

# 稀燃发动机 $\text{NO}_x$ 存储还原技术研究进展

王建强, 王 远, 刘双喜, 马 杰, 高继东, 高海洋

(中国汽车技术研究中心, 天津 300016)

**摘要:** 在节能减排政策的推动下, 氮氧化物后处理技术的研究迅速兴起。存储还原(NSR)技术是非常前景的氮氧化物脱除技术。综述了近年来 NSR 催化剂的研究进展。重点概述了  $\text{NO}_x$  存储-还原技术过程原理和影响因素、NSR 催化剂的失活机制及再生、 $\text{NO}_x$  存储-还原性能的检测, 最后展望了 NSR 技术的发展前景。

**关键词:** 稀燃发动机;  $\text{NO}_x$ ; 存储还原

中图分类号: X788

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)04-0028-06

## Research progress in the $\text{NO}_x$ storage reduction technology from lean-burn engine

WANG Jian-qiang, WANG Yuan, LIU Shuang-xi, MA Jie, GAO Ji-dong, GAO Hai-yang

(China Automotive Technology & Research Center, Tianjin 300016, China)

**Abstract:**  $\text{NO}_x$  after-treatment technology is arisen at the driving of Energy Saver and Exhaust Reducer policy. The  $\text{NO}_x$  storage and reduction (NSR) technology will be the most promising way to reduce the  $\text{NO}_x$  emission from lean-burn engines. The main advances in different formulated NSR catalysts in the last decade are systematically reviewed in this paper. Special attentions are paid on the NSR reaction process, the NSR catalysts deactivation mechanism and its regeneration, the determination of the storage-reduction properties of the NSR catalyst. At last, the prospect of NSR technology is proposed.

**Key words:** lean-burn engine;  $\text{NO}_x$ ; storage reduction

为了提高机动车燃油利用率, 同时减少尾气污染物排放, 稀燃技术正越来越广泛地被机动车发动机设计和生产企业所采用。稀燃发动机稳定工作的空燃比为 23~27, 尾气中氧体积分数一般高于 5%, 具有节约燃料, 减少温室气体、CO 和颗粒物排放等优点; 但是, 过量氧的存在不可避免地造成了高浓度氮氧化物( $\text{NO}_x$ )的产生与排放。采用传统三效催化技术(TWC)无法有效解决氮氧化物的问题。针对富氧条件下  $\text{NO}_x$  脱除, 常见的方法包括  $\text{NO}_x$  催化分解、选择性催化还原技术(SCR)和  $\text{NO}_x$  存储还原技术<sup>[1-2]</sup>。在常温常压下,  $\text{NO}_x$  催化分解反应速度较慢; 而选择性催化还原技术需要额外提供还原剂, 且活性温度窗口较窄, 催化剂耐水热稳定性较差。日趋严格的排放法规给尾气净化技术提出了更高的要求 and 迫切的技术需求, 研究开发富氧条件下机动车尾气中氮氧化物的脱除(脱硝)技术成为当务之急。

## 1 NSR 反应过程原理

1996年, 日本丰田公司提出了氮氧化物存储还原( $\text{NO}_x$  Storage Reduction, NSR)的技术思路<sup>[3]</sup>。NSR 材料的工作原理如图 1 所示: 在稀燃(氧化性)阶段,  $\text{NO}_x$  经吸附、氧化和扩散等过程, 最后以盐类

形式被存储于材料中<sup>[4]</sup>。NSR 技术因具有脱硝效率较高、不外加还原剂和开发成本较低等优点, 而成为适用于稀燃汽油机和轻型柴油机的一种脱硝手段。

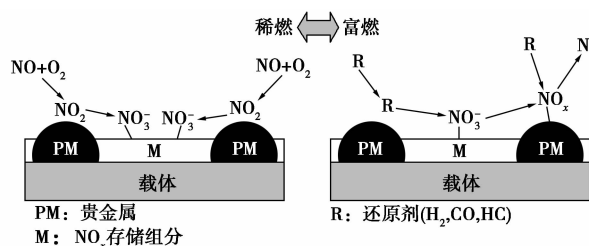


图 1 NSR 技术原理

$\text{NO}_x$  存储还原过程是周期循环的, 在较长的稀燃阶段,  $\text{NO}_x$  首先吸附在催化剂表面, 并最终形成硝酸盐或亚硝酸盐的形式存储在催化剂上, 在交替进行的短暂富燃阶段下, 还原剂将  $\text{NO}_x$  还原为  $\text{N}_2$  等气体, 并使催化剂表面恢复为初始的状态, 继续进行下一轮的循环。存储还原过程可简单概括为以下 5 个反应步骤:

(1)  $\text{NO}$  氧化为  $\text{NO}_2$ 。

尾气中  $\text{NO}_x$  主要以  $\text{NO}$  的形式存在, 但  $\text{NO}_2$  比  $\text{NO}$  更易于有效吸附, 或者说在  $\text{NO}_x$  吸附过程中,  $\text{NO}_2$  是必须的中间体, 这就需要贵金属成分将  $\text{NO}$

