

Fe-Cu/ZSM-5 催化剂 NH_3 选择性 催化还原 NO 性能研究

其其格吉日嘎拉 李晨曦 叶 青* 程 锦 程水源 康天放

(北京工业大学区域大气污染防治北京市重点实验室,北京 100124)

摘 要 通过旋蒸法制备了 Cu/ZSM-5、Fe/ZSM-5 和 Fe-Cu/ZSM-5 3 种样品,使用 X 射线粉末衍射(XRD)、 N_2 -吸附/脱附、氢气程序升温还原(H_2 -TPR)、氨气程序升温脱附(NH_3 -TPD)技术对其进行了表征,并研究了其 NH_3 -SCR 催化还原 NO 性能。实验结果表明,Fe 和 Cu 双金属改性 Fe-Cu/ZSM-5 样品催化性能优异,具有较宽的反应活性温度窗口,在 200~560℃ 范围内的转化率均超过 90%,在 290~400℃ 下转化率可达到 98% 以上。Fe-Cu/ZSM-5 样品优异的催化性能与其具有丰富的中酸性位和良好的氧化还原性能密切相关。

关键词 Fe-Cu/ZSM-5,氮氧化物,氨选择性催化还原(NH_3 -SCR)

Fe-Cu/ZSM-5 catalyst selectively reduced NO by NH_3 -SCR

Munkhjargal Tsetsejargal Li Chenxi Ye Qing Cheng Jin Cheng Shuiyuan Kang Tianfang

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

Abstract Cu/ZSM-5, Fe/ZSM-5 and Fe-Cu/ZSM-5 catalysts were prepared by the method of spin evaporation for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 . The properties of the prepared catalysts were characterized by XRD, BET, H_2 -TPR and NH_3 -TPD technologies. The results shown that Fe and Cu bimetal modification of Fe-Cu/ZSM-5 catalyst had excellent catalytic activity, and shown a wide activity temperature window. The catalytic efficiency of Fe-Cu/ZSM-5 was more than 90% within the scope of 200~560℃, and reached above 98% within the scope 290~400℃. This catalytic activity related with its abundant acid sites and great redox properties.

Key words Fe-Cu/ZSM-5, nitrogen oxide, selective catalytic reduction with NH_3 (NH_3 -SCR)

我国的汽车尾气中 NO_x 排放问题日益严重,尤其是柴油机汽车尾气中 NO_x 含量较高,已经成为我国空气污染物主要来源。随着更加严格的国家第五阶段的汽车尾气 NO_x 排放标准全面实施,控制汽车尾气 NO_x 排放问题已经刻不容缓。目前氨选择性催化还原(NH_3 -SCR)是汽车尾气净化脱除 NO_x 最有效的技术之一。由于柴油车正常情况下的操作温度为 150~450℃,且具有可变性,在加速时瞬间温度可达 600~800℃,所以工业中广泛应用的 V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 催化剂不再适合汽车尾气脱硝条件^[1],需要开发出一种温度窗口宽、 N_2 选择性好、稳定性强,适用于车用 NH_3 -SCR 技术的经济环保催化剂材料。近年来,分子筛催化剂由于具有较高的催化活性、较宽的活性温度窗口,以及良好

的热稳定性成为最有潜力的 NH_3 -SCR 催化剂,被越来越多地应用到氨选择性催化还原 NO 研究中,常见的有 ZSM-5、MOR、BEA 等。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 排放控制中展现出出色的催化性能。而单纯的 ZSM-5 分子筛 SCR 反应活性较差,不能满足车用 SCR 技术的要求^[2]。一些研究者利用过渡金属 Cu、Fe、Mn 等对 ZSM-5 分子筛进行改性,取得了优异的催化效率^[3]。目前国内外对 Fe/ZSM-5 催化剂的研究较为成熟,经过 Fe 改性后的 ZSM-5 分子筛具有优秀的催化活性及良好的抗水抗硫力,Brandenberger 等^[4]进一步研究发现,Fe 含量的不同对 Fe/ZSM-5 分子筛催化剂活性有较大影响。而 Panahi 等^[5]利用

