[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

单一金属氧化物同时催化去除碳颗粒和 NO_x

朱荣淑* 郭明新 欧阳峰*

(哈尔滨工业大学深圳研究生院环境科学与工程研究中心, 广东 深圳 518055)

摘要: 制备了系列金属氧化物催化剂, 研究了富氧条件下单一金属氧化物同时催化去除碳颗粒和 NO_x 的活性, 考察了碳颗粒与催化剂之间的接触方式对催化活性的影响, 并分析了碳颗粒和 NO_x 催化同时去除的路径. 结果表明, Cr、Mn、Co 和 Ni 金属氧化物催化剂对碳颗粒和 NO_x 同时去除具有较高的催化活性, 并且在催化剂与碳颗粒之间“松散接触”方式下依然具有较高的活性; 其同时催化去除碳颗粒和 NO_x 的路径为, 催化剂催化 NO 氧化成 NO_2 , NO_2 促进碳颗粒氧化去除, 而碳颗粒氧化的中间物 CO 还原 NO, 促进 NO_x 还原去除.

关键词: 金属氧化物; 同时催化去除; 碳颗粒; NO

中图分类号: O643

Simultaneous Catalytic Removal of Soot and NO_x over Single Metal Oxide Catalysts

ZHU Rong-Shu* GUO Ming-Xin OUYANG Feng*

(Environmental Science and Engineering Research Center, Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, Guangdong Province, P. R. China)

Abstract: A series of single metal oxide catalysts were prepared and their catalytic activities were investigated for simultaneous removal of soot and NO_x in an oxygen rich condition. Effects of contact intensity between catalyst and soot as well as simultaneous removal paths for soot and NO_x were also studied. Results showed that metal oxide catalysts of Cr, Mn, Co, and Ni exhibited high activities for simultaneous removal of soot and NO_x and still had high activities in the loose contact mode between catalyst and soot. Simultaneous removal paths found were that NO_2 formation by oxidation of NO promoted soot oxidation and CO formation by soot oxidation reduced NO_x .

Key Words: Metal oxide; Simultaneous catalytic removal; Soot; NO

自 Yoshida 等^[1]提出“soot- O_2 -NO”三组分之间的反应以来, 用柴油机过滤器上收集的碳颗粒还原氮氧化物(NO_x)引起了人们的普遍关注^[2-12]. 利用过滤器上收集的碳颗粒还原 NO_x 是“过滤器捕集颗粒-碳颗粒还原 NO_x -过滤器再生”一体化的新技术路线, 是实现同时去除柴油机尾气中碳颗粒和 NO_x 最理想的技术途径. Shangguan 等^[2,3,7,10]对同时催化去除柴油机尾气中碳颗粒和 NO_x 进行了一系列基础性研究, 发现了钙钛矿型和尖晶石型复合氧化物催

化体系对同时去除碳颗粒和 NO_x 具有较高的催化活性. 然而, 对单一金属氧化物催化同时去除碳颗粒和 NO_x 的研究关注较少. 另外, Neeft 等^[13]研究了金属氧化物催化剂对碳颗粒催化氧化的活性, 发现了催化剂与碳颗粒之间的接触方式对碳颗粒的催化氧化活性影响很大, 同一催化剂与碳颗粒在“紧密接触”时的催化活性总比在“松散接触”时的催化活性大. 然而, 在大多数已报道的关于碳颗粒和 NO_x 同时催化去除的研究中都采用催化剂与碳颗粒“紧

Received: July 25, 2008; Revised: October 16, 2008; Published on Web: November 26, 2008.

*Corresponding authors. Email: ouyangfh@hit.edu.cn, rszhu@hitsz.edu.cn; Tel: +86755-26032557.

哈尔滨工业大学科研创新基金资助项目

密接触”的方式. 接触方式对催化活性的影响也很少被关注.

