

不同晶粒尺寸 HZSM-5 载 Pt 催化剂上 氢气选择催化还原氮氧化物的研究

张肖肖*

(德州职业技术学院, 山东 德州 253034)

摘要:将微晶和纳晶 HZSM-5 分子筛作为催化剂载体应用于富氧条件下氢气选择催化还原氮氧化物(H_2 -SCR)反应。研究发现,微晶 HZSM-5 载 Pt 催化剂表现出较好的 H_2 -SCR 反应活性,100℃时 NO_x 转化率高达 90%, N_2 选择性也明显高于纳晶 HZSM-5 载 Pt 催化剂。利用 XRD、SEM、 NH_3 -TPD、XPS 和 IR 对纳晶和微晶 HZSM-5 及其载 Pt 催化剂晶型结构、表面形态、表面酸性以及原位反应表面物种进行表征。结果表明,Pt 在纳晶和微晶 HZSM-5 载体上均高度分散,微晶 HZSM-5 载体上的总酸量多、酸强度高,有利于催化剂上 Pt 保持活性金属位,使得催化剂上活性金属 Pt 位数目较多,进而促进了还原剂 H_2 的活化及重要活性中间物种氨物种的生成和稳定,从而提高了 NO_x 转化率和 N_2 选择性。

关键词:选择催化还原;氮氧化物;氢气;晶粒尺寸;Pt;HZSM-5

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)09-0142-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.09.029

Selective catalytic reduction of NO_x by hydrogen over HZSM-5 supported Pt catalyst with different crystal size

ZHANG Xiao-xiao*

(Dezhou Vocational and Technical College, Dezhou 253034, China)

Abstract: Microcrystalline and nanocrystalline HZSM-5 molecular sieves are used as support in study of selective catalytic reduction of nitrogen oxides by hydrogen in presence of excess oxygen (H_2 -SCR). The catalytic performances of microcrystalline HZSM-5 supported Pt catalyst (Pt/HZSM-5-M) and nanocrystalline supported Pt catalyst (Pt/HZSM-5-N) are studied under the conditions of 910 ppm NO , 90 ppm NO_2 , 5 000 ppm H_2 , 10% O_2 , N_2 as balance gas and $GHSV = 36\ 000\ h^{-1}$. The results show that the activity of Pt/HZSM-5-M for H_2 -SCR is higher than that of Pt/HZSM-5-N, the maximum NO_x conversion and the maximum N_2 selectivity over Pt/HZSM-5-M reach 90% and 81%, respectively. X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), ammonia-temperature programmed reduction (NH_3 -TPD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Infrared spectroscopy (FT-IR) are employed to characterize the catalysts. The results indicate that Pt is highly dispersed on the support, both the total acid sites and acidity strength of microcrystalline HZSM-5 are more and higher than those of nanocrystalline HZSM-5, thus more active Pt^0 sites exist on microcrystalline HZSM-5. The activation of H_2 is accelerated, and the formation and storage of active intermediate NH_x species are promoted on Pt/HZSM-5-M catalyst, which may be the origin of the higher activity of Pt/HZSM-5-M in H_2 -SCR.

Key words: selective catalytic reduction; nitrogen oxide; hydrogen; crystal size; Pt; HZSM-5

氮氧化物(NO_x , 主要是 NO 和 NO_2)是大气的主要污染物之一,对环境 and 人类造成了严重的危害,如光化学烟雾、酸雨、臭氧层空洞、温室效应和造成人体呼吸系统疾病等。选择催化还原法(简称 SCR)是目前应用于氮氧化物消除最有前景的方法。其中,以氢气为还原剂的氮氧化物选择催化还原法(H_2 -SCR)因氢气廉价、环保(反应过程中还原剂仅转化生成 H_2O)、低温、高活性等优势而备受关注^[1-10]。对于 H_2 -SCR 反应,Pt 基催化剂 Pt/ TiO_2 -

ZrO_2 ^[1]、Pt/MgO-CeO₂^[2]、Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃^[3]、Pt/ZSM-35^[4]、Pt/Al-MCM-41^[5]、Pt/SAPO-34^[6]、Pt/H-FER^[7]、Pt/SUZ-4^[8]和 Pt/ZSM-35/MCM-49^[9]等均具有较高的 H_2 -SCR 反应活性。催化剂载体不仅起到分散活性贵金属的作用,其特殊的性质对反应也有重要影响。载体酸碱性^[1-2,10]、孔道结构^[6]和比表面积^[11]等性质是影响催化剂催化性能的重要影响因素。ZSM-5 是一种应用非常广泛的分子筛,具有高比表面积以及合适的酸碱度等优点,各国

