文章编号:1001-3555(2015)01-0068-07

# Ru系双贵金属催化同时去除碳颗粒和 NO<sub>x</sub>

朱荣淑<sup>1,2\*</sup>,何建昇<sup>1</sup>,姚 泽<sup>1</sup>,吴祖力<sup>1</sup>,闫庆允<sup>1</sup>,曹 罡<sup>1,2\*</sup>,欧阳峰<sup>1,2\*</sup> (1. 哈尔滨工业大学 深圳研究生院,深圳水资源利用与环境污染控制重点实验室,广东 深圳 518055; 2. 城市废弃物能源再生公共技术服务平台,广东 深圳 518055)

**摘要:**用等体积浸渍法制备了一系列 Ru 系双贵金属催化剂(Ru-*M*/ZrO<sub>2</sub>, *M* 为 Rh、Ir、Pd、Au、Pt),采用程序升 温表面反应(TPSR)技术研究了其催化同时去除碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 的活性,并考察了含硫含水条件对其活性的影响. 结果表明, Ru 系双贵金属催化同时去除碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 的活性受贵金属组合的影响较为明显, Ru-Rh/ZrO<sub>2</sub>、Ru-Ir/ ZrO<sub>2</sub> 和 Ru-Pd/ZrO<sub>2</sub> 对碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 同时去除表现了较高的协同活性, *T*<sub>peak</sub> 低于 510 ℃, η 高于 35%,其协同催 化路径为:Ru 催化 NO 氧化成 NO<sub>2</sub>, Rh、Pd 或 Ir 催化 NO<sub>2</sub> 与碳颗粒反应,使碳颗粒迅速氧化,同时 NO<sub>x</sub> 迅速还 原.含硫含水条件对 Ru 系双贵金属催化去除碳颗粒具有促进作用,对 Ru 系双贵金属催化去除 NO<sub>x</sub> 具有抑制作 用.与其他双贵金属催化剂相比, Ru-Rh/ZrO<sub>2</sub> 和 Ru-Ir/ZrO<sub>2</sub> 表现了较强的抗硫抗水性能,而 Ru-Pd/ZrO<sub>2</sub> 的抗硫 抗水性能最差.

关键词: 富氧; 钌系双贵金属; 碳颗粒; NO; 抗硫抗水 中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

由于柴油机是在富氧条件下燃烧,传统的三效 催化剂并不适用,这使得碳颗粒和氮氧化物(NO<sub>x</sub>) 的排放一直是柴油车尾气治理的重点和难点.自 Yoshida 等<sup>[1]</sup>提出"Soot-O<sub>2</sub>-NO"3组分之间的反应 以来,催化同时去除碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 引起了人们的普 遍关注<sup>[2-9]</sup>.虽然钙钛矿型和尖晶石型复合氧化物 催化体系对催化同时去除碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 具有较高 的活性<sup>[5-9]</sup>,但由于过渡金属催化剂普遍存在抗水 抗硫性能差的缺点,在真实柴油车尾气环境下催化 活性会大幅下降<sup>[10-12]</sup>.

贵金属催化剂因低温下具有高催化活性及抗水和抗硫等优点吸引了众多研究者的兴趣<sup>[13-31]</sup>.Ohtsuka<sup>[13]</sup>较详细的研究了单贵金属催化 CH<sub>4</sub> 还原 NO,发现 Ru、Ir、Pt 具有较强的催化 NO 氧化成 NO<sub>2</sub>的活性,而 Rh、Pd、Ir 具有较强的催化 CH<sub>4</sub> 还 原 NO<sub>2</sub> 成 N<sub>2</sub>的活性,并观察到双贵金属催化剂 Rh/Pt、Pd/Pt 具有比相应单贵金属更高催化 CH<sub>4</sub> 还原 NO 的活性.Jeguirim 等<sup>[14]</sup>发现 Ru/Na-Y 催化 剂在 Soot-NO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 体系中可以显著的促进碳颗粒的 氧化.在我们最新的研究<sup>[17]</sup>中发现负载型的钌催 化剂对催化去除碳颗粒和 NO 有着很好的催化活 性,并且表现了较强的抗硫抗水性能.然而,有关 Ru 双金属催化去除碳颗粒和 NO 的活性以及抗硫 抗水性能尚未见报道.

在本工作中,制备了一系列 Ru 与其他贵金属 组合而成的双贵金属催化剂,研究了富氧条件下其 催化同时去除碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 的活性,并对其抗硫抗 水性能进行了考察.

