

汽车尾气净化用蜂窝状催化剂的研究

The Research of the Honeycomb Catalysts Used for Automobile Exhaust Gas Converted

王芙蓉, 孙凤礼, 高山 (北京航空材料研究院, 北京 100095)
WANG Fu-rong, SUN Feng-li, GAO Shan
(Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 采用菁青石陶瓷蜂窝做载体, 用浸渍法制备了 Pt-Pd-Rh 负载型催化剂。试验结果表明, 老化前, 起燃温度为 320~325 ; 转化率可达 CO: 97.9%, THC: 92.7%, NO_x: 99.1% 。
关键词: 尾气净化; 蜂窝载体; Pt-Pd-Rh 负载型催化剂
中图分类号: TG174.44 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2003) 02-0041-02

Abstract: The cordierite ceramic honeycombs were made into carrier of the catalysts, and the Pt-Pb-Rh supported catalysts were prepared by the impregnation method. The testing results indicate that the igniting temperature is 320~325 and the conversion rate of CO 97.9%, THC 92.7% and NO_x 99.1% before aging.
Key words: exhaust gas converted; honeycomb carrier; Pt-Pb-Rh supported catalysts

汽车尾气中, 污染大气主要是其中含有体积分数约为 1%~2% 的 CO, $500 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$ 的 THC 及 NO_x ($100 \times 10^{-6} \sim 3000 \times 10^{-6}$)^[1]。在实际运行当中, 要使尾气中的 CO, THC 全部转化成 CO₂ 和 H₂O; NO_x 转化为 N₂ 则需借助催化剂的作用。贵金属 Pt 和 Pd 是优良的深度氧化催化剂, 能使氧化反应进行彻底, 可除去尾气中的 CO 和 THC; 而铑是提高 NO_x 净化效果不可少的部分^[2], 贵金属铑作为还原催化剂, 可对 NO₂ 转化为 N₂ 起催化作用, 从而起到净化尾气的目的。堇青石陶瓷蜂窝做载体, 可耐 1000 的高温, 同时也可减少流体阻力。加入稀土元素 La 和 Ce 做助催化剂, La₂O₃ 能稳定载体的结构, CeO₂ 能使金属高度分散在载体上, 防止聚集烧结^[3]。本研究采用浸渍法制成以堇青石陶瓷蜂窝做载体, Pt, Pd, Rh 为主催化剂, La, Ce 为助催化剂的尾气净化催化剂。并对该种催化剂的制备工艺、催化性能做了初步研究。

1 实验方法

1.1 催化剂的制备

1.1.1 载体

选用热膨胀系数小、耐热冲击性能好, 抗压强度和抗震动性能优良的堇青石陶瓷蜂窝载体^[4], 以 γ -Al₂O₃ 做涂层, 增加载体的比表面积, 加入稀土元素做助催化剂。所选用的堇青石陶瓷蜂窝载体的主要技术指标示于表 1。

表 1 堇青石陶瓷蜂窝载体的物理性能参数
Table 1 The physical properties of the cordierite ceramic honeycombs carrier

技术性能	数值
主晶项含量/ %	85
数孔/ (孔 · 平方英寸 ⁻¹)	300
壁厚/ mm	0.3
开孔面积/ %	63
容量/ (g · cm ⁻²)	0.6
气孔率/ %	45~50
微孔孔径/ μ m	2~3
吸水率	25%~30%
热膨胀系数 (10~7) / (10 ⁻⁶ · °C ⁻¹)	12~18
软化温度/	1360
抗压强度/ MPa	A 向 12
	B 向 4
比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	5~10
外形尺寸/ mm	$\phi 100 \times 100$
体积/ L	0.785

1.1.2 浸液的配制

铂、钯、铑含量按一定配比配制浸液。
常温常压下, 用氯钯酸溶液、硝酸亚铈粉末、蒸馏水配制含钯浸液。
常温常压下, 用氯铂酸溶液、硝酸亚铈粉末、蒸

馏水配制含铂浸液。
常温常压下,用氯铈酸溶液、硝酸镧粉末、蒸馏水配制含铈浸液。

1. 1. 3 催化剂的制备

在常压,温度为 40 左右的条件下,将涂有 Al₂O₃ 涂层的堇青石陶瓷蜂窝载体依次浸入含铈、含铈、含铂浸液中,经过反复浸渍、干燥、煅烧等负载过程,制得具有多涂层^[4]结构的催化剂。

