Cu-ZSM-5/堇青石催化剂上同时消除烃和 NO 的研究*

刘致强 唐 磊 田 东 鲍卫仁 王建成*** 常丽萍

(太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室,太原,030024)

摘 要利用水热合成技术在堇青石蜂窝陶瓷载体上原位合成分子筛,分别通过离子交换法和浸渍法制备了整体式 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂,以丙烷为还原剂,在模拟柴油机尾气系统中评价了两类催化剂消除烃和 NO 的性能.结果表明,晶化时间 48 h 时,原位合成的 ZSM-5/堇青石催化剂载体表面有形状规则的 ZSM-5 晶核生成,且具有较好的牢固度,引入活性组分铜制得的催化剂具有明显的的脱除丙烷和 NO 的活性.在以丙烷为还原剂的选择性催化还原过程中,整体式 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂对 C₃H₈表现出了较高的催化转化能力.低于 800 K 的温度范围内,C₃H₈主要作为还原剂参与反应,最高转化率可达 100%;高于 800 K 时,C₃H₈被氧化的反应逐渐增强;在 575—895 K 的温度区间,NO 的最高转化率为 50% 左右;水蒸气的加入,对 C₃H₈的转化几乎没 有影响,但对 NO 的转化有明显的抑制作用,其最高转化率降低到不足 40%.与浸渍法制备的催化剂相比,离子交换法制备的催化剂对 NO 的催化转化能力增强,但对 C₃H₈转化的影响不大. **关键词** Cu-ZSM-5/堇青石催化剂,一氧化氮,选择性催化还原,汽车尾气净化.

随着对环境保护重要性认识的提高,氮氧化物的污染和控制技术^[1-2]的研究越来越受到人们的重视,特别是去除柴油车尾气中的氮氧化物.由于柴油机尾气的工作特点是温度变化范围宽,气流速度大, 富含氧气和水蒸气,因此,能够工业生产并实际应用于柴油机尾气的 deNO_x催化剂应该是在富氧和水蒸 气存在的条件下,且在较宽的温度范围内保持高活性和选择性,还必须具有高的水热稳定性^[3].通过整 体催化剂的气流阻力较小,仅是颗粒催化剂的 1/20—1/100^[4].正是由于这个优点,实际汽车尾气净化 催化剂均采用蜂窝载体构型.同时由于柴油机尾气中含有未燃烧充分的烃类化合物,能够有效利用尾气 中的烃类化合物还原氮氧化物的研究已被关注^[5].如今,在氧气气氛下,通过使用 H₂、CO 或 NH₃对 NO_x 的选择还原技术已被应用到了柴油机尾气中 NO_x 的催化脱除^[6].通常这些催化剂分为4 种类型:金属 氧化物催化剂、贵金属催化剂^[7]、分子筛催化剂^[8]和双功能催化剂^[9].采用原位合成技术制备的蜂窝状 董青石分子筛涂层,有较大的比表面积,使得分子筛的内外表面可以被完全利用.目前国内外整体式催 化剂制备方面已经开展了广泛的研究^[10-17],但是目前存在最主要的问题是如何保持催化剂在高温条件 下的水热稳定性,制备条件和后处理方法对此影响很大^[14,17].

本文以铜为活性组分,研究 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂对 NO 的催化还原性能,并考察水蒸气的加入 以及不同的制备方法对催化剂脱硝性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以硅溶胶、铝酸钠、氢氧化钠、去离子水为原料,按照 12Na₂O:1Al₂O₃:68SiO₂:3200H₂O 的物质的量之 比配制分子筛母液,在室温下搅拌老化 24 h 制得溶胶样品;将约 3.5 g 预处理过的堇青石放入反应釜 中,然后加入 26 mL 溶胶,使堇青石浸入分子筛母液中;将反应釜放入烘箱升温至 180 ℃,晶化一定时 间.将堇青石从反应釜中取出,用去离子水洗去堇青石表面附着物,洗至中性,在 120 ℃下干燥 3 h、600 ℃ 下焙烧 3 h.再用一定浓度的 Cu(NO₃)₂溶液通过离子交换法和浸渍法制备 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂^[18].

²⁰¹⁰年11月18日收稿.

^{*}国家自然科学基金(20906067);山西省科技基础条件平台建设项目(2010091015);山西省高等学校优秀青年学术带头人支持计划资助.

