

摩托车金属蜂窝催化剂的研制

敖志平 董 劲 (重庆海特环保技术有限公司)

肖 彦 张 燕 (天津化工研究设计院机动车尾气净化技术研究所)

摘要：文中介绍的摩托车尾气净化催化剂，不但具有较长的使用寿命，同时也具有很好的催化活性。经在JH125-10型和嘉陵125型2款四冲程摩托车上进行工况法测试，其污染物排放均能达到欧 排放标准限值的要求。

关键词：摩托车 排放 催化剂

R and D of Metal Cellular Catalyst for Motorcycles

Ao Zhiping Dong Jin (Chongqing Height Environmental Technology Co.,Ltd.)

Xiao Yan Zhang Yan (Tianjin Research & Design of Institute Chemical Industry)

Abstract: This paper describes the catalyst for controlling motorcycle tail gas, which has a long life time and a better catalytic activity as well. Mode bench tests carried out on 4-stroke JH125-10 and Jialing 125 motorcycles show that the emissions meet the Euro .

Key words: Motorcycle Emission Catalyst

摩托车作为自行车和汽车之间的过渡产品，具有方便快捷、价格便宜、小巧轻便的特点，尤其适用于我国复杂的道路交通状况，在我国有很大的市场。可是，摩托车在为人们带来方便的同时，其污染物排放却成为了空气污染的主要因素。近年来，随着环保概念深入人心，人类对自身的生存环境提出了更高的要求。其中，机动车排放法规的更替速度越来越快，控制范围也越来越广。目前，国家最新公布的机动车排放污染防治技术政策中关于摩托车的排放控制目标为2005年前后要达到相当欧洲第2阶段的水平。

摩托车排气污染物主要来自摩托车的4个不同方面：1) 发动机排气 2) 曲轴箱窜气 3) 油箱和化

油器中的挥发气 4) 二冲程车扫气带出的新鲜气。其中，发动机排气是主要的净化对象。污染物主要为CO、HC、NO_x(占总体积的60%~65%)以及铅尘、烟尘等微粒物，此外还有少量的SO₂、醛类、三四苯并芘等有害气体。

一般来说，摩托车尾气净化包括机内净化和机外净化，机内净化是摩托车尾气达到排放标准的重要前提，机外净化是控制污染物的最终手段。如果摩托车因为设计或本身发动机燃烧状况的原因导致原始排放很差，仅通过机外净化往往难以满足排放的要求。或者排放值无法满足标准的要求，或者能够满足要求，但所需的成本太高令摩托车生产厂难以承受。同时，如果仅靠机内净化，能够使污染物排

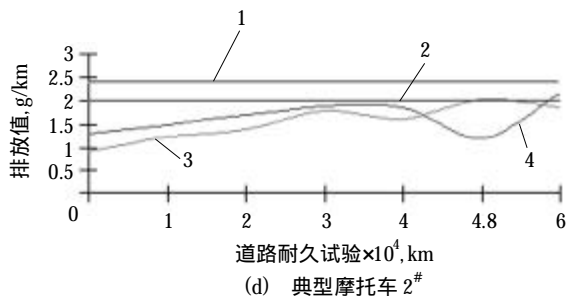


图7 印度4款摩托车道路耐久试验测试曲线

从上述的道路耐久试验测试结果来看，德尔福催化剂的耐久性能能很好地满足各种车型的耐久排放测试要求，并且德尔福也有能力根据不同摩托车的实际状况，进行催化剂的配方设计，开发出最合适的性能价格比产品，来满足现在和将来更严格的排放法规。

(收稿日期 2004-10-08)

放值大大降低,但难以满足更严格排放标准的要求。因此,对摩托车生产企业而言,其产品得以在市场上销售,产品的尾气污染物排放必须满足排放法规的要求,为此就必须考虑机内净化和机外净化两种措施同时进行。

机内净化,主要通过提高发动机的燃烧效率达到降低污染物排放。机外净化,是采用催化转化器来降低污染物排放。本文研制的摩托车尾气净化催化剂,经在四冲程 JH125-10和嘉陵125摩托车上试用,排放均达到了欧II标准。

