

文章编号: 1001-3555(2014)04-0336-08

泡沫铝负载钌基催化剂应用于 N_2O 的低温催化分解研究

宗 玥^{1,2}, 李孟丽¹, 杨晓龙¹, 吕志凤¹, 刘 蕊^{1,2}, 宋承立^{1*}, 胡 斌^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 将导热性能良好的泡沫铝作为载体, 羰基钌为前驱体制备了一系列不同形态的钌基催化剂应用于 N_2O 的低温催化分解研究. 采用 XRD、XPS、SEM、TEM、BET、 H_2 -TPR 等方法对催化剂进行了表征, 于石英管固定床反应器上对催化剂性能进行了评价. 重点考察了泡沫铝作为催化剂载体的可行性、载体的处理方法对催化剂活性的影响以及 RuO_2 、 Ru 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 所表现出的活性差异. 结果表明: 泡沫铝作为催化剂载体, 能够促进 N_2O 的催化分解; 泡沫铝经 H_2O_2 处理有利于提高其对活性中心的附着力, 提高催化活性; N_2O 浓度为 1%, Ru 负载量为 0.3%, 活性中心分别为 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 Ru 、 RuO_2 时, N_2O 完全转化温度依次为 285、380 和 415 $^{\circ}C$; 活性较高的 $Ru_3(CO)_{12}$ /泡沫铝催化剂在长时间作用后活性组分转变为 RuO_2 .

关键词: 氧化亚氮; 催化分解; 钌; 泡沫铝; 载体

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

近年来, 人们对 N_2O 引起的臭氧层破坏及其所造成的温室效应问题有了越来越深刻的认识, 欧洲一些国家的 N_2O 排放已受到了《京都议定书》的约束^[1-2]. N_2O 在大气中的含量虽然远低于 CO_2 , 然而其表现出的增温能力 (GWP) 却是 CO_2 的 310 倍, 对全球温室效应的贡献为 6%^[3-5]. 平流层中的 N_2O 由于经过光解和氧化作用, 与 O_3 建立了一个循环链反应系统, 导致臭氧层受到破坏^[6]. 大气中 N_2O 的含量依然在不断攀升, 其中大部分排放是由工业过程而来, 加之 N_2O 有着长达近 150 年的大气寿命, N_2O 的大量排放已成为了全球性的环境灾害^[7-8]. N_2O 的直接催化分解被认为是 N_2O 众多治理方法中最具前景的方法之一, 具有成本较低、操作简单、不引入其他杂质、无二次污染等特点. 负载型贵金属作为催化剂在反应中通常能够表现出非常好的催化活性^[9-11]. 研究表明, 用于 N_2O 催化分解的 Pd、Pt、Co、Cu、Rh、Ru 等金属基催化剂都表现出了非常高的催化活性, 低负载量 (0.2%) 的金属 Ru 催化剂在高浓度的 N_2O (28%) 催化分解中即可表现出很好的低温活性 (ca. 250 ~ 450 $^{\circ}C$)^[7-8, 12-17] ENREF 4. 因此环境友好的消除方法和温和的反应

条件一直是人们追求的目标.

N_2O 的分解是一种强放热反应, 因此催化剂载体的传热性直接影响着催化剂的性能. 泡沫铝材料不仅具备金属的热传导性和强度, 同时具有三维孔洞结构使其能够提供较高的侧表面积用以薄层催化剂的附着^[18]. 材料在催化反应中能够充分利用通道之间的流体混合作用, 改善湍流, 降低压降, 提高层间传质以及径向温度和成分组成的均匀性^[18, 19-21]. 至今为止, 泡沫铝材料应用于 N_2O 分解反应中的报道较少. 我们将泡沫铝应用为催化剂载体, 为达到更低温度下 N_2O 的完全转化, 采用羰基钌作为催化剂前驱体制备了一系列的不同形态钌基催化剂, 在 RuO_2 /泡沫铝催化剂上考察了泡沫铝作为催化材料的可行性以及泡沫铝的处理对催化剂性能的影响; 以泡沫铝为载体制备了活性中心组分分别为 RuO_2 、 Ru 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 的催化剂, 考察了不同形态钌催化剂在 N_2O 催化分解反应中的活性差异.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将购买的泡沫铝 (杭州哈弗科技有限公司) 材

收稿日期: 2014-04-02; 修回日期: 2014-04-21.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (NSFC No. 21202176).

作者简介: 宗玥 (1989-), 女, 硕士研究生. E-mail: broeling@163.com.

* 通讯联系人, E-mail: hcom@licp.cas.cn, songchl@licp.cas.cn.

料浸泡在浓度为 30% 的 H_2O_2 中 48 h 后, 用去离子水洗涤, 干燥, 于 500 °C 烘箱中加热 8 h 以用作催化剂载体 (T-FAl 经处理的泡沫铝; U-FAl 未处理的泡沫铝). 将一定质量的 $Ru_3(CO)_{12}$ 溶解于四氢呋喃溶剂中, 把处理后的泡沫铝材料置于所得溶液中, 室温搅拌浸渍 48 h 后过滤. 将得到的材料于 80 °C 真空干燥箱中干燥 15 h, 得到活性中心为 $Ru_3(CO)_{12}$ 的泡沫铝催化剂; 得到负载 $Ru_3(CO)_{12}$ 的泡沫铝催化剂后, 将其置于 500 °C 烘箱中加热 8 h, 得到活性中心为 RuO_2 的泡沫铝催化剂; 得到负载 $Ru_3(CO)_{12}$ 的泡沫铝催化剂后, 将催化剂在 H_2 气氛保护下于 350 °C 中分解 4 h, 随后在 H_2 气氛保护下降至室温, 即得到活性中心为 Ru 的泡沫铝催化剂.

