

LaCu_xZn_{1-x}Al₁₁O_{19-δ} 六铝酸盐催化剂分解 N₂O 的催化性能*

董留涛^{1,2} 宋永吉^{2*} 李翠清² 王虹² 李敏^{1,2} 王军利^{1,2}

(1 北京化工大学, 北京, 100029 2 北京石油化工学院, 北京, 102617)

摘 要 采用共沉淀法制备 Cu 和 Zn 取代的六铝酸盐 (LaCu_xZn_{1-x}Al₁₁O_{19-δ}, x 为 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1) 催化剂, 考察了催化剂对 N₂O 的分解活性. 结果表明, 在 1200℃ 焙烧 4 h 可以形成完整的六铝酸盐晶型, Cu 和 Zn 能够取代 Al³⁺ 很好地促进六铝酸盐晶体结构的形成; LaCu_xZn_{1-x}Al₁₁O_{19-δ} 催化剂对 N₂O 分解有很好的催化活性, 其中 LaCu_{0.8}Zn_{0.2}Al₁₁O_{19-δ} 活性最好. 在 LaCu_xZn_{1-x}Al₁₁O_{19-δ} 六铝酸盐中, Cu 为 N₂O 催化分解的主要活性元素, Zn 有助于提高催化剂的稳定性, 但 Zn 在催化剂中的作用很小.

关键词 N₂O, 分解, 六铝酸盐, 催化剂.

目前, 国内外用于 N₂O 直接分解的催化剂主要有稀土氧化物及相关氧化物、复合金属氧化物 (包括钙钛矿型、尖晶石型等)、阳离子交换沸石、水滑石热分解产物、活性炭及金属氧化物改性的活性炭等. 这些催化剂对 N₂O 的催化分解具有较好的中低温活性, 特别是 (CuZn)_xAl₂O₄ (x 为 0.95—1.1) 尖晶石系列催化剂已广泛应用到工业生产中^[1]. 最近有文献报道将六铝酸盐催化剂用于 N₂O 的催化分解^[2,3]; 具有很高的热稳定性和催化活性, 且具有高强度和高的抗热冲击能力等特点^[4].

本研究采用共沉淀法制备 Cu 和 Zn 掺杂的六铝酸盐的 LaCu_xZn_{1-x}Al₁₁O_{19-δ} 系列六铝酸盐催化剂, 考察了不同组成的 LaCu_xZn_{1-x}Al₁₁O_{19-δ} 六铝酸盐对 N₂O 催化分解的活性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备和表征

按 La(NO₃)₃·6H₂O: Cu(NO₃)₂·3H₂O: Zn(NO₃)₂·6H₂O: Al(NO₃)₃·9H₂O 摩尔比为 1:x:(1-x):11(x 为 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1) 准确称量. 将 La(NO₃)₃·6H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 Zn(NO₃)₂·6H₂O 溶于适量的去离子水中配制成混合溶液, 用硝酸酸化至 pH ≈ 1, 再向混合溶液中加入 Al(NO₃)₃·9H₂O 溶液, 加热至 60℃ 并恒温, 在剧烈搅拌下迅速加入饱和 (NH₄)₂CO₃ 溶液并控制 pH 值在 7.5—8 之间. 恒温搅拌老化 3h, 离心分离沉淀物并洗涤, 除去残留硝酸盐和碳酸盐, 在 110℃ 下干燥 12h, 研磨后置于马弗炉中 500℃ 焙烧 2h, 然后在 1200℃ 下焙烧 4h 得样品.

用日本岛津公司的 XRD-7000 X 光衍射仪进行样品组成分析, 采用 Cu 靶, K_α 辐射源, 入射波长 0.15418nm, 管电压为 40kV, 管电流为 30mA, 扫描范围 2θ 为 10°—80°, 扫描速度 6°·min⁻¹.

样品的比表面积 (BET) 用 AUTOSORB-1MP 型物理吸附仪测定. 以高纯 N₂ 气 (99.999%) 为吸附气体, Ar 气为载气, 测量前催化剂先进行真空处理, 后在液氮温度下进行 N₂ 吸附, 测得比表面积.

