

# 金属阳离子对高硅分子筛催化氧化 NO 的影响

周飞翔,汪俊,钱定利,吴相浩,刘华彦,卢晗锋\* (浙江工业大学化学工程学院,催化反应工程研究所,浙江 杭州 310014)

**摘要:** 采用离子交换法制备了 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Co<sup>2+</sup>、NiZSM-5 分子筛催化剂.测试了它们催化氧化 NO 的性能并通过 XRD、BET、ICP-MS 和 Py-IR 等表征,结果表明, CoZSM-5 分子筛对 NO 催化氧化具有最高的活性,氧化率达到 47%,主要是引入 Co 离子的 ZSM-5 表面酸性最适宜 NO 氧化.同时,在湿度 100%条件下,考察了氧气浓度(5%~20%),空速与二氧化硫浓度(0~200×10<sup>-6</sup>)对 CoZSM-5 分子筛催化氧化 NO 性能的影响.实验结果表明,在 30℃、空速 14400h<sup>-1</sup>和相对湿度 100%条件下, SO<sub>2</sub> 浓度在 200×10<sup>-6</sup> 以下对催化氧化 NO 基本无影响. 56h 催化剂稳定性实验结果表明,在 30℃、NO 进口浓度 600×10<sup>-6</sup>、空速 18000h<sup>-1</sup>和饱和水汽 (RH:100%) 条件下,CoZSM-5 分子筛催化剂对 NO 的氧化率可维持在 40%左右.因此 CoZSM-5 分子筛催化剂具有良好的 NO 氧化稳定性、抗水性和一定的抗硫性.

**关键词:** NO 氧化; 离子交换法; CoZSM-5 分子筛; 抗水汽; 抗硫性

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2018)04-1287-08

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2018.0152

**Influence of metal cations on catalytic oxidation of NO over high-silica zeolites.** ZHOU Fei-xiang, WANG Jun, QIAN Ding-li, WU Xiang-hao, LIU Hua-yan, LU Han-feng\* (State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China). *China Environmental Science*, 2018,38(4): 1287~1294

**Abstract:** A series of HZSM-5、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Co<sup>2+</sup>、NiZSM-5 catalysts were prepared by ion exchanged method and characterized by XRD、BET、ICP-MS and Py-IR. Their catalytic activities were investigated in the catalytic oxidation of NO. Results showed that the CoZSM-5 possessed moderate surface acidity and was the most beneficial for NO oxidation, then performed highest activity to 47%. Meanwhile, the influences of space velocity, O<sub>2</sub> concentration (5%~20%) and SO<sub>2</sub> concentration (0~200×10<sup>-6</sup>) were investigated, under 600×10<sup>-6</sup> inlet NO concentration and 100% RH. Experimental results revealed that SO<sub>2</sub> concentration (below 200×10<sup>-6</sup>) had little impact on NO oxidation reaction and the NO oxidation conversion was maintained at 40% in 56h lifetime test, under 30℃、600ppm NO、18000h<sup>-1</sup>SV and 100% RH.

**Key words:** NO oxidation; ion exchanged method; CoZSM-5; water resistance; sulfur tolerance

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)是大气的主要污染物之一,在众多的 NO<sub>x</sub> 治理技术中,SCR 技术<sup>[1-4]</sup>因其脱硝的高效性,已经占据了大部分的脱硝市场.但是对于 NO 含量高(占 NO<sub>x</sub> 的 90%以上),氧气含量低,湿度高(接近饱和湿度),常温常压排放的烟气,难以采用 SCR 技术进行处理,针对这种 NO 气体,工业上普遍采用常温液相吸收.有研究表明<sup>[5-8]</sup>,要获得 NO<sub>x</sub> 液相吸收高脱除率,NO<sub>x</sub> 气体适宜的氧化度(即 NO<sub>2</sub> 占 NO<sub>x</sub> 的比例)为 50%~60%,因此对于治理这类烟气,首要的任务就是将 NO 部分氧化成易被碱液吸收的 NO<sub>2</sub><sup>[9-10]</sup>.相比较与高成本的氧化剂氧化(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NaClO 和 O<sub>3</sub>),直接利用废气中的 O<sub>2</sub> 氧化 NO 是最为经济的方法.但低浓

度的 NO 较为稳定,常温下与 O<sub>2</sub> 反应的反应速率非常低,因此需要借助催化剂来提高反应速率.

目前对于常温 NO 气相氧化催化剂的研究主要有 3 类:活性炭(AC)<sup>[11-12]</sup>,活性炭纤维(ACF)<sup>[13-14]</sup>和分子筛<sup>[15-16]</sup>.活性炭和活性炭纤维在常温干气下催化氧化 NO 具有很好的活性,但高水汽会严重抑制 NO 氧化效果.而分子筛在催化,吸附等领域已获得了广泛的研究,前期研究发现高硅 ZSM-5 具有很好的催化氧化 NO 的活性,

收稿日期: 2017-09-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21506194,21676255);浙江省自然科学基金资助项目(Y16B070025)

\* 责任作者, 教授, luhf@zjut.edu.cn

同时具有良好的表面疏水性<sup>[17-21]</sup>.且HZSM-5中H<sup>+</sup>易与金属阳离子进行交换,导致改变了分子筛表面酸碱位,重新调控了酸强度和酸量<sup>[23-24]</sup>.而离子交换改性ZSM-5分子筛催化剂主要用于NO<sub>x</sub>吸附工艺<sup>[25-27]</sup>,对于其催化氧化NO和抗硫性的研究鲜有报道.

