

性能与排放

MnCePrO_{2-δ} 复合氧化物在 O₂ 及 NO_x 气氛中 对柴油机颗粒的氧化活性研究

黄 勇¹, 王可欣¹, 管 斌¹, 倪 虹², 林 赫¹

(1. 上海交通大学, 上海 200240; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘 要: 将采用自蔓延高温燃烧合成法(SHS)制备的一系列 MnCePrO_{2-δ} 复合氧化物催化剂以及贵金属 Pt 催化剂涂覆于空白的 DPF 载体上, 对其同时去除柴油机尾气中碳烟颗粒物和氮氧化物反应的催化活性进行研究。结果表明: MnCePrO_{2-δ} 系列催化剂在氧化碳烟颗粒物和 NO 的性能上相较于贵金属 Pt 有明显的优势。其中, Mn_{0.3}Ce_{0.5}Pr_{0.2} 具有最好的催化活性, 催化去除碳烟颗粒的起燃温度为 296 °C, 最大氧化碳烟颗粒速率温度为 418 °C, NO 的转化率达到 65.6%。利用程序升温反应技术研究了气体流量和加载碳烟质量的变化对 Mn_{0.3}Ce_{0.5}Pr_{0.2} 催化剂催化活性的影响。研究表明: 当气体流量由 500 (mL · min⁻¹) 减小至 100 (mL · min⁻¹) 时, 碳烟颗粒的起燃温度和最大氧化速率温度分别降低了 10 °C 和 20 °C, 而加载的碳烟质量的改变对碳烟颗粒的起燃温度和最大氧化速率温度没有影响。

关键词: 自蔓延燃烧合成法; 催化剂; 碳烟颗粒; 程序升温反应

中图分类号: TK421⁺.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4357(2018)05-0013-05

Study on Oxidation Activity of MnCePrO_{2-δ} Composite Oxides on Diesel Soot in the Presence of O₂ and NO_x

Huang Yong¹, Wang Kexin¹, Guan Bin¹, Ni Hong², Lin He¹

(1. Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240;

2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012)

Abstract: A series of MnCePrO_{2-δ} composite oxide catalysts and precious metal Pt catalysts were coated on the blank DPF prepared by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method and to evaluate the catalytic performance of soot combustion and NO_x oxidation. The results showed that the MnCePrO_{2-δ} catalyst had the obvious advantage of better oxidizing performance of soot and NO compared to the DPF carrier which was coated with Pt. Mn_{0.3}Ce_{0.5}Pr_{0.2} exhibited the best catalytic activity and possessed the lowest soot ignition temperature of 296 °C and the temperature of maximum soot oxidation rate is 418 °C and the conversion rate of NO oxidation is 65.6%. The effects of gas flow rate and loading soot mass on the catalytic activity of Mn_{0.3}Ce_{0.5}Pr_{0.2} catalyst were also studied by using programmed temperature-programmed reaction. The research results showed that when the gas flow rate was reduced from 500 (mL · min⁻¹) to 100 (mL · min⁻¹), the soot ignition temperature and the temperature of maximum soot oxidation rate decreased by 10 °C and 20 °C respectively, while the change of the loading soot mass had no effect on the ignition temperature and the maximum oxidation rate temperature of soot.

Key words: SHS; catalyst; soot; programmed temperature-programmed reaction

收稿日期: 2018-03-05

作者简介: 黄勇(1992-), 男, 硕士研究生在读, 主要研究方向为柴油机排放, sjtuhuangyong@sjtu.edu.cn。

0 引 言

目前,造成大气污染的核心污染物之一就是颗粒物,而机动车污染物排放是城市大气颗粒物的最主要来源,特别是以柴油车尾气中的一次颗粒物和二次颗粒气态前体物排放最为突出^[1-2]。为了符合日益严格的柴油车氮氧化物及碳烟排放法规,须借助后处理技术。目前的相关研究大部分集中在催化技术方面^[3]。

