

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Zn 取代类水滑石衍生复合氧化物上 N₂O 的催化分解

於俊杰¹ 朱玲² 周波¹ 邵立南¹ 张玉婷² 何绪文^{1,*}(¹ 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; ² 北京石油化工学院环境工程系, 北京 102617)

摘要: 恒定二价与三价阳离子比为 3($(n_{Zn}+n_{Mg})/n_{Al}=3$), 采用共沉淀法制备不同 Zn 含量的系列类水滑石前驱物 Zn_xMg_{3-x}Al-HT ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$), 经焙烧得到其衍生复合氧化物催化剂 Zn_xMg_{3-x}AlO, 用于 N₂O 的直接催化分解. 采用 X 射线衍射(XRD)、比表面积分析(Brunauer-Emmett-Teller)、热分析(TG-DSC)和傅里叶变换红外(FT-IR)光谱等表征手段考察了 Zn 含量对材料前驱物及其衍生复合氧化物组成和结构的影响, 研究了系列 Zn_xMg_{3-x}AlO 催化剂的 N₂O 催化分解性能, 同时探讨了反应条件, 如 N₂O 浓度、空速、O₂ 和 H₂O 等因素对催化剂活性的影响. 结果表明, 所有前驱物材料均能形成完整的层状水滑石结构; 经高温焙烧后形成了以 Zn-Al 尖晶石为主相的复合氧化物, 且 Zn 掺杂有助于促进尖晶石相的生成; Zn 含量对材料的热稳定性、比表面积和 N₂O 催化分解活性有显著的影响; 随着 Zn 含量增加, 催化剂比表面积下降, 但其不是影响催化剂活性的主要因素; 650 °C 焙烧后的 Zn_{2.0}Mg_{1.0}AlO 催化剂具有较好的 N₂O 催化分解活性; N₂O 浓度、空速及 O₂ 对催化剂活性的影响较小, 而 H₂O 则对活性有较大的影响.

关键词: 氧化亚氮; 类水滑石; 复合氧化物; 催化分解; 催化活性

中图分类号: O643

N₂O Catalytic Decomposition over Mixed Oxides Derived from Zn-substituted Hydrotalcite-like Compounds

YU Jun-Jie¹ ZHU Ling² ZHOU Bo¹ SHAO Li-Nan¹ ZHANG Yu-Ting² HE Xu-Wen^{1,*}(¹ School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, P. R. China; ² Department of Environmental Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, P. R. China)

Abstract: A series of hydrotalcite-like precursors with different Zn contents of Zn_xMg_{3-x}Al-HT ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$) were synthesized by co-precipitation methods, and by keeping the atomic ratio of M²⁺/M³⁺ constant at 3. Mixed oxides derived from these precursors through calcination were applied to N₂O catalytic decomposition. X-ray diffraction (XRD), BET surface area, thermal analysis (TG-DSC), and Fourier transform infrared (FT-IR) techniques were used to study the influence of Zn content on the composition and structure of precursors and corresponding mixed oxides. N₂O catalytic decomposition behavior over Zn_xMg_{3-x}AlO catalysts was investigated and impacts of reaction conditions, such as N₂O concentration, space velocity, O₂ and H₂O on catalytic activity, were studied in detail. The results showed that the complete hydrotalcite layer structure was formed in all precursors. After calcination the main catalyst phase is Zn-Al spinel. The introduction of Zn promotes the formation of the spinel. Mg can improve the thermal stability of catalysts to some degree. Zn content has an important influence on the thermal stability, surface area and activity of the catalyst. As Zn content increases the surface area of the catalyst decreases. Surface area is, however, not an important factor in N₂O catalytic decomposition. Zn_{2.0}Mg_{1.0}AlO catalyst, calcined at 650 °C, shows relatively good activity for N₂O decomposition. The N₂O concentration, space velocity, and O₂ have little impact on activity, while H₂O obviously influences the activity of N₂O catalytic decomposition.

Key Words: N₂O; Hydrotalcite-like component; Mixed oxide; Catalytic decomposition; Catalytic activity

Received: September 26, 2008; Revised: October 20, 2008; Published on Web: December 16, 2008.

*Corresponding author. Email: hexuwen@sina.com.cn; Tel: +8610-62331025.

国家 863 课题(2008AA06Z305)和北京市教委科技发展计划(KM200710017006)资助

N_2O 是一种重要的大气污染物,同时也是一种温室气体,其全球增暖潜能(GWP, global warming potential)是 CO_2 的 310 倍^[1],是仅次于 CO_2 和 CH_4 的第三大温室气体。 N_2O 在对流层中性质稳定,且停留时间可长达 120 年,当传输到平流层中可转化成为 NO,引起臭氧层的破坏。2007 年政府间气候变化专业委员会(IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change)发表的第四次评估报告中指出,大气中 N_2O 的浓度已从工业化以前的约 270 ppb 增加到 2005 年的 319 ppb^[2],并以每年约 0.2%–0.3% 速率增加^[3–5]。 N_2O 的来源主要包括农业中的土壤开采,工业中的己二酸、硝酸及化肥的生产,使用硝酸为氧化剂的化工过程和流化床中煤的燃烧^[6–10]。此外,在 NO_x 消除的过程中也会伴随生成部分 N_2O 。因此,如何有效控制和消除 N_2O 已成为当前环境领域亟待解决的重点问题之一。

