WO₃ 对 MnO_x-CeO₂/ZrO₂-TiO₂ 整体式催化剂 NH₃ 选择性催化还原 NO_x 性能的影响

徐海迪 邱春天 张秋林 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, 成都 610064)

摘要: 以 ZrO₂-TiO₂ 为载体, MnO_x-CeO₂ 为活性组分, WO₃ 为助剂制备了 MnO_x-CeO₂/WO₃/ZrO₂-TiO₂ 整体式催化剂, 考察了添加不同质量分数的 WO₃ 对低温氨选择性催化还原(NH₃-SCR)氮氧化物反应性能的影响. 通过低温 N₂ 吸附-脱附, X 射线衍射(XRD), X 射线光电子能谱(XPS), NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD)等手段对催化剂进行表征. 实验结果表明, 与未添加 WO₃ 的催化剂相比, 含有 10.0%(w)WO₃ 的催化剂具有较好的织构性能, 且具有较多的中强酸位, 较好的氧化性能, 表现出良好的 NH₃-SCR 活性和较宽的活性温度窗口(空速为 10000 h⁻¹ 时, 在 144–374 °C 之间, NO_x 转化率为 90% 以上), 该催化剂在低温净化氮氧化物中具有潜在的应用前景.

关键词: 低温; 选择性催化还原反应; 三氧化钨; 氮氧化物; 整体式催化剂

中图分类号: O643

Influence of Tungsten Oxide on Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over MnO_x-CeO₂/ZrO₂-TiO₂ Monolith Catalyst

XU Hai-Di QIU Chun-Tian ZHANG Qiu-Lin LIN Tao*

GONG Mao-Chu CHEN Yao-Qiang

(Key Laboratory of Green Chemistry & Technology of the Ministry of Education, Sichuan University,
Chengdu 610064, P. R. China)

Abstract: MnO_x-CeO₂/WO₃/ZrO₂-TiO₂ monolithic catalyst was prepared by ZrO₂-TiO₂ as support, MnO_x-CeO₂ as active components and WO₃ as the promoter. The influence of the different mass fractions (*w*) of WO₃ on the NH₃-selective catalytic reduction (NH₃-SCR) of NO_x performance at low temperature was studied. The catalysts were characterized by N₂ adsorption-desorption at low temperature, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and NH₃ temperature-programmed desorption (NH₃-TPD). The experimental results showed that, compared with the catalyst without WO₃, the catalyst with 10.0% (*w*) WO₃ had good texture properties, middle strong acid sites, and higher oxidation performance. The results of activity test showed that the monolith catalyst had not only good catalytic activity at low temperature but also a wide activity temperature window. The NO_x conversion is more than 90% in the temperature range of 144–374 °C at the space velocity of 10000 h⁻¹. It shows potential application in de-NO_x at low-temperature.

Key Words: Low temperature; Selective catalytic reduction; Tungsten trioxide; Nitrogen oxide;
Monolithic catalysts

氮氧化物(NO_x)是形成酸雨和光化学烟雾等环境污染的主要原因之一, 对大气造成的污染日趋严

重, 各国针对氮氧化物制定的排放标准也越来越严格^[1]. 以 NH₃ 选择性催化还原(NH₃-SCR)氮氧化物技

Received: February 2, 2010; Revised: March 23, 2010; Published on Web: July 1, 2010.

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

The project was supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (20333030) and National Natural Science Foundation of China (20273043).

国家自然科学基金重点项目(20333030)和国家自然科学基金(20273043)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

术在国内外的应用最为成熟^[2]. 在我国, 氮氧化物主要来源于固定源的烟气排放和移动源的柴油车尾气. 目前, 常用的商用 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ 催化剂的反应温度较高(300–450 °C), 在燃煤电厂中要求 SCR 催化剂必须安装于脱硫除尘装置之前^[3], 而此时的烟气中含有高浓度的 SO_2 和烟尘十分容易使催化剂中毒而失活, 从而大大增加运行成本; 因此, 低温净化氮氧化物已成为研究热点^[4–6]. 低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 技术能够较大幅度地降低反应温度, 使 SCR 催化剂可以安装于脱硫除尘之后, 减少了催化剂中毒的机会, 从而提高了脱硝率, 降低了运行成本. 对于移动源柴油车而言, 稳态运行时, 其尾气排放温度多在 120–350 °C 之间^[9], 而目前所研究的低温 SCR 催化剂中, 考察的温度窗口较窄(<200 °C), 不能满足柴油车的实际应用, 故要求拓宽低温催化剂的工作窗口.

