

SiO₂ 气凝胶负载过渡金属氧化物 催化分解 N₂O 的研究

王逸飞¹, 王亚涛², 王新承¹, 马小丰², 李翠清¹, 王虹¹, 宋永吉^{1*}

(1. 北京石油化工学院新材料与化工学院, 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. 唐山开滦化工科技有限公司煤化工研发中心, 河北唐山 063006)

摘要:以二氧化硅气凝胶为载体, 采用等体积浸渍法制备了一系列不同负载量的过渡金属氧化物 M/SiO₂-ag (M = Ni, Co, Cu, Fe, Mn, Zn) 催化剂, 利用 XRD, BET, H₂-TPR 等对催化剂进行表征, 研究了 SiO₂ 气凝胶负载过渡金属氧化物分解 N₂O 的催化性能。结果表明, 负载 NiO 的样品具有最高的催化分解活性, 当 NiO 负载量为 27% 时催化活性最佳, 可在 451℃ 完全转化 N₂O; 在 455℃ 下对 Ni₂₇/SiO₂-ag 进行 100 h 寿命实验, 催化活性未下降, 表明 Ni₂₇/SiO₂-ag 具有较好的热稳定性。

关键词: 氧化亚氮; 催化分解; 过渡金属氧化物; SiO₂ 气凝胶; 催化剂

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)09-0134-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.027

Study on catalytic decomposition of N₂O by SiO₂ aerogel supported transition metal oxides

WANG Yi-fei¹, WANG Ya-tao², WANG Xin-cheng¹, MA Xiao-feng², LI Cui-qing¹,
WANG Hong¹, SONG Yong-ji^{1*}

(1. Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 2. Coal Chemical R&D Center, Tangshan Kailuan Chemical Technology Co., Ltd., Tangshan 063006, China)

Abstract: Using SiO₂ aerogel as the carrier, a series of transition metal oxides catalysts, M/SiO₂-ag (M = Ni, Co, Cu, Fe, Mn, Zn), with different loadings are prepared via an equal volume impregnation method. The prepared catalysts are analyzed by means of XRD, BET and H₂-TPR. Their catalytic performance for the decomposition of N₂O is studied. Among them, the sample loaded with NiO has the highest catalytic decomposition activity. The catalyst has the best catalytic activity when the loading amount of NiO is 27%, over which N₂O can completely be converted at 451℃. The catalytic activity of Ni₂₇/SiO₂-ag does not drop after 100 h of life test at 455℃, indicating that Ni₂₇/SiO₂-ag has a good thermal stability.

Key words: nitrous oxide; catalytic decomposition; transition metal oxides; SiO₂ aerogel; catalyst

氧化亚氮(N₂O)为一种无色有甜味的气体,有麻醉作用,吸入N₂O可使人发笑,因此也被称为笑气^[1-2]。由于N₂O寿命较长(110~150年),且严重消耗臭氧层物质,在大气中成为一种强温室气体,其全球变暖潜能值(GWP)是CO₂的310倍,会造成温室效应等一系列环境问题^[3-5]。同时,N₂O在大气中的体积分数较为稳定,年增长率约为0.2%~0.3%^[6],因此减排N₂O迫在眉睫。目前,减排N₂O的主要方法有直接高温热分解法^[7]、催化分解法^[8-9]和提纯利用^[10]等,其中催化分解法具有成本低、分解率高、没有二次污染等优点。

SiO₂气凝胶具有密度小、结构稳定、比表面积大、耐高温的特性,是一种三维网格纳米材料,由于其独特的物理特性特别是极高的比表面积,可负载更多的活性组分,并有很好的分散效果,广泛应用于催化剂载体^[11-13]。针对N₂O的催化减排,研究人员对单金属氧化物活性组分进行详细的考察,发现过渡金属作为常见的金属元素,催化活性较高,可替代贵金属作为催化分解N₂O的活性组分^[14-15]。目前,采用SiO₂气凝胶为载体制备的催化剂用于N₂O催化分解的研究报道较少。因此,笔者以SiO₂气凝胶为催化剂的载体,探究负载过渡金属氧化物催化分

收稿日期:2021-10-15;修回日期:2022-07-04

基金项目:国家自然科学基金项目(20176012,21076025)

作者简介:王逸飞(1993-),男,硕士研究生,研究方向为工业催化减排,wyfcup@163.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,通讯联系人,songyongji@bipt.edu.cn。

解N₂O的性能,并利用XRD、BET、H₂-TPR等对催化剂物理化学性能进行表征,同时考察了活性最高催化剂的寿命。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

二氧化硅气凝胶(SiO₂-ag),工业级;硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O]、硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]、硝酸锰[Mn(NO₃)₂]、硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O]、硝酸锌[Zn(NO₃)₂·6H₂O]、硝酸铜[Cu(NO₃)₂·3H₂O],均为分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;无水乙醇(C₂H₅OH),分析纯,现代东方(北京)科技发展有限公司生产;氮气(N₂)、氧化亚氮(N₂O)、空气,北京华通精科气体化工有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

