

# 整体式 Mn-Fe/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 催化剂的制备及在低温 NH<sub>3</sub>-SCR 反应中的性能

林 涛, 徐海迪, 李 伟, 张秋林, 龚茂初, 陈耀强  
(四川大学化学学院, 绿色化学与技术教育部重点实验室, 成都 610064)

**摘要** 以锆钛复合氧化物为载体, 制备整体式 Mn 基催化剂并研究其在低温氨选择性催化还原(NH<sub>3</sub>-SCR)氮氧化物反应中的性能; 用 BET、XRD、储氧量(OSC)、程序升温还原(TPR)和 XPS 对催化剂进行表征. 实验结果表明, 与以 TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂相比, 以 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂具有较大的比表面积、更稳定的晶相结构和较多的储氧量, 并具有较强的低温氧化性能和较高的表面 Mn 含量, 表现出良好的低温活性和高温稳定性. 在 700 °C 焙烧后, Mn-Fe/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 在高空速 55000 h<sup>-1</sup> 条件下, 仍具有较好的起燃温度(182 °C)和 NO 的转化率(78%), 并具有较强的抗水性能, 表现出很好的应用前景.

**关键词** 低温 NH<sub>3</sub>-SCR 反应; 锆钛复合氧化物; 氮氧化物; 整体式催化剂

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)11-2240-07

目前, 低温(温度 < 200 °C)条件下用氨选择性催化还原(NH<sub>3</sub>-SCR)氮氧化物成为研究人员关注的热点. 研究表明<sup>[1]</sup>, 在众多过渡金属中, Mn 具有良好的低温活性和 100% 的 N<sub>2</sub> 选择性. 这些过渡金属包括 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 和 Cu 等, 其低温活性按以下顺序递减: Mn > Cu ≥ Cr > Co > Fe > V > Ni. 另外, 负载型锰基 SCR 催化剂载体包括 TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 和活性碳等<sup>[2~6]</sup>. 金属 Mn 负载于不同氧化物上的活性顺序为 TiO<sub>2</sub> (锐钛矿, 高比表面积, S<sub>BET</sub> > 52 m<sup>2</sup>/g) > TiO<sub>2</sub> (锐钛矿, 金红石) > γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub><sup>[2]</sup>. Qi 等<sup>[7]</sup> 报道了 Mn-Fe-O<sub>x</sub> 负载于 TiO<sub>2</sub> 上, 表现出较高的低温活性和 100% 的 N<sub>2</sub> 的选择性. Fe 作为助剂可以增加催化剂的比表面积并能提高抗水和抗硫能力, 但多数研究只停留在颗粒状催化剂上, 整体式催化剂的研究则很少. 我们的前期工作表明<sup>[8]</sup>, 共沉淀法制备的 TiO<sub>2</sub> 在 500 °C 左右焙烧后呈明显的锐钛矿晶型, 比表面积较高, 且在 600 °C 左右焙烧后有金红石相出现, 比表面积急剧下降, 表明 TiO<sub>2</sub> 在高温下稳定性差. 对于移动源柴油机而言, 其尾气排放温度多在 120 ~ 350 °C 之间, 但局部温度会超过 650 °C<sup>[9]</sup>, 因此要求低温 SCR 催化剂应具有很好的高温热稳定性. 本文通过改变低温催化剂以单一的氧化物为载体的模式, 制备 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合氧化物作为催化剂载体, 以 Mn 为活性组分, Fe 为助剂, 研究整体式催化剂的低温活性和高温稳定性.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

用共沉淀法制备 TiO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>). 按化学式计量比分别称取一定量的 TiOSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 和 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O, 配成一定浓度的盐溶液, 用一定浓度的 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合液作为沉淀剂进行滴定. 沉淀物经过滤, 洗涤, 喷雾干燥后在 500 °C 焙烧 3 h, 得到 TiO<sub>2</sub> 及 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 粉末. 用浸渍法制备 Mn-Fe/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-Fe/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 催化剂, 其中 MnO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量分数均为 10%<sup>[7]</sup>. 样品经烘干后, 两种催化剂粉末各分成四等份, 分别在 500, 600, 700 和 800 °C 下焙烧. 将焙烧后的催化剂粉末与适量的水混合, 球磨, 制成浆液, 涂覆于堇青石蜂窝陶瓷基体的小样上(圆柱体, 体积约 2.5 cm<sup>3</sup>, 62 Cell/cm<sup>2</sup>, 美国 Corning 公司), 经空气吹扫, 于 110 °C 干燥 4 h, 于 500 °C 焙烧 3 h 得整体式催

收稿日期: 2009-01-05.

基金项目: 国家自然科学基金重点基金(批准号: 20333030)和国家自然科学基金(批准号: 20273043)资助.

联系人简介: 陈耀强, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事催化化学和催化材料研究. E-mail: nic7501@scu.edu.cn

剂, 催化剂 Mn 的涂覆量为 12 ~ 16 g/L.

