

可商业化催化剂 Cu/ γ - Al_2O_3 的制备和活性研究

刘 慷¹ 金兑源² 张立群¹

(1. 北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029;

2. 韩瑞大学触媒工程技术研究院, 韩国 瑞山 356-706)

摘 要: 用浸渍法制备出低成本的可商业化的 Cu/ γ - Al_2O_3 催化剂, 催化剂在 NH_3 做还原剂下对 NO 有良好的活性。研究了 Cu 负载量和煅烧温度对催化剂结构和催化活性的影响, 借助 XRD 和 N_2 吸附法对催化剂的晶体结构、比表面积和平均孔径进行了表征; 以 NH_3 为还原剂, NO 转化率为活性评价指标, 对所制备催化剂进行了选择催化还原反应研究。结果表明: Cu 负载量对催化活性有影响, 而煅烧温度的影响不大。煅烧温度为 723 K, Cu 负载量为质量分数 10 % 时, 催化剂的活性最高。

关键词: 商业化催化剂; Cu/ γ - Al_2O_3 ; 制备; 活性研究

中图分类号: TQ426. 65

近年来, 众多研究者对铜基催化剂用作脱除尾气中氮氧化物的催化剂进行了研究, 用氨气进行选择催化还原 (SCR) NO, 目的是为了把 NO 分解成 N_2 和 O_2 。自 Iwamoto^[1] 利用 ZSM-5 进行 SCR 研究后, 人们对分子筛催化剂, 特别是 Cu/ ZSM-5 催化剂的开发进行了大量的研究^[2-4]。

虽然 Cu/ ZSM-5 催化剂能够对氮氧化物进行选择催化, 但是在制备过程中由于高温煅烧可能发生铝酸盐的聚集而破坏沸石结构, 造成催化剂活性下降。Bethke 等^[5] 实验证明用金属氧化物为催化剂的载体具有类似于分子筛催化剂的性能, 他们认为金属氧化物具有良好的热稳定结构, 利于灵活使用和优化组分, 因此比分子筛更适合于商业应用。

Al_2O_3 因具有良好的热稳定性和大的比表面而被研究者所青睐, 研究者在 Al_2O_3 上浸渍贵金属或稀有金属制成了用于去除氮氧化物的催化剂^[5-8]; 但这些贵金属或稀有金属价格高, 使得催化剂制造成本也较高, 增加了商业化生产的难度。本文制备了用于去除 NO 的低成本 Cu/ γ - Al_2O_3 可商业化催化剂, 研究了 Cu 负载量和煅烧温度对催化剂结构和催化活性 (NO 还原反应能力) 的影响, 为该催化剂的进一步商业化生产和应用提供了依据。

1 催化剂制备和表征

1.1 催化剂制备

研究所用的载体材料是 γ - Al_2O_3 (PROCATALYSE, Spheralite 501, 比表面积为 $246 \text{ m}^2/\text{g}$), 将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液 (1st grade, Duksan pure chemical ltd.) 浸渍到 γ - Al_2O_3 上得到 Cu/ γ - Al_2O_3 。湿样品经过干燥后, 在不同的煅烧温度下煅烧 10 h。

1.2 催化剂结构表征

使用日本理学 X 射线粉末衍射仪器 (Rigaku Dmax X-ray) 分析样品的晶体结构, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 角度 $10^\circ \sim 90^\circ$, 光源为 Cu K α 。

催化剂 BET 比表面的测试是在 77 K, N_2 吸附条件下进行测定, 设备为 ASAP 2010 (Micromeritics, 美国)。

1.3 催化剂活性测试

在 423 ~ 773 K 下用 NH_3 作还原剂对 NO 选择催化还原反应进行了活性测试。反应器为不锈钢材料, 管径为 12.7 mm, 0.131 ~ 0.110 mm 的催化剂和石英砂按照质量比 1 : 1 进行混合, 两端用石英棉填充。反应前, 催化剂在 770 K 下用 He 吹扫 30 min, 然后把温度降低到室温。气体由质量流量控制器 (MFCF-100C, Bronkhorst Co.) 按照以下比例进行控制: $\text{NO}/\text{NH}_3/\text{O}_2$ 体积比 = 0.000 1/0.000 1/0.1 (其余为 He) (全部气体由 Union 气体公司提供, 纯度为 99.9 %), 空速 $20\,000 \text{ h}^{-1}$ 经过静态混合器后的混合气进入装有催化剂的反应器 (带电加热套), 用

