

Pt/MgO 催化剂上 NO_x 存储 还原反应性能

程 昊 陈光文* 吴迪镛 张 引 王树东 李恒强

(中国科学院大连化学物理研究所,大连 116023)

摘 要 采用稀燃-富燃交替运行方式,研究存储-还原型催化剂 Pt/MgO 的 NO_x 存储性能以及 C₃H₆ 还原 NO_x 反应性能。氧化存储段,NO_x 可被有效存储;当氧化性气氛转换为还原性气氛后,出现一个 NO_x 峰,降低了总的转化效果。NO_x 峰的大小与存储段和还原段时间之比、温度等因素有关;400 ℃ 时 NO_x 峰最小,总转化率最高。5 h 循环实验表明,400 ℃ 时 Pt/MgO 催化剂再生良好,NO_x 转化率稳定在 96%。于反应气氛中添加 100 mg/m³ SO₂ 进行了 5 h 抗硫性实验, Pt/MgO 催化剂的抗硫中毒能力明显强于 Pt/BaO/A₂O₃。

关键词 稀薄燃烧 NO_x 存储 还原催化剂 氧化镁 抗硫性

中图分类号 X701 **文献标识码** A **文章编号** 1008-9241(2005)04-0007-04

The performance of NO_x storage-reduction over Pt/MgO catalyst

Cheng Hao Chen Guangwen Wu Diyong Zhang Yin Wang Shudong Li Hengqiang

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

Abstract A novel NO_x storage-reduction (NSR) catalyst of Pt/MgO was prepared by impregnation. The performances of NO_x storage and reduction by C₃H₆ over Pt/MgO were studied. The NO_x conversion over this catalyst was evaluated with lean-rich cycles at different temperatures. Under lean conditions, Pt/MgO can store NO_x effectively, while a NO_x breakthrough peak emerged when switching from lean conditions to rich conditions. The emergence of the breakthrough peak lowered the total NO_x conversion. The intensity of the NO_x breakthrough peak was relative to the lean-rich cycle spans and temperature can also affect it. This peak reached minimum at 400 ℃, which lead to the best NO_x conversion. The result of 5 h cycle experiment showed that Pt/MgO had a good regenerability at 400 ℃ and the NO_x conversion stabilized at 96%. When 100 mg/m³ SO₂ was added to the reaction feed, after five hours, the NO_x conversion over Pt/MgO lowered from 96% to 72%, while the conversion over Pt/BaO/A₂O₃ diminished from 78% to 18%. This indicates that compared with Pt/BaO/A₂O₃, Pt/MgO has better resistance to SO₂.

Key words lean-burn; NO_x; storage-reduction catalyst; MgO; resistance to SO₂

稀燃发动机以其动力性能强、燃料利用率高、环保性能好等特点备受关注,由于其尾气中氧含量高,NO_x 的脱除困难,富氧气氛下如何有效消除 NO_x 已成为环境催化领域研究的热点^[1]。存储-还原法(NO_x-storage-reduction, NSR)被认为是解决稀燃发动机尾气 NO_x 污染很有前途的一种方法^[2,3];其原理是通过改进发动机使其在稀燃与富燃工况交替运行:稀燃工况,尾气为氧化性气氛,尾气中的 NO_x 存储在催化剂上;富燃工况,尾气转入还原性气氛,存储的 NO_x 释放并被催化还原。目前研究的主要是 Pt-Ba-Al 体系^[4~9],其中 BaO 为存储材料, Pt 兼具催化氧化(稀燃)和催化还原(富燃)双功能。该类催化剂对硫很敏感,尾气中 SO₂ 同 NO_x 竞争与 BaO 反应形成 BaSO₄ 沉积在催化剂表面,使其失去存储

