预处理条件对 Pt/Al_2O_3 催化氧化 NO 性能的影响

贾莉伟[1]，万涛明[2]，沈美庆[2]，王 军[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 化工学院，天津 300350)

摘 要：考察了温度和反应气氛对新鲜态 Pt/Al_2O_3 催化剂上 NO 氧化过程中的 degreening 效应的影响。利用活性评价实验测试不同条件下 NO 氧化活性，用 H_2 程序升温还原(H_2-TPR)表征了 degreening 效应过程中催化剂中 Pt 的价态变化。在 degreening 效应过程中，新鲜态 Pt/Al_2O_3 催化剂中与载体结合较弱的 PtO_x 物种在温度低于 300℃时被 NO 还原为 Pt^0；与载体结合较强的 PtO_x 物种在温度高于 400℃时分解成 Pt^0。新鲜态 Pt/Al_2O_3 催化剂经过第一次程序升温反应后，NO 氧化活性位 Pt^0 的增加导致了其 NO 氧化能力提高。

关键词：催化化学；NO 氧化；degreening 效应；温度；反应气氛；Pt/Al_2O_3
中图分类号：O643.3，X734.2 **文献标识码：**A **文章编号：**1004-0676(2017)04-0001-05

Influence of Temperature and Feed Gas on Degreening Effect during the NO Oxidation over Pt/Al_2O_3 Catalyst

JIA Liwei[1], WAN Taoming[2], SHEN Meiqing[2], WANG Jun[2], WANG Jiaming[1,2*]
(1. Wuxi Weifu Environmental Catalysts Co. Ltd., Wuxi 214028, Jiangsu, China;
2. College of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: The influence of temperature and feed gas on degreening effect during NO oxidation over Pt/Al_2O_3 catalyst was investigated by a single variable method. Activity measurements were carried out to evaluate NO conversion. Meanwhile, H_2 -TPR experiments were performed to characterize the catalyst. It was found that PtO_x, species which has weak interaction with support could be reduced by NO at temperatures blow 300°C whereas PtO_x species having strong interaction with support were decomposed to Pt^0 above 400°C. Indicating that the number of Pt^0, as the NO oxidation active site, will increase after the first temperature programmed reaction.

Key words: analytical chemistry; NO oxidation; degreening effect; temperature; feed gas; Pt/Al_2O_3

柴油机后处理系统通常由柴油车氧化型催化剂(DOC)、选择性催化还原 NO_x 催化剂(SCR)或 NO_x 存储-还原催化剂(NSR)、微粒捕集器(DPF)三部分组成[1]。DOC 的 NO 催化氧化反应活性将会直接影响 SCR 活性、NSR 中 NO_x 存储的速率以及 DPF 的再生。因此，对 NO 在后处理系统中的催化氧化研究是十分关键和必要的。铂作为氧化型催化剂的关键活性组分，已被广泛应用于 DOC、NSR[2-4]。

目前，Pt/Al_2O_3 催化材料是 DOC 中使用最多催化剂组分，Pt/Al_2O_3 催化氧化 NO 的研究已经较为成熟。普遍认为：基于 Pt/Al_2O_3 催化剂的 NO 催化氧化反应的主要活性位是金属态铂(Pt^0)，并且此反应遵循 Langmuir-Hinshelwood 型机理[5-6]。然而，尽管铂氧化物(PtO_x)在高温(>400℃)条件下容易被热分解为 Pt^0，但柴油车排放尾气具有温度低、稀燃(O_2 过量)气氛持续时间长、富燃(O_2 不足)气氛持续时间短的特点，活性金属 Pt 在使用过程中容易被氧化成 PtO_x(<300℃)[7-8]。Meunier[9]课题组研究了反应温度和反应气氛对 NO 氧化活性的影响，研究发现 CO、CO_2、C_3H_6、CH_4 等含 C 化合物对 NO 催化氧化活

收稿日期：2017-09-16
第一作者：贾莉伟，男，博士，研究方向：环境催化。E-mail: lwjia@tju.edu.cn
*通讯作者：王家明，男，高级工程师，研究方向：环境催化。E-mail: liwei.jia@weifu.com.cn

