

文章编号: 1001-3555 (2006) 05-0446-03

NiAl₂O₃ 催化剂焙烧温度对丙烷催化 还原 NO 反应性能的影响

张淑娟, 章福祥, 李兰冬, 陈继新, 关乃佳¹⁾
(南开大学 化学学院 新催化材料研究所, 天津 300071)

关键词: NiAl₂O₃; NO; 选择催化还原; 丙烷
中图分类号: O643.32 文献标识码: A

环境污染与防治问题全球瞩目, 而一氧化氮作为最难消除的大气污染物之一, 已日益受到世界各国的重视. 金属氧化物催化剂是研究贫燃条件下烃类选择催化还原 NO 的一个重要方向^[1-3], 以氧化铝为载体的镍催化剂虽然表现出很高的活性^[4, 5], 但是催化剂结构对 NO 转化活性的影响并未见详细报道. 本文以共沉淀法制备 4% NiAl₂O₃ 催化剂, 利用 XRD、TPR、BET 等表征手段, 着重考察了焙烧温度对 NiAl₂O₃ 催化剂的物相结构及其对催化还原 NO 催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

用共沉淀法制备 NiAl₂O₃ 催化剂. 将 Al(NO₃)₃ 和 Ni(NO₃)₂ 的混合溶液与 10% 氨水溶液同时滴到 NH₄HCO₃ 缓冲溶液中至 pH 值为 8, 沉淀过滤并用去离子水洗至中性, 然后在 110 °C 烘干过夜, 在马弗炉中分别在 350 °C、550 °C 和 800 °C 下焙烧 4 h. 在 14 MPa 下压片, 粉碎, 过筛成粒径 0.450 ~ 0.280 mm 备用.

1.2 催化剂的表征

催化剂 BET 比表面积在 auto sorb-1 mp 型比表面测试仪上测定, N₂ 为吸附质, 液氮温度下进行吸附. 催化剂的物相分析在 Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪上进行, 辐射源为 CuK α . 程序升温还原 (TPR) 所用催化剂的量为 100 mg, 经预处理的样品在处理温度下切换成 He 吹扫, 冷却至室温后通

入 5% H₂/Ar 混合气进行程序升温还原, 气体流速为 30 mL/min.

1.3 催化剂的活性评价

采用气固相固定床反应器考察 NiAl₂O₃ 的催化活性. 反应气体组成为: 0.1% NO (体积含量, 下同), 0.1% C₃H₈, 5% O₂, 平衡气为 He, 反应空速约为 10000 h⁻¹. 原料气及尾气中 N₂, NO, C₃H₈, O₂ 的浓度采用气相色谱 (Porapak Q 与 5A 分子筛) 和英国的 Kane Auto5-1 便携式五组分分析仪 (Kane International Ltd) 连续在线分析.

2 结果与讨论

图 1 结果表明, 在 350 ~ 550 °C 温度区间内, 550 °C 焙烧的催化剂对 NO 的还原活性最好, 在 450 °C 和 500 °C 时 NO 转化率接近 100%; 800 °C 焙烧的催化剂的最高活性与 350 °C 虽然相当, 但达到高活性的反应温度向高温偏移 50 °C 左右. 由图 2 催化剂 X 射线衍射图可以看出, 350 °C 焙烧催化剂的结构以 γ -Al₂O₃ 为主, 其 XRD 谱峰宽化, 说明 γ -Al₂O₃ 的晶型不够完整. 随着焙烧温度的提高, 所有峰位左移, 且 $2\theta = 37^\circ$ 峰迅速增强, 呈现尖晶石的结构特征峰, 没有观察到明显的 NiO 特征衍射峰, 表明镍氧化物可能具有很好的分散性. 图 3 显示在焙烧温度为 350 °C 和 550 °C 时, 催化剂氢气程序升温还原出现两个还原峰, 低温峰是 NiO, 高温还原峰归属为镍与氧化铝相互作用产生表面尖晶石结构^[6]. 低温还原峰很弥散, 说明 NO 分散很好, 这点从

收稿日期: 2005-09-25.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (20233030), 博士点基金 (20020055007).

