

文章编号:2095-6134(2018)03-0308-06

掺钾对镁铝复合氧化物四效催化性能的影响^{*}

张君伍¹, 杨 丽¹, 张玉秀^{1†}, 舒新前¹, 邓增社²

(1 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2 陕西煤业化工技术研究院有限责任公司, 西安 710065)
(2017 年 2 月 7 日收稿; 2017 年 4 月 25 日收修改稿)

Zhang J W, Yang L, Zhang Y X, et al. Four-way catalytic performance of MgAlO doped by K[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2018, 35(3):308-313.

摘 要 采用共沉淀法和浸渍法合成掺杂钾的镁铝水滑石氧化物(K-MgAlO)催化剂,利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和傅里叶红外光谱(FT-IR)对其进行分析表征,并在固定床反应器上通过程序升温试验对模拟柴油车尾气中污染物转化的催化性能进行研究。结果表明,当 K 掺杂量为 7% 时, K 以高度分散的颗粒散布于 MgAlO 表面;在 K-MgAlO 的作用下 NO、CO 和 C₃H₆ 的转化率达到 80% 时其对应的温度分别为 343、335 和 298 °C,碳烟的起燃温度从 380 °C 降低到 253 °C。因此,掺杂钾的 MgAlO 催化剂的催化性能优于 MgAlO 催化剂,具有良好的四效催化效果。

关键词 四效催化剂;柴油车尾气;镁铝水滑石;钾

中图分类号:X51 文献标志码:A doi:10.7523/j.issn.2095-6134.2018.03.004

Four-way catalytic performance of MgAlO doped by K

ZHANG Junwu¹, YANG Li¹, ZHANG Yuxiu¹, SHU Xinqian¹, DENG Zengshe²

(1 School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China; 2 Shaanxi Coal Chemical Industry Technology Research Institute Co Ltd, Xi'an 710065, China)

Abstract A series of K-MgAlO catalysts were synthesized by coprecipitation and impregnation methods. The K-MgAlO catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. The catalytic activity of K-MgAlO for simulation diesel engine exhaust gas was tested by the temperature programmed. The results showed that K existed on the surface of MgAlO in highly dispersed form when it is doped by 7%. The conversion rates of NO, CO, and C₃H₆ using the K-MgAlO catalyst reached 80% at the temperatures of 343, 335, and 298 °C, respectively. The ignition temperature of soot was reduced from 380 to 253 °C. All the results indicate that the four-way catalytic effect of MgAlO doped by K is stronger than that of the MgAlO catalyst.

Keywords four-way catalysts; diesel exhaust; Mg-Al hydrotalcite; potassium

^{*} 陕西省工业科技攻关项目(2016GY-147)和中央高校基本科研费基金(2010YH05)资助

[†] 通信作者, E-mail: zhangyuxiu@cumt.edu.cn

随着柴油车使用日益普及,其排放控制日益受到广泛关注。柴油车的排放污染物与汽油车不同,汽油车的主要排放污染物是一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)和碳氢化合物(HC),对于这3种污染物的去除,已经有比较成熟的三效催化技术^[1]。然而由于柴油的燃烧特性和柴油机的技术特性,柴油车排放的CO和HC相对汽油车低很多, NO_x 排放量相当汽油机的水平,但是柴油车排放污染物中碳烟颗粒却是汽油机的几十倍甚至更多^[2],并且碳烟颗粒无法用传统的三效催化技术去除。因此,发展和完善同时去除柴油车尾气中这4种主要污染物(NO、CO、HC和碳烟颗粒)的四效催化技术具有重要意义。

去除柴油车尾气中4种污染物的关键在于同时消除碳烟颗粒和氮氧化物^[3],目前,可以同时去除碳烟颗粒和 NO_x 的催化剂主要包括简单金属氧化物催化剂和复合型金属氧化物催化剂,简单金属氧化物催化剂主要选贵金属和非贵金属两种材料作为催化剂的活性组分,复合型金属氧化物催化剂主要为钙钛矿或类钙钛矿型氧化物^[4]、尖晶石型氧化物^[5]以及水滑石基复合氧化物^[6]。

