

# ZrO<sub>2</sub> 在 Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中对 NO 催化还原反应的作用\*

肖莉 林培琰\*\* 杨志柏 卞国柱

(中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026)

**摘要:** 测定了含 ZrO<sub>2</sub> 的 Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 NO+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 NO+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> 的反应活性,并应用 TPR、XRD、BET 比表面等表征了 ZrO<sub>2</sub> 的加入方式和晶型对 Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂活性和结构的影响,结果表明,ZrO<sub>2</sub> 的加入一定程度地抑制了 Rh<sup>3+</sup> 与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间的相互作用和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相变,提高了催化剂的热稳定性,明显提高了 850 °C 老化样品的 NO+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 反应活性.对于 NO+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> 反应,含 ZrO<sub>2</sub> 样品的选择还原活性却较低,表明反应机理不同,而且 ZrO<sub>2</sub> 对 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的深度氧化有促进作用,但老化后活性下降幅度比不含 ZrO<sub>2</sub> 的样品小.

**关键词:** ZrO<sub>2</sub>; Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; NO 催化还原

**中图分类号:** O643.32

**文献标识码:** A

## 1 引言

ZrO<sub>2</sub> 以其独特的性质越来越多地引起广泛的注意.研究表明,由于 Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在高温氧化气氛中 (>600 °C) Rh<sup>3+</sup> 与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间的强烈相互作用会导致 NO 还原活性大大降低<sup>[1,2]</sup>. 而 ZrO<sub>2</sub> 与 Rh<sup>3+</sup> 之间不存在相互作用<sup>[3,4]</sup>, 从而用 ZrO<sub>2</sub> 作为载体替代或部分替代  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 已被用于汽车尾气净化催化剂的设计中<sup>[5]</sup>.

对于 Rh<sup>3+</sup> 与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间的相互作用虽然已有大量研究<sup>[1,2,5-9]</sup>, 但这种相互作用的机理至今还没有统一的认识, 有关 Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂高温失活的观点有: ① 650 °C 时 Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 极薄地分散在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面<sup>[6]</sup>; ② 800 °C 焙烧时, Rh<sup>3+</sup> 进入  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶格<sup>[1,7]</sup>; ③ 825 °C 时 Rh<sup>3+</sup> 被  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 覆盖<sup>[8]</sup>; ④ 900 °C 焙烧时, 形成一种与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有强烈相互作用的非计量氧化物 Rh<sub>x</sub>O<sub>y</sub><sup>[9]</sup>, 但在不同温度区, Rh 与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的作用程度和状态尚缺乏统一认识. ZrO<sub>2</sub> 对 Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性和结构的影响, 及减缓 Rh<sup>3+</sup> 与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作用的详情, 报导也尚少.

本文研究了 Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中以不同方式加入 ZrO<sub>2</sub> 后, Rh 与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作用强弱的表征; 考察了 ZrO<sub>2</sub> 的含量和晶型对催化剂 NO+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 NO+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> 活性和热稳定性的影响, 由此讨论了助剂 ZrO<sub>2</sub> 的作用机制.

\* 中国-福特研究和发展基金资助项目 (No. 9712301).

\*\* 通讯联系人, Email: fulin@ustc.edu.cn

收稿日期: 1999-02-08; 修回日期: 1999-09-07.

## 2 实验部分

### 2.1 催化剂的制备

采用机械混合法和浸渍法在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中加入  $\text{ZrO}_2$  制得不同的载体,分别表示为  $\text{ZrO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Zr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 将适量  $\text{RhCl}_3$  水溶液等量浸渍于载体上,分别制得  $\text{Rh}^{3+}$  含量为 0.1% 和 1.0% 的催化剂。为了研究  $\text{ZrO}_2$  晶型的影响,我们还制备了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  机械混合四方  $t\text{-ZrO}_2$  的样品。除了特别指明的样品,  $\text{ZrO}_2$  均以单斜相加入,  $\text{ZrO}_2$  含量均为  $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 15\%$ 。

