

Pt-V₂O₅/TiO₂ 对 CO+NO 反应的催化性能*

魏昭彬 李文钊

(中国科学院大连化学物理研究所)

近年来由于汽车尾气中 NO_x 对城市空气污染日趋严重,寻找消除 NO_x 的有效方法已成为人们关心的问题,化学工作者对此做了大量的工作.利用尾气中 CO 还原 NO 的反应一直受到注意,并成为多相催化领域中一个活跃的研究课题.人们不仅细致地考察了 CO 和 NO 在各种催化剂上的吸附状态和反应机制,同时也努力寻求一种性能满意的实用催化剂.对负载型 Pt 催化剂人们研究得最为详尽.最近发现^[1-3],以 TiO₂ 为载体的 Pt 催化剂比通常的 Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂ 等更有利于 CO 和 NO 的解离吸附和生成 NCO 反应中间物,因而 TiO₂ 可能是一个对 CO 还原 NO 反应更为有效的载体.继 1978 年发现过渡金属与 TiO₂ 之间强相互作用后^[4],近年来又发现, V₂O₅ 在 TiO₂ 上亦有异常行为^[5,6],因此有关 TiO₂ 催化剂体系的研究更加广泛.本文着重考察 TiO₂ 上同时负载金属氧化物 V₂O₅ 和少量贵金属 Pt 后对 CO + NO 反应性能的影响,同时对 V₂O₅ 在 TiO₂ 上的结构进行了初步考察和分析.

一、实验部分

(一) 催化剂制备

将商品 TiO₂ (锐钛矿,表面积 10m²/g) 用一定量的 NH₄VO₃ 溶液 (0.1mol/L) 浸渍,蒸干水份,马弗炉中 500℃ 焙烧 2h,得 V₂O₅/TiO₂ 粉末.再加入适量 H₂PtCl₆ 溶液

(10mg/ml),用水合联氨还原,过滤、洗涤至无 Cl⁻, 100℃ 烘干.

TiO₂ 上 Pt 和 V₂O₅ 的实际担载量用原子吸收光谱分析.

(二) 反应气体配制

NO 由 NaNO₂ 与稀 H₂SO₄ 反应产生,经碱石棉、CaCl₂ 及酒精-干冰冷阱除去酸雾及 H₂O 汽. CO 由高纯钢瓶取得.

反应混合气中含 NO 和 CO 各为 2% 左右,其余为高纯氩气.

(三) 反应装置及实验步骤

固定床流动体系,气相色谱分析,色谱柱为 Parapak Q,柱长 4.5m.

每次试验样品约 0.2g,空速 6000/h,反应管用电炉逐段由低温升向高温.每个温度点恒温 1h 以上,采样 3—5 次.

(四) X-射线衍射 (XRD)

X-射线衍射仪为日本理学 D-9C 型,使用 CuK_α 辐射, Ni 滤波.

二、结果与分析

(一) V₂O₅ 加入的影响

在 CO + NO 反应中,NO 的还原产物是比较复杂的,除了最终产物 N₂ 外,还有其它各种价态的氮的氧化物.在以 TiO₂ 为载体的 Pt 催化剂上,还原的主要产物为 N₂ 和 N₂O, N₂O 在一定的温度范围内是稳定的,

* 中国科学院院内科学基金资助课题;参加本工作的还有黑龙江大学初长生同学.

当反应温度足够高时 N_2O 消失, 还原产物全部转变为 N_2 .

我们以同样条件下 NO 转化率 η_{NO} 和 N_2 的生成率 $N_2/\Delta NO$ 分别作为评价催化剂的活性和选择性的尺度. 图 1 显示了 V_2O_5 负载量和反应速度的关系, 催化剂中 Pt 含量固定为 1.5Wt.%, 反应温度为 $300^\circ C$. 由图可见, 少量的 V_2O_5 负载在 TiO_2 上可使催化剂活性大幅度提高. 在 V_2O_5 含量由 $0 \rightarrow 2.2\%$, NO 转化率由 14% 直线上升到 74%, V_2O_5 的引入效果极为显著. 继续提高 V_2O_5 量, 则 η_{NO} 上升缓慢, V_2O_5 接近 20%, NO 转化率最高, 随后 η_{NO} 随着 V_2O_5 含量的增加而缓慢下降. N_2 的生成率曲线受 V_2O_5 的负载量的影响却较小, 基本在 35—45% 范围, 说明 NO 还原成 N_2 的部分并未因催化剂活性提高而增加.