收稿日期: 2004-10-08

基金项目: 韩国科研基金 (03004947)

第一作者: 男, 1971 年生, 博士

E-mail: stiphenliu1999@eyou.com

便携气相分析仪 (Kane International) 在线分析。

2 结果和讨论

2.1 Cu 负载量和煅烧温度对催化剂结构的影响

制备了 Cu 负载量(质量分数)分别为 4 %、7 %、10 %和 20 %的 Cu/ γ -Al₂O₃ 催化剂,煅烧温度分别为 723 K 和 1 073 K。为了研究 Cu 负载量和煅烧温度对催化剂结构的影响,进行了 XRD 测试,测试结果见图 1。

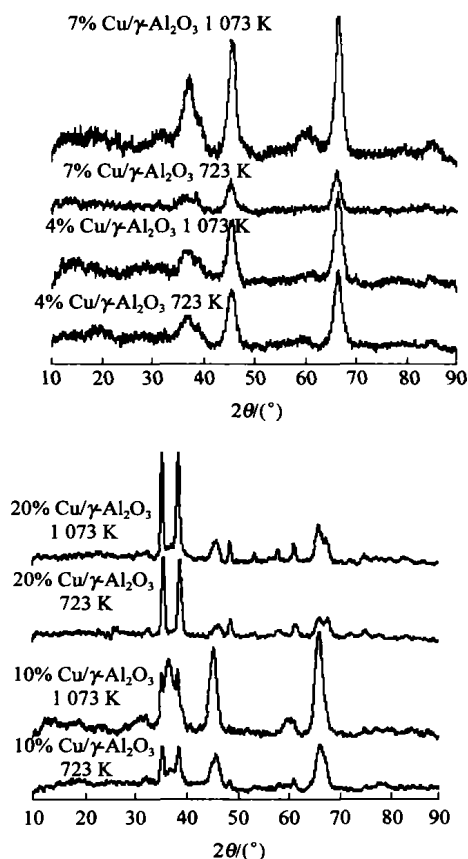


图1 Cu 质量分数为 4 %、7 %、10 %和 20 %的 Cu/ γ -Al₂O₃ 在 723 K 和 1 073 K 时的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of 10 % and 20 % Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts with 4 %, 7 %, 10 %, 20 % Cu at various loadings and calcinations temperatures

从图 1 中可以看出,在铜负载量分别为 4 %和 7 %,煅烧温度分别为 723 K 和 1 073 K 时,2 θ 衍射角为 (35.5 °, 38.7 °) 处没有 CuO 的特征峰出现;当铜的负载量增加到 10 %和 20 %,煅烧温度为 723 K 和 1 073 K 时,在图 1 中 2 θ 角 (35.5 °, 38.7 °) 处可以观测到 CuO 的衍射峰,Cu 负载量增加,CuO 特征峰强度升高。从图 1 中还可以观测到,当铜负载量分别

为 10 %和 20 %、煅烧温度分别为 723 K 和 1 073 K 时,2 θ 角 (31.3 °, 36.7 °, 65.1 °) 处有尖晶石结构铜铝酸盐 (CuAl₂O₄) 的特征峰存在,高温煅烧下 CuAl₂O₄ 特征峰强度较低温煅烧的要强,并且 Cu 负载量高的 CuAl₂O₄ 特征峰强度较负载量低弱的要弱。形成尖晶石态 CuAl₂O₄ 的原因可能是表面的金属 CuO 迁移到 Al₂O₃ 载体内部,与载体间发生晶格取代后生成了表面有缺陷的薄层尖晶石金属铝酸盐^[9-10]。

