

低贵金属

三效催化剂技术

张爱敏 宁平 黄荣光 著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

低贵金属三效催化剂技术

张爱敏 宁平 黄荣光 著

北京

冶金工业出版社

2007

内 容 提 要

本书介绍了低贵金属三效催化剂的设计、制备和应用技术,内容包括:贵金属前驱体研究,材料组合型和功能多元型复合涂层材料的开发,贵金属最佳配比、组合与分布及相互作用机制的研究,催化剂的设计、制备与应用研究和排放系统非稳态数值模拟研究等。

本书可供材料工程、化学工程、环境工程等相关部门的技术人员和高等院校相关专业的师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

低贵金属三效催化剂技术/张爱敏,宁平,黄荣光著.
—北京:冶金工业出版社,2007.8
ISBN 978-7-5024-4369-6

I. 低… II. ①张… ②宁… ③黄… III. 贵金属—金属催化剂 IV. TQ426.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 120537 号

出 版 人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 戈 兰 美术编辑 李 心 版面设计 张 青

责任校对 石 静 李文彦 责任印制 丁小晶

ISBN 978-7-5024-4369-6

北京鑫正大印刷有限公司印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销
2007 年 8 月第 1 版, 2007 年 8 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 5.125 印张; 135 千字; 152 页; 1-2500 册

20.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话: (010)65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

20 世纪后期，空前高涨的汽车工业和严格的排放法规使可以有效控制汽车尾气中 CO、HC 和 NO_x 三种污染物的三效催化剂备受关注。三效催化剂的需求量及作为其中主要催化活性组分的贵金属用量剧增，2001 年达到历史最高点。全球每年在汽车催化剂上耗用铂、钯、铑 152.1t，占总消耗量的 58.9%。同时，贵金属价格也在供不应求的情况下达到历史新高，并在不断波动中持续攀升。为此，在催化剂中占有较大价格比重和性能比重的贵金属成为三效催化剂市场竞争和高标准车共同关注的焦点，也成为关乎三效催化剂企业生存和发展的最大风险要素。因此，在严格的法规、迅猛发展的汽车工业、激烈的市场竞争和攀升的贵金属价格等多重因素的共同驱动下，低贵金属三效催化剂技术成为 20 世纪末以来的主要研究热点和焦点之一。

本书根据国产汽油车排放特性差异较大的特点，以开发与整车具有很强适应性的系列 0.6g/L 低贵金属欧Ⅲ汽油车用三效催化剂为目标，采取逐步推进式方案设计，分别进行了贵金属前驱体及其溶液条件的影响研究，材料组合型和功能多元型复合涂层材料的开发，贵金属最佳配比、组合与分布及相互作用机制的研究，催化剂的设计、开发与试验研究和排放系统非稳态数值模拟研究。

首先，通过原料的筛选与催化剂组分间的相互作用机制研究，筛选出了最佳的前驱体，并确定了最佳的溶液 pH 值。之后，又以筛选出的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、两组助剂以及 Zr、Ce、La、Pr 复合氧化物，按最佳的配比和含量，通过化学修饰技术和球磨工艺，开发出了两种新型复合涂层材料。在此基础上，详细研究和分析了 Pt、Pd、Rh 三种贵金属在催化剂中的重要作用，以及这三种贵金属共存和 Pt（或 Pd）、Rh 双金属共存的情况下，贵金属之间的相互作用机制。研究表明，在三种贵金属共存的催化剂中，PtRh 组合在外层，Pd 在内层的分层催化剂表现出最突出的空燃比特性，而 PtRh 组合靠近发动机端，Pd 远离发动机端的分区催化剂表现出最突出的起燃特性和催化选择性；而 Pd 在内层，Rh 在外层的分层催化剂在所有 Pt（或 Pd）、Rh 两种贵金属共存的催化剂中，无论是空燃比特性、起燃特性还是催化选择性均表现最为突出。该研究结论说明新型涂层材料对催化剂综合性能的影响已经超越了贵金属，在一定程度上可以利用贵金属之间以及贵金属与涂层材料之间的积极的相互作用来降低贵金属的用量，或调节贵金属的种类，从而开发出性价比更高的三效催化剂。

