

# 机动车尾气催化净化技术

李俊华,郝吉明,傅立新

(清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

**摘要:**介绍了国内外汽车尾气催化净化后处理的研究现状和发展趋势。面临愈来愈严格的机动车尾气排放法规,当前需要解决的关键技术问题是三效催化剂的超低排放控制技术、富氧条件下还原  $\text{NO}_x$  以及柴油车颗粒物去处的方法。最后为将来开发更有效的机动车尾气净化技术提出了建议。

**关键词:**汽车尾气;三效催化; $\text{NO}_x$  还原;颗粒物净化

**中图分类号:** TQ426.96

**文献标识码:** A

随着汽车保有量和城市化进程的加快,机动车尾气污染已成为城市主要的大气污染源<sup>[1-2]</sup>。控制机动车污染成为改善城市空气质量的重要途径,所面临的挑战是如何开发更加有效的尾气控制排放技术,以适应愈来愈严格的排放法规。

先进的机动车污染控制技术包括发动机及其控制系统、操作条件改造等机内净化技术;空气喷射、安装热反应器和催化转化器等机外净化技术。目前为止的理论和实践表明,要从根本上解决机动车污染问题,机外催化转化必不可少。长期以来,如何有效减少燃料消耗量和机动车辆的排放水平一直是学术界和工业界研究的课题。本文主要介绍了国内外汽车尾气排放的催化控制技术研究现状,并提出了下一阶段所面临的任务和挑战。

## 1 汽油发动机的尾气净化技术

### 1.1 三效催化剂的发展及挑战

当前市场上的汽油车发动机大都工作在理论空燃比(A/F=14.7),排放的主要污染物有 CO、HC 和  $\text{NO}_x$ ,必须应用氧传感器的闭环控制的电控汽油喷射系统。高效催化转化器的广泛使用,可将机动车尾气中的 CO、HC 与  $\text{NO}_x$  进行化学反应,转化为无害的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{N}_2$ 。汽油机尾气净化器所用催化剂的发展经历以下历程:上世纪七十年代开发的第一代氧化型催化剂,主要是净化汽车尾气中的 CO

和 HC;随后研制的第二代三效净化催化剂能同时净化 CO、HC 与  $\text{NO}_x$ ;为了提高催化剂的高温活性并解决 Pb、S 中毒及  $\text{H}_2\text{S}$  排放问题,开发了高活性和稳定性好的第三代催化剂,该类催化剂采用多层活性层或用  $\text{ZrO}_2$ 、BaO、 $\text{La}_2\text{O}_3$  等氧化物作为稳定剂;为了降低催化转换器成本,自 20 世纪 90 年代起又开发了第四代催化剂,主要是用 Pd 代替部分或全部 Pt 或 Rh。

汽车发动机的排气温度范围很宽,怠速时为 200~300℃,全负荷运转时达 700~800℃,上坡或加速工况时,反应器温度可达 1000℃以上。为了适应日益严格的尾气排放法规,必须要解决冷启动问题。最简单的方法就是将催化转化器安装在靠近引擎排气口处,使之在高温气体的作用下更快地达到起燃温度,这时所使用的 TWC 称作紧耦合催化剂(close-coupled catalyst),该催化剂要求抗高温烧结性能必将大大提高<sup>[3-4]</sup>。另外,高速车的出现,使排气温度更高,因此要求催化剂具有长期耐高温性能。通常的催化剂在近千度的高温下工作,容易出现烧结现象,导致催化剂活性大幅度下降。因此,研制能承受 1050℃高温的新型耐高温催化剂是目前三效催化剂的研究热点。

### 1.2 催化剂的构成及类型

目前整体型催化剂呈蜂窝状,基体通常由成分为  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  的堇青石制成或用厚为

**作者简介:**李俊华(1970-),男,博士,副教授,主要从事环境催化与大气污染控制的研究。

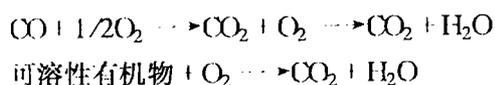
50  $\mu\text{m}$ 的 20Cr-5Al-Fe 铁素体不锈钢带卷制而成。基体表面是多孔的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层,作为主活性物质的贵金属和起助催化作用的金属氧化物浸渍其中。其中金属不锈钢基体具有适应性好及小型化等优点。

