

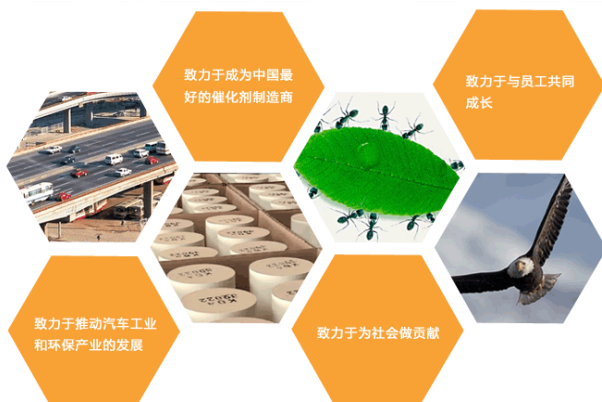
柴油机用催化剂硫中毒特性及再生

昆明贵研催化剂有限责任公司

于飞

技术研究用商用车产品研发中心主任

CONTENTS



1/ 国六/T4油品现状

2/ 国六/T4催化剂单元抗硫特性

3/ 国六/T4催化剂系统抗硫特性

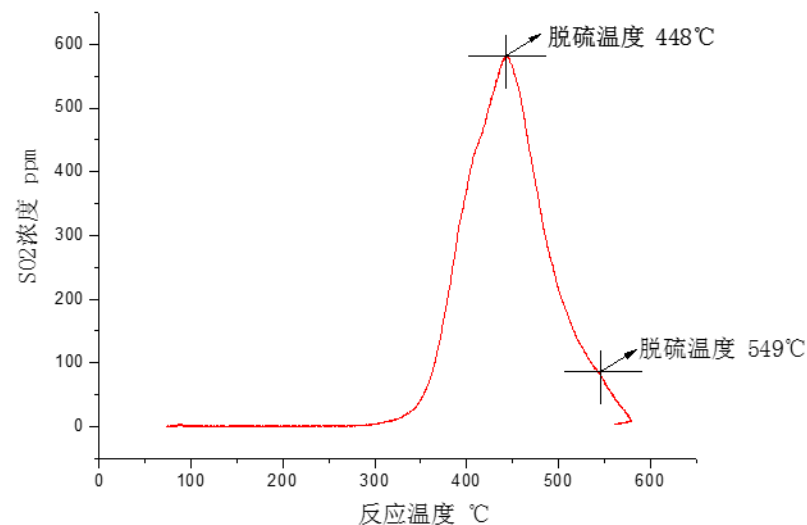
4/ 总结

燃油品质问题突出

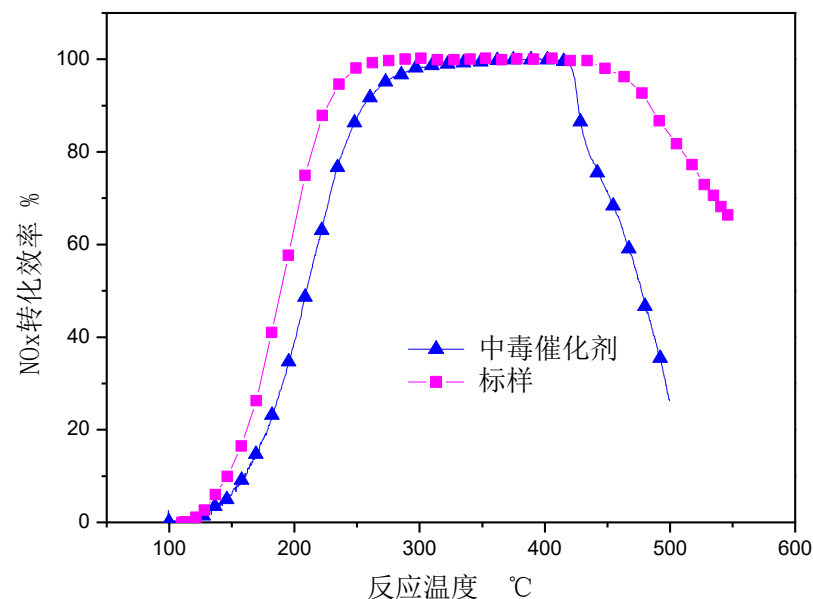
市场应用现象-1：催化剂硫中毒现象明显



国五SCR催化剂，里程数10000km



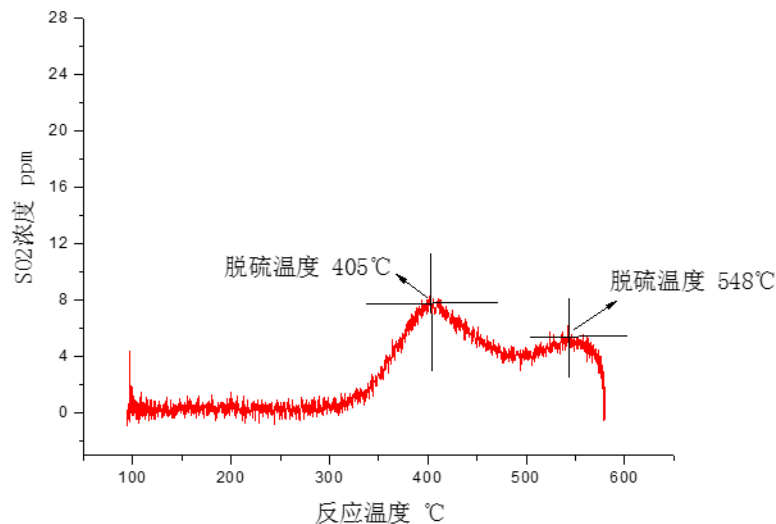
催化剂硫脱附分析



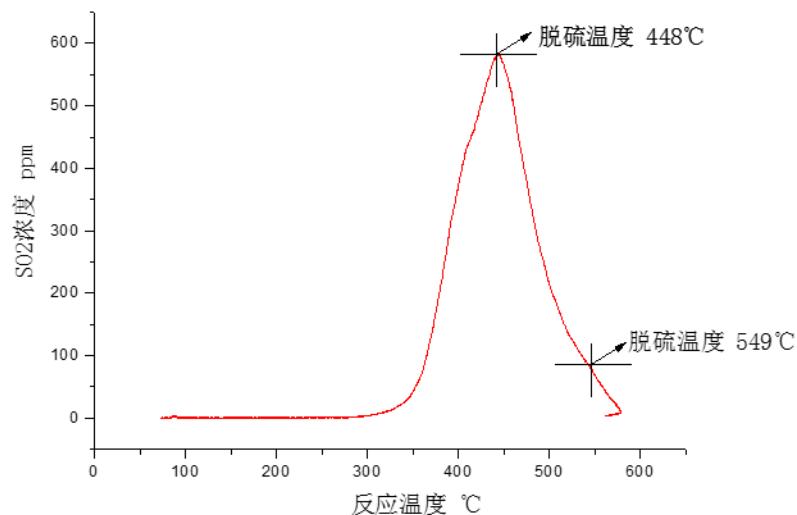
催化剂硫中毒活性分析

- 硫中毒导致低高温活性显著下降，尤其是高温活性。

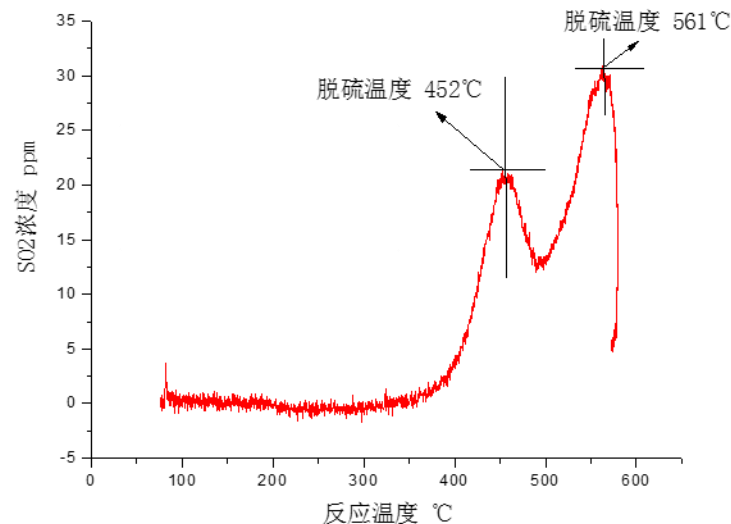
市场应用现象-2：催化剂硫中毒现象差异化明显



中毒催化剂-1, 里程2000km



中毒催化剂-2, 里程20000km



中毒催化剂-3, 里程30000km

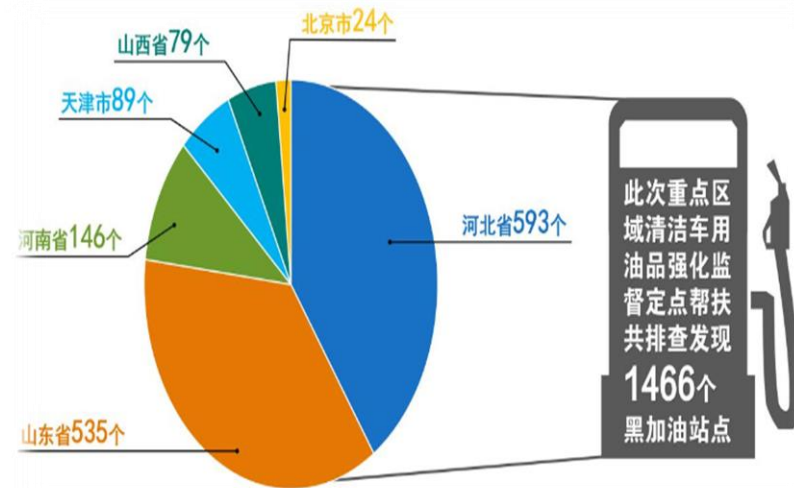
- 不同应用环境下，硫在催化剂中存在的形式不一样，硫酸根会与催化剂中引入的杂质（铁、碱金属）结合，形成不同的硫酸盐。形成差异化中毒现象。

燃油品质问题突出

■ 主要问题:

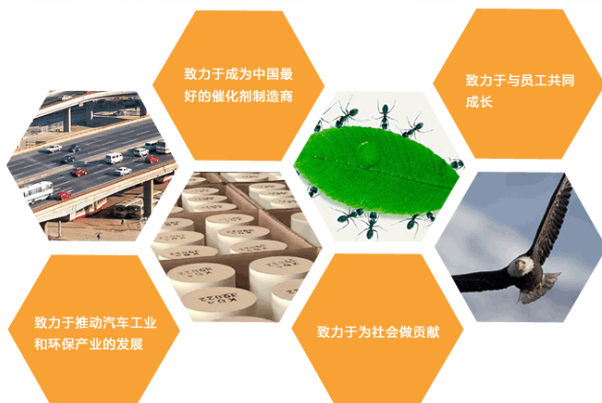
- 黑加油站点区域分布相对集中
- 黑加油站店无证无照问题较为突出
- 黑加油站点隐蔽性、流动性强
- 合规加油站柴油硫含量超标问题严重
 - 对11769个合规加油站进行抽检，共采集19552份柴油样品；
 - 经抽检和复检，发现644个合规加油站的873份柴油样品硫含量超标
 - 超标加油站数量占加油站总数的5.5%；
 - 不合格样品占抽检样品总数的4.5%；
 - 平均超标25倍，其中55个超标100倍以上，最高的超标902倍；（标准硫含量 < 10ppm）

