

掺杂 La 或 Si 对 Ag/Al₂O₃ 催化剂热稳定性和脱 NO 活性的影响

朱天乐, 郝吉明*, 周中平, 李继 (清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: hjm-den@tsinghua.edu.cn)

摘要: 利用 BET 比表面测定和 X-射线衍射技术考察了掺杂 La 或 Si 的 Ag/Al₂O₃ 催化剂的热稳定性, 并研究了富氧条件下, 丙烯在这些催化剂上选择性还原 NO 的活性。结果表明, 掺杂 La 或 Si 能抑制 Al₂O₃ 相变, 使 γ -Al₂O₃ 完全转化为 α -Al₂O₃ 的温度升至 1100℃ 以上。相应地, 延缓催化剂比表面下降。从活性角度来看, 当焙烧温度为 1100℃ 时, 与掺杂 La 或 Si 相比, 不掺杂 La 或 Si 的 Ag/Al₂O₃ 催化剂活性要低得多; 当焙烧温度低于 1000℃ 时, 掺杂少量 La (2% La₂O₃) 对 Ag/Al₂O₃ 催化剂活性影响不大, 但是, 掺杂 Si (2% 或 8% SiO₂) 或较高含量 La (8% La₂O₃) 会导致催化剂活性降低。综合考虑热稳定性和富氧条件下的 NO 还原活性, 认为掺杂较低含量 La (2% La₂O₃) 的 Ag/Al₂O₃ 催化剂性能最佳。

关键词: 银; 氧化铝; 镧; 硅; 热稳定性; 氮氧化物; 催化还原

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)06-04-0020

Effects of Doping La or Si on Thermal Stability and NO Removal Activity of Ag/Al₂O₃ Catalysts

Tianle Zhu, Jiming Hao, Zhongping Zhou, Jili (Dept. of Environ. Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: hjm-den@tsinghua.edu.cn)

Abstract Silver catalysts, supported on La or Si-doped alumina, were prepared. Their thermal stability was assessed using BET surface area measurement and X-ray diffraction techniques. And the selective catalytic reduction of NO by propene in the presence of excess oxygen was investigated over these catalysts. The results indicate that doping La or Si suppresses the phase transformation of alumina and makes the γ -Al₂O₃ to α -Al₂O₃ phase transformation temperature increase to above 1100℃, which, accordingly, retards the surface area loss of catalysts. As far as NO reduction activities are concerned, when the calcination temperature is 1100℃, the NO reduction activities of La or Si-free Ag/Al₂O₃ catalysts are much lower than that of La or Si-doped Ag/Al₂O₃ catalysts. When the calcination temperature is no more than 1000℃, doping 2% La₂O₃ almost does not affect NO reduction activity of Ag/Al₂O₃ catalyst. However, doping 2% ~ 8% SiO₂ and 8% La₂O₃ leads to the decrease in the NO reduction activities over Ag/Al₂O₃ catalysts. Based on these results, the 2% La₂O₃-doped Ag/Al₂O₃ catalyst is thought to be optimal when the thermal stability and NO reduction activity are comprehensively considered.

Keywords: silver; alumina; lanthanum; silicon; thermal stability; nitric oxide; catalytic reduction

1993 年, Miyadera^[1]首先报道有氧条件下, 在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上丙烯和含氧碳氢化合物能选择性催化还原 NO, 随后, 又有不少研究人员对包括丙烯、丙烷、乙醇、甲醇等碳氢化合物为还原剂、Ag/Al₂O₃ 为催化剂的选择性催化还原 NO 体系进行了研究, 并证明该催化剂具有良好的还原 NO 活性^[2~5]。然而, 到目前为止, 还未见有关 Ag/Al₂O₃ 催化剂热稳定性研

究的报道。由于汽车运行工况复杂多变, 排出尾气的温度较高且范围较宽, 所以通常要求汽车尾气净化催化剂具有较高的热稳定性。有鉴于此, 笔者用掺杂的方法将 La 和 Si 引入 Al₂O₃

基金项目: 国家科委重点科技项目(K95-07-02-03)和清华大学实验室开放基金资助项目

作者简介: 朱天乐(1963~), 男, 博士生, 副教授, 主要研究方向为大气污染控制工程。

收稿日期: 2000-01-24

* 通讯联系人

中, 又在其上负载 Ag, 制得掺杂 La 或 Si 的 Ag/A₂O₃ 催化剂. 再采用 BET 比表面测定和 X-射线衍射技术对这些催化剂的热稳定性进行了表征, 并考察了掺杂 La 或 Si 对 Ag/A₂O₃ 催化剂在富氧条件下还原 NO 活性的影响.

