

新型稀土基催化材料在欧 IV 车用催化剂上的应用

张爱敏, 张 永, 吴乐刚, 刘沁曦, 杨文勇

(昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650106)

摘 要: 以共沉淀法和贵金属修饰技术, 研制了一种新型的稀土基复合催化材料作为车用三效催化剂的催化涂层。通过发动机台架测试技术评价该催化剂的催化活性, 并按严格的欧 IV 排放法规, 通过整车转鼓试验和实车道路试验, 评价该催化剂对排放废气的处理能力和耐久性。结果表明, 以该催化材料制备的催化剂不仅具有十分优异的起燃特性、空燃比特性和废气处理能力, 而且劣化程度低、抗老化能力强, 完全可以配合所匹配车型达到欧 IV 排放标准的限值要求和耐久性要求。

关键词: 新型稀土基催化材料; 欧 IV 排放标准; 催化活性; 耐久性

中图分类号: TQ426.96

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2234-04

车用三效催化剂一般由 Pt、Pd、Rh 等贵金属催化活性组分, 稀土或碱土金属等助催化活性组分, 以及作为分散担体的 γ -Al₂O₃, 和作为支撑体的陶瓷或金属蜂窝载体组成。虽然几十年的发展历程使三效催化剂的组成元素越来越明晰和集中, 但研究焦点仍然主要集中在新型材料的开发上^[1~5]。越来越严格的排放法规和日趋激烈的国际市场竞争, 不仅要求催化剂具有优异的催化活性和耐久性, 而且具有更强的市场竞争能力, 即具有更高的性价比^[6,7]。因此, 近几年的研究主要体现在制备工艺技术的创新上, 人们希望通过几种熟知元素的最佳组合获得具有最佳性能的新型催化材料, 同时最大程度地降低催化剂制造成本。基于此, 采用共沉淀法和贵金属修饰技术, 开发了一种以 La、Ce、Al 等常见元素组成, 并与 Pd、Rh 两种贵金属复合的催化材料。通过严格的性能评价和实车道路试验, 考察该复合催化材料制备催化剂的催化活性和抗老化特性。

1 实 验

复合催化材料的制备: 以 Al、La、Ce、Pd、Rh 的硝酸盐为前驱体, 铵盐为沉淀剂, 采用共沉淀法制备 A 和 B 两种 Pd、Rh 修饰的稀土基复合催化材料。A 中含 9‰ (质量分数, 下同) 的 Pd, 1‰ 的 Rh, 其余为 AlLaCe 复合氧化物; B 中含 9.4‰ 的 Pd, 0.6‰ 的 Rh, 其余为 AlLaCe 复合氧化物;

三效催化剂的制备: 按图 1 所示制备工艺流程,

分别用 A、B 两种材料制备 CatA 和 CatB 两块催化剂, 其中 CatA 采用 $\phi 83 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 规格的康宁堇青石陶瓷为载体, 孔密度为 93 孔/cm², 壁厚为 0.11 mm; CatB 采用 $\phi 101.6 \text{ mm} \times 152.4 \text{ mm}$ 规格的康宁堇青石陶瓷为载体, 孔密度为 62 孔/cm², 壁厚为 0.16 mm。两块催化剂的涂层负载率均为 20%。

催化系统集成和安装: 两块催化剂分别在封装厂封装后, CatA 作为前级 (如图 2 所示)、CatB 作为后级 (如图 3 所示), 组成一套可以安装在所匹配车型上的催化系统。

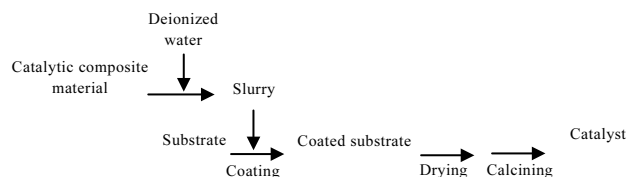


图 1 催化剂的制备工艺

Fig.1 Preparation Flow sheet for the catalysts



图 2 催化系统的前级

Fig.2 Fore converter of catalytic system

收稿日期: 2008-12-12

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863” 计划) (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: 0871-8616059, E-mail: aimin.zhang@126.com



