

铂/钡基 NO_x 存储还原催化材料研究进展

王成雄^{1,2}, 冯 丰², 潘再富², 杨冬霞², 赵云昆^{1,2*}

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106;

2. 昆明贵研催化剂有限责任公司 贵金属催化技术与应用国家地方联合工程实验室, 昆明 650106)

摘 要: 从中国汽车排放法规升级、中国汽车行业发展需求、催化材料的国内外研究基础及应用集成技术研究进展、后处理系统成本控制四个角度, 分析了铂/钡基 NO_x 存储还原(NSR)催化材料在我国汽车尾气污染防治行业应用存在的机遇与挑战。

关键词: 催化化学; NO_x 存储还原催化剂; 汽车尾气; 排放控制

中图分类号: TQ138.2, X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0120-06

Advances on Platinum/barium Based NO_x Storage Reduction (NSR) Catalyst Materials

WANG Chengxiong^{1,2}, FENG Feng², PAN Zaifu², YANG Dongxia², ZHAO Yunkun^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China; 2. State-Local Joint Engineering Laboratory of Precious Metal Catalytic Technology and Application, Kunming Sino-platinum Metals Catalysts Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Opportunities and challenges for applications of platinum/barium based NO_x storage reduction catalyst in pollution control industry for vehicles in China were carefully analyzed, thinking from the perspective of following four aspects: 1) upgrade of China automobile new emission regulations; 2) developmental needs of China automobile industry; 3) the achievements related to NSR catalytic materials and applied technologies at home and abroad; 4) pressure form cost control of aftertreatment system in automobile.

Key words: catalytic chemistry; NO_x storage reduction catalyst; automotive exhaust; emission control

我国汽车保有量的爆发式增长给大气环境保护带来了巨大的压力, 汽车尾气排放的氮氧化物(NO_x)、颗粒物(PM)等污染物是导致城市大气环境污染的罪魁祸首。从我国不同车型的 NO_x 排放分担率看, 中重型车和轻型车分别为 82.4%和 13.2%, 其它车型仅为 4.4%^[1]。从我国的排放法规发展历程看(如图 1 所示), 轻型汽油车在国 3 标准实施之前 NO_x 排放分担率相对平均; 国 3 和国 4 阶段的 NO_x 排放分担率同比降低明显, 说明 NO_x 排放控制技术的发展顺应甚至超越轻型汽油车保有量的持续增长

速度; 而到国 5 阶段, 尽管保有量快速增长, 但其 NO_x 排放的分担率极低, 这可归因于更为严苛的国 5 排放标准的全面实施促使单车 NO_x 排放水平的大幅度降低^[2]。重型柴油车在国 3 阶段的 NO_x 排放分担率极高, 其主要贡献除国 3 车外, 还有国 3 前的黄标车^[1]; 随着排放法规的进一步加严, 国 4、国 5 阶段的 NO_x 排放得到了有效的控制。从当前的 NO_x 排放控制技术看^[3-5], 汽油车主要采用三效催化转化(TWC)技术, 其核心部件包括密耦催化剂(ccc)和底盘催化剂(ufc), 关键活性组分为铑; 柴油车则采用

收稿日期: 2018-11-05

基金项目: 云南省应用基础研究计划项目(2018FD140)、云南省科技人才和平台计划项目(2018IC091)、云南省重大科技专项(2018ZE001, 2018ZE017)、国家自然科学基金(21463015, 21862010)

第一作者: 王成雄, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 贵金属催化材料。E-mail: wangchengxiong@ipm.com.cn

*通讯作者: 赵云昆, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 机动车尾气后处理技术。E-mail: yk.zhao@spm-catalyst.com