图 1 的 XRD 测试结果说明:不同煅烧温度时,中等 Cu 负载量(负载量为 4 %和 7 %)时催化剂中没有 CuO 晶体结构存在,催化剂的 XRD 特征峰呈现为载体的特征峰。比较图 1 的 XRD 测试结果发现,当载体上 Cu 的负载量增加达 10 %以上,催化剂的结构中出现了 CuO 的晶体结构,Cu 负载量的增加是 CuO 衍射峰出现的直接原因,峰强度随着 Cu 负载量的增加而增加。同时也发现,相同的 Cu 负载量(分别为 10 %和 20 %),高温 (1 073 K) 煅烧 CuO 衍射峰强度要比低温 (723 K) 煅烧下的强,说明升高煅烧温度有利于 CuO 晶体的出现。从图 1 中还可以看到,铜负载量为 10 %,高温煅烧下 CuAl₂O₄ 的衍射峰在 2 θ 角 (31.3 °, 36.7 °, 65.1 °) 处加强,峰强度较低煅烧温度的强。煅烧温度相同条件下,当铜负载量为 20 %时,CuAl₂O₄ 衍射峰强度要比 10 %负载量的峰强度低,造成这一现象的原因可能是负载过高的 Cu 在载体表面形成了过多的 CuO 而影响了尖晶石结构的形成。这说明尖晶石结构 CuAl₂O₄ 的存在不仅和煅烧温度有关,而且和 CuO 含量有密切关系,和文献^[9-10]的结果相一致。

2.2 N₂-BET 吸附测试催化剂的比表面和平均孔径

为了研究 Cu 负载量和煅烧温度对催化剂的比表面积和平均孔径的影响,利用 BET 方法对几个具有代表性的催化剂样品的比表面积和平均孔径进行了测试。表 1 给出了 Cu 负载量为 10 %,不同煅烧温度下的比表面积 (BET 法测量) 和平均孔径;不同 Cu 负载量在 1 073 K 煅烧时的比表面积和平均孔径在表 2 中给出。

从表 1 可见,在 Cu 负载量相同时,催化剂表面积随着煅烧温度的增加而降低,高温煅烧的比表面积比低温煅烧的要小,平均孔径的变化趋势与此相反,这一现象和文献^[12]中所报导的相吻合。从图 1 中 XRD 测试结果可推断:1 073 K 煅烧时有 CuO 和尖晶石结构 CuAl₂O₄ 的存在从而改变了催化剂的结构,改变了催化剂的比表面积和平均孔径。

表 1 10 % Cu 负载量时不同煅烧温度的比表面积和平均孔径

Table 1 BET surface area of 10 % Cu/ γ - Al_2O_3 catalysts at various calcination temperatures

	比表面积/ (m^2/g)	平均孔径/ nm
723 K 煅烧	228.3	1 134
1 073 K 煅烧	201.9	1 278

表 2 不同 Cu 负载量的比表面积和平均孔径

Table 2 BET surface area and average pore diameter of Cu/ γ - Al_2O_3 catalysts at various copper loadings

催化剂	比表面积/ (m^2/g)	平均孔径/ nm
4 % Cu/ γ - Al_2O_3	218.7	1 052
7 % Cu/ γ - Al_2O_3	215.3	1 102
10 % Cu/ γ - Al_2O_3	201.9	1 278
20 % Cu/ γ - Al_2O_3	145.2	1 303

自表 2 中的测试结果可以看到, Cu 负载量较低(仅为 4 %和 7 %)时,比表面积变化不大并且平均孔径相近, XRD 测试结果基本相同; Cu 负载量增加到 10 %,因载体表面的 CuO 和载体发生晶格取代生成了尖晶石 CuAl_2O_4 ,使得催化剂比表面积下降了

13.2 m^2/g 、平均孔径增大了 176 nm(相对 7 %Cu 负载量计算)。当 Cu 负载量超过 10 %到 20 %后,催化剂的比表面积迅速下降到 145.2 m^2/g ,平均孔径增大到 1 303 nm。结合图 1 和图 2 的 XRD 测试,可推断出:由于催化剂中 CuO 含量的增加造成催化剂比表面的降低和平均孔径的增大;暗示 10 %的 Cu 负载量足以在载体表面形成单层 CuO 并形成尖晶石结构;Cu 负载量超过 10 %后,在载体表面存在过剩的 CuO,过剩的 CuO 容易聚集而使催化剂比表面积减少、孔径增大,同时还影响了催化剂中尖晶石 CuAl_2O_4 的形成。

