

# ZSM-5 型分子筛上 H<sub>2</sub> 选择还原 NO

于 青,刘正先,王忠卫,黄小文,田秀娟,刘 蕾

(山东科技大学 材料科学与工程学院,山东 青岛 266590)

**摘 要:**采用水热法合成了微米 HZSM-5 分子筛(HZSM-5)和纳米 HZSM-5 分子筛(nano-HZSM-5),通过 XRD 和 SEM 对样品进行了表征。结果表明:所得样品为纯态的 HZSM-5 和 nano-HZSM-5 分子筛。以上述样品为载体,制备了 Pd 基催化剂,并用于 H<sub>2</sub> 选择还原 NO 研究。在整个测试温度范围内,Pd/HZSM-5 表现出良好的催化性能,优于 Pd/nano-HZSM-5。当温度高于 100 °C 时,Pd/HZSM-5 上的 NO 可达到完全转化。此外,Pd 含量仅影响低温时(< 100 °C)Pd/HZSM-5 的催化活性。上述结果说明所制备的 Pd/HZSM-5 是 H<sub>2</sub> 选择还原 NO 的优良催化剂。

**关键词:**氢气;选择还原;一氧化氮;ZSM-5;分子筛

中图分类号:O643

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2014)01-0059-05

## NO Selective Reduction by H<sub>2</sub> over ZSM-5 Zeolites

Yu Qing, Liu Zhengxian, Wang Zhongwei, Huang Xiaowen, Tian Xiujian, Liu Lei

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology,  
Qingdao, Shandong 266590, China)

**Abstract:** HZSM-5 and nano-HZSM-5 zeolites were successfully synthesized by hydrothermal method. XRD and SEM were used to characterize the samples. The results indicate that these samples are pure HZSM-5 and nano-HZSM-5 zeolites. With the above result, the Pd based catalysts were made and used in selective reduction of NO by H<sub>2</sub>. In the whole temperature range, Pd/HZSM-5 exhibited perfect activity, which was better than that of Pd/nano-HZSM-5. At temperatures above 100 °C, the NO over Pd/HZSM-5 could be fully converted. Moreover, Pd content affected the catalytic activity only at temperatures below 100 °C. All the results prove that Pd/HZSM-5 is an excellent catalyst for selective reduction of NO by H<sub>2</sub>.

**Key words:** hydrogen; selective reduction; NO; ZSM-5; molecular sieve

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)是主要的大气污染物之一,可引发酸雨、光化学烟雾等环境问题,破坏地球生态环境并威胁人类身体健康。目前消除 NO<sub>x</sub> 的方法主要有液体吸收法、固体吸附法、等离子活化法、催化还原法、催化分解法和生物法等<sup>[1]</sup>。其中,选择催化还原(selective catalytic reduction, SCR)法是脱除 NO<sub>x</sub> 最有效的方法。目前用于 SCR 的还原剂主要有 NH<sub>3</sub>、烃类和 H<sub>2</sub> 等。

H<sub>2</sub> 来源广泛且在整个还原 NO<sub>x</sub> 的反应过程中只转换成水。因此,以 H<sub>2</sub> 为还原剂的 NO<sub>x</sub> 消除反应(H<sub>2</sub>-SCR)引起研究者的广泛关注。Andersen 等<sup>[2]</sup>最早模拟硝酸工厂固定源,使用 Pt 基和 Pd 基催化剂研究 H<sub>2</sub>-SCR 消除 NO<sub>x</sub>,但是反应需要较高的 H<sub>2</sub> 浓度(5%)和较高的反应温度才能维持较高的 NO<sub>x</sub> 转化率。即使在这样的反应条件下,催化剂也会很快失活,所以基本没有实用价值。因此,寻找较低温度下, H<sub>2</sub> 高效率选择还原 NO<sub>x</sub> 的催化剂成为研究焦点。