1 实验方法

1.1 催化剂制备

首先, 采用 Yoldas^[6]方法制备一水软铝石 [AlO(OH)] 透明溶胶, 然后, 滴加用水溶解的硝酸镧(La(NO₃)₃·6H₂O) 或用无水乙醇稀释的正硅酸乙酯[(C₂H₅O)₄Si], 强烈搅拌混合后, 置于电热套上回流 6h. 接着, 蒸去异丙醇, 并在室温下老化得到透明凝胶. 最后, 经 110℃ 干燥 24h, 450℃ 空气气氛中焙烧 12h, 即得掺杂了 La 或 Si 的 A₂O₃, 其中, La 或 Si 的掺杂量按 La₂O₃ 或 SiO₂ 相对于 A₂O₃ 的重量百分比计, 皆为 2% 和 8%. 若上述透明溶胶中不滴加硝酸镧水溶液或正硅酸乙酯乙醇溶液, 则可得到纯 A₂O₃. 在此基础上, 采用等体积浸渍法, 用硝酸银水溶液浸渍纯 A₂O₃ 和掺杂了 La 或 Si 的 A₂O₃, 再经 110℃ 干燥 12h, 以及 600℃ 8h、800℃ 6h、1000℃ 3h 或 1100℃ 2h 空气气氛中焙烧处理, 即制得不掺杂和掺杂 La 或 Si 的 Ag/A₂O₃ 催化剂, 其中, Ag 在催化剂中所占的重量百分含量为 2%, 此为浸渍法制备 Ag/A₂O₃ 催化剂的最佳 Ag 负载量^[7].

1.2 催化剂表征分析及活性考察

催化剂 X-射线衍射(XRD) 分析在日本理学 D/max-RB 型 X 光衍射仪上进行, 采用 CuKα 射线, 加速电压 40kV, 电流 100mA, BET 比表面测定及活性考察方法与文献[8]相同.

2 实验结果

2.1 催化剂比表面考察

表 1 给出了 Ag/A₂O₃ 催化剂比表面与焙烧温度和 La 或 Si 掺杂量的关系. 可以看出, 对于掺杂 La 的催化剂, 焙烧温度较低(600℃ 和 800℃) 时, 掺杂少量 La(2% La₂O₃) 对比表面影响不大, 但较高的 La 掺杂量(8% La₂O₃) 会导

致比表面降低. 焙烧温度高于 1000℃ 时, 掺杂 La 比不掺杂 La 比表面要高, 1100℃ 焙烧时, 表现得尤为突出. 不过, 与低 La 掺杂量(2% La₂O₃) 相比, 高 La 掺杂量(8% La₂O₃) 的催化剂比表面要低一些. 将 Si 掺杂到 A₂O₃ 中, 能提高 Ag/A₂O₃ 催化剂的比表面, 而且 Si 掺杂量越大, 比表面提高幅度越大.

表 1 Ag/A₂O₃ 催化剂比表面与 La 或 Si 掺杂量和焙烧温度的关系/m²·g⁻¹

掺杂组分 及掺杂量	不同焙烧温度/℃			
	600	800	1000	1100
不掺杂	175	121	64	12
2% La ₂ O ₃	173	121	76	45
8% La ₂ O ₃	155	116	73	40
2% SiO ₂	184	140	102	63
8% SiO ₂	194	161	128	92

