

[通 讯]

## 铜铈协同作用对 $\text{CuCeMgAl}(\text{O})$ 催化活性的影响

温 斌 何鸣元 宋家庆 宗保宁 舒兴田

(中国石油化工集团公司石油化工研究院, 北京 100083)

关键词: 协同效应,  $\text{DeNO}_x$  活性, 水蒸气中毒, 吸附位

学科代码: B030301

FCC(流化催化裂化)是炼厂生产汽油的主要方法之一. FCC 中  $\text{NO}_x$  的排放量约占空气中其总量的 10%<sup>[1]</sup>. FCC 再生器烟气中  $\text{NO}_x$  的浓度为 0.005% - 0.05% ( $\phi$ , 体积分数, 下同), 主要是  $\text{NO}$  ( $\phi$  约为 90%), 同时含有少量的  $\text{NO}_2$ . 此外, 在烟气中还存在着  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等气体. 由于  $\text{NO}_x$  能形成酸雨和光化学烟雾, 破坏臭氧层, 损害人体健康. 因此, 近 20 年来人们对  $\text{DeNO}_x$  催化剂进行了广泛的研究. 鉴于 FCC 的烟气中存在着  $\text{CO}$ , 用  $\text{CO}$  做还原剂是同时消除  $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  的最佳途径. 对于  $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  反应, 含铜催化剂有高的催化活性<sup>[2-5]</sup>, 遗憾的是所有这些催化剂都存在着氧气和水蒸气中毒问题. 本文合成了一种含铜催化剂, 在其中引入了铈, 考察了氧气和水蒸气存在下它的  $\text{DeNO}_x$  性能, 对反应机理进行了初步探讨.

### 1 催化剂的制备及表征

催化剂  $\text{CuCeMgAl}(\text{O})$  和  $\text{CuMgAl}(\text{O})$  的制备采用共沉淀法, 具体步骤见前文<sup>[6,7]</sup>; 催化剂组成在 Rigaku Model 3271E X 射线荧光光谱仪 (XRFS) 上测定; 物相分析在 D5005 型 X 射线衍射仪 (XRD) 上进行; XPS 分析在 VG ESCA-LAB5 X 光光电子能谱仪上进行; 比表面积和孔分布在美国 Micromeritics ASAP-2405 型自动吸附仪上采用低温静态氮吸附容量法测定.

### 2 催化剂的活性评价

活性评价在小型石英管固定反应床上进行. 反应气中  $\text{NO}$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{O}_2$  的初始浓度分别为 0.06% 和 1.4% 和 0.5%, 水蒸气的浓度控制为  $\phi = 1.0\%$ . 水蒸气通过增湿装置引入,  $\text{He}$  (纯度为 99.99%) 做载气. 气体总流量为 400 SCCM. 催化剂装量为 300 mg, 粒度为 0.45 - 0.90 mm.  $\text{NO}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  的浓度分别由 QGS-08B 型红外线气体分析仪和 GC-8APT 双柱双气路气相色谱在线检测. 反应后气体中可能含有的  $\text{H}_2$  的浓度由气相色谱 HP5880 离线检测. 红外线气体分析仪与一台 PC586 计算机相连, 数据自动采集.  $\text{DeNO}_x$  活性是在反应体系达到稳定状态后由  $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2$  的转化率表示. 具体步骤以及实验流程图见前文<sup>[8]</sup>.

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 催化剂物化表征结果

CuCeMgAl(O)的组成(质量分数,  $w$ )为 MgO: 57.3%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 26%, CuO: 7.8%, CeO<sub>2</sub>: 8.7%; CuMgAl(O)的组成为 MgO: 62%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 29.3%, CuO: 8.4%. CuCeMgAl(O)和 CuMgAl(O)比表面分别为 169 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> 和 184 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>, 孔体积分别为 0.93 ml · g<sup>-1</sup> 和 0.68 ml · g<sup>-1</sup>.

通过对 XRD 分析(图 1)可知, CuMgAl(O)中主要为 MgO 的晶相, 同时也检测到弱的 CuO 和尖晶石的衍射峰. 而在 CuCeMgAl(O) 的谱图中出现了非常明显的 CeO<sub>2</sub> 峰, 而 CuO 的衍射峰消失(或很弱). 检测到的 CuO 是以聚集态存在的, 随着催化剂中 CeO<sub>2</sub> 的引入, CuO 的衍射峰减弱, 说明 CeO<sub>2</sub> 的存在抑制了 CuO 的聚集, 使 CuO 的分散度增加. 谱图中没有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的峰, 根据我们以前的研究<sup>[7]</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 一部分进入 MgO 晶相结构, 其余的以无定型状态存在.

