

替代燃料车排气氮氧化物催化净化研究

付名利¹, 叶代后¹, 梁红²

(1. 华南理工大学造纸与环境工程学院环境科学与工程系, 广州 510640;
2. 广州大学轻化工程系, 广州 510090)

摘要: 研究了 LPG 机动车排气中的氮氧化物(NO_x)的催化净化。实验主要考察了不同的活性组分负载量、空燃比、反应温度、空速和高温焙烧等条件下催化剂对 NO_x 的净化性能。研究结果表明, 催化剂在贫燃区对 NO_x 净化性能良好, 具有宽的空燃比工作窗口、低的起燃温度以及较强的热稳定性。贫燃条件下, 在空速为 152000h^{-1} 时, 较低 Rh 含量催化剂的起燃温度 T_{80} 为 $370\text{ }^\circ\text{C}$; 当温度升高到 $440\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其对 NO_x 的净化率仍达 96.4%。

关键词: 替代燃料车; 催化剂制备; 活性测试; 贫燃条件; 氮氧化物

中图分类号: X7 文献标识码: A 文章编号: 1001-9219(2002)03-13-04

0 前言

汽车的代用燃料主要有天然气(CNG)、液化石油气(LPG)、醇类燃料以及氢燃料等。目前世界上发展较快的汽车代用燃料为天然气和液化石油气^[1-2]。代用燃料与传统的汽油、柴油燃料相比, 具有排放更清洁的优越性, 只是在动力性方面赶不上后两者。尽管这样, 由于能源和环境的压力, 近年替代燃料车尤其是 LPG 车的发展很快。据美国能源部报告, 美国的代用燃料车中 LPG 车占了大半, 1998年的统计数据为27900辆。在我国, 自1999年4月召开了“空气净化工程——清洁汽车行动”会议起, 清洁汽车行动正式启动。通过自主研究开发与国际合作, 我国已基本具备天然气加气站成套设备和燃气汽车改装零部件的生产能力, 建立了示范车队; 目前共有12个CNG车示范城市; 全国已经改装了各种CNG、LPG汽车1万多辆, 建设加气站70多座^[3]。不可忽视的是, 诸如CNG和LPG等代用燃料的使用也不是绝对清洁的, CNG车尾气排放的非甲烷(CH_4)碳氢化合物(HC)比汽油车要低, 而甲烷的排放量则相对要高; LPG车排放情况与天然气相似, 在点燃式发动机上使用LPG燃料时, 几乎没有颗粒物排放, CO排放很低, HC排放水平则属于中等, 但在加

气过程中会有较多的LPG排放; 而且与同等技术的汽油车相比, LPG车氮氧化物(NO_x)排放水平差不多或略有偏高。为了适应越来越严格的排放标准 and 空气质量标准及法规, 替代燃料车也必须达到低排放水平, 尤其是达到对 NO_x 的控制水平。因此在推广普及燃气车辆的同时, 必须重视其排气后处理技术的研究和开发。在此背景下, 本文开展了LPG模拟排气中 NO_x 催化净化的初步研究。

1 实验

1.1 催化剂制备

本实验催化剂载体是堇青石蜂窝陶瓷(62孔/ cm^2); 水洗涂层(washcoat)中含有氧化铝(Al_2O_3)、氧化铈(CeO_2)、氧化镧(La_2O_3); 催化剂活性组分为不同比例的少量贵金属钯(Pd)、铂(Pt)、铑(Rh)。采用等量多次浸渍法, 制备工艺包括反复浸渍、烘干、焙烧, 然后用氢气还原等过程。最后得到水洗涂层和活性组分总负载量相同但贵金属比例不同的催化剂系列(见表1)。

表1 催化剂活性组分中贵金属比例
Table 1 Precious metal loading ratio in the active components of catalysts

催化剂	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#] (*)	5/6 [#]
Pd/ Pt/	1/2/	1/2/	1/2/	1/2/	1/2/	5/1/
Rh	0	1	2	3	4	1

(*)与典型商品催化剂贵金属负载情况相似

收稿日期: 2001-12-29; 基金来源: 广州市环境保护局科技项目(99-07); 作者简介: 付名利(1978-), 男, 硕士研究生。

1.2 催化剂活性测试

以 LPG 排气模拟气体为反应气, 主要测试催化剂对 NO_x 的净化效果。实验是在一个自行设计的催化净化装置系统(见图 1)中进行的, 用质量流量控制器(MFC)控制气体流量, 水蒸气由恒

