

# 直接法合成杂原子 Cu-ZSM-5 用于直接催化分解 NO<sub>x</sub> 的研究

姜慧超, 赵朝成\*, 王一迪

(中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580)

**摘要:**以硅溶胶为硅源,硫酸铝为铝源,采用水热合成法直接合成杂原子 Cu-ZSM-5 催化剂,通过改变合成条件制备一系列催化剂,并用模拟烟气考察直接催化分解 NO 的活性。实验结果表明,当硅铝物质的量的比为 50, Cu 的负载量为 6%, 晶化温度为 165℃, 晶化时间为 24 h 时,合成的催化剂效果最好,温度过低或晶化时间过短则不能合成分子筛,温度过高或晶化时间过长则容易产生杂晶,影响催化效果;同时发现,当采用 NaOH 作为碱源时,效果优于其他强碱或弱碱,硫酸作为酸源时,效果优于其他强酸和中强酸。XRD 的表征结果表明,高结晶度、无杂晶、适当存在晶型缺陷的 Cu-ZSM-5 沸石分子筛最有利于提高催化脱硝性能。

**关键词:**杂原子 Cu-ZSM-5; 合成条件; 催化

中图分类号: X5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)11-0083-04

## Direct synthesis of hetero atoms Cu-ZSM-5 for direct catalytic decomposition of NO<sub>x</sub>

JIANG Hui-chao, ZHAO Chao-cheng\*, WANG Yi-di

(School of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

**Abstract:** Cu-ZSM-5 catalyst with heteroatom is synthesized by hydrothermal synthesis method by using silica sol as silica source and aluminum sulfate as aluminum source. The optimization of synthesis conditions is performed. The catalytic activity for direct NO decomposition reaction is evaluated by using simulated flue gas. The results show that the best catalytic effect is achieved under the following conditions: 50% molar ratio of silica and alumina, 12% of Cu loading, 165℃ of crystallization temperature and 24 hours of crystallization time. The molecular sieve can not be obtained at the too low crystallization temperature or with too short crystallization time. Too high crystallization temperature or too long crystallization time will result in the generation of miscellaneous crystal, affecting the catalytic effect. Meanwhile, when using NaOH as alkali source and sulfate as acid source, the catalytic activity is better. XRD results indicate that Cu-ZSM-5 zeolite with high crystallinity, no miscellaneous crystal and appropriate type crystal defects is most beneficial to improve the DeNO<sub>x</sub> catalytic performance.

**Key words:** heteroatom; Cu-ZSM-5; synthesis conditions; catalytic

氮氧化物 NO<sub>x</sub> (NO、N<sub>2</sub>O 等)是最严重的空气污染物,也是光化学烟雾主要成分。氮氧化物主要产生于各种燃烧过程,近年来随着炼厂和汽车数量的增加,氮氧化物的排放量逐年增加,尤其是一些老厂和使用年限较长发动机的排放气中 NO<sub>x</sub> 浓度要更高,我国每年向大气中排放的氮氧化物总量都超标,所以研制高效脱硝催化剂(DeNO<sub>x</sub>)势在必行。

最理想的催化剂是在反应过程中不需要添加还原剂而将 NO<sub>x</sub> 直接分解为 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>,直到 1972 年 ZSM-5 分子筛的发明,直接催化分解 NO<sub>x</sub> 得以实现, Iwamoto 初次发现铜离子交换的 ZSM-5 直接分解 NO<sub>x</sub> 具有良好的催化活性<sup>[1]</sup>,引发了直接催化分解 NO<sub>x</sub> 的热潮。虽然 Cu-ZSM-5 能够直接催化分解 NO<sub>x</sub>,但其催化效率及稳定性有待进一步提高。

笔者采用水热合成法直接合成杂原子 Cu-

ZSM-5,通过改变硅铝物质的量的比、Cu 的负载量、晶化温度及时间、碱源和酸源等条件,合成一系列 Cu-ZSM-5 分子筛,用于催化分解 NO<sub>x</sub> 实验,得出最佳的合成条件,并用 XRD 对部分催化剂进行表征,探讨合成条件对杂原子分子筛及脱硝效果的影响,为进一步提高 Cu-ZSM-5 的性能提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

