

改性 ZrO_2 - MnO_2 基整体式催化剂上 NH_3 选择性催化还原 NO

邱春天, 林涛*, 张秋林, 徐海迪, 陈耀强, 龚茂初*

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: 采用共沉淀法制备了 ZrO_2 - MnO_2 催化剂, 考察了 CeO_2 , MoO_3 和 WO_3 的添加对 ZrO_2 - MnO_2 整体式催化剂上 NH_3 选择性催化还原 (NH_3 -SCR) NO_x 的影响, 并利用低温 N_2 吸附-脱附、X 射线衍射、X 射线光电子能谱、 NH_3 和 NO 程序升温脱附等方法对催化剂进行了表征。结果表明催化剂物相为 $Mn_{0.2}Zr_{0.8}O_{1.8}$ 固溶体, CeO_2 和 WO_3 分散在其中; 添加 MoO_3 或 WO_3 后, 样品中出现了新的中强酸位, 强吸附的 NO 物种增加, 从而有利于催化剂中高温活性的提高。另外, Mn 和 Ce 物种主要分别以 Mn^{4+} 和 Ce^{4+} 形式存在。在 NH_3 -SCR 反应中, CeO_2 的添加提高了 ZrO_2 - MnO_2 催化剂的低温活性, 但反应温度窗口较窄; 继续添加 MoO_3 或 WO_3 后, 催化剂表现出良好的低温活性和宽的反应温度窗口, 其中 $WO_3/CeO_2/ZrO_2$ - MnO_2 催化剂上 NO 的起燃温度为 $176\text{ }^\circ\text{C}$, 且反应温度在 $240\sim 424\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, NO_x 转化率大于 90%, 具有良好的低温活性和宽的温度窗口。

关键词: 氮氧化物; 选择性催化还原; 整体式催化剂; 二氧化锆; 二氧化锰; 氧化铈; 三氧化钨

中图分类号: O643/X7 文献标识码: A

收稿日期: 2011-03-01. 接受日期: 2011-04-07.

*通讯联系人. 电话/传真: (028)85418451; 电子信箱: nic7501@scu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20773090, 20803049).

Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3 on Modified ZrO_2 - MnO_2 Monolithic Catalysts

QIU Chuntian, LIN Tao*, ZHANG Qiulin, XU Haidi, CHEN Yaoqiang, GONG Maochu*

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

Abstract: A ZrO_2 - MnO_2 catalyst was prepared by the co-precipitation method, and modified with CeO_2 , MoO_3 , and WO_3 by impregnation. The catalytic activity of the monolithic catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 (NH_3 -SCR) was studied. All the catalysts were characterized by low temperature nitrogen adsorption-desorption, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and NH_3/NO -temperature-programmed desorption. The results show that the phase of the catalysts is $Mn_{0.2}Zr_{0.8}O_{1.8}$ solid solution, and CeO_2 and WO_3 are well dispersed in catalysts. When adding MoO_3 or WO_3 into the catalyst, some medium-strength acid sites and the strongly adsorbed NO species that are beneficial to the elevated temperature catalytic activity increase. Mn and Ce exist as Mn^{4+} and Ce^{4+} . The low temperature SCR activity is improved by the modification with CeO_2 , but the temperature window of the reaction is relatively narrow. When MoO_3 or WO_3 is introduced into CeO_2/ZrO_2 - MnO_2 , the catalyst exhibits better catalytic performance and wider temperature window. The light-off temperature of $WO_3/CeO_2/ZrO_2$ - MnO_2 is $176\text{ }^\circ\text{C}$, and the NO_x conversion is over 90% in the temperature range of $240\sim 424\text{ }^\circ\text{C}$, and it has good low-temperature activity and wide temperature window.

Key words: nitrogen oxides; selective catalytic reduction; monolithic catalyst; zirconium dioxide; manganese dioxide; cerium oxide; tungsten trioxide

Received 1 March 2011. Accepted 7 April 2011.

*Corresponding author. Tel/Fax: +86-28-85418451; E-mail: nic7501@scu.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20773090, 20803049).

氮氧化物 (NO_x) 对大气的污染日益严重, 主要表现为形成酸雨、导致光化学烟雾、产生温室效应

等, 严重危害人类健康^[1,2]. NO_x 主要来源于车辆发动机 (移动源) 和工业燃烧 (固定源) 过程, 两者排放

量几乎相当. 氨选择性催化还原 ($\text{NH}_3\text{-SCR}$) 技术能够有效消除 NO_x . 目前固定源 NO_x 大多采用钒钨钛 ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$) 催化剂净化, 但该催化剂用于柴油车时还存在许多不足: (1) 低温活性差; (2) 操作温度范围窄, 有效工作温度窗口仅为 $300\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$; (3) 高温时载体 TiO_2 易发生相变而使催化剂失活; (4) V_2O_5 具有毒性, 废弃催化剂及其高温易挥发性会对环境造成二次污染. 鉴于此, 美、日和欧美国家已禁止在移动源中使用钒钨钛催化剂净化 NO_x , 其淘汰已成定局. 因此急需开发一种同时具有低温高活性、宽温度窗口和安全无毒的新型催化剂.

