

性能与排放

钾铜铈锆复合金属氧化物催化氧化碳烟颗粒的研究

龚星宇, 管 斌, 李 珂, 林 赫

(上海交通大学动力机械与工程教育部重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 利用自蔓延高温燃烧合成法(SHS)在商用空白催化型柴油颗粒过滤器(CDPF)载体上涂覆制备了一系列 CuCeZrO_{2-8} 及 KCuCeZrO_{2-8} 催化剂, 并利用碳烟颗粒快速加载装置对 CDPF 载体加载, 以模拟真实的柴油机碳烟颗粒情况。程序升温氧化活性测试结果显示: CuCeZrO_{2-8} 催化剂在通入 $800 \times 10^{-6} \text{NO}/6.5\% \text{O}_2/\text{N}_2$ 混合气时, 通过在低温下氧化 NO 成 NO_2 来氧化碳烟颗粒; 同时在铜(Cu)成分为 90% 时有最好的氧化活性; 加入钾(K)之后, 碳烟颗粒的低温氧化活性得到进一步改善, 在 K 取代 Cu 含量的 20% 时活性最佳。研究表明: 这两种催化剂有望取代贵金属 Pt 成为新型非贵金属 CDPF 催化剂。

关键词: CDPF; 催化剂; 碳烟颗粒; 氧化活性; 自蔓延高温燃烧合成法

中图分类号: TK421⁺.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4357(2017)04-0024-07

Study on the Catalytic Oxidation of Carbon Soot Particles with Potassium Copper Cerium Zirconium Composite Metal Oxides

Gong Xingyu, Guan Bin, Li Ke, Lin He

(Key Laboratory for Power Machinery and Engineering of the Ministry of Education, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract: A series of CuCeZrO_{2-8} and KCuCeZrO_{2-8} catalysts have been one step synthesized and coated in commercial blank CDPF vectors by self propagating high temperature synthesis (SHS) method, and soot particles are loaded with a PM fast loading device to CDPF vectors to simulate the real diesel condition of carbon soot particles. Temperature programmed oxidation activity test results show that the catalyst CuCeZrO_{2-8} oxidized particles through the low temperature oxidation of NO to NO_2 in the $800 \times 10^{-6} \text{NO}/6.5\% \text{O}_2/\text{N}_2$ mixed gas. The one with 90% of Cu had the best oxidation activity. After the addition of K, the low temperature oxidation activity of the particles was further improved, and the catalysts with 20% K replaced of 90% Cu had the best activity. The above two catalysts could replace noble metal Pt to be a new kind of non-noble metal CDPF catalyst.

Key words: CDPF; catalyst; carbon soot particle; oxidative activity; SHS method

0 引 言

柴油机排放的碳烟颗粒已经对环境造成了严重的影响。减少碳烟颗粒排放的方法之一是利用催化型柴油机颗粒过滤器(CDPF)过滤碳烟颗粒, 然后通过催化氧化 NO 生成的高氧化性 NO_2 来氧化碳

烟颗粒^[1], 从而实现 CDPF 中的碳烟颗粒再生。国内外对多种 CDPF 催化剂进行了研究, 包括铈(Ce)基催化剂中加入过渡金属催化剂^[5-9]、贵金属催化剂^[2-4]、过渡金属催化剂^[10]和熔融盐^[11]等。目前商业常用的 CDPF 催化剂是铂(Pt)催化剂, 但是 Pt 的价格昂贵, 成本过高, 急须研发出新型

收稿日期: 2017-01-05; 修回日期: 2017-01-17

作者简介: 龚星宇(1989-), 男, 硕士生, 主要研究方向为内燃机排放控制技术, E-mail: gzm6285699@163.com。

的低成本催化剂来部分甚至完全取代 Pt 催化剂。

研究发现：CuO-CeO₂ 催化剂能高效地将 NO 氧化成 NO₂^[12]，有希望替代贵金属成为低价高效的催化剂；而且除了将 NO 氧化成 NO₂ 的活性外，还有其他的因素影响碳烟颗粒燃烧速率，例如，Ce 基催化剂中晶格氧的迁移性和活性氧的生成量^[12]。CuO 催化剂中 Cu²⁺ 有高的迁移性并且与 Ce 发生协同作用，有助于碳烟颗粒燃烧^[13]。研究发现：在 CeO₂ 中加入锆 (Zr) 能提高催化剂的热稳定性，从而显著提高催化剂催化氧化碳烟颗粒的活性^[13]。A. Bueno López^[14] 发现：Cu-Ce-Zr 催化剂在 400 °C 下催化氧化碳烟颗粒的活性已经接近了 Pt 催化剂。最近甚至已经发现：Cu-Ce 催化剂由于其优良的 NO 氧化活性^[15]，使得其在 450 °C 时有比 Pt 催化剂更好的催化碳烟颗粒氧化的活性^[15]。

研究发现：碳烟颗粒与催化剂的接触显著影响着氧化反应动力学。Laversin^[15] 发现：在 K-Cu-Zr 催化剂中，K 不仅改善了碳烟颗粒和催化剂的接触，而且使过渡金属氧化物和基底氧化物中参与反应的活性氧数量增多，但 K 的热稳定性差。Xiaodong Wu^[16] 发现：Ce-Zr 催化剂成分的比例为 Ce:Zr = 1:1 时具有最好的氧化活性、最高的比表面积和高温下最好的储钾能力。