## 1 实验部分

#### 1.1 原料和试剂

本实验中的催化剂均采用负载型的贵金属催化 剂,各贵金属的前驱物分别为RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O、 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O、RhCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O(昆明铂锐金属材料有 限公司,纯度≥99.9%)、Pd(NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>· 6H<sub>2</sub>O和HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O(上海拓思化学有限公司, 纯度≥99.9%).载体采用纳米ZrO<sub>2</sub>(南京埃普瑞纳 米材料有限公司,纯度≥99.9%,粒径40 nm,比表 面40 m<sup>2</sup>/g).

#### 1.2 催化剂的制备

按照贵金属总负载量为1%(质量分数)、两种 贵金属的负载量各为0.5%的要求,配制相应浓度

收稿日期: 2014-08-29;修回日期: 2015-01-03.

**基金项目:** 深圳市战略新兴产业发展专项资金(JCYJ20130329162012793),国家自然科学基金青年基金(20907012,ZYC201105160189A),深 圳市科技研发资金(CXZZ20130516145955144)资助项目.

作者简介:朱荣淑(1977-),女,博士,副教授.

<sup>\*</sup> 通讯联系人, 朱荣淑, rszhu@ hitsz. edu. cn; 曹罡, caog@ hotmail. com; 欧阳峰, ouyangfh@ hit. edu. cn.

的前驱物水溶液,采用等体积共浸渍法将 Ru 与其 他贵金属前驱物浸渍在 ZrO<sub>2</sub> 载体上,于室温下静 置 24 h 后,在 110 ℃干燥 10 h,并在 1.5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气氛下 800 ℃煅烧 3 h,从而得到实验所需的 Ru 系 双贵金属催化剂.

#### 1.3 催化剂的活性评价

催化剂活性通过程序升温表面反应(TPSR)技术进行评价,评价实验在连续流动固定床反应装置上进行,反应器为内径6 mm 的石英管.实验所需温度由单管电阻炉提供,其温度由可编程温控仪(北京朝阳自动化仪表厂,CKW-2200)控制,程序升温速率为4 ℃/min.反应过程中产生的 CO 和 CO<sub>2</sub> 经 Ni 触媒转化炉转化后由带有 FID 检测器的气相色谱仪(中国上海精密科学仪器有限公司,GC-112A)检测; NO、NO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>(NO<sub>x</sub>=NO+NO<sub>2</sub>)由 NO<sub>x</sub>分析仪(澳大利亚 ECOTECH 公司, EC9841)检测. 气体检测均为在线检测.

本研究采用由德国 Degussa 公司提供的 Printex-U 碳颗粒模拟柴油机排放的碳颗粒.为增强实验 的可重复性,实验中催化剂与碳颗粒采用"紧密接 触"方式,即:将碳颗粒与催化剂按1:10 质量比混 合后置于玛瑙研钵中研磨1h,然后在20 MPa 压力 下压片,经破碎后筛分出粒径为0.125~0.425 mm 的样品颗粒以备实验所用.每次实验取总重量为 0.055 g 的样品置于反应器中.反应混合气的体积 分数组成为 NO(420 mL/m<sup>3</sup>)、O<sub>2</sub>(4%)、Ar(平衡 气),气体总流量为100 mL/min.为了考察 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的影响,添加的 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的体积分数分别 为 30 mL/m<sup>3</sup> 和 4%.

催化剂对碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 去除的催化活性,主要可由两个参数来评价:碳颗粒氧化的峰值温度 ( $T_{\text{peak}}$ )和 NO<sub>x</sub> 的最大转化率( $\eta$ ). $\eta$ 计算公式如方 程(1)所示,其中 420 代表初始通入 NO<sub>x</sub> 浓度为 420 mL/m<sup>3</sup>,  $c(NO_x)$ 为检测到的 NO<sub>x</sub> 浓度. $T_{\text{peak}}$  越 低, $\eta$  越大,催化剂活性越高.

$$\eta = \frac{420 - c(\text{NO}_x)}{420} \times 100\%$$
(1)

## 2 结果与讨论

### 2.1 富氧条件下 Ru 系双贵金属的催化活性

图 1 为富氧条件下 Ru-Ir/ZrO<sub>2</sub> 催化去除碳颗粒 和 NO<sub>x</sub> 时 CO<sub>x</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的 TPSR 曲线. 从图 1 中可以

看到, CO<sub>x</sub> 的形成和 NO<sub>x</sub> 的转化发生在同一温度范 围内, 这表明在富氧条件下发生了碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 同 时去除. 对于 CO<sub>x</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的 TPSR 曲线峰值有所偏 差, 经过多次重复实验, 我们认为主要是由于这个 过程中碳颗粒氧化非常迅速、而我们 GC 检测器的 单样检测时间过长(5 min)而导致的偏差. 对于 NO<sub>x</sub> 曲线在 400 ℃之前的不规则变化, 主要是由于 NO 的低温吸附及高温脱附所致. 对于 NO<sub>x</sub> 曲线在 550~600 ℃之间出现的 NO<sub>x</sub> 转化峰, 可能是由于 NO<sub>2</sub> 吸附分解所致<sup>[18]</sup>(在碳颗粒氧化完全后可检测 到少量 NO<sub>2</sub>), 但由于其不影响催化活性评价, 暂 未做进一步分析.



