文章编号：1001-3555(2020)05-0397-10

H_2O、CO_2 组分对 NO_x 存储-还原性能的影响

任德志[1,3]，王成雄[1,3,*]，张秀娟[1,3]，杨冬霞[2,3]，赵云昆[1,3,*]

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室，云南 昆明 650106；
2. 昆明理工大学 环境科学与工程学院，云南 昆明 650504；
3. 昆明贵研催化剂有限责任公司 贵金属催化技术与应用国家地方联合工程实验室，云南 昆明 650106)

摘要： NO_x存储-还原技术是控制汽车稀燃 NO_x排放的重要手段之一，在汽车尾气中 H_2O、CO_2组分含量均相对较高，有必要弄清这些组分对 NO_x存储-还原特性的影响. 我们以 MnO_x改性 $Pt/Ba/Al_2O_3$催化剂为研究对象，评价在不同气氛下的 NO_x存储能力和催化还原性能. 结果表明：CO_2、H_2O 组分均能抑制催化剂的 NO_x存储性能，H_2O 的抑制作用主要表现在低温区，CO_2对 NO_x存储性能的抑制作用在高温区更为显著. CO_2对 NO_x存储速率的抑制作用较 H_2O 更为明显，且其 NO_x存储速率随着温度的升高表现的差异性更为明显. 对于 NO_x催化还原过程，CO_2、H_2O 或 CO_2+H_2O 添加均导致 N_2选择性降低，其 N_2选择性按 $CO_2>H_2O>CO_2+H_2O$ 的顺序降低.

关键词： 铂；稀燃；NO_x存储能力；N_2选择性；汽车尾气

中图分类号： O643.32　　**文献标志码：** A

汽车尾气排放是城市大气“霾化学”NO_x污染的重要来源[1]. 与国 V 标准相比，国 VI 标准的 NO_x污染物排放限值大幅度降低，使得稀燃工况下 NO_x净化成为汽车尾气治理领域的研究热点[2]. NO_x存储-还原(NSR)技术可有效降低 NO_x排放，是最具有应用前景的汽车 NO_x排放控制技术之一[3-4].

长期以来，$Pt/BaO/Al_2O_3$体系催化剂普遍应用于 NSR 技术，受到了广泛关注和高度重视[5]. 我们前期研究发现，MnO_x添加能够明显提高催化剂的 NO_x存储能力[6]. Xiao 等[7]通过物理混合法制备 $Mn/Ba/Al_2O_3$-$Pt/Ba/Al_2O_3$ 催化剂，结果发现在 300~500 ℃温度范围内该催化剂比双倍铂负载量的 $Pt/Ba/Al_2O_3$具有更高稀燃 NO 氧化-存储活性和 NO_x脱除效率.

在实际汽车尾气中存在高浓度的 H_2O 和 CO_2 组分，这些组分对 NO_x存储-还原性能的影响不容忽视. Lietti 等[8]发现，添加 0.3%~ 3%CO_2组分显著降低低温 NO_x存储能力，而添加 1%H_2O 组分促进低温 NO_x存储，但抑制高温 NO_x存储. 查尔默斯理工大学 Olsson 研究团队[9]研究发现，H_2O 和 CO_2对 $Pt/Ba/Al_2O_3$催化剂的 NO_x存储性能均有抑制作用，且与 H_2O 含量成反比，富燃阶段 CO_2能够促进 NO_x的释放，促使低温区 NH_3副产物的生成. Cao 等[10]研究了 CO_2组分浓度对 NO_x存储吸附结构的影响，发现增加 CO_2浓度不利于 BaO-NO_2形式存储，抑制亚硝酸盐和硝酸盐物种的形成. Schouten 课题组[11]的研究结果表明，H_2O 的存在能够抑制 NO 氧化为 NO_2，进而影响 $Pt/Ba/Al_2O_3$催化剂的 NO_x存储性能.

然而，H_2O 和 CO_2组分对 Pt/Ba-MnO_x/Al_2O_3催化剂的 NO_x存储能力及存储速率、还原产物分布特性的影响还有待探讨. 我们采用分步浸渍法制备了 Pt/Ba-MnO_x/Al_2O_3 催化剂，并研究 H_2O、CO_2 对 NO_x存储与还原特性的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与原料

乙酸锰($(CH_3CO_2)_2Mn\cdot 4H_2O$，99.0%，分析纯，上海麦克林生化科技有限公司)；乙酸钡($(CH_3CO_2)_2Ba$，99.0%，分析纯，西陇科学股份有限公司)；氧化铝(γ-Al_2O_3，99.99%，分析纯，阿拉丁试剂有限公司)；羟胺铂($Pt(NH_3)_4(OH)_2$，Pt 含量为 14.69%，贵研铂业股份有限公司).

收稿日期： 2020-06-22；**修回日期：** 2020-07-09.

基金项目： 国家自然科学基金(No.21862010，No.51676017)；云南省重大科技专项(No.2018ZE001，No.2019ZE001)；云南省科技人才与平台计划项目(No.2018IC091)(The National Natural Science Foundation of China (No.21862010，No.51676017)；The Major Science and Technology Programs of Yunnan (No.2018ZE001，No.2019ZE001)；The Technology Talents and Platform Project of Yunnan (No.2018IC091)).

作者简介： 任德志(1994-)，男，硕士研究生 (Ren De-zhi(1994-)，male，Master degree candidate).

* 通讯联系人，E-mail:wangchengxiong@ipm.com.cn；E-mail:yk.zhao@spmcatalyst.com.

1.2 催化剂的制备

采用分步浸渍法制备 Pt/Ba-MnO_x/Al_2O_3催化剂. 称取 56.45 g 乙酸锰、53.82 g 乙酸钡，分别在适量的去离子水中充分溶解. 称取 148.11 g γ-Al_2O_3粉末分散于去离子水中，加入乙酸锰溶液，80 ℃水浴搅拌 7 h，120 ℃过夜干燥，经 550 ℃静置空气焙烧 3 h 后得到 MnO_x/Al_2O_3粉末；将乙酸钡溶液加入到 MnO_x/Al_2O_3悬浮液中，80 ℃水浴搅拌 7 h，120 ℃干燥，550 ℃静置空气焙烧 3 h，再经 850 ℃静置空气焙烧 4 h，得到 Ba-MnO_x/Al_2O_3粉末样品，其中，Mn、Ba 的目标质量百分含量分别为 10%MnO_2、16%BaO.