所有样品的制备均在含  $\text{Rh}^{3+}$  溶液浸渍后,  $120\text{ }^\circ\text{C}$  烘干,并于空气气氛中  $500\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 2 h。  $\text{H}_2$  气氛中(流速  $15 \sim 30\text{ mL/min}$ )  $450\text{ }^\circ\text{C}$  还原 1 h 后,制得新鲜样品。老化条件为  $850\text{ }^\circ\text{C}$  空气气氛中焙烧 2 h。

### 2.2 TPR 测试

TPR 实验在连续流动微反应器上进行。样品用量 190 mg, 反应气为含 7.6%  $\text{H}_2$  的  $\text{H}_2/\text{Ar}$  混合气,经 5A 分子筛脱水, 401 脱氧剂脱氧后, 通入反应管(流量为  $20\text{ mL/min}$ )。升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ , 温度范围为  $30 \sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 。尾气由 GC102 型气相色谱仪的热导检测。

### 2.3 XRD 测试

X 射线衍射分析在 D/Max- $\gamma$ A 型 X 射线衍射仪上进行, 激发光源为  $\text{CuK}\alpha(\lambda = 0.15418\text{ nm})$ 。

### 2.4 比表面测定

比表面测定在 SIBATA 公司的 SA-1000 型快速表面测定仪上进行。

### 2.5 催化剂活性评价

对  $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_4$  和  $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$  反应的催化活性评价均在连续流动微反应器上进行, 用 SP-2304 型气相色谱仪进行尾气分析。两根串联的色谱柱中, 一根填充 5A 分子筛, 用于检测  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  和  $\text{NO}$ , 另一根色谱柱中的填充物为 Porapak Q, 用于检测  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$ 。

$\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_4$  反应中, 反应气配比为:  $\text{NO}$  0.5%,  $\text{C}_2\text{H}_4$  0.2%, 用  $\text{Ar}$  作平衡气;  $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$  反应中, 反应气配比为:  $\text{NO}$  0.5%,  $\text{C}_2\text{H}_4$  0.19%,  $\text{O}_2$  3.25%, 其余为  $\text{Ar}$  气。反应空速均为  $9000\text{ h}^{-1}$ 。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 TPR 结果

由于 TPR- $\text{H}_2$  谱中,  $\text{H}_2$  还原的峰温高低可表征  $\text{Rh}^{3+}$  还原的难易程度, 因而可以反映催化剂  $\text{Rh}^{3+}$  与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  之间相互作用的强弱, 两者作用愈强, 还原峰温愈高, 而耗氢峰面积的大小则反映了相应可还原物种(例如  $\text{Rh}^{3+}$ ) 的量和还原程度。图 1 为未经  $\text{H}_2$  还原样品前体的 TPR 谱。从图 1 可见, 样品 (a)  $1.0\% \text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 TPR 谱在  $130 \sim 280\text{ }^\circ\text{C}$  区域有一个平坦的低温还原峰, 在  $280\text{ }^\circ\text{C}$  以上有一个很强的还原峰, 峰尖温度为  $450\text{ }^\circ\text{C}$ 。这说明催化剂在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧过程中,  $\text{Rh}^{3+}$  与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  之间就已存在较强的相互作用。以机械混合方式加入  $\text{ZrO}_2$  的样品 (b)  $\text{Rh}/\text{ZrO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 TPR 谱与  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 TPR 谱有较大差别, 出现三个明显的还原峰。低温还原峰中心温度在  $215\text{ }^\circ\text{C}$ , 另外两个还原峰的峰尖温度分别为  $330\text{ }^\circ\text{C}$  和  $406\text{ }^\circ\text{C}$ , 而在  $430\text{ }^\circ\text{C}$  以上几乎完全回到基线。用浸渍法加入  $\text{ZrO}_2$  的 (c) 号样品, 在  $230\text{ }^\circ\text{C}$  的低温还原峰变得很强, 高温部分的还原峰峰强明显降低, 说明加入  $\text{ZrO}_2$  后, 出现了更多易还原的  $\text{Rh}^{3+}$  物种, 即  $\text{ZrO}_2$  的加入确实降低了  $\text{Rh}^{3+}$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的相互作用, 而用浸渍法加入  $\text{ZrO}_2$  的 (c) 号样

