

Cu-Mg-Al 催化剂上 NO_x 储存及分解性能研究

康守方¹, 李俊华¹, 傅立新^{1*}, 郝郑平²

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要:采用共沉淀方法制备了 Cu-Mg-Al 水滑石混合氧化物催化剂, 并对该催化剂及其前驱物进行了 XRD 表征. 使用等温吸附、程序升温脱附以及 C_3H_6 程序升温表面反应分别考察了催化剂上 NO_x 储存及分解反应性能. 结果表明, 由于 Cu-Mg-Al 催化剂中 CuO 组分发挥了 NO 氧化作用, 促进了进气中 NO_x 以硝酸盐方式吸附在催化剂上, 因此该催化剂具有很好的 NO_x 储存性能; 在富燃条件下, C_3H_6 能够显著降低催化剂上硝酸盐的热稳定性, 在 160 ~ 360 °C 温度范围内, 这些硝酸盐会迅速分解成气态 NO_x , 同时随着 C_3H_6 加入量的提高, C_3H_6 也可以将少量气态 NO_x 进行还原.

关键词:氮氧化物; 储存; 贫燃; 水滑石复合氧化物

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)05-0958-05

NO_x Storage and Decomposition Behavior of Cu-Mg-Al Catalyst

KANG Shou-fang¹, LI Jun-hua¹, FU Li-xin¹, HAO Zheng-ping²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Cu-Mg-Al hydrotalcite mixed oxide was prepared by co-precipitation. The mixed oxide and its procurer were characterized by XRD. NO_x storage performance and decomposition of the stored NO_x over the catalyst were investigated by NO_x storage experiment at constant temperature, temperature programmed desorption (TPD) and temperature programmed surface reaction (TPSR), respectively. The results indicate that Cu-Mg-Al hydrotalcite mixed oxide has a good performance of NO_x storage. The formed nitrate can be decomposed to gaseous NO_x rapidly in the investigated temperature range of 160 ~ 360 °C, and a small amount of gaseous NO_x can be reduced by C_3H_6 with increasing the concentration of C_3H_6 in the inlet gas.

Key words: nitrogen oxide; storage; lean burn; hydrotalcite mixed oxide

与理论汽油发动机相比, 稀燃发动机(稀燃汽油机和柴油机)能够有效降低燃油消耗, 减少温室气体 CO_2 排放量, 所以该类发动机具有很好的应用前景. 由于稀燃发动机排放尾气为富氧气氛, 无法使用现有三效催化技术有效净化尾气中 NO_x , 因此在实际推广应用此类发动机受到很大限制^[1,2]. NO_x 储存还原技术(NSR)是近年提出的用于稀燃发动机尾气 NO_x 后处理的新技术, 其原理是: 通过发动机在稀燃和富燃 2 种尾气条件下的周期性切换运行, 在稀燃条件下将尾气中的 NO_x 以硝酸盐的形式储存在催化剂上, 在随后的富燃条件下将这些硝酸盐分解并还原成 N_2 ^[3,4]. NSR 催化剂通常以贵金属作为催化活性组分, 以碱金属或碱土金属氧化物作为 NO_x 储存材料^[5,6]. 贵金属的作用主要体现在 2 方面, 一方面在稀燃阶段起到 NO 氧化、促进硝酸盐物种形成的作用, 另一方面在富燃阶段起到促进硝酸盐分解和还原的作用.

目前研究最多的 NSR 催化剂是 Pt/BaO/ Al_2O_3 类型的催化剂, 这种催化剂在中高温范围具有较高

的 NO_x 储存容量, 但是在 NO_x 低温储存和抗硫中毒方面效果较差^[7~9], 同时为了追求更好的低温性能, 贵金属负载量通常较高, 导致催化剂成本大幅度增加. 因此如何在 NSR 催化剂的组成设计上, 寻找可以替代贵金属的催化活性组分, 以减少或取代贵金属的使用具有实际意义. 镁铝水滑石混合氧化物比 BaO 具有更好的 NO_x 低温吸附性能, 同时吸附后形成的硝酸盐也易于分解与还原^[10, 11], 而且镁铝水滑石复合氧化物由于其碱性弱于 BaO, 形成的硫酸盐更易于通过热再生的方法予以脱除以恢复催化剂的 NO_x 储存容量. 因此镁铝混合氧化物能够较好地适应稀燃发动机尾气排放温度低的特点, 有效地降低燃料消耗, 有望成为新一代的 NO_x 储存材料. 廉价的过渡金属氧化物 CuO 由于具有与贵金属相似的氧化还原活性在机动车尾气后处理催化剂上多有

