

钴铈复合金属氧化物催化剂上氧化亚氮催化分解性能研究

薛莉, 张长斌, 贺泓*

(中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 采用共沉淀法制备了一系列钴铈复合金属氧化物催化剂 CoCe_x ($x = 0 \sim 0.2$, x 为 Ce/Co 摩尔比), 进行了比表面积和 XRD 表征, 并考察了它们对氧化亚氮催化分解反应的活性。结果表明, 随着铈添加量的增加, 催化剂上钴尖晶石相的衍射峰逐渐宽化, 同时催化剂的比表面积逐渐增大; 催化剂的活性随着铈添加量的增加先升高, 然后下降, $\text{CoCe}_{0.05}$ 催化剂表现出了最佳催化活性。在对 $\text{CoCe}_{0.05}$ 催化剂制备条件的考察实验中发现, 共沉淀过程中控制 pH 值在 9 左右, 于 400 °C 焙烧得到的催化剂的活性最好。当反应气氛中存在 O_2 或 H_2O 时, $\text{CoCe}_{0.05}$ 催化剂上 N_2O 的分解反应受到抑制, 但这种影响是可逆的, 可能是由于它们与 N_2O 在相同的活性位上存在竞争吸附。

关键词: N_2O 催化分解; Co_3O_4 ; CeO_2 ; 复合金属氧化物; 共沉淀法

中图分类号: O643; X7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4343(2006)-0010-05

N_2O 是一种重要的大气污染物, 它不仅是一种温室气体, 而且对臭氧层具有破坏作用。 N_2O 在平流层中非常稳定, 平均寿命长达 150 年, 它的温室效应分别是 CO_2 的 310 倍, CH_4 的 21 倍^[1]。另外, N_2O 是平流层中 NO_x 的主要来源, 而 NO_x 对臭氧层有很大的破坏作用^[2]。工业革命以来, 各种工业生产过程造成 N_2O 的排放正在呈逐年上升的趋势。如己二酸生产过程、硝酸生产过程及各种化石燃料的燃烧过程(包括移动源和固定源两部分)都会排放出不同浓度的 N_2O ^[3]。其中特别需要引起注意的是, 为控制机动车和锅炉燃烧尾气 NO_x 污染排放而加装的催化转化器在将 NO_x 转化成 N_2 的同时也会产生一定量的 N_2O 。随着城市汽车保有量的增加, 这已经成为大气中 N_2O 的一个新的来源^[4]。

催化 N_2O 直接分解为 N_2 和 O_2 是消除 N_2O 的一种比较经济的方法。近年来各种贵金属催化剂、金属氧化物催化剂、分子筛催化剂等相继被研制出来, 以适用于 N_2O 的催化直接分解^[3]。其中含钴的复合金属氧化物催化剂显示出良好的低温活性^[5,6]。氧化铈是汽车尾气净化催化剂中常用的载体, 具有良好的储氧性能和热稳定性, 并可提高贵金属在载体上的分散度, 改善和提高催化剂的催化活性^[7]。本研究采用共沉淀法制备了一系列钴铈

复合金属氧化物催化剂, 考察了铈的添加对钴氧化物催化剂催化 N_2O 直接分解活性的影响, 以及制备条件等因素对催化活性的影响。

1 实验

1.1 催化剂制备

按一定比例取适量硝酸铈和硝酸钴配制成水溶液, 以碳酸钾为沉淀剂, 在室温下调节溶液的 pH 值为 9, 将所得到的沉淀在室温下老化 4 h, 过滤, 洗涤, 并于 120 °C 干燥过夜, 最后于 400 °C 焙烧 2 h 得到催化剂成品(除制备条件实验外, 所有催化剂均按照此条件制备)。在本文中按照催化剂的组成将催化剂表示为 CoCe_x , 其中 x 代表该催化剂中的 Ce/Co 的摩尔比。对于在催化剂活性评价中具有最佳活性的催化剂 $\text{CoCe}_{0.05}$, 在保持其它制备条件不变的情况下, 分别考察了共沉淀的 pH 值和焙烧温度对催化活性的影响。

