

同时去除柴油机排气中颗粒物和 NO_x 的催化剂技术

杨 力^{1,2} 付名利¹ 刘艳丽¹ 叶代启¹ 梁 红^{3,4}

(¹ 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640; ² 广东交通集团检测中心, 广州 510420;

³ 华南理工大学化工与能源学院, 广州 510640; ⁴ 广州大学轻化工程系, 广州 510091)

摘 要 文章介绍了同时去除柴油机排气中颗粒物和氮氧化物催化剂技术。这种技术的雏形是分阶段催化净化,即在排气管道中串连净化颗粒物的氧化催化剂 DOC 和还原氮氧化物且同时净化颗粒物的还原催化剂 DRC。钙钛矿型化合物及其复合氧化物由于其特殊的结构和优异的催化性能,已成为现阶段研究的热点;同时,催化剂的抗硫中毒能力也成为目前关注的重点。最后提出今后研究的主要目标是降低 PM 的燃烧温度的同时并减少 NO_x 的生成,并强调催化剂的抗硫中毒能力的提高。

关键词 柴油机排气 颗粒物 氮氧化物 同时去除

尽管柴油发动机具有极好的经济性和动力性,但柴油机排气污染仍不能忽视,排气中的有害成分主要是颗粒物(PM)、氮氧化物(NO_x)、碳氢化合物(HC)和一氧化碳(CO)。由于 HC 和 CO 浓度相对较低,在含氧气氛中易氧化,故柴油机排气控制的重点是 PM 和 NO_x ,其中 PM 中的石墨化固体组分 GSF 最难处理,其平均分子式可以表示为 $\text{C}_8\text{H}^{[1]}$ 。PM 后处理技术中实用化的是采用过滤器过滤其中的颗粒状物质及再生。Yoshida 采用铜基催化剂同时去除 PM 和 NO_x ,首先提出了采用催化法同时去除 PM 和 NO_x 的理念。

实用化或测试阶段)。DOC 主要是氧化除去排气中的 CO、HC 和 PM 中的轻组分(SOF)。然后利用另一类催化剂,即 DRC,它可在 400 °C 以下,将 NO 氧化成 NO_2 ,而 NO_2 对 PM 有较强的氧化性,能将碳烟的燃烧温度从 600 °C 降低至 200 °C 左右。国内柴油车净化技术仍处于起步阶段,对于非道路用柴油车的 PM 净化在 20 世纪 60~70 年代已有有效的方法。

目前使用较多的是整体蜂窝状陶瓷微粒捕集器^[3](见图 1),将陶瓷载体上涂覆 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,加上活性组分。也有使用壁流式蜂窝陶瓷做载体^[4](见图 2)。

1 催化剂的技术起源和研究现状

1.1 技术起源

发动机的改进等机内净化技术在降低 PM 和 NO_x 方面存在此消彼长的矛盾,即降低 NO_x 排放会导致 PM 排放增加,反之亦然^[2]。PM 和 NO_x 的独立去除方法也相应存在某些待解决的问题。迄今为止,柴油机排气中的 NO_x 和 PM 的净化仍然是难题,国际上继续在摸索既经济又高效的净化措施。

PM 和 NO_x 的同时去除起源于分阶段催化净化的思路。在反应管道中串连 2 种催化器 DOCC 和 DPF,分别装载氧化催化剂(DOC,用于氧化颗粒物)和还原催化剂(DRC,用于还原氮氧化物同时净化颗粒物)。即首先利用当今国际上较为成熟的并已商品化的柴油车排气净化产品 DOC(其他技术产品还在

