

Cu/La/CeO₂-Al₂O₃ 的制备及其对丙烯选择性还原 NO 的催化活性

郭锡坤, 林树东

(汕头大学化学系, 广东汕头 515063)

摘要: 将 Al(NO₃)₃-Ce(NO₃)₃ 混合溶液滴入到 NH₄HCO₃-NH₃·H₂O 混合溶液中, 采用共沉淀法制备了 CeO₂-Al₂O₃ 复合载体。采用等体积浸渍法分别浸渍助剂 La 和活性组分 Cu, 制备了 Cu/La/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂。考察了催化剂在富氧条件下对丙烯选择性还原 NO 反应的催化活性, 并借助扫描电镜、原子力显微镜、X 射线衍射、比表面积测定、红外光谱、热重分析、X 射线光电子能谱和程序升温还原等方法研究了催化剂活性与结构之间的关系。结果表明, CeO₂-Al₂O₃ 复合载体能显著增大催化剂的比表面积和孔径, 增加表面 Lewis 酸量, 改善催化剂的还原性能; 助剂 La 能进一步增大催化剂的比表面积和孔径, 增加表面 Brønsted 酸量, 显著提高催化剂的热稳定性; 催化剂的粒径较小, 对丙烯选择性还原 NO 反应具有较高的催化活性, 最高催化活性时的温度较低。

关键词: 铜; 镧; 二氧化铈; 氧化铝; 丙烯; 选择性还原; 一氧化氮

中图分类号: O643/X7 **文献标识码:** A

Preparation of Cu/La/CeO₂-Al₂O₃ and Its Catalytic Activity for Selective Reduction of NO with Propylene

GUO Xikun*, LIN Shudong

(Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063, Guangdong, China)

Abstract: The CeO₂-Al₂O₃ composite support was prepared by the coprecipitation method with a mixed Al(NO₃)₃-Ce(NO₃)₃ aqueous solution dropping into a mixed NH₄HCO₃-NH₃·H₂O aqueous solution. The Cu/La/CeO₂-Al₂O₃ catalyst was prepared by impregnation of CeO₂-Al₂O₃ with promoter La and active component Cu aqueous solution. The catalytic activity of the catalyst for the selective reduction of NO with propylene in excess oxygen was investigated. The relationship between the catalytic activity and the structure of the catalyst was also explored by means of scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray diffraction, surface area measurement, infrared spectroscopy, thermogravimetry, X-ray photoelectron spectroscopy, and temperature-programmed reduction. The CeO₂-Al₂O₃ could remarkably enlarge the catalyst surface area and pore size, increase the amount of Lewis acidity, and enhance the reducibility. The La promoter could further enlarge the catalyst surface area and pore size and increase the amount of Brønsted acidity and the thermal stability. Consequently, the catalyst exhibited higher activity for the selective reduction of NO with propylene in excess oxygen. The NO conversion decreased slightly even in the presence of water vapor.

Key words: copper; lanthanum; cerium dioxide; alumina; propylene; selective reduction; nitric oxide

随着火力发电等工业的发展和机动车辆数量的增长, 排放的氮氧化物(NO_x, 其中 φ(NO) > 90%)

日益增加。同时, 为缓解全球能源危机, 节能型贫燃发动机的设计和使用日趋发展, 贫燃虽可提高燃料

的燃烧效率,但也导致 NO 排放量大幅度上升. NO 既会造成严重的环境污染,也会直接危害人们的健康. 因此,如何有效消除 NO 已成为国内外高度重视的课题^[1,2].

自从 Iwamoto 等^[3]报道了 Cu-ZSM-5 在富氧条件下对烃类化合物选择性还原 NO 起催化作用之后,烃类选择性还原 NO 被认为是消除 NO 的有效方法之一. 研制烃类选择性还原 NO 的催化剂已成为目前研究的热点^[4,5]. 由于金属氧化物比分子筛具有更好的水热稳定性,因而近年来金属氧化物催化剂更受到青睐. Shimizu 等^[6]将 Cu/Al₂O₃ 催化剂用于催化富氧条件下的丙烯选择性还原 NO. Chen 等^[7]考察了不同制备方法对 Cu/Al₂O₃ 催化性能的影响. 张长斌等^[8]考察了 Cu/Al₂O₃ 在富氧条件下催化活性较低的原因. 崔翔宇等^[9]研究了 Al₂O₃ 负载 Ag, Co 和 Cu 及其组合型催化剂对富氧条件下丙烯选择性还原 NO 的催化性能. 张秀丽等^[10]考察了 H₂ 对 Cu/Al₂O₃ 和 Ag/Al₂O₃ 上丙烯选择性还原 NO_x 反应的影响. 然而,这些 Cu/Al₂O₃ 催化剂的活性仍较低,难以使 NO 转化率高于 50%.

