

焙烧温度对 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2/\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 整体式催化剂 NH_3 低温选择性催化还原 NO 性能的影响

张秋林, 徐海迪, 李 伟, 林 涛, 龚茂初, 陈耀强

四川大学绿色化学与技术教育部重点实验室, 四川成都 610064

摘要: 采用等体积浸渍法在不同温度下焙烧制备了一系列 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2/\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 整体式催化剂样品, 并用低温 N_2 吸附-脱附、储氧量、X 射线衍射、X 射线光电子能谱和 NH_3 程序升温脱附等对催化剂进行了表征, 考察了催化剂上 NH_3 选择性催化还原 (SCR) NO 的活性。结果表明, 随着焙烧温度的升高, 催化剂的比表面积和孔体积逐渐减小, 平均孔径逐渐增大, 储氧能力逐渐降低。在 500~700 °C 焙烧时, 催化剂主要以无定形或微晶的形式存在; 在 500 °C 焙烧时, 催化剂表面 Mn 与载体之间的相互作用较强, 表面酸量最高, 有利于提高 SCR 活性。尽管在 600 和 700 °C 焙烧的催化剂仍具有较高的 SCR 活性, 且表现出一定的抗 H_2O 和 SO_2 性能, 但活性有所下降。800 °C 焙烧后催化剂的活性显著降低。

关键词: 焙烧温度; 选择性催化还原; 氮氧化物; 二氧化锰; 二氧化铈; 整体式催化剂

中图分类号: O643

文献标识码: A

Influence of Calcination Temperature on Performance of Monolith Catalyst $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2/\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ for Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 at Low Temperature

ZHANG Qiulin, XU Haidi, LI Wei, LIN Tao*, GONG Maochu, CHEN Yaoqiang

Key Laboratory of Green Chemistry and Technology of the Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610064, Sichuan, China

Abstract: The $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2/\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ monolith catalyst was prepared by the incipient wetness method. The influence of calcination temperature on the textural and structural properties as well as the catalytic activity for selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH_3 was investigated by N_2 adsorption-desorption at low temperature, oxygen storage capacity (OSC), X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and NH_3 temperature-programmed desorption. The results showed that the specific surface area, pore volume, and OSC of the catalyst decreased, while the average pore diameter increased with the increase of calcination temperature. The catalyst presented as amorphous or crystallite when calcined in the temperature range of 500–700 °C. The catalyst calcined at 500 °C showed the largest surface acid amount and the strong interaction between the surface Mn and the support, which were beneficial to the SCR activity. The activity decreased with the increase of the calcination temperature. The activity was still considerable when the catalyst was calcined at 600 and 700 °C, but the activity obviously decreased at 800 °C.

Key words: calcination temperature; selective catalytic reduction; nitrogen oxide; manganese dioxide; ceria; monolith catalyst

氮氧化物 (NO_x) 是大气的主要污染物之一, 容易导致酸雨、光化学烟雾和臭氧层破坏, 给人类生存环境造成巨大的破坏。它主要来自固定源 (如燃煤电厂) 和移动源 (如柴油发动机)。目前消除 NO_x 最有效的技术是 NH_3 选择性催化还原 (SCR)。 $\text{V}_2\text{O}_5/$

$\text{WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ 是广泛应用的 SCR 催化剂, 但该催化剂活性温度窗口窄, 主要集中在 300~400 °C^[1-3]。因此, 在固定源中钒系 SCR 催化剂必须安装在电除尘和脱硫工序之前。而此时烟道气中含有的大量灰尘 (K_2O , As_2O_3 和 CaO 等) 和 SO_2 , 对催化剂有毒化作

收稿日期: 2009-09-02.

联系人: 林 涛. Tel/Fax: (028)85418451; E-mail: nic7501@scu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20333030, 20273043).

用,且灰尘易堵塞催化剂孔道并覆盖催化剂的活性位;这要求催化剂具有较高的抗硫和抗粉尘等性能.移动源柴油车排放的含 NO_x 尾气的温度较低(一般在 $180\sim 280\text{ }^\circ\text{C}$,较高时为 $440\text{ }^\circ\text{C}$ 左右)^[4,5].由于SCR催化剂前置的颗粒捕集器需要在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 左右进行再生,这要求催化剂具有较高的低温活性,同时还应具有一定的热稳定性.现有的钒系SCR催化剂低温脱除 NO_x 的效率较低,而且当温度超过 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时,有毒的钒氧化物易挥发污染环境,并且催化剂经高温热冲击后易失活.因此,急需研发一种新型的低温 NH_3 -SCR催化剂,使其在固定源中可置于脱硫和除尘工序之后,不需要重复加热尾气;在移动源中能有效控制 NO_x ,且经高温热冲击后活性稳定.