在本研究中, 对单一金属氧化物催化同时去除碳颗粒和 NO_x 进行了研究, 目的是研究单一金属氧化物催化剂对碳颗粒和 NO_x 同时去除的催化活性以及金属氧化物催化剂与碳颗粒之间的接触方式对催化活性的影响, 同时也对碳颗粒和 NO_x 同时去除的路径进行了分析.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

本研究所用的催化剂都为无负载型金属氧化物. 所有催化剂都是将前驱物在空气中 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 制得. 金属氧化物催化剂前驱物为金属盐或金属氧化物(上海国药集团化学试剂有限公司), 均为分析纯, 详细清单见表 1.

1.2 催化剂活性评价

催化剂活性通过程序升温反应(TPR)技术进行评价. 评价实验在连续流动固定床反应装置上进行^[14]. 反应器为内径 6 mm 的石英管. 实验所需温度由单管电阻炉提供, 其温度由可编程温控仪(北京朝阳自动化仪表厂, CKW-2200)控制, 程序升温速率为 $4\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. 分析检测系统由气相色谱仪和 NO_x 分析仪构成, 反应过程中产生的 CO 和 CO_2 的浓度由配有氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪(中国上海精密科学仪器有限公司, GC-112A)测定, NO 、 NO_2 、 NO_x ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) 浓度由 NO_x 分析仪(澳大利亚 ECOTECH 公司, EC9841)测定. 气体检测均为在线检测.

本研究采用由德国 Degussa 公司提供的 Printex-U 碳颗粒模拟柴油机排放的碳颗粒, 其具

表 1 各种金属氧化物催化剂及其前驱物

Table 1 Metal oxide catalysts and their precursor

No.	Catalyst	Precursor	No.	Catalyst	Precursor
1	V_2O_5	NH_4VO_4	13	Ce_2O_3	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	WO_3	$(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$	14	MnO_2	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$
3	MoO_3	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	15	Co_3O_4	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4	Cr_2O_3	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	16	CuO	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
5	SnO_2	SnSO_4	17	Bi_2O_3	$\text{Bi}_3\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$
6	ZnO	$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	18	Sb_2O_3	Sb_2O_3
7	Fe_2O_3	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	19	TiO_2	TiO_2
8	NiO	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20	Al_2O_3	Al_2O_3
9	CdO	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	21	Nb_2O_5	Nb_2O_5
10	PbO	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	22	Ta_2O_5	Ta_2O_5
11	In_2O_3	$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	23	Ga_2O_3	Ga_2O_3
12	ZrO_2	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	24	Ge_2O_3	Ge_2O_3

体组分含量与文献[13]相同. 本评价实验包括催化剂与碳颗粒“紧密接触”和“松散接触”两种方式. “紧密接触”: 将碳颗粒与催化剂按 1:10 质量比混合后置于玛瑙研钵中研磨 1 h, 然后在 20 MPa 压力下压片, 经破碎后筛分出粒径为 40–60 目(0.125–0.425 mm)的样品颗粒以备实验所用; “松散接触”: 将粉末催化剂在 20 MPa 压力下压片, 经破碎后筛分出粒径为 40–60 目的催化剂颗粒, 然后用药匙将碳颗粒与已筛分好的粒径为 40–60 目的催化剂按 1:10 质量比混合. 空白实验使用粒径为 40–60 目的 SiO_2 微球颗粒进行. 每次实验取总重量为 0.055 g (催化剂 0.05 g, 碳颗粒 0.005 g) 的样品置于反应器中. 反应混合气的体积分数组成为 NO (0.042%)、 O_2 (4.4%)、 He (平衡气), 气体总流量为 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 部分实验中反应气组分改变, 但各反应气浓度保持不变, 气体总流量保持不变.

催化剂对碳颗粒和 NO_x 同时去除的催化活性, 主要可由两个参数来评价: 碳颗粒总量被氧化 10% 时的温度(T_{10} , $^\circ\text{C}$) 和一个 TPR 过程中 NO_x 减少总量(V_{deNO_x} , mol). T_{10} 由初始形成碳氧化物 CO_x ($\text{CO}_x = \text{CO} + \text{CO}_2$) 量占整个 TPR 过程中形成总 CO_x 量的 10% 时对应的温度来确定. V_{deNO_x} 可通过将 NO_x 减少量对温度(时间)坐标积分得到. T_{10} 越低, V_{deNO_x} 越大, 催化剂活性越高.

