

# 制备条件对 Ag/ZSM-5 催化剂 CH<sub>4</sub>-SCR 脱硝性能的影响

魏波<sup>1,2</sup>, 张相俊<sup>2,3</sup>, 李思漩<sup>1,2</sup>, 迟姚玲<sup>2</sup>, 王虹<sup>2\*</sup>, 李翠清<sup>2</sup>, 宋永吉<sup>2</sup>

- (1.北京化工大学化学工程学院,北京 100029;  
2.北京石油化工学院化学工程学院/燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室,北京 102617;  
3.中国石油化工股份有限公司济南分公司,山东 济南 250101)

**摘要:**利用浸渍法制备了 Ag/ZSM-5 催化剂,并通过 XRD、NH<sub>3</sub>-TPD 和 NO-TPD 等手段对 Ag/ZSM-5 催化剂进行表征,考察了焙烧气氛、焙烧温度对催化剂催化性能的影响。结果表明,焙烧气氛影响 Ag/ZSM-5 催化剂上 Ag 物种的形态、催化剂酸量和对 NO 的吸脱附性能;焙烧温度影响催化剂的酸性、酸量,也影响催化剂对 NO 的吸脱附性能;氮气气氛、800℃焙烧的催化剂 CH<sub>4</sub>-SCR 脱硝活性较好,350℃时 NO 转化率达到最大,为 42%。

**关键词:** Ag; ZSM-5; CH<sub>4</sub>; NO; 选择性还原

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)07-0103-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.07.023

## Effects of preparation conditions on catalytic performance of Ag/ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of NO by CH<sub>4</sub>

WEI Bo<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiang-jun<sup>2,3</sup>, LI Si-xuan<sup>1,2</sup>, CHI Yao-ling<sup>2</sup>, WANG Hong<sup>2\*</sup>,  
LI Cui-qing<sup>2</sup>, SONG Yong-ji<sup>2</sup>

- (1.College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;  
2.Beijing Municipal Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, School of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;  
3.Sinopec Jinan Company, Jinan 250101, China)

**Abstract:** Ag/ZSM-5 catalysts are prepared by wet impregnation method and characterized through X-ray diffraction (XRD), NH<sub>3</sub> temperature-programmed desorption (NH<sub>3</sub>-TPD) and NO temperature-programmed desorption (NO-TPD). The effects of calcining atmosphere and calcining temperature on the performance of the prepared catalysts are also studied. The experimental results show that the calcining atmosphere has significant impacts on the forms of Ag species in catalysts, acidic amount of catalysts and NO adsorption/desorption performance over Ag/ZSM-5. The calcining temperature also affects the acidic property and acidic amount of catalysts. The catalyst calcined at 800℃ in nitrogen atmosphere exhibits better activity in NO removal via CH<sub>4</sub>-SCR. The catalyst calcined at 350℃ can bring about the biggest NO conversion of 42%.

**Key words:** Ag; ZSM-5; CH<sub>4</sub>; NO; selective reduction

NO<sub>x</sub> 能形成酸雨和光化学烟雾,破坏臭氧层,引发呼吸道疾病,是急需控制的大气污染物之一<sup>[1]</sup>。NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝技术是利用 NH<sub>3</sub> 还原剂将 NO<sub>x</sub> 还原为 N<sub>2</sub> 的一种方法,因 NO<sub>x</sub> 脱除效率高,受到人们的普遍关注,在工业上得到广泛应用<sup>[2-8]</sup>。但 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝存在 NH<sub>3</sub> 逃逸造成二次污染及成本等问题,因此寻找新型还原剂一直是人们关注的热点。近年来,人们发现催化剂上低碳烃对 NO<sub>x</sub> 有一定的催化还原作用<sup>[9]</sup>。其中 CH<sub>4</sub> 是自然界中廉价易得的气体,储量较为丰富,是具有应用前景的选择性还原脱硝还原剂。

