

MFI/BEA 双沸石复合物的合成及其在甲烷选择性还原 NO_x 中的应用

李 彪¹ 张鸿雁¹ 郑家军^{*,1} 秦 波² 潘 梦¹
陈佳琪¹ 于 峰^{*,1} 王广帅¹ 李瑞丰¹

(¹ 太原理工大学能源化工与催化研究中心, 太原 030024)

(² 中石化抚顺石油化工研究院, 抚顺 113001)

摘要: 以合成的 β 沸石固液混合物作为 ZSM-5 沸石的部分原料制备了含有 ZSM-5 和 β 沸石的双相沸石复合物 MFI/BEA。采用 XRD, FTIR, 吡啶红外, NH_3 -TPD, TEM, SEM 和氮吸附-脱附等对合成的材料进行了表征。结果表明后合成的 ZSM-5 沸石在 β 沸石内部孕育生长, MFI/BEA 双沸石复合物中两相沸石的组成比例可以通过控制第二步晶化时间来进行有效调控; 与单一的 Co-ZSM-5 或 Co- β 相比, 通过离子交换法制备的 Co-基复合催化剂 Co-MFI/BEA 在富氧条件下甲烷选择催化还原 NO 反应中具有高活性和高的稳定性, 并且表现出较好的抗 SO_2 毒化性能和良好的可逆性。

关键词: ZSM-5; 沸石复合物; 逆向生长; 脱硝

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)08-1563-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.206

Bi-phase Zeolites Composite MFI/BEA: Synthesis and Application in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Methane

LI Biao¹ ZHANG Hong-Yan¹ ZHENG Jia-Jun^{*,1} QIN Bo² PAN Meng¹
CHEN Jia-Qi¹ YU Feng^{*,1} WANG Guang-Shuai¹ LI Rui-Feng¹

(¹Research Centre of Energy Chemical & Catalytic Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(²Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun, Liaoning 113001, China)

Abstract: Zeolite-zeolite composites composed of ZSM-5 and β zeolite crystals were synthesized by a two-step hydrothermal crystallization procedure (denoted as MFI/BEA), in which the mixture of pre-synthesized β zeolite was used as the nutrients for the growth of the post-synthesized ZSM-5 zeolite. The structural, crystalline, and textural properties of the as-synthesized materials, as well as the references ZSM-5 and β zeolite samples, were characterized by XRD, FTIR, in situ pyridine IR spectroscopy, NH_3 -TPD, nitrogen adsorption/desorption, TEM and SEM. The results displayed that the post-synthesized ZSM-5 zeolite unexpectedly grew within the β zeolite crystals, and the ratios of MFI/BEA in the as-synthesized zeolite-zeolite composites could be adjusted by controlling the second-step crystalline time. Catalytic performances of Co- β , Co-ZSM-5 and Co-MFI/BEA were investigated during the catalytic reduction of NO by methane in the presence of O_2 . As compared with the references Co- β and Co-ZSM-5, the zeolite-zeolite composites Co-MFI/BEA exhibited an excellent catalytic performance with a higher activity as well as a higher stability and an excellent sulfur-resistance.

Key words: ZSM-5; zeolite composite; reversed crystal growth; de- NO_x

收稿日期: 2015-04-22。收修改稿日期: 2015-06-18。

国家自然科学基金委-中石化联合基金(No.U1463209); 国家自然科学基金(No.21371129; 21376157; 51272169)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhengjiajun@tyut.edu.cn, Tel: 0351-6018384

0 引言

将两种分子筛结合在一起形成复合分子筛^[1-8], 表现出了良好的协同作用和优良的催化性能^[9-15]。例如, 牛国兴等^[13]利用正硅酸乙酯的水解, 在沸石外表面形成一层无定型的二氧化硅, 在模板剂的引导下促使无定型二氧化硅转化为介孔材料, 并得到了以沸石为核, 以介孔二氧化硅为壳的复合分子筛 USY@Al-SBA-15, 该材料负载 NiW 后在正十六烷的裂解中表现出了较单一的 USY 或对应的机械混合物更高的 C5~C15 的液体收率, 且在重油的加氢裂解中表现出较对应的机械混合物催化剂更优异的催化性能; 李瑞丰等^[3]以工业 NaY 作为后合成的 β 沸石的铝源, 制备了以 Y 型沸石为核, 纳米多晶 β 沸石为壳的具有多孔结构的 Y- β 双相沸石复合物, 与相似组成的 Y 与 β 沸石的机械混合物相比, 合成出的沸石复合物在 VGO (vacuum gas oil, 减压馏分油) 催化裂化反应过程中, 表现出更高的 VGO 转化率和喷气燃料收率。ZSM-5 沸石和 β 沸石在石油化工及油品精炼等方面均被广泛用作固体酸催化剂, 是非常重要的催化材料。若能将 ZSM-5 和 β 沸石有机结合在一起, 形成沸石复合物, 则有可能获得一种新型的潜在优良催化剂。本工作采用两步晶化法, 以预先晶化 β 沸石的固液混合物作为后合成的 ZSM-5 沸石的部分原料制备了一系列 MFI/BEA 双沸石复合物, 详细讨论了沸石复合物形成的影响因素, 复合物形成机制以及合成的材料的结构特点, 通过离子交换法制备的 Co-基复合催化剂在富氧条件下甲烷选择催化还原 NO 反应来评价所制备的复合沸石的催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四乙基溴化铵, 分析纯, 北京福兴化学试剂厂, $w_{\text{TEABr}}=96\%$; 氨水, 分析纯, 太原化学试剂厂, $w_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}=27\%$; 铝酸钠, 分析纯, 上海国药试剂集团, $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}=41\%$, $w_{\text{Na}_2\text{O}}=35\%$; 氢氧化钠, 分析纯, 天津科耐恩化学试剂开发中心, $w_{\text{NaOH}}=96\%$; 硅溶胶, 工业品, 青岛海洋试剂厂, $w_{\text{SiO}_2}=40\%$; 乙二胺(EDA), 化学纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 蒸馏水, 自制。

