

含铜催化剂对柴油机排气颗粒物的氧化^{*}

邓耀杰¹ 付名利² 叶代启² 梁红³

(1. 广东省中山市环境保护科学研究所, 广东 中山 528403; 2. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510640;
3. 广州大学轻化工程系, 广东 广州 510091)

摘要: 自制含铜催化剂 Cu-K-V[-Me (Me = Pt, MnO₂, NiO 或 SnO₂)]/TiO₂/Al₂O₃/堇青石, 将其与小型柴油发动机排气中的颗粒物混合后, 利用 DSC 和 TG 等测试技术, 研究各种催化剂的活性. DSC 测试结果表明, 添加了 Sn 的催化剂可使可溶性有机组分 SOF 的起燃温度降为 432.62 K, 无催化剂活性组分时对应的温度则为 523.27 K; 含 Ni 催化剂使石墨化固体组分 GSF 的燃烧温度降为 687.97 K, 而颗粒物完全燃烧的温度仅为 766.88 K. TG 测试结果显示, 含 Ni 催化剂在 700.65 K 下对颗粒物的净化效率为 90.83%, 含 Pt 催化剂在 710.05 K 下对应的净化效率为 91.6%, 含 Sn 催化剂在 725.65 K 下的净化效率也达 81.7%. 在发动机实际排气净化实验中, 含 Sn 催化剂对颗粒物的削减率最高可达 38%, 略高于商业催化剂的净化效率(20%~35%).

关键词: 柴油机; 颗粒物; 催化氧化; 含铜催化剂

中图分类号: X 701; TQ 032.41 **文献标识码:** A

目前, 采用颗粒物捕集器(DPF)捕获柴油车排气颗粒物 PM (Particulate Matter), 利用催化剂实现 DPF 的连续再生, 是一种比较有优势的柴油车排气后处理技术^[1~3], 其关键是开发合适的催化剂. 用于柴油机排气颗粒物催化净化的催化剂主要有: 贵金属催化剂^[4]、金属氧化物(主要有过渡金属氧化物、主族金属氧化物、碱土金属氧化物等)及其复合物催化剂^[3, 5~7], 以及同时去除氮氧化物-颗粒物(NO_x-PM)催化剂, 其研究的热点主要集中在钙钛矿型和尖晶石型催化剂体系^[3]. 研究中发现, 催化剂在实际应用时存在着一些不足. 第一, 贵金属资源匮乏、价格昂贵、抗硫中毒和抗烧结性能有待改善, 且贵金属的存在促进硫酸盐的生成, 反而增加了颗粒物的总

排放, 抵消了碳颗粒物和可溶性有机组分 SOF (Soluble Organic Fraction) 的削减; 第二, 金属氧化物与金属氯化物联合使用时, 对降低碳颗粒物的起燃温度有协同作用, 但反应温度超过一定范围时, 可能形成金属的共熔体而使催化剂的活性降低, 而且, 金属氯化物的挥发会带来更严重的环境问题; 第三, 一般催化剂能去除大部分 SOF, 而对石墨化固体组分 GSF (Graphitic Solid Fraction) 的催化转化效果并不是很理想, 反应温度仍然高达 500~823 K, 甚至更高, 因此从实际应用性出发, 催化燃烧温度还需降低. 含铜催化剂具有较强的催化活性^[7~9], 为寻找较低温度下氧化柴油车排气颗粒物的催化剂, 本文考察了一系列在改性后的堇青石蜂窝陶瓷上负载的含铜催化剂, 利用热分析技术 DSC 和 TG 等对其活性作了初步探讨.

1 实验部分

用等量浸渍法制备催化剂^[10], 负载量均为质量分数.

