[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201304162

www.whxb.pku.edu.cn

制备方法对 Co-MOR 催化剂 CH₄ 选择还原 NO 性能的影响

李 滨^{1,2} 王 虹^{1,*} 丁福臣¹ 李翠清^{1,*} 宋永吉¹ 柯 明² 任翠涛¹(¹北京石油化工学院化学工程学院, 北京 102617; ²中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249)

摘要: 采用离子交换法、浸渍法制备一系列的 Co-MOR 催化剂, 并将其用于 CH₄ 选择性催化还原 NO_x (CH₄-SCR) 反应. 运用 X 射线衍射(XRD)、X 射线荧光光谱(XRF)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-拉曼(UV-Raman)光谱、X 射线光电子能谱(XPS)、NO 程序升温脱附(NO-TPD)等手段对催化剂进行了表征. 结果表明, 浸渍法制备的催化剂, Co 以 Co₃O₄ 形式存在; 而离子交换法制备的催化剂, Co 以离子形式进入丝光沸石(MOR)骨架之中, 在催化剂上形成更多的 Co²⁺ 和 [Co—O—Co]²⁺, 形成更均匀 NO 吸附中心和 CH₄-SCR 反应活性中心. 催化剂活性评价表明离子交换法制备的催化剂具有更宽的活性温度区间, Co(0.30)-MOR 催化剂在 327–450 °C 温度范围内 NO 转化率大于 50%.

关键词: Co; 丝光沸石; 离子交换; CH₄; NO

中图分类号: O643

Effects of Preparation Methods on the Catalytic Performance of Selective Catalytic Reduction of NO with CH₄ over Co-MOR Catalysts

LI Bin^{1,2} WANG Hong^{1,*} DING Fu-Chen¹ LI Cui-Qing^{1,*} SONG Yong-Ji¹
KE Ming² REN Cui-Tao¹(¹Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, P. R. China;²College of Science, China University of Petroleum, Beijing 102249, P. R. China)

Abstract: A series of Co-mordenite (MOR) catalysts prepared by ion-exchange or impregnation methods were used in the selective catalytic reaction of NO with methane (CH₄-SCR). The structure and physicochemical properties of the catalysts were examined by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), UV-Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and temperature-programmed desorption of NO (NO-TPD). The Co species in the catalyst prepared by impregnation is present as Co₃O₄, whereas in the catalyst prepared by an ion-exchange method, the Co species enter in the mordenite skeleton with the ion form, and the more Co²⁺ and [Co—O—Co]²⁺ formed in the catalysts, the more uniform the adsorption of NO centers and the active centers of CH₄-SCR. The catalysts prepared by different methods exhibited different activities for CH₄-SCR. The catalysts prepared by ion-exchange exhibited activity over a wide activity temperature region, and NO conversion was over 50% at 327–450 °C on the Co(0.30)-MOR catalyst.

Key Words: Co; Mordenite; Ion-exchange; CH₄; NO

Received: February 18, 2013; Revised: April 15, 2013; Published on Web: April 16, 2013.

*Corresponding authors. WANG Hong. Email: wanghong@bupt.edu.cn; Tel: +86-10-81292131. LI Cui-Qing, Email: licuiqing@bupt.edu.cn; Tel: +86-10-81292124.

The project was supported by the Science and Technology Development of Beijing Education Committee, China (KM200910017002) and Academic Human Resources Development in Institutions of Higher Learning under the Jurisdiction of Beijing Municipality, China (PHR200907129, PHR20110517).

北京市教委科技计划(KM200910017002)和北京市属高等学校人才强教计划(PHR200907129, PHR20110517)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

氮氧化物(NO_x)是重要的大气污染物之一,随着现代工业和交通运输业的发展,火电厂、汽车尾气等排放出的氮氧化物逐年增长,极易造成臭氧层破坏、光化学烟雾和酸雨等危害,¹严重污染生存环境,威胁着人类身心健康.随着人们对可持续发展观念和环境保护意识的不断增强,环境污染与防治已经引起世界各国的广泛关注.²我国在《国民经济和社会发展第十二个五年规划纲要》中,明确提出了今后5年的环保任务,化学需氧量和二氧化硫继续减少8%,氨氮排放目标减少10%,重点地区和重点行业的氮氧化物排放减少10%,减少 NO_x 排放成为当前迫切需要解决的环境问题.

