用于CO还原NO的CuO/Al_2O_3催化剂的制备及性能评价

梁晓佳[1,2],齐文义[2],朱建华[1*]
(1. 中国石油大学化学工程学院,北京 102249;
2. 中石化SEG洛阳技术研发中心,河南 洛阳 471003)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备了CuO/Al_2O_3催化剂,并用CeO_2、Co_2O_3及Cr_2O_3分别对其进行了改性。利用BET及XRD对制备的催化剂进行了表征,考察了CuO负载量、焙烧温度、CO/NO摩尔比及反应温度对CuO/Al_2O_3催化剂催化CO还原NO反应的影响。研究结果表明,CuO的适宜负载量为8%,焙烧温度为750℃时,催化剂的活性最高;CO与NO摩尔比为1.2时,在相同反应温度条件下,NO的脱除率较高;当其他反应条件保持不变时,反应温度越高越有利于NO的还原脱除。

关键词:CuO/Al_2O_3;CO;NO;焙烧温度;改性
中图分类号:TQ09 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2016)02-0083-04
DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.02.021

Preparation and characterization of CuO/Al_2O_3 catalyst for catalytic reduction of NO by CO

LIANG Xiao-jia[1,2], *QI Wen-yi*[2], *ZHU Jian-hua*[1*]
(1. China University of Petroleum, Beijing 102249, China;
2. SINOPEC R&D Center of Engineering Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: CuO/Al_2O_3 catalyst is prepared by sol-gel method and modified with CeO_2, Co_2O_3 and Cr_2O_3, respectively. The effects of CuO loading, calcination temperature, CO/NO molar ratio and the reaction temperature on catalytic reduction of NO by CO are investigated. The relationship between the catalyst structure and catalytic performance is explored by means of surface area measurement(BET) and X-ray diffraction(XRD). The results indicates that with amount of CuO loading as 8 wt%, the as-prepared catalysts calcinated at 750℃ can achieve the highest catalytic activity. When molar ratio of CO to NO is 1.2, higher removal rate of NO can be achieved at the same calcinations temperature. Keeping other conditions as constant, higher reaction temperature leads to higher NO removal rate.

Key words: CuO/Al_2O_3; CO; NO; calcination temperature; modification

空气中的NO_x是形成酸雨、光化学烟雾和雾霾的前驱体。近年来,NO_x对生态环境和人类健康造成的危害逐渐受到重视[1-2]。随着对油品需求的不断增多,石油炼化企业排放的NO_x总量也逐年增加,再加上其排放相对集中的特点,对周围居民的生活环境造成很大的破坏。在NO_x中NO约占90%,因此,有效地脱除NO成为当务之急和研究热点之一。

目前,应用最广的催化裂化烟气脱硝技术是选择性催化还原(SCR)技术,其用氨作还原剂,在较低温下即可有效脱除烟气中的NO_x,但该技术存在氨腐蚀性大,易逃逸,计量困难,与SO_3反应生成硫酸铵堵塞管道等问题[3]。因此以CO、CH、H_2等为还原剂的SCR技术也越来越受到人们的青睐[4]。非完全再生催化裂化再生烟气中存在大量的CO,而且是需要脱除的有毒气体,若能研发出一种专门催化CO还原NO的催化剂,利用非完全再生催化裂化烟气中的CO为还原剂降低该过程烟气中的NO含量,既可以节省成本,又可以达到"以废治废"的目的。因此,笔者制备了一种催化CO+NO反应的催化剂,并结合表征手段揭示了该催化剂构效关系。

1 催化剂制备

采用溶胶-凝胶法制备Cu系催化剂。称取一定量的拟薄水铝石,加入适量的蒸馏水搅拌成浆,按所需比例配制硝酸铜[$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$]溶液,并将溶液倒入上述浆液中充分搅拌,然后逐滴加入浓硝酸进行酸化,直到形成溶胶,继续搅拌3 h,在120℃

收稿日期:2015-08-07
作者简介:梁晓佳(1988-),女,硕士生,研究方向为石油与天然气加工,liangxj0309@163.com;朱建华(1963-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事石油化工相关研究,通讯联系人,010-89739029,rdcas@cup.edu.cn。