氨选择性催化还原(NH₃-SCR)技术, 该技术以钒基或铁基 SCR 催化剂为核心部件, 钒或铁为关键活性组分。

料^[8-9]。本文围绕我国汽车尾气污染防治行业的当前发展趋势, 分析铂/钨基 NSR 催化材料应用的重要机遇与持久挑战。

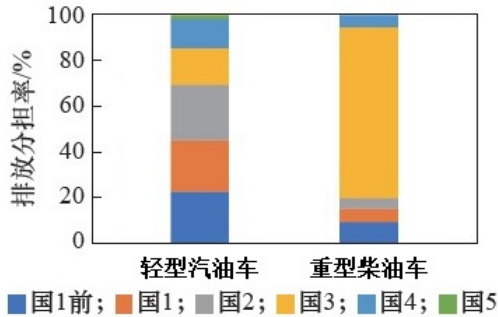


图 1 轻型汽油客车和重型柴油货车在不同排放法规阶段的 NO_x 排放分担率^[1]

Fig.1 Share ratio of NO_x emission from light-duty gasoline cars and heavy-duty diesel trucks at different periods

我国到 2020 年即将全面实施的国 6 排放标准融合了美国和欧盟排放体系, 成为全球史上最严的汽车排放法规^[6-7], 对 NO_x 排放控制能力提出了极高的要求, 当前的 NO_x 排放控制技术很难满足国 6 排放标准, 这为 NO_x 存储还原(NSR)催化技术的应用提供了契机。NO_x 存储还原催化剂以铂、铈为活性组分, Ba 等碱土金属或 K 等碱金属为 NO_x 存储组分, Al₂O₃ 等惰性氧化物为载体, 而以铂、钨为关键组分的催化材料是 NSR 催化技术最具应用潜力的材

1 从法规升级和市场需求的角度看机遇与挑战

对于轻型车, 从当前国 5 阶段到即将实施的国 6 阶段, 汽油车的 NO_x 排放限值降低 40%以上, 柴油车的 NO_x 排放限值降幅则更高, 达到 80%以上^[6]。2018 年 6 月, 我国发布了重型柴油车国 6 标准, 相比国 5 标准, NO_x 排放限值从 2000 mg/kWh 降到了 400 mg/kWh, 降幅达 80%^[10-11]。法规对 NO_x 排放限值的加严是 NSR 催化技术应用难得的机遇。然而, 法规升级对催化剂的耐久性提出了更高的要求, 轻型车的耐久性里程从 16 万千米提高到 20 万千米, 不同类别的重型柴油车耐久性里程从分别从 20 万千米、50 万千米提高到 30 万千米、70 万千米, 这为 NSR 催化材料应用提出了很大的挑战。

清华大学吴潇萌等^[1]通过对我国 2010~2017 年的各类车型保有量的发展规律进行数学建模, 预测了我国 2030 年前各类车型保有量的发展趋势(如图 2 所示), 我国未来 12 年的车辆保有量将持续增长, 预计到 2030 年, 我国将拥有机动车 4.9 亿量。中国汽车行业的发展趋势对催化剂的需求将稳步增长, 为 NSR 催化材料应用提供了巨大的市场空间。

