

Pt/ Mg- Al- O 催化剂上 NO_x 的存储性能

程 昊, 陈光文, 王树东, 吴迪镛, 张 引, 李恒强

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023)

摘要: 采用共沉淀-浸渍法制备了不同 Mg/ Al 比的 Pt/ Mg- Al- O 催化剂,并用 XRD 和 TPD 等方法进行了表征. 考察了不同反应气氛对载体和催化剂上 NO_x 存储性能的影响. 结果表明,NO₂ 较 NO 更易被存储,Pt 的催化作用加速了 NO 的氧化反应,提高了催化剂的存储能力. 在 350 °C 下,NO_x 的存储能力随着 Mg/ Al 比的增加而升高,Mg 和 Al 之间存在着协同作用,Al 的加入有利于 NO_x 的存储. 低于 300 °C 时,Al 对 NO_x 存储的促进作用更为显著. n(Mg)/ n(Al) = 3 的催化剂在 150 ~ 400 °C 间有较高的存储能力,且 300 °C 下达到最大.

关键词: 氮氧化物, 存储, 铂, 氧化镁, 氧化铝, 水滑石, 稀薄燃烧

中图分类号: O643/ X7 **文献标识码:** A

NO_x Storage Performance of Pt/ Mg- Al- O Catalyst

CHENG Hao, CHEN Guangwen*, WANG Shudong, WU Diyong, ZHANG Yin, LI Hengqiang

(Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: A series of Pt/ Mg- Al- O catalyst samples with different Mg/ Al molar ratios were prepared by coprecipitation followed by impregnation, and the catalyst samples were characterized by XRD and TPD. The effects of reaction conditions on NO_x storage over the support and the catalyst were studied. The results showed that NO₂ storage was more preferable to NO storage. Pt could catalyze the oxidation of NO, resulting in much higher NO_x storage capacity. The NO_x storage capacity at saturation increased with the increase of Mg/ Al molar ratio at 350 °C, there was an interaction between Mg and Al, and the addition of Al₂O₃ was advantageous to the storage of NO_x. The promoting effect of Al₂O₃ was more pronounced at low temperature (< 300 °C). The catalyst with n(Mg)/ n(Al) = 3 possessed good performance for NO_x storage in the range from 150 to 400 °C and had a maximum at 300 °C.

Key words: nitrogen oxide, storage, platinum, magnesia, alumina, hydrotalcite, lean burn

随着柴油机和稀燃汽油机的推广使用,富氧气氛下 NO_x 的脱除已成为环境催化领域的研究热点. NO_x 存储-还原法(NO_x storage-reduction, NSR)的主要原理是通过改进发动机或反应器的设计,使尾气在氧化和还原性气氛间周期变化:氧化段,NO_x 在催化剂中以硝酸盐的形式被存储;还原段,存储的 NO_x 释放并被催化还原. 目前已研究的体系主要为 Pt/ Ba- Al- O^[1~5]. 其中 BaO 为存储材料,Pt 可催化氧化 NO,同时也是还原 NO 的催化活性组分. NSR

具有转化率高、温度窗口宽及还原剂用量少等许多优点,被认为是解决稀燃发动机尾气 NO_x 污染很有前途的方法.

Mg 和 Ba 同为碱土金属元素,但 Mg 的碱性比 Ba 弱. 从热力学角度看,以 MgO 为载体的催化剂在存储段产生的硝酸盐更容易分解和还原. 以 MgO 为存储材料的研究刚刚开始^[6,7]. 与 BaO/ Al₂O₃ 相比,Mg- Al- O 具有低温转化性能好及抗硫中毒能力强等优点,有望应用于稀燃发动机尾气中

收稿日期: 2003-07-21. 第一作者: 程 昊,男,1973 年生,博士研究生.

联系人: 陈光文. Tel: (0411)84379031; E-mail: gwchen@dicp.ac.cn.

基金项目: 国家 863 高技术项目(2001AA643040).

NO_x 的消除.

