

疏水型 H-ZSM-5 分子筛上 NO 氧化反应的研究

李玉芳,刘华彦,黄海凤,张泽凯,陈银飞* (浙江工业大学化学工程与材料学院,绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地,浙江 杭州 310014)

摘要: 针对 NO 低温氧化催化剂的抗水汽性差的问题,以疏水型高硅 H-ZSM-5 分子筛为 NO 氧化催化剂,在温度为 10~90℃、NO 进口浓度为 0.05%~0.08%、及相对湿度为 0~100%条件下,考察了 NO 的氧化反应.结果表明,H-ZSM-5 分子筛的硅铝比由 50 提高至 300 时,湿气条件(水汽含量 1.18%)下,NO 氧化率由 20%升高至 56%;干气下,低温有利于 NO 氧化;湿气下(水汽含量 1.18%),NO 氧化率随着温度的升高先增加后减少,最佳反应温度为 20℃,与 NO_x 工业废气的排放温度相近.200h 的稳定性试验结果显示,在 30℃、NO 进口浓度 0.08%、空时 0.5s、保持相对湿度为 50%或 100%时,NO 氧化率可维持在 60%和 50%,催化剂具有良好的稳定性.

关键词: H-ZSM-5 分子筛; 疏水性; 低温; NO 氧化

中图分类号: X701.1,TQ 032.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2009)05-0469-05

NO oxidation over hydrophobic H-ZSM-5 molecular sieves. LI Yu-fang, LIU Hua-yan, HUANG Hai-feng, ZHANG Ze-kai, CHEN Yin-fei* (State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China). *China Environmental Science*, 2009,29(5): 469-473

Abstract: Based on the principle that molecular sieve ZSM-5 can be highly hydrophobic by using a high Si/Al₂ ratio, a silica rich H-ZSM-5 was used as the NO oxidation catalyst and its catalytic activity under various reaction conditions was investigated: relative humidity from 0 to 100%, reaction temperature from 10 to 90℃, and inlet NO concentration from 0.05% to 0.08%. H-ZSM-5 catalyzed NO oxidation efficiently in the presence of vapor. When the Si/Al₂ ratio of H-ZSM-5 increased from 50 to 300, the steady-state NO oxidation conversion in wet NO_x gas (H₂O concentration was 1.18%) raised from 20% to 56%. The oxidation conversion in dry gas decreased monotonously as reaction temperature increased, and low temperature was favorable for NO oxidation. In wet gas (H₂O concentration was 1.18%) the optimal reaction temperature for NO oxidation was 20℃, which was close to the temperature of NO_x in exhaust gas. The NO conversion decreased when temperature was below or above. A 200h stability test was conducted at 30℃, with an inlet NO concentration of 0.08% and a space time of 0.5s. The NO oxidation conversion reached to 60% and 50%, when the relative humidity was 50% and 100%, respectively. ZSM-5 catalyst displayed high stability in saturated wet gas and it converted the waste gas into an optimum composition for alkali absorption of NO_x.

Key words: H-ZSM-5 molecular sieves; hydrophobic; low temperature; NO oxidation

硝酸制造、精细化工、制药等行业排放的 NO_x 工业废气氧气含量、水汽含量高,NO 占 NO_x 总量的 90%以上^[1].这类废气不同于燃煤烟气,不适宜用选择性催化还原(SCR)法处理,采用常温液体吸收法较为合理.但 NO 在碱液中的难溶性影响了常温液体吸收法去除 NO_x 的效率.有研究表明^[1-2],获得 NO_x 高脱除率所需的适宜氧化度(即 NO₂ 占 NO_x 的比例)为 50%~60%,因此必须将 NO 部分氧化成易被碱液吸收的 NO₂^[3].利用工业

