

Co/Al₂O₃ 催化剂催化还原 NO 的活性研究

宁平, 黄建洪, 赵宾, 罗永明

(昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 针对汽车尾气中的 NO 污染物制得 Co/Al₂O₃ 催化剂, 考查了不同因素对 Co/Al₂O₃ 催化剂还原 NO 的影响. 用不同方法对该催化剂的活性进行了表征, 结果显示该催化剂纯度高, 其中 Co 负载量为 2% 的催化剂催化活性最好.

关键词: Co/Al₂O₃ 催化剂; NO; 汽车尾气净化

中图分类号: X734.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2004)04-0173-03

Active Research of Co/Al₂O₃ Catalyst in Reduction NO

NING Ping, HUANG Jian-hong, ZHAO Bin, LOU Yong-ming

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The Co/Al₂O₃ Catalyst for reduction is prepared NO. A research is made on the effect of all kinds of facts on the reducing NO in Co/Al₂O₃ Catalyst, and a token of the catalyst with different methods is made. The result shows that the catalyst has high purity and the activity of the catalyst loading 2% Co is best.

Key words: Co/Al₂O₃ Catalyst; NO; purification of automobile tail gas

0 引言

随着我国经济和汽车工业的快速发展, 汽车保有量的增加, 产生的污染物已成为城市空气污染的主要来源之一, 其中 NO 是主要污染物之一, 排放到空气中的 NO 被氧化成 NO₂, 而 NO₂ 是一种刺激性很强的污染物. 因此, 对汽车尾气进行控制已经非常紧迫. 目前广泛使用的三元催化剂由于其价格昂贵, 操作温度窗口窄等缺点, 其广泛应用受到了限制. 因此研究各种替代催化剂成为目前研究治理汽车尾气污染问题的热门课题. 本文研究了 Co/Al₂O₃ 催化剂对 NO 的催化还原活性并对催化剂样品进行了一些表征.

1 Co/Al₂O₃ 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法制得 Co/Al₂O₃ 催化剂, 其设备图如图 1.

催化剂载体的制备过程如图 1 所示: 在电磁搅拌器或在旋转蒸发器搅拌的条件下, 90℃ 温度下水解异丙醇铝(AIP). 然后, 滴加少量的稀硝酸, 并强烈搅拌, 使之形成透明的一水软铝石溶胶, 再将所得溶胶在旋转蒸发器内低压蒸馏, 以去除溶胶当中的有机溶剂, 并在室温条件下放置 12 h, 使其老化形成透明凝胶. 而后干燥、焙烧即得到实验室所需载体.

2 Co/Al₂O₃ 催化剂对 NO_x 还原活性及影响因素

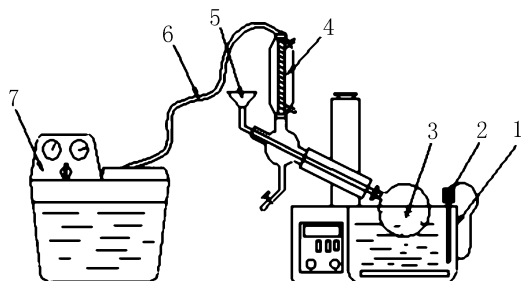
2.1 Co 负载量对催化剂活性的影响

如图 3 所示为 Co 负载量(质量分数)分别为 1%、2% 和 6% 的催化剂样品对 NO 催化还原的活性影响. 从图中可以看出, 在温度为 400~500℃ 的温度区间内, 含量为 1% 和 2% 的 Co 催化剂样品对 NO 的还

收稿日期: 2004-06-09. 基金项目: 云南省自然科学基金(项目编号: 2001B0005Q).

第一作者简介: 宁平(1958.2~), 男, 教授, 博导. 主要研究方向: 柴油车尾气净化催化剂.

E-mail: ningping58@sina.com



1. 旋转蒸发仪 2. 热电偶 3. 凝胶 4. 冷凝管
5. 加液漏斗 6. 皮管 7. 循环水真空泵

图1 溶胶-凝胶法制备催化剂主要设备图
Fig.1 Schematic diagram of the experiment equipment for sol-gel method