2.2 催化剂物相分析

图 1A 和图 1B 分别给出了 1000℃ 和 1100℃ 焙烧处理的 Ag/A₂O₃ 催化剂的 XRD 图谱, 这些 Ag/A₂O₃ 催化剂具有不同 La 或 Si 掺杂量. 可以看出, 当焙烧温度为 1000℃ 时, 不掺杂 La 或 Si, A₂O₃ 主要呈 θ 相, 同时也有弱的 α-A₂O₃ 峰; 掺杂 La, δ-A₂O₃ 和 θ-A₂O₃ 共存; 掺杂 Si, A₂O₃ 以 δ 相存在. 当焙烧温度提高到 1100℃ 时, 掺杂 2% La₂O₃ 或 2% SiO₂, A₂O₃ 主要以 θ 相和 δ 相存在, 同时也有弱的 α-A₂O₃ 峰; 掺杂 8% La₂O₃ 或 8% SiO₂, δ-A₂O₃ 和 θ-A₂O₃ 共存; 不掺杂 La 或 Si, A₂O₃ 完全转化为 α 相, 并且检测到金属 Ag.

2.3 催化剂活性考察

在经过 600℃、1000℃ 和 1100℃ 焙烧处理的、具有不同 La 或 Si 掺杂量的 Ag/A₂O₃ 催化剂上, C₃H₆ 还原 NO 时, NO_x 转化率与反应温度的关系分别如图 2A、图 2B 和图 2C 所示. 可以看出, 当焙烧温度为 600℃ (图 2A) 和 1000℃ (图 2B) 时, 掺杂 La 和 Si 会导致 Ag/A₂O₃ 催化剂的活性降低. 不过, 掺杂少量 La (2% La₂O₃) 时, 这种作用很弱. 当焙烧温度提高到 1100℃ 时 (图 2C), 掺杂 La 或 Si 的 Ag/A₂O₃ 催化剂活性远远高于不掺杂的情况. 另外, 掺杂 Si 会导致活性温度范围向高温方向移

动, 而且, 焙烧温度越高, 这种趋势越明显(图 2B 和图 2C).

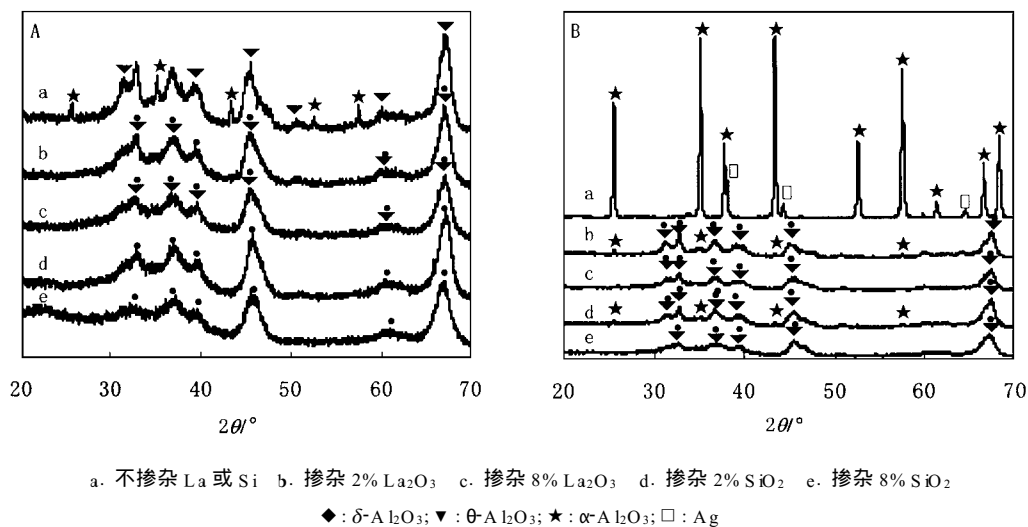


图 1 1000℃ (A) 和 1100℃ (B) 焙烧的 Ag/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图谱

