

文章编号: 1001-3555(2011)03-0226-07

Pd/Mn/Ba/Al 催化剂的 NO_x 存储-还原性能研究

刘云, 张兆顺, 徐力, 张安杰, 石川*
(大连理工大学 等离子体物理化学实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用分步等体积浸渍法制备了 Pd/Mn/Ba/Al 系列催化剂, 并用 DRIFTS、TPD、TPSR 等方法进行了表征, 考察了催化剂在不同温度点 NO_x 的存储量以及存储-还原循环中 NO_x 的脱除率. 结果表明, NO 更容易在 MnO_x 上形成亚硝酸盐, Mn 的加入显著提高了 Pd/Ba/Al 的低温存储活性, 与 Pd/Ba/Al 相比, Pd/Mn/Ba/Al 在 30 °C、100 °C、200 °C、300 °C 的存储量分别提高了 87%、59%、32%、91%, 循环实验表明, 在 200 °C 和 300 °C 时, NO_x 的脱除率分别提高了 5% 和 37%, 而在 400 °C 的 NO_x 脱除率稍有降低.

关键词: NO_x; Pd/Mn/Ba/Al; NO_x 存储; 还原

中图分类号: TQ032.42; O643.32 **文献标识码:** A

能源危机和环境污染是当今人类面临的两大难题, 而贫燃发动机可以有效提高燃油利用率和减少温室气体(CO₂)的排放, 所以逐渐受到推广. 但贫燃发动机产生富氧尾气, 对于严格控制空燃比在 14.7 附近的三效催化剂, 已经不能有效脱除富氧尾气中的 NO_x^[1]. 在上世纪 90 年代早期, 丰田公司提出采用 NO_x 储存-还原 (NSR) 技术来解决富氧气氛中 NO_x 的催化脱除问题^[2]. 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, 当催化剂上 NO_x 吸附饱和后, 将发动机工作状态转换为富燃, 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^[2-4].

NO_x 储存-还原技术中, NO 的氧化和存储是影响 NO_x 脱除效率的关键步骤, 而且提高催化剂的存储性能, 可以有效的延长发动机的贫燃时间, 对于提高燃油经济性和降低 CO₂ 排放具有重要意义. 现阶段, NSR 催化剂的研究主要集中在 Pt-Ba-Al 体系: 以贵金属 Pt、Rh 为 NO_x 的氧化和还原活性组分^[5], 以碱金属氧化物 BaO 为存储组分. 该类催化剂在高温对 NO_x 的脱除效果较好, 但在低温时, 贫燃阶段 NO 不能有效的在催化剂上存储, 降低了催化剂的 NO_x 脱除效率. 在汽车冷启动和怠速时, 尾

气温度均较低, 而对于 NSR 脱除低温尾气中 NO_x 的报道较少.

P 型半导体过渡金属氧化物 MnO_x 对催化氧化 NO 具有较强的活性, Masato Machida^[6] 等人研究了, MnO_x-CeO₂ 催化剂在低温对 NO 具有较好的吸附氧化能力; 肖建华^[7-8] 等考察了 Mn-Mg-Al-O, 以及 Mn/Ba/Al 和 Pt/Ba/Al 机械混合等催化剂在 NSR 中的活性, 但均未涉及 Mn 对 NSR 催化剂低温活性的影响. 本实验采用分步等体积浸渍法制备了 Pd/Mn/Ba/Al 系列催化剂, 并考察了催化剂的 NO_x 存储、还原性能和循环实验中的 NO_x 脱除效率.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用分步等体积浸渍法制备 Pd/Mn/Ba/Al 催化剂. 具体方法是: 将醋酸钡配成溶液, 称取一定量的 γ -Al₂O₃ 在醋酸钡溶液中等体积浸渍, 放置 12 h, 110 °C 烘干 12 h. 然后按照上述相同步骤浸渍硝酸锰后, 再浸渍硝酸钡, 将所得催化剂在空气中 500 °C 焙烧 5 h, 其中 BaO 担载量为 30% (质量分数, 下同), Mn₂O₃ 担载量为 10%, PdO 担载量为 1%, 将催化剂 1Pd/10Mn/30Ba/Al 简称 PMBA. 按照相同方法分别制备催化剂 1Pd/30Ba/Al、1Pd/10Mn/Al, 分别简称为 PBA、PMA.