2 结果与讨论

2.1 同时去除碳颗粒和 NO_x 的催化活性

图 1 为 Cr_2O_3 与碳颗粒在“松散接触”方式下

图 1 Cr_2O_3 与碳颗粒在“松散接触”方式下进行 $\text{C} + \text{NO} + \text{O}_2$ 反应时 CO_x 和 NO_x 的 TPR 曲线

Fig.1 TPR curves of CO_x and NO_x over Cr_2O_3 catalyst in loose contact mode

catalyst mass: 0.05 g, soot mass: 0.005 g; reactant conditions:

$\text{C} + 0.042\% \text{ NO} + 4.4\% \text{ O}_2 + \text{He}$, flow rate: $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;

NO_m is the concentration of inlet NO

进行 C+NO+O₂ 反应时 CO_x 和 NO_x 的 TPR 曲线. 从图 1 中可以看到, 碳颗粒的氧化和 NO_x 的减少发生在同一温度范围内, 这表明发生了碳颗粒和 NO_x 同时去除. 在温度高于 538 ℃后, CO_x 浓度出现下降而 NO_x 浓度出现上升, 这主要是由于碳颗粒逐渐被耗尽.

表 2 列出了各催化剂与碳颗粒分别在“紧密接触”和“松散接触”方式下进行 C+NO+O₂ 反应时的 T₁₀ 和 V_{deNO_x}, 图 2 展示了碳颗粒和 NO_x 同时去除时 T₁₀ 和 V_{deNO_x} 的相关性. 从图 2 中可以看到: (1) PbO、Ce₂O₃、V₂O₅、MoO₃ 在“紧密接触”方式下具有较低的 T₁₀ 和较小的 V_{deNO_x}; (2) Al₂O₃、Ga₂O₃、SnO₂ 具有较高的 T₁₀ 和较大的 V_{deNO_x}; (3) Cr₂O₃、MnO₂、Co₃O₄、NiO 具有相对较低的 T₁₀ 和相对较大的 V_{deNO_x}; (4) 其余金属氧化物具有相对较高的 T₁₀ 和相对较小的 V_{deNO_x}. 根据碳颗粒氧化的 T₁₀ 越低、NO_x 减少的 V_{deNO_x} 越大、催化剂活性越高的原则, 那么, Cr、Mn、Co 和 Ni 的

表 2 各催化剂与碳颗粒在“紧密接触”和“松散接触”方式下同时去除碳颗粒和 NO_x 的活性

Catalyst	Tight contact		Loose contact	
	T ₁₀ /℃	10 ⁵ V _{deNO_x} /mol	T ₁₀ /℃	10 ⁵ V _{deNO_x} /mol
V ₂ O ₅	382	0.50	525	0.72
WO ₃	496	0.86	538	1.80
MoO ₃	412	0.21	475	0.63
Cr ₂ O ₃	354	2.90	410	3.25
SnO ₂	519	2.55	536	2.12
ZnO	526	1.24	531	1.34
Fe ₂ O ₃	409	0.83	497	2.03
NiO	424	2.44	473	2.45
CdO	429	1.43	501	2.22
PbO	322	0.57	459	0.07
In ₂ O ₃	454	1.50	542	1.37
ZrO ₂	440	1.31	534	1.94
Ce ₂ O ₃	351	1.34	453	1.98
MnO ₂	379	2.58	403	2.55
Co ₃ O ₄	375	1.70	396	2.81
CuO	445	0.50	504	1.00
Bi ₂ O ₃	425	0.79	510	0.38
Sb ₂ O ₃	448	0.76	511	1.51
TiO ₂	485	1.41	527	1.22
Al ₂ O ₃	511	3.73	526	2.87
Nb ₂ O ₅	498	0.82	540	1.49
Ta ₂ O ₅	528	1.16	541	1.21
Ga ₂ O ₃	522	3.20	538	2.62
Ge ₂ O ₃	510	1.38	536	1.38

catalyst mass: 0.05 g, soot mass: 0.005 g; reactant conditions:
C+0.042%NO+4.4% O₂+He, flow rate: 100 mL·min⁻¹

氧化物对碳颗粒和 NO_x 同时去除具有较高的催化活性. 这一结果表明, 在单一金属氧化物催化剂中, Cr、Mn、Co 和 Ni 的氧化物催化剂较有利于碳颗粒和 NO_x 同时去除.