采用 SO₄²⁻ 改性能有效促进催化剂表面的酸量增加,助剂 La 可提高催化剂的热稳定性,使 Cu/La/SO₄²⁻/Al₂O₃ 上的 NO 转化率可达 83.7%^[11]. 本文采用共沉淀法制备了 CeO₂-Al₂O₃ 复合载体,再用等体积浸渍法负载了助剂 La 和活性组分 Cu,制备成 Cu/La/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂,考察了催化剂对丙烯选择性还原 NO 反应的活性,并借助扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、X 射线衍射(XRD)、比表面积测定(BET)、吡啶吸附红外光谱(Py-IR)、热重分析(TG)、X 射线光电子能谱(XPS)和程序升温还原(TPR)等方法揭示催化剂活性与结构之间的关系.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将拟薄水铝石在 500 °C 焙烧 4 h,即制得普通 γ -Al₂O₃ (记为 Al₂O₃(N)). 将 NH₃·H₂O($w(\text{NH}_3)=25\%$)-NH₄HCO₃(75 ml, 3 mol/L)混合溶液(pH=9.5)置于 35 °C 的水浴中不断搅拌,然后将 Al(NO₃)₃ 溶液(150 ml, 0.25 mol/L)以 1 ml/min 的速率滴入到上述混合溶液中,反应生成物室温老化 12 h,抽滤,130 °C 干燥 5 h,600 °C 焙烧 2 h,即制得改进的 γ -Al₂O₃ (记为 Al₂O₃(I)).

按照与制备 Al₂O₃(I)同样的方法和条件制备

NH₃·H₂O-NH₄HCO₃ 混合溶液,并在不断搅拌下将 Al(NO₃)₃(150 ml, 0.25 mol/L)-Ce(NO₃)₃(2.6 ml, 0.25 mol/L)混合溶液以 1 ml/min 的速率滴入到其中,反应生成物经室温老化,抽滤,干燥和焙烧后,即制得 CeO₂-Al₂O₃ 复合载体(其中 $w(\text{CeO}_2)=3\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=97\%$). 将 Al₂O₃(N), Al₂O₃(I)或 CeO₂-Al₂O₃ 复合载体用 Cu(NO₃)₂ 溶液(0.25 mol/L)等体积浸渍 12 h,130 °C 干燥 5 h,600 °C 焙烧 2 h,即制得 Cu/Al₂O₃(N), Cu/Al₂O₃(I)或 Cu/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂. 其中, $w(\text{Cu})=3\%$.

将 CeO₂-Al₂O₃ 用 LaCl₃ 溶液(0.25 mol/L)等体积浸渍 12 h,130 °C 干燥 5 h,600 °C 焙烧 2 h,再用 Cu(NO₃)₂ 溶液(0.25 mol/L)等体积浸渍 12 h,然后按照制备 Cu/Al₂O₃(N)催化剂同样的方法和条件,即制得 Cu/La/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂. 其中, $w(\text{La})=2\%$, $w(\text{Cu})=3\%$.

1.2 催化剂活性评价

丙烯选择性还原 NO 在微型固定床石英反应器中进行. 原料气组成为 0.20% NO-0.12% C₃H₆-2.0% O₂, He 为平衡气,空速为 20 000 h⁻¹. 催化剂用量为 0.3 g. 用 GC9790 型气相色谱仪(浙江温岭福立分析仪器有限公司)和 FGA-4100 型五组分汽车尾气检测仪(广东佛山分析仪有限公司)在线检测混合气中各组分的含量. 以 N₂ 的生成量计算 NO 的转化率,用来评价催化剂的活性. 考察水蒸气对催化剂活性的影响时,通过双柱塞微量泵带入 10% 的水蒸气,并通过调整 He 流量维持反应气总量和各组分的相对浓度不变.

1.3 催化剂的表征

催化剂的形貌在日本 JEOL 公司 JSM-6360 LA 型扫描电子显微镜和美国 Digital Instrument 公司 Multimode Nanoscop III a 型原子力显微镜上观测. 催化剂的物相在德国 Bruker-D8 型 X 射线衍射仪上测定, Cu K α 辐射源,管流 40 mA,管压 40 kV. 催化剂的比表面积和孔径分布在美国 Micromeritics 公司 TriStar 3000 型物理吸附仪上测定. 样品预先在 200 °C 抽空处理 3 h, -196 °C 下吸附 N₂. 用 BET 法和 BJH 法计算催化剂的比表面积和孔径分布. 催化剂的红外光谱在美国 PE 公司 Spectrum 2000 型 FT-IR 光谱仪上测定. 催化剂用量 50 mg, 仪器分辨率 4 cm⁻¹,扫描 32 次. 催化剂的 TG 分析在日本岛津公司 TGA-50 型热重仪上进行. 氮气流量为 20 ml/min,升温速率为 10 °C/min. 催化剂

的 XPS 谱在 Physical Electronics 公司 Quantum 2000 型能谱仪上测定. 激发源 Al K_α, 扫描 80 次, 以表面污染碳 C 1s (E_b = 284.6 eV) 为内标进行校正. 催化剂的 TPR 谱在自装的程序升温还原装置上测定. 催化剂 (50 mg) 预先于 500 °C 下在 25% O₂-75% He 混合气 (20 ml/min) 中处理 30 min 以净化其表面, 待温度降至 50 °C 切换到 5% H₂-95% Ar 混合气 (20 ml/min), 升温速率 10 °C/min.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性

图 1 为不同催化剂对丙烯选择性还原 NO 的催化活性. 可以看出, 随着反应温度的升高, 各催化剂的活性均是先逐渐升高后逐渐降低, 即它们有相同的变化趋势. 各催化剂的活性顺序为 Cu/Al₂O₃(N) < Cu/Al₂O₃(I) < Cu/CeO₂-Al₂O₃ < Cu/La/CeO₂-Al₂O₃, 且 Cu/Al₂O₃(N) 的最高活性温度较其他催化剂的最高活性温度稍高. 这表明 Al₂O₃(I) 及 CeO₂-Al₂O₃ 复合载体能有效提高催化剂的活性; 助剂 La 可进一步提高催化剂的活性和热稳定性.