近年来,有关低温 NH_3 -SCR催化剂的研究已引起人们广泛关注.其中Mn基催化剂表现出较高的活性和选择性,如 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[6], MnO_x ^[7], $\text{Mn-Fe}/\text{SiO}_2$ ^[8], $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ ^[9]和 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ ^[10,11]等.文献[9,12]报道,Ce的添加可增加锰基催化剂表面氧的流动性,催化剂的低温SCR活性和抗 SO_2 性能均得到明显改善.以上催化剂主要以单一氧化物为载体,而复合氧化物作载体在低温 NH_3 -SCR催化剂中的应用鲜有报道.同时,以上催化剂均为颗粒状,而有关更具实用价值的整体式SCR催化剂及其热稳定性的报道也较少.

本课题组^[13]采用共沉淀法制备了大比表面积的复合氧化物 $\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 载体材料,并以 MnO_2 为活性组分, CeO_2 为助剂,制备了 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 整体式SCR催化剂,该催化剂表现出较高的低温SCR活性、较宽的活性窗口以及较好的抗 H_2O 和 SO_2 能力,具有进一步的研究价值和开发潜力.因此,本文考察了焙烧温度对该催化剂结构、储氧性能、表面电子性能和表面酸性的影响,以探讨该催化剂的耐高温性能.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

用共沉淀法制备 $\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 复合氧化物.将 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AR), $\text{TiOSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR)和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR)按相应的化学计量比分别溶于去离子水配成溶液(1 mol/L),以 $\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 缓冲溶液为沉淀剂进行共沉淀.将沉淀物过滤、洗

涤、干燥,经 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧3h后即得到 $\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 载体材料,简记为ZTA.详见文献[13].

用 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的盐溶液等体积浸渍ZTA载体, $105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥6h后,将其平均分成4份,分别在 $500, 600, 700$ 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧3h,得到 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2/\text{ZTA}$ 催化剂(MnO_2 和 CeO_2 的负载量均为10%)粉末.分别将不同温度焙烧的催化剂粉末和适量的水混合,制成浆液,涂覆于堇青石蜂窝陶瓷基体小样(2.5 ml , $62\text{ 孔}/\text{cm}^2$,美国Coring公司,催化剂涂覆量为 200 g/L)上, $105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥6h, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧3h,即制得不同的催化剂样品,分别记为ZTA5,ZTA6,ZTA7和ZTA8.

1.2 催化剂的表征

样品的比表面积和孔体积用低温 N_2 吸附法在XZF-6型自动吸附仪(西北化工设计院)上测定.样品先在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 抽真空预处理1h,以 N_2 为吸附质,在 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 进行测量.催化剂及载体的储氧量(OSC)采用氧脉冲吸附技术测试.样品用量为 200 mg ,样品先用纯 H_2 (流量 40 ml/min)在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 还原45min,随后用高纯 N_2 (流量 20 ml/min)吹扫,降温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$,待记录仪基线平稳后,脉冲进氧气,TCD检测.

催化剂的X射线衍射(XRD)分析在日本理学D/max-rA型衍射仪上进行, Cu K_α 射线源,管电压 50 kV ,管电流 40 mA ,步长 $0.02^\circ/\text{s}$,停留时间 0.2 s° ,扫描范围 $2\theta = 10^\circ\sim 90^\circ$.催化剂的X射线光电子能谱(XPS)分析在XSAM800型能谱仪上进行,以 Al K_α 为激发源,X射线高电压和电流分别为 12 kV 和 12 mA .电子结合能数值用 $\text{C } 1s$ (284.8 eV)校准.催化剂的酸性性质在自制的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ (程序升温脱附)装置上进行,样品用量为 80 mg ,样品在 30 ml/min 氩气流中加热到 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 60 min ,降至室温后,吸附氨气(20 ml/min) 60 min ,切换成氩气,待色谱基线平稳后以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$,TCD检测.

