

贵金属分布设计对单级双载催化剂性能的影响

张爱敏, 贺小昆, 刘沁曦, 杨文勇, 张 永

(昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650106)

摘 要: 面对单级双载催化剂的应用需求, 研究了贵金属 Pd、Rh 在两块载体上的分布对催化剂活性和抗老化性的影响。结果表明, Pd、Rh 在两块载体上的分布对催化剂的催化活性和抗老化性均造成显著影响; 对于不同催化剂, 高 Pd 比例催化剂同处进气端或排气端时, Pd 比例越高越有利于提高催化活性和抗老化性; 对同一套催化剂, 高 Pd 催化剂在进气端时性能优于在排气端时; 而负载相同 Pd、Rh 比例的催化剂组合未表现出明显的性能优势。说明在单级双载催化系统中对两块催化剂上的贵金属进行合理地分布设计对更有效地控制尾气排放和提高使用寿命是非常重要的。

关键词: 贵金属分布; 单级双载催化剂; 催化活性; 抗老化性

中图分类号: TG 146.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1663-04

自第一颗蜂窝载体车用催化剂问世以来, 机动车排放法规就成为核心动力, 推动着催化剂技术及相关领域的快速发展, 尤其是作为催化剂主要催化活性组分的贵金属, 一直以来都是人们关注的焦点。其研究重点是在满足催化剂性能要求的同时, 将这一稀缺资源的用量尽量降至最低, 从而降低催化剂的制造成本, 即最大限度地提高催化剂的性价比^[1~5]。因不同贵金属的催化特性不同、相互作用机制各异, 因此, 贵金属在载体上的分布设计是催化剂的研究热点之一, 包括在单级单载、单级双载及双级双载催化剂上的分区或分层设计^[6]。由于封装、背压等方面的原因, 目前对单级双载催化剂上的贵金属设计与性能研究的报道还较少, 但越来越多的市场需求使该领域技术研究势在必行。基于此, 本研究通过发动机台架测试技术, 较系统地研究了贵金属在两块载体上的分布对单级双载催化剂活性和抗老化性的影响, 为车用类似催化系统的开发提供设计参考。

1 实 验

催化剂制作方案如表 1 所示。按每套催化剂中总 Pd 量相同(0.58 g/套)和总 Rh 量相同(0.06 g/套)的原则, 在载体、负载涂层及制备工艺均相同的情况下, 设计、制作 8 颗催化剂, 并组合成 4 组, 封装成如图 1 所示的催化剂, 分别按表 2 所示的试验方案在 491 型发动机台架测试系统上进行催化活性测试。表 1(1)中的两块催化剂因贵金属完全相同, 因此只作一次性性能评价; 而(2)、(3)、(4)中的两块催化剂配方中贵金

属分布不同, 因此, 在发动机台架上每套催化剂均作 2 个方向的性能评价。测试完成后再进行 950 °C、6 h 的炉温老化, 老化后再以相同的方式进行组合和性能测试。

将新鲜的和老化后的催化剂按表 2 组合、封装后在 491 型发动机台架测试系统和 CEB II 型气体排放分析仪上进行催化性能评价。空速为 40 000 h⁻¹, 发动机转速为 2900 r/min, 油门开度 32%。

在空燃比特性试验中, 恒定催化剂入口温度为 (450±20) °C, 控制空燃比以 0.1/s 的步长从 13.6 至 15.6 L, 在增大空燃比过程中测定 CO、HC 和 NO_x 的转化效率。其中, 取 3 种气体的转化效率均达到 80% 时对应的空燃比范围 $A/F_{(R)}$ (稀区空燃比)~ $A/F_{(L)}$ (浓区空燃比)和工作窗口($\Delta A/F = A/F_{(R)} - A/F_{(L)}$)作为催化剂空燃比特性的评价指标。

