

环境保护与催化

金属氧化物催化剂在消除柴油车 排气颗粒物中的应用

付名利, 叶代启

(华南理工大学环境科学与工程系, 广东 广州 510640)

摘要: 介绍了用于柴油车排气颗粒物后处理的金属氧化物催化剂, 包括过渡金属氧化物、主族金属氧化物和碱土金属氧化物。较详细地讨论了催化剂组成及性能、相关催化反应、控制因素和反应机理。

关键词: 柴油车; 排气; 颗粒物; 金属氧化物催化剂

中图分类号: X701; TQ032.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-1143(2003)07-0036-05

Metal oxides catalysts for the abatement of particulate matter from diesel vehicle exhaust gases

FU Ming-li, YE Dai-qi

(Department of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology,
Guangdong Guangzhou 510640, China)

Abstract: The metal oxides catalysts for after-treatment of particulate matter from diesel vehicle exhaust gases are reviewed, including oxides of transition metals, main group metals and alkaline earth metals, with respect to composition and properties, reactions involved and reaction controlling factors and reaction mechanism.

Key words: diesel vehicle; exhaust gases; particulate matter; metal oxides catalyst

CLC number: X701; TQ032.41 **Document code:** A **Article ID:** 1008-1143(2003)07-0036-05

目前, 柴油发动机在矿山、交通运输尤其是大城市客运方面得到广泛应用, 主要是因其燃油效率高、性能稳定可靠和油耗低等诸多优点^[1-7]。同时这也带来颗粒物和氮氧化物(NO_x)的排放问题。据统计, 柴油车排出的颗粒物和 NO_x 分别是汽油车的 30~100 倍和 2~20 倍^[3]。它们对环境及人体健康影响非常大^[6,8]。对汽车制造商来说, 一些改进发动机的措施是必需和有效的, 包括改进发动机设计和改变燃烧状态以及燃料喷入方式。然而, 这还远远不够。为了满足日益严格的排放法规和标准, 必须采用更为有效的柴油车排气后处理措施^[6,9]。目前引入催化剂的微粒过滤器(DPF, diesel particulate

filter)^[6,9-15]成了柴油车排气后处理的最佳方式。过滤器实际使用时的难点是再生, 即将积累的颗粒物定时去除, 使过滤器得以连续工作。适宜的催化剂能够在较低温度下将捕集的颗粒物催化氧化, 从而完成过滤器的再生^[3]。用于柴油机排气控制的催化剂有^[10,13,16-20]: 金属氧化物, 氯化物及其混合物, 共熔氧化物混合物(eutectic mixture of oxides), 贵金属, 钙钛矿催化剂, 以及以上两种或多种催化剂的混合物。其中金属氧化物催化剂容易制得, 有较好的性价比, 应用比较广泛。因此, 本文将从催化剂的组成、性能以及某些催化剂的应用效果、影响因素和反应机理等方面, 介绍用于柴油车排气颗粒物控

