

MO₈/3DOM ZSM-5 催化剂的制备及同时消除炭烟和NO_x的催化性能

王澜懿¹, 王世伟¹, 陈心宇¹, 于迪², 张春雷², 范晓强¹, 于学华¹, 赵震^{1,2}

(1. 沈阳师范大学化学化工学院, 能源与环境催化研究所, 沈阳 110034;
2. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要 炭烟颗粒和NO_x作为柴油机尾气的主要污染物严重危害了人体健康与环境. 因此, 炭烟与NO_x的催化净化得到了广泛关注. 本文设计制备了具有独特孔结构的三维有序大孔(3DOM)ZSM-5分子筛催化剂, 并将其作为载体, 制备了一系列3DOM ZSM-5担载MO₈(M=Mn, Fe, Co, Ce, Pr, W)的催化剂. 所制备催化剂均具有独特的多级孔结构, 有利于炭烟与NO_x等小分子的捕捉与传质, 可进一步增强催化剂的催化性能. 其中, MnO₈/3DOM ZSM-5催化剂具有最佳的同时消除炭烟与NO_x的催化性能, 其炭烟燃烧的峰值温度最低(453 °C), 80%以上NO转化率的初始温度最低(184 °C)且温度窗口较宽(184~362 °C). 该催化剂优异的催化性能与其良好的氧化还原性能、丰富的酸位点、充足的活性氧以及丰富的多级孔结构有关. 动力学测试结果表明, MnO₈/3DOM ZSM-5催化剂具有最高的本征活性. 根据催化剂的活性测试和原位漫反射红外光谱(*in situ* DRIFTS)结果, 推断了该催化剂在不同温度下的反应机理. 在低温(<300 °C)条件下, 反应以脱硝为主, 主要遵循Eley-Rideal(E-R)机理; 在高温条件下(>300 °C)主要以炭烟燃烧为主, 包括活性氧机理和NO₂辅助机理.

关键词 MO₈/3DOM ZSM-5 催化剂; 炭烟燃烧; NO_x去除; 反应机理

中图分类号 0643.3 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240455

Preparation of MO₈/3DOM ZSM-5 Catalysts and Their Catalytic Performance for the Simultaneous Removal of Soot and NO_x

WANG Lanyi¹, WANG Shiwei¹, CHEN Xinyu¹, YU Di², ZHANG Chunlei²,
FAN Xiaoqiang¹, YU Xuehua^{1*}, ZHAO Zhen^{1,2*}

(1. Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China;
2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract Soot particles and NO_x, as the main pollutants in diesel engine exhaust, have caused a serious threat to people's health and the surrounding environment. Therefore, the catalytic purification of soot and NO_x is of wide

收稿日期: 2024-10-08. 网络首发日期: 2024-12-07.

联系人简介: 赵震, 男, 博士, 教授, 主要从事环境催化和能源催化方面的研究. E-mail: zhenzhao@cup.edu.cn

于学华, 男, 博士, 教授, 主要从事机动车尾气催化净化方面的研究. E-mail: yuxuehua1986@163.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22402129, 22072095, 22372107)、国家重点研发计划项目(批准号: 2022YFB3506200, 2022YFB3504100)、辽宁省教育厅高等学校基本科研课题(批准号: LJ202410166024)、辽宁省研究生教育教学改革研究资助项目(批准号: LNYJG2023280, LNYJG2022400)、辽宁省优秀青年科学基金(批准号: 2022-YQ-20)、辽宁省兴辽英才计划项目(批准号: XLYC2203007, XLYC 2203138)和沈阳师范大学博士启动基金(批准号: BS202416)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.22402129, 22072095, 22372107), the National Key R&D Program of China (Nos.2022YFB3506200, 2022YFB3504100), the Fundamental Research Funds for the Liaoning Universities, China(No.LJ202410166024), the Postgraduate Education Reform Project of Liaoning Province, China(Nos.LNYJG2023280, LNYJG2022400), the Excellent Youth Science Foundation of Liaoning Province, China(No.2022-YQ-20), the Liaoning Xingliao Talented Youth Top Talent Program, China(Nos.XLYC2203007, XLYC 2203138) and the Doctoral Initiation Fund of Shenyang Normal University, China(No.BS202416).

concern. In this work, the three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) ZSM-5 zeolite catalyst with unique pore structures was prepared and taken as a carrier. The 3DOM ZSM-5 supported MO_x ($M=\text{Mn, Fe, Co, Ce, Pr, W}$) catalysts were also prepared. The prepared catalysts have a unique hierarchical pore structure, which is conducive to the capture and mass transfer of soot and small molecules such as NO_x , thereby enhancing the catalytic performance of the catalysts. Among the prepared catalysts, $\text{MnO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ catalyst exhibits the best catalytic performance for the simultaneous removal of soot and NO_x , and its peak temperature for soot combustion is the lowest ($453\text{ }^\circ\text{C}$), the initial temperature for NO conversion above 80% is the lowest ($184\text{ }^\circ\text{C}$) and the temperature window ($184\text{--}362\text{ }^\circ\text{C}$) over 80% NO conversion is wider. The excellent catalytic performance of $\text{MnO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ is related to the good redox ability, abundant acid sites, sufficient reactive oxygen species, and rich hierarchical pore structures. Meanwhile, $\text{MnO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ catalyst also has the highest intrinsic activity according to the kinetic test results. In addition, based on the results of the activity test and *in situ* diffuse reflectance infrared spectroscopy (*in situ* DRIFTS), the reaction mechanisms of the catalyst at different temperatures were proposed. At low temperatures ($<300\text{ }^\circ\text{C}$), the reaction mainly belongs to denitrification, following the Eley-Rideal (E-R) mechanism. Soot combustion mainly occurs at high temperatures ($>300\text{ }^\circ\text{C}$), including activated oxygen mechanism and NO_2 assisted mechanism.

Keywords $\text{MO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ catalyst; Soot combustion; NO_x removal; Reaction mechanism

柴油发动机以其效率高、耐久性强、燃料消耗少以及成本低等优点被广泛应用于长距离交通运输^[1-3]。然而,柴油机排放的尾气对环境 and 人体造成了极大的危害。其中炭烟和氮氧化物是主要污染物^[4,5]。因此,炭烟和氮氧化物的消除是目前亟待解决的问题^[6]。然而,炭烟是一个深度氧化反应,而 NO_x 消除则是还原反应,两者的消除存在“Trade off”关系。基于此,开发一种能够同时消除炭烟和氮氧化物的催化净化技术对提高后处理效率和净化柴油机尾气具有重要意义^[7,8]。

在炭烟燃烧的反应中,炭烟与催化剂的接触面积对炭烟燃烧的催化性能有显著影响。传统催化剂的孔径($<10\text{ nm}$)远小于炭烟颗粒的尺寸($>25\text{ nm}$),因此,炭烟只能扩散到催化剂的外表面,不能通过传质、扩散与传统催化剂的内部活性位点接触并反应。由于大孔催化剂具有孔径大,暴露活性位点多的优点,可以有效解决炭烟与催化剂的接触问题。尤其是三维有序大孔结构催化剂,其不但孔径大,而且孔径均一,孔与孔之间相互贯通,这更有利于炭烟颗粒的传递和捕获,进而增加了炭烟与催化剂活性位点的接触面积,提高催化反应性能^[9-11]。本课题组^[7,8,12,13]报道了一系列用于同时消除炭烟和 NO_x 的三维有序大孔(3DOM)结构的Ce-Zr基氧化物催化剂,在Mn, Co和Ni掺杂的Ce-Zr基氧化物催化剂中,掺杂Mn的催化剂表现出较高的催化活性,炭烟燃烧的峰值温度为 $402\text{ }^\circ\text{C}$,而对应的无3DOM结构催化剂的炭烟燃烧峰值温度仅为 $512\text{ }^\circ\text{C}$,由此可见具有3DOM结构的催化剂在炭烟燃烧方面具有很强的优势。此外,本课题组^[14]还研究了具有3DOM结构的钙钛矿催化剂在同时消除炭烟与 NO_x 方面的影响,不同B位掺杂催化剂的同时消除反应活性有很大的区别,3DOM LaMnO_3 催化剂表现出相对较高的同时消除催化活性,其炭烟燃烧的峰值温度为 $423\text{ }^\circ\text{C}$, NO 转化率最高达到69%,活性远高于颗粒结构的催化剂。此外,分子筛由于其强大的吸附和脱附能力、高的水热稳定性、可逆的离子交换功能和丰富的酸性位点,在 NH_3 选择催化还原($\text{NH}_3\text{-SCR}$)反应中得到了广泛的应用。在众多分子筛中,ZSM-5分子筛因其独特的孔道结构、优异的吸附分离特性已成为一种理想的催化剂载体。Zhong等^[15]利用一锅法制备了一系列Cu-ZSM-5催化剂并将其用于脱硝反应,在制备的催化剂中, $\text{Cu}_{1.8}\text{-ZSM-5-O}$ 表现出较好的低温脱硝性能。研究显示,低温下增强的性能与ZSM-5上分布着大量的 $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ 物种和适量的 Cu^+ 物种有很大关系。Guo等^[16]制备了一系列不同形貌(宽的纳米片、窄的纳米片和纳米棒)的ZSM-5基催化剂并用于 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应,其中,宽的纳米片状Cu-ZSM-5催化剂在 $250\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ 下实现了氮氧化物的完全去除,这是由于催化剂具有较短的孔道、分布更广泛的表面酸性位以及高度分散的铜物种。因此,设计和制备具有大孔结构的ZSM-5分子筛催化剂有利于同时消除炭烟和 NO_x ^[17,18]。然而,分子筛合成的苛刻条件和有序大孔模板的选择是制备3DOM ZSM-5的难点^[19,20]。所需的大孔模板需要在分子筛合成条件

下(晶化温度高、晶化时间长等)保持其结构和性能不变且不影响分子筛的合成. 此外, 金属氧化物由于多变的价态导致高的氧化还原能力且其低成本在炭烟燃烧和低温SCR方面具有很大优势. 因此, 将金属氧化物负载到3DOM ZSM-5上制备的催化剂可以有效提高催化剂同时消除炭烟和NO_x的催化性能.

本文采用蒸汽辅助法, 以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为大孔模板, 制备了具有多级孔结构的3DOM ZSM-5载体. 随后, 以3DOM ZSM-5分子筛为载体, 利用等体积浸渍法制备了3DOM ZSM-5负载MO₃(M=Mn, Fe, Co, Ce, Pr, W)催化剂. 采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、H₂程序升温还原(H₂-TPR)、O₂程序升温脱附(O₂-TPD)、氨程序升温脱附(NH₃-TPD)和X射线光电子能谱(XPS)等多种表征手段研究了催化剂的物化性质, 并测试所制备的催化剂同时消除炭烟和NO_x的催化性能. 同时, 利用催化剂的动力学实验确定了催化剂的本征活性, 并基于原位漫反射红外光谱(*in situ* DRIFTS)和活性测试结果, 提出了催化剂同时消除炭烟和NO_x的反应机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸四乙酯(TEOS)、四丙基氢氧化铵(TPAOH, 纯度25%)、硝酸铝、硝酸锰、硝酸铁、甲基丙烯酸甲酯、无水乙醇、过二硫酸钾、硝酸钴和硝酸铈, 分析纯, 国药集团北京化学试剂有限公司; 硝酸镨, 分析纯, 上海易恩化学技术有限公司; 偏钨酸铵, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司.