收稿日期: 2004-06-09

*基金项目: 广东省社会发展攻关计划项目资助(B2302950)

作者简介: 邓耀杰(1968-), 男, 工程师, 主要从事环境科学、环境影响评价和环境保护规划研究. E-mail: dyja20040112@sohu.com

通讯人: 叶代启, E-mail: cedqye@scut.edu.cn

1.1 复合载体的制备

在直通式堇青石(Cordierite)上负载 $-Al_2O_3$, 并先后于 393 K 下干燥 2 h 和 773 K 下焙烧 4h, 获得 Al_2O_3 (8%, 质量分数, 下同)/堇青石, 记为 AC. 同样方法在 Al_2O_3 /堇青石上负载 TiO_2 获得复合载体 TiO_2 (2%)/ $-Al_2O_3$ (8%)/堇青石, 记为 TC.

1.2 催化剂活性组分的负载

将 TC 先后在 KCl 和 NH_4VO_3 的混合溶液、 $Cu(NO_3)_2$ 溶液中浸渍 2~3 次, 每次进行先干燥 (393 K, 2 h) 和后焙烧 (773 K, 4 h) 的处理, 可制得标准含铜催化剂^[11] $Cu-K-V$ (10%)/TC, 记为 CuC, 其中 Cu、K、V 摩尔比为 2:1:1. 仿照 CuC 的制备方法, 其它原料不变, 只是将 $Cu(NO_3)_2$ 溶液分别换成在 $Cu(NO_3)_2$ 中混合 $Ni(NO_3)_2$ 、 H_2PtCl_6 、 $Mn(NO_3)_2$ 以及 $SnCl_2$ 等溶液, 可分别制得催化剂 $Cu-K-V$ (10%)-Me (3%)/TC (Me = Pt, MnO_2 , NiO, 和 SnO_2 等), 其对应标记为 PtC、MnC、NiC 和 SnC 等.

1.3 催化剂的老化

老化温度为 973 K, 时间为 3h. 取 2 个 CuC 催化剂, 分别在石英管中对其进行含硫或含水的气氛中

老化. 含硫气氛为: O_2 10% (体积分数, 下同), SO_2 (2×10^{-6}), N_2 (平衡气); 含水气氛为: O_2 10%, H_2O 12%, N_2 (平衡气). 空速为 $10\ 000\ h^{-1}$. 老化后的催化剂记为 $CuC(SO_2)$ 、 $CuC(H_2O)$. 将新鲜 CuC 以及其它催化剂 (NiC、PtC、MnC、SnC 等) 各一个在马弗炉中焙烧热老化.

2 催化剂表征及活性评价

2.1 BET(低温氮吸附容量法)测试

催化剂比表面积用美国 Micromeritics 吸附仪 (ASAP2010) 的液氮吸附法测试, 按 BET 公式计算催化剂比表面积. 测试前, 将催化剂磨碎并称取 0.225 0 g, 于 423 K 进行脱气处理, 吸附温度为 -77.5 K. 测试样品为: AC、TC 及各种含铜催化剂.

2.2 实际发动机排气净化实验及挂烟实验

小型柴油发动机 (型号规格 160F, 单汽缸, 功率为 1.47 kW, 转速为 2 900 r/min) 状况为空载, 满功率运行. 发动机启动后稳定 15 min, 再进行整体式催化剂活性测试和挂烟实验. 实验流程如图 1 所示.