在低温 H<sub>2</sub>-SCR 反应中, Pd 基<sup>[3-4]</sup>和 Pt 基<sup>[5-6]</sup>催化剂均被报道有较好的反应活性。本研究采用水热法合成了微米 HZSM-5 分子筛(HZSM-5)和纳米 HZSM-5 分子筛(nano-HZSM-5),通过 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)确定了所得样品的结构。以上述样品为

收稿日期:2013-08-21

基金项目:国家自然科学基金项目(21103099);青岛市科技计划基础研究项目(13-1-4-242-jch)

作者简介:于 青(1983—),女,山东烟台人,讲师,博士,主要从事多孔材料合成及多相催化研究. E-mail:laura9751@163.com

载体制备了 Pd 基催化剂并研究了它们在 H<sub>2</sub> 选择还原 NO 中的性能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及试剂

采用英国凯恩公司生产的 KM940 烟气分析仪;湘潭湘仪仪器有限公司生产的 SX<sub>2</sub>-6-10 型马弗炉;天津市泰斯特仪器有限公司生产的 202-0(AB)型电热恒温干燥箱;江苏金坛市金城国胜实验仪器厂生产的 JJ-1 型电动搅拌器。

四丙基氢氧化铵(tetrapropylammonium hydroxide, TPAOH), 质量含量 25%;上海诺泰化工有限公司;氢氧化钠(NaOH), AR, 莱阳经济技术开发区精细化工厂;正硅酸乙酯(tetraethylortho silicate, TEOS), AR, 天津市瑞金特化学品有限公司;十八水硫酸铝(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O), AR, 天津市大茂化学试剂厂;硝酸铵(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), AR, 天津石英钟厂霸州市化工分厂;氯化钯(PdCl<sub>2</sub>), AR, 天津市迈斯科化工有限公司;自制蒸馏水。

### 1.2 催化剂合成方法

#### 1.2.1 载体的制备

采用两步合成法:第一步,分别按  $n(\text{TEOS}) : n(\text{TPAOH}) : n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.1 : 0.02 : 20$  的比例(用于微米 ZSM-5 分子筛)和  $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{H}_2\text{O}) = 12 : 100 : 2 : 2500$  的比例(用于纳米 ZSM-5 分子筛),将所用原料加至三口烧瓶中,在 80 °C 水浴条件下搅拌 4 h,随后移入 100 mL 不锈钢反应釜,180 °C 晶化 72 h。取出后冷却、洗涤、过滤并干燥,将所得样品在 550 °C 下焙烧 4 h 去除模版剂,得到 ZSM-5 和 nano-ZSM-5 前驱体粉末。

第二步,将所得样品加入到一定浓度的 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 溶液中,在 80 °C 水浴条件下搅拌 10 h,所得样品置于 70 °C 烘干过夜,随后在空气中 550 °C 焙烧 6 h。重复三次后,将得到的 H 型载体分别记为 HZSM-5 和 nano-HZSM-5。

#### 1.2.2 催化剂的制备

采用浸渍法合成催化剂:将 PdCl<sub>2</sub> 配成一定浓度的溶液,按照不同的负载量计算所需的溶液体积,将 HZSM-5, nano-HZSM-5 分别和 PdCl<sub>2</sub> 溶液混合均匀,室温下搅拌 4 h,然后 80 °C 烘干 24 h,最后 550 °C 空气焙烧 4 h(升温速率为 5 °C/min)。所得样品分别记为  $x\% \text{Pd}/\text{HZSM-5}$  和  $x\% \text{Pd}/\text{nano-HZSM-5}$ ,其中  $x$  为样品中 Pd 的质量百分含量。

### 1.3 催化剂表征

#### 1.3.1 XRD

XRD 物相分析在 D/Max250pc 型 X 射线衍射仪上进行,操作条件为:CuK $\alpha$  辐射, Ni 滤波,管电压 4 kV,管电流 30 mA。扫描范围为 3°~80°,扫描速度 4°/min。