数据来源：生态环境部网站，2019年11月5日



图左为合格柴油样品，右为沧州市黄骅市南排河镇歧口津海加油站S超标902倍柴油样品

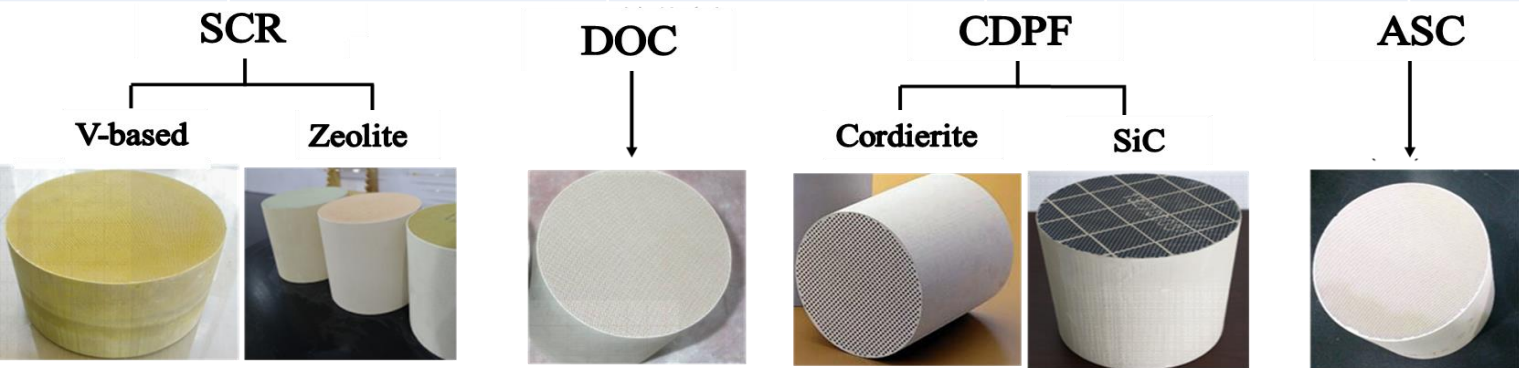
CONTENTS



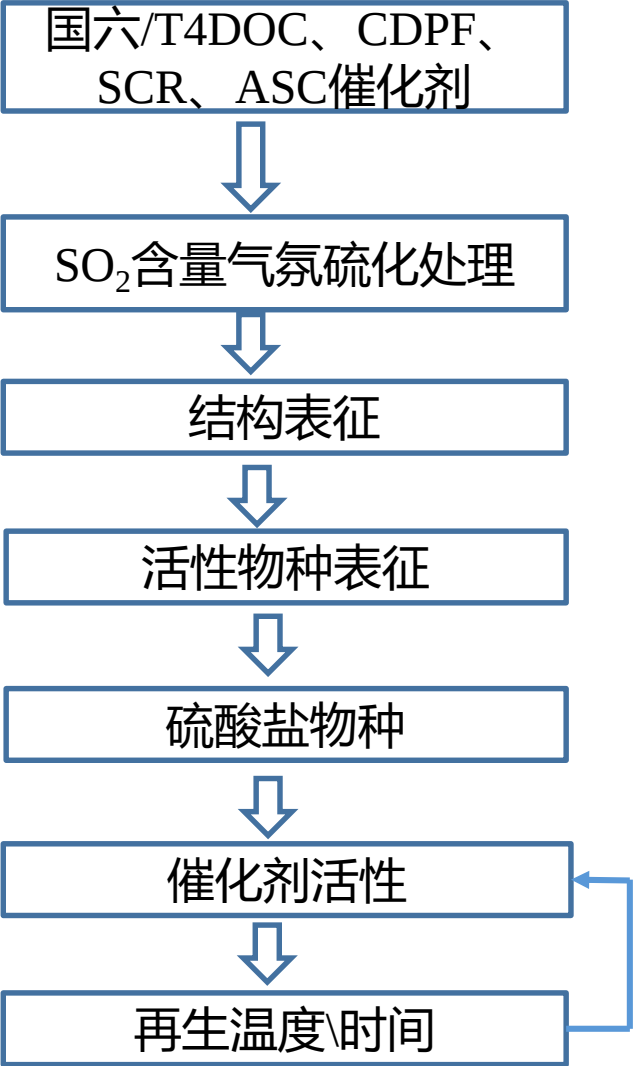
- 1/ 国六/T4油品现状
- 2/ 国六/T4催化剂单元抗硫特性
- 3/ 国六/T4催化剂系统抗硫特性
- 4/ 总结

单元催化剂抗硫性研究内容

	DOC催化剂	CDPF催化剂	SCR催化剂	ASC催化剂
硫老化性能分析	√	√	√	√
硫再生性能对比	√	√	√	√
不同贵金属浓度抗硫性分析	√			
不同贵金属比例抗硫性分析	√			
催化剂对硫吸附性能分析	√	√	√	√
硫老化催化剂硫物种分析	√	√	√	√
硫老化对催化剂形貌分析	√	√	√	√
硫老化对涂层结构分析	√	√	√	√



催化单元试验流程



测试条件及项目

项目	条件
S老化	- 载体尺寸：Φ1inch×2inch - 处理温度/时间：200±5℃恒温29hr - 空速：30000±1000h⁻¹ - 气体组分：O₂：14%；CO₂：5%；H₂O 4.5%；SO₂：200ppm；N₂平衡气；
小样性能测试	- 小样台架 - DOC：CO/HC/NO起燃 - CDPF：CO/HC/NO起燃 - SCR：NO_x转化效率 - ASC：NH₃氧化

气氛老化台架



催化剂基本信息

样品名称	涂层特点
DOC	Pt-Pd双金属
CDPF	Pt-Pd双金属
SCR-Cu	Cu基
SCR-Fe	Fe基
ASC	Pt单金属



DOC



CDPF



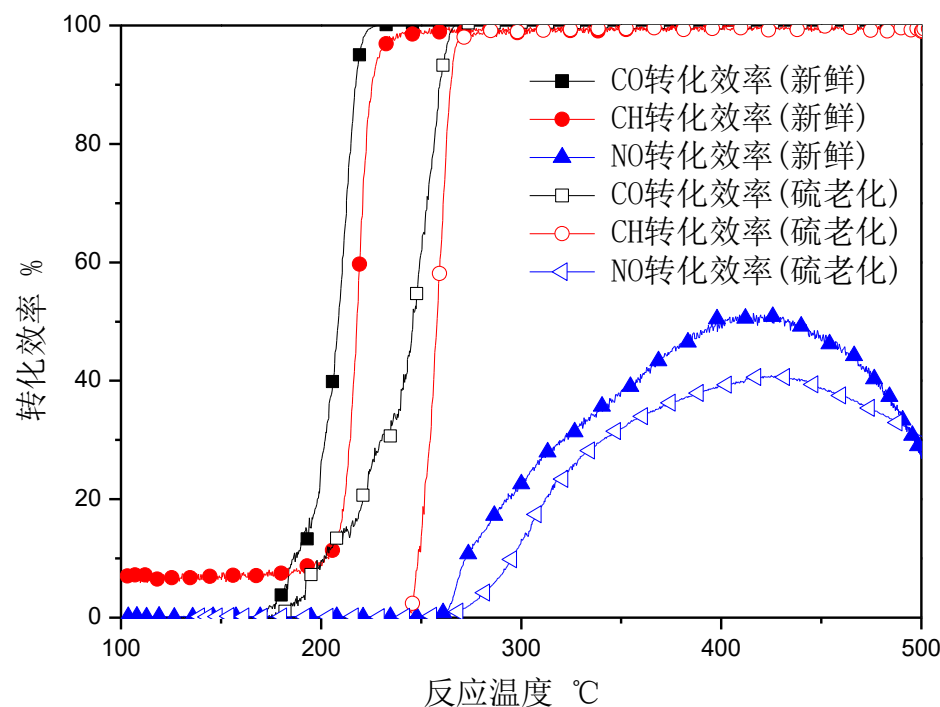
SCR



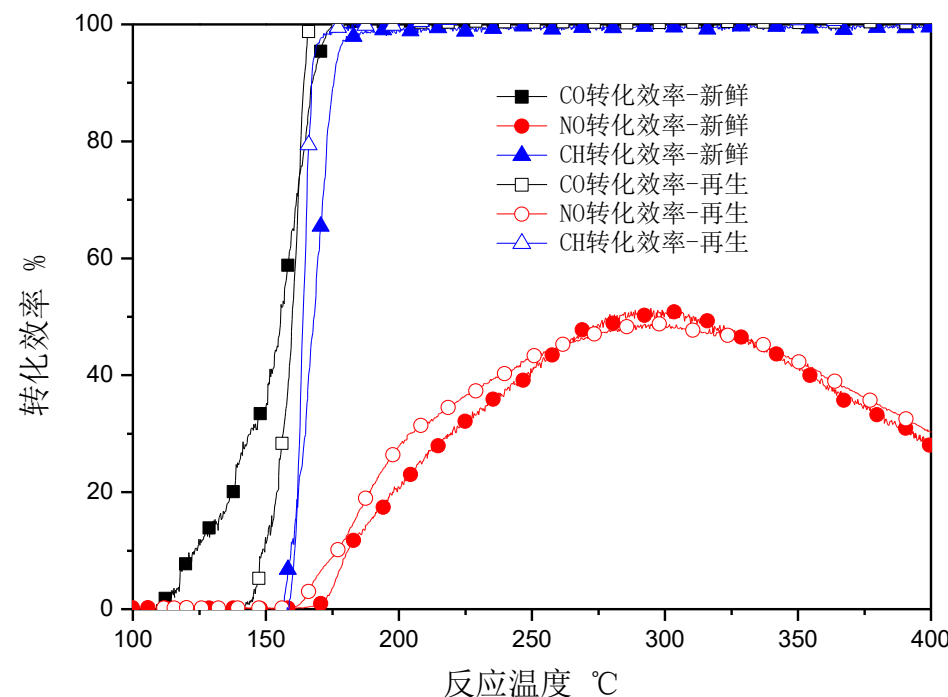
ASC

1. 硫中毒对催化剂活性的影响-DOC催化剂中毒及再生

再生条件：550°C，10min



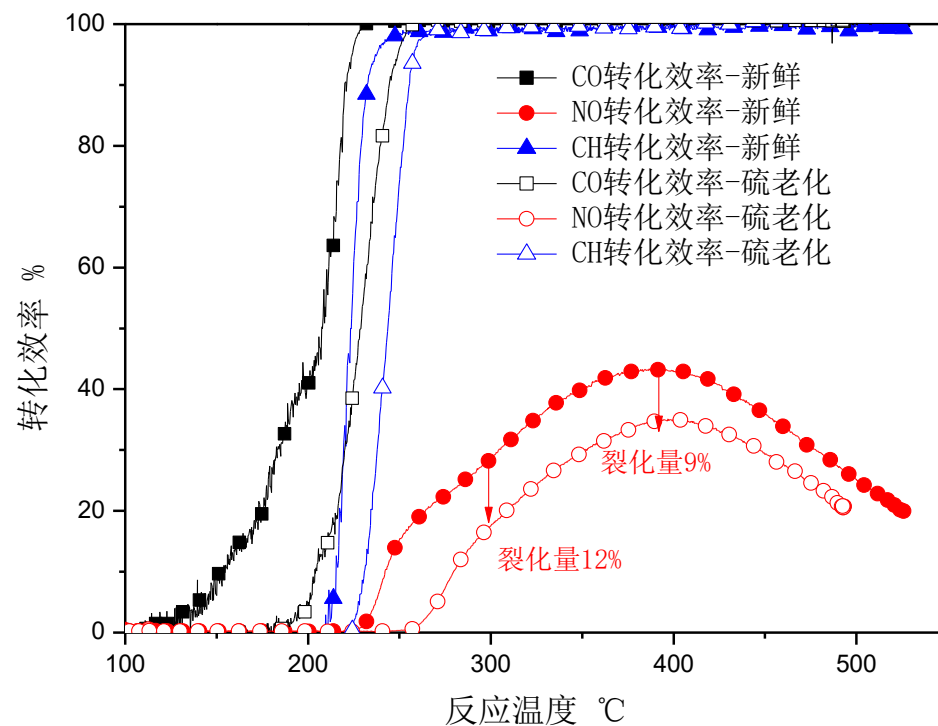
DOC催化剂中毒前后性能对比



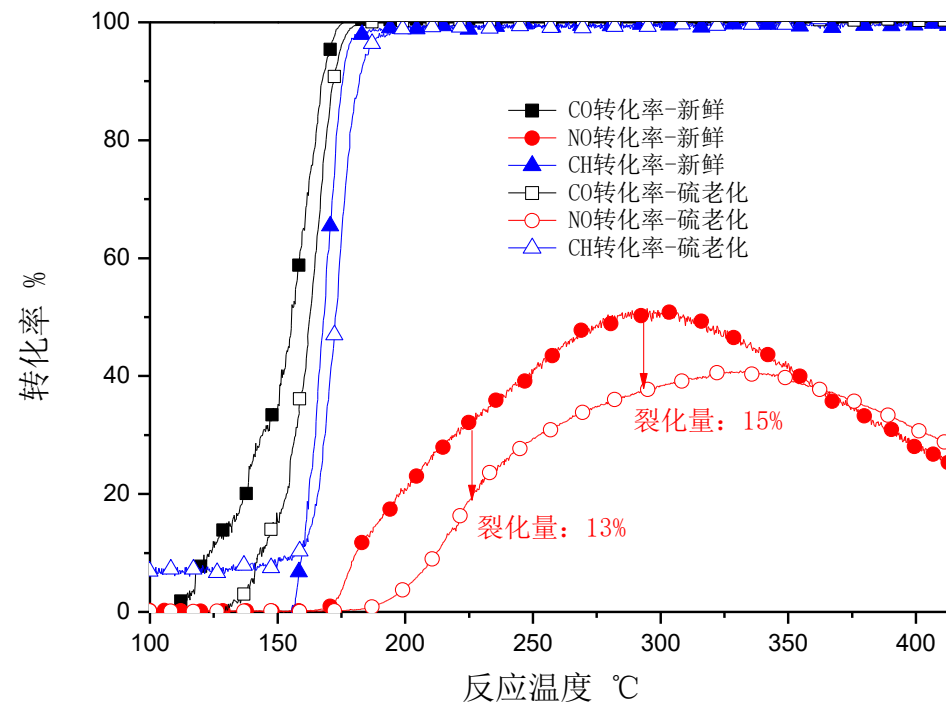
DOC催化剂再生前后性能对比

- 硫中毒影响整个温区内DOC催化剂CH、CO、NO氧化性能;
- CO连续起燃T50裂化50°C，CH连续起燃T50裂化50°C，NO最大氧化效率裂化10%;
- 经550°C热处理10min后，催化活性可恢复。

