

文章编号:2095-7386(2023)04-0053-07

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2023.04.008

陈化时间对 Ce-MnO_x 一氧化碳低温催化性能研究

匡伊健¹, 范一权¹, 康建刚², 杨军胜¹

(1. 武汉轻工大学 机械工程学院, 武汉 430023; 2. 中冶长天国际工程有限责任公司, 长沙 410007)

摘 要:采用共沉淀法制备不同陈化时间的 Ce-MnO_x 复合氧化物催化剂, 考察催化剂在 60~120 °C 范围内的去除 CO 能力, 并通过 X 射线衍射分析(XRD)、X 射线能谱分析(EDS)、比表面积测试分析(BET)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、H₂ 程序升温还原测试(H₂-TPR)、CO 吸附脱附测试(CO-TPD)测试手段分析了复合催化剂的物相组成、元素分布、表面形貌及其他物化性能, 探究了陈化时间对 CO 催化氧化性能的影响。实验结果表明陈化时间为 10 h 时, Ce-MnO_x 具有最好的催化性能, 在 100 °C 时 CO 转化率为 94.79%, 在 120 °C 时 CO 转化率为 99.66%。陈化时间的延长, 有利于提高催化剂 Mn⁴⁺ 的含量和还原能力, 降低了催化剂分解释放 CO₂ 的温度。

关键词:共沉淀法; 去除 CO; 催化氧化; Ce-MnO_x 复合氧化物催化剂

中图分类号:TQ 546.4

文献标识码:A

Study on low temperature catalytic performance of Ce-MnO_x for carbon monoxide removal with varying aging time

KUANG Yijian¹, FAN Yiquan¹, KANG Jiangang², YANG Junsheng¹

(1. School of Mechanical Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;

2. Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha 410007, China)

Abstract: The Ce-MnO_x composite oxide catalysts with different aging time were prepared by co-precipitation method. The CO removal ability of the catalysts in the range of 60 °C—120 °C was investigated. The phase composition, element distribution, surface morphology and other physicochemical properties of the composite catalysts were analyzed by X-ray diffraction (XRD), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), specific surface area test (BET), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR) and CO-adsorption desorption (CO-TPD). The effect of aging time on CO catalytic oxidation performance was studied. The experimental results reveal that Ce-MnO_x exhibits the best catalytic performance as the aging time is 10 h. At 100 °C and 120 °C, the conversion rates of CO are 94.79% and 99.66%, respectively. Extending the aging time improves the content of Mn⁴⁺ and redox capacity of the catalyst, which is beneficial for the reduction of the temperature at which the catalyst decomposes and releases CO₂.

收稿日期:2023-07-01.

作者简介:匡伊健(1999-),男,硕士研究生,E-mail:kuangyijian1999@163.com.

通信作者:杨军胜(1982-),男,副教授,E-mail:yangjunsheng2008@163.com.

基金项目:国家自然科学基金(51704221).

Key words: co-precipitation method; CO removal; catalytic oxidation; Ce-MnO_x composite oxide catalyst

1 引言

我国是钢铁大国,钢铁产量已经连续多年稳居世界第一,高炉炼铁也是最常见的炼铁方法。为了满足高炉炼铁的要求,需要将矿粉颗粒粘结成团,进行后续的烧结工序处理。但是,烧结球团仍然不能充分燃烧,排放出 120~200 ℃ 的高浓度烟气,其中,CO 浓度约为 6 746.04~7 790.83 mg/m³^[1],对大气造成了严重的污染。随着国家对大气污染问题愈发重视,CO 排放问题也成为了新的关注焦点,对其排放标准也提出了严格的要求。开发低温高效的能脱除 CO 的催化剂是目前最为简单、方便的方法,为实现低温工业烟气净化,完成中国 2060 年前实现碳中和的宏伟目标具有重要意义^[2]。

