

# VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 和 K-VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的结构与催化碳黑氧化性能\*

刘 坚 赵 震 徐春明

(石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249)

**摘要** 采用等体积浸渍法制备两个系列不同 V 和 K 负载量的 VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 和 K-VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化剂. 利用程序升温氧化反应(TPO)技术对 VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 和 K-VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化碳黑氧化的活性进行了考察. 实验结果表明, 当催化剂中 V 的负载量  $n_V/n_{Zr} = 4/100$  时, VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的活性最好. 添加 K 能显著改善 VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的活性, 当 K 的添加量为  $n_K/n_V/n_{Zr} = 1:4:100$  时, 碳黑氧化的反应温度最低. 催化剂的红外光谱和紫外-可见光谱表征的结果表明,  $n_V/n_{Zr} = 4/100$  时, 催化剂的表面形成聚合的 V 物种浓度最大. 由于聚合的 V 物种具有较强的氧化还原能力, 因而能显著地降低柴油碳黑的氧化温度. 当 K-VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化剂中  $n_K/n_V$  超过 1/4 时, 由于形成 KVO<sub>3</sub> 物种, 催化剂表面原子的移动性减弱, 因而催化活性降低.

**关键词:** 钒氧化物, 二氧化锆, 催化剂, 碳黑, 催化氧化

**中图分类号:** O643

柴油机由于循环热效率高、燃油经济性好、CO<sub>2</sub> 排放量低等优点而得到了广泛的应用, 但是柴油机尾气排放的碳黑颗粒已经引起了严重的环境污染问题. 在柴油机尾气系统中安装过滤器捕集碳黑颗粒, 同时利用高活性的催化剂使碳黑颗粒在柴油机尾气排放条件下被氧化为 CO<sub>2</sub>, 是减少碳黑颗粒污染的最佳方法<sup>[1]</sup>. 近十年来各国学者对柴油碳黑催化氧化的催化剂进行了较多研究. 研究表明, 以 V 为活性组份的催化剂有较好的催化柴油碳黑氧化的性能<sup>[2-3]</sup>, 但是对于以 ZrO<sub>2</sub> 为载体的 V 催化剂应用于柴油碳黑氧化的研究很少见文献报导.

本研究以 ZrO<sub>2</sub> 为载体, 使用程序升温氧化反应技术考察不同 V 负载量对柴油碳黑催化氧化的影响, 并进一步在活性最高的 VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化剂中掺杂不同量的碱金属 K. 利用 FT-IR 和 UV-Vis 对催化剂进行表征, 探讨催化剂活性与其内在结构的相互关系.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

首先配置不同浓度的 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub> 等溶液, 使用等体积浸渍法将溶液一步浸渍到 ZrO<sub>2</sub> 载体上,

制备系列 VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 和 K-VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化剂, 分别简称为 VmZr 和 KnV4Zr, 其中 m 和 n 分别为 V 和 K 与 Zr 的摩尔比乘以 100,  $m = 0, 0.5, 1, 2, 4, 6, 10, 20$ ;  $n = 0, 0.2, 0.4, 1, 2, 4$ . 各个催化剂都在 100 °C 静止空气下干燥 16 h, 然后在马弗炉中 700 °C 下焙烧 4 h. 实验所用试剂 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> 为分析纯, 水为三次蒸馏去离子水.

### 1.2 催化剂的表征

红外(FT-IR)光谱表征使用天美公司 FTS-3000 傅立叶红外光谱仪(美国 Digilab 公司生产), 扫描范围 6 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>, 分辨率 2 cm<sup>-1</sup>, 催化剂样品被压成薄片, 催化剂与 KBr 的质量比为 2:100. UV-Vis 光谱表征使用天美公司 U-4100 紫外-可见-近红外光谱仪(日本日立公司生产), 漫反射光谱表征以纯 ZrO<sub>2</sub> 为基线.