3 讨论

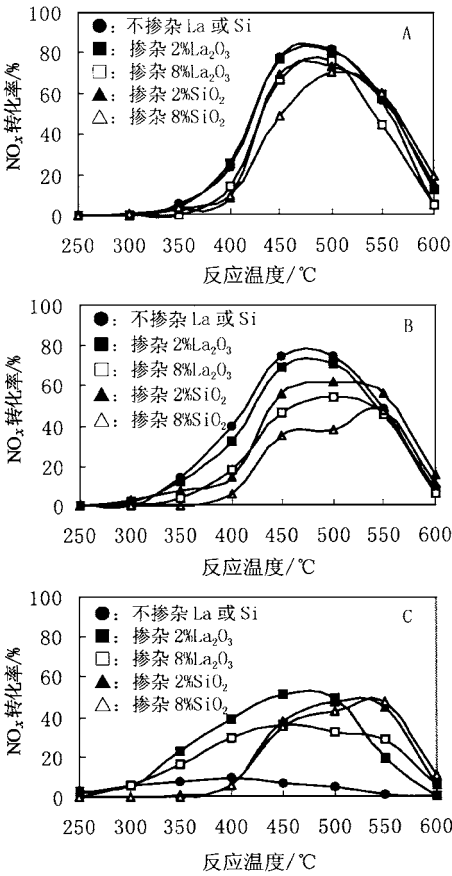
高温下 Al₂O₃ 由亚稳态转变为稳态是一个自发的过程, 此相变依颗粒表面或边界成核和晶粒长大机理进行, 相变速率与颗粒表面或边界成核位置数目和成核活化能相关. 让第二金属氧化物覆盖在第一金属氧化物的颗粒表面, 从而减少颗粒表面和边界成核位置数目, 或增加成核活化能, 可抑制第一金属氧化物相变. 从热力学角度考虑, 若第二金属氧化物金属离子尺寸比第一金属氧化物大, 则有利于覆盖的进行^[9]. 掺杂 La 抑制 Al₂O₃ 相变, 提高其热稳定性, 正是基于这样的原理. La³⁺ 的半径(1.06 Å)大于 Al³⁺(0.50 Å), 若将含 La³⁺ 水溶液加到一水软铝石[AlO(OH)]溶胶中, 最终, La³⁺ 将主要分散在 Al₂O₃ 粒子表面, 起到部分或全部覆盖 Al₂O₃ 粒子的作用, 从而抑制高温下 Al₂O₃ 相变(图 1A 和图 1B)、延缓比表面降低(表 1). 焙烧温度越高, 这种作用越强.

从抑制相变角度考虑, 掺杂高含量 La(8% La₂O₃) 比掺杂低含量 La(2% La₂O₃) 更为有利(图 1B), 这是因为掺杂量越大, 覆盖程度越高. 但是, 从延缓比表面下降角度考虑, 情况正好相反(表 1). 其原因是 La³⁺ 组分覆盖在 Al₂O₃ 表

面会引起比表面降低^[10], 而且覆盖程度随 La 掺杂量增大而提高, 由此引起的比表面降低也相应增大. 同理, 这种覆盖作用也导致焙烧温度不高(< 800℃), La³⁺ 组分抑制相变的作用尚未充分发挥时, 掺杂 La 比不掺杂 La 的催化剂比表面还要低(表 1).

当焙烧温度低于 1000℃ 时, 掺杂 La 导致 NO 还原活性低于不掺杂的情况, 其原因可能是 La³⁺ 组分对 Ag 活性组分在 Al₂O₃ 表面的分散构成竞争, 导致后者在 Al₂O₃ 表面的分散降低. La 掺杂量越大, 这种竞争作用越强, 因而, NO 还原活性越低(图 2A、图 2B 和图 2C). 至于 1100℃ 焙烧得到的催化剂, 不掺杂 La 或 Si 时, 其活性远远低于掺杂 La 或 Si, 则一方面是由于比表面大大降低; 另一方面, Ag 组分以金属 Ag 存在时(图 1B), 其活性低^[7].

