

环保与安全

贫燃条件下汽车尾气中氮氧化物的催化净化

冯长根 王帅帅 陈建军

(北京理工大学机电工程学院, 北京 100081)

摘要:以碳氢化合物为还原剂选择性还原汽车尾气中的 NO_x 是研究较早且较多的一种方法。以 NH_3 或尿素为还原剂催化还原 NO_x , NO_x 储存还原型三效催化剂以及 NO_x 直接催化分解等净化方法也得到了广泛的研究。低温等离子体, 以水滑石类化合物为前体的催化剂以及利用改性碳纤维作还原剂等是近几年新发展的净化方法。在这些方法中, 钙钛矿型复合氧化物和 NO_x 储存还原型三效催化剂是目前该领域的研究热点。指出今后应进行深入的机理研究, 为催化剂的设计提供理论指导。

关键词:催化净化; 汽车尾气; 贫燃条件; NO_x 净化

中图分类号: X701; TQ426.96

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)03-0057-03

Research progress in NO_x catalytic purification in automobile exhaust under lean-burn condition

FENG Chang-gen, WANG Shuai-shuai, CHEN Jian-jun

(School of Mechano-electronics Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The research progress in the catalytic purification for NO_x in the automobile exhaust under the lean-burn condition was reviewed, and its development direction was also presented. The selective catalytic reduction of NO_x used hydrocarbons as reductant was developed long ago and has now become the focus of attention. The selective catalytic reduction of NO_x used ammonia or urea as reductant, the NO_x storage-reduction triple effect catalyst and the direct decomposition of NO_x are also being studied. Areas such as non-thermal plasma, mixed oxides derived from hydrotalcite-like compound and catalytic NO_x reduction used modified carbon fiber as reductant, etc. have been developed in recent years. Of many fields, the perovskite-type-oxide and the NO_x storage-reduction triple effect catalyst are the focus of the research. The mechanism of all these reactions should be probed into the deep, and give a good theoretical direction for the design of catalysts.

Key words: catalytic purification; automobile exhaust; lean-burn condition; NO_x reduction

采用闭环化学当量比电控系统以及三效催化转化器是当前汽油机尾气净化的主流技术。近年来在降低汽油机排放的同时也要求节约能源和降低 CO_2 排放量, 因此, 汽油机贫燃即稀薄燃烧技术得到了重视。所谓稀薄燃烧是指发动机在空燃比大于化学计量比的条件下运行, 即在过量空气条件下进行的燃烧。它一方面可以提高燃料的利用率从而提高汽油的经济性, 另一方面能降低 CO_2 向大气中的排放量。但是在稀薄燃烧时尾气中 O_2 的浓度明显升高, 在氧化气氛下燃料还原物更易被氧化燃烧而无法使 NO_x 得到净化, 导致传统的三效催化剂对它无效甚至更差^[1]。笔者对近几年来发展迅速的稀薄燃烧条件下催化还原 NO_x 的新技术做一介绍。

1 烃类选择性催化还原法

烃类选择性催化还原法(HC-SCR)是指在含氧气氛下, 以碳氢化合物(HC)为还原剂选择性还原 NO_x 的反应。Iwamoto 等^[2]和 Held 等^[3]最先在 1990 年各自独立报道指出, 在铜离子交换沸石上可以实现这种催化反应。他们的实验表明在 Cu/ZSM-5 上, 使用乙烯、丙烯、丁烯和丙烷作为还原剂, 可以选择还原 NO_x , 氧的存在会促进还原过程。这以后在贫燃条件下利用烃类选择还原 NO_x 引起众多学者的极大关注, 成为催化研究中最活跃的领域之一。

金属离子交换分子筛是 HC-SCR 最常用的催化剂, 其中 Cu/ZSM-5 和 Co/ZSM-5 应用最为广泛, 分子筛类型除 ZSM-5 外, 还有丝光沸石、镁碱沸石、

收稿日期: 2003-09-27; 修回日期: 2003-12-24

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2002AA643010)

