\text{inlet}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $[\text{NO}]_{\text{inlet}}$ 为反应器进口前的 NO 浓度, mg/m^3 ; $[\text{NO}]_{\text{outlet}}$ 为反应器出口后的 NO 浓度, mg/m^3 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂 NH_3 -SCR 活性分析

ZSM-5 和 Cu/ZSM-5 的 NH_3 -SCR 催化活性曲线见图 1。从图可以看出,未负载 Cu 的 ZSM-5 分子筛催化效果较差,负载 Cu 物种后,Cu/ZSM-5 分子筛催化剂的 NH_3 -SCR 活性改善明显,随着 Cu 含量的增加呈迅速提高态势,在 190℃ 条件下,0.75Cu/ZSM-5 对 NO 转化率最高达到 91%;但 Cu 含量超过 0.75%后,催化剂的催化活性不再提高,甚至出现下降。这可能是由于 ZSM-5 分子筛中孤立的 Cu^{2+} 物种数量达到饱和所导致的^[5]。另外,在高温条件下随着 Cu 含量的增加样品对 NO 转化率逐渐表现出下降的趋势,这可能是由于 Cu 含量过多,负载过程中形成大量的聚合态氧化铜颗粒,导致催化剂高温条件下对 N_2 的选择性下降,从而造成催化剂 SCR 活性下降^[6]。

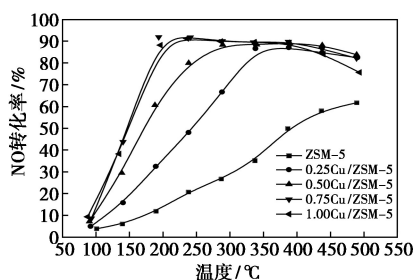


图 1 ZSM-5 和 Cu/ZSM-5 的 NH_3 -SCR 催化活性曲线图

2.2 XRD 分析

ZSM-5 和 Cu/ZSM-5 的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,所有样品都具有典型 ZSM-5 分子筛的 MFI 结构,在 $2\theta = 7.9^\circ$ 、 8.8° 、 23.1° 和 23.8° 处出现分别对应 ZSM-5(011)、(020)、(051)和(033)晶面的特征峰^[7],表明负载 Cu 后催化剂依然保持 ZSM-5 分子筛原有的晶型结构,Cu 的负载并没有破坏分子筛骨架结构,并且没有发现明显属于 Cu 物种或 Cu 氧化物的衍射峰,表明 Cu 物种在 ZSM-5 分子筛表面分散性较好,或者形成了 Cu 氧化物微晶及颗粒,但尺寸太小不能被 XRD 检测出来^[8]。

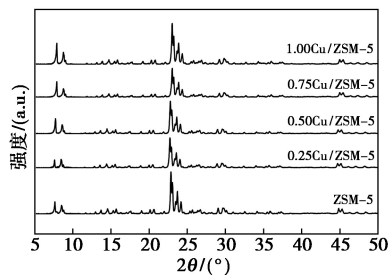


图 2 ZSM-5 和 Cu/ZSM-5 的 XRD 谱图

2.3 XPS 分析

Cu/ZSM-5 的 Cu $2p_{3/2}$ 轨道的 XPS 谱图见图 3。从图可以看出,所有 Cu/ZSM-5 均可拟合出 2 个明显的信号峰,在大于 933.1eV 范围内的信号峰归属于 Cu^{2+} 物种,包括孤立 Cu^{2+} 和氧化铜(CuO)物种,此外孤立 Cu^{2+} 的结合能高于 CuO 物种^[9],所以 932.5~933.3eV 处的信号峰归因于 CuO 物种,935.1~936.8eV 处的信号峰归因于孤立 Cu^{2+} 物种。经过定量分析后,Cu/ZSM-5 表面 Cu 的数量见表 1,从表 1 可知,随着催化剂的 Cu 负载量增加,催化剂表面 Cu 含量呈递增趋势,而催化剂表面的孤立 Cu^{2+} 含量变化顺序为: $0.25\text{Cu/ZSM-5} < 0.50\text{Cu/ZSM-5} < 1.00\text{Cu/ZSM-5} < 0.75\text{Cu/ZSM-5}$,在 Cu 含量为 0.75% (wt,质量分数,下同)条件下,其表面的孤立 Cu^{2+} 含量达到最大为 0.062mmol/g。