作者简介: 张淑娟, 女, 生于 1976 年, 博士生.

1) 通讯联系人, Tel: 022-23500341; E-mail: guannj@nankai.edu.cn

XRD 谱图中没有发现 NiO 的特征峰得到了证实.

而 800 °C 焙烧的催化剂只有高温还原峰. 以上结果

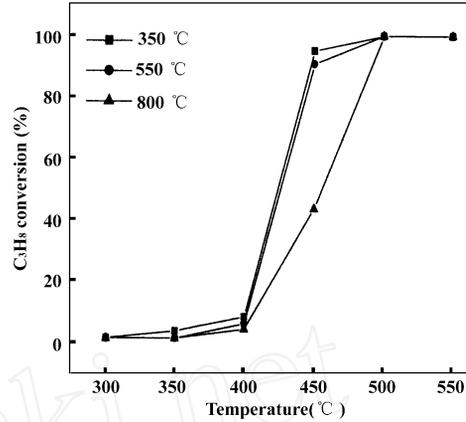
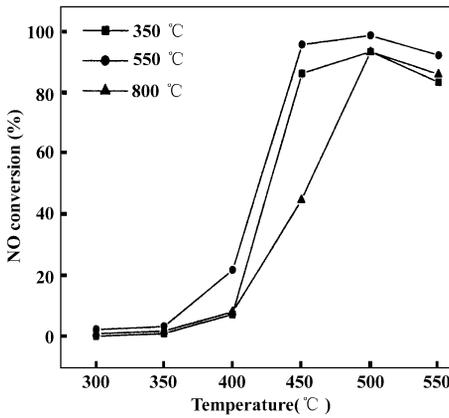


图 1 不同焙烧温度下 4% Ni-Al₂O₃ 催化剂的反应性能

Fig 1 The effect of calcinations temperature on the catalytic performance of 4% Ni-Al₂O₃ catalyst for the catalytic reduction of NO with C₃H₈

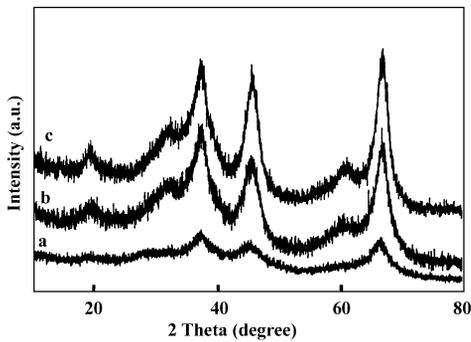


图 2 不同焙烧温度下 4% Ni-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图

Fig 2 XRD patterns of 4% Ni-Al₂O₃ catalyst calcined at (a) 350 °C, (b) 550 °C, (c) 800 °C

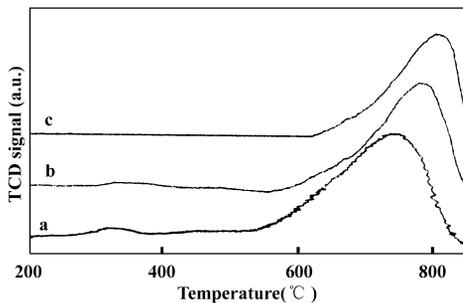


图 3 不同焙烧温度下 4% Ni-Al₂O₃ 催化剂的 TPR 图

Fig 3 TPR profiles of 4% Ni-Al₂O₃ catalyst calcined at (a) 350 °C, (b) 550 °C, (c) 800 °C

说明, 高温焙烧催化剂上存在 NiO 与载体 Al₂O₃ 间的相互作用, 使 Ni²⁺ 进入载体表面的四面体或八面体空位, 形成 NiAl₂O₄ 尖晶石物种, 这种相互作用