品,  $ZrO_2$  在表面分散更均匀, 因而有可能更有效地降低  $Rh^{3+}$  和  $\gamma-Al_2O_3$  之间的相互作用。

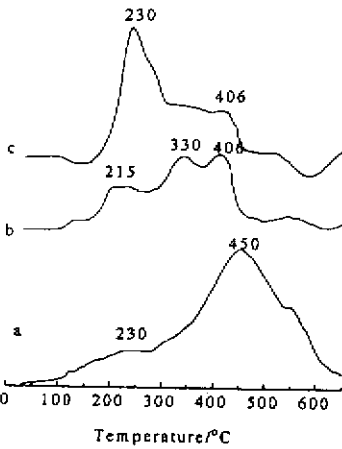


图1 样品前驱体的TPR谱图

Fig. 1 TPR profile of precursors (before reduced by  $H_2$  at  $450\text{ }^\circ\text{C}$ )

(a) 1.0%  $Rh/\gamma-Al_2O_3$ ; (b) 1.0%  $Rh/ZrO_2 + \gamma-Al_2O_3$ ; (c) 1.0%  $Rh, Zr/\gamma-Al_2O_3$

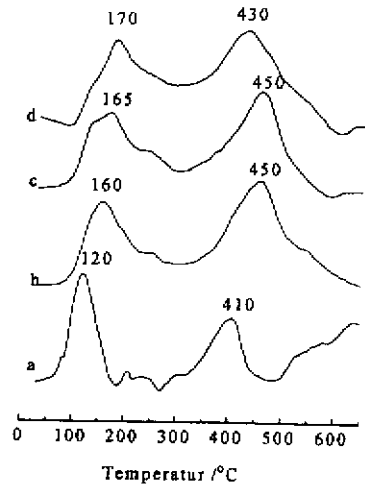


图2 新鲜样品的TPR谱图

Fig. 2 TPR profile of fresh samples calcined at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  for 2h

(a) 1.0%  $Rh/\gamma-Al_2O_3$ ; (b) 1.0%  $Rh/ZrO_2 + \gamma-Al_2O_3$ ; (c) 1.0%  $Rh/t-ZrO_2 + \gamma-Al_2O_3$ ; (d) 1.0%  $Rh, Zr/\gamma-Al_2O_3$

将已在  $450\text{ }^\circ\text{C}$   $H_2$  还原 1 h 的样品再在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  空气气氛焙烧 2 h, 然后做 TPR 谱, 结果如图 2 所示。所有样品在  $100 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  之间均有很强的低温还原峰, 和图 1 差别很大, 表明样品经氧化还原循环后,  $Rh^{3+}$  在催化剂表面分散状态发生变化, 并且出现与  $\gamma-Al_2O_3$  之间几乎无相互作用的  $Rh^{3+}$  物种。其中 (a) 号样品 1.0%  $Rh/\gamma-Al_2O_3$  的低温还原峰峰尖温度为  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , 而加入  $ZrO_2$  的样品其低温还原峰宽化, 并且峰尖温度提高至  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , 研究表明负载在  $\gamma-Al_2O_3$  上  $Rh_2O_3$  的还原温度随着  $Rh_2O_3$  颗粒的增大而降低<sup>[10]</sup>。因此, 可以认为在催化剂氧化还原循环中  $ZrO_2$  的加入提高了  $Rh^{3+}$  在  $\gamma-Al_2O_3$  的分散度。对于 (a) 号 1.0%  $Rh/\gamma-Al_2O_3$  样品, 除了  $120\text{ }^\circ\text{C}$  的低温还原峰外, 在  $410\text{ }^\circ\text{C}$  有一个较小的还原峰, 此外  $500\text{ }^\circ\text{C}$  以上还有很强的高温还原峰。而加入  $ZrO_2$  的样品并没有出现明显的高温还原峰, 而峰尖温度在  $430 \sim 450\text{ }^\circ\text{C}$  的耗氢峰明显变强并宽化, 与低温还原峰拖尾部分重叠。各耗氢峰相对面积见表 1。从相对峰面积来看, 加入  $ZrO_2$  后, 低温还原峰  $\alpha$  峰面积略有增加, 与  $\gamma-Al_2O_3$  有较低相互作用的  $Rh^{3+}$  物种的还原峰  $\beta$  峰面积明显增加, 而表征  $Rh^{3+}$  和  $\gamma-Al_2O_3$  有强相互作用的  $\gamma$  峰基本消失, 说明  $ZrO_2$  的加入降低了  $Rh^{3+}$  与  $\gamma-Al_2O_3$  之间的相互作用。

