

Fe含量对FeAlPO-5催化剂上甲烷还原N₂O反应的影响

赵晓旭, 程党国, 陈丰秋, 詹晓力

浙江大学化学工程与生物工程学系, 浙江杭州 310027

摘要: 采用水热法制备了一系列不同Fe含量的FeAlPO-5催化剂,并将其用于CH₄催化还原N₂O反应. 结果表明,FeAlPO-5催化剂在此反应中表现出较高的低温活性. N₂吸附、X射线衍射和紫外可见光谱等表征结果表明,水热法制备的FeAlPO-5催化剂具有典型的AlPO-5分子筛结构. Fe含量对催化剂的活性及催化剂中Fe物种的分布有较大影响,当w(Fe)=2.4%时,催化剂除含有可促使CH₄低温还原N₂O反应的孤立态的Fe物种和低聚态的Fe物种外,还含有相当数量的可使N₂O直接催化分解的纳米态的Fe物种.

关键词: 铁; AlPO-5分子筛; 甲烷; 催化还原; 氧化亚氮

中图分类号: O643/X7 **文献标识码:** A

Influence of Fe Content on Catalytic Reduction of N₂O with CH₄ over FeAlPO-5 Catalyst

ZHAO Xiaoxu, CHENG Dang-guo*, CHEN Fengqiu, ZHAN Xiaoli

Department of Chemical and biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China

Abstract: Fe-substituted AlPO-5 zeolite (FeAlPO-5 catalyst) samples with different Fe contents were prepared by the hydrothermal method and used in catalytic reduction of N₂O with CH₄, exhibiting good low-temperature activity. The AlPO-5 and FeAlPO-5 samples were characterized by N₂ physisorption, X-ray diffraction, and UV-visible spectroscopy. The results showed that the FeAlPO-5 samples had the typical structure as that of AlPO-5 zeolite. The Fe content had strong influence on the catalyst activity and the distribution of Fe species. The 2.4% FeAlPO-5 catalyst contained not only isolated Fe^{III} and oligonuclear Fe^{III}, being active for catalytic reduction of N₂O with CH₄, but also a considerable nanosized Fe^{III}, being responsible for N₂O decomposition.

Key words: iron; AlPO-5 zeolite; methane; catalytic reduction; nitrous oxide

氧化亚氮(N₂O)是除CO₂和CH₄外的第三大温室气体^[1]. 据报道,N₂O的温室效应是CO₂的310倍,是CH₄的21倍^[2]. 当N₂O传输到平流层时,会转化为NO,破坏臭氧层^[3]. 18世纪末期以来,大气中N₂O的浓度呈逐年上升的趋势. N₂O主要来源于农业中的土壤开采过程^[4],工业中尼龙66的生产过程^[2],含氮酸的生产过程^[5,6]以及煤的燃烧过程^[7];在NO_x的消除过程中也会产生N₂O^[8]. 随着生态破坏的日趋严重以及环境质量的不断下降,如何有效控制N₂O的排放已经成为一个亟待解决的问题,日益受到人们的关注.

N₂O的脱除方法主要有热分解法、催化直接分解法和催化还原法. 近年来,研究人员围绕CH₄催化还原N₂O开展了大量的工作^[9-12]. 这主要是由于CH₄的储量丰富且分布广泛,比其他烃类更容易获得;同时,CH₄存在于大多数燃烧过程的尾气中,所以采用甲烷催化还原N₂O具有更广阔的实用前景和经济价值^[13]. 目前用于CH₄催化还原N₂O的催化剂主要是含Fe催化剂,如FeZSM-5和Fe-BETA等. 但是,这些分子筛骨架有强酸中心,在水蒸气存在条件下,骨架上的质子酸会加速骨架脱铝,导致分子筛的水热稳定性较差^[14]. 我们曾合成了FeAlPO-5催化

收稿日期: 2009-06-04.

联系人: 程党国. Tel: (0571)87952728; Fax: (0571)87951227; E-mail: dgcheng@zju.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金(20806070).

