

锰铈复合氧化物用于 NO 催化氧化的研究

王先涛, 马宏燎, 柏子龙*

(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要: 利用溶胶-凝胶法制备 Mn-Ce-O_x 催化剂, 考察了锰铈摩尔比和焙烧温度对催化剂催化氧化 NO 活性的影响, 并对空速和稳定性进行了探究。结果表明, 锰铈摩尔比为 1, 焙烧温度为 300℃ 和 400℃ 时, 催化剂的 NO 氧化活性最佳。不同焙烧温度的催化剂中, 400℃ 焙烧, 催化剂呈片状结构, 比表面积最大, 可达 113.8 m²/g; 其具有良好的稳定性, 在 NO 体积分数为 600 μL/L, O₂ 的体积分数为 4%, N₂ 作平衡气, 空速为 480 000 mL/(g·h), 反应温度为 260℃ 时, NO 催化氧化活性最高可达 89%; 进一步增大空速至 960 000 mL/(g·h), 相同反应条件下, NO 催化活性最高可达 69%。

关键词: 锰铈复合氧化物; 一氧化氮; 催化氧化; 空速

中图分类号: TQ032

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0092-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.022

Catalytic oxidation of NO to NO₂ on Mn-Ce-O_x catalyst

WANG Xian-tao, MA Hong-liao, BAI Zilong*

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A series of Mn-Ce-O_x catalysts are synthesized by sol-gel method and employed for catalytic oxidation of NO to NO₂. The effects of the ratio of Mn/Ce and calcination temperature on the catalytic activity of Mn-Ce-O_x catalysts are investigated. Their gaseous hourly space velocity (GHSV) and stability are also studied. The results suggest that Mn-Ce(1)-O_x-300 and Mn-Ce(1)-O_x-400 have the best catalytic activity when the Mn/Ce ratio is 1, the calcination temperature is 300℃ and 400℃. The Mn-Ce(1)-O_x-400 calcined at 400℃ has a 2D irregular sheet structure with the largest BET specific surface area of 113.8 m²/g. Furthermore, the obtained Mn-Ce(1)-O_x-400 has excellent stability. NO conversion can reach up to 89% under the following conditions: 600 μL/L of NO, 4% of O₂, N₂ as balance gas, 480 000 mL/(g·h) of GHSV and 260℃ of reaction temperature. When the GHSV is further raised to 960 000 mL/(g·h), NO conversion can still reach up to 69%.

Key words: Mn-Ce-O_x; NO; NO₂; catalytic oxidation; GHSV

氮氧化物(NO_x)主要来源于机动车尾气以及燃煤烟气排放, 是主要的大气污染物之一, 当大气中的 NO_x 达到一定浓度后, 会导致酸雨、光化学烟雾以及臭氧层破坏等一系列环境问题^[1]。

NO_x 的脱除方法主要有选择性催化还原法(SCR)、选择性催化氧化吸收法(SCO)、NO_x 储存还原法(NSR)等, 其中 NO 氧化成 NO₂ 为关键步骤^[2-4]。开发廉价高效的应用于 NO 氧化的催化剂一直是研究的热点。近年来, 活性炭、分子筛、贵金属、过渡金属氧化物等催化剂得到广泛研究^[5-8]。其中, 过渡金属氧化物以其廉价、高效而倍受关注。

锰氧化物(MnO_x)具有极好的氧化还原活性, Zhao 等^[9] 分别研究了 Mn/TiO₂ 和 Mn/ZrO₂ 的 NO 氧化活性, 研究表明, 在 N₂ 为平衡气, NO 体积分数为 500 μL/L, O₂ 体积分数为 10%, H₂O 的体积分数为 8%, 空速 75 000 h⁻¹ 反应条件下, Mn/ZrO₂ 在全温度范围内的 NO 催化氧化活性均高于 Mn/TiO₂, 270℃ 时, Mn/ZrO₂ 催化活性最高, NO 转化率可达到 78%。Chen 等^[10] 采用溶胶-凝胶法制备了 La_xMnO₃