随着焙烧温度的提高而增强, 而 NiAl₂O₄ 比氧化镍难以还原, 所以随着焙烧温度的提高, 高温氢气还原峰位向高温偏移. 而且随着焙烧温度的升高, 载体及 NiAl₂O₄ 相产生烧结现象, 这点可以由催化剂比表面积的下降低 (见表 1) 可以得到证实. 焙烧温度为 800 °C 时, 催化剂比表面积减小到 135 m²/g

表 1 不同焙烧温度 Ni-Al₂O₃ 催化剂的比表面积

Table 1 The BET surface area of Ni-Al₂O₃ catalysts

Calcination temperature (°C)	BET surface area (m ² /g)
350	263
550	247
800	135

通过表征结果可以知道, 350 °C 焙烧的催化剂中有 NiO 存在, 而 NiO 会促进丙烷燃烧, 因而会降低 NO 的转化率. 在 800 °C 焙烧温度下, 催化剂载体及 NiAl₂O₄ 相烧结, 导致催化剂比表面积下降, 活性中心分散受到影响. 此时, 催化剂的活性明显降低并且达到最佳催化活性的温度点向高温偏移.

3 结 论

通过考察焙烧温度对 Ni-Al₂O₃ 催化剂上丙烷催化还原 NO 反应性能的影响可知, 当焙烧温度为 550 °C 时, 催化剂的 NO 转化率最高. 当焙烧温度过低时, 催化剂中 NiO 的存在使催化剂对丙烷完全氧化活性提高从而导致 NO 催化还原活性的降低. 当焙烧温度过高时, 载体和 NiAl₂O₄ 相会产生烧结现象, 使得催化剂的比表面积下降, Ni²⁺ 活性中心的分散受到影响, 从而导致催化活性的降低.

参考文献:

- [1] Yan J Y, Kung M C, Sachtler W M H, *et al* *J. Catal* [J], 1997, **172**(1): 178 ~ 186
- [2] Kung M C, Park P W, Kim D W, *et al* *J. Catal* [J], 1999, **181**(1): 1 ~ 5
- [3] Liotta L F, Pataleo G, Macaluso A, *et al* *Appl Catal* A [J], 2003, **245**(1): 167 ~ 177
- [4] Shimizu K I, Maeshima H, Satsuma A, *et al* *Appl Catal B* [J], 1998, **18**(1~2): 163 ~ 170
- [5] Efthimiadis E A, Liotta G D, Christoforou S C, *et al* *Catal Today* [J], 1998, **40**(1): 15 ~ 26
- [6] Bolt P H, Habraken F H P M, Geus J W. *J. Catal* [J], 1995, **151**(2): 300 ~ 306

Effect of Calcination Temperature on Propane Selective Reduction Nitric Oxide over Ni-Al₂O₃ Catalysts

ZHANG Shu-juan, ZHANG Fu-xiang, LI Lan-dong, CHEN Ji-xin, GUAN Nai-jia*

(*Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

Abstract: The 4% Ni-Al₂O₃ catalysts prepared by coprecipitation method calcined at different temperature was tested by propane selective catalytic reduction of nitric oxide (NO) in excess oxygen. Catalyst calcined at 550 showed the highest activity for selective catalytic reduction of NO and the NO conversion was approached to 100% at 500. The Ni-Al₂O₃ catalyst was characterized by XRD, temperature-programmed reduction with H₂ (H₂-TPR) and BET techniques. Based on the characterization results, with the increase of calcinations temperature, NO gradually changes to the surface aluminate phase containing highly dispersed nickel metal cations in Al₂O₃ matrix, which was responsible for the high activity of catalyst calcined at 550. At higher calcination temperature, the decrease of surface areas results in the decrease of the activities of the catalyst for NO selective catalytic reduction by propane.

Key words: Ni-Al₂O₃; NO; Selective catalytic reduction; Propane