

Cr 对 In/WO₃/ZrO₂ 催化剂上甲烷选择性催化还原 NO 的促进作用

荆国华^{1,2}, 李俊华¹, 郝吉明¹

¹清华大学环境科学与工程系, 北京 100084

²华侨大学环境科学与工程系, 福建厦门 361021

摘要: 分别采用浸渍法和机械混合法制备了 Cr 改性的 In/WO₃/ZrO₂ (In/WZr) 催化剂, 考察了改性前后催化剂的 CH₄ 选择性催化还原 NO 的活性. 结果表明, 将 Cr₂O₃ 与 In/WZr 机械混合可显著提高 In/WZr 催化剂活性, Cr 的加入促进了气相中 NO 向 NO₂ 的转化. 而浸渍法制备的 Cr/In/WZr 催化剂活性远低于改性前的 In/WZr 催化剂, 这是由于在制备过程中部分 Cr₂O₃ 转化为 CrO₃, 使其氧化性大大提高, 从而将 CH₄ 完全氧化为 CO₂ 和 H₂O, 不利于将 CH₄ 活化为反应所需的中间活性物种.

关键词: 氮氧化物; 选择性催化还原; 甲烷; 钨; 钨酸锆; 铬
中图分类号: O643 **文献标识码:** A

甲烷选择性催化还原 (CH₄-SCR) 是一种很有潜力的用于天然气发电厂和稀燃机动车尾气治理的 NO_x 净化技术, 近年来得到国内外学者的广泛关注^[1-4]. 我们前期研究发现^[5], 负载 In 的 WO₃/ZrO₂ (In/WZr) 催化剂具有较好的 CH₄-SCR 活性, 其水热稳定性优于分子筛及 SO₄²⁻/ZrO₂ (SZr) 负载的 In 催化剂, 但该催化剂在高空速下活性较低. 进一步的机理分析发现, 该催化剂上 CH₄-SCR 反应的速率控制步骤为 NO 到 NO₂ 的氧化过程^[6].

In/HZSM-5 和 In/SZr 催化剂的研究表明^[3,7,8], 元素改性促进了 NO 向 NO₂ 的转化, 因而是提高催化剂活性的有效手段. 本文考察了两种方式添加的 Cr 对 In/WZr 催化剂活性的影响.

WZr 和 In/WZr 参照文献^[5,6]采用浸渍法制备, 其中 W 和 In 的含量分别为 10% 和 1%. 分别用共浸渍法及机械混合法制备 Cr 改性的 In/WZr 催化剂. 对于浸渍法, 将 WZr 载体浸渍于一定量的 Cr(NO₃)₃ 和 In(NO₃)₃ 的混合溶液中, 搅拌 2 h 后蒸干, 于 120 °C 干燥 15 h, 650 °C 焙烧 5 h 即得催化剂, 记为 Cr/In/WZr(I). 对于机械混合法, 称取一定量 In/WZr 和 Cr₂O₃ 粉体放入研钵中研磨均匀即可, 所得催化剂记为 Cr/In/WZr(M). 机械混合法中使用的 Cr₂O₃ 采用沉淀法制备, 向一定浓度的 Cr(NO₃)₃ 溶

液中加入氨水使之沉淀完全, 过滤, 再于 110 °C 干燥 15 h, 650 °C 焙烧 5 h 后得到.

催化剂的活性评价在连续流固定床反应器中进行, 将 0.5 g 催化剂 (60~80 目) 装入内径为 8 mm 的石英反应管中, 反应气体组成为 0.1% NO 或 NO₂, 0.3% CH₄, 10% O₂, N₂ 为平衡气, 总流量为 100 ml/min. 每一条件下反应约 30 min, 待稳定后记录数据. 气体中的 NO 及 NO₂ 浓度采用化学发光 NO-NO₂-NO_x 分析仪 (Thermo Environmental Instruments, 42C 型) 测定, CH₄ 浓度采用气相色谱仪 (Shimadzu GC 17A 型) 测定.

采用 VG Scientific ESCALab 220i-XL 型光电子能谱仪 (XPS) 分析催化剂表面组元化学状态. 激发源为 Al K_α X 射线, 功率约 300 W. 分析时的基础真空为 3 × 10⁻⁷ Pa. 电子结合能用污染碳的 C 1s 峰 (284.8 eV) 校正. 处理软件为 Avantage 3.95.

