

# 负载型铜铁催化剂直接催化分解 $N_2O$ 的研究

黄思齐<sup>1,2</sup>, 王新承<sup>1</sup>, 于泳<sup>3</sup>, 徐庆生<sup>1,4</sup>, 宋永吉<sup>1\*</sup>, 李翠清<sup>1</sup>, 王虹<sup>1</sup>

(1.北京石油化学工程学院, 燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室, 北京 102617; 2.北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 3.唐山开滦化工科技有限公司, 河北唐山 063000; 4.北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124)

**摘要:**利用等体积浸渍法制备了不同组成的  $CuFeO/\gamma-Al_2O_3$  复合氧化物催化剂, 通过催化分解  $N_2O$  的活性评价结果确定催化剂的最佳 Cu-Fe 原子质量比为 2:1, 最佳负载量为 25%。通过 XRD、BET、 $H_2$ -TPR 等表征手段对催化剂的结构进行研究。结果表明,  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化剂表面的 CuO 结晶度较小且高度分散, 具有较大的比表面积; 相比其他  $CuFeO/\gamma-Al_2O_3$  复合氧化物催化剂和单组分  $CuO/\gamma-Al_2O_3$  催化剂,  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  还原能力更强, 故表现出更强的  $N_2O$  催化分解能力。考察了  $N_2O$  质量分数、 $O_2$  体积分数、空速等反应条件对  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  活性的影响。在 515°C 高温条件下连续反应 100 h,  $N_2O$  转化率保持在 90% 左右, 表明  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化剂具有良好的热稳定性。

**关键词:** 氧化亚氮; 等体积浸渍; 催化分解; Cu-Fe 复合氧化物; 催化性能

中图分类号: TQ426.94

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)08-0124-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.08.026

## Study on direct catalytic decomposition of $N_2O$ by supported copper-iron catalyst

HUANG Si-qi<sup>1,2</sup>, WANG Xin-cheng<sup>1</sup>, YU Yong<sup>3</sup>, XU Qing-sheng<sup>1,4</sup>, SONG Yong-ji<sup>1\*</sup>,  
LI Cui-qing<sup>1</sup>, WANG Hong<sup>1</sup>

(1. Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, School of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;

2. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

3. Tangshan Kailuan Chemical Technology Co., Ltd., Tangshan 063000, China;

4. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** A group of  $CuFeO/\gamma-Al_2O_3$  composite oxides catalysts with different compositions are prepared by equal volume impregnation method. The best Cu-Fe atomic ratio in catalyst is determined as 2:1 and the optimal loading amount is 25% through activity evaluation in catalytic decomposition of  $N_2O$ . The structure of the catalyst is studied by means of XRD, BET and  $H_2$ -TPR characterization methods. Study results illustrate that CuO crystal on the surface of  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  catalyst is small, highly dispersed, and has a large specific surface area; Compared with other  $CuFeO/\gamma-Al_2O_3$  composite oxide catalysts and  $CuO/\gamma-Al_2O_3$  catalysts,  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  has stronger reducing ability, so it exhibits stronger ability in catalytic decomposition of  $N_2O$ . Effects of several reaction conditions on the activity of  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  are studied, including the mass fraction of  $N_2O$ , the volume fraction of  $O_2$  and space velocity. The conversion of  $N_2O$  over  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  keeps at 90% in 100 h of continuous reaction at 515°C, indicating that  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  catalyst has a good thermal stability.

**Key words:** nitrous oxide; equal volume impregnation; catalytic decomposition; Cu-Fe composite oxides; catalytic performance

$N_2O$  是当今主要的 6 种温室气体之一<sup>[1]</sup>, 其温室潜能值约为  $CO_2$  的 310 倍<sup>[2]</sup>, 并且  $N_2O$  在大气层中能存留 150 年之久, 对臭氧层有着明显的破坏作用<sup>[3]</sup>。人为排放占  $N_2O$  总排放量的 35%<sup>[4]</sup>, 其中主要工业排放来源为硝酸<sup>[5]</sup>、己二酸<sup>[6]</sup>等相关化工厂的尾气排放。

目前, 工业上常见的  $N_2O$  分解方法有选择催化分解法、热分解法、直接催化分解法<sup>[7]</sup>。直接催化分解法由于具有简单有效、无需还原剂、分解温度

