

高活性 N_2O 分解催化剂 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 研究

吴星星¹, 马木提江·吐尔逊², 孙兴涛¹, 王新平^{*1}

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 喀什大学 化学与环境科学学院, 新疆 喀什 844006)

摘要: 用共沉淀法制备了 BaCO_3 修饰的 NiO 和 Co_3O_4 , 用于 N_2O 分解反应的催化剂. 研究发现, 有最佳组成的 BaCo_6 催化剂比 Ba_xNi_6 ($x=0\sim 2$) 催化剂活性更高. 对于 BaCo_6 催化剂, 加入了适量作为黏结剂的勃姆石以增加催化剂的力学强度. 所得 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 催化剂, 既有很好的力学强度又有较高的催化活性. 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 该 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 催化剂在含 $0.2\% \text{ N}_2\text{O}$ 、 $5\% \text{ O}_2$ 、 $2\% \text{ H}_2\text{O}$ 、 $0.01\% \text{ NO}$ 的 Ar 气氛中, 表现出非常稳定的催化活性.

关键词: N_2O 分解; 催化稳定性; 力学强度; 杂质气体

中图分类号: TQ032.41 **文献标识码:** A **doi:** 10.7511/dllgxb201605002

0 引言

氧化亚氮(N_2O)在地球大气条件下的存在寿命可达 150 a, 且为很强的温室效应气体. 相应温室效应潜能分别为 CO_2 和 CH_4 的 310 和 21 倍^[1-4]. 这意味着 N_2O 的排放如得不到有效的控制, 其对大气层的污染将变得越来越严重.

因为 N_2O 的分解反应是强放热和自发的, 因而在理论上说, 通过 N_2O 的催化分解消除 N_2O 是一个相当方便和经济的方法^[5-6]. 该方法已成功地应用于含有高浓度 N_2O ($25\%\sim 40\%$) 工业尾气的处理过程. 通过反应热, 可将反应温度提高到 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 以上. 这样, 由于反应温度的大幅度自提升, 即便催化剂的低温活性不是很高, 也能满足催化作用的要求, 达到 N_2O 的完全催化分解. 该工业尾气包括己二酸、丙烯腈、乙二醛、己内酰胺和其他使用硝酸作为氧化剂或试剂的生产过程的尾气^[7-9]. 但是, 迄今为止, 该 N_2O 的催化分解尚未用到硝酸生产过程的尾气处理及燃烧过程的尾气处理中. 这是因为, 这些尾气中所含的 N_2O 浓度很低(一般在 $0.05\%\sim 0.20\%$)^[10-12], 相应 N_2O

的分解热几乎不改变反应温度. 此外, 这些尾气中还含有各种杂质气体, 例如 O_2 、 NO 和 H_2O . 这些杂质气体会导致催化剂的活性大幅度降低^[7,12-13]. 因此, 可用于处理低浓度 N_2O 的催化剂必须具有下述两个属性: (1) 在较低的温度下具有较高的催化活性; (2) 在杂质气体存在下具有稳定的催化活性.

从硝酸生产过程导出的烟道气, 通常含有 $0.02\%\sim 0.20\%$ 的氮氧化物. 因此, 硝酸生产过程的烟道气一般首先用氨为还原剂进行氮氧化物的选择催化还原($\text{NH}_3\text{-SCR}$). 经过该 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 过程后, 烟道气中一般含有 $0.002\%\sim 0.080\%$ 的 N_2O ^[14-20]、 $5\% \text{ O}_2$ 、 $2\% \text{ H}_2\text{O}$ 、 $0.002\%\sim 0.010\%$ 的氮氧化物. 为得到可适用于处理这些杂质气体存在下低浓度 N_2O 分解的催化剂, 本文选择 Co_3O_4 和 NiO 作为主催化剂组分进行研究^[21]. 通过引入 BaCO_3 , 改进催化剂活性和稳定性. 在此基础上, 又添加勃姆石组分提高催化剂的力学强度, 从而得到一个低温活性较好、力学强度较好、催化稳定性较高的 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 催化剂.

收稿日期: 2015-12-21; 修回日期: 2016-05-12.

基金项目: “八六三”国家高技术研究发展计划资助项目(2013AA030705); 国家自然科学基金资助项目(21177016, 21277019).