### 1.3 催化剂的活性评价

在程序升温仪控制的固定床石英管式反应器上进行催化剂的活性测试, 石英管内径 6 mm. 碳黑颗粒为 Degussa 公司生产的 Printex U 商业模拟柴油碳黑, 其主要颗粒尺寸为 25 nm, BET 特征表面积 100 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>. 活性测试的样品由催化剂与碳黑颗粒按质量比 10:1 经仔细研磨混和而制成, 每次活性测

试取 100 mg 样品. 反应气体由 5% 的 O<sub>2</sub>, 0.2% 的 NO 和 He 平衡气组成, 气体流量为 200 mL·min<sup>-1</sup>. 程序升温氧化反应(TPO)活性测试的温度范围为 200~600 °C, 升温速率 2 °C·min<sup>-1</sup>. 反应尾气由北京分析仪器厂生产的 sp-3420 气相色谱仪 TCD 热导池进行检测, 色谱柱采用 Porapak Q 填充柱(分离 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O)和 5A 分子筛填充柱(分离 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、NO), 六通阀取样间歇为 5 min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 红外光谱表征的结果

FT-IR 光谱给出了有关催化剂的表面结构信息. 在 ZrO<sub>2</sub> 载体表面上负载的 V 在低负载量时首先以高分散孤立的四配位 VO<sub>4</sub> 物种存在, 随着催化剂中 V 负载量的增加, 聚合的 V 物种 V<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 开始出现. 当催化剂中 V 的负载量超过一定值后, 单层聚合的 V<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 物种逐渐减少, 晶态的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 开始形成. 一般认为, 聚合的 V<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 物种具有较强的氧化还原能力, 而 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的氧化能力则较弱<sup>[4-6]</sup>. 由图 1 可以看出, 在 750 cm<sup>-1</sup> 处所有样品都有一个强的吸收峰, 这归因于载体 ZrO<sub>2</sub> 的吸收. 在 VO<sub>5</sub>Zr 和 V1Zr 催化剂上都没有检测到聚合 V=O 键振动吸收峰, 这是因为 V 在载体表面以孤立的 VO<sub>4</sub> 物种存在. 当催化剂中 V 的负载量  $m > 4$  时, IR 光谱在 995 cm<sup>-1</sup>、962 cm<sup>-1</sup> 和 785 cm<sup>-1</sup> 处有吸收峰, 前两个吸收峰归因于聚合的 V 物种 V<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 中的 V=O 键伸缩振动, 后吸收峰归因于 V-O-V 键的伸缩振动. 这与文献中常温下含水的 VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 样品的

IR 光谱图一致<sup>[5]</sup>. 由于样品含水和 ZrO<sub>2</sub> 载体的抑制作用, 高 V 负载量时 IR 光谱没有检测到晶态 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的特征振动吸收峰 (~1 020 cm<sup>-1</sup>), 因此有必要使用原位表征技术或其它表征手段来进行表征, 如 Raman 光谱能清楚地检测到在高 V 负载量下晶态 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的特征吸收峰<sup>[6-7]</sup>.

图 2 是不同 K 负载量 KnV4Zr 催化剂的红外光谱图. 由图 2 可以看出, 在 V4Zr 催化剂中加入 K 后, 聚合的 V=O 键特征吸收峰消失, 整个 KnV4Zr 催化剂的红外光谱图变得较为平坦. 当催化剂中  $n_K/n_V$  超过 1/4 后, 随着催化剂中 K 负载量的升高, 开始在 700 cm<sup>-1</sup>、843 cm<sup>-1</sup>、925 cm<sup>-1</sup> 和 960 cm<sup>-1</sup> 出现新的吸收峰, 与纯 KVO<sub>3</sub> 的红外光谱图对比, 这些新的吸收峰在 KVO<sub>3</sub> 的红外光谱中也出现, 说明当 K 的负载量较高时, 样品中已经有 KVO<sub>3</sub> 形成.