收稿日期:2019-12-31;修回日期:2020-07-06

基金项目:山东省高等学校科技计划项目(J17KA093);德州市科学技术局科研项目(930);山东省高等学校青年创新团队科技支持计划(2019KJN043)

作者简介:张肖肖(1986-),女,博士,讲师,研究方向为环境催化,通讯联系人,zhangxx8671@126.com。

研究者将 ZSM-5 分子筛用作 H_2 -SCR 反应载体方面做了研究。SALAMA^[12] 研究发现,5% Au/ZSM-5 催化剂上生成 NO_2 和 N_2O_4 活性中间物种,从而促进了 N_2 的生成,表现出较好的 H_2 -SCR 催化活性。MACHIDA^[13] 研究发现,在反应混合气组成为 0.08% NO +0.28% H_2 +10% O_2/He 、 W/F (质量流量)=0.24 $g/(s \cdot cm^3)$ 条件下,1% Pt-ZSM-5 催化剂上 NO_x 最大转化率为 80%,通过 Na 改性 Pt-ZSM-5 催化剂,有效提高了该催化剂在 H_2 -SCR 反应中的 N_2 选择性。WANG^[14] 在 Pt 担载量仅为 0.1% 的 Pt/HZSM-5 催化剂上添加助剂 W 改性,研究发现该催化剂在反应混合气组成为 1 000 $\mu L/L$ NO_x +5 000 $\mu L/L$ H_2 +10% O_2/N_2 、 $GHSV=36\ 000^{-1}$ 条件下, NO_x 最大转化率高达 91.1%。除酸碱性、孔道结构和比表面积等性质外,晶粒度也是载体的重要性质。笔者选取微晶和纳晶 HZSM-5 分子筛作载体,将 Pt/HZSM-5 催化剂用于 H_2 -SCR 反应,并利用 XRD、SEM、 NH_3 -TPD、XPS、IR 等手段对催化剂结构性质和催化性能进行了表征。

1 材料与仪器

1.1 材料

微晶和纳晶 HZSM-5 分子筛,南开大学生产,其 SiO_2/Al_2O_3 分子数比为 27; H_2PtCl_6 ,天津市汇杭化工科技有限公司生产。

1.2 仪器

场发射电子扫描电镜,Hitachi S4800 型;X 射线衍射仪,D8 ADVANCE 型,德国 Bruker 公司生产;ChemStar 分析仪,美国康塔仪器公司生产;X 射线光电子能谱仪,Thermo ESCALAB 250 XI 型;傅里叶变换红外光谱仪,Bruker TENSOR 27 FT-IR 型。

2 实验方法

2.1 催化剂制备

称取一定量 HZSM-5 浸渍在 H_2PtCl_6 溶液中,用玻璃棒搅拌均匀,浸渍 24 h。将所得样品在电热套上搅拌烘干,然后转移到烘箱中于 120℃ 干燥 6 h,最后将其置于马弗炉中在静态空气气氛中 500℃ 下煅烧 3 h,制得 Pt 理论质量分数为 0.2% 的 Pt/HZSM-5 催化剂。分别用 HZSM-5-M 和 HZSM-5-N 表示微晶和纳晶 HZSM-5,用 Pt/HZSM-5-M 和 Pt/HZSM-5-N 表示微晶和纳晶 HZSM-5 载 Pt 催化剂。

2.2 催化剂表征

2.2.1 SEM 分析

样品经导电胶被固定在铜台上,再抽空并进行 SEM 分析。

2.2.2 XRD 分析

操作条件:Cu $K\alpha$ 靶($\lambda=1.5418\ \text{\AA}$),管电压为 40 kV,管电流为 40 mA。扫描范围 $3\sim 80^\circ$,步长 0.020° ,每步 0.15 s。

2.2.3 NH_3 -TPD 分析

将 0.100 g 样品在 550℃、He 气中处理 30 min,然后降温至 100℃,暴露于 NH_3 吸附饱和,在该温度下用 He 吹扫至基线稳定后,在 He 气氛下由该温度以 $10^\circ C/min$ 的升温速率程序升温至 600℃,脱附气体由 ChemStar 分析仪检测器连续检测。

2.2.4 XPS 分析

将片状样品用超高真空专用导电胶带固定在样品托上,在仪器快速进样室和样品制备室中分别逐级抽空后进入分析室测量。样品测量时均以表面污染 $C\ 1s=284.8\ eV$ 为内标校正样品表面荷电,以单色化 $Al\ K\alpha$ 为激发源,工作压力为 $6.5 \times 10^{-5}\ Pa$ 。

