

## 掺杂双金属氧化物对 CDPF 催化性能的影响

王振东, 张 振\*, 徐广新

(上海汽车集团股份有限公司 商用车技术中心, 上海 200438)

**摘要:** 制备了掺杂不同双金属氧化物  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  (Fe-Ce)、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (Ce-Zr)和  $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Zr-Fe) 的催化型柴油机颗粒物捕集器(CDPF)样品, 采用活性评价系统研究掺杂成分对 CDPF 催化性能的影响。结果表明, 对  $\text{CO}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$  和  $\text{NO}$  的催化活性方面, 按照强弱顺序依次为 Fe-Ce, Zr-Fe, Ce-Zr; 抗劣化性能方面, 3 种 CDPF 新鲜样品对  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$  的催化均具有较强的抗劣化性, 对  $\text{C}_3\text{H}_8$  催化的抗劣化性能强弱依次为 Ce-Zr, Fe-Ce, Zr-Fe; 选择性方面, 新鲜样品对  $\text{CO}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$  和  $\text{NO}$  的选择性强弱依次为 Fe-Ce, Zr-Fe, Ce-Zr; 老化样品对  $\text{CO}$  和  $\text{NO}$  的选择性为 Fe-Ce, Ce-Zr, Zr-Fe, 高温时对  $\text{C}_3\text{H}_8$  的选择性强弱依次为 Fe-Ce, Zr-Fe, Ce-Zr。

**关键词:** 催化化学; 催化型柴油机颗粒捕集器(CDPF); 双金属氧化物; 活性; 劣化; 选择性  
**中图分类号:** O643.3, U464.172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)01-0012-06

### Effects of Doped Bimetal Oxides on Catalytic Performance of CDPF

WANG Zhendong, ZHANG Zhen\*, XU Guangxin

(SAIC Motor Commercial Vehicle Technology Center, Shanghai 200438, China)

**Abstract:** CDPF samples doped with  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  (Fe-Ce),  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (Ce-Zr) and  $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Zr-Fe) were prepared to study the effects of the doped bimetal oxides on catalytic performance of CDPF. The result shows that the catalytic activity sequence of  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  and  $\text{NO}$  is Fe-Ce>Zr-Fe>Ce-Zr. These fresh CDPF samples have high resistances to deterioration for  $\text{CO}$  and  $\text{NO}$ . The sequence of resistance to deterioration for  $\text{C}_3\text{H}_8$  is Ce-Zr>Fe-Ce>Zr-Fe. The catalytic selectivity of fresh samples for  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  and  $\text{NO}$  is in the following order: Fe-Ce> Zr-Fe> Ce-Zr. The sequence of catalytic selectivity of aged samples for  $\text{CO}$  and  $\text{NO}$  is Fe-Ce> Ce-Zr>Zr-Fe. At high temperatures, the sequence of catalytic selectivity of aged samples for  $\text{C}_3\text{H}_8$  is Fe-Ce> Zr-Fe> Ce-Zr.

**Key words:** catalytic chemistry; catalyzed diesel particulate filter(CDPF); bimetal oxides; catalytic activity; deterioration; selectivity

柴油机具有较好的动力性和燃油经济性, 被广泛应用于交通运输、工程机械等领域中。但是随着排放法规的日益严格, 仅仅依靠柴油机的机内净化技术已不能满足法规要求。为了降低柴油机颗粒物的排放, 国内外研发了多种颗粒净化技术, 其中以柴油机氧化催化转化器(Diesel Oxidation Catalyst, DOC)和催化型柴油机颗粒物捕集器(Catalyzed Diesel

Particulate Filter, CDPF)等技术应用最为广泛。目前国内对CDPF研究和应用相对落后于欧美等国, 特别是对于CDPF中催化剂组分和抗劣化性、催化活性等性能的影响关系缺乏系统的研究。

据相关研究, 在以  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为主的载体涂层中掺杂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  等金属氧化物可以提高催化剂和载体的热稳定性。在 CDPF 催化剂中掺杂的

