

满足欧 III 排放标准的汽油车中偶催化剂

王永军², 袁书华¹, 史忠华¹, 赵明¹, 龚茂初¹, 刘忠长³, 陈启章⁴, 陈耀强¹

(1 四川大学化学学院, 四川成都 610064; 2 一汽大众汽车有限公司, 吉林长春 130011;

3 吉林大学汽车学院, 吉林长春 130025; 4 四川中自尾气净化有限公司, 四川成都 610046)

摘要: 制备了高性能稀土储氧材料 $Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O_2$ 和镧稳定的氧化铝($La-Al_2O_3$), 并以此为基础制备了中偶汽油车尾气净化催化剂。经老化前后的性能检测证实, 稀土储氧材料具有优异的织构性能和储氧性能且高温稳定性优良; $La-Al_2O_3$ 具有优异的织构性能及优异的抗高温老化性能。中偶催化剂对 HC, CO 和 NO_x 具有优异的低温活性、抗高温老化性能和低的劣化系数。捷达-MT 型汽油车排放检测表明该催化剂能够满足欧 III 排放标准。

关键词: 稀土储氧材料; 镧稳定的氧化铝; 尾气净化; 中偶催化剂; 整车试验

中图分类号: O643 文献标识码: A

汽车尾气是主要的大气污染物。由于排放部位低, 其对人类的危害比相同量的同类污染物大几十倍。为了进一步减少汽车尾气污染, 我国将在 2007 年实施不带车载诊断系统(on-board diagnostic, OBD)的欧 III 排放标准, 2008 年实施带 OBD 的欧 III 排放标准。这对于有效控制汽车尾气污染具有重要的意义。

满足欧 III 排放标准的催化剂工作条件非常苛刻, 催化剂须能承受 1 000 °C 以上的高温并同时具有良好的低温活性, 这是极具挑战性的。满足欧 III 排放标准的催化剂有两种配置方式^[1, 2]: 一是密偶催化剂(close-coupled catalysts)加三效催化剂(three-way catalysts), 密偶催化剂同时具有抗高温老化和可低温起燃的性能, 主要用来减少冷启动期间碳氢化合物(HC)的排放^[3~6], 其后的三效催化剂则承担 CO, NO_x 和剩余 HC 的转化^[2], 二者共同作用使尾气达到欧 III 排放标准; 二是中偶催化剂(medium-coupled catalysts), 即仅使用一级催化剂来达到欧 III 排放标准。由于中偶催化剂的安装位置在密偶催化剂之后和三效催化剂之前, 因此中偶催化剂应具有与密偶催化剂相同的抗高温老化性能和优于密偶催化剂的低温起燃性能, 同时还应具有与三效催化剂相同的三效性能及优于三效催化剂的抗老化性能。很明显, 中偶催化剂须同时具有密偶催化剂和

三效催化剂的功能。本文报道了中偶催化剂及其在捷达-MA 型(JETTA-MA)汽油车上的试验结果。

用共沉淀法制备 $Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O_2$ 储氧材料。该材料经 600 °C 和 1 000 °C 水热老化 5 h 后的比表面积、孔容和储氧量(OSC)如表 1 所示。结果表明, 经 1 000 °C 水热老化后, 所制备的 $Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O_2$ 储氧材料仍具有优异的织构和储氧性能, 适合于催化剂的制备。

表 1 $Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O_2$ 储氧材料经不同温度水热老化后的织构性能和储氧性能

Table 1 Textural properties and oxygen storage capacity(OSC) of $Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O_2$ hydrothermally aged at different temperatures for 5 h

Temperature (°C)	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (ml/g)	OSC (μmol/g)
600	127.7	0.20	438.6
1000	55.7	0.13	336.2
1000 ^[7]	42	—	—
1000 ^[8]	30	—	111.5
1000 ^[9]	14	—	—