对载体进行预处理,将SiO₂-ag载体研磨过40目筛,过筛后置入鼓风干燥箱中110℃烘干8h,并测定其饱和吸水率。前驱体用量根据载体用量确定。

采用等体积浸渍法制备催化剂。将前驱体Ni(NO₃)₂·6H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O、Mn(NO₃)₂、Zn(NO₃)₂·6H₂O、Cu(NO₃)₂·3H₂O和Fe(NO₃)₃·9H₂O分别溶于适量无水乙醇中,超声处理3h,随后将溶液缓慢滴入称量好的SiO₂-ag载体中,搅拌均匀,置于水浴锅中55℃水浴干燥12h。将干燥好的催化剂研磨,量取相同质量样品若干,以2℃/min升温至475℃,并保持4h进行焙烧,制得不同质量比的催化剂M_x/SiO₂-ag,其中M为Ni、Co、Cu、Fe、Mn、Zn,x为金属氧化物质量占载体质量的百分比。将制备好的催化剂研磨、压片、过筛,分级制取不同粒径大小的催化剂,用于催化剂活性评价及表征。

1.3 催化剂的表征

利用日本岛津公司生产的XRD-7000型X射线衍射仪对催化剂结构进行分析,Cu靶Kα辐射源,测试电流为30mA、电压为40kV,扫描速率为4°/min,扫描角度10~80°。

利用Micromeritics公司生产的ASAP2020型比表面与孔隙度分析仪对其比表面积进行测定。称量0.2g左右的催化剂,通入氮气并在300℃条件下真空处理3h,随后在-196℃液氮条件下对催化剂进行氮气的吸附和脱附,以测定其比表面积。

利用Micromeritics公司生产的Chemisorb-2750型化学吸附仪进行还原能力分析测试。称量

0.1g 40~60目的催化剂,通入N₂,并在400℃下预处理1h,随后自然降温至30℃,通入H₂-Ar标准混合气(H₂体积分数为10%,其余为Ar气),反应器以8℃/min升温速率程序升温至800℃,对催化剂进行还原能力测试。

1.4 催化剂的活性评价

利用气固相固定床催化剂活性评价装置进行催化剂活性评价,采用8mm内径反应管,程序升温控制系统控制温度。催化剂用量固定1mL,粒径20~40目,1mL催化剂质量约为0.4~0.6g,体积空速为6000h⁻¹,升温速率为3℃/min。气体原料体积比为工业条件优化比例,其体积分数分别为:5%O₂、10%N₂O,其余配气为N₂,反应气体总流速为100mL/min。利用气相色谱仪(GC3420A)对反应尾气进行在线测定,气相色谱载气为H₂,主要考察300~700℃间催化剂直接分解N₂O的活性评价,催化剂活性评价装置流程如图1所示。

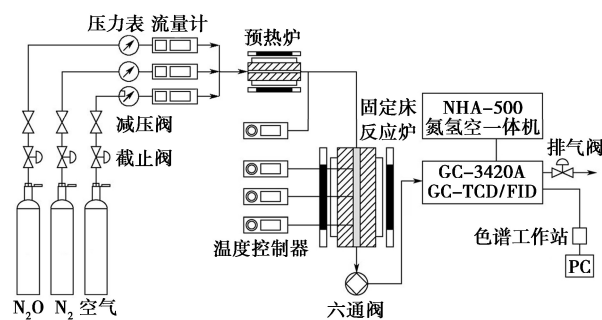


图1 活性评价装置流程图

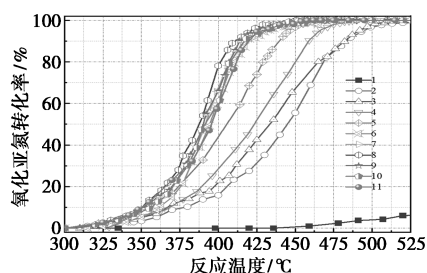
本实验中所用的SiO₂气凝胶载体密度较低,制成的催化剂密度同样较低,通过质量空速计算,不同负载量的M_x/SiO₂-ag催化剂质量空速范围为13.14~19.71h⁻¹,在体积空速相同的条件下,质量空速大于其他文献研究中的数值^[16-17]。表明本实验中如采用相同的质量空速,催化剂完全转化N₂O的最终温度会降低。

2 结果与讨论

2.1 活性评价结果

不同负载量的Ni_x/SiO₂-ag催化剂催化分解N₂O的曲线如图2所示。由图2中可以看出,当NiO负载量小于24%时,Ni_x/SiO₂-ag催化剂的催化活性随着负载量的增加明显增大;当NiO负载量在24%~32%时,催化剂活性趋于稳定,负载量为27%时催化活性最高,Ni₂₇/SiO₂-ag完全转化N₂O的温

度为 451℃。

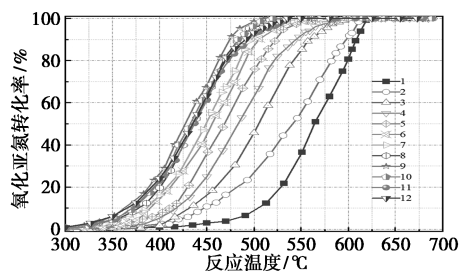


- 1—Ni₄/SiO₂-ag; 2—Ni₈/SiO₂-ag; 3—Ni₁₂/SiO₂-ag;
- 4—Ni₁₆/SiO₂-ag; 5—Ni₂₀/SiO₂-ag; 6—Ni₂₄/SiO₂-ag;
- 7—Ni₂₆/SiO₂-ag; 8—Ni₂₇/SiO₂-ag; 9—Ni₂₈/SiO₂-ag;
- 10—Ni₂₉/SiO₂-ag; 11—Ni₃₂/SiO₂-ag

