

铜锰复合氧化物室温催化氧化 NO 的研究

王 欢¹ 吕 丽² 王东辉^{2*} 贾 佳¹ 秦 越¹ 张泽廷¹ 金君素¹

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 防化研究院, 北京 100083)

摘 要: 采用两次沉淀法制备了一系列无载体铜锰复合氧化物催化剂, 以 NO 催化氧化作为目标反应, 系统考察了原料液 $[Cu]/[Mn]$ 比、焙烧温度、焙烧时间等因素对催化剂催化性能的影响。结果表明: 在 $[Cu]/[Mn] = 1/6$, 焙烧温度 300 °C, 焙烧时间 8 h 条件下制备的催化剂具有最优催化氧化 NO 的活性, 在室温下, 且不引入任何还原剂的情况下, 在 6 h 内将 107 mg/m³ 的 NO 完全消除。此外, 原位红外在线检测 (FT-IR) 结果表明, NO 被转化成了亚硝酸盐和硝酸盐, 并附着在催化剂表面。

关键词: 铜锰复合氧化物; NO; 催化氧化; FT-IR

中图分类号: O643

引 言

氮氧化物 (NO_x) 是重要的大气污染物, 它能形成酸雨及光化学烟雾, 破坏生态环境, 严重危害人类健康^[1-2]。氮氧化物 (NO_x) 选择性催化还原 (SCR) 技术因其高效、稳定等特点是目前应用最为广泛的脱硝技术, 但其只有在高温条件下 (200 °C 以上) 才具有优良的活性, 带来了巨大的能量消耗问题, 限制了催化剂的使用环境。为此, 开发低温处理 NO_x 的催化材料成为研究热点。

锰基催化剂在以 NH₃ 为还原剂的 NO_x 选择性催化还原反应中具有较好的低温催化活性, 各国研究人员也围绕此类催化剂开展了大量的研究工作。1994 年, Kapteijn 等^[3] 采用不同方法和前体物制备了一系列纯锰氧化物 (MnO_x), 并系统地研究了它们的 SCR 活性及产物 N₂ 选择性, 其中 MnO₂ 的单位面积活性最高, Mn₂O₃ 的选择性最高。但制备的无载体 MnO_x 催化剂比表面积较小, 低温活性并不理想。此后, 人们也试图用元素掺杂等方法来改进无载体催化剂的性能。Qi 等^[4] 采用柠檬酸法制备的无载体 MnO_x-CeO₂ 催化剂在 120 °C 时可将 NO_x 完全转化为 N₂, 但所制催化剂室温活性并不好, 并且引入

还原剂后很容易造成二次污染。

本文制备了室温下具有良好活性的无载体铜锰复合氧化物催化剂, 在不引入还原剂的情况下, 以 NO 催化氧化作为目标反应, 并进行了系统的催化剂表征和活性评价。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将物质的量比为 1:1 的 MnSO₄ 和 KMnO₄ 溶液在强酸性条件下充分混合搅拌, 将沉淀物洗涤至弱酸性过滤, 先后向其中加入一定配比的 Na₂CO₃ 溶液和 CuSO₄ 溶液, 生成的沉淀经洗涤, 过滤后, 70 °C 干燥 3 h, 然后焙烧得到粉末状的催化剂, 再经过压片, 破碎, 筛选得到最终的催化剂。

1.2 催化剂的性能评价

催化剂的活性评价在小型固定床连续流动反应装置上进行。反应器为内径 20 mm 的直型不锈钢动力管, 经过筛分选用粒径为 250 ~ 425 μm 的催化剂, 床层厚度为 30 mm, 反应器置于超级数显恒温水浴 (圣欣科学仪器) 中, 控制水浴温度为 30 °C。配气成分 (体积分数) 为 98% 空气、2% NO 混合气体 (NO 质量浓度 107 mg/m³), 流速为 2.1 L/min。实验所用 NO 气体由北京氮普北分气体公司提供, 用 LZB-2 型 (余姚市银环流量仪表有限公司) 流量计控制其流量, 用 D08-101ZM 型质量流量计控制空气流量。由 42i-HL 型 NO_x 检测仪连续在线检测 NO_x 浓度。

