

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.07.025

Pd-K/MgAlO 催化剂上的 NO_x 存储、脱附和还原过程*

张业新^{1,2} 王 晓¹ 王 力¹ 王仲鹏¹ 李 倩¹ 张昭良^{1**}

(1. 济南大学化学化工学院, 济南, 250022; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波, 315201)

摘 要 利用程序升温脱附(TPD)、程序升温表面反应(TPSR)和原位红外光谱(in situ IR)等技术研究了Pd-K/MgAlO催化剂上的NO_x存储、脱附和还原过程。结果表明,NO_x在Pd-K/MgAlO上主要以硝酸根和亚硝酸根的形式存储。在Pd的催化作用下,部分亚硝酸根被氧化为强酸性的硝酸根,变得更容易存储。由NO_x-TPD计算得到Pd-K/MgAlO的NO_x存储容量高达890.4 μmol·g⁻¹。此外,在NO_x脱附及H₂还原的实验中均发现了Pd催化的亚硝酸盐歧化分解反应,该反应通过亚硝酸盐溢流至Pd位实现。亚硝酸盐的溢流产生了两个作用:促进NO_x低温脱附及促进H₂对存储NO_x的还原。此发现为NO_x存储物种的溢流机理提供了一个有力的证据。

关键词 NO_x存储-还原,NO_x脱附,溢流机理,原位红外。

NO_x存储-还原(NSR,NO_x storage and reduction)是控制柴油车NO_x排放的主流技术之一,具有较高的去除效率和较宽的操作窗口^[1]。该技术通过周期性地改变尾气贫燃/富燃状态来实现NO_x的消除:贫燃状态,NO_x被存储在催化剂表面;富燃状态,存储的NO_x被还原为N₂。据此,NSR催化剂应该包括NO_x存储成分(碱金属和碱土金属化合物)和NO_x氧化/还原成分(贵金属),广泛使用的典型NSR催化剂为Pt-Ba/Al₂O₃催化剂^[2]。在各类NSR催化剂中,Mg-Al复合氧化物(MgAlO)类催化剂表现出较好的低温活性和抗硫中毒能力^[3-8]。将碱金属K负载到MgAlO上可以提高催化剂的高温NO_x存储能力^[9],进一步负载贵金属Pt^[10]或Pd^[11-12]可制备高性能的NSR催化剂。

由于NSR过程的复杂性,其机理仍然存在争议。对于NO_x的存储过程,一般认为NO到NO₂的氧化是其先决步骤^[2],但也有研究者发现NO可以被贵金属氧化后直接吸附在存储位上^[13]。对于NO_x的还原过程,一类观点认为存储的NO_x脱附后被还原^[14],另一类观点则认为,存储的NO_x可以通过溢流的方式直接被还原^[15]。

在前期工作中^[11],本课题组以Pd和K共负载的Mg-Al水滑石复合氧化物(Pd-K/MgAlO)为催化剂,研究了CO还原存储NO_x的过程,提出了“CO溢流”机理。但对NO_x的存储、脱附以及被H₂还原的过程还缺少深入的研究。本文利用程序升温脱附(TPD)、程序升温表面反应(TPSR)和原位红外(in situ IR)等技术探讨了Pd-K/MgAlO催化剂上的NO_x存储、脱附以及被H₂还原的过程,为Pd在这些过程中所起的作用提出了合理的解释。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

按照Mg/Al物质的量之比为3:1,配制Mg(NO₃)₂·6H₂O(上海国药,分析纯)和Al(NO₃)₃·9H₂O(上海国药,分析纯)的混合盐溶液,Mg²⁺和Al³⁺离子的总浓度为1.5 mol·L⁻¹。室温下配制Na₂CO₃(上海国药,分析纯)和NaOH(上海国药,分析纯)的混合碱溶液,(CO₃²⁻):(OH⁻)的物质的量之比为1:2。两溶液分别以一定的滴速滴到盛有一定量去离子水的500 mL烧杯中(水温65℃,水量100 mL),同时

2012年12月1日收稿。

* 国家高技术研究发展计划(863)(2008AA06Z320);国家自然科学基金(21077043,21277060);山东省博士基金(BS2011HZ002)资助。

** 通讯联系人, Tel: 0531-89736032, E-mail: chm_zhangzl@ujn.edu.cn

激烈搅拌,调整两种溶液的滴速,使浆液的 pH 值保持在 10 左右.滴完后,将所得浆液在 65 °C 下老化 30 min,室温搅拌 18 h,然后抽滤,将滤饼打浆洗涤 0.5 h,再抽滤,反复几次.120 °C 过夜烘干,得到 Mg-Al 水滑石,950 °C 焙烧 12 h 后得到 MgAlO 复合氧化物.