图 2 不同负载量的 Ni_x/SiO₂-ag 催化剂催化分解 N₂O 的结果

注:反应条件:气体组成为 10% N₂O+5% O₂+85% N₂, 气体流量为 100 mL/min, 催化剂体积为 1 mL, 粒度为 20~40 目, 催化剂质量为 0.4~0.6 g, 体积空速为 6 000 h⁻¹, 程序升温速率为 2℃/min。

不同负载量的 Co_x/SiO₂-ag 催化剂催化分解 N₂O 的曲线如图 3 所示。由图 3 中可以看出, Co_x/SiO₂-ag 催化剂的催化活性与活性组分负载量密切相关, 随着负载量的增加, 催化活性逐渐增大, 当负载量大于 16% 时, 催化活性趋于稳定, 负载量为 18% 时达到最大值, 其完全转化 N₂O 的温度为 515℃。



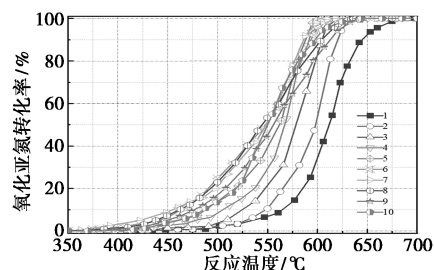
- 1—Co₂/SiO₂-ag; 2—Co₄/SiO₂-ag; 3—Co₆/SiO₂-ag;
- 4—Co₈/SiO₂-ag; 5—Co₁₀/SiO₂-ag; 6—Co₁₂/SiO₂-ag;
- 7—Co₁₄/SiO₂-ag; 8—Co₁₆/SiO₂-ag; 9—Co₁₈/SiO₂-ag;
- 10—Co₂₀/SiO₂-ag; 11—Co₂₂/SiO₂-ag; 12—Co₂₄/SiO₂-ag

图 3 不同负载量的 Co_x/SiO₂-ag 催化剂催化分解 N₂O 的结果

注:反应条件:气体组成为 10% N₂O+5% O₂+85% N₂, 气体流量为 100 mL/min, 催化剂体积为 1 mL, 粒度为 20~40 目, 催化剂质量为 0.4~0.6 g, 体积空速为 6 000 h⁻¹, 程序升温速率为 2℃/min。

不同负载量的 Cu_x/SiO₂-ag 催化剂催化分解 N₂O 的曲线如图 4 所示。由图 4 可见, 单活性组分

CuO 的负载量为 10% 时活性最高, 可在 604℃ 完全转化 N₂O。在 N₂O 转化率低于 60% 时, 负载量为 10% 的催化剂升温速率明显低于负载量大于 10% 的催化剂, 随着反应温度的提高, 负载量为 10% 的催化剂转化率逐渐升高。

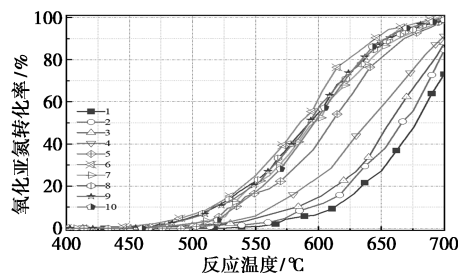


- 1—Cu₂/SiO₂-ag; 2—Cu₄/SiO₂-ag; 3—Cu₆/SiO₂-ag;
- 4—Cu₈/SiO₂-ag; 5—Cu₁₀/SiO₂-ag; 6—Cu₁₂/SiO₂-ag;
- 7—Cu₁₄/SiO₂-ag; 8—Cu₁₆/SiO₂-ag; 9—Cu₁₈/SiO₂-ag;
- 10—Cu₂₀/SiO₂-ag

图 4 不同负载量的 Cu_x/SiO₂-ag 催化剂催化分解 N₂O 的结果

注:反应条件:气体组成为 10% N₂O+5% O₂+85% N₂, 气体流量为 100 mL/min, 催化剂体积为 1 mL, 粒度为 20~40 目, 催化剂质量为 0.4~0.6 g, 体积空速为 6 000 h⁻¹, 程序升温速率为 2℃/min。

不同负载量的 Fe_x/SiO₂-ag 催化剂催化分解 N₂O 的结果如图 5 所示。由图 5 可见, 负载量为 12% 的 Fe₁₂/SiO₂-ag 催化剂在 700℃ 时对 N₂O 的转化率达到 100%, 其余负载量的 Fe_x/SiO₂-ag 催化剂均未在 700℃ 完全转化 N₂O。

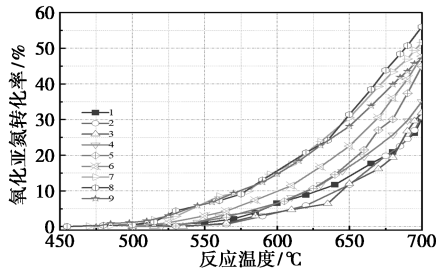


- 1—Fe₂/SiO₂-ag; 2—Fe₄/SiO₂-ag; 3—Fe₆/SiO₂-ag;
- 4—Fe₈/SiO₂-ag; 5—Fe₁₀/SiO₂-ag; 6—Fe₁₂/SiO₂-ag;
- 7—Fe₁₄/SiO₂-ag; 8—Fe₁₆/SiO₂-ag; 9—Fe₁₈/SiO₂-ag;
- 10—Fe₂₀/SiO₂-ag