图 2 为富氧条件下载体 ZrO<sub>2</sub> 及 Ru 系双贵金属 催化同时去除碳颗粒和  $NO_x$  时  $CO_x$  和  $NO_x$  的 TPSR 曲线, 其相应的  $T_{\text{neak}}$  和  $\eta$  值列于表 1 中. 从表 1 中 的数据可以看出,其 $T_{\text{peak}}$ 活性顺序为Ru-Rh/ZrO<sub>2</sub>>  $Ru-Pd/ZrO_2 > Ru-Ir/ZrO_2 > Ru-Pt/ZrO_2 > Ru-Au/$ ZrO<sub>2</sub>, 其η活性顺序为 Ru-Pd/ZrO<sub>2</sub>> Ru-Rh/ZrO<sub>2</sub>> Ru-Ir/ZrO<sub>2</sub>> Ru-Au/ZrO<sub>2</sub>> Ru-Pt/ZrO<sub>2</sub>. 与我们前期 研究的单贵金属催化去除碳颗粒和  $NO_x$  的活性<sup>[17]</sup> 对照, 双贵金属催化去除碳颗粒的  $T_{\text{peak}}$ , 除 Ru-Au/  $ZrO_2$  外, 其它的双贵金属  $T_{resk}$  都处于两个相应的 单贵金属  $T_{\text{peak}}$  之间; 双贵金属催化去除 NO<sub>x</sub> 的  $\eta$ , Ru-Rh/ZrO2、Ru-Ir/ZrO2和 Ru-Pd/ZrO23 种双贵金 属都在35%以上,比相应单贵金属高很多,而Ru-Pt/ZrO<sub>2</sub>和Ru-Au/ZrO<sub>2</sub>则低于相应单贵金属. 由此 可见, Ru-Rh/ZrO2、Ru-Ir/ZrO2和 Ru-Pd/ZrO2表现 了较好催化同时去除碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 的活性.



图 2 富氧条件下 ZrO<sub>2</sub> 及 Ru 系双金属催化去除碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 时 CO<sub>x</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的 TPSR 曲线 Fig. 2 TPSR curves of CO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> over ruthenium series bi-noble catalysts under oxygen-rich condition (a) TPSR curves of CO<sub>x</sub>; (b) TPSR curves of NO<sub>x</sub>

#### 表1富氧和富氧含硫含水条件下 Ru 系双贵金属催化剂的 $T_{\text{peak}}$ 和 $\eta$

Table 1  $T_{\text{peak}}$  and  $\eta$  of ruthenium series bi-noble catalysts for removal of soot and NO<sub>x</sub> under oxygen-rich, and oxygen-rich and H<sub>2</sub>O as well as SO<sub>2</sub>

Catalyst -	$T_{ m peak}$ /°C		$\eta/\%$	
	$O_2$	$O_2 + SO_2 + H_2O$	02	$O_2 + SO_2 + H_2O$
$\rm Ru\text{-}Rh/\rm ZrO_2$	508.4	478.8	35.8	16.1
$\mathrm{Ru}\text{-}\mathrm{Ir}/\mathrm{ZrO}_2$	510.0	486.2	35.2	18.3
$\rm Ru\text{-}Pd/\rm ZrO_2$	508.5	495.3	42.7	4.9
$Ru-Au/ZrO_2$	541.3	493.5	6.1	4.8
Ru-Pt/ZrO <sub>2</sub>	514.6	480.7	4.5	5.0

对于 Ru 系双贵金属催化氧化碳颗粒的活性, 这可归因于贵金属可与氧气作用形成 M(O), 使催 化剂表面富含活性氧,并通过活性氧的传递作用形 成 C(O) 物种而使 C 得到活化<sup>[14-16]</sup>. 对于贵金属的 催化氧化活性顺序, Chen 等<sup>[28]</sup>研究了 Ru、Rh、Pd 和 Pt 对于 CO 的氧化活性,发现氧在贵金属表面的 吸附性影响着其催化 CO 氧化的能力,不同贵金属 O 原子的解离能顺序为 Ru>Rh>Pd>Pt, O 原子解离 能大有利于催化剂表面形成以活性氧为主的位点, 从而使其氧化活性也越强.显然,本实验中观察到 的双贵金属 Ru-Rh、Ru-Pd 和 Ru-Pt 活性顺序与 Chen 等<sup>[28]</sup>报道的单贵金属活性顺序一致, 这表明 双贵金属的催化氧化活性与其单贵金属的催化氧化 活性相关. 然而, 对照我们前期的研究<sup>[17]</sup>, Ru-Ir/  $ZrO_2$ 催化氧化活性优于 Ru-Pt/ZrO<sub>2</sub>, 从后面的讨论 可知, 其主要归因于 Ru、Ir 协同催化所致.