通常把碳烟颗粒和催化剂混合物在研钵中碾压后的接触称为“紧接触”，把用调和刀搅拌混合的接触称为“松接触”。以往在实验室中研究测试 CDPF 催化剂活性时，都是利用催化剂粉末和碳烟颗粒混合之后在 O₂/NO/N₂ 的混合气中进行测试，但是真实柴油机工况下 CDPF 催化剂是涂覆在载体上来催化氧化碳烟颗粒的。本文利用 PM 快速加载装置对 CDPF 样品进行碳烟颗粒加载，使得碳烟颗粒和催化剂的接触更接近于真实柴油机 CDPF 中的松接触。在加载之前，使用 SHS 法在 CDPF 载体上涂覆制备了 CuCeZrO_{2.8} 和 KCuCeZrO_{2.8} 催化剂。这两种催化剂的催化活性通过程序升温系统及傅里叶红外光谱仪来测试；比表面积通过 BET 法测试；晶体物相结构通过 X 射线衍射技术 (XRD) 测试；表面元素价态通过 X 射线光电子能谱分析技术 (XPS) 测试；表面反应吸附态通过漫反射傅立叶变换红外光谱原位技术 (in situ DRIFTS) 测试。

1 实验部分

1.1 CDPF 样品制备

本实验将从优美科 (Umicore) 公司购买的 CDPF 载体切成长度为 20 mm，直径为 10 mm 的样

品。涂覆制备催化剂前要对样品进行预处理：将样品放入 15% 的双氧水溶液中进行预处理，溶液的量以刚好覆盖基体为准；在室温条件下将样品浸泡 3 h 后，用蒸馏水洗涤至 pH = 7，然后在 110 °C 下烘干 5 h，260 °C 下焙烧 1 h，450 °C 下焙烧 3 h 以备用。

1.2 催化剂的制备涂覆

本实验使用 SHS 法 (自蔓延高温燃烧合成法) 在 CDPF 载体上一步涂覆制备催化剂，总共涂覆制备了 8 种催化剂：一种纯 CeZrO_{2.8} 催化剂、一种纯 CuO 催化剂、三种 CuCeZrO_{2.8} 催化剂和三种 KCuCeZrO_{2.8} 催化剂。使用 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O、Zr(NO₃)₄ · 5H₂O、Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 和 KNO₃ 作为制备催化剂的前驱物。

在经过预处理的 CDPF 样品上使用 SHS 法一步涂覆制备催化剂的具体步骤如下：

(1) 根据所要制备的催化剂的化学式，按化学计量比称取适量药品，均匀混合后在去离子水中充分溶解，然后加入作为液相燃料的甘氨酸，并于 50 °C 下充分加热搅拌 1 h；

(2) 将 CDPF 样品浸入上述前驱体燃烧液中，使燃烧液充分均匀分布于蜂窝载体壁面上，这一过程一般需要 1 min；

(3) 将浸泡后 CDPF 样品载体放入马弗炉 (提前将炉温调节至 350 °C) 中快速燃烧合成，这一过程需要 8 min；

(4) 将 CDPF 样品从马弗炉中取出，在空气中快速冷却 1 min；

(5) 重复 (2) ~ (4) 步骤 10 次；

(6) 将涂覆好的蜂窝载体放入 450 °C 马弗炉中焙烧 5 h，以增强涂覆的牢固度。

1.3 碳烟加载

PM 快速加载装置如图 1 所示。在其中通入高压氮气，利用文丘里效应将落入文氏管喉口处的碳烟颗粒从喷嘴喷出，形成喷雾气溶胶，然后流经 CDPF 样品并捕集气溶胶中的碳烟颗粒。加载时空速为 35 000 h⁻¹^[17]。实验用的碳烟颗粒为德固赛炭黑颗粒 Printex-U，该种颗粒粒径 25 nm，比表面积 100 (m² · g⁻¹)。碳烟颗粒下落量由调节漏斗的振动频率来控制，下落量的可调范围为 5 ~ 60 (mg · h⁻¹)，加载时下落量控制在 10 (mg · h⁻¹)。CDPF 样品载体的碳烟加载量为 4.8 (g · L⁻¹) (柴油机碳烟颗粒捕集器上的为 4 ~ 6 (g · L⁻¹))，碳烟的加载量是通过称量加载前后的 CDPF 样品质量差来确定的。将 CDPF 样品外包 0.5 mm 厚的硅酸铝

纤维纸, 然后放置在内径为 11 mm 的石英管中点处。

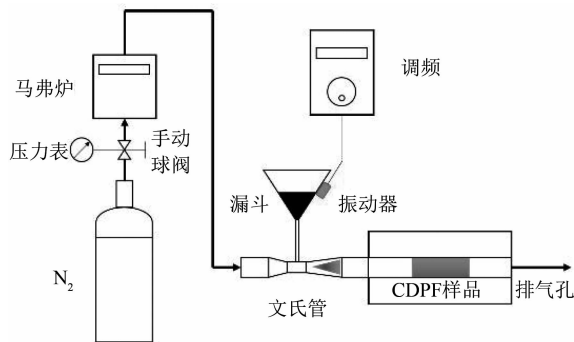


图 1 PM 快速加载装置

1.4 催化剂表征

催化剂的比表面积是利用 BET 法在 0.05 ~ 0.3 分压范围内分析等温线测出。N₂ 的吸附脱附等温线由仪器 Quantachrome NOVA 1000a 自动气体吸附装置在 -196 °C 下测得。在 N₂ 吸附之前, 所有样品分别在 100、150、200 和 250 °C 下脱气 10 min, 然后在 50 °C 和 300 °C 的真空下处理 30 min。

催化剂的 XRD 图谱用计算机控制, 辐射源为 CuK α ($\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$) 的 Rigaku D/max-2200/PC X 射线衍射仪测得。样品放置在深 1 mm 的样品架上。XRD 图谱在 2θ 为 $20^\circ \sim 90^\circ$ 的范围内, 以 0.02° 的扫描步长、 $2\theta = 5/((^\circ) \cdot \text{min}^{-1})$ 的扫描速度记录得到。通过与粉末衍射国际文件中心的衍射数据匹配来识别结晶相。