2.2 接触方式对催化活性的影响

从图 2 中还可以看到, 催化剂与碳颗粒之间的接触方式对碳颗粒和 NO_x 去除有重要影响: (1) 在“紧密接触”方式下的 T₁₀ 都比在“松散接触”方式的 T₁₀ 低, 并且大部分金属氧化物在“紧密接触”方式下可明显降低 T₁₀; (2) 大部分金属氧化物在“松散接触”方式下的 V_{deNO_x} 比在“紧密接触”方式下的 V_{deNO_x} 大, 少部分金属氧化物(如 Al₂O₃、Ga₂O₃、SnO₂)在“松散接触”方式下的 V_{deNO_x} 值明显比在“紧密接触”方式下的 V_{deNO_x} 小; (3) Cr、Mn、Co 和 Ni 的氧化物在“紧密接触”方式下具有相对较低的 T₁₀ 和相对较大的 V_{deNO_x}, 在“松散接触”方式下, T₁₀ 和 V_{deNO_x} 的变化相对较小. 这些结果表明, 碳颗粒与催化剂之间“紧密接触”有利于碳颗粒的氧化而几乎不利于 NO_x 减少, 但在 Cr、Mn、Co 和 Ni 的氧化物催化剂上接触方式对同时催化去除碳颗粒和 NO_x 的影响变小.

2.3 碳颗粒和 NO_x 同时去除路径分析

对于碳颗粒与催化剂之间“紧密接触”有利于碳颗粒的氧化, 这一结果与 Neeft 等^[13]报道的碳颗粒在空气中催化氧化的情况一致. 但值得注意的是, 在 Neeft 等^[13]报道的结果中, Cr、Mn、Co 和 Ni 在“松散接触”方式下对碳颗粒氧化几乎没有活性, 而在本研究中, Cr、Mn、Co 和 Ni 在“松散接触”方式下对碳颗粒氧化表现了较好的活性, 它们之间的差

图 2 各催化剂与碳颗粒分别在“紧密接触”和“松散接触”方式下同时去除碳颗粒和 NO_x 时 T₁₀ 和 V_{deNO_x} 的相关性

Fig.2 Relation between T₁₀ and V_{deNO_x} over various catalysts in tight and loose contact mode

catalyst mass: 0.05 g, soot mass: 0.005 g; reactant conditions:
C+0.042%NO+4.4% O₂+He, flow rate: 100 mL·min⁻¹

图3 SiO₂上不同反应条件的TPR曲线Fig.3 TPR curves over SiO₂ under different reactant conditions

(a) C+4.4% O₂+He, (b) 0.042% NO+4.4% O₂+He, (c) C+0.042% NO+4.4% O₂+He; catalyst mass: 0.05 g, soot mass: 0.005 g, flow rate: 100 mL·min⁻¹

异有待进行讨论. 另外, 对于碳颗粒与催化剂之间“紧密接触”几乎不利于NO_x减少, 其原因也有待进一步讨论. 为此, 本研究对碳颗粒和NO_x同时去除路径进行了分析.