用德国 Bruker 公司生产的 D8ADVANCE 型 X-射线衍射分析仪对样品进行物相分析, 管压 40 kV,

收稿日期: 2009-12-18

基金项目: 国家自然科学基金 (20643005/20707012)

第一作者: 男, 1983 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: wangdzhzhay@yahoo.com.cn

管电流 30 mA, 扫描范围 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。用 Bruker Vector 22 型红外光谱仪进行原位红外 (FT-IR) 测试, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 256 次, 扫描范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 配气成分为 90% ($\text{He} + \text{O}_2$)、10% NO 混合气体 (NO 质量浓度 535 mg/m^3), 流速为 25.5 mL/min 。进行 FT-IR 分析时, 先将催化剂 (50 mg) 放入到红外吸收池中, 然后用高纯氦气 (50 mL/min) 在 120°C 下吹扫 1 h, 待温度降至室温后再开始测试。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性影响因素

2.1.1 $[\text{Cu}]/[\text{Mn}]$ 比例

分别用不同配比的铜锰化合物为原料, 经过 300°C 焙烧 8 h 制备了四种催化剂, 其室温 NO 转化率随时间的变化示于图 1。可见, 当铜锰比值为 2:3 时, 转化率达到 80% 后开始迅速下降到 40%。随着锰含量的增加, 催化剂的活性逐渐升高, 当原料液的铜锰比达到 1:6 时, 催化活性最高, 能保持 100% 转化率 4 h 以上。此后, 随着锰含量的增加, 催化剂的催化活性开始下降, 当原料液铜锰比达到 1:10 时, 催化剂对 NO 的 100% 转化率只能保持 1.5 h, 3 h 后转化率就下降到了 80% 以下。

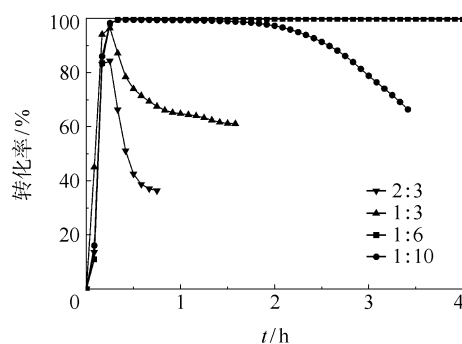


图1 不同原料液铜锰比对催化活性的影响
Fig. 1 Effects of different $[\text{Cu}]/[\text{Mn}]$ ratios on catalytic activity

王幸宜等^[5]在研究不同铜锰比催化剂表面过剩氧浓度的变化时, 发现 CuMn_2O_4 相是表面过剩氧的主要贡献者, CuMn_2O_4 的含量越高, 对应催化剂的氧化活性越好。Kang 等^[6]也认为铜锰复合氧化物之所以具有很好的低温催化 NO 活性, 是因为催化剂的主要活性成分是 CuMn_2O_4 。当铜含量较高时, 催化剂主要是氧化铜和复合铜锰氧化物, 氧化

锰的含量较少; 随着锰含量增加, 不仅催化剂中复合氧化物的含量增加, 而且复合氧化物的锰铜比值也增加^[7]。当原料液铜锰比为 1:6 时, 形成较多稳定的复合氧化物, 锰含量进一步增加, 氧化锰的量将增加, 而复合氧化物的量变化不大。这说明起主要催化作用的是铜锰复合氧化物。