## 1.2 催化剂的活性测定

催化反应在微型连续流动固定床反应器中进行. 各路气体分别用质量流量计控制进入混合器. 反应前后气体用 FGA-4015 型分析仪(佛山佛分环保仪器检测设备制造有限公司, NO 的灵敏度为  $10^{-6}$ , O<sub>2</sub> 的灵敏度为 0.1%) 进行定量分析. 反应气体体积组成为  $10^{-3}$  NO,  $10^{-3}$  NH<sub>3</sub>, 3% O<sub>2</sub>, 平衡气为 Ar, 气体总流量 420 mL/min, 空速 10000 h<sup>-1</sup>. 反应前催化剂在 500 °C 用氮气吹扫 1 h.

## 1.3 催化剂的表征方法

1.3.1 比表面积测定 比表面积的测定在 ZXF-05 型自动吸附仪(西北化工研究院)上进行. 样品在 350 °C 真空处理 1 h, 以 N<sub>2</sub> 气为吸附质, 在 77 K 进行测定.

1.3.2 催化剂的 XRD 测定 XRD 检测在日本理学 D/max-rA 旋转阳极 X 射线衍射仪上进行, 激发源为 Cu K $\alpha$ , 扫描范围 10° ~ 90°.

1.3.3 催化剂的 OSC 测定 载体的储氧量采用氧脉冲吸附技术测试. 准确称取 200 mg 样品装于 U 型石英管中, 先用纯 H<sub>2</sub> 气在 500 °C 还原 45 min, 然后用高纯 N<sub>2</sub> 气进行吹扫, 降温至 200 °C, 定量脉冲注入氧气, TCD 检测.

1.3.4 催化剂的 TPR 测定 H<sub>2</sub>-TPR 实验在自制的实验装置中进行, 样品用量为 100 mg, 还原气为 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (H<sub>2</sub> 体积分数为 5%), 流量为 30 mL/min, 测试温度范围 100 ~ 800 °C, 升温速率为 10 °C/min, 用热导池检测.

1.3.5 催化剂的 XPS 测定 在 KROTAS AMICASX 型光电子能谱(Shimadzu 公司)上进行, 以 Mg K $\alpha$  为激光源, 对样品进行抽真空(真空度 <  $8 \times 10^{-6}$  Pa) 处理, 室温下采集谱图.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的活性评价

催化剂 Mn-Fe/TiO<sub>2</sub> 分别在 500, 600, 700 和 800 °C 下焙烧后制成的样品, 分别记为 T5, T6, T7 和 T8; 催化剂 Mn-Fe/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 在 500, 600, 700 和 800 °C 下焙烧后所制成的样品, 分别记为 ZT5, ZT6, ZT7 和 ZT8, 样品的 NH<sub>3</sub>-SCR 活性分别示于图 1 和图 2.

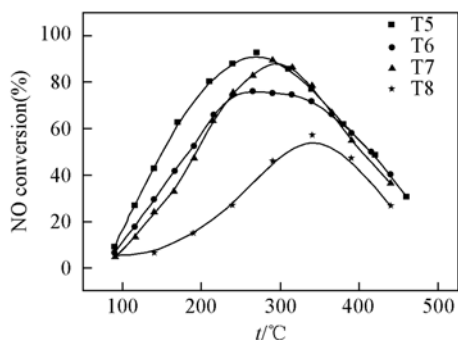


Fig. 1 Catalytic performance of Mn-Fe/TiO<sub>2</sub> calcined at different temperatures

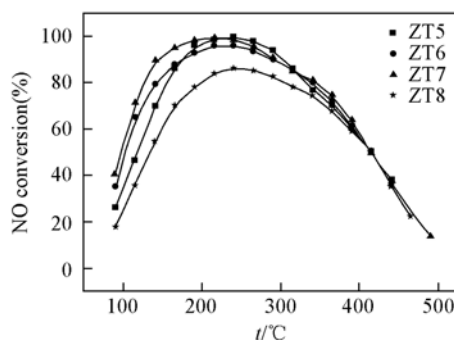


Fig. 2 Catalytic performance of Mn-Fe/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> calcined at different temperatures

从图 1 可见, 催化剂 Mn-Fe/TiO<sub>2</sub> 在不同的温度焙烧后, 其活性差别很大. T5, T6, T7 和 T8 起燃温度(NO 转化 50% 时所对应的温度) 分别为 150, 181, 192 和 311 °C. 随着催化剂焙烧温度的升高, 催化剂的活性明显下降. 500 °C 焙烧后的催化剂 T5 活性最好, 反应温度窗口也最宽, 而 800 °C 焙烧后的 T8 其反应活性最差, NO 的最高转化率只有 55% 左右. T6 和 T7 的催化活性介于 T5 和 T8 之间.

图 2 为 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 类催化剂的活性评价图. 与图 1 不同的是, 随着催化剂焙烧温度的升高, 催化剂的活性并没有依次下降, 在 700 °C 焙烧后的 ZT7 具有最好的催化性能, 起燃温度仅为 97 °C, 而且在 145 °C 时, NO 完全转化. ZT5, ZT6, ZT7 和 ZT8 的起燃温度分别为 118, 104, 97 和 133 °C. ZT6 和 ZT7 的催化活性接近, ZT8 的催化活性相对较低.

