

# 氧化铬催化剂上 NO 常温催化氧化反应的性能研究

朱鹏宇, 吴志远, 李亚冉, 刘艳, 黄海燕

(山西省太原市中北大学, 山西 太原 030051)

**摘要:**采用沉淀方法制备了氧化铬催化剂,并用于 NO 催化氧化反应,首次发现该催化剂具有常温氧化活性,考察了沉淀剂和焙烧温度等制备条件对其活性的影响。结果发现,相比于常规的活性炭及活性炭纤维,氧化铬催化剂在常温催化氧化 NO 方面表现出了更加优异的活性及稳定性,当 NO 质量分数为 15  $\mu\text{g/g}$ ,空速为 43 200 mL/h 时,可维持 800 min 以上 100% 净化率,采用氨水、碳酸氢铵、氢氧化钾作为沉淀剂时,300 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧得到的氧化铬催化剂具有很好的活性及稳定性。

**关键词:**一氧化氮;常温催化氧化;氧化铬催化剂;沉淀剂;半封闭空间

**中图分类号:**0643

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)03-0129-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.03.032

## Chromic oxide catalysts for catalytic oxidation of NO at room temperature

ZHU Peng-yu, WU Zhi-yuan, LI Ya-ran, LIU Yan, HUANG Hai-yan

(North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** Chromic oxide catalysts are prepared with a precipitation method for catalytic oxidation of NO at room temperature. The effects of the precipitant, calcination temperature, concentration of NO and space velocity on NO conversion over the chromic oxide catalyst are investigated. Chromic oxide catalysts exhibit superior catalytic activity and long-time stability for NO oxidation compared with conventional activated carbon nanofibers and activated carbon. When the concentration of NO is 15 ppm and space velocity is 43 200 mL $\cdot$ h $^{-1}\cdot$ g $^{-1}$ , 100% of NO removal rate can be kept above 800 minutes over the chromic oxide catalyst. The chromic oxide catalysts prepared using ammonia, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> and KOH as the precipitants and calcined at 300 $^{\circ}\text{C}$  show considerably high NO removal rate and good long time running. The catalyst exhibits high activity at low temperature and very good stability during its life-testing experiment as well as excellent regeneration property in regeneration experiment.

**Key words:** nitric oxide (NO); catalytic oxidation at room temperature; chromic oxide catalysts; precipitant; semi-closed space

选择性催化还原法(SCR)的 NO<sub>x</sub> 治理技术需要具有较高的反应温度(通常为 200~400 $^{\circ}\text{C}$ )<sup>[1-3]</sup>,无法适用于半封闭空间内 NO<sub>x</sub> 的常温消除。因此,开发常温常压以及复杂的工况条件下能催化氧化 NO 的催化剂是实现半封闭空间 NO<sub>x</sub> 消除的关键。目前常用于 NO 常温催化氧化的催化材料是活性炭纤维(ACF)<sup>[4]</sup>、碱液涂覆或掺杂改性的活性炭纤维或活性炭(AC)<sup>[5]</sup>等。研究发现,该类催化材料具有较大的比表面积、较多的孔隙结构和表面官能团等特点,主要通过对 NO 吸附再氧化进行反应,但缺点是产生的 NO<sub>2</sub> 很容易吸附在炭表面,且吸湿性强,随着 NO<sub>2</sub> 及湿度的增加,表面活性位会随之减少,活性下降,无法满足实际的应用需求。

过渡金属氧化物催化剂反应温度在 150~350 $^{\circ}\text{C}$  具有较好的催化氧化活性。徐莉莉<sup>[6]</sup>详细考察了锰、铈、钴、铁 4 种过渡金属氧化物,发现在