收稿日期: 2011-05-05; 修回日期: 2011-06-14.

作者简介: 刘云, 男, 硕士生, 电邮: liuyun@mail.dlut.edu.cn.

* 通讯联系人, E-mail: chuanshi@dlut.edu.cn.

1.2 NO_x 的存储性能实验

在内径 $\Phi = 8$ mm 的石英管固定床反应器中进行 NO_x 存储实验, 催化剂用量为 0.5 g, 体积空速为 40 000 h⁻¹. 实验前, 先在 5% H₂/Ar (120 mL/min) 气氛中升温至 500 °C, 活化 0.5 h, 然后切换为纯 Ar, 在 500 °C 下吹扫 0.5 h, 降温至存储温度, 切换为吸附气氛 0.05% NO/8% O₂/N₂ (N₂ 为平衡气), 恒温吸附 50 min, 采用氮氧化物分析仪 (ML9841B, ECOTECH) 检测尾气中 NO_x 浓度, 然后根据 NO_x 进出口浓度的差值, 计算 50 min 内 NO_x 在催化剂上的存储量 (NSC), 计算公式如下:

$$NSC = \frac{\{(\text{NO}_x)_{in} \times 50 - \int_{t=0}^{t=50} (\text{NO}_x)_{out} dt\} \times V}{22.4 \times m_{cat}}$$

1.3 红外光谱实验

红外光谱 (DRIFTS) 表征在配有 LATGS 检测器的 Bruker TENSOR 27 型红外光谱仪上进行, 实验中使用 4 cm⁻¹ 的分辨率, 扫描范围为 4000 cm⁻¹ ~ 1 000 cm⁻¹, 扫描次数为 128 次, 整个过程的检测是依靠 OPUS 软件做在线检测.

1.4 NO-TPD 和 H₂-TPSR 实验

NO-TPD 和 H₂-TPSR 实验, 催化剂用量为 0.5 g, 预处理条件及存储气氛与 NO_x 存储实验相同, 在 300 °C 存储 50 min 后, 再恒温吹扫, 待尾气中未检测到 NO_x 时, 降温至 30 °C, 切换为纯 Ar (120 mL/min) 或 5% H₂/Ar (120 mL/min), 以 10 °C/min 的速率升温至 700 °C, 进行 NO-TPD 或 H₂-TPSR 实验. 采用 64 通道质谱仪 (OmnistarTM, Pfeiffer Vacuum, Germany) 检测尾气.

1.5 NO_x 存储-还原 (循环) 活性测试

NO_x 存储-还原实验, 催化剂预处理条件与 NO_x 存储实验相同. 贫燃反应气组成为 0.05% NO/8% O₂/Ar (Ar 为平衡气), 流量为 400 mL/min; 富燃反应气组成为 1% H₂/Ar (Ar 为平衡气), 流量为 400 mL/min; 贫燃时间: 富燃时间 = 120 s: 10 s, 催化剂预处理后, 在 500 °C 经过 4 h 循环钝化后, 依此从高温降到低温, 测试各个温度点催化剂的循环活性.