以 Ba-MnO_x/Al_2O_3粉末为载体，选用羟胺铂($Pt(NH_3)_4(OH)_2$)作为前驱体，采用浸渍法制备铂负载量为 1.2%(质量分数)的催化剂，经 590 ℃静置空气焙烧 2 h 后得到的新鲜催化剂 Pt/MnBaAl. 800 ℃静置空气中焙烧 16 h 得到老化样品 Pt/Mn-BaAl-A.

1.3 催化剂的表征

Pt 的分散度测试在 CHEMBET 3000 型化学吸附仪上完成. 将 100 mg 催化剂装入 U 型石英管中，在氦气气氛下加热升温至 450 ℃进行脱气处理 30 min 后降至 50 ℃，稳定 60 min，连续脉冲注射高纯 CO(体积分数为 99.9%)10 次，并采用 TCD 检测气体信号.

催化剂表面的活性贵金属 Pt 原子数 N_s 按照 CO/Pt(1∶1)的比例进行计算[12]，Pt 分散度 D_{Pt} 按公式(1)计算[13]：

$$D_{Pt}=\frac{V_a/22\ 414}{mW_{Pt}/195} \tag{1}$$

式中，V_a表示为 CO 的吸附总量，(mL，STP)；m 表示为实验中催化剂样品的实际质量，单位为 g；W_{Pt} 表示经 ICP-OES 测定的催化剂中 Pt 实际负载量.

平均晶粒大小 d_{Pt}，公式(2)计算[12,14]：

$$d=\frac{1.1}{D_{Pt}} \tag{2}$$

采用德国 STA-449-F3 型同步热分析仪进行储氧能力(OSC)测试. 将 100 mg 催化剂装入 Al_2O_3坩埚中，在 10% O_2/N_2气氛下升温至 550 ℃，进行氧化处理 30 min 后，切换至氮气降温至 50 ℃并稳定 45 min，切换至 10% H_2/Ar，以 10 ℃/min 的速率升温至 550 ℃恒温 60 min，实时记录样品的质量变化. OSC 值由还原过程中样品质量损失百分比计算得到. OSC(μmol/g)按公式(3)计算：

$$OSC=\frac{\lambda}{1.6\times10^{-6}} \tag{3}$$

式中，λ 表示催化剂样品质量损失百分比.

1.4 催化剂的评价

采用常压多功能微型固定床反应装置评价催化剂的 NO_x 存储性能. 将约 1.0 g 催化剂(0.450～0.280 mm)样品装填于内径为 5 mm 的反应管内，在 500 ℃下预处理 40 min，预处理气氛为 5% O_2/N_2，气体总流量为 500 mL/min，气体体积空速(*GHSV*)为 30 000 mL/(h·g)，吸附时间为 50 min，吸附温度分别为 200、300 和 400 ℃. NO_x存储气氛组成如表 1 所示. 通过 MKS 公司 MultiGas 系列 FT-IR 红外光谱仪实时在线检测 NO、NO_2浓度. NO_x存储量(*NSC*)由公式(4)计算得到：

表 1 催化剂的 NO_x存储性能测试配气组成

Table 1 Composition of gas mixture for NO_x storage capacity of catalyst

Storage	NO /%	O_2 /%	CO_2 /%	H_2O /%	N_2
1	0.04	5	0	0	Balance
2	0.04	5	5	0	Balance
3	0.04	5	0	5	Balance
4	0.04	5	5	5	Balance

$$NSC=\frac{\int_0^t[NO_x]_{in}-[NO_x]_{out}dt\times v}{22.4\times m_{cat.}} \tag{4}$$

式中，V 为反应气体的流速，$[NO_x]_{out}$、$[NO_x]_{in}$分别为 NO_x的出、入口浓度，t 为 NO_x吸附时间，$m_{cat.}$为催化剂的实际装填质量.

NO_x存储效率由公式(5)计算得到：

$$\eta NO_x=\left[1-\frac{\int_0^t[NO_x]_{out}dt}{[NO_x]_{in}\times t}\right]\times100\% \tag{5}$$

式中，η 为 NO_x存储效率.

待吸附结束后关闭所有气体的质量流量计，降温至 100 ℃，然后在 0.4% CO/N_2气氛中以 10 ℃/min 的速率升温至 600 ℃，采用 FT-IR 红外光谱仪实时在线检测 CO、NO、N_2O、NO_2和 NH_3的浓度.

同样采用常压多功能微型固定床反应装置评价催化剂的 NO_x存储-还原性能. 将约 1.0 g 催化剂(0.450～0.280 mm)装填于内径为 5 mm 的反应管内，在 500 ℃下预处理 40 min，预处理气氛为 5% O_2/N_2，气体总流量为 2000 mL/min. 稀燃气氛：0.04% NO + 5% O_2 + 5% CO_2 + 5% H_2O，富燃条

件：0.35% CO + 0.1% C_3H_6+ 5% CO_2+ 5% H_2O，具体反应条件如表 2 所示. 采用 FT-IR 红外光谱仪实时在线检测 NO_2、NO、N_2O、NH_3浓度. 待各气体组分至少有 3 个反应循环峰面积几乎相等时开始记录，实时在线采集至少 5 个反应循环的 NO_2、NO、N_2O、NH_3浓度数据.

表 2 催化剂的 NO_x存储-还原性能测试配气组成

Table 2 Composition of gas mixture for NO_x storage-reduction capacity of catalyst

Variable	Lean phase	Rich phase
Duration/s	45	15
GHSV/(mL·(h·g)$^{-1}$)	120 000	120 000
Temperature/℃	200~400	200~400
NO/%	0.0400	0
O_2/%	5	0
H_2O/%	5	5
CO_2/%	5	5
CO/%	0	0.35%
C_3H_6/%	0	0.1%
N_2	Balance	Balance

NO_x脱除效率(X_{NOx})、NO 转化率(X_{NO})分别由公式(6)和(7)计算得到[15]：

$$X_{NO_x}(\%) = 100\times\frac{\int_0^{t_c}[NO_x]_{in}-[NO_x]_{out}dt}{[NO_x]_{in}\times t} \quad (6)$$

$$X_{NO}(\%) = 100\times\frac{\int_0^{t_c}[NO]_{in}-[NO]_{out}dt}{[NO]_{in}\times t} \quad (7)$$

