

复合氧化物催化材料上碳颗粒物的催化燃烧

何绪文¹, 於俊杰^{1,2}, 康守方², 郝郑平^{2*}, 胡春²

(1. 中国矿业大学北京校区化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要:针对柴油车排放碳颗粒物的控制, 研制可应用于柴油车排放碳颗粒物催化再生复合氧化物催化材料. 通过运用热分析仪(TGA)和程序升温氧化反应装置(TPO)对复合氧化物催化材料的活性进行评价, 研究了催化材料的组成、原子配比、催化材料与碳颗粒物质量比、 H_2O 的加入、焙烧温度对催化活性的影响. 实验结果表明: 双组分金属氧化物催化剂中, $Cu-Mo-O$ 有较好的活性; 多组分金属氧化物催化剂中, $Cu-K-Mo-O$ 在原子比 $Cu:K:Mo=1:1:2$, 催化剂与碳颗粒物质量比为 5:1 时活性最好, 其碳颗粒物起燃温度为 $327^\circ C$, 同时 H_2O 和焙烧温度对该催化剂的影响较小, 是能够应用于柴油车排放碳颗粒物控制催化再生的良好催化材料.

关键词:催化燃烧; 碳颗粒物; 柴油车排放

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)01-0028-04

Catalytic Combustion of Soot on Combined Oxide Catalysts

HE Xu-wen¹, YU Jun-jie^{1,2}, KANG Shou-fang², HAO Zheng-ping², HU Chun²

(1. College of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Combined oxide catalysts are prepared for catalytic combustion of soot and regeneration from diesel emissions. Thermogravimetric analysis(TGA) and temperature programmed oxidation(TPO) are used to evaluate the activity of catalysts under the influence of composition, atomic ration, H_2O , calcinations temperature and mass ration between catalysts and soot. Results show that $Cu-Mo-O$ had high activity among double metal oxide catalysts. Among multicomponent metal oxide catalysts, $Cu-K-Mo-O$ had high activity when atomic ratio $Cu:K:Mo=1:1:2$ and mass ration between catalysts and soot equals 5:1. Under this condition, soot ignition temperature of $Cu-K-Mo-O$ catalyst was $327^\circ C$. H_2O addition and calcinations temperature had little influence on it, which is one kind of compatible catalyst for soot control and catalytic regeneration from diesel emissions.

Key words: catalytic combustion; soot; diesel emissions

柴油车与汽油车相比具有良好的动力、经济性和耐久性等优点^[1~3], 近年来得到广泛应用. 柴油车排放的污染物中含有碳颗粒物、 NO_x 、HC、CO 和硫酸盐等, 其中 HC 和 CO 含量较低, 一般只有汽油车的几十分之一, 氮氧化物排放量与汽油车相当, 而碳颗粒物排放量约为汽油车的 30~80 倍^[4], 是柴油车排放的主要污染物. 70% 的碳颗粒物粒径小于 $0.3\ \mu m$ ^[4], 能够悬浮在大气层中, 易被人体吸入, 是强致癌物质苯并芘、硝基稠环芳烃的载体, 且吸附有多种有机化合物, 如碳氢化合物、酚类、胺、芳烃及其它含氧化合物, 极大地危害着人们的健康. 因此, 柴油车排放碳颗粒物的去除已成为国内外学术界和产业界研究的热点^[5]. 颗粒物捕集器是减少碳颗粒物污染的直接有效方法. 碳颗粒物的热力燃烧温度高达 $550\sim 600^\circ C$, 而柴油车的排气温度相对较低, 一般为 $200\sim 400^\circ C$ ^[6], 因此需要一种具有良好低温催化活性的催化剂来降低碳颗粒物的氧化温度, 实现催化再生, 使得捕集器上的碳颗粒物能够在柴油车排气温度内被催化去除达到连续再生的目的, 同时