作者简介: 吴星星(1991-), 女, 硕士生, E-mail: wuxing91@163.com; 王新平*(1958-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: dllgwxp@dlut.edu.cn.

1 实验部分

1.1 催化剂制备及表征

纯 Co_3O_4 、 NiO 、及 Ba_xCo_6 和 Ba_xNi_6 ($x=0\sim 2$) 催化剂采用沉淀或共沉淀法制备^[22]. 首先称取一定量的硝酸盐 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) 配成浓度为 0.5 mol/L 的溶液或混合溶液. 然后在水浴锅中 40 °C 下强烈搅拌的同时将 0.2 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液逐滴加到硝酸盐溶液中直至 $\text{pH}=9.3$. 随后将所得的悬浮液在 40 °C 下继续搅拌 3 h, 抽滤并洗涤至 $\text{pH}=7$. 然后将沉淀物转移至烘箱中在 110 °C 下过夜烘干, 最后在马弗炉中空气气氛下 500 °C 煅烧 3 h. 为了获得具有较好力学强度和高活性的催化剂, 在 Ba_xCo_6 、 Ba_xNi_6 的碳酸盐前驱体沉淀物中加入了适量勃姆石水溶胶, 充分研磨后, 在 110 °C 下干燥过夜, 然后在 500 °C 煅烧 3 h. 所得催化剂依据其原子组成表示为 $\text{Co}_6\text{Al}_{1.7}$ 或 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$.

催化剂样品的 XRD 图谱在 Empyrean 多用途衍射仪 (PANalytical 公司) 上测定, 以 $\text{CuK}\alpha$ 为放射源 ($\lambda=0.154\,06\text{ nm}$), 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA. 扫描步长为 $0.039^\circ(2\theta)$, 扫描速度为 $40.03\text{ s}/0.039^\circ$. 依据 Scherrer 公式, 催化剂中过渡金属氧化物的微晶平均尺寸用 XRD 图谱中最强衍射峰的半峰宽估算. 对于纯 NiO 和 BaNi_6 , 相应衍射峰位于 $43.28^\circ(200)$, 而对于纯 Co_3O_4 、 BaCo_6 、 $\text{Co}_6\text{Al}_{1.7}$ 以及 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$, 相应衍射峰位于 $36.81^\circ(311)$.

催化剂样品的红外图谱在 Bruker TENSOR 27 型红外光谱仪上测定, 采用 KBr 支撑片红外谱图测定的方法, 将样品与 KBr 按照质量比为 1 : 50 混合, 研磨后压片、测试. 红外光谱测量范围为 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 红外仪的分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描累加次数为 16.

1.2 活性测定和动力学研究

N_2O 催化分解的活性测定 (见图 1) 在一个固定床连续流动石英反应器 (内径 4 mm) 中进行. $0.2\%\text{ N}_2\text{O}/\text{Ar}$ 混合气体, 或含有一些杂质气体 ($5\%\text{ O}_2$, $2\%\text{ H}_2\text{O}$, $0.01\%\text{ NO}$) 的气体混合物以

50 mL/min 通入到装有 0.200 g (40~60 目) 催化剂的反应器中 (相当于空速为 $20\,000\text{ h}^{-1}$) 进行催化反应. 进入反应管的原料气体和流出反应管的产物气体通过气相色谱进行监测. 气相组分用 Porapak Q 柱 (长度为 4 m, 内径为 2.1 mm) 分离, 用 TCD 为检测器检测. N_2O 转化率按照下式计算:

$$T(\text{N}_2\text{O}) = \frac{c(\text{N}_2\text{O})_{\text{in}} - c(\text{N}_2\text{O})_{\text{out}}}{c(\text{N}_2\text{O})_{\text{in}}} \times 100\%$$

其中 $c(\text{N}_2\text{O})_{\text{in}}$ 和 $c(\text{N}_2\text{O})_{\text{out}}$ 分别表示反应器入口和出口的 N_2O 浓度.