表1 TPR谱图中耗氢峰的相对面积

Table 1 Relative peak area of  $H_2$  consumption

Sample	$\alpha(120 \sim 170\text{ }^\circ\text{C})$	$\beta(410 \sim 450\text{ }^\circ\text{C})$	$\gamma(>500\text{ }^\circ\text{C})$
$Rh/\gamma-Al_2O_3$	5.8	4.5	5.8
$Rh/ZrO_2 + \gamma-Al_2O_3$	6.0	13	-
$Rh/t-ZrO_2 + \gamma-Al_2O_3$	6.4	12	-
$Rh, Zr/\gamma-Al_2O_3$	6.9	16	-

图 3 是样品经 850 °C 老化 2 h 后的 TPR 谱。老化后所有样品的 TPR 谱均较为相似, 低温还原峰消失, 只在 350 °C 以上有一高温还原峰。结合图 2 所示的 TPR 分析, 这个峰可作为  $\text{Rh}^{3+}$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  有较强相互作用的量度。含  $\text{ZrO}_2$  的 (b)、(c)、(d) 三个老化样品和  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  老化样品相比, 有两个区别。一是前者的起始还原温度有所降低, 从 250 °C 开始就有少量  $\text{Rh}^{3+}$  物种逐渐被还原, 而 (a) 号不含 Zr 的样品从 300 °C 开始才有  $\text{Rh}^{3+}$  还原发生。说明 850 °C 老化过程大大增强了  $\text{Rh}^{3+}$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  之间的相互作用, 从而使  $\text{Rh}^{3+}$  物种难以还原, 而  $\text{ZrO}_2$  的加入略为减轻了这种相互作用。另一点是  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  老化样品在 600 °C 以后, 存在第三个峰, 表明在这个样品中, 部分  $\text{Rh}^{3+}$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  有更强的相互作用, 可能  $\text{Rh}^{3+}$  进入  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的晶格, 因而还原温度很高。而含 Zr 的三个样品尽管有  $\text{Rh}^{3+}$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相互作用较强的物种, 看来  $\text{Rh}^{3+}$  尚未进入  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的晶格。图 2 中 500 °C 焙烧的样品也有类似情况。

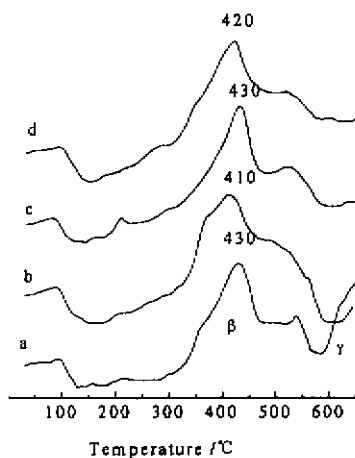


图 3 老化样品的 TPR 谱图

Fig. 3 TPR profile of aged samples calcined at 850 °C for 2 h

- a. 1.0%Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; b. 1.0%Rh/ $\text{ZrO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  
c. 1.0%Rh/ $t\text{-ZrO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  
d. 1.0%Rh,  $\text{Zr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