研究表明锰基氧化物(MnO_x)具有较好的低温选择性催化还原活性(SCR),被广泛应用于低温脱硝领域,而将其应用于 CO 催化氧化的研究较少。研究者们发现将 MnO_x 与其他元素掺杂或修饰,可以进一步优化其催化性能。刘民江^[3]采用溶剂热法合成了 Cu 掺杂的 MnO_x 纳米颗粒,并研究了其 CO 催化性能,结果表明铜掺杂氧化锰比纯相氧化锰和商品氧化锰拥有更好的催化活性。王京^[4]制备了不同铈离子掺杂的 MnO_x 催化剂,并考察了催化剂对 CO 催化氧化反应的影响,结果表明少量的铈能够增强催化剂的催化活性,但铈过量将导致催化活性下降。龚磊等^[5]研究了 CuO/CeO₂-MnO_x 催化剂在富氢条件下 CO 催化氧化性能,结果表明 CuO/CeO₂ 的引入可以提高 CO 选择性氧化的活性,促进了催化剂活性组分与载体的相互作用,提升了 CO 的吸附量。刘松雪等^[6]通过共沉淀法制备了 MnO_x-CeO₂ 催化剂,并对其进行了 CO 催化测试发现,当 Mn:Ce=1:1 时,催化剂催化活性最好。Wang^[7]等制备了 Pd 掺杂 MnO_x-CeO₂ (MC) 复合催化剂的低温 CO 氧化性能,结果表明 PdO 纳米颗粒高度分散在煅烧的 MnO_x-CeO₂ (MC) 载体上,提高了 CO 催化效率。T. N. Afonassenko 等^[8]采用共沉淀法合成了 Mn/(Zr+Ce+Mn) 摩尔比为 0.3 的 MnO_x-CeO₂、MnO_x-ZrO₂、MnO_x-ZrO₂-CeO₂ 复合氧化物催化剂并测试了其氧化性能,结果表明 CO 氧化的高活性与样品中易还原的 MnO_x 颗粒的含量以及氧空位缺陷有关。以上研究表明二元及多组元的 Ce-MnO_x 基催化剂具有良好的 CO 催化性能,可望应用于低温工业烟气 CO 的净化。

共沉淀法具有制备工艺简单、成本低、制备条件易于控制、合成周期短等优点收到广大研究者的青睐,但现有研究大多集中于 Ce/Mn 比和焙烧温度、焙烧时间等工艺参数的调控^[9,10]。陈化时间对催化剂的物相组成、理化特性和催化性能将产生重要影响。

因此,本研究以六水硝酸铈、四水乙酸锰作为原材料,氨水作为沉淀剂,固定 Ce:Mn=1:1,采用共沉淀法开发出一种高效、可大批量制备的 Ce-MnO_x 催化剂,探讨陈化时间(0.5 h、1 h、2 h、5 h、10 h)对 Ce-MnO_x 催化剂物相结构、表面形貌、比表面积、孔隙结构的影响,并结合 XRD、EDS、SEM、H₂-TPR、CO-TPD 等测试手段,测试催化剂的 CO 氧化行为,旨在为后续学者研究非贵金属 CO 催化剂提供借鉴。

2 实验材料与方法

2.1 实验药品

六水硝酸铈、四水乙酸锰均为分析纯,氨水(质量分数为 25%),N₂、O₂ 浓度为 99.99%,CO 浓度为 2%。

2.2 催化剂的制备

采用共沉淀法制备 Ce-MnO_x 复合氧化物催化剂。配置 0.06 mol/L 的硝酸铈和乙酸锰混合溶液,磁力搅拌 1 h。选用恒压滴液漏斗,以 10 s/滴的固定速率向混合溶液中缓慢滴加氨水,直至溶液 pH=10,停止滴加,继续搅拌 2 h,分别静置 0.5 h、1 h、2 h、5 h、10 h,产生沉淀物。经抽滤、去离子水多次洗涤,使溶液 pH=7,过滤后得到前驱体,将其置于 120 ℃ 鼓风干燥箱中干燥 5 h。将烘干后的前驱体置于马弗炉中,升温速率为 5 ℃/min,经 400 ℃ 焙烧 4 h 后自然冷却,得到所制催化剂。最后将样品过筛,选取 40~60 目的颗粒用于催化剂活性测试中。

2.3 催化剂的活性测试

催化剂的活性测试在微型固定床反应器中进行。使用高精度电子分析天平(精度 0.1 mg)称取 40~60 目 Ce-MnO_x 催化剂颗粒 1 400±20 mg,气体空速为 30 000 h⁻¹,在混合气体中,N₂ 作为平衡气,O₂ 浓度为 16%,CO 浓度为 6 000 mg/L。反应前后的 CO 浓度使用芬兰 GASMET 公司的 DX4000 型烟气分析仪进行实时分析。

