

ABO₂ 型复合氧化物上 CO-NO 的反应性能

赵 峰 刘英骏 李 能 林炳雄

(北京大学物理化学研究所 北京 100871)

摘要 以柠檬酸络合法制备了 CuCrO₂、CuAlO₂ 和 CuFeO₂ 等具有铜铁矿结构的 ABO₂ 型复合氧化物, 并考察了它们在氧化和还原气氛中对 CO-NO 反应的影响. CuAlO₂ 和 CuCrO₂ 具有好的催化活性, CuCrO₂ 更具有相当的稳定性, 经过氧化和还原条件下的 CO-NO 反应后, 体相组成仍然保持不变. CuAlO₂ 在还原条件下, 部分被还原生成了零价铜. CuFeO₂ 的催化活性和稳定性较差, 在还原气氛中催化 CO-NO 反应过程中, 样品被还原, 完全转化成了 Cu⁰ 和 CuFe₂O₄.

关键词: ABO₂, CO-NO 反应, DeNO_x 催化剂, 铜铁矿型复合氧化物

随着环保呼声的日益高涨, 降低 NO_x 的排放已成为当今亟待解决的难题. 在催化剂的作用下, 以 C_nH_m、CO 和 NH₃ 等将废气中的 NO_x 还原成无害的 N₂, 即催化脱除废气中的 NO_x 已成为当前研究中的一个热点^[1].

目前常用的 DeNO_x 催化剂有三种类型: 贵金属、分子筛和过渡金属氧化物^[1]. 贵金属催化剂是目前唯一商业化的催化剂, 但存在成本高、在氧化气氛中使用时易失活等突出缺点^[2]. 随着燃油品质的提高, 过渡金属氧化物催化剂的研究与开发重新受到人们的重视. 通常用作 DeNO_x 催化剂的复合氧化物主要有钙钛矿^[3-5]和尖晶石^[6]两种类型. 含铜具有铜铁矿结构的 ABO₂ 型复合氧化物, 显示了相当的催化分解 N₂O 的性能^[7]. 但是, 迄今应用于 DeNO_x 研究的有关报导却很缺乏.

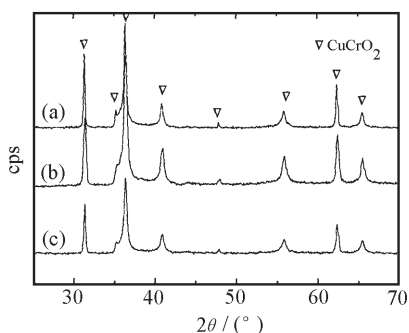
CO 和 NO 作为废气中最为常见的成份, 它们间的反应已受到了广泛的关注. 在实际应用的过程中, 不可避免地存在着催化剂在氧化和还原两种气氛下的应用情况^[4]. 好的催化剂要求在两种气氛中都能够稳定存在, 并显示相当的催化性能. 本文以柠檬酸络合法制备了 CuCrO₂、CuAlO₂ 和 CuFeO₂ 等具有铜铁矿结构的 ABO₂ 型复合氧化物, 并考察了它们在氧化和还原气氛下, 对 CO-NO 反应性能

的影响.

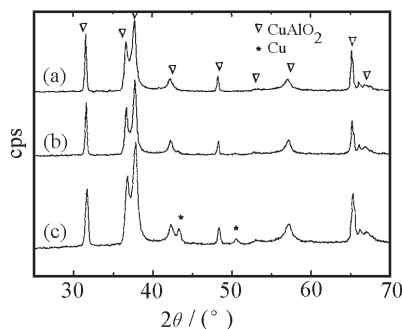
1 实验部分

采用柠檬酸络合法制备样品, 在含铜离子及另一种金属离子 Mⁿ⁺ (Mⁿ⁺ = Cr³⁺, Fe³⁺, Al³⁺) 的硝酸盐溶液中, 加入一定量柠檬酸络合 12 h, 然后蒸干、热解, 于一定温度下焙烧 2 h, 制得 ABO₂ 型复合氧化物原粉. 将原粉压片、切碎、过筛, 取 40 ~ 60 目样品备用. 物相分析在 D/MAX-rA 型 X 射线衍射仪上进行, 工作条件为管压 40 kV, 管流 100 mA, CuK_α 辐射, 石墨单色器. 样品的 BET 比表面积测定在 Micromeritics ASAP2010 型比表面孔径快速分析仪上进行.