NH_3、N_2O、NO_2、N_2的选择性分别由公式(8-11)计算得到[16]：

$$S_{NH_3}(\%) = \frac{\int_0^{t_c}[NH_3]_{out}dt}{\int_0^{t_c}[NO]_{in}-[NO]_{out}dt} \quad (8)$$

$$S_{N_2O}(\%) = \frac{2\int_0^{t_c}[N_2O]_{out}dt}{\int_0^{t_c}[NO]_{in}-[NO]_{out}dt} \quad (9)$$

$$S_{NO_2}(\%) = \frac{\int_0^{t_c}[NO_2]_{out}dt}{\int_0^{t_c}[NO]_{in}-[NO]_{out}dt} \quad (10)$$

$$S_{N_2}(\%) = 100\%-S_{NH_3}-S_{N_2O}-S_{NO_2} \quad (11)$$

式中，S_{NH_3}、S_{N_2O}、S_{NO_2}、S_{N_2}分别为 NH_3、N_2O、NO_2、N_2的选择性，t_c为 300 s.

2 结果与讨论

2.1 Pt 分散度与催化剂储氧能力

表 3 列出了 Pt/MnBaAl 和 Pt/MnBaAl-A 样品的 CO 吸附量、Pt 的分散度和平均晶粒尺寸及催化剂储氧能力的对比结果. 从表 3 可以看出，Pt/MnBaAl 和 Pt/MnBaAl-A 催化剂的分散度分别为 35% 和 20%，铂纳米晶的平均晶粒尺寸分别为 3.1 和 5.4 nm，储氧能力分别为 1131 和 775 μmol/g，说明催化剂表面铂原子数降低，高温导致了铂纳米颗粒的烧结和储氧性能的劣化.

表 3 Pt/MnBaAl 和 Pt/MnBaAl-A 催化剂样品分散度与储氧能力分析结果

Table 3 Dispersion and oxygen storage capacity of Pt/MnBaAl and Pt/MnBaAl-A catalyst samples

Sample	W_{Pt}/%(Mass fraction)	N_a/(μmol·g^{-1})	D_{Pt}/%	d_{Pt}/nm	OSC/(μmol·g^{-1})
Pt/MnBaAl	1.16	20.0	35	3.1	1131
Pt/MnBaAl-A	1.16	11.4	20	5.4	775

2.2 NO_x存储量

图 1 为在 200、300、400 ℃时 Pt/MnBaAl 和 Pt/MnBaAl-A 催化剂的 NO_x存储能力对比图(NO_x储存量的实验计算相对误差绝对值≤ 0.5%). 由图 1 可知，在吸附气氛为 NO+O_2，存储温度为 300 ℃时 Pt/MnBaAl 和 Pt/MnBaAl-A 均达到最大的 NO_x存储量，分别为 381、361 μmol/g. 在反应气中加入 CO_2、H_2O 或 CO_2+H_2O 组分，NO_x存储能力均有不同程度的降低，这些组分对 NO_x存储性能的抑制效果按 CO_2> CO_2+ H_2O > H_2O 依次降低.

在 NO+O_2存储气氛的基础上，额外添加 5% H_2O导致 Pt/MnBaAl 催化剂的 NO_x存储能力在 200、300 和 400 ℃分别下降了 9.8%、4.5%、2.7%，表明 H_2O 抑制 NO_x存储主要表现在低温区. 与之相比，CO_2对 Pt/MnBaAl 催化剂的存储性能的影响更为明显，其 NO_x存储量分别下降了 24.6%、28.1%、65.2%，表明 CO_2对 NO_x存储能力的抑制效果比H_2O更为明显，且在高温区尤为突出，这可归因于 CO_2的存在会抑制(亚)硝酸盐形式吸附存储[10]. 与NO+O_2+ CO_2存储气氛相比，同时添加 CO_2和 H_2O 使得催化剂的 NO_x存储性能略有改善，这是因为 H_2O 能够减弱 CO_2与 NO_x在 Ba 位点上的竞争性吸附[8]，但双组分的添加对 NO_x存储性能的抑制作用却远大于 H_2O，这表明 CO_2对抑制 NO_x存储起主导作用[9].

经 800 ℃老化 16 h 后的 Pt/MnBaAl-A 样品在存

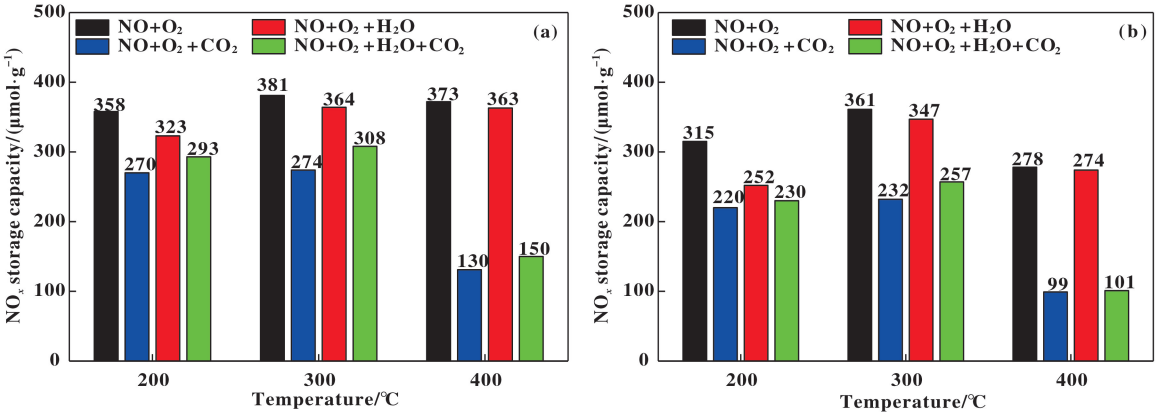


图 1 Pt/MnBaAl（a）和 Pt/MnBaAl-A（b）催化剂的 NO_x存储能力对比图

Fig.1 NO_x storage capacities（NSC）of the Pt/MnBaAl（a）and Pt/MnBaAl-A（b）catalysts

（Adsorption time 50 min，*GHSV*= 30 000 mL/（h · g））

储气氛为 $NO+O_2$，存储温度为 200、300 和400 ℃时，NO_x存储量分别为 315、361 和 278 μmol/g，其存储能力分别下降了 12.0%、5.2%、25.5%，这与高温导致催化剂表面铂原子数降低有密切联系. 在 $NO+O_2$存储气氛的基础上，额外添加 5% H_2O，Pt/MnBaAl-A 的 NO_x 存储能力分别下降了 20.0%、3.9%、1.4%；而添加 CO_2组分，其 NO_x存储能力分别下降 30.2%、35.7%、64.4%，可见 CO_2表现出更为明显的抑制作用. 而同时添加 CO_2和 H_2O 时对 Pt/MnBaAl-A催化剂的 NO_x存储性能影响与新鲜样品一致.