2.4 催化剂的表征

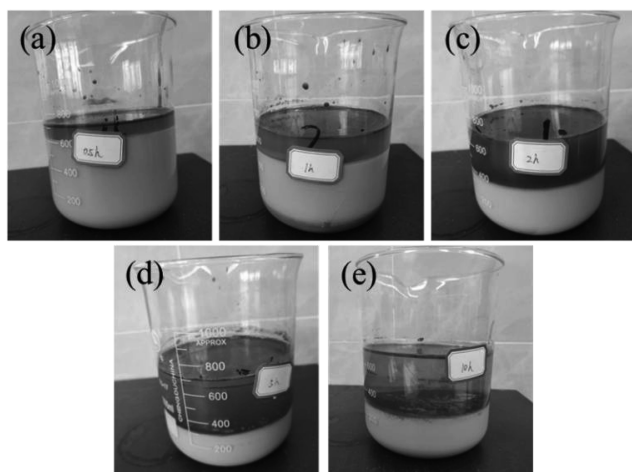
物相分析由德国布鲁克 D8 ADVANCE 型 X

射线衍射仪检测;样品的结构和元素分布由美国 Thermo Fisher 公司 Talos F200i 型透射电子显微镜检测;比表面积由美国康塔 Quadasorb SI-3 型比表面积及孔径分析仪检测;样品表面微观结构由日本电子 JEOL JSM-6490LV 型扫描电子显微镜检测;催化剂还原能力和表面 CO 吸附—脱附情况由美国麦克 Autochem II 2920 型化学吸附仪检测。

3 结果与讨论

3.1 前驱体分析

本实验为确保控制变量一致,将同一悬浊溶液均匀分于 5 个烧杯中,分别静置 0.5 h、1 h、2 h、5 h、10 h,在静置结束后及时过滤、烘干、焙烧制的催化剂。前驱体经不同陈化时间沉淀结果如图 1 所示,可以明显地观察到,随着陈化时间的延长,悬浮物逐渐减少,沉淀物聚集较为明显。



(a)0.5 h;(b)1 h;(c)2 h;(d)5 h;(e)10 h

图 1 前驱体不同陈化时间的沉降结果

Fig. 1 The sedimentation results of the precursor at different aging time

3.2 催化性能分析

不同陈化时间的 Ce-MnO_x 复合氧化物催化剂性能评价结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在 100 °C 前,催化剂的 CO 转化效率随催化温度升高而快速增加,在 100 °C 后,CO 转化效率随温度升高趋于平缓,随着陈化时间的延长,催化剂性能也逐步增加,当陈化时间为 10 h 时,其催化性能达到最佳,100 °C 时 CO 催化效率达到 94.79 %,120 °C 时达到 99.66 %,而同在 100 °C 下,陈化时间为 2 h、5 h 的催化效率仅为 88.61 %、90.35 %,明显低于前者。

3.3 催化剂物化性质分析

3.3.1 XRD 分析

不同陈化时间的 Ce-MnO_x 复合氧化物物相分

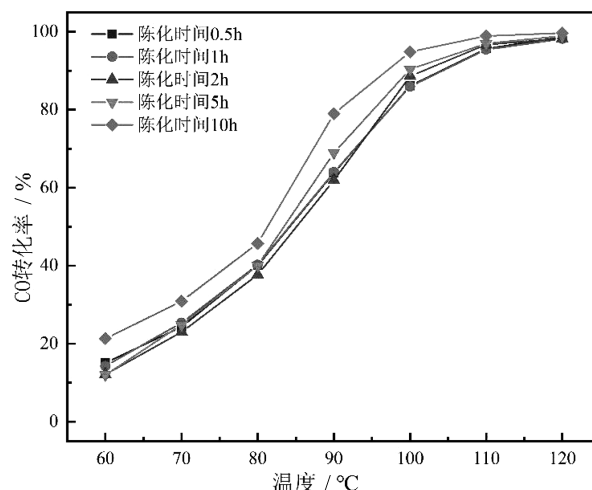


图 2 不同陈化时间的 Ce-MnO_x 催化剂性能评价结果

Fig. 2 Evaluation results of Ce-MnO_x

catalyst performance with different aging time

析结果如图 3 所示,可以发现,陈化时间的长短对催化剂物相影响较小,催化剂的物相分析结果相似,只呈现出 CeO₂ 和少量 Mn₂O₃^[11] 的特征峰。随着陈化时间的延长,CeO₂ 的峰强度也随之增大,即陈化时间的增大提高了 CeO₂ 的结晶度,而 Mn₂O₃ 由于峰的强度较弱,结晶程度较低,未随陈化时间发生明显变化。

