

新型铬锰复合氧化物低温选择性催化氨还原 NO_x

陈志航, 李雪辉, 高翔, 江燕斌, 吕扬效, 王芙蓉, 王乐夫

(华南理工大学化学与化工学院, 广东省绿色化学产品技术重点实验室, 广东广州 510640)

摘要: 采用柠檬酸法合成了一系列铬锰复合氧化物催化剂, 利用 X 射线衍射及 X 射线光电子能谱研究了催化剂活性相态, 并考察了铬锰摩尔比对反应活性的影响。结果表明, 该体系在有氧条件下氨低温选择性催化还原氮氧化物反应中显示出优异的活性, 其中 $\text{Cr}(0.4)\text{-MnO}_x$ 催化剂具有最佳低温催化活性, 在空速 $30\,000\ \text{h}^{-1}$ 和 $120\ \text{℃}$ 条件下, NO_x 转化率达 98.5%, N_2 选择性达 100%。在 MnO_x 中添加 Cr 后形成了 $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ 晶相, 该相态在低温选择性催化还原 NO_x 过程中起重要作用。

关键词: 铬锰复合氧化物; 低温; 选择性催化还原; 氮氧化物; 氨

中图分类号: O643

文献标识码: A

消除氮氧化物的方法包括直接催化^[1]、等离子体催化^[2]及选择性催化还原(SCR)技术^[3-4]等。其中, 传统的 SCR 技术在消除固定源排放的 NO_x 过程中扮演了非常重要的角色。 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ ^[5] 是运用最为广泛的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂, 该催化剂的最佳使用温度为 $300\sim 400\ \text{℃}$, 因此 SCR 装置需位于电除尘器或脱硫装置上游以避免再加热烟气。然而, 在该区域高浓度灰飞及 SO_2 等易引起催化剂寿命缩短或失活。将 SCR 体系置于脱硫装置之后可避免上述问题。但是, 烟气在通过这些装置后温度会降到 $200\ \text{℃}$ 以下, 传统催化剂在此温度区间的活性非常低。因此, 开发低温 ($< 200\ \text{℃}$) SCR 催化剂成为近年来的研究热点。

研究表明, 锰氧化物在低温 SCR 催化过程中具有重要作用, 如 MnO_x ^[6,7], $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ ^[8], $\text{Fe-Mn}/\text{TiO}_2$ ^[9,10], $\text{CuO}_x\text{-MnO}_x$ ^[11] 及 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ ^[12] 等, 但这些催化剂的最佳活性温度偏高 ($> 150\ \text{℃}$), 选择性有待提高, 耐硫、耐水性能也需改善。Srekanth 等^[13] 发现 $\text{Mn-Cr}/\text{TiO}_2$ 催化剂在 $120\ \text{℃}$ 及较低空速下 NO 转化率仅 60%; Wu 等^[14] 报道的 $\text{Cr-Mn}/\text{TiO}_2$ 催化剂在 $120\ \text{℃}$ 下 NO 转化率低于 90%。因此, 开发高活性的催化剂体系是实现低温 SCR 过程的关键。本文采用柠檬酸法制备了一系列具有优良低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 性能的 Cr-MnO_x 复合氧化

物催化剂, 发现具有 $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ 组成的复合氧化物为其主要活性中心, 相关研究未见文献报道。

按照柠檬酸摩尔数等于铬与锰摩尔量之和的比例, 将 $2.0\ \text{mol/L}$ 柠檬酸溶液加入硝酸铬和乙酸锰混合盐中搅拌 1 h 后于 $120\ \text{℃}$ 下恒温 12 h, 然后将得到的多孔泡沫状固体在 $650\ \text{℃}$ 下于空气气氛中煅烧 3 h, 压片、研磨制成 $60\sim 100$ 目颗粒备用。所制备的催化剂表示为 $\text{Cr}(y)\text{-MnO}_x$, 其中 y 表示 $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Mn})$ 摩尔比。纯铬、锰氧化物制备方法同上。将上述制备的 CrO_x 和 MnO_x 等摩尔混合且在 $650\ \text{℃}$ 煅烧后得到机械混合型 $\text{CrO}_x\text{-MnO}_x$ 催化剂。

