

文章编号:1671-6833(2023)04-0074-06

## K 负载 $\text{Sn}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$ 对碳烟的催化燃烧性能研究

张长森<sup>1</sup>, 李聪聪<sup>1</sup>, 代稳月<sup>1</sup>, 王登台<sup>2</sup>

(1. 郑州大学 生态与环境学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学 化学学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 催化燃烧是目前去除柴油发动机尾气中碳烟颗粒最有效的净化技术之一。为提高催化剂表面原子的移动性能,改善催化剂的低温氧化还原能力,采用碱金属 K 负载  $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  催化剂对碳烟的催化燃烧性能进行研究。利用共沉淀法将 Sn 和 Ce 按照不同的物质的量之比进行掺杂得到  $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  催化剂,在微型固定床程序升温反应器上进行活性评价,发现  $n_{\text{Sn}}:n_{\text{Ce}}=4:6$  时催化剂具有最好的催化性能。而后通过浸渍法制备了一系列更高活性的  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂,并对其进行了 XRD、XPS、 $\text{H}_2$ -TPR、 $\text{O}_2$ -TPD 等表征分析。结果表明:负载 K 之后的催化剂表面的活性氧的浓度得到了提高,氧转移速率加快,氧化还原能力得到了提高。当 K 负载量为 15% ( $x=15\%$ ) 时,催化剂对碳烟有最好的去除效果,产物中  $\text{CO}_2$  的选择性达到 94.3%,  $T_{90}$  温度为 388 °C。该研究为设计高效的碳烟燃烧催化剂提供了重要参考。

**关键词:** 碳烟; 催化氧化; 共沉淀; 碱金属;  $\text{Sn}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$

**中图分类号:** X701; TQ426

**文献标志码:** A

**doi:** 10.13705/j.issn.1671-6833.2023.01.004

柴油发动机因其高热效率和燃油经济性而受到广泛关注<sup>[1]</sup>。柴油车尾气中碳烟颗粒的排放是发动机内部燃料燃烧不完全引起的,是导致雾霾天气的重要原因。但其尾气排放的碳烟颗粒对人类健康和环境造成严重危害。目前,柴油颗粒催化过滤器(DPF)技术被认为是去除碳烟颗粒最有效的方法<sup>[2]</sup>。然而,碳烟颗粒的燃烧温度(550~650 °C)高于柴油机的排气温度(150~450 °C)。为解决这一问题,在 DPF 上涂覆催化剂,可以有效降低碳烟燃烧温度。因此,寻找低成本和优良催化性能的新型催化剂是 DPF 技术面临的主要挑战之一<sup>[3]</sup>。近年来,过渡金属氧化物<sup>[4]</sup>、钙钛矿氧化物<sup>[5]</sup>和铈基氧化物<sup>[6]</sup>已广泛应用于碳烟催化燃烧。特别是铈基氧化物因其独特的氧移动能力<sup>[7]</sup>引起许多研究人员的关注。Chen 等<sup>[8]</sup>在  $\text{CeO}_2$  中加入  $\text{Sn}^{4+}$  用于 CO 催化氧化,发现  $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  催化剂中晶格氧的迁移率不但得到了增加,而且还促进了 CO 被氧化的活性。Wang 等<sup>[9]</sup>根据不同的 Sn/Ce 原子比,采用共沉淀法合成了  $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  催化剂,发现在 Sn 和 Ce 的物质的量之比在 4:6 时催化剂对碳烟燃烧具有最

佳的催化活性。

原子的迁移率能影响碳烟催化燃烧过程的催化活性,而碱金属的添加能提高催化剂的活性。正如 Zhang<sup>[10]</sup>所描述的, K 的负载促进了氧的迁移,从而又促进了柴油机尾气碳烟的催化燃烧。Shan 等<sup>[11]</sup>制备了一系列由硝酸钾负载的  $\text{CeO}_2$ , 结果表明, K 的高迁移率不但提高了催化活性,而且增加了氧的表面迁移率。Zhang 等<sup>[12]</sup>选用混合氧化物 Mg-Al 水滑石作为催化剂用于碳烟颗粒的催化燃烧,并向其中引入碱金属 K,发现 K 的引入能使催化剂的活性得到更好的表现,其热稳定性也更好。Sun 等<sup>[13]</sup>通过溶胶-凝胶法得到了 K 含量不同的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂,在松散接触状态下对碳烟进行了催化燃烧实验,发现在该催化体系中 K 发挥了促进剂的作用,使得催化剂与碳烟的接触得到了增加,  $\text{O}^-$  和  $\text{Co}^{3+}$  增多,使催化剂的活性得到很大提高。