对于 NO<sub>x</sub> 减少,其表现为与碳颗粒同时去除(如图1和2 所示),我们早期的研究<sup>[3]</sup>表明,这主

要归因于 NO 与碳氧化中间产物 C(0)之间的反应, 即 NO + C(O)  $\rightarrow$  N<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>O) + CO<sub>2</sub>. Wang 等<sup>[21]</sup> 研 究了富氧条件下贵金属催化 CO 还原 NO,发现了 其催化活性顺序为 Ir > Pd > Pt > Rh. 然而, 这一 活性顺序与我们观察到的双贵金属活性顺序并不一 致. Ohtsuka<sup>[13]</sup>较详细的研究了单贵金属催化 CH<sub>4</sub> 还原 NO, 发现 Ru、Ir、Pt 具有较强的催化 NO 氧化 成 NO<sub>2</sub> 的活性, 而 Rh、Pd、Ir 具有较强的催化  $CH_4$ 还原 NO2 成 N2 的活性,并观察到具有较强催化 NO 氧化成 NO<sub>2</sub> 的 Pt 与具有较强催化 CH<sub>4</sub> 还原 NO<sub>2</sub> 的 Rh、Pd 组成双贵金属催化剂 Rh/Pt、Pd/Pt 时,其 具有比相应单贵金属更高催化 CH₄ 还原 NO 的活 性. 在我们实验中观察到有较强催化还原 NO 活性 的催化剂 Ru-Rh/ZrO2、Ru-Ir/ZrO2和 Ru-Pd/ZrO2, 其双贵金属组合符合 Ohtsuka<sup>[13]</sup>组合原则,且其活 性顺序与 Ohtsuka <sup>[13]</sup>观察到的单贵金属催化 CH<sub>4</sub> 还原 NO<sub>2</sub> 的活性顺序 Pd > Rh > Ir 一致. 对于 Ru- $Pt/ZrO_2$  和 Ru-Au/ZrO<sub>2</sub>, 其  $\eta$  值低于相应单贵金 属<sup>[17]</sup>,主要是由于 Pt、Au 与 Ru 难形成协同,而其 活性顺序与 Ohtsuka<sup>[13]</sup>观察到的单贵金属催化  $CH_4$ 还原 NO<sub>2</sub> 的活性顺序 Au > Pt 一致.

基于以上分析,并结合实验中观察到的现象, 对 Ru 系双贵金属催化同时去除碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 的路 径进行了初步分析. 从图 2 中可以看到, 在 Ru-Rh/ ZrO<sub>2</sub>和 Ru-Ir/ZrO<sub>2</sub>双贵金属催化剂上出现高的 NO 还原峰(如图2(b)所示)时对应着碳颗粒有很尖锐 的氧化峰(如图 2(a) 所示). 依据 Ohtsuka<sup>[13]</sup>观察 到的 NO 还原路径,这可能是由于 Ru 催化 NO 氧化 成 NO<sub>2</sub>, Rh 或 Ir 催化 NO<sub>2</sub> 与碳颗粒反应, 使碳颗 粒迅速氧化,同时 NO,迅速还原. 但值得注意的 是,对于Ru-Pd/ZrO,其碳颗粒氧化并未观察到尖 锐的氧化峰(如图2(a)所示),但其上也出现了高 的 NO 还原峰(如图 2(b) 所示). 针对 Ru-Pd/ZrO, 这一情况,我们详细的分析了其碳颗粒的氧化曲 线. 从图 2(a) 中可以看到, 其碳颗粒氧化曲线的峰 面积明显小于其它当量碳颗粒所产生的氧化曲线的 峰面积. 经过多次重复实验, 我们认为主要是由于 这个过程中碳颗粒氧化非常迅速,而我们 GC 检测 器的单样检测时间过长(5 min),使得我们无法采 集到其碳颗粒最大氧化峰(有关这一实验的快速检 测有待进一步研究). 由此可见, Ru-Rh/ZrO<sub>2</sub>、Ru-Ir/ZrO<sub>2</sub>和 Ru-Pd/ZrO<sub>2</sub>表现了较好协同催化去除碳 颗粒和 NO<sub>x</sub> 的活性, 其协同催化路径为: Ru 催化 NO 氧化成 NO<sub>2</sub>, Rh、Pd 或 Ir 催化 NO<sub>2</sub> 与碳颗粒反 应, 使碳颗粒迅速氧化, 同时 NO<sub>\*</sub> 迅速还原.