250~350 $^{\circ}\text{C}$  温度范围内,NO 催化氧化活性顺序为 MnO<sub>x</sub> > CoO<sub>x</sub> > CuO<sub>x</sub> > FeO<sub>x</sub>,当温度低于 200 $^{\circ}\text{C}$  时这 4 种催化剂的催化氧化活性都很低。唐晓龙<sup>[7]</sup>考察了一系列过渡金属氧化物催化剂,发现在 200 $^{\circ}\text{C}$  时,锰、铬和钴 3 种金属氧化物都具有较好的 NO 催化氧化活性,转化率甚至高于 50%。鲁文质<sup>[8]</sup>研究发现,300 $^{\circ}\text{C}$  下,相比于 CuO、ZnO 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化剂,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表现出了较好的 NO 催化氧化活性。罗晶<sup>[9]</sup>对 TiO<sub>2</sub> 负载的 Cr-Ce 催化剂用于 NO 催化氧化反应进行了详细地研究,结果发现,当 Cr/Ce 摩尔比为 2:1, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 总负载量为载体质量的 30%,350 $^{\circ}\text{C}$  焙烧获得的无定形 Cr-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂在 330 $^{\circ}\text{C}$  具有最佳的转化率,为 80.7%。目前国内外尚无关于将纯相氧化铬催化剂应用于常温下 NO 催化氧化反应的报道。笔者考察了纯相氧化铬在常温下的 NO 催化氧化性能,并详细研究了制备工艺及

反应条件对氧化铬催化剂上 NO 催化氧化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与催化剂

活性炭纤维 (ACF) 和活性炭 (AC) 分别购买于 Beijing Evergrow Resources Co., Ltd., 和深圳方太有限公司。采用沉淀法制备氧化铬催化剂的典型制备过程为: 称取 10.0 g 硝酸铬 (AR, 国药集团化学试剂有限公司生产), 溶解于 100 mL 去离子水中, 强烈搅拌, 加入沉淀剂氨水 (CP, 国药集团化学试剂有限公司生产), 调节 pH 为 8, 连续搅拌 5 h, 离心过滤, 100℃ 干燥 12 h 后, 放入马弗炉焙烧 4 h, 升温速率为 2℃/min, 获得氧化铬催化剂。所有样品统一标记为 Cr-X-Y, 其中 X 代表沉淀剂氨水、氢氧化钾、碳酸氢铵或尿素, 其中, 尿素和氢氧化钾沉淀温度分别为 90℃ 和 60℃, 其余为室温, Y 代表焙烧温度 200 ~ 700℃。

### 1.2 活性评价

催化剂活性测试在玻璃管式固定床反应器上进行, 内径为 12 mm, 气体组成为 15 μL/L NO, 其余为空气, 流速为 720 mL/min, 催化剂质量为 0.50 g, 反应条件为 30℃ 水浴恒温, 常压。利用美国热电公司的氮氧化物分析仪进行测定, 42i 型仪器在线检测。NO 净化率计算式为:

$$\text{NO 净化率} =$$

$$[(\text{NO 进气量} - \text{NO 出气量}) / \text{NO 进气量}] \times 100\%$$

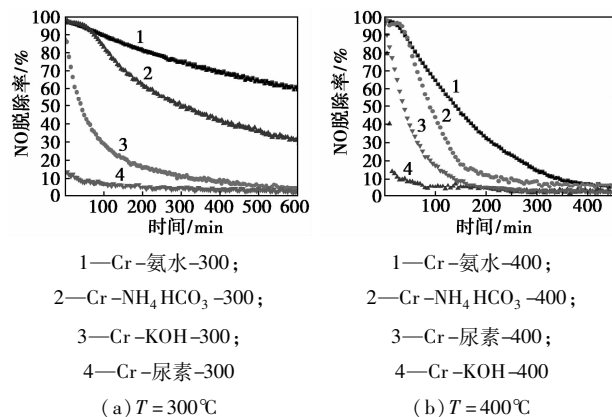
## 2 结果与讨论

### 2.1 NO 常温催化氧化活性测试结果

#### 2.1.1 不同沉淀剂对氧化铬催化剂的 NO 催化氧化性能的影响

沉淀剂氨水、碳酸氢铵、氢氧化钾、尿素 (urea) 对氧化铬催化剂的 NO 常温催化氧化活性的影响如图 1 所示。从图 1(a) 中可以看出, 在 300℃ 焙烧时, 尿素作为沉淀剂获得的氧化铬催化剂的 NO 常温催化氧化活性低, 初始净化率为 15%, 随着反应时间延长, 活性降低较快, 稳定性差, 200 min 后净化率几乎为零; 氢氧化钾作沉淀剂, 活性增加, 初始净化率达 90%, 稳定性提高, 300 min 后, 依然具有 10% 的净化率; 碳酸氢铵和氨水作沉淀剂, 获得了非常高的初始活性和稳定性, 净化率都能够达到 100%, 600 min 后净化率依然高达 35% 和 60%。因此, 氨水沉淀获得的样品的稳定性略好些。由如图 1(b)