#### 1.3.2 SEM

采用中国科仪生产的 KYKY-28B 型扫描电子显微镜观测样品的表面形貌,操作电压选用 2 kV。通过在导电胶上粘附微量的样品分析。

### 1.4 催化剂性能评价

催化剂活性评价在连续流动石英固定床反应装置中进行。测温热电偶插入催化剂床中间以利于准确测定反应温度。反应气通过四个质量流量计控制在线混合,典型的反应气成分(体积浓度,下同)为 1000 × 10<sup>-6</sup> NO, 10 000 × 10<sup>-6</sup> H<sub>2</sub>, Ar 平衡至 100 %。催化剂在反应前于 Ar 气氛 500 °C 处理 30 min。NO 的浓度通过英国凯恩 KM940 型尾气分析仪进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶态结构分析

图 1 为 HZSM-5 载体和 Pd/HZSM-5 催化剂的 XRD 图。由图可见,所合成的 HZSM-5 载体出现了

ZSM-5 型分子筛的特征衍射峰<sup>[7]</sup> ( $2\theta=7.7^\circ, 8.8^\circ, 23.2^\circ, 23.8^\circ, 24.3^\circ$ ), 且无杂峰出现。说明该样品均具有典型的 ZSM-5 型结构, 是纯净的目标产物。此外, 两个 Pd/HZSM-5 催化剂与 HZSM-5 载体的 XRD 图几乎完全一致, 说明 Pd 的引入并未破坏分子筛特有的孔道结构。同时, 在两个 Pd/HZSM-5 催化剂上均未明显观测到与金属态和氧化态 Pd 物种相应的衍射峰出现, 这可能是由于金属态和氧化态 Pd 物种的含量低于 XRD 的检测限, 也可能是由于未形成结晶态的金属态和氧化态 Pd 物种。

图 2 为 nano-HZSM-5 载体和 Pd/nano-HZSM-5 催化剂的 XRD 图。由图可见, 样品均出现了 ZSM-5 型分子筛的特征衍射峰。与图 1 比较可知, 图 2 中衍射峰宽度稍宽, 说明其中样品的晶粒较小。这与后面的 SEM 结果相对应, 说明所得样品为 nano-HZSM-5 分子筛。此外, 在 Pd/nano-HZSM-5 催化剂上也未检测到金属态和氧化态 Pd 物种的出现, 说明 Pd 在载体上是高度分散的。

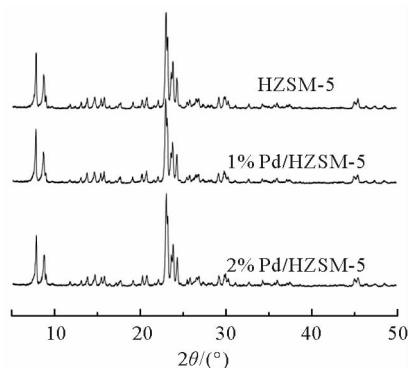


图 1 HZSM-5 和 Pd/HZSM-5 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of HZSM-5 and Pd/HZSM-5

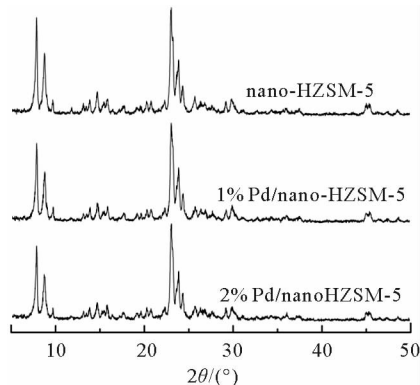


图 2 nano-HZSM-5 和 Pd/nano-HZSM-5 的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of nano-HZSM-5 and Pd/nano-HZSM-5