1.3 催化剂的评价

催化剂活性评价在连续流动固定床石英管反应器中进行.反应气组成(体积分数)为 $0.1\%\text{ NO}-0.1\%\text{ NH}_3-3\%\text{ O}_2-96.8\%\text{ Ar}$,空速为 12 000 h^{-1} (总流量 480 ml/min).反应前后气体用FGA-4100型尾气分析仪(佛山佛分环保仪器检测设备制造有限公司)进行定量分析.为确保活性测试结果不受吸附的影响,在每个测试点稳定反应1h后再进行测试和数据记录.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的比表面积和储氧量

表1为ZTA载体和不同催化剂样品的织构性质和储氧量. 由表可见,ZTA负载活性组分后,催化剂的比表面积和孔体积均有所减小. 这是由于活性组分填充或堵塞了载体的部分孔道. 随着焙烧温度的升高,催化剂的比表面积和孔体积逐渐减小,而平均孔径逐渐增大. 这是由于较高的焙烧温度导致催化剂小孔部分塌陷,形成较大的孔,因而其比表面积减小,介孔数量增多,平均孔径增大.

表1 ZTA载体和不同催化剂样品的织构性质和储氧量
Table 1 Textural properties and oxygen storage capacity (OSC) of ZTA support and different catalyst samples

Sample	Surface area (m^2/g)	Pore volume (ml/g)	OSC ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	Pore diameter (nm)
ZTA	266.5	0.36	0	2.73
ZTA5	182.7	0.29	219	2.76
ZTA6	156.5	0.28	178	2.78
ZTA7	144.2	0.27	150	3.10
ZTA8	115.5	0.25	119	3.75

ZTA— $\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ support. ZTA5, ZTA6, ZTA7, and ZTA8 denote $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2/\text{ZTA}$ catalysts calcined at 500, 600, 700, and 800 $^\circ\text{C}$, respectively.

由表1还可以看出,ZTA载体没有储氧能力,而不同温度焙烧的催化剂均表现出一定的储氧能力. 其中,500 $^\circ\text{C}$ 焙烧的催化剂ZTA5的储氧量最大(为219 $\mu\text{mol}/\text{g}$);随着焙烧温度的升高,催化剂的储氧量逐渐降低. 这可能是由于焙烧温度的升高改变了催化剂的结构, MnO_2 或 CeO_2 与载体之间的相互作用及其在催化剂表面的分散性.

2.2 催化剂的物相

图1为不同催化剂样品的XRD谱. 可以看出,催化剂在500或600 $^\circ\text{C}$ 焙烧时均以无定形的形式存在. 在700 $^\circ\text{C}$ 焙烧时,催化剂XRD谱峰宽而弥散,但无法识别形成的晶相,这可能是由于催化剂的晶粒较细或形成的晶相物种的量太少,低于XRD的检测限. 焙烧温度升至800 $^\circ\text{C}$ 时,催化剂的XRD谱峰变窄,衍射峰强度增加,出现了 ZrO_2 和 $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{(4-x)/2}$ 的衍射峰,并且有少量的 ZrTiO_4 晶相出现,表明ZTA8的晶粒变大,晶化程度明显增加. 我们在前期研究中发现,负载Mn和Ce的 TiO_2 在500 $^\circ\text{C}$ 焙烧时呈锐钛矿型,600 $^\circ\text{C}$ 焙烧时即有金红石相产生,800 $^\circ\text{C}$ 焙烧时

出现明显的金红石相,并且有 CeO_2 相出现^[14]. 由于 TiO_2 由锐钛矿相变成了金红石相,催化剂的SCR活性大大降低. 而本文中不同温度焙烧的四种催化剂XRD均未检测到金红石相 TiO_2 ,Mn及Ce的氧化物和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 这可能是由于催化剂中Zr,Ti和Al之间存在协同作用,抑制了金红石相 TiO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的生成,表明 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2/\text{ZTA}$ 催化剂在高温下具有较好的稳定性.

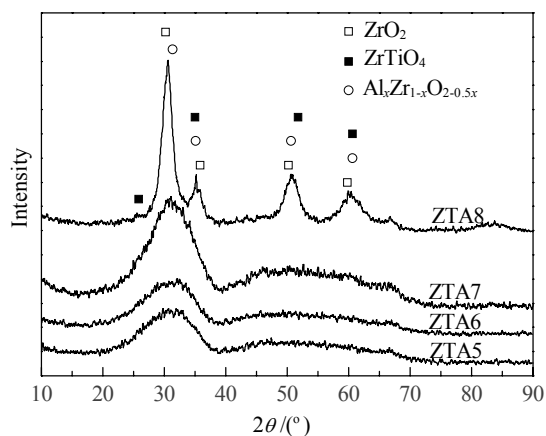


图1 不同催化剂样品的XRD谱

Fig. 1. XRD patterns of different catalyst samples.