水滑石类材料是一种阴离子无机材料^[7],具有可调变的化学组成及独特的结构与性能,在催化^[8]、吸附^[9]和PVC热稳定剂^[10]等领域有广泛的应用。经过高温焙烧而得到的镁铝复合氧化物(MgAlO)具有强碱性和较高的比表面积^[11],同时,引入具有催化活性和强碱性的碱金属钾更增加镁铝复合氧化物的催化活性^[12]。另外,钾也可以增加镁铝复合氧化物的碱性,增加 NO_x 的存储^[13]。

近几年来,已有不少学者对镁铝水滑石的催化性能进行了研究,目前对镁铝水滑石的研究主要集中在水滑石脱硝性能研究和表面改性研究等方面,如段明杰^[14]通过合成水滑石前驱体催化 N_2O 分解,结果表明掺杂少量碱金属时,活性得到很大提高;李爽等^[15]通过钾修饰水滑石表面增加吸附剂的颗粒强度。但目前针对掺钾的镁铝复合氧化物的四效催化性能研究相对较少,因此研究钾在镁铝复合氧化物表面的存在形式以及钾与镁铝复合氧化物之间的相互作用具有重要意义。

本文研究掺钾的镁铝复合氧化物催化剂的四效催化性能,探讨钾在催化剂表面的存在形式,以及掺钾对镁铝复合氧化物催化效果的影响。

1 实验方法

1.1 镁铝复合氧化物的制备

采用共沉淀法合成镁铝水滑石,采用 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 分别配制摩尔比 $n(\text{Mg}):n(\text{Al})=3:1$ 的混合盐溶液, Mg^{2+} 和 Al^{3+} 离子的总浓度为 1.5 mol/L ,以及 NaOH 和 Na_2CO_3 摩尔比 $n(\text{OH}^-):n(\text{CO}_3^{2-})=2:1$ 的混合液待用。两溶液分别以缓慢的滴速滴到盛有 100 mL 去离子水的烧杯中,水温保持在 $65 \text{ }^\circ\text{C}$,同时激烈搅拌,使浆液的pH值保持在10左右。滴完后,将所得溶液在 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 下老化 30 min ,室温搅拌 18 h ,然后抽滤,洗涤滤饼,最后将滤饼放在烘箱中在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥 12 h ,将干燥后的滤饼放在马弗炉中 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下焙烧 12 h 。

1.2 掺钾镁铝复合氧化物催化剂的制备

分别将镁铝复合氧化物粉末浸渍在碳酸钾溶液中,钾质量分数 3% 、 5% 、 7% 和 9% ,搅拌 30 min ,超声处理 30 min ,然后放到烘箱 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h ,再放入马弗炉中 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h ,即得到不同钾掺杂量的 MgAlO 样品,记为 $x\text{K-MgAlO}$ (x 为钾的掺杂量: 3 、 5 、 7 和 9)。

1.3 掺钾镁铝复合氧化物催化剂的活性评价

通过模拟柴油车的尾气组成,对催化剂的活性进行评价。选用Degussa公司的Printex U商业碳黑模拟柴油车尾气中的碳烟颗粒,催化剂与碳烟颗粒的质量比为 $9:1$ 。称取 0.45 g 催化剂和 0.05 g 碳烟颗粒混合均匀,填充于内径为 20 mm 的石英管的恒温段,进行程序升温反应,温度从室温 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 升到 $500 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,平衡气为氩气,不同污染物的浓度根据现场尾气测定值以及查阅相关文献,配制了模拟尾气,各污染物浓度分别设置为: 5% CO、 0.1% NO 、 0.05% C_3H_6 、 10% O_2 以及 300×10^{-6} 的 SO_2 ,尾气流量 $250 \text{ mL}/\text{min}$ 。