NO_x 废气中自身的 O₂ 氧化 NO 是较经济的方法.但 NO 在浓度低于 0.1%时较为稳定,很难与 O₂ 反应^[4],需借助催化剂的作用.对于 NO 气相氧化催化剂的研究主要有 2 类:金属氧化物或贵金属催化剂^[5-9];活性炭(AC)或活性炭纤维(ACF)^[10-12].前者通常需在 300~400℃才能获得较高的 NO 转

收稿日期: 2008-10-16

基金项目: 浙江省科技厅资助项目(2007C23034)

* 责任作者, 教授, yfchen@zjut.edu.cn

化率;后者具有较好的低温活性,如 AC 在常温干气下对 NO 氧化有催化作用,但水汽的存在会严重抑制 AC 的催化效果^[10-12].获取既具有低温活性又具有抗水汽性能的 NO 氧化催化剂,成为制约气相催化氧化-液体吸收法工业化的瓶颈.

分子筛在催化、吸附等领域已获得了广泛的应用,通过提高其硅铝比,可改善其表面疏水性^[13].其中,ZSM-5 分子筛的硅铝比变化范围较宽,在 NO_x 脱除工艺中,ZSM-5 分子筛一般用于 NO_x 低温吸附^[14-15]或高温催化还原反应^[16].而对其在 NO 低温氧化反应中的催化和抗水汽性能研究还未见报道.本研究采用高硅 H-ZSM-5 分子筛为 NO 氧化催化剂,研究了硅铝比、水汽含量和温度等主要因素对 NO 氧化的影响,期望在常温、湿气条件下实现 NO 的高效催化氧化.

1 材料与方法

1.1 催化剂制备与表征

分子筛催化剂样品 1 为温州华华集团生产的 H-ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=50);样品 2 为天津南开催化剂厂生产的 H-ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=140);样品 3 为上海卓悦化工有限公司生产的 H-ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=300).分别将分子筛原粉在 110℃ 干燥 2h,再于 500℃ 下焙烧 3h,经压片、碾碎、过筛,得到粒径为 0.6~0.9mm(30~20 目)的颗粒状分子筛催化剂.

采用 ASAP2010 型比表面测定仪测定 3 种 H-ZSM-5 分子筛样品的比表面积(S_{BET})及孔径(D_{pore}).

1.2 实验装置

装置由模拟废气系统、氧化反应系统和尾气吸收系统组成(图 1).模拟废气中 NO 用 N₂ 作为载气,O₂ 来源于空气.质量流量计计量 N₂、NO 的流量,以控制 NO 浓度.空气一路通过干燥剂后变成干气,另一路进入饱和增湿装置,为饱和水汽,调节干、湿空气的流量可得到不同湿度的模拟废气.玻璃固定床氧化反应器内径 9mm、长 140mm,外壁缠绕电热带和石棉布以维持反应温度.反应

后的气体用碱液吸收.

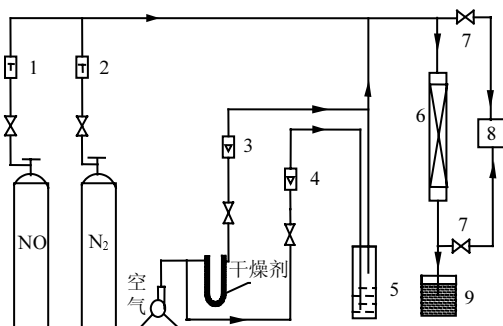


图 1 NO 氧化试验装置

Fig.1 Experimental apparatus for NO oxidation

1,2 质量流量计;3,4 转子流量计;5 增湿器;6 固定床反应器;
7 取样口;8 烟气分析仪;9 碱液吸收槽

1.3 实验方法

实验控制 NO 进口浓度为 0.05%~0.08%;O₂ 含量约 20.7%,与工厂排放的 NO_x 工业废气中 O₂ 含量相当^[1];并携带室温下饱和水汽,气体总流量 1~2L/min;水汽含量折算为反应温度下的相对湿度(RH);反应温度为 10~90℃.反应器装填 H-ZSM-5 分子筛 3.7g,反应开始后,每隔数分钟用 Testo-350XL 型烟气分析仪测定 NO、NO₂、NO_x(NO_x 浓度为 NO 和 NO₂ 浓度之和)进出口浓度.主要目标产物 NO₂ 占 NO_x 总量的百分比即为 NO 氧化率.催化剂活性用稳定阶段出口 NO 氧化率来衡量.空管空白试验结果表明,NO 氧化率小于 4%.