氨选择性催化还原 NO_x 反应在石英管反应器中进行, 模拟的烟道气组成为: $0.1\% \text{NO}$, $0.1\% \text{NH}_3$, $3.0\% \text{O}_2$, N_2 或 He (评价 N_2 选择性时使用) 为平衡气。气体总流速 $860\ \text{ml/min}$, 催化剂用量 $3.2\ \text{g}$, 空速 $30\,000\ \text{h}^{-1}$ 。反应前后气体组成中 NO , NO_2 和 O_2 经过 SWG-300 烟气分析仪(德国 MRU 公司)在线分析; 选择性实验采用 He 作为平衡气, N_2 及 N_2O 采用 HP 4890D 气相色谱在线检测。在固定温度点所取数据是在该温度下的 SCR 反应稳定进行 30 min 后连续 10 min 收集数据的平均值。采用 Rigaku D/MAX-3A 型 X 射线衍射(XRD)仪测定催化剂活性物相, 使用 Quantum-2000 Scanning ESCA Microprobe 型表面分析系统进行 X 射线光电

收稿日期: 2008-09-27。

联系人: 李雪辉, Tel/Fax: (020) 87114707; E-mail: cexhli@scut.edu.cn。

基金来源: 国家自然科学基金(20876063); 广东省自然科学基金(06025654)。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>)。

子能谱(XPS)表征。

由图 1 可知, Cr(0.5)-MnO_x 复合氧化物具有理想的催化活性, 120 °C 下 NO_x 转化率达 97.8%, 而纯 MnO_x 上的转化率仅为 80.2%, 与文献[15] 的活性相近。CrO_x 的低温催化活性很低(9.4%)。说明添加 Cr 后的催化剂体系活性显著提高。

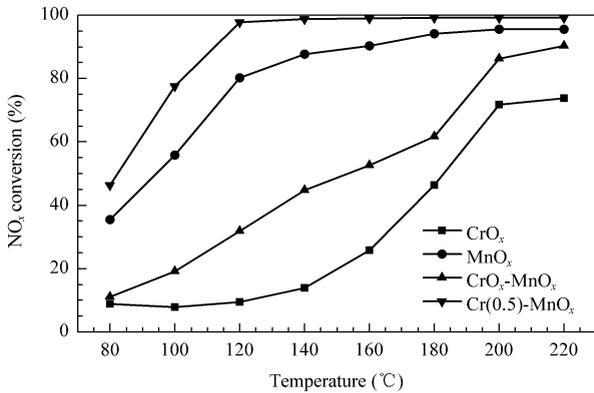


图 1 不同催化剂催化 NO_x 还原的性能

Fig 1 Catalytic reduction conversion of NO_x on various catalysts (0.1% NO-0.1% NH₃-3% O₂, GHSV = 30000 h⁻¹.)

XRD 表征结果(图 2(1)~(3)和(8))表明, CrO_x 和 MnO_x 纯氧化物的主要物相分别是 Cr₂O₃ 及 Mn₃O₄。相同条件下, 机械混合的 CrO_x-MnO_x 催化剂的低温 SCR 活性较纯 MnO_x 低, 其主要由 Cr₂O₃ 和 Mn₂O₃ 组成; 对于 Cr(0.5)-MnO_x 复合氧

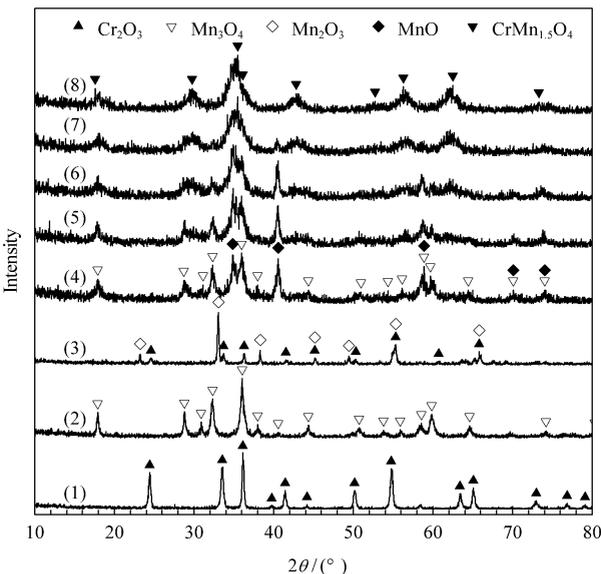


图 2 不同催化剂的 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of various catalysts
(1) CrO_x, (2) MnO_x, (3) CrO_x-MnO_x, (4) Cr(0.1)-MnO_x,
(5) Cr(0.2)-MnO_x, (6) Cr(0.3)-MnO_x,
(7) Cr(0.4)-MnO_x, (8) Cr(0.5)-MnO_x