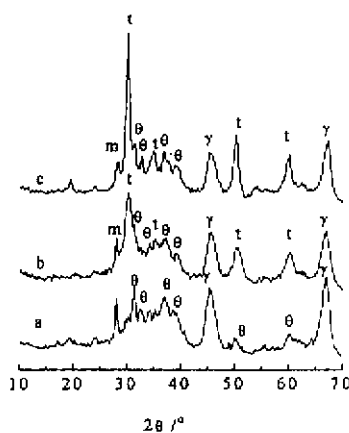


图 4 老化样品的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of aged samples calcined at 850 °C for 2 h

- a. 0.1%Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; b. 0.1%Rh/ $\text{ZrO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  
c. 0.1%Rh/ $t\text{-ZrO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  
 $\gamma$ :  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\theta$ :  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $t$ :  $t\text{-ZrO}_2$ ;  $m$ :  $m\text{-ZrO}_2$ .

### 3. 2 XRD 结果

0.1%Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、0.1%Rh/ $\text{ZrO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和 0.1%Rh/ $t\text{-ZrO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  老化样品的 XRD 谱如图 4 所示。不含  $\text{ZrO}_2$  的 0.1%Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  经 850 °C 老化 2 h 后出现了过渡相  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰 ( $\theta = 31.3, 32.8, 37.0$ ), 而加入  $m\text{-ZrO}_2$  或  $t\text{-ZrO}_2$  后一定程度地抑制了  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  的生成。同时还注意到 0.1%Rh/ $\text{ZrO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  经 850 °C 老化后单斜晶型的  $m\text{-ZrO}_2$  发生相变形成四方晶型的  $t\text{-ZrO}_2$ , 而 0.1%Rh/ $t\text{-ZrO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  经 850 °C 老化后  $\text{ZrO}_2$  仍然以四方晶相存在, 表明  $t\text{-ZrO}_2$  是高温处理后的稳定晶型。

### 3. 3 BET 比表面结果

比表面测定结果见表 2。结果表明, 加入  $\text{ZrO}_2$  后新鲜和老化样品的比表面均较不加  $\text{ZrO}_2$  的  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的比表面低, 这与  $\text{ZrO}_2$  本身的比表面较低有关。经 850 °C 老化后, 单斜  $m\text{-ZrO}_2$

和四方  $t-ZrO_2$  的比表面均大大降低,这可能是导致催化剂比表面降低主要原因,因而从比表面结果并不能看出  $ZrO_2$  的加入对  $\gamma-Al_2O_3$  的热稳定性和抗烧结性的影响。

表2 各样品的比表面及 NO 转化率为 50% 和 90% 时对应的反应温度

Table 2 Catalytic activities of 0.1% Rh catalysts for  $NO+C_2H_4$  reaction

Catalyst	Fresh sample			Aged sample		
	$T_{NO\ 50\% \text{ CONV.}}$	$T_{NO\ 90\% \text{ CONV.}}$	$SA/m^2 g^{-1}$	$T_{NO\ 50\% \text{ CONV.}}$	$T_{NO\ 90\% \text{ CONV.}}$	$SA/m^2 g^{-1}$
$Rh/\gamma-Al_2O_3$	327	342	167	457	483	145
$Rh,Zr/\gamma-Al_2O_3$	316	335	142	442	463	114
$Rh/t-ZrO_2+\gamma-Al_2O_3$	323	339	160	389	410	137
$Rh/ZrO_2+\gamma-Al_2O_3$	328	339	146	438	453	125
$Rh/ZrO_2(22)+\gamma-Al_2O_3^*$	329	342	91.7	390	417	78.4
$Rh/ZrO_2$	314	332	26.2	382	400	16.0
$ZrO_2$	-	-	49.8	-	-	14.2
$t-ZrO_2$	-	-	90.8	-	-	40.8

\*  $ZrO_2$  22%, and  $ZrO_2$  15% for other samples.