收稿日期: 2006-04-14; 修订日期: 2006-11-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(20507012)

作者简介: 康守方(1975~), 男, 博士后, 主要研究方向为环境催化材料, E-mail: kangshoufang@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: fuchen@tsinghua.edu.cn

应用。

因此本工作选择了以 CuO 作为催化活性组分,并以 Mg-Al 水滑石复合氧化物作为碱性 NO_x 储存材料,通过共沉淀法制备了 Cu-Mg-Al 水滑石混合氧化物催化剂,NO_x 等温吸附研究了 Cu-Mg-Al 水滑石混合氧化物的 NO_x 储存性能,同时在 N₂ 进气中加入不同浓度 C₃H₆ 情况下,以程序升温脱附(TPD)和程序升温表面反应(TPSR)手段研究了在催化剂上储存硝酸盐的分解和还原反应行为。

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

按摩尔比 ($n_{Mg} + n_{Cu}$)/ n_{Al} = 3 配制 Al(NO₃)₃·9H₂O、Mg(NO₃)₂·6H₂O 和 Cu(NO₃)₂·3H₂O 混合溶液,将混合盐溶液和 KOH 溶液以一定的速度同时滴入盛有蒸馏水的烧杯中(所用试剂均为分析纯),剧烈搅拌并保持恒定 pH = 10。滴加完毕继续激烈搅拌 2 h,然后静置 12 h,多次抽滤、洗涤,在 110℃ 烘干后得到水滑石前驱物。将此前驱物在 500℃ 焙烧 4 h,然后压片并筛分成 20~40 目的颗粒,在 H₂ 气流中 450℃ 还原 1 h,即得到 Cu-Mg-Al 催化剂样品,样品中 CuO 取代量 $w = 5.0\%$ 。

1.2 NO_x 吸附性能实验

NO_x 吸附性能实验在 1 个内径为 8 mm 的固定床石英玻璃反应器中进行,催化剂用量为 1.0 g,空速 30 000 h⁻¹。由 XMT-400B 型温度显示控制器(北京朝阳仪表厂)控制催化剂床层温度。首先,催化剂在 450 mL·min⁻¹ 的高纯 N₂ 气流中 400℃ 预处理 30 min,然后降温到 350℃,将进气切换成吸附气体 (6.0×10^{-4} NO_x + 8.0×10^{-2} O₂ + balance N₂, NO_x 组成为 5.6×10^{-4} NO 和 4.0×10^{-5} NO₂),总流量 500 mL·min⁻¹,在 350℃ 等温吸附 30 min,使用英国 KM9106 烟气分析仪记录催化剂出口处 NO、NO₂ 和 NO_x 浓度。

1.3 催化剂表征

XRD 测试在日本理学 D/MAX-RB 型 X-Ray 粉末衍射仪上进行,采用 Cu 靶, Kα 射线, Ni 滤光片,光源波长 $\lambda = 0.15418$ nm,扫描速度 6°·min⁻¹,步长 0.02°,管电压 40 kV,管电流 120 mA,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 70^\circ$ 。

TPD 测试是在催化剂样品经过 30 min NO_x 吸附性能实验后,将反应气体切换成流量为 450 mL·min⁻¹ 的 8% O₂ 和 N₂ 平衡的混合气,吹扫 10 min

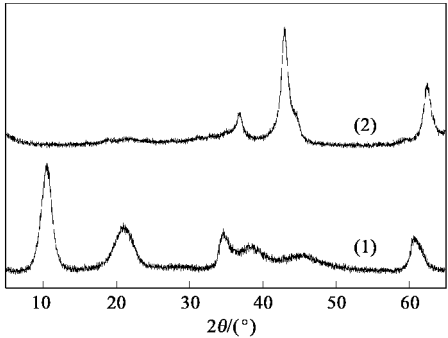
后快速降温至 80℃,然后再将进气切换成流量为 450 mL·min⁻¹ 的 N₂,从 80℃ 开始,以 5℃·min⁻¹ 的速率程序升温到 560℃,记录催化剂出口处 NO、NO₂ 和 NO_x 浓度随温度的变化情况。

