

铁改性的 Mo/ZSM-5 催化剂上 NO 的选择性催化还原反应

李哲, 陈兵, 黄伟, 谢克昌

(太原理工大学化学工程与技术学院, 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 太原 030024)

摘要 采用浸渍法制备了 Mo/ZSM-5, Fe/ZSM-5 和不同 Fe 和 Mo 摩尔比的 Fe-Mo/ZSM-5 样品, 并以氨为还原剂对其 NO 选择性催化还原活性以及反应条件对催化性能的影响进行了研究. 结果表明, Fe-Mo/ZSM-5 样品的 NO_x 转化率明显比单独的 Mo/ZSM-5 和 Fe/ZSM-5 的高. 当 $n(\text{Fe}):n(\text{Mo})$ 为 1.5 时, Fe-Mo/ZSM-5 样品具有最佳催化性能, 其 NO_x 转化率在 430 °C 时达到了 96%, 并且能在高空速和不同 O₂ 气浓度的条件下保持高的催化活性. 同时采用 XRD 和 XPS 技术分别对催化剂的体相结构和表面性质进行了研究, 结果表明, 当 $n(\text{Fe}):n(\text{Mo}) = 1.5$ 时, Fe 和 Mo 元素之间以及与载体 HZSM-5 之间存在较强的相互作用, 并且其表面的 Mo_{3d} 的含量最高. 这可能与其高的催化活性有关. 另外还发现, 在反应过程中 Fe-Mo/ZSM-5 催化剂表面的氮物种主要是吸附态 NO, 因此可以推测 NO 的催化还原反应机理是, 在催化剂表面上, 吸附态 NO 与吸附 NH₃ 物种直接反应生成氮气, 而非经过氧化为 NO₂ 的途径.

关键词 Fe-Mo/ZSM-5 催化剂; Fe 与 Mo 摩尔比; 一氧化氮; 选择性催化还原; 表面 Mo_{3d} 含量

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)10-1907-05

随着对环境保护重要性认识的提高, 去除机动车尾气氮氧化物(NO_x)的研究越来越受到人们的重视. 选择性催化还原(SCR)是一项在稀燃条件下去除尾气中 NO_x 的有效技术^[1].

在 NO_x 催化还原催化剂的研究中, 以 ZSM-5 沸石材料为载体负载各种过渡元素的催化剂体系备受人们的关注^[2,3]. Sato 等^[4] 第一次发现 Fe/ZSM-5 催化剂对 NO 选择性催化还原反应具有活性, 但是其活性较低. Feng 和 Hall^[5] 报道了一种高交换度的 Fe/ZSM-5 催化剂, 在以异丁烷为还原剂的 NO 选择性催化还原反应中具有非常高的催化活性、良好的水热稳定性和抗 SO₂ 性能, 但是该结果未能再重复. Chen 和 Sachtler^[6] 用 CVD 方法制备了高交换度的 Fe/ZSM-5 催化剂, 并且在质量分数为 10% 的水蒸气条件下研究了相同的反应, 认为 Fe-ZSM-5 催化剂具有良好的抗水性.

Long 等^[7,8] 以 NH₃ 为还原剂, 研究了 Fe/ZSM-5 催化剂上 NH₃-SCR 反应, 同时对催化剂进行了表征和机理研究, 认为 NO_x 是在 Bronsted 酸位上发生催化还原, Fe³⁺ 离子的作用是将 NO 氧化成 NO₂. Salgado 等^[9] 研究了 Pd-Mo/ZSM-5 催化剂上以乙醇为还原剂的 NO 选择性催化还原发现, Pd-Mo/ZSM-5 的催化活性明显优于 Pd/HZSM-5 的, 说明添加 Mo 改善了 Pd/HZSM-5 的性能.

我们在研究中也发现^[10,11], Mo/ZSM-5 催化剂对 NO 选择性催化还原具有较好的活性. 但是, 无论 Fe/ZSM-5 催化剂, 还是 Mo/ZSM-5 催化剂均存在不足, 迄今为止, 对于 NO 选择性催化还原反应, 尚无一种催化剂同时具有足够的催化活性和良好的稳定性^[12], 以满足实际应用的需要.