本研究以  $\text{Sn}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$  催化剂为载体,通过浸渍法将 K 浸入其中,得到了一系列  $x\text{K}/\text{Sn}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$  催化剂用于碳烟催化燃烧。这些催化剂对碳烟燃烧的催化活性稳定、耐热性良好,对于去除柴油机尾气排

收稿日期:2022-05-13; 修订日期:2022-06-10

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFC0212400)

作者简介:张长森(1972—),男,河南新安人,郑州大学副教授,博士,主要从事工业废气、机动车尾气的催化净化研究, E-mail: zhangcs@zzu.edu.cn。

引用本文:张长森,李聪聪,代稳月,等. K 负载  $\text{Sn}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$  对碳烟的催化燃烧性能研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2023, 44(4): 74-79. (ZHANG C S, LI C C, DAI W Y, et al. Study on catalytic combustion performance of K-supported  $\text{Sn}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$  for soot[J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2023, 44(4): 74-79.)

放中的碳烟颗粒具有良好的潜力。利用 XRD、XPS、 $\text{H}_2$ -TPR 和  $\text{O}_2$ -TPD 等对催化剂的微观结构进行了表征分析,研究了 K 的负载对  $\text{Sn}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$  催化碳烟氧化活性的影响。

1 实验

1.1 催化剂的制备

将  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  按照 4:6 的物质的量之比进行称量,量取 50 mL 的去离子水倒入烧杯中,将称量的样品放入烧杯,磁力搅拌 30 min,即配置为总金属浓度为 0.25 mol/L 的溶液,在室温条件下,继续进行搅拌,同时逐滴加入氨水,至沉淀完全为止。用去离子蒸馏水把沉淀物多次洗涤,从而除去沉淀物中的  $\text{Cl}^-$ 。于 110 ℃

烘箱中将沉淀物干燥 12 h。在管式炉中将干燥后的样品在 650 ℃ 条件下进行焙烧,时间为 6 h,所得即为  $\text{Sn}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$  催化剂。取去离子水 50 mL,称取  $\text{KNO}_3$  并溶于其中,不断搅拌,将  $\text{Sn}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$  加入,即可得到  $x\text{K}/\text{Sn}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$  催化剂前体溶液(后简称为  $x\text{K}/\text{Sn-Ce}$  催化剂,其中  $x$  为 K 的质量百分比, $x=0、2\%、6\%、10\%、15\%$ , $x=0$  为  $\text{Sn-Ce}$  催化剂),2 h 超声,于 105 ℃ 烘箱中干燥过夜可得样品,在马弗炉中保持 500 ℃ 的高温将样品进行煅烧,可得到目标催化剂,用研钵将其研磨成粉备用。

1.2 实验试剂与仪器设备

实验中用到的主要试剂信息如表 1 所示。用到的仪器型号信息如表 2 所示。

表 1 实验过程中使用的试剂

Table 1 Lists of reagents

试剂名称	化学式	相对分子质量	纯度	生产厂家
硝酸铈	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434.22	分析纯	阿拉丁
氯化锡	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	350.58	分析纯	上海沪试实验室器材股份有限公司
氨水	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17.03	分析纯	洛阳昊华化学试剂有限公司
硝酸钾	$\text{KNO}_3$	101.10	分析纯	天津市永大化学试剂开发中心
氩气	Ar	39.94	100%	河南源正科技发展有限公司
氧气+氩气	$\text{O}_2 + \text{Ar}$	39.15	10%氧气+90%氩气	河南源正科技发展有限公司