## 2.2 表面形貌分析

利用 SEM 对载体和催化剂的表面形貌进行了分析, 结果如图 3 和图 4 所示。由图 3 可见, HZSM-5 和 nano-HZSM-5 均为颗粒状结构, 且后者的颗粒更小。这与 2.1 中的 XRD 结果相一致。此外, 比较图 3 和图 4 可知, Pd 负载前后样品的表面形貌并无明显改变, 说明 Pd 的引入对分子筛载体的表面形貌无显著影响。

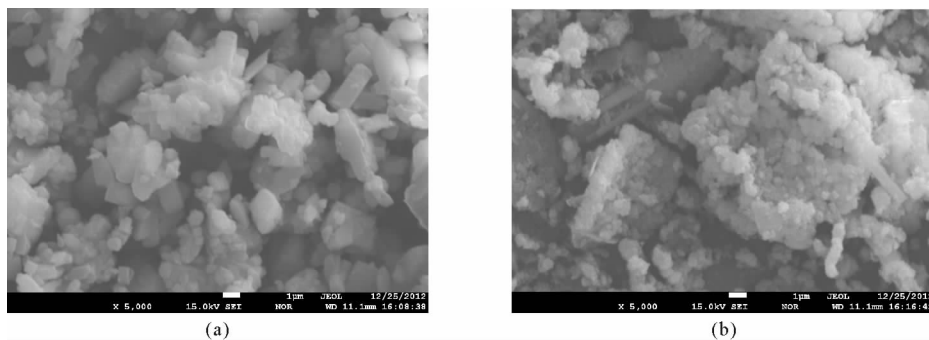


图 3 HZSM-5(a) 和 nano-HZSM-5(b) 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of HZSM-5 (a) and nano-HZSM-5 (b)

## 2.3 催化性能评价

### 2.3.1 Pd/HZSM-5 催化性能评价

在  $1\ 000 \times 10^{-6}$  NO +  $10\ 000 \times 10^{-6}$  H<sub>2</sub> + Ar 条件下考察了不同 Pd 含量的 Pd/HZSM-5 催化剂上的 H<sub>2</sub> 选择还原 NO 的性能, 结果如图 5 所示。由图可知, 1%Pd/HZSM-5 和 2%Pd/HZSM-5 催化剂上的 NO 浓度随反应温度的变化趋势是一致的, 均随温度升高显著降低且在 100 °C 时达到 NO 的完全转化。说明

Pd/HZSM-5 催化剂是  $H_2$  选择还原 NO 的优良催化剂。比较两种催化剂上的 NO 浓度可知,当温度低于  $100\text{ }^\circ\text{C}$  时,2%Pd/HZSM-5 催化剂的催化效果更为显著。但当温度超过  $100\text{ }^\circ\text{C}$  时,两个催化剂上的 NO 的浓度均降为 0。这说明以 HZSM-5 分子筛为载体时,低温时 Pd 含量对催化性能有较大影响,增加 Pd 含量有利于提高催化性能;高温时 Pd 含量对催化性能影响不大。

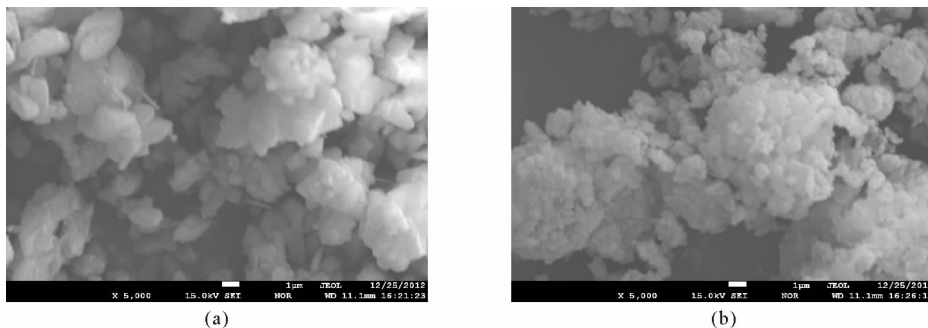


图 4 1%Pd/HZSM-5(a)和 1%Pd/nano-HZSM-5(b)的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of 1%Pd/HZSM-5 (a) and 1%Pd/nano-HZSM-5 (b)