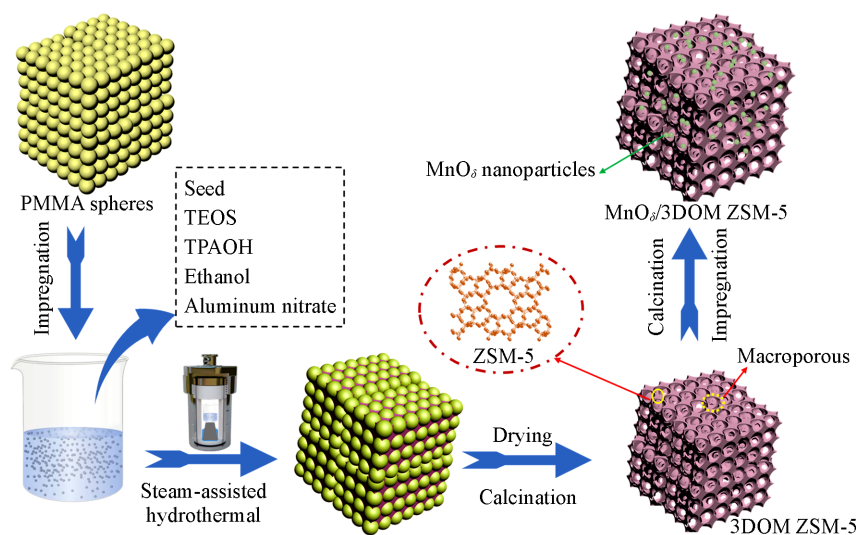
Ultima IV型X射线衍射仪(XRD), 日本 Rigaku 公司; ASAP 2460型多站式全自动比表面积及孔隙分析仪, 美国 Micromeritics 公司; ESCALAB 250Xi型光电子能谱仪(XPS), 美国赛默飞公司; Hitachi SU8010N场发射扫描电子显微镜(FESEM), 日本日立公司; 2100场发射透射电子显微镜(FETEM), 日本电子公司; TP-5076型化学吸附仪器, 中国天津先权仪器有限公司; Nicolet IS50型红外光谱仪(FTIR), 美国赛默飞公司; Vertex 80v型红外光谱仪, 美国布鲁克公司.

1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的制备 PMMA微球的制备. 采用改进的无皂乳液聚合法来制备PMMA微球, 再通过离心方法来制备PMMA胶体晶体模板, 具体合成方法参见文献[21]报道.

ZSM-5晶种的合成. 首先, 称取7.2 g TPAOH、4.6 g 无水乙醇、5.2 g TEOS, 并将上述混合物放置在烧杯中于室温下搅拌24 h. 随后, 将混合溶液转移到高压反应釜中, 于80 °C烘箱中放置3 d. 最后, 收集高压反应釜内的溶液, 即制备得到3DOM ZSM-5载体所需的晶种溶液.

3DOM ZSM-5载体的合成. 载体的制备过程如Scheme 1所示, 将0.18 g 硝酸铝、3.0 g TPAOH、



Scheme 1 Schematic diagram for the preparation of MnO₃/3DOM ZSM-5 catalysts

4.6 g 无水乙醇和 8.6 g H₂O 混合并搅拌 0.5 h, 再将 5.2 g TEOS 和 4.5 mL 的 ZSM-5 晶种按顺序加到上述混合溶液中, 搅拌 3 h. 随后, 将排列有序的 PMMA 模板浸入上述前躯体溶液中, 直到搅拌时没有气泡或有微量气泡出现, 过滤多余的前躯体溶液. 再将抽滤获得的混合物烘干并放入小烧杯中, 将小烧杯放入高压反应釜中, 利用蒸汽辅助法于 80 °C 晶化 3 d. 最后, 洗涤样品并干燥, 在流动的空气气氛下于 550 °C 焙烧 4 h, 获得 3DOM ZSM-5 载体^[20].

MO₃/3DOM ZSM-5 催化剂的制备. MO₃/3DOM ZSM-5 催化剂采用等体积浸渍法合成. 首先, 称取相同氧化物负载量(20%, 质量分数)所需要的对应金属硝酸盐溶解在去离子水中. 其次, 利用胶头滴管逐滴将相应的硝酸盐溶液滴加到 3DOM ZSM-5 载体上. 最后, 将混合物置于 80 °C 烘箱中干燥 12 h, 再将其置于马弗炉内于 550 °C 焙烧 4 h, 即制得 MO₃/3DOM ZSM-5 (M=Mn, Fe, Co, Ce, Pr, W) 催化剂.

1.2.2 催化剂的表征 通过 XRD 研究了催化剂的晶相结构. 使用自动表面积分析仪对催化剂比表面积、孔径分布进行了表征. 通过 SEM 和 TEM 分析催化剂的形貌特征. 使用光电电子能谱仪和 Al K α 辐射源(225 W, 15 mA, 15 kV)在低于 10⁻⁶ Pa 的基础压力下进行 XPS 测试. XPS 结果根据 284.8 eV 的 C_{1s} 谱线校准结合能. 使用化学吸附仪进行 H₂-TPR, O₂-TPD 和 NH₃-TPD 测试. 对于 H₂-TPR, 先将 0.1 g 催化剂装在石英管反应器中, 于 400 °C 的 N₂ 气下预处理 1 h. 预处理后, 冷却至室温. 将流动气体切换到 10% H₂/N₂ (体积分数), 升温并记录 50~900 °C 的数据. O₂-TPD 和 NH₃-TPD 的测试过程相似, 均是将催化剂(0.1 g)于 400 °C 下预处理 1 h. 冷却至室温后, 吸附氧气或氨气 20 min, 在 He 的气氛下将温度升至 950 °C/500 °C, 记录 O₂ 与 NH₃ 的解吸. NO 的程序升温氧化(NO-TPO)测试在 Nicolet IS50 红外光谱仪上进行, 将催化剂(0.1 g)首先在 400 °C 的 N₂ 气下预处理 1 h, 随后冷却至 50 °C. 再将催化剂于 1000 mg/m³ NO 和 5% O₂ 中反应. 最后, 记录随温度升高 NO 和 NO₂ 的浓度变化. 使用 Vertex 80v 光谱仪进行 *in situ* DRIFTS 实验. 将样品首先在 450 °C 的 N₂ 气下预处理 40 min, 随后, 将温度降到 150 °C, 采集背景, 预吸附 NH₃ 或 NO+O₂ 一段时间后, 再通入 N₂ 气吹去样品表面弱吸附的物质与气体池多余的气体, 将另一种气体组分通入气体池中(NO+O₂/NH₃). 最后, 随时间的延长记录红外光谱.

1.2.3 催化性能测试 采用 HP-WF 51 微型固定床装置(南京皓尔普分析设备有限公司)作为催化剂的评价装置, 测试催化剂同时消除炭烟与 NO_x 的催化性能. 同时, 利用 Degussa 公司的商业炭烟(Printex U)尾气排放的炭烟颗粒. 在反应前, 将炭烟颗粒和催化剂以 1/10 的质量比进行混合. 随后, 为了模拟真实情况下柴油车尾气的炭烟颗粒与催化剂的混合状态, 将称量好的催化剂和炭烟颗粒置于称量纸上, 用药匙搅拌均匀, 使催化剂与炭烟颗粒达到松散接触的状态. 在测试过程中保证 K 型热电偶插到混合物的中间, 并以 2 °C/min 的升温速率升温至 650 °C, 气体流量为 100 mL/min, 反应气体包括 1000 mg/m³ NH₃, 1000 mg/m³ NO, 5% O₂, 平衡气为 N₂ 气. 为了测试催化剂抗水抗硫性能, 在反应气中加入 100 mg/m³ SO₂ 和 10% H₂O. 活性测试仪器为 Nicolet IS50 红外气体分析仪, 观察并记录尾气中 NH₃, NO, CO₂, NO₂, N₂O 等气体的浓度. 反应中炭烟燃烧的活性通过生成 CO₂ 浓度的峰值温度(T_m)来衡量, NO 去除效果用 NO 转化率来判断, 公式如下:

$$\text{NO conversion} = \left[1 - \frac{[\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中: [NO]_{in} 和 [NO]_{out} (mg/m³) 是稳定状态下 NO 的入口和出口浓度.

1.2.4 催化剂动力学测试 对炭烟氧化和氮氧化物去除中的转化频率(TOF, s⁻¹)进行了研究. 在测试过程中要保证炭烟和 NO 的转化率在 10% 以下, 以消除气体扩散对动力学测量的影响. 通过增加反应气流速的方法消除外部传质和反应产生的热量, 防止局部过热. 同时, 由于催化剂和炭烟颗粒的粒径 (<40 μm) 以及催化剂有序和相互连接的大孔结构, 内部传质可以忽略不计. 通过等温厌氧滴定法测定炭烟燃烧的 TOF. 在反应气氛中含有 NO, NH₃ 和 O₂ 的条件下, 反应温度迅速升至 280 °C, 随后缓慢升至 300 °C. 在此过程中, 观察 CO₂ 的浓度. 在 CO₂ 浓度保持不变后, 马上切断 O₂, 并记录 CO₂ 浓度的变化. 此外, 脱硝反应的 TOF 需要利用 NO 转化率测定. 相应的公式如下:

$$r_{\text{soot}} = \frac{n_{\text{gas}} C_{\text{CO}_2}}{m_{\text{catal}}} \quad (2)$$

$$m_{\text{O}} = \frac{10^{-6} 2vAP_0}{RTm_{\text{catal}}} \quad (3)$$

$$\text{TOF}_{\text{soot}} = \frac{r_{\text{soot}}}{m_{\text{O}}} \quad (4)$$

$$r_{\text{NO}} = -\frac{v_{\text{NO}} \ln(1 - X_{\text{NO}})}{V_m m_{\text{catal}}} \quad (5)$$

$$\text{TOF}_{\text{SCR}} = \frac{v_{\text{NO}} X_{\text{NO}}}{V_m n_M} \quad (6)$$

式中： P_0 (Pa) 为大气压力； V_m (L/mol) 是摩尔气体常数； n_M (mol) 是制备催化剂活性位的总摩尔数； R (8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹) 为气体摩尔常数； C_{CO_2} 表示 CO₂ 的摩尔分数； m_{catal} 表示催化剂的质量； A 表示厌氧滴定过程中的阴影区域； X_{NO} 表示 NO 转化率； m_{O} (mol/g) 表示活性氧物种的数量； n_{gas} (mol) 表示反应气体的摩尔数； r_{soot} 和 r_{NO} (mol·g⁻¹·s⁻¹) 分别为炭烟燃烧和脱硝的反应速率； v_{NO} (L/s) 表示 NO 流速^[22,23]。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