$\text{BaCo}_6\text{Al}_{0.5}$ 催化剂的催化稳定性评价在 450 °C、 $20\,000\text{ h}^{-1}$ 下进行. 尾气模拟气体为含有 $0.2\%\text{ N}_2\text{O}$ 、 $5\%\text{ O}_2$ 、 $2\%\text{ H}_2\text{O}$ 和 $0.01\%\text{ NO}$ 气体混合物, 催化剂的使用量为 0.400 g.

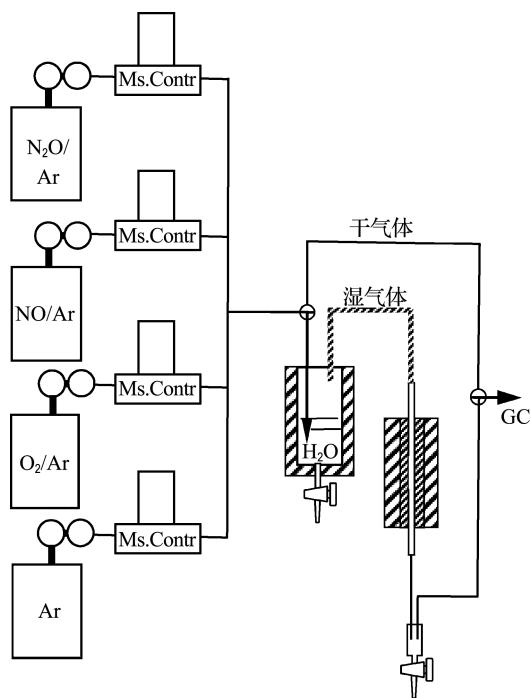


图 1 活性测试装置

Fig. 1 The setup for the activity test

2 结果与讨论

2.1 Ba_xCo_6 和 Ba_xNi_6 的活性比较

Ba_xNi_6 和 Ba_xCo_6 ($x=0\sim 2$) 系列催化剂的催化结果如图 2 所示. 所有 Ba_xNi_6 催化剂均比纯 NiO 表现出更高的活性, 这表明通过共沉淀法添加 Ba 到催化剂中可有效地改善催化剂的活性.

在 Ba_xNi_6 ($x=0\sim2$) 系列催化剂中, BaNi_6 的活性最高, 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 在该催化剂上实现了 N_2O 的完全分解. 与镍基 Ba_xNi_6 ($x=0\sim2$) 系列催化剂相比, 钴基 Ba_xCo_6 ($x=0\sim2$) 系列催化剂在各反应温度的催化活性则高得多. 例如, 在 BaCo_6 催化剂上 N_2O 的转化率在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 即达到 100% . 通过比较这两个系列催化剂的活性可以发现, 过渡金属的种类(Ni 或 Co) 对于催化剂的活性起着关键的作用.

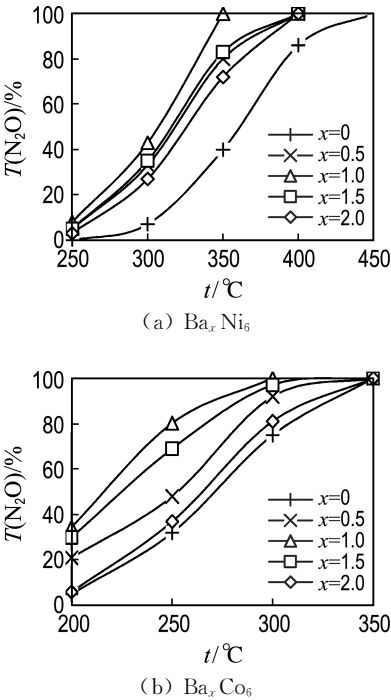


图 2 催化剂 Ba_xNi_6 、 Ba_xCo_6 在 0.2% $\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ 气氛中催化分解 N_2O 的转化率

Fig. 2 N_2O conversion over Ba_xNi_6 , Ba_xCo_6 catalysts for feed gas $0.2\% \text{ N}_2\text{O}/\text{Ar}$