上世纪 70 年代,人们开始利用金属氧化物和复合金属氧化物来研究 N_2O 的催化分解行为及其机理。目前,用于 N_2O 催化分解的催化剂主要有^[11]: 稀土氧化物及相关氧化物、复合金属氧化物、沸石催化剂和水滑石热分解产物催化剂。针对前两类催化剂更多的是注重探讨 N_2O 的催化分解机理,而对后两类催化剂则主要集中在 N_2O 分解的模型反应上。已有文献报道沸石催化剂具有较好的 N_2O 分解性能,如 Fe-Y、La-Y、Co-Y、Fe-USY、Cu-ZSM-5、Fe-ZSM-5 和 Ru-ZSM-5 等^[12,13]。近年来,水滑石衍生复合氧化物作为一种高性能新型 N_2O 直接分解催化剂的研究备受关注^[14–16]。

水滑石(LDH, layered double hydroxides)和类水滑石(HTLCs, hydrotalcite-like compounds)作为一种阴离子粘土多功能材料,以制备工艺简单,活性组分均匀稳定等特点而被广泛应用,主要可用作吸附剂、离子交换剂、载体及催化剂前驱体等^[17,18]。类水滑石的化学表达式为 $[M^{II}_x M^{III}_y (OH)_z]^{n+} (A^{n-})_{zn} \cdot mH_2O$, 其中 M^{II} 代表二价金属离子,主要有 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 等; M^{III} 代表三价金属离子,主要有 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 La^{3+} 等; A^{n-} 为阴离子(有机或无机)^[19]。由于类水滑石含有两种以上的不同类型的金属离子,这为找寻良好的 N_2O 分解催化剂提供了广阔的空间。已有文献报道,以过渡金属取代水滑石中的 Mg 位或 Al 位所形成的类水滑石衍生复合氧化物具有较好的 N_2O 分解活性^[20–22]。但在 Zn 取代方面的研究较少,尤其 Zn 含量对催化性能的影响, Zn 在催化体

系中存在状态和作用, Zn 的最佳取代量及反应条件(N_2O 浓度,空速, O_2 和 H_2O 等)对 N_2O 催化分解行为的影响仍未完全清楚。本文采用共沉淀方法制备了系列不同 Zn 含量的 Zn-Mg/Al 类水滑石前驱物,经过高温焙烧得到其衍生复合氧化物催化材料,考察了 Zn 取代对水滑石前驱物的影响,系统研究了其衍生复合氧化物的催化活性,同时深入探讨了不同反应条件对 N_2O 催化分解性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

按化学计量比 $[x(Zn^{2+})+(3-x)(Mg^{2+})]:(Al^{3+})=3(x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0)$ 配制系列 $Zn(NO_3)_2$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 和 $Al(NO_3)_3$ 混合液。另配制 NaOH 和 Na_2CO_3 缓冲液($n(OH^-):n(CO_3^{2-})=16$)。在室温搅拌下,将上述两溶液以一定的速度同时滴入装有一定量蒸馏水的烧杯中,保持 $pH=9.5-10$,滴毕继续搅拌 1 h,静置过夜,用去离子水洗涤,抽滤,滤饼于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干, $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥过夜制得水滑石前驱物 $Zn_xMg_{3-x}Al-HT$, 记为 $xZMA-HT(x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0)$ 。将各水滑石前驱物于 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h,得到复合氧化物催化剂 $Zn_xMg_{3-x}AlO$, 并记为 $xZMAO(x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0)$,然后破碎并筛取 20–40 目的催化剂备用。

1.2 催化剂表征

XRD 测试利用日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线粉末衍射仪, Cu 靶, K_α 辐射源, Ni 滤光片,管电压 40 kV,管电流 120 mA,光源波长 $\lambda=0.15418\text{ nm}$,扫描速率为 $4\text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 $5^\circ-75^\circ$,步长 0.02° 。

BET 测试用美国 Quantchrom 公司的 NOVA-1200 仪测定,样品于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 脱气,液氮温度(77 K)下测量。

TG-DSC 分析用法国 SETRAM 公司的 Labsys TMTG-DSC 测定, N_2 作载气,流速 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,测试温度范围由室温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.3 催化剂活性评价

活性评价在自行设计的反应装置上进行(内径为 $\phi 6\text{ mm}$ 的石英管),外用电炉程序升温加热。每次实验装入质量为 0.2 g 的催化剂样品。反应气中 N_2O 的体积分数为 1%,其余为 N_2 ,空速约为 10000 h^{-1} 。出口气经 SP3420 气相色谱仪分析, Porapak Q 柱, He 作载气,热导检测器,以出口气中的 N_2O 含