可以看出, 当焙烧温度提高至 400℃ 时, 氢氧化钾、碳酸氢铵和氨水作沉淀剂时, NO 催化氧化初始活性几乎保持不变, 但随着反应时间延长, 活性降低, 稳定性明显变差, 即使具有较好稳定性的氨水沉淀的氧化铬催化剂在 400 min 后活性几乎降为零; 相比较而言, 尿素作为沉淀剂, 随着焙烧温度提高, NO 催化氧化初始活性明显提高, 净化率达 100%, 稳定性也明显提高, 净化率在 10% 以上可超过 100 min, 表明沉淀剂对氧化铬催化剂的反应性能影响显著, 其中氨水作为沉淀剂表现出最佳的反应性能。

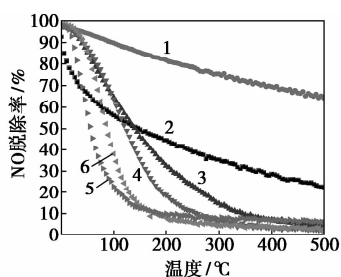


反应条件: 流量为 720 mL/min; NO 体积分数为 15 μg/g; 催化剂质量为 0.50 g; 反应温度为 30℃。

图 1 不同催化剂对 NO 常温催化氧化活性的影响

#### 2.1.2 焙烧温度对氧化铬催化剂的 NO 催化氧化性能的影响

氨水作沉淀剂时, 焙烧温度对氧化铬催化剂的 NO 常温催化氧化性能的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看到, 氧化铬催化剂的 NO 初始净化率几乎没有随着焙烧温度而改变, 均为 100%, 但随着反应时间的延长, 焙烧温度对氧化铬催化剂的氧化活性和稳定性影响较大。低温 300℃ 以下焙烧的样品的稳定性明显好于高温 400℃ 以上焙烧的样品的 NO 氧化活性。当焙烧温度从 200℃ 升到 300℃, 氧化铬催化剂的 NO 催化氧化活性提高, 长时间稳定性好; 当焙烧温度为 400℃ 时, 氧化铬催化剂的 NO 催化氧化活性逐步降低, 稳定性下降; 随着焙烧温度从 400℃ 升高到 700℃, 氧化铬催化剂的 NO 催化氧化活性和稳定性逐渐降低, 700℃ 焙烧后的样品, 催化性能仅维持 100 min。表明 300℃ 以下低温焙烧的氧化铬催化剂 NO 催化氧化长时间稳定性好, 400℃ 以上高温焙烧的氧化铬催化剂的 NO 催化氧化活性和稳定性下降, 可见 300℃ 焙烧的氧化铬催化剂具有较好的 NO 催化氧化长时间稳定性。



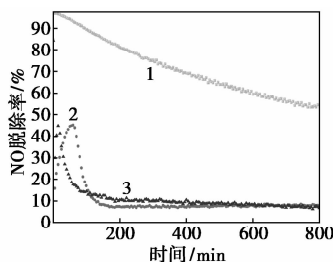
1—300℃;2—200℃;3—400℃;4—500℃;5—700℃;6—600℃

反应条件:流量为720 mL/min;NO体积分数为15  $\mu\text{L/L}$ ;催化剂质量为0.50 g;反应温度为30℃。

图2 不同焙烧温度制备氨水沉淀的氧化铬催化剂的NO常温催化氧化性能

## 2.2 氧化铬催化剂同普通催化剂的NO催化氧化性能比较实验

氨水作沉淀剂于300℃下焙烧获得的氧化铬催化剂样品及活性炭纤维(ACF)和活性炭(AC)的NO常温催化氧化活性如图3所示。从图3中可以看到,活性炭纤维和活性炭上的NO常温催化氧化净化率最高为50%,但稳定性很差,反应100 min之后净化率降为10%,无法检测到任何 $\text{NO}_2$ 。相比较而言,氧化铬催化剂不仅表现出了优异的NO催化氧化性能,净化率最高可达100%,而且具有很好稳定性,在所考察的800 min内净化率依然维持在55%,同时能够检测到 $\text{NO}_2$ ,起始质量分数超过10  $\mu\text{g/g}$ ,但未达到15  $\mu\text{g/g}$ ,而后维持在9  $\mu\text{g/g}$ ,存在 $\text{NO}_2$ 小部分吸脱附平衡现象,故随着反应时间延长,活性缓慢降低。总之,相比AC或ACF,氧化铬催化剂具有优异的NO常温催化氧化性能。



