

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

ZrO₂-TiO₂-CeO₂ 的制备及其在 NH₃ 选择性催化还原 NO 中的应用

林涛 李伟 龚茂初 喻瑶 杜波 陈耀强*

(四川大学化学学院, 成都 610064)

摘要: 采用共沉淀法制备了载体材料 TiO₂、ZrO₂-TiO₂ 及 ZrO₂-TiO₂-CeO₂, 并利用 X 射线衍射(XRD)实验、比表面积测定(BET)、程序升温脱附(NH₃-TPD)、储氧性能测定(OSC)及程序升温还原(H₂-TPR)等方法对三种载体材料进行了表征. 结果表明, ZrO₂-TiO₂-CeO₂ 具有较多的表面强酸位, 并具有一定的储氧性能和较强的氧化还原性能. 以三种材料为载体, 制备了质量分数分别为 1%、9%的 V₂O₅、WO₃ 的整体式催化剂. 研究了三种催化剂在富氧条件下用 NH₃ 选择性催化还原 NO 的催化性能. 结果表明, 以 ZrO₂-TiO₂-CeO₂ 为载体的催化剂在反应空速为 10000 h⁻¹, 275 °C时, NO 的转化率接近 100%, 具有最好的催化活性, 并有良好的应用前景.

关键词: ZrO₂-TiO₂-CeO₂; ZrO₂-TiO₂; TiO₂; 选择性催化还原; NO; NH₃

中图分类号: O643

Preparation of ZrO₂-TiO₂-CeO₂ and Its Application in the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃

LIN Tao LI Wei GONG Mao-Chu YU Yao DU Bo CHEN Yao-Qiang*

(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China)

Abstract: TiO₂, ZrO₂-TiO₂, and ZrO₂-TiO₂-CeO₂ were prepared by co-precipitation method and characterized by X-ray diffraction (XRD), specific surface area measurements (BET), temperature-programmed desorption (NH₃-TPD), oxygen storage capacity (OSC), and temperature-programmed reduction (H₂-TPR). The results showed that ZrO₂-TiO₂-CeO₂ exhibited large number of surface strong acidity, possessed some oxygen storage capacity, and strong redox property. The three materials were used as supports and the monolith catalysts were prepared with 1% (w) V₂O₅ and 9% (w) WO₃ for selective catalytic reduction (SCR) of NO with ammonia in the presence of excessive O₂, and the results of catalytic activity showed that the catalyst used ZrO₂-TiO₂-CeO₂ as support yielded nearly 100% NO conversion at 275 °C at a gas hourly space velocity (GHSV) of 10000 h⁻¹, and it had the best catalytic activity and showed great potential for practical application.

Key Words: ZrO₂-TiO₂-CeO₂; ZrO₂-TiO₂; TiO₂; SCR; NO; NH₃

富氧条件下用氨气选择性催化还原氮氧化物(NH₃-selective catalytic reduction, NH₃-SCR)的方法是目前国内外公认为最具前途的氮氧化物的净化方法^[1,2]. NH₃-SCR催化剂大多采用V₂O₅/WO₃/TiO₂体系^[3], 一般认为V₂O₅具有良好的催化还原NO的性能, TiO₂具有良好的耐硫性能, 而WO₃作为助剂在稳定催化剂结构和改变催化剂织构等方面有一定作用.

大量文献报道了NH₃-SCR反应中催化剂的作用机理及反应动力学^[4-7]. 关于NH₃-SCR反应中催化剂载体材料的性能研究则很少, 载体材料对催化反应的作用不容忽视. 常用材料TiO₂的比表面积较小, 热稳定性较差, 而ZrO₂-TiO₂复合氧化物通常具有较大的比表面积及较强的表面酸性^[8]. 当锆钛摩尔比为1:1时, 该复合氧化物具有最大的比表面积^[9]. 本实验

Received: July 25, 2007; Revised: September 27, 2007; Published on Web: October 24, 2007.