1. 硫中毒对催化剂活性的影响-DOC催化剂不同贵金属浓度中毒研究



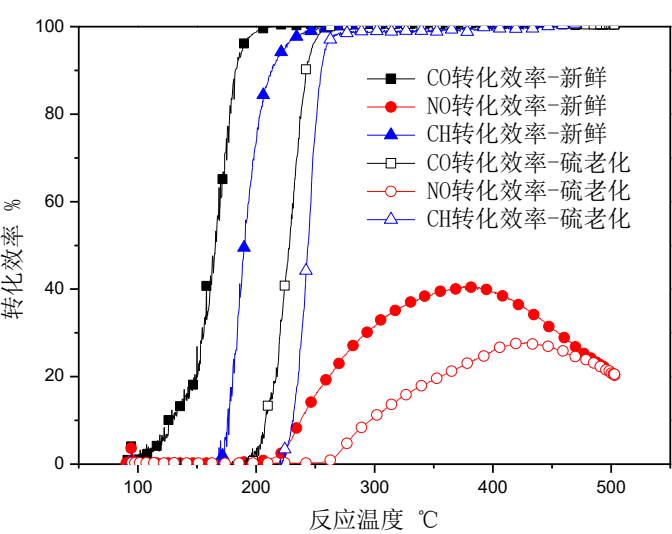
DOC催化剂(20@5:1:0)中毒前后性能对比



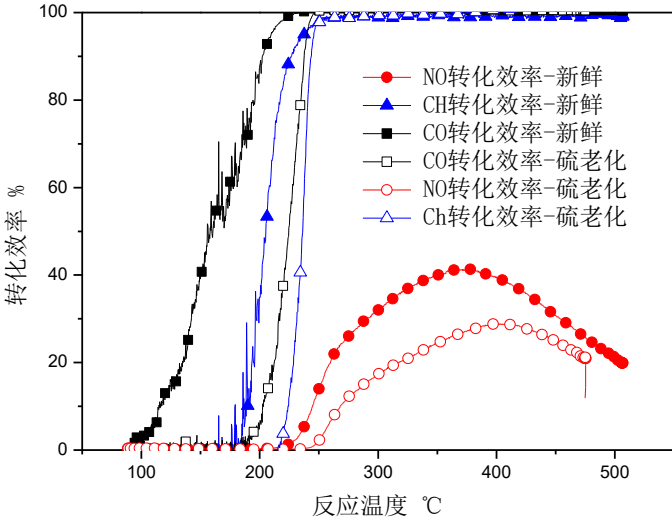
DOC催化剂(25@5:1:0)中毒前后性能对比

- 贵金属浓度越高，硫中毒现象越明显。

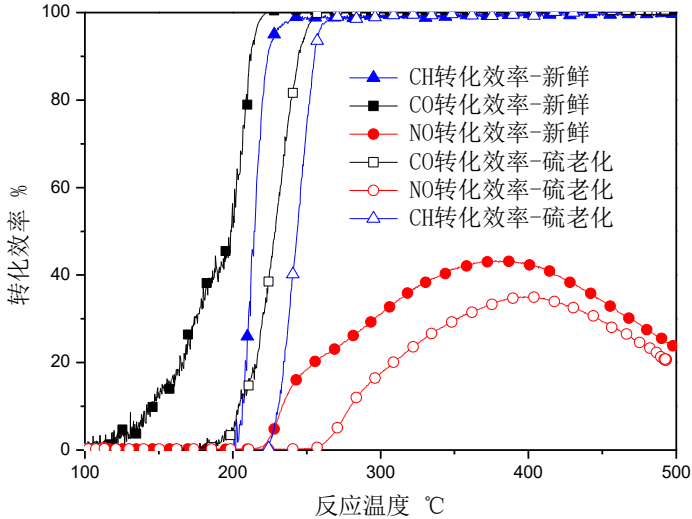
1.硫中毒对催化剂活性的影响-DOC催化剂不同贵金属比例中毒研究



DOC催化剂(20@2:1:0)中毒前后性能对比



DOC催化剂(20@3:1:0)中毒前后性能对比



DOC催化剂(20@5:1:0)中毒前后性能对比

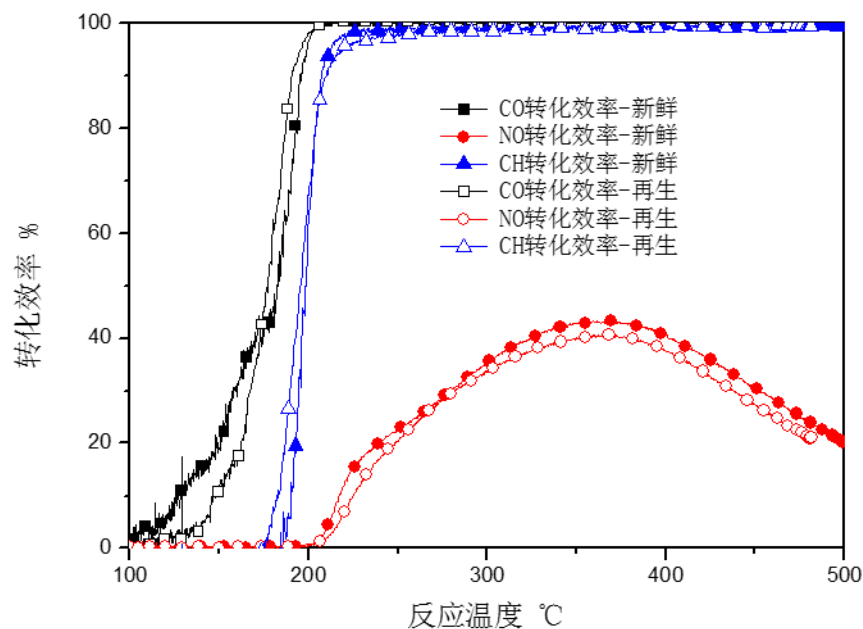
- 催化剂Pd比例越高，裂化系数越高；
- 通过贵金属比例调节增加DOC催化剂抗硫性。

样品名称	CO裂化温度 (°C)		CH裂化温度 (°C)		NO转化率 裂化量 (%)
	T50	T90	T50	T90	
20@2:1	64	58	54	44	11.0
20@3:1	66	43	38	36	8.9
20@5:1	49	40	39	30	7.2

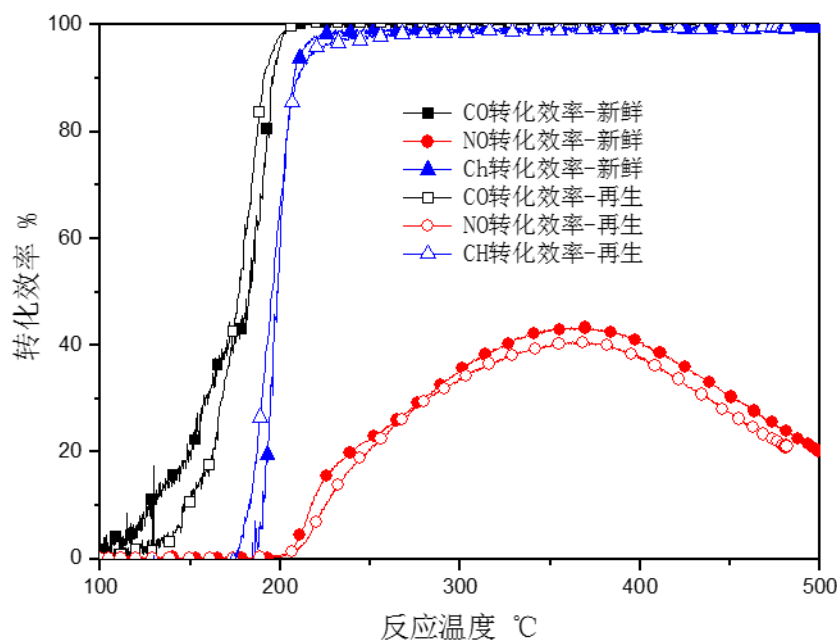
柴油机后处理系统耐硫性研究

1. 硫中毒对催化剂活性的影响-DOC催化剂不同贵金属比例再生

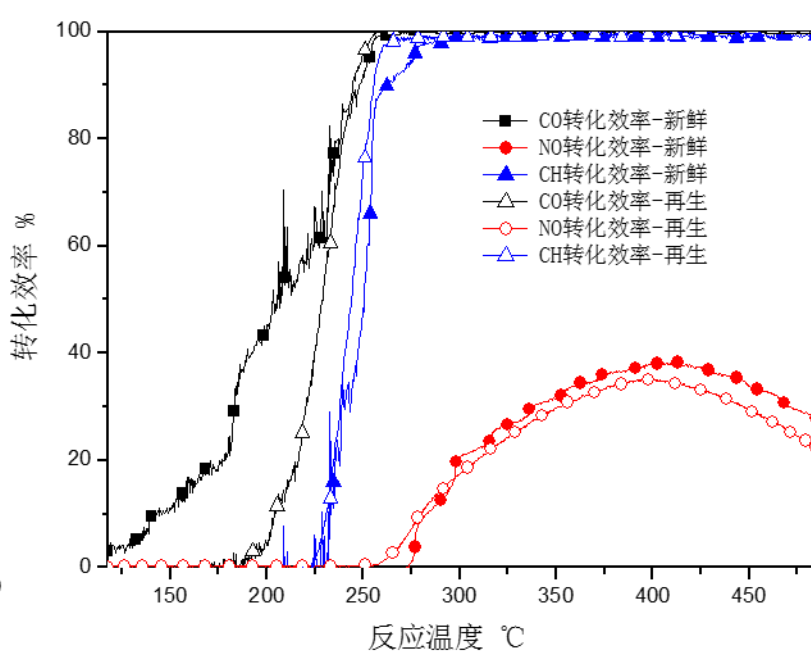
再生条件：550°C，10min



DOC催化剂(20@2:1:0)再生性能对比



DOC催化剂(20@3:1:0)再生性能对比

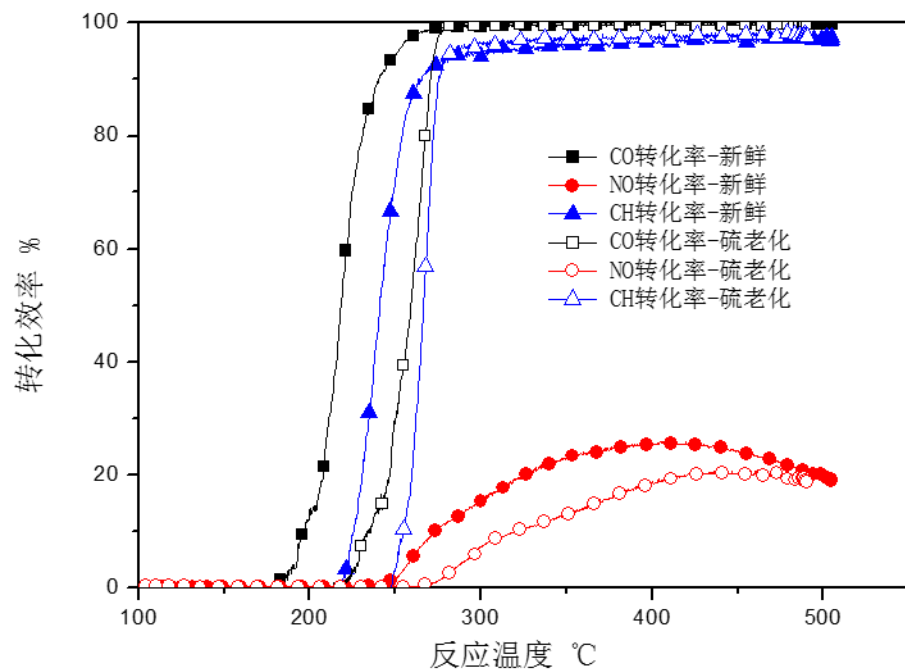


DOC催化剂(20@5:1:0)再生性能对比

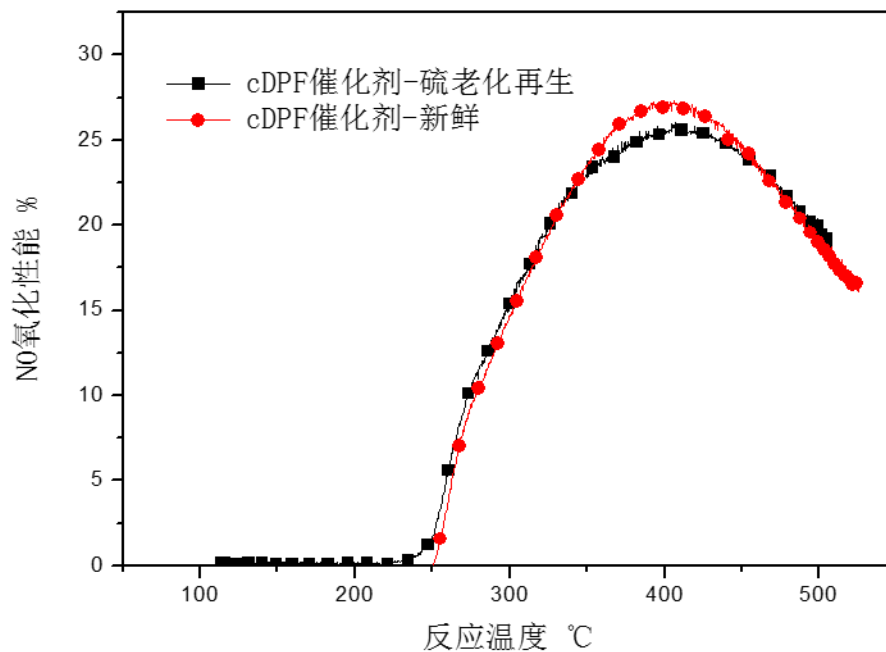
- 不同贵金属比例的硫中毒DOC催化剂在热处理后均能再生，恢复到新鲜态催化剂性能。