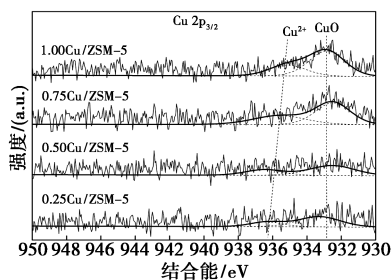


图 3 Cu/ZSM-5 的 Cu $2p_{3/2}$ 轨道的 XPS 谱图

表 1 Cu/ZSM-5 表面 Cu 物种的数量

样品	摩尔浓度/(mmol·g ⁻¹)		
	孤立 Cu^{2+}	CuO	Cu_{sur}
0.25Cu/ZSM-5	0.037	0.103	0.139
0.50Cu/ZSM-5	0.048	0.105	0.153
0.75Cu/ZSM-5	0.062	0.101	0.163
1.00Cu/ZSM-5	0.058	0.130	0.188

2.4 比表面积、孔径和孔体积分析

Cu/ZSM-5 的比表面积、平均孔径和总孔体积见表 2。从表 2 可知,负载 Cu 后,随着 Cu 含量增加,Cu/ZSM-5 的比表面积呈递减趋势,0.25Cu/ZSM-5、0.50Cu/ZSM-5、0.75Cu/ZSM-5 和 1.00Cu/ZSM-5 的比表面积分别为 429.4m²/g、414.0m²/g、412.2m²/g 和 403.0m²/g;微孔总孔体积分别为 0.171cm³/g、0.166cm³/g、0.165cm³/g 和 0.161cm³/g,呈下降态势。这可能是因为随着 Cu 含量的增加,金属 Cu 覆盖在 ZSM-5 分子筛表面,Cu 氧化物聚合形成颗粒堵塞了部分分子筛孔道^[10],导致 Cu/ZSM-5 的比表面积及孔体积下降。

表 2 Cu/ZSM-5 的比表面积、平均孔径和总孔体积

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/nm	总孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)
0.25Cu/ZSM-5	429.4	1.95	0.171
0.50Cu/ZSM-5	414.0	1.93	0.166
0.75Cu/ZSM-5	412.2	1.94	0.165
1.00Cu/ZSM-5	403.0	1.92	0.161

2.5 温度对 Cu/ZSM-5 耗氢量的影响

温度对 Cu/ZSM-5 耗氢量的影响见表 3。从表 3 可知,随着 Cu 含量增加,在 275.7℃ 条件下,0.75Cu/ZSM-5 的耗氢量为 47.34μmol/g,在 619.3℃ 条件下,0.75Cu/ZSM-5 的耗氢量为 51.13μmol/g,总耗氢量为 153.15μmol/g。研究结果表明,Cu/ZSM-5 催化剂中孤立 Cu^{2+} 数量最高,分子筛中孤立 Cu^{2+} 数量达到饱和。另外,孤立 Cu^{2+} 为催化剂低温 SCR 反应的主要反应活性位^[11],分子筛中孤立 Cu^{2+} 数量增多,有利于增强催化剂的低温还原性能;另一方面,随着 Cu 含量增加,样品中聚合态氧化 Cu 数量呈递增趋势。聚合态氧化 Cu 的存在促进氨氧化成为 NO_x ,高温段 NO_x 选择性增加, N_2 选择性降低,从而导致催化剂高温段 NH_3 -SCR 反应活性下降^[12]。

表 3 温度对 Cu/ZSM-5 耗氢量的影响

样品	低温段		高温段		总耗氢量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
	温度/ $^{\circ}\text{C}$	耗氢量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	耗氢量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	
0.25Cu/ZSM-5	298.8	10.09	696.0	10.45	42.22
0.50Cu/ZSM-5	258.3	23.31	651.0	31.62	95.50
0.75Cu/ZSM-5	275.7	47.34	619.3	51.13	153.15
1.00Cu/ZSM-5	264.5	45.79	623.5	52.68	185.53

2.6 酸强度和酸量分析

ZSM-5 和 Cu/ZSM-5 的酸强度和酸量见表 4。从表 4 可知,ZSM-5 的 NH_3 脱附量为 0.53mmol/g,ZSM-5 分子筛本身就具有丰富的酸性位,在引入 Cu 物种后,Cu/ZSM-5 的总酸量均有所降低,但在中低温条件下 Cu/ZSM-5 的 SCR 催化活性却大大提高,说明 Cu/ZSM-5 的总酸量与中低温活性没有必然联系。比较不同强度酸性位数量,Cu/ZSM-5 催化剂的中等强度酸性位数量增加明显,而弱酸性位数量及强酸性位数量减少。一方面这可能是由于 Cu 物种在分子筛表面的富集覆盖了 ZSM-5 分子筛上原有的部分酸性位点,另一方面可能是由于 Cu 离子置换到分子筛强酸位点上,而 Cu 离子本身就是 Lewis 酸性中心,促使 Cu/ZSM-5 的酸性向中等强度酸转化^[13],Cu/ZSM-5 中的中等强度酸性位点的增加有利于催化剂对 NH_3 分子的吸附作用和活化作用,从而改善其 NH_3 -SCR 反应的催化性能。