#### 3.2 催化剂的活性评价

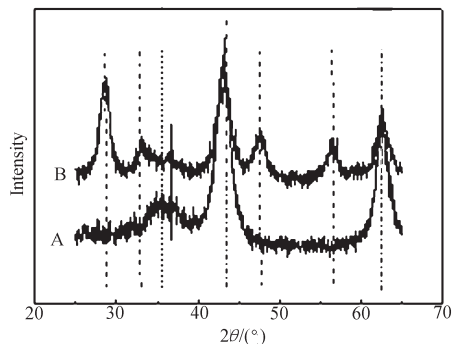


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 The XRD patterns of samples

A: CuMgAl(O), B: CuCeMgAl(O)  
 - - - - CeO<sub>2</sub>    - - - - MgO  
 ······ CuO    ——— Spinel

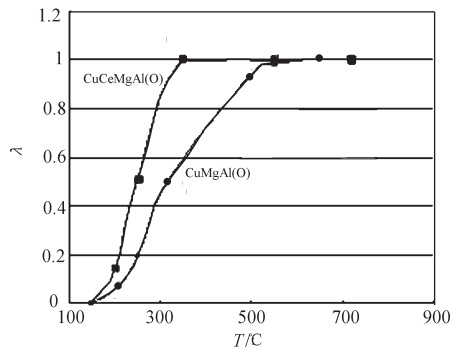


图 2 催化剂的反应活性

Fig. 2 Reaction activity of catalysts

Reaction condition: NO + CO + O<sub>2</sub>  
 λ: NO conversion

对于上述两种催化剂, 随着反应温度的升高, NO 转化率迅速增加, 而达 100% 转化. 与 CuMgAl(O) 相比, CuCeMgAl(O) 的活性温度窗口明显向低温移动(图 2). 这说明铈的引入有利于催化活性的提高.

#### 3.3 水蒸气对催化剂活性的影响

反应温度较低时, 在反应体系中引入水蒸气, CuMgAl(O) 的 DeNO<sub>x</sub> 活性急剧下降, 几乎完全失活(图 3). 而 CuCeMgAl(O) 的活性却显著增加. 当反应温度升高至 550°C 时, 反应体系中水蒸气的引入对两催化剂的 DeNO<sub>x</sub> 活性没有明显的影响, CuMgAl(O) 的活性甚至略有增加, 这一现象尚未见报导.

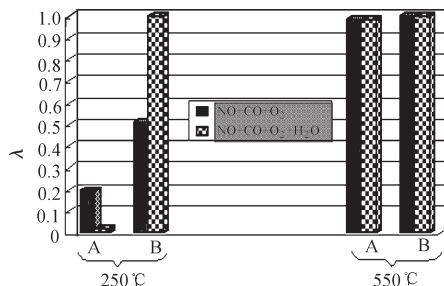


图 3 水蒸气的引入对催化剂催化性能的影响

Fig. 3 The effect of addition of H<sub>2</sub>O on the catalytic activity of catalysts

A: CuMgAl(O) B: CuCeMgAl(O)  
 λ: NO conversion

### 4 机理分析

在 NO + CO + O<sub>2</sub> 反应体系中, 同时存在着 NO 和 CO 以及 CO 和 O<sub>2</sub> 的反应:



CO 主要吸附在  $\text{Cu}^+$  活性位上, 在  $\text{Cu}^{2+}$  位上基本不吸附, 而 NO 主要吸附于  $\text{Cu}^{2+}$  上, 同时在氧空位上也有很强的吸附<sup>[9]</sup>. 根据 XPS 表征结果<sup>[9]</sup>, 在  $\text{CuMgAl}(\text{O})$  催化剂中, 铜离子主要以  $\text{Cu}^{2+}$  存在, 只有少量的  $\text{Cu}^+$ . 而在  $\text{CuCeMgAl}(\text{O})$  中, 则有较多的  $\text{Cu}^+$  存在(表面上  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  为 0.76,  $\text{Ar}^+$  刻蚀 1min 后为 0.83). 说明在  $\text{CuCeMgAl}(\text{O})$  催化剂中铜铈之间发生了非常强的协同效应. 由于  $\text{Cu}^+$  的离子半径与  $\text{Ce}^{4+}$  的相近(分别为 0.115 nm 和 0.111 nm), 我们推测可能是一部分铜进入  $\text{CeO}_2$  的晶格, 以  $\text{Cu}^+$  的形式存在, 同时形成了大量氧空位. 所以对于以上两个反应,  $\text{CuCeMgAl}(\text{O})$  表现出活性比  $\text{CuMgAl}(\text{O})$  高(CO 和  $\text{O}_2$  反应的有关数据略).