收稿日期: 2003-02-27 基金项目: 广东省科技计划项目(2002A3040304)。

作者简介: 付名利, (1978-), 男, 湖南省衡阳市人, 在校环境工程硕士研究生, 研究方向为空气污染控制。

制的金属氧化物催化剂。

1 催化剂活性成分及作用

柴油车排气颗粒物控制的金属氧化物催化剂,主要包括过渡金属氧化物(TMO, transition metal oxide)、主族金属氧化物和碱土金属氧化物^[8, 16 21-26],如 TiO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 CrO_3 、 MnO_2 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 CoO_3 、 Co_3O_4 、 NiO 、 Ni_2O_3 、 CuO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 Ag_2O 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 Re_2O_7 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Al_2O_3 、 GeO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 PbO 、 Bi_2O_3 、 CaO 和 MgO 等。此外, Cu 、 Fe 、 Ce 、 Pb 和 Mn 等可作为燃料添加剂掺入燃料中^[8], Ca 、 Ba 、 Fe 和 Ni 以环烷酸盐的形式加入, Ce 则以氧化物 CeO_2 的形式掺入^[23]。颗粒物的氧化归结为两个问题,一个是炭黑本身,即为石墨化固体组分(GSF, graphitic solid fraction),另外一个就是吸附在炭黑上的碳氢化合物^[22]。一般主要考虑的是炭黑的氧化,因此在有些研究中,对炭黑进行催化氧化前,先对其作脱气处理。Neri G 等^[24]比较了 CuO 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 等五种氧化物的活性,发现 Fe_2O_3 对碳氢化合物的去除效果最好,而 CuO 和 V_2O_5 对石墨化固体组分的氧化最有效。Stanmore B R 等^[8]综述了几种金属氧化物的活性差异。Neeft J P A 等^[24]考察了 Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 Co_3O_4 、 NiO 和 La_2O_3 , 以及 MoO_3 、 Ag_2O 、 CuO 、 Cr_2O_3 和 PbO 两类物质,发现前者在紧接触(tight contact)下对炭黑氧化有一定的效果,而在松接触下却几乎没有什么效果,而后者在松接触(loose contact)下仍然有较好活性。Neeft J P A 等^[25]还考察了 CuO 、 V_2O_5 、 CaO 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Al_2O_3 、 Co_3O_4 、 CrO_3 、 La_2O_3 、 NiO 、 PbO 、 MnO_2 、 Ag_2O 和 Bi_2O_3 等几种氧化物,发现 PbO 、 Co_3O_4 、 V_2O_5 和 Ag_2O 是最有活性的。 CuO 和 MnO_2 也非常有效^[8]。Liu S 等^[16]报导了以 Re_2O_7 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 Fe_3O_4 、和 Co_3O_4 等几种氧化物作催化剂及 SiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 HZSM-5 、 MCM-41 和 Al_2O_3 等作载体时,氧化剂 O_2 与 NO_x 对炭黑的氧化效果。其中 Re_2O_7 、 V_2O_5 和 MoO_3 比 Fe_3O_4 和 Co_3O_4 活性高; $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 是所用 MoO_3 系列催化剂中活性最好的,如图 1 所示。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ 在 V_2O_5 系列催化剂中活性最强。

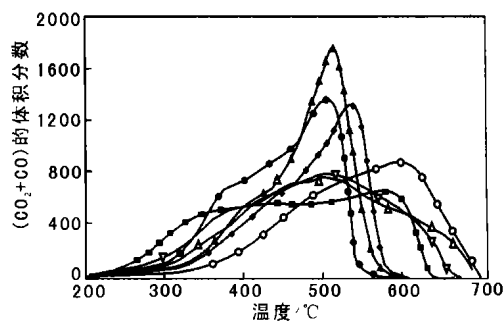


图 1 SiO_2 上负载不同氧化物催化氧化炭黑时产物中 $\text{CO}_2 + \text{CO}$ 浓度的 TPR 图^[16]

Figure 1 TPR profiles of $\text{CO}_2 + \text{CO}$ evolution by carbon oxidation on SiO_2 -supported single oxide catalysts^[16]

反应气: $1000 \times 10^{-6} \text{NO}_2 + 10\% \text{O}_2 + 100 \times 10^{-6} \text{SO}_2 + 7\% \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ (平衡气)。

● $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$; (■) $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$; (◆) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$; (▲) CuO/SiO_2 ; (△) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$; (◇) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$; (▽) 空白 SiO_2 。

2 催化反应

2.1 反应物及产物

反应物包括炭黑和其他气体成分,如 CO 和氧化剂等。一般用于研究的颗粒物有模拟柴油发动机排气的炭黑^[16, 22 25-26]和实际柴油发动机排气中颗粒物^[3, 5, 7, 27-28]两种。表 1^[22]给出了某种炭黑的成分。炭黑的物化性质以及反应活性取决于燃料、发动机及工作状态几方面^[28]。如炭黑本身的性质不同,其催化氧化情况也不各相同^[3]。