^{* *} 通讯联系人, Tel: 0351-6010482; E-mail:wangjiancheng@tyut.edu.cn

1.2 XRD 表征

实验样品的 X 射线衍射(XRD)分析在 D/max2500 粉末型 X 射线衍射仪(日本理学 Rigaku)上进行.将样品切片为边长1 cm 正方形,用橡皮泥粘附于凹槽状样品架,实验在常温常压下进行. 1.3 催化剂活性测试

整体式 Cu-ZSM-5/ 董青石催化剂用于柴油机车尾气净化的活性评价在固定床反应装置中进行,该 装置主要由气路及其流量控制系统、固定床石英反应器(内径 30 mm)及其控温系统、检测系统 3 部分组 成. 以瓶装气体模拟柴油机车尾气的气源,NO_x、C₃H₈、N₂和空气通过流量计控制其流量,利用微量泵通 过进水量的大小控制气体中水含量. 每次实验中,催化剂(尺寸 φ21.2 mm×19.2 mm)装填量为4块,催 化剂外层用石英棉包裹,在催化剂的上下两侧也用少量石英棉堵住.

原料气组成为:6.0 % O₂ 、0.05 % NO_x 、0.05 % C₃H₈ 、8% H₂O(考察水蒸气影响时),高纯氮气作 为平衡气,气体的总流量为440 mL·min⁻¹.反应前后的气体浓度用烟气分析仪检测.催化剂的活性主要 以 NO 的转化率衡量,NO 和 C₃H₈的转化率分别用 *X* 和 *Y* 表示,计算公式如下.

X = (原料气中 NO 的浓度 - 出口气中 NO 的浓度)/原料气中 NO 的浓度 × 100%

 $Y = (原料气中 C_3H_8 h 浓度 - 出口气中 C_3H_8 h 浓度) / 原料气中 C_3H_8 h 浓度 × 100%$

2 结果与讨论

2.1 不同制备条件催化剂的 XRD 表征

在沸石分子筛膜的制备过程中,晶化时间过短,溶胶可能还没有形成具有规则几何形状的分子筛晶体或者载体表面形成的分子筛不仅数量少而且晶粒小,不能形成连续的膜;晶化时间过长可能出现转晶,形成杂晶,也可能使形成的膜部分溶解.不同晶化时间内堇青石蜂窝陶瓷载体上生长的 ZSM-5 分子筛的 XRD 表征结果见图 1. 由图 1 可见,当晶化时间为 24 h时,除堇青石的特征峰以外,可以清晰地看到微弱的 ZSM-5 分子筛的特征峰,表明在堇青石的表面上已经有 ZSM-5 生成;当晶化时间延长至 36 h时,ZSM-5 分子筛的 XRD 衍射峰强度明显变大,表明堇青石表面已经生长了数量较多且结构完整的 ZSM-5 分子筛晶粒;但当晶化时间延长至 60 h时,ZSM-5 分子筛的 XRD 衍射峰强度变小,这可能是由于晶化时间过长,部分晶体发生了转晶,因此实验中选择 48 h 的晶化时间进行催化剂的制备.

原位合成的整体式 ZSM-5/堇青石载体的牢固度采用超声波处理(300 W, 60 min)测试,合成时间 为48 h 的 ZSM-5/堇青石(t48)超声波处理 60 min 前后的 XRD 结果见图 2. 超声波处理之后,粘附或沉 积于载体表面不够牢固的分子筛剥落了下来,堇青石表面分子筛负载量从超声前的 10.10% 减小到 9.68%,同时 XRD 结果显示 60 min 的超声波处理后,ZSM-5 衍射峰几乎没有明显变化,说明原位合成的 整体式 ZSM-5/堇青石载体具有较好的牢固度.



图 1 不同晶化时间制得的 ZSM-5/堇青石的 XRD 谱图 Fig. 1 XRD patterns of ZSM-5/cordierite synthesized with different crystallization time



图 2 超声波处理前(a)后(b)t48 的 XRD 谱图 Fig. 2 XRD patterns of t48 before (a) and after (b) ultrasonic treatment

在交换液浓度均为0.1 mol·L⁻¹的情况下,采用离子交换法和浸渍法制备的催化剂的 XRD 谱图(图 3)的 ZSM-5 特征峰的出峰位置基本一致,只是强度略有不同,且均检测不到金属铜的特征峰,这可能是 由于金属铜均匀负载在载体表面.通过 ICP 的测试得到,1 g离子交换法制得的催化剂(t48E1)样品的铜 含量为1.398 mg,1 g浸渍法制得的催化剂(t48I1)样品的铜含量为0.599 mg,交换液浓度相同的情况 下,采用离子交换法制备的催化剂的铜含量较高.