CO-NO 反应过程中, 氧化气氛下 CO 和 NO 的体积百分浓度分别为 0.50% 和 0.52%; 还原气氛下 CO 和 NO 的浓度分别为 1.8% 和 1.0%, He 为平衡气. 采用 φ 8 mm 的固定床石英反应器, 样品量为 0.2 mL, 反应混合气总流量为 60 mL · min⁻¹ (空速 18000 h⁻¹). 反应过程分为两个阶段: 即阶梯程序升温反应阶段和随后的持续 500 °C 恒温反应阶段. 阶梯程序升温反应阶段从 150 °C 开始至 500 °C 结束, 每相隔 50 °C, 待床层温度稳定 5 min 后, 取产物气体样分析. 在 500 °C 恒温反应阶段中, 定

图1 CuCrO_2 样品催化 CO-NO 反应前后的 XRD 谱图Fig. 1 XRD patterns of CuCrO_2

(a) fresh sample; (b) after CO-NO reaction under oxidizing conditions; (c) after CO-NO reaction under reducing conditions

图2 CuAlO_2 样品催化 CO-NO 反应前后的 XRD 谱图Fig. 2 XRD patterns of CuAlO_2

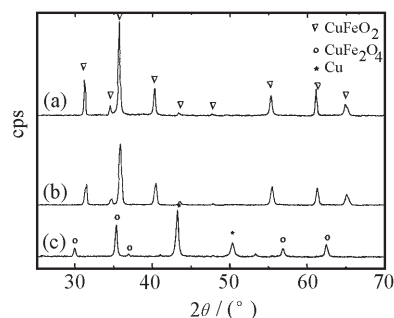
(a) fresh sample; (b) after CO-NO reaction under oxidizing conditions; (c) after CO-NO reaction under reducing conditions

时取气体样品分析. NO 转化为 N_2 的转化率, 依照下式进行计算: $[\text{NO}]_{\text{conv}} = 2[\text{N}_2] / [\text{NO}]_0 \times 100\%$ ($[\text{NO}]_0$ 为 NO 的原始浓度). 产物中的 N_2 和 CO 含量采用 SP-2307 型气相色谱仪, 以 5A 分子筛柱 (ϕ 3mm, 13m, 80 °C), H_2 (99.98%) 为载气, TCD 检测器进行分析.

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 和 BET 表面积分析结果

XRD 测试结果表明: 所制得的 CuCrO_2 、 CuFeO_2 和 CuAlO_2 等 ABO_2 型 ($A = \text{Cu}$; $B = \text{Cr, Al, Fe}$) 复合氧化物, 具有铜铁矿结构. 图谱中各样品的衍射峰形尖锐, 表明相应样品的结晶较好. 各个样品相应的 XRD 谱图中, 除相应物相的衍射峰外, 没有其它的杂相衍射峰, 表明所得到的样品为纯相 (见图 1a、

图3 CuFeO_2 样品催化 CO-NO 反应前后的 XRD 谱图Fig. 3 XRD patterns of CuFeO_2

(a) fresh sample; (b) after CO-NO reaction under oxidizing conditions; (c) after CO-NO reaction under reducing conditions

图 2a 和图 3a).

BET 表面积分析结果表明: 所制得的 CuCrO_2 和 CuFeO_2 样品的比表面积很小, 分别为 1.7 和 $4.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 而 CuAlO_2 的比表面积稍微大些, 为 $14.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (见表 1).

2.2 在 ABO_2 型复合氧化物上 CO-NO 的反应性能

2.2.1 氧化气氛中的 CO-NO 反应性能

氧化气氛中, 在 ABO_2 型 ($A = \text{Cu}$; $B = \text{Cr, Al, Fe}$) 复合氧化物 CuCrO_2 、 CuAlO_2 和 CuFeO_2 样品上, CO-NO 反应随反应温度变化的情形如图 4 所示. 在 CuCrO_2 上, 在 200 °C 时开始有 N_2 的产生, 在反应温度为 250 °C 和 450 °C 间, 随反应温度的升高, NO 转化为 N_2 的转化率 (即 N_2 的产率) 呈现逐步升高的趋势. 当反应温度在 500 °C 时, N_2 的产率为 95%, 达到了理论计算的最大转化率. 在 CuAlO_2 上, 开始产生 N_2 的温度同样也为 200 °C, 只是随反应温度的提高, N_2 的产率增长更迅速, 在 400 °C 时为 95%, 达到了理论计算的最大产率.