2. 硫中毒对催化剂活性的影响-CDPF催化剂中毒及再生

再生条件：550°C10min



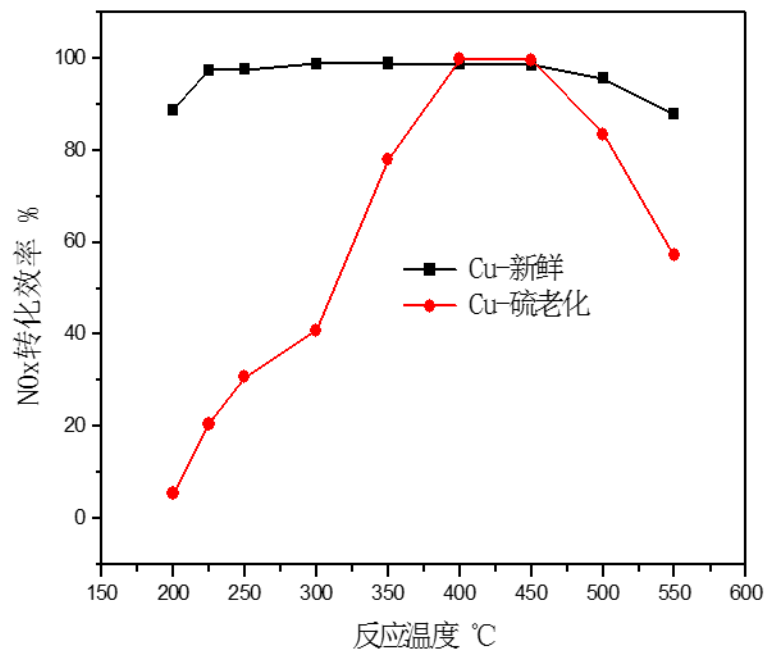
CDPF催化剂硫中毒前后性能对比



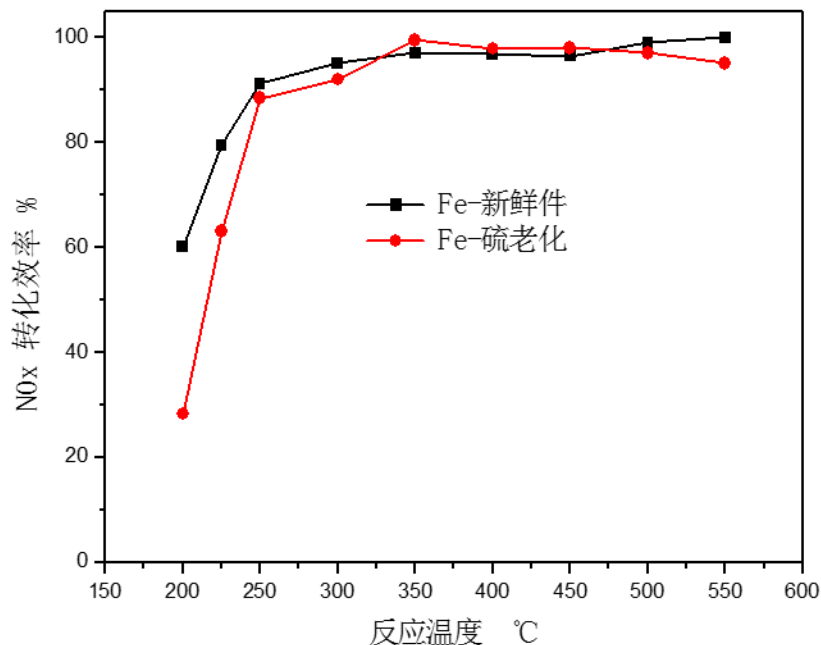
CDPF催化剂再生前后性能对比

- CDPF催化剂S老化催化活性降低;
- 经550°C热处理10min后, 催化活性可恢复;

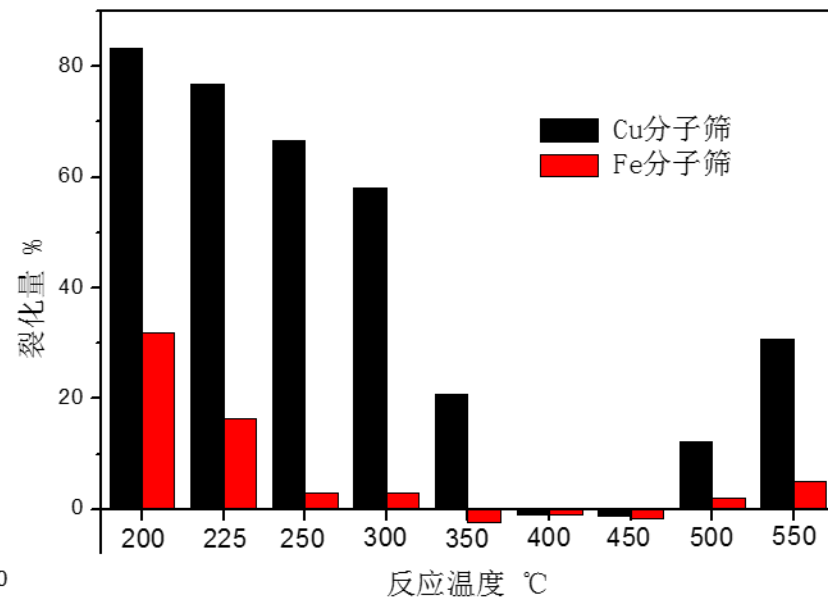
3. 硫中毒对催化剂活性的影响-SCR催化剂中毒



Cu-SCR硫中毒前后性能对比



Fe-SCR硫中毒前后性能对比

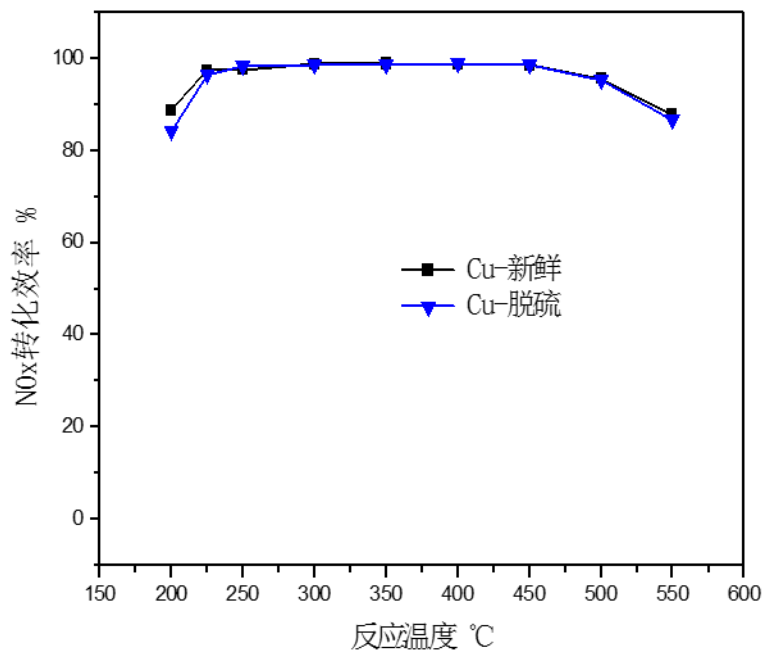


Cu、Fe-SCR硫老化裂化对比

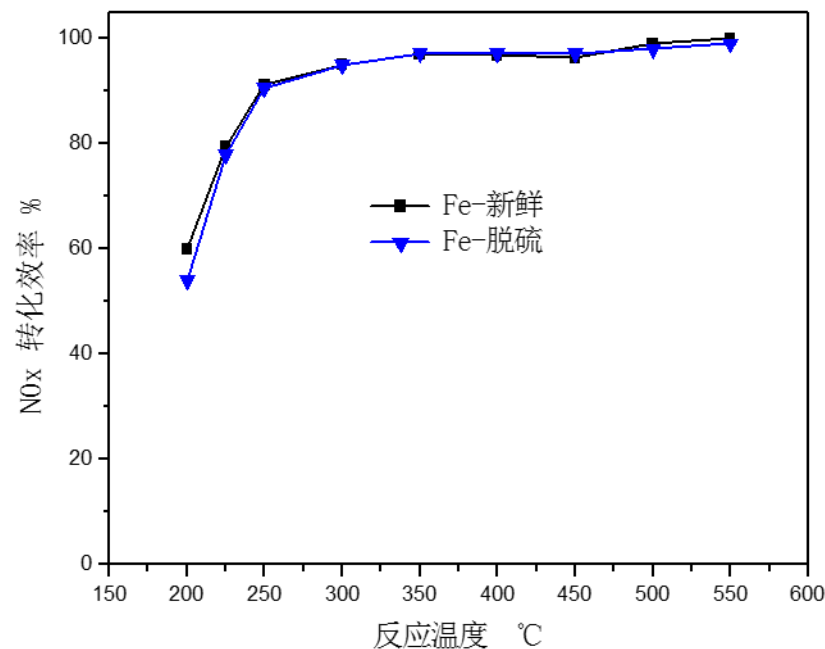
- Cu-SCR对S敏感，硫中毒对其低温、高温性能影响较大；
- 通过脱硫后，Cu-SCR可恢复新鲜状态性能；
- Fe-SCR对S不敏感，SO₂吸附前后性能差异不大；

