

1003 - 7713/2001/04 - 0501 - 6

Pt/Ba - Al - O 催化剂储存 NO_x 的性能和机理研究*

李新刚, 孟明**, 林培琰, 汪文栋

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 采用共沉淀法制备了 Pt/Ba - Al - O 样品。用 XRD、NO - TPD 以及 NO_x 储存量测量等手段对样品进行了表征, 并对 NO_x 的储存机理进行了探讨。结果表明, 样品中的主要成分是 BaAl₂O₄, 有少量 BaCO₃ 存在。在催化剂表面的 Pt 有两种吸附位, 吸附位 1 为 NO 提供了吸附位, 对应低温区的 NO 脱附峰, 吸附位 2 使 NO 和 O₂ 在催化剂表面反应生成硝酸盐和亚硝酸盐, 对应高温区的 NO 脱附峰。当吸附温度为 300℃、O₂ 的体积分数为 1.3% 时, NO 的脱附量达到了最大值。经过还原处理样品的 NO 吸附能力比经过氧化预处理的样品强得多。样品储存 NO_x 的最佳温区为 300-450℃。

关键词: 氧化氮储存催化剂; Pt; BaAl₂O₄; 储存机理

中图分类号: O643.361 文献标识码: A

1 前言

近年来, 如何在富氧条件下消除汽车尾气中的氮氧化物引起了广泛关注^[1-11]。研究结果表明, 体相 BaO 和 BaAl₂O₄ 在富氧条件下对 NO_x 具有良好的储存性能, 但 BaO 容易吸附 CO₂ 而失活^[1, 2, 10]; NO_x 在样品表面的中间吸附物种主要为硝酸根和亚硝酸根类物种^[2-5]。到目前为止, 对于负载型 Pt/Ba - Al - O “氮氧化物阱”的性能与 NO_x 储存机理的研究, 尚未见有详细报道。

本文采用改进的共沉淀法制得具有较高比表面积和热稳定性的 Pt/Ba - Al - O “氮氧化物阱”。采用 X 射线衍射(XRD)、NO 的程序升温脱附(NO - TPD)和 NO_x 储存量(NSC)测定等方法, 系统地考察了吸附温度、O₂ 浓度以及预处理条件等对催化剂储存能力的影响, 并对“氮氧化物阱”的储存机理进行了探讨。

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

将硝酸铝和硝酸钡两种溶液混合在一起, 控制 Al/Ba 原子比为 12, 用硝酸酸化至 pH = 1.0 后, 再倒入过量的碳酸铵溶液中搅拌, 这时会有大量的沉淀产生。将沉淀物用水浴加热, 陈化, 抽滤后, 于 120℃烘干, 然后在 1000℃焙烧 2 h, 得到 Ba - Al - O 载体, 将载体压成 0.280.45

* 国家自然科学基金项目(No. 29973037)和安徽省自然科学基金项目(No. 99045429)。

** 通讯联系人, Email: mengm@ustc.edu.cn

收稿日期: 2001 - 01 - 05; 修回日期: 2001 - 07 - 4。

mm 的小颗粒后, 等量浸渍于 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中, 烘干, 再于 500°C 空气气氛焙烧 2 h。样品中 Pt 的质量分数为 1%。样品记作 Pt/Ba-Al-O。

2.2 X 射线衍射(XRD)

X 射线衍射在 D/MAX- γ A 型转靶 X 射线衍射仪上进行, $\text{CuK}\alpha$ 为辐射源。采用粉体样品扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$, 管电流 100 mA, 量程 2000(CPS)。

2.3 NO 的程序升温脱附(NO-TPD)

NO-TPD 实验在流动体系微型反应器中进行, 样品用量为 250 mg。样品先在 450°C 用纯 H_2 (20 mL/min) 原位还原 1 h, 然后切换为纯 Ar 气 (20 mL/min) 升温到 500°C , 吹扫 1 h 后, 在此气氛中降温至所需吸附温度, 再切换为吸附气体 (NO 或 $\text{NO} + \text{O}_2$, 平衡气为 Ar), 吸附 0.5 h 后, 用纯 Ar 吹扫至室温, 待基线平稳, 进行程序升温脱附 (10 K/min)。采用瑞士 Balzers 公司生产的 GSD 300 OmniStar 型四极质谱仪检测脱附尾气。