流泵供应^[4-5]。模拟气体组成为, C₃H₈ 0.1300% ~ 0.1345%, CO 1.72% ~ 1.88%, CO₂ 1.0% ~ 1.5%, NO 0.1937% ~ 0.2580%, O₂ 1.4% ~ 3.6%, N₂ 作平衡气^[6-8]。气体组成使用 5 组分分析(佛山分析仪器厂)。

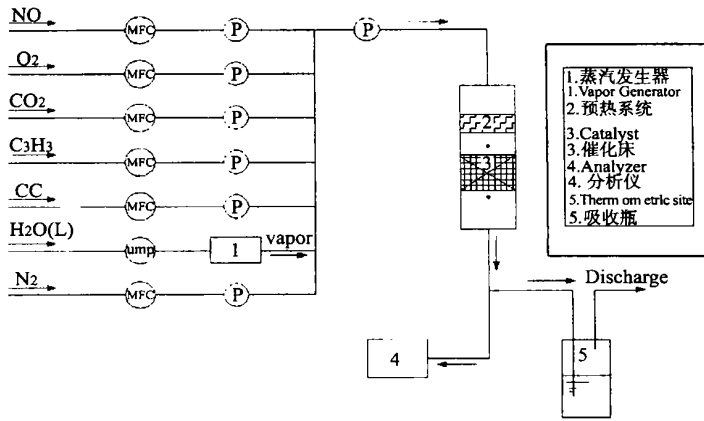


图 1 连续流动固定床催化反应系统

Fig 1 Continuous flow fixed-bed catalytic reaction system

2 结果与讨论

2.1 催化剂的空燃比特性

图 2 比较了 5 种不同催化剂对 NO_x 的净化性能的空燃比范围即窗口宽度, 反应温度控制为 400℃, NO_x 的净化率超过 80%。实际使用中为使催化剂能保持在一个高效窗口内工作, 需要闭环电子控制燃油供给系统和氧传感器。

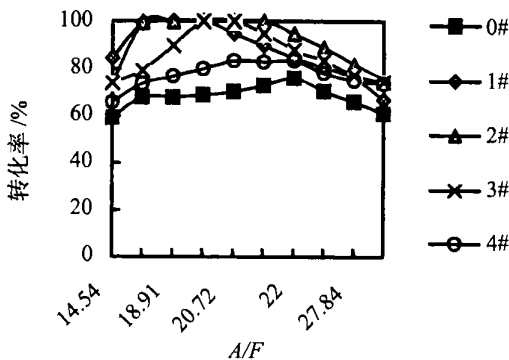


图 2 NO_x 的空燃比特性

Fig 2 NO_x conversion versus A/F

窗口越宽, 则表示催化剂的实用性能越好, 同时也对电控系统控制精度的要求越低。5 种催化

剂的窗口宽度比较结果为 2# > 1# > 3# > 4# > 0#。唯一不含 Rh 的 0# 催化剂在实验操作窗口内对 NO_x 的净化率不足 80%。值得注意的是, 随着 Rh 在活性组分中比重的增加, 欲使 NO_x 的净化率达到 80% 时的空燃比逐渐向贫燃区偏移。

2.2 催化剂净化 NO_x 的起燃特性

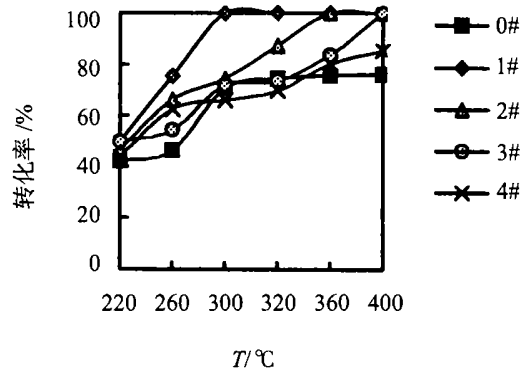


图 3 氮氧化物转化的温度特性曲线

Fig 3 NO conversion versus temperature

图 3 用 NO 的净化率与温度的关系表示不同 Pd/Pt/Rh 比催化剂的活性。起燃温度(Light-off temperature)表示了转化率随催化器入口温度 T_i

的变化,起燃温度特性是最常用的起燃特性评价方法,其试验方法也比较明确和易行。而转化率达到 50%、75% 和 80% 时所对应的温度分别称为起燃温度 T_{50} 、 T_{75} 和 T_{80} 。本实验就用起燃温度 T_{50} 考察催化剂对氮氧化物还原的低温起燃特性。显然 T_{50} 越低,催化器在汽车冷启动时越能迅速起燃。