1.2 催化剂表征

XRD 测试在荷兰 PANalytical 公司 X'pert PRO 型 XRD 衍射仪上进行, 采用 Cu $K\alpha$ 射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 2θ 扫描范围为 $15^\circ \sim 85^\circ$, 扫描速率 $0.2^\circ s^{-1}$. XRF 在荷兰 PANalytical 公司的 Magix PW2403X 射线荧光光谱仪上进行. 催化剂表面元素的化学组成和化学态用英国 VG Scientific 公司的 ESCALAB 210 型 X 射线电子能谱仪 (XPS) 分析. 使用 Mg $K\alpha$ 射线 (1 253.6 eV) 进行校正, 以便于催化剂与标准化合物的对比. 采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-5600LV 扫描电子显微镜对催化剂进行微区分析, HV 分辨率: 3.5 nm, LV 分辨率: 5.0 nm, 放大倍数: $\times 18\text{-}300,000$, 加速电压: 0.5 ~ 30 kV. 催化剂微观形貌由日本 JEOL 公司的 JEM-2010 型透射电子显微镜得到. 测试前样品加入乙醇溶液中用超声波分散, 在微栅上晾干后直接拍摄, 电子加速电压 200 kV, 分辨率为 0.194 nm. N_2 -低温物理吸附在 ASAP 2010 型气体吸附仪 (USA Micromeritics) 上于 -196 °C 进行, 测试前, 样品在 200 °C 真空条件下脱气处理 5 h. 样品的比表面积采用 BET 方程计算求得; 孔容取 $p/p_0 = 0.99$ 时相应的吸附体积; 孔径分布曲线由 BJH 公式计算得到. H_2 -TPR 测试采用中国天津先权公司 TP-5080 型全自动多用吸附仪, 称取 50 mg 催化剂样品置于石英管中, 200 °C 下高纯 Ar 吹扫 30 min, 降至室温, 继续用高纯 Ar 吹扫至基线平稳. 以 10% H_2 -90% Ar 混合气进行程序升温还原至 800 °C, 还原气流速 $30 mL \cdot min^{-1}$, 升温速率 $10^\circ C \cdot min^{-1}$.

1.3 催化剂的活性评价

催化剂活性评价装置为常压固定床石英管反应

器, 石英管内径为 8 mm, 泡沫铝载体为直径 7.7 mm, 高 30 mm 的圆柱体, 将泡沫铝材料以整体状填充于石英管内, 周边进行密封处理, 反应气体通过石英管上段流入, 下端排出. 使用程序升温控制仪以 $5^\circ C/min$ 的升温速率对系统进行温度调控, 在温度测量点恒温 40 min 进行气体分析, 随后继续升温. 反应空速为 $650 h^{-1}$, 反应气体为化学计量比的 N_2O 及 N_2 混合气 ($\varphi_{N_2O} : \varphi_{N_2} = 1 : 99$). 用日本 Shimadzu GC-9A 气相色谱仪, PORAPAK QS 填充柱对尾气中的 N_2O 进行分析. 热导检测器, He 为载气, 载气压力 0.4 MPa. 考察 N_2O 的转化率以表示催化剂的催化活性.

2 结果与讨论

2.1 XRD

图 1 为 RuO_2 /泡沫铝催化剂及载体的 XRD 谱. 可以看出, 3 种情况下得到的谱图中衍射峰出峰位置非常相似, 基本只检测到了 Al 单质 ($2\theta = 38.5^\circ, 44.7^\circ, 65.1^\circ$, PDF 65-2869) 及 Si 的特征峰 ($2\theta = 28.4^\circ, 47.3^\circ, 56.1^\circ$, PDF 65-1060). 泡沫铝材料中的 Si 是因材料制作工艺中 Si 的化合物作为金属发泡剂而加入所得. 谱图 1(1) 结果表明泡沫铝材料基体为单质铝; 谱图 1(2) 中未检测到 Al_2O_3 的特征峰表明经表面处理后的载体, 其基体成分大部分仍是单质铝, 氧化铝薄膜仅覆盖于载体表面, 含量较少, 且未成晶形, 表面氧化铝的形成由以下能谱结果得以验证. 基体单质 Al 的存在表明此载体保留了金属单质的性能, 导电导热性良好, 能够促进

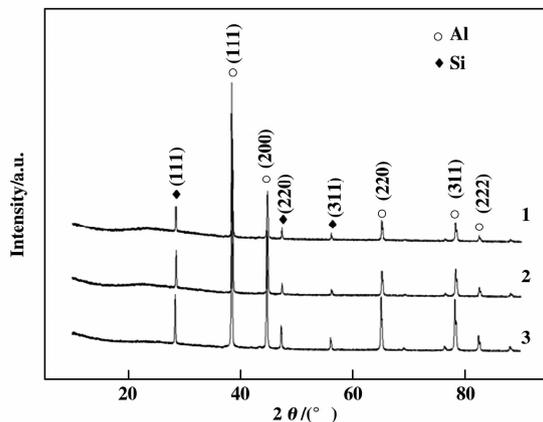


图 1 载体处理及催化剂负载后 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of the carriers with and without Ru catalyst supported on.