剂,并应用于 CH₄ 催化还原 N₂O 反应. 由于 AlPO-5 分子筛骨架呈电中性,故这类分子筛具有良好的水热稳定性,在反应中也表现出较高的活性和稳定性^[15,16]. 本文在前期工作的基础上,进一步考察了 Fe 含量对 FeAlPO-5 催化剂上 CH₄ 还原 N₂O 反应的影响,并通过表征手段研究了不同 Fe 物种在反应中的作用机理.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将适量的异丙醇铝水解制得 Al(OH)₃,并向其中依次加入磷酸和硝酸铁,搅拌 1 h 后逐滴加入三乙胺继续搅拌均匀,陈化 12 h 后制得凝胶,将其装入带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在 140 °C 下晶化 36 h. 晶化产物经过滤、洗涤后于 120 °C 下干燥 12 h,再于 550 °C 焙烧 8 h,即制得 FeAlPO-5 催化剂,详见文献^[16,17]. 上述过程中不加硝酸铁可制得 AlPO-5 分子筛.

1.2 催化剂的表征

样品的 XRD 谱采用 Rigaku D/max-RA 型 X 射线衍射仪测定, Cu K_α 射线 (λ = 0.154 06 nm), 管电压 38 kV, 管电流 130 mA. 样品的孔结构采用 N₂ 吸附法在 Micromeritics ASAP 2020 型自动吸附仪上测定. 其中平均孔径和比表面积分别用 HK 法和 BET 法计算. 样品的 UV-Vis 谱在 TU-1901 型紫外-可见光谱仪上进行,扫描范围 200~800 nm. 样品的组成通过 IRIS Intrepid II XPS 型等离子体发射光谱仪测定.

1.3 催化剂的评价

CH₄ 催化还原 N₂O 反应在常压固定床反应器中进行. 反应气中 CH₄ 和 N₂O 的体积分数均为 15%, Ar 为平衡气; 气体总流量为 100 ml/min; 催化剂 (20~40 目) 用量为 0.5 g; 反应温度为 300~650 °C. 反应物和产物 (N₂, CO₂, CO 和 O₂ 等) 采用科创 8810 型气相色谱仪 (配有 5A 分子筛填充柱和 402 填充柱, TCD 检测器) 进行在线分析. 催化剂的活性用 N₂O 和 CH₄ 的转化率表示.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的元素组成和孔结构

表 1 为 AlPO-5 和不同 FeAlPO-5 样品的元素组成和孔结构性质. 可以看出, 不同 FeAlPO-5 样品的

表 1 AlPO-5 和不同 FeAlPO-5 样品的元素组成及孔结构性质

Table 1 Elemental composition and pore structure properties of AlPO-5 and different FeAlPO-5 samples

Sample	Composition (%)			A/(m ² /g)	d _p /nm
	Fe	Al	P		
AlPO-5	0.00	22.12	25.31	203.9	0.6520
0.6%FeAlPO-5	0.64	22.91	24.73	202.7	0.6487
1.2%FeAlPO-5	1.21	21.73	23.81	200.9	0.6484
1.8%FeAlPO-5	1.85	20.84	22.79	200.1	0.6483
2.4%FeAlPO-5	2.26	19.91	21.55	180.6	0.6475

比表面积均略小于 AlPO-5 分子筛的比表面积, 尤其是 2.4%FeAlPO-5 样品的比表面积减小得较为明显. 所有 FeAlPO-5 样品的平均孔径基本保持在 0.65 nm 以下, 均略小于 AlPO-5 分子筛的平均孔径. 这与文献^[17]报道的结果相一致.

2.2 催化剂的物相

图 1 为 AlPO-5 和不同 FeAlPO-5 样品的 XRD 谱. 由图 1(a) 可以看出, 各样品的结晶情况良好, 均在 2θ = 7.4°, 12.9°, 15.0°, 19.8°, 21.1°, 22.4°, 26.0°, 29.1°, 30.1°, 34.6° 和 37.8° 处有 AlPO-5 分子筛的特征衍射峰. 这与文献^[17]报道的结果一致. 由图 1(b) 可以看出, 随着 Fe 的加入, 在 2θ = 19.8°, 21.1° 和 22.4° 处的衍射峰均有不同程度的向低角方向位移. 这说明 Fe 离子已取代部分 Al 离子, 进入分子筛的骨架, 由于 Fe-O 的共价半径比 Al-O 的大, 所以使得分子筛的晶胞参数变大^[15,17]. 还可以看出, 随着 Fe 的加入, 在 2θ = 20.5° 和 21.6° 处出现另外两个衍射峰, 且逐渐向低角方向位移. 这主要与 FeAl₂(PO₄)₂(OH)₂ 晶相的形成有关^[15].

