催化剂制备与研究

Rb₂O 掺杂对 MnCe/ZrO₂催化燃烧

碳烟的性能影响

徐晨峻 朱秋莲 黃金星 胡小波 卢晗锋*

(浙江工业大学化学工程学院催化反应工程研究所,浙江杭州 310014)

摘 要:采用柠檬酸溶胶 – 凝胶法制备掺杂不同 Rb_2O 含量的 $MnCe/ZrO_2$ 复合氧化物催化剂,采用 热重法考察其催化燃烧碳烟的活性,并借助 XRD 和 H_2 – TPR 手段探讨掺杂不同 Rb_2O 含量对 $MnCe/ZrO_2$ 催化燃烧特性的影响。结果表明,适量 Rb_2O 可以使催化剂与碳烟在高温下接触更为 紧密,吸附空气中 CO_2 ,形成碳酸盐物质,提高催化剂的氧含量,并作为活性氧传输中心,提升 $MnCe/ZrO_2$ 催化燃烧性能。与未掺杂 $MnCe/ZrO_2$ 催化剂相比,完全燃烧温度下降 31 ℃,碳烟在 394 ℃内完全氧化。

关键词:催化化学;溶胶 – 凝胶法;活性氧; MnCe/ZrO₂ 复合氧化物催化剂;催化燃烧碳烟 **doi**: 10. 3969/j. issn. 1008-1143. 2015. 07. 007

中图分类号: TQ426.96; 0643.36 文献标识码: A 文章编号: 1008-1143(2015) 07-0531-05

Effects of Rb₂O doping on the activity of Mn-Ce/ZrO₂ catalyst for soot combustion

Xu Chenjun , Zhu Qiulian , Huang Jinxing , Hu Xiaobo , Lu Hanfeng *

(Institute of Catalytic Reaction Engineering , College of Chemical Engineering ,

Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: A series of MnCe/ZrO₂ catalysts with different contents of Rb₂O was prepared by citric acid sol-gel method. Their catalytic activity for soot combustion was investigated by thermal gravimetric-differential thermal analysis. The as-prepared catalysts were characterized by XRD and H₂-TPR. The results showed that the addition of appropriate amount Rb₂O favored the contact of the catalyst with soot in high temperature and the absorption of CO₂ to form carbonate increasing the surface mobility of active oxygen species which enhanced the catalytic combustion activity of MnCe/ZrO₂ catalyst. Compared with MnCe/ ZrO₂ catalyst the complete burning temperature of MnCe/ZrO₂ catalysts doped with Rb₂O decreased from 425 °C to 394 °C.

Key words: catalytic chemistry; sol-gel method; active oxygen; MnCe/ZrO₂ composite oxide catalyst; soot catalytic combustion

doi: 10. 3969/j. issn. 1008-1143. 2015. 07. 007

CLC number: TQ426. 96; 0643. 36 Document code: A Article ID: 1008-1143(2015) 07-0531-05

柴油车由于其高功率、低油耗以及耐久性好等 优点被广泛使用,但柴油车尾气排放的颗粒物对人 类健康和大气环境造成严重危害。碳烟是颗粒物的 主要成分 在无负载催化剂的颗粒捕集器中 碳烟燃

收稿日期: 2015-03-09

作者简介:徐晨峻,1990年生,男,浙江省金华市人,在读硕士研究生,研究方向为环境催化。

通讯联系人: 卢晗锋 教授 硕士研究生导师 研究方向为环境催化和绿色催化氧化技术。

烧温度约 600 ℃,远超出柴油机正常工作的排气温 度(200~400) ℃,随着碳烟的积累,颗粒捕集器中 孔道堵塞,背压升高,无法正常工作。因此,具有低 温催化碳烟颗粒燃烧功能的颗粒捕集器是目前认可 的碳烟后处理技术^[1-2]。

CeO₂ 具有良好的储氧能力,且其 Ce⁴⁺ /Ce³⁺ 具 有优异的氧化还原能力,常被作为低温氧化碳烟的 催化材料,提供充足的氧物种。在 Mn 离子引入 CeO₂ 晶格后,与 CeO₂ 的协同作用可有效提高催化 剂的储氧和氧迁移速率,增强催化剂的低温氧化还 原性能^[3-6]。