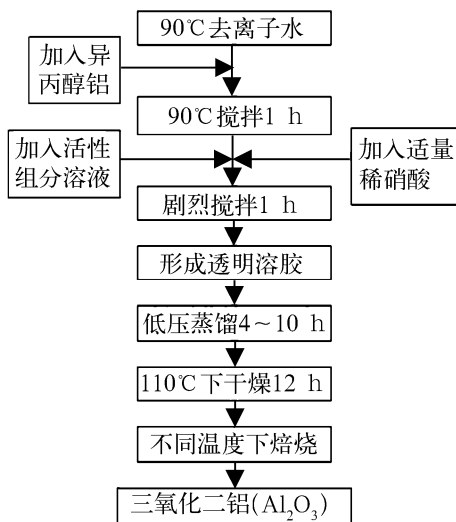


图2 溶胶-凝胶法制备 Al₂O₃ 载体或催化剂流程图
Fig.2 Schematic diagram of sol-gel method

原活性比含量为 6% 的催化剂样品的活性高。

2.2 焙烧温度对催化剂活性的影响

从图4可以看出 600°C 焙烧的 Co 负载量为 2% 催化剂样品的活性温度窗口最宽, 在温度区间为 470 ~

650°C 的范围内其活性比 400°C 和 800°C 焙烧下的催化剂样品的活性都高, 这是因为 600°C 焙烧条件下 γ -Al₂O₃ 的成分高(这可从下面的 XRD 图谱上看出), 而 800°C 焙烧条件下的催化剂样品的载体主要以 η -Al₂O₃ 为主. 从以上的分析可以得出 Co/Al₂O₃ 催化剂的最佳焙烧温度为 600°C.

2.3 氧气浓度对催化剂活性的影响

氧气是影响催化剂活性的一个重要因素. 从图5

中可看出, 在整个温度范围内, 较低的氧气浓度比较高氧气浓度更有利于 NO_x 转化, 这可能是由于 NO_x 的催化还原反应的初步要使 O₂ 与 HC 在催化剂表面上首先形成吸附态的物种, 而后才与气相中的 NO 反应生成 N₂, 这样 HC 与 O₂ 在催化剂表面上就存在竞争吸附的情况, 只有按照计量比吸附 HC 与 O₂ 才能使催化反应的转化率最高.

2.4 还原剂浓度对催化剂活性的影响

如图6所示为 C₃H₆ 浓度对 NO_x 转化率的影响. 从图中可知, 温度在 400 ~ 525°C 的区间内, NO_x 的转化率随 C₃H₆ 浓度的增大而提高, 这是由于 Co/Al₂O₃ 催化剂催化还原 NO_x 的反应必须 HC 和 O₂ 首先吸附到催化剂表面上的吸附位之后才与气相中的 NO 反应生成目的产物 N₂、CO₂ 和 H₂O. 这就需要 HC 与 O₂ 在催化剂的表面上能按计量比进行吸附, 才能使催化剂表面的活性中心最大程度被吸附物种所覆盖.

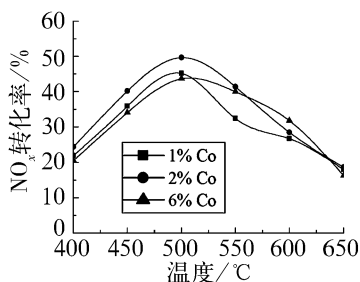


图3 不同 Co 负载量对催化剂活性的影响
Fig.3 Effect of Co loading on the activity of the catalyst
反应条件: NO = 1 000 × 10⁻⁶
C₃H₆ = 1 000 × 10⁻⁶
O₂ = 2%
催化剂重量 = 500 mg
总流量 = 200 mL/min

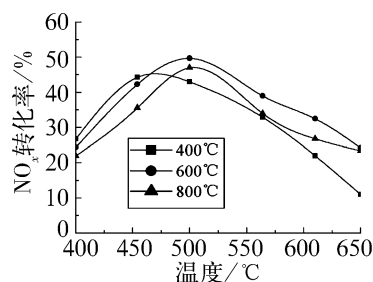


图4 焙烧温度对催化剂活性的影响
Fig.4 Effect of temperature on the activity of the catalyst
反应条件: NO = 1 000 × 10⁻⁶
C₃H₆ = 1 000 × 10⁻⁶
O₂ = 2%
催化剂重量 = 500 mg
总流量 = 200 mL/min

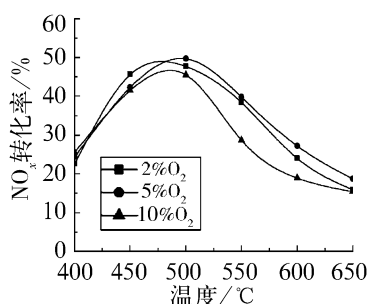
3 Co/Al₂O₃ 催化剂的表征

3.1 X 射线衍射(XRD)物相分析

图 7 所示 Co 含量分别为 1%、2% 和 6% 的催化剂样品的 XRD 谱图.从图中可知道,Co 负载量为 1% 和 5% 的催化剂样品上的 Co₃O₄ 晶体和 Al₂O₃ 晶体的特征衍射峰比 Co 负载量为 2% 的催化剂样品要明显,而从以上的催化剂活性分析数据可以知道 Co 负载量为 2% 的催化剂样品的活性最好,这说明在 Co/Al₂O₃ 催化剂上起活性作用的物质不是 Co₃O₄,而是其他物质.

