

Pt/Al₂O₃ 催化剂用于 NO 氧化的活化效应研究

贾莉伟¹, 万涛明², 王 军², 沈美庆², 王建强², 王家明^{1,2}

(1. 无锡威孚环保催化剂有限公司, 江苏 无锡 214028)

(2. 天津大学, 天津 300350)

摘 要: 柴油机氧化催化剂 (DOC) 能将尾气中部分 NO 氧化成 NO₂, 一定浓度的 NO₂ 有利于柴油机颗粒捕集器 (DPF) 的连续再生和提高选择性催化还原催化剂 (SCR) 对 NO_x 的转化效率。针对 DOC 的新鲜态 Pt/Al₂O₃ 催化剂经过 1 次程序升温 NO 催化氧化活性明显提升的现象 (活化效应), 采用原位红外漫反射实验 (*in situ* DRIFTS)、氢气程序升温还原 (H₂-TPR)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和高分辨透射电子显微镜 (HR-TEM) 分析 Pt/Al₂O₃ 催化剂相关过程的物理化学状态。分析结果表明, 新鲜态 Pt/Al₂O₃ 催化剂在 300 °C 以下时载体上积累了大量的硝酸盐和亚硝酸盐物种, 导致新鲜态催化剂活性不高; 进一步的分析表明经一次程序升温后催化剂中与载体结合强的 PtO_x 物种的分解是引起活化效应的主要原因; 经过 3 次程序升温反应, 催化剂中 Pt 粒子的大小没有发生明显改变。

关键词: 柴油机氧化催化剂; 活化效应; Pt/Al₂O₃ 催化剂; NO 氧化

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)05-1562-05

氮氧化物 (NO_x) 是形成硝酸型酸雨和光化学烟雾、破坏大气臭氧层的主要污染物之一, 具有很强的毒性, 全球年排放量已达 3500~5800 万吨, 给自然环境和人类生产生活带来严重危害^[1]。随着我国经济的快速发展, 我国汽车保有量迅速增加, 机动车尾气对 NO_x 总量的贡献率不断提高, 其中柴油车 NO_x 排放量约占汽车排放总量的 70%^[2,3]。目前我国各地区已经普遍实施国 IV 排放标准, 针对柴油车尾气以氮氧化物 (NO_x) 和颗粒物 (PM) 为主的特点, 柴油车尾气处理技术主要包括氧化催化剂 (diesel oxidation catalysts, DOC)、颗粒捕集器 (diesel particulate filter, DPF)、选择性催化还原催化剂 (selective catalytic reduction catalyst, SCR) 等。DOC 主要用来氧化柴油机排放污染物中的碳氢化合物 (HC) 和一氧化碳 (CO), 同时将排气中部分 NO 催化氧化生成 NO₂ 以有利于 DPF 中炭颗粒的主动连续再生和快速 SCR 反应^[4]。因此, 考察 DOC 所用的 Pt/Al₂O₃ 催化剂对 NO 的催化氧化能力具有现实意义。

Pt/Al₂O₃ 催化剂在实验室评价过程中存在活化效应 (degreening effect), 即新鲜 Pt/Al₂O₃ 催化剂经过一次程序升温 NO 催化氧化活性明显提升。基于 Pt/Al₂O₃ 催化剂的 NO 催化氧化反应的研究已经比较成熟, 特别是 Pt/Al₂O₃ 催化剂的 NO 催化氧化反应机理研究已经得出普遍接受的结论, 即认为此反应遵守

Langmuir-Hinshelwood (L-H 双分子) 反应机理^[5,6]。对于新鲜 Pt/Al₂O₃ 催化剂在 NO 催化氧化反应中普遍存在的活化效应 (degreening effect) 却研究不多。

本实验采用商用的新鲜 Pt/Al₂O₃ 催化剂, 模拟柴油车尾气组成的模型气氛 (仅 NO+O₂+N₂) 考察催化剂的活化效应。通过表征活化过程中催化剂表面物种, 催化剂中 Pt 颗粒大小以及催化剂 Pt 价态的改变, 探究产生活化效应的原因。