为此，基于以上研究结论，本书在第 5 章便以筛选出来的 Pt、Pd、Rh 前驱体化合物、新开发的两种复合涂层材料，设计开发了两种贵金属在每升载体中的含量均为 0.6g/L 的低贵金属三效催化剂。催化活性评价结果表明，以两种设计方案制备的催化剂分别表现出十分突出的起燃特性和空燃比特性，与设计目标吻合。同时，两种催化剂通过“单级双载”设计方案组合为一套催化转化器后，表现出明显的功能组合

趋势，具有十分优异的起燃特性和空燃比特性。

为了检验所开发的两种催化剂及其组合系统在整车上的应用效果，本书在第6章专门以四种国产汽油车为应用对象，根据四辆车发动机的性能参数、底盘空间、尾气排放特性和主车厂对净化系统的总体要求，设计开发了四套催化性能、规格、形状、装量、安装位置和系统组成各异的催化转化系统。所开发的系统装车后，分别开展了欧洲Ⅲ号标准中规定的常温冷起动排放试验（Ⅰ型）、污染控制装置耐久性试验（Ⅴ型）和 -7°C 低温冷起动排放试验（Ⅵ型）。整车排放测试结果表明，组合式催化转化系统和紧耦合式“双级双载”催化转化系统，对整车排放污染物实现了良好的排放控制，尤其是后者对QR车尾气中的 NO_x 几乎实现了零排放控制。以两种催化剂分别设计的催化转化系统虽然也对整车排放进行了良好的控制，但总体效果不如组合式。而且80000km老化后装载 0.6g/L 组合式催化系统的整车排放仍能满足欧洲Ⅲ号标准的要求，说明组合的作用在提高催化剂耐久性方面也得到了淋漓尽致的发挥。此外，开展的Ⅵ型试验结果也说明，组合系统对 -7°C 低温下起动的发动机排放仍能进行良好的控制。

最后，本书针对中国在三效催化转化器数值模拟技术领域还比较薄弱的现状，以新开发的催化转化器为基础，建立了从发动机歧管到催化转化器的整个排放系统模型，并试验验证了模型的合理性和准确性。

本书不仅为读者提供了一种低贵金属三效催化剂的设计、开发与应用的思路，而且为有效控制发动机冷起动排放，解

决国产汽车由于散差大、发动机或电子系统控制不精确等原因造成的排放特性差异大的问题提出了排放控制系统的设计思路。因此，本书的研究成果对降低产品成本、配合国家环保政策、保护大气环境、推动社会进步和民族产业的发展以及带动其他相关产业的快速发展具有重要意义。目前，此研究成果已在昆明贵研催化剂有限公司顺利实现批量产品化，产生良好的经济效益和社会效益。

本书是国家高技术研究发展计划（“十五”863计划）“新型高稀土/低贵金属汽车尾气净化催化剂研究及产业化示范”（课题编号：2002AA321060）和国家高技术研究发展计划（“十一五”863计划）“机动车污染控制新型环境友好催化材料研究”（课题编号：2006AA03Z462）、云南省自然科学基金“贵金属非均匀分布型汽车尾气净化催化剂研究”（项目编号：2004B0028Q）资助项目的研究成果之一，在此感谢国家科技部、云南省科技厅的大力支持。感谢昆明贵研催化剂有限公司钱琳董事长、卢军总经理等各位领导和课题组成员对本书出版的鼎力支持。在本书编写过程中，还得到了昆明理工大学马丽萍教授、卿山副教授的帮助，在此表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，时间仓促，书中疏漏之处，敬请读者批评指正。

作 者

2007年5月

目 录

| | |
|------------------------------|----|
| 1 绪论 | 1 |
| 1.1 引言 | 1 |
| 1.2 汽车排放法规 | 2 |
| 1.3 排放控制技术 | 5 |
| 1.3.1 催化转化器 | 7 |
| 1.3.2 低贵金属三效催化剂技术 | 9 |
| 1.4 催化转化器数值模拟技术 | 19 |
| 1.4.1 单通道模型 | 20 |
| 1.4.2 非稳态模型 | 23 |
| 1.4.3 传质与传热过程 | 24 |
| 1.4.4 反应动力学模型 | 26 |
| 1.5 进行三效催化剂研究的内容、目的和意义 | 28 |
| 2 贵金属前驱体研究 | 30 |
| 2.1 材料与试剂 | 30 |
| 2.2 系列催化剂的制备 | 31 |
| 2.2.1 不同铂前驱体催化剂的制备 | 31 |
| 2.2.2 不同钯前驱体催化剂的制备 | 31 |
| 2.2.3 不同铑前驱体催化剂的制备 | 32 |
| 2.3 催化剂分析表征与活性评价 | 33 |
| 2.3.1 TPR 分析 | 33 |
| 2.3.2 活性金属分散度测定 | 33 |
| 2.4 结果与讨论 | 34 |
| 2.4.1 不同铂前驱体制备催化剂 | 34 |