条件下烘干，最后在马弗炉空气气氛中于 600℃下焙烧 4 h。CeO_2、Co_2O_3 及 Cr_2O_3 改性的复合氧化物催化剂的制备方法同上，仅需配制一定比例的硝酸铜和改性金属硝酸盐的混合溶液。各组分的质量分数以催化剂的总质量为计算基准。

2　催化剂活性评价

利用固定床微型反应器装置评价催化剂的催化活性，反应器的内径为 6 mm，催化剂装填量为 1.0 g，管式电炉加热，控温仪控制反应温度。反应原料气由流量控制器控制并在线配制，空速为 9 800 h^{-1}，反应气体的组成（体积分数）为：$\varphi(NO)=0.10\%$，$\varphi(CO)=0.12\%$，载气为 N_2。反应尾气每隔 30 min 收集 1 次，用烟气分析仪检测其组成，求其平均值作为计算 NO 脱除率的依据，NO 脱除率（x）计算公式：$x=[(C_0-C_x)/C_0]\times100\%$，其中，$C_0$ 为反应器入口 NO 的浓度；C_x 为反应器出口 NO 的浓度。以 NO 的脱除率高低评价各催化剂的脱硝性能，NO 的脱除率越高，表明催化剂的脱硝活性越好。

3　催化剂样品表征

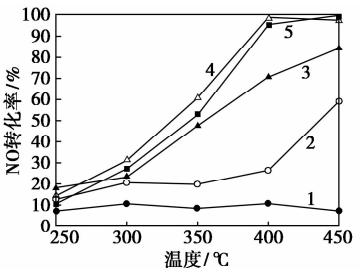
利用 Micromeritics 公司生产的 ASAP2010 静态氮吸附仪进行催化剂样品的比表面积（BET）测试，样品在 350℃、1.33 Pa 条件下脱气 4 h 后，在 −196℃条件下将液氮与吸附质接触，达到静态吸附平衡。利用催化剂低温单层物理吸附，由吸附质的吸附量，按照 BET 吸附理论计算催化剂样品的比表面积，并测定催化剂样品的孔体积。

利用德国 Bruker−D8 型 X 射线衍射仪进行催化剂样品的 XRD 测试，采用 CuKα 辐射源，管电流为 40 mA，管电压为 40 kV，扫描范围：$2\theta=20\sim80°$。

4　结果与分析

4.1　CuO 负载量对催化剂活性的影响

不同 CuO 负载量的 CuO/Al_2O_3 催化剂在不同温度条件下对 CO 催化还原 NO 反应的影响如图 1 所示。



1—$w(CuO)=3\%$；2—$w(CuO)=5\%$；3—$w(CuO)=7\%$；4—$w(CuO)=8\%$；5—$w(CuO)=10\%$

图 1　具有不同 CuO 负载量催化剂的催化活性

由图 1 可知，在相同的反应温度下，CuO 负载量越高，催化剂的活性越好，但是 CuO 负载量为 8% 的催化剂活性略高于负载量为 10% 的催化剂，这是因为 CuO 在负载量为 8% 的催化剂表面分散度较好所致。在不同的反应温度条件下，除了负载量为 3% 的 CuO/Al_2O_3 催化剂在不同反应温度下活性变化不大外，其他较高负载量的催化剂活性均随着反应温度的升高而增加。

不同 CuO 负载量催化剂的 XRD 表征结果如图 2 所示。

（上接第 82 页）

[8] Li Y, Hasin P, Wu Y. $Ni_xCo_{3-x}O_4$ nanowire arrays for electrocatalytic oxygen evolution[J]. Advanced Materials, 2010, 22(17): 1926−1929.

[9] Zhang G, Xia B Y, Wang X. Strongly coupled $NiCo_2O_4$-r-GO hybrid nanosheets as a methanol-tolerant electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. Advanced Materials, 2014, 26(15): 2408−2412.

[10] Zhang D, Yan H, Lu Y, *et al*. Hierarchical mesoporous nickel cobaltite nanoneedle/carbon cloth arrays as superior flexible electrodes for supercapacitors[J]. Nanoscale Research Letters, 2014, 9(1): 1−9.