氧化为 NO<sub>2</sub>。贵金属的性质对 NO 的氧化活性起决定作用。Amberntsson 等<sup>[5]</sup>和 Salasc 等<sup>[6]</sup>研究表明,相对于 Pd 和 Rh, Pt 具有较好的 NO 氧化活性。此外,载体属性对 NO 氧化活性也有较大影响。Xue 等<sup>[7]</sup>研究了不同载体(ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>)负载贵金属 Pt 后的 NO 氧化活性,相对于其他载体,NO 及 NO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 键较弱,因此吸附的 NO 更易于迁移、氧化。最后,存储组分负载量以及贵金属、载体、存储成分之间的相互作用对 NO 的氧化也有一定的影响。

NO 氧化为 NO<sub>2</sub> 包括 Eley-Rideal 和 Langmuir-Hinshelwood 机理<sup>[4]</sup>。前者认为,NO 以气相分子形式在 Pt 活性位上参与反应,反应过程中包括了 O<sub>2</sub> 的吸附、脱附,NO 的吸附、脱附及氧化和 NO<sub>2</sub> 的吸附、脱附。后者机理认为,反应过程中还包括了低温时 NO<sub>2</sub> 的分解反应,因此低温时 O<sub>2</sub> 从 Pt 活性位上的脱附过程是速率控制步骤。

(2) NO 或 NO<sub>2</sub> 以硝酸盐或亚硝酸盐的形式存储到催化剂表面上。

气体组成、反应温度及催化剂组成对存储特性也有很大的影响。Erkfeldt 等<sup>[8]</sup>和 Rodrigues 等<sup>[9]</sup>研究表明,NO<sub>2</sub> 是 NSR 催化剂表面吸附的中间体;而对于 NO,即使在 O<sub>2</sub> 存在下也未发现有吸附存在。此外,当气氛中含有 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 或 O<sub>2</sub> 时,由于存在活性吸附位的竞争,因而对 NO<sub>x</sub> 的吸附产生较大影响。Liett 等<sup>[10]</sup>研究表明,CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 存在时,对存储组分的存在形态[BaO、Ba(OH)<sub>2</sub>、BaCO<sub>3</sub>]及稳定性有较大影响,最终影响到 NO<sub>x</sub> 吸附速率。此外,H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 共存时大大减少了催化剂表面碳酸盐的生成量,有助于减小 CO<sub>2</sub> 对 NO<sub>x</sub> 吸附的负影响。氧浓度的大小影响到 NO 的氧化过程及硝酸盐的热稳定性,因此也会对 NO<sub>x</sub> 吸附过程有较大影响。

NSR 催化剂活性与温度之间呈火山型曲线关系,在 350~380℃ 温度区间具有较高的活性;归因于 NO<sub>x</sub> 存储过程 2 个竞争性趋势,即随着硝酸盐或亚硝酸盐稳定性的减弱,NO<sub>x</sub> 吸附速率增加,同时整个存储性能会降低<sup>[11]</sup>。

关于 NSR 催化剂存储机理主要有 3 种<sup>[4]</sup>:①认为在 Pt 和 Ba 界面上,NO 以硝酸盐和亚硝酸盐的形式存储在与 Pt 相邻的 Ba 活性位上,随后亚硝酸盐被氧化为硝酸盐。而在不与 Pt 相邻的 Ba 活性位上,只有 NO<sub>2</sub> 被吸附,并以硝酸盐的形式存储。②引入了硝酸盐溢流的概念,在与 Pt 相邻的吸附活性位周围有大量的 NO 和 O<sub>2</sub> 存在,活性位会迅速达

到饱和。随着存储过程的继续进行,形成的硝酸盐逐渐迁移到与 Pt 相距较远的 Ba 活性位上。③将贵金属 Pt 分为 2 部分,第一部分的 Pt 与 Ba 相距较远,只参与 NO 的氧化;与 Ba 相距较近的第二部分的 Pt,既参与 NO 氧化反应,将氧化后的 NO<sub>2</sub> 存储在附近的 Ba 活性位上,又将形成的亚硝酸盐氧化为硝酸盐。

综上所述,NO<sub>x</sub> 吸附过程可被概括为:BaO、Ba(OH)<sub>2</sub>、BaCO<sub>3</sub> 在催化剂表面同时存在,决定了 NSR 催化剂的存储性能。NO<sub>x</sub> 吸附的前后次序为:BaO > Ba(OH)<sub>2</sub> > BaCO<sub>3</sub><sup>[4]</sup>。

(3) 反应气氛转化为富燃条件,引入还原剂。

催化剂的存储能力需要周期再生,并且存储的 NO<sub>x</sub> 也要还原为 N<sub>2</sub>。因此,必须将反应气氛切换至富燃,引入还原剂。加入的还原剂主要起到 3 种作用,首先消耗掉气氛中多余的 O<sub>2</sub>,将气氛转化为还原气氛;其次与催化剂表面的氧或氧化物反应;最后将 NO<sub>x</sub> 还原为 N<sub>2</sub> 等气体,加入还原剂的量必须保证充足。

H<sub>2</sub> 是最有效的还原剂,CO 和丙烯在低温时活性比 H<sub>2</sub> 差,在温度较高时,活性与 H<sub>2</sub> 相当<sup>[12]</sup>。此外,CO 除了可以作为还原剂外,还可以发生水煤气反应生成 H<sub>2</sub>,H<sub>2</sub> 既可作为还原剂,也可以促进催化剂的再生。

