

Al₂O₃ 负载型 Cu-Al 类水滑石氧化物的 NO_x 吸附及分解性能

拜文磊¹, 刘伟军^{1*}, 郝再兵¹, 张博儒¹, 张书华²

(1. 上海工程技术大学机械与汽车工程学院, 上海 201620;

2. 上海工程技术大学化学与化工学院, 上海 201620)

摘要: 采用水热法制备铜铝水滑石作为前体, 经 500℃ 焙烧得到 Cu-Al 复合氧化物, 并利用 X 射线衍射、红外光谱对其进行表征; 将 Cu-Al 复合氧化物负载于直径为 3~5 mm 球状 Al₂O₃ 载体上, 进行 NO 吸附和热稳定性试验。结果表明, NO、O₂、H₂O (g) 在 Cu-Al 复合氧化物作用下在氧化物表面生成 HNO₃, 并与 Cu-Al 复合氧化物中的 CuO 组分反应生成 Cu(NO₃)₂, 吸附率可达 28%, 再高温焙烧可以释放以 NO 为主体的氮氧化物, 并且可以恢复到之前的金属氧化物结构。而吸附完成的化合物静置数天后会回到原来的水滑石层状结构。

关键词: 铜铝水滑石; Al₂O₃ 载体; 铜铝氧化物; NO_x 吸附; 催化剂再生

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)05-0137-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.05.030

Performance of Al₂O₃ loaded Cu-Al hydrotalcite-like oxides in adsorption and decomposition of NO_x

BAI Wen-lei¹, LIU Wei-jun^{1*}, HAO Zai-bing¹, ZHANG Bo-ru¹, ZHANG Shu-hua²

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: Copper-aluminum hydrotalcite is made via hydrothermal method, then is roasted at 500℃ to prepare Cu-Al complex oxides that is characterized by X-ray diffraction and infrared-red spectrum. The prepared Cu-Al composite oxide is loaded onto the surface of spherical Al₂O₃ carrier with a diameter between 3 mm and 5 mm, and the sample is evaluated in the experiments about NO adsorption and heat endurance. The experimental results show that NO, O₂ and water steam forms HNO₃ on the surface of Cu-Al complex oxides, then HNO₃ reacts with CuO in Cu-Al composite oxides to form Cu(NO₃)₂, and the adsorption efficiency can reach 28%. NO_x, with NO as the main body, can be released when the product is roasted at a high temperature, and the structure of the former metal oxides can be restored. The adsorbed compounds will return to the original hydrotalcite-like layered structure after a few days of static storage.

Key words: Cu-Al hydrotalcite; Al₂O₃ carrier; Cu-Al oxide; NO_x adsorption; regeneration of catalyst

随着火力发电工业的发展和机动车数量的增长, 排放的氮氧化物(其中 NO 体积分数占 90% 以上)日益增加。氮氧化物 NO_x 对大气环境的污染日益严重, 不但会形成光化学烟雾, 产生酸雨, 对人体呼吸道造成危害, 而且会破坏生态环境^[1]。因此, 如何有效地消除 NO_x 已成为全世界高度关注的重要课题。

类水滑石经高温焙烧、脱去层间水和阴离子, 可得到具有较大比表面积和较强碱性的复合金属氧化

物^[2-3], 该复合金属氧化物在催化消除 NO_x 方面不但表现出很好的催化活性, 而且还不受其他组分的影响^[4], 因此在脱除 NO_x 领域得到广泛的应用^[5-7]。目前的研究主要集中在分子筛催化剂和金属氧化物催化剂, 由于金属氧化物催化剂比分子筛催化剂具有更好的水热稳定性, 因此被广泛的使用。金属氧化物催化剂研究中则以 Al₂O₃ 为载体较为普遍, 其中 Al₂O₃ 负载 Cu 的催化剂由于具有最佳活性温度较低、廉价易得等优点, 一直引起广泛的研究。

收稿日期: 2018-08-27; 修回日期: 2019-03-14

基金项目: 上海工程技术大学科研创新项目(E3-0903-18-01224)

作者简介: 拜文磊(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为尾气处理, 424084694@qq.com; 刘伟军(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为能源与环境保护, 通讯联系人, lwj1119@139.com。

