

Pd/TiO₂/γ-Al₂O₃ 的 NO_x 储存性能和抗硫性能

陈英¹, 何俊², 马玉刚¹, 陈小平¹, 王乐夫², 李雪辉²

(1. 茂名学院 化工研究所, 广东 茂名 525000; 2. 华南理工大学 化工与能源学院, 广东 广州 510640)

摘要: 用沉淀-浸渍法制备了 NO_x 储存-还原 (NSR) 催化剂 Pd/TiO₂/γ-Al₂O₃, 通过 NO_x 吸附储存实验和对催化剂进行 XRD、TPD 和 TPR 等表征分析, 考察了添加 BaO 对催化剂的 NO_x 储存性能和抗硫性能的影响。研究表明, 催化剂 Pd/TiO₂/γ-Al₂O₃ 中 TiO₂ 的高含量和高分散均可提高 NO_x 储存能力。少量 BaO (3%) 提高了催化剂 Pd/TiO₂/γ-Al₂O₃ 的 NO_x 储存能力而抗硫能力基本不受影响, 当 BaO 含量超过一定值 (5%) 时, 随催化剂中 BaO 含量进一步增加, NO_x 储存量增多, 但催化剂的抗硫能力下降。催化剂表面上形成的硫化物易还原, 则催化剂的抗硫能力高。

关键词: 钯; 氧化钛; 氧化钡; 氧化铝; 氮氧化物; 储存-还原催化剂; 抗硫性能; 贫燃发动机尾气

中图分类号: O643.

文献标识码: A

机动车贫燃条件下操作可有效提高燃油经济性并降低 CO₂ 的排放量, 但贫燃条件下发动机排放尾气处于富氧条件, 对传统三效催化剂来说, 有效除去 NO_x 的难度增大^[1]。NO_x 储存-还原 (NSR) 技术是一种在富氧条件下可有效除去 NO_x 的新方法, 该方法使发动机在贫燃和富燃两种条件下周期性切换运行, 在贫燃条件下尾气中的 NO 经贵金属氧化后以硝酸盐的形式储存在催化剂上, 当切换到富燃时, 储存的硝酸盐被分解, 随后尾气中的 CO、H₂ 和烃类等还原剂将 NO_x 还原成 N₂^[1~7]。

NSR 催化剂的抗硫性能是其能否被推广应用的关键因素之一。燃料油和润滑油中的含硫化合物是机动车尾气中硫化物的主要来源, 尾气中的硫主要以 SO₂ 的形式存在。目前研究的 NSR 催化剂主要是 Pt-Ba-Al 体系^[1~6], 其中以 γ-Al₂O₃ 为载体, BaO 为 NO_x 储存材料, Pt 兼具催化氧化 (贫燃期间) 和催化还原 (富燃期间) 双功能。SO₂ 使 NSR 催化剂中毒的主要原因是其可分别与储存组分 (如 BaO) 和氧化还原活性组分 (如 Pt) 相互作用^[8]。NSR 催化剂的储存组分一般碱性较强 (如 BaO 等), 极易吸附酸性气体 SO₂ 或 SO₃, 由于 SO₂ 或 SO₃ 在储存组分上生成比硝酸盐更稳定的硫酸盐, 催化剂最终失去 NO_x 储存能力^[8]。研究表明, TiO₂ 作为储存组分可使抗硫能力提高^[9]。另外, 与 Pt 相比, Pd 对 SO₂ 的

氧化能力弱^[5], Pd 在氧化气氛中抗烧结能力超过 Pt, Pd 价格约为 Pt 的 1/3^[10], Salade^[5] 等人研究了 Pd-Ba-Al 体系 NSR 催化剂, 认为 Pd 也有一定的 NO_x 氧化还原活性。若用 Pd 代替 Pt 制备 NSR 催化剂 Pd/TiO₂/γ-Al₂O₃, 则其成本将下降、抗烧结性和抗硫性可能会提高。由于 TiO₂ 的碱性较弱, 其 NO_x 储存能力较差, 若添加适量碱性较强的物质如 BaO, 则 NO_x 储存能力可提高。本文初步研究了 Pd/TiO₂/Al₂O₃ 的 NO_x 储存性能, 并考察添加 BaO 对 NO_x 储存性能和抗硫能力的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