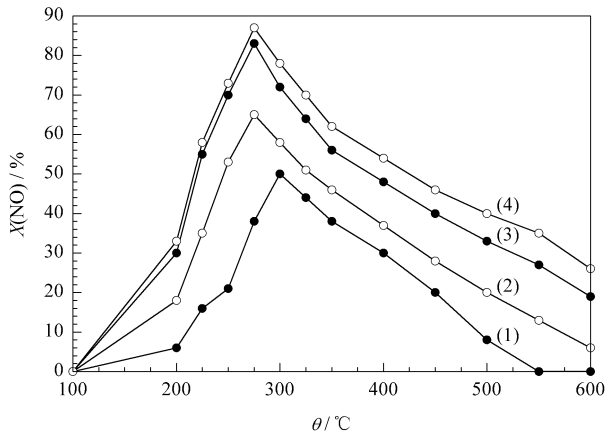


图 1 不同催化剂对丙烯选择性还原 NO 的催化活性
Fig 1 Catalytic activity of different catalysts for selective reduction of NO with propylene

(1) Cu/Al₂O₃(N), (2) Cu/Al₂O₃(I),

(3) Cu/CeO₂-Al₂O₃, (4) Cu/La/CeO₂-Al₂O₃

(Reaction conditions: 0.20% NO-0.12% C₃H₆-2.0% O₂-He balance, GHSV = 20 000 h⁻¹, m(cat) = 0.3 g, t = 5 h.

(N)—the catalyst prepared with normal γ -Al₂O₃, (I)—the catalyst prepared with improved γ -Al₂O₃, cat—catalyst.)

Cu-ZSM-5 在水蒸气存在下严重失活^[12]; 而贫燃机动车尾气中水蒸气含量可达 $\varphi = 10\%$. 因此, 必须考察水蒸气对 Cu/La/CeO₂-Al₂O₃ 催化活性的影响, 结果示于图 2. 可以看出, 在水蒸气存在下,

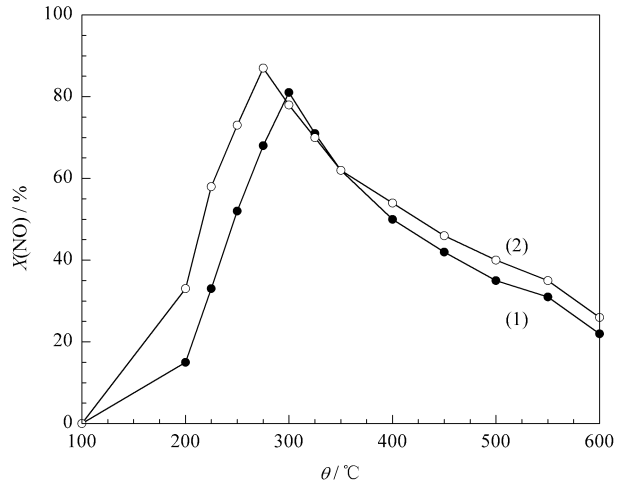


图 2 水蒸气对 Cu/La/CeO₂-Al₂O₃ 催化活性的影响

Fig 2 Influence of water vapor on catalytic activity of Cu/La/CeO₂-Al₂O₃

(1) Without water vapor, (2) With water vapor ($\varphi = 10\%$)

NO 的最高转化率仍可达 81%. 这表明 Cu/La/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂具有良好的水热稳定性.

2.2 催化剂的物相

图 3 为不同催化剂的 XRD 谱. 可以看出, Cu/Al₂O₃(N) 和 Cu/Al₂O₃(I) 在 $2\theta = 37.5^\circ, 46.2^\circ$ 和 66.4° 处出现 γ -Al₂O₃ 的衍射峰, 但后者的衍射峰明显宽化. 这是由于 γ -Al₂O₃ 粒径变小的缘故^[13]. Cu/CeO₂-Al₂O₃ 和 Cu/La/CeO₂-Al₂O₃ 在 $2\theta = 28.6^\circ, 33.1^\circ, 47.5^\circ, 56.3^\circ$ 和 59.1° 处出现 CeO₂ 立方晶相的衍射峰; 还显示有明显减弱宽化的 γ -