1 试验

1.1 原材料的选择与制备

摩托车尾气净化催化剂必须具备下列特点:首先,在较短的时间内和较低的温度下具有很好的催化活性和较高的净化效率,能够对尾气中的有毒物质具有很好的抗中毒性能,如汽油添加剂等;其次,具有很好的抗热冲击性能,即骤冷骤热对催化剂的破坏很小,具有高的机械强度,即催化剂的涂层结合牢固,在尾气高空速流过催化净化器及摩托车运行中的震动不会导致催化剂涂层脱落,催化剂的损耗较少;第三,催化剂具有较低的压力降,其引入对摩托车发动机原有动力性影响不大。

1.1.1 载体的选择

催化剂载体选用的好坏将决定催化剂的寿命。对载体的要求是:机械强度高、抗震性好、耐高温、流通阻力小、热膨胀系数小、与催化组分无化学反应。表1为2种载体的性能参数比较。

表1 金属蜂窝载体与陶瓷蜂窝载体的性能参数对比^[1]

性能参数	金属蜂窝载体	陶瓷蜂窝载体
壁厚,mm	0.04	0.15
孔密度,cm ² /in ²	400	400
开孔率,%	91.60	76.60
比表面积,m ² /L	3.20	2.80
热导率,W/(m·K)	14~22	1~0.80
热容,kJ/(kg·K)	0.50	1.05
热膨胀系数 $\alpha/L/L\cdot K^{-1}$	15×10^{-6}	1×10^{-6}
软化温度,	1500	1360

由表1中数据可以看到,与陶瓷蜂窝载体相比,金属蜂窝具有以下优点:有效截面积高10%~25%,排气背压低,动力性能损失少,对油耗影响不大;可涂覆比表面积高10%,在相同转化率的条件下可减小体积;热容量低,加热速度快,达到催化剂起燃温度时间短;热导性好,散热快,可有效防止催化剂因过

热失效,机械性能好,抗震动,易于焊接。

当然,金属蜂窝载体也存在着缺点如热膨胀系数大,这使得涂层不易粘附牢固,影响催化剂的寿命。但是综合而言,金属蜂窝载体更适用于摩托车尾气净化催化剂载体。

从目前来看,摩托车尾气净化催化剂使用的金属蜂窝载体,国内已能够批量生产,并且得到了批量使用。但比较而言,与德国EMITECH公司生产的金属蜂窝载体还有一定的差距,主要表现在真空焊接工艺、表面处理、使用的材料质量、加工工艺和外观上。其中对催化剂涂层影响最大的是表面处理和材料质量,国产载体要么没有进行表面处理,要么进行过表面处理但不符合催化剂涂层结合的要求。从材料质量来讲,国产金属蜂窝为了降低成本使用的板材不如德国EMITECH公司,因而在催化剂的涂覆过程中会发生腐蚀生锈等现象,严重影响了催化剂的质量。从焊接工艺上来讲,国外金属蜂窝采用真空焊接工艺,一般真空度比较高(能够达到 10^{-6}),而国内虽然也采用该工艺,但因为真空度较低(能够达到 10^{-4}),使得金属蜂窝的焊接质量有所下降,催化剂在使用过程中会发生开焊等现象,影响了催化剂的使用寿命。

1.1.2 氧化铝载体

金属蜂窝载体因为其特殊的骨架结构和很低的比表面($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$)不足以负载活性组分。为此,必须在金属蜂窝的孔道壁上涂一层比表面较大($140 \sim 180 \text{ m}^2/\text{g}$)、耐高温、与金属蜂窝载体热膨胀系数相近的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层,一方面为贵金属活性组分提供高比表面和合适的孔结构分布,以使活性组分高度均匀分散,达到提高催化剂活性;另一方面使含有贵金属活性组分的催化剂涂层结合牢固,延长催化剂的使用寿命。

氧化铝本身有多种晶型,包括 α -氧化铝、 β -氧化铝、 γ -氧化铝、 δ -氧化铝、 χ -氧化铝、 θ -氧化铝、 κ -氧化铝、 η -氧化铝。其中 α -氧化铝为稳态/终态氧化铝, κ 、 θ 、 α 、 η 为高温氧化铝。不同晶型的氧化铝,分别应用在不同的催化剂上,具有不同的作用。其中,用在摩托车尾气净化催化剂中的主要是活性氧化铝,如 γ -氧化铝、 δ -氧化铝等。本项目使用较多的是 γ -氧化铝和 δ -氧化铝,可以为催化剂提供合适的孔结构、孔径分布和比表面积,为活性组分的良好分散创造了条件。

