

活性炭纤维负载氧化镧催化净化 NO 的实验研究

李彩亭, 路培, 曾光明, 王群敬, 李群, 何林锦, 翟云波

(湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要:以 ACF 作为载体制备了负载不同质量分数 La_2O_3 的负载型催化剂, 研究了它们催化净化 NO 的活性和活性的稳定性, 同时对比研究了 ACF、 HNO_3/ACF 净化 NO 的能力. 正交实验结果表明, 实验中最佳的氧气体积分数为 5%, 最佳空速为 $5\,000\text{ m}^3\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$; 催化实验结果表明, ACF 的低温活性很差, HNO_3/ACF 净化 NO 的低温活性很好, 但是其活性的稳定性很差; 负载了 La_2O_3 的 ACF 能大幅提升 ACF 净化 NO 的能力, 其活性中心为 La_2O_3 , La_2O_3 的最佳负载量为 20%, 350°C 以上时, 20% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 催化净化 NO 的效率均在 95% 以上, 在 200°C 恒温条件下, 其催化活性约能持续 8h; 催化剂的理化特征实验结果表明, ACF、 HNO_3/ACF 净化 NO 的机制与负载了 La_2O_3 的 ACF 净化 NO 的机制有着本质的区别.

关键词:活性炭纤维; 三氧化二镧; 一氧化氮; 催化剂; 净化

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)11-3280-05

Catalytic Purification of NO over Active Carbon Fiber-Loaded La_2O_3 Catalysts

LI Cai-ting, LU Pei, ZENG Guang-ming, WANG Qun-jing, LI Qun, HE Lin-jin, ZHAI Yun-bo

(College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The active carbon fiber (ACF) loaded different contents of La_2O_3 catalysts were prepared, and their catalytic activities and durability for the purification of NO were investigated, and for comparison, those of ACF and HNO_3/ACF for the title reaction were also investigated. The orthogonal experiment results showed that the best volume fraction of oxygen in the mixed gas was 5%, and the best air speed of mixed gas was $5\,000\text{ m}^3\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$. The catalytic experiment results showed that the activity of HNO_3/ACF was better than that of ACF when the temperature was below 414.08°C , but the activity durability of HNO_3/ACF was inferior than that of ACF. The activity and the activity durability of ACF could be markedly increased when it was loaded La_2O_3 catalyst, the activity center of the catalyst was La_2O_3 , and the La_2O_3 catalyst best load amount was 20%, the activity of 20% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ would above 95% when the temperature was higher than 350°C , and its activity durability was about 8 h, which was superior than most of the catalysts that had been reported. The results of FT-IR and TG experiments also showed that the NO purification principle of ACF and HNO_3/ACF was different from that of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ACF}$, when NO was purified by $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ACF}$, the competition reactions took place between CO and NO.

Key words: active carbon fiber; La_2O_3 ; NO; catalyst; purification

当前, 氮氧化物引起的大气污染问题日益受到关注, 它是引起酸雨、光化学烟雾等破坏地球生态环境和影响人体健康的一系列问题的主要污染物^[1~6], 有效去除氮氧化合物的污染是一个重要的研究课题^[7~11]. 当前用活性炭纤维 (active carbon fiber, ACF) 净化 NO 已成为催化领域的一个研究热点, 由于稀土元素具有独特的化学性质而被广泛地用于环境保护的催化领域, 稀土在我国分布广泛, 且价格相对于贵金属低廉很多, 若能以此研究出一种高效、经济的催化剂用于 NO 的治理, 必将会产生巨大的社会和经济效益, 但目前以负载稀土元素的 ACF 作催化剂净化 NO 的研究尚不多见^[12~14].

本研究在结合了 ACF 独特的物理性质、 La_2O_3 独特的化学性质, 制成了以 ACF 为载体的系列负载型催化剂, 并以此进行了催化净化 NO 的实验研究.

1 材料与方法

1.1 材料、试剂和仪器

ACF: 中国科学院山西煤化研究所提供.

HNO_3 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 上海三浦, 分析纯.

STA-409PC 型热分析仪: 德国耐驰 (NETZSCH) 公司; 气固相微型催化反应装置: 天津大学; KM900 型烟气分析仪: 英国凯恩 (KANE) 公司; JSM-6700F 型扫描电镜: 日本电子 (JEOL) 公司.