表 2 仪器信息

Table 2 Lists of apparatus

仪器名称	型号	生产厂家
微型反应器	WFS-3010	天津先权仪器有限公司
尾气检测仪	Infralyt N	深圳市普索进出口贸易有限公司
微量计量泵	SZB-1A	北京卫星制造厂
马弗炉	KSW	北京中兴伟业仪器有限公司
X-射线光电子能谱仪	EscaLab 250Xi	赛默飞世尔科技(中国)有限公司
氧气程序升温脱附仪	Auto Chem II 2920	麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司
氢气程序升温吸附仪	Autisorb-IQ	康塔克默仪器贸易(上海)有限公司

1.3 催化剂活性测试

催化剂性能的评价使用程序升温氧化装置进行,评价反应在石英管组成的反应器上进行。取 50 mg 备用的  $x\text{K}/\text{Sn-Ce}$  催化剂放入玛瑙研钵中,再取 5 mg 碳烟颗粒一并放入,研磨 20 min 左右使之成“紧密接触”状态,加入石英砂进行混合后放于石英管中。在 Ar 的气氛下,以 5 ℃/min 的速率从室温升到 200 ℃,在该温度下保持 30 min,后切换气体成 10%  $\text{O}_2/\text{Ar}$ ,与此同时开始通水,升温速率保持不变,直至碳烟完全燃烧。反应过后的气体组分通过 Infralyt N 型测试仪进行分析。

令  $T_x$  代表碳烟转化率达到某一确定值时所对应的温度,℃。催化剂性能选用  $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 、 $T_{90}$  以及

$\Delta T(\Delta T = T_{90} - T_{10})$  作为评价参数。碳烟转化率计算如式(1)所示:

$$X = \frac{c_{[\text{CO}]_t} + c_{[\text{CO}_2]_t}}{c_{[\text{CO}]_{\text{总}}} + c_{[\text{CO}_2]_{\text{总}}}} \times 100\%。$$

(1)

式中: $c_{[\text{CO}]_t}$  为温度在  $t$  ℃ 时燃烧生成的 CO 瞬时浓度; $c_{[\text{CO}_2]_t}$  为  $t$  ℃ 时燃烧生成的  $\text{CO}_2$  瞬时浓度; $c_{[\text{CO}]_{\text{总}}}$  为  $t$  ℃ 前生成的 CO 瞬时浓度之和; $c_{[\text{CO}_2]_{\text{总}}}$  为  $t$  ℃ 前生成  $\text{CO}_2$  的瞬时浓度之和。

选用  $\text{CO}_2$  的选择性( $S_{\text{CO}_2}$ )作为另一种性能评价指标,其计算公式如式(2)所示:

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{CO}_2} + c_{\text{CO}}} \times 100\%。$$

(2)

式中: $c_{\text{CO}_2}$  为碳烟燃烧生成的  $\text{CO}_2$  总浓度; $c_{\text{CO}}$  为生成的  $\text{CO}$  总浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂 XRD 表征结果分析

图 1 所示为  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂的 XRD 谱图,由图 1 可知,K 负载过后催化剂样品中均出现了  $\text{CeO}_2$  的特征衍射峰,催化剂的特征峰位没有明显变化。与  $\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂对比可知,在  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂中  $\text{CeO}_2$  的衍射峰宽度变大, $x$  值增大,衍射峰往低角度偏移,说明在  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂的内部元素有相互作用发生,使得催化剂纳米晶体的晶格参数和平均晶粒尺寸增加,这可能是由于  $\text{K}^+$  的半径大于  $\text{Ce}^{4+}$  导致的。 $x$  不为 0 时的  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂特征峰向左偏移,峰强度变弱,这说明碱金属 K 引入使催化剂的晶格间距变大<sup>[14]</sup>。而随着  $x$  值的增加, $\text{SnO}_2$  在  $26.5^\circ$  的特征峰消失,在  $53^\circ$  的特征峰强度也变弱,这可能是 K 使  $\text{SnO}_2$  的分散度得到增强,从而导致 Sn 的特征峰变弱。K 的特征峰在图中没有出现,说明碱金属 K 在样品表面高度分散。

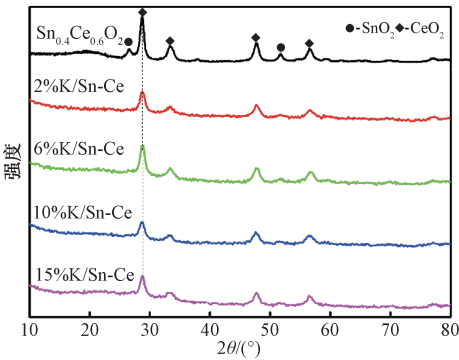


图 1  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂 XRD 谱图  
Figure 1 XRD patterns of  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  catalysts