本文对 Fe-Mo/ZSM-5 催化剂体系上 NO 选择性催化还原性能进行了研究, 并考察了空速、O₂ 气浓度等反应条件对催化性能的影响, 同时采用 XRD 和 XPS 等技术对催化剂进行了表征. 研究发现, Fe-Mo/ZSM-5 催化剂对 NO 催化还原具有优越的催化性能.

收稿日期: 2005-12-08.

基金项目: 山西省归国留学人员基金(批准号: 2000-32)资助.

联系人简介: 李哲(1957年出生), 男, 博士, 副教授, 主要从事催化反应及机理研究. E-mail: lizhe@tyut.edu.cn

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

样品的制备采用常规的浸渍法, 将 HZSM-5 浸于所需浓度的钼酸铵和(或)硝酸铁溶液中, 经搅拌, 用 60 °C 水浴蒸干, 于 110 °C 烘干, 于 550 °C 焙烧 3 h, 制得质量分数为 5% 的 Mo/ZSM-5, 5% 的 Fe/ZSM-5 和 Fe(5%)-Mo(5%)/ZSM-5 以及不同 Fe 和 Mo 摩尔比的 Fe-Mo/ZSM-5 系列样品.

1.2 催化剂的表征

在 Rigaku 2304-X 射线仪(Cu $K\alpha$, Ni 滤波)上进行 XRD 测试. 实验条件: 电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描范围 $5^\circ \sim 40^\circ$, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$; 样品的 X 射线光电子能谱在英国 Kratos 公司的 XSAM800 型多功能表面分析仪上测试, 以 Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.6$) 为激发源, 线宽为 0.9 eV, 功率为 120 W ($12 \text{ kV} \times 10 \text{ mA}$), 采用固定减速比(FRR)和高分辨模式, 狭缝宽度选择 5 mm, 工作室真空度为 1.3×10^{-6} Pa, 以污染碳峰的 C_{1s} (结合能 284.6 eV) 为定标标准, 样品真实结合能误差为 ± 0.2 eV.

1.3 催化活性测试

采用内径为 6 mm 的连续流动微型反应器, 催化剂装量为 0.200 g (40~60 目). 实验条件: 原料气为自行配制的混合气体, 各气体组分体积分数如下: NO 为 0.05%, O_2 气为 2.0%, NH_3 为 0.05%, N_2 气为平衡气, 气体流量为 300 mL/min, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. 原料气和反应气的分析在英国产 KM-9106 型燃气分析仪和 GC122 型色谱仪上进行.

2 结果与讨论

2.1 催化活性测试

2.1.1 Fe-Mo/ZSM-5 和 Fe/ZSM-5 催化性能的比较 以氨为还原剂的 Fe-Mo/ZSM-5 和 Fe/ZSM-5 催化剂上 NO 选择性催化还原反应性能随反应温度的变化情况见图 1. 从图 1 可以看出, Mo/ZSM-5 样品在高温下具有较好的催化活性, 而 Fe/ZSM-5 样品在低温下显示出优越性. Fe-Mo/ZSM-5 催化剂上 NO_x 的转化率明显比单独的 Fe/ZSM-5 或 Mo/ZSM-5 的高. 在 340 °C 以下, Fe-Mo/ZSM-5 和 Fe-ZSM-5 二者相差不大, 但是当温度超过 340 °C 时, 则出现明显的差别. Fe-Mo/ZSM-5 样品在 400 °C 时其转化率达到 83%, 在 440 °C 以上其转化率均在 93% 以上, 最高达到 96.7%. 而 Fe/ZSM-5 的最高转化率为 70.7%, 并且在 480 °C 以上时其转化率陡然下降. Mo/ZSM-5 催化剂的 NO_x 转化率在 430 °C 以下明显比 Fe-Mo/ZSM-5 和 Fe/ZSM-5 的低, 当反应温度达到 460 °C 以上时, 其催化活性显著比 Fe/ZSM-5 的高, 而比 Fe-Mo/ZSM-5 样品的低. Fe-Mo/ZSM-5 催化剂的活性(不论其还原剂是碳烃化合物还是氨)不仅高于本实验室所制备的 Fe/ZSM-5 样品, 而且也明显高于文献所报道的 Fe/ZSM-5 催化剂的活性^[6,8,13].

