

DOI:10.12374/j.issn.1001-4357.2023.02.008

采用表面涂覆抗硫材料的 SiC/Pt 催化剂的 DPF 装置催化性能

杨浩然, 李晓波, 沈 腾, 李 珂, 罗靓婧, 陆 颖, 申博涵

(上海船用柴油机研究所, 上海 201108)

摘 要: 为解决柴油机在燃用高硫燃料时出现的柴油机颗粒过滤器(diesel particulate filter, DPF)失活现象, 对表面涂覆抗硫材料的 SiC/Pt 催化剂的催化性能展开测试。结果显示: 在小型柴油机试验中, 贵金属 Pt 负载的 DPF 催化剂的平衡温度可下降至 300 °C, 同时涂覆抗硫材料可提升其积炭-再生性能, 累计积炭量和单次积炭量均稳定降低。同时 DPF 装置也可去除气态污染物, NO、CO 的转化效率在 360 °C 时分别为 10.53% 和 57.19%。

关键词: 柴油机; 颗粒物排放; DPF 装置; 抗硫材料; 气态污染物

中图分类号: TK421⁺.5; X734.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-4357(2023)02-0039-04

Catalytic Performance of DPF Unit Using SiC/Pt Catalyst Coated with Sulfur Resistant Materials

YANG Haoran, LI Xiaobo, SHEN Teng, LI Ke, LUO Liangjing, LU Ying, SHEN Bohan

(Shanghai Marine Diesel Engine Research Institute, Shanghai 201108, China)

Abstract: In order to address the inactivation phenomenon of diesel particulate filter (DPF) when using high sulfur fuel in diesel engines, the catalytic performance of SiC/Pt catalysts coated with sulfur resistant materials was tested. The results show that in small-scale diesel engine tests, the balance point temperature of noble metal Pt loaded DPF catalyst can be reduced to 300 °C, and coating with sulfur resistant materials can improve its carbon-regeneration deposition performance, with a stable decrease in both cumulative and single carbon deposition. The DPF device can also remove gaseous pollutants, and the conversion efficiency of NO and CO is 10.53% and 57.19% respectively at 360 °C.

Key words: diesel engine; particulate matter emission; DPF device; sulfur resistant material; gaseous pollutant

0 引言

颗粒物 (Particulate Matter) 是大气中各种颗粒物质的总称, 对全球环境和生物健康均会造成不利影响^[1]。近年来, 固定源、机动车等领域的颗粒物污染物排放已得到有效控制, 而船舶等领

域产生的颗粒物排放占比正在逐年提高, 因此亟须加强船舶污染物排放防治^[2]。目前, 柴油机颗粒捕集器 (diesel particulate filter, DPF) 及再生技术被认为是最有效、应用最广泛的降低柴油机颗粒物排放技术之一。DPF 通常是一种多孔介质过滤器, 捕集效率高 (90% 以上), 经济效益好^[3]。

大量研究^[4-5]表明,使用贵金属(Pt、Rh、Pd等)负载的金属(Ce、Zr、Ti、Si、Al等)氧化物催化剂是目前催化活性最好的被动再生DPF催化剂,此类催化剂可有效脱除颗粒物。这些贵金属负载催化剂有助于将烟气中的NO氧化成NO₂,NO₂的强氧化性进一步将颗粒物氧化为CO₂,实现再生。

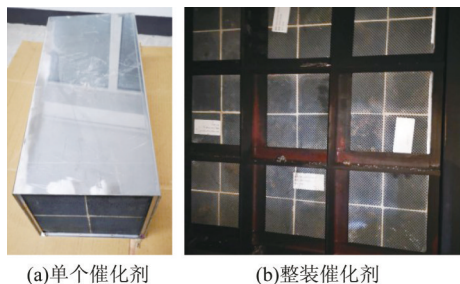
目前有关燃用低硫燃料柴油机的DPF催化剂的研究已十分成熟,然而针对燃用高硫燃料船用柴油机的DPF催化剂实际案例仍十分少见。此类催化剂极易在颗粒物捕集过程中与排气中的硫氧化物发生反应形成硫化物,造成金属氧化物失活,甚至破坏贵金属的微晶结构,造成DPF催化剂永久性中毒。因此,亟须开发一种可适用于燃用高硫燃料船用柴油机的DPF催化剂。

基于常用的催化剂材料(SiC/Pt),通过溶液浸渍手段对其进行表面改性,进而搭建柴油燃烧烟气过滤性能测试平台,对SiC表面改性材料的过滤性能、再生性能、抗硫性能进行检测。本文研究和开发的DPF尚未进入实际应用阶段,未涉及的DPF装置其他性能参数仍处于中试研究与测试阶段。

