

钴源对 Co/RPSA 催化剂催化分解 N₂O 性能的影响

董浩¹, 赵明新^{1,2}, 车嘉¹, 王杰¹, 林世静¹, 张丽芳¹, 迟姚玲^{1,*}, 王虹^{1,*}

(1. 北京石油化工学院 新材料与化工学院/燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室, 北京 102617;

2. 北京宝德仪器有限公司, 北京 100006)

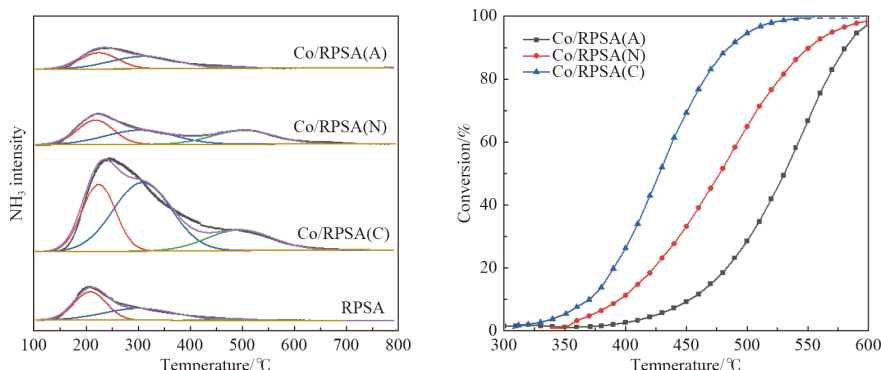
摘要: 以硝酸钴、氯化钴、乙酸钴为钴源, RPSA 分子筛为载体, 通过浸渍法制备了 Co/RPSA 系列催化剂。采用 XRD、N₂ 物理吸附、Pyridine-FTIR、NH₃-TPD、H₂-TPR 和 XPS 等对催化剂进行表征, 使用固定床微型反应器研究催化剂催化分解 N₂O 性能。结果表明, 钴物种以 Co₃O₄ 形态存在于催化剂中, 钴源影响催化剂理化性质, 以氯化钴为钴源, 即 Co/RPSA(C) 催化剂表面 Co₃O₄ 物种

数量较多, Co²⁺ 活性位点数量较多, Lewis 酸量较多, 有较多的吸附氧, 氧化还原性能较强, 催化活性较好, N₂O 分解温度较低, t_{10} 、 t_{50} 和 t_{90} 分别为 371、428 和 485 °C; 而以乙酸钴为钴源, Co/RPSA(A) 催化剂催化活性较差, N₂O 分解温度较高, t_{10} 、 t_{50} 和 t_{90} 分别为 454、531 和 581 °C。

关键词: 钴基催化剂; N₂O; 催化分解; 分子筛

中图分类号: O643

文献标识码: A



Effect of cobalt source on N₂O decomposition performance of Co/RPSA catalysts

DONG Hao¹, ZHAO Mingxin^{1,2}, CHE Jia¹, WANG Jie¹, LIN Shijing¹,
ZHANG Lifang¹, CHI Yaoling^{1,*}, WANG Hong^{1,*}

(1. College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology/Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, Beijing 102617, China;

2. Beijing Baode Instrument Co., Ltd, Beijing 100006, China)

Abstract: Co/RPSA catalysts were prepared by the impregnation method using RPSA molecular sieve as the carrier and nitric cobalt, chloride cobalt, and acetic cobalt as cobalt sources. The catalysts were characterized by XRD, BET, Pyridine-FTIR, NH₃-TPD, H₂-TPR and XPS. The catalytic performance for N₂O decomposition was investigated using a fixed-bed microreactor. The results indicated that cobalt species existed in the form of Co₃O₄ in the catalysts. The cobalt source influenced the physicochemical properties of the catalysts. Specifically, the Co/RPSA(C) catalyst, using cobalt chloride as the cobalt source, exhibited a higher quantity of surface Co₃O₄ species, more Co²⁺ active sites, a greater amount of Lewis acid, more adsorbed oxygen, and stronger redox properties, leading to better catalytic activity with a lower N₂O decomposition temperature. The temperatures at which 10%, 50% and 90% of N₂O were decomposed (t_{10} , t_{50} and t_{90}) were 371, 428 and 485 °C, respectively. In contrast, the Co/RPSA(A) catalyst, using cobalt acetate as the cobalt source, showed poorer catalytic activity and higher N₂O decomposition temperatures, with t_{10} , t_{50} and t_{90} recorded at 454, 531 and 581 °C, respectively.

Key words: cobalt-based catalysts; N₂O; catalytic decomposition; molecular sieve

Received: 2024-12-25; Revised: 2025-01-12

* Corresponding author. E-mail: chiyaoling@bipt.edu.cn, wanghong@bipt.edu.cn.

The project was supported by National Natural Science Foundation of China (U1662103, 2167329), State Key Laboratory of Heavy Oil Processing (WX20230158), Beijing College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program (2023J00027, 2023J00054).

国家自然科学基金(U1662103, 2167329), 重质油国家重点实验室开放基金(WX20230158)和北京市大学生创新创业训练计划(2023J00027, 2023J00054)资助

氧化亚氮 (N₂O) 主要来源于硝酸和己二酸的生产^[1-3], 具有较强的温室效应, 全球变暖潜能值是 CO₂ 的 310 倍, 严重破坏臭氧层^[4-5]。因此, 减少 N₂O 的排放对保护环境十分重要。

N₂O 直接催化分解法是实现 N₂O 减排的有效手段, 该方法不需要外加还原剂, 分解产物为无毒无害的 N₂ 和 O₂, 环境友好。目前, 公认的 N₂O 在催化剂上的分解反应过程为^[6]:



N₂O 分子首先吸附在活性位点*, 然后从催化剂获得电子被活化(式(1)); 活化的 N₂O 的 N-O 键断裂, 释放 N₂, 形成吸附的活性氧(式(2)), 这两步称为 N₂O 的活化; 最后 O* 可通过 E-R 机制(式(3))与气态 N₂O 分子结合, 也可通过 L-H 机制(式(4))与其他 O* 结合, 将电子转移到催化剂上, 作为 O₂ 解吸。其中, 式(3)和式(4)是主要步骤。