性存在一定的抑制作用，且这种抑制作用在低于200℃的温度区间内最为明显。但是，对于新鲜 Pt/Al_2O_3 催化剂 NO 催化氧化反应中普遍存在的 degreening 效应的研究却很少[10]，而这种效应在实际 DOC 中是普遍存在的，degreening 效应研究对 DOC 催化材料的改性研究和结构调控具有较好的理论指导意义。

本文采用单一变量法，以 $NO+O_2$ 为模型反应(排除含 C 化合物对 NO 氧化活性的影响)，分别考察了温度和反应气氛对 NO 在新鲜 Pt/Al_2O_3 催化剂表面发生氧化反应过程中的 degreening 效应的影响，并研究了 degreening 效应过程中 PtO_x 物种的动态变化。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

1.1.1 催化剂

Pt/Al_2O_3 样品采用等体积浸渍方法制备，Pt 负载量(质量分数)为 1.2%。流程如下：将 $Pt(NO_3)_2$ 溶液等体积浸渍在 γ-Al_2O_3 上，室温条件下将样品静置 3 h，然后在 100℃干燥过夜，最后在 500℃空气条件焙烧 5 h。

1.1.2 实验仪器

定制活性评价装置和程序升温化学吸附仪(TPR，2910 型)均为天津鹏翔科技公司生产；傅立叶红外气体分析仪为美国 MKS 有限公司 MultiGas 2030 型。

1.2 样品体系及实验方案

Degreening 效应是由第一次反应气氛中程序升温过程催化剂的物理化学状态改变造成的。为了动态的研究 degreening 体系过程中这种物理化学状态的改变，将 degreening 效应过程分解为 3 个具有代表性的状态点：新鲜(Fresh)样品、经过第一次程序升温(After run 1)的样品和经过第二次程序升温(After run 2)的样品。

将 degreening 效应过程中升温区间和反应气氛进行分解，采用改变单一变量的方法，分别研究不同温度区间(100~300℃、100~400℃和 100~500℃)及不同反应气氛(N_2、N_2+O_2、N_2+NO 和 N_2+O_2+NO)对 degreening 效应的影响。

1.3 NO 氧化活性评价

催化剂活性评价在固定床自换热型反应器中进行。将 0.2 g 催化剂与 1.8 g 石英砂混合均匀后装入反应器。首先，催化剂在氮气吹扫下由室温升温至100℃，然后切入反应气氛，稳定在 100℃，待新鲜催化剂与反应气氛吸附平衡后，以 10℃/min 的速率升温至 500℃。随后，在氮气中降温至 100℃。重复此过程 2 次。NO 氧化活性评价气氛为 600×10^{-6} NO、10% O_2，N_2 作为平衡气。反应气总流量为 0.5 L/min，催化剂体积 1 mL，气体空速(GHSV)= 30000 h^{-1}。测定得到不同温度时 NO 的转化率(NO conversion)。

1.4 氢气程序升温还原实验(H_2-TPR)

氢气程序升温还原实验(H_2-TPR)在 AutoChem 2910(安装 TCD 检测器)仪器上进行。实验过程中，各样品不进行任何预处理。在室温下用 N_2 吹扫。待仪器稳定后通入 5% H_2/Ar (15 mL/min)，以 4℃/min 的速率升温至 900℃。

2 结果与讨论

2.1 温度对 degreening 效应的影响

在 N_2+O_2+NO 气氛中，将新鲜 Pt/Al_2O_3 催化剂样品，以 10℃/min 的升温速率，从 100℃分别程序升温至 300、400 和 500℃(run 1)。随后通过相同的 run 2 程序升温(在 N_2+O_2+NO 气氛中从 100℃以 10℃/min 的升温速率程序升温至 500℃)，得到不同 run1 温度条件的影响结果，如图 1 所示。