2.3 活性测试

为了考察制备催化剂的脱除氮氧化物性能,在 423 ~ 473 K 下,用 NH_3 作还原剂,以 NO 转化率为活性评价指标对制备的催化剂进行活性测试。图 2 中给出了不同的 Cu 负载量催化剂在不同煅烧温度下, NH_3 选择催化 NO 转化率随着反应温度变化的趋势。从图 2 中可以看到,不同 Cu 负载量和不同煅烧温度下, NH_3 选择催化 NO 的转化率随反应温度的变化趋势呈现类似“火山”形状,先随着反应温度的升高而升高,到一个最高值后开始下降。

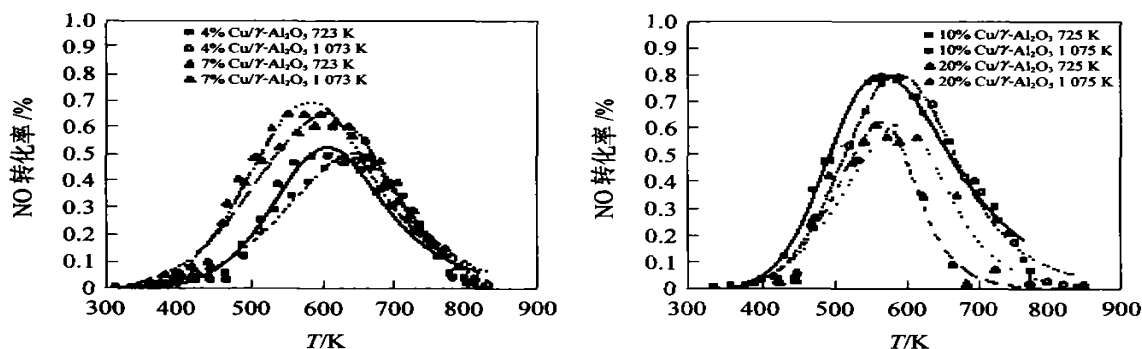


图 2 不同煅烧温度、不同 Cu 负载量的 Cu/ γ - Al_2O_3 催化剂 NH_3 选择催化 NO 的催化活性随反应温度的变化趋势

Fig. 2 Catalytic activity for NO reduction by NH_3 over Cu/ γ - Al_2O_3 catalysts calcined at various temperatures with various copper loadings

从图 2 中可以看到, NO 最高转化率在不同煅烧温度下相差不大,比较接近,这说明煅烧温度对催化剂 NH_3 选择催化的性能影响不很明显。比较图 2 中相同煅烧温度, Cu 负载量不同时, NO 最高转化率不同:随着 Cu 负载量的增加(4 % ~ 10 %), NO 最高转化率从 50 %增加到 80 %,而由图 1 和表 1 的结果分析,虽然由于催化剂表面 CuO 含量增加造成催化剂表面积有所下降,但催化剂活性却增加很大。Cu 负载量超过 10 %后,虽然催化剂表面 CuO 随之

增加,但是因为过剩的 CuO 发生了团聚使催化剂比表面积从 201.9 m^2/g 下降到 145.2 m^2/g ,平均孔径从 127.8 nm 增加到 130.3 nm,活性表面下降影响了催化剂的活性, NO 转化率下降到 60 %,因此认为较合适的 Cu 负载量为 10 %。

3 结论

本文制备的低成本可商业化 Cu/ γ - Al_2O_3 催化剂对于去除 NO 具有良好的性能, 10 % Cu/ γ - Al_2O_3

的 NO 最高转化率达到 80 %。催化剂中 Cu 负载量不同对催化剂的晶体结构有影响,是影响催化剂活性的主要因素。随 Cu 负载量增加,载体表面的 CuO 含量增加,Cu 负载量为 4 %和 7 %时,催化剂表面没有形成单层 CuO 晶体,故 NH₃ 选择催化还原 NO 的活性较 10 % Cu 负载量低;Cu 负载量为 10 %,在载体表面形成单层 CuO 并生成了尖晶石结构的 CuAl₂O₄,此时 NH₃ 选择催化 NO 的活性较高;过高的 Cu 负载量(20 %),会导致 CuO 的团聚,从而使得比表面下降和平均孔径增加,造成催化剂 NH₃ 选择催化 NO 活性降低。煅烧温度对催化剂的晶体结构有影响,但对催化剂的活性影响不明显。