La 稳定的氧化铝($La-Al_2O_3$, La_2O_3 的质量分数为 3%)由硝酸铝和硝酸镧共沉淀制备。经 900 °C 和 1 000 °C 水热老化 5 h 后其织构性能如表 2 所示。从表中可知, La 稳定的氧化铝经 1 000 °C 老化 5 h 后仍保持较高的比表面积和较大的孔容, 表明所制备的 $La-Al_2O_3$ 具有良好的抗老化性能。

收稿日期: 2006-08-23. 第一作者: 王永军, 男, 1967 年生, 高级工程师, 博士研究生。

联系人: 陈耀强. Tel: (028)89001472; E-mail: yqchen@email.scu.edu.cn.

基金来源: 国家自然科学基金重点基金(20333030); 国家自然科学基金(20273043).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

表 2 La-Al₂O₃ 经不同温度水热老化后的结构性能Table 2 Textural properties of La-Al₂O₃ hydrothermally aged at different temperatures for 5 h

Temperature (°C)	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (ml/g)
900	161.5	0.46
1000	142.3	0.42

催化剂采用等体积浸渍法制备. 用 H₂PtCl₆ 和 RhCl₃ 的水溶液浸渍 La-Al₂O₃ 和 Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O₂, 烘干, 焙烧, 得到负载了贵金属的催化剂粉末. 将催化剂粉末及适量的水混合, 球磨, 制成浆液, 涂覆堇青石蜂窝陶瓷基体(美国 Corning 公司产品, 93 孔/cm², 壁厚 4.5 μm), 经空气吹扫, 干燥, 500 °C 下焙烧 5 h, 得到新鲜催化剂. 将新鲜催化剂置于管式高温炉中, 通入 10% H₂O 和 90% N₂ 的混合气, 于 1 000 °C 水热老化 5 h, 得到老化催化剂. 供实验室活性测定的催化剂尺寸为 φ 12.5 mm × 20 mm (约 2.5 ml), 供实车测定的催化剂尺寸为 φ 118.5 mm × 114.5 mm (1.26 L).

催化剂三效活性的测定在一套专用的多路固定床连续流动微型反应器中进行, 各路气体分别用质量流量计控制进入混合器. 模拟气的组成为 0.86% CO, 0.06% C₃H₈, 0.12% NO, 12% CO₂, 10% H₂O 以及不同含量的 O₂, N₂ 为平衡气. 气体的体积空速为 30 000 h⁻¹. 用 FGA-4100 型汽车排气分析仪(佛分环保仪器检测设备制造有限公司)检测不同温度下反应前后尾气中的 CO, HC 和 NO 含量, 由此得到 CO, HC 和 NO 的转化率. 催化剂对某种污染物的转化率达到 50% 时对应的温度定义为起燃温度, 用 T₅₀ 表示; 催化剂对某种污染物的转化率达到 90% 时对应的温度定义为完全转化温度, 用 T₉₀ 表示.

中偶催化剂经封装后, 在一汽大众汽车有限公司生产的 JETTA-MT 汽油车上按轻型车 2000 测试循环进行欧 III 排放标准检测. 新鲜催化剂样品和老化催化剂样品的温度特性示于图 1. 结果表明, 新鲜催化剂对 HC, CO 和 NO_x 的起燃温度分别为 242, 187 和 215 °C, 表明催化剂具有优异的低温活性. 催化剂在达到起燃后活性上升很快, 能迅速达到完全转化, 表现在 T₉₀ 和 T₅₀ 的差值对 HC, CO 和 NO_x 分别为 36, 23 和 23 °C. 这一特征对于汽车尾气净化是很重要的. 经高温水热老化后, 催化剂对 HC, CO 和 NO_x 的起燃温度分别为 305, 205 和

