

# 柴油车尾气中氮氧化物的催化净化

单文坡<sup>①②</sup>, 刘福东<sup>①</sup>, 贺泓<sup>①\*</sup>

① 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085;

② 南京理工大学环境与生物工程学院, 南京 210094

\* 联系人, E-mail: honghe@rcees.ac.cn

2013-12-27 收稿, 2014-02-24 接受, 2014-06-04 网络版发表

国家自然科学基金(51108446, 51278486, 51308296)、国家高技术研究发展计划(2013AA065301)和国家重点基础研究发展计划(2010CB732304)资助

**摘要** 柴油车尾气氮氧化物( $\text{NO}_x$ )污染已经成为我国大气污染中最突出的问题之一。仅凭柴油发动机的机内净化无法满足严格的排放标准, 因此可以高效去除尾气中 $\text{NO}_x$ 的各种后处理技术日益受到重视。本文对现有柴油车尾气 $\text{NO}_x$ 催化净化技术进行了综述, 并重点关注了 $\text{NH}_3$ 选择性催化还原 $\text{NO}_x$ ( $\text{NH}_3$ -SCR)、HC选择性催化还原 $\text{NO}_x$ (HC-SCR)和 $\text{NO}_x$ 储存-还原(NSR) 3种研究最为广泛的 $\text{NO}_x$ 控制技术。较为全面地总结了各种净化技术以及对应的各类催化剂具有的优缺点和亟需解决的问题, 并展望了该领域未来可能的发展方向。

## 关键词

柴油车尾气  
 $\text{NO}_x$ 催化净化  
 $\text{NH}_3$ 选择性催化  
还原 $\text{NO}_x$   
HC选择性催化  
还原 $\text{NO}_x$   
 $\text{NO}_x$ 储存-还原

随着全球石油资源日趋短缺,  $\text{CO}_2$ 减排压力增大, 燃油经济性好和动力性强的柴油车越来越受到重视, 全球车用动力“柴油化”趋势已日益明显。但与装有技术相对成熟的三效催化剂的汽油车相比, 采用稀薄燃烧(lean burn)技术的柴油车尾气中的氮氧化物( $\text{NO}_x$ )和颗粒物(PM)成为制约其推广应用的瓶颈<sup>[1]</sup>。

根据中华人民共和国环境保护部发布的2013年《中国机动车污染防治年报》<sup>[2]</sup>, 2012年, 我国机动车排放 $\text{NO}_x$  640.0万吨, 其中汽车排放的 $\text{NO}_x$ 超过90%。柴油车仅占我国汽车保有量的16.1%, 但排放的 $\text{NO}_x$ 却占汽车排放总量的68.1%, 尤其是, 以柴油为燃料的重型载货汽车虽然只占我国汽车保有量的4.4%, 但其 $\text{NO}_x$ 排放量却占汽车排放总量的49.3%。因此, 柴油车(尤其是重型柴油车)尾气的 $\text{NO}_x$ 控制是一个亟待解决的问题。而在美国、欧洲以及日本等发达国家和地区, 由于其固定源烟气脱硝技术应用较早, 在 $\text{NO}_x$ 排放总量中机动车排放的 $\text{NO}_x$ 占据了相当大的比例, 而且这些国家的重型汽车100%以柴油

机为动力来源, 其商用车及轿车中柴油车所占比例也远高于我国。因此, 控制柴油车尾气 $\text{NO}_x$ 的排放具有更为重要的意义。

为了控制因车用柴油机迅速发展而带来的环境问题, 以欧洲、美国、日本为代表的国家和地区相继制订并实施了完善的车用柴油机排放标准体系, 并不断加严污染物排放标准值, 尤其是 $\text{NO}_x$ 的排放限值。我国也在参考欧洲相关标准的基础上建立了自己的标准体系。2011年12月29日, 中华人民共和国环境保护部发布“关于实施国家第四阶段车用压燃式发动机与汽车污染物排放标准的公告”, 明确了实施《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)》(GB17691-2005)第四阶段排放限值的时间表<sup>[3]</sup>。尽管因满足“标准需求的车用柴油供应不到位”而多次推迟“国四标准”的实施时间, 但这个标准时刻提醒相关企业做好污染物排放控制技术升级的准备。

柴油车污染物排放控制技术主要包括燃油品质

**引用格式:** 单文坡, 刘福东, 贺泓. 柴油车尾气中氮氧化物的催化净化. 科学通报, 2014, 59: 2540-2549

Shan W P, Liu F D, He H. Catalytic abatement of  $\text{NO}_x$  from diesel exhaust (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 2540-2549, doi: 10.1360/N972013-00067

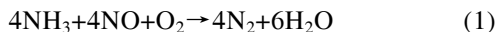
改善、机内控制和机外控制 3 类。柴油发动机尾气的两大特征污染物  $\text{NO}_x$  和 PM 的形成及浓度存在相互制约(trade-off)关系, 努力减少其一, 会导致另一污染物增加。因此, 仅凭废气再循环(EGR)等柴油发动机的机内净化而不依靠后处理技术的参与无法满足日益严格的排放标准。目前, 针对柴油车尾气的  $\text{NO}_x$  机外控制研究, 比较广泛的技术主要有  $\text{NO}_x$  选择性催化还原(SCR)和  $\text{NO}_x$  储存-还原(NSR)等。其中, SCR 技术根据还原剂的不同又可以分为氨选择性催化还原  $\text{NO}_x$ ( $\text{NH}_3$ -SCR)和碳氢化合物选择性催化还原  $\text{NO}_x$ (HC-SCR)<sup>[4-11]</sup>。另外, 还有一些尚处于实验研究阶段的柴油车尾气  $\text{NO}_x$  控制技术, 如  $\text{NO}_x$  催化分解、 $\text{H}_2$  选择性催化还原  $\text{NO}_x$ ( $\text{H}_2$ -SCR)、低温等离子体(NTP)辅助 SCR 技术以及  $\text{NO}_x$  和 PM 的同时去除等<sup>[8,12-15]</sup>。

## 1 $\text{NH}_3$ 选择性催化还原( $\text{NH}_3$ -SCR)技术

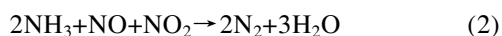
20 世纪 70 年代, 日本首先将  $\text{NH}_3$ -SCR 技术应用用于固定源  $\text{NO}_x$  的催化去除, 随后, 在美国以及欧洲等国家和地区也得到了广泛应用<sup>[16,17]</sup>。该技术是在富氧条件下, 向烟气中喷入  $\text{NH}_3$  或者可以提供  $\text{NH}_3$  的其他含氮还原剂, 在催化剂的作用下选择性地还原  $\text{NO}_x$  为  $\text{N}_2$ , 从而达到去除  $\text{NO}_x$  的目的。目前,  $\text{NH}_3$ -SCR 技术已被成功引入柴油车尾气  $\text{NO}_x$  净化领域, 并且得到了广泛应用。随着柴油车尾气排放法规的日益严格,  $\text{NH}_3$ -SCR 由于在很宽的温度范围内具有优异的  $\text{NO}_x$  去除性能, 被认为是欧 VI(国六)阶段  $\text{NO}_x$  催化净化的主流技术, 是目前最具发展前景的柴油车尾气  $\text{NO}_x$  控制技术<sup>[11,13]</sup>。

