

针对氮氧化物及甲醛高效脱除的分子筛催化剂设计原则

王昊, 陈红霞, 张润铨*

能源环境催化北京市重点实验室, 北京化工大学, 北京, 100029

zhangrd@mail.buct.edu.cn

关键词: 氮氧化物、甲醛、催化脱除

当前空气质量不佳、雾霾天气频现, 造成这一现状的重要原因是 NO_x 等污染气体的恣意排放。催化治理技术是解决此类污染问题最有效的途径, 高效催化剂设计与定向制备成为了研究热点^[1]。此外, 甲醛作为现代居室常见的污染物, 对居民健康产生了重大威胁, 如何有效净化甲醛受到了人们密切关注, 室温催化氧化法最具有应用潜力。基于本科研团队最新研究成果, 着眼阐述催化材料的晶貌及孔道控制合成、绿色廉价高效等, 实现氮氧化物废气高 N_2 选择性定向无害转化以及甲醛的室温脱除, 实现环境空气质量的提升。主要内容如下:

1. 分子筛类催化剂具有发达的孔道结构、较高的比表面积, 在低温脱硝领域发挥重要作用。调控合成不同晶貌的ZSM-5分子筛(纳米片, 纳米晶, 中空)并研究脱硝性能, 发现纳米片Cu-ZSM-5样品具有优异的氧化还原性能, 结合实验结果证明了在SCR过程中 Cu^{2+} 和 Cu^+ 物种之间的快速切换对于低温活性至关重要。此外, 通过DRIFTS分析反应机理, 结合密度泛函理论(DFT)模拟整个反应过程, 通过对比反应活化能发现(0 1 0)晶面更有利于 NH_3 -SCR反应的进行, 并伴随着 $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$ 的快速切换, 从而使2D纳米片Cu-ZSM-5表现出优异的低温催化活性^[2]。

2. 核壳结构的调控合成是当今研究热点之一, 有望改善催化剂的水热稳定性及耐毒能力。我们通过调控制备了一系列不同结构(CeO_2 、ZSM-5、 CeO_2 @ZSM-5和ZSM-5@ CeO_2)的催化剂, 负载Cu后进行 NH_3 -SCR活性测试, 发现ZSM-5@ CeO_2 催化剂脱硝性能最优。研究表明: ZSM-5@ CeO_2 的核壳结构, 有利于Cu的分散并且表现出了较好的氧化/还原性, 有利于提高 NH_3 -SCR性能。此外, 在抗水抗硫性能测试中, 核壳结构催化剂表现出优异的抗水抗硫性能, Ce的存在抑制了 SO_2 对活性位点Cu的毒害作用, 并且有利于骨架的稳定, 这说明负载型催化剂和核壳结构催化剂表面形成的硫酸盐种类不同, 对Cu产生了不同的影响。

3. 针对室内甲醛催化脱除, 致力于室温活性的提高以及贵金属的减量使用。采用疏水性钛硅TS-1分子筛作为载体负载Pt后进行活性测试, 发现TS-1分子筛上负载0.3%Pt, 可在25℃将100 ppm甲醛完全氧化^[3]。通过Raman、XPS等表征证实活性组分与载体相互作用而形成了Pt-O-Ti键, 可促进Pt分散, 较高的甲醛脱除活性可归因于活性中心Pt的高度分散, 载体的疏水性, 活性中心Pt与分子筛中Ti的强相互作用。

4. 此外, 以乙二醇为贵金属络合剂, 将活性组分Pd封装到TS-1分子筛内, 贵金属Pd负载量低至0.2%, 可实现甲醛在室温25℃下完全脱除, 通过HRTEM、CO-脉冲吸附等表征, 证实纳米封装技术有利于Pd的高度分散及稳定^[4]。

参考文献

- [1] R. Zhang, N. Liu, Z. Lei, B. Chen*, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3658-3721.
- [2] H. Wang, J. Jia, S. Liu, H. Chen, Y. Wei, Z. Wang, L. Zheng, Z. Wang, R. Zhang*, *Environ. Sci. Tech.* 55 (2021) 5422-5434.
- [3] H. Chen, R. Zhang*, W. Bao, H. Wang, Z. Wang, Y. Wei, *Catal. Today* 355 (2020) 547-554.
- [4] H. Chen, R. Zhang*, H. Wang, et al., *Appl. Catal., B* 278 (2020) 119311.

* 国家自然科学基金(U1862102和21976012)