采用共沉淀法制备的 Mg-Al 水滑石类化合物,经高温焙烧可形成大比表面积的 Mg-Al-O 碱性复合氧化物,是优良的催化剂载体材料^[8,9]. 有关负载型 Pt/Mg-Al-O 催化剂对 NO_x 存储过程行为的影响迄今尚未见报道. 本文采用共沉淀-浸渍法制备了 Pt/Mg-Al-O 催化剂,并着重考察了其对 NO_x 存储过程行为的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

按比例配制 Mg(NO₃)₂·6H₂O 和 Al(NO₃)₃·9H₂O 的溶液 ($c(\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}) = 1.25 \text{ mol/L}$) 及 NaOH 和 Na₂CO₃ 的溶液 ($n(\text{OH}^-) / n(\text{CO}_3^{2-}) = 16$). 将上述两溶液滴加到盛有一定量去离子水的三口烧瓶中,同时强烈搅拌. 控制共沉淀温度为 60 °C, pH 值为 9.5 ~ 10.5. 滴加完毕后,将所得沉淀在 70 °C 恒温水浴中老化 10 h,过滤洗涤 6 次,100 °C 干燥 10 h,600 °C 焙烧 5 h,然后破碎取 30 ~ 50 目作为催化剂载体 (Mg-Al-O). 单 MgO 载体制备方法与上相同,而单 Al₂O₃ 载体由山东铝厂提供 (比表面积 120 m²/g). 用等体积浸渍法以 Pt(NH₃)₄(OH)₂ 溶液浸渍载体,控制 Pt 的负载量为 1%. 90 °C 干燥 3 h,500 °C 焙烧 3 h,即制得 Pt/Mg-Al-O 系列催化剂.

1.2 NO_x 等温存储实验

采用固定床石英反应器 ($\phi 10 \text{ mm} \times 480 \text{ mm}$),

将催化剂于 400 °C 下用 8% H₂-N₂ 混合气 (500 ml/min) 进行原位还原 1 h,再于 8% O₂-N₂ 气氛 (940 ml/min) 中稳定 1 h. 调温至反应温度,于混合气中添加 0.055% NO (或 NO₂) 进行恒温存储. 催化剂用量 0.75 g,反应气体流速 1 L/min. 用 Model 44 型 NO-NO_x 化学发光分析仪分析原料气和出口气中 NO_x (NO + NO₂) 的浓度,用 FGA-4015 型五组分分析仪分析 O₂ 和 NO 的浓度. 连续记录尾气中 NO_x 的浓度,用积分法计算 NO_x 存储容量.

1.3 催化剂表征

XRD 测定采用 Rigaku D/max-B 型 X 射线衍射仪, Cu K 辐射源,管电压 40 kV,管电流 50 mA,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 70^\circ$.

TPD 实验用催化剂预处理条件同 NO_x 存储实验. 待降至反应温度后,切换成反应气体 (0.055% NO-8% O₂-N₂),存储至饱和,然后用纯氮 (2 L/min) 吹扫 20 min,升温速率 20 °C/min. 反应器出口气体中 NO 和 NO₂ 的浓度由 FT-IR 红外光谱仪 (Nicolet Nexus 470 型) 连续在线检测,用 OMNIC QuantPad 软件进行定量处理.

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

图 1 为不同 Mg/Al 比的 Mg-Al-O 载体焙烧前后的 XRD 谱. 未焙烧样品中, Mg-Al-O (2) (括号中的数值为 Mg/Al 摩尔比,下同) 和 Mg-Al-O (3) 呈典