2 结果与讨论

由表 1 可见,硅铝比不同的 3 种分子筛,其比表面积大致相当,保证了分子筛硅铝比的单因素考察条件.

表 1 H-ZSM-5 的比表面积和孔径

Table 1 Specific surface area and pore diameter of H-ZSM-5

样品编号	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$D_{\text{pore}}(\text{nm})$
1	50	384.3	1.873
2	140	352.2	1.971
3	300	358.2	2.072

2.1 H-ZSM-5 上 NO 氧化反应随时间的变化

采用样品 3 作为 NO 氧化催化剂,考察了干、湿气(水汽含量为 1.18%)条件下,NO 进口浓度约 0.05%、和空时 0.25s 时,20℃下氧化反应器出口各组分浓度随时间的变化过程(图 2)。

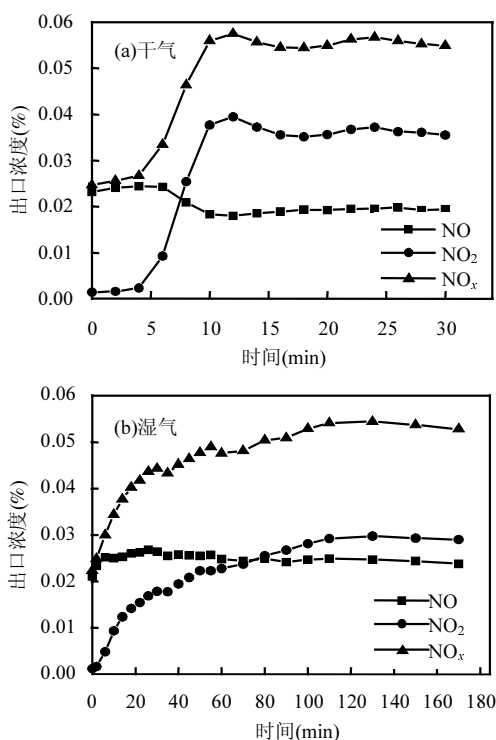


图 2 NO 在 H-ZSM-5 上的氧化反应随时间的变化
Fig.2 Transient profiles of NO oxidation over H-ZSM-5

由图 2(a)可见,干气条件下,反应初期,出口气体中主要是 NO,而 NO₂ 极少,且出口 NO_x 浓度远低于进口,说明在这一阶段出现了明显的吸附行为.反应 5min 后出口气体中 NO₂ 浓度急剧上升,而 NO 浓度达到峰值后迅速下降,10min 后两者浓度趋于稳定,进出口 NO_x 浓度达到平衡.该过程与 NO 在 AC 及 ACF 上的氧化^[10,17-18]极为相似.Mochida 等^[17]对 NO 和 O₂ 在 ACF 上吸附过程的程序升温脱附(TPD)研究结果表明,NO 首先吸附在 ACF 上,随即氧化成 NO₂,然后两者共吸附在 ACF 上,随着时间的增加,NO₂ 占据主要吸附位,待 NO₂ 吸附饱和后开始解吸,而 NO₂ 释放空出活性位供 NO 继续吸附并氧化,导致 NO 出口浓度

下降,反应最终达到动态平衡.Adapa 等^[18]对 NO 氧化生成 NO₂ 的反应机理提出了进一步的解释,认为 NO₂ 吸附在 ACF 上可形成 NO₃ 中间体,NO 与 NO₃ 继续反应生成 NO₂.根据 ZSM-5 分子筛和 ACF 对 NO 氧化的相似行为,上述机理应该也适用于 ZSM-5 分子筛表面吸附-反应行为,但这种解释的正确性还需程序升温脱附(TPD)或原位漫反射红外光谱(DRIFT)等研究进一步验证.