MO₈/3DOM ZSM-5 催化剂的 XRD 表征结果见图 1，由图 1 谱线 *a* 可以看出，制备的 3DOM ZSM-5 载体催化剂在 $2\theta=7.9^\circ$ 、 8.8° 、 23.1° 、 23.9° 和 45.6° 处显示的特征衍射峰归属于典型的 MFI 结构，其与标准的 ZSM-5 特征衍射峰完全匹配 (PDF#44-0003)。当不同氧化物负载到 3DOM ZSM-5 载体时，催化剂表面出现了对应氧化物的特征衍射峰。同时，MO₈/3DOM ZSM-5 催化剂上仍然可以观察到微弱的 3DOM ZSM-5 特征衍射峰，说明担载的氧化物只覆盖了部分的载体。由图 1 谱线 *b*、*c* 和 *f* 可以看出，当活性组分为氧化锰、氧化铁和氧化锆时，XRD 并未出现明显的氧化物特征衍射峰，这可能是对应的氧化物分散性较好的缘故。图 1 谱线 *c* 中“■”代表 Co₃O₄ (JCPDS PDF#43-1003)，说明当硝酸钴被浸渍在载体上时，钴是以 Co₃O₄ 的形式存在于 CoO₈/3DOM ZSM-5 催化剂表面。CeO₈/3DOM ZSM-5 催化剂的表面显现出 CeO₂ 的特征衍射峰 (JCPDS PDF# 34-0394)，通过“□”符号表示。WO₈/3DOM ZSM-5 催化剂显示出 WO₃ (JCPDS PDF# 32-1395) 的特征衍射峰，在图 1 谱线 *g* 中用“△”表示^[24,25]。

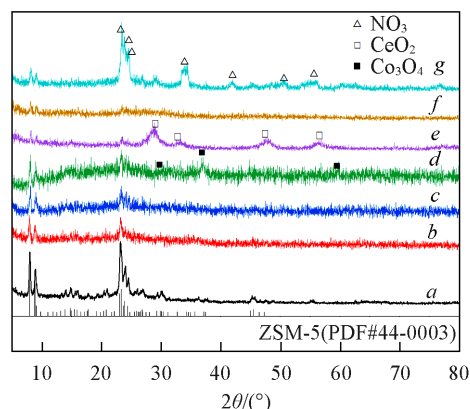


Fig. 1 XRD patterns of MO₈/3DOM ZSM-5 catalysts

Curves *a*–*g*: 3DOM ZSM-5, MnO₈/3DOM ZSM-5, FeO₈/3DOM ZSM-5, CoO₈/3DOM ZSM-5, CeO₈/3DOM ZSM-5, PrO₈/3DOM ZSM-5, WO₈/3DOM ZSM-5.

图 2 为 MO₈/3DOM ZSM-5 催化剂的 TEM 照片。如图 2(A) 所示，3DOM ZSM-5 催化剂的孔径大 (400~450 nm)，且规整有序、大孔之间相互贯通。同时，局部放大了载体的骨架 [图 2(B)]，显示出 3DOM ZSM-5 骨架上具有介孔结构 (用黑圈标注)，这可能是 ZSM-5 晶粒堆积形成的。此外，图 2(C)~(H) 显示当载体上担载活性组分时，催化剂的大孔结构并没有被破坏，仍然呈现出规整的 3DOM 结构。值得注意的是，由 WO₈/3DOM ZSM-5 催化剂的 TEM 照片可以清晰看出，催化剂表面形成了大块体的氧化钨 [图 2(H)]，说明此催化剂的活性组分在 3DOM ZSM-5 载体上出现氧化物团聚或烧结现象。

图 3(A) 是 MO₈/3DOM ZSM-5 催化剂的氮气吸附-脱附等温曲线。如图 3(A) 谱线 *a* 所示，3DOM ZSM-5 在相对压力较低的条件 ($p/p_0 < 0.1$) 存在很多吸附位点，这属于典型的 I 型吸附曲线，说明催化剂存在微孔结构^[26,27]。在相对压力较高时出现一个明显的滞后环 (H4 型)，这说明催化剂存在介孔结构。所制备的催化剂在担载氧化物之后，相对压力低的吸附位点变少且滞后环也变小，说明形成的氧

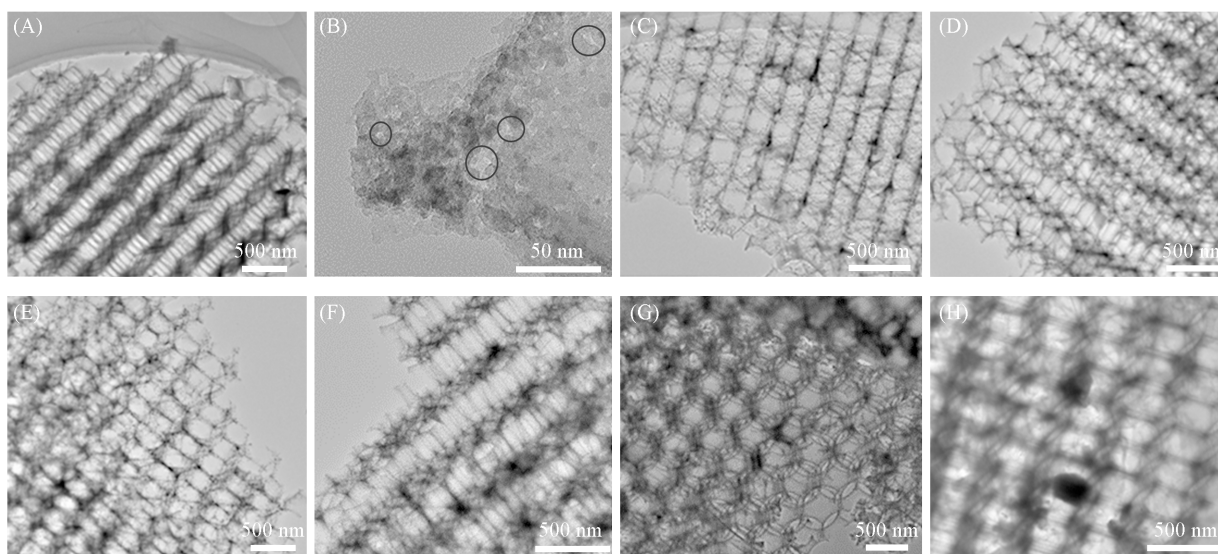


Fig. 2 TEM images of $\text{MO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ catalysts

(A, B) 3DOM ZSM-5; (C) $\text{MnO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$; (D) $\text{FeO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$; (E) $\text{CoO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$; (F) $\text{CeO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$; (G) $\text{PrO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$; (H) $\text{WO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$.

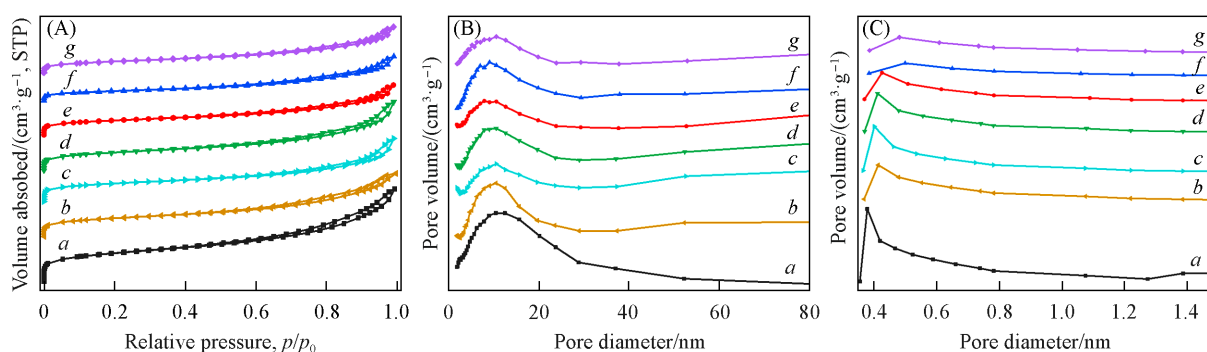


Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms(A), mesoporous(B) and microporous(C) distribution curves of $\text{MO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ catalysts

Curves a—g: 3DOM ZSM-5; $\text{MnO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$; $\text{FeO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$; $\text{CoO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$; $\text{CeO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$; $\text{PrO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$; $\text{WO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$.

化物占据了3DOM ZSM-5载体的部分孔道。图3(B)是 $\text{MO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂的介孔孔径分布曲线,可见,载体催化剂的介孔孔径主要分布在11 nm左右,负载活性组分催化剂的介孔孔径明显小于纯载体的介孔孔径,验证了活性组分占据了部分介孔的孔道。同样地, $\text{MO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂的微孔分布曲线示于图3(C)中。可见,制备的催化剂具有明显的微孔结构,3DOM ZSM-5的微孔孔径主要分布在0.38 nm左右,而负载了活性组分的催化剂微孔孔径均增大且孔容也逐渐减小,说明活性组分也占据了部分微孔孔道。

表1列出了 $\text{MO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂的比表面积(S)、总孔容(V)和平均孔径(D_p)。由表1可知3DOM ZSM-5载体具有最大的比表面积($641.3 \text{ m}^2/\text{g}$)、总孔容($0.784 \text{ cm}^3/\text{g}$)和最小的平均孔径(4.5 nm)。当3DOM ZSM-5载体负载金属氧化物后,催化剂的比表面积减小、平均孔径增大。同时,由表中数据可以得知,负载不同金属氧化物催化剂的比表面积与孔径的不同,该变化趋势与氧化物颗粒的大小和分散度有关。根据TEM照片和比表面分析结果可知,所制备的催化剂具有三维有序大孔结构,孔径均一,孔道贯通,同时,催化剂还具有微孔和介孔结构^[28]。

图4(A)~(F)为 $\text{MO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂表面不同金属的XPS谱图,每个催化剂都表现出不同的特征峰。由此可以证明,相应的金属氧化物已成功负载在3DOM ZSM-5载体上。由图4(A)可以看到,

Table 1 Textural properties of MO₈/3DOM ZSM-5 catalysts

Catalyst	$S_{\text{BET}}^a/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}^b/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}^c/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}^d/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	D_p^e/nm
3DOM ZSM-5	641.3	177.7	0.784	0.091	4.5
MnO ₈ /3DOM ZSM-5	435.4	121.4	0.624	0.062	5.7
FeO ₈ /3DOM ZSM-5	426.9	142.0	0.632	0.073	5.9
CoO ₈ /3DOM ZSM-5	432.1	116.5	0.685	0.059	6.3
CeO ₈ /3DOM ZSM-5	354.1	109.9	0.505	0.056	5.7
PrO ₈ /3DOM ZSM-5	255.8	57.3	0.449	0.029	7.0
WO ₈ /3DOM ZSM-5	292.5	57.9	0.466	0.030	6.4

a. BET surface area; b. t-plot micropore area; c total pore volume; d t-plot micropore volume; e average pore diameter.