催化燃烧碳烟的反应为复杂的气 – 固 – 固三相 氧化还原反应,反应遵循 Mars – VanKrevelen 反应机 理,即在碳烟与催化剂保持良好接触的条件下,碳烟 的氧化通过金属氧化物的氧化还原循环实现^[7]。 催化剂与碳烟的良好接触保证催化剂的活性氧有效 传输给碳烟,使其在低温下燃烧,但一般情况下催化 剂和碳烟的接触效果有限,活性氧的传递受到抑制。 文献^[8-12]选择引入碱金属氧化物,促进 CeO₂ 表面 形成超氧化物和过氧化物,且作为电子助剂,增加碳 原子附近的电子浓度,增强其获取氧原子的亲和力, 从而加速催化氧化碳烟。本文采用柠檬酸溶胶 – 凝 胶法制备掺杂不同 Rb₂O 含量的 MnCe/ZrO₂ 复合氧 化物催化剂,考察具有低熔点的氧化铷掺杂的 MnCe/ZrO₂ 催化剂催化燃烧碳烟的反应性能。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用柠檬酸溶胶 – 凝胶法制备 Rb₂O 掺杂的 MnCe/ZrO₂ 催化剂。将Ce(NO₃)₃·6H₂O、RbNO₃ 和 Mn(NO₃)₂ 溶液(50%) 溶于去离子水后,加入载体 ZrO₂ 搅拌均匀 m(Rb₂O): [m(Rb₂O) + m(MnO₂) + m(CeO₂)] = x%(x = 20、40、60、80) p(Mn):n(Ce) = 0.15: 0.85, [m(Rb₂O) + m(MnO₂) + m(CeO₂)]: m(ZrO₂) = 2:1,并加入金属阳离子 2 倍物质的量的 柠檬酸和柠檬酸质量 10% 的聚乙二醇,加热搅拌至 出现凝胶,110 ℃烘干 12 h,300 ℃ 预烧 1 h,500 ℃ 焙烧 3 h,制得催化剂标记为 x% Rb – MnCeZr(x% 为负载 Rb 的质量分数)。

1.2 催化剂表征

X 射线粉末衍射在 ARLS CINTAG X⁻TRA 型 X 射线衍射仪上测定,Ni 滤波,CuKα,工作电压为 45 kV,工作电流 40 mA,扫描范围 10°~80°,步长 0.02°•s⁻¹。 H₂ - TPR 实验在浙江泛泰仪器有限公司 FINE-SORB - 3010E 型化学吸附仪上进行,催化剂装填量 0.2 g,CuO 作为标样,在氩气气氛 200 ℃ 预处理 1 h,冷却至 80 ℃,然后通入 5% H₂ - 95% Ar 的还原 气 80 ℃ 吹扫 20 min,再以 10 ℃ • min⁻¹升温至 600 ℃,最后用氩气吹扫降温,载气流速均为 30 mL • min⁻¹。TCD 检测器,TCD 池温度 60 ℃, TCD 电流 60 mA。

1.3 催化剂活性评价

采用德国 Netzsch STA 409PC 热重分析仪对催 化剂活性进行测试,将碳烟(德国 Degussa 公司的 Printex – U 工业模拟碳烟) 和催化剂按质量比 1:10 混合 在玛瑙研钵中仔细研磨 10 min 后装样(达到 紧密接触以研究最佳条件下催化剂的本征活 性)。取约10 mg 样品置于热平衡反应室,反应气为 体积分数 1% NO – N₂ 和 10% O₂ – N₂,流量分别为 10 mL・min⁻¹和 50 mL・min⁻¹,从 25 ℃程序升温 至 650 ℃,升温速率 10 ℃・min⁻¹。

催化剂活性评价标准:(1) 碳烟的起燃温度 T_i (TG 曲线的外推起始点);(2) 碳烟燃烧速率最大时的温度 T_m (DTG 曲线的峰值点);(3) 碳烟的燃 烧终止温度 T_f (TG 曲线的外推终止点)。

2 结果与讨论

2.1 XRD

图 1 为掺杂不同 Rb_2O 含量的 $MnCe/ZrO_2$ 催化 剂的 XRD 图。表 1 为根据布拉格和谢乐公式计算 所得晶格常数和晶粒尺寸。



图 1 掺杂不同 Rb₂O 含量的 MnCe/ZrO₂ 催化剂的 XRD 图 Figure 1 XRD patterns of MnCe/ZrO₂ catalysts doped with different contents of Rb₂O