2.3 催化剂表面的元素组成

不同催化剂样品中Mn和Ce的电子结合能及其表面含量列于表2. 各样品的XPS谱如图2所示. 由表可见,在500,600,700和800 $^\circ\text{C}$ 焙烧的催化剂的 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 电子结合能分别为642.58,642.06,642.09和642.34 eV. 而 MnO_2 的结合能为642.0 eV^[15,16]. 可见四种催化剂中的Mn主要以 MnO_2 的形式存在,其中ZTA5和ZTA8中Mn的结合能向高结合能方向分别位移了0.58和0.34 eV. ZTA6和ZTA7中Mn的结合能几乎未发生位移. 这可能是由于在500 $^\circ\text{C}$ 焙烧时,催化剂表面高分散的锰氧化物与载体之间发生较强的相互作用,改变了催化剂表面锰物种的电子状态

表2 不同样品中Mn和Ce的电子结合能及其表面含量
Table 2 Binding energy and atomic percentage of different samples

Sample	Mn $2p_{3/2}$		Ce $3d_{5/2}$	
	Binding energy (eV)	Atomic percentage (%)	Binding energy (eV)	Atomic percentage (%)
ZTA5	642.58	2.54	883.55	1.11
ZTA6	642.06	2.87	882.71	2.51
ZTA7	642.09	2.39	883.40	1.23
ZTA8	642.34	2.36	882.64	0.89

所致^[17]. 在 600 和 700 °C 焙烧时, 催化剂比表面积下降, 活性组分的分散性下降, 活性组分与载体的相互作用减弱, 因而 Mn 结合能未发生明显的位移. 而在 800 °C 焙烧时, 虽然活性组分的分散性进一步下降, 活性组分与载体间相互作用进一步减弱, 但催化剂的比表面积急剧下降, 且其晶化度显著增加, 导致 ZrO₂ 和 Al_xZr_{1-x}O_{(4-x)/2} 晶相出现 (见图 1), 使催化剂原子间堆积更为紧密, 而 O 和 Al 原子的电负性明显大于 Mn, 从而使 Mn 原子周围的电子密度下降, 电子结合能向高结合能方向偏移. 对照 Ce 的标准图谱可知, CeO₂ 的 Ce 3d_{5/2} 结合能为 882.3 eV^[18], 由图 2 和表 2 可见, 不同温度焙烧的四种催化剂在 907 eV 附近均出现了一个明显的谱峰, 可认为四种催化剂中的 Ce 均以 Ce⁴⁺ 形式存在^[19], 且均向高结合能方向发生了较大的位移. 表明四种催化剂中 Ce 与载体均发生了较强的相互作用.

由表 2 还可以看出, 四种催化剂中 ZTA6 表面 Mn 和 Ce 的摩尔含量最高. 在 500 °C 焙烧时, 催化剂表面 Mn 和 Ce 摩尔含量分别为 2.54% 和 1.11%. 焙烧温度升到 600 °C 时, 催化剂表面 Mn 和 Ce 摩尔含量

分别增加到 2.87% 和 2.51%. 这可能有两个原因: 一是焙烧温度的升高导致催化剂比表面积减小, 而 XPS 的准确检测深度仅为 3 nm, Mn 和 Ce 原子在催化剂表面发生了少量的聚集, 活性组分的分散性下降, 单位表面积内 Mn 和 Ce 原子的数目增加; 二是催化剂体相中少量的 Mn 和 Ce 原子向催化剂表面迁移, 导致催化剂表面 Mn 和 Ce 原子的摩尔含量增加. 进一步升高焙烧温度, 催化剂表面 Mn 和 Ce 摩尔含量分别降至 2.39% 和 1.23%. 这是由于随着焙烧温度的升高, 催化剂逐渐晶化, 其表面 Mn 和 Ce 原子由于高温作用向催化剂体相晶格迁移.

2.4 催化剂的酸性质

不同催化剂样品的 NH₃-TPD 谱见图 3. 可以看出, 催化剂的 NH₃ 脱附峰均较弥散, 表明其表面酸中心呈多种类和非均匀分布. 四种催化剂的 NH₃ 脱附主峰温度均低于 300 °C, 表明其表面以弱酸中心为主. 但 ZTA5 在 336 °C 有一个较强的脱附肩峰, 表明 ZTA5 的表面酸性除以弱酸为主外, 还含有较多的中强酸中心. 还可以看出, ZTA5 在 125~500 °C 间的脱附峰面积最大, 且脱附峰较其它催化剂宽, 表明 ZTA5 具有最多的表面酸量和中强酸中心. 当催化剂在 600 °C 焙烧时, 其 NH₃ 脱附主峰向高温方向偏移, 脱附峰面积减小, 表明 ZTA6 表面酸量有所减少. 进一步升高焙烧温度至 700 °C, 催化剂的 NH₃ 脱附主峰位向低温移动, 主峰位变窄, 其 NH₃ 脱附峰面积进一步减小. 但焙烧温度从 600 °C 升至 700 °C 时, 催化剂表面酸量减小较少, 表明 600~700 °C 焙烧对催化

