利用微粒过滤器同时催化去除柴油机微粒和 NO_x

刘光辉 黄震 上官文峰* 阎存仙

(上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200030. * 联系人, E-mail: shangguan@sjtu.edu.cn)

摘要 通过在柴油机微粒过滤器(DPF)上涂覆复合金属氧化物催化剂 $\text{Cu}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$, 对同时催化去除柴油机排放的 NO_x 和微粒(PM)反应特性及机理进行了研究. 在程序升温反应过程中观察到 NO_x 的还原和 CO_2 的形成出现在相同的温度范围内, 证实了在柴油机排气氧化气氛中同时去除 NO_x 和 PM 反应的发生. 柴油机微粒中的可溶有机成分(SOF)和固体碳粒(soot)分别在较低的温度和较高的温度下还原 NO_x , NO_x 浓度降低了 18% 左右. 在催化剂作用下, PM 的燃烧温度下降了 150°C 以上. 微粒在不同气氛中的催化氧化燃烧活性为 $\text{NO} + \text{O}_2 > \text{O}_2 > \text{NO}$. 该方法集 PM 的捕集、PM 的氧化燃烧和 NO_x 的还原等功能于一体, 是一种有发展前途的柴油机排放后处理新技术.

关键词 柴油机 氮氧化物 微粒 同时去除 催化

柴油机以其高的燃油经济性、高可靠性、低维护成本的特点, 大规模地用作为汽车运输动力. 然而, 在近十几年来, 以柴油机排放引起的环境污染越来越严重. 目前柴油机排放法规对柴油机的排放, 尤其对 NO_x 和微粒(PM)的排放, 提出了更严格的要求. 由于通过单一的机内改良措施难以同时把 NO_x 和 PM 降低到符合严格的排放标准的要求, 因此必须开发后处理技术, 以有效地降低柴油机的污染排放.

NH_3 能在 O_2 存在的情况下选择性地还原 NO_x , 因此用 NH_3 来催化还原 NO_x 的选择催化还原技术(selective catalytic reduction, SCR)已经广泛投入使用^[1,2]. 但是, 由于 NH_3 的毒性和储存的问题, 这项技术主要应用在固定源柴油机, 而不适合于车用发动机. 在对柴油机排放中的微粒(主要由黑烟和可溶性有机物组成)的净化方面, 近些年来人们研究了诸如泡沫陶瓷、蜂窝陶瓷载体和金属丝网等不同类型的微粒捕集器. 然而, 若集聚在过滤器上的微粒未被及时地除去, 将导致柴油机背压增大, 从而影响柴油机的性能. 催化剂的使用可以有效地降低微粒的燃点, 使微粒在较低的温度下燃烧, 从而能降低微粒过滤器两端的压力差. 这项技术目前在上已被广泛地研究^[3~5]. Johnson Matthey 开发的一种柴油机微粒的连续再生捕集(CRT)技术, 证明了 NO_2 和微粒之间的反应. Yoshida 等人^[6]提出了“soot- O_2 - NO ”三组分之间反应的可能性. 这些工作促进了 Teraoka 和 Shangguan 等人对同时去除柴油机中 NO_x 和固体干碳粒(dry soot)的一系列基础性研究^[7~13]. 这些研究采用了程序温度反应(TPR)技术, 考察了“催化剂-干碳粒”紧密混合

物(tight soot/catalyst mixture)在 O_2 - NO 气氛中的催化反应特性. 研究结果证明了钙钛矿型^[7,13]和尖晶石型^[8,10]等复合金属氧化物有望用于柴油机尾气中 PM 和 NO_x 的同时催化去除.

为进一步探讨在实际柴油机中 PM- NO_x 同时催化净化的可行性, 本文采用壁流式蜂窝陶瓷微粒过滤器(DPF)作为催化载体, 制得催化剂($\text{Cu}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$)-DPF 复合体, 研究了实际柴油机排放的微粒(PM)在 NO_x - O_2 环境中的催化反应特性, 并且讨论了催化作用机理.

