

In situ DRIFTS 研究 NO 在 Cu-ZSM-5 上的 表面吸附及选择性催化还原

张平¹, 王乐夫², 陈永亨¹

1. 广州大学环境科学系, 广东 广州 510006

2. 华南理工大学化工系, 广东 广州 510640

摘 要 Cu-ZSM-5 分子筛催化剂选择性催化还原 NO 具有较好的低温活性, 在 613 K 时 NO 还原成 N₂ 的转化率达 70.6%。原位漫反射红外光谱 (In situ DRIFTS) 是研究催化剂表面吸附物种及催化机理的重要方法, 应用该方法在 298~773 K 范围原位考察了以 C₃H₆ 为还原剂及富 O₂ 条件下, NO 在 Cu-ZSM-5 催化剂上的表面吸附及选择性催化还原。认为 NO 在 Cu-ZSM-5 催化剂上还原为 N₂ 的过程中, NO 以一系列 NO_x 吸附态形式与丙烯的活化物种 (C_xH_y 或 C_xH_yO_z) 反应, 生成有机中间体, 再进一步反应, 最终生成 N₂。有机中间体存在一个明显的从有机胺物种到腈 (或 -CN) 再到有机氮氧化物 (R-NO₂ 或 R-ONO) 的过程, 催化剂表面形成有机中间物种是关键步骤, Cu 的作用是促进 NO_x 形成, O₂ 的作用是促进 C₃H₆ 活化, 并且是有效产生有机-氮氧化物不可缺少的条件。

关键词 原位漫反射红外光谱; Cu-ZSM-5 催化剂; NO; 表面吸附; 选择性催化还原; 反应机理

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)06-1102-04

引 言

多相催化过程中, 表面吸附是关键步骤。利用原位分析方法对催化剂表面吸附态进行动态表征, 进而深入机理研究具有非常重要的意义。原位红外光谱技术是催化剂表面吸附物种及催化机理研究的重要手段^[1]。建立在涉及吸收和散射基础上的漫反射红外光谱 (DRIFTS) 特别适合于固体表面吸附物种的分析, 是一种理想的原位方法^[2-3]。

去除氮氧化物是一个迫切需要解决的环保课题, 也是目前催化研究的热点, 为此人们在寻找合适催化剂方面进行了大量的工作^[4]。自 1986 年 Iwamoto 等^[6]突破性地发现铜离子交换的 ZSM-5 分子筛是一个优良的去除 NO 催化剂以来, 有关 Cu-ZSM-5 选择性催化还原 (SCR) 氮氧化物的研究报道大量出现, 在催化机理认识方面众说纷纭^[4, 6-8], 归纳起来主要有三种。一是认为, NO 吸附到 Cu⁺ 上, 然后原位分解成 N₂ 和 2O-Cu²⁺, C₃H₆ 能够与吸附的氧迅速反应再生 Cu⁺ 活性中心。二是认为关键步骤是含碳物种在催化剂表面沉积, 形成含氧活性中间物, 还原 NO 成 N₂。三是认为 NO 首先被氧化为 NO₂, 再与 C₃H₆ 反应生成 N₂。

应该指出, 用烃类选择性还原 NO, 由于催化剂、反应体

系等的不同, 可能存在不同的反应机理。本文用 DRIFTS 考察 NO 和 C₃H₆ 在 Cu-ZSM-5 催化剂表面吸附态的基础上探讨了选择性催化还原机理。

1 实验部分

Cu-ZSM-5 分子筛催化剂由本实验室提供, 铜负载量 (ω) 为 3.1%, Si/Al = 25; 气源包括 2% NO 和 2% C₃H₆, 均用 99.99% 高纯 He 稀释, 使用时配制成所需的混合气。上述气源由佛山分析仪器厂提供。

将纯试样装入漫反射池, 用 He 气在 773 K 下吹扫 1 h 后, 先降至不同的实验温度摄取单通道光谱为背景^[9], 然后通入配制好的气体 (0.44% NO + 0.18% C₃H₆ + 3.6% O₂), 于不同温度摄谱 (分辨率 4 cm⁻¹, 扫描 150 次)。红外光谱仪为德国 Bruker 公司 TENSOR 27 型及漫反射附件, 漫反射池可加温、加压和抽真空, 控温精度为 1 。

