

环境保护与催化

含 CeO_2 催化剂用于柴油车尾气炭烟氧化的研究

陈 瑜¹, 叶代启^{1*}, 梁 红², 付名利¹

(1 华南理工大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006 2 广州大学化学化工学院, 广东 广州 510006)

摘 要: 采用共沉淀法合成含 CeO_2 催化剂 $\text{M}-\text{Ce}-\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 和纯 CeO_2 , 对催化剂进行 TPO 活性测试及 BET、XRD、FT-IR 和 H_2 -TPR 表征。结果表明, 在 Ce 中添加过渡金属, 改变了 CeO_2 的晶相结构, 比表面积增大, 催化剂促进炭烟的燃烧, 其促进炭烟氧化的活性顺序为: $\text{Ni}-\text{Ce}-\text{O} > \text{Mn}-\text{Ce}-\text{O} > \text{Cu}-\text{Ce}-\text{O} > \text{Fe}-\text{Ce}-\text{O} > \text{Ce}-\text{O} > \text{Co}-\text{Ce}-\text{O} > \text{Zn}-\text{Ce}-\text{O}$, 其中, $\text{Ni}-\text{Ce}-\text{O}$ 表现出较高的活性, 对应起燃温度降至 340°C 。TPR 表明, 催化活性与 500°C 以下的表面可还原氧量相关。

关键词: 环境保护工程; CeO_2 催化剂; 催化氧化; 柴油车炭烟; 复合金属氧化物

中图分类号: TQ 426.96; X 734.2 文献标识码: A 文章编号: 1008-1143(2008)08-0065-05

Study on diesel soot oxidation over CeO_2 -containing catalysts

CHEN Yu¹, YE Daiqi^{1*}, LIANG Hong², FUMingli¹

(1 College of Environmental Science and Engineering South China University of Technology, Guangzhou 510006 Guangdong China 2 College of Chemistry and Chemical Engineering Guangzhou University, Guangzhou 510006 Guangdong China)

Abstract CeO_2 -containing $\text{M}-\text{Ce}-\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) and CeO_2 catalysts were prepared by co-precipitation method. The catalysts were tested by TPO and characterized by BET, XRD, FT-IR and H_2 -TPR. It was found that addition of transition metal oxides resulted in change in the crystalline structure of CeO_2 and hence increase in surface area. TPO results showed that the catalytic activity declined in the sequence of $\text{Ni}-\text{Ce}-\text{O} > \text{Mn}-\text{Ce}-\text{O} > \text{Cu}-\text{Ce}-\text{O} > \text{Fe}-\text{Ce}-\text{O} > \text{CeO}_2 > \text{Co}-\text{Ce}-\text{O} > \text{Zn}-\text{Ce}-\text{O}$. Among those $\text{M}-\text{Ce}-\text{O}$ catalysts, $\text{Ni}-\text{Ce}-\text{O}$ exhibited the best catalytic activity, with ignition temperature as low as 340°C . TPR results indicated that the surface reducible oxygen content below 500°C was responsible for the activity for diesel soot oxidation.

Key words environmental engineering; ceria-containing catalyst; catalytic oxidation; diesel soot; mixed metal oxides

CLC number: TQ 426.96; X 734.2 Document code: A Article ID: 1008-1143(2008)08-0065-05

柴油车具有高燃油经济性和排放性能好的特点, 但其尾气排放的颗粒物和 NO_x 数量远比汽油车大。目前, 使用的贵金属尾气净化催化剂能够满足排放标准的要求, 但由于价格昂贵, 高温时容易烧结, 热稳定性较差, 因此, 开发非贵金属催化剂逐渐

成为目前尾气净化催化剂的研究重点^[1]。稀土金属氧化物, 如 CeO_2 具有较好的氧迁移性、氧存储性和热稳定性, 且由于其 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 具有较好的氧化还原能力, 常被用作催化剂材料。 CeO_2 用作柴油车尾气净化催化剂已有许多研究^[2-4], 和过渡金属结

收稿日期: 2008-03-10 基金项目: 广东省社会发展科技项目 (2007B030102006); 广州市属高校科技项目 (62008)