NO_x 的功效。因此,如何提高催化剂的抗硫中毒能力已成为该类方法实用化的关键技术之一。

根据热力学分析,以 MgO 为存储材料,催化剂更易解吸和再生。已有使用水滑石焙烧得到的镁铝复合氧化物作为存储材料的报道^[10,11],与 BaO 相比,该类存储材料具有低温转化性能好、抗硫中毒能力强。本文作者用纯氧化镁作为载体,用浸渍法制备了 Pt/MgO 催化剂,研究其 NO_x 存储和还原性能,以及存储-还原循环中的催化性能和抗硫中毒能力。

资助项目:国家“863”高技术项目(2001AA643040)

收稿日期:2004-01-14; 修订日期:2004-03-16

作者简介:程昊(1973~),男,博士研究生,研究方向:汽车尾气 NO_x 污染治理。

*通讯联系人, E-mail: gvchen@dicp.ac.cn

1 实验部分

1.1 催化剂制备和表征

制备 $Mg(NO_3)_2$ 溶液, $NaOH$ 和 Na_2CO_3 的混合溶液。两溶液分别以一定的速度滴入到盛有定量去离子水的 3 口烧瓶中, 强烈搅拌; 沉淀温度 $60^\circ C$, pH 值 $9.5 \sim 10.5$ 。沉淀物于 $70^\circ C$ 恒温水浴中老化 10 h, 过滤洗涤 6 次, $100^\circ C$ 干燥 10 h, $600^\circ C$ 焙烧 5 h 后破碎得 $30 \sim 50$ 目 MgO 载体。等体积浸渍 $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ 溶液, Pt 负载量为 1% , $90^\circ C$ 干燥 3 h, $500^\circ C$ 焙烧 3 h, 制得 Pt/MgO 催化剂; 载体和催化剂的比表面积分别为 $131.7 m^2/g$ 和 $136.6 m^2/g$, 采用浸渍法制备 $Pt/BaO/Al_2O_3$, Al_2O_3 比表面积约为 $120 m^2/g$, BaO 的前驱体为硝酸钡, 负载量为 15% , Pt 含量为 1% 。

1.2 NO_x 等温存储 程序升温脱附实验

采用固定床石英反应器 ($10 mm \times 480 mm$), $0.75 g$ 催化剂在 $400^\circ C$ 下经 $8\% H_2-N_2$ 还原气 ($500 mL/min$) 原位还原 1 h, 再于 $8\% O_2-N_2$ 混合气 ($940 mL/min$) 中稳定 1 h。调温至 $350^\circ C$, 在混合气中添加 0.055% NO 进行恒温存储, 气速 $1 L/min$ 。采用 Model 44 型化学发光分析仪分析 NO_x 浓度, FGA-4015 五组分分析仪分析 O_2 和 NO 浓度。催化剂存储饱和后, 通 N_2 降温至 $80^\circ C$, 以 $2 L/min$ 流量, $20^\circ C/min$ 速率进行程序升温。出口气体中 NO , NO_2 浓度由 FT-R 红外光谱仪 (Nicolet Nexus 470) 连续在线检测, 所得谱图用 OMN IC QuantPad 软件进行定量处理。

1.3 C_3H_6 还原 NO_x 实验

$0.75 g$ 催化剂于 $450^\circ C$ 用 $8\% H_2-N_2$ 还原 15 min, 再于 $8\% O_2-N_2$ 中氧化 15 min, 然后通入原料气 ($0.08\% C_3H_6$, $0.055\% NO$, N_2 平衡), 流量 $1 L/min$ 。待稳定后记录 NO 和 NO_x 浓度, 然后降温至另一温度点继续进行测定。