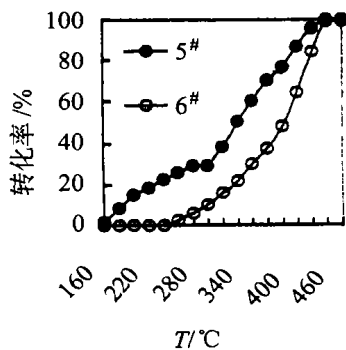
由图 3 可见, Rh 含量不同的 5 个催化剂的起燃温度 T_{50} 由低到高的顺序排列为 $1^\# < 2^\# \approx 3^\# < 4^\# < 0^\#$ 。5 种催化剂对 NO_x 的净化率由高到低排列为 $1^\# > 2^\# > 3^\# > 4^\# \approx 0^\#$, 其中 $1^\#$ 远远高于其它催化剂; 对应起燃温度 T_{75} 从低到高排列为 $1^\# < 2^\# < 3^\# < 4^\# < 0^\#$ 。比较结果表明,欲达到 NO 的起燃温度 T_{50} , 含 Rh 催化剂明显优于不含 Rh; 但是 Rh 含量也不是越多越好, $1^\#$ 含有适中的 Rh, 其起燃温度 T_{50} 最低, 低至 180°C 。与 Pd、Pt 相比, Rh 对 NO 的还原占优; 但 Rh 含量也不是与 NO 的净化效率正相关。三效催化剂 Pt/Pd/Rh 的三效性优于任何双组分和单组分的贵金属催化剂。当不同催化剂贵金属总负载量相同时, Rh 含量越高, Pd 和 Pt 的含量就降低。

据金钧等^[8]研究结果, La 和 Ce 等助催化剂可将电子反馈给 Pd, 当 Pd 含量发生改变时, 电子反馈情况也不同。故不同 Pd 含量的催化剂的三效性能也不同。其次, 贵金属之间的相干协同作用以及贵金属与助催化剂之间存在的相干作用也不可忽视^[9]。另外, 当 Pt 和 Pd 的含量降低时, 它们对 HC 和 CO 催化氧化的作用减弱, 而 HC 和 CO 恰恰是 NO 的还原剂, 因而同时 NO 的还原率也降低。

总之, 只有当活性组分的配比及结合方式最优时, 催化剂对 NO 的还原才能达到理想的效果。本实验所制备催化剂的 Rh 含量较高, 未能了解更低 Rh 含量的催化剂对 NO 的净化性能。然而就本文系列催化剂来说, 根据图 3 仍可知道, 当 Rh 含量控制在 0.25% ~ 0.43% 时, T_{50} 低于 200°C 。

2.3 催化剂老化结果

图 4 表示了 Rh 含量比 $0 \sim 4^\#$ 的更低的催化剂老化前后净化氮氧化物时的温度特性, 本实验老化是指将催化剂在 900°C 温度下焙烧 $3\text{h}^{[10]}$ 。



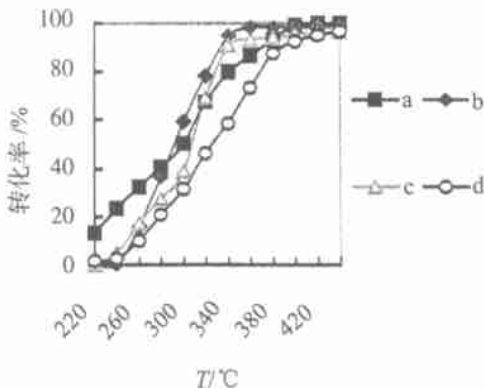
5[#]—新鲜催化剂; 6[#]— 900°C 焙烧 3h 后催化剂

图 4 催化剂老化前后温度特性曲线

Fig 4 NO conversion versus temperature

由图 4 可知, 催化剂经焙烧后, 对 NO_x 的净化能力出现一定劣化, 起燃温度 T_{50} 由 360°C 升高到 420°C ; T_{75} 由 425°C 升高到 460°C 。催化剂老化, 即整个催化剂逐渐丧失活性。老化的原因有热过程和非热过程 2 种, 前者指因金属微晶长大而引起活性催化中心数变化; 后者则是指因金属腐蚀、磨损和蒸发等方式逐渐损耗的现象。本文所述的是热老化, 而催化剂在以上的高温环境中, 氧化铝载体的比表面积急剧减少以及贵金属甚至稀土氧化物的烧结聚集, 从而引起催化剂活性降低。高温同时可以引起氧化铈等助催化剂的活性及储氧能力的降低。总之催化剂热失活的主要原因是活性组分的颗粒长大与聚集, 以及催化剂比表面积的损失造成的。

