

Effect of Preparation Conditions on Performance of La-Ce-Attapulgite Catalysts for Decomposition of Nitric Oxide

Jianguo Zou, Ping Luo, Yanyan Liu, Hailong Peng, Yongjing Liu, Fei Liu

School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang, China

Jianguozou@163.com

Abstract: A series of La-Ce-Attapulgite catalysts with different compositions prepared by chemical blending method were tested for the catalytic decomposition of nitrogen oxide in a fixed bed flow reactor. Based on the signal factor investigation, Response surface analysis methodology(RSM) was applied to optimize the preparation conditions of La-Ce-Attapulgite catalysts. The method of three-factors-three-levels central composition experiments were designed. The pH value of the chemical blending, ratio of La/Ce and calcination treatment temperature of the catalysts were chosen as casual factors. With RSM, the effect of these 3 factors on the response value was investigated. The La-Ce-Attapulgite catalyst prepared under the optimal conditions: rare earth content, La:Ce, pH value of the chemical blending and calcination treatment temperature was 2%, $\text{La}_x\text{Ce}_{(1-x)}$ ($x=0.55$), 6.5 and 409°C , respectively, was identified as the most active catalyst for the catalytic decomposition of nitrogen oxide, and the denitration rate could be up to 66.58% under reaction conditions of 400°C , gas space velocity of 5000 h^{-1} , the flue gas of 0.08% NO and 5.0% O_2 balancing by N_2 . Additionally, the characteristics of the La-Ce-Attapulgite catalysts were studied by SEM and XRD.

Keywords: preparation condition; Attapulgite; nitric oxide; catalytic decomposition; RSM

制备条件对 La-Ce-Attapulgite 催化分解 NO 性能的影响

邹建国, 罗 平, 刘燕燕, 彭海龙, 刘永菁, 刘 飞

南昌大学环境与化学工程学院, 南昌, 中国, 330031

Jianguozou@163.com

摘 要: 采用化学共混法制备系列 La-Ce-Attapulgite 催化剂, 并在固定床反应器中进行 NO 催化分解性能测试。在单因素试验的基础上, 采用响应面法(RSM)对 La-Ce-Attapulgite 催化剂制备工艺进行了优化, 选择共混液 pH 值, 稀土配比及活化温度为随机因子, 进行 3 因素 3 水平的中心复合实验设计, 采用响应面法分析了 3 个因素对响应值的影响。实验结果表明, La-Ce-Attapulgite 催化剂最佳制备条件为: 稀土加入量为 2%, 共混液 pH 值为 6.5, $\text{La}_x\text{Ce}_{(1-x)}$ ($x=0.55$), 煅烧温度 409°C 。在空速 5000 h^{-1} , NO 进口浓度为 0.08%, 氧含量 5%, 反应温度为 400°C 的实验条件下, 所得催化剂的脱硝率为 66.58%。实验还用 XRD 和 SEM 对催化剂的性质进行了表征。

关键词: 制备条件; 凹凸棒石; NO; 催化分解; 响应面法

1 引言

氮氧化物 (NO_x) 是大气污染中最具危害性的气体之一。它除了形成酸雨、酸雾, 使得土壤和水源酸化, 影响农作物及林木的生长外, 还可对臭氧层产生破坏作用, 从而改变紫外线到达地面的强度; 与碳氢化合物共存于空气中时, 经阳光紫外线照射, 可发生

基金项目: 江西省自然科学基金项目 (2009GZ0080)
江西省教育厅基金项目 (GJJ09045)

光化学反应, 诱发光化学烟雾, 造成二次污染^[1-3]。人类活动排放的 NO_x 主要来自燃料的燃烧排放, 其中 NO 约占 90%^[4,5]。所以, NO 的有效去除是当前大气污染控制领域的研究热点之一。

凹凸棒石是一种含水镁铝硅酸盐, 属于典型的天然纳米质矿物。由于其特有的化学组成和十分独特的层链状晶体结构和细小的棒状形态, 而具有较大的内、外比表面积和优异的表面特性。所以通常被用作催化

化剂载体或催化剂^[6-8]。本文将稀土元素引入凹凸棒石中,利用 CeO_2 、 La_2O_3 和 Attapulgit 的协同效应,制备 La-Ce-Attapulgit 催化剂,用于 NO 催化分解反应,获得了较为良好的分解脱硝效果。