由于在机动车上配备  $\text{NH}_3$  储罐存在一定的危险性, 因而在实际中通常使用尿素溶液作为  $\text{NH}_3$  的储存剂<sup>[18,19]</sup>。

在柴油车尾气中 NO 通常占  $\text{NO}_x$  的 90% 以上。因此, 在  $\text{NH}_3$ -SCR 过程中发生的主要反应是:

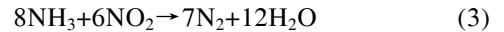


反应(1)被称作标准 SCR 反应, 产物中  $\text{N}_2$  的 2 个 N 原子 1 个来自 NO, 另 1 个来自  $\text{NH}_3$ 。当  $\text{NO}_x$  中 NO 和  $\text{NO}_2$  摩尔比为 1:1 时,  $\text{NO}_x$  转化效率, 尤其低温条件下的  $\text{NO}_x$  转化效率, 可以在很大程度上得到提高, 发生的主要反应为



反应(2)的反应速率比(1)快 10 倍以上, 通常被称

作快速 SCR 反应。在柴油车尾气的  $\text{NO}_x$  控制上, 为了获得更高的  $\text{NO}_x$  去除率和更好的低温催化活性, 有时需要通过增加前置柴油氧化催化剂(DOC)来人为提高  $\text{NH}_3$ -SCR 反应中  $\text{NO}_2$  的比例。但如果  $\text{NO}_2$  比例过高, 多余的  $\text{NO}_2$  需要单独与  $\text{NH}_3$  反应进行消耗:



由于反应(3)的反应速率比标准 SCR 反应(1)慢, 因此在实际应用中需控制 DOC 转化 NO 为  $\text{NO}_2$  的比例低于 50%。

除上述 2 个主要反应外, 在  $\text{NH}_3$ -SCR 反应过程中, 随着反应温度、反应气氛等条件的变化还会发生很多副反应, 生成各种副产物, 比如, 高温时  $\text{NH}_3$  的非选择性氧化会生成  $\text{N}_2\text{O}$  和 NO, 低温时  $\text{NH}_3$  与  $\text{NO}_2$  发生反应会生成  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  并累积在催化剂表面, 有  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  存在时会生成  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  并累积在催化剂表面<sup>[6,18,20]</sup>。

在实际使用中, 为了获得更好的污染物去除效果,  $\text{NH}_3$ -SCR 技术经常需要与其他技术进行联用。比如, 为了达到即将实施的欧 VI 排放标准而整合的 EGR、柴油机颗粒物捕集器(DPF)和  $\text{NH}_3$ -SCR 柴油车尾气污染物控制系统, 通过 EGR 技术控制和优化  $\text{NO}_x$  和 PM 的产生量, 使用 DPF 和  $\text{NH}_3$ -SCR 后处理技术分别控制尾气中 PM 和  $\text{NO}_x$  的排放量<sup>[1]</sup>。

催化剂是整个  $\text{NH}_3$ -SCR 系统的核心和关键。在固定源燃煤烟气脱硝领域已经工业化应用多年的  $\text{NH}_3$ -SCR 催化剂体系主要是  $\text{WO}_3$  或  $\text{MoO}_3$  掺杂的  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  催化剂<sup>[17,21,22]</sup>。该催化剂体系也已经作为第一代柴油车用 SCR 催化剂得到了实际应用<sup>[11,15]</sup>。但是钒基氧化物催化剂用于柴油车尾气催化净化尚有很多问题, 比如具有生物毒性、高温稳定性差、操作温度窗口较窄等<sup>[11]</sup>。因此, 发达国家早已禁止或替代了钒基催化剂在柴油车上的使用, 但由于其具有优异的抗  $\text{SO}_2$  中毒能力, 而且价格低廉, 在我国油品质量普遍较差的环境下, 目前尚无法在实际应用中全面替代钒基催化剂<sup>[23]</sup>。但随着环境保护要求的提高和技术的进步, 全面淘汰钒基催化剂也只是时间问题。因此, 开发高效、稳定、环境友好的新型 SCR 催化剂来替代传统钒基催化剂用于柴油车尾气  $\text{NO}_x$  净化, 是 SCR 技术发展的一个重要趋势。目前开发的非钒 SCR 催化剂主要包括分子筛催化剂和金属氧化物催化剂两类。针对这两类非钒催化剂我们在前期的综述文章中已经进行了系统的介绍<sup>[24]</sup>, 本文仅

作补充性评述.

目前已报道的用于  $\text{NH}_3$ -SCR 的非钒金属氧化物催化剂主要包括 Fe 基<sup>[25-28]</sup>、Ce 基<sup>[29-31]</sup>、Cu 基<sup>[32,33]</sup>和 Mn 基<sup>[34,35]</sup>等催化剂. 其中, Fe 基和 Ce 基氧化物催化剂往往在中高温段具有较好的催化活性和  $\text{N}_2$  生成选择性, 且具有较宽的温度窗口, 比较适合应用于柴油车尾气的  $\text{NO}_x$  去除, 但在高空速条件下的活性不足; Cu 基催化剂温度窗口较窄且  $\text{N}_2$  选择性较低; Mn 基氧化物催化剂虽然低温段 SCR 活性突出, 但存在抗水抗硫性和  $\text{N}_2$  选择性过低等问题. 因此, 虽然非钒金属氧化物催化剂种类繁多, 且通常具有制备简单、成本较低的特点, 但目前尚未得到实际应用. 这类催化剂还普遍存在高温稳定性差的问题, 而在柴油车上  $\text{NH}_3$ -SCR 技术如果与前置 DPF 联用的话, 就需要 SCR 催化剂能够承受 DPF 再生时产生的  $700^\circ\text{C}$  以上高温. 因此, 改善非钒金属氧化物催化剂的高温稳定性是今后需要解决的一个重要问题. 目前已有的关于非钒金属氧化物催化剂的报道中大多采用粉体催化剂进行活性评价, 且评价空速较低, 不能满足实际应用的需要. 当前,  $\text{NH}_3$ -SCR 技术在柴油车上应用需要解决的一个关键问题就是减少催化剂的体积. 因此, 非钒金属氧化物催化剂是否能在高空速环境下高效地去除  $\text{NO}_x$ , 将成为其能否得到实际应用的一个关键问题. 针对这一问题, 笔者所在研究组在前期研究中开发了多种可以在高空速环境下高效去除  $\text{NO}_x$  的 Ce 基氧化物催化剂<sup>[36-39]</sup>. 此外, 已有研究表明, SCR 催化剂的表面酸性对催化反应具有重要影响, 因此可以通过催化剂表面酸性修饰对催化性能进行改进<sup>[17,32,38,40]</sup>.