2.2 含硫含水条件对催化剂活性的影响

图 3 为富氧含硫含水条件下 Ru-Ir/ZrO<sub>2</sub> 催化同时去除碳颗粒和NO<sub>x</sub>时CO<sub>x</sub>和NO<sub>x</sub>的TPSR曲线.

从图 3 中可以看到,  $CO_x$  的最大形成和  $NO_x$  的最大 减少也发生在同一温度范围内,这表明在富氧含硫 含水条件下也发生了碳颗粒和  $NO_x$  同时去除. 对于  $CO_x$  和  $NO_x$  的 TPSR 曲线峰值有所偏差,与图 1 中 的情况相似. 对于  $NO_x$  曲线在 550 ~ 650 °C 之间出 现的  $NO_x$ 转化峰,其峰高比图 1 中的相应峰更高、 温度窗口更宽,其除了可能是由于  $NO_2$  吸附分解所 致<sup>[18]</sup>(在碳颗粒氧化完全后也可检测到少量  $NO_2$ ) 外,还与  $H_2O$  对  $NO_2$  的吸收相关,但由于其不影响 催化活性评价,也暂未做进一步分析.



图 3 富氧含硫含水条件下 Ru-Ir/ZrO<sub>2</sub> 催化去除碳颗粒 和 NO<sub>x</sub> 时 CO<sub>x</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的 TPSR 曲线 Fig. 3 The TPSR curves of CO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> over Ru-Ir/ZrO<sub>2</sub>

catalyst under oxygen-rich and  $\mathrm{H_2O}$  as well as  $\mathrm{SO}_2$ 

图 4 为富氧含硫含水条件下 Ru 系双贵金属催 化同时去除碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 时 CO<sub>x</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的 TPSR 曲线,其相应的  $T_{peak}$  和  $\eta$  值也列于表 1 中.图 5 比 较了在富氧和富氧含硫含水条件下 Ru 系双贵金属 催化去除碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 的  $T_{peak}$  和  $\eta$ . 从图 5 中可以



图 4 富氧含硫含水条件下  $ZrO_2$  及 Ru 系双金属催化去除碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 时  $CO_x$  和 NO<sub>x</sub> 的 TPSR 曲线 Fig. 4 TPSR curves of  $CO_x$  and NO<sub>x</sub>over Ru series bi-noble metal catalysts under oxygen-rich and H<sub>2</sub>O as well as SO<sub>2</sub> (a) TPSR curves of  $CO_x$ ;(b) TPSR curves of NO<sub>x</sub>





Fig. 5 The comparison of  $T_{\text{peak}}$  and  $\eta$  of ruthenium series bi-noble catalysts for removal of soot and NO<sub>x</sub> between the condition of oxygen-rich and oxygen-rich and H<sub>2</sub>O as well as SO<sub>2</sub>

看到, SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的添加, 对 Ru 系双贵金属催化 去除碳颗粒具有促进作用, 对 Ru 系双贵金属催化 去除 NO<sub>x</sub> 几乎都具有抑制作用.

对于含硫含水条件促进了 Ru 系双贵金属催化 去除碳颗粒的活性而抑制了其催化去除 NO<sub>x</sub>, 这与 我们前期研究含硫含水条件对单贵金属 Pt 的影 响<sup>[17]</sup>所观察到的现象一致. Oi-Uchisawa 等<sup>[30]</sup>观察 到含硫含水条件促进 Pt 催化氧化碳颗粒, 这主要 可能由于  $SO_2$  和  $H_2O$  形成酸物种在  $NO_2$  与 C 的氧 化中发挥了催化作用<sup>[16,30]</sup>. Liu 等<sup>[31]</sup>研究了 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 对 Pt/Al,O, 催化氧化碳颗粒和催化还原 NO, 的影 响,发现  $H_2SO_4$  能促进碳颗粒的氧化,但对  $NO_x$  的 还原具有抑制作用,他们认为硫酸盐有利于 NO. 在 碳颗粒表面的吸附,促进了碳颗粒和 NO。的反应, 但其不利于 NO<sub>x</sub> 在催化剂表面的吸附, 使催化剂催 化分解 NO<sub>x</sub> 的量降低. 从 2.1 节中 Ru 系双贵金属 的催化活性分析可以看到,其催化路径中生成 NO2 来氧化碳颗粒是重要步骤, SO2 和 H2O 形成酸物种 在 NO<sub>2</sub> 与 C 的氧化中发挥了催化作用<sup>[16, 30]</sup>,但其 不利于 NO, 在催化剂表面的吸附分解, 从而导致了 含硫含水条件促进了 Ru 系双贵金属催化去除碳颗 粒的活性而抑制了其催化去除 NO<sub>x</sub>.