2.2.5 IR 分析

操作条件:分辨率为 $4\ cm^{-1}$,累加扫描 16 次,每次扫描时间为 1 s。红外骨架吸收光谱样品自身骨架谱用与 KBr 混合压片测定。原位反应表面物种的红外光谱测定在装有 CaF_2 窗片的石英反应池内进行,样品采用自支撑片测定,样品自支撑片的质量为 $(20 \pm 0.5)\ mg$ 。为测定催化剂表面吸附物种,先将自支撑片在 N_2 气氛中 300℃ 下预处理 30 min 后,把红外池抽真空后降至 100℃,测定该温度下样品自身骨架的红外吸收谱(S_r)。然后,向反应池通入 1 000 $\mu L/L$ NO 、5 000 $\mu L/L$ H_2 、10% O_2 ,以 N_2 为平衡气的混合气,当反应达到稳态时,测定吸附物种、催化剂骨架和混合气体的红外吸收谱图。为消除气体对样品红外吸收峰强度的干扰,单独测定了相同条件下(无样品自支撑片)的石英反应池中气体的红外吸收谱(S_g)。原位反应表面物种吸附谱图是扣除了样品池中气体的红外吸收 S_g 及样品的骨架谱 S_r 的谱图。

2.3 催化剂性能评价

催化剂的 H_2 -SCR 反应活性评价在自建小型常压固定床上进行。将 0.200 g 催化剂在 20% O_2/N_2 气氛中 500℃ 下原位预处理 30 min,然后降至所需反应温度。向反应管内通入含有 910 $\mu L/L$ NO 、90 $\mu L/L$ NO_2 、5 000 $\mu L/L$ H_2 、10% O_2 ,以 N_2 为平衡

气的混合气体, 气体流速为 200 mL/min (相当于 $GHSV=36\ 000\ h^{-1}$)。反应管进口和出口处 NO 和 NO_2 的浓度通过瑞士 Eco Physics 公司生产的 CLD62 氮氧化物化学发光分析仪在线测量, 分别用 $c(NO_x)_{in}$ 和 $c(NO_x)_{out}$ 表示。反应管进出口处 H_2 浓度分别用 $c(H_2)_{in}$ 和 $c(H_2)_{out}$ 表示, 通过 GC7890 II 气相色谱 (N_2 作载气、13X 分子筛色谱柱, 柱直径为 2.5 mm, 柱长为 3 m, 热导检测器) 在线测量。反应管出口处 N_2O 的浓度用 $c(N_2O)_{out}$ 表示, 通过 GC7890 II 气相色谱 (H_2 作载气、Unibeads Carbon 色谱柱, 柱直径为 2 mm, 柱长为 0.35 m, 热导检测器) 在线测量。催化剂的活性结果用 NO_x 转化率、 H_2 转化率和 N_2 选择性表示:

$$NO_x \text{ 转化率 } \% =$$

$$\{ [c(NO_x)_{in} - c(NO_x)_{out}] / c(NO_x)_{in} \} \times 100\% \quad (1)$$

$$H_2 \text{ 转化率 } \% =$$

$$\{ [c(H_2)_{in} - c(H_2)_{out}] / c(H_2)_{in} \} \times 100\% \quad (2)$$

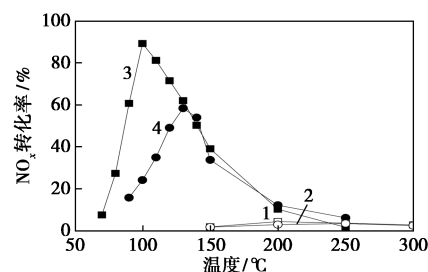
$$N_2 \text{ 选择性 } \% = \{ [c(NO_x)_{in} - c(NO_x)_{out} - 2c(N_2O)_{out}] / [c(NO_x)_{in} - c(NO_x)_{out}] \} \times 100\% \quad (3)$$