过渡金属交换的分子筛催化剂由于具有优异的  $\text{NH}_3$ -SCR 活性、很宽的活性温度窗口、较好的热稳定性, 且可以在高空速环境下高效去除  $\text{NO}_x$  而在柴油车尾气  $\text{NO}_x$  净化领域受到了广泛的关注, 并且已经在美国等发达国家得到了实际应用. 在前期针对分子筛催化剂的研究中, 主要使用 ZSM-5, HBEA, FAU, MOR 以及 USY 等类型的分子筛作为  $\text{NH}_3$ -SCR 催化剂的载体, 其中以 Fe-ZSM-5 和 Cu-ZSM-5 的研究和应用最为广泛<sup>[7,41,42]</sup>. 自 20 世纪末开始, 研究者们围绕以 Fe-ZSM-5 为代表的 Fe 基分子筛催化剂的开发和改进开展了大量的工作, 但实际应用中仍然存在低温催化活性较差和高温水热稳定性不足等问题<sup>[7]</sup>. Cu-ZSM-5 催化剂的水热稳定性较 Fe-ZSM-5 更

差, 且一直无法得到很好的改善. 近年来, 具有 CHA 结构的 Cu 基小孔分子筛, 尤其 Cu-SSZ-13 和 Cu-SAPO-34, 由于同时具有优异的  $\text{NH}_3$ -SCR 催化性能、水热稳定性和抗 HC 中毒能力而成为  $\text{NH}_3$ -SCR 领域的研究热点<sup>[43,44]</sup>. 早期关于 Cu-CHA 具有优异  $\text{NH}_3$ -SCR 活性的报道主要见于 Johnson Matthey(庄信万丰)和 BASF(巴斯夫)公司申请的专利. 2010 年以后, 相关研究论文陆续发表, 使之迅速成为近期最受关注的 SCR 催化剂<sup>[45-51]</sup>. 总体来看, Cu 基小孔分子筛是目前催化性能最佳的一类柴油车用  $\text{NH}_3$ -SCR 催化剂.

为了满足越来越严格的  $\text{NO}_x$  排放法规, 国外众多汽车及发动机生产企业已经在柴油车上广泛使用了  $\text{NH}_3$ -SCR 系统. 目前, 几乎所有欧洲载货汽车生产企业均采用  $\text{NH}_3$ -SCR 技术来减少柴油车尾气中的  $\text{NO}_x$  排放. 在国内, 中国重汽、潍柴、上柴等企业也都将在后处理路线上采用  $\text{NH}_3$ -SCR 技术, 以达到“国四标准”. 可见,  $\text{NH}_3$ -SCR 技术在我国广泛应用于柴油车尾气的  $\text{NO}_x$  去除也已经是大势所趋.

## 2 HC 选择性催化还原 $\text{NO}_x$ (HC-SCR)技术

HC-SCR 技术开发于 20 世纪 90 年代初, Iwamoto 等人<sup>[52]</sup>和 Held 等人<sup>[53]</sup>分别报道了 Cu-ZSM-5 催化剂可以在富氧条件下有效催化 HC 化合物选择性还原  $\text{NO}_x$  为  $\text{N}_2$ , 随后, 研究者针对 HC-SCR 技术开展了广泛的研究<sup>[5,10]</sup>. HC-SCR 技术在柴油车尾气  $\text{NO}_x$  去除方面最大的优势在于其还原剂可以来源于车载燃料, 从而使后处理系统相对简单、节省安装空间, 但目前该技术由于在抗硫中毒性能和稳定性等方面存在的问题尚未得到实际应用.

由于 HC 种类繁多, 因此在 HC-SCR 技术研究过程中往往需要将催化剂体系与还原剂的选择相结合. 目前, 开发的 HC-SCR 催化剂主要包括贵金属催化剂、分子筛催化剂和金属氧化物催化剂 3 类<sup>[54,55]</sup>. 贵金属催化剂通常以 Pt, Pd, Rh, Ir, Au 等为活性组分, 采用浸渍、溶胶-凝胶、沉积-沉淀等方法将活性组分负载到  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  和  $\text{ZrO}_2$  等氧化物载体上制备得到<sup>[5,56-61]</sup>. 由于贵金属组分具有较强的氧化性, 这类催化剂通常具有较好的低温活性, 但温度窗口一般较窄, 且  $\text{N}_2$  生成选择性较低; 分子筛催化剂主要包括 Cu, Co, Ag, Fe, Mn, Ce, Ni, Ga, In, Pr 等通过离子交换制备的 ZSM-5, MFI, BEA, Y 等分子筛催化剂<sup>[5,55,62]</sup>. 另外, 也有学者尝试将贵金属组分交换

到分子筛上用作 HC-SCR 催化剂<sup>[55,63]</sup>。这类催化剂一般具有较高的催化活性和较宽的温度窗口,但水热稳定性较差,且容易发生 SO<sub>2</sub> 中毒;金属氧化物催化剂主要采用 Ag, Cu, Co, Ga, In, Ce, Sn 等组分负载到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 等单金属氧化物载体或 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 等双金属氧化物载体上制备得到<sup>[8,10,64,65]</sup>。该类催化剂通常具有较好的中高温活性、N<sub>2</sub> 生成选择性和水热稳定性,但低温活性较差,不能适应高空速环境,且易发生硫中毒。

为了实验室研究的方便以及获得更好的催化活性,在 HC-SCR 研究中多选择 C<sub>2</sub> 或 C<sub>3</sub> 的烷烃或烯烃以及乙醇、乙醚等含氧有机物作为还原剂。已有研究表明,还原剂的种类和链长可以显著影响催化剂的活性。比如,在 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上以不同的还原剂进行 HC-SCR 反应,得到的 NO<sub>x</sub> 转化率也具有明显的差异<sup>[66-68]</sup>。因此,往往需要将 HC-SCR 催化剂和还原剂相结合作为组合催化体系进行研究或应用。在已报道的众多催化体系中,笔者所在课题组开发的 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 催化剂-还原剂组合体系由于具有优异的催化性能和抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能,而成为最有希望实际应用于柴油车尾气 NO<sub>x</sub> 净化的催化体系之一<sup>[66,69-71]</sup>。反应机理研究表明,Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化小分子含氧 HC 选择性还原 NO<sub>x</sub> 的高效特性与高活性反应中间体烯醇式物种的形成有关,高浓度烯醇式物种的形成也为开发抗水耐硫性能的催化剂-还原剂组合提供了可能<sup>[68-73]</sup>。研究还发现,反应气氛中 H<sub>2</sub> 的添加可以明显促进 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 HC-SCR 活性<sup>[74-79]</sup>。载银催化剂的“氢气效应”为 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 催化体系的实用化提供了新的思路,但在实际应用中 H<sub>2</sub> 的来源是一个亟待解决的问题<sup>[80-82]</sup>。此外,以甲烷为还原剂,采用预硫酸化等方法对表面酸性进行了修饰的催化剂在 SCR 反应中的应用近年来也受到了研究者的关注<sup>[83,84]</sup>。考虑到催化剂的热稳定性,钙钛矿型氧化物也被用于 HC-SCR 反应<sup>[85]</sup>。

近年来,为了简化柴油车 HC-SCR 后处理系统,突出 HC-SCR 的技术优势,为该技术的推广应用寻找新的出路,以长链 HC、柴油催化裂解产物甚至直接以柴油作为还原剂的 HC-SCR 技术引起了研究者的关注。但现有的研究表明,以这些还原剂所获得的实际催化效果还远不能达到实际应用的要求。其存在的主要问题包括 NO<sub>x</sub> 转化效率低、温度窗口窄、积炭引起的催化剂失活严重等<sup>[86-90]</sup>。要解决这些