硅溶胶: SiO<sub>2</sub> 质量分数为 30%, 济南银丰化工有限公司生产;三水硝酸铜、十八水硫酸铝、硫酸、硝酸、磷酸、氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钾, 国药集团化学试剂有限公司生产; H-ZSM-5 分子筛, 淄博齐创化工科技开发有限公司生产; 1% NO, 青岛实用气

体有限公司生产;100% N<sub>2</sub>、20% O<sub>2</sub>,安丘奥圣气体有限公司生产。

## 1.2 实验部分

将 NaOH 溶液滴入硅溶胶中,并用磁子剧烈搅拌。然后把 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 溶液逐滴缓慢加入其中,继续剧烈搅拌;再将 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液逐滴缓慢加入混合液中;最后加入硝酸铜溶液;搅拌过程中加入 0.2 g 分子筛。在室温下继续剧烈搅拌陈化 24 h。将白色凝胶转移到有聚四氟乙烯内衬的 100 mL 高压反应釜中,在 110 ~ 180℃ 下晶化 12 ~ 48 h。晶化完成后,样品经过冷却、过滤、洗涤直到 pH 等于 9 左右;110℃ 干燥后,550℃ 煅烧。控制原料摩尔比(下同)为 35SiO<sub>2</sub> : (0.5 ~ 1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 12.2Na<sub>2</sub>O : 6.6SO<sub>4</sub> : 1596H<sub>2</sub>O<sup>[2]</sup>。

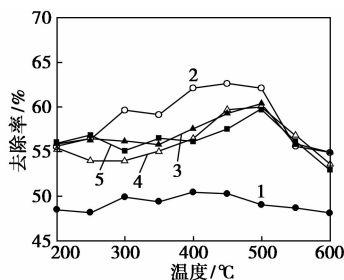
## 1.3 实验过程

以 N<sub>2</sub> 为平衡气,流量为 0.6 L/min,催化剂用量为 2 mL,烟气组成为 ω(NO) = 1 000 × 10<sup>-6</sup>、ω(O<sub>2</sub>) = 5%,在 200 ~ 550℃ 不同的温度点测定出口的烟气浓度,根据 NO 的去除率考察催化剂的脱硝性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅铝物质的量的比对 Cu-ZSM-5 的影响

以硅溶胶为硅源,硫酸为酸源,氢氧化钠为碱源,调节硅铝物质的量的比  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 35 \sim 70$ ,将原料混合后加入 1.5 g 三水硝酸铜(Cu 的负载量为 4.5%)和 0.2 g H-ZSM-5 作为晶种,在室温下陈化 24 h,165℃ 晶化 24 h 后,抽滤、干燥、煅烧后得到一系列分子筛,用于催化脱硝实验。实验结果如图 1 所示。



1—1.1 g Al;2—1.3 g Al;3—1.5 g Al;4—1.7 g Al;5—1.9 g Al

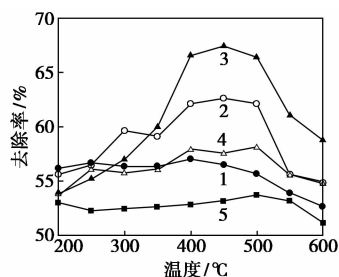
图 1 硅铝物质的量的比对 Cu-ZSM-5 的影响

硅和铝是构成 ZSM-5 分子筛沸石骨架结构的主要元素,在分子筛中以含氧四面体结构存在。由图 1 可以看出,随着硅铝物质的量的比的增加,催化活性增加,当硅铝物质的量的比达到 50 时,Cu-

ZSM-5 的催化活性最高,再增加硅铝物质的量的比,活性反而降低。正如文献[3]中报道,硅铝物质的量的比对于 Cu-ZSM-5 的催化脱硝性能相当重要,当硅铝物质的量的比过低或过高时,均不能合成催化活性较好的 Cu-ZSM-5。

### 2.2 Cu 的添加量对 Cu-ZSM-5 的影响

保持硅铝物质的量的比  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 50$ ,以硅溶胶为硅源,硫酸为酸源,氢氧化钠为碱源,将原料混合后分别加入不同量三水硝酸铜,调节 Cu 的负载量分别为 3%、4.5%、6%、7.5%、19%,最后加入 0.2 g H-ZSM-5 作为晶种,在室温下陈化 24 h,165℃ 晶化 24 h 后,抽滤、干燥、煅烧后得到一系列分子筛,用于催化脱硝实验。实验结果如图 2 所示。