系列催化剂, 研究表明, La_{0.9}MnO₃ 的 NO 催化活性最佳, 在 N₂ 为平衡气, NO 体积分数为 100 μL/L, O₂ 体积分数为 10%, 空速为 30 000 h⁻¹, 296℃ 时, La_{0.9}MnO₃ 的 NO 氧化率最大为 85%。Li 等^[11] 制备了一系列 Mn-Ce-O_x 催化剂, 发现共沉淀法制备的 Mn-Ce-O_x 催化剂催化活性最佳, 在总气体流量为 200 mL/min, N₂ 为平衡气, NO 体积分数为 500 μL/L, O₂ 体积分数为 3%, H₂O 的体积分数为 8%, 空速为 50 902 h⁻¹ 条件下, 150℃ 时, 其催化活性可达最高 60%。

笔者通过柠檬酸盐溶胶-凝胶法制备了一系列 Mn-Ce-O_x 催化剂, 可在极高空速下对 NO 具有优越的催化氧化活性, 从而极大的降低实际应用中催化剂费用。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

利用溶胶-凝胶法制备 Mn-Ce-O_x 催化剂:

①溶液 I: 按 Mn/Ce 摩尔比为 0.33、0.5、1.0、1.5

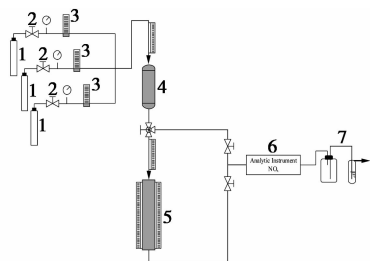
和2称取一定量硝酸锰、硝酸铈(分析纯,上海国药试剂生产)溶解于适量去离子水中;②溶液II:称取一定量柠檬酸(分析纯,上海凌峰试剂生产)(柠檬酸摩尔数是Mn + Ce摩尔数的2倍)溶解于适量去离子水中;③将溶液I和溶液II混合均匀,置于电磁搅拌器上,80℃恒温搅拌至橙黄色溶胶形成;④将凝胶置于鼓风干燥箱中170℃干燥1.5 h左右,得到Mn-Ce-O_x催化剂前驱体;⑤将前驱体置于马弗炉里高温焙烧3 h,得到黑色催化剂,催化剂研磨成40~80目,记为Mn-Ce(*n*)-O_x(*T*)(*n*表示锰铈摩尔比,*T*表示焙烧温度),置于干燥器中备用。CeO₂和MnO_x采用相同方法制备。

1.2 催化剂活性评价

催化剂活性评价装置流程如图1所示。利用OPTIMA7气体分析仪(MRU,德国)测定反应器出口气体中NO_x体积分数,催化剂活性高低以NO催化氧化的转化率和反应速率来衡量。NO转化率和反应速率越大,则催化剂的活性越高;反之,NO转化率和反应速率越小,则催化剂的活性越低。NO转化率定义为:

$$\text{NO 转化率} =$$

$$[(\text{NO 入口浓度} - \text{NO 出口浓度}) / \text{NO 入口浓度}] \times 100\%$$



1—气瓶;2—减压阀;3—质量流量计;4—混合预热器;
5—固定床反应器;6—气体分析仪;7—尾气吸收装置

图1 NO催化氧化NO实验装置流程图

1.3 催化剂的表征

1.3.1 X射线衍射分析(XRD)

样品粉末XRD衍射峰由德国Bruker公司生产的D8 ADVANCE型X射线衍射仪进行测试,Cu/Kα靶 $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$,操作电流为40 mA,电压为40 kV,广角衍射 $10 \sim 80^\circ$,扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 。

1.3.2 N₂吸-脱附分析

样品孔分布和BET比表面积分析由北京精微高博科技公司生产的JW-BK112型比表面和孔径分布测试仪完成,样品测试之前首先需在200℃真空环境下脱气处理12 h,随后,在-196℃下,采用BET法和BJH法测试样品的比表面积和孔分布。

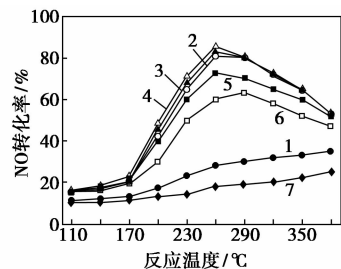
1.3.3 扫描电子显微镜分析(SEM)