低、不造成二次污染等优点被认为是最理想的  $N_2O$  分解方式。工业上常用催化剂类型为复合金属氧化物催化剂, 由于 CuO 具有优良的活性及价格优势常被选为主活性组分。Zhang 等<sup>[8]</sup>用浸渍法制备了不同负载量的 Cu-Zn/ $\gamma-Al_2O_3$  催化剂, 活性评价结果显示, 负载量 35% 的 Cu-Zn 催化剂使  $N_2O$  完全分解和温度在 530°C 左右, 活性最好且有着良好的热稳定性。Franken 等<sup>[9]</sup>用热分解法制备了  $Cu_xCo_{3-x}O_4$  尖晶石类催化剂, 研究发现,  $x = 0.25$  时催化剂活性

收稿日期: 2018-11-27; 修回日期: 2019-06-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(20176012, 20176025)

作者简介: 黄思齐(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为工业催化减排, 945107635@qq.com; 宋永吉(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为工业催化减排及催化燃烧技术的应用研究, 通讯联系人, songyongji@bipt.edu.cn。

最高,其 $N_2O$ 完全分解温度在 $450^\circ C$ 左右,另外 $K$ 离子的引入能明显提高 $Cu_xCo_{3-x}O_4$ 催化剂的活性。本课题组在之前的研究工作中发现<sup>[10-12]</sup>: $Co-Cu-M$  ( $M=Fe, Mn, Ni, Zn, Ce$ )复合金属氧化物中 $Co-Cu-Fe$ 催化剂 $N_2O$ 分解活性最高,完全分解温度在 $545^\circ C$ 左右; $Cu-M$  ( $M=Fe, Mn, Co, Zn, Ce, Y, Zr$ )复合金属氧化物中 $Cu-Fe$ 催化剂对 $N_2O$ 的分解活性仅次于 $Cu-Y$ 催化剂。

考虑到市场上硝酸钷价格远高于硝酸铁,且目前国内外对 $Cu-Fe$ 负载型催化剂并没有 $N_2O$ 分解的相关研究,笔者将对 $CuFeO/\gamma-Al_2O_3$ 催化分解 $N_2O$ 进行研究。从 $Cu-Fe$ 原子质量比、活性组分总负载量2个方面探究 $CuFeO/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂的最佳组成,同时利用XRD、BET、 $H_2-TPR$ 等对催化剂进行表征,从而解释催化剂之间的活性差异,并对 $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂的热稳定性进行考察。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

利用等体积浸渍法制备所需催化剂。称取一定量的 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 于烧杯中,根据 $\gamma-Al_2O_3$ 相应的吸水率向烧杯内滴加相应量的去离子水,使其完全溶解硝酸盐溶液,然后将混合硝酸盐溶液滴加至称好的 $\gamma-Al_2O_3$ 载体使其均匀浸渍,置于 $40^\circ C$ 恒温水浴箱恒温静置8h,然后于干燥箱内 $110^\circ C$ 条件下过夜干燥10~12h,再放入马弗炉内程序升温至 $550^\circ C$ 焙烧4h,最后将催化剂粉末进行压片、过筛,得到不同尺寸的催化剂颗粒分别用于活性评价、催化剂表征。制备得到不同 $Cu-Fe$ 原子质量比、总负载量为25%的 $Cu_{3-x}Fe_xO/\gamma-Al_2O_3$  ( $x=0, 0.5, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.4, 1.5, 2, 3$ )及不同总负载量(总负载量按 $CuO, Fe_2O_3$ 质量之和与载体质量之比计算,取15%、20%、25%、30%)的 $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$ 系列催化剂。单组分 $Cu/\gamma-Al_2O_3, Fe/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂负载量均为25%。

### 1.2 催化剂表征

XRD表征使用岛津公司生产的XRD-7000型X射线衍射仪, $Cu$ 靶, $K\alpha$ 辐射,管电压、管电流分别为40 kV、30 mA,扫描角度 $10 \sim 80^\circ$ ,扫描速率 $4^\circ/min$ ,步长 $0.02^\circ$ 。

BET表征使用Micromeritics公司生产的ASAP2020型物理吸附仪, $300^\circ C$ 下真空预处理2h去除表面杂质,之后用 $N_2$ 吸附气体吸附2.5h,测得催化剂比表面积。