自从 Iwamoto<sup>[10]</sup> 发现 ZSM-5 分子筛负载 Cu 催化剂对 NO 有良好的催化分解作用,分子筛负载型催化剂在脱硝方面应用引起了人们的广泛关注。近年来,人们研究的活性组分主要有 Ag<sup>[11-14]</sup>、Cu<sup>[2-4, 10-12]</sup>、In<sup>[15, 16]</sup>、Fe<sup>[4-6, 11, 17]</sup>、Mn<sup>[18]</sup> 等,均在一定程度上改善了催化剂的催化脱硝性能。Soledad G. Aspromonte 等<sup>[19]</sup> 利用 Ag 负载于 ZSM-5 之上得到了催化活性较好的脱硝催化剂。利用 ZSM-5 负载金属型催化剂进行 CH<sub>4</sub> 选择性催化还原 NO<sub>x</sub> (CH<sub>4</sub>-SCR) 已成为研究热点之一<sup>[20]</sup>。

ZSM-5 硅铝分子筛具有特殊孔道,有较大的比表面积和良好的热稳定性,是理想的催化剂载体。

收稿日期: 2017-11-13; 修回日期: 2018-05-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(2167329, U1662103); 燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室资助项目(BZ041420180007); 重质油国家重点实验室开放基金资助项目(SKLHOP201501)

作者简介: 魏波(1991-), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境催化, 1575900616@qq.com; 王虹(1964-), 女, 博士, 教授, 研究方向为环境催化, 通讯联系人, wanghong@bipt.edu.cn。

笔者以 ZSM-5 为载体, Ag 为活性组分, 利用浸渍法制备了 Ag/ZSM-5 催化剂, 并利用 X 射线衍射 (XRD)、NH<sub>3</sub> 程序升温脱附 (NH<sub>3</sub>-TPD) 和 NO 程序升温脱附 (NO-TPD) 等对催化剂进行了表征, 考察了焙烧气氛、焙烧温度对催化剂催化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

利用浸渍法制备 Ag/ZSM-5 催化剂 (以分子筛 ZSM-5 为基准, Ag 质量分数为 9%): 将 ZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比为 25, 南开大学催化剂厂生产) 加入到一定浓度的硝酸银溶液中, 水浴恒温 40℃ 加热搅拌 3 h, 静置过夜, 待活性组分充分分散均匀后, 用旋转蒸发器蒸干水分, 再于 110℃ 下干燥 12 h, 最后分别在空气气氛或氮气气氛下于 700、800℃ 和 900℃ 下焙烧 4 h, 降至室温, 取出研细, 压片, 筛分, 得到不同目数颗粒备用。空气气氛下、700℃ 焙烧的催化剂记为 Ag/ZSM-5-700 (air)。

### 1.2 催化剂的表征

利用 XRD-7000 系列 X 射线衍射仪 (日本岛津公司生产) 对样品晶相结构进行分析。氨程序升温脱附 (NH<sub>3</sub>-TPD) 和 NO 程序升温脱附 (NO-TPD) 均在微型反应装置 (北京昆仑永泰科技有限公司生产) 与 QIC-20 四极杆气质谱分析仪 (英国 HIDEN 公司生产) 联用装置上进行, 用于分析样品表面酸性强弱和样品对 NO 的吸附脱附性能。

### 1.3 催化剂活性评价

利用常压固定床微型反应器对催化剂 CH<sub>4</sub>-SCR 脱硝活性进行评价。反应器为内径 8 mm 的石英管, 床层温度采用自动控温系统程序控制升温, 升温速率为 4℃/min。所用催化剂颗粒粒度为 20~40 目, 用量为 0.5 g。反应气体组成为: 体积分数为 0.1% CH<sub>4</sub>、0.1% NO、2% O<sub>2</sub>, 其余为 Ar, 总流量为 300 mL/min。气体组成利用 SP-3420 型气相色谱仪 (北分瑞利分析仪器有限公司生产) 和 42CHL 型氮氧化物分析仪 (美国 Thermo electron corporation 生产) 进行检测。CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 和 CO 用 SP-3420 型气相色谱仪 FID 检测器进行在线检测。42CHL 型氮氧化物分析仪用于在线检测气体中 NO 的体积分数。NO、CH<sub>4</sub> 转化率的计算式为:

$$\text{NO 转化率}(\%) =$$

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

$$\text{CH}_4 \text{ 转化率}(\%) =$$

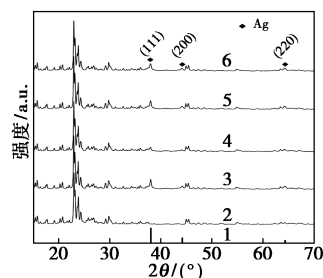
$$\left\{ \frac{C(\text{CH}_4)_{\text{in}} - C(\text{CH}_4)_{\text{out}}}{C(\text{CH}_4)_{\text{in}}} \right\} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $C(\text{NO})_{\text{in}}$  和  $C(\text{NO})_{\text{out}}$  分别为反应前后气体中 NO 的体积分数, %;  $C(\text{CH}_4)_{\text{in}}$  和  $C(\text{CH}_4)_{\text{out}}$  分别为反应前后气体中 CH<sub>4</sub> 的体积分数, %。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 表征结果

Ag/ZSM-5 样品的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出, 制备的催化剂样品均出现归属 ZSM-5 骨架特征衍射峰, 表明载体负载 Ag 后结构未被破坏。在氮气气氛下焙烧, Ag/ZSM-5 样品在 37.713、43.826° 和 63.711° 处均出现了归属于立方晶相 Ag 的特征衍射峰 (PDF 65-8428), 分别对应 (111)、(200) 和 (220) 晶面, 说明在氮气气氛下焙烧的 ZSM-5 表面生成了金属 Ag 颗粒, 表明 Ag 活性组分成功负载在 ZSM-5 之上, Ag 颗粒是由 ZSM-5 表面 AgNO<sub>3</sub> 热分解形成的<sup>[21]</sup>。从图 1 中还可以看到, 氮气气氛中焙烧温度对 Ag 特征衍射峰强度无显著影响。Ag/ZSM-5 样品在空气气氛下焙烧, 在 XRD 谱图上未观测到明显的 Ag 特征衍射峰, 或是由于空气中的氧气抑制了银颗粒的长大, 使银颗粒高度分散于载体表面<sup>[22-23]</sup>, 或是 Ag 物种以离子形态存在于载体表面<sup>[24]</sup>。



1—Ag PDF 65-8428; 2—ZSM-5; 3—700 (N<sub>2</sub>);  
4—800 (air); 5—800 (N<sub>2</sub>); 6—900 (N<sub>2</sub>)

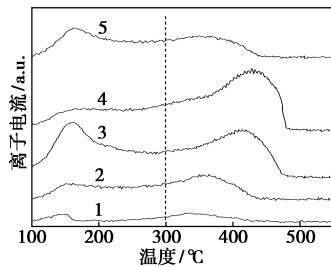
图 1 Ag/ZSM-5 催化剂的 XRD 谱图

### 2.2 NO-TPD 表征结果

Ag/ZSM-5 催化剂的 NO-TPD 曲线如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 所有样品均有 NO 强吸附中心 (>300℃) 和弱吸附中心 (<300℃) 存在<sup>[19]</sup>。ZSM-5 负载 Ag 后, 样品对 NO 吸脱附量增加, NO 脱附峰向高温移动, 说明 Ag 的负载可促进 NO 吸附, 改善 Ag/ZSM-5 对 NO 的吸脱附性能。

比较焙烧气氛对催化剂 NO 吸脱附性能的影响发现, 空气气氛焙烧催化剂 NO 吸附中心不仅 NO 吸附强度较弱, 而且 NO 吸附量少 (由图 2 中谱线 2 所示); 氮气气氛焙烧催化剂 NO 吸附中心 NO 吸附