1 实 验

商用催化剂 (Pt/Al₂O₃)。新鲜 Pt/Al₂O₃ 催化剂粉末经过 ICP 测定, Pt 和 SiO₂ 含量分别为 1.2%、1.54%。

催化剂的性能测试主要进行 NO 催化氧化活性评价, 使用的仪器为课题组自行设计搭建的 NO_x 催化脱除评价装置。实验采用 NO+O₂ 模型气氛, N₂ 平衡气, NO 浓度为 500 μL/L, 氧气体积分数 10%, 反应气总流量为 0.5 L/min, GHSV (gas hourly space velocity) = 30 000 h⁻¹。0.2 g, 180~250 μm 催化剂与 1.8 g 同样大小的石英砂混合均匀后装入反应器。实验催化剂在氮气吹扫下由室温升温至 100 °C, 然后切入反应气氛, 稳定在 100 °C, 待新鲜催化剂与反应气氛吸附平衡后, 以 10 °C/min 的速率升温至 500 °C。随后, 在氮气中降温至 100 °C。此过程循环 3 次 (分别记为 run1, run2 和 run3)。

收稿日期: 2017-07-22

作者简介: 贾莉伟, 男, 1976 年生, 博士, 无锡威孚环保催化剂有限公司, 江苏 无锡 214028, 电话: 0510-85223829, E-mail: lwjia@tju.edu.cn

原位红外漫反射实验 (*in situ* DRIFTS) 在 Nicolet 6700 FTIR 仪器上进行, 数据采集、分析软件为 OMNIC 7.3。实验程序与活性评价程序相同, 新鲜 Pt/Al₂O₃ 催化剂样品不经过任何预处理, 首先在 N₂ 中升温至 100 °C, 在此温度下切入反应气氛稳定 20 min 使反应气氛吸附平衡, 并采背景, 然后在反应气氛中以 10 °C/min 的速率升温至 500 °C。随后, 此过程循环 3 次。背景扫描次数 32, 样品扫描次数 5, 扫描分辨率 4 cm⁻¹。

氢气程序升温还原实验 (H₂-TPR) 在 AutoChem 2910 (安装 TCD 检测器) 仪器上进行。在实验过程中, 各样品不进行任何预处理。在室温下用 N₂ 吹扫。待仪器稳定后通入 5 % H₂/Ar (15 mL/min), 并将催化剂温度以 4 °C/min 的速率升至 900 °C, 在此过程中采集 TCD 信号随温度的变化曲线。定量分析时用同条件下纯 CuO 峰面积进行面积比较。

X 射线光电子能谱 (XPS) 在 PHI 5000 VersaProbe 能谱仪上测得, 结合能用 C 1s 结合能 284.8 eV 为内标, 进行全谱扫描后进行 Pt 4f 结合能精细扫描, 采用 XPSPEAK 软件进行曲线拟合。

高分辨透射电子显微镜 (HR-TEM) 表征使用 JEM-2001F 型电子显微镜, 加速电压 200 kV。Pt/Al₂O₃ 催化剂样品 (Fresh, After run 1 和 After run 2) 不采用任何预处理, 分别取少量样品溶于乙醇, 超声分散 0.5 h。将溶有样品的乙醇溶液静置数分钟, 取上层液体用滴管滴数滴于专用铜网上, 自然晾干后进行 HR-TEM 测试。

2 结果与讨论

2.1 活化效应

图 1 为新鲜 Pt/Al₂O₃ 催化剂 NO 催化氧化程序升温循环 3 次的评价结果。其中 TEC 代表 NO+0.5O₂→NO₂ 反应的热力学平衡曲线。首先, 在 300 °C 以下温度区间, NO+0.5O₂→NO₂ 反应为动力学控制, 3 次程序升温的 NO 转化活性随着温度升高而提高; 在 300 °C 以上温度区间, NO₂↔NO+0.5O₂ 反应为热力学控制, 3 次程序升温 NO 转化活性随着温度升高而降低, 并且转化率曲线逐渐重合^[7]。新鲜 Pt/Al₂O₃ 催化剂样品在反应气氛中经过第 1 次程序升温 (run 1) 后, 其 NO 催化氧化性能显著提高, 并且这种较高的 NO 转化活性在后续程序升温循环中保持稳定。