将 MgAlO 粉末浸渍在含一定量的 Pd(NO₃)₂ (上海久山化工,分析纯) 溶液中,水浴中搅拌蒸干,120 °C 过夜干燥,850 °C 焙烧 2 h,得到 Pd 质量百分比含量为 1% 的 Pd/MgAlO. 采用同样的浸渍法,将 K₂CO₃ (上海国药,分析纯) 浸渍到 Pd/MgAlO 和 MgAlO 上,120 °C 过夜干燥,850 °C 焙烧 2 h,分别得到 Pd-K/MgAlO 和 K/MgAlO,其中 K 的质量百分比含量为 8%.

1.2 NO_x 存储、脱附和 H₂ 还原

NO_x 存储、脱附以及还原实验均在固定反应床上进行.称取 50 mg 催化剂,在高纯 He (100 mL·min⁻¹) 中于 500 °C 预处理 1 h,然后在 He 中降至 300 °C.当温度稳定在 300 °C 后,通入含体积分数 1000 × 10⁻⁶ NO 和 5% O₂ 的 He (100 mL·min⁻¹),进行等温 NO_x 存储实验(在 300 °C 基本可以排除物理吸附等弱吸附^[16]).待存储饱和后,切换为 He (100 mL·min⁻¹),吹掉气路中的 NO_x,然后降至 100 °C.在 100 °C 通入高纯 He (100 mL·min⁻¹),以 10 °C·min⁻¹ 的速率程序升温至 900 °C,得到 NO_x 的程序升温脱附(NO_x-TPD)曲线.同样在 100 °C 通入含体积分数 2000 × 10⁻⁶ H₂ 的 He (100 mL·min⁻¹),以 10 °C·min⁻¹ 的速率程序升温至 900 °C,测试 H₂ 对存储 NO_x 的还原,得到 H₂ 程序升温表面反应(H₂-TPSR)曲线.

反应尾气中 NO、NO₂ 和 NO_x 的浓度用 42i-HL 型氮氧化物气体分析仪(赛默飞世尔公司)检测.用四极质谱仪检测 H₂ (m/z = 2)、O₂ (m/z = 32)、N₂ (m/z = 28) 和 NH₃ (m/z = 16) 等气体的浓度.

1.3 原位红外光谱

原位红外光谱实验在德国 Bruker 公司的 Tensor 27 型傅立叶红外光谱仪上进行,仪器分辨率为 4 cm⁻¹,32 次扫描累加.在 He 气氛中扫描未放置样品的原位池,得到背景谱.将样品压成厚度为 7.5 mg·cm⁻² 的自撑片,固定在原位红外透射池中,透射池连接气路系统,可加热到 500 °C.通入 He,将样品在 500 °C 预处理 1 h.降至 300 °C 后,通入含体积分数 1000 × 10⁻⁶ NO 和 5% O₂ 的 He (100 mL·min⁻¹),同时记录 NO_x 存储谱图.吸附饱和后,通入 He 吹扫,降至 100 °C.然后通入高纯 He 或含体积分数 2000 × 10⁻⁶ H₂ 的 He (100 mL·min⁻¹),记录存储 NO_x 的脱附或还原谱图.

2 结果与讨论

2.1 NO_x 的存储

图 1 为 300 °C 时不同催化剂上的 NO_x 存储的红外谱图.当引入 NO + O₂ 到 Pd/MgAlO 时(图 1A),出现了弱的螯合双齿硝酸根(1531 和 1293 cm⁻¹)^[16] 和离子亚硝酸根(1234 cm⁻¹)^[17-18]. 随时间延长,螯合双齿硝酸根的特征峰增强,而离子亚硝酸根的特征峰减弱,直至 30 min 后消失,表明亚硝酸根被逐渐氧化成了硝酸根^[13].对于 K/MgAlO(图 1B),存储 NO_x 之前存在离子碳酸根(1408 cm⁻¹) 和螯合双齿碳酸根(裂分峰 1545 cm⁻¹,另一裂分峰 1363 cm⁻¹ 被离子碳酸根峰掩盖)^[17].这些碳酸根具有较高的热稳定性,即使 500 °C 的高温预处理仍然不能将其完全消除.引入 NO + O₂ 后,出现离子亚硝酸根(1243 cm⁻¹),其强度不断增大.此外,离子碳酸根(1408 cm⁻¹) 逐渐被离子硝酸根(1370 cm⁻¹) 所取代,表明碳酸盐参与了 NO_x 的存储. Pd-K/MgAlO 上的 NO_x 存储(图 1C) 与 K/MgAlO 的情形类似.但是,明显的不同是, Pd-K/MgAlO 上的离子硝酸根和离子亚硝酸根的特征峰强度比值(0.81) 明显高于 K/MgAlO(0.60). 一个可能的原因是 Pd 促进了气相 NO 到 NO₂ 的氧化,NO₂ 的存储更容易形成硝酸盐.但是,本课题组前期的研究发现^[19],Pd 催化氧化 NO 的活性受到 K 的抑制.因此,更合理的解释是,Pd 将部分亚硝酸根催化氧化成了硝酸根.