强度强,而且 NO 吸附量多(如图 2 中谱线 4 所示),对 CH<sub>4</sub>-SCR 脱硝反应有利。从 XRD 分析来看,氮气气氛焙烧催化剂表面有 Ag 颗粒存在,有助于催化剂表面 NO 的稳定吸附<sup>[25]</sup>,形成相关的活性 NO 吸附物种,进一步与催化剂表面的 CH<sub>4</sub> 吸附物种发生反应,利于改善催化剂活性。



1—ZSM-5; 2—800°C (air); 4—700°C (N<sub>2</sub>);  
5—800°C (N<sub>2</sub>); 6—900°C (N<sub>2</sub>)

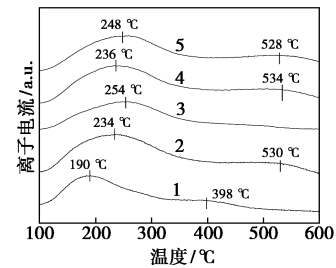
图 2 Ag/ZSM-5 样品的 NO-TPD 曲线

随着焙烧温度升高,催化剂对 NO 的吸附强度和 NO 脱附量先增加后降低。由图 2 可以看出,700°C 焙烧 Ag/ZSM-5 催化剂在低温和高温处均有 NO 脱附峰,但 NO 脱附量少;800°C 焙烧 Ag/ZSM-5 催化剂 NO 低温脱附量减少,而高温脱附略向高温方向移动,NO 脱附量较大,说明 800°C 焙烧催化剂表面能够形成比较稳定的 NO 吸附物种及更多的 NO 吸附位;焙烧温度升至 900°C, Ag/ZSM-5 催化剂上 NO 脱附量急剧减少,NO 吸附强度大大降低,不利于 NO 的还原。焙烧温度过高导致银颗粒团聚严重,不利于 NO 的吸附,但却增加了 CH<sub>4</sub> 的直接氧化<sup>[22]</sup>,降低了催化剂 CH<sub>4</sub> 选择性催化还原 NO 的选择性。

### 2.3 NH<sub>3</sub>-TPD 表征结果

Ag/ZSM-5 催化剂 NH<sub>3</sub>-TPD 表征结果如图 3 和表 1 所示。由图 3 可以看出,ZSM-5 载体在 190°C 和 400°C 附近有 2 个 NH<sub>3</sub> 脱附峰,分别是弱酸位和中强酸位上 NH<sub>3</sub> 的脱附<sup>[26]</sup>,以弱酸为主。与 ZSM-5 样品相比,Ag/ZSM-5 样品 NH<sub>3</sub> 脱附峰向高温方向移动,即 190°C 附近的弱酸位向高温移动,400°C 附近中强酸位消失,但在 530°C 附近出现数量很少的强酸位。从表 1 催化剂表面酸量结果可以看出,Ag/ZSM-5 催化剂表面酸量较 ZSM-5 表面酸量大,说明 Ag 的负载不仅使催化剂的表面酸性增强<sup>[13]</sup>,而且使催化剂表面酸量也大大提高。

由图 3 和表 1 看到,在空气气氛下焙烧的催化剂酸性中心多且酸性较强,主要是因为其表面上 Ag 物种以 Ag<sup>+</sup> 存在<sup>[22,24]</sup>,增加了对 NH<sub>3</sub> 的吸附<sup>[27]</sup>。在



1—ZSM-5; 2—700°C (N<sub>2</sub>); 3—800°C (air);  
4—800°C (N<sub>2</sub>); 5—900°C (N<sub>2</sub>)

