

介孔交联蒙脱土固体酸催化剂的结构与性能

郭锡坤* 张俊豪 韩宝诚 鲍仁周

(汕头大学化学系, 汕头 515063)

摘要: 采用溶胶凝胶法制备介孔钛交联蒙脱土, 再采用 SO_4^{2-} 和 CeO_2 进行两次改性, 然后以之为载体, 制备铜基交联蒙脱土介孔固体酸催化剂。催化剂的结构通过 BET、XRD、TPR、Py-IR、FTIR、XPS 和 SEM 等手段进行表征, 并研究了它们在富氧条件下对丙烯选择还原 NO 的催化性能。结果表明, 钛交联剂能很好地撑开蒙脱土的土层, 形成良好的介孔结构, 其孔径分布集中在 3~7 nm, 并且使制得的交联蒙脱土载体的比表面积明显增大; SO_4^{2-} 与钛形成了螯合双配位结构, 增加了催化剂表面的酸量, 促使了 Brönsted(B)酸中心的形成; 铜和铈的相互作用阻止了铜晶粒的团聚, 促进了铜的还原作用, 有效地提高了催化剂的性能。

关键词: 钛交联蒙脱土; 氧化铈; SO_4^{2-} 改性; 丙烯选择还原 NO

中图分类号: O643/X7 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2005)10-1483-07

Structure and Catalytic Properties of Mesoporous Ti-Pillared Montmorillonite Solid Acid Catalysts

GUO Xi-Kun* ZHANG Jun-Hao HAN Bao-Cheng BAO Ren-Zhou

(Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063)

Abstract: Mesoporous Ti-pillared montmorillonite was prepared by employing a Sol-Gel method, and then was modified by SO_4^{2-} and CeO_2 respectively. With this material as carrier, Cu-based Ti-pillared montmorillonite mesoporous solid acid catalysts was therefore prepared. Structure of the prepared catalyst was characterized by means of BET, XRD, TPR, Py-IR, FTIR, XPS and SEM. The catalytic properties of the material for the selective reduction of NO by propylene in excess of oxygen were further studied. The results indicate that the pillaring agent can effectively insert into the layer of montmorillonite, creating a good mesoporous structure with the distribution of pores diameters centered at 3 to 7 nm, and furthermore, obviously increasing its specific surface area. In addition, it was revealed that the chelating ligand structure formed by SO_4^{2-} with Ti caused an increase in the acid amount and facilitated the formation of Brönsted acid sites. Moreover, the presence of CeO_2 promoter greatly prevented the aggregation of copper crystallites. Consequently, the reduction efficacy of copper was enhanced and the performance of the prepared catalysts was significantly improved.

Key words: Ti-pillared montmorillonite; CeO_2 ; SO_4^{2-} modification; selective reduction of NO by propylene

0 引 言

由于燃煤烟气和汽车尾气的过度排放, 氮氧化物(其中 NO 占 90%以上)对大气环境污染日趋严重, 不但会形成光化学烟雾, 产生酸雨, 而且会造成人体

呼吸道危害。因此, 如何有效地消除氮氧化物已成为目前环境保护中一个非常令人关注的重要课题^[1]。自从日本科学家 Iwamoto 等^[2]报道了在 Cu-ZSM-5 催化剂上, 烃类化合物能选择性地还原 NO 以来, 烃类选择还原 NO 的方法及其催化剂的研制成为热点课

收稿日期: 2005-03-06。收修改稿日期: 2005-05-20。

广东省科技计划项目(No.2003C33004)、汕头大学研究与发展项目(No.130-512042)。

*通讯联系人。E-mail: xkgou@stu.edu.cn。

第一作者: 郭锡坤, 男, 58 岁, 教授; 研究方向: 固体酸催化剂的制备与催化性能的研究。

题。至今的研究结果表明,分子筛类催化剂虽然活性好,但因水热稳定性差,在水蒸气存在情况下容易失活而未能得到实际应用^[3]。

交联粘土具有较好的酸性和热稳定性,具有二维孔结构,是当前受到重视的新型催化材料之一。近年来 Valerde 等^[4]为克服分子筛类催化剂的缺点,尝试利用交联粘土代替分子筛作为载体,研制新型的催化剂,但其活性尚待提高。本文以制备更高催化活性的交联粘土催化剂为目的,采取了新的措施,首先以钛酸丁酯为钛源,利用溶胶凝胶法能对钛源进行控制的优点,制得具有良好介孔结构的钛交联蒙脱土。然后再对介孔钛交联蒙脱土引入 SO_4^{2-} 和 CeO_2 进行两次改性,以其为载体,制成铜基催化剂。结果表明,这一措施能较大幅度地提高催化剂的性能。为揭示催化剂性能与结构的关系,本文通过 BET、XRD、TPR、Py-IR、FTIR 和 XPS 等手段对催化剂的结构进行表征。