2 结果与讨论

2.1 NO_x 的存储性能实验

图 1 为不同催化剂在 30 °C ~ 500 °C 之间, NO_x

存储量随温度的变化趋势图, 具体实验过程见 1.2 章节所示. PBA 催化剂在 30 °C 到 200 °C 的低温区间, 存储量稍有降低, 但变化不大. 因为低温条件下, PBA 对 NO 的氧化能力较弱, 大部分的 NO 直接吸附在载体 (Al₂O₃) 和强碱性的存储组分 (BaO) 上, 以弱吸附物种的形式存储^[9]; 在 300 °C ~ 400 °C 温度区间, PBA 对 NO 的氧化活性逐渐增强, NO 大部分被氧化为 NO₂, 而且大量的 BaO 提供了高温存储位, 所以 PBA 的存储量在 400 °C 达到最大; 500 °C 时, NO 氧化受到热力学抑制, 而硝酸盐在此温度下, 不能稳定存在, 部分分解, 所以存储量有所降低. PMA 在 30 °C 的存储量最大, 随着温度升高, MnO_x 和 Al₂O₃ 上的弱吸附物种受热脱附; 当温度为 300 °C 时, PMA 对 NO 的氧化能力增强, 导致其存储量有所回升; 进一步升高温度后, NO_x 的存储量下降. PMBA 催化剂的存储量变化趋势和 PBA 催化剂相似, 但由于 Mn 的加入, PMBA 相比 PBA 在 30 °C ~ 400 °C 温度区间 NO_x 的存储量都有明显的提升. 当温度升高到 500 °C 时, 由于 Mn 的加入减弱了催化剂上硝酸盐的热稳定性, 导致 PMBA 的存储量有所降低.

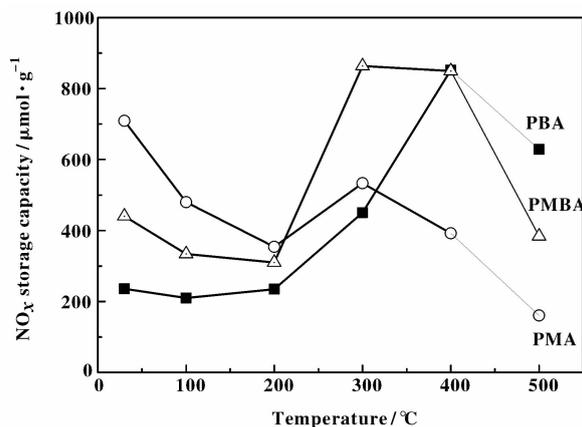


图 1 催化剂在不同温度点的 NO_x 存储量曲线

Fig. 1 The amount of NO_x curves stored over catalyst at different temperature

通过对比各温度点的存储量可知, 在低温时, 有 Mn 存在的催化剂具有较好的存储活性, 随着温度升高, Mn 对催化剂存储量的贡献减弱, Ba 作为主要的存储位. 所以 PBA 通过 Mn 改性后, 在温度低于 400 °C 的 NO_x 存储量都有显著提高, 特别是在 300 °C 时, Mn 和 Ba 相互作用, 促进 NO_x 在 Ba 上存储, PMBA 的 NO_x 存储量比 PBA 提高了近一倍.

(91%)。

2.2 DRIFTS 实验

不同催化剂在 300 °C 吸附 0.05% NO/ 8% O₂/N₂(N₂为平衡气)随着时间变化的原位红外谱图如图2所示. 根据表1 分别对谱图中的红外吸收峰进行了归属, 其中 1 217 cm⁻¹、1 221 cm⁻¹、1 234 cm⁻¹ 归属为桥式双齿亚硝酸盐的对称吸收峰, 但不能区分 Al₂O₃ 和 BaO 吸附位; 1 308 cm⁻¹、1 300 cm⁻¹、1 312 cm⁻¹ 为硝酸盐的振动吸收峰, 可能由于温度升高导致吸收峰向低波数方向移动, 所以与表1 中硝酸盐的波数略有差异; 1 540 cm⁻¹、1 548 cm⁻¹、1 549 cm⁻¹ 为 Al₂O₃ 上螯合双齿硝酸盐的振动吸收峰.

表1 催化剂吸附 NO/O₂后表面物种的红外吸收峰的归属^[11-13]

Table 1 Assignment of IR bands to surface species formed during adsorption of NO/O₂

	NO _x	species frequency / cm ⁻¹
Al	Chelating bidentate nitrate	1564/1561
		~ 1290
	Bridging bidentate nitrate	1621/1619
		1260
	Linear nitrite	1479
Bridged bidentate nitrite	1200 - 1230	
	~ 1330	
Ba	Monodentate nitrate	1429/1424
		1332
	Linear nitrite	1419
		1439
	Monodentate nitrite	1340
Bridged bidentate nitrite	~ 1300	
	1200 - 1230	
Mn	Monodentate nitrate	1275
	Bidentate nitrate	1580 /1555
	Monodentate nitrite	1466