1.2 催化剂表征

样品的 XRD 物相分析采用日本理学 D/MAX-RB 型 X 光衍射仪进行。样品的比表面采用 BET 法在 Micromeritics ASAP 2000 自动吸附装置上进行测量, 采用 -196 °C 下, N_2 吸附法测定。

* 通讯联系人 (E-mail: honghe@rcees.ac.cn)

收稿日期: 2006-04-10; 修订日期: 2006-05-22

基金项目: 国家 973 项目资助课题 (2004CB719503)

作者简介: 薛莉 (1976-), 女, 山东淄博人, 博士研究生; 研究方向: 环境催化

1.3 催化剂评价

催化剂活性评价在常压固定床石英管反应器中进行。反应条件: 0.1% N₂O, Ar 为平衡气, 气体总流量 150 ml·min⁻¹, W/F = 0.2 g·s·cm⁻³; 在 2.2.4 部分考察反应气氛对催化剂活性影响时, 采用 10% O₂ 或 3% (体积分数) H₂O + 0.1% N₂O, Ar 为平衡气, 其余反应条件相同。反应物和产物采用装配有 5A 分子筛填充柱和 Propark Q 填充柱的 Agilent 6890N 气相色谱仪检测, 六通阀在线进样。在所有的评价实验中, N₂ 和 O₂ 是唯一检测到的产物。催化剂的活性以 N₂O 的转化率表示。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

图 1(a) 为所制备的几种钴铈复合金属氧化物催化剂的 XRD 谱图。从图中可以看出, 在所有催化剂中, 钴都是以 Co₃O₄ 尖晶石晶相 [JCPDS 80-1541] 存在的。当铈添加量 $x = 0.03$ 时, 样品上没有出现铈氧化物的衍射峰, 但尖晶石相的衍射峰与纯 Co₃O₄ 相比显著宽化, 这说明 Co₃O₄ 的晶粒逐渐变小; 随着铈添加量的继续增加, 尖晶石相的衍射峰宽化程度继续增大, 同时萤石类结构的 CeO₂ 的衍射峰开始出现并逐渐增强 (图中已标出 CeO₂ [JCPDS 34-0394] 的 3 个最强衍射峰的位置)。另外, 在所有催化剂上并未观测到有固溶体相生成。根据文献 [7~10] 报道, 当 CeO₂ 与其他过渡金属氧化物组成复合氧化物时, 经常会与之发生相互作用, 影响催化剂的结构和活性。根据表征结果, 我们认为在钴铈复合氧化物催化剂上, CeO₂ 分散较

好, 它与钴氧化物之间紧密接触, 存在某种相互作用。这种作用对钴尖晶石相的形成有一定影响, 造成其结晶度下降, 晶粒变小, 继而影响催化剂的活性。

图 1(b) 为不同 pH 值下沉淀并于 400 °C 焙烧制得的 CoCe0.05 催化剂的 XRD 谱图。从图中可以看出, 在较低 pH 值 (pH = 7) 下沉淀的催化剂结晶度较高, 衍射峰的半峰宽较窄, 说明其晶粒较大; 随着沉淀 pH 的升高, 衍射峰逐渐宽化, 说明其结晶度逐渐下降, 晶粒逐渐减小。

通过对比图 1(c) 中不同焙烧温度下 (pH = 9 下沉淀) 制备的 CoCe0.05 催化剂的 XRD 谱图, 可以明显看出, 随着焙烧温度的升高, 钴尖晶石的结晶度明显提高, 半峰宽也随着焙烧温度的升高不断减小, 说明其晶粒在逐渐长大。与此同时, CeO₂ 相的衍射峰也逐渐出现并增强, 说明 CeO₂ 晶粒随着焙烧温度的升高而逐渐形成并长大。

表 1 中列出了几种钴铈复合金属氧化物催化剂的比表面积。相对于纯钴氧化物来说, 铈的添加大幅度的提高了催化剂的比表面积, 并且随着添加量的增加, 比表面积不断增加, 这与图 1(a) 的 XRD 表征中尖晶石相的衍射峰逐渐宽化的结果相吻合。当添加量达到 $x = 0.1$ 时, 催化剂的比表面积达到最大值。

2.2 催化剂活性评价结果

2.2.1 铈添加量对催化剂活性的影响 图 2 给出了铈添加量为 $x = 0 \sim 0.2$ 时钴铈复合金属氧化物催化剂催化分解 N₂O 的活性。由图中可以看出, 添加少量铈就能影响催化剂的活性。当添加量达