但值得注意的是,尽管 Ru-Rh/ZrO<sub>2</sub>和 Ru-Ir/ ZrO<sub>2</sub>两种双贵金属的 $\eta$ 比富氧条件下下降了许多, 但相对于其他双贵金属催化剂,其表现了更高的催 化活性.而特别值得注意的是,Ru-Pd/ZrO<sub>2</sub>的催化 活性下降显著.将这些结果与我们前期研究的单贵 金属抗硫抗水性能<sup>[17]</sup>对照,这应与单贵金属 Ir、Rh 具有相对较强的抗硫抗水性能而 Pd 具有相对较弱 的抗硫抗水性能相关.

### 3 结论

Ru 系双贵金属催化同时去除碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 的 活性受贵金属组合的影响较为明显, Ru-Rh/ZrO<sub>2</sub>、 Ru-Ir/ZrO<sub>2</sub> 和 Ru-Pd/ZrO<sub>2</sub> 对碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 同时去 除表现了较高的协同活性,  $T_{peak}$  低于 510 ℃,  $\eta$  高 于 35%,其协同催化路径为: Ru 催化 NO 氧化成 NO<sub>2</sub>, Rh、Pd 或 Ir 催化 NO<sub>2</sub> 与碳颗粒反应,使碳颗 粒迅速氧化,同时 NO<sub>x</sub> 迅速还原.含硫含水条件对 Ru 系双贵金属催化去除碳颗粒具有促进作用,对 其催化去除 NO<sub>x</sub> 具有抑制作用.与其他双贵金属催 化剂相比, Ru-Rh/ZrO<sub>2</sub> 和 Ru-Ir/ZrO<sub>2</sub> 表现了较强 的抗硫抗水性能,而 Ru-Pd/ZrO<sub>2</sub> 的抗硫抗水性能 最差.

#### 参考文献:

- [1] Yoshida K. Simultaneous reduction of  $NO_x$  and particulate emissions from diesel engine exhaust: USA [ P ], 892046, 1989.
- [2] a. Zhu Rong-shu(朱荣淑), Guo Ming-xin(郭明新), Ouyang Feng(欧阳峰). Simultaneous catalytic removal of soot and NO<sub>x</sub> over single metal oxide catalysts(单一金 属氧化物同时催化去除碳颗粒和 NO<sub>x</sub>)[J]. Acta Phy-Chim Sin(物理化学学报), 2009, 25(1): 131-136.
  b. Lin Jun-min, Fu Ming-li, Zhu Wen-bo, et al. An investigation of surface reactive species on MnO<sub>x(0.4)</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst towards soot oxidation[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2014, 28(2): 165-173.
- [3] Zhu R S, Guo M X, Ci X B, et al. An exploratory study on simultaneous removal of soot and NO<sub>x</sub> over Ir/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the presence of O<sub>2</sub>[J]. Catal Commun, 2008, 9(6): 1184–1188.
- [4] Gu T K, Zhu R S, Ouyang F. The effects of different preparation conditions of Ir catalyst on the simultaneous removal of soot and NO<sub>x</sub> in the presence of rich oxygen and H<sub>2</sub>O as well as SO<sub>2</sub>[J]. Adv Mater Res, 2012, 428: 61-64.
- [5] Shangguan W F, Teraoka Y, Kagawa S, Promotion effect of potassium on the catalytic property of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and diesel soot particulate

[J]. Appl Catal B: Envir, 1998, 16(2): 149–154.