图 5 不同负载量的 Fe_x/SiO₂-ag 催化剂催化分解 N₂O 的结果

注:反应条件:气体组成为 10% N₂O+5% O₂+85% N₂, 气体流量为 100 mL/min, 催化剂体积为 1 mL, 粒度为 20~40 目, 催化剂质量为 0.4~0.6 g, 体积空速为 6 000 h⁻¹, 程序升温速率为 2℃/min。

不同负载量的 Mn_x/SiO₂-ag 催化剂催化分解 N₂O 的结果如图 6 所示。由图 6 可见,负载量为 2%~18% 的 Mn/SiO₂-ag 催化剂无法在 700℃ 前完全转化 N₂O,其中 14% 负载量的 Mn₁₄/SiO₂-ag 催化剂活性最佳,在 700℃ 时,N₂O 转化率为 56%。

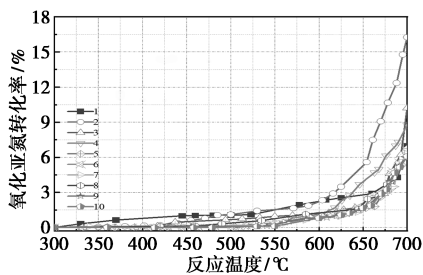


1—Mn₂/SiO₂-ag; 2—Mn₄/SiO₂-ag; 3—Mn₆/SiO₂-ag;
4—Mn₈/SiO₂-ag; 5—Mn₁₀/SiO₂-ag; 6—Mn₁₂/SiO₂-ag;
7—Mn₁₄/SiO₂-ag; 8—Mn₁₆/SiO₂-ag; 9—Mn₁₈/SiO₂-ag

图 6 不同负载量的 Mn_x/SiO₂-ag 催化剂催化分解 N₂O 的结果

注:反应条件:气体组成为 10% N₂O+5% O₂+85% N₂,气体流量为 100 mL/min,催化剂体积为 1 mL,粒度为 20~40 目,催化剂质量为 0.4~0.6 g,体积空速为 6 000 h⁻¹,程序升温速率为 2℃/min。

不同负载量的 Zn_x/SiO₂-ag 催化剂催化分解 N₂O 的结果如图 7 所示。由图 7 可见,以 ZnO 为活性组分的 Zn_x/SiO₂-ag 催化剂催化分解 N₂O 的效果较差,负载量为 2%~20% 的 Zn/SiO₂-ag 催化剂在 700℃ 内均无法完全转化 N₂O。Zn₄/SiO₂-ag 催化剂表现出了最高的转化率,在 700℃ 时,N₂O 的转化率



1—Zn₂/SiO₂-ag; 2—Zn₄/SiO₂-ag; 3—Zn₆/SiO₂-ag;
4—Zn₈/SiO₂-ag; 5—Zn₁₀/SiO₂-ag; 6—Zn₁₂/SiO₂-ag;
7—Zn₁₄/SiO₂-ag; 8—Zn₁₆/SiO₂-ag; 9—Zn₁₈/SiO₂-ag;
10—Zn₂₀/SiO₂-ag

图 7 不同负载量的 Zn_x/SiO₂-ag 催化剂催化分解 N₂O 的结果

注:反应条件:气体组成为 10% N₂O+5% O₂+85% N₂,气体流量为 100 mL/min,催化剂体积为 1 mL,粒度为 20~40 目,催化剂质量为 0.4~0.6 g,体积空速为 6 000 h⁻¹,程序升温速率为 2℃/min。

为 16%,活性较差。

Ni₂₇/SiO₂-ag 催化剂在 455℃ 下 100 h 的稳定性寿命实验如图 8 所示。由图 8 中可以看出,在 100 h 内,Ni₂₇/SiO₂-ag 催化剂表现出非常稳定的催化活性,N₂O 的分解率没有明显的下降,始终保持 100% 的 N₂O 转化率。Ni₂₇/SiO₂-ag 催化剂具有稳定的催化活性和热稳定性,表明载体骨架结构稳定,同时活性组分 NiO 在 SiO₂ 气凝胶载体上状态稳定,可以持续分解 N₂O,因此,Ni₂₇/SiO₂-ag 催化剂可以应用在工业催化领域。

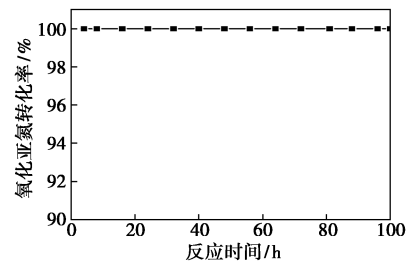


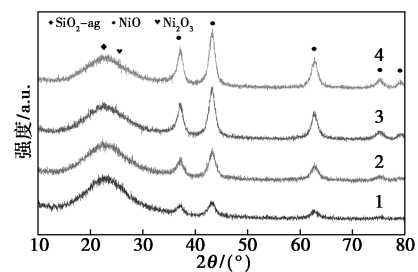
图 8 Ni₂₇/SiO₂-ag 催化剂稳定性寿命实验

注:反应条件:气体组成为 10% N₂O+5% O₂+85% N₂,气体流量为 100 mL/min,催化剂体积为 1 mL,粒度为 20~40 目,催化剂质量为 0.4~0.6 g,体积空速为 6 000 h⁻¹,保持温度为 455℃。

