# 柴油机颗粒物-氮氧化物减排系统贵金属催化剂研究进展

许晓坤<sup>1</sup>,赖慧龙<sup>2</sup>,常仕英<sup>1,2\*</sup>,荣杨佳<sup>1</sup>,汪朝强<sup>2</sup>,贺小昆<sup>1,2</sup>
(1.昆明贵金属研究所稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室,昆明650106;
2.昆明贵研催化剂有限责任公司贵金属催化技术与应用国家地方联合工程实验室,昆明650106)

摘要:汽车排放的氮氧化物(NO<sub>x</sub>)和碳烟颗粒物(PM)会对环境和人类健康造成严重的危害,但是现 有的技术仅能对 NO<sub>x</sub> 或 PM 的排放实现单独净化。与其他尾气净化技术相比,柴油机颗粒物-氮氧 化物减排系统(DPNR)兼具 NO<sub>x</sub>和 PM 净化效果,成为下一代 NO<sub>x</sub>和 PM 协同净化的首选催化系统。 本文综述了 DPNR 催化反应机理以及系统中 NO<sub>x</sub>和 PM 系统净化用的贵金属催化剂的研究进展;总 结了 Pt基催化剂在不同条件下同时消除 NO<sub>x</sub>和 PM 的催化活性,系统地讨论了 Ba、K、Mn 等元素 掺杂对 Pt基催化剂的影响。同时归纳比较 Ag 基、Ru 基与 Pt 基催化剂在 PM 氧化和 NO<sub>x</sub> 消除方面 的区别,为研究开发同时消除 NO<sub>x</sub>和 PM 的高效催化剂提供参考。 关键词:柴油机;尾气催化;NO<sub>x</sub>;碳烟颗粒;贵金属催化剂 中图分类号:TQ138.2 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2023)02-0088-07

# Research progress in precious metal catalysts for diesel particulate matter - nitrogen oxide emission reduction system

XU Xiaokun<sup>1</sup>, LAI Huilong<sup>2</sup>, CHANG Shiying<sup>1, 2\*</sup>, RONG Yangjia<sup>1</sup>, WANG Chaoqiang<sup>2</sup>, HE Xiaokun<sup>1, 2</sup>
 (1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China; 2. State-Local Joint Engineering Laboratory of Precious Metal Catalytic Technology and Application, Kunming Sino-platinum Metals Catalysts Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) and soot particulate matter (PM) emitted by vehicles can cause serious harm to the environment and human health, but existing technologies can only clean NO<sub>x</sub> or PM emissions alone. Compared with other exhaust gas purification technologies, diesel particulate matter - nitrogen oxide reduction system (DPNR) has both NO<sub>x</sub> and PM purification effects, making it a preferred candidate for the next generation techniques of NO<sub>x</sub> and PM co-purification. In this paper, the catalytic mechanism and the research progress in noble metal catalysts for DPNR are reviewed. In particular, the activity of Pt-based catalysts for eliminating NO<sub>x</sub> and PM simultaneously under different conditions was provided. The effects of Ba, K, Mn doping on the Pt-based catalysts were discussed. The differences among Ag-, Ru- and Pt-based catalysts in PM oxidation and NO<sub>x</sub> removal were also analyzed.

Key words: diesel engine; exhaust gas catalysis; NOx; soot particulate matter(PM); precious metals catalysts

汽车尾气排放污染物主要为一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)、NO<sub>x</sub>和 PM。研究表明,柴油车 尾气中的 NO<sub>x</sub>和 PM 排放量占汽车分担率分别达到 88.3%和 100%<sup>[1]</sup>。PM 是一种潜在的致癌物质,而 NO<sub>x</sub> 是酸雨和光化学烟雾元凶之一<sup>[2]</sup>。因此,柴油 车 NO<sub>x</sub>和 PM 排放控制是国家大气污染物控制的一

收稿日期: 2022-04-06

基金项目: 云南省重大科技专项计划项目(202102AB080007)

第一作者:许晓坤,男,硕士研究生;研究方向:环境催化; E-mail: xuxiaokun24@163.com

<sup>\*</sup>通信作者:常仕英,女,博士,正高级工程师;研究方向:贵金属催化材料;E-mail:shiying.chang@spmcatalyst.com

个重要工作点。我国分别于 2016 年、2018 年发布 了轻型汽车、重型柴油车国六排放标准。相比国五 法规,国六轻型汽车法规新增 PM 和颗粒数(PN)排 放控制要求,在国六 b 阶段,NO<sub>x</sub>排放限值进一步 降低约 42%;国六重型车 NO<sub>x</sub>和 PM 排放限值分别 降低约 80%、50%,且新增 PN 排放控制要求<sup>[3-4]</sup>。