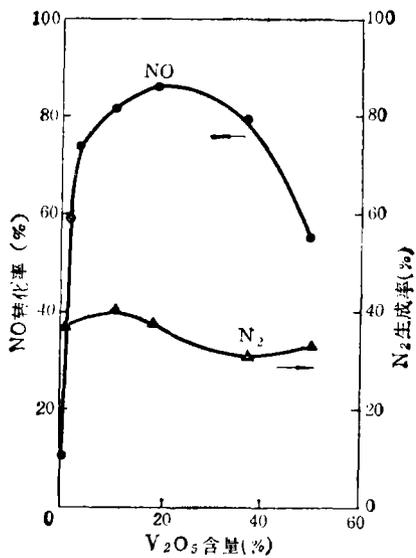


图 1 $Pt-V_2O_5/TiO_2$ 催化剂中 V_2O_5 含量对 NO 转化率和 N_2 生成率的影响
 $Pt: 1.5\%$, 反应温度: $300^\circ C$

根据上述结果, 我们着重考察了负载 18.8% V_2O_5 的 $Pt-V_2O_5/TiO_2$ 的催化性能, 并与 Pt/TiO_2 作比较. 图 2 为这两种催化剂的 η_{NO} 和 $N_2/\Delta NO$ 随反应温度的变

化. 作为参考, CO 转化率曲线 η_{CO} 也同时标出. 由图可见, 当 TiO_2 上预负载一定量的 V_2O_5 后, 催化性能的提高非常显著. 当反应温度由 $200^\circ C$ 升高到 $300^\circ C$ 时, $Pt-V_2O_5/TiO_2$ 上 η_{NO} 曲线上升得很快, 由 9.9% 提高到 85.6%, 而 Pt/TiO_2 在同样温度范围内 η_{NO} 曲线变化却很平缓, η_{NO} 值由 1.9% 仅增加到 14%, 只有当反应温度高于 $350^\circ C$, NO 转化速率才加快起来, 其全部转化温度要高到 $400^\circ C$ 以上. CO 转化率曲线也表现出类似的变化趋势.

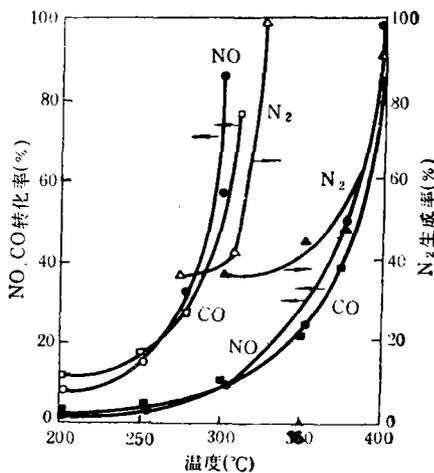


图 2 NO, CO 转化率和 N_2 生成率与反应温度的关系

●, ▲, ■ — Pt/TiO_2 , $Pt: 1.5\%$
○, △, □ — $Pt-V_2O_5/TiO_2$, $Pt: 1.5\%$ $V_2O_5: 18.8\%$

图 2 中生成 N_2 的选择性曲线可看出, 在 NO 全部转化以前, 产物中 N_2 大约占 NO 转化量的 35—50%, 提高反应温度未见显著影响, 在 Pt/TiO_2 和 $Pt-V_2O_5/TiO_2$ 两种催化剂上呈现类似规律, NO 完全转化后, 则迅速全部生成 N_2 .

我们注意到, V_2O_5 的加入显著地提高了催化剂还原 NO 的活性, 使 NO 全部被还原的温度降低了 $80^\circ C$ 之多. 其反应选择性, 在 $< 300^\circ C$ 时并未得到改善, 只有 $> 300^\circ C$ 后, 差别才变得明显起来.

(二) Pt 担载量的影响

文献报道^[7], V_2O_5/TiO_2 对 NH_3 还原 NO 反应有良好的催化性能, 并已作为工业催化剂用于烟道气净化中. 但我们的研究结果表明, V_2O_5/TiO_2 对 CO 还原 NO 的反应, 在直至 $350^\circ C$ 下仍没有明显的催化活性. 图 3 显示了贵金属 Pt 加入的影响, 可以看出, 1.0% 的 Pt 可使 NO 转化率立即提高到 64%, CO 氧化速度也呈类似变化, 但数值略低. 当 Pt 含量超过 1.5%, 反应速度的增加渐趋平缓. N_2 生成率曲线随 Pt 量变化不尽相同. Pt 量高于 2%, 曲线斜率增大, 看来 Pt 的增加有利于 NO 还原成最终产物 N_2 .