2.3 催化剂中 Fe 物种的形态

UV-Vis 被广泛应用于分析含 Fe 分子筛中 Fe 物种的形态及其所处的化学环境^[18,19]. 一般认为, 分子筛中的 Fe^{III} 物种会以 3 种不同的形态存在: (1) 以四面体或者八面体配位形式存在的孤立态的 Fe 物种; (2) 存在于分子筛内外表面的低聚态的 Fe 物种; (3) 存在于分子筛内外表面的纳米态的 Fe 物种^[18~20]. 图 2 为不同 FeAlPO-5 样品的 UV-Vis 谱. 可以看出, 所有样品均在 200~800 nm 间有较强的吸收.

参照文献^[20], 将图 2 中 UV-Vis 谱进行分峰处理, 拟合结果如表 2 所列. 其中, 300 nm 以下的吸收峰归属于孤立态的 Fe 物种; 300~400 nm 间的吸收峰

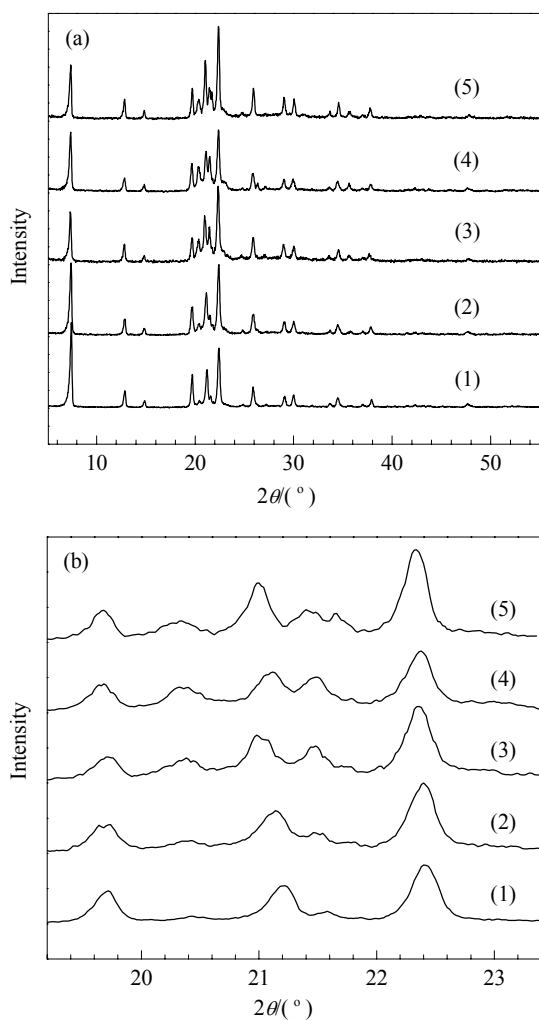


图 1 AlPO-5 和不同 FeAlPO-5 样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns (a) and spectra magnification (b) of AlPO-5 and different FeAlPO-5 samples. (1) AlPO-5; (2) 0.6%FeAlPO-5; (3) 1.2% FeAlPO-5; (4) 1.8%FeAlPO-5; (5) 2.4%FeAlPO-5.

归属于低聚态的 Fe 物种; 500 nm 以上的吸收峰归属于纳米态的 Fe 物种. 可以看出, 当 $w(\text{Fe}) < 2.4\%$ 时, 三类 Fe 物种的分布相差不大; 当 $w(\text{Fe}) = 2.4\%$ 时, 孤立态的 Fe 物种含量有所减少, 而其他两类 Fe 物种的含量有所增加, 特别是纳米态的 Fe 物种含量增加尤