1 实验

在原先合成的众多催化材料中, $\text{Cu}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 在“催化剂-干碳粒”紧密混合物的 TPR 中表现为是一种比较理想的 PM- NO 同时催化材料^[10]. 因此, 本研究首先以原先同样的方法制得 $\text{Cu}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末, 再将其负载于 DPF 上, 从而获得催化剂-DPF 复合体. 其工艺过程和方法如下, DPF 采用壁流式蜂窝陶瓷过滤器(景德镇特种陶瓷材料研究所定制), 它的直径和长度分别为 45 和 70 mm, 具有 100 孔/平方英寸(1 英寸 = 2.54 cm)结构. DPF 先用 Al_2O_3 溶胶浸渍 2 h, 在 480°C 下加热 2 h 形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中间层(质量分数约 2.1%). 涂覆有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中间层的 DPF 浸渍在浓度质量分数为 8.0% 的 $\text{Cu}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 催化剂悬浊液中 2 h, 然后在 600°C 下灼烧 2 h, DPF 上催化剂的负载量约为 1.6 g. 将这种催化剂/DPF 放入 2135 型柴油机的排气管中, 通过控制油门的大小采集微粒, 得到约为 750 mg 的挂烟量(它同时含有 SOF, 水等). 挂烟后的 DPF 放入固定床

流动反应器(内径为 50 mm 的石英管)进行程序温度反应. 在反应前, 用真空泵将反应系统抽真空, 以消除空气对系统的影响, 然后通高纯氦气体 1 h, 在用气相色谱测不出 N_2 和 O_2 之后, 再在 100°C 下保持 1 h. 反应气体为 $O_2(5.0\%)$ - $NO(2600 \times 10^{-6})$ -He(平衡气), 它由 $O_2(10\%)$ /He, $NO(0.5\%)$ /He 和纯 He 混合稀释而成. 反应系统以 500 mL/min 的气体总流量和 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行程序升温加热. 系统出口气体每隔 25 min 用热导气相色谱仪(海信 GC-920)进行分析, N_2 和 O_2 采用分子筛 5 A 分离柱进行分离, CO_2 通过 Porapak QS 分离柱进行分离; NO_x 采用盐酸萘乙二胺分光光度法进行分析.

2 结果和讨论

催化剂-DPF 复合体中的中间层起到提高比表面积和增强催化剂颗粒-DPF 结合性的作用. BET 比表面积分析结果表明, 由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中间层的涂覆, 使得 DPF 的比表面积由 $0.78\text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $3.88\text{ m}^2/\text{g}$. 图 1 和 2 分别为涂覆了催化剂颗粒的载体表面和内部的 SEM 图像(S-520 SEM HITACHI). 载体内部的 SEM 图像是在 DPF 壁截面上观察到的. 可以看到催化剂颗粒均匀地被覆于载体表面, 并且少数催化剂颗粒通过孔隙进入了 DPF 的结构内部(图 2). XRD(Rigaku Dmax-rC)测定结果确认了所制得各种氧化物的晶体结构.

图 1 涂覆在 DPF 表面的催化剂 SEM 照片

图 2 涂覆催化剂的 DPF 的内部组织 SEM 照片

图 3 是涂覆有 $\text{Cu}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 催化剂的 DPF 的程序温度反应结果. 从图中可以看出, CO_2 的出现和 NO_x 的降低在 150 和 600°C 之间的相同范围产生. 不难发现, 该图中的曲线形状和原先“催化剂-干碳粒”紧密混合物的反应曲线^[7-9]明显不同. 原先的干碳粒成分单一, 因此仅出现一个峰. 本文程序升温曲线的复杂性是由于实际柴油机微粒组成的复杂性所致的. 出现在 385°C 的第 1 个 CO_2 峰是由于微粒中可溶性有机物成分(SOF)的燃烧形成的, 出现在 516°C 的第 2 个 CO_2 峰是由于微粒中干碳粒成分的燃烧形成的. 由 150°C 开始 NO_x 浓度降低的结果可以看出, 可溶性有机物成分的燃烧也明显地降低了 NO_x . 也就是说, 在低温下 NO_x 被可溶性有机物 SOF($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$)还原, 在高温下被碳粒(C)还原, 化学反应如下:

