

文章编号: 0253-2409(2012)11-1377-07

CoO_x-CeO_x/ZrO₂ 催化氧化 NO 性能及抗 SO₂ 毒化研究

彭莉莉, 黄妍, 李建光, 张俊丰

(湘潭大学 环境科学与工程系, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 采用浸渍法制备了一系列 CoO_x-CeO_x/ZrO₂ 催化剂,探讨了催化剂载体、Co 含量、Co/Ce 配比等对 Co 基催化剂催化氧化 NO 活性的影响及其机理。ZrO₂ 负载的 Co 氧化物具有优良的低温 NO 催化氧化活性,铈的添加进一步提高了催化剂的低温活性。其促进机制主要是提高了催化剂吸附氧的能力及改善了 Co 在催化剂表面的分散。同时,掺杂铈使得催化剂抗 SO₂ 能力有一定增强,呈现出选择性毒化机制。

关键词: CoO_x-CeO_x/ZrO₂ 催化剂; 催化氧化 NO; 抗 SO₂

中图分类号: X701.7 **文献标识码:** A

Catalytic performance of CoO_x-CeO_x/ZrO₂ in NO oxidation and its resistance against SO₂

PENG Li-li, HUANG Yan, LI Jian-guang, ZHANG Jun-feng

(Department of Environmental Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: A series of CoO_x-CeO_x/ZrO₂ catalysts for NO oxidation were prepared by impregnation method and characterized by XRD, BET and H₂-TPR. The influence of the support as well as the content of cerium and cobalt on the catalytic performance of CoO_x-CeO_x/ZrO₂ in NO oxidation was investigated. The results indicated that the addition of Ce may improve the adsorption ability of the Co-based catalyst for oxygen and the dispersion of active cobalt species. Compared with CoO_x/ZrO₂ and CeO_x/ZrO₂, the CoO_x-CeO_x/ZrO₂ catalysts exhibit higher activity and better resistance against SO₂ for NO oxidation at low temperature.

Key words: CoO_x-CeO_x/ZrO₂; oxidation NO; SO₂ resistance

在锅炉烟气排放的 NO_x 中有 90% ~ 95% 以 NO 形式存在,NO 难溶于水,去除困难较大。催化氧化法就是在催化剂的作用下,利用烟气中的 O₂ 将 NO 氧化为 NO₂^[1]。催化氧化 NO 的技术在烟气脱硝领域有两个方面的应用,一是作为快 SCR 反应中的中间环节^[2~4];二是在氧化-吸收 NO_x 技术中,使烟气中的 NO 能够全部或部分转化为易溶的 NO₂,达到吸收的目的^[5,6]。

大量的研究表明,以 Co 为活性组分的催化剂具有良好的催化氧化 NO 性能。钴氧化物是 p-型半导体过渡金属氧化物,催化氧化活性要比 n-型半导体过渡金属氧化物更优越。原因在于 p-型半导体的氧吸附量比 n-型半导体大,且吸附的 O₂ 会离解为 O·,更有利于深度氧化^[7]。高冬梅等^[8]研究的 Co₃O₄/MPS 催化剂在 300 °C 条件下的氧化率可以达到 80%。王婕^[9]对 CoO_x/TiO₂ 系列催化剂做了大量的研究,在 300 °C 的条件下,不同金属氧化物负载在 TiO₂ 上的催化剂催化氧化 NO 活性顺序为 Co > Mn > Cr > Cu > Fe > Zn ≥ Ce ≥ Zr。Irfan 等^[10]研究了过

渡金属 Co、Mn、Cu 及贵金属 Pt 氧化物的催化氧化 NO 活性,发现 Co 的催化活性要优于其他金属氧化物。

CoO_x 催化剂一般是在 300 °C 时表现出最优良的催化氧化活性,250 °C 以下中低温活性不理想^[9~11]。并且此种催化剂很容易受到 SO₂ 的毒化,失去催化氧化活性。Huang 等^[12]证实了 SO₂ 对 Co₃O₄/MPS 催化剂有很强烈的毒化作用,催化剂失活的主要原因是 Co 硫酸盐的生成。赵秀阁等^[13]也对 SO₂ 对 Co₃O₄/Al₂O₃ 催化剂的氧化 NO 活性影响做了研究,发现当催化剂的活性中心被 SO₂ 占据时,生成的硫酸盐导致催化剂失活。

Ce 具有很强的储氧能力,通过 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 转变来储存和释放氧,可以提高催化剂的低温催化活性。在钴催化剂上添加少量的 Ce 助剂,可以减小 Co₃O₄ 的晶粒粒径大小,增大催化剂的比表面积,从而对提高催化剂的活性起到积极的作用^[14]。Li 等^[15]对 Mn-Ce-O_x 催化剂进行研究,Ce 的加入增强了催化剂的低温氧化 NO 活性。Ce 作为助剂不仅可以提

收稿日期: 2012-01-17; 修回日期: 2012-05-04。

基金项目: 湖南省科技厅项目(2011FJ3090)。

联系作者: 黄妍, E-mail: xtuhy@163.com。

高催化剂的催化活性,还可以增强催化剂抗 SO_2 的性能。Wu 等^[16]研究中发现,Ce 的加入可以抑制催化剂硫酸化,增强其在 SCR 反应中抗 SO_2 的性能,在 Casapu 等^[17]的研究中也有相同的发现。