化物, 其主要是由 CrMn_{1.5}O₄ 物相组成。说明加入 Cr 可生成 CrMn_{1.5}O₄ 复合氧化物新物相且该相态可能是其主要活性组分。

上述 Cr(0.5)-MnO_x 复合氧化物, Cr/Mn 的摩尔比为 1, 与 CrMn_{1.5}O₄ 物相中 Cr/Mn 的化学计量比(2:3)接近。因此, 尝试考察了具有不同 Cr/Mn 计量比的复合氧化物的低温催化还原性能(图 3)。结果表明, 温度高于 160 °C 时, 所有具有不同 Cr/Mn 计量比的催化剂均可实现 NO_x 的 100% 还原。但是, 在低于 160 °C 时, 随 Cr 添加量的增加, 催化剂的低温活性增强, 当复合氧化物 Cr(0.4)-MnO_x 具有与 CrMn_{1.5}O₄ 相中 Cr/Mn 化学计量比一致时的低温 SCR 催化活性最佳, 120 °C 条件下 NO_x 转化率达到 98.5% 且选择性为 100%。其后, 随 Cr 含量进一步增加, 低温催化性能反而降低。

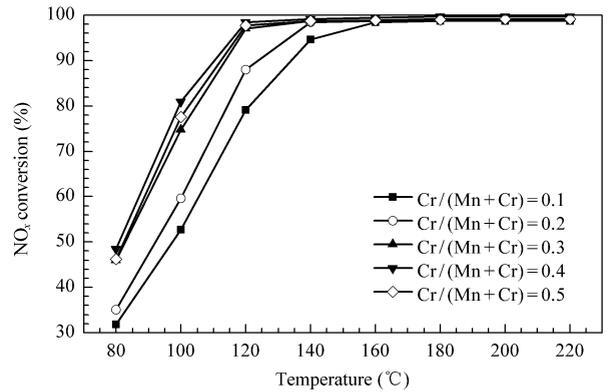


图 3 Cr 含量对复合氧化物催化还原性能的影响

Fig 3 Effect of Cr content in mixed oxides on NO_x conversion (Reaction conditions are the same as in Fig 1.)

通过分析不同 Cr、Mn 含量的复合氧化物催化剂的 XRD 谱(图 2(4)~(8)), 发现 Cr(0.1)-MnO_x 催化剂主要为 Mn₃O₄, 同时含有极少的 MnO 物相。随着 Cr 含量的增加, Mn₃O₄ 和 MnO 衍射峰强度逐渐降低, 而 CrMn_{1.5}O₄ 衍射峰强度逐渐增加。对于 Cr(0.4)-MnO_x, 除了非常弱的 MnO 衍射峰外, CrMn_{1.5}O₄ 物相占据主导地位。由于 Cr(0.5)-MnO_x 催化剂中 Cr 的含量超过 CrMn_{1.5}O₄ 复合氧化物的化学计量比, Mn 几乎完全以 CrMn_{1.5}O₄ 的形式存在, 未检测到 MnO_x 的衍射峰, 也表明 CrMn_{1.5}O₄ 复合氧化物物相具有较好的低温 SCR 还原活性。

上述结果表明, 添加 Cr 后形成的 Cr-MnO_x 催化剂的活性较纯 MnO_x 有很大的提高。MnO_x 的活

性组分为具有四方晶系体心结构的 Mn_3O_4 ; 而 $Cr(0.4)MnO_x$ 的物相为 $CrMn_{1.5}O_4$ 且为立方晶系的面心结构, 表明复合氧化物与前驱体的晶相结构完全不同. 各催化剂的 XPS 分析结果(表 1)表明, 随 Cr 含量增加, 表面 Mn 元素浓度降低, 但当复合氧化物具有 $Cr(0.4)MnO_x$ 组成时, 表面 Mn 元素的浓度最大, 说明催化剂的结构发生上述物相的完全转变. 结合活性评价数据, 表明表面 $CrMn_{1.5}O_x$ 物相是该体系的主要活性中心. 同时从表 1 可知, 对于具有较好催化性能的 $Cr(0.4)MnO_x$ 及 $Cr(0.5)MnO_x$, 表面 $Cr/(Cr + Mn)$ 的测量值远低于设计值, 说明锰元素在催化剂表面的富集能改善其催化性能. 因此, 通过调控表面适当的 Mn 元素浓度, 构建具有特殊相态(如 $CrMn_{1.5}O_4$)及结构(如 Mn-O-Cr)的复合氧化物, 可获得较佳的催化性能.