图 2 为在 200、300 和 400 ℃时不同气氛下 Pt/

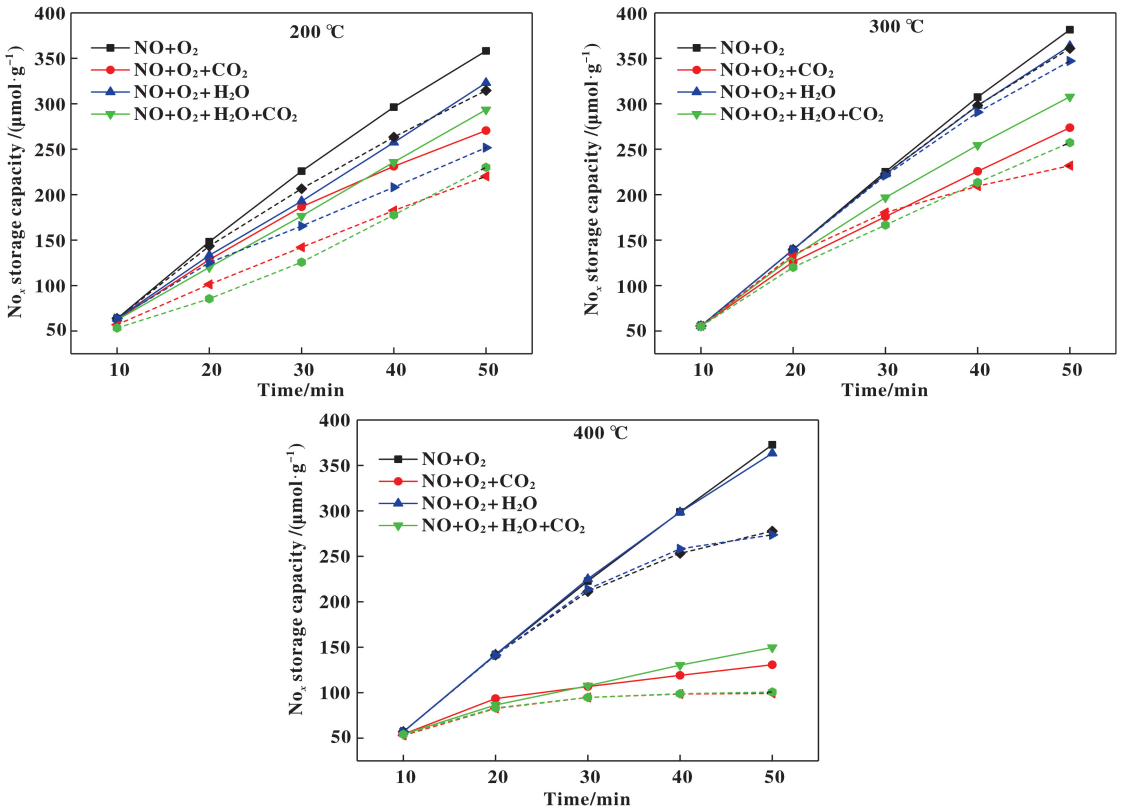


图 2 不同温度下 NO_x存储速率对比图

Fig.2 NO_x storage rates measured under lean conditions at different temperature

（Adsorption time 50 min，*GHSV*= 30 000 mL/（h · g））；Solid：Pt/MnBaAl，dash：Pt/MnBaAl-A

MnBaAl、Pt/MnBaAl-A 催化剂的 NO_x存储速率对比图. 随着温度的升高，H_2O 对 Pt/MnBaAl、Pt/MnBaAl-A 催化剂的 NO_x存储速率的抑制作用降低，其中在 400 ℃时催化剂的 NO_x存储速率与吸附气氛为 $NO+O_2$时基本保持一致，进一步表明 H_2O 对催化剂 NO_x存储能力的抑制作用主要表现在低温区. 同时，CO_2对催化剂 NO_x存储速率的抑制作用随着反应温度的升高进一步增大. 此外，在 200~400 ℃温度范围内 CO_2对催化剂存储速率的抑制作用大于 H_2O，且随着反应温度的升高，CO_2、H_2O 对 NO_x存储速率抑制作用的差异性更为显著.

2.3 CO-TPSR

在 0.4% CO/N_2气流中进行程序升温表面反应(CO-TPSR)，研究了催化剂在不同存储气氛下存储 NO_x物种的瞬态还原性. 图 3、图 4 分别为 Pt/MnBaAl 和 Pt/MnBaAl-A 催化剂在 300 ℃不同气氛下吸附 NO_x后的 CO-TPSR 曲线对比结果. 吸附气氛为 $NO+O_2$时，Pt/MnBaAl 催化剂的 $T_{90(CO)}$ 为 186 ℃，在 150~285 ℃温度范围内有 NO 和少量的 N_2O 释放，在 285~380 ℃温度范围内 CO 被完全转化，且在 304 ℃又有少量的 NO 释放，这与催化剂中尚未还原的表面 $Ba(NO_3)_2$分解有着密切联系. 整个还原过程中未检测到 NO_2，这可归因于 CO 与因 NO_x存储而形成的 $Ba(NO_3)_2$发生了如下化学反应(I)、(II)和(III)[17-18]：