不同方法制备的催化剂 XPS 测试结果列于表 1. 可以看出, In/WZr 催化剂的 In 3d_{5/2} 结合能为 445.2 eV, 比 In₂O₃ 团聚态的高出 0.5 eV, 文献^[9,10]中将其归因于形成了高分散态的 InO⁺ 物种. In/WZr 与 Cr₂O₃ 机械混合后, 由于其结构不发生变化, 因而 2%Cr/In/WZr(M) 催化剂的 In 3d_{5/2} 结合能仍为 445.2 eV. 浸渍法制备的 2%Cr/In/WZr(I) 催化剂的

收稿日期: 2009-06-25.

联系人: 李俊华. Tel: (010)62782030; Fax: (010)62785687; E-mail: lijunhua@tsinghua.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20677034).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

表 1 不同催化剂的 In 3d_{5/2}, Cr 2p_{3/2} 和 Cr 2p_{1/2} 结合能Table 1 In 3d_{5/2}, Cr 2p_{3/2}, and Cr 2p_{1/2} binding energies of different catalysts

Sample	Binding energy (eV)		
	In 3d _{5/2}	Cr 2p _{3/2}	Cr 2p _{1/2}
2%Cr/In/WZr(M)	445.2	576.1	586.1
2%Cr/In/WZr(I)	445.4	577.6	587.8
In/WZr	445.2 ^[5]	—	—
In ₂ O ₃	444.7 ^[10]	—	—
Cr ₂ O ₃	—	576.3 ^[11]	585.9 ^[11]
CrO ₃	—	578.9 ^[11]	588.0 ^[11]

M: mechanical mixing; I: impregnation.

In 3d_{5/2} 结合能为 445.4 eV, 说明仍然形成了 InO⁺物种, 而与 In/WZr 催化剂的值相比所发生的少量改变可能是由于在浸渍过程中 Cr 与 In 相互作用引起的. 2%Cr/In/WZr(M) 催化剂的 Cr 2p_{3/2} 和 Cr 2p_{1/2} 值分别为 576.1 和 586.1 eV, 与文献^[11]报道的一致. 而 2%Cr/In/WZr(I) 催化剂的 Cr 2p_{3/2} 和 Cr 2p_{1/2} 值分别为 577.6 eV 和 587.8 eV, 均高于 Cr₂O₃^[11], 说明催化剂中同时存在 Cr₂O₃ 和 CrO₃, 即在制备过程中部分 Cr³⁺ 转化为 Cr⁶⁺. 据文献^[12-14]报道, 即使浸渍过程中采用 Cr³⁺ 盐, 在空气中焙烧后催化剂表面仍会有部分 Cr³⁺ 物种被氧化为高价态, 其氧化能力取决于载体性质和 Cr 负载量. 需要指出的是, 2%Cr/In/WZr(M) 和 2%Cr/In/WZr(I) 催化剂的 W 4f_{5/2} 值分别为 38.0 和 38.1 eV, 与 In/WZr 催化剂 (38.0 eV) 接近^[5], 这说明负载 Cr 后催化剂中 W 的价态没有改变, 仍为 +6 价. 浸渍法制备的 2%Cr/In/WZr(I) 催化剂 W 4f_{5/2} 值的少量改变可能是由于 Cr 和 In 物种与 WZr 载体之间相互作用引起的.

不同方法制备的 Cr 改性的 In/WZr 催化剂的 NO_x 和 CH₄ 转化活性如图 1 所示. 由图可见, 2%Cr/WZr 的 CH₄-SCR 活性非常低, 说明 WZr 载体上的 Cr 物种对 NO_x 没有催化活性. 然而, 将 Cr₂O₃ 与 In/WZr 混合后显著提高了 In/WZr 催化剂的活性. 当 Cr 含量由 0% 增至 2%, NO_x 最大转化率由 500 °C 时的 47% 提高至 450 °C 时的 86%. 进一步提高 Cr 含量导致催化剂在温度小于 550 °C 时活性下降, 因而 Cr 最佳负载量为 2%. 但在所考察的温度范围内, 机械混合法制备的 Cr/In/WZr 催化剂的活性均高于 In/WZr. 而浸渍法制备的 Cr/In/WZr 催化剂活性均比 In/WZr 低, 且 Cr 含量越大, 活性越低. 另外,