### 3.4 $NO+C_2H_4$ 反应的活性

各催化剂新鲜及 850 °C 老化处理后样品 NO 转化率达到 50% 和 90% 时对应的反应温度见表 2。从表 2 可见,在无氧条件下加  $ZrO_2$  的  $Rh/\gamma-Al_2O_3$  系列催化剂对  $C_2H_4$  非选择还原 NO 具有较高的活性。

从表 2 的数据来看,新鲜样品的活性差别非常小,其中浸渍法加入 Zr 的  $Rh, Zr/\gamma-Al_2O_3$  温度略低,最接近  $Rh/ZrO_2$  的活性,可能是前者样品中 Rh 的分散度较高,而经 850 °C 老化后,各样品 NO 还原活性有明显差别。加入  $ZrO_2$  后各样品的 NO 还原活性有所提高,提高的程度随  $ZrO_2$  的加入方式、含量和晶型的不同而有较大差别,对于机械混合加入  $ZrO_2$  的样品,随着  $ZrO_2$  含量的增加,其 NO 还原活性亦增加。当  $ZrO_2$  含量增加至 22% 时,样品的 NO 还原活性接近纯  $ZrO_2$  负载的 Rh 催化剂,这和  $ZrO_2$  有抑制  $Rh^{3+}$  与  $\gamma-Al_2O_3$  相互作用的功能有关。以浸渍法加入  $ZrO_2$  的样品的 NO 还原活性较机械混合加入  $ZrO_2$  的样品的活性略低,说明  $ZrO_2$  直接与  $\gamma-Al_2O_3$  混合的效率较高。样品老化后,  $Rh/ZrO_2$  的活性明显高于  $Rh/\gamma-Al_2O_3$ , 尽管后者的比表面比前者高 9 倍,结合 Rh 含量为 1.0% 老化样品的 TPR 结果,表明在无氧条件下  $C_2H_4$  还原 NO 的活性中心可能是与  $\gamma-Al_2O_3$  之间无相互作用或相互作用较弱的易还原的  $Rh^{3+}$  物种,此外含四方晶型  $t-ZrO_2$  的  $Rh/t-ZrO_2(15)+\gamma-Al_2O_3$  老化样品 NO 还原活性明显高于其它样品,这可能与所用  $t-ZrO_2$  经 850 °C 老化后仍然有较高的比表面,使  $Rh^{3+}$  保持较高的分散度有关。

### 3.5 $NO+C_2H_4+O_2$ 反应的活性

加  $ZrO_2$  的  $Rh/\gamma-Al_2O_3$  系列催化剂新鲜样品和经 850 °C 老化处理后  $C_2H_4$  选择还原 NO 的最大 NO 转化率和最适温度  $T_{max}$  见表 3。从表 3 可见,富氧条件下  $C_2H_4$  选择还原 NO 的活性均较低,并且它和无氧时的  $NO+C_2H_4$  反应的温度—转化率曲线不同,由于在较高温度时存在  $C_2H_4$  完全氧化的竞争反应,因而出现了 NO 转化的极大值后开始下降,图 5 为 0.1% $Rh/\gamma-Al_2O_3$  新鲜样品的  $NO+C_2H_4$  和  $NO+C_2H_4+O_2$  的温度—转化率曲线。

表 3 各样品的最高 NO 选择还原活性及其对应反应温度

Table 3 Maximum NO conversion to  $N_2$  and  $T_{max}$  for  $NO + C_2H_4 + O_2$  reaction

Catalyst	Fresh sample		Aged sample	
	Max NO conv.%	$T_{max}/^\circ C$	Max O conv.%	$T_{max}/^\circ C$
1%Rh/ $\gamma-Al_2O_3$	34.7	340	20.7	420
1%Rh/Zr+ $\gamma-Al_2O_3$	21.8	340	14.5	410
1%Rh/t-Zr+ $\gamma-Al_2O_3$	22.5	340	16.2	420
1%Rh,Zr/ $\gamma-Al_2O_3$	20.3	330	14.0	400
0.1%Rh/ $\gamma-Al_2O_3$	25.4	390	8.7	450
0.1%Rh/ $\gamma-Al_2O_3$	-	-	14.4	440*
0.1%Rh/ $ZrO_2$	18.3	330	7.1	400

\* Aged at  $700^\circ C$  for 2h; The others aged at  $850^\circ C$  for 2h.