低温 SCR 催化剂研究主要集中在过渡金属, 包括 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 等, 其中 Mn 具有良好的活性和 100% 的 N_2 选择性^[10–11]. Li 等^[12]研究的 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ 和 Qi 等^[6,13–14]研究的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物催化剂表现出较好的低温活性, 但只考察了较低温度下的活性, 且为颗粒式催化剂, 离实际应用还有一定距离.

$\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应以 NH_3 为还原剂, NH_3 在催化剂表面的吸附能力与催化剂的表面酸性有关, 对反应至关重要^[15], 因此如何增强催化剂的表面酸性是提高该反应的关键步骤之一. WO_3 是一种常用的固体超强酸, 研究表明 WO_3 具有提高催化剂的活性和热稳定性等作用^[16]; TiO_2 是一种常用的 SCR 催化剂载体, 相对于 TiO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 具有更高的比表面和更好的热稳定性^[17]. 我们的前期研究表明^[18], 以 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合氧化物为载体, 负载了 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 制备的整体式催化剂 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, 具有较理想的低温活性. 为了进一步提高该催化剂的反应温度窗口, 我们尝试将 WO_3 负载于 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 载体上以考察 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 的 SCR 反应性能.

1 实验部分

1.1 载体的制备

用共沉淀法制备 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (Zr/Ti 摩尔比为 1:1) 氧化物. 以硝酸锆(分析纯, 山东鱼台清达精细化工厂)和硫酸氧钛(化学纯, 丹东化学试剂厂)为前驱体, 按相应的化学剂量比溶解于去离子水中配成一定浓度的溶液, 以氨水(化学纯, 成都露澄化工试剂厂)和

碳酸铵(化学纯, 北京精求化工厂)混合溶液作为沉淀剂, 进行共沉淀. 沉淀经过过滤、洗涤和干燥后, 在 550 °C 焙烧 3 h 后得到载体 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (Zr/Ti 摩尔比为 1:1).

1.2 催化剂的制备

以上述 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 为载体, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (分析纯, 天津科密特试剂厂)和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (化学纯, 四川乐山市五通桥东风化工厂)为活性组分的前驱体, $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 姜堰市安达试剂厂)为助剂的前驱体, 采用等体积浸渍法, 制备 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂. 经 110 °C 干燥 4 h, 500 °C 焙烧 3 h 后得到催化剂粉末(MnO_x 和 CeO_2 的质量分数分别为 10%(w, 下同), WO_3 含量分别为 0%、5.0%、10.0%、15.0%, 将催化剂粉末与少量助剂混合制成浆液, 涂覆于堇青石蜂窝陶瓷基体小样上(美国 Coring 公司, 体积 2.5 mL), 涂覆量约为 $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 经 110 °C 干燥 4 h, 500 °C 焙烧 3 h 后得到不同 WO_3 含量(0%、5.0%、10.0%、15.0%)的整体式催化剂样品, 分别记为 C1、C2、C3 和 C4.

1.3 催化剂的活性评价

在连续流动固定床石英反应器中进行催化剂的活性评价, 各路气体分别用质量流量计控制进入混合器, 模拟反应条件如下: 0.1% NO , 0.1% NH_3 , 3% O_2 , Ar 为载气, 空速为 10000 h^{-1} , 流量为 $420 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 不同温度下反应前后的 NO 和 NO_2 用美国热电公司氮氧化物分析仪(Thermo Scientific Model 42i-HL $\text{NO-NO}_2\text{-NO}_x$ Analyzer)进行检测(室温下稳定 60 min).

