

WO₃ 改性方法对 MnO_x/TiO₂ 催化剂低温催化 NH₃ 还原 NO 特性的影响

张亚平, 汪小蕾, 沈凯*, 徐海涛, 孙克勤, 周长城

东南大学能源与环境学院, 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 江苏南京 210096

ZHANG Yaping, WANG Xiaolei, SHEN Kai*, XU Haitao, SUN Keqin, ZHOU Changcheng

Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu, China

- 摘要
- 参考文献
- 相关文章

Download: PDF (666KB) [HTML](#) (1KB) Export: BibTeX or EndNote (RIS) Supporting Info

摘要 采用 3 种不同的浸渍过程制备了系列 WO₃ 改性 MnO_x/TiO₂ 催化剂, 并采用 BET 比表面积测试、X 射线衍射、拉曼光谱、H₂ 程序升温还原、高分辨扫描电镜和原位红外光谱等技术进行表征。结果显示, 一步浸渍法和先钨后锰的分布浸渍法制备的催化剂中, Mn 和 W 的协同作用提高了活性组分的分散状态, 并阻止了钛载体的转晶; 在所有的 Mn 基催化剂中, Mn 物种主要以 Mn₂O₃ 形式存在, 但在 15%MnO_x-5%WO₃/TiO₂ 中出现了少量的 MnO₂; WO₃ 的加入大大增强了催化剂的还原能力, 提高了其表面酸位尤其是 Brønsted 酸的数量与强度, 并促进了活性中间物(-NH₂) 的生成。表面 Lewis 酸在低温 SCR 反应起主要作用, 并且发现 NH₂ 也是活性很高的物种。在 NH₃ 低温催化还原 NO 的反应中, 一步浸渍法制备的催化剂活性最高。

关键词: 钨氧化物 改性 锰氧化物 低温选择性催化剂还原 表面酸位 活性中间产物

Abstract: A series of WO₃-modified MnO_x/TiO₂ catalysts were prepared by three different impregnation methods and were investigated by specific surface area measurement, X-ray diffraction, laser Raman spectroscopy, H₂ temperature-programmed reduction, high-resolution transmission electron microscopy, and in situ Fourier transform infrared spectroscopy. The three-component catalysts obtained with the one-step impregnation exhibited the best catalytic activity. The characterization data revealed that a synergism between tungsten and manganese oxide existed in the catalysts when tungsten was loaded either prior to or simultaneously with manganese, which made the active components better dispersed and blocked the transformation of TiO₂ from the anatase to rutile structure. The manganese oxide existed in the form of Mn₂O₃ on all the samples but was accompanied by a small amount of MnO₂ for 15%MnO_x-5%WO₃/TiO₂. WO₃ improved the reducibility and enhanced the amount and strength of the surface acid sites, especially the Brønsted acid sites and promoted the formation of the active intermediate (-NH₂). Lewis acid sites had the major role in the low temperature selective catalytic reduction reaction while surface -NH₂ was an important intermediate species.

Keywords: tungsten oxide, modification, manganese oxide, low-temperature selective catalytic reduction, surface acidity, active intermediate

收稿日期: 2012-05-15; 出版日期: 2012-08-20

引用本文:

张亚平, 汪小蕾, 沈凯等. WO₃ 改性方法对 MnO_x/TiO₂ 催化剂低温催化 NH₃ 还原 NO 特性的影响[J]. 催化学报, 2012, V33(9): 1523-1531

ZHANG Ya-Ping, WANG Xiao-Lei, SHEN Kai etc. WO₃ Modification of MnO_x/TiO₂ Catalysts for Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, V33(9): 1523-1531

链接本文:

[http://www.chxb.cn/CN/10.1016/S1872-2067\(11\)60427-0](http://www.chxb.cn/CN/10.1016/S1872-2067(11)60427-0) 或 <http://www.chxb.cn/CN/Y2012/V33/I9/1523>

- [1] Phil H H, Reddy M P, Kumar P A, Ju L K, Hyo J S. Appl Catal B, 2008, 78: 301
- [2] Schneider H, Scharf U, Wokaun A, Baiker A. J Catal, 1994, 146: 545
- [3] 郭静, 李彩亭, 路培, 崔华飞, 彭敦亮, 文青波. 环境科学 (Guo J, Li C T, Lu P, Cui H F, Peng D L, Wen Q B. Chin J Environ Sci), 2011, 32: 2240
- [4] 侯亚芹, 黄张根, 马建蓉, 郭士杰. 催化学报 (Hou Y Q, Huang Zh G, Ma J R, Guo Sh J. Chin J Catal), 2009, 30: 1007
- [5] Zhao Q S, Sun L S, Liu Y, Su S, Xiang J, Hu S. J Central South Univ of Technol, 2011, 18: 1883
- [6] Ramis G, Yi L, Busca G, Turco M, Kotur E, Willey R J. J Catal, 1995, 157: 523
- [7] Irfan M F, Qurashi A, Alam M W. Arabian J Sci Eng, 2010, 35: 79
- [8] Fabrizioli P, Burgi T, Baiker A. J Catal, 2002, 206: 143
- [9] Richter M, Trunschke A, Bentrup U, Brzezinka K W, Schreier E, Schneider M, Pohland M M, Fricke R. J Catal, 2002, 206: 98