表 1 总结了两种不同催化剂的低温反应活性. 结果表明,  $ZrO_2$  加入  $TiO_2$  制备成复合氧化物后, 明显提高了催化剂的低温反应活性; 以  $ZrO_2-TiO_2$  为载体的催化剂在高温 (600 °C 以上) 焙烧后仍然具有良好的催化活性, 表明催化剂的抗高温老化能力得到明显提高.

Table 1 Comparison of catalytic activities of two series catalysts

Sample	T5	ZT5	T6	ZT6	T7	ZT7	T8	ZT8
Light-off temperature/°C	150	118	181	104	192	97	311	133
Maximal conversion of NO (%)	93	99	76	96	88	99.5	55	86

上述催化剂中, 助剂 Fe 可增加催化剂的比表面积并能提高催化剂的抗水和抗硫能力<sup>[7]</sup>. 同时还测定了单组分  $MnO_2$  和  $Fe_2O_3$  负载于  $ZrO_2-TiO_2$  上的反应活性, 考察了助剂  $Fe_2O_3$  在催化剂中的作用, 结果如图 3 所示. 从图 3 可见, 催化剂  $Fe/ZrO_2-TiO_2$  对 SCR 反应具有一定的活性, 在 275 °C 附近, NO 最高转化率在 45% 左右;  $Mn/ZrO_2-TiO_2$  的反应活性较好, 在 275 °C 时, NO 最高转化率在 90% 以上; 当 Fe 加入到  $Mn/ZrO_2-TiO_2$  中后,  $Mn-Fe/ZrO_2-TiO_2$  的 SCR 反应活性明显地提高, 反应温度窗口明显扩大, NO 最高转化率也接近 100%. 上述结果与 Qi 等<sup>[7]</sup> 报道的  $Mn-Fe-O_x$  负载于  $TiO_2$  上的结果类似, 表明助剂 Fe 在 SCR 反应中具有一定的反应活性, 可以明显提高催化剂的 SCR 反应活性.

## 2.2 催化剂的表征

2.2.1 催化剂的比表面积测定 几种催化剂的比表面积  $S_{BET}$ 、孔容  $V$  和平均孔径  $R_{mean}$  数据列于表 2.

Table 2 Surface area ( $S_{BET}$ ), total pore volume ( $V$ ),  $R_{mean}$  and OSC of different samples

Sample	$S_{BET}/$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V/$ ( $mL \cdot g^{-1}$ )	$R_{mean}/$ nm	OSC/ ( $\mu mol \cdot g^{-1}$ )	Sample	$S_{BET}/$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V/$ ( $mL \cdot g^{-1}$ )	$R_{mean}/$ nm	OSC/ ( $\mu mol \cdot g^{-1}$ )
T5	30.8	0.06	2.6	383.9	ZT5	175	0.25	2.3	459.9
T6	29.4	0.07	2.6	298.2	ZT6	38.2	0.08	2.8	372.2
T7	13.6	0.07	2.4	225	ZT7	42.5	0.13	3.8	313.0
T8	0.3	0.01	2.3	26.09	ZT8	10.8	0.08	3.1	294.5

从表 2 中可见, 催化剂的比表面积随着焙烧温度的升高而降低. 在相同的焙烧温度下, 以  $ZrO_2-TiO_2$  为载体的催化剂的比表面积和孔容均大于以  $TiO_2$  为载体的催化剂, 表明载体  $ZrO_2-TiO_2$  明显地提高了催化剂的比表面积和孔容, 改善了催化剂的织构性能, 有利于提高催化反应活性. 从表 2 中还可以看到, 催化剂的织构性能和反应活性并不完全成正比关系, 表明此反应体系中, 催化剂的织构并不是决定反应活性的最主要因素. 然而从表 2 中可见, 高温焙烧后的 ZT7 仍具有较大的比表面积  $42.5 m^2/g$  和最大的平均孔径 3.8 nm, 这与它具有高的反应活性有一定的联系.

2.2.2 催化剂的 XRD 表征 图 4 为  $Mn-Fe/TiO_2$  系列催化剂在不同焙烧温度下的 XRD 谱图. 从图 4 中可见, 催化剂 T5 在 500 °C 焙烧后呈明显的二氧化钛的锐钛矿晶型. 随着焙烧温度的增加, T6 上有金红石相出现, 为锐钛矿和金红石相共存. 700 °C 焙烧后的 T7 上锐钛矿和金红石相的衍射峰更加尖锐, 并观察到  $Fe_2O_3$  的衍射峰, 表明此时有 Fe 发生烧结. 当焙烧温度升至 800 °C 时, 二氧化钛呈明显的金红石相, 同样观察到  $Fe_2O_3$  的衍射峰. 在 T7 和 T8 上没有观察到 Mn 衍射峰, 表明 Mn 比 Fe 在高温下稳定, 不易烧结. 而在 500 和 600 °C 焙烧下的催化剂上均没有观察到 Mn 和 Fe 的衍射峰, 这可能是由于它们负载量较小, 在低温下未发生烧结, 低于 XRD 检测限的缘故<sup>[10]</sup>.