2.4 NO_x 储量(NSC)的测定

在连续流动微型反应器上进行, 样品用量 0.55 mg, 空速 $3 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$, 样品先在 500°C 用高纯氮气吹扫 1 h, 降温至所需吸附温度, 恒温吸附 NO_x (NO 体积分数 0.065%, NO_2 体积分数 0.015%, N_2 平衡) 和 O_2 (体积分数 1.3%), 记录时间均为 23.3 min。 NO_x 浓度采用北京分析仪器厂生产的 8840 型化学发光式氮氧化物分析仪测定。

3 结果与讨论

3.1 XRD 结果

改进的共沉淀法制得的 Pt/Ba-Al-O 具有较高的比表面积, 经过 1000°C 焙烧后的样品仍保持 $98 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积^[10]。对样品进行了 XRD 测定 (图 1)。图 1 中标以 1、2 和 3 的三组衍射峰分别对应 BaAl_2O_4 、 BaCO_3 和 Al_2O_3 相的衍射, 由于 γ 、 θ 、 δ - Al_2O_3 的几个主要衍射峰位置非常接近, 因而难以区分。 BaAl_2O_4 相的衍射峰尖锐, 较强; 而 BaCO_3 相的衍射峰强度相对弱得多; 这些结果表明于 1000°C 焙烧的新鲜样品中 Ba 主要以 BaAl_2O_4 形式存在, 样品中只有少量的碳酸盐。

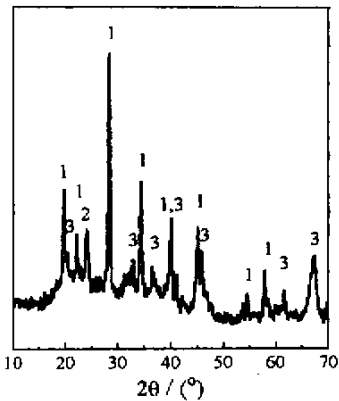


图 1 样品的 XRD 谱

1. BaAl_2O_4 , 2. BaCO_3 , 3. Al_2O_3

Fig.1 The XRD spectra of the sample

3.2 TPD 结果

Pt/Ba-Al-O 在不同吸附温度下, 共吸附 NO (体积分数 0.75%) 和 O_2 (体积分数 1.3%) 后的 NO-TPD 谱图 (O_2 脱附峰未示出), 如图 2 所示。由图 2 可知, 不同吸附温度对样品的 NO 吸附和脱附能力有很大的影响, NO 在高温吸附时 (大于等于 200°C) 的脱附峰面积要比低温吸附时 (小于 200°C) 的峰面积大得多。从脱附峰温来看, 低温吸附时, 除了在低温区 (约 270°C) 有一个弱的脱附峰以外, 在较高温区 (约 520°C) 还有一个与其强度大致相同的脱附峰; 当 200°C 吸附时, 低温区 NO 的脱附峰位置变化不大, 强度略有减小, 而高温区的脱附峰 (约 500°C) 明显增强, 峰面积约为低温峰面积的 6 倍, 并且伴随着大量 O_2 的脱附; 当在 300°C 吸附时, 低温脱附峰消失, 高温区的脱附峰峰位继续向

低温方向移动(约470℃),并且NO的脱附峰面积达到最大, O₂脱附峰面积也继续增大;400℃吸附时, NO脱附峰的位置与300℃时的峰位基本相同,但脱附峰面积有所降低。不同吸附温度下的高温脱附峰对应的O₂与NO脱附量的关系如表1所示,根据NO/O₂的比例关系,可以推测NO在该脱附位以硝酸盐与亚硝酸盐的形式共存。