在 CuCrO_2 和 CuAlO_2 样品上, 在较低的反应温度时, CO 的转化率高于按照与 NO 反应生成 N_2 的

表 1 ABO_2 样品的制备条件及 BET 比表面积

Sample	$T_{\text{cal}} / \text{°C}$	$t_{\text{cal}} / \text{h}$	Atmosphere	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
CuCrO_2	750	2	N_2	4.7
CuAlO_2	840	2	N_2	14.9
CuFeO_2	850	2	N_2	1.7

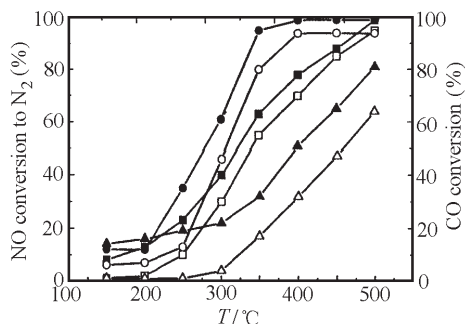


图 4 氧化气氛下反应温度对 ABO₂ 样品上 CO-NO 反应的影响

Fig. 4 Temperature dependence of CO-NO reaction over ABO₂ samples under oxidizing conditions

Reaction conditions: CO 0.50 %, NO 0.52 %, SV 18000 h⁻¹.

NO conversion to N₂: CuCrO₂ (□); CuAlO₂ (○); CuFeO₂ (△).

CO conversion: CuCrO₂ (■); CuAlO₂ (●); CuFeO₂ (▲)

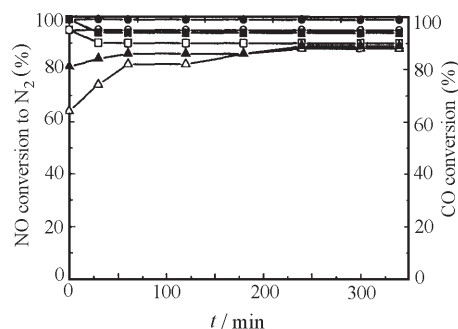


图 5 氧化气氛下 500 °C 恒温反应过程中 CO-NO 反应与时间的关系

Fig. 5 CO-NO reaction over ABO₂ samples at 500 °C under oxidizing conditions

Reaction conditions: CO 0.50 %, NO 0.52 %, SV 18000 h⁻¹

NO conversion to N₂: CuCrO₂ (□); CuAlO₂ (○); CuFeO₂ (△)

CO conversion: CuCrO₂ (■); CuAlO₂ (●); CuFeO₂ (▲)

计量转化率, 是由于 NO 部分转化成 N₂O 的缘故. CuFeO₂ 样品对 CO-NO 反应的催化性能较差, 反应温度为 500 °C 时, NO 转化为 N₂ 的转化率也仅为 64 %.

在随后的 500 °C 持续恒温反应过程中, 各样品上的 CO-NO 反应情况不一样. CuCrO₂ 样品上, 在经过最初的反应阶段后, N₂ 的产率稳定在 90% 左右. 在 CuAlO₂ 样品上, 在 CO-NO 500 °C 持续恒温反应阶段中, N₂ 的产率保持不变, 始终稳定在 95% 左右(理论计算的最大产率). 在 CuFeO₂ 样品上, N₂ 的产率随反应的进行逐步升高(见图 5).

在经过氧化气氛下 CO-NO 反应后, 相应的 XRD 谱图表明, 各样品的物相组成没有变化(见图 1b、图 2b 和 3b).

2.2.2 还原气氛中的 CO-NO 反应性能

还原气氛中, 在 CuCrO₂、CuAlO₂ 和 CuFeO₂ 等样品上, CO-NO 阶梯程序升温反应的情况如图 6 所示. 结果表明: 与氧化气氛下相比较, ABO₂ 各样品上在还原气氛下的 CO-NO 反应, NO 转化为 N₂ 的转化率有不同程度的提高. 在 CuCrO₂ 样品上, 当 CO-NO 在 500 °C 进行反应时, N₂ 的转化率达到 100%. 在 CuAlO₂ 样品上, N₂ 生成温度在 200 °C 左右, 随反应温度的进一步升高, N₂ 的产率迅速

增加到 90% 以上. 反应温度在 350 °C 以上时, N₂ 的产率达到 100%. CuCrO₂ 和 CuAlO₂ 样品上, 相比氧化气氛中的 CO-NO 反应结果, 对应于 50% NO 转化为 N₂ 的反应温度(起燃温度)也分别由 330 °C 和 300 °C 左右降低到了 310 °C 和 270 °C 左右. 在 CuFeO₂ 样品上, NO 转化为 N₂ 的转化率也有显著的提高, 在反应温度为 250 °C 时就已观察到了 N₂ 的生成, 并且, 随反应温度的升高, NO 转化为 N₂ 的转化率较快速地增长, 在反应温度为 450 °C 以上时, N₂ 的产率达到了 100%. 同时, CO 转化率在整个反应温度区间内明显高于计量转化率, 在反应温度为 450 °C 以上时, CO 的转化率甚至达到了 100%. 表明 CuFeO₂ 样品的晶格氧也在 CO-NO 反应进行的同时, 参与了同 CO 的反应.