在起燃温度特性试验中, 恒定空燃比(A/F)为 14.6, 控制催化剂入口温度从 200 °C 自然升至 500 °C 时, 在升温过程中测定 CO、HC_s 和 NO_x 的转化效率。其中, 取 3 种气体转化效率分别达到 50% 时所对应的温度, 即起燃温度 $T_{50\%}(i)$, $i = \text{CO}, \text{HC}_s, \text{NO}_x$ 作为催化剂起燃特性的评价指标; 取在 400 °C 时 3 种气体的转化效率 [Conv.(i), $i = \text{CO}, \text{HC}, \text{NO}_x$] 作为催化剂催化转化特性的评价指标。

2 结果与讨论

2.1 空燃比特性

表 3 和表 4 分别为系列催化剂在老化前后的空

收稿日期: 2008-09-15

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2006AA03Z462)

作者简介: 张爱敏, 女, 1972 年生, 博士, 研究员, 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650106, 电话: 0871-8316059, E-mail: aimin.zhang@126.com

表 1 催化剂制作方案

Table 1 The preparation method of catalysts

Catalyst number	Precious metals content/g·L ⁻¹	Ratios of Pd/Rh	Coating	Substrate
B	1.0	9:1	Self-prepared the	Substrate figure:Φ83 mm×60 mm
C	1.0	9:1	mixed oxide of	Hole density:62 holes/cm ³
D	1.2	11:1	(Al-La-Ce)O	Wall thickness:0.15 mm
E	0.8	7:1		Produced by corning company
F	1.6	15:1		
G	0.4	3:1		
H	1.72	20:1		
I	0.28	5:3		

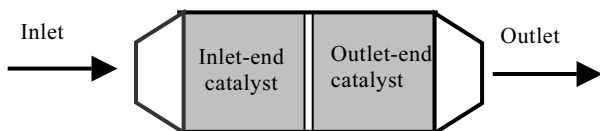


图 1 单级双载催化器示意图

Fig.1 Sketches of the catalytic converter with two substrates

表 2 性能评价方案

Table 2 The evaluation methods for the converters performances

Converters Number	The number of performance evaluation (fresh, aged)	Combined method (inlet-end catalyst + outlet-end catalyst)
(1)	1#, 1A	B+C
(2)	2#, 2A	D+E
	3#, 3A	E+D
(3)	4#, 4A	F+G
	5#, 5A	G+F
(4)	6#, 6A	H+I
	7#, 7A	I+H

比特性。可以看出，具有相同贵金属分布的 1#组合无论是新鲜还是老化后，空燃比特性与具有不同分布的组合相比均未显示出明显的优势。但对于具有不同贵金属分布的组合，无论高 Pd 催化剂在进气端还是排气端，催化剂的空燃比 $A/F_{(L)}$ 和 $A/F_{(R)}$ 均呈现出分别向浓区和稀区方向移动，从而使工作窗口 $\Delta A/F$ 明显增宽。当高 Pd 催化剂在进气端时，新鲜状态下的组合稀区空燃比 $A/F_{(R)}$ (图) 相差不大，但浓区空燃比 $A/F_{(L)}$ 随 Pd 比减小，因而拉大了 $\Delta A/F$ 的差距。同样高 Pd 催化剂在排气端时也有类似的变化趋势。老化后空燃比范围均有较大幅度的缩小，与新鲜状态时的相比更拉近了相互间的差距，但工作窗口随 Pd 比例的提高仍呈现出拓宽的趋势，尤其对高 Pd 催化剂在排气端的组合，其作用主要体现在 $A/F_{(L)}$ 随排气端 Pd 比例的升高，即进气端 Rh 比例的升高，而呈现减小趋势，但当高 Pd

表 3 系列催化器在老化前的空燃比特性

Table 3 Air-fuel ratio characteristic of the fresh converters

	$A/F_{(L)}$	$A/F_{(R)}$	$\Delta A/F$
1#	14.45	14.61	0.16
1#	14.45	14.61	0.16
2#	14.51	14.64	0.13
3#	14.48	14.62	0.14
4#	14.43	14.65	0.22
5#	14.48	14.65	0.17
6#	14.34	14.65	0.31
7#	14.37	14.57	0.2