日本理学 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪 (Cu K α 靶, Ni 滤波, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$), 电压 40 kV, 电流 80 mA, 扫描范围为 $5^\circ\sim 35^\circ$; 日本 HITACHI-

S4800 扫描电镜和 JEM-200CX 透射电镜观察材料的形貌和结构; 采用日本岛津公司 FT-IR 8400 型红外光谱仪分析合成材料的骨架特征和沸石的酸性 (吡啶红外光谱); 氮吸附-脱附分析采用美国康塔 (Quantachrome) 公司 Quantachrome Quadrasorb SI 型物理吸附仪进行测定; NH_3 -TPD 测试在天津先权工贸公司的 TP-6076 动态吸附仪上进行。

1.2 实验过程

β 沸石的合成参见文献^[15], 在上述合成的 β 沸石固液混合物中补加 6 mL 硅溶胶, 5 mL 乙二胺, 调节合成体系的 $[\text{OH}^-]$ 在 $0.29\sim 1.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 混合搅拌成均匀白色物后装入 150 mL 不锈钢反应釜中, 于 $180\ ^\circ\text{C}$ 下晶化 18, 24, 48, 72 h 取出, 洗涤到溶液呈中性后烘干, 分别命名为 MFI/BEA(1), MFI/BEA(2), MFI/BEA(3) 和 MFI/BEA(4); 以上述晶化 13 d 的 β 沸石和采用一步法得到的 ZSM-5 沸石作为参照物, 分别记为 β 和 ZSM-5。

Co-基催化剂的制备: Na 型分子筛首先用 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4NO_3 溶液交换 3 次, $m_{\text{固}}:m_{\text{液}}=1:10$, $110\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 8 h, $550\ ^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 后得 H 型分子筛。H 型分子筛用乙酸钴溶液 ($0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 以 $m_{\text{固}}:m_{\text{液}}=1:20$ 交换, 交换过程中 pH 值控制在 $5.5\sim 6.5$ 之间, 所得固体样品经清洗, 过滤, $110\ ^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 在空气气流中以 $2\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率由室温升温至 $550\ ^\circ\text{C}$ 并保持 3 h 得催化剂样品。所有样品经压片, 粉碎, 筛分成 40~60 目 ($250\sim 420\ \mu\text{m}$) 催化剂样品备用。

催化评价: 300 mg 催化剂装填在内径为 6 mm 的石英管反应器内, He 气气流中以 $1\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 从室温升温至 $300\ ^\circ\text{C}$ 并保持 1 h 对催化剂进行预处理, 通入组成为 $2\ 180\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NO}+2\ 050\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{CH}_4+2\%\ \text{O}_2$, 氦气为平衡气的混合反应气。混合气流量 $75\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 出口气体用装有热导检测器(TCD)的 GC9A 气相色谱仪在线分析, Porapak Q (不锈钢, $\phi\ 3\times 3\ \text{m}$) 和 5A 分子筛填充柱 (不锈钢, $\phi\ 5\times 3\ \text{m}$) 分别用于分析 N_2O , CO_2 和 N_2 , CO , O_2 , CH_4 , 以生成 N_2 量评价催化剂活性 $\text{NO conversion}=2c_{\text{N}_2}/c_{\text{NO}}\times 100\%$, 其中 c_{N_2} 和 c_{NO} 分别为出口 N_2 浓度和进口 NO 浓度。

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

β 沸石的解聚对沸石复合物 MFI/BEA 的形成起着至关重要的作用, 在碱性体系中 β 沸石骨架的

不稳定性能为第二步合成过程中 ZSM-5 沸石的生长提供充足的硅、铝物种^[11,14-15]。图 1 表明随二次晶化时间延长,产物中 ZSM-5 沸石相的特征衍射峰逐渐升高,而 β 沸石相的特征衍射峰逐渐降低,表明 MFI/BEA 沸石复合物的形成是一个由 BEA 向 MFI 转变的过程^[14-16]。当二次晶化时间低于 18 h 时,产物中还很难观察到 ZSM-5 沸石的特征衍射峰,这是因为在较短的时间内 β 沸石的解聚还不足以为 ZSM-5 沸石的生长提供充足的硅铝物种;当二次晶化时间为 18 h 时,产物中开始出现 ZSM-5 沸石相的特征衍射峰;当二次晶化时间达到 72 h 时, β 沸石相的特征衍射峰几乎消失。图 1 还表明当二次晶化时间为 18~48 h 可以得到不同 MFI/BEA 比例的双沸石复合物。上述结果表明可以通过对二次晶化时间的控制来调变沸石复合物中两相沸石的组成比例。