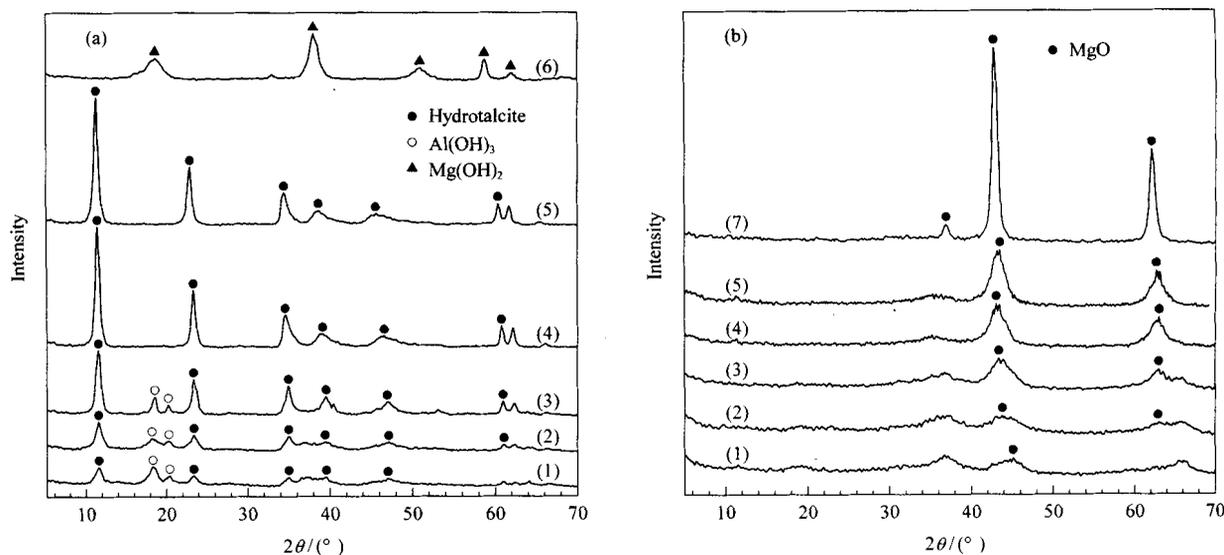


图 1 Mg-Al-O 系列载体的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of Mg-Al-O support with different Mg/Al molar ratios

(a) Dried at 100 °C, (b) Calcined at 600 °C; (1) 1/3, (2) 1/2, (3) 1, (4) 2, (5) 3, (6) Mg-Al-O (Mg(OH)₂), (7) MgO

型的水滑石结构, Mg-Al-O(1) 中水滑石衍射峰的强度有所减弱, 并出现 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的衍射峰 ($2\theta = 18^\circ, 22^\circ$); Mg-Al-O(1/2) 和 Mg-Al-O(1/3) 的水滑石结构已不明显, 高角区部分衍射峰消失, 低角区衍射峰变宽, 二者均存在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的衍射峰. 经 600 °C 焙烧后, Mg-Al-O(1/2) 和 Mg-Al-O(1/3) 的衍射峰强度变得很弱, 表明其结晶度降低, MgO 和 Al_2O_3 以无定形相存在; Mg-Al-O(1), Mg-Al-O(2) 和 Mg-Al-O(3) 均出现 MgO 的衍射峰, Al_2O_3 由于高度分散而未出现衍射峰. 与单一 MgO 的 XRD 谱相比, Mg-Al-O 样品中 MgO 的衍射峰强度明显降低且变宽, 表明 MgO 相在 Al_2O_3 的作用下分散度得到提高.

2.2 NO 和 NO_2 对存储容量的影响

在 Mg-Al-O(1) 和 Pt/Mg-Al-O(1) 上考察了 NO 和 NO_2 对存储容量的影响, 结果列于表 1. 以 NO 为原料时, Mg-Al-O(1) 上 NO_x 的存储容量很少, 添加 1%Pt 后 NO_x 的存储容量大幅度增加; 存储饱和时, 出口气中既有 NO, 也有 NO_2 , Mg-Al-O(1) 上 NO 氧化为 NO_2 的转化率仅为 3%, 而 Pt/Mg-Al-O(1) 上 NO 的转化率达到 60%, 表明 Pt 的催化作用提高了 NO 氧化为 NO_2 的转化率. 可见, NO 须转化为 NO_2 后才能被有效存储. 以 NO_2 为原料时, Mg-Al-O(1) 上 NO_2 的存储容量明显增加, 与 Pt/Mg-Al-O(1) 上 NO_2 的存储容量非常接近. 这表明在 NO_2 存储成盐过程中, 金属氧化物起着主要的作用.