对 NO_x-TPD 曲线(图 2) 积分,得到 Pd/MgAlO、K/MgAlO 和 Pd-K/MgAlO 3 种催化剂的 NO_x 存储容量分别为 61.3、645.7 和 890.4 μmol·g⁻¹. 其中, Pd-K/MgAlO 的存储容量大于 Pd/MgAlO 和 K/MgAlO 存储容量的总和,也超出了曾被报道为 NO_x 存储量最高的 Ca₂Co₁La_{0.1}Al_{0.9} 复合氧化物的存储量

($633.3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)^[20]. NO_x 存储容量的提高可归因为 Pd 对亚硝酸根的催化氧化. Nova 等^[13] 认为亚硝酸根到硝酸根的氧化是 NO_x 存储的一个过程, 被称为亚硝酸根路径. 不过, 这不足以解释 Pd-K/MgAlO 较高的存储容量, 因为从化学计量比角度考虑, 无论亚硝酸根还是硝酸根都只能占据一个 K 位. 如果归一到 K 的含量, K/MgAlO 和 Pd-K/MgAlO 的 NO_x 存储容量分别为 315.6 和 435.2 $\text{mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ K, 后者 K 的利用率显著高于前者. 事实上, 硝酸根的酸性要强于亚硝酸根, 更容易占据存储位(碱性位), 尤其是弱碱性的碳酸盐. 因此, Pd 促进 NO_x 存储的作用可以更准确地描述为: 将弱酸性的亚硝酸根催化氧化为强酸性的硝酸根, 使之更容易存储.

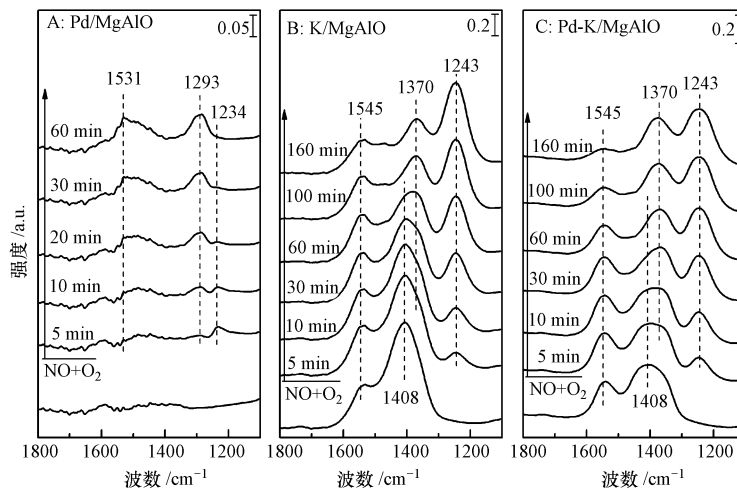


图1 NO_x 在 Pd/MgAlO (A)、K/MgAlO (B) 和 Pd-K/MgAlO (C) 上于 300 °C 时存储的原位红外谱图

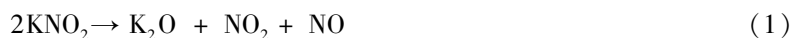
(子图 A、B、C 右上角的数字标注系纵坐标比例尺, 下同)

Fig. 1 *in situ* IR spectra of NO_x storage at 300 °C on Pd/MgAlO (A), K/MgAlO (B) and Pd-K/MgAlO (C)

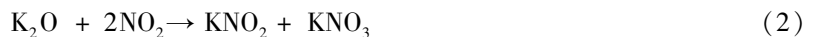
2.2 存储 NO_x 的脱附

催化剂存储 NO_x 饱和后, 在高纯 He 中程序升温加热, 得到 NO_x 脱附图. 如图 2A 所示, Pd/MgAlO 在 300—550 °C 之间有弱的 NO_2 和 NO 脱附峰, 峰温分别为 417 °C 和 449 °C. 在 NO_2 脱附的同时有 O_2 生成, 两者均为硝酸盐分解的产物. 高温 NO 脱附峰应为亚硝酸盐的分解产物, 其中亚硝酸盐源自硝酸盐的分解. NO_x 脱附完全后仍然有 O_2 生成, 应该为 PdO 热分解产物^[21]. K/MgAlO 在高温 588 和 676 °C 形成两个 NO 脱附峰, 两峰之间存在一个 O_2 峰, 峰温为 648 °C (图 2B). 值得注意的是, 整个过程几乎无 NO_2 生成.

