

满足欧 III 排放标准的摩托车用三效催化剂

胡春明¹, 赵 明², 王海蓉², 陈山虎², 龚茂初², 史忠华², 陈耀强²

(1 天津大学内燃机研究所, 天津 300072; 2 四川大学化学学院绿色化学与技术教育部重点实验室, 四川成都 610064)

摘要: 以性能优异的铈锆固溶体和耐高温高比表面积的氧化铝为载体材料制成 Pt/Pd/Rh 型三效催化剂, 分别在模拟快速老化条件和实车条件下对其进行了活性和耐久性考察。结果表明, 催化剂的两种载体材料均表现出良好的抗高温老化性能。催化剂表现出良好的低温活性、宽的空燃比窗口和高的耐久性性能。整车实验结果表明该催化剂能够满足欧 III 标准的排放限值和耐久性要求。

关键词: 三效催化剂; 铈锆固溶体; 氧化铝; 摩托车; 整车实验

中图分类号: O643 文献标识码: A

我国于 2008 年 7 月 1 日全面施行国家第 III 阶段排放标准(相当于欧 III 标准), 要求催化剂在启动后 40 s 内碳氢化合物的转化率应达到 50%, 并在高空速及空燃比波动范围较大的情况下仍具有高的转化率。因此, 摩托车必须同时实行燃油的电子喷射(电喷)和使用催化转化器。

针对排放标准的要求, 使用三效催化剂的催化转化技术是目前最为有效的手段^[1], 而使用具有储存氧和释放氧能力^[2]的高性能稀土储氧材料、耐高温高比表面积材料以及较好的催化剂制备技术是关键。本文使用 $\text{Ce}_{0.55}\text{Zr}_{0.35}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ 和 $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备了 Pt/Pd/Rh 型催化剂, 考察了催化剂的活性、三效窗口及耐高温性能。同时使用作者研制的电喷装置和催化转化器在 125 型摩托车上进行了 12 000 km 的耐久性实验, 证实电喷系统和催化转化器的性能和寿命均能满足排放标准的要求。

用共沉淀法制备 $\text{Ce}_{0.55}\text{Zr}_{0.35}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ 储氧材料^[3], 于 600 °C 焙烧 4 h 后得到新鲜样品, 再于 1 000 °C 水热老化 5 h 得到老化样品。La/Al₂O₃ (含 La₂O₃ 为 3%) 由硝酸铝和硝酸镧共沉淀制备, 样品经 1 050 °C 焙烧 5 h 得到老化样品。

用 N₂ 吸附仪对两种材料进行了织构性能表征。结果表明, La/Al₂O₃ 经 1 050 °C 焙烧 5 h 后其比表面积为 172 m²/g, 孔容为 0.44 ml/g, 平均孔

径为 39 nm, 表现出高的热稳定性。稀土储氧材料经 600 °C 焙烧后的比表面积为 131.5 m²/g, 孔容为 0.23 ml/g, 平均孔径为 8.5 nm, 储氧量为 478 μmol/g; 经 1 000 °C 老化 5 h 后其比表面积仍为 44.4 m²/g, 孔容为 0.11 ml/g, 平均孔径为 16.8 nm, 储氧量为 368 μmol/g, 适合用作负载贵金属活性组分的载体^[3,4]和高空速及空燃比在较大范围波动的摩托车催化剂的制备。

图 1 为 1 000 °C 热处理后的储氧材料和 1 050 °C 热处理后的氧化铝的吸附-脱附等温线。它们的等温线形状基本相同, 均为典型介孔材料特征的 IV 型吸附等温线, 其滞后环均应归属为 H2 型, 相对应的孔结构为狭缝型和瓶颈型两种。两样品孔结构主要为介孔孔道分布, 老化储氧材料的孔径分布为双峰分布, 孔结构中除了占主导地位的介孔外, 还存在一定数量的微孔; 而经 1 050 °C 老化后的氧化铝其孔径分布为单峰分布, 孔径为 2~25 nm。这种材料有利于高空速下反应物的传质过程和产物的脱出过程, 适合用于摩托车尾气净化催化剂。

用 H₂PtCl₆, PdCl₂ 和 RhCl₃ 的混合水溶液分别浸渍 La/Al₂O₃ 和 $\text{Ce}_{0.55}\text{Zr}_{0.35}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$, 焙烧后得到催化剂粉末, 然后加入适量的水混合, 球磨制成浆料, 涂覆金属基体(46 孔/cm²), 550 °C 焙烧 5 h 得到新鲜催化剂(贵金属含量为 1.41 g/L, Pt: Pd:

收稿日期: 2008-05-21.