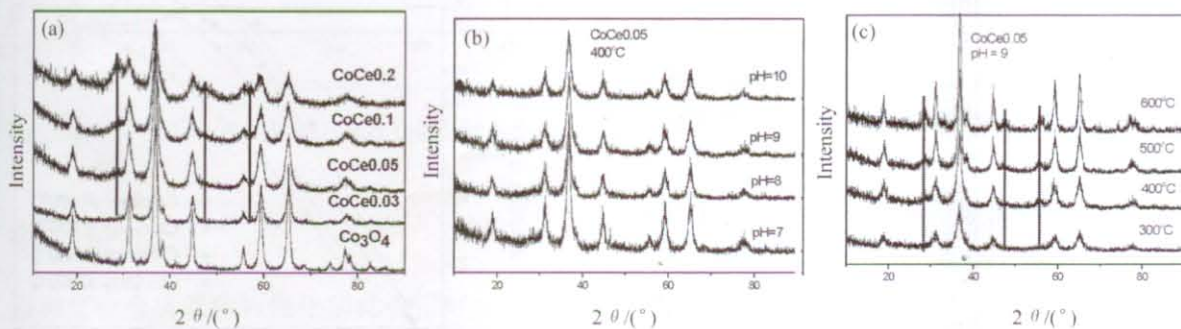


图 1 钴铈复合金属氧化物的 XRD 图

(a) CoCex ($x = 0 \sim 0.2$) 复合氧化物催化剂的 XRD 谱图 (pH = 9, 940 °C 焙烧制备); (b) 不同 pH 值下制备的 CoCe0.05 的 XRD 谱图; (c) 不同焙烧温度下制备的 CoCe0.05 的 XRD 谱图 (图中直线为 CeO₂ [JCPDS 34-0394] 的 3 个最强衍射峰的位置)

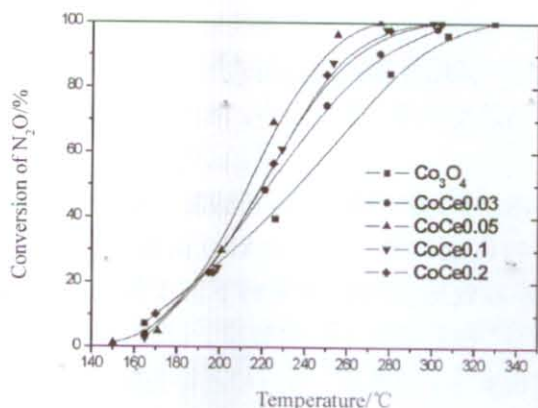


图2 钴铈复合金属氧化物催化 N_2O 分解活性
反应条件: 0.1% N_2O/Ar , $W/F = 0.2 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$

表1 催化剂的比表面积

催化剂	BET 比表面/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
Co_3O_4	68
CoCe0.03	90
CoCe0.05	106
CoCe0.1	119
CoCe0.2	118

到 $x = 0.05$ 时, 与纯 Co_3O_4 催化剂相比较, 钴铈复合金属氧化物催化剂的催化分解 N_2O 的活性有了显著提高, 达到 N_2O 100% 转化的温度向低温区移动了 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 可以在 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 达到对 0.1% N_2O 的完全消除。当铈添加量继续增加时, 催化剂的活性却又逐渐下降, 但其催化活性仍高于 Co_3O_4 催化剂。结合对催化剂的表征结果, 发现催化剂的活性与其比表面积有一定关系, 但又并不是完全由其决定, 例如比表面积最大的 CoCe0.1 和 CoCe0.2 催化剂的活性反而低于比表面居中的 CoCe0.05 催化剂。在对 XRD 结果的分析中, 我们认为钴与铈之间存在某种相互作用, 这种作用不但影响到钴尖晶石的结晶程度, 而且还能直接影响催化剂的活性, 因此造成比表面积相对居中的 CoCe0.05 成为具有最佳催化分解 N_2O 活性的催化剂。