3. 硫中毒对催化剂活性的影响-SCR催化剂再生

再生条件：550°C10min



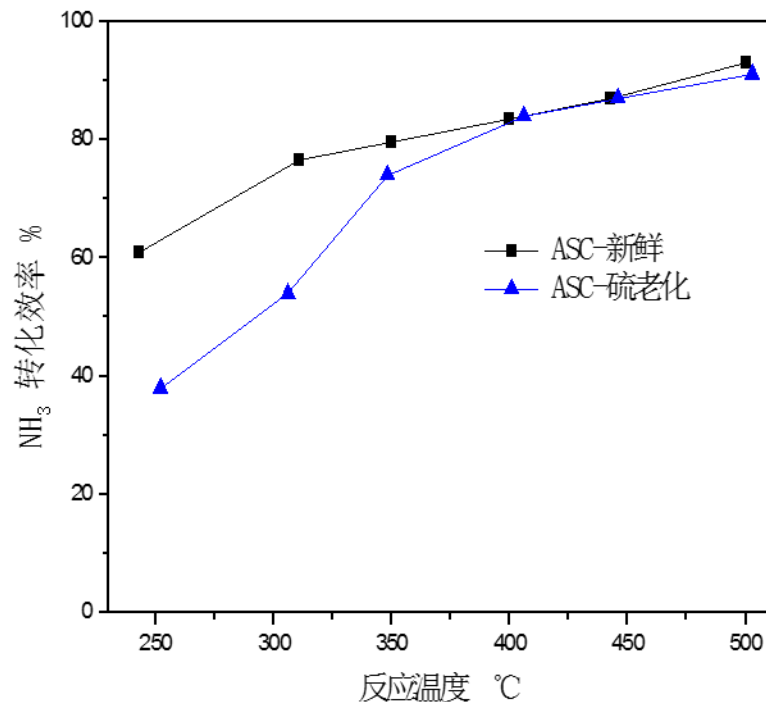
Cu-SCR脱S前后性能对比



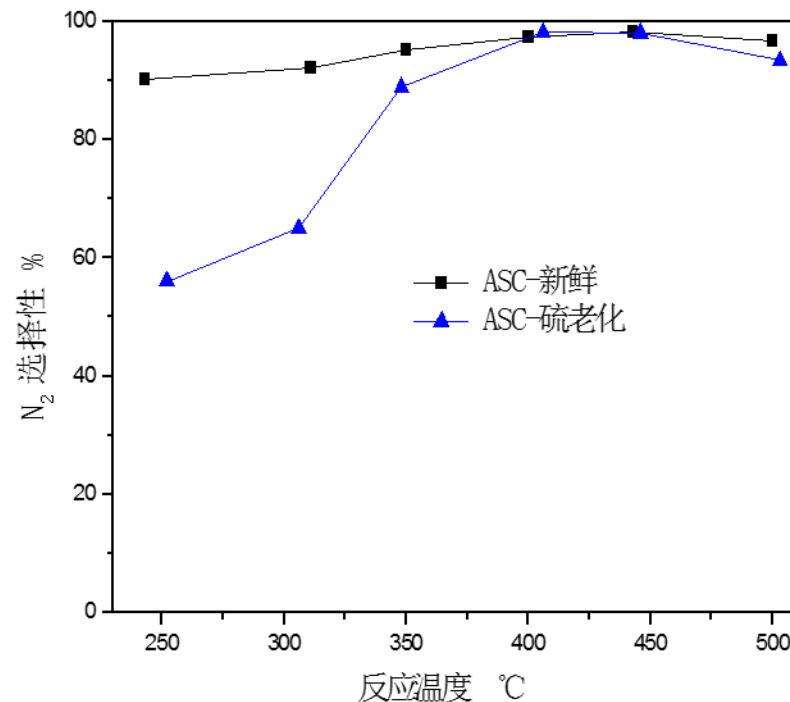
Fe-SCR脱S前后性能对比

- Cu、Fe-SCR催化剂硫中毒为可逆中毒，经脱硫后，催化剂性能恢复。
- SO₂对分子筛催化剂影响为可逆影响。

4. 硫中毒对催化剂活性的影响-ASC催化剂中毒



ASC催化剂硫中毒前后氨转化效率对比

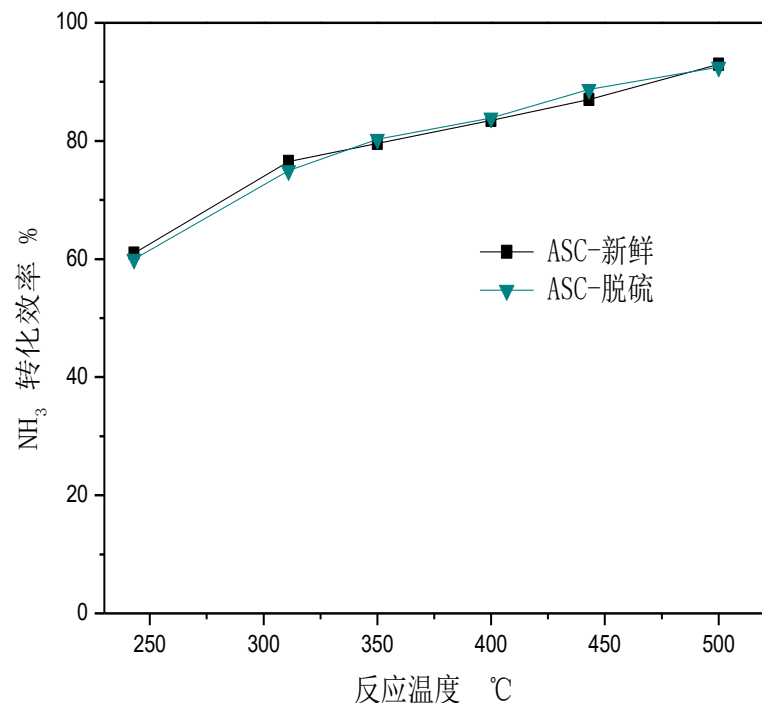


ASC催化剂硫中毒前后选择性对比

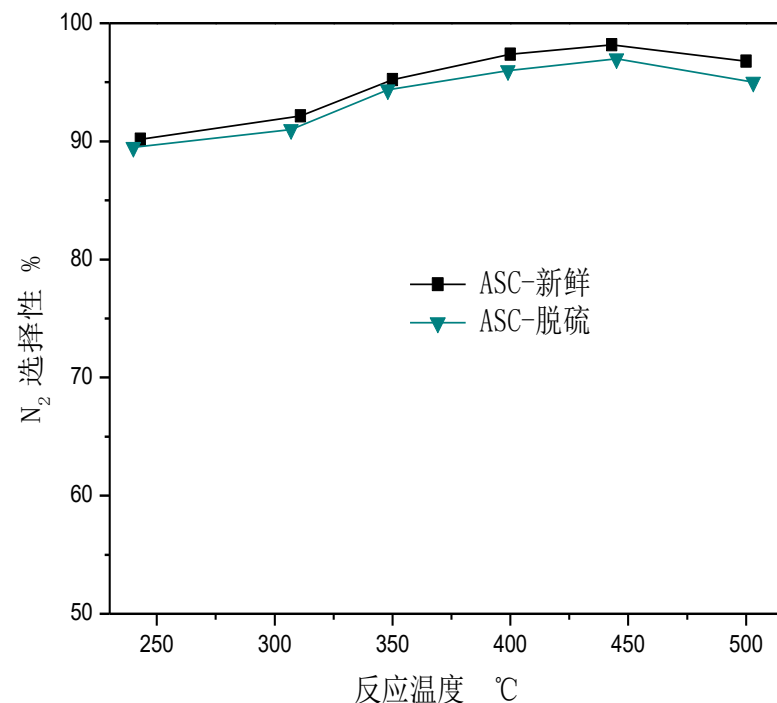
- 硫老化主要对ASC催化剂400°C以下的温区产生影响;
- 硫老化主要影响催化剂350°C以下的选择性;
- 选择性降低会对系统 NO_x 的排放控制产生影响。

4.硫中毒对催化剂活性的影响-ASC催化剂再生

再生条件：550°C10min



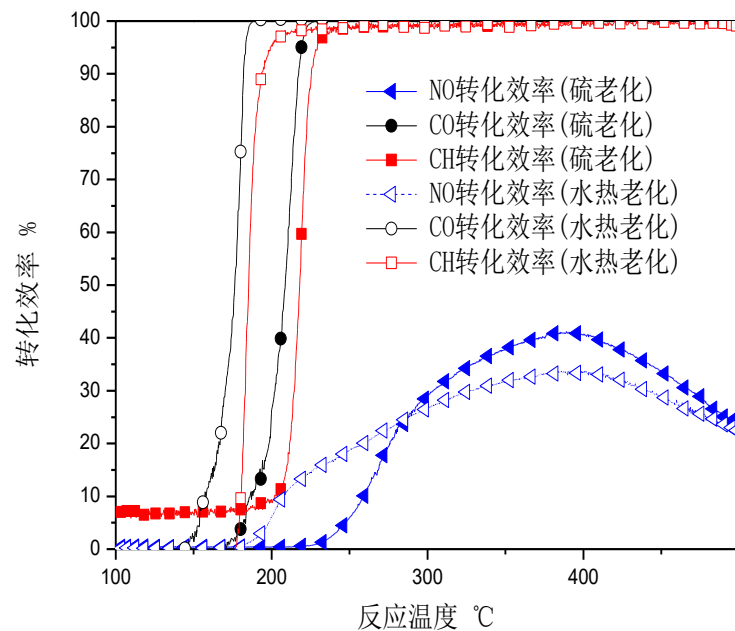
ASC催化剂再生前后氨转化效率对比



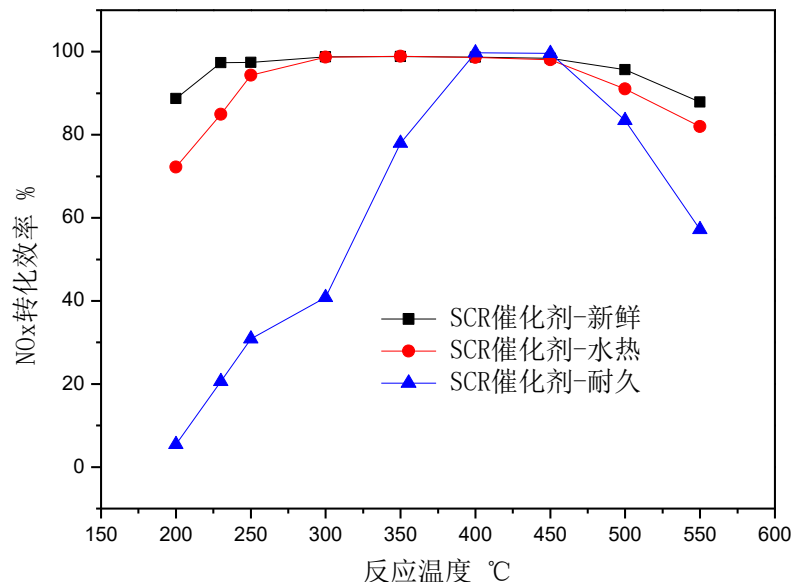
ASC催化剂再生前后选择性对比

- 经550°C热处理10min后，ASC催化活性可恢复。

5. 硫中毒对催化剂活性的影响-与热老化性能对比

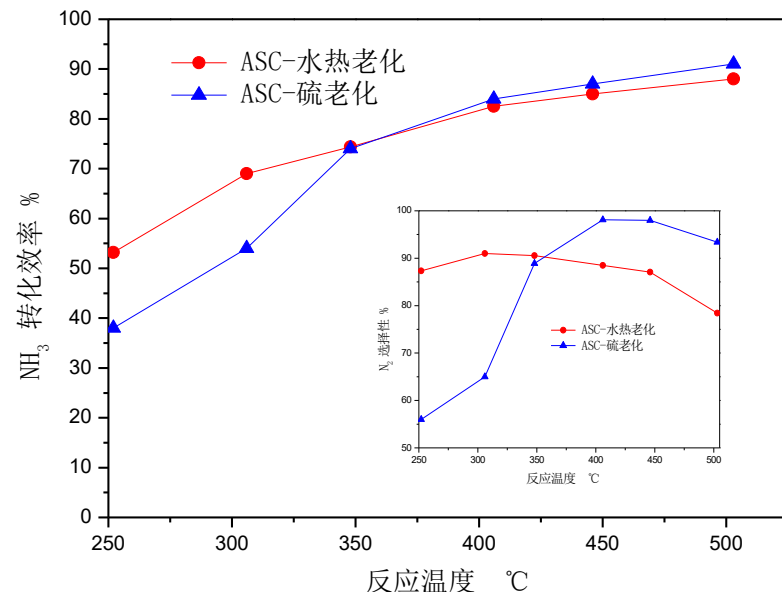


DOC硫老化、水热老化性能对比



SCR硫老化、水热老化性能对比

热老化条件：650°C, 100h, 10% H₂O, 14% O₂



ASC硫老化、水热老化性能对比

- 硫老化对催化剂造成的裂化大于水热老化裂化；
- 应用中，在更短的里程、更少的时间，就可能发生严重的硫中毒现象。

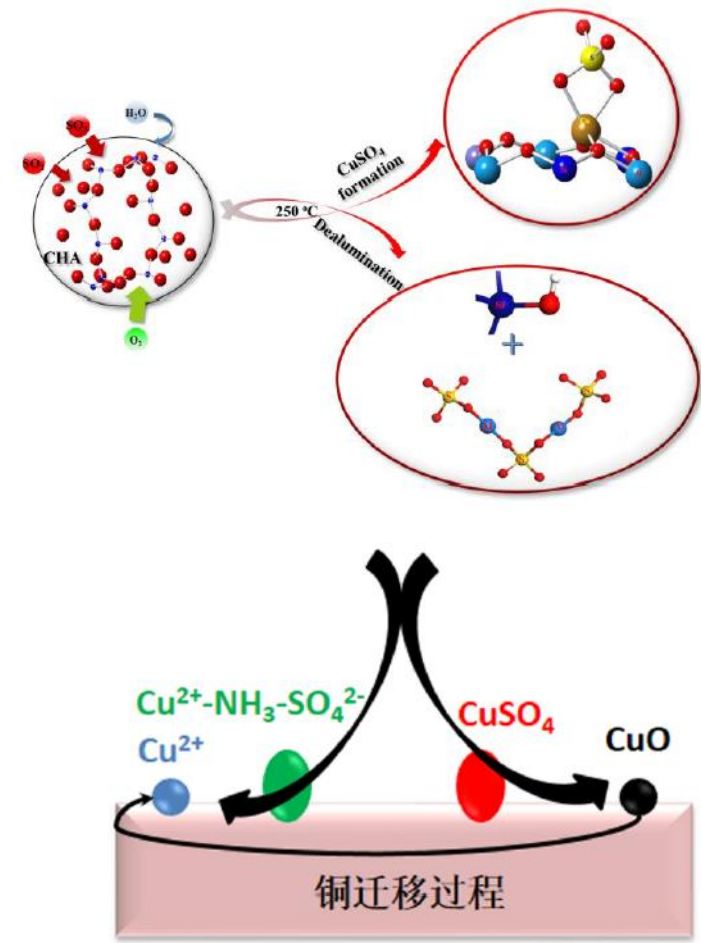
6.硫中毒机理分析-催化剂对硫吸附性能研究

检测设备：碳硫仪

硫吸附含量测试结果

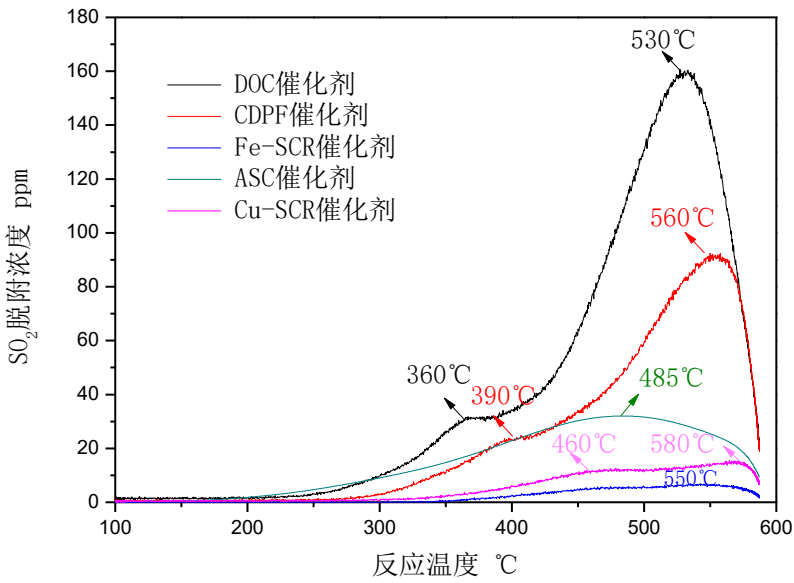
催化剂	硫含量 (%)
DOC	5.94
CDPF	4.62
Cu-SCR	0.94
Fe-SCR	0.59
ASC	1.73

- 贵金属催化剂（DOC、CDPF、ASC催化剂）更容易吸附硫；
- 针对贵金属催化剂，硫元素主要以SO₂形式吸附在氧化物载体上，少数也会储存在铂族金属上。当再生时，硫物种会释放出来；
- 针对SCR催化剂，经过DOC及CDPF氧化后，硫物种主要以亚硫酸盐物种沉积在分子筛上，或者与Cu物种形成亚硫酸盐。



6.硫中毒机理分析-硫物种分析

检测设备：化学吸附仪



SO₂-TPD结果汇总

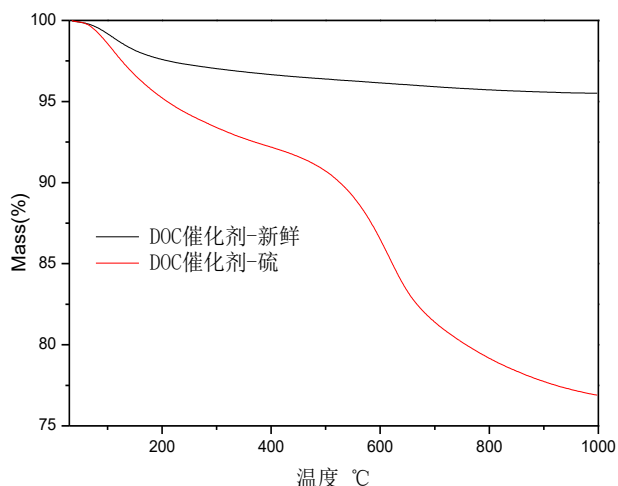
产品	脱附温区(°C)	脱附峰(°C)	脱附量 (g/L)
DOC	300-589	360、530	2.89
CDPF	300-589	390、560	1.92
Cu-SCR	340-589	460、580	0.36
Fe-SCR	326-589	580	0.22
ASC	280-589	485	1.36