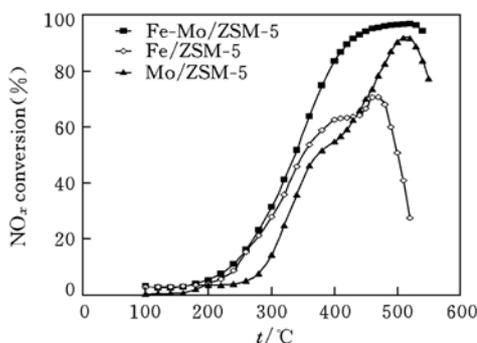


Fig.1 Effect of reaction temperature on NO_x conversion over Fe-Mo/ZSM-5 and Fe/ZSM-5 catalysts

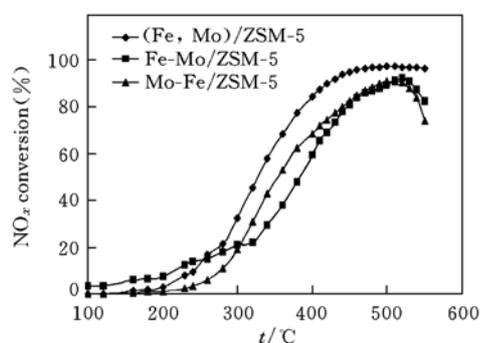


Fig.2 Effect of loading order of Fe and Mo on the performance of Fe-Mo/ZSM-5 for catalytic reduction of NO

2.1.2 不同担载顺序的影响 对于 Fe 和 Mo 元素采取了 3 种不同的担载顺序, 即先 Mo 后 Fe、先 Fe 后 Mo 以及 Mo, Fe 同时浸渍, 所得 Fe-Mo/ZSM-5, Mo-Fe/ZSM-5 和 (Fe, Mo)/ZSM-5 3 种样品的催化活性测试结果见图 2. 由图 2 可知, 担载顺序对样品的催化性能有一定的影响, Fe 和 Mo 同时浸渍的样

品, 其 NO 的催化还原活性明显优于其它样品. 这说明在同时浸渍的样品中, Fe 和 Mo 两元素在催化剂表面有较好的分散性, 其间甚至存在相互作用, 从而导致其催化活性比其它样品的高.

2.1.3 Fe 和 Mo 摩尔比对催化性能的影响 为了考察 Fe 和 Mo 元素对催化性能的影响, 以质量分数为 5% 的 Mo 为基础, 研究了不同 Fe/Mo 摩尔比样品上 NO 的选择性催化还原性能, 样品的制备均采用了 Fe 和 Mo 同时浸渍的方法, 结果见图 3. 样品的催化活性随着 Fe 和 Mo 摩尔比的增加而逐渐增加, $n(\text{Fe}):n(\text{Mo})=0.1$ 时, 其 NO_x 转化率在 530 °C 时达到 65.8%, 当 $n(\text{Fe}):n(\text{Mo})=0.5$ 时, 其 NO_x 转化率最高达到 92%. 当 $n(\text{Fe})/n(\text{Mo})$ 增加到 1.5 时, Fe-Mo/ZSM-5 样品的催化性能达到最佳, 在 380 °C 时, 其 NO_x 转化率达到 92%, 430 °C 达到了 96%. 当 $n(\text{Fe})/n(\text{Mo})$ 再增加时, 其催化性能又下降. 从图 3 中还可以看出, 当 $n(\text{Fe})/n(\text{Mo})$ 较小时, 其 NO_x 转化率的峰值出现在高温区, 转化率的值低而峰尖, 随着 $n(\text{Fe})/n(\text{Mo})$ 的增加, NO_x 转化率的最高值逐步向低温方向移动, 同时峰值在不断增加和展宽. 当 $n(\text{Fe}):n(\text{Mo})=1.5$ 时, 在 380 ~ 540 °C 宽的范围得到了 93% ~ 96% 的峰值. 结果说明, Fe 和 Mo 摩尔比对 Fe-Mo/ZSM-5 催化剂上 NO_x 的催化还原性能有明显的影响, 而且当 $n(\text{Fe}):n(\text{Mo})=1.5$ 时, 其催化性能最佳.