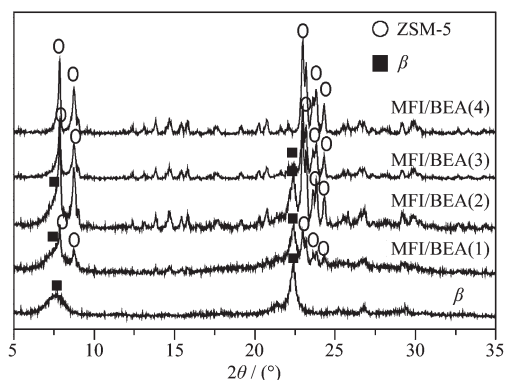
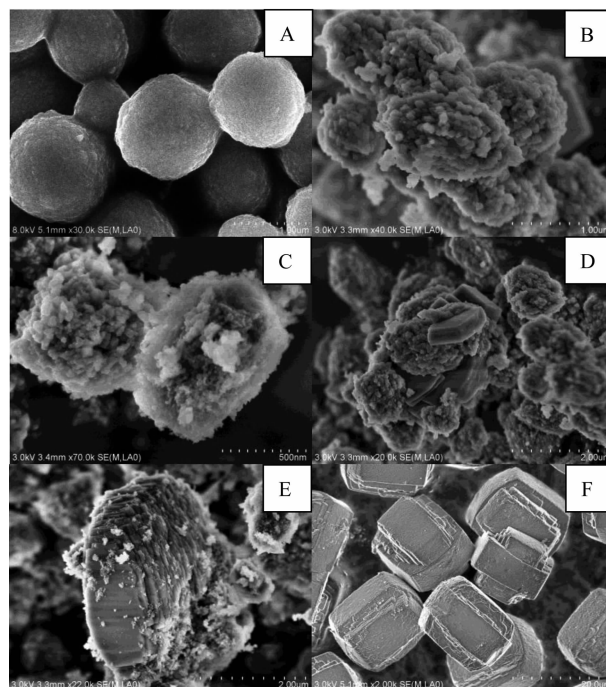


图 1 第二步晶化时间对复合物形成的影响

Fig.1 Effect of the second crystalline time on the growth of zeolite composite

图 2 为 MFI/BEA 沸石复合物不同晶化时间的扫描电镜照片。单一的 β 沸石(图 2A)为大小约为 1 μm 的多晶微球^[16],ZSM-5 沸石(图 2F)为 20~30 μm 的块状晶体^[15],MFI/BEA 沸石复合物的晶体形貌明显不同于 β 沸石的球状晶体,其外表极为粗糙,整体形状趋向于棱角分明。随着晶化时间延长,产物形貌由 β 沸石球状晶体逐渐趋向于 ZSM-5 沸石的块状晶体,明显存在 β 沸石向 ZSM-5 沸石转变的痕迹。当二次晶化时间为 18 h 时,尽管 XRD(图 1)表明产物中已经出现 ZSM-5 沸石相的特征衍射峰,但是在 SEM 中还很难观察到具有 ZSM-5 沸石特征的粒子存在(图 2B);当二次晶化时间为 24 h 时,图 1 表明 ZSM-5 沸石的特征衍射峰较强,但是产物中仅能见到 ZSM-5 沸石局部晶面(图 2C),表明大多数

ZSM-5 沸石晶体仍被包埋在 β 沸石中;当二次晶化时间为 48 h 时,尽管能通过 SEM 观察到较多 ZSM-5,但是晶体的大部分仍然被包裹在 β 沸石的纳米颗粒中(图 2D)。上述结果充分表明随着晶化时间延长产物形貌逐渐由球状晶体向椭球状,并进一步向棱角分明的类似 ZSM-5 的块状晶体转变过程,应该归结于 β 沸石内部孕育的 ZSM-5 沸石晶体生长的结果;当二次晶化时间达到 72 h,SEM 观察到的主要是块状 ZSM-5 沸石晶体。