能够避免因碳颗粒物在捕集器上过度积累而造成的背压增高从而导致发动机负荷增大或熄火. 金属氧化物催化剂合成工艺简单且成本较低, 是应用于碳颗粒物催化燃烧的常用催化剂之一, 其中以 Cu 为活性组分的催化剂在催化氧化碳颗粒物方面具有很好的催化性能^[7~10]. 本文制备了系列含 Cu 复合氧化物催化材料, 采用了碳颗粒物燃烧催化剂评选中常用的热失重法(TGA)结合程序升温氧化法(TPO)来考察松散接触条件下(松散接触条件与柴油车实际排放情况较为接近^[11])催化剂对碳颗粒物催化燃烧的活性和水热稳定性, 研究了复合氧化物催化剂种类、原子配比催化剂与碳颗粒物质量比等因素对碳颗粒物燃烧温度的影响, 并着重于催化剂组成筛选及配比优化, 旨在研究开发能够应用于柴

收稿日期: 2004-03-01; 修订日期: 2004-05-21

基金项目: 国家“十五”高技术研究发展计划(863 计划)项目(2001 AA324050); Sida-AIRPET 项目

作者简介: 何绪文(1964~), 男, 硕士, 环境工程副教授, 主要从事水污染控制及大气污染工程方面的教学科研工作.

* 通讯联系人, E-mail: zpinghao@mail.jcees.ac.cn

油车排放碳颗粒物的控制催化再生的良好催化材料.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将适量的活性组分盐溶液在一定温度下混合,剧烈搅拌 1 h,110 ℃干燥 24h,500 ℃焙烧 3h 制得催化剂样品.制备过程中除活性组分钼使用相应的铵盐外,其它活性组分均使用其相应的硝酸盐,均为分析纯.

1.2 活性评价碳颗粒物样品的制备

由于柴油车排放碳颗粒物受发动机性能、负荷和转速等因素的影响而性质各异,为了便于比较,本实验采用由德国 Degussa 公司提供的 Printex-U 碳颗粒物来模拟柴油车排放的碳颗粒物,其具体组分含量^[12]见表 1.将 Printex-U 碳颗粒物 100 ℃烘干后(排出水分的影响)与催化剂按一定比例混合,并用平底刮勺将其充分混合均匀(松散接触)制得活性评价用的碳颗粒物样品.

表 1 Printex-U 碳颗粒物的组成

Table 1 Components of Printex-U particulate				
C 含量	H 含量	挥发组分	比表面	粒径
/ %	/ %	/ %	/ m ² ·g ⁻¹	/ nm
92.2	0.6	6	100	25 ± 3

1.3 催化剂活性的评价

在热分析仪(TGA-Labsys 16)上进行催化剂活性的筛选评价.进气为空气和氮气混合气(10 % O₂, N₂ 为平衡气),流量为 20 mL/min,系统升温速率为 10 ℃/min,催化剂与碳颗粒物的质量比为 5:1,以样品开始失重 10 %时的温度(T₁₀)和样品失重速率最大时的温度(T_m)作为催化剂活性评价的标准,样品失重温度越低,催化剂活性越好.

在程序升温氧化装置(TPO)上进行优化配比后的催化剂活性评价.进气仍为空气和氮气混合气(10 % O₂, N₂ 为平衡气),流量为 500 mL/min,系统升温速率为 10 ℃/min,催化剂与碳颗粒物的质量比为 5:1,通过 9800A 型非红外扩散 CO₂ 分析仪检测出气中的 CO₂ 浓度(μg/m³),当出气中 CO₂ 浓度 C_{T+5} - C_T > 20 μg/m³ 时,定义碳颗粒物的起燃温度(T_i)为 T_i = T + 2(℃),当出气中 CO₂ 浓度达到最大时,定义该点所对应的温度为碳颗粒物的最大燃烧速率温度(T_p),以 T_i 和 T_p 作为催化剂活性评价的标准, T_i 和 T_p 越低,催化剂活性越好.