2.2 反应条件对催化性能的影响

2.2.1 氧气体积分数的影响 Fe-Mo/ZSM-5 催化剂上 NO 选择性催化还原性能随 O_2 气体积分数的变化见图 4. 从图 4 可以看出, 当反应温度在 400 °C 以下时, 随着 O_2 气体积分数的增加, NO_x 转化率有一轻微的增加, 而当反应温度达到 450 °C 及其以上时, NO_x 转化率随 O_2 气体积分数的变化几乎为一直线. 结果说明, Fe-Mo/ZSM-5 催化剂对氧气体积分数的变化表现出较好的稳定性.

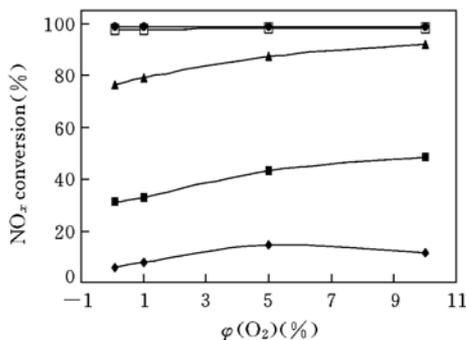


Fig. 4 Effect of O_2 volume fraction on the activity of Fe-Mo/ZSM-5 catalyst at 200 °C (◆), 300 °C (■), 380 °C (▲), 450 °C (□) and 530 °C (●)

2.2.2 空速的影响 在不同温度条件下考察了空速对 Fe-Mo/ZSM-5 催化性能的影响, 结果如图 5 所示. 当空速为 21 400 ~ 60 000 h^{-1} 时, 其催化活性均处于最佳状态, 在 400 °C 以上时保持了非常高的 NO_x 转化率, 最高达到 96%, 并且直到 550 °C 时仍保持不变. 随着空速的增加, 样品的催化活性有所下降. 在 300 ~ 460 °C 范围内催化活性差别较大. 当空速达到最大 120 000 h^{-1} 时, 其 NO_x 转化率下降, 而且峰值变窄, 在 530 °C 活性开始下降. 当然, 此时 Fe-Mo/ZSM-5 样品仍具有较高的催化活性, 其最高转化率达到 92% 以上, 在 550 °C 时其转化率在 89% 以上. 说明 Fe-Mo/ZSM-5 催化剂在较大的空速条件下其催化活性能够基本上保持稳定.

2.3 XRD 测定结果

分别对不同 Fe 和 Mo 摩尔比的 Fe-Mo/ZSM-5 样品进行了 XRD 测试, 结果如图 6 所示. 由图 6 中可以看出, 在质量分数为 5% 的 Mo/ZSM-5 样品上可以看到存在微弱的 MoO_3 峰, 而在 Fe-Mo/ZSM-5 样

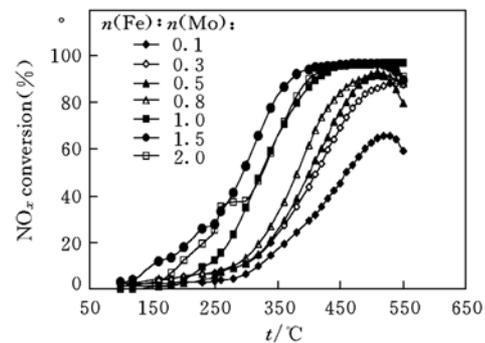


Fig. 3 Effect of Fe/Mo ratio and reaction temperature on NO_x conversion over Fe-Mo/ZSM-5 catalyst