本文以硅铝比为300的HZSM-5分子筛作为底物,采用离子交换法进行改性,制备了NaZSM-5、KZSM-5、CoZSM-5、NiZSM-5分子筛,实验探究了这些分子筛催化剂在高湿度下催化氧化NO的性能,以及空速,氧气浓度和二氧化硫等因素对CoZSM-5低温催化氧化NO的影响,并进行了长时间抗水汽稳定性考察.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

硝酸钠,硝酸钾,硝酸镍(50%溶液),硝酸钴均为分析纯.

### 1.2 催化剂的制备

按文献<sup>[19]</sup>中的合成方法,H-ZSM-5分子筛(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> =300)为上海卓悦化工有限公司生产,分子筛原粉于500℃下焙烧3h.准确称取一定量的分子筛样品与1mol/L硝酸盐溶液混合,在70℃下搅拌回流8h进行离子交换,交换后用砂芯漏斗抽滤分离洗涤数次至洗液呈中性,所得的样品放于烘箱中100℃干燥过夜,最后置于马弗炉550℃焙烧6h得到改性ZSM-5分子筛.

### 1.3 实验装置和方法

实验流程如图1所示.模拟废气主要由NO、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>组成,用N<sub>2</sub>作为载气,O<sub>2</sub>作为氧化剂.质量流量计计量N<sub>2</sub>、NO、O<sub>2</sub>和SO<sub>2</sub>的流量,以控制其浓度.混合气先通过饱和增湿装置,成为饱和水汽.玻璃固定床反应器内径26mm,长300mm.氧化反应器内装填催化剂,反应开始后每隔一段时间用Testo-350型烟气分析仪(误差控制在±5%)测定NO、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>(NO<sub>x</sub>浓度为NO与NO<sub>2</sub>的浓度之和)进出口浓度.稳定阶段出口NO<sub>2</sub>与出口NO<sub>x</sub>总量的比值记为NO氧化率,以此衡量催化剂效率,如下(1)式:

$$\text{NO氧化率} = \frac{\text{NO}_2 \text{出口浓度}}{\text{NO}_x \text{出口浓度}} \times 100\% \quad (1)$$

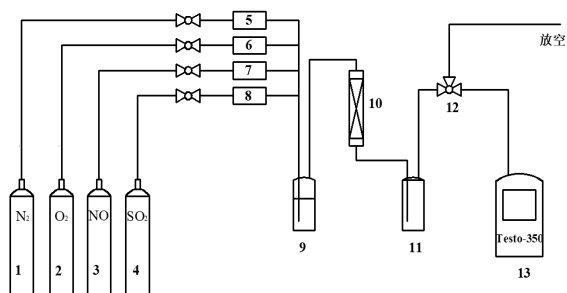


图1 NO氧化实验装置

Fig.1 Experimental apparatus for NO oxidation

1,2,3,4:气体钢瓶;5,6,7,8:气体流量计;9:增湿器;10:固定床反应器;11:缓冲瓶;12:取样口;13:烟气分析仪

### 1.4 催化剂表征

XRD分析采用荷兰PANalytical公司生产的X'Pert PRO型X射线衍射仪进行检测.测试采用Ni滤波,Cu靶产生的K $\alpha$ 射线( $\lambda=0.1541\text{nm}$ )激发样品产生衍射,工作电压为40kV,工作电流40mA,扫描范围为5°~80°,扫描速度为0.02°/s.

采用Micromeritics公司的3Flex型表面性质分析仪进行测定,于280℃抽真空预处理4h,以N<sub>2</sub>为吸附质,-196℃进行测定.样品比表面积采用BET法进行计算;孔体积以吸附质相对压力为0.995时的吸附量来计算.

采用Perkin-Elmer生产的ICP-MS来测量催化剂中Na、K、Co、Ni元素的量.

采用德国耐驰生产的STA409PC型热重分析仪进行测量,由TG曲线分析催化剂在氮气热处理条件下的质量变化来判断其吸附物种,起始采样温度为25℃~550℃,升温速率为5℃/min.

VENTEX-70型傅里叶变换红外光谱仪进行测定,用于FTIR分析的样品放入研钵中,使用研磨棒充分研磨.制成催化剂样品的透明压片,透明压片可以确保FTIR发射的红外线穿透实验样品,最后将压片放入仪器进行检测,实验中红外测量分辨率采用4cm<sup>-1</sup>,扫描范围为4000cm<sup>-1</sup>~400cm<sup>-1</sup>.催化剂表面酸性用吡啶原位红外表征,红外测量分辨率采用8cm<sup>-1</sup>,扫描范围为

4000~600 $\text{cm}^{-1}$ .用于检测的催化剂样品在干燥条件下充分研磨,并制成透明薄片,每个样品薄片质量控制在 15mg( $\pm 0.5\text{mg}$ ),置于石英原位池样品架上,载气为  $\text{N}_2$ ,流速为 60mL/min,先将样品在 400 $^\circ\text{C}$ 预处理 1h,冷却至室温采谱并设置为背景,然后将 5 $\mu\text{L}$  吡啶引入原位池中室温吸附 1h.吸附后将  $\text{N}_2$  流速调至 100mL/min 吹扫,30min 后  $\text{N}_2$  流速切换回 60mL/min,并采集 30 $^\circ\text{C}$ 吡啶-红外谱.再 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至 200 $^\circ\text{C}$ 恒温 1h,冷却至室温采集 200 $^\circ\text{C}$ 吡啶-红外谱.最后再 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至 400 $^\circ\text{C}$ 恒温 1h,冷却至室温采集 400 $^\circ\text{C}$ 吡啶-红外谱.酸量以 B 酸和 L 酸特征峰大小来显示.