TPSR 测试是在催化剂样品经过 30 min NO_x 吸附性能实验后,将反应气体切换成 450 mL·min⁻¹ 的 8% O₂ 和 N₂ 平衡的混合气,吹扫 10 min 后快速降温至 80℃,然后再将进气切换成流量为 450 mL·min⁻¹ 的 8.0×10^{-4} (或 2.0×10^{-4} , 14.0×10^{-4}) 的 C₃H₆ 和 N₂ 平衡的混合气,从 80℃ 开始,以 5℃·min⁻¹ 的速率程序升温到 560℃,记录催化剂出口处 NO、NO₂ 和 NO_x 浓度随温度的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

图 1 是 Cu-Mg-Al 水滑石前驱物及其焙烧后形成的混合氧化物的 XRD 谱图。焙烧前的样品在 2θ 值为 11°、21°、35°、38°、46°、61° 处均出现水滑石的典型特征衍射峰,表明样品已形成水滑石结构,该谱图中没有出现属于 Cu 物种晶相的衍射峰,表明铜物种在前驱物中均匀高度分散。在 500℃ 焙烧后样品的 XRD 谱图中, 37°、43° 和 62° 为 MgO 的特征衍射峰,在 22° 和 37° 处宽而弱的衍射峰可以归属为 Al₂O₃ 的非晶特征衍射峰,表明高温焙烧处理后,水滑石晶相得到完全破坏,生成以 MgO 相为主的混合氧化物。



(1) Cu-Mg-Al hydrotalcite (2) Cu-Mg-Al mixed oxide

图 1 Cu-Mg-Al 水滑石及其混合氧化物的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of Cu-Mg-Al hydrotalcite and its mixed oxide

2.2 NO_x 吸附储存

图 2 是在 Cu-Mg-Al 混合氧化物催化剂上 NO、NO₂ 和 NO_x 浓度随时间的变化,反映了 NO_x 在 Cu-Mg-Al 催化剂上的吸附情况。在开始的 5 min 时间内,并没有检测到 NO_x,表明进气中 NO_x 被催化剂

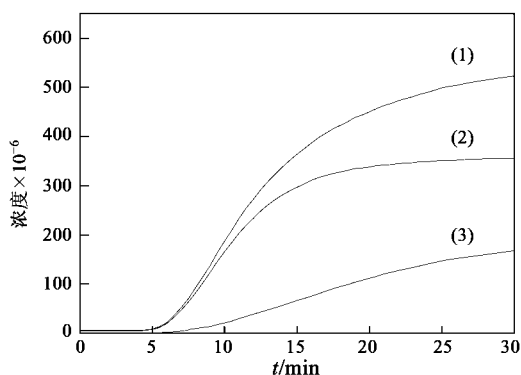
完全吸附.随着反应时间的延长,5 min 后 NO_x 排放浓度逐渐迅速增加,至 15 min 后增加幅度趋缓;在 5 ~ 15 min 反应时间内, NO 排放浓度增加明显,而在此段时间后 NO 排放浓度基本稳定在 3.20×10^{-4} ;对于 NO_2 排放浓度,在反应进行 5 min 后呈逐渐增加的趋势.

研究表明, NO_x 储存反应过程中的必要步骤是 NO 氧化生成 NO_2 的反应^[12].通常 NSR 催化剂是以 Pt 贵金属作为氧化活性组分,因为 Pt 具有很强的氧化 NO 生成 NO_2 的能力,从而有利于 NO 在催化剂上的储存.从图 2 可以看出,在 NO_x 储存反应后期,反应器出口处的 NO_2 浓度远高于进口处 NO_2 浓度,这很可能是催化剂中的 CuO 组分将 NO 催化氧化的原因,从而促进了 NO 在催化剂上的吸附储存.由此可见,Cu-Mg-Al 混合氧化物表现出与 Pt、Pd 等贵金属同样的 NO 氧化活性,在 NSR 催化剂体系中,过渡金属氧化物也能够作为氧化活性组分使用.

