

试验研究

ZSM-5 分子筛负载过渡金属型低温催化剂的制备

张捷

(大唐南京环保科技有限公司,江苏 南京 211111)

摘要:在 40 °C 下采用微波-超声浸渍方法制备了高分散 Fe/Cu-ZSM-5 催化剂,在小型脱硝活性测试装置中进行脱硝实验。实验结果表明,相比于传统的脱硝催化剂,铁铜负载的 ZSM-5 分子筛脱硝催化剂具有更低的反应温度,负载量最优的催化剂在 120 °C 即具有 80 % 以上的脱硝效率。Fe 和 Cu 双过渡金属负载的效果要好于单金属负载,这可能是双金属之间相互作用的结果。

关键词:Fe/Cu-ZSM-5;低温;双过渡金属

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2016)04-0029-02

THE PREPARATION OF FE/CU-ZSM-5 LOW-TEMPERATURE D-NOX CATALYST

ZHANG Jie

(Datang Nanjing Environmental Protection Technology Co., Ltd, Nanjin 211111, China)

Abstract:The Fe-Cu composite oxides ZSM-5 zeolite catalyst was prepared by microwave-ultrasound impregnation method at 40 °C, and was used to catalyze the SCR(Selective Catalytic Reduction) of NO_x. The results indicated that the Fe/Cu-ZSM-5 has a lower reaction temperature than traditional catalyst. The best of it can remove more than 80 % NO_x at 120 °C. The Fe/Cu double metals catalyst was better than single metal, it may because that there is a interactions between Fe and Cu.

Key words: Fe/Cu-ZSM-5; low-temperature; double transition metals

NO_x 对环境危害极大, 它不仅是形成酸雨的主要物质之一, 还可形成大气中光化学烟雾并对臭氧层造成破坏。因此, 国内外学者一直致力于研究有效脱硝技术。以 NH₃ 为还原剂的 SCR 法是去除 NO_x 的有效方法, 其中低温 SCR 与现有的 SCR 技术相比, 由于其反应器可位于 FGD 和除灰装置之后, 对反应器钢结构和吹灰装置要求较低, 在一定程度上能够节约成本; 同时, 水泥厂回转窑烟气出口温度较低, 使用传统的电厂脱硝催化剂效率较低, 因此低温 SCR 一直是各国学者研究的热点。过渡金属由于其 d 轨道电子未充满而具有很

强的反应活性。Yoshikawa 等^[1]用沥青基活性炭纤维负载锰制备的催化剂在低温下有高的 NO_x 去除率, 但活性温度区间较窄 (100~200 °C)。Machidam 等^[2]用共沉淀法制备的 MnO_x-CeO₂ 催化剂, 具有较宽的温度窗口 (120~350 °C), 但总体转化率略低。单一过渡金属作为活性组分的催化剂存在种种问题, 多活性组分负载型催化剂因具有各个活性组分的优点, 已越来越受到国内外研究人员的关注。陈志航^[2]等用柠檬酸法制备的含 Fe₃Mn₃O₈ 的铁锰混合氧化催化剂在 120 °C NO 转化率能达到 98.8 %。Xu^[3-4]等的研究表明, 在 CuMnZrO₂ 催化剂中添加 Fe 可加强 Cu-Fe 之间的协同作用力。采用 Fe、Cu 双金属进行分子筛的改

性会得到具有较宽温度窗口及活性较高的低温脱硝催化剂。目前制备过渡金属负载分子筛型催化剂的方法主要有离子交换法、水热法及浸渍法等。超声浸渍法利用空化气泡溃陷时产生局部的高温高压及高速射流束将活性组分负载于催化剂表面,会改变其分散状态,让活性组分以单层或者寡分子层分散在分子筛孔道和表面;同时超声产生的机械振荡能使活性组分分散均匀^[1],而氧化物以低聚态分布会降低催化剂表面能,提供更高活性的反应中心,从而改变活性组分与载体的结合方式,使得催化剂具有更好的催化效果。