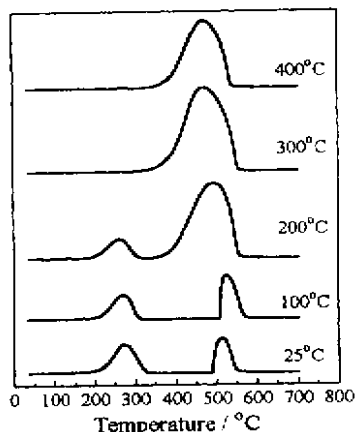


图2 NO和O₂不同共吸附温度下的NO-TPD谱

Fig.2 The NO-TPD spectra of coadsorption of NO and O₂ at different temperature

表1 高温脱附峰对应NO/O₂的比例

Table 1 The NO/O₂ ratio of the high-temperature peak

	Ba(NO ₂) ₂ *	200℃	300℃	400℃	Ba(NO ₃) ₂ *
NO/O ₂	4/1	3/1	2.5/1	2/1	4/3

* The ratio of NO/O₂ for the decomposition of the model compounds.

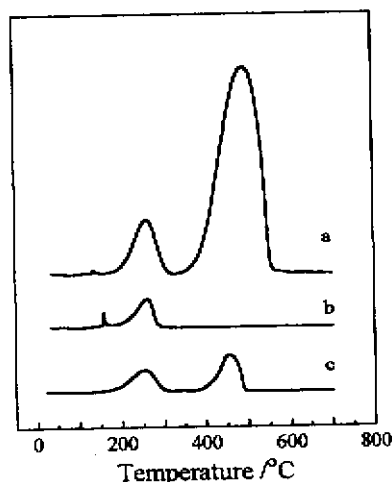


图3 不同处理条件下样品于200℃吸附的NO-TPD谱

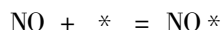
- a. 还原样品共吸附NO和O₂;
- b. 还原样品吸附NO;
- c. 氧化样品吸附NO。

Fig.3 The NO-TPD spectra of the different treated samples after adsorption at 200℃

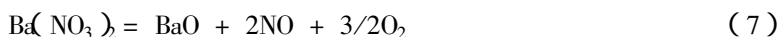
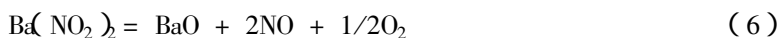
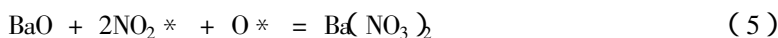
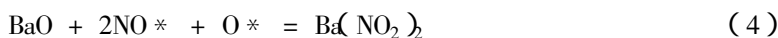
- a. The prereduced sample coadsorbed NO and O₂;
- b. The prereduced sample adsorbed NO;
- c. The preoxidized sample adsorbed NO.

图3为200℃时样品在不同处理条件下的NO-TPD谱,其中氧气的脱附谱图未列出。比较a、b和c三条谱线,可以看到,NO和O₂共吸附在经过还原预处理的样品时,NO脱附量最大(谱线a),而无氧条件下的NO脱附量很小(谱线b和c),且还原样品的脱附谱图中无高温脱附峰出现,说明氧可以大大促进样品的NO储存能力,是高温脱附峰产生的原因。

上述TPD结果表明,在含氧条件下,NO在催化剂表面吸附的机理可能如下:



(1)



在 Pt/Ba-Al-O 催化剂表面应有两种 Pt 的化学吸附位, 吸附位 1 在 NO-TPD 谱中, 对应 NO 在 270℃ 附近的脱附峰, NO 以吸附态存在, 并随着吸附温度的升高, 这种吸附状态变得不稳定, 吸附量减少; 吸附位 2 对应 500℃ 附近的脱附峰。从 NO 和 O₂ 的脱附峰面积的相对变化 (表 1) 可以推测, 在吸附位 2 上应存在着亚硝酸盐和硝酸盐两种 NO_x 储存物种。在低温吸附时, 主要生成 Ba(NO₂)₂, NO 的储存以步骤 (4) 为主; 而当吸附温度大于等于 200℃ 时, 促进了反应步骤 (3) 的进行, NO 的储存以步骤 (5) 为主, 随吸附温度提高, Ba(NO₃)₂ 的比例显著增加。根据 NO/O₂ 的比例可以定性的计算出硝酸盐和亚硝酸盐的比例关系, 如表 2 所示。