收稿日期: 2018-09-10

第一作者: 王振东, 男, 工程师, 研究方向: 排气系统。E-mail: WangZhendong\_CV@saicmotor.com

\*通讯作者: 张 振, 男, 助理工程师, 研究方向: 排气系统。E-mail: Zhangzhen03@saicmotor.com

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  和负载的贵金属之间产生强相互作用, 这种强相互作用在稳定贵金属活性组分、阻止贵金属活性粒子的迁移和烧结等方面起到重要作用<sup>[1]</sup>。在催化剂中掺杂  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  双金属氧化物对提高  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的抗高温烧结和储放氧能力具有一定的促进作用<sup>[2]</sup>。由于双金属氧化物与载体的相互作用机理非常复杂, 相关研究仍显不足。

本文设计了掺杂不同双金属氧化物( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  和  $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )的 CDPF 样品, 研究掺杂成分对 CDPF 载体表面催化剂的催化活性、抗劣化和选择性等催化性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 催化剂样品制备

采用等体积浸渍法来制备掺杂不同双金属氧化物的 CDPF 小样品。3 种样品的催化剂组分和载体参数具体如表 1 所示。

首先将一定量的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  与硝酸和去离子水配制成载体涂层浆液, 经搅拌机充分搅拌(2 h)和湿磨(12 h)以后, 用浸渍法涂覆于 200 目的堇青石载体( $\Phi 100 \times 80$  mm), 经  $125^\circ\text{C}$ 、1 h 烘干处理, 然后在  $550^\circ\text{C}$  焙烧处理 4 h, 得到涂覆了载体涂层的 CDPF 样品。

按照  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  在载体上的掺杂浓度分别为 20 g/L 的剂量在浆料中掺杂先驱体  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、贵金属浓度为  $45 \text{ g/ft}^3$  (Pt: Pd: Rh=10:2:1) 配制催化剂浆料。然后用浆料进行堇青石载体等体积浸渍涂敷,  $125^\circ\text{C}$  烘干 1 h,  $550^\circ\text{C}$  焙烧固定涂层, 制得掺杂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$  双金属氧化物的 CDPF 小样品, 记为 C1。

表 1 CDPF 样品的催化剂组分和载体参数

Tab.1 Catalyst components and carrier parameters of CDPF samples

样品参数名称	C1	C2	C3
助催化剂组分	$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$	$\text{CeO}_2+\text{ZrO}_2$	$\text{ZrO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$
助剂剂量/(g/ft <sup>3</sup> )	20 + 20		
主催化剂组分	Pt : Pd : Rh (10:2:1)		
主催化剂剂量/(g/ft <sup>3</sup> )	45		
载体涂层	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		
载体孔密度/cpsi	200		
载体过滤层壁厚/mm	0.35		
载体孔隙率/%	55		
载体平均孔径/ $\mu\text{m}$	8~13		
载体主要材料	堇青石		

采用同样的制备工艺流程分别制得掺杂  $\text{CeO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的双金属氧化物的 CDPF 小样品, 分别记为 C2、C3。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 CDPF 样品水热老化方法

采用管式电阻炉进行 CDPF 样品的高温水热老化。管式炉可将多种气体进行混合后通过放置样品的高密度石英反应管, 从而避免气体和反应管之间发生化学反应。根据参考文献<sup>[3-6]</sup>, 模拟柴油车排气的水热老化试验条件为: 在  $750^\circ\text{C}$  下持续进行 20 h 水热老化; 空速为  $40000 \text{ h}^{-1}$ ; 混合气体的成分(体积分数)为 5%  $\text{CO}_2$ 、10%  $\text{O}_2$ 、10%  $\text{H}_2\text{O}$ , 平衡气为  $\text{N}_2$ 。