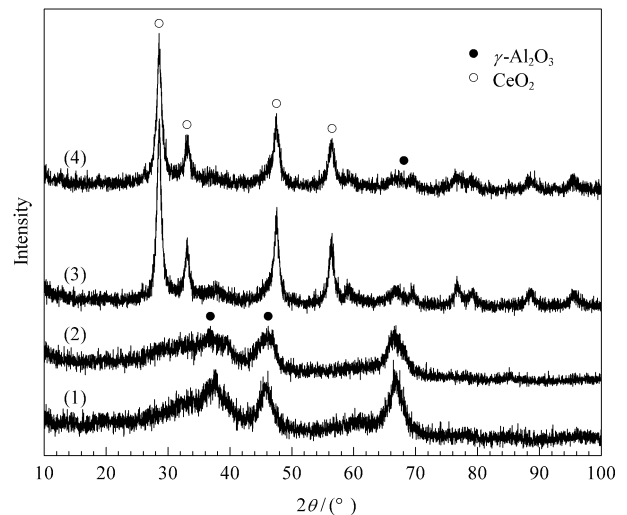


图 3 不同催化剂的 XRD 谱

Fig 3 XRD patterns of different catalysts

(1) Cu/Al₂O₃(N), (2) Cu/Al₂O₃(I),

(3) Cu/CeO₂-Al₂O₃, (4) Cu/La/CeO₂-Al₂O₃

Al_2O_3 的衍射峰。可以推断, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体能使 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的粒径减小, 助剂 La 还能进一步减小 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的粒径。各催化剂都没有显示出 Cu 物种的衍射峰, 表明 Cu 物种高度分散在载体表面。

利用 XPS 谱可测定催化剂表面的 Cu/Al 比。Cu/ Al_2O_3 (I), Cu/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Cu/La/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的 Cu/Al 摩尔比分别为 2.4%, 3.7% 和 4.1%。这表明 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体及助剂 La 能有效提高 Cu 物种分散度。因此, 催化剂的粒径越小, Cu 物种的分散度和催化活性就越高。

图 4 为不同催化剂经 800 °C 焙烧后的 XRD 谱。可以看出, Cu/ Al_2O_3 (I) 在 $2\theta = 32.9^\circ, 39.7^\circ$ 和 61.8° 处出现 CuAl_2O_4 尖晶石相的峰, 而 Cu/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Cu/La/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 未出现这些峰, 表明添加 CeO_2 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有稳定作用。Cu/La/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 CeO_2 衍射峰比 Cu/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的有所减弱并宽化, 表明助剂 La 能维持 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的稳定性, 从而有利于进一步提高催化剂的热稳定性。

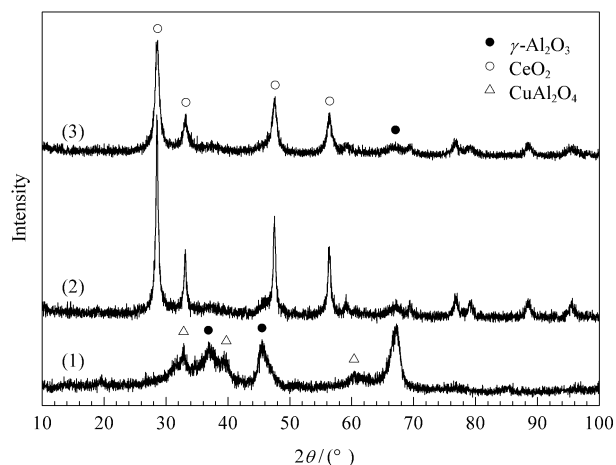


图 4 不同催化剂经 800 °C 焙烧后的 XRD 谱

Fig 4 XRD patterns of different catalysts calcined at 800 °C for 3 h

(1) Cu/ Al_2O_3 (I), (2) Cu/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, (3) Cu/La/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.3 催化剂的形貌

图 5 为不同催化剂的 SEM 照片。可以看出, Cu/ Al_2O_3 (N) 的粒径较大, Cu/ Al_2O_3 (I) 的粒径较小, 而 Cu/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Cu/La/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的粒径更小。这表明 Al_2O_3 (I), $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体及助剂 La 能使催化剂的颗粒细化。图 6 的 AFM 照片表明, Cu/La/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的粒径大多小于 100 nm。催化剂颗粒的细化, 有利于提高活性组分 Cu 物种的分散, 更好地发挥催化作用。

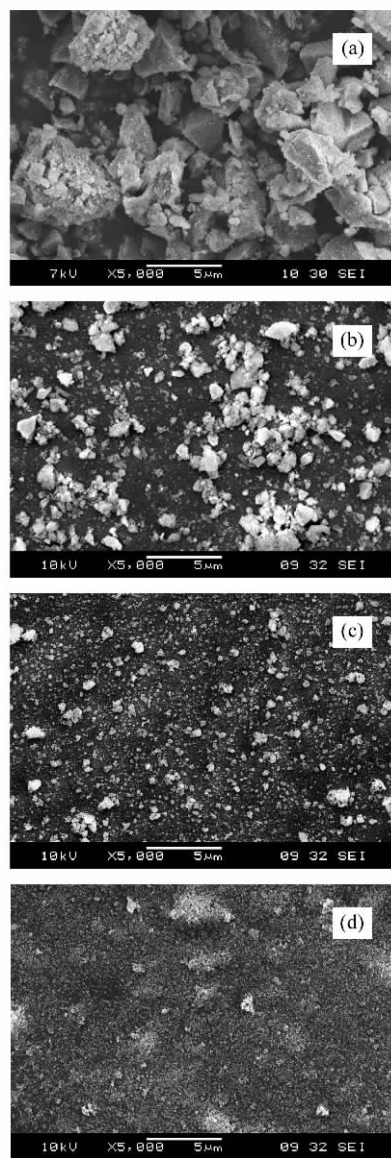


图 5 不同催化剂的 SEM 照片

Fig 5 SEM images of different catalysts (a) Cu/ Al_2O_3 (N), (b) Cu/ Al_2O_3 (I), (c) Cu/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, (d) Cu/La/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