2.2 催化剂 XPS 表征结果分析

为研究  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂中金属元素的价态和表面组成,用 XPS 对  $\text{Ce}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{K}$  这 4 种元素表征,其结果如图 2 所示,对元素含量的量化结果如表 3 所示。

由图 2 可知,与  $\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂相比, $\text{Ce}^{3+}$  的特征峰面积随  $x$  的增加而增大。而从表 3 中的量化结果不难发现,K 的负载使得催化剂中  $\text{Ce}^{3+}$  的含量得到了增加,其中在  $x=15\%$  时数值最大。这说明低含量的 K 负载对  $\text{Ce}$  的价态的影响较为微弱,但是达到一定规模时,K 对元素价态的影响特别明显。由电中性原则可知,在金属离子处于低价时,氧空位会在其附近产生<sup>[15]</sup>,氧空位增多使得氧的流动加快,催化剂的活性伴随氧的流动而得到增强。

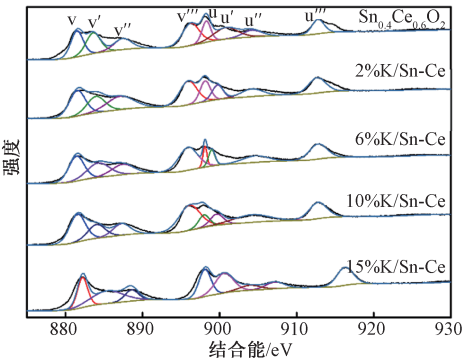


图 2  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂  $\text{Ce}$  3d XPS 谱图  
Figure 2  $\text{Ce}$  3d XPS spectra of  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  catalysts

表 3  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂的 XPS 的量化结果  
Table 3 Quantitative results of XPS for  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  catalysts

催化剂	表面物种的特征峰面积比/%		
	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{O}_{\text{latt}}$	$\text{Sn}^{2+}$
	$\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+}$	$\text{O}_{\text{latt}}+\text{O}_{\text{sur}}$	$\text{Sn}^{2+}+\text{Sn}^{4+}$
$\text{Sn}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$	22.14	15.30	37.09
2%K/Sn-Ce	19.85	23.00	37.50
6%K/Sn-Ce	21.24	28.90	37.62
10%K/Sn-Ce	16.41	33.31	38.76
15%K/Sn-Ce	24.49	39.66	39.66

Sn 的 XPS 表征如图 3 所示,随着  $x$  数值的变化,Sn 特征峰往低的结合能方向偏移,这说明 K 的引入使得电子在催化剂内部转移,改变了催化剂的结构。而表 3 中与 Sn 有关的量化结果也印证了 XPS 谱图中位置变化的原因:K 的负载,会使其价态的比值改变,虽然改变不明显,但能证明电子在其内部移动,从而使催化剂活性改变。

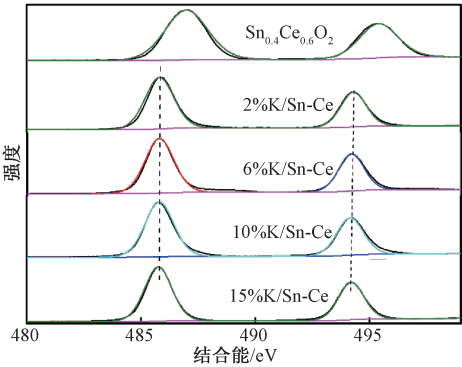


图 3  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂  $\text{Sn}$  3d XPS 谱图  
Figure 3  $\text{Sn}$  3d XPS spectra of  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  catalysts

$x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂  $\text{O}$  1s 的表征结果如图 4 所示,将位置在 529 eV 和 531 eV 的特征峰分别标记为  $\text{O}_{\text{latt}}$  (晶格氧)和  $\text{O}_{\text{sur}}$  (表面吸附氧)。从图 4 中可以明显看出,氧结合能随  $x$  值的变化而变化,即朝着角度低的方向进行偏移。从表 3 中的量化结果可以