图 3 t48E1 和 t48I1 的 XRD 谱图 Fig. 3 XRD patterns of t48E1 and t48I1

2.2 活性组分 Cu 对 ZSM-5/ 堇青石催化性能的影响

图 4 分别是 0.05% NO_x、0.05% C₃H₈、6.0% O₂、N₂平衡的气氛中,空速为 1375 h⁻¹时,ZSM-5/堇青 石和 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂在 573—893 K 温度范围内对 NO 催化转化的结果. 在整个温度区间内, ZSM-5/堇青石上的 NO 几乎没有任何转化,丙烷在 800 K 开始活化,之后随着温度的升高,其转化率迅 速上升. 当温度到达 875 K 时,转化率达到 100%. t48E1(铜离子浓度为 0.1 mol·L⁻¹交换液中原位合成 的催化剂)上,NO 在 600 K 已经开始转化,转化率在 700 K 时最大,转化率可达 50%;对于C₃H₈的转化, 从图 4 可以看出,在 600 K 时已经开始活化,随着温度的升高,转化率迅速上升,当温度为725 K时,转化 率达到 100%. 由此可见,当 ZSM-5/堇青石催化剂中负载 Cu 以后,NO、C₃H₈的转化率明显提高,其活性 温度窗口也都明显向低温偏移,其起始转化温度由 800 K 前移至 600 K,降低了 200 K. 由此可以推断, 以 C₃H₈为还原剂催化还原 NO 的过程中,活性组分 Cu 起着非常重要的作用,在低于800 K的温度范围 内,C₃H₈主要是作为还原剂参与反应,高于 800 K 后氧化反应为主.



图 4 t48 和 t48E1 在 NO 被 C₃H₈还原反应中的催化转化活性 **Fig. 4** Catalytic activities of t48 and t48E1 for the reaction of NO-SCR by C₃H₈

2.3 水蒸气 Cu-ZSM-5/ 堇青石对催化性能的影响

图 5(a)显示了 0.05% NO_x、0.05% C₃H₈、6.0% O₂、N₂平衡气氛中引入 8% 水蒸气后,离子交换法 制备的 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂 t48E1 在空速为 1375 h⁻¹, 573—893 K 温度范围内的催化性能.比较催 化剂在加入水蒸气前后的结果可以看出,水蒸气对 C₃H₈最大转化率基本没有影响;而对 NO 的转化具有 较大的影响.未通入水蒸气时,催化剂对 NO 的最大转化率为 50%,通入水蒸气后,催化剂的最大转化率

图 5(b)所示为浸渍法制备的 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂 t3611(晶化时间为 36 h,浸渍液的浓度为 0.1 mol·L⁻¹)在0.05% NO_x、0.05% C₃H₈、6.0% O₂、N₂为平衡气,空速为1375 h⁻¹,573—893 K 温度范 围内的抗水性能.从图 5(b)中看出,对于 C₃H₈的转化,在整个温度区间内,其最大转化率几乎不受水蒸 气的影响,达到了 100%.对于 NO 的转化,在未通入水蒸气时,NO 的最大转化率能达到 50%,而通入 8% 水蒸气后,NO 的最大转化率仅为 20%.由此可以看出,与离子交换法制得的催化剂一样,水蒸气对 浸渍法制备的 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂的脱硝活性的影响也很显著.