目前国内外研究的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂主要以 Fe, Cu, Cr 和 Mn 等过渡金属的氧化物为活性组分^[3~5], 以铝、硅、锆和钛的氧化物或分子筛等为载体^[6~8]. 李雪辉等^[9]采用共沉淀法制备了不同比例的 Cr-Mn 复合氧化物催化剂用于 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应. Liu 等^[10,11] 和 Wu^[12] 等研究了 Fe-Mn/ TiO_2 , Cu-Mn/ TiO_2 , Ni-Mn/ TiO_2 和 Cr-Mn/ TiO_2 等催化剂上 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应性能, 它们均表现出良好的低温 SCR 活性, 但中高温活性较低, 且当焙烧温度高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 载体 TiO_2 晶相会由锐钛矿型转变成金红石型, 比表面积急剧下降, 从而导致活性降低. 因此扩大低温催化剂的工作窗口, 改善载体的性能十分必要. 据文献报道^[13~15], ZrO_2 不仅具有较强的氧离子传导能力和较高的热稳定性, 还具有酸碱两性特性, 因此在催化领域应用广泛. 另外, CeO_2 具有良好的储氧性能, 有利于 NO 氧化为 NO_2 , 从而提高催化剂的低温活性^[16]; MoO_3 和 WO_3 为固体超强酸, 可增强载体酸性, 有利于 NH_3 在高温段的吸附^[17]. 鉴于 Mn 氧化物在低温段表现出良好的 SCR 活性^[18]和 ZrO_2 的热稳定性及酸碱两性特性, 本文尝试将 ZrO_2 和 MnO_2 制备成复合氧化物, 并添加 CeO_2 , MoO_3 和 WO_3 对其进行改性, 考察了它们的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化性能.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将一定量的 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ (AR) 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (AR) (质量比 $\text{ZrO}_2:\text{MnO}_2 = 7:3$) 溶解于去离子水中配成溶液, 以氨水-碳酸铵缓冲溶液为沉淀剂, 在室温下进行共沉淀. 所得沉淀经过滤、洗涤和 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h 后, 于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h, 即得 $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$

催化剂粉末.

采用等体积浸渍法将适量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR), $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (AR) 和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (AR) (WO_3 , MoO_3 和 CeO_2 的质量分数均为 10%) 分别浸渍于 $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$ 催化剂上, 经 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 4 h, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 后得到催化剂粉末. 将 $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$ 催化剂粉末及上述所制得的催化剂粉末与适量的水混合, 制成浆液, 涂覆于堇青石蜂窝陶瓷基体小样上 (美国 Corning 公司, 体积 2.5 ml), 涂覆量约为 160 g/L, 于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 4 h, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 后得整体式催化剂. $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$, $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$ 和 $\text{WO}_3/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$ 分别记为 Cat 1, Cat 2, Cat 3 和 Cat 4.

1.2 催化剂的活性评价

催化剂活性测试在实验室自组装的多路固定床连续流动微型反应器中进行, 各路气体分别经质量流量计计量后进入反应器. 原料气组成为: 0.1% NO , 0.1% NH_3 , 5% O_2 , Ar 为载气, 总流量 420 ml/min, 空速 10000 h^{-1} . 不同温度反应前后气体中 NO_x 含量用 Model-42i 氮氧化物分析仪 (美国 Thermo 公司) 进行检测.

1.3 催化剂的表征

样品的比表面积、孔容和平均孔径在美国康塔公司 QUADRASORB 型比表面测定仪上测定. 样品在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下抽真空预处理 3 h 后, 以高纯 N_2 为吸附质, 在 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行测量.

催化剂的 X 射线光电子能谱 (XPS) 测定在 XSAM-800 型电子能谱仪上进行, Al K_α 激发. X 射线高压和电流分别为 13 kV 和 20 mA, 电子结合能数值用 C 1s (284.8 eV) 标定.

催化剂的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 或 NO-TPD 程序升温脱附实验在自组装的装置上进行, 样品用量为 80 mg, 空色谱柱直径为 3 mm, 长为 2 m. 样品先在 30 ml/min 的 Ar 气流中加热至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 1 h, 降至室温后, 吸附 NH_3 或 NO (20 ml/min) 1 h, 切换成 Ar, 待基线稳定后, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $750\text{ }^\circ\text{C}$, TCD 检测.