ZrO_2 是一种多功能材料,它是众多金属氧化物中唯一同时具有酸性、碱性、氧化性和还原性的物质,且不易与 Co 形成难还原的钴钴化合物^[18]。Ce 和 Zr 会生成 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 固溶体,大量文献研究表明^[19~21], Zr^{4+} 的存在降低了 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} 的能量,并且生成具有阴离子缺陷的 CeO_2 ,从而提高催化剂的催化性能。本研究选用纳米 ZrO_2 为载体,对 $\text{CoO}_x\text{-CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化氧化 NO 进行研究。重点对 Ce 作为助剂及 Ce 与 Zr 的相互作用对催化剂活性及抗 SO_2 性能的影响进行研究,为开发低温高效及具有良好抗 SO_2 性能的催化剂提供新的思路。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

$\text{CoO}_x/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 、 CoO_x/NaY 的制备均采用浸渍法。首先称取一定量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,溶解在蒸馏水中,分别加入纳米 ZrO_2 (南京海泰纳米材料有限公司提供,比表面积 $25 \text{ m}^2/\text{g}$,平均粒径 20 nm ,单斜晶型)、纳米 TiO_2 (南京海泰纳米材料有限公司提供,锐钛矿型,比表面积 $100 \text{ m}^2/\text{g}$,平均粒径 $10 \sim 20 \text{ nm}$)、 NaY 分子筛(天津南开大学催化剂厂)、 SiO_2 (采用硅溶胶制得)后磁力搅拌 3 h。在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 12 h,然后放入马弗炉 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h,冷却取出后破碎、筛选出 $40 \sim 80$ 目的催化剂颗粒备用。

$\text{CoO}_x\text{-CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂也采用浸渍法,首先称取一定量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,溶解在蒸馏水中,加入纳米 ZrO_2 (南京海泰纳米材料有限公司提供)后磁力搅拌 3 h。在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 12 h,然后放入马弗炉 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h,冷却取出后破碎、筛选出 $40 \sim 80$ 目的催化剂颗粒备用。在催化剂中的负载量均为金属元素负载量。

1.2 催化剂的表征

比表面积 (BET) 的测定采用美国康塔公司 NOVA-2200E 比表面积及孔径分析仪,测定催化剂载体的比表面积,He 作载气, N_2 作吸附气。X 射线衍射 (XRD) 表征由日本理学公司 Rigaku D/Max-2550 型转靶 X 射线衍射仪进行测试,以 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源。采用粉体样品, $20^\circ \sim 80^\circ$ 扫描,X 射线管电压和电流分别为 40 kV 和 25 mA 。傅里叶红外光谱

(FT-IR) 的测定采用 PE 公司 Spectrum one 型傅里叶变换红外光谱仪。程序升温还原 ($\text{H}_2\text{-TPR}$) 采用美国康塔公司 ChemBET 3000 型化学吸附仪进行。

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的活性测试在不锈钢管式固定床中进行。催化剂置于反应器中部,反应温度由管式电炉通过电压调节器控制,反应原料气在线配制。为了避免 NO 与 O_2 在反应器之前的管路里或混合器中发生自然氧化而影响实验结果, O_2 直接加入到反应器中。 NO_x 浓度由美国 Thermo Environmental Instruments 公司生产的 42i-HL NO_x 分析仪进行在线检测。

2 结果与讨论

2.1 载体对钴氧化物催化剂催化氧化 NO 性能的影响

在空速 20000 h^{-1} 、NO 进口体积分数 500×10^{-6} 、 O_2 体积分数 10%、其余为 N_2 的条件下,分别对四种不同载体的钴氧化物催化剂(钴的负载量都为 25%) 活性进行了测试,结果见图 1。

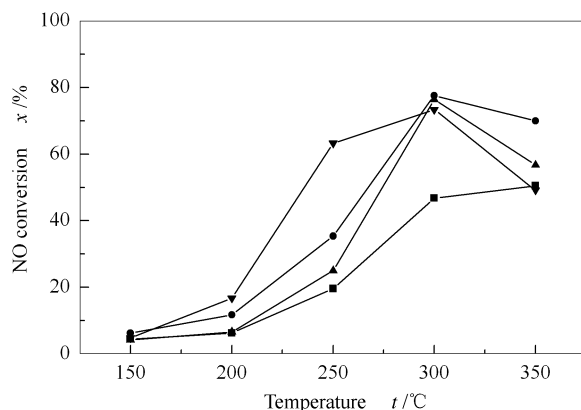


图1 载体对 Co 催化剂催化氧化 NO 活性的影响

Figure 1 Effect of supports on NO oxidation

■: CoO_x/NaY ; ●: $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$;
▲: $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$; ▼: $\text{CoO}_x/\text{ZrO}_2$

从图 1 可以看出,载体对 Co 基催化剂的催化活性影响明显。以 NaY 分子筛为载体的催化剂在各温度条件下活性最低,这与分子筛催化剂活性温度区间通常较高的表现一致^[22,23]。另三种载体负载的钴催化剂 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时活性相当,但其中以 ZrO_2 为载体的 $\text{CoO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂低温活性明显较其他载体催化剂突出,当反应温度为 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,NO 转化率达到 63.3% 。Yung 等^[24]对 TiO_2 、 ZrO_2 负载钴的催化剂进行研究,发现钴在 ZrO_2 表面分散性很好,并且活性位点的密度更大,催化剂表面单位面积化学吸