X 射线光电子能谱学 (XPS) 用来分析催化剂的表面性质和活性物种浓度。XPS 所用仪器为激发光源为 MgK α 辐射物 ($h\nu = 1\ 253.6\ \text{eV}$) 的 RBD 升级版 PHI 5000C ESCA 科学电子能谱仪 (PerkinElmer)。实验条件为电压 14 kV、功率 250 W, 分析器背压约为 $5 \times 10^{-8}\ \text{Pa}$ 。为了消除表面电荷的影响, K (2p)、Cu (2p)、Ce (3d)、Zr (3d) 和 O (1s) 的束缚能以 C (C1s = 284.6 eV) 中 C-(C-H) 的成分为标准来校准。

原位漫反射红外光谱图通过在 Thermo NICOLET 6700 FTIR 分光仪上装备的原位漫反射池中的高灵敏度碲镉汞探测器 (MCT-A) 来检测。30 mg 催化剂被磨成粉状后放入原位漫反射池中。气体池温度由 Omega 温度控制器精确控制。在记录原位漫反射红外光谱前, 在原位池中通入 6.5% 的 O₂/N₂ 混合气, 350 °C 下预处理 0.5 h 后采集背景光谱; 然后在总流量为 500 (ml · min⁻¹) 下调节质量流量计, 通入 $800 \times 10^{-6}\ \text{NO}/6.5\% \text{O}_2/\text{N}_2$ 混合气体 30 min。试验中红外光谱测试范围为 650 ~

4 000 cm⁻¹, 分辨率设置为 4 cm⁻¹。

1.5 催化剂活性测试

催化剂活性通过程序升温氧化反应系统来评价。反应前, 把加载好碳烟的 CDPF 样品放入内径为 10 mm 的石英管反应器中; 氧化反应温度以 2.5 (°C · min⁻¹) 升温速率从室温升至 650 °C 并在 650 °C 维持 0.5 h。通入 $800 \times 10^{-6}\ \text{NO}/6.5\% \text{O}_2/\text{N}_2$ 混合气体, 气流量 500 (ml · min⁻¹), 对应的每小时空速 (GHSV) 为 30 000 h⁻¹。从反应器出来的 CO₂、CO、NO₂ 和 NO 的浓度由量化软件 OMNIC 通过傅里叶红外光谱气体分析仪 (Thermo Nicolet 6700) 测量。实验前, 所需的各种气体浓度由 Omnic Quantpad 软件定量化, 气体的标定通过 Quantpad 利用四个光谱吸收标准来生成其标准曲线。

2 实验结果与分析

2.1 催化剂表征

SHS 法制得的催化剂的 BET 比表面积相对较高, 如表 1 所示。

表 1 催化剂的化学成分和比表面积

催化剂	Cu 含量/ (mol%)	K 含量/ (mol%)	K/(K + Cu) 原子比例	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)
CeZrO _{2-δ}	-	-	-	70.4
Cu _{0.1} Ce _{0.45} Zr _{0.45} O _{2-δ}	10	-	-	61.3
Cu _{0.5} Ce _{0.25} Zr _{0.25} O _{2-δ}	50	-	-	46.5
Cu _{0.9} Ce _{0.05} Zr _{0.05} O _{2-δ}	90	-	-	38.6
CuO	100	-	-	40.2
K _{0.09} Cu _{0.81} Ce _{0.05} Zr _{0.05} O _{2-δ}	81	9	0.1	34.5
K _{0.18} Cu _{0.72} Ce _{0.05} Zr _{0.05} O _{2-δ}	72	18	0.2	28.4
K _{0.45} Cu _{0.45} Ce _{0.05} Zr _{0.05} O _{2-δ}	45	45	0.5	19.2

XRD 结果如图 2 所示, 可以看出: CeZrO_{2- δ} 中加入 K、Cu 后在 8 个主要的 2θ 角位置 (23.6°、29.3°、32.6°、33.8°、35.4°、38.6°、48.8°、58.1°) 出现了明显的衍射峰, 其中 23.6°、32.6° 对应 K 的衍射峰, 35.4°、38.6° 对应 Cu 的衍射峰, 48.8°、58.1° 对应 Ce 的衍射峰, 29.3°、33.8° 对应 Zr 的衍射峰, 说明 K、Cu 在 Ce-Zr 上共存并高度分散在 Ce-Zr 晶格中。由于 K 的熔点较低, 有利于各种物质的均匀混合, 加 K 后在催化剂表面下形成 K-Cu-Ce-Zr 固溶体, 并且从 Cu、Ce、Zr 的衍射峰可以看出: 由于 K 的低温熔融性, 使得 Cu-Ce-Zr 的晶粒更为分散, 从而导致催化剂 K_{0.18}Cu_{0.72}Ce_{0.05}Zr_{0.05}O_{2- δ} 的衍射峰减弱, 在催化剂制备过程中不易烧结, 提高了催化剂的稳定性^[15]。