量计算催化分解率, 实验温度范围为 250–500 °C.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 110 °C 烘干后不同 Zn 含量水滑石 $xZMA-HT$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$) 样品的 XRD 谱图. 由图 1 可见, 所有样品均在 2θ 为 $11^\circ(003)$ 、 $22^\circ(006)$ 和 $35^\circ(009)$ 处出现了水滑石的特征衍射峰, 且峰型尖锐, 对称性较好, 表明材料具有四面体对称的 $3R$ 结构^[23,24]; 同时在 60° 和 61° 处也出现分别对应于 (110) 和 (113) 晶面的特征衍射峰, 这说明所有前驱物均已形成结构均一的水滑石层状结构, 且金属 Zn 离子在前驱物结构中以高分散的状态存在; 随着 Zn 含量的增加, 样品的特征衍射峰向低角度移动, 峰型逐渐尖锐, 峰强逐渐增加, 这是由于前驱物中 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 离子半径大小 ($Mg^{2+}=0.072$ nm, $Zn^{2+}=0.074$ nm) 相近, Zn^{2+} 离子较易进入水滑石板状层结构中所引起的.

图 2 是 $xZMA-HT$ 样品经过 650 °C 焙烧后所得复合氧化物 $xZMAO$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$) 的 XRD 谱图. 由图 2 可知, 经 650 °C 焙烧后, 所有前驱物的水滑石结构均已被破坏. 对于不含 Zn 的样品 Mg_3AlO 而言, 通过物相解析可知, 其主要晶相为 MgO 和少量 $MgAl_2O_4$ 尖晶石相. 其余样品虽然 Zn 含量不同, 但热分解产物衍射峰的峰位基本一致, 通过物相分析可知均具有尖晶石 $Zn(Mg)Al_2O_4$ 的特征峰, 而结晶度因 Zn 含量不同有较大差别. 当 $x \leq 1$, Zn 含量较低 ($Zn_{0.5}Mg_{2.5}AlO$, $ZnMg_2AlO$) 时, 热分解产物的衍射峰峰型弥散, 结晶度差; 当 $x > 1$ 时, 随着 Zn 含量的增加, 衍射峰峰形逐渐尖锐, 强

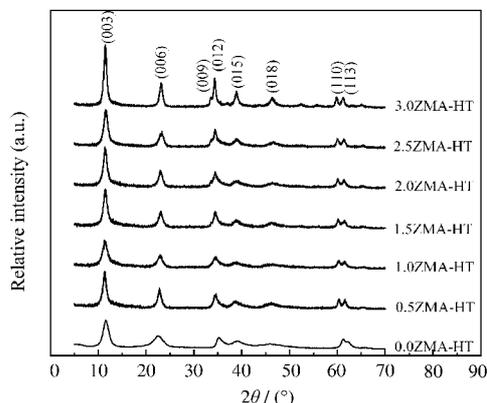


图 1 $xZMA-HT$ 样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of samples $xZMA-HT$
 $xZMA-HT$ denotes $Zn_xMg_{3-x}Al-HT$.

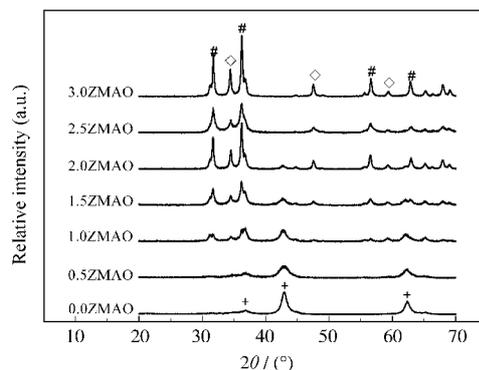


图 2 $xZMAO$ 催化剂的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of catalysts $xZMAO$

+: MgO , #: $Zn(Mg)Al_2O_4$, ◇: ZnO ;

$xZMAO$ denotes $Zn_xMg_{3-x}AlO$.

度增加, 结晶良好, 这表明 Zn 的引入有助于材料尖晶石结构的形成. 另一方面由图 2 可见, 当 $x \geq 1$ 时, 材料物相中出现不同程度的 ZnO 偏析现象, 同时随着 Zn 含量的增加, MgO 相的特征衍射峰逐渐减弱直至消失, 说明在焙烧产物中 ZnO 较 MgO 容易产生, 这种材料组成的不同将会对催化剂 N_2O 的分解活性有一定的影响.

2.2 BET 分析

表 1 是经 650 °C 焙烧后不同 Zn 含量样品 $xZMAO$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$) 的比表面积. 由表 1 可以看出, 不含 Zn 的催化剂 Mg_3AlO 样品比表面积较高, 为 168 $m^2 \cdot g^{-1}$; 当在材料中引入 Zn 后, 催化剂的比表面积均出现了不同程度的下降, 且随着 Zn 含量的增加, 三元水滑石衍生复合氧化物的比表面积呈下降趋势, 其中, 当 $x=2.5$ 时, 即 $Zn_{2.5}Mg_{0.5}AlO$ 的比表面积最低, 仅为 16 $m^2 \cdot g^{-1}$. 这可能是由于随着 Zn 掺杂量的提高而引起催化剂物相的逐渐变化(如图 2), 即 Zn-Al 尖晶石相的增多所造成的.