$H_2-TPR$ 表征使用Hiden公司生产的QIC-20在线质谱仪,配气选用10%  $H_2-90\%$  Ar的标准混合气,气体流量为30 mL/min,反应器以 $5^\circ C/min$ 升温速率程序升温至 $600^\circ C$ ,通过在线气体分析质谱仪实时记录耗氢量。

### 1.3 催化剂活性评价

利用WFS-3015型固定床反应装置进行 $N_2O$ 催化分解催化剂的活性评价,反应管选用8 mm内径玻璃管,加热方式为程序升温。选用20~40目的催化剂颗粒用作活性评价,装填量约为1 m。气体组成为10%  $N_2O, 5\% O_2$ ,平衡气选用 $N_2$ ,气体总流量为100 mL/min。反应后的气体通过六通阀进样,进入GC3420A气相色谱仪(填充柱Porapak Q,柱温为 $60^\circ C$ ,TCD检测器,载气为 $H_2$ )内进行尾气分析。

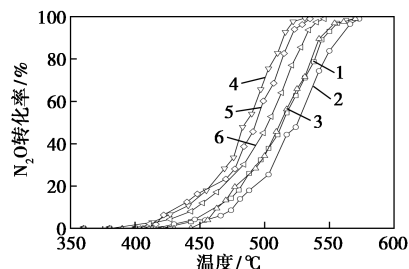
### 1.4 催化剂热稳定性考察

程序升温至 $515^\circ C$ ,恒温100 h,考察连续反应下 $CuFeO/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂的热稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 活性评价

总负载量25%、不同 $Cu-Fe$ 原子质量比的 $Cu_{3-x}Fe_xO/\gamma-Al_2O_3$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$ )催化剂催化分解 $N_2O$ 活性评价结果如图1所示。由图1可以看出, $Cu-Fe$ 复合氧化物催化剂活性均高于单组分 $CuO, Fe_2O_3$ 催化剂;当 $Fe$ 原子质量比较小( $x=0, 0.5, 1$ )时, $Cu-Fe$ 复合氧化物催化活性随着 $x$ 的增大而提高,当 $x=1$ 时, $Cu-Fe$ 复合氧化物催化活性最好, $530^\circ C$ 左右 $N_2O$ 转化率达到99%以上( $T_{99}=530^\circ C$ ); $Fe$ 原子质量分数继续增大( $x=1.5, 2$ ), $Cu-Fe$ 复合氧化物催化活性随着 $x$ 的增大而下降。

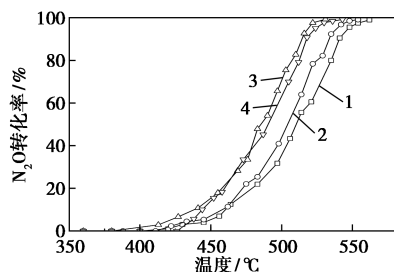


1— $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ ; 2— $CuO/\gamma-Al_2O_3$ ;  
3— $Cu_{2.5}Fe_{0.5}O/\gamma-Al_2O_3$ ; 4— $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$ ;  
5— $Cu_{1.5}Fe_{1.5}O/\gamma-Al_2O_3$ ; 6— $Cu_1Fe_2O/\gamma-Al_2O_3$

图1 不同 $CuFe$ 原子质量比的 $Cu-Fe$ 复合氧化物催化分解 $N_2O$ 活性

由图1还可以看出, $Cu-Fe$ 最佳原子质量比在2:1左右。为了进一步确定最佳的 $Cu-Fe$ 原子质量

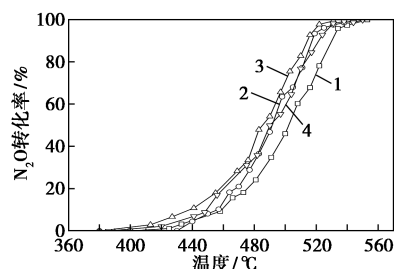
比,将  $x$  范围细分到 0.5~1.5 之间,又制备了 1 组  $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂,评价结果如图 2 所示。结果表明, $\text{Cu}_2\text{Fe}_1\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂活性最好,因此确定最佳的 Cu-Fe 原子质量比为 2:1。



1— $\text{Cu}_{2.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 2— $\text{Cu}_{2.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  
3— $\text{Cu}_2\text{Fe}_1\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 4— $\text{Cu}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 2 不同细分 CuFe 原子质量比 Cu-Fe 复合氧化物催化分解  $\text{N}_2\text{O}$  活性