参 考 文 献

- [1] Iwamoto M, Yahiro H, Shin H K, *et al.* Performance of Pt-MFI zeolite catalyst for selective reduction of NO in actual diesel[J]. Appl Cat B, 1994,5(1): 1 - 7
- [2] Schay Z, James V S, PalBorbely G, *et al.* Decomposition and selective catalytic reduction of NO by propane on CuZSM-5 zeolites: a mechanistic study[J]. J Mol Cat A: Chem, 2000,162(1 - 2): 191 - 198
- [3] Xu L F, McCabe R W, Hammerle R H. NO_x self-inhibition in selective catalytic reduction with urea (ammonia) over a Cu-zeolite catalyst in diesel exhaust[J]. Appl Cat B: Envir, 2002,39 (1): 51 - 63
- [4] Pognant F, Freysz J L, Daturi M. Mechanism of the selective catalytic reduction of NO in oxygen excess by propane on H-Cu-ZSM-5 formation of isocyanide species via acrylonitrile intermediate[J]. Cat Today, 2001,70 (1 - 3): 197 - 211
- [5] Bethke K A, Kung M C, Yang B, *et al.* Metal oxide catalysts for lean NO_x reduction[J]. Cat Today, 1995, 26(2): 169 - 183
- [6] Dinyar K, Captain, Michael D Amiridis. In situ FTIR studies of the selective catalytic reduction of NO by C₃H₆ over Pt/Al₂O₃[J]. J Cat, 1999,184(2): 377 - 389
- [7] Shimizu K, Satsuma A, Hattori T. Catalytic performance of Ag-Al₂O₃ catalyst for the selective catalytic reduction of NO by higher hydrocarbons[J]. Appl Cat B: Envir, 2000,25 (4): 239 - 247
- [8] Haneda M, Kintaichi Y, Shimada H, *et al.* Selective reduction of NO with propene over Ga₂O₃-Al₂O₃: effect of sol-gel method on the catalytic performance[J]. J Cat 2000,192(1): 137 - 148
- [9] Chen L Y, Horiuchi T, Osaki T. Catalytic selective reduction of NO with propylene over Cu-Al₂O₃ catalysts: influence of catalyst preparation method[J]. Appl Cat B: Envir, 1999,23 (4): 259 - 269
- [10] Shibata J J, Shimizu K, Satsuma A. Influence of hydrocarbon structure on selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons over Cu-Al₂O₃ [J]. Appl Cat B: Envir, 2002,37 (3): 197 - 204

Preparation and activity investigation of commercialized catalyst Cu/ γ -Al₂O₃

LIU Kang¹ KIM Tae-won² ZHANG Li-qun¹

(1. Key Laboratory for Nano-materials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Research Institute of Catalyst Technology, Hansoo University, Seosan 356 - 706, Korea)

Abstract: Series low-cost and commercialized catalysts, Cu/ γ -Al₂O₃, were prepared by an immersion method. The catalysts have a good reaction activity of NO with NH₃ acted as a reductant. For investigation of the influence of Cu loading amounts and calcination temperatures, XRD and N₂-BET were used to characterize the crystal structure, specific surface and the average pore size. The selective catalytic reduction of NO with NH₃ was studied over Cu/ γ -Al₂O₃. The results indicate that the loading amount of Cu influences the catalyst activity, but the influence of the calcination temperature is not big. The catalytic activity of the catalyst with 10 % Cu loading prepared at 723 K is higher than that of others.

Key words: commercialized catalyst; Cu/ γ -Al₂O₃; preparation; activity investigation

(责任编辑 朱晓群)