1.2 催化剂的制备

收稿日期: 2007-11-16; 修订日期: 2008-02-28

基金项目: 湖南省自然科学基金重点项目 (03JJY2002); 新世纪优秀人才支持计划项目 (NCET-04-0769); 教育部科学技术研究重点项目 (105126); 湖南省自然科学基金项目 (06JJ4118)

作者简介: 李彩亭 (1964 ~), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为大气污染控制工程, 固体废物资源化及处置等, E-mail: ccli@hnu.cn

将 ACF 在 110℃ 的烘箱中烘 2 h, 然后在真空干燥箱中常温干燥 24 h, 制得 ACF 试样.

取 ACF 试样, 在室温下用 HNO_3 浸渍 2 h, 取出并用水淋洗至洗出液为中性, 烘干, 记为 HNO_3/ACF .

取 ACF 试样, 将其浸渍于某一浓度的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中 2 h, 取出后常温晾干, 于 100℃ 烘干, 再在 N_2 的保护下于 160℃ 加热至 ACF 负载的硝酸盐分解完成, 制得负载特定量(以氧化铜的质量分数计算)的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 催化剂.

1.3 催化剂活性的测定

NO 催化还原流程见图 1. NH_3 、 NO 、 O_2 、 N_2 均来源于气体钢瓶, 气体流量由转子流量计控制, 各种气体在混合容器中充分混合. 实验前, 首先以正交实验对实验条件进行优化, 正交实验的结果表明: 氧气的最佳体积分数为 5%, 最佳空速为 $5000\text{ m}^3\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$. 因此确定混合气体中各种气体的体积配比为: $\varphi(\text{O}_2)$ 为 5%, $\varphi(\text{NO})$ 为 0.1%, $\varphi(\text{NH}_3)$ 为 0.11%, 其他气体为高纯 N_2 , 空速为 $5000\text{ m}^3\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$. 实验时, 催化剂的加入量为 0.500 0 g, 装样并连接好仪器后, 首先通入混合气体待出气浓度稳定后再程序控制升温, 使 NH_3 与 NO 在微型反应器中进行反应; 反应中的催化效率为其在某温度点达到基本稳定时的净化 NO 的效率.

实验中, 分别依次对空白 ACF、 HNO_3/ACF 、10%~40% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 对 NO 的净化能力进行了实验考察, 在此基础上, 对氧化铜的负载量对催化剂活性的影响进行了深入的研究.

同时有选择地对催化剂进行了 BET 实验研究, 结果如表 1 所示.

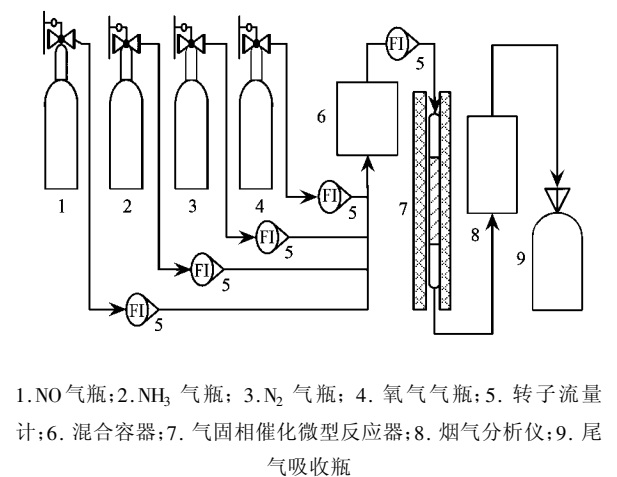


图 1 NO 催化还原流程示意

Fig.1 NO catalytic reduction flow chart

表 1 催化剂的比表面积

Table 1 Specific surface area of catalysts			
催化剂名称	ACF	HNO_3/ACF	20% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ACF}$
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	748.38	809.74	609.50

2 结果与讨论

2.1 ACF、 HNO_3/ACF 净化 NO 的实验研究

在微型反应器中, 分别装填了 ACF、 HNO_3/ACF , 研究它们净化 NO 活性的高低, 实验结果如图 2 所示.