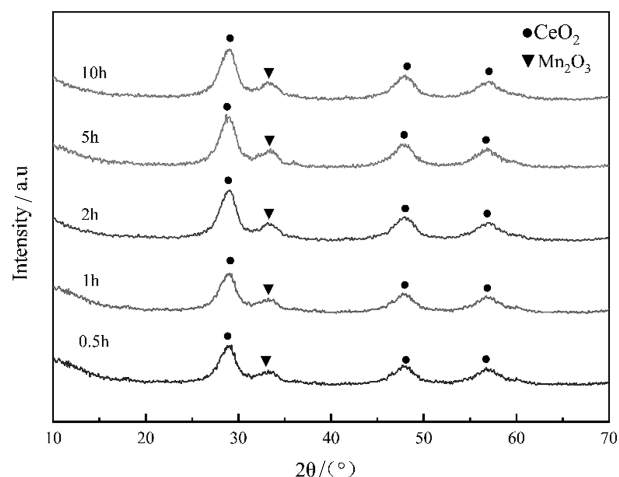


图 3 不同陈化时间的 Ce-MnO_x 催化剂 XRD 表征结果

Fig. 3 XRD characterization of Ce-MnO_x catalyst performance with different aging time

3.3.2 EDS 分析

分别选取陈化时间为 0.5 h、2 h 和 10 h 的催化剂样品对其表面形貌元素分析,结果如图 4 所示。分别对比其铈锰比,可以发现,3 种催化剂样品的铈锰比均接近 1:1,其上下波动可能是样品表面元素分布不均匀导致的。由此可见,陈化时间的长短对催化剂样品表面元素分布影响较小。

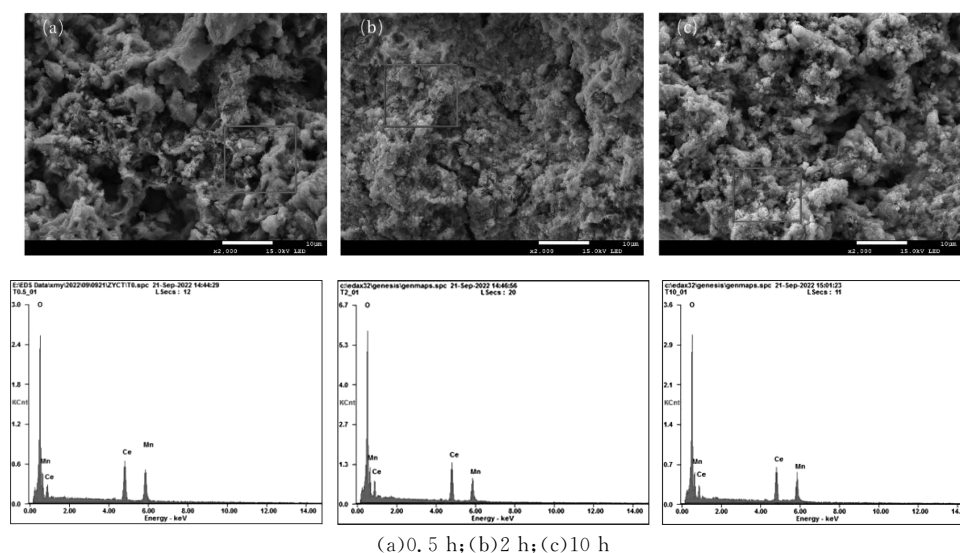


图 4 不同陈化时间的 Ce-MnO_x 催化剂中 Ce、Mn 分布结果

Fig. 4 The element distribution results of Ce-MnO_x catalysts with different aging time for Ce, Mn