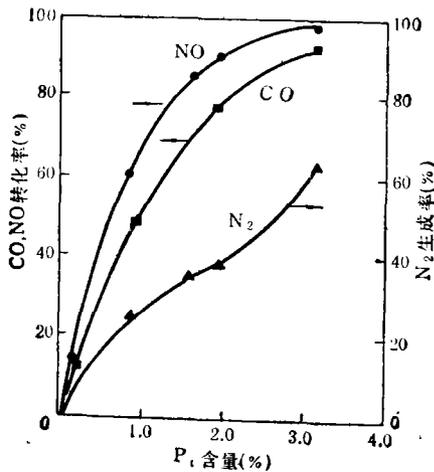


图 3 Pt 含量与 NO, CO 转化率及 N_2 生成率的关系
 V_2O_5 : 18.8% 反应温度: $300^\circ C$

将上面结果与图 1、2 相比较可以得出, 对 CO 还原 NO 的反应, V_2O_5 的加入可以使 Pt/ TiO_2 的催化性能提高数倍, 然而 V_2O_5 本身对该反应并没有明显催化活性. 因此可以认为, V_2O_5 不是直接与反应物发生作用, 有可能是通过与 TiO_2 之间的相互作用来影响反应性能的.

(三) H_2 还原处理对催化活性的影响.

在 CO 还原 NO 反应过程中, 由于 NO

和 CO 相对比例的变化, 改变了催化剂周围环境气氛的氧化性或还原性, 使催化剂各组份价态受到影响. 我们将 $300^\circ C$ 下反应 1 小时的 Pt- V_2O_5/TiO_2 样品用 XRD 检测, 发现原 V_2O_5 的衍射峰消失了, 其谱图和升温 H_2 处理后的样品谱图相类似, 表明 V_2O_5 在反应过程中可能是以低价态的形式存在的. 为了研究催化剂的还原状态与其催化活性的关系, 我们考察了 H_2 还原的作用, 结果如图 4. 很明显, $400^\circ C$ H_2 还原处理可使 NO 还原速度增加一倍. 若 H_2 处理温度升高到 $500^\circ C$, 则反应速度又显著下降. 但 NO 还原成 N_2 的选择性基本不受影响.

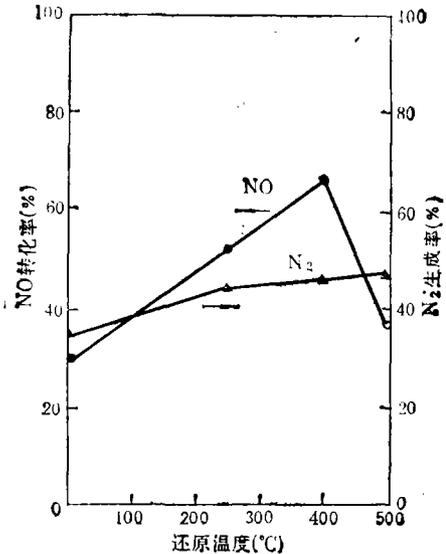


图 4 H_2 还原温度对 NO 转化率和 N_2 生成率的影响
催化剂 Pt- V_2O_5/TiO_2 Pt: 1.5% V_2O_5 : 18.8%
反应温度: $275^\circ C$

比较 $400^\circ C$ H_2 还原过和未经 H_2 处理的 Pt- V_2O_5/TiO_2 样品的反应速度与反应温度之间的关系, 结果见图 5. 可以看出, 催化剂经 $400^\circ C$ H_2 还原后, NO 转化率和 N_2 生成率曲线均向低温方向移动 $20-25^\circ C$, 表明催化剂活性确实明显提高.