表 1 反应混合气对 Mg-Al-O(1) 和 Pt/Mg-Al-O(1) 上 NO_x 存储容量的影响

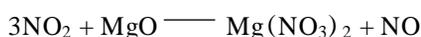
Table 1 Effect of reaction feed on NO_x storage over Mg-Al-O(1) and Pt/Mg-Al-O(1) at 350 °C

Feed	A (NO_x) / ($\mu\text{mol/g}$)	
	Mg-Al-O(1)	Pt/Mg-Al-O(1)
0.055%NO-8%O ₂ -N ₂	77	406
0.055%NO ₂ -8%O ₂ -N ₂	520	534

A → storage amount

The number in parentheses after the sample is n(Mg)/n(Al) value, and the same below.

图 2 为 Mg-Al-O(1) 和 Pt/Mg-Al-O(1) 上 NO_2 存储过程中 NO_2 和 NO 浓度变化的曲线. 反应初始阶段, 出口气中 NO_2 的浓度很低, 但出现了一定量的 NO. 这表明 NO_2 在金属氧化物上成盐时, 发生反应



Pt/Mg-Al-O(1) 上 NO 的浓度低于 Mg-Al-O(1) 上

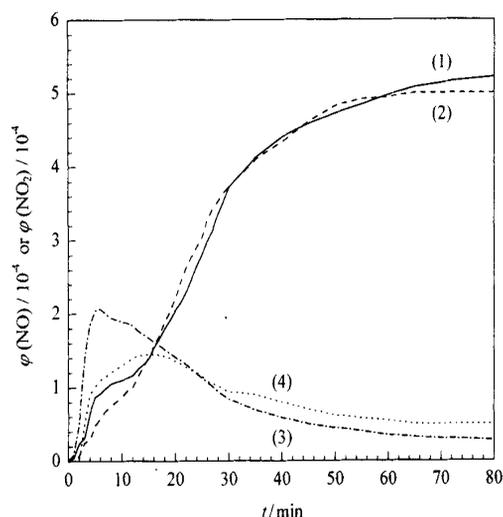


图 2 NO_2 存储过程中 NO_2 和 NO 的浓度随时间的变化

Fig 2 NO_2 and NO concentration in outlet gas during storage process over Mg-Al-O(1) and Pt/Mg-Al-O(1)
(1) Mg-Al-O(1), NO_2 ; (2) Pt/Mg-Al-O(1), NO_2 ;
(3) Mg-Al-O(1), NO; (4) Pt/Mg-Al-O(1), NO
(Feed 0.055%NO₂-8%O₂-N₂ balance, $T = 350^\circ\text{C}$)

NO 的浓度, 说明在 Pt/Mg-Al-O(1) 上生成的 NO 可被氧化为 NO_2 并继续被存储. 随着存储过程的进行, NO_2 的存储速率逐渐降低, 故 NO 的生成速率逐渐下降, 从而导致 NO 浓度存在最大值.

图 3 为 Mg-Al-O(1) 和 Pt/Mg-Al-O(1) 存储 NO_2 后的 TPD 谱. 可以看出, 室温下 NO 和 NO_2 脱附的总量变化不大, 且在两种样品上 NO 和 NO_2 均存在两个脱附峰. Mg-Al-O(1) 上 NO 的脱附峰位于 141 和 560 °C, NO_2 的脱附峰位于 157 和 515 °C; Pt/Mg-Al-O(1) 上 NO 的脱附峰位于 143 和 456 °C, NO_2 的脱附峰位于 152 和 405 °C. 这说明 Pt 的存在使 NO 和 NO_2 的高温脱附峰明显向低温方向位移, 而对低温脱附峰位置的影响不大. 低温区 NO_x 的脱附对应于样品表面物理吸附的 NO 和一些亚稳态的含氮物种; 高温区 NO_x 的脱附对应于硝酸盐的分解^[10]. 因此, Pt 具有催化硝酸盐分解反应的作用. 各脱附峰面积的计算结果表明, Pt/Mg-Al-O(1) 上 NO 和 NO_2 高温脱附峰的面积占总脱附峰面积的 38.1%, 而在 Mg-Al-O(1) 上仅为 30.4%. 这说明 Pt 的存在使存储过程中生成更多的硝酸盐. 由图 3(c) 可以看出, Pt/Mg-Al-O(1) 在 350 °C 下存储饱和 NO 后, 其 TPD 谱仅在 250 ~ 550 °C 间出现一个脱附峰, 且 NO 和 NO_2 的脱附峰峰温与室温下存储 NO 后的高温脱附峰峰温非常接近, 说明高温下