图3 催化系统的后级

Fig.3 Back converter of catalytic system

催化性能评价：分别将 CatA 和 CatB 装入对应的不锈钢封装套中后，按前后顺序安装在 491 型发动机台架测试系统上，CatA 在近发动机端，CatB 在远发动机端，通过 CEB II 型气体排放分析仪采样，进行催化性能评价。性能评价的空速为 $40\ 000\ \text{h}^{-1}$ ，发动机转速为 $2900\ \text{r/min}$ ，油门开度 32%。在起燃温度特性实验中，恒定空燃比 (A/F) 为 14.6，控制催化器入口温度从 $200\ ^\circ\text{C}$ 自然升至 $500\ ^\circ\text{C}$ ，在升温过程中测定 CO（一氧化碳）、HCs（碳氢化合物）和 NO_x （氮氧化物）的转化效率；在空燃比特性实验中，恒定催化器入口温度为 $(450 \pm 20)\ ^\circ\text{C}$ ，控制空燃比以 $0.1/\text{s}$ 的步长从 13.6 升至 15.6，在增大空燃比过程中测定 CO、HC 和 NO_x 的转化效率。

整车转鼓试验和实车道路试验：将所制备的前级和后级催化器一起安装在一款国产商务车上，严格按欧IV，即国家标准“GB18352.3-2005”中附录 C 和附录 G 规定的运转循环、排气取样和分析方法，在国家汽车质量监督检验中心（襄樊）进行常温下冷起动后排气污染物排放试验（I 型）；在该检验中心的试验场进行 $10 \times 10^4\ \text{km}$ 耐久性（V 型）试验，并每 $1 \times 10^4\ \text{km}$ 进行一次 I 型试验，测定 CO、HC 和 NO_x 的排放结果。

2 结果与讨论

2.1 催化活性评价

2.1.1 起燃特性

图 4 为 CatA 与 CatB 组合催化剂对 CO、HC 和 NO_x 3 种气体的催化转化效率随温度变化的起燃特性曲线。由曲线可以明显看出，在该组合催化剂的催化作用下，3 种气体的起燃温度 ($T_{50\%}$) 均低于 $240\ ^\circ\text{C}$ ，尤其是 CO 的起燃温度低至 $220\ ^\circ\text{C}$ 。由此说明，该催化剂组合在发动机起动后可以快速起活，表现出良好的起燃特性。此外，由此曲线可以看出 3 种气体在 $300\ ^\circ\text{C}$ 时即可达到 95% 以上的转化效率， $400\ ^\circ\text{C}$ 时接近 100%。说明该组合催化剂对 3 种气体具有很强的催化转化能力。

2.1.2 空燃比特性

图 5 为 CatA 与 CatB 组合催化剂对 CO、HC 和 NO_x 3 种气体的催化转化效率随空燃比变化的曲线。可见，该组合在富燃区，即扫描起始点， $A/F=13.6$ 处，不仅对 NO_x 具有 100% 的转化效率，而且对 HC 和 CO 也有很高的转化效率，分别达到 86% 和 75%。此外，在偏稀燃区， $A/F=14.7$ 处，对 NO_x 的催化转化效率仍然达到 100%。因此，具有很宽的工作窗口，在 14.07~14.73 的空燃比范围内，对 3 种气体的催化转化效率均在 80% 以上。由此说明，该催化剂组合具有非常优异的空燃比特性，在发动机不同运行工况下对 CO、HC 和 NO_x 3 种有害气体的排放具有良好的净化能力。

2.2 常温下冷起动后排气污染物排放试验

严格按欧IV I 型试验规范，对装配了 CatA 和 CatB 组合催化系统的整车进行常温冷起动排气污染物排放试验。表 1 为整车排放测试的相关参数。表 2 为 3 种气体的排放测试结果及与该车对应欧IV排放标准限值的对比情况。

由测试结果可以看出，该套催化系统匹配这种商务车常温下的冷起动排放完全可以达到欧IV标准的要求，而且尚有 50% 以上的余量。图 6 为 CO、HC、 NO_x 3 种气体的瞬态排放曲线。由图 6 可以看出，产生的 CO、HC 排放主要发生在发动机起动到 80 s 之间。由