Service

- ▶ 把本文推荐给朋友
- ▶ 加入我的书架
- ▶ 加入引用管理器
- ▶ Email Alert
- ▶ RSS

作者相关文章

- ▶ 张亚平
- ▶ 汪小蕾
- ▶ 沈凯
- ▶ 徐海涛
- ▶ 孙克勤
- ▶ 周长城

- [10] Morales M R, Barbero B P, Cadus L E. Appl Catal B, 2007, 74: 1
- [11] Peña D A, Uphade B S, Smirniotis P G. J Catal, 2004, 221: 421
- [12] Kapteijn F, Singoredjo L, Andreini A, Moulijn T A. Appl Catal B, 1994, 3: 173
- [13] 徐海涛, 金保昇, 张亚平, 孙克勤, 汪小蕾. 东南大学学报 (自然科学版)(Xu H T, Jin B Sh, Zhang Y P, Sun K Q, Wang X L. J Southeast Univ (Nat Sci Ed)), 2012, 42: 463
- [14] Wu Z B, Jiang B Q, Liu Y, Zhao W R, Guan B H. J Hazard Mater, 2007, 145: 488
- [15] Qi G S, Yang R T, Chang R. Catal Lett, 2003, 87: 67
- [16] 唐晓龙, 郝吉明, 易红宏, 宁平, 李俊华. 中国环境科学 (Tang X L, Hao J M, Yi H H, Ning P, Li J H. Chin Environ Sci), 2007, 27: 845
- [17] Shen B X, Liu T, Zhao N, Ma J, Hao X C. Adv Mater Res, 2011, 383-390: 1945
- [18] Chen Z H, Wang F R, Li H, Yang Q, Wang L F, Li X H. Ind Eng Chem Res, 2012, 51: 202
- [19] Liu F D, He H, Ding Y, Zhang C B. Appl Catal B, 2009, 93: 194
- [20] 李雪辉, 李华, 高翔, 陈志航, 杨青, 王芙蓉, 王乐夫. 催化学报 (Li X H, Li H, Gao X, Chen Zh H, Yang Q, Wang F R, Wang L F. Chin J Catal), 2011, 32: 477
- [21] Wu Z B, Jiang B Q, Liu Y. Appl Catal B, 2008, 79: 347
- [22] 陈志航, 李雪辉, 高翔, 江燕斌, 吕扬效, 王芙蓉, 王乐夫. 催化学报 (Chen Zh H, Li X H, Gao X, Jiang Y B, L Y X, Wang F R, W L F. Chin J Catal), 2009, 30: 4
- [23] Wu B J, Liu X Q, Xiao P, Wang S G. Chem Res Chin Univ, 2008, 24: 615
- [24] 张亚平, 赵晓媛, 孙克勤, 沈凯, 徐海涛, 周长城. 东南大学学报 (自然科学版)(Zhang Y P, Zhao X Y, Sun K Q, Shen K, Xu H T, Zhou Ch Ch. J Southeast Univ (Nat Sci Ed)), 2011, 41: 1030
- [25] Nova I, Lietti L, Tronconi E, Forzatti P. Catal Today, 2000, 60: 73
- [26] Chen J P, Yang R T. Appl Catal A, 1992, 80: 135.
- [27] 张亚平, 汪小蕾, 孙克勤, 沈凯, 徐海涛, 周长城. 燃料化学学报 (Zhang Y P, Wang X L, Sun K Q, Shen K, Xu H T, Zhou Ch Ch. J Fuel Chem Technol), 2011, 39: 782
- [28] Zhang Y P, Zhao X Y, Xu H T, Shen K, Zhou C C, Jin B S, Sun K Q. J Colloid Interface Sci, 2011, 361: 212
- [29] Kenevey K, Morris M A, Cunningham J, Ferrand G. Key Eng Mater, 1996, 118-119: 303
- [30] Qi G S, Yang R T, Chang R. Appl Catal B, 2004, 51: 93
- [31] Wu Z B, Jiang B Q, Liu Y, Wang H Q, Jin R B. Environ Sci Technol, 2007, 41: 5812
- [32] Li J H, Chen J J, Ke R, Luo C K, Hao J M. Catal Commun, 2007, 8: 1896
- [33] Sun C Z, Zhu J, Lv Y Y, Qi L, Liu B, Gao F, Sun K Q, Dong L, Chen Y. Appl Catal B, 2011, 103: 206
- [34] Naito N, Katada N, Niwa M. J Phys Chem B, 1999, 103: 7206
- [35] Larrubia M A, Ramis G, Busca G. Appl Catal B, 2000, 27: 145
- [36] Alejandro A G, Ramirez J, Busca G. Langmuir, 1998, 14: 630
- [37] Lietti L, Ramis G, Berti F, Toledo G, Robba D, Busca G, Forzatti P. Catal Today, 1998, 42: 101
- [38] Tsiganenko A A, Pozdnyakov D V, Filimonov V N. J Mol Struct, 1975, 29: 299
- [39] Ramis G, Busca G, Bregani F, Forzatti P. Appl Catal, 1990, 64: 259
- [40] Lietti L, Aemany J L, Forzatti P, Busca G, Ramis G, Giamello E, Bregani F. Catal Today, 1996, 29: 143
- [41] Busca G, Lietti L, Ramis G, Berti F. Appl Catal B, 1998, 18: 1
- [42] Kobayashi M, Miyoshi K. Appl Catal B, 2007, 72: 253
- [43] Vittadini A, Casarin M, Selloni A. J Phys Chem B, 2005, 109: 1652
- [44] Topsøe N Y, Topsøe H, Dumesic J A. J Catal, 1995, 151: 226
- [45] Schneider H, Tschudin S, Schneider M, Wokaun A, Baiker A. J Catal, 1994, 147: 5
- [46] Zhu J, Gao F, Dong L H, Yu W J, Qi L, Wang Z, Dong L, Chen Y. Appl Catal B, 2010, 95: 144
- [47] 陈亮, 李俊华, 葛茂发, 马磊, 常化振. 催化学报 (Chen L, Li J H, Ge M F, Ma L, Chang H Zh. Chin J Catal), 2011, 32: 836
- [48] Kijlstra W S, Brands D S, Smit H I, Poels E K, Bliek A. J Catal, 1997, 171: 219