3 结果与分析

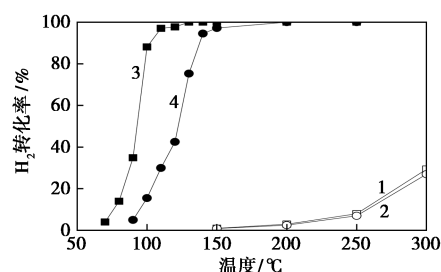
3.1 催化剂活性评价

HZSM-5-M 和 HZSM-5-N 及其载 Pt 催化剂在 H_2 -SCR 反应中的催化性能如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 在 150~300℃ 温度范围内, HZSM-5-M 和 HZSM-5-N 催化剂上几乎没有 NO_x 和 H_2 转化, 表明 HZSM-5 载体本身对 H_2 -SCR 反应和 H_2 燃烧反应几乎没有活性。与 HZSM-5 载体相比, Pt/HZSM-5 上 NO_x 和 H_2 转化率显著提高, 表明在 H_2 -SCR 反应中, Pt 起到活化 H_2 的作用。在温度低于 150℃ 范围内, Pt/HZSM-5-M 上的 H_2 转化率均比 Pt/HZSM-5-N 上高, 表明 Pt/HZSM-5-M 活化 H_2 的能力比 Pt/HZSM-5-N 强。反应温度为 100℃ 时, Pt/HZSM-5-M 催化剂上的 NO_x 和 H_2 转化率分别达 90% 和 88.1%。反应温度为 130℃ 时, Pt/HZSM-5-N 催化剂上的 NO_x 和 H_2 转化率分别达 60% 和 75.3%。Pt/HZSM-5-M 表现出 NO_x 最大转化率的温度 (T_m 100℃) 比 Pt/HZSM-5-N 的 T_m (130℃) 低, 且前者具有较高的 N_2 选择性。Pt/HZSM-5-M 比 Pt/HZSM-5-N 具有较高的 H_2 -SCR 反应活性。在低温温度范围内 (<130℃), Pt/HZSM-5-M 催化剂上的 NO_x 和 H_2 转化率均比 Pt/HZSM-5-N 催化剂上高。该结果与还原处理所致 Pt/HY 催化剂和 W 改性 Pt-W/HZSM-5 催化剂的活性变化类

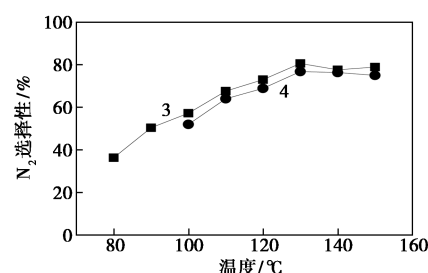
似^[14-15], 由于金属态 Pt 是在 H_2 -SCR 反应中的活性位^[4,8,14], 两催化剂上理论 Pt 担载量相同, 可以推测, 与 Pt/HZSM-5-N 催化剂相比, Pt/HZSM-5-M 催化剂上活性金属态 Pt 位数目较多。



(a) NO_x 转化率-温度曲线



(b) H_2 转化率-温度曲线



(c) N_2 选择性-温度曲线

1—HZSM-5-M; 2—HZSM-5-N; 3—Pt/HZSM-5-M;
4—Pt/HZSM-5-N

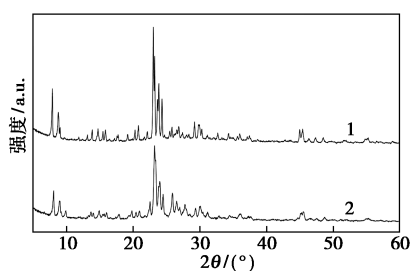
图 1 不同催化剂在 H_2 -SCR 反应中的催化性能

注: 反应条件: 910 $\mu\text{L/L}$ NO , 90 $\mu\text{L/L}$ NO_2 , 5 000 $\mu\text{L/L}$ H_2 , 10% O_2 , N_2 为平衡气, $GHSV=36\ 000\ h^{-1}$ 。

3.2 催化剂表征

3.2.1 XRD 表征

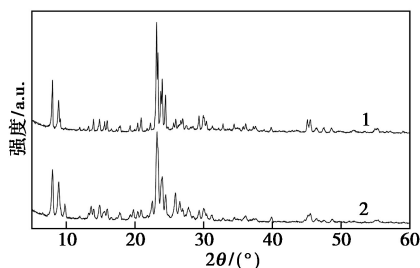
利用 XRD 对 HZSM-5-M 和 HZSM-5-N 晶体结构进行表征, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 2 个样品中均出现 ZSM-5 型分子筛的特征衍射峰 (2θ 为 7.7、8.8、23.2、23.8、24.8°), 且无杂峰出现, 说明样品具有典型的 ZSM-5 型结构。HZSM-5-N 的谱峰强度明显低于 HZSM-5-M, 且衍射峰宽度稍宽^[16-17], 表明 HZSM-5-N 晶粒尺寸小于 HZSM-5-M 晶粒尺寸, 与后面 SEM 结构相对应, 证实了 2 个样品的晶粒区别。