表 1 XPS 检测的催化剂原子百分含量

Table 1 Atom percentage of catalysts determined by XPS

Catalyst	Atom percentage (%)			$Cr/(Cr + Mn)$
	Cr	Mn	O	
$Cr(0.1)MnO_x$	3.5	21.0	75.5	0.14
$Cr(0.2)MnO_x$	3.6	13.6	82.8	0.21
$Cr(0.3)MnO_x$	4.6	11.4	84.0	0.29
$Cr(0.4)MnO_x$	10.9	20.3	68.8	0.35
$Cr(0.5)MnO_x$	12.8	17.2	70.0	0.43

参 考 文 献

- Zhu J, Xiao D, Li J, Yang X, Wu Y. *J Mol Catal A*, 2005, **234**(1-2):99
- Hueso J L, Cotrino J, Caballero A, Espinós J P, González-Elipe A R. *J Catal*, 2007, **247**(2):288
- 马建蓉, 刘振宇, 黄张根, 刘清雅. 催化学报(Ma J R, Liu Zh Y, Huang Zh G, Liu Q Y. *Chin J Catal*), 2006, **27**(1):91
- Li X, Zhu P, Wang F, Wang L, Tsang S C. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(9):3376
- 范红梅, 仲兆平, 金保升, 李锋, 刘涛, 翟俊霞. 燃料化学学报(Fan H M, Zhong Zh P, Jin B Sh, Li F, Liu T, Zhai J X. *J Fuel Chem Technol*), 2006, **34**(3):377
- Kang M, Park E D, Kim J M, Yie J E. *Appl Catal A*, 2007, **327**(2):261
- Tang X, Hao J, Xu W, Li J. *Catal Commun*, 2007, **8**(3):329
- Li J, Chen J, Ke R, Luo C, Hao J. *Catal Commun*, 2007, **8**(12):1896
- Qi G, Yang R T. *Appl Catal B*, 2003, **44**(3):217
- 林涛, 张秋林, 李伟, 龚茂初, 幸怡汛, 陈耀强. 物理化学学报(Lin T, Zhang Q L, Li W, Gong M Ch, Xing Y X, Chen Y Q. *Acta Phys-Chim Sin*), 2008, **24**(7):1127
- Kang M, Park E D, Kim J M, Yie J E. *Catal Today*, 2006, **111**(3-4):236
- Qi G S, Yang R T. *Chem Commun*, 2003, **7**:848
- Sreekanth P M, Peña D A, Smirniotis P G. *Ind Eng Chem Res*, 2006, **45**(19):6444
- Wu Z, Jiang B, Liu Y. *Appl Catal B*, 2008, **79**(4):347
- 唐晓龙, 郝吉明, 徐文国, 李俊华. 催化学报(Tang X L, Hao J M, Xu W G, Li J H. *Chin J Catal*), 2006, **27**(10):843

Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH_3 on a Cr-Mn Mixed Oxide at Low Temperature

CHEN Zhihang, LI Xuehui*, GAO Xiang, JIANG Yanbin, LÜ Yangxiao, WANG Furong, WANG Lefu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangdong Province Key Laboratory for Green Chemical Product Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: A series of Cr-Mn mixed oxide catalysts were prepared by the citric acid method and characterized by X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. The effect of $Cr/(Cr + Mn)$ molar ratio on activity for the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with ammonia in the presence of excess oxygen at low temperature (80–220 °C) was studied. A 98.5% NO_x conversion with 100% selectivity for N_2 was obtained with $Cr(0.4)MnO_x$ ($Cr/(Cr + Mn)$ molar ratio = 0.4) at 120 °C and $30\,000\ h^{-1}$. The addition of chromium to MnO_x produced a $CrMn_{1.5}O_4$ crystal phase, which played an important role in low-temperature SCR.

Key words: chromium-manganese mixed oxide; low temperature; selective catalytic reduction; nitrogen oxide; ammonia