English edition available online at www.sciencedirect.com

*Corresponding author. Email: nic7501@email.scu.edu.cn; Tel/Fax: +8628-85418451.

国家自然科学基金重点基金(20333030)及国家自然科学基金(20273043)资助项目

采用共沉淀法制备了 TiO_2 及 $\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 材料, 并尝试制备了 $\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.45}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_2$ 材料, 以研究比较它们的结构、织构性能及其表面酸性、氧化还原性能和储氧性能, 并以钒为活性组分, 钨为助剂, 考察了它们在过量 O_2 存在下 NH_3 -SCR 反应中的催化活性。

1 实验部分

1.1 载体材料及催化剂的制备

用共沉淀法^[10]制备了氧化物 TiO_2 、 $\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 及 $\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.45}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_2$ (分别记为 T、ZT 和 ZTC), 按化学式计量比分别称取一定量的 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 配成一定浓度的盐溶液, 用一定浓度的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ($3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 混合液作为沉淀剂进行滴定。沉淀完成后, 最终的 pH 值约为 11。沉淀物经过滤、洗涤、喷雾干燥后分别在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 后得到 TiO_2 、 $\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 及 $\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.45}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_2$ 粉末。用浸渍法^[10]制备 V_2O_5 、 WO_3 质量分数分别为 1%、9%^[11] 的整体式催化剂, 将适量的偏钨酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水中, 适量的偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 溶于热的草酸溶液中, 先后分别浸渍于 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的 TiO_2 、 $\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 及 $\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.45}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_2$ 粉末上。样品经烘干、焙烧后得到负载活性组分的催化剂粉末。将催化剂粉末和适量的水混合, 球磨, 制成浆液, 涂覆到堇青石蜂窝陶瓷基体的小样上 (圆柱体, 直径 11 mm, 长 26 mm, 体积约 2.5 cm^3 , $62 \text{ cell} \cdot \text{cm}^{-2}$, 美国 Coring 公司), 经空气吹扫, 干燥, 于 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 得到钒负载量为 $1.2\text{--}1.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的整体式催化剂。

1.2 载体的表征

1.2.1 催化剂载体的 XRD 测定

XRD 检测在日本理学 D/max-rA 旋转阳极 X 射线衍射仪上进行, 激发源为 Cu K_α ($\lambda=0.154056 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围 $20^\circ\text{--}70^\circ$ 。

1.2.2 催化剂载体比表面积(BET)的测定

比表面积的测定在 ZXF-05 型自动吸附仪(西北化工研究院)上进行。样品在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空处理 1 h, 以 N_2 为吸附质, 在 77 K 进行测定。

1.2.3 催化剂载体的程序升温脱附(TPD)实验

氨程序升温脱附实验在固定床石英微反应器中进行。80 mg 样品于 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 用 Ar 气吹扫 1 h 后降至室温, 通入 2% NH_3 -98% Ar (volume fraction, φ) 气体 60 min 后切换为 Ar 气, 并以 $8 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率

从室温升至 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行 NH_3 脱附, 用热导检测器在线检测 NH_3 的浓度。

1.2.4 催化剂载体的储氧量(OSC)测定

载体的储氧量采用氧脉冲吸附技术进行测试。准确称取 0.2 g 样品于 U 型管中, 先用纯 H_2 (流速为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 还原 45 min, 再用经 401 脱氧剂处理的高纯 N_2 (流速为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 吹扫, 降温至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 记录仪基线平稳后, 每隔 3–5 min 定量脉冲一次氧气, 储氧量由热导池检测。

1.2.5 催化剂载体的程序升温还原实验(TPR)

H_2 -TPR 实验在自制的实验装置中进行, 样品用量 100 mg, 还原气为 H_2/N_2 ($\varphi(\text{H}_2)=5\%$), 流量为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 测试温度范围 $100\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, H_2 的消耗量由热导池检测。