Pd/TiO₂/γ-Al₂O₃ 的制备。将 γ-Al₂O₃ 粉末 (粒径约 0.13 mm, 比表面积为 191 m²/g) 放入盛有 200 mL 蒸馏水的三口烧瓶中, 此时体系的 pH 值为 7 左右, 可用氨水调节使体系的 pH 值为 11, 也可用硝酸铵溶液调节使体系的 pH 值为 5。然后在室温下将钛酸四丁酯与无水乙醇体积比为 1:2 混合溶液缓慢滴加到三口烧瓶中, 剧烈搅拌 6 h, 静置 12 h 后, 真空过滤, 洗涤沉淀至中性, 于 110 °C 烘干 12 h, 600 °C 焙烧 6 h 后研磨成粒径为 0.2~0.3 mm 的颗粒, 制得 TiO₂/γ-Al₂O₃。将 TiO₂/γ-Al₂O₃ 浸渍于硝酸钡水溶液中, 在 110 °C 烘干 12 h, 600 °C 焙烧 6

收稿日期: 2006-09-25; 修回日期: 2006-12-14.

基金项目: 国家自然科学基金 (20476032)、广东省自然科学基金 (7301284)、广东省科技计划项目 (2004B33301002)、

作者简介: 陈英, 女, 生于 1967 年, 博士。E-mail: chenying9468@126.com.

h 后制得催化剂 Pd/TiO₂/γ-Al₂O₃。控制 Pd 的负载量为 1%，TiO₂ 的负载量分别为 10%、15%、25%。

Pd/BaO-TiO₂/γ-Al₂O₃ 的制备. 将酸性(pH 值为 5)条件下制备的含 TiO₂ 为 $x\%$ ($x = 15、12、10$) 的 TiO₂/γ-Al₂O₃ 浸渍在硝酸钡溶液中, 然后于 110 ℃ 烘干 12 h, 600 ℃ 焙烧 6 h, 制得含 BaO 为 (15- x)% 的 BaO-TiO₂/γ-Al₂O₃; 或将含 BaO 为 (15- x)% ($x = 0、3、5、7.5$) 的 BaO/γ-Al₂O₃ (浸渍法制备 BaO/γ-Al₂O₃, 干燥和焙烧条件同上) 放入盛有 200 mL 蒸馏水的三口烧瓶中, 在酸性(pH 值为 5)条件下制得含 $x\%$ TiO₂ 的 BaO-TiO₂/γ-Al₂O₃。最后, 用浸渍法负载 1% 的 Pd, 制得催化剂 Pd/BaO-TiO₂/γ-Al₂O₃。

Pd/BaO/γ-Al₂O₃ 的制备. 用分步浸渍法制备含 15% BaO 和 1% Pd 的催化剂 Pd/BaO/γ-Al₂O₃。干燥和焙烧条件同上。

1.2 NO_x 的吸附储存实验

在内径 φ = 8 mm 的石英管固定床反应器中进行 NO_x 吸附储存实验, 催化剂用量为 0.2 g。吸附前在 Ar 气氛中升温至需要温度, 恒温吹扫 30 min。吸附气体流量 100 mL/min, 组成为 NO 800 mgN/m³、SO₂ 0 或 200 mgS/m³、O₂ 4 v%, Ar 平衡, 吸附(储存)时间为 30 min、吸附温度为 350 ℃。

1.3 TPD 和 TPR 试验

TPD 和 TPR 试验均是在吸附过后, 降温至 70 ℃, Ar 吹扫, 待尾气中无 NO_x 和(或)SO_x 时, 以 10 ℃/min 的升温速率升温至 600 ℃, 用流量为 100 mL/min 的 Ar 进行 TPD 试验, 用流量为 100 mL/min 含 H₂ 4 v% 还原气体 (Ar 平衡) 进行 TPR 试验。

1.4 尾气分析和数据处理

反应尾气使用 TSN-2000 型硫氮分析仪进行分析^[12]。TSN-2000 型硫氮分析仪分析的是总硫化物。吸附情况下, 尾气主要硫化物为 SO₂; 在还原条件下, 由于还原剂 H₂ 过量, 尾气中的硫化物主要为 H₂S。

NO_x 储存量、NO 在吸附阶段的转换率和程序升温还原过程中生成 N₂ 选择性的计算方法参见文献^[12]。

1.5 催化剂 XRD 表征分析

XRD 测试在日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线粉末衍射仪上进行, 采用 Cu 靶, K_α 射线, 管电压为 30Kv, 管电流 2 mA, 扫描范围为 2θ = 5° ~ 80°。