此外, 还考察了氧含量对 NO_x 吸附储存 NO 性能的影响, 如图 4 所示, 样品在 300℃ 进行 NO 和 O₂ 的共吸附, 其中 NO 体积分数为 0.75%, O₂ 体积分数为 1.0%、2.0%, 吸附气体用 Ar 气平衡, 结果表明, 当 O₂ 的浓度为 1.3% 时, NO 的脱附峰面积达到了最大, 此时催化剂的储存效果最佳。这可能是 O₂ 的存在促进了 NO 的氧化以及表面硝酸盐物种和亚硝酸盐物种的形成, 因此, NO_x 储存量随着 O₂ 浓度的提高而增加, 但是 O*, NO* 以及 NO* 被氧化后形成的 NO₂* 在表面又存在竞争吸附^[3], 当 O₂ 浓度过高时, 会阻碍 NO 和 NO₂ 的吸附, 进而降低了催化剂的 NO_x 储存性能。

表 2 高温脱附峰对应 Ba(NO₂)₂/Ba(NO₃)₂ 的比例

Table 2 The Ba(NO₂)₂/Ba(NO₃)₂ ratio calculated from the high-temperature peak

	200℃	300℃	400℃
Ba(NO ₂) ₂ /Ba(NO ₃) ₂	5/3	7/9	1/3

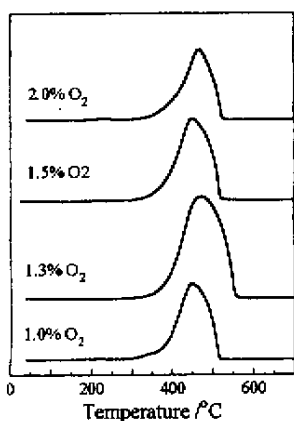


图 4 300℃ 吸附时氧浓度对样品 NO-TPD 脱附量的影响
Fig.4 The NO-TPD spectra of the sample adsorbed at 300℃ under different O₂ concentration, NO:0.75%

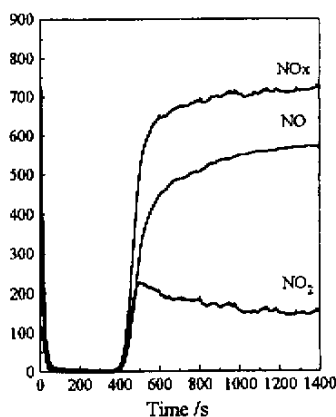


图 5 250℃ 吸附时 NO_x 浓度随时间变化的曲线
Fig.5 The NO_x concentration vs. time curve of NO_x adsorption at 250℃ on the sample

3.3 NSC 结果

图5为吸附温度为 250°C , NO_x 浓度随时间变化的NSC曲线图。开始时, NO 和 NO_2 迅速被催化剂完全吸收,形成了一个宽度大约370 s的阱,然后 NO_x 的浓度开始增加。此外,从图5中还可以看到, NO_2 的体积分数一直增加到0.023%,然后逐渐减少到0.015%达到平衡。这可能是由于部分 NO 在催化剂表面上被氧化为 NO_2 所致,并随着气体的吹扫,最终达到了平衡。图6是在不同吸附温度下,催化剂的 NO_x 储存量曲线图,从图中可以看出, NO_x 的储存量与吸附温度呈火山型,开始时随温度的提高而增加,在 300°C 至 450°C 之间 NO_x 的储存量变化不大,温度继续升高, NO_x 的储存量则又呈现出下降的趋势。这可能是随着温度的提高, NO 更易于在催化剂表面吸附,部分被氧化为 NO_2 ,然后进一步在样品表面形成大量硝酸盐类吸附物种;当吸附温度超过 450°C 时,在催化剂表面形成的吸附物种开始不稳定,发生分解,因此不利于催化剂对 NO_x 的储存。这与 $\text{NO}-\text{TPD}$ 结果是相一致的。