[11] Zhang H, Qiao H, Wang H Y, *et al*. Nickel cobalt oxide/carbon nanotubes hybrid as a high-performance electrocatalyst for metal/air battery[J]. Nanoscale, 2014, 6(17): 10235−10242.

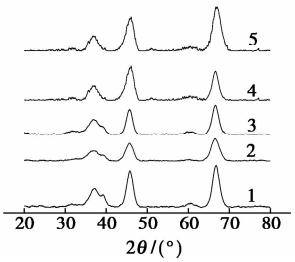
[12] Yuan C, Wu H B, Xie Y, *et al*. Mixed transition-metal oxides: Design, synthesis, and energy-related applications[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(6): 1488−1504.

[13] Liu J, Cao G Z, Yang Z G, *et al*. Oriented nanostructures for energy conversion and storage[J]. Chem Suschem, 2008, 1(8/9): 676−697.

[14] Yuan C Z, Gao B, Shen L F, *et al*. Hierarchically structured carbon-based composites: Design, synthesis and their application in electrochemical capacitors[J]. Nanoscale, 2011, 3: 529−545.

[15] Subramanian V, Zhu H, Vajtai R, *et al*. Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO_2 nanostructures[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(43): 20207−20214.

[16] Xu M W, Zhao D D, Bao S J, *et al*. Mesoporous amorphous MnO_2 as electrode material for supercapacitor[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2007, 11(8): 1101−1107. ■



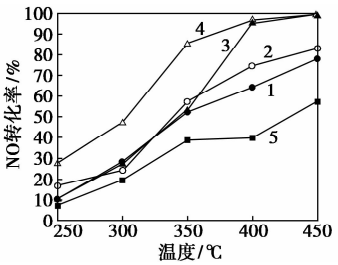
1—$w(CuO)=3\%$;2—$w(CuO)=5\%$;3—$w(CuO)=7\%$;
4—$w(CuO)=8\%$;5—$w(CuO)=10\%$

图 2　具有不同 CuO 负载量催化剂的 XRD 图

从图 2 可以看出,虽然 CuO 的负载量不同,但是在 XRD 谱图上,对应于 2θ 为 37.5、45.7° 和 66.7°处均检测到 $\gamma-Al_2O_3$ 的晶相特征衍射峰[5],而未检测到明显的 CuO 晶相特征峰出现,表明当催化剂中 CuO 负载量低于 10% 时,CuO 在催化剂载体上呈现很好的分散状态。

4.2　焙烧温度对催化剂活性的影响

焙烧是催化剂活化的重要步骤之一,不同的焙烧温度将导致催化剂的微观结构、物理特性及催化活性存在差异。CuO 负载量为 10% 的催化剂在不同焙烧温度条件下的催化剂活性如图 3 所示。



1—350℃;2—450℃;3—600℃;4—750℃;5—900℃

图 3　不同焙烧温度条件下得到的催化剂活性

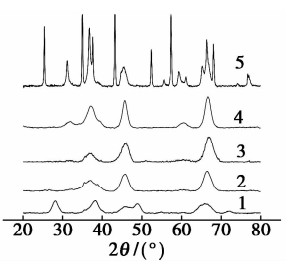
由图 3 可知,在焙烧温度为 350 ~ 750℃ 范围内,催化剂活性随焙烧温度的升高而提高,但在 450℃ 和 350℃ 条件下焙烧的催化剂活性相近,焙烧温度为 750℃ 时得到的催化剂活性最高,焙烧温度为 900℃ 的催化剂活性最低。而在 600℃ 条件下焙烧的催化剂在反应温度低于 350℃ 时并无明显的优势,当反应温度超过 350℃ 后其活性与 750℃ 条件下焙烧的催化剂活性相当。因此,对于 CuO 负载量为 10% 的催化剂,750℃ 是其适宜焙烧活化温度。