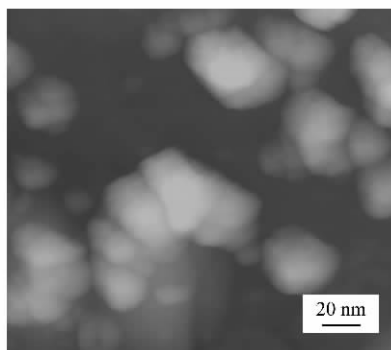


图 6 Cu/La/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 AFM 照片

Fig 6 AFM image of Cu/La/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.4 催化剂的孔结构

图 7 为不同催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布. 表 1 为不同催化剂的孔结构性质. 可以看出, 各催化剂的比表面积有如下顺序: Cu/Al₂O₃ (N) < Cu/Al₂O₃ (I) < Cu/CeO₂-Al₂O₃ < Cu/La/CeO₂-Al₂O₃. 这表明 Al₂O₃(I) 和 CeO₂-Al₂O₃ 复合载体能有效增大催化剂的比表面积. Cu/La/CeO₂-

Al₂O₃ 的比表面积、孔体积和最可几孔径均有所增大. 这主要是由于孔径明显增大, 导致孔内壁比表面积增大. 还可以看出, 各催化剂的最可几孔径都在介孔范围之内. 其中 Cu/La/CeO₂-Al₂O₃ 的最可几孔径较大(7.1 nm), 表明助剂 La 能明显促使介孔的孔径增大. 催化剂较大的孔径有利于传质过程, 从而有利于提高 NO 还原反应的活性^[14].