(1) U-FAl; (2) T-FAl; (3) 0.8% RuO_2 /T-FAl

氧化还原反应中电子的迁移,同时快速将热量分散,避免放热反应过程中局部过热现象对反应带来的不良影响.载体内部 Al 金属基体经氧化及高温等处理过程后依旧为主要成分的事实也说明了泡沫铝材料本身具有抗氧化的稳定性,表面氧化铝的生成作为保护膜阻止了材料内部的更深一层氧化;谱图 1(3)中未出现 Ru^0 或氧化态 Ru 的特征峰,可能是由于 Ru 以非晶态的形式存在于催化剂表面,并且高度分散,与催化剂表面形成的一层氧化铝薄膜存在相互作用有关.

2.2 XPS

表 1 为经过处理的泡沫铝载体 XPS 表征数据.对照标准能谱数据表,在 74 eV 处存在一个 Al_2O_3 的 2p 轨道峰与实验测得的 Al 2p 轨道出峰位置相符.对原子数量比进行分析,1.6% 的 Si 占据 3.2% 的 O, 剩余 39.32% 的 O 原子与 Al 结合,得到的原子比为 $\text{O}:\text{Al}=1.56$, 接近 1.5, 可以推断泡沫铝载体在表面处理后确实得到了一层 Al_2O_3 作为反应中催化剂的附着面.

表 1 处理后的泡沫铝载体 XPS 数据

Table 1 XPS data of foamed aluminum after pretreatment

Element	Peak BE	At. %
Al 2p	73.95	25.17
C 1s	284.78	30.7
O 1s	531.52	42.52
Si 2p	102.2	1.6

Pretreatment conditions: 30% H_2O_2 for 48 h, 500 °C for 8 h

图 2 为 $\text{RuO}_2/\text{泡沫铝}$ 催化剂的 Ru 3d XPS 谱

图. 由于轨道-耦合作用,其中 284.2 eV 处的谱峰为 C 1s 和 Ru 3d_{3/2} 复合而成,碳污染来自催化剂表面与空气中 CO_2 的化学吸附或表面键合作用,因此,通常以 Ru 3d_{5/2} 峰为研究对象.可以看到谱图中 280.1 eV 处出现了明显的 Ru 3d_{5/2} 特征峰.结合表 1 及图 2 表明 Ru 催化剂于泡沫铝载体上能够通过 Al_2O_3 发生有效的附着.

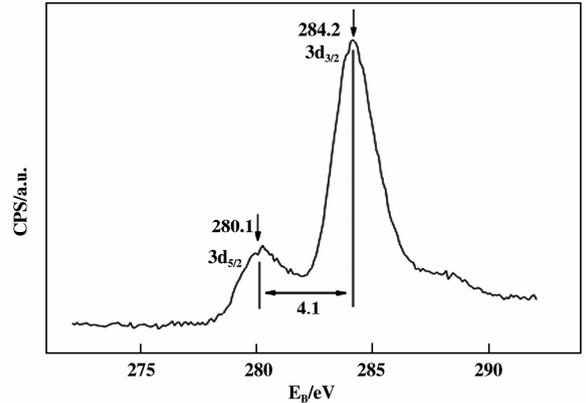


图 2 泡沫铝负载 RuO_2 催化剂的 Ru 3d XPS 谱

Fig. 2 XPS spectrum of Ru 3d for RuO_2/FAI catalyst

2.3 SEM、TEM

图 3 为泡沫铝材料及其催化剂的 SEM 表征图像.图 3A 中为未经处理的泡沫铝载体 SEM 照片,可以粗略的看到泡沫铝载体材料的表面形貌,可以看出,未经处理的材料表面基本上是光滑的,图中各位点色泽均较暗是由于材料表面存在的不导电物质较少,表明测试的材料表面大多为金属单质成分,此时催化剂的活性组分更倾向于负载在泡沫铝材料提供的较大侧表面上的大孔中而非传统催化剂载体的微孔结构中.