看出,  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂的  $\text{O}_{\text{lat}}$  含量大于  $\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂中的含量。在  $x = 15\%$  时,  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂的  $\text{O}_{\text{lat}}$  含量最多。就  $\text{O}_{\text{lat}}$  来说,  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂中大于  $\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂, 表明  $\text{K}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ce}$  这 3 种元素的共同存在, 能使催化剂的  $\text{O}_{\text{sur}}$  含量增加, 也就是说有效负电荷会增加, 而离子的增加会使电子密度增加, 从而使氧原子的基本强度增加<sup>[16]</sup>。

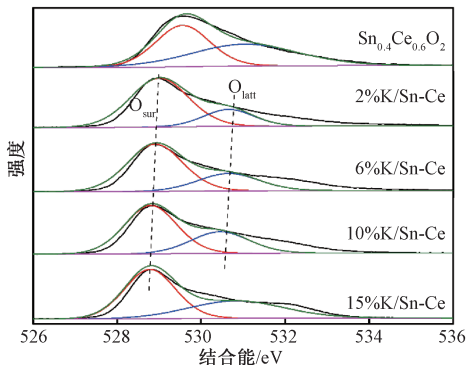


图 4  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂  $\text{O} 1\text{s}$  XPS 谱图  
Figure 4  $\text{O} 1\text{s}$  XPS spectra of  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  catalysts

### 2.3 催化剂 $\text{H}_2$ -TPR 表征结果分析

使用  $\text{H}_2$ -TPR 技术表征了  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂样品的还原性, 表征测试的结果如图 5 所示。

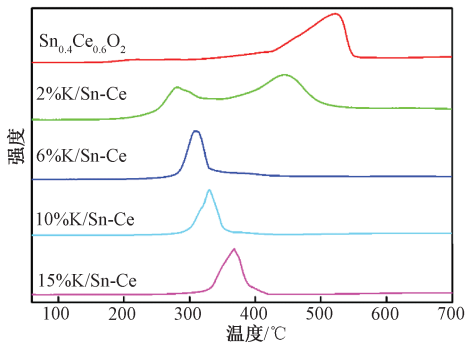


图 5  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂  $\text{H}_2$ -TPR 曲线  
Figure 5  $\text{H}_2$ -TPR profiles of  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  catalysts

在图 5 中可看出  $x = 0$  时,  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂的一个还原峰的位置在  $550\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 该峰可能是  $\text{Sn}^{4+}$  转化为 0 价  $\text{Sn}$  以及  $\text{CeO}_2$  被还原所导致的。负载  $\text{K}$  后, 低温处的还原峰往高温处移动, 说明  $\text{Ce}$  的还原能够被碱金属所抑制<sup>[17]</sup>。在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  以及  $470\text{ }^\circ\text{C}$  处  $\text{K}$  质量分数为  $2\%$  的  $\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  出现还原峰, 前者和晶格内部  $\text{Ce}^{4+}$  转化成  $\text{Ce}^{3+}$  有关, 后者应是部分晶格  $\text{CeO}_2$  还原和  $\text{Sn}^{4+}$  被还原为 0 价  $\text{Sn}$  所导致。  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  的还原峰向高温处偏移, 峰面积增大, 说明  $\text{Ce}^{4+}$  被还原成  $\text{Ce}^{3+}$  的量与  $\text{K}$  的负载量成正比。而  $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  的循环是催化剂发生作用的关键<sup>[18]</sup>。在催化剂中,  $\text{Ce}^{3+}$  能反映催化剂的结构缺陷, 而催化剂的活性与缺陷氧的存在有关<sup>[19]</sup>。基于此可以看出, 引入碱金属  $\text{K}$ , 铈离子所处的化学环境被影响, 催化剂

还原能力被提高。

### 2.4 催化剂 $\text{O}_2$ -TPD 表征结果分析

图 6 所示为  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂的  $\text{O}_2$ -TPD 曲线。特征峰的位置不超过  $400\text{ }^\circ\text{C}$  的记为  $\alpha\text{-O}$  物种 (表面氧物种), 温度低时容易解吸, 是氧化反应的主要参与者。特征峰在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  以上记为  $\beta\text{-O}$  物种, 与晶格氧的解吸息息相关。观察图 6 可发现,  $\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂的特征峰微弱而不可见,  $x$  值改变后,  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂的特征峰可以被明显观察到, 这表明  $\text{K}$  被引入之后, 催化剂中氧物种含量明显增加。

