

机动车尾气中碳烟与 NO_x 共同去除研究现状

郭明新 王鑫 阎柄辰 鲁之诚

淄博市环境污染防治中心 山东 淄博 255000

【摘要】：本文介绍了目前机动车尾气中碳烟颗粒与 NO_x 共同去除常用的催化剂，包括简单金属氧化物催化体系、复合氧化物催化体系、贵金属催化剂体系以及其他辅助催化体系。不同的催化体系具有自身的优缺点，简单金属氧化物和复合氧化物成本低、组分可变、结构可调，但抗硫抗水性稍差；贵金属成本较高，但在抗硫抗水性方面具有一定的优势。

【关键词】：机动车尾气；碳烟颗粒；NO_x；共同去除；DPNR

Research Status of Co-removal of Soot and NO_x from Motor Vehicle Exhaust

Mingxin Guo, Xin Wang, Bingchen Yan, Zhicheng Lu

Zibo Environmental Pollution Prevention and Control Center Shandong Zibo 255000

Abstract: This paper introduces the commonly used catalysts for the co-removal of soot and NO_x from motor vehicle exhaust, including simple metal oxide catalytic systems, composite oxide catalytic systems, noble metal catalyst systems and other auxiliary catalytic systems. Different catalytic systems have their own advantages and disadvantages. Simple metal oxides and composite oxides have low cost, variable components, and adjustable structures, but their sulfur resistance and water resistance are slightly worse. has certain advantages.

Keywords: Vehicle exhaust; Soot particles; NO_x; Co-removal; DPNR

1 前言

具有低油耗、高热效率柴油机有着良好的经济性和稳定性，因而被广泛应用于固定源及移动源的动力系统，特别是船舶动力、中重型载重货车。随着柴油机的广泛应用，其燃烧排放的碳烟颗粒（PM）、氮氧化物（NO_x）、碳氢化合物和一氧化碳等对环境和人类健康造成严重危害。其中碳烟颗粒与氮氧化物因其含量高及二者之间存在的 trade-off 效应，使得柴油车尾气净化难度增加。由于柴油机尾气为富氧环境，利用尾气中所含的碳烟颗粒（PM）和氮氧化物（NO_x）在该条件下发生氧化还原反应，得到两种无害的空气组分 CO₂ 和 N₂，是一种节能绿色的柴油机后处理技术。

Yoshida^[1]于1989年首次提出了“在富氧环境下用颗粒过滤器收集的PM来还原NO_x”的理念后，柴油机NO_x和碳烟颗粒的同时去除受到研究者的青睐，并对C-NO-O₂三组分之间反应的可能性展开了试验研究与探讨，结果表明这一想法是可行的，PM和NO_x能在同一催化床层上相同的温度范围内发生氧化还原反应，且NO_x的存在可提高碳烟颗粒氧化活性。因此，同时去除PM和NO_x且具备低温活性、高温稳定性、抗硫性、抗水性能等的催化剂成为研究的热点。

2 碳烟颗粒与 NO_x 共同去除研究现状

目前，针对柴油机碳烟颗粒与NO_x共同去除（Diesel Particulate NO_x Reduction, DPNR），研究较多的催化剂主要有简单金属氧化物催化体系（碱金属和碱土金属催化剂、过渡金属催化剂、稀土金属催化剂等）、复合氧化物催化体系（钙钛矿与类钙钛矿型催化剂、尖晶石型催化剂、分子筛型催化剂、水滑石与类水滑石型催化剂等）、贵金属催化剂体系（单一贵

金属催化剂、贵金属掺杂其他金属催化剂、双贵金属催化剂等）以及其他辅助催化体系。

2.1 简单金属氧化物催化体系

碱金属和碱土金属用于DPNR的目前主要是K，在与过渡金属（Fe, Cu, Co, Ni）结合形成的双金属催化剂中，K因表现出协同效应使得其催化活性提高。当温度高于250℃，KCo与KCu能显著地提高用碳还原NO_x的反应速率，KCo可将NO_x完全还原为N₂。此外，KCo使用寿命较长，而KCu催化剂随时间将会失活。通过对使用前和使用后的晶相比较，其反应机理可能为：金属首先被NO_x氧化成相应的金属氧化物，金属氧化物再被C还原成金属，从而形成一个闭合的氧化还原循环^[2]。但在模拟柴油车尾气的环境下，将KCu和KCo负载于β-沸石上用于DPNR反应，温度高于300℃后，负载于β-沸石上的KCu和KCo都具有很高活性。在含Cu的催化剂中，K₁Cu催化剂活性最好，K的添加可提高NO_x的还原，但对PM的燃烧没有显著影响。与Pt/β-沸石相比，K₁Cu/β-沸石在350℃具有更好的NO_x还原活性，450℃时也具有很高的碳烟氧化活性。在柴油车尾气DPNR反应中K₁Cu/β-沸石是具有潜力的催化剂^[3]。

