

# CrO<sub>x</sub> 在 ZrO<sub>2</sub> 上的分散状态 及其 CO 还原 NO 性能的研究

王月娟<sup>a, b</sup> 周仁贤<sup>a\*</sup> 郑小明<sup>a</sup>

(a. 浙江大学西溪校区催化研究所 杭州 310028)

(b. 浙江师范大学化学系 金华 321004)

**摘要:** 利用 XRD 和 BET 等物理技术研究了 CrO<sub>x</sub> 对 ZrO<sub>2</sub> 的抗烧结性能及 Cr 的分散状态。结果表明, CrO<sub>x</sub> 是良好的 ZrO<sub>2</sub> 抗烧结剂, 会抑制 ZrO<sub>2</sub> 晶型从无定形→四方→单斜的相变过程; CrO<sub>x</sub> 与 ZrO<sub>2</sub> 之间的强相互作用还有利于 CrO<sub>x</sub> 在 ZrO<sub>2</sub> 表面的分散。NO 的 TPD-MS 实验表明, NO 在 CrO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 表面存在两种与 ZrO<sub>2</sub> 作用强弱不同的吸附态, 在程序升温脱附过程中发生了 NO 的离解反应, NO+CO 的反应实验表明, 反应过程中存在中间产物 N<sub>2</sub>O, 低温有利生成 N<sub>2</sub>O, 而高温有利于转化成 N<sub>2</sub>。

**关键词:** 铬氧化物; 氧化锆; 一氧化氮; 程序升温脱附

**中图分类号:** O643.3

**文献标识码:** A

## 1 前言

SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载氧化铬的催化剂具有重要的催化性能<sup>[1, 2]</sup>, 如对烃类的加氢、脱氢、脱氢环化及烯烃聚合等都具有高的催化活性, CrO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂也可用于完全氧化和 CO 还原 NO 的催化剂。ZrO<sub>2</sub> 是一种较特殊的载体, 具有酸、碱及还原、氧化性能, 近几年来, 它曾被广泛研究; 已有研究表明 ZrO<sub>2</sub> 负载过渡金属氧化物具有较高的 CO 氧化活性<sup>[3]</sup>, 且能阻止四方相 ZrO<sub>2</sub> 向单斜相的转变过程, 尤其 CrO<sub>x</sub> 具有对 ZrO<sub>2</sub> 载体良好的抗烧结性能<sup>[4]</sup>, 在本文的实验中得到了证实。本文研究了 CrO<sub>x</sub> 在 ZrO<sub>2</sub> 上的分散状态及对 ZrO<sub>2</sub> 的抗烧结性能, 同时选择汽车尾气净化中最主要的三个反应之一“CO+NO”作为本文的模型反应, 用微反技术考察了 CrO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化剂对 CO+NO → (1/2) N<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> 的反应活性及中间产物的生成, 并运用 TPD-MS 技术研究了 NO 在 CrO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化剂表面的脱附性能及脱附过程中产物的生成情况。

## 2 实验部分

### 2.1 催化剂制备

\* 通讯联系人  
万方数据

收稿日期: 1999-05-20; 修回日期: 1999-12-03.

$\text{Zr}(\text{OH})_4$  浸吸计量的  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  水溶液, 放置过夜后低温烘干,  $500\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 3 h, Cr 负载量为 0、4.0%、8.0% 和 16% (质量百分数),  $\text{ZrO}_2$  和 8.0%Cr/ $\text{ZrO}_2$  催化剂再在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 2 h.

## 2.2 催化剂表征

XRD 分析在 Rigaku-D/max-III B 型全自动 X 射线衍射仪上进行, 以  $\text{CuK}\alpha$  为靶源. BET 表面积由低温  $\text{N}_2$  吸附测定. NO 的 TPD-MS 实验在改装的 ZHD-01S 型色质联用仪上进行. 在 NO 吸附前, 样品在 He 气流中  $300\text{ }^\circ\text{C}$  预处理 0.5 h, 降至  $50\text{ }^\circ\text{C}$  后脉冲注入 4 mL NO; 在 NO 吸附后, He 气流再吹扫 0.5 h 后开始程序升温; 升温速率为  $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 温度范围为  $50\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2.3 NO+CO 反应性能测定

催化反应在固定床流动体系内进行, 空速  $10000\text{ h}^{-1}$ . 反应气组成为: NO 5.9%、CO 2.9%, 其余为 He, 反应气组成用气相色谱仪分析, 色谱填充柱为 5A 分子筛和 13X 分子筛.