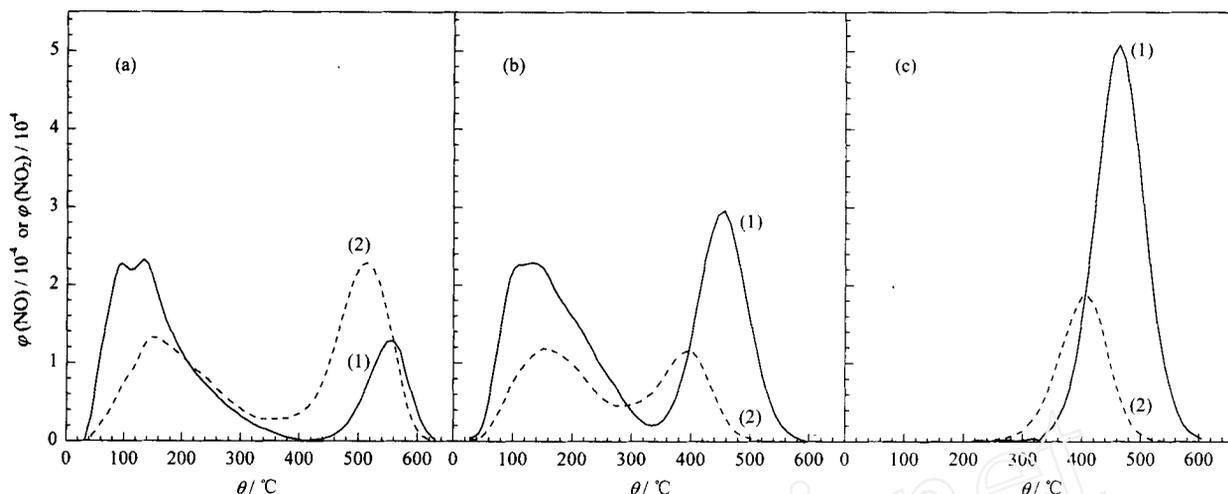


图 3 Mg-Al-O(1) 和 Pt/Mg-Al-O(1) 的 NO-TPD 谱

Fig 3 NO-TPD profiles of Mg-Al-O(1) and Pt/Mg-Al-O(1)

(a) Mg-Al-O(1), NO stored at RT; (b) Pt/Mg-Al-O(1), NO stored at RT; (c) Pt/Mg-Al-O(1), NO stored at 350
(1) NO, (2) NO₂

NO_x 主要以硝酸盐的形式被存储.

2.3 Mg/Al 比对存储性能的影响

表 2 列出了不同 Mg/Al 比的 Pt/Mg-Al-O 催化剂样品的存储容量和穿透时间. 穿透时间定义为出口气体中 NO_x 浓度为原料气中 NO_x 浓度的 10% 时的时间. 可以看出, Pt/Al₂O₃ 上 NO_x 的存储容量非常少, 穿透时间很短; 添加 MgO 后, 其存储容量明显增加, 穿透时间明显延长. 随着 Mg/Al 比的增大, 催化剂的存储容量逐渐增加, 穿透时间逐渐延长. 因此, 可以认为 MgO 起着主要的存储作用. Pt/Mg-Al-O(3) 上 NO_x 的存储容量最多, 且高于 Pt/MgO 上 NO_x 的存储容量, 表明 MgO 与 Al₂O₃ 间存在相互作用, 而非两者简单叠加的关系.