程序升温还原 (TPR) 采用 CHEMISORB2750 型脉冲化学吸附仪, 催化剂用量 100mg, 温度范围 50—1000℃, 升温速率 10℃·min⁻¹, 反应气组成 (体积比): H₂:Ar = 10:90, 流速 20ml·min⁻¹.

1.2 催化剂的活性评价

催化剂活性评价是在常压固定床石英管微型反应器中进行的. 反应管内径为 8mm, 采用电炉加热, 程序升温控制仪控制炉温. 催化剂粒径为 20—40 目, 催化剂用量约为 400mg, 体积约为 1ml, 反应气组成 (体积浓度) 为: 12% N₂O, 80% 空气, 其余为平衡气 N₂. 反应气总流量为 80ml·min⁻¹,

2008 年 4 月 2 日收稿.

* 国家自然科学基金资助项目 (No. 20476012, No. 20676017) 及北京市属、市管高校人才强教计划资助项目 (BJJWR20051102 JHR200907129). ** 联系人, Tel (010) 81292124 E-mail songyongjie@bjpt.edu.cn

对应的空速为 4800h^{-1} 。反应气及尾气的组成用 GC-4020 气相色谱仪 (北京分析仪器厂) 在线检测, 六通阀进样, 以 H_2 作载气 (流量为 $30\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 填充柱为 Porapak Q, 热导检测, 柱温 50°C , 检测器温度 80°C , 桥电流为 100mA 。考察催化剂在 $300^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$ 下催化分解 N_2O 的活性。

2 结果与讨论

2.1 XRD的结果

图 1 是 $\text{LaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_1\text{O}_{19-\delta}$ 催化剂的 XRD 谱图。由图 1 可以看出, 在 2θ 为 18.82° , 32.04° , 34.12° , 36.10° , 39.204° , 42.68° , 44.94° 和 66.98° 处出现了六铝酸盐的特征峰, 说明在焙烧温度为 1200°C 下, 基本可形成完整的六铝酸盐晶相。当 $x = 0$ 时, Zn 能很好地进入六铝酸盐晶格结构中取代 Al^{3+} , 形成了较强的六铝酸盐衍射峰。当 $x = 1$ 时, 图中出现了六铝酸盐和 CuO 的混合峰, 有部分 Cu 离子以 CuO 的形式存在, 同时还有钙钛矿氧化物 LaAlO_3 的特征峰, 但六铝酸盐的特征峰较显著, 表明六铝酸盐晶格结构已经形成。

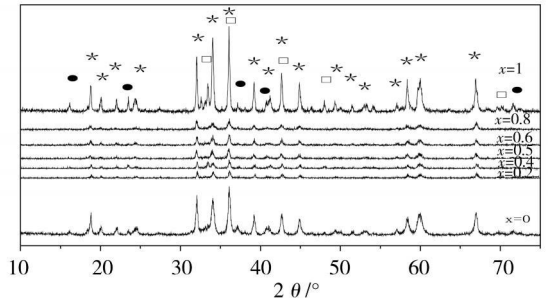


图 1 $\text{LaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_1\text{O}_{19-\delta}$ 催化剂的 XRD 谱图
* 六铝酸盐, \square CuO , \bullet LaAlO_3

Fig 1 The XRD patterns of the $\text{LaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_1\text{O}_{19-\delta}$

Artizzu 等^[5]发现 Cu^{2+} 主要存在于六铝酸盐中的四面体上, Cu^{2+} 取代 Al^{3+} 后, 导致 $\text{M}-\text{O}$ 键长, 铜离子具有很强的姜-泰勒效应, 使它有很低的对称性, 导致四面体沿着三个轴线方向发生形变产生 C_3 对称性, 因而 Cu^{2+} 只能少量取代 Al^{3+} 。部分 Cu 离子会以 CuO 的形式存在。当 x 为 0.2 0.4 0.5 0.6 和 0.8 时, Cu 和 Zn 同时取代 Al^{3+} , 形成了较均一的六铝酸盐衍射峰, 但衍射峰强度较弱。随着 x 值的增大衍射峰的强度变化不大, 表明 Cu 和 Zn 同时取代 Al^{3+} 时可以促进六铝酸盐的形成。