在日本理学电机的 DX-2500 型 X 射线衍射 (XRD) 仪上进行样品物相表征, Cu K_α 射线 ($\lambda = 0.15418\text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 25 mA, 石墨单色器, 正比计数器, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ\sim 90^\circ$.

上述表征所用样品均为未涂覆于堇青石上的粉

末催化剂。

2 结果与讨论

2.1 各催化剂上 NH_3 -SCR 反应活性

图 1 为各催化剂上 NH_3 -SCR 活性曲线。可以看出, ZrO_2 - MnO_2 催化剂的起燃温度 T_{50} (NO 转化率达 50% 时的温度) 为 $156^\circ C$, 最高转化率达 90% 以上, 但活性温度窗口很窄。添加 CeO_2 所得的 Cat 2 催化剂低温活性增加, T_{50} 降至 $123^\circ C$, 最高转化率也有所提高, 但温度窗口依然较窄。继续添加 MoO_3 或 WO_3 所得催化剂 Cat 3 和 Cat 4 的 T_{50} 较 Cat 2 的有所上升, 但催化剂的高温活性明显提高, 工作温度窗口明显拓宽, 且 NO 能迅速完全转化。Cat 3 和 Cat 4 的完全转换温度 T_{90} (NO 转化率达到 90% 时的温度) 均为 $240^\circ C$, 其中 Cat 3 在 $240\sim 410^\circ C$ 时 NO 转化率可达 90% 以上, 最高转化率接近 100%; Cat 4 具有更优异的催化性能, 其完全转换温度窗口最宽, 为 $240\sim 424^\circ C$, 也宽于 $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ 的反应窗口。反应温度较低时, SCR 反应活性取决于 NO 在催化剂上的吸附及其与 O_2 的反应^[19]。储氧材料 CeO_2 的添加, 可以促进催化剂产生活泼氧, 有利于 NO 氧化生成 NO_2 , 从而提高催化剂的低温活性^[20]。催化剂的酸性对催化剂高温活性的影响很大^[21-25]。添加固体酸 MoO_3 和 WO_3 后, 样品出现了新的中强酸位, 中强酸量增加 (见 NH_3 -TPD 结果)。还可以看出, CeO_2 的添加提高了 ZrO_2 - MnO_2

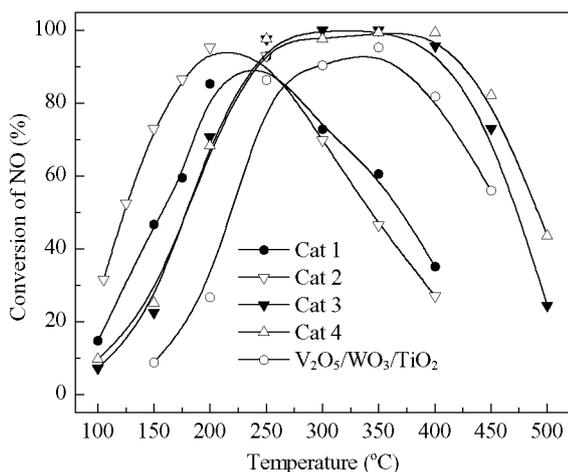


图 1 各催化剂的 NH_3 -SCR 催化活性

Fig. 1. NH_3 -SCR performance of different catalysts. Cat 1: ZrO_2 - MnO_2 ; Cat 2: CeO_2/ZrO_2 - MnO_2 ; Cat 3: $MoO_3/CeO_2/ZrO_2$ - MnO_2 ; Cat 4: $WO_3/CeO_2/ZrO_2$ - MnO_2 .

催化剂的低温活性, 而 MoO_3 或 WO_3 的添加虽然降低了 CeO_2/ZrO_2 - MnO_2 的低温活性, 但中高温活性明显上升, 尤以 WO_3 的添加为甚。综上可见, $WO_3/CeO_2/ZrO_2$ - MnO_2 具有最高的 SCR 催化活性, 与商用的 $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ 催化剂相比 (见图 1), 它具有更好的低温活性和较宽的温度窗口, 是更为清洁高效的、能够避免对环境造成二次污染的新型催化剂。

2.2 催化剂的表征

2.2.1 各催化剂的结构性质

表 1 为各催化剂的比表面积、孔容和平均孔径。由表可见, ZrO_2 - MnO_2 催化剂的比表面积为 $88.6\text{ m}^2/\text{g}$, 与文献^[26,27]值相近。添加 CeO_2 后, 其比表面积降至 $61.3\text{ m}^2/\text{g}$ 。继续添加 MoO_3 或 WO_3 后, 比表面积分别降至 45.6 和 $50.2\text{ m}^2/\text{g}$ 。这是由于活性组分的加入堵塞了催化剂的部分孔道所致。Cat 2, Cat 3 和 Cat 4 催化剂的孔容基本相同, 添加 MoO_3 或 WO_3 的 Cat 3 与 Cat 4 的平均孔径较 Cat 1 和 Cat 2 均有所提高, 较大的孔径有利于反应物和产物的吸脱附和传质, 从而有利于 NH_3 -SCR 反应进行^[28], 这与我们前期结果^[17,20]一致。综上可见, 催化剂比表面积不是影响其 NH_3 -SCR 活性的主要因素。