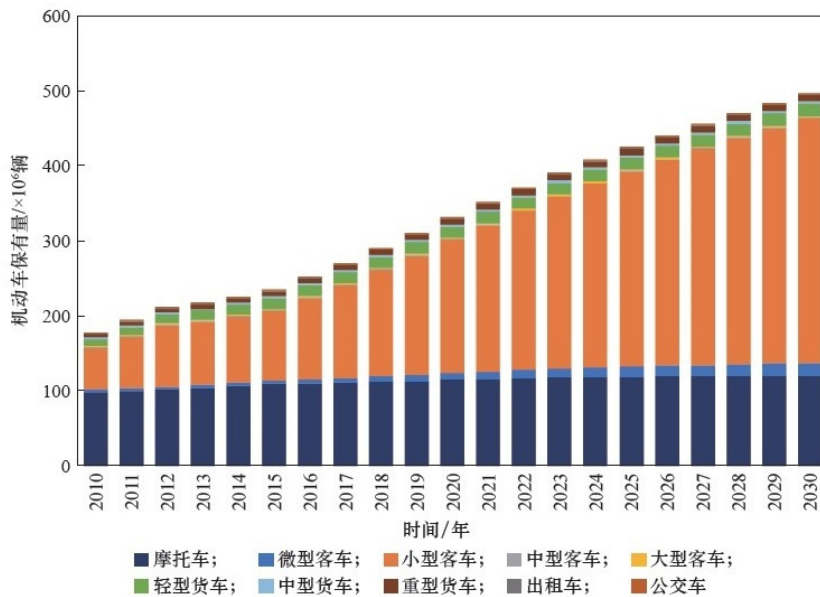


图 2 我国汽车保有量的发展趋势预测^[1]

Fig.2 Forecast for development trend of automobile ownership in China

2 催化材料研究的国内外研究现状

2.1 催化材料研发进展

自丰田公司于 1990 年代提出以 Pt-Ba-Al₂O₃ (PBA)体系催化剂为主的 NSR 催化技术以来^[12], NSR 催化材料及 NO_x 存储还原机理研究一直是汽车催化剂研究的热点之一。从目前的研究结果看,铂是普遍应用于 NSR 催化材料的催化活性组分,具有比钯、铑更高的 NO 催化氧化活性,且 NO_x 的吸附捕集能力按 Pt/Rh、Pd/Rh、Pd 顺序依次降低^[13];不同金属元素对 NO_x 吸附捕集能力的强弱顺序依次为^[14]: K > Ba > Sr > Na > Ca > Li, K、Ba 体系 NSR 催化材料备受关注,是最具应用潜力的催化材料。

传统的 PBA 体系 NSR 催化材料已无法满足当前的汽车尾气排放法规要求,通过调控催化材料的组成、表界面结构以提高材料自身性能是目前的研究热点之一。Shi 等^[15]发现 CeO₂ 能够有效提高 NO_x 的低温(≤300℃)存储能力和还原活性。天津大学沈美庆课题组^[16]研究发现, BaO/CeO₂ 材料与 Pt/Al₂O₃ 混合可以改善 Pt、BaO 的分散程度,且 Ba/Ce 原子比为 3.0 时 BaO 分散性最好。普瓦捷大学 Courtois 团队^[17-18]的研究结果表明: Fe、Mn 元素掺杂并不能明显改善 NO_x 吸附存储性能,Fe 会与活性贵金属 Pt 作用而毒化活性中心,导致催化剂失活; Mn 能够提高 NO_x 的还原活性,但也会表现出较高的 NH₃ 二次污染物选择性。华南理工大学李学慧课题组^[19]研究发现 Mn 元素的添加可以明显增强抗 SO₂ 中毒能力。在催化材料界面结构调控方面, Pt/Al₂O₃ 界面作用有助于 NO_x 吸附存储,增强 Pt/BaCO₃ 界面作用可以提高 NO_x 还原活性^[20]。国内外对 NSR 催化材料的前期研究作为材料应用奠定了坚实的基础,然而, NSR 催化材料仍然存在 NO_x 存储工作温度窗口窄、热稳定差等诸多致命问题,应用于汽车尾气治理还存在着长期的挑战性。

2.2 催化材料的失活问题与应对策略

高温、SO₂ 中毒是导致 NSR 催化材料失活的关键因素,是制约其在汽车尾气治理中应用的最主要因素^[9]。针对 NSR 催化材料的热失活和 SO₂ 中毒失活问题,国内外研究单位或研究者已提出了相应的应对策略。德国 Sasol 公司^[21]公开了应用于 NSR 催化材料的高性能 Ba 基复合氧化物制备的专利,他们将 MgO、Al₂O₃ 粉末机械混合后浸渍负载乙酸铈,经 950℃ 焙烧 3 h 后再浸渍负载乙酸锰,然后在