2 结果与讨论

2.1 Cu-ZSM-5 催化剂活性评价

在空速为 20 000 m³ · h⁻¹, 0.44% NO + 0.18% C₃H₆

收稿日期: 2006-02-16, 修订日期: 2006-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20477007) 资助

作者简介: 张平, 1971 年生, 广州大学环境科学与工程学院系副教授

e-mail: zhangping@gzhu.edu.cn

+ 3.6 % O_2 条件下考察了 Cu-ZSM-5 催化剂的活性, 结果如图 1 所示。Cu-ZSM-5 上 NO 还原为 N_2 的转化率在 573 K 时为 62 %, 613 K 时达最大, 为 70.6 %, 之后催化剂的活性下降较大, 773 K 为 35.7 %, 到 1 073 K 时只有 15 % 的转化率。这表明 Cu-ZSM-5 的低温活性较好。

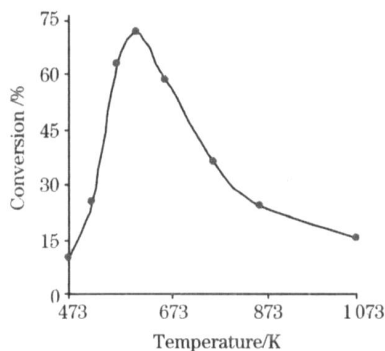


Fig 1 Effect of reaction temperature

2.2 NO 在 Cu-ZSM-5 上的吸附态

关于 NO 在 Cu-ZSM-5 上的吸附态及其分解, 研究得较多, 并有多种不同甚至相反的观点^[10]。一种观点认为, 室温下 NO 吸附在 Cu-ZSM-5 上, 生成 $Cu^+(NO)_2$ 中间物种, 继而生成为 N_2O 并释放出一个氧原子和一分子氮。也有的认为, 在反应温度下生成了 $Cu^{2+}(NO_2^-)(NO)$ 中间物, 继而分解为 N_2 和 O_2 。

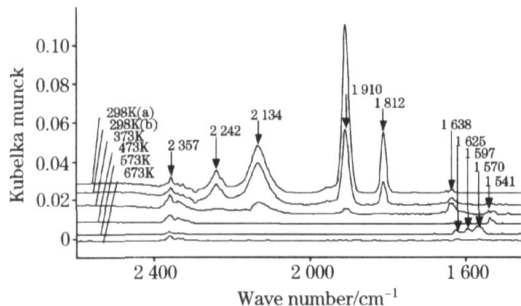


Fig 2 In situ DRIFTS spectra of NO adsorbed on Cu-ZSM-5

图 2 所示为 Cu-ZSM-5 在不同温度下吸附 NO 的 DRIFTS, 相应的吸收峰归属列于表 1。图 2 中曲线 a 为 273 K 时通入 NO 后立刻摄谱, 观测到 6 处吸收峰。位于 2 357 和 2 340 cm^{-1} 处的两个小峰为 CO_2 的干扰峰。图中曲线 b 为通入 NO 后 5 min 摄谱(在 He 气氛中), 发现 1 910 和 1 812 cm^{-1} 两吸收峰显著减弱, 这表明 $Cu^+-(NO)$ 和 Cu^+-NO 吸附物种不稳定, 在室温吸附的同时伴随着脱附或分解。当升温至 373 K 时, 2 134 cm^{-1} 峰显著减弱, 2 242, 1 910, 1 812 cm^{-1} 峰迅速减弱, 直至消失; 而位于 1 638 cm^{-1} 附近的吸收峰却有所加强。这表明在此温度下几乎所有的 N_2O , $Cu^+-(NO)$ 和 Cu^+-NO 被脱附或分解, 大部分吸附在分子筛中的 NO_2 也被脱附或分解, 同时又有少量的 $Cu^+-(NO_2)$ 物种生成。因此, 在此温度下 NO 在 Cu-ZSM-5 上主要以 NO_2 吸附物种的形式存在(即使量很少)。温度进一步升至 573 K, 1 638 cm^{-1} 峰消失, 而位于 1 560 cm^{-1} 附近出现三