通过对一系列不同负载量的 M_x/SiO₂-ag (M = Ni、Co、Cu、Fe、Mn、Zn) 催化剂催化分解 N₂O 的结果进行分析发现,NiO 表现出最优的催化活性,适合作为 SiO₂ 气凝胶负载的活性组分;Co₃O₄ 和 CuO 的活性略差于 NiO,可作为横向对比参考;Fe₂O₃、Mn₂O₃ 和 ZnO 活性较差,不适合作为 SiO₂ 气凝胶负载的单活性组分催化剂催化分解 N₂O。

2.2 XRD 分析

8%、16%、27%、32% 负载量的 Ni/SiO₂-ag 催化剂的 XRD 谱图如图 9 所示。



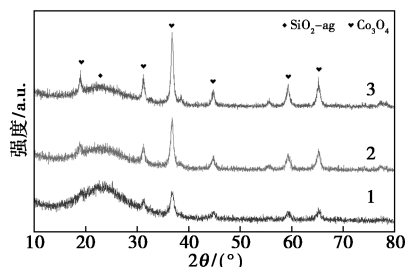
1—Ni₈/SiO₂-ag; 2—Ni₁₆/SiO₂-ag; 3—Ni₂₇/SiO₂-ag;
4—Ni₃₂/SiO₂-ag

图 9 Ni_x/SiO₂-ag 催化剂 XRD 谱图

由图 9 中可以看出,2θ=22° 为 SiO₂ 气凝胶宽衍射峰^[18]。当负载量大于 16% 时,2θ 在 37.01、43.26、62.6、75.16、79.38° 分别对应立方相 NiO

(PDF#71-1179) 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 晶面^[19]。在 $2\theta = 27.3^\circ$ 位置存在 1 个尖锐的衍射峰, 表明存在 Ni_2O_3 ^[20]。通过文献[21]可知, 当焙烧温度达到 600°C 时, Ni_2O_3 可还原为 NiO 。根据 Scherrer 公式, 计算 8%、16%、27%、32% 负载量时 NiO 的平均粒径分别为 13.5、15.2、13.4、15.2 nm, $\text{Ni}_{27}/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 表现出最低的平均粒径, 表明 NiO 负载量为 27% 时, 活性组分的分散度更好, 与活性评价结果一致。

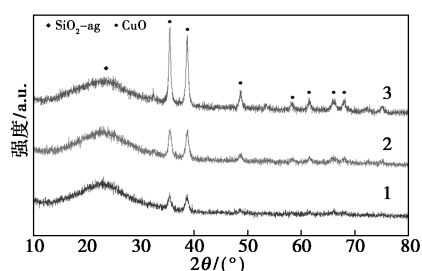
10%、18%、24% 负载量的 $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 催化剂 XRD 谱图如图 10 所示。从图 10 中可以看出, $2\theta = 22^\circ$ 的宽衍射峰为 SiO_2 气凝胶的特征峰^[18]。当负载量大于 18% 时, 2θ 为 19、31、36、44、59、 66° 分别对应尖晶石结构 (PDF#42-1467) 的 (111)、(200)、(311)、(440)、(511)、(400) 晶面^[22]。同时, 随着负载量的增加, $\text{Co}_{24}/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 表现出更明显的特征衍射峰, 说明更高的负载量会导致活性组分 Co_3O_4 的团聚, 这是更高负载量催化活性下降的原因。根据 Scherrer 公式计算, 10%、18%、24% 负载量时 Co_3O_4 的平均粒径分别为 16.9、18.4、22.7 nm, 表明随着负载量的增加, 平均粒径逐渐增大, 这与特征衍射峰随着负载量的增加而增强的结果一致。



1— $\text{Co}_{10}/\text{SiO}_2\text{-ag}$; 2— $\text{Co}_{18}/\text{SiO}_2\text{-ag}$; 3— $\text{Co}_{24}/\text{SiO}_2\text{-ag}$

图 10 $\text{Co}_x/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 催化剂 XRD 谱图

6%、10%、18% 负载量的 $\text{Cu}_x/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 催化剂 XRD 谱图如图 11 所示。由图 11 中可看出, $2\theta = 22^\circ$ 为 SiO_2 气凝胶宽衍射峰^[18]。当负载量大于 10% 时, 2θ 为 35.5、38.8、48.5、58.5、61.6、 68.2° 分别对应立方相 CuO (PDF#48-1548) 的 (11-1)、(111)、(20-2)、(202)、(11-3)、(220) 晶面^[23]。随着负载量的增加, CuO 的特征峰更明显, 说明负载量的增加导致 CuO 在载体表面团聚。根据 Scherrer 公式计算, 6%、10%、18% 负载量时 CuO 的平均粒径分别为 14.9、17.7、22.8 nm, 这是衍射峰强度随负载量增加而增强的原因。