整体型催化剂的主活性物质是 Pt、Pd 和 Rh,它们在催化剂中的位置对催化活性影响很大,为此,需要采用先进的浸渍技术。三种贵金属中,Pd 相对便宜,但它的抗硫等物质的中毒能力比 Pt 和 Rh 差。除了贵金属之外,三元催化剂还含有非贵金属氧化物,其中最主要的是  $\text{CeO}_2$ ,它起着改进涂层热稳定性、提高贵金属的催化活性和储氧等多种作用。另外,镍和钨的氧化物也具催化还原  $\text{NO}_x$  能力。

## 2 柴油车排放控制技术

柴油车排放的污染物包括碳颗粒物、烃类化合物、一氧化碳、硫酸盐和氮氧化物等,尾气温度的比汽油车低。柴油车发动机排放的 HC 和 CO 一般只有汽油车发动机的十分之一,中小负荷时其  $\text{NO}_x$  排放量也远低于汽油机,大负荷时与汽油机大致处于同一数量级甚至更高。柴油机的颗粒物排放量相当高,约为汽油机的 30~80 倍,其中包括固体炭微粒(烟羽),称为不可溶物 (IDF),未燃的柴油和润滑油为液相碳氢化合物,称为可溶性有机物 (SOF)。此外,柴油车排气温度在低温区域,且排气中存在过剩氧,使得在汽油车成功运用的三元催化剂不能用于柴油机尾气净化。因此柴油机主要是以控制微粒(黑烟)和  $\text{NO}_x$  排放为目标。

柴油车尾气催化净化法通过在排气过程中加速其化学反应以实现尾气排放污染控制。对气态污染物排放尤为有效,如:碳氢化合物和一氧化碳。现代柴油车尾气催化器在控制柴油颗粒物方面越来越有效。氧化型催化剂一般选用贵金属 Pt 和 Pd 为活性组分,以整体蜂窝状物作为载体。氧化型催化剂可氧化 30%~80% HC 及 40%~90% CO,同时可氧化颗粒物中大部分可溶性有机物(SOF)、对减少颗粒物排放也有一定效果,一般不能降低  $\text{NO}_x$  排放。其化学反应可表示为:



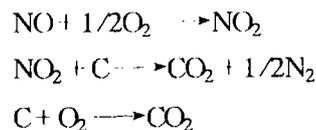
但是柴油中的硫燃烧后生成二氧化硫,二氧化硫经氧化变为三氧化硫,三氧化硫与柴油车尾气中的其他组分化合生成硫酸或硫酸盐。氧化催化剂的效果越好,生成的硫酸盐也就越多,从而增加了柴油机尾气中微粒的排放。氧化型催化剂的最佳工作温度范围是 200~350  $^{\circ}\text{C}$ 。目前国内燃油品质较差,市场上销售的柴油中含硫量通常大于  $1000 \times 10^{-6}$ ,即使柴油车开始实施欧洲二号标准,柴油中的硫含量也还有  $500 \times 10^{-6}$ ,因此,开发抑硫型氧化催化剂具有十分重要的现实意义。

### 2.2 柴油车尾气中颗粒物控制技术

目前对柴油尾气中颗粒物的净化方法有两种,即颗粒捕集法和催化法,所谓颗粒捕集法主要是指对尾气的过滤,通过物理方法捕集颗粒物以控制柴油车尾气颗粒物的排放。柴油过滤系统设计中遇到的最大挑战是要用可靠和经济的方法对颗粒捕集器进行再生<sup>[5]</sup>。目前,连续再生颗粒捕集器(CRT)是将颗粒物捕集后经过燃烧再生,实现连续在线使用,但 CRT 中的可靠和经济再生方法仍有待提高。到目前为止,柴油车尾气颗粒捕集器的商用范围只限于少数的特殊柴油发动机。

### 2.3 柴油车尾气一体化净化技术

以过滤器捕集的碳颗粒物作为还原剂,在催化剂上将捕集碳颗粒物一催化燃烧再生一催化还原  $\text{NO}_x$  一体化技术是一条比较理想的途径,又称“四效催化剂”,所涉及反应有:



化学研究中的主要问题是多功能催化剂,催化材料应具有吸附碳颗粒、氧化 HC 和 CO 及还原  $\text{NO}_x$ ,材料中应含有少量贵金属、稀土元素及过渡金属或其氧化物<sup>[6-8]</sup>。