个新的吸收峰, 表明在该温度下有 NO_2^- 和 NO_3^- 生成。

Table 1 Peak assignments of NO adsorbed on Cu-ZSM-5

Wave number/ cm^{-1}	Assignment
2 261 ~ 2 130	N_2O
2 150	NO_2
1 910	$Cu^+-(NO)$
1 810	Cu^+-NO
1 638	$Cu^+-(NO_2)$
1 610	NO_2^-
1 575	NO_3^-

在 373 K 时将 NO 通入 ZSM-5 分子筛中(图 3 所示), 只在 1 634 cm^{-1} 处出现吸收峰, 该峰可能是吸附在分子筛中的 NO 引起的。通过比较图 2 和图 3, 表明 Cu 离子有促进 NO 转化为一类 NO_x 吸附物种的作用。

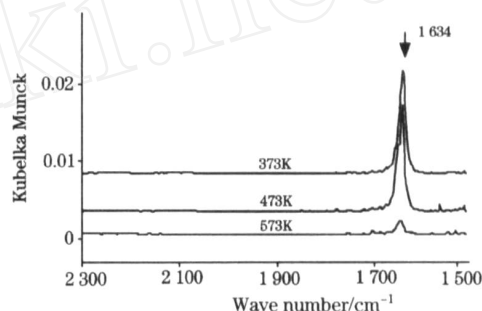


Fig 3 In situ DRIFTS spectra of NO adsorbed on Cu-ZSM-5 at 573 K

2.3 C_3H_6 在 Cu-ZSM-5 上的吸附态

图 4 所示为 573 K 时先通入 O_2 , 再通入 C_3H_6 后, Cu-ZSM-5 吸附 C_3H_6 的 DRIFTS。位于 2 970 和 2 925 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 CH_2 , CH_3 的伸缩振动。可以看出, 位于 3 070 cm^{-1} 的吸收峰也较为明显, 表明还存在一定量的 $C=C$ 。2 157 cm^{-1} 峰是 C_3H_6 的部分氧化生成 CO 引起的。

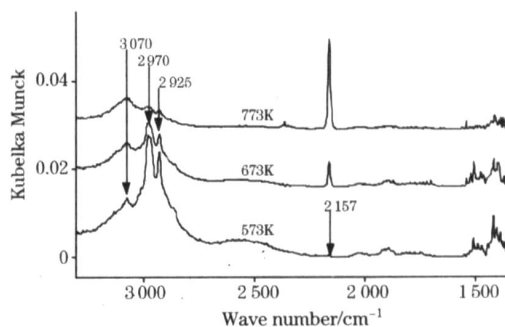


Fig 4 In situ DRIFTS spectra of C_3H_6 adsorbed on Cu-ZSM-5

另一方面, 通入 C_3H_6 后, Cu-ZSM-5 位于羟基区的 3 614 cm^{-1} 吸收峰消失(见图 5), 表明分子筛中强质子酸性的羟基与 C_3H_6 中的 $C=C$ 发生了作用。因此, 可以认为

C_3H_6 吸附在 Cu-ZSM-5 上是处于一种活化状态, 并可能生成了一系列的 C_xH_y 或 $C_xH_yO_z$ 物种。

2.4 NO 在 Cu-ZSM-5 上的选择性还原反应

图 6 所示为通入 $NO + C_3H_6$ 后, 在 Cu-ZSM-5 上的原位漫反射红外光谱。3 087 和 3 030 cm^{-1} 处的吸收峰表明存在 $C=C$, 1 400 cm^{-1} 附近较强的吸收峰进一步表明在 Cu-ZSM-5 上存在相当量的烃类吸附物种。位于 3 287 cm^{-1} 附近的吸收峰可能是 $N-H$ 伸缩振动引起的, 相应地, 1 677 cm^{-1} 附近的吸收峰是由 $N-H$ 变形振动引起的, 这可从 2 360 ~ 2 157 cm^{-1} 附近存在较强的吸收峰得到证明。位于 2 360 cm^{-1} 处的吸收峰表明存在 CO_2 , 2 157 cm^{-1} 处也出现了表征 CO 的较弱的吸收峰, 这表明 NO 与 C_3H_6 之间存在氧化还原作用, 在 C_3H_6 被氧化的同时, NO 被还原成胺类物种。位于 2 254 和 1 885 cm^{-1} 处的吸收峰在 773 K 时仍然稳定, 可能是生成了腈或碳氮物种。