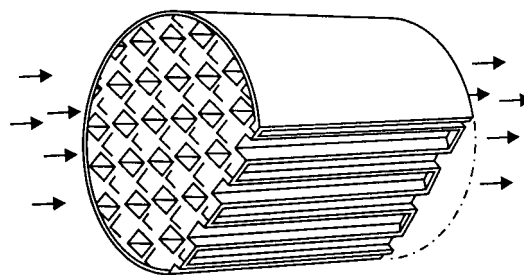


图 1 整体蜂窝状陶瓷微粒捕集器

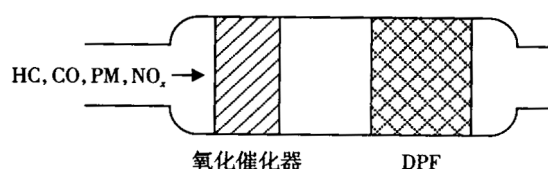


图 2 连续再生式 DPF 结构

收稿日期: 2005-03-10, 修改稿收到日期: 2005-05-08

1.2 催化剂研究现状

催化技术的核心就是催化剂,现阶段研究的热点集中在钙钛矿型化合物及其复合氧化物上。

1.2.1 钙钛矿型化合物性质及特点

钙钛矿型化合物的化学式为 ABO_3 , 周期表中绝大部分元素都能组成稳定的钙钛矿结构。在通常情况下, A 位是半径较大的碱金属、碱土金属和稀土金属离子, 处于 12 个氧原子组成的 14 面体的中央。B 位是半径比较小的过渡金属离子, 处于 6 个氧离子组成的 8 面体中央^[5-6] (见图 3)。

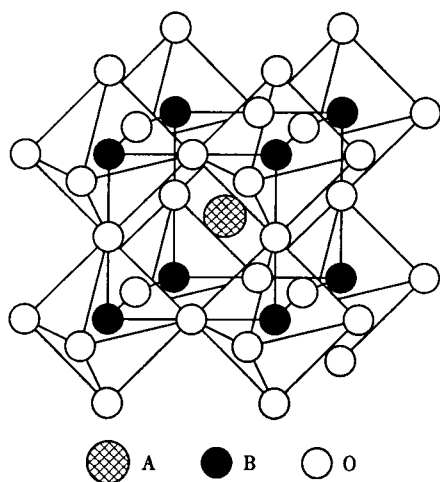


图 3 钙钛矿型化合物 ABO_3 的结构

一般认为, A 位离子主要通过控制活性组分 B 的原子价态和分散状态而起稳定结构的作用, 而 ABO_3 型化合物的催化活性主要由 B 位离子决定。

由于钙钛矿型氧化物的催化活性强烈地依赖于 B 位阳离子的性质, 在设计或改进钙钛矿型催化剂时 B 位阳离子的选择至关重要。通常选择的 B 位阳离子是 Co、Mn 和 Fe, 这是由于它们对氧化反应十分有效。

由 La 和过渡金属组成的钙钛矿型复合氧化物, 对 Co 氧化的催化活性与 B 元素简单氧化物的催化活性顺序是一致的。由多种 B 位元素组成的钙钛矿型氧化物, 在许多情况下会产生协同效应, 但其催化活性与 B 位元素简单氧化物之间并不存在加和关系。尽管钙钛矿型氧化物暂时还不能满足汽车催化剂实际应用的要求, 但是大量实验已经证明, 钙钛矿型复合氧化物比各组分元素简单氧化物的催化活性要高。

当 B 位离子被不同价态的离子取代时, 就会引起晶格空位或使 B 位的其他离子变价^[7-8]。

Mn 基钙钛矿和 Co 基钙钛矿被认为是钙钛矿中氧化性较强的 2 种类型。

A 位取代通常为: La、K、Cs、Sr、Ce、Ba。

B 位取代通常为: Co、Mn、Fe、Cu、Mg、Cr、V。

取代后表示为 $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ 。催化活性因 x 或 y 值变化而变化。

钙钛矿型复合氧化物的化学特性可以概括为:

- 1) 几乎所有的稳定元素都可以进入 ABO_3 晶格, 形成钙钛矿结构;
- 2) 处于 A 位和 B 位的阳离子都可以被部分取代;
- 3) 化合价和晶格空位可以在较大的范围内变化和控制;
- 4) 对缺陷氧和过量氧能够起到稳定作用, 因而稳定了不寻常价态离子;
- 5) 少量贵金属的加入可以提高催化活性。