基金项目:国家自然科学基金项目(21277008、20777005);国家重点研发计划项目(2017YFC0209905)

作者简介:其其格吉日嘎拉(1984-),女,博士研究生,主要研究方向为大气污染控制化学。

联系人:叶青,教授,博士生导师,主要研究方向为环境催化和大气污染控制。

Cu、Mn、Co 和 Fe 等过渡金属改性 ZSM-5 分子筛, 结果发现 Cu/ZSM-5 分子筛催化剂取得最佳的 NH_3 -SCR 催化活性(95%, 300℃)。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, 但是其在高温段的 NO 转化率较低; 而 Fe 改性的 ZSM-5 分子筛催化剂在高温段的 NO 转化率更为优异, 但是其在低温段的催化活性低于 Cu/ZSM-5 催化剂。为此, 本研究选择具有独特的三维孔道结构、优异的择形催化选择性、丰富的酸性位点、较大的比表面积, 以及良好热稳定性的 ZSM-5 分子筛作为载体材料, 利用过渡金属 Cu 和 Fe 改性 ZSM-5 分子筛, 对催化剂的制备条件进行探讨, 根据 NH_3 -SCR 实验确定出最佳的催化剂制备条件与 Cu/Fe 的最佳配比, 并考察制备条件对分子筛催化剂理化性质的影响, 进一步探讨催化剂理化性质与催化活性的关系。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

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($\text{Si}/\text{Al}=50$), 大连物化所; 氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 国药集团化学试剂有限公司。

多用途粉末衍射仪(X'Pert PRO 型), 荷兰 Panalytical 公司; 比表面积及孔径分析仪(JW-BK200C 型), 北京精微高博有限公司; 多用程序升温化学吸附仪(PCA-1200 型), 北京 Builder 公司; 氮氧化物仪(Thermo 42i-HL 型), 美国赛默飞公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 0.75Cu/ZSM-5 催化剂的制备

以硝酸铜为前驱体制备 0.75% Cu/ZSM-5 催化剂: 按照 Cu 离子浓度为 0.75% (wt, 质量分数, 下同), 称取适量硝酸铜于 250mL 去离子水中, 完全溶解, 得到硝酸铜溶液; 将 20g 的 ZSM-5 分子筛加入上述硝酸铜溶液中, 保持固液比为 1g/30mL; 在 60℃ 下剧烈搅拌 1h 后再超声 1h, 然后将样品旋蒸干燥, 并置于干燥箱中在 120℃ 下干燥 12h; 随后在管式加热炉中于 500℃ 下焙烧 5h, 得到 0.75% Cu/ZSM-5 催化剂, 记为 0.75Cu/ZSM-5; 待样品自然冷却至室温后, 将部分样品进行压片、粉碎并过筛, 筛选出 40~60 目样品备用。

1.2.2 0.5Fe/ZSM-5 催化剂的制备

以氯化亚铁为前驱体制备 0.5% Fe/ZSM-5 催

化剂: 按照 Fe 离子浓度为 0.5%, 称取适量的氯化亚铁于 25mL 去离子水中, 完全溶解后得到氯化亚铁溶液; 将适量 ZSM-5 粉末与上述配制好的氯化亚铁溶液混合(固液比为 1g/30mL)均匀, 于 60℃ 下搅拌 1h, 再超声 1h; 超声结束后进行旋蒸和干燥, 最后在 550℃ 下于马弗炉中焙烧 5h, 得到 0.5% Fe/ZSM-5 催化剂, 记为 0.5Fe/ZSM-5; 待样品自然冷却至室温后, 将部分样品进行压片、粉碎并过筛, 筛选出 40~60 目样品备用。

1.2.3 Fe-Cu/ZSM-5 催化剂的制备

采用旋蒸法制备 Fe-Cu/ZSM-5 催化剂: 按 Fe 含量需求, 称取适量的氯化亚铁于蒸馏水中, 完全溶解, 配制成一定含量的氯化亚铁溶液; 同时, 将 3g 上述制备的 Cu/ZSM-5 粉末加入氯化亚铁溶液中, 保持固液比为 1g/30mL, 混合均匀后, 在 60℃ 下剧烈搅拌 1h, 再超声 1h; 之后将样品旋蒸干燥, 并置于干燥箱中在 120℃ 下干燥 12h; 随后在管式加热炉中于 500℃ 下焙烧 5h, 得到 0.5Fe-0.75Cu(ZSM-5), 将部分样品过筛(40~60 目)备用。