1.3 催化剂的活性评价

催化反应在微型连续流动固定床反应器中进行。各路气体分别用质量流量计控制进入混合器。反应前后气体用 FGA-4015 型分析仪(佛山佛分环保仪器检测设备有限公司)进行定量分析。反应气组成为 0.1% NO , 0.1% NH_3 , 3% O_2 , 平衡气为 Ar, 气体总流量 $420 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 空速 10000 h^{-1} 。反应前催化剂在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 用氩气吹扫 1 h。

反应过程中 NH_3 逸出浓度的测定按国家标准 GB/T 14668-93 所示的方法进行: 尾气中的 NH_3 经稀 H_2SO_4 溶液吸收后, 加入纳氏试剂显色, 用分光光度计在 420 nm 处测吸收度, 并根据标准曲线计算出 NH_3 的逸出浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂载体的表征结果

2.1.1 催化剂载体的 XRD 结果

载体 T、ZT 和 ZTC 的 XRD 测试结果如图 1 所示。从图 1 可见, 载体 T (图 1A) 在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 后呈明显的锐钛矿晶型。当焙烧温度升至 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 图中有金红石相的衍射峰出现, 表明样品中有一部分锐钛矿晶型转为金红石相, 呈锐钛矿和金红石相共存, 相应的衍射峰变得更尖锐。当载体中加入等摩尔比的 ZrO_2 后, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的 ZT (图 1B) 上有较弱的两个衍射峰出现, 没有观察到锐钛矿晶型的衍射峰, 说明 ZrO_2 的加入阻碍了 TiO_2 向锐钛矿晶型转变, ZT 呈无定型态。当焙烧温度升至 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, ZT 则呈明显的钛酸锆晶型。当 Ce 加入 ZT 中, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的 ZTC (图 1C) 的衍射曲线上仅有一宽峰出现, 没有观

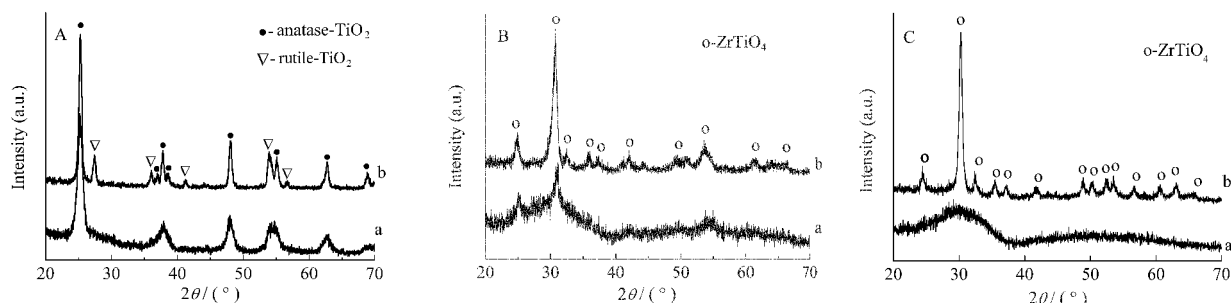


图 1 TiO_2 (A), $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (B) 和 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ (C) 在 550 °C (a) 和 650 °C (b) 焙烧后的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of TiO_2 (A), $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (B), and $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ (C) calcined at 550 °C (a) and 650 °C (b)

察到明显的衍射峰, 故推断 ZTC 为无定型态. 650 °C 焙烧后的 ZTC 呈明显的钛酸锆晶型, 没有观察到 Ce 的衍射峰, 这可能是 Ce 进入到钛酸锆的晶格中. 实验表明, 550 °C 焙烧后的 ZT 及 ZTC 均为无定型态, 650 °C 焙烧后的均为明显的钛酸锆晶型.

2.1.2 载体的比表面积

三种载体在不同焙烧温度下的比表面积及孔容列于表 1 中.