1. 1. 4 催化剂的还原活化

把密闭反应罐放入加热炉中加热,在氢气氛围中还原活化 2h,然后冷却至室温。

催化剂工作示意图如图 1 所示。

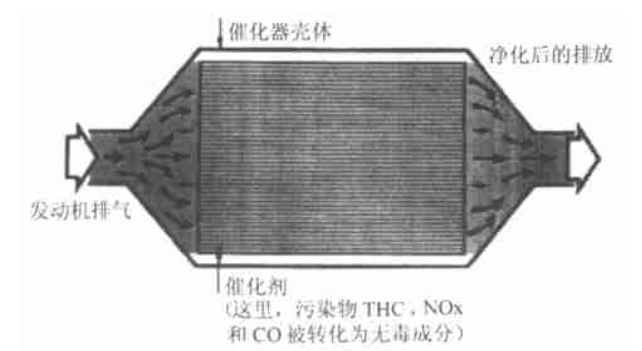


图 1 催化剂工作示意图
Fig.1 The working illustration of the catalysts

2 实验结果与讨论

2. 1 催化剂的性能评价

2. 1. 1 催化剂的活性组分分析

活性组分按一定的配比及一定的次序浸渍,一方面考虑到经济原因及贵金属的协同效应^[5]问题,活性组分按一定配比浸渍;另一方面则考虑到催化剂的活性组分的抗毒能力^[2]问题。活性组分按一定的次序浸渍,外层的铂具有很强的抗铅、硫、磷的毒化作用,并能提高催化剂的热稳定性,从而延长催化剂的寿命。

2. 1. 2 催化剂的 A / F (空气 / 燃料油) 特性试验

将已还原活化的催化剂封装起来,在空速 SV = 40000h⁻¹,入口温度 Ti = 530 条件下,做催化剂老化前 A / F 特性试验。试验结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出在 A / F 为 14.65 的条件下: CO 的转化率为 97.9%, THC 的转化率为 92.7%, NO_x 的转化率为 99.1%。

A / F (空燃比) 的理论值为 14.7,但在不同车型上,对催化剂催化效果最好的最佳空燃比却不尽相同,大体上是围绕理论值上下波动,氧化型催化剂主要催化 CO 和 THC 的氧化反应,即:

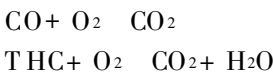
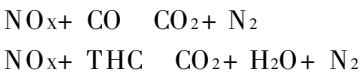


表 2 老化前 A / F 特性试验结果

Table 2 The characteristic of A / F before aging

序号	发动机工况					空燃比	CO 转化率/ %	THC 转化率/ %	NO _x 转化率/ %
	转速 / (r · min ⁻¹)	扭矩 / N · m	冷却水温 /	机油温度 /	排气温度 /				
1	2000	43	86	90	591	13.85	9.7	25.0	91.5
2	2000	43	86	90	585	14.00	15.1	32.2	91.0
3	1996	43	86	90	585	14.20	18.9	38.6	92.8
4	1996	43	86	90	589	14.40	25.9	61.3	95.1
5	1997	42	86	90	591	14.50	52.0	78.3	98.9
6	1993	41	86	90	595	14.65	97.9	92.7	99.1
7	1998	41	86	90	598	14.70	97.5	93.1	80.4
8	1994	41	86	90	599	14.85	97.7	92.9	23.8
9	1996	41	86	90	599	15.05	97.1	92.3	3.8
10	1994	41	86	90	599	15.25	97.8	91.4	2.5

还原型催化剂主要催化 NO_x 的还原反应:



目前国内高品质尾气净化器的初始最高转化率分别是 CO 97.3%, THC 89.6%, NO_x 96.3%。本工

作研制的净化转化催化剂初始最高转化率与其相比,在空燃比适宜的情况下,催化效果更好,尾气中有害气体的转化更彻底。

2. 1. 3 催化剂起燃温度特性试验

用封装好的催化剂,在空速 SV = 40000h⁻¹,空燃 (下转第 47 页)

- [4] 倪尔瑚. 材料科学中的介电谱技术 [M]. 北京: 科学出版社, 1999: 180.
- [5] Thomas K D, Playa D R, Norman H H, et al. US patent: 5381149, 1995.
- [6] 小西弘良编, 王兴斌译. 电子陶瓷基础和应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1983.
- [7] A Lakhtakia, V V Varadan, V K Varadan. IEEE transaction on EMC, 1986 (28): 90.
- [8] F D Ge, L M Chen, J Zhu. Inter J Infrared and Millimeter Waves, 1996, 17 (1): 255.
- [9] 张卫东, 冯小云. 宇航材料工艺, 2000 (3): 1.
- [10] 杨咏来, 宁桂玲. 化工进展, 1996 (5): 19.
- [11] 吴晓光, 车晔秋. 国外微波吸收材料 [M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1992.
- [12] Yajima S, et al. J Am Ceram Soc, 1976, 59 (7-8): 324.
- [13] 王军, 宋永才, 冯春祥. 功能材料, 1997, 28 (6): 619.