$$Ba(NO_3)_2 + 2CO \rightarrow Ba(NO_2)_2 + 2CO_2 \quad (I)$$

$$Ba(NO_3)_2 + 8CO \rightarrow Ba(NCO)_2 + 6CO_2 \quad (II)$$

$$Ba(NO_3)_2 + 5CO \rightarrow BaCO_3 + N_2 + 4CO_2 \quad (III)$$

$$5Ba(NCO)_2 + 3Ba(NO_3)_2 \rightarrow 8BaCO_3 + 8N_2 + 2CO_2 \quad (IV)$$

$$Ba(NCO)_2 + Ba(NO_2)_2 \rightarrow 2BaCO_3 + 2N_2 \quad (V)$$

在 CO 的还原过程中有一定量的 NH_3产生，这可归因于催化剂表面羟基与解离 N 原子的反应. 此外，形成的 $Ba(NCO)_2$与硝酸盐和亚硝酸盐通过反应(IV)和(V)生成 N_2[17]. 如表 4 所示，整个还原过程中，CO 的消耗量为 1842.8 μmol/g，其消耗量远大于催化剂的 NO_x存储量，这可归因于 CO 在催化剂表面发生催化氧化及歧化反应[17,19]. 其中，含氮气态污染物(NO、N_2O、NH_3)产生 64.5 μmol/g，为 NO_x存储量的 16.9%，其中主要污染物为 NO，占总含氮气态污染物的84.8%. 与之相比，NO_x吸附气氛

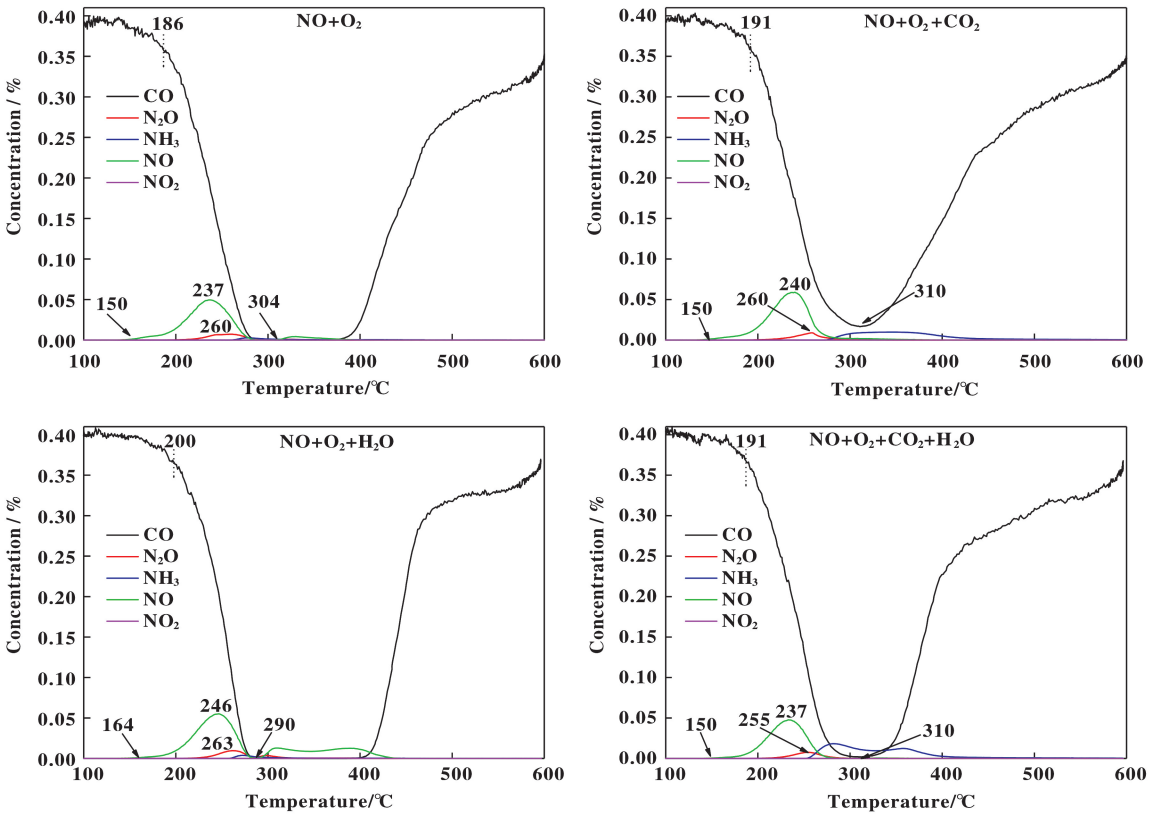


图 3 300 ℃不同气氛下吸附 NO_x后 Pt/MnBaAl 催化剂的 CO-TPSR 曲线对比

Fig.3 CO-TPSR profiles of Pt/MnBaAl catalysts with NO_x adsorption under different gas compositions at 300 ℃