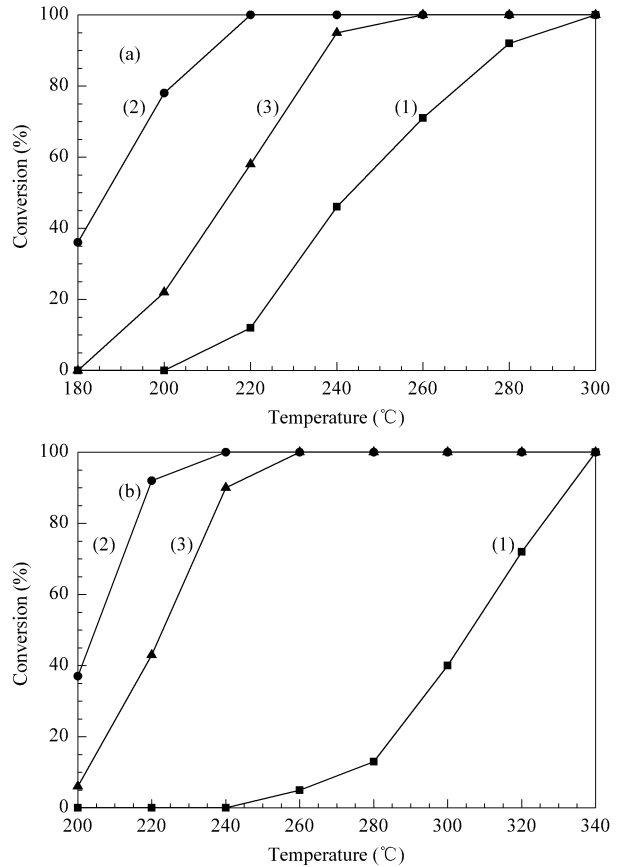


图 1 新鲜(a)和老化(b)中偶催化剂样品转化率-温度曲线

Fig 1 Conversion-temperature curves of the fresh (a) and aged (b) medium-coupled catalysts (1) HC, (2) CO, (3) NO_x

220 °C, 表明催化剂经高温老化后仍具有较高活性, 同时 T₉₀ 和 T₅₀ 的差值对 HC, CO 和 NO_x 分别为 27, 15 和 20 °C, 即起燃后催化剂的活性上升很快, 能迅速达到完全转化. 这一结果表明催化剂具有优异的抗老化性能. 由老化前后的起燃温度得到的对 HC, CO 和 NO_x 的劣化系数分别为 1.17, 1.12 和 1.06, 进一步证实了催化剂具有优异的抗老化性能.

文献 [10] 报道的同类催化剂的研究结果表明, 新鲜催化剂上 HC (C₃H₆), CO 和 NO_x 的起燃温度分别是 257, 173 和 248 °C, 老化催化剂(老化温度为 900 °C)上则分别是 277, 252 和 258 °C. 由于 C₃H₆ 的起燃温度比 C₃H₈ 低 40 °C^[11], 在与本文结果比较时, 文献 [10] 中 HC 的起燃温度应加上 40 °C. 实际上, 从老化前后 CO 和 NO_x 的起燃温度即可看出, 本文催化剂的活性和稳定性优于文献结果.

中偶催化剂在 JETTA-MT 车上的欧 III 排放标准检测结果如表 3 所示. 结果表明, HC 和 CO 的排

表 3 中偶催化剂在 JETTA-MT 汽油车上的欧 III 排放标准检测结果

Table 3 Testing results of the medium-coupled catalyst on a JETTA-MT car in comparison with the Euro III emission standards for gasoline vehicles

Item	Emission values (g/km)		
	HC	CO	NO _x
Euro III emission limits	0.200	2.300	0.150
Euro IV emission limits	0.100	1.000	0.080
Testing results	0.112	1.271	0.054
Last results ^a	0.131	1.423	0.057

^a Obtained by multiplying the testing results by the corresponding deterioration factors.