选择性催化还原(SCR)是一种有效脱除 NO_x 的方法,用 NH_3 还原 NO_x 技术已经应用到工业生产中,但是使用 NH_3 作为还原剂依然存在很多问题,如: NH_3 的储存、 NH_3 的泄露和二次污染等,在催化剂使用过程中也容易形成危险易爆的铵盐,可能会堵塞催化剂的孔道,降低催化剂的活性等,³因此人们一直寻找更好的还原剂替代 NH_3 .自从1990年Held,⁴Li,⁵Iwamoto⁶等报道了在富氧条件下烷烃和烯烃在Cu/ZSM-5催化剂上可选择性还原NO以来,用低碳烃类选择性还原NO受到极大的关注.⁷研究工作者尝试了各种负载型催化剂及各种活性组分,研究发现,Co,^{8,9}Ga,^{10,11}In,^{12,13}Ir,¹⁴Pd¹⁵、Ag¹⁶⁻¹⁸和Pt^{19,20}等几种催化剂对 CH_4 -SCR过程具有较好的催化活性.沸石分子筛的结构对于催化剂的催化性能有很大影响,就 CH_4 -SCR脱硝反应而言,具有五元环拓扑结构的沸石分子筛,如ZSM-5(MFI)、^{5,12,21,22}镁碱沸石(FER)、^{13,23}丝光沸石(MOR)^{9,14,24}和Beta分子筛(BEA)²⁵负载金属后显示出较高的催化活性.

本文分别用浸渍法和离子交换法制备了Co-MOR催化剂,在富氧条件下,对比两种方法制备的催化剂 CH_4 选择还原NO的催化活性,并对催化剂进行了相关的表征,讨论了不同制备方法对催化剂的酸性、吸附性能的影响.

2 实验部分

2.1 催化剂制备

采用离子交换方法²⁶制备Co(x)-MOR催化剂. x 为离子交换液钴的摩尔浓度.按计量称取一定量的硝酸钴(国药集团化学试剂有限公司,分析纯AR),溶于去离子水中,配制成一定浓度钴离子溶液,将一定

量的MOR(南开大学催化剂厂)分子筛载体加入溶液中,混合溶液在80℃回流12 h,然后将溶液进行抽滤、水洗至中性,100℃干燥后得到催化剂前驱体在马弗炉中于500℃焙烧4 h.以MOR为载体,离子交换液钴的浓度为 $0.18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 制备的催化剂记为Co(0.18)-MOR.

采用浸渍法制备Co(y)/MOR催化剂,²⁷ y 代表Co的负载量(质量分数(%)).按计量称取一定量的乙酸钴(国药集团化学试剂有限公司,AR),溶于去离子水中,将一定量的MOR分子筛载体加入溶液中,在旋转蒸发器中于70℃蒸干水分,得到催化剂前驱体.催化剂前驱体在马弗炉中于500℃恒温焙烧4 h.以MOR载体为基准,钴的负载量为5%(w)的催化剂记为Co(5)/MOR.

2.2 催化剂表征

采用日本岛津XRD-7000型X射线衍射(XRD)仪测定催化剂的晶相结构.实验条件为Cu K_α 靶,工作电压40 kV,电流120 mA,扫描步长 0.02° ,扫描速率 $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围为 15° – 70° .

采用日本日立(Hitachi)公司S-4800型高分辨率发射扫描电子显微镜(FESEM),观察催化剂的颗粒形貌.

X射线荧光光谱(XRF)采用荷兰帕纳科公司AXIOS-Advanced型光谱仪,75 μm 超薄铍窗,真空光路测量,27 mm光阑,超尖锐端窗铑靶X光管,功率4.0 kW.

样品的BET比表面积和孔结构测定采用美国Quantachrome公司的Autosorb-I-MP物理吸附测试仪,以高纯 N_2 气为吸附气体,Ar气为载气,催化剂粒径为40–60目,用量为0.10 g,测量前催化剂先进行真空处理,然后在液氮温度下进行 N_2 吸附,测定样品的比表面积、孔容和孔径.

紫外-拉曼光谱(UV-Raman)分析采用美国Spectra Physics公司Model-164型 Ar^+ 激光器为光源,激发光源采用244 nm激光,美国Princefin Applied Research公司OMA-III型检测器检测.室温和高温脱水样品的激光拉曼光谱在200–1400 cm^{-1} 范围内记录,光谱仪的分辨率大于 2 cm^{-1} .

X射线光电子能谱(XPS)测试在美国Thermo-Fisher Scientific公司ESCALAB-250型电子能谱仪上进行,Mg K_α 光源(功率120 W).

NO-TPD程序升温脱附在北京昆仑永泰科技有限公司的微型反应装置和英国HIDEN公司的

QIC-20 质谱分析仪上进行的. 催化剂粒径为 40–60 目, 用量为 0.15 g. 催化剂样品在 He 气氛中从室温升至 500 °C 活化 0.5 h. 然后降温至 100 °C, 吸附 NO 至饱和, 切换为 He, 待基线平稳后, 在 25 mL·min⁻¹ 的 He 气中以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率从 100 °C 到 700 °C 进行程序升温脱附, 脱附气体中的 NO 用英国 HIDEN 公司的 QIC-20 质谱仪在线检测.