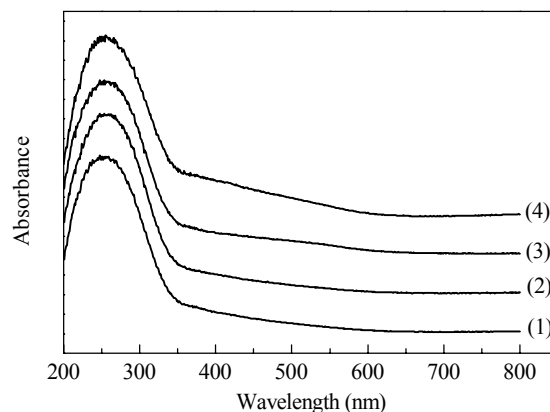


图 2 不同 FeAlPO-5 样品的 UV-Vis 谱

Fig. 2. UV-Vis spectra of different FeAlPO-5 samples. (1) 0.6%FeAlPO-5; (2) 1.2%FeAlPO-5; (3) 1.8%FeAlPO-5; (4) 2.4% FeAlPO-5.

为明显. 这与文献[21]报道的 FeZSM-5 相关结果一致.

2.4 催化剂的性能及活性位探讨

图 3 为 AlPO-5 和不同 FeAlPO-5 样品的催化活性. 可以看出, 加入少量的 Fe 能显著提高催化剂的活性. 随着 Fe 含量的增加, FeAlPO-5 催化剂上 N_2O 的转化率逐渐升高 (最高可达 100%); CH_4 的转化率也有逐渐升高的趋势, 但 1.8%FeAlPO-5 催化剂上 CH_4 的转化率最高 (可达 33%), 同时检测到 2.4%FeAlPO-5 催化剂的反应产物中有一定量的 O_2 . 这说明 Fe 含量过高时并没有促进 CH_4 与 N_2O 反应, 而是引发了 N_2O 的直接分解. 这主要是由于 2.4%FeAlPO-5 催化剂上存在较多的纳米态 Fe 物种所致. 孤立态的 Fe 物种和低聚态的 Fe 物种是低温下 CH_4 催化还原 N_2O 的活性中心^[20]; 纳米态的 Fe 物种是催化 N_2O 直接分解的活性位^[22]. 在 Fe 含量相对较低时, 催化剂中以孤立态的 Fe 物种和低聚态的 Fe 物种的作用为主; 当 Fe 含量较高时, 催化剂中纳米态 Fe 物种的作用不可忽略. 因此, 2.4%FeAlPO-5 的催

表 2 不同 FeAlPO-5 样品的 UV-Vis 谱分峰拟合结果

Table 2 Peak fitting for UV-Vis spectra of different FeAlPO-5 samples

Sample	Peak relative area (%)					
	Isolated Fe^{III}		Oligonuclear Fe^{III}		Nanosized Fe^{III}	
	230 nm	275 nm	315 nm	375 nm	460 nm	540 nm
0.6%FeAlPO-5	33.2	39.3	12.8	9.0	3.5	2.2
1.2%FeAlPO-5	33.2	38.4	13.1	9.6	3.5	2.2
1.8%FeAlPO-5	33.0	36.1	12.2	10.0	5.4	3.3
2.4%FeAlPO-5	26.6	33.0	14.9	11.9	10.3	3.3