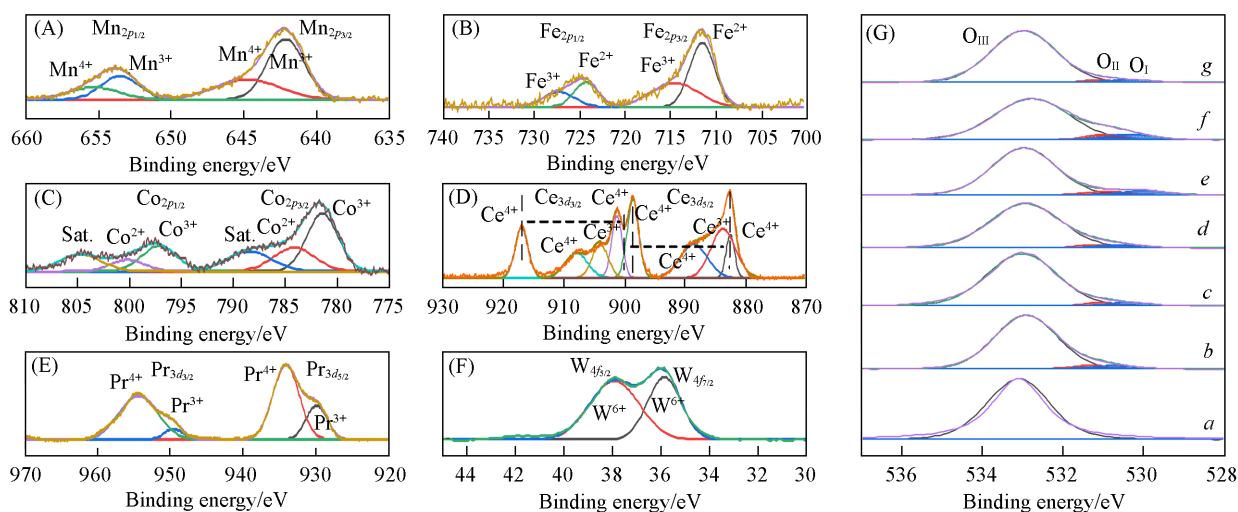


Fig. 4 XPS spectra of MO₈/3DOM ZSM-5 catalysts

(A)–(G) Mn_{2p}, Fe_{2p}, Co_{2p}, Ce_{3d}, Pr_{3d}, W_{4f}, O_{1s}. Different metal elements; (G) a. 3DOM ZSM-5; b. MnO₈/3DOM ZSM-5; c. FeO₈/3DOM ZSM-5; d. CoO₈/3DOM ZSM-5; e. CeO₈/3DOM ZSM-5; f. PrO₈/3DOM ZSM-5; g. WO₈/3DOM ZSM-5.

MnO₈/3DOM ZSM-5 催化剂的 Mn_{2p} 谱图分为 Mn_{2p1/2} 和 Mn_{2p3/2} 两部分, 分别位于 659.2~650.1 eV 和 649.5~637.9 eV. 其中, 每个峰根据峰位置还可分为 Mn³⁺ (653.6 和 642.2 eV) 和 Mn⁴⁺ (655.5 和 644.8 eV). 图 4(B) 显示了 FeO₈/3DOM ZSM-5 催化剂表面铁的价态. 可以观察到, Fe_{2p} 谱图可分为 Fe_{2p3/2} (711.8 eV) 和 Fe_{2p1/2} (725.0 eV) 两部分, 根据峰位置进行分峰, 位于 711.8 eV 处的不对称峰 (Fe_{2p3/2}) 可分为 Fe³⁺ (714.7 eV) 和 Fe²⁺ (711.4 eV), 同样地, Fe_{2p1/2} 也包含 Fe 的 +3 价和 +2 价. 图 4(C) 显示了 CoO₈/3DOM ZSM-5 催化剂的 Co_{2p} 谱图包含 4 个宽泛的峰, 其中, Co_{2p3/2} 和 Co_{2p1/2} 的峰分别位于 781.9 和 797.4 eV 处, 自旋能量相差 15.5 eV, 这与之前的报道^[29] 相同. 另两个则归属于 Co_{2p1/2} 和 Co_{2p3/2} 的卫星峰. Co_{2p1/2} 和 Co_{2p3/2} 可分别分裂出 Co 的 +3 和 +2 价. 此外, 值得注意的是, Ce_{3d} 谱图在 917.1~900.1 eV 范围内归属于 Ce_{3d3/2}, 898.7~882.7 eV 结合能范围属于 Ce_{3d5/2}. 通过分峰可确定峰中心位于 916.9, 907.7, 901.2, 898.6, 888.8 和 882.3 eV 的峰属于 Ce⁴⁺ 物种, 而峰中心位于 904.0 和 883.9 eV 处的峰则属于 Ce³⁺ 物种 [图 4(D)]. 对于 Pr_{3d} 来说, PrO₈/3DOM ZSM-5 催化剂的 XPS 谱图可分为 Pr_{3d3/2} 和 Pr_{3d5/2} [图 4(E)]. 以 Pr_{3d3/2} 为例, 催化剂分裂为 Pr⁴⁺ 和 Pr³⁺ 物种, 分别位于 954.3 eV 和 949.2 eV 处. 如图 4(F) 所示, WO₈/3DOM ZSM-5 催化剂 W_{4f} 光谱的 W_{4f7/2} 和 W_{4f5/2} 均归属于 W⁶⁺ 物种, 且此催化剂在 34.0~30.0 eV 范围内没有明显的峰, 表明单质 W 不存在于 WO₈/3DOM ZSM-5 催化剂上^[30,31].

图 4(G) 是 MO₈/3DOM ZSM-5 催化剂的 O_{1s} 谱图. 可知, O_{1s} 可以分成 3 个主要的峰, 其中, 在 533.0 eV 左右的峰归属于 ZSM-5 载体的晶格氧 (O_{III}), 在 531.1~530.9 eV 范围内的峰归属于化学吸附氧 (O_{II}), 530.5~529.9 eV 范围内的峰属于金属氧化物的晶格氧 (O_I). 表 2 列出了具有相同负载量的 MO₈/3DOM ZSM-5 催化剂的 O_{II}/O_I 值, 其中, MnO₈/3DOM ZSM-5 催化剂的 O_{II}/O_I 的值最大, 说明催化剂具有更大比例的化学吸附氧. 而化学吸附氧有较强的移动性, 能够形成了更多的活性氧, 这也是增强催化剂同时消

Table 2 Ionic ratios and acid content of MO₈/3DOM ZSM-5 catalysts

Catalyst	O _{II} /O _I content ratio	NH ₃ desorption	
		Weak acid content/(μmol·g ⁻¹)	Medium acid content/(μmol·g ⁻¹)
3DOM ZSM-5	—	37.5	—
MnO ₈ /3DOM ZSM-5	0.9	19.5	8.0
FeO ₈ /3DOM ZSM-5	0.8	19.9	6.8
CoO ₈ /3DOM ZSM-5	0.8	23.0	7.8
CeO ₈ /3DOM ZSM-5	0.7	21.5	6.6
PrO ₈ /3DOM ZSM-5	0.8	20.4	4.3
WO ₈ /3DOM ZSM-5	0.7	32.2	9.1

除炭烟与NO_x性能的重要因素^[32,33].

图5为催化剂的H₂-TPR曲线. 图5(A)谱线a为3DOM ZSM-5载体的H₂-TPR曲线. 可见3DOM ZSM-5催化剂在50~900 °C并没有明显的还原峰, 说明载体在此温度区间内无还原性. 如图5(A)谱线b~g所示, 当氧化物负载到3DOM ZSM-5载体上时, 不同催化剂显示了不同温度的还原峰. 图5(A)谱线b是MnO₈/3DOM ZSM-5催化剂的还原曲线, 在306和423 °C处的还原峰分别归属于氧化锰Mn⁴⁺→Mn³⁺→Mn²⁺的还原过程. FeO₈/3DOM ZSM-5催化剂的还原温度分别在368, 467和629 °C, 前两个还原峰可能归属于Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO的过程, 而629 °C处的峰则可能归属于氧化铁还原为金属铁的还原过程. CoO₈/3DOM ZSM-5催化剂的还原峰属于Co₃O₄的还原过程. CeO₈/3DOM ZSM-5和PrO₈/3DOM ZSM-5催化剂在温度高于500 °C时均显现了两个微弱的还原峰, 较低温度的峰属于表面氧化铈和氧化镨的还原, 而较高温度的还原峰则归属于体相氧化物的还原. 在H₂-TPR曲线中, 催化剂的还原温度越低说明催化剂的氧化还原能力越强. 由图5(A)可以看出, MnO₈/3DOM ZSM-5催化剂具有最低的还原温度(306 °C), 说明MnO₈/3DOM ZSM-5催化剂的氧化还原能力最强^[31-35].

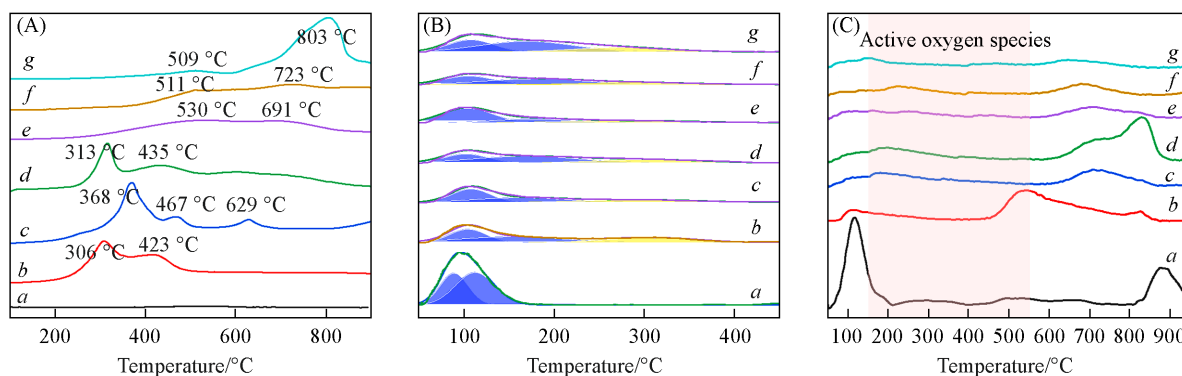


Fig. 5 H₂-TPR (A), NH₃-TPD(B) and O₂-TPD(C) curves of MO₈/3DOM ZSM-5 catalysts

Curves a—g: 3DOM ZSM-5, MnO₈/3DOM ZSM-5, FeO₈/3DOM ZSM-5, CoO₈/3DOM ZSM-5, CeO₈/3DOM ZSM-5, PrO₈/3DOM ZSM-5, WO₈/3DOM ZSM-5.

催化剂的酸性是影响催化剂SCR性能的一个重要因素. 图5(B)为催化剂的NH₃-TPD结果. 通常情况下, 200 °C以内的NH₃脱附峰是NH₃的弱吸附产生的, 属于催化剂的弱酸位点. 200~400 °C温度范围内的脱附峰则归为中等强度酸. 将所有催化剂的NH₃-TPD曲线分峰拟合, 表2列出了催化剂不同强度酸的含量. 由表2可以看出, 除WO₈/3DOM ZSM-5催化剂外, 其它的MO₈/3DOM ZSM-5催化剂的弱酸量均相差不大. 且中等强度酸按顺序排列为WO₈/3DOM ZSM-5>MnO₈/3DOM ZSM-5>CoO₈/3DOM ZSM-5>FeO₈/3DOM ZSM-5>CeO₈/3DOM ZSM-5>PrO₈/3DOM ZSM-5. 研究表明, 适量的中等强度酸有利于NH₃-SCR反应的进行. 因此, 具有丰富中等强度酸位点的催化剂可能具有较好的NO_x消除效果^[36,37].

活性氧在同时消除炭烟与NO_x反应中十分重要. 充足的活性氧有利于炭烟的燃烧以及NO_x消除时活性中间体的形成. 图5(C)为催化剂的O₂-TPD结果. 根据先前的研究与柴油车尾气的实际情况, 150~550 °C温度范围内的氧物种可以被考虑为最有效的活性氧物种[图5(C)粉色区域]. 由图5(C)可以

观察到不同催化剂的活性氧含量有所不同,与其它催化剂相比, $\text{MnO}_8/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂在粉色区域的峰面积明显最大,说明此催化剂在 $150\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内 O_2 脱附量最多,即具有较多的活性氧,这可能有利于其炭烟的氧化与低温 SCR 反应的进行^[38].