#### 1.2.2 CDPF 样品催化性能评价方法

采用程序升温法对 CDPF 小样品进行活性评价。设计的活性评价装置由配气单元、反应单元和分析单元组成, 如图 1 所示。

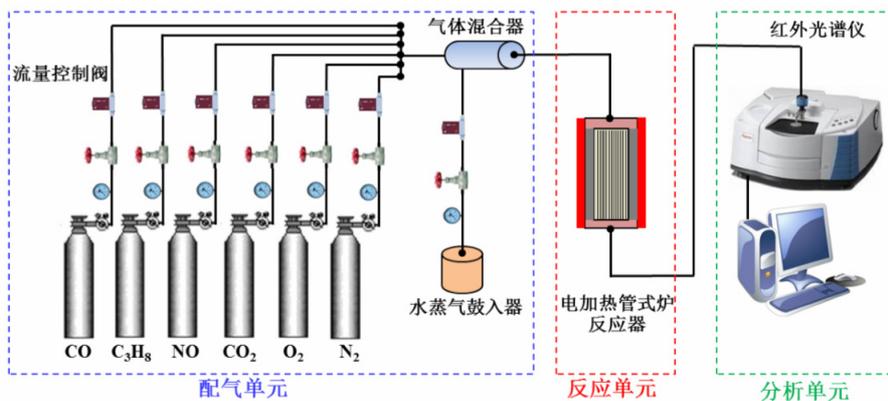


图 1 CDPF 样品催化活性评价系统

Fig.1 Evaluation system of CDPF samples' catalytic activities

将待反应气体 CO、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、NO、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 与水蒸气按照表 2 所示的浓度和流速通过气体混合器后进入反应单元。将载体 CDPF 小样品(10×10×50 mm<sup>3</sup>)用石英棉包裹后填放到反应单元内通道的中间位置,使反应气体可以全部通过 CDPF 小样孔隙。程序升温范围控制在 50~500℃,升温速率为 5℃/min,被检样品前放置热电偶测量入口温度。反应后气体经除湿进入分析单元,经 Thermo Scientific Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪进行连续测试,记录不同反应温度下 4 种气体红外峰面积大小的变化,与标准曲线对比并计算相应温度下的气体转换率。

CDPF 样品对 CO 与 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 转换率计算公式为:

$$\eta=(c_0-c)/c_0\times 100\% \quad (1)$$

式中,  $\eta$  为 CO、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转换率, %;  $c$  为反应器出口处 CO、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的浓度, 10<sup>-6</sup>;  $c_0$  为入口处原反应气体中 CO、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的浓度, 10<sup>-6</sup>。

CDPF 样品对 NO<sub>2</sub> 产率计算公式为:

$$\eta=c/(c_{01}+c_{02}) \quad (2)$$

式中,  $\eta$  为 NO<sub>2</sub> 的产率, %;  $c$  为反应器出口处 NO<sub>2</sub> 的浓度, 10<sup>-6</sup>;  $c_{01}$  与  $c_{02}$  分别为入口处原混合气体中 NO、NO<sub>2</sub> 的浓度, 10<sup>-6</sup>。

表 2 反应气体成分及其他试验参数

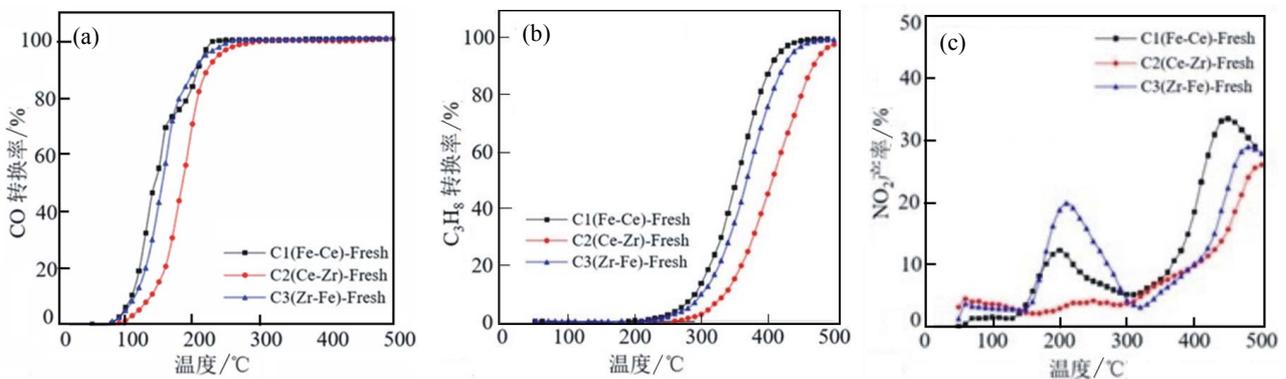
Tab.2 Gas component and other test parameters