附的 NO 量更高,使得催化剂在较低的温度下表现出了良好的催化活性。

2.2 添加不同助剂对催化剂 NO 氧化活性的影响

图 2 为添加不同助剂催化剂的催化氧化 NO 活性,由图 2 可见,在 NO 进口体积分数 500×10^{-6} 、 O_2 体积分数 10%,其余为 N_2 ,空速 $20\,000\text{ h}^{-1}$ 的条件下,反应温度低于 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时催化剂的活性顺序为 $25\% \text{CoO}_x\text{-}5\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2 > 25\% \text{CoO}_x\text{-}5\% \text{WO}_x/\text{ZrO}_2 > 25\% \text{CoO}_x\text{-}5\% \text{FeO}_x/\text{ZrO}_2 > 25\% \text{CoO}_x/\text{ZrO}_2 > 25\% \text{CoO}_x\text{-}5\% \text{NiO}_x/\text{ZrO}_2 > 25\% \text{CoO}_x\text{-}5\% \text{VO}_x/\text{ZrO}_2$ 。添加 Ce 的催化剂相对于其他的催化剂具有更好的低温氧化 NO 活性。

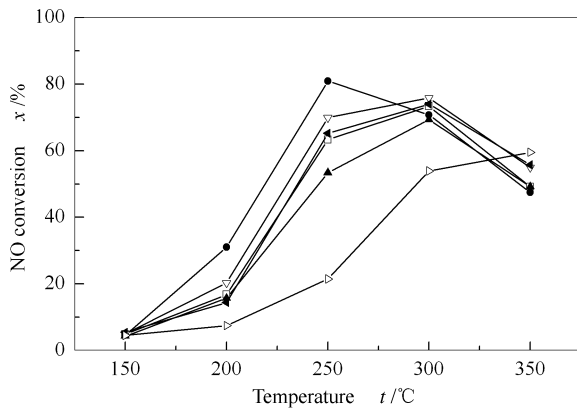


图 2 添加不同助剂催化剂的催化氧化 NO 活性

Figure 2 Effect of doping on NO oxidation

- : $25\% \text{CoO}_x/\text{ZrO}_2$; ●: $25\% \text{CoO}_x\text{-}5\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$;
▲: $25\% \text{CoO}_x\text{-}5\% \text{NiO}_x/\text{ZrO}_2$;
▽: $25\% \text{CoO}_x\text{-}5\% \text{WO}_x/\text{ZrO}_2$;
◄: $25\% \text{CoO}_x\text{-}5\% \text{FeO}_x/\text{ZrO}_2$; ▷: $25\% \text{CoO}_x\text{-}5\% \text{VO}_x/\text{ZrO}_2$

对比 $25\% \text{CoO}_x\text{-}5\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 和 $25\% \text{CoO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂氧化活性可以发现,Ce 的添加使催化剂的活性区间明显向低温移动,最高氧化率温度由 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 降低为 $250\text{ }^\circ\text{C}$, $250\text{ }^\circ\text{C}$ 的氧化率达到 80.9%。在邹兴等^[25]的研究中提到,Ce 等稀土元素能增加催化剂晶体的缺陷、增加晶格氧移动性,改变催

化剂的电子状态、催化剂的表面结构和阴阳离子的配位数,从而影响催化剂活性。刘常坤等^[26]对钴铈复合氧化物吸附氧做了大量研究,提出 Ce 在复合氧化物中使 Co 高度均匀分散并保持非晶态结构,改善 Co-O^{2-} 的配位环境,使其吸附位能降低,吸附活性位均匀,从而提高催化剂的吸附氧能力。催化氧化 NO 的反应符合 R-E 机理^[27],催化剂活性位点上先吸附氧形成吸附态的氧,再与空气中的 NO 反应生成 NO_2 ,Ce 的加入更有利于吸附氧的形成,从而提高催化氧化 NO 的活性。

2.3 Ce、Co 含量对催化剂活性的影响

为了进一步探讨 Ce、Co 含量对 $\text{CoO}_x\text{-CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂活性的影响,对 Co、Ce 负载总量一定,Co、Ce 不同含量的催化剂催化氧化 NO 活性进行了测试,并对催化剂做了 BET、XRD 及 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 的表征。

表 1 为催化剂氧化活性及 BET 测试结果,由表 1 可知,在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 下,不同 Co、Ce 含量的 $\text{CoO}_x\text{-CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂氧化活性顺序为 $25\% \text{CoO}_x\text{-}5\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2 > 20\% \text{CoO}_x\text{-}10\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2 > 15\% \text{CoO}_x\text{-}15\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2 > 10\% \text{CoO}_x\text{-}20\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2 > 5\% \text{CoO}_x\text{-}25\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2 > 30\% \text{CoO}_x/\text{ZrO}_2 > 30\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$,不同配比的 Co-Ce 复合催化剂活性均大于单独 Co 或 Ce 催化剂,表明 Co、Ce 两组分对催化剂活性有良好的协同促进作用;而复合催化剂中 Co 含量越高,催化剂活性相对越好,这说明 Co 是催化剂的主活性组分。但在反应温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时,各催化剂活性差别并不明显,都保持在 70% 以上。不同 Co、Ce 含量的催化剂比表面积及孔结构测试结果显示,催化剂的比表面积和孔容随着 Co 含量的增多而呈现增大的趋势,孔径却呈现出相反的趋势。这说明了 Co、Ce 含量的不同,直接影响了催化剂的比表面积、孔径和孔容。