2.3 催化剂活性评价

采用常压固定床微型反应器评价催化剂在 CH₄ 选择还原 NO 反应的催化性能. 石英管反应器内径为 8 mm, 自动控温仪控制程序升温反应, 升温速率为 2 °C·min⁻¹. 催化剂颗粒度为 20–40 目, 质量为 0.4 g, 按要求预先配制反应气体, 总流量 300 mL·min⁻¹, 反应气组成为 0.1%(φ , 体积分数, 下同)CH₄, 0.1%NO, 2%O₂, 其余为平衡气 He. 美国热电公司生产的 42C-HL 型分析仪(Thermo electron corporation)在线检测气体中 NO 的含量.

NO 转化率(C_{NO})计算方法:

$$C_{NO} = \frac{\varphi_{NO_{in}} - \varphi_{NO_{out}}}{\varphi_{NO_{in}}} \times 100\%$$

式中 $\varphi_{NO_{in}}$ 、 $\varphi_{NO_{out}}$ 为进入和离开反应器的气体中 NO 的体积分数.

3 结果与讨论

3.1 催化剂活性评价结果

图 1 为离子交换法制备的 Co(x)-MOR(x 表示离子交换液中 Co 的摩尔浓度 mol·L⁻¹, $x=0.12, 0.18, 0.24, 0.30, 0.36$)系列催化剂和浸渍法制备的 Co(5)/MOR、Co(10)/MOR 催化剂的活性评价结果. 从图 1 中可以看出, 随着反应温度的升高, NO 转化率先增加, 达到最大值后再降低, 在 CH₄-SCR 反应中, NO 转化率随温度增加有一最大值, 可能原因是当反应温度升高到一定温度后, 在有氧气氛下, 甲烷的燃烧反应速率加快, 使甲烷选择还原 NO 的选择性下降, 导致 NO 转化率降低.

对比浸渍法和离子交换法制备的催化剂 CH₄-SCR 脱硝活性(见图 1)发现, 采用浸渍法制备的催化剂, 活性组分钴的负载量为 5%(w)时, 即以 Co(5)/MOR 为催化剂, NO 转化率低, 在 430 °C 时, NO 转化率只有 45%; 活性组分钴负载量达到 10% 时, 即以 Co(10)/MOR 为催化剂, 虽然在 324 °C 时, NO 最大转化率可达到 54%, 但是 NO 转化率大于 50% 的催化剂活性窗口温度窄, 只有 32 °C (307–

图 1 Co(x)-MOR 和 Co(10)/MOR 催化剂上 CH₄-SCR 反应的 NO 转化率

Fig.1 NO conversion of CH₄-SCR reaction over Co(x)-MOR and Co(10)/MOR catalysts

reaction conditions: [NO]=[CH₄]=1000 μ L·L⁻¹, $\varphi_{O_2}=2\%$ (φ , volume fraction), balance with He, WHSV=24000 cm³·g⁻¹·h⁻¹.

Co(0.12)-MOR(■), Co(0.18)-MOR(●), Co(0.24)-MOR(▲), Co(0.30)-MOR(□), Co(0.36)-MOR(○), Co(5)/MOR(△), Co(10)/MOR(☆); x in Co(x)-MOR represents the molar concentration of cobalt in ion-exchanged solution. y in Co(y)/MOR represents the loading amount (mass fraction, %) of Co by impregnation method.

WHSV: weigh hourly space velocity

339 °C). 采用离子交换法制备的催化剂在 CH₄-SCR 脱硝反应中表现出较好的催化性能, 随着交换液中钴摩尔浓度的增加, 即催化剂中钴含量增加, NO 转化率增加, 当钴含量增加到一定值后, 再增加催化剂中的钴含量, NO 转化率反而降低. 在本实验研究范围内, 采用离子交换法制备的催化剂, 即 Co(0.30)-MOR 催化剂表现出较好的催化活性, 反应温度为 348 °C 时 NO 转化率为 55%, NO 转化率大于 50% 的催化反应活性窗口温度宽, 为 123 °C (327–450 °C), 该催化剂活性组分钴含量只有 2.4%(见表 1), 远低于浸渍法制备的催化剂活性组分钴的用量. 由此可见, 在 CH₄-SCR 脱硝反应中, 离子交换法制备的含钴催化剂催化性能优于浸渍法制备的催化剂, 前者 NO 转化率高, 催化剂活性窗口温度宽, 且活性组分用量少. 采用浸渍法或离子交换法制备催化剂, 由于活性组分钴的引入形式不同, 钴物种在

表 1 离子交换法制备的 Co(x)-MOR 催化剂的 XRF 分析结果

Table 1 XRF results of Co(x)-MOR catalyst prepared by ion-exchanged method

	$w_O/\%$	$w_{Si}/\%$	$w_{Al}/\%$	$w_{Co}/\%$
MOR zeolite	56.9593	34.6279	4.4330	0.0000
Co(0.12)-MOR	55.7459	34.4857	4.4259	1.6369
Co(0.18)-MOR	57.0174	33.2820	4.2361	1.9170
Co(0.30)-MOR	53.8166	35.4664	4.5213	2.3867

催化剂中的存在形式不同, 导致催化剂的表面性质和吸脱附性能存在差异, 从而影响催化剂的催化活性.