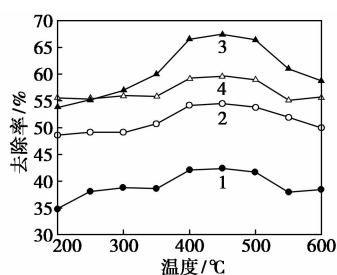
1—3%;2—4.5%;3—6%;4—7.5%;5—9%

图 2 Cu 负载量对 Cu-ZSM-5 的影响

CuO 作为催化分解的活性中心,在催化反应中起决定性作用。由图 2 可以看出,当负载量低于 6% 时,随着负载量的增加活性增加;当负载量 > 6% 时,增加负载量活性降低。主要原因是当 Cu 的添加量较少时,增加负载量可以增加作为活性中心的 Cu 离子量,当 Cu 的添加量较多时,过多的 Cu 离子会阻塞分子筛的孔径,使吸附量变低,降低催化效果,与大部分文献的报道一致<sup>[4-5]</sup>。当 Cu 的添加量为 6% 时,催化效果最佳,添加量为 4.5% 时,虽然催化效果也较好,但是高效的催化温度区域较窄。因此最佳负载量为 6%。

### 2.3 晶化温度对 Cu-ZSM-5 的影响

保持硅铝物质的量的比  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 50$ ,Cu 的负载量为 6%,以硅溶胶为硅源,硫酸为酸源,氢氧化钠为碱源,将原料混合后加入三水硝酸铜和 0.2 g H-ZSM-5 作为晶种,在室温下陈化 24 h,然后在不同温度下晶化 24 h,控制晶化温度分别为 110、150、165、180℃。抽滤、干燥、煅烧后得到一系列分子筛,用于催化脱硝实验。实验结果如图 3 所示。



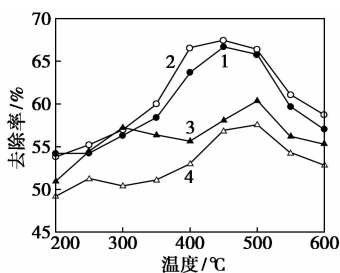
1—110℃; 2—150℃; 3—165℃; 4—180℃

图3 晶化温度对 Cu-ZSM-5 的影响

由图3可以看出,当温度 < 165℃ 时,随着温度的升高,催化效率增加;当温度 > 165℃ 时,再增加温度,催化活性反而下降,165℃ 时合成的催化剂催化效果最佳。正如文献[6]所述,温度过高可能在晶化过程中产生了杂晶,使催化效果有所下降。因此过高或过低的晶化温度都不利于 Cu-ZSM-5 的合成。

#### 2.4 晶化时间对 Cu-ZSM-5 的影响

保持硅铝物质的量的比  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 50$ , Cu 的负载量为 6%, 晶化温度为 165℃, 以硅溶胶为硅源, 硫酸为酸源, 氢氧化钠为碱源, 将原料混合后加入三水硝酸铜和 0.2 g H-ZSM-5 作为晶种, 在室温下陈化 24 h, 然后在 165℃ 下分别晶化 12、24、36、48 h, 晶化完成后, 抽滤、干燥、煅烧后得到一系列分子筛, 用于催化脱硝实验。实验结果如图 4 所示。



1—12 h; 2—24 h; 3—36 h; 4—48 h

图4 晶化时间对 Cu-ZSM-5 的影响

由图4可以看出,当晶化时间为 12、24 h 时,催化效果较好,在此范围内随着晶化时间的增加催化效果增加不明显;当晶化时间为 36、48 h 时,催化效果降低,这是由于晶化时间的增加,出现了杂晶<sup>[7]</sup>,使催化效果降低。

#### 2.5 不同碱源对 Cu-ZSM-5 的影响

保持硅铝物质的量的比  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 50$ , Cu 的负载量为 6%, 晶化温度为 165℃, 晶化时间为 24 h, 以硅溶胶为硅源, 硫酸为酸源, 分别采用

氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠为碱源(等量 OH<sup>-</sup> 浓度), 将原料混合三水硝酸铜和 0.2 g H-ZSM-5 作为晶种, 在室温下陈化 24 h, 165℃ 晶化 24 h, 抽滤、干燥、煅烧后得到一系列分子筛, 用于催化脱硝实验。实验结果如图 5 所示。

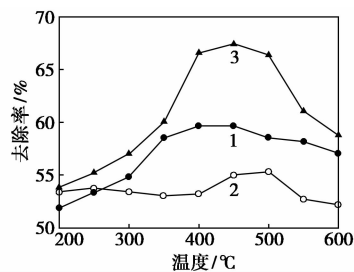
1—KOH; 2—K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 3—NaOH

图5 不同碱源对 Cu-ZSM-5 的影响

由图5可以看出,当碱源为氢氧化钠时,合成的催化剂催化效果最好,使用其他强碱或弱碱也能合成 Cu-ZSM-5, 但催化效果不好, 与文献[8]报道不一致。

#### 2.6 不同酸源对 Cu-ZSM-5 的影响

保持硅铝物质的量的比  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 50$ , Cu 的负载量为 6%, 晶化温度为 165℃, 氢氧化钠为碱源, 以硅溶胶为硅源, 硫酸为酸源, 分别采用硫酸、盐酸、磷酸为酸源(等量 H<sup>+</sup> 浓度), 将原料混合三水硝酸铜和 0.2 g H-ZSM-5 作为晶种, 在室温下陈化 24 h, 165℃ 晶化 24 h, 抽滤、干燥、煅烧后得到一系列分子筛, 用于催化脱硝实验, 结果如图 6 所示。

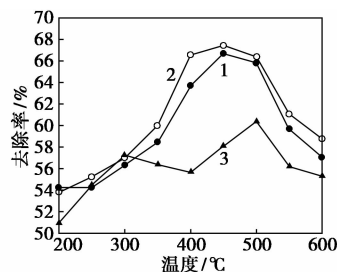
1—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2—HNO<sub>3</sub>; 3—H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

图6 不同酸源对 Cu-ZSM-5 的影响

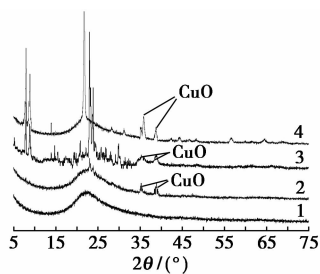
由图6可以看出,当酸源为硫酸时,合成的催化剂催化效果最好,使用其他强酸的效果则不如硫酸,使用磷酸等中强酸催化效果也不好,与文献[8]报道不一致。

#### 2.7 XRD 表征

##### 2.7.1 不同晶化温度下的 XRD 对比

取 2.3 中晶化温度为 100、150、165、180℃ 所得

的催化剂进行 XRD 表征,结果如图 7 所示。



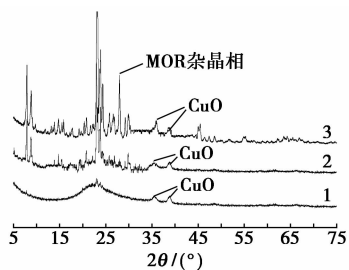
1—110℃;2—150℃;3—165℃;4—180℃

图 7 不同晶化温度的 XRD 表征结果

由图 7 可以看出,当晶化温度较低,为 100℃ 时,XRD 表征不存在 ZSM-5 的特征峰,即不能合成分子筛沸石,CuO 的特征峰也不明显;随着温度的升高,为 150℃ 时,开始出现较弱的 ZSM-5 的特征峰与 CuO 的特征峰,但结晶度很差,证明此时已能合成分子筛,Cu 离子也开始进入分子筛孔径中;当晶化温度为 165℃ 时,出现了明显的 ZSM-5 特征峰,且结晶度较高;当温度为 180℃ 时,ZSM-5 的特征峰仍较明显,但结晶度明显下降,同时曲线上出现丝光型沸石分子筛<sup>[9]</sup>,表明晶化温度过高出现杂晶。因此 XRD 的表征结果进一步证实,较低或较高的温度均不能合成无杂晶的 ZSM-5 型分子筛,而 Cu 离子是否进入分子筛孔径中受温度影响不大;同时较高的晶化度有利于增加催化活性。