为满足日益严格的排放控制要求,需采用更为 先进的后处理系统技术。在重型柴油车领域,采用 主流选择性催化还原(Selective catalytic reduction, SCR)<sup>[5]</sup>技术和柴油机催化型颗粒捕集器(Diesel particulate filter, CDPF)组合可分别实现 NO<sub>x</sub>和 PM 排放控制。然而,轻型柴油车由于底盘安装空间极 为有限,无法同时安装 SCR 和 CDPF 催化剂。-种可同时实现 NO<sub>x</sub> 和 PM 净化的新型后处理装置 DPNR(Diesel particulate-NOx reduction, DPNR)系统 应运而生。该系统无需加装 SCR 系统所需的尿素 添加装置,通过发动机燃烧过程中贫富燃切换,可 同时实现 NO<sub>x</sub>和 PM 排放控制,实现后处理装置的 小型化、轻量化、低成本化[6],因而成为轻型柴油 车后处理领域的研究热点。本论文旨在综述 DPNR 催化剂系统所用的催化剂类型及影响活性的主要参 数,可为 DPNR 催化系统的设计和优化提供参考和 指导。

# 1 DPNR 催化剂系统及反应原理

DPNR 技术最早由日本丰田公司提出<sup>[7]</sup>,该技术以 CDPF 催化剂的壁流式载体为基体,在其表面上均匀涂覆稀燃 NO<sub>x</sub> 捕集催化涂层(Lean NO<sub>x</sub> Traps, LNT)<sup>[8]</sup>,如图1所示<sup>[9]</sup>。从而通过壁流式载体实现 PM 捕集,同时利用催化涂层实现 NO<sub>x</sub>处理,最终实现 NO<sub>x</sub>和 PM 的同时消除<sup>[10]</sup>。



Fig.1 Structure of DPNR catalytic system

DPNR 催化剂的研究主要基于铂族金属(PGM) 体系,这类 PGM 具有高效的 NO 氧化性,并以高 比表面积的 γ-A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为载体,通过掺杂的碱或碱 土金属氧化物实现优异的 NO<sub>x</sub>存储特性。反应原理 如图 2 所示<sup>[11]</sup>,即在稀燃条件下,NO 在催化剂 Pt 的作用下与 O<sub>2</sub>反应生成 NO<sub>2</sub>与 O\*(活性氧),并且 与碱金属化合物形成亚硝酸盐和硝酸盐,储存在催 化剂表面上;在富燃条件下,硝酸盐分解生成 NO 和 O\*,并与排气中的 H<sub>2</sub>、CO 和 HC 等还原性气体 反应,生成 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>和 N<sub>2</sub>。而由碳烟颗粒(约 70%)以及可溶性有机物组成的 PM 被释放出来的 O\*和尾气中过量的 O<sub>2</sub>氧化生成 CO<sub>2</sub><sup>[12]</sup>。



图 2 Pt/BaO/Al2O3 催化剂上 NOx 储存/还原反应机理示意<sup>[11]</sup> Fig.2 Schematic diagram for the reaction mechanism of NO<sub>x</sub> storage/reduction over Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

Pt、Ag、Ru 三种贵金属因其良好的氧化还原 能力,尤其 Pt 催化剂在 DPNR 系统中应用最为广 泛。但贵金属必须负载于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 等 氧化物载体,通过贵金属与氧化物载体的相互协同 作用从而实现 NO<sub>x</sub>和 PM 的同时消除<sup>[13]</sup>。

### 2 DPNR 系统所用催化剂

#### 2.1 Pt 催化剂

Pt基催化剂是 DPNR 系统中应用最为广泛的催化剂,一方面可利用 Pt 金属氧化性能氧化颗粒物中的 SOF 和 PM,同时将 NO 氧化为 NO<sub>2</sub><sup>[14]</sup>,另一方面利用尾气中的还原性气体来还原 NO<sub>x</sub>。并且 Pt 易与载体发生相互作用,形成氧空位,更有利于吸附氧物种,从而提高 NO 催化和 PM 氧化活性。

Castoldi 等<sup>[15]</sup>研究了 Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,并与 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂进行了比较。在 400 °C 等温条件 下,对于 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体系,加热催化剂 时观察到初始 CO<sub>2</sub> 脱附,当 NO 进入反应器时, CO<sub>2</sub>浓度急剧增加。尤其是 Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂在通 入 NO 后出现尖锐的 CO<sub>2</sub>峰,这是由于 NO<sub>x</sub>在 Ba 组分上的吸附,NO<sub>x</sub> 以硝酸盐形式储存在 Ba 上, 并且有 CO<sub>2</sub>释放<sup>[16]</sup>,反应方程式如(1)。而 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,CO<sub>2</sub>在 NO 通入时浓度最高,随后逐渐下 降。从 NO、NO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>的浓度轨迹看出,在反应 最后,NO<sub>2</sub>浓度逐渐增加,与 CO<sub>2</sub>浓度的降低相对 应。这表明,PM 的消除是通过 NO<sub>2</sub> 的氧化进行 的,遵循反应方程式(2)<sup>[17]</sup>。