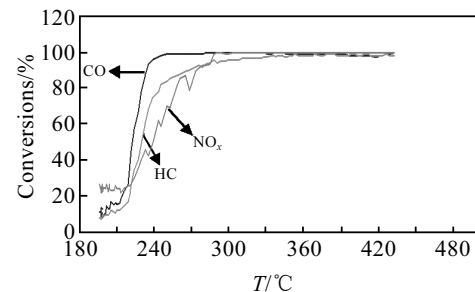


图4 组合催化剂的起燃特性曲线

Fig.4 Light-off characteristic curves of the combination catalysts

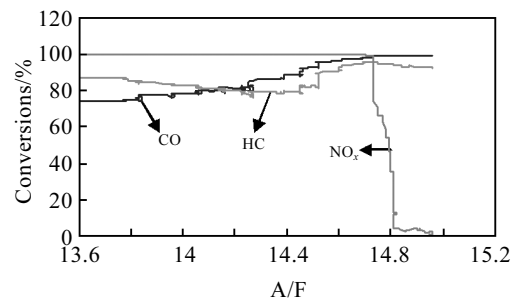


图5 组合催化剂的空燃比特性曲线

Fig.5 Air-fuel ratio characteristic curves of combination catalysts

表 1 整车排放测试相关参数

Table 1 Relation parameters used in automobile emission test

Vehicle weight/kg	1810
Engine displacement/L	2.4
Relative humidity/%	45.71
Dew point /°C	11.40
Fuel	93#
Air temperature/°C	23.8
Absolute humidity/g·kg ⁻¹	8.3
Air pressure/kPa	102.5

表 2 排放测试结果

Table 2 Test results of automobile emission

Item	CO	HC	NO _x
Limited standard values/g·km ⁻¹	2.27	0.16	0.11
Test results/g·km ⁻¹	1.02	0.078	0.03
Ratio of the test values with the standard values/%	44.9	46.9	27.3

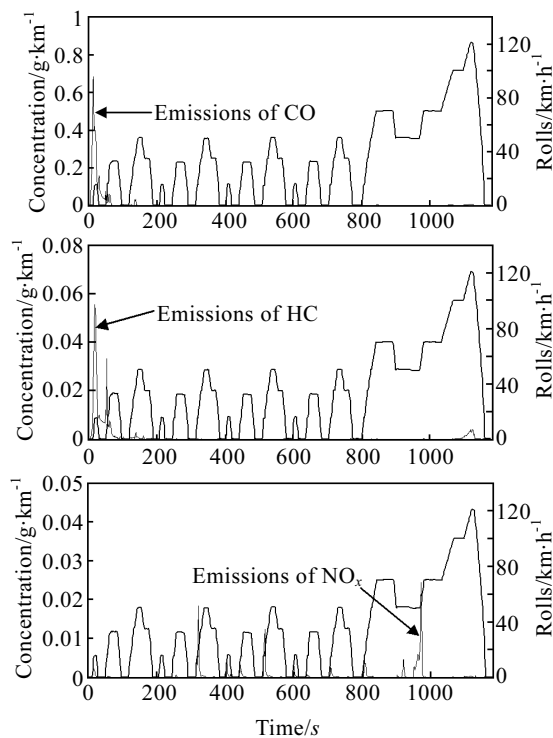


图 6 CO、HC、NO_x 3 种气体的瞬态排放曲线

Fig.6 Instantaneous emission curves of CO, HC and NO_x

此说明, 在前级催化器 CatA 距离发动机 30 cm, 后级距前级 1 m 左右的情况下 (如图 2), 催化剂良好的起燃特性对有效控制发动机的冷起动排放发挥了重要作用。而在 80 s 之后基本未出峰, 说明该催化系统的工作窗口基本覆盖了废气空燃比的波动范围。但在每一循环工况的加速段出现的 NO_x 排放峰, 说明该车为偏稀控制系统, 尽管催化系统在稀区的空燃比已达到 14.73, 在废气空燃比波动剧烈时, 仍有部分落在催化

系统工作窗口之外, 出现部分小峰。但总体来说, 正因为催化系统良好的起燃特性和空燃比特性, 使 3 种气体的排放同时达到较低的水平。由此也充分说明, 催化系统、发动机、电控系统之间的最优匹配对实现超低排放控制的重要性。

2.3 耐久性试验

严格按欧 IV、V 型试验规范, 对装配了 CatA 和 CatB 组合催化系统的整车进行 10×10⁴ km 道路试验。在图 7 中分别绘制了每跑完 1×10⁴ km 后所测得的 CO、HC 和 NO_x 的排放结果及由最小二乘法得到的最佳拟合直线。

由测试结果可以看出, 在整个试验过程中, CO、HC 和 NO_x 3 种气体的排放均未超出该车对应的欧 IV 标准限值, 即 CO 2.27 g/km, HC 0.16 g/km, NO_x 0.11 g/km 的要求。因此, 分别由图 7 中的公式计算在 6400 km 和 10×10⁴ km 处每种气体的排放值, 然后代入式 (1) 中, 计算劣化系数 (DF):

$$DF = \frac{M_{i2}}{M_{i1}} \quad (1)$$

式中: M_{i2}——6400 km 插入点对应的污染物 i 的排放测试结果, 用 g/km 表示; M_{i1}——10×10⁴ km 插入点对应的污染物 i 的排放测试结果, 用 g/km 表示。