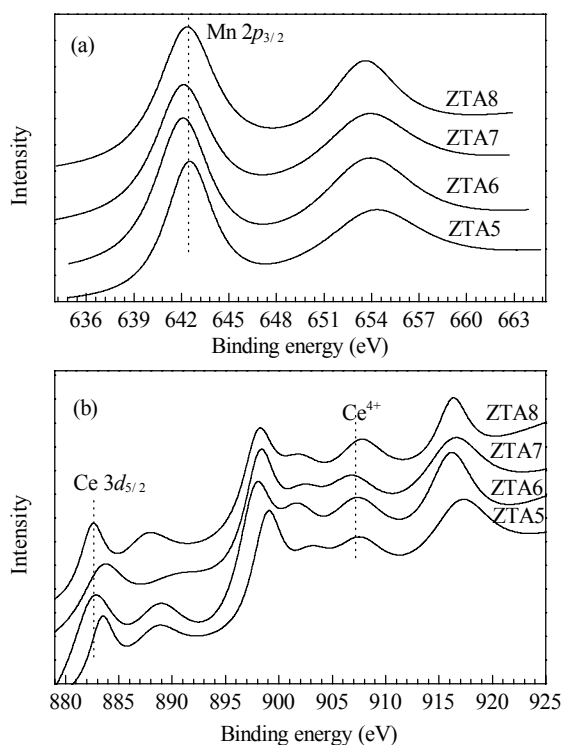


图 2 不同催化剂样品的 Mn 2p 和 Ce 3d XPS 谱

Fig. 2. Mn 2p (a) and Ce 3d (b) XPS profiles of different catalyst samples.

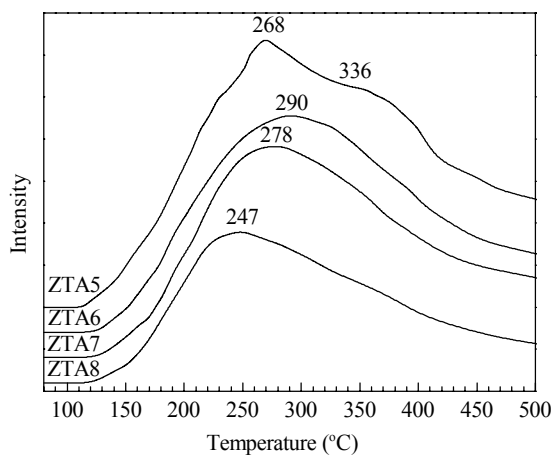


图 3 不同催化剂样品的 NH₃-TPD 谱

Fig. 3. NH₃-TPD profiles of different catalyst samples.

剂表面酸量的影响较小. 当焙烧温度为 800 °C 时, 相应催化剂 ZTA8 的 NH₃ 脱附主峰位明显向低温位移至 247 °C, 峰变窄且面积急剧减小. 表明在 800 °C 焙烧时, MnO₂-CeO₂/ZTA 的表面酸种类和表面酸量减少, 表面酸性逐渐减弱.

2.5 催化剂的 SCR 活性

不同催化剂样品的 SCR 活性如图 4 所示. 由图可见, 随着焙烧温度的升高, ZTA5, ZTA6, ZTA7 和 ZTA8 的起燃温度 (NO 转化率为 50% 的温度) 逐渐升高, 分别为 102, 135, 151 和 227 °C, 且活性窗口逐渐变窄, NO 最高转化率逐渐降低, 表明活性逐渐下降. 其中, ZTA5 上最高 NO 转化率接近 100%, ZTA6 上的下降至 93.7%, 且在 188~399 °C 间 NO 转化率大于 80%, 活性窗口仍然较宽. 700 °C 焙烧的催化剂 ZTA7 上最高转化率较 ZTA6 稍有降低, 为 90.7%, 活性窗口略微变窄. 而 800 °C 焙烧的催化剂 ZTA8 起燃温度最高, 且活性温度窗口最窄, 其最高转化率显著降低, 仅为 77.1%. 由图还可以看出, 不同温度焙烧的四个催化剂样品在 325 °C 之后 NO 转化率均出现不同程度的下降, 其中 ZTA5 和 ZTA8 下降的幅度较大; 而 ZTA6 和 ZTA7 的活性下降则较为缓慢, 在 375 °C 之后两者的活性接近甚至高于 ZTA5 的活性.