#### 2.1.2 紫外-可见光谱表征的结果

紫外-可见漫反射光谱谱图的处理使用 BIO-Rad Win-IR 软件, 通过吸光度计算  $F(R_\infty)$ . 由  $[F(R_\infty)/hv]^2$  对  $hv$  作图 ( $hv$  指入射光子能), 再由所得曲线在低能上升处的切线与  $hv$  的交点即得边能  $E_g$ <sup>[4,7]</sup>.  $E_g$  的计算值如表 1 所示. 对于 VmZr 催化剂(图 3), 随着催化剂中钒负载量的升高, 吸收峰的强度逐渐增大, 但是吸收峰的位置和  $E_g$  值变化都不大, 而且所有催化剂的  $E_g$  值都小于 2.6 eV, 因此使用边能作为 VO<sub>x</sub> 物种结构的判据不再适用. 这是因为载体 ZrO<sub>2</sub> 对紫外光的强吸收, 它与少量的钒离子在同样波数时的弱吸收峰重叠<sup>[4]</sup>. 对于 KnV4Zr 催化剂, 由图 4 可以看出, 当催化剂中  $n_K/n_V$

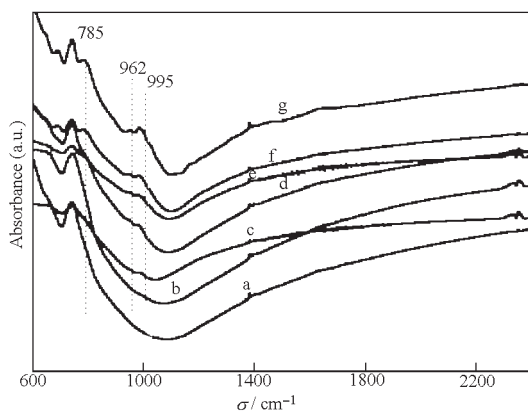


图 1 不同组成 VmZr 催化剂的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of VmZr catalysts

$m$  is  $100 * n_V / n_Zr$ ; a) VO<sub>5</sub>Zr, b) V1Zr, c) V2Zr, d) V4Zr, e) V6Zr, f) V10Zr, g) V20Zr

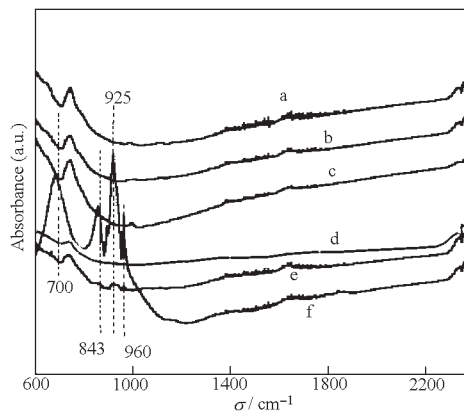


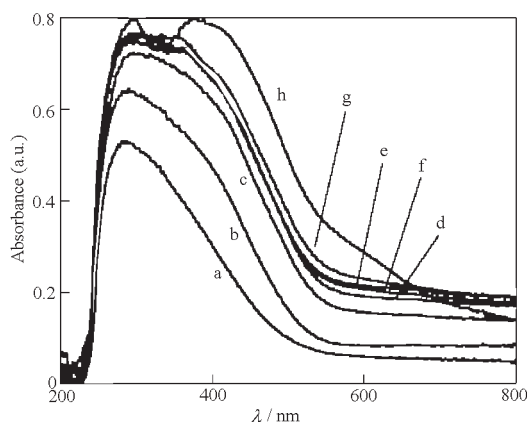
图 2 不同组成 KnV4Zr 催化剂的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of KnV4Zr catalysts

$n$  is  $100 * n_K / n_Zr$ ; a) K0.2V4Zr, b) K0.4V4Zr, c) K1V4Zr, d) K2V4Zr, e) K4V4Zr, f) KVO<sub>3</sub>

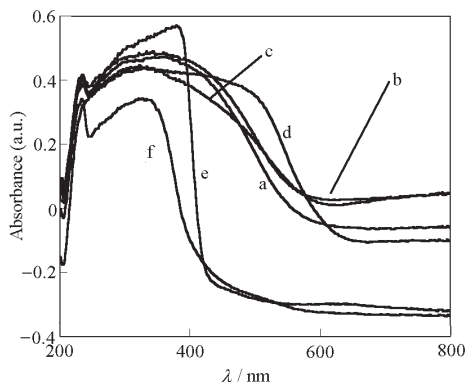
表 1 不同组成  $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2$  或  $\text{K-V O}_x/\text{ZrO}_2$  催化剂的边能值Table 1 The edge energies of  $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2$  or  $\text{K-V O}_x/\text{ZrO}_2$  catalysts