图 5 为  $Mn-Fe/ZrO_2-TiO_2$  系列催化剂在不同焙烧温度下的 XRD 谱图, 从图 5 中可见, 500 °C 焙烧后的 ZT5 和 600 °C 焙烧后的 ZT6 没有出现二氧化钛的锐钛矿和金红石相晶形, 也未观察到任何衍射峰, 表明催化剂在这两个温度焙烧下呈无定形态, 即微晶态. 700 °C 焙烧后的 ZT7 有  $ZrTiO_4$  的主衍射

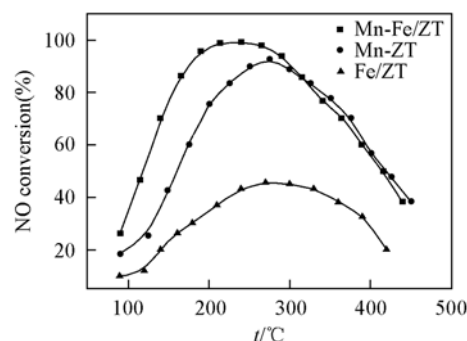


Fig. 3 Catalytic performances of  $Mn/ZrO_2-TiO_2$  ( $Mn/ZT$ ),  $Fe/ZrO_2-TiO_2$  ( $Fe/ZT$ ) and  $Mn-Fe/ZrO_2-TiO_2$  ( $Mn-Fe/ZT$ )

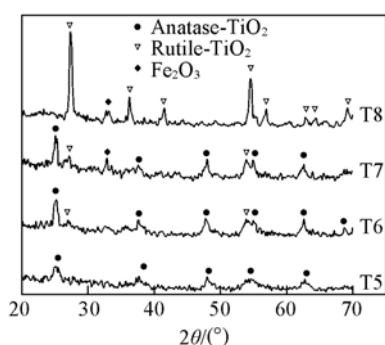


Fig. 4 XRD patterns of Mn-Fe/TiO<sub>2</sub> catalysts calcined at different temperatures

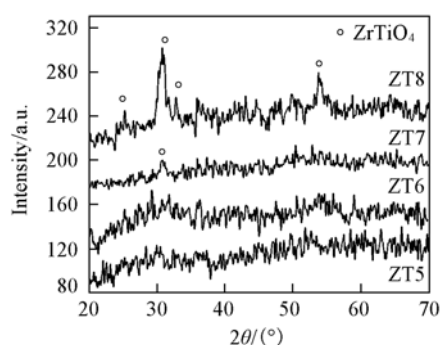


Fig. 5 XRD patterns of Mn-Fe/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts calcined at different temperatures

峰出现,表明此时有 ZrTiO<sub>4</sub> 晶形开始生成. Mn-Fe/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 在 800 °C 焙烧后, ZT8 上有较明显的一组 ZrTiO<sub>4</sub> 衍射峰出现,表明此时 ZrTiO<sub>4</sub> 晶体已基本形成. 研究表明<sup>[2]</sup>, 单独以 TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂在高温焙烧后,产生的金红石相使得催化剂的活性明显降低. 以 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂经过高温焙烧后,没有 TiO<sub>2</sub> 的金红石相生成,而是生成了 ZrTiO<sub>4</sub> 晶相,使得催化剂在高温焙烧后的反应活性明显好于以 TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂. 由图 5 可以看出,4 个催化剂上均未观察到 Mn 和 Fe 的衍射峰,这可能是由于 Mn 和 Fe 在载体 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 上有强的相互作用<sup>[7]</sup>,未发生烧结,表明以 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂具有更好的高温热稳定性,故高温焙烧后的 Mn-Fe/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 仍具有较好的催化活性.

2.2.3 催化剂的储氧量测定 催化剂的储氧量测定结果列于表 2. 从表 2 可见,各催化剂的储氧量随着焙烧温度的升高而降低. 在相同的焙烧温度下,以 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂的储氧量均高于以 TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂的储氧量. 表明 ZrO<sub>2</sub> 的加入使得催化剂的储氧量得到明显提高. 在本实验中,具有储氧能力的 Fe 和 Mn 分别负载于不同的载体 TiO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 上,与 TiO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 相互作用不同,造成氧的流动性不同,从而使储氧能力有较明显改变<sup>[11]</sup>.

NH<sub>3</sub>-SCR 反应体系中如有部分 NO 氧化成 NO<sub>2</sub> 时,反应速度将明显加快<sup>[12]</sup>. 由于催化剂具有一定的储氧性能,氧经储氧材料的储存与释放后,改变了氧的物种而成为活泼氧<sup>[13-15]</sup>. NO 与活泼氧更易生成 NO<sub>2</sub>,故提高了反应的催化活性. 本实验中,并不是储氧量越大,催化剂的活性就越好,还有其它因素影响催化剂的反应活性,故本文采用 TPR 考察了催化剂的低温氧化性能,并通过 XPS 进一步考察了不同焙烧温度下的催化剂的表面性质.