## 3 稀薄燃烧汽车 $\text{NO}_x$ 净化技术

稀薄燃烧(lean burn),即在燃料燃烧时加入过量空气,一方面可以显著提高燃料的利用率,改善燃料的经济性;另一方面还能极大地减少废气中一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)等有害物质的排放。

在国际上,设计和生产贫燃型的汽油发动机和汽油机柴油机,以及进一步加大柴油机的贫燃程度已经成为一种趋势。但贫燃技术同时存在着严重的缺点,即可能产生较多的  $\text{NO}_x$  (90% 左右为 NO), 并且尾气中氧的浓度较高(一般高于 5%), 使得目前普遍使用的三效催化剂不能适用于贫燃型汽油机和柴油机排放的  $\text{NO}_x$  的净化。与此同时,工业发达国家在近年内相继制订和执行新的排放标准,对  $\text{NO}_x$  的排放限制日趋严格。因此,如何治理富氧条件下的  $\text{NO}_x$  成为一个新的研究热点。

### 3.1 碳氢选择性催化还原 $\text{NO}_x$

HC 选择性催化还原  $\text{NO}_x$  是由 Iwamoto 和 Held 等人于九十年代初提出,目前已成为全球范围的一个研究热点。尽管如此,用该方法控制  $\text{NO}_x$  还存在许多待解决的问题。目前研制的催化剂大致分为三大类,即贵金属、沸石和金属氧化物催化剂。众所周知,分子筛催化剂水热稳定性差,难于应用<sup>[9]</sup>。贵金属催化剂低温活性和抗  $\text{SO}_2$  性能好,但活性温度窗口窄并且反应过程中有较多的副产物如  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$  等生成,这些副产物都具有较大的毒性或危害性<sup>[10-11]</sup>。金属氧化物催化剂的活性温度一般在 400~450 °C,而且其催化活性也有待进一步改善和提高<sup>[12-13]</sup>。可见单一类型的催化剂发挥作用的温度范围都很狭窄。

到目前为止,使用单一催化剂进行  $\text{NO}_x$  选择性催化还原的效果都不理想。研究者开始对催化剂进行物理或化学组合以提高其 HC 选择性催化还原  $\text{NO}_x$  的性能,并取得一定的进展<sup>[14-15]</sup>。Iwamoto 首先报道了使用 IAR(Intermediate Addition Reduction Method)方法在富氧条件下高选择性地还原 NO。Obuchi 和 Ramirez 也相应报道采用两步反应法提高了催化剂的活性与选择性。该方法采用两种性能相反的催化剂即氧化型催化剂与还原型催化剂分别放于反应器的两个催化剂床层,并在两个反应器床层之间通入还原剂。其反应过程,首先用具有良好氧化活性的催化剂将 NO 氧化成  $\text{NO}_2$ ,接着将  $\text{NO}_2$  和加入的还原剂(烃类)一起通过具有很高还原活性的催化剂床层将  $\text{NO}_2$  还原成  $\text{N}_2$ 。该方法为

NO 催化还原提供了一种新思路,提高 NO 的还原率,同时具有操作简单易行,能大大减少还原剂的用量,提高还原剂的利用率等优点,因此该方法得到其他研究者的关注。此外,将氧化物和贵金属催化剂串联使用,可明显拓宽活性温度范围,同时可氧化掉多余的碳氢化合物和 CO。

富氧条件下选择性催化还原 NO,在催化剂上发生的主要反应是还原剂对 NO 的选择性还原,但同时发生还原剂直接氧化,反应历程比较复杂,包括了 NO 的吸附活化、还原剂的活化、中间产物的生成及反应等。氧气通过参与竞争吸附并形成中间物种,在一定浓度范围内有促进作用。目前报道的碳氢选择性还原  $\text{NO}_x$  的反应机理比较多,但还没有明确的反应机理被大家接受,氧在反应过程中的作用、以及  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  影响催化剂性能的原因也没有完全探索清楚。因此,贫燃  $\text{NO}_x$  的选择性催化还原的反应机理和催化剂失活机理仍然需要进一步研究,以便从理论上指导催化剂性能的完善。