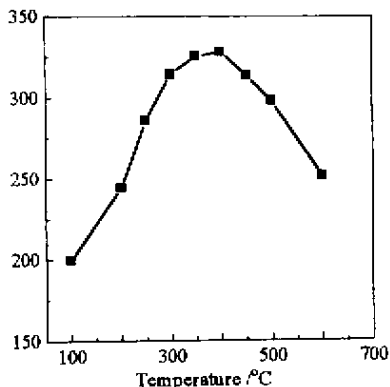


图6 NO_x 储存量随吸附温度变化的曲线图

Fig.6 The curve of NO_x storage capacity vs. adsorbed temperature of the sample

参 考 文 献

- [1] Hodjati S, Bernhardt P, Petit C, Pichon V, Kiennemann A. *Appl. Catal. B*, 1998, **19**: 209
- [2] Hodjati S, Bernhardt P, Petit C, Pichon V, Kiennemann A. *Appl. Catal. B*, 1998, **19**: 221
- [3] Mahzoul H, Brilhac J F, Gilot P. *Appl Catal B*, 1999, **20**: 47
- [4] Fridell E, Skoglundh M, Westerberg B, Johansson S, Smedler G. *J. Catal.*, 1999, **183**: 196
- [5] Fridell E, Persson H, Westerberg B, Olsson L, Skoglundh M. *Catal. Lett.*, 2000, **66**: 71
- [6] Matsumoto S, Ikeda Y, Suzuki H, Ogai M, Miyoshi N. *Appl. Catal.*, 2000, **25**: 115
- [7] Hodjati S, Vaezzadeh K, Petit C, Pichon V, Kiennemann A. *Appl. Catal. B*, 2000, **26**: 5
- [8] Engström P, Amberntsson A, Skoglundh M, Fridell E, Smedler G. *Appl. Catal. B*, 1999, **22**: 241
- [9] Carabineiro S A, Fernandes F B, Vital J S. *Catal. Today*, 1999, **54**: 559
- [10] Li Xingang (李新刚), Meng Ming (孟明), Lin Peiyan (林培琰), et al. *China Journal Molecular Catalysis (分子催化)*, 2001, **15**: 165
- [11] Xiao Li (肖莉), Lin Peiyan (林培琰), Yang Zhibo (杨志柏), Bian Guozhu (卞国柱). *Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)*, 2000, **2**: 329

The Study of the NO_x Storage Mechanism and Property of the Catalyst Pt/Ba – Al – O *

Li Xingang , Meng Ming* * , Lin Peiyan , Wang Wendong

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

Abstract The NO_x storage catalyst Pt/Ba – Al – O was prepared by co – precipitation method. The sample was characterized by XRD , NO – TPD and NSC. The barium in the sample mainly exists as BaAl_2O_4 except few BaCO_3 phase. Two kinds of Pt sites seem to operate. The NO – TPD peak at about 270°C corresponds to sites 1 and the other peak at about 500°C corresponds to sites 2. Sites 1 are responsible for NO adsorption and sites 2 are responsible for nitrate and nitrite formation. When the sample adsorbed NO at 300°C with 1.3% O_2 , the NO desorption from the sample reached the maximum. When the adsorption was carried out over a pre-reduced surface , the sample had a much better NO_x storage capacity than that over a pre-oxidized surface. The NSC results indicate that the optimum temperature region for NO_x storage is $300\text{--}450^\circ\text{C}$.

Key word NO_x storage catalyst , Pt , BaAl_2O_4 , Storage mechanism

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 29973037) and Anhui Natural Science Foundation of China(No. 99045429).

** To whom correspondence should be addressed , Email : mengm@ustc.edu.cn