参数名称	参数值				
应气体浓度/10 <sup>-6</sup>	CO	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	NO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
	400	400	400	10 <sup>5</sup>	5×10 <sup>4</sup>
O <sub>2</sub> 平衡系数/%	5				
平衡气	N <sub>2</sub>				
空速/h <sup>-1</sup>	40000				
加热范围/℃	50~500				
升温速率/(℃/min)	5				

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品对 CO、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的催化活性

图 2 所示为分别掺杂了 Fe-Ce、Ce-Zr 和 Zr-Fe 双金属氧化物的 C1、C2 和 C3 型 CDPF 的新鲜样品对 CO、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转换率和 NO<sub>2</sub> 的产率随温度变化的曲线。



(a). CO 转换率(Conversion rate of CO); (b). C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 转换率(Conversion rate of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>); (c). NO<sub>2</sub> 产率(Yield of NO<sub>2</sub>)

图 2 新鲜样品各污染物转换(产)率随温度变化的曲线

Fig.2 Conversion rate/yield temperature raising curves of gaseous emissions

对 CO 的催化转换,由图 2(a)可知,随着反应温度升高,3 种型号的 CDPF 新鲜样品对 CO 的转换率均呈现增加的趋势。整体来看,C2 样品的 CO 转换率略低于 C1、C3 两个样品。C1、C2 和 C3 新鲜样品对 CO 的转换率达到 10%时的特征温度  $T_{10}$  分别是 124.2、144.4 和 125.0℃,达到 50%时的特征温度  $T_{50}$  分别是 162.0、190.4 和 167.1℃,达到 90%时的特征温度  $T_{90}$  则分别是 176.3、228.5 和 191.6℃。整体来看,掺杂了 Fe-Ce 双金属氧化物的 C1 型

CDPF 对 CO 的活性较强,掺杂了 Zr-Fe 双金属氧化物的 C3 型 CDPF 样品次之,而掺杂了 Ce-Zr 双金属氧化物的 C2 型 CDPF 样品相对最弱。

对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的催化转换,由图 2(b)可知,当反应温度较低时,C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转换率几乎为 0;当升温到 250℃附近时,C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转换率快速升高。在整个升温过程中,C1 样品对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的催化转化效率较高,C3 样品次之,C2 样品最低。C1、C2 和 C3 新鲜样品对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转换率达到 10%时的特征温度  $T_{10}$  分别为

297.4、341.2 和 308.0℃, 达到 50%时的特征温度  $T_{50}$  分别为 357.2、411.8 和 372.0℃, 达到 90%时的特征温度  $T_{90}$  分别为 409.4、472.8 和 428.5℃。整体来看, 掺杂了 Fe-Ce 双金属氧化物的 C1 样品对  $C_3H_8$  的活性较强, 掺杂了 Zr-Fe 双金属氧化物的 C3 样品次之, 而掺杂了 Ce-Zr 双金属氧化物的 C2 样品对  $C_3H_8$  的活性相对最弱。