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂的比表面积和物相分析

图 1 为 Cr 负载量不同的  $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$  样品的 XRD 图谱. 从图 1(A) 可以看出, 单纯  $\text{ZrO}_2$  样品以单斜相 ( $m\text{-ZrO}_2$ ) 为主, 并含有少量的四方相 ( $t\text{-ZrO}_2$ ), 随着 Cr 负载量增加,  $m\text{-ZrO}_2$  相逐渐减少, 而  $t\text{-ZrO}_2$  相显著地增加; 当 Cr 负载量达到 8% 时, 仅存在  $t\text{-ZrO}_2$  相. 但进一步提高 Cr 负载量时,  $t\text{-ZrO}_2$  相衍射峰变弱并趋向弥散, 表明  $t\text{-ZrO}_2$  的晶粒变小, 同时在 16%Cr/ $\text{ZrO}_2$  样品中出现  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  相的衍射峰. 单纯  $\text{ZrO}_2$  和 8%Cr/ $\text{ZrO}_2$  样品经  $800\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧后 (见图 1(B)),  $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$  样品中有部分  $t\text{-ZrO}_2$  相转变为  $m\text{-ZrO}_2$ , 但仍以  $t\text{-ZrO}_2$  相为主, 而纯  $\text{ZrO}_2$  样品中仅存在  $m\text{-ZrO}_2$  相. 这表明, Cr 的存在抑制了载体  $\text{ZrO}_2$  从无定形  $\rightarrow t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  的相变过程.

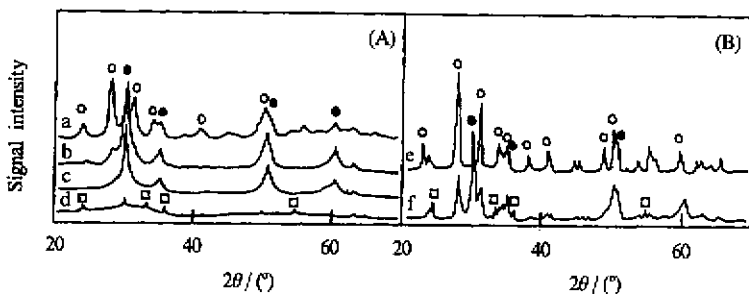


图 1 催化剂经  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (A) 和  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (B) 焙烧后的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of catalysts calcined at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (A) and  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (B)

a.  $\text{ZrO}_2$ ; b. 4%Cr/ $\text{ZrO}_2$ ; c. 8%Cr/ $\text{ZrO}_2$ ; d. 16%Cr/ $\text{ZrO}_2$ ; e.  $\text{ZrO}_2(800\text{ }^\circ\text{C})$ ;

f. 8%Cr/ $\text{ZrO}_2(800\text{ }^\circ\text{C})$ .  $\circ$   $m\text{-ZrO}_2$ ;  $\bullet$   $t\text{-ZrO}_2$ ;  $\square$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$

各样品的 BET 结果 (见表 1) 与其 XRD 的结果是一致的. 表 1 表明随着 Cr 负载量增加,  $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$  样品的比表面积显著增加; 但当 Cr 负载量达到 16% 时,  $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$  样品的比表面积又显著下降, 这是由于比表面较小的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  对  $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$  样品的表面积贡献增大的结果.  $800\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧后  $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  样品的表面积均明显下降, 但  $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$  样品的表面积仍比

纯  $ZrO_2$  要大得多, 这进一步表明  $CrO_x$  是良好的  $ZrO_2$  抗烧结剂。

表 1  $CrO_x/ZrO_2$  催化剂的比表面积数据  
Table 1 Surface area of  $CrO_x/ZrO_2$  catalysts

Catalysis	$ZrO_2$	4.0%Cr/ $ZrO_2$	8.0%Cr/ $ZrO_2$	16%Cr/ $ZrO_2$	$ZrO_2$	8.0%Cr/ $ZrO_2$
Calcination temperature	500 °C	500 °C	500 °C	500 °C	800 °C	800 °C
Surface area / $m^2g^{-1}$	92.6	118.5	171.7	118.8	9.6	35.6

### 3. 2 催化剂的 NO-TPD 结果

图 2 为纯  $ZrO_2$  上的 NO-TPD 谱图。从图上可以看出, 在程序升温过程中,  $NO$ 、 $N_2O$ 、 $O_2$  和  $N_2$  物种被检测到,  $N_2O$ 、 $N_2$  和  $O_2$  的脱附温区与  $NO$  的很一致, 这表明部分  $NO$  吸附物种在程脱过程中发生了离解反应。 $NO$  在  $100 \sim 250$  °C 和  $350 \sim 600$  °C 存在两个脱附峰, 表明  $ZrO_2$  表面存在两种与其作用不同的  $NO$  吸附物种。