Catalyst	V0.1Zr	V0.5Zr	V1Zr	V2Zr	V4Zr	V6Zr	V10Zr	V20Zr	K0.2V4Zr	K0.4V4Zr	K1V4Zr	K2V4Zr	K4V4Zr	KVO <sub>3</sub>
$E_g/\text{eV}$	2.54	2.48	2.36	2.30	2.28	2.22	2.15	2.04	2.05	1.98	1.78	2.03	2.96	3.0

图 3 不同组成  $\text{VmZr}$  催化剂的紫外-可见光谱Fig. 3 UV-Vis spectra of  $\text{VmZr}$  catalysts

$m$  is  $100 * n_v / n_z$ ; a) V0.1Zr, b) V0.5Zr, c) V1Zr, d) V2Zr, e) V4Zr, f) V6Zr, g) V10Zr, h) V20Zr

$n_v$  等于  $1/4$  时, 其紫外-可见吸收有较宽的波长范围,  $E_g$  值最小; 而当催化剂中  $n_k/n_v$  无论是大于还是小于  $1/4$  时, 其紫外-可见吸收都有较窄的波长范围. 表明  $\text{K1V4Zr}$  可能是  $\text{KnV4Zr}$  系列催化剂活性的一个临界点. 由表 1 可知,  $\text{K4V4Zr}$  催化剂的  $E_g$  值接近于  $\text{KVO}_3$  的  $E_g$  值, 这又证实了红外光谱表征中  $n_k/n_v$  较高时催化剂中已经有  $\text{KVO}_3$  形成的结果. 而且  $\text{K4V4Zr}$  的  $E_g$  值接近于  $3.0 \text{ eV}$ , 表明催化剂中当  $n_k/n_v$  较高时, 由于  $\text{KVO}_3$  的存在,  $\text{K}$  将  $\text{V}$  隔离开来,  $\text{VO}_x$  物种主要以孤立的四配位  $\text{VO}_4$

图 4 不同组成  $\text{KnV4Zr}$  催化剂的紫外-可见光谱Fig. 4 UV-Vis spectra of  $\text{KnV4Zr}$  catalysts

$n$  is  $100 * n_k / n_z$ ; a) K0.2V4Zr, b) K0.4V4Zr, c) K1V4Zr, d) K2V4Zr, e) K4V4Zr, f)  $\text{KVO}_3$

物种存在, 因而氧化能力降低.

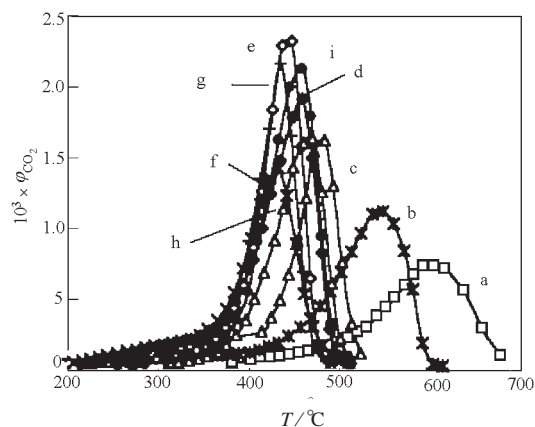
## 2.2 催化剂的活性评价结果

### 2.2.1 碳黑氧化活性的表示方法

根据文献报导<sup>[8]</sup>, 采用碳黑的起燃温度 ( $T_{ig}$ ) 和氧化速率最大时的温度 ( $T_m$ ) 以及碳黑的燃尽温度 ( $T_f$ ) 来评估催化反应的性能. 在我们所研究的碳黑催化氧化中,  $\text{CO}$  的生成量始终小于  $5\%$ , 因此我们忽略了反应生成的  $\text{CO}$ , 而只以反应生成的  $\text{CO}_2$  来研究碳黑的催化氧化.  $T_{ig}$  和  $T_f$  是根据碳黑氧化所形成的  $\text{CO}_2$  曲线上切线与零浓度相交的温度点来确定,  $T_{ig}$  是  $\text{CO}_2$  曲线正的最大斜率与零浓度相交的温度点, 而  $T_f$  是  $\text{CO}_2$  曲线负的最大斜率与零浓度相交的温度点.  $T_m$  是指  $\text{CO}_2$  浓度达到最大时的温度点.