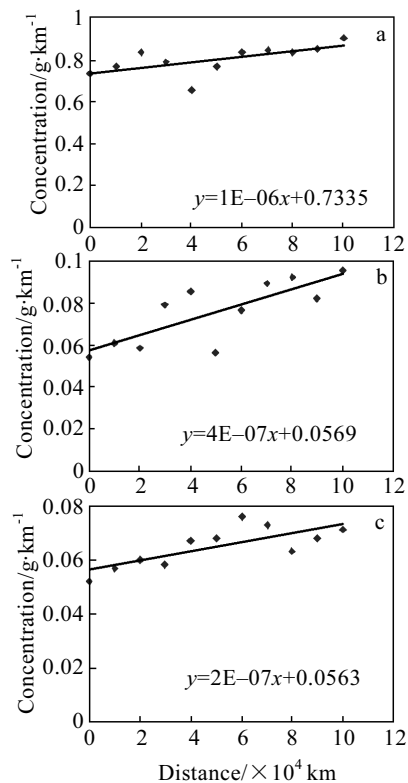


图 7 10×10⁴ km 耐久性试验结果及拟合直线

Fig.7 Results of 10×10⁴ kilometers durability test and linear fitting: (a) CO, (b) HC, and (c) NO_x

由式 (1) 计算得到 CO、HC 和 NO_x 对应的劣化系数, 分别为 CO: 1.045; HC: 1.170; NO_x: 1.325。

由以上测试结果及劣化系数的计算结果说明, CatA 和 CatB 组合催化系统不仅配合整车达到 10×10⁴ km 耐久性的要求, 而且在整个过程中劣化趋势缓慢、劣化程度小, 表现出非常优异的抗老化特性。

3 结 论

1) 用所开发新型稀土基复合催化材料制备的催化剂具有优异的起燃特性、空燃比特性和催化转化能力, 前后级催化系统搭载在一款国产商务车上表现出良好的冷启动排放控制能力和整个运行工况下的净化效果, 测试值达到欧IV标准限值的 50% 以下。

2) 同时在实车 10×10⁴ km 老化过程中表现出良好的抗老化特性, 劣化系数小, 达到欧IV标准中规定的 10×10⁴ km 耐久性要求。

参考文献 References

- [1] Zhang Lei(张 磊), Liu Yuan(刘 源), Bai Xue(白 雪). *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2002, 20: 99
- [2] Hong Weimin(洪维民). *Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 2004, 25(2): 59
- [3] Zhao Ming(赵 明), Gong Maochu(龚茂初), Cai Li(蔡 黎) *et al. Precious Metals*(贵金属)[J], 2006, 27(2): 18
- [4] Xiaodong Wu, Jun Fan, Rui Ran *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 395(1~2): 135
- [5] Hirohumi Shinjoh. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 408~412: 1061
- [6] Xiao Yan(肖 彦), Zhang Yan(张 燕), Yuan Shenzhong(袁慎忠). *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2004, 22(4): 575
- [7] Zhang Aimin(张爱敏), Ning Ping(宁 平), Huang Rongguang(黄荣光). *Technology of the Three-Way Catalyst with Low Loading Precious Metals*(低贵金属三效催化剂技术)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 9

Application of New Rare-Earth-Based Catalytic Material on the Three-Way Catalyst Matching with Euro-IV Standard Vehicle

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

Abstract: A new rare-earth-based catalytic material with low loading precious metals, used for catalytic coating of the three-way catalysts was prepared by co-precipitation method and precious metals modifier technology. The catalyst activities were evaluated by engine-bench test technology; their purify capabilities for vehicle exhaust and durability were evaluated by rotary drum test and vehicle road test according to the critical Europe IV emission rule. The results demonstrate that the catalysts prepared by the catalytic material have not only excellent light-off characteristic, air-fuel ratio characteristic, and high purify capability for the vehicle exhaust but also low degradation coefficient and high anti-aging performance, which ensure the vehicle emission level and durability meeting the Europe IV standard requirement for the matching vehicle entirely.

Key words: new rare-earth-based catalytic material; Europe IV emission standard; catalytic activity; durability

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