### 2.7.2 不同晶化时间的 XRD 对比

取 2.4 中晶化时间为 12、24、36 h 所得的催化剂进行 XRD 表征,结果如图 8 所示。



1—12 h;2—24 h;3—36 h

图 8 不同晶化时间的 XRD 表征结果

由图 8 可以看出,CuO 的特征峰明显,证明 Cu 离子已进入到分子筛孔径中。当晶化时间为 12 h 时,催化效果较好,但是晶体的结晶度较差,特征峰不明显;当晶化时间延长至 36 h 时,开始出现明显的丝光沸石特征峰和其他杂晶峰,同时也发现虽然结晶度比 24 h 时有所增加,但此时催化效果开始下降,这是由于晶化时间较长杂晶出现所致<sup>[2]</sup>;结合

图 4 发现,催化效率为 24 h > 12 h > 36 h,适量晶体缺陷的存在能使催化效果提高,至于提高的机理笔者在此不做进一步探讨。

通过 XRD 的表征结果表明,高结晶度、无杂晶、适当存在晶型缺陷的 Cu-ZSM-5 沸石分子筛最有利于提高催化脱硝性能。改变碱源和改变酸源的催化效果相差不大,改变酸源或碱源均能合成 Cu-ZSM-5 分子筛<sup>[11]</sup>,故未做 XRD 表征。

## 3 结论

考察了硅铝物质的量的比、晶化时间、晶化温度、Cu 的负载量、酸源和碱源等对 Cu-ZSM-5 分子筛合成的影响,研究表明,当硅铝物质的量的比为 50,Cu 的负载量为 6% 时,催化剂的催化效果较好;当晶化温度低于 150℃ 时不能合成 Cu-ZSM-5,165℃、合成晶化时间为 24 h 时效果最好,晶化温度较高或晶化时间较长时会出现丝光型沸石杂峰,使催化效果开始下降;因此,高结晶度、无杂晶、适当存在晶型缺陷的 Cu-ZSM-5 沸石分子筛最有利于提高催化脱硝性能。另外,采用氢氧化钠和硫酸为碱源和酸源时,催化效果最好。

## 参考文献

- [1] Iwamoto M, Furukawa H, Mine Y, et al. CoPPer(II) ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct and continuous decomposition of nitrogen monoxide[J]. Journal of The Chemical Society, 1986, 323: 1272-1273.
- [2] 叶江,王盛,吴迅,等.无模板剂法合成 ZSM-5 及合成条件研究[A].中国化学会分子筛专业委员会.第十五届全国分子筛学术大会论文集[C].中国化学会分子筛专业委员会,2009:2.
- [3] 王殿中,舒兴田,何鸣元.硅源对合成高硅 ZSM-5 分子筛的影响[J].石油炼制与化工,2002,33(6):16-18.
- [4] 庞晓蕾. Cu/ZSM-5 及 K 改性 Co/MgO 催化剂催化分解 N<sub>2</sub>O 的研究[D].辽宁:大连理工大学,2013.
- [5] 栾敏杰,浦雨莉,赵艳丽. NO<sub>x</sub> 催化剂 Cu/ZSM-5 的制备[J].黑龙江工程学院学报:自然科学版,2010,03:66-68.
- [6] 张雄福,陈连璋,王金渠,等.杂原子 Zn-ZSM-5 沸石分子筛合成及影响因素研究[J].大连理工大学学报,1999,3:53-57+121.
- [7] 程志林,晁自胜,林海强,等.碱金属盐对 ZSM-5 分子筛晶化的影响[J].无机化学学报,2003,4:396-400.
- [8] 刘明,项寿鹤.不同形貌和晶粒大小 ZSM-5 分子筛合成的研究[J].石油学报(石油加工),2001,2:24-29.
- [9] 刘宁.沸石分子筛催化分解 N<sub>2</sub>O 的研究[D].北京:北京化工大学,2013.
- [10] 刘焯. ZSM-5 分子筛催化剂的原位合成、改性及 MTP 反应性能研究[D].浙江:浙江大学,2010.
- [11] 尹建军,邢伟静,李玉波,等. ZSM-5 分子筛结晶度及晶粒大小的影响因素[J].分子催化,2012,2:162-168. ■