Fig. 5 Effect of water vapor on the catalytic activities of t48E1 and t36I1

2.4 活性组分前驱体溶液浓度对 Cu-ZSM-5/ 堇青石催化性能的影响

图 6 是离子交换液浓度分别为 0.1 mol·L⁻¹和 0.25 mol·L⁻¹时,使用离子交换法制备的 Cu-ZSM-5/堇 青石催化剂 t48E1 和 t48E25,在 0.05% NO_x、0.05% C₃H₈、6.0% O₂、N₂为平衡气,空速 1375 h⁻¹,573— 893 K 温度范围内对 NO 的催化转化实验结果. 从图 6 中可以看出,离子交换液的浓度为0.1 mol·L⁻¹和 0.25 mol·L⁻¹时,所制备的 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂对 C₃H₈的转化规律基本相同,在625 K时,C₃H₈开始 活化并迅速转化,当温度升至 700 K 时,t48E1 催化剂上的转化率增至 100%,而 t48E25 上的转化率却略 有降低. 对于 NO 的转化,在 573—673 K 的温度区间内,高浓度交换溶液所制备的催化剂具有相对较高 的催化活性,但两个催化剂上 NO 的最大转化率均出现在 700 K,达到 50% 左右,随着温度的进一步升高 其转化率都呈下降的趋势,而 t48E25 的下降趋势更显著,到893 K时 NO 几乎没有转化.由此可以看出, C₃H₈的转化率在较低温度时受交换液浓度的影响明显,在较高温度下,高浓度的交换溶液所制备的催 化剂没有表现出更高的 NO 转化率.



图 6 t48E1 和 t48E25 的催化性能比较 Fig. 6 Comparison between t48E1 and t48E25 on the catalytic properties of NO-SCR

图 7 是浸渍液浓度分别为 0.1 mol·L⁻¹和 0.25 mol·L⁻¹时,浸渍法制备的 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂 t4811 和 t48125 在 0.05% NO_x、0.05% C₃H₈、6.0% O₂、N₂为平衡气中,空速为 1375 h⁻¹,573—893 K 温度

范围内对 NO 的催化转化实验结果.图7 可以看出,在整个测试温度区间内,两个催化剂上的 C₃H₈的转 化率变化趋势也基本相同.对于 NO 的转化,两个催化剂在 700 K 时对 NO 的催化转化率均达到最大约 40% 左右,但 t48125 在整个温度范围内的催化 NO 转化的活性均小于 t4811.由此可以看出,高浓度的浸 渍液制备的催化剂,其脱硝活性同样没有被改善.对比不同条件下制备的催化剂的活性评价结果可知, 前驱体溶液浓度为 0.1 mol·L⁻¹即可达到较好的效果;在相同的前驱体溶液浓度下时,离子交换法制备 的 Cu-ZSM-5/ 堇青石催化剂的催化性能优于浸渍法制备的催化剂.



图 7 t4811 和 t48125 催化性能比较 Fig. 7 Comparison between t4811 and t48125 on the catalytic properties of NO-SCR

3 结论

利用水热合成技术在堇青石蜂窝陶瓷载体上原位合成分子筛,通过离子交换和浸渍法制备的整体式Cu-ZSM-5/堇青石催化剂,在模拟柴油机尾气中消除烃和 NO 的研究结果显示,晶化时间 48 h 时,原 位合成的 ZSM-5/堇青石催化剂载体表面有形状规则的 ZSM-5 晶核生成,且具有较好的牢固度.引入活性组分 Cu 制得的催化剂具有明显的脱硝作用.在以丙烷为还原剂,选择性催化还原过程中,整体式 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂对 C₃H₈表现出了较高的转化率,低于 800 K 的温度范围内,C₃H₈的转化率达到 了 100%;在 575—895 K 的温度区间,NO 的最高转化率为 50% 左右.水蒸气的加入,对 C₃H₈的转化几乎 没有影响;但对 NO 的转化有明显的抑制作用,其最高转化率不足 40%.与浸渍法制备的催化剂相比,离 子交换法制备的催化剂对 NO 的催化转化能力增强,但对 C₃H₈转化的影响不大.