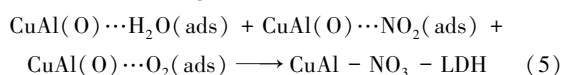
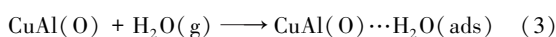
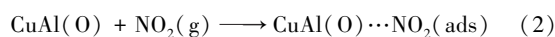
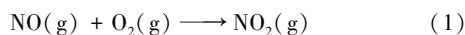
笔者主要通过水热法制备铜铝水滑石 (CuAl-LDH), 经 500℃ 焙烧后形成 Cu-Al 复合氧化物并负载于 Al₂O₃ 载体上, 研究其吸附 NO 的机理。实验结果表明, 铜铝水滑石 (CuAl-LDH) 经高温焙烧后层间水丢失, NO₃⁻ 离子以 NO₂ 的形式释放出去, 剩下 CuO 组分和均匀分布在 CuO 组分中呈无定形态的 Al₂O₃。将焙烧完成的 Cu-Al 复合氧化物负载到直径为 3~5 mm 的 Al₂O₃ 小球上进行 NO 的吸附试验。吸附试验完成后通过表征发现, Cu-Al 复合氧化物又与进气反应生成了 Cu(NO₃)₂, 再经高温加热可以释放出高浓度氮氧化物, 易于收集处理, 并且恢复 Cu-Al 复合氧化物结构, 体现了催化剂的可再生性。

1 理论分析

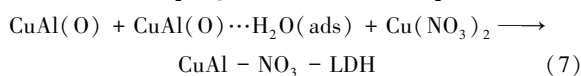
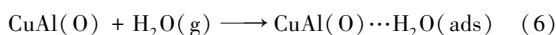
1.1 水滑石结构的形成机理

由于金属氧化物本身存在“记忆效应”^[8-10], 所以, 在 Cu-Al 复合氧化物吸附 NO 静置数天后会形成原来的水滑石结构。水滑石的形成机理包括以下两个方面^[11]。

其一:



其二:

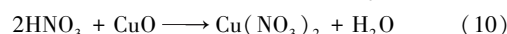
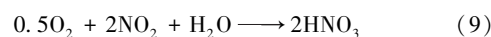
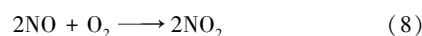


由式(1)~式(5)可知, NO 氧化生成的 NO₂ 可以与 Cu-Al 复合氧化物在水蒸气和氧气同时存在的条件下直接反应生成 CuAl-NO₃-LDH; 由式(6)、式(7)可知, Cu-Al 复合氧化物可以与 Cu(NO₃)₂ 的 NO₃⁻ 形成化学键, 在水蒸气协同作用下恢复成水滑石层状结构。式(1)~式(4)和式(6)中, Cu-Al 复合氧化物对水蒸气、氮氧化物和氧气的吸附在化学吸附阶段完成。这一阶段水蒸气、NO₂ 和 O₂ 富集在催化剂表面, 部分经化学反应转化为 HNO₃ 和 Cu(NO₃)₂。而类水滑石结构 (通式 [M_{1-x}²⁺M_x³⁺(OH)₂]^{x+}(Aⁿ⁻)_{x/n}·mH₂O) 中存在的 OH⁻ 离子不易与 HNO₃ 共存^[2], 只有在干燥器中静置阶段 HNO₃ 完全反应生成 Cu(NO₃)₂ 后, 试样才能形

成类水滑石结构。

1.2 Cu-Al 类水滑石氧化物的吸附机理

Cu-Al 复合氧化物在水蒸气存在的条件下吸附 NO 的机理如下:



工业废气或汽车尾气中通常包含 NO 和 O₂, NO₂ 易与空气中的 O₂ 和 H₂O 反应生成 HNO₃, 因此上述反应机理具有普遍性。有学者认为, 以类水滑石为前体的复合金属氧化物存在氧空位, 对氧气具有很强的解离吸附能力^[12], 吸附氧后形成活泼的晶格氧 (O^{*}); O^{*} 在水蒸气的作用下, 将吸附在 Cu-Al 复合氧化物上的氮氧化物氧化成 HNO₃, 然后 Cu-Al 复合氧化物中的 CuO 与 HNO₃ 反应生成 Cu(NO₃)₂。此机理还需进一步验证。

2 材料与方法

2.1 催化剂的制备

采用水热法制备铜铝水滑石, 按铜铝摩尔比 2:1, 先将 0.03 mol 的 Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 0.015 mol 的 Al(NO₃)₃·9H₂O 溶于 150 mL 去离子水和 50 mL 二甲基亚砷的混合液中, 搅拌 10 min 直至溶液澄清, 之后再加入 0.04 mol 的尿素 (CO(NH₂)₂) 加入到上述溶液中继续搅拌 30 min。然后将混合液平均分配到 4 个 100 mL 的高压反应釜中, 在 110℃ 下反应 12 h 后离心分离、洗涤, 并在 100℃ 下干燥 12 h, 研磨得到铜铝水滑石。