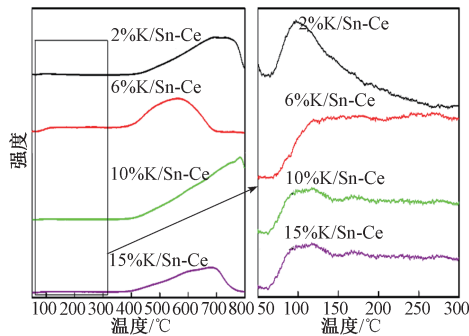


图 6  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂  $\text{O}_2$ -TPD 曲线  
Figure 6  $\text{O}_2$ -TPD profiles of  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  catalyst

图 6 右图为  $50\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$  温度范围内的特征峰放大图。从图 6 中可明显观察到, 当温度小于  $100\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂  $\alpha\text{-O}$  物种解吸温度低于  $\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂, 这表明  $\text{K}$  的引入使表面氧量得到了改善, 从而提高了表面氧浓度。就  $\alpha\text{-O}$  物种的解吸峰的面积来说,  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂高于载体催化剂, 说明  $\text{K}$  使  $\alpha\text{-O}$  含量得到增加。当温度高于  $100\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $6\%$ 、 $10\%$  以及  $15\%$  时所对应的  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂的特征峰呈水平状态, 该过程中氧解吸反应一直在发生; 而对于  $\text{K}$  质量分数为  $2\%$  的  $\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂, 在  $95\text{ }^\circ\text{C}$  时有 1 个解吸峰, 接着响应值降低, 表明与另外 3 种  $\text{K}$  负载催化剂相比, 其  $\alpha\text{-O}$  含量最低。

### 2.5 催化剂活性评价结果及分析

将  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂在  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ar}$  体积分数分别为  $10\%$ 、 $10\%$ 、 $80\%$  的混合气体条件下 (与实际测尾气条件相符合) 进行活性测试, 测试结果列于表 4。

表 4  $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$  催化剂的催化活性及  $\text{CO}_2$  选择性

Table 4 Catalytic activity and $\text{CO}_2$ selectivity of $x\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$ catalyst					
催化剂	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{90}/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$S_{\text{CO}_2}/\%$
$\text{Sn}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$	346	381	410	64	90.5
2% $\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$	342	371	400	58	91.6
6% $\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$	329	365	405	76	93.1
10% $\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$	332	366	410	78	93.9
15% $\text{K}/\text{Sn}-\text{Ce}$	326	360	388	62	94.3



从表 4 中可以看出,随着  $x$  值的变化,催化剂对碳烟的催化性能也不同。将  $x = 2\%$  和  $x = 0$  时进行对比,可发现两种催化剂的  $T_{10}$  数值变化不明显,即 K 质量分数为 2% 的 K/Sn-Ce 催化剂对碳烟的起燃温度改变不明显;在  $x = 6\%$  时,  $T_{10}$  明显改变,比 Sn-Ce 催化剂的  $T_{10}$  低  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,说明增加 K 负载量可使  $x\text{K}/\text{Sn-Ce}$  对碳烟的起燃温度降低。 $x = 10\%$  时,相较于 Sn-Ce 催化剂,  $T_{90}$  值未变化,  $T_{10}$  值降低,催化性能改变不明显;在  $x = 15\%$  时,  $T_{10}$ 、 $T_{90}$  变化明显,  $T_{10}$  为  $326\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{90}$  值为  $388\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,与 Sn-Ce 催化剂的  $T_{90}$  相比降低了  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,说明此时 K 的负载使得催化剂对碳烟燃烧的活性得到明显提高。Sn-Ce 催化剂的  $\text{CO}_2$  选择性是  $90.5\%$ ,随着负载 K 的含量增加,选择性逐渐增加,在  $x = 15\%$  时,  $\text{CO}_2$  的选择性达到了  $94.3\%$ ,说明 K 明显促进了催化剂的  $\text{CO}_2$  选择性。催化活性参数及  $\text{CO}_2$  选择性变化趋势如图 7 所示,随着  $x$  的增加,催化剂的  $T_{90}$  整体呈现较为稳定的下降趋势,其  $\text{CO}_2$  选择性随  $x$  的增加而提高。