- [14] 高文, 冯志海, 黎义等. 宇航材料工艺, 2000 (5): 53.
- [15] 鲍元恺, 金秀中, 赵振声等. 宇航材料工艺, 1989, (4-5): 6.
- [16] Satoshi Sugimoto. Materials Trans, 1999, 40 (9): 887.
- [17] Yoshiaki Maeda. Mat Trans, 2000, 42 (5): 567.
- [18] Hiroyuki Takabayashi. Mat Trans, 2000, 41 (9): 1184.
- [19] 姜明连. 安徽大学学报 (自然科学版), 1999, 23 (2): 34.
- [20] 张永祥, 丁荣林, 等. 硅酸盐学报, 1998, 26 (3): 275.
- [21] 王海. 上海航天, 1999 (1): 55.
- [22] 焦恒, 周万城. 材料导报, 2000, 14 (3): 11.
- [23] 曾祥云, 马铁军, 李家骏. 材料导报, 1997, 11 (3): 57.

收稿日期: 2001-06-27

作者简介: 孙晶晶 (1977-), 女, 硕士, 联系地址: 清华大学材料科学与工程系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 (100084)。

(上接第42页)

比 $A/F = 14.65$ 的条件下, 做催化剂起燃温度特性试验。试验结果如图2所示。

由图2可以看出, 在400℃条件下, 使用90#无铅汽油, 尾气中有害气体转化率分别为: CO 93%, THC 89%, NO_x 98%, 完全达到国家排放法规的规定。

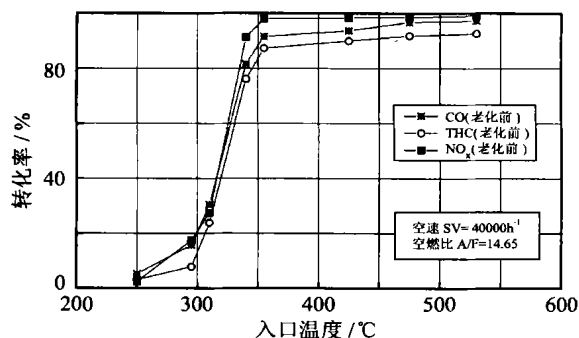


图2 催化剂起燃温度特性

Fig. 2 The characteristic of the catalysts igniting temperature

由图2也可以看出, 在转化率达到50%的情况下, 起燃温度分别为: CO 322℃, THC 325℃及NO_x 321℃, 与目前国内高品质的汽车尾气净化器相比, 略微偏高。

尾气中有害气体的催化反应温度不能人为控制, 完全决定于汽车尾气的自身温度, 汽车尾气的温度又不恒定, 启动时的温度低, 加速时温度高, 甚至高达1000℃^[3]。因此催化剂既要能耐高温, 又要有良好的低温活性。起燃温度越低, 催化剂活性越好, 由图2可看出催化剂的起燃温度范围是320~325℃。分析原因首先在于做活性评价试验时, 由于进气口气密性不是很好, 这样就导致测温仪上的温度比实际催化剂中实

际气体的温度高, 从而引起一定的测试误差; 另外C_e的含量偏低。由于C_e的加入可提高催化剂的低温活性, 应该进一步提高催化剂中C_e的含量, 或者也可以采用附加热源加热排放气和催化剂, 使催化剂可以尽快发挥作用。同时, 在安装时, 要尽可能使催化剂更靠近发动机的位置, 这样尾气温度较高可以缩短起活时间, 减少有污染气体的排放。

3 结论

(1) 依次浸渍Pd, Rh, Pt制成催化剂, 再加入稀土金属作助催化剂以提高主催化剂的催化活性。试验表明: 老化前, 该种催化剂有良好的催化活性。

(2) 以铂钯铑的配比约为1.3:10:1制成催化剂, 其起燃温度为320~325℃; 转化率可达CO: 97.9%, THC: 92.7%, NO_x: 99.1%。

参考文献

- [1] 冯昭仁. 车用催化剂与汽车污染治理 [J]. 工业催化, 1998, 6 (2): 3-12.
- [2] 付名利, 叶代启, 梁红. 铑含量对贵金属型三效催化剂性能的影响 [J]. 贵金属, 2002, 23, (2): 6-10.
- [3] 李玉敏. 工业催化原理 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1996, 175.
- [4] 蔡俊修, 陈笃慧. 用于汽车废气处理的多孔材料 [J]. 功能材料, 1994, 25 (5): 465-473.
- [5] Hideaki Muraki, Geng Zhang. Design of advanced automotive exhaust catalysts [J]. Catalytic Today, 2000, 63: 339-340.

收稿日期: 2002-07-05

作者简介: 王芙蓉 (1976-), 女, 现从事贵金属材料生产开发研究, 通讯地址: 北京81信箱14分箱 (100095)。