由图 2(b)可见,湿气条件下,NO 氧化反应变化趋势与干气下类似,但 NO₂ 吸附速率明显下降,穿透时间变长,且出口 NO₂ 浓度比干气下略低.这可能是水汽的存在促进了水溶性 NO₂ 的吸附,并与之反应生成 HNO₃,导致 NO₂ 出口浓度比干气条件下稍有降低.

2.2 硅铝比对 NO 氧化的影响

控制进口 NO 浓度为 0.05%,空时为 0.25s,分别通入干气和水汽含量为 1.18%的湿气,在 20℃下研究了不同硅铝比的 H-ZSM-5 上 NO 氧化反应(图 3).由图 3 可见,干气条件下,NO 氧化率几乎不受硅铝比的影响;湿气条件下,硅铝比由 50 提高至 300 时,NO 氧化率由 20%升至 56%,说明提高分子筛硅铝比有利于湿气下 NO 氧化.

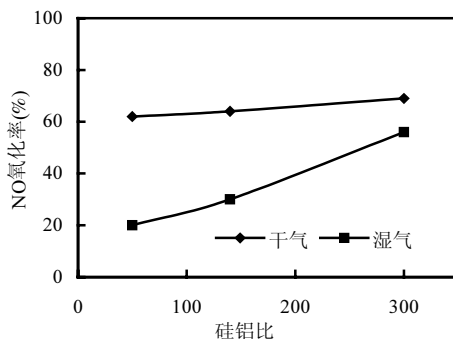


图 3 H-ZSM-5 的硅铝比对 NO 氧化率的影响
Fig.3 Effects of SiO₂/Al₂O₃ ratio of H-ZSM-5 on the NO oxidation degree

为探究其原因,研究了 H-ZSM-5 对水汽的饱和吸附量.结果显示: 20℃时,硅铝比为 50,140,300 的 H-ZSM-5 对水汽饱和吸附量分别为 7.75,7.27,4.95g/100g,可见随着硅铝比的提高,分子筛对水汽的饱和吸附量明显减少,即分子筛硅

铝比越高,疏水性能越好,高硅 ZSM-5 催化剂有利于 NO 氧化反应.

2.3 反应温度对 NO 氧化的影响

选择样品 3,维持进口 NO 浓度为 0.05%,空时为 0.25s,分别通入干气和水汽含量为 1.18%的湿气,考察反应温度的影响(图 4).

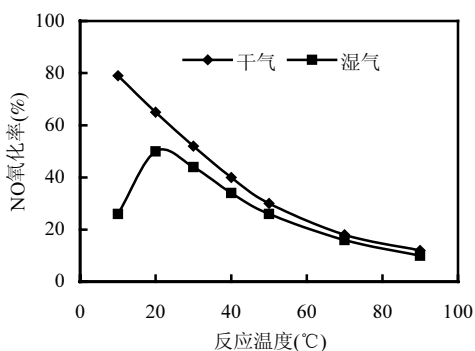


图 4 反应温度对 NO 氧化率的影响

Fig.4 Effects of reaction temperature on NO oxidation degree in dry and wet condition

由图 4 可见,干气下,反应温度升高,NO 氧化率下降,对此有 2 种解释:NO 在低温下与 O₂ 反应的表观活化能为负值^[19],表现出负的温度效应;温度越低越有利于 NO 吸附^[13].

湿气下 NO 氧化率总体上低于干气,但随着反应温度的提高呈现出先增加后减小的变化趋势,最佳反应温度为 20°C.这与 Guo 等^[10]和 Mochida 等^[12]报道的 ACF 上湿气下 NO 氧化随温度变化的趋势一致,但其最佳温度为 70°C,这一差别可归因于分子筛 ZSM-5 比 ACF 具有更好的疏水性.