本文在微波-超声作用下,制备了 Fe-Cu/ZSM-5 催化剂,对不同的铁铜负载 ZSM-5 分子筛催化剂脱硝活性进行了研究。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用微波-超声法制备 Fe-Cu/ZSM-5 分子筛催化剂,将一定量 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液与 ZSM-5 分子筛(南京黄马公司生产)混合后放入微波-超声反应器中,在 40 °C、600 W 功率下反应 2 h,然后于 110 °C 下干燥 6 h,再置于马弗炉中在 350 °C 下煅烧(升温 1.5 h,恒温 4 h),制得不同含量的 Fe-Cu/ZSM-5 分子筛催化剂,记为 Fe-Cu/ZSM-5(x-y M-U)。而作为比较的普通浸渍法制备的催化剂则是将 ZSM-5 置于 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中,40 °C 浸渍 3 h,110 °C 干燥 6 h,再置于马弗炉中在 350 °C 下煅烧(升温 1.5 h,恒温 4 h),记为 Fe-Cu/ZSM-5(x-y N)。x 表示 Fe 的质量含量,y 表示 Cu 的质量含量。

1.2 样品的表征

催化剂的 X 射线衍射(XRD)分析使用布鲁克 D8 铜靶 X 衍射射线光谱仪于 2θ 在 5~80° 之间进行测试。

1.3 催化剂活性测试

在固定床反应器中进行催化剂活性测试,取 1 g 样品(20~40 目过筛)置于反应管的恒温区,在 150 °C 模拟烟气中处理 2 h,模拟烟气组成为 $450 \times 10^{-6}(\varphi)$ NO, $450 \times 10^{-6}(\varphi)$ NO₂, $1\,000 \times 10^{-6}(\varphi)$ NH₃ 和 5 %(φ)O₂, N₂ 为平衡气。在 150~420 °C 温度范围内测定进出口 NO_x 浓度(使用德国进口 ECOM-JZKN 烟气分析仪)。

2 结果讨论

2.1 ZSM-5 分子筛上活性组分的分析

本实验使用 XRD 对催化剂活性组分进行分析,图 1 为负载不同活性组分的 ZSM-5 分子筛催化剂的 XRD 谱图。可以看到,在单独负载 Cu 时催化剂的活性组分主要为 CuO;我们在催化剂中加入 Fe 后 CuO 的衍射峰消失,推测是由于过渡金属铁和铜之间的相互作用,促进了活性组分在 ZSM-5 分子筛上的分散,使得活性组分在分子筛表面形成单层分布,X 射线衍射仪不能检测到活性组分的存在。

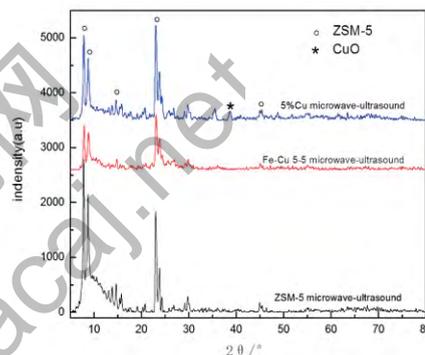


图 1 不同活性组分负载的 ZSM-5 分子筛催化剂 XRD 图谱

2.2 负载不同活性组分的 ZSM-5 分子筛催化剂活性测试

图 2 为单独负载铁或铜的 ZSM-5 分子筛催化剂和负载上 1:1 摩尔比铁和铜催化剂的脱硝效率图。图中可以看出,拥有双过渡金属作为活性组分的 ZSM-5 分子筛催化剂具有更高的脱硝效率,在低温(170~220 °C)状态下,Fe-Cu/ZSM-5 催化剂拥有超过 80 % 的氮氧化物转化率好于 Fe/ZSM-5 催化剂;在高温(320~420 °C)状态下,Fe-Cu/ZSM-5 拥有超过 95 % 的氮氧化物转化率,好于 Cu/ZSM-5 催化剂。

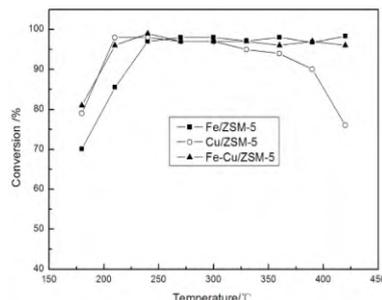


图 2 不同活性组分 ZSM-5 分子筛催化剂脱硝效率

(下转第 12 页)

进行溶解和分离,在单因素实验和正交试验的基础上,确定了在光盘大小 1/16 盘片下的,最佳工艺条件为 NaClO 浓度为 15 %、NaOH 浓度为 8 %、反应温度为 80 °C、搅拌强度 400 r/min,在此工艺条件下进行验证实验,结果表明光盘中有价金属的溶解速度达到 $2.41 \times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$,基盘的透光率为 82 %,实现了聚碳酸酯较小腐蚀的情况下,有价金属的快速溶出和分离,金的浸出率可达 80 % 以上。实验过程中总共回收了 0.21 g 银、0.11 g 金、5.12 g 氢氧化铝,验证了该工艺是可靠的。

