

丙烯选择还原一氧化氮反应铜基交联黏土催化剂的研究

林绮纯¹ 董新法¹ 林维明^{1,2}

(1. 华南理工大学化工学院, 广东 广州 510640; 2. 广州大学, 广东 广州 510405)

摘要:采用聚合羟基阳离子合成交联蒙脱土(PILC), 经 SO_4^{2-} 改性, 制备了应用于 C_3H_6 选择还原 NO 的铜基交联黏土催化剂。考察了交联剂种类、Cu 担载量及水蒸气存在对催化剂性能的影响, 并采用 DTA、XRD 对 PILC 进行表征。研究发现, Al-PILC 较 Zr-PILC 具有较好的热稳定性; 350℃ 时 Cu/Al-PILC (Cu 质量分数为 3%) 上 NO 转化率达 52.0%; 由于金属氧化物交联柱表面的疏水特性, Cu/Al-PILC 较 Cu/ZSM-5 具有较强的抗水蒸气能力, 10% 水蒸气存在仅使 NO 最大转化率下降了 13.7%, NO 和 C_3H_6 转化曲线较不含水蒸气时向高温方向移动。

关键词: Cu 基交联黏土; 一氧化氮; 丙烯; 选择还原

中图分类号: O643; X5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)03-0039-04

Cu-based pillared clay catalysts for selective catalytic reduction of NO by propylene

LIN Qi-chun¹, DONG Xin-fa¹, LIN Wei-ming^{1,2}

(1. Chemical Engineering College, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Guangzhou University, Guangzhou 510405, China)

Abstract: Montmorillonite was pillared by oligomeric hydroxyl cation to synthesize pillared interlayered clay (PILC) and then modified by SO_4^{2-} . Cu-based pillared clay catalysts were prepared and used in selective catalytic reduction of NO by propylene in the presence of oxygen. The influence of pillar agent species, Cu loading and water vapor on its catalytic properties was studied, and the structure of PILC was also characterized by using DTA and XRD. The results show that Al-PILC is better than Zr-PILC in thermal stability. The maximum conversion of NO over Cu/Al-PILC catalyst, which has a 3% of Cu mass ratio, reached 52.0% at 350℃. The water tolerance of Cu/Al-PILC was higher than Cu/ZSM-5 due to the hydrophobic nature of oxide pillar surface. When the feed gas contained 10% water vapor, the maximum conversion of NO decreased only by 13.7%, and the conversion curves of NO and C_3H_6 shifted more to high temperature than those of dry conditions.

Key words: Cu-based pillared clay; nitrogen oxide; propylene; selective reduction

利用低碳烃(HC)为还原剂的 NO_x 选择性催化还原(HC-SCR)是一项近年来备受重视的贫燃尾气处理技术,对发展燃料经济性高的贫燃发动机和减少温室气体 CO_2 的排放量具有重要意义。研究人员针对含 Cu 分子筛上的 HC 选择性还原 NO 反应开展了广泛的研究,但由于该催化剂体系热稳定性较差而且容易被 SO_2 和 H_2O 毒化,应用前景并不乐观^[1-4]。而蒙脱土作为催化剂时热稳定性较差,通过引入适宜的交联剂可增加蒙脱土的层间距,提高其热稳定性,且交联蒙脱土(PILC)具有规整的二维孔道结构和较大的孔径,可减少反应物分子在孔道中的传质阻力。此外由于金属氧化物交联柱表面的疏水特性,催化剂的抗水蒸气中毒性能有望得到改

善^[5]。与 Cu/ZSM-5 的研究相比, Cu 基交联黏土催化剂上 NO 选择性还原的研究鲜有报道。笔者采用聚合羟基阳离子对蒙脱土进行柱撑,合成了 PILC,并制备了应用于 C_3H_6 选择还原 NO 反应的 Cu 基交联黏土催化剂,研究了交联剂种类、Cu 担载量及水蒸气存在对 PILC 及催化剂性能的影响,并采用差热分析(DTA)、X 射线衍射(XRD)对 PILC 的结构性能进行表征。