3.2 催化剂的表征结果

3.2.1 XRF 结果

表1为采用X射线荧光光谱仪测定的离子交换法制备 $\text{Co}(x)\text{-MOR}(x=0.12, 0.18, 0.30)$ 催化剂的主要元素含量. 由表1中数据可知, 本实验采用的离子交换制备方法, 可以将钴物种有效地引入到分子筛载体中. 随着交换液钴离子浓度的增加, 引入催化剂中钴离子的量增大, 改变离子交换液浓度, 可以调变催化剂中活性组分钴的含量.

3.2.2 催化剂XRD表征结果

图2是催化剂样品的XRD谱图. 从图2中可以看出, 与MOR分子筛相比, 采用离子交换法制备的 $\text{Co}(x)\text{-MOR}$ 催化剂的XRD谱图中除载体MOR特征衍射峰外, 没有出现归属钴物种的新的特征衍射峰, 而在浸渍法制备的 $\text{Co}(10)\text{-MOR}$ 催化剂的XRD谱图中观测到了归属 Co_3O_4 的衍射峰($2\theta=36.8^\circ, 59.3^\circ, 65.2^\circ$, JCPDS 80-1541). XRD表征结果显示, 采用浸渍法制备的催化剂, 钴物种以 Co_3O_4 形式存在于催化剂中; 采用离子交换法制备的催化剂, 钴是以离子的形式进入到分子筛的骨架中, 而没有形成相应的钴的氧化物, 这与文献²⁸报道一致.

3.2.3 SEM表征结果

图3 催化剂样品的SEM图片

Fig.3 SEM images of catalyst samples

(a) MOR zeolite, (b) $\text{Co}(10)\text{-MOR}$, (c) $\text{Co}(0.18)\text{-MOR}$, (d) $\text{Co}(0.24)\text{-MOR}$, (e) $\text{Co}(0.30)\text{-MOR}$, (f) $\text{Co}(0.36)\text{-MOR}$

图2 催化剂样品的XRD谱图

Fig.2 XRD patterns of catalyst samples

(1) MOR zeolite, (2) $\text{Co}(0.12)\text{-MOR}$, (3) $\text{Co}(0.18)\text{-MOR}$, (4) $\text{Co}(0.24)\text{-MOR}$, (5) $\text{Co}(0.30)\text{-MOR}$, (6) $\text{Co}(0.36)\text{-MOR}$, (7) $\text{Co}(10)\text{-MOR}$

图3为催化剂样品的扫描电子显微镜照片. 由图3(a)可以看出, MOR载体表面整洁光滑; 浸渍法制备的 $\text{Co}(10)\text{-MOR}$ 催化剂中, 由于引入了Co物种, 在 $\text{Co}(10)\text{-MOR}$ 催化剂SEM照片(图3(b))中观测到载体表面有大量的小颗粒物, 结合XRD的结果, 该颗粒为 Co_3O_4 氧化物; 图3(c-f)是离子交换法制备催化剂的SEM照片, 催化剂表面平整洁净, 说明Co物种进入分子筛的骨架之中, 没有形成钴的氧化物, 与XRD表征结果一致.

3.2.4 BET表征结果

表2是催化剂的BET表征结果. 由表2可知, 浸

表2 催化剂样品的 BET 分析结果
Table 2 BET results of catalyst samples

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size/nm
Co(5)/MOR	441.6	0.2717	2.461
Co(10)/MOR	408.3	0.2587	2.535
Co(0.12)-MOR	447.7	0.2509	2.242
Co(0.18)-MOR	470.5	0.2943	2.502
Co(0.30)-MOR	521.9	0.3102	2.378

渍法制备的催化剂比表面积较小,且随着活性组分负载量增加而减少,可能是钴物种堵塞了分子筛孔道或位于分子筛孔道的交叉处.采用离子交换法制备的催化剂,钴物种以离子形式进入分子筛骨架之中,其比表面积随着钴含量的增加而增大.