PBA 催化剂在 300 °C 时, NO 先以亚硝酸盐的形式在催化剂表面吸附, 随着时间推移, Ba 位上亚硝酸盐(1 221 cm⁻¹、1 234 cm⁻¹) 逐渐被更稳定的硝

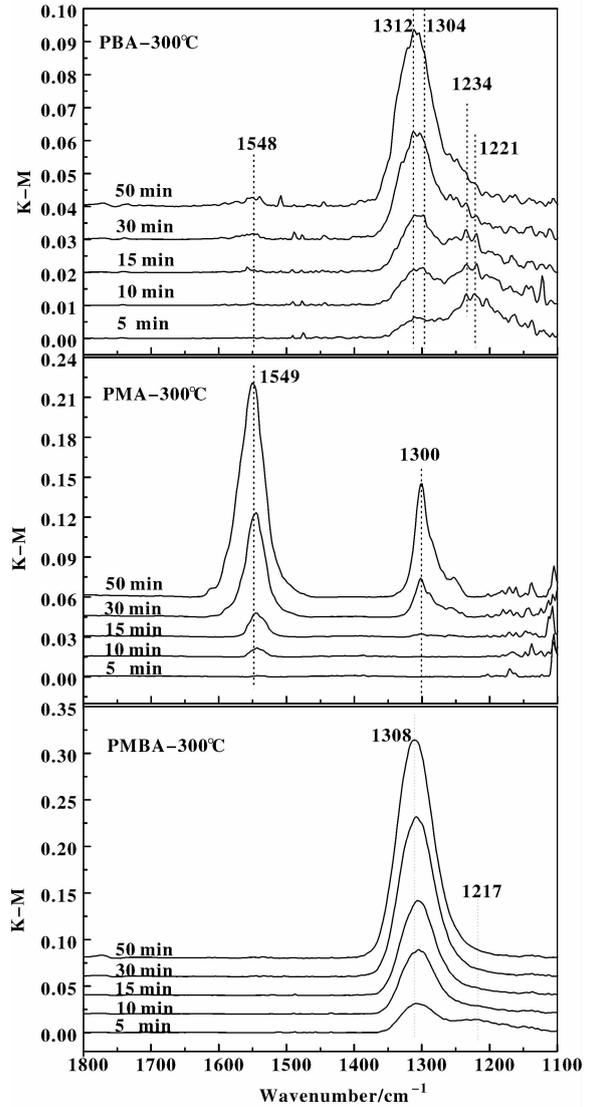


图2 催化剂在 300 °C 吸附 0.05% NO-8% O₂ 的 DRIFTS 谱图

Fig. 2 IR spectra during exposure of the catalyst to 0.05% NO and 8% O₂ at 300 °C

酸盐(1 312 cm⁻¹)所取代;PMA 在 300 °C 吸附NO/O₂后的红外谱图与单纯 Al₂O₃ 上吸附 NO/O₂后的谱图相同, 1 549 cm⁻¹、1 300 cm⁻¹ 为 Al₂O₃ 上硝酸盐的一对振动吸收峰^[10]; PMBA 的红外谱图与 PBA 相似, 开始时, Ba 位上有少量亚硝酸盐(1 217cm⁻¹) 出现, 在 10 min 后消失, 然后催化剂上只剩下强度很大的硝酸盐(1 308 cm⁻¹) 的吸收峰.

通过对比不同催化剂的红外谱图发现, 在 300 °C 吸附 NO/O₂后, 没有发现 Mn 位上硝酸盐类物质的出现, 这可能是由于 Mn 位上硝酸盐的分解温度很低, 在 300 °C 时不能稳定存在. 所以此时,