表 1 各催化剂的比表面积、孔容和平均孔径

Table 1 Surface area, pore volume, and average pore radius of different catalysts

Sample	BET surface area (m^2/g)	Pore volume (ml/g)	Average pore radius (nm)
Cat 1	88.6	0.21	4.8
Cat 2	61.3	0.14	4.5
Cat 3	45.6	0.14	6.2
Cat 4	50.2	0.14	5.7

2.2.2 XRD 结果

图 2 为在 $550^\circ C$ 焙烧后各催化剂的 XRD 谱。可以看出, 各催化剂均为明显的 $Mn_{0.2}Zr_{0.8}O_{1.8}$ (PDF 77-2157) 立方晶相, 未检测到单独的 ZrO_2 或 MnO_2 的晶相, 表明催化剂经 $550^\circ C$ 焙烧后, 主要形成了均一的固溶体 $Mn_{0.2}Zr_{0.8}O_{1.8}$ 。同时未检测到明显的 Ce 和 W 物种的衍射峰, 说明它们均匀分散于 ZrO_2 - MnO_2 上或嵌入其晶格内。此外, Cat 3 上出现微弱的 $MnMoO_4$ 的衍射峰, 表明 MoO_3 在 ZrO_2 - MnO_2 催化剂上发生了聚集, 形成了少量 $MnMoO_4$ 晶相, 使其分散度降低, 这也可能是催化剂 Cat 3 的活性稍低于 Cat 4 的原因之一。

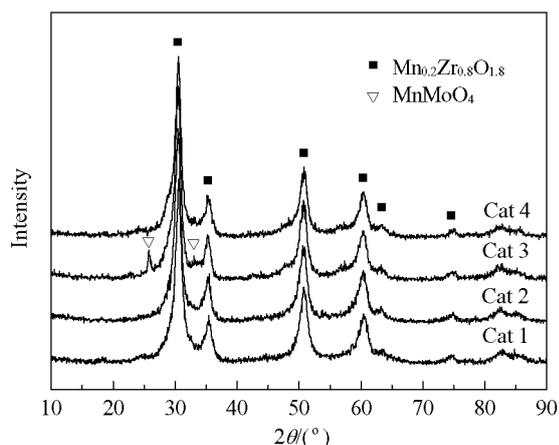
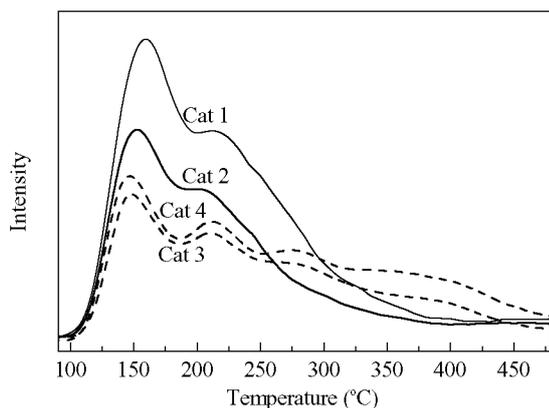


图 2 不同催化剂 550 °C 焙烧后的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of different catalysts calcined at 550 °C.

2.2.3 NH₃-TPD 和 NO-TPD 结果

目前普遍认为, NH₃-SCR 反应有 Eley-Rideal 和 Langmuir-Hinshelwood 两种反应机理^[29~31]. 无论哪种机理, NH₃ 均要吸附在催化剂表面上才能与 NO 发生反应, 而这与催化剂的表面酸性直接相关^[32]. 图 3 给出了各催化剂的 NH₃-TPD 谱. 可以看出, ZrO₂-MnO₂ 催化剂在 150 和 210 °C 左右出现了两个脱附峰, 且峰面积很大, 表明该催化剂具有较多的弱酸酸量. 添加 CeO₂, WO₃ 和 MoO₃ 后, 各样品脱附峰面积都有所减小, 表明弱酸酸量有所下降, 这可能是由于添加的过渡金属覆盖了 ZrO₂-MnO₂ 催化剂的部分弱酸酸中心. 添加 MoO₃ 和 WO₃ 的 Cat 3 和 Cat 4 在低温区间氨的脱附量明显小于 Cat 1 和 Cat 2, 但在 280 和 380 °C 左右出现了两个新的脱附峰, 即 MoO₃ 和 WO₃ 的添加使得样品出现新的中强

图 3 不同催化剂的 NH₃-TPD 谱Fig. 3. NH₃-TPD profiles of different catalysts.