贵金属催化剂^[7-8]、金属氧化物催化剂^[9-10]和分子筛负载型催化剂^[11-13]等均可用于 N₂O 直接催化分解。贵金属催化剂价格昂贵, 使用中易中毒^[14]; 金属氧化物催化剂, 尤其是过渡金属氧化物 (Co₃O₄、NiO、MnO₂、Fe₃O₄ 等), 金属阳离子的 *d* 电子层容易失去或得到电子, 催化剂活性较好, 但活性相差较大^[15-16], 如介孔结构的 NiO 和 MnO₂ 催化剂活性较差, 350 °C 时, N₂O 转化率分别仅为 63.3% 和 52.4%, Co₃O₄ 催化剂活性较好, 350 °C 时, N₂O 转化率 94.7%。Co₃O₄ 催化剂活性较好, 归因于 Co₃O₄ 不仅含有 Co³⁺ ↔ Co²⁺ 的还原对, 而且具有较弱的 Co-O 键能, 在低温下易形成氧空位^[17]。以纯氧化物为催化剂, 催化剂用量较多, 增加 N₂O 减排成本。分子筛负载型催化剂以分子筛为载体, 氧化物为活性组分, 分子筛的规整孔道和大比表面积, 能改变活性组分分散度和粒径大小, 减少活性组分用量, 且分子筛与氧化物活性组分相互作用对催化性能产生影响^[18]。Ghahri 等^[12] 分别用酸和碱处理的和未作任何处理的沸石分子筛为载体, 钴氧化物为活性组分, 发现酸处理后, 沸石分子筛比表面积增加, 钴物种平均粒径减小, 钴负载量为 1.5% 的催化剂催化活性较好, 400 °C 时, N₂O 转化率可达 100%。Zhang 等^[18] 制备了 Co/SBA-15

催化剂, 发现钴负载量为 30% 时, 钴物种的分散度较高, 催化分解 N₂O 的活性较好, 500 °C 时, N₂O 转化率可达 100%。Biturini 等^[19] 制备了 Co/Fe-ZSM-5 和 Co/Fe-BETA 催化剂, 发现负载钴的催化剂催化分解 N₂O 活性高于负载铁的催化剂, 因为 Co-ZSM-5 和 Co-BETA 催化剂中存在 Co²⁺。Shen 等^[20] 以不同种类分子筛为载体, 钴氧化物为活性组分, 制备了多种 Co/沸石催化剂, 发现 Co/β-3% 催化剂的活性较好, 表明载体的类型影响催化剂的理化性质, 进而影响催化剂的催化活性。Li 等^[21] 制备了一系列 Co-HZSM-5 催化剂, 发现催化剂上存在多种钴物种协同催化分解 N₂O。Kumar 等^[22] 研究钴和银的负载对 Pt/ZSM-5 催化剂催化分解 N₂O 的影响, 发现 Co+Pt/ZSM-5 催化剂的催化活性较好, 450 °C 时, N₂O 转化率可达 90% 以上。

RPSA 分子筛的结构与 ZSM-5 结构相似, 但 RPSA 分子筛由于磷的加入, 抑制了分子筛骨架的脱铝, 分子筛的水热稳定较好。文献^[16] 显示钴基氧化物催化分解 N₂O 活性较好, 因此, 本工作以 RPSA 分子筛为载体, 以钴氧化物为活性组分, 采用浸渍法制备 Co/RPSA 催化剂, 考察钴源对 Co/RPSA 催化剂催化分解 N₂O 性能的影响。

1 实验部分

1.1 Co/RPSA 催化剂的制备

采用浸渍法制备 Co/RPSA 催化剂。按 Co 与 RPSA 分子筛质量比为 3:100 的计量将三种钴盐 (乙酸钴, C₄H₆CoO₄·4H₂O, 分析纯, 国药试剂有限公司; 硝酸钴, Co(NO₃)₂·6H₂O, 分析纯, 福晨(天津)化学试剂公司; 氯化钴, CoCl₂·6H₂O, 分析纯, 阿拉丁化学试剂有限公司) 分别溶于去离子水中, 再加入适量 RPSA 分子筛, 常温下搅拌 2 h, 静置 1 h 后, 所得溶液在旋转蒸发仪中 60 °C 蒸干水分, 120 °C 干燥 2 h, 马弗炉中 700 °C 焙烧 2 h (以 4 °C/min 的速率升温), 得到钴负载量为 3% 的 Co/RPSA 催化剂, 分别记为 Co/RPSA(A)、Co/RPSA(N) 和 Co/RPSA(C) (A、N 和 C 分别代表乙酸钴、硝酸钴和氯化钴)。

1.2 催化剂的表征

在 Rigaku D/max-2600/PC 型 X 射线衍射仪上测量 X 射线衍射图谱。Cu Kα 为射线源, 扫描电压为 40 kV, 电流为 120 mA, 扫描步长为 0.02°, 扫描速率为 4(°)/min, 扫描角度为 5°-80°。

在 Autosord-iQ 型物理吸附仪上, 将 0.15 g (40-60 目), 200 °C 真空预处理 2 h 后的催化剂, 在液氮

中进行吸附,由 BET 方程计算催化剂的比表面积。

NH₃-TPD 在 PJ-05TDC 型微型固定床反应器和 QIC-20 型气体质谱仪上进行。0.15 g (40–60 目) 催化剂 Ar 氛围 500 °C 预处理 30 min 后降温至 100 °C,用 0.203% NH₃/Ar 气体恒温吸附 60 min,再用 Ar 吹扫至基线稳定,升温至 800 °C (10 °C/min) 进行 NH₃ 脱附,并记录 NH₃ 信号变化。