 $2NO+BaCO_3+3/2O_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2+CO_2 \qquad (1)$ 

$$2NO_2 + C \rightarrow CO_2 + 2NO \tag{2}$$

Castoldi 等<sup>[15]</sup>还研究了 PM 存在时 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 NO<sub>x</sub> 的存储能力,在升温过程中, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不能完成 NO<sub>x</sub> 的吸收, NO<sub>x</sub> 出口浓度与入 口浓度相当,而 Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品则表现出明显的 NO<sub>x</sub>吸收,出口 CO<sub>2</sub>峰值延迟出现,这与 PM 氧化 产生的 CO<sub>2</sub> 在 Ba 上的初始吸附有关,最终导致 BaCO<sub>3</sub>的形成。研究表明,Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>样品能够同 时去除 NO<sub>x</sub>和 PM,而 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂只能有效地 进行 PM 氧化,但对 NO<sub>x</sub>的消除效果不明显。只有 含 Ba 掺杂的催化剂才具有在循环条件下同时进行 NO<sub>x</sub>消除和 PM 氧化的独特能力。

为了更好解释 NO2 生成对 PM 氧化的积极作用,一些研究者提出了 NO2/O2 协同氧化机制。在 PM-NO2-O2 反应体系中, NO2 与 PM 反应生成表面 氧配合物(SOC)中间体,这些中间体与 O2 发生反应,在加热过程中直接产生 CO2<sup>[18-19]</sup>。PM 氧化主 要有两种反应路径,第一种是 NO2 直接氧化 PM, 第二种是 Pt 催化剂将 NO 氧化成 NO2, 然后 NO2 再 与 O2 协同氧化 PM<sup>[20]</sup>。由 O2 产生的表面氧物种 O<sup>-</sup> 具有很高的活性,能够促进 PM 的燃烧<sup>[21]</sup>。

Artioli 等[22]研究了 PM 对 Pt-Ba/Al2O3 催化剂 NO<sub>x</sub>储存还原性能的影响。结果表明,在水和 CO<sub>2</sub> 存在的情况下, PM 导致 NO<sub>x</sub>储存容量和 NO<sub>x</sub>吸附 速率都明显降低。Sullivan 等[23]提出 BaO 和 PM 与 NO<sub>2</sub>的竞争反应,在PM存在下,在Pt组分上形成 的 NO<sub>2</sub>与 BaO 反应生成 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>之前先与 PM 反 应,导致 NO<sub>x</sub>存储性能下降。Matarrese 等<sup>[24]</sup>研究 发现对 NO<sub>x</sub>储存能力的抑制作用随着 PM 量的增加 而增加, PM 最大负载量可达 11%。此外, PM 的 存在有利于储存的硝酸盐的分解和还原。TPD 实 验表明,在没有 PM 的情况下,在 350 ℃ 可以观察 到硝酸盐分解,主要释放 NO、O2 以及少量的 NO<sub>2</sub>,而在 PM 存在时,硝酸盐的分解向低温方向 移动,在 260~350 ℃ 范围内有大量的 NO<sub>x</sub>释放, 硝酸盐与 PM 颗粒发生反应, O 和 O<sub>2</sub> 的释放以及 碳酸盐的形成,如反应方程式(3)。这些结果表 明,PM的存在降低了储存的硝酸盐的热稳定性。