作者简介: 冯长根(1953-), 男, 博士, 毕业于英国利兹大学物理化学专业, 教授, 博士生导师, 主要从事物理化学和爆炸力学方面的研究,

010-68912764, cgfeng@wuma.com.cn。

Y 型沸石和 L 型沸石等。其缺点为热稳定性差,活性受二氧化硫和水蒸气的影响很大,易失活,容易发生硫中毒^[1]。主要研究情况见表 1。

表 1 金属离子交换分子筛的研究情况

金属离子	分子筛类型	来源
Cu	ZSM-5、丝光沸石、X 型沸石、Y 型沸石	[4]
Co	ZSM-5、丝光沸石、镁碱沸石	[5]
Fe	β 型沸石、镁碱沸石、丝光沸石	[6]
Ga	H-ZSM-5、H-Y 型沸石、H- β 型沸石	[7]
In,Ce	ZSM-5、丝光沸石	[8]
Ce,Ag	Na- β 型沸石、H- β 型沸石、H-镁碱沸石、K-镁碱沸石、H-ZSM-5	[9]

金属氧化物催化剂体系具有较高的热稳定性,且其组成可以在较大范围内调变。Shibata 等^[10]通过研究 Cu-Al₂O₃ 和 Ag-Al₂O₃ 等金属氧化物催化剂,发现反应速率与烷烃的平均结合能有密切的关系。该类催化剂的缺点是催化活性相对较低。

贵金属以原子状态形式负载在 Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂ 上形成的催化体系表现出良好的催化活性。Shen 等^[11]发现 MCM-41 具有更大的比表面积和更多的孔结构,因此在同等条件下 Pt/MCM-41 的催化性能要好于 Pt/SiO₂ 和 Pt/Al₂O₃。

1971 年 Libby^[12]提出可以用钙钛矿型复合氧化物代替贵金属催化剂。因为它对铅、硫、磷的抗中毒能力优于贵金属催化剂,而且对 CO 和碳氢化合物的转化活性很高,同时还有一定的 NO_x 还原活性。陈广新等^[13]认为通过对催化剂双取代来增加氧空位可以降低因水蒸气吸附所导致的活性下降。这是目前 HC-SCR 领域的一个研究热点。

2 氨选择性催化还原法

以 NH₃ 或尿素作还原剂通过催化还原消除 NO_x 的基本原理是,利用 NH₃ 在氧化气氛中可以选择性地与 NO_x 发生反应从而达到脱除 NO_x 的目的,同时 O₂ 的存在又会加速 NO_x-NH₃ 反应。这种方法主要应用于固定源(如火力发电厂)NO_x 的净化。

近年来该方法已应用到船舶及机车发动机,一些公司的研究证实了其车用可行性,并被用于柴油机的尾气净化。德国 FEV 发动机技术公司(FEV Motorentchnik GmbH)于 1995 年将 1 套以尿素水溶液为还原剂的选择催化还原系统(selective catalytic

reduction,SCR)装车试验,在欧洲 NEDC(new European driving cycle)测试循环下 NO_x 的最大转化率达 65%,在美国 FTP(federal test procedure)测试循环下 NO_x 的最大转化率高 75%^[14]。该方法有 2 项明显的优势:不影响发动机燃油经济性;易于改装。目前,包括寻找尿素/氨的水溶液的替代还原剂等为主要内容的许多相关技术研究正在进行之中^[15-16]。

3 NO_x 储存还原型三效催化剂

Takahashi 等^[17]研制的 NO_x 储存还原型三效催化剂,由贵金属(主要是 Pt)、碱土金属(主要是 Ba)、稀土氧化物(主要是 La₂O₃)组成。富氧条件下 NO 首先在贵金属上被氧化成 NO₂,然后与 NO_x 存储物反应形成硝酸盐,以硝酸离子(NO₃⁻)状态暂时被吸收在 Ba 等吸收储存材料中。当吸收到一定程度时,使发动机在浓于理论空燃比的混合油气下燃烧,这时会产生多余的 CO、HC 和 H₂,再利用它们将 NO_x 还原成无害的 N₂ 和 H₂O。