Pyridine-FTIR 在 TENSOR 27 型红外光谱仪进行测量。500 °C 真空预处理 30 min 后降至室温的催化剂,以 4 cm⁻¹ 的分辨率在 400–4000 cm⁻¹ 扫描进行吡啶吸附并在规定温度 (50、100、150、200、300 °C) 检测催化剂吡啶红外光谱。

H₂-TPR 使用的仪器和催化剂用量及预处理方法与 NH₃-TPD 测试相同。催化剂完成预处理后降至室温,将气体切换为 10% H₂/Ar 混合气体,待基线稳定后,以 10 °C/min,程序升温至 900 °C,记录 H₂ 信号变化。

在装有 Mg K α 辐射源 ESCALAB 250 型光电子能谱仪进行 X 射线光电子能谱测试。

1.3 催化剂的活性评价

N₂O 催化分解用常压固定床微反应器进行测试。催化剂用量为 0.4 g (20–40 目),反应气体组成为 0.65% N₂O、0.86% O₂、98.49% Ar (N₂O 和 O₂ 的比例依据生产现场数据确定,并进行稀释,避免在反应过程中释放大量的反应热),流量为 80 mL/min。用带有 TCD 检测器的 SP 3420 型气相色谱仪检测反应器进出口 N₂O 体积分数。 t_{10} 、 t_{50} 和 t_{90} 分别代表 N₂O 的转化率为 10%、50%、90% 时对应的反应温度。N₂O 转化率按式 (5) 计算:

$$x = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中: x —N₂O 转化率,%; c_0 —进入反应器气体中 N₂O 体积分数, $\mu\text{L/L}$; c_1 —反应器出口气体中 N₂O 体积分数, $\mu\text{L/L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 为 Co/RPSA 催化剂的 XRD 谱图。由图 1 可知, Co/RPSA 催化剂在 2θ 为 8.9°、9.2°、14.9°、23.2°、29.4° 和 45.6° 处均出现了归属于 RPSA 分子筛的特征衍射峰,表明钴物种的负载未破坏 RPSA 分子筛的骨架结构,但是归属 RPSA 分子筛特征衍射峰强度均有不同程度的减弱,由此可得出钴物种的负载使 RPSA 分子筛的结晶度变差;

Co/RPSA 催化剂未检测到钴物种特征衍射峰,可能原因是钴负载量较低且高度分散在 RPSA 分子筛表面及孔道中^[23]。为确定钴物种在催化剂中的存在形态,制备了钴负载量为 10% 的催化剂,分别记为 Co(10)/RPSA(A)、Co(10)/RPSA(N)、Co(10)/RPSA(C) (后文不再讨论),XRD 测试结果显示在 2θ 为 31.3°、36.9°、59.4° 和 65.2° 处出现归属 Co₃O₄ 尖晶石结构 (PDF#42-1467) 的特征衍射峰,表明 Co 物种以 Co₃O₄ 形式存在于催化剂中。

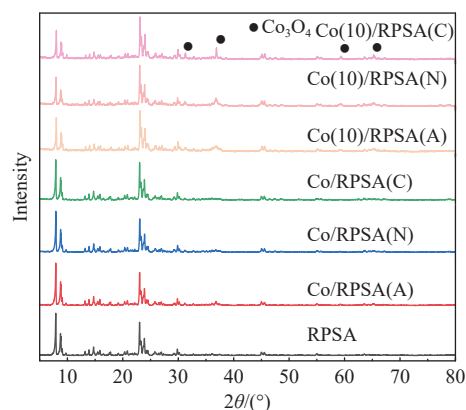


图 1 Co/RPSA 催化剂的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of Co/RPSA catalysts

2.2 N₂ 物理吸附表征

表 1 为 Co/RPSA 催化剂的 N₂ 物理吸附测试结果。由表 1 可知, RPSA 分子筛比表面积为 371.01 m²/g, RPSA 分子筛负载钴物种后,比表面积减小,可能原因是分子筛孔道被钴物种堵塞,或者部分孔道发生坍塌^[18]。由表 1 还可知, Co/RPSA(A) 催化剂的比表面积较大,为 346.14 m²/g, Co/RPSA(C) 催化剂比表面积较小,为 305.20 m²/g,表明钴源影响钴物种在 RPSA 分子筛上的粒径大小和存在形态,影响 Co/RPSA 催化剂的比表面积。

表 1 Co/RPSA 催化剂的 N₂ 物理吸附测试结果

Table 1 The N₂ physical adsorption results of Co/RPSA catalysts

Catalyst	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
RPSA	371.01
Co/RPSA(A)	346.14
Co/RPSA(N)	333.83
Co/RPSA(C)	305.20

2.3 Pyridine-FTIR 和 NH₃-TPD 表征

图 2 为 Co/RPSA 催化剂的 Pyridine-FTIR 谱图。由图 2 可知, 50 °C 时, Co/RPSA 催化剂在 1440、1580、1610 cm⁻¹ 处的特征峰可归因于 Lewis 酸位

点的存在, 1487 cm⁻¹ 处的特征峰可归因于 Lewis 酸和 Brønsted 酸位点同时存在^[24-25], 在 1541 cm⁻¹ 处未检测到归因于 Brønsted 酸位点的存在, 表明 Co/RPSA 催化剂主要为 Lewis 酸。随着温度升高,

归属于 Lewis 酸峰强度都有明显减弱, 150 ℃ 时, 归属于 Lewis 酸位点的特征峰消失, 表明各催化剂以弱酸和中强酸为主。

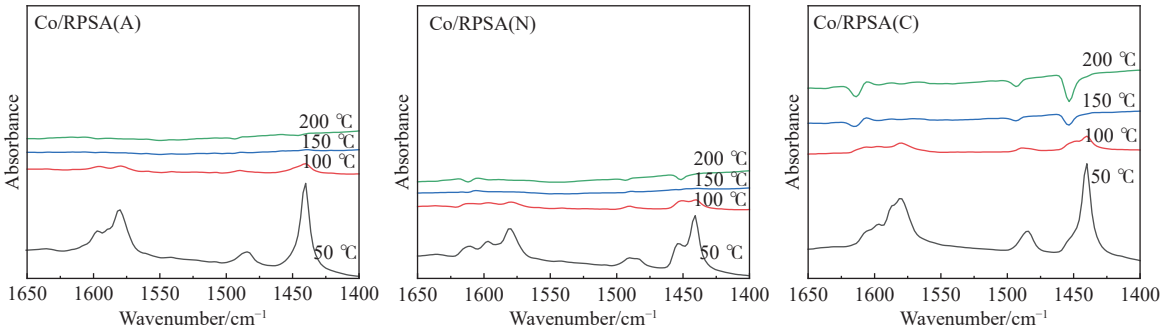


图2 Co/RPSA 催化剂的 Pyridine-FTIR 谱图
Figure 2 Pyridine-FTIR patterns of Co/RPSA catalysts