1.4 载体和催化剂的表征

1.4.1 BET 测定

用美国康塔公司(QUADRASORB SI Automated Surface Area & Pore Size Analyzer)比表面测定仪测定样品的比表面积、孔容和平均孔径. 样品在 300 °C 下抽真空预处理 3 h 后, 以 N_2 为吸附质, 在 -196 °C 下进行测量.

1.4.2 XPS 测定

催化剂的 XPS 测定在英国 KRATOS 公司生产的 XSAM-800 型电子能谱仪上进行, Mg 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.

1.4.3 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 测定

在自组装的 NH_3 -程序升温脱附($\text{NH}_3\text{-TPD}$)装置上测定样品的氨气脱附曲线, 样品用量 80 mg, 色谱

柱为不锈钢空柱(直径3 mm, 长为2 m), 样品先在 30 mL·min⁻¹ Ar 气流中加热至 400 °C保持 60 min 后, 降至室温, 进行NH₃吸附(20 mL·min⁻¹) 60 min后, 用 Ar 吹扫多余的 NH₃, 待基线走直后, 以 8 °C·min⁻¹ 的速率升至 700 °C, 热导检测器(TCD)检测.

1.4.4 XRD 测定

在 DX-1000 X 射线衍射仪上检测催化剂的晶相结构, 以 Cu K α 为激发源, 扫描范围为 10°-90°.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性

图 1 和表 1 为不同 WO₃ 含量的 MnO_x-CeO₂/WO₃/ZrO₂-TiO₂ 催化剂和 V₂O₅/WO₃/TiO₂ 催化剂在空速为 10000 h⁻¹ 时测定的 NH₃-SCR 活性结果. 从图 1 中可以看出, 四种催化剂的 NH₃-SCR 反应曲线呈抛物线型, 表明此类反应是具有温度区间的. 图 1 和表 1 表明, 添加 WO₃ 后催化剂 C2、C3 和 C4 的起燃温度 T_{50} (NO_x 转化率达到 50%时对应的温度)比 C1 有所提高, 且随着 WO₃ 含量的增加而增大. 虽然

图 1 添加不同含量 WO₃ 的催化剂的 NH₃-SCR 催化活性曲线

Fig.1 Catalytic performance of catalysts for NH₃-SCR with different contents of WO₃

C1, C2, C3, and C4 denote MnO_x-CeO₂/WO₃/ZrO₂-TiO₂ with 0%, 5.0%, 10.0%, and 15.0% (w) WO₃, respectively.

表 1 四种催化剂的 NH₃-SCR 反应性能的比较

Table 1 Comparisons of catalytic activities of four catalysts for NH₃-SCR

Sample	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90}/^{\circ}\text{C}$	$(T_{90}-T_{50})/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{90}/^{\circ}\text{C}$
C1	84	143	59	143-281
C2	89	161	72	161-321
C3	104	144	40	144-374
C4	112	169	57	169-361

T_{90} denotes the temperature at which the NO_x conversion is 90%,

T_{50} denotes the temperature at which the NO_x conversion is 50%,

ΔT_{90} is the temperature range in which the NO_x conversion is higher than 90%.

催化剂 C3 的 T_{50} 比 C1、C2 高, 但仍在 100 °C左右, 已能满足低温净化 NO_x 的温度要求. 从图 1 可以看出, 与不添加 WO₃ 的 C1 相比, C2、C3、C4 的反应温度窗口明显向高温方向推移, 表明 WO₃ 的添加显著提高了低温催化剂在高温范围内的活性. 其中, C3 在144 °C时达到完全转化温度 T_{90} (NO_x 转化率达到 90%时对应的温度), 具有最宽的完全转化温度窗口 144-374 °C. 从表 1 可见, C3 的完全转化温度窗口比 C1 加宽 92 °C. 虽然 C3 的起燃温度稍微高于 C1, 但是其 T_{90} 与 T_{50} 的差值最小, 仅为 40 °C, 说明 C3 有最好的温度特性, 表现出最高的催化活性. C1 的温度窗口最窄, 在 250 °C之后, NO_x 转化率开始下降, 在 350 °C之后只有 50%的转化率; C2 的温度窗口虽然宽于 C1, 但仍明显窄于 C3 和 C4; C3 与 C4 相比, C3 具有最宽的完全转化温度窗口, 表现出最好的催化活性. 活性测试结果表明, WO₃ 的添加明显拓宽了催化剂的反应温度窗口, 而当 WO₃ 添加到 10.0%(w)时, 其 NH₃-SCR 反应窗口最宽.