### 2.2.2 $\text{VmZr}$ 上碳黑的催化氧化活性

图 5 显示了碳黑在  $\text{VmZr}$  催化剂上氧化的 TPO 曲线. 从图 5 和表 2 可以看出, 碳黑在  $\text{VmZr}$  系列的催化剂上催化氧化时的温度显著低于非催化氧化时的温度,  $T_{ig}$ ,  $T_m$  和  $T_f$  都明显降低. 随着催化剂中  $\text{V}$  负载量的升高, 催化剂的活性显著增加, 但是当催化剂中  $\text{V}$  的负载量超过  $4/100$  时, 催化活性反而略有下降. 随着催化剂中  $\text{V}$  负载量的进一步升高, 催化剂的活性趋于稳定. 这与红外光谱和紫外-可见光谱表征的结果一致. 由图 5 和表

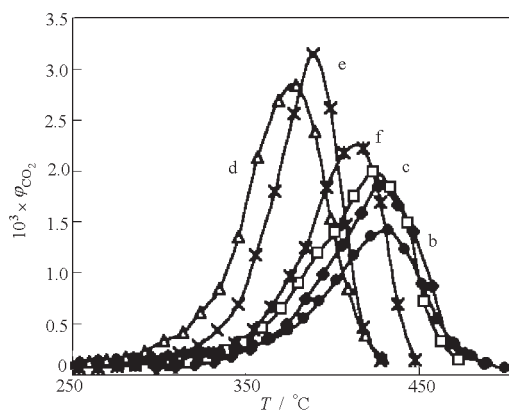
图 5  $\text{VmZr}$  系列催化剂上碳黑催化氧化的 TPO 曲线Fig. 5 TPO profiles of soot oxidation over  $\text{VmZr}$  catalysts

$m$  is  $100 * n_v / n_z$ ; a) soot, b)  $\text{ZrO}_2$ , c) V0.5Zr, d) V1Zr, e) V2Zr, f) V4Zr, g) V6Zr, h) V10Zr, i) V20Zr

表 2 碳黑颗粒在 VmZr 系列催化剂上氧化的 T<sub>ig</sub>, T<sub>m</sub> 和 T<sub>f</sub> 比较Table 2 Comparison of T<sub>ig</sub>, T<sub>m</sub> and T<sub>f</sub> of soot oxidation over VmZr catalysts

T/°C	Soot	ZrO <sub>2</sub>	V0.5Zr	V1Zr	V2Zr	V4Zr	V6Zr	V10Zr	V20Zr
T <sub>ig</sub>	490	441	396	369	383	354	376	394	386
T <sub>m</sub>	604	554	500	459	448	433	435	469	459
T <sub>f</sub>	688	601	558	500	477	469	472	505	497

2 还可以看出, T<sub>ig</sub> 与 T<sub>m</sub> 和 T<sub>f</sub> 随着催化剂中 V 负载量的增加的变化规律是不相同的. 在空白碳黑与纯 ZrO<sub>2</sub> 载体和低 V 负载量上碳黑氧化的 T<sub>ig</sub> 与 T<sub>m</sub> 值都相差 100 °C 以上. 随着催化剂中 V 负载量的升高, T<sub>ig</sub> 与 T<sub>m</sub> 差值逐渐减少, 最后稳定在相差 75 °C 以下. 这与碳黑催化氧化是固-固-气三相反应有关. 反应物碳黑和催化剂活性位之间的接触是一个很重要的速率决定因素, 这已经被许多研究者所证实<sup>[9-10]</sup>. 低 T<sub>ig</sub> 值意味着催化剂的催化能力高, 催化剂能大大降低碳黑氧化反应的活化能. T<sub>ig</sub> 反映的是催化剂活性位的本质属性, 与催化剂活性位的数量无关. 一旦碳黑起燃已经发生, 催化剂活性位的数量就变得很重要, 它决定了碳黑进一步氧化的速率. T<sub>ig</sub> 与 T<sub>m</sub> 和 T<sub>f</sub> 相差越大, 表明催化剂与碳黑的接触越差; 反之, T<sub>ig</sub> 与 T<sub>m</sub> 和 T<sub>f</sub> 相差越小, 表明催化剂与碳黑的接触越好. 催化剂表面原子良好的移动性能改进催化剂和碳黑颗粒之间的接触.