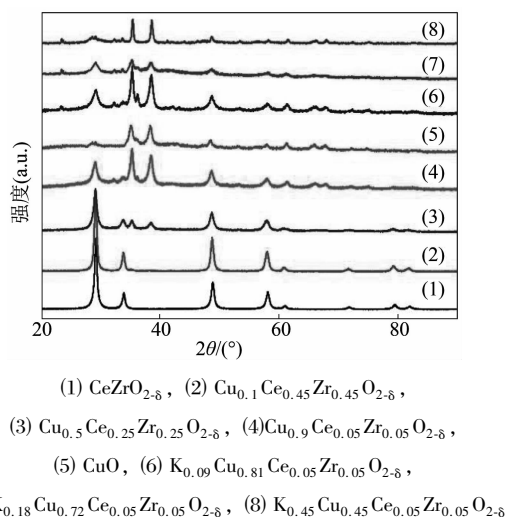


图2 不同催化剂的X射线衍射图

图3为不同催化剂的XPS谱图。三张谱图都在Zr 3d 3/2的结合能位置出现峰值,说明Zr在三种催化剂中主要以 Zr^{4+} 的形式存在。在谱图(3)上可以明显看到在结合能为292.3 eV处K 2p的结合能峰值与 $\text{Cu}_{0.9}\text{Ce}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_{2-8}$ 的谱图相比,K加入后Ce 3d和Cu 2p的结合能位置基本一致。Ce 3d 3/2和Ce 3d 5/2结合能位置分别在902.0和884.0 eV。从谱图(2)、(3)看出:两种催化剂中的Ce主要以 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 形式存在,而且 $\text{K}_{0.18}\text{Cu}_{0.72}\text{Ce}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_{2-8}$ 中的 Ce^{4+} 含量更高,这说明K部分取代Cu后,为了保持催化剂分子的电中性,分子中的 Ce^{3+} 转变成 Ce^{4+} ,而 Ce^{4+} 能够将 O_2 氧化成活性氧,从而进一步氧化碳烟颗粒和NO。 CuO 和 Cu_2O 的Cu 2p的结合能值分别为933.8和932.5 eV。从谱图(2)、(3)中可以看出:催化剂中的活性组分Cu以 Cu^{2+} 和 Cu^+ 的混合形式存在, $\text{K}_{0.18}\text{Cu}_{0.72}\text{Ce}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_{2-8}$ 催化剂中 Cu^+ 含量更高,说明添加K后催化剂的 Cu^+ 含量提高。结合XRD研究表明:K的加入可提高Cu-Ce-Zr晶粒的分散度,使其更易于还原,因此催化剂表面的活性位 Cu^{2+} 和 Cu^+ 多以 Cu^+ 存在;并且还能阻止或减慢活性组分Cu晶粒的长大、烧结,有利于提高催化剂的高温活性。在 Ce^{4+} 和 Cu^+ 的协同作用下,催化剂得以维持较高的催化活性。

2.2 催化剂活性测试

本实验首先对空白CDPF样品和商业涂覆Pt的CDPF样品的碳烟颗粒氧化活性进行了测试,以便和涂覆制备的催化剂活性进行对比。空白CDPF样品和商业涂覆Pt的CDPF样品的碳烟颗粒氧化活性如图4所示。图5给出了相应的氧化NO为 NO_2 的活性。可以看到:空白载体几乎不能将NO氧化为

NO_2 ,只能通过 O_2 来氧化碳烟颗粒,在610 °C达到最大氧化碳烟颗粒速率, CO_2 选择性(molar ratio of $\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{CO})$,指氧化C生成的 CO_2 摩尔质量在氧化生成的 CO_2 和 CO 摩尔质量之和中的占比)很差(36.8%)。Pt将NO氧化成 NO_2 的能力很强,商业涂覆Pt样品在365 °C时达到最大的NO转化率(23.2%),在500 °C达到最大氧化碳烟颗粒速率,且具有较高的 CO_2 选择性(95.3%)。

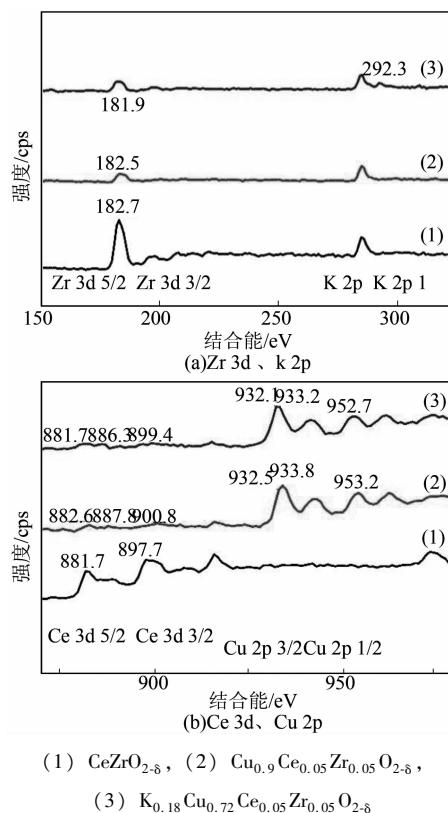


图3 不同催化剂的XPS谱

涂覆了不同含量Cu的 CuCeZrO_{2-8} 催化剂的CDPF样品的碳烟颗粒氧化活性如图6所示。图7给出了相应的氧化NO为 NO_2 的活性。可以看到:不加Cu时, CeZrO_2 催化剂只能将少量(9.8%)的NO转化为 NO_2 ,比Pt催化剂氧化NO成 NO_2 的活性差。反应是由Ce基吸收氧气中的O原子后转化为活性氧,吸附NO氧化成 NO_2 ,从而氧化碳烟颗粒。在温度530 °C时达到最大氧化碳烟颗粒速率。由于 NO_2 量较少,故 CO_2 选择性较低(55.9%)。加入Cu后,随着Cu含量的增加,催化剂氧化NO成 NO_2 的活性越来越好,在Cu含量为90%时活性最优。由于Ce和Cu的价态变化特性 $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$,都能将NO氧化成 NO_2 。对比可以看出: CuO 比 CeZrO_{2-8} 的NO氧化活性要好得多,所以Cu相对含量较高的催化剂的NO氧化活性要好。这主要是由于Cu均匀分散在

CeZrO_{2-δ}晶格中,并形成强烈的协同效应,大大提高了Cu_{0.9}Ce_{0.05}Zr_{0.05}O_{2-δ}催化剂的NO氧化活性。在297 °C时达到最大NO转化效率(37.9%),同时降低了碳烟颗粒的起燃温度;反应温度在410 °C时达到最大氧化碳烟颗粒速率,而且有较高的CO₂选择性(96.4%)。实验表明:CuCeZrO_{2-δ}催化剂的性能要优于商业用Pt催化剂。其他不同Cu含量的催化剂性能参数见表2。