不同总负载量 (15%、20%、25%、30%) 的  $\text{Cu}_2\text{Fe}_1\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂催化分解  $\text{N}_2\text{O}$  活性评价结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,不同负载量  $\text{Cu}_2\text{Fe}_1\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂催化活性顺序: 25%  $\text{Cu}_2\text{Fe}_1 > 30\% \text{Cu}_2\text{Fe}_1 > 15\% \text{Cu}_2\text{Fe}_1 > 20\% \text{Cu}_2\text{Fe}_1$ 。最终得到 Cu-Fe 催化剂的最佳组成: 25%  $\text{Cu}_2\text{Fe}_1\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。



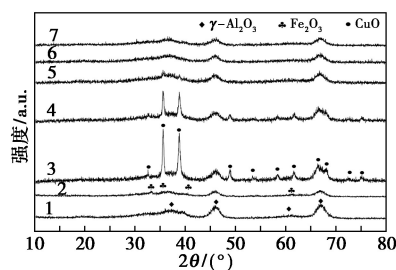
1—15%  $\text{Cu}_2\text{Fe}_1\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 2—20%  $\text{Cu}_2\text{Fe}_1\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  
3—25%  $\text{Cu}_2\text{Fe}_1\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 4—30%  $\text{Cu}_2\text{Fe}_1\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 3 不同 Cu-Fe 负载量 Cu-Fe 复合氧化物催化分解  $\text{N}_2\text{O}$  活性

## 2.2 物相分析 (XRD)

单组分负载型 Cu、Fe 氧化物及不同 Cu-Fe 原子质量比的负载型 Cu-Fe 复合氧化物 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 中可以看出,  $2\theta$  为 37.6、45.8、60.5、66.8° 处出现的衍射峰为载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰 (PDF#29-0063);  $2\theta$  为 32.6、35.7、38.9、49.0、53.6、58.5、61.7、66.0、68.4、73.2、75.2° 处出现的衍射峰为 CuO 晶相的特征衍射峰 (PDF#65-2309);  $2\theta$  为 33.2、35.6、40.9、62.4° 处出现的衍射峰为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  晶相的特征衍射峰 (PDF#33-0664)。

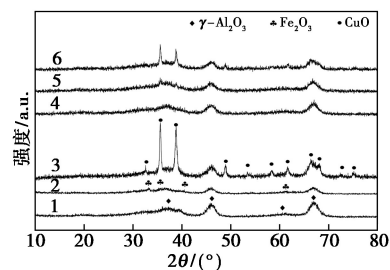
Cu-Fe 复合氧化物的 XRD 谱图中均没有检测到明显的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  特征衍射峰,这是由于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰与载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  特征衍射峰重叠所致;当  $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂中的 Cu 原子所占比例较大,  $3-x=2.5$  时,检测到尖锐的 CuO 特征衍射峰且峰强度较高;当 Cu 原子比例减小,  $3-x=2$  时, CuO 特征衍射峰的半峰宽变大,峰强度明显下降,这是由于 CuO 在该催化剂表面高度分散所致<sup>[13]</sup>, 同时也能解释  $\text{Cu}_2\text{Fe}_1\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂活性优于其他几组催化剂的原因;当 Cu 原子比例继续减小,  $3-x=1.5、1$  时,谱图中并没有检测到 CuO 的峰,这是因为 CuO 质量分数过小,所以无法检测到其特征衍射峰。



1— $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 2— $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 3— $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  
4— $\text{Cu}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 5— $\text{Cu}_2\text{Fe}_1\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  
6— $\text{Cu}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 7— $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 4 不同 Cu-Fe 原子质量比 Cu-Fe 复合氧化物 XRD 图

单组分负载型 Cu、Fe 氧化物及不同总负载量的  $\text{Cu}_2\text{Fe}_1\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂 XRD 谱图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,随着总负载量的增加, CuO 特征衍射峰强度逐渐增强,峰型也随之变尖锐,说明 CuO 晶体的结晶度随着总负载量的增加而提高。



1— $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 2— $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 3— $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  
4—15%  $\text{Cu}_2\text{Fe}_1\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 5—25%  $\text{Cu}_2\text{Fe}_1\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  
6—30%  $\text{Cu}_2\text{Fe}_1\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 5 不同 Cu-Fe 负载量 Cu-Fe 复合氧化物 XRD 图