1— $\text{Cu}_6/\text{SiO}_2\text{-ag}$; 2— $\text{Cu}_{10}/\text{SiO}_2\text{-ag}$; 3— $\text{Cu}_{18}/\text{SiO}_2\text{-ag}$

图 11 $\text{Cu}_x/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 催化剂 XRD 谱图

2.3 BET 分析

$\text{Ni}_x/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 催化剂的比表面积如表 1 所示。从表 1 中可以看出, $\text{Ni}_x/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 催化剂的比表面积随着负载量的增加逐渐下降, 当催化剂负载量大于 27% 时, 比表面积下降缓慢, 这是由于当活性组分负载量大于 27% 时, NiO 在 SiO_2 气凝胶上趋于饱和, 较小的孔径被填满, 剩余孔径较大, 因此比表面积下降缓慢。当 NiO 负载量大于 27% 时, 催化剂活性虽有下降, 但保持一定的催化活性, 证明 NiO 负载量在 27% 时达到饱和。同时, 活性最好的 $\text{Ni}_{27}/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 比表面积并没有明显大于其余活性相近的催化剂, 说明催化剂的活性不只与比表面积大小有关^[24]。这与活性评价结果和 XRD 分析结果一致。

表 1 $\text{Ni}_x/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 催化剂的比表面积

| 催化剂 | $\text{Ni}_8/\text{SiO}_2\text{-ag}$ | $\text{Ni}_{16}/\text{SiO}_2\text{-ag}$ | $\text{Ni}_{27}/\text{SiO}_2\text{-ag}$ | $\text{Ni}_{32}/\text{SiO}_2\text{-ag}$ |
|--|--------------------------------------|---|---|---|
| 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 362.26 | 314.16 | 261.7 | 256.32 |

$\text{Co}_x/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 催化剂的比表面积如表 2 所示。从表 2 中可以看出, $\text{Co}_x/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 催化剂的比表面积随着负载量的增加逐渐下降, 当负载量大于 18% 时, 比表面积下降较缓, 表明 18% 负载量为 Co_3O_4 的饱和负载量。这是由于较小的孔径被填满, 剩余孔径较大, 因此比表面积下降缓慢。当 Co_3O_4 负载量大于 18% 时, 催化剂活性虽有下降, 但保持一定的催化活性, 证明 Co_3O_4 负载量在 18% 时达到饱和。同时在相同负载量下, $\text{Co}_x/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 的比表面积小于 $\text{Ni}_x/\text{SiO}_2\text{-ag}$, 这是因为 Co_3O_4 的粒径大于 NiO , 填满了更多孔径。这与活性评价结果和 XRD 分析结果一致。

表 2 $\text{Co}_x/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 催化剂的比表面积

| 催化剂 | $\text{Co}_{10}/\text{SiO}_2\text{-ag}$ | $\text{Co}_{18}/\text{SiO}_2\text{-ag}$ | $\text{Co}_{24}/\text{SiO}_2\text{-ag}$ |
|--|---|---|---|
| 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 344.05 | 273.84 | 232.02 |

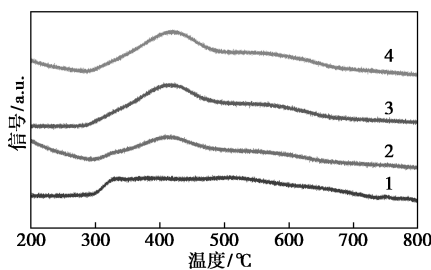
Cu_x/SiO₂-ag 催化剂的比表面积如表 3 所示。从表 3 中可以看出,Cu_x/SiO₂-ag 催化剂的比表面积随着负载量的增加逐渐下降,当负载量大于 10% 时,比表面积下降较缓,表明 10% 负载量为 CuO 的饱和负载量,这是由于较小的孔径被填满,剩余孔径较大,因此比表面积下降缓慢。当 CuO 负载量大于 18% 时,催化剂活性虽有下降,但保持一定的催化活性,证明 CuO 负载量在 10% 时达到饱和。同时,在相同负载量下,Cu_x/SiO₂-ag 的比表面积小于 Co_x/SiO₂-ag 和 Ni_x/SiO₂-ag,这是因为 CuO 的粒径大于 Co₃O₄ 和 NiO,填满了更多孔径。这与活性评价结果和 XRD 分析结果一致。

表 3 Cu_x/SiO₂-ag 催化剂的比表面积

| 催化剂 | Cu ₆ /SiO ₂ -ag | Cu ₁₀ /SiO ₂ -ag | Cu ₁₈ /SiO ₂ -ag |
|---|---------------------------------------|--|--|
| 比表面积/(m ² ·g ⁻¹) | 372.84 | 269.78 | 238.05 |