2 结果与讨论

2.1 Pd/TiO₂/γ-Al₂O₃ 的 NO_x 储存-还原性能

讨论了 TiO₂ 负载条件和 TiO₂ 负载量对 Pd/TiO₂/γ-Al₂O₃ 的 NO_x 储存-还原性能 (还原性能用 TPR 过程中 N₂ 选择性来表达, 下同。)的影响。

2.1.1 TiO₂ 负载条件的影响 图 1 是不同 pH 条

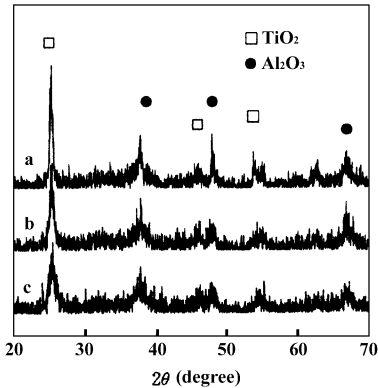


图 1 不同 pH 值下负载 TiO₂ 时 15% TiO₂/γ-Al₂O₃ 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD Patterns of 15% TiO₂/γ-Al₂O₃ prepared in different pH

a. pH 11; b. pH 7; c. pH 5

件下负载 TiO₂ 时制备的 15% TiO₂/γ-Al₂O₃ 的 XRD 谱图。由图 1 可知, 各 pH 值下负载的 TiO₂ 均主要为锐钛矿型, 随 pH 值降低, TiO₂ 的半峰宽增加。表 1 为不同 pH 条件下负载 TiO₂ 时催化剂 Pd/15% TiO₂/γ-Al₂O₃ 的 NO_x 储存-还原性能。从表 1 可知,

表 1 不同 pH 条件下制备的 Pd/15% TiO₂/γ-Al₂O₃ 的 NO_x 储存-还原性能

Table 1 Performance of NO_x storage-reduction over Pd/15% TiO₂/γ-Al₂O₃ prepared in different pH

pH	NO _x storage (μmol/g)	N ₂ selectivity (%)
5	220	99.2
7	180	98.2
11	150	91.4

Adsorption conditions: NO 800 mgN/m³, 4% O₂, Ar balance, 350 ℃

Reduction conditions: 4% H₂, Ar balance, from 70 ℃ to 600 ℃ at rate of 10 ℃/min

随负载 TiO₂ 时 pH 值降低, NO_x 储存量和 N₂ 选择性增加。

以上分析表明, 随 pH 值降低, TiO₂ 晶粒减小, TiO₂ 分散程度增加, 催化剂的 NO_x 的储存-还原性能

提高. 因此, 确定弱酸性 (pH 为 5) 为 TiO₂ 的负载条件.

2.1.2 TiO₂ 含量的影响 表 2 是 TiO₂ 负载量分别

为 0%, 10%, 15% 和 25% 时催化剂 Pd/TiO₂/Al₂O₃ 的 NO_x 储存-还原性能. 由表 2 可知, TiO₂ 负载量增加, NO_x 的储存量增大, 但对 TPR 过程中 N₂ 选择性

表 2 TiO₂ 含量对 Pd/TiO₂/γ-Al₂O₃ 的 NO_x 储存-还原性能的影响

Table 2 Effects of amount of TiO₂ on Performance of NO_x storage-reduction over Pd/TiO₂/γ-Al₂O₃

Sample	NO _x storage (μmol/g)	N ₂ selectivity (%)
Pd/γ-Al ₂ O ₃	158	99.1
Pd/10% TiO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	188	99.2
Pd/15% TiO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	220	99.2
Pd/25% TiO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	190	99.1

Adsorption conditions: NO 800 mgN/m³, 4% O₂, Ar balance, 350 °C
Reduction conditions: 4% H₂, Ar balance, from 70 °C to 600 °C at rate of 10 °C/min

影响不大; 当负载量超过一定值时 (15%), NO_x 储存量反而下降. 作为 NO_x 储存组分, TiO₂ 负载量越多, NO_x 储存量越大, 但 TiO₂ 负载量过多, 使催化剂的比表面积严重下降, NO_x 储存量反而下降. 该结果与文献[9]一致, 只是文献中的最佳负载量为 20%, 这可能是 γ-Al₂O₃ 比表面不同的缘故 (文献中 γ-Al₂O₃ 比表面为 280 m² · g⁻¹, 本文为 191 m² · g⁻¹).