问题,在不断改善 HC-SCR 催化剂性能的基础上,结合柴油催化重整制备小分子 HC 和 H<sub>2</sub>,并合理优化二者的比例,充分利用“氢气效应”,可能是实现 HC-SCR 技术新突破的一个途径<sup>[1,6,12]</sup>。

### 3 NO<sub>x</sub> 储存-还原(NSR)技术

NSR 技术最早由日本丰田(Toyota)公司于 20 世纪 90 年代中期设计开发,最初主要针对稀燃汽油车的 NO<sub>x</sub> 催化净化,并成功投放到使用无硫或超低硫燃料的日本市场。尽管柴油车和汽油车由于发动机运行状态和控制策略的不同而造成尾气状况存在较大差别,但 NSR 技术应用于稀燃汽油车和柴油车 NO<sub>x</sub> 净化的基本设计思路相同,均为将三效催化剂和 NO<sub>x</sub> 储存材料的功能有机组合起来,通过调节发动机周期性在贫燃和富燃两种工况下交替运行,达到 NO<sub>x</sub> 储存和还原间歇进行的目的,从而有效去除发动机尾气中的 NO<sub>x</sub>。NSR 催化剂通常包括 3 个组成部分:贵金属组分,用于在贫燃条件下氧化 NO 为 NO<sub>2</sub>,在富燃条件下还原 NO<sub>x</sub>; NO<sub>x</sub> 储存组分,一般采用碱金属或碱土金属,用于以亚硝酸盐和硝酸盐的形式储存贫燃条件下的 NO<sub>x</sub>;载体组分,用于分散贵金属和 NO<sub>x</sub> 储存组分,并在 NSR 反应中起助催化作用<sup>[4,9]</sup>。

以经典的 Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂体系为例,通常认为其 NSR 工作原理为:在较长时间的贫燃条件下,尾气中的 NO 在贵金属活性位(Pt)上被 O<sub>2</sub> 氧化为 NO<sub>2</sub>,生成的 NO<sub>2</sub> 随后与临近的碱性组分(BaO)发生反应生成亚硝酸盐或硝酸盐而被储存起来;随后反应气氛切换为富燃条件,短时间内尾气中的还原性组分 HC, CO 和 H<sub>2</sub> 浓度迅速升高,储存的亚硝酸盐或硝酸盐分解放出 NO<sub>x</sub>,在三效催化作用下 NO<sub>x</sub> 被 HC, CO 和 H<sub>2</sub> 还原为 N<sub>2</sub>,从而完成一个 NSR 循环过程<sup>[4,8]</sup>。不过,在该催化剂体系中 Pt/BaO, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间的相互作用以及各催化剂组分在 NO<sub>x</sub> 的储存与释放过程中的作用等方面还存在一定的争议<sup>[1,9,91-93]</sup>。

NSR 技术具有结构简单、NO<sub>x</sub> 去除率高等优势,在柴油车上的应用主要针对轻型柴油车。尽管轻型柴油车的排气温度远低于稀燃汽油车,正常运行条件下的高温老化现象较弱,但实际应用中也还存在一定的问题<sup>[9,94]</sup>。比如,因为需要周期性营造贫燃和富燃反应气氛,对发动机控制系统要求高,且会损失燃油经济性。在富燃条件下,催化剂上储存的硝酸盐被还原为 NH<sub>3</sub>,来不及参与反应的 NH<sub>3</sub> 存在泄露风

险<sup>[95,96]</sup>. 尾气中的  $\text{SO}_2$  氧化后会与催化剂的  $\text{NO}_x$  储存组分发生反应生成稳定的硫酸盐, 造成催化剂中毒<sup>[97-100]</sup>. 而高温再生会造成催化剂的比表面积降低, 贵金属组分也会因为发生烧结、聚集、氧化而失活<sup>[86,101-103]</sup>. 如果与前置 DPF 联用的话, 还需要考虑 DPF 再生时产生的高温以及尾气组分的改变对 NSR 催化剂造成的影响.

为了获得更为优异的 NSR 催化活性、稳定性或经济性, 研究者尝试对 Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系进行改进, 比如, 通过过渡金属 Co<sup>[101,104]</sup>, Fe, Ni, Cu 的掺杂改进 Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂<sup>[105]</sup>, 降低贵金属 Pt 的用量以制备低贵金属催化剂<sup>[106]</sup>; 采用双贵金属组分<sup>[107]</sup>, 尝试不同 Pt 和 Ba 的前驱体、制备方法和制备条件<sup>[4,108,109]</sup>. 另外, 也有研究者通过改变(或替代)贵金属、NO<sub>x</sub> 储存组分或载体材料, 开发出了很多新型催化剂体系, 比如, Pd/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[110]</sup>, Pt/Pd/Ba/CeO<sub>2</sub><sup>[111]</sup>, Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[112]</sup>, Pt/Ba/CeO<sub>2</sub><sup>[113]</sup>, Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub><sup>[114]</sup>, Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[115]</sup>, BaFeO<sub>3-x</sub> 钙钛矿<sup>[116]</sup>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+BaO/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub><sup>[117]</sup>等. 为了解决 NSR 反应中的 NH<sub>3</sub> 泄露问题, 近年来, 有研究者提出将 NSR 催化剂与后置 NH<sub>3</sub>-SCR 催化剂进行联用, 利用 NH<sub>3</sub>-SCR 催化剂吸附富燃条件下 NSR 催化剂泄露的 NH<sub>3</sub>, 并催化其在贫燃条件下与尾气中的 NO<sub>x</sub> 进行 SCR 反应<sup>[1,118-120]</sup>.

尽管研究者围绕 NSR 技术, 尤其是催化剂的改进和开发, 付出了大量的努力, 但 NSR 催化剂抗 SO<sub>2</sub> 中毒能力和热稳定性不足仍然是该技术亟待解决的问题. 另外, NSR 反应过程中各催化剂组分的协同效应及深入的反应机理也还有待于进一步明确<sup>[91]</sup>.

## 4 其他后处理技术

除上述 NH<sub>3</sub>-SCR, HC-SCR 和 NSR 3 种技术外, 研究者们还对 NO<sub>x</sub> 催化分解、H<sub>2</sub>-SCR 以及 NO<sub>x</sub> 和 PM 的同时去除等技术在柴油车尾气 NO<sub>x</sub> 净化方面的应用开展了研究, 但目前这些技术由于 NO<sub>x</sub> 去除效率过低或耐硫性能较差等问题尚不能得到推广应用.

NO<sub>x</sub> 的直接催化分解反应过程中不需要外加还原剂, 产物为无害的 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>, 曾经被认为是去除柴油车尾气中 NO<sub>x</sub> 最理想的一种方法<sup>[16]</sup>, 但目前尚没有一种 NO 分解催化剂能够在柴油车尾气的复杂条件下工作, 而且已有研究通过热力学计算表明稀燃条件下的 NO<sub>x</sub> 直接催化分解很难得到实际应用<sup>[15,121]</sup>.

由于 H<sub>2</sub> 在催化剂的作用下具有较好的低温选择性

催化还原 NO<sub>x</sub> 的能力, H<sub>2</sub>-SCR 技术在柴油车尾气 NO<sub>x</sub> 去除方面也受到了关注<sup>[1,12]</sup>. 但该技术的使用需要通过柴油重整或部分氧化来提供还原剂, 目前在这方面尚缺乏可以实用化的催化剂. 因此, H<sub>2</sub>-SCR 技术可能在氢燃料汽车的 NO<sub>x</sub> 控制方面有更好的技术优势.