2 结果与讨论

2.1 单组分催化剂活性评价

NiO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, CuO, MoO₃ 5 种金属氧化物催化剂对碳颗粒物催化燃烧的活性见图 1.碳颗粒物在未加入催化剂时的 T₁₀ 和 T_m 分别为 546 ℃和 668 ℃,远高于柴油车的正常排气温度.加入单组分金属氧化物催化剂后,碳颗粒物的 T₁₀ 和 T_m 均有不同程度的降低,可见单组分金属氧化物对碳颗粒物的燃烧有一定的催化活性,其中 CuO 和 MoO₃ 的活性较好, T₁₀ 和 T_m 分别为 483 ℃, 543 ℃和 438 ℃和 521 ℃.这与 Neef 等人的研究结果^[11]类似,当催化剂与碳颗粒物松散接触时其催化活性的高低与熔点和分压有关,具有较低熔点和较高挥发性的金属氧化物才具有较高的催化活性^[11].

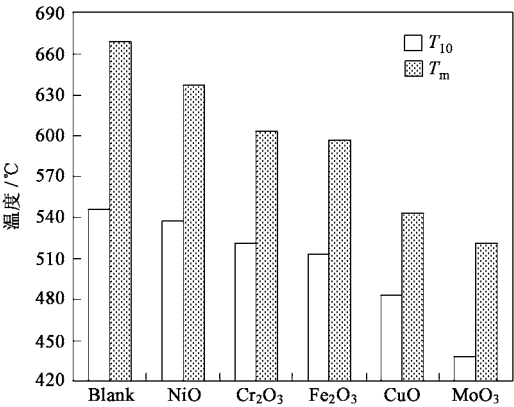


图 1 单组分金属氧化物催化剂活性

Fig.1 Activities of single metal oxide catalysts

2.2 双组分氧化物催化剂活性评价

虽然单组分金属氧化物对碳颗粒物的燃烧有一定的催化作用,但其 T₁₀ 和 T_m 仍高于柴油车的正常排气温度,为提高催化剂的活性,选择单组分金属氧化物中活性最好的 MoO₃ 作为第 1 组分,并添加第 2 组分得到双组分氧化物催化剂 X-MoO(X = Ba, La, Ce, Co, Sr, Fe, K, Cu),原子比 X: Mo = 1:1,其活性评价结果见表 2.

从表 2 可看出,双组分金属氧化物催化剂的活性较单组分 CuO 催化剂都有不同程度的提高,其中 Ba-MoO, Ce-MoO, Co-MoO 及 Sr-MoO 催化剂的活性与单组分 MoO₃ 催化剂相当, La-MoO 和 Fe-MoO 催化剂的活性较单组分 MoO₃ 催化剂有不同程度的降低, K-MoO 催化剂的活性略高于 MoO₃, Cu-MoO 催化剂的活性最好,其 T₁₀ 为 405 ℃,比单组分: MoO₃ 催化剂的 T₁₀ 降低了 33 ℃,比空白碳颗粒物

的 T_{10} 降低了 $141\text{ }^{\circ}\text{C}$,这可能是因为 Cu-Mo-O 催化剂的熔融盐具有一定的流动性,能够使碳颗粒物与催化剂更好的接触,从而表现出较高的催化活性.

表 2 双组分金属氧化物催化剂活性

Table 2 Activities of double meal oxide catalysts

催化剂	$T_{10}/\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_m/\text{ }^{\circ}\text{C}$
Blank	546	668
Ba-Mo-O	438	485
La-Mo-O	474	627
Ce-Mo-O	437	511
Co-Mo-O	439	523
Sr-Mo-O	440	528
Fe-Mo-O	466	504
K-Mo-O	429	501
Cu-Mo-O	405	527

虽然 Cu-Mo-O 催化剂对碳颗粒物的燃烧具有较好的催化活性,但其 T_{10} 仍高于柴油车的正常排气温度,这主要是因为 在 TGA 分析装置中气体只能与表面样品进行接触和反应,并不能完全穿透样品床层,造成气体与样品的接触很不充分,从而表现出催化剂的 T_{10} 比实际情况偏高,因此,我们只选择 TG 装置进行催化剂组分初步筛选及活性评价.