1 试验装置及方法

1.1 催化剂样品制备

使用的催化剂模块如图1所示,其制备和涂覆步骤如下。



(a)单个催化剂 (b)整装催化剂

图1 催化剂模块实物图

步骤1:配制活性成分前驱体溶液。按计算量称取含Pt的溶液,加入足量去离子水,搅拌均匀。步骤2:配制涂层浆液DS-1。涂层材料DS-1是Al₂O₃、BaSO₄和有机胶的工业级批产原材料混合物,向涂层材料中加入足量去离子水,搅匀后加入配制好的活性成分前驱体溶液,搅拌30 min。步骤3:浆液涂覆。催化剂载体为SiC材质,孔密度为200目,将载体浸入上述涂层浆液DS-1中,排净孔道内的空气,使涂层浆液充分均匀地分布于蜂窝载体的孔道壁表面和孔隙内,取出载体后用气枪将多余涂层浆液吹出载体。步骤4:催化剂焙

烧。将涂覆后的催化剂放入马弗炉中,在500℃下焙烧2 h,冷却至室温后取出。最终制得体积为2.9 L的矩形载体。

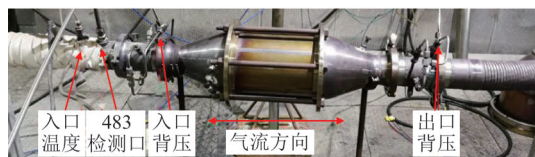
为对比不同涂层材料及Pt负载率的催化剂性能,使用3种方案对催化剂涂层和负载进行处理,如表1所示。

表1 催化剂涂层方案

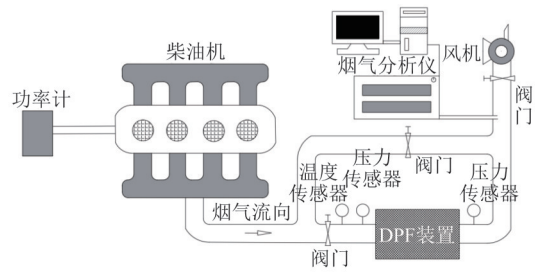
方案编号	涂层材料	贵金属Pt负载值/(g·m ⁻³)
1	空白	353.15
2	DS-1	353.15
3	DS-1	1 412.60

1.2 试验台架及试验流程介绍

柴油机试验台架用于DPF催化剂的平衡温度测试以及相应性能分析。试验台架由一台国产轻型柴油发动机(满足国六排放标准,排量为2.8 L)、烟道、温度及压力传感器和烟气分析仪等构成,如图2所示。试验用燃油为高硫柴油,该燃料由在国六柴油中添加苯并噻吩制得,最终柴油的含硫量(质量分数)为0.5%。柴油机主要参数如表2所示。



(a)实物图



(b)示意图

图2 试验室柴油机试验台架

表2 试验室柴油机主要参数

项目	参数
发动机型号	福田BJ493
最大功率@转速/kW@ (r·min ⁻¹)	70@3 600
最大扭矩@转速/ (N·m) @ (r·min ⁻¹)	225@ (2 300~3 300)
排量/L	2.8
空载最低稳定转速/ (r·min ⁻¹)	800±25
涡前排气温度/℃	≤750
额定功率点排气压力(涡后)/kPa	≤35

在试验过程中,DPF装置放置在发动机排气烟道下游,如图2(b)所示。为了减少环境散热对

试验结果的影响,在发动机至DPF烟气管道上包裹隔热材料。在试验中,发动机恒定运行在中间转速2 300 r/min,即在最大扭矩时的转速,空速比为30 000 h⁻¹。在DPF平衡温度测试试验中,柴油机从20%负荷工况开始试验,逐级增加10%负荷,每个负荷的运行时间为20 min,以保证柴油机和DPF的稳定运行,直到DPF前后端压降出现明显下降,此时DPF完成再生过程,试验结束。在3个周期的积炭-再生循环性能试验中,柴油机的运行工况是按照3次平衡温度测试工况进行的。在试验中,DPF前后端的压力和温度由传感器直接记录,积碳量在试验结束后用高精度天平称重获得。气态污染物转化效率试验仅针对3种方案中性能最优的DPF装置展开。试验流程与平衡温度试验保持一致,在测量DPF前端污染物质量浓度时打开旁路管道并关闭DPF管道,在测量DPF后端污染物质量浓度时则打开DPF管道并关闭旁路管道。该参数利用烟气分析仪直接测量,待DPF装置温度、管道内温度及烟气流动稳定后读取数据。