 $C+Ba(NO_3)_2 \rightarrow BaCO_3+2NO+1/2O_2$  (3) Choi 等[25]报道了不同负载量(质量分数) Pt 和 BaO 制备的 Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O3催化剂的 NO 消除和 PM 氧 化能力。结果表明,在 200 和 350 ℃ 的稳态下, 2%Pt-20%Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的 NO<sub>x</sub>转化率最高为 65%, 1%Pt-15%-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的转化率次之,为 59%。因为 较大的 Pt 表面积和 Pt/BaO 界面周长,增强了 NO<sub>x</sub> 从 Pt 向 BaO 的溢出,但是 Ba 负载量不是越大越 好,这会降低了 Pt 的分散,导致催化剂的 NO<sub>x</sub> 消 除性能变差。当 Ba 的含量超过 25%时, NO<sub>x</sub>储存 能力下降<sup>[26]</sup>。2%Pt-20%Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的PM氧化能力也 是最强,这主要是Pt将NO氧化为NO2,通过NO2 氧化 PM,因此,Pt 和 Ba 的负载量非常重要,它 会影响 NO<sub>x</sub> 和 PM 的净化能力。Luo 等<sup>[27]</sup>研究了 Pt/K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂中K负载量对NO<sub>x</sub>消除和NO氧 化的影响,不同K负载量的催化剂都存在一个最佳 性能温度,在该温度下 NO<sub>x</sub>吸收率最高,该温度随 K负载量的增加而逐渐升高,当K负载量大于或等 于10%时,该温度最终保持在450℃。他们又测试 了不同 K 负载量的 NO 氧化性能,结果表明, NO 最大氧化效率在 400~450 ℃ 之间,氧化活性在较 高的 K 负载量下明显降低, 主要原因是 K 物种对 Pt 位点的封闭作用,导致 NO 的氧化受阻, NO<sub>2</sub>的 生成量减少,因此,对 PM 的氧化作用也变小。综 合研究, 10%K/Pt/Al₂O3在温度区间 400~450 ℃ 有 同时消除 NOx 和 PM 能力。Zhang 等<sup>[28]</sup>研究了 Mn 在 Pd/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的作用。当添加 Mn 时, NO<sub>x</sub>存储容量得到显著提高,且含 Mn 催化剂的 NO<sub>x</sub>转化率也得到显著提高,比 Pd/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化 剂具有更高的 NO 氧化 NO2活性,对 PM 的氧化起 到很好的促进作用。Rohit 等<sup>[29]</sup>研究发现,除了 K 和 Mn 以外, Co 添加在 Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上,可以在 200~350 ℃范围内会增加 NO<sub>x</sub>储存量,而且能提高 NO 被氧化成 NO<sub>2</sub>的速率,这归因于将 NO 氧化为 NO2 的位点数量增加。Wang 等<sup>[30]</sup>研究发现 Co 与 Ba/Al 的紧密接触为 NO 的吸附、氧化和解吸提供 了更多的活性位点, Pt 和 Co 的协同作用有利于 NO<sub>x</sub>的消除和 PM 的氧化。

#### 2.2 Ag 和 Ru 催化剂

除 Pt 基催化剂在 NO<sub>x</sub> 消除和 PM 氧化方面有 良好的性能外, Ag 基和 Ru 基催化剂也能够同时去 除 NO<sub>x</sub>和 PM。这种良好的氧化活性可能与金属银 或金属钌形成低氧化物<sup>[31-32]</sup>或超氧化物 O<sub>2</sub>-离子的 能力有关<sup>[33]</sup>。Castoldi 等<sup>[34]</sup>研究了负载在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 CeO<sub>2</sub>和 ZrO<sub>2</sub>上并含有 Ba 或 Sr 作为存储组分的 Ag 催化剂。结果表明,研究的催化剂在 NO/O<sub>2</sub>中均能 在低温(250~350 °C)下促进 PM 燃烧,氧化活性与 金属银形成的超氧化物 O<sub>2</sub>有关,这有助于 O<sub>2</sub> 对 PM 的氧化<sup>[35]</sup>。Wang 等<sup>[36]</sup>将不同质量分数的银(5% ~15%)负载到花状 α-MnO<sub>2</sub>中,以促进对 PM 的氧 化性能,同样发现了 α-MnO<sub>2</sub>中的表面氧空位导致 生成超氧化物 O<sub>2</sub><sup>-</sup>,可以改善反应物的吸附并增加 的催化剂性能。He 等<sup>[37]</sup>利用 Ag 取代钙钛矿上的 A 位点,研究发现 PM 氧化性能的提高归因于在低温 下更容易形成氧空位和增强晶格氧传输,密度泛函 理论计算验证,加入 Ag 后,表面氧空位的形成能 下降,氧空位开始作为活性位点参与反应。

Castoldi 等<sup>[34]</sup>研究发现几种载体 PM 燃烧峰值 温度相当(约 450 ℃),但 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的催化剂起始 氧化温度约 350 ℃,高于其他几种载体(260~ 280℃),Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体催化剂的氧化活性最低,这可 能与 Ag 在这种载体的分散度较低有关,如图 3(a) 所示。此外,所有催化剂都对 NO氧化为 NO<sub>2</sub>具有 活性,因此 Ag 的存在也促进了 NO<sub>2</sub> 辅助 PM 氧 化,如图 3(b)所示。