表 2 不同催化剂样品上 350 °C 下 NO_x 的存储容量和穿透时间
Table 2 NO_x storage amount and breakthrough time of different catalyst samples at 350

Sample	w(MgO)/%	A(NO _x)/(μmol/g)	t _{BT} /s
Pt/Al ₂ O ₃ (0)	0.0	61	20
Pt/Mg-Al-O(1/3)	20.9	244	70
Pt/Mg-Al-O(1/2)	28.3	305	75
Pt/Mg-Al-O(1)	44.1	406	240
Pt/Mg-Al-O(2)	61.3	469	420
Pt/Mg-Al-O(3)	70.3	505	540
Pt/MgO()	100.0	475	590

Feed 0.055%NO-8%O₂-N₂ balance

t_{BT}— Breakthrough time, defined as the time when $\frac{C_0}{C_F}(\text{NO}_x) = 10\%$, where C_0 and C_F are volume fractions in outlet gas and in feed respectively

由图 4 可以看出, 所有样品上 NO_x 存储容量的实测值均高于叠加的计算值(根据样品中 MgO 和 Al₂O₃ 含量经代数叠加计算而得). 虽然 Al₂O₃ 上的存储容量很少, 但它对 MgO 存储 NO_x 有促进作用, 增加了 Pt/Mg-Al-O 催化剂对 NO_x 的存储能力. 图 1(b) 也说明 Al₂O₃ 的这一作用, 即 Al₂O₃ 的加入对 MgO 的 XRD 衍射峰有弱化和弥散作用, 提高了 MgO 相的分散度, 有利于 NO_x 的存储.

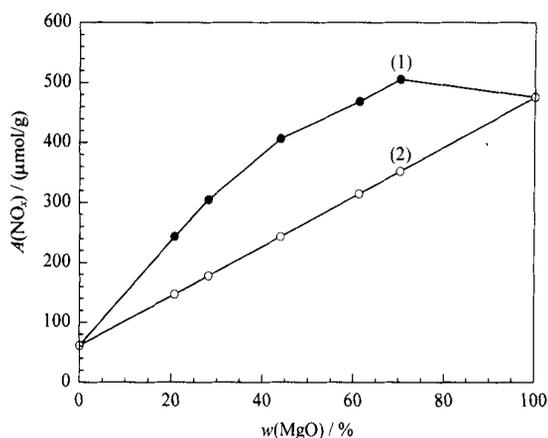


图 4 NO_x 存储容量计算值与实测值对比图

Fig 4 Comparison between the calculated value and the measured value of amount of NO_x stored at saturation

(1) Measured, (2) Calculated

2.4 温度对 NO_x 存储过程的影响

由表 3 可以看出, 在 150 ~ 300 °C 间, Pt/Mg-Al-

表 3 温度对不同催化剂样品上 NO_x 存储容量、穿透时间和 NO 转化率的影响Table 3 Effects of temperature on NO_x storage amount, breakthrough time and NO conversion over different catalyst samples

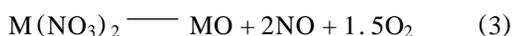
/	Pt/ Mg-Al-O(3)			Pt/ MgO ()		
	A (NO _x)/ (μmol/g)	t _{BT} / s	X (NO)/ %	A (NO _x)/ (μmol/g)	t _{BT} / s	X (NO)/ %
150	390	305	5	196	50	2
200	411	380	11	251	220	8
250	559	480	41	334	260	20
300	591	620	73	388	340	42
350	505	540	68	475	590	62
400	339	385	53	349	430	50