PMA 催化剂中 Al₂O₃ 提供主要存储位. 对比 PMA 与 PBA 催化剂发现, 当碱性较强的 Ba 存在时, NO_x 会优先存储在 Ba 位上, 而且 30% BaO 负载在 Al₂O₃ 上, 会覆盖 Al₂O₃ 表面, 进入 Al₂O₃ 的孔道, 对 Al₂O₃ 的物理织构产生较大影响, 所以此时在 PBA 催化剂上只能看见大量 Ba 位上硝酸盐的吸收峰, 而 Al₂O₃ 上硝酸盐的量较少. 对比 PBA 和 PMBA 催化剂也验证了前面的结论, PMBA 催化剂中 Al₂O₃ 上硝酸盐的吸收峰(1548 cm⁻¹附近)强度更小, 几乎可以忽略, 因为 Al₂O₃ 上负载组分和碱性较强的存储组分更多, 所以 Al₂O₃ 上没有硝酸盐吸收峰的出现, 而且, PMBA 中 Ba 位上硝酸盐的吸收峰强度要远强于 PBA 催化剂, 说明 Mn 的存在能够明显促进

NO_x 以硝酸盐的形式在 Ba 上存储, 这可能也是 PMBA 催化剂在 300 °C 具有较强 NO_x 存储能力的原因.

2.2.1 NO_x 的热稳定性(NO-TPD)实验 图3为催化剂在 300 °C 吸附 0.05% NO/8% O₂/N₂ (N₂ 为平衡气) 50 min 后, 恒温吹扫, 然后在纯 Ar (120 ml/min) 气氛中程序升温脱附 (TPD) 谱图, 用质谱检测 m/e = 14、28、30、32、44、46 等信号. 但实验结果发现 m/e = 14、46 的信号强度很弱, 可以忽略不计; m/e = 28 的信号强度较大, 但在升温过程中的变化较小; 而 m/e = 44 的信号主要由 CO₂ 产生. 所以, 我们重点考察了各个催化剂中 m/e = 30 (NO)、32 (O₂) 两个信号的变化.

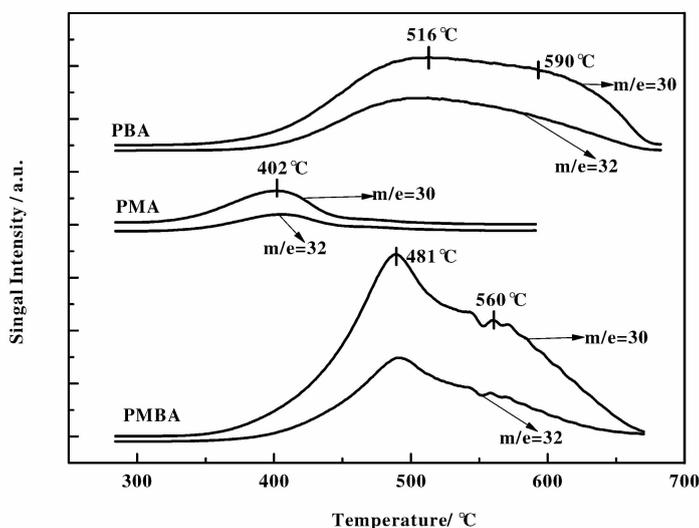


图3 300 °C 吸附 NO/O₂ 后 NO-TPD 谱图

Fig. 3 NO-TPD profiles after NO/O₂ adsorption at 300 °C (B) over the catalyst

在 NO-TPD 谱图中, 三个催化剂的 NO 脱附峰均对应 O₂ 的产生, 归属于催化剂上硝酸盐的脱附. PBA 在 300 °C 存储 NO_x 后, 出现了 516 °C 和 590 °C 两个 NO 脱附峰, 当温度高于 500 °C 时, 催化剂上只有 BaO 能稳定存储硝酸盐, 但贵金属能够影响 BaO 上硝酸盐的分解温度^[14], 所以当 Pd 与 BaO 相邻时, BaO 上硝酸盐的分解温度较低, 对应于 516 °C 的 NO 脱附峰; 当 Pd 与 BaO 相隔较远时, BaO 上硝酸盐的分解温度较高, 对应于 590 °C 的 NO 脱附峰. 在 PMA 上, 由于没有 BaO 提供高温存储位, 只有一个很小的 NO 脱附峰, 为 Al₂O₃ 上硝酸盐的分解脱附 (在红外谱图上只能看见 Al₂O₃ 上硝酸盐的吸收峰). 在 PMBA 催化剂上的脱附峰与

PBA 上相似, 但 Mn 加入后, 增大了低温脱附峰的比例, 降低了催化剂上硝酸盐的分解温度, 所以相比 PBA, 两个脱附峰的温度分别降低了 35 °C 和 30 °C.