Fig.3 Soot combustion in NO/O<sub>2</sub> atmosphere

所有含 Ag 催化剂都能在无 PM 和有 PM 的情况下消除 NO<sub>x</sub>,先在稀燃条件下吸附存储 NO<sub>x</sub>,然 后在富燃条件下还原消除。并且研究表明,一方 面,在没有 PM 的情况下,Ag 基催化剂的存储性 能优于传统的 Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> LNT 催化剂;另一方 面,在 PM 存在的情况下,Ag 基催化剂上也出现 NO<sub>x</sub>存储的不利影响,PM 对 Ag 基催化剂的存储 负面影响大于传统 LNT 催化剂。根据反应方程式 (2),这可能与 NO<sub>2</sub>参与 PM 氧化,导致 NO<sub>2</sub>气相 浓度降低有关。此外,Ag 基体系催化剂,特别是 负载在 CeO<sub>2</sub>上的体系,消除 PM 的活性比 Pt 基催 化剂高得多。这与 Ag 基催化剂中氧活性物种的生 成和参与有关。综上所述,未来再进一步提升 Ag 催化剂的 NO<sub>x</sub>还原性能之后,仍有望替代 Pt 基催 化剂用于同时去除 NO<sub>x</sub>和 PM。

在 DPNR 催化系统中,Ru 基催化剂同样可以 同时净化 NO<sub>x</sub>和 PM,与传统的 Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂 相比,Ru 基催化剂成本更低,并且 Ru-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催 化剂 PM 氧化活性更强,NO<sub>x</sub>存储能力与传统的 Pt LNT 催化剂相当。

Matarrese 等[38]研究了以Ba或K作为NOx存储 材料负载在不同载体的 Ru 催化剂,程序升温氧化 (TPO)实验表明,与传统 Pt LNT 材料比较,添加 Ru特别有利于 NO 辅助 PM 氧化,燃烧起始温度显 著降低。Matarrese 通过 HRTEM 检测到金属 Ru 纳 米粒子很好地分散在所有材料的载体上。在这些纳 米颗粒上,可以发生氧的解离吸附,产生活性氧并 促进 PM 氧化<sup>[39]</sup>。对于 Ba 和 K 掺杂的样品, Ru 催 化剂的起始温度为 320℃, 而 Pt 催化剂的起始温度 为 425 ℃,而用 K 代替 Ba 导致起始温度进一步降 低至 235 ℃, 证实了 Ru 基催化剂, 尤其是 K 掺杂 的催化剂具有优异 PM 氧化性能<sup>[40-41]</sup>。特别的是, 含 K 催化剂在 NO/O2 存在下表现出非常低的起始 温度(220~235 °C),这表明 Ru 和 K 之间存在协同 作用。此外, Ru 基催化剂与传统 Pt 基催化剂具有 相似的 NO<sub>x</sub>存储性能。然而, Ru 催化剂的 NO<sub>x</sub>还 原效率还需要进一步提升。

Castoldi 等<sup>[42]</sup>研究了负载在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上并含有 Ba 作为 NO<sub>x</sub>存储材料的 Ag、Ru 和 Pt 基催化剂, TPO 实验表明, Ru-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 PM 氧化活性高 于 Ag-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。Ag和 Ru 基 催化剂的起始温度均低于 Pt 基催化剂, Ru 基催化 剂的 PM 燃烧起始温度接近 350°C, 而 Ag 和 Pt 基 催化剂的起始温度分别接近 400°C和 480°C。 Labhsetwar 等<sup>[43]</sup>发现氧在催化剂表面解离吸附, 然 后与 PM 反应, 这是 Ru 基催化剂具有高氧化活性 的原因<sup>[44]</sup>。金属 Ru 能够在表面形成比较弱的氧键 (Ru-O-X),在低温下可以断裂,从而为氧化反应提供活性氧。还有研究认为,在 Ru 位点上可能发生氧的解离吸附,这些活性氧物质最终可以转移到 PM 表面,形成易于氧化的碳酸盐络合物<sup>[45]</sup>。此外,对催化剂的 NO<sub>x</sub>存储研究发现,Ag 基和 Ru 基催化剂 NO<sub>x</sub>存储能力与传统的 Pt LNT 催化剂相当。然而,同样的情况下,还原过程中的 N<sub>2</sub>选择性比较低,特别是 Ag-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,NO 是主要的还原产物,N<sub>2</sub>选择性只接近 30%。值得注意的是,与 Pt 基催化剂相反,Ru-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的 NO<sub>x</sub>存储能力不受 PM 的负面影响,在 Ru-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂有和没有烟灰的情况下 NO/NO<sub>2</sub>比率非常相似。这说明NO<sub>2</sub>在 PM氧化中的参与程度较低,主要是金属 Ru 形成的活性氧物种直接参与。

