

Pt/HM, Pd/HM 催化剂上 NO-TPSR 和 CO-NO 反应*

罗孟飞 朱波 陈敏 丁云杰 袁贤鑫

(杭州大学催化研究所, 杭州 310028)

关键词: NO-TPSR, CO-NO 催化反应, Pt, Pd

消除 NO 对大气的污染, 人们进行了广泛的研究, 其中选择性催化还原是常用的方法^[1]. 众所周知, 分子筛是常用的 NO 选择性还原催化剂载体, 焦金保等^[2]考察了 Cu-ZSM-5 催化剂表面 NO 的程脱产物, 认为 NO 只吸附在 Cu 上, 载体 ZSM-5 不吸附 NO, Alvarez 等^[3]认为 Na-ZSM-5 和 NaY 表面有少量吸附的 NO, 而上田厚^[4]、Arai^[5]等的结果表明 NO 可吸附在 Al₂O₃ 表面. 我们利用天然丝光沸石, 先后研制了多种有机废气净化催化剂^[6,7]. 本文考察了 Pt/HM, Pd/HM 催化剂上 NO 热脱附过程的表面反应和 CO-NO 催化反应性能.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

浙江缙云生产的 20-40 目天然丝光沸石 (丝光含量 >70%), 用 6mol·L⁻¹HCl 回流 (100°C)2 次, 每次 2h, 最后用蒸馏水洗至无 Cl⁻, 120°C 烘干. 按 100g 丝光沸石 (HM) 负载 0.005mol 的 Pt(NH₃)₄Cl₂ 或 Pd(NH₃)₂Cl₂ 进行浸渍吸附, 120°C 烘干, 500°C 空气气氛焙烧 2h.

1.2 NO-TPSR

100mg 试样先经 500°C H₂ 还原 1h, 切换成 He 吹扫 0.5h, 冷却至 50°C 通 NO (>99.5%) 300mL. 质谱连续扫描检测程脱过程 N₂ (*m/e*=28), NO (*m/e*=30), O₂ (*m/e*=32), N₂O (*m/e*=44) 和 NO₂ (*m/e*=46) 信号的变化, 升温速率 20°C·min⁻¹. 所用仪器为 ZHD-OIS 型色质联用仪.

1.3 CO₂-TPD

100mg 试样先经 500°C H₂ 还原 1h 后冷却至 50°C, 切换成 He, 脉冲 5mL CO₂ 后, 质谱检测升温过程 CO₂ (*m/e*=44) 信号的变化, 升温速率 20°C·min⁻¹.

1.4 催化反应性能评价

CO-NO 催化反应性能评价是在常规微反装置中进行. 反应气组成为 NO 6.4%, CO 5.0%, He 88.6%. 催化剂装量 0.5mL, 空速 10000h⁻¹. 反应前催化剂先在 500°C H₂ 中还原 0.5h. 反应物和产物由气相色谱分析, 其中 N₂, NO 和 CO 在 13X 分子筛填充柱中分离, CO₂ 和 N₂O 在 Porapak Q 填充柱中分离. 色谱柱温 60°C, 载气 H₂ 流速 30mL·min⁻¹. CO-O₂ 反应气组成为 CO 5.0%, O₂ 3.5% 和 N₂ 91.5%.

2 结果与讨论

1995-09-05 收到初稿, 1995-11-26 收到修改稿. 联系人: 罗孟飞. * 浙江省教委资助项目

2.1 Pt/HM, Pd/HM 催化剂表面 NO 脱附

图 1 和图 2 分别是 Pt/HM 和 Pd/HM 催化剂吸附 NO 后的 TPSR 图谱. 由图可见, NO 热脱附过程伴有明显的分解反应, 程脱产物除 NO 外还有 N_2 和 N_2O . Pt/HM 催化剂有一个 NO 脱附峰, 峰温 130°C ; 两个 N_2O 脱附峰, 峰温分别为 150°C 和 310°C ; 三个 N_2 脱附峰, 峰温为 140°C (S_1), 350°C (S_2) 和 550°C (S_3). 而 Pd/HM 催化剂有两个 NO 脱附峰, 峰温分别为 140°C 和 560°C ; 两个 N_2O 脱附峰, 峰温为 180°C 和 330°C ; 三个 N_2 脱附峰, 峰温为 180°C , 370°C 和 560°C . 与 Pt/HM 相比, Pd/HM 增加了 560°C NO 脱附峰, 并且 NO, N_2O 和