1 实验部分

1.1 钛交联蒙脱土(Ti-PILM)和 SO_4^{2-} 改性钛交联蒙脱土(SO_4^{2-} /Ti-PILM)的制备

钛交联剂的制备:钛酸丁酯和乙醇按照体积比 1:20 的比例配成混合溶液 I; H_2O 和乙醇按 1:10 的比例,并加入 1% 的浓盐酸,配成混合溶液 II;然后按钛酸丁酯和 H_2O 体积比 1:4 将混合溶液 II 缓慢滴加到混合溶液 I 中,不断搅拌,溶液在室温老化 24 h。

钛交联蒙脱土(Ti-PILM)的制备:原料采用河南信阳的钠基蒙脱土,用水漂洗,去除不溶漂浮物,用沉降分离法提取纯净的蒙脱土(Na-M),烘干后,用蒸馏水将其配制成 0.15% 的土液。将上述制得的钛交联剂缓慢加入土液中,加完后继续搅拌 3 h,然后室温老化 48 h,洗涤至无 Cl^- ,80 °C 烘干,制得 Ti-PILM。

SO_4^{2-} 改性钛交联蒙脱土(SO_4^{2-} /Ti-PILM)的制备:将上述得到的 Ti-PILM 用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 进行浸渍,负载上 30wt% 的 SO_4^{2-} ,然后在 400 °C 下焙烧 2 h,制得 SO_4^{2-} /Ti-PILM。

1.2 CeO_2 改性 SO_4^{2-} /Ti-PILM(CeO_2 /SO₄²⁻/Ti-PILM)的制备

将上述的 SO_4^{2-} /Ti-PILM 等量浸渍于 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液中,浸渍 24 h,负载上 2wt% Ce^{3+} ,然后在 80 °C 左右干燥,500 °C 下焙烧 2 h,制得 CeO_2

/SO₄²⁻/Ti-PILM。

1.3 Cu 基催化剂的制备

将 Na-M、Ti-PILM、 SO_4^{2-} /Ti-PILM 和 CeO_2 /SO₄²⁻/Ti-PILM 分别等体积浸渍于 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,负载上 3wt% 的 Cu^{2+} ,然后 80 °C 烘干,500 °C 焙烧 2 h,制得的铜基催化剂分别简写为 Cu/Na-M、Cu/Ti-PILM、Cu/SO₄²⁻/Ti-PILM 和 Cu/CeO₂/SO₄²⁻/Ti-PILM。

1.4 催化剂活性评价

催化活性评价在微型固定床石英反应器(直径为 8 mm)中进行。反应原料气组成为: $\varphi(\text{NO})=0.20\%$, $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6)=0.12\%$, $\varphi(\text{O}_2)=2.00\%$,用 He 平衡。催化剂用量为 0.5 g。反应气体空速为 $12\,000 \text{ h}^{-1}$ 。反应气体组成用“福立 9790”气相色谱仪检测,六通阀进样,载气为 He,填充柱为 Porapak N 和 5A 分子筛,柱温为 120 °C,热导检测,桥电流为 155 mA。用 FGA-4100 五组分汽车尾气分析仪定量分析反应产物。通过 N_2 的生成计算 NO 的转化率,以 NO 的转化率评价催化剂的催化活性。

1.5 催化剂的表征

低角 XRD 测试在日本 Rigaku Dmax/rA 型转靶 X 射线衍射仪上进行(Cu K α , 石墨单色器滤波, $\lambda=0.154\,18 \text{ nm}$,管压 40 kV,管流 100 mA);广角 XRD 测试在日本 SHIMAZU-610X-射线衍射仪上进行(Cu K α , 石墨单色器滤波, $\lambda=0.154\,05 \text{ nm}$,管压 30 kV,管流 25 mA)。

比表面积和孔径测试在美国 TriStar 3000 Micromeritics 型吸附仪上进行,样品在 200 °C 时抽空预处理 2 h,以氮气为吸附质,液氮温度下进行吸附,用 BET 方法处理,采用 BJH 法由脱附分支测算孔径分布。

吡啶吸附红外光谱(Py-IR)测试在美国 PE 公司的 Spectrum 2000 FTIR 光谱仪上进行(MCT-B 检测器,谱图分辨率 4 cm^{-1} ,扫描 32 次)。催化剂吸附吡啶前先在氧气中升温至 500 °C,并恒温处理 1 h,抽真空后降温至一定温度并测催化剂背景谱,待降温至 100 °C,吸入吡啶 15 min 后抽真空,然后升温到一定温度并测谱。