酸酸位. Lietti 等^[21~23]和 Xie 等^[24,25]指出, 高温时催化剂的酸度对提高其高温活性有重要作用. 结合图 1 可知, 催化剂中强酸中心的出现使其反应活性窗口明显向高温方向移动, 拓宽了反应窗口, 表明催化剂良好的中高温催化活性与其出现的中强酸位有关. 另外, 高温区间 Cat 4 的脱附峰面积大于 Cat 3, 表明 ZrO₂-MnO₂ 中加入相同量的 MoO₃ 或 WO₃ 后, Cat 4 表面中强酸酸量更多, 因而其高温活性略高.

图 4 为各催化剂的 NO-TPD 谱. 可以看出, 各催化剂均在 150, 200 和 300 °C 出现三个 NO 脱附峰. 此外, Cat 1 和 Cat 2 还在 430 °C 附近出现一个脱附峰, 而 Cat 3 和 Cat 4 的高温脱附峰出现在 640 °C 附近. 这表明 MoO₃ 或 WO₃ 的添加改变了催化剂与 NO 的相互作用, 样品中存在强吸附的 NO 物种. 结合图 3 和图 4 可知, 在 100~300 °C 温度区间内, Cat 1 和 Cat 2 均可较好地吸附 NH₃ 和 NO, 其脱附峰面积均大于 Cat 3 和 Cat 4, 因而其低温活性也比 Cat 3 和 Cat 4 好. 在较高温度区间, Cat 3 和 Cat 4 上形成了强吸附的 NO 物种, 这有利于催化剂高温活性的提高, 使得反应温度窗口向高温方向拓宽. 可见添加固体酸 MoO₃ 和 WO₃ 后, 不仅改善了催化剂的酸性, 使其高温时吸附 NH₃ 的能力增加, 同时还改变了催化剂吸附 NO 的能力, 从而大大拓宽了反应的活性窗口.

2.2.4 XPS 结果

催化剂中活性组分 Mn, Ce 和 W 的 XPS 测试结果见图 5~7. 图 5 为催化剂中 Mn 的 2p_{3/2} XPS

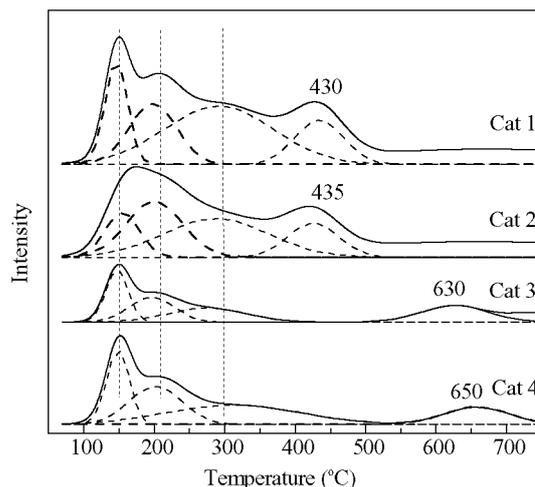


图 4 不同催化剂的 NO-TPD 谱

Fig. 4. NO-TPD profiles of different catalysts.

谱. 可以看出, 各催化剂的 Mn 的 $2p_{3/2}$ 电子结合能在 642.02~642.12 eV 之间 (Mn^{2+} , Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的结合能分别在 641.0, 641.1 和 642.0 eV 附近^[16]), 由此可见, Cat 1~4 中 Mn 主要以 Mn^{4+} 形式存在^[33]. 活性组分 CeO_2 , MoO_3 和 WO_3 的负载使样品峰面积均有所减小.

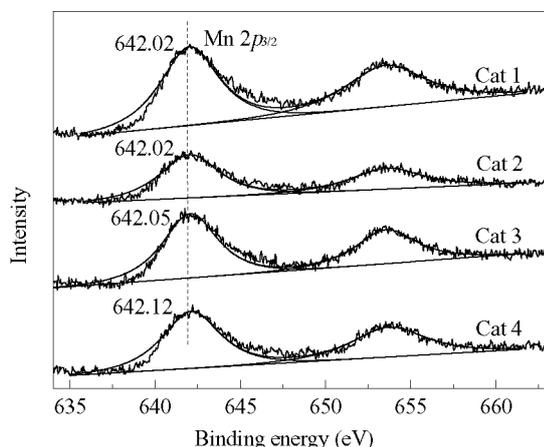


图 5 各催化剂中 Mn 的 $2p_{3/2}$ XPS 谱
Fig. 5. Mn $2p_{3/2}$ XPS spectra of catalysts.