1—Cr-氨水-300;2—ACF;3—AC

反应条件:流量为720 mL/min;NO体积分数为15  $\mu\text{L/L}$ ;催化剂质量为0.50 g;反应温度为30℃。

图3 氧化铬催化剂Cr-氨水-300及活性炭纤维(ACF)和活性炭(AC)上的NO常温催化氧化性能比较

## 2.3 表征测试结果

由不同温度焙烧的不同沉淀剂制备的氧化铬催化剂的XRD曲线可以看到:300℃焙烧的不同沉淀

剂制备的氧化铬催化剂几乎没有任何衍射峰,有2种可能:一是为无定型结构,二是粒径小于检测限3 nm以下。Cr-Ammonia-300催化剂的SEM图如图4所示,根据图4可以看到,催化剂呈圆片状密堆积,粒径远远超过3 nm,这说明300℃低温焙烧的催化剂为无定型结构。提高焙烧温度到400℃,不同沉淀剂制备的氧化铬催化剂分别在 $2\theta = 24.6$ 、 $33.7$ 、 $36.4$ 、 $54.8^\circ$ 出现了较强的衍射峰,可归属于Rhombohedral晶型 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (PDF 00-001-1294)。结合活性测试结果可知,300℃以下焙烧的氧化铬催化剂具有较好的稳定性,结构为无定形,400℃以上焙烧的催化剂的催化氧化稳定性下降,结构为Rhombohedral晶型 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,表明无定形结构更有利于提高氧化铬催化剂在NO催化氧化反应中的稳定性。

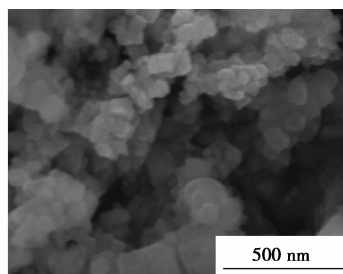
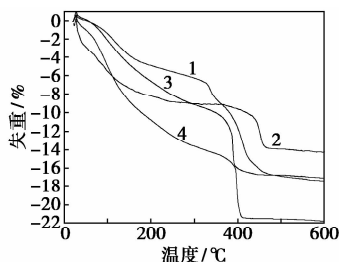


图4 Cr-Ammonia-300催化剂的SEM图

不同沉淀剂制备的氧化铬催化剂的TG曲线如图5所示。从图5中可以看到,所有样品在350~500℃之间各自出现1个明显的失重台阶。尿素作为沉淀剂的样品,失重台阶温度在350~400℃之间;氢氧化钾和氨水作为沉淀剂的样品,失重台阶温度集中在400℃,而碳酸氢铵作为沉淀剂的样品,失重台阶温度较高,是晶相发生转变,生成了 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 晶型。Yao等<sup>[10]</sup>利用高压釜采用蔗糖还原制备方法可获得水合氧化铬样品(Hydrated chromic oxide),并通过TG测试证实,室温到200℃失重对应的是2种形式的弱键和水的损失(物理吸附和化学吸附),200~300℃失重对应的是表面 $\text{Cr}^{3+}$ 离子被氧化成更高价态,而更高温度约390℃的失重及放热转换对应于晶格重构引起的强键和羟基转变成水而脱除。根据这一结果,说明低温300℃以下焙烧的氧化铬催化剂表面存在羟基,而高温焙烧的氧化铬催化剂表面无羟基基团存在。结合XRD和活性测试结果,低温300℃以下焙烧的氧化铬催化剂具有较好的NO氧化活性和长时间稳定性,该催化剂具有无定形结构,表面存在羟基,相比而言,高温400℃以上焙烧的样品氧化活性及长时间稳定性明