Feed 0.055 %NO-8 %O₂-N₂ balance

O(3) 催化剂的 NO_x 存储性能明显优于 Pt/ MgO 的 NO_x 存储性能。特别是在低温下, Mg-Al 复合氧化物载体更有利于 NO_x 的存储; 且在此温度段, Pt/ Mg-Al-O(3) 上 NO 的转化率也高于 Pt/ MgO 上 NO 的转化率。在高温(350 ~ 400)下, Pt/ MgO 的存储性能稍优于 Pt/ Mg-Al-O(3)。对于 Pt/ Mg-Al-O(3), 其存储容量和穿透时间均随着温度的升高先上升而后下降, 在 300 下达到最大值。NO 转化率则与存储容量及穿透时间两者存在一定的相关性。一般认为, 在 NO 存储过程中有如下几个反应发生^[1,10]



当温度达到 350 ~ 400 时还会发生硝酸盐的分解反应



随着反应温度的升高, 反应(1)的速率升高, 以至 NO 存储容量也随之增加, 在 300 下存储容量达到最大值。温度进一步升高时, NO 的氧化受热力学平衡的限制, NO 转化率下降, 而生成的硝酸盐分解的速率升高导致催化剂的存储容量随之下降。文献[10]的结果表明, Pt-Rh/BaO/Al₂O₃ 催化剂上 NO_x 的存储容量在 350 下最高, 而 Pt/ Mg-Al-O(3) 在 350 下的存储容量较之有所减少, 但在低温(< 300)下有更好的存储效果。在 150 ~ 400 间, Pt/ Mg-Al-O(3) 催化剂均有 300 s 以上的穿透时间。这对于催化剂的实际应用极为有利。

综上所述, 在 Pt/ Mg-Al-O 催化剂中, MgO 是主要的存储物质, 它与 Al₂O₃ 形成 Mg-Al 复合氧化物

结构后更有利于 NO_x 的存储; MgO 与 Al₂O₃ 之间存在协同作用, Al₂O₃ 的促进作用在低温下更为明显。NO₂ 比 NO 更容易与 MgO 成盐, Pt 可以催化 NO 的氧化反应生成更多 NO₂, 从而大大促进 NO_x 的存储。

参 考 文 献

- 1 Fridell E, Skoglundh M, Westerberg B, Johansson S, Smedler G. *J Catal*, 1999, **183**(2): 196
- 2 Bögner W, Krämer M, Krutzsch B, Pischinger S, Voigtländer D, Wenninger G, Wirbeleit F, Brogan M S, Brisley R J, Webster D E. *Appl Catal B*, 1995, **7**(1/2): 153
- 3 李新刚, 孟明, 林培琰, 陈加福, 伏羲路, 俞寿明, 谢亚宁, 胡天斗. 催化学报(Li X G, Meng M, Lin P Y, Chen J F, Fu Y L, Yu Sh M, Xie Y N, Hu T D. *Chin J Catal*), 2002, **23**(5): 417
- 4 Hodjati S, Vaezzadeh K, Petit C, Pitchon V, Kiennemann A. *Appl Catal B*, 2000, **26**(1): 5
- 5 Matsumoto S, Ikeda Y, Suzuki H, Ogai M, Miyoshi N. *Appl Catal B*, 2000, **25**(2/3): 115
- 6 Centi G, Fornasari G, Gobbi C, Livi M, Trifiro F, Vaccari A. *Catal Today*, 2002, **73**(3/4): 287
- 7 Fornasari G, Trifiro F, Vaccari A, Prinetto F, Ghiotti G, Centi G. *Catal Today*, 2002, **75**(1-4): 421
- 8 Tichit D, Lhouty M H, Guida A, Chiche B H, Figueras F, Auroux A, Bartolini D, Carrone E. *J Catal*, 1995, **151**(1): 50
- 9 杨锡尧, 任韶玲, 何晖, 王大庆. 分子催化(Yang X Y, Ren Sh L, He H, Wang D Q. *J Mol Catal (China)*), 1996, **10**(2): 88
- 10 Mahzoul H, Brilhac J F, Glot P. *Appl Catal B*, 1999, **20**(1): 47

(Ed WGZh)