

柴油机排放黑烟颗粒物的催化燃烧*

顾其顺 沈帆** 彭美生

(中国科学院生态环境研究中心)

摘 要

为降低柴油机排放的黑烟颗粒物,对催化滤烟器的催化剂组成进行了研究。采用差热、热重分析方法,比较了非贵金属盐类及稀土钙钛矿催化剂的活性。指出铜盐系列催化剂对烟炱燃烧有较好的催化活性,其起燃温度比无催化剂时约下降200℃。对DCF-1型过滤器进行了柴油机上排气滤烟的初步试验。

车用柴油机排放的污染问题已日益受到人们的重视。在这些排放物中,不仅包含气态的一氧化碳、烃类和氮氧化物等有害成分,更主要的是还含有粒度极细的黑烟颗粒物(简称烟炱)。其中70%的微粒直径小于 $0.3\mu\text{m}^{[1]}$,且吸附有多种有机物,如 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 的烃类(饱和烃和芳香族烃)、酚类、胺及其他含氧化合物。当它们被吸入人体,很容易引起呼吸道疾病。从八十年代初以来,世界各国的环保工作者,对柴油机冒黑烟这一污染问题给予了极大的关注,并采取种种措施,试图减少或限制排烟,然而至今有效的方法很少。

近年来,美、日、西欧诸国研制出各种催化过滤器^[2,3],具有一定的开发前景。这种过滤器是先使排气中的烟炱通过一种过滤介质,将颗粒物截留下来,同时在催化剂的作用下发生燃烧反应。由于柴油机排气温度比汽油机低,要促使烟炱微粒发生燃烧,需要催化剂在比较低的温度下起作用,同时要求滤烟器能够耐受一定的高温。半封闭式蜂窝陶瓷催化剂比较符合要求。本文针对烟炱催化燃烧用的催化剂组成进行了评选;考察了不同类型催化剂上烟炱燃烧的特征;用壁流式蜂窝陶瓷催化过滤器在F-195型柴油机上进行了滤烟的实验并作了初步探讨。

实 验 部 分

1. 催化剂制备

非贵金属系列催化剂和稀土钙钛矿型催比剂,是用一定组成的金属盐溶液浸渍在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上制成。每克载体上浸载催化剂量为7.5mmol。经烘干、活化后备用。

2. 催化剂活性评价

采用差热分析(DTA)和热重分析(TGA,岛津DC-30型热分析仪)两种方法考察

* 况荣祯同志和中国科技大学1987年学生陈梅同志参加部分工作

** 现工作单位:浙江省规划设计院

催化剂对烟炱的燃烧反应能力。取少量烟炱样品与催化剂(1:1)在玛瑙研钵中研磨均匀,置于石英皿中称重,然后装入石英玻璃管内,于等速升温下通入空气,测量烟炱点燃温度(T_i ,处于曲线陡变处),半燃烧温度(T_m)及完全燃烧温度(T_f)。以比较各种催化剂的活性(见图1)。TDA的升温速率为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$,持续通入 $20\text{ml}/\text{min}$ 的空气。根据TGA失重曲线计得 T_m ,其升温速率为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$,空气流量 $200\text{ml}/\text{min}$ 。

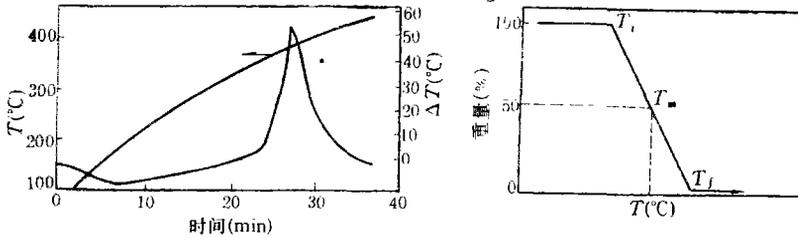


图1 差热和热重分析图谱
Fig.1 DTA and TGA diagram

实验所用烟炱为从车用柴油机的排气管中直接搜集来的,筛除杂质后,放在干燥器内备用。据文献报导^[4],柴油机在不同运行工况下产生的烟炱,其组成量不同。本文所取用的烟炱包括柴油车各个工况下产生烟炱的平均值。

3. DCF-87-1型过滤器

壁流式蜂窝催化过滤器是采用自制的交叉封闭式蜂窝陶瓷滤芯制成(孔密度为 4.7 个/ cm^2 ,直径 100mm ,高 100mm ,壁厚 1.5mm),经浸载氧化铝和催化剂组分后,制成DCF-87-1型过滤器。