由图 1 可以看出,所有催化剂样品均出现明显 的面心立方萤石结构的 CeO₂ 衍射峰,纯 MnCe/ZrO₂ 样品中未检测到 MnO_x 晶相,因此除取代 CeO₂ 晶格 中的 Ce 离子外,其余的 Mn 主要以氧化物微晶的形 式高度分散在催化剂表面。据文献^[13-15] 报道, Mn^{x+}和 Zr⁴⁺均可进入 CeO₂ 晶格中,与 CeO₂ 形成良 好的固溶体。

表 1 掺杂不同 Rb₂O 含量的 MnCe/ZrO₂ 催化剂的织构性质 Table 1 Texture properties of MnCe/ZrO, catalysts

doped with different contents of Rb₂O

	催化剂	$2\theta/^{\circ}$	晶格常数/nm	晶粒尺寸/nm
	MnCeZr	28.235 0	0.547 0	7.6
20%	Rb – MnCeZr	28.392 1	0.544 0	10.3
40%	Rb – MnCeZr	28.626 1	0.5397	9.4
60%	Rb – MnCeZr	28.5592	0.5409	12.9
80%	Rb – MnCeZr	28.626 1	0.5397	14.3

由图 1 和表 1 可以看出 ,Mn 和 Zr 与 CeO₂ 发生 同晶取代,引起晶胞参数下降。引入 Rb₂O 后,负载 质量分数超过 20% 检测到 Rb_xO 晶相,表明 Rb 以 氧化物单晶形式游离于催化剂中,Rb₂O 具有强碱 性,能吸收空气中的 CO₂ 生成碳酸盐,并与 MnO₂ 反 应生成 MnCO₃^[16-17],因此在 20% Rb – MnCeZr 和 40% Rb – MnCeZr 中检测到 MnCO₃ 的衍射峰,由于 Rb₂O 含量增加,Mn 在催化剂中的比例逐渐被稀释, MnCO₃ 含量减少且高度分散在催化剂中,XRD 无法 检测到。Rb₂O 含量的增加导致 CeO₂ 的主衍射峰 型变尖,峰宽变窄,且向右偏移,晶粒略有增大, Rb₂O 质量分数高于 60% 时,MnCe 催化剂被 Rb₂O 包覆。

2.2 H₂ – TPR

图 2 为掺杂不同 Rb₂O 含量 MnCe/ZrO₂ 催化剂 的 H₂ – TPR 谱图。由图 2 可以看出 ,MnCe/ZrO₂ 催 化 剂在251 ℃ 和379 ℃ 出现两个还原峰 ,归属于



 $Mn_2O_3 \longrightarrow Mn_3O_4$ 和 $Mn_3O_4 \longrightarrow MnO$ 的还原。引入 Rb₂O 后 277 °C 和 306 °C 附近分别出现两个大还原 峰,归属于 $Mn_xO \longrightarrow MnO$ 和 $CO_3^{2-} \longrightarrow CO$ 的还原。 碱金属具有较强碱度,容易吸收空气中的 CO_2 形成 碳酸盐,导致约 306 °C 出现强还原峰,耗氢量大幅增 加。随着 Rb₂O 含量的增加, MnCe/ZrO₂ 表面逐渐 被 Rb₂O 覆盖,无法暴露活性位,且 Mn^{x+} 在催化剂 中的比例被稀释,导致 $MnCO_3$ 含量减少,因此,还原 峰面积不断减小,低温氧化还原性能明显降低。在 $H_2 - TPR$ 过程中, H_2 被活化后,可以从碱金属中快 速得到活性氧, $MnCe/ZrO_2$ 催化剂中的活性氧也可 以迅速补充到碱金属上,因此, Mn_xO 还原峰往低温 位置发生迁移且还原速率大幅提高,低温氧化还原 性能比 $MnCe/ZrO_2$ 明显提高。



图 2 掺杂不同 Rb₂O 含量的 MnCe/ZrO₂ 催化剂的 H₂ – TPR 曲线 Figure 2 H₂-TPR profiles of MnCe/ZrO₂ catalysts doped with different contents of Rb₂O

柴油机正常尾气温度一般在(200~400) ℃,催 化剂在该温度的活性氧释放能力是决定碳烟燃烧活 性的重要因素^[18-20]。对图 2 中各 H_2 – TPR 曲线在 (200~400) ℃的还原峰面积进行积分,并由 CuO 标样计算得到耗氢量,结果如图 3 所示。