2.2.2 NO_x 的还原性能 (H₂-TPSR) 实验 图4为催化剂在 300 °C 吸附 0.05% NO/8% O₂/N₂ (N₂ 为平衡气) 50 min 后, 恒温吹扫, 至待测尾气中无 NO_x 时, 降温至 30 °C, 然后在 5% H₂/Ar (120 ml/min) 气氛中程序升温还原 (H₂-TPSR), 用质谱检测 m/e = 2 (H₂)、m/e = 15 (NH₃)、m/e = 18 (H₂O)、m/e = 28 (N₂).

在 PBA 催化剂上存储的 NO_x 对应 H₂ 的消耗峰温度为 115 °C. 开始时, 存储的硝酸盐被 H₂ 还原,

产物为 N_2 ，随着硝酸盐的减少， H_2 的含量相对增多，过量的 H_2 把硝酸盐深度还原为 NH_3 ， H_2O 由于具有较强的吸附性，所以在质谱检测过程中有延迟。PMA 上存储的 NO_x 对应 H_2 的消耗峰温度为 $210\text{ }^\circ\text{C}$ ，通过 NO-TPD 谱图可知，PMA 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 存储的硝酸盐很少，所以 H_2 的消耗峰很小，产物为 N_2 ，产生的 NH_3 很少，可以忽略。PMBA 上的 NO_x 对应 H_2 的消耗峰温度为 $230\text{ }^\circ\text{C}$ ，由于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 存储的硝酸盐很多，所以 H_2 的消耗峰很大。在还原产物中， NH_3 和 N_2 同时产生，而且 NH_3 (扩大 20 倍) 含量较大，同时 H_2O 的生成量也较多。

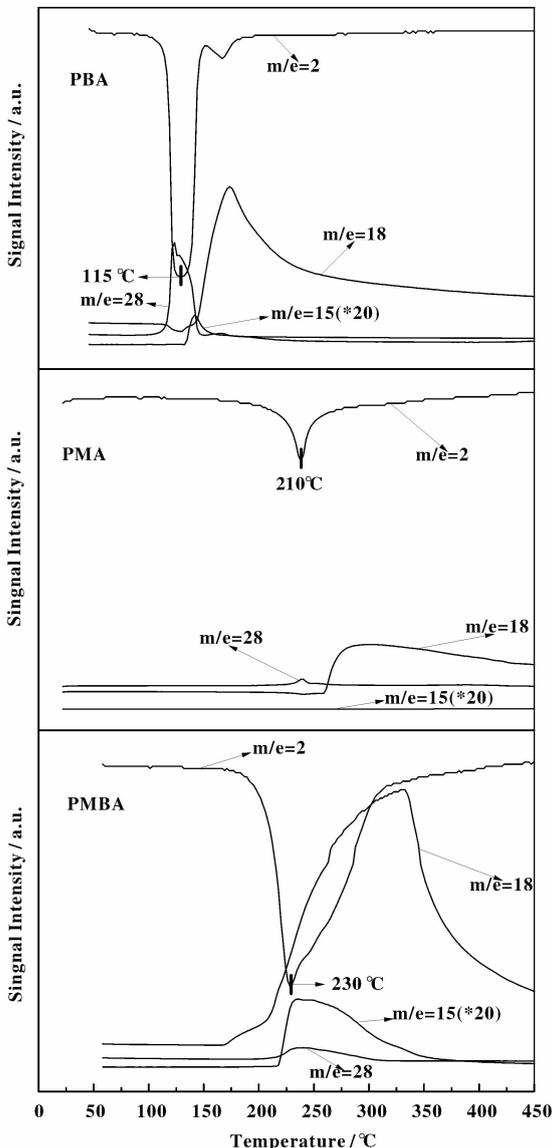


图4 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 吸附 NO/O_2 后 H_2 -TPSR ($5\% H_2$ in Ar) 谱图

Fig.4 H_2 -TPSR ($5\% H_2$ in Ar) after NO/O_2 adsorption at $300\text{ }^\circ\text{C}$