采用浆液浸渍法将经 500℃ 焙烧完成的 Cu-Al 复合氧化物负载于 Al₂O₃ 球体上, 取 3 g Cu-Al 复合氧化物粉末置于烧杯中, 向其中加入 2 mL 乙二醇溶液和 2 mL 铝溶胶, 搅拌 5 min 以后, 将球状 Al₂O₃ 放入烧杯中浸渍 5 min, 取出后置于干燥皿中, 在干燥箱 100℃ 下干燥 3 h 后取出即可制得样品。

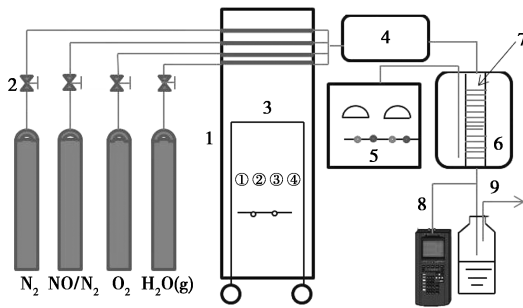
2.2 催化剂的表征

利用德国 Bruker 公司生产的 D2 HASER 型 X 射线衍射仪测量 CuAl-LDH 水滑石的 XRD 特性。使用 Cu 靶、kα 射线, 管电压为 35 kV, 管电流为 30 mA, 扫描范围 2θ=5~80° 之间。红外光谱分析采用的是美国 Thermo Fisher 公司生产的 Nicolet iS10 红外分光光度计。

2.3 NO 吸附实验

NO 吸附实验在内径为 25 mm 的固定床石英玻璃管式炉中进行, 实验系统如图 1 所示。催化剂质

量为 0.3 g, 将催化剂负载于直径为 3~5 mm 的 Al_2O_3 球体上, 球体个数在 26~30 颗。负载在球体上之后样品总质量为 3.0 g。管式炉的温度由智能型温控仪控制。首先进行空载试验, 在 130℃ 和 150℃ 温度下通 900 mL/min 的高纯度 N_2 、2.6 mL/min 的 NO (90% 的 N_2 +10% 的 NO)、49.3 mL/min 的 O_2 以及 200 mL/min 的水蒸气, 总流量为 1 151.9 mL/min, 记录出口气体情况作为对照情况进行分析。负载实验是将负载催化剂的球体 Al_2O_3 置于石英玻璃中, 两侧放置筛状 Al_2O_3 固定位置, 通入与空载试验等量气体, 在 130℃ 和 150℃ 下等温吸附 30 min, 利用德国 MGA5 红外烟气分析仪检测出口处 NO 、 NO_2 及 NO_x 的含量。



1—气瓶;2—减压阀;3—质量流量计气体控制柜;
4—气体混合室;5—智能型温控仪;6—程控马弗炉;
7—石英管;8—烟气分析仪;9—尾气吸收装置

图1 实验装置图

2.4 NO 热稳定性试验

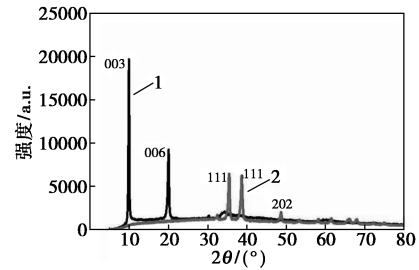
负载催化剂经过 25 min NO_x 吸附试验后, 紧接着将反应气体切换为 900 mL/min 的 N_2 吹扫直至分析仪中氮氧化物的各参数为 0, 仅在 N_2 的环境下 4 min 内快速升温至 500℃ 后温度保持不变直至氮氧化物全部释放, 记录出口处 NO 、 NO_2 及 NO_x 浓度的变化情况。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

CuAl-LDH 的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出, 水滑石层状结构的特征衍射峰 (003)、(006) 分别出现在 9.94° 和 20.04° 。由于姜泰勒效应, Cu^{2+} 进入层板形成以 Cu^{2+} 为中心的 3R 对称结构, 层板的长程有序度下降, 导致层板不稳定^[13]。由图 2 中谱线 2 可以看出, 经焙烧得到的试样只出现 CuO 物相的特征衍射峰在 $(\bar{1}11)$ 、 (111) 和 (202) 的晶面衍射峰, 没有检测到 Al_2O_3 物相, 表明 CuAl-