1—HZSM-5-M; 2—HZSM-5-N

图2 HZSM-5-M和HZSM-5-N的XRD谱图

Pt/HZSM-5-M和Pt/HZSM-5-N催化剂的XRD谱图如图3所示。由图3可知,Pt/HZSM-5催化剂与HZSM-5载体的XRD图几乎完全一致,说明Pt的引入并未破坏分子筛特有的孔道结构。同时,在2个Pt/HZSM-5催化剂上均未明显观测到金属态和氧化态Pt物种相应的衍射峰,这是由于金属态和氧化态Pt物种的质量分数低于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Pt物种。

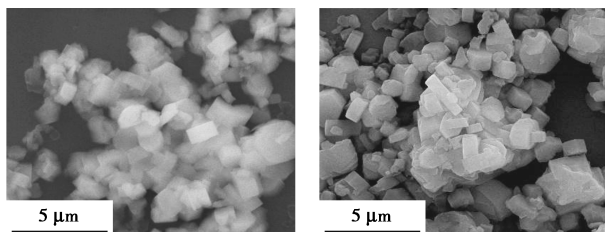


1—Pt/HZSM-5-M; 2—Pt/HZSM-5-N

图3 Pt/HZSM-5-M和Pt/HZSM-5-N的XRD谱图

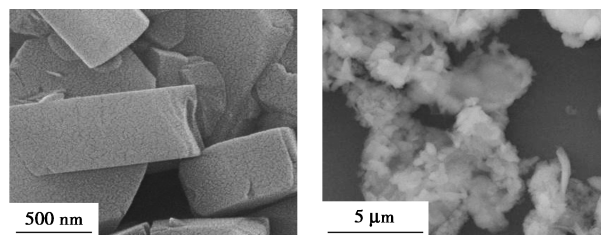
3.2.2 SEM表征

利用SEM对载体和催化剂的表面形貌进行分析,结果如图4所示。由图4可见,HZSM-5-M和HZSM-5-N均为颗粒状结构,HZSM-5-M粒径明显大于HZSM-5-N粒径,这与XRD分析结果相一致。HZSM-5-M的平均粒径约为1 μm,HZSM-5-N的平均粒径约为0.15 μm。此外,Pt负载前后样品表面形貌并无明显改变,说明Pt的引入对分子筛载体



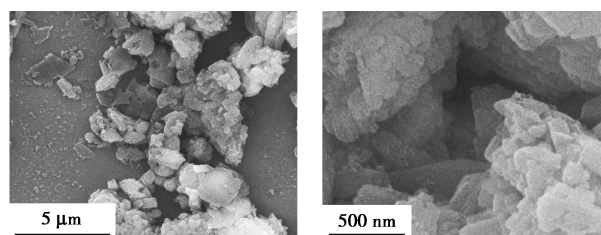
(a) HZSM-5-M(20 000倍)

(b) Pt/HZSM-5-M(20 000倍)



(c) Pt/HZSM-5-M(160 000倍)

(d) HZSM-5-N(20 000倍)



(e) Pt/HZSM-5-N(20 000倍)

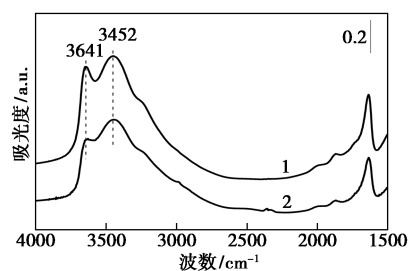
(f) Pt/HZSM-5-N(160 000倍)

图4 不同样品的SEM图

的表面形貌无显著影响。在Pt/HZSM-5-M和Pt/HZSM-5-N样品上均未观察到Pt颗粒,表明Pt在微晶和纳晶HZSM-5上呈高度分散状态。

3.2.3 红外骨架吸收光谱

为了研究2种粒径尺寸HZSM-5载Pt催化剂催化H₂-SCR反应活性差异的原因,用红外光谱和NH₃-TPD表征2个样品的酸量和酸强度。2个样品的红外骨架谱图如图5所示。由图5中可以看出,3 641 cm⁻¹归属于载体B酸位羟基振动峰^[18],3 452 cm⁻¹归属于端羟基振动峰^[19]。HZSM-5-M样品在两峰处的峰强度均大于HZSM-5-N样品,表明前者比后者具有较多的酸性位。



1—HZSM-5-M; 2—HZSM-5-N

图5 HZSM-5-M和HZSM-5-N的红外骨架吸收谱图

3.2.4 NH₃-TPD表征

HZSM-5-M和HZSM-5-N的NH₃-TPD谱图如图6所示。由图6可见,2个载体均给出2个主要的NH₃脱附峰,脱附曲线在200℃时NH₃脱附对应弱酸,脱附曲线在450℃时NH₃脱附对应强酸^[20]。HZSM-5-M上脱附峰面积大于HZSM-5-N上的面积,表明HZSM-5-M总酸量大于HZSM-5-