1.4 NO_x 存储 还原实验

实验装置及预处理条件同 1.2。反应气氛在氧化性 ($0.055\% NO$, $8\% O_2$, N_2 平衡) 和还原性 ($0.08\% C_3H_6$, $0.055\% NO$, N_2 平衡) 间周期变动, 实验中设置了不同的存储段时间和还原段时间之比 t_s/t_r ($3/2$, $2/1$, $1.5/1$, $1/1$, min/min)。反应总转化率 (X_t), 存储段 NO_x 存储率 (X_s) 和还原段转化率 (X_r) 分别按下式计算:

$$X_t = \frac{[NO_x]_{in} \times (t_3 - t_1) - \int_{t_1}^{t_3} [NO_x]_{out} dt}{[NO_x]_{in} \times (t_3 - t_1)} \quad (1)$$

$$X_s = \frac{[NO_x]_{in} \times (t_2 - t_1) - \int_{t_1}^{t_2} [NO_x]_{out} dt}{[NO_x]_{in} \times (t_2 - t_1)} \quad (2)$$

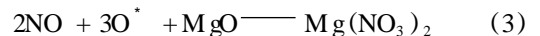
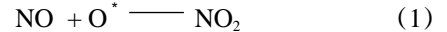
$$X_r = \frac{[NO_x]_{in} \times (t_3 - t_1) - \int_{t_1}^{t_3} [NO_x]_{out} dt}{[NO_x]_{in} \times (t_3 - t_1)} \quad (3)$$

其中 $[NO_x]_{in}$ 和 $[NO_x]_{out}$ 为反应器入口和出口 NO_x 浓度, t_1 , t_2 , t_3 分别为循环开始、由存储段切换为还原段和循环结束时的时间。

2 结果与讨论

2.1 NO_x 的存储 脱附

图 1 中 (a) 为 Pt/MgO 在 $350^\circ C$ 存储过程中 NO_x 和 NO 浓度随时间变化关系, (b) 为程序升温脱附曲线。前 8 min, NO_x 完全被存储于催化剂中, 随后浓度逐增至饱和。饱和时, 有 64% 的 NO 被氧化为 NO_2 , 通常认为 NO 经如下反应被存储^[5,9]:



由 TPD 谱图可知, NO , NO_2 , NO_x 在 $400 \sim 550^\circ C$ 间均出现一个脱附峰, 峰值温度分别为 $511^\circ C$ 、 $437^\circ C$ 和 $501^\circ C$, 此温区 NO_x 的脱附对应于硝酸盐的分解。计算表明, NO_x 存储量与脱附量相等, 存储过程中形成的硝酸盐完全分解。

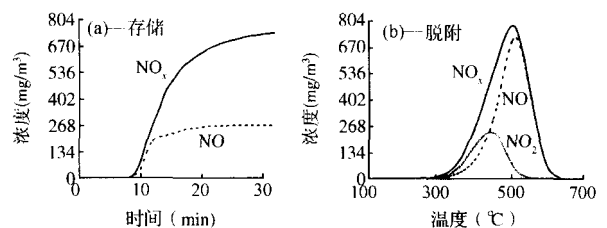


图 1 存储 脱附过程中 NO_x 浓度变化曲线

Fig 1 NO , NO_2 and NO_x concentration during storage-desorption process

2.2 C_3H_6 还原 NO_x

图 2 示出了 C_3H_6 还原 NO_x 时温度对转化率 (X) 的影响。低于 $250^\circ C$ 时, Pt/MgO 对 NO 的催化还原活性很低; $250^\circ C$ 后, X_{NO} 和 X_{NO_x} 开始增加, X_{NO} 在 $380^\circ C$ 达到最高 96.2% , X_{NO_x} 在 $360^\circ C$ 最高

93.2%。在 360 ~ 450 间, X_{NO} 几乎保持不变, 而 X_{NO_x} 随温度升高而降低。温度增加时, NO 还原反应有副产物 N₂O 生成, 使得 X_{NO_x} 降低。