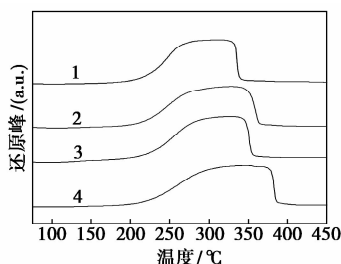
显降低,该催化剂已发生晶相转变,羟基以水的形式脱除,晶型为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,这表明具有表面羟基的无定型结构可以促进 NO 催化氧化活性以及长时间稳定性。



1—Cr-氨水-300;2—Cr- $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ -300;  
3—Cr-KOH-300;4—Cr-尿素-300

图5 300℃焙烧的不同沉淀剂制备的  
氧化铬催化剂的TG曲线

不同沉淀剂300℃焙烧后获得的氧化铬催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 曲线如图6所示。从图6中可以看到,不同沉淀剂制备的氧化铬催化剂,氢消耗峰温度不同,而且氢消耗峰宽化。氨水作沉淀剂,氧化铬催化剂的氢消耗峰温度较低,约225℃起始,325℃结束,还原温度跨度区间达到100℃;尿素作沉淀剂,氧化铬催化剂的氢消耗峰温度较高,约250℃起始,375℃结束;氢氧化钾和碳酸氢铵作沉淀剂,氧化铬催化剂的氢消耗峰温度居中,但同样存在氢消耗峰宽化现象。这种氢消耗峰宽化,一方面是由于在程序升温过程中无定形结构相变的影响,另一方面是由于粒径分布较宽引起,这进一步印证了TG、XRD和SEM测试结果。



1—Cr-氨水-300;2—Cr- $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ -300;  
3—Cr-KOH-300;4—Cr-尿素-300

图6 300℃焙烧不同沉淀剂制备的氧化铬  
催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 曲线

### 3 结论

相比常规的活性炭纤维和活性炭,沉淀法制备的氧化铬催化剂具有更高的NO常温催化氧化性能,最高净化率可达100%,而且具有较好稳定性,通过考察发现,当空速为43 200 mL/h,NO体积分数为15  $\mu\text{L/L}$ 时,可保持800 min以上100%净化率,具有实际应用前景。采用氨水、氢氧化钾、碳酸氢铵、尿素等不同的沉淀剂制得的氧化铬催化剂反应性能差异很大,其中氨水是优选的沉淀剂。通过TG、XRD、SEM、 $\text{H}_2$ -TPR测试发现,相比氢氧化钾和碳酸氢铵,氨水作沉淀剂的氧化铬催化剂具有较大比较面积,无定形结构,较多表面基团,因而具有较好的反应活性和稳定性。当氨水、氢氧化钾、碳酸氢铵作沉淀剂时,焙烧温度对催化剂的反应性能影响显著,300℃焙烧所得氧化铬催化剂具有最优的反应性能。

### 参考文献

- [1] 袁从慧,刘华彦,卢哈锋. 催化氧化-碱液吸收脱除硝酸工业  $\text{NO}_x$  废气[J]. 化学反应工程与工艺,2008,24(5):476-480.
- [2] 王晓明. 催化法去除氮氧化物的研究进展[J]. 工业安全与环保,2009,35(1):21-23.
- [3] 胡石磊,叶代启,付名利.  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  表面酸性对选择性催化还原NO及抗碱金属性能的影响[J]. 无机化学学报,2008,24(7):1113-1118.
- [4] 刘鹤年,黄正宏,王明玺. 常温下沥青基活性炭纤维对NO的催化氧化性能[J]. 化工学报,2011,62(2):369-373.
- [5] 刘鹤年,黄正宏,王明玺. 沥青基活性炭纤维的制备及其对NO的催化氧化[J]. 材料科学与工程学报,2011,9(3):327-330.
- [6] 徐莉莉. 负载型过渡金属氧化物催化剂催化氧化NO的实验研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2009.
- [7] 唐晓龙,李华,易红宏. 过渡金属氧化物催化氧化NO实验研究[J]. 环境工程学报,2010,4(3):639-643.
- [8] 鲁文质,赵秀阁,王辉. NO的催化氧化[J]. 催化学报,2000,21(5):423-427.
- [9] 罗晶. Cr-Ce/ $\text{TiO}_2$  催化处理NO性能研究[D]. 湘潭:湘潭大学,2010.
- [10] Yao Zhi-mao, Li Zuo-hu, Zhang Yi. Studies on thermal dehydration of hydrated chromic oxide[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2003,266(2):382-387. ■