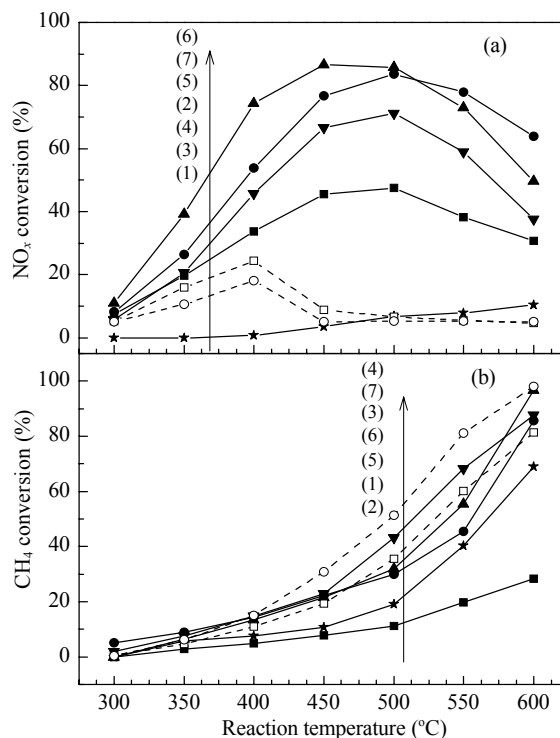
图 1 Cr 改性的 In/WZr 催化剂的 NO 和 CH₄ 转化率

Fig. 1. Comparison of NO (a) and CH₄ (b) conversion over the Cr-modified In/WZr catalysts. Reaction conditions: 0.1% NO, 0.3% CH₄, 10% O₂, N₂ as balance; GHSV = 24000 h⁻¹. (1) 2%Cr/WZr; (2) In/WZr; (3) 1%Cr/In/WZr(I); (4) 2%Cr/In/WZr(I); (5) 1%Cr/In/WZr(M); (6) 2%Cr/In/WZr(M); (7) 5%Cr/In/WZr(M).

从图 1(b) 还可以看出, CH₄ 转化率均随 Cr 含量的增加而增加, 且在相同 Cr 含量下, 浸渍法制备的催化剂上 CH₄ 转化率均大于机械混合法制备的催化剂.

由 XPS 结果可知, 在 Cr/In/WZr(I) 催化剂中, InO⁺物种的形成并没有受到抑制, 因此 Cr 的负载对催化剂催化 NO 转化活性的影响可能决定于 Cr 的存在状态. 在 Cr/In/WZr(I) 催化剂制备过程中, 部分 Cr³⁺ 转化为 Cr⁶⁺, 而后者可能会将 CH₄ 或其活化中间物种完全氧化为 CO₂ 和 H₂O, 从而导致 NO 转化活性下降. 这也是导致 Cr/In/WZr(I) 催化剂上 CH₄ 转化率高于 Cr/In/WZr(M) 催化剂上的主要原因. 但在 Cr/In/WZr(M) 催化剂中, Cr₂O₃ 与 In/WZr 混合后的结构并未发生变化, 推测 Cr₂O₃ 对 In/WZr 催化活性的显著提高可能是由于促进了 NO 转化为 NO₂ 的过程.

图 2 对比了 In/WZr 和 2%Cr/In/WZr(M) 催化剂对 NO 的氧化能力. 可以看出, 在 300~500 °C 范围内, 与 In/WZr 催化剂相比, 2%Cr/In/WZr(M) 催化

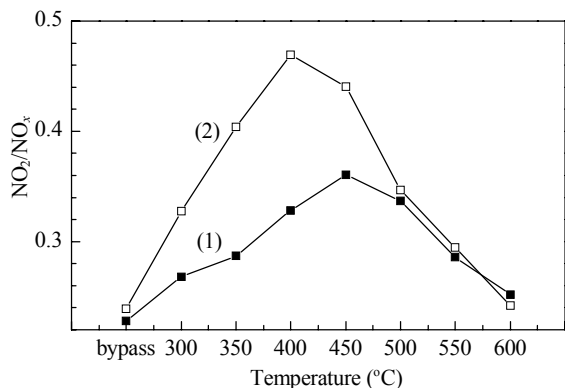


图 2 不同温度下 In/WZr 和 2%Cr/In/WZr(M) 催化剂对 NO 的氧化能力对比

Fig. 2. Comparison of NO oxidation over In/WZr (1) and 2%Cr/In/WZr(M) (2) catalysts. Reaction conditions: 0.1% NO, 10% O₂, N₂ as balance; GHSV = 24000 h⁻¹.