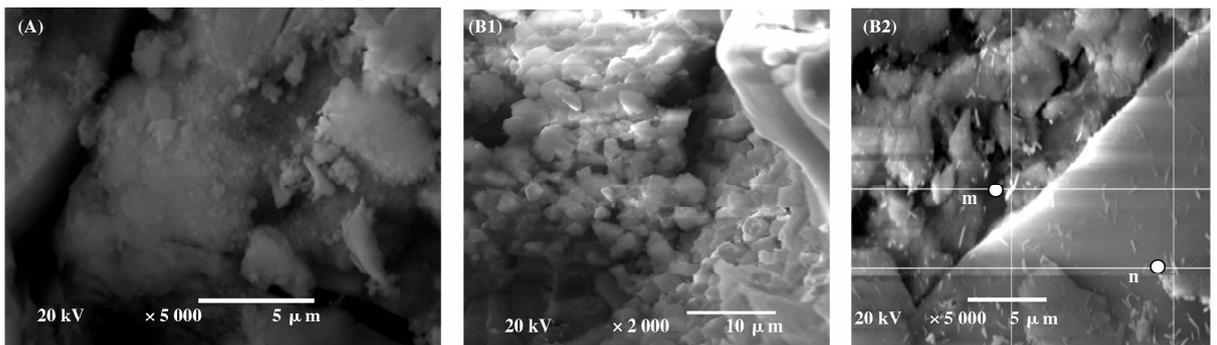


图 3 泡沫铝及催化剂的 SEM 照片

Fig. 3. SEM images of FAI and RuO_2/FAI catalyst

(A) 0% Ru/U-FAI; (B1) 0% Ru/T-FAI; (B2) 0.5 wt% Ru/T-FAI

图 3B 为处理过的泡沫铝载体及其负载 RuO_2 催化剂时的 SEM 图像. 对照图 3(A) 和图 3(B), 载体表面经过处理后, 不导电物质明显增多, 图 3(B1) 为未负载 Ru 基催化剂的载体表面, 可以看到载体表面是粗糙不平滑的, 这样的表面能够提供给催化剂更多的附着位点, 增大催化剂的分散度. 图 3(B2) 中可以看到, 其中的条形物质即为负载于泡沫铝载体上的 Ru 基催化剂, 由 SEM 下 m、n 两点进行的能谱分析得以验证. m 点附近 Ru 的含量为 15.36%, n 点附近的 Ru 含量为 9.84%, 含量不同是因为 m 点附着的基体表面环境粗糙程度远高于 n 点. 同时可以发现, 尽管 n 处基体表面较为光滑, 载体上依旧附着上了催化剂颗粒. 此图像也表明, 经过处理的催化剂基体表面粗糙程度均匀性仍有提高的空间.

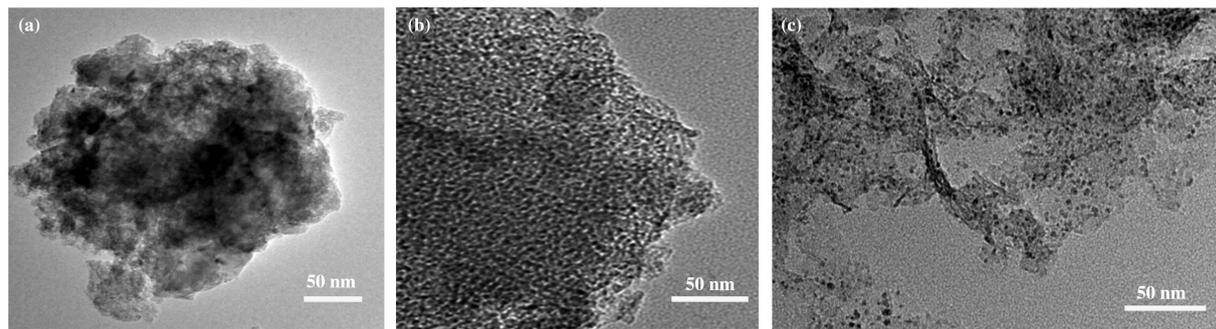


图 4 泡沫铝上 Ru 基催化剂的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of Ru/FAL catalysts

(a) $Ru_3(CO)_{12}/FAL$; (b) RuO_2/FAL ; (c) Ru/FAL

2.4 BET

表 2 中所示为采用 N_2 -低温物理吸附仪对泡沫铝比表面进行的探究. 结果表明, 对泡沫铝表面进行氧化处理之后, 材料的比表面积及孔体积都有略微的增加, 吸脱附过程中的孔径大小有所差异, 孔

表 2 RuO_2 /泡沫铝催化剂 BET 数据表

Table 2 BET data of RuO_2/FAL catalyst

	BET Surface Area $/(m^2 \cdot g^{-1})$	Adsorption average pore width $/nm$	Pore Volume $/(m^3 \cdot g^{-1})$
U-FAL	3.91	55.38	0.01
0.5% Ru/U-FAL	5.44	34.5	0.04
0.5% Ru/T-FAL	4.9	8.1	0.05

Untreated Foamed Aluminum (U-FAL), Treated Foamed Aluminum (T-FAL)

如图 4, 我们采用高分辨透射电子显微镜技术对泡沫铝材料负载钌基催化剂的形貌进行了观察, a-c 图依次为 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 RuO_2 、Ru 催化剂的 TEM 图像. 由图 4 中可以看到载体表面颜色较深的颗粒即为 Ru 催化剂, 3 张照片中的 Ru 颗粒都较为均匀的分散在了载体材料上. (a) 中 $Ru_3(CO)_{12}$ 以极高的分散性呈雾状包覆着整个催化剂载体表层, 这为以 $Ru_3(CO)_{12}$ 为前驱体制备得到的后两种催化剂的高度分散性奠定了基础; (b) 图中可以看到, RuO_2 催化剂颗粒极为均匀的附着在了催化剂表面; 在 (c) 中随机选取 300 个 Ru 催化剂颗粒进行粒径大小的测量, 结果表明得到的 Ru 催化剂颗粒粒径平均值在 3 nm 左右. 结合上述电镜结果可以得出, 催化剂表面层确实能够与 Ru 原子有一定的相互作用, 有利于催化剂活性组分得到较高的分散度.

径的减小有利于材料表面张力的增加, 从而表面活性中心对催化剂的吸附力将有所提高.