结果和讨论

1. 非贵金属盐类催化剂上烟炱燃烧反应

表1、2中列出了非贵金属盐类催化剂($\text{Me} + \text{Me}'$)上烟炱的差热(T_i)和热重(T_m)分析结果。其中 Me 为活性金属元素铜、银、锰、铋、铁、钴、镍、镧、铈的硝酸盐或氯化物; Me' 为钨、钨、钒或钒钨酸的铵盐。此外,还加入一定量的助催化剂,它们能起调节和稳定剂的作用。从数据可以看出,在 Me -钨系列中,当 Me 为铜盐时,催化剂的活性最好,即 T_i 值最低。在铜- Me' 系列中, Me' 则以钒钨酸盐活性最佳。此时,烟炱的起燃温度比无催化剂时,降低大约 200°C 。

柴油机的排气温度在最高负载下可达 600°C ,当采用催化过滤器后,所截留下来的烟炱发生燃烧时,温度可达 800°C 以上。表中也列出了上述催化剂经 800°C 焙烧后,它们的催化活性。铜系催化剂表现出较好的耐高温性能。

2. 稀土复合氧化物催化剂上烟炱燃烧反应

稀土复合氧化物催化剂(ABO_3)自七十年代以来已引起广泛注意^[5,6]。它是一

表 1 Me-钼系列催化剂上烟炱的起燃温度 T_i (DTA法)Table 1 The ignition temperature of soot on Me-molybdenum series catalysts, T_i (DTA method)

催化剂组成	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	
	500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧2h	800 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧2h
Cu-Mo	320	341
Ag-Mo	410	—
Mn-Mo	371	402
Bi-Mo	397	410
Fe-Mo	402	415
Co-Mo	366	395
Ni-Mo	385	405
La-Mo	415	428
Ce-Mo	419	—
空白	536	—

表 2 铜-Me'系列催化剂上烟炱的燃烧温度(DTA和TGA法)

Table 2 The combustion temperature of soot on copper-Me' series catalysts (DTA and TGA method)

催化剂组成	T_i (DTA)($^{\circ}\text{C}$)	T_m (DTA)($^{\circ}\text{C}$)	T_i (DTA)($^{\circ}\text{C}$)	T_m (TGA)($^{\circ}\text{C}$)
	(550 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧2h)		(800 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧2h)	
Cu-Mo	320	375	337	386
Cu-V	330	380	351	385
Cu-W	370	385	397	411
Cu-V-W	297	357	312	393
Cu-V-W ¹⁾	415	—	385	—

1) 无助化剂

种较好的汽车尾气净化催化剂。对一氧化碳、烃类和氮氧化物可以促进催化氧化和还原反应，从而达到消除污染的目的。尤其是钴酸铜，当掺入微量贵金属，可进一步提高其催化活性，同时增强抗硫中毒的性能^[7,8]。

图2曲线表示，在混合稀土制成的钴酸盐(RECoO_3)中添加微量贵金属铂($\text{RECo}_{1-x}\text{Pt}_x\text{O}_3$ ，其中 x 从 $0 \rightarrow 0.02$)，对烟炱燃烧 T_i 值的变化情况。曲线还表明，随 x 值的增加 T_i 值下降，即掺铂可以明显地降低催化剂的起燃温度。当 $x=0$ 时，即使温度高达530 $^{\circ}\text{C}$ ，烟炱仍不发生燃烧，说明铂在此起了催化燃烧的主要作用，掺铂量继续增加($x>0.02$)，活性提高不明显。

3. 两种类型催化剂上烟炱燃烧反应比较

用上述两种类型的催化剂进行烟炱燃烧实验，从它们的DTA图谱，发现两种催化剂的燃烧特征有较大的区别。在铜-钼系催化剂上烟炱燃烧迅速，峰形尖锐，突变明显，起燃温度低于稀土复合氧化物催化剂。后者燃烧峰形平坦，呈扩散形，燃烧反应后，残渣中仍有黑色烟炱存在。图3为几个典型催化剂的差热曲线图。