2.1.2 焙烧温度

焙烧是催化剂活化的重要步骤之一, 通过焙烧可去除易挥发组分, 使金属盐分解成氧化物或单质, 形成一定的活性相结构, 对金属粒子大小、晶型、催化剂比表面和孔结构等均产生一定的影响。分别于不同焙烧温度下, $[\text{Cu}]/[\text{Mn}] = 1/6$, 焙烧时间为 8 h 制备了催化剂, 其室温 NO 转化率随时间的变化示于图 2, 由图可见, 当催化剂在 $200 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 焙烧时, 催化剂都体现了很好的催化活性, 3 h 以内对 NO 的转化率都能维持在 90% 以上。随着焙烧温度的升高, 制备的催化剂的催化活性逐渐升高, 当焙烧温度达到 300°C 时, 催化剂的活性最高, 能保持 100% 转化率 4 h 以上。随后活性开始下降, 当焙烧温度达 500°C 时, 转化率只能达到 20%。

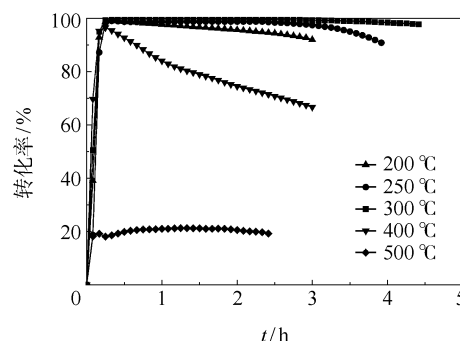


图2 不同焙烧温度对催化活性的影响
Fig. 2 Effects of different calcination temperatures on catalytic activity

当焙烧温度升高时, 催化剂比表面积逐渐减小, 孔体积减少, 催化剂的平均孔径随之变大, 催化剂前体也开始慢慢分解, 因而, 催化活性也逐渐升高。当温度过高时, 催化剂开始出现结晶。图 3 给出了不同焙烧温度下铜锰复合氧化物催化剂的 XRD 谱图。可见, $250 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 焙烧温度的 XRD 谱图十分相似, 都没有明显的衍射峰, 而焙烧温度 500°C 时, 谱图出现了 Mn_2O_3 和 CuMn_2O_4 的特征衍射峰, 表明 $250 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 焙烧条件下的催化剂为无定形状态, 基本未形成晶相, 随着焙烧温度的升高, 无定形的催化剂逐渐转变为晶态, 在 500°C 时, 形成了以 Mn_2O_3 为主要

成分的物质。此外,随着焙烧温度升高, MnO_x 催化剂的氧化态从多元化向单一化发展,因此导致了催化剂的活性严重下降。唐晓龙等^[8]在研究低温催化 NO 催化剂时也认为,催化剂的无定形结构有利于质子快速嵌入和脱嵌,在催化剂颗粒表面上或者体相范围内产生快速、可逆的化学吸/脱附或者氧化/还原反应。可见,催化剂的无定形态使其具有良好的低温催化活性。

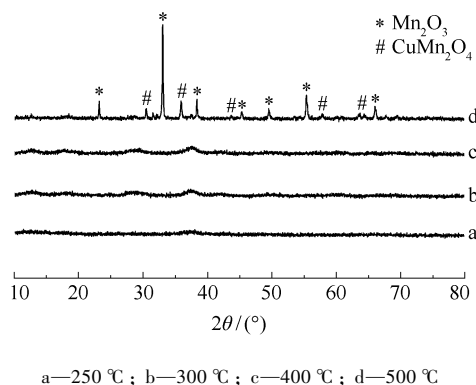


图 3 不同焙烧温度下催化剂的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the catalysts calcinated at different temperatures

2.1.3 焙烧时间

分别于不同焙烧时间下, $[\text{Cu}]/[\text{Mn}] = 1/6$, 焙烧温度为 300 °C 制备了催化剂, 其室温 NO 转化率随时间的变化示于图 4。由图 4 可知, 随着焙烧时间的延长, 催化剂的催化活性迅速升高, 当焙烧时间达到 8 h 时, 催化活性最佳, 可以在 4.5 h 内保持对 NO 催化转化效率达到 100%。焙烧时间超过 8 h 时, 活性又逐渐下降, 当焙烧时间达到 12 h 时, 催化剂对 NO 的最高转化率仅有 83%, 且 2.5 h 后就下降到了 50%。