近年来, 低温等离子体辅助 SCR 的技术由于可以获得较高的低温 NO<sub>x</sub> 去除效率而引起了研究者的兴趣<sup>[122]</sup>. 该技术通过低温等离子体技术来活化 NO<sub>x</sub> 和 HC/NH<sub>3</sub>, 可以很好地促进后续低温 HC-SCR 或 NH<sub>3</sub>-SCR 反应的进行. 但该技术在等离子体能耗、有毒副产物的控制以及对 SCR 催化剂稳定性的影响等方面有待于进一步改善<sup>[1,6,123]</sup>.

PM 的主要组成是碳烟(soot), 具有一定的还原性, 可以在催化剂的作用下将 NO<sub>x</sub> 还原为 N<sub>2</sub>, 自身被氧化为 CO<sub>2</sub>, 实现 NO<sub>x</sub> 和 PM 的同时去除. 但目前常用的催化剂体系, 包括钙钛矿复合氧化物催化剂、尖晶石复合氧化物催化剂以及金属氧化物催化剂, 均无法满足实际应用的 NO<sub>x</sub> 去除效率和 N<sub>2</sub> 生成选择性要求<sup>[8,14]</sup>.

为了达到同时去除柴油车尾气主要污染 NO<sub>x</sub> 和 PM, 以及 HC 和 CO 的目的, 四效催化系统的开发与研究近年来受到了广泛的关注. 但该系统实际上是将现有成功的单项技术进行优化整合所得到的一种组合技术, 如 DPF-SCR, DPF-NSR 等, 目前尚无法在实际应用中用单一催化剂实现柴油车尾气主要污染物的同时高效去除<sup>[11,13,14]</sup>.

## 5 结语

我国柴油车尾气 NO<sub>x</sub> 污染日益严重, 已经是大气污染中最突出、最紧迫的问题之一. 目前, 全球车用动力已呈现明显的“柴油化”趋势. 通常情况下, 发动机在高的燃烧效率下工作, 有利于产生低的 PM 和高的 NO<sub>x</sub>. 因此, 若能通过后处理技术有效去除柴油发动机尾气中的 NO<sub>x</sub>, 则可以同时达到“节能”和“减排”的目的.

目前在柴油车尾气 NO<sub>x</sub> 催化净化领域受到广泛关注的 NH<sub>3</sub>-SCR, HC-SCR 和 NSR 等技术各有优势, 也都存在仍然需要科学研究解决的诸多问题. 总体来说, 在欧 IV(国四)和欧 V(国五)阶段, 轻型柴油车的 NO<sub>x</sub> 控制主要依靠 EGR 技术, 而重型柴油车则需要使用 NH<sub>3</sub>-SCR 系统以达到 NO<sub>x</sub> 排放标准. 而到欧 VI(国六)阶段, 无论对于轻型柴油车还是重型柴油

车,  $\text{NO}_x$  去除效率高、稳定性好的  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  均为主流技术. 对于轻型柴油车, 系统相对简单但对燃料有较高要求的 NSR 技术有可能得到少量应用. 同时, 在各种  $\text{NO}_x$  控制技术使用时可能还要与 DOC 和 DPF 进行配合以降低 HC 和 PM 排放. HC-SCR 技术与  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  技术相比, 虽然在还原剂方面具有明显优势, 但在抗硫中毒性能的改进方面还有很多亟待解决的问题, 目前尚无法得到实际应用.

鉴于“国四标准”即将全面实施, 在我国重型柴油车  $\text{NO}_x$  污染及灰霾污染尤为严重的背景下, 着重开发可满足标准要求的  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  体系及其配套设备

势在必行, 尤其 SCR 催化剂的国产化更是亟待解决的问题. 目前我国普遍存在燃油质量偏低、车用柴油含硫量较高的现象, 研究和应用都最为成熟的钒基催化剂由于其优异的抗硫中毒能力仍然是现阶段柴油车用  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  催化剂的首选. 笔者所在研究组在实验室研究基础上确定了  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂的最优配方及涂覆成型工艺技术, 并与中国重型汽车集团等单位合作建设了  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  催化剂全自动生产线, 为实现柴油车用 SCR 催化剂的国产化进行了有益的探索和推动.

## 参考文献

- 1 Granger P, Parvulescu V I. Catalytic  $\text{NO}_x$  abatement systems for mobile sources: From three-way to lean burn after-treatment technologies. *Chem Rev*, 2011, 111: 3155–3207
- 2 中华人民共和国环境保护部. 2013 年中国机动车污染防治年报, 2013
- 3 中华人民共和国环境保护部. 关于实施国家第四阶段车用压燃式发动机与汽车污染物排放标准的公告, 2011
- 4 Roy S, Baiker A.  $\text{NO}_x$  storage-reduction catalysis: From mechanism and materials properties to storage-reduction performance. *Chem Rev*, 2009, 109: 4054–4091
- 5 Shelef M. Selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with N-free reductants. *Chem Rev*, 1995, 95: 209–225
- 6 Klingstedt F, Arve K, Eränen K, et al. Toward improved catalytic low-temperature  $\text{NO}_x$  removal in diesel-powered vehicles. *Acc Chem Res*, 2006, 39: 273–282
- 7 Brandenberger S, Kröcher O, Tissler A, et al. The state of the art in selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by ammonia using metal-exchanged zeolite catalysts. *Catal Rev Sci Eng*, 2008, 50: 492–531
- 8 Liu Z, Woo I S. Recent advances in catalytic  $\text{DeNO}_x$  science and technology. *Catal Rev Sci Eng*, 2006, 48: 43–89
- 9 Epling W S, Campbell L E, Yezerets A, et al. Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of  $\text{NO}_x$  storage/reduction catalysts. *Catal Rev Sci Eng*, 2004, 46: 163–245
- 10 Burch R, Breen J P, Meunier F C. A review of the selective reduction of  $\text{NO}_x$  with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts. *Appl Catal B: Environ*, 2002, 39: 283–303
- 11 Johnson T V. Review of diesel emissions and control. *Int J Engine Res*, 2009, 10: 275–285
- 12 Savva P G, Costa C N. Hydrogen lean- $\text{DeNO}_x$  as an alternative to the ammonia and hydrocarbon selective catalytic reduction (SCR). *Catal Rev Sci Eng*, 2011, 53: 91–151
- 13 贺泓, 翁端, 资新运. 柴油车尾气排放污染控制技术综述. *环境科学*, 2007, 28: 1169–1177
- 14 赵震, 张桂臻, 刘坚, 等. 柴油机尾气净化催化剂的最新研究进展. *催化学报*, 2008, 29: 303–312
- 15 Roy S, Hegde M S, Madras G. Catalysis for  $\text{NO}_x$  abatement. *Appl Energy*, 2009, 86: 2283–2297
- 16 Armor J N. Catalytic removal of nitrogen oxides: Where are the opportunities? *Catal Today*, 1995, 26: 99–105
- 17 Busca G, Lietti L, Ramis G, et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by ammonia over oxide catalysts: A review. *Appl Catal B Environ*, 1998, 18: 1–36
- 18 Koebel M, Elsener M, Kleemann M. Urea-SCR: A promising technique to reduce  $\text{NO}_x$  emissions from automotive diesel engines. *Catal Today*, 2000, 59: 335–345
- 19 Gabrielsson P L T. Urea-SCR in automotive applications. *Top Catal*, 2004, 28: 177–184
- 20 Koebel M, Madia G, Elsener M. Selective catalytic reduction of NO and  $\text{NO}_2$  at low temperatures. *Catal Today*, 2002, 73: 239–247
- 21 Bosch H, Janssen F. Formation and control of nitrogen oxides. *Catal Today*, 1988, 2: 369–379
- 22 Pavulescu V I, Grange P, Delmon B. Catalytic removal of NO. *Catal Today*, 1998, 46: 233–316
- 23 刘福东, 单文坡, 石晓燕, 等. 用于  $\text{NH}_3$  选择性催化还原  $\text{NO}_x$  的钒基催化剂. *化学进展*, 2012, 24: 445–455
- 24 刘福东, 单文坡, 石晓燕, 等. 非钒基催化剂用于  $\text{NH}_3$  选择性催化还原 NO 研究进展. *催化学报*, 2011, 32: 1113–1128