CeO₂具有独特的 4f 电子层结构,Ce 离子具有可变价态的特性,在催化反应过程中,因其具有良好的储放氧能力和优异的氧化还原性而被广泛用作汽车尾气净化的催化剂。Nunan J G 发现:在 CeO₂ 中掺杂 ZrO₂能有效抑制 CeO₂烧结,保持 CeO₂的储氧性能。其原理主要是由于 CeO₂和 ZrO₂在制备过程中形成 CeO₂-ZrO₂固溶体,CeO₂-ZrO₂固溶体能够增强整个催化体系的热稳定性和储氧性能^[4]。Fino D^[5]和 Atribak I^[6]等均研究了过渡金属的变价特征,其氧化物更多地以混合价态存在,具有较强的氧化还原能力。相对于贵金属催化剂,过渡金属氧化物的催化起燃温度较高,而且当温度上升到 800 ℃时会发生失活现象,因此过渡金属氧化物的应用受到一定的限制。Tikhomirov K 等^[7]研究了 Mn-Ce 复合氧化物低温下对碳烟颗粒的催化氧化活性,由于良好的氧化还原活性和 NO_x储存能力,NO₂在 250 ℃下即可氧化大量碳烟颗粒,且在 300~400 ℃能够维持极高的碳烟催化活性;同时当 Mn、Ce 比例为 1/3 时,表现出最优的催化性能。Bueno-López A^[8]采用制备的一系列 Ce-Pr 氧化物催化剂与商业的贵金属 Pt 载体进行了碳烟催化氧化活性研究,发现:在相同的实验条件下 Ce-Pr 氧化物催化剂具有更好的催化氧化活性。

在本研究中,采用自蔓延高温燃烧合成法(SHS)在空白 DPF 载体上涂覆 MnCePrO_{2.8}系列催化剂与贵金属 Pt 催化剂,并在设计的碳烟颗粒加载装置上完成 DPF 载体的颗粒加载,使碳烟颗粒与催化剂的接触更接近真实柴油机工况。采用程序升温氧化反应比较制备的 MnCePrO_{2.8}系列催化剂与贵金属 Pt 催化剂的碳烟催化活性;系统考察反应气体流量和加载的碳烟颗粒质量对 Mn_{0.3}Ce_{0.5}Pr_{0.2}催化碳烟反应的影响。

1 实验过程

1.1 DPF 载体样品制备

本研究所使用的 DPF 小样载体(直径 10 mm,

长度 20 mm)系从 Umicore 购买的 DPF 载体上切割所得。涂覆催化剂前须对 DPF 小样载体进行预处理:将 DPF 小样载体放入烧杯中,在室温下倒入浓度为 15%的双氧水溶液,预处理 3 h 后用蒸馏水洗涤至 pH=7,然后将 DPF 小样载体在 100 ℃下烘干 2 h,放入马弗炉,450 ℃下高温焙烧 5 h,取出。

1.2 催化剂制备及涂覆

本研究在制备 MnCePrO_{2.8}系列催化剂 DPF 载体样品时均采用 SHS 法。首先将一定量的 50% Mn(NO₃)₂、Ce(NO₃)₃·6H₂O、Pr(NO₃)₃·6H₂O 放入烧杯中,加入适量去离子水充分溶解,得到澄澈的金属硝酸盐溶液;再称取适量甘氨酸加入烧杯中,在 50 ℃下充分搅拌 1 h;将准备好的 DPF 小样载体浸入前驱体燃烧液中 1 min,排净通道内的空气并使溶液均匀分布于蜂窝载体壁面上;将浸泡后的 DPF 小样载体迅速放入马弗炉(350 ℃)中进行快速燃烧合成,此过程持续 8 min;完成上述操作后,将 DPF 载体样品从马弗炉中取出,在空气中快速冷却 1 min。重复上述浸沾、快速燃烧合成、快速冷却的步骤,直至最终催化剂的涂覆量达到 0.1 g;将完成涂覆的 DPF 小样载体放入马弗炉(450 ℃)中高温焙烧 5 h,以加强催化剂的涂覆牢靠度。

1.3 碳烟加载

实际 DPF 加载过程中,碳烟颗粒是被捕集在涂覆催化剂的 DPF 载体表面,载体表面催化剂通过间接和直接催化氧化的方式催化载体中捕集到的碳烟颗粒。为了更好地模拟 DPF 实际加载过程,研究设计碳烟颗粒加载装置,使碳烟颗粒与催化剂的接触更接近于真实柴油机的工况。如图 1,该装置底端为一同轴双流导管,内管中通入丙烷燃料,外管中通入压缩空气,通过调节通入气体的流量比使混合后的气体在石英管内产生稳定扩散火焰;随着燃烧的进行,高温气体和碳烟颗粒沿火焰轴心向上流动,在燃烧器上方被通入的 N₂稀释冷却,流经 DPF 样品载体,DPF 载体对碳烟颗粒进行捕集,如此完成碳烟颗粒的加载过程。