图 3 Ag/ZSM-5 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD

表 1 不同焙烧温度 Ag/ZSM-5 催化剂  
NH<sub>3</sub>-TPD 曲线积分结果

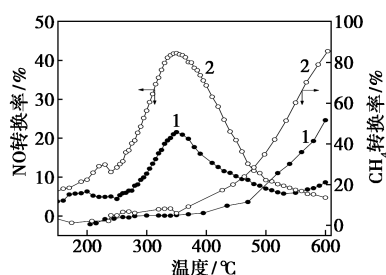
催化剂	弱酸(100~400°C)		强酸(400~700°C)		总酸
	峰位/°C	峰面积	峰位/°C	峰面积	
ZSM-5	190	3.47	398	0.48	3.95
Ag/ZSM-5-700(N <sub>2</sub> )	234	5.70	520	2.18	7.88
Ag/ZSM-5-800(N <sub>2</sub> )	254	3.67	—	—	3.67
Ag/ZSM-5-800(air)	236	5.11	530	1.79	6.90
Ag/ZSM-5-900(N <sub>2</sub> )	248	4.82	517	2.05	6.87

N<sub>2</sub> 中焙烧时,催化剂表面 Ag 物种以 Ag 颗粒形式存在,所形成的酸性位中心少,酸量少。焙烧温度不同程度地影响了催化剂表面酸性和酸量。焙烧温度升高,弱酸强度先增强再减弱。700°C 和 900°C 焙烧催化剂在 530°C 附近出现强酸位上 NH<sub>3</sub> 脱附峰,800°C 焙烧催化剂未检测到明显强酸位。

### 2.4 催化剂活性评价结果

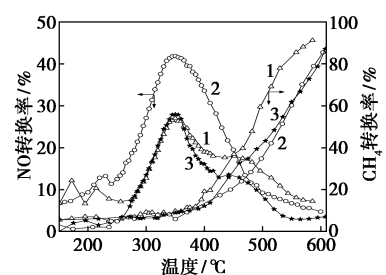
Ag/ZSM-5 催化剂上 NO 和 CH<sub>4</sub> 转换率随温度的变化曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,空气或氮气气氛下焙烧催化剂上进行的 CH<sub>4</sub>-SCR 脱硝反应中,在反应启动后 NO 转化率随反应温度升高而增加,反应温度达到 350°C 时,NO 转化率达到最大,再升高反应温度,NO 转化率开始下降。当反应温度达到 400°C, CH<sub>4</sub> 转化率迅速升高,这是由于高温下 ZSM-5 表面 Ag 纳米金属颗粒催化 CH<sub>4</sub> 和 O<sub>2</sub> 直接燃烧<sup>[25,28]</sup>,降低了气氛中 CH<sub>4</sub> 的浓度,使 CH<sub>4</sub> 的选择性降低,NO 转化率降低。从图 4(a) 中可以看出,氮气气氛下焙烧催化剂的活性优于空气气氛下焙烧催化剂。氮气气氛下焙烧催化剂上 NO 最高转化率达 42%,在空气气氛下焙烧催化剂上 NO 最高转化率只有 22%。从 NO-TPD(如图 2 所示)以及 NH<sub>3</sub>-TPD(如图 3 所示)表征结果也可以看到,N<sub>2</sub> 气氛焙烧 Ag/ZSM-5 比空气焙烧催化剂有更好的

NO 吸附脱附性能以及较低的酸量,因此其催化活性较好,这与催化剂表面 Ag 纳米颗粒有关。



1—800°C (air); 2—800°C (N<sub>2</sub>)

(a) 焙烧气氛



1—700°C (N<sub>2</sub>); 2—800°C (N<sub>2</sub>); 3—900°C (N<sub>2</sub>)