放值仅为欧 III 排放标准的 50% 左右,与欧 IV 排放标准相近。NO_x 排放值仅为欧 III 排放标准的 1/3 左右,同时远低于欧 IV 排放标准。NO_x 是 HC, CO 和 NO_x 中毒性最大和最难净化的,但在本文的中偶催化剂上其净化效率是最高的。这与该催化剂所用的高性能稀土储氧材料密切相关,高性能稀土储氧材料具有的高比表面和储氧量以及优异的高温稳定性使催化剂对 NO_x 净化性能优越。由表 3 的结果检测值乘上由实验得到的劣化系数后,对 HC, CO 和 NO_x 的排放值也只分别为欧 III 排放标准的 65.5%, 61.9% 和 38%。这表明本文制备的中偶催化剂同时具有高活性和高稳定性,该催化剂的使用将有助于我国欧 III 排放标准的按时实施。

参 考 文 献

- 1 Foong J S, Rabinowitz H N. US 2003/0 158 037. 2003
- 2 Hu Z, Heck R M, Rabinowitz H N. US 6 254 842. 2001
- 3 Hu Z, Heck R M, Smaling R, Amundsen A. US 6 497 851. 2002
- 4 Heck R M, Hu Z, Smaling R, Amundsen A, Bourke M C. SAE (Society of Automotive Engineers) Paper ,1995 ,**SP-1120**(Development and Advances in Emission Control Technology): 107
- 5 Eckhoff S, Mueller W, Lindner D, Leyrer J, Kreuzer T, Vent G, Schoen C, Schmidt J, Franz J. SAE Paper , 2004 ,**SP-1864**(Advanced Catalysts): 61
- 6 Meda L, Zhang X, Keck M. SAE Paper ,2005 ,**SP-1944** (General Emissions): 201
- 7 Chun W, Graham G W, McCabe R W. US 6 423 293. 2002
- 8 Bert C, Guyon M, Moral N, Birchem T, Fritz A, Hedouin C, Seguelong T, Bouly C, Pontier T, Sarda C. US 2003/ 0 124 035. 2003
- 9 Hori C E, Permana H, Ng K Y S, Brenner A, More K, Rahmoeller K M, Belton D. Appl Catal B ,1998 ,**16**(2): 105
- 10 González-Velasco J R, Botas J A, Ferret R, González-Marcos M P, Marc J-L, Gutiérrez-Ortiz M A. Catal Today ,2000 ,**59**(3-4): 395
- 11 Maillot T, Solleau C, Barbier J Jr, Duprez D. Appl Catal B ,1997 ,**14**(1-2): 85

Medium-Coupled Catalysts Meeting Euro III Emission Standards for Gasoline Vehicles

WANG Yongjun², YUAN Shuhua¹, SHI Zhonghua¹, ZHAO Ming¹, GONG Maochu¹,
LIU Zhongchang³, CHEN Qizhang⁴, CHEN Yaoqiang^{1*}

(1 College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, Sichuan, China; 2 FAW-VW Automobile Co., Ltd., Changchun 130011, Jilin, China; 3 Faculty of Automobile, Jilin University, Changchun 130025, Jilin, China; 4 Sichuan Zhongzi Exhaust Purification Company, Ltd., Chengdu 610046, Sichuan, China)

Abstract: The Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O₂ oxygen storage material and La-stabilized alumina (La-Al₂O₃) were prepared. After aging at 1 000 °C for 5 h, Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O₂ maintains superior textual and oxygen storage properties, and La-Al₂O₃ has superior textual properties. Medium-coupled Pd-Rh monolithic catalysts were prepared by impregnating Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O₂ and La-Al₂O₃ with H₂PtCl₆ and RhCl₃ solutions and then washcoated on the cordierite honeycomb. The medium-coupled catalysts show high low-temperature activity and thermal stability. The results from the emission test of JETTA-MT vehicle show to fulfill Euro III requirements.

Key words: rear earth oxygen storage material; lanthanum-stabilized alumina; exhaust gas purification; medium-coupled catalyst; vehicle test