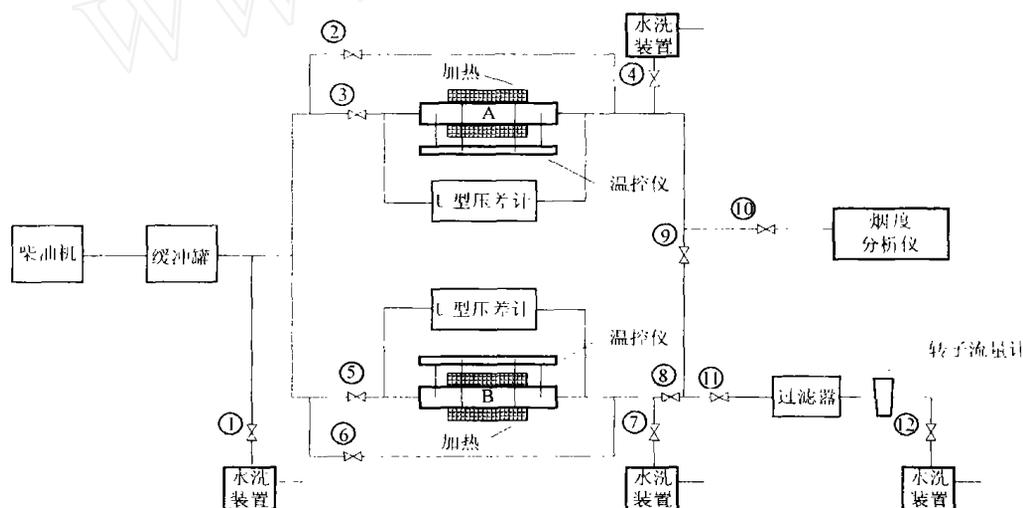


图 1 小型发动机排气净化实验及挂烟实验流程图

Fig. 1 Schematic for purification of mini-type diesel engine exhaust and collection of soot.

2.3 DSC(差示扫描量热法)分析

将挂烟所得 PM 与催化剂按质量比为催化剂:PM = 2:1 进行简单混合 (松接触), 这样更加具有实际应用意义. 分别将催化剂、PM、以及催化剂 + PM 进行 DSC 测试. 仪器为美国 P-E (DSC-1700), 测试条件为: 空气流量 50.00 mL/min, 样品量 6.3~19 mg, 从室温到 1 173 K, 升温速率 10 K/min.

2.4 TG(热重分析法)分析

采用德国 Netzsch 热重分析仪 TG 209, 温度范围为室温~1 173 K.

3 结果与讨论

3.1 催化剂载体的改性

图 2 是催化剂比表面积 (S_{BET}) 的测试结果, 反

映了负载后载体或催化剂比表面积的增加;而老化后催化剂比表面积均有一定程度的下降,其中 PtC 催化剂最为明显,可能是 Pt 的易烧结所造成. CuC 的 TG 测试结果如图 3 所示,其它催化剂的 TG 测试结果也类似(文中未给出其他催化剂的 TG 图).这就表明,催化剂本身在高温条件下并未发生明显的相变或者晶体结构改变,无新物种生成,这也反映了催化剂较强的热稳定性.由此可见,利用 TiO₂ 和 -Al₂O₃ 进行复合负载,对空白堇青石载体进行改性,所得到的复合载体及负载了活性组分的整体式催化剂表面性质得到改变,比如表面积增大,且大都仍旧保持了载体的热稳定性.

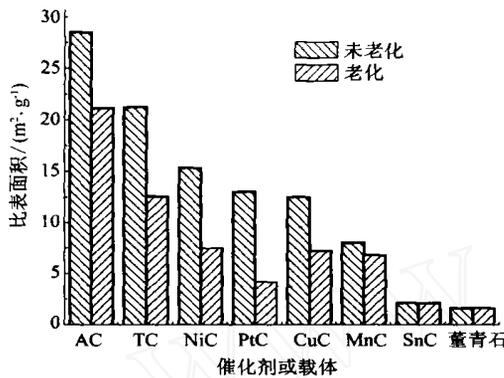


图 2 各种催化剂和载体比表面积比较

Fig. 2 Comparison of various catalysts/supporters surface area

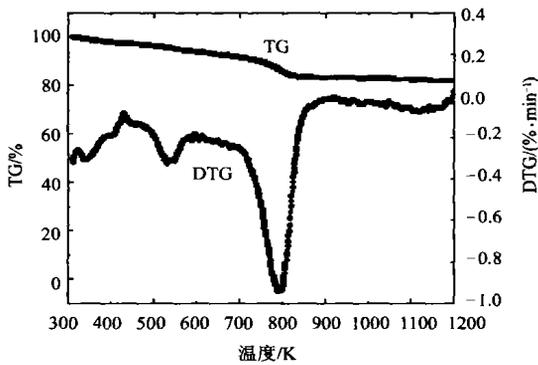


图 3 CuC 标准含铜催化剂 TG 测试

Fig. 3 TG test for standard catalyst Cu-K-V

3.2 催化剂活性测试

柴油机排气 PM 一般由 SOF、碳颗粒物本身 DS (Dry Solid) 和硫酸盐物质(SO₄²⁻, 硫酸盐水合物) 组成. SO₄²⁻ 主要由于燃料中含硫而产生^[12]. 所以随着各国对柴油中硫含量的限制日益严格, SO₄²⁻ 的排放问题将随之解决. SOF 是被吸附和凝结在碳颗粒物表面上的重烃, 它还含有 H₂、NO、NO₂ 和痕量的 S、