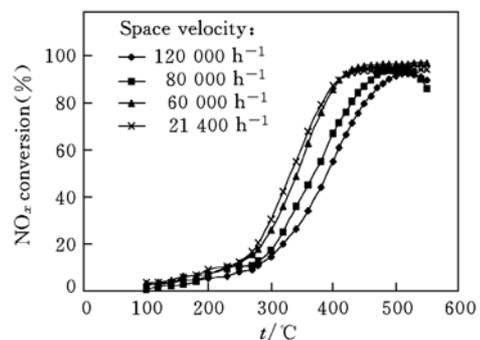


Fig. 5 Effects of space velocity and reaction temperature on the activity of Fe-Mo/ZSM-5 catalyst

品上几乎检测不到 Fe_2O_3 和 MoO_3 衍射峰的存在, 只检测到 HZSM-5 的特征峰. 说明 Fe 元素的加入对催化剂的晶体结构产生了较大的影响, Fe 与 Mo 和 HZSM-5 物相之间发生了较明显的相互作用. 另外, 随着 Fe 和 Mo 摩尔比的增加, HZSM-5 的峰强度逐渐减弱. 但是当 $n(\text{Fe}):n(\text{Mo}) = 1.5$ 时却表现出与其它样品明显不同的特殊晶体结构, 8.0° 和 8.9° 出现的衍射峰强度反常地弱, 而 15.1° , 16.2° 和 29.5° 处的衍射峰几乎消失. $n(\text{Fe}):n(\text{Mo}) = 1.5$ 时样品的这一结构特性可能是由于 Fe 和 Mo 元素之间以及与 HZSM-5 之间存在较强的相互作用, 产生了协同效应, 这一特性可能与 $n(\text{Fe}):n(\text{Mo}) = 1.5$ 样品上高的 NO 催化还原活性有关.

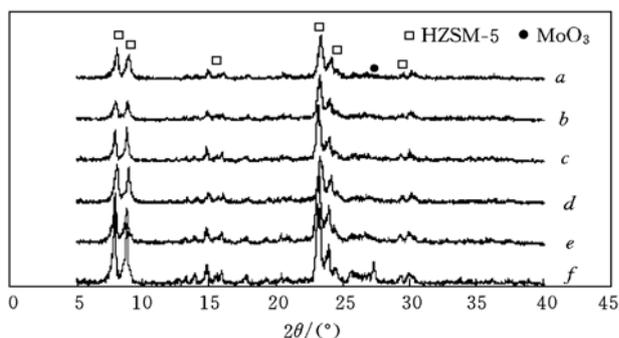


Fig. 6 XRD patterns of Fe-Mo/ZSM-5 catalysts with different molar ratios of Fe to Mo
 $n(\text{Fe}):n(\text{Mo})$: a. 2.0; b. 1.5; c. 1.0; d. 0.8; e. 0.1. f. $w(\text{Mo}) = 5\%$.

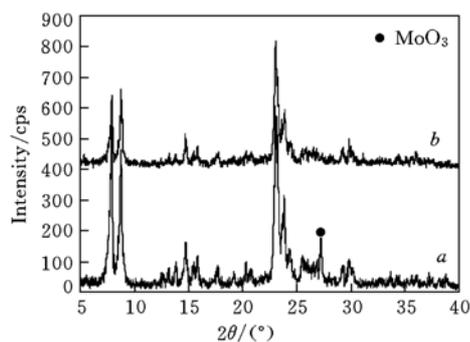


Fig. 7 XRD patterns of 5% Mo/ZSM-5 (a) and Fe-Mo/ZSM-5 (b) with a molar ratio of Fe to Mo being 1.5