2.6 H₂O 和 SO₂ 对催化剂活性的影响

实际固定源和移动源尾气中均含有一定量的 H₂O 和 SO₂, 容易导致催化剂失活. 因此本文考察了 H₂O 和 SO₂ 对催化剂 SCR 活性的影响, 结果见图 5.

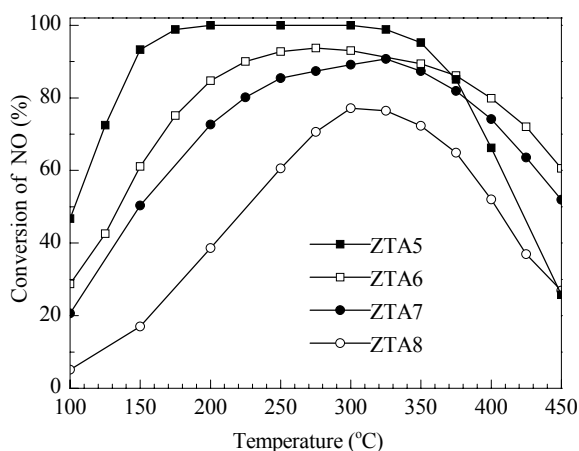


图 4 不同催化剂样品的 SCR 活性

Fig. 4. Selective catalytic reduction (SCR) activity of different catalyst samples. Reaction conditions: 0.1% NO, 0.1% NH₃, 3% O₂, balance Ar, GHSV = 12000 h⁻¹.

当向反应体系中同时引入 10% H₂O 和 0.01% SO₂ 后, NO 转化率均出现了一定程度的下降, 反应 1.5 h 后, ZTA5, ZTA6 和 ZTA7 上 NO 转化率分别稳定在 93.7%, 82.2% 和 72.5%. 停止添加 H₂O 和 SO₂ 后, 催化剂活性逐渐恢复. 可见 H₂O 或 SO₂ 与反应物之间的竞争吸附是催化剂活性下降的主要原因. 这与唐晓龙等^[7]的结果一致. 但是, NO 转化率均未恢复到初始水平, 催化剂活性均有轻微的下降, 表明催化剂出现了非竞争吸附导致的活性降低. 这可能是由于在催化剂表面形成了少量的硫酸盐, 堵塞催化剂的部分孔道或覆盖了催化剂的部分活性位^[7,9,11]. 以上结果表明, ZTA5, ZTA6 和 ZTA7 均具有一定的抗 H₂O 和 SO₂ 性能.

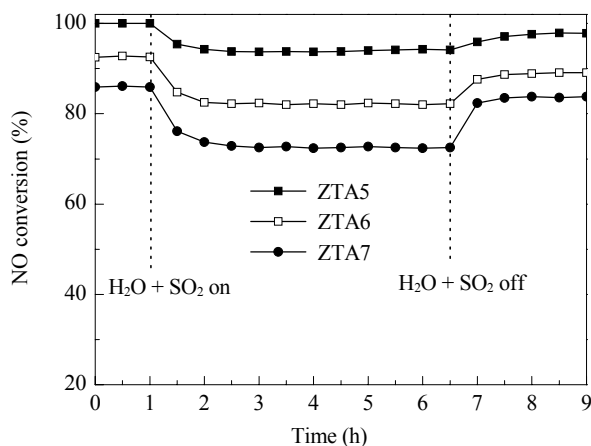


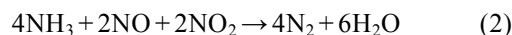
图 5 H₂O 和 SO₂ 对催化剂 SCR 活性的影响

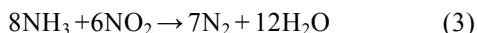
Fig. 5. Effect of H₂O and SO₂ on the SCR activity of the catalysts. Reaction conditions: 0.1% NO, 0.1% NH₃, 3% O₂, balance Ar, 10% H₂O, 0.01% SO₂, 250 °C, GHSV = 12000 h⁻¹.

2.7 讨论

由 BET 测定结果可知, 随着焙烧温度的升高, 催化剂的平均孔径增加, 这有利于产物和反应物分子在催化剂孔道内扩散; 但比表面积和孔体积的减小将降低催化剂表面活性组分的分散性, 导致催化剂表面活性位减少, 从而不利于反应物和产物分子在催化剂表面的吸附和脱附, 也必然降低催化剂的 SCR 活性.