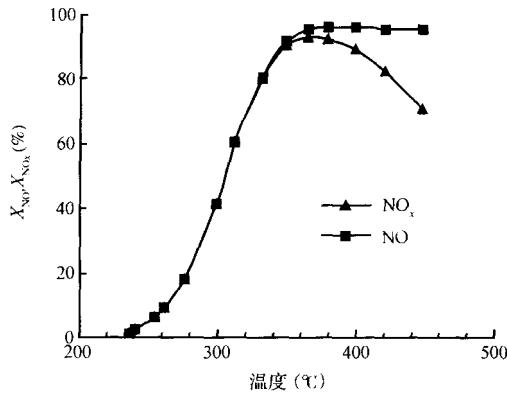


图 2 Pt/MgO 催化剂上 C₃H₆ 还原 NO_x 时温度对转化率的影响

Fig 2 Effect of temperature on NO_x and NO conversion during NO_x reduction by C₃H₆ over Pt/MrO catalyst

2.3 NO_x 动态存储 还原过程

在动态存储 还原过程中, 反应经一段时间的氧化性气氛后转为还原性气氛, 如此周期重复。催化剂经几个周期后达到稳定, 此后每个周期 NO_x 浓度变化规律一致。记录一个周期 NO_x 浓度随时间的变化规律, 按公式 (1), (2), (3) 计算各转化率。表 1 列出了不同温度和 t_s/t_r 时 NO_x 转化率。

表 1 不同温度和 t_s/t_r 时 NO_x 转化率 (%)

Table 1 NO_x conversion (%) at different temperatures and t_s/t_r

t _s /t _r (min/min)	350			400			450		
	X _t	X _s	X _r	X _t	X _s	X _r	X _t	X _s	X _r
3/2	89.4	97.9	90.6	94.6	98.9	95.4	76.1	97.2	77.4
2/1	84.5	96.9	86.5	95.2	98.3	96.3	81.5	95.1	83.4
1.5/1	92	98.9	92.6	96.4	98.4	96.9	85.2	96.7	87.8
1/1	96.6	99.3	96.9	97.3	99.1	98.1	88.3	93.3	91.3

由表 1 可以看出, 各种反应条件下, 在氧化存储段, NO_x 存储率在 93% ~ 99% 之间, 差别不明显, 进入反应器中绝大部分的 NO_x 被存储于催化剂中。高温时 (450), 由于生成的硝酸盐分解速率加快, NO_x 存储率有所降低。还原段时, NO_x 转化率相差较大, 温度及 t_s/t_r 对还原段转化率影响明显。

图 3 为 350、不同 t_s/t_r 时, 一个循环的 NO_x 浓度随时间变化曲线。可以看出存储段结束时出口气 NO_x 浓度非常低, 一般在入口气浓度 10% 以内,

表明 NO_x 被有效存储于催化剂中。由存储段切换为还原段以后, NO_x 浓度快速增加, 达到最高值后迅速下降, 出现了一个 NO_x 峰, 该峰值随存储段时间增加而增加, 正是这个峰的出现降低了总的转化率。还原段, 气相中无 O₂, NO_x 存储速率降低, 生成的硝酸盐分解速率增加; 还原段前期, C₃H₆ 与催化剂表面存在的吸附氧反应, 抑制了 NO_x 的还原。较高的硝酸盐分解速率和较低的 NO_x 还原速率使得反应器出口 NO_x 浓度增加, 这与文献 [12] 的分析一致。随着吸附氧逐渐被消耗, NO_x 还原速率增加, NO_x 浓度达到峰值后开始下降。存储段时间缩短催化剂表面生成的硝酸盐量减少, 分解速率降低; 同时催化剂表面吸附氧的量也随之减少, 切换为还原段后可以被 C₃H₆ 更快地清除, 这两方面的结果使得 NO_x 峰降低。