图 1 中，为了便于对比在各气氛中不同程序升温区间对于后续 run 2 的影响，将标准 degreening 效应第一次和第二次程序升温过程中 NO 转化率曲

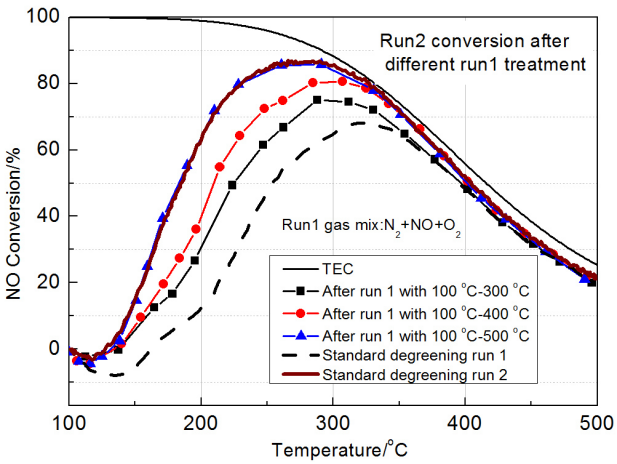


图 1 不同程序升温 100~500℃对 degreening 效应的影响

Fig.1 The influence of 100~500℃ temperature programming on degreening effect

线作为对比标准，TEC 为 NO 和 NO_2 间转化的 NO 热力学平衡转化率。由图 1 可见，随着第一次程序升温过程中结束温度的升高，其后续 run 2 的 NO 催化氧化性能逐渐提高；经过第一次程序升温后催化剂的 NO 氧化能力大于标准 degreening run 1，当第一次程序升温至 500℃时，催化剂的 NO 氧化能力与标准 degreening run 2 相当。

2.2　反应气氛对 degreening 效应的影响

固定程序升温区间，改变反应气氛，考察反应气氛对 degreening 效应的影响。图 2 示出不同程序升温区间(100~300℃、100~400℃和 100~500℃)，不同反应气氛(N_2、N_2+O_2、N_2+NO 和 N_2+O_2+NO)处理(run 1)之后 run 2 的 NO 转化率曲线。

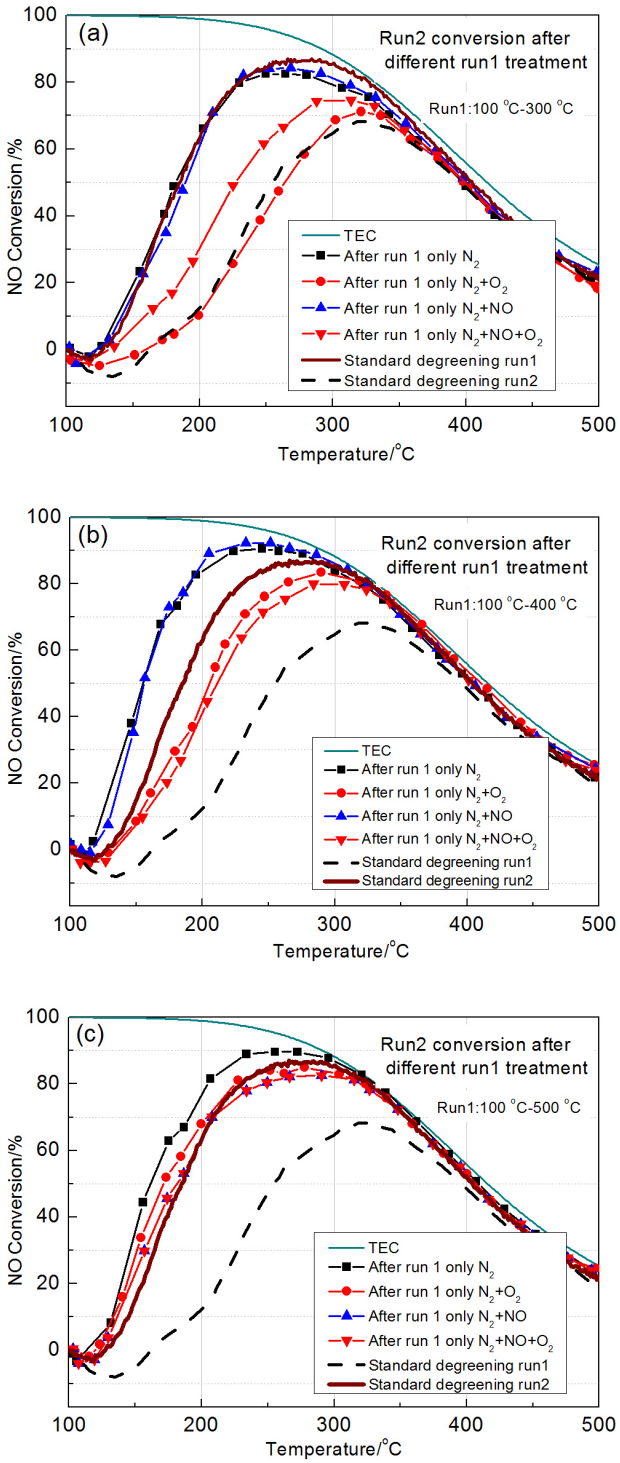
当 run1 程序升温区间为 100~300℃时(图 2(a))，N_2 和 N_2+NO 气氛处理后，其后续 run 2 的 NO 催化氧化能力较新鲜 Pt/Al_2O_3 样品显著提升，接近标准 degreening 效应 run 2 的水平。而在 100~300℃采用 N_2+O_2 处理后，其后续 run 2 的 NO 催化氧化性能仅与标准 degreening 效应的 run 1 水平相同。