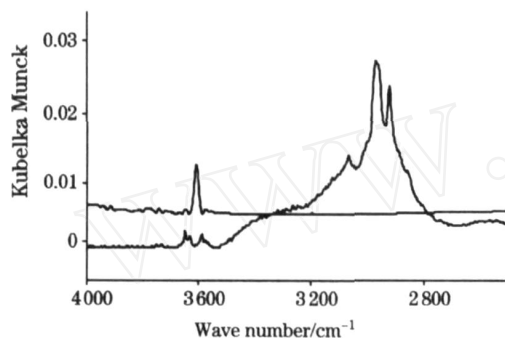


Fig 5 In situ DRIFTS spectra of Cu-ZSM-5 in OH region after feeding C_3H_6

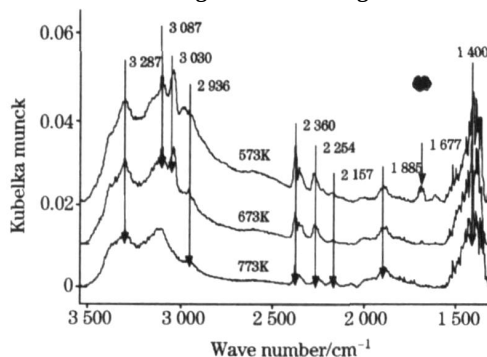


Fig 6 In situ DRIFTS spectra of Cu-ZSM-5 after feeding $NO + C_3H_6$

当通入 $NO + C_3H_6 + O_2$ 后, 吸附情况显著“简化”。如图 7 所示, 573 K 除 2 360 cm^{-1} 处有微弱的吸收外, 主要在 1 630 ~ 1 550 cm^{-1} 范围出现较强的吸收峰。图 8 清晰地反映出这一吸收带只在通入 $NO + C_3H_6 + O_2$ 后出现, 表明生成了有机氮氧中间物种。这表明 NO 在 Cu-ZSM-5 上的选择性还原的中间物种可能有一个明显的从有机胺物种 $\rightarrow$ 腈 (或 $-CN$) $\rightarrow$ 有机氮氧物种的过程。1 630 ~ 1 550 cm^{-1} 在温度升至 673 K 时显著减弱, 在 773 K 时消失, 表明有机氮化合物最终分解 (还原) 生成 N_2 。上述现象表明, C_3H_6 与 NO 发生了反应, 并且 O_2 的存在是不可缺少的。

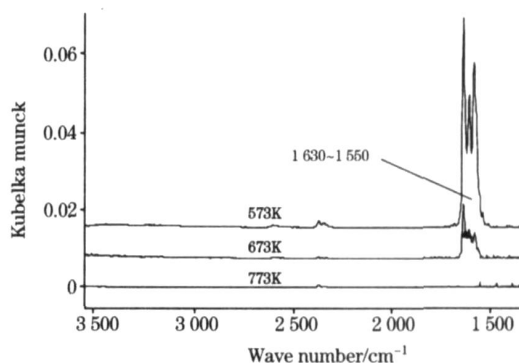


Fig 7 In situ DRIFTS spectra of Cu-ZSM-5 after feeding $NO + C_3H_6 + O_2$

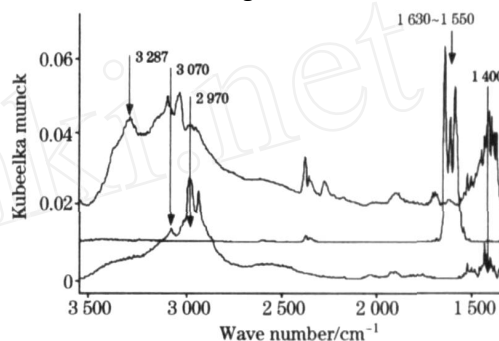


Fig 8 In situ DRIFTS spectra of C_3H_6 -NO SCR on Cu-ZSM-5

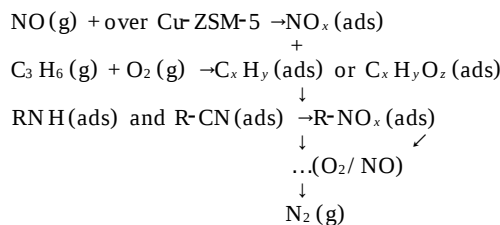
a: C_3H_6 ; b: $NO + C_3H_6$; c: $NO + C_3H_6 + O_2$ at 573 K