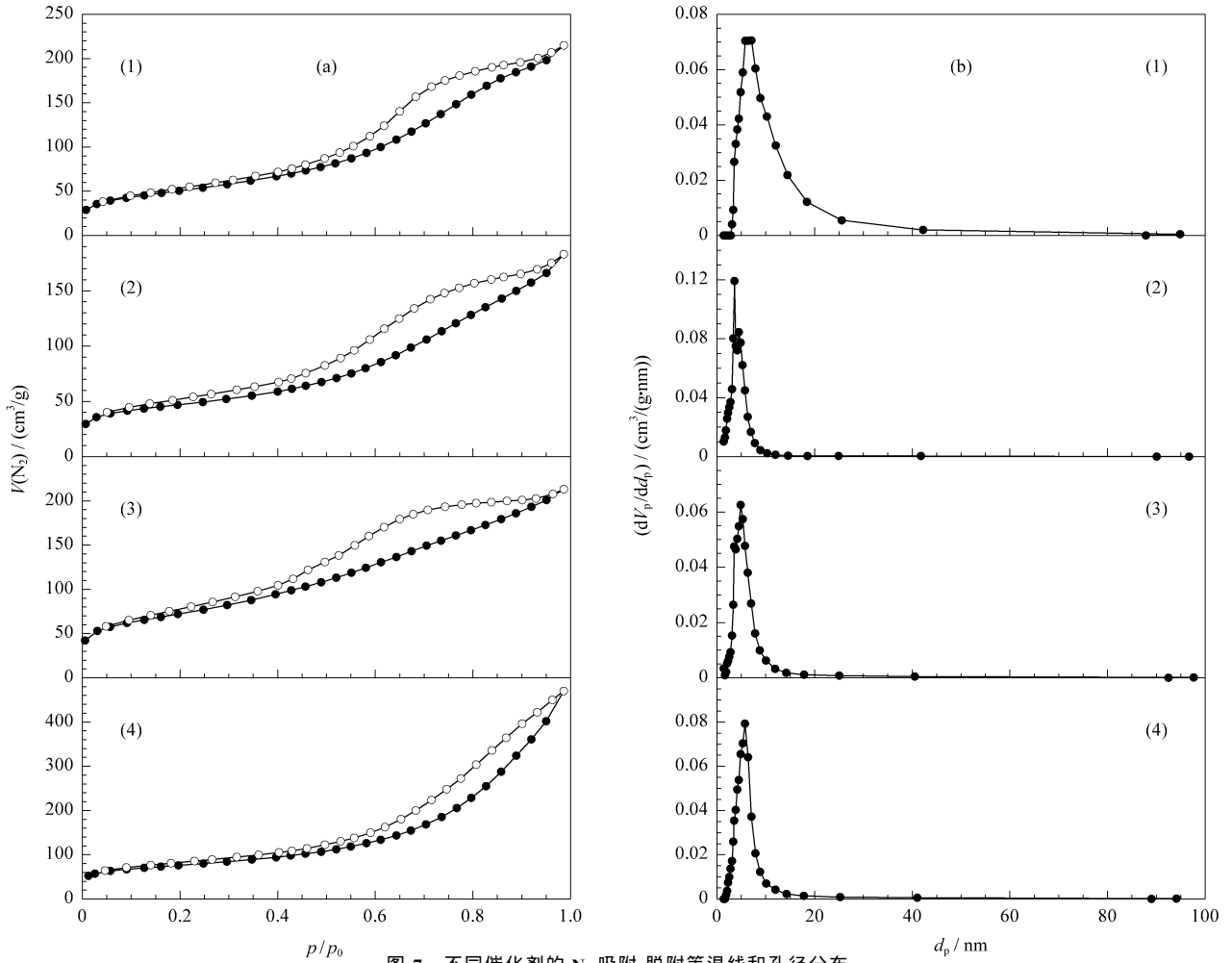


图 7 不同催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布
 Fig 7 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore diameter distribution (b) of different catalysts
 (1) Cu/Al₂O₃(N), (2) Cu/Al₂O₃(I), (3) Cu/CeO₂-Al₂O₃, (4) Cu/La/CeO₂-Al₂O₃
 (V_p — Pore volume, d_p — Pore diameter.)

表 1 不同催化剂的孔结构性质

Table 1 Pore structure properties of different catalysts

Catalyst	A _K /(m ² /g)	V _p /(ml/g)	d _p /nm
Cu/Al ₂ O ₃ (N)	166	0.34	5.8
Cu/Al ₂ O ₃ (I)	182	0.28	4.8
Cu/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	258	0.33	3.6
Cu/La/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	269	0.73	7.1

2.5 催化剂的酸性

吡啶(Py)吸附的红外光谱可用于表征催化剂

的 L 和 B 酸中心^[15]. 图 8 为不同催化剂吸附吡啶的红外光谱. 可以看出, 在 1450 和 1622 cm⁻¹ 处出现 Py-L 特征峰; 在 1540 cm⁻¹ 处出现 Py-B 特征峰. 另外, 在 1494 cm⁻¹ 处出现 Py-B 和 Py-L 混合特征峰^[16]. 对比各催化剂的特征峰面积, 可知 CeO₂-Al₂O₃ 复合载体能明显促使 L 酸酸量增加, 助剂 La 还能进一步促使 B 酸酸量增加. 酸量增加能提高催化剂对选择性还原 NO 反应的催化活性^[17];

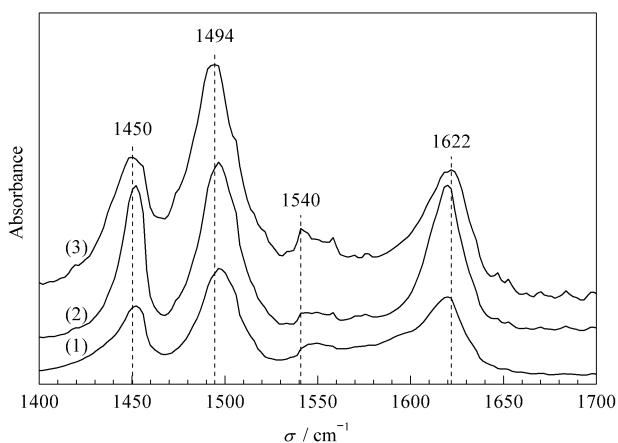


图 8 不同催化剂吸附吡啶的红外光谱

Fig 8 Py-IR spectra of different catalysts

(1) Cu/Al₂O₃(I), (2) Cu/CeO₂-Al₂O₃, (3) Cu/La/CeO₂-Al₂O₃B 酸量增加有利于促进还原剂烯烃的活化^[18,19].

2.6 催化剂的热稳定性

图 9 为不同催化剂的热失重谱. 可以看出, 催化剂的热失重大致可以分为两个阶段: 第一阶段是在 30~600 °C 间, 主要是催化剂表面物理吸附水的脱除和表面羟基的脱水, 这期间 Cu/Al₂O₃(I), Cu/CeO₂-Al₂O₃ 和 Cu/La/CeO₂-Al₂O₃ 的失重量分别为 9.3%, 8.6% 和 6.7%; 第二阶段是在 600~1000 °C 间, 主要是由于发生化学反应而导致部分结构的组分损失所引起的, 这期间三种催化剂的失重量分别为 1.1%, 1.0% 和 0.3%. 可见, 助剂 La 可明显提高催化剂的热稳定性.