| | | |
|----------|--------------------|------------|
| 2.4.2 | 不同钨前驱体制备催化剂 | 38 |
| 2.4.3 | 不同铈前驱体制备催化剂 | 41 |
| 3 | 涂层材料开发 | 46 |
| 3.1 | 材料与试剂 | 46 |
| 3.2 | 方案设计 | 47 |
| 3.2.1 | 涂层基体筛选 | 47 |
| 3.2.2 | 助剂筛选 | 48 |
| 3.2.3 | 稀土基复合氧化物的筛选 | 51 |
| 3.2.4 | 新型涂层材料研究 | 53 |
| 3.3 | 结果与讨论 | 53 |
| 3.3.1 | 涂层基体筛选 | 53 |
| 3.3.2 | 助剂筛选 | 56 |
| 3.3.3 | 稀土基复合氧化物筛选 | 62 |
| 3.3.4 | 两种新型涂层材料的开发与性能评价 | 75 |
| 4 | 贵金属相互作用研究 | 81 |
| 4.1 | 材料与试剂 | 81 |
| 4.2 | 方案设计 | 81 |
| 4.2.1 | 催化剂制备工艺流程 | 81 |
| 4.2.2 | 贵金属含量对催化剂活性的影响 | 82 |
| 4.2.3 | 贵金属比对催化剂活性的影响 | 82 |
| 4.2.4 | 贵金属组合与分布对催化剂活性的影响 | 84 |
| 4.3 | 结果与讨论 | 86 |
| 4.3.1 | 贵金属含量对催化剂活性的影响 | 86 |
| 4.3.2 | 贵金属比对催化剂活性的影响 | 90 |
| 4.3.3 | 贵金属组合与分布对催化剂活性的影响 | 96 |
| 5 | 催化剂设计、制备与应用 | 107 |
| 5.1 | 材料与试剂 | 107 |

| | |
|-------------------------------|------------|
| 5.2 方案设计 | 108 |
| 5.2.1 催化剂制备 | 108 |
| 5.2.2 催化剂封装 | 113 |
| 5.2.3 催化剂性能评价 | 114 |
| 5.2.4 催化转化器与整车匹配试验方案 | 119 |
| 5.3 结果与讨论 | 120 |
| 5.3.1 发动机台架性能评价 | 120 |
| 5.3.2 整车匹配测试 | 127 |
| 6 排气系统非稳态数值模拟 | 132 |
| 6.1 非稳态排气系统传热、传质数学模型的建立 | 132 |
| 6.1.1 排气管段 | 132 |
| 6.1.2 催化转化器段 | 135 |
| 6.2 反应动力学 | 137 |
| 6.3 数值求解 | 138 |
| 6.4 结果与讨论 | 139 |
| 参考文献 | 146 |

1 绪 论

1.1 引言

1908 年第一辆四轮汽车在美国福特公司下线后，汽车便成为现代工业文明的一个重要标志，推动着社会的进步和经济的发展。美国世界大国地位的确立、日本成为第二大经济强国以及韩国经济的崛起都得益于本国的汽车工业。中国的汽车工业 21 世纪开始进入辉煌时代，汽车产销量从 2003 年起便以每年净增百万辆的速度蓬勃发展，到 2006 年达到 728 万辆，跃居世界第三位。

经过几百年的发展，汽油发动机制造技术取得了巨大进步，主要体现在其动力性、燃油经济性和环保性三个方面。然而，无论发动机技术如何发展，不完全燃烧产物 CO、HC 和燃烧副产物 NO_x 等有害气体仍会伴随着大量的 CO₂ 和 H₂O 由尾气排出，而且随发动机技术参数差异和电子系统的控制差异，排放废气的组成和排气温度等汽车尾气排放特性也存在较大差异。因此，在世界汽车种类和拥有量不断增加的情况下，汽车尾气对大气环境造成的污染日益严重，并且复杂化，导致农作物减产、植被破坏、人类患癌率增加。面对现代工业文明这把双刃剑，在推动社会经济发展的同时，有效降低汽车尾气污染物的排放、保护大气环境也就成为提高人类生活质量的首要任务。