图 3 为 RPSA 和 Co/RPSA 催化剂的 NH₃-TPD 谱图。对 NH₃-TPD 进行分峰, RPSA 分子筛和 Co/RPSA 催化剂均出现了分别归属于弱酸酸性位 (250 ℃ 以下)、中强酸酸性位 (250–400 ℃) 和强酸酸性位 (400 ℃ 以上) 的三个 NH₃ 脱附峰^[26-27], 分峰结果见表 2。

由图 3 和表 2 可知, RPSA 分子筛负载钴物种后, 一方面, Co/RPSA 催化剂的酸强度增强, 即 NH₃ 脱附温度向高温方向移动, 表明钴物种与 RPSA 分子筛发生相互作用, 改变了酸性位点周围的电子云密度, 导致酸强度发生变化^[28-29]; 另一方面, Co/RPSA 催化剂酸量减少, 可能原因是钴物种覆盖了 RPSA 分子筛表面部分酸性位点和/或堵塞

了 RPSA 分子筛部分孔道, 导致 NH₃ 探针无法接触到酸性位点^[29-30]。

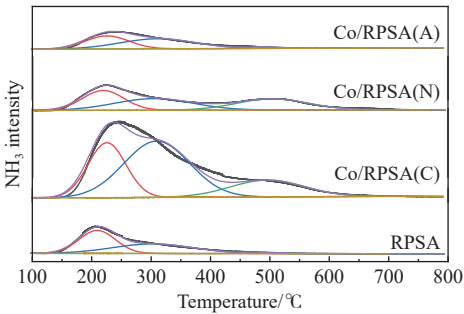


图3 Co/RPSA 催化剂的 NH₃-TPD 谱图
Figure 3 NH₃-TPD patterns of Co/RPSA catalysts

表 2 Co/RPSA 催化剂的 NH₃-TPD 结果
Table 2 NH₃-TPD results of Co/RPSA catalysts

Catalyst	Total area	Weak acid		Medium acid		Strong acid	
		t/°C	area	t/°C	area	t/°C	area
RPSA	1.43	209	1.25	303	3.32	490	3.15
Co/RPSA(A)	0.93	226	0.39	311	0.51	490	0.03
Co/RPSA(N)	1.33	216	0.43	302	0.48	502	0.42
Co/RPSA(C)	4.76	225	1.41	309	2.51	496	0.84

由图 3 和表 2 还可以看出, 钴源对 Co/RPSA 催化剂的酸强度无显著影响, 但对酸量和各种酸的分布影响较显著, Co/RPSA(A) 催化剂总酸量较少, 为 0.93, 主要为弱酸和中强酸 (分别为 0.39 和 0.51), 强酸数量极少, 仅有 0.03; 与 Co/RPSA(A) 催化剂相比, Co/RPSA(N) 催化剂的酸量略有增加, 为 1.33, 弱酸、中强酸和强酸数量相近, 分别为

0.43、0.48 和 0.42; Co/RPSA(C) 催化剂酸量显著增加, 为 4.76, 弱酸、中强酸和强酸数量分别为 1.41、2.51 和 0.84, 以弱酸和中强酸为主。Pyridine-FTIR 测试结果显示 Co/RPSA 催化剂主要为 Lewis 酸, 氧作为一种典型的 Lewis 碱, 很容易附着在这些 Lewis 酸位点上, 从而进一步产生表面氧, 表面吸附氧数量越多, 表明该催化剂氧空位数量越多, 氧

空位可以激活吸附的氧,提供氧迁移的晶格位,形成高活性的亲电氧^[31-32]。Pyridine-FTIR 和 NH₃-TPD 表征说明,Co/RPSA(C) 催化剂的 Lewis 酸较多,为 4.76,能吸附较多的氧,形成较多的高活性亲电氧,结合 N₂O 分解机理^[6]可知,较多的高活性亲电氧能够促进式 (3) 和式 (4) 的进行,改善催化剂的催化活性;Co/RPSA(A) 催化剂的 Lewis 酸较少,吸附氧的数量少,催化活性较差。

2.4 H₂-TPR 表征

图 4 为 Co/RPSA 催化剂的 H₂-TPR 谱图。由图 4 可知,Co/RPSA 催化剂在 300–900 °C 均检测到氢还原峰,对 Co/RPSA 催化剂 H₂-TPR 谱图进行分峰,得到三个还原峰,分别记为峰 a、峰 b 和峰 c,分峰结果见表 3,峰 a 归属于 Co³⁺→Co²⁺的还原,峰 b 归属于 Co²⁺→Co⁰的还原,峰 c 归属于 RPSA

分子筛中 Co²⁺离子的还原^[32-33]。由表 3 可知,Co/RPSA(C) 催化剂峰 a 和峰 b 还原温度较低,表明其低温时的氧化还原能力较强;峰 c 的温度较高,表明 Co²⁺离子以非常稳定的结构与 RPSA 分子筛结合^[34]。