如图 1B 所观察到的, NO_x 在 K/MgAlO 的存储物种主要为 KNO_2 和 KNO_3 . 两者在高温发生分解, 其中 KNO_2 分解反应式为^[22]:



产物 NO_2 容易发生再吸附, 与 K_2O 和 KNO_2 分别发生反应(2)和(3)^[22]:



结合反应(1)和(2)或结合反应(1)和(3), 可得到 KNO_2 的歧化分解反应:



由于在 K/MgAlO 上没有出现 NO_2 的脱附(图 2B), 所以 KNO_2 的分解应为歧化反应(4).

KNO_3 分解则释放 O_2 ^[22]:



根据以上分析可以判断, K/MgAlO 上存储 NO_x 的脱附过程应该包括三步: 1. KNO_2 歧化分解(反应(4))释放 NO, 该过程对应低温 NO 脱附峰; 2. KNO_3 分解(反应(5))释放 O_2 , 对应出现 O_2 峰; 3. KNO_3 分解产生的 KNO_2 继续歧化分解释放 NO(反应(4)), 该过程对应高温 NO 脱附峰. 需要指出的是, 这三步并没有明晰的界限, 而是互有重叠.

图 2C 中, Pd-K/MgAlO 同样也存在两个 NO 脱附峰, 即 460 °C 左右的肩峰和 619 °C 的主峰, 两峰之间存在一个宽大的 O₂ 峰(峰温约为 554 °C). 这表明 Pd-K/MgAlO 与 K/MgAlO 一样, NO_x 脱附存在上述的 3 个过程. 但是, 对于 Pd-K/MgAlO, NO_x 脱附发生在较低的温度区间, 而且脱附峰的分峰相对模糊, 即 3 个脱附过程有较大重叠. 这些表明 Pd 促进了 NO_x 脱附.

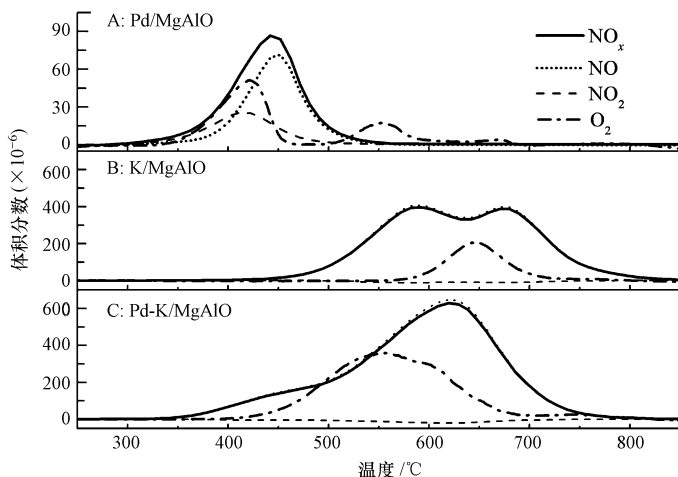


图 2 Pd/MgAlO (A)、K/MgAlO (B) 和 Pd-K/MgAlO (C) 上的 NO_x-TPD 图

Fig. 2 NO_x-TPD traces over Pd/MgAlO (A), K/MgAlO (B) and Pd-K/MgAlO (C)

Pd 在 NO_x 脱附中的作用可以通过原位红外表征来揭示. 图 3A 表明, Pd/MgAlO 上的存储物种在 500 °C 时完全消失, 而 K/MgAlO 上的离子亚硝酸根和硝酸根则一直存在, 没有明显变化(图 3B). 对于 Pd-K/MgAlO 而言, 离子硝酸根的特征峰(1370 cm⁻¹) 在加热过程中逐渐增强. 相应地, 亚硝酸根的特征峰(1243 cm⁻¹) 则逐渐减弱(图 3C). 该现象指示了亚硝酸根向硝酸根的转化, 恰好对应于 KNO₂ 歧化分解反应(反应(4)), 且该反应为 Pd 所催化. 因此, Pd 可以直接促进 NO_x 脱附的过程(1)和过程(3). 而过程(2)的硝酸盐分解是一个可逆的平衡反应(反应(5))^[23], 由于 Pd 加速了其产物亚硝酸盐的分解, 所以该过程也间接为 Pd 所促进.