3.2.5 UV-Raman 表征结果

图4是 Co₃O₄ 和催化剂的 UV-Raman 谱图.由图4(1)看到,Co₃O₄ 样品在 478、520、618 和 687 cm⁻¹ 处出现拉曼光谱谱带,分别归属于 E_g , F_{2g}^1 , F_{2g}^2 和 A_{1g} , 表明样品具有完整的 Co₃O₄ 晶相.²⁹ 分子筛的 UV-Raman 光谱最强谱带一般出现在 300–600 cm⁻¹, 这些谱带归属于氧原子在面内垂直于 T–O–T 键(T 是 Si 或 Al)的运动, $\nu_{\text{s(T-O-T)}}$ 的频率与分子筛的结构单元(如环大小,硅铝比等因素)有对应关系. MOR 分子筛中含有四、五、六、八、十、十二元环,由图4(2)看到, 396 cm⁻¹ 和 460 cm⁻¹ 拉曼光谱谱带归属于氧原子在面内垂直于 T–O–T 键(T 是 Si 或 Al)的运动; 816 cm⁻¹ 谱带归属于 T–O–T 键对称伸缩振动, 1090 和 1149 cm⁻¹ 谱带归属 T–O–T 键的非对称振动.³⁰

由图4(3)是采用离子交换法制备的 Co(0.30)-MOR 催化剂样品的拉曼光谱谱图. Co(0.30)-MOR 催化剂样品的拉曼光谱谱带与 MOR 分子筛的拉曼光谱谱带一致,只是其强度有所减弱,个别谱带变

宽,可能是钴离子进入 MOR 分子筛骨架中所致;在 Co(0.30)-MOR 催化剂样品的拉曼光谱谱图上未发现归属 Co₃O₄ 晶相的谱带,进一步证明钴物种未形成相关氧化物,而是以离子形式进入分子筛骨架中,与 XRD 表征结果一致.

图4(4)是采用浸渍法制备的 Co(10)/MOR 催化剂样品的拉曼光谱谱图.由谱线(4)看到,尽管分子筛和 Co₃O₄ 样品的拉曼光谱谱带出现重叠,但依然在 478、520、618 和 687 cm⁻¹ 处观测到归属 Co₃O₄ 晶相的拉曼光谱谱带,表明采用浸渍法制备的催化剂,钴物种以 Co₃O₄ 形态负载在 MOR 载体上,与文献³¹报道的结果一致;由于 Co₃O₄ 负载在 MOR 载体上,归属 MOR 载体的拉曼光谱谱带强度减弱, 1088 和 1149 cm⁻¹ 处谱带几乎消失,可能是 Co₃O₄ 与载体 MOR 作用的结果.

3.2.6 NO-TPD 表征结果

在富氧条件下 CH₄-SCR 脱硝反应中,CH₄ 的活化是 NO 还原反应的控制步骤,而 NO 在催化剂活性位上吸附形成的 NO_x($x=2, 3$)物种对 CH₄ 的活化起了重要作用,^{7,9,16,19} NO-TPD 是研究催化剂样品对 NO 吸附特性的最有效手段之一. NO 分子在金属氧化物上的吸附有 NO⁻, NO 和 NO⁺ 三种类型,这与 NO 分子的 3 种电子构型是相互对应的,当 NO 分子吸附于低价离子时,产生负吸附;当 NO 分子吸附于高价离子时,产生正吸附,发生正吸附时容易与邻近的 O⁻、O²⁻ 生成 NO₂. 图5是催化剂的 NO-TPD 表征结果,发现在 100–450 °C 温度范围 NO 脱附峰出现重叠现象,导致 TPD 过程中出现重叠峰的原因主要是样品表面能量分布不均,³² 即存在不同吸附性能的钴活性位,对 NO 的吸附能力存在差异.³³ 对样品的 NO 脱附曲线进行分峰,得到 3 个 NO 脱附峰.图5(1)是浸渍法制备的 Co(10)/MOR 催化剂的 NO 脱附曲线,NO 主要为低温脱附峰(<300 °C),即脱附峰位于 180 和 218 °C 处,两脱附峰温度相差近 50 °C;在 338 °C 处有一个较小的 NO 脱附峰,与前一个 NO 脱附峰相差 120 °C,说明该活性位吸附的 NO 的脱附能量较高,Co(10)/MOR 催化剂表面存在不同的吸附中心.离子交换法制备的 Co(x)-MOR 催化剂有 3 个 NO 脱附峰(见图5(2–4)),NO 的低温脱附峰(<300 °C)与 Co(10)/MOR 的 NO 低温脱附峰相似,但峰面积减小;在 260–300 °C 和 350–370 °C 附近出现较强的中高温 NO 脱附峰,离子交换法制备的催化剂表面形成多种性能的活性位,形成了分布更加均匀的

图4 Co₃O₄和催化剂样品紫外-拉曼光谱谱图

Fig.4 UV-Raman spectra of catalyst and Co₃O₄ samples

(1) Co₃O₄, (2) MOR zeolite, (3) Co(0.30)-MOR, (4) Co(10)/MOR

图5 不同方法制备催化剂Co(10)/MOR和Co(x)-MOR的NO-TPD曲线

Fig.5 NO-TPD curves of Co(10)/MOR and Co(x)-MOR catalysts prepared by different methods

(1) Co(10)/MOR, (2) Co(0.12)-MOR, (3) Co(0.18)-MOR, (4) Co(0.30)-MOR

NO吸附中心,有利于催化反应的进行,有利于拓宽催化剂活性窗口温度,该结果与催化剂活性评价结果一致.