2.5 H_2 -TPR

为考察不同负载量时催化剂在反应过程中的还原能力, 选用 H_2 -TPR 手段对不同负载量的 RuO_2 /泡沫铝催化剂在 0 ~ 800 °C 的温度变化条件下进行分析, 得到结果如图 5. 由图 5 中可以看到, 对比无负载的泡沫铝载体, 当负载量为 0.3% 时, 在 143 °C 处有出现 H_2 吸附峰的微弱趋势, 同时在 350 °C 左右出现了较明显的 H_2 吸附峰. 当负载量为 0.5% 时, 在 145 和 343 °C 处发现了较为明显的 H_2 吸附峰, 这两个峰即为 Ru 的特征还原峰. 随着负载量的增加, 当负载量增加至 0.8% 时, 在 144 和 343 °C 处依然同时出现 Ru 的还原峰, 且 144 °C 时的峰面积明显增大, 说明催化剂的还原能力随着负载量的增加明显增强. 当负载量为 1% 时, 低温区

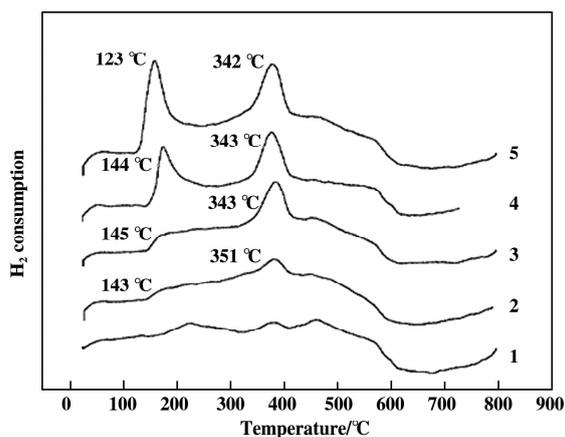
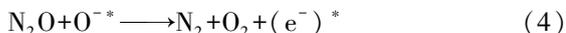


图5 不同负载量时 RuO₂/泡沫铝催化剂的 H₂-TPR 结果

Fig. 5 H₂-TPR profiles of RuO₂/FAI catalyst with different contents.

(1) 0% Ru, (2) 0.3% Ru, (3) 0.5% Ru,
(4) 0.8% Ru, (5) 1.0% Ru

还原温度明显降低, 峰面积继续加强, 还原峰出现位置为 123 °C, 较 0.8% 时降低了近 20 °C. 此结果表明负载量的增加有利于催化剂低温区还原能力的提高. 在 N₂O 催化分解反应中催化剂的还原能力对其催化活性有非常大的影响, N₂O 分解反应机理过程如下^[22-23]:



N₂O 从活性位点获取电子, 填充至其反键轨道, N—O 键削弱断开, 形成 N₂ 和表面吸附物种 O^{-*}, 吸附态氧的脱附步骤(3)为可逆的反应速控步, (3)(4)为原有的吸附态氧脱附途径. 因此催化剂的还原能力越强, 越有利于活性位点上 N₂O 分子中 N—O 键的断裂. 下文中催化剂负载量的活性评价与此处机理分析结果相符.

2.6 催化剂的活性评价

2.6.1 载体的处理对反应活性的影响 如图 6 所示, 为考察反应中催化剂载体的处理对催化活性的影响, 采用钌负载量为 0.5% 的 RuO₂/泡沫铝催化剂, 分别选用未处理的泡沫铝和经过 H₂O₂ 处理的泡沫铝作为载体进行反应. 图 6 中可以看出, 催化剂在 100 °C 的低温条件下已经表现出催化活性, 在 200~300 °C 时经过一个平台期, 于 300 °C 开始活性迅速增加, 经处理载体上的催化剂于 400 °C 时

可以达到 N₂O 的完全转化, 未经处理载体上的催化剂使 N₂O 在 420 °C 时达到完全转化. 结合上述 BET 结果表明, 经过 H₂O₂ 处理的泡沫铝载体增加了催化剂活性中心的附着位点, 有利于催化剂活性的提升.

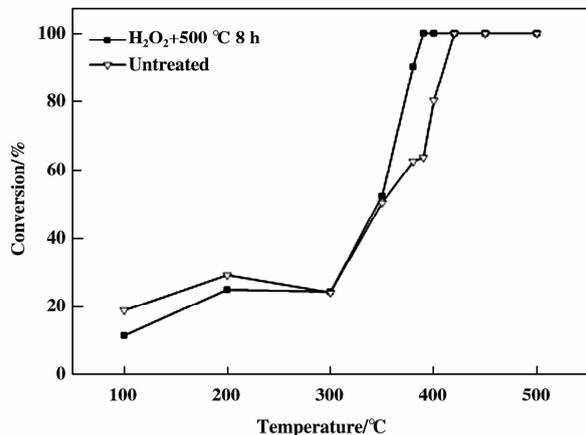


图6 催化剂负载于不同处理方法后的载体上对 N₂O 催化分解的影响

Fig. 6 Influence of carrier's treatment on catalytic decomposition of N₂O

■ H₂O₂+500 °C 8 h, ▽ untreated support

2.6.2 负载量对 RuO₂/泡沫铝催化剂反应活性的影响 图 7 所示为钌催化剂负载量分别采用 0%, 0.3%, 0.5% 和 1% 时 RuO₂/泡沫铝催化剂上 N₂O 的催化分解反应曲线. 图 7 中可以看出, 泡沫铝载体在无 Ru 催化剂负载时, 对 N₂O 分解反应的催化效果并不明显, 400 °C 时仅有 12.5% 的 N₂O 得到转化. 当 Ru 负载量为 1% 时, N₂O 的完全转化温度为