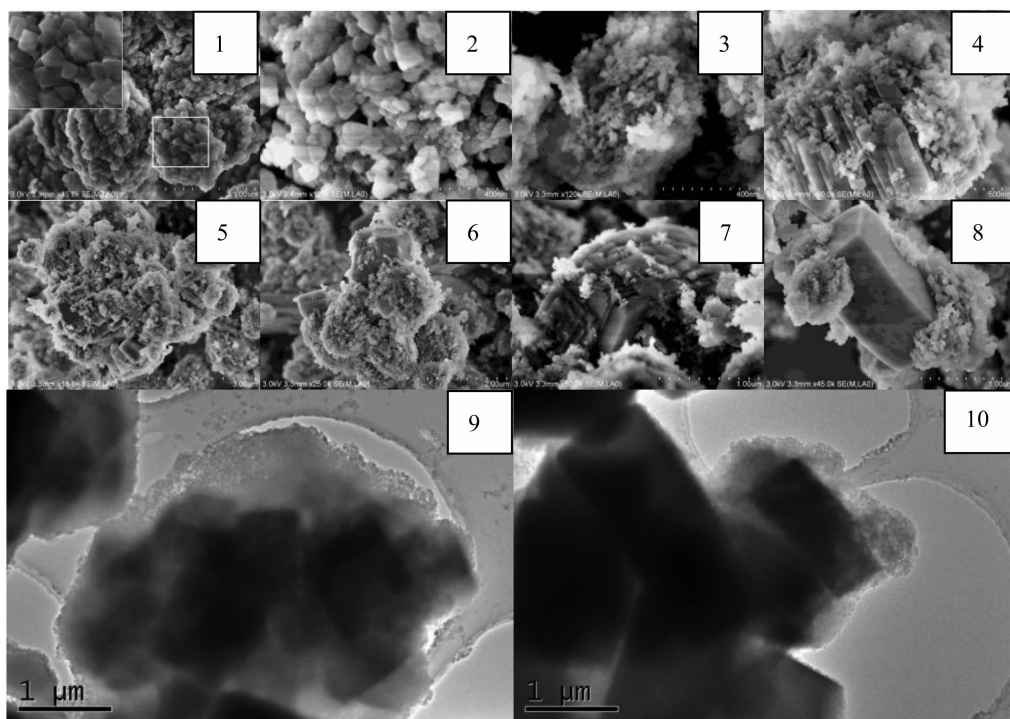


A: Starting material Beta zeolite; B: MFI/BEA(1); C: MFI/BEA(2); D: MFI/BEA(3); E: MFI/BEA(4); F: Reference ZSM-5 obtained by the one-pot method

图 2 样品的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of the samples

本课题组先前研究结果^[3-4,11,14]表明,在两步晶化法制备的沸石复合物中,后合成的沸石相通常在先合成沸石外表面镶嵌生长。前面研究结果表明 ZSM-5 的生长可能起源于 β 沸石内部,存在从 β 沸石的内向外进行逆向生长的过程。进一步的 TEM 和 SEM 研究(图 3)为 β 沸石内部孕育生长 ZSM-5 沸石提供了直接证据。在沸石复合物制备的初始阶段,发现存在很多 β 沸石空心球,尽管看不见明显 ZSM-5 沸石晶体存在,但是,此时的 β 沸石微球在形貌上已经由球状向块状进行转变,可能是 ZSM-5 这种块状晶体在 β 沸石内部孕育导致球状壳发生了形变(图 3(1)和(2)),而此时的样品的 TEM 分析还



(1) and (2): MFI/BEA(1); (3) and (4): MFI/BEA(2); (5) and (6): MFI/BEA(3); (7) and (8): MFI/BEA(4); (9): MFI/BEA(2); (10): MFI/BEA(3)

图 3 沸石复合物 MFI/BEA 不同生长阶段的 SEM 和 TEM 图

Fig.3 SEM and TEM images of the different growth stages of MFI/BEA

很难观察到具有 ZSM-5 沸石特征的颗粒; MFI/BEA (2) 的 SEM 观察中仅能观察到少量的块状颗粒, 且为 50 nm 的纳米棒束(图 3(3)和(4))。而图 1 的 XRD 揭示样品中具有很强的 ZSM-5 特征衍射峰, 表明大多数 ZSM-5 沸石颗粒仍然存在 β 沸石内部, 进一步的 TEM 分析(图 3(9))表明, 在纳米聚集体中存在约数百纳米的方块状颗粒晶体, 具有 ZSM-5 沸石晶体典型特征, 为 ZSM-5 沸石晶体在 β 沸石晶体内部生长提供了直接证据, 进一步证明了 ZSM-5 在 β 沸石内部孕育生长的现象。图 3(5)和(6)可以看见较多的 ZSM-5 沸石晶体仍然包裹在 β 沸石内部, 仅有部分 ZSM-5 撑破 β 沸石球的包裹凸显出来, 图 3(10)的 TEM 分析进一步表明约 1 微米左右的多晶 ZSM-5 在 β 沸石内部孕育生长的现象。当晶化时间进一步延长到 72 h, 样品 MFI/BEA(4) 中存在大量仍被 β 半包裹的 ZSM-5 沸石晶体, 见图 3(7)和(8)。

依据上述结果 ZSM-5 在 β 沸石内部孕育并逆向生长机制可以用示意图 1 表示。首先, β 沸石受合成液中碱的腐蚀导致中空球的形成^[15,17](Scheme 1 (a)→(b))。铝浓度梯度强烈影响碱性环境中沸石硅物种抽出位置和抽出量^[17]。晶体内部富含硅物种, 而外表面富含铝物种的特性使得在碱性环境下硅物种

抽出偏爱 β 沸石晶体内部, 最终形成空心球^[18]。 β 沸石纳米聚集体的特性, 便于第二步补加的硅物种及乙二胺等通过扩散方式进入中空 β 沸石内部, 并与从 β 沸石上解聚下来的游离硅一道, 与内部创口处新形成的裸露的铝物种相互作用^[19], 并形成了适宜于 ZSM-5 沸石成核条件 Scheme 1 (b)→(c); ZSM-5 沸石在 β 沸石内部生长, 随着 β 沸石进一步解聚空心化, 不断为 ZSM-5 生长提供养料, 并促进 ZSM-5