对该试验装置进行标定,调节丙烷流量为 100 (mL·min⁻¹),空气流量为 100 (mL·min⁻¹),建立碳烟加载量与时间的关系,如图 2。其中: $y = 0.081x + 0.0718$,经计算: $x = 73.19$ min 时,即可对 DPF 载体样品加载 6 mg 碳烟。

1.4 催化剂活性评价

DPF 载体样品的活性评价采用程序升温氧化反应试验进行。试验设备由配气系统、反应系统和分析系统组成。试验前,将经过碳烟加载的载体小

样用石英棉包裹后放在内径为 10 mm 的石英管的中间位置。通入反应系统的气体按照配气系统设定的浓度和流速混合。气体成分为: 800×10^{-6} NO、6.5% O₂、平衡气 N₂; 气体总流量为 500 (mL · min⁻¹), 对应的空速为 30 000 h⁻¹。加热采用程序升温控制, 以 2.5 (°C · min⁻¹) 升温速率从室温加热至 650 °C, 达到目标温度 650 °C 后维持此温度 0.5 h。经过反应系统反应后的气体 CO₂、CO、NO₂、NO 经除湿后进入分析系统, 由傅里叶红外光谱仪进行连续测试。根据测试得出的各组份气体浓度的变化, 计算碳颗粒起燃温度 (定义为 TPO 曲线中 CO₂ 浓度曲线斜率突变增大的拐点处对应的温度)、最大氧化颗粒速率温度 (定义为 TPO 曲线中 CO₂ 浓度曲线峰值处的温度)、CO₂ 选择性 (定义为 $S_{CO_2} = C_{CO_2} / (C_{CO_2} + C_{CO})$, 其中 C_{CO_2} 与 C_{CO} 分别为反应过程中 CO₂ 和 CO 的生成总量) 等。

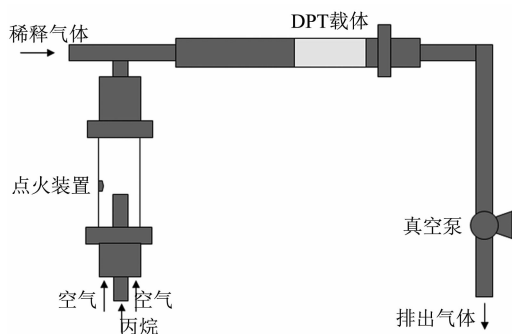


图1 碳烟颗粒加载装置

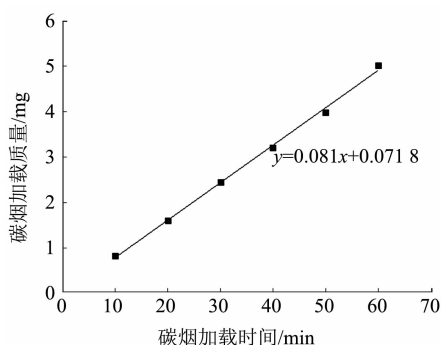


图2 DPF载体碳烟加载质量与加载时间的关系

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂活性测试

图3所示为运用燃烧合成法制备的涂覆 0.1 g Pt 的 DPF 小样载体与空白 DPF 小样载体对碳烟颗粒氧化活性的温升曲线和特征温度。结果表明: 随着温度的升高, 空白 DPF 载体在 600 °C 达到最大氧化颗粒速率, 碳烟颗粒的起燃温度高达 570 °C,

同时反应生成了大量的 CO, 碳烟氧化产生的 CO₂ 的选择性 ($S_{CO_2} = 38\%$) 很差。而通过燃烧合成法制备的贵金属 Pt DPF 小样载体在 500 °C 条件下即可达到最大氧化颗粒速率, 碳烟颗粒的起燃温度降至 360 °C, 同时反应过程中只产生少量 CO, CO₂ 的选择性也大幅度提高, 达到 96.4%。