表 3 的数据表明, 0.1%Rh/ $\gamma-Al_2O_3$  新鲜样品的 NO 转化率比 0.1%Rh/ $ZrO_2$  高, 但经  $850^\circ C$  老化后, NO 还原的选择性明显降低, 与 0.1%Rh/ $ZrO_2$  的 NO 还原选择性相近, 但最适温度高了  $50^\circ C$ , 这也和  $Rh^{3+}$  与  $Al_2O_3$  之间的相互作用有关。

Rh 含量增加至 1.0% 时,  $Rh/\gamma-Al_2O_3$  的 NO 还原选择活性明显增加, 但加入  $ZrO_2$  后 NO 还原的选择性大大降低。经  $850^\circ C$  老化 2h 后各催化剂的 NO 还原选择性均显著下降, 和含量为 0.1%Rh 样品情况类似, 而加  $ZrO_2$  后 NO 选择性降低的幅度小于不加  $ZrO_2$  的  $Rh/\gamma-Al_2O_3$ 。这说明  $ZrO_2$  的加入仍有利于减轻  $Rh^{3+}$  与  $Al_2O_3$  之间的相互作用, 降低催化剂的高温失活。但是从表 3 的数据表明, 加入  $ZrO_2$  的样品的 NO 选择性低于不加  $ZrO_2$  的  $Rh/\gamma-Al_2O_3$ , 表明含  $O_2$  条件下反应机理有变化。文献报道,  $ZrO_2$  作为助剂能促进催化剂的 CO 氧化反应<sup>[11, 12]</sup>, 因此 NO 选择性低也可能是由于  $ZrO_2$  的加入更有利于  $C_2H_4$  完全氧化的竞争反应。在加  $ZrO_2$  的样品中, 机械混合加入 t- $ZrO_2$  样品的 NO 选择性比其它加 Zr 的样品略高, 这与无氧条件下  $NO + C_2H_4$  反应的情况相同。

#### 4 结论

$Rh/\gamma-Al_2O_3$  的 TPR- $H_2$  谱图中出现的三个还原峰 ( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ ) 可以用来定量表征  $Rh^{3+}$  和  $\gamma-Al_2O_3$  相互作用的强弱和相对量。 $Rh/\gamma-Al_2O_3$  中加入 15% $ZrO_2$  后, 可抑制在  $850^\circ C$  空气气氛中老化时  $Rh^{3+}$  进入  $\gamma-Al_2O_3$  的晶格。在不含氧条件下,  $NO + C_2H_4$  反应中, 含 Zr 的 0.1% $Rh/\gamma-Al_2O_3$  系列催化剂的 NO 转化活性均较高。在  $850^\circ C$  空气气氛老化处理 2h 后, 0.1%Rh/ $ZrO_2$  的 NO 转化活性明显高于 0.1%Rh/ $\gamma-Al_2O_3$ , 而以机械混合法加入 t- $ZrO_2$  的 0.1%Rh/ $\gamma-Al_2O_3$  老化样品, 其 NO 转化活性和 Rh/ $ZrO_2$  相近。在  $NO + C_2H_4 + O_2$  反应中, NO 转化活性均较低, 表明