1.3 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)分析: 使用 X'Pert PRO 多用途粉末衍射仪对所制得的分子筛催化剂的晶型结构进行分析。测试条件: 入射光源为 Cu K α 辐射, 扫描范围 $2\theta=5\sim50^\circ$, 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$ 。

比表面积和孔结构(BET)测定: 使用比表面积及孔径分析仪测定催化剂的 N_2 -吸附/脱附等温线。测试前样品先进行预处理(200℃, 0.1Pa), 用 BET 法分析处理得出催化剂的比表面积, 用 BJH 模型得到催化剂的孔容和孔径分布等。

H_2 程序升温还原(H_2 -TPR): 使用多用程序升温化学吸附仪对催化剂样品的还原性能进行测定。将 200mg 样品放入 U 型石英管, 测试前在高纯氮(纯度 99.999%)气氛中 400℃ 预处理 1h, 然后将样品降至室温, 气路切换为 5vol% H_2 -95vol% He 混合气(30mL/min)吹扫; 待基线走平后, 程序升温至 850℃ ($10^\circ/\text{min}$), 用 TCD 检测器检测, 以标准 CuO(Aldrich, 99.995%)校正耗氢量。

NH_3 程序升温脱附(NH_3 -TPD): 使用多用程序升温化学吸附仪进行 NH_3 -TPD 测定。将 100mg 样品置于 U 型石英管反应器中, 先在 He 气氛中 500℃ 预处理 1h; 然后冷却至 100℃, 气路切换为 1vol% NH_3 -99vol% He 气氛(30mL/min)中吸附 1h; 再切换为 He 气氛吹扫 30min, 降至室温待基线平稳后, 在 He 气氛中程序升温至 850℃ ($10^\circ/\text{min}$),

并用 TCD 检测器检测氨的脱附量。

催化剂活性评价:催化剂活性评价是在自制的连续流动态固定床反应装置上进行的,将 300mg 催化剂样品(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包括 500×10^{-6} NO、 500×10^{-6} NH₃、10% O₂ 和 10% H₂O,使用 N₂ 作为平衡气,气体流量为 300mL/min,空速 33000h⁻¹,测试温度范围为 100~500℃。尾气中 NO 体积浓度使用氮氧化物仪检测。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,[NO]_{inlet} 为反应器进口前的 NO 体积浓度,%;[NO]_{outlet} 为反应器出口后的 NO 体积浓度,%。

2 结果与讨论

2.1 催化剂 NH₃-SCR 反应的活性评价

本课题组前期研究表明^[6],负载 Cu 物种的 Cu/ZSM-5 催化剂中活性最佳的催化剂为 0.75Cu/ZSM-5,因此本研究选择 Cu 浓度为 0.75%,制得 3 种催化剂样品 0.75Cu/ZSM-5、0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5、0.7Fe-0.75Cu/ZSM-5,以及无负载的 ZSM-5 催化剂和单独负载 Fe 物种的 0.5Fe/ZSM-5,反应活性如图 1 所示。由图可以看出,未负载 ZSM-5 催化剂的整体催化效果较差。负载 Cu 物种后,0.75Cu/ZSM-5 催化剂在 200~400℃ 的低温段表现出较好的催化活性,NO 转化率超过了 90%;但在高温段活性较差,在 350~550℃ 区间内其活性逐渐降低,在 550℃ 时 NO 的转化率已经不足 50%。负载了 Fe 物种的 0.5Fe/ZSM-5 催化剂在高温段活性较好,在 350~550℃ 区间内 NO 的转化率达到 98%,但是在低温段的催化活性较差。