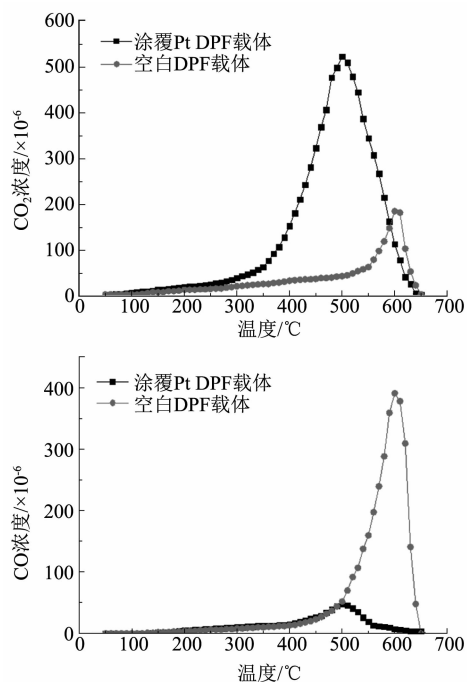


图3 涂覆贵金属 Pt 的 DPF 载体与空白 DPF 载体上碳烟颗粒燃烧的温度变化曲线

图4所示为运用燃烧合成法制备的涂覆 0.1 g Pt 的 DPF 小样载体与空白 DPF 小样载体对 NO 的氧化活性的温升曲线和特征温度。结果表明: 空白 DPF 载体几乎不能将 NO 氧化为 NO₂, 因此在程序升温反应时, 只通过氧气氧化碳烟颗粒, 由于氧气分子变为活性氧来氧化碳烟颗粒需要很高的温度, 导致空白载体中加载的碳烟颗粒的起燃温度很高, 达到 570 °C。而通过燃烧合成法制备的贵金属 Pt DPF 小样载体在 360 °C 就达到最大 NO 转化率, 为 47%。

本研究采用燃烧合成法制备了一系列 MnCePrO_{2.8} 系列催化剂与涂覆贵金属 Pt 催化剂的 DPF 小样载体, 其对碳烟颗粒的氧化活性和特征温度如图5所示, 相应的 NO 氧化活性如图6所示。

可见: MnCePrO_{2.8} 系列催化剂具有良好的低温催化氧化活性, 其最大氧化颗粒速率温度相较涂覆贵金属 Pt 催化剂的载体低 100 °C, 其中, Mn_{0.3}Ce_{0.5}Pr_{0.2} 在制得的一系列催化剂中具有最优的碳烟颗粒氧化活性, 其最大氧化颗粒速率温度为 418 °C, 碳烟颗粒起燃温度为 296 °C, CO₂ 的选择性高达 98.2%。

$MnCePrO_{2.8}$ 系列催化剂随着 Mn 元素含量的增大, NO 的低温氧化性不断提高, 在 Mn 含量为 40% 时低温活性最优, 在 324 °C 时达到最大 NO 转化效率 (65.6%); 而涂覆贵金属 Pt 催化剂的载体的 NO 低温氧化性介于 $Mn_{0.3}Ce_{0.5}Pr_{0.2}$ 和 $Mn_{0.2}Ce_{0.5}Pr_{0.3}$ 之间。