当作为公益事业的环保行为与部分群体或个体的经济利益发生冲突时，由国家或地方政府强制推行的汽车排放法规便成为控制汽车尾气污染物排放最为行之有效的策略和措施，同时也成为推进汽车排放控制技术发展的动力。作为汽车工业一直处于领先

地位的欧美发达国家，其制定的汽车排放法规最为严格，汽车排放控制技术也处于世界领先水平。

1.2 汽车排放法规^[1]

自1943年美国洛杉矶发生了一次世界瞩目的“光化学污染”事件后，经济发达国家便推出一系列法规控制汽车污染物的排放：1961年美国加利福尼亚州强制执行第一项排放控制法；1966年制定了限制HC和CO的全球第一个汽车尾气排放标准；1994年起实施严格的低排放汽车标准（LEV，即Low Emission Vehicles），同时提出“零排放”计划；1998年，加州空气资源部采纳了LEV II排放标准，并从2004年开始实施。从发展历程来看，加州排放标准主要表现为6个级别：第一阶段→过渡阶段低排放机动车（TLEV）→低排放机动车（LEV）→超低排放机动车（ULEV）→特超低排放机动车（SULEV）→零排放机动车，最终目标就是实现零排放。

欧洲于1974年统一法规，称ECE第15号法规。之后不断加严，分别形成ECE-01、ECE-02、ECE-03、ECE-04、ECE-05法规。1992年欧盟（EU）开始实施更严格的EC-ER83-01法规，即通常所说的欧I法规（欧盟排气污染指令91/441/EEC，见表1-1）。新法规积极向美国靠拢，1994年公布94/12/EC指令，要求1995年实行欧II法规，对汽油车CO+HC加严一倍，此时的排放限值已接近美国TLEV的限值水平。1998年公布98/69/EC指令，要求2000年实行欧III、2005年实行欧IV法规，HC和NO_x分别给出限值，且排气测量方法由欧II中的暖机后40s，改为发动机冷启动后便进行测量。因此，欧III、欧IV法规从排放限值和测量方法上双重加严了对污染物排放的限制，并考虑到道路交通情况的变化，采用ECE15（城区）工况+EUDC（城郊）工况试验循环。

表 1-1 欧洲联盟轻型汽车排放限值 (g/km)

| 汽 油 车 | | | | | | | | | |
|-------|------|------|----------------------|-------|------|-----|-----|-----------------|--|
| 标准 | 生效日期 | CO | HC + NO _x | 标准 | 生效日期 | CO | HC | NO _x | |
| 欧 I | 1992 | 2.72 | 0.97 | 欧 III | 2000 | 2.3 | 0.2 | 0.15 | |
| 欧 II | 1995 | 2.2 | 0.5 | 欧 IV | 2005 | 1.0 | 0.1 | 0.08 | |

| 柴 油 车 | | | | | | | | | | |
|-------------------|------|------|----------------------|------|-------|------|------|------|-----------------|-------|
| 标准 | 生效日期 | CO | HC + NO _x | 微粒 | 标准 | 生效日期 | CO | HC | NO _x | 微粒 |
| 欧 I | 1992 | 2.72 | 0.97 | 0.14 | 欧 III | 2000 | 0.64 | 0.56 | 0.50 | 0.05 |
| 欧 II ^① | 1995 | 1.0 | 0.7 | 0.08 | 欧 IV | 2005 | 0.50 | 0.30 | 0.25 | 0.025 |
| 欧 II ^② | | 1.0 | 0.9 | 0.1 | | | | | | |

①间接喷射式；②直接喷射式。

日本 1966 年开始实施汽车排放法规，采用 24 工况法控制 CO；1973 年改用 10 工况热起动法增加对 HC 和 NO_x 的控制；1975 年增加了城郊 11 工况冷起动试验法，并加严了 10 工况限值；1998 年针对柴油乘用车提出了更严格的要求，试验规范改为 10·15 工况；2005 年又介绍了一种新的测试工况，并将于 2011 年全部被采用。