550℃ 的温度下焙烧 3 h,再浸渍负载乙酸钡,最后经 550℃ 焙烧 3 h、850℃ 焙烧 4 h 得到 BaO-MgO-CeO₂-MnO₂-Al₂O₃ 复合氧化物,该复合氧化物能够有效抑制 BaAl₂O₄ 金晶石结构的形成,提高材料的稳定性。Umicore 公司 Umeno 等人^[22]报道了高抗硫中毒性能的新型 NSR 催化剂,该催化剂是通过在铂/钡基 NSR 催化材料表面负载高分散的 Sr 来吸附 SO_x,保证 Ba 的 NO_x 存储功能,从而提高 NSR 催化剂抗硫中毒性能(如图 2 所示)。这些研究工作取得的成果为铂/钡基 NSR 催化材料应用提供了坚实的理论基础和技术积淀。

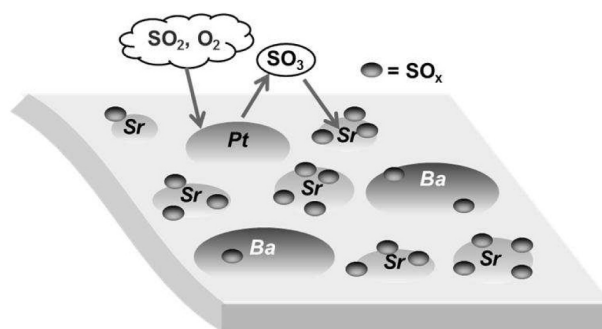


图 3 新型 NSR 催化剂的硫中毒机理示意图^[22]

Fig.3 Scheme of sulfur poisoning mechanism at new NSR catalyst

3 材料应用研究进展

3.1 在汽油车尾气治理中的应用

Ikeda 等^[23]首次提出“三效催化 NO_x 存储催化剂(TWNSC)”概念,即 TWC 催化剂材料与 NSR 催化材料通过特定的涂层结构设计,涂覆于同一颗汽油车催化剂蜂窝陶瓷载体得到整体式 TWNSC 催化剂,NSR 催化材料在汽油车尾气治理中的应用研究迅速成为了研究热点。菲亚特克莱斯勒汽车公司^[24]的商业 TWNSC 催化剂涂层中 Al、Ba、Ce、La、Zr、(Pt+Pd+Rh)元素的质量分数分别为 19.30%、4.70%、9.96%、1.22%、8.92%、1.16%, Pt: Pd: Rh=73:26:1。Umicore 公司^[25]的 TWNSC 催化剂的铂、钯和铑负载量分别为 69.94、118.08 和 1.42 g/ft³。目前,从国外应用研究进展情况看,主要通过 TWNSC 与 SCR 催化剂集成,融合 TWC 技术、稀燃 NO_x 捕集(LNT)技术和被动 SCR 技术,应用于稀燃汽油机尾气排放控制^[25]。

3.2 在柴油车尾气治理中的应用

铂/钡 NSR 催化材料应用于柴油车尾气治理时,通常先制备得到单颗整体式 LNT 催化剂,再与柴油

车氧化型催化剂(DOC)、SCR 催化剂、柴油车颗粒物捕集器(DPF)等集成应用。在 LNT 催化剂的制备方面^[26-27], BASF 公司将 BaO/CeO₂-Al₂O₃ 复合氧化物、CeO₂ 分别负载铂+钨、钨后进行机械混合, 然后采用混合涂覆法制备整体式 LNT 催化剂, 铂、钨和钨负载量分别为 20~200、1~50 和 0~20 g/ft³, 涂覆量为 200~350 g/L。在催化剂的集成应用方面, Wittka 等^[28]采用 DOC+LNT+SCR 的技术路线研究柴油车 NO_x 污染物的排放控制, 发现 LNT 对 NO_x 净化的贡献较大, LNT+SCR 组合能够极大地提高 NO_x 的净化效率; 韩国现代汽车公司 Joo 等^[29]采用 LNT+SCR/DPF+SCR 的技术路线进行柴油车整车测试研究(其中 LNT、SCR/DPF 和 SCR 的体积分别为 1.8、2.44 和 1.4 L, LNT 的贵金属负载量为 85 g/ft³), 发现 LNT 对单个测试循环的前 1600 s 内具有较好的 NO_x 净化效果, 可以满足 Euro 6c 排放标准; Boerensen 等人^[30]提出了 LNT(ccc)+DPF+LNT(ufc)+SCR 的“双 LNT”技术路线, LNT(ccc)具备