## 2 结果与讨论

### 2.1 金属阳离子交换 ZSM-5 分子筛对催化氧化 NO 的影响

金属阳离子的 ZSM-5 分子筛和未改性的 HZSM-5 催化氧化 NO 的氧化率随时间的变化如图 2 所示,氧化率先快速升高至平衡.NO 反应平衡时,NO 在 H-、Na-、K-、Co-、NiZSM-5 分子筛上的氧化率分别为 29%、39.1%、39%、47%、30%,说明 CoZSM-5 分子筛催化氧化 NO 成  $\text{NO}_2$  效果最佳.

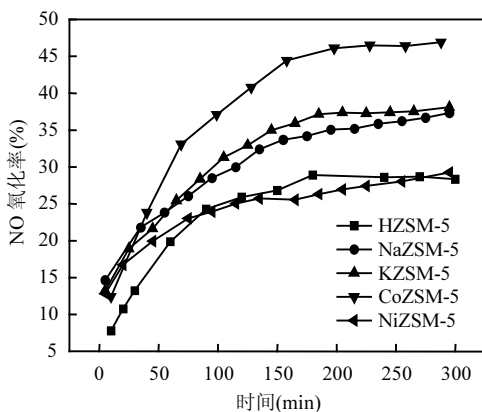


图 2 金属阳离子交换的 ZSM-5 分子筛的 NO 氧化率

Fig.2 The oxidation rate of metal cations exchanged ZSM-5catalysts

$600 \times 10^{-6}\text{NO}$ , 10%  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  平衡气,相对湿度=100%, 30 $^\circ\text{C}$ ,空速 =14400 $\text{h}^{-1}$

### 2.2 催化剂表征

如图 3 所示,Na-、K-、Ni-、CoZSM-5 与未改性的 HZSM-5 分子筛在  $2\theta$  为 7.9 $^\circ$ 、8.8 $^\circ$ 、23.1 $^\circ$ 、23.9 $^\circ$ 和 24.3 $^\circ$ 出现 MFI 结构典型衍射峰<sup>[18]</sup>.另外,在各分子筛的 XRD 谱中未发现相应的金属氧化物的衍射峰.表明金属阳离子交换改性不改变 ZSM-5 分子筛的原有结构,只是替代了 HZSM-5 的晶格骨架中的  $\text{H}^+$ .

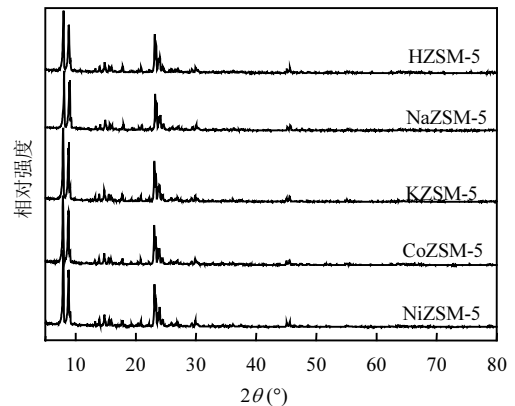


图 3 金属阳离子交换的 ZSM-5 分子筛的 XRD 表征

Fig.3 XRD patterns of metal cations exchanged ZSM-5catalysts

金属阳离子交换的 ZSM-5 分子筛和未改性的 HZSM-5 分子筛催化剂的 BET 数据如表 1 所示,Na-、K-、Co-、NiZSM-5 相比 HZSM-5 比表面积和孔容有轻微的改变,这可能是交换的金属阳离子替换了 HZSM-5 中的  $\text{H}^+$ ,使得 ZSM-5 骨架略有扭曲,孔道略有改变,但大体改变不大,进一步说明金属阳离子交换只是 ZSM-5 骨架中离子替换,与 XRD 表征结果一致.

表 1 金属阳离子交换的 ZSM-5 分子筛的 BET 数据

Table 1 BET of metal cations exchanged ZSM-5catalysts

样品	比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )		孔容( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	
	总	微孔	微孔	总
HZSM-5	369.2	157.7	0.081	0.192
NaZSM-5	339.9	137.2	0.077	0.187
KZSM-5	361.2	163.2	0.083	0.193
CoZSM-5	373.8	154.0	0.079	0.198
NiZSM-5	360.7	151.5	0.078	0.190

金属阳离子交换的分子筛中相应的交换金

属元素含量如表 2 所示,不同金属阳离子在 ZSM-5 中交换量的顺序为:Na > K > Co > Ni,不同金属元素与 HZSM-5 分子筛离子交换量是不同的,可能与不同离子的半径和化合价有关.Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>化合价与 H<sup>+</sup>都是+1 价,很容易与 HZSM-5 中的 H<sup>+</sup>发生交换,Na<sup>+</sup>半径(0.102nm)小于 K<sup>+</sup>半径(0.138nm)更容易进入 ZSM-5 孔道与 H<sup>+</sup>进行交换;Co<sup>2+</sup>和 Ni<sup>2+</sup>化合价均为+2 价,由于要保持电荷平衡,与 H<sup>+</sup>交换阻力较大,所以交换量明显低于 Na 和 K.