TPO 装置中的气体与样品接触方式较 TGA 装置更加充分,且更接近实际排放情况,因此在催化剂组分初步筛选的基础上,我们选用 TPO 装置评价组分配比调变后的催化剂活性.表 3 为不同配比下的 Cu-Mo-O 催化剂活性结果,从表 3 可以看出,Cu/Mo 为 1 的催化剂的活性最好, T_i 和 T_p 分别为 $365\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $425\text{ }^{\circ}\text{C}$.随着 Cu 组分含量在 Cu-Mo-O 催化剂中比例的提高,其活性变化不大,但均比 Cu: Mo =1: 1 时的有所降低,这说明当原子比 Cu/ Mo > 1 时,Cu 组分对 Cu-Mo-O 体系催化剂的活性没有明显影响,而组分 Mo 可能是影响该体系催化剂活性的一个主要因素.

2.3 3 组分氧化物催化剂活性的评价

由双组分催化剂活性筛选的结果可知, Cu-Mo-O 和 K-Mo-O 催化剂的活性较高,因此设计在 Cu-Mo-O 催化剂中加入碱金属组分 K 制备 3 组分金属氧化物催化剂 Cu-K-Mo-O ,并对各组分含量进行了调变,其活性结果见表 4.从表 4 可以看出,加入 K 后 3 组分催化剂的活性均高于双组分催化剂,通常碱金属 K 对氧化反应有较大的影响,它能够提高氧的交换速率^[13~15],这可能是其表现出高活性的原因.随着催化剂中组分 Mo 含量的提高,催化剂活性提高,但进一步提高组分 Mo 含量后出现催化剂活性下降的现象,这说明在 Cu-K-Mo-O 催化剂中存在

最佳原子配比的问题,当原子比 Cu: K: Mo =1: 1: 2 时, Cu-K-Mo-O 催化剂的活性达到最佳,其 T_i 为 $327\text{ }^{\circ}\text{C}$,比 Cu-Mo-O (Cu: Mo =1: 1) 催化剂降低了 $38\text{ }^{\circ}\text{C}$,比空白碳颗粒物降低了 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$,且其 T_p 也是不同原子比 Cu-K-Mo-O 催化剂中最低的,这表明该配比催化剂上碳颗粒物的燃烧不但起燃温度低,且燃烧温度窗口窄,燃烧速率较快.

表 3 不同原子比的 Cu-Mo-O 催化活性

Table 3 Activities of Cu-Mo-O catalyst with different atomic ratio

催化剂	原子比(Cu: Mo)	$T_i/\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_p/\text{ }^{\circ}\text{C}$
Blank		492	620
CuO		483	543
MoO ₃		438	521
Cu-Mo-O	1: 1	365	425
Cu-Mo-O	1. 5: 1	402	480
Cu-Mo-O	3: 1	402	448
Cu-Mo-O	4: 1	407	468

表 4 不同原子比的 Cu-K-Mo-O 催化活性

Table 4 Activities of Cu-K-Mo-O catalyst with different atomic ratio

催化剂	原子比(Cu: K: Mo)	$T_i/\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_p/\text{ }^{\circ}\text{C}$
Cu-K-Mo-O	1: 1: 0. 5	332	457
Cu-K-Mo-O	1: 1: 1	347	465
Cu-K-Mo-O	1: 1: 2	327	435
Cu-K-Mo-O	1: 1: 3	342	463
Cu-K-Mo-O	1: 1: 3. 5	372	445

2.4 催化剂与碳颗粒物质量比对催化剂活性的影响

选择 3 组分催化剂中活性最好的 Cu-K-Mo-O (Cu: K: Mo =1: 1: 2) 催化剂进一步考察了催化剂与碳颗粒物质量比对催化剂活性的影响,结果见图 2.