从图 1 中可知, 在相同实验条件下制备的 V₂O₅/WO₃/TiO₂ 催化剂的 T_{50} 为 262 °C, 明显高于 C1、C2、C3 和 C4, 并在 328 °C才达到完全转化. 由此可见 V₂O₅/WO₃/TiO₂ 催化剂的低温性能明显低于 MnO_x-CeO₂/WO₃/ZrO₂-TiO₂ 催化剂.

2.2 催化剂的表征

2.2.1 载体和催化剂的织构性能

表 2 是载体 ZrO₂-TiO₂ 和催化剂 MnO_x-CeO₂/WO₃/ZrO₂-TiO₂ 的织构性能的测试结果. 由表可知, 各催化剂的比表面积均低于载体, 这表明活性组分负载于载体上使其比表面积下降. 随着助剂 WO₃ 含量的增加, 各催化剂的比表面呈递减的趋势, 但下降的幅度并不大. 从表 2 可以看出, 当 WO₃ 含量达到 10.0%(w)时, C3 仍保持较大的孔容 0.21 cm³·g⁻¹, 孔径为最大值 7.6 nm. 催化剂较大的孔容和孔径有利于反应物和产物在催化剂上进行吸脱附, 从而加速 NH₃-SCR 反应的进行^[19]. 由此可见 C3 具有最好的

表 2 载体和催化剂的织构性能

Table 2 Textural properties of the supports and catalysts

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$\bar{d}_{\text{pore}}/\text{nm}$
Zr _{0.5} Ti _{0.5} O ₂	195	0.32	6.6
C1	128	0.22	6.9
C2	116	0.18	6.3
C3	109	0.21	7.6
C4	94	0.15	6.3

活性与其具有较好的织构性能有一定的联系.

2.2.2 催化剂的 XRD 结果

图 2 是添加不同 WO_3 含量的催化剂的 XRD 谱图. 从图中可看出, 550°C 焙烧后的 C1、C2、C3 和 C4 四种催化剂都没有出现二氧化钛的锐钛矿和金红石相, 也没有观察到任何衍射峰, 表明催化剂在该温度下焙烧以无定型存在, 即微晶态. 同时从图 2 可以看出, 在 $2\theta=30.6^\circ$ 附近形成一定的峰形, 可能是即将形成的 ZrTiO_4 晶相^[18]. 图中四个催化剂的 XRD 曲线上均未观察到 MnO_x 、 CeO_2 和 WO_3 的衍射峰, 这可能是因为 MnO_x 和 CeO_2 在载体 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 上分散较均匀, 未烧结成晶粒. 无定型态的 MnO_x 被认为在 SCR 反应中具有较好的催化活性, 而晶态的 MnO_x 则作用不大^[20-21]; WO_3 可能与载体 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 上有强的相互作用, 与载体形成了固溶体^[22], 因而未被检测出. 据文献报道^[23], 催化剂较低的结晶度或无定型结构对 SCR 反应十分有利. 从图 2 可知, 这四种催化剂都以无定型结构存在, 使催化剂具有较好的低温活性. 从 XRD 测试结果可见, 四种催化剂的活性差异与其晶相结构关系不大, 因此我们进行了以下表征.