2.2.4 催化剂的 TPR 表征 于 500 °C 焙烧的催化剂 T5 和 ZT5 的 TPR 结果如图 6 所示. 从图 6 可见,催化剂 T5 上主要出现了 2 个 H<sub>2</sub> 还原峰,峰温度分别在 376 和 440 °C 附近. 由于 Fe 具有多种化合价,其中 Fe<sup>4+</sup>→Fe<sup>3+</sup> 的还原峰与 Mn<sup>4+</sup>→Mn<sup>3+</sup> 的还原峰相互重叠,而且催化剂表面层的 Fe<sup>3+</sup>→Fe<sup>2+</sup> 的还原峰位置与 Mn<sup>3+</sup>→Mn<sup>8/3+</sup> 接近<sup>[10,16]</sup>,故 376 °C 左右的还原峰可归属为 Fe<sup>4+</sup>→Fe<sup>3+</sup> 与 Mn<sup>4+</sup>→Mn<sup>3+</sup> 的共同还原,440 °C 的出峰可归属为 Mn<sup>3+</sup>→Mn<sup>8/3+</sup> 和表面层的 Fe<sup>3+</sup>→Fe<sup>2+</sup> 的共同还原. 催化剂 ZT5 上亦出现了 2 个明显的 H<sub>2</sub> 还原峰,峰的位置分别在 334 °C 和 438 °C 附近,334 °C 的峰可归属为 Fe<sup>4+</sup>→Fe<sup>3+</sup> 与 Mn<sup>4+</sup>→Mn<sup>3+</sup> 的共同还原,438 °C 的峰可归属为 Mn<sup>3+</sup>→Mn<sup>8/3+</sup> 和表面层的 Fe<sup>3+</sup>→Fe<sup>2+</sup> 的共同还原. 与以 TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂相比,以 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂最突出的特征是活性组分的还原峰出现在更低的温度,且还原峰面积增大,表明 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 载体与活性组分 Mn-Fe 存在着较强的相互作用,并调变了活性组分的电子性能,导致活性组分更容易还原,故以 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂更有利于低温 SCR 反应.

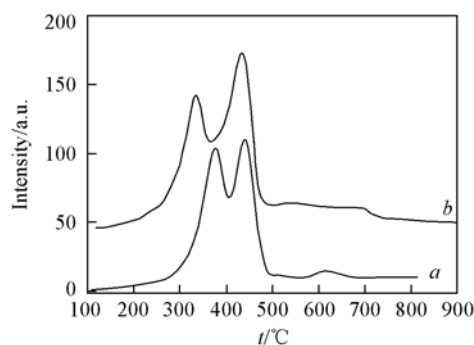


Fig. 6 TPR results of Mn-Fe/TiO<sub>2</sub> (a) and Mn-Fe/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (b) calcined at 500 °C

2.2.5 催化剂的 XPS 表征 由于 T6 和 T7 催化剂低温活性相近, ZT6 和 ZT7 催化剂的低温活性相近, 故我们选择性地考察了以下 6 种催化剂的 XPS 特性, 结果列于表 3. 从表 3 中可见, 以  $\text{TiO}_2$  为载体的催化剂 (T5, T7 和 T8) 在不同的温度下焙烧后,  $\text{Mn}_{2p_{3/2}}$  的电子结合能随着焙烧温度的增加而基本保持不变, 而以  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  为载体的催化剂 (ZT5, ZT7 和 ZT8) 上,  $\text{Mn}_{2p_{3/2}}$  和  $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$  的电子结合能则随着温度的升高而有较明显的下降, 发生了明显的化学位移, 这可能是由于 Mn-Fe 与载体  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  存在着较强的相互作用所致. 以  $\text{TiO}_2$  为载体的催化剂,  $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$  的电子结合能随着焙烧温度的升高而明显升高, 这是因为催化剂在高温焙烧后, Fe 发生了明显的烧结, 导致 Fe 的电子性能发生了变化, 这从图 4 可以看出, 催化剂在 700 和 800  $^\circ\text{C}$  焙烧后, 有 Fe 物种出现. 从图 3 中可见, Fe 具有一定的催化反应活性, 但由于焙烧温度的升高而导致 T7 和 T8 上的 Fe 烧结以及  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿型转变成金红石相, 导致催化活性下降. 在表 3 中, 载体  $\text{TiO}_2$  上  $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$  的电子结合能随着焙烧温度的增加而降低, 但在载体  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  上的结合能降低的程度更为明显, 这可能是由于  $\text{ZrO}_2$  的加入改变了  $\text{TiO}_2$  的电子环境, 致使  $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$  的电子结合能的变化更为明显.