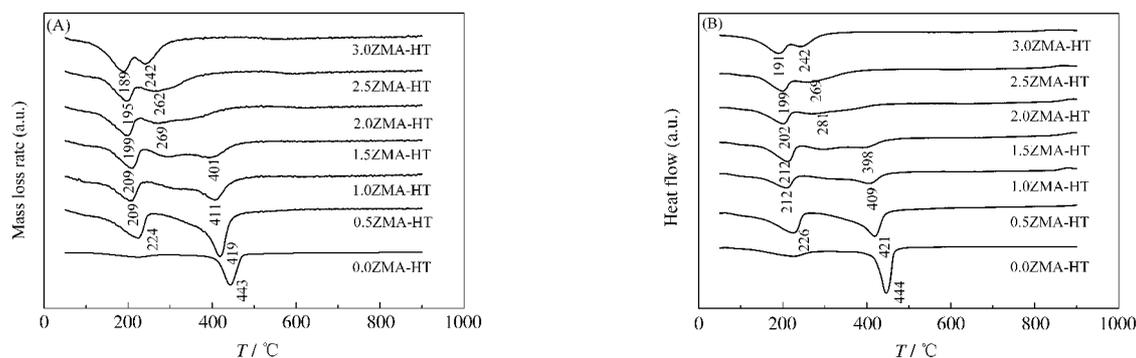
2.3 TG-DSC 分析

图 3 为 $xZMA-HT$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$)

表 1 $xZMAO$ 催化剂比表面积

Table 1 Specific surface areas of catalysts $xZMAO$

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$
0.0ZMAO	168
0.5ZMAO	58
1.0ZMAO	46
1.5ZMAO	33
2.0ZMAO	30
2.5ZMAO	16
3.0ZMAO	44

图3 x ZMA-HT 样品的 DTG (A)和 DSC (B)谱图Fig.3 DTG (A) and DSC (B) profiles of x ZMA-HT samples

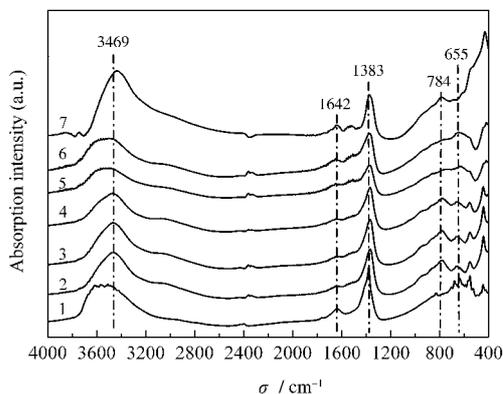
样品的 DTG-DSC 曲线图. 由图可见, 各样品的 DTG(图 3A)和 DSC(图 3B)曲线峰位置对应良好, 且均呈现两阶段失重, 第一阶段失重主要发生在 200–250 °C 间, 对应材料层间水及物理吸附水的失去^[25,26], 但各水滑石前驱物仍能保持其层状结构. 第二阶段失重主要发生在 250–500 °C 间, 水滑石层结构完全被破坏, 这部分失重是由于样品随着温度的升高进一步失去羟基水及层间 NO_3^- 所造成的. 从图 3 还可以看出, 随着 Zn 含量的增加, 样品的第二阶段失重峰位置逐渐向低温区移动, 这可能是由于随着 Zn^{2+} 取代 Mg^{2+} 量的增加而引起 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 板层结构改变并趋于不稳定所共同造成的. 其中 $\text{Mg}_3\text{Al-HT}$ 的失重峰约为 443 °C, $\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al-HT}$ 约为 262 °C, 这表明, Zn 的引入逐渐降低了材料热分解温度, 同时弱化了材料的热稳定性, 这可能一方面是由于 Zn^{2+} 离子的引入降低了水分子及层间阴离子与水滑石板层间的结合所造成的^[27], 另一方面则是因为随着前驱物中 Mg 含量的增加, 样品焙烧产物的碱性

也增大^[28,29], 层间 NO_3^- 的分解脱除更加困难所致. 因此, Mg 的存在有助于调节材料的热稳定性能.