作者简介: 陈 瑜, 1982年生, 女, 在读硕士研究生, 主要研究方向为机动车排气催化净化技术。

通讯联系人: 叶代启, E-mail: cedqye@scut.edu.cn

合有助于提高氧存储和释放性能, 增强氧的迁移性和改善氧化还原性能^[5]。本文采用共沉淀法合成系列过渡金属和 Ce 的复合氧化物, 考察催化剂用于催化氧化柴油车尾气模拟炭烟的性能。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

以 Fe Cu Zn Co Ni Mn 和 Ce 的硝酸盐为原料, 按 $n(M):n(Ce) = 1:1$ ($M = Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Mn$) 分别配制成混合溶液, 加入沉淀剂 NaOH 和 Na_2CO_3 , 共沉淀 3 h 蒸馏水洗, 无水乙醇置换至中性。烘干, 研磨, 马弗炉 550 °C 焙烧 4 h, 制得催化剂 M-Ce-O。采用同样方法以 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 为原料, 制得纯 CeO_2 催化剂。

1.2 催化剂表征

1.2.1 BET

美国麦克仪器公司 ASAP 2020M 全自动比表面积及微孔孔隙分析仪。300 °C 抽真空预处理 2 h 以 N_2 为吸附质, -196 °C 进行测定。

1.2.2 XRD

北京普析通用仪器公司 XD-3 型 X 射线衍射仪。采用 $CuK\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.15418\text{ nm}$), 工作电压 36 kV, 工作电流 20 mA, 扫描角度 $2\theta(^{\circ}) \sim 80(^{\circ})$, 扫描速率 $4(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2.3 FT-IR

德国布鲁克 Bruker Vector33 红外光谱仪, KBr 压片, 仪器分辨率为 0.3 cm^{-1} 。

1.2.4 程序升温还原 (H_2 -TPR)

天津先权 TP5000 多用吸附仪, 控制条件: (1) 载气组成: H_2/N_2 混合气, H_2 为 10%, N_2 为 90%; (2) 温度条件: 300 °C 预热 15 min He 吹扫 0.5 h, 降温到 50 °C, 从 50 °C 升温至 800 °C, 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; (3) 催化剂用量 50 mg (4) 载气流速 $60\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.3 催化剂活性评价

用程序升温氧化 (TPO) 评价催化剂的活性, 使用天津鹏翔科技有限公司的六气路气固反应装置, 反应管内径为 12 mm 的石英玻璃管。使用德国 Degussa 公司生产的 Printex-U 碳黑^[6]替代颗粒物。催化剂和颗粒物按质量比 9:1 的比例混合装入反应管 (松接触), 催化剂两端装填石英棉。反应气组成为 10% O_2 和 90% He (平衡气)。150 °C 用 He 吹扫 0.5 h, 然后按比例通入反应气, 总流速 $100\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

进行程序升温, 从 150 °C 升至 630 °C, 升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。反应后的气体组成通过气相色谱检测 (GC-900A, 上海科创), 检测器为 TCD, 色谱载体为 TDX-01。

2 结果与分析

2.1 催化剂表征结果

表 1 列出各种催化剂的 BET 比表面积。测试结果表明, M-Ce-O 的比表面积均大于纯 CeO_2 , 说明过渡金属元素的添加使催化剂晶粒变小, 比表面积增大。与纯 CeO_2 相比, Fe-Ce-O 和 Mn-Ce-O 的比表面积增加比例最大, Zn-Ce-O 最小。

表 1 含 CeO_2 催化剂的 BET 比表面积
Table 1 BET surface area of CeO_2 -containing catalysts

催化剂	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	比表面积增加值 /%
Fe-Ce-O	99	230
Mn-Ce-O	97	220
Cu-Ce-O	81	170
Co-Ce-O	50	67
Ni-Ce-O	36	20
Zn-Ce-O	34	13
CeO_2	30	0

图 1 为 M-Ce-O ($M = Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Mn$) 和纯 CeO_2 的 XRD 谱图。曲线 (7) 所标特征峰为 CeO_2 立方相萤石结构的 111、200、220 和 311 晶面^[7]。