2 主要仪器与材料

501 型超级恒温器(上海实验仪器厂有限公司); TJ-1 型电动搅拌器(常州国华电器有限公司); SK 2-4-10 型管式电阻炉, KSJ-4-12 型温度控制器(中国上海实验电炉厂); $\Phi 16\text{mm} \times 3\text{mm}$ 不锈钢反应器(自制); BS224S 型电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司); SX₂-4-10 型高温箱型电炉(上海博迅实业有限公司医疗设备厂); 8L NO 钢瓶, 40L N_2 钢瓶和 40L 空气钢瓶(南昌宏伟气体有限公司); 722S 型可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); D8 Advance 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司); S-3400N 型扫描电镜(日本日立公司)。

凹凸棒石黏土(苏北六合凹凸棒黏土厂), 化学组成为 SiO_2 56.1%, Al_2O_3 13.2%, MgO 8.0 %, CaO 9.8 %, Fe_2O_3 8.1 %, TiO_2 1.3%, MnO 0.08%, K_2O 0.08%, Na_2O 0.08%; 99.99% La_2O_3 , 99.99% CeO_2 (赣州虔东稀土集团股份有限公司); 0.4% NO, 99.99% N_2 和压缩空气(南昌宏伟气体有限公司); 其余试剂均为分析纯。

3 实验方法与流程

3.1 催化剂的制备

本实验选取 La_2O_3 、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 和凹凸棒石为原材料, 采用共混法制备稀土-凹凸棒石催化剂。称取一定量的 La_2O_3 与 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$, 用稀硝酸溶解于 80ml 烧杯中, 滴加氨水调节 pH 后, 称取 10 g 凹凸棒石加入其中, 在恒温 60°C 下搅拌 2.5h, 再在 105°C 下电热鼓风干燥箱中干燥。干燥后的催化剂于马弗炉中煅烧 2h, 冷却至室温。催化剂均经过研磨、过筛, 备用。

3.2 催化剂的活性评价

催化剂活性评价是在不锈钢固定床反应器 ($\Phi 16\text{mm} \times 3\text{mm}$) 内进行。NO、 N_2 和空气由钢瓶经转子流量计计量通入混合器中混合均匀后进入反应器中

进行催化分解反应。分别测定反应前、后 NO 的浓度, 计算 NO 的脱除率。

定义 η_{NO} 为脱硝率, $C_{\text{NO},in}$ 、 $C_{\text{NO},out}$ 分别为反应前、后 NO 的浓度, 则

$$\eta_{\text{NO}}(\%) = \frac{C_{\text{NO},in} - C_{\text{NO},out}}{C_{\text{NO},in}} \times 100\%$$

3.3 分析检测方法

NO 浓度测定采用标准盐酸萘乙二胺比色法(国标 GB 8969-1988); 稀土在凹凸棒石黏土上的作用情况采用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪测定。样品表面形态用日本日立 S-3400N 扫描电镜检测。

4 实验结果与分析

4.1 单因素试验对催化剂制备条件的优化

实验考察了稀土加入量、La/Ce 配比、共混液 pH 值和催化剂的活化煅烧温度等制备条件对催化剂脱硝性能的影响。根据单因素条件试验, 初步选定稀土加入量为 2%, 共混液 pH 值 7, 稀土配比 $\text{La}_x\text{Ce}_{(1-x)}$ ($x=0.5$), 煅烧温度 400°C 作为最佳制备条件。

4.2 响应面法对催化剂制备条件的优化

4.2.1 响应面分析方案及试验结果

综合单因素试验影响结果, 根据中心复合设计 (Central composition design: CCD) 实验设计原理, 选取共混液 pH 值 (X_1), 稀土配比 (X_2) 及活化温度 (X_3) 三个对 NO 分解脱硝效率影响较大的因素进行响应面分析实验, 其中零水平共有六个处理组不设重复, 其余处理组每组设 3 个重复。实验反应条件为: 空速 5000h^{-1} , NO 进口浓度 0.08%, 氧含量 5%, 反应温度为 400°C 。其具体试验方案见表 1、表 2。

4.2.2 模型的建立及其显著性检验

利用 SAS 软件对表 2 实验结果进行统计分析, 对该表数据进行二次多项拟合, 可得如下多元回归方程:

$$Y = 64.38 - 4.41X_1 + 3.22X_2 + 1.60X_3 + 1.34X_1X_2 - 0.82X_1X_3 - 0.17X_2X_3 - 4.40X_1^2 - 4.77X_2^2 - 5.14X_3^2$$

Table 1 Factors and levels of the experiment

表 1 响应面分析因素与水平

因 素	水 平				
	-1.682	-1	0	1	1.682
共混液 pH	5.3	6	7	8	8.7
稀土配比	0.16	0.3	0.5	0.7	0.84
活化温度/°C	316	350	400	450	484