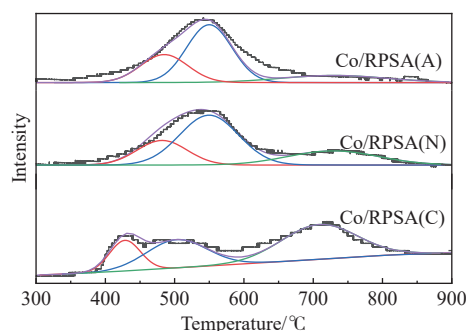


图 4 Co/RPSA 催化剂的 H₂-TPR 谱图
Figure 4 H₂-TPR patterns of Co/RPSA catalysts

表 3 Co/RPSA 催化剂的 H₂-TPR 结果
Table 3 H₂-TPR results of Co/RPSA catalysts

Catalyst	Temperature /°C			Peak area			Co ²⁺ /Co ³⁺
	peak a	peak b	peak c	peak a	peak b	peak c	
Co/RPSA(A)	485	550	730	0.81	1.99	0.57	3.16
Co/RPSA(N)	482	550	730	0.79	1.79	0.78	3.25
Co/RPSA(C)	428	503	709	0.47	0.85	1.31	4.60

由图 4 和表 3 看到,峰 a 和峰 b 的还原温度由低到高的顺序为 Co/RPSA(C)、Co/RPSA(N) 和 Co/RPSA(A),Co/RPSA(C) 催化剂的峰 a、峰 b 和峰 c 的还原温度较低分别为 428、503 和 709 °C,Co/RPSA(N) 和 Co/RPSA(A) 催化剂的峰 a、峰 b 和峰 c 的还原温度较高,分别为 482(485)、550 和 730 °C,表明 Co/RPSA(C) 催化剂氧化还原性较好,Co/RPSA(N) 和 Co/RPSA(A) 催化剂氧化还原性较差;由表 3 还可以看出,Co/RPSA(A) 催化剂峰 c 还原面积小,Co²⁺/Co³⁺的比值低,分别为 0.57 和 3.16,表明分子筛中的 Co²⁺离子数量较少,Co/RPSA(C) 催化剂峰 c 还原面积较大,Co²⁺/Co³⁺的比值较高,分别为 1.31 和 4.60,表明分子筛中的 Co²⁺离子数量较多。有报道认为^[35],N₂O 分解的活性位点是 Co²⁺,Co²⁺在 N₂O 催化分解反应中提供电子促进 N–O 键断裂生成 Co³⁺^[18],同时也会生成较多的活性氧,促进式 (3) 和式 (4) 的进行^[6],Co/RPSA(C) 催化剂活性位点较多,催化分解 N₂O 活性较好,Co/RPSA(A) 催化剂活性位点较少,催化分解 N₂O 活性较差。

2.5 XPS 表征

图 5 为 Co/RPSA 催化剂 Co 2p 的 XPS 谱图。由图 5 可知,Co/RPSA 催化剂的 Co 2p 谱图在 782.0 和 797.6 eV 附近出现归属于 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 的特征峰^[33],且均伴有卫星峰出现,Co 2p_{1/2} 和 Co 2p_{3/2} 峰之间的结合能差 ΔE 在 16 eV 附近(见表 4)^[36],接近 Co²⁺(16 eV)而不是 Co³⁺(15 eV)^[37],这表明,钴主要以 Co(II) 形式存在,与 H₂-TPR 表征结果一致。对 Co 2p_{3/2} 特征峰进行分峰,分峰结果见表 4。

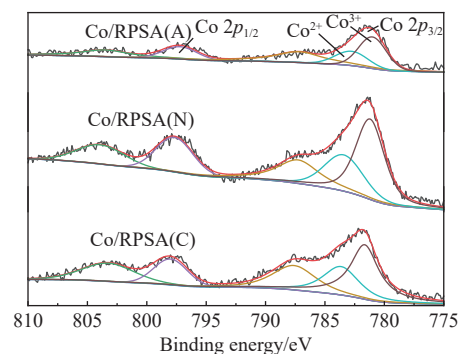


图 5 Co/RPSA 催化剂 XPS 的 Co 2p 光电子能谱图
Figure 5 XPS spectra of Co 2p state of Co/RPSA catalysts

表 4 Co/RPSA 催化剂 XPS 的 Co 2*p* 结果
Table 4 XPS results of Co 2*p* state of Co/RPSA catalysts

Catalyst	Binding energy of Co 2 <i>p</i> /eV		ΔE	Binding energy of Co 2 <i>p</i> _{3/2} /eV		Co ²⁺ /Co ³⁺
	Co 2 <i>p</i> _{3/2}	Co 2 <i>p</i> _{1/2}		Co ²⁺	Co ³⁺	
Co/RPSA(A)	781.7	797.3	15.6	782.8	781.0	0.53
Co/RPSA(N)	781.6	797.6	16.0	783.4	781.2	0.55
Co/RPSA(C)	782.2	798.1	15.9	783.7	781.7	0.58

由表 4 可知, Co²⁺/Co³⁺ 比值为 0.53–0.58, Co²⁺ 在 N₂O 催化分解反应中提供电子促进 N–O 键断裂生成 Co³⁺[18], 同时也会生成较多的活性氧, 促进式 (3) 和式 (4) 的进行 [6], 有利于提高催化活性。Co/RPSA(C) 催化剂表面的 Co²⁺/Co³⁺ 比值较大, 为 0.58, Co²⁺ 占比较多, 催化活性较好; Co/RPSA(A) 催

化剂的 Co²⁺/Co³⁺ 比值较小, 为 0.53, Co²⁺ 占比较少, 催化活性较差, 与 H₂-TPR 表征结果一致。

图 6 为 Co/RPSA 催化剂 XPS 的 O 1*s* XPS 谱图。经分峰拟合, 在 530.7、532.3、533.5 eV 得到三个峰, 分别归属于 Co₃O₄ 晶格氧 (O_L)、分子筛晶格氧 (O_{LR}) 和表面吸附氧 (O_A) [21,33], 分峰结果见表 5。