对于  $\text{CuMgAl}(\text{O})$ , 反应温度较低时, 在反应体系中引入  $\text{H}_2\text{O}$  后, 水蒸气和其它反应组分之间产生竞争吸附, 由于水蒸气强的吸附作用, 它抑制了 CO 和 NO 在活性中心上的吸附, 从而使  $\text{CuMgAl}(\text{O})$  对 NO 和 CO 以及 CO 和  $\text{O}_2$  反应的活性明显降低. 而对于  $\text{CuCeMgAl}(\text{O})$ , 由于其高的水气反应活性<sup>[9]</sup>, 体系中引入水蒸气后, 发生了 CO 和水蒸气的反应而生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ , 在  $\text{H}_2$  与 CO 的共同作用下, 催化剂  $\text{DeNO}_x$  活性提高. 反应温度较高时, 由于  $\text{CuMgAl}(\text{O})$  对 CO 和  $\text{H}_2\text{O}$  反应也产生了很高的催化活性, 因此水蒸气对催化剂  $\text{DeNO}_x$  活性的抑制作用消失.

### 参 考 文 献

- 1 Shannon, I J, Rey F G, Thomas J M, *et al. J Chem Soc Faraday Trans.*, **1996**, **92**: 4331
- 2 London J W, Bell A T. *J. Catal.*, **1973**, **31**: 96
- 3 Shelef M, Otto K. *J. Catal.*, **1968**, **10**: 408
- 4 Rewick R T, Wise H. *J. Catal.*, **1975**, **40**: 301
- 5 Buccuzzi F, Guglielminotti E, Martra G, Gerrato G. *J. Catal.*, **1994**, **146**: 449
- 6 Wen Bin, He Mingyuan, Song Jiaqing. Chinese Patent, applied number: 99107786. 5, 1999  
[温 斌, 何鸣元, 宋家庆等. 中国专利, 申请号: 99107786. 5, 1999]
- 7 Wen Bin, He Mingyuan, Song Jiaqing, *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **2000**, **16**: 58  
[温 斌, 何鸣元, 宋家庆等. 无机化学学报( *Wuji Huaxue Xuebao* ), **2000**, **16**: 58]
- 8 Wen Bin, He Mingyuan, Song Jiaqing, *et al. Chinese Journal of Catalysis*, **2000**, **21**: 31  
[温 斌, 何鸣元, 宋家庆等. 催化学报( *Cuihua Xuebao* ), **2000**, **21**: 31]
- 9 Wen Bin. Ph. D. Dissertation. Beijing: Research Institute of Petroleum Processing, 2000  
[温 斌. 博士学位论文. 北京: 石油化工科学研究院, 2000]

## Effects of Synergy of Copper Oxide and Cerium Oxide on $\text{DeNO}_x$ Activity of $\text{CuCeMgAl}(\text{O})$ Catalyst

Wen Bin He Mingyuan Song Jiaqing Zong Baoning Su Xingtian  
(*Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083*)

**Abstract** Ce-Cu-containing catalyst ( $\text{CeCuMgAl}(\text{O})$ ) was prepared by coprecipitation whose catalytic activity for NO + CO in the presence of oxygen was examined and compared with the catalyst free of cerium. The effect of  $\text{H}_2\text{O}$  on the catalytic activity was also investigated. The results show that for NO + CO reaction in the presence of oxygen, the activity-temperature-window of  $\text{CeCuMgAl}(\text{O})$  shifts to lower temperature than that of  $\text{CuMgAl}(\text{O})$ . The presence of  $\text{H}_2\text{O}$  gives rise to the significant changes of catalytic activity of these two catalysts in low temperature region: great reducing for  $\text{CuMgAl}(\text{O})$  and intensive increase for  $\text{CeCuMgAl}(\text{O})$  whereas no obvious effect in high temperature region. The synergy between Cu-Ce oxides and thus much more  $\text{Cu}^+$  exist in the  $\text{CeCuMgAl}(\text{O})$  than  $\text{CuMgAl}(\text{O})$  are responsible for these differences.

**Keywords:** Synergy,  $\text{DeNO}_x$  activity,  $\text{H}_2\text{O}$  poisoning, Adsorption site

Received 2000-01-25, revised 2000-03-14. Correspondent: He Mingyuan.