通过对比三个催化剂上 NO_x 的还原温度可知，Mn 的存在阻碍了催化剂对 NO_x 的还原，所以 PMA 和 PMBA 催化剂上的 NO_x 还原温度较高。而且分析还原产物发现，PMBA 上 NH_3 的出现较快，而且含量相对较大，所以我们猜测可能是 H_2 先还原成 NH_3 ，然后 NH_3 在进一步与 NO_x 反应^[15]，同时 Mn/Ba/Al 催化剂的 H_2 -TPSR 谱图中 NH_3 的含量也较大 (文章中未给出)，所以我们猜测可能由于 Mn 的存在，催化剂上 NO_x 的还原机理有些变化，但具体机理还有待进一步研究。

2.3 存储-还原(循环)实验

催化剂的存储-还原活性如表 2 所示。催化剂先在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 经过 4 h 存储-还原循环钝化，然后当一个温度点的循环稳定以后，降温到下一个温度点，计算在 120 s 贫燃阶段的 NO_x 存储率，和 10 s 富燃阶段的 NO_x 释放率，130 s 循环时间内 NO_x 转化率，公式如下：

$$NO_{x, \text{storage}} = \frac{(NO_x)_{\text{in}, 120s} - \int_{t=0}^{t=120s} (NO_x)_{\text{out}} dt}{(NO_x)_{\text{in}, 120s}}$$

$$NO_{x, \text{release}} = \frac{\int_{t=120s}^{t=130s} (NO_x)_{\text{out}} dt}{(NO_x)_{\text{in}, 120s}}$$

$$NO_{x, \text{conversion}} = \frac{(NO_x)_{\text{in}, 120s} - \int_{t=0}^{t=130s} (NO_x)_{\text{out}} dt}{(NO_x)_{\text{in}, 120s}}$$

120 s 的贫燃阶段内，PBA 在各个温度点对 NO_x 的存储规律与存储实验相同，当温度达到 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时，PBA 达到最大的存储率 66.1%，当温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ ，由于 PBA 本身存储能力的限制，存储率只有 20.2%，而在其他低温点，由于催化剂上存储位在低温的再生能力较差，所以存储率都很低。PMA 本身在低温具有较好的存储活性，但低温不利于存储位的再生，故 NO_x 存储量较低。当温度达到 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时，PMA 上具有比较匹配的存储-还原能力，所以存储率有所提高，分别为 36.5% 和 37.8%。在存储实验中，PMBA 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 表现了较好的存储能力，通过 H_2 -TPSR 实验发现，PMBA 上硝酸盐的还原温度为 $228\text{ }^\circ\text{C}$ ，所以 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时，PMBA 上的存储位具有较好的再生能力，在循环试验中表现了较好的存储能力，相比 PBA 的 NO_x 存储率提高了 36.8%。 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时，PMBA 催化剂的存储率与 PBA 相当。

10 s 富燃阶段内, 三个催化剂都遵循随着温度升高, 释放率增加的趋势, 特别是在 500℃, 释放率达到了存储率的一半. 可能由于温度越高, 催化剂上存储的硝酸盐脱附速率越快瞬间大量的硝酸盐不能被有限的 H₂ 充分还原, 所以释放率很高.

根据贫燃阶段的存储率和富燃阶段的释放率分

析, 三个催化剂均在 300℃ 和 400℃ 时, 具有较好的 NO_x 转化率. PBA 催化剂通过 Mn 的改性, 显著提高 300℃ 时的存储率, 所以 PMBA 在 300℃ 的 NO_x 转化率相比 PBA 提高了 37%, 而且 200℃ 的 NO_x 转化率也提高了 5%.

表 2 催化剂在不同温度点的 NO_x 脱除率、NO_x 的存储率和 NO_x 的释放率.