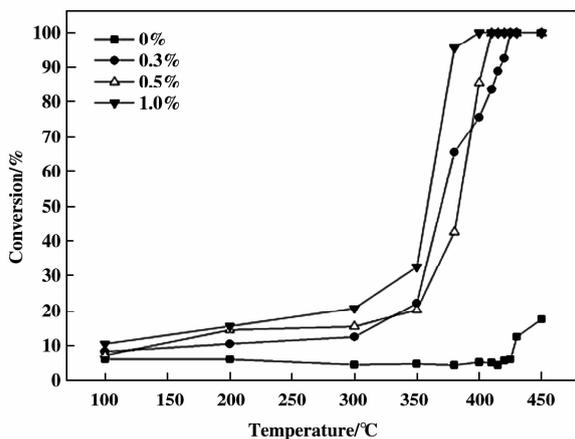


图7 不同负载量 RuO₂/泡沫铝催化剂上 N₂O 的转化

Fig. 7 Influence of Ru contents on conversion of N₂O

■ 0% Ru, ● 0.3% Ru, △ 0.5% Ru, ▼ 1.0% Ru

395 °C, 负载量为 0.5% 时, 完全转化温度升高至 405 °C, 负载量为 0.3% 时, 完全转化温度为 415 °C. 随着负载量的增加, N_2O 完全转化温度略有降低, 催化性能有所提升, 可能是负载量的增加为催化剂在反应中提供了更多的活性位点. 结合 2.5 中 H_2 -TPR 的结果表明, 负载量的增加有助于催化剂低温还原能力的提高, 从而 N_2O 的完全转化温度降低. 3 个不同负载量的催化剂在 N_2O 催化分解反应实验中得到的温度曲线差异较小, 说明催化剂在此反应中的催化效果是较为稳定的.

2.6.3 空速对 RuO_2 /泡沫铝活性的影响 图 8 为不同温度下空速对 RuO_2 /FAI(0.5%) 催化剂反应活性的影响结果. 由图中可以看到, 随着空速的增加, N_2O 转化率有所下降. 在 450 °C 时, N_2O 的转化率在空速为 1 940 h^{-1} 时降至 80%. 为在更高空速下得到 N_2O 的高转化率, 对反应系统进行温度补偿, 当反应温度维持在 550 °C 时, 空速达到 3 900 h^{-1} , N_2O 的转化率才开始发生变化, 在 650 ~ 10 000 h^{-1} 的反应空速条件下, N_2O 的转化率可以保持在 80% 以上.

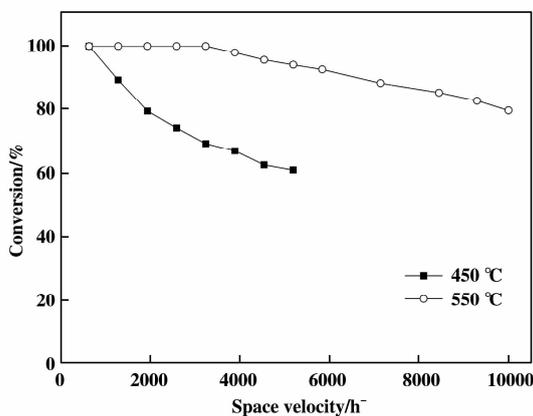


图 8 不同空速下 RuO_2 /FAI 催化剂上 N_2O 的转化

Fig. 8 Influence of space velocity on conversion of N_2O

■ 450 °C, ○ 550 °C

2.6.4 不同形态 Ru 催化剂上 N_2O 的催化分解

2.6.4.1 泡沫铝负载 RuO_2 、Ru、 $Ru_3(CO)_{12}$ 时 N_2O 的催化分解 图 9 中是以 $Ru_3(CO)_{12}$ 为前驱体, Ru 负载量为 0.3% 时, 制备得到的 RuO_2 、Ru 和 $Ru_3(CO)_{12}$ 催化剂对 N_2O 催化分解的研究. 由图中可以看到 $Ru_3(CO)_{12}$ 作为活性中心时表现出了最高的催化活性, 1% 的 N_2O 在 285 °C 下即可达到完全转化, 其次是活性中心组分为 Ru 的催化剂, N_2O

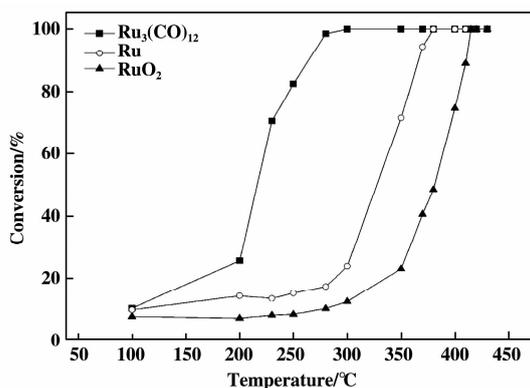


图 9 不同形态 Ru 催化剂上 N_2O 的转化

Fig. 9 Conversion of N_2O with different types

of Ru-base catalyst

■ $Ru_3(CO)_{12}$, ○ Ru, ▲ RuO_2

完全转化温度为 380 °C, 3 者中活性最低的是 RuO_2 /泡沫铝催化剂, N_2O 完全转化温度为 415 °C, 此结果再一次表明 N_2O 催化分解反应中, 催化剂的失电子能力越强, 反应活性就越强. $Ru_3(CO)_{12}$ 作为一种强还原剂, 在催化剂表面分散性极高, 在升温过程中, $Ru_3(CO)_{12}$ 缓慢分解释放出 Ru(0) 和 CO 气体, 其中的 Ru(0) 几乎以原子形式存在, 在 Ru(0) 和 CO 的共同作用下, 催化剂表现出了很高的低温活性; Ru 单质催化剂在反应升温的过程中, Ru 颗粒会逐渐团聚长大, 但整体来看, 其分散度依然很高, 催化剂低温反应活性也较好; RuO_2 同样表现出了较好的低温活性, 相比于前两者, RuO_2 中的 Ru 以较高的价态存在, 失电子能力较弱, 因此 3 种催化剂活性顺序为: $Ru_3(CO)_{12} > Ru > RuO_2$, 但与此同时, 由于 RuO_2 中 Ru 已是较高价态, 在与 N_2O 发生相互作用时, RuO_2 将具有 3 者中较高的抗氧化性能.