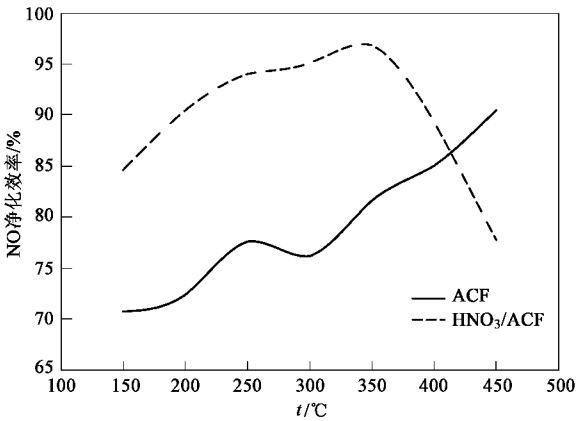


图 2 ACF、 HNO_3/ACF 净化 NO 活性对比

Fig.2 NO purification activity comparison of ACF and HNO_3/ACF

从图 2 中可以发现: 经过硝酸处理的 ACF 对 NO 的净化效率和空白的 ACF 对 NO 的净化效率出现了很明显的区别. 150℃ 时, ACF 对 NO 的净化效率明显低于 HNO_3/ACF , 低了将近 20 个百分点. 随着温度的逐渐升高, ACF 对 NO 的净化效率虽然在 250℃ 和 300℃ 的位置上出现了很小的波动, 但是从整体上来看其效率逐渐升高的; 而 HNO_3/ACF 对 NO 的净化效率在 150~350℃ 是稳步、快速上升的, 尤其是在 350℃, 其净化效率达到了最高点, 为 96.84%, 但是随着温度的进一步升高, 其活性出现迅速的下降, 且 ACF 和 HNO_3/ACF 对 NO 的净化效率在 (414.08℃, 86.22%) 的位置出现了交汇, 在此处它们净化 NO 的效率达到一致.

实验结果表明: ACF 对净化 NO 的低温活性较差, 但其活性的持久性较好; 同时 ACF 经过硝酸处理之后, 其净化 NO 的低温活性得到了大幅的提升, 其主要原因是在用 HNO_3 溶液处理 ACF 的过程中, 硝酸分子进入到 ACF 的纤维孔隙中, 对原来多为小孔的孔隙进行了蚀刻而扩大了其比表面积. 但在

350℃后 HNO_3/ACF 活性丧失很快,这是由于 HNO_3/ACF 的孔隙变大,增大了与 NO 以及混合气体中的微量 O_2 与 HNO_3/ACF 中的 C 的接触面积,加大了它们间的反应速度,进而导致了 HNO_3/ACF 活性的快速失去,这也从一个方面说明了 HNO_3/ACF 还不适用于用来作为净化 NO 的直接催化剂和吸附物质.但是可以考虑将其作为比 ACF 更好的载体来加以利用.

2.2 10% ~ 40% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 催化净化 NO 的实验研究

在微型反应器中,分别装填 La_2O_3 的负载量为 10%、20%、30%、40% 的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 催化剂对 NO 进行催化净化的实验研究,实验结果如图 3 所示.

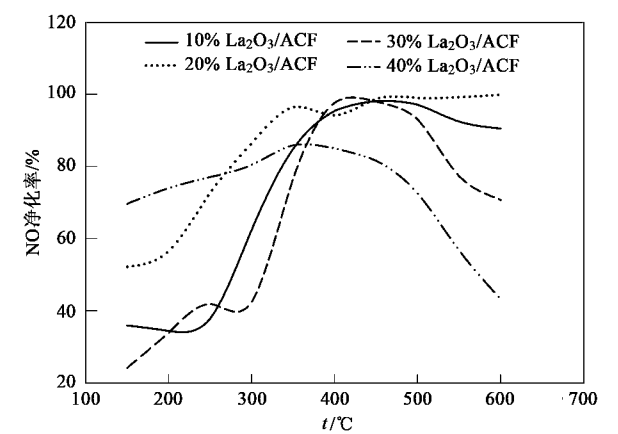


图 3 10% ~ 40% 负载量的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 催化活性对比
Fig.3 NO purification activity comparison of 10%-40% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ACF}$

从图 3 的对比分析中可以发现:10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 对 NO 的催化净化起始效率很低,随着温度的升高其催化 NO 的净化效率快速升高,于 450℃时最高达到了 98.15%;但随后,其效率就出现了下降,说明 10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 催化净化 NO 的稳定性不好;20% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 催化净化 NO 的低温活性较 10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 的低温活性好.综合以上实验结果可以发现在负载 La_2O_3 的 ACF 催化剂中,活性中心为 La_2O_3 .