2.4 H₂-TPR 分析

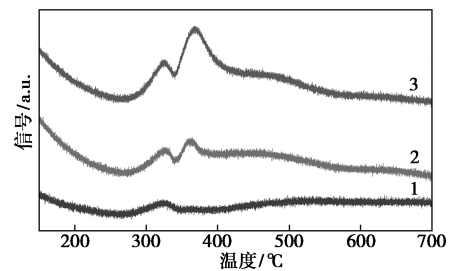
不同负载量下 Ni_x/SiO₂-ag 催化剂的 H₂-TPR 图谱如图 12 所示。从图 12 中可以看出,Ni₈/SiO₂-ag 催化剂只有 1 个较平耗氢峰,初始的耗氢温度为 300℃,到 700℃ 仍未结束,表明较低负载量下,活性组分 NiO 与 SiO₂ 气凝胶载体相互作用较强,不易被 H₂ 还原^[13]。当负载量大于 8% 时,Ni_x/SiO₂-ag 催化剂都显示出 2 个耗氢峰,分别对应 2 种不同形态的 NiO:一种与 SiO₂ 气凝胶相互作用较弱;另一种与 SiO₂ 气凝胶载体相互作用较强,其中位于 300~500℃ 和 510~700℃ 的峰分别属于游离态 NiO 和与 SiO₂ 气凝胶相互作用较强的 NiO 还原峰^[25]。第 1 还原峰的面积明显高于第 2 还原峰,表明催化剂中的 NiO 形态主要为游离态 NiO 形成的较大金属颗粒结构^[13]。随着负载量的增加,NiO 的析出量增加,因此峰面积逐渐增大,这与 XRD 分析结果一致。



1—Ni₈/SiO₂-ag;2—Ni₁₆/SiO₂-ag;3—Ni₂₇/SiO₂-ag;
4—Ni₃₂/SiO₂-ag

图 12 Ni_x/SiO₂-ag 催化剂的 H₂-TPR 图谱

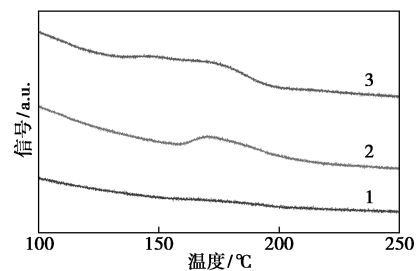
不同负载量下 Co_x/SiO₂-ag 催化剂的 H₂-TPR 图谱如图 13 所示。从图 13 中可以看出,不同负载量的 Co_x/SiO₂-ag 催化剂均有多个还原峰,第 1 个还原峰在 260~340℃ 之间,属于 Co₃O₄→CoO 的还原;第 2 个峰在 350~420℃ 之间,这是 CoO→Co⁰ 的耗氢还原峰^[26]。当温度大于 450℃ 时,Co_x/SiO₂-ag 存在 1 个较缓的矮峰,是 Co 和 SiO₂ 气凝胶载体相互作用较强的物质产生的还原峰。随着负载量的增加,耗氢峰逐渐增强,表明存在更多可被还原的钴氧化物,这与 XRD 分析结果一致。



1—Co₆/SiO₂-ag;2—Co₁₈/SiO₂-ag;3—Co₂₄/SiO₂-ag

图 13 Co_x/SiO₂-ag 催化剂的 H₂-TPR 图谱

不同负载量下 Cu/SiO₂-ag 催化剂的 H₂-TPR 图谱如图 14 所示。从图 14 中可以看出,负载量为 10% 和 18% 时 Cu_x/SiO₂-ag 在 120~220℃ 之间存在与载体相互作用较强的还原峰,为 CuO→Cu⁰ 的耗氢还原峰。随着负载量的增加,当负载量为 24% 时,在 120~220℃ 之间存在 2 个 H₂ 的还原峰,表明 Cu₂₄/SiO₂-ag 催化剂出现了与载体相互作用较强和相互作用较弱的不同 CuO 物种^[27]。



1—Cu₁₀/SiO₂-ag;2—Cu₁₈/SiO₂-ag;3—Cu₂₄/SiO₂-ag

图 14 Cu_x/SiO₂-ag 催化剂的 H₂-TPR 图谱

3 结论

(1) 相同负载量下, SiO₂ 气凝胶负载的 6 种过渡金属氧化物催化剂中,催化活性由高到低排序为 Ni/SiO₂-ag>Co/SiO₂-ag>Cu/SiO₂-ag>Fe/SiO₂-ag>Mn/SiO₂-ag>Zn/SiO₂-ag。

(2) 镍的氧化物最佳负载量为 27%, $\text{Ni}_{27}/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 完全转化 N_2O 的温度为 451℃; 钴的氧化物最佳负载量为 18%, $\text{Co}_{18}/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 完全转化 N_2O 的温度为 515℃; 铜的氧化物最佳负载量为 27%, $\text{Cu}_{10}/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 完全转化 N_2O 的温度为 604℃; 铁的氧化物最佳负载量为 12%, $\text{Fe}_{12}/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 完全转化 N_2O 的温度为 700℃; 锰的氧化物最佳负载量为 14%, $\text{Mn}_{14}/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 在 700℃ 的对 N_2O 的转化率为 56%; 锌的氧化物最佳负载量为 4%, $\text{Zn}_4/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 在 700℃ 的对 N_2O 的转化率为 16%。

(3) 热稳定性寿命实验表明, $\text{Ni}_{27}/\text{SiO}_2\text{-ag}$ 催化剂具有良好的热稳定性, 在 455℃ 下经过连续 100 h 的活性寿命测试, 催化剂活性稳定, 可作为工业催化剂使用。