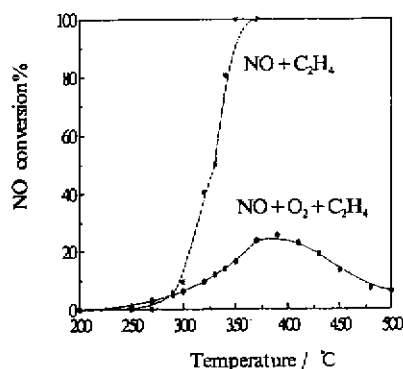


图 5 0.1%Rh/ $\gamma-Al_2O_3$  新鲜样品上 NO 转化率与反应温度的关系

Fig. 5 Conversion of NO vs. temperature for fresh 0.1%Rh/ $\gamma-Al_2O_3$  catalyst

$ZrO_2$  的加入使反应机理变化, 并且更有利于  $C_2H_4$  的完全氧化反应, 但在高温下,  $ZrO_2$  对抑制  $Rh^{3+}$  和  $\gamma-Al_2O_3$  相互作用和抑制  $\gamma-Al_2O_3$  的相变仍有效。

### 参 考 文 献

- [1] Yao H C, Japar S, Shelef M. *J. Catal.*, 1977, **50**: 407
- [2] Beck D D, Carr C J. *J. Catal.*, 1993, **144**: 296
- [3] Yao H Y, Stepien H K, Gandhi H S. *J. Catal.*, 1980, **61**: 547
- [4] Jozwiak W K. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1986, **30**: 345
- [5] Kanesaka H. Japanese Patent JP 02, 265, 646, 1990
- [6] Yates D J C, Prestidge E B. *J. Catal.*, 1987, **106**: 549
- [7] Wong C, McCabe R W. *J. Catal.*, 1989, **119**: 47
- [8] Chen J G, Colaianni M L, Chen P J, Yates J T Jr, Fisher G B. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**: 5094
- [9] Beck D D, Capehant T W, Wong C, Belton D N. *J. Catal.*, 1993, **144**: 311
- [10] Martin D, Duprez D. *Appl. Catal. A*, 1995, **31**: 297
- [11] Yu Shouming (俞寿明), Sun Chaohong (孙朝红), Lin Peiyan (林培琰). *Chinese Journal of Chemical Physics* (化学物理学报), 1997, **10**: 68
- [12] Zhou Renxian (周仁贤), Ding Yunjie (丁云杰), Jiang Xiaoyuan (蒋晓源), Zheng Xiaoming (郑小明). *Chinese Journal of Molecular Catalysis* (分子催化), 1996, **10**: 226

## The Effect of $ZrO_2$ on the $Rh/\gamma-Al_2O_3$ Catalyst for NO Catalytic Reduction\*

Xiao Li Lin Peiyan\*\* Yang Zhibo Bian Guozhu

(Department of Chemistry Physics University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** The effect of  $ZrO_2$  additives on  $Rh/\gamma-Al_2O_3$  was studied. The TPR, XRD, BET surface area and the catalytic activity of  $NO+C_2H_4$  and  $NO+C_2H_4+O_2$  reactions were measured for the catalysts with variety of crystal phases and doping manners of  $ZrO_2$ . It is found that the  $ZrO_2$  possesses the ability of depressing the interaction between  $Rh^{3+}$  and  $\gamma-Al_2O_3$  and retarding the phase transition of  $\gamma-Al_2O_3$  to some extent. The reaction activity of  $NO+C_2H_4$  is pronounced enhanced during  $ZrO_2$  doped onto the  $Rh/\gamma-Al_2O_3$  after aging at  $850^\circ C$  in atmosphere for 2h than that of the  $Rh/\gamma-Al_2O_3$ , while the activity of SCR for the samples is low and the sample containing  $ZrO_2$  is lower than that of the  $Rh/\gamma-Al_2O_3$ . It implicates that the reaction mechanism is quite different between  $NO+C_2H_4$  and  $NO+C_2H_4+O_2$ . The competitive full oxidation of  $C_2H_4$  promoting by  $ZrO_2$  is suggested.

**Key words**  $ZrO_2$ ,  $Rh/\gamma-Al_2O_3$ , NO catalytic reduction

\* Project supported by the China-Ford Research and Development Fund (No.9712301).

\*\* To whom correspondence should be addressed.