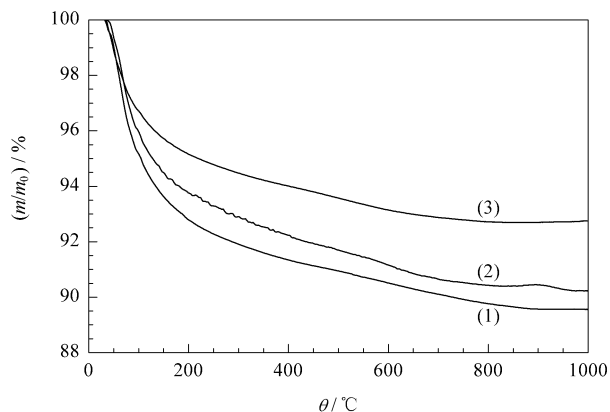


图 9 不同催化剂的热失重谱

Fig 9 TG profiles of different catalysts

(1) Cu/Al₂O₃(I), (2) Cu/CeO₂-Al₂O₃, (3) Cu/La/CeO₂-Al₂O₃

2.7 催化剂表面元素的价态

图 10 为不同催化剂的 XPS 谱. 单纯 Cu₂O 和 CuO 中 Cu 2p_{3/2} 的结合能分别为 932.9 和 934.2

eV^[20]. 由图 10(a) 可以看出, Cu/Al₂O₃(I) 中 Cu 2p_{3/2} 的结合能介于 Cu₂O 和 CuO₂ 之间, 而更接近于 Cu₂O 中 Cu 2p_{3/2} 的结合能. 这表明 Cu/Al₂O₃(I) 的活性组分 Cu 物种以 Cu²⁺ 和 Cu⁺ 两种价态存在, 而以 Cu⁺ 价态为主. Cu/CeO₂-Al₂O₃ 中 Cu 2p_{3/2} 的结合能为 932.9 eV, 表明 CeO₂-Al₂O₃ 复合载体能使 Cu 物种完全转化为 Cu⁺ 价态. Cu/La/CeO₂-Al₂O₃ 中 Cu 2p_{3/2} 的结合能为 933.1 eV, 仍接近于 Cu₂O 中 Cu 2p_{3/2} 的结合能, 表明助剂 La 会使少量的 Cu 物种由 Cu⁺ 价态转化为 Cu²⁺ 价态. 由图 10(b) 可以看出, Cu/CeO₂-Al₂O₃ 中 Ce 3d_{5/2} 的结合能为 882.2 eV, 接近于单纯 CeO₂ 中 Ce 3d_{5/2} 的结合能(882.4 eV^[21]), 表明 Ce 物种存在着 Ce⁴⁺ 和 Ce³⁺ 两种价态, 而以 Ce⁴⁺ 价态为主. 与 Cu/CeO₂-Al₂O₃ 相比, Cu/La/CeO₂-Al₂O₃ 中 Ce 3d_{5/2} 的结合能增大, 表明助剂 La 与 Ce 发生了作用, 结合 XRD 测试结果, 可以认为 La 对 CeO₂ 立方晶相的结构具

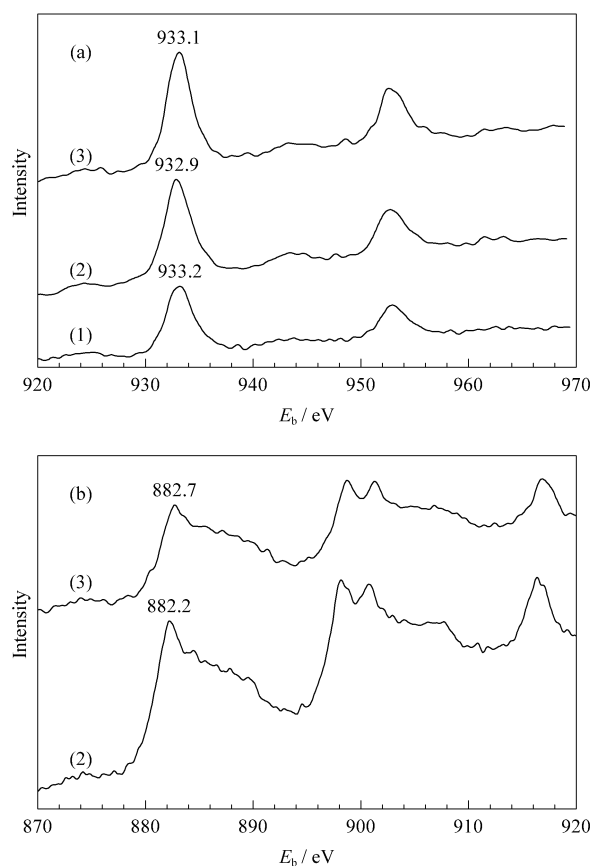


图 10 不同催化剂的 XPS 谱

Fig 10 XPS profiles of different catalysts

(a) Cu 2p_{3/2}, (b) Ce 3d_{5/2}(1) Cu/Al₂O₃(I), (2) Cu/CeO₂-Al₂O₃, (3) Cu/La/CeO₂-Al₂O₃

有一定的稳定化作用。

综观上述结果,由于氧化还原对 Ce⁴⁺/Ce³⁺ 的作用,能促进活性组分 Cu 物种的结合能向低能端移动,还原性增强,从而促进催化活性显著提高。

2.8 催化剂的还原性能

图 11 为催化剂的 TPR 谱。Cu/Al₂O₃(1) 只有一个峰,归属于分散在 γ -Al₂O₃ 上 Cu 物种的还原。Cu/CeO₂-Al₂O₃ 有一个主峰和一个肩峰。其中的主峰应该是分散在 γ -Al₂O₃ 上 Cu 物种的还原,但其峰温有所降低,表明 CeO₂-Al₂O₃ 复合载体能提高 Cu 物种的还原性能。其中的肩峰可归属于分散在 CeO₂ 上 Cu 物种的还原^[22]。Cu/La/CeO₂-Al₂O₃ 也出现一个主峰和一个微弱的肩峰,但这两个峰的峰温较 Cu/CeO₂-Al₂O₃ 均有所升高,表明助剂 La 在一定程度上会降低 Cu 物种的还原性能。