当 run1 程序升温区间为 100~400℃时(图 2(b))，N_2 和 N_2+NO 气氛处理后，样品 run 2 的 NO 催化氧化能力较新鲜 Pt/Al_2O_3 催化剂样品 run 1 的 NO 催化氧化能力显著提升，其 NO 催化氧化性能高于标准 degreening 效应 run 2 的水平。与程序升温区间为 100~300℃处理结果完全不同的是，在程序升温区间为 100~400℃时，N_2+O_2 与 N_2+O_2+NO 气氛处理后的样品 run 2 的 NO 催化氧化能力相同。

当 run1 程序升温区间为 100~500℃时(图 2(c))，无论何种反应气氛，其后续 run 2 的 NO 催化氧化性能都有了明显的提升，都可以达到标准 degreening 效应 run 2 水平。

2.3　PtO_x 物种变化

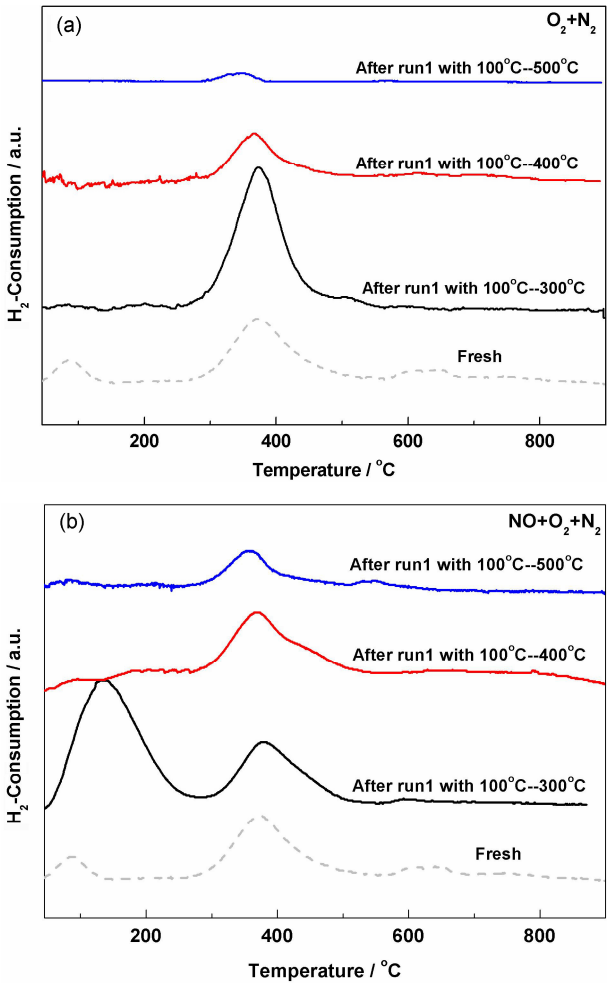
为进一步考察温度与反应气氛对于 degreening 效应的影响，利用 H_2-TPR 与活性评价结果相结合的方法，研究在不同反应气氛中不同程序升温区间对于新鲜 Pt/Al_2O_3 催化剂中 PtO_x 物种变化的影响。选择最具有代表性的 N_2+O_2 和 N_2+O_2+NO(标准 degreening 效应反应气氛)气氛下不同升温区间(100~300℃、100~400℃和 100~500℃)的程序升温对于新鲜 Pt/Al_2O_3 催化剂中 PtO_x 物种的影响，结果如图 3 所示。



(a). Run 1 (100~300℃)；(b). Run 1 (100~400℃)；(c). Run 1 (100~500℃)