2 试验结果与相关分析

2.1 DPF催化剂平衡温度测试

在DPF对颗粒物进行捕集的过程中,发动机的背压会逐渐升高,同时排气与DPF载体温度也会升高,被捕集的颗粒物在温度的作用下发生氧化(即再生),发动机背压随之降低。当颗粒物沉积与再生速率保持平衡时,载体前后压降保持稳定,此时载体的入口温度为DPF的平衡温度。因此,平衡温度是衡量DPF性能的重要参数。

3种方案的平衡测试结果如图3所示。从图3可知,随着柴油机功率的增加,排气温度升高,方案1的DPF前端温度逐渐升高,在升温过程中温度相对稳定。在200~320℃温度范围内,DPF压降由5.4 kPa逐渐升高至6.0 kPa,表明颗粒物在此区间仍处于沉积阶段,再生效果不明显。随着温度的升高,DPF压降开始减小,DPF压降稳定时对应的前端温度为325℃,故认为方案1的DPF再生平衡温度是325℃。当温度超过325℃后,DPF压降开始下降,表明颗粒物氧化速率已超过沉积速率,DPF开始进行再生。同样,方案2虽然在方案1的基础上涂覆了抗硫涂层,但其效果有限,DPF的平衡温度没有发生明显改变。然而,方案3的DPF平衡温度较方案1与方案2出现明显的降低趋势,约为300℃,催化剂在此温度下的压降呈现下降趋势,说明涂层DS-1和贵金属负载可降低催化剂的平衡温度。

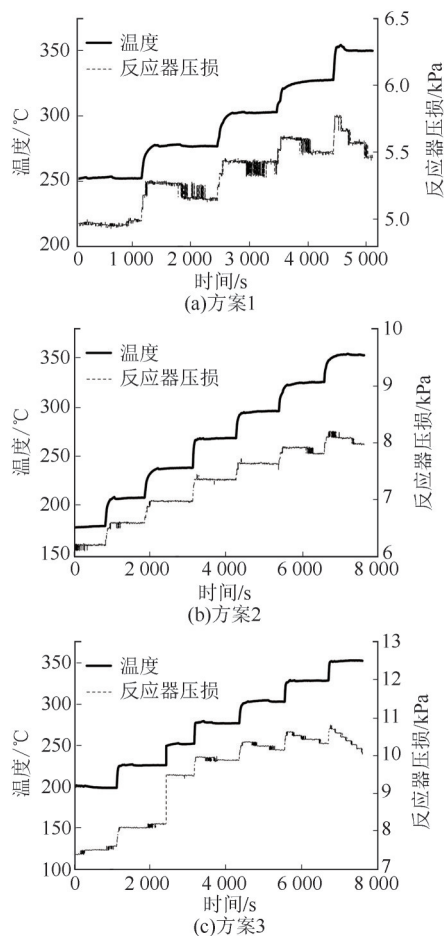


图3 在不同涂层材料及Pt负载率条件下的DPF平衡温度测试结果

2.2 DPF催化剂性能测试

大量的研究显示:虽然涂覆贵金属的DPF催化剂对颗粒物具有更好的去除效果,但是高硫燃料使得加载在载体上的贵金属的微晶结构被破坏,引起DPF催化剂失活。为应对催化剂失活,在催化剂表面涂覆新型抗硫材料。为探究此材料的抗硫性能,在小型柴油机试验台上进行3个周期的积炭-再生循环性能试验。

3种方案的DPF催化剂抗硫性能测试结果如图4所示。采用方案1的DPF催化剂在高硫积炭-再生循环试验中,灰分剩余量随循环次数增长较快,且每个循环后剩余的灰分量基本都在1.0 g以上,质量分数较高。相比之下,采用方案2的DPF催化剂的高硫积炭-再生循环的单个循环灰分剩余量分别为0.3 g、1.9 g和0.4 g,虽然出现了1.9 g的极大值,但整体去除效果相对于方案1出现提升。这一现象说明DS-1起到了预想的分散和固定贵金属Pt的作用,使Pt具有更好的热稳定性和耐硫性能,但在此涂覆方案下DPF装置去除颗粒物效果并不稳定,易出现较大波动。相比方案2,方案3的颗

颗粒物去除效果更为稳定,说明提高贵金属Pt的用量能够显著增强DPF催化剂的氧化能力,使尾气中的颗粒物被氧化得更充分。在方案3的第1个周期中积炭-再生试验的积炭值和剩余量达到了19.7 g和1.2 g,明显高于第2和第3个周期。这应该是由柴油机运行状态波动造成的,柴油机的运行过程是一个动态的过程,在试验过程中不可避免出现波动,因此造成第1个周期的积炭量出现较大值。方案3第1个周期的颗粒物去除率和第2、3周期相当,因此可认为该柴油机运行波动对评价DPF装置效果的影响较小,也进一步说明方案3的DPF装置性能更稳定。