图 6 为 Ce $3d$ XPS 谱, 图中 $Ce^{4+} 3d_{5/2}$ 谱峰标记为 V_1 , V_2 和 V_3 (882, 889 和 898 eV 附近), $Ce^{4+} 3d_{3/2}$ 的则标记为 U_1 , U_2 和 U_3 (901, 907 和 916 eV 附近). 而 Ce^{3+} 的 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 峰分别为 902~904 和 883~885 eV^[34]. 由于并未观察到明显的 Ce^{3+} 的电子结合能峰, 表明催化剂中 Ce 主要以 Ce^{4+} 形式存在. 纯 CeO_2 中 Ce $3d_{5/2}$ 的电子结合能 (V_1) 在 882 eV 左右, 而样品的 Ce $3d_{5/2}$ 谱峰 (V_1) 均在 883 eV 附近,

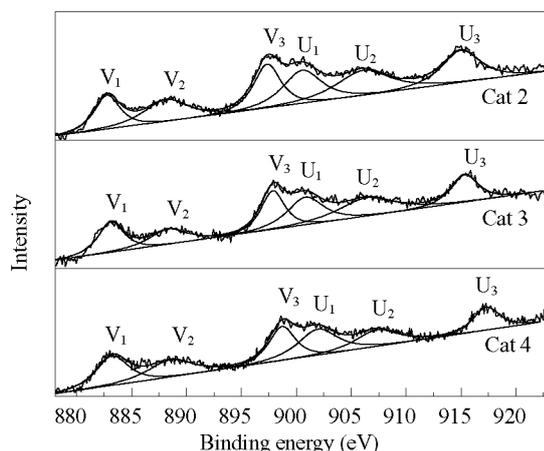
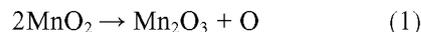


图 6 各催化剂中 Ce $3d$ 的 XPS 谱
Fig. 6. Ce $3d$ XPS spectra of catalysts.

表明催化剂中 Ce 与其它组分之间存在强烈的相互作用. 在 NH_3 -SCR 反应中, NH_3 吸附在催化剂表面上, 必须经过阶段性的氧化脱氢之后再参与到后续反应中^[35], 因此, 催化剂的氧化性能对其活性影响很大. 催化剂中 Ce 电子结合能的增大表明其具有更强的缺电子性, 因而催化剂的氧化能力较强.

Ding 等^[36]解释了 MnO_x - CeO_2 催化剂的相互作用机理:



表面吸附的氧和按照反应式 (1) 产生的活性氧可以参与氧化反应. MnO_2 的存在为催化反应提供了大量的活性氧, 从而有利于 NO 部分氧化成 NO_2 , 使得催化剂具有较高的低温活性. XPS 结果表明, Cat 2 表面上 Mn 含量 (7.91 at.%) 虽然低于 Cat 1 (10.03 at.%), 但 CeO_2 的添加增强了氧在催化剂上的传递, 乃至 NH_3 的氧化反应, 从而提高了 Cat 2 的低温活性. 继续添加 WO_3 或 MoO_3 后, 随着表面 Mn 和 Ce 含量的继续降低, 反应式 (1) 和 (2) 有所抑制, 因此催化剂的低温活性降低.

图 7 为 $WO_3/CeO_2/ZrO_2$ - MnO_2 催化剂的 W 的 XPS 谱, 其中 W $4f_{7/2}$ 结合能为 35.64 eV, 表明催化剂中 W 主要以 W^{6+} 形式存在, 而 $W^{6+} 4f_{7/2}$ 标准结合能约为 35.3 eV, 表明 W 与 CeO_2/ZrO_2 - MnO_2 之间存在较强的相互作用, 结合能变大, 电子云密度减小, 更易接受电子. 由于 NH_3 为碱性, 具有较强的供电能力, 因此高价态 W 的缺电子性更有利于 NH_3

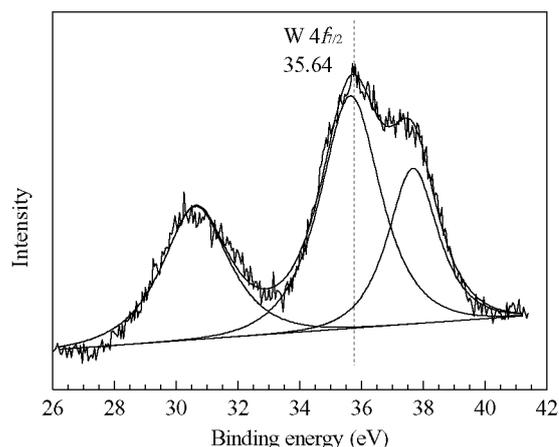


图 7 催化剂 $WO_3/CeO_2/ZrO_2$ - MnO_2 中 W $4f$ 的 XPS 谱
Fig. 7. W $4f$ XPS spectra of catalyst $WO_3/CeO_2/ZrO_2$ - MnO_2 .