表 2 ICP-MS 测量的金属离子交换分子筛中金属元素的含量

Table 2 The metal elemental analysis of metal cations exchanged ZSM-5 catalysts characterized by ICP-MS

样品	NaZSM-5	KZSM-5	CoZSM-5	NiZSM-5
元素	Na	K	Co	Ni
(mmol/kg)	21.5	16.4	2.4	1.5

图 4 中 a、b、c 分别是离子交换改性的 Na-、K-、Ni-、CoZSM-5 和未改性的 HZSM-5 分子筛在 30 °C、200 °C 和 400 °C 吡啶-红外谱图. 1450cm<sup>-1</sup> 的峰对应的是 L 酸位吸附吡啶的特征峰,1547cm<sup>-1</sup> 的峰对应的是 B 酸位吸附吡啶的特征峰<sup>[28-29]</sup>.图 4a 在 1450cm<sup>-1</sup> 和 1600cm<sup>-1</sup> 附近存在明显的吡啶吸附峰,说明此处是主要的吸附位点,但各分子筛谱图基本一致,原因是 ZSM-5 分子筛催化剂孔道丰富,比表面积较大,吸附位点多,物理吸附和化学吸附并存,进一步表明离子交换不改变分子筛的原有结构,同时从侧面说明分子筛可以很好的吸附 NO<sub>x</sub>.图 4b 表示分子筛上的弱酸吸附位图谱,B 酸位的量顺序:HZSM-5 > NiZSM-5 > CoZSM-5 > KZSM-5 > NaZSM-5,L 酸位的量顺序:NaZSM-5 > KZSM-5 > CoZSM-5 > NiZSM-5 > HZSM-5.图 4c 表示强酸吸附位图谱,B 酸位的量顺序:HZSM-5 > NiZSM-5 > CoZSM-5 > KZSM-5 ≈ NaZSM-5,L 酸位基本都没有.结果表明:金属阳离子引入 HZSM-5 中,HZSM-5 中部分 B 酸中心转化为 L 酸中心<sup>[22]</sup>,L 酸中心的量与金属离子交换量有关,交换越多,B 酸中心向 L 酸中心转化得越多,与 ICP-

MS 结果一致.L 酸中心主要是 ZSM-5 骨架中金属阳离子,而 NO 作为富电子氧化物,易吸附在 L 酸中心上<sup>[20]</sup>,从而提高 NO 氧化率.

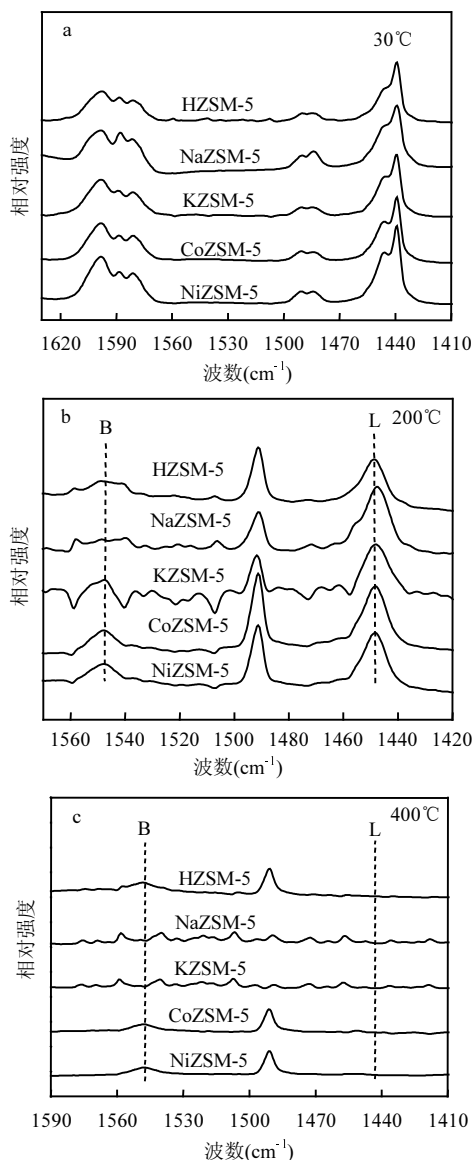


图 4 金属阳离子交换的 ZSM-5 分子筛的吡啶吸附红外光谱

Fig.4 Py-IR spectra of metal cations exchanged ZSM-5 catalysts

图 2 的结果可以说明这点,NO 的吸附时间(达到平衡的时间)在金属阳离子交换的 ZSM-5 上均比 HZSM-5 时间长,吸附时间长,NO 吸附量

大,氧化率就更高.同时,相比 Co<sup>-</sup>、Na<sup>-</sup>、KZSM-5 中 L 酸的强度较高,可能对酸性的 NO<sub>x</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的吸附较强,而存在 H<sub>2</sub>O 与 NO 竞争,造成 NO 氧化率低,而 NiZSM-5 和 HZSM-5 的 L 酸中心量较低,NO 吸附明显不够,NO 氧化率自然就低.因此 Co 离子交换改性的 ZSM-5 调节的表面酸性中心数量最适合 NO 吸附-氧化-NO<sub>2</sub> 脱附,故提高了 NO 氧化率.