图 3 涂覆有 $\text{Cu}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 催化剂的 DPF 的程序升温反应结果

最终在高温下 CO_2 浓度急剧降低是由于 DPF 上所挂的微粒已经燃烧完毕, 从而使 NO_x 在 600°C 以上恢复到它的初始浓度(2600×10^{-6}). 另外需要指出的是, 反应初始时 NO_x 浓度小于 2600×10^{-6} 是由于 NO_x 反应系统的吸附尚未达到完全饱和所引起的.

为了进一步考证同时去除柴油机 NO_x 和 PM 的催化剂的有效性, 在 DPF 不涂覆催化剂的情况下挂烟, 并进行同样的程序升温反应实验. 图 4 和 5 是在相同的气体流量和成分(NO 为 2600×10^{-6})下, NO_x 和 CO_2 浓度变化曲线的比较. 可以发现, 在 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 的温度范围内, DPF 涂覆催化剂的情况下, NO_x 浓度比不涂覆催化剂的情况大约低 450×10^{-6} , 下降了 18% 左右. 在 DPF 不涂覆催化剂的情况下, $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 温度范围内, NO_x 浓度的增大是由于低温下被系统吸附的 NO_x 脱附所产生的.

图 4 DPF 分别在涂覆和不涂覆催化剂情况下进行程序升温反应 NO_x 浓度的比较

图 5 DPF 分别在涂覆和不涂覆催化剂情况下进行程序升温反应 CO_2 浓度的比较

由图 5 程序升温反应的 CO_2 浓度变化比较可以

看出, 在 DPF 涂覆催化剂时, 微粒的燃烧温度明显比不涂覆催化剂时低. 根据以前的研究^[7,8,13], 用于碳粒的点火温度(T_{ig})和 NO_x 的转换率来评估催化反应的性能, 而 T_{ig} 是根据干碳粒的燃烧所形成的 CO_2 曲线上切线与零浓度相交的温度点来确定的. 对 DPF 涂覆催化剂和不涂覆催化剂的反应情况下, 分别根据以 516 和 700°C 为峰值的 CO_2 曲线所判断得到的碳粒的起燃温度(T_{ig})分别为 380 和 610°C . 同时发现 SOF 的起燃温度也明显降低. 这说明催化剂能有效地降低微粒的燃烧温度.

为了考察 NO 和 O_2 在同时催化去除柴油机 NO_x 和 PM 反应中的作用, 本研究进行了 $\text{NO}(2600 \times 10^{-6})$ 和 $\text{O}_2(5\%)$ 共存、只有 $\text{NO}(2600 \times 10^{-6})$ 存在以及只有 $\text{O}_2(5\%)$ 存在时的程序升温反应的比较. 从图 6 的 CO_2 浓度曲线可以看出, SOF 和碳粒的起燃温度、燃尽温度在 NO , O_2 和 $\text{NO} + \text{O}_2$ 的气氛下依次降低. SOF 的起燃温度在 3 个反应中依次为 310 , 280 和 240°C , 碳粒的燃尽温度在 3 个反应中依次为 850 , 740 和 600°C . 可见, NO 和 O_2 的共存能提高 SOF 和碳粒的催化燃烧活性. 这是因为在 NO 和 O_2 共存气氛中, 在催化剂的作用下, NO 转化为 NO_2 , 而 NO_2 比 O_2 的氧化能力更强, 形成具有高活性的 $\text{C}^*[\text{O}]$ 中间体, 从而促进了 SOF 和碳粒的氧化燃烧^[9,12].