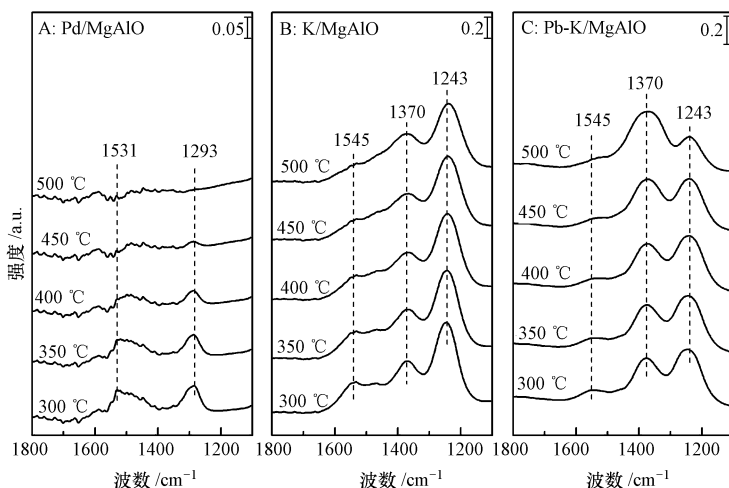


图 3 Pd/MgAlO (A)、K/MgAlO (B) 和 Pd-K/MgAlO (C) 上 NO_x 脱附的原位红外谱图

Fig. 3 *In situ* IR spectra of NO_x desorption over Pd/MgAlO (A), K/MgAlO (B) and Pd-K/MgAlO (C)

2.3 存储 NO_x 的还原

H₂-TPSR 实验评价了在不同催化剂上 H₂ 对存储 NO_x 的还原, 结果见图 4. 反应过程中, 所有催化剂的 NO_x 脱附量很小, 即存储的 NO_x 基本被还原. 对于 Pd/MgAlO(图 4A), H₂ 在 100—300 °C 出现消耗, 同时有 N₂ 的生成. 因为存储 NO_x 比较少, 反应并不明显. 在 K/MgAlO 上(图 4B), H₂ 主要在 300—650 °C 出

现消耗,伴随生成 NH_3 和 N_2 . 其中, NH_3 是普遍被视作 H_2 还原存储 NO_x 的中间物种^[2, 24-26]. 不同于 K/MgAlO , Pd-K/MgAlO 上的 H_2 -TPSR 有如下特点(图 4C): (1) H_2 在较低温度 250 °C 开始消耗; (2) 在 360—450 °C, H_2 的浓度接近 0, 即进气的 H_2 完全被消耗; (3) 主要产物为 N_2 , NH_3 的生成量相对较小, 即 N_2 的选择性较高. 这些均表明, Pd 促进了在 K 位上存储 NO_x 的还原.

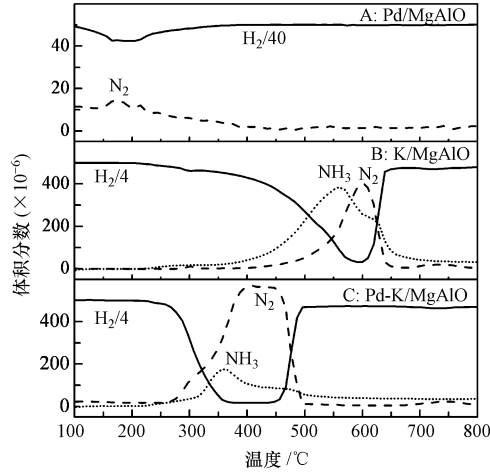


图 4 Pd/MgAlO (A)、K/MgAlO (B) 和 Pd-K/MgAlO (C) 上的 H_2 -TPSR 图

Fig. 4 H_2 -TPSR traces over Pd/MgAlO (A), K/MgAlO (B) and Pd-K/MgAlO (C)

图 5 给出了在 H_2 还原存储 NO_x 过程中表面物种的变化. 图 5A 表明, Pd/MgAlO 上的螯合双齿硝酸根 (1531 和 1293 cm^{-1}) 很快被 H_2 还原, 300 °C 时完全消失, 与图 4A 的结果一致. 图 5B 中, 在 K/MgAlO 上的硝酸根 (1370 cm^{-1}) 和亚硝酸根 (1243 cm^{-1}) 变化很小. 由于原位红外吸收池只能加热到 500 °C (对照图 4B, 该温度下存储 NO_x 的还原反应还不显著), 无法观察到更高温度的红外谱图. Pd-K/MgAlO (图 5C) 上的硝酸根和亚硝酸根则随温度升高逐渐减少, 350 °C 时完全消失. 由于部分碳酸根的性质稳定, 未参与 NO_x 的存储, 所以当存储的 NO_x 被完全还原后, 被离子硝酸盐的特征峰覆盖的离子碳酸根的特征峰 (1408 cm^{-1}) 逐渐凸显出来.