在催化剂上的吸附. 当温度较高时, 反应气体在催化剂上的吸脱附速率较快, 强的吸附作用有利于 NH_3 在催化剂上的反应. 结合前文可见, WO_3 的添加改善了催化剂的中强酸性, 增加了其吸附 NH_3 的能力, 从而提高了催化剂的高温 NH_3 -SCR 活性.

2.2.5 H_2O 和 SO_2 对 Cat 4 上 NH_3 -SCR 活性的影响

由于柴油在燃烧过程中产生的 H_2O 和 SO_2 会在一定程度上影响催化剂的活性和稳定性, 因此本文考察了 H_2O 和 SO_2 对 $\text{WO}_3/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$ 催化剂活性的影响, 结果见图 8. 反应体系在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 稳定约 1 h 后, 分别通入 10% H_2O 和 10% H_2O + 0.01% SO_2 进行活性测试. 由图 8 可见, 当通入 10% H_2O 后, NO 转化率逐渐下降, 约 1 h 后保持在 93% 附近. 这是由于 H_2O 会与反应气中 NH_3 产生竞争吸附^[34,37], 从而使催化剂活性下降. 当停止通入 H_2O , 催化剂活性又较快得到恢复. 当同时通入 H_2O 和 SO_2 时, NO 转化率也是先下降后稳定, 且较单独加入 H_2O 时稍低, 约 1 h 后稳定在 88% 左右. 这是因为 SO_2 会与反应气中 NH_3 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 覆盖了催化剂表面部分活性位^[16], 同时 H_2O 与 NH_3 间存在竞争吸附, 因此 SCR 活性下降. 而停止通入 H_2O 和 SO_2 后, 催化剂活性依然可以得到恢复, 表明该催化剂具有良好的抗水抗硫性能.

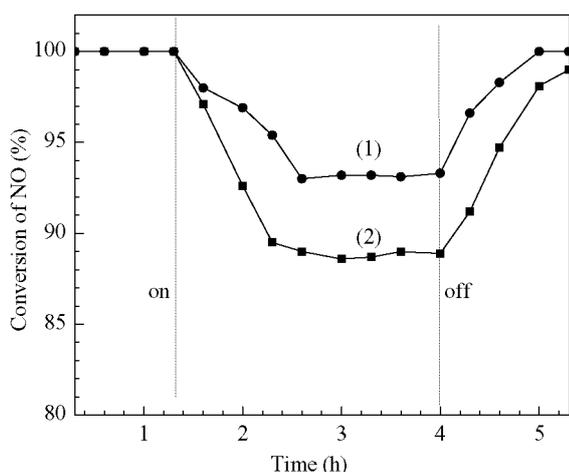


图 8 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时 H_2O 和 SO_2 对 $\text{WO}_3/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$ 催化剂活性的影响

Fig. 8. Effect of H_2O and SO_2 on SCR catalytic activity of $\text{WO}_3/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$. (1) 10% H_2O ; (2) 10% H_2O + 0.01% SO_2 . Reaction conditions: 0.1% NH_3 , 0.1% NO , 5% O_2 , balanced by Ar, GHSV = 10000 h^{-1} .

3 结论

$\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$ 和 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$ 催化剂具有较好的低温 NH_3 -SCR 活性, 但反应窗口较窄, 而添加 WO_3 的 $\text{WO}_3/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$ 催化剂在 $240\sim 424\text{ }^\circ\text{C}$ 反应时, NO 转化率在 90% 以上, 具有良好的低温活性和宽的温度窗口, 且该样品中没有检测到 WO_3 晶相, 表明 WO_3 较好地分散在 $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$ 催化剂上, 因此其活性优于 $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$. 固体酸 MoO_3 或 WO_3 的添加, 不仅改善了催化剂酸性, 提高了高温时催化剂吸附 NH_3 的能力, 同时还改变了催化剂上 NO 的吸附性能, 从而提高了其催化活性, 拓宽了反应温度窗口. CeO_2 的添加增加了催化剂的氧化性能; 而添加 WO_3 的样品表现出较强的接收电子能力, 有利于 NH_3 在催化剂上的吸附, 从而提高了催化剂活性.