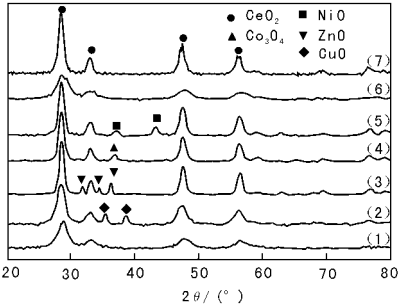


图 1 含 CeO_2 催化剂的 XRD 谱图
Figure 1 XRD patterns for the CeO_2 -containing catalysts
(1) Fe-Ce-O; (2) Cu-Ce-O; (3) Zn-Ce-O; (4) Co-Ce-O;
(5) Ni-Ce-O; (6) Mn-Ce-O; (7) CeO_2

由图 1 可以看出, 6 种催化剂均明显出现 CeO_2 的特征峰, 其中, Fe-Ce-O 和 Mn-Ce-O 的谱图没有检测到 Fe 和 Mn 的氧化物相, 可能是形成了无

定形的过渡金属氧化物^[8],或是Fe和Mn进入CeO₂的体相,形成高度分散的过渡金属氧化物晶相^[9],而CeO₂的特征峰变宽,说明其结晶度下降,晶粒变小,此时催化剂比表面积较大;Cu-Ce-O、Zn-Ce-O、Co-Ce-O和Ni-Ce-O显示出各自氧化物CuO、ZnO、Co₃O₄和NiO的特征峰,但仍以CeO₂的衍射峰为主,而且衍射峰强度减弱峰宽有所变大,说明4种催化剂生成MOx和CeO₂混合相,并有部分金属进入晶格,改变了CeO₂结构,但以CeO₂为主要物相。

图2为550℃焙烧4h的M-Ce-O红外光谱图。

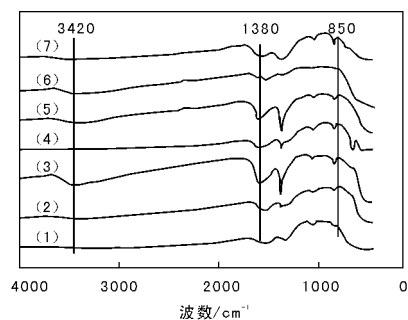


图2 含CeO₂催化剂的FT-IR谱图

Figure 2 FT-IR spectra for the CeO₂-containing catalysts

(1) Fe-Ce-O; (2) Cu-Ce-O; (3) Zn-Ce-O; (4) Co-Ce-O;
(5) Ni-Ce-O; (6) Mn-Ce-O; (7) CeO₂

从图2可以看出,Cu-Ce-O、Zn-Ce-O、Co-Ce-O和Mn-Ce-O催化剂在3400 cm⁻¹附近均出现宽而平滑的吸收带,为分子间氢键或水分子中O-H的伸缩振动^[10],这可能是催化剂吸收水分子或者本身结晶水而引起。1380 cm⁻¹附近均出现吸收峰,归属于硝酸盐的吸收^[10],推测经550℃焙烧4h样品中仍含有少量的硝酸盐未分解完全。850 cm⁻¹附近显示出特别弱的吸收峰,该峰对应于碳酸盐的吸收^[11],这主要是沉淀剂中含CO₃²⁻引起,也可能是催化剂吸收空气中CO₂形成碳酸盐。红外分析表明,550℃焙烧4h,催化剂仍未分解完全,存在少量的硝酸盐和碳酸盐。

2.2 TPR还原性能分析

图3为550℃焙烧4h的M-Ce-O(M=Fe、Cu、Zn、Co、Ni、Mn)TPR谱图。由图3可以看出,纯CeO₂在499℃有一中温还原峰。6种M-Ce-O催化剂出现低温还原峰的温度均低于CeO₂的499℃,说明添加过渡金属元素后,均提高了催化剂的还原性能。Fe-Ce-O催化剂出现2个还原峰,以