(b) 焙烧温度

图 4 Ag/ZSM-5 催化剂 CH<sub>4</sub>-SCR 脱硝活性评价结果

从图 4(b) 可以看出,焙烧温度对催化剂活性有显著影响。随着焙烧温度增加,催化剂活性先增加后变差,焙烧温度为 800°C 时,催化剂活性较好,350°C 时 NO 最高转化率为 42%,700°C 和 900°C 时 NO 转化率分别只有 27% 和 28%。XRD 表征结果(如图 1 所示)表明,不同温度焙烧 Ag/ZSM-5 表面 Ag 金属颗粒并未发生显著的变化,但从 NO-TPD 表征结果(如图 2 中曲线 3、4、5)以及 NH<sub>3</sub>-TPD 表征结果(如图 3 中曲线 3、4、5)可以看到,800°C 焙烧 Ag/ZSM-5 有更好的 NO 吸附脱附性能和分布较为合理的酸位。研究表明<sup>[29-30]</sup>,Ag/ZSM-5 催化剂表面 Ag 颗粒的存在能够促进碳氮化物吸附物种生成,进一步生成 N<sub>2</sub>。800°C 焙烧 Ag/ZSM-5 催化剂具有较好的 NO 吸附性能以及较为合理的表面酸性分布,既促进 NO 吸附物种的形成,又抑制了 CH<sub>4</sub> 的直接氧化,有利于促进碳氮中间吸附物种的形成,改善了催化剂活性。

### 3 结论

利用浸渍法制备了 Ag/ZSM-5 催化剂,考察了焙烧气氛和焙烧温度对催化剂理化性质和 CH<sub>4</sub>-SCR 脱硝活性的影响。观察到氮气气氛下焙烧催

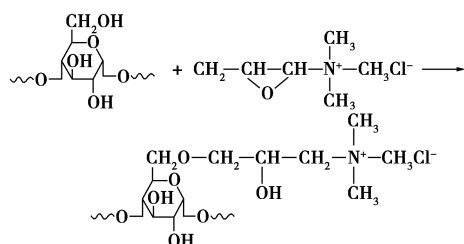
剂表面 Ag 物种以 Ag 金属形式存在,而空气气氛焙烧催化剂表面无明显的 Ag 金属特征衍射峰。催化剂表面 Ag 金属颗粒的存在改善了催化剂的催化活性。氮气气氛下焙烧催化剂催化活性优于空气气氛焙烧催化剂,在 800°C 下焙烧催化剂催化活性较好,反应温度为 350°C 时,NO 转化率达到 42%。

### 参考文献

- [1] Pillier L, Idir M, Molet J, *et al.* Experimental study and modelling of NO<sub>x</sub> formation in high pressure counter-flow premixed CH<sub>4</sub>/air flames[J]. *Fuel*, 2015, 150: 394-407.
- [2] 赵小鸽,刘梦梦,王建成,等. Cu-SSZ-13 分子筛 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝技术研究[J]. *现代化工*, 2017, 37(9): 34-39.
- [3] 张秋林,邱春天,徐海迪,等. 整体式 Cu-ZSM-5 催化剂上催化还原 NO 活性[J]. *催化学报*, 2010, 31: 1411-1466.
- [4] Zhao Xin, Huang Lei, Li Hongrui, *et al.* Highly dispersed V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> modified with transition metals (Cu, Fe, Mn, Co) as efficient catalysts for the selective reduction of NO with NH<sub>3</sub> [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36: 1886-1899.
- [5] Shi Xiaoyan, He Hong, Xie Lijuan. The effect of Fe species distribution and acidity of Fe-ZSM-5 on the hydrothermal stability and SO<sub>2</sub> and hydrocarbons durability in NH<sub>3</sub>-SCR reaction [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36: 649-656.
- [6] 石晓燕,刘福东,单文坡,等. 水热老化对不同方法制备的 Fe-ZSM-5 用于 NH<sub>3</sub> 选择性催化还原 NO<sub>x</sub> 的影响[J]. *催化学报*, 2012, 33: 454-464.
- [7] Dmitry E Doronkin, Maria Casapu, Tobias Güter, O, *et al.* Spatially- and time-resolved XAS study on zeolite catalysts for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> [J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 10204-10212.
- [8] 赖瑞云,唐晓龙,易红宏,等. Mn-Mg-O<sub>x</sub> 催化剂低温 NH<sub>3</sub> 选择性催化还原 NO 的性能的研究[J]. *现代化工*, 2014, 34(9): 76-79.
- [9] 林筠纯,董新法,林维明. 丙烷选择还原一氧化氮反应铜基交联黏土催化剂的研究[J]. *现代化工*, 2004, 24(3): 39-42.
- [10] Iwamoto M, Yahiko H, Tanda K, *et al.* Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process: I decomposition on excessively copper ion exchanged ZSM-5 zeolites [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95(9): 3727-3730.
- [11] 潘红艳,史永永,刘秀娟,等. 金属离子改性 ZSM-5 分子筛催化甲醇制烯烃性能研究[J]. *天然气化工(C1 化学与化工)*, 2015, 40(5): 9-13.
- [12] 张平,王乐夫,陈永亨. In situ DRIFTS 研究 NO 在 Cu-ZSM-5 上的表面吸附及选择性催化还原[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27: 1102-1105.
- [13] 潘红艳,刘秀娟,易芸,等. Ag 改性 ZSM-5 分子筛催化甲醇制烯烃的研究[J]. *天然气化工(C1 化学与化工)*, 2015, 4(6): 7-12.
- [14] 田涛,蹇伟中,汤效平,等. 甲醇芳构化反应中 Ag/ZSM-5 催化剂的失活特性[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(12): 3305-3309.
- [15] 王晓东,马磊,张涛,等. In/HZSM-5 催化剂上 CH<sub>4</sub> 选择还原 NO 机理研究[J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(7): 1105-1107.