在随后的 500 °C 的恒温反应表明: 还原气氛下, 在 CuCrO₂ 和 CuAlO₂ 样品上 NO 转化为 N₂ 的转化率在整个恒温反应阶段中保持在 100%, 相应地, CO 的转化率稳定在 56% 左右, 符合计量转化. CuFeO₂ 样品上, N₂ 产率在持续恒温反应阶段中, 稳定在 100%, 而 CO 转化率则在经过约 100 min 反应后, 由 100% 逐步下降并稳定到计量转化率 56% 左右(理论计算的最大转化率)(见图 7).

经过还原气氛下 CO-NO 反应后, CuCrO₂、

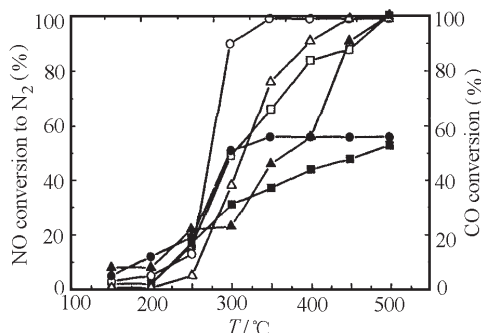


图6 还原气氛下反应温度对 ABO_2 样品上 CO-NO 反应的影响

Fig. 6 Temperature dependence of CO-NO reaction over ABO_2 samples under reducing conditions

Reaction conditions: CO 1.8 %, NO 1.0 %, SV 18000 h^{-1} .

NO conversion to N_2 : $CuCrO_2$ (□);

$CuAlO_2$ (○); $CuFeO_2$ (△).

CO conversion: $CuCrO_2$ (■); $CuAlO_2$

(●); $CuFeO_2$ (▲)

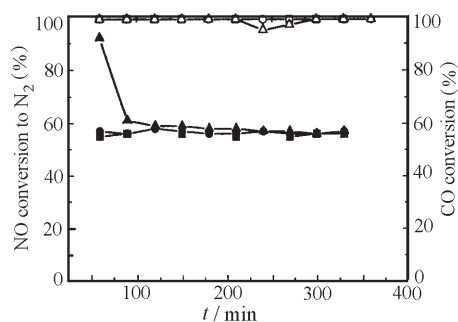


图7 还原气氛下 500 °C 恒温反应过程中 CO-NO 反应与时间的关系

Fig. 7 CO-NO reaction over ABO_2 samples at 500 °C under reducing conditions

Reaction conditions: CO 1.8 %, NO 1.0 %, SV 18000 h^{-1} .

NO conversion to N_2 : $CuCrO_2$ (□);

$CuAlO_2$ (○); $CuFeO_2$ (△).

CO conversion: $CuCrO_2$ (■); $CuAlO_2$

(●); $CuFeO_2$ (▲)

$CuAlO_2$ 和 $CuFeO_2$ 等样品的物相结构分析结果表明: $CuCrO_2$ 样品的体相组成没有变化, 仍然为单一的 $CuCrO_2$ 纯相. $CuAlO_2$ 和 $CuFeO_2$ 样品, 与氧化气氛中 CO-NO 反应后的情形有所不同, 反应后 $CuAlO_2$ 样品部分 Cu^{2+} 被还原成 Cu^0 ; 而 $CuFeO_2$ 样品完全被还原成 Cu^0 和 $CuFe_2O_4$ 结构 (见图 1c、图 2c 和图 3c).

2.3 讨论

实验结果表明: 具有铜铁矿 ABO_2 型结构的 $CuCrO_2$ 和 $CuAlO_2$ 样品对 CO-NO 反应具有相当的催化活性, 相比文献报导的一些具有钙钛矿结构的复合氧化物, 它们的起燃温度更低 (见表 2). 同时, $CuCrO_2$ 样品也具有相当的稳定性, $CuCrO_2$ 样品经过氧化条件和还原条件下长时间的催化 CO-NO 反应后, 体相组成均没有变化. $CuAlO_2$ 样品在氧化气氛下能够稳定地催化 CO-NO 反应; 但是, 在还原性气氛中稳定性较差, 经长时间反应后, 部分转化