3.2.7 XPS 表征结果

X射线能谱广泛应用于元素化学态的鉴定,常利用内层光电子峰的化学位移和震激伴峰的峰位

图6 MOR和催化剂样品的Al 2p态的光电子能谱图

Fig.6 XPS spectra of Al 2p state in MOR and catalyst samples

(1) MOR zeolite, (2) Co(0.30)-MOR, (3) Co(10)/MOR

图7 MOR和催化剂样品的Si 2p态的光电子能谱图

Fig.7 XPS spectra of Si 2p state in MOR and catalyst samples

(1) MOR zeolite, (2) Co(0.30)-MOR, (3) Co(10)/MOR

和峰形提供化学态的信息.

图6和图7分别为载体MOR和载Co以后的催化剂Al 2p、Si 2p态的光电子能谱图.由图6和图7可知,同载体MOR相比,离子交换法和浸渍法制备的催化剂Al 2p、Si 2p的峰位没有明显变化,但Al 2p和Si 2p的光电子峰有宽化效应,浸渍法制备的Co(10)/MOR催化剂样品的宽化效应更加明显.宽化效应是由催化剂表面的不均匀性引起的,在催化剂制备中由于Co引入方式不同,因此在能量和几何上可能存在差异,而且相互之间的作用强度不同,这些都会造成光电子峰的宽化.结合XRD表征结果,浸渍法制备的Co(10)/MOR催化剂,钴物种以Co₃O₄形式存在并分布于催化剂表面或孔道内,催化剂样品的表面均匀性较差;而离子交换法制备的Co(x)-MOR催化剂,钴物种在载体上分布较均匀,

图8 MOR和催化剂样品的O 1s态的光电子能谱图

Fig.8 XPS spectra of O 1s state in MOR and catalyst samples

(1) MOR zeolite, (2) Co(0.30)-MOR, (3) Co(10)/MOR, (4) Co₃O₄

因此采用离子交换法制备的含钴催化剂表面均匀性较好, 有利于提高催化剂的催化性能, 与催化剂活性评价结果一致。

图 8 为 Co-MOR 催化剂和 Co₃O₄ 的 O 1s 态的光电子能谱图, 由于复合氧化物 Co₃O₄ 和含钴催化剂中氧所处的化学环境差异较大, 因此 O 1s 态的光电子能谱存在很大差异。

含钴催化剂和 Co₃O₄ 的 Co 2p 态的光电子能谱如图 9 所示。Co 化合物的 Co 2p 结合能值的大小与其所处的价态环境密切相关。一般而言, 二价钴离子 Co²⁺ 的 Co 2p 还会产生震激伴峰, 而且震激伴峰的强度也取决于其所处的化学环境, 这一特殊结构指纹也是区别 Co²⁺ 与 Co³⁺ 的依据, 震激伴峰的强度随 Co²⁺ 的相对含量的增加而增加, Co²⁺ 的相对含量与 Co 2p_{1/2} 的伴峰与主峰强度之比有正比关系, Co²⁺ 的相对含量越高, Co 2p_{1/2} 的伴峰与主峰强度比值越大。³⁴ 由表 3 可以看出, 同浸渍法制备的催化剂相比, Co(0.30)-MOR 催化剂的 Co 2p_{1/2} 的伴峰与主峰强度比值更大, 说明离子交换法制备的催化剂中 Co²⁺ 的

表 3 XPS 谱中 Co₃O₄、Co(10)/MOR 和 Co(0.30)-MOR 催化剂 Co 2p_{1/2} 主峰和伴峰峰面积及其比值(*r*)

Table 3 Main peak and satellite peak areas of Co 2p_{1/2} in XPS spectra of Co₃O₄, Co(10)/MOR, and Co(0.30)-MOR catalysts and their ratios (*r*)

	Peak area/%		
	Co ₃ O ₄	Co(10)/MOR	Co(0.30)-MOR
main peak of Co 2p _{1/2}	19.83	22.42	18.26
satellite peak of Co 2p _{1/2}	18.35	18.94	21.81
<i>r</i>	0.9253	0.8448	1.1944