表 4 系列催化器在老化后的空燃比特性

Table 4 Air-fuel ratio characteristic of the aged converters

	$A/F_{(L)}$	$A/F_{(R)}$	$\Delta A/F$
1A	14.44	14.52	0.08
1A	14.44	14.52	0.08
2A	14.40	14.51	0.11
3A	14.43	14.51	0.08
4A	14.33	14.46	0.13
5A	14.41	14.53	0.12
6A	14.41	14.58	0.17
7A	14.38	14.51	0.13

催化剂在进气端时，却无此变化趋势，其窗口的拓宽是由 $A/F_{(L)}$ 、 $A/F_{(R)}$ 共同造成。而且也可以看出，两块催化剂位置的不同明显影响整体催化器的空燃比特性，高 Pd 比例催化剂在进气端的组合均优于在排气端的组合，而且在新鲜状态时，随 Pd 比例的升高，差距也明显增大，在老化状态时差距不明显。由此说明，虽然总含量未变，但 Pd、Rh 在两块载体上比例的大幅度变化以及其所负载载体位置的改变均会对整体催化器的空燃比特性造成显著影响，而且从变化的规律性和幅度来看，Pd 在其中起着主导作用，Pd 比例越高越有利于提高整体催化器的空燃比特性，但必须确保高 Pd 催化剂在进气端。

2.2 起燃特性

表 5 和表 6 分别为系列催化器在老化前后催化转化 CO、HC_s 和 NO_x 的起燃温度。可以看出，高 Pd 催化剂在进气端的催化器，无论是新鲜的还是老化后的，均呈现出随 Pd 比例的升高起燃温度下降的趋势，具有

表5 系列催化器在老化前的起燃特性

Table 5 The light-off characteristic of the fresh converters

Evaluation number	$T_{50\%}(\text{CO})/^\circ\text{C}$	$T_{50\%}(\text{HC}_s)/^\circ\text{C}$	$T_{50\%}(\text{NO}_x)/^\circ\text{C}$
1#	242	249	262
1#	242	249	262
2#	255	259	273
3#	250	261	268
4#	238	247	258
5#	236	249	267
6#	231	243	251
7#	237	249	268

表6 系列催化器在老化后的起燃特性

Table 6 The light-off characteristic of the aged converters

Evaluation number	$T_{50\%}(\text{CO})/^\circ\text{C}$	$T_{50\%}(\text{HC}_s)/^\circ\text{C}$	$T_{50\%}(\text{NO}_x)/^\circ\text{C}$
1A	389	389	394
1A	389	389	394
2A	389	388	397
3A	383	384	389
4A	385	385	391
5A	376	376	381
6A	356	356	364
7A	359	359	368

最高 Pd 比例的催化剂组合起燃温度最低; 高 Pd 催化剂在排气端时, 虽然也呈现随 Pd 比例的升高起燃温度下降的趋势, 但老化后的趋势比新鲜时更为明显。同时在新鲜状态下的同一套催化器中, 高 Pd 催化剂在进气端时的起燃温度比在排气端时略低, 而老化后恰好相反; 而在系列催化器中, 无论新鲜的还是老化的, 具有相同 Pd、Rh 比例的催化剂组合均未表现出明显的起燃特性优势, 抗老化性最差。由对比结果说明, 在总含量相同的情况下, Rh 在两块载体上的含量变化对起燃特性的影响程度大于 Pd, 而且在提高抗老化性方面也起着主导作用。但 Pd、Rh 之间协同作用的存在, 使具有最高 Pd 比例的催化剂在进气端的组合仍表现出最佳的起燃特性。

2.3 催化转化效率

表7和表8分别为系列催化器在老化前后对3种气体的催化转化效率对比。可以看出, 在两块催化剂中具有相同 Pd、Rh 比例的催化器仍未表现出明显优势, 老化前对 HC_s 和 NO_x 的催化转化效果与其它基本无差异, 但对 CO 的催化转化效果最差。老化后, 则对3种气体的催化转化效果均最差。而其它3套催化器无论以何种方式评价, 新鲜时的催化转化效率基本相同, 老化后, 则呈现明显的持续上升波浪状, 即无论高 Pd 催化剂在进气端还是排气端, 催化器的催化转化效率均随 Pd 比例的升高而增大, 但高 Pd 催化剂在进气端时的催化转化效率仍比在排气端时高。且含最高 Pd 比例的催化剂在进气端时最高。这一现象与空燃比对比结果类似, 但老化后现象更为明显, 说明贵