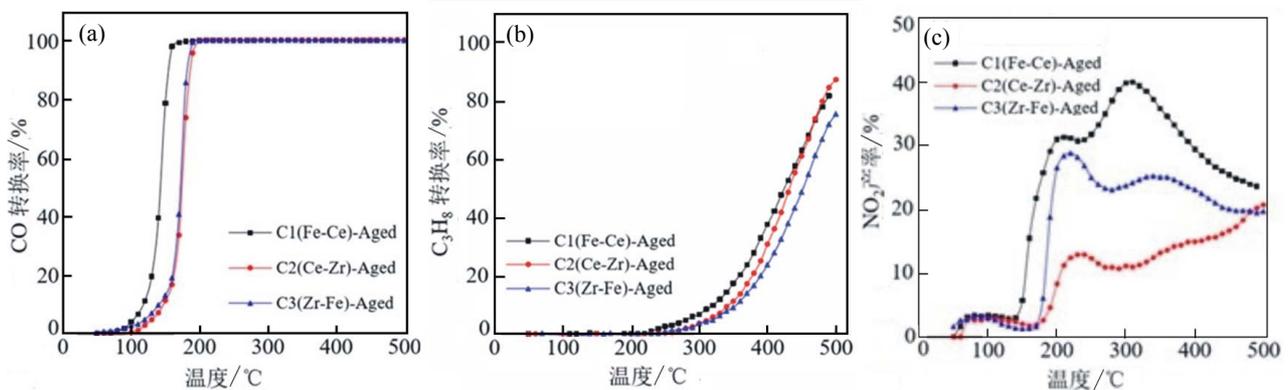
对于  $NO_2$  的催化生成, 由图 2(c)可知, 随着反应温度升高, C1 和 C3 型 CDPF 新鲜样品的  $NO_2$  产率在 200℃附近出现了较为明显的驼峰, 峰值分别为 12.3%和 19.8%; 而 C2 型 CDPF 新鲜样品在 250℃附近出现了不明显的驼峰, 峰值为 4.1%。在中低温范围, C1 和 C3 具有相对较高的  $NO_2$  产率。在 300~330℃的温度范围, 3 种新鲜样品的  $NO_2$  产率均出现谷值,  $NO_2$  产率随温度升高而逐渐升高, 在 450~500℃的温度范围出现第二个较为明显的驼峰。C1、C2 和 C3 新鲜样品的  $NO_2$  产率达到 10%时的特征温度  $T_{10}$  分别为 180.0、407.6 和 175.5℃, 达到 20%时的特征温度  $T_{20}$  分别为 408.0、469.1 和 448.8℃。整体来看, 掺杂了 Fe-Ce 的 C1 型新鲜样品对  $NO_2$  的生成具有较高的活性, 掺杂了 Zr-Fe 的 C3 样品次之, 而掺杂了 Ce-Zr 的 C2 新鲜样品对

$NO_2$  的生成活性相对最低。

当反应温度较低时, NO 氧化为  $NO_2$  的反应受动力学因素控制; 当反应温度较高时, NO 氧化为  $NO_2$  的反应更多受热力学因素控制<sup>[7]</sup>。在低温阶段,  $NO_2$  的生成主要来自于 NO 的自氧化反应, 由于 NO 的自氧化反应是放热过程, 随着温度升高, 自氧化反应转换率逐渐下降。因此 3 个样品的  $NO_2$  产率曲线在 100℃以下均出现了一个不明显的驼峰。随着升温的继续进行, NO 的催化氧化反应占主导地位, 因此在 200℃附近  $NO_2$  产率曲线出现了第一个较为明显的驼峰, 此时  $NO_2$  的生成以 NO 的催化氧化反应为主。在此温度范围, C3 样品的  $NO_2$  产率较高, 其次是 C1 样品, 而 C2 样品的  $NO_2$  产率较低。随着温度升高,  $NO_2$  产率升高较快, 并在 450~500℃温度范围出现  $NO_2$  产率的第二个较为明显的驼峰, 此时生成的  $NO_2$  一部分来自 NO 的催化氧化反应, 另一部分则来自硝酸物种的还原反应。

## 2.2 样品的抗劣化性能

图 3 所示为分别掺杂了 Fe-Ce、Ce-Zr 和 Zr-Fe 双金属氧化物的 C1、C2 和 C3 型 CDPF 的老化样品对 CO、 $C_3H_8$  的转换率和  $NO_2$  的产率随温度变化的曲线。



(a). CO 转换率(Conversion rate of CO); (b).  $C_3H_8$  转换率(Conversion rate of  $C_3H_8$ ); (c).  $NO_2$  产率(Yield of  $NO_2$ )

图 3 老化样品各污染物转换(产)率随温度变化的曲线

Fig.3 Conversion rate/yield temperature raising curves of gaseous emissions

对 CO 的催化转换, 由图 3(a)可知, 随着反应温度逐渐升高, 3 种型号的 CDPF 老化样品对 CO 的转换率快速增加。整体来看, C1 型老化样品的 CO 转换率略高于 C2、C3 两个样品。C1、C2 和 C3 老化样品对 CO 的转换率达到 10%时的特征温度  $T_{10}$  分别为 122.8、153.8 和 145.7℃。与新鲜样品相比, C1 型老化样品对 CO 的  $T_{10}$  基本不变, C2 和