Zn、P、Ca、Fe、Si 以及 Cr 等组分. 实际排气中 SOF 的起燃温度较低, 约 393 ~ 433 K. DS 是聚集物的核心部分, 成分为 GSF, 其直接燃烧温度高达 823 ~ 873 K. 而柴油机排气温度一般只有 423 ~ 673 K^[3]. 因此解决 PM 的难点实际上就是 GSF 的去除, 其关键就是开发出合适的催化剂. 现有催化剂一般容易去除 SOF, 而对 GSF 的催化转化较难, 且催化剂的起燃温度和颗粒物完全燃烧温度还需降低.

表 1 比较了各催化剂的 SOF 起燃温度 T_i、燃烧峰值温度 T_{p1}、GSF 峰值燃烧温度 T_{p2} 以及 PM 完全催化燃烧温度 T_f 等, 结果是: T_i (TC) > T_i (MnC) > T_i (NiC) > T_i (PtC) > T_i (CuC) > T_i (SnC); T_{p1} (CuC) > T_{p1} (TC) > T_{p1} (SnC) > T_{p1} (MnC) > T_{p1} (NiC) > T_{p1} (PtC); T_{p2} (TC) > T_{p2} (MnC) > T_{p2} (CuC) > T_{p2} (SnC) > T_{p2} (PtC) > T_{p2} (NiC); T_f (TC) > T_f (MnC) > T_f (PtC) > T_f (CuC) > T_f (SnC) > T_f (NiC). 由此可见, 含铜催化剂在低温下具有好的催化活性. 尤其是添加了 Ni、Sn 的催化剂显示了较强的活性优势, 它们对 GSF 燃烧以及 PM 完全燃烧的温度稍高于 673 K, 考虑到催化剂与颗粒物是简单的混合, 符合实际情况, 这反映了催化剂具有实用性的潜力. 据图 2, 催化剂的比表面积比较为: S_{BET} (AC) > S_{BET} (TC) > S_{BET} (NiC) > S_{BET} (PtC) > S_{BET} (CuC) > S_{BET} (MnC) > S_{BET} (SnC) > S_{BET} (堇青石). 明显的, 催化剂比表面积和活性(以催化燃烧温度反映)并没有完全对应, 这是由于催化剂与 PM 的接触是固固反应, 决定催化剂活性的因素并不是催化剂比表面积, 而是活性组分的流动性 (Mobility)^[3].

表 1 DSC 测试中 PM 催化燃烧温度的比较

Table 1 Comparison of PM catalytic combustion temperature in DSC test

	催化燃烧温度/ K			
	T _i	T _{p1}	T _{p2}	T _f
TC	523.27	629.2	825.88	901.84
MnC	468.2	622.99	761.39	842.86
NiC	466.17	619.34	687.97	766.88
PtC	456.51	584.58	698.96	842.14
CuC	444.43	658.2	755.04	835.57
SnC	432.62	625.32	700.69	797.69

DSC 能较好地反映 PM 在空气中的催化起燃温度及各催化燃烧温度, 它定性地反映了催化剂的低温起燃性和动力转化速率, 但不能直接反映 PM 在催化剂作用下催化燃烧的反应物的量和对应单位重