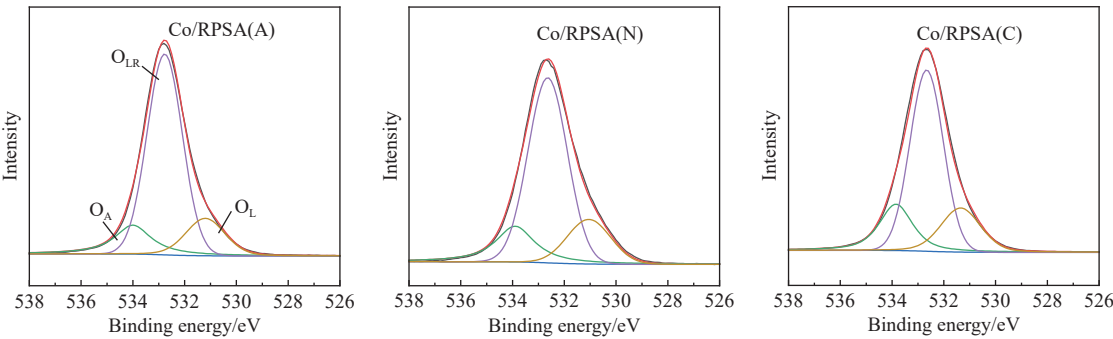


图 6 Co/RPSA 催化剂 XPS 的 O 1*s* 光电子能谱图
Figure 6 XPS spectra of O 1*s* state of Co/RPSA catalysts

表 5 Co/RPSA 催化剂 XPS 的 O 1*s* 结果
Table 5 XPS results of O 1*s* state of Co/RPSA catalysts

Catalyst	Percentage of oxygen species, derived from O 1 <i>s</i> analysis/%			O _L /O _{LR}
	O _A	O _{LR}	O _L	
Co/RPSA(A)	15.2	69.5	15.3	0.220
Co/RPSA(N)	17.9	64.9	17.2	0.265
Co/RPSA(C)	20.0	60.8	19.2	0.316

表 5 给出各催化剂表面各种氧数量及 Co₃O₄ 晶格氧 (O_L) 与分子筛晶格氧 (O_{LR}) 的比值。O_L/O_{LR} 比值可以反映催化剂表面 Co₃O₄ 数量, 该值高, 表明催化剂表面 Co₃O₄ 数量多。由表 5 可知, Co/RPSA(C) 催化剂 O_L/O_{LR} 比值较高, Co/RPSA(N) 催化剂次之, Co/RPSA(A) 催化剂较小, 分别为 0.316、0.265 和 0.220, 表明 Co/RPSA(C) 催化剂表面 Co₃O₄ 数量较多, 即活性位点较多, 催化活性较好。由表 5 还可以看出, Co/RPSA(C) 催化剂表面吸附氧数量较多, 为 20.0%, 表明该催化剂氧空位数量较多, 氧空位可以激活吸附的氧, 提供氧迁移的晶格位, 形成高活性的亲电氧 [32], 结合 N₂O 分解机理 [6]

可知, 较多的高活性亲电氧能够促进式 (3) 和式 (4) 的进行, 改善催化剂的催化活性; Co/RPSA(A) 催化剂表面氧数量较少, 即其催化活性较差。XPS 表征结果显示, 钴源影响催化剂表面 Co₃O₄ 数量和催化剂表面氧数量, 影响催化剂催化活性。

2.6 催化剂活性评价

图 7 为 Co/RPSA 催化剂的活性评价。由图 7 可以看出, 钴源影响 Co/RPSA 催化剂催化分解 N₂O 活性, 其活性由高到低的顺序依次为 Co/RPSA(C)、Co/RPSA(N)、Co/RPSA(A)。Co/RPSA(C) 催化剂活性较好, N₂O 分解温度较低, *t*₁₀、*t*₅₀ 和 *t*₉₀ 分别为 371、428 和 485 °C, Co/RPSA(A) 催化剂

活性较差, N_2O 分解温度 t_{10} 、 t_{50} 和 t_{90} 较 Co/RPSA(C) 催化剂分别升高 83、103 和 96 $^{\circ}\text{C}$, 分别为 454、531 和 581 $^{\circ}\text{C}$ 。结合表征结果可以发现, Co/RPSA(C) 催化剂较高的催化剂分解 N_2O 活性源自催化剂表面较多的 Co_3O_4 和较多的 Co^{2+} 活性位点 (H_2 -TPR 和 XPS 表征结果)、较多的氧空位 (XPS 表征) 和较好的氧化还原性 (H_2 -TPR 表征)、及适宜

的酸性和较多的 Lewis 酸 (能吸附较多的表面氧), 而 Co/RPSA(A) 催化剂 Co^{2+} 的活性位点少, 氧空位少, 氧化还原性较差, 其催化活性较差。由此可见, 钴源影响催化剂酸性、酸量、 Co^{2+} 活性位点和氧空位数量等理化性质, 进而影响催化剂催化分解 N_2O 活性。

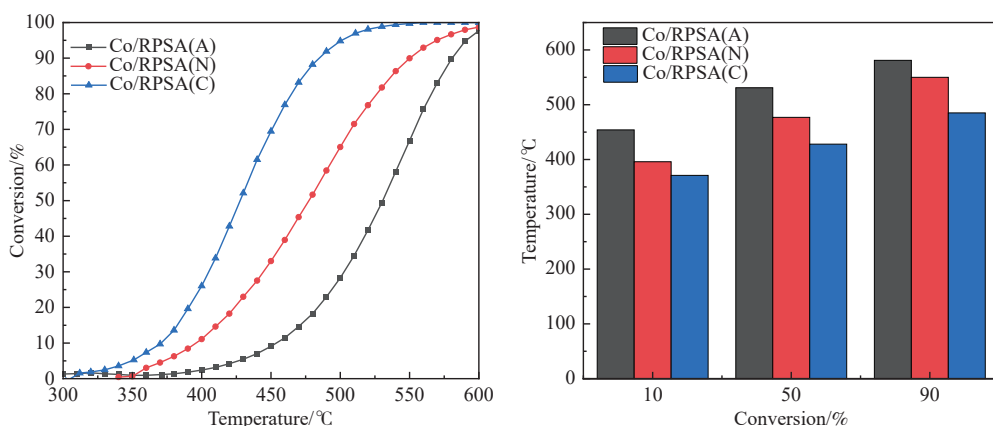


图7 Co/RPSA 催化剂的活性评价

Figure 7 N_2O conversion of Co/RPSA catalysts

3 结 论

以不同钴源采用浸渍法制备 Co/RPSA 催化剂, 催化剂中的钴物种主要以 Co_3O_4 形态存在。钴源影响催化剂的酸性和 Lewis 酸量、 Co^{2+} 活性位点数量、氧空位数量和氧化还原性等理化性质, 其中, Co^{2+} 活性位点数量、氧空位数量和氧化还原性