表7 系列催化器在老化前的催化转化效率

Table 7 The conversion efficiency of the fresh converters

Evaluation number	Conv.(CO)/%	Conv.(HC _s)/%	Conv.(NO _x)/%
1#	89.7	85.2	99.2
1#	89.7	85.2	99.2
2#	98.4	87.5	99.6
3#	96.2	88.3	99.2
4#	97.1	86.4	99.5
5#	97.4	88.6	99.3
6#	98.0	89.8	99.4
7#	96.3	90.3	99.3

表8 系列催化器在老化后的催化转化效率

Table 8 The conversion efficiency of the aged converters

Evaluation number	Conv.(CO)/%	Conv.(HC _s)/%	Conv.(NO _x)/%
1A	53.8	54.5	52.3
1A	53.8	54.5	52.3
2A	57.7	63.7	61.8
3A	59.6	56.1	55.4
4A	67.1	66.8	65.8
5A	62.1	67.6	64.5
6A	79.7	77.0	78.6
7A	77.3	72.5	79.1

金属在两块载体上的分布及催化剂的位置对单级双载催化器催化转化效率的影响主要体现在老化后。

3 结论

1) 对同一套新鲜催化器而言, 高 Pd 比例催化剂在进气端时的催化活性明显优于在排气端; 但老化后, 在排气端的起燃特性优于在进气端。

2) 对高 Pd 比例催化剂同处一端的单级双载催化器而言, 呈现出 Pd 比例越高越有利于提高催化器的催化活性和抗老化性的趋势, 含最高 Pd 比例催化剂在进气端时的催化器综合性能最佳。

3) 具有相同贵金属分布设计的催化剂组合与其它催化剂组合相比均未表现出明显的性能优势。对于单级双载催化系统, 根据整车排气特性有针对性地进行贵金属的分布设计对更有效地控制尾气排放和提高催化器的使用寿命是非常重要的。

参考文献 References

- [1] Zhang Aimin(张爱敏), Ning Ping(宁平). *Journal of Rare Earths(稀土)*[J], 2006, 24(Suppl.): 39
- [2] Hirohumi Shinjoh. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, (408~412): 1061
- [3] Kočí P, Kubiček M, Marek M. *Chemical Engineering Research and Design*[J], 2004, 82(2): 284
- [4] Iglesias-Juez A, Martínez-Arias A, Fernández-García M. *Journal of Catalysis*[J], 2004, 221(1): 148
- [5] Xiaodong Wu, Bing Yang, Duan Weng. *Journal of Alloys and*

Compounds[J], 2004, 376(1~2): 241

Precious Metals(低贵金属三效催化剂技术)[M]. Beijing:

[6] Zhang Aimin(张爱敏), Ning Ping(宁平), Huang Rongguang
(黄荣光). *Three-Way Catalyst Technology with low Content*

Metallurgical Industry Press, 2007: 96

Influences of Precious Metals Distribution Design on the Performances of the Converter with Two Substrates

Zhang Aimin, He Xiaokun, Liu Qinxi, Yang Wenyong, Zhang Yong
(Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The converters with two catalysts in every one were prepared and their catalytic activity and anti-aging ability were studied with the distribution changes of palladium and rhodium contents on the two substrates. The results show that the two metals distribution influences the converter activity and anti-aging ability significantly, and for the different converters, a higher content of Palladium in the catalysts all near to the inlet or the outlet is more helpful to enhance the converter catalytic activity and anti-aging ability. For the same converter, the performances were higher when the catalyst loading more Palladium is near to the inlet, but without obvious performance advantage for the converter with same Pd/Rh ratio on the two substrates. It is indicated that designing a precious metals distribution reasonably on the two substrates is very important for increasing the using life of single converter with two substrates and controlling the vehicle exhaust emission effectively.

Key words: precious metals distribution; converter of two substrates; catalytic activity; anti-aging ability

Biography: Zhang Aimin, Ph. D., Researcher, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, P. R. China, Tel: 0086-871-8316059, E-mail: aimin.zhang@126.com