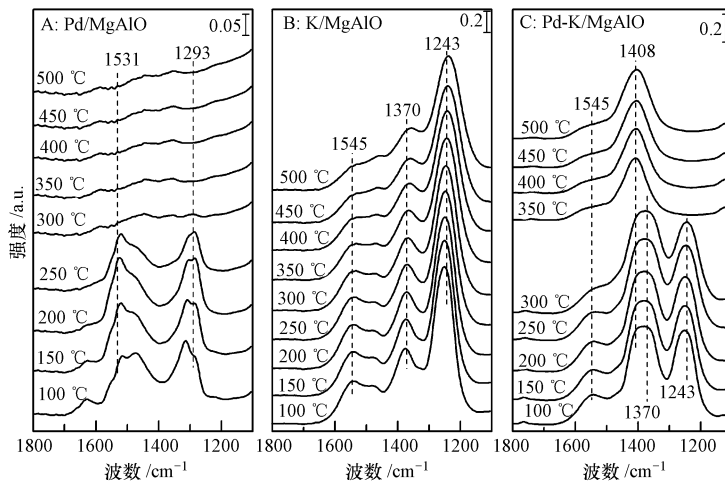


图 5 Pd/MgAlO (A)、K/MgAlO (B) 和 Pd-K/MgAlO (C) 上 H_2 还原存储 NO_x 的原位红外谱图

Fig. 5 *In situ* IR spectra for the reduction of the stored NO_x with H_2 over Pd/MgAlO (A), K/MgAlO (B) and Pd-K/MgAlO (C)

为了深入考察 Pd-K/MgAlO 上 H_2 对存储 NO_x 的还原, 图 6 给出了 NO_x 存储物种——离子亚硝酸根和离子硝酸根红外峰面积随温度的变化曲线, 并显示了出口 H_2 和 N_2 的体积分数曲线. 其中, 红外峰面积利用红外谱图软件 OPUS 5.5 对谱图分峰处理计算得到, 为消除碳酸根的干扰, 分峰前扣除了碳酸根的

特征峰(减去图 5 中 500 °C 记录的谱图). 从图 6 可以看出, 在两类 NO_x 存储物种的红外峰面积明显降低的期间, 对应有显著的 H₂ 消耗及 N₂ 生成, 证实了 NO_x 存储物种被 H₂ 还原. 一个值得注意的现象是, 在离子硝酸根消耗之前(320 °C 之前), 其红外峰面积却是一直在增强, 而同时离子亚硝酸根的红外峰面积已经开始降低. 很明显, 这是 Pd 催化亚硝酸根歧化分解反应的特征.

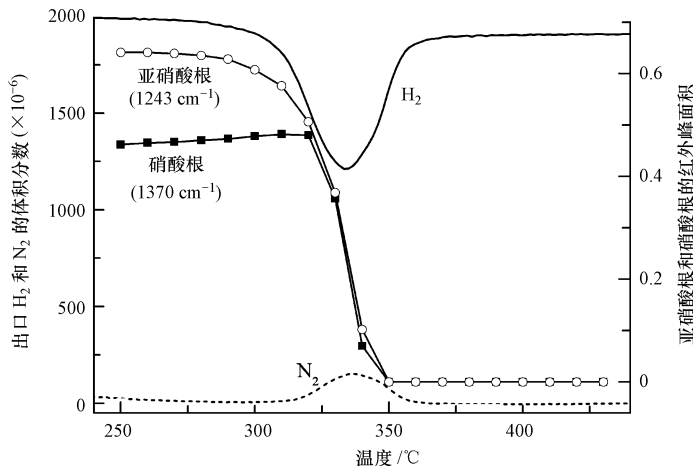


图 6 Pd-K/MgAlO 上 H₂ 还原存储 NO_x 过程中亚硝酸根离子(1243 cm⁻¹)和硝酸根离子(1370 cm⁻¹)红外峰强度以及出口 H₂ 和 N₂ 体积分数随温度的变化曲线

Fig. 6 IR intensities of nitrite (1243 cm⁻¹) and nitrate ions (1370 cm⁻¹) as a function of temperatures in the reduction of NO_x stored on Pd-K/MgAlO with H₂, and the concentrations of outlet H₂ and N₂