2.6.4.2 $Ru_3(CO)_{12}$ /泡沫铝催化剂稳定性研究

对活性较高的 $Ru_3(CO)_{12}$ (0.5%) 催化剂进行了稳定性研究, 其结果如图 10 所示. 研究表明, $Ru_3(CO)_{12}$ 催化剂在 250 °C 时使 1% N_2O 完全转化, 但随着时间的延长, 活性有所下降. 由图中可以看到, 催化剂使 N_2O 于 250 °C 时达到完全转化, 此温度下持续反应 3 h 后, 催化剂活性下降至稳定水平, 此时 N_2O 转化率为 39.5%, 随后对反应体系进行升温, 随着温度的升高, 催化剂活性显示出了稳定上升的趋势, N_2O 在 410 °C 左右达到了完全转化, 继续作用 5 h, N_2O 转化率基本保持不变. 对比

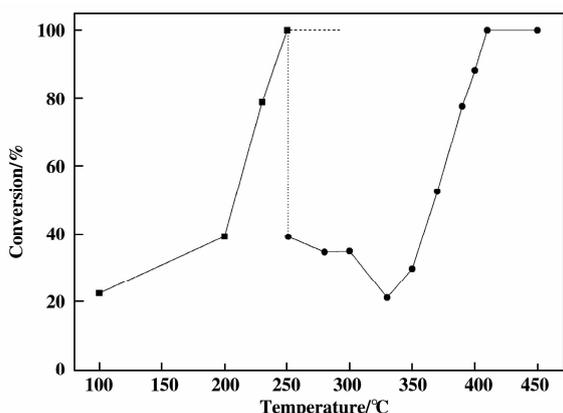


图 10 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ /泡沫铝持续作用下 N_2O 的转化

Fig. 10 Conversion of N_2O on $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ /FAI catalyst continuing effect

图 8, 我们所得后段曲线与同负载量下的 RuO_2 催化剂活性曲线基本吻合。可以推断, 随着反应的进行, 系统温度逐渐升高, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 分解速率逐渐加快, 最后达到完全分解, 其分解产物 $\text{Ru}(0)$ 不断与 N_2O 以及 N_2O 分解所生成的 O_2 相互作用, $\text{Ru}(0)$ 会逐渐转变为氧化态的 Ru , 重新生成活性中心为 RuO_2 的催化剂。

3 结论

导热性能良好的泡沫铝作为载体在强放热的 N_2O 催化分解反应中使 Ru 基催化剂表现出了较高的催化活性, 说明泡沫铝材料的引入有利于 N_2O 催化分解反应的进行, 通过对泡沫铝载体表面进行前处理或增加催化剂负载量等方法都有利于提高催化剂的低温催化性能。以 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 为前驱体制备的不同形态 Ru 催化剂在 N_2O 催化分解反应中都表现出较高的低温活性, 3 者活性顺序为: $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} > \text{Ru} > \text{RuO}_2$ 。 N_2O 浓度为 1%, Ru 负载量为 0.3%, 活性中心分别为 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 Ru 、 RuO_2 时, N_2O 完全转化温度依次为 285、380 和 415 $^\circ\text{C}$ 。

参考文献:

[1] Rico-Pérez V, Parres-Esclapez S, Illán-Gómez M J, *et al.* Preparation, characterisation and N_2O decomposition activity of honeycomb monolith-supported $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **107**: 18–25.

[2] Obalová L, Jiráťová K, Karásková K, *et al.* N_2O catalytic decomposition—from laboratory experiment to industry reactor [J]. *Catalysis Today*, 2012, **191**: 116–120.

[3] Liu N, Zhang R D, Chen B H, *et al.* Comparative study on the direct decomposition of nitrous oxide over M (Fe, Co, Cu)-BEA zeolites [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, **294**: 99–112.

[4] Inger M, Wilk M, Parres-Esclapez S, *et al.* Nitrous oxide decomposition in a real nitric acid plant gas stream with a $\text{RhOx}/(\text{CePr}_{0.1}\text{O}_2)$ -Pr-0.9/alumina catalyst [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2013, **88**: 2233–2238.

[5] Dai C N, Lei Z G, Wang Y L, *et al.* Transfer and reaction performances of selective catalytic reduction of N_2O with CO over monolith catalysts [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2013, **21**: 835–843.

[6] Centi G, Perathoner S, Vazzana F, *et al.* Novel catalysts and catalytic technologies for N_2O removal from industrial emissions containing O_2 , H_2O and SO_2 [J]. *Advances in Environmental Research*, 2000, **4**: 325–338.

[7] Komvokis V G, Marti M, Delimitis A, *et al.* Catalytic decomposition of N_2O over highly active supported Ru nanoparticles (≤ 3 nm) prepared by chemical reduction with ethylene glycol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **103**: 62–71.