NO 氧化为 NO_2 的能力在同时消除炭烟与 NO_x 反应中十分重要. 对于炭烟燃烧来说, NO_2 具有比 O_2 强的氧化性,因此, NO_2 的生成有助于炭烟的燃烧;同样地, NO_2 是 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 中快速 SCR 的反应物,由此, NO_2 的生成有助于快速 SCR 反应的进行. 基于以上原因,催化剂 NO 氧化为 NO_2 的能力可以用来间接评估催化剂的催化性能. 图 6 为催化剂的 NO-TPO 结果,由图 6 可看出,催化剂的 NO 浓度是先减少后增多的变化趋势,而 NO_2 的变化趋势则正好相反. 在所制备催化剂中, 3DOM ZSM-5 载体具有最弱的 NO 氧化能力;对比于其它活性组分催化剂, $\text{MnO}_8/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂在相同条件下生成更多的 NO_2 ,更多的 NO_2 可能会导致 $\text{MnO}_8/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂具有更高的活性^[39].

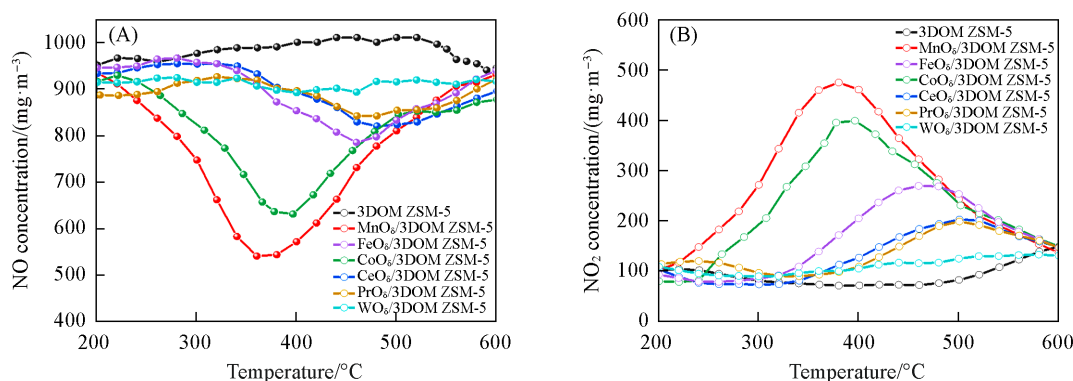


Fig. 6 NO-TPO curves of $\text{MO}_8/3\text{DOM ZSM-5}$ catalysts

(A) NO concentrations; (B) NO_2 concentrations.

2.2 $\text{MO}_8/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂的同时消除炭烟与 NO_x 的催化性能

表 3 和图 7 列出了 $\text{MO}_8/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂与纯炭烟的同时消除炭烟与 NO_x 的活性评价结果. 由表 3 可以看到,纯炭烟的峰值燃烧温度为 $641\text{ }^\circ\text{C}$,而所制备的催化剂均降低了催化剂的炭烟燃烧温度,说明所制备的催化剂具有较好的促燃烧作用,其中, 3DOM ZSM-5 作为载体也具有一定的炭烟氧化能力,其将炭烟的燃烧温度从 $641\text{ }^\circ\text{C}$ 降到 $601\text{ }^\circ\text{C}$. 担载活性组分催化剂的催化活性又进一步提升,对于 $\text{MO}_8/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂来说,炭烟燃烧的峰值温度由低到高的排序为 $\text{MnO}_8/3\text{DOM ZSM-5} < \text{CoO}_8/3\text{DOM ZSM-5} < \text{FeO}_8/3\text{DOM ZSM-5} < \text{CeO}_8/3\text{DOM ZSM-5} < \text{WO}_8/3\text{DOM ZSM-5} < \text{PrO}_8/3\text{DOM ZSM-5}$. 其中,

Table 3 Peak temperature of maximum CO_2 concentration (T_m), temperature window with over 80% conversion ($T_{\text{NO}_x > 80\%}$) and maximum NO conversion ($X_{\text{NO}_x, m}$) of $\text{MO}_8/3\text{DOM ZSM-5}$ catalysts

Catalyst	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{\text{NO}_x > 80\%}/^\circ\text{C}$	$X_{\text{NO}_x, m}(\%)$
Soot	641	—	—
3DOM ZSM-5	601	—	31.4
$\text{MnO}_8/3\text{DOM ZSM-5}$	453	184—362	96.3
$\text{FeO}_8/3\text{DOM ZSM-5}$	494	319—411	87.8
$\text{CoO}_8/3\text{DOM ZSM-5}$	462	—	66.1
$\text{CeO}_8/3\text{DOM ZSM-5}$	538	257—448	96.0
$\text{PrO}_8/3\text{DOM ZSM-5}$	573	—	30.3
$\text{WO}_8/3\text{DOM ZSM-5}$	563	—	30.7
$\text{MnO}_8/3\text{DOM ZSM-5-cycle1}$	457	180—352	95.0
$\text{MnO}_8/3\text{DOM ZSM-5-cycle2}$	465	187—356	96.3
$\text{MnO}_8/3\text{DOM ZSM-5-cycle3}$	462	185—361	96.2
$\text{MnO}_8/\text{ZSM-5}$	470	199—380	96.0
$\text{MnO}_8\text{-powder}$	451	—	51.5
$\text{MnO}_8/3\text{DOM ZSM-5-100 mg/m}^3 \text{SO}_2 + 10\% \text{H}_2\text{O}$	498	—	67.3

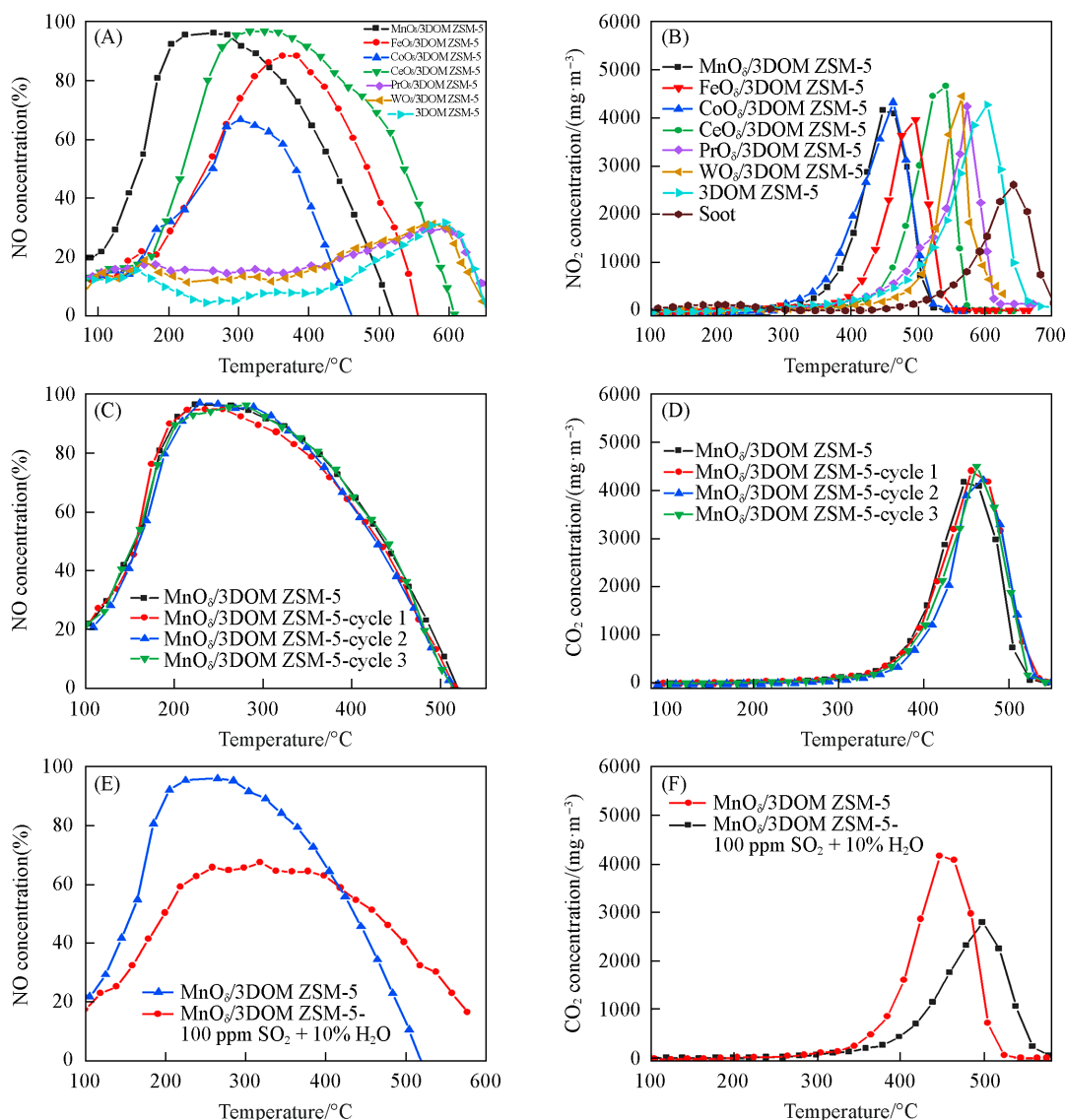


Fig. 7 NO conversion curves(A) and CO₂ concentration cures(B) for the simultaneous removal of soot and NO_x over MO₃/3DOM ZSM-5 catalysts, NO conversion curves(C) and CO₂ concentration cures(D) of MnO₃/3DOM ZSM-5 catalysts with three cycle testing, NO conversion curves(E) and CO₂ concentration cures(F) of MnO₃/3DOM ZSM-5 catalysts with 100 mg/m³ SO₂ and 10% H₂O

MnO₃/3DOM ZSM-5 催化剂的炭烟燃烧峰值温度最低为 453 °C。此外，催化剂的 80%NO 转化率的温度窗口也被列于图 7 与表 3 中，结果显示，MnO₃/3DOM ZSM-5 催化剂具有最好的低温 SCR 性能，其 NO 转化率大于 80% 时的温度窗口较宽 (184~362 °C)，且其 NO 转化率达到 80% 时的初始温度最低 (184 °C)。综上，MnO₃/3DOM 3DOM ZSM-5 催化剂具有最佳的同时消除炭烟与 NO_x 的催化性能。催化剂的催化性能与其物化性质有很大的关系，基于 H₂-TPR 结果，MnO₃/3DOM ZSM-5 催化剂具有最强的氧化还原性能。根据催化剂的 O₂-TPD 和 XPS 结果可知，与其它催化剂相比，MnO₃/3DOM ZSM-5 催化剂具有最多的活性氧，这有利于炭烟的氧化以及 SCR 反应重要中间产物胺基的形成。同时，丰富的活性氧也促进了 NO 在催化剂表面的吸附和氧化，说明 MnO₃/3DOM ZSM-5 催化剂能生成更多的 NO₂，具有较强的 NO 氧化能力，这与 NO-TPO 结果一致。具有强氧化性的 NO₂ 在较低温度下更有效地促进炭烟的燃烧，也可以参与快速 SCR 反应进而提高 SCR 反应的效率。此外，由 NH₃-TPD 结果可知，MnO₃/3DOM ZSM-5 催化剂存在充足的中等强度酸位点，有助于 NH₃ 的吸附与活化，进而增强 NH₃-SCR 催化性能。因此，MnO₃/3DOM ZSM-5 催化剂最佳的催化性能与其优异的氧化还原性能、丰富的活性氧以及充足的中等强度酸位点有关。

为了明确催化剂的结构对催化剂性能的影响,表3列出了 $\text{MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 和 $\text{MnO}_x\text{-powder}$ 催化剂的活性评价结果.由表3可以看到, $\text{MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 催化剂的炭烟燃烧温度明显大于 $\text{MnO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂,由此可以得出,催化剂的大孔结构在炭烟燃烧中具有明显的优势.对比于 $\text{MnO}_x\text{-powder}$ 催化剂, $\text{MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 催化剂的NO转化率明显提高,这表明催化剂中具有介孔和微孔结构的ZSM-5在脱硝反应中具有明显的促进作用.值得注意的是, $\text{MnO}_x\text{-powder}$ 催化剂炭烟燃烧温度比 $\text{MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 催化剂低,这与ZSM-5上较少的氧化锰负载量有很大关系.