### 2.3.2 Pd/nano-HZSM-5 催化性能评价

图 6 为 Pd/nano-HZSM-5 催化剂上 NO 浓度随反应温度的变化关系曲线。1%Pd/nano-HZSM-5 催化剂在  $60\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$  温度范围内,NO 浓度随反应温度的升高略有上升,可能是由于低温下 NO 易吸附在催化剂表面,当温度升高时吸附的 NO 被释放出来。当温度高于  $140\text{ }^\circ\text{C}$  时,NO 浓度随反应温度的升高逐渐降低,但始终在  $600\times 10^{-6}$  以上(仍处于高浓度状态)。2%Pd/nano-HZSM-5 催化剂上 NO 浓度从低温到高温缓慢降低。比较 1%和 2%Pd/nano-HZSM-5 催化剂可知:在整个测试温度范围内,2%Pd/nano-HZSM-5 的催化性能均优于 1%Pd/nano-HZSM-5。这说明以 nano-HZSM-5 分子筛为载体时,在整个测试温度区间 Pd 含量对催化性能均有显著影响,增加 Pd 含量有利于提高催化性能。

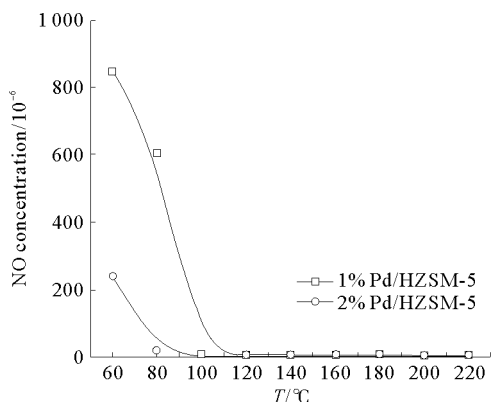


图 5 Pd/HZSM-5 催化剂上  $H_2$  选择还原 NO 的催化活性

Fig. 5 Catalytic performance of Pd/HZSM-5 in selective reduction of NO by  $H_2$

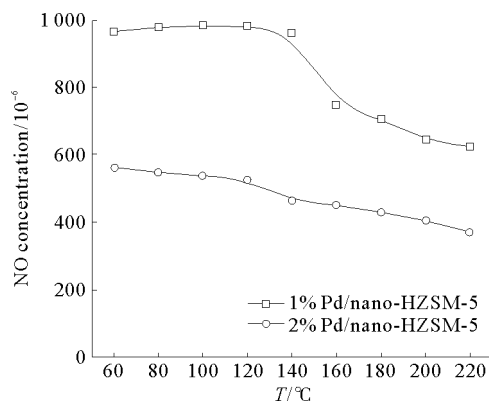


图 6 Pd/nano-HZSM-5 催化剂上  $H_2$  选择还原 NO 的催化活性

Fig. 6 Catalytic performance of Pd/nano-HZSM-5 in selective reduction of NO by  $H_2$

### 2.3.3 载体粒径对催化性能的影响

图 7 为 Pd 基 HZSM-5 和 nano-HZSM-5 分子筛催化剂上反应活性比较。由图可见,不论 Pd 含量为 1%还是 2%,HZSM-5 体系的催化活性均明显高于 nano-HZSM-5 体系。说明载体的粒径对 Pd 基催化剂的