- 25 Liu F, He H, Zhang C. Novel iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> in the medium temperature range. *Chem Commun*, 2008, 2043–2045
- 26 Liu F, He H, Zhang C, et al. Selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over iron titanate catalyst: Catalytic performance and characterization. *Appl Catal B Environ*, 2010, 96: 408–420
- 27 Yang S, Li J, Wang C, et al. Fe-Ti spinel for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>: Mechanism and structure-activity relationship. *Appl Catal B Environ*, 2012, 117–118: 73–80
- 28 Long R Q, Yang R T. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia over Fe<sup>3+</sup>-exchanged TiO<sub>2</sub>-pillared clay catalysts. *J Catal*, 1999, 186: 254–268
- 29 Xu W, Yu Y, Zhang C, et al. Selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> over a Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst. *Catal Commun*, 2008, 9: 1453–1457
- 30 Chen L, Li J, Ge M, et al. Enhanced activity of tungsten modified CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia. *Catal Today*, 2010, 153: 77–83
- 31 Peng Y, Qu R, Zhang X, et al. The relationship between structure and activity of MoO<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for NO removal: Influences of acidity and reducibility. *Chem Commun*, 2013, 49: 6215–6217
- 32 Si Z, Weng D, Wu X, et al. Structure, acidity and activity of CuO<sub>x</sub>/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>. *J Catal*, 2010, 271: 43–51
- 33 Liu Z, Yang Y, Li J, et al. A superior catalyst with dual redox cycles for the selective reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia. *Chem Commun*, 2013, 49: 7726–7728
- 34 Casapu M, Krocher O, Elsener M. Screening of doped MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature NO-SCR. *Appl Catal B Environ*, 2009, 88: 413–419
- 35 Yang S, Wang C, Li J, et al. Low temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Mn-Fe spinel: Performance, mechanism and kinetic study. *Appl Catal B Environ*, 2011, 88: 71–80
- 36 Shan W, Liu F, He H, et al. The Remarkable improvement of a Ce-Ti based catalyst for NO<sub>x</sub> abatement. *ChemCatChem*, 2011, 3: 1286–1289
- 37 Shan W, Liu F, He H, et al. An environmentally-benign CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> in simulated diesel exhaust. *Catal Today*, 2012, 184: 160–165
- 38 Shan W, Liu F, He H, et al. A superior Ce-W-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Appl Catal B Environ*, 2012, 115–116: 100–106
- 39 Shan W, Liu F, He H, et al. Novel cerium-tungsten mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Chem Commun*, 2011, 47: 8046–8048
- 40 Si Z, Weng D, Wu X, et al. Modifications of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions by nickel and sulfate as catalysts for NO reduction with ammonia in excess O<sub>2</sub>. *Catal Commun*, 2010, 11: 1045–1048
- 41 Long R Q, Yang R T. Superior Fe-ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 5595–5596
- 42 Ma A Z, Grunert W. Selective catalytic reduction of NO by ammonia over Fe-ZSM-5 catalysts. *Chem Commun*, 1999, 71–72
- 43 贺泓, 刘福东, 余运波, 等. 环境友好的选择性催化还原氮氧化物催化剂. *中国科学: 化学*, 2012, 42: 446–468
- 44 翁端, 王蕾, 吴晓东, 等. *科技导报*, 2013, 31: 68–73
- 45 Kwak J H, Tonkyn R G, Kim D H, et al. Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *J Catal*, 2010, 275: 187–190
- 46 Fickel D W, D'Addio E, Lauterbach J A, et al. The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites. *Appl Catal B Environ*, 2011, 102: 441–448
- 47 Schmiege S J, Oh S H, Kim C H, et al. Thermal durability of Cu-CHA NH<sub>3</sub>-SCR catalysts for diesel NO<sub>x</sub> reduction. *Catal Today*, 2012, 184: 252–261
- 48 Ma L, Cheng Y, Cavataio G, et al. Characterization of commercial Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts with hydrothermal treatment for NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> in diesel exhaust. *Chem Eng J*, 2013, 25: 323–330
- 49 Wang L, Li W, Qi G, et al. Location and nature of Cu species in Cu/SAPO-34 for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>. *J Catal*, 2012, 289: 21–29
- 50 Wang J, Yu T, Wang X, et al. The influence of silicon on the catalytic properties of Cu/SAPO-34 for NO<sub>x</sub> reduction by ammonia-SCR. *Appl Catal B Environ*, 2012, 127: 137–147
- 51 Ren L, Zhu L, Yang C, et al. Designed copper-amine complex as an efficient template for one-pot synthesis of Cu-SSZ-13 zeolite with excellent activity for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>. *Chem Commun*, 2011, 47: 9789–9791
- 52 Iwamoto M, Yahiro H, Yu-u Y, et al. Selective reduction of NO by lower hydrocarbons in the presence of O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> over copper ion-exchanged zeolites. *Shokubai (Catalyst)*, 1990, 32: 430–433