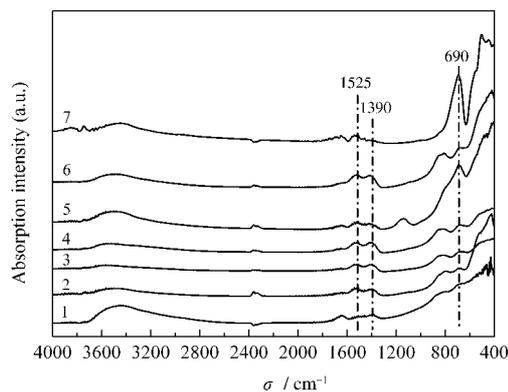
2.4 FT-IR 分析

图 4 是 x ZMA-HT ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$) 样品的红外吸收谱图. 由图 4 可见, 所有样品均在 3469、1642、1383、784、655 cm^{-1} 左右出现了红外吸收峰, 其中 3469 cm^{-1} 处的宽吸收带是由层间 H_2O 和层板羟基的 $\nu(\text{OH})$ 振动引起的, 1642 cm^{-1} 左右的弱吸收带是由层间水的 $\delta(\text{H}_2\text{O})$ 振动引起的^[30], 1383 cm^{-1} 附近的吸收峰应归属于 NO_3^- 的伸缩振动, 表明样品的层间阴离子为 NO_3^- ; 低于 500 cm^{-1} 出现红外吸收峰, 这主要由于金属氧键 ($\text{O}-\text{M}-\text{O}$) 的骨架振动引起, 其中在 425 cm^{-1} 左右处出现了类水滑石化合物的骨架特征吸收动峰^[31], 进一步验证了 x ZMA-HT 前驱物类水滑石结构的形成. 值得注意的是, 低波数段的吸收带随着 Zn 取代量的增加逐渐宽化, 这可能与 Zn 引起材料结构的变化有关.

图 5 为 Zn 取代 Mg/Al 水滑石衍生复合氧化

图4 x ZMA-HT 的傅里叶变换红外吸收光谱图Fig.4 FT-IR absorbance spectra of x ZMA-HT samples

(1) 0.0ZMA-HT, (2) 0.5ZMA-HT, (3) 1.0ZMA-HT, (4) 1.5ZMA-HT, (5) 2.0ZMA-HT, (6) 2.5ZMA-HT, (7) 3.0ZMA-HT

图5 x ZMAO 的傅里叶变换红外吸收光谱图Fig.5 FT-IR absorbance spectra of x ZMAO catalysts

(1) 0.0ZMAO, (2) 0.5ZMAO, (3) 1.0ZMAO, (4) 1.5ZMAO, (5) 2.0ZMAO, (6) 2.5ZMAO, (7) 3.0ZMAO

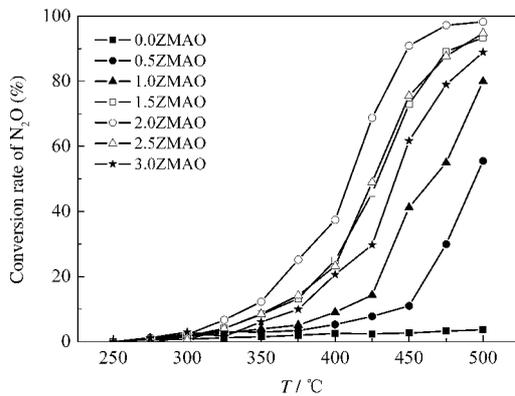


图6 不同 Zn 含量复合氧化物 x ZMAO 的 N₂O 分解活性
Fig.6 N₂O decomposition activities on catalysts x ZMAO with different Zn contents

$\varphi(\text{N}_2\text{O})=1.0\%$, blance gas N₂; SP(space velocity)=10000 h⁻¹

物 x ZMAO($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$)的 FT-IR 谱图. 由图 5 可见, 经过高温焙烧后, 材料在低波数段, 金属-氧键的吸收相对加强, 对应于前驱物样品中 OH⁻和 NO₃⁻的特征吸收峰基本消失, 这表明前驱物分解趋于完全, 但是不能完全消除 NO₃⁻的振动吸收. 另外, 随前驱物含 Zn 量增高, 焙烧样品在低频段的吸收带发生蓝移, 吸收峰强度减小.

2.5 催化剂的活性评价

图 6 考察了不同 Zn 含量催化剂 x ZMAO($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$)的 N₂O 转化率. 由图 6 可见, 不含 Zn 的催化剂, 即 $x=0$ (Mg_{3.0}AlO)在实验温度范围内几乎没有活性, 在 500 °C 时 N₂O 转化率约为 3.7%(见表 2). 当 Zn 部分取代 Mg 后催化剂的活性均较 Mg_{3.0}AlO 有明显提高, 其中 Zn_{0.5}Mg_{2.5}AlO 催化剂在 500 °C 时 N₂O 分解率约为 55.5%, 且随着 Zn 含量增加($0.5 < x < 2.0$), 相同温度下的 N₂O 催化转化率逐渐升高, 当 $x=2.0$ 时, Zn_{2.0}MgAlO 催化剂具有

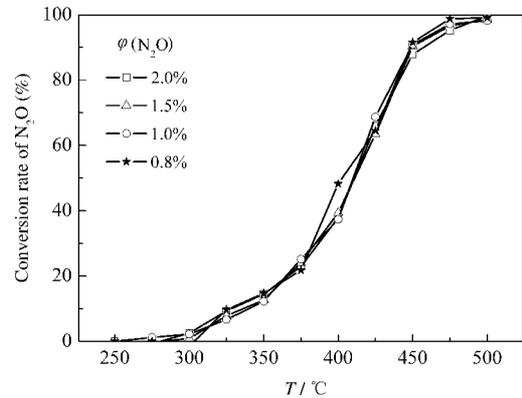


图7 不同 N₂O 浓度(体积分数, φ)对 Zn_{2.0}MgAlO 催化活性的影响

Fig.7 Effect of different N₂O concentrations (volume fraction) on catalytic activities of Zn_{2.0}MgAlO