从表 1 中可见, 550 °C 焙烧后的三种载体的比表面积、孔容值均明显大于 650 °C 焙烧后的相应值. 在两个焙烧温度下, 三种样品中的 ZT 均具有最大的比表面积和孔容, 而 ZTC 的比表面积与 T 相当, 但孔容最小. 以上结果表明, Zr 加入二氧化钛中, 明显增大了载体材料的比表面积, 而 Ce 加入锆钛复合氧化物中后, 则显著降低了载体的比表面积和孔容. 从 XRD 结果可知, 550 °C 焙烧后的 ZT 及 ZTC 均为无定型态而使样品具有高的比表面积和较大的孔容; 650 °C 焙烧后均为较完整的钛酸锆晶型, 使比表面积和孔容明显变小. 以上结果表明, 550 °C 焙烧后的样品的织构性能明显优于 650 °C 焙烧后的样品. 鉴于以上结果, 选择 550 °C 焙烧后的样品作为催化剂载体并进行了以下的实验.

2.1.3 载体的 NH_3 -TPD 结果

表 1 三种不同载体的比表面积(S_{BET}), 孔容(V)及储氧量(OSC)

Table 1 Surface area (S_{BET}), total pore volume (V), and oxygen storage capacity (OSC) of three different supports

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$		$V/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$		OSC ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
	550 °C	650 °C	550 °C	650 °C	
T	105	26	0.22	0.14	0
ZT	180	74	0.23	0.17	0
ZTC	108	28	0.12	0.09	60

T: TiO_2 ; ZT: $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$; ZTC: $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$

三种载体的 NH_3 -TPD 结果见图 2. 从图中可见, 三种样品的 NH_3 脱附峰峰型弥散又相互重叠, 说明载体表面的酸性位种类较多且分布不均匀^[12]. 其中 ZTC 的出峰温度最低(约 200 °C), T 在 220 °C 左右出峰, 而 ZT 在 255 °C 左右出峰. 在 200 至 545 °C 范围内, ZT 的峰面积最大, 说明 ZT 中 NH_3 的脱附量最大, 具有最多的中等强度的表面酸量. ZTC 和 T 的峰面积相当, 说明二者 NH_3 的脱附量相当, 中等强度的表面酸量也相当. 当温度高于 545 °C 时, ZTC 的脱附峰面积明显大于 ZT 和 T 的峰面积, 表明此时 ZTC 中 NH_3 的脱附量最大, 表面具有最多的强酸位, 而 ZT 和 T 表面的强酸性中心逐渐减少, 酸量逐渐降低. 以上结果表明, $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 表面具有较多的中等强度的酸性位, 而 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ 表面则具有较多的强酸位.

2.1.4 载体的储氧量(OSC)结果

载体的 OSC 结果如表 1 所示. 从表 1 中可见, 载体 ZTC 具有一定的储氧量($60 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), 而 T 和 ZT 均无储氧功能. 这表明 Ce 的添加使得载体材料具备了一定的储氧性能. Ce 是常用的储氧材料, 存在着 $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ 氧化还原对, Ce 加入 ZT 中使得 ZTC 增加了储氧功能.

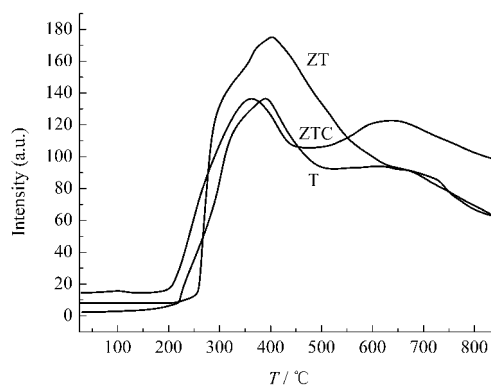
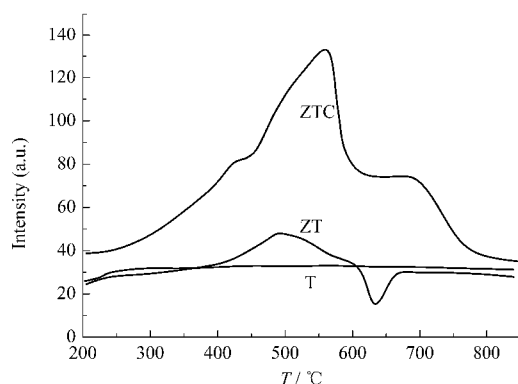