- [6] Li Q, Meng M, Xian H, et al. Hydrotalcite-derived Mn<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>AlO catalysts used for soot combustion, NO<sub>x</sub> storage and simultaneous soot-NO<sub>x</sub> removal[J]. Envir Sci & Technol, 2010, 44: 4747-4752.
- [7] Wang K, Qian L, Zhang L, et al. Simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and soot particulates over La<sub>0.7</sub>Ag<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> perovs-kite oxide catalysts[J]. Catal Today, 2010, 158(3/4): 423-426.
- [8] Wang H, Liu J, Zhao Z, et al. Comparative study of nanometric Co-, Mn- and Fe-based perovskite-type complex oxide catalysts for the simultaneous elimination of soot and NO<sub>x</sub> from diesel engine exhaust [J]. Catal Today, 2012, 184(1): 288-300.
- [9] Yu Hua-liang(俞华良), Chen Ming-xia(陈铭夏), Zou Gu-chu(邹谷初), et al. The study of the preparation of K/LiCoO<sub>2</sub> and the activity of simultaneous removal of soot and NO<sub>x</sub>(K/LiCoO<sub>2</sub> 的制备及其同时催化去除碳烟和 NO<sub>x</sub> 的性能研究)[J]. J Mol Catal (China)(分子催 化), 2013, 27(1): 49-54.
- [10] Neeft J P A, van Pruissen O P, Makkee M, et al. Catalytic oxidation of diesel soot: catalyst development [J]. Stu Surf Sci Catal, 1995, 96(2): 549-561.
- [11] a. Yang Xiang-guang(杨向光), Wu Yue(吴越). The perovskite-like complex oxides: A kind of functional materials with rich application prospect (类钙钛石型复合 氧化物——一种富有应用前景的功能材料)[J]. *Chem Online*(化学通报), 1997, 3: 24-29.

b. Liu Peng-fei, luo Xiao-rong, He Kai, *et al.* Effects of surfactants on the structure and catalytic performance of Fe-Mn/ZSM-5/CC monolithic honeycomb catalyst[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2014, **28**(3): 227-233.

- [12] Liu Guang-hui(刘光辉), Huang Zhen(黃震), Shang-guan Wen-feng(上官文峰), et al. The simultaneous removal of soot and NO<sub>x</sub> from diesel engine by DPF(利用 微粒过滤器同时催化去除柴油机微粒和 NO<sub>x</sub>)[J], Chin Sci Bull(科学通报), 2002, 47(21): 1620-1623.
- [13] Ohtsuka H. The selective catalytic reduction of nitrogen oxides bymethane on noble metal-loaded sulfated zirconia
  [J]. Appl Catal B: Envir, 2001, 33(4): 325-333.
- [14] Jeguirim M, Tschambei V, Villani K, et al. Mechanistic study of carbon oxidation with NO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in the presence of a Ru/Na-Y catalyst [J]. Chem Engineer & Technol, 2009, **32**(5): 830-834.
- [15] Jeguirim M, Tschamber V, Ehrburger P. Catalytic effect

of Platinum on the Kinetics of Carbon Oxidation by NO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> [J]. Appl Catal B: Envir, 2007, 76 (3/4): 235-240.

- [16] Jeguirim M, Tschamber V, Brilhac J F, et al. Oxidation mechanism of carbon black by NO<sub>2</sub>: effect of water vapour[J]. Fuel, 2005, 84(14/15): 1949–1956.
- [17] Wang Jun-jia(王俊佳), Zhu Rong-shu(朱荣淑), Yan Qing-yun(闫庆允), et al. The simultaneous removal of soot and NO<sub>x</sub> by noble metal-doped catalysts(贵金属催 化同时去除碳颗粒和 NO<sub>x</sub>)[J]. J Harbin Ins Technol (哈尔滨工业大学学报), 2014, 出版中.
- [18] Zhu Rong-shu(朱荣淑), Guo Ming-xin(郭明新), Ouyang Feng(欧阳峰). Reaction of NO over Iridium catalysts with excess oxygen(富氧条件下 Ir 催化 NO 反 应)[J]. Acta Phys-Chim Sin(物理化学学报), 2008, 24(5): 909-914
- [19] Zhang G, Yamaguchi T, Kawakami H, et al. Selective reduction of Nitric-oxide over platinum catalysts in the presence of sulfur-dioxide and excess oxygen [J]. Appl Catal B: Envir, 1992, 1(3): 115-120.
- [20] Zhu Rong-shu(朱荣淑), Guo Ming-xin(郭明新), Ci Xin-bo(次新波), et al. An exploratory study on simultaneous removal of soot and NO<sub>x</sub> over Ir/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the presence of O<sub>2</sub>(富氧条件下 Ir/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上碳颗粒 物和 NO<sub>x</sub> 同时除去的研究)[J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2007, **21**: 311.
- [21] Wang A Q, Ma L, Cong Y, et al. Unique properties of Ir/ZSM-5 catalyst for NO reduction with CO in the presence of excess oxygen[J]. Appl Catal B: Environmental, 2003, 40(4): 319-329.
- [22] Li Jun-hua(李俊华), Hao Ji-ming(郝吉明), Fu Li-xin (傅立新), et al. Application of Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in selective catalytic reduction of nitrogen oxide by propene (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂用于丙烯选择性还原 NO)[J]. Chem J Chin Univer(高等学校化学学报), 2004, 25 (1): 131-135.
- [23] Haneda M, Hamada H. Promotional role of H<sub>2</sub>O in the selective catalytic reduction of NO with CO over Ir/WO<sub>3</sub>/ SiO<sub>2</sub> Catalyst[J]. J Catal, 2010, 273(1): 39-49.
- [24] Sumiya S, Saito M, He H, et al. Reduction of lean NO<sub>x</sub> by ethanol over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the presence H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>[J]. Catalysis Letters, 1998, 50(1/2): 87–91.
- [25] Yoshinari T, Sato K, Haneda M, et al. Positive effect of coexisting SO<sub>2</sub> on the activity of supported iridium catalysts for NO reduction in the presence of oxygen[J]. Appl Catal B: Envir, 2003, 41(1/2): 157-169.
- [26] Haneda M, Fujitani T, Hamada H. Selective catalytic