Table 2 The analysis matrix and results of response surface experiments

表 2 响应面分析方案及实验结果

试验号	共混液 pH	稀土配比	活化温度/°C	脱硝率/%
1	-1	1	-1	53.47
2	0	0	-1.682	48.36
3	1	1	1	51.35
4	0	0	0	63.94
5	0	0	0	64.39
6	1	-1	-1	40.03
7	0	0	1.682	50.81
8	0	0	0	63.41
9	0	0	0	64.63
10	-1	-1	1	56.36
11	0	1.682	0	56.74
12	0	0	0	65.02
13	0	0	0	64.98
14	-1	-1	-1	49.82
15	-1	1	1	59.08
16	1.682	0	0	44.34
17	1	1	-1	48.79
18	1	-1	1	43.05
19	0	-1.682	0	44.53
20	-1.682	0	0	59.02

Table 3 Analysis of variance for regression model

表 3 回归方程各项的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	Pro> F
模 型	1287.4	9	143.0	123.2	<0.01
X ₁	265.4	1	265.4	228.6	<0.0001
X ₂	141.5	1	141.5	121.9	<0.0001
X ₃	34.96	1	34.96	30.11	0.0003
X ₁ X ₂	14.3	1	14.3	12.3	0.0057
X ₁ X ₃	5.4	1	5.4	4.7	0.0565
X ₂ X ₃	0.24	1	0.24	0.21	0.6581
X ₁ ²	279.2	1	279.2	240.5	<
X ₂ ²	328.0	1	328.0	282.5	<
X ₃ ²	381.1	1	381.1	328.2	<
失拟项	9.64	5	1.93	4.91	0.0528
纯误差	1.97	5	0.39		
残 差	11.6	10	1.16		
总 和	1299.0	19			

由方差分析结果可知(表3),上述回归方程描述了各因子与响应值之间线性关系的显著性。在各因素中, X_1 、 X_2 、 X_3 的线性项与二次作用项以及 X_1 、 X_2 的交互作用项对催化剂脱硝效果的影响在 0.01 水平都很显著。其因变量和全体自变量之间的线性关系显著($R^2=0.9414$),模型的 $F=123.2 > F_{0.01}(9, 5)$, 表明该回归方程具有高度的显著性,可以用此模型对催化剂制备工艺进行分析。失拟项 F 值为 4.91, 表明失拟项相对于绝对误差并不显著,说明该模型能很好地描述试验结果。

4.2.2 制备条件的响应曲面分析与优化

响应面图可较为直观地看出各因素对催化剂脱硝效果的影响,曲线较陡峭,表明该因素对得率的影响越大,响应值的变化越大,由等高线图可看出存在极值的地方应该在圆心处,如图1~3。共混液 pH 值、稀土对比对脱硝率的影响很大,煅烧温度次之。

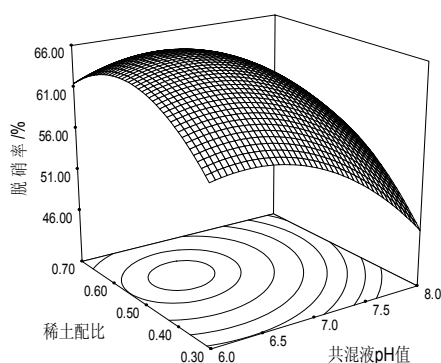


Fig.1 Responsive surfaces and contours of $Y=f(X_1, X_2)$
图1 $Y=f(X_1, X_2)$ 的响应面和等高线图

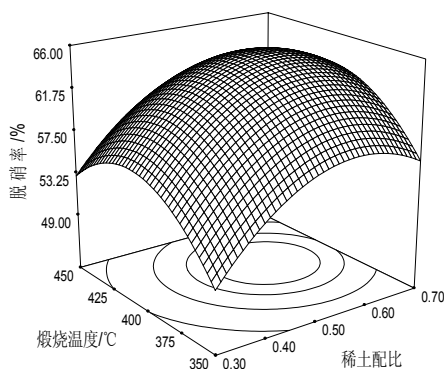


Fig.2 Responsive surfaces and contours of $Y=f(X_1, X_3)$
图2 $Y=f(X_1, X_3)$ 的响应面和等高线图

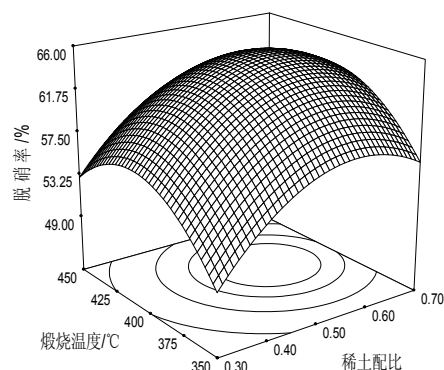


Fig.3 Responsive surfaces and contours of $Y=f(X_2, X_3)$
图3 $Y=f(X_2, X_3)$ 的响应面和等高线图