参照标准谱图<sup>[17]</sup> ( $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  的结合能分别在 641.1 ~ 641.4 和 642.0 ~ 642.4 eV) 可知, Mn 在  $\text{TiO}_2$  上主要以  $\text{MnO}_2$  (Mn 为 +4 价) 形式存在; 而催化剂 ZT5 上的 Mn 主要以  $\text{MnO}_2$  (Mn 为 +4 价) 形式存在, ZT8 上的 Mn 则以  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Mn 为 +3 价) 形式存在, ZT7 上的 Mn 则可能以  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnO}_2$  共存的形式存在. Ding 等<sup>[18]</sup> 认为, 当  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnO}_2$  共存时, 可以增强对  $\text{NH}_3$  的氧化, 有助于催化反应的进行. 另外, 从表 3 还可以看出, 在相同温度焙烧下, 以  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  为载体的催化剂的表面 Mn 含量均高于以  $\text{TiO}_2$  为载体的催化剂, 表明载体  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  有助于催化剂 Mn 在表面上的分布, 并且 Mn 在 ZT7 上的表面含量最高. 故 ZT7 低温活性最好的主要原因在于其表面 Mn 以  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnO}_2$  的形式共存, 且 Mn 在 ZT7 上的表面含量最高.

### 2.3 催化剂 ZT7 的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应性能

2.3.1 空速对 ZT7 催化性能的影响 ZT7 在不同空速条件下的反应活性测试结果如图 7 所示. 从图 7 可见, 在不同的空速下, 催化剂低温起燃性能随着反应空速的增大而降低, 在空速分别为 8000, 20000, 36000 和 55000  $\text{h}^{-1}$  时, 催化剂的起燃温度分别为 105, 126, 151 和 182  $^\circ\text{C}$ . 催化剂上 NO 的最高转化率则分别为 100%, 97%, 89% 和 78%. 表明空速增大后, 反应气体与催化剂接触时间减少, 不利于催化反应进行, 从而使反应活性降低. 但总体来说, 在实验室设定的最大反应空速为 55000  $\text{h}^{-1}$  时, 催化剂 ZT7 仍具有较好的起燃温度 182  $^\circ\text{C}$  和 78% 的 NO 转化率.

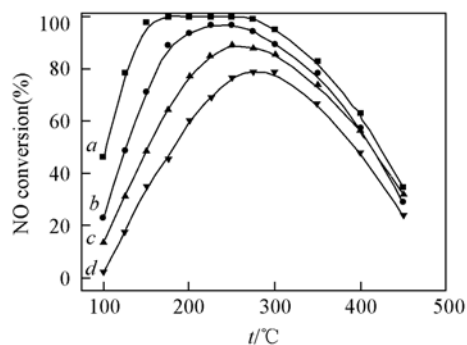


Fig. 7 Influence of GHSV on catalyst ZT7

GHSV/ $\text{h}^{-1}$ : a. 8000; b. 20000; c. 36000; d. 55000.

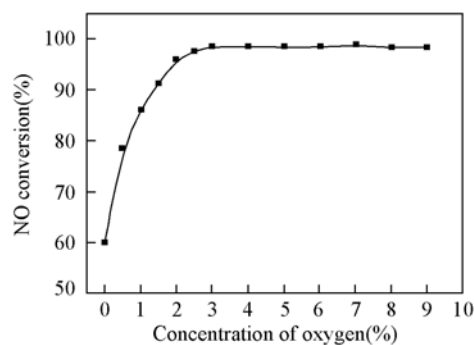


Fig. 8 Influence of  $\text{O}_2$  on ZT7

GHSV: 10000  $\text{h}^{-1}$ , temperature: 250  $^\circ\text{C}$ .

2.3.2 氧气浓度对 ZT7 催化性能的影响 催化剂 ZT7 在不同的氧气浓度条件下的  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  反应活性

结果如图 8 所示, 反应温度控制在 250 °C. 当反应体系中无氧气存在时, NO 的转化率为 60%, 随着 O<sub>2</sub> 浓度的逐渐增加, NO 的转化率也不断提高, 当 O<sub>2</sub> 浓度增加到 2.5% 时, NO 的转化率已达 98%, 而 O<sub>2</sub> 浓度增加到 3% 时, NO 的转化率只有微弱的上升, 为 98.6%, 此后再增加 O<sub>2</sub> 浓度, NO 的转化率始终保持在 98.5% 左右, 不再随着 O<sub>2</sub> 浓度的增加而提高. 实验表明, O<sub>2</sub> 对 NH<sub>3</sub>-SCR 反应中有较大的影响. 其主要的反应可用以下方程来表示<sup>[9]</sup>:  $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

实验结果表明, 当体系中无氧存在时, NH<sub>3</sub>-SCR 反应仍能较好进行, 这可能是催化剂 ZT7 具有较好的储氧能力, 在无氧条件下, 催化剂中的晶格氧参与了 NO 的还原反应<sup>[19]</sup>. 从以上结果可以看到, ZT7 的储氧能力有助于 NH<sub>3</sub>-SCR 的反应.