目前,CeO2基氧化物被认为是最有前途的PM 氧化材料[46-47],这归因于 Ce3+/Ce4+的氧化还原特 性和 CeO2 与气相交换氧气的能力<sup>[48]</sup>,在这个交换 过程中,会产生活性氧,高活性的活性氧原子可以 非常有效地氧化 PM。Matarrese 等[49]研究了掺杂 Pt、Au、Ru或Fe并含有K的氧化铈/氧化锆(CZ)基 催化剂在 PM 氧化和 NO<sub>x</sub> 消除方面的催化能力,通 过 TPO 实验发现,对所有 CZ 催化剂, PM 氧化的 起始温度和峰值温度都显着降低,尤其是含 Ru 的 催化剂,起始燃烧温度最低,大约为 270 ℃。在 300 ℃以下的纯氧气存在下,都能降低 PM 的起始 燃烧温度。此外,在等温循环条件下, Ru 基催化 剂在 PM 燃烧和 NOx 储存容量方面都比 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 更强。用红外光谱法对 NO<sub>x</sub> 的高储存活性进行了解 释,事实上,在Ru基和Pt基催化剂中都观察到了 亚硝酸盐的初始形成, 亚硝酸盐会快速转化为硝酸 盐。此外,在 Ru 基催化剂中,还发现了大量硝酸 盐和单亚硝基物质,这与发现的NO<sub>x</sub>高储存活性结 果一致。但是,与传统 LNT 催化剂相比, Ru 基催 化剂仍表现较差的NO<sub>x</sub>还原活性,这可能是因为还 原剂不易被 Ru 活化。研究发现将 Ru-CZK 与 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂物理混合时,NO<sub>x</sub>还原效率显着提 高。这可能是 Ru 被形成在 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒上的 H 原子吸附还原。

综上,与传统 Pt 基 LNT 催化剂相比,Ag 和 Ru基催化剂在PM氧化中都具有很高的活性,尤其 Ru 基催化剂活性远高于 Pt 基催化剂。此外,当在 等温循环条件下,Ag 基和 Ru基催化剂也能够消除 NO<sub>x</sub>,Ru-CZK 催化剂储存 NO<sub>x</sub> 能力甚至强于 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> LNT 催化剂。

## 3 结语

DPNR 催化系统通过集成 DPF 和 LNT 技术可 实现 NO<sub>x</sub>和 PM 的同时消除,是实现轻型柴油车尾 气排放控制的有效手段。该技术的核心难点是如何 通过催化剂解决 NO<sub>x</sub>和 PM 存在的"此消彼长 (trade-off)"关系,同时实现 NO<sub>x</sub>和 PM 的高效转 化。本综述重点讨论了 DPNR 系统中同时净化 NO<sub>x</sub> 和 PM 的 Pt、Ag 和 Ru 催化剂,得到以下结论:

1) Pt 基催化剂在同时净化 NO<sub>x</sub> 和 PM 具有很高的效率,可以在低温促进 NO 催化生成的 NO<sub>2</sub>,与 O<sub>2</sub>协同净化 PM。Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂能够同时去除 NO<sub>x</sub> 和 PM,并且不同的 Pt 和 Ba 负载量催化剂的活性也存在差异。

2) NO<sub>x</sub>储存成分的性质直接影响 PM 的氧化。 在 Ru 催化剂中,K 掺杂的催化剂比 Ba 掺杂催化剂 表现出更高的 PM 氧化性能。

3) Ag 基和 Ru 基催化剂 PM 氧化活性高于 Pt 基催化剂,并且 NO<sub>x</sub>存储方面受 PM 影响较小,但 NO<sub>x</sub>的还原性有待加强。

4) 目前的趋势是寻找旨在降低 DPNR 技术成本的新型催化剂,掺入 Ag、Ru 的 CeO<sub>2</sub> 系催化剂 被视为未来最有希望替代 Pt 基催化剂的一类催化剂。但是它们在 NO<sub>x</sub> 的储存还原、N<sub>2</sub> 选择性、潜在毒性和稳定性方面有待解决。

#### 参考文献:

 中华人民共和国生态环境部.中国移动源环境管理年报 (2022)[R]. 2022.

Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. China Mobile Source Environmental Management Annual Report (2022) [R]. 2022.

- [2] CHENG Y, SONG W, LIU J, et al. Simultaneous removal of PM and NO<sub>x</sub> over highly efficient 3DOM W/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts[J]. RSC Advances, 2017, 7: 56509-56518.
- [3] 中华人民共和国环保部. 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段): GB 18352.6-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Emission limits and measurement methods for light vehicle pollutants (Phase 6 of China): GB 18352.6-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.

[4] 中华人民共和国环保部. 重型柴油车污染物排放限值及

测量方法(中国第六阶段): GB 17691-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.

Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Pollutant emission limits and measurement methods for heavy-duty diesel vehicles (China phase VI): GB 17691-2018[S]. Beijing: China Standards Press, 2018.