图 2　不同反应气氛对 degreening 效应的影响

Fig.2 The influence of different gas mixture in different temperature ranges on the degreening effect



(a). Run 1: N_2+O_2; (b). Run 1: $NO+O_2+N_2$

图 3 不同气氛中经 run 1 升温后 run 2 的 H_2-TPR 结果

Fig.3 H_2-TPR results after run 1 in different atmosphere

由图 3 可见，新鲜样品的 H_2-TPR 中存在 3 个氢气还原峰：低温氢气还原峰(约 80℃)、中温氢气还原峰(约 380℃)和高温氢气还原峰(高于 600℃)。3 个峰分别归属于 Pt/Al_2O_3 催化剂样品中与载体结合较弱的 PtO_x 物种、与载体结合较强的 PtO_x 物种和载体中杂质离子氧化物的氢气还原峰[11-13]。

对比图 2(a)与图 3(a)，在 N_2+O_2 气氛下，随着 run 1 程序升温至 300℃，新鲜 Pt/Al_2O_3 催化剂中的 2 种 PtO_x 物种只剩下与载体结合较强的 PtO_x 物种。与标准 degreening 效应不同的是，在 N_2+O_2 气氛中程序升温至 300℃后，与载体结合较强的 PtO_x 物种明显增加。定量计算图 3(a)中 Pt/Al_2O_3 催化剂 4 种状态下 PtO_x 物种的比例，结果列于表 1；对图 3(b)数据进行同样的计算，结果列于表 2。

表 1 N_2+O_2 气氛中不同 run 1 程序升温区间过程中 PtO_x 物种的定量

Tab.1 Quantitative ananlysis of PtO_x species of d after run 1 in N_2+O_2 in different temperature ranges

样品状态	不同 PtO_x 物种比例		
	与载体结合较弱	与载体结合较强	总量
Fresh	9%	56%	65%
Run 1 (100~300℃)	1%	95%	96%
Run 1 (100~400℃)	1%	41%	42%
Run 1 (100~500℃)	1%	4%	5%

表 2 N_2+O_2+NO 气氛中不同 run 1 程序升温区间过程中 PtO_x 物种的定量

Tab.2 Quantitative ananlysis of PtO_x species of d after run 1in N_2+O_2+NO in different temperature ranges

样品状态	不同 PtO_x 物种比例		
	与载体结合较弱	与载体结合较强	总量
Fresh	9%	56%	65%
Run 1 (100~300℃)	无法定量	56%	56%
Run 1 (100~400℃)	1%	53%	54%
Run 1 (100~500℃)	1%	20%	21%

根据表 1 数据，在 N_2+O_2 气氛中程序升温至 300℃后，与载体结合较强的 PtO_x 物种由新鲜 Pt/Al_2O_3 催化剂样品(Fresh)中 PtO_x 总含量的 56%增加到 95%。然而，当 run 1 过程继续程序升温至 400℃，与载体结合较强的 PtO_x 物种急剧减少，由 95%降至 41%，说明即使在氧化性气氛中(N_2+O_2)程序升温至 400℃也可以导致 PtO_x 物种的热分解[8]。随着 run 1 过程继续程序升温至 500℃，与载体结合较强的 PtO_x 物种继续减少，降至 4%，说明 PtO_x 物种在高温下的热分解反应对于 Pt/Al_2O_3 催化剂 NO 催化氧化活性的提升至关重要。

由表 2 数据可见，与 N_2+O_2 气氛中程序升温至 300℃不同，在 N_2+O_2+NO 气氛中程序升温至 300℃，由于硝酸盐与亚硝酸盐杂峰的干扰，新鲜 Pt/Al_2O_3 催化剂中与载体结合较弱的 PtO_x 物种无法通过氢气还原峰定量。此时与载体结合较强的 PtO_x 物种含量与新鲜 Pt/Al_2O_3 催化剂中与载体结合较强的 PtO_x 物种含量相同。在 NO 催化氧化活性方面，