DOC 和 LNT 的双重功能, 当 LNT(ccc)的床层温度升高以至于不能有效捕集 NO_x 时, LNT(ufc)将开始工作, 即保证 LNT(ccc)和 LNT(ufc)至少有一个在正常工作, 从而可以满足较为严格的排放法规要求。

此外, BASF 公司^[31]也提出了 SCR/LNT 双层涂覆技术, LNT 涂层为 Pt/Rh/BaO/CeO₂/Al₂O₃ 催化材料, 贵金属负载量为 85 g/ft³, BaO、CeO₂ 的质量百分含量分别为 15%、34%, 涂覆量为 280 g/L, 涂覆于内层; SCR 涂层 Cu-SAPO-34 催化材料, 涂覆量为 50 g/L。该技术的优点在于稀燃阶段存储于 LNT 涂层的 NO_x 既能在富燃阶段钨纳米颗粒表面被碳氢化合物(HC)等还原性组分还原(未反应的 HC 组分将被 SCR 涂层的分子筛材料吸附存储), 也能在稀燃阶段上 SCR 催化剂被 HC 选择性还原(如图 4 所示), 同时还能有效节省柴油车后处理系统的体积。但也存在致命的缺点, 即 LNT 涂层中的贵金属组分会在使用过程中向 SCR 涂层迁移, 导致 SCR 催化剂过早中毒失效。

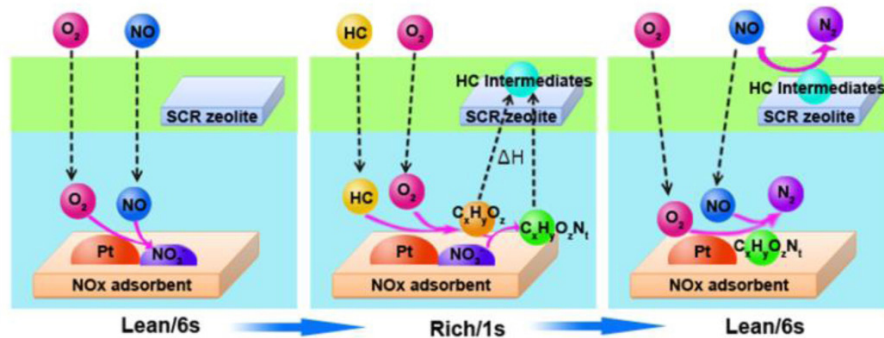


图 4 双层涂覆催化剂的工作机理示意图^[31]

Fig.4 Working mechanism for fast-switching operation over the dual-layer catalyst

3.3 应用集成技术挑战与成本压力

尽管 NO_x 存储还原催化剂技术在汽车 NO_x 污染物排放控制方面具有较好的应用前景, 但在技术应用和成本控制方面还存在着诸多的问题: 1) TWC 催化材料与 NSR 催化材料组合会导致 CeO₂ 比重下降, 以及 Ba-CeO₂ 的相互作用, 会导致催化剂的储放氧能力降低; 2) NSR 催化材料的涂覆量高^[27, 31], 会导致整个后处理系统的背压升高, 促使油耗增加; 3) 有 LNT 的技术路线会使得后处理装置的控制更加复杂, 技术难点多; 4) NSR 催化材料的贵金属用量高^[25, 27], 这将会给后处理系统带来巨大的成本压力。这些将是 NSR 催化材料应用于我国汽车尾气治理需要重点解决的问题。