表 1 催化剂氧化活性及 BET 表征

Table 1 Catalytic oxidation activities of catalysts and BET surface areas of different supports

Catalyst	NO conversion in $250\text{ }^\circ\text{C}$ $x/\%$	NO conversion in $300\text{ }^\circ\text{C}$ $x/\%$	BET surface area $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore diameter d/nm	Pore volume $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
$30\% \text{CoO}_x/\text{ZrO}_2$	58.3	75.3	—	—	—
$25\% \text{CoO}_x\text{-}5\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$	80.9	70.8	17.4	2.2	0.06
$20\% \text{CoO}_x\text{-}10\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$	79.9	70.9	12.3	2.2	0.06
$15\% \text{CoO}_x\text{-}15\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$	75.7	75.4	9.9	2.4	0.05
$10\% \text{CoO}_x\text{-}20\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$	74.3	73.1	9.5	2.7	0.05
$5\% \text{CoO}_x\text{-}25\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$	68.0	76.5	8.5	2.7	0.05
$30\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$	12.4	28.3	—	—	—

不同 Co、Ce 含量催化剂的 XRD 谱图,见图 3。Co 在 37° 、 39° 、 45° 的位置出现了特征峰,强度随着 Co 含量的增加而增强,Ce 只在 33° 和 48° 的位置出现了很微弱的峰。Co 和 Ce 的峰都不是很强,这也说明了 Co 和 Ce 在纳米 ZrO_2 上有较好分散性。通过 Jade 分析证实存在 $\text{Zr}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{Zr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Zr}_{0.92}\text{Ce}_{0.08}\text{O}_2$ 固溶体,并且随着 Ce 含量增大, $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 固溶体越是明显。已有研究表明^[28-30],Zr 与 Ce 生成的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 固溶体,具有良好的储氧性能、较高的热稳定性以及优异的低温催化活性。并且在实验中发现 $\text{CeO}_x\text{-CoO}_x/\text{ZrO}_2$ 的低温活性要高于 $\text{CoO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂,说明了 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 生成有利于低温催化氧化活性的提高。

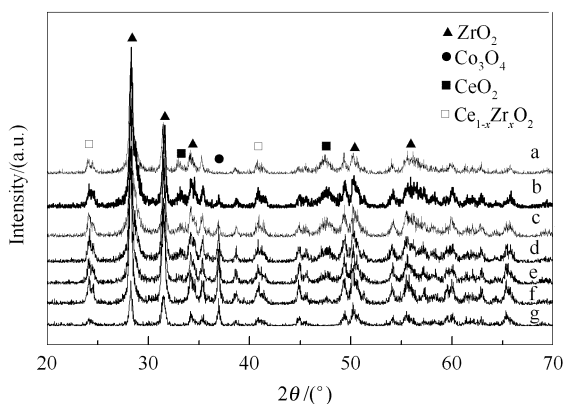


图3 不同含量 $\text{CoO}_x\text{-CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂的 XRD 谱图

Figure 3 XRD patterns of $\text{CoO}_x\text{-CeO}_x/\text{ZrO}_2$ catalysts with different content

- a: 30% $\text{CoO}_x/\text{ZrO}_2$; b: 25% $\text{CoO}_x\text{-5% CeO}_x/\text{ZrO}_2$;
 c: 20% $\text{CoO}_x\text{-10% CeO}_x/\text{ZrO}_2$;
 d: 15% $\text{CoO}_x\text{-15% CeO}_x/\text{ZrO}_2$;
 e: 10% $\text{CoO}_x\text{-20% CeO}_x/\text{ZrO}_2$;
 f: 5% $\text{CoO}_x\text{-25% CeO}_x/\text{ZrO}_2$; g: 30% $\text{CoO}_x/\text{ZrO}_2$

$\text{H}_2\text{-TPR}$ 是评价催化剂氧化还原性能的有效方法,可以反映催化剂中金属离子氧化能力的强弱、表面氧和体相氧的性能。图 4 为不同 Co、Ce 含量催化剂的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 谱图。已有文献报道^[31],典型 Co_3O_4 还原过程为两步还原: $\text{Co}^{3+}\rightarrow\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Co}^{2+}\rightarrow\text{Co}^0$,分别对应还原峰温度为 320°C 和 390°C ,理论上两峰的峰面积之比应为 1:3,但不同的载体和不同的制备方法可能使 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 谱图发生很大的变化。图 4 中出现两个主要的还原峰,第一个 350°C 左右的峰为 Co 还原峰;第二个 410°C 左右的峰可能为 Co 高温还原峰与 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 还原峰重叠后形成的峰^[28],因此,峰顶较宽。同时还可看到,在 Ce 含量较大的 5% $\text{CoO}_x\text{-25% CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 和 10% $\text{CoO}_x\text{-20% CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 谱图(e 和 d)中^[32],有一个 250°C 左右的小峰,可能是小晶粒 Co_3O_4 的还原所致,表明 Ce 的掺杂提高了 Co_3O_4 在载体表面的分散度,从而提高了催化剂的低温还原性能。这一点在低钴含量催化剂上表现尤为明显。活性测试实验表明,掺杂 Ce 后,5% $\text{CoO}_x\text{-25% CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂在 250°C 的 NO 氧化率由掺杂前的 21% 增加到 68%,10% $\text{CoO}_x\text{-25% CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂在 250°C 的 NO 氧化率由掺杂前的 28% 增加到 74%。