在 H₂ 还原存储 NO_x 的机理研究中, 如何理解 H₂ 接近存储 NO_x 的方式是一个关键问题. 目前有两种观点^[27]: (1) “氢溢流机理”, H₂ 被贵金属活化发生解离吸附, 溢流到载体上将存储 NO_x 还原; (2) “NO_x 存储物种的溢流机理”, 存储的硝酸盐/亚硝酸盐扩散至贵金属位然后发生分解, 接着被 H₂ 还原. 目前, 这两个机理都缺少有力的证据. 本工作中, 存储 NO_x 被 H₂ 还原之前发生了 Pd 催化的亚硝酸盐歧化分解反应, 这个事实恰与 NO_x 存储物种的溢流机理吻合. 亚硝酸盐通过溢流方式至 Pd 位, 然后发生歧化分解反应, 构成了亚硝酸盐被 H₂ 还原或脱附的前提. 虽然关于硝酸盐还原的特征数据不足, 但仍然可以推测, 其还原过程也可能以自身溢流的方式进行.

3 结论

(1) NO_x 在 Pd-K/MgAlO 上主要以硝酸根和亚硝酸根形式存储. 在 Pd 的催化作用下, 部分亚硝酸根被氧化为强酸性的硝酸根, 变得更容易存储. 计算得到 Pd-K/MgAlO 的存储容量高达 890.4 μmol·g⁻¹.

(2) 亚硝酸盐可以溢流扩散至 Pd 位, 在 Pd 的催化作用下发生歧化分解反应. 该过程产生了两个作用: 促进 NO_x 的低温脱附以及促进 H₂ 对存储 NO_x 的还原. 该发现为 NO_x 存储物种的溢流机理提供了一个有力的证据.

参 考 文 献

- [1] Desikusumastuti A, Staudt T, Qin Z, et al. Interaction of NO₂ with model NSR catalysts: Metal-oxide interaction controls initial NO_x storage mechanism [J]. Chem Phys Chem, 2008, 9(15): 2191-2197
- [2] 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
- [3] Centi G, Fornasari G, Gobbi C, et al. NO_x storage-reduction catalysts based on hydrotalcite: Effect of Cu in promoting resistance to deactivation [J]. Catal Today, 2002, 73(3/4): 287-296
- [4] Fornasari G, Trifir F, Vaccari A, et al. Novel low temperature NO_x storage-reduction catalysts for diesel light-duty engine emissions based on hydrotalcite compounds [J]. Catal Today, 2002, 75(1/4): 421-429
- [5] Centi G, Arena G E, Perathoner S. Nanostructured catalysts for NO_x storage-reduction and N₂O decomposition [J]. J Catal, 2003, 216