2.2 NO_x 储存过程中催化剂的各组分作用

讨论了 NO_x 储存过程中催化剂 Pd/15% TiO₂/γ-Al₂O₃ 的各组分作用, 并与催化剂 Pd/15% BaO/γ-Al₂O₃ 进行了比较.

表 3 和图 2 分别是 350 °C 下 γ-Al₂O₃、15% TiO₂/γ-Al₂O₃、Pd/15% TiO₂/γ-Al₂O₃ 和 Pd/15% BaO/γ-Al₂O₃ 吸附 NO-O₂ 气体时 NO_x 吸附量和尾气

气中 NO₂ 浓度大大提高; 与 Pd/BaO/γ-Al₂O₃ 相比, Pd/TiO₂/γ-Al₂O₃ 的 NO_x 储存量较少, 尾气中

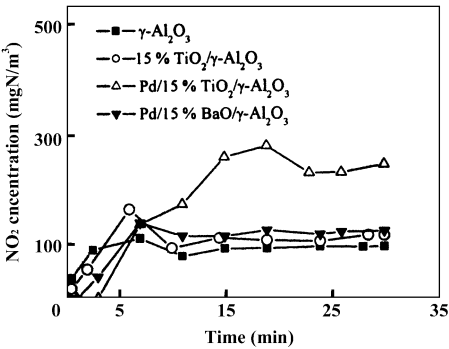


图 2 350 °C 下催化剂吸附 NO-O₂ 气体时尾气中 NO₂ 浓度

Fig. 2 NO₂ concentrations in exhaust gases when adsorption over catalysts in the gas of NO-O₂ at 350 °C

表 3 350 °C 下催化剂的 NO_x 储存能力

Table 3 NO_x storage capabilities on catalysts at 350 °C

Sample	NO _x storage (μmo/g)
γ-Al ₂ O ₃	83
15% TiO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	125
Pd/15% TiO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	220
Pd/15% BaO/γ-Al ₂ O ₃	350

Adsorption conditions: NO 800 mgN/m³, 4% O₂, Ar balance, 350 °C

中 NO₂ 浓度. 由表 3 和图 2 可知, γ-Al₂O₃ (比表面积 191 m²/g) 和 TiO₂/γ-Al₂O₃ (比表面积 110 m²/g) 均可以吸附储存一定的 NO_x, 吸附尾气中有 NO₂, 其中后者的 NO_x 储存量和尾气中 NO₂ 浓度均比前者的大; TiO₂/γ-Al₂O₃ 上负载 Pd, NO_x 的储存量和尾

气中 NO₂ 浓度较大. 众所周知, NO₂ 比 NO 易吸附储存, NO 氧化生成的 NO₂ 越多, 则 NO_x 储存量就越大, 因此以上现象表明: 1) NO 与 O₂ 可能在 γ-Al₂O₃ 和 TiO₂ 表面上反应生成 NO₂, 即可能 γ-Al₂O₃^[11] 和 TiO₂ 催化氧化 NO; 2) TiO₂ 的 NO_x 储存能力比 γ-Al₂O₃ 大, 即 TiO₂ 是催化剂中主要的 NO_x 储存组分; 3) 贵金属 Pd 促进了 NO 氧化生成 NO₂; 4) 与 TiO₂ 相比, NO₂ 更容易在 BaO 上吸附储存.

图 3 为 γ-Al₂O₃、15% TiO₂/γ-Al₂O₃、Pd/15% TiO₂/γ-Al₂O₃ 和 Pd/15% BaO/γ-Al₂O₃ 吸附 NO-O₂ 气体后的 NO_x-TPD 谱图. 由图 3 可知, NO_x 在 γ-Al₂O₃ 和 15% TiO₂/γ-Al₂O₃ 上均有低温、高温脱附峰 (其中高峰脱附峰面积大于低温脱附峰的面积), 低温脱附峰位分别为 140 °C 和 150 °C, 而高温脱附峰位分别在 535 °C 和 485 °C; Pd/15% TiO₂/γ-Al₂O₃ 和

Pd/15% BaO/ γ -Al₂O₃上均只有一个高温脱附峰, 分别位于 420 °C 和 510 °C. 若低温脱附峰归属于 NO 在碱性位上直接吸附形成的不稳定亚硝酸盐, 高温峰归属于 NO₂在碱性位上吸附形成的较稳定的硝酸

NO_x 储存组分, Pd 促进 NO 氧化转化; 与 BaO 相比, TiO₂吸附 NO_x成盐的能力较小, 且形成的硝酸盐稳定性较差.