2.2 原位红外漫反射实验

为了更好地了解活化效应过程中, 催化剂表面物种的变化对其的影响, 对新鲜 Pt/Al₂O₃ 催化剂样品进行了 *in situ* DRIFTS 表征, 结果如图 2a~2c 所示。可以明显的发现, 与活性评价结果相似, *in situ* DRIFTS

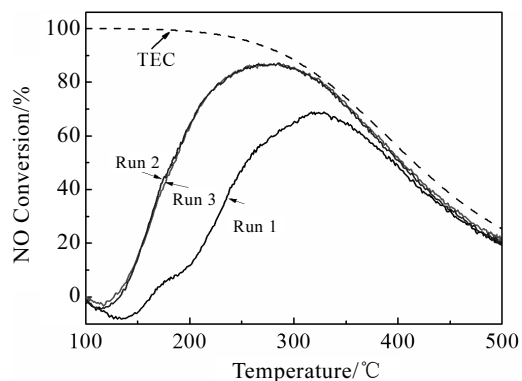


图 1 Pt/Al₂O₃ 催化剂 NO 催化氧化活性评价结果

Fig.1 NO catalytic oxidation activity conversion results of Pt/Al₂O₃ catalysts

结果中 run 2 与 run 3 的红外谱图完全相同, 明显区别于 run 1 的红外图谱。Pt/Al₂O₃ 催化剂表面物种的改变主要发生在 run 1 过程中。在 run 1 红外谱图中, 100 °C 时, 有硝酸盐和亚硝酸盐在 Al₂O₃ 载体上积累。随着温度提高至 200 °C, 载体上硝酸盐和亚硝酸盐物种积累达到最大值。当温度继续升高至 300 °C 时, 载体上积累的硝酸盐和亚硝酸盐物种大量脱附, 剩余量与 100 °C 时相当。继续提高温度至 400 °C, Pt/Al₂O₃ 催化剂载体上积累的硝酸盐和亚硝酸盐物种完全脱附, 并且谱图中出现负峰代表新鲜样品中有杂质分解, 其特征峰归属为羧酸盐的 COO⁻ 振动。400 °C 至 500 °C 温度区间, 此种杂质分解加剧。图谱中主要特征峰归属列于表 1 中。

2.3 氢气程序升温还原实验

图 3 显示了整个温度区间 (40~900 °C) 中 3 个样品的 H₂-TPR 实验结果。在各个样品的 H₂-TPR 实验结果中均存在 3 个氢气还原峰: 低温氢气还原峰 (约 80 °C)、中温氢气还原峰 (约 380 °C) 和高温氢气还原峰 (高于 600 °C), 根据文献[14-16]归属此 3 个氢气还原峰, 低温还原峰为 Pt/Al₂O₃ 催化剂样品中与载体结合较弱的 PtO_x 物种; 中温还原峰为 Pt/Al₂O₃ 催化剂样品中与载体结合较强的 PtO_x 物种; 高温还原峰为载体中杂质离子氧化物的氢气还原峰。可以明显的发现, 新鲜 Pt/Al₂O₃ 催化剂样品中既存在与载体结合弱的 PtO_x 物种还存在与载体结合较强的 PtO_x 物种, 但经过一次反应气氛中的程序升温后, Pt/Al₂O₃ 催化剂样品 (run 1) 中的与载体结合弱的 PtO_x 物种已经完全消失, 并且载体结合较强的 PtO_x 物种有部分减少。然而, 再经过一次反应气氛中的程序升温后, 与其对应的 NO 催化氧化活性评价结果相似, Pt/Al₂O₃ 催化剂样品 (run 2) 中的 PtO_x 较在 run 1 后样品没有改变。