3.3.3 SEM 分析

选取陈化时间为 0.5 h、2 h 和 10 h 的催化剂样品对其表面形貌进行表征,结果如图 5 所示。从图

5 中可以看出,3 种催化剂样品表面含有大量絮状物,具有众多大小不一的孔隙,这提高了催化剂与 CO 接触面积,使得催化剂具有良好催化性能。

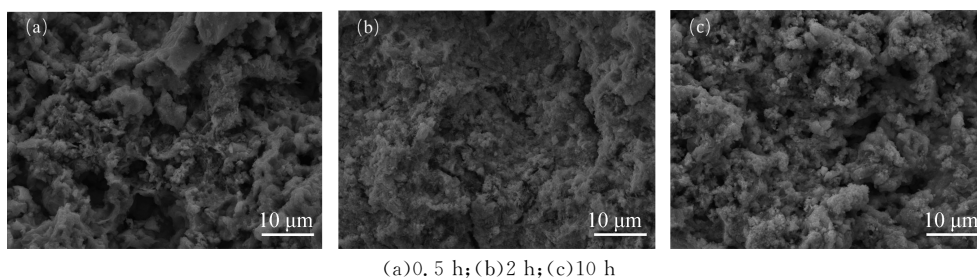


图 5 不同陈化时间的 Ce-MnO_x 催化剂 SEM 表征结果

Fig. 5 SEM characterization of Ce-MnO_x catalysts with different aging time

3.3.4 BET 分析

不同陈化时间的 Ce-MnO_x 催化剂比表面积的结果如图 6 所示,从图 6 中可以看出,随着陈化时间的增长,催化剂的比表面积呈下降趋势。陈化时间对于晶体生长至关重要,陈化时间延长有利于氧化物晶粒长大^[12],从而导致比表面积下降,但下降趋势较为平缓。

3.3.5 XPS 分析

为了探究焙烧温度对 Ce-MnO_x 催化剂元素价态的影响,对不同陈化时间催化剂进行 XPS 测试,其结果如图 7 所示。图 7(a) 为催化剂的全谱图。图 7(b) 为 Ce 3d 的复合光谱,有两组的自旋轨道多子(3d_{3/2} 和 3d_{5/2}),分别称为 u 和 v,并在 878—920 eV 的结合能范围内伸展,共拟合出 8 个峰,其中标记为 u 和 v 的拟合峰与 Ce³⁺ 有关,标有 u' 和 v'、u'' 和 v''、u''' 和 v''' 是指 Ce⁴⁺^[13]。因此,这些样品表

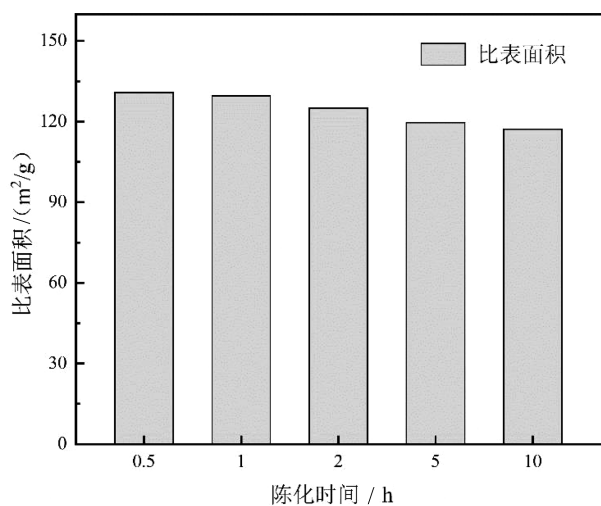


图 6 不同陈化时间的 Ce-MnO_x 催化剂比表面积

Fig. 6 Specific surface area of Ce-MnO_x catalysts with different aging time

面的铈的化合价在这些样品的表面主要处于+4 氧化态,和少量的 Ce³⁺ 共存,这与 XRD 的结果相一致。图 7(c)为 Mn 2p 的复合光谱,催化剂上 MnO_x 的价态显示在从 Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2} 的两个主要峰值,其峰值分别为 641.3 eV、642.5 eV,它们可以分别归于 Mn³⁺、Mn⁴⁺ [14,15]。图 7(d)为 O 1s 的复合光谱,光谱是由两个部分组成的,529.2 eV 的主峰(O')的主峰被归因于特征性的晶格氧与金属阳离子的结合,肩部有较高的在 531.3 eV(O'')的较高的结合能被认为是化学吸附的氧 [16]。

对 Ce-MnO_x 催化剂各成分价态比例进行拟合

计算,得到结果如表 1 所示。随着陈化时间的增长,催化剂有更多的表面氧化物种,这表明当陈化时间为 10 h 时,更有利于氧化物表面氧空位的形成,从而促进反应的进行。另外,催化剂 Ce³⁺/ΣCeⁿ⁺ 的比率几乎相同,但 Mn⁴⁺/ΣMnⁿ⁺ 的比率随着陈化时间的延长而增大,这是由于陈化时间增长,在碱性溶液中,有利于 Mn(OH)₂ 与氧气反应生成 MnOOH (黑色),导致了大量 Mn³⁺ 的生成,经过焙烧后, Mn³⁺ 主要以 Mn₃O₄ 形式存在,增加了 Mn⁴⁺ 的含量,伴随 Mn⁴⁺ 增多,使催化颗粒逐渐演变为无定形态,提高了样品的催化活性 [17]。