α-Fe₂O₃可将柴油车尾气中的NO_x和PM同时转化为N₂和CO₂，颗粒物的起燃温度由无催化剂的370℃降低到250℃，而α-Fe₂O₃表面用碱金属K进行修饰后催化活性进一步提高，NO_x转化率提高，碳烟颗粒的起燃温度降低，其中Fe_{1.9}K_{0.1}O₃活性最强。但是由于表面的K烧结导致催化剂结构变化，使得Fe_{1.9}K_{0.1}O₃易老化，约在20个程序升温反应（TPR）后其活性降低，机理研究表明，在颗粒物表面形成的[CO]中间物是颗粒

物与 NO_x 的反应活性位^[4]。

CeO₂ 以及不同比例混合的 CeO₂-ZrO₂ 在 DPNR 的研究中, Ce_{0.76}Zr_{0.24}O₂ 在碳烟的氧化反应以及 DPNR 反应中的催化活性均较纯 CeO₂ 的有所提高^[5]。在除贵金属以外的其他过渡金属的研究中, Cu 在汽车尾气催化剂中备受关注, 由于具备快速氧化还原的能力 CeO₂ 也可以催化剂载体参与汽车尾气的催化反应, CuO/CeO₂ 在 DPNR 反应中表现出良好的催化活性^[6], 且通过溶液燃烧法制备的 CeO₂ 负载的纳米 CuO 活性优于纳米立方晶体结构的 CeO₂ 负载的 CuO。

2.2 复合氧化物体系

复合氧化物催化体系主要有尖晶石型 (AB₂O₄) 复合氧化物体系、钙钛矿型 (ABO₃) 复合氧化物催化体系、水滑石及类水滑石催化体系、分子筛催化体系。

2.2.1 尖晶石型 (AB₂O₄) 复合氧化物体系

Kagawa^[7]报道了尖晶石型 (AB₂O₄) 复合氧化物可催化共同除去 NO_x 和 PM, 并针对 ACr₂O₄ (A=Cu, Mg, Co, Mn), CoMn₂O₄, AFe₂O₄ (A=Cu, Co, Ni) 等一系列尖晶石型复合氧化物在 DPNR 反应中展开了研究, 其中 CuFe₂O₄ 有最高的 N₂ 选择性、最低的 N₂O 选择性、适中的碳烟燃烧温度。在 Cu-Fe 和 Cu-Cr 体系中, 与单一金属氧化物和机械混合氧化物进行催化性能比较, 尖晶石型复合氧化物提高了生成 N₂ 的选择性。在此基础上, 通过掺杂碱金属 (Li, Na, K, Cs), V 和 Pt 来修饰 CuFe₂O₄, 用以增强催化 NO_x 的活性和生成 N₂ 的选择性^[8], 发现 Cu_{0.95}K_{0.05}Fe₂O₄ 活性较高, 若在 CuFe₂O₄ 或 Cu_{0.95}K_{0.05}Fe₂O₄ 引入 Pt, 会使生成 N₂ 的选择性下降, 催化活性并没有发生任何改变。

将 Cu_{0.95}K_{0.05}Fe₂O₄ 负载于柴油机微粒过滤器和 γ -Al₂O₃ 小球上, 直接在柴油车尾气管上挂烟, 在 Cu_{0.95}K_{0.05}Fe₂O₄/DPF 上颗粒物的起燃温度是 250 °C, 使 NO_x 浓度下降 18%; 在 Cu_{0.95}K_{0.05}Fe₂O₄/ γ -Al₂O₃ 上颗粒物的起燃温度是 150 °C, 使 NO_x 浓度下降 30% 左右^[9]。通过纳米复刻法制备得到有序介孔 CuFe₂O₄ 及立方相晶相结构, 该晶相结构及介孔结构表面均一分散的钠物种和大比表面积极大提高碳烟的燃烧性能和 NO_x 还原为 N₂ 的选择性^[10]。