据文献报道⁽¹⁾，烟炱颗粒物的组成极为复杂，可溶性有机物有上百种。主要的有饱和烃、芳香烃(如菲、苯并芘等)、甲酚、萘酚、苯胺类以及其他含氧化合物(如葱

醌)等。我们将燃烧反应后的烟炱样品,进行红外光谱分析(仪器型号FTS-20E)。扣除催化剂的谱峰后,再与未燃的烟炱样品进行对比,从图4曲线可以看出,Cu-Mo系催化剂上的烟炱燃烧比较完全(c),特征峰大部消失。而用稀土复合氧化物($\text{RECo}_{0.02}\text{Pt}_{0.01}\text{O}_3$)催化剂(d),即使温度升到 530°C 达2h,燃烧残渣中仍含有波数为 1400cm^{-1} — 1500cm^{-1} 、 2900cm^{-1} 及 3400cm^{-1} 的谱峰,它们可能是难于氧化的稠环芳烃、烷烃以及酚类化合物。根据文献[2]报道,认为铜的易流动性可促使其与烟炱颗粒之间有较好的接触,随之发生侵蚀作用从而使烟炱燃烧。相反,具有正八面立方体结构的稀土复合氧化物^[9],虽然它对小分子CO、烃类和 NO_x 等具有较好的转化能力,但缺少铜盐的这种

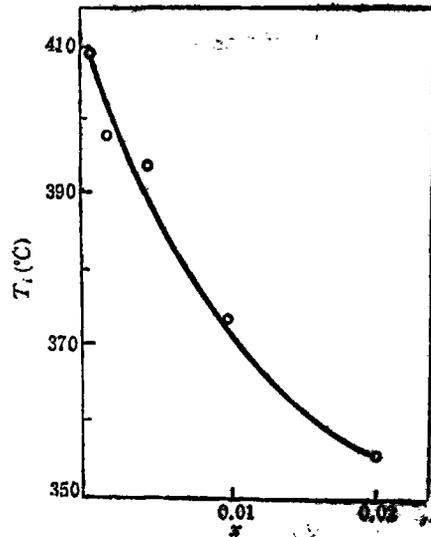


图2 $\text{RECo}_{1-x}\text{Pt}_x\text{O}_3$ 的活性

Fig.2 Catalytic activity of $\text{RECo}_{1-x}\text{Pt}_x\text{O}_3$ catalysts

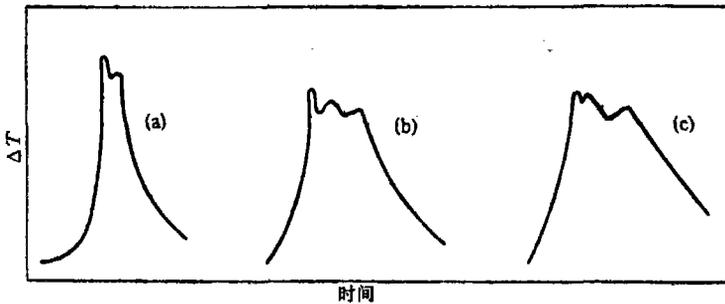


图3 不同催化剂上烟炱燃烧图谱比较

(a)Cu-Mo系催化剂 (b) $\text{RECoPt}_{0.01}\text{O}_3$; (c) $\text{RECoPt}_{0.02}\text{O}_3$

Fig.3 Comparison of the DTA diagrams for soot combustion on different catalysts

“流动性”,不容易发生“固-固相间的相互作用。因而使烟炱的燃烧反应难于进行。

4. 催化过滤器上的滤烟试验

我们采用交叉半封闭式蜂窝陶瓷滤芯,将其浸载催化剂,制成DCF-1型滤烟器,在F-195型柴油机上进行排气的滤烟试验(发动机转速2000转/min,负载3kg)。当排气温度在 400°C 左右,观察滤烟器前后的压力降随工作时间(t)的变化。由图5可见,在试验的初始阶段, ΔP 明显上升,之后保持在 1.02 — $1.29\mu\text{Pa}$ 范围内。由于采用的滤芯孔密较小(4.7 个孔/ cm^2),滤烟效率(η)仅有20—30%。因此,应进一步提高滤烟器的过滤面积,以提高滤烟效率。