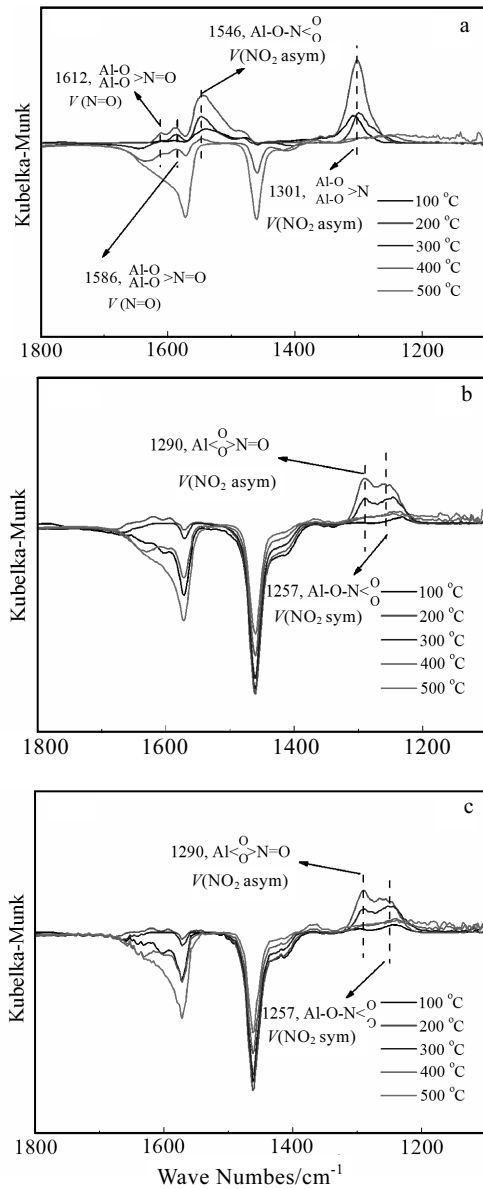


图 2 Pt/Al₂O₃ 催化剂样品活化效应过程的 *in situ* DRIFTS 谱
Fig 2 *In situ* DRIFTS spectra of Pt/Al₂O₃ catalyst: (a) Run 1, (b) Run 2, and (c) Run 3

表 1 原位红外光谱中特征峰位置对应物种

Table 1 Species of different peaks in *in situ* DRIFTS

Wavenumbers /cm ⁻¹	Species	References
1612	Bridging bidentate nitrate V(N=O)	[8-11]
1586, 1290	Chelating bidentate nitrate V(N=O)	[8-11]
1546	Monodentate nitrate V(N=O, asym)	[8-11]
1301	Bridging bidentate nitrate V(N=O, asym)	[12,13]
1257	Monodentate nitrite V(N=O, sym)	[12,13]
1580,1450	Adsorbed carboxylate V(COO')	[12,13]