2.2 BET的结果

由文献[6]可知, Al_2O_3 经 1200°C 焙烧 3h 后比表面积为 $3\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而 $\text{LaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_1\text{O}_{19-\delta}$ 系列催化剂 1200°C 焙烧 4h 后, 其比表面积明显大于 Al_2O_3 , 表现出较好高温稳定性。其中 $\text{LaZnAl}_1\text{O}_{19-\delta}$ 具有较大比表面积为 $27.32\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而 $\text{LaCuAl}_1\text{O}_{19-\delta}$ 的比表面较小只有 $7.26\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 这是因为 Cu 和 Zn 同时取代 Al^{3+} , 有部分 Cu 离子以 CuO 的形式存在使其抗烧结能力减弱。当 x 为 0.2 0.4 0.5 和 0.6 时, 催化剂的比表面积分别为: $13.52\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $14.20\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $15.02\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $15.34\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 而当 $x = 0.8$ 时, $\text{LaCu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_1\text{O}_{19-\delta}$ 的比表面积变化较大为 $31.65\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.3 $\text{LaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_1\text{O}_{19-\delta}$ 的程序升温还原 (TPR)

利用程序升温还原 (TPR) 来考察六铝酸盐催化剂 $\text{LaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_1\text{O}_{19-\delta}$ (x 为 0 0.5 0.8 1) 结构

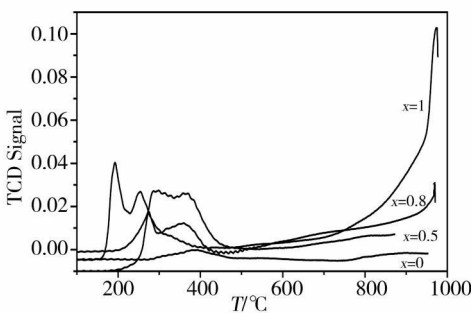


图 2 $\text{LaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_1\text{O}_{19-\delta}$ 的 TPR 图谱

Fig 2 The TPR spectra for $\text{LaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_1\text{O}_{19-\delta}$

中 Cu 离子的可还原性。图 2 为 $\text{LaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_1\text{O}_{19-\delta}$ (x 为 0 0.5 0.8 1) 的程序升温 H_2 还原 (TPR) 图谱。由图 2 可知, 当 $x = 0$ 时, Zn 取代六铝酸盐 $\text{LaZnAl}_1\text{O}_{19-\delta}$ 在温度 380°C 时出现在 ZnO 还原峰, 说明有部分 Zn 离子以 ZnO 的形式存在; 在 600°C 以后呈现一基本平缓的曲线, 没有出现明显还原峰, 说明 Zn 在六铝酸盐晶格与相邻其它原子有较强的键合能力, 较难还原。当 $x = 1$ 时, Cu 取代六铝酸盐 $\text{LaCuAl}_1\text{O}_{19-\delta}$ 在 182°C 和 260°C 时, 出现了 CuO 的还原峰。表明样品中可还原的 CuO 以两种形式存在, 一种较易还原, 而另一种较难还原。低温还原峰应归属为非晶态或者高分散的 CuO 物种; 高温还原峰一般为体相的 CuO ^[7]。在 900°C 后出现还原

峰, 六铝酸盐晶格中的 Cu^{2+} 被还原. 当 x 为 0.5, 0.8 时, Cu 和 Zn 同时取代六铝酸盐, 由于六铝酸盐的特殊结构, Zn 的加入使 CuO 的还原峰右移, 在 200—400°C 之间出现还原峰; 在 900°C 以后出现了明显的还原峰. 表明有部分 Cu 离子进入了六铝酸盐晶格中, 为催化剂的主要活性组分.

2.4 催化剂的活性评价

由表 1 可见, 催化剂起始反应温度较高 ($T_{10\%} > 600^\circ\text{C}$). 当 $x = 0$ 时, Zn 单独取代 $\text{LaZnAl}_2\text{O}_7$ 的活性比 LaAl_2O_7 有所降低, 表明 Zn 在六铝酸盐中对 N_2O 的催化分解没有活性作用.