成了 Cu^0 . 在文献 [4] 中也报导了钙钛矿型结构的 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ 复合氧化物催化剂, 在还原气氛中经 CO-NO 反应后, 转变成 CoO 、 La_2O_3 和 La_2CoO_3 等物相. $CuFeO_2$ 样品的催化活性和稳定性都比较差, 经过还原气氛中长时间催化 CO-NO 反应后, 完全转化成了 Cu^0 和 $CuFe_2O_4$ 结构. 在我们另外的研究中发现, Cu^0 对 CO-NO 反应表现出了极高的催化活性. Peter 等人在考察 La_2CuO_4 对 CO-NO 催化性能的过程中也发现, 随着 Cu^0 的生成, NO 转化率有显著增加的趋势, 得到了与我们一致的结论^[10]. $CuFeO_2$ 样品被还原生成 Cu^0 , 引起了 CO-NO 反应过程中 N_2 的产率增加.

3 结论

以柠檬酸络合法制备了单一物相的 $CuCrO_2$ 、 $CuAlO_2$ 和 $CuFeO_2$ 等具有铜铁矿结构的 ABO_2 型复合氧化物. $CuCrO_2$ 和 $CuAlO_2$ 样品对 CO-NO 反应

表 2 一些催化剂催化 CO-NO 反应时的起燃温度 (T_{50})

Table 2 Light-off temperature (T_{50}) of some catalysts for CO-NO reaction

	$LaCoO_3$ ^[5]	La_2NiO_4 ^[8]	Rh/Al_2O_3 ^[9]	$CuCrO_2$	$CuAlO_2$	$CuFeO_2$
$T_{50}/^{\circ}C$	680	500	(290)*	330(310)*	305(270)*	460

* Figures in the parentheses indicate the T_{50} under reducing conditions

显示了好的催化活性。CuCrO₂ 样品还具有很好的稳定性, 经过在氧化和还原气氛中, 长时间 CO-NO 反应后, 体相结构仍然稳定不变。CuAlO₂ 样品经还原气氛中长时间 CO-NO 反应后, 部分被还原, 转化成了 Cu⁰。CuFeO₂ 对 CO-NO 反应的催化活性和稳定性较差, 经还原气氛中长时间 CO-NO 反应后, 样品被还原, 完全转化成了 Cu⁰ 和 CuFe₂O₄。

References

- 1 Fritz A, Pitchon V. *Appl. Catal. B.*, **1997**, **13**: 1
- 2 Steven S, Chuang C, Tan C-D. *J. Catal.*, **1998**, **173**: 95
- 3 Viswanathan B. *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **1992**: 337
- 4 Lindstedt A, Stromberg D, Milh M A. *Appl. Catal. A.*, **1994**, **116**: 109
- 5 Öcal M, Oukaci R, Marcelin G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, **33**(12): 2930
- 6 Panayotov D. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1996**, **58**(1): 73
- 7 Christoper J, Swamy C S. *J. Mater. Sci.*, **1992**, **27**: 1353
- 8 Ladavos A K, Pomonis P J. *Appl. Catal. B.*, **1992**, **1**: 101
- 9 Kobylinski T P, Taylor B W. *J. Catal.*, **1974**, **33**: 376
- 10 Peter S D, Garbowski E, Guilhaume N, *et al. Catal. Lett.*, **1998**, **54**: 79

CO-NO Reaction over ABO₂ Complex Oxides with Dalofossite Structure

Zhao Feng Liu Ying-Jun Li Neng Lin Bing-Xiong

(*Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract ABO₂ (A = Cu; B = Cr, Al, Fe) complex oxides have been prepared by amorphous citrate precursors method. Formation of single-phase dalofossite structure was confirmed by XRD examination. A conventional fixed-bed micro-reaction technique was used in measuring the catalytic activities of these complex oxides for CO-NO reaction under both oxidizing and reducing conditions. CuAlO₂ and CuCrO₂ show good catalytic activity towards CO-NO reaction. CuCrO₂ was quite stable and no changes in the bulk phase composition were detected even after long time CO-NO reaction under both oxidizing and reducing conditions. CuAlO₂, which was stable enough under oxidizing conditions, was partly reduced to Cu⁰ after long time catalytic reaction under reducing conditions. Although no phase composition changes were detected in CuFeO₂ bulk phase after long time catalytic test under oxidizing conditions, partial reduction on the surface can be expected. After catalytic test under reducing conditions, CuFeO₂ totally converted to Cu⁰ and CuFe₂O₄. Compared with those catalysts of perovskite structure, ABO₂ samples show much better catalytic activity for CO-NO reaction.

Keywords: ABO₂, CO-NO reaction, DeNO_x catalysts, Dalofossite