图 2 三种不同载体的 NH_3 -TPD 图

Fig.2 NH_3 -TPD profiles of the three different supports

图3 三种不同载体的 H₂-TPR 图Fig.3 H₂-TPR results of the three different supports

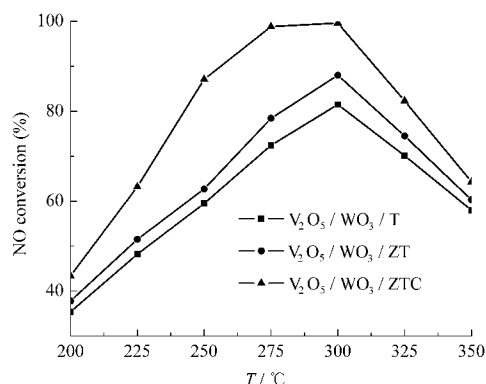
2.1.5 载体的 H₂-TPR 结果

三种载体的 H₂-TPR 结果如图 3 所示。

从图 3 中看到, 载体 T 没有出现明显的 H₂ 的还原峰, 故认为其几乎不具有氧化还原性能。ZT 的 TPR 曲线上在 400–600 °C 附近出现一 H₂ 的消耗峰, 而在 600–675 °C 附近则出现了 H₂ 的反峰。这可能是有一部分 H₂ 在 400–600 °C 附近先吸附于 ZT 的表面上, 造成了体系中 H₂ 的减少, 故出现了 H₂ 的消耗峰, 而在较高温度 600–675 °C 附近处, 吸附的 H₂ 发生了脱附, 故出现一反峰。从图 2 的 NH₃-TPD 结果中可以看到, ZT 表面具有最多的中等强度的酸量, 故我们推测这一现象和 ZT 表面具有较多的中等强度的酸性位有关, H₂ 先吸附于 ZT 表面上, 而后又发生了脱附。含 Ce 氧化物的 H₂-TPR 结果已有不少报道^[13,14]。纯 CeO₂ 样品中, 表面 Ce 的还原峰一般出现在 500 °C 左右, 体相 Ce 的还原峰在 800 °C 左右^[13]。图 3 中, 载体 ZTC 的 H₂ 还原峰弥散又相互重叠, 出峰数目也较多, 说明载体 ZTC 中可被还原的物种较多。ZTC 在 250–450 °C 的出峰可能为载体表层吸附的氧物种和表层中部分 Ce 的还原峰, 450–600 °C 的出峰可归属为载体表层或次表面层中 Ce 的还原峰, 而 600 °C 以上的出峰可能为载体体相中 Ce 的还原峰^[13,15]。ZTC 的还原峰数目较多, 面积较大, 说明其具有较强的氧化性能。这与载体的储氧量测定结果相一致, 即具有储氧性能的 ZTC 也具有一定的氧化还原性能。

2.2 催化剂的活性测试结果

用三种载体制得的催化剂(V/W/T: V₂O₅/WO₃/TiO₂, V/W/ZT: V₂O₅/WO₃/ZrO₂-TiO₂, V/W/ZTC: V₂O₅/WO₃/ZrO₂-TiO₂-CeO₂)其活性测试结果如图 4 所示。

图4 不同载体的催化剂在 NH₃-SCR 反应中的活性测试Fig.4 Effects of different supports on catalytic activities in NH₃-SCR reaction