目前,采用 3 种策略引入还原剂<sup>[4]</sup>:第 1 种策略采用在催化器前端尾气中直接喷入燃油,燃油在催化剂上会发生重整、裂化及部分氧化反应产生还原剂。第 2 种策略采用对燃油进行连续性或周期性处理,发生重整或部分氧化反应,生成 H<sub>2</sub>、CO 或小分子碳氢物种还原剂。第 3 种策略配合稀燃发动机本身,在富燃条件下间歇产生还原剂。

(4) NO<sub>x</sub> 脱附。

催化剂再生包括 NO<sub>x</sub> 的脱附及 NO<sub>x</sub> 的还原转化。如果 NO<sub>x</sub> 不能在催化剂表面完全脱附,将降低 NO<sub>x</sub> 的存储能力。有 2 种因素导致了 NO<sub>x</sub> 的脱附,第一个原因是由于体相中或吸附在催化剂表面上的还原剂发生氧化反应,放出大量的热,随着温度的升高,存储的硝酸盐稳定性逐渐下降,导致 NO<sub>x</sub> 的脱附;另一个原因是在富燃气氛下,由于有大量的还原剂加入,使催化剂处于一种还原气氛中,降低了硝酸盐的稳定性,导致硝酸盐的分解。NO<sub>x</sub> 从催化剂表面脱附,与 NO<sub>x</sub> 的吸附类似,温度、气体组成、贵金属、存储成分以及载体对 NO<sub>x</sub> 的脱附过程都有很大的影响<sup>[4]</sup>。研究表明,高温区(>400℃),NO<sub>x</sub> 脱附

容易发生,因此  $\text{NO}_x$  脱附及硝酸盐的分解速率明显大于  $\text{NO}_x$  还原速率。在低温区, $\text{NO}_x$  脱附与  $\text{NO}_x$  在贵金属活性位上的吸附量成正比。与吸附过程相似,不同气体( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) 存在时对  $\text{NO}_x$  脱附的影响归因于在催化剂表面的竞争性吸附。

(5)  $\text{NO}_x$  还原为  $\text{N}_2$  等气体。

在这个过程中,催化剂必须在短暂的富燃阶段将大量的  $\text{NO}_x$  还原,并且要求催化剂有较高的选择性,减少副产物的产生。与 TWC 中  $\text{NO}_x$  的还原过程相比,富燃条件下  $\text{NO}_x$  的还原过程与此类似;与 TWC 不同之处在于,NSR 催化剂需要在短时间内还原完毕存储的  $\text{NO}_x$ 。存在 2 种解释这种差异性:相对于  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  而言,碱金属或碱土金属的存在,加速了  $\text{NO}_x$  的还原;此外,还原气相中存在的  $\text{NO}_x$  与存储在催化剂表面的  $\text{NO}_x$  过程有较大差异,在稀富燃切换阶段,催化剂仍处于稀燃气氛中,但是此时已经有大量的还原剂存在,会促进  $\text{NO}_x$  的还原<sup>[4]</sup>。

## 2 NSR 催化剂

NSR 材料主要由载体、存储组分和活性组分构成。载体多为含镁、铝、钨、锆、硅等元素的氧化物和复合氧化物;存储组分通常是碱(土)金属化合物,其中以钡基化合物研究最多;活性组分通常是贵金属。典型的 NSR 体系为  $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化体系。

### 2.1 贵金属

贵金属作为活性组分,其作用是在稀燃阶段将尾气中  $\text{NO}$  氧化为  $\text{NO}_2$ ,提高  $\text{NO}_x$  的存储能力,富燃阶段与还原剂一起将释放出的  $\text{NO}_x$  还原为  $\text{N}_2$  等气体,常用的贵金属是  $\text{Pt}$ ,通常加入  $\text{Rh}$  来促进  $\text{NO}_x$  的还原。一些 NSR 催化剂包含其他贵金属或贵金属混合物组分,表现出不同的催化活性。Theis 等<sup>[13]</sup> 对不同贵金属作为  $\text{NO}_x$  储存-还原催化剂的研究发现: $\text{Pt}$  在贫燃条件下对  $\text{NO}_x$  的氧化活性较好, $\text{Rh}$  在富燃条件下则表现出更高的  $\text{NO}_x$  还原活性。 $\text{Pt}/\text{Rh}$  双贵金属催化剂表现出较高的低温活性及热稳定性。Amberntsson 等<sup>[5]</sup> 对  $\text{Pt}/\text{Rh}$  和单  $\text{Pt}$  催化剂的  $\text{NO}_x$  储存-还原性能及耐硫性能研究表明, $\text{Pt}-\text{Rh}$  双贵金属催化剂的  $\text{NO}_x$  储存量比  $\text{Pt}$  催化剂少,但整体催化性能更优且更容易脱硫再生。研究表明,不同贵金属催化剂的储存活性顺序为: $\text{Pt}/\text{Rh} > \text{Pd}/\text{Rh} > \text{Pd}$ 。Abdulhamid 等<sup>[14]</sup> 研究  $\text{Pd}$ 、 $\text{Rh}$  或  $\text{Pd}-\text{Rh}$  3 种贵金属体系的 NSR 性能,结果表明: $\text{Pd}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂具有较高的存储还原能力, $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的还原能力虽比  $\text{Pd}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Rh}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