4 结束语

我国汽车排放法规的升级, 汽车行业的快速发展, 以及国内外在催化材料的基础研究和应用研究方面取得的主要成果, 为铂/钨基 NO_x 存储还原催化材料应用提供了契机。同时, 催化材料的稳定性和抗硫中毒性能差等问题, 当前存在的应用技术难点, 催化剂成本控制压力, 都会给铂/钨基 NO_x 存储还原催化材料的应用带来巨大的挑战。因此, 如何提高催化材料的稳定性和抗硫中毒性能, 如何在 NSR 催化材料与 TWC 材料、SCR 催化材料组合应用的过程中尽可能地维持 TWC 催化剂、SCR 催化剂原有

的性能, 以及活性贵金属的高效分散与减量化技术开发, 是今后铂/钡基 NO_x 存储还原催化材料应用研究的重点方向。

参考文献:

- [1] 吴潇萌, 吴焯, 郝吉明. 我国汽车与环境协同发展进程中主要矛盾与发展方向研究[J]. 中国工程科学, 2018, 20(1): 74-83.
- [2] 环境保护部. 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第五阶段): GB 18352.5-2013[S]. 北京: 中国环境出版社, 2013.
- [3] 中国环境保护产业协会机动车污染防治技术专业委员会. 机动车污染防治行业 2016 发展综述[J]. 中国环保产业, 2017(10): 16-25.
- [4] 朱庆功, 杨正军, 温溢, 等. 轻型汽车实际道路行驶与实验室工况污染物排放对比研究[J]. 汽车工程, 2017, 39(10): 1125-1129.
- [5] WANG C X, XIA W Z, ZHAO Y K. New insight into hydroxyl-mediated NH₃ formation on the Rh-CeO₂ catalyst surface during catalytic reduction of NO by CO [J]. Chinese journal of catalysis, 2017, 38(9): 1399-1405.
- [6] 环境保护部. 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段): GB 18352.6-2016[S]. 北京: 中国环境出版社, 2016.
- [7] 吴燕. 汽油车国六尾气排放法规浅析及应对措施[J]. 机电技术, 2018, 38(1): 109-120.
- [8] ROY S, BAIKER A. NO_x storage-reduction catalysis: From mechanism and materials properties to storage-reduction performance[J]. Chemical reviews, 2009, 109(9): 4054-4091.
- [9] LIU G, GAO P X. A review of NO_x storage/reduction catalysts: mechanism, materials and degradation studies [J]. Catalysis science & technology, 2011, 1(4): 552-568.
- [10] 环境保护部. 车用压燃式、气体燃料点燃式发动机与汽车排气污染物排放限值及测量方法(中国III、IV、V阶段): GB 17691-2005[S]. 北京: 中国环境出版社, 2005.
- [11] 环境保护部. 重型柴油车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段): GB 17691-2018 S]. 北京: 中国环境出版社, 2018.
- [12] TAKAHASHI N, SHINJOH H, IJIMA T, et al. The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst[J]. Catalysis today, 1996, 27: 63-69.
- [13] EPLING W S, CAMPBELL L E, YEZERETS A, et al. Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO_x storage/reduction catalysts[J]. Catalysis Reviews, 2004, 46(2): 163-245.
- [14] SCHOLZ C M L, GANGWAL V R, DE CROON M H J M, et al. Model for NO_x storage/reduction in the presence of CO₂ on a Pt-Ba/γ-Al₂O₃ catalyst[J]. Journal of catalysis, 2007, 245: 215-227.
- [15] SHI C, JI Y Y, GRAHAM U M, et al. NO_x storage and reduction properties of model ceria-based lean NO_x trap catalysts[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2012, s119/120: 183-196.
- [16] LV L F, WANG X Q, SHEN M Q, et al. The lean NO_x traps behavior of (1-5%) BaO/CeO₂ mixed with Pt/Al₂O₃ at low temperature (100-300°C): The effect of barium dispersion [J]. Chemical engineering journal, 2013, 222: 401-410.
- [17] PHUC N L, COURTOIS X, ROYER F C S, et al. NO_x removal efficiency and ammonia selectivity during the NO_x storage-reduction process over Pt/BaO(Fe, Mn, Ce)/Al₂O₃ model catalysts. Part I: Influence of Fe and Mn addition[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2011, 102: 353-361.
- [18] PHUC N L, COURTOIS X, ROYER F C S, et al. NO_x removal efficiency and ammonia selectivity during the NO_x storage-reduction process over Pt/BaO(Fe, Mn, Ce)/Al₂O₃ model catalysts. Part II: Influence of Ce and Mn-Ce addition [J]. Applied catalysis B: Environmental, 2011, 102: 362-371.
- [19] XIAO J H, LI X H, DENG S, et al. NO_x storage-reduction over combined catalyst Mn/Ba/Al₂O₃-Pt/Ba/Al₂O₃[J]. Catalysis communications, 2008, 9: 563-567.
- [20] BÜCHEL R, STROBEL R, KRUMEICH F, et al. Influence of Pt location on BaCO₃ or Al₂O₃ during NO_x storage reduction[J]. Journal of Catalysis, 2009, 261: 201-207.
- [21] SASOL GERMANY GMBH. NO_x trap catalyst support material with improved stability against BaAl₂O₄ formation Germany: US2018/0065112A1[P]. 2018-05-08.
- [22] UMENO T, HANZAWA M, HAYASHI Y, et al. Development of new lean NO_x trap technology with high sulfur resistance[J]. SAE international, 2014(1): 1256.
- [23] IKEDA Y, SOBUE K, TSUJI S, et al. Development of NO_x storage-reduction three-way catalyst for D-4 engines[J]. Journal of bone & joint surgery British Volume, 1999, 87(9): 1248-1252.
- [24] MALAMIS S A, LI M M, EPLING W S, et al. Steady