质量分数为 5% Mo/ZSM-5 和 Fe-Mo/ZSM-5 [$n(\text{Fe}):n(\text{Mo}) = 1.5$] 样品的 XRD 结果见 7, 从图 7 可以看出, 质量分数为 5% Mo/ZSM-5 样品在 27.3° 处有一明显的 MoO_3 特征峰, 而 $n(\text{Fe}):n(\text{Mo}) = 1.5$ 时的 Fe-Mo/ZSM-5 样品主要表现出 HZSM-5 的特征峰, 没有观察到 MoO_3 和 Fe_2O_3 及其它新结构的存在. 添加 Fe 元素后, 不仅使 27.3° 处 MoO_3 的特征峰消失, 同时 HZSM-5 衍射峰强度也明显减弱. 结果说明, Fe 和 Mo 元素以及 HZSM-5 之间存在较强的相互作用.

2.4 XPS 测试

为了考察催化剂的表面元素的价态、含量、以及对催化性能的影响, 分别对 $n(\text{Fe}):n(\text{Mo}) = 1, 1.5$ 和 2 的新鲜样品, 以及 $n(\text{Fe}):n(\text{Mo}) = 1.5$ 反应后的样品进行了 XPS 测试, 结果表明, 各样品中 Fe 主要是以 Fe_2O_3 形式存在, 结合能为 710.8 eV , Mo 以 MoO_3 形式存在, 结合能为 232.6 eV . 不同 Fe 和 Mo 摩尔比样品的表面元素含量列于表 1 中. 从表 1 可以看出, 随着 $n(\text{Fe})/n(\text{Mo})$ 比的增加, 表面 O_{1s} 和 Fe_{2p} 的含量均依次减小, Si_{2p} 逐渐增大. 而 Mo_{3d} 则呈现出特殊性, 当 $n(\text{Fe}):n(\text{Mo}) = 1.5$ 时, 其表面 Mo_{3d} 含量在三个样品中最大, 再结合图 3 催化性能结果, 可以推测表面 Mo_{3d} 含量大小可能与 Fe-Mo/ZSM-5 催化剂的活性有关, 在 Mo/ZSM-5 催化剂研究中^[14] 也得出与此一致的结论.

另外, 在反应前后的 $n(\text{Fe})/n(\text{Mo}) = 1.5$ 样品的 XPS 结果(图 8)表明, 402.24 eV 处存在明显的 N_{1s} 的峰, 根据催化剂的制备和催化反应条件, 很可能是吸附态的 N—O 物种^[15], 说明在反应过程中 Fe-Mo/ZSM-5 催化剂表面氮氧化物主要是吸附态的 NO, 因此可以认为, NO 首先吸附在催化剂表面, 然后再与吸附态 NH_3 物种反应还原成氮气, 而不是

Table 1 Surface composition(%) of Fe-Mo/ZSM-5 catalysts

$n(\text{Fe}):n(\text{Mo})$	O_{1s}	Mo_{3d}	Fe_{2p}	Si_{2p}
1.0	56.17	1.19	2.71	39.94
1.5	55.52	1.58	2.46	40.44
2.0	54.27	1.40	2.29	42.04

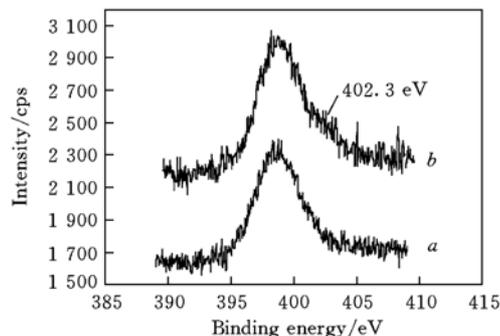


Fig. 8 XPS spectra of N_{1s} on Fe-Mo/ZSM-5 with a molar ratio of Fe to Mo being 1.5
a. Fresh sample; b. post reaction.