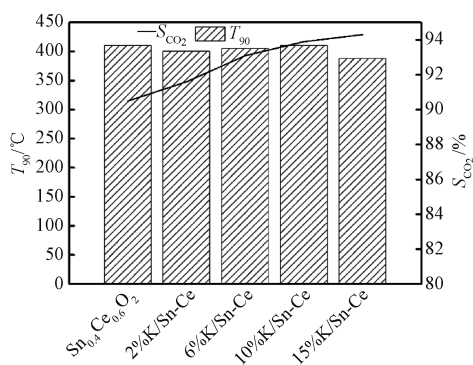


图 7  $x\text{K}/\text{Sn-Ce}$  催化剂活性及  $\text{CO}_2$  选择性

Figure 7 Catalyst activity and  $\text{CO}_2$  selectivity of  $x\text{K}/\text{Sn-Ce}$

### 3 结论

本研究通过负载法制备  $x\text{K}/\text{Sn-Ce}$  催化剂,在水存在条件下将其用于碳烟催化氧化,对其进行了一系列的表征。K 的负载促进了催化剂对碳烟的低温催化燃烧性能,当  $x = 15\%$  时,催化剂活性测试表现最佳,其  $T_{90}$  为  $388\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,此时  $\text{CO}_2$  的选择性最高,碳烟氧化最为彻底。在  $x\text{K}/\text{Sn-Ce}$  催化剂中, K 元素的促进作用分别体现在如下几个方面:活性氧浓度在催化剂表面得到了提高,加快了氧转移的速率,氧化还原能力被提高;通过形成固溶体,使催化剂和碳烟的接触状态的敏感性得到降低,催化活性得以改善。因此,通过不同比例 K 负载 Sn-Ce 催化剂来改善催化剂表面原子状态、提高活性氧的生成速率,从而使  $x\text{K}/\text{Sn-Ce}$  催化剂对碳烟燃烧的催化活性得到提高,为设计高效的碳烟燃烧催化剂提供了重要参考。

### 参考文献:

- [1] LIU J H, YAO A R, YAO C D. Effects of diesel injection pressure on the performance and emissions of a HD common-rail diesel engine fueled with diesel/methanol dual fuel[J]. Fuel, 2015, 140: 192-200.
- [2] ZHANG C L, YU D, PENG C, et al. Preparation of K modified three-dimensionally ordered macroporous  $\text{Mn-CeO}_x/\text{Ti}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_2$  catalysts and their catalytic performance for soot combustion [J]. Processes, 2021, 9 (7): 1149.
- [3] REN W, DING T, YANG Y X, et al. Identifying oxygen activation/oxidation sites for efficient soot combustion over silver catalysts interacted with nanoflower-like hydrotalcite-derived  $\text{CoAlO}$  metal oxides [J]. ACS Catalysis, 2019, 9(9): 8772-8784.
- [4] LÓPEZ-SUÁREZ F E, BUENO-LÓPEZ A, ILLÁN-GÓMEZ M J.  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for soot oxidation: copper loading effect[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 84(3/4): 651-658.
- [5] HUESO J L, CABALLERO A, OCAÑA M, et al. Reactivity of lanthanum substituted cobaltites toward carbon particles[J]. Journal of Catalysis, 2008, 257(2): 334-344.
- [6] WEI Y C, LIU J, ZHAO Z, et al. The catalysts of three-dimensionally ordered macroporous  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ -supported gold nanoparticles for soot combustion: the metal-support interaction[J]. Journal of Catalysis, 2012, 287: 13-29.
- [7] KANG Y, SUN M, LI A M. Studies of the catalytic oxidation of CO over  $\text{Ag}/\text{CeO}_2$  catalyst[J]. Catalysis Letters, 2012, 142(12): 1498-1504.
- [8] CHEN Y Z, LIAW B J, HUANG C W. Selective oxidation of CO in excess hydrogen over  $\text{CuO}/\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 302(2): 168-176.
- [9] WANG D T, ZHANG C S, XIE Y Y, et al. A study on the catalytic oxidation of soot by Sn-Ce composite oxides: adsorbed oxygen and defect sites synergistically enhance catalytic activity[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(44): 17423-17432.
- [10] ZHANG Z L, MOU Z G, YU P F, et al. Diesel soot combustion on potassium promoted hydrotalcite-based mixed oxide catalysts [J]. Catalysis Communications, 2007, 8(11): 1621-1624.
- [11] SHAN W J, YANG L H, MA N, et al. Catalytic activity and stability of  $\text{K}/\text{CeO}_2$  catalysts for diesel soot oxidation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(4/5/6): 970-976.
- [12] ZHANG Z L, ZHANG Y X, WANG Z P, et al. Catalytic