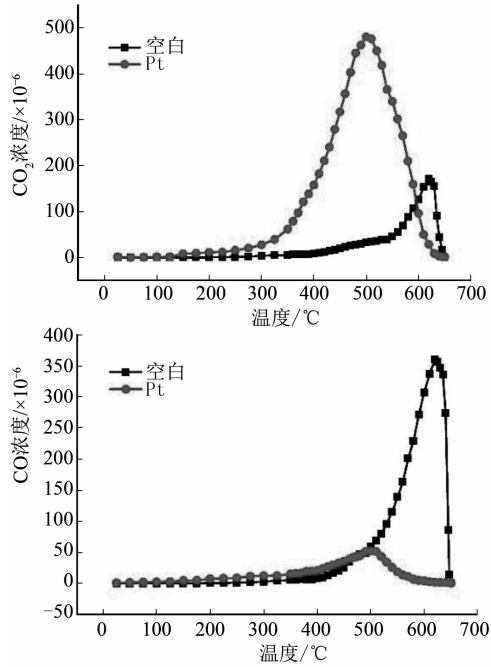


图 4 不同催化剂的碳烟颗粒氧化活性

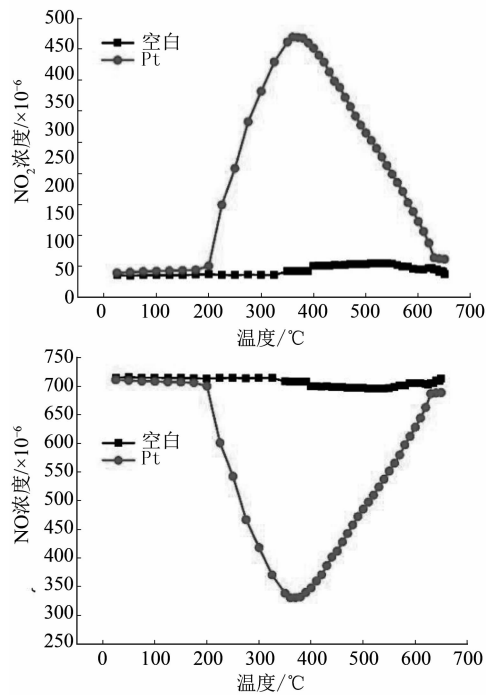


图 5 不同催化剂的NO氧化活性

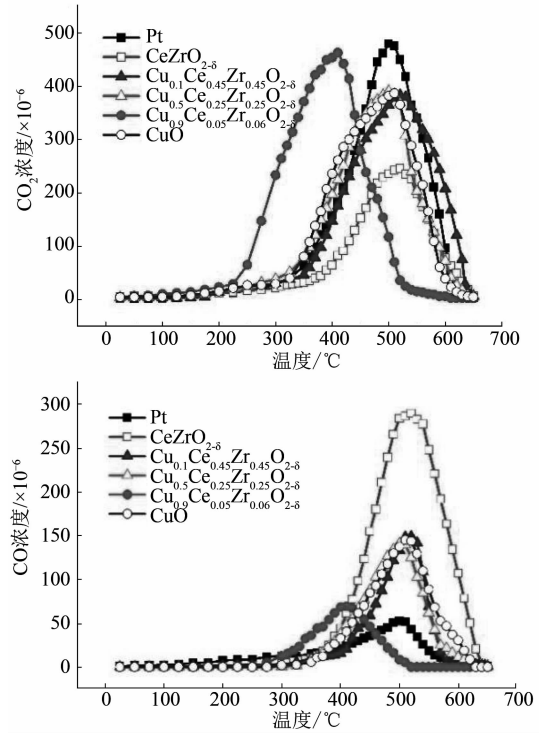


图 6 不同催化剂的碳烟颗粒氧化活性

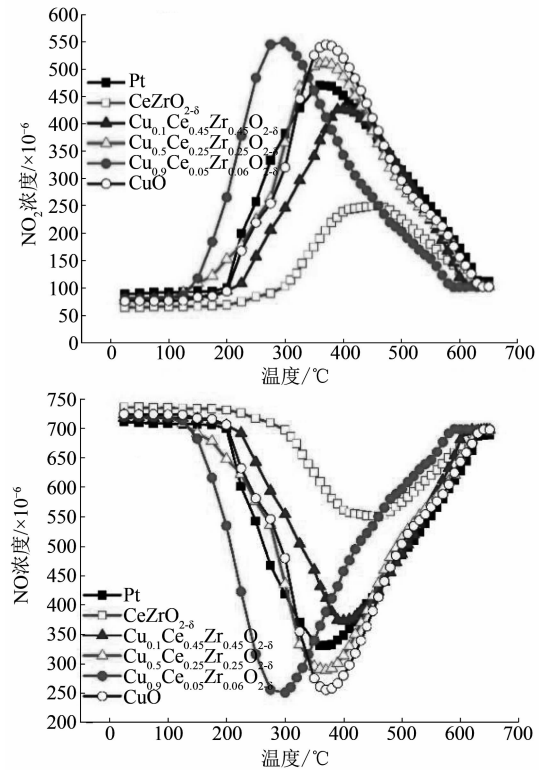


图 7 不同催化剂的NO氧化活性

在最优催化剂Cu_{0.9}Ce_{0.05}Zr_{0.05}O_{2-δ}基础上,本实验进一步利用具有低温熔融性的K元素来部分取代Cu。不同K含量的KCuCeZrO_{2-δ}催化剂CDPF样品的碳烟颗粒氧化活性如图8所示。图9给出了相应的氧化NO为NO₂的活性。K含量过少或者过

多都会使 NO 的转化效率不升反而略微下降，而当 K 取代 Cu 的含量为 20% 时，具有最好的 NO 氧化性，并进一步降低了碳烟颗粒的起燃温度；在 347 °C 时达到最大氧化速率，并有更高的 CO₂ 选择性 (98.1%)；其余加了 K 的催化剂的碳烟颗粒起燃温度都得到了一定程度的降低。这是由于 K 不仅改善了催化剂和碳烟颗粒之间的接触，还能增加 Cu 和 Ce 中生成的活性氧来参与反应。