2.4 水汽含量对 NO 氧化的影响

维持 NO 进口浓度为 0.05%,空时为 0.25s,控制反应温度分别为 10,20,30°C,调配干、湿气流,以获得不同反应温度下 0~100%的 RH,研究了水汽含量对 NO 氧化的影响(图 5).

由图 5 可见,同一温度下,随着 RH 的增加,NO 氧化率逐渐下降.提高温度,下降的趋势变得平缓.结合不同温度下分子筛 ZSM-5 对水汽饱和和吸附量的变化关系(图 6)可知,温度升高,分子

筛对水汽的吸附量急剧减少,水汽对 NO 氧化率的影响减弱,因此,反应温度越高,NO 氧化率对水汽含量的变化越不敏感.这也进一步解释了图 4 中湿气条件下 NO 氧化率随温度升高先增加后减少的现象,即温度对水汽吸附的影响和 NO 氧化反应负温度效应共同作用的结果.

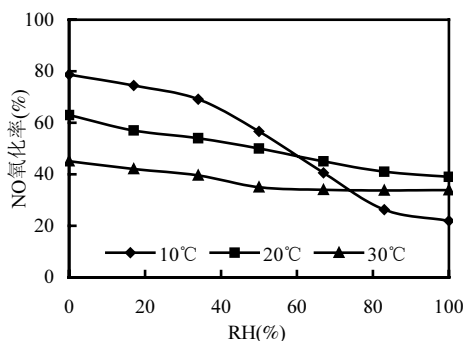


图 5 不同温度下 RH 对 NO 氧化率的影响

Fig.5 Effects of relative humidity on NO oxidation degree at different temperatures

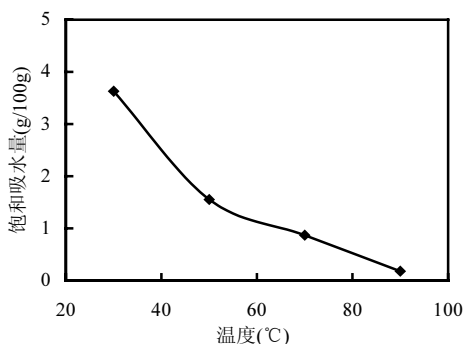


图 6 不同温度下 H-ZSM-5 对水的饱和吸附量
Fig.6 Adsorption of water vapor on H-ZSM-5 at different temperatures

2.5 催化剂的稳定性实验

在 NO 进口浓度为 0.08%、空时为 0.5s,反应温度为 30°C,RH(30°C下)为 50%或 100%时,考察了 H-ZSM-5 催化剂的稳定性(图 7).

由图 7 可见,前 100h 内,RH 为 50%时,NO 氧化率可达 60%,反应活性一直保持稳定;后 100h 内,增大水汽含量至 RH 为 100%,相应地,NO 氧化率降至 50%,但 H-ZSM-5 催化剂活性总体保持

稳定。

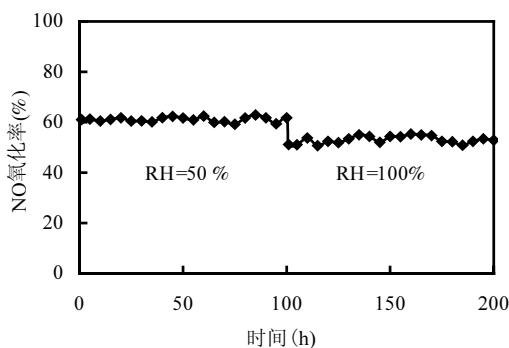


图7 H-ZSM-5 分子筛催化剂稳定性评价

Fig.7 Stability evaluation of the H-ZSM-5 catalyst

3 结论

3.1 H-ZSM-5 分子筛对 NO 氧化具有良好的催化活性.反应初期会出现明显的吸附过程,待 NO₂ 释放出来,反应达到动态平衡.

3.2 在有水汽的情况下,催化剂仍具有较好的活性.提高 H-ZSM-5 分子筛硅铝比,增加其抗水汽性能,有利于 NO 氧化.