从图 4 可见, 三种催化剂的活性曲线均呈火山型。在 300 °C 时 NO 的转化率均达到最高点, V/W/ZTC 的最高转化率为 99.5%, V/W/ZT 为 88%, 而 V/W/T 则为 80%。从图中看到催化剂 V/W/ZTC 在 275 °C 时的转换率就接近 100% (99.2%)。V/W/ZTC、V/W/ZT 和 V/W/T 的起燃温度分别为 208、221 和 230 °C。图中亦可明显看到催化剂 V/W/ZTC 具有最宽的反应温度窗口, 表明催化剂 V/W/ZTC 具有最好的催化活性, V/W/ZT 次之, 而 V/W/T 是最低的。

反应过程中 NH₃ 逸出浓度的测定结果如表 2 所示。从表 2 中可见, 三种催化剂在不同的反应温度下, NH₃ 的逸出浓度是不同的。一般随反应温度的升高而减少, 但减小的程度有较大差异。其中 V/W/T 参与反应时, NH₃ 的逸出浓度随温度的升高下降得最慢, V/W/ZT 参与反应时, NH₃ 浓度下降得较快, 而 V/W/ZTC 上 NH₃ 的逸出浓度是最低的, 表明 V/W/ZTC 上的 NH₃-SCR 反应最完全。从图 4 可以观察到, 当反应温度超过催化剂最佳活性温度(300 °C)时, NO 的转化率开始下降, 从表 2 中看出, 此时 NH₃ 的逸出浓度并没有增大, 而是随温度的升高一直保持较低的水平, 这是因为高温下 NH₃ 被氧化所致^[13,16]。从表 2 中可看出催化剂 V/W/ZTC 具有最好的催化活性。

表 2 不同载体催化剂上 NH₃ 的逸出浓度Table 2 The concentration of NH₃ slipped over different catalysts

Sample	Concentration of NH ₃ slip (10 ⁶ φ)						
	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	300 °C	325 °C	350 °C
V ₂ O ₅ /WO ₃ /T	99	87	74	45	12	2	1
V ₂ O ₅ /WO ₃ /ZT	98	82	66	41	8	2	3
V ₂ O ₅ /WO ₃ /ZTC	90	55	30	13	3	2	2

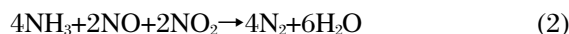
从 BET 结果与催化剂活性测试结果相联系可见,在此反应体系中,载体的比表面积和孔容对催化剂活性影响不大.这可能是因为反应是在较低空速下进行的,反应物分子与催化剂表面有较充足的接触时间,故催化剂载体的比表面积和孔容对催化剂的活性影响不起主要作用.

在 NH₃-SCR 反应中,普遍认为 NO 的转化主要按以下方式进行^[3]:



大多数动力学研究^[17,18]认为,NH₃首先是吸附于催化剂表面,而后再与气相中的 NO 发生反应(Eley-Rideal 机理),故要求催化剂的表面要具有一定的酸性^[11,19].NH₃-TPD测试结果表明,催化剂载体ZT和ZTC比载体 T 具有更多的酸性位,故所制得的催化剂的活性比以 T 为载体的催化剂活性好.ZT 具有最多的中等强度的表面酸量,这可能与 ZT 具有最大的比表面积有关^[20].Lietti 等^[21,22]多次指出,高温下催化剂的表面酸强度对催化反应影响较大,ZrO₂-TiO₂-CeO₂具有最多的表面强酸位,高温下利于 NH₃的吸附,从而提高了反应的活性.

当体系中有 NO₂参加反应时,体系中会发生以下反应:



反应(2)的反应速度比反应(1)快得多^[3],即反应体系中若有部分 NO 氧化成 NO₂时,反应速度将明显加大.尽管反应体系是在富氧条件下进行的,而且从热力学角度讲,NO 与 O₂生成 NO₂的反应是可行的,但由于此反应是放热的,在高温下 NO 氧化成 NO₂是较难进行的^[23].由于 ZTC 具有一定的储氧性能,氧经储氧材料的储存与释放后,改变了氧的物种而成为活泼氧^[24-26].NO 与活泼氧更易生成 NO₂,故提高了反应的催化活性.这与 Qi 等^[27]在研究 Ce-Mn-O_x催化剂用于 NH₃-SCR 反应时发现 Ce 的加入促进了 NO 氧化成 NO₂,从而提高了 SCR 的反应活性相一致.