2.2.2 钙钛矿型 (ABO₃) 复合氧化物催化体系

Kagawa^[11]开展了钙钛矿型 (ABO₃) 复合氧化物同时催化除去 NO_x 和 PM 的研究, 且钙钛矿型 (ABO₃) 催化特性根据 A、B 位阳离子的不同而变化显著。其中 La_{0.9}K_{0.1}CoO₃ 能使碳颗粒起燃温度下降至 517K, Co, K/MgO 催化剂使碳颗粒在 651K 发生燃烧。

镧系钙钛矿型复合氧化物同时催化除去 NO 和 PM 研究中, 也可通过 A 位和 B 位的部分取代来提高催化活性。在 LaCoO₃ 催化剂中, 当 A 位被 Cs 部分取代, 且 La_{1-x}Cs_xCoO₃

中 x=0.2 时可获得较低的 PM 起燃温度和较高的 NO 转化率。但在 Cs 取代的氧化物中, 当 B 位被 Mn, Fe 取代时, 碳烟的起燃温度变化很小, NO 的转化率几乎不变。随 NO 浓度增高, NO 转化率降低, 但当 NO 浓度高于 1000ppm 时, 碳颗粒物的起燃温度将升高。该研究发现, 碳颗粒对 NO 的还原起了很大的作用, 而 NO 对碳颗粒物的燃烧影响很小。

高效多孔的钙钛矿型 La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ 在多相催化反应中表现出很好的催化活性, 在 DPNR 反应中, NO 转化为 N₂ 的最大转化率和碳颗粒的起燃温度分别为 54.8% 和 260 °C。NO_x 的去除率很高, 并且起燃温度也在柴油车排放尾气的温度 150~380 °C 之间。

在钙钛矿型复合氧化物的基础上, 类钙钛矿型复合氧化物的研究也开展起来。类钙钛矿结构可以认为是由钙钛矿结构基元同具有其他类型的结构基元结合在一起的超结构^[12]。具有 K₂NiF₄-型结构的纳米 La_{2-x}K_xCuO₄ 类钙钛矿型复合氧化物松接触时在 NO_x 和 PM 共同去除中表现出很好的催化活性, 在 La_{2-x}K_xCuO₄ 中, K 部分取代 A 位的 La 导致 Cu³⁺ 和非理想配比的氧的产生, 提高了催化剂的活性, 其中氧的空缺有利于提高 NO 和 O₂ 的吸附和活化。

钙钛矿型复合金属催化剂以其独特的物理化学与催化性能, 以及催化组分可变性, 不仅能有效催化去除 PM-NO_x, 同时被认为是具有巨大潜力的三效催化剂, 但是由于其低比表面积及固-固催化效率很低等限制了它的实际应用, 有待于进一步突破。

2.2.3 水滑石及类水滑石催化体系

水滑石和类水滑石复合氧化物广泛应用于催化和吸附等, 由于具备结构的、可设计性、层板组成的可调变性以及层间离子的可交换性等特点, 可以在水滑石层间引入 Cu、Co、Ni、Fe、Al 等多种组分, 故可以通过控制水滑石前体的金属阳离子的组成, 进而调变催化剂的结构、酸碱性、热稳定性和氧化还原性能等。以共沉淀法合成的含 Cu 类水滑石为前驱物, 制备具有介孔结构的 CuAlO 复合氧化物在紧接触和松接触条件下, 都具有较高的同时去除碳颗粒和 NO_x 的催化活性。500 °C 与 700 °C 焙烧所得 CoMgAlO 的 NO_x 去除活性优于 600 °C 与 800 °C 焙烧所得催化剂, Co₃O₄、CoAl₂O₄ 或 CoAl₂O₄ 类尖晶石型结构为碳颗粒氧化和 NO_x 还原的活性载体, K 的引入进一步提高碳烟的氧化和 NO_x 还原的活性。

2.2.4 分子筛催化体系

分子筛负载 Cu 的催化剂也用于 DPNR 的研究, 且离子交换法和浸渍法所得催化剂用于碳烟和 NO_x 共同去除的活性相近, 但由于浸渍法所得催化剂 NO 还原 N₂ 的选择性更高, 使其优于离子交换法。离子交换法制备的 Cu-ZSM-5 在活性炭还原 NO_x 的反应中, 会因 H₂O 和 SO₂ 的存在而中毒。