382℃低温还原峰为主,说明添加Fe的CeO₂使还原峰向低温移动,具有更好的还原性能。Cu-Ce-O在211℃出现还原峰,165℃伴有肩峰,表现出较好的低温活性。研究表明,CuO中添加CeO₂,明显提高催化剂的储氧能力和还原态样品的再氧化速率^[12];Co-Ce-O有3个还原峰,其中,280℃低温峰对应于样品表面CoO的还原,506℃中温峰对应于Co-Ce-O界面共有氧物种的还原;Zn-Ce-O在426℃只有一个微弱的还原峰。根据出现低温还原峰的先后,催化剂的低温可还原性能大小顺序为:Cu-Ce-O>Mn-Ce-O>Co-Ce-O>Ni-Ce-O>Fe-Ce-O>Zn-Ce-O>CeO₂。

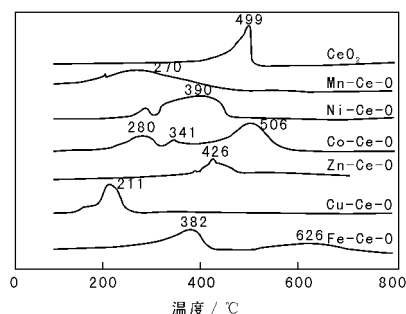


图3 含CeO₂催化剂的TPR谱图

Figure 3 TPR profiles of the CeO₂-containing catalysts

对图3各TPR曲线在500℃以下的还原峰进行积分,得到相应的峰面积,得出各催化剂的H₂相对消耗量分布图,如图4所示。

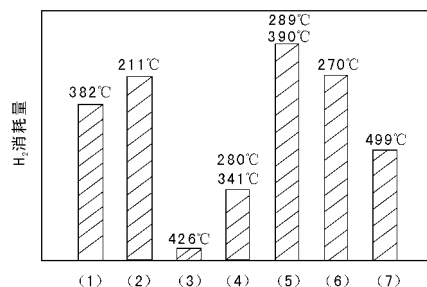


图4 含CeO₂的H₂相对消耗量分布图

Figure 4 Distribution of comparative H₂ consumption of CeO₂ containing catalysts

(1) Fe-Ce-O; (2) Cu-Ce-O; (3) Zn-Ce-O; (4) Co-Ce-O;
(5) Ni-Ce-O; (6) Mn-Ce-O; (7) CeO₂

从图4可以看出,各催化剂在500℃的H₂相对消耗量存在差异,H₂的消耗量增加,表示复合氧化物的表面氧更容易被还原。各催化剂H₂消耗量大

小顺序为: Ni- Ce- O > Mn- Ce- O > Cu- Ce- O > Fe- Ce- O > CeO_2 > Co- Ce- O > Zn- Ce- O。TPR 结果表明, 过渡金属的添加, 复合氧化物的还原峰向低温移动, 但低温还原峰出现的先后顺序与其还原峰面积的大小顺序并不一致。

2.3 催化剂活性分析

对各种催化剂进行了 TPO 活性测试, 考察催化剂氧化炭黑的性能。表 2 列出各催化剂的起燃温度 (T_i)、 CO_2 浓度达到最大值时即峰值温度 (T_m) 和燃尽温度 (T_c) 值。实验用模拟炭黑直接燃烧作为对比样。

表 2 含 CeO_2 催化剂的 T_i 、 T_m 和 T_c 值
Table 2 T_i , T_m and T_c for the M-Ce-O catalysts

催化剂	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$
Fe- Ce- O	350	410	452
Cu- Ce- O	350	390	433
Zn- Ce- O	400	435	460
Co- Ce- O	390	427	456
Ni- Ce- O	340	378	419
Mn- Ce- O	350	382	402
Ce- O	392	415	450
对比样 (炭黑)	530	600	635