图 3 不同 Rb₂O 含量的 MnCe/ZrO₂ 催化剂在(200~400) ℃的耗氢量及 T_m 分布图 Figure 3 Distribution of H₂ consumption at (200 – 400) ℃ and T_m for MnCe/ZrO₂ catalysts with different contents of Rb₂O A. MnCeZr; B. 20% Rb – MnCeZr; C. 40% Rb – MnCeZr; D. 60% Rb – MnCeZr; E. 80% Rb – MnCeZr

由图 3 可以看出 ,Rb₂O 的碱性增加了表面氧含 量 ,且其作为氧传输通道能将 MnCe/ZrO₂ 中的活性 氧快速传递给碳烟 ,加快碳烟燃烧 ,因此 ,各催化剂 催化燃烧碳烟的 T_m 随催化剂在(200~400) ℃的耗 氢量减小而逐渐升高 ,即碳烟燃烧活性与催化剂在 该温度释放的活性氧数量呈现良好的正相关。

2.3 催化剂活性评价

图 4 为不同 Rb_2O 含量的 $MnCe/ZrO_2$ 催化剂作 用下碳烟燃烧的 TG – DTG 曲线,相应催化剂氧化 碳烟的温度 T_i 、 T_m 和 T_f 见图 5。由图 5 可以看出, 20% Rb – MnCeZr 催化燃烧碳烟的起燃温度仅为 329 ℃,且在 394 ℃前完全氧化,比 MnCe/ZrO₂ 催化 剂提前 31 ℃完成燃烧,表明适量的 Rb₂O 可以作为 活性氧快速传递的通道,使 Mn^{*+}在低温下氧化还原 速率加快,且增加表面氧含量,可有效提高催化剂的 催化燃烧特性。但 Rb₂O 含量继续增加,导致 MnCe/ZrO₂ 被 Rb₂O 逐渐包覆,活性位被覆盖,催化 剂低温活性逐渐下降。



图 4 不同 Rb₂O 含量的 MnCe/ZrO₂ 催化剂作用下碳烟燃烧的 TG – DTG 曲线 Figure 4 TG-DTG curves of soot catalytic combustion on MnCe/ZrO₂ catalysts with different contents of Rb₂O





A. MnCeZr; B. 20% Rb – MnCeZr; C. 40% Rb – MnCeZr; D. 60% Rb – MnCeZr; E. 80% Rb – MnCeZr

3 结 论

(1) 在催化剂表面掺杂 Rb₂O 利用其强碱性和 吸附空气中 CO₂ 能力,可使催化剂表面氧含量大幅 增加。在催化过程中 Rb₂O 可作为活性氧传输通 道,快速将 MnCe/ZrO₂ 中的活性氧传输给反应物 质,加快催化燃烧反应的进行。

(2) Rb₂O 是一种优良的助剂,可有效提高 MnCe/ZrO₂ 催化剂催化燃烧碳烟的活性。

参考文献:

[1] Raux S Forber A Jeudy E et al. Low temperature activity of Euro4 diesel oxidation catalysts: comprehensive material analyses and experimental evaluation of a representive panel [J]. Topics in Catalysis 2009 52(13/20):1903-1908.