1 实验部分

1.1 SO_4^{2-} 改性交联黏土的合成

原料采用河南信阳的钠基蒙脱土,交换容量约为 80 mmol/100 g。用水漂洗蒙脱土,去除不溶漂浮

收稿日期: 2003-11-09

基金项目: 广东省环保局科技研究开发项目和广东省科技厅科技计划项目(2003C34501)资助

作者简介: 林绮纯(1972-),女,博士生,助理研究员,通讯联系人,020-87111884, qehlin@263.net; 林维明(1942-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事多相催化和燃料电池的研究。

物,用沉淀分离法不断提取颗粒小于 $2\ \mu\text{m}$ 的蒙脱土,烘干后,用蒸馏水将其配成一定浓度的悬浊液。

在一定温度和强烈搅拌下,将 $0.5\ \text{mol/L}$ 的 NaOH 溶液缓慢滴加到 $0.5\ \text{mol/L}$ 的 AlCl_3 溶液中, $n(\text{OH}^-):n(\text{Al}^{3+})=2.0\sim 2.4$,老化一段时间,得到 Al 交联剂。

将 $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 配成一定浓度的溶液,在一定 pH 值下,不断搅拌加热至一定温度,老化一段时间,得到 Zr 交联剂。

在一定温度和强烈搅拌条件下,将老化好的交联剂分别滴加到一定浓度的蒙脱土悬浊液中,交联反应一段时间后,洗涤至无 Cl^- ,烘干,焙烧,制得 Al-PILC 和 Zr-PILC 。

一定温度下,将 PILC 用一定量的硫酸铵溶液处理,抽滤、干燥、焙烧。

1.2 Cu 基交联黏土催化剂的制备

将 SO_4^{2-} 改性的 PILC 与一定量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液等体积浸渍,烘干,焙烧,制得催化剂 Cu/Al-PILC 和 Cu/Zr-PILC 。

1.3 催化剂活性评价

催化活性评价在微型固定床石英反应器装置中进行。反应原料气组成为: $\varphi(\text{NO})=0.20\%$, $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6)=0.12\%$, $\varphi(\text{O}_2)=2.0\%$,用 He 气平衡,空速为 $20\ 000\ \text{h}^{-1}$ 。考察 H_2O 对催化活性影响时,加入 10% H_2O 水蒸气,通过调整 He 气流量,维持空速和其他各反应组分浓度不变。采用 GC9790 气相色谱仪和 FGA-4100 五组分汽车尾气在线检测混合气各组分的含量。填充柱为 5A 分子筛和 Porapak N 。前者用来检测 N_2 、 CO 、 O_2 和 NO ,后者用来检测 C_3H_6 、 CO_2 和 N_2O 。以 N_2 的生成和 C_3H_6 的消耗计算 NO 和 C_3H_6 的转化率。

1.4 DTA 和 XRD 测试

DTA 测试采用日本岛津 DTA-50 差热分析仪,氮气气氛,氮气流速 $30\ \text{mL/min}$,升温速率 $10\ ^\circ\text{C/min}$ 。XRD 测试采用日本岛津 XD-610 型 X 射线衍射仪, CuK_α 射线,闪烁探测器,管压 $30\ \text{kV}$,管流 $20\ \text{mA}$ 。

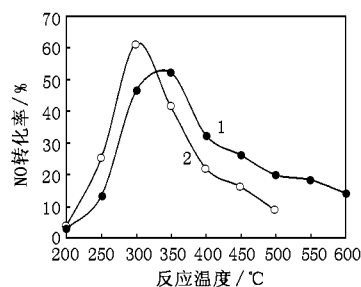
2 结果与讨论

2.1 交联剂种类对 PILC 和催化剂性能的影响

2.1.1 交联剂种类对催化剂活性的影响

以自制的聚合羟基锆和聚合羟基铝为交联剂,分别合成了 Zr-PILC 和 Al-PILC , SO_4^{2-} 改性后,制备 3% Cu/Zr-PILC 和 3% Cu/Al-PILC 催化剂,在相同的活性评价条件下考察了交联剂种类对催化剂活