[8] Kim S S, Lee S J, Hong S C. Effect of CeO_2 addition to $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst on N_2O decomposition [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **169**: 173–179.

[9] Feng Yu (封煜), Liu Xin-yong (刘新勇), Jiang Zhi (江治), *et al.* Photocatalysis activity of Pt/TiO_2 toward low concentration NO abatement [J]. *Journal of Molecular Catalysis (分子催化)*, 2013, **27**: 76–82.

[10] Zhou Li-men (周丽梅), Jiang Xiao-hui (蒋晓慧), Qi Xiao-long (綦晓龙), *et al.* Preparation of Rh -TPPTS/CTAB-MMT catalysts and their catalytic performance of long chain olefin hydroformylation [J]. *Journal of Molecular Catalysis (分子催化)*, 2012, **26**: 309–405.

[11] Li G X, Dong P, Wang X R, *et al.* Study of catalytic hydrogenation of 1, 4-benzenediol over Ru/HY catalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis (分子催化)*, 2012, **26**: 26–31.

[12] Zeng H C, Pang X Y. Catalytic decomposition of nitrous oxide on alumina-supported ruthenium catalysts $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, **13**: 113–122.

[13] Konsolakis M, Yentekakis I V, Pekridis G, *et al.* Insights into the role of SO_2 and H_2O on the surface characteristics and de- N_2O efficiency of $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts during N_2O decomposition in the presence of CH_4 and O_2 excess [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013,

- 138/139**: 191–198.
- [14] Obalová L, Karásková K, Wach A, *et al.* Alkali metals as promoters in Co–Mn–Al mixed oxide for N_2O decomposition [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, **462/463**: 227–235.
- [15] Zhang Y, Wang X D, Zhu Y Y, *et al.* Stabilization mechanism and crystallographic sites of Ru in Fe-promoted barium hexaaluminate under high-temperature condition for N_2O decomposition [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **129**: 382–393.
- [16] Tabor E, Jiřa K, Nováková J, *et al.* Role of Pt(0) in bimetallic (Pt,Fe)-FER catalysts in the N_2O decomposition [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, **165**: 40–47.
- [17] Parres-Esclapez S, Illán-Gómez M J, de Lecea C S M, *et al.* Preparation and characterisation of γ - Al_2O_3 particles-supported Rh/Ce_{0.9}Pr_{0.1}O₂ catalyst for N_2O decomposition in the presence of O₂, H₂O and NO_x [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012, **11**: 251–261.
- [18] Wichianrat E, Boonyongmaneerat Y, Asavavisithchai S. Microstructural examination and mechanical properties of replicated aluminium composite foams [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, **22**: 1674–1679.
- [19] Sanz O, Javier E F, Sánchez M, *et al.* Aluminium foams structured supports for volatile organic compounds (VOCs) oxidation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, **340**: 125–132.
- [20] Zhao C Y. Review on thermal transport in high porosity cellular metal foams with open cells [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2012, **55**: 3618–3632.
- [21] Löffberg A, Essakhi A, Paul S, *et al.* Use of catalytic oxidation and dehydrogenation of hydrocarbons reactions to highlight improvement of heat transfer in catalytic metallic foams [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **176/177**: 49–56.
- [22] Li Meng-li (李孟丽), Yang Xiao-long (杨晓龙), Tang Li-ping (唐立平), *et al.* Catalysts for catalytic decomposition of nitrous oxide [J]. *Progress in Chemistry* (化学进展), 2012, **24**: 1801–1817.
- [23] Xue Li (薛莉), He Hong (贺泓). Catalytic decomposition of N_2O over Co-M (M=La, Ce, Fe, Mn, Cu, Cr) composite oxide catalysts [J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2007, **23**: 664–670.

Ru Supported on Foamed Aluminum Applied in the Low-temperature Catalytic Decomposition of N_2O

ZONG Yue^{1,2}, LI Meng-li¹, YANG Xiao-long¹, LV Zhi-feng¹, LIU Rui^{1,2},
SONG Cheng-li^{1*}, HU Bin^{1*}

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Three different types of Ru catalysts (RuO₂/FAI, Ru/FAI, Ru₃(CO)₁₂/FAI) with foamed aluminum (FAI) as support, Ru₃(CO)₁₂ as precursor were prepared and their low-temperature catalytic performance for decomposition of N_2O were investigated. The catalysts were characterized by XRD, XPS, SEM, TEM, H₂-TPR and BET methods. The feasibility of using FAI as a support was verified, the impact by the treatment methods on the carrier was tested, and the different activities showed by RuO₂/FAI, Ru/FAI, Ru₃(CO)₁₂/FAI catalysts were observed. Catalytic activity of the catalysts were evaluated with a quartz tube reactor and the results showed that FAI as support improved the catalytic activity for decomposition of N_2O partly. In addition, pretreatment of FAI surface with H₂O₂ reinforced the adhesion of catalyst active center, hence enhancing the catalytic activity. When the loading value of Ru on FAI is 0.3%, 1% N_2O can be decomposed completely by Ru₃(CO)₁₂, Ru and RuO₂ under 285, 380 and 405 °C, respectively. Meanwhile, the highest activity of Ru₃(CO)₁₂/FAI catalyst was converted to RuO₂/FAI after keeping work for a long time.

Key words: nitrous oxide; catalytic decomposition; ruthenium; foamed aluminum; support