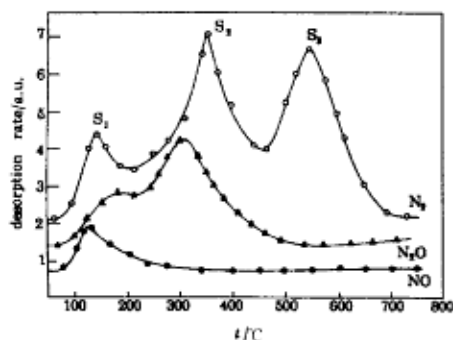


图 1 Pt/HM 催化剂的 NO-TPSR 图谱
Fig.1 NO-TPSR spectra of Pt/HM catalyst

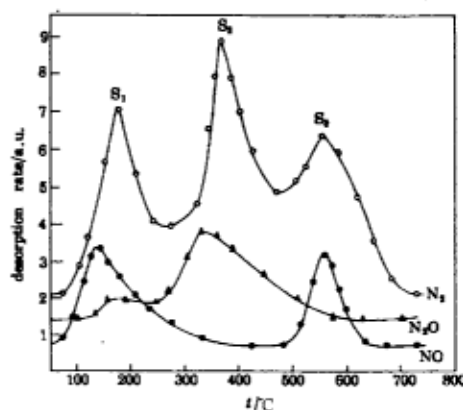
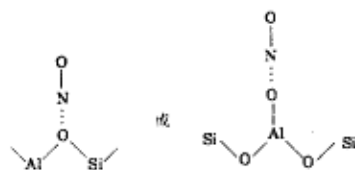


图 2 Pd/HM 催化剂的 NO-TPSR 图谱
Fig.2 NO-TPSR spectra of Pd/HM catalyst

N_2 脱附峰温明显提高. 由于分子筛是常用的 NO 选择性还原催化剂载体^[1], 因而极性的 NO 分子有可能吸附在分子筛表面. 图 3 是 HM 吸附 NO 后的 TPSR 图谱, 图 3 中的两个 NO 脱附峰温度 (300°C 和 560°C) 和图 1、2 中的两个高温 N_2 脱附峰温度基本相同, 可见载体 HM 表面有两个 NO 吸附中心 (S_2 和 S_3). Kaptijn^[8] 认为 NO 优先吸附在 Lewis 碱表面的氧离子上, 上田厚等^[4] 采用 TPD 法证明 Al_2O_3 表面有 NO 脱附 ($T_m=280^\circ\text{C}$), Arai 等^[5] 用红外光谱观察到 Al_2O_3 吸附 NO 后, 有 $1635, 1455$ 和 1230cm^{-1} 吸收峰, 并归属为 $=Al-NO_2$ 物种, NO 也可与催化剂表面氧相互反应形成二齿硝酸基结构, 可见 NO 可吸附在



表面碱中心 (O^{2-}) 上. CO_2 -TPD 结果表明, HM 表面有两种强度不同的碱中心, CO_2 脱附峰温为 150°C 和 270°C , 比 NO 容易脱出. HM 表面除碱中心外还有酸中心, 以 B 酸为主, L 酸数目较少, 而碱中心数目多于酸中心^[9], 从理论分析, NO 也可吸附在 L 酸中心上 (如 $Al^{3+} \cdots O-N$). 我们用几乎没有 B 酸和 L 酸的 NaM (钠交换的丝光沸石)^[9]

进行 NO-TPSR 实验, 结果是 NO 的 S_2 和 S_3 峰面积略有增加, 这表明 NO 主要吸附在 HM 的表面碱中心上. 可见, S_2 和 S_3 是吸附在 HM 表面碱中心上的 NO, 类似于碱中心探针分子 $CO_2(\overset{\delta-}{O}=\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O})$. $NO(\overset{\delta+}{N}-\overset{\delta-}{O})$ 在 HM 表面碱中心可能按如上面形式吸附.