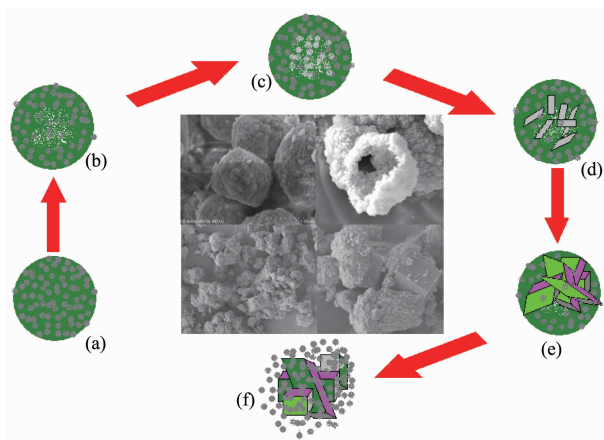
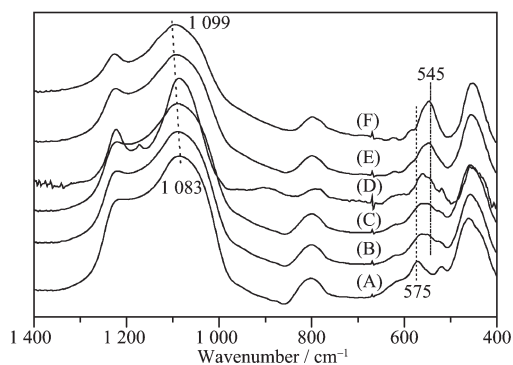


示意图 1 沸石复合物 ZSM-5/ β 形成示意图

Scheme 1 Schematic representation of the process for the formation of MFI/BEA

不断生长 Scheme 1 (c)→(d); 当 ZSM-5 晶体长大到一定程度, 会撑破越来越薄的 β 沸石壳层 Scheme 1 (d)→(e)。与传统方法合成出的纯相 ZSM-5 相比, 沸石复合物 MFI/BEA 中 ZSM-5 沸石相晶粒要小得多, 归因于 ZSM-5 在 β 沸石壳内部生长时受有限空间局域限制的作用^[20-21]。上述情况说明, 沸石复合物的形成是 β 沸石向 ZSM-5 沸石转化的一个过程^[16], MFI/BEA 仅仅是这个转变过程中的一个中间态, 通过对中间状态的控制可以有效调节合成的沸石复合物中两相沸石的组成比例。

图 4 表明, 随着晶化时间延长, 沸石复合物样品中波数为 570 cm^{-1} 处归属于 β 沸石六元环振动峰逐渐减弱, 而波数为 547 cm^{-1} 处归属于 ZSM-5 沸石的五元环振动峰逐渐增强, 进一步表明 MFI/BEA 沸石复合物的形成是一个 BEA 向 MFI 转变的过程^[16]。尽管 XRD(图 1)和 SEM(图 2D, 图 3(7)和(8))表明第二步晶化时间为 72 h 时的样品中很难观测到球状 β 沸石相, 但是图 4 骨架红外表明样品 MFI/BEA(4)中仍然存在 β 沸石的骨架特征振动峰。



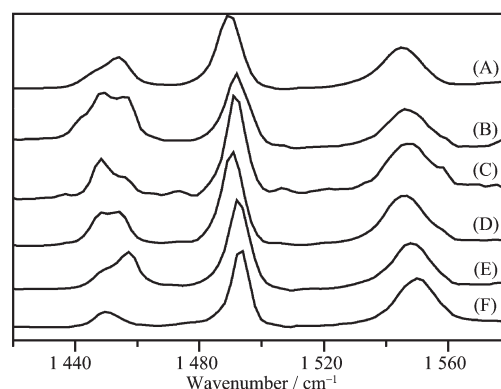
A: β ; B: MFI/BEA(1); C: MFI/BEA(2); D: MFI/BEA(3); E: MFI/BEA(4); F: ZSM-5

图 4 样品的红外图谱

Fig.4 FTIR spectra of the as-synthesized samples

$1\ 000\sim 1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 处的红外骨架特征振动峰通常可以用来判定沸石骨架的硅铝比。图 4 表明晶化时间从 18 h 到 72 h, 合成的样品的硅铝比呈现增加的趋势^[14]。

吡啶红外实验结果(图 5 和表 1)表明: 与单一沸石相比, 沸石复合物呈现更多的 Lewis 酸位。这是因为沸石复合物形成过程中伴随着 β 沸石的解聚, 会部分破坏沸石骨架中的 Si-O-Si 与 Si-O-Al 键, 导致非骨架铝物种增多, 造成 B 酸量减少, L 酸量增加^[22]; 其次, SEM 图片还表明沸石复合物中 ZSM-5 的晶粒远小于纯相 ZSM-5, 存在更多缺陷位, 也造成了 B 酸量减少, L 酸量增加现象。