反应性能具有显著影响。

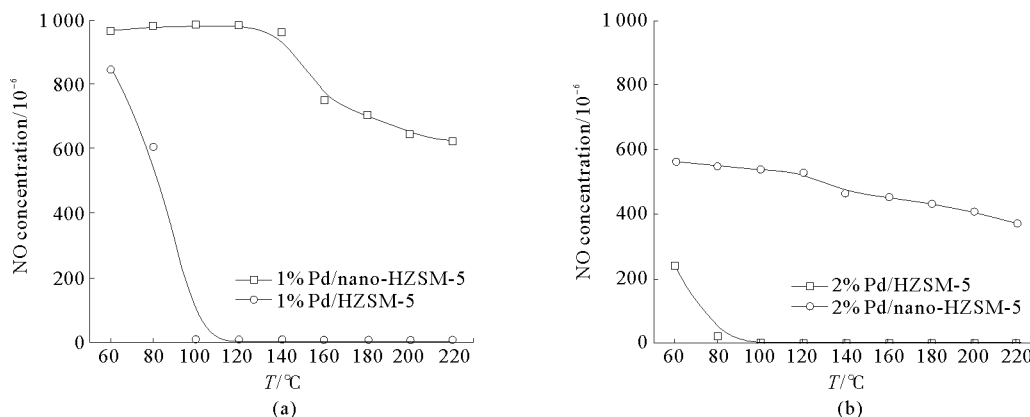


图7 Pd/HZSM-5 和 Pd/nano-HZSM-5 催化剂在  $H_2$  选择还原 NO 反应中的活性比较

Fig. 7 Comparison of Pd/HZSM-5 and Pd/nano-ZSM-5 in selective reduction of NO by  $H_2$

### 3 结论

采用水热法合成了 HZSM-5 和 nano-HZSM-5 分子筛,并制备了相应的 Pd 基催化剂。XRD 和 SEM 结果表明,所合成样品为纯态的 HZSM-5 和 nano-HZSM-5 分子筛,Pd 的引入并未改变分子筛载体的结构特征。在此基础上,考察了 Pd 基催化剂在  $H_2$  选择还原 NO 反应中的催化活性,发现 Pd/HZSM-5 催化剂的反应活性明显优于 Pd/nano-HZSM-5,100  $^{\circ}C$  以上 NO 可以达到完全转化。此外,Pd 含量对催化剂反应性能的影响亦不相同:以 HZSM-5 为载体时,仅影响 100  $^{\circ}C$  以下的反应活性;但以 nano-HZSM-5 为载体时,对整个温度区间的反应活性均有显著影响。

#### 参考文献:

- [1]滕加伟,宋庆英,于岚,等.催化法脱除  $NO_x$  的研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2000,1(1):38-45.  
Teng Jiawei,Song Qingying,Yu Lan,et al. Advances in the catalytic removal of  $NO_x$  [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control,2000,1(1):38-45.
- [2]Andersen H C,Green W J,Steele D R. The catalytic treatment of nitric acid plant tail gas[J]. Industrial & Engineering Chemistry,1961,53(3):199-204.
- [3]于青,孔凡晓,李兰冬,等. Pd 基催化剂上  $H_2$  快速选择催化还原  $NO_x$  [J]. 催化学报,2010,31(3):261-263.  
Yu Qing,Kong Fanxiao,Li Landong,et al. Fast catalytic reduction of  $NO_x$  by  $H_2$  over Pd-based catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis,2010,31(3):261-263.
- [4]Li J,Wu G J,Guan N J,et al. NO selective reduction by hydrogen over bimetallic Pd-Ir/ $TiO_2$  catalyst[J]. Catalysis Communications,2012,24:38-43.
- [5]Yu Q,Richter M,Li L D,et al. The promotional effect of Cr on catalytic activity of Pt/ZSM-35 for  $H_2$ -SCR in excess oxygen [J]. Catalysis Communications,2010,11(11):955-959.
- [6]Yu Q,Richter M,Kong F X,et al. Selective catalytic reduction of NO by hydrogen over Pt/ZSM-35[J]. Catalysis Today,2010,158(3/4):452-458.
- [7]Xue T,Wang Y M,He M Y. Facile synthesis of nano-sized  $NH_4$ -ZSM-5 zeolites[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2012,156:29-35.

(责任编辑:吕海亮)