2.2.2 pH 值对催化剂活性的影响 对于具有最佳催化 N_2O 分解活性的 CoCe0.05 催化剂, 我们进一步考察了制备过程中 pH 值的控制对其催化活性的影响。对于采用共沉淀法制备的催化剂来说, 终点 pH 值的选择对所制备催化剂的晶型及结晶度会有一定影响。在本试验中, 我们分别选择了 pH = 7, 8, 9, 10 作为滴定终点, 考察了在这些条件下所

制备的催化剂活性的差别。图 3 给出了 CoCe0.05 催化剂制备过程中 pH 值的控制对催化剂活性的影响。由图中可以看出, 随着 pH 值的增加, 催化剂的活性先增加, 后下降, 当 pH 值为 9 时制得的催化剂活性最好。结合 XRD 表征结果可以看出, 当沉淀 pH 值较低时, 催化剂的结晶度较高, 催化剂的晶粒相对较大, 活性较差; 随着 pH 值的升高, 晶粒不断变小, 催化剂的活性也逐渐升高。但当 pH 值过高 (pH = 10) 时, 催化剂的结晶度太差, 反而导致催化活性下降。由此可见, 催化剂只有在合适的结晶度下才表现出最佳的催化活性。

2.2.3 焙烧温度对催化剂活性的影响 图 4 给出了焙烧温度对于 CoCe0.05 催化剂活性的影响。从实验结果可知, $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧制备的催化剂催化活性最好。结合 XRD 的表征结果, 我们发现焙烧温度较低 ($300 \text{ }^\circ\text{C}$) 时, 钴尖晶石相的结晶较差, 可能在该焙烧温度下钴尖晶石相并没有完全形成, 因而催化活性较低; 而随着焙烧温度的提高, 催化剂的

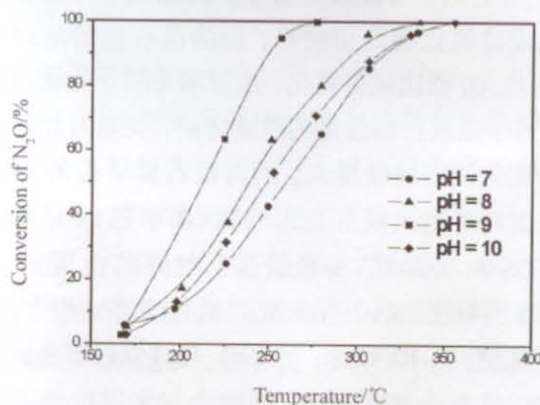


图3 pH 值对 CoCe0.05 催化剂催化 N_2O 分解活性的影响
反应条件: 0.1% N_2O/Ar , $W/F = 0.2 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$

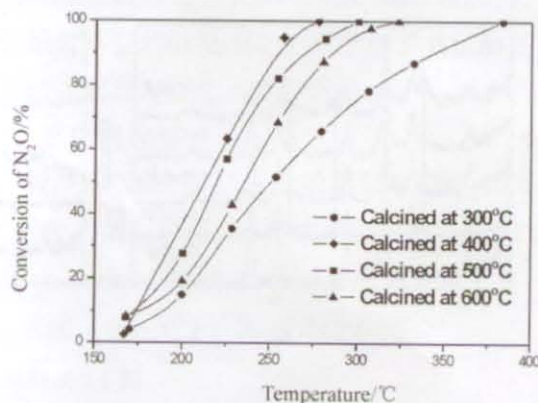


图4 焙烧温度对 CoCe0.05 催化剂催化 N_2O 分解活性的影响
反应条件: 0.1% N_2O/Ar , $W/F = 0.2 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$

结晶度大幅度地提高,特别是焙烧温度在 500 ℃ 以上时, CeO_2 和 Co_3O_4 的衍射峰都显著尖锐化;此外,高温焙烧还可能引起表面烧结而导致比面积的减小,这些都会造成催化剂活性降低。对于 CoCe0.05 催化剂,400 ℃ 是最合适的焙烧温度。