表 1 $\text{LaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_7$ 催化剂的催化活性

Table 1 Catalytic activity of catalysts $\text{LaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_7$

催化剂	$T_{10\%}/^\circ\text{C}$	$T_{50\%}/^\circ\text{C}$	$T_{99\%}/^\circ\text{C}$
LaAl_2O_7	603	684	
$\text{LaZnAl}_2\text{O}_7$	618	708	
$\text{LaCu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_7$	572	648	
$\text{LaCu}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_7$	513	598	686
$\text{LaCu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_7$	536	604	703
$\text{LaCu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_7$	534	597	678
$\text{LaCu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_7$	527	592	645
$\text{LaCuAl}_2\text{O}_7$	503	569	679

图 3 比较了不同的 Cu 和 Zn 取代量对 $\text{LaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_7$ 系列催化剂分解 N_2O 的活性的影响. 从图 3 中可以看出, LaAl_2O_7 对 N_2O 的分解具有一定的活性, 但活性较弱.

由图 3 可知, 当 $x = 0.2$ 时, $\text{LaCu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_7$ 对 N_2O 分解的活性和起始反应温度 ($T_{10\%}$ 为 572°C) 明显提高. 随着 x 值的不断增大, Cu 在催化剂中的含量增加, 催化剂的活性不断提高, 起始反应的温度变化不大 (都在 500°C 和 540°C 之间). 当 $x = 0.8$ 和 $x = 1$ 时, 两者对 N_2O 的催化分解都表现出了较高的活性, 开始反应时 $\text{LaCuAl}_2\text{O}_7$ 的活性较 $\text{LaCu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_7$ 高, 但当温度高于 600°C 时, $\text{LaCuAl}_2\text{O}_7$ 的催化活性明显下降, 而 $\text{LaCu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_7$ 的活性变化不大.

总体来看 $\text{LaCu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_7$ 从起始到完全反应的温度跨度较小 ($T_{10\%}$ 为 527°C , $T_{99\%}$ 为 645°C), 表现了更好的活性和稳定性. 由此可见, Cu 在六铝酸盐中是 N_2O 催化分解中的主要活性元素. 在 $(\text{CuZn})_x\text{Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂中, 在六铝酸盐中 Zn 有助于提高催化剂的稳定性, 但作用很小.

图 4 是 Al_2O_3 负载 CuZn 复合金属氧化物 ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 催化剂和工业用尖晶石 $(\text{CuZn})_x\text{Al}_2\text{O}_4$ (x 为 0.95—1.1) 催化剂对 N_2O 分解的活性.

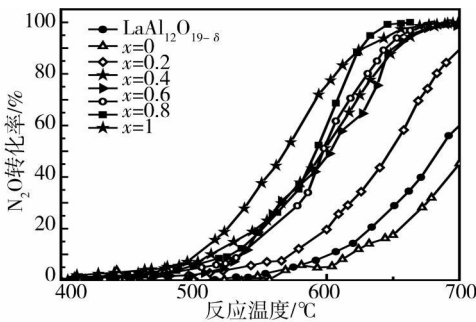


图 3 $\text{LaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_7$ 催化剂分解 N_2O 的催化活性

Fig 3 Catalytic activity of N_2O decomposition over catalysts $\text{LaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_7$

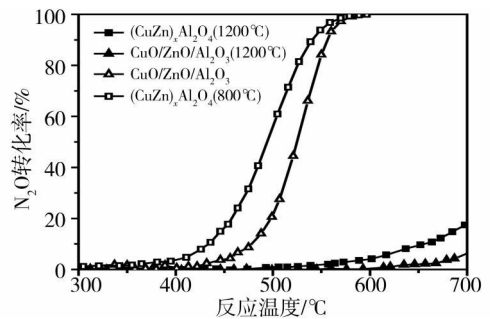


图 4 $(\text{CuZn})_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 和 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂分解 N_2O 的催化活性

Fig 4 Catalytic activity of N_2O decomposition over catalysts $(\text{CuZn})_x\text{Al}_2\text{O}_4$ and $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

从图 4 可以看出, $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 经 800°C 焙烧后, 对 N_2O 分解有很好的活性 (N_2O 完全反应的温度小于 600°C); 工业用 $(\text{CuZn})_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 催化剂对 N_2O 分解也具有较好的中低温活性, N_2O 完全反应的温度也小于 600°C . 但经 1200°C 焙烧后 $(\text{CuZn})_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 和 $\text{CuZn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对 N_2O 分解的活性都很低, 在