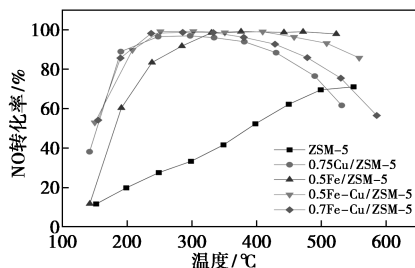


图1 不同催化剂的 NO 转化率

为改善 Cu/ZSM-5 催化剂在高温段的活性,往催化剂中引入 Fe 物种,得到 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 与 0.7Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂。由图 1 可以看

出,Cu、Fe 双金属改性的 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 与 0.7Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂与单一金属负载的催化剂相比均具有更佳的催化性能,并且具有更宽的活性温度窗口,在低温段和高温段催化性能都表现较好。对比 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 与 0.7Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂的整体活性发现,随着 Fe 含量的增加,0.7Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂在高温段的催化活性比 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂有所降低,且两者在高温段的活性都低于单一负载 Fe 的 0.5Fe/ZSM-5 催化剂。这可能是因为随着 Fe 含量的增加,在催化剂改性的过程中形成了低聚态的 Fe₂O₃ 物种,该物种加速促进了高温段的 NH₃ 的非选择性氧化,与 NH₃-SCR 反应形成竞争,导致其催化效率比 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂低。根据整体活性评价结果来看,样品 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 的活性温度窗口范围最广,催化效率最高,在 200~560℃ 范围内催化效率均超过 90%,在 290~400℃ 下催化效率可达到 98%以上

2.2 催化剂的 XRD 分析

对催化剂样品进行 XRD 表征,结果如图 2 所示。由图可以看出,所有样品在 $2\theta = 7.9^\circ$ 、 8.8° 、 23.1° 和 23.8° 处均出现了分别对应 ZSM-5(011)、(020)、(051) 和 (033) 晶面的特征峰,都具有典型 ZSM-5 分子筛的结构。表明负载 Cu 和 Fe 之后催化剂依然保持着 ZSM-5 分子筛原有的晶型结构,Cu 和 Fe 的负载并没有破坏分子筛的骨架结构。

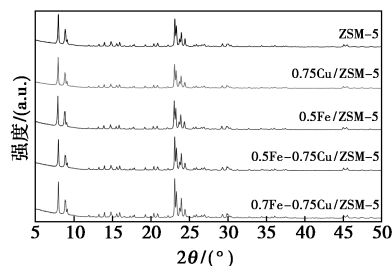


图2 催化剂的 XRD 谱图

从图 2 还可以看出,0.75Cu/ZSM-5、0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 和 0.7Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂样品中并没有发现明显属于 CuO 的衍射峰,表明 Cu 物种在 ZSM-5 分子筛表面分散性较好,或者形成了铜氧化物微晶及颗粒,由于尺寸太小而低于 XRD 检出范围;0.5Fe/ZSM-5、0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 和 0.7Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂样品中未观察到铁氧化物的特征峰,同样表明,Fe 高度分散在 ZSM-5 分子筛的表面或者形成了聚集态 Fe 物种,由于尺寸太小而低于 XRD 检出范围。XRD 分析结果表明,

Cu 和 Fe 物种良好地分散在 ZSM-5 催化剂表面,这有利于增强 NH_3 -SCR 的活性。

2.3 催化剂的 BET 分析

图 3 为催化剂样品的 N_2 -吸附/脱附等温线。由图可见,所有样品在 $0.4 < P/P_0 < 1.0$ 范围内出现迟滞环,都具有典型的 I 型等温线,表明 Cu 和 Fe 物种的引入并没有改变分子筛的微孔结构。