基于上述讨论,可以得出结论:催化剂的大孔结构有助于炭烟的捕捉、传质与催化.炭烟颗粒的尺寸通常在25 nm以上,传统催化剂的孔径较小(<10 nm),使得催化剂能利用的活性位较少.而本文制备的催化剂孔径大(400~450 nm),方便炭烟进入催化剂内部,增加了炭烟与催化剂之间的有效接触,提高了催化剂活性位的利用率,因此,大孔是炭烟消除的主要场所.此外,分子筛的微孔和介孔有利于小分子反应物的筛分和活化,增加了小分子反应物与催化剂之间的接触面积,对于小分子的催化和气体的循环也起到了重要的作用.因此,包含大-介-微孔的多级孔结构在同时消除炭烟与 NO_x 反应中具有明显的优势.

将测试过的 $\text{MnO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂与炭烟重复混合,循环测试催化剂的稳定性.如图7(C)和(D)与表3所示, $\text{MnO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂3次循环测试得到的炭烟燃烧温度在(459±6) °C的区间内,且催化剂循环测试3次的NO转化率曲线也几乎重合,80%以上NO转化率的温度窗口相差不大.由此可以看出, $\text{MnO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂具有较高的稳定性.

此外,柴油车尾气中也含有 SO_2 , H_2O 等污染物,因此,评估催化剂的抗水抗硫性非常重要.如图7(E)和(F)与表3所示,当 SO_2 和 H_2O 添加到反应气时, $\text{MnO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂的同时消除性能明显变差,最高的NO转化率显著下降(96.3%→67.3%),炭烟燃烧的峰值温度显著升高(453 °C→498 °C).催化剂降低的活性可能与 H_2O 和 NH_3 , NO的竞争吸附以及硫酸盐的形成导致活性位减少有关.

2.3 $\text{MO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂同时消除炭烟和 NO_x 的动力学

图8、图9和表4显示的是催化剂同时消除炭烟与 NO_x 的动力学结果.上述结果是在高空速、低

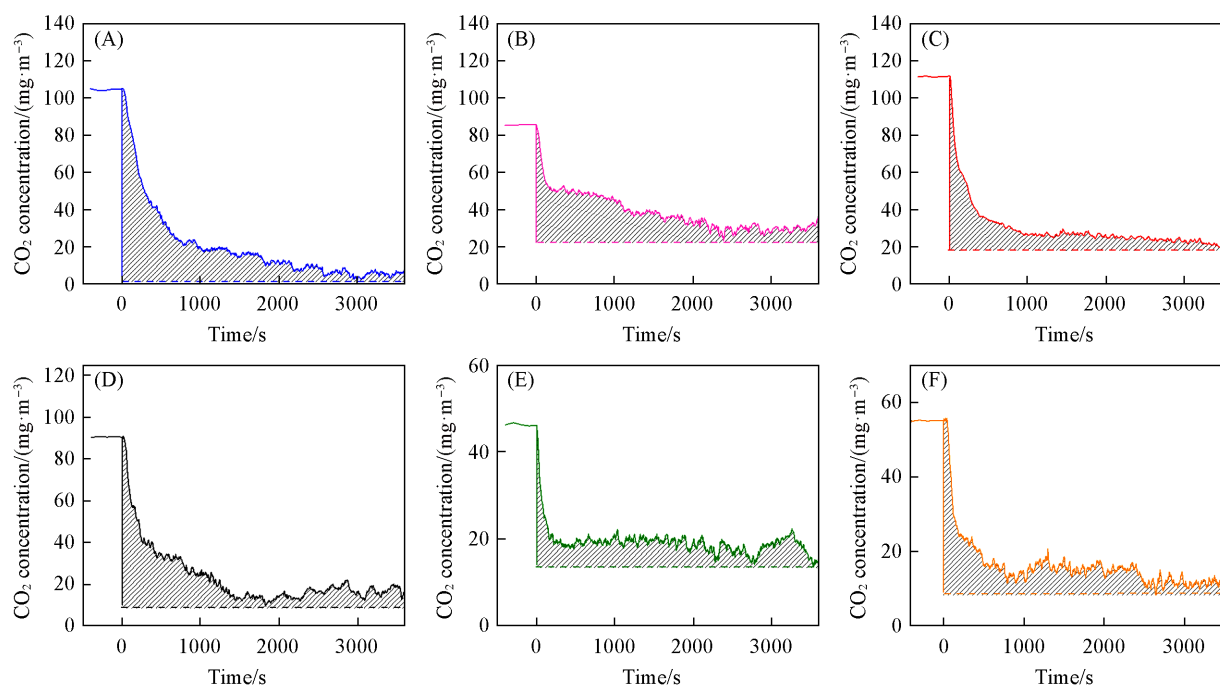


Fig. 8 CO_2 concentrations at 350 °C as a function of time over catalysts before and after O_2 removed from the reactant feed

(A) $\text{MnO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$; (B) $\text{FeO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$; (C) $\text{CoO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$; (D) $\text{CeO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$; (E) $\text{PrO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$; (F) $\text{WO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$. Reaction conditions: 1000 mg/m^3 NO, 1000 mg/m^3 NH_3 , 5% O_2 , balance N_2 , flow rate=150 mL/min

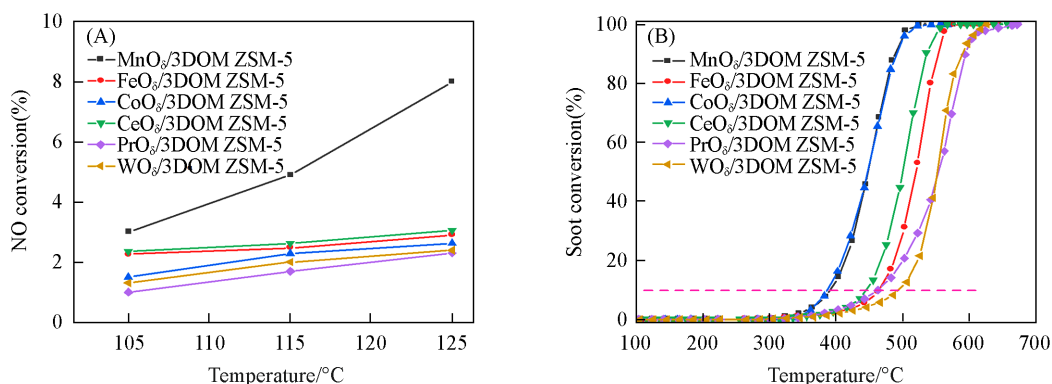


Fig. 9 NO conversion(A) and soot conversion(B) of the catalysts

Reaction conditions: (A) 1000 mg/m³ NO, 1000 mg/m³ NH₃, 5% O₂ and balance with N₂, flow rate=300 mL/min;

(B) 1000 mg/m³ NO, 1000 mg/m³ NH₃, 5% O₂ and balance with N₂, flow rate=100 mL/min.

转化率下测得的催化剂的反应速率和 TOF 值, 代表了催化剂的本征活性. 图 8 为催化剂在厌氧滴定条件下测得的数据, 由此可以算出催化剂的 m_o . 表 4 列出了催化剂的 m_o 值, 其中 MnO₈/3DOM ZSM-5 催化剂的 m_o 值最大, 说明此催化剂的活性氧数量最多, 这与 O₂-TPD 结果一致. 同样地, 此催化剂的 TOF_{soot} 值也最高, 这与其炭烟燃烧活性一致. 在 SCR 反应过程中, 催化剂的反应速率与 TOF 值完全取决于催化剂的 NO 转化率[图 9(A)]. 由表 4 可以看出, 不同催化剂的 SCR 反应速率随温度的升高而逐渐提高, 在所制备的催化剂中, MnO₈/3DOM ZSM-5 催化剂在不同温度下均具有最大的反应速率. 同样地, MnO₈/3DOM ZSM-5 催化剂在不同温度下的 TOF_{SCR} 值也最大(表 4), 说明此催化剂的在单位时间单个活性位上转化 NO 的个数最多. 由此可以说明, MnO₈/3DOM ZSM-5 催化剂在同时消除炭烟与 NO_x 反应中具有最高的本征活性. 这与活性测试结果一致^[40,41].

Table 4 Reaction rate(r) for NH₃-SCR/soot combustion and the amount of active oxygen species(m_o) for soot combustion and the TOF and E_a values of catalysts

Catalyst	10 ⁻⁵ r_{NO} / (mol·g ⁻¹ ·s ⁻¹)	10 ⁻⁸ r_{soot} / (mol·g ⁻¹ ·s ⁻¹)	10 ⁻⁵ m_o / (mol·g ⁻¹)	10 ³ TOF _{SCR, 115 °C} / s ⁻¹	10 ³ TOF _{SCR, 125 °C} / s ⁻¹	10 ³ TOF _{soot, 350 °C} / s ⁻¹
MnO ₈ /3DOM ZSM-5	0.7(105 °C)	5.1	3.8	1.0	1.6	1.4
	1.1(115 °C)					
	1.9(125 °C)					
FeO ₈ /3DOM ZSM-5	0.5(105 °C)	4.2	3.6	0.4	0.5	1.2
	0.6(115 °C)					
	0.7(125 °C)					
CoO ₈ /3DOM ZSM-5	0.3(105 °C)	5.3	2.9	0.4	0.5	1.3
	0.5(115 °C)					
	0.6(125 °C)					
CeO ₈ /3DOM ZSM-5	0.5(105 °C)	4.2	3.2	0.9	1.2	1.3
	0.6(115 °C)					
	0.7(125 °C)					
PrO ₈ /3DOM ZSM-5	0.2(105 °C)	2.5	2.3	0.6	0.7	1.1
	0.4(115 °C)					
	0.5(125 °C)					
WO ₈ /3DOM ZSM-5	0.3(105 °C)	2.7	2.6	0.6	0.8	1.1
	0.5(115 °C)					
	0.5(125 °C)					