- [5] BRANDENBERGER S, KRÖCHER O, TISSLER A, et al. The state of the art in selective catalytic reduction of NOx by ammonia using metal exchanged zeolite catalysts[J]. Catalysis Reviews, 2008, 50(4): 492-531.
- [6] DE OJEDA W, RAJKUMAR M. Engine technologies for clean and high efficiency heavy duty engines[J]. SAE International Journal of Engines, 2012, 5(4): 1759-1767.
- [7] MIZUNO T, SUZUKI J. Development of a new DPNR catalyst[C]. SAE Technical Paper 2004-01-0578, 2004.
- [8] EPLING W S, CAMPBELL L E, YEZERETS A, et al. Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO<sub>x</sub> storage/reduction catalysts[J]. Catalysis Reviews, 2004, 46(2): 163-245.
- [9] NAKATANI K, HIROTA S, TAKESHIMA S, et al. Simultaneous PM and NO<sub>x</sub> reduction system for diesel engines[C]. SAE Technical Paper 2002-01-0957, 2002.
- [10] PARTHIBAN E, JAIN A, VORA K C. Development of diesel particulate NO<sub>x</sub> reduction DPNR system for simultaneous reduction of PM and NO<sub>x</sub> in diesel engines[C]. SAE Technical Paper, 2019-28-2554, 2019.
- [11] REN Y, HAROLD M P. NOx storage and reduction with H2 on Pt/Rh/BaO/CeO2: Effects of Rh and CeO2 in the absence and presence of CO2 and H2O[J]. Acs Catalysis, 2011, 1(8): 969-988.
- [12] 程颖. 大孔铈基复合氧化物同时消除柴油机尾气中碳烟 颗粒和氮氧化物的研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2017.

CHENG Y. Research on the simultaneous elimination of soot particles and nitrogen oxides from diesel exhaust with macroporous cerium-based composite oxides [D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2017.

- [13] WEI Y, ZHAO Z, LI T, et al. The novel catalysts of truncated polyhedron Pt nanoparticles supported on threedimensionally ordered macroporous oxides (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) with nanoporous walls for soot combustion[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 146: 57-70.
- [14] 朱敬芳, 杜奥林, 高琨阳, 等. 催化碳烟氧化用 PtCe<sub>x</sub> Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>催化剂的制备及性能研究[J]. 贵金属, 2021, 42(2):

49-55.

ZHU J F, DU A L, GAO K Y, et al. Study on preparation and performance of  $PtCe_xZr_{1-x}O_2$  catalysts for soot oxidation[J]. Precious Metals, 2021, 42(2): 49-55.

- [15] CASTOLDI L, MATARRESE R, LIETTI L, et al. Simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and soot on Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NSR catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 64(1/2): 25-34.
- [16] LIETTI L, FORZATTI P, NOVA I, et al. NO<sub>x</sub> storage reduction over Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2001, 204(1): 175-191.
- [17] XU J, LU G, GUO Y, et al. A highly effective catalyst of Co-CeO<sub>2</sub> for the oxidation of diesel soot: The excellent NO oxidation activity and NO<sub>x</sub> storage capacity[J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 535: 1-8.
- [18] MATARRESE R, CASTOLDI L, LIETTI L. Oxidation of model soot by NO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in the presence of water vapor[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 173: 560-569.
- [19] SETIABUDI A, MAKKEE M, MOULIJN J A. The role of NO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 50(3): 185-194.
- [20] JEGUIRIM M, TSCHAMBER V, BRILHAC J F, et al. Oxidation mechanism of carbon black by NO<sub>2</sub>: Effect of water vapour[J]. Fuel, 2005, 84(14/15): 1949-1956.
- [21] SETIABUDI A, CHEN J, MUL G, et al. CeO<sub>2</sub> catalysed soot oxidation: The role of active oxygen to accelerate the oxidation conversion[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 51(1): 9-19.
- [22] ARTIOLI N, MATARRESE R, CASTOLDI L, et al. Effect of soot on the storage-reduction performances of Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> LNT catalyst[J]. Catalysis Today, 2011, 169(1): 36-44.
- [23] SULLIVAN J A, KEANE O, CASSIDY A. Beneficial and problematic interactions between NO<sub>x</sub> trapping materials and carbonaceous particulate matter[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 75(1/2): 102-106.
- [24] MATARRESE R, ARTIOLI N, CASTOLDI L, et al. Interaction between soot and stored NO<sub>x</sub> during operation of LNT Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Catalysis Today, 2012, 184(1): 271-278.
- [25] CHOI B, LEE K. LNT/CDPF catalysts for simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and PM from diesel vehicle exhaust[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 240.
- [26] CASTOLDI L, NOVA I, LIETTI L, et al. Study of the effect

of Ba loading for catalytic activity of Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model catalysts[J]. Catalysis Today, 2004, 96(1/2): 43-52.