反应过程中 NO 、 CO 和 C_3H_6 的转化率随温度的变化而变化,因此用 NO 转化率、 CO 转化率和 C_3H_6 转化率来表征催化剂的活性。

其中,各指标的计算式如下:

$$X_{\text{NO}} = \frac{[\text{NO}]_i - [\text{NO}]_0}{[\text{NO}]_i}, \quad (1)$$

$$X_{\text{CO}} = \frac{[\text{CO}]_i - [\text{CO}]_0}{[\text{CO}]_i}, \quad (2)$$

$$X_{C_3H_6} = \frac{[C_3H_6]_i - [C_3H_6]_o}{[C_3H_6]_i} \quad (3)$$

式中: X 代表反应过程中某组分的转化率, i 代表反应过程中某组分的进口浓度, o 代表反应过程中某组分的出口浓度。

选取 GC-4 000 A 型气相色谱仪(北京东西分析仪器有限公司)对反应后的气体进行在线检测, FID 与甲烷转化器串联, 色谱柱采用 5 A 分子筛填充柱, 甲烷转化器操作温度为 380 °C。

1.4 掺钾镁铝复合氧化物催化剂表面结构表征

样品的表面微观结构观测和化学成分分析均采用美国 FEI 公司生产的 NOVA NANO SEM 450 型扫描电子显微镜分析检测, 工作加速电压 10 kV。

样品 XRD 物相分析采用荷兰 Philips 公司生产的 X-Pert Powder 型全自动 X-射线多晶粉末衍射仪分析, 辐射源为 Cu K-alpha, 管电压 40 kV, 电流 100 mA, 步宽 0.013°, 扫描范围为 $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, 连续扫描。

样品的红外光谱分析采用 NICOLET iS10 仪器进行分析红外光谱, KBr 压片法, 测试范围: $4\ 500 \sim 400\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数: 32 次, 分辨率: 4, 数据间隔: 1.929 cm^{-1} , 样品与 KBr 比例: 1:160。

2 结果分析

2.1 掺钾镁铝复合氧化物催化剂的活性

掺杂钾的镁铝复合氧化物 K-MgAlO 的催化活性均高于镁铝复合氧化物 MgAlO。催化剂活性分析(图 1)表明 MgAlO 的 NO 转化率在 200 °C 左右小于 30%, 之后缓慢上升, 但效率小于其他掺杂 MgAlO; CO 转化率一直在 40% 左右; C_3H_6 转化率在 150 °C 左右达到 50%, 在 400 °C 达到 70%。掺杂钾的 3K-MgAlO 的 NO 转化率在 200 °C 左右达到 40%, 在 400 °C 以后稳定在 80% 左右; CO 转化率在 30% 左右; C_3H_6 转化率在低于 300 °C 时为 30% 左右, 在 300 °C 以上迅速增长。5K-MgAlO 的 NO 转化率在 200 °C 达到 75% 左右, 在 350 °C 达到 90% 以上; CO 转化率在 500 °C 时达到最高 40%; C_3H_6 转化率在 200 °C 达到 30%, 在 450 °C 达到 70%。7K-MgAlO 的 NO 转化率在 343 °C 时已达 80%, CO 转化率在 335 °C 时已达 80%, C_3H_6 转化率在 298 °C 时达到 80%。9K-MgAlO 的 NO 转化率在 200 °C 达到 40% 左右, 在 350 °C 达到 90% 以上; CO 转化率在 35% 左右; C_3H_6 转化率在 230 °C 最低, 在 450 °C 达到 60%。