联系人: 陈耀强. Tel: (028)89001472; E-mail: nic7501@email.scu.edu.cn.

基金来源: 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2006AA062347); 国家自然科学基金(20773090); 高等学校博士学科点专项科研基金(20070610026).

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>).

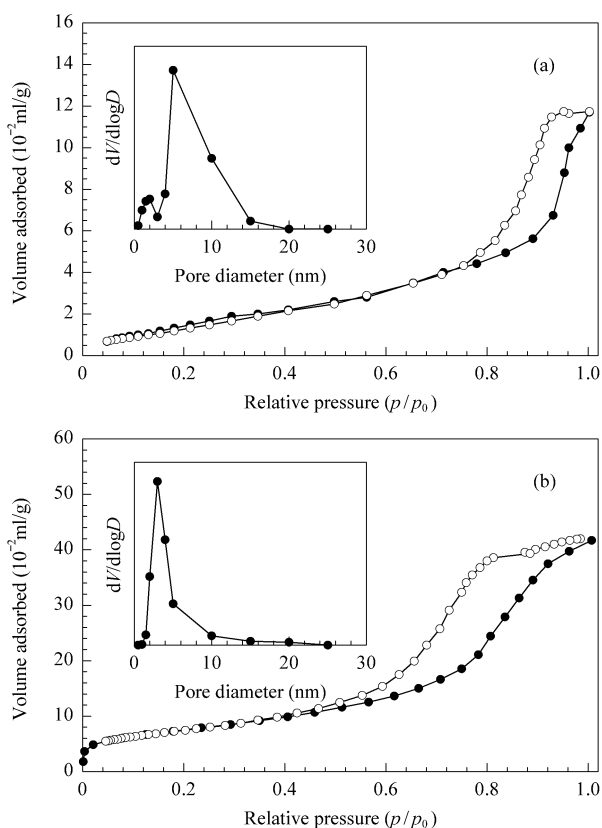


图 1 老化样品的吸附-脱附等温线

Fig 1 Adsorption-desorption isotherms of the aged $\text{Ce}_{0.55}\text{-Zr}_{0.35}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ (a) and $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b)

Rh 摩尔比为 3:11:1)。将新鲜催化剂置于管式高温炉中, 通入 10% H_2O -90% N_2 于 1 000 $^\circ\text{C}$ 水热老化 5 h, 得到老化催化剂。供实验室活性测试的催化剂尺寸为 12.5 mm \times 20 mm (约 2.5 ml), 供实车排放测试的催化剂尺寸为 35 mm \times 100 mm。

在连续流动微型反应器中进行三效活性测定。模拟气组成为 0.86% CO, 0.06% C_3H_8 , 0.12% NO, 12% CO_2 , 10% H_2O 以及不同含量的 O_2 , N_2 为平衡气, 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)检测反应前后尾气中的 C_3H_8 , CO 和 NO 的含量, 由此得到它们的转化率。催化剂对某种污染物的转化率达到 50% 和 90% 的温度定义为起燃温度 T_{50} 和完全转化温度 T_{90} 。催化剂经封装后得到催化转化器, 在国产 125 型摩托车上同时安装电喷系统和催化转化器后进行实车耐久性实验。

新鲜催化剂对 C_3H_8 , CO 和 NO 的 T_{50} 分别为 235, 165 和 190 $^\circ\text{C}$, 远低于文献报道的结果^[5]; T_{90} 分别为 265, 180 和 210 $^\circ\text{C}$ 。 T_{90} 与 T_{50} 的差值