1.1.3 稀土氧化材料

稀土元素因为其特殊的电子层结构,使得电子能级非常丰富,并在净化催化剂中发挥独特的作用。

a) 存储及释放氧的功能: 机动车尾气净化反应体系中同时存在CO、HC的氧化反应和NO_x的还原反应,反应体系中氧含量越高,越有利于氧化反应,不利于还原反应;反之,有利于还原反应,不利于氧化反应,因此,氧含量的控制非常关键。只有处于理论空燃比时,三效催化剂的催化活性最好。

实际上,对氧化铈而言,其对氧的存储与释放作用就是本身Ce⁴⁺和Ce³⁺不断变换的过程,即:



从热力学上讲,在溶液中Ce⁴⁺是强氧化剂,但在固体中不同。CeO₂是萤石立方体结构,晶胞中每个Ce⁴⁺离子有8个相邻的氧原子配位,这种配位使得Ce⁴⁺离子稳定不容易还原。而相对其它氧化物,CeO₂又具有容易还原的特点,经高温还原处理,形成了有氧缺陷的非计量氧化物CeO_{2-x},氧化铈仍保持萤石结构。氧化还原气氛中CeO₂萤石结构不断变化,完成了储氧释氧过程,起到了调节反应体系中氧含量的作用^[2]。

b) 提高氧化铝载体的稳定性: 三效催化剂常常在很高的温度下使用,催化剂的活性衰减很快,主要原因是在于很高的温度下,催化剂的氧化铝载体发生相变,从原来的高比表面 γ -活性氧化铝变成了低比表面的 α -氧化铝,比表面损失很大,活性组分分散性大大降低,催化活性衰减很快。加入稀土氧化物之后,一方面抑制 γ -活性氧化铝向 α -氧化铝发生相变,可以提高氧化铝载体的耐高温性能,改善氧化铝载体比表面的损失^[3]。

c) 提高贵金属组分的活性和稳定性^[4]: 贵金属活性组分负载在氧化铝上,氧化铝载体的比表面直接影响活性组分的分散性。催化剂活性组分的分散性越好,活性就越高。载体比表面的降低可导致分散性的降低,通过加入稀土氧化物修饰成分可以抑制载体比表面的下降。另一方面,加入稀土氧化物,可以将氧化铝载体粒子分隔开,有利于防止载体高温烧结导致的表面上活性组分烧结聚集成大的颗粒,从而维持活性组分的高度分散性,减少比表面的损失,提高活性。因此加入稀土的催化剂活性比未加入稀土的催化剂活性要高。

此外,在催化剂中加入稀土氧化物,可以促进水煤气转化反应和水蒸气重整反应,有利于NO_x的还原

和减少HC的排放。同时,可以改变反应动力学,即通过降低反应的活化能从而降低反应温度提高催化活性。有人也发现,在催化剂中加入一定量的稀土氧化物,可有效降低贵金属的使用量,提高净化催化剂的耐硫抗铅能力。在摩托车催化剂中使用铈锆稀土复合氧化物,可以提高催化剂活性、耐高温性能和抗毒性能,从而达到延长催化剂使用寿命的目的。

1.1.4 活性组分

催化作用发生在金属蜂窝孔道内壁上所涂的薄层多孔材料上,涂层中含有少量的贵金属Pt、Pd或Rh,它们具有较强的催化活性。摩托车排放的尾气中含有对人体有害的CO、HC和NO_x,这些物质吸附在催化剂活性组分的表面上,发生化学反应,转化为对人身无害的CO₂、N₂和水。

1.2 催化剂的制备

摩托车催化剂的制备过程如下:将氧化铝、稀土氧化物、贵金属活性组分和其它添加物等物质混合后制备成有一定性能的浆液物质,然后涂覆在金属蜂窝载体上,经过干燥、煅烧的热处理过程,成为催化剂。贵金属的负载量和贵金属比例可以根据不同排量的摩托车以及初始排放情况确定,并采取一次或多次涂覆的方法实现要求的贵金属负载量。本文制备的催化剂贵金属含量为40 g, Pt/Rh=5:1。

1.3 催化剂的测试

催化剂的测试主要通过实验室测试评价、发动机台架测试和工况法测试或底盘测试,其中耐久性试验可以采取转鼓试验或在跑车场进行跑车耐久性试验。本文的试验主要进行的是底盘测试,即按照摩托车排放法规要求的工况法测试。