1.2.2 国内研究现状

钙钛矿型复合氧化物有稳定的结构和良好的高温性能, 其中 LaMnO_3 系列的钙钛矿材料具有很好的催化活性^[9]。以 Sr 部分取代 LaMnO_3 中的 La, Sr 容易进入钙钛矿晶格, 能降低钙钛矿形成温度, 减小颗粒度, 增大其比表面。刘光辉等^[10-11] 采用钙钛矿型和尖晶石型的复合金属氧化物催化剂, 利用程序升温反应对同时去除柴油机中 NO 和干碳烟进行了一系列的研究。此外, 贵金属和钙钛矿型化合物结合起来可以对贵金属起到很好的稳定作用, 可以防止贵金属高温烧结或高温蒸发, 防止贵金属与载体反应。加入少量的贵金属同样可以提高钙钛矿型催化剂的活性。目前国内外已见到有 Pd, Au, Ag, Rh 部分取代 ABO_3 中的不同组分, 其取代后催化效果不一, 国外已经有相关的研究, 而国内还少见有关此类类的研究报道。

1.2.3 国外研究现状

Teraoka 采用不同的金属阳离子 (Li, K, Cs, Sr) 部分取代钙钛矿型 (ABO_3) 中 A 位元素时发现, 加入适量钾后制得的催化剂 ($\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$), 可以显著促进碳烟的氧化及提高 NO_x 的去除率, 当 x 在 0.2 到 0.25 之间时, 该催化剂具有最佳的催化活性和 NO_x 的还原选择性, 但是被转化的 NO 中有约 30% 转化成了 N_2O ^[12-14]。

Seong-SooHong^[15] 采用 Co 基钙钛矿 (LaCoO_3),

加入 Cs 制得 $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{CoO}_3$ 催化剂,对同时去除 PM 和 NO_x 进行了研究,发现随着 x 的增大,可以明显降低 PM 的起燃温度及提高催化剂活性,当 $x > 0.2$ 时其催化活性基本保持不变;在 320°C 左右时, CO_2 的生成率及 NO 的转化率均达到峰值;同时指出 LaBO_3 ($\text{B}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$) 中 B 位元素的变化对 PM 的起燃温度有轻度的影响,且按 $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Fe}$ 顺序依次降低,但对于 NO 的转化则几乎没有影响。

1.2.4 催化剂的抗硫中毒能力

在柴油车氧化催化剂对于抑制排气中硫酸盐颗粒物排放上已经取得的进展主要体现在对催化剂活性组分(如贵金属类型和贵金属的负载量)、载体涂层的成分组成以及相应的制备工艺等方面进行的抑制硫酸盐形成的优化研究^[16-17]。

通常负载铂族金属(一般使用 Pt 或 Pd)作为高活性的氧化催化剂活性组分,用来控制 HC、CO 和 SOF,但易于形成硫酸盐而增加排气中颗粒物的含量,这种情况尤其在 300°C 以上更容易发生。要获得良好的颗粒物排放控制,还须催化剂在氧化 HC、CO 和 SOF 的同时尽量减少 SO_2 的氧化。Pt 和 Pd 对柴油机尾气中的 SO_2 的氧化能力是不同的。Pt 对 SO_2 氧化活性相当高。与 Pt 相比, Pd 对 SO_2 的氧化能力要弱,所以负载 Pd 的催化剂具有更低的硫酸盐形成能力。

适当减少贵金属负载量,降低催化剂的氧化活性,可以达到去除 SOF、CO 和 HC 而又不增加颗粒物中硫酸盐量的目的。通过控制 Pt 的粒径可以限制 Pt 氧化活性,从而抑制硫酸盐的形成。Pt 粒径在一定程度上可由焙烧温度控制,在催化剂制备过程中当焙烧温度上升到 800°C , Pt 粒径会增大到 20 nm 左右。当 Pt 颗粒尺寸在 20 nm 以上,催化剂的氧化活性基本保持不变,硫酸盐的生成量几乎不增加。