在 NH₃-SCR 反应中, 普遍认为 NO 的转化主要按以下三种方式进行^[19,20]:





其中反应(1)为主反应,但反应(2)的速率远大于反应(1)和(3)^[21].因此,当体系中有适量NO被氧化成NO₂时,将优先进行反应(2),反应速率将明显加快.25℃标准大气压下NO氧化成NO₂的吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\ominus = -34.85 \text{ kJ/mol}$,反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus = -56.52 \text{ kJ/mol}$.该反应在富氧条件下为自发放热反应,但该反应的速率较小,且随着温度升高,对该放热反应更为不利,反应体系中NO氧化成NO₂的比例较小^[20].而催化剂表面活性氧能较好地将NO氧化成NO₂,从而提高NH₃-SCR反应活性^[9].CeO₂能通过Ce⁴⁺和Ce³⁺之间的氧化还原循环较好地储放活性氧.因此,较好的储氧能力可提供较多的表面活性氧,有利于NO氧化成NO₂,进而有利于NH₃-SCR反应.而焙烧温度的升高降低了催化剂的储氧量,因而催化剂SCR活性也随之降低.

由XRD结果可知,随着焙烧温度的升高,催化剂逐渐由无定形向晶型转化,催化剂晶粒逐渐增大.这不利于活性组分在催化剂表面的分散,从而造成活性组分被催化剂载体的晶格包裹或造成活性组分之间的聚集,催化剂的SCR活性下降.但在700℃以下焙烧时,催化剂仍主要以无定形态存在,因此高温造成催化剂晶型的形成对催化剂活性的影响不明显.与以TiO₂为载体的催化剂相比,MnO₂-CeO₂/ZTA催化剂表现出了较好的热稳定性.

XPS结果表明,ZTA5中Mn和Ce电子结合能发生了最大的位移,表明Mn或Ce与催化剂载体之间发生了最强的相互作用,并可能以高分散的形式存在^[17],而这对提高SCR反应活性尤为重要^[11].在600℃焙烧时,虽然催化剂表面Mn和Ce摩尔含量最大,但Mn或Ce与载体间的相互作用减弱,分散性下降,导致催化剂活性并非最高.在800℃焙烧时,虽然Mn电子结合能也发生较大的位移,但由于晶相的生成,其比表面积明显减小,Mn物种分散性明显下降,且Ce结合能位移较小,表面摩尔含量减少,降低了Ce的储放氧能力.因此,催化剂表面活性组分与载体间相互作用的强弱以及活性组分在催化剂表面的分散都会对SCR活性产生较大的影响.

大量研究认为,NH₃-SCR反应进行的机理主要有两种^[9,20,22]:一种为Eley-Rideal机理,即还原剂NH₃先吸附在催化剂表面,与催化剂表面活性中心

作用,形成吸附态的活化氨物种和亚氨物种,在O₂气氛中与气相NO发生反应生成N₂和H₂O;另一种是Langmuir-Hinshelwood机理,该观点同样认为NH₃先吸附在催化剂表面,形成吸附态的活化氨物种和亚氨物种,催化剂在吸附NH₃的同时也吸附NO,生成吸附态的NO物种,在O₂气氛中吸附态的NH₃物种和吸附态的NO物种反应生成N₂和H₂O.文献[9,22,23]认为,NH₃-SCR反应中两种机理同时发生作用.无论按哪种机理进行,都需要NH₃在催化剂表面吸附与活化.由NH₃-TPD结果可知,随着焙烧温度的升高,催化剂表面的酸量和酸种类逐渐减少,酸性减弱,催化剂的SCR活性降低.ZTA6的表面酸量略大于ZTA7,其表面酸性也略强.但ZTA6的SCR活性稍高于ZTA7.ZTA8催化剂表面酸量急剧减小,酸性明显减弱,酸种类多样化的特征不明显,并且ZTA8的SCR活性显著降低.因此,催化剂的表面酸量、表面酸性以及多样化的酸种类对SCR活性的影响至关重要.

文献[6,9,22]报道,在锰基催化剂上低温NH₃-SCR反应中,当反应温度低于200℃时,反应机理以Eley-Rideal机理为主,当反应温度高于200℃时,反应则以Langmuir-Hinshelwood机理和Eley-Rideal机理共存.由图4可见,随着焙烧温度的升高,在反应温度低于200℃时,催化剂SCR活性下降较为严重.当反应以Eley-Rideal机理进行时,NO以气相的形式参与反应,对SCR反应影响较小.因此,低温时NH₃在催化剂表面的活化受到限制是SCR活性下降的主要原因.结合TPD结果,四种催化剂的NH₃脱附主峰温最低为247℃.因此,在较低温度(低于200℃)时,NH₃在催化剂表面吸附较为牢固,不易活化和参与反应;而反应温度较高(高于200℃)时,由于分子热运动加剧,NH₃在催化剂表面化学吸附的分子键力减小,NH₃的吸附、活化和脱附的循环加快,SCR反应速率加快.