- 53 Held W, König A, Richter T, et al. Catalytic NO<sub>x</sub> reduction in net oxidizing exhaust gas. SAE Paper, 1990, 900496
- 54 贺泓, 李俊华, 上官文峰, 等. 环境催化——原理及应用. 北京: 科学出版社, 2008
- 55 Amiridis M D, Zhang T, Farrauto R J. Selective catalytic reduction of nitric oxide by hydrocarbons. Appl Catal B Environ, 1996, 10: 203–227
- 56 Obuchi A, Ohi A, Nakamura M, et al. Performance of platinum-group metal catalysts for the selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons. Appl Catal B Environ, 1993, 2: 71–80
- 57 Seker E, Gulari E. Improved N<sub>2</sub> selectivity for platinum on alumina prepared by sol-gel technique in the reduction of NO<sub>x</sub> by propene. J Catal, 1998, 179: 339–342
- 58 Burch R, Millington P J. Selective reduction of NO<sub>x</sub> by hydrocarbons in excess oxygen by alumina- and silica-supported catalysts. Catal Today, 1996, 29: 37–42
- 59 Ueda A, Oshima T, Haruta M. Reduction of nitrogen monoxide with propene in the presence of oxygen and moisture over gold supported on metal oxides. Appl Catal B Environ, 1997, 12: 81–93
- 60 Leerat J, Osuwan S, Gulari E. Lean-burn NO<sub>x</sub> reduction by propene over gold supported on alumina catalysts derived from the sol-gel method. Catal Lett, 2011, 141: 62–67
- 61 Lanza R, Eriksson E, Pettersson L J. NO<sub>x</sub> selective catalytic reduction over supported metallic catalysts. Catal Today, 2009, 147: 279–284
- 62 Pan H, Su Q, Chen J, et al. Promotion of Ag/H-BEA by Mn for lean NO reduction with propane at low temperature. Environ Sci Technol, 2009, 43: 9348–9353
- 63 Descorme C, Gélín P, Lécuyer C, et al. Palladium-exchanged MFI-type zeolites in the catalytic reduction of nitrogen monoxide by methane. Influence of the Si/Al ratio on the activity and the hydrothermal stability. Appl Catal B Environ, 1997, 13: 185–195
- 64 Shimizu K I, Satsuma A, Hattori T. Metal oxide catalysts for selective reduction of NO<sub>x</sub> by hydrocarbons: Toward molecular basis for catalyst design. Catal Surv Jpn, 2001, 4: 115–123
- 65 Worch D, Suprun W, Gläser R. Supported transition metal-oxide catalysts for HC-SCR DeNO<sub>x</sub> with propene. Catal Today, 2011, 176: 309–313
- 66 He H, Zhang X, Wu Q, et al. Review of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reductant system in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>. Catal Surv Asia, 2008, 12: 38–55
- 67 Yu Y, Song X, He H. Remarkable influence of reductant structure on the activity of alumina-supported silver catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>. J Catal, 2010, 271: 343–350
- 68 Wu Q, He H, Yu Y. *In situ* DRIFTS study of the selective reduction of NO<sub>x</sub> with alcohols over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Role of surface enolic species. Appl Catal B Environ, 2005, 61: 107–113
- 69 He H, Yu Y. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: From reaction mechanism to diesel engine test. Catal Today, 2005, 100: 37–47
- 70 Zhang C, He H, Shuai S, et al. Catalytic performance of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system for the removal of NO<sub>x</sub> from diesel engine exhaust. Environ Pollut, 2007, 147: 415–421
- 71 Kim M K, Kim P S, Baik J H, et al. DeNO<sub>x</sub> performance of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using simulated diesel fuel-ethanol mixture as reductant. Appl Catal B Environ, 2011, 105: 1–14
- 72 Yu Y, He H, Feng Q, et al. Mechanism of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Appl Catal B Environ, 2004, 49: 159–171
- 73 Gao H, He H, Yu Y, et al. Density functional theory (DFT) and DRIFTS investigations of the formation and adsorption of enolic species on the Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. J Phys Chem B, 2005, 109: 13291–13295
- 74 Satokawa S. Enhancing the NO/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> reaction by using H<sub>2</sub> over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts under lean-exhaust conditions. Chem Lett, 2000, 29: 294–295
- 75 Satokawa S, Shibata J, Shimizu K I, et al. Promotion effect of H<sub>2</sub> on the low temperature activity of the selective reduction of NO by light hydrocarbons over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Appl Catal B Environ, 2003, 42: 179–186
- 76 Richter M, Bentrup U, Eckelt R, et al. The effect of hydrogen on the selective catalytic reduction of NO in excess oxygen over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Appl Catal B Environ, 2004, 51: 261–274
- 77 Burch R, Breen J, Hill C, et al. Exceptional activity for NO<sub>x</sub> reduction at low temperatures using combinations of hydrogen and higher hydrocarbons on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Top Catal, 2004, 30-31: 19–25
- 78 Houel V, Millington P, Rajaram R, et al. Promoting functions of H<sub>2</sub> in diesel-SCR over silver catalysts. Appl Catal B Environ, 2007, 77: 29–34
- 79 Breen J, Burch R. A review of the effect of the addition of hydrogen in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons on silver catalysts. Top Catal, 2006, 39: 53–58



- 80 Zhang X, He H, Ma Z. Hydrogen promotes the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ethanol over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catal Commun*, 2007, 8: 187–192
- 81 Bensaid S, Borla E M, Russo N, et al. Appraisal of a De-NO<sub>x</sub> system based on H<sub>2</sub> for light-duty diesel engine vehicles. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 10323–10333
- 82 Sitshebo S, Tsolakis A, Theinnoi K. Promoting hydrocarbon-SCR of NO<sub>x</sub> in diesel engine exhaust by hydrogen and fuel reforming. *Int J Hydrog Energy*, 2009, 34: 7842–7850
- 83 Li N, Wang A, Wang X, et al. NO reduction by CH<sub>4</sub> in the presence of excess O<sub>2</sub> over Mn/sulfated zirconia catalysts. *Appl Catal B Environ*, 2004, 48: 259–265
- 84 Wang X, Wang H, Liu Y, et al. A direct sulfation method for introducing the transition metal cation Co<sup>2+</sup> into ZrO<sub>2</sub> with little change in the Brønsted acid sites. *J Catal*, 2011, 279: 301–309
- 85 Zhang R, Villanueva A, Alamdari H, et al. SCR of NO by propene over nanoscale LaMn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskites. *Appl Catal A Gen*, 2006, 307: 85–97
- 86 Houel V, Millington P, Rajaram R, et al. Fuel effects on the activity of silver hydrocarbon-SCR catalysts. *Appl Catal B Environ*, 2007, 73: 203–207
- 87 Nakatsuji T, Yasukawa R, Tabata K, et al. Catalytic reduction system of NO<sub>x</sub> in exhaust gases from diesel engines with secondary fuel injection. *Appl Catal B Environ*, 1998, 17: 333–345
- 88 Sawatmongkhon B, Tsolakis A, Sitshebo S, et al. Understanding the Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrocarbon-SCR catalyst deactivation through TG/DT analyses of different configurations. *Appl Catal B Environ*, 2010, 97: 373–380
- 89 Carucci J R H, Arve K, Bartova S, et al. Deposition of carbonaceous species over Ag/alumina catalysts for the HC-SCR of NO<sub>x</sub> under lean conditions: A qualitative and quantitative study. *Catal Sci Technol*, 2011, 1: 1456–1465
- 90 Erkfeldt S, Palmqvist A, Petersson M. Lean NO<sub>x</sub> reduction with various bio-diesels as reducing agents. *Top Catal*, 2011, 54: 1219–1223
- 91 Liu G, Gao P X. A review of NO<sub>x</sub> storage/reduction catalysts: Mechanism, materials and degradation studies. *Catal Sci Technol*, 2011, 1: 552–568
- 92 Forzatti P, Castoldi L, Lietti L, et al. Chapter 6: Identification of the reaction networks of the NO<sub>x</sub> storage/reduction in lean NO<sub>x</sub> trap systems. In: Granger P, Pârăulescu V I, eds. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2007. 175–208
- 93 Forzatti P, Lietti L, Nova I, et al. Diesel NO<sub>x</sub> aftertreatment catalytic technologies: Analogies in LNT and SCR catalytic chemistry. *Catal Today*, 2010, 151: 202–211
- 94 郭丽红, 刘咏, 孟明. 稀燃 NO<sub>x</sub> 储存-还原催化剂. *化学进展*, 2009, 21: 964–970
- 95 Kouakou A, Dhainaut F, Granger P, et al. Study of ammonia formation during the purge of a lean NO<sub>x</sub> trap. *Top Catal*, 2009, 52: 1734–1739
- 96 Lietti L, Nova I, Forzatti P. Role of ammonia in the reduction by hydrogen of NO<sub>x</sub> stored over Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lean NO<sub>x</sub> trap catalysts. *J Catal*, 2008, 257: 270–282
- 97 Engström P, Amberntsson A, Skoglundh M, et al. Sulphur dioxide interaction with NO<sub>x</sub> storage catalysts. *Appl Catal B Environ*, 1999, 22: L241–L248
- 98 Sedlmair C, Seshan K, Jentys A, et al. Studies on the deactivation of NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysts by sulfur dioxide. *Catal Today*, 2002, 75: 413–419
- 99 Dawody J, Skoglundh M, Olsson L, et al. Sulfur deactivation of Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> storage catalysts: Influence of SO<sub>2</sub> exposure conditions. *J Catal*, 2005, 234: 206–218
- 100 Liu Z, Li J, Junaid A S M. Knowledge and know-how in improving the sulfur tolerance of deNO<sub>x</sub> catalysts. *Catal Today*, 2010, 153: 95–102
- 101 Hu Z, Sun K Q, Li W Z, et al. NO<sub>x</sub> storage and reduction performance of Pt-CoO<sub>x</sub>-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effects of cobalt loading and calcination temperature. *Catal Today*, 2010, 158: 432–438
- 102 Ottinger N A, Toops T J, Nguyen K, et al. Effect of lean/rich high temperature aging on NO oxidation and NO<sub>x</sub> storage/release of a fully formulated lean NO<sub>x</sub> trap. *Appl Catal B Environ*, 2011, 101: 486–494
- 103 刘志明, 郝吉明, 傅立新, 等. 稀燃条件下 NO<sub>x</sub> 净化催化剂的研究进展. *科学通报*, 2004, 49: 2029–2039
- 104 Wang X, Yu Y, 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. *Appl Catal B Environ*, 2010, 100: 19–30
- 105 Yamazaki K, Suzuki T, Takahashi N, et al. Effect of the addition of transition metals to Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on the NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysis under oxidizing conditions in the presence of SO<sub>2</sub>. *Appl Catal B Environ*, 2001, 30: 459–468
- 106 Li W Z, Sun K Q, Hu Z, et al. Characteristics of low platinum Pt-BaO catalysts for NO<sub>x</sub> storage and reduction. *Catal Today*, 2010, 153: 103–110