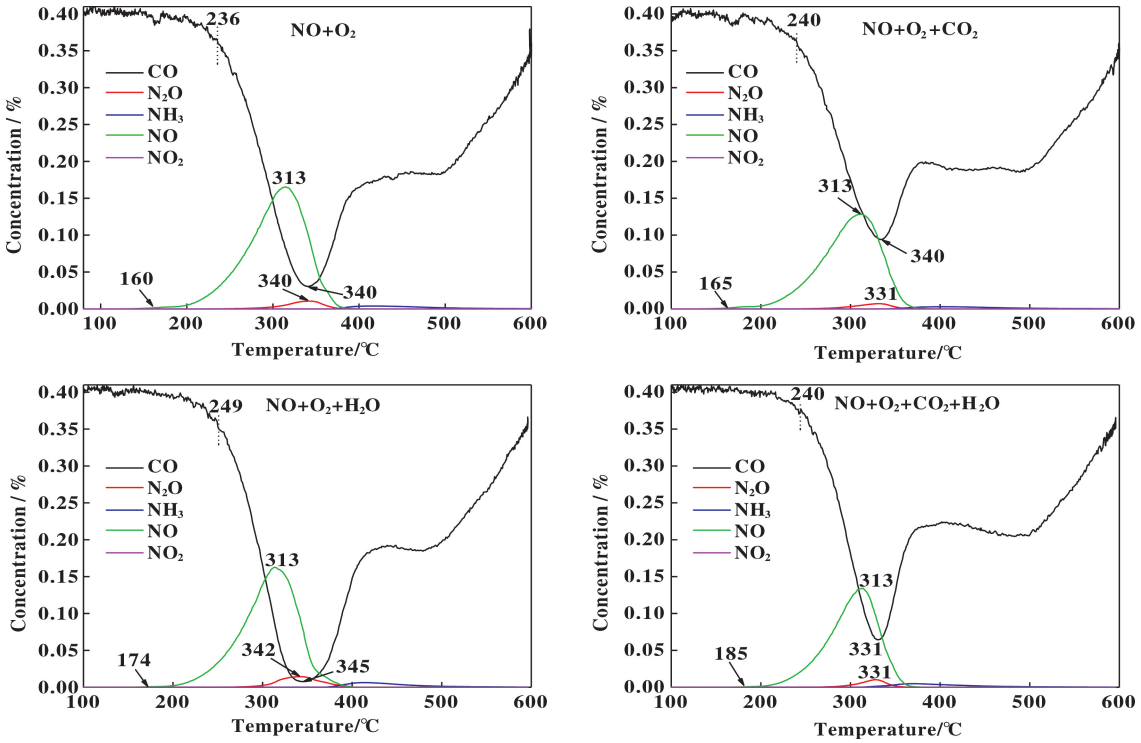


图 4 300 ℃不同气氛下吸附 NO_x 后 Pt/MnBaAl-A 催化剂的 CO-TPSR 曲线对比

Fig.4 CO-TPSR profiles of Pt/MnBaAl-A catalysts with NO_x adsorption under different gas compositions at 300 ℃

表 4 Pt/MnBaAl 和 Pt/MnBaAl-A 在 CO-TPSR 中 CO 的消耗量和产物生成量

Table 4 Consumed and produced CO amounts during CO-TPSR over Pt/MnBaAl and Pt/MnBaAl-A

Catalyst/reagent-product species		Gas compositions			
		$NO+O_2$	$NO+O_2+CO_2$	$NO+O_2+H_2O$	$NO+O_2+CO_2+H_2O$
Pt/MnBaAl	CO consumed /(μmol · g^{-1})	1842.8	1581.5	1673.8	1499.4
	NO formed /(μmol · g^{-1})	54.7	65.7	74.2	51.0
	N_2O formed /(μmol · g^{-1})	6.5	6.5	7.7	5.7
	NH_3 formed /(μmol · g^{-1})	3.3	20.8	3.2	30.4
Pt/MnBaAl-A	CO consumed /(μmol · g^{-1})	1431.6	1285.1	1390.3	1144.6
	NO formed /(μmol · g^{-1})	223.0	165.2	210.7	157.0
	N_2O formed /(μmol · g^{-1})	9.0	5.3	11.5	6.5
	NH_3 formed /(μmol · g^{-1})	7.9	6.5	9.6	8.7

中额外添加 H_2O，$T_{90(CO)}$ 向高温偏移了 14 ℃左右，在 160~285 ℃温度范围内有大量的 NO 产生，且伴有少量的 N_2O 产生，在 285~405 ℃温度范围内 CO 被完全转化，且在 290 ℃又有少量的 NO 产生. 整个还原过程中，CO 的消耗量为 1673.8 μmol · g^{-1}，含氮气态污染物产生 85.1 μmol · g^{-1}，占 NO_x 存储量的 23.38%，其中 NO 占总含氮气态污染物的 87.16%. 在添加 CO_2 时，$T_{90(CO)}$ 向高温偏移了约 5 ℃，NO 和 N_2O 在 150~285 ℃范围内产生，CO 的消耗量为 1581.5 μmol · g^{-1}，含氮气态污染物产生 93.0 μmol · g^{-1}，占 NO_x 存储量的 33.9%. 同时添加 CO_2 和 H_2O 时，CO 的消耗量为 1499.4 μmol · g^{-1}，

含氮气态污染物产生 87.1 μmol · g^{-1}，占 NO_x存储量的 28.28%. 添加 CO_2与 H_2O 均能造成含氮气态污染物比例增加，含氮气态污染物生成量与 NO_x存储量的比值按 CO_2> CO_2+ H_2O > H_2O 的顺序依次降低.

相对于 Pt/MnBaAl 催化剂而言，Pt/MnBaAl-A 的 $T_{90(CO)}$ 向高温偏移了 ~50℃，说明老化后催化剂对 NO_x的还原能力明显减弱，同时产生大量的含氮气态污染物，其比例按照 NO+O_2+CO_2、NO+O_2+CO_2+ H_2O、NO+O_2+H_2O、NO+O_2存储气氛依次为 76.3%、67.0%、66.8%、66.5%，均远大于 50%.

2.4 NO_x存储-还原性能

表 5 为反应温度在 200、300 和 400 ℃时 Pt/MnBaAl 和 Pt/MnBaAl-A 催化剂 NO_x脱除效率、NO 转化率和产物选择性的对比结果. 从表 5 中可以看出，对于 Pt/MnBaAl 催化剂而言，400 ℃为催化剂 NO_x转化的最佳温度点，NO_x转化率均大于 90%. 与 H_2O 相比，CO_2的添加使得 NO_x转化率降低了约 7.2%，表明 CO_2对催化剂 NO_x脱除有抑制作用，而这一现象在 300 ℃时也有所体现. 随着温度的降低，催化剂 NO_x脱除效率进一步降低，当反应温度为 200 ℃时，NO_x的脱除性能严重下降，其 NO_x脱除效率均远低于 30%，这可归因于 Pt-CO 的强相互作用使得催化剂上活性 Pt 位点失活从而抑制了存储 NO_x物种的分解及还原[20]. 与 Pt/MnBaAl 相比，

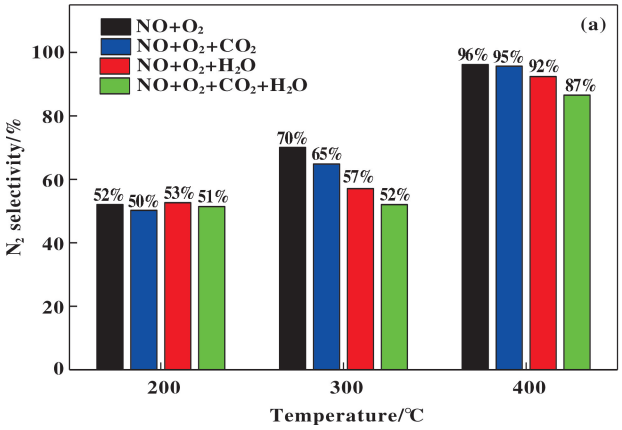
表 5 不同组分下催化剂的 NO_x转化率和产物选择性

Table 5 NO_x conversions and product selectivities of the catalyst under different components