差,但有最好的存储能力。 $\text{Rh}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂具有最低的存储能力,但具有相对高的还原能力。 $\text{Rh}$  基催化剂由于生成较多的  $\text{NO}_2$  具有最好的储存能力,但是贵金属  $\text{Rh}$  昂贵的价格限制了它成为 NSR 催化剂的主要成分,因此  $\text{Pt}$  一直用作 NSR 催化剂的主要活性组分。

Amberntsson 等<sup>[15]</sup> 采用原位 DRIFTS 方法分别研究了  $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pd}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Rh}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  体系在不同还原气氛下( $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ )  $\text{NO}_x$  存储还原过程的表面反应,结果表明,用  $\text{CO}$  作为还原剂时, $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的还原能力低于  $\text{Pd}$  和  $\text{Rh}$  负载的样品,这归因于  $\text{CO}$  与  $\text{Pt}$  之间较强的相互作用。用  $\text{H}_2$  为还原剂时,不同样品的还原能力相似。DRIFTS 结果表明,在  $\text{CO}$  和  $\text{C}_3\text{H}_6$  为还原剂的情况下,在  $\text{Ba}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的活性位上发现有异氰酸盐的形成,说明存储的  $\text{NO}_x$  在这 2 种还原气氛下的反应路径是一样的,但是在  $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  样品上异氰酸盐的峰强度明显低于  $\text{Pd}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Rh}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  样品,而且在  $\text{Pt}$  负载的样品中,硝酸盐和亚硝酸盐的峰强减小, $\text{BaCO}_3$  的峰值低于  $\text{Pd}$  和  $\text{Rh}$  负载的样品,说明在  $\text{Pt}$  负载的样品中有较少的  $\text{Ba}$  参与了反应。

贵金属本身性质包括前驱体、粒度大小、分散度等,对 NSR 催化活性存在较大的影响。Abdulhamid 等<sup>[16]</sup> 对不同  $\text{Pt}$  前驱体对 NSR 催化性能的影响研究表明,不同  $\text{Pt}$  前驱体活性顺序为: $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2 > \text{H}_2\text{Pt}(\text{Cl})_6$ , 归因于催化剂表面的不同  $\text{Pt}$  分散度。Abdulhamid 等<sup>[14]</sup> 对  $\text{Pt}$  颗粒大小对 NSR 催化活性的影响研究表明, $\text{Pt}$  晶粒小的催化剂,NSR 转化率高。因此在高温时必须采取手段抑制  $\text{Pt}$  的烧结,防止晶粒的长大。

### 2.2 存储组分

碱金属和碱土金属由于具有较强的碱性,主要作为 NSR 催化剂的存储组分。虽然碱金属的存储能力和耐硫性比碱土金属好,但是碱金属的碱性较强,不利于富燃阶段  $\text{NO}_x$  的释放,另外碱金属具有较低的热稳定性,在  $750^\circ\text{C}$  以上,稳定性明显下降,会从催化剂上脱离;其次碱金属易溶于尾气中凝聚的水,当汽车由冷态热启动时会导致催化剂结构坍塌<sup>[17-18]</sup>。此外,一些过渡金属作为存储成分加入到  $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$  体系中制成双金属或多金属协同存储催化剂,对  $\text{NO}_x$  具有较高的活性;此外,添加过渡金属后对抗硫性能有一定的促进作用。Wang 等<sup>[19]</sup> 研究表明,添加  $\text{Co}$  后,在  $250 \sim 400^\circ\text{C}$  表现出较高的

NO 氧化活性及 N<sub>2</sub> 选择性。但是关于热稳定性及抗硫中毒性能还有待进一步考察。目前,用的最多的存储成分是 Ba,而且不同 Ba 负载量的样品,存储还原性能会有很大的差别。

存储组分的自身性质,包括 Ba 盐前驱体及 Ba 的负载量对 NSR 性能有很大的影响。不同前驱体影响焙烧后 Ba 所存在的状态(分别以 BaO 和 BaCO<sub>3</sub> 为主),贵金属、存储组分和载体之间的相互作用,最终影响了 NSR 活性。此外,由于 Ba(Ac)<sub>2</sub> 的水溶性高于 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,更易于负载和控制负载量,因此常用的前驱体是 Ba(Ac)<sub>2</sub>。Piacentini 等<sup>[20]</sup>对不同 Ba 负载量对催化剂存储能力的影响研究表明,负载量在 4.5% ~ 28.0% 时 BaCO<sub>3</sub> 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上呈现多层分布,即负载量较低时,BaCO<sub>3</sub> 高度分散在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上,并与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体紧密接触,导致活性碳酸钡的热稳定太低;而负载量较高时,大部分的 BaCO<sub>3</sub> 以活性差的体相晶型的 BaCO<sub>3</sub> 形式存在,并且负载量较高时具有很大的质量传递阻力。

### 2.3 载体

载体作为整个催化剂的骨架,应该具有较高的比表面积和稳定性,稳定性不仅包括热稳定性,还包括化学稳定性和耐硫中毒能力。此外,在特定条件下,载体也能够储存 NO<sub>x</sub>。目前研究较多的载体是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,由于 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在高温下容易发生相变或与 NO<sub>x</sub> 吸附组分 Ba 反应生成尖晶石结构的 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,导致 NO<sub>x</sub> 的储存活性位损失,且其抗硫性有待提高。因此需添加一些助剂以提高催化剂的热稳定性和抗硫性。研究者将目光转向 CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 等新型 NSR 催化剂载体<sup>[21-24]</sup>。Mg-Al-O 类水滑石作为载体是近年 NSR 催化剂研究的热点,较 BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有低温转化性能好、抗硫中毒能力强等优点<sup>[25]</sup>。