量的动力转化能力,因此结合 TG 测试,其结果如图 4 所示,由图可知,负载了 Pt、Ni、Sn 的催化剂显示了较强的优势。

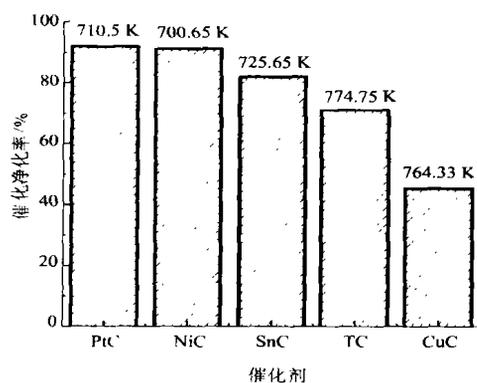


图 4 催化剂对 PM 催化净化低温活性

Fig. 4 Activity at lower temperatures of various catalysts for PM conversion

图中温度为催化燃烧温度

为初步考察催化剂的实际应用能力,将整体式催化剂装载在如图 1 所示的反应流程中进行排气净化实验,结果发现,直通式催化剂对颗粒物的去除效率最高达 38% (以烟度降低为指标),稍微高于商业催化剂的净化效率,后者一般为 20% ~ 30%,且最高不超过 35%,如图 5 所示^[5]。

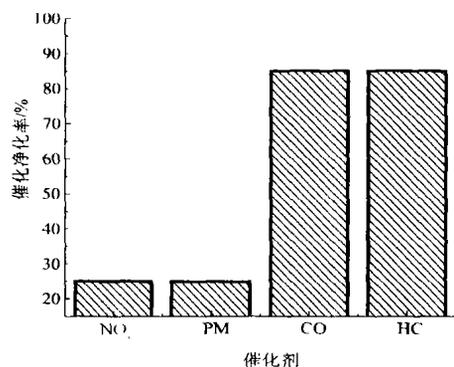


图 5 商业催化剂活性

Fig. 5 Activity of commercial catalysts

4 结语

自制的铜催化剂对实际小型发动机排气中颗粒物具有较好的低温起燃特性和催化转化能力,具有实际应用的潜力。

(1) DSC 测试表明,催化剂对颗粒物的 SOF 和 GSF 均具有较好的低温活性,如含 Sn 催化剂 SOF 的起燃温度为 432.62 K,比无催化剂活性组分时的 523.27 K 降低了约 90 K;在含 Ni 催化剂的作用下,

GSF 燃烧温度仅为 687.97 K;含 Ni 催化剂对应的颗粒物完全燃烧温度仅为 766.88 K,接近实际柴油车排气温度范围。

(2) TG 测试也表明催化剂对颗粒物具有较好的低温活性,如 Ni 催化剂在 700.65 K 净化效率为 90.83%,Pt 催化剂在 710.05 K 净化效率为 91.6%,Sn 催化剂在 725.65 K 净化效率也达到 81.7%,但 Pt 是贵金属,其抗烧结性差等不足也必须引起足够重视,需要改善才能实际应用。

(3) 在小型发动机实际排气净化实验中,整体式直通孔催化剂对颗粒物的削减率最高可达 38%,略高于国外公司的柴油车排气催化器中商业催化剂的净化效率 20% ~ 35%。

参考文献:

- [1] Jung Heejung, Kittelson David B, Zachariah Michael R. Kinetics and visualization of soot oxidation using transmission electron microscopy [J]. *Combustion and Flame*, 2004 (136): 445 - 456.
- [2] Choi Ki-Hyouk, Korai Yozo, Mochida Isao. Combustion properties of particulate matter in diesel engine exhaust [J]. *Combustion and Flame*, 2004 (137): 255 - 260.
- [3] Fino Debora, Russo Nunzio, Saracco Guido, et al. The role of suprafacial oxygen in some perovskites for the catalytic combustion of soot [J]. *Journal of Catalysis*, 2003 (217): 367 - 375.
- [4] Dernaika B, Uner D. A simplified approach to determine the activation energies of uncatalyzed and catalyzed combustion of soot [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003 (40): 219 - 229.
- [5] Carrascull Alfredo, Lick Ileana D, Ponzi Esther N, et al. Catalytic combustion of soot with a O₂/NO mixture. KNO₃/ZrO₂ catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2003 (4): 124 - 128.
- [6] Wang Shaobin, Haynes Brian S. Catalytic combustion of soot on metal oxides and their supported metal chlorides [J]. *Catalysis Communications*, 2003 (4): 591 - 596.
- [7] Ciambelli P, Palma V, Russo P, et al. Redox properties of a TiO₂ supported Cu-V-K-Cl catalyst in low temperature soot oxidation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003 (204 - 205): 673 - 681.
- [8] 姚青, 田群, 陈宏德, 等. 柴油车尾气催化净化技术综述 [J]. *中国环保产业*, 2004, 3: 34 - 36.
Yao Qing, Tian Qun, Chen Hong-de, et al. Catalytic and purification technology for diesel vehicle exhaust gas [J]. *China Environmental Protection Industry*, 2004, 3: 34 - 36.
- [9] 付名利, 叶代启. 金属氧化物催化剂在消除柴油车排气