2.2 BaNi_6 和 BaCo_6 催化剂的结构

图 3 给出了 NiO 、 BaNi_6 、 Co_3O_4 和 BaCo_6 的 XRD 谱图. 在 NiO 催化剂样品上, 除 NiO (JCPDS 47-1049) 衍射峰外, 没有其他衍射峰出现, 表明镍在该催化剂中只以相应氧化物形式存在. 在钡掺杂的催化剂样品 BaNi_6 上, 有 BaCO_3 衍射峰(JCPDS 45-1471) 出现. 同时, 其 NiO 的衍射峰变宽且强度变低. 这表明, BaCO_3 在催化剂中的引入, 使得 NiO 微晶的平均晶粒变小. 类似的现象也表现在 Co_3O_4 和 BaCo_6 催化剂样品上. 前者仅

为 Co_3O_4 尖晶石晶相(JCPDS 43-1003), 而后者由 BaCO_3 和较小的 Co_3O_4 尖晶石微晶组成. 根据上述 XRD 测定结果, 对各催化剂样品中过渡金属氧化物的平均晶粒大小按照 Scherrer 公式进行估算(表 1). 由于钡的引入, NiO 微晶的平均尺寸从 21 nm (在 NiO 催化剂样品中) 降低到 16 nm (在 BaNi_6 样品中), Co_3O_4 微晶的平均尺寸从 18 nm (在 Co_3O_4 催化剂样品中) 降低到 11 nm (在 BaCo_6 样品中).

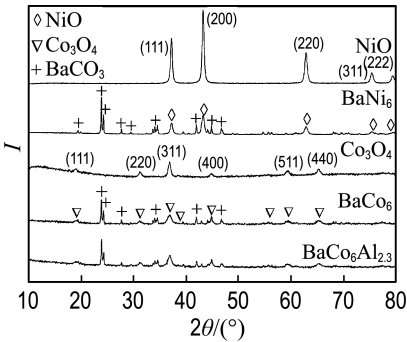


图 3 不同催化剂的 XRD 谱图

Fig. 3 The XRD patterns of different catalysts

表 1 由 XRD 估算的金属氧化物催化剂晶粒的平均粒径

催化剂	金属氧化物的平均粒径/nm
NiO	21
BaNi ₆	16
Co ₃ O ₄	18
BaCo ₆	11
BaCo ₆ Al _{2.3} (反应前)	11
BaCo ₆ Al _{2.3} (反应后)	11

根据上述结果, 可以认为, 用 BaCO_3 修饰催化剂可显著提高催化剂的活性, 其主要的原因应在于减小催化剂中过渡金属氧化物的晶粒大小, 从而提高催化剂的表面活性.

2.3 $\text{Co}_6\text{Al}_{1.7}$ 和 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 催化剂

$\text{Co}_6\text{Al}_{1.7}$ 和 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 催化剂, 分别由向 Co_3O_4 和 BaCo_6 中加入 $15:85$ 质量比的勃姆石制得. 在这两个催化剂上, 均未出现属于铝化合物的衍射峰. 比较 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 和 BaCo_6 的 XRD 衍射图谱可知, 勃姆石的加入未改变 BaCO_3 和 Co_3O_4

晶相. 图 4 给出了 $\text{Co}_6\text{Al}_{1.7}$ 、 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 与 Co_3O_4 、 BaCo_6 催化剂样品在 N_2O 催化分解活性上的比较. 由于勃姆石作为黏结剂的引入, $\text{Co}_6\text{Al}_{1.7}$ 与 Co_3O_4 相比, 其活性大幅度地被降低了. 例如, 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$, N_2O 的转化率在 Co_3O_4 催化剂上为 65% , 而在 $\text{Co}_6\text{Al}_{1.7}$ 催化剂上降为 44% . 然而, 值得注意的是, 在 $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内, $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 与 BaCo_6 相比, 其催化活性基本没有变化.

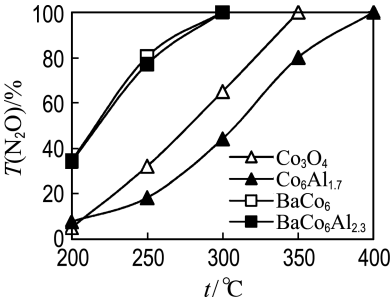


图 4 不同催化剂在 $0.2\% \text{ N}_2\text{O}/\text{Ar}$ 气氛下催化分解 N_2O 的转化率

Fig. 4 N_2O conversion for feed gas $0.2\% \text{ N}_2\text{O}/\text{Ar}$ over different catalysts

图 5 给出了 $150\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 内, $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 上 N_2O 转化率随 $0.2\% \text{ N}_2\text{O}/\text{Ar}$ 反应气通入空速的变化情况. 结果表明, 在该较低的温度范围内, 即便是在该优化的 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 催化剂上, N_2O 转化率也显著受空速的影响.