不同催化剂SO₂脱附温区、脱附量对比

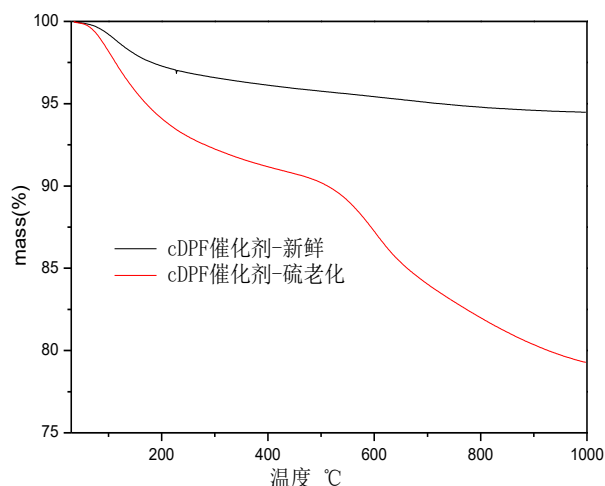
- 同样的S通量老化后，贵金属催化剂较非贵金属催化剂更易于吸附SO₂物种；
- 不同的硫中毒催化剂，硫物种存在形式不一致，体现出不一致的脱附峰；
- 给脱硫带来困难，不同催化剂需要不同的脱硫程序。

6. 硫中毒机理分析-硫物种分析

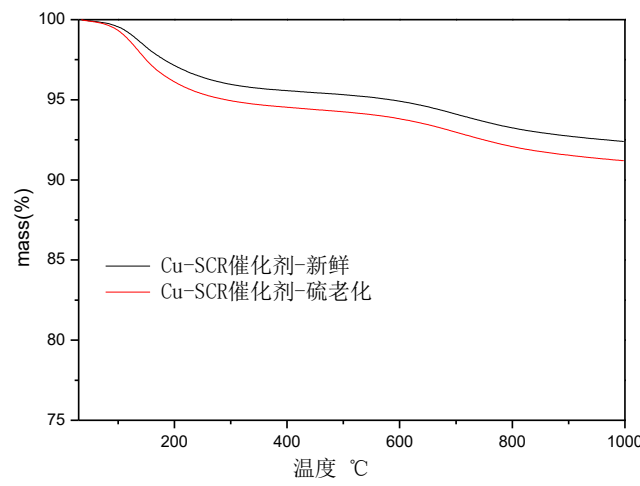
检测设备：热重分析仪



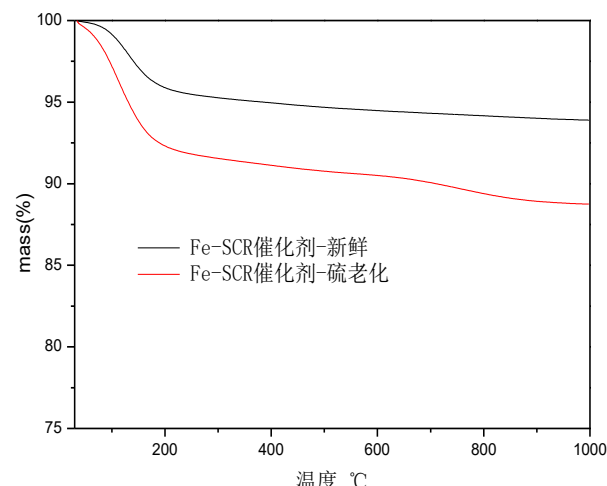
DOC热重损失分析



CDPF热重损失分析



Cu-SCR热重损失分析

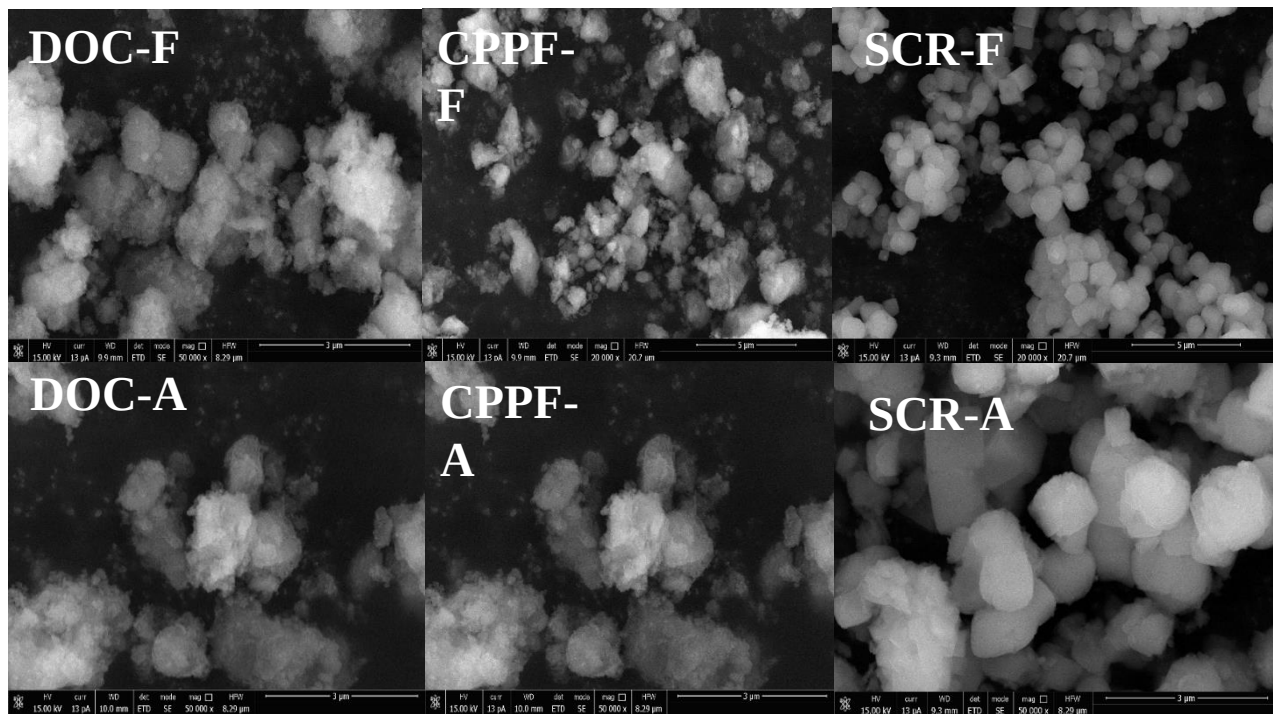


Fe-SCR热重损失分析

- 在热重分析中，对于200°C之前的质量损失归属为催化剂脱附水；
- 贵金属催化剂：SO₂物种脱附，贵金属硫酸盐分解（亚硫酸铂、硫酸钯）
- Cu-SCR：300°C以上的质量损失定义为SO₂物种脱附，以及硫酸铜物种热分解所导致的质量变化；
- Fe-SCR：300°C以上的质量损失定义为SO₂物种脱附，480°C以上时，FeSO₄发生分解；

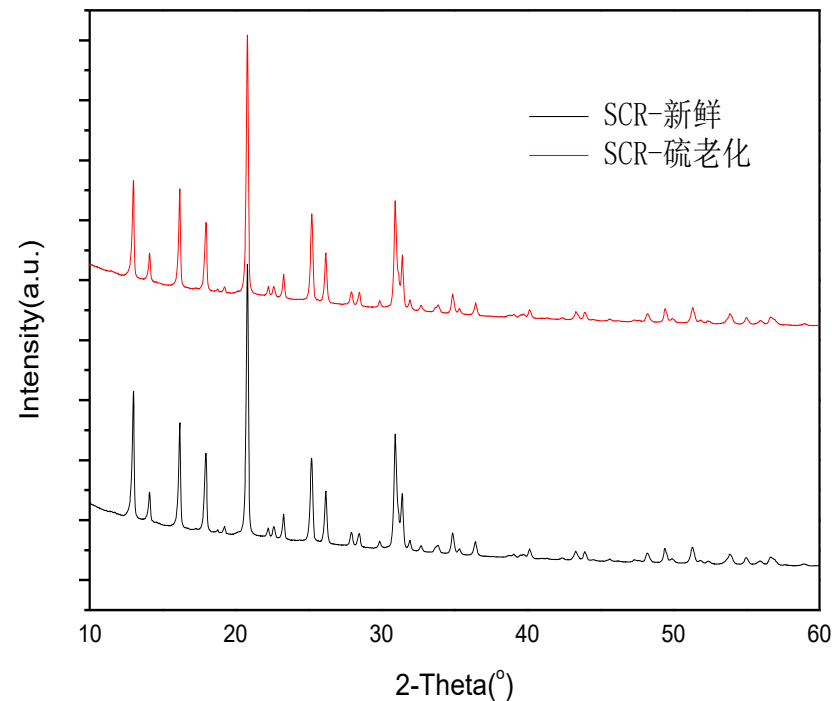
6. 硫中毒机理分析-硫物种对形貌、结构的影响

检测设备：SEM、XRD



硫中毒催化剂形貌图

- Cu基分子筛经硫化物老化后，六方体晶型破碎；
- 贵金属催化剂老化前后形貌变化不明显。



硫中毒对SCR催化剂晶体结构影响

- 样品保持典型的结构特征；
- 活性金属Cu并未析出形成硫酸铜或氧化铜物种；
- 硫中毒暂未造成不可逆伤害。

6.硫中毒机理分析-硫物种对材料结构

催化剂	BET-F	BET-A	Total pore volume-F cc/g	Total pore volume-A cc/g	Average pore Diameter-F nm	Average pore Diameter-A nm
DOC	167.2	85.4	0.62	0.28	1.34	8.15
CDPF	195.3	154.1	0.56	0.36	1.16	9.42
Cu-SCR	688.2	527.8	0.36	0.29	2.06	8.87
Fe-SCR	610.2	598.3	0.38	0.34	1.89	5.73

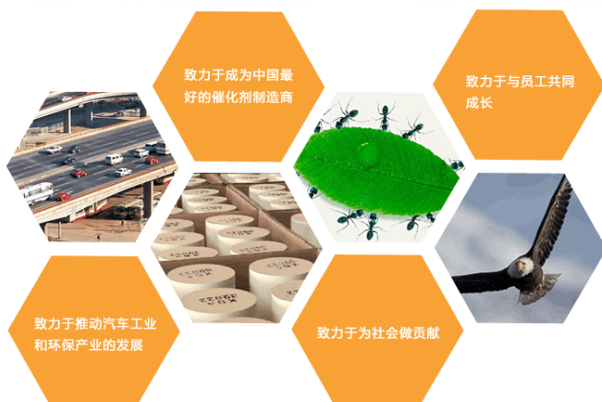
- DOC催化剂对SO₂较为敏感，比表面积下降48.9%；
- CDPF催化剂硫化后比表面积下降21%；
- SCR催化剂对比SO₂ 硫化气氛下硫化以及新鲜催化剂的比表面积，发现硫中毒能够进一步导致催化剂载体堵塞，降低总孔容；同时由于硫酸盐大颗粒的存在，增加孔径。

硫对单元催化影响小结

	DOC催化剂	cDPF催化剂	SCR催化剂	ASC催化剂
硫中毒对活性影响	影响CH、CO、NO 转化率	影响CH、CO、NO 转化率	影响NO _x 转化率	影响NH ₃ 转化率、 N ₂ 选择性
催化剂对硫吸附性	高	高	低	高
最大硫脱附温度	530°C	560°C	580°C	485°C
硫对形貌的影响	无	无	影响晶型	影响晶型
硫对材料晶体影响	无	无	无	无
硫对材料结构影响	降低材料比表面积、			
是否可逆	是	是	是	是
再生温度	热处理：550°C15min			

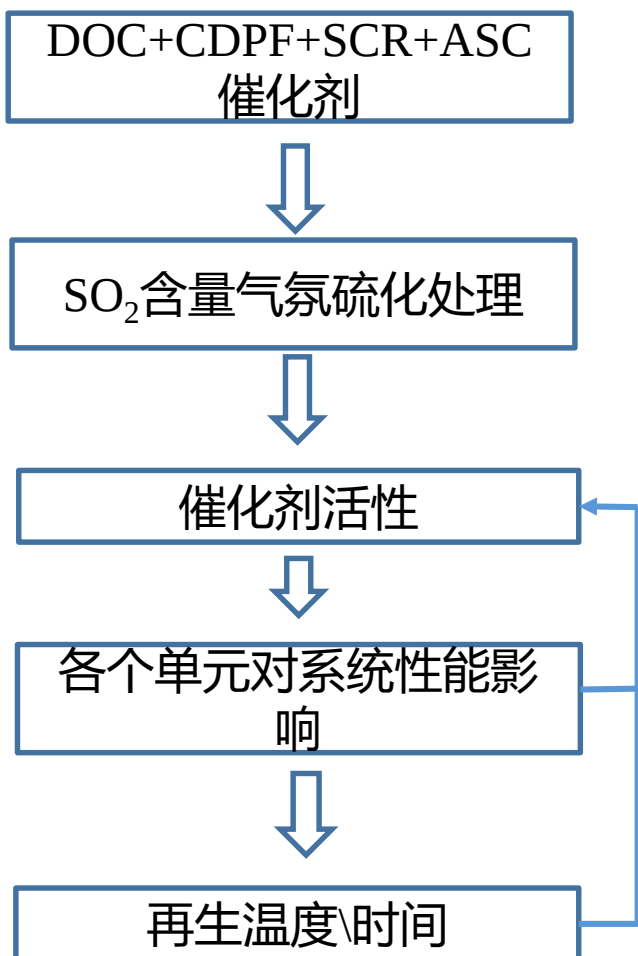
- 单元催化剂硫中毒特点：各催化剂以吸附SO₂分子为主要中毒现象，可通过高温对SO₂进行脱附、分解，达到再生目的