采用美国 NICOLET MAGNA-IR Spectrometer 750 对催化剂进行红外光谱(FTIR)测定,将催化剂与溴化钾以 1:100 比例混合,研磨制成测试所需的样品,室温下在 $400\sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围进行测试。

程序升温还原(TPR)测试在自装的 TPR-色谱装

置上进行,催化剂用量 50 mg,实验前催化剂先于 500 °C 下在 $O_2/He(20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}, 25\% O_2)$ 气流中处理 30 min 以净化其表面,待温度降至室温后切换成 $H_2/Ar(20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}, 5\% H_2)$ 混合气,在基线平稳后以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率进行程序升温还原反应。

X 射线光电子能谱 (XPS) 测试在美国 Physical Electronics 公司生产的 Quantum 2000 Scanning Escal Microprob 能谱仪上进行。仪器的激发源是单色化 Al $K\alpha$,束斑为 100 nm,25 W,通能为 46.95 eV,步长为 0.2 eV,扫描次数为 80 次。各元素的电子结合能以表面污染碳 C1s(284.6 eV)作为内标。

扫描电子显微镜测试在日本电子公司(JEOL)生产的环境扫描电子显微镜(Philips XS30-ESEM)上进行。

2 结果与讨论

2.1 溶胶凝胶法制备 Ti 交联剂、 SO_4^{2-} 和 CeO_2 的引入对催化剂性能的影响

为考察溶胶凝胶法制备的 Ti 交联剂、 SO_4^{2-} 和 CeO_2 对催化性能的影响,以 Cu/Na-M、Cu/Ti-PILM、Cu/ SO_4^{2-} /Ti-PILM 和 Cu/ CeO_2 / SO_4^{2-} /Ti-PILM 作对比,在相同条件下测定其对于丙烯选择还原 NO 的催化活性,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,催化剂的活性依次为 Cu/Na-M < Cu/Ti-PILM < Cu/ SO_4^{2-} /Ti-PILM < Cu/ CeO_2 / SO_4^{2-} /Ti-PILM,经过 Ti 交联剂交联之后,催化活性明显提高,能使 NO 最大转化率达到 51.6%,采用 SO_4^{2-} 改性后催化活性又大幅度提高,能使 NO 最大转化率达到 72.0%, CeO_2 的添加又能使催化活性进一步提高,可使 NO 最大转化率高

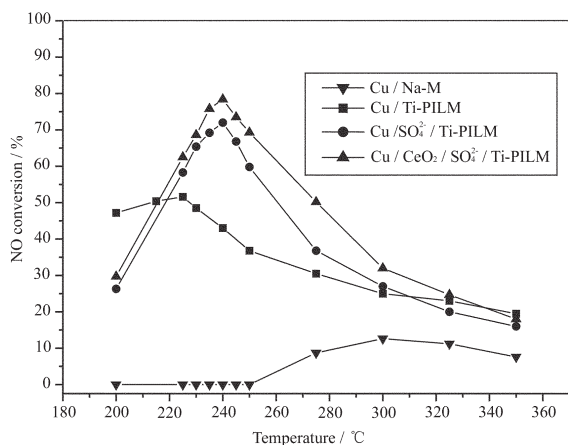


图 1 SO_4^{2-} 和 CeO_2 的引入对催化剂活性的影响
Fig.1 Effect of SO_4^{2-} and CeO_2 introduction on catalytic activity

78.4%,而 Valerde 等^[4]报道的为 52%。这表明本文采取的制备措施效果良好。催化剂的性能与其结构密切相关,下文进一步探讨其结构与性能的关系。

2.2 低角 XRD 测试分析

为了考察 Ti 交联剂对蒙脱土土层的支撑效果和 SO_4^{2-} 、 CeO_2 的影响,采用低角 XRD 测试了 Cu/Na-M、Cu/Ti-PILM、Cu/ SO_4^{2-} /Ti-PILM 和 Cu/ CeO_2 / SO_4^{2-} /Ti-PILM 的(001)面衍射峰 2θ 的度数,结果如图 2,并按图 2 的 2θ 计算其层间距 d_{001} 值,结果如表 1。

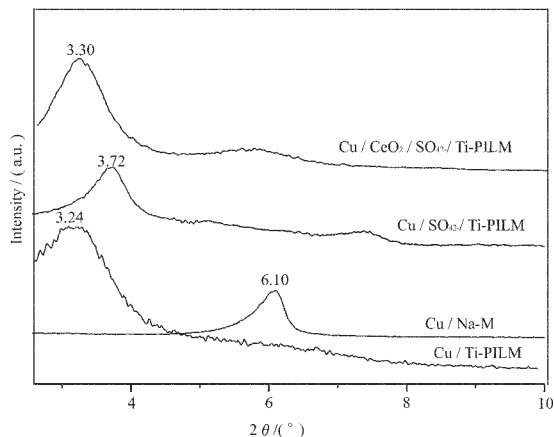


图 2 Cu/Na-M、Cu/Ti-PILM、Cu/ SO_4^{2-} /Ti-PILM 和 Cu/ CeO_2 / SO_4^{2-} /Ti-PILM 低角 XRD 图