是影响催化剂催化分解 N_2O 活性的主要因素, 以氯化钴为钴源制备的 Co/RPSA(C) 催化剂催化活性较好, N_2O 分解温度较低, t_{10} 、 t_{50} 和 t_{90} 分别为 371、428 和 485 $^{\circ}\text{C}$; 以乙酸钴为钴源制备的 Co/RPSA(A) 催化剂活性较差, N_2O 分解温度较高, t_{10} 、 t_{50} 和 t_{90} 分别为 454、531 和 581 $^{\circ}\text{C}$ 。

参考文献

- [1] DAVIDSON, ERIC A, DAVID K, et al. Inventories and scenarios of nitrous oxide emissions[J]. Environ Res Lett, 2014, **9**(10): 143–171.
- [2] 胡晓波, 冯林雁, 武瑞芳, 等. 鸡蛋壳负载 Co_3O_4 催化剂制备及其 N_2O 分解性能研究[J]. 燃料化学学报(中英文), 2024, **52**(5): 707–716. (HU Xiaobo, FENG Linyan, WU Ruifang, et al. Preparation of eggshell supported Co_3O_4 catalyst and tested N_2O decomposition[J]. J Fuel Chem Technol, 2024, **52**(5): 707–716.)
- [3] XU M X, HE F, WANG H X, et al. Direct catalytic decomposition of N_2O over bismuth modified NiO catalysts[J]. J Hazard Mater, 2020, **401**: 123334.
- [4] SUN J R, SONG A L, TIAN Y, et al. Unravelling the effect of alkali metal deposition on Co_3O_4 for catalytic decomposition of N_2O [J]. ChemCatChem, 2023, **15**(5): 1–10.
- [5] 赵菲琳, 曾洁, 校融, 等. 铜掺杂 Fe-beta 分子筛 CO 选择性催化还原 N_2O 反应性能[J]. 中国环境科学, 2023, **43**(3): 1044–1052. (ZHAO Feilin, ZENG Jie, XIAO Rong, et al. Selective catalytic reduction of N_2O by CO over lanthanum doped Fe-beta zeolite[J]. China Environ Sci, 2023, **43**(3): 1044–1052.)
- [6] ZHAO F L, WANG D D, LI X, et al. Enhancement of Cs on Co_3O_4 for N_2O catalytic decomposition: N_2O activation and O_2 desorption[J]. Ind Eng Chem Res, 2022, **61**(37): 13854–13862.
- [7] DENISOVA K O, IL'IN A A, IL'IN A P, et al. Low-temperature catalytic decomposition of N_2O [J]. Theor Found Chem Eng, 2022, **56**(2): 230–236.
- [8] HU X, WANG Y, WU R, et al. Effects of zirconia crystal phases on the catalytic decomposition of N_2O over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ catalysts[J]. Appl Sur Sci, 2020, **514**: 145892.
- [9] 郑丽, 吴藏藏, 徐秀峰. N_2O 在 Mg-Co 和 Mg-Mn-Co 复合氧化物上的催化分解[J]. 燃料化学学报, 2016, **44**(12): 1494–1501. (ZHENG Li, WU Cangcang, XU Xiufeng. Catalytic decomposition of N_2O over Mg-Co and Mg-Mn-Co composite oxides[J]. J Fuel Chem Technol, 2016, **44**(12): 1494–1501.)
- [10] 郑珂, 王永钊, 胡晓波, 等. 还原-氧化预处理对 Co_3O_4 催化分解 N_2O 性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2019, **47**(4): 455–463.