700°C时 N_2O 的转化率小于 20%。分析原因, 可以认为在 1200°C的高温下 ($\text{CuZn})_x\text{Al}_1\text{O}_4$ 和 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 发生烧结, 从而使催化活性减小。因此, 可以进一步确认六铝酸盐催化剂具有对 N_2O 分解高温活性和高温稳定性。

3 结论

Cu和 Zn取代的六铝酸盐催化剂, $\text{LaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_1\text{O}_{19-\delta}$ 六铝酸盐对 N_2O 催化分解具有活性作用且有较好的稳定性, 其中 $\text{LaCu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_1\text{O}_{19-\delta}$ 表现出了较好的活性 ($T_{99\%}$ 为 645°C)。

另外, 在 $\text{LaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_1\text{O}_{19-\delta}$ 六铝酸盐中, Cu为 N_2O 催化分解的主要活性元素, Zn有助于提高催化剂的稳定性, 但 Zn在催化剂中的作用很小。

参 考 文 献

- [1] Baier M, Fetzer T, Hofstadt O et al., High-Temperature Stable Catalysts for Decomposing N_2O . EP 1124623 2001
- [2] Ramírez J P, Santiago M, Steady State Formulation of FACTS Devices Based on ac/ac Converters [J] . *Chem. Commun.*, 2007, **1** (4) : 619—631
- [3] Zhu Sham in, Wang Xiaodong, Wang Aiqin et al., Superior Performance of Ir-substituted Hexaaluminate Catalysts for N_2O Decomposition [J] . *Catalysis Today*, 2008, **131** (1—4) : 339—346
- [4] Groppi G, Assandri F, The Crystal Structure of β - γ -Alumina Materials for High Temperature Catalytic Combustion [J] . *J. Solid State Chem.*, 1995, **114**: 326—336
- [5] Paola Artizzu, Nolva, Guillaume et al., Catalytic Combustion of Methane on Copper Substituted Barium Hexaaluminates [J] . *Catalysis Letters*, 1998, **51**: 69—75
- [6] Xu Jianguang, Tian Zhijian, Xu Yunpeng et al., Reverse Microemulsion Synthesis of Mn-Substituted Barium Hexaaluminate ($\text{BaMnAl}_1\text{O}_{19-\delta}$) Catalysts for Catalytic Combustion of Methane [J] . *Natural Gas Conversion* VII, 2004, **147** (7) : 481—486
- [7] Günter M M, Ressler T, Jenöft R E et al., Redox Behavior of Copper Oxide/Zinc Oxide Catalysts in the Steam Reforming of Methanol Studied by in Situ X-Ray Diffraction and Absorption Spectroscopy [J] . *J. Catal.*, 2001, **203** (1) : 133—149

PREPARATION OF $\text{LaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_1\text{O}_{19-\delta}$ HEXAALUMINATE CATALYSTS AND CATALYTIC ACTIVITY FOR N_2O DECOMPOSITION

DONG Liu-tao^{1, 2} SONG Yong-ji² LI Cui-qing² WANG Hong² LIM in^{1, 2} WANG Jun-li^{1, 2}

(1) Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

(2) Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

ABSTRACT

Cu/Zn substituted hexaaluminates ($\text{LaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_1\text{O}_{19-\delta}$, $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$) was prepared with coprecipitation method. The structure and physico-chemical properties of the samples were characterized by means of XRD, BET and TPR technique. The activity of N_2O decomposition over the prepared samples were measured in a miniature fixed bed reactor. The results showed that the catalyst prepared using $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ as precipitant could obtain good hexaaluminate phase under 1200°C calcinations for 4h. Cu/Zn could be contribute to form the hexaaluminate lattice because of their good synergic. $\text{LaCu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_1\text{O}_{19-\delta}$ possessed highest catalytic activity in all the samples for N_2O decomposition reaction. In the catalyst Cu is the active element for decomposition of N_2O and Zn maybe contribute to enhance the stability of the catalyst. However, Zn itself had less effect on catalytic activity for N_2O decomposition reaction.

Keywords decomposition, N_2O , hexaaluminates, catalyst