从图 2 可见,催化剂与碳颗粒物的质量比对催化剂的活性有一定的影响,当两者质量比为 5: 1 时活性最好.催化剂量过小,则活性下降,当催化剂与碳颗粒物的质量比为 1: 1 时,催化剂活性下降显著.催化剂量过大,活性也呈下降趋势,这可能是由于过量的催化剂将碳颗粒物包围阻隔,使得碳颗粒物间的热量传递能力减弱,尤其是在碳颗粒物起燃之后,不易引起连带燃烧现象,从而表现出催化剂的活性下降.在进行样品制备时发现,当催化剂与碳颗粒物的质量比为 5: 1 时,催化剂体积略大于碳颗粒物的体积,两者大致相当,混合后样品比较均匀,催化剂与碳颗粒物的接触较好,因此催化剂的活性也较好.

2.5 H₂O 和焙烧温度对催化剂活性的影响

柴油车正常的排气温度为 $200\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$,但瞬时温度最高可达 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,此外排气中还含有一定的水分.针对这些情况,进一步考察了 H_2O 的引入及不同焙烧温度对 Cu-K-Mo-O (Cu: K: Mo =1: 1: 2)

催化剂活性的影响.催化剂经过 700 ℃焙烧,并在进气中加入 7 wt % H₂ O 后的活性比较结果见表 5 .

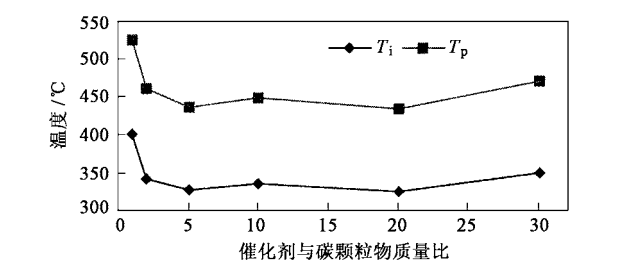


图 2 Cu K Mo O(Cu K Mo = 1 : 1 : 2)催化剂不同质量比时 T_i 和 T_p 变化曲线

Fig.2 Curves of T_i and T_p for Cu K Mo O
(Cu: K: Mo=1:1:2) catalyst with different mass ratio

表 5 H₂ O 和焙烧温度对 Cu K Mo O 催化剂活性的影响

Table 5 H₂ O and calcinations temperature influence on activity for Cu K Mo O catalyst

Cu K Mo O (Cu: K: Mo=1:1:2)	500 ℃焙烧		700 ℃焙烧	
	T_i / ℃	T_p / ℃	T_i / ℃	T_p / ℃
进气中未加水	327	435	342	465
进气中加水	337	440	357	476

由表 5 可见,在进气中未加水的情况下,700 ℃焙烧后的催化剂仍具有较好的活性, T_i 和 T_p 较 500 ℃焙烧后的虽均有所上升,但却不明显,其 T_i 仅升高 15 ℃;在进气中加入水的情况下,700 ℃焙烧后催化剂的 T_i 为 357 ℃,较 500 ℃焙烧后的仅上升 20 ℃,且仍在柴油车的正常排气温度范围内,这表明该催化剂具有较好的活性及耐热稳定性.另一方面,500 ℃和 700 ℃焙烧后催化剂的活性与各自进气中未加水时的情况相比,均没有显著变化,这表明进气中 H₂ O 的存在对催化剂的活性基本没有影响.综合上述情况, H₂ O 和焙烧温度对 Cu K Mo O(Cu: K: Mo=1:1:2) 催化剂的活性无明显影响.