图3为空白实验结果. 图3a为SiO₂与碳颗粒在“松散接触”方式下进行C+O₂反应时CO和CO₂的TPR曲线. 从图3a中可以看到, 碳颗粒氧化温度很高($T_{10}=531^{\circ}\text{C}$), 是典型的非催化氧化, 其反应式如方程(1). 图3b为无碳颗粒存在条件下SiO₂上进行NO+O₂反应时NO、NO₂和NO_x的TPR曲线. 从图3b中可以看到, NO、NO₂和NO_x的浓度几乎都不发生变化, 表明SiO₂几乎不催化NO转化. 图3c为SiO₂与碳颗粒在“松散接触”方式下进行C+NO+O₂反应时NO、NO₂、NO_x和CO_x的TPR曲线. 从图3c中可以看到, 碳颗粒氧化温度很高($T_{10}=539^{\circ}\text{C}$), NO_x减少与碳颗粒氧化发生在同一温度范围内. 将图3c与图3a进行对照可以看到, 碳颗粒的氧化温度几乎相同, 这表明NO的存在对碳颗粒氧化几乎没有作用, 碳颗粒氧化主要仍归因于方程(1). 将图3c与图3b进行对照可以看到, NO_x减少明显, 并且NO_x减少的温度窗口与碳颗粒氧化的温度窗口一致, 这表明NO_x减少与碳颗粒氧化相关. 由图3c与

图3a的对照结果已知, 在该温度下NO与碳颗粒直接发生氧化还原反应的可能性很小, 那么, NO_x减少主要只能归因于碳颗粒氧化中间物CO对NO还原, 其反应式如方程(2). 这与Yamashita等^[15]报道的结果一致.

图4为Co₃O₄催化剂存在时的实验结果. 图4a为Co₃O₄与碳颗粒在“松散接触”方式下进行C+O₂反应时CO和CO₂的TPR曲线. 将图4a与图3a进行对照可以看到, 碳颗粒氧化温度几乎相同($T_{10}=536^{\circ}\text{C}$), 但在Co₃O₄上CO生成量明显降低, 表明Co₃O₄对碳颗粒氧化无明显催化作用, 但能促进CO氧化, 其反应式如方程(3). 图4b为无碳颗粒存在条件下Co₃O₄上进行NO+O₂反应时NO、NO₂和NO_x的TPR曲线. 将图4b与图3b进行对照可以看到, Co₃O₄上NO大部分被转化成NO₂, NO₂的最大生成率为76%, 其反应式如方程(4), 同时NO_x出现减少($V_{\text{deNO}_x}=1 \times 10^{-5} \text{ mol}$), 并且NO_x减少与NO₂形成相关, 这主要由于NO₂的吸附分解^[16-18]导致. 图4c为Co₃O₄与

图4 Co₃O₄上不同反应条件的TPR曲线Fig.4 TPR curves over Co₃O₄ under different reactant conditions

(a) C+4.4% O₂+He, (b) 0.042% NO+4.4% O₂+He, (c) C+0.042% NO+4.4% O₂+He; catalyst mass: 0.05 g, soot mass: 0.005 g, flow rate: 100 mL·min⁻¹

碳颗粒在“松散接触”方式下进行 $C+NO+O_2$ 反应时 NO 、 NO_2 、 NO_x 和 CO_x 的TPR 曲线. 将图 4c 与图 4b 对照可以看到, NO_2 几乎出现在同一温度, 但在图 4c 中 NO_2 生成浓度明显降低, NO 浓度明显升高; 而将图 4c 与图 4a 对照可以看到, 在图 4c 中 CO_x 出现温度大幅降低($T_{10}=396\text{ }^{\circ}\text{C}$), 并且与 NO_2 出现温度相同, 这些结果表明形成的 NO_2 将碳颗粒氧化成 CO 和 CO_2 , 同时 NO_2 又还原成 NO , 主要发生了方程(5)的反应^[19]. 将图 4c 与图 4b 对照还可以看到, NO_x 减少总量增加($V_{\text{de}NO_x}=2.8\times10^{-5}\text{ mol}$), 并且 NO_x 减少的温度窗口与碳颗粒氧化的温度窗口一致, 这表明 NO_x 减少主要与碳颗粒氧化相关. 由于在 Co_3O_4 上碳颗粒被 O_2 氧化几乎在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上才发生(见图 4a), 当温度低于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, NO_x 减少主要归因于碳颗粒与 NO_2 的直接反应, 其反应式如方程(6); 当温度高于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, NO_x 减少还包括方程(2).