MgAlO 的碳烟起燃温度为 380 °C, 而 3K-MgAlO、5K-MgAlO、7K-MgAlO 和 9K-MgAlO 的

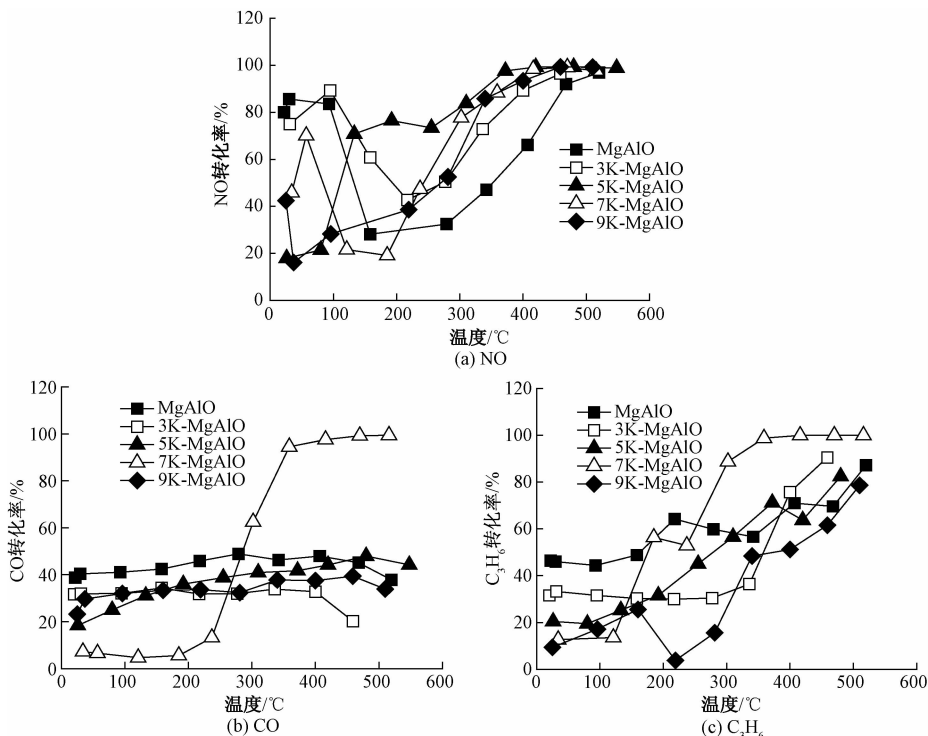


图 1 MgAlO 和 x K-MgAlO 的 NO、CO 和 C_3H_6 转化率

Fig. 1 NO, CO, and C_3H_6 conversion rates using MgAlO and x K-MgAlO

碳烟颗粒起燃温度分别为 312、297、253 和 277 °C,掺杂钾后碳烟的起燃温度进一步降低 68、83、127 和 103 °C,说明钾显著提高镁铝复合氧化物的催化活性;钾掺杂量超过 7% 后,起燃温度反而有所升高,这说明掺杂更多的钾可能抑制镁铝复合氧化物催化活性。

2.2 掺钾镁铝复合氧化物催化剂的红外光谱和 XRD 分析

红外光谱分析(图 2)表明:4 000 ~ 3 000 cm^{-1} 为 OH 伸缩振动区,在这个区间内,MgAlO 有 2 个吸收峰:分别为孤立 OH 的伸缩振动峰(3 720 cm^{-1})和由氢键缔合的 OH 伸缩振动峰(3 528 cm^{-1})^[16]。掺钾后,孤立 OH 的伸缩振动