表 1 炭黑的成分^[22]

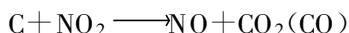
Table 1 Composition of the soot^[22]

组成元素	质量分数/ %
C	59.8
H	2.6
N	1.1
S	4.2
灰分	7.1
O	25.2
C/H ^①	1.9

① 该比值反映了颗粒物所吸附碳氢化合物的量, C/H 值越高说明吸附量越小。

实际排气条件下可作炭黑氧化剂的主要有 O_2 、 NO 、 NO_2 、 H_2O 、 SO_2 和 SO_3 。反应产物主要有 CO 和 CO_2 。Mul G 等^[23]以 CuO 、 Co_3O_4 和 Cr_2O_3 等几种过渡金属氧化物作催化剂,考察了 CO 和氧化剂 O_2 与 NO_x 对炭黑催化氧化的影响。他们发现在含氧 10% 的 Ar 中加入 CO 可以提高 CuO 的催化氧化

活性,抑制 Co_3O_4 的活性,对 Cr_2O_3 的活性则几乎没有影响。在含氧 10% 的 Ar 中引入 NO_x 就能够提高以上三种催化剂对炭黑的催化氧化活性,并且如果进气中的 NO_x 和 O_2 共存,首先是 NO 被过渡金属氧化物氧化成 NO_2 , 然后是后者被炭黑还原为 NO。总之,NO 促进了过渡金属氧化物和炭黑之间的氧传递,这就是双功能催化行为(bifunctional catalytic behavior)的解释。Liu S 等^[16]报导了氧化剂 O_2 与 NO_x 对炭黑的氧化效果。他们用催化剂 MoO_3 与载体的相互作用解释 MoO_3 负载在不同载体上时的不同活性。他们认为,这种强相互作用导致了 MoO_3 的迁移性(mobility)变低,从而使对 NO_2 氧化炭黑的活性降低; $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MCM}-41$ 催化剂使 SO_2 被 NO_2 氧化成 SO_3 , 而 SO_3 促进了炭黑被 NO_2 氧化。以 O_2 为氧化剂,负载在 SiO_2 上的系列催化剂使炭黑氧化(如图 1 所示),在较低温度下,产物既有 CO_2 , 也有 CO ^[16]:



在反应物中没有气相组成的情况下,炭黑的催化氧化产物是 CO 和 CO_2 , 性能较好的催化剂如 CuO 、 MnO_2 等只产生 CO_2 , 而活性较差的催化剂如 CeO_2 产生的是 CO 和 CO_2 , 不活泼的催化剂如 La_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 的产物则是少量的 CO ^[8]。当然,有催化剂比没有催化剂时氧化产物中 CO_2/CO 比值高出很多^[25]。

2.2 反应控制因素

一般认为,催化剂-炭黑接触(catalyst-carbon contact)是炭黑催化氧化的关键问题之一^[3, 8, 16, 25-26],它取决于二者的混合方式和混合比以及催化剂活性组分的负载情况等。Neeft J P A 等^[3, 25-26]提出有两种接触方式,其一为紧接触(intimate contact, tight contact),通过将炭黑和催化剂机械碾磨获得,催化剂与炭黑的重量混合比是 2; 另外一种是松接触(loose contact, poor contact),也就是以催化剂与炭黑重量比为 2 将二者简单混合。Liu S 等^[16]发现,以 O_2 和 NO_2 为氧化剂时炭黑的氧化情况类似,均受催化剂-炭黑接触的控制。Neeft J P A 等^[26]认为将催化剂负载在颗粒物捕集器上时,催化剂的分散度就是重要的反应速度控制因素。他们还讨论了两种重要的分散度指标。第一种是催化剂活性成分在捕集器或者高比表面陶瓷载体(水洗涂层)上的分散度。第二种是炭黑在催化剂