升温 H_2 还原处理不仅可使 V_2O_5 发生还原, 在 Pt 作用下, TiO_2 载体也会被还原,

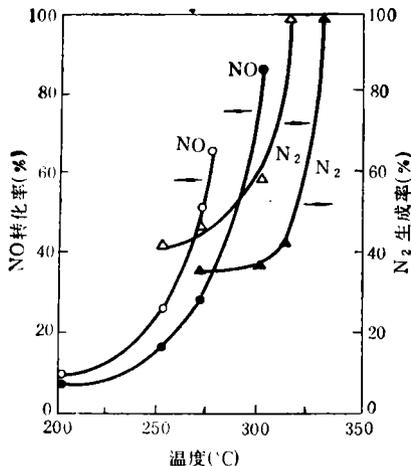


图5 Pt-V₂O₅/TiO₂ 催化剂上 NO 转化率和 N₂ 生成率与反应温度的关系
 ●, ▲——催化剂经 400℃ H₂ 处理 1h.
 ○, △——催化剂未经 H₂ 处理

情况是比较复杂的, 我们曾考察了 Pt/TiO₂ 经 550℃ H₂ 还原处理后对 CO + NO 反应性能明显提高, 与 Pt-V₂O₅/TiO₂ 相比较, V₂O₅ 的存在使有效影响催化剂性能的 H₂ 还原温度降低到 400℃. 可以认为, 在升温 H₂ 还原过程中, 虽然 V₂O₅ 和 TiO₂ 均能生成低价阳离子, 但比 TiO₂ 更容易还原的 V₂O₅ 产生的低价钒离子表现出的影响似更显著.

(四) XRD 检测

将不同 V₂O₅ 含量的 Pt-V₂O₅/TiO₂ 样品作 X-射线衍射, 发现 XRD 谱图有明显差异, 如图 6. V₂O₅ 含量为 2.2% 时没有 V₂O₅ 谱峰出现, 只有 TiO₂ 的锐钛矿衍射峰; 当 V₂O₅ 担载量增加到 10.1%, 在 θ 为 10.15, 13.05, 14.70, 15.50, 17.15 和 25.60 等六个角度出现 V₂O₅ 的谱峰, 表明 V₂O₅ 在 TiO₂ 上的结晶已非常明显. V₂O₅ 含量愈高, 其峰数愈多, 峰强度愈大. 另外, 在所有样品上均未观察到 Pt 峰, 这可能是由于 Pt 量较低, 其最强峰在 $\theta = 19.9^\circ$ 又受到 TiO₂ 谱峰干扰的缘故.

Wachs 等人用激光拉曼光谱研究 V₂O₅ 在 TiO₂ 上的分布状态^[9], 认为 V₂O₅ 在

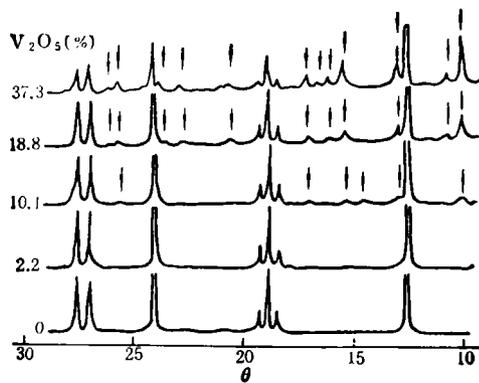


图6 Pt-V₂O₅/TiO₂ 的 XRD 谱图与 V₂O₅ 含量的关系
 → V₂O₅ 衍射峰

TiO₂ 上有两种状态, 表面态 V₂O₅ 和结晶态 V₂O₅, 只有当 V₂O₅ 在 TiO₂ 上铺满一个单分子层后才有结晶态 V₂O₅ 生成. 因此可以认为, V₂O₅ 为 2.2% 时未观察到 XRD 谱线, 并不是检测灵敏度不够, 而是 V₂O₅ 在 TiO₂ 上尚未形成结晶态.

若将 V₂O₅ 含量为 18.8% 的 Pt-V₂O₅/TiO₂ 样品经 400℃ H₂ 还原处理后进行 XRD, 原来的 V₂O₅ 谱线全部消失, 只在 θ 为 16.5° 处出现一个可归属于 V₂O₅ 的非常弥散的峰. XPS 分析表明, 400℃ H₂ 处理使 V_{2p(3/2)} 结合能由 517.0 降低为 516.1eV. 这些数据表明, 一定温度的 H₂ 还原处理使 TiO₂ 上 V₂O₅ 还原成低价态 V₂O_{5-x}, 并且大部是以高度分散的无定形存在的.