Piacentini 等<sup>[22,26]</sup>对不同载体 NSR 催化剂的存储能力研究表明,发现催化剂的存储能力与载体种类和 Ba 负载量都有关系,当 Ba 负载量低于 10% 时,CeO<sub>2</sub> 作为载体表现出最好的存储性能;当 Ba 负载量在 10% ~ 22% 时,ZrO<sub>2</sub> 作为载体表现出最好的活性;Ba 负载量为 28% 时,ZrO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体的催化剂有较好的活性;而以 SiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂具有很低的存储性能,这归因于载体的酸碱性影响 Ba 的存在形态,最终影响了 NSR 活性。Piacentini 等<sup>[22]</sup>对不同载体 NSR 催化剂的活性研究表明,CeO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体的催化剂的活性较好,而 ZrO<sub>2</sub> 为载体的催化剂在通入第一个交替脉冲时的活性很

好,但是随着存储 NO<sub>x</sub> 的增多,还原能力下降,这归因于较低比表面载体使贵金属的活性位被填埋,导致还原能力下降。

为了提高 NSR 催化剂的抗硫中毒和促进硫再生的能力,研究者对 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 二元载体的 NSR 活性进行了广泛研究。Strobel 等<sup>[27]</sup>对负载在 Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 的不同 Pt/Ba 催化剂 NSR 活性研究表明,在 300℃,所有催化剂的 NO<sub>x</sub> 转化率特别低,归因于低温时贵金属 Pt 的还原能力太低;在 300 ~ 400℃,NO<sub>x</sub> 转化率随 CeO<sub>2</sub> 含量的增加而下降,归因于富氧阶段 CeO<sub>2</sub> 放出的氧起到抑制作用,或者是形成了氧化态的 Pt,这种氧化态的 Pt 不利于 NO<sub>x</sub> 的还原。Yamazaki 等<sup>[28]</sup>对不同质量比例混合的 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 混合物为载体的 NSR 催化剂活性和抗硫性研究表明,富 TiO<sub>2</sub> 催化剂表现出好的活性,在高温段含有 70% ZrO<sub>2</sub> 的催化剂活性最好;TiO<sub>2</sub> 为载体催化剂能有效地抑制 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的生成,而 ZrO<sub>2</sub> 为载体的催化剂能防止 K 和载体发生固态反应;在 70% ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂中,由于硫中毒或固态反应而引起 K 的失活程度得到了最好的抑制(只有 40% 的 K 失活),而且由于锆和钛的均匀分散,使载体具有最大的酸性,使硫化物更易脱附。

为了提高催化剂的 NSR 活性及抗硫中毒的能力,许多研究者对常用的 NSR 催化剂进行了掺杂改性研究,研究较多的掺杂元素有 Co、Mn、Cu、Fe。Park 等<sup>[29]</sup>和 Vijay 等<sup>[30]</sup>对 Co 掺杂体系 NSR 性能研究表明,Co 掺杂能够提高催化剂的存储能力;此外,Co 可以部分取代贵金属,从而降低催化剂的使用成本。Yamazaki 等<sup>[31]</sup>对 Fe 掺杂体系 NSR 活性研究表明,Fe 掺杂促进了 NSR 活性。但经过多个氧化还原测试后,Fe/FeO<sub>x</sub> 晶格矩阵会包裹贵金属,降低了 Pt-Ba 的相互作用,从而导致催化剂的活性下降。Hammache 等<sup>[32]</sup>对 Cu 掺杂 NSR 体系活性研究发现,Cu 的引入提高了催化剂的耐硫性,在 SO<sub>2</sub> 存在的情况下,Cu 掺杂的催化剂的存储能力仍然高于不掺杂的催化剂。

从 20 世纪 90 年代开始,钙钛矿催化剂被广泛研究作为贵金属催化剂的替代品。在汽车尾气净化中,钙钛矿被研究作为 CO 和 HC 氧化及 NO 还原的催化剂。Kim 等<sup>[33]</sup>最新提出以钙钛矿代替传统 NSR 催化剂,结果表明,La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> 催化剂表现出较好的 NO<sub>x</sub> 氧化活性,La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> 催化剂具有与 Pt 基催化剂相似的 NO<sub>x</sub> 还原性能。

### 3 NSR 催化剂的失活

NSR 催化剂的失活主要包括硫中毒、积碳、热老化等原因,这些因素制约了 NSR 催化剂的发展和商业化。

#### 3.1 硫中毒及再生

尾气中的 S 主要来自于燃料和润滑油,在稀燃发动机的尾气中, S 主要以  $\text{SO}_2$  的形式存在。S 与 Ba 结合的能力远远大于  $\text{NO}_x$  与 Ba 的结合能力,而且形成的  $\text{BaSO}_4$  非常稳定,不容易分解;另外, S 也会与  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  反应生成  $\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{CeSO}_4$ ,大大降低了  $\text{NO}_x$  的存储还原能力。在稀燃条件下,尽管 Pt 可能会参与 S 的氧化过程,但是通常不会明显地观察到 Pt 的中毒;在稀/富燃转化阶段, Pt 上吸附的 S 会迁移到催化剂的其他组分上。当  $\text{SO}_2$  的含量较低时, S 会在催化剂的表面与存储成分 Ba 反应生成  $\text{BaSO}_4$ ;当 S 含量较高时,形成大块的  $\text{BaSO}_4$ 。