2.3 贵金属催化体系

Pt/Al₂O₃ 和 Pt-Ba/Al₂O₃ 用于 DPNR 的研究表明,两者都可在 O₂ 存在时、温度高于 350~400°C 的情况下,氧化碳颗粒,且 NO 的存在,可显著提高碳颗粒的燃烧,同时 NO 被氧化成 NO₂,产生的 NO₂ 又参与碳颗粒反应。Pt-Ba/Al₂O₃ 催化剂可以同时除去碳颗粒和 NO_x,尤其在碳颗粒氧化方面有很好的活性,但不能有效地去除 NO_x,碳颗粒的存在并不能提高 Pt-Ba/Al₂O₃ 对 NO_x 的存储还原性能。贵金属 Ir 在碳颗粒与 NO_x 共同去除中均表现出不错的活性,例如 Ir/γ-Al₂O₃,且 Ir/γ-Al₂O₃ 的催化活性优于 Pt/γ-Al₂O₃,且 Ir 可在 SO₂ 和富氧条件下成功的用于 NO 还原为 N₂ 的反应。双贵金属 Ru-Ir/TiO₂ 碳颗粒的氧化活性介于 Ru/TiO₂ 和 Ir/TiO₂,但 NO_x 去除活性高于两个单金属催化剂,Ru 与 Ir 的比例对其催化活性影响较大,Ru:Ir 比例为 9:1 时活性最佳。

2.4 其他辅助催化体系

将等离子体技术与催化剂结合,可借助等离子体进一步增强催化剂的选择性,对柴油机尾气中的 NO_x 和碳烟的去除都

有促进效应。La_{0.8}K_{0.2}MnO₃ 在碳烟和 NO_x 同时催化去除中表现出不错的活性,借助等离子体可进一步降低其碳烟的燃烧度,同时 NO 转化 N₂ 的效率也得到进一步提高。辅助催化体系可进一步提高催化剂的活性,但作为催化反应的核心依然是高效的催化剂,在此基础上,借助辅助技术进一步提高其活性。

3 结论

本文介绍了目前机动车尾气中碳烟颗粒与 NO_x 共同去除常用的催化剂,包括简单金属氧化物催化体系(碱金属和碱土金属催化剂、过渡金属催化剂、稀土金属催化剂等)、复合氧化物催化体系(钙钛矿与类钙钛矿型催化剂、尖晶石型催化剂、分子筛型催化剂、水滑石与类水滑石型催化剂等)、贵金属催化体系(单一贵金属催化剂、贵金属掺杂其他金属催化剂、双贵金属催化剂等)以及其他辅助催化体系。不同的催化体系具有自身的优缺点,简单金属氧化物和复合氧化物成本低、组分可变、结构可调,但抗硫抗水性稍差;贵金属成本较高,但在抗硫抗水性方面具有一定的优势。辅助催化体系在于借助等离子体等技术进一步在原催化剂的基础上提高催化活性。

参考文献:

- [1] K.Yoshida,S.Makino,S.Sumiya,G.Muramatsu and R.Helferich.SAE Paper,1989,No.892046.
- [2] N.Nejar,J.M.Garcia-Cortes,C.Salinas-Martinez.de Lecea,M.J.Illan-Gomez.Catal.Comm.2005,6:263~267.
- [3] N.Nejar,M.J.Illan-Gomez.Catal.Today.2007,119:262~266.
- [4] S.Kureti,K.Hizbullah,W.Weisweiler.Chem.Eng.&Tech.2003,26:1003~1006.
- [5] I.Atribak,A.Bueno-López,A.García-García.J.Catal.2008,259:123-132.
- [6] T.Andana,M.Piumetti,S.Bensaid,et al.Appl.Catal.B:Envir.2017,216:41-58.
- [7] W.F.Shangguan,Y.Teraoka,S.Kagawa.Appl.Catal.B:Envir.1996,8:217-227.
- [8] W.F.Shangguan,Y.Teraoka,S.Kagawa.Appl.Catal.B:Envir.1998,16:149~154.
- [9] 刘光辉,黄震,上官文峰,阎存仙.同时催化除去柴油机微粒和 NO_x 的试验研究(1).内燃机学报.2003,21:40~44.
- [10] 曾哲,朱志新,郭伟琦,江治,等.有序介孔 CuFe₂O₄ 同时催化去除碳烟与 NO_x.分子催化.2021,35:13-21.
- [11] Seong-Soo Hong,Gun-Dae Lee.Catal.Today.2000,63:397-404.
- [12] 杨向光,吴越.类钙钛石型复合氧化物——一种富有应用前景的功能材料.化学通报.1997,3:24-29.

作者简介:郭明新(1983-),女,汉族,籍贯:山东冠县,博士研究生,高级工程师,主要研究方向为环境催化、机动车尾气净化。