200 ~ 350℃范围内该催化剂的催化效率迅速的上升至 95% 以上;同时,在 350 ~ 600℃之间,其催化效率基本上是稳定在 95% 以上,净化效率明显高于多数研究成果.

30% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 催化净化 NO 的起始效率最低,在 150 ~ 400℃之间,其催化活性稳步升高,且上升的速度很快,并在 400℃时达到最高,在 95% 以上;但是其后该催化剂的活性出现了快速的下降.40%

$\text{La}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 催化净化 NO 的起始效率最高,达到了 70% 左右,但是在 150 ~ 400℃范围内,其催化活性随温度的升高而变化的幅度很小,仅从 70% 左右上升到不到 80%,且在 400℃以后,随着温度的进一步升高,该催化剂的活性出现了明显的下降.其原因是由于催化剂负载量过大,虽然提高了其低温活性,但是过多的金属氧化物负载到有限的活性炭纤维的孔隙中,必然导致部分孔隙的堵塞和活性中心分布后催化剂的比表面积缩小.

综合催化剂的低温活性、活性的持久性的对比分析,笔者认为 20% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 是这 4 个催化剂中催化净化 NO 最好的催化剂.

2.3 12% ~ 18% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{HNO}_3/\text{ACF}$ 催化净化 NO 的实验研究

为进一步研究 La_2O_3 的最佳负载量,并考虑到经硝酸处理后的 ACF 能提升低温活性,因此以硝酸处理后的 ACF 作为载体,分别制备了负载量为 12%、15% 和 18% 的负载型催化剂,在相同的实验氛围中对它们分别进行了实验研究,实验结果如图 4 所示.

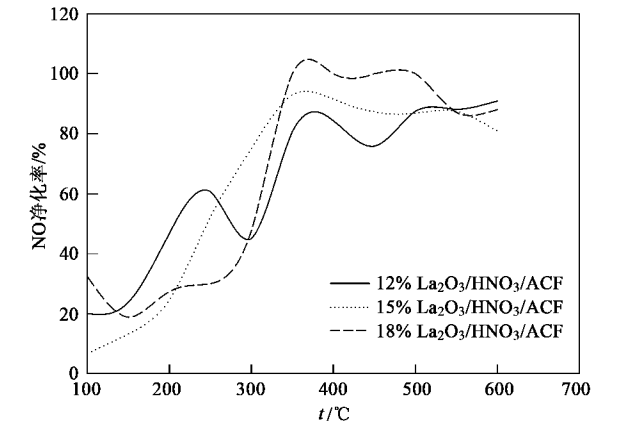


图 4 12%、15% 和 18% 负载量的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{HNO}_3/\text{ACF}$ 催化活性对比

Fig.4 NO purification activity comparison of 12%, 15% and 18% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{HNO}_3/\text{ACF}$

从图 4 的对比中可以发现:12% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{HNO}_3/\text{ACF}$ 催化剂的低温活性以及催化活性的持久性均不好;而 15% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{HNO}_3/\text{ACF}$ 的低温活性很差,且其催化活性在 350℃达到最高后,即出现了缓慢的下降,这说明该负载量的催化剂的低温活性及活性的持久性也不好;而负载量为 18% 的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{HNO}_3/\text{ACF}$ 的低温活性很差,随着温度的升高,其催化活性在 350 ~ 500℃温度范围内到达较高且比较稳定的状

态,但 500℃后其催化活性即出现下降.

因此,综合图 2~4 的实验研究和对比分析可以发现:虽然经 HNO_3 处理后的 ACF 能大幅提升其低温活性,但是其催化活性的持久性很差,且以 HNO_3 /ACF 作为载体时其低温活性和催化活性的持久性均欠佳.所以笔者认为以 ACF 负载 La_2O_3 作为催化剂时,最好是以未经硝酸处理的 ACF 负载质量分数为 20% 的 La_2O_3 .