体相 BaO 和 BaAl₂O₄ 在贫燃条件下对 NO_x 有良好的储存性能,Pt/Ba-Al-O 在高温时对 NO_x 的吸附要强于低温时的吸附,并由此推测 Pt/Ba-Al-O 催化剂表面应有 2 种 Pt 的化学吸附位^[18]。对于不同的贵金属,300℃时 Pd/BaO/Al₂O₃ 比 Pt/BaO/Al₂O₃ 有更好的 NO_x 储存能力,而 400℃时 Pt/BaO/Al₂O₃ 可储存的 NO_x 量却又多于 Pd/BaO/Al₂O₃^[19]。由于 BaO 容易吸附 CO₂ 而失活,因此 Huang 等^[20]研究了 Pt-Rh/TiO₂/Al₂O₃ 储存还原型催化剂,发现在 400℃时有超过 70%的 NO_x 可以被还原,催化活性要好于 Pt-Rh/BaO/Al₂O₃。

4 NO_x 直接催化分解

脱除 NO 最简便而经济的方法是将 NO 直接催化分解为氮气和氧气。从热力学上看,该反应是一个热力学有利的化学反应。但从动力学来看,该反应有着高达 364 kJ/mol 的活化能^[21]。因此,关键是找到一种合适的催化剂,以便有效地降低反应的活化能,但用于 NO_x 催化还原的催化剂在富氧和 SO₂ 条件下不易进行催化还原,同时容易失活,并且所需分解温度较高,因此有一定的难度。

贵金属是人们最早用来研究 NO_x 分解反应的催化剂,主要是将 Pt、Rh、Pd 等形成双贵金属体系或负载在 Al₂O₃ 等载体上形成催化剂。王学中等^[22]将 Pd 负载在不同活性炭上形成的催化剂,在 NO + CO 反应和单独处理 NO 反应中也表现出了良好的催化

性能。贵金属催化剂存在的主要问题是,低温活性差,体系中的氧对反应有强烈的抑制作用,以及 SO_2 等杂质引起的催化剂中毒^[23]。

1979年,Shin等^[24]报道了 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 具有分解 NO_x 的催化活性。钙钛矿型氧化物的优点是高温下结构稳定,容易脱附氧,从而形成有氧空位、表面带负电的活性位。Tanaka等^[25]的研究表明,Co的加入使 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 的活性增加,热稳定性降低,通过比较研究,认为 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ 具有较好的催化活性和热稳定性。该类催化剂的不足之处是催化剂必须经过高温焙烧,使得比表面积较小,在很大程度上限制了催化剂性能^[23]。

5 低温等离子体技术

低温等离子体(non-thermal plasma)技术是一项新的尾气净化技术。低温等离子体中含有大量高能电子、离子激发态粒子和具有很强氧化性能的自由基,其中活性粒子的平均能量高于气体分子的键能。活性粒子和有害气体分子碰撞,一方面打开气体分子键,生成一些单原子分子和固体微粒,另一方面产生大量自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OH}_2$ 、 $\cdot\text{O}$)和氧化性极强的 O_3 。由这些单原子分子、自由基和 O_3 等组成的活性粒子所引起的化学反应最终将废气中的有害物质变成无害物质。该技术主要是使空气离子化,促进燃烧,提高反应速率,节能效果为20%,降低污染物排放约50%^[26]。

目前产生低温等离子体常用的方法有2种:电子束辐射和电晕放电。前者所用的设备相对比较复杂,因此尾气净化主要应用后者。赵文华等^[27]设计的一种轻便电晕放电装置取得了较好的 NO_x 去除效果。低温等离子体技术应用于汽车尾气治理刚刚起步,它对颗粒物、 SO_2 及 NO_x 有显著的去作用,但对 HC 和 CO 的净化效果不太理想。

除以上介绍的方法外,以水滑石类化合物为前体的催化剂在用于催化消除 NO_x 时表现出良好的催化活性^[28],利用改性碳纤维作还原剂来降低汽车尾气中 NO_x 排放的研究工作也在进行^[29]。