由以上反应路径分析可知, 在 O_2 存在条件下碳颗粒和 NO_x 能够同时去除, 碳颗粒氧化的中间物 CO 对 NO_x 减少起着重要的作用, 而 NO_2 的生成能促进碳颗粒氧化. 考虑到方程(6)也包括中间物 CO 的生成过程^[20], 那么, 可将方程(6)写成方程(7)的形式. 由此可见, 催化碳颗粒和 NO_x 同时去除的路径为, 催化剂催化 NO 氧化成 NO_2 , NO_2 氧化碳颗粒, 促进碳颗粒去除; 而碳颗粒氧化的中间物 CO 还原 NO , 促进 NO 去除.

图 5 Cr、Mn、Co 和 Ni 的氧化物分别与碳颗粒在“松散接触”方式下进行 C+NO+O₂ 反应时生成 NO₂ 的 TPR 曲线
Fig.5 TPR curves of NO₂ over Cr₂O₃, MnO₂, Co₃O₄ and NiO in loose contact mode

catalyst mass: 0.05 g, soot mass: 0.005 g; reactant conditions:
C+0.042%NO+4.4% O₂ + He, flow rate: 100 mL · min⁻¹

依据以上反应路径知道, 碳颗粒在 Co_3O_4 上低温氧化主要归因于 NO_2 . 图 5 为 Cr 、 Mn 、 Co 和 Ni 的氧化物分别与碳颗粒在“松散接触”方式下进行 $\text{C}+\text{NO}+\text{O}_2$ 反应时生成 NO_2 的 TPR 曲线. 从图 5 中可以看到, 在这些催化剂上都有较大的 NO_2 生成. 由于 NO_2 为流动的强氧化剂^[19,21,22], 促进了碳颗粒在“松散接触”方式下的氧化, 使接触方式对碳颗粒氧化的影响变小, 从而导致在 Cr 、 Mn 、 Co 和 Ni 的氧化物催化剂上接触方式对同时催化去除碳颗粒和 NO_x 的影响变小.

同样依据以上反应路径知道, NO_x 减少主要与碳颗粒氧化中间物 CO 相关. 为了研究 CO 与 NO_x 减少的相关性, 本研究也计算了反应过程中生成 CO 的选择性(S_{CO}): 一个 TPR 过程中形成的总 CO 与形成的总 CO_x 的比值. 图 6 为各催化剂与碳颗粒分别在“紧密接触”和“松散接触”方式下进行 $\text{C} + \text{NO} + \text{O}_2$ 反应时的 S_{CO} . 从图 6 中可以看到, 大部分金属氧化物在“松散接触”方式下的 S_{CO} 比在“紧密接触”方式下的 S_{CO} 大. 由于“松散接触”方式更利于 CO 生成, 从而导致了“松散接触”方式下更利于 NO_x 减少. 对于少数金属氧化物催化剂 (如 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 SnO_2) 在“松散接触”方式下的 V_{deNO_x} 明显小于在“紧密接触”方式下的 V_{deNO_x} , 它们的 V_{deNO_x} 与 S_{CO} 不一定有直接的对应关系, 但这些催化剂主要是催化碳颗粒氧化活性较差的催化剂, 其与碳颗粒的接触方式对碳颗粒氧化影响很小, 在两种接触方式下碳颗粒氧化情况相近, 进行 $\text{C} + \text{O}_2$ 反应时产生的 CO 浓度几乎相同. 在几乎相同的 CO 浓度条件下, “紧

图 6 催化剂与碳颗粒分别在“紧密接触”和“松散接触”方式下进行 $C+N_2+O_2$ 反应时生成 CO 的选择性

Fig.6 Selectivity to produce CO over various catalysts in tight and loose contact mode

catalyst mass: 0.05 g, soot mass: 0.005 g; reactant conditions:
C+0.042%NO+4.4%O₂+He, flow rate: 100 mL·min⁻¹

密接触”方式可能更有利于 NO_x 减少.