为了进一步验证 CuO 组分在催化剂 NO_x 储存过程中的作用,也对以 Cu-Mg-Al 混合氧化物相同制备方式得到的 Mg-Al 混合氧化物进行了 NO_x 吸附储存实验,实验结果如图 3.从图 3 可以看到,Mg-Al 混合氧化物与 Cu-Mg-Al 混合氧化物的 NO_x 储存过程存在相当大差异,从反应开始,Mg-Al 混合氧化物出口处就检测到 NO_x ,并且 NO_x 浓度增加迅速,在 2 min 时就上升到 400×10^{-6} ,在此之后随着反应时间的延长, NO_x 出口浓度呈缓慢增加趋势,这表明经过约 2 min 左右时间的吸附,Mg-Al 混合氧化物表面上的 NO_x 吸附位已经达到吸附饱和,逐渐从表面吸附方式过渡到体相吸附方式.在 Mg-Al 混合氧化物 NO_x 吸附储存反应后期,排放尾气中 NO_2 浓度基本上与进气中的 NO_2 浓度基本相同的事实更能从侧面证明在 Cu-Mg-Al 催化剂中,CuO 组分确实起到了增加 NO 氧化,促进表面硝酸盐物种形成,进而提高 NO_x 储存容量的作用.

2.3 储存 NO_x 的热稳定性

图 4 是 Cu-Mg-Al 催化剂储存 NO_x 后的 TPD 谱图.可以看到,在 300 ~ 500℃ 的温度范围内只有 1 个 NO_x 脱附峰,430℃ 处的 NO_x 最大释放量为 5.17×10^{-4} .根据硝酸镁的热分解温度,可以将该 NO_x 脱附峰归属为催化剂上硝酸盐的分解^[10],由此说明,在 350℃ NO_x 储存反应后,吸附的 NO_x 主要是以形成硝酸盐的方式存在于催化剂的表面.



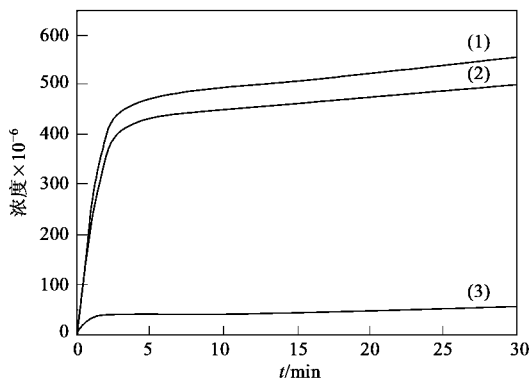
(1) NO_x (2) NO (3) NO_2

反应条件: 350℃, 6.0×10^{-4} NO_x - 8.0×10^{-2} O_2 - N_2 平衡,

GHSV = 30 000 h^{-1}

图 2 Cu-Mg-Al 混合氧化物上 NO 、 NO_2 和 NO_x 出口浓度变化情况

Fig. 2 Outlet concentrations of NO , NO_2 and NO_x during the storage process with Cu-Mg-Al mixed oxide



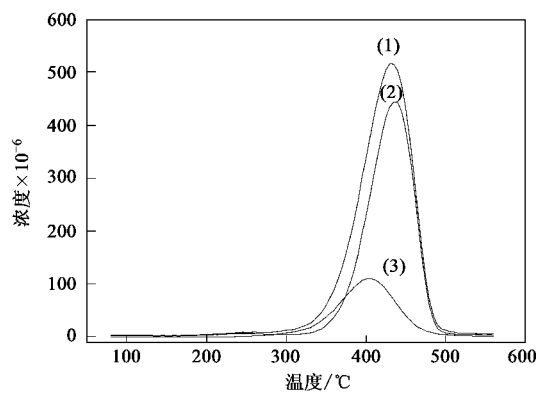
(1) NO_x (2) NO (3) NO_2

图 3 Mg-Al 混合氧化物上 NO 、 NO_2 和 NO_x 出口浓度变化情况

Fig. 3 Outlet concentrations of NO , NO_2 and NO_x during the storage process with Mg-Al mixed oxide

图 4 中 NO_2 浓度变化曲线显示,在 TPD 测试过程中,除有大量 NO 释放外,也有少量 NO_2 释放,并且 NO_2 和 NO 浓度变化趋势大体保持一致,这表明在催化剂上硝酸盐分解生成的主要产物为 NO ,次要生成产物为 NO_2 ,并且次要生成产物 NO_2 的浓度变化和 NO 的浓度变化情况密切相关.通常认为硝酸镁盐的热分解反应按下式进行^[10], $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{MgO} + 2 \text{NO} + 1.5 \text{O}_2$,那么硝酸镁的热分解过程中产生的气态产物除了 NO 还有 O_2 ,由此推测出现少量 NO_2 的原因可能在于催化剂上硝酸盐分解产生的 NO 和 O_2 在催化剂上发生氧化反应所致.