参考文献

- [1] 曲虹霞, 钟秦. MoO₃/TiO₂催化剂对 NH₃选择性催化还原 NO_x 的研究[J]. 环境化学, 2004, 23(4): 372-375
- [2] 李秋荣,李俊华,贺君,等. NiO/γ-Al₂O₃复合氧化物低温吸附 NO_x 的性能[J].环境化学,2010,29(4):721-725
- [3] 王桂茹.催化剂与催化作用[M].大连:大连理工大学出版社,2008:25-51
- [4] 秦文新,程熙,叶霭云,等. 汽车尾气净化与噪声控制[M]. 北京:人民交通出版社, 2002: 79-102
- [5] Mieic H, Lee W, Chen C, et al. Effect of fuel aromatic content on PAH emission from a heavy-duty diesel engine [J]. Chemosphere, 2000, 41(11): 1783-1790
- [6] Takaaki K. Development of hydrocarbon adsorbents, oxygen storage materials for three-way catalysts and NO_x storage-reduction catalyst
 [J]. Catal Today, 2004, 96; 171-177
- [7] Szailer T, Kwak J H, Kim D H, et al. Reduction of stored NO_x on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃ catalysts with H₂ and CO[J]. J Catal, 2006, 239: 51-64
- [8] 陈树伟, 闫晓亮, 陈佳琪, 等. 富氧条件下 Mn/ZSM-5 选择催化 CH4还原 NO[J]. 催化学报, 2010, 31:1107-1114
- [9] Costas C , Efstathiou E M. Low-temperature H₂-SCR of NO on a novel Pt/MgO-CeO₂ catalyst[J]. Appl Catal B, 2007, 72: 240-252
- [10] Ishihara T, Kagawa M, Hadama F Y, et al. Copper ion-exchanged SAPO-34 as a thermostable catalyst for selective reduction of NO with $C_3H_6[J]$. J Catal, 1997, 169: 93-102
- [11] Shan Z, Kooten V, Calis H, et al. Optimization of the preparation of binderless ZSM-5 coatings on stainless steel monoliths by in situ hydrothermal synthesis[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 34: 81-91
- [12] Aiello R, Crea F, Spanti A, et al. In situ crystallization of MFI-type zeolites over cordierite support[J]. Surface Science and Catalysis, 1999, 125: 29-36
- [13] Lovallo M, Tsapatsis M, Tallo C, et al. Preparation of an asymmetric zeolite film[J]. Chemistry of Materials, 1996, 8(8): 1579-1583

- [14] Nishivama K, Uevama T, Masahiko L, et al. Synthesis of defect-free zeolite-alumina composite membranes by vapour-phase transport method[J]. Microporous Materials, 1996, 7(6): 299-308
- [15] 王爱琴,梁东白,徐长海,等. 堇青石蜂窝陶瓷载体上 ZSM-5 及 Anacime 沸石的原位合成[J]. 催化学报, 2000, 21(1): 19-21
- [16] Suresh T. Long-term durability of ceramic honeycombs for automotive emissions control[J]. Society of Automotive Engineers Paper, 1985, 8: 130-132
- [17] Boudrear L. Deposition of oriented zeolite a films: in situ and secondary growth [J]. Journal of Membrane Science, 1999, 15(2): 41-59
- [18] Mintova S, Bein T, Lina L, et al. Nanosized AlPO₄₋₅ molecular sieves and ultrathin films prepared by microwave synthesis[J]. Chemistry of Materials, 1998, 10: 4030-4036

REMOVAL OF HYDROCARBON AND NO BY Cu-ZSM-5 CORDIERITE CATALYST

LIU Zhiqiang TANG Lei TIAN Dong BAO Weiren WANG Jiancheng CHANG Liping (Key Laboratory of Coal Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan, 030024, China)

ABSTRACT

Using hydro-thermal synthesis technique, ZSM-5 zeolite was firmly attached on the surface of honeycomb made of cordierite ceramic, called ZSM-5/cordierite. The Cu-ZSM-5/cordierite monolithic catalysts were then prepared by ion-exchange method and impregnation method, respectively. XRD showed ZSM-5 crystalline was formed on the surface of cordierite when the ZSM- 5/cordierite was made after 48 h crystallization. The catalysts were evaluated in the simulated diesel-engine exhausting gas for both hydrocarbons and nitrogen monoxide (NO) removal. In the selective catalytic reduction process with propane (C_3H_8) as a reducing agent, the conversion of propane over the Cu-ZSM-5/cordierite catalysts was able to reach 100% in the temperature range below 800 K. Over 800 K, the oxidation of C_3H_8 was enhanced. In the temperature range of 575 K to 895 K, the maximum NO conversion was 50%. The addition of water vapour did not affect the conversion of C_3H_8 , but mitigated the conversion of NO. In presence of vapour, the maximum NO conversion was up to 40 % in the same temperature range. Comparison between the catalysts made by ion-exchange and impregnation showed the former facilitated higher NO conversion; but both had the same C_3H_8 conversion.

Keywords: Cu-ZSM-5/cordierite, NO, selective catalytic reduction, diesel exhaust purification.