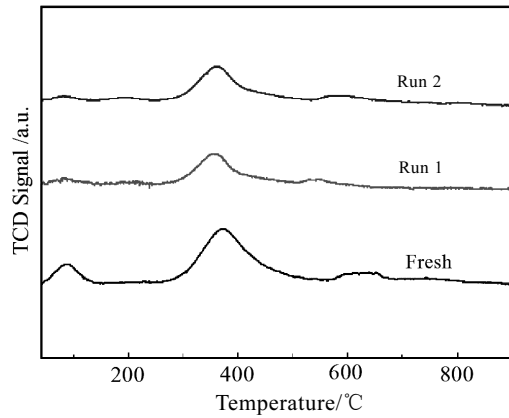


图 3 活化效应过程 H₂-TPR 结果

Fig.3 H₂-TPR results of degreening effect

通过定量分析发现(表 2), 新鲜 Pt/Al₂O₃ 催化剂样品 (Fresh sample) 中 PtO_x 物种含量很高, 达到 65%。但是经过一次反应气氛中程序升温后, 其 PtO_x 物种总量减少到 32%, 即新鲜 Pt/Al₂O₃ 催化剂样品 (fresh sample) 中一半的 PtO_x 物种在这一过程中被分解。对比与载体结合较弱的 PtO_x 物种和与载体结合较强的 PtO_x 物种含量的变化发现, 在这一过程中, 虽然与载体结合较弱的 PtO_x 物种分解量超过其总量的 90%, 但是由于与载体结合较弱的 PtO_x 物种总量较少, 因此认为与载体结合较弱的 PtO_x 物种的分解对于活化效应过程中催化剂样品 NO 催化氧化性能的提升影响有限。反之, 认为造成这种 NO 催化氧化活性提高的决定性影响因素为载体结合较强的 PtO_x 物种含量的变化。

2.4 XPS 分析

催化剂中 Pt 的结合能结果如图 4 所示。经过活化处理后的样品 (run 1) 结合能为 71.2 和 72.7 eV 处的峰代表 Pt(4f_{7/2})和 Pt(4f), 样品新鲜态时 Pt⁰ 和 Pt²⁺ 的比例为 75%/25%, 活化后两者比例为 87%/13%, 表明新鲜态样品中含有的部分 PtO_x 物种在活化后分解, 催化剂中金属 Pt 的比例升高^[17]。

2.5 HR-TEM 分析

文献普遍认为, 基于 Pt/Al₂O₃ 催化剂的 NO 催化氧化反应为结构敏感性反应^[18-21]。催化剂的 NO 催化

表 2 活化效应过程中 PtO_x 定量分析

Table 2 Quantitative analysis of PtO_x species in degreening effect (%)

Samples	Weak-interaction	Strong-interaction	Total PtO _x
Fresh	9	56	65
Run 1	1	31	32
Run 2	1	31	32

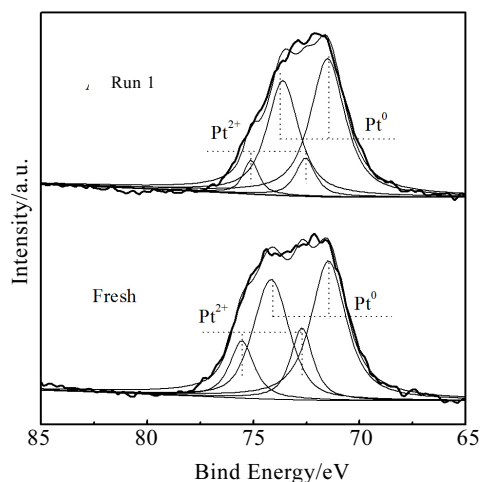


图 4 活化前后 Pt/Al₂O₃ 催化剂样品 XPS 结果

Fig.4 XPS spectra of different Pt/Al₂O₃ samples before and after degreening

氧化性能与其 Pt 颗粒尺寸密切相关, 在一定的 Pt 颗粒尺寸范围内, 较大的 Pt 颗粒具有较强的 NO 催化氧化活性。由于活化效应是明显的 NO 催化氧化活性提升, 其导致因素可能是在第 1 次程序升温过程中, 在高温及化学环境下, 催化剂中 Pt 颗粒烧结造成 Pt 颗粒尺寸增大, 进而提升其 NO 催化氧化活性。为了得到活化效应过程中, 催化剂 Pt 颗粒尺寸大小改变的信息, 本实验采用高分辨率电子显微镜 (HR-TEM) 对活化效应过程中 Pt/Al₂O₃ 催化剂具有代表性的 3 个状态点进行表征观察。如图 5 所示, 在 Fresh, run 1 及 run 2 样品中, Pt 颗粒均均匀分布。利用 Digital Micrograph 软件, 对每一样品中 200 个 Pt 颗粒尺寸统计得到 Pt 颗粒尺寸的平均值, 分别为 2.3, 2.4 和 2.5 nm; 并且每一种样品 Pt 颗粒尺寸分布都很集中, 均在平均颗粒尺寸附近。很明显, 在活化效应过程中, 催化剂 Pt 颗粒没有烧结, Pt 颗粒均匀分散在催化剂上。