2.2.4 反应气氛对催化剂活性的影响 O_2 和 H_2O 等气体是各种尾气中的常见组分,为了考察它们对催化剂活性的影响,在本实验中,对不同反应气氛(10% O_2 或 3% H_2O (体积分数) + 0.1% N_2O) 下, CoCe0.05 催化剂的活性进行了实验评价。由图 5 的实验结果可以看出, O_2 和 H_2O 的存在均引起催化活性的降低,相比较而言, H_2O 的影响远大于 O_2 。实验发现,当将 O_2 或 H_2O 从原料气中去除后,催化剂的活性又恢复到仅有 0.1% N_2O 时的状态。这说明 O_2 和 H_2O 对催化活性的影响都是可逆的,它们对 N_2O 分解反应的抑制可能是因为存在竞争吸附,即 O_2 或 H_2O 可吸附在 N_2O 分解的活性位上,并且随着温度升高,吸附逐渐减弱,因此导致 CoCe0.05 催化剂上 N_2O 分解活性曲线整体向高温移动^[3]。尽管 O_2 和 H_2O 对 N_2O 分解反应有抑制作用,在 CoCe0.05 催化剂上仍能在 330 ℃ 以下达到对混合气体中 N_2O 的完全消除。

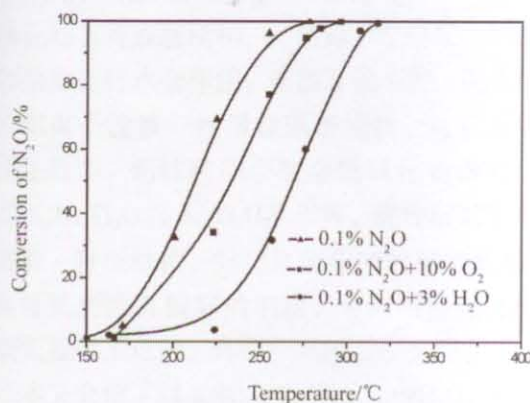


图 5 O_2 , H_2O 对 CoCe0.05 催化剂上 N_2O 分解活性的影响

3 结 论

钴铈复合金属氧化物催化剂具有很好的催化

N_2O 分解的活性,当铈添加量为 0.05 (Ce/Co 摩尔比) 时催化分解 N_2O 的活性最高。催化剂的制备条件对其活性也有很大的影响,实验发现采用共沉淀法时控制 pH 值在 9 左右,焙烧温度为 400 ℃ 时,制备得到的 CoCe0.05 催化剂活性最好,可在 280 ℃, $\text{W/F} = 0.2 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$ 条件下达到对 0.1% N_2O 的 100% 转化;当原料气中有 10% O_2 或者 3% H_2O (体积分数) 共存时,可在 330 ℃ 以下达到对 N_2O 的完全转化。

参考文献:

- [1] Ramirez J P, Kapteijn F, Schöffel K, et al. Formation and control of N_2O in nitric acid production. Where do we stand today? [J]. Appl. Catal. B, 2003, 44: 117.
- [2] Thiemens M H, Trogler W C. Nylon production: an unknown source of atmospheric nitrous oxide [J]. Science, 1991, 251: 932.
- [3] Odaka M, Koike N, Suzuki H. Influence of catalyst deactivation on N_2O emissions from automobiles [J]. Chemosphere-Global Change Science, 2000, (2): 413.
- [4] Kapteijn F, Rodriguez-Mirasol J, Moulijn J A. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide [J]. Appl. Catal. B 1996, 9: 25.
- [5] Kannan S, Swamy C S. Catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined cobalt aluminum hydrotalcites [J]. Catal. Today, 1999, 53: 725.
- [6] Yan L, Ren T, Wang X, et al. Catalytic decomposition of N_2O over $\text{M}_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}$) spinel oxides [J]. Appl. Catal. B 2003, 45: 85.
- [7] Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO_2 -containing materials [J]. Catal. Rev. Sci. Eng. 1996, 38: 439.
- [8] Imamura S, Nakamura M, Kawabata N, et al. Wet oxidation of poly(ethylene glycol) catalyzed by manganese-cerium composite oxide [J]. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1986, 25: 34.
- [9] Harrison P G, Ball I K, Daniell W, et al. Cobalt catalysts for the oxidation of diesel soot particulate [J]. Chem. Eng. J., 2003, 95: 47.
- [10] Natile M M, Glisenti A. $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ nanocomposite powders: synthesis, characterization, and reactivity [J]. Chem. Mater., 2005, 17: 3403.