参 考 文 献

- 1 马斯特斯. 环境科学技术导论. 程俊人译. 北京: 科学出版社 (Macter G M. Introduction to Environmental Science and Technology. Cheng J R transl. Beijing: Sci Press), 1982. 184
- 2 周芸芸, 钱枫, 付颖. 北京工商大学学报 (自然科学版) (Zhou Y Y, Qian F, Fu Y. *J Beijing Technol Business Univ (Nat Sci Ed)*), 2006, **24**(3): 17
- 3 Smirniotis P G, Pena D A, Uphade B S. *Angew Chem, Int Ed*, 2001, **40**: 2479
- 4 Iwasaki M, Yamazaki K, Banno K, Shinjoh H. *J Catal*, 2008, **260**: 205
- 5 Yu J, Guo F, Wang Y L, Zhu J H, Liu Y Y, Su F S, Gao S Q, Xu G W. *Appl Catal B*, 2010, **95**: 160
- 6 Park J H, Park H J, Baik J H, Nam I S, Shin C H, Lee J H, Cho B K, Oh S H. *J Catal*, 2006, **240**: 47
- 7 Si Z C, Weng D, Wu X D, Li J, Li G. *J Catal*, 2010, **271**: 43
- 8 Kang M, Kim D J, Park E D, Kim J M, Yie J E, Kim S H, Hope-weeks L, Eyring E M. *Appl Catal B*, 2006, **68**: 21
- 9 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
- 10 Liu F D, He H, Zhang C B. *Chem Commun*, 2008: 2043
- 11 Liu F D, He H, Ding Y, Zhang C B. *Appl Catal B*, 2009, **93**: 194
- 12 Wu Z B, Jiang B Q, Liu Y. *Appl Catal B*, 2008, **79**: 347
- 13 Verdier S, Rohart E, Bradshaw H, Harris D, Bichon Ph, Delahay G. *SAE Paper*, 2008-01-1022
- 14 Sohn J R, Cho E S. *Appl Catal A*, 2005, **282**, 147
- 15 Chen Y Z, Liaw B J, Kao Ch F, Kuo J Ch. *Appl Catal A*, 2001. **217**, 23

- 16 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
- 17 徐海迪, 邱春天, 张秋林, 林涛, 龚茂初, 陈耀强. 物理化学学报 (Xu H D, Qiu Ch T, Zhang Q L, Lin T, Gong M Ch, Chen Y Q. *Acta Phys-Chim Sin*), 2010, **26**: 2449
- 18 Qi G S, Yang R T, Chang R. *Appl Catal B*, 2004, **51**: 93
- 19 Shen Y S, Zhu S M, Qiu T, Shen S B. *Catal Commun*, 2009, **11**: 20
- 20 林涛, 李伟, 龚茂初, 喻瑶, 杜波, 陈耀强. 物理化学学报 (Lin T, Li W, Gong M Ch, Yu Y, Du B, Chen Y Q. *Acta Phys-Chim Sin*), 2007, **23**: 1851
- 21 Lietti L, Forzatti P, Bregani F. *Ind Eng Chem, Res*, 1996, **35**: 3884
- 22 Lietti L, Alemany J L, Forzatti P, Busca G, Ramis G, Giamello E, Bregani F. *Catal Today*, 1996, **29**: 143
- 23 Lietti L. *Appl Catal B*, 1996, **10**: 281
- 24 Xie G Y, Liu Z Y, Zhu Z P, Liu Q Y, Ge J, Huang Z G. *J Catal*, 2004, **224**: 36
- 25 Xie G Y, Liu Z Y, Zhu Z P, Liu Q Y, Ge J, Huang Z G. *J Catal*, 2004, **224**: 42
- 26 López E F, Escribano V S, Resini C, Gallardo-Amores J M, Busca G. *Appl Catal B*, 2001, **29**: 251
- 27 Gutierrez-Ortiz J I, Rivas B D, Lopez-Fonseca R, Martin S, Gonzalez-Velasco J R. *Chemosphere*, 2007, **68**: 1004
- 28 Machida M, Uto M, Kurogi D, Kijima T. *Chem Mater*, 2000, **12**: 3158
- 29 Busca G, Larrubia M A, Arrighi L, Ramis G. *Catal Today*, 2005, **107-108**: 139
- 30 Busca G, Lietti L, Ramis G, Berti F. *Appl Catal B*, 1998, **18**: 1
- 31 Bagnasco G, Busca G, Galli P, Massucci M A, Melanová K, Patrono P, Ramis G, Turco M. *Appl Catal B*, 2000, **28**: 135
- 32 Forzatti P. *Appl Catal A*, 2001, **222**: 221
- 33 Jia L W, Shen M Q, Wang J, Chu X, Wang J M, Hu Z C. *J Rare Earths*, 2008, **26**: 523
- 34 李焯, 程昊, 李德意, 秦永生, 王树东. 催化学报 (Li Y, Cheng H, Li D Y, Qin Y Sh, Wang Sh D. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 547
- 35 刘清雅, 刘振宇, 李成岳. 催化学报 (Liu Q Y, Liu Zh Y, Li Ch Y. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 636
- 36 Ding Z Y, Li L X, Wade D, Gloyna E F. *Ind Eng Chem, Res*, 1998, **37**: 1707
- 37 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