2.4 催化剂同时消除炭烟和 NO_x 的反应机理

图 10(A) 是 200 °C 下 3DOM ZSM-5 负载不同氧化物催化剂吸附 NH₃ 的红外光谱结果. 其中吸附 NH₃ 的峰位置反映了催化剂的酸位点的类别. 如图 10(A) 所示, 在 1478, 1618 和 3380 cm⁻¹ 处的红外振动峰

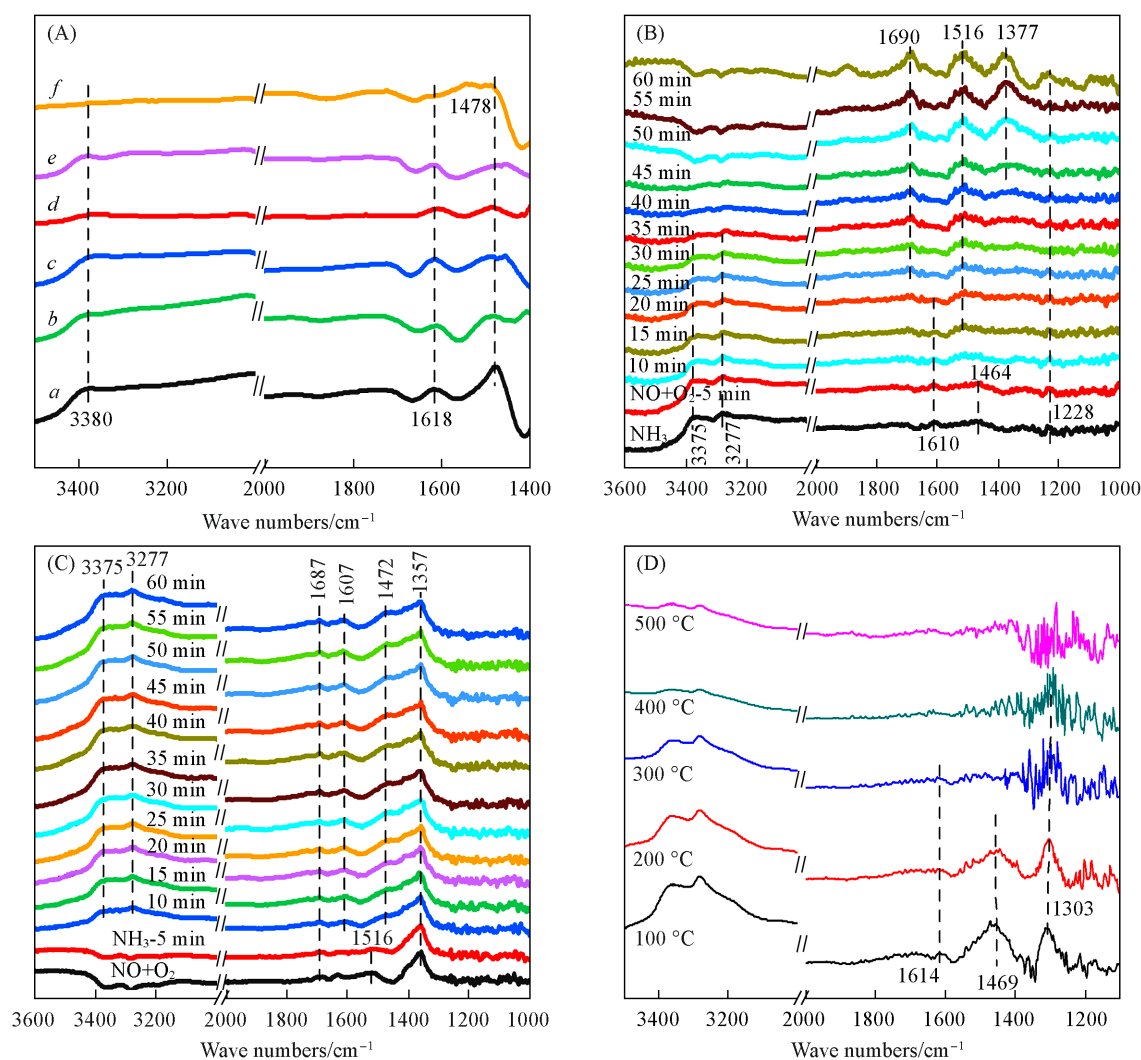


Fig. 10 *In situ* DRIFT spectra of $\text{MO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ catalyst

(A) The reaction pre-adsorbed NH_3 , a–f: $\text{MnO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$, $\text{FeO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$, $\text{CoO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$, $\text{CeO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$, $\text{PrO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$, $\text{WO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$; (B) the reaction pre-adsorbed NH_3 and $\text{NO}+\text{O}_2$ of the $\text{MnO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ catalyst at $150\text{ }^\circ\text{C}$; (C) the reaction pre-adsorbed $\text{NO}+\text{O}_2$ and NH_3 of the $\text{MnO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ catalyst at $150\text{ }^\circ\text{C}$; (D) the co-adsorption of $\text{NH}_3+\text{NO}+\text{O}_2$ over $\text{MnO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ catalyst.

是 NH_3 吸附在催化剂表面的酸位点的体现。其中吸附在 Brønsted 酸位点的峰位于 1478 cm^{-1} ，而 1618 和 3380 cm^{-1} 处的红外峰则归属于 Lewis 酸位点^[42–44]。不同催化剂显示的峰位置虽然相同，但强度不同，显示出不同催化剂酸量的不同。由图 10(A) 可以看出， $\text{MnO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ 和 $\text{WO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂的 Brønsted 酸位点较多，而 $\text{CeO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ 和 $\text{WO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂的 Lewis 酸位点则较少。结合活性测试结果可知， $\text{MnO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂的 Brønsted 酸位点是低温脱硝反应中重要的活性位点。

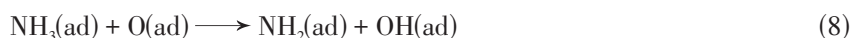
由不同气氛下催化剂的 *in situ* DRIFTS 结果能够推断出 $\text{MnO}_x/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂的反应机理。如图 10(B) 所示，催化剂先吸附 NH_3 ，表面出现很多 NH_3 物种的红外振动峰， 1464 cm^{-1} 处的红外振动峰归属于吸附在 Brønsted 酸位点的 NH_4^+ ， 1228 ， 1610 以及 $3000\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的振动峰则为 Lewis 酸性位吸附的 NH_3 物种。因此，在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时，催化剂表面既存在 Brønsted 酸位点也存在 Lewis 酸位点。随着 $\text{NO}+\text{O}_2$ 的引入， 10 min 后 1464 cm^{-1} 处的振动峰消失， 1610 cm^{-1} 处的红外振动峰则逐渐减弱，至通入 $\text{NO}+\text{O}_2$ 的 20 min 后消失， 1228 cm^{-1} 处的振动峰则在通入 $\text{NO}+\text{O}_2$ 气体后没有明显减弱的趋势。随着 $\text{NO}+\text{O}_2$ 的通入，相应的硝酸盐也出现。催化剂表面逐渐检测到硝酸盐的红外振动峰，包括 1690 cm^{-1} (桥式和螯合双齿硝酸盐或游离 NO_3^-)、 1516 cm^{-1} (双齿硝酸盐) 和 1377 cm^{-1} (游离 NO_3^-)。根据以上讨论的红外

外振动峰的变化,可知气体NO与催化剂表面吸附的部分氨物种发生了反应^[45,46].

图10(C)是通入NO+O₂后再通入NH₃的 *in situ* DRIFTS测试结果. 在催化剂吸附NO+O₂时,催化剂表面显示出了1357 cm⁻¹(游离NO₃⁻)、1516 cm⁻¹(双齿硝酸盐)以及1687 cm⁻¹(桥式和螯合双齿硝酸盐或游离NO₃⁻)处的红外振动峰. 随着NH₃的通入,催化剂表面的双齿硝酸盐消失,其它的硝酸盐无明显变化(1357和1687 cm⁻¹),而相应的NH₃物种逐渐出现在催化剂表面,1472和1607 cm⁻¹处的红外振动峰分别归属于吸附在Brønsted酸位点和Lewis酸位点的NH₃物种. 基于图10(B)和(C)先后通入不同种类气体的结果可知,NO气体与吸附在催化剂表面酸位点上的NH₃物种发生了反应^[47,48]. 由此可以判断MnO₈/3DOM ZSM-5催化剂在低温下遵循E-R机理.

图10(D)为MnO₈/3DOM ZSM-5催化剂共吸附结果,位于1614和1469 cm⁻¹处的红外振动峰分别是NH₃在催化剂Lewis酸位点和Brønsted酸位点的吸附,而1303 cm⁻¹处的红外振动峰则归属于双齿硝酸盐. 随着温度升高,Lewis酸和Brønsted酸强度均逐渐减弱,且Brønsted酸先消失. 结合图10(A)和活性测试结果可知,MnO₈/3DOM ZSM-5催化剂上的Brønsted酸具有较强的反应性,这是催化剂优异低温SCR活性的重要因素. 此外,催化剂表面的双齿硝酸盐在300 °C下并未发现明显的变化,随着温度上升,硝酸盐逐渐减少,此时也是炭烟燃烧的温度区间,由此可推断硝酸盐高温释放出的NO₂促进了炭烟的氧化.

基于MnO₈/3DOM ZSM-5催化剂的静态表征、*in situ* DRIFTS表征和活性测试结果,提出了催化剂同时消除炭烟和NO_x的反应机理. 由图7中活性结果可知,当温度低于300 °C时,催化剂的NO转化率逐渐增加,但由于催化剂在该温度范围内的氧化能力较弱,炭烟并未开始起燃. 因此,催化剂在低温下(<300 °C)主要发生脱硝反应,并遵循E-R反应机理[如式(7)~式(10)所示].



如图11所示,气态NH₃吸附在催化剂的Brønsted酸位点和Lewis酸位点上,以吸附的NH₃和NH₄⁺的形式存在. 随后,吸附的NH₃物种与活性氧物种反应加速了NH₃的脱质子化,并形成了脱硝反应的重要中间体物种(NH₂). 同时,吸附的NH₄⁺也可以分解为NH₂物种. 随后,催化剂表面的NH₂物种与气态NO反应形成吸附的NH₂NO物种,最后,NH₂NO分解为N₂和H₂O. 值得注意的是,NH₂物种的生成是E-R机理的重要反应过程^[49-51].

当反应温度高于300 °C时,催化剂的氧化能力增强,NO转化率则逐渐减小(图7),这是NH₃氧化造成的. 炭烟在催化剂的作用下开始起燃,生成CO₂. 此温度范围内炭烟燃烧是发生的主要反应.

如图11所示,炭烟燃烧的反应机理可分为两种:活性氧机理和NO₂辅助机理[如式(11)~式(14)]. 活性氧机理是气态氧吸附在催化剂的氧空位上形成吸附氧,随后氧脱附与炭烟直接发生反应. 而NO₂辅助机理则是催化剂表面生成了具有强氧化性的NO₂与炭烟接触反应,进而促进了炭烟燃烧^[52]. 生成的NO₂来源于活性氧与NO的反应以及催化剂表面硝酸盐的分解.