2.3 催化剂的 NO_x储存-还原以及抗硫能力

由前述分析可知, TiO₂吸附 NO_x成盐的能力比 BaO 的小, 本文拟在 Pd/TiO₂/ γ -Al₂O₃上添加 BaO 以提高 NO_x 储存能力, 并讨论其抗硫性. 图 4 为

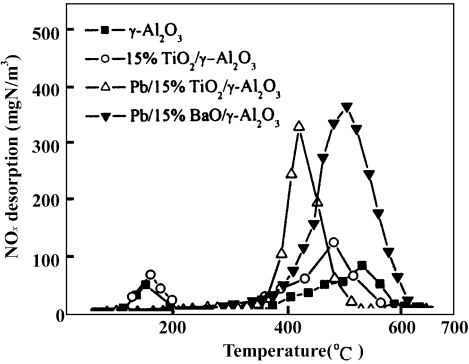


图 3 350 °C 下催化剂吸附 NO-O₂ 气体后的 NO_x-TPD 谱图

Fig. 3 NO_x-TPD patterns over catalysts after adsorption in the gas of NO - O₂ at 350 °C 盐^[6], 则以上现象表明: 1) γ -Al₂O₃、TiO₂/ γ -Al₂O₃ 上 NO_x 储存量主要归于 NO₂ 吸附, 即 350 °C 下 NO 和 O₂ 在 γ -Al₂O₃、TiO₂/ γ -Al₂O₃ 表面上可反应生成 NO₂; 2) Pd 催化 NO 氧化生成 NO₂, 使催化剂上无 NO_x 低温脱附峰; 3) γ -Al₂O₃ 上形成的表面硝酸盐比 TiO₂ 上的热稳定性高; 4) Pd 促进硝酸盐分解, 使 NO_x 脱附峰向低温漂移; 5) 在 BaO 上储存的硝酸盐比在 TiO₂ 上的热稳定性高.

综上所述, Pd/TiO₂/ γ -Al₂O₃ 中 TiO₂ 是主要的

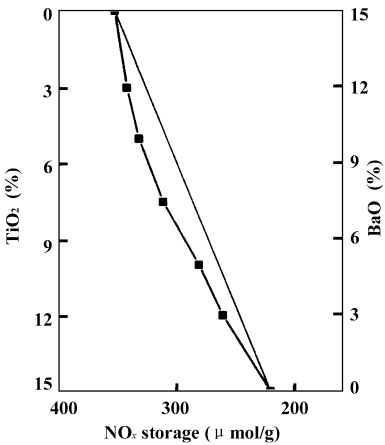


图 4 350 °C 下 Pd/x% BaO-(15-x) TiO₂/ γ -Al₂O₃ 吸附 NO-O₂ 气体时的 NO_x 吸附储存能力

Fig. 4 NO_x storage capacities over Pd/x% BaO-(15-x) TiO₂/ γ -Al₂O₃ in the gas of NO-O₂ at 350 °C

BaO 含量对 Pd/x% BaO-(15-x) TiO₂/ γ -Al₂O₃ 的 NO_x 储存性能的影响, 表 4 为有硫(SO₂)和无硫情况下 Pd/x% BaO-(15-x) TiO₂/ γ -Al₂O₃ 的 NO_x 储存-还原性能.