LDH 经焙烧后生成的 Al_2O_3 呈无定形态^[14-15], 均匀分布在 CuO 体相中。因此, 在作为吸附剂吸附 NO 的试验中起到吸附作用的是 CuO 组分。

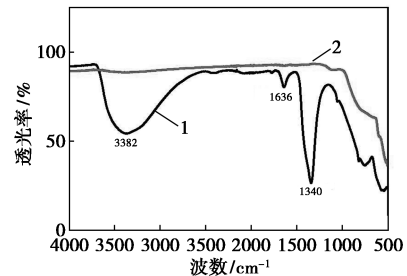


1—常温;2—500℃ 焙烧后

图2 CuAl-LDH 的 XRD 谱图

3.2 FT-IR 分析

CuAl-LDH 在 500℃ 焙烧前后 FT-IR 谱图如图 3 所示。比较图 3 中曲线 1 和曲线 2 发现, CuAl-LDH 经 500℃ 焙烧后, 3382 cm^{-1} 和 1636 cm^{-1} 处由层间水和层板羟基伸缩振动引起的吸收峰以及在 1340 cm^{-1} 处由 NO_3^- 同层板间相互作用引起的吸收峰消失, 而金属氧化物的吸收峰明显增强。FT-IR 表征进一步确认了 CuAl-LDH 焙烧前试样的结构, 与 XRD 的表征结果一致。



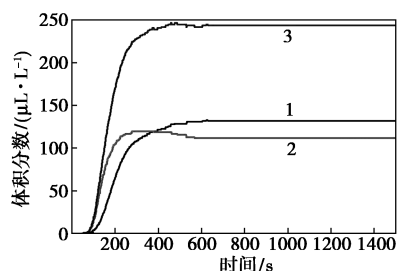
1—常温;2—500℃ 焙烧后

图3 CuAl-LDH 的 FT-IR 图

3.3 NO 的吸附存储

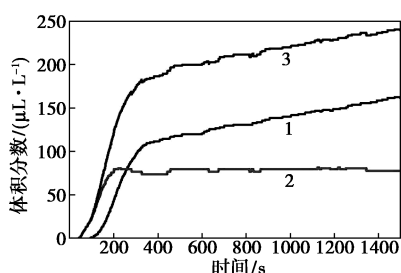
空载、130℃、150℃ 下进气经过石英玻璃管以后出口处气体 (NO 、 NO_2 、 NO_x) 体积分数随时间变化的曲线分别如图 4 所示, 由此反应了 NO 在铜铝复合氧化物表面的吸附情况。由图 4(a) 可以看出, 打开气体阀门后, 在开始的 1 min, 由于气体经过管道需要时间, 所以体积分数保持在 $0\text{ }\mu\text{L/L}$ 。在进气初期, 由于进入的 NO 部分直接被 O_2 氧化成 NO_2 , 所以在 1~6 min 内, 以 NO_2 为主。6 min 以后混合气体体积分数趋于饱和, 此时 NO 的体积分数比 NO_2 相对高一点, 总体 NO_x 的体积分数为 $244\text{ }\mu\text{L/L}$ 。而对比图 4(a)、图 4(b) 可以发现, 通过铜铝复合氧化物的混合气体在 25 min 以后才能达到饱和浓度, 并

且在进气的开始阶段由于 NO 在氧气的作用下被氧化成为 NO₂, 2~6 min 内 NO 的体积分数加速上升, 而 NO₂ 的体积分数有一个下降的趋势之后趋于稳定在 80 μL/L, NO 的体积分数缓慢上升直至趋于稳定在 160 μL/L 左右。由此可知, Cu-Al 复合氧化物对氮氧化物具有吸附作用。选择 0~10 min 相对于空载计算在 130℃ 以及 150℃ 下的 NO_x 平均吸附效率分别为 24.8% 和 31.1%, 由此可得 130~150℃ 时 Cu-Al 氧化物对 NO_x 的平均吸附效率可达 28%。