经过不同温度焙烧得到的催化剂样品的 BET 表征结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,随着焙烧温度的提高,催化剂的比表面积呈递减趋势。在 900℃ 条件下焙烧的催化剂孔容和比表面积均很小,这是导致催化剂活性低的主要原因。但在 750℃ 条件下焙烧的催化剂比表面积和孔容分别只有 113.62 m^2/g 和 0.217 8 cm^3/g,但其活性最高,因此比表面积的大小对催化剂活性有一定影响,但并不是影响催化剂活性的决定性因素。

表 1　不同催化剂的比表面积和孔容

焙烧温度/℃	350	450	600	750	900
比表面积/($m^2\cdot g^{-1}$)	190.37	194.19	143.03	113.62	43.71
孔容/($m^3\cdot g^{-1}$)	0.2392	0.2384	0.2899	0.2178	0.1662

不同焙烧温度条件下得到的催化剂样品 XRD 图谱如图 4 所示。由图 4 可知,在 350℃ 条件下焙烧的催化剂样品中物质分解不完全,除了检测到 $\gamma-Al_2O_3$ 的晶相特征衍射峰外,还存在其他物种的衍射峰。在 450℃ 和 600℃ 条件下焙烧的催化剂样品的 XRD 图谱基本一致,只是在高温焙烧条件下 XRD 衍射峰的峰强度更高,峰形较窄,表明在高温焙烧时,催化剂样品的结晶度升高,晶粒尺寸变大。在 750℃ 条件下焙烧时,$\gamma-Al_2O_3$ 的晶相特征衍射峰峰形进一步变窄,说明在该温度条件下结晶度更好,晶粒尺寸进一步变大,但是在该温度下开始出现 $CuAl_2O_4$ 尖晶石的特征衍射峰[5-6]。当焙烧温度升高到 900℃ 时,$CuAl_2O_4$ 尖晶石的特征衍射峰峰强增加,峰形也变得更尖锐,表明焙烧温度越高,CuO 和 $\gamma-Al_2O_3$ 越容易生成 $CuAl_2O_4$ 尖晶石。这种 $CuAl_2O_4$ 尖晶石层会阻止外层的 CuO 进一步向载体 Al_2O_3 中扩散,使部分 CuO 稳定在 CuO/Al_2O_3 催化剂表层,降低了活性组分的分散度及与载体的协同作用[5]。



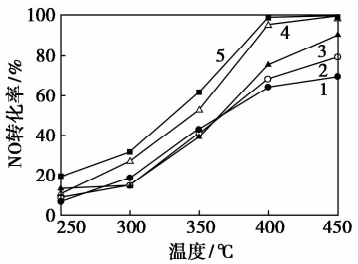
1—350℃;2—450℃;3—600℃;4—750℃;5—900℃

图 4　在不同焙烧温度条件下得到的催化剂样品的 XRD 图

4.3　CO/NO 摩尔比对 NO 脱除率的影响

不同 CO/NO 摩尔比条件下 NO 的脱除率曲线如图 5 所示。由图 5 可知,CO/NO 摩尔比越大,NO 的脱除率越高。在反应温度低于 400℃,CO/NO 摩尔比分别为 0.93、1.10 及 1.13 时,NO 的脱除率相近且均较低;当反应温度高于 400℃ 时,高摩尔比才

表现出其优势。当 CO/NO 摩尔比为 1.20 和 1.60 时,NO 的脱除率在实验的反应温度范围内均较高,而摩尔比为 1.60 时,NO 的脱除率最高。虽然提高反应混合气中 CO 的浓度可以提高 NO 的脱除率,但建议选择 CO/NO 摩尔比 1.20 的实验条件。原因是:在该摩尔比条件下,即能保证 NO 较高的脱除率,又能确保在 NO 基本完全转化的条件下尾气中不存在多余的 CO 气体;CO 本身也属于有毒气体,是需脱除的对象,为了避免产生"二次污染",CO 的浓度不宜过高。