表 4 350 °C 下 SO₂ 对 Pd/x% BaO-(15-x) TiO₂/ γ -Al₂O₃ 的 NO_x 储存-还原性能的影响

Table 4 Effects of SO₂ on NO_x storage-reduction over Pd/x% BaO-(15-x) TiO₂/ γ -Al₂O₃ at 350 °C

Catalyst	NO-O ₂		NO-SO ₂ -O ₂		$\Delta W = (W_1 - W_2) / W_1$ (%)
	W ₁ *	N ₂ selectivity (%)	W ₂ *	N ₂ selectivity (%)	
Pd/15% TiO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	220	99	211	99	4.0
Pd/3% BaO-12% TiO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	260	100	250	99	3.7
Pd/5% BaO-10% TiO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	280	99	265	99	5.4
Pd/7.5% BaO-7.5% TiO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	310	98	282	98	9.1
Pd/15% BaO / γ -Al ₂ O ₃	350	93	298	93	15.1

Adsorption conditions: NO 800 mgN/m³, SO₂ 0 or 200 mgS/m³, 4% O₂, Ar balance, 350 °C

Reduction conditions: 4% H₂, Ar balance, from 70 °C to 600 °C at rate of 10 °C/min

* NO_x storage (μmo/g)

从图 4 可知, 所有样品上 NO_x 储存量的实测值均高于叠加的计算值(根据样品中 TiO₂ 和 BaO 含量经代数叠加计算而得), 表明 TiO₂ 和 BaO 之间存在

相互作用. 由图 4 和表 4 可知, 随 BaO 含量增加, 催化剂 Pd/x% BaO-(15-x) TiO₂/ γ -Al₂O₃ 的 NO_x 储存量增加, 当 BaO 含量超过 5% 时, N₂ 选择性随之

降低.

由表4 还可看出, 当 NO-O₂ 气体中加入 SO₂, 各催化剂 Pd/x% BaO-(15-x) TiO₂/γ-Al₂O₃ 的 NO_x 储存量均不同程度下降(但 TPR 过程中 N₂ 选择性变化不大), 添加 3% BaO 对 NO_x 储存量下降幅度的影响不大, 当 BaO 含量大于 3%, NO_x 储存量下降幅度随 BaO 的增加而增加. 表明, 1) SO₂ 降低催化剂的 NO_x 储存能力; 2) 少量的 BaO 对催化剂的抗硫能力影响不大; 当 BaO 含量超过一定值时, BaO 降低催化剂的抗硫性能.

图 5 为催化剂 Pd/x% BaO-(15-x) TiO₂/γ-Al₂O₃

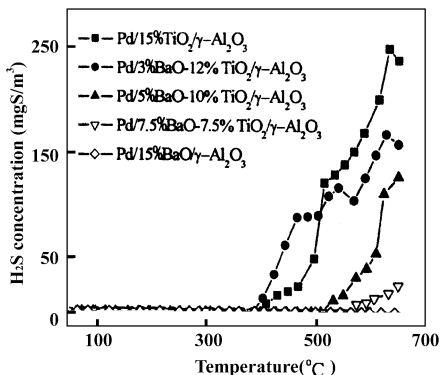


图 5 350 ℃ 下 Pd/(15-x) % TiO₂/x% BaO/γ-Al₂O₃ 吸附 NO-SO₂-O₂ 气体后 H₂S-TPR 谱图

Fig. 5 H₂S -TPR patterns over Pd/ x% BaO-(15-x) % TiO₂/γ-Al₂O₃

after adsorption in the gas of NO-SO₂-O₂ at 350 ℃

吸附 SO₂-NO-O₂ 气体后的 TPR 谱图. 从图 5 可知, 当催化剂中 BaO 的含量分别为 0%、3%、5%、7.5%、15% 时, 尾气中开始出现 H₂S 的温度分别为 410、405、535、580 ℃ 和大于 650 ℃ (实验温度上限). 结合表 4 分析结果, 显然, 催化剂抗硫能力下降的主要原因可能是其表面上生成的硫化物(如(亚)硫酸盐)还原能力下降^[8]. 硫酸钡比硫酸钡的稳定性低^[8], 当 BaO 含量(<3%) 少时, 催化剂上形成的硫酸钡极少, 主要是硫酸钡, 因此, Pd/3% BaO-12% TiO₂/γ-Al₂O₃ 和 Pd/15% TiO₂/γ-Al₂O₃ 的 TPR 实验中开始出现 H₂S 的温度大致相等, 少量 BaO(<3%) 对抗硫能力影响不大; 当 BaO 超过一定量后(5%), 随 BaO 进一步增加, 催化剂上形成的硫酸钡增多、硫酸钡减少, TPR 实验中开始出现 H₂S 的温度升高, 催化剂抗硫能力降低.