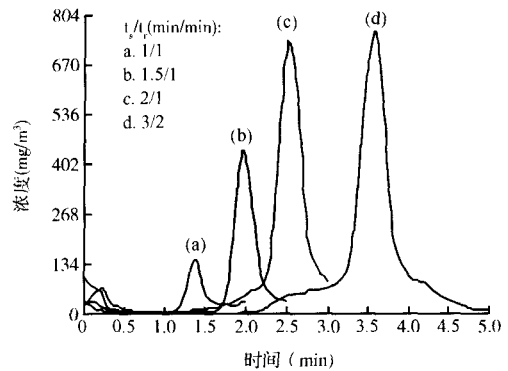


图 3 350 不同 t_s/t_r 时存储 还原循环中 NO_x 浓度变化曲线

Fig 3 NO_x concentration profile over Pt/MgO during storage-reduction cycles at 350

图 3 还显示, 由还原段转为存储段后, t_s/t_r = 3/2 (min/min) 模式下, 有一个小的 NO_x 峰出现, 其余模式均不明显。文献 [13] 认为, O₂ 到达后, 催化剂表面吸附的 NO 脱附导致了这个峰的出现。

图 4 显示出了 Pt/MgO 催化剂在 t_s/t_r = 3/2 (min/min) 模式下、不同温度时一个循环 NO_x 浓度变化曲线, 还原段 NO_x 峰的出峰时间、峰高和峰面积均不相同。NO_x 峰 400 时最小, 450 时最大。峰的大小取决于硝酸盐的分解速率和 NO_x 还原反应的速率, 450 时生成的硝酸盐分解速率明显加快, 并且如图 2 所示, 此温度下 NO_x 还原不完全; 350 时还原反应的速率较低, NO_x 峰也较大。400 时硝酸盐的分解速率与 NO_x 还原反应的速率匹配, NO_x 峰最小。

2.4 催化剂的稳定性和抗硫性

图 5 为在 400、t_s/t_r = 2/1 模式下催化剂的稳定性和抗硫性结果。Pt/MgO 催化剂经 100 个循环后, NO_x 转化率稳定在 96%, 表明催化剂具有良好

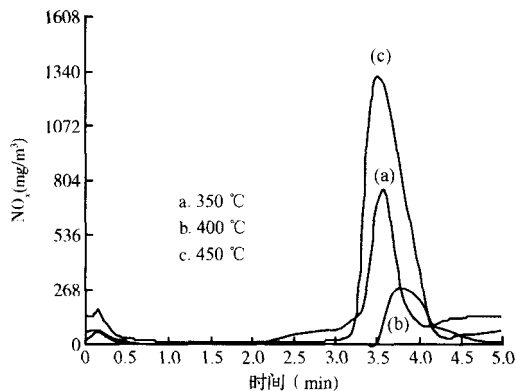


图 4 不同温度下存储还原循环中 NO_x 浓度变化曲线

Fig 4 NO_x concentration profile in one storage-reduction cycle with t_s/t_r of 3/2 (min/min) at different temperatures

的再生性能, NO_x 在催化剂上没有累积。在原料气中添加 35×10^{-6} 的 SO_2 , 经 100 个循环后, Pt/MgO 催化剂的转化率由 96% 降到 72%, 而 Pt/BaO/ Al_2O_3 的转化率由 80% 降到 18%。可见 Pt/MgO 的抗硫中毒能力明显高于 Pt/BaO/ Al_2O_3 , 且 Pt/MgO 的初始活性也高, 有望替代 Pt/BaO/ Al_2O_3 用于稀燃发动机尾气 NO_x 的脱除。

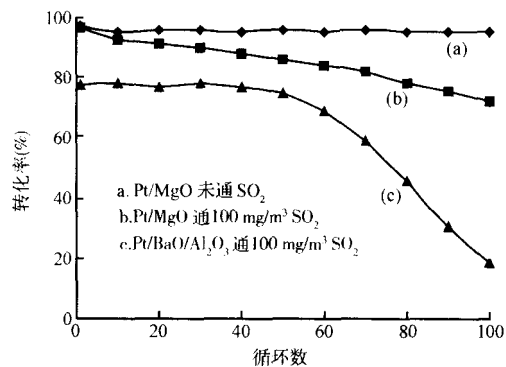


图 5 催化剂的稳定性和抗硫性

Fig 5 Variation of NO_x conversion with reaction cycle numbers

3 结论

(1) Pt/MgO 催化剂在氧化性气氛中可以有效地存储 NO , NO 被氧化为 NO_2 并形成硝酸盐, 生成的硝酸盐在 300 开始分解, 至 600 分解完全。