- [27] LUO J, GAO F, KIM D H, et al. Effects of potassium loading and thermal aging on K/Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> high-temperature lean NO<sub>x</sub> trap catalysts[J]. Catalysis Today, 2014, 231: 164-172.
- [28] ZHANG Z S, CHEN B B, WANG X K, et al. NOx storage and reduction properties of model manganese-based lean NOx trap catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165: 232-244.
- [29] ROHIT V, REED J, RIVERA-JIMÉNEZ, et al. Noble metal free NO<sub>x</sub> storage catalysts using cobalt discovered via highthroughput experimentation[J]. Catalysis Communications, 2004, 6(2): 167-171.
- [30] WANG X, YU Y, HE H. Effect of Co addition to Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system for NO<sub>x</sub> storage and reduction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 100(1/2): 19-30.
- [31] QU Z, CHENG M, HUANG W, et al. Formation of subsurface oxygen species and its high activity toward CO oxidation over silver catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2005, 229(2): 446-458.
- [32] LI W X, STAMPFL C, SCHEFFLER M. Subsurface oxygen and surface oxide formation at Ag (111): A densityfunctional theory investigation[J]. Physical Review B, 2003, 67(4): 045408.
- [33] MACHIDA M, MURATA Y, KISHIKAWA K, et al. On the reasons for high activity of CeO<sub>2</sub> catalyst for soot oxidation[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(13): 4489-4494.
- [34] CASTOLDI L, ANEGGI E, MATARRESE R, et al. Silverbased catalytic materials for the simultaneous removal of soot and NO<sub>x</sub>[J]. Catalysis Today, 2015, 258: 405-415.
- [35] ANEGGI E, LLORCA J, DE LEITENBURG C, et al. Soot combustion over silver-supported catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 91(1/2): 489-498.
- [36] WANG Y, ZHANG L, ZHANG C, et al. Promoting the generation of active oxygen over Ag-modified nanoflower like α-MnO<sub>2</sub> for soot oxidation: Experimental and DFT studies[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(22): 10407-10417.
- [37] HE L, ZHANG Y, ZANG Y, et al. Promotion of A-site Agdoped perovskites for the catalytic oxidation of soot: Synergistic catalytic effect of dual active sites[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(22): 14224-14236.

- [38] MATARRESE R, ANEGGI E, CASTOLDI L, et al. Simultaneous removal of soot and NO<sub>x</sub> over K-and Badoped ruthenium supported catalysts[J]. Catalysis Today, 2016, 267: 119-129.
- [39] OKAL J, ZAWADZKI M. Catalytic combustion of butane on Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 89(1/2): 22-32.
- [40] MATARRESE R, CASTOLDI L, LIETTI L, et al. Soot combustion: Reactivity of alkaline and alkaline earth metal oxides in full contact with soot[J]. Catalysis Today, 2008, 136(1/2): 11-17.
- [41] CASTOLDI L, MATARRESE R, LIETTI L, et al. Intrinsic reactivity of alkaline and alkaline-earth metal oxide catalysts for oxidation of soot[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 90(1/2): 278-285.
- [42] CASTOLDI L, ANEGGI E, MATARRESE R, et al. Simultaneous removal of soot and NO<sub>x</sub> over silver and ruthenium-based catalysts[J]. Topics in Catalysis, 2017, 60(3): 209-213.
- [43] LABHSETWAR N K, DHAKAD M, RAYALU S S, et al. Thermally stable metal rhenate based soot oxidation catalyst for diesel exhaust emission control[J]. Topics in Catalysis, 2007, 42(1): 299-302.
- [44] HOMSI D, AOUAD S, EL NAKAT J, et al. Carbon black and propylene oxidation over Ru/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts[J]. Catalysis Communications, 2011, 12(8): 776-780.
- [45] OKAL J, ZAWADZKI M. Catalytic combustion of butane on Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 89(1/2): 22-32.
- [46] BUENO-LÓPEZ A. Diesel soot combustion ceria catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 146: 1-11.
- [47] ANEGGI E, LEITENBURG C D, TROVARELLI A. Ceriabased formulations for catalysts for diesel soot combustion [M]// TROVARELLI A, FORNASIERO P. Catalysis by ceria and related materials. Elsvier: Solid State Ionics, 2013: 565-621.
- [48] BUENO-LÓPEZ A, KRISHNA K, MAKKEE M, et al. Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La<sup>3+</sup>-doped CeO<sub>2</sub>[J]. Journal of Catalysis, 2005, 230(1): 237-248.
- [49] MATARRESE R, MORANDI S, CASTOLDI L, et al. Removal of NO<sub>x</sub> and soot over Ce/Zr/K/Me (Me= Fe, Pt, Ru, Au) oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 201: 318-330.