4 小结

对废旧光盘进行了热重实验研究,为废旧光盘的再利用提供一种新的思维方法,利用它的发热值在冶金上的应用,减少废旧光盘造成的固体污染,使资源得到充分利用。

利用 TG/DTG 和 DSC 技术对废旧光盘的热解特性和热值进行了试验研究,获得了废旧光盘的热分解开始温度为 460 °C 终止温度 870 °C,热值达到 $-19\ 258 \text{ J/g}$,可作为冶金工业的辅助燃料使

用;

工艺条件为 NaClO 浓度为 15 %、NaOH 浓度为 8 %、反应温度为 80 °C、搅拌强度 400 r/min,金的浸出率可达 80 % 以上。

参考文献

- [1] 李登新,赵庆.废弃光盘的综合回收利用[J].贵州环保科技,2006;12(2):25-28.
- [2] 赵庆.废弃光盘综合利用的基础研究[D].上海:东华大学,2005:43-100.
- [3] 唐道文,储春利,罗军君.废旧光盘中金回收的实验研究[J].现代机械,2013;(3) 66-68
- [4] 孟慧娟.机械合金化法制备 Mg-Cu 非晶合金及其结构性能表征[D].天津:天津大学,2008:45-48.
- [5] 余建民.贵金属分离与精炼工艺[M].北京:化学工业出版社,2006:112-113.
- [6] 邹艳华.金属络合偶氮类光盘染料的合成与性能研究[D].辽宁:大连理工大学,2007:56-60.
- [7] 杰文.CD-R 盘片选择三步曲[J].计算机世界,2002(05):6-13.
- [8] 王雪.若单宁蓝光份菁染料的合成及光谱性质研究[D].陕西:西北大学,2009:13-18.

(上接第 30 页)

图 3 为不同铁铜配比的 ZSM-5 催化剂活性图,图中可以看出,铁铜摩尔比为 2:5 的催化剂拥有最好的脱硝活性,在 120 °C 时即拥有 80 % 的脱硝活性。铁的含量主要影响催化剂的高温活性,催化剂中铁含量增加时,240~330 °C 的脱硝活性明显增加;铜的含量主要影响催化剂的低温活性,催化剂中铜含量增加时,120~180 °C 的脱硝活性明显增加。

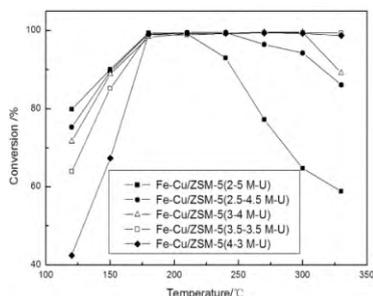


图 3 不同配比的 ZSM-5 分子筛催化剂活性

3 结论

铁和铜负载 ZSM-5 分子筛催化剂拥有良好

的脱硝活性,Fe-Cu/ZSM-5 催化剂在低温段和高温段分别拥有优于 Fe/ZSM-5 和 Cu/ZSM-5 分子筛催化剂的脱硝性能,其中铁铜配比为 2:5 的 Fe-Cu/ZSM-5 催化剂拥有最佳反应活性,在低温段表现优秀,120 °C 时脱硝率即超过 80 %。XRD 测试表明,铁和铜同时负载在 ZSM-5 分子筛表面时会产生相互作用,促进活性组分在分子筛表面的分散,增大活性组分与氮氧化物的接触面积,从而提高脱硝效率。

参考文献

- [1] Yoshikawa, Yasutakea, Mochidai. Catal Today. 1990, 7: 157
- [2] Machidam, Kijm A T. Chem Mater. 2000, 12: 3158
- [3] Zhihang Chen, Furong Wang, Hua Li, Qing Yang, Lefu Wang, Xuehui Li. Ind Eng Chem Res, 2012, 51: 202-212
- [4] Xu R, Yang C, Wei W, Li W H, Sun Y H, Hu T D. J Mol Catal A Chem, 2004, 221: 51
- [5] Xu R, Ma Z Y, Yang C, Wei W, Sun Y H. React Kinet Catal Lett, 2004, 81: 91
- [6] Dantsin G, Suslick K S. J Am Chem Soc, 2000, 122(21): 5214