S 中毒的催化剂需要进行再生来提高其活性,但是再生操作通常需要较高的温度和较长的时间,较高的温度可能会导致催化剂老化失活,而较长的时间会引起燃料的浪费。丰田公司在 S 中毒的再生方面取得了很大的进步,采用  $\text{H}_2$  作还原剂,可以提高 S 中毒催化剂的再生效率。当还原剂采用 HC,可以在催化剂中加入  $\text{Rh}/\text{ZrO}_2$ ,促进水蒸气重整反应的进行,生成大量的  $\text{H}_2$ <sup>[34]</sup>;另外将整体催化剂的孔道由四边形改为六边形,可以改善涂层的分布,提高再生能力<sup>[35]</sup>。

#### 3.2 热失活及热老化产物的再生

催化剂脱硫再生需要较高温度,另外在  $\text{NO}_x$  还原过程,由于 HC、CO 或  $\text{H}_2$  的氧化会放出的大量的热,导致催化剂表面局部过热,使催化剂发生热失活现象。热失活后的样品,存储还原能力降低。

在热失活过程中,主要包括 2 种类型:一种是催化剂经过热处理后,会使载体的微观结构发生明显变化,小孔被堵塞或者小孔长大形成大孔,降低了催化剂的比表面和孔体积,而且热处理导致存储组分和贵金属颗粒长大,从而降低 Ba 组分和贵金属的分散度<sup>[36]</sup>。另外一种是由于高温时催化剂不同组分之间发生相互作用形成复合氧化物,载体会与存储组分发生固态反应形成二元复合氧化物,贵金属会与存储成分以及载体反应形成二元甚至三元复合氧化物,这些因素综合导致催化剂的存储还原能力显著降低。

对于催化剂烧结而引起的失活,解决办法是通

过改变制备方法提高催化剂的热稳定性,并且使贵金属高度分散在催化剂表面。而对于催化剂不同组分在高温时的相互作用形成复合氧化物而导致的失活,解决方法是使形成的复合氧化物在尾气气氛下分解为有效的存储物质,或者是通过一定方法抑制复合氧化物的生成。Casapu 等<sup>[37]</sup>对二元复合氧化物  $\text{BaCeO}_3$  和  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  在汽车尾气成分  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  存在气氛下的稳定性进行了研究,发现在室温、水存在的条件下  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  会发生水解反应;在  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NO}_2$  都存在的条件下,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  转化为  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,而  $\text{BaCeO}_3$  在  $300 \sim 500^\circ\text{C}$  时与  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NO}_2$  反应生成  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{CeO}_2$ 。 $\text{CO}_2$  气氛下生成  $\text{BaCO}_3$  和  $\text{CeO}_2$ 。Strobel 等<sup>[38]</sup>发现  $\text{CO}_2$  的存在可以抑制  $\text{BaCeO}_3$  的生成。

### 4 氮氧化物存储还原性能检测

采用 NSR 传感器可以用于检测 NSR 性能,判断 NSR 催化器的活性;此外,NSR 传感器起到氧传感器的功能,用于再生过程的控制<sup>[39]</sup>。NSR 传感器由 2 部分构成,底部为铝基涂层,具有铂电阻结构;叉指电极沉积于涂层上面。电阻和叉指电极表面覆盖有商业 Ba 基 NSR 催化剂涂层,其中包括贵金属和氧化铈等。传感器上部还包括温度和加热传感器,用于控制传感器在一定的温度下运行。

NSR 传感器测量原理基于在一定的频率范围内 NO 吸附量与电化学阻抗存在对应关系。首先,需要建立电化学阻抗与  $\text{NO}_x$  浓度、温度关系及频率关系数据库。应用并-串联等效原理,对于动态响应过程,只考察某一指定频率的电化学阻抗。通常用复数阻抗  $|Z|$  来表示。当温度发生变化时,阻抗变化可以按照公式(1)计算:

$$S(T) = \frac{|Z_A(T)| - |Z_B(T)|}{|Z_A(350^\circ\text{C})| - |Z_B(350^\circ\text{C})|} \quad (1)$$

低温时 NO 转化为  $\text{NO}_2$  过程较慢,因此形成硝酸盐的量较少;高温时,硝酸盐发生分解,使得反应  $\text{BaCO}_3 + 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2$  向左进行。

### 5 展望

采用稀薄燃烧技术是今后发动机的主要发展方向,解决稀薄燃烧条件下的  $\text{NO}_x$  排放问题是制约稀燃技术发展的关键。此外,随着排放法规的日益严格,开始关注温室气体  $\text{CO}_2$  的排放问题,采用稀燃技术可以大大减少  $\text{CO}_2$  的排放量。相对于其他  $\text{NO}_x$

后处理技术,NSR技术的最大优点在于不需要外加还原剂,较好地解决了低温尤其是冷启动与怠速行驶时 NO<sub>x</sub> 与未燃 HC 的排放,是轻型柴油车满足欧 V 的 NO<sub>x</sub> 控制首选技术。针对 NSR 技术现存的问题,未来的研究集中在以下几个方面<sup>[2,40]</sup>:①NSR 催化材料方面,优化经典催化体系及新型材料设计,优化贵金属组成,降低成本;②拓宽活性温度窗口,提高抗硫、热老化性能;③简化 NSR 再生策略,优化控制稀、富燃时间及稀、富燃时间间隔;④NSR 技术与 TWC、DOC(Diesel Oxidation Catalyst)及 SCR 技术的匹配研究。