### 2.3 CoZSM-5 和 HZSM-5 分子筛催化氧化 NO 瞬时反应研究

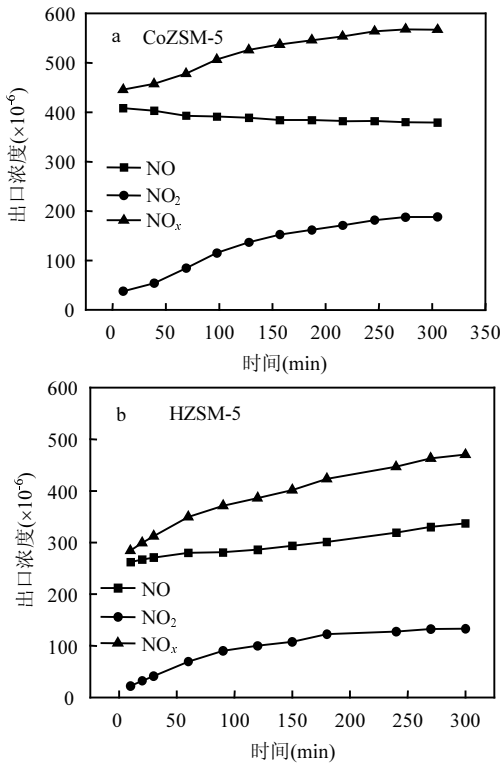


图5 NO 在 CoZSM-5 和 HZSM-5 上的氧化反应随时间的变化

Fig.5 Transient Profiles of NO catalytic oxidation over CoZSM-5 and HZSM-5

NO 600×10<sup>-6</sup>, O<sub>2</sub> 10%, N<sub>2</sub> 平衡气,相对湿度=100%, 30℃,空速 =14400h<sup>-1</sup>

如图 5 中 a、b 所示,在高湿度条件下,CoZSM-5 和 HZSM-5 分子筛催化剂上 NO 氧化反应初期,出口气中主要是 NO,而 NO<sub>2</sub> 极少,且 NO 出口浓度远低于进口,这一阶段出现明显的

NO 吸附氧化过程.随着时间的增长,出口气中的 NO<sub>2</sub> 浓度急剧上升.图 5a 中通过 CoZSM-5 分子筛催化剂后的 NO 浓度会逐渐下降,最后进出口的 NO<sub>x</sub> 浓度达到平衡.而图 5b 中通过 HZSM-5 后的 NO 浓度会先上升后趋于平衡,说明水汽在不断占据 HZSM-5 上部分吸附位,影响 NO 吸附,由此可见 CoZSM-5 的抗水性优于 HZSM-5.同时,CoZSM-5 吸附时间明显长于 HZSM-5.张文祥等<sup>[25]</sup>研究发现 NO 吸附不仅与分子筛内的羟基有关,还与交换离子的类型有关.张永春等<sup>[26][30]</sup>研究发现 Co 改性的 ZSM-5 对 NO 吸附性能明显优于其它离子改性的吸附性能.因此 CoZSM-5 中的 Co 离子不仅有效地遏制了 H<sub>2</sub>O 与 NO 竞争吸附,而且提高了对 NO 吸附性能,进而提高 NO 氧化率.

### 2.4 O<sub>2</sub> 对 CoZSM-5 分子筛氧化 NO 的影响

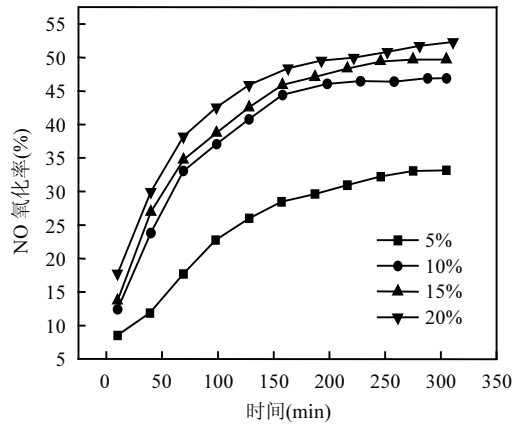


图 6 O<sub>2</sub> 对 CoZSM-5 分子筛氧化 NO 的影响

Fig.6 Effect of O<sub>2</sub> concentration on NO catalytic oxidation over CoZSM-5

600×10<sup>-6</sup>NO, 5%~20% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 平衡气,相对湿度=100%, 30℃,空速 =14400h<sup>-1</sup>

如图 6 所示,随着 O<sub>2</sub> 浓度增加,达到平衡时 NO 的氧化率逐渐增大,这是由于 O<sub>2</sub> 浓度增大有利于平衡向正反应方向移动.另外,还可以发现尽管 O<sub>2</sub> 浓度存在差异,但达到反应平衡的时间基本一致,表明 O<sub>2</sub> 并没有吸附于 CoZSM-5 分子筛表面,而是直接与吸附于分子筛表面的 NO 反应.对于 NO 的氧化反应来说,5%的 O<sub>2</sub> 浓度已经是过量

的,但其浓度变化仍能影响 NO 的氧化效果.说明气相主体氧浓度对分子筛表面氧浓度产生了影响,局部参与反应的氧并未过量.当氧气浓度为 10%时,NO 氧化反应达到平衡后的氧化率即可达到 47%,基本可以满足后续碱液吸收的工业需求<sup>[5]</sup>.