3 结论

随着焙烧温度的升高,MnO₂-CeO₂/ZTA催化剂的组织性能和储氧性能下降.焙烧温度低于700℃时,焙烧温度对催化剂物相结构的影响较小.催化剂表面的活性组分与载体之间的相互作用随着焙烧温度的升高先减弱后增强,其中500℃焙烧时,这种相

互作用最强. 催化剂的表面酸量随着焙烧温度的升高而逐渐减少. 催化剂储氧量的下降减弱了 NO 生成 NO₂ 反应的进行, 而其表面酸量的降低则影响了 NH₃ 在催化剂表面的吸附与活化, 因而降低了催化剂的 SCR 活性. 催化剂经 600 和 700 °C 焙烧后仍具有较高的 SCR 活性, NO_x 最高转化率均高于 90%, 并表现出较好的抗热冲击能力, 同时 ZTA5, ZTA6 和 ZTA7 均表现出一定的抗 H₂O 和 SO₂ 性能, 因而有较好的应用前景.

参 考 文 献

- 1 Bröer S, Hammer T. *Appl Catal B*, 2000, **28**: 101
- 2 Kobayashi M, Miyoshi K. *Appl Catal B*, 2007, **72**: 253
- 3 Garcia-Bordeje E, Calvillo L, Lazaro M J, Moliner R. *Appl Catal B*, 2004, **50**: 235
- 4 Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N. *Catal Today*, 2003, **77**: 419
- 5 Adams K M, Cavataio J V, Hammerle R H. *Appl Catal B*, 1996, **10**: 157
- 6 Kijlstra W S, Brands D S, Smit H I, Poels E K, Bliet A. *J Catal*, 1997, **171**: 219
- 7 唐晓龙, 郝吉明, 徐文国, 李俊华. 催化学报 (Tang X L, Hao J M, Xu W G, Li J H. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 843
- 8 Huang J H, Tong Z Q, Huang Y, Zhang J F. *Appl Catal B*, 2008, **78**: 309
- 9 Qi G S, Yang R T, Chang R. *Appl Catal B*, 2004, **51**: 93
- 10 Jiang B Q, Liu Y, Wu Z B. *J Hazard Mater*, 2009, **162**: 1249
- 11 Qi G S, Yang R T. *Appl Catal B*, 2003, **44**: 217
- 12 Wu Z B, Jin R B, Liu Y, Wang H Q. *Catal Commun*, 2008, **9**: 2217
- 13 张秋林, 林涛, 李伟, 徐海迪, 龚茂初, 陈耀强. 无机化学学报 (Zhang Q L, Lin T, Li W, Xu H D, Gong M Ch, Chen Y Q. *Chin J Inorg Chem*), 2009, **25**: 485
- 14 李伟, 林涛, 张秋林, 龚茂初, 陈耀强. 催化学报 (Li W, Lin T, Zhang Q L, Gong M Ch, Chen Y Q. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 104
- 15 Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, Moulder J F, Mullenberg G E. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corp, 1979. 78
- 16 Kang M, Park E D, Kim J M, Yie J E. *Appl Catal A*, 2007, **327**: 261
- 17 李想, 孟明, 姚金松, 谢亚宁, 胡天斗, 刘涛. 无机化学学报 (Li X, Meng M, Yao J S, Xie Y N, Hu T D, Liu T. *Chin J Inorg Chem*), 2007, **23**: 211
- 18 Larachi F, Pierre J, Adnot A, Bernis A. *Appl Surf Sci*, 2002, **195**: 236
- 19 Smirnov M Y, Graham G W. *Catal Lett*, 2001, **72**: 39
- 20 Busca G, Larrubia M A, Arrighi L, Ramis G. *Catal Today*, 2005, **107-108**: 139
- 21 Koebel M, Elsener M, Kleemann M. *Catal Today*, 2000, **59**: 335
- 22 Machida M, Uto M, Kurogi D, Kijima T. *Chem Mater*, 2000, **12**: 3158
- 23 Kijlstra W S, Brands D S, Smit H I, Poels E K, Bliet A. *J Catal*, 1997, **171**: 208