### 参考文献

- [1] Johnson T V. Diesel emission control in review[J]. SAE Paper, 2009-01-0121, 2009.
- [2] Johnson T V. Review of diesel emissions and control[J]. SAE Paper, 2010-01-0301, 2010.
- [3] Miyoshi N, Katoh K, Tanaka T, *et al.* Development of new concept three-way catalyst for automotive lean-burn engines[J]. SAE Paper, 950809, 1995.
- [4] Epling W S, Campbell L E, Yezerets A, *et al.* Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO<sub>x</sub> storage/reduction Catalysts[J]. Catalysis Reviews Science and Engineering, 2004, 46(2): 163-245.
- [5] Amberntsson A, Fridell E, Skoglundh M. Influence of platinum and rhodium composition on the NO<sub>x</sub> storage and sulphur tolerance of a barium based NO<sub>x</sub> storage catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(3): 429-439.
- [6] Salace S, Skoglundh M, Fridell E. A comparison between Pt and Pd in NO<sub>x</sub> storage catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 36(2): 145-160.
- [7] Xue E, Seshan K, Ross, J R H. Roles of supports, Pt loading and Pt dispersion in the oxidation of NO to NO<sub>2</sub> and of SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub>[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1996, 11(1): 65-79.
- [8] Erkkfeldt S, Jobson E, Larsson M. The effect of carbon monoxide and hydrocarbons on NO<sub>x</sub> storage at low temperature[J]. Topics in Catalysis, 2001, 16/17(1/4): 127-131.
- [9] Rodrigues F, Juste L, Potvin C, *et al.* NO<sub>x</sub> storage on barium-containing three-way catalyst in the presence of CO<sub>2</sub>[J]. Catalysis Letters, 2001, 72(1/2): 59-64.
- [10] Liett L, Forzatti P, Nova I, *et al.* NO<sub>x</sub> Storage Reduction over Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2001, 204(1): 175-191.
- [11] Fridell E, Skoglundh M, Westerberg B, *et al.* NO<sub>x</sub> Storage in Barium-Containing Catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1999, 183(2): 196-209.
- [12] Scholz C M L, Maes B H W, de Croon M H J M, *et al.* Influence of reducing agent(CO, H<sub>2</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) and of H<sub>2</sub>O on NO<sub>x</sub> reduction on a Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 332(1): 1-7.
- [13] Theis J R, Ura J A, McCabe R W. The effects of platinum and rhodium on the functional properties of a lean NO<sub>x</sub> trap[J]. SAE Paper, 2007-01-1055, 2007.
- [14] Abdulhamid H, Jazaer Dawody, Erik Fridell, *et al.* A combined transient in situ FTIR and flow reactor study of NO<sub>x</sub> storage and reduction over M/BaCO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Pt, Pd or Rh) catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2006, 244(2): 169-182.
- [15] Amberntsson A, Skoglundh M, Ljungström S, *et al.* Sulfur deactivation of NO<sub>x</sub> storage catalysts: influence of exposure conditions and noble metal[J]. Journal of Catalysis, 2003, 217(2): 253-263.
- [16] Abdulhamid H, Fridell E, Skoglundh M. The reduction phase in NO<sub>x</sub> storage catalysts: Effect of type of precious metal and reducing agent[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 62(3/4): 319-328.
- [17] Prinetto F, Manzoli M, Morandi S, *et al.* Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NSR Catalysts: Characterization of Morphological, Structural and Surface Properties[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(2): 1127-1138.
- [18] Castoldi L, Lietti L, Nova I, *et al.* Alkaline- and alkaline-earth oxides based Lean NO<sub>x</sub> Traps: Effect of the storage component on the catalytic reactivity[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 161(3): 416-423.
- [19] Wang X Y, Yu Y B, He H. Effect of Co addition to Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system for NO<sub>x</sub> storage and reduction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 100(1/2): 19-30.
- [20] Piacentini M, Maciejewski M, Baiker A. Pt-Ba/alumina NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysts: Effect of Ba-loading on build-up, stability and reactivity of Ba-containing phases[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 59(3/4): 187-195.
- [21] Takahashi N, Suda A, Hachisuka I, *et al.* Sulfur durability of NO<sub>x</sub> storage and reduction catalyst with supports of TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 72(1/2): 187-195.
- [22] Piacentini M, Maciejewski M, Baiker A. NO<sub>x</sub> storage-reduction behavior of Pt-Ba/MO<sub>2</sub> (MO<sub>2</sub> = SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 72(1/2): 105-117.
- [23] Yang M, Li Y P, Wang J, *et al.* Effects of CO<sub>2</sub> and steam on Ba/Ce-based NO<sub>x</sub> storage reduction catalysts during lean aging[J]. Journal of Catalysis, 2010, 271(2): 228-238.
- [24] Lei C, Shen M Q, Yang M, *et al.* Modified textures and redox activities in Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + BaO/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> model NSR catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 101(3/4): 355-365.
- [25] Roy S, Vegten N, Baiker A. Single-step flame-made Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-A NO<sub>x</sub> storage-reduction catalyst with unprecedented dynamic behavior and high thermal stability[J]. Journal of Catalysis, 2010, 271(1): 125-131.
- [26] Piacentini M, Maciejewski M, Baiker A. Pt-Ba/alumina NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysts: Influence of Ba loading on NO<sub>x</sub> storage behavior[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 60(3/4): 265-275.