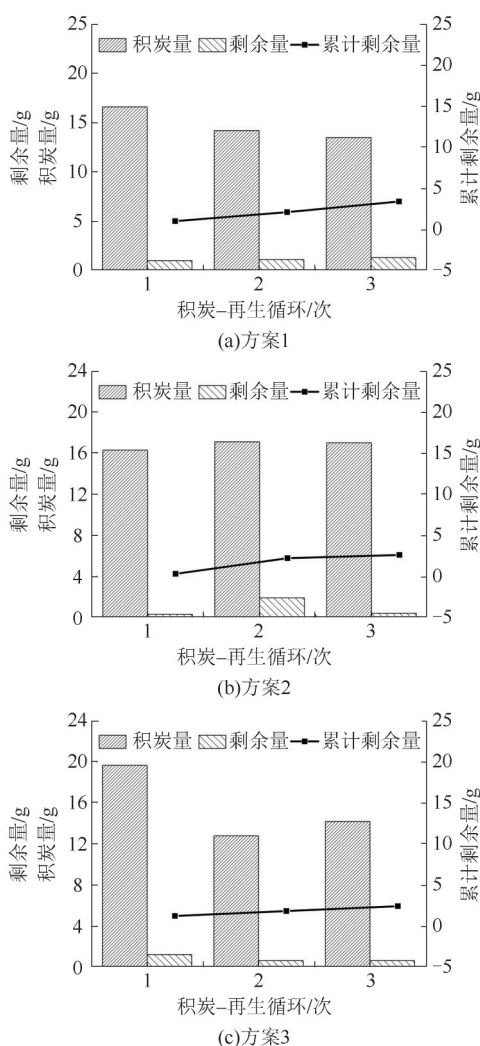


图4 3种方案的DPF催化剂抗硫性能测试结果

2.3 气态污染物转化效率

气态污染物的控制也是DPF模块的评价参数之一,针对方案3的DPF展开柴油机在不同烟气温度的DPF催化剂处理前后气态污染物排放测试,结果如图5所示。随着烟气温度的升高,经DPF催化剂处理后NO及CO排放的质量分数降低幅度增

加。在柴油机烟气温度的360℃时,根据图5计算,NO、CO转换率分别为10.53%和57.19%,呈现出与文献[6]类似的趋势。

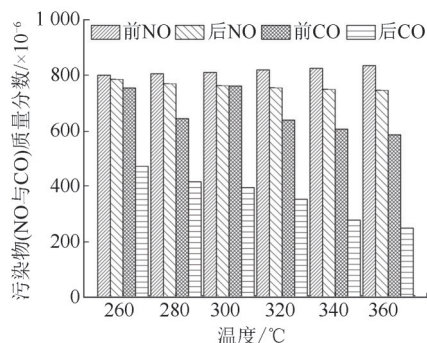


图5 不同烟气温度的DPF催化剂前后气态污染物排放

DPF催化剂对CO转换的影响较为明显,贵金属Pt中的活性位可有效增加CO转换率。相比之下,DPF催化剂对NO转换的影响较小。Pt状态变化以及贵金属之间的相互作用影响NO的转换效率,Pt对NO的催化氧化存在一个最优比例^[6],因此本文DPF对NO的转换效果较差。

3 结论

对DPF催化剂进行DS-1涂层和Pt负载(1 412.6 g/m³)处理后(采用方案3的DPF装置),其平衡温度可以从325℃下降至300℃。该DPF催化剂具有良好的积炭-再生性,积炭量和累计剩余量稳定下降。随着柴油机烟气温度的上升,DPF装置对气态污染物也具有去除效果,NO、CO的转换率在烟气温度的360℃时分别为10.53%和57.19%。

参考文献

- [1] 邹建国,钟秦.柴油机排放颗粒物净化技术研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2005,6(9):7-11.
- [2] 叶赛,耿红,马楠.《船舶污染物排放标准》(GB 3552—1983)修订建议[J].中国标准化,2016(7):89-93.
- [3] 杨子龙.船舶柴油机颗粒物排放法规及控制技术发展[J].柴油机,2016,38(6):1-5.
- [4] 陈鹏,臧志成,赵闯,等.主被动再生DPF系统中DOC涂层匹配性能研究[J].内燃机工程,2018,39(6):86-91.
- [5] 熊毅.柴油机催化型微粒捕集器加载及再生性能研究[D].南宁:广西大学,2016.
- [6] 冯谦,楼狄明,谭丕强,等.催化型DPF对车用柴油机气态污染物的影响研究[J].燃料化学学报,2014(12):1513-1521.