### 2.5 空速对 CoZSM-5 催化氧化 NO 的影响

如图 7 所示,在 CoZSM-5 分子筛低温催化 NO 氧化反应的过程中,随着空速减小,NO 氧化反应平衡时的氧化率增大.可能是空速减小,增加了反应原料气与催化剂接触时间,反应更加充分.随着空速的增大,反应达到平衡所需的时间随之缩短.在空速 4800~72000h<sup>-1</sup> 范围内,最终平衡时 NO 的氧化率在 40%以上.

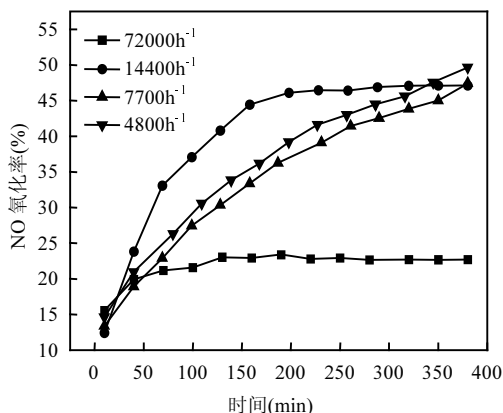


图 7 空速对 CoZSM-5 催化氧化 NO 的影响

Fig.7 Effects of space velocity on NO catalytic oxidation over CoZSM-5

600×10<sup>-6</sup>NO, N<sub>2</sub> 平衡气,相对湿度=100%, 30℃,空速 =7200h<sup>-1</sup>~72000h<sup>-1</sup>

### 2.6 SO<sub>2</sub> 浓度对 CoZSM-5 催化氧化 NO 的影响

如图 8 所示,在 SO<sub>2</sub> 浓度较低的条件(0~100×10<sup>-6</sup>),NO<sub>x</sub> 的氧化率仅下降 5%,当 SO<sub>2</sub> 浓度增加至 200×10<sup>-6</sup>时,NO<sub>x</sub> 转化率急剧下降.可见,当在反应原料气中含有低浓度的 SO<sub>2</sub> 时,CoZSM-5 受 SO<sub>2</sub> 的影响较小;而当 SO<sub>2</sub> 浓度高于 200×10<sup>-6</sup>时,催化剂受 SO<sub>2</sub> 的影响较大.这是 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub> 在 CoZSM-5 催化剂的活性位上竞争吸附导致的.

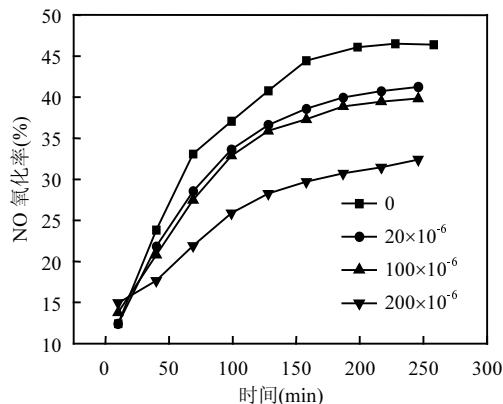


图 8 SO<sub>2</sub> 浓度对 CoZSM-5 催化氧化 NO 的影响  
Fig.8 Effect of SO<sub>2</sub> concentration on NO catalytic oxidation over CoZSM-5

600×10<sup>-6</sup>NO, 0~200×10<sup>-6</sup>SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 平衡气,相对湿度=100%, 30℃,空速 =14400h<sup>-1</sup>

### 2.7 CoZSM-5 的稳定性实验

在 NO 进口浓度为 600×10<sup>-6</sup>, O<sub>2</sub> 浓度为 10%, 空速 18000h<sup>-1</sup>, 反应温度 30℃, RH=100% 的条件下,考察了 CoZSM-5 分子筛催化剂的稳定性.如图 9 所示,在整个测试过程,由于时间长,环境因素不可排除, H<sub>2</sub>O 和 NO 的竞争影响不同,导致测试曲线上下波动.但总体来说,CoZSM-5 分子筛催化剂对 NO 氧化率先逐渐增加,再保持平衡,氧化率基本保持在 40%左右,证明 CoZSM-5 分子筛在高湿度下具有良好的稳定性.