20% $\text{CoO}_x\text{-25% CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 谱图(e 和 d)中^[32],有一个 250°C 左右的小峰,可能是小晶粒 Co_3O_4 的还原所致,表明 Ce 的掺杂提高了 Co_3O_4 在载体表面的分散度,从而提高了催化剂的低温还原性能。这一点在低钴含量催化剂上表现尤为明显。活性测试实验表明,掺杂 Ce 后,5% $\text{CoO}_x\text{-25% CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂在 250°C 的 NO 氧化率由掺杂前的 21% 增加到 68%,10% $\text{CoO}_x\text{-25% CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂在 250°C 的 NO 氧化率由掺杂前的 28% 增加到 74%。

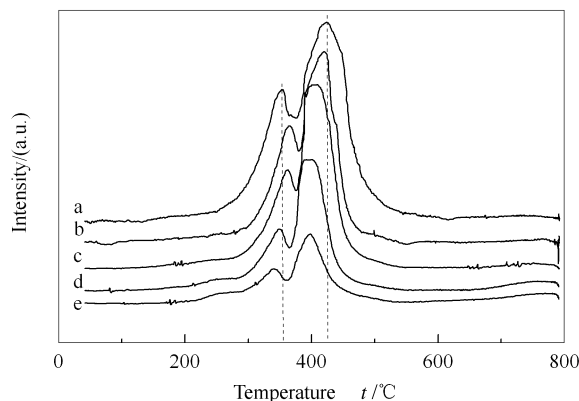


图4 不同含量 $\text{CoO}_x\text{-CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 谱图

Figure 4 $\text{H}_2\text{-TPR}$ profiles of $\text{CoO}_x\text{-CeO}_x/\text{ZrO}_2$ catalysts with different Co, Ce content

- a: 25% $\text{CoO}_x\text{-5% CeO}_x/\text{ZrO}_2$;
 b: 20% $\text{CoO}_x\text{-10% CeO}_x/\text{ZrO}_2$;
 c: 15% $\text{CoO}_x\text{-15% CeO}_x/\text{ZrO}_2$;
 d: 10% $\text{CoO}_x\text{-20% CeO}_x/\text{ZrO}_2$;
 e: 5% $\text{CoO}_x\text{-25% CeO}_x/\text{ZrO}_2$

2.4 SO_2 对 $\text{CoO}_x\text{-CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂活性影响

在反应温度为 250°C , NO 进口体积分数 500×10^{-6} 、 SO_2 的浓度为 180×10^{-6} 、 O_2 体积分数 10%、其余为 N_2 ,空速 $15\,000\text{ h}^{-1}$ 的条件下,五种不同 Co、Ce 含量的催化剂活性随时间变化及 SO_2 穿透曲线见图 5。从图 5 中可以看出,当通入 SO_2 后,大部分催化剂的活性都马上出现了下降趋势,且 Ce 含量越高,下降的斜率越小。这是因为在 $\text{CoO}_x\text{-CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂中存在 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 固溶体,催化剂中 Ce 的含量越高,生成的锆铈固溶体越多,Deshmukh^[33] 研究中就发现 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 固溶体有良好抗 SO_2 性能,可以抵抗 SO_2 在毒化过程中对催化剂形态的改变,减缓 SO_2 毒化进程。特别是 5% $\text{CoO}_x\text{-25% CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 保持了相当一段时间活性后才开始下降。从五种催化剂的 SO_2 穿透曲线可以计算出催化剂的 SO_2 吸附量,吸附量顺序分别为 5% $\text{CoO}_x\text{-25% CeO}_x/\text{ZrO}_2$ (8.37 mg/g)>10% $\text{CoO}_x\text{-20% CeO}_x/\text{ZrO}_2$ (5.36 mg/g)

$> 15\% \text{CoO}_x\text{-}15\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$ (4.13 mg/g) $\approx 20\% \text{CoO}_x\text{-}10\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$ (4.11 mg/g) $> 25\% \text{CoO}_x\text{-}5\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$ (3.23 mg/g)。这样一个顺序与催化剂活性下降的速率恰好相反,表明催化剂活性下降的速率并不取决于吸附 SO_2 的量,即活性下降慢的催化剂并不是因为其吸附 SO_2 少,而是另有原因。