Fig.2 Low-angle XRD patterns of Cu/Na-M, Cu/Ti-PILM, Cu/ SO_4^{2-} /Ti-PILM and Cu/ CeO_2 / SO_4^{2-} /Ti-PILM samples

表 1 Cu/Na-M、Cu/Ti-PILM、Cu/ SO_4^{2-} /Ti-PILM 和 Cu/ CeO_2 / SO_4^{2-} /Ti-PILM 的底面层间距(d_{001})

Table 1 Basal spacing (d_{001}) of Cu/Na-M, Cu/Ti-PILM, Cu/ SO_4^{2-} /Ti-PILM and Cu/ CeO_2 / SO_4^{2-} /Ti-PILM

	Cu/ Na-M	Cu/Ti- PILM	Cu/ SO_4^{2-} /Ti- PILM	Cu/ CeO_2 / SO_4^{2-} / Ti-PILM
$2\theta/^\circ$	6.10	3.24	3.72	3.30
d_{001}/nm	1.48	2.79	2.43	2.74

从表 1 的结果可看到,Cu/Ti-PILM 的 d_{001} 值比 Cu/Na-M 的增加了 1.31 nm,表明 Ti 交联能明显撑大蒙脱土的层间距;引入 SO_4^{2-} 改性后 d_{001} 值有些减少,其原因可以从下述的 FTIR 测试分析结果得出解释,这是由于 SO_4^{2-} 与 Ti 交联柱发生了作用,使蒙脱土的层间距有所缩小;添加 CeO_2 之后, d_{001} 值又有所增大,这可能是由于 CeO_2 能够提高交联柱的稳定性,防止蒙脱土层间距的缩小,使 Cu/ CeO_2 / SO_4^{2-} /Ti-PILM 的层间距接近 Cu/Ti-PILM 的。

2.3 催化剂的比表面积和孔结构

催化剂的 N_2 吸/脱附等温线和相应的 BJH 孔径分布曲线分别如图 3 和图 4 所示。由图 3 按 BET 法计算可得到表 2 的结果,从表 2 的数据可以看出,采用 Ti 交联剂对蒙脱土交联以后,催化剂的比表面积都差不多提高了一倍,这表明 Ti 交联剂能有效地撑开蒙脱土的土层。从图 3 看出,Cu/Ti-PILM、Cu/SO₄²⁻/Ti-PILM 和 Cu/CeO₂/SO₄²⁻/Ti-PILM 的 N_2 吸/脱附等温线都呈现出 IV 型吸附等温线,通常为介孔材料的特征吸附脱附等温线,表明这三者都具有介孔结构,而 Cu/Na-M 的则显示只存在层间狭缝微孔结构。从图 4 可清楚地看出,蒙脱土中不存在介孔,但经 Ti 交联剂交联之后孔径变大,可形成介孔,Cu/Ti-PILM 的孔径分布曲线在 3~7 nm 之间出现了双峰,而 Cu/SO₄²⁻/Ti-PILM 和 Cu/CeO₂/SO₄²⁻/Ti-PILM 的只在约 4 nm 处出现一个峰,且峰宽变窄,这表明经 SO₄²⁻改性

后孔径虽然变小,而均一性却得到提高。文献报道,催化剂较大的孔径有利于提高 NO 还原反应的催化活性,这可能是因为较大的孔径有利于传质过程^[5]。依据这个一观点,本文制得的催化剂经 Ti 交联后形成介孔结构,是其催化活性高于其它微孔催化剂的原因之一。引入 SO₄²⁻改性以后,孔径略有减少,而催化活性却明显提高,这表明 SO₄²⁻的改性能够有效提高催化活性,下文进一步揭示其原因。

表 2 不同催化剂的比表面积

Table 2 Specific surface area of different catalysts

Sample	Specific surface area / (m ² ·g ⁻¹)
Cu/Na-M	69
Cu-Ti-PILM	129
Cu/SO ₄ ²⁻ /Ti-PILM	129
Cu/ CeO ₂ / SO ₄ ²⁻ /Ti-PILM	129