- performance and mechanism of potassium-promoted Mg-Al hydrotalcite mixed oxides for soot combustion with  $\text{O}_2$  [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 271(1): 12–21.
- [13] SUN M, WANG L, FENG B N, et al. The role of potassium in  $\text{K}/\text{Co}_3\text{O}_4$  for soot combustion under loose contact [J]. *Catalysis Today*, 2011, 175(1): 100–105.
- [14] CHEN Y, HE J H, TIAN H, et al. Enhanced formaldehyde oxidation on  $\text{Pt}/\text{MnO}_2$  catalysts modified with alkali metal salts[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 428: 1–7.
- [15] LI X G, DONG Y H, XIAN H, et al. De- $\text{NO}_x$  in alternative lean/rich atmospheres on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  perovskites [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3351.
- [16] LU H T, YU X H, YANG S, et al.  $\text{MgO-Li}_2\text{O}$  catalysts templated by a PDMS-PEO comb-like copolymer for transesterification of vegetable oil to biodiesel[J]. *Fuel*, 2016, 165: 215–223.
- [17] PENG Y, LI J H, CHEN L, et al. Alkali metal poisoning of a  $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$  catalyst used in the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$ : an experimental and theoretical study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(5): 2864–2869.
- [18] BAIDYA T, GUPTA A, DESHPANDEY P A, et al. High oxygen storage capacity and high rates of CO oxidation and NO reduction catalytic properties of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  and  $\text{Ce}_{0.78}\text{Sn}_{0.2}\text{Pd}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$  [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(10): 4059–4068.
- [19] LIU M H, WU X D, LIU S, et al. Study of  $\text{Ag}/\text{CeO}_2$  catalysts for naphthalene oxidation: balancing the oxygen availability and oxygen regeneration capacity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 219: 231–240.

## Study on Catalytic Combustion Performance of K-supported $\text{Sn}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$ for Soot

ZHANG Changsen<sup>1</sup>, LI Congcong<sup>1</sup>, DAI Wenyue<sup>1</sup>, WANG Dengtai<sup>2</sup>

(1. School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Catalytic combustion is one of the most effective purification technologies to remove soot particles from diesel engine exhaust. In order to improve the mobility of atoms on the catalyst surface and the low-temperature oxidation-reduction ability of the catalyst, the catalytic combustion performance of soot was studied by using alkali metal K-supported  $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  catalyst. The  $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  catalyst was obtained by doping Sn and Ce according to the ratio of different substances by co-precipitation method. The activity of the catalyst was evaluated in a micro fixed bed temperature programmed reactor, and it was found that the catalyst had the best catalytic performance when  $n_{\text{Sn}}:n_{\text{Ce}} = 4:6$ . Then, a series of  $x\text{K}/\text{Sn-Ce}$  catalysts with higher activity were prepared by impregnation, and characterized by XRD, XPS,  $\text{H}_2$ -TPR, and  $\text{O}_2$ -TPD. The results showed that the concentration of active oxygen on the surface of loading K was increased, the oxygen transfer rate was accelerated, and the redox ability was improved. When the K loading was 15% ( $x=15\%$ ), the catalyst had the best removal effect on soot, the selectivity of  $\text{CO}_2$  in the product reached 94.3%, and the  $T_{90}$  temperature was 388 °C. This research provided an important reference for the design of efficient soot combustion catalysts.

**Keywords:** soot; catalytic oxidation; co-precipitation; alkali metals;  $\text{Sn}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$