3 结 论

350 ℃ 下 γ-Al₂O₃ 和 TiO₂/γ-Al₂O₃ 上可以吸附

储存一定量的 NO_x, 催化剂 Pd/TiO₂/γ-Al₂O₃ 中 TiO₂ 为主要的 NO_x 储存组分, TiO₂ 的高含量和高分散均可提高催化剂的 NO_x 储存能力. 贵金属 Pd 提高了催化剂对 NO 催化氧化能力, 使 NO_x 的储存能力提高. 少量 BaO(<3%) 提高了 Pd/TiO₂/γ-Al₂O₃ 的 NO_x 储存能力, 而抗硫能力基本不受影响. 当 BaO 含量超过一定值(>5%) 时, 随 BaO 含量进一步增加, 催化剂的 NO_x 储存能力提高, 抗硫能力下降. 催化剂的抗硫能力与其表面上硫化物的还原能力有关.

参考文献:

[1] Takahashi Naoke, Shinjoh H, Iijima T, et al. Catal. Today[J], 1996, 27(1~2): 63~69

[2] James David, Fourre Elodie, Ishii Masaru, et al. Appl. Catal. B: Envir. [J], 2003, 45(2): 147~159

[3] Cant Noel W, Michael J Patterson. Catal. Today[J], 2002, 73(3~4): 271~278

[4] Nakatsuji Tadao, Komppa Veikko. Catal. Today[J], 2002, 75(1~4): 407~412

[5] Salade Sophie, Skoglundh Magnus, Fridell Erik. Appl. Catal. B: Envir. [J], 2002, 36(2): 145~160

[6] a) Westerberg Björn, Fridell Erik. J. Mol. Catal. A: Chem. [J], 2001, 165(1~2): 249~263

b) Li Xin-gang(李新刚), Meng Ming(孟 明), Lin Pei-yan(林培琰), et al. J. Mol. Catal. (China)(分子催化)[J], 2001, 15(3): 165~169

[7] Liotta L F, Macaluso A, Arena G E, et al. Catal. Today[J], 2002, 75(3~4): 439~449

[8] Epling William S, Campbell Larry E, Yezerets Aleksey, et al. Catal. Rev. [J], 2004, 46(2): 1~80

[9] Huang H Y, Long R Q, Yang R T. Appl. Catal. B: Envir. [J], 2001, 33(2): 127~136

[10] Jiang Guo-feng (姜国峰). China Metal Bulletin(中国金属通报)[J], 2005, (18): 13~15

[11] Chen Ying (陈 英), Li Xue-hui (李雪辉), Xu Jian-chang (徐建昌), et al. J. South Chin. Univer. Technol. (华南理工大学学报)[J], 2004, 32(11): 1~5

[12] He Jun(何 俊), Chen Ying(陈 英), Li Xue-hui(李雪辉), et al. J. Fuel. Chem. Technol. (燃料化学学报)[J], 2006, 34(3): 348~352

Investigations of NO_x Storage and Sulfur Resistance of Pd/TiO₂ / γ -Al₂ O₃

CHEN Ying¹, HE Jun², MA Yu-gang¹, CHEN Xiao-ping¹, WANG Le-fu², LI Xue-hui²

(1. *Chemical Research Institute, Maoming University, Maoming 525000, China;*

2. *School of Chemical Engineering and energy, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

Abstract: The catalyst Pd/TiO₂/ γ -Al₂O₃ was prepared by precipitation-impregnation method, used for NO_x storage investigator and the catalyst was characterized by temperature programmed desorption (TPD), temperature programmed reduction (TPR), and X-ray diffraction (XRD). The Effects of BaO on the NO_x storage and sulfur resistance of the catalyst were investigated. The results showed both high content and high dispersion of TiO₂ on Pd/TiO₂/ γ -Al₂O₃ were favorable for NO_x storage. BaO (3%) added to Pd/TiO₂/ γ -Al₂O₃ could increase the NO_x storage while the sulfur resistance kept unchanged. When the amount of BaO on the catalyst was more than 5%, the sulfur resistance deteriorated although the NO_x storage still kept increased. The higher reducibility of sulfur compounds formed on the surface catalyst in the presence of SO₂ enhanced sulfur resistance of catalyst in NSR process.

Key words: Palladium; Titanium oxide; Barium oxide; Aluminum oxide; Nitrogen oxide; Storage-reduction catalyst; Sulfur resistance; Lean burn engine emission