3 催化剂的理化特征实验

3.1 FT-IR 实验

使用北京第二光学仪器厂生产的 WQF-410 型傅立叶变换红外光谱仪,对 ACF 进行了 FT-IR 实验,实验结果如图 5 所示.

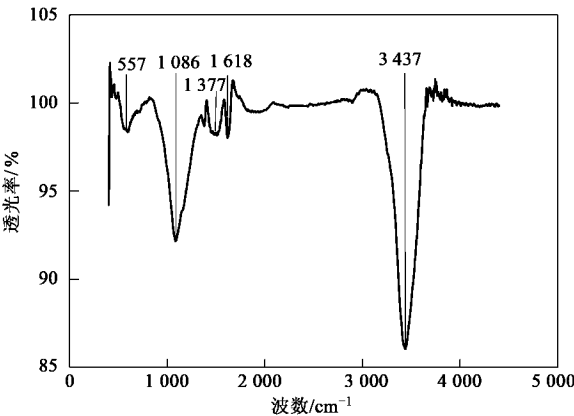
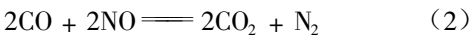


图 5 ACF 的 FT-IR 图
Fig. 5 FT-IR spectrogram of ACF

从图 5 中可以发现,在 1086 cm^{-1} 位置处是一 C—N—键的特征吸收带,由于该基团的存在,致使在 NH_3 与 NO 发生反应的同时,存在以下竞争反应^[15]:

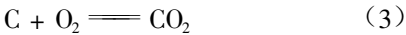


这与图 2~4 的实验结果是相对应的. HNO_3 /ACF 比 ACF 的比表面积相对较大,同样条件下,其与混合气体中的 O_2 发生反应的速度大于 ACF 的对应速度,因此其低温活性较好且活性丧失较快.而负载有 La_2O_3 的 ACF 因其活性中心为 La_2O_3 ,故作为载体的 ACF 对其低温活性和高温活性的高低的影响并不大,但是以经 HNO_3 处理后的 ACF 作为载体的催化剂,因其载体易与 O_2 发生反应而导致催化剂活性的持久性低于以空白 ACF 为载体的催化剂的

活性.

3.2 TG 实验

为考察物质本身或作为载体的 ACF 的稳定性,在自然对流空气的氛围中,分别对 ACF、 HNO_3 /ACF 和 20% La_2O_3 /ACF 进行了热重实验,实验结果如图 6 所示,其主要反应为:



因此该实验能检验 ACF、 HNO_3 /ACF 和作为 20% La_2O_3 /ACF 催化剂载体的 ACF 的持久性,尤其对于后者中的 ACF,其作为催化剂的载体,是 La_2O_3 维持其催化活性的关键.

从图 6 中可以发现:ACF 在 500℃前,其失重速度很缓慢,说明其与 O_2 反应速度缓慢,其后其失重迅速,对应于催化反应,此时应有 CO 生成,而 CO 又可成为 NO 的还原剂,验证了图 2 中 ACF 在该温度时其反应活性较高的实验结果; HNO_3 /ACF 在 180℃前即出现剧烈失重现象,说明该物质低温时因发生了方程式(1)、(2)的反应而活性较好,但也导致其快速的消耗以至活性不能持久,这与图 2 的实验结果是相吻合的.而 20% La_2O_3 /ACF 自一开始即出现均匀失重,持续至 260℃时开始剧烈均匀、平缓的失重,其 TG 曲线更加平缓、均匀,说明作为 20% La_2O_3 /ACF 载体的 ACF 具有很好的稳定性,保证了 20% La_2O_3 /ACF 催化剂催化活性的稳定和持久,这与图 3 的实验结果是相吻合的;1.000 0 g 20% La_2O_3 /ACF 在 200℃条件下的等温反应表明其催化活性可以维持约 8 h,也证明了其催化活性具有较好的稳定性.