- (1/2): 443-454
- [6] Basile F, Fornasari G, Grimandi A, et al. Effect of Mg, Ca and Ba on the Pt-catalyst for NO_x storage reduction [J]. Appl Catal B Environ, 2006, 69(1/2): 58-64
- [7] Fornasari G, Glöckler R, Livi M, et al. Role of the Mg/Al atomic ratio in hydrotalcite-based catalysts for NO_x storage/reduction [J]. Appl Clay Sci, 2005, 29(3/4): 258-266
- [8] Roy S, Van Vegten N, Baiker A. Single-step flame-made Pt/MgAl₂O₄-A NO_x storage-reduction catalyst with unprecedented dynamic behavior and high thermal stability [J]. J Catal, 2010, 271(1): 125-131
- [9] Takahashi N, Matsunaga S I, Tanaka T, et al. New approach to enhance the NO_x storage performance at high temperature using basic MgAl₂O₄ spinel support [J]. Appl Catal B, Environ, 2007, 77(1/2): 73-78
- [10] 张昭良, 牟宗刚, 于鹏飞, 等. 柴油车尾气碳烟燃烧和 NO_x 存储-还原的双功能催化剂及制备方法: 中国, CN1775350 [P]. 2005-12-02
- [11] Zhang Y, Wang X, Wang Z, et al. Direct spectroscopic evidence of CO spillover and subsequent reaction with preadsorbed NO_x on Pd and K cosupported Mg-Al mixed oxides [J]. Environ Sci Technol, 2012, 46(17): 9614-9619
- [12] Park S, Ahn H, Heo I, et al. Hydrotalcite as a Support for NO_x Trap Catalyst [J]. Top. Catal., 2010, 53(1): 57-63
- [13] Nova I, Castoldi L, Lietti L, et al. NO_x adsorption study over Pt-Ba/alumina catalysts: FT-IR and pulse experiments [J]. J Catal, 2004, 222(2): 377-388
- [14] Epling W S, Campbell L E, Yezerets A, et al. Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO_x storage/reduction catalysts [J]. Catal Rev: Sci Eng, 2004, 46(2): 163-245
- [15] Nova I, Lietti L, Castoldi L, et al. New insights in the NO_x reduction mechanism with H₂ over Pt-Ba/g-Al₂O₃ lean NO_x trap catalysts under near-isothermal conditions [J]. J Catal, 2006, 239(1): 244-254
- [16] Yu J J, Jiang Z, Zhu L, et al. Adsorption/desorption studies of NO_x on well-mixed oxides derived from Co-Mg/Al hydrotalcite-like compounds [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(9): 4291-4300
- [17] Toops T J, Smith D B, Partridge W P. Quantification of the *in situ* DRIFT spectra of Pt/K/γ-Al₂O₃ NO_x adsorber catalysts [J]. Appl Catal B, Environ, 2005, 58(3/4): 245-254
- [18] Li Q, Meng M, Tsubaki N, et al. Performance of K-promoted hydrotalcite-derived CoMgAlO catalysts used for soot combustion, NO_x storage and simultaneous soot-NO_x removal [J]. Appl Catal B, Environ, 2009, 91(1/2): 406-415
- [19] 张业新, 苏庆运, 王姿姿, 等. Pd 和 K 共负载的 Mg-Al 水滑石基氧化物同时去除碳烟和 NO_x [J]. 燃烧科学与技术, 2012, 18(1): 56-61
- [20] Yu J J, Wang X P, Li L D, et al. Novel multi-functional mixed-oxide catalysts for effective NO_x capture, decomposition, and reduction [J]. Adv Funct Mater, 2007, 17(17): 3598-3606
- [21] Salanov A N, Suprun E A. Oxygen desorption from polycrystalline palladium: Thermal desorption of O₂ from a chemisorbed layer of O_{ads} in the course of the decomposition of PdO surface oxide and in the release of oxygen from the bulk of palladium [J]. Kinet Catal, 2010, 51(3): 416-427
- [22] Stem K H. High temperature properties and decomposition of inorganic salts Part 3. Nitrates and nitrites [J]. J Phys Chem Ref Data, 1972, 1(3): 747-772
- [23] Freeman E S. The kinetics of the thermal decomposition of potassium nitrate and of the reaction between potassium nitrite and oxygen [J]. J Am Chem Soc, 1957, 79(4): 838-842
- [24] Forzatti P, Lietti L, Nova I. On board catalytic NO control: Mechanistic aspects of the regeneration of lean NO traps with H₂ [J]. Energy Environ Sci, 2008, 1(2): 236-247
- [25] Cumaratunge L, Mulla S S, Yezerets A, et al. Ammonia is a hydrogen carrier in the regeneration of Pt/BaO/Al₂O₃ NO_x traps with H₂ [J]. J Catal, 2007, 246(1): 29-34
- [26] Lietti L, Nova I, Forzatti P. Role of ammonia in the reduction by hydrogen of NO_x stored over Pt-Ba/Al₂O₃ lean NO_x trap catalysts [J]. J Catal, 2008, 257(2): 270-282
- [27] Forzatti P, Castoldi L, Lietti L, et al. Identification of the reaction networks of the NO_x storage/reduction in lean NO_x trap systems [J]. Stud Surf Sci Catal, 2007, 171: 175-208

NO_x storage, desorption and reduction over Pd-K/MgAlO catalyst

ZHANG Yexin^{1,2} WANG Xiao¹ WANG Li¹ WANG Zhongpeng¹
LI Qian¹ ZHANG Zhaoliang^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan, 250022, China;

2. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Science, Ningbo, 315201, China)

ABSTRACT

The processes of NO_x storage, desorption and reduction over Pd-K/MgAlO were investigated using temperature-programmed desorption (TPD), temperature-programmed surface reduction (TPSR) and *in situ* IR. It was found that NO_x storage on Pd-K/MgAlO was in the forms of ionic nitrites and ionic nitrates. In the presence of Pd, the nitrites were partially oxidized into nitrates with stronger acid strength, which were prone to be stored on the basic sites. As a result, the storage capacity of Pd-K/MgAlO reached 890.4 μmol·g⁻¹ from NO_x-TPD results. Furthermore, the Pd-catalyzed disproportionation decomposition of nitrites was found in both NO_x desorption and reduction with H₂, which proceeded via the spillover of the nitrites to the Pd sites. In this process, Pd was confirmed to promote NO_x desorption at low temperatures and accelerate NO_x reduction with H₂. These findings provide strong evidence for NO_x ad-species spillover mechanism.

Keywords: NO_x storage and reduction, NO_x desorption, spillover mechanism, *in situ* IR.