C3 老化样品对 CO 的  $T_{10}$  分别增加了 9.4 和 20.7℃。C1、C2 和 C3 老化样品对 CO 的转换率达到 50%时的特征温度  $T_{50}$  分别为 147.7、178.7 和 175.9℃, 与新鲜样品相比, C1 和 C2 老化样品对 CO 的  $T_{50}$  分别降低了 14.3℃和 11.7℃, 而 C3 老化样品对 CO 的  $T_{50}$  升高了 8.8℃。C1、C2 和 C3 老化样品对 CO 的转换率达到 90%时的特征温度  $T_{90}$  则分别是

153.7、186.2 和 181.9℃, 分别降低了 22.6、42.3 和 9.7℃。整体来看, C1 老化样品对 CO 的氧化活性较高, C2 与 C3 老化样品对 CO 的活性相近。与新鲜样品相比, 3 个老化样品对 CO 的活性没有出现明显的降低, 并且样品对 CO 达到 90% 转换率时的特征温度  $T_{90}$  均有所降低, 这可能是由于老化样品对  $C_3H_8$  和 NO 的活性较弱, 降低了它们与 CO 在活性位的竞争吸附作用。

对  $C_3H_8$  的催化转换, 由图 3(b) 可知, 当反应温度较低时, 老化样品对  $C_3H_8$  的转换率几乎为 0, 当逐渐升温到 300℃ 后, 3 种老化样品对  $C_3H_8$  的转换率才开始快速增加。C1、C2 和 C3 老化样品对  $C_3H_8$  的转换率达到 10% 时的特征温度  $T_{10}$  分别为 322.6、345.0 和 356.1℃, 与新鲜样品相比, 分别增加了 25.2、3.8 和 48.1℃; C1、C2 和 C3 老化样品对  $C_3H_8$  的转换率达到 10% 时的特征温度  $T_{50}$  分别为 428.9、437.5 和 457.1℃, 分别增加了 71.7、25.7 和 85.1℃, 相应的劣化率分别为 20.1%、6.2% 和 22.9%。在 500℃ 温度范围内, C1、C2 和 C3 老化样品对  $C_3H_8$  的最高转换率分别为 84.4%、87.2% 和 75.3%, 最高转换率的劣化率分别为 15.2%、10.7% 和 24.2%。整体来看, C1、C2 和 C3 老化样品对  $C_3H_8$  的不同转换率对应的特征温度表现为依次增加的趋势。掺杂了 Ce-Zr 双金属氧化物的 C2 样品对  $C_3H_8$  催化活性的抗劣化能力较强, 掺杂了 Fe-Ce 双金属氧化物的 C1 样品次之, 掺杂了 Zr-Fe 双金属氧化物的 C3 样品相对最弱。

对于  $NO_2$  的催化生成, 由图 3(c) 可知, 随着反应温度的逐渐升高, C1、C2 和 C3 型 CDPF 老化样

品的  $NO_2$  产率温升曲线先后出现两个驼峰, C1、C2 和 C3 老化样品  $NO_2$  产率曲线第一个驼峰对应的温度分别为 200.5、231.5 和 225.6℃, 峰值分别为 31.2%、12.9% 和 28.7%。C1 和 C3 老化样品  $NO_2$  产率曲线的第二个驼峰较为明显, 驼峰对应的温度分别为 302.2 和 341.5℃, 峰值分别为 39.9% 和 25.2%, C2 老化样品  $NO_2$  产率曲线的第二个驼峰不明显。C1、C2 和 C3 老化样品的  $NO_2$  产率达到 10% 时的特征温度  $T_{10}$  分别为 160.3、210.4 和 186.8℃。与新鲜样品相比, 分别降低了 211.3、197.2 和 215.8℃。C1、C2 和 C3 老化样品的  $NO_2$  产率达到 20% 的特征温度  $T_{20}$  分别为 173.7、489.4 和 195.3℃, 与新鲜样品相比, C1 和 C3 老化样品分别降低了 234.3 和 253.5℃, 而 C2 老化样品增加了 20.3℃。由于 NO 的氧化反应是放热过程, 在高温不利于反应进行, 当温度高于 350℃ 时达到了热力平衡<sup>[8]</sup>, 而随着反应温度的升高,  $C_3H_8$  在活性位的吸附量增加会抑制  $NO_2$  的生成。因此, 随着温度升高, C1 和 C3 老化样品生成的  $NO_2$  呈下降趋势。相反, 在中低温范围, C2 老化样品对  $NO_2$  的产率较低, 当温度高于 350℃ 后, NO 氧化为  $NO_2$  的反应受热力学影响较小, C2 老化样品对  $NO_2$  生成量随着温度的继续升高而逐渐增加。