- [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 1554 – 1562.
- [3] 陆伟, 张鹏, 徐瑞芬. 纳米二氧化钛陶瓷球光催化降解非研究[J]. *现代化工*, 2010, 30(1): 106 – 109.
- [4] Bisquert J, Cahen D, Hodes G, *et al.* Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulate, mesoporous dye-sensitized solar cells [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 8106 – 8118.
- [5] Jordan J, Jacob K I, Tannenbarm R, *et al.* Experimental trends in polymer nanocomposites: A review [J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, 393: 1 – 11.
- [6] Lai J T, Filla D, Shea R. Functional polymer from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(18): 6754 – 6756.
- [7] Deng C S, James P F, Wright P V. Poly(tetraethylene glycol malonate)-titanium oxide hybrid materials by sol-gel methods [J]. *J Mater Chem*, 1998, 8(1): 153 – 159.
- [8] Park H K, Kim D K, Kim C H. Effect of solvent on titania particle formation and morphology in thermal hydrolysis of TiO<sub>4</sub> [J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(3): 743 – 749.
- [9] Cui J, Wang W P, You Y Z, *et al.* Functionalization of multiwalled carbon nanotubes by reversible addition fragmentation chain-transfer polymerization [J]. *Polymer*, 2004, 45: 8717 – 8721.
- [10] Matyjaszewski K, Davis T P. *Handbook of radical polymerization* [M]. New York: John Wiley and Sons Press, 2002: 629 – 690. ■
- 
- (上接第33页)
- [27] Strobel R, Krumeich F, Pratsinis S E, *et al.* Flame-derived Pt/Ba/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>: Influence of support on thermal deterioration and behavior as NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 243(2): 229 – 238.
- [28] Yamazaki K, Takahashi N, Shinjoh H, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 53(1): 1 – 12.
- [29] Park J H, Cho H J, Park S J, *et al.* Role of cobalt on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based NO<sub>x</sub> storage catalyst [J]. *Topics in Catalysis*, 2007, 42 – 43(1): 61 – 64.
- [30] Vijay R, Snively C M, Lauterbach J. Performance of Co-containing NO<sub>x</sub> storage and reduction catalysts as a function of cycling condition [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 243(2): 368 – 375.
- [31] Yamazaki K, Takahashi N, Shinjoh H, *et al.* The performance of NO<sub>x</sub> storage-reduction catalyst containing Fe-compound after thermal aging [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 53(1): 1 – 12.
- [32] Hammache S, Evans L R, Coker E N, *et al.* Impact of copper on the performance and sulfur tolerance of barium-based NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 78(3/4): 315 – 323.
- [33] Kim C H, Qi G S, Dahlberg K, *et al.* Strontium-Doped Perovskites Rival Platinum Catalysts for Treating NO<sub>x</sub> in Simulated Diesel Exhaust [J]. *Science*, 2010, 327: 1624 – 1627.
- [34] Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives [J]. *Catalysis Today*, 2003, 77(4): 419 – 449.
- [35] Burch R. Knowledge and Know-How in Emission Control for Mobile Applications [J]. *Catalysis Reviews Science and Engineering* 2004, 46(3/4): 271 – 333.
- [36] Kim D H, Chin Y H, Kwak J H, *et al.* Changes in Ba phases in BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> upon thermal aging and H<sub>2</sub>O treatment [J]. *Catalysis Letters*, 2005, 105(3/4): 259 – 268.
- [37] Casapu M, Grunwaldt J D, Maciejewski M, *et al.* Formation and stability of barium aluminate and cerate in NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 63(3/4): 232 – 242.
- [38] Strobel R, Krumeich F, Pratsinis S E, *et al.* Flame-derived Pt/Ba/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>: Influence of support on thermal deterioration and behavior as NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 243(2): 229 – 238.
- [39] Moos R, Zimmermann C, Birkhofer T. Sensor for Directly Determining the State of a NO<sub>x</sub> Storage Catalyst [J]. *SAE Paper*, 2008 – 01 – 0447, 2008.
- [40] Kim K, Cho S. The emission development for lean NO<sub>x</sub> trap system to meet Tier2Bin5 [J]. *SAE Paper*, 2010 – 01 – 0566, 2010. ■

## 欢迎登陆中国精馏网

中国精馏网 ([www.distillation.net.cn](http://www.distillation.net.cn)) 是由中国化工信息中心主办, 服务于国内精馏行业的门户网站。专业报道与精馏单元操作相关的技术、设备、工程实例、国内外最新进展、精馏相关专利信息等内容; 设置资讯中心、工程实例、文章荟萃、技术创新、专利信息、论坛、专家访谈、企业推荐、会员单位、专家库、企业库、《精馏》电子版等专栏。欢迎精馏行业从事生产、科研、贸易的单位及个人注册本站。联系方式: 010 – 64444095、64444125; [distillation@chem-info.gov.cn](mailto:distillation@chem-info.gov.cn)。