因此催化剂表面 S_2 和 S_3 归属为吸附在 HM 表面碱中心 (O^{2-}) 上的 NO, S_1 归属为吸附在金属 Pt 或 Pd 表面的 NO. 贵金属上吸附 NO 早已被红外研究所证实^[5,10]. 与载体 (HM) 不

同的是, 负载 Pt 和 Pd 后, 除增加 Pt 和 Pd 上吸附的 NO(S_1) 外, 吸附在 HM 表面的 NO(S_2 , S_3) 脱附产物发生了明显变化, 即 S_3 位上 Pt/HM 催化剂只有 N_2 脱出, 没有 N_2O 和 NO 脱出, 而 Pd/HM 催化剂上有 N_2 和 NO 脱出, 没有 N_2O 脱出; 催化剂的 S_2 位没有 NO 和 O_2 脱出. 在实验温度范围内, 催化剂上没有检测到 O_2 ($m/e=32$), 这是因为 NO 分解生成的 O_{ad} (ad 表示吸附态, 下同) 分散到了金属 Pt 和 Pd 微晶的体相, 而这类氧一般需 800°C 后才开始脱出 [11,12].

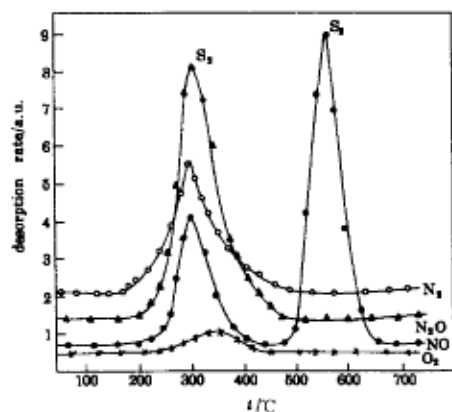


图 3 HM 的 NO-TPSR 图谱
Fig.3 NO-TPSR spectra of HM

2.2 CO-NO 催化反应性能

图 4 是 CO-NO 反应 CO 转化率和 N_2 选择性与反应温度的关系. 由图可见, 催化活性 Pt/HM 高于 Pd/HM. CO-NO 反应普遍接受的机理是 NO_{ad} 解离生成 O_{ad} 和 N_{ad} ; O_{ad} 和 CO 反应生成 CO_2 ; N_{ad} 和 NO_{ad} 相互反应生成 N_2 和 N_2O [11,13]. 因此, 催化剂表面 NO 解离的难易程度和 O_{ad} 的氧化活性将直接影响 CO-NO 反应. Pt/HM 催化剂的 CO- O_2 反应活性高于 Pd/HM, 前者 CO 完全氧化温度为 250°C , 后者为 260°C . 这表明 Pt/HM 催化剂表面氧容易和 CO 反应. 催化剂的 CO- O_2 反应活性顺序与 CO-NO 反应相一致, 但反应温度明显低于 CO-NO 反应. 这意味着 CO-NO 反应的速控步骤是 NO 在催化剂表面的解离. 从图 1,2 可以看出, N_2 和 N_2O 脱附温度 Pd/HM 高于 Pt/HM, 这说明 Pt/HM 催化剂表面 NO 容易分解, 这与 CO-NO 反应活性顺序相一致.