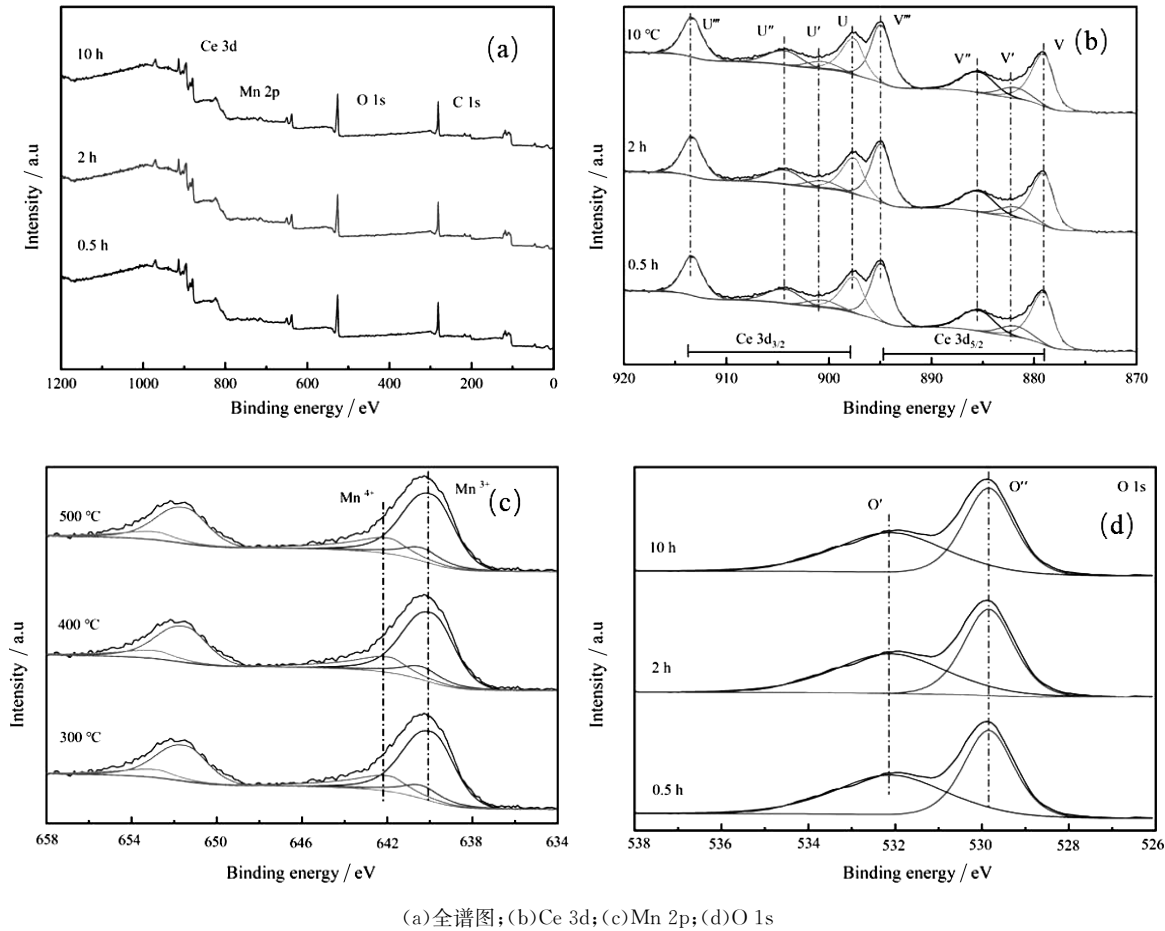


图 7 不同陈化时间的 Ce-MnO_x 催化剂 XPS 谱

Fig. 7 XPS spectra of Ce-MnO_x catalysts with different aging time

表 1 选定样品表面组成

Table 1 The surface compositions of the several selected samples

sample	concentration/mol %			atomic ratio/%		
	Ce	Mn	O	Ce ³⁺ /ΣMn ⁿ⁺	O'/(O' + O'')	Mn ⁴⁺ /ΣMn ⁿ⁺
0.5 h	19.2	22.1	58.7	22.8	49.9	33.2
2 h	18.2	17.5	64.1	21.4	50.3	34.4
10 h	17.6	19.5	62.9	22.5	51.2	35.1