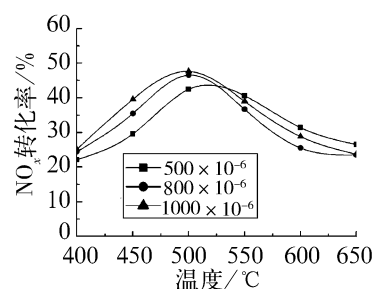
3.2 紫外漫反射(UV-vis)分析

图 8 所示为 Co 负载量分别为 1%、2% 和 6% 的催化剂样品的 UV-vis 分析谱图,从图中可以观察到在 540 nm、580 nm 和 625 nm 处出现正四面体 Co²⁺ 的峰.在 480 nm 处出现一个很矮的峰是八面体 Co²⁺ 的峰,在 220 nm 处出现的峰可能是 Co 的其他氧化物,如 Co₂O₃ 的峰.从图上可以看出 Co/Al₂O₃ 催化剂样品上正四面体和八面体的 Co²⁺ 占优势.



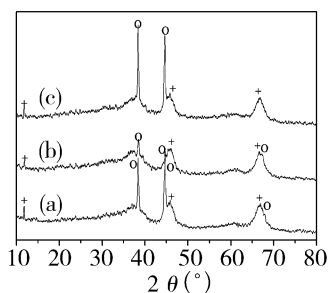
反应条件: NO = $1\ 000 \times 10^{-6}$
C₃H₆ = $1\ 000 \times 10^{-6}$
O₂ = 2%
催化剂重量 = 500 mg
总流量 = 200 mL/min

图 5 氧气浓度对催化剂活性的影响
Fig. 5 Effect of O₂ on the activity of the catalyst



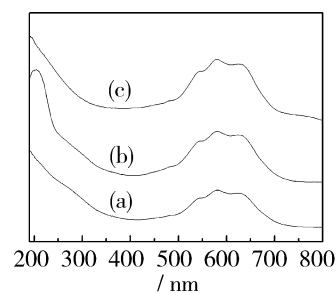
反应条件: NO = $1\ 000 \times 10^{-6}$
O₂ = 2%
催化剂重量 = 500 mg
总流量 = 200 mL/min

图 6 还原剂浓度对催化剂活性的影响
Fig. 6 Effect of C₃H₆ on the activity of the catalyst



(a) 1% Co (b) 2% Co (c) 6% Co
(+) Co₃O₄ (O) Al₂O₃

图 7 不同含量的 Co 催化剂 XRD 谱图
Fig. 7 XRP spectra of the catalyst



(a) 1% Co (b) 2% Co (c) 6% Co

图 8 催化剂样品的 UV-vis 分析
Fig. 8 UV-vis analysis of the catalyst

4 结论

1) C₃H₆ 在 Ag/Al₂O₃ 和 Co/Al₂O₃ 催化剂上均具有良好的还原 NO 的性能.一定范围内增加 C₃H₆ 的浓度有利于 NO 的转化率.

2) XRD 衍射图谱和 UV-vis 图谱表明, Co/Al₂O₃ 催化剂上起活性中心作用的活性物种为以 CoAl₂O₄ 形式存在的正四面体 Co₃O₄.

3) EPMA 含量分析表明,用溶胶-凝胶法制备的 Co/Al₂O₃ 催化剂的纯度较高,几乎不存在其他元素对催化剂的活性产生明显的影响.

参考文献:

- [1] Konno M, Chikahisa T, Murayama T, et al. Catalytic reduction of NO in actual diesel engine exhaust[J]. SAE Transaction, 1992, 101(4):11~18.
- [2] Marcelo S. Batista, Rudy K.S.Santos, Elisabete M. Assaf, et al. Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol[J]. Journal of Power Sources, 2003, 124:99~103.
- [3] JiYang Yan, Mayfair C Yung, Wolfgang M.H.Sachtler, et al. Co/Al₂O₃ Lean NO_x Reduction Catalyst[J]. Journal of Catalysis, 1997, 172:178~186.
- [4] 朱洪法. 催化剂载体[M].北京:化工出版社,1980.14.
- [5] Konno M, Chikahisa T, Murayama T, et al. Catalytic reduction of NO in actual diesel engine exhaust[J]. SAE Transaction, 1992, 101(4):11~18.