reduction of nitrogen monoxide with H2 or CO as reductant in presence of SO<sub>2</sub>[J]. J Japan Petro Ins, 2006, 49 (5): 219-230.

- [27] Fujitani T, Nakamura I, Kobayashi Y. Adsorption and reactivity of SO<sub>2</sub> on Ir (111) and Rh (111) [J]. Surf Sci, 2007, 601(6): 1615-1622.
- [28] Chen M S, Cal Y, Yan Z, et al. Highly active surfaces for CO oxidation on Rh, Pd, and Pt [J]. Surf Sci, 2007, **601**(23): 5326-5331.
- [29] Kotsifa A, Kondarides D I, Verykios X E. Selective catalytic reduction of NO by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> over bimetallic Rh-Ag/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [C]. Proceedings of

the 8th International Conference on Environmental Science and Technology, Vol B, Poster Presentations, 2003. 461-468.

- [30] Oi-Uchisawa J, Obuchi A, Ogata A, et al. Effect of feed gas composition on the rate of carbon oxidation with Pt/ SiO<sub>2</sub> and the oxidation mechanism [J]. Appl Catal B: *Envir*, 1999, **21**(1): 9–17.
- [31] Liu S, Wu X D, Weng D, et al. Sulfation of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for soot oxidation: High utilization of NO2 and oxidation of surface oxygenated complexes [J]. Appl Catal B: Envir, 2013, (138/139): 199-211.

# Simultaneous Removal of Soot and NO<sub>r</sub> with **Ruthenium-based Bi-noble Metal Catalysts**

ZHU Rong-shu<sup>1,2\*</sup>, HE Jian-sheng<sup>1</sup>, YAO Ze<sup>1</sup>, WU Zu-li<sup>1</sup>, YAN Qing-yun<sup>1</sup>,

CAO Gang<sup>1,2\*</sup>, OUYANG Feng<sup>1,2\*</sup>

(1. Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, Shenzhen Key Laboratory of Water Resource Utilization and Environmental Pollution Control, Shenzhen 518055, China;

2. Public Platform for Technological Service in Urban Waste Reuse and Energy Regeneration, Shenzhen

518055, China)

Abstract: A series of ruthenium-based bi-noble metal catalysts (Ru-M/ZrO<sub>2</sub>, M is Rh, Ir, Pd, Au or Pt) were prepared by the method of incipient impregnation. Their activities for simultaneous removal of soot and NO, were measured under oxygen-rich condition and the influences of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on them were also researched. The results show that the ruthenium-based bi-noble metal catalysts have activities for simultaneously removing soot and  $NO_x$  and their activities are greatly affected by combinations of noble metals. Among these catalysts, Ru-Rh/ZrO<sub>2</sub>, Ru-Ir/  $ZrO_2$  and  $Ru-Pd/ZrO_2$  show higher synergic activities for simultaneous removal of soot and  $NO_x$ , and  $T_{peak}$  is lower than 510 °C and  $\eta$  is higher than 35%. The synergic catalytic removal paths are that: Ru catalyzes NO oxidation into NO2 and Rh, Pd or Ir catalyzes NO2 reaction with soot, which makes soot oxidize rapidly, simultaneously, makes  $NO_2$  reduce rapidly. The condition containing  $SO_2$  and  $H_2O$  has a positive effect on ruthenium-based bi-noble metal catalysts in the process of removing soot, but has a suppressive effect in removing  $NO_x$ . Compared with other bi-noble metal catalysts, Ru-Rh/ZrO<sub>2</sub> and Ru-Ir/ZrO<sub>2</sub> show higher resistance to SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, and Ru-Pd/ZrO<sub>2</sub> has the worst resistance to  $SO_2$  and  $H_2O$ .

Key words: oxygen-rich; Ru based bi-noble metal; soot; NO; resistance to sulfur and water