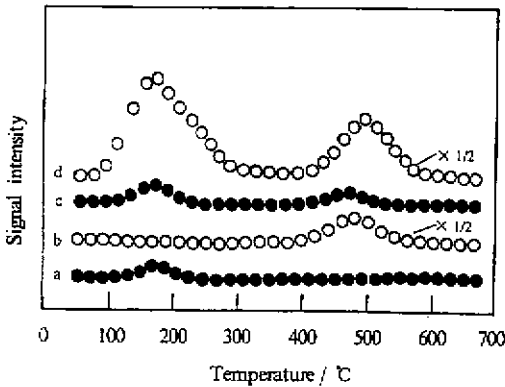


图 2  $ZrO_2$  上的 NO-TPD 谱图

Fig. 2 TPD-MS of NO on  $ZrO_2$

m/e. a.  $N_2O$  44; b.  $O_2$  32; c.  $N_2$  28; d. NO 30

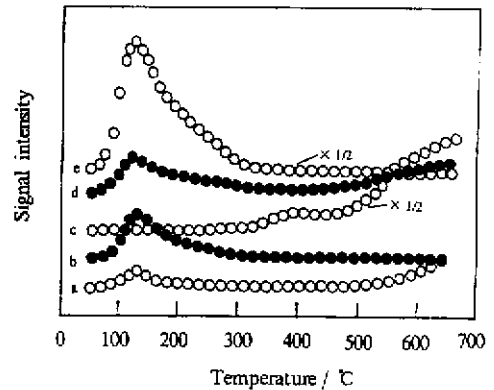


图 3 8%Cr/ $ZrO_2$  上的 NO-TPD 谱图

Fig. 3 TPD-MS of NO on 8%Cr/ $ZrO_2$

a.  $N_2O$ ; b.  $NO_2(m/e=46)$ ; c.  $O_2$ ; d.  $N_2$ ; e. NO

图 3 是 8%Cr/ $ZrO_2$  样品上的 NO-TPD 谱图。结果表明, 在程序升温过程中, 除存在  $NO$ 、 $N_2O$ 、 $N_2$  和  $O_2$  脱附物种外, 在  $50 \sim 350$  °C 还发现  $NO_2$  物种; 在  $300$  °C 以上的温区内出现二个  $O_2$  脱附峰。 $NO$  在 Cr 含量不同的  $CrO_x/ZrO_2$  催化剂上的 TPD 结果极相似, 但随 Cr 含量增加, 高温脱氧峰的面积明显增加, 表明该峰是  $CrO_x$  晶格氧的脱出峰。 $NO$  仅在  $50 \sim 350$  °C 出现一个脱附峰, 这个脱附峰与该脱附温区内的  $N_2$ 、 $N_2O$  和  $NO_2$  的脱附峰较吻合, 但在  $500$  °C 以上温区出现  $N_2$  和  $N_2O$  的脱附峰, 而没有出现  $NO$  脱附峰, 这表明  $NO$  在  $CrO_x/ZrO_2$  催化剂表面也存在两种与其作用不同的  $NO$  吸附物种, 与催化剂表面作用较强的  $NO$  吸附物种在程脱过程中主要发生了离解反应。

根据上述的实验事实及 Chin 等人对  $Ph/SiO_2$  催化剂的研究结果<sup>[9]</sup>, 我们认为  $NO$  在  $CrO_x/ZrO_2$  催化剂表面的热脱附及分解机理为 (下标 a 表示吸附态):





在 350 ℃ 以下温区内, 没有出现 O<sub>2</sub> 脱附峰, 这可能 NO 分解过程中产生的原子氧 (O<sub>a</sub>) 与催化剂表面吸附的 NO 物种形成 NO<sub>2</sub> 而脱附。

### 3.3 NO+CO 反应性能

图 4 和图 5 分别为 8%Cr/ZrO<sub>2</sub> 和 16%Cr/ZrO<sub>2</sub> 催化剂上 NO 与 CO 的反应性能曲线, N<sub>2</sub>O 作为 CO 或 H<sub>2</sub> 的还原 NO 的部分还原产物已有报道<sup>[6]</sup>。从图 4 和图 5 可以看出, CO 和 NO 浓度随着反应温度提高而下降, NO 浓度变化过程中出现一个最小值; 而 N<sub>2</sub>O 浓度随温度变化有一个最大值, NO 浓度达到最小与 N<sub>2</sub>O 浓度达到最大时的反应温度非常一致, N<sub>2</sub> 生成的浓度则随反应温度提高而增加, 至 N<sub>2</sub>O 完全消失时达到最大。这些结果表明, N<sub>2</sub>O 是 CO 还原 NO 的中间产物, 这与卢冠忠等人的研究结果<sup>[7]</sup>是一致的。NO 与 CO 的反应中存在下述两步反应:



当反应温度低于 290 ℃ 时, K<sub>1</sub> ≫ K<sub>2</sub>, 反应过程中以生成中间产物 N<sub>2</sub>O 为主; 随着反应温度提高, K<sub>2</sub> 增大, 当反应温度达到 340 ℃ 以上时, K<sub>2</sub> > K<sub>1</sub>。

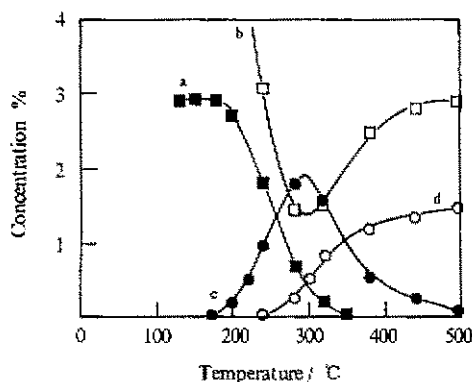


图 4 8.0%Cr/ZrO<sub>2</sub> 催化剂上 NO 的还原性能

Fig. 4 Reduction properties of NO on 8.0%Cr/ZrO<sub>2</sub>

a. CO; b. NO; c. N<sub>2</sub>O; d. N<sub>2</sub>

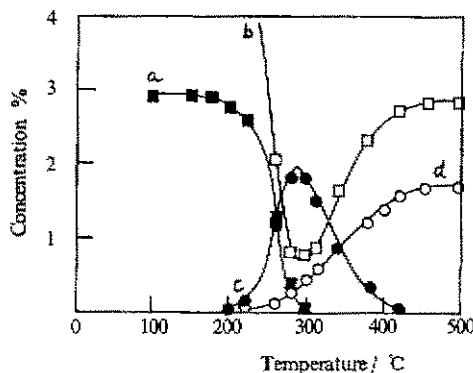


图 5 16%Cr/ZrO<sub>2</sub> 催化剂上 NO 的还原性能

Fig. 5 Reduction properties of NO on 16%Cr/ZrO<sub>2</sub>

a. CO; b. NO; c. N<sub>2</sub>O; d. N<sub>2</sub>

从图 4 和图 5 还可以看出, Cr 负载量提高, NO 与 CO 的反应活性也提高, CO 完全氧化、中间产物 N<sub>2</sub>O 完全消失及 N<sub>2</sub> 浓度达到最大时的反应温度均下降。

### 参 考 文 献

[1] Medaniel M P. *Adv. Catal.*, 1985, 33: 47

[2] Ghiotti G, Garrone E, Zecchina A. *J. Mol. Catal.*, 1988, 46: 61

[3] Zhou R, Wang X Y, Zheng X M, et al. *Appl. Catal. A: General.*, 1997, 162: 213

- [4] Cimino A, Cordischi D, De Rossi S, *et al.* . *J. Catal.* , 1991, **127**: 744  
[5] Chin A A, Bell A T. *J. Phys. Chem.* , 1983, **87**: 3700  
[6] Kokes R J. *J. Phys. Chem.* , 1966, **70**: 296  
[7] Lu Guanzhong (卢冠忠), Wang Ren (汪仁). *Chinese Rare Earth (稀土)*, 1991, **9**: 329

## Studies of the Dispersion State of $\text{CrO}_x$ on $\text{ZrO}_2$ and NO-CO Reaction on $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ Catalyst

Wang Yuejuan<sup>a, b</sup> Zhou Renxian<sup>\*</sup> Zheng Xiaoming<sup>a</sup>

(a. Institute of Catalysis, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

(b. Department of Chemistry, Zhejiang Normal al University, Jinhua 321004)

**Abstract** The effect of  $\text{CrO}_x$  on resisting nodulizing of  $\text{ZrO}_2$  and the dispersion state of  $\text{CrO}_x$  have been studied using XRD and BET techniques. The results indicate that  $\text{CrO}_x$  is an effective antisingering agent for  $\text{ZrO}_2$ , and it also opposes the tetragonal  $\rightarrow$  monoclinic transition. The strong interaction between  $\text{CrO}_x$  and  $\text{ZrO}_2$  is beneficial to the dispersion of  $\text{CrO}_x$  on  $\text{ZrO}_2$  surface. The TPD-MS experiments of NO show that there are two types of adsorbed NO species which interact with  $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$  catalyst in different strength. Dissociation of NO occurs in the process of temperature programmed desorption. The experiment indicates that  $\text{N}_2\text{O}$  is an intermediate of NO-CO reaction. At lower temperature large amount of  $\text{N}_2\text{O}$  will be produced while amount of  $\text{N}_2$  will be larger at higher temperature.

**Key words**  $\text{CrO}_x$ ,  $\text{ZrO}_2$ , NO, Temperature programmed desorption

\* To whom correspondence should be addressed.