- state and lean-rich cycling study of a three-way NO_x storage catalyst: Experiments[J]. *Applied catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 588-602.
- [25] PRIKHODKO V, PIHL J, TOOPS T, et al. Effects of NO_x storage component on ammonia formation in TWC for passive SCR NO_x control in lean gasoline engines[J]. *SAE International*, 2018(1): 0946.
- [26] BASF CORPORATION. NO_x trap with enhanced high and low temperature performance: US2018/0043336A1 [P]. 2018-02-15.
- [27] BASF CORPORATION. NO_x adsorber catalyst, methods and systems: US2018/0043335 A1[P]. 2018-02-15.
- [28] WITTKA T, HOLDERBAUM B, MAUNULA T, et al. Development and demonstration of LNT+SCR system for passenger car diesel applications[J]. *SAE international*, 2014(1): 1537.
- [29] JOO K, PARK J W, LEE J H, et al. A Study of LNT & urea SCR on DPF system to meet the stringent exhaust emission regulation[J]. *SAE international*, 2014(1):2810.
- [30] BOERENSEN C, ROEMER D, NEDERLOF C, et al. Twin-LNT system for advanced diesel exhaust gas aftertreatment [J]. *SAE International*, 2017(1): 0935.
- [31] ZHENG Y, LI M M, HAROLD M, et al. Enhanced low-temperature NO_x conversion by high-frequency hydrocarbon pulsing on a dual layer LNT-SCR catalyst [J]. *SAE International*, 2015(1): 0984.
- [32] CAO Y D, RAN R, WU X D, et al. A new insight into the effects of barium addition on Pd-only catalysts: Pd-support interface and CO+NO reaction pathway[J]. *Applied catalysis A: General*, 2015, 501: 17-26.