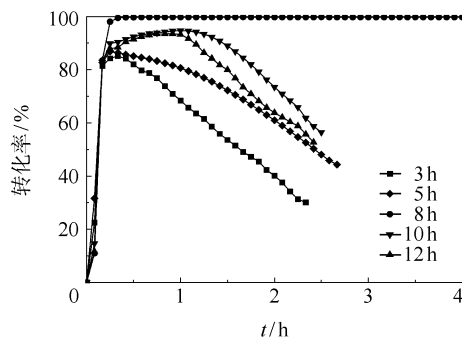


图 4 不同焙烧时间对催化活性的影响

Fig. 4 Effects of different calcination times on catalytic activity

2.1.4 NO 初始质量浓度

如图 5 所示, 当初始质量浓度为 107 mg/m^3 时, 催化剂对 NO 的转化率在 6 h 内始终保持 100%。随着 NO 初始质量浓度的提高, 催化剂失活的速度加快。当 NO 初始质量浓度达到 214 mg/m^3 时, 4 h 后, 催化活性开始迅速下降, 当反应达到 6 h 的时候, 催化剂对 NO 的转化率已不足 35%。这是由于 NO 的初始浓度越大, 参与反应的 NO 量也越多, 因此催化剂失活速度也就越快。

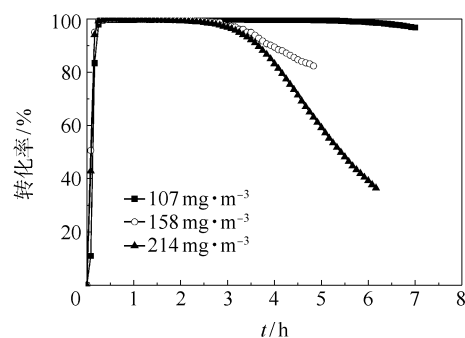
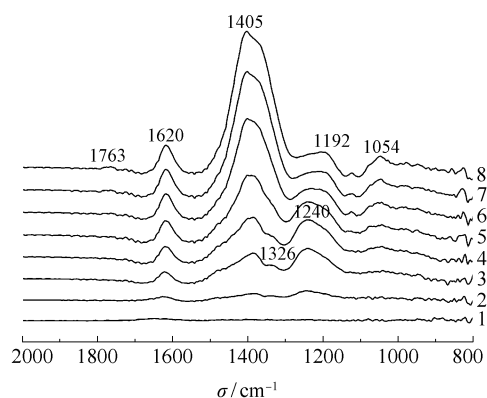


图 5 不同初始质量浓度对催化活性的影响

Fig. 5 Effects of different initial concentrations on catalytic activity

2.2 具体机理分析

图 6 所示为反应过程中, 不同时间点采集到的铜锰复合氧化物吸附 NO 的漫反射红外光谱。1054 cm^{-1} 处出现了逐渐增长的弱峰, 认为其是由亚硝酸根中 (NO) 的伸缩振动形成的^[9-10], 1192 cm^{-1} 处为对称伸缩振动形成的二齿亚硝酸盐^[11], 1240 cm^{-1} 处是典型的螯合二齿亚硝酸根的峰^[12], 1326 cm^{-1}



1—1 min; 2—5 min; 3—10 min; 4—20 min;
5—30 min; 6—40 min; 7—50 min; 8—60 min

图 6 不同时间下催化剂吸收 NO 的原位红外谱图

Fig. 6 DRIFT spectra of NO adsorption on the catalyst at different times

处的峰由亚硝酸根中($-\text{NO}_2$)的伸缩振动形成^[13],随着时间的推移,此峰逐渐被 1405 cm^{-1} 处的峰覆盖。由于硝酸根容易与它周围的阳离子结合,使得硝酸根的对称振动降低,不对称振动加强,从而使峰变强,因此可认为 1405 cm^{-1} 处为硝酸盐的峰,此峰随时间推移而增强,说明在反应过程中,部分NO逐渐形成了硝酸根,且以离子对的形式附着在催化剂表面孔隙内^[14]。 1620 cm^{-1} 处是($\text{N}=\text{O}$)伸缩振动的二齿硝酸根的峰^[10]。 1405 cm^{-1} 处和 1620 cm^{-1} 处的硝酸根的峰呈明显的增长趋势,而 1192 cm^{-1} 处和 1240 cm^{-1} 处的峰逐渐减弱。说明,随着时间的推移,亚硝酸根逐渐被氧化成了硝酸根。由此可见,随着反应的进行,NO逐渐转变为亚硝酸盐和硝酸盐,从而得以消除。