3.3.6 H_2 -TPR 分析

图 8 是通过化学吸附仪测得 Ce-MnO_x 催化剂氧化还原性能结果表征图,可以看出,在 600 °C 以下,不同陈化时间的 Ce-MnO_x 催化剂均只有两个还原峰。第一个还原峰在 220 °C 附近,是 MnO₂ 和 Mn₂O₃ 向 Mn₃O₄ 的还原过程;第二个还原峰在 350 °C 附近,是 Mn₃O₄ 向 MnO 的还原过程和 CeO₂ 表面氧的还原^[18]。随着陈化时间的增长,催化剂的主要还原峰均向低温区移动,这表明,随着陈化时间的增长,铈和锰氧化物之间的相互作用加强,促进了样品中 Ce 和 Mn 的还原行为,其中氧物种的流动性增强。

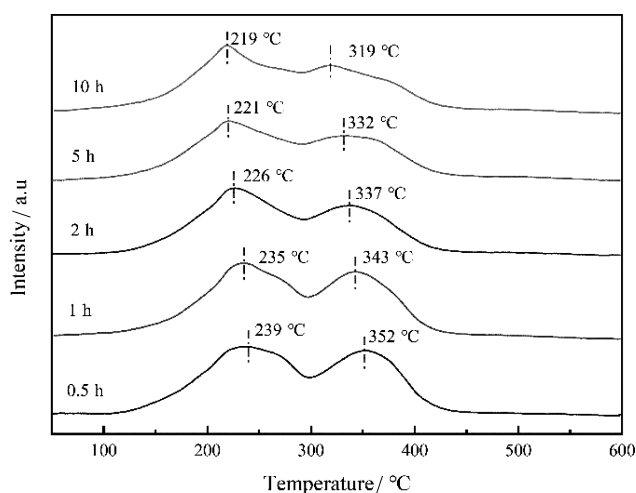


图 8 不同陈化时间的 Ce-MnO_x 催化剂
 H_2 -TPR 表征结果

Fig. 8 H_2 -TPR characterization of Ce-MnO_x catalysts with different aging time

3.3.7 CO-TPD 分析

吸附态 CO 在不同比例 Ce-MnO_x 复合氧化物催化剂表面加热释放 CO₂ 的全过程如图 9 所示,可以看到全部催化剂有两个相似的解析峰,分别命为 α 峰和 β 峰,明显存在两种不同的吸附 CO、解析 CO₂ 的过程。这个可能与催化剂上不同氧物种有关:α 峰是 CO 与催化剂表面活泼氧生成 CO₂ 的解析峰;β 峰是 CO 与催化剂晶格氧生成 CO₂ 的解析峰^[19]。随着陈化时间的增长,α 峰逐步向低温区移动,而 β 峰向高温区移动,同时 β 峰峰面积也逐步增大。催化剂的催化活性一般与 α 峰有关^[20],α 峰温度越低,越有利于 CO₂ 的解析,催化活性越高。当陈化时间为 10 h 时,CO 与表面活泼氧结合生成 CO₂ 的解析峰温度最低,此时催化活性也最佳。

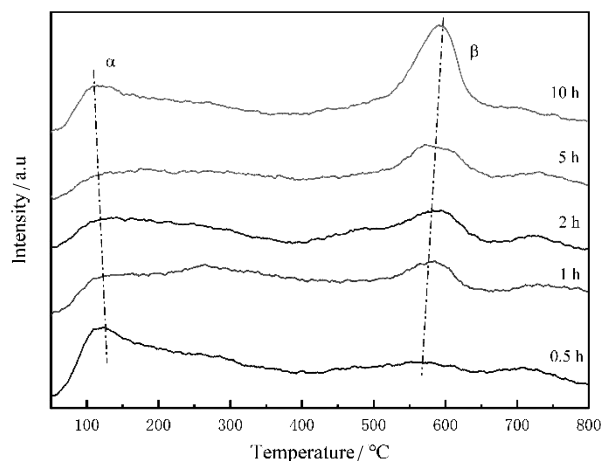


图 9 不同陈化时间的 Ce-MnO_x
催化剂 CO-TPD 表征结果

Fig. 9 CO-TPD characterization of Ce-MnO_x catalysts with different aging time

4 结论

(1)陈化时间延长有利于 Ce-MnO_x 复合氧化物催化剂的前驱体沉降,促进颗粒间相互聚集。

(2)不同陈化时间的 Ce-MnO_x 复合氧化物催化剂催化性能相似,其催化效率随温度增大而增大,其中,陈化时间为 10 h 时,其催化性能最佳,在 100 °C 下催化效率高达 94.79%,120 °C 下催化效率达到 99.66%。