## 2.3 比表面积 (BET) 的测定

不同原子质量比的  $\text{CuFeO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的

比表面积如表 1 所示。由表 1 可以看出,随着 Fe 原子质量分数的提高,Cu-Fe 催化剂比表面积也随之提高。另外,虽然  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化剂活性最好,但是其比表面积并没有明显大于其他原子质量比的 Cu-Fe 催化剂,说明催化剂的活性不只是与比表面积的大小有关。

表 1 不同原子质量比  $CuFeO/\gamma-Al_2O_3$  催化剂的比表面积

催化剂	比表面积/ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	催化剂	比表面积/ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )
$\gamma-Al_2O_3$	201	$25Cu_2Fe_1/\gamma-Al_2O_3$	157
$25Cu/\gamma-Al_2O_3$	148	$25Cu_{1.5}Fe_{1.5}/\gamma-Al_2O_3$	159
$25Cu_{2.5}Fe_{0.5}/\gamma-Al_2O_3$	152	$25Cu_1Fe_2/\gamma-Al_2O_3$	162

不同 Cu-Fe 负载量的  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化剂的比表面积如表 2 所示。由表 2 可以看出,随着 Cu-Fe 总负载量的提高,催化剂的比表面积有所下降。这是由于活性组分负载量增大,CuO 晶体结晶度增大,堵塞了  $\gamma-Al_2O_3$  载体的孔道,使得催化剂比表面积随之下降。

表 2 不同负载量  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化剂的比表面积

催化剂	比表面积/ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	催化剂	比表面积/ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )
$\gamma-Al_2O_3$	201	$20Cu_2Fe_1/\gamma-Al_2O_3$	157
$25Cu/\gamma-Al_2O_3$	148	$25Cu_2Fe_1/\gamma-Al_2O_3$	155
$15Cu_2Fe_1/\gamma-Al_2O_3$	158	$30Cu_2Fe_1/\gamma-Al_2O_3$	152

## 2.4 $H_2$ 程序升温还原 ( $H_2$ -TPR)

单组分负载型 Cu、Fe 氧化物及不同 Cu-Fe 原子质量比的负载型 Cu-Fe 复合氧化物催化剂  $H_2$ -TPR 谱图如图 6 所示。

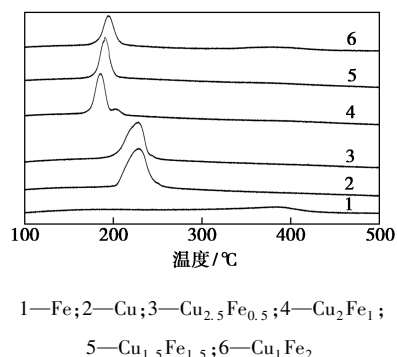


图 6 不同 Cu-Fe 原子质量比 Cu-Fe 复合氧化物  $H_2$ -TPR 图

由图 6 中可以看出,170~250°C 出现的低温还原峰归属于  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ ;390°C 左右出现的高温还原峰归属于  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ 。相比单组分的 CuO,Fe 原子

的加入使得所有 Cu-Fe 复合氧化物催化剂对应的  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$  还原峰向低温方向移动,说明 Fe 原子的加入能够提高  $Cu^{2+}$  的还原能力;所有 Cu-Fe 催化剂中, $Cu_2Fe_1$  催化剂对应的  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$  还原温度最低,说明  $Cu_2Fe_1$  催化剂具有很强的还原能力,这也与  $Cu_2Fe_1$  催化剂较佳的  $N_2O$  分解活性相对应;当 CuO 的相对负载量较大时,如  $Cu_2Fe_1$  催化剂,出现了 2 个  $H_2$  还原峰,这是因为 CuO 负载量较大时,会出现 2 种 CuO 物种<sup>[14]</sup>,其中 185°C 的还原峰对应的是催化剂表面分散态的 CuO 物种,210°C 的还原峰对应的是晶相 CuO 物种。继续增大 CuO 的相对负载量,只剩下 1 个  $H_2$  还原峰,且还原峰宽化、峰面积明显增大,这是 2 个 CuO 还原峰重合所造成的;图中只有  $Cu_1Fe_2$  催化剂出现了极其微弱的  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  还原峰,说明在负载型 Cu-Fe 催化剂中,起还原作用的主要活性组分为 CuO。