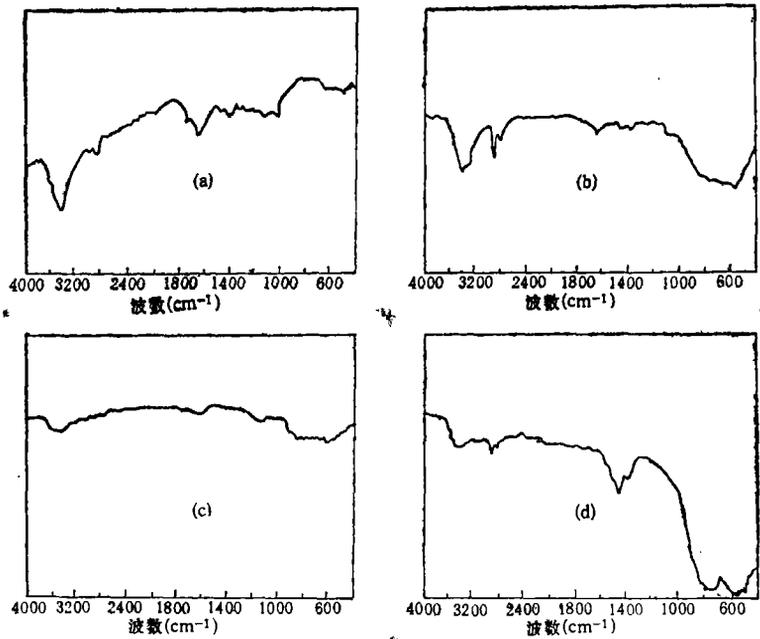


图 4 烟炱燃烧红外光谱图

(a)原始烟炱; (b)Cu-Mo催化剂, 半燃 (c) Cu-Mo催化剂, 全燃,
(d) RECoPt_{0.61}O₃, 反应温度 = 530℃

Fig.4 The FTIR spectrums of soot after combustion

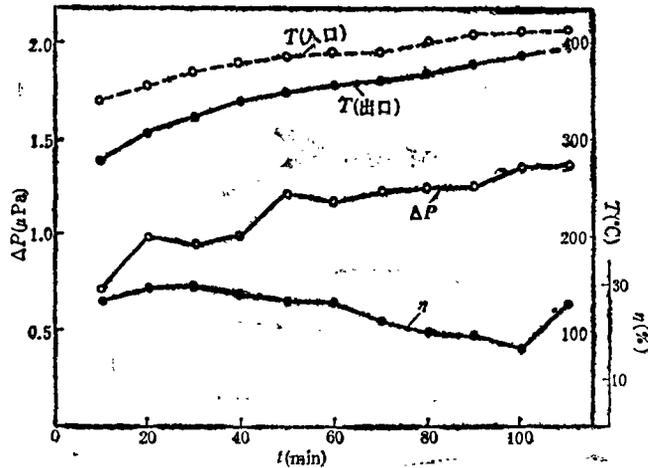


图 5 F-195型柴油机滤烟试验

Fig.5 Diesel particulate trap testing for F-195 engine

小 结

用差热和热重分析法, 筛选了柴油机烟炱燃烧用的催化剂组成。实验表明, 铜-钼、铜-钒-钨系列催化剂对烟炱有比较好的氧化活性, 起燃温度比无催化剂时降低大约 200℃; 烟炱燃烧特征因催化剂类型不同而异。此外, 将 DCF-87-1 型壁流交叉式蜂窝

陶瓷过滤器连在 F-195型柴油机上进行了初步试验, 在约100min时间内, 过滤器的压降没有超过 $1.3\mu\text{Pa}$, 且具有一定的滤烟效率。

致谢: 北京农业工程大学内燃机系进行了柴油机滤烟试验, 复旦大学化学系提供了钨钨酸铵试验样品, 本中心红外光谱组协助进行了烟臭的红外光谱分析, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Goldenberg E, Prigent M, Caillod J, 1983, Depollution des Gaz D' echappement des Moteurs Diesel au Moyen de Pots Catalytiques *Revue de L'institute Francais du Petrole*, 38(6): 793
- [2] SAE paper 830083
- [3] SAE paper 830087, 860294
- [4] SAE paper 830457
- [5] Libby W E, 1971. Promising Catalyst for Auto Exhaust. *Science*, 171:499
- [6] Gallegher P K, Johnson D W, Jr. Vogel E M et al., 1975. Effects of Pt Content of $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ on Its Catalytic Activity for the Oxidation of CO in the Presence of SO_2 . *Mater. Res. Bull.*, 10:623
- [7] Lauder A, 1975. US Pat. 3897367
- [8] Yao Y F Y, 1975. The Oxidation of Hydrocarbon and CO over Metal Oxides, IV Perovskite Type Oxides. *J. of Catalysis*, 36:266
- [9] Voorhoeve R J H, 1977. *Advances Materials in Catalysis*. Edited by James J B, Robert L G, Academic Press, New York, p126

1989年3月4日收到。

THE CATALYTIC COMBUSTION OF DIESEL PARTICULATE EXHAUST

Gu Qishun Shen Fan Peng Meisheng

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

To reduce the particulate soot emission from the diesel engine, the catalyst composition for the diesel particulate trap had been investigated. By using DTA and TGA method, catalytic activities of the non-precious metal salts and the rare earth perovskite compounds were compared. It was shown that the copper salt series catalysts have relatively good activity for the soot combustion. Its ignition temperature is about 200°C lower than those without catalyst. Preliminary study of the DCF-1 type filter tested on a diesel engine was also made.