从表 2 可以看出, 不添加催化剂的纯炭烟燃烧的 T_i 为 530°C , T_c 为 635°C , 而加入催化剂后, T_i 、 T_m 和 T_c 均比不添加催化剂时降低 ($130\sim 200^\circ\text{C}$), 表明催化剂对炭烟的燃烧有不同程度的促进作用。其中, Ni- Ce- O 对炭烟的起燃温度为 340°C , 378°C 燃烧速率达到峰值, 到 419°C 燃烧完毕, T_i 、 T_m 和 T_c 在 7 种催化剂中最低, 催化氧化活性最高。Fe- Ce- O、Cu- Ce- O、Mn- Ce- O 的 T_i 都为 350°C , 而 T_m 分别为 410°C 、 390°C 和 382°C , 认为三者的活性 Mn- Ce- O > Cu- Ce- O > Fe- Ce- O。根据表 2 可知, 催化剂催化炭烟燃烧的活性顺序为: Ni- Ce- O > Mn- Ce- O > Cu- Ce- O > Fe- Ce- O > Ce- O > Co- Ce- O > Zn- Ce- O。实验结果表明, 催化剂 M- Ce- O ($M = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 和 CeO_2 大大提高了催化剂催化燃烧炭烟的活性, 颗粒物的起燃温度降至柴油车尾气温度 [$(200\sim 400)^\circ\text{C}$] [13]。

从表征结果和活性测试结果可以发现, 催化剂氧化炭烟的活性高低与催化剂比表面积的大小及低温还原峰出现的先后无关, 而与 500°C 以下的 H_2

的消耗量即表面可还原氧量呈现一定的相关性。有研究 [14] 指出, 复合氧化物对炭黑的催化活性与表面弱结合的氧种 (O_2^- , O_2^{2-} 和 O^-) 的量有着直接的关系, 因此, 认为表面可还原氧主要是表面弱结合的氧种, 由于催化剂与炭烟的反应温度一般在 500°C 以下, 在该温度范围内催化剂表面可还原氧量越大, 越多的表面弱结合的氧种与炭烟反应, 在氧溢出机制下, 对炭烟的催化燃烧具有较高的活性, 从而加快催化反应的进行。

3 结 论

第一过渡系金属与 Ce 的复合氧化物催化剂 M- Ce- O ($M = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 和 CeO_2 具有良好的催化活性, 催化炭烟燃烧的活性顺序为: Ni- Ce- O > Mn- Ce- O > Cu- Ce- O > Fe- Ce- O > CeO_2 > Co- Ce- O > Zn- Ce- O, 其中, Ni- Ce- O 使炭烟起燃温度降至 340°C , 具有良好的应用前景。TPR 测试表明, 各催化剂催化炭烟的活性与其低温还原峰出现的先后无关, 而与 500°C 以下的其 H_2 的消耗量即对应的表面氧量呈现一定的相关性。

参考文献:

- [1] 朱永法, 谭瑞琴, 冯杰, 等. LaCoO_3 模型催化剂 SO_2 中毒机理的研究 [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21 (11): 1733-1737.
Zhu Y F, Tan R Q, Feng J, et al. Studies of SO_2 poisoning mechanism for perovskite LaCoO_3 model catalyst [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2000, 21 (11): 1733-1737.
- [2] Liang Q, Wu X D, Weng D, et al. Selective oxidation of soot over Cu doped ceria/zirconia catalysts [J]. Catalysis Communications, 2008, 9: 202-206.
- [3] Tkhomirov K, Kikherov E, Ekenner M, et al. MnO_x - CeO_2 mixed oxides for the low-temperature oxidation of diesel soot [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 64: 72-78.
- [4] Milt V G, Peralta M A, Ulla M A, et al. Soot oxidation on a catalytic NOx trap: beneficial effect of the Ba/K interaction on the sulfated Ba/K/ CeO_2 catalyst [J]. Catalysis Communications, 2007, 8 (5): 765-769.
- [5] Larachi F, Pierre J, Adnot A, et al. Ce 3d XPS study of composite $\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ wet oxidation catalysts [J]. Applied Surface Science, 2002, 195 (1-4): 236-250.
- [6] Sanacco G, Russo N, Ambrogio M, et al. Diesel particulate abatement via catalytic traps [J]. Catalysis Today, 2000, 60 (1-2): 33-41.