表 2 催化剂的催化性能

催化剂	NO 最大转化率/(mol%)	NO 最大转化率温度/°C	CO ₂ 选择性/(mol%)	碳烟最大氧化温度/°C
Pt	23.2	365	95.3	500
CeZrO ₂	9.8	457	55.9	522
Cu _{0.1} Ce _{0.45} Zr _{0.45} O _{2-δ}	26.2	402	86.1	517
Cu _{0.5} Ce _{0.25} Zr _{0.25} O _{2-δ}	32.1	371	89.5	497
Cu _{0.9} Ce _{0.05} Zr _{0.05} O _{2-δ}	37.9	298	96.4	410
CuO	36.6	359	87.8	515
K _{0.09} Cu _{0.81} Ce _{0.05} Zr _{0.05} O _{2-δ}	31.9	310	94.8	372
K _{0.18} Cu _{0.72} Ce _{0.05} Zr _{0.05} O _{2-δ}	39.6	307	98.1	347
K _{0.45} Cu _{0.45} Ce _{0.05} Zr _{0.05} O _{2-δ}	31.5	302	93.2	356

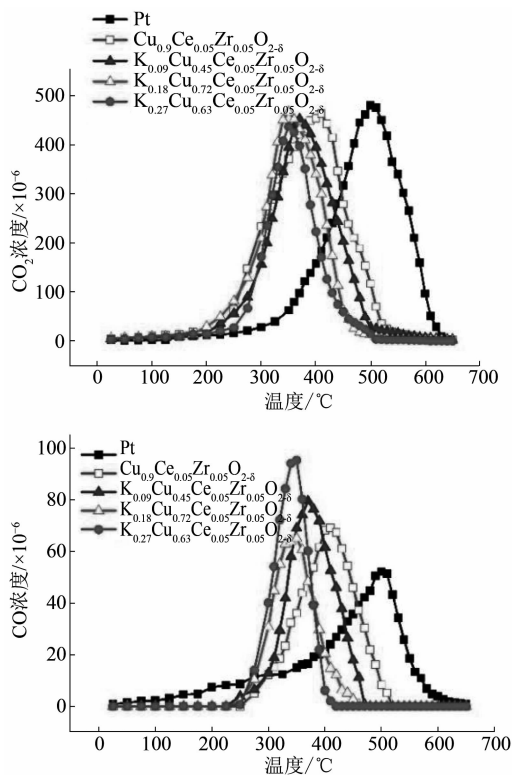


图 8 不同催化剂的碳烟颗粒氧化活性

图 10 是在 350 °C 下、800 × 10⁻⁶ NO/6.5% O₂/N₂ 混合气中，测得的四种催化剂不同时间的红外光谱。通入混合气 1 min 后，在红外光谱上就能

检测到特征谱峰。从得到的稳定谱图中可以看出：特征谱峰强度随着时间增加而增强。图中四种催化剂表面都分别吸附了 NO，并逐步转化为各类亚硝酸盐和硝酸盐物种，位于 1 286、1 490、1 545 cm⁻¹ 处的谱峰属于单齿亚硝酸盐物种，位于 1 237、1 572 cm⁻¹ 处的谱峰属于双齿硝酸盐物种，位于 1 196、1 640 cm⁻¹ 处的谱峰属于桥式硝酸盐物种。从 5 min 开始，在 1 490 和 1 237 cm⁻¹ 处的谱峰观察到螯合硝基化合物，在 1 380 cm⁻¹ 处的谱峰属于亚硝基化合物，在 1 920 cm⁻¹ 处的谱峰是属于硝基化合物，说明 Cu_{0.9}Ce_{0.05}Zr_{0.05}O_{2-δ} 催化剂表面能大量吸附 NO，吸附特征峰在 1 min 后就出现，同时在 5、10 和 30 min 后比其它催化剂更显著，说明 Cu_{0.9}Ce_{0.05}Zr_{0.05}O_{2-δ} 不仅具有强的氧化 NO 性，更有很好的储 NO₂ 能力。

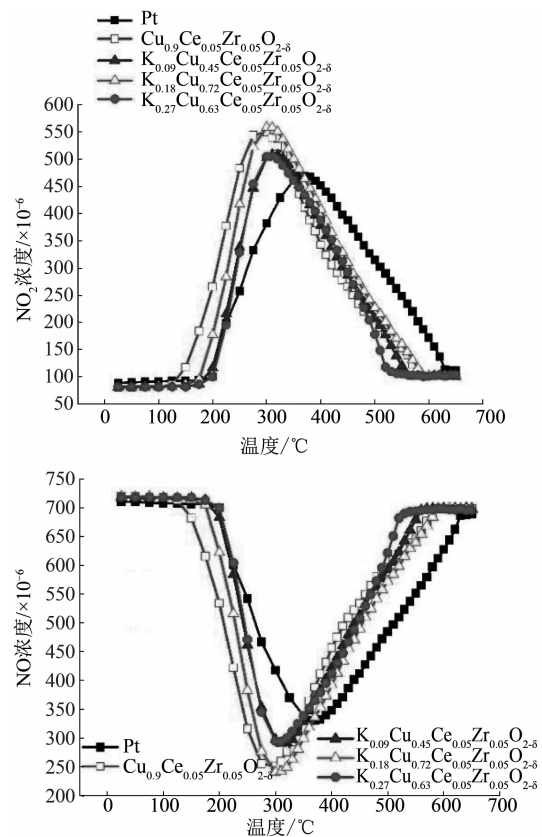


图 9 不同催化剂的 NO 氧化活性

Cu_{0.9}Ce_{0.05}Zr_{0.05}O_{2-δ} 催化剂谱图中，在波段范围 1 400 ~ 1 625 cm⁻¹ 和 1 240 ~ 1 290 cm⁻¹ 内出现峰值，表明吸附了不同的硝酸盐和硝基种类。在相应波段内，Cu_{0.9}Ce_{0.05}Zr_{0.05}O_{2-δ} 和 K_{0.18}Cu_{0.72}Ce_{0.05}Zr_{0.05}O_{2-δ} 的表面都形成了比 CeZrO_{2-δ} 和 CuO 更为丰富的谱峰，而 K_{0.18}Cu_{0.72}Ce_{0.05}Zr_{0.05}O_{2-δ} 谱峰最多，故形成的硝酸盐和硝基种类最多。这表示不仅是表面的 Ce，而且 K、Cu 都成为了活性位，在 K、Cu、Ce 和其