在图 1-1 中对美、欧、日三大汽车排放标准的发展历程作了综合比较。可以看出，美国和日本最早开始排放控制，美国标准最严，日本紧随其后。到 20 世纪 90 年代中期，美国实行极其严格的 LEV 计划，美、日距离开始拉开。欧洲实行排放控制时间比美、日晚，且较宽松，但实行欧 I 标准后，步伐加快且超过日本，接近 LEV 计划。

发展中国家开始制定汽车排放法规的时间比日本和欧美发达国家晚近 30 年，直到 20 世纪 90 年代汽车工业开始得到发展后，才开始颁布实施相应的排放法规，而且大多直接引用欧洲排放法规体系。

中国第一个汽车排放标准《汽油车怠速污染物排放标准》

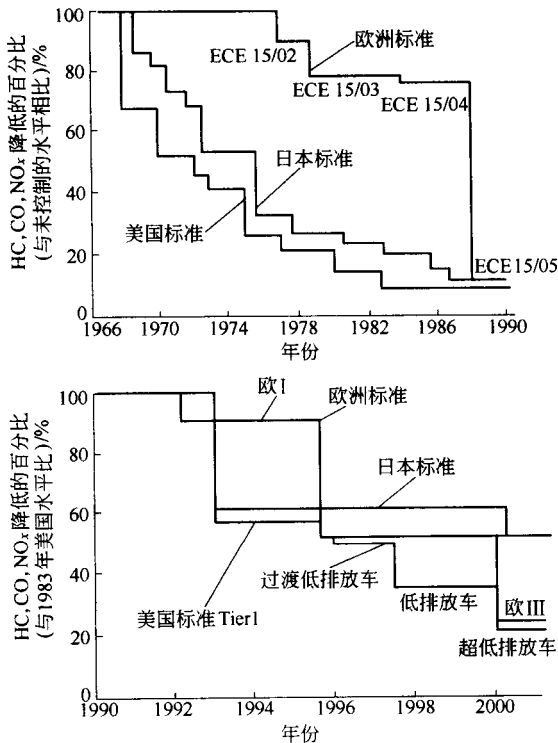


图 1-1 美国、欧洲和日本排放标准的发展历程对比

(GB 3842—1983) 自 1984 年开始实施。该标准仅对汽车怠速污染物检测规定单一、简单工况下的排放值，并未考虑汽车在道路上运行的复杂工况，也未对 NO_x 提出限制。因此，在综合分析了美、日、欧三大排放法规体系后，于 2001 年开始引用欧洲排放法规体系，实施相当于欧 I 标准的《轻型汽车污染物排放限值及测量方法》(GB 18352.1—2001) 国家第一阶段排放标准，2004 年则开始实施相当于欧 II 的《轻型汽车污染物排放限值及测量方法 II》(GB 18352.2—2001) 国家第二阶段排放标准。2005 年相当于欧 III 和欧 IV 的《轻型汽车污染物排放限值及测量方法》(GB 18352.3—2005) 国

家第三阶段排放标准颁布,并于2005年12月30日在北京率先实施《轻型汽车污染物排放限值及测量方法》(GB 18352.3—2005)国家第三阶段排放标准,即通常所说的“欧Ⅲ”或“国Ⅲ”。为配合全球大气污染控制中国制定了在2010年前后实现与世界排放控制水平接轨的战略目标(见图1-2)。

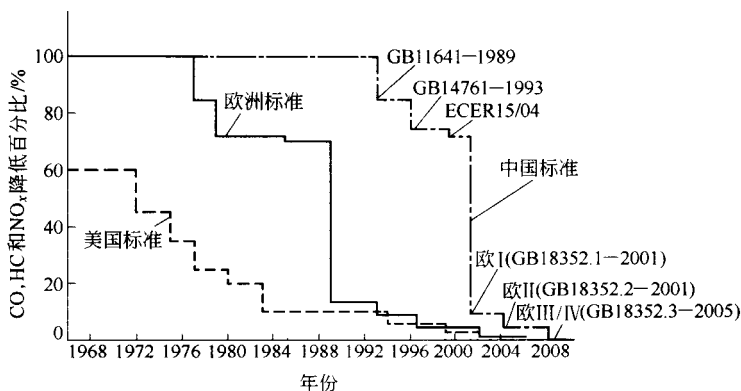


图 1-2 中国、美国、欧洲排放标准的发展历程对比^[2]