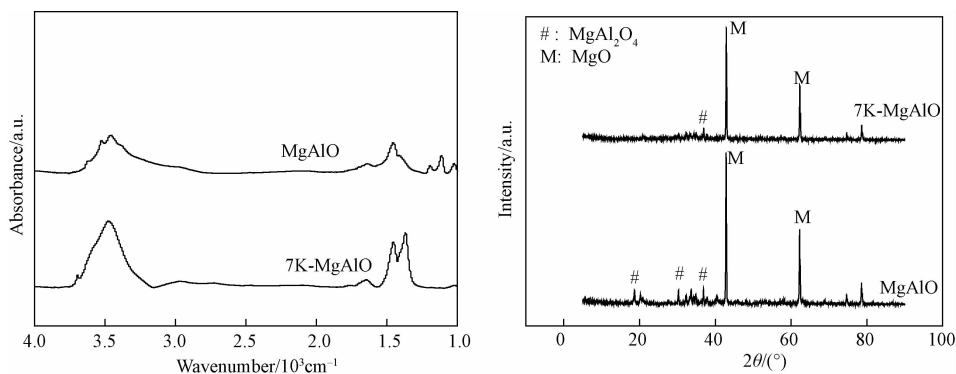


图 2 MgAlO 和 7K-MgAlO 的红外光谱和 XRD 谱图

Fig. 2 Infrared spectra and XRD patterns of MgAlO and 7K-MgAlO

利用 MDI Jade 6.0 软件导入 JCPDS 标准卡, XRD 分析表明 950 °C 焙烧后的 MgAlO 的晶体为尖晶石 MgAl_2O_4 相 (JCPDS 21-1152) 和 MgO 相 (JCPDS 45-0946) 的混合相,在 2θ 为 11.5°、23.0° 和 34.5° 附近未出现强的特征衍射峰,在 2θ 为 43° 和 62° 附近出现镁铝复合氧化物的特征衍射峰(图 2),说明经 950 °C 焙烧后镁铝水滑石的结构发生明显的改变,生成了镁铝复合氧化物,主要成分为尖晶石 MgAl_2O_4 和 MgO,其层状结构被破坏,这是由于层状氢氧化镁铝在焙烧的过程中脱除了结晶水和层间阴离子^[19]。另外,谱图的基线较低而且比较平稳,特征衍射峰尖而窄,说明经过焙烧的水滑石氧化物结晶度高,纯度高,杂质含量低。

XRD 谱图分析表明:7K-MgAlO 与 MgAlO 一样,仅含有尖晶石 MgAl_2O_4 相和 MgO 相(图 2),这是由于负载的 K_2CO_3 与载体表面羟基作用发生分解^[16];在 7K-MgAlO 上没有观察到任何含钾

峰基本消失^[17],可以推断出钾取代孤立 OH 上的质子,与 MgAlO 表面发生作用,形成 $\text{Mg}(\text{Al})\text{-O-K}$,使催化剂碱性增强。

1 800 ~ 1 200 cm^{-1} 为 CO_3^{2-} 中 C—O 的 ν_3 不对称伸缩振动区(图 2)。对自由的 CO_3^{2-} 而言,1 415 cm^{-1} 吸收峰是 ν_3 振动吸收峰, CO_3^{2-} 与金属离子配位后,自身对称性降低,导致 ν_3 振动吸收峰发生裂解。金属离子的极化能越强, CO_3^{2-} 的对称性越低,裂解峰的距离 $\Delta\nu_3$ 也越大^[18]。从红外光谱图中可以看出,7 K-MgAlO 的 ν_3 振动吸收峰比未掺杂钾的 MgAlO 对称性低,说明 K_2CO_3 高度分散在 MgAlO 载体表面,钾的作用主要是对 MgAlO 的表面改性,从而使催化剂的催化活性提高。

相化合物,表明钾以高度分散或无定形的形式掺杂进入镁铝氧化物中^[20]。

2.3 掺钾镁铝复合氧化物催化剂的表面特征分析

SEM 分析表明:MgAlO 样品是由许多小颗粒团聚而成,颗粒形状分布不规则,粒径分布较广,颗粒形貌基本与晶粒相同,没有水滑石的层状结构(图 3),因为经过高温焙烧,层状结构被破坏,水滑石层间的结晶水和阴离子被脱除,生成镁铝复合氧化物^[16]。同样放大倍率的 7K-MgAlO 样品显示,掺钾后的镁铝复合氧化物样品颗粒直径增大(图 3),这是由于钾具有黏结性,可以将小颗粒聚集形成大颗粒,从而使颗粒间的间隙变大,有利于提高催化剂的催化活性。