(下转第 108 页)

## 路线 1: AHS 的季铵阳离子改性



## 路线 2: 辛烯基琥珀酸酯改性处理

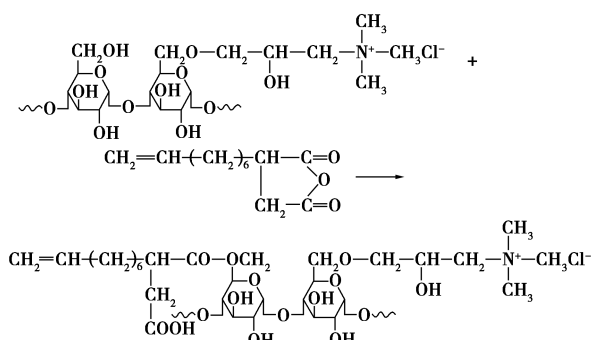


图 1 QAS 的反应方程式

定,从而保障浆纱质量,提高织造效率<sup>[8]</sup>。通常情况下,为了满足上浆要求,淀粉浆液的黏度波动率不超过 15%<sup>[9]</sup>。另外,纺织工业的废水排放量一直居高不下,而退浆废水又占纺织工业废水排放的 50% 左右<sup>[10]</sup>,因此浆料的生物环保性能也是衡量其能否获得良好实际应用的一个重要指标。为了进一步探明 QAS 在上浆中是否可以获得有效利用,笔者从浆料的稳定性和生物降解性两方面进行讨论,研究了

亲/疏水基团取代度之比、总取代度及温度对 QAS 浆液黏度波动性能的影响,考察了其生物降解性。

## 1 实验部分

## 1.1 主要材料与试剂

玉米原淀粉,山东恒仁工贸有限公司生产,黏度和含水率分别为 53 mPa·s(质量分数为 6%,95℃保温糊化 1 h)和 13.2%;3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTMA),上海容立化学科技有限公司生产(有效成分为 60%);辛烯基琥珀酸酐,杭州中香化学有限公司生产;聚丙烯浆料,上海西达实业有限公司生产;浆纱油剂,上海立明助剂有限公司生产;盐酸、氢氧化钠、硫酸、无水乙醇、无水硫酸钠、氧化钙、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、邻苯二甲酸氢钾、重铬酸钾、硫酸亚铁铵、十二烷基苯磺酸钠等均为分析纯试剂,上海国药集团化学试剂有限公司生产。