通过对回归方程求一阶偏导,可以求出模型的极值点为共混液 pH 值 6.5, 稀土配比 $\text{La}_x\text{Ce}_{(1-x)}$ ($x=0.55$), 煅烧温度 409℃, 催化剂的脱硝率为 66.01%。在此条件下,实际测得脱硝率为 66.58%,两者相对误差仅 0.86%,与理论预测值基本吻合,说明采用响应面法优化得到的催化剂制备条件参数准确可靠,具有一定的实用价值。

4.3 XRD 分析结果

用德国Bruker公司生产的D8 Advance 型X射线衍射仪测定稀土在凹凸棒石粘土上的作用情况。测量条件:铜靶 K_α ($k=1.54184\text{\AA}$),工作电压40kV,工作电流20 mA,扫描速度 $3^\circ/\text{min}$,扫描范围 $5-80^\circ$ 。测试结果显示,在 24.16° , 35.38° , 41.18° , 45.02° , 51.16° 等处可清晰看到 CeO_2 和 La_2O_3 的特征峰。

4.4 SEM 分析结果

利用日本日立公司生产的 S-3400N 型扫描电镜(喷金)分别对 400℃ 和 520℃ 下焙烧活化的 La-Ce-Attapulgite 催化剂试样进行了扫描,照片显示:400℃ 试样表面可见棒状结构特征,呈多孔状;520℃ 试样则无此特征,可能是表面在较高温度下烧结变形所致,从而使得催化活性下降。

5 结论

(1) La-Ce-Attapulgite 催化剂对模拟含 NO 尾气分解脱除具有较为良好的催化活性。采用响应面法对其制备条件进行优化,得到最佳的提取工艺条件为:稀土加入量 2%, 共混液 pH 值 6.5, 稀土配比

$\text{La}_x\text{Ce}_{(1-x)}$ ($x=0.55$), 煅烧温度 409°C 。在空速 5000h^{-1} , NO进口浓度 0.08% , 氧含量 5% , 反应温度为 400°C 的实验条件下, 其NO分解脱硝率可达 66.58% 。

(2) 该催化剂具有活性好, 用量少, 资源丰富, 成本低廉等特点, 是一种具有较为良好工业应用前景的NO分解反应催化剂。

References (参考文献)

- [1] R. G. Derwent, T. J. Davies. Modelling the impact of NO_x or hydrocarbon control on photochemical ozone in Europe [J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 28 (12), P2039-2052.
- [2] Roger Atkinson. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmos Environ*, 2000, 34(12-14), P2063-2101..
- [3] Tang Xiaolong, Li Hua, Yi Honghon, *et al.* Transition metal oxides catalysts for oxidation of nitric oxid [J]. *Journal of Environmental Engineerin*, 2010, 4 (3), P639-641.
唐晓龙, 李华, 易红宏, 等. 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), P639-641.
- [4] Si Zhichun, WENG Duan, WU Xiaodong, *et al.* Green House Gas Emission Reduction and Materials for Selective Catalytic Reduction of NO_x in China [J]. *Science & Technology Review*, 2009, 27(5), P87-95.
司知鑫, 翁端, 吴晓东, 等. 中国温室气体减排与选择性催化还原脱硝材料 [J]. *科技导报*, 2009, 27(5), P87-95.
- [5] ZHANG Jingjing. Research on direct decomposition of NO over ion-doping Cu-ZSM-5 zeolite catalyst [D]. *Nanjing: Nanjing University of Science & Technology*, 2008.
张靖靖. 离子掺杂 Cu-ZSM-5 分子筛催化剂直接分解的实验研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- [6] YANG Zi-jun, CHEN Ming-gong, CHEN Jing-ling, *et al.* Study on removing NO_x from nitric acid plant exhaust with plasma assisted modification Aattapulgit clay catalys [J]. *Journal of Anhui University of Science and Technology (Natural Science)*, 2009, 29 (2), P29-33.
杨自军, 陈明功, 陈晶铃, 等. 稀土改性凹凸棒石协同等离子体净化硝酸尾气 [J]. *安徽理工大学学报 (自然科学版)*, 2009, 29(2), P29-33.
- [7] Jian-Liang Cao, Gao-Song Shao, Yan Wang, *et al.* CuO catalysts supported on attapulgit clay for low- temperature CO oxidation [J]. *Catal Commun*, 2008, 9(15), P2555-2559.
- [8] J.-M. Giraudon, A. Elhachimi, G. Leclercq. Catalytic oxidation of chlorobenzene over Pd/perovskites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84, P251-261.