样品的形貌由日本Hitachi公司生产的S-4800型扫描电子显微镜完成,其放大倍数最大可达800 000倍,分辨率最低可至1.5 nm。

2 结果与讨论

2.1 锰铈摩尔比对催化剂活性影响

在总气体流量为1 000 mL/min,NO体积分数为600 $\mu\text{L/L}$,O₂的体积分数为4%,N₂作平衡气,100 mg催化剂,空速为600 000 mL/(g·h)的条件下,经相同温度(400℃)焙烧,考察锰铈摩尔比对催化剂活性的影响,结果如图2所示。单一组分的CeO₂和MnO_x的NO氧化率很低,分别为35%和24%,由于远离平衡点,NO氧化率随温度呈单调递增趋势。锰铈复合氧化物明显高于单一组分的CeO₂和MnO_x的催化活性,说明锰铈协同作用有助于催化氧化NO。随着锰铈摩尔比的增大,催化剂的催化活性逐渐增大,当锰铈摩尔比达到1时,260℃时,催化剂的催化活性最大,可达85%。继续增大锰铈摩尔比,催化剂的催化活性变化不大,有较弱的下降趋势。



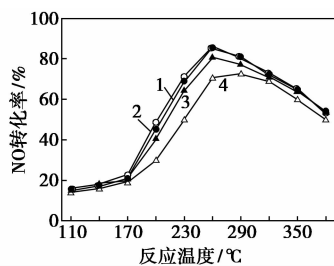
1—MnO_x;2—Mn-Ce(2)-O_x-400;3—Ce(1.5)-O_x-400;
4—Mn-Ce(1)-O_x-400;5—Mn-Mn-Ce(0.5)-O_x-400;
6—Mn-Ce(0.33)-O_x-400;7—CeO₂

图2 锰铈摩尔比对催化剂NO催化活性影响

2.2 焙烧温度对催化剂活性影响

在总气体流量为1 000 mL/min,NO体积分数为600 $\mu\text{L/L}$,O₂的体积分数为4%,N₂作平衡气,100 mg催化剂,空速为600 000 mL/(g·h)的条件下,考察了锰铈摩尔比为1的催化剂在不同焙烧温度下的催化剂活性,结果如图3所示。由图3可知,在全温度范围内,300℃和400℃焙烧效果最佳,在260℃,Mn-Ce(1)-O_x-300和Mn-Ce(1)-O_x-400催化剂达到最大的NO氧化率为85%。随着焙烧温度的升高,催化剂活性逐渐降低。500℃焙烧时,在260℃,Mn-Ce(1)-O_x-500催化剂最大NO氧化率为80%;600℃焙烧时,在290℃,Mn-Ce(1)-O_x-

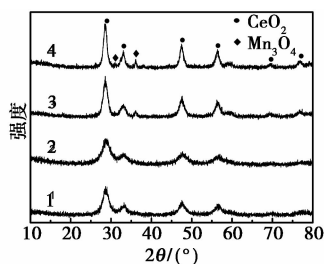
600 催化剂达到最大 NO 氧化率为 72%。相比于文献[12-15]中的锰系催化剂, Mn-Ce(1)-O_x-400 在极高空速(600 000 mL/(g·h))、中高温段(200~380℃)反应条件下表现出优越的催化活性,其 NO 氧化率均在 50% 以上,最高可达 85%。



1—Mn-Ce(1)-O_x-300; 2—Mn-Ce(1)-O_x-400;
3—Mn-Ce(1)-O_x-500; 4—Mn-Ce(1)-O_x-600

图 3 焙烧温度对催化剂 NO 催化氧化活性的影响

焙烧温度对催化剂的结晶度、孔结构以及比表面积都有很大影响。不同焙烧温度的催化剂 XRD 图如图 4 所示。4 种焙烧温度下的催化剂均表现出明显的 CeO₂ 特征衍射峰,随着焙烧温度的升高, CeO₂ 特征衍射峰越来越强,说明 CeO₂ 结晶度越来越高。300℃和 400℃焙烧的催化剂几乎没有锰氧化物的特征峰,而 500℃和 600℃焙烧时,在 2θ 为 31.4°和 36.2°时出现微弱的衍射峰,通过比对 JCPDS 24-0734 推测其为 Mn₃O₄。进一步推测, 300℃和 400℃焙烧时,锰氧化物以无定型态均匀分散在 CeO₂ 上。500℃和 600℃焙烧时,部分锰氧化物微粒烧结。结合图 3 可知,锰氧化物以无定型态均匀分散在 CeO₂ 上有利于 NO 的氧化,Guo 等^[16]的研究中也得出相似结论。