图 6 展示了 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 催化剂上 N_2O 转化率受反应气中杂质气体 $5\% \text{ O}_2$ 、 $0.01\% \text{ NO}$ 、 $2\% \text{ H}_2\text{O}$ 的影响. 与 $5\% \text{ O}_2 + 0.01\% \text{ NO}$ 相比,

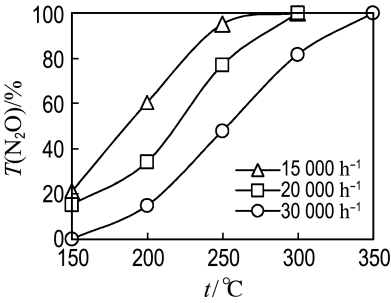


图 5 不同空速下 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 催化剂在 $0.2\% \text{ N}_2\text{O}/\text{Ar}$ 气氛下催化分解 N_2O 的转化率

Fig. 5 N_2O conversion over $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ catalyst for the feed gas $0.2\% \text{ N}_2\text{O}/\text{Ar}$ at different GHSV

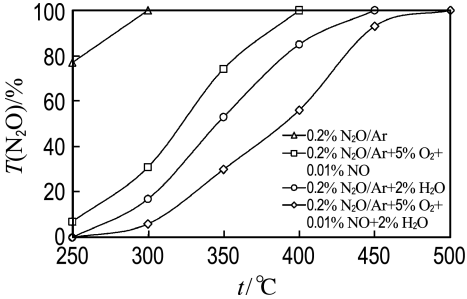


图 6 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 催化剂在不同气氛下催化分解 N_2O 的转化率

Fig. 6 N_2O conversion over $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ catalyst for different feed gas

$2\% \text{ H}_2\text{O}$ 对催化剂的活性产生了更大的冲击. 后者使 N_2O 的 100% 转化温度由 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 上升到 $450\text{ }^\circ\text{C}$. 当 $2\% \text{ H}_2\text{O}$ 与 $0.01\% \text{ NO} + 5\% \text{ O}_2$ 共存于反应气中时, 催化剂活性降低的情况更显严重. 例如, 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 在这 3 种杂质气体共存情况下, N_2O 的转化率由 100% 降低到 93% . 另一方面, $0.01\% \text{ NO} + 5\% \text{ O}_2$ 对催化剂的活性冲击较小, 即使在 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 也可得到 100% 的 N_2O 转化率.

2.4 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 催化剂的催化稳定性

图 7 给出了 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 催化剂在 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 其催化活性在模拟废气 $0.2\% \text{ N}_2\text{O}/\text{Ar} + 0.01\% \text{ NO} + 5\% \text{ O}_2 + 2\% \text{ H}_2\text{O}$ ($10\,000\text{ h}^{-1}$) 中随反应时间的改变情况. 反应 15 h 后, N_2O 的转化率由反应起始时的 100% 逐渐降为 60% . 然而, 值得注意的是, N_2O 的转化率在此后进行的 25 h 中稳定在这一水平. 当催化剂在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 原位处理 30 min , 再将反应温度回复到 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 发现 N_2O 的转化率显著增加然后快速恢复到原来的稳定水平. 该结果表明, 催化剂之所以能够表现确定的稳定活性, 是因为在该反应条件下, 催化剂表面上非活性反应物种的累积量只能达到一定的程度.