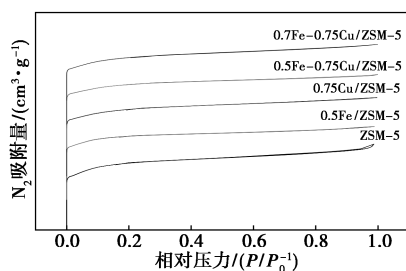


图 3 催化剂的 N_2 -吸附/脱附曲线

表 1 为催化剂样品的 BET 比表面积。由表可见,所有样品的比表面积大小顺序为: ZSM-5 ($431.1 \text{ m}^2/\text{g}$) $>$ $0.5\text{Fe}/\text{ZSM-5}$ ($382.2 \text{ m}^2/\text{g}$) $>$ $0.5\text{Fe}-0.75\text{Cu}/\text{ZSM-5}$ ($333.1 \text{ m}^2/\text{g}$) $>$ $0.75\text{Cu}/\text{ZSM-5}$ ($323.6 \text{ m}^2/\text{g}$) $>$ $0.75\text{Fe}-0.75\text{Cu}/\text{ZSM-5}$ ($313.1 \text{ m}^2/\text{g}$)。结果表明,所有负载 Cu 和 Fe 的样品与 ZSM-5 分子筛载体相比,比表面积和总孔体积均有所减小,且平均孔径增大,这可能是因为 ZSM-5 分子筛表面被 Cu 或 Fe 聚集物覆盖,并堵塞了部分 ZSM-5 的孔道所致。

表 1 催化剂的比表面积、平均孔径和总孔体积

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	总孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
ZSM-5	431.1	1.86	0.171
$0.75\text{Cu}/\text{ZSM-5}$	323.6	5.21	0.132
$0.5\text{Fe}/\text{ZSM-5}$	382.2	1.87	0.152
$0.5\text{Fe}-0.75\text{Cu}/\text{ZSM-5}$	333.1	5.35	0.139
$0.75\text{Fe}-0.75\text{Cu}/\text{ZSM-5}$	313.1	5.29	0.136

由表 1 得知,ZSM-5 的比表面积和微孔体积都会随着负载 Cu 或 Fe 物种而降低,样品的比表面积

大小顺序为: $\text{ZSM-5} > 0.5\text{Fe}/\text{ZSM-5} > 0.5\text{Fe}-0.75\text{Cu}/\text{ZSM-5} > 0.75\text{Cu}/\text{ZSM-5} > 0.75\text{Fe}-0.75\text{Cu}/\text{ZSM-5}$,与催化剂的催化活性大小顺序并不一致,表明催化剂的比表面积并不是影响催化活性的决定因素。

2.4 催化剂的 H_2 -TPR 分析

通过 H_2 -TPR 对催化剂样品的还原性能进行测定,结果如图 4 和表 2 所示。由图和表可见, $0.5\text{Fe}/\text{ZSM-5}$ 在 $350 \sim 450^\circ\text{C}$ 之间出现一个微弱的还原峰,对应的耗氢量为 $0.013 \mu\text{mol}/\text{g}$;从 450°C 开始出现了一个较强的还原峰,对应的耗氢量为 $0.076 \mu\text{mol}/\text{g}$;低于 430°C 的还原峰为催化剂中 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 的还原,包括了孤立的 Fe^{3+} 物种和低聚态的 Fe_2O_3 物种的还原;在 $430 \sim 600^\circ\text{C}$ 之间的还原峰为 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ 的过程,包括了 Fe_3O_4 和 FeO 等中间价态 Fe 物种的还原。一些研究表明,高聚态的铁氧化物颗粒的还原会发生在 730°C 以上,但是所有含 Fe 样品的谱图中 700°C 以上并未出现 Fe 物种的还原峰,这表明所制备的含 Fe 的所有样品中不存在高聚态的铁氧化物颗粒。 $0.75\text{Cu}/\text{ZSM-5}$ 催化剂出现了 4 个还原峰,分别出现在 223.4 、 280.8 、 490.5°C 和 600.1°C ,耗氢量分别为 0.012 、 0.027 、 0.044 和 $0.026 \mu\text{mol}/\text{g}$ 。其中位于 223.4°C 的低温还原峰归属于分子筛催化剂上孤立 Cu^{2+} 的第一步还原: $\text{Cu}^{2+} + 1/2\text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{H}^{+[\cdot]}$;中间两个还原峰对应 CuO 物种的还原: $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + 2\text{H}^{+[\cdot]}$,其中 280.8°C 的还原峰为在分子筛载体上高度分散铜氧化物颗粒的还原^[8], 490.5°C 上的还原峰归属于聚合态的铜氧化物颗粒的还原;位于