A: β ; B: MFI/BEA(1); C: MFI/BEA(2); D: MFI/BEA(3); E: MFI/BEA(4); F: ZSM-5

图 5 样品的吡啶红外图谱

Fig.5 FTIR spectra of pyridine absorbed the as-synthesized samples

图 6 的 NH_3 -TPD 分析表明 MFI/BEA 材料的弱酸中心对应的氨脱附温度介于纯 β 和纯 ZSM-5 沸石之间, 而 MFI/BEA 沸石复合物具有比单一沸石更强的中强酸位。随着二次晶化时间延长, 沸石复合物的中强酸位对应氨脱附峰值由纯 β 沸石的 423

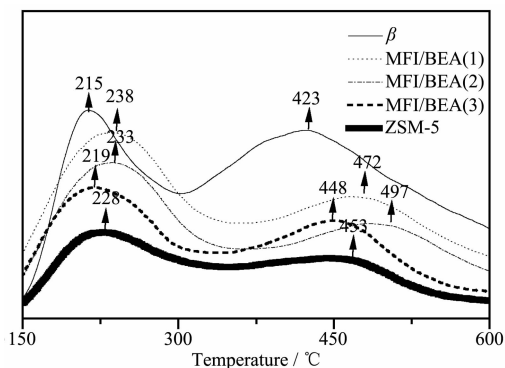
表 1 样品的酸性能

Table 1 Acid properties of the samples

Samples	Ammonia relative uptakea		Pyridine	
	W-Acidityb	M-S-Acidityc	Total	B/L ratio
β	67	490	557	1.56
MFI/BEA(1)	206	270	476	0.63
MFI/BEA(2)	182	284	466	2.37
MFI/BEA(3)	142	190	332	1.32
ZSM-5	112	203	315	3.53

^a Relative uptake amounts of ammonia were decided by deconvolution of the area of the peaks in the curves^[22]; ^b Weak acid sites; ^c Media-Strong acid sites.

℃移动至 MFI/BEA(1)的 472 ℃,而 MFI/BEA(2)中强酸位对应氨脱附峰值则迁移至 497 ℃,二次晶化时间进一步延长,MFI/BEA(3)中强酸位对应氨脱附峰值则下降至 448 ℃,较接近纯 ZSM-5 沸石中强酸对应的氨脱附峰值。表 1 还表明随着晶化时间延长,沸石复合物的总酸量呈现下降的趋势,一方面归结于 β 沸石骨架的解聚^[22];另一方面也表明第二步补加的硅物种随时间延长逐渐进入了沸石骨架,形成了更多且硅铝比组成更高的 ZSM-5 沸石相。

图 6 催化剂的 NH_3 -TPD 曲线Fig.6 NH_3 -TPD profiles of the catalysts

N_2 吸附-脱附结果(图 7)表明合成的沸石复合物为“Ⅰ型”和“Ⅳ型”等温线的结合。样品的等温线在 $p/p_0=0.45$ 以后存在较大的滞后环,表明存在分布较宽的介孔结构,归结于碱的作用下 β 沸石中硅铝物种抽出的结果^[17,23],这与图 2 和图 3 的观察结果是一致的。图 3(1)和(2)表明样品的 β 沸石壳中存在 20~80 nm 的中-大孔结构,为合成样品中存在明显的多孔结构^[3,11,14]提供了直接证据。24 h 和 48 h 的样品等温线在 $p/p_0=0.8$ 以后出现激增,应归结于沸石复合物中小的 ZSM-5 沸石和 β 沸石纳米粒子堆积形成的晶粒间介孔结构^[3]。