### 2.3 样品对 CO、 $C_3H_8$ 和 $NO_2$ 的选择性

图 4 所示为分别掺杂 Fe-Ce、Ce-Zr 和 Zr-Fe 不同双金属氧化物的 C1、C2 和 C3 型 CDPF 新鲜样品和老化样品在 150、300 和 450℃ 的工况下对 CO、 $C_3H_8$  和  $NO_2$  的转换(产)率。

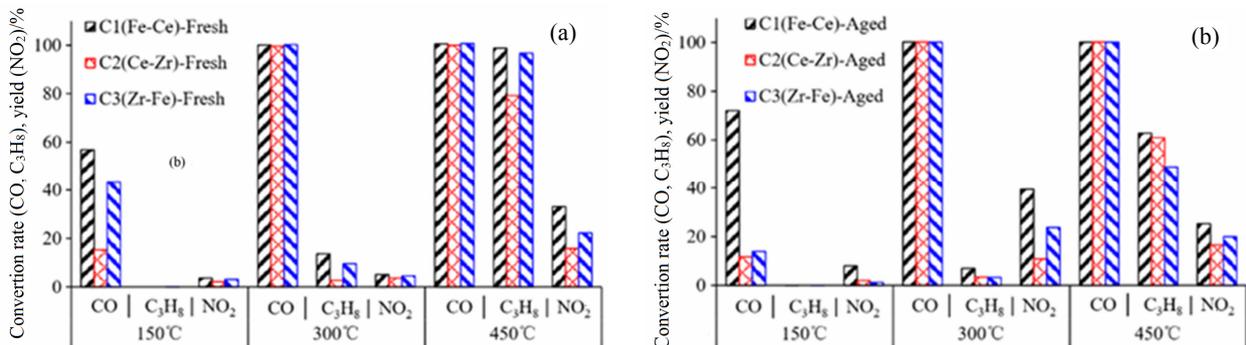


图 4 新鲜(a)和老化(b)的 CDPF 样品对 CO、 $C_3H_8$  和  $NO_2$  的转换(产)率

Fig.4 CO /  $C_3H_8$  conversion rate and  $NO_2$  yield of (a) fresh and (b) aged CDPF samples

由图 4(a)可知, 在不同的温度下, 3 种 CDPF 新鲜样品对 CO 均具有相对较高的转换率, 而  $C_3H_8$

的转换率和  $NO_2$  的产率受温度的影响相对较大, 这主要由于 CO 的 C-O 键容易断裂, 并在活性位的吸

附形式相对简单, 吸附强度较大。掺杂了 Fe-Ce 的 C1 样品对 CO 的转换率和 NO<sub>2</sub> 的产率较高, 掺杂了 Zr-Fe 的 C3 样品次之, 而掺杂了 Ce-Zr 的 C2 样品对 CO 的转换率和 NO<sub>2</sub> 的产率较低。在低温 150℃ 时, 新鲜样品对 CO 的活性相对较低, 表现出较低的选择性。而催化剂样品在低温对 NO<sub>2</sub> 具有一定的选择率, 这主要是来源于 NO 的自氧化部分。在中高温 300℃ 时, CDPF 样品对 CO 的转换率大幅增加, 而对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转换率和 NO<sub>2</sub> 的产率仅有略微的增加。在高温 450℃ 左右, CDPF 样品对 CO 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转换率较高, 而对 NO<sub>2</sub> 的产率较低。此外, 在 300 和 450℃ 时, 新鲜样品对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转换率要高于对 NO<sub>2</sub> 的产率, 特别是在 450℃ 时更为明显。这是由于在高温下, NO 氧化为 NO<sub>2</sub> 的反应更多受热力学因素控制, CDPF 样品在高温时对 NO<sub>2</sub> 的活性及选择性均相对较低。而在高温下, 有利于 C-H 键的断裂和吸附活性, 对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的活性和选择性都有所增加。整体来看, 在不同温度下, 掺杂了 Fe-Ce 的 C1 样品对 CO、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的转换(产)率最高, 掺杂了 Zr-Fe 的 C3 样品次之, 而掺杂了 Ce-Zr 的 C2 样品的转换(产)率最低。