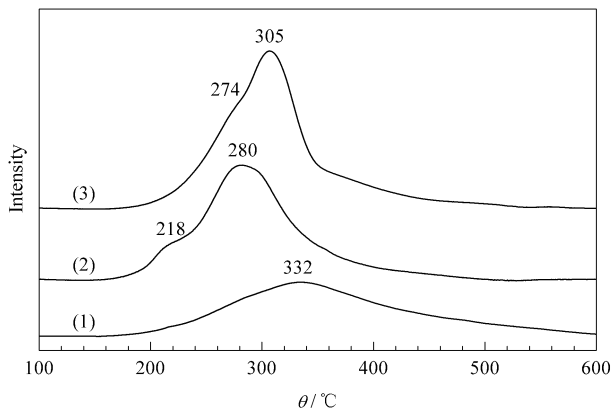


图 11 不同催化剂的 TPR 谱

Fig 11 TPR profiles of different catalysts

(1) Cu/Al₂O₃, (2) Cu/CeO₂-Al₂O₃, (3) Cu/La/CeO₂-Al₂O₃

3 结论

采用共沉淀法制备的 CeO₂-Al₂O₃ 复合载体,能使 Cu/La/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂的比表面积大幅度增大,使表面酸量明显增加,并使活性组分 Cu 物种的还原性能提高。助剂 La 能使催化剂的比表面积和孔径进一步增大,使表面酸(尤其是 B 酸)酸量明显增加,并使热稳定性显著提高。Cu/La/CeO₂-Al₂O₃ 对丙烯选择性还原 NO 具有较高的催化活性和水热稳定性,而且催化活性最高时的温度较低。

参 考 文 献

- Basile F, Fornasari G, Gambatesa A, Livi M, Vaccari A. *Catal Today*, 2007, **119**(1-4): 59
- 韩成喜,刘玺,董国君,王伟. 化学工程师(Han Ch X,

- Liu X, Dong G J, Wang W. *Chem Eng*), 2007, (1): 52
- Iwamoto M, Hamada H. *Catal Today*, 1991, **10**(1): 57
- 朱永青,李俊华,康守方,李临生,王建昕. 清华大学学报(自然科学版)(Zhu Y Q, Li J H, Kang Sh F, Li L Sh, Wang J X. *J Tsinghua Univ(Sci Technol)*), 2007, **47**(3): 361
- 王琪莹,文焱柄,董新法,林维明. 高校化学工程学报(Wang Q Y, Wen Y B, Dong X F, Lin W M. *J Chem Eng Chin Univ*), 2006, **20**(4): 596
- Shimizu K, Maeshima H, Satsuma A, Hattori T. *Appl Catal B*, 1998, **18**(1/2): 163
- Chen L Y, Horiuchi T, Osaki T, Mori T. *Appl Catal B*, 1999, **23**(4): 259
- 张长斌,贺泓,余运波,张润铎. 高等学校化学学报(Zhang Ch B, He H, Yu Y B, Zhang R D. *Chem J Chin Univ*), 2004, **25**(1): 136
- 崔翔宇,郝吉明,傅立新,李俊华,朱天乐,刘志明. 环境科学(Cui X Y, Hao J M, Fu L X, Li J H, Zhu T L, Liu Zh M. *Environ Sci*), 2004, **25**(4): 18
- 张秀丽,贺泓,余运波. 催化学报(Zhang X L, He H, Yu Y B. *Chin J Catal*), 2007, **28**(2): 117
- 郭锡坤,陈庆生,张俊豪,李治国. 催化学报(Guo X K, Chen Q Sh, Zhang J H, Li Zh G. *Chin J Catal*), 2005, **26**(12): 1104
- Ciambelli P, Corbo P, Migliardini F. *Catal Today*, 2000, **59**(3/4): 279
- Vaqueiro P, Lopez-Quintela M A. *Chem Mater*, 1997, **9**(12): 2836
- 尉继英,朱月香,谢有畅. 催化学报(Wei J Y, Zhu Y X, Xie Y Ch. *Chin J Catal*), 2003, **24**(2): 137
- Watanabe K, Oshio N, Kawakami T, Kimura T. *Appl Catal A*, 2004, **272**(1/2): 281
- Emeis C A. *J Catal*, 1993, **141**(2): 347
- Jung S M, Grange P. *Catal Today*, 2000, **59**(3/4): 305
- Yang R T, Tharappiwattananon N, Long R Q. *Appl Catal B*, 1998, **19**(3/4): 28
- Satsuma A, Yamada K, Mori T, Niwa M, Hattori T, Murakami Y. *Catal Lett*, 1995, **31**(4): 367
- 刘世宏,王当愨,潘承璜. X 射线光电子能谱分析. 北京: 科学出版社(Liu Sh H, Wang D H, Pan Ch H. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Beijing: Sci Press), 1988. 205
- 王建祺,吴文辉,冯大明. 电子能谱学引论. 北京: 国防工业出版社(Wang J Q, Wu W H, Feng D M. *Introduction to Electronic Spectroscopy*. Beijing: National Defence Ind Press), 1992. 526
- 罗金勇,孟明,查宇清,贺博,韦世强. 无机化学学报(Luo J Y, Meng M, Zha Y Q, He B, Wei Sh Q. *Chin J Inorg Chem*), 2006, **22**(5): 861