2.4 吡啶吸附红外光谱(Py-IR)测试分析

为了揭示 SO₄²⁻改性对催化剂表面酸中心影响的情况,进行了吡啶吸附红外光谱(Py-IR)测试,结果如图 5 所示。表面 Lewis(L)酸中心和 Brönsted(B)酸中心与吡啶分子(Py)形成的 PyL 和 PyH⁺物种分别在 1 440~1 460 cm⁻¹ 和 1 535~1 550 cm⁻¹ 产生特征吸收峰^[6]。从图 5 中可见,Cu/Ti-PILM 的 Py-IR 光谱中只出现 1 450 cm⁻¹ 的 L 酸中心特征吸收峰,而在 1 535~1 550 cm⁻¹ 没有出现吸收峰,表明只存在 L 酸中心而不存在 B 酸中心;而 Cu/SO₄²⁻/Ti-PILM 的 Py-IR 光谱不仅出现 1 450 cm⁻¹ 的吸收峰,而且出现 1 540 cm⁻¹ 的 B 酸中心特征吸收峰,表明采用 SO₄²⁻改性能促使催化剂产生 B 酸中心。另外,对比 Cu/Ti-PILM 和 Cu/SO₄²⁻/Ti-PILM 的 L 酸特征吸收峰还可看到,经 SO₄²⁻改性后 L 酸的酸量也得到增加。文献^[7]已指出,在选择催化还原 NO 的反应中,酸量的增加能提高催化

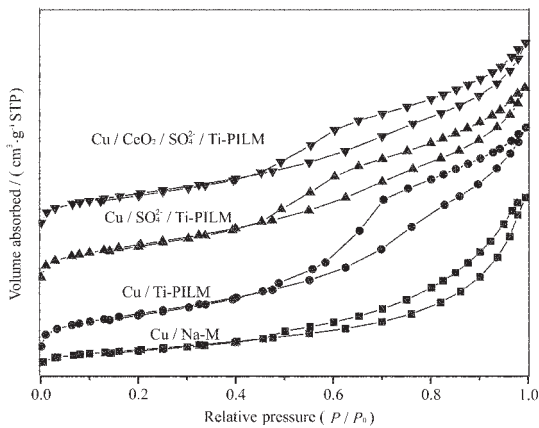


图 3 不同样品的 N_2 吸附脱附等温线

Fig.3 Adsorption-desorption isotherms of N_2 on different samples

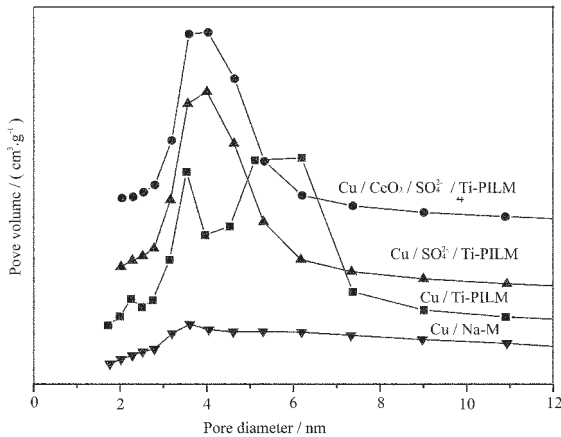


图 4 不同样品的 BJH 孔径分布曲线

Fig.4 BJH pore distribution for different samples

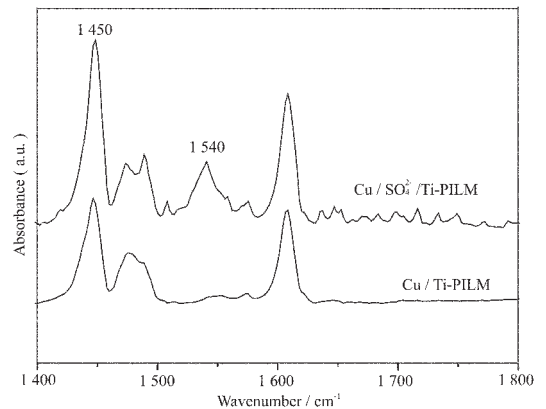


图 5 催化剂吡啶吸附-红外光谱图

Fig.5 Pyridine IR spectra of catalysts

剂的活性。依据文献^[7]的观点和 Py-IR 显示 SO_4^{2-} 改性后酸量增加的情况, 可以认为 SO_4^{2-} 改性能增加酸量, 是促使催化活性提高的主要原因之一。文献^[8]还推测, 在丙烯选择还原 NO 反应的过程中, 控制步骤是在催化剂的 B 酸中心进行的。依据文献^[8]的观点和 Py-IR 的测试结果推测, 由于 SO_4^{2-} 改性能促使 B 酸中心的产生, 这可能是有效提高催化剂对于丙烯选择还原 NO 反应的催化活性的重要原因。