上的分布,即催化剂-炭黑接触。后者是决定炭黑氧化速度的主要因素^[25-26]。即使催化剂活性组分有很好的分散度,催化剂与炭黑的接触却可能并不好,它取决于催化剂和炭黑的形态以及催化剂涂层内气流的局部流动性能。以 Fe_2O_3 与 MoO_3 为例,在紧接触中这两种催化剂对炭黑氧化均有一定的活性,然而 Fe_2O_3 在松接触中却几乎没有什么活性,而 MoO_3 在松接触中仍然有较好效果。Neeft J P A 等^[3]以粉末状金属氧化物催化剂和壁流式催化剂的片段截流实际柴油发动机排气中的炭黑,结果发现,后者类似于催化剂与炭黑的松接触^[3, 8],因而催化剂的活性较低。他们推断,如果这种松接触得到改善,炭黑的氧化温度将会降低。

2.3 反应机理

对反应机理的研究包括催化剂物化性质如活性成分的元素价态、熔点、迁移性、催化剂比表面积、表面酸性、反应活性位以及燃烧活化能和反应级数等^[8, 22, 25-26]。有人认为, Cu^{2+} 是 Cu 系列催化剂的活性位^[8],尤其是在有 Cl 存在的情况下,此时氧化的中间产物是 Cu_2OCl_2 ^[8, 26]。同时,对一些容易变价的金属而言,其氧化物的活性一般较强。前已述及, Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 Co_3O_4 、 NiO 、 La_2O_3 在紧接触中对炭黑氧化有一定的效果,然而在松接触中却几乎没有什么活性;而 MoO_3 、 Ag_2O 、 CuO 、 Cr_2O_3 和 PbO 等在松接触中仍然有较高活性^[26]。同样对 CuO 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 等五种氧化物的催化氧化效果进行比较,发现 Fe_2O_3 对碳氢化合物的去除效果最好,而 CuO 和 V_2O_5 对石墨化固体组分的氧化最有效^[8, 22]。在有催化剂存在的条件下,炭黑氧化途径发生改变,表现在燃烧活化能、反应速度和反应级数等产生变化。例如加入钙作催化剂,可使活化能从 145 J/mol 下降到 120 J/mol^[8], Neeft J P A 等^[25]观察到催化剂使反应速度加快几百倍,氧化产物中 CO_2/CO 比值也大大提高。如前所述,催化剂与炭黑接触是后者氧化的重要影响因素,而催化剂的迁移性加强可以改进这种接触^[16, 25-26]。这样就可以解释为什么在松接触中, MoO_3 、 Ag_2O 、 CuO 、 Cr_2O_3 和 PbO 等仍然有较高活性^[26],以及 CuO 、 MoO_3 、 Sb_2O_3 、 PbO 和 Ag_2O 等几种氧化物也有类似性质^[26]。类似的还有 Liu S 等^[16]用催化剂 MoO_3 与载体的相互作用解释 MoO_3 负载在不同载体上的不同活性。Neeft J P A 等^[26]

也认为, 催化剂的迁移性是炭黑氧化的重要影响因素。同时, 有人提出催化剂的迁移性与活性组分的熔融点或者催化剂的分压有关^[16, 22, 26], 例如较低熔融点的催化剂对石墨化固体组分就有较好的活性^[22]。熔融点越低, 分压越高, 活性组分的迁移性越强, 从而催化剂的活性越好^[11, 16], 相应的反应机理描述如图 2 所示^[16]。

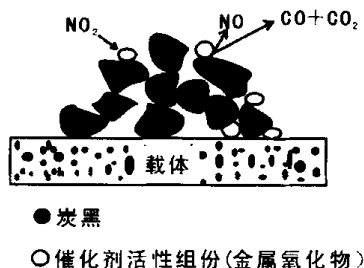


图 2 含有迁移性活性组分的催化剂催化 NO_2 氧化炭黑的反应机理模型^[16]

Figure 2 Speculated reaction scheme of the oxidation of carbon by NO_2 on a catalyst with a mobile active component^[16]