N, 该结果与 2 个样品的骨架吸收红外谱图结果相一致。此外, 前者的强酸量大于后者, 表明 HZSM-5-M 样品比 HZSM-5-N 具有更多强酸位。

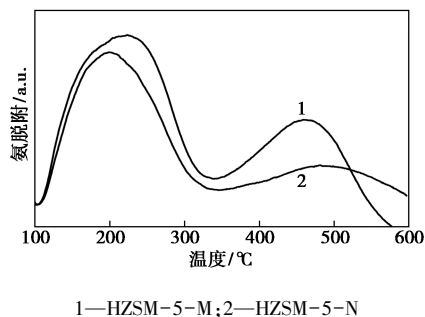


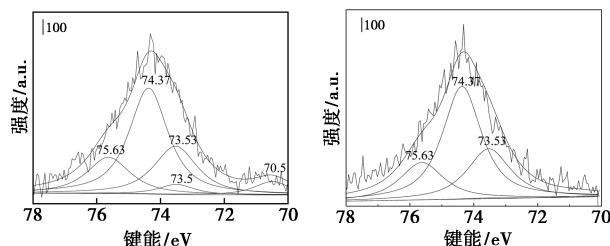
图 6 HZSM-5-M 和 HZSM-5-N 的 NH₃-TPD 谱图

对于 H₂-SCR 反应, 酸性分子筛载体是优良载体, SHIBATA 等^[10,21] 通过对比 MFI、SiO₂-Al₂O₃ 和 MgO 载 Pt 催化剂上的 H₂-SCR 反应活性发现, 载体酸性越强, 催化剂表面活性中间物种 NH₄⁺ 物种峰强度越强, 其载 Pt 催化剂上的 N₂ 选择性越高。WANG^[14] 和 SHIBATA^[10] 在载 Pt 催化剂上的 H₂-SCR 反应研究中发现, 酸性载体有利于使催化剂上的 Pt 保持活性金属态, 进而表现出较高催化活性。因此, 与 HZSM-5-N 相比, HZSM-5-M 上较多的强酸位有利于使催化剂中 Pt 保持活性金属态, 促进 H₂ 活化和 NO 在 Pt 表面的吸附解离, 加快了活性 NH₄⁺ 物种的生成, 从而在反应中表现出较高的催化活性。

3.2.5 XPS 表征

用 XPS 对 HZSM-5 载 Pt 催化剂上 Pt 存在状态进行了表征, 结果如图 7 所示。原则上, Pt 的 4f 和 4d 电子层均可用于载 Pt 样品的 XPS 研究, 然而, 4d 轨道信号较弱, 且催化剂上 Pt 担载量较低 (低于 1%), 这使得分析准确度降低。Pt 的 4f_{5/2} 轨道与 Al 的 2p 轨道的电子结合能均为 74.3 eV, 两者的谱线发生重叠, 需进行分峰处理。根据分峰原则, 将 Pt/ZSM-5 催化剂中的 Pt(4f_{7/2}, 5/2) 峰反卷积为 2 组自旋轨道偶极子。由图 7 中可以看出, 74.37 eV 归属于 Al 2p 轨道峰, 70.5 eV 和 73.5 eV 归属于金属 Pt 物种, 73.53 eV 和 75.63 eV 归属于 Pt^{II}O 物种^[5,22]。两催化剂上归属于金属 Pt 位的峰强度均小于归属于 Pt^{II}O 物种峰强度, Pt/HZSM-5-M 上金属 Pt 位峰强度大于 Pt/HZSM-5-N 上金属 Pt 位峰强度。表明 Pt/HZSM-5-M 上金属 Pt 位数目比 Pt/HZSM-5-N 上多, 证实了 2.2.4 部分关于载体强酸

性有利于使催化剂上 Pt 保持金属位的推测。由于金属 Pt 位是载 Pt 催化剂在 H₂-SCR 反应中的活性位^[10,14], 因此, 在 H₂-SCR 反应中, Pt/HZSM-5-M 比 Pt/HZSM-5-N 表现出较高反应活性。