图 6 KnV4Zr 系列催化剂上碳黑催化氧化的 TPO 曲线  
Fig. 6 TPO profiles of soot oxidation over KnV4Zr catalysts

n is 100 × n<sub>K</sub> / n<sub>Zr</sub>; a) V4Zr, b) K0.2V4Zr, c) K0.4V4Zr, d) K1V4Zr, e) K2V4Zr, f) K4V4Zr

表 3 KnV4Zr 上碳黑催化氧化的 T<sub>ig</sub>, T<sub>m</sub> 和 T<sub>f</sub> 比较Table 3 Comparison of T<sub>ig</sub>, T<sub>m</sub> and T<sub>f</sub> of soot oxidation over KnV4Zr catalysts

T/°C	V4Zr	K0.2V4Zr	K0.4V4Zr	K1V4Zr	K2V4Zr	K4V4Zr
T <sub>ig</sub>	354	350	339	318	337	350
T <sub>m</sub>	433	427	424	379	389	418
T <sub>f</sub>	469	466	456	421	422	447

### 2.2.3 KnV4Zr 上碳黑的催化氧化活性

根据文献报导<sup>[11]</sup>, 在 V 系列催化剂中添加碱金属能够增强催化剂表面原子的移动性, 改善催化剂与碳黑颗粒之间的接触, 增强催化剂的活性. 为了研究在 VmZr 催化剂中添加碱金属后对碳黑氧化反应的影响, 我们选择催化活性最高的 V4Zr 催化剂, 并在其中添加不同负载量的碱金属 K 进行研究. 从图 6 和表 3 可以看出, 添加 K 后催化剂的活性显著提高, 其中 K 的添加量在 n<sub>K</sub>: n<sub>V</sub> = 1: 4 时的 K1V4Zr 催化剂活性最好. T<sub>ig</sub>、T<sub>m</sub>、T<sub>f</sub> 分别比空白碳黑氧化时降低了 172、225、267 °C. 在 VmZr 催化剂中添加 K, 催化活性随着 K 含量的增加而逐渐增强, 当 n<sub>K</sub>/n<sub>V</sub> 的量达到 1/4 时催化活性最高; 再增加 K 的含量催化剂的活性反而下降. 这可能是因为当 n<sub>K</sub>/n<sub>V</sub> 的量在 1/4 以下时, 由于 K 化合物的熔点较低, 表面原子的移动性强, 因而改善了催化剂与碳黑颗粒之间的接触, 增强了催化剂的活性; 而随着 K 负载量的进一步增加, 由红外光谱和紫外-可见光谱表征的结果可知, K 与 V 形成 KVO<sub>3</sub> 类固定结构的化合物, 所以催化剂表面原子的移动性下降, 因而催化剂的活性降低<sup>[12]</sup>.

## 3 结论

(1) VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 系列催化剂能降低柴油碳黑的氧化温度, 当催化剂中 V 的负载量为摩尔比 n<sub>V</sub>/n<sub>Zr</sub> = 4/100 时, VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的活性最好. FT-IR 和 UV-Vis 的表征结果表明, 当 VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化剂中 n<sub>V</sub>/n<sub>Zr</sub> = 4/100 时, 催化剂的表面形成聚合的 V 物种浓度最大. 由于聚合的 V 物种具有较强的氧化还原能力, 因而能显著地降低柴油碳黑的氧化温度.