单组分负载型 Cu、Fe 氧化物及不同总负载量的  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化剂  $H_2$ -TPR 谱图如图 7 所示。

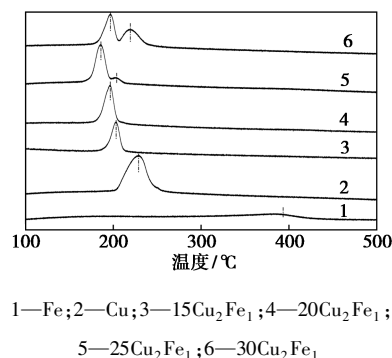


图 7 不同 Cu-Fe 负载量 Cu-Fe 复合氧化物  $H_2$ -TPR 图

由图 7 中可以看出,170~250°C 出现的低温还原峰归属于  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ ;390°C 左右出现的高温还原峰归属于  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ 。随着总负载量由 15% 增加到 25%, $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$  还原峰逐渐向低温方向移动;而当总负载量由 25% 增大到 30% 时, $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$  还原峰向高温方向移动。说明总负载量为 25% 时催化剂的还原能力最强,此结果也与活性评价结果相对应。另外,随着总负载量的增加,晶相 CuO 物种对应的  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$  还原峰峰面积明显变大,说明 CuO 晶体的结晶度随着负载量的增大而提高,从而导致催化剂孔道的堵塞,催化活性下降。

## 3 不同反应条件对 Cu-Fe 催化剂活性的影响

为了进一步探究 Cu-Fe 催化剂的催化性能,分

别研究了不同  $N_2O$  质量分数、 $O_2$  体积分数、反应空速对 Cu-Fe 催化剂活性的影响。

### 3.1 $N_2O$ 质量分数对 Cu-Fe 催化剂活性的影响

反应器程序升温过程中,确定  $O_2$  体积分数为 5%、空速  $8\ 000\ h^{-1}$ ,改变  $N_2O$  的质量分数,在 440、460、480、500℃ 4 个温度点分别稳定 30 min,然后通过检测该温度点反应后出口的  $N_2O$  质量分数并计算其转化率。不同  $N_2O$  质量分数下  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化剂的活性评价图如图 8 所示。由图 8 可以看出,随着进气中  $N_2O$  质量分数的提高,  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化剂的活性有所下降。

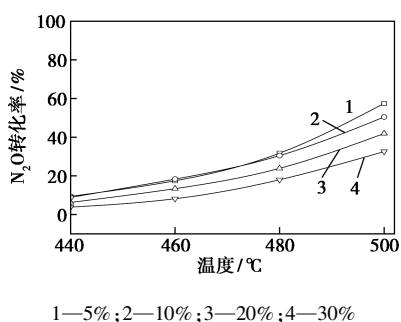


图 8 不同  $N_2O$  质量分数下  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化分解  $N_2O$  活性

### 3.2 $O_2$ 体积分数对 Cu-Fe 催化剂活性的影响

反应器程序升温过程中,确定  $N_2O$  质量分数为 10%、空速  $8\ 000\ h^{-1}$ ,改变  $O_2$  的体积分数,在 440、460、480、500℃ 4 个温度点分别稳定 30 min,然后通过检测该温度点反应后出口的  $N_2O$  质量分数计算其转化率。不同  $O_2$  体积分数下  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化剂的活性评价图如图 9 所示。由图 9 可以看出,当进气中的  $O_2$  的体积分数较低(0%~10%)时,  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化剂的活性并不受  $O_2$  体积分数的影响;当进气中的  $O_2$  的体积分数较高,达到 15%时,催化剂活性明显下降。

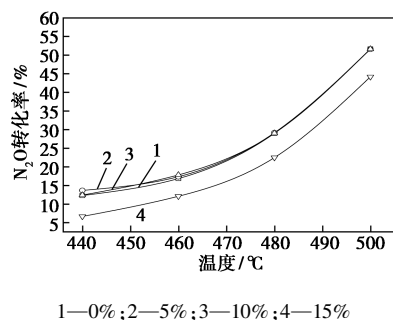


图 9 不同  $O_2$  体积分数下  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化分解  $N_2O$  活性