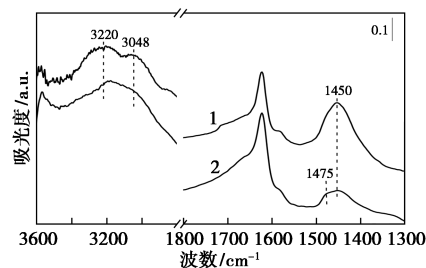


(a) Pt/HZSM-5-M 的 XPS 谱图 (b) Pt/HZSM-5-N 的 XPS 谱图

图 7 Pt/HZSM-5-M 和 Pt/HZSM-5-N 的 XPS 谱图

3.3 原位反应表面物种红外吸收光谱表征

Pt/HZSM-5-M 和 Pt/HZSM-5-N 上原位反应表面物种的稳态红外谱图如图 8 所示。由图 8 可知, 在 2 个催化剂上, 有归属于 B 酸位上 NH₄⁺ 物种的 1 450 cm⁻¹ 峰^[1,23] 以及与吸附 NH₃ 分子相关的 3 220, 3 048 cm⁻¹ 峰出现^[23-24]。比较 2 个催化剂上原位反应表面物种红外吸收光谱可以看出, Pt/HZSM-5-M 上形成的氨物种较多 (1 450, 3 220, 3 048 cm⁻¹ 峰强度强、峰面积大)。由于 HZSM-5-M 具有较大的酸量、较强的酸强度 (见 3.2.4 部分), 因此, HZSM-5-M 对氨物种的生成和稳定有重要作用。文献 [10, 25] 中报道, 氨物种是 H₂-SCR 反应重要活性中间物种, 其中 NH₄⁺ 物种与 NO 和 O₂ 反应选择性地生成 N₂ (4NO + O₂ + 4NH₄⁺ → 4N₂ + 6H₂O + 4H⁺)。结合反应活性数据可知, Pt/HZSM-5-M 催化剂上 NO_x 转化率和 N₂ 选择性较高的原因之一在于重要活性中间物种氨物种的生成和稳定。



1—Pt/HZSM-5-M; 2—Pt/HZSM-5-N

图 8 Pt/HZSM-5-M 和 Pt/HZSM-5-N 催化剂上原位反应表面物种的稳态红外谱图

注: 反应气组成: 1 000 μL/L NO, 5 000 μL/L H₂, 10% O₂, N₂ 为平衡气。

另一方面, 与 Pt/HZSM-5-M 相比, Pt/HZSM-

5-N 催化剂上氨物种的峰较弱,但有来自 Pt⁰ 上 NO 物种的 1 475 cm⁻¹ 峰^[14]。对于该反应,金属 Pt 活性位有活化 H₂ 的作用^[10],H_{ad} 有促进 NO 解离的作用 (NO_{ad}+H_{ad}→N_{ad}+OH_{ad})^[5],NH₃ 是 NO 过度还原的产物 (N_{ad}+3H_{ad}→NH₃+4Pt⁰)。所以,表面物种稳态红外谱图表明,Pt/HZSM-5-M 比 Pt/HZSM-5-N 有较强活化 H₂ 的能力,即 Pt/HZSM-5-M 催化剂上有较多 Pt 保持活性金属态。因此,Pt/HZSM-5-M 上有较多 Pt 位保持活性金属态是其在 H₂-SCR 反应中具有较好催化性能的原因。

4 结论

(1) 微晶 HZSM-5 载 Pt 催化剂比纳晶 HZSM-5 载 Pt 催化剂表现出较好的 H₂-SCR 反应活性。

(2) 在反应气组成为 910 μL/L NO、90 μL/L NO₂、5 000 μL/L H₂、10% O₂、N₂ 为平衡气、反应空速为 36 000 h⁻¹、低温(100℃)条件下,微晶 HZSM-5 载 Pt 催化剂上 NO_x 转化率高达 90%。

(3) 与纳晶 HZSM-5 相比,微晶 HZSM-5 上的总酸量多、酸强度强,有利于使催化剂上 Pt 保持活性金属位。

(4) 微晶 HZSM-5 载 Pt 催化剂上活性金属 Pt 位的数目比纳晶 HZSM-5 载 Pt 催化剂上多,有利于 H₂ 活化,这是其催化 H₂-SCR 反应活性高的原因之一。

(5) 微晶 HZSM-5 载 Pt 催化剂上重要活性中间物种氨物种的生成和稳定性比纳晶 HZSM-5 载 Pt 催化剂强,这是其在 H₂-SCR 反应中 NO_x 转化率和 N₂ 选择较高的重要原因。