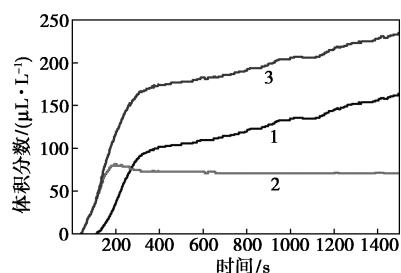
1—NO; 2—NO₂; 3—NO_x

(a) 空载



1—NO; 2—NO₂; 3—NO_x

(b) 130℃



1—NO; 2—NO₂; 3—NO_x

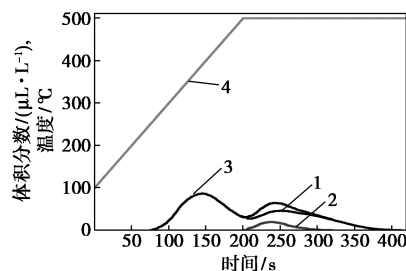
(c) 150℃

图 4 空载、130℃、150℃ 下 Cu-Al 复合氧化物吸附 NO_x 体积分数的变化情况

3.4 NO 热稳定性分析

吸附完成的 Cu-Al 氧化物经高温焙烧所释放的氮氧化物在 N₂ 环境下随温度的变化情况如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 加热初期由于温度较低, 不能使吸附的氮氧化物释放出来, 当温度达到 300℃ 左右时, 附着在 Cu-Al 氧化物上的氮氧化物开始释放, 释放产物仅为 NO, 并且体积分数逐渐升

高, 继续加热到温度达到 400℃ 左右时 NO 体积分数开始降低。之后释放气体发生变化, 温度在 500℃ 左右时生成 NO₂, 并且 NO 和 NO₂ 体积分数均开始上升, 之后逐渐下降, 直至吸附氮氧化物全部释放。由此可知, 吸附试验后的 Cu-Al 氧化物加热释放的氮氧化物以 NO 为主, 只有少量的 NO₂ 存在。

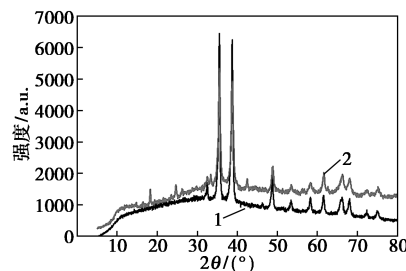


1—NO; 2—NO₂; 3—NO_x; 4—温度

图 5 Cu-Al 复合氧化物吸附 NO 后加热释放图

3.5 吸附剂的再生性能

对加热试验完成后的吸附剂进行 XRD 分析, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 2 条谱线的主要特征峰都出现在相同的位置, 表明物质没有发生改变, 都为 CuO 组分。但是加热释放后的吸附剂由于负载于 Al₂O₃ 小球上会有杂质峰出现, 会影响吸附剂的性能。但总体上起吸附作用的成分并没有发生变化, 体现了吸附剂的可再生性能。



1—Cu-Al(O); 2—加热释放后

图 6 吸附剂 XRD

4 结论

(1) CuAl-LDH 经 500℃ 焙烧以后负载氧化铝球体可以有效吸附 NO_x, 在 130~150℃ 工作温度下平均吸附率可达 28%。

(2) Cu-Al 复合氧化物吸附 NO 以后加热到 300℃ 时开始释放, 并以 NO 为主, 随着温度升高到 500℃ 时, 会有少量的 NO₂ 生成。

(3) 吸附试验完成后吸附剂经加热处理后再次得到 Cu-Al 金属氧化物, 体现了催化剂的可再生性能。

(下转第 142 页)

BaTiO₃ 中制备 RGO/BaTiO₃ 复合材料,探究了 RGO 添加对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨粉,青岛日升有限公司生产;盐酸,泉州东海试剂有限公司生产;硝酸钠,太仓沪试试剂有限公司生产;氯化钡,江苏强盛功能化学股份有限公司生产;双氧水,上海沃凯生物技术有限公司生产;高锰酸钾、98%浓硫酸,中国上海试剂总厂生产;乙二醇,合肥市伟利化工有限公司生产;钛酸钡,南京宏德纳米材料有限公司生产;二甲苯,苏州科伦化工有限公司生产,以上试剂均为化学纯;去离子水,实验室自制。

低温恒温反应浴(DFY5/30),上海越众仪器设备有限公司生产;高速冷冻离心机(GL-22MS),常州梅香仪器有限公司生产;超声波清洗器(KH500B),北京则祥佳燕科技有限公司生产;真空干燥箱(DZF6021),南京索特干燥设备厂生产;手动粉末压片机(SYD-15A),鹤壁市蓝博仪器仪表厂生产;介电常数测试仪(JCTD-A),西安君畅电子科技有限公司生产;X射线粉末衍射仪(X'Pert-Pro MPD),荷兰帕纳特公司生产;激光拉曼光谱仪(p3000),费尔伯精密仪器有限公司生产;傅里叶变