blance gas N₂, SP=10000 h⁻¹

较好的 N₂O 分解活性, 其转化率为 98.2%. 进一步提高 Zn 含量, $x=2.5$ (Zn_{2.5}Mg_{0.5}AlO) 时, 催化剂的 N₂O 催化转化率降低. 结果表明, Zn 掺杂改性的类水滑石衍生复合氧化物催化材料 Zn_xMg_{3-x}AlO($0 < x \leq 3.0$)的活性总体高于 Mg_{3.0}AlO. 结合 XRD 结果(图 2)可知, 催化剂的主要物相组成为 Zn-Al 尖晶石相, Zn 是材料中的重要活性组分, 且存在最优 Zn 含量问题; ZnAl₂O₄ 尖晶石中的 Zn²⁺和 Al³⁺离子半径相差较大, Zn-O-Al 中的氧离子较为活泼, 低温下就能与吸附在材料上 N₂O 中的氧结合生成 O₂, 从而加快了 N₂O 的分解, 降低了 N₂O 的完全转化温度.

选择 x ZMAO 系列材料中活性最好的 Zn_{2.0}MgAlO 催化剂为样本, 进一步考察了不同反应条件(N₂O 浓度、空速、O₂ 和 H₂O)对催化剂 N₂O 分解活性的影响. 图 7 是不同浓度 N₂O 在 Zn_{2.0}MgAlO 材料上的催化分解情况, 可以看出, 进气中 N₂O 浓度在 0.8%–2.0%(体积分数)范围内时, 催化剂的 N₂O

表 2 x ZMAO 催化剂的 N₂O 分解活性

Table 2 Catalytic activities of N₂O decomposition on catalysts x ZMAO

T/°C	Conversion rate of N ₂ O(%)						
	0.0ZMAO	0.5ZMAO	1.0ZMAO	1.5ZMAO	2.0ZMAO	2.5ZMAO	3.0ZMAO
250	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
275	0.7	1.2	0.3	0.9	1.2	1.1	1.2
300	0.8	2.0	1.7	1.7	2.2	0.6	3.0
325	1.2	3.1	2.5	4.1	6.7	4.0	1.7
350	1.5	3.0	3.9	8.3	12.3	8.5	6.1
375	2.0	3.4	5.1	13.2	25.2	14.2	9.9
400	2.6	5.3	9.1	25.1	37.4	23.3	20.7
425	2.4	7.8	14.3	45.7	68.7	49.0	29.7
450	2.7	11.0	41.2	72.9	90.9	75.5	61.7
475	3.3	29.9	55.0	89.1	97.2	87.7	79.0
500	3.7	55.5	79.9	93.3	98.2	94.7	88.9

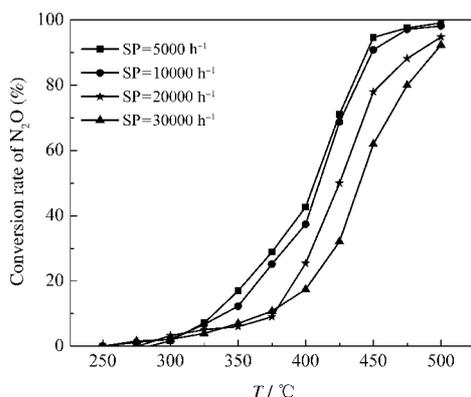


图8 不同空速对催化剂 Zn_2MgAlO 活性的影响
Fig.8 Effect of different space velocities on N_2O catalytic activities of Zn_2MgAlO
 $\varphi(\text{N}_2\text{O})=1.0\%$, balance gas N_2

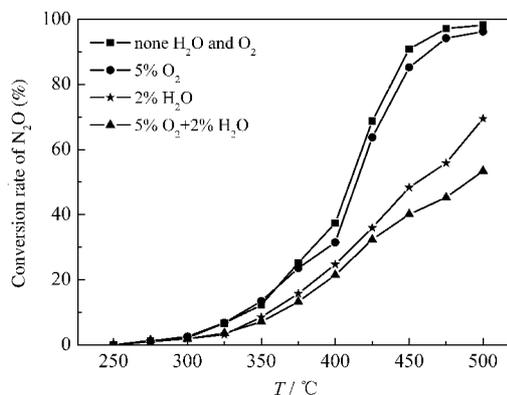


图10 H_2O 和 O_2 对 Zn_2MgAlO 催化剂活性的影响
Fig.10 Effect of H_2O and O_2 on catalytic activities of Zn_2MgAlO
 $\varphi(\text{N}_2\text{O})=1.0\%$, balance gas N_2 , $\text{SP}=10000 \text{ h}^{-1}$

分解行为没有发生明显变化, 这表明该材料对 N_2O 浓度有很好的适应范围。

图8为不同空速对催化剂活性的影响情况, 可以看出, 随着空速增加, N_2O 转化曲线整体向高温区移动, 当空速由 5000 h^{-1} 提高到 10000 h^{-1} 时, 材料的 N_2O 催化分解性能没有明显变化, 且在 $475 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 N_2O 催化分解率均大于 98% ; 而当空速进一步提高到 30000 h^{-1} 时, 催化剂的活性出现了一定程度的轻微恶化, 在 $475 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 N_2O 的分解率约为 90% , 这可能是由于空速的进一步提高抑制了反应气与催化剂之间的气-固相接触传质, 从而造成 N_2O 催化转化率的降低, 这与 van den Brink^[1] 的结果相类似。