先经过把 NO 氧化成 NO₂后再还原的途径, 这与文献[16]报道的反应机理不同, 当进料气中只有 NO 而没有 NO₂时, 在整个反应过程中没有 NO₂产生。

参 考 文 献

- [1] WANG Jing(王 静), FU Li-Xin(傅立新), LI Jun-Hua(李俊华). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(6): 1090—1095
- [2] Gilot P., Guyon M., Stanmore B. R.. Fuel[J], 1997, **76**(6): 507—515
- [3] SHI Chuan(石 川), CHENG Mo-Jie(程漠杰), QU Zhen-Ping(曲振平) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(4): 628—631
- [4] Sato S., Hirabayashi H., Mizuno N. *et al.*. Catal. Lett. [J], 1992, **12**: 193—199
- [5] Feng X., Hall W. K.. Journal of Catalysis[J], 1997, **166**: 368—376
- [6] Chen H. Y., Sachtler W. M. H.. Catalysis Letters[J], 1998, **50**: 125—130
- [7] Long R. Q., Yang R. T.. Journal of Catalysis[J], 2002, **207**: 224—231
- [8] Long R. Q., Yang R. T.. Journal of Catalysis[J], 2000, **194**: 80—90
- [9] Salgado A. L. S. M., Passos F. B., Schmal M.. Catalysis Today[J], 2003, **85**: 23—29
- [10] LI Zhe(李 哲), HUANG Wei(黄 伟), XIE Ke-Chang(谢克昌). Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 2002, **23**(6): 535—539
- [11] Li Z., Xie K. C., Huang W. *et al.*. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 158[M], Amsterdam: Elsevier, 2005: 1741—1748
- [12] Heinrich F., Schmidt C., Loeffler E. *et al.*. Journal of Catalysis[J], 2002, **212**: 157—172
- [13] Long R. Q., Yang R. T.. Catalysis Letters[J], 2001, **74**(3/4): 201—205
- [14] LI Zhe(李 哲), ZHANG Hai-Rong(张海荣), HUANG Wei(黄 伟) *et al.*. Molecular Catalysis(分子催化)[J], 2005, **19**(2): 104—109
- [15] Wagner C. D., Riggs W. H., Davis L. E. *et al.*. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electric Division[M], Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1979: 538—539
- [16] Xin M., Hwang I. C., Kim D. H. *et al.*. Applied Catalysis B[J], 1999, **21**: 183—190

Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia over Fe Promoted Mo/ZSM-5 Catalysts

LI Zhe^{*}, CHEN Bing, HUANG Wei, XIE Ke-Chang

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract The Fe-Mo/ZSM-5 catalysts with different Fe/Mo molar ratios were prepared by using impregnation method. The activity of Fe-Mo/ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of NO with ammonia and the effects of reaction conditions were also studied. It was found that Fe-Mo/ZSM-5 is more active than both of Mo/ZSM-5 and Fe/ZSM-5 separately, and it exhibits the best performance for SCR reaction when $n(\text{Fe})/n(\text{Mo})$ ratio is 1.5, for which the highest NO_x conversion reached 96% at the temperature of 430 °C. The experiment results also show that Fe-Mo/ZSM-5 catalyst has a good stability of SCR reaction, for higher catalytic activity was gained under the condition of high space velocity and varied O₂ concentrations. The bulk phase and surface structures were determined by XRD, XPS techniques respectively. The results show that there is a strong interaction among Fe, Mo and HZSM-5, and the surface Mo_{3d} percentage is the largest when $n(\text{Fe})/n(\text{Mo})$ ratio is 1.5, which may be related to its better catalytic performance for catalytic reduction of NO. It is also important to notice that NO₂ was not detected during the XPS measurement, and NO was the main species during SCR reaction on the surface of Fe-Mo/ZSM-5 catalyst. From this it can be deduced that NO is directly reacted with ammonia to form nitrogen and water on the surface of the catalyst.

Keywords Fe-Mo/ZSM-5 catalyst; Molar ratio of Fe to Mo; Nitrogen monooxide; Selective catalytic reduction; Surface Mo_{3d} percentage

(Ed.: V, I)