从图 4 还可看出, 随着反应温度升高 N_2 选择性缓慢提高. Pt/HM 催化剂在 570°C N_2 选择性达到 100%, 而 Pd/HM 催化剂在 N_2 选择性 100% 时需要 620°C . 低温有利于 N_2O 生成, 高温有利于 N_2 生成. 低温下吸附在催化剂表面的 NO_{ad} 不易分解, 使得催化剂表面存在较多的 NO_{ad} , 它易与 NO_{ad} 分解产物 N_{ad} 结合生成 N_2O , 故低温反应的含氮产物主要是 N_2O . 反应气中 NO/CO 为 1.28, 如果反应按 $NO+CO \rightarrow \frac{1}{2}N_2+CO_2$ 进行, NO 是过量的, 因此高温时 N_2O 的减少可能是由于高温下催化剂表面 NO_{ad} 分解速率加快, 使得催化剂表面 NO_{ad} 减少, 不利于 N_2O 生成. 此外, 高温下 N_2O 容易分解 ($N_2O \rightarrow N_2+O$) 是 N_2O 减少的另一原因.

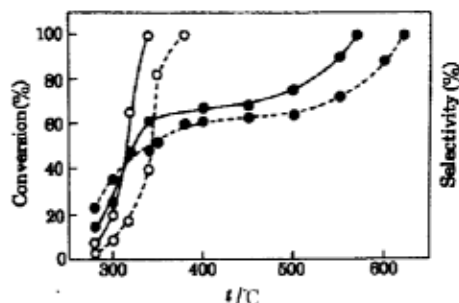


图 4 CO-NO 反应的 CO 转化率和 N_2 选择性与温度的关系

Fig.4 CO conversion and N_2 selectivity as a function of the temperature of CO-NO reaction

— Pt/HM; ... Pd/HM; ○ CO conversion; ● N_2 selectivity

参 考 文 献

- 1 Armor J N. *Appl. Catal. B*, **1992**, *1*:221
- 2 焦金保, 陈伟, 林培琰等. *催化学报*, **1994**, *15*:451
- 3 Alarez C M, Mcdougall G S, Ruiz A G, *et al. Appl. Surf. Sci.*, **1994**, *78*:477
- 4 上田 厚, 春田正毅. *触媒*, **1994**, *36*(2):112
- 5 Arai H, Tominaga H. *J. Catal.*, **1976**, *43*:131
- 6 郑小明, 袁贤鑫. *石油化工*, **1984**, *13*:311
- 7 袁贤鑫, 罗孟飞, 陈敏. *环境科学*, **1992**, *13*(1):58
- 8 Kapteijn F, Langeveld A D V, Moulijn J A, *et al. J. Catal.*, **1994**, *150*:94
- 9 杭州大学催化研究室. *催化剂集结构适应理论论文集*, 杭州: 杭州大学出版社, 1983. 24
- 10 Hecker W C, Bell A T. *J. Catal.*, **1984**, *85*:389
- 11 Kaspar J, Leitenburg C D, Fornasiero P, *et al. J. Catal.*, **1994**, *146*:136
- 12 Ng K Y S, Belton D N, Schmiegel S J, *et al. J. Catal.* **1994**, *146*:394
- 13 Chin A A, Bell A T. *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*:3700

The CO-NO Reaction and the NO-TPSR on Pt/HM and Pd/HM Catalysts

Luo Mengfei Zhu Bo Chen Min Ding Yunjie Yuan Xianxin
(*Institute of Catalysis, Hangzhou University, Hangzhou 310028*)

Abstract NO-TPSR and CO-NO catalytic reaction on Pt/HM and Pd/HM were studied. There are three kinds of NO adsorption sites. The lower temperature adsorption site is attributed to the metal Pt or Pd, and the two higher temperature adsorption sites are attributed to the basic sites on HM surface. The adsorbed NO undergoes extensive decomposition to form N_2 , N_2O and O_2 during NO thermal desorption on all catalysts studied. The desorption of N_2 , N_2O and NO on Pt/HM catalyst is easier than that on Pd/HM catalyst. Pt/HM catalytic activity for CO-NO reaction is higher than Pd/HM's, which is consistent with NO decomposition ability of the catalyst. The dissociation of NO on catalyst is the rate determining step of CO-NO reaction.

Keywords: NO-TPSR, CO-NO catalytic reaction, Pt, Pd