对 Cu-ZSM-5 的选择性催化还原提出过多种机理。Vergne 等^[11]通过采用质谱研究了 C_3H_6 选择性还原 NO 过程中 ZSM-5 分子筛孔道内的积留物, 从碳沉积物 (Coke) 角度提出 Cu-ZSM-5 选择性还原 NO 的一种机理。该机理认为在反应过程中由于催化剂中质子酸和氧化作用, 分子筛中产生碳沉积物 (主要有羰基和呋喃烷类化合物、异恶唑和腈类)



N_2 的生成少量是来自腈的直接氧化, 而大量的来自腈与 NO_2 的进一步反应。

我们的实验表明 Cu-ZSM-5 中的羟基具有质子酸性, 与 C_3H_6 存在较强的相互作用 (见图 5), 在选择性催化还原反应中应该存在碳沉积物, 但是这种沉积物似乎不占主导地位。因此, 认为 NO 在 Cu-ZSM-5 催化剂上的 C_3H_6 SCR 反应过程为



参 考 文 献

- [1] Ryczkowski J. *Catalysis Today*, 2001, 68(4) : 263.
- [2] ZHANG Ping, WANG Le-fu, XU Jian-chang(张 平, 王乐夫, 徐建昌). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2003, 23(1) : 46.
- [3] ZHANG Ping, WANG Le-fu, CHEN Yong-heng(张 平, 王乐夫, 陈永亨). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(5) : 886
- [4] Pârvulescu V I, Grange P, Delmon B. *Catalysis Today*, 1998, 46(4) : 233.
- [5] Iwamoto M, Yahiro H. *Catalysis Today*, 1994, 22(1) : 5.
- [6] Fritz A. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 13(1) : 1.
- [7] Acke F, Skoglundh M Magnus. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 22(1) : L1.
- [8] Gerlach T, Frank-walter S, Boerns M. *Journal of Catalysis*, 1999, 185(2) : 131.
- [9] ZHANG Ping, WANG Le-fu, XU Jian-chang(张 平, 王乐夫, 徐建昌). *Chinese J. Anal. Chem. (分析化学)*, 2002, 30(9) : 1096.
- [10] GUAN Nai-jia, SHAN Xue-lei(关乃佳, 单学蕾). *Chinese J. Catalysis(催化学报)*, 2001, 22(3) : 242.
- [11] Vergne S, Berreghis A. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 18(1) : 37.

The Surface Adsorption and Selective Catalytic Reaction of NO on Cu-ZSM-5 Using In situ DRIFTS

ZHANG Ping¹, WANG Le-fu², CHEN Yong-heng¹

1. Department of Environmental Science, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

2. Department of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

Abstract The prepared Cu-ZSM-5 catalyst presents higher activity at low temperature during the selective catalytic reduction (SCR) of NO, and the conversion from NO to N₂ is 70.6% at 613 K. The *insitu* diffuse reflectance FTIR spectroscopy (*insitu* DRIFTS) is an important method for studying surface adsorption of catalyst and mechanism of catalytic reaction, and was used to study the surface adsorbed species and the selective catalytic reduction reaction of NO on Cu-ZSM-5 catalyst in the presence of propene as reductant, with excess O₂ and at 298-773 K. Based on the *insitu* DRIFTS, a reaction mechanism is proposed that on Cu-ZSM-5, NO is first transformed to a series of NO_x surface adsorbates, then these species react with the activating species of propene (C₃H₆ or C₃H₆O₂) to form organo-intermediates, including a process from organo-NH to organo-CN again to organo-NO_x (organo-nitro or organo-nitrito), and finally these key intermediates react to form nitrogen. The role of Cu is to promote NO_x content. Propene is easily activated on Cu-ZSM-5 with oxygen, and furthermore, the presence of oxygen is necessary to form organo-NO_x intermediates.

Keywords *In situ* DRIFTS; Cu-ZSM-5 catalyst; NO; Surface adsorption; Selective catalytic reduction; Mechanism

(Received Feb. 16, 2006; accepted May 18, 2006)