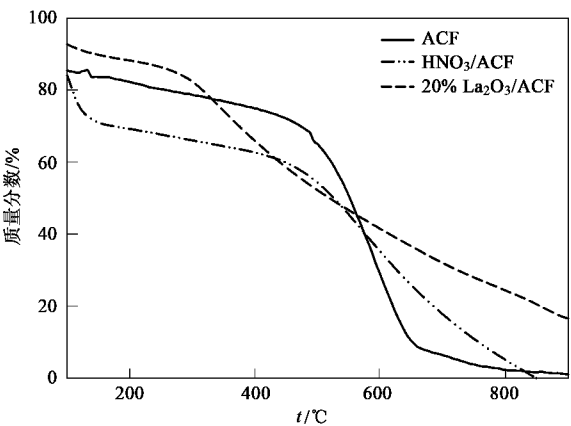


图 6 ACF、 HNO_3 /ACF 和 20% La_2O_3 /ACF 的 TG 曲线
Fig. 6 Thermal gravity curves of ACF, HNO_3 /ACF and 20% La_2O_3 /ACF

4 结 论

(1) ACF 经 HNO_3 处理后能大幅提升其低温活性,它们净化 NO 的原理除 NH_3 、NO 和 O_2 的氧化还原反应外,还存在 C 与 O_2 、CO 与 NO 的氧化还原反应.

(2) 以 ACF 负载 La_2O_3 能有效改变 ACF 催化净化 NO 的能力,其活性中心为 La_2O_3 , La_2O_3 的最佳负载量为 20%,此时催化剂具有较好的低温活性和最好的活性持久性,当温度高于 350°C 时,其催化效率基本上是稳定在 95% 以上.

(3) 催化净化 NO 的反应中存在竞争反应,催化剂催化活性的丧失与此有关,并导致了 HNO_3 /ACF 和以 HNO_3 /ACF 为载体的催化剂活性稳定性的降低.

参考文献:

[1] Koebel M, Madia G, Elsener M. Selective catalytic reduction of NO and NO_2 at low temperature[J]. Catal Today, 2002, **73**(2): 239-247.

[2] Parvulescu V I, Grange P, Delmon B. Catalytic removal of NO[J]. Catal Today, 1998, **46**(2): 233-316.

[3] Teng J W, Cai T X, Bao X H. Ag-ZSM-5 Catalyst for catalytic decomposition of NO[J]. Chin Chem Lett, 1999, **17**(3): 325-332.

[4] Subrenat A, Cloirec P L. Adsorption onto activated carbon cloths and electro thermal regeneration: its potential industrial applications[J]. J Environ Eng, 2004, **130**(3): 249-257.

[5] Vivekanand G, Ashutosh S, Nishith V. Preparation and characterization of ACF for the adsorption of BTX and SO_2 [J]. Chem Eng Process, 2006, **45**(1): 1-13.

[6] 郭锡坤, 陈庆生, 张俊豪, 等. $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的改性及其对 NO 选择性还原的催化性能[J]. 催化学报, 2005, **26**(12): 1104-1108.

[7] 崔翔宇, 郝吉明, 傅立新, 等. 不同方法制备的铜催化剂选择性还原 NO[J]. 环境科学, 2006, **27**(2): 214-218.

[8] 朱君江, 杨向光, 许雪莲, 等. Sr 含量对 $\text{La}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0.0 \sim 1.2$) 上 NO 分解的影响[J]. 中国科学(B 辑: 化学), 2006, **36**(6): 465-470.

[9] 李哲, 陈兵, 黄伟, 等. 铁改性的 $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ 催化剂上 NO 的选择性催化还原反应[J]. 高等学校化学学报, 2006, **27**(10): 1907-1911.

[10] 张淑娟, 李兰冬, 章福祥, 等. $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上丙烷选择性还原 NO[J]. 催化学报, 2005, **26**(10): 929-932.

[11] 唐晓龙, 郝吉明, 徐文国, 等. 低温条件下 Nano-MnO_x 上 NH_3 选择性催化还原 NO[J]. 环境科学, 2007, **28**(2): 289-294.

[12] Ryu S K, Kin S Y, Li Z J. Characterization of silver-containing pitch-based activated carbon fibers[J]. J Colloid Interface Sci, 1999, **220**(1): 157-162.

[13] Park S J, Jang Y S. Preparation and characterization of activated carbon fibers supported with silver metal for antibacterial behavior[J]. J Colloid Interface Sci, 2003, **261**(2): 238-243.

[14] 路培, 李彩亭, 曾光明, 等. ACF 负载稀土元素在微型反应器中净化 NO 的试验研究[J]. 化工环保, 2006, **26**(6): 456-459.

[15] 曾汉民. 功能纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 83-195.