(2) 添加 K 能够增强催化剂表面原子的移动性, 因而能显著改善 VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的活性, 当 K 的添加量达到 n<sub>K</sub>: n<sub>V</sub>: n<sub>Zr</sub> = 1: 4: 100 时, 催化剂的活性最好. 但是当 K-VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化剂中 n<sub>K</sub>/n<sub>V</sub> 超

过 1/4 时, 由于形成  $KVO_3$  等物种, 催化剂表面原子的移动性减弱, 因而催化活性降低。

### References

- Liu, Z. M.; Hao, Z. P.; Shen, D. X.; Chen, H. D.; Tian, Q. *Technol. Equip. environ. pollution contrl.*, **2000**, **1**(5): 78 [刘志明, 郝郑平, 沈迪新, 陈宏德, 田群. 环境污染治理技术与设备 (*Huanjing Wuran Zhili Jishi Yu Shebei*), **2000**, **1**(5): 78]
- Zhao, Z.; Obuchi, A.; Oi-Uchisawa, J.; Ogata, A.; Kushiyama, S. *Chem. Lett.*, **1998**, (4): 367
- Ambrogio, M.; Saracco, G.; Specchia, V. *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, **56**(4): 1613
- Gao, X. T.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**(6): 1261
- Prinetto, F.; Ghiotti, G. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**(50): 10316
- Craenenbroeck, J.; Andreeva, D.; Tabakova, T.; Werde, K.; Mullens, J.; Verpoort, F. *J. Catal.*, **2002**, **209**(2): 515
- Burcham, L. J.; Deo, G. J.; Gao, X. T.; Wachs, I. E. *Top. Catal.*, **2000**, (10): 1
- Liu, G. H.; Huang, Z.; Shangguan, W. F.; Yan, C. X. *Chin. Sci. Bull.*, **2002**, **47**(21): 1620 [刘光辉, 黄震, 上官文峰, 阎存仙. 科学通报 (*Kexue Tongbao*), **2002**, **47**(21): 1620]
- Neef, J. P. A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Chem. Eng. J.*, **1996**, **64**(2): 295
- Neef, J. P. A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal. B-Environ.*, **1996**, **8**(1): 57
- Carrascull, A.; Lick, I. D.; Ponzi, E. N.; Ponzi, M. I. *Catal. Commun.*, **2003**, **4**(3): 124
- Zhao, Z.; Obuchi, A.; Oi-Uchisawa, J.; Kushiyama, S. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1999**, **121**: 387

## The Structures of $VO_x/ZrO_2$ and K- $VO_x/ZrO_2$ Catalysts and Their Catalytic Performances for Diesel Soot Oxidation\*

LIU, Jian      ZHAO, Zhen      XU, Chun-Ming

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Beijing 102249)

**Abstract** Two systems of  $VO_x/ZrO_2$  and K- $VO_x/ZrO_2$  catalysts with different compositions were prepared by incipient-wetness impregnation method. The catalytic performances of these catalysts for diesel soot catalytic oxidation were investigated with temperature-programmed oxidation reaction (TPO). The results showed that the catalytic properties of the  $VO_x/ZrO_2$  catalysts depend on the  $VO_x$  concentration. The  $VO_x/ZrO_2$  catalyst has the best activity for soot oxidation when  $n_V:n_{Zr}$  is 4:100. The  $VO_x/ZrO_2$  and K- $VO_x/ZrO_2$  catalysts were characterized by FT-IR and UV-Vis. The results revealed that the highest concentration of polymerized vanadyl species presented on the surfaces of the  $VO_x/ZrO_2$  catalysts when  $n_V:n_{Zr} = 4:100$ . The polymerized vanadyl can lower the oxidation temperature of diesel soot because they have very strong redox abilities. The addition of potassium to  $VO_x/ZrO_2$  catalysts can improve the catalytic activities for soot oxidation apparently. When  $n_K:n_V:n_{Zr} = 1:4:100$ , the catalyst K- $VO_x/ZrO_2$  has the best activity for soot oxidation, i. e., the lowest reaction temperature. But the catalytic activity of the K- $VO_x/ZrO_2$  catalysts decreased when  $n_K:n_V > 1:4$ , which is due to the formation of  $KVO_3$  whose surface atoms mobility is much weaker than that of polymeric  $VO_x$  specie and dispersed potassium oxide.

**Keywords:**  $VO_x$ ,  $ZrO_2$ , Catalyst, Soot, Catalytic oxidation

Received: July 1, 2004; Revised: September 5, 2004. Correspondent: ZHAO, Zhen (E-mail: zhenzhao@bjpeu.edu.cn; Tel: 010-89731586).

\* The Project Supported by NSFC (20473053) and Scientific Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education