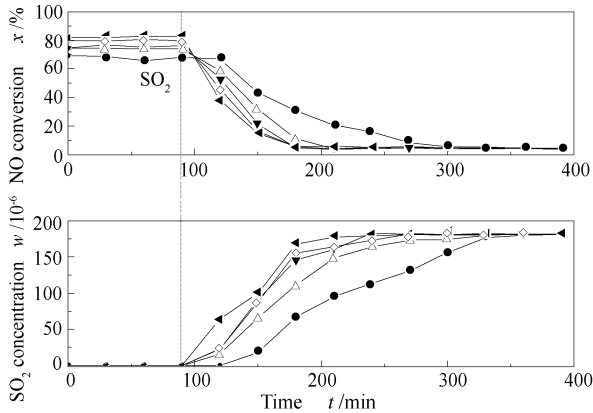


图 5 SO_2 对催化剂氧化 NO 性能影响及 SO_2 穿透曲线
Figure 5 Effect of SO_2 on NO oxidation and breakthrough curves of SO_2 on catalysts

- : $5\% \text{CoO}_x\text{-}25\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$;
- △: $10\% \text{CoO}_x\text{-}20\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$;
- ▼: $15\% \text{CoO}_x\text{-}15\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$;
- ◇: $20\% \text{CoO}_x\text{-}10\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$;
- ◀: $25\% \text{CoO}_x\text{-}5\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$

为了探究 Ce 含量对催化剂抗硫性能增强的原因,对 $5\% \text{CoO}_x\text{-}25\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂进行了单独的分析。图 6 是 SO_2 对 $5\% \text{CoO}_x\text{-}25\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化活性的影响。由图 6 可知,当 SO_2 通入 30 min 时,催化剂活性没有发生下降, SO_2 也没有发生穿透,这说明了催化剂在此时已经对 SO_2 产生了吸附,但是吸附在催化剂上的 SO_2 并没有影响 Co 的活性位,所以 SO_2 应该首先吸附在 Ce 的表面。在 SO_2 通入 60 min 时,催化剂的催化氧化活性由 66.8% 下降到 43.5%,并且此时 SO_2 的出口浓度为 18.2×10^{-6} ,说明当吸附 SO_2 在催化剂吸附量逐渐增多时,催化剂氧化活性位点 Co 开始受到影响,催化氧化活性下降。通过以上分析,可以推测出 $\text{CoO}_x\text{-CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂 SO_2 毒化的过程是一个选择性毒化的过程,当通入 SO_2 后, SO_2 首先吸附在 Ce 的活性位点上,当 Ce 活性位点上的吸附达到饱和时,催化剂上 Co 活性位点开始受到 SO_2 的影响,从而活性下降。Hickey 等^[34] 在 Ag/Ce-Zr 催化剂上也发现了类似的现象。

对五种已失活的催化剂进行 FT-IR 测试,结果见图 7。由图 7 可知,谱线中 1127 cm^{-1} 附近的峰为硫酸根的特征峰,文献^[35] 中报道 1044 、 1058 、 1127 、 1131 cm^{-1} 处的峰都归属于硫酸根特征峰。抗 SO_2 实验后的催化剂的 FT-IR 谱图中的 a、b、c、d、e 都出现了硫酸根特征峰。这也证实了催化剂出现了硫酸化的迹象。在 $\text{CoO}_x\text{-CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂中,Co 为主要的活性组分,Ce 作为助剂可以与 Zr 生成固溶体提高催化剂的氧化性能,并且在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,Ce 单独负载在 ZrO_2 上几乎不表现出氧化 NO 的活性,所以 Co 被毒化才是催化剂失活的主要原因。综上所述,主要的活性组分 Co 硫酸化生成硫酸盐是催化剂中毒的最主要的原因。

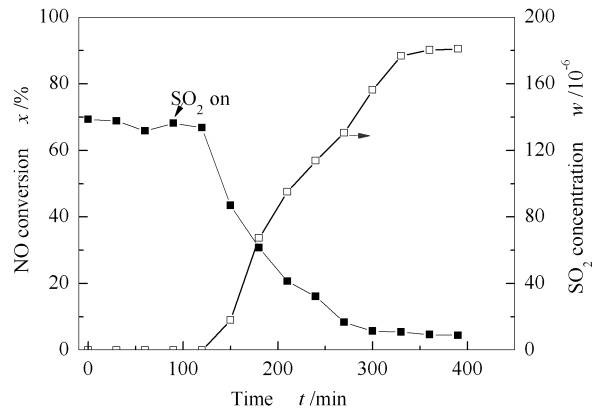


图 6 SO_2 对 $5\% \text{CoO}_x\text{-}25\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化活性的影响
Figure 6 Effect of SO_2 on NO oxidation of the $5\% \text{CoO}_x\text{-}25\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$ catalyst

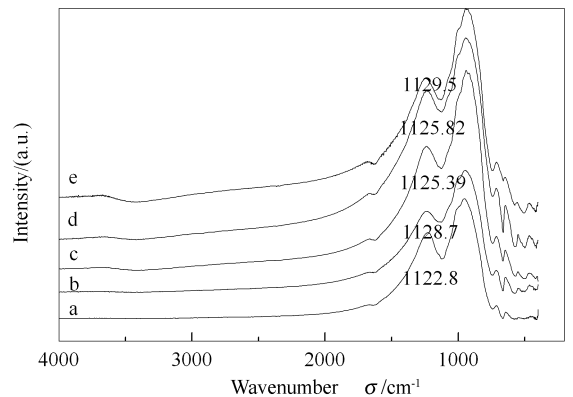


图 7 不同含量 $\text{CoO}_x\text{-CeO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂的红外光谱图
Figure 7 FT-IR spectra of $\text{CoO}_x\text{-CeO}_x/\text{ZrO}_2$ catalysts with different content
a: $5\% \text{CoO}_x\text{-}25\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$;
b: $10\% \text{CoO}_x\text{-}20\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$;
c: $15\% \text{CoO}_x\text{-}15\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$;
d: $20\% \text{CoO}_x\text{-}10\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$;
e: $25\% \text{CoO}_x\text{-}5\% \text{CeO}_x/\text{ZrO}_2$