尽管国内外有关贫燃条件下汽车尾气中 NO_x 催化还原的研究较多,但因为存在许多困难,因此离实际应用还有一定距离。从现有的研究成果来看,应进一步解决的问题有:解决高空速下催化剂的活性问题;提高催化剂的热稳定性和抗 SO_2 能力,拓宽催化剂的操作温度;进行深入的机理研究,为催化剂的设计提供理论指导。

参考文献

- [1] 王建昕,傅立新,黎维彬.汽车排气污染治理及催化转化器[M].北京:化学工业出版社,2000.167-170,242-244.
- [2] Iwamoto M, Yahiro H, Yu-u Y, *et al.* [J]. *Shokubai/Catalyst*, 1990, 32(6):430-433.
- [3] Held W, Koenig A, Richter T, *et al.* Catalytic NO_x reduction in net oxidizing exhaust gas[R]. SAE Technical Paper Series 900496, Warrendale PA: Society of Automotive Engineers, 1990.
- [4] Gopalakrishnan R, Stafford P R, Davidson J E, *et al.* [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1993, 2(2-3):165-182.
- [5] Kaucky D, Vondrová A, Dědeček J, *et al.* [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 194(2):318-329.
- [6] Chen Haiying, Wang Xiang, Sachtler Wolfgang M H. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 194/195:159-168.
- [7] Renault. Exhaust gas catalyst for reduction of nitrogen oxides[P]. EP 0697240, 1996-02-21.
- [8] Berndt H, Schütze F-W, Richter M, *et al.* [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 40(1):51-67.
- [9] Seijger G B F, van Kooten Niekerk P, Krishna K, *et al.* [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 40(1):31-42.
- [10] Shibata Junji, Shimizu Kenichi, Satsuma Atsushi, *et al.* [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 37(3):197-204.
- [11] Shen S C, Kawi S. [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 45(1):63-76.
- [12] Libby W F. [J]. *Science*, 1971, 171:499-500.
- [13] 陈广新,余林,黄丽华,等. [J]. *汕头大学学报(自然科学版)*, 2003, 18(1):24-30.
- [14] Lüders H, Backes R, Hühwohl G, *et al.* A urea lean NO_x catalyst system for light duty diesel vehicles[R]. SAE Technical Paper Series 952493, Warrendale PA: Society of Automotive Engineers, 1995.
- [15] 苏庆运,朱国朝,刘卫国,等. [J]. *汽车工程*, 2001, 23(5):319-322.
- [16] Xu Lifeng, McCabe R W, Hammerle R H. [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 39(1):51-63.
- [17] Takahashi Naoki, Shinjoh Hirofumi, Iijima Tomoko, *et al.* [J]. *Catalysis Today*, 1996, 27(1-2):63-69.
- [18] 李新刚,孟明,林培琰,等. [J]. *化学物理学报*, 2001, 14(4):501-506.
- [19] Salasc S, Skoglundh M, Fridell E. [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 36(2):145-160.
- [20] Huang H Y, Long R Q, Yang R T. [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 33(2):127-136.
- [21] Glick H S, Klein J J, Squire W. [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1957, 27(4):850-857.
- [22] 王学中,杨向光,吴越. [J]. *催化学报*, 1998, 19(3):191-195.
- [23] Pitchon V, Fritz A. [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 13(1):1-25.
- [24] Shin S, Hatakeyama Y, Ogawa K, *et al.* [J]. *Material Research Bulletin*, 1979, 14:133-136.

除可生产偏酐外,也可用于生产苯四酸二酐。其余2套均为千吨级装置,据报道已退出偏酐市场。

我国目前拥有偏酐产能约1.7万t/a,最大生产企业为江苏长华集团,该企业有2套装置,总能力为5000t/a。我国的生产装置采用的技术均为国内自行开发的间歇式液相空气氧化法,与Amoco公司开发的连续式液相空气氧化法相比,消耗偏高,产品质量略差。