(3)陈化时间延长,增加了 Ce-MnO_x 复合氧化物催化剂增加了高价态的 Mn⁴⁺ 的含量,提高了催化剂的氧化能力,有利于 CO 与表面活泼氧结合生成 CO₂。因此,陈化时间为 10 h 时,催化剂具有最佳的 CO 催化性能。

参考文献:

- [1] 刘飞,薛志钢,续鹏,等. 钢铁行业典型烧结机污染物排放特征对比研究[J]. 环境科学研究, 2020,33(04):849-858.
- [2] 韩新宇,刘凯杰,边梦瑶,等. Ce-MnO_x 低温净化氮氧化物和一氧化碳的催化性能研究[J]. 无机盐工业,53 (2021) 35-42.
- [3] 廖继勇,郑浩翔,甘敏,等. 烧结烟气 CO 的产生及治理途径——生成机理及排放规律[J]. 烧结球团,2021,46(02):1-7.
- [4] 刘民江. 铜掺杂锰氧化物的水热合成与 CO 催化性能表征[J]. 山东化工, 2015,44(20):9-11.
- [5] 王京. 不同金属离子掺杂 MnO_x 催化剂的制备

- 及 CO 氧化活性研究[D]. 新乡:河南师范大学,2014.
- [6] 龚磊,罗来涛,王瑞,等. CuO/CeO₂-MO_x (M=Co, Mn, Al 和 La) 催化剂富氢条件下 CO 氧化性能的研究[J]. 中国稀土学报, 2011, 29 (1):41-48.
- [7] Liu Xuesong, Lu Jiqing, Qian Kun, et al. A comparative study of formaldehyde and carbon monoxide complete oxidation on MnO_x-CeO₂ catalysts[J]. Journal of Rare Earths, 2009, 27 (03): 418-424.
- [8] Wang C, Wen C, Lauterbach J, et al. Superior oxygen transfer ability of Pd/MnO_x-CeO₂ for enhanced low temperature CO oxidation activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206:1-8.
- [9] Afonasenkov T N, Glyzdova D V, Yurpalov V L, et al. The Study of Thermal Stability of Mn-Zr-Ce, Mn-Ce and Mn-Zr Oxide Catalysts for CO Oxidation [J]. Materials, 2022, 15: 7553.
- [10] Ghiasse M, Rezaei M, Meshkani F, et al. Preparation of the Mn/Co mixed oxide catalysts for low-temperature CO oxidation reaction[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28:379-388.
- [11] Dey S, Mehta N S. Synthesis of CuMnO_x catalysts by using various precipitants for oxidation of carbon monoxide [J]. Resources, Environment and Sustainability, 2021, 4:100025.
- [12] Xing L, Yang Y, Cao C, et al. Decorating CeO₂ Nanoparticles on Mn₂O₃ Nanosheets to Improve Catalytic Soot Combustion[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6:11-12.
- [13] 杨皓奇,武发德,朱干宇,等. 天然陈化对磷石膏理化性质的影响及作用机理研究[J]. 新型建筑材料, 2023, 50(05):99-105.
- [14] Dong L, Tang Y. Influence of molar ratio and calcination temperature on the properties of TiSn_{1-x}O₂ supporting copper oxide for CO oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 180:451-462.
- [15] Yang S, Wang C. Low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Fe spinel: Performance, mechanism and kinetic study[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 110:71-80.
- [16] Lee S M, Park K H, Hong S C. MnO /CeO₂-TiO₂ mixed oxide catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 195-196:323-331.
- [17] Yao Xiaojian, Tang Changjin. Investigation of the physicochemical properties and catalytic activities of Ce_{0.67}M_{0.33}O₂ (M = Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Sn⁴⁺) solid solutions for NO removal by CO[J]. Catalysis Science & Technology, 2013, 3:18-20.
- [18] Li J., Zhu P. Influence of Mn doping on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in hydrogen-rich streams[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 381(1-2):261-266.
- [19] Li H, Lu G, Dai Q, et al. Efficient low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over flower-like mesoporous Mn-doped CeO₂ microspheres[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 102 (3-4): 475-483.
- [20] 张旭,彭思嘉,杨雅淇,等. CeO₂ 负载 Co 或 Mn 棒状复合材料对 CO 的催化氧化[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(10):2221-2232.
- [21] Li J, Lu G, Wu G, et al. Effect of TiO₂ crystal structure on the catalytic performance of Co₃O₄/TiO₂ catalyst for low-temperature CO oxidation[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4(5):1268-1275.