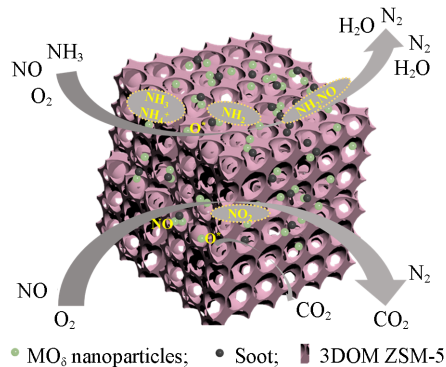


Fig. 11 Mechanism diagram of MO₈/3DOM ZSM-5 catalysts

3 结 论

采用蒸汽辅助法和等体积浸渍法制备了一系列 $\text{MnO}_x/\text{3DOM ZSM-5}$ 催化剂. 结果表明, 所制备的催化剂均具有三维有序大孔、骨架上的介孔以及 ZSM-5 独特的微孔结构. 对制备的催化剂进行了同时消除炭烟与 NO_x 催化性能的研究, 结果表明, 在所制备的催化剂中, $\text{MnO}_x/\text{3DOM ZSM-5}$ 催化剂具有最低的炭烟燃烧峰值温度 ($453\text{ }^\circ\text{C}$)、较宽的 80% NO 转化率的温度窗口 ($184\text{--}362\text{ }^\circ\text{C}$) 和最低的 NO 转化的初始温度 ($184\text{ }^\circ\text{C}$). $\text{MnO}_x/\text{3DOM ZSM-5}$ 催化剂同时消除炭烟与 NO_x 的高活性与催化剂优异的氧化还原性、适量的酸位点、大量的活性氧以及独特的多级孔结构密切相关. 动力学实验结果表明, 在所制备的催化剂中, $\text{MnO}_x/\text{3DOM ZSM-5}$ 催化剂具有最高的本征活性. 基于活性测试和 *in situ* DRIFTS 结果, 提出了催化剂可能的反应机理, 在低温条件下, NO_x 的消除主要遵循 E-R 机理, 在高温条件下炭烟燃烧遵循活性氧机理和 NO_2 辅助机理. 本研究为机动车尾气后处理中高效催化剂的研发及工业应用提供了重要的理论支持.

参 考 文 献

- [1] Frank B., Schuster M. E., Schlögl R., Su D., *Angew. Chem.*, **2013**, *52*, 2673—2677
- [2] Niessner R., *Angew. Chem.*, **2014**, *53*, 12366—12379
- [3] Choi B., Lee K. S., *Chem. Eng. J.*, **2014**, *240*, 476—486
- [4] Wei Y. C., Zhang Y. L., Zhang P., Xiong J., Mei X. L., Yu Q., Zhao Z., Liu J., *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, *54*, 2002—2011
- [5] Meng D., Xu Q., Jiao Y., Guo Y., Guo Y., Wang L., Lu G., Zhan W., *Appl. Catal. B*, **2018**, *221*, 652—663
- [6] Mihai O., Stenfeldt M., Olsson L., *Catal. Today*, **2018**, *306*, 243—250
- [7] Cheng Y., Song W. Y., Liu J., Zhao Z., Wei Y. C., *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 56509—56518
- [8] Cheng Y., Song W. Y., Liu J., Zheng H., Zhao Z., Xu C. M., Wei Y. C., Hensen E. J. M., *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 3883—3892
- [9] Xiong J., Mei X. L., Liu J., Wei Y. C., Zhao Z., Xie Z. A., Li, J., *Appl. Catal. B*, **2019**, *251*, 247—260
- [10] Wei Y. C., Zhang P., Xiong J., Yu Q., Wu Q., Zhao Z., Liu J., *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, *54*, 6947—6956
- [11] Sellers-Antón B., Bailón-García E., Cardenas-Arenas A., Davó-Quiñero A., Lozano-Castelló D., Bueno-López A., *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, *54*, 2439—2447
- [12] Cheng Y., Liu J., Zhao Z., Song W. Y., Wei Y. C., *Chem. Eng. Sci.*, **2017**, *167*, 219—228
- [13] Cheng Y., Liu J., Zhao Z., Song W. Y., Wei Y. C., *J. Hazard. Mater.*, **2018**, *342*, 317—325
- [14] Li R. J., Li D., Wang L. Y., Zhou Q., Li J. M., Yu X. H., Liu J., Zhao Z., *Chem. Phys. Impact*, **2023**, *6*, 100135
- [15] Zhong C. M., Ren Y., Yin C. Y., Wang R. D., Hou J., Wang L. Y., Zhao Z., Mozgawa B., Pietrzyk P., Sojka Z., Song Y. Y., *ACS Catal.*, **2023**, *13*, 10927—10944
- [16] Guo X. N., Zhang R. D., Di Z. Y., Kang B., Shen H. X., Wei Y., Jia J. B., Zheng L. R., *Appl. Catal. B*, **2024**, *343*, 123519
- [17] Weissenberger T., Machoke A., Bauer J., Dotzel R., Casci J., Hartmann M., Schwioger W., *ChemCatChem*, **2020**, *12*, 2461—2468
- [18] Machoke A., Beltrán A., Inayat A., Winter B., Weissenberger T., Kruse N., Güttel R., Spiecker E., Schwioger W., *Adv. Mater.*, **2014**, *27*, 1066—1070
- [19] Wang L. Y., Yu D., Zhao Z., Yu X. H., Li D., Zhou S. R., Zhong C. M., Hou J., Yin C. Y., Fan X. Q., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2023**, *62*, 21950—21966
- [20] Wang L. Y., Ren Y., Yu X. H., Peng C., Yu D., Zhong C. M., Hou J., Yin C. Y., Fan X. Q., Zhao Z., Liu J., Wei Y. C., *J. Catal.*, **2023**, *417*, 226—247
- [21] Xu J. F., Liu, J., Zhao Z., Xu C. M., Zheng J. X., Duan A. J., Jiang G. Y., *J. Catal.*, **2011**, *282*, 1—12
- [22] Zhang Z., Han D., Wei S., Zhang Y., *J. Catal.*, **2010**, *276*, 16—23
- [23] Li Y. L., Yang S. U., Peng H. G., Liu W. M., Mi Y. Y., Wang Z., Tang C. J., Wu D. S., An T. C., *J. Catal.*, **2021**, *395*, 195—209
- [24] Wang L. Y., Chen M. Z., Yu X. H., Zhao Z., Fan X. Q., Wei Y. C., Liu J., *Catal. Today*, **2021**, *364*, 21—34
- [25] Zhao T., Zhao B. B., Niu Y. C., Liang Y., Liu L., Dong J. X., Tang M. X., Li X. K., *J. Fuel Chem. Technol.*, **2021**, *49*, 1181—1189
- [26] Muraza O., Bakare I. A., Tago T., Konno H., Taniguchi T., Al-amer A. M., Yamani Z. H., Nakasaka Y., Masuda T., *Fuel*, **2014**, *135*, 105—111
- [27] Bleken F. L., Barbera K., Bonino F., Lsbye U., Lillerud K. P., Bordiga S., Beato P., Janssens T. V. W., Svelle S., *J. Catal.*, **2013**, *307*, 62—73
- [28] Liu S., Wu X. D., Weng D., Li M., Ran R., *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 909—919
- [29] Chen J. P., Si X. L., Yu J. S., Zhang X. H., *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, *330*, 191—199
- [30] Liu F. D., Shan W. P., Lian Z. H., Liu J. J., He H., *Appl. Catal. B*, **2018**, *230*, 165—176
- [31] Yu X. H., Zhao Z., Wei Y. C., Liu J., Li J. M., Duan A. J., Jiang G. Y., *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 49780—49790

- [32] Sullivan J. A., Doherty J. A., *Appl. Catal. B*, **2005**, *3*, 185—194
- [33] Xue H. Y., Guo X. M., Meng T., Guo Q. S., Mao D. S., Wang S., *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 7702—7718
- [34] Cao C. M., Yang H., Xiao J. Y., Yang X. C., Ren B. Z., Xu L., Liu G. J., Li X. G., *Fuel*, **2021**, *305*, 121446—121456
- [35] Wei Y. C., Zhao Z., Li T., Liu J., Duan A. J., Jiang G. Y., *Appl. Catal. B*, **2014**, *146*, 57—70
- [36] Xie S. Z., Li L. L., Jin L. J., Wu Y. H., Liu H., Qin Q. J., Wei X. L., Liu J. X., Dong L. H., Li B., *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, *15*, 146014—146026
- [37] Jiang L. J., Liang Y., Liu W. Z., Wu H. L., Aldahri T., Carrero D. S., Liu Q. C., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, *9*, 106360—106373
- [38] Wang F. M., Shen B. X., Zhu S. W., Wang Z., *Fuel*, **2019**, *249*, 54—60
- [39] Tan J. B., Wei Y. C., Sun Y. Q., Liu J., Zhao Z., Song W. Y., Li J. M., Zhang X., *J. Ind. Eng. Chem.*, **2018**, *63*, 84—94
- [40] Chen Z., Liu Q., Guo L., Zhang S., Pang L., Guo Y. B., Li T., *Appl. Catal. B*, **2021**, *286*, 119816—119828
- [41] Chen Y. J., Shen G. R., Lang Y., Chen R., Jia L. W., Yue J., Shen M. Q., Du C., Shan B., *J. Catal.*, **2020**, *384*, 96—105
- [42] Liu J., Li X. Y., Zhao Q. D., Ke J., Xiao H. N., Lv X. J., Liu S. M., Tadé M., Wang S. B., *Appl. Catal. B*, **2017**, *200*, 297—308
- [43] Wang F., Xie Z. B., Liang Z. S., Fang B. Z., Piao Y. A., Hao M., Wang Z. S., *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, *53*, 6989—6996
- [44] Wang B., Wang M. X., Han L. N., Hou Y. Q., Bao W. R., Zhang C. M., Feng G., Chang L. P., Huang Z. G., Wang J. C., *ACS Catal.*, **2020**, *10*, 9034—9045
- [45] Liu B., Liu J., Xin L., Zhang T., Xu Y. B., Jiang F., Liu X. H., *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 7613—7636
- [46] Liu X. S., Jiang P., Chen Y., Wang Y. G., Ding Q. L., Sui Z. M., Chen H. F., Shen Z. Y., Wu X. D., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *421*, 127833—127845
- [47] Meng D. M., Zhan W. C., Guo Y., Guo Y. L., Wang L., Lu G. Z., *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 5973—5983
- [48] Chen T., Guan B., Lin H., Zhu L., *Chin. J. Catal.*, **2014**, *35*, 294—301
- [49] Liu Z. M., Liu Y. X., Li Y., Su H., Ma L. L., *Chem. Eng. J.*, **2016**, *283*, 1044—1050
- [50] Wang L. Y., Ren Y., Yu X. H., Yu D., Peng C., Zhou Q., Hou J., Zhong C. M., Yin C. Y., Fan X. Q., Zhao Z., Cheng K., Chen Y. S., Sojka Z., Kotarba A., Wei Y. C., Liu J., *Catal. Sci. Technol.*, **2022**, *12*, 1950—1967
- [51] Gao C., Shi J. W., Fan Z. Y., Yu Y. K., Chen J. S., Li Z. H., Niu C. M., *Fuel Process. Technol.*, **2017**, *167*, 322—333
- [52] Yu D., Peng C., Yu X. H., Wang L. Y., Li K. X., Zhao Z., Li Z. G., *Fuel*, **2022**, *307*, 121803—121817

(Ed.: F, K, S)