其 NO 转化率较标准 degreening 效应 run 1 的 NO 转化率略微提升，可能是与载体结合较弱的 PtO_x 物种低温下(低于 300℃)被 NO 还原。随着 run 1 程序升温至 400℃，Pt/Al_2O_3 催化剂上的硝酸盐与亚硝酸盐已经完全脱附，并且没有与载体结合较弱的 PtO_x 物种的氢气还原峰；其与载体结合较强的 PtO_x 物种含量较程序升温至 300℃后的含量有略微降低；同时其 NO 转化率较程序升温至 300℃后的 NO 转化率也有略微提升。当程序升温至 500℃后，新鲜 Pt/Al_2O_3 催化剂中与载体结合较强的 PtO_x 物种，在 N_2+O_2+NO 反应气氛中以 400~500℃区间分解最为明显。与此相符的是，NO 转化率较升温至 400℃后的 NO 转化率也有明显的提升。

3　结论

1) 温度对 degreening 效应的影响：低于 300℃时，新鲜 Pt/Al_2O_3 催化剂中与载体结合较弱的 PtO_x 物种被 NO 气氛还原为 Pt^0；高于 400℃时，新鲜 Pt/Al_2O_3 催化剂中与载体结合较强的 PtO_x 物种由于高温分解成 Pt^0，当温度达 500℃时，气氛对催化剂性能影响变小。

2) 反应气氛对 degreening 效应的影响：Pt/Al_2O_3 催化剂经惰性气氛(N_2)和还原性气氛(N_2+NO)处理后，样品 run 2 的 NO 催化氧化能力较氧化性气氛(N_2+O_2+NO，N_2+O_2)处理后的样品要强。程序升温(run 1)过程不同气氛和温度影响 Pt/Al_2O_3 催化剂中 Pt^0 和 PtO_x 物种比例是造成 run 2 过程其 NO 氧化能力差异的主要原因。

参考文献：

[1] CHATTERJEE D, BURKHARDT T, RAPPE T, et al. Numerical simulation of DOC+DPF+SCR systems: DOC influence on SCR performance [J]. SAE International journal of fuels & lubricants, 2008, 1(1): 440-451.

[2] JONES J, XIONG H F, DELARIVA A T, et al. Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping [J]. Science, 2016, 355(6295): 150-154.

[3] HOARD J. A review of the annual US-DOE CLEERS conference: trends in real driving emissions, novel catalyst technologies, and NO_x reduction[J]. Emission control science and technology, 2017, 3(1): 1-4.

[4] MEI X Y, YAN Q H, LU P, et al. Synthesis of Pt/K_2CO-/$MgAlO_x$-reduced graphene oxide hybrids as promising NO_x storage-reduction catalysts with superior catalytic performance[J]. Scientific reports, 2017(7): 1-13.

[5] MULLA S S, CHEN N, DELGASS W N, et al. NO_2 inhibits the catalytic reaction of NO and O_2 over Pt[J]. Catalysis letters, 2005, 100(3/4): 267-270.

[6] MULLA S S, CHEN N, CUMARANATUNGE L, et al. Reaction of NO and O_2 to NO_2 on Pt: Kinetics and catalyst deactivation[J]. Journal of catalysis, 2006, 241(2): 389-399.

[7] NAGASHIMA K, NAGATA M. Modeling of catalyst sintering and study of accelerated aging based on Pt/Al_2O_3 as a model catalyst[J]. SAE technical papers, 2007(1): 1134.

[8] HAUFF K, TUTTLIES U, EIGENBERGER G, et al. Platinum oxide formation and reduction during NO oxidation on a diesel oxidation catalyst-Experimental results[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2012(123/124): 107-116.

[9] DUPRÉA J, BAZINA P, MARIE O, et al. Effects of temperature and rich-phase composition on the performance of a commercial NO_x-storage-reduction material[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2016(181): 534-541.

[10] MCATEE C, MCCULLOUGH G, DOUGLAS R, et al. The effect of de-greening and pre-treatment on automotive catalyst performance[J]. SAE international papers, 2011(24): 188.

[11] HWANG C P, YEH C T. Platinum-oxide species formed by oxidation of platinum crystallites supported on alumina[J]. Journal of molecular catalysis A: chemical, 1996, 112(2): 295-302.

[12] RADIVOJEVIĆ D, SESHAN K, LEFFERTS L. Preparation of well-dispersed Pt/SiO_2 catalysts using low-temperature treatments[J]. Applied catalysis A: General, 2006, 301(1): 51-58.

[13] TANG X, CHEN J, HUANG X, et al. Pt/MnO_x-CeO_2 catalysts for the complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2008, 81(1): 115-121.