三、 讨 论

人们对 Pt 族催化剂上 CO 还原 NO 的反应研究得很多, 多数人的看法是 NO 在金属 Pt 上的解离吸附是反应的控制步骤. Solymski 在仔细研究了各种载体对 NO 的解离吸附能力后得出^[1], TiO₂ 载体因与 Pt 之间有强烈的电子授受能力而使 Pt/TiO₂ 催化剂显示出更高的催化活性. White 等人用红外光谱研究了 NO 在 Pt/TiO₂ 上的化学吸附行为及 SMSI 的影响^[8], 认为 NO 的 2 π

反键轨道中电子与金属 Pt 原子空的 d 轨道键合是产生化学吸附的前提, Pt/TiO₂ 经高温 H₂ 还原处理产生 SMSI 后, 由于 TiO₂ 中 Ti³⁺ 离子有电荷向 Pt 转移使 NO 化学吸附能力大为减弱。但 Arman 等人的研究结果表明^[9], Rh/TiO₂ 的 SMSI 却促进了 CO 还原 NO 反应。我们对 Pt/TiO₂ 的实验结果也证实了 500℃ 以上高温 H₂ 处理提高了催化剂活性。上述研究结果说明, 载体与 Pt 原子之间电子授受能力的调变对 CO + NO 反应性能有十分重要影响。

V₂O₅ 在 TiO₂ 上能够形成具有很强氧化能力的 O=V=O 键^[10], 在 CO 存在下,

可与之反应失掉 O²⁻ 生成低价 V³⁺ 离子, V³⁺ 有多余电荷向 Pt 原子转移从而调变了 Pt 对 NO 的解离吸附能力。由 XRD 检测结果表明, 担载于 TiO₂ 上的 V₂O₅ 在 CO + NO 反应环境中大部份变成了低价态, 这就增强了 Pt-V₂O₅/TiO₂ 催化剂上的电子授受能力, 结果使催化剂活性明显提高。若对 Pt-V₂O₅/TiO₂ 进行合适温度的 H₂ 还原处理, 则由于 H₂ 对 V₂O₅ 的还原作用而加强了这种效应。我们认为, 在 Pt-V₂O₅/TiO₂ 体系中, 低价 V³⁺ 离子给电子能力较之 Ti³⁺ 离子更强。因为 400℃ H₂ 处理使催化剂活性最高, 而 Ti³⁺ 离子的显著作用要高于 500℃ 以上。

四、结 论

在 Pt/TiO₂ 中引入一定数量的 V₂O₅ 可

(上接第 63 页)

- [15] Rast, W. et al., *J. Water Pollut. Contr. Fed.* **55**(7), 990—1003(1983).
 [16] Reeves, T., *J. Wat. Pollut. Control. Fed.* **44** (1972).
 [17] Vollenweider, R. A., *Paris Rep. OECD, DAS/CSI/ 68*(27), 192(1968).

以显著地提高催化剂对 CO 还原 NO 反应的催化活性, 虽然 Pt 是催化剂的活性组份, 但 V₂O₅ 通过与 TiO₂ 的相互作用易于受反应环境影响生成有给电子能力的低价 V³⁺ 离子, 从而调变了催化剂的电子授受能力, 促进 NO 还原。一定温度的 H₂ 处理可以增强这种效应。对 Pt-V₂O₅/TiO₂ 体系催化剂的深入研究将有理论和实用意义。

致谢: 本报告中 XRD 数据由我所 X 光组提供, Pt 和 V₂O₅ 含量分析由原子吸收光谱组提供。谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Solymosi, F., Völgyesi, L., and Sarrkany, J., *J. Catal.*, **54**, 336(1978).
 [2] Pande, N. K., And Bell, A. F., *Applied Catal.*, **20**, 109(1986).
 [3] *ibid.*, **97**, 137(1986).
 [4] Tauster, S. J., Fung, S. C., and Garten, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 170(1978).
 [5] Wachs, I. E., Chan, S. S., *J. Catal.*, **91**, 336(1985).
 [6] Wachs, I. E., and Chan, S. S., *Application of Sur. Sci.*, **20**, 81(1984).
 [7] Matsuda, S., And Kato, A., *Applid Catal.*, **8**, 149 (1983).
 [8] Fang, S. M., and White, J. M., *J. Catal.*, **83**, 1 (1983).
 [9] Arman, V. R., and Munnera, G., *Application of Sur. Sci.*, **6**, 132(1980).
 [10] Wachs, I. E., and Chan, S. S., *Applied Catal.*, **15**, 339(1985).
 [18] Vollenweider, R. A. et al., In "Phosphorus management strategies for lakes". 207—234, Ithaca, NY (1980).
 [19] Vollenweider, R. A., *Water Qual. Bull.* **6**(3), 59—62(1981).