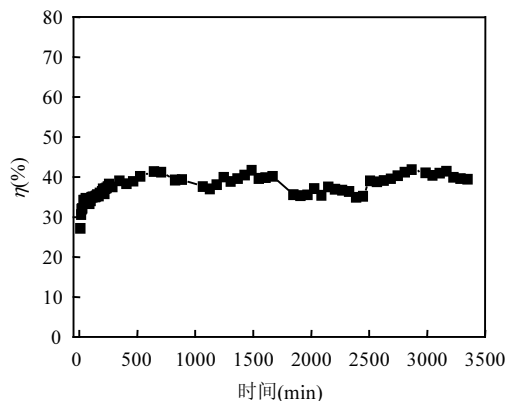


图 9 CoZSM-5 分子筛催化剂的稳定性评价  
Fig.9 Stability evaluation of the CoZSM-5 catalyst  
600×10<sup>-6</sup>NO, 10% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 平衡气,相对湿度=100%, 30℃,空速 =18000h<sup>-1</sup>

## 2.8 热重分析

CoZSM-5 分子筛反应前后的热重曲线如图 10 所示,200℃之前,反应前后的 TG 曲线基本保持相同的趋势,只是反应后样品失重比例增大,但相差不大,说明此阶段反应后样品不仅存在失水过程,而且存在少量其他物种的脱附.刘华彦等<sup>[20]</sup>认为常温下 NaZSM-5 氧化 NO 过程中,NO 首先吸附在分子筛催化剂上,化学吸附的 NO 与气相中的 O<sub>2</sub> 反应生成吸附态的 NO<sub>3</sub>,并继续与吸附的 NO 反应生成 NO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,吸附饱和后就会脱附出来.因此此过程的失重应属于脱水和吸附在催化剂的氮氧化物的脱附.

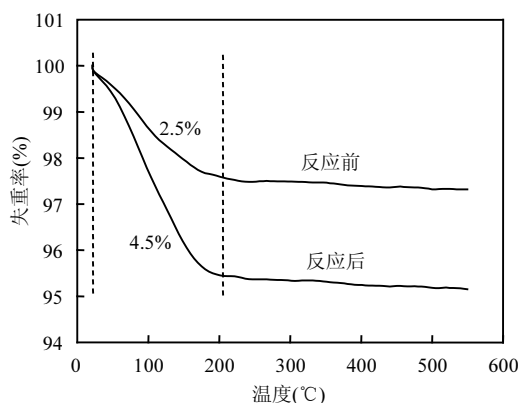


图 10 CoZSM-5 分子筛反应前后的热重曲线

Fig.10 TG curve of CoZSM-5 before and after reaction

## 2.9 红外分析

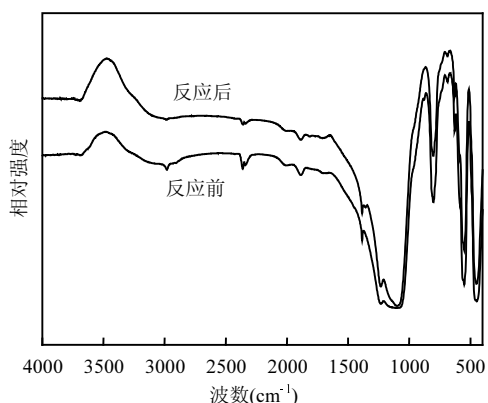


图 11 CoZSM-5 分子筛吸附前后红外谱图

Fig.11 FTIR spectra of CoZSM-5 before and after reaction

如图 11 所示,反应前后的催化剂红外谱图基本一致,均在 450cm<sup>-1</sup>、550cm<sup>-1</sup>、790cm<sup>-1</sup>、1080cm<sup>-1</sup> 和 1228cm<sup>-1</sup> 处出现了特征吸收峰,其中 450cm<sup>-1</sup> 处的振动吸收峰为 Si-O 键的弯曲振动峰,550cm<sup>-1</sup> 左右振动吸收峰为五元环的振动峰,790cm<sup>-1</sup> 左右振动吸收峰为 Si-O-Si 的对称振动吸收峰,在 1050cm<sup>-1</sup> 到 1230cm<sup>-1</sup> 为 Si-O-Si 的不对称振动吸收峰<sup>[18]</sup>.说明 CoZSM-5 分子筛反应前后的表面基团基本未发生任何变化,表面吸附物种很少,与热重表征一致.

## 3 结论

3.1 在 H<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Co<sup>+</sup>、NiZSM-5 分子筛中 CoZSM-5 分子筛对 NO 的催化氧化活性最好,主要是 CoZSM-5 表面的酸性最适宜 NO 氧化.

3.2 在高湿度下,Co 离子的引入提高了 ZSM-5 的抗水性,有利于 NO 氧化.

3.3 低浓度 SO<sub>2</sub>(200×10<sup>-6</sup> 以下)不影响 CoZSM-5 分子筛催化氧化 NO.在高湿度下,CoZSM-5 分子筛能长时间稳定氧化率在 40%.