3 结 语

过渡金属氧化物和主族金属氧化物、碱土金属氧化物可用于柴油车排气颗粒物后处理。它们既可单独使用也能混合使用。颗粒物的去除归结为炭黑(石墨化固体成分)和它所吸附的碳氢化合物的氧化这两个问题。不同的催化剂对其氧化效果各不相同。反应物中颗粒物和气体成分如 CO 和氧化剂等对颗粒物的氧化有较大的影响。实际排气条件下可作炭黑氧化剂的主要有 O_2 、 NO 、 NO_2 、 H_2O 、 SO_2 和 SO_3 , 反应产物主要是 CO 和 CO_2 。催化剂与颗粒物接触是炭黑催化氧化的关键问题之一, 它取决于二者的混合方式、混合比以及催化剂活性组分的负载情况。炭黑与催化剂紧密接触有利于提高催化剂活性。催化剂实际应用效果还与催化剂物化性质如活性成分的元素价态、熔点、迁移性、催化剂比表面积、表面酸性等有关。催化剂使炭黑氧化反应途径发生改变, 大大降低燃烧活化能, 使反应速度加快数倍甚至几百倍, 反应级数也发生变化, 并使氧化产物中 CO_2/CO 比值大大提高。催化剂的迁移性可以改进这种接触。即使在松接触中, 某些迁移性强的金属氧化物仍具有较高活性。

参考文献:

- [1] Morgan W K C, Reger R B, Tucker D M. Health effects of diesel emissions [J]. *Ann Occup Hyg*, 1997, 41(6): 643—658.
- [2] Scheepers P T J, Coggon D, Knudsen L E, et al. biomarkers for occupational diesel exhaust exposure monitoring Biomodern—a study in underground mining [J]. *Toxicology Letters*, 2002, 134: 305—317.
- [3] Neft J P A, van Pruissen O P, Makkee M, et al. Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases II. Contact between soot and catalysts under practical conditions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 12: 21—31.
- [4] Stamatelos A M. A review of the effect of particulate traps on the efficiency of vehicle diesel engines [J]. *Energy Convers Mgmt*, 1997, 38(1): 83—99.
- [5] Watanabe S, Kinoshita K, Hayashi N, et al. An experiment to purify diesel exhaust gas using an electric trap and three types of catalysts [J]. *Journal of Electrostatics*, 1997, 40 & 41: 723—728.
- [6] Ambrogio M, Saracco G, Specchia V. Combining filtration and catalytic combustion in particulate traps for diesel exhaust treatment [J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56: 1613—1621.
- [7] Makkee M, Krijnsen H C, Bertin S S, et al. Bench-scale demonstration of an integrated deSoot-deNOx system [J]. *Catalysis Today*, 2002, 75: 459—464.
- [8] Stanmore B R, Brilhac J F, Gilot P. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanism and models [J]. *Carbon*, 2001, 39: 2247—2268.
- [9] Saracco G, Badini C, Specchia V. Catalytic traps for diesel particulate control [J]. *Chemical Engineering Science*, 1999, 54: 3035—3041.
- [10] Hong Seong-Soo, Lee Gun-Dae. Simultaneous removal of NO and carbon particulates over lanthanoid perovskite-type catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2000, 63: 397—404.
- [11] Mul G, Kapteijn F, Moulijn J A. Catalytic oxidation of model soot by metal chlorides [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 12: 33—47.
- [12] Serra V, Saracco G, Badini C, et al. Combustion of carbonaceous materials by Cu-K-V based catalyst II. Reaction mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 11: 329—346.
- [13] Uchisawa J O, Obuchi A, Zhao Z, et al. Carbon oxidation with platinum supported catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 18: L183—L187.
- [14] Badini C, Saracco G, Serra V. Combustion of carbon-