助剂如钒、锡、稀土元素可抑制 SO_2 氧化。在催化剂载体涂层上添加某些贱金属或贱金属氧化物,可以对贵金属组分进行一定程度的毒化,从而在减弱和抑制贵金属活性组分对 SO_2 转化的同时最大程度维持催化剂对 CO、HC 和 SOF 的活性。

此外,应用抗硫酸盐的载体涂层材料也可提高催化剂的抗硫中毒能力,一般是在 Al_2O_3 涂层中掺入耐硫酸盐材料或选用替代 Al_2O_3 的耐硫酸盐涂层材料。

2 发展趋势

以后的发展趋势是同时去除 PM 和 NO_x 的催化

技术,集“PM 的捕集”、“PM 的催化氧化燃烧”和“ NO_x 的催化还原”3 功能于一体,并已受到国内外的普遍关注,该技术的核心是开发出同时去除 PM 和 NO_x 的催化剂,即在同一床层上实现 4 效净化。研究表明^[14],在相同的温度范围内,PM 的氧化反应和 NO_x 的还原反应可以同时进行,在催化剂的作用下,NO 和 O_2 的共同存在促进了 PM 的催化燃烧,因此同时去除柴油机排气 PM 和 NO_x 是可行的。催化剂除了以上介绍的钙钛矿型复合氧化物催化剂之外,还有金属氧化物型催化剂、尖晶石型复合氧化物催化剂。今后研究的主要目标是改善催化剂与 PM 的接触性能,降低 PM 的燃烧温度,同时减少 NO_x 的生成,提高催化剂的选择性;以及需要提高催化剂的抗硫中毒能力。

3 参考文献

- [1] B Dernaika, D Uner. A simplified approach to determine the activation energies of uncatalyzed and catalyzed combustion of soot. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 40(3): 219~229
- [2] 朱天乐,王建昕,傅立新,等. 柴油机排气后处理技术. 车用发动机, 2002, (6): 1~5
- [3] 王建昕,傅立新,黎维彬. 汽车排气污染治理及催化转化器. 北京: 化学工业出版社, 2000. 298
- [4] 龚金科,赖天贵,刘孟祥,等. 柴油机微粒捕集器过滤材料与再生方法分析与研究. *内燃机*, 2004, (3): 1~4
- [5] ShangGuang W F, Teraoka Y, Kagawa S. Simultaneous catalytic removal of NO_x and diesel soot particulates over ternary AB_2O_4 spinel-type oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, 8(2): 217~227
- [6] Teraoka Y, Nakano K, ShangGuang WF, et al. Promotion effect of potassium on the catalytic property of CuFe_2O_4 for the simultaneous removal of NO_x and diesel soot particulate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 16(2): 149~154
- [7] 冯长根,张江山,王亚军. 钙钛矿型复合氧化物用于汽车尾气催化净化的研究进展(二). *安全与环境学报*, 2004, 4(4): 56~59
- [8] 冯长根,张江山,王亚军. 钙钛矿型复合氧化物用于汽车尾气催化净化的研究进展(一). *安全与环境学报*, 2004, 4(3): 81~84
- [9] 翁端,丁红梅,吴晓东,等. LaMnO_3 稀土纳米材料及催化性能. *物理化学学报*, 2001, 17(3): 248~251
- [10] 刘光辉,黄震,上官文峰,等. 同时催化去除柴油机微粒和 NO_x 的试验研究(1). *内燃机学报*, 2003, 21(1): 40~44
- [11] 刘光辉,黄震,上官文峰,等. 同时催化去除柴油机微粒和