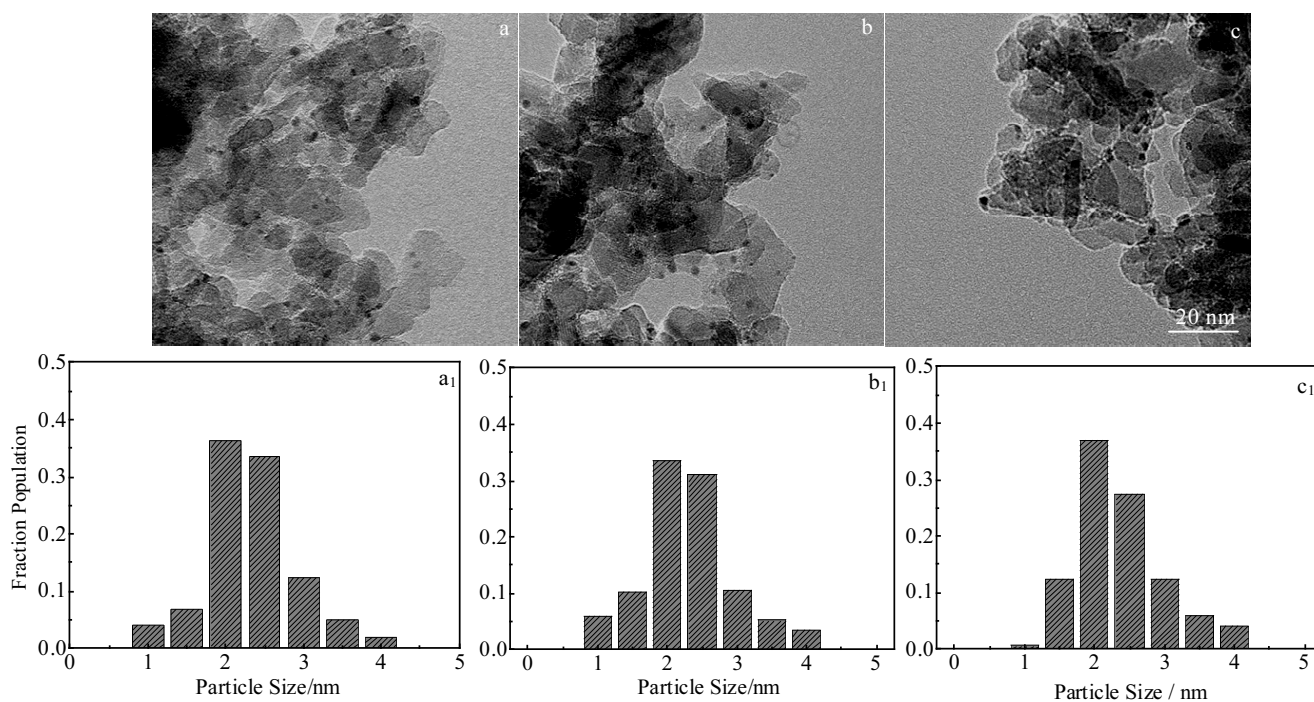


图 5 活化效应过程 Pt/Al₂O₃ 催化剂的 HR-TEM 分析结果

Fig.5 HR-TEM images (a~c) and particle size distribution (a₁~c₁) of different Pt/Al₂O₃ Samples before and after degreening effect process: (a) fresh, (b) Run 1, and (c) Run 2

3 结论

- 1) 新鲜 Pt/Al₂O₃ 催化剂 NO 氧化经 1 次程序升温反应之后活性明显提升, 存在活化效应。
- 2) 在新鲜 Pt/Al₂O₃ 催化剂中存在大量的 PtO_x 物种

并且 PtO_x 物种以 2 种形式存在: 与载体结合较弱的 PtO_x 物种以及与载体结合较强的 PtO_x 物种。认为导致活化效应主要是由于载体结合较强的 PtO_x 物种的分解。