Sample		NO+O_2		NO+O_2+CO_2		NO+O_2+H_2O		NO+O_2+CO_2+H_2O	
		Fresh	Aged	Fresh	Aged	Fresh	Aged	Fresh	Aged
200 ℃	NO_x removal efficiency /%	12.5	5.4	14.5	7.5	26.6	2.0	21.1	4.3
	NO conversion/%	14.3	7.4	18.5	10.8	26.8	3.5	29.4	9.8
	N_2 selectivity/%	52	67	50	65	53	35	51	38
	NO_2 selectivity/%	11	26	20	30	0	41	27	56
	N_2O selectivity/%	36	8	30	5	37	19	17	3
	NH_3 selectivity/%	0	0	0	0	10	4	5	2
300 ℃	NO_x removal efficiency/%	88.7	16.7	82.7	16.1	85.4	19.2	69.6	13.4
	NO conversion/%	88.7	16.7	83.0	18.0	85.4	23.8	69.9	20.7
	N_2 selectivity/%	70	79	65	73	57	64	52	46
	NO_2 selectivity/%	0	0	0	9	0	18	0	34
	N_2O selectivity/%	30	21	35	19	31	6	34	9
	NH_3 selectivity/%	0	0	0	0	12	12	14	12
400 ℃	NO_x removal efficiency/%	99.1	75.5	91.9	55.6	99.5	72.1	95.4	63.6
	NO conversion/%	99.2	75.5	92.9	55.7	99.6	72.3	95.6	63.6
	N_2 selectivity/%	96	90	95	88	92	74	87	67
	NO_2 selectivity/%	0	0	0	0	0	0	0	0
	N_2O selectivity/%	4	9	5	12	7	7	12	13
	NH_3 selectivity/%	0	0	0	0	0	19	1	20

Pt/MnBaAl-A 在 400 ℃时 CO_2对催化剂 NO_x脱除抑制作用更为明显；当反应温度为 200 和 300 ℃时，其 NO_x脱除效率均远低于 30%. 此外，在 200～300 ℃的温度范围内，H_2O 的添加后反应中有明显的副产物 NH_3产生，这是因为 CO 和 C_3H_6分别发生水煤气变换和蒸汽重整反应进而产生 H_2，并进一步还原 NO_x[21-22].

图 5 为在 200、300 和 400 ℃时 Pt/MnBaAl 和 Pt/MnBaAl-A 催化剂的 N_2选择性对比图. 由图 5 可知，400 ℃是 N_2选择性的最佳温度点，且在 200～400 ℃温度范围内 N_2选择性与温度呈正相关，与 NO_x转化率一致. 在 300～400 ℃温度范围内，不同组分对催化剂 N_2选择性的抑制作用按 $CO_2+H_2O > H_2O > CO_2$的顺序依次降低，而在 200 ℃并未表现出明显的差异. 与 Pt/MnBaAl 相比，在低温下，H_2O 对 Pt/MnBaAl-A 的 N_2选择性抑制作用更为显著，在 300～400 ℃温度范围内不同组分对 N_2选择性影响与 Pt/MnBaAl 保持一致.



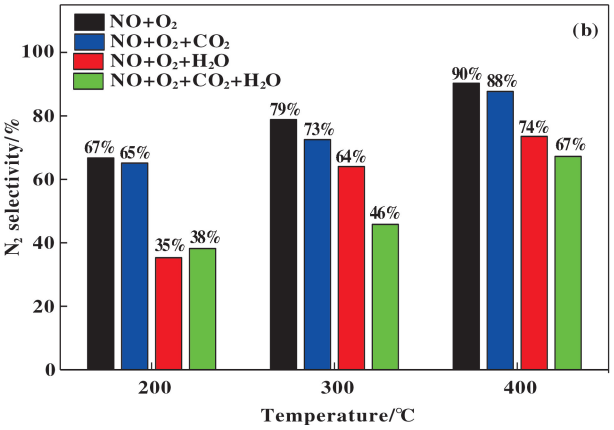


图 5 Pt/MnBaAl (a)和 Pt/MnBaAl-A (b) 催化剂的 N_2选择性对比图

Fig.5 N_2 selectivities of the Pt/MnBaAl (a) and Pt/MnBaAl-A (b) catalysts

3 结论

通过对比试验研究，发现 CO_2、H_2O 或 CO_2+H_2O 均能抑制催化剂的 NO_x存储能力，其抑制效果按 $CO_2 > CO_2+H_2O > H_2O$ 的顺序依次降低，H_2O 对催化剂 NO_x存储能力的抑制作用主要表现在低温区，CO_2对催化剂 NO_x存储能力的抑制作用在高温区更为显著. CO_2对催化剂 NO_x存储速率的抑制效果高于 H_2O，且随着温度的升高其 NO_x存储速率的差异更为明显. 还原过程中，CO_2、H_2O 或 CO_2+H_2O对催化剂 N_2选择性抑制作用按 $CO_2+H_2O > H_2O > CO_2$的顺序依次降低.

参考文献：

[1] Chu Bi-wu(楚碧武), Ma Qing-xin(马庆鑫), Duan Feng-kui(段凤魁), *et al*. Atmospheric "Haze Chemistry": Concept and research prospects (大气"霾化学"：概念提出和研究展望)[J]. *Prog Chem* (化学进展), 2020, **32**(1): 1-4.

[2] GB18352.6-2016. Limits and measurement methods for emissions from light-duty vehicles (CHINA 6) (轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段))[S]. Beijing(北京): Ministry of Environmental Protection (环境保护部), Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine (国家质量监督检验检疫总局), 2016.

[3] Roy S, Baiker A. NO_x storage-reduction catalysis: From mechanism and materials properties to storage-reduction performance [J]. *Chem Rev*, 2009, **109**(9): 4054-4091.

[4] Wang T, Jia L W, Wang X T, *et al*. Enhancing low-temperature NO_x storage and reduction performance of a Pt-based lean NO_x trap catalyst [J]. *Rare Met*, 2019, **38**(1): 81-86.

[5] Epling W S, Peden C H F, Szanyi J. Carbonate formation and stability on a Pt/BaO/γ-Al_2O_3 NO_x storage/reduction catalyst [J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(29): 10952-10959.