1—Mn-Ce(1)-O_x-300; 2—Mn-Ce(1)-O_x-400;
3—Mn-Ce(1)-O_x-500; 4—Mn-Ce(1)-O_x-600

图 4 不同焙烧温度的催化剂 XRD 图

不同焙烧温度催化剂的 BET 比表面积、孔容和平均孔径如表 1 所示。由表 1 可知, Mn-Ce(1)-O_x-400 的比表面积最大,为 113.8 m²/g, Mn-Ce(1)-O_x-600 的比表面积最小,仅为 Mn-Ce(1)-O_x-400

的 1/3,为 40 m²/g。Mn-Ce(1)-O_x-300 和 Mn-Ce(1)-O_x-400 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径相近。随着焙烧温度的升高,催化剂的比表面积、孔容和平均孔径均呈现出递减的趋势。由于 Mn-Ce(1)-O_x-300 和 Mn-Ce(1)-O_x-400 具有大的比表面积,可以提供更多的活性位,因此催化活性最佳。Mn-Ce(1)-O_x-400 的扫描图如图 5 所示,由图 5 可知, Mn-Ce(1)-O_x-400 呈现出无规则的薄片状结构,这也是 Mn-Ce(1)-O_x-400 具有大比表面积的原因。

表 1 不同焙烧温度的催化剂的 BET 测试结果

催化剂	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
Mn-Ce(1)-O _x -300	108.9	0.19	6.3
Mn-Ce(1)-O _x -400	113.8	0.18	6.4
Mn-Ce(1)-O _x -500	89.0	0.15	5.3
Mn-Ce(1)-O _x -600	40.0	0.07	4.7

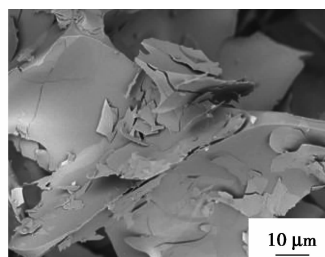
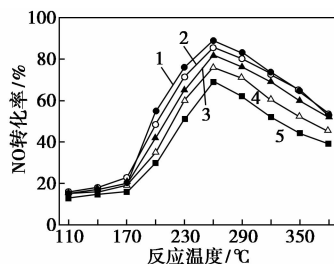


图 5 Mn-Ce(1)-O_x-400 的 SEM 图

2.3 空速对催化剂活性影响

空速是工业应用的一个重要条件。空速越高,催化剂的用量越少。在 NO 体积分数为 600 μL/L, O₂ 的体积分数为 4%, N₂ 作平衡气,不同空速下, Mn-Ce(1)-O_x-400 催化剂 NO 催化氧化活性如图 6 所示。由图 6 可知, Mn-Ce(1)-O_x-400 在极高的



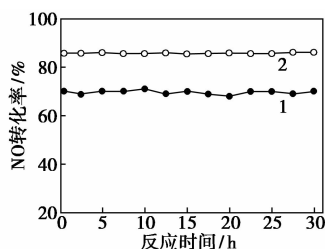
1—GHSV 为 480 000 mL/(g·h); 2—GHSV 为 600 000 mL/(g·h);
3—GHSV 为 720 000 mL/(g·h); 4—GHSV 为 840 000 mL/(g·h);
5—GHSV 为 960 000 mL/(g·h)

图 6 空速对 Mn-Ce(1)-O_x-400 催化剂 NO 催化氧化活性的影响

空速下仍然表现出优越的催化活性。随着空速的增加,NO氧化率逐渐降低。当空速为480 000 mL/(g·h)时,NO氧化率最高,260℃时的最高NO氧化率可达89%。当空速增大至960 000 mL/(g·h)时,NO氧化率最低,260℃时的最高NO氧化率依然可达69%。毫无疑问,Mn-Ce(1)-O_x-400应用于工业中将极大地降低催化剂的成本。

2.4 催化剂稳定性测试

在NO体积分数为600 μL/L,O₂的体积分数为4%,N₂作平衡气,反应温度为260℃时,Mn-Ce(1)-O_x-400催化剂稳定性如图7所示。由图7可知,无论是在空速480 000 mL/(g·h),还是960 000 mL/(g·h)下,NO氧化率均保持稳定,维持在89%和69%左右。由此,Mn-Ce(1)-O_x-400高空速下具有良好的催化稳定性



1—GHSV为480 000 mL/(g·h);2—GHSV为960 000 mL/(g·h)