Topsoe 等^[28,29]在研究 NH₃-SCR 反应机理时认为,NH₃首先是吸附于催化剂表面的酸性位,该反应与 Brønsted 酸性位上的 NH₄⁺有关,中间体为 NH₃⁺(ads).NH₃⁺与气相中的 NO 结合形成 NH₃⁺NO,然后分解成 N₂和 H₂O.吸附在 B 酸性位上的 NH₄⁺阶段氧化脱氢形成 NH₃⁺是 SCR 反应的关键.而 Lietti 等^[30]认为 SCR 反应与 Lewis 酸性位上的 NH₃有关,NH₃氧化为 NH₂(ads),再与气相中的 NO 结合形成 NH₂NO(ads),随后分解形成 N₂和 H₂O.尽管有关 SCR 反应中 NH₃的

吸附位存在分歧,但从 NH₃吸附后活化的角度看,NH₃无论吸附在 L 酸性位还是 B 酸性位,都先经过阶段氧化脱氢,然后再参与 SCR 反应^[19].Lietti 等^[11,22]指出,SCR 反应的活性与催化剂表面氧化程度密切相关.H₂-TPR 实验表明,ZTC 具有一定的氧化还原性能,而载体 ZT 和 T 则未表现出这一性质,ZTC 作为催化剂载体可能促进了 NH₄⁺脱氢氧化形成 NH₃⁺^[23,29]或 NH₃氧化为 NH₂的过程^[30],从而提高了反应活性.

由以上分析可以看出,催化剂 V/W/ZTC 较高的活性是由其载体的各种性质协调作用的结果.

3 结 论

(1) 载体 ZT 和 ZTC 的表面酸量大于载体 T 的表面酸量,而 ZTC 的表面强酸量则大于 ZT 的强酸量,实验表明载体的表面酸量和酸强度对 NH₃-SCR 反应的活性都有一定的影响.

(2) 载体 ZTC 具有一定的储氧性能.载体材料的储氧性能促使 NH₃-SCR 反应体系中的 NO 向 NO₂转化,从而加快了反应速度.

(3) 载体 ZTC 具有一定的氧化还原性能.催化剂载体的氧化性能促进 NH₃的阶段氧化,从而提高反应的活性.

(4) 以 ZTC 为载体的整体式催化剂 V/W/ZTC 在反应空速为 10000 h⁻¹时,NO 的转化率于 275 °C 时接近 100%,具有最好的催化活性,V/W/ZT 次之,而 V/W/T 的活性是最低的.

References

- 1 Kaspar, J.; Fornasiero, P.; Hickey, N. *Catal. Today*, **2003**, *77*: 419
- 2 Tang, X. L.; Hao, J. M.; Xu, W. G.; Li, J. H. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2005**, *25*: 1297 [唐晓龙, 郝吉明, 徐文国, 李俊华. *环境科学学报*, **2005**, *25*: 1297]
- 3 Koebel, M.; Elsener, M.; Kleemann, M. *Catal. Today*, **2000**, *59*: 335
- 4 Hiroyuki, K.; Katsumi, T.; Ingemar Odenbrand, C. U. *J. Catal.*, **1999**, *185*: 106
- 5 Nova, I.; Lietti, L.; Tronconi, E.; Forzatti, P. *Catal. Today*, **2000**, *60*: 73
- 6 Park, T. S.; Jeong, S. K.; Hong, S. H.; Hong, S. C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40*: 4491
- 7 Koebel, M.; Elsener, M.; Madia, G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40*: 52
- 8 Miller, J. B.; Rankin, S. E.; Ko, E. I. *J. Catal.*, **1994**, *148*: 673
- 9 Machida, M.; Ikeda, S.; Kurogi, D.; Kijima, T. *Appl. Catal. B*, **2001**, *35*: 107
- 10 Zhang, J. G. *Technology of catalyst preparation*. Beijing: China