- 3) 经过 3 次反应后, 催化剂中 Pt 粒子大小几乎不变, Pt 颗粒均匀分散在 Al₂O₃ 上。

参考文献 References

- [1] Liu Huayan(刘华彦). *Thesis for Doctorate*(博士学位论文)[D]. Hangzhou: Zhejiang university, 2011
- [2] Ministry of Environmental Protection, P. R. China. *Vehicle Environmental Management Annual Report*[M]. 2017
- [3] Shang Zhou, Sun Min, Che Xiang *et al.* *Catalysis Science & Technology*[J], 2017, 7: 4710
- [4] Li Jun(李 军), Jia Liwei(贾莉伟), Jin Weiyang(金炜阳) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(7): 1612
- [5] Wu Zhongbiao, Tang Nian, Xiao Ling *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2010, 352(1): 143
- [6] Sharma H, Mhadeshwar A. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2012, 127: 190
- [7] Li Kai, Tang Xiaolong, Yi Honghong *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2011, 50(19): 11023
- [8] Tang Nian, Liu Yue, Wang Haiqiang *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2011, 115(16): 8214
- [9] Tang Xingfu, Li Tonggang, Huang Xiumin *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2006, 62(3-4): 265
- [10] Zou ZhiQiang, Meng Ming, Zha Yuqing. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2010, 114: 468
- [11] Qi Gongshin, Yang Ralph T. *Chemical Communications*[J], 2003, 7: 848
- [12] Qi Gongshin, Yang Ralph T. *Journal of Catalysis*[J], 2009, 217: 434
- [13] Machida M, Uto M, Kurogi D *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2001, 11: 900
- [14] Wu Xiaodong, Liu Shuang, Lin Fan *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2010, 181: 722
- [15] Machida M, Kurogi D, Kijima T. *Chemistry of Materials*[J], 2000, 12: 3165
- [16] Li Lan(李 岚), Hu Gengshen(胡庚申), Lu Jiqing(鲁继青) *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2012, 28(5), 1012
- [17] Jain R, Poyraz A S, Gamliel D P *et al.* *Applied Catalysis A: General*[J], 2015, 507: 1-13
- [18] Hauptmann W, Votsmeier M, Gieshoff J *et al.* *Topics in Catalysis*[J], 2009, 52: 1925
- [19] Xue E, Seshan K, Ross J R H. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 1996, 11(1): 65
- [20] Yoshida H, Yazawa Y, Hattori T. *Catalysis Today*[J], 2003, 87: 19
- [21] Benard S, Retailleau L, Gaillard F *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2005, 55: 11

Degreening Effect During NO Oxidation over Pt/Al₂O₃ Catalyst

Jia Liwei¹, Wan Taoming², Wang Jun², Shen Meiqing², Wang Jianqiang², Wang Jiaming^{1,2}

(1. Wuxi Weifu Environmental Catalysts Co., Ltd, Wuxi 214018, China)

(2. Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Part of NO is oxidized to NO₂ when the emission gas goes through diesel oxidation catalysts (DOC). Proper NO₂/NO_x concentration increases the low-temperature soot oxidation rate of diesel particulate filter (DPF) and the NO_x conversion efficiency of selective catalytic reduction catalyst (SCR). In order to study the degreening effect of DOC, *in-situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (*In-situ* DRFTS), H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and High-resolution transmission electron microscope (HR-TEM) were used to characterize the Pt/Al₂O₃ catalyst. Results show that a large amount of nitrate and nitrite species are accumulated in the fresh Pt/Al₂O₃ catalysts below 300 °C, which causes the low activity of fresh catalysts. The decomposition of PtO_x species that interacts strongly with the substrate is the main cause of degreening effect after one temperature-programmed reaction. The particle size of Pt has no significant change after 3-cycle temperature-programmed reaction.

Key words: diesel oxidation catalysts; degreening effect; Pt/Al₂O₃ catalysts; NO oxidation

Corresponding author: Jia Liwei, Ph. D., Wuxi Weifu Environmental Catalysts Co., Ltd, Wuxi 214028, P. R. China, Tel: 0086-510-85223829, E-mail: lwjia@tju.edu.cn