性的影响,实验结果见图 1。



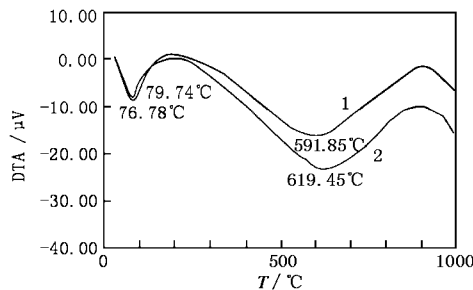
1— Cu/Al-PILC ; 2— Cu/Zr-PILC

图 1 交联剂种类对催化剂活性的影响

可以看出, Cu/Zr-PILC 低温活性较好,但该催化剂操作温度范围较窄,高温活性较差;而 Cu/Al-PILC 催化活性较 Cu/Zr-PILC 的低,但该催化剂操作温度范围较宽,高温活性较好。

2.1.2 交联剂种类对 PILC 热稳定性的影响

由于静电引力, PILC 中交联柱脱羟基过程中释放的质子会迁移到黏土八面体层中的负电荷处(蒙脱土八面体层中 Mg^{2+} 等取代 Al^{3+} 导致电荷不平衡而产生负电荷),加速八面体层脱羟基,因此在交联黏土的热稳定性研究中,通常以 DTA 谱图中交联黏土八面体层脱羟基吸热峰的不同反映交联黏土热稳定性的不同^[6]。图 2 是 Al-PILC 和 Zr-PILC 的 DTA 测试结果。由图可以看出, Al-PILC 和 Zr-PILC 均出现 2 个吸热峰,低温吸热峰为层柱蒙脱土层间吸附水的脱水峰,高温吸热峰为交联柱和蒙脱土层脱 OH 基吸热峰。比较图中 DTA 峰值可以看出,说明 Al-PILC 的热稳定性高于 Zr-PILC ,从而使得以其为载体制备的催化剂 Cu/Al-PILC 具有较宽的操作温度范围,这与图 1 催化剂的活性测试结果相印证。



1— Cu/Zr-PILC ; 2— Cu/Al-PILC

图 2 PILC 的 DTA 谱图

为进一步研究交联剂种类对交联黏土热稳定性的影响,对不同温度下处理的 Al-PILC 和 Zr-PILC 进行 XRD 测试,结果见表 1。可以发现,随着处理温度的提高, Zr-PILC 和 Al-PILC 的 $d_{(001)}$ 值均有所下降,这显然与焙烧时交联柱脱羟基收缩有关。经

65℃干燥后,采用聚合羟基铝作为交联剂合成的 Al-PILC 中,交联柱分布更均匀,使层间柱子更具有序性和规整性,交联柱不易烧结;而对于 Zr-PILC,一方面聚合羟基铝离子大小的分布受交联剂的制备条件及交联反应条件的变化影响较大,另一方面,锆的四聚体在聚合成大的聚合羟基铝离子的过程中,聚合羟基铝离子所带的电荷比铝十三聚体少得多,在交联反应时不利于形成有序性较好的 Zr-PILC,这两方面的共同影响使得制备的 Zr-PILC 具有不同的层间距及有序状态。700℃焙烧后,Zr-PILC 的 $d_{(001)}$ 面衍射峰已完全消失,而 Al-PILC 的 $d_{(001)}$ 峰虽明显宽化弥散,但仍有一定强度,样品仍保持层柱结构。这表明 Al-PILC 具有比 Zr-PILC 更好的热稳定性。

表 1 不同焙烧温度下 PILC 的层间距

处理温度/℃	Zr-PILC 的 $d_{(001)}/\text{nm}$	Al-PILC 的 $d_{(001)}/\text{nm}$
65	1.84	1.93
500	1.80	1.81
700	—	1.65