2 催化剂的测试结果

金属蜂窝载体直接焊在摩托车排气管的合适位置,以优化排气的流体力学状况,保证摩托车的动力性和催化剂活性的正常发挥。

在四冲程JH125型摩托车上的工况法测试:

本试验使用的金属蜂窝催化剂经封装后进行工况法测试,测试结果如图1所示。

从上图可以看出,本试验制备的金属蜂窝催化剂,应用在JH125四冲程摩托车上,可以使摩托车尾气污染物排放值不仅达到了欧I排放限值的要求,也能满足欧II排放限值的要求。

同时,也在嘉陵四冲程125摩托车上进行了工况

摩托车尾气净化催化剂的研制

赵明 张怀红 龚茂初 胡安民 陈耀强 (四川大学催化材料研究所)

摘要: 以耐高温高比表面材料为载体制备的 Pd 和 Pt+Rh 型摩托车尾气净化催化剂,经催化剂的温度特性、空燃比特性、空速特性以及耐老化性能试验表明,制备的 2 类催化剂均具有良好的催化活性及稳定性,而 Pt+Rh 型催化剂的性能更为优异。

关键词: 耐高温高比表面材料 三效催化剂 摩托车 催化活性

R and D of Catalyst for Motorcycle Tail Gas Control

Zhao Ming Zhang Huaihong Gong Maochu Hu Anmin Chen Yaoqiang
(Institute of Catalytic Materials, Sichuan University)

Abstract: The Pd and Pt+Rh type catalyst for motorcycle tail gas control prepared with high-temperature resisting ratio surface material as the carriers have good catalytic activity and stability with the performance of Pt+Rh Catalyst much better, which are proved by the tests of temperature characteristic, air-fuel ratio characteristic, airspeed and ageing resistance.

Key words: High-temperature resisting ratio surface material Three-way catalyst Motorcycle Catalyst activity

随着社会的繁荣和经济的发展,摩托车的产量迅速增加,随之而来的摩托车排气污染也变得越来越严重。在我国,目前摩托车年产量约为1 500万辆

左右,占世界摩托车产量的近50%,是名副其实的摩托车生产和使用大国。因此,研究摩托车尾气净化催化剂来解决日趋严重的排放污染问题势在必行。

法测试,测试结果如图2所示。

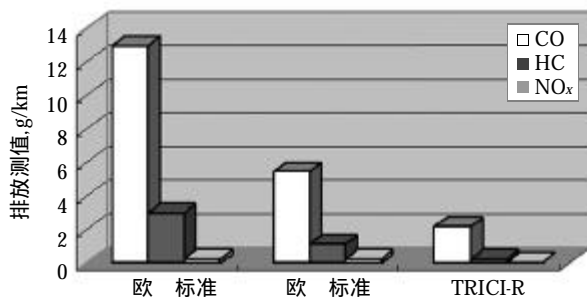


图1 JH125 四冲程摩托车工况法测试结果

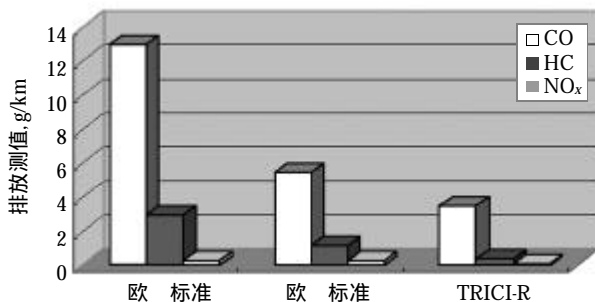


图2 嘉陵 125 四冲程摩托车工况法测试结果

从图2中可以看出,安装本试验催化剂可以使嘉陵125四冲程摩托车的污染物排放达到欧II排放限值的要求。

上述试验结果表明,本试验采用的摩托车催化剂,不但具有较长的使用寿命,同时也具有很好的催化活性,分别应用在四冲程摩托车上,可以使污染物排放值达到欧II排放限值的要求,具有实际使用的条件。

参考文献

- [1] 廖秋梅, 张军荣. 环境污染治理技术与设备, 2000,1(6)
- [2] M. Ricken, J. Nolting, I. Riess. Solid State Chem, 1984 (54.89)
- [3] M. Ozawa, M. Kimura. Mater. Sci. Lett, 1990(9.291)
- [4] Engelhard Corp. Informal Publication, 1997

(收稿日期 2004-09-20)