2.2.3 催化剂的 XPS

为了考察 WO_3 对催化剂表面性质的影响, 我们对未加 WO_3 的催化剂 C1 以及添加了不同量 WO_3 的催化剂 C3 和 C4 进行了 XPS 测试, 结果如图 3 所示. 图 3(a) 为 $\text{Ce } 3d_{5/2}$ 电子结合能图谱, 图 3(b) 为 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 电子结合能图谱. 纯 CeO_2 中 $\text{Ce } 3d_{5/2}$ 的电子结合能为 $882\text{--}882.3\text{ eV}$ ^[24-25], 与纯 CeO_2 相比, 图 3(a) 中 $\text{Ce } 3d_{5/2}$ 结合能均发生了较大的位移, 表明催化剂中 Ce 与载体均发生了较强的相互作用, 其中

图 2 催化剂的 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of the catalysts

C3 比 C1 和 C4 大 0.3 eV , 表明 C3 中 Ce 与载体的相互作用最强, 使得电子结合能最大, 更趋向于缺电子性, 可能增强了氧化能力. $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应为氧化还原反应, NH_3 经过阶段氧化脱氢后再参与 SCR 反应^[13,26-27], 因此催化剂的氧化还原性能在反应中起重要作用, 当 WO_3 添加量为 10.0% 时, Ce 具有最大的结合能, 氧化性增强, 这可能是 C3 具有最好的催化活性的原因之一.

根据标准谱图, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的电子结合能分别在 641.1 和 642.0 eV 附近^[28]. 从图 3(b) 中可以看出, Mn 的 $2p_{3/2}$ 峰能很清楚地分成两个峰, 低结合能的峰归属为 Mn^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 峰, 即 Mn 以 Mn_2O_3 的形式存在; 高结合能的峰应为 Mn^{4+} 的 $2p_{3/2}$ 峰, 即 Mn 以 MnO_2 的形式存在, 说明催化剂中同时有 Mn_2O_3 和 MnO_2 物种存在. 此外, 不管是 Mn^{3+} 还是 Mn^{4+} 的 $2p_{3/2}$ 的电子结合能, C3 的结合能都比 C1 大, 这可能是由于 WO_3 的添加使得 Mn 更趋向于缺电子性, 结合能向高方向偏移, 有利于 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 氧化还原反应的进行. 当 WO_3 添加至 15.0% 时, C4 的电子结合能并没有继续增大, 与 C3 的基本一致. 结合图 3(a) 和 3(b) 可以看出, 当 WO_3 添加至 10.0% 时, Ce 和 Mn 的电

图 3 催化剂中 $\text{Ce } 3d_{5/2}$ (a) 和 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ (b) 的 XPS 谱
Fig.3 XPS spectra of $\text{Ce } 3d_{5/2}$ (a) and $\text{Mn } 2p_{3/2}$ (b) of catalysts

子结合能均为最大值, 催化剂此时具有最强的氧化还原能力, 从而提高了 C3 的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应活性^[13,26].

2.2.4 催化剂的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$

大量的研究认为, $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应有两种反应机理^[19,20]. 第一是 Eley-Rideal(E-R)机理, 即 NH_3 首先吸附在催化剂表面并被活化, 再与气相中的 NO 发生反应生成 N_2 和 H_2O . 第二种机理即是 Langmuir-Hinshelwood(L-H)机理, 即载体对 NH_3 和 NO 均有吸附, 并形成吸附态的 NH_3 和 NO , 二者发生反应生成 N_2 和 H_2O . 根据文献报道^[13,19,20], $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应中同时存在 E-R 机理和 L-H 机理, 但不管以哪种反应机理为主, NH_3 都先吸附在催化剂表面形成吸附态的氨. 因此, 催化剂表面的酸性对 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应至关重要.

我们采用 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 考察了催化剂 C1、C3 和 C4 对 NH_3 的吸附能力. 图 4 是催化剂的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 图, 三种催化剂上的 NH_3 脱附峰形状相似, 均出现了三个 NH_3 脱附峰, 但它们的峰型弥散, 说明催化剂表面的酸性种类较多且分布不均匀^[30]. 催化剂 C1 上的 NH_3 脱附峰中心分别在 202 和 270 $^{\circ}\text{C}$ 处, 并在 345 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现一个肩峰, 催化剂 C3 上的峰温中心分别在 160、238 和 396 $^{\circ}\text{C}$ 左右. C4 的峰温位置分别在 143、215 和 357 $^{\circ}\text{C}$ 左右. 在 120–300 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, C1、C3 和 C4 上均有两个明显的 NH_3 脱附峰, 是催化剂的弱酸中心, 并随着催化剂中 WO_3 含量的增加, 脱附峰位置向低温方向偏移, 说明 WO_3 的添加使得催化剂弱酸中心强度减弱, 催化剂表面对 NH_3 的吸附能力降低, 从而导致其对 NH_3 的活化能力减弱, 因此, 催化剂的低温活性随 WO_3 含量的增加而