参考文献

- [1] 孙巾茹, 夏蕾, 李靖宇, 等. 晶化温度对 Co_3O_4 催化分解 N_2O 的性能影响[J]. 现代化工, 2019, 39(4): 89-93.
- [2] 刘久欣, 王新承, 李翠清, 等. 直接催化分解氧化亚氮的金属氧化物催化剂研究进展[J]. 化工环保, 2021, 41(3): 263-272.
- [3] Parks J E. Less costly catalysts for controlling engine emissions[J]. Science, 2010, 327(5973): 1584-1585.
- [4] Kramlich J C, Linak W P. Nitrous oxide behavior in the atmosphere, and in combustion and industrial systems[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1994, 20(2): 149-202.
- [5] Sui C, Zhang T R, Dong Y L, et al. Interaction between Ru and Co_3O_4 for promoted catalytic decomposition of N_2O over the $\text{Ru}_x\text{-Co}_3\text{O}_4$ catalysts[J]. Molecular Catalysis, 2017, 435: 174-181.
- [6] 张远洋, 郭亚琼, 李娜, 等. N_2O 回收利用及减排技术研究进展[J]. 化工环保, 2018, 38(5): 499-504.
- [7] Reimer R A, Slaten C S, Seapan M, et al. Abatement of N_2O emissions produced in the adipic acid industry[J]. Environmental Progress, 1994, 13(2): 134-137.
- [8] Russo N, Fino D, Saracco G, et al. N_2O catalytic decomposition over various spinel-type oxides[J]. Catalysis Today, 2007, 119(1-4): 228-232.
- [9] 仇杨君, 黄思齐, 庞子涛, 等. $\text{CuYO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化分解 N_2O 性能[J]. 环境化学, 2018, 37(7): 1591-1598.
- [10] 李成业. Ni 元素对 Pt-TiO₂ 催化剂上 N_2O 生成机理的影响研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- [11] Ghasemi A H, Naeimi H. Design, preparation and characterization of aerogel NiO-CuO-CoO/SiO₂ nanocomposite as a reusable catalyst for C-N cross-coupling reaction[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(13): 5056-5063.
- [12] Zhang Z M, Zuo X H, Ruan M, et al. Study on technical parameters for synthesis of multi-walled carbon nanotubes over the NiO/SiO₂ aerogel[J]. Journal of Huangshi Institute of Technology, 2008, 24(5): 34-36.
- [13] 赵永祥, 武志刚, 许临萍, 等. NiO/SiO₂ 气凝胶催化剂性能研究 I. 镍含量的影响[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(1): 178-181.
- [14] Kapteijn F, Rodriguez-Mirasol J, Moulijn J A. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide[J]. Applied Catalysis B Environmental, 1996, 9(1-4): 25-64.
- [15] Ohnishi C, Asano K, Iwamoto S, et al. Alkali-doped Co_3O_4 catalysts for direct decomposition of N_2O in the presence of oxygen[J]. Catalysis Today, 2007, 120(2): 145-150.
- [16] 曹雨来. 氧化亚氮催化分解催化剂的制备及中试实验研究[D]. 北京: 北京石油化工学院, 2017.
- [17] 仇杨君. 催化分解 N_2O 催化剂制备及中试条件研究[D]. 北京: 北京石油化工学院, 2018.
- [18] Jia H J, Liu S, Mao Z Y, et al. Preparation and properties of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aerogel/alumina framework composite[J]. Ceramics International, 2020, 47(1): 1466-1471.
- [19] Sui L L, Yu T T, Zhao D, et al. In situ deposited hierarchical CuO/NiO nanowall arrays film sensor with enhanced gas sensing performance to H_2S [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 385: 121570.
- [20] Rubab R, Ali S, Rehman A U, et al. Templated synthesis of NiO/SiO₂ nanocomposite for dye removal applications: Adsorption kinetics and thermodynamic properties[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 615: 126253.
- [21] Erdem S, Erdem B, Öksüzöğlü R M, et al. Effect of calcination temperature on the structural and magnetic properties of Ni/SBA-15 nanocomposite[J]. Journal of Porous Materials, 2015, 22: 689-698.
- [22] Zeng B, Hou B, Jia L T, et al. The intrinsic effects of shell thickness on the Fischer-Tropsch synthesis over core-shell structured catalysts[J]. Catalysis Science & Technology, 2013, 3(12): 3250.
- [23] 李章良, 张国鑫, 潘文斌. Cu/Zn 非均相 Fenton 催化剂的制备及其对环丙沙星的降解效果[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 806-816.
- [24] 黄思齐, 王新承, 于泳, 等. 负载型铜铁催化剂直接催化分解 N_2O 的研究[J]. 现代化工, 2019, 39(8): 124-128, 133.
- [25] Chen J, Na Y, Wang R, et al. Hydrogenation of chloronitrobenzene to chloroaniline over Ni/TiO₂ catalysts prepared by sol-gel method[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 148(1): 164-172.
- [26] Liu C X, Gong L, Dai R Y, et al. Mesoporous Mn promoted Co_3O_4 oxides as an efficient and stable catalyst for low temperature oxidation of CO[J]. Solid State Sciences, 2017, 71: 69-74.
- [27] 宁军霞, 杨金香, 贺艳斌, 等. 硅源对 Cu/SiO₂ 催化剂催化对羟基苯乙酸乙酯加氢性能的影响[J]. 化学与生物工程, 2017, 34(3): 24-26. ■