CONTENTS



- 1/ 国六/T4油品现状
- 2/ 国六/T4催化剂单元抗硫特性
- 3 / 国六/T4催化剂系统抗硫特性
- 4/ 总结

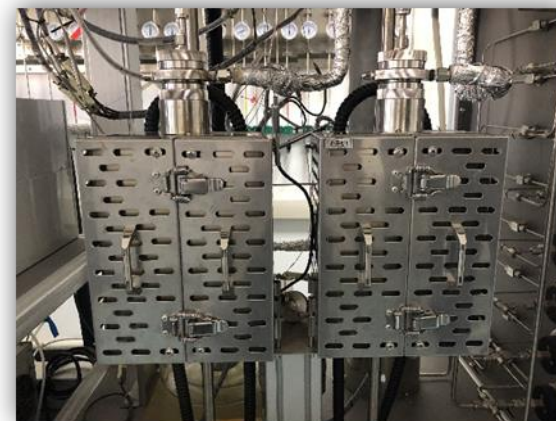
催化系统试验流程



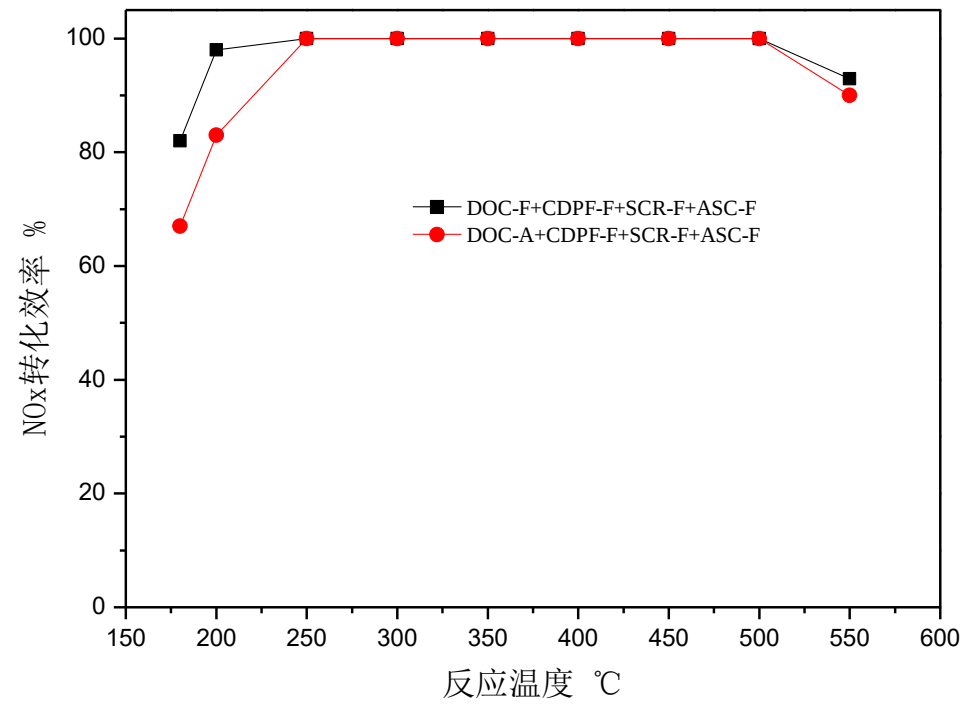
考察不同老化单元对集成系统NO_x排放的影响：

- DOC-F+CDPF-F+SCR-F+ASC-F;
- DOC-硫老化+CDPF-F+SCR-F+ASC-F;
- DOC-F+CDPF-硫老化+SCR-F+ASC-F;
- DOC-F+CDPF-F+SCR-硫老化+ASC-F;
- DOC-F+CDPF-F+SCR-F+ASC-硫老化;
- DOC-硫老化+CDPF-硫老化+SCR-硫老化+ASC-硫老化;

气氛老化台架

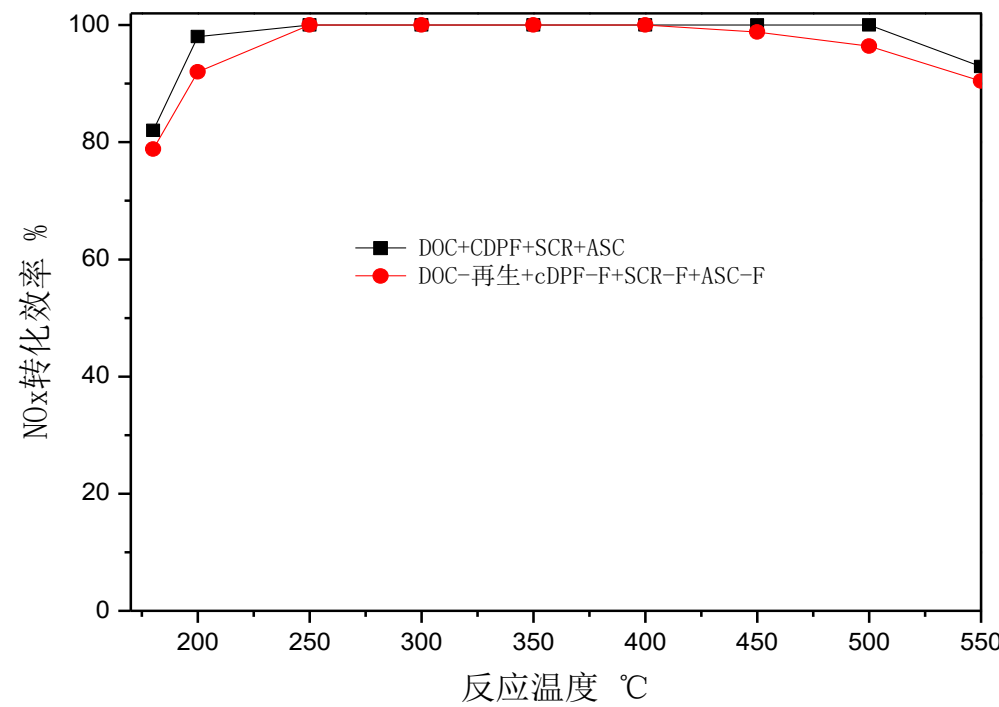


硫老化DOC催化剂对系统性能的影响



硫老化DOC催化剂对集成活性影响

再生条件：550°C10min

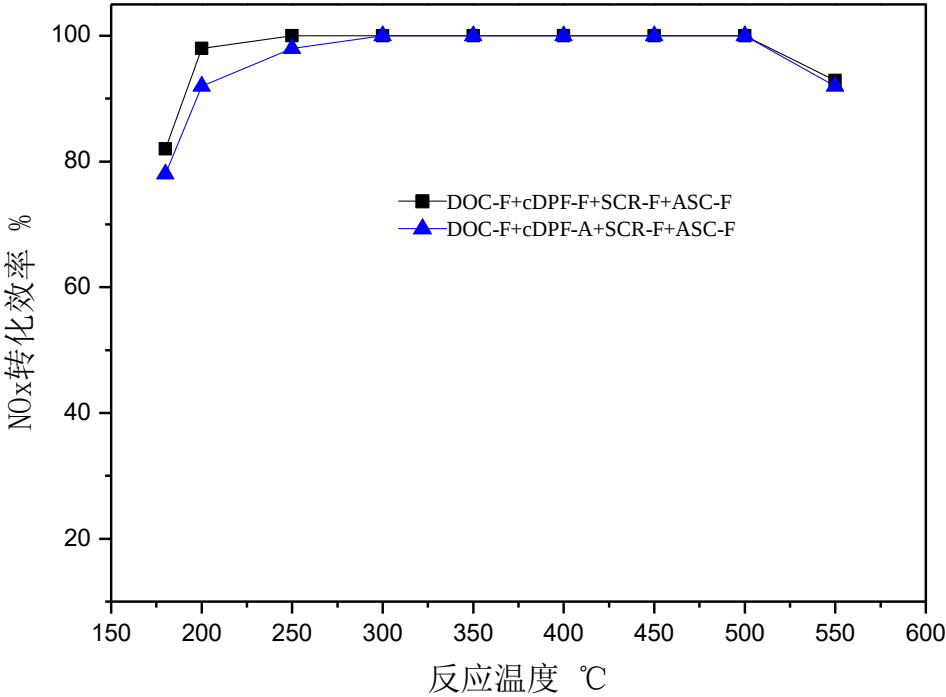


再生DOC催化剂对集成活性影响

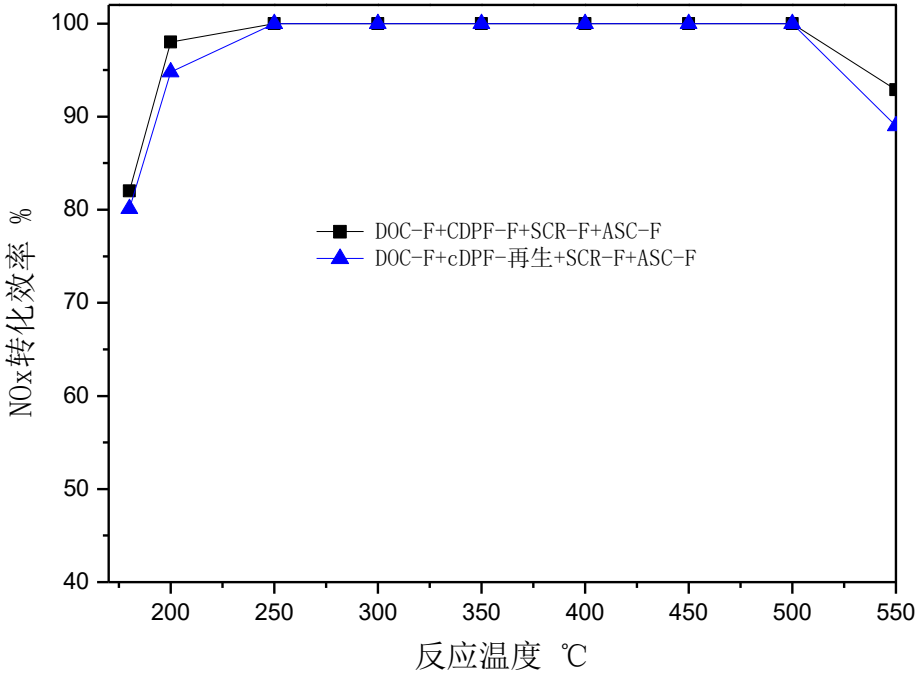
- DOC硫老化后，会对集成系统的NO_x排放造成影响；
- DOC催化剂硫老化后，低温NO氧化性能裂化严重，导致SCR催化剂NO_x转化效率降低；
- 经再生后，DOC催化剂性能恢复，集成系统性能恢复。

硫老化cDPF催化剂对系统性能的影响

再生条件：550°C10min



硫老化CDPF催化剂对集成活性影响

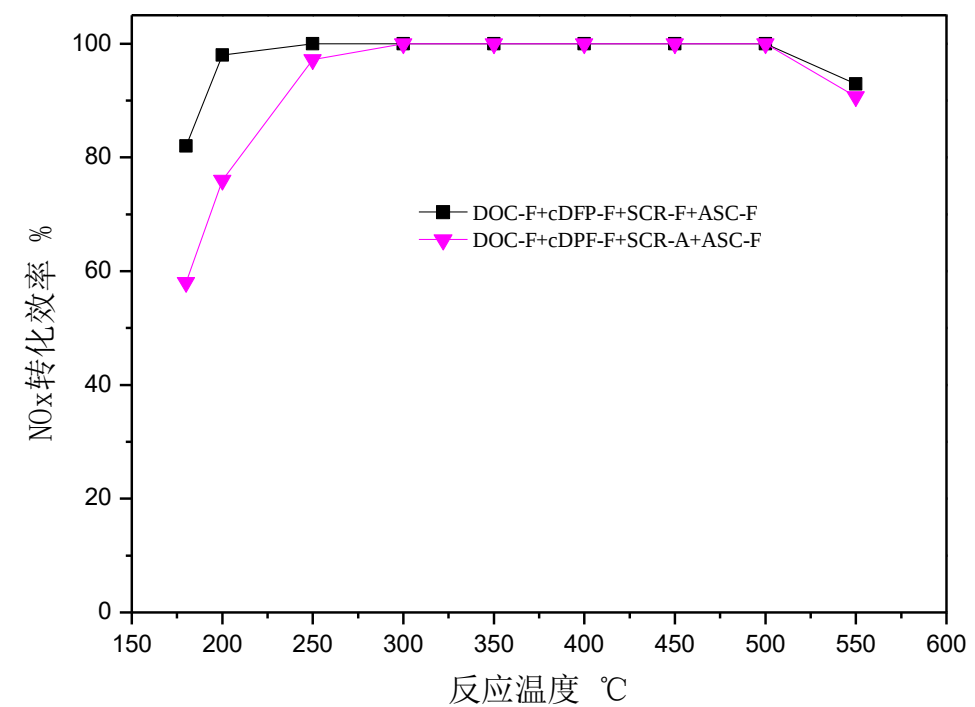


再生CDPF催化剂对集成活性影响

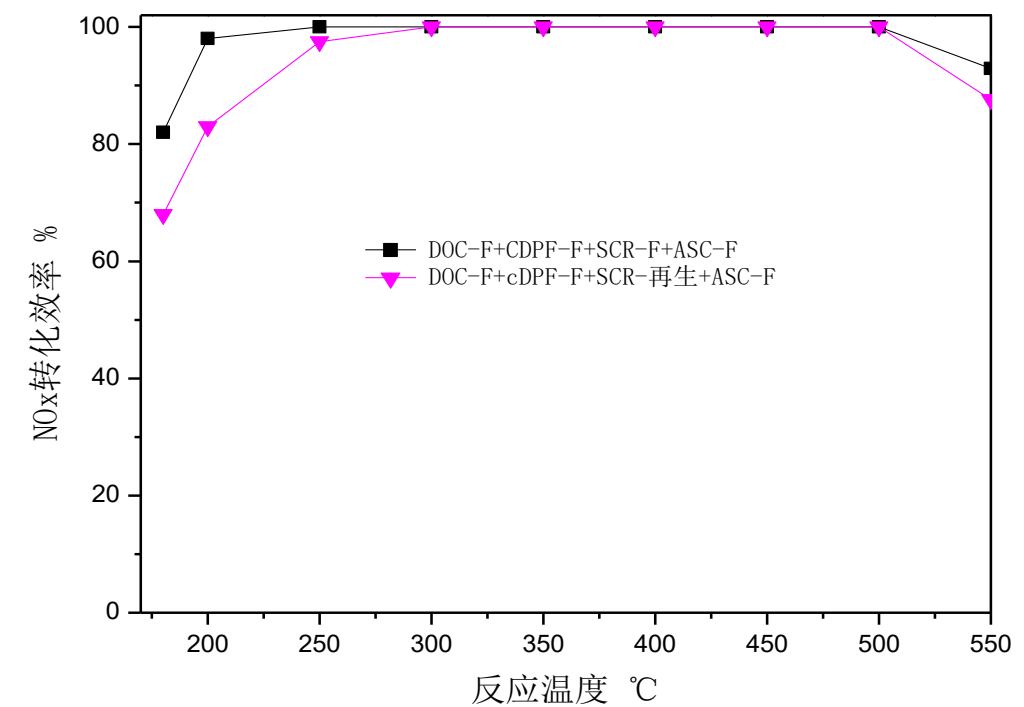
- cDPF由于贵金属低，对集成NO_x活性影响较小；
- 与DOC催化剂一致，集成系统中，因CDPF催化剂硫中毒引起的活性降低为可逆反应。