(2) C_3H_6 还原 NO 的反应 NO 的转化率在 380 达到最高为 96.2%, 总的 NO_x 转化率 360 以上时随温度升高降低。

(3) 在存储还原实验中, 反应气氛由氧化性转为还原性后有一 NO_x 峰出现, 这个峰的大小随存储段时间的延长增加。400 时 NO_x 峰最小, 总转化

率最高。

(4) Pt/MgO 催化剂的抗硫中毒能力优于 Pt/BaO/ Al_2O_3 。

参考文献

- [1] 周黎明, 陈光文, 王树东, 等. 丙烯选择催化还原 NO 的研究. 化工学报, 2003, 54(2): 199 ~ 203
- [2] L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova, et al NO_x storage reduction over Pt/Ba/ Al_2O_3 catalyst. J. Catal., 2001, 204: 175 ~ 191
- [3] C. K. Narula, S. R. Nakouzi, R. Wu, et al Evaluation of sol-gel processed BaO · n Al_2O_3 materials as NO_x traps. AChE Journal, 2001, 47: 744 ~ 753
- [4] S. Hodjati, K. Vaezzadeh, C. Petit, et al Absorption/desorption of NO_x process on perovskites: Performances to remove NO_x from a lean exhaust gas. Appl Catal B: Environ., 2000, 26: 5 ~ 16
- [5] Mahzoul H., Brilhac J. F., Gibot P. Experimental and mechanistic study of NO_x adsorption over NO_x trap catalyst. Appl Catal B: Environ., 1999, 20: 47 ~ 55
- [6] S. Hodjati, P. Bemhardt, C. Petit, et al Removal of NO_x Part I: Sorption/desorption process on barium aluminate. Appl Catal B: Environ., 1998, 19: 209 ~ 219
- [7] 李新刚, 孟明, 林培琰, 等. NO_x 存储催化剂 Pt/Ba- Al_2O_3 的结构与性能研究. 分子催化, 2001, 15(3): 165 ~ 168
- [8] M. Shin'ichi, I. Yasuo, S. Hiromasa, et al NO_x storage-reduction catalyst for automotive exhaust with improved tolerance against sulfur poisoning. Appl Catal B: Environ., 2000, 25: 115 ~ 124
- [9] E. Fridell, M. Skoglundh, B. Westerberg, et al NO_x storage in barium-containing catalysts. J. Catal., 1999, 183: 196 ~ 209
- [10] G. Fomasari, F. Trifirò, A. Vaccari, et al Novel low temperature NO_x storage-reduction catalysts for diesel light-duty engine emissions based on hydrolalate compounds. Catal Today, 2002, 75: 421 ~ 429
- [11] G. Centi, G. Fomasari, C. Gobbi, et al NO_x storage-reduction catalysts based on hydrolalate: Effect of Cu in promoting resistance to deactivation. Catal Today, 2002, 73: 287 ~ 296
- [12] H. Y. Huang, R. Q. Long, R. T. Yang. A highly sulfur resistant Pt-Rh/ TiO_2 / Al_2O_3 storage catalyst for NO_x reduction under lean-rich cycles. Appl Catal B: Environ., 2001, 33: 127 ~ 136
- [13] S. Salasc, M. Skoglundh, E. Fridell. A comparison between Pt and Pd in NO_x storage catalysts. Appl Catal B: Environ., 2002, 36: 145 ~ 160