一般来说, 气氛中的 O_2 和 H_2O 是影响 N_2O 催化分解行为的重要因素, 且在实际工业应用中这两

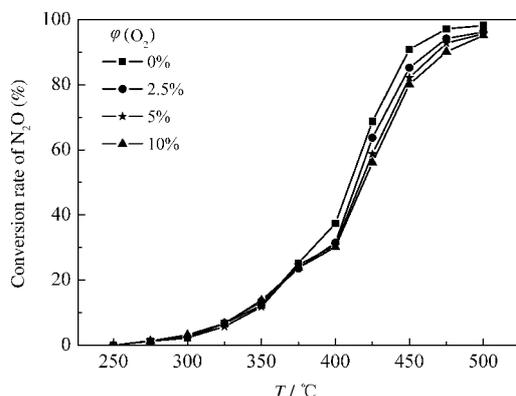


图9 不同 O_2 浓度(体积分数)对 Zn_2MgAlO 催化活性的影响
Fig.9 Effect of different oxygen concentrations (volume fraction) on N_2O catalytic activities of Zn_2MgAlO
 $\varphi(\text{N}_2\text{O})=1.0\%$, balance gas N_2 , $\text{SP}=10000 \text{ h}^{-1}$

种组分也是不可避免的^[32-34], 因此进一步考察气氛中的 O_2 和 H_2O 对 $\text{Zn}_{2.0}\text{MgAlO}$ 催化剂催化分解 N_2O 性能的影响, 如图9、10所示. 结果表明, O_2 和 H_2O 的存在不同程度降低了 $\text{Zn}_{2.0}\text{MgAlO}$ 的 N_2O 催化分解活性, 其中 O_2 的影响较小, 当气氛中含 $5\% \text{ O}_2$ 时, 催化剂在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 的分解率为 95.6% , 较不含 O_2 时的 98.2% (表2)略有下降, 这可能是 O_2 部分被吸附在催化剂的活性位上, 影响 N_2O 的分解, 而进一步增加 O_2 含量到 10% 时, 材料的 N_2O 催化活性基本不变; 但 H_2O 的存在对 $\text{Zn}_{2.0}\text{MgAlO}$ 催化剂的活性影响则较大, 在进气中加入 2% 的 H_2O 时, N_2O 转化曲线明显向高温区移动, 在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 N_2O 分解仅为 70% . 这可能是 H_2O 在材料的活性位上分解, 进而造成活性点羟基化, 抑制了 N_2O 的分解^[35].

3 结论

通过共沉淀方法制备系列不同含量 Zn 取代 Mg/Al-HT 的前驱物材料均能形成完整的层状水滑石结构; 经过高温焙烧后形成了以 Zn-Al 尖晶石为主相的复合氧化物, 且 Zn 取代有助于促进尖晶石的生成; 热驱动类水滑石前驱物材料的相转变, Zn 的存在显著降低前驱物材料的热分解温度, 降低其热稳定性; 且随着 Zn 含量的增加, 催化剂的比表面积呈下降趋势. 催化剂的 N_2O 催化分解性能主要由其组成、结构、焙烧温度等因素共同决定, 而催化剂的比表面积与催化活性之间没有线性关系; 在本实验中, 经过 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后, 当 $x=2.0$, 即 $\text{Zn}_{2.0}\text{MgAlO}$ 催化剂具有较好的 N_2O 催化分解活性, 在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 N_2O 分解率达 98.2% ; 反应空速变化

对催化剂的活性影响不大,且 Zn_{2.0}MgAlO 催化剂具有较好的抗 N₂O 和 O₂ 浓度变化的能力,然而 H₂O 的存在则显著降低了催化剂的分解活性.