2.5 FTIR 测试分析

为了揭示引入 SO_4^{2-} 进行改性对催化剂化学结构的影响及产生 B 酸的原因, 测定了 SO_4^{2-} 改性处理前后催化剂的骨架红外光谱, 结果如图 6 所示。对照图 6 中 Cu/Ti-PILM 与 Cu/ SO_4^{2-} /Ti-PILM 的测试结果可以看出, 后者比前者多出现了 1206 cm^{-1} 和 1386 cm^{-1} 的两个特征吸收峰。 1386 cm^{-1} 特征吸收峰的出现表明引入的 SO_4^{2-} 焙烧后, 离子型的 S=O 已转变成具有共价特性的 S=O, 类似于有机硫酸酯中的 S=O^[9], 1206 cm^{-1} 特征峰则是螯合双配位的 S-O 反对称伸缩振动吸收峰^[10]。依据这些测试结果, 可以推断, 引入 SO_4^{2-} 改性后可与交联柱 TiO_2 形成螯合双配位结构^[9-11], 从而形成如图 7 所示的 L 酸和 B 酸中心。

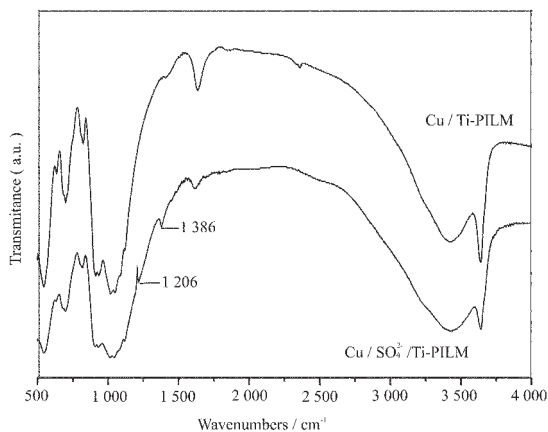


图 6 催化剂的骨架振动红外光谱

Fig.6 IR vibration spectra of catalyst framework

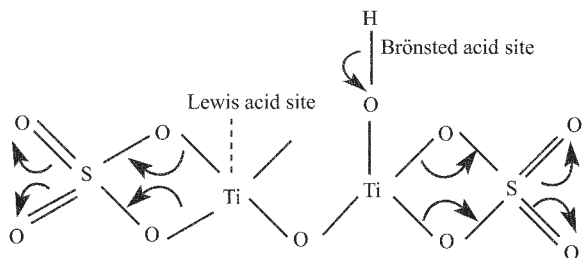


图 7 SO_4^{2-} 改性后催化剂表面酸中心示意图

Fig.7 Schematic diagram of the acidic sites on the catalysts treated by SO_4^{2-}

2.6 广角 XRD 测试分析

为考察 CeO_2 的引入对催化剂结构和形态的影响, 进行了广角 XRD 测试, 结果如图 8 所示。从图 8 可以看出, Cu/ SO_4^{2-} /Ti-PILM 中存在较强的 CuO 衍射峰(位于 2θ 为 38°)和载体的衍射峰; Cu/ CeO_2 / SO_4^{2-} /Ti-PILM 中载体的衍射峰与 Cu/ SO_4^{2-} /Ti-PILM 的差不多, 而 CuO 衍射峰变弱并且不存在 CeO_2 的特征。这可能是由于 CeO_2 与铜物种发生了作用。文献^[12]报道, 由于氧化还原对 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的作用, 使铜的结合能向低能端移动, 即会造成催化剂中有极少量的低价铜存在。这将从下述的 XPS 测试结果进一步说明。

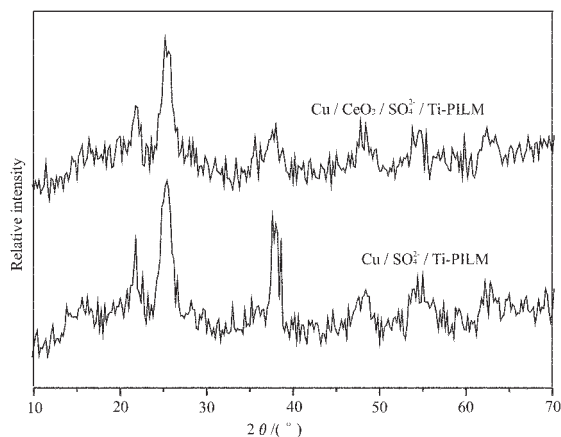


图 8 Cu/ SO_4^{2-} /Ti-PILM 和 Cu/ CeO_2 / SO_4^{2-} /Ti-PILM 的广角 XRD 图

Fig.8 Wide-angle XRD patterns of Cu/ SO_4^{2-} /Ti-PILM and Cu/ CeO_2 / SO_4^{2-} /Ti-PILM