[6] Ren De-zhi (任德志), Wang Cheng-xiong (王成雄), Guo Lv (郭律), *et al*. Impact of Mn and Ce modification on NO_x storage capacity of Pt/$BaCO_3$/Al_2O_3 catalysts (锰铈改性对 Pt/$BaCO_3$/Al_2O_3催化剂 NO_x存储性能的

影响）[J]. *Chin J Rare Metals*（稀有金属），2019，doi：10.13373/j.cnki.cjrm.XY19080030.

[7] Xiao J H, Li X H, Deng S, *et al*. NO_x storage-reduction over combined catalyst Mn/Ba/Al_2O_3-Pt/Ba/Al_2O_3[J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(5): 563-567.

[8] Lietti L, Forzatti P, Nova I. NO_x storage reduction over Pt-Ba/γ-Al_2O_3 catalyst [J]. *J Catal*, 2001, **204**(2): 175-191.

[9] Lindholm A, Currier N W, Fridell E, *et al*. NO_x storage and reduction over Pt based catalysts with hydrogen as the reducing agent: Influence of H_2O and CO_2 [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2007, **75**(1/2): 78-87.

[10] Cao L, Li Z, He L, *et al*. Influence of CO_2 concentration and inlet temperature on adsorption path of lean NO_x trap [J]. *Energy Procedia*, 2019, **158**(1): 4383-4388.

[11] Scholz C M L, Nauta K M, Croon M H J M D, *et al*. Kinetic modeling of storage and reduction with different reducing agents(CO, H_2, and C_2H_4) on a Pt-Ba/γ-Al_2O_3 catalyst in the presence of CO_2 and H_2O [J]. *Chem Eng Sci*, 2008, **63**(11): 2843-2855.

[12] Bourane A, Bianchi D. Heats of adsorption of the linear CO species on Pt/Al_2O_3 using infrared spectroscopy: Impact of the Pt dispersion[J]. *J Catal*, 2003, **218**(2): 447-452.

[13] Yang Chun-yan（杨春雁），Yang Wei-dong（杨卫亚），Ling Feng-xiang(凌凤香)，*et al*. Determination of metal dispersion on supported metal catalyst surface（负载型金属催化剂表面金属分散度的测定）[J]. *Chem Ind Eng Prog*（化工进展），2010，**29**(8)：97-102.

[14] Clayton R D, Harold M P, Balakotaiah V, *et al*. Pt dispersion effects during NO_x storage and reduction on Pt/BaO/Al_2O_3 catalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2009, **90**(3/4): 662-676.

[15] Ting W L, Li M, Harold M P, *et al*. Fast cycling in a non-isothermal monolithic lean NO_x trap using H_2, as reductant: Experiments and modeling[J]. *Chem Eng J*, 2017, **326**(15): 419-435.

[16] Hodjati S, Bernhardt P, Petit C, *et al*. Removal of NO_x part II. Species formed during the sorption/desorption processes on barium aluminates [J]. *Appl Catal B: Environ*, 1998, **19**(3/4): 221-232.

[17] Forzatti P, Lietti L, Nova I, *et al*. Reaction pathway of the reduction by CO under dry conditions of NO_x species stored onto Pt-Ba/Al_2O_3 lean NO_x trap catalysts[J]. *J Catal*, 2010, **274**(2): 163-175.

[18] Castoldi L, Lietti L, Bonzi R, *et al*. The NO_x reduction by CO on a Pt-K/Al_2O_3 lean NO_x trap catalyst[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(4): 1277-1286.

[19] Zhou Ren-xian（周仁贤），Xu Xiao-ling（徐晓玲），Zheng Xiao-ming（郑小明）. Effect of CeO_2 on oxidation of CO over Pd/Al_2O_3 catalyst（氧化铈对 Pd/Al_2O_3表面上 CO 氧化性能的影响）[J]. *Chem J Chin Univer*（高等学校化学学报），1996，**17**(3)：443-446.

[20] Meunier, Frederic, Marie, *et al*. Effects of temperature and rich-phase composition on the performance of a commercial NO_x storage-reduction material[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2016, **181**(2): 534-541.

[21] Partridge W P, Choi J S. NH_3 formation and utilization in regeneration of Pt/Ba/Al_2O_3 NO_x storage-reduction catalyst with H_2[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2009, **91**(1/2): 144-151.

[22] Kočí P, Plát F, Štěpánek J, *et al*. Global kinetic model for the regeneration of NO_x storage catalyst with CO, H_2 and C_3H_6 in the presence of CO_2 and H_2O [J]. *Catal Today*, 2009, **147**: S257-S264.

Impacts of H_2O and CO_2 on NO_x Storage-Reduction Performance

REN De-zhi[1,3], WANG Cheng-xiong[1,3,*], ZHANG Xiu-juan[1,3], YANG Dong-xia[2,3], ZHAO Yun-kun[1,3,*]

(1. *State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metal*, *Kunming Institute of Precious Metals*, *Kunming* 650106, *China*;
2. *Kunming University of Science and Technology*, *School of Environmental Science and Engineering*, *Kunming* 650504, *China*;
3. *State-Local Joint Engineering Laboratory of Precious Metal Catalytic Technology and Application*, *Kunming Sino-platinum Metals Catalysts Co. Ltd*, *Kunming* 650106, *China*)

Abstract: NO_x storage-reduction technology has been regarded as one of the important means to control NO_x emissions from lean burn conditions. The H_2O and CO_2 components in automotive exhaust are relatively high, indicating that it is necessary to understand the impacts of these components on NO_x storage-reduction performance. In this work, the MnO_x modified $Pt/Ba/Al_2O$ catalyst was used as the research object to evaluate the NO_x storage capacity and catalytic reduction performance in different atmospheres. It was found that both CO_2 and H_2O inhibited the NO_x storage performance of the catalyst. The H_2O-inhibited NO_x storage was mainly observed in the low temperature region, while the inhibition of CO_2 on NO_x storage was more significant in the high temperature region. The inhibition effect of CO_2 on NO_x storage rate is more obvious than that of H_2O component, and the difference of NO_x storage rate is gradually clear with the increase of temperature. As for NO_x catalytic reduction process, the addition of CO_2, H_2O or $CO_2 + H_2O$ components led to decrease in the N_2 selectivity, which was reduced in the order of $CO_2 > H_2O > CO_2 + H_2O$.

Key words: platinum; lean burn; NO_x storage capacity; N_2 selectivity; automotive exhaust