- [1] 潘浩, 周丽娜, 朱艺, 彭娜, 龚茂初, 陈耀强. 尿素水解法制各降解地表臭氧的 Pd-MnO_x/Al₂O₃ 催化剂[J]. 催化学报, 2011,32(6): 1040-1045
- [2] 陈立静, 王婷, 陈锋*, 张金龙. 以酚醛树脂为碳源的碳改性 TiO₂ 可见光光催化剂[J]. 催化学报, 2011,32(4): 699-703
- [3] 赵崇斌, 杨杭生, 周环, 邱发敏, 张孝彬. TiO₂ 纳米管阵列负载 MnO_x 复合催化剂的脱硝性能[J]. 催化学报, 2011,32(4): 666-671
- [4] 黄涛, 张国亮, 王玲, 刘良军, 孙茜萍. 以尿素为氮源制备氮改性二氧化钛及其改性机理[J]. 催化学报, 2011,32(3): 508-512

- [5] 霍超, 夏庆华, 潘美华, 杨霞珍, 骆燕, 刘化章. 柠檬酸改性对掺 Ba 纳米 MgO 及其负载的 Ru 氨合成催化剂性能的影响[J]. 催化学报, 2011,32(2): 315-320
- [6] 史慧贤¹, 张天永^{1,2}, 王红亮³, 王晓¹, 何萌¹. 纳米 TiO₂ 光催化萘转化为 α -萘酚[J]. 催化学报, 2011,32(1): 46-50
- [7] 孙予罕^{1,2}, 陈建刚¹, 王俊刚¹, 贾丽涛¹, 侯博¹, 李德宝¹, 张娟¹. 费托合成钴基催化剂的研究进展[J]. 催化学报, 2010,26(8): 919-927
- [8] 温书豪; 侯柱锋; 刘建勇; 何国钟. 钼硫碘纳米线结构特性和化学改性的理论研究[J]. 催化学报, 2010,31(7): 739-746
- [9] 张凤; 蒋晓原; 洪俊杰; 楼辉; 郑小明. ZnCl₂改性离子交换树脂的制备及其催化乙醇和乙酸酯化反应性能[J]. 催化学报, 2010,31(6): 666-670
- [10] 李金虎; 张先龙; 陈天虎; 刘海波; 施培超. 凹凸棒石负载锰氧化物低温选择性催化还原催化剂的表征及对氨的吸脱附[J]. 催化学报, 2010,31(4): 454-460
- [11] 石利红^{1,2}, 李晓峰³, 李德宝², 孙予罕². 钴基催化剂在费-托反应过程中的失活行为[J]. 催化学报, 2010,31(12): 1483-1488
- [12] 邹志强; 孟明; 于一夫; 谢亚宁; 胡天斗; 张静. 改性介孔 Al₂O₃ 负载锰基催化剂的结构及其催化氧化与抗硫性能[J]. 催化学报, 2010,31(1): 106-111
- [13] 王丽燕; 王红霞; 王爱杰; 刘敏. 磁性SiO₂载体的表面改性及纳米TiO₂光催化剂的固载[J]. 催化学报, 2009,30(9): 939-944
- [14] 苏继新; 马丽媛; 张慎平; 殷晶; 屈文; 丁轶. Au/Ti-SBA-15 的制备及其催化 CO 氧化性能[J]. 催化学报, 2009,30(7): 659-665
- [15] 李红彬; 吕金钊; 王一婧; 王新平. 碱土金属改性SAPO-34催化甲醇制烯烃[J]. 催化学报, 2009,30(6): 509-513