- Petrochemical Press, 2004: 11 [张继光. 催化剂制备过程技术. 北京: 中国石化出版社, 2004: 11]
- 11 Alemany, L. J.; Lietti, L.; Ferlazzo, N.; Forzatti, P.; Busca, G.; Giamello, E.; Bregani, F. *J. Catal.*, **1995**, **155**: 117
- 12 Xin, Q. Research methods of solid catalyst. Beijing: Science Press, 2004: 305 [辛 勤. 固体催化剂研究方法. 北京: 科学出版社, 2004: 305]
- 13 Fornasiero, P.; Di, M. R.; Ranga, R. G.; Kaspar, J.; Meriani, S.; Trovarelli, A.; Graziani, M. *J. Catal.*, **1995**, **151**: 168
- 14 Fornasiero, P.; Balducci, G.; Di, M. R.; Kaspar, J.; Sergio, V.; Gubitosa, G.; Ferrero, A.; Graziani, M. *J. Catal.*, **1996**, **164**: 173
- 15 Guo, J. X.; Yuan, S. H.; Gong, M. C.; Zhang, L.; Wu, D. D.; Zhao, M.; Chen, Y. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**: 73 [郭家秀, 袁书华, 龚茂初, 张 磊, 吴冬冬, 赵 明, 陈耀强. 物理化学学报, **2007**, **23**: 73]
- 16 Twigg, M. V. *Appl. Catal. B*, **2007**, **70**: 2
- 17 Makoto, I.; Akira, M.; Yuichi, M. *J. Catal.*, **1980**, **62**: 140
- 18 Qi, G. S.; Yang, R. T. *J. Catal.*, **2003**, **217**: 434
- 19 Liu, Q. Y.; Liu, Z. Y.; Li, C. Y. *Chin. J. Catal.*, **2006**, **27**: 636 [刘清雅, 刘振宇, 李成岳. 催化学报, **2006**, **27**: 636]
- 20 Han, C. H.; Liu, B. H.; Zhang, H. L.; Shen, J. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**: 993 [韩承辉, 刘炳华, 张惠良, 沈俭一. 物理化学学报, **2006**, **22**: 993]
- 21 Lietti, L.; Alemany, J. L.; Forzatti, P. L.; Busca, G.; Ramis, G.; Giamello, E.; Bregani, F. *Catal. Today*, **1996**, **29**: 143
- 22 Lietti, L. *Appl. Catal. B*, **1996**, **10**: 281
- 23 Wuhan University, Jilin University. Inorganic chemistry. 3rd ed. Beijing: Higher Education Press, 2004: 664 [武汉大学, 吉林大学编. 无机化学(第三版). 北京: 高等教育出版社, 2004: 664]
- 24 Yao, M. H.; Baird, R. J.; Kunz, F. W.; Hoost, T. E. *J. Catal.*, **1997**, **166**: 67
- 25 Ozawa, M.; Matuda, K.; Suzuki, S. *J. Alloys. Compd.*, **2000**, **303-304**: 56
- 26 Vidal, H.; Kaspar, J.; Pijolat, M.; Colon, G.; Bernal, S.; Cordon, A.; Perrichon, V.; Fally, F. *Appl. Catal. B*, **2000**, **27**: 49
- 27 Qi, G. S.; Yang, R. T.; Chang, R. *Appl. Catal. B*, **2004**, **51**: 93
- 28 Topsoe, N. Y.; Topsoe, H.; Dumesic, J. A. *J. Catal.*, **1995**, **151**: 226
- 29 Topsoe, N. Y.; Dumesic, J. A.; Topsoe, H. *J. Catal.*, **1995**, **151**: 241
- 30 Lietti, L.; Svachula, J.; Forzatti, P.; Busca, G.; Ramis, G.; Bregani, P. *Catal. Today*, **1993**, **17**: 131