图 6 $\text{Cu}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{DPF}$ 分别在 NO , O_2 和 $\text{NO} + \text{O}_2$ 情况下进行程序升温反应的 CO_2 浓度比较

在同时去除柴油机 NO_x 和 PM 的研究中, 一般来说, 人们期望 $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2$ 的转化率尽可能高和微粒的燃烧温度尽可能低. 本研究中碳粒(soot)的燃烧温度 $T_{ig}(380^\circ\text{C})$ 比原来用碳粒-催化剂混合物进行程序升温反应所得的 T_{ig} (约 265°C)^[10] 要高, 这主要是由于催

化剂和碳粒的相互接触程度不同而引起的, 对于催化剂-固体颗粒的反应, 两者相互接触的程度是影响反应的重要因素^[14]. 有关这方面的研究正在进行.

以上研究结果揭示了用 DPF/催化方法同时去除柴油机 NO_x 和 PM 的有效性. 该技术路线结合了微粒的捕集、微粒的催化氧化燃烧、NO_x 被 SOF 和碳粒的还原等 3 个过程于一体, 是一种非常有发展前途的柴油机排放后处理新技术.

致谢 本工作为教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(项目编号: 20010248003).

参 考 文 献

1 Mishima H, Hashimoto K, Ono T, et al. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over natural zeolites and its application to stationary diesel engine exhaust. Appl Catal B, Environmental, 1998, 19: 119~126

2 Koebel M, Elsener M, Kleemann M. Urea-SCR: A promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines. Catal Today, 2000, 59: 335~345

3 Badini C, Saracco G, Serra V, et al. Suitability of some promising soot combustion catalyst for application in diesel exhaust treatment. Appl Catal B, Environmental, 1998, 18: 137~150

4 Miro E E, Ravelli F, Ulla M A, et al. Catalytic combustion of diesel soot on Co, K supported catalysts. Catal Today, 1999, 53: 631~638

5 Neeft J P A, Schipper W, Mul G, et al. Feasibility study towards a Cu/K/Mo/(Cl) soot oxidation catalyst for application in diesel exhaust gases. Appl Catal B, Environmental, 1997, 11: 365~382

6 Yoshida K, Makino S, Sumiya S, et al. Simultaneous Reduction of NO_x and Particulate Emissions from Diesel Engine Exhaust. SAE Paper 892046, 1989

7 Teraoka Y, Nakano K, Kagawa S, et al. Simultaneous removal of nitrogen oxides and diesel soot particulates catalyzed by perovskite-type oxides. Appl Catal B, 1995, 5: L181~185

8 Shangguan W F, Teraoka Y, Kagawa S. Simultaneous catalytic removal of NO_x and diesel soot particulates over ternary AB₂O₄ spinel-type oxides. Appl Catal B, 1996, 8: 217~227

9 Shangguan W F, Teraoka Y, Kagawa S. Kinetics of Soot-O₂, Soot-NO and Soot-O₂-NO reaction over spinel-type CuFe₂O₄ catalyst. Appl Catal B, 1997, 12: 237~247

10 Shangguan W F, Teraoka Y, Kagawa S. Promotion effect of potassium on the catalytic property of CuFe₂O₄ for the simultaneous removal of NO_x and diesel soot particulate. Appl Catal B, 1998, 16: 149~154

11 Teraoka Y, Shangguan W, Jansson K, et al. Identification of active crystalline phase in La-K-Cu-V mixed for the simultaneous removal of nitrogen oxides and diesel soot. Bull Chem Soc Jpn, 1999, 72: 133~137

12 Teraoka Y, Shangguan W F, Kagawa S. Reaction mechanism of simultaneous catalytic removal of NO_x and diesel soot particulates res. Chem Intermed, 2000, 26: 201~206

13 Teraoka Y, Nakano K, Shangguan W F, et al. Simultaneous catalytic removal of nitrogen oxide and diesel soot particulate over perovskite-related oxides. Catal Today, 1996, 27: 107~113

14 Neeft J P A, Pruisen O P, Makkee M, et al. Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases, II Contact between soot and catalyst under practical conditions. Appl Catal B, 1997, 12: 21~31

(2002-04-24 收稿, 2002-08-17 收修改稿)