- [2] Fino D Russo N Saracco G et al. Catalytic removal of NOx and diesel soot over nanostructured spinel-type oxides [J]. Journal of Catalysis 2006 242(1):38-47.
- [3]Liang Qing ,Wu Xiaodong ,Weng Duan. Oxygen activation on Cu/Mn-Ce mixed oxides and the role in diesel soot oxidation [J]. Catalysis Today 2008, 139(1/2):113 - 118.
- [4] Zhou Gong ,Parag R. A study of cerium-manganese mixed oxides for oxidation catalysis [J]. Catalysis Letters ,2008 , 120(3/4):191-197.
- [5] Drenchev N Spassova I "Ivanova E. Cooperative effect of Ce and Mn in MnCe/Al₂O₃ environmental catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental 2013 ,138 – 139: 362 – 372.
- [6] Wu Xiaodong ,Liu Shuang ,Weng Duan. MnO_x-CeO₂-Al₂O₃ mixed oxides for soot oxidation: activity and thermal stability
 [J]. Journal of Hazardous Materials ,2011 ,187 (1/3): 283 290.
- [7] 刘坚 赵震 徐春明. 柴油车排放碳黑颗粒消除催化剂的研究进展[J]. 催化学报 2004 25(8):673-680.
 Liu Jian ,Zhao Zhen ,Xu Chunming. Research progress in catalysts for removal of soot particulates from disesl engines
 [J]. Chinese Journal of Catalysis 2004 25(8):673-680.
- [8]单文娟 杨利花,马娜,等. K/CeO₂ 催化剂上碳黑催化燃 烧性能及稳定性[J].催化学报 2012 33(6):970-976. Shan Wenjuan, Yang Lihua, Ma Na, et al. Catalytic activity and stability of K/CeO₂ catalysts for diesel soot oxidation [J]. Chinese Journal of Catalysis 2012 33(6):970-976.
- [9]Sun Min ,Wang Li ,Feng Bingnan. The role of potassium in K/Co₃O₄ for soot combustion under loose contact [J]. Catalysis Today 2011 ,175(1):100-105.
- [10] Martin S Gross ,Maria A Ulla ,Carlos A Querini. Catalytic oxidation of diesel soot: new characterization and kinetic evidence related to the reaction mechanism on K/CeO₂ catalyst [J]. Applied Catalysis A: General 2009 360(1): 81 – 88.
- [11] Weng Duan ,Li Jia ,Wu Xiaodong. Promotional effect of potassium on soot oxidation activity and SO₂-poisoning resistance of Cu/CeO₂ catalyst [J]. Catalysis Communications 2008 9(9):1898 – 1901.
- [12]Neri G ,Rizzo G ,Galvagno S. K- and Cs-FeV/Al₂O₃ soot combustion catalysts for diesel exhaust treatment [J].

Applied Catalysis B: Environmental ,2003 ,42 (4) : 381 – 391.

[13]李想,孟明,姚金松. Mn/Ce/La/Al₂O₃ 催化剂中锰物种的精细结构研究[J]. 无机化学学报,2007,23(2): 211-216.

Li Xiang Meng Ming ,Yao Jinsong. Fine structures of Manganese species in highly dispersed Mn/Ce/La/Al₂O₃ catalysts [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry 2007 23 (2):211-216.

- [14]Zhu Ling ,Yu Junjie ,Wang Xuezhong. Oxidation treatment of diesel soot particulate on $\operatorname{Ce}_{x}\operatorname{Zr}_{1-x}O_{2}$ [J]. Journal of Hazardous Materials 2007 ,140(1/2):205 210.
- [15] Atribak I ,Azambre B. Effect of NOx adsorption/desorption over ceria-zirconia catalysts on the catalytic combustion of model soot [J]. Applied Catalysis B: Environmental ,2009 , 92: 126 – 137.
- [16] María A Peralta ,María S Zanuttini. Diesel soot and NOx abatement on K/La₂O₃ catalyst: Influence of K precursor on soot combustion [J]. Applied Catalysis A: General , 2011 399(1/2):161-171.
- [17] Eleonora Aneggi ,Carla de Leitenburg ,Giuliano Dolcetti. Diesel soot combustion activity of ceria promoted with alkali metals [J]. Catalysis Today ,2008 ,136(1/2):3 – 10.
- [18] Lu Hanfeng Zhou Ying ,Han Wenfeng. Promoting effect of ZrO₂ carrier on activity and thermal stability of CeO₂-based oxides catalysts for toluene combustion [J]. Applied Catalysis A: General 2013 A64 - 465(15):101 - 108.
- [19] 盛叶琴,周瑛,卢晗锋,等. 铈基复合氧化物催化碳烟燃烧的性能及其H₂ TPR研究[J]. 催化学报,2013,34
 (3):567-577.

Sheng Yeqin ,Zhou Ying ,Lu Hanfeng ,et al. Soot combustion performance and H_2 -TPR study on ceria-based mixed oxides [J]. Chinese Journal of Catalysis ,2013 ,34 (3) : 567 – 577.

[20]周瑛,卢晗锋,张宏华. LaBO3 钙钛矿催化剂的 VOCs 催 化燃烧特性[J].中国环境科学,2012,32(10):1772 – 1777.

Zhou Ying ,Lu Hanfeng Zhang Honghua. Catalytic properties of LaBO₃ perovskite catalysts in VOCs combustion [J]. China Environmental Science 2012 32(10):1772 – 1777.