2.7 扫描电子显微镜(SEM)分析

为进一步了解 CeO_2 对催化剂表面形态的影响, 对催化剂作了 SEM 观察, 结果如图 9 所示。从图 9 可以直观地看到, Cu/ SO_4^{2-} /Ti-PILM 表面比较粗糙、不均匀, 而 Cu/ CeO_2 / SO_4^{2-} /Ti-PILM 表面细化、较均匀。这表明 CeO_2 的添加能起着使催化剂表面趋于细化的作用, 因而可能会阻止铜物种晶粒长大。

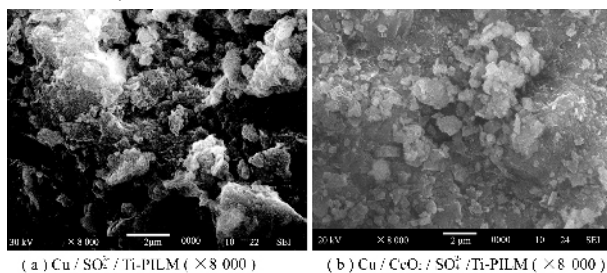


图 9 Cu/ SO_4^{2-} /Ti-PILM 和 Cu/ CeO_2 / SO_4^{2-} /Ti-PILM 的 SEM 照片

Fig.9 SEM images of Cu/ SO_4^{2-} /Ti-PILM and Cu/ CeO_2 / SO_4^{2-} /Ti-PILM

2.8 TPR 测试分析

图 10 是 $\text{Cu}/\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-PILM}$ 和 $\text{Cu}/\text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-PILM}$ 的 TPR 测试结果,从图 10 可以看出,两种催化剂都存在 4 个还原峰(a、b、c 和 d 峰)。 $\text{Cu}/\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-PILM}$ 的 4 个还原峰峰温分别是 232 °C、327 °C、340 °C 和 411 °C, $\text{Cu}/\text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-PILM}$ 的 4 个还原峰峰温分别是 227 °C、300 °C、330 °C 和 414 °C。依照文献报道的研究结果,认为 a 峰是高度分散的铜物种的还原峰^[13],b 峰是分散度较差的微晶相 CuO 的还原峰^[14],c 是连接在钛交联柱上的 CuO 的还原峰^[15],而 d 峰则是 CuO 催化下的 TiO_2 表面的还原^[16,17]。通过两种催化剂的 TPR 还原峰位置的比较,可以看出, CeO_2 的加入使得 $\text{Cu}/\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-PILM}$ 催化剂的 a、b 和 c 还原峰峰温降低,而 d 峰峰温基本没变化。 CeO_2 的加入使得 a、b 和 c 三个还原峰峰温都降低,表明其中相应的铜物种的还原作用都变得容易进行,从而促使 $\text{Cu}/\text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-PILM}$ 的催化活性高于 $\text{Cu}/\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-PILM}$ 的。

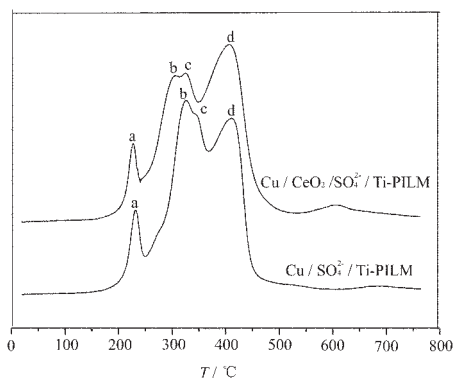


图 10 不同催化剂的 TPR 曲线

Fig.10 TPR curves of different catalysts

2.9 XPS 测试分析

图 11 是 $\text{Cu}/\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-PILM}$ 和 $\text{Cu}/\text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-PILM}$ 两种催化剂的 XPS 测试结果。从图 11 可以看出, $\text{Cu}/\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-PILM}$ 的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 结合能为 934.25 eV, 并且有特征的 Cu^{2+} 物种的 Shake-up 卫星峰, 这表明 $\text{Cu}/\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-PILM}$ 催化剂中的铜物种是以 Cu^{2+} 的形式存在^[18]。而 $\text{Cu}/\text{CeO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-PILM}$ 的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 结合能为 933.4 eV, 比 $\text{Cu}/\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-PILM}$ 的降低了 0.85 eV, 这表明加入 CeO_2 以后, 可能由于氧化还原对 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的作用使 CuO 的结合能有向低能端移动的趋势, 从而使催化剂中可能有微量的低价铜离子(Cu^+)存在。从这些测试结果可推测, 添加 CeO_2 以后, CeO_2 与 CuO 发生了一定的作用, 使活性组分铜物种易于还原, 从而可以进一步提高催化剂的催化性能。这一