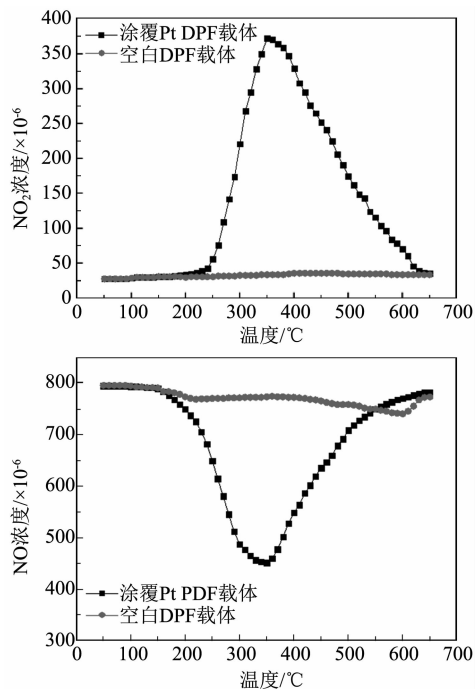


图4 涂覆贵金属 Pt 的 DPF 载体与空白 DPF 载体上氮氧化物的浓度变化曲线

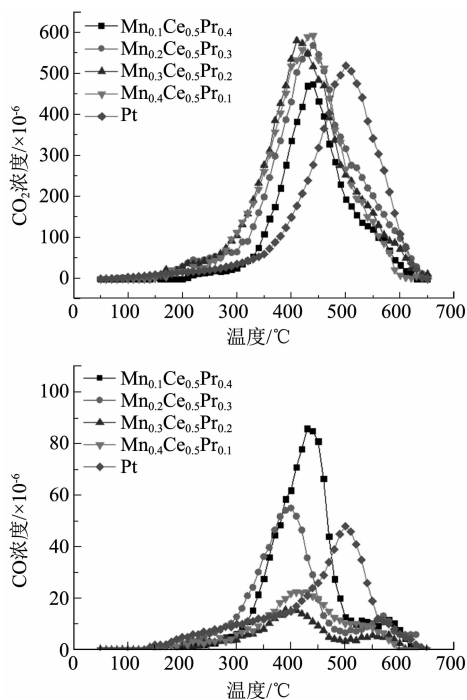


图5 涂覆 $MnCePrO_{2.8}$ 催化剂的 DPF 载体与空白 DPF 载体上碳烟颗粒燃烧的浓度变化曲线

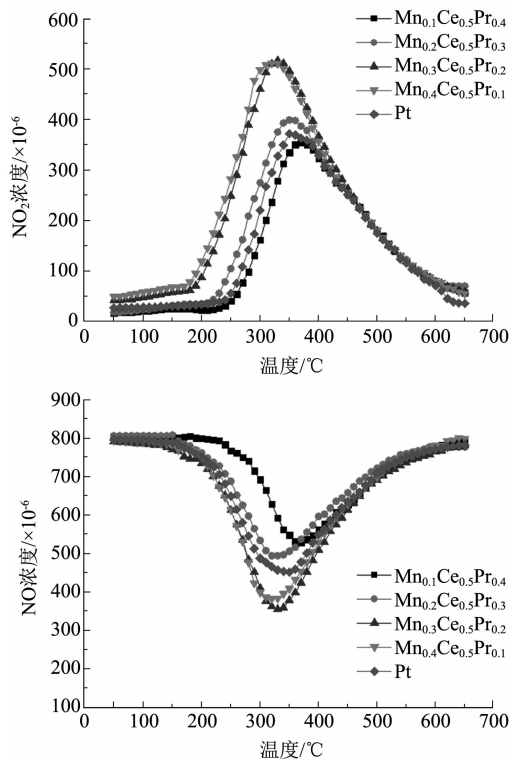


图6 涂覆 $MnCePrO_{2.8}$ 催化剂的 DPF 载体与空白 DPF 载体上氮氧化物的浓度变化曲线

2.2 反应条件对催化活性的影响

2.2.1 反应气体流量对催化性能的影响

反应气体空速是评价催化剂处理能力的重要指标之一。一般来说, 空速的影响取决于催化剂的活性、压力和气体组成等因素。为了实验结果的可比性, 保持气体组成不变, 改变反应气体流量, 考察不同空速对涂覆 $Mn_{0.3}Ce_{0.5}Pr_{0.2}$ 催化剂的 DPF 小样的影响。

图7考察了固定气体组成 (800×10^{-6} NO、6.5% O_2 , N_2 为平衡气) 和固定碳烟质量 ($m = 6$ mg) 时, 不同气体流量下碳烟颗粒氧化活性的升温曲线和特征温度。由图7可知, 随着气体流量从 500 ($mL \cdot min^{-1}$) 降至 100 ($mL \cdot min^{-1}$), 催化剂的催化氧化活性得到提高, 碳烟的起燃温度由 296 °C 降至 286 °C, 最大碳烟颗粒氧化速率温度由 418 °C 降至 402 °C。这是由于气体流量下降, 反应气体与涂覆 $Mn_{0.3}Ce_{0.5}Pr_{0.2}$ 催化剂的 DPF 载体接触时间增加, 使反应更加充分。

2.2.2 加载碳烟质量对催化性能的影响

研究碳烟加载质量对碳烟颗粒催化性能的影响对研究 DPF 再生具有重要意义。为了实验结果的可比性, 考察加载不同的碳烟质量对涂覆 $Mn_{0.3}Ce_{0.5}Pr_{0.2}$ 催化剂的 DPF 小样的影响。实验中气体总流量为 500 ($mL \cdot min^{-1}$), 气体组成为:

800×10^{-6} NO、6.5% O_2 , N_2 为平衡气。由图 8 可知: 随着加载的碳烟颗粒质量增加, 碳烟颗粒的起燃温度和最大氧化颗粒速率温度没有变化, 碳烟颗粒的起燃温度为 296°C , 最大氧化碳烟颗粒速率温度为 418°C 。

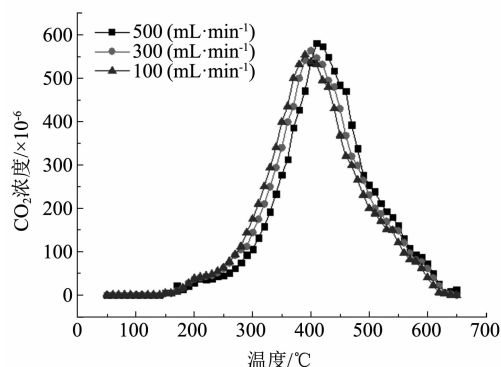


图 7 不同反应气体流量下碳烟颗粒燃烧的温度变化曲线

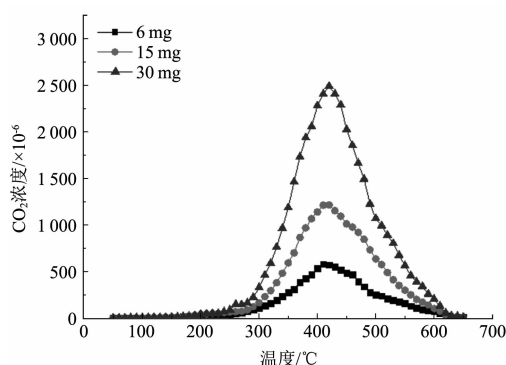


图 8 加载碳烟颗粒质量的变化对催化燃烧浓度变化的影响曲线

3 结 论

(1) 涂覆采用 SHS 自蔓延燃烧合成法制备的 $\text{MnCePrO}_{2.8}$ 催化剂的 DPF 载体, 在去除柴油机尾气中碳烟颗粒物和氮氧化物的反应中, 相对于贵金属 Pt 具有更好的催化活性, 其中 $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}$ 具有最好的催化活性, 催化去除碳烟颗粒的起燃温度为 296°C , 最大氧化碳颗粒速率温度为 354°C , NO 的转化率达到 65.6%。

(2) 当气体流量由 $500 (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$ 减小至 $100 (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$ 时, 反应气体与涂覆催化剂的 DPF 载体接触时间增加, 反应更加充分, 碳烟颗粒的起燃温度降低了近 10°C , 最大氧化碳烟颗粒速率温度降低了近 20°C 。

(3) DPF 样品载体中加载的碳烟质量的变化对反应中碳烟颗粒的起燃温度与最大氧化颗粒速率温度没有影响; 碳烟颗粒的起燃温度为 296°C , 最大氧化碳烟颗粒速率温度为 418°C 。

参考文献

- [1] CHEN X, SHAO S, TIAN Z, et al. Impacts of air pollution and its spatial spillover effect on public health based on China's big data sample [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 142: 915-925.
- [2] 龙红艳, 都基俊, 邓双, 等. 大气颗粒物源解析技术发展及研究现状 [C]. 2012 中国环境科学学会学术年会论文集 (第三卷), 2012.
- [3] 梁鹏, 张桂臻, 王季秋, 等. 柴油车尾气碳烟颗粒物催化燃烧催化剂的最新研究进展 [J]. 环境工程学报, 2008, 2 (5): 577-585.
- [4] NUNAN J G. Physico-chemical and catalytic properties of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions supported and dispersed on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [C]. SAE Technical Paper, 1997.
- [5] FINO D, RUSSO N, SARACCO G, et al. The role of surface oxygen in some perovskites for the catalytic combustion of soot [J]. Journal of Catalysis, 2003, 217 (2): 367-375.
- [6] ATRIBAK I, BUENO-LÓPEZ A, GARCÍA-GARCÍA A. Thermally stable ceria - zirconia catalysts for soot oxidation by O_2 [J]. Catalysis Communications, 2008, 9 (2): 250-255.
- [7] TIKHOMIROV K, KRÖCHER O, ELSENER M, et al. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mixed oxides for the low-temperature oxidation of diesel soot [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 64 (1-2): 72-78.
- [8] PÉREZ V R, BUENO-LÓPEZ A. Catalytic regeneration of diesel particulate filters: comparison of Pt and CePr active phases [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 279: 79-85.