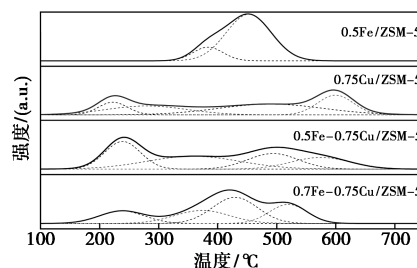


图 4 催化剂的 H_2 -TPR 谱图

表 2 催化剂的 H_2 -TPR 分析结果

样品	$T/^\circ\text{C}$	耗氢量/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$T/^\circ\text{C}$	耗氢量/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$T/^\circ\text{C}$	耗氢量/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$T/^\circ\text{C}$	耗氢量/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	总耗氢量/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
$0.5\text{Fe}/\text{ZSM-5}$	384.5	0.013	453.2	0.076	—	—	—	—	0.099
$0.75\text{Cu}/\text{ZSM-5}$	223.4	0.012	280.8	0.027	490.5	0.044	600.1	0.026	0.108
$0.5\text{Fe}-\text{Cu}/\text{ZSM-5}$	239.3	0.038	358.9	0.047	494.3	0.030	575.2	0.025	0.141
$0.7\text{Fe}-\text{Cu}/\text{ZSM-5}$	238.1	0.020	374.2	0.026	429.7	0.046	520.1	0.026	0.119

600.1℃的高温还原峰与 $\text{Cu}^+ + 1/2\text{H}_2 \longrightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}^+$ 的还原有关^[9], Cu^+ 物种一部分来自于孤立 Cu^{2+} 两步还原形成的中间产物,另一部分为样品中原有的 Cu^{+10} 。 Cu^+ 氧化能力较弱,与 SCR 的活性关系较小,所以在高温段 0.75Cu/ZSM-5 催化剂的活性相对较低。

0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 样品中低于 300℃ 的还原峰属于孤立 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ , 耗氢量为 $0.038\mu\text{mol/g}$; 358.9℃ 处的还原峰归为 CuO 颗粒还原为 Cu^+ , 耗氢量为 $0.047\mu\text{mol/g}$; 494.3℃ 处的还原峰归属于孤立的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 耗氢量为 $0.030\mu\text{mol/g}$; 超过 550℃ 的还原峰属于 Cu^+ , 耗氢量为 $0.025\mu\text{mol/g}$ 。 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 低温段的还原峰出现在 240℃, 而 0.75Cu/ZSM-5 低温段的还原峰出现在 220℃。 但是 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 样品还原峰面积更大, 此处的低温还原峰归属于孤立的 Cu^{2+} , 起主要的活性作用^[11], 所以在低温段 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂比 0.75Cu/ZSM-5 催化剂的 NO 转化率更高, 但 0.75Cu/ZSM-5 更早达到 NO 转化率的峰值。 在 330~430℃ 温度段, 样品 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 与 0.5Fe/ZSM-5 中的还原峰属于孤立的 Fe^{3+} 物种, 在高温段起主要的活性作用。 但由于 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂在高温段中存在属于 CuO 的还原峰, 而 CuO 有利于副反应 Cu^0 的生成, 导致其在高温段的催化效率略低于 0.5Fe/ZSM-5 催化剂。

更高 Fe 含量的 0.7Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂归属于孤立 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ 的第一个还原峰出现在 238.1℃, 耗氢量为 $0.020\mu\text{mol/g}$; 归属于 CuO 还原为 Cu^+ 的第二个还原峰出现在 374.2℃, 耗氢量为 $0.026\mu\text{mol/g}$, 相对于 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂峰面积变小; 归属于孤立 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的还原峰出现在 429.7℃, 耗氢量为 $0.046\mu\text{mol/g}$; 归属于 Cu^+ 的第 4 个还原峰出现在 520.1℃, 耗氢量为 $0.026\mu\text{mol/g}$, 相比 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂其温度前移且峰面积变大, 这表明 0.7Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂在低温段的 Cu^{2+} 数量和高温段的 Fe^{3+} 数量少于 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂, 且 CuO 和 Cu^+ 的数量多于 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂。 含 Cu 催化剂在 290~500℃ 范围内的主要 Cu 物种为 Cu^+ 以及铜氧化物, 铜氧化物对催化剂的反应活性起到负面作用。 孤立的 Cu^{2+} 与其低温段的 NH₃-SCR 反应活性密切相关, 孤立的