表 4 ZSM-5 和 Cu/ZSM-5 的酸强度和酸量

样品	摩尔浓度/($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)			
	弱酸	中酸	强酸	总酸量
ZSM-5	0.27	0.06	0.20	0.53
0.25Cu/ZSM-5	0.25	0.10	0.16	0.51
0.50Cu/ZSM-5	0.18	0.12	0.15	0.46
0.75Cu/ZSM-5	0.16	0.14	0.13	0.44
1.00Cu/ZSM-5	0.14	0.15	0.11	0.40

3 结论

采用 Cu 改性 ZSM-5 分子筛制备的 Cu/ZSM-5 催化剂取得了优异催化活性,Cu 含量的变化对 Cu/ZSM-5 催化剂的 NH_3 -SCR 活性影响较大,尤其是中低温段活性差异明显。在低温段 Cu/ZSM-5 活性随着 Cu 含量的增加先迅速提高后略有下降,Cu 的负载量为 0.75% 制得的 Cu/ZSM-5 的低温活性最佳,在 190 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,对 NO 的转化率最高达到 91%。

Cu 含量的变化对 ZSM-5 分子筛结构没有产生

影响,而催化剂中 Cu 物种存在形式和数量以及酸性强度发生了变化。孤立 Cu^{2+} 为其主要的低温活性中心,有利于提高其低温还原性,中强酸性位数量有利于 NH_3 的吸附与活性作用。

参考文献

- [1] 夏言,詹望成,郭耘,等.Fe-Beta 分子筛催化剂在选择催化还原氮氧化物反应中的活性:Fe 含量的影响[J].催化学报,2016,37(12):2069-2078.
- [2] Wang D,Jangjou Y,Liu Y,et al.A comparison of hydrothermal aging effects on NH_3 -SCR of NO_x over Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts[J].Applied Catalysis B(Environmental),2015,165:438-445.
- [3] Chen Z,Yang Q,Li H,et al.Cr-MnO_x mixed-oxide catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperature[J].Journal of Catalysis,2010,276(1):56-65.
- [4] Barndenberger S,Krocher O,Tissler A,et al.The determination of the activities of different iron species in Fe-ZSM-5 for SCR of NO by NH_3 [J].Applied Catalysis B(Environmental),2010,95(3/4):348-357.
- [5] Vennestrom P N R,Janssens T V W,Kustov A,et al.Influence of lattice stability on hydrothermal deactivation of Cu-ZSM-5 and Cu-IM-5 zeolites for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J].Journal of Catalysis,2014,309(6):477-490.
- [6] Han S,Ye Q,Cheng S Y,et al.Effect of the hydrothermal aging temperature and Cu/Al ratio on the hydrothermal stability of CuSSZ-13 catalysts for NH_3 -SCR[J].Catalysis Science & Technology,2017,7(3):703-717.
- [7] Bin F,Song C L,Lv G,et al.Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over zirconium-doped copper/ZSM-5 catalysts[J].Applied Catalysis B(Environmental),2014,150/151:532-543.
- [8] Wang T,Liu H,Zhang X Y,et al.A plasma-assisted catalytic system for NO removal over CuCe/ZSM-5 catalysts at ambient temperature[J].Fuel Processing Technology,2017,158:199-205.
- [9] Kwak J H,Zhu H,Lee J H,et al.Two different cationic positions in Cu-SSZ-13? [J].Chemical Communications,2012,48(39):4758-4760.
- [10] Tan P L,Leung Y L,Lai S Y,et al.The effect of calcinations temperature on the catalytic performance of 2wt.% Mo/HZSM-5 in methane aromatization[J].Applied Catalysis A General,2002,228(1):115-125.
- [11] 王坤鹏,宋崇林,宾峰,等.Cu/ZSM-5 分子筛催化剂 SCR 催化性能[J].燃烧科学与技术,2012,18(1):73-78.
- [12] 苏潜,黄妍,张颖,等.铜源对 Cu-SAPO-34 氨催化还原 NO 性能的影响[J].分子催化,2016,30(2):151-158.
- [13] Dou B,Lv G,Wang C,et al.Cerium doped copper/ZSM-5 catalysts used for the catalytic reduction of nitrogen oxide with ammonia[J].Chemical Engineering Journal,2015,270(2):549-556.

收稿日期:2017-10-13

修稿日期:2018-12-25