图7 Mn-Ce(1)-O_x-400催化剂稳定性测试

3 结论

(1)柠檬酸盐溶胶-凝胶法制备的Mn-Ce(n)-O_x-T系列催化剂中,Mn-Ce(1)-O_x-300和Mn-Ce(1)-O_x-400锰氧化物以无定型态均匀分散在CeO₂上,比表面积最大,催化活性最佳。

(2)Mn-Ce(1)-O_x-400可用于极高空速下的NO催化氧化。在NO体积分数为600 μL/L,O₂的体积分数为4%,N₂作平衡气,空速为480 000 mL/(g·h),反应温度为260℃时,NO催化氧化活性最高可达89%。在NO体积分数为600 μL/L,O₂的体积分数为4%,N₂作平衡气,空速为960 000 mL/(g·h),反应温度为260℃时,NO催化氧化活性最高仍然可达69%。

(3)Mn-Ce(1)-O_x-400在高空速下表现出良好的稳定性。

参考文献

[1] Sousa J P S, Pereira M F R, Figueiredo J L. NO oxidation over nitrogen doped carbon xerogels[J]. Applied Catalysis B Environmen-

tal,2012,125(33):398-408.

- [2] Li B, Ren Z, Ma Z, *et al.* Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over CuO-CeO₂ in the presence of SO₂[J]. Catalysis Science & Technology,2016,6(6):1719-1725.
- [3] Takahashi N, Yamazaki K, Sobukawa H, *et al.* The low-temperature performance of NO_x storage and reduction catalyst[J]. Applied Catalysis B Environmental,2007,70(1/2/3/4):198-204.
- [4] Qi G, Li W. NO oxidation to NO₂ over manganese-cerium mixed oxides[J]. Catalysis Today,2015,258:205-213.
- [5] Sumathi S, Bhatia S, Lee K T, *et al.* Selection of best impregnated palm shell activated carbon (PSAC) for simultaneous removal of SO₂ and NO_x[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,176(1/2/3):1093-1096.
- [6] Zhang Z, Atkinson J D, Jiang B, *et al.* NO oxidation by microporous zeolites: Isolating the impact of pore structure to predict NO conversion[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 163: 573-583.
- [7] Schmitz P J, Kudla R J, Drews A R, *et al.* NO oxidation over supported Pt: Impact of precursor, support, loading, and processing conditions evaluated via high throughput experimentation[J]. Applied Catalysis B Environmental,2006,67(3/4):246-256.
- [8] Irfan M F, Sang D K, Goo J H. Co₃O₄ based catalysts for NO oxidation and NO_x reduction in fast SCR process[J]. Applied Catalysis B Environmental,2008,78(3/4):267-274.
- [9] Zhao B, Ran R, Wu X, *et al.* Comparative study of Mn/TiO₂ and Mn/ZrO₂ catalysts for NO oxidation[J]. Catalysis Communications,2014,56(41):36-40.
- [10] Chen H, Wang Y, Lv Y K. Catalytic oxidation of NO over MnO₂ with different crystal structures[J]. Rsc Advances,2016,6(59):54032-54040.
- [11] Li H, Tang X, Yi H, *et al.* Low-temperature catalytic oxidation of NO over Mn-Ce-O_x catalyst[J]. Journal of Rare Earths,2010,28(1):64-68.
- [12] Kim D, Kim Y, Yie J, *et al.* NO oxidation over supported cobalt oxide catalysts[J]. Korean Journal of Chemical Engineering,2010,27(27):49-54.
- [13] Li K, Tang X, Yi H, *et al.* Low-temperature catalytic oxidation of NO over Mn-Co-Ce-O_x catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 192(1): 99-104.
- [14] Shang D, Zhong Q, Cai W. High performance of NO oxidation over Ce-Co-Ti catalyst: The interaction between Ce and Co[J]. Applied Surface Science,2015,325(6):211-216.
- [15] Cai W, Zhong Q, Yu Y, *et al.* Correlation of morphology with catalytic performance of CrO_x/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ catalysts for NO oxidation via in-situ STEM[J]. Chemical Engineering Journal,2016,288:238-245.
- [16] Guo R T, Chen Q L, Ding H L, *et al.* Preparation and characterization of CeO_x@MnO_x core-shell structure catalyst for catalytic oxidation of NO[J]. Catalysis Communications, 2015, 69: 165-169. ■