2.3.3 不同的氨气与一氧化氮摩尔比对 ZT7 催化性能的影响 不同的氨气与一氧化氮摩尔比对催化剂 ZT7 在 NH<sub>3</sub>-SCR 反应中的影响如图 9 所示. 从图 9 可见, 氨气和一氧化氮的摩尔比对 NH<sub>3</sub>-SCR 的反应有着较明显的影响. 随着 NH<sub>3</sub>/NO 摩尔比的增加, NO 的转化率逐渐增加. 当 NH<sub>3</sub>/NO 摩尔比分别为 0.5, 0.75, 1, 1.5 和 2 时, NO 的转化率分别为 65%, 94%, 97%, 98.8% 和 98.8%. 当 NH<sub>3</sub> 的浓度较小时, 体系中的还原剂浓度不够, 故 NO 的转化率不高, 当 NH<sub>3</sub>/NO 的摩尔比逐渐增加后, NO 的转化率也逐渐增加. 从图 9 可以看到, 当 NH<sub>3</sub>/NO 摩尔比 ≥ 1 后, NO 的转化率并不随 NH<sub>3</sub>/NO 的摩尔比呈线性递增关系, 而是接近一固定值. 大多数 NH<sub>3</sub>-SCR 反应动力学研究<sup>[20,21]</sup> 表明, NH<sub>3</sub> 首先是吸附于催化剂表面, 而后再与气相中的 NO 发生反应 (Eley-Rideal 机理), 所以, NH<sub>3</sub> 的浓度增加到某种限度时, NH<sub>3</sub> 在催化剂表面上的吸附已经达到饱和, 此时 NH<sub>3</sub>-SCR 的反应速度不再与 NH<sub>3</sub> 的浓度有关, 即 NH<sub>3</sub> 吸附达到饱和后, NH<sub>3</sub> 的反应级数为零. 此时, NH<sub>3</sub>-SCR 的反应速度应与 NO 的浓度有关, 这个结论与大多数动力学研究相符合, 故加入的还原剂 NH<sub>3</sub> 与 NO 的摩尔比接近 1 即可, 若加入的 NH<sub>3</sub> 过量, 会造成 NH<sub>3</sub> 泄露, 造成二次污染.

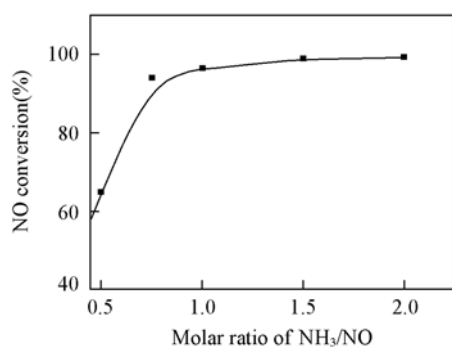


Fig. 9 Influence of the molar ratio of NH<sub>3</sub>/NO on ZT7

GHSV: 10000 h<sup>-1</sup>, temperature: 250 °C.

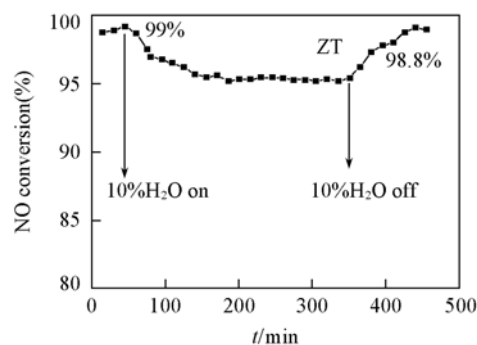


Fig. 10 Influence of H<sub>2</sub>O on ZT7

GHSV: 10000 h<sup>-1</sup>, temperature: 250 °C.

2.3.4 水对 ZT7 催化性能的影响 水对催化剂 ZT7 在 NH<sub>3</sub>-SCR 反应中的影响如图 10 所示. 从图 10 可以看到, 在未加水之前, ZT7 上 NO 的转化率较高, 接近 100%. 当反应体系中加入 10% H<sub>2</sub>O 后, NO 的转化率有所降低. 在加入水后的 95 min 以后, NO 的转化率由 99% 降低至约 96%. 水与反应物之间的竞争吸附是催化剂活性降低的主要原因之一<sup>[6]</sup>. ZT7 在去水后的 91 min 后, NO 的转化率回升到约 99%. 体系中去水后, 不存在 H<sub>2</sub>O 与反应物之间的竞争吸附, 故催化剂的活性逐渐恢复. 表明水对此催化剂的影响不大, 而且去水后, 反应活性均可恢复.