硫老化SCR催化剂对系统性能的影响

再生条件：550°C10min



硫老化SCR催化剂对集成活性影响

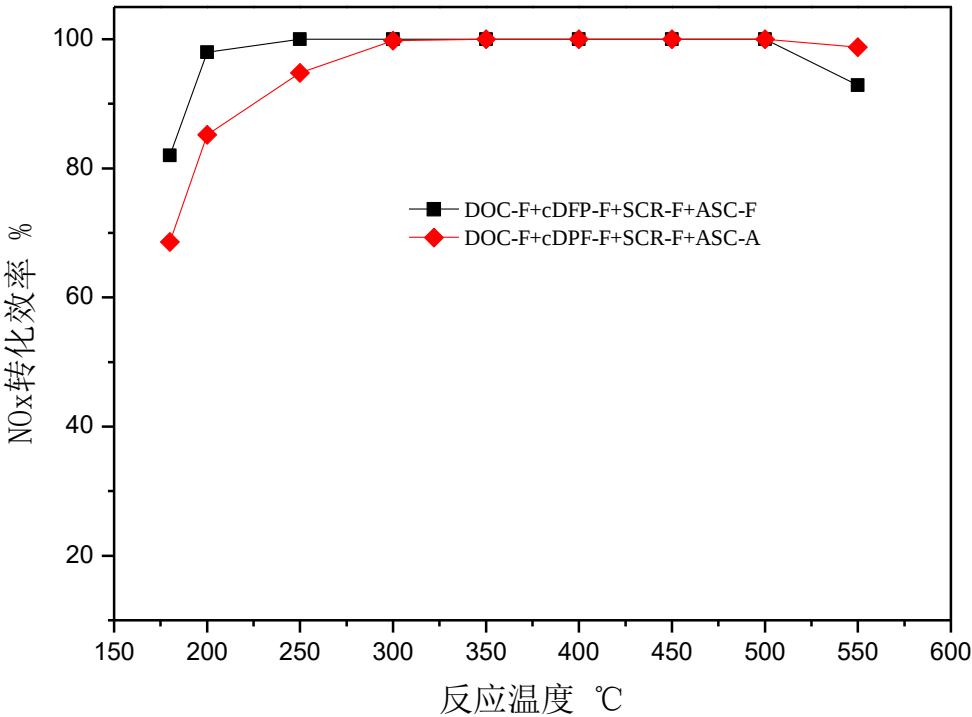


再生SCR催化剂对集成活性影响

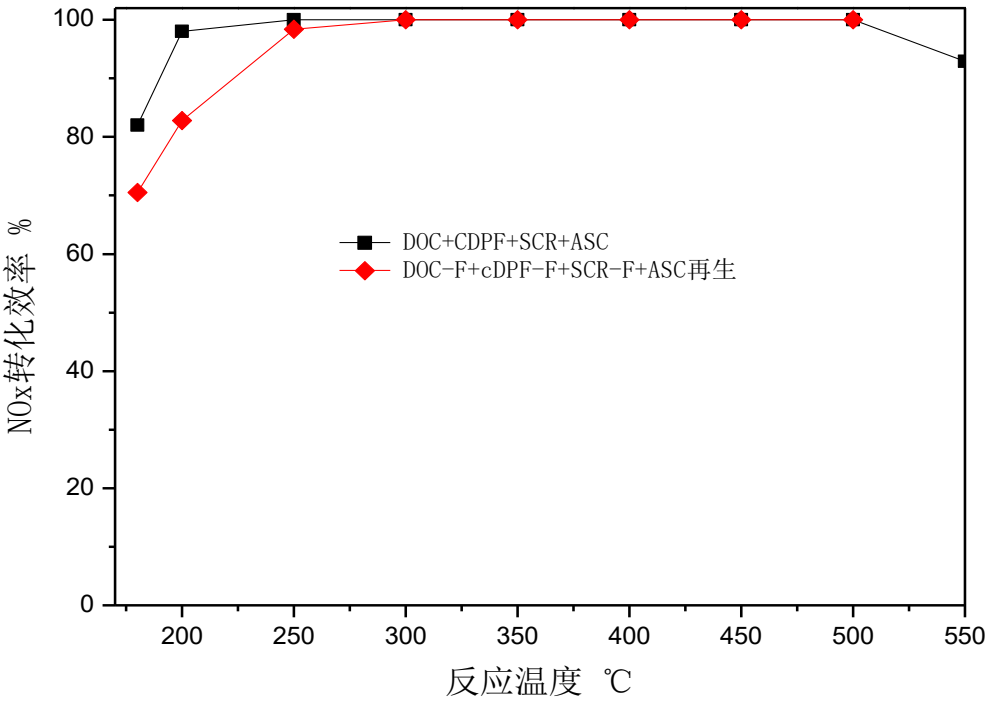
- SCR催化剂硫老化后，集成系统NO_x转化效率急剧下降；
- 与单元硫老化不同，集成老化后，SCR催化剂无法再生，集成性能降低；
- 由于SO₂被DOC氧化为SO₃，形成难以分解的硫酸盐，导致SCR容易发生不可逆再生发生中毒；

硫老化ASC催化剂对系统性能的影响

再生条件：550°C10min



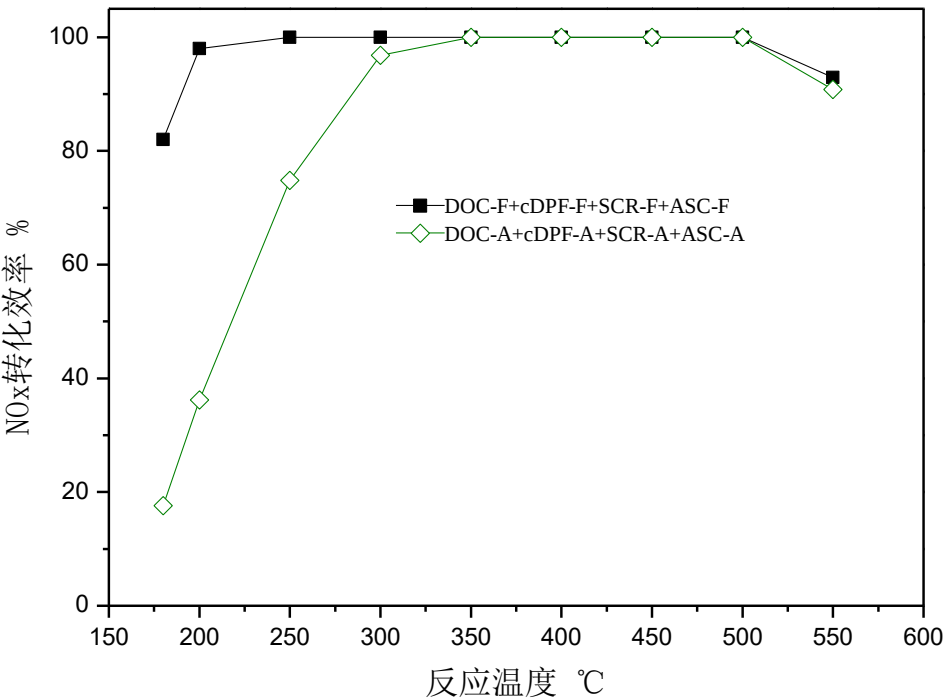
硫老化ASC催化剂对集成活性影响



再生ASC催化剂对集成活性影响

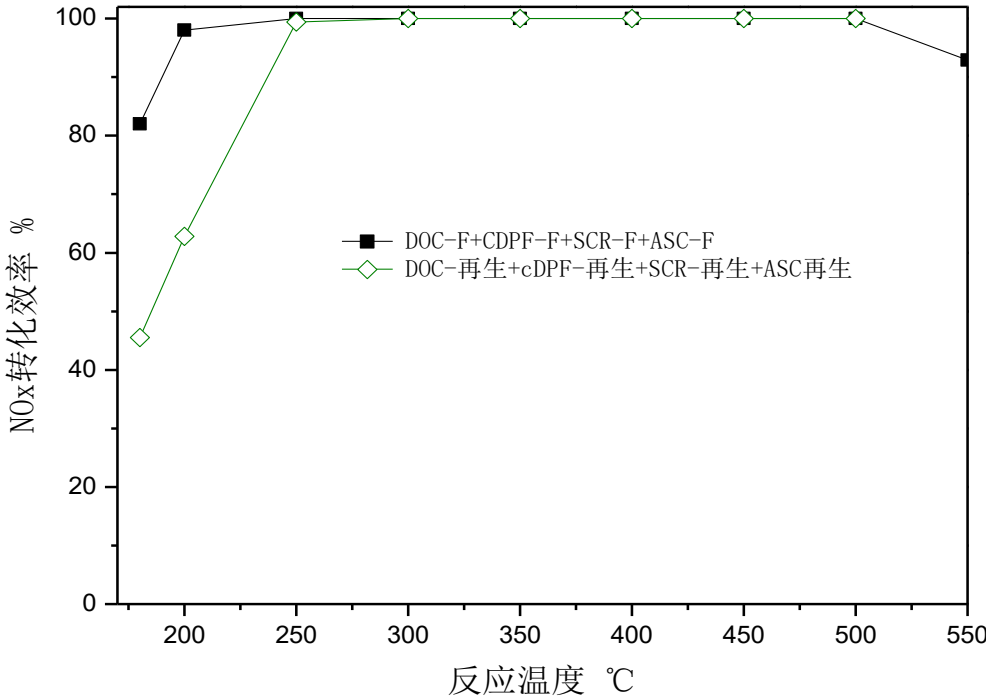
- 与SCR催化剂一致，ASC催化剂老化后发生不可逆中毒现象。

硫老化对系统性能的影响



硫老化催化剂对集成活性影响

再生条件：550°C10min



再生催化剂对集成活性影响

- 在国六排放后处理系统中，DOC、cDPF、SCR、ASC发生硫中毒均会对NO_x的排放造成影响。
- DOC、cPDF中毒后，主要对300°C以下低温NO_x影响较大，为可逆再生；
- SCR、ASC催化剂发生不可逆再生中毒，对系统NO_x转化效率巨大影响。

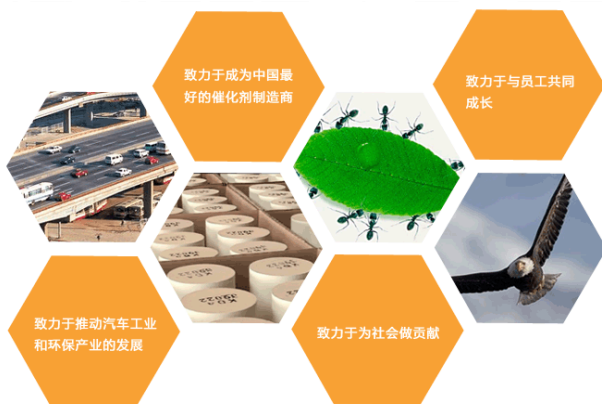


硫老化对系统性能的影响

	DOC催化剂	CDPF催化剂	SCR催化剂	ASC催化剂
集成老化后对系统NO _x 的影响	较大影响	轻微影响	核心影响	较大影响
与单元催化剂老化特性对比	一致	一致	较大差别	较大差别
是否可再生	可以	可以	不可以	不可以
是否可逆	可逆	可逆	不可逆	不可逆

- 系统硫中毒特点：因DOC、CDPF催化剂将SO₂氧化为SO₃，形成稳定性较强的硫酸盐，导致SCR发生不可逆的硫中毒现象

CONTENTS



- 1/ 国六/T4油品现状
- 2/ 国六/T4催化剂单元抗硫特性
- 3/ 国六/T4催化剂系统抗硫特性
- 4/ 总结

1. 国内存在的大量不合规柴油，给后处理系统的抗硫性带来巨大挑战；
2. DOC、CDPF、SCR、ASC催化剂发生硫中毒后，均会对系统NO_x转化效率造成影响；
3. 不同催化单元、应用环境造成的硫老化现象不同、失活机理不同，给再生带来困难；
4. 提高催化剂抗硫性、制定有效再生策略、开发新型后处理集成路线、提高柴油机用油监管，是解决柴油机后后处理硫中毒的关键手段。



谢 谢!