在 Cu-Mg-Al 催化剂上储存 NO_x 的 TPSR 测试



(1) NO_x (2) NO (3) NO₂

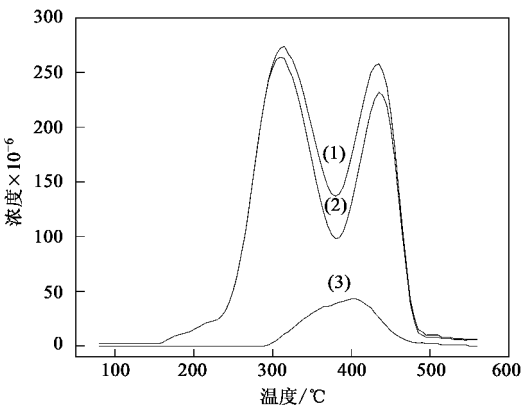
图 4 350℃ NO_x 储存实验后 Cu-Mg-Al 混合氧化物的 N₂-TPD 图
Fig.4 N₂-TPD over Cu-Mg-Al mixed oxide after NO_x storage at 350℃

中,将 TPD 热分解测试中 N₂ 进气改为 N₂ 和 2.0×10^{-4} C₃H₆ 的混合进气.在图 5 中出现 2 个相邻的 NO_x 脱附峰,从 2 个峰的位置和强度上可知,在 315℃ 的脱附峰 NO_x 最大释放量为 2.74×10^{-4} ;脱附峰在 435℃ 有 2.57×10^{-4} 的 NO_x 最大释放量.这表明在 N₂ 中加入少量的 C₃H₆ 可以使催化剂表面储存硝酸盐的热分解过程发生显著改变,即 C₃H₆ 参与了硝酸盐的热分解反应,C₃H₆ 使相当大一部分硝酸盐在更低的温度区间发生分解,生成大量 NO.与热分解情况相比,NO_x 脱附峰面积大小基本上无变化,说明在催化剂上没有发生气态 NO_x 还原反应.

从图 5 中还会发现,在 N₂ 进气中加入少量 C₃H₆,NO₂ 脱附温度范围基本没有变化,然而 NO₂ 脱附峰面积却显著降低,仅相当于 TPD 实验中的 50%.在催化剂上 C₃H₆ 氧化反应与 NO 氧化反应共同竞争催化剂上硝酸盐分解生成的氧,由于 C₃H₆ 氧化反应具有竞争优势,导致消耗掉硝酸盐分解过程中生成的氧,抑制了 NO 氧化反应,从而降低了 NO₂ 的生成量.

图 6 是在 N₂ 进气中分别加入 8.0×10^{-4} 和 14.0×10^{-4} C₃H₆ 后,催化剂上储存 NO_x 的分解情况.可以看到,在这 2 种情况都仅只在 300℃ 附近出现 1 个 NO 脱附峰,而没有出现 NO₂ 脱附峰,并且 NO_x 脱附温度范围以及 NO_x 脱附峰面积大致相同,这表明当进气中 C₃H₆ 浓度在 8.0×10^{-4} 以上时,在催化剂表面上硝酸盐分解生成的氧能够全部与进气中的 C₃H₆ 反应,而没有 NO 氧化反应的发生.

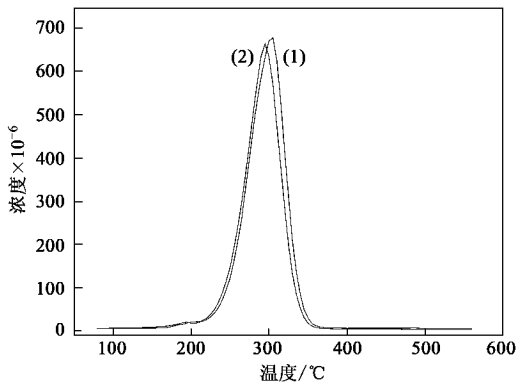
从 NO_x 脱附峰面积大小上看,与 TPD 测试情况



(1) NO_x (2) NO (3) NO₂

图 5 350℃ NO_x 储存实验后 Cu-Mg-Al 混合氧化物的 TPRS 图
Fig.5 TPRS over Cu-Mg-Al mixed oxide after NO_x storage at 350℃