- NO_x 的试验研究(2). 内燃机学报, 2003, 21(2): 111~114
- [12] Teraoka Y, Nakano K, Kagawa S, et al. Simultaneous removal of nitrogen oxides and diesel soot particulates catalyzed by perovskite-type oxides. Applied Catalysis B: Environmental, 1995, (5): 181~185
- [13] Teraoka Y, Nakano K, ShangGuang WF, et al. Simultaneous Catalytic removal of nitrogen oxide and diesel soot particulate over perovskite relate oxides. Catalysis Today, 1996, 27(1-2): 107~113
- [14] Teraoka Y, Nakano K, Kagawa S. Synthesis of La-K-Mn-O perovskite-type oxides and their catalytic property for simultaneous removal of NO_x and diesel soot particulates. Catalysis Today. 2001, 34(1): 73~78
- [15] Seong-Soo Hong, Gun-Dae Lee. Simultaneous removal of NO and carbon particulates over lanthanoid perovskite-type catalysts. Catalysis Today, 2000, 63(2-4): 397~404
- [16] 康守方, 於俊杰, 郝郑平, 等. 柴油车氧化催化剂在抑制硫酸盐颗粒物形成方面的研究进展. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(12): 1~5
- [17] 康守方, 於俊杰, 胡春, 等. 铂整体式催化剂上柴油车排放 NO 的去除. 中国稀土学报, 2003, 21: 55~58

Catalyst Technology for Simultaneous Removal of Particulate Matter and Nitric Oxides in the Exhaust-gas from Diesel Engine

Yang Li Fu Mingli Liu Yanli Ye Daiqi Liang Hong

Abstract The research on catalyst technology for simultaneous removal of particulate matter and nitric oxides exhausted from diesel engine was reviewed. The concept of simultaneous removal was drawn from the two-step catalyst chamber, i.e., diesel oxidation catalyst (DOC, for PM combustion) combined with diesel reduction catalyst (DRC, for NO_x reduction and PM removal). ABO₃ and the relative compounds have been a subject of interest for their special structure and excellent catalytic performance. The resistance to sulfide poisoning has been the concentrated topic on the catalysts at present. In the future work on catalysts, extra attention will be paid to the inhibition of nitrous oxides production and lower temperature for the PM combustion, as well as to the resistance potential against sulfide poisoning.

Key words diesel engine emission particulate matter nitric oxides simultaneous removal

(上接第 23 页)

- [5] 王凯军, 宋英豪. SBR 工艺的发展类型及其应用特性. 中国给水排水, 2002, 18(7): 23~26
- [6] 李锋, 朱南文, 李树平, 等. 有氧条件同时硝化 / 反硝化的反应动力学模式. 中国给水排水, 1999, 15(6): 58~60
- [7] 李丛娜, 吕锡武, 稻森悠平. 同步硝化反硝化脱氮研究, 给水排水, 2001, 27(1): 22~24
- [8] 张可方, 张朝升, 方茜, 等. SBR 法处理城市污水的脱氮除磷功效. 中国给水排水, 2001, (11): 17~20
- [9] Liu W T, Mino T, Nakamura K, et al. Role of glycogen in acetate uptake and polyhydroxyalkanoate synthesis in anaero-bic-aerobic activated sludge with a minimized polyphosphate content. J Ferment Bioeng, 1994, 77(5): 535~539
- [10] 彭永臻, 曾薇. 两段 SBR 法高效去除油及脱氮的研究. 土木工程学会水工业分会排水委员会第四届第一次年会, 天津, 2001
- [11] 沈耀良, 赵丹. 强化 SBR 工艺脱氮除磷效果的若干对策. 中国给水排水, 2000, 16(7): 23~25
- [12] 曾薇, 彭永臻, 王淑莹, 等. 两段 SBR 法去除有机物及短程硝化反硝化. 环境科学, 2002, 23(2): 51~54

Development of the SBR Process for Wastewater Treatment

Zhong Yuming

Abstract The sequencing batch reactors for aeration, and the removal of nitrogen and phosphorus were reviewed. The performances of classic and modern sequencing batch reactors were summarized, and the development of SBR process in the future was discussed.

Key words SBR aeration nitrogen and phosphorus removal