References

- van den Brink, R. W.; Booneveld, S.; Pels, J. R.; Bakker, D. F.; Verhaak, M. J. F. M. *Appl. Catal. B*, **2001**, *32*(1-2): 73
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Climate change 2007: summary for policymakers. Cambridge: Cambridge University Press, 2007
- Kannan, S.; Swamy, C. S. *Catal. Today*, **1999**, *53*(4): 725
- Xu, X. F.; Suo, Z. H.; Wei, Y. P.; Gong, B. A.; An, L. D. *J. Fuel Chem. Technol.*, **2001**, *29*(3): 247 [徐秀峰, 索掌怀, 魏玉萍, 宫宝安, 安立敦. 燃料化学学报, **2001**, *29*(3): 247]
- Perez-Ramirez, J.; Kapteijn, F.; Schwieger, K.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal. B*, **2003**, *44*(2): 117
- Centi, G.; Olivo, L. D.; Perathoner, S. *Appl. Catal. A*, **2000**, *194-195*: 79
- Haber, J.; Machej, T.; Janas, J.; Nattich, M. *Catal. Today*, **2004**, *90*(1-2): 15
- Rauscher, M.; Kesore, K.; Monnig, R.; Schwieger, W.; Tibler, A.; Turek, T. *Appl. Catal. A*, **1999**, *184*(2): 249
- Junko, O.; Akita, O.; Atsushi, O.; Gratian, R. *Appl. Catal. B*, **1997**, *13*(3-4): 197
- Obalova, L.; Jiratova, K.; Kovanda, F.; Pacultova, K.; Lacny, Z.; Mikulova, Z. *Appl. Catal. B*, **2005**, *60*(3-4): 289
- Wu, B.; Zhuang, Y. H. *Adv. Environ. Sci.*, **1997**, *5*(5): 19 [吴波, 庄亚辉. 环境科学进展, **1997**, *5*(5): 19]
- Aparicio, L. M.; Ulla, M. A.; Millman, W. S.; Dumesic, J. A. *J. Catal.*, **1988**, *110*(2): 330
- Perez-Ramirez, J.; Kapteijn, F.; Mul, G.; Moulijn, J. A. *J. Catal.*, **2002**, *208*(1): 211
- Li, Y.; Armor, J. N. *Appl. Catal. B*, **1992**, *1*(1): 21
- Tao, Y. X.; Yu, J. J.; Liu, C. C.; Hao, Z. P.; Zhang, Z. P. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2007**, *23*(2): 162 [陶焱鑫, 於俊杰, 刘长春, 郝郑平, 张泽朋. 物理化学学报, **2007**, *23*(2): 162]
- Kannan, S.; Swamy, C. S. *Appl. Catal. B*, **1994**, *3*(2-3): 109
- Braterman, P. S.; Xu, Z. P.; Yarberry, F. In: Handbook of layered materials. New York: Marcel Dekker, 2004
- Yu, J. J.; Jiang, Z.; Kang, S. F.; Hao, Z. P. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2004**, *20*(12): 1459 [於俊杰, 蒋政, 康守方, 郝郑平. 物理化学学报, **2004**, *20*(12): 1459]
- Perez-Ramirez, J.; Mul, G.; Moulijn, J. A. *Vib. Spectrosc.*, **2001**, *27*(1): 7
- Kannan, S. *Appl. Clay Sci.*, **1998**, *13*(5-6): 347
- Zhao, D.; Zhang, S. C.; Wang, L. Q.; Liu, C. H. *Chin. J. Catal.*, **2003**, *24*(8): 595 [赵丹, 张守臣, 王立秋, 刘长厚. 催化学报, **2003**, *24*(8): 595]
- Liu, Y.; Yang, X. G.; Wang, X. Z.; Wu, Y. *Acta Chim. Sin.*, **1999**, *57*(7): 782 [刘钰, 杨向光, 王学中, 吴越. 化学学报, **1999**, *57*(7): 782]
- Cavani, F.; Triro, F.; Vaccari, A. *Catal. Today*, **1991**, *11*(2): 173
- Yu, J. J.; Jiang, Z.; Zhu, L.; Hao, Z. P.; Xu, Z. P. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*(9): 4291
- Chmielarz, L.; Kustrowski, P.; Rafalska-Lasocha, A.; Dziembaj, R. *Thermochim. Acta*, **2003**, *395*(1-2): 225
- Yu, J. J.; Tao, Y. X.; Liu, C. C.; Hao, Z. P.; Xu, Z. P. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, *41*(4): 1399
- Liu, Y.; Chen, C. L.; Xu, N. P. *Chin. J. Catal.*, **2004**, *25*(10): 801 [刘媛, 陈长林, 徐南平. 催化学报, **2004**, *25*(10): 801]
- Valente, J. S.; Figueras, F.; Gravel, E. M.; Kumbhar, P.; Lopez, J.; Besse, J. P. *J. Catal.*, **2000**, *189*(2): 370
- Okada, K.; Kaneda, A.; Kameshima, Y.; Yasumori, A. *Mater. Res. Bull.*, **2002**, *37*(2): 209
- Zhang, B.; Zheng, Y. F.; Lu, H. F.; Liao, J. F.; Ge, Z. H. *J. Zhejiang University Technol.*, **2006**, *34*(1): 37 [张波, 郑遗凡, 卢晗锋, 廖江芬, 葛忠华. 浙江工业大学学报, **2006**, *34*(1): 37]
- Hu, F.; Zhan, Z. K. *Chem. Res. Appl.*, **2000**, *12*(2): 189 [胡芳, 詹正坤. 化学研究与应用, **2000**, *12*(2): 189]
- Smeets, P. J.; Sels, B. F.; Teeffelen, R. V.; Leeman, H.; Hensen, E. J. M.; Schoonheydt, R. A. *J. Catal.*, **2008**, *256*(2): 183
- Chang, Y.; Mccarty, J. G.; Wacksman, E. D. *Appl. Catal. B*, **1995**, *6*(1): 21
- Yan, L.; Ren, T.; Wang, X. L.; Gao, Q.; Ji, D.; Suo, J. S. *Appl. Catal. B*, **2003**, *45*(2): 85
- Yan, L.; Ren, T.; Wang, X. L.; Gao, Q.; Ji, D.; Suo, J. S. *Catal. Commun.*, **2003**, *4*: 505