有所下降(见图 1). 然而, 在 300 $^{\circ}\text{C}$ 之后的脱附曲线上, C1 在 345 $^{\circ}\text{C}$ 处只出现了一个肩峰, 而 C3 和 C4 分别在 396 和 357 $^{\circ}\text{C}$ 处出现一个连续的脱附峰, 与 C1 相比, 在 300–500 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, C3 和 C4 的脱附峰面积明显大于 C1, 中强酸中心位向高温移动, 表明 WO_3 的添加明显加强了催化剂在高温时对 NH_3 的吸附强度. Lietti 等^[31–32]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, C3 和 C4 具有较多的表面中强酸位, 高温下利于 NH_3 的吸附, 从而在高温方向拓宽了 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应窗口. 另外, 据文献报道^[13,19,30], 在 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 混合氧化物中, 低温时 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应活性与 Lewis 酸位有关, 而 Brønsted 酸位对 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性的影响不大; 高温时, Lewis 酸位和 Brønsted 酸位对 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 均有较好的促进作用. Ramis^[33]和 Kobayashi^[34]等认为, 纯的 WO_3 中存在 Brønsted 酸位, 并且随着 WO_3 含量的增加, Brønsted 酸位随之增多. 因此, WO_3 的添加可能增加了 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂的 Brønsted 酸位, 进而使催化反应的高温活性提高.

通过以上表征可知, 催化剂 C3 具有较好的织构性能, 较大的孔容和最大的孔径, 有利于反应物和产物在催化剂上进行吸脱附; XRD 结果表明, 该催化剂为无定型态, 催化剂较低的结晶度或无定型结构对 SCR 反应十分有利; XPS 测试表明, C3 中 Mn 和 Ce 的结合能位移最大, 表明 Mn 和 Ce 与载体存在较强的相互作用, 增加了其氧化性能, 有利于 NH_3 的阶段脱氢氧化反应; $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 实验证实了该催化剂具有较多的中强酸位, 这对 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应在高温时的活性十分重要. 由以上分析可以看出, 催化剂 C3 较高的活性是由上面各种性质协调作用的结果.

图 4 不同催化剂的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 图

Fig.4 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ profiles of different catalysts

3 结 论

(1) WO_3 添加到催化剂 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 中明显拓宽了低温催化剂的反应窗口.

(2) 当 WO_3 的添加量为 10.0%(w)时, $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应的活性最好, 反应温度窗口最宽. 在空速为 10000 h^{-1} 时, NO_x 在 104 $^{\circ}\text{C}$ 起燃, 并在 144–374 $^{\circ}\text{C}$ 范围内 NO_x 达完全转化.

(3) 催化剂 C3 具有最大的孔容和孔径; C3 中 Mn 和 Ce 的电子结合能最大, 表明与载体相互作用最强; C3 具有较多的表面中强酸位, 高温下有利于

NH₃ 的吸附, 以上综合因素使得 C3 具有最好的反应活性.