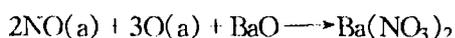
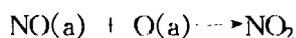
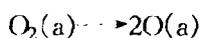
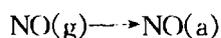
### 3.2 吸附-还原型催化技术

吸附-还原型催化技术是在以三效催化剂为基础发展起来的一种适用稀薄燃烧汽车  $\text{NO}_x$  污染控制的一种新途径。吸附-储存催化剂的工作原理是一个吸附还原循环过程:在贫燃状况下 NO 及  $\text{HC}_x$  被氧化成  $\text{NO}_2$  及  $\text{CO}_2$ ;随后  $\text{NO}_2$  转化为硝酸盐贮存,而在富燃料条件下,氢化合物吸附在 Pt 的位置,  $\text{NO}_2$  从硝酸盐中释放出来,被  $\text{HC}_x$  还原为  $\text{N}_2$ 。反应过程要求  $\text{NO}_x$  在 100~300 °C 区间有大的吸附容量,同时在较高的温度(最高为 500 °C)下  $\text{NO}_x$  又可以很方便的脱出。该技术的关键在于  $\text{NO}_x$  的吸附催化剂,一般需有一种氧化性和一种碱性元素形成复合氧化物。在贫燃时,氧化性元素氧化 NO 成  $\text{NO}_2$ ,它与碱性元素反应生成表面硝酸盐形式而储存下来;富燃时硝酸盐分解放出  $\text{NO}_x$  提供给三元催化剂使之还原<sup>[16-17]</sup>。

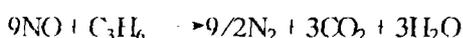
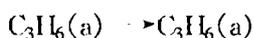
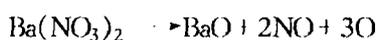
日本丰田公司已经开发出一种吸附-还原型催化剂。其制备方法是将贵金属(主要是 Pt, 一些碱和碱土金属( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ )和稀土氧化物(以  $\text{La}_2\text{O}_3$  为主)浸渍在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上。即文献报道中丰田公司研

制的 Pt/BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、尖晶石结构的 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、钙钛矿结构的 BaSnO<sub>3</sub>、以及 Y-Ba-Cu-O、Y-Sr-Co-O、Ba-Cu-O、Ba-Cu-Mn-O、Mn-Y-O、Mn-Zr-O、Pt-Zr-Al-O 体系均表现出良好的 NO<sub>x</sub> 吸附还原性质。其化学反应原理和过程如下:

稀燃条件:



富燃条件:



研究还发现储存组分的碱度与吸附 NO 的能力成正比,但是,碳氢化合物的氧化性随碱度增大而降低。Pt 和 BaO 的粒径及它们间的距离是制约 NO 吸附储存的另一个因素,相互接触的小粒子比大粒子的吸附量高。

目前该技术存在的问题主要是 SO<sub>2</sub> 及 CO<sub>2</sub> 引起的催化剂失活问题。酸性气体 SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 可以与吸附剂中的碱性元素形成难分解的硫酸盐、碳酸盐而阻碍 NO<sub>x</sub> 的吸收与还原过程。丰田公司的产品也因抗硫性问题而没能进入欧洲市场。可见,研究催化剂的中毒机理,提高抗硫性能是吸附还原 NO<sub>x</sub> 技术的研究重点。

此外,近年来等离子体辅助的催化技术在工业界研究颇多<sup>[18]</sup>。该法主要是利用等离子体发生器放电技术活化一种或几种反应物,使脱氮反应顺利进行完全。例如等离子体辅助 NO 直接分解,NO 在等离子体中氧化为 NO<sub>2</sub>,与烃发生催化还原或者烃类分子经等离子体过程形成活性自由基碎片与 NO 发生反应脱氮等。众多的研究表明,在等离子体辅助下,NO 可以得到高效的转化。另外等离子体发生器装置并不复杂,有可能安装在汽车发动机旁,对汽车尾气处理起到良好的辅助作用。该方法

中能量效率以及活性离子及反应的识别尚待深入研究。

## 4 结 语

三十多年来,汽车尾气净化催化剂的发展已经达到较高的技术水平,催化转换器的广泛使用已成为改善城市空气质量的重要途径。面临愈来愈严格的排放法规,在催化剂处理尾气领域中仍存在许多问题。