3 结论

Co-Ce/ZrO₂ 催化剂具有良好的低温活性, 250 °C 下 NO 氧化率可达 80.9%。载体 ZrO₂ 及助剂 Ce 对 Co 催化氧化 NO 活性有明显促进作用。主要因为 Ce 具有很强的储氧性能。并且在 CoO_x-CeO_x/ZrO₂ 中生成的 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 固溶体可以有助于 Co 在催化剂表面的分散, 提高催化剂的低温氧化活

性。对不同 Co、Ce 含量的催化剂而言, 影响催化剂低温活性的因素主要是 Co、Ce 活性组分含量以及催化剂的比表面积, 催化剂中 Co 的含量越高、催化剂比表面积越大, 低温氧化活性越好。

Ce 对 CoO_x-CeO_x/ZrO₂ 催化剂抗 SO₂ 的毒化有着积极的影响, 使催化剂受 SO₂ 毒化变缓, 且呈现出选择性毒化机制。

参考文献

- [1] 童志权. 工业废气净化与利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 301-302. (TONG Zhi-quan. Purification and utilization of industrial waste gas[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 301-302.)
- [2] QI G, YANG R. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron and manganese oxides supported on titania[J]. Appl Catal B, 2003, **44**(3): 217-225.
- [3] GROSSALE A, NOVA I, TRONCONI E. Ammonia blocking of the "Fast SCR" reactivity over a commercial Fe-zeolite catalyst for Diesel exhaust after treatment[J]. J Catal, 2009, **265**(2): 141-147.
- [4] MANFRED K, GIUSEPPE M, FABIO R, ALEXANDER W. Enhanced reoxidation of vanadia by NO₂ in the fast SCR reaction[J]. J Catal, 2002, **209**(1): 159-165.
- [5] De PAIVA J L, KAEHNA C C. Absorption of nitrogen oxides in aqueous solutions in a structured packing pilot column[J]. Chem Eng Process, 2004, **43**(7): 941-948.
- [6] SMITH G R, GILLORY W A. Spectroscopy of the thermal oxidation of NO in solid oxygen at cryogenic temperatures[J]. J Mol Spectrosc, 1977, **68**(2): 223-235.
- [7] 黄仲涛. 工业催化剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 21-23. (HANG Zhong-tao. Industrial catalyst manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 21-23.)
- [8] 高冬梅, 黄妍, 童志权, 罗河, 张俊丰. Co₃O₄/MPS 催化氧化 NO 性能[J]. 化工进展, 2009, **28**(5): 805-811. (GAO Dong-mei, HANG Yan, TONG Zhi-quan, LUO He, ZHANG Jun-feng. Catalytic oxidation of NO over Co₃O₄/MPS[J]. Chemical Industry and Engineering Process, 2009, **28**(5): 805-811.)
- [9] 王婕. CoO_x/TiO₂ 系列催化剂催化氧化 NO 及其改性研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2010. (WANG Jie. NO catalytic oxidation performance and modification over CoO_x/TiO₂ catalysts[D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2010.)
- [10] IRFAN M F, GOO J H, KIM S D. Co₃O₄ based catalysts for NO oxidation and NO_x reduction in fast SCR process[J]. Appl Catal B, 2008, **78**(3/4): 267-274.
- [11] JANG B W L, SPIVEY J J, KUNG M C, KUNG H H. Low-temperature NO_x removal for flue gas cleanup[J]. Energy Fuels, 1997, **11**(2): 299-306.
- [12] HUANG Y, GAO D, TONG Z, ZHANG J, LUO H. Oxidation of NO over cobalt oxide supported on mesoporous silica[J]. J Nat Gas Chem, 2009, **18**(4): 421-428.
- [13] 赵秀阁, 王辉, 肖文德, 王军. SO₂ 对 Co₃O₄/Al₂O₃ 选择性催化氧化 NO 的影响[J]. 催化学报, 2000, **21**(3): 239-242. (ZHAO Xiu-ge, WANG Hui, XIAO Wen-de, WANG Jun. Effect of SO₂ on catalytic oxidation of NO over Co₃O₄/Al₂O₃[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2000, **21**(3): 239-242.)
- [14] XU X, LI J, HAO Z. CeO₂-Co₃O₄ Catalysts for CO Oxidation[J]. J Rare Earth, 2006, **24**(2): 172-176.
- [15] LI H, TANG X, YI H, YU L. Low-temperature catalytic oxidation of NO over Mn-Ce-O_x catalyst[J]. J Rare Earth, 2010, **28**(1): 64-68.
- [16] WU Z, JIN R, WANG H, LIU Y. Effect of ceria doping on SO₂ resistance of Mn/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature[J]. Catal Commun, 2009, **10**(6): 935-939.
- [17] CASAPU M, KRÓCHER O, ELSENER M. Screening of doped MnO_x-CeO₂ catalysts for low-temperature NO-SCR[J]. Appl Catal B, 2009, **88**(3/4): 413-419.
- [18] GÓMEZ L E, TISCORNIA I S, BOIX A V, MIRÓ E E. Co/ZrO₂ catalysts coated on cordierite monoliths for CO preferential oxidation[J]. Appl Catal A, 2011, **401**(1/2): 124-133.
- [19] YANG Z, WEI Y, FU Z, LU Z, HERMANSSON K. Facilitated vacancy formation at Zr-doped ceria(111) surfaces[J]. Surf Sci, 2008, **602**(6): 1199-1206.
- [20] YANG Z, WOO T K, HERMANSSON K. Effects of Zr doping on stoichiometric and reduced ceria: A first-principles study[J]. J Chem Phys, 2006, **124**(22): 224704.
- [21] CONESA J C. Computer modeling of surfaces and defects on Cerium dioxide[J]. Surf Sci, 1995, **339**(3): 337-352.
- [22] BRANDIN J G M, ANDERSSON L A H, ODENBRAND C U I. Catalytic reduction of nitrogen oxides on mordenite some aspect on the mechanism [J]. Catal Today, 1989, **4**(2): 187-203.
- [23] GILES R, CANT N W, KOGEL M, TUREK T, TRIMM D L. The effect of SO₂ on the oxidation of NO over Fe-MFI and Fe-ferrierite catalysts made by solid-state ion exchange[J]. Appl Catal B, 2000, **25**(2/3): L75-L81.
- [24] YUNG M M, HOLMGREEN E M, OZKAN U S. Cobalt-based catalysts supported on titania and zirconia for the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide[J]. J Catal, 2007, **247**(2): 356-367.
- [25] 邹兴, 卢惠民, 方克明. 变价稀土氧化物对催化剂性能的影响[J]. 稀土, 2000, **21**(2): 16-18. (ZOU Xing, LU Hui-min, FANG Ke-ming. Effect of changeable valence rare earth oxides on catalyst properties[J]. Chinese Rare Earths,