参考文献

- Machia M, Ikeda S, Kurogi D, *et al.* Low temperature catalytic NO_x-H₂ reactions over Pt/TiO₂-ZrO₂ in an excess oxygen [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 35: 107-116.
- Costa C N, Efstathiou A M. Low-temperature H₂-SCR of NO on a novel Pt/MgO-CeO₂ catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 72: 240-252.
- Costa C N, Stathopoulos V N, Belessi V C, *et al.* An investigation of the NO/H₂/O₂ (lean-deNO_x) reaction on a highly active and selective Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 197: 350-364.
- 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: 452-458.
- Wu P, Li L D, Yu Q, *et al.* Study on Pt/Al-MCM-41 for NO selective reduction by hydrogen [J]. *Catalysis Today*, 2010, 158: 228-234.
- 武鹏, 刘运霞, 章福祥, 等. Pt/SAPO-34 在低 H₂ 选择催化还原 NO 反应中的催化活性 [J]. *催化学报*, 2008, 29: 191-196.
- Yang S F, Wang X P, Chu W L, *et al.* An investigation of the surface intermediates of H₂-SCR of NO_x over Pt/H-FER [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 107: 380-385.
- Gao S, Wang X P, Li M R, *et al.* Nanofibrous SUZ-4 loading Pt used for selective catalytic reduction of NO_x by hydrogen [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 183: 185-191.
- 于青, 王忠卫, 李兰冬, 等. Pt/ZSM-35/MCM-49 催化剂上 H₂ 选择还原 NO [J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34: 1919-1923.
- Shibata J, Hashimoto M, Shimizu K, *et al.* Factors controlling activity and selectivity for SCR of NO by hydrogen over supported platinum catalysts [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 18327-18335.
- 武鹏, 刘运霞, 章福祥, 等. Pt/Si-MCM-41 介孔结构对低温 NO+H₂+O₂ 反应的影响 [J]. *物理化学学报*, 2008, 24: 369-374.
- Salama T M, Ohnishi R, Ichikawa M, Remarkable oxygen promotion of the selective reduction of nitric oxide by hydrogen over Au/NaY and Au/ZSM-5 zeolite catalysts [J]. *Chemical Communications*, 1997, 1: 105-106.
- Machida M, Watanabe T, Effect of Na-addition on catalytic activity of Pt-ZSM-5 for low-temperature NO-H₂-O₂ reactions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 52: 281-286.
- Zhang X X, Wang X P, Zhao X J, *et al.* Promotion effect of tungsten on the activity of Pt/HZSM-5 for H₂-SCR [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260: 419-426.
- Zhang X X, Wang X P, Zhao X J, *et al.* An investigation on N₂O formation route over Pt/HY in H₂-SCR [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252: 288-297.
- Corma A, Martinez S V, Schnoefeld E. Alkylation of benzene with short-chain olefins over MCM-22 zeolite: Catalytic behaviour and kinetic mechanism [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 192: 163-173.
- 于青, 刘正先, 王忠卫, 等. ZSM-5 型分子筛上 H₂ 选择还原 NO [J]. *山东科技大学学报自然科学版*, 2014, 33: 59-63.
- Perdana I, Creaser D, Öhrman O, *et al.* A comparison of NO_x adsorption on Na, H and BaZSM-5 films [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 72: 82-91.
- Wang Z M, Arai T, Kumagai M. Cooperative and competitive adsorption mechanism of NO₂, NO, and H₂O on H-type mordenite [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40: 1864-1871.
- Wang X P, Yang H L, Yu Q, *et al.* C₂H₂-SCR of NO over HZSM-5 affected by intracrystalline diffusion of NO_x [J]. *Catalysis Letters*, 2007, 113(3-4): 109-114.
- Satsuma A, Hashimoto M, Shibata J J, *et al.* Nitrous oxide free pathway for selective reduction of NO by hydrogen over supported Pt catalysts [J]. *Chemical Communications*, 2003, 14: 1698-1699.
- Li L D, Wu P, Yu Q, *et al.* Low temperature H₂-SCR over platinum catalysts supported on Ti-containing MCM-41 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 94: 254-262.
- Macleod N, Cropley R, Lambert R M. Efficient reduction of NO_x by H₂ under oxygen-rich conditions over Pd/TiO₂ catalysts: An in situ DRIFTS study [J]. *Catalysis Letters*, 2003, 86: 69-75.
- Itoh M, Motoki K, Saito M, *et al.* Lean NO_x reduction by hydrogen over Pt-supported rare earth oxide catalysts and their in situ DRIFTS study [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2009, 82: 1197-1202.
- Frank B, Emig G, Renken A. Kinetics and mechanism of the reduction of nitric oxides by H₂ under lean-burn conditions on a Pt-Mo-Co/α-Al₂O₃ catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 19: 45-57. ■