掺杂 Si 抑制 Al₂O₃ 相变、提高催化剂比表面与 Si 进入 Al₂O₃ 结构有关. 当一水软铝石受热时, 会分解为 γ-Al₂O₃. γ-Al₂O₃ 具有尖晶石结构, 它的八面体位上有许多空位, 热力学上是不稳定的. 掺杂 Si 时, 与 Al³⁺(0.50 Å) 半径相近的 Si⁴⁺(0.41 Å) 能够占据尖晶石的四面体位, 于是, 多余的 Al 原子从四面体位迁移至八面体位, 从而减少总的空位数, 使 Al₂O₃ 结构趋



实验条件: $\text{NO} = 1.38 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{C}_3\text{H}_6 = 1.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
 $\text{O}_2 = 5\%$ 空速 = $0.0857 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$

图 2 在 600℃ (A)、1000℃ (B) 和 1100℃ (C) 焙烧处理的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上, NO_x 转化率与反应温度的关系

于稳定, 抑制 Al_2O_3 的相变(图 1A 和图 1B), 并延缓比表面降低(表 1)^[11]. 至于掺杂 Si 导致 NO 还原活性降低则可能是由于催化剂酸性降低, 因为碳氢化合物选择性催化还原 NO 的活性与催化剂酸性密切相关^[12]. 另外, 空位减少导致活性位置数目减少, 也是活性降低的原因之一.

4 结论

(1) 掺杂 La 或 Si 能抑制高温下 Al_2O_3 相变, 延缓比表面下降. 特别是焙烧温度升至 1100℃ 时, 若掺杂 La 或 Si, Al_2O_3 主要以 δ 相和 θ 相存在, 并保持较高的催化剂比表面; 反

之, 若不掺杂 La 或 Si, 则 Al_2O_3 完全呈 α 相, 催化剂比表面大大降低, Ag 组分也呈还原态金属 Ag, 由此导致后者的 NO 还原活性远远低于前者.

(2) 当焙烧温度低于 1000℃ 时, 掺杂少量 La (2% La_2O_3) 对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性影响不大. 但是, 掺杂 Si 或较高含量 La (8% La_2O_3) 会导致 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性降低.

(3) 综合考虑热稳定性和富氧条件下的 NO 还原活性, 认为掺杂较低含量 La (2% La_2O_3) 的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂性能最佳.

参考文献:

- 1 Miyadera T. Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen-containing organic compounds. Appl. Catal. B, 1993, 2(2, 3): 199~205.
- 2 Miyadera T. Selective reduction of nitric oxide with ethanol over an alumina-supported silver catalyst. Appl. Catal. B, 1997, 13(2): 157~165.
- 3 Bethke K A. Supported Ag catalysts for the lean reduction of NO with C_3H_6 . J. of Catal., 1997, 172(1): 93~102.
- 4 Jen H W. Study of nitric oxide reduction over silver/alumina catalysts under lean conditions: Effects of reaction conditions and support. Catal. Today, 1998, 42(1, 2): 37~44.
- 5 Seker E, Cavataio J, Gulari E, Lorpongpaiboon P, Osuwan S. Nitric oxide reduction by propene over silver alumina and silver-gold/alumina catalysts: Effect of preparation methods. Appl. Catal. A, 1999, 183(1): 121~134.
- 6 Yoldas B E. Alumina sol preparation from alkoxides. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1975, 54(3): 289~290.
- 7 Hoost T E, Kudla R J, Collins K M, Chattha M S. Characterization of $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts and their lean- NO_x properties. Appl. Catal. B, 1997, 13(1): 59~67.
- 8 朱天乐, 黎维彬, 郝吉明, 应高祥. 富氧条件下在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 C_3H_6 选择性还原 NO. 环境科学, 2000, 21(2): 7~10.
- 9 Lin Y S, Chang C H, Gopalan R. Improvement of thermal stability of porous nanostructured ceramic. Ind. Eng. Chem. Res., 1994, 33(4): 860~870.
- 10 Zhang L F, Lin J F, Chen Y. Characterization of dispersion and surface states of $\text{NiO}/\gamma\text{-alumina}$ and $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{-alumina}$ catalysts. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1992, 88(3): 497~502.
- 11 Horiuchi T, Chen L Y, Osaki T, Sugiyama T, Suzuki K, Mori T. A novel alumina catalyst support with high thermal stability derived from silica-modified alumina aerogel. Catal. Lett., 1999, 58(2, 3): 89~92.
- 12 Satsuma A, Yamada K, Mori T, Njwa M. Dependence of selective reduction of NO with C_3H_6 on acid properties of ion-exchanged zeolites. Catal. Lett., 1995, 31(4): 367~372.