从全球偏酐产能和产量数据可以看出,2002年装置平均开工率仅为73%,可见世界偏酐产能是过剩的。但从媒体报道来看,未来几年仍有装置建设计划,如(新加坡)Lonza公司计划近期在新加坡建设1套2万t/a的偏酐装置,意大利Sisas公司计划近1~2年在欧洲的比利时建设1套5.0万t/a的偏酐装置。因此,世界偏酐产能有进一步扩大的趋势,未来生产形势将变得进一步严峻。

1.2 消费状况

2002年全球消费偏酐约14万t,其中美国约消费3.6万t,西欧为3.9万t,日本为3.0万t,其他地区约为3.5万t。其消费构成见表2。

表2 2002年美国、西欧及日本的偏酐消费构成

消费领域	美国	西欧	日本
	消费比例/%	消费比例/%	消费比例/%
偏苯三酸酯类增塑剂	55.6	28.6	45.4
粉末涂料	29.6	57.1	36.4
聚酯亚胺	7.4	—	—
树脂固化剂	—	5.7	8.2
其他	7.4	8.6	10.0
合计	100	100	100

2 国内市场状况

2.1 生产状况

我国早在20世纪60年代末就开始开发偏酐的生产技术,主要的开发单位有黑龙江石油化工研究所、金陵石化公司研究院等,并采用国产技术在哈尔滨石油化工厂和南京造漆厂建设了250t/a的偏酐装置,以后陆续建设了多套百吨级的生产装置。这

些装置规模小,产品质量差,缺乏生命力,经过几年运转后已基本已停产。1993年黑龙江石油化工厂利用黑龙江石化所自己开发的连续法液相空气氧化工艺建成了3000t/a的装置,并在锦州石化配套建设了偏三甲苯分离装置。但由于技术不过关,偏酐装置自建成起一直处于停工状态。1997年江苏长华集团醋酸酐厂利用国产技术将原500t/a装置改造成2000t/a的规模,开辟了国内大规模生产偏酐的局面,此后该厂于2000年2月又建设了3000t/a的生产线,该企业成为国内最大的偏酐生产厂。国内技术得以突破后,装置建设便如雨后春笋般出现,河南濮阳有机化工厂、常州博大公司和丹阳正丹集团陆续建设了大型偏酐生产装置,使得国内偏酐产能大幅增长,目前国内偏酐的生产能力已经达到1.3万t/a(不含哈尔滨石化厂装置)。具体情况见表3。

表3 我国偏酐生产厂家情况

企业名称	生产能 2003年		备注
	力/t·a ⁻¹	产量/t	
江苏长华集团醋酸酐厂	15000	9000	2套装置,分别为2000、3000t/a
常州博大化工有限公司	3000	2800	1999年下半年建成
河南濮阳有机化工厂	2000	1700	1998年建成
江苏丹阳正丹集团	2000	1500	2001年6月投产
黄山泰达化工厂	500	300	购买博大公司老装置
天津通达化工厂	500	200	2000年建成,用于本厂TOTM装置
合计	23000	15500	

2003年我国偏酐装置的开工率约为67%,全年产量约1万t。目前偏酐已成为企业的投资热点,除江苏长华集团引进国外技术正在建设1套1.5万t/a装置外,其他许多企业表示要建立偏酐装置,如锦州石化天元集团公司1万t/a装置、辽阳英华有机化工有限公司1万t/a装置、甘肃刘家峡化工(集团)有限责任公司拟建3000t/a装置、重庆市家伟化工厂1000t/a装置等。但从对我国市场需求情况的分析来看,未来几年内偏酐产能过剩局面将继续维持并可能继续扩大,装置开工率将有一定下降。

(上接第59页)

- [25] Tanaka Hirohisa, Mizuno Noritaka, Misono Makoto. [J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 244(2): 371 - 382.
- [26] 魏伟, 史庆南, 魏坤霞. [J]. 贵金属, 2002, 23(2): 61 - 65.
- [27] 赵文华, 吴平, 张旭东. [J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3

(5): 70 - 74.

- [28] Oi Junko, Obuchi A, Ogata A, et al. [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997, 13(3-4): 197 - 203.
- [29] Illán-Gómez M J, Raymundo-Piñero E, García-García A, et al. [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 20(4): 267 - 275. ■