- 2000, **21**(2): 16-18.)
- [26] 刘常坤, 范以宁, 陈懿. 钴铈复合氧化物在催化氧化中吸附氧的研究[J]. 波谱学杂志, 1997, **14**(1): 45-49.
(LIU Chang-kun, FAN Yi-ning, CHEN Yi. EPR Study of the oxygen adsorbed on cobalt cerium mixed oxides in catalytic oxidation[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 1997, **14**(1): 45-49.)
- [27] IRFAN M F, GOO J H, KIM S D, HONG S C. Effect of CO on NO oxidation over platinum based catalysts for hybrid fast SCR process[J]. Chemosphere, 2007, **66**(1): 54-59.
- [28] 韦岳长, 刘坚, 赵震, 姜桂元, 段爱军, 何洪, 王新平. $\text{Co}_{0.2}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催化剂的制备、表征及其催化碳烟燃烧反应性能[J]. 催化学报, 2010, **31**(3): 283-288.
(WEI Yue-chang, LIU Jian, ZHAO Zhen, JIANG Gui-yuan, DUAN Ai-jun, HE Hong, WANG Xin-ping. Preparation and characterization of $\text{Co}_{0.2}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ catalysts and their catalytic activity for soot combustion[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, **31**(3): 283-288.)
- [29] SILVA P P, SILVA F A, PORTELA L S, MATTOS L V, NORONHA F B, HORI C E. Effect of Ce/Zr ratio on the performance of Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts for methane partial oxidation[J]. Catal Today, 2005, **107/108**: 734-740.
- [30] NOELIA G H, IDRIS A, AGUSTIN B L, AVELINA G G. Influence of the cerium precursor on the physico-chemical features and NO to NO₂ oxidation activity of ceria and ceria-zirconia catalysts[J]. J Mol Catal A, 2010, **323**(1/2): 52-58.
- [31] LIN S S Y, DAIMON H, HA S Y. Co/CeO₂-ZrO₂ catalysts prepared by impregnation and co-precipitation for ethanol steam reforming[J]. Appl Catal A, 2009, **366**(2): 252-261.
- [32] LEITENBURG C D, TROVARELLI A, LLORCA J, CAVANI F, BINI G. The effect of doping CeO₂ with zirconium in the oxidation of isobutane[J]. Appl Catal A, 1996, **139**(1/2): 161-173.
- [33] DESHMUKH S S, ZHANG M, KOVALCHUK V I, D'ITRI J L. Effect of SO₂ on CO and C₃H₆ oxidation over CeO₂ and Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ [J]. Appl Catal B, 2003, **45**(2): 135-140.
- [34] HICKEY N, BOSCARATO I, KAŠPAR J, BERTINETTI L, BOTAVINA M, MARTRA G. Effect of the support on activity of silver catalysts for the selective reduction of NO by propene[J]. Appl Catal B, 2010, **100**(1/2): 102-115.
- [35] PRETSCH E, CLERC T, SEIBL J, SIMON W. Tabellen zur strukturaufkl rung organischer verbindungen mit spektroskopischen methoden [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1981: 60.