分别为 30, 15 和 20 $^\circ\text{C}$, 表明催化剂在起燃后能迅速达到完全转化, 温度特性优异。经高温水热老化后, 催化剂对 C_3H_8 , CO 和 NO 的 T_{50} 分别为 300, 200 和 260 $^\circ\text{C}$, T_{90} 分别为 340, 220 和 285 $^\circ\text{C}$, 表明催化剂的抗老化性能优良; 同时, T_{90} 与 T_{50} 的差值对 C_3H_8 , CO 和 NO 分别为 40, 20 和 25 $^\circ\text{C}$, 比老化前有所升高, 但幅度不大, 仍能在起燃后迅速达到完全转化, 保持了优异的温度特性。由老化前后的起燃温度得到的对 C_3H_8 , CO 和 NO 的劣化系数分别为 1.32, 1.33 和 1.37, 表明催化剂不仅具有高的催化活性, 而且具有优异的抗老化性能。

图 2 为新鲜催化剂和老化催化剂在 380 $^\circ\text{C}$ 对 C_3H_8 , CO 和 NO 的转化率与 λ ($\lambda = 1$, 相当于理论空燃比 14.6; $\lambda = (2[\text{O}_2] + [\text{NO}])(10[\text{C}_3\text{H}_8] + [\text{CO}])$) 的关系曲线图。从图中可知, 无论是新鲜或老化催化剂, CO 在贫氧区 ($\lambda < 1$) 都能完全转化; 在富氧条件 ($\lambda > 1$) 下, NO 的转化率随 λ 增大迅速下降; C_3H_8 在 $\lambda = 1$ 的附近达到完全转化, 催化剂在老化前后均具有宽的三效窗口。这与催化剂使用

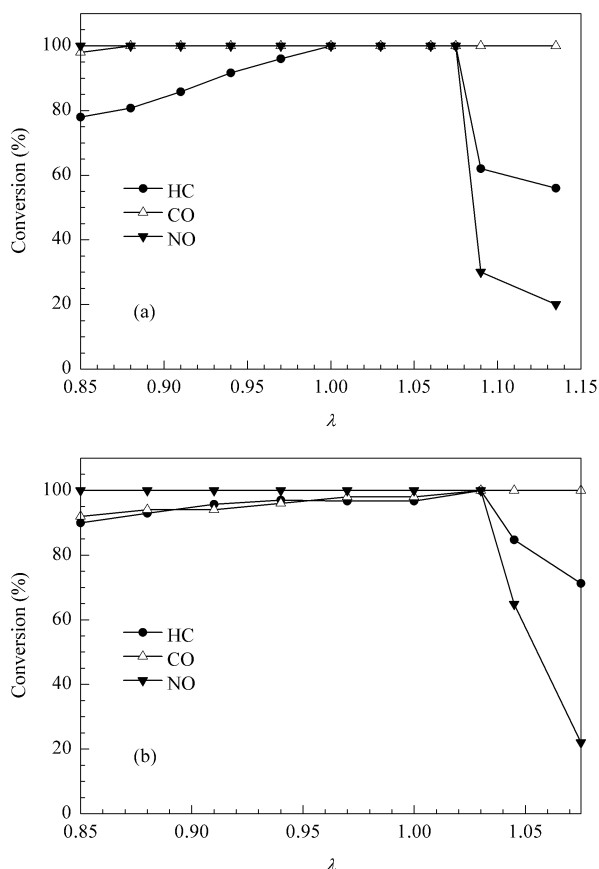


图 2 新鲜和老化催化剂的空燃比特性曲线

Fig 2 The influence of λ over fresh (a) and aged (b) catalysts

的 $Ce_{0.55}Zr_{0.35}Y_{0.05}La_{0.05}O_2$ 具有优越的储放氧性能有关,其促进了贫氧时的水气变换和蒸汽重整^[6,7],使 C_3H_8 , CO 和 NO 都能达到较高的转化率,扩大了催化剂在贫氧时的工作窗口。这种优良的空燃比特性尤其适用于空燃比变化的摩托车。在实际运行过程中,发动机的空燃比不可能随时保持在理论空燃比附近,而高性能稀土储氧材料的使用扩大了催化剂的空燃比窗口,保证催化剂在不同空燃比条件下都能稳定发挥其三效性能。