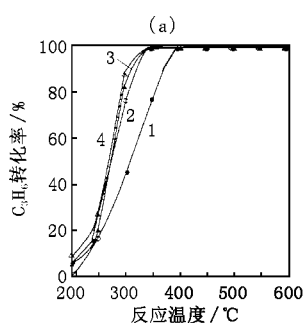
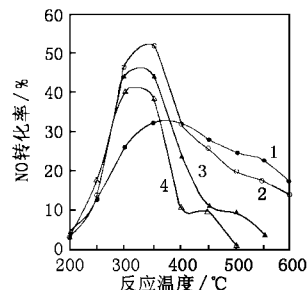
2.2 反应温度和活性组分 Cu 负载量对催化活性的影响

实验发现, SO_4^{2-} 改性 Al-PILC 对 NO 的选择性还原没有活性,而 Cu/Al-PILC 具有较好的活性,说明 Cu 提供了催化活性中心。在此基础上考察了浸渍 Cu 含量对 Cu/Al-PILC 催化剂上 C_3H_6 选择还原 NO 活性的影响,实验结果见图 3。

从图 3 可见,反应过程中 NO 和 C_3H_6 的转化可分成 3 个阶段:温度较低时,NO 和 C_3H_6 的转化呈同步增加,此时消耗的 C_3H_6 主要用于还原 NO;温度升高后, C_3H_6 的转化加速,转化率很快接近 100%,而 NO 转化率明显低于 C_3H_6 。这可能是由于在这一阶段除用于还原 NO 外, C_3H_6 的燃烧反应开始参与竞争,一部分 C_3H_6 被 O_2 深度氧化,从而影响了 NO 的还原;当温度进一步升高时,即 C_3H_6 的转化率接近 100% 后,NO 转化率开始下降,此时 C_3H_6 主要被 O_2 氧化,不能有效还原 NO。

还发现 Cu 负载量对 Cu/Al-PILC 上 NO 选择催化还原的影响很大,当 Cu 负载量为 3% 时,NO 最大转化率出现在 350℃,继续增加 Cu 负载量催化剂活性有所降低,而且最大转化率出现在较低的温度 300℃ 处。此外在 200~400℃ 温度内,对应于相同温度, C_3H_6 转化率随 Cu 负载量的增加而提高。这说明 Cu 负载量不仅影响 NO 的还原,而且也影响了 C_3H_6 的转化。这可能 Cu 负载量太高导致其聚集,

降低活性组分的分散度,同时使催化剂中 Cu 的活性态和活性中心的浓度发生变化。因此对于 Cu/Al-PILC 催化剂体系,Cu 负载量以 3% 为宜。



(b)

催化剂中 Cu 的质量分数:1—1%;2—3%;3—5%;4—7%

图 3 反应温度和 Cu 负载量对 NO(a) 和 C_3H_6 (b) 转化率的影响

2.3 水蒸气对 Cu/Al-PILC 催化活性的影响

为研究 3% Cu/Al-PILC 催化剂的抗水蒸气中毒性能,在反应体系中添加 10% 体积分数的水蒸气,考察水蒸气存在对催化剂性能的影响,实验结果见图 4。当原料气中不含水蒸气时,NO 转化率在 350℃ 达到最高,而在含 10% 水蒸气的反应体系中,在较低温度下,NO 的转化受到阻抑,达到相同 NO 转化率时的温度有所提高,同时 NO 最高转化率下降至 38.3%,且峰温出现在 400℃ 处;随着反应温度的升高,水的阻抑作用得到缓解。较低温度时水蒸气存在使催化剂活性下降可能是由于反应物分子和水分子在催化剂活性位上的竞争吸附所致。此外,水蒸气的存在对 C_3H_6 转化也有影响,含水体系中 C_3H_6 转化率曲线较不含水蒸气时向高温方向移动,在不含水的气氛中,NO 达到最大转化率时 C_3H_6 的转化率接近 100%,而在含水气氛中,相应的 C_3H_6 的转化率为 91%,这表明水蒸气对还原剂氧化具有抑制作用。相对于 Cu/ZSM-5 催化剂在水蒸气存在条件下严重失活^[2,4],Cu/Al-PILC 催化剂上 NO 转化率仅下降了近 14%,这是由于交联黏土中金属氧化物交联柱表面具有疏水特性,使催化剂具有较好的