相对含量更高。

据文献报道,³⁵ 在离子交换法制备的 Co(0.30)-MOR 之中, Co²⁺ 的可能存在形式可以分为两种易还原的 Co 物种, 即高度分散氧化钴颗粒, 以及 [Co—O—Co]²⁺ 离子, 还有较难还原的进入分子筛骨架中的 Co²⁺。Ferreira 等³⁶ 研究认为, 在 CH₄-SCR 脱硝反应过程存在三个步骤, 首先是 NO 在催化剂上被氧化成 NO₂, 其次 NO₂ 在 [Co—O—Co]²⁺ 离子上形成反应中间体, 最后反应中间体在 Co²⁺ 上发生还原反应生成 N₂, 即在整个 CH₄-SCR 过程中, [Co—O—Co]²⁺ 和 Co²⁺ 离子是第二步和第三步反应的活性中心, 对 CH₄-SCR 作用有很大的影响。而离子交换法制备的催化剂产生了更多的 Co²⁺, 可能形成了更多的反应中心, 有利于 NO 的选择还原。

4 结 论

(1) 物相表征说明在浸渍法制备的催化剂上, 钴物种是以 Co₃O₄ 形式存在的, 而离子交换法制备的催化剂却使 Co 以离子形式进入分子筛骨架中, 形成 Co²⁺、[Co—O—Co]²⁺ 等离子。

(2) 与浸渍法制备的催化剂相比, 离子交换法制备的催化剂不但催化剂表面均匀性较好, 形成了能量分布更均匀的 NO 吸附中心; 而且形成了更多的 Co²⁺ 和 [Co—O—Co]²⁺ 离子, 为 CH₄-SCR 脱硝反应提供更多的活性中心。因此离子交换法制备的 Co(*x*)-MOR 催化剂在 CH₄-SCR 脱硝反应中具有更好的反应活性和更宽的活性窗口温度区间。Co(0.30)-MOR 催化剂在反应温度为 348 °C 时 NO 转化率为 55%, NO 转化率大于 50% 的活性窗口温度为 327–450 °C。

References

- (1) Li, Y. T.; Zhong, Q. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172*, 635.
doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.039