3 结论

- (1) 金属氧化物催化剂催化燃烧柴油车碳颗粒物的活性与其活性组分组成及原子配比有关.单组分催化剂中 CuO 和 MoO₃ 的活性较好;在双组分催化剂中,原子比为 Cu: Mo = 1: 1 的 Cu- Mo O 催化剂活性较好;3 组分催化剂的活性高于其相应单组分和双组分催化剂,其中原子比为 Cu: K: Mo = 1: 1: 2 的 Cu- K- Mo O 催化剂活性最好,能够在柴油车的正常排气温度内使碳颗粒物起燃,其起燃温度为 327 ℃.
- (2) 催化剂与碳颗粒物的质量比与催化剂的活性有关,两者比例为 5 : 1 时催化剂的活性最好.

(3) 原子比为 Cu: K: Mo = 1: 1: 2 的 Cu- K- Mo O 催化剂受 H₂ O 和焙烧温度的影响较小,是有应用前景的柴油车排放碳颗粒物控制催化再生的催化材料.

参考文献:

[1] Stamatelos A M. A review of the effect of particulate traps on the efficiency of vehicle diesel engines[J]. Energy Convers Mgmt , 1997 ,1:83 ~ 89 .

[2] Makkee M, Krijnsen H C, Bertin S S, Jacob A Moulin. bench-scale demonstration of an integrated deSoot-de NO_x system[J]. Catalysis Today, 2002 ,75 :459 ~ 464 .

[3] Saracco G, et al. Catalytic traps for diesel particulate control[J]. Chemical Engineering Science, 2001 ,54 :3035 ~ 3041 .

[4] 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 .

[5] P Ciambelli, V Palma, P Russo, S Vaccaro. Deep filtration and catalytic oxidation: an effective way for soot removal. Catalysis Today, 2002 ,73 :363 ~ 370 .

[6] Guido Mul, Freek Kapteijn, Jacob A Moulijn. Catalytic oxidation of model soot by metal chlorides[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997 ,12 :33 ~ 47 .

[7] Fredrik Ahlstrom, C U Ingemar Odenbrand. Combustion of soot deposits from diesel engines on mixed oxides of vanadium pentoxide and cupric oxide[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1990 ,60 :157 ~ 172 .

[8] Y. Watabe, K Irako, T Miyajima, T Yoshinoto, Y Murakami. " Trapless Trap " — A catalytic combustion system of diesel particulates using ceramic foam. SAE, 1983, No. 830082 .

[9] Guido Mul, John P A Neeft, et al. Soot oxidation catalyzed by a Cu/ K/ Mo/ Cl catalyst: oxides of vanadium pentoxide and cupic oxide[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1995 ,6 :339 ~ 352 .

[10] Claudio Badini, et al. Combustion of carbonaceous materials by Cu- K- V based catalysts: Role of copper and potassium vandates [J]. applied Catalysis B: Environmental, 1997 ,11 :307 ~ 328 .

[11] John P A Neeft, Michiel Makkee, Jacob A Moulin. Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. I. An exploratory study[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1996 ,8 :57 ~ 78 .

[12] John P A Neeft, Michiel Makkee, Jacob a. Moulin. Metal oxides as catalysts for the oxidation of soot[J]. The Chemical Engineering Journal, 1996 ,64 :295 ~ 302 .

[13] Hasimoto, K Miura, K Xu, J Watonabe, A Masukai H. Relation between the gasification rate of carbon supporting alkali metal salts and the amount of oxygen trapped by the metal[J]. Fuel, 1986 ,65 :489 ~ 493 .

[14] Lang R J. Anion effects in alkali-catalysed steam gasification[J]. Fuel, 1986 ,15 :1324 ~ 1329 .

[15] Tatsuro Miyazaki, Nobuyuk tokabuchi, Masaaki arita, Masahiro Inoue, Isao Mochida. Catalytic combustion of carbon by alkali metal carbonates supported on pervoskite-type oxide[J]. Energy & Fuels, 1997 ,11 :832 ~ 836 .