抗水蒸气失活能力^[7]。

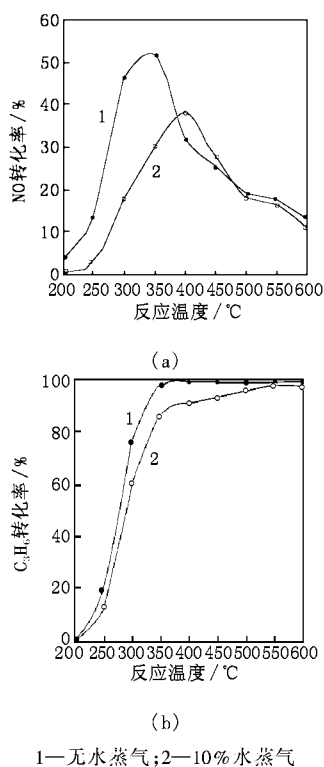


图 4 水蒸气对 Cu/Al-PILC 上 NO(a)和 C₃H₆(b)转化率的影 响

3 结论

Al-PILC 比 Zr-PILC 具有更好的热稳定性,而

Cu/Zr-PILC 具有较好的低温活性,操作温度范围却较窄;Cu/Al-PILC 催化活性比 Cu/Zr-PILC 低,但其操作温度范围较宽。

Cu 负载量不仅影响 NO 的还原,同时也影响了 C₃H₆ 的转化,以质量分数 3% 为宜。Cu/Al-PILC 催化剂具有较强的抗水蒸气失活能力。水蒸气存在条件下,由于反应物分子和水分子在催化剂活性位上的竞争吸附,催化剂活性有所降低,NO 和 C₃H₆ 转化曲线较不含水蒸气时向高温方向移动。

参考文献

- [1] Iwamoto M, Mizuno N, Yahiro H, *et al.* [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1992, 75: 1285 - 1298.
- [2] Ciambelli P, Corbo P, Migliardini F. [J]. *Catal Today*, 2000, 59: 279 - 286.
- [3] Ganemi B, Bjornbom E, Demivel B, *et al.* [J]. *Microporous and Mesoporous Mater*, 2000, 38: 287 - 300.
- [4] Copalakrishnan R, Stafford P R, Davidson J E, *et al.* [J]. *Appl Catal B*, 1993, 2: 165 - 182.
- [5] Yang R T, Tharappiwattananon N, Long R Q. [J]. *Appl Catal B*: 1998, 19: 289 - 304.
- [6] 孙来生, 李栋藩, 陶龙骧. [J]. *催化学报*, 1994, 15(5): 135 - 139.
- [7] Bo-Soo Kim, Sang-Hyuk Lee, Young-Tae Park, *et al.* [J]. *Korean J Chem Eng*, 2001, 18(5): 704 - 710. ■

《全国粉体加工设备购销指南》(第二版)征订通知

粉体工业是一个跨行业的领域,涉及化工、医药、冶金、矿山、建材、精细陶瓷、农业等多个行业,其加工过程涉及到的设备种类很多。为了给粉体加工企业购买设备和设备选型提供便利,中国化工信息中心《现代化工》编辑部和中国粉体工业信息网于 2001 年联合编辑出版了第一版《全国粉体加工设备购销指南》。

第二版《全国粉体加工设备购销指南》已于 2003 年底出版,在第一版的基础上进行了核实更新,收录企业由原来的 1041 家增加到 1651 家,同时收录了 100 多家日本相关企业的产品信息,涉及的粉体加工设备包括粉碎、筛分、研磨、分级、固液

分离、混合、选料、过滤、乳化、包覆、干燥、成型、烧结、送料、输送、收尘、包装、环保及其他辅助设备。企业按照地区划分编排次序,并附有产品索引。每本定价 100 元人民币。

户名:北京中化信达深信息技术有限责任公司

账号:230101040001610

开户行:农行亚运村支行营业室

联系人:杨瑞影

单位:中国化工信息中心《现代化工》编辑部

地址:北京安外小关街 53 号(100029)

电话:010-64444095、64444090 转分机 842

传真:010-64437104