## 1.2 QAS 的制备

玉米原淀粉黏度较大,使用前按文献[11]中所述方法对其进行酸解降黏(黏度降为 9.0 mPa·s)处理。按文献[12]中所述的方法制备季铵阳离子淀粉待用。准确称取合成的季铵阳离子淀粉,加蒸馏水制成 35%的淀粉乳,搅拌均匀后,移入 1 000 mL 的四口烧瓶中,搅拌下水浴加热至 35℃,然后滴加辛烯基琥珀酸酐(OSA,用无水乙醇稀释 5 倍),反应过程中用质量分数为 4%的氢氧化钠溶液维持体系

(上接第 106 页)

- [16] 王晓东,马磊,张涛,等.NO 及 NO<sub>2</sub> 与 In/HZSM-5 催化剂相互作用的微量量热研究[J].催化学报,2000,21(2):172-173.
- [17] Ren Lili, Zhang Tao.Reduction of NO with methane over Fe/ZSM-5 catalyst[J].Chinese Chemical Letters,2010,21:674-677.
- [18] Chen Shuwei, Yan Xiaoliang, Chen Jiaqi, et al.Selective catalytic reduction of NO in excess oxygen by methane over Mn/ZSM-5 catalysts[J].Chinese Journal of Catalysis,2010,31:1107-1114.
- [19] Soledad G Aspromonte, Ramiro M Serra, Eduardo E Miró, et al.Ag-NaMordenite catalysts for hydrocarbon adsorption and deNO<sub>x</sub> processes[J].Applied Catalysis A: General,2011,407:134-144.
- [20] 张涛,任丽丽,林励吾.甲烷选择催化还原 NO 研究进展[J].催化学报,2004,25(1):75-83.
- [21] Anton A Gabrienko, Sergei S Arzumanov, Ilya B Moroz, et al.Methane activation and transformation on Ag/HZSM-5 zeolite studied with solid-state NMR[J].Journal of Physical Chemistry C, 2013,117:7690-7702.
- [22] 石川,程谟杰,曲振平,等.银在甲烷选择性催化还原 NO<sub>x</sub> 反应中的催化行为[J].催化学报,2001,22(6):555-558.
- [23] Azizi Y, Kambolis A, Boréave A, et al.NO<sub>x</sub> abatement in the exhaust of lean-burn natural gas engines over Ag-supported γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J].Surface Science,2016,646:186-193.
- [24] Komateedi N Rao, Heon Phil Ha.Cs promoted Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by methane; effect of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O[J].Catalysis Science & Technology,2012,2:495-498.
- [25] 石川,程谟杰,曲振平,等.纳米银催化的甲烷选择还原 NO 反应研究[J].复旦学报(自然科学版),2002,3(41):269-273.
- [26] 闫伦靖,孔晓俊,白永辉,等.Mo 和 Ni 改性的 HZSM-5 催化剂对煤热解焦油的改质[J].燃料化学学报,2016,44(1):31-36.
- [27] 陈璐,刘诗哲,韩东敏,等.Ag 改性 ZSM-11 分子筛催化剂的制备及其重油催化裂解性能评价[J].石油炼制与化工,2016,47(2):53-59.
- [28] Shi Yao, Pan Hua, Zhang Yanting, et al.Promotion of MgO addition on SO<sub>2</sub> tolerance of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with methane at low temperature [J]. Catalysis Communications,2008,9:796-800.
- [29] 石川,程谟杰,曲振平,等.Ag-ZSM-5 催化剂上 CH<sub>4</sub> 选择性催化还原 NO<sub>x</sub> 的研究[J].高等学校化学学报,2002,23(4):628-631.
- [30] 张平,王乐夫.原位漫反射红外光谱研究氮氧化物在 Ag-ZSM-5 催化剂上的吸附态及选择性催化还原反应机理[J].分析化学研究简报,2002,12(30):1469-1472. ■