Cu^{2+} 越多, 催化剂的低温还原能力越强, 从而有利于催化剂活性的提高。 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂在 250℃ 左右的耗氢量比 0.75Cu/ZSM-5、0.7Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂更多, 所以 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂在低温段的活性更好。 含 Fe 催化剂在高温段孤立的 Fe^{3+} 是主要活性物种^[5], 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 与 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂在 450℃ 左右的还原峰同归属于孤立的 Fe^{3+} , 催化剂中孤立的 Fe^{3+} 越多, 在高温段的催化活性越高。 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂归属于 Cu^+ 以及铜氧化物的还原峰耗氢量为 $0.030\mu\text{mol/g}$, 0.7Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂归属于 Cu^+ 以及铜氧化物的还原峰耗氢量为 $0.046\mu\text{mol/g}$, 过多的 Cu^+ 以及铜氧化物影响了 0.7Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂在高温段的催化剂活性, 所以 NH₃-SCR 活性最好的样品为 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂。

综上所述, 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 样品的 H₂-TPR 峰温较低, 有效还原峰面积较大, 孤立 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 物种含量较多, 氧化还原性能显著, 有利于催化反应, 从而合理解释了 Fe-Cu/ZSM-5 催化剂在较宽的温度窗口具有最佳的催化效率。

2.5 Fe-Cu/ZSM-5 催化剂的 NH₃-TPD 分析

酸性是评估分子筛催化剂 NH₃-SCR 能力的重要参数之一, 酸性位点会对 NH₃-SCR 反应过程中 NH₃ 的吸附和活化产生影响。 为了考察改性分子筛的酸性, 通过 NH₃-TPD 实验对 ZSM-5 以及负载了 Cu 和 Fe 的 ZSM-5 催化剂样品的酸性进行了测定, 根据 NH₃ 脱附峰的温度以及脱附面积可以得出分子筛的酸性位点分布以及强度大小, 图 5 为样品的 NH₃-TPD 结果。 由图可见, 所有催化剂样品的 NH₃-TPD 谱图中均显示出 3 个明显的脱附峰, 其中位于 210℃ 左右的低温脱附峰归属于弱酸性位点, 包括物理吸附的 NH₃ 及吸附在表面羟基弱 Lewis 酸性位点上的 NH₃^[12]; 位于 300℃ 左右的脱附峰属于中等强度酸性位, 主要与分子筛骨架中

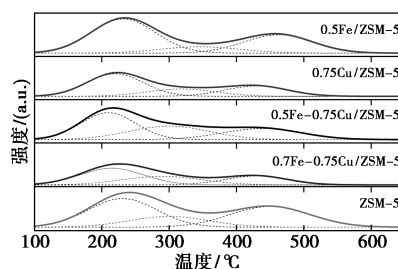


图5 催化剂的 NH₃-TPD 谱图

Lewis 酸及由 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 所产生的 Lewis 酸性位点有关^[13];位于 450℃ 左右的高温脱附峰归属于强酸性位点,来自于分子筛 Brønsted 酸位上吸附的 NH_3 ^[14]。

通过计算谱图中各催化剂的不同脱附峰面积,可以得出 ZSM-5 及负载了 Cu 源、Fe 源的 ZSM-5 催化剂的酸性位点及酸量,结果列于表 3。由表可见,ZSM-5 分子筛负载不同活性金属后,其酸性会发生变化。样品 ZSM-5 的总酸量为 0.74mmol/g,这表明 ZSM-5 分子筛本身就具有丰富的酸性位。负载了 Cu 源的 0.75Cu/ZSM-5 催化剂样品的总酸量比 ZSM-5 催化剂明显减少,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^[15],而 Cu 离子本身就是 Lewis 酸性中心,促使分子筛催化剂酸性向中等强度酸转化。负载了 Fe 源的催化剂样品 0.5Fe/ZSM-5 比 ZSM-5 催化剂总酸量有所降低,其强酸位数量减少,中酸性位变多,主要是因为 Fe^{3+} 与分子筛上的 Brønsted 酸相互作用产生了 Lewis 酸性位点。0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂与 0.7Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂表面均具有丰富的中酸性位,且 0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5 催化剂中酸量最多,结合催化剂的 NO 转化率分析认为,中酸性位对提高 NH_3 -SCR 在高温段催化活性有较大影响^[16],这有利于 NH_3 -SCR 反应,也是其在较宽温度范围都展现出优异催化性能的原因。