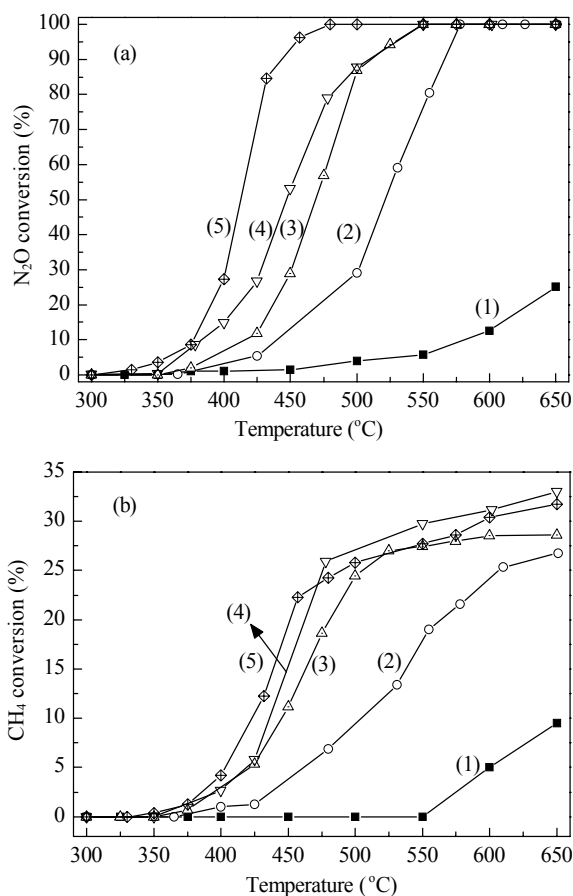


图3 AIPO-5 和不同 FeAlPO-5 样品的催化活性

Fig. 3. Catalytic activity of AIPO-5 and different FeAlPO-5 samples. (a) N₂O conversion; (b) CH₄ conversion. (1) AIPO-5; (2) 0.6%FeAlPO-5; (3) 1.2%FeAlPO-5; (4) 1.8%FeAlPO-5; (5) 2.4%FeAlPO-5.

化性能与其他样品的催化性能有所不同。

3 结论

通过水热法合成了一系列不同 Fe 含量的 Fe-AlPO-5 催化剂样品。这些催化剂样品具有与 AIPO-5 分子筛类似的晶体结构。FeAlPO-5 催化剂对 CH₄ 催化还原 N₂O 具有较高的低温活性，其中 1.8%FeAlPO-5 对 CH₄ 还原 N₂O 的活性较高；

2.4%FeAl-PO-5 上的 N₂O 转化率虽然较高，但 CH₄ 转化率在 470 °C 以上相对较低。这主要是由于不同催化剂样品中含有的 Fe 物种不同所致。

参 考 文 献

- Dickinson R E, Cicerone R J. *Nature*, 1986, **319**: 109
- Badr O, Probert S D. *Appl Energy*, 1992, **41**: 177
- Pathak H. *Curr Sci*, 1999, **77**: 359
- Thiemens M H, Troglor W C. *Science*, 1991, **251**: 932
- Perez-Ramirez J, Kapteijn F, Schöffel K, Moulijn J A. *Appl Catal B*, 2003, **44**: 117
- Perez-Ramirez J. *Appl Catal B*, 2007, **70**: 31
- Galle M, Agar D W, Watzemberger O. *Chem Eng Sci*, 2001, **56**: 1587
- Odaka M, Koike N, Suzuki H. *Chemosphere*, 2000, **2**: 413
- Kameoka S, Kita K, Takeda T, Tanaka S, Ito S, Yuzaki K, Miyadera T, Kunimori K. *Catal Lett*, 2000, **69**: 169
- Yoshida M, Nobukawa T, Ito S, Tomishige K, Kunimori K. *J Catal*, 2004, **223**: 454
- Nobukawa T, Sugawara K, Okumura K, Tomishige K, Kunimori K. *Appl Catal B*, 2007, **70**: 342
- Kondratenko E V, Pérez-Ramírez J. *Catal Today*, 2007, **119**: 243
- Armor J N. *Catal Today*, 1995, **26**: 147
- Pieterse J A Z, Pirngruber G D, van Bokhoven J A, Booneveld S. *Appl Catal B*, 2007, **71**: 16
- Chen F Q, Do M H, Zheng W, Cheng D G, Zhan X L. *Catal Commun*, 2008, **9**: 2481
- Cheng D G, Zhao X X, Chen F Q, Zhan X L. *Catal Commun*, 2009, **10**: 1450
- Wei W, Moulijn J A, Mul G. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **112**: 193
- Balle P, Geiger B, Kureti S. *Appl Catal B*, 2009, **85**: 109
- Wang L M, Tian B Zh, Fan J, Liu X Y, Yang H F, Yu Ch Zh, Tu B, Zhao D Y. *Microporous Mesoporous Mater*, 2004, **67**: 123
- Li L D, Shen Q, Li J J, Hao Zh P, Xu Zh P, Max Lu G Q. *Appl Catal A*, 2008, **344**: 131
- 张春雷, 吴志芸, 阚秋斌. 催化学报 (Zhang Ch L, Wu Zh Y, Han Q B. *Chin J Catal*), 1995, **16**: 332
- Giecko G, Borowiecki T, Gac W, Kruk J. *Catal Today*, 2008, **137**: 403