他形式的硝酸盐表面形成了Ce-NO₃-Cu、Ce-NO₃-K、K-NO₃-Cu 等的组合，而且这些硝酸盐在 350 °C 时可以稳定键合在活性位上。

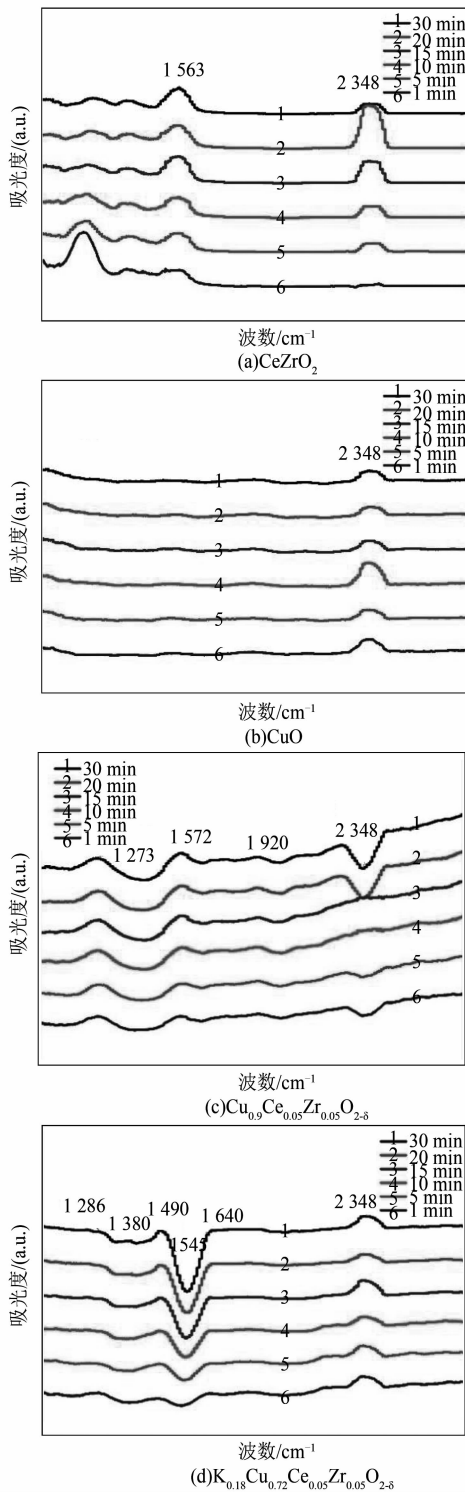


图 10 在 800×10^{-6} NO + 6.5% O₂, 350 °C 下不同时间的催化剂的红外光谱

3 结 论

使用未涂覆催化剂的 CDPF 样品氧化碳烟颗粒

物时，在 610 °C 时达到最大氧化速率，且 CO₂ 的选择性只有 36.8%；涂覆了 Pt 的商用 CDPF 样品在 500 °C 时达到最大碳烟颗粒氧化速率，CO₂ 的选择性达 95.3%；涂覆 Cu_{0.9}Ce_{0.05}Zr_{0.05}O_{2.5} 催化剂的 CDPF 样品在 410 °C 时达到最大碳烟颗粒氧化速率，CO₂ 的选择性达 96.4%；而涂覆了 K_{0.18}Cu_{0.72}Ce_{0.05}Zr_{0.05}O_{2.5} 催化剂的 CDPF 样品载体在 347 °C 时就达到最大碳烟颗粒氧化速率，而且 CO₂ 的选择性为 98.1%。

由 XPS 谱图及原位红外光谱分析可知：NO₂ 可以在低温下氧化碳烟颗粒。由于 Ce 和 Cu 的价态变化特性生成了许多活性氧来氧化 NO 成 NO₂，而且 Cu²⁺ 具有很强的迁移性，均匀分散在 Ce 晶格里与 Ce⁴⁺ 产生协同效应，生成 Ce-NO₃-Cu 组合，进一步吸附氧化 NO，从而产生更多的 NO₂，在低温下充分氧化碳烟颗粒。加入 K 以后，形成熔融盐进一步改善了碳烟颗粒和催化剂的接触，并且可以将更多的由 Cu 和 Ce 生成的活性氧带入氧化反应中。以上研究表明：这两种催化剂性能都优于商业涂覆 Pt 的 CDPF 样品，有望取代贵金属 Pt 成为新型非贵金属 CDPF 催化剂。

参 考 文 献

- [1] 杨华龙, 齐英杰, 郭秀荣, 等. 柴油机尾气堇青石 CDPF 检测的研究 [J]. 森林工程, 2015, 31 (4): 68-72.
- [2] FU X R, LIU Y, YAO W Y, et al. One-step synthesis of bimetallic Pt-Pd/MCM-41 mesoporous materials with superior catalytic performance for toluene oxidation [J]. Catalysis Communications, 2016, 83: 22-26.
- [3] LIU S, WU X D, WENG D, et al. NO_x-assisted soot oxidation on Pt-Mg/Al₂O₃ catalysts; magnesium precursor, Pt particle size, and Pt-Mg Interaction [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51 (5): 2271-2279.
- [4] GIMENEZ-MANOGIL J, GARCIA-GARCIA A. Opportunities for ceria-based mixed oxides versus commercial platinum-based catalysts in the soot combustion reaction mechanistic implications [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 129: 227-235.
- [5] 冯谦, 楼狄明, 谭丕强, 等. 催化型 CDPF 对车用柴油机气态污染物的影响研究 [J]. 燃料化学学报, 2014 (12): 1513-1521.
- [6] ANEGGI E, LEITENBURG C D, TROVARELLI A, et al. Higher activity of diesel soot oxidation over polycrystalline ceria and ceria-zirconia solid solutions from more reactive surface planes [J]. Catalysis Today, 2012, 197 (1): 119-126.