- (ZHENG Ke, WANG Yongzhao, HU Xiaobo, et al. Effect of reduction-oxidation pretreatment on the catalytic performance of Co_3O_4 catalyst in N_2O decomposition[J]. J Fuel Chem Technol, 2019, **47**(4): 455–463.)
- [11] 刘晓丽, 王永钊, 赵永祥. Sr 掺杂羟基磷灰石负载 Co_3O_4 催化 N_2O 分解[J]. 燃料化学学报, 2021, **49**(8): 1190–1200.
(LIU Xiaoli, WANG Yongzhao, ZHAO Yongxiang. Co_3O_4 supported on Sr doped hydroxyapatite as catalysts for N_2O catalytic decomposition[J]. J Fuel Chem Technol, 2021, **49**(8): 1190–1200.)
- [12] GHAHRI A, GOLBABAIE F, VAFAJOO L, et al. Removal of greenhouse gas (N_2O) by catalytic decomposition on natural clinoptilolite impregnated with cobalt[J]. Int J Environ Res, 2017, **11**(3): 327–337.
- [13] RICHARDS N, NOWICKA E, CARTER H, et al. Investigating the influence of Fe speciation on N_2O decomposition over Fe-ZSM-5 catalysts[J]. Top Catal, 2018, **61**: 1983–1992.
- [14] PACHATOURIDOU E, PAPISTA E, DELIMITIS A, et al. N_2O decomposition over ceria-promoted Ir/ Al_2O_3 catalysts: The role of ceria[J]. Appl Catal B: Environ, 2016, **187**: 259–268.
- [15] OHNISHI C, ASANO K, IWAMOTO S, et al. Alkali-doped Co_3O_4 catalysts for direct decomposition of N_2O in the presence of oxygen[J]. Catal Today, 2006, **120**(2): 145–150.
- [16] MA Z, REN Y, LU Y B, et al. Catalytic decomposition of N_2O on ordered crystalline metal oxides[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2013, **13**(7): 5093–5103.
- [17] TAO F F, SHAN J J, NGUYEN L, et al. Understanding complete oxidation of methane on spinel oxides at a molecular level[J]. Nat Commun, 2015, **6**(1): 7798.
- [18] ZHANG X Y, GUAN Y Y, XIONG Y, et al. Nitrous oxide decomposition over Co/SBA-15 catalysts: The influence of metal loading, cobalt precursor, and solvent effect[J]. Mater Res Innov, 2016, **20**(7): 487–494.
- [19] BITURINI N, SANTOS A, BATISTA M. Influence of co-fed gases (O_2 , CO_2 , CH_4 , and H_2O) on the N_2O decomposition over (Co, Fe)-ZSM-5 and (Co, Fe)-BETA catalysts[J]. React Kinet Mech Catal, 2019, **126**(1): 341–352.
- [20] SHEN Q, LI L, HE C, et al. Cobalt zeolites: Preparation, characterization and catalytic properties for N_2O decomposition[J]. Asia-Pac J Chem Eng, 2012, **7**(4): 502–509.
- [21] LI S X, WANG J L, SHANG R, et al. Multiple cobalt species on HZSM-5 cooperative catalyzing N_2O decomposition[J]. Mol Catal, 2024, **552**: 113706.
- [22] KUMAR S, RAYALU S, RUSSO N, et al. Metal exchanged ZSM-5 zeolite based catalysts for direct decomposition of N_2O [J]. Catal Lett, 2009, **132**: 248–252.
- [23] 李思璇, 夏蕾, 李靖宇, 等. 碱土金属掺杂对钴基尖晶石复合金属氧化物催化分解 N_2O 性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2018, **46**(11): 1377–1385.
(LI Sixuan, XIA Lei, LI Jingyu, et al. Effect of alkaline earth metal doping on the catalytic performance of cobalt-based spinel composite metal oxide in N_2O decomposition[J]. J Fuel Chem Technol, 2018, **46**(11): 1377–1385.)
- [24] 李贵贤, 郭泳圻, 刘静静, 等. MgO 改性 HMC-22 分子筛催化苯与甲醇烷基化制甲苯[J]. 化工进展, 2019, **38**(8): 3695–3700.
(LI Guixian, GUO Yongqi, LIU Jingjing, et al. Alkylation of benzene with methanol to toluene catalyzed by MgO modified HMC-22 molecular sieve[J]. Chem Ind Eng Prog, 2019, **38**(8): 3695–3700.)
- [25] ZHU S H, QIU Y N, ZHU Y L, et al. Hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol over bifunctional catalysts containing Pt and heteropolyacids[J]. Catal Today, 2013, **212**: 120–126.
- [26] CHEN C B, LIU Y, WANG Q, et al. The role of Zr as promoter in the CoZr catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Fuel, 2024, **359**: 130405.
- [27] 司庆宇, 樊星, 张玮航, 等. Fe-Beta 和 Cu-SSZ-13 复合催化剂同时催化 NO_x 还原和 N_2O 分解[J]. 中国环境科学, 2024, 1–11.
(SI Qingyu, FAN Xing, ZHANG Weihang, et al. Simultaneous reduction of NO_x and decomposition of N_2O over composite catalyst of Fe-beta and Cu-SSZ-13[J]. China Environ Sci, 2024, 1–11.)
- [28] SU W, LI Z, PENG Y, et al. Correlation of the changes in the framework and active Cu sites for typical Cu/CHA zeolites (SSZ-13 and SAPO-34) during hydrothermal aging[J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, **17**(43): 29142–29149.
- [29] ZHAO H, ZHAO Y, MA Y, et al. Enhanced hydrothermal stability of a Cu-SSZ-13 catalyst for the selective reduction of NO_x by NH_3 synthesized with SAPO-34 micro-crystallite as seed[J]. J Catal, 2019, **377**: 218–223.
- [30] SHEVLIN S. Looking deeper into zeolites[J]. Nat Mater, 2020, **19**(10): 1038–1039.
- [31] LIANG X, ZHANG J, TIAN J, et al. Insight into catalytic performance and reaction mechanism for toluene total oxidation over Cu-Ce supported catalyst[J]. J Environ Sci, 2024, **149**: 476–487.
- [32] ZHENG Y F, YU Y Q, ZHOU H, et al. Combustion of lean methane over Co_3O_4 catalysts prepared with different cobalt precursors[J]. RSC Adv, 2020, **10**(8): 4490–4498.
- [33] LI S X, ZHANG C, LI J Y, et al. Direct catalytic decomposition of N_2O over Co(x)/RPSA catalysts[J]. Res Chem Intermediat, 2019, **45**(6): 3601–3616.
- [34] WANG C, LIM S Y, DU G A, et al. Synthesis, characterization, and catalytic performance of highly dispersed Co-SBA-15[J]. J Phys Chem C, 2009, **113**(33): 14863–14871.
- [35] CAMPA C, INDOVINA V, PIETROGIACOMI D. The dependence of catalytic activity for N_2O decomposition on the exchange extent of cobalt or copper in Na-MOR, H-MOR and Na-MFI[J]. Appl Catal B: Environ, 2009, **91**(1): 347–354.
- [36] MAKSHINA E V, ZHILINSKAYA E A, SIFFERT S, et al. Nanostructured lanthanum cobaltate: oxidation and coordination states of Co

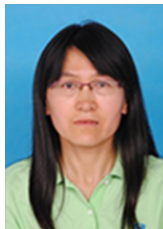
atoms[J]. J Exp Nanosci, 2010, **5**(5): 427–437.

- [37] DONG Y L, ZHAN X L, NIU X Y, et al. Facile synthesis of Co-SBA-16 mesoporous molecular sieves with EISA method and their applications for hydroxylation of benzene[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2014, **185**: 97–106.

作者简介:



董浩(2001), 男, 硕士研究生, 研究方向为工业催化, donghao258369@163.com。



迟姚玲(1976), 女, 博士, 副教授, 研究方向为材料制备及应用, 资源综合利用, chiyaoling@bipt.edu.cn。