3 讨论

采用浸渍法将碱金属 K 掺杂到镁铝复合氧化物上,得到掺钾镁铝复合氧化物 7K-MgAlO

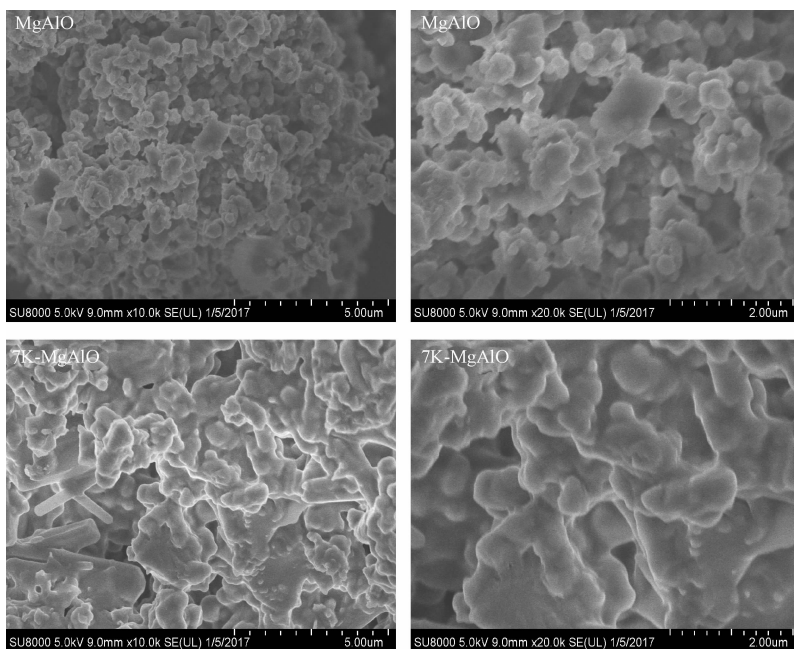


图 3 MgAlO 和 7K-MgAlO 的扫描电镜照片

Fig. 3 Scanning electron microscopies of MgAlO and 7K-MgAlO

催化剂。SEM 分析表明 K-MgAlO 颗粒变大;XRD 分析表明钾以高度分散或无定形的形式掺杂进入镁铝氧化物中;红外分析表明钾以高度分散的形式存在于 MgAlO 的表面。钾的作用可能主要是对 MgAlO 的表面改性,从而提高催化剂的催化活性。与 MgAlO 催化剂相比,在 300 °C 时 7K-MgAlO 对 NO、CO 和 C₃H₆ 转化率分别提高 36%、12% 和 25%,碳烟颗粒的起燃温度降低 127 °C。

催化碳烟燃烧反应是一个“固-固-气”的多项反应,催化剂的内在氧化能力影响反应的进行,另外,碳烟与催化剂之间相互作用也影响该反应的进行。在实际实验中,碳烟与催化剂的接触并不十分紧密,因此, O₂ 溢流机理^[21]可能对反应更为重要。在氧溢流机理中,催化剂表面活性氧溢流到碳烟表面自由碳位形成反应中间产物,然而钾可以促进活性氧溢流到碳烟表面,加速碳烟的消耗,因此,掺钾镁铝复合氧化物可以将碳烟起燃温度降低,这与催化剂的活性结果一致。

4 结论

1) 用共沉淀法和浸渍法合成以及高温焙烧得到掺钾镁铝复合氧化物催化剂,其颗粒变大, K 以高度分散的形式存在于 MgAlO 的表面,推测 K 取代 MgAlO 上孤立 OH 上的质子形成 Mg(Al)-O-K。