换红外光谱仪(GXH-3010E),金坛市良友仪器有限公司生产。

1.2 RGO/BaTiO₃ 复合材料的制备

1.2.1 氧化石墨烯 GO 的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯,实验在 3 个温度下充分反应:首先在低温阶段反应,将 5.75 L 浓硫酸加入 50 L 的低温玻璃反应釜,搅拌下加入 250 g 石墨粉和 125 g 硝酸钠,搅拌 15 min,然后在 1 h 内分 6 次加入 750 g 高锰酸钾,继续搅拌 2 h;然后进入中温反应阶段,升高反应温度至 37~40℃,搅拌 4 h;最后进行高温反应,将反应温度升高到 98℃,加入 12.5 L 去离子水,搅拌 30 min 后,缓慢加入双氧水至无气泡产生,最后加入 5 L 5% 的稀盐酸。反应结束后先在低速下离心洗涤 2 次,然后在中空纤维膜中洗涤至中性后进行喷雾干燥得到分散均匀的 GO 粉末。

1.2.2 RGO 的制备

将制备好的 GO 粉末溶于乙二醇溶液中配置成 1 mg/mL 的 GO 溶液,取 300 mL 溶液放入超声仪器中超声 2 h 后,加入少量饱和氢氧化钠调节溶液 pH 至 9~10,并倒入 500 mL 的三口烧瓶中,在 170℃ 的油浴中回流搅拌 24 h。反应后的产物洗涤至中性,过滤,在 60℃ 的烘箱中烘干研磨得到 RGO。

(上接第 140 页)

参考文献

- [1] 吴中标.大气污染控制技术[M].北京:化学工业出版社,2002:232-289.
- [2] Kannan S,Swamy C S.Catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined cobalt aluminum hydrotalcites[J].Catal Today,1999,53(4):725-737.
- [3] Kannan S,Rivers V,Knozinger H.High-temperature transformations of Cu-rich hydrotalcites[J].Solid State Chem,2004,177(1):319-331.
- [4] 王立秋,张守臣,刘长厚.类水滑石复合产物催化消除氮氧化物的研究进展[J].化工进展,2003,22(10):1076-1080.
- [5] Corma A,Palomares A A E,Reyf,et al.Simultaneous catalytic removal of SO_x and NO_x with hydrotalcite derived mixed oxides containing copper and their possibilities to be used in FCC units[J].Catal,1997,17(1):140-149.
- [6] Chmielarz L,Kustrowski P,Rafalska Lasocha A,et al.Catalytic activity of Co-Mg-Al,Cu-Mg-Al and Cu-Co-Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites in SCR of NO with ammonia[J].Appl Catal,2002,35(3):195-210.
- [7] Armor J N,Braymer T A,Farris T S,et al.Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N₂O in simulated process streams [J].Appl Catal,1996,7(3-4):397-406.
- [8] Seanimirova T,Kirvo G.Cation composition during recrystallization of layered double hydroxides from mixed (Mg,Al)oxides[J].Appl Clay Sci,2003,22(6):295-301.
- [9] Palomares A E,Prato J G,Reyf,et al.Using the "memory effect" of hydrotalcites for improving the catalytic reduction of nitrates in water[J].Catal,2004,221(1):62-66.
- [10] Ferreira O P,Alves O L,Gouveia D X,et al.Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds[J].Solid State Chem,2004,177(9):3058-3069.
- [11] 吕君英,郭亚平,龚凡.以类水滑石为前体的 Cu-Al 复合氧化物氧化吸附 NO₂ 的机理[J].环境与化工,2005,34(12):1203-1207.
- [12] Wang J B,Tsai D H,Huang T J.Synergistic catalysis of carbon monoxide oxidation over copper oxide supported on samarium doped ceria[J].Catal,2002,208(2):370-380.
- [13] 冯拥军,李殿卿,李春喜,等.Cu-Ni-Mg-Al-CO₃ 四元水滑石的合成及结构分析[J].化学学报,2003,61(1):78-83.
- [14] 李大塘,郭军.Cu-Al-O 氧化物催化剂酸碱性质的量热表征[J].燃料化学学报,2001,29(增刊):73-76.
- [15] Li J G,Ikegami T,Lee J H,et al.Synthesis of Mg-Al spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant [J].Eur Ceram Soc,2001,21(2):139-148.■