为研究杂质气体对反应的影响机制, 空速为 $20\,000\text{ h}^{-1}$ 下将 $5\% \text{ O}_2$ 和 $2\% \text{ H}_2\text{O}$ 分别在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 引入 $0.2\% \text{ N}_2\text{O}/\text{Ar}$ 反应原料气中. 如图 8 所示, 虽然 N_2O 的转化率因 O_2 和 H_2O 的引入被显著降低, 但当将 O_2 和 H_2O 从进料气体切断时, 它得到了接近 100% 的恢复. 该结果表明, 这两种杂质气体仅在动力学上影响 N_2O 的催化分解反应. 即它们只是通过与反应物 N_2O 竞争催

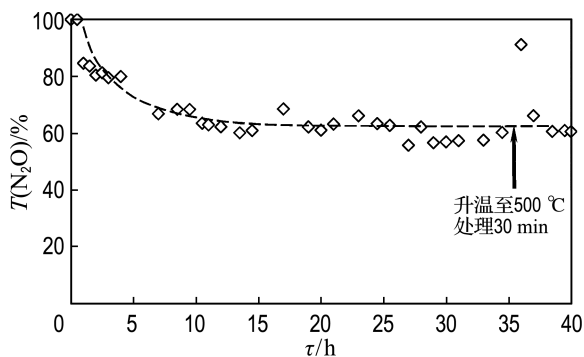


图7 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 催化剂在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时 0.2% $\text{N}_2\text{O}/\text{Ar} + 0.01\%$ $\text{NO} + 5\%$ $\text{O}_2 + 2\%$ H_2O 气氛空速为 $10\,000\text{ h}^{-1}$ 下催化分解 N_2O 的转化率

Fig. 7 N_2O conversion over $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ catalyst at $450\text{ }^\circ\text{C}$ for feed gas 0.2% $\text{N}_2\text{O}/\text{Ar} + 0.01\%$ $\text{NO} + 5\%$ $\text{O}_2 + 2\%$ H_2O at $10\,000\text{ h}^{-1}$

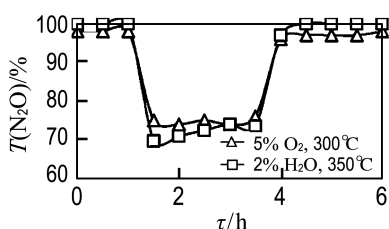


图8 在 0.2% $\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ 气氛中引入移除 O_2 或 H_2O 对 N_2O 转化率的影响

Fig. 8 N_2O conversion change caused by adding and removing of O_2 or H_2O from feed gas 0.2% $\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$

剂吸附活性位而抑制反应. 这与 Pasha 等报道的关于该反应在 $\text{Cs}/\text{Cu}-0.1$ ^[23] 及 $\text{Cs}/\text{Co}-0.05$ ^[24] 催化剂上的结果一致. 但是, 在 NO 、 O_2 和 H_2O 共存的情况下, 可以推测, NO_2 可能较多地在气相中生成, 导致较多硝酸盐物种沉积于催化剂的表面上^[13,25]. 为验证上述推测, 对已进行上述催化稳定性实验的催化剂样品进行了 XRD 和 FTIR 测定. 如图 9 所示, 对于从属于 BaCO_3 晶相的衍射峰, 与相应新鲜催化剂相比, 可观测到经历催化稳定性实验的催化剂样品衍射峰强度有大幅降低. 这有可能是因为 $\text{BaCO}_3 + 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2$ 反应所致. 作为支持上述推测的直接证据, 是下述该催化剂经历催化反应前后的红外光谱比较结果. 如图 10 所示, 与新鲜催化剂

相比, 催化剂经历稳定性实验后, 在 $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 处出现了较强的红外吸收带. 根据文献报道^[26-27], 该红外吸收归因于游离硝酸盐物种. 因此, 基于这些实验结果, 可以认为, 在催化剂表面上硝酸盐物种的逐渐形成, 是催化剂初期阶段活性下降的根本原因. 在确定的反应条件下, 因 NO_x 的吸附-脱附平衡, 该硝酸盐物种在催化剂表面上的覆盖度只能进行到一定程度, 这就是催化剂在相应反应条件下可保持确定稳定活性的原因.