图7所示为反应到60 min时,有氧气和无氧气通入状态下的铜锰复合氧化物吸附NO的漫反射红外光谱。可以发现,在没有氧气通入时,催化剂表面上仍然形成了很多亚硝酸根和硝酸根的峰,可认为是晶格氧原子参与了NO的吸附过程,催化剂在焙烧过程中,表面会形成许多晶格氧,当NO吸附到催化剂表面时,这些晶格氧参与了二齿亚硝酸根的形成过程^[10]。反应方程如(1)~(3)所示。

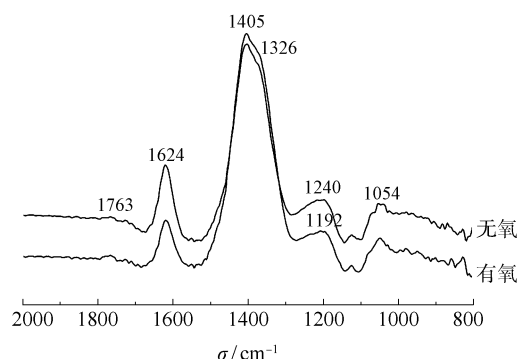
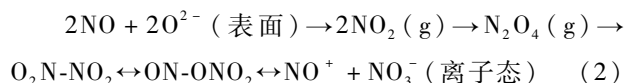
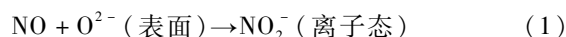
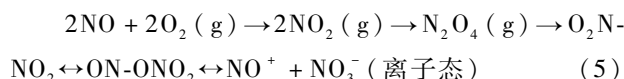
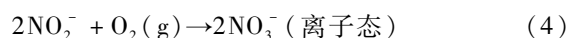


图7 氧气对催化剂吸收NO的原位红外谱图的影响

Fig. 7 Effects of O_2 on the DRIFT spectra of NO adsorbed on the catalyst



当有氧气通入的情况下, 1405 cm^{-1} 处硝酸根的峰有明显的增大,而 $1054, 1192, 1326, 1240, 1620\text{ cm}^{-1}$ 处的亚硝酸根的峰都有所减小,可见氧气的通入,有利于硝酸根的形成。反应方程如下:



3 结论

采用两次沉淀法,制备了室温下具有良好催化活性的铜锰复合氧化物催化剂。当原料配比 $[\text{Cu}]/[\text{Mn}] = 1/6$ 、焙烧温度 300°C 以及焙烧时间8 h时,制备的催化剂具有最佳NO催化活性;在不引入还原剂的情况下,能在6 h内将NO完全消除,NO在反应过程中逐渐转化成为亚硝酸盐和硝酸盐而得以消除。此外,无定形态的催化剂有着良好的室温NO催化活性。

参考文献:

- [1] 于龙, 张彦军. 选择性催化还原(SCR)脱硝技术研究[J]. 锅炉制造, 2005(4): 1-4.
Yu L, Zhang Y J. A study on the selective catalytic reduction of NO_x [J]. Boiler Manufacturing, 2005(4): 1-4. (in Chinese)
- [2] 李敏, 仲兆平. 氨选择性还原(SCR)脱出氮氧化物的研究[J]. 能源研究与利用, 2004(2): 24-27.
Li M, Zhong Z P. A study on the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. Energy Research and Utilization, 2004(2): 24-27. (in Chinese)
- [3] Kapteijn F, Singoredjo L, Andreini A, et al. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1994, 3(2/3): 173-189.
- [4] Qi G, Yang R T. A superior catalyst for low-temperature NO reduction with NH_3 [J]. Chemical Communications, 2003, 7(2): 848-849.
- [5] 王幸宜, 卢冠忠, 汪仁. 铜、锰氧化物的表面过剩氧及其甲苯催化燃烧活性[J]. 催化学报, 1994, 15(2): 103-108.
Wang X Y, Lu G Z, Wang R. Surface oxygen phase structure of copper and manganese oxides and their activity in catalytic combustion [J]. Journal of Catalysis, 1994, 15(2): 103-108. (in Chinese)
- [6] Kang M, Eun D P, Ji M K, et al. Cu-Mn mixed oxides for low temperature NO reduction with NH_3 [J]. Catalysis Today, 2006, 111(3/4): 236-241.
- [7] 李明, 王东辉, 张泽廷, 等. 非贵金属室温CO氧化催化剂的研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(4): 29-31.

- Li M, Wang D H, Zhang Z T, et al. Non-noble metal catalyst for ambient temperature CO oxidation[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 30(4): 29 – 31. (in Chinese)
- [8] 唐晓龙, 郝吉明, 徐文国, 等. 低温条件下 Nano-MnO_x 上 NH₃ 选择性催化还原 NO[J]. 环境科学, 2007, 28(2): 289 – 294.
- Tang X L, Hao J M, Xu W G, et al. Nano-MnO_x Catalyst for the selective catalytic reduction of NO by NH₃ in low temperature[J]. Environmental Science, 2007, 28(2): 289 – 294. (in Chinese)
- [9] Pietrogiamici D, Sannino D, Tuti S, et al. The catalytic activity of CuO_x/ZrO₂ for the abatement of NO with propene or ammonia in the presence of O₂[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 21(2): 141 – 150.
- [10] Jeffrey C S W, Cheng Y T. In situ FTIR study of photocatalytic NO reaction on photocatalysts under UV irradiation[J]. Journal of Catalysis, 2006, 237(2): 393 – 404.
- [11] Takeuchi K, Nakamura I, Matsumoto O. Preparation of visible-light-responsive titanium oxide photocatalysts by plasma treatment[J]. Chemistry Letters, 2000, 11: 1354 – 1355.
- [12] Ursula B, Manfred R, Rolf F. Effect of H₂ admixture on the adsorption of NO, NO₂ and propane at Ag/Al₂O₃ catalyst as examined by in situ FTIR[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 55(3): 213 – 220.
- [13] Valyon J, Hall W K. Studies of the surface species formed from NO on copper zeolites[J]. Journal of Physical Chemistry, 1993, 97: 1204 – 1212.
- [14] Ursula B, Angelika B, Manfred R, et al. NO_x adsorption on MnO₂/NaY composite: an in situ FTIR and EPR study[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 32(4): 229 – 241.

NO catalytic oxidation over copper manganese oxide at room temperature

WANG Huan¹ LV Li² WANG DongHui² JIA Jia¹ QIN Yue¹
ZHANG ZeTing¹ JIN JunSu¹

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Research Institute of Chemical Defence, Beijing 100083, China)

Abstract: A series of copper manganese oxide catalysts have been prepared using a re-precipitation procedure and evaluated in NO oxidation at room temperature. The effects of varying the Cu/Mn ratio in the reaction mixture, calcination temperature and calcination time on the catalytic activity were investigated in detail. The following optimum preparation conditions were identified with respect to the catalyst activity for the oxidation of NO at room temperature: [Cu]/[Mn] = 1/6; a calcination temperature of 300 °C; a calcination time of 8 hours. NO with an initial concentration of 107 mg/m³ was completely removed at room temperature without any reductant being necessary. Diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy indicated that NO is adsorbed and stored on the catalyst mainly as various coordinated nitrites and nitrates.

Key words: copper manganese oxide; NO; catalytic oxidation; FT-IR