Table 2 NO_x conversions and NO_x storage and NO_x release in a cycling at different temperatures

Temperature/ ℃	NO _x storage in lean phase / %			NO _x release in rich phase / %			NO _x conversions in a cycling / %		
	PBA	PMA	PMBA	PBA	PMA	PMBA	PBA	PMA	PMBA
100	12.8	19.2	12	3.7	5.9	4.2	9.1	13.9	7.6
200	10.5	25.9	18.6	2.9	9.7	6	7.7	16	12.6
300	20.2	36.5	56.8	3.7	5.6	3.6	16.1	30.8	53.1
400	66.1	37.8	65	3.3	6.9	7.1	62.4	30.4	56.6
500	24.2	28.4	24	12.8	12.9	12.4	9.7	14.5	9.5

3 结 论

在催化剂 PBA 中添加 Mn 后, 有效提高了催化剂在低温对 NO 的存储能力. 较低温度下, Mn 提供了 NO 吸附位, 温度升高以后, Mn 和 Ba 共同作用提高催化剂了对硝酸盐的存储能力, 所以 PMBA 在 300℃ 就达到了最大存储量, 相比 PBA 的存储率提高了 37%, 而且 NO_x 的脱除率也相应提高了 37%, 但是 PMBA 上 NO_x 的低温还原活性的提高还有待进一步研究.

参考文献:

[1] Cooper B J. *Platinum Metals Review* [J], 1994, **38**(1): 2-10

[2] Miyoshi N, Matsumoto S, Katoh K, et al. *SAE Paper* [J], 1995, 50809

[3] Sounak R, Alfons B. *Chem. Rev.* [J], 2009, **109**: 4 054-4 091

[4] Liu Zhi Mming, Seong I W. *Catalysis Reviews* [J], 2006, **48**: 43-89

[5] Amberntsson A, Fridell E, Skoglundh M. *Appl. Catal. B*

[J], 2003, **46** (3): 429-439

[6] Masato M. *Catalysis Surveys from Japan* [J]. 2002, **5** (2): 91-102

[7] Xiao Jianhua (肖建华), Li Xuehui (李雪辉), Deng Sha (邓莎), et al. *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报) [J], 2006, **22** (7): 815-819

[8] Xiao Jianhua, Li Xuehui, Deng Sha, et al. *Catalysis Communications* [J], 2008, **9**: 563-567

[9] Mahzoul H, Brilliac J F, Gilot P. *Applied Catalysis B: Environmental* [J], 1999, **20**: 47-55

[10] Westerberg B, Fridell E. *Molecular Catalysis A: Chemical* [J], 2001, **165**: 249-263

[11] Sedlmair C, Seshan K, Jentys A, et al. *Journal of Catalysis* [J], 2003, **214**: 308-316

[12] Gongshin Q, Ralph T, Yang. *J Phys Chem B* [J], 2004, **108**: 15 738-15 747

[13] Zhong B W, Boqiong J, Yue L, et al. *Environ Sci Technol* [J], 2007, **41**: 5 812-5 817

[14] David J, Elodie F, et al. *Applied Catalysis B: Environmental* [J], 2003, **45**: 147-159

[15] Phuc N, Courtois X, et al. *Applied Catalysis B: Environmental* [J], 2011, **102**: 353-361

A Study on Storage-reduction of NO_x Over Pd/Mn/Ba/Al Catalyst

LIU Yun, ZHANG Zhao-shun, XU Li, ZHANG An-jie, SHI Chuan*

(Laboratory of Plasma Physical Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The performance of NO_x storage capacity (NSC) and the activity of storage-reduction over Pd/Ba/Al₂O₃ and Pd/Mn/Ba/Al₂O₃ catalyst were investigated at different temperatures. The Pd catalysts were prepared by incipient impregnation and characterized by TPD, TPSR and DRIFTS. The results indicated that the addition of Mn can promote the NO_x storage performance of the Pd/Ba/Al catalyst at low temperatures due to the easier adsorption of NO in the form of nitrite on Mn. Therefore, the NSC increased 87% at 30 °C, 59% at 100 °C, 32% at 200 °C and 91% at 300 °C, respectively. The results of storage-reduction cyclings showed that the NO_x conversion of Pd/Mn/Ba/Al increased 5% at 200 °C and 37% at 300 °C, while slightly decreased at 400 °C.

Key words: NO_x; Pd/Mn/Ba/Al; NO_x storage; reduction