结果与 TPR 的测试结果相互验证。

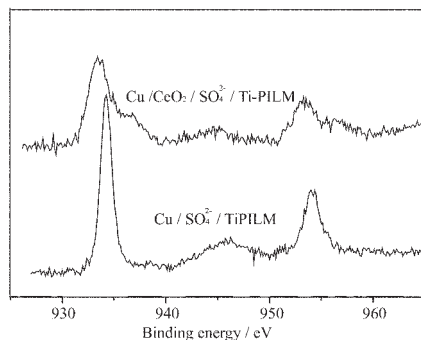


图 11 不同催化剂的 CuXPS 谱图

Fig.11 XPS spectra of Cu in different catalysts

3 结 论

(1) 以钛酸丁酯为钛源, 利用溶胶凝胶法能对钛源进行控制的优点, 可制得具有良好介孔结构得钛交联蒙脱土, 以之作为载体, 可制得孔径分布集中在 3~7 nm 的铜基钛交联蒙脱土介孔固体酸催化剂, 由于其孔径大于微孔催化剂的, 有利于传质过程, 从而提高了催化性能。

(2) 引入 SO_4^{2-} 进行改性, 不仅提高了酸量, 而且促使 B 酸中心的形成, 从而大幅度提高催化剂对丙烯选择还原 NO 反应的催化活性。

(3) CeO_2 的引入使得铜和铈发生相互作用, 促使铜活性物种易于还原, 从而进一步提高了催化剂对丙烯选择还原 NO 反应的催化性能。

参考文献:

- [1] DING Guang-Hui(丁光辉), JIANG Xiao-Yuan(蒋晓原), WANG Yue-juan(王月娟), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, *20*(7):805~811
- [2] Iwamoto M, Hamada H. *Catal. Today*, **1991**, *10*(1):57~71
- [3] Ganemi B, Bjornbom E, Demivel B, et al. *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2000**, *38*:287~300
- [4] Valerde J L, de Lucas A, Sánchez P, et al. *Appl. Catal. B.*, **2003**, *43*:43~56
- [5] WEI Ji-Ying(尉继英), ZHU Yue-Xiang(朱月香), XIE You-Chang(谢有畅). *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catalysis)*, **2003**, *24*(2):137~142
- [6] Watanabe K, Oshio N, Kawakami T, et al. *Appl. Catal. B.*, **2004**, *272*:281~287
- [7] Khalfallah Boudali L, Ghorbel A, Grang P. *Catal. Lett.*, **2003**, *86*(4):251~256
- [8] WANG Le-Fu(王乐夫), TAN Yu-Xin(谭宇新), LI Xue-Hui

- (李雪辉). *Maoming Xueyuan Xuebao*(Chinese J. Maoming College), **2001,11**(1):1~6
- [9] Bellamy L J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. London: Methuen Press, **1975**.402~406
- [10]CHEN Li(陈 里), DING Lai-Xin(丁来欣), CUI Li-Yan(崔立燕), *Huaxue Wuli Xuebao*(Chinese J. Chemical Physics), **1997,10**(1):84~88
- [11]SU Wen-Yue(苏文悦), CHEN Yi-Lin(陈亦琳), FU Xian-Zhi(付贤智), et al. *Cuihua Xuebao*(Chinese J. Catal), **2001,22**(2):75~176
- [12]Velu S, Suzuki K, Osaki T. *Catal. Lett.*, **1999,62**:159~167
- [13]JIANG Xiao-Yuan(蒋晓原), ZHOU Ren-Xian(周仁贤), MAO Jian-Xin(毛建新), et al. *Fenzi Cuihua*(Chinese J. Molecular Catalysis), **1999,13**(3):176~180
- [14]Larsson P O, Anderson A. *Journal of Catalysis*, **1998,179**:72~89
- [15]GUO Xi-Kun(郭锡坤), LIU Qing-Hong(刘庆红), LIN Qi-Chun(林绮纯). *Cuihua Xuebao*(Chinese J. Catal), **2004,25**(12):89~994
- [16]Komova O V, Simakov A V, Rogov V A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2000,161**:191~204
- [17]Xu B, Dong L, Chen Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998,94**:1905~1909
- [18]XI Jing-Yu(席靖宇), WANG Zhi-Fei(王志飞), WANG Wei-Ping(王卫平), et al. *Wuli Huaxue Xuebao*(Chinese J. Physical Chemistry), **2002,18**(1):82~86

《无机化学学报》网上投稿通知

《无机化学学报》网站 <http://wjhxxb.nju.edu.cn>(请注意网址中没有 www)开通已逾一年。为了加强稿件和作者信息的管理;方便及时地与作者交流。本刊决定从 2006 年 1 月 1 日起一律实行网上投稿;不接受其他方式的投稿。有关投稿的具体要求请登陆本刊网站参阅“投稿须知”。