2) 掺钾可以显著提高镁铝复合氧化物对 NO、CO、C₃H₆ 和碳烟颗粒的催化活性。

参考文献

- [1] 欧阳明高. 控制汽车污染 发展清洁汽车[J]. 群言, 2014 (6):29-30.
- [2] 刘志明,郝郑平,沈迪新,等. 柴油机排放碳颗粒物和 NO_x 催化净化技术的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备,2000(5):78-86.
- [3] 朱昌权,梁红,李树华,等. 同时去除碳烟颗粒物和氮氧化物催化剂研究进展[J]. 工业催化, 2011, 19(5):1-7.
- [4] 路良泽,代方方,孟明. 负载钙钛矿型催化剂的制备、结构及其对碳烟的催化燃烧性能[J]. 科学通报, 2014, 59 (26):2 609-2 614.
- [5] 刘焕荣. MnCo₂O₄ 尖晶石型复合氧化物的制备及其应用研究[D]. 青岛:中国石油大学(华东), 2011.
- [6] 李倩. Co、Mn 水滑石基复合氧化物催化剂上碳烟和 NO_x 的催化消除[D]. 天津:天津大学,2010.
- [7] 邓欣,方真,张帆,等. 纳米水滑石的制备、特性及应用[J]. 材料导报, 2010, 24(s2):35-39.
- [8] 孙璐,李泽龙,刘蒲,等. 镁铝复合金属氧化物负载纳米 Pd 催化剂的制备及其在醇胺一步合成亚胺反应中的应用[J]. 分子催化, 2014, 28(5):410-417.
- [9] Goh K H, Lim T T, Dong Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review[J]. Water Research, 2008, 42(6/7):1 343-1 368.
- [10] 张成红. 镁铝水滑石 PVC 热稳定剂的合成研究[D]. 北京:北京化工大学, 2015.
- [11] 鲁志敏. 丙烷脱氢制丙烯 Pt-Sn/Mg-Al-O 催化剂的制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2015.

- [12] Zhang Z, Mou Z, Yu P, et al. Diesel soot combustion on potassium promoted hydrotalcite-based mixed oxide catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(11):1 621-1 624.
- [13] Zhang Z, Zhang Y, Su Q, et al. Determination of intermediates and mechanism for soot combustion with NO_x/O₂ on potassium-supported Mg-Al hydrotalcite mixed oxides by in situ FTIR. [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(21):8 254-8 258.
- [14] 段明杰. 水滑石的制备及其对 N₂O 分解的催化性能研究 [D]. 北京:北京化工大学, 2013.
- [15] 李爽, 史翊翔, 杨懿, 等. 钾修饰水滑石吸附剂脱碳性能及颗粒强度实验研究 [J]. *工程热物理学报*, 2015(7): 1 606-1 610.
- [16] Jordan A, Zaki M I, Kappenstein C. Interfacial chemistry in the preparation of catalytic potassium-modified aluminas [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1993, 89(14):2 527-2 536.
- [17] Kantschewa M, Albano E V, Ertl G, et al. Infrared and X-ray photoelectron spectroscopy study of K₂CO₃/γ-Al₂O₃ [J]. *Applied Catalysis*, 1983, 8(1):71-84.
- [18] 张业新, 苏庆运, 王仲鹏, 等. 钾对镁铝水滑石复合氧化物的表面改性 [J]. *物理化学学报*, 2010, 26(4):921-926.
- [19] 吉鸿飞. 镁铝型类水滑石的制备及其对水中氟和重金属离子的去除性能研究 [D]. 西安:长安大学, 2012.
- [20] 张业新. 柴油车尾气四效催化剂的研究 [D]. 大连:大连理工大学, 2012.
- [21] Mul G, Kapteijn F, Moulijn J A. Catalytic oxidation of model soot by metal chlorides [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 1997, 12(1):33-47.