3.3 在本实验条件下,干气下,温度越低越有利于 NO 氧化;有水汽存在时,温度越低,NO 氧化受水汽的影响越大,最佳反应温度为 20℃.

3.4 在温度为 30℃ 条件下,NO 进口浓度为 0.08%,空时为 0.5s,相对湿度为 50% 或 100% 时,NO 氧化率分别达到 60% 和 50%,且保持稳定.表明催化剂具有良好的稳定性.

参考文献:

[1] 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_x [J]. 环境工程学报,2008,2(9):1207-1212.

[2] 任晓莉,张雪梅.碱液吸收法治理含 NO_x 工艺尾气实验研究 [J]. 化学工程,2006,34(9):63-66.

[3] 童志权,莫建红.催化氧化法去除烟气中 NO_x 研究进展 [J]. 化工环保,2007,27(3):193-198.

[4] Mochida I. Oxidation of NO into NO₂ over active carbon fibers [J]. Energy and Fuels, 1994,(8):1341-1344.

[5] Shiba K, Hinode H, Wakihara M. Catalytic oxidation of NO to NO₂ over Cr/TiO₂ and Cu/TiO₂ under oxidizing atmosphere [J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1996,58(1):133-137.

[6] 罗立新,刘敏. NO 催化氧化的初步研究 [J]. 环境工程, 1997, 15(4):30-33.

[7] 鲁文质,赵秀阁.NO 的催化氧化 [J]. 催化学报, 2002,21(5): 423-427.

[8] Schmitz P J, Kudla R J, Drews A E. NO oxidation over supported Pt: Impact of precursor, support, loading, and processing conditions evaluated via high throughput experimentation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006,67:246-256.

[9] 赵迎宪,危凤.NO 在 Pt/γ-Al₂O₃ 上催化氧化反应机理和动力学 [J]. 化工学报,2008,59(5):1156-1164.

[10] Guo Z C, Xie Y S. Catalytic oxidation of NO to NO₂ on activated carbon [J]. Energy Conversion and Management, 2001,42:2005-2018.

[11] Klose W, Rincon S. Adsorption and reaction of NO on activated carbon in the presence of oxygen and water vapor [J]. Fuel, 2007,86:203-209.

[12] Mochida I, Kaw abuchi Y. High catalytic activity of pitch-based activated carbon fibres of moderate surface area for oxidation of NO to NO₂ at room temperature [J]. Fuel, 1997,76(6):543-548.

[13] 徐如人,庞文琴.分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京:北京出版社,2004.

[14] Perdana I. A comparison of NO_x adsorption on Na, H and Ba-ZSM-5 films [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 72:82-91.

[15] 陈作义,杨晓西.ZSM-5 分子筛对氮氧化物的吸附特性研究 [J]. 山西化工,2004,24(3):15-17.

[16] Shi C, Mo J C. On the correlation between micro structural changes of Ag-H-ZSM-5 catalysts and their catalytic performances in the selective catalytic reduction of NO_x by methane [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005,235:35-43.

[17] Mochida I, Shirahama N. NO oxidation over activated carbon fiber (ACF). Part 1. Extended kinetics over a pitch based ACF of very large surface area [J]. Fuel, 2000,79:1713-1723.

[18] Adapa S, Gaur V. Catalytic oxidation of NO by activated carbon fiber (ACF) [J]. Chemical Engineering Journal, 2006,116:25-37.

[19] 韩德刚,高盘良.北京大学物理化学丛书——化学动力学基础 [M]. 北京:北京大学出版社,2001.

作者简介:李玉芳(1983-),女,安徽蚌埠人,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 2 篇.