### 3 结 论

在相同的焙烧温度下, 以 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂织构性能好于以 TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂; ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 类催化剂在高温焙烧后, 晶相变化较缓慢, TiO<sub>2</sub> 类催化剂的晶相结构变化较大. Mn 和 Fe 在 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 上较稳定, 高温下不易烧结; 在相同的焙烧温度下, ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 类催化剂的储氧量明显高于 TiO<sub>2</sub> 类催化剂; ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 类催化剂具有更好的氧化还原性能; 催化剂 Mn 在 700 °C 焙烧后, 以 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MnO<sub>2</sub> 的形式共存, 并且 ZT7 表面上 Mn 的含量最高, 使得 ZT7 活性最好; 反应空速为 55000 h<sup>-1</sup> 时, 催化剂

ZT7 仍具有较好的起燃温度 182 °C 和 78% 的 NO 转化率. 催化剂 Mn-Fe/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 具有较好的低温反应活性和高温稳定性, 是其织构性能、结构性能和表面性质等因素综合作用的结果.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Donovan A. P. , Balu S. U. , Panagiotis G. S. . J. Catal. [J] , 2004 , **221** : 421—431
- [ 2 ] Panagiotis G. S. , Pavani M. S. , Donovan A. P. , *et al.* . Ind. Eng. Chem. Res. [J] , 2006 , **45** : 6436—6443
- [ 3 ] Teresa V. S. , Gregorio M. , Antonio B. F. . Applied Catalysis B [J] , 2003 , **46** : 261—271
- [ 4 ] Ramis G. , Larrubia M. A. . Journal of Molecular Catalysis A: Chemical [J] , 2004 , **215** : 161—167
- [ 5 ] Xie G. Y. , Liu Z. Y. , Zhu Z. P. , *et al.* . J. Catal. [J] , 2004 , **224** : 36—41
- [ 6 ] Tang X. L. , Hao J. M. , Yi H. H. , *et al.* . Catalysis Today [J] , 2007 , **126** : 406—411
- [ 7 ] Qi G. S. , Yang R. T. . Applied Catalysis B: Environmental [J] , 2003 , **44** : 217—225
- [ 8 ] LIN Tao (林涛) , LI Wei (李伟) , GONG Mao-Chu (龚茂初) , *et al.* . Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报) [J] , 2007 , **23** : 1851—1856
- [ 9 ] Kaspar J. , Fornasiero P. , Hickey N. . Catal. Today [J] , 2003 , **77** : 419—449
- [ 10 ] Padmanabha R. E. , Neeraja E. , Sergey M. , *et al.* . Applied Catalysis B: Environmental [J] , 2007 , **76** : 123—134
- [ 11 ] LIN Tao (林涛) , ZHANG Qiu-Lin (张秋林) , LI Wei (李伟) , *et al.* . Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报) [J] , 2008 , **24** : 1127—1131
- [ 12 ] Koebel M. , Elsener M. , Kleemann M. . Catal. Today [J] , 2000 , **59** : 335—345
- [ 13 ] Yao M. H. , Baird R. J. , Kunz F. W. , *et al.* . J. Catal. [J] , 1997 , **166** : 67—74
- [ 14 ] Ozawa M. , Matuda K. , Suzuki S. J. . Alloys Compd. [J] , 2000 , **303/304** : 56—59
- [ 15 ] Vidal H. , Kaspar J. , Pijolat M. , *et al.* . Appl. Catal. B [J] , 2000 , **27** : 49—63
- [ 16 ] Zhang R. D. , Villanueva A. , Alamdari H. . J. Catal. [J] , 2006 , **237** : 368—380
- [ 17 ] Database for Surface Spectroscopies as XPS, AES and UPS [OL] , <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
- [ 18 ] Ding Z. Y. , Li L. X. , Wade D. , *et al.* . Ind. Eng. Chem. Res. [J] , 1998 , **37** : 1707—1716
- [ 19 ] Kato A. , Matsuda S. , Nakajima F. , *et al.* . J. Phys. Chem. [J] , 1981 , **85** : 1710—1713
- [ 20 ] Makoto I. , Akira M. , Yuichi M. . J. Catal. [J] , 1980 , **62** : 140—148
- [ 21 ] Qi G. S. , Yang R. T. . J. Catal. [J] , 2003 , **217** : 434—441

## Preparation of Mn-Fe/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Monolith Catalyst and Its Properties for Low-Temperature NH<sub>3</sub>-SCR Reaction

LIN Tao, XU Hai-Di, LI Wei, ZHANG Qiu-Lin, GONG Mao-Chu, CHEN Yao-Qiang\*

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

**Abstract** The catalytic properties of the monolith ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> supported Mn-based catalysts were studied for NH<sub>3</sub>-SCR reaction at low temperature. The catalysts were characterized by specific surface area measurements (BET), X-ray diffraction (XRD), oxygen storage capacity (OSC), temperature programmed reduction (TPR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicate that, compared to the catalysts supported on TiO<sub>2</sub>, the catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> have higher surface area, more steady structure, more OSC, stronger redox properties as well as higher concentration of surface Mn and have good activity at low temperature and excellent stability at high temperature. After Mn-Fe/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> is calcined at 700 °C, the light-off temperature of the catalyst is 182 °C and NO conversion is 78% at a high space velocity of 55000 h<sup>-1</sup>, and the catalyst is water-resistant. It shows great potential for practical application.

**Keywords** Low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR reaction; ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>; NO<sub>x</sub>; Monolith catalyst

(Ed. : V, I)