图 9 Co₃O₄ 和催化剂样品的 Co 2p 态的光电子能谱图

Fig.9 XPS spectra of Co 2p state in Co₃O₄ and catalyst samples

(1) Co(10)/MOR, (2) Co(0.30)-MOR, (3) Co₃O₄

- (2) Gang, M. X. Research on the Energy Saving and Emission Reduction Comprehensive Evaluation of Our Country. Ph. D. Dissertation, Zhengzhou University, Zhengzhou, 2012. [刚梦醒. 我国节能减排的综合评价研究[D]. 郑州. 郑州大学, 2012.]
- (3) Grossale, A.; Nova, L.; Tronconi, E. *J. Catal.* **2009**, *265*, 141. doi: 10.1016/j.jcat.2009.04.014
- (4) Held, W.; Koenig, A.; Puppe, L. *Zeolites* **1991**, *11*, 411.
- (5) Li, Y. J.; Hall, W. K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6145. doi: 10.1021/j100379a001
- (6) Iwamoto, M.; Mizuno, N.; Yahiro, H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, *75*, 1285. doi: 10.1016/S0167-2991(08)64451-1
- (7) Zhang, T.; Ren, L. L.; Lin, L. W. *Chin. J. Catal.* **2004**, *25*, 74. [张 涛, 任丽丽, 林励吾. 催化学报, **2004**, *25*, 74.]
- (8) Laura, G.; Eduardo, A. L. *Appl. Catal. A* **2009**, *360*, 107. doi: 10.1016/j.apcata.2009.03.031
- (9) Pietrogiaconi, D.; Campa, M. C.; Indovina, V. *Catal. Today* **2010**, *155*, 192. doi: 10.1016/j.cattod.2010.01.004
- (10) Takahashi, M.; Nakatani, T.; Iwamoto, S. *Appl. Catal. B* **2007**, *70*, 73. doi: 10.1016/j.apcatb.2006.01.018
- (11) Yogo, K.; Ihara, M.; Terasaki, I. *Catal. Lett.* **1993**, *17*, 303. doi: 10.1007/BF00766152
- (12) Lónyi, F.; Hanna, E. S.; Valyon, J.; Decolatti, H.; Laura, B. G.; Miró, E. *Appl. Catal. B* **2010**, *100*, 133. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.07.023
- (13) Ferreira, A. P.; Capela, S.; Costa, P. D.; Henriques, C.; Ribeiro, M. F.; Ribeiro, F. R. *Catal. Today* **2007**, *119*, 156. doi: 10.1016/j.cattod.2006.08.005
- (14) Zhu, R. S.; Guo, M. X.; Ouyang, F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 909. [朱荣淑, 郭明新, 欧阳峰. 物理化学学报, **2008**, *24*, 909.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20080531
- (15) Ignacio, O. C.; Sanchez, M. D.; Volpe, M. A.; Gigola, C. E. *Catal. Today* **2011**, *171*, 84. doi: 10.1016/j.cattod.2011.03.074
- (16) She, X.; Stephanopoulos, M. F.; Wang, C.; Wang, Y.; Peden, C. H. F. *Appl. Catal. B* **2009**, *88*, 98. doi: 10.1016/j.apcatb.2008.09.015
- (17) Shibata, J.; Shimizu, K.; Takada, Y.; Shichi, A.; Yoshida, H.; Satokawa, S.; Satsuma, A.; Hattori, T. *J. Catal.* **2004**, *227*, 367. doi: 10.1016/j.jcat.2004.08.007
- (18) Liu, J. X.; Wei, X.; Zhang, X. G.; Wang, G. X.; Han, E. S.; Wang, J. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25*, 91. [刘洁翔, 魏 贤, 张晓光, 王桂香, 韩恩山, 王建国. 物理化学学报, **2009**, *25*, 91.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20090116
- (19) Ciminoa, S.; Allouisa, C.; Pagliaraa, R.; Russo, G. *Catal. Today* **2011**, *171*, 72. doi: 10.1016/j.cattod.2011.02.018
- (20) Clayton, R. D.; Harold, M. P.; Balakotaiah, V.; Wan, C. Z. *Appl. Catal. B* **2009**, *90*, 662. doi: 10.1016/j.apcatb.2009.04.029
- (21) Liu, H. Y.; Zhang, Z. K.; Xu, Y. Y.; Chen, Y. F.; Li, X. *Chin. J. Catal.* **2010**, *31*, 1233. [刘华彦, 张泽凯, 徐媛媛, 陈银飞, 李 希. 催化学报, **2010**, *31*, 1233.] doi: 10.1016/S1872-2067(10)60117-9
- (22) Chen, S. W.; Yan, X. L.; Chen, J. Q.; Ma, J. H.; Li, R. F. *Chin. J. Catal.* **2010**, *31*, 1107. [陈树伟, 闫晓亮, 陈佳琪, 马静红, 李瑞丰. 催化学报, **2010**, *31*, 1107.] doi: 10.1016/S1872-2067(10)60108-8
- (23) Lee, T. J.; Nama, I. S.; Ham, S. W.; Baekc, Y. S.; Shin, K. H. *Appl. Catal. B* **2003**, *41*, 115. doi: 10.1016/S0926-3373(02)00197-2
- (24) Correa, C. M.; Cordoba, F.; Bustamante, F. *Microporous Mesoporous Mat.* **2000**, *40*, 149. doi: 10.1016/S1387-1811(00)00255-9
- (25) Chen, S. W.; Yan, X. L.; Wang, Y.; Chen, J. Q.; Pan, D. H.; Ma, J. H.; Li, R. F. *Catal. Today* **2011**, *175*, 12. doi: 10.1016/j.cattod.2011.05.024
- (26) Campa, M. C.; Indovina, V.; Pietrogiaconi, D. *Appl. Catal. B* **2012**, *111*, 90. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.09.021
- (27) Song, H.; Zhang, L. Z.; Watson, R. B.; Braden, D.; Ozkan, U. S. *Catal. Today* **2007**, *129*, 346. doi: 10.1016/j.cattod.2006.11.028
- (28) Gutierrez, L.; Ulla, M. A.; Lombardo, E. A.; Kova, A.; Lonyi, T.; Valyon, J. *Appl. Catal. A* **2005**, *292*, 154. doi: 10.1016/j.apcata.2005.05.037
- (29) Warang, T.; Patel, N.; Fernandes, R.; Bazzanella, N.; Miotello, A. *Appl. Catal. B* **2012**, *132*, 204.
- (30) Dutta, P. K.; Rao, K. M.; Park, J. Y. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6654. doi: 10.1021/j100170a050
- (31) Zhang, L. L.; Dong, L. H.; Yu, W. J.; Liu, L. J.; Deng, Y.; Liu, B.; Wan, H. Q.; Gao, F.; Sun, K. Q.; Dong, L. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *355*, 646.
- (32) Bhatia, S.; Beltramini, J.; Do, D. D. *Catal. Today* **1990**, *7*, 431.
- (33) Ullaa, M. A.; Gutierrez, L.; Lombardo, E. A.; Lónyib, F.; Valyon, J. *Appl. Catal. A* **2004**, *277*, 227. doi: 10.1016/j.apcata.2004.09.016
- (34) Hu, G.; He, L. *Chin. J. Anal. Chem.* **2001**, *12*, 1431. [胡 刚, 何 龙. 分析化学, **2001**, *12*, 1431.]
- (35) Bagnasco, G.; Turco, M.; Resini, C.; Montanari, T.; Bevilacqua, M.; Busca, G. *J. Catal.* **2004**, *225*, 536. doi: 10.1016/j.jcat.2004.04.011
- (36) Ferreira, A. P.; Capela, S.; Costa, P. D.; Henriques, C.; Ribeiro, M. F.; Ribeiro, F. R. *Catal. Today* **2007**, *119*, 156. doi: 10.1016/j.cattod.2006.08.005