2.4 催化剂空速特性



a— 19000h^{-1} ; b— 38000h^{-1} ; c— 76000h^{-1} ; d— 152000h^{-1}

图 5 不同空速下催化剂净化氮氧化物的温度特性

Fig 5 NO conversion versus temperature at different space velocities

在催化剂的实际应用中, 希望用较小体积的催化剂实现较高的转化率, 以降低催化剂成本, 这就要求催化剂有很好的空速特性。图 5 表示了当空速从 19000h^{-1} 升高到 152000h^{-1} 时, 催化剂净化 NO 的起燃特性。即使是在空速达到 152000h^{-1} 时, 催化剂对 NO 的净化率达到 80% 时的温度为 370°C 。当温度升高到 440°C 时, NO 的净化率达到 96.4%, 这说明催化剂的在较高空速下仍能对 NO 有较佳的转化能力。

3 结语

本实验制备的催化剂在贫燃区对模拟排气中的 NO_x 净化性能良好, 具有宽的空燃比工作窗口, 低的起燃温度以及较强的热稳定性。在空速为 152000h^{-1} 时, 较低 Rh 含量催化剂的起燃温度 T_{80} 为 370°C , 当温度升高到 440°C 时, 贫燃条件下, 其对 NO_x 的净化率仍达 96.4%。

参考文献

- [1] L Diaz, I Schifter, *et al.* Optimizing automotive LPG blend for Mexico City[J]. *Fuel*, 2000 79: 79.
- [2] 蔡凤田, 谢素华, 王建晰, 等. 汽车排放污染物控制实用技术[M]. 北京: 人民交通出版社, 1999. 190
- [3] 杨妙梁. 汽车发动机与环境保护[M]. 北京: 中国物资出版社, 2001. 17, 450
- [4] Osamu Okada, Takeshi Tabata, Mikako Kokitsu, *et al.* Advanced catalyst for NO_x reduction using hydrocarbons from lean-burning gas engine[J]. *Applied Surface Science*, 1997, 121/122: 268.
- [5] Hideaki Muraki, Geng Zhang. Design of advanced automotive exhaust catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2000 63: 338
- [6] 汪文栋, 林培琰, 伏羲路, 等. 含铈、铈低贵金属含量三效催化剂的结构与性能[J]. *催化学报*, 1999 20(5): 526
- [7] 郭清华, 贺红军, 李鑫恒, 等. 负载型贵金属催化剂用于汽车尾气净化的实验研究[J]. *烟台大学学报(自然科学与工程版)*, 2000 13(2): 96
- [8] 金钧, 王道, 武少华. 铈、铈比对性能的协同效应[J]. *北京工业大学学报*, 2000 26(2): 68-69
- [9] Juan R Gonzalez-Velasco, Miguel A Gutierrez-Ortiz, Jean-Louis Mare, *et al.* Contribution of cerium/zirconium mixed oxides to the activity of a new generation of TWC[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 22: 167.
- [10] Juan R Gonzalez-Velasco, Juan A Botas, Raquel Freret, *et al.* Thermal aging of Pd/Pt/Rh automotive catalysts under a cycled oxidizing environment[J]. *Catalysis Today*, 2000 59: 396

Study on catalytic conversion of nitrogen oxides from emission of alternative fuel vehicles

FU Ming-li¹, YE Dai-qi¹, LIANG Hong²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, College of Paper and Environment Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Light Chemical Engineering Department, Guangzhou University, Guangzhou 510090, China)

Nitrogen oxides (NO_x), from emission of simulated LPG-fuelled vehicles, are studied on the topic of their catalytic conversion. The parameters, including the loading of precious metals in active components, air/fuel ratio, temperature, space velocity and thermal aging procedure, are investigated when de NO_x performance of catalysts is considered. The data obtained from the experiment indicate that high de NO_x efficiency of catalysts can be obtained under lean conditions, resulting in a relatively wider A/F window and lower light-off temperature with high thermal durability. As to the catalysts loaded with relatively lower rhodium content, with space velocity as high as 152000h^{-1} , catalytic activity, i. e. T_{80} gets to 370°C , and the NO_x conversion reaches 96.4% at temperature of 440°C .

Key words: alternative fuel vehicles; catalyst preparation; activity test; lean conditions; nitrogenoxides