剂对 NO 的氧化能力均有很大提高, 两种催化剂上 NO₂/NO_x 的最大值分别为 0.36 和 0.49, 且达到最大值时 2%Cr/In/WZr(M) 的温度更低. 另外, 将 NO₂ 替代气体中的 NO 后 (未列出), 在 In/WZr 催化剂上, 最大 NO_x 转化率由 38% 上升至 85%, 而在 2%Cr/In/WZr(M) 催化剂上, CH₄-SCR 活性上升较小, 最大 NO_x 转化率仅从 86% 上升到 88%. 由此可见, NO₂ 是 CH₄-SCR 反应的重要中间物种, Cr/In/WZr(M) 催化剂中 Cr₂O₃ 的主要作用是提高 NO 转化为 NO₂ 的活性.

总之, 将 Cr₂O₃ 与 In/WZr 机械混合后大大提高了其 SCR 活性, Cr 的作用主要是促进 NO 到 NO₂

的氧化过程, 且 Cr 最佳负载量为 2%. 而在浸渍法制备的 Cr/In/WZr(I) 催化剂中, 由于部分 Cr³⁺ 向高价态转变, 从而使 CH₄ 被完全氧化为 CO₂, 不能活化为 CH₄-SCR 反应所需的中间物种, 因而其催化活性比 In/WZr 低.

参 考 文 献

- 1 Li Y J, Armor J N. *Appl Catal B*, 1992, **1**: L31
- 2 Kantcheva M, Cayirtepe I. *Catal Lett*, 2007, **115**: 148
- 3 Kubacka A, Janas J, Sulikowski B. *Appl Catal B*, 2006, **69**: 43
- 4 Maunula T, Ahola J, Hamada H. *Ind Eng Chem Res*, 2007, **46**: 2715
- 5 Yang D, Li J H, Wen M F, Song C L. *Catal Commun*, 2007, **8**: 2243
- 6 Jing G H, Li J H, Yang D, Hao J M. *Appl Catal B*, 2009, **91**: 123
- 7 Suprun W, Schaedlich K, Papp H. *Chem Eng Technol*, 2005, **28**: 199
- 8 Sowade T, Liese T, Schmidt C, Schutze F W, Yu X, Berndt H, Grunert W. *J Catal*, 2004, **225**: 105
- 9 Li J H, Hao J M, Cui X Y, Fu L X. *Catal Lett*, 2005, **103**: 75
- 10 Maunula T, Ahola J, Hamada H. *Appl Catal B*, 2006, **64**: 13
- 11 Wu C, Wang Z X, Wu F, Chen L Q, Huang X J. *Solid State Ionics*, 2001, **144**: 277
- 12 Weckhuysen B M, Schoonheydt R A, Jehna J M, Wachs E, Cho S J, Ryoo R, Kijlstra S, Poels E. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1995, **91**: 3245
- 13 Gaspar A B, Brito J L F, Dieguez L C. *J Mol Catal A*, 2003, **203**: 251
- 14 Jozwiak W K, Dalla-Lana I G. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1997, **93**: 2583

Promotional Effect of Cr on the Activity of In/WO₃/ZrO₂ for Selective Reduction of NO with Methane

JING Guohua^{1,2}, LI Junhua^{1,*}, HAO Jiming¹

¹Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

²Department of Environmental Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

Abstract: Cr-modified In/WO₃/ZrO₂ (In/WZr) catalysts were prepared by impregnation and mechanical mixing methods. Their activity for selective catalytic reduction of NO with CH₄ was investigated. The results showed that the catalyst activity was enhanced by mixing Cr₂O₃ with In/WZr. The enhancement of the activity was due to the oxidation ability of Cr₂O₃, which improved the conversion of NO to NO₂. However, for the catalysts prepared by impregnation, some of the trivalent chromium (Cr³⁺) was converted to Cr⁶⁺, which resulted in the lower activity than the initial In/WZr catalyst by the complete oxidation of CH₄ to CO₂ and H₂O.

Key words: nitrogen oxide; selective catalytic reduction; methane; indium; tungstated zirconia; chromium