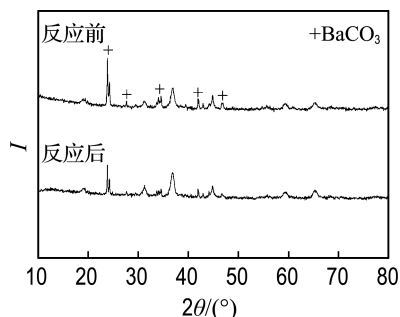


图9 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 催化剂反应前后的 XRD 谱图

Fig. 9 The XRD patterns for the $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ catalyst before and after the reaction

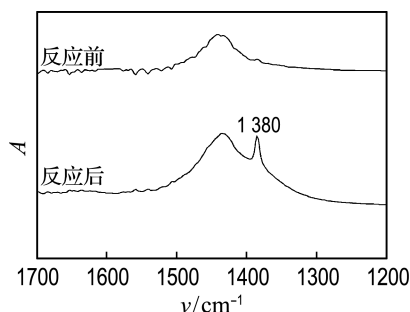


图10 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 催化剂反应前后的 FTIR 吸收谱图

Fig. 10 The FTIR absorption spectra for $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ catalyst before and after the reaction

3 结 语

本文制备的 $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ 催化剂具有较好的力学强度, 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 有杂质气体 NO 、 O_2 、 H_2O 存在下对 N_2O 的分解具有较高的和稳定的催化活性, 这使得它具有了消除硝酸生产尾气中 N_2O 的应用前景. 该催化剂对于含有杂质气体 5% O_2 、 2% H_2O 、 0.01% NO 的 0.2% N_2O 模拟烟道气, 在

10 000 h⁻¹空速、450 ℃的条件下,可使 N₂O 的分解转化率达到 60%。

作为杂质气体抑制催化剂活性的机制,可描述如下:O₂ 和 H₂O 对反应的不利影响仅来自反应动力学,而 NO+O₂ 则通过形成硝酸盐物种覆盖催化剂表面而降低催化剂的活性.尽管如此,该 BaCo₆Al_{2.3} 催化剂在 450 ℃、上述多种杂质气体存在下,仍具有相当好的催化稳定性.该实验结果表明,硝酸盐物种在该反应条件下对催化剂表面的覆盖只能达到一定程度。

参考文献:

- [1] Pérez-Ramírez J, Kapteijn F, Schöffel K, *et al.* Formation and control of N₂O in nitric acid production: Where do we stand today? [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2003, **44**(2):117-151.
- [2] Konsolakis M. Recent advances on nitrous oxide (N₂O) decomposition over non-noble-metal oxide catalysts: catalytic performance, mechanistic considerations, and surface chemistry aspects [J]. **ACS Catalysis**, 2015, **5**(11):6397-6421.
- [3] Dickinson R E, Cicerone R J. Future global warming from atmospheric trace gases [J]. **Nature**, 1986, **319**:109-115.
- [4] LIU Ning, ZHANG Run-duo, CHEN Biao-hua, *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.
- [5] Abu-Zied B M, Soliman S A, Abdellah S E. Pure and Ni-substituted Co₃O₄ spinel catalysts for direct N₂O decomposition [J]. **Chinese Journal of Catalysis**, 2014, **35**(7):1105-1112.
- [6] Armor J N, Braymer T A, Farris T S, *et al.* Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N₂O in simulated process streams [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 1996, **7**(3-4):397-406.
- [7] Komvokis V G, Marnellos G E, Vasalos I A, *et al.* Effect of pretreatment and regeneration conditions of Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts for N₂O decomposition and/or reduction in O₂-rich atmospheres and in the presence of NO_x, SO₂ and H₂O [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2009, **89**(3-4):627-634.
- [8] Pérez-Ramírez J. Prospects of N₂O emission regulations in the European fertilizer industry [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2007, **70**(1-4):31-35.
- [9] Reimer R A, Slaten C S, Seapan M, *et al.* Abatement of N₂O emissions produced in the adipic acid industry [J]. **Environmental Progress**, 1994, **13**(2):134-137.
- [10] Pérez-Ramírez J, Kapteijn F, Mul G, *et al.* Ex-framework FeZSM-5 for control of N₂O in tail-gases [J]. **Catalysis Today**, 2002, **76**(1):55-74.
- [11] Centi G, Perathoner S, Vazzana F. Catalytic control of non-CO₂ greenhouse gases [J]. **Chemtech**, 1999, **29**(12):48-55.
- [12] Centi G, Perathoner S, Vazzana F, *et al.* Novel catalysts and catalytic technologies for N₂O removal from industrial emissions containing O₂, H₂O and SO₂ [J]. **Advances in Environmental Research**, 2000, **4**(4):325-338.
- [13] Kapteijn F, Rodriguez-Mirasol J, Moulijn J A. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 1996, **9**(1-4):25-64.
- [14] Lietti L, Ramis G, Berti F, *et al.* Chemical, structural and mechanistic aspects on NO_x SCR over commercial and model oxide catalysts [J]. **Catalysis Today**, 1998, **42**(1):101-116.
- [15] Madia G, Elsener M, Koebel M, *et al.* Thermal stability of vanadia-tungsta-titania catalysts in the SCR process [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2002, **39**(2):181-190.
- [16] Martín J A, Yates M, Ávila P, *et al.* Nitrous oxide formation in low temperature selective catalytic reduction of nitrogen oxides with V₂O₅/TiO₂ catalysts [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2007, **70**(1-4):330-334.
- [17] Yates M, Martín J A, Martín-Luengo M Á, *et al.* N₂O formation in the ammonia oxidation and in the SCR process with V₂O₅-WO₃ catalysts [J].