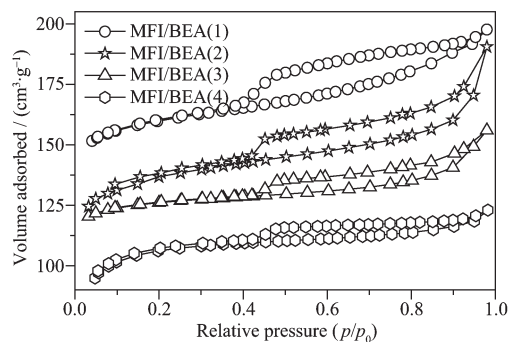


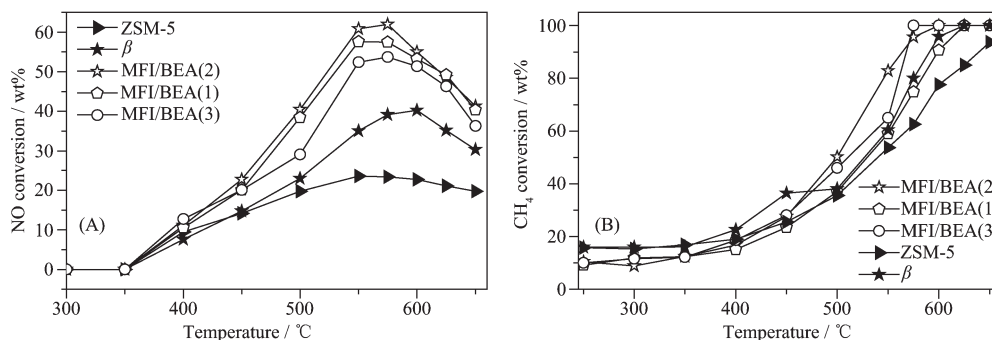
图 7 样品的氮吸附-脱附等温线

Fig.7 N_2 adsorption-desorption isotherms of the as-synthesized samples

2.2 性能评价

氮氧化物(NO_x)不仅能导致酸雨和光化学雾,而且破坏大气臭氧层,直接危害人类的生存。甲烷选择催化还原 NO_x (CH_4 -SCR)是一种降低 NO_x 排放的有效途径。单一结构分子筛如 ZSM-5, Mordenite 和 β 负载型催化剂在甲烷选择催化还原 NO_x 反应中具有较高的催化活性。双相沸石复合物不仅能够结合两种沸石拓扑结构特点,而且在两种沸石的结合部能够形成新的金属离子交换位,有利于 CH_4 -SCR 反应进行^[23]。本工作以 Co-MFI/BEA 催化剂考察在富氧条件下甲烷选择催化还原 NO 的催化活性,稳定性和抗硫性能。

图 8 为 Co-基催化剂上 NO 和 CH_4 转化率随反应温度的变化曲线。Co-MFI/BEA 催化剂上 NO 的转化率明显高于 Co- β 和 Co-ZSM-5 催化剂;在 350 ℃ 反应明显有 N_2 的生成,NO 转化率随反应温度升高而升高,并在 550~600 ℃ 达到最大值。600 ℃ 时 Co- β 和 Co-ZSM-5 催化剂上的 NO 转化率达到最大值,分别为 40% 和 23%;而 MFI/BEA(1), MFI/BEA(2) 和 MFI/BEA(3) 上 NO 的转化率在 550 ℃ 分别为 58%,

图 8 反应温度(T)对催化剂上 NO 和 CH_4 转化率的影响Fig.8 Effect of temperature on NO conversion and CH_4 conversion over different catalysts

61.9%和 54%, 远高于单一沸石催化剂。

进一步提高反应温度, NO 转化率逐渐下降, 在 650 $^{\circ}\text{C}$ 时, MFI/BEA(1), MFI/BEA(2) 和 MFI/BEA(3) 上 NO 的转化率分别降为 40%, 41% 和 36%, 但仍高于单一沸石催化剂 Co- β (30%) 和 Co-ZSM-5(20%)。由此可见 Co-MFI/BEA 复合催化剂活性明显好于单一拓扑结构沸石负载型催化剂 Co- β 和 Co-ZSM-5, 且具有较宽的反应温度范围(450~650 $^{\circ}\text{C}$)。在甲烷选择催化还原 NO 反应中, 催化剂性能与分子筛拓扑结构, 酸位和活性组分所处的晶体场等有关^[24-25]。与单一拓扑结构沸石 β 和 ZSM-5 相比, 复合物 MFI/BEA 不仅能够结合这两种沸石拓扑结构的孔结构特点。图 7 表明复合物中成功引入多孔结构。图 6 表明在沸石复合物中形成了酸强度强于单一沸石的强酸位, 强酸位的形成会产生一种新的 Co^{2+} 离子交换位, 增加了 NO 和 NO_2 的吸附量, 形成更多的 NO_x 活性物种^[24], 可能是 Co-MFI/BEA 比 Co- β 和 Co-ZSM-5 催化剂具有更高催化活性的原因; 表 1 和图 6 表明 MFI/BEA(2) 的中强酸位的量和强度是 3 个复合样品中最高的, 可能是 Co-MFI/BEA(2) 具有较高催化活性的主要原因^[23]。

在 550 $^{\circ}\text{C}$, NO 和 CH_4 转化率在 140 h 内几乎保持不变, 表明 Co-MFI/BEA(2) 催化剂具有良好的稳定性; 而单一沸石催化剂 Co-ZSM-5 和 Co- β 沸石上的稳定性明显不如 Co-基沸石复合物催化剂的稳定性(图 9)。

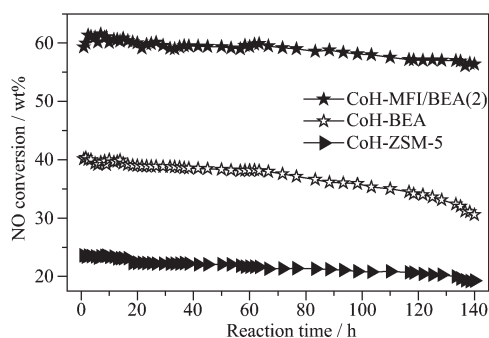


图 9 Co-MFI/BEA(2) 和 Co- β 催化剂上 NO 转化率(x) 随反应时间(t)的变化

Fig.9 Conversion of NO to N_2 as a function of time on stream over Co-MFI/BEA(2) and Co- β at 550 $^{\circ}\text{C}$

燃烧尾气中存在的 SO_2 可能导致催化剂失活, 因此抗 SO_2 毒化性能是衡量催化剂性能的重要指标。 SO_2 对 Co-MFI/BEA(2) 催化剂性能的影响如图 10 所示。在反应气中加入 $78 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 SO_2 后, NO