相比,在进气中加入 8.0×10^{-4} 的 C₃H₆ 时,NO_x 脱附峰面积降低约 3%,而加入 14.0×10^{-4} 的 C₃H₆ 时,NO_x 脱附峰面积会接着降低,约为 9%,此种情况表明 C₃H₆ 除了能够促进 Cu-Mg-Al 催化剂上硝酸盐的分解,也能够还原少量 NO_x,但是总的 NO_x 还原转化率较低,NO_x 转化率较低的原因可能在于催化组分 CuO 还原活性低或受到气相氧浓度低的制约影响.



(1) 8.0×10^{-4} C₃H₆ (2) 14.0×10^{-4} C₃H₆

图 6 350℃ NO_x 储存实验后 Cu-Mg-Al 混合氧化物的 TPRS 图
Fig.6 TPRS over Cu-Mg-Al mixed oxide after NO_x storage at 350℃

3 结论

Cu-Mg-Al 水滑石混合氧化物中 CuO 活性组分起到了 NO 氧化作用,促进了 NO_x 以硝酸盐方式储存在催化剂上;C₃H₆ 参与了催化剂上硝酸盐的热分解过程,明显降低了硝酸盐的热稳定性,从而有利于在低温条件下恢复催化剂的 NO_x 储存容量;在硝酸盐热分解过程中,C₃H₆ 也可以将分解产生的部分气

态 NO_x 还原,但是总的 NO_x 还原转化率较差.

参考文献:

- [1] Amberntsson A, Persson H, Engstrom P, *et al.* NO_x release from a noble metal/BaO catalyst: dependence on gas composition [J]. Appl Catal B, 2001, **31**: 27 ~ 38.
- [2] Twigg M V. Critical topics in exhaust gas aftertreatment [J]. Platinum Metals Rev, 2001, **45** (4): 176 ~ 178.
- [3] Brogan M S, Clark A D, Brisley R J. Recent progress in NO_x trap technology [J]. SAE paper, 1998, 980933.
- [4] Huang H Y, Long R Q, Yang R T. A highly sulfur resistant Pt-Rh/ $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ storage catalyst for NO_x reduction under lean-rich cycles [J]. Appl Catal B, 2001, **33**: 127 ~ 136.
- [5] Lietti L, Forzatti P, Nova I, Tronconi E. NO_x storage reduction over Pt-Ba/ γ - Al_2O_3 catalyst [J]. J Catal, 2001, **204**: 175 ~ 191.
- [6] Westerberg B, Fridell E. A transient FTIR study of species formed during NO_x storage in the Pt/BaO/ Al_2O_3 system [J]. J Mol Catal, 2001, **165**: 249 ~ 263.
- [7] Poulston S, Rajaram R R. Regeneration of NO_x trap catalysts [J]. Catal Today, 2003, **81**: 603 ~ 610.
- [8] Mahzoul H, Limousy L, Brilhac J F, *et al.* Experimental study of SO_2 adsorption on barium-based NO_x adsorbers [J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2000, **56**: 179 ~ 193.
- [9] Engstrom P, Amberntsson A, Skoglundh M, *et al.* Sulphur dioxide interaction with NO_x storage catalysts [J]. Appl Catal B, 1999, **22**: L241 ~ L248.
- [10] Fornasari G, Trifiro F, Vaccari A, *et al.* Novel low temperature NO_x storage-reduction catalysts for diesel light-duty engine emissions based on hydrotalcite compounds [J]. Catal Today, 2002, **75**: 421 ~ 429.
- [11] Centi G, Fornasari G, Gobbi C, *et al.* NO_x storage-reduction catalysts based on hydrotalcite—Effect of Cu in promoting resistance to deactivation [J]. Catal Today, 2002, **73**: 287 ~ 296.
- [12] Epling W S, Parks J E, Campbell G C, *et al.* Further evidence of multiple NO_x sorption sites on NO_x storage/reduction catalysts [J]. Catal Today, 2004, **96**: 21 ~ 30.