- Catalysis Today**, 2005, **107-108**:120-125.
- [18] Suarez S, Martín J A, Yates M, *et al.* N_2O formation in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperature on CuO-supported monolithic catalysts [J]. **Journal of Catalysis**, 2005, **229**(1):227-236.
- [19] Lietti L, Nova I, Forzatti P. Selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH_3 over TiO_2 -supported V_2O_5 - WO_3 and V_2O_5 - MoO_3 catalysts [J]. **Topics in Catalysis**, 2000, **11-12**(1): 111-122.
- [20] Sjövall H, Olsson L, Fridell E, *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over Cu-ZSM-5 — the effect of changing the gas composition [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2006, **64**(3-4): 180-188.
- [21] 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]. **Catalysis Today**, 2007, **120**(2):145-150.
- [22] Tursun M, WANG Xin-ping, ZHANG Feng-feng, *et al.* Bi- Co_3O_4 catalyzing N_2O decomposition with strong resistance to CO_2 [J]. **Catalysis Communications**, 2015, **65**:1-5.
- [23] Pasha N, Lingaiah N, Reddy P S S, *et al.* Direct decomposition of N_2O over cesium-doped CuO catalysts [J]. **Catalysis Letters**, 2009, **127**(1-2): 101-106.
- [24] Pasha N, Lingaiah N, Babu N S, *et al.* Studies on cesium doped cobalt oxide catalysts for direct N_2O decomposition in the presence of oxygen and steam [J]. **Catalysis Communications**, 2008, **10**(2): 132-136.
- [25] XUE Li, ZHANG Chang-bin, HE Hong, *et al.* Catalytic decomposition of N_2O over CeO_2 promoted Co_3O_4 spinel catalyst [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2007, **75**(3-4):167-174.
- [26] Hadjiivanov K I. Identification of neutral and charged N_xO_y surface species by IR spectroscopy [J]. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, 2000, **42**(1-2):71-144.
- [27] Pozdnyakov D V, Fillimonov V N. Infrared spectroscopic study of the chemisorption of nitric oxide and nitrogen dioxide on metal oxides [J]. **Kinetics and Catalysis**, 1973, **14**:760-766.

An investigation on highly active $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ catalyst for N_2O decomposition

WU Xing-xing¹, Mamutjan Tursun², SUN Xing-tao¹, WANG Xin-ping^{*1}

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2. School of Chemistry and Environmental Science, Kashgar University, Kashgar 844006, China)

Abstract: NiO , Co_3O_4 doped by BaCO_3 are prepared by coprecipitation to be used as catalysts for N_2O decomposition. It is found that the BaCo_6 catalyst with the optimum composition is much more active than the series of Ba_xNi_6 ($x=0-2$) catalysts. For the BaCo_6 catalyst, to increase its mechanical strength, boehmite as binder is added in appropriate amount, which leads to the $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ catalyst with both better mechanical strength and desired activity for application. At 450 °C, the $\text{BaCo}_6\text{Al}_{2.3}$ catalyst exhibits a stable catalytic activity with time on stream for the feed gas 0.2% N_2O , 5% O_2 , 2% H_2O , 0.01% NO in Ar.

Key words: N_2O decomposition; catalytic stability; mechanical strength; impurity gas