## 参考文献:

- [1] 张润铎,全 变,杨凤林,等.蜂窝状筛网催化剂上 NH<sub>3</sub> 催化还原 NO [J]. 中国环境科学,2002,22(1):20-23.
- [2] 谭 青,冯雅晨.我国烟气脱硝行业现状与前景及 SCR 脱硝催化剂的研究进展 [J]. 化工进展,2011,(s1):709-713.
- [3] 张 平,王乐夫,谭宇新.汽车尾气净化催化剂 Ag-ZSM-5 选择性催化还原 NO [J]. 中国环境科学,2002,23(4):293-296.
- [4] 乔南利,杨忆新,宋焕巧,等.低温 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝催化剂的研究现状与进展 [J]. 化工环保,2017,37(3):282-288.
- [5] 袁从慧,刘华彦,卢晗锋,等.催化氧化-碱液吸收脱除硝酸工业 NO<sub>x</sub> 废气 [J]. 化学反应工程与工艺,2008,24(5):476-480.
- [6] 袁从慧,刘华彦,卢晗锋,等.催化氧化-还原吸收法脱除工业含湿废气中 NO<sub>x</sub> [J]. 环境工程学报,2008,2(9):1207-1212.
- [7] 任晓莉,张雪梅,张卫江,等.碱液吸收法治理含 NO<sub>x</sub> 工艺尾气实验研究 [J]. 化学工程,2006,34(9):63-66.
- [8] 杨 业,徐超群,朱燕群,等.臭氧氧化结合硫代硫酸钠溶液喷淋同时脱硫脱硝 [J]. 化工学报,2016,67(5):2041-2047.
- [9] 童志权,莫建红.催化氧化法去除烟气中 NO<sub>x</sub> 的研究进展 [J]. 化工环保,2007,27(3):193-199.
- [10] 张瑞元,李 凯,宁 平,等.催化氧化法去除烟气中 NO<sub>x</sub> 的研究现状与展望 [J]. 材料导报,2015,29(15):123-129.
- [11] Shen Y, Ge X, Chen M. Catalytic oxidation of nitric oxide (NO)

- with carbonaceous materials [J]. RSC Advances, 2016,6(10): 8469-8482.
- [12] Guo Z, Xie Y, Hong I, et al. Catalytic oxidation of NO to NO<sub>2</sub> on activated carbon [J]. Energy conversion and management, 2001, 42(15):2005-2018.
- [13] Mochida I, Kismori S, Hironaka M, et al. Oxidation of NO into NO<sub>2</sub> over Active Carbon Fibers [J]. Energy & Fuels, 1994,8(6): 611-624.
- [14] 刘鹤年,黄正宏,王明玺,等.常温下沥青基活性炭纤维对 NO 的催化氧化性能 [J]. 化工学报, 2011,62(2):369-373.
- [15] Chen H Y, Wei Z, Kollar M, et al. NO oxidation on zeolite supported Cu catalysts: Formation and reactivity of surface nitrates [J]. Catalysis Today, 2016,267:17-27.
- [16] Akter N, Han L X, Huaman D, et al. NO and NH<sub>3</sub> Oxidation over Zeolite Materials [J]. Materials Today: Proceedings, 2016,3(2): 550-555.
- [17] 李玉芳,刘华彦,黄海凤,等.疏水型H-ZSM-5分子筛上NO氧化反应的研究 [J]. 中国环境科学, 2009,29(5):469-473.
- [18] 钱定利,周飞翔,汪俊,等.silicalite-1全硅分子筛常温催化氧化NO性能 [J]. 中国环境科学, 2017,37(6):2080-2086.
- [19] 刘华彦,李玉芳,徐媛媛,等.高硅ZSM-5分子筛表面NO常温氧化过程中的吸附与催化 [J]. 高校化学工程学报, 2011,25(4): 615-621.
- [20] 刘华彦,张泽凯,徐媛媛,等.高硅Na-ZSM-5分子筛表面NO的常温吸附-氧化机理 [J]. 催化学报, 2010,31(10):1233-1241.
- [21] 李玉芳,刘华彦,黄海凤,等.NO在分子筛ZSM-5催化剂上催化氧化动力学研究 [J]. 中国环境科学, 2010,30(2):161-166.
- [22] Yuan C, Liu H, Zhang Z, et al. Alkali-metal-modified ZSM-5zeolites for improvement of catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015,36(11): 1861-1866.
- [23] 张文祥,贾明君,张春雷,等.不同母体制备的金属离子交换ZSM-5分子筛上C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>选择催化还原NO反应的研究 [J]. 中国环境科学, 1997,(6):504-507.
- [24] 李凤义,刘宗章,沈德建,等.镍改性HZSM-5催化乙醇脱水制备乙烯 [J]. 现代化工, 2013,33(5):54-57.
- [25] 张文祥,贾明君,吴通好.金属离子交换分子筛的NO吸附性能 [J]. 高等学校化学学报, 1997,18(12):1999-2003.
- [26] 张永春,薛全民,谭大志.钴离子改性的ZSM-5对低浓度NO吸附性能研究 [J]. 大连理工大学学报, 2005,45(4):487-491.
- [27] 高月明,于庆君,易红宏,等. Cu-ZSM-5对燃气烟气中NO的吸附特性 [J]. 中国环境科学, 2016,36(8):2275-2281.
- [28] Hu H, Lyu J, Cen J, et al. Promoting effects of MgO and Pd modification on the catalytic performance of hierarchical porous ZSM-5for catalyzing benzene alkylation with methanol [J]. RSC Advances, 2015,5(77):63044-63049.
- [29] Zhang R, Wang Z. Catalytic cracking of 1-butene to propylene by Ag modified HZSM-5 [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015,23(7):1131-1137.
- [30] 薛全民,张永春,宋伟杰.钴离子改性的Y型分子筛对低浓度NO吸附性能的研究 [J]. 离子交换与吸附, 2004,20(3):254-259.

**作者简介:** 周飞翔(1992-),男,安徽安庆人,浙江工业大学硕士研究生,主要从事NO催化氧化及氮氧化物废气处理研究.发表论文1篇.