(下转第 35 页)

都是采用热电偶测量, 因此热电偶信号采集的准确与否显得尤为重要。热电偶测量温度的原理即根据一张绘制好的热电偶分度表, 把测量得到的正负极之间的电势差与相应的温度值一一对应, 以此获得测量温度。利用 Fluke744 标准信号发生器可以向传感器输入任意 mV 级精度的电势差, 在上位机中可以读出各点由测试系统得出的温度, 对照 OMEGA 官方提供的 K 型热电偶参考表, 即可得出测量误差。以三缸排温、六缸排温、涡轮后排温测量误差为例, 如图 8, 可以看出: 测量温度越高, 测试系统的误差越小, 这是非常有利的。

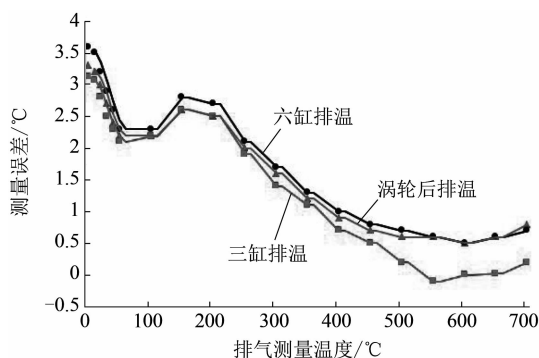


图 8 热电偶温度测量误差

同时也能根据发动机的结构从采集到的信息定性反向验证。例如 1、2、3 缸排气总管的冷却水套相比 4、5、6 缸更长, 因此对应的在涡轮前安装的两个传感器测量得到的排温 1 比排温 2 的温度略低。

5 结 论

本文针对双燃料发动机的测试特点, 结合 LabVIEW 虚拟仪器的优点, 设计开发了发动机试验台架测试系统。经过开机试验, 验证了测试系统各信号的测量精度, 实现了测试系统的设计开发。

参考文献

- [1] 张晓娟. 基于 LabVIEW 的发动机台架测试系统研究 [D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2008.
- [2] 严昭莹, 李小杰, 张美娟. 基于 PXI 总线的高精度同步数据采集卡设计 [J]. 工业仪表与自动化装置, 2011, (4): 41-44.
- [3] NI DAQ M Series. NI User Manuals [R]. 2008.
- [4] 李朝青, 刘艳玲. 单片机原理及接口技术 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2013.
- [5] 陈树学. LabVIEW 实用工具详解 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2014.
- [6] 李朝青, 刘艳玲. 单片机原理及接口技术 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2013.
- [7] GROSS M S, ULLAMA, QUERINI C A. Diesel particulate matter combustion with CeO_2 as catalyst. Part I: System characterization and reaction mechanism [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2012, 352 (1): 86-94.
- [8] OLIVEIRA C F, GRACIA F A C, ARAUJO J L, et al. Effects of preparation and structure of cerium-zirconium mixed oxides on diesel soot catalytic combustion [J]. Applied Catalysis A: General, 2012, S413-414 (4): 292-300.
- [9] ZOUAOUI N, ISSA M, KEHRRI D, et al. CeO_2 catalytic activity for soot oxidation under NO/O_2 in loose and tight contact [J]. Catalysis Today, 2012, 189: 65-69.
- [10] WAGLOEHNER S, KURETI S. Modelling of the kinetics of the catalytic soot oxidation on Fe_2O_3 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 129: 501-508.
- [11] BIN F, SONG C, LY G, et al. Soot low-temperature combustion on Cu-Zr/ZSM-5 catalysts in O_2/He and $\text{NO}/\text{O}_2/\text{He}$ atmospheres [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34: 2303-2311.
- [12] HAN Z W, XU S, XIE L F, et al. Study on the application of emulsion explosives in synthesizing nanostructured ceria [J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2014, 50 (4): 477-482.
- [13] JEONG D W, NAH S, SHIM J O, et al. A crucial role for the $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ support for the low temperature water gas shift reaction over Cu-CeO₂-ZrO₂ catalysts [J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5 (7): 3706-3713.
- [14] GIMENEZ-MANOGIL J, BUENO-LOPEZ A, GARCIA-GARCIA A. Preparation, characterization and testing of $\text{CuO/Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ catalysts for NO oxidation to NO_2 and mild temperature diesel soot combustion [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, S152-153 (4): 99-107.
- [15] L-AVERSIN H, COURCOT D, ZHILINSKAYA E A, et al. Study of active species of Cu-K/ZrO₂ catalysts involved in the oxidation of soot [J]. Journal of Catalysis, 2006, 241 (2): 456-464.
- [16] XU X D, LIU D X, LI K, et al. Role of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ in diesel soot oxidation and thermal stability of potassium catalyst [J]. Catalysis Communications, 2007, 8 (8): 1274-1278.
- [17] 邹玉红, 卢勇, 裴普成. 基于配气正时的柴油机高排气背压性能优化 [J]. 车用发动机, 2014 (6): 39-44.

(上接第 30 页)