由图 4(b)可知, 在低温 150℃ 时, C1 老化样品对 CO 的转换率较高, 而 C2 和 C3 老化样品对 CO 的转换率则相对较低, 并且 3 种老化样品对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转换率基本均为 0。在中温 300℃ 时, 相对于 150℃ 的低温, 3 种老化样品对 CO 的转换率明显增加, 而对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的转换(产)率略微增加。在高温 450℃ 时, 老化样品对 CO 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转换率均较高。整体来看, 掺杂了 Fe-Ce 的 C1 老化样品在各温度下对 CO、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO<sub>2</sub> 都有较高的转换(产)率, C2 和 C3 老化样品在中高温时对 CO 的转换率和 C1 老化样品基本一致, 而 C2 和 C3 老化样品对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的转换(产)率呈现不同的变化。掺杂了 Ce-Zr 的 C2 老化样品在中高温时对 NO<sub>2</sub> 的产率低于掺杂了 Zr-Fe 的 C3 样品, 而在高温时对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转换率高于 C3 老化样品。

### 3 结论

研究掺杂 Fe-Ce、Ce-Zr 和 Zr-Fe 不同双金属氧化物的 C1、C2 和 C3 型 CDPF 载体表面催化剂的催化活性、抗劣化性能和选择性的影响, 主要研究结果如下:

1) 对比不同掺杂的新鲜 CDPF 样品, 其对 CO、

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO 催化活性由高到低的顺序为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> > ZrO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>。

2) 对比不同掺杂的新鲜 CDPF 样品的抗劣化性能, 3 种 CDPF 新鲜样品对 CO 催化均具有较强的抗劣化性, 对 NO 的催化无明显劣化, 对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 催化的抗劣化性能由强到弱依次为 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> > ZrO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

3) 对比不同 CDPF 样品的选择性, 新鲜样品对 CO、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 NO 的选择性由强到弱依次为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> > ZrO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>。老化样品对 CO 和 NO 的选择性由强到弱依次为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> > CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> > ZrO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。在高温时对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的选择性由强到弱为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> > ZrO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>。

### 参考文献:

- [1] 江莉龙, 马永德, 曹彦宁, 等. 高比表面积铝土矿载体的制备及在 CO 氧化反应中的应用[J]. 无机化学学报, 2012, 28(6): 1157-1164.  
JIANG L L, MA Y D, CAO Y N, et al. High surface area bauxite: preparation, characterization and application in CO oxidation reaction[J]. Chinese journal of inorganic chemistry, 2012, 28(6): 1157-1164.
- [2] 蒋平平, 卢冠忠, 郭杨龙, 等. 在 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 中加入 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对改善单 Pd 三效催化剂性能的作用[J]. 无机化学学报, 2004, 20(12): 1390-1396.  
JIANG P P, LU G Z, GUO Y L, et al. Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> on catalytic performance of Pd-only three-way catalyst[J]. Chinese journal of inorganic chemistry, 2004, 20(12): 1390-1396.
- [3] ALEXANDR K, THOMAS H, COLTON S. Engine test for DOC quenching in DOC-DPF system for non-road applications [C]. United States: SAE International, 2010-01-0815.
- [4] MAUNULA T, WOLFF T, SAVIMÄKI A. Performance and durability of Pt-and PtPd-DOC in diesel particulate filter applications with active regeneration[R]. SAE technical paper, 2016-01-0926. DOI: 10.4271/2016-01-0926.
- [5] ARYAN D, PRICE K, PAULY T. Four season field aging for SCR on DPF (SDPF) on a light heavy duty application[R]. SAE technical paper, 2016-01-0929. DOI: 10.4271/2016-01-0929.