- ceous materials by Cu-K-V based catalyst I. Role of copper and potassium vanadates[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997, 11: 307—328.
- [15] Ma J, Fang M, Li P, et al. Microwave-assisted catalytic combustion of diesel soot[J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 159: 211—228.
- [16] Liu S, Obuchi A, Uchisawa J, et al. An exploratory study of diesel soot oxidation with NO₂ and O₂ on supported metal oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 37: 309—319.
- [17] Teraoka Y, Nakano K, Kagawa S, et al. Simultaneous removal of nitrogen oxides and diesel soot particulates catalyzed by perovskite-type oxides[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1995, 5: L181—L185.
- [18] Shangguan W F, Teraoka Y, Kagawa S. Simultaneous catalytic removal of NO_x and diesel soot particulates over ternary AB₂O₄ spinel-type oxides[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1996, 8: 217—227.
- [19] Teraoka Y, Nakano K, Shangguan W, et al. Simultaneous catalytic removal of nitrogen oxides and diesel soot particulate over perovskite-related oxides[J]. Catalysis Today, 1996, 27: 107—113.
- [20] Saracco G, Russo N, Ambrogio M, et al. Diesel particulate abatement via catalytic traps[J]. Catalysis Today, 2000, 60: 33—41.
- [21] Mul G, Zhu W, Kapteijn F, et al. The effect of NO_x and CO on the rate of transition metal oxide catalyzed carbon black oxidation; An exploratory study[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 17: 205—220.
- [22] Neri G, Bonaccorsi L, Donato A, et al. Catalytic combustion of diesel soot over metal oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997, 11: 217—231.
- [23] Lahaye J, Boehm S, Chambrion P H, et al. Influence of cerium oxide on the formation and oxidation of soot[J]. Combustion and Flame, 1996, 104: 199—207.
- [24] Bellaloui A, Varloud J, Ménéaudeau P, et al. Low temperature diesel soots combustion using copper based catalysts modified by niobium and potassium promoters[J]. Catalysis Today, 1996, 29: 421—425.
- [25] Neeft J P A, Makkee M, Moulijn J A. Catalytic oxidation of carbon black-I. Activity of catalysts and classification of oxidation profiles[J]. Fuel, 1998, 3(77): 111—119.
- [26] Neeft J P A, Makkee M, Moulijn J A. Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases I. An exploratory study[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1996, 8: 57—58.
- [27] Vansetten B A A L, Schouter J M, Makkee M, et al. Realistic contact for soot with an oxidation catalyst for laboratory studies[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 28: 253—257.
- [28] Ciambelli P, Corbo P, Gambino M, et al. Catalytic combustion of carbon particulate[J]. Catalysis Today, 1996, 27: 99—106.

信息与动态

日本开发出柴油脱硫用高活性钛催化剂

最近,日本石油能源中心(PEC)成功地开发出能使粗柴油中的硫含量降低至质量分数 15×10^{-6} 以下的二氧化钛基催化剂。该技术的开发是在经济产业省的支持下,于1999年开始由新能源/工业技术综合开发组织(NEDC)根据降低石油加工污染物技术开发项目计划推行的。在实验室的实验中,已经达到油中硫质量分数降至 15×10^{-6} 的目标。目前研究工作继续围绕提高催化剂的活性和延长催化剂的使用寿命进行,同时开发能实现工业化生产的工艺。

这一项目计划的最初目标是控制粗柴油中最高含硫质量分数 50×10^{-6} 。但2010年美国最高含硫质量分数要控制在 15×10^{-6} , 2005~2009年欧洲最

高含硫质量分数要限制在 10×10^{-6} , 因此,从2001年起这一开发项目的含硫质量分数指标改定为 15×10^{-6} 。为了达到不对现有设备做重大改变就能深度脱硫的目的,PEC集中致力于开发高活性的新型催化剂。

这种新催化剂的单位表面积活性比氧化铝基催化剂高,然而鉴于其颗粒大和比表面积小,不足之处是其高脱硫活性不能充分发挥。因此,在研发中采用调节pH值范围的方法,通过调控催化剂载体孔径,使催化剂的比表面积增大,从而提高新催化剂的活性。

中国化工在线 Chemsina 2003—06—19