- 107 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. *Appl Catal B Environ*, 2003, 46: 429–439
- 108 Maeda N, Urakawa A, Sharma R, et al. Influence of Ba precursor on structural and catalytic properties of Pt-Ba/alumina NO<sub>x</sub> storage-reduction catalyst. *Appl Catal B Environ*, 2011, 103: 154–162
- 109 Elizundia U, López-Fonseca R, Gutiérrez-Ortiz M, et al. Effect of the incorporation order of Pt- and Ba-precursors on the structure and catalytic performance of NSR catalysts. *Top Catal*, 2009, 52: 1808–1812
- 110 Su Y, Kabin K S, Harold M P, et al. Reactor and *in situ* FTIR studies of Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> storage and reduction (NSR) catalysts. *Appl Catal B Environ*, 2007, 71: 207–215
- 111 Büchel R, Pratsinis S E, Baiker A. Influence of controlled spatial deposition of Pt and Pd in NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysts on their efficiency. *Appl Catal B Environ*, 2011, 101: 682–689
- 112 Castoldi L, Lietti L, Forzatti P, et al. The NO<sub>x</sub> storage-reduction on Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lean NO<sub>x</sub> trap catalyst. *J Catal*, 2010, 276: 335–350
- 113 Wang X, Yu Y, He H. Effects of temperature and reductant type on the process of NO<sub>x</sub> storage reduction over Pt/Ba/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Appl Catal B Environ*, 2011, 104: 151–160
- 114 Le Phuc N, Corbos E C, Courtois X, et al. NO<sub>x</sub> storage and reduction properties of Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> mixed oxides: Sulfur resistance and regeneration, and ammonia formation. *Appl Catal B Environ*, 2009, 93: 12–21
- 115 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 Catal*, 2010, 271: 125–131
- 116 Xian H, Zhang X, Li X, et al. Effect of the calcination conditions on the NO<sub>x</sub> storage behavior of the perovskite BaFeO<sub>3-x</sub> catalysts. *Catal Today*, 2010, 158: 215–219
- 117 Lei C, Shen M, 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. *Appl Catal B Environ*, 2011, 101: 355–365
- 118 Bonzi R, Lietti L, Castoldi L, et al. NO<sub>x</sub> removal over a double-bed NSR-SCR reactor configuration. *Catal Today*, 2010, 151: 376–385
- 119 Forzatti P, Lietti L. The reduction of NO<sub>x</sub> stored on LNT and combined LNT-SCR systems. *Catal Today*, 2010, 155: 131–139
- 120 Pereda-Ayo B, Duraiswami D, González-Velasco J R. Control of NO<sub>x</sub> storage and reduction in NSR bed for designing combined NSR-SCR systems. *Catal Today*, 2011, 172: 66–72
- 121 Goralski Jr C T, Schneider W F. Analysis of the thermodynamic feasibility of NO<sub>x</sub> decomposition catalysis to meet next generation vehicle NO<sub>x</sub> emissions standards. *Appl Catal B Environ*, 2002, 37: 263–277
- 122 Măgureanu M, Pârvulescu V I. Chapter 12: Plasma-assisted NO<sub>x</sub> abatement processes: A new promising technology for lean conditions. In: Granger P, Pârvulescu V I, eds. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2007. 361–396
- 123 Centi G, Perathoner S. Chapter 1: Introduction: State of the art in the development of catalytic processes for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> into N<sub>2</sub>. In: Granger P, Pârvulescu V I, eds. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2007. 1–23

## Catalytic abatement of NO<sub>x</sub> from diesel exhaust

SHAN WenPo<sup>1,2</sup>, LIU FuDong<sup>1</sup> & HE Hong<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

<sup>2</sup>School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

NO<sub>x</sub> pollution from diesel vehicles has become one of the most important air pollution problems. The standard of NO<sub>x</sub> emission could not be met by inner engine adjustment alone. Therefore, the after-treatment technologies with high efficiency of NO<sub>x</sub> abatement attracted more and more attention. In this paper, the NO<sub>x</sub> catalytic abatement technologies were reviewed, and three widely studied technologies including the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-SCR), the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbon (HC-SCR), and the NO<sub>x</sub> storage-reduction (NSR), were specially introduced. Several aspects of these technologies and the corresponding catalysts, including their advantages/disadvantages and existing problems, have been discussed in detail. The possible developing orientations of these diesel NO<sub>x</sub> catalytic abatement technologies were also previewed.

**diesel exhaust, NO<sub>x</sub> catalytic abatement, selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>, selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbon, NO<sub>x</sub> storage-reduction**

doi: 10.1360/N972013-00067