1.3 排放控制技术

按燃烧理论,由碳、氢、氧组成的液体燃料完全燃烧后的产物是对人体无害的 CO_2 和 H_2O 。但基于发动机缸体的结构特点、油品及燃烧控制过程等多种复杂因素的综合作用,发动机内所进行的燃烧过程始终无法处于完全燃烧状态。因此,燃油燃烧后生成了许多不期望产生的 CO (一氧化碳)、 HC (碳氢化合物)、 NO_x (氮氧化物)、 PM (颗粒物,包括铅化物、黑烟、油雾等)及甲醛、丙烯、 SO_2 (二氧化硫)等有害气体。

降低汽车排放污染主要有有机内净化和机外净化两种途径(表1-2)。机内净化是从排放物的生成机理出发,对发动机的燃烧方式本身进行改进,以改善发动机燃烧过程;机外净化则是直接将尾气中的有害物在进入大气之前进行预处理,使之尽可能地

转化为对人类及环境无害的物质。此外，也可采用电力驱动、太阳能电池、混合驱动和代用燃料等方式来实现超低排放或零排放。

表 1-2 汽车排放控制中常用的技术^[3]

| 控制途径 | 技术措施 | 综合评价 |
|------|---|--|
| 机内净化 | 改善燃油雾化特性，改进燃烧室结构和参数，优化燃烧系统，点火滞后，提高点火能量，升高第一道活塞环 | 结构性改进已成为设计准则。部件改进已成为成熟技术。这些曾作为前期治理措施，目前效果已不明显 |
| | 稀薄燃烧、分层燃烧 | 降低 NO _x 排放，节能；增加措施控制 CO、HC 排放。今后将电控与缸内直喷等技术加以应用 |
| | 废气再循环（EGR） | 前期用以降低 NO _x 排放，今后将配合电控技术加以应用 |
| | 闭环电控多点燃油喷射（EFI） | 效果较为明显，是机内净化的主要手段 |
| | 可变进排气系统，可变配气定时 | 效果较为明显，可根据工况改变进排气时间，进而保证在不同工况下获得良好的燃烧与排放性能 |
| 机外净化 | 装用催化转化器 | 效果非常明显，与燃油喷射结合是车用汽油机排气污染控制最有效的手段 |
| | 机前控制空气，机后喷入二次空气 | 降低 CO 和 HC 较为明显，但会使 NO _x 增加 |
| 改变能源 | 改用电力驱动、太阳能电池、混合驱动和代用燃料等 | 可实现超低排放或零排放 |

可以实现零排放的电动车、氢能源车等其他能源汽车，因仍存在制造成本高、难于广泛推广等难题，在未来一段时间内机动

车还将以燃油为主要能源。因此，在排气管处安装催化转化器的机外净化技术仍将作为汽车排放控制的主要方法。

1.3.1 催化转化器

出于对汽车安全性、发动机动力性、燃油经济性、严格的排放法规及噪声法等综合因素的考虑，催化转化器经过 30 多年的发展，其外形、尺寸、材料、封装设计及其与整车的匹配技术都有了很大的进步。

1957 年, Bratton A. I. (US) 首先研究成功球形催化剂, 并获专利。20 世纪 70 年代, 装小球催化剂的催化转化器雏形在汽车上出现 (图 1-3), 并且在美国和加拿大的销售额突破 10 亿美元。但这种催化系统在使用过程中, 存在小球磨损过大需要定期更换, 及气阻过大影响汽车动力性和经济性两个关键性问题。

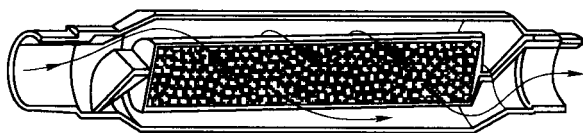


图 1-3 填装小球催化剂的催化转化器

为解决这两个关键问题, 美国 Corning 公司发明了目前全世界都在广泛使用的陶瓷蜂窝载体。该发明可根据汽车排气后处理系统的整体设计和催化剂开发的需要, 挤压出具有不同形状和规格的载体, 而催化转化器也就随载体的不同而具有不同的形状 (图 1-4)。因此, 为降低催化转化器对发动机动力性和经济性的影响, 提高催化转化器的净化能力, 封装技术和匹配技术也得到快速发展, 并通过计算机技术、CFD (Computational Fluid Dynamics) 及数值模拟技术 (图 1-5) 研究催化转化器内气体的流速分布和压力损失等问题, 为催化转化器的优化设计提供理论指导^[4~9]。