- [7] 代振宇, 李阳, 贺振富, 等. SO_2 对三效催化剂载体的毒化作用研究 [J]. 石油学报, 2006, 22(4): 1-5.
Dai Z Y, Li Y, He Z F, et al Study on the poisoning effects of SO_2 on the support of three way catalyst [J]. Acta Petrolei Sinica 2006, 22(4): 1-5
- [8] Chen H, Sayari A, Adnot A, et al Composition-activity effects of Mn-Ce-O composites on phenol catalytic wet oxidation [J]. Applied Catalysis B Environmental 2001, 32 (3): 195-204.
- [9] Luo M F, Fang P, He M, et al In situ XRD, Raman, and TPR studies of $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for CO oxidation [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2005, 239 (1-2): 243-248.
- [10] 萨仁图雅, 胡瑞生, 白雅琴. 稀土 A-Ce-O 催化剂的合成及性能研究 [J]. 中国稀土学报, 2006, 26: 58-62.
Sarentuya Hu Ruisheng Bai Yaqin Synthesis and catalytic performance of rare-earth composite oxide catalysts [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2006, 26: 58-62
- [11] Bera J, Rout S K. On the formation mechanism of BaTiO_3 - BaZrO_3 solid solution through solid-oxide reaction [J]. Materials Letters, 2005, 59: 135.
- [12] 卢冠中, 汪仁. 氧化铈在非贵金属催化剂中的作用 [J]. 催化学报, 1991, 12(2): 83.
Lu Guanzong Wang Ren Role of ceria in non-precious metal oxide catalysts [J]. Chinese Journal of Catalysis 1991, 12(2): 83.
- [13] Mul G, Kapteijn F, Moulijn J A. Catalytic oxidation of model soot by metal chlorides [J]. Applied Catalysis B Environmental 1997, 12: 33-47.
- [14] Fino D, Russo N, Saracco G, et al The role of superficial oxygen in some perovskites for the catalytic combustion of soot [J]. Journal of Catalysis 2003, 217 (2): 367-375.

信息与动态

FF-18型 FCC预处理催化剂获专利

由中国石化抚顺石油化工研究院和中国石化镇海炼化分公司共同研发的 FF-18 低氢耗催化裂化 (FCC) 原料预处理催化剂, 日前通过中国石化集团公司组织的技术鉴定。该催化剂具有加氢脱硫活性高、稳定性好和原料适应性强等特点, 目前, 已获得 3 项中国发明专利。

催化裂化 (FCC) 工艺是重要的原油二次加工手段。在我国, FCC 汽油和 FCC 柴油分别占国内汽油、柴油调和总量的 70% 和 30% 以上, 但同时大量使用未经处理的 FCC 进料也是造成我国汽油和柴油硫、氮等杂质含量高、达不到清洁油品要求的主要原因。

原因。

FCC 原料加氢预处理是改善 FCC 产品质量的重要手段。中国石化抚顺石油化工研究院在 FF-14FCC 原料预处理催化剂的基础上, 着眼于降低催化剂成本和节约 FCC 原料预处理操作费用, 开发出 FF-18 低氢耗 FCC 原料预处理催化剂。FF-18 催化剂在实验室定型后, 又成功进行了吨级工业放大试验、FF-18 工业放大催化剂活性及稳定性试验。目前, FF-18 催化剂已在中国石化镇海炼化分公司 $1.8 \text{ Mt} \cdot \text{a}^{-1}$ 蜡油加氢处理装置实现工业应用。

www.ccicn.com 2008-06-11

日本开发不需催化剂的尾气净化器

日本产业技术综合研究所日前成功开发出新型电化学反应器, 不用催化剂就可在低温条件下对柴油车尾气中氮氧化物进行高效分解净化。该反应器可形成纳米结构电极, 在 250°C 以下, 能分解氧浓度高达 20% 的柴油尾气中的氮氧化物。通过向电极施加电压, 可将氮氧化物分解为氮分子和氧分子, 而不使用催化剂。该反应器还能减少尾气净化所需

能量, 有助于提高燃效。由于利用该反应器可建立兼顾大气环保和削减 CO_2 的系统, 将有望取代现有的柴油车尾气净化装置。

研究机构还将进一步降低反应器工作温度, 提高反应面积集成度, 将该反应器实用化, 发展综合性电化学尾气净化设备。

www.chemsina.com 2008-05-13