表 3 催化剂的酸性数量

样品	弱酸性位/ (mmol· g^{-1})	中酸性位/ (mmol· g^{-1})	强酸性位/ (mmol· g^{-1})	总酸量/ (mmol· g^{-1})
ZSM-5	0.33	0.14	0.27	0.74
0.5Fe/ZSM-5	0.37	0.08	0.21	0.66
0.75Cu/ZSM-5	0.21	0.09	0.11	0.41
0.5Fe-0.75Cu/ZSM-5	0.25	0.18	0.14	0.58
0.7Fe-0.75Cu/ZSM-5	0.17	0.11	0.09	0.37

3 结论

(1)利用 Fe 改性 Cu/ZSM-5 分子筛制备的 Fe-Cu/ZSM-5 催化剂表现出优异的催化活性,Fe 物种的负载对 Cu/ZSM-5 分子筛催化剂的 NH_3 -SCR 活性影响较大。孤立的 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 为所产生

的主要低温活性中心,有利于提高催化剂的低温还原性,中强酸性位数量有利于 NH_3 的吸附与活性作用。

(2) NH_3 -SCR 反应结果不仅受催化剂酸性质的影响,还与负载组分的性质以及负载组分与载体之间的相互作用有密切的关系。通过旋蒸法制备得到负载双金属改性的 Fe-Cu/ZSM-5 催化剂,其活性温度窗口拓宽,脱硝性能显著,在 200~560℃ 温度范围内催化效率均超过 90%,在 290~400℃ 下催化效率可达到 98% 以上。

(3)BET 实验分析表明,Cu 和 Fe 物种能以无定型氧化物良好分散在载体表面,双金属负载改性催化剂并未改变 ZSM-5 的晶体结构。Fe-Cu/ZSM-5 催化剂表面同时具有 B 酸和 L 酸位,拥有较多的中酸性位和总酸量,丰富的酸性位有利于 NH_3 -SCR 反应。孤立的 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 物种是 SCR 反应的活性物种,Fe-Cu/ZSM-5 催化剂中较多的活性物种促进了反应的进行,具有良好的催化性能,最佳的 Fe 含量为 0.5%。

综上所述,Fe-Cu/ZSM-5 催化剂表面有丰富的酸性位、较多分散良好的活性物种,以及良好的催化还原性能,这是 Fe-Cu/ZSM-5 催化剂比 Cu/ZSM-5 和 Fe/ZSM-5 催化剂活性温度窗口宽、催化效率高的主要原因。

参考文献

- [1] 乔南利,杨忆新,宋焕巧,等.低温 NH_3 -SCR 脱硝催化剂的研究现状与进展[J].化工环保,2017,37(3):282-288.
- [2] 周子健,刘小伟,葛振武,等.基于失活商业脱硝催化剂制备的再生 SCR 催化剂性能研究[J].中国电机工程学报,2017,37(9):2614-2622.
- [3] 张相俊,刘晓刚,李清雍,等.载体对铜基催化剂 NH_3 -SCR 低温脱硝性能的影响[J].燃料化学学报,2017,45(2):220-226.
- [4] Brandenberger S,Krocher O,Tissler A,et al.Effect of structural and preparation parameters on the activity and hydrothermal stability of metal-exchanged ZSM-5 in the selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J].Industrial and Engineering Chemistry Research,2011,50:4308-4319.
- [5] Panahi P N.Comparative study of ZSM-5 supported transition metal (Cu,Mn,Co,and Fe) nanocatalysts in the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J].Environmental Progress & Sustainable Energy,2017,36(4):1049-1055.
- [6] 郑昌坤,韩帅,叶青.铜源对 Cu/ZSM-5 催化剂氨选择性催化还原 NO 的影响[J].化学工程,2018,46(9):23-27.

(下转第 190 页)