3 结 论

在单一金属氧化物催化剂中, Cr、Mn、Co 和 Ni 金属氧化物催化剂对碳颗粒和 NO_x 同时去除具有较高的催化活性, 其催化同时去除碳颗粒和 NO_x 的路径为: 催化剂催化 NO 氧化成 NO_2 , NO_2 促进碳颗粒氧化去除, 而碳颗粒氧化的中间物 CO 还原 NO, 促进 NO 还原去除. 催化剂与碳颗粒之间的接触方式对碳颗粒氧化和 NO_x 还原有重要的影响, 在“紧密接触”方式下有利于碳颗粒氧化, 在“松散接触”方式下有利于 NO_x 还原, 但当催化剂有利于促进强氧化剂 NO_2 形成时, 接触方式对催化同时去除碳颗粒和 NO_x 的影响变小.

References

- 1 Yoshida, K.; Makino, S.; Sumiya, S.; Muramatsu, G.; Helderich, R. Simultaneous reduction of NO_x and particulate emissions from diesel engine exhaust. SAE paper, 892046. 1989
- 2 Teraoka, Y.; Nakano, K.; Shangguan, W. F.; Kagawa, S. *Catal. Today*, **1996**, *27*: 107
- 3 Shangguan, W. F.; Teraoka, Y.; Kagawa, S. *Appl. Catal. B*, **1996**, *8*: 217
- 4 Liu, Z. M.; Hao, Z. P.; Guo, Y.; Zhuang, Y. H. *J. Envir. Sci.*, **2002**, *14*: 289
- 5 Liu, G. H.; Huang, Z.; Shangguan, W. F.; Yan, C. X. *Chin. Sci. Bull.*, **2002**, *47*: 1620 [刘光辉, 黄 震, 上官文峰, 阎存仙. 科学通报, **2002**, *47*: 1620]
- 6 Kureti, S.; Weisweiler, W.; Hizbullah, K. *Appl. Catal. B*, **2003**, *43*: 281
- 7 Pei, M. X.; Lin, H.; Shangguan, W. F.; Huang, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, *21*: 255 [裴梅香, 林 赫, 上官文峰, 黄 震. 物理化学学报, **2005**, *21*: 255]
- 8 Fino, D.; Russo, N.; Saracco, G.; Specchia, V. *J. Catal.*, **2006**, *242*: 38
- 9 Castoldi, L.; Matarrese, R.; Lietti, L.; Forzatti, P. *Appl. Catal. B*, **2006**, *64*: 25
- 10 Peng, X. S.; Lin, H.; Shangguan, W. F.; Huang, Z. *Catal. Commun.*, **2007**, *8*: 157
- 11 Liu, J.; Zhao, Z.; Xu, C. M.; Duan, A. J.; Meng, T.; Bao, X. J. *Catal. Today*, **2007**, *119*: 267
- 12 Zhu, R. S.; Guo, M. X.; Ci, X. B.; Ouyang, F. *Catal. Commun.*, **2008**, *9*: 1184.
- 13 Neeft, J. P. A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal. B*, **1996**, *8*: 57
- 14 Zhu, R. S.; Guo, M. X.; Ouyang, F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, *24*: 909 [朱荣淑, 郭明新, 欧阳峰. 物理化学学报, **2008**, *24*: 909]
- 15 Yamashita, H.; Tomita, A. *Energy Fuels*, **1993**, *7*: 85
- 16 Fritz, A.; Pitchon, V. *Appl. Catal. B*, **1997**, *13*: 1
- 17 Winter, E. R. S. *J. Catal.*, **1971**, *22*: 158
- 18 Li, Y. J.; Hall, W. K. *J. Catal.*, **1991**, *129*: 202
- 19 Liu, S. T.; Obuchi, A.; Oi-Uchisawa, J.; Nanba, T.; Kushiya, S. *Appl. Catal. B*, **2001**, *30*: 259
- 20 Shangguan, W. F.; Teraoka, Y.; Kagawa, S. *Appl. Catal. B*, **1997**, *12*: 237
- 21 Oi-Uchisawa, J.; Obuchi, A.; Ogata, A.; Enomoto, R.; Kushiya, S. *Appl. Catal. B*, **1999**, *21*: 9
- 22 Oi-Uchisawa, J.; Obuchi, A.; Enomoto, R.; Xu, J. Y.; Nanba, T.; Liu, S. T.; Kushiya, S. *Appl. Catal. B*, **2001**, *32*: 257