### 3.3 空速对 Cu-Fe 催化剂活性的影响

反应器程序升温过程中,确定  $N_2O$  的质量分数

为 10%、 $O_2$  的体积分数为 5%,改变反应空速,在 440、460、480、500℃ 4 个温度点分别稳定 30 min,然后通过检测该温度点反应出口的  $N_2O$  质量分数计算其转化率。不同反应空速条件下  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化剂的活性评价图如图 10 所示。由图 10 可以看出,随着进气空速的提高,  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化剂的活性随之下降。

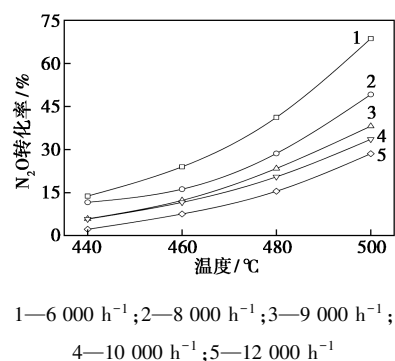


图 10 不同空速下  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化分解  $N_2O$  活性

## 4 催化剂的热稳定性考察

总负载量 25% 的  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化剂的热稳定性评价结果如图 11 所示。结果表明,催化剂在 515℃ 高温下连续反应 100 h,  $N_2O$  的转化率始终维持在 90% 左右,说明  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化剂有着良好的热稳定性。

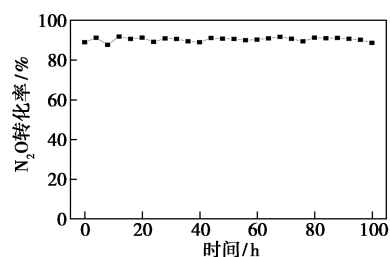


图 11  $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化剂的热稳定性考察

## 5 结论

(1) 引入 Fe 原子后,相比单组分 CuO 催化剂活性明显提高,其中最佳 Cu-Fe 原子质量比为 2:1,最佳总负载量为 25%,530℃ 时  $N_2O$  转化率达到 99% 以上,活性较好。

(2) Cu-Fe 复合氧化物催化剂中主要的活性组分为 CuO,Fe 原子的加入提高了 CuO 的还原能力,从而提高其催化活性。 $Cu_2Fe_1O/\gamma-Al_2O_3$  催化剂表面的 CuO 高度分散、还原能力较强,因此其  $N_2O$  分解活性优于其他 Cu-Fe 催化剂。

(下转第 133 页)

- [6] Che M, Zhu L, Zhao Y L, *et al.* Enhancing current density of perovskite solar cells using TiO<sub>2</sub>-ZnO<sub>2</sub>, composite scaffold layer[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, 56: 29-36.
- [7] Abdi N, Abdi Y, Alempour Z. Effects of morphology and thickness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scaffold on charge transport in Perovskite-based solar cells[J]. *Solar Energy*, 2017, 153: 379-382.
- [8] Kumari N, Gohel J V, Patel S R. Optimization of TiO<sub>2</sub>/ZnO bilayer electron transport layer to enhance efficiency of perovskite solar cell[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, 75: 149-156.
- [9] Burschka J, Pellet N, Moon S J, *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells[J]. *Nature*, 2013, 499(7458): 316-319.
- [10] Kumar M H, Yantara N, Dharana S, *et al.* Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(94): 11089-11091.
- [11] Duan J, Wu J, Zhang J, *et al.* TiO<sub>2</sub>/ZnO/TiO<sub>2</sub> sandwich multi-layer films as a hole-blocking layer for efficient perovskite solar cells[J]. *International Journal of Energy Research*, 2016, 40(6): 806-813.
- [12] Mahmood K, Swain B S, Klrmani A R, *et al.* Highly efficient perovskite solar cells based on a nanostructured WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> core-shell electron transporting material[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17): 9051-9057.
- [13] Xiong Y, Zhong X, Yan J G, *et al.* Ternary oxides in TiO<sub>2</sub>-ZnO system as efficient electron-transport layers for perovskite solar cells with efficiency over 15%[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(43): 29580.
- [14] Li X J, Wang C, Xia N, *et al.* Novel ZnO-TiO<sub>2</sub> nanocomposite arrays on Ti fabric for enhanced photocatalytic application[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1148(15): 347-355.
- [15] Harandi D, Ahmadi H, Achachluei M M. Comparison of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles for the improvement of consolidated wood with polyvinyl butyral against white rot[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 108: 142-148.
- [16] Morzdi S, Aberoomznd-Azar P, Raeis-Farshid S, *et al.* The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposite[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016, 20(4): 373-378.
- [17] Arora R, Mandal U K, Shama P, *et al.* Synthesis and thermal properties of polyaniline-TiO<sub>2</sub>, nanocomposites PVA based film[J]. *Materials Today Proceedings*, 2015, 2(4-5): 2215-2225.
- [18] Bertuna A, Comini E, Poli N, *et al.* Titanium dioxide nanostructures chemical sensor[J]. *Procedia Engineering*, 2016, 168: 313-316.
- [19] Bifen G, Ying M, Yaan C, *et al.* Great enhancement of photocatalytic activity of nitrogen-doped titania by coupling with tungsten oxide[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(29): 14391-14397.
- [20] Rho W Y, Kim H S, Chuang W J, *et al.* Enhancement of power conversion efficiency with TiO<sub>2</sub>, nanoparticles/nanotubes-silver nanoparticles composites in dye-sensitized solar cells[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 429: 23-28. ■