催化剂在 125 型摩托车上的欧 III 排放标准检测结果(表 1)表明,行驶 6 000 km 后的排放值远远低于欧 III 排放标准限值,与欧 IV 排放标准相近。经 12 000 km 行驶后, C_3H_8 的排放值仅为欧 III 排放标准的 20% 左右,NO 的排放值也明显低于欧 III 排放标准限值,CO 仅为欧 III 排放标准限值的 50% 左右,完全满足欧 III 排放标准的要求。这表明该催化剂不仅具有优异的初始活性,而且具有良好的抗老化特性。

表 1 催化剂在 125 型摩托车上的欧 III 排放标准耐久性实验结果
Table 1 Testing results of the catalyst on motorcycle in comparison with the Euro III emission standards

Item	Emission values (g/km)		
	C_3H_8	CO	NO
Euro III emission limits	0.800	2.000	0.150
6000 km testing results	0.093	0.380	0.097
12000 km testing results	0.155	1.028	0.118

综上所述,本文制备的催化剂具有高活性和高稳定性。整车实验的结果表明由电喷系统和催化剂系统组成的尾气净化系统具有很好的相互适应性和稳定性。对于我国摩托车欧 III 排放标准的实施具有重要的意义。

参 考 文 献

- 1 Hu Z C, Heck R M, Rabinowitz H N. US 6 254 842. 2001
- 2 Nagai Y, Yamamoto T, Tanaka T, Yoshida S, Nonaka T, Okamoto T, Suda A, Sugiura M. *Catal Today*, 2002, **74** (3-4): 225
- 3 袁书华,王永军,史忠华,赵明,龚茂初,刘忠长,陈启章,陈耀强. 催化学报(Yuan Sh H, Wang Y J, Shi Zh H, Zhao M, Gong M Ch, Liu Zh Ch, Chen Q Zh, Chen Y Q. *Chin J Catal*), 2007, **28**(5): 401
- 4 王永军,袁书华,史忠华,赵明,龚茂初,刘忠长,陈启章,陈耀强. 催化学报(Wang Y J, Yuan Sh H, Shi Zh H, Zhao M, Gong M Ch, Liu Zh Ch, Chen Q Zh, Chen Y Q. *Chin J Catal*), 2007, **28**(2): 97
- 5 Iglesias-Juez A, Martínez-Arias A, Fernández-García M. *J Catal*, 2004, **221**(1): 148
- 6 Hungria A B, Browning N D, Erni R P, Fernández-García M, Conesa J C, Pérez-Omil J A, Martínez-Arias A. *J Catal*, 2005, **235**(2): 251
- 7 郭家秀,袁书华,龚茂初,张磊,张丽娟,赵明,陈耀强. 化学学报(Guo J X, Yuan Sh H, Gong M Ch, Zhang L, Zhang L J, Zhao M, Chen Y Q. *Acta Chim Sin*), 2007, **65**(10): 937

A Three-Way Catalyst Meeting Euro III Emission Standards for Motorcycles

HU Chunming¹, ZHAO Ming², WANG Hairong², CHEN Shanhu², GONG Maochu²,
SHI Zhonghua², CHEN Yaoqiang^{2*}

(¹ Internal Combustion Engine Research Institute, Tianjin University, Tianjin 300072, China; ² Key Laboratory of Green Chemistry and Technology Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, Sichuan, China)

Abstract: The Pt/Pd/Rh three-way catalyst was prepared using a high-performance $Ce_{0.55}Zr_{0.35}Y_{0.05}La_{0.05}O_2$ solid solution and high surface area La-stabilized alumina (La/Al₂O₃). The activity and durability of the catalyst rapidly ageing in simulated conditions and under the actual vehicle test conditions were studied. The results revealed that $Ce_{0.55}Zr_{0.35}Y_{0.05}La_{0.05}O_2$ solid solution maintains superior textual and oxygen storage properties, and La/Al₂O₃ has superior textual properties. The catalyst had high low-temperature activity, wide air-to-fuel ratio windows, and good thermal stability. The results from the emission test of a motorcycle showed that the catalyst can meet Euro III emission requirements.

Key words: three-way catalyst; ceria-zirconia solid solution; alumina; motorcycle; vehicle test