References

- 1 Rahkamaa-Tolonen, K.; Maunula, T.; Lomma, M.; Huuhtanen, M.; Keiski, R. L. *Catal. Today*, **2005**, **100**: 217
- 2 Bosch, H.; Janssen, F. J. J. G.; van den Kerkhof, F. M. G.; Oldenziel, J.; van Ommen, J. C.; Ross, J. R. H. *Appl. Catal.*, **1986**, **25**: 239
- 3 Bosch, H.; Janssen, F. *Catal. Today*, **1988**, **2**: 369
- 4 Kijlstra, W. S.; Brands, D. S.; Smit, H. I.; Poels, E. K.; Blik, A. *J. Catal.*, **1997**, **171**: 219
- 5 Blanco, J.; Avila, P.; Suárez, S.; Martín, J. A.; Knapp, C. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2000**, **28**: 235
- 6 Qi, G. S.; Yang, R. T. *J. Catal.*, **2003**, **217**: 434
- 7 Ramis, G.; Larrubia, M. A. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2004**, **215** (122): 161
- 8 Chen, L.; Li, J. H.; Ge, M. F. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**: 21177
- 9 Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Hickey, N. *Catal. Today*, **2003**, **77**: 419
- 10 Tang, X. L.; Hao, J. M.; Xu, W. G.; Li, J. H. *Catal. Commun.*, **2007**, **8**: 329
- 11 Donovan, A. P.; Balu, S. U.; Panagiotis, G. S. *J. Catal.*, **2004**, **221**: 421
- 12 Li, J. H.; Chen, J.; Ke, R.; Luo, C. K.; Hao, J. M. *Catal. Commun.*, **2007**, **8**: 1896
- 13 Qi, G. S.; Yang, R. T.; Chang, R. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2004**, **51**: 93
- 14 Qi, G. S.; Yang, R. T. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 15738
- 15 Forzatti, P. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2001**, **222**: 221
- 16 Apostolescu, N.; Geiger, B.; Hizbullah, K.; Jan, M. T.; Kureti, S.; Reichert, D.; Schott, F.; Weisweiler, W. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2006**, **62**: 104
- 17 Reddy, B. M.; Khan, A. *Catal. Rev.*, **2005**, **47**(2): 257
- 18 Li, W.; Lin, T.; Zhang, Q. L.; Gong, M. C.; Chen, Y. Q. *Chin. J. Catal.*, **2009**, **30**(2):104 [李 伟, 林 涛, 张秋林, 龚茂初, 陈耀强. 催化学报, **2009**, **30**(2): 104]
- 19 Machida, M.; Uto, M.; Kurogi, D.; Kijima, T. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**: 3158
- 20 Huang, H. Y.; Yang, R. T. *Langmuir*, **2001**, **17**: 4997
- 21 Pena, D. A.; Uphade, B. S.; Smirniotis, P. G. *J. Catal.*, **2004**, **221**: 421
- 22 Due-Hansen, J.; Kustov, A. L.; Rasmussen, S. B.; Fehrmann, R.; Christensen, C. H. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2006**, **66**: 161
- 23 Tang, X. L. The technology and reaction mechanism of low temperature selective catalytic reduction of NO_x. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 109 [唐晓龙. 低温选择性催化还原 NO_x 技术及反应机理. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 109]
- 24 Juan, P. H.; Rafael, A.; Guillermo, M. *Appl. Surf. Sci.*, **2000**, **161** (3-4): 301
- 25 Falcal, L.; Jerome, P.; Alain, A. *Appl. Surf. Sci.*, **2002**, **195**: 236
- 26 Kijlstra, W. S.; Brand, D. S.; Smit, H. I.; Poels, E. K.; Blief, A. *J. Catal.*, **1997**, **171**: 208
- 27 Kijlstra, W. S.; Brand, D. S.; Smit, H. I.; Poels, E. K.; Blief, A. *J. Catal.*, **1997**, **171**: 219
- 28 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
- 29 Busca, G.; Larrubia, M. A.; Arrighi, L.; Ramis, G. *Catal. Today*, **2005**, **107-108**: 139
- 30 Alemany, L. J.; Lietti, L.; Ferlazzo, N.; Forzatti, P.; Busca, G.; Giamello, E.; Bregani, F. *J. Catal.*, **1995**, **155**: 117
- 31 Lietti, L.; Alemany, J. L.; Forzatti, P. *Catal. Today*, **1996**, **29**: 143
- 32 Lietti, L. *Appl. Catal. B-Environ.*, **1996**, **10**(4): 281
- 33 Ramis, G.; Cristiani, C.; Elmi, M. S.; Villa, P. L.; Busca, G. *J. Mol. Catal.*, **1990**, **61**: 319
- 34 Kobayashi, M.; Miyoshi, K. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2007**, **72**: 253