(上接第 128 页)

(3) N<sub>2</sub>O 质量分数越高, Cu-Fe 催化剂活性越低; 较低体积分数 O<sub>2</sub> 对 Cu-Fe 催化剂活性没有影响, 当 O<sub>2</sub> 体积分数增大到 15% 时, 活性明显下降; 反应空速越大, Cu-Fe 催化剂活性越低。

(4) 515℃ 高温条件下连续反应 100 h, N<sub>2</sub>O 转化率保持在 90% 左右, 表明 Cu<sub>2</sub>Fe<sub>1</sub>O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂有着较好的热稳定性。

### 参考文献

- [1] Katherine J S, Martin E B, Richard E F, *et al.* N<sub>2</sub>O flux from plant-systems in polar deserts switch between sources and sinks under different light condition[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2012, (48): 69-77.
- [2] 李孟丽, 杨晓龙, 唐立平, 等. N<sub>2</sub>O 的催化分解研究[J]. *化学进展*, 2012, 9: 1801-1817.
- [3] Montzka S A, Dlugokencky E J, Butler J H. Non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases and climate change[J]. *Nature*, 2011, 476(7358): 43-50.
- [4] Pérez-Ramírez J, Kapteijn F, Schffell K, *et al.* Formation and control of N<sub>2</sub>O in vitric acid production; where do we stand today[J]. *Appl Catal B*, 2003, 44(2): 117-151.
- [5] Javier Pérez-Ramírez, Kapteijn F, Mul G, *et al.* Ex-framework FeZSM-5 for control of N<sub>2</sub>O in tail-gases[J]. *Catalysis Today*, 2002, 76(1): 55-74.
- [6] 张元礼, 康晓琴, 庄克臣, 等. N<sub>2</sub>O 减排装置在己二酸生产中的应用[J]. *石化技术与应用*, 2009, 4: 356-357.
- [7] 鲁长海. N<sub>2</sub>O 催化分解技术在处理己二酸尾气中的应用[J]. *煤炭与化工*, 2009, 32(9): 20-21.
- [8] Zhang Runhu, Hua Chao, Wang Bingshuai, *et al.* N<sub>2</sub>O Decomposition over Cu-Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts[J]. *Catalysts*, 2016, 6(12): 200.
- [9] Franken T, Palkovits R. Investigation of potassium doped mixed spinels Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> as catalysts for an efficient N<sub>2</sub>O decomposition in real reaction conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176-177: 298-305.
- [10] 丁林, 曹雨来, 宋永吉, 等. Co-Cu-M (M=Fe, Mn, Ni, Zn, Ce) 催化剂催化分解 N<sub>2</sub>O 性能[J]. *化工进展*, 2016, 35(11): 3519-3523.
- [11] 曹雨来, 宋永吉, 李翠清, 等. Co-Cu-Ce-Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化分解 N<sub>2</sub>O 的性能[J]. *工业催化*, 2017(7): 24-28.
- [12] 仇杨君. 催化分解 N<sub>2</sub>O 催化剂制备及中试条件研究[D]. 北京: 北京石油化工学院, 2018.
- [13] 路敏玥. 铜基催化剂中铜物种的存在状态在催化消除氮氧化物中的性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2016.
- [14] Tanaka Y, Utaka T, Kikuchi R, *et al.* Water gas shift reaction for the reformed fuels over Cu/MnO catalysts prepared via spinel-type oxide[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 215(2): 271-278. ■