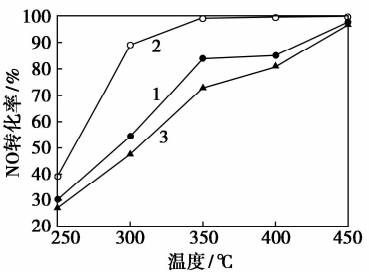


1—0.93;2—1.10;3—1.13;4—1.20;5—1.60

图 5　不同 CO/NO 摩尔比条件下 NO 的脱除率

4.4　不同金属元素改性催化剂的催化活性

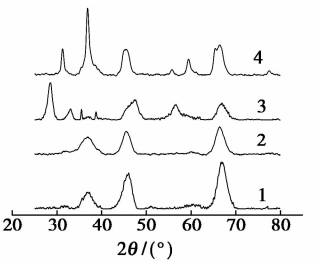
不同金属元素改性的催化剂的活性曲线如图 6 所示。由图 6 可知,改性金属元素对催化剂活性的影响显著顺序是 Cr > Ce > Co。$CuO-Cr_2O_3/Al_2O_3$ 催化剂在低温条件下表现出优越的催化活性,当反应温度为 300℃时,NO 的转化率为 89.02%;当温度为 350℃时,NO 的转化率为 99.27%;继续升高反应温度,NO 的转化率均接近 100%。



1—Ce;2—Cr;3—Co

图 6　不同金属元素改性催化剂的催化活性

不同金属元素改性后催化剂的 XRD 图谱如图 7 所示。从图 7 中可以看出,经过铬改性的催化剂 XRD 图谱上主要检测到对应于 2θ 为 37.5、45.7°和 66.7°处的 $\gamma-Al_2O_3$ 的晶相特征衍射峰[5],但与未改性催化剂的 XRD 图谱相比,衍射峰强度稍微变弱,峰形宽化,并未出现 Cr 物种的衍射峰。这是由于 Cr 离子部分取代了 Al 离子,进而渗透到 Al_2O_3 的晶格中,形成了 Cu-Cr-Al-O 固熔体,从而有利于 Cr 与 Al 发生良好的协同作用,促使催化剂的低温活性提高。对于 Co 和 Ce 改性催化剂的 XRD 图谱,除了峰强变弱、峰形宽化的 $\gamma-Al_2O_3$ 晶相特征衍射峰外,还存在 Co 和 Ce 物种的晶相特征衍射峰,表明只有部分 Co 和 Ce 与载体 Al_2O_3 形成固熔体,且分散性较差。



1—未改性;2—Cr;3—Ce;4—Co

图 7　不同金属元素改性催化剂的 XRD 图

5　结论

(1)采用溶胶-凝胶法制备 CuO/Al_2O_3 催化剂,当活性组分的负载量低于 10% 时,CuO 在载体表面处于高分散状态,CuO 的适宜负载量为 8%。

(2)提高焙烧温度可增大催化剂的结晶度,进而提高催化剂的催化活性,但当焙烧温度超过 750℃时,会形成 $CuAl_2O_4$ 尖晶石,该物质将阻止外层 CuO 进一步向载体 Al_2O_3 中扩散,从而减少反应的活性位,所以适宜焙烧温度为 750℃。

(3)随着 CO/NO 摩尔比的升高,NO 的脱除率变大,但为了避免产生"二次污染",将 CO/NO 摩尔比设定为 1.2 较为适宜。

(4)对催化剂进行金属元素的改性可提高低温催化活性,改性金属元素不同,对催化剂催化活性的改善程度也不同,Cr 元素改性催化剂的低温催化活性最高。

参考文献

[1] 童志权主编. 大气污染控制工程[M]. 北京:机械工业出版社,2006:12-13.
[2] 何海明. 烟气脱氮技术现状及展望[J]. 广东化工,2010,6:282-285.
[3] 李守信,华攀龙,陈青松,等. 影响 SCR 脱硝催化剂脱硝性能的因素分析[J]. 中国环保产业,2013,5:55-58.
[4] 周良峰,田建,尹华强,等. 氨法 SCR 烟气脱硝技术研究进展[J]. 四川化工,2007,3:38-42.
[5] 方萍,谢云龙,罗孟飞,等. CuO/Al_2O_3 催化剂高温固相反应的原位 XRD 和 Raman 研究[J]. 物理化学学报,2005,1:102-105.
[6] 何迈,方萍,罗孟飞. $CuO/CeO_2-Al_2O_3$ 催化剂中 CuO 高温迁移和固相反应的研究[J]. 中国稀土学报,2005,6:674-678. ■