的转化率逐渐降低并在约 3 h 后稳定在 50% 左右。从反应气中去除 SO_2 后, 催化剂活性又较快恢复到初始水平。这些结果表明 Co-MFI/BEA(2) 催化剂具有一定的抗 SO_2 毒化性能, 并具有良好的可逆性能。

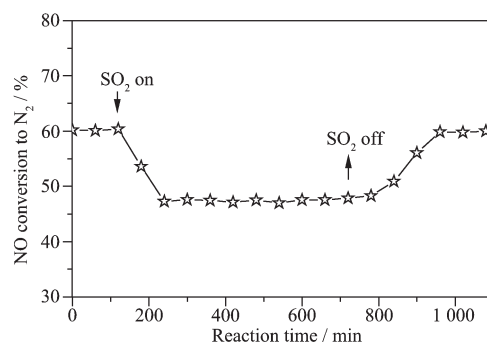


图 10 SO_2 对 Co-MFI/BEA(2) 催化剂上 NO 转化率(x) 的影响

Fig.10 Influence of SO_2 on conversion of NO to N_2 over Co-MFI/BEA(2) at 550 $^{\circ}\text{C}$

3 结 论

采用两步晶化法以先合成的 β 沸石作为后合成的 ZSM-5 沸石的硅铝源制备了沸石复合物 MFI/BEA。结果表明沸石复合物的形成是一个由 β 沸石相向 ZSM-5 沸石相转化的过程。通过控制第二步水热处理时间, 可以有效控制沸石复合物中 MFI 和 BEA 两相沸石的组成比例, 且能有效调节合成的沸石复合物酸性能和两相沸石的结合形态。伴随 β 沸石的解聚和 ZSM-5 在受限空间的生长, 在合成的沸石复合物中引入了多孔结构。多孔结构的引入较单一沸石具有更多的路易斯酸和更强的中强酸位, 导致在富氧条件下甲烷选择催化还原 NO 反应中 Co-基复合催化剂较单一负载金属 Co 的沸石具有更优良的催化性能。

参考文献:

- [1] Enterría M, Suárez-García F, Martínez-Alonso A, et al. *J. Alloys Compd.*, **2014**, **583**(15):60-69
- [2] LI Yu-Ping(李玉萍), PAN Rui-Li(潘瑞丽), HUO Quan(霍全), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2005**, **21**(10):1455-1459
- [3] Zhao Q Q, Qin B, Zheng J J, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**, **257**: 262-272
- [4] ZHANG Qiu(张球), TAN Wei(谭薇), ZHENG Jia-Jun(郑家

- 军), et al. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), **2014**, **29**(9):985-990
- [5] ZHANG Qiang(张强), XU Shao-Jun(徐少军), MENG Xiao-Jing(孟晓静), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2013**, **34**(4):782-787
- [6] ZHANG Qiang(张强), LI Chun-Yi(李春义), SHAN Hong-Hong(山红红), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2011**, **32**(12):2721-2726
- [7] Pirngruber G D, Laroche C, Maricar-Pichon M, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**, **169**:212-217
- [8] ZHANG Lan(张兰), ZHANG Zhen-Zhong(张振中), WEI Ji-Ying(尉继英), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), **2012**, **28**(6):1439-1447
- [9] Ganjala V S P, Neeli C K P, Pramod C V, et al. *Catal. Commun.*, **2014**, **49**:82-86
- [10] Duan C, Zhang X, Zhou R, et al. *Catal. Lett.*, **2011**, **141**:1821-1827
- [11] Zheng J J, Zeng Q H, Yi Y M, et al. *Catal. Today*, **2011**, **168**(1):124-132
- [12] Zheng J J, Wang G S, Pan M, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**, **206**:114-120
- [13] Jia L X, Sun X Y, Ye X Q, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**, **176**:16-24
- [14] Zheng J J, Yi Y M, Wang W L, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**, **171**:44-52
- [15] Zeng Q H, Bai X, Zheng J J, et al. *Chinese Chem. Lett.*, **2011**, **22**(9):1103-1106
- [16] Wang D J, Liu Z N, Wang H, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**, **132**(3):428-434
- [17] Groen J C, Zhu W, Brouwer S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(2):355-360
- [18] Zheng J J, Zeng Q H, Ma J H, et al. *Chem. Lett.*, **2010**, **39**(4):330-331
- [19] GUO Da-Lei(郭大雷), ZHENG Jia-Jun(郑家军), YI Yu-Ming(易玉明), et al. *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)* (石油学报(石油加工)), **2013**, **29**(4):591-596
- [20] Bouizi Y, Rouleau L, Valtchev V P. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**(20):4959-4966
- [21] Bouizi Y, Rouleau L, Valtchev V P, et al. *Adv. Func. Mater.*, **2005**, **15**(12):1955-1960
- [22] Zheng J J, Ma J H, Wang Y et al. *Catal. Lett.*, **2009**, **130**:672-678
- [23] Verboekend D, Pérez-Ramírez J. *Catal. Sci. Technol.*, **2011**, **1**:879-890
- [24] Zhang J Q, Fan W B, Liu Y Y, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**, **76**(1/2):174-184
- [25] Resini C, Montanari T, Nappi L, et al. *J. Catal.*, **2003**, **214**(2):179-190