当前需解决的关键技术问题是:三效催化剂的超低排放控制技术、富氧条件下还原 NO<sub>x</sub> 以及柴油车颗粒物去处的方法。针对新的挑战,科学界和工业界必将继续深入研究新方法和新材料,开发更加有效的机动车尾气净化技术,适应严格的排放法规。

## 参考文献:

- [1]郝吉明,贺克斌,傅立新,等. 城市机动车排放污染控制[M]. 北京:中国环境科学出版社,2001.
- [2]Webster D E. 25 years of catalytic automotive pollution control: a collaborative effort[J]. Topics in Catalysis, 2001, 16/17: 33-38.
- [3]Sh. Matsumoto. Recent advances in automobile exhaust catalyst[J]. Catalysis Surveys from Japan, 1997, 1: 111-117.
- [4]Rohé R, Pitchon V. Evolution of structural properties of three-way catalysts according to the ageing procedure[J]. Topics in Catalysis, 2001, 16/17: 311-315.
- [5]Teraoka Y, Kagawa S. Simultaneous catalytic removal of NO<sub>x</sub> and diesel soot particulates[J]. Catalysis Surveys from Japan, 1998, 2: 155-164.
- [6]Yasutake Teraoka and Shuichi Kagawa. Simultaneous catalytic removal of NO<sub>x</sub> and diesel soot particulates[J]. Catalysis Surveys from Japan, 1998, 2: 155-164.
- [7]Shangguan W F, Teraoka Y, Kagawa S. Simultaneous catalytic removal of NO<sub>x</sub> and diesel soot particulates over ternary AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel-type oxides[J]. Appl Catal B, 1996, 8: 217-227.
- [8]Hong Seong Soo, Lee Gun Dae. Simultaneous removal of NO and carbon particulates over lanthanoid perovskite-type catalysts[J]. Catal Today, 2000, 63: 397-404.
- [9]Traa Y, Burger B, Weitkamp J. Review: Zeolite-based

- materials for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with hydrocarbons[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 30: 3-41.
- [10]李俊华,郝吉明,傅立新,等.富氧条件下贵金属催化剂上丙烯选择性还原 NO 的研究[J].*高等学校化学学报*, 2003,24:2060-2065.
- [11]Huang H Y, Long R Q, Yang R T. A highly sulfur resistant Pt-Rh/ $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  storage catalyst for  $\text{NO}_x$  reduction under lean-rich cycles[J]. *Appl Catal B*, 2001, 33: 127-136.
- [12]Shimizu K, Satsuma A, Hattori T. Metal oxide catalysts for selective reduction of  $\text{NO}_x$  by hydrocarbons: toward molecular basis for catalyst design[J]. *Catalysis Surveys from Japan*, 2000, 4: 115-121.
- [13]Junhua Li, Jiming Hao, Lixin Fu, et al. The activity and characterization of sol-gel  $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst for selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  in the presence of oxygen[J]. *Catalysis today*, 2004, 90: 215-221.
- [14]Obuchi I, Kaneko J. Oi, A. Ohi, A. Ogata, G. R. Bamwenda, S. Kushiya. A practical scale evaluation of catalysts for the selective reduction of  $\text{NO}_x$  with organic substances using a diesel exhaust[J]. *Appl Catal B*, 1998, 15: 37-47.
- [15]Junhua Li, Jiming Hao, Lixin Fu, et al. Cooperation of Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and In/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  combined catalyst for selective catalytic reduction NO by propene in the lean condition [J]. *Appl Catal*, 2004, 265(1): 43-52.
- [16]Li Y J, Roth S, Dettling J, et al. Effects of lean/rich timing and nature of reductant on the performance of a  $\text{NO}_x$  trap catalyst[J]. *Topics in Catalysis*, 2001, 16: 139-144.
- [17]Machida M.  $\text{NO}_x$ -sorbing metal oxides  $\text{MnO}_x$ - $\text{CeO}_2$  Oxidative NO adsorption and  $\text{NO}_{x-2}$  reaction [J]. *Catalysis Surveys from Japan*, 2002, 5: 91-102.
- [18]Miessner H, Francke K P, Rudolph R. Plasma-enhanced HC-SCR of  $\text{NO}_x$  in the presence of excess oxygen[J]. *Appl Catal B: Environmental*, 2002, 36: 53-62.