- 颗粒物中的应用 [J]. 工业催化, 2003, 11(7): 36 - 40.
- Fu Ming-li, Ye Dai-qi. Metal oxides catalysts for the abatement of particulate matter from diesel vehicle exhaust gases [J]. Industrial Catalysis, 2003, 11(7): 36 - 40.
- [10] 田柳青, 叶代启. 以堇青石蜂窝陶瓷为载体的新型钒氧化物脱氮催化剂研究 [J]. 环境科学, 2004, 25(1): 7 - 13.
- Tian Liur-qing, Ye Dai-qi. Catalytic performance of a novel ceramic supported vanadium oxide catalyst for NO reduction with NH_3 [J]. Environmental Science, 2004, 25(1): 7 - 13.
- [11] Badini C, Saracco G, Serra V. Combustion of carbonaceous materials by Cu-K-V based catalyst: Role of copper and potassium vanadates [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997, 11: 307 - 328.
- [12] 康守方, 於俊杰, 郝郑平, 等. 柴油车氧化催化剂在抑制硫酸盐颗粒物形成方面的研究进展 [J]. 环境污染技术治理与设备, 2003, 4(12): 1 - 5.
- Kang Shou-fang, Yu Jun-jie, Hao Zheng-ping, et al. Research progress of inhibiting sulfate particulate formation using diesel oxidation catalysts [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2003, 4(12): 1 - 5.

Oxidation of Diesel Particulate Matters by Using Copper-contained Catalysts

Deng Yao-jie¹ Fu Ming-li² Ye Dai-qi² Liang Hong³

(1. Institute of Environmental Protection Science of Zhongshan City, Zhongshan 528403, Guangdong, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640, Guangdong, China;

3. Dept. of Light Chemical Engineering, Guangzhou Univ., Guangzhou 510091, Guangdong, China)

Abstract: Catalysts Cu-K-V-[-Me (Me = Pt, MnO_2 , NiO, or SnO_2)]/TiO₂-Al₂O₃/cordierite were prepared and then mixed with the particulate matters (PMs) from a mini-type diesel engine. Thus, the activities of the catalysts were tested by DSC and TG analyses. It is indicated by DSC analysis that the ignition temperature of soluble organic fraction (SOF) can be reduced to 432.62 K when Cu-K-V-SnO₂ is used, which is much lower than the corresponding 523.27 K when no catalyst is used. Cu-K-V-NiO can help reduce the temperature to 687.97 K for the combustion of graphitic solid fraction (GSF). Furthermore, the temperature for the complete combustion of PMs reaches only 766.88 K with the presence of Cu-K-V-NiO. It is also indicated by TG analysis that the presence of Cu-K-V-NiO leads to an abatement efficiency of 90.83% at 700.65 K, accompanied by 91.6% at 710.05 K for Cu-K-V-Pt, and 81.7% at 725.65 K for Cu-K-V-SnO₂, respectively. The maximum reduction of soot reaches 38% when Cu-K-V-SnO₂ is used in real exhaust, which is little higher than the value of 25% ~ 35% for commercial products.

Key words: diesel; particulate matter; catalytic oxidation; copper-contained catalyst