

# 提高摩托车催化剂耐久性能的新技术

张文信 吴孝忠 王照程 黄钊仁 (信通交通器材股份有限公司)

**摘要：**以欧洲、台湾省及印度摩托车进行催化剂性能评价，测试催化转化器对于ECE-R47，ECE-R40及印度法规(IDC)的废气净化效果。通过仿真废气系统与实车测试结果，含钙钛矿型氧化物的Pd/Pt及Pd/Pt/Rh催化剂起燃特性较传统Pt/Rh催化剂佳，且热稳定性良好，不仅可达到各地区未来更严格的排放标准，还可提高使用寿命。由于钙钛矿型氧化物具有促进贵金属催化活性的特点，因此可减少贵金属用量，大幅降低成本，更有市场竞争力。

**关键词：**摩托车 排放 催化剂 耐久性能 钙钛矿型氧化物

## The New Technique for Improving the Life of Catalyst for Motorcycles

Zhang Wenxin Wu Xiaozhong Wang Zhaocheng Huang Zhaoren  
(Sengton Transportation Implements Co.,Ltd.)

**Abstract:** The evaluation of catalyst performance and the test of emission control effects of ECE-R47, Ece-R40 and the Indian regulation by using catalytic converters were conducted on European-made Taiwan-made and Indian-made, motorcycles. Tests through the artificial exhaust system and vehicles show that the lighting-up of Pd/Pt and Pd/Pt/Rh catalysts containing perovskite oxides is better than that of the conventional Pt/Rh and good in thermal stability, it can also improve the life. Because the perovskite oxides( $ABO_3$ ) possess the characteristic in promoting noble metal catalytic activity, the amount of utilization of noble metals can be reduced, thus cutting down the cost and improving the competitive force on the market.

**Key words:** Motorcycle Emission Catalyst Life Perovskite oxides

由于摩托车具有使用方便性，且相对于汽车而言价格低廉，因此普遍受到人口密集地区的欢迎。尤其在台湾省、印度及中国大陆等地，其每年摩托车生产增长数量均超过百万辆，由此而衍生的环境污染问题，也迫使政府环保部门必须制订更严格的摩托车排气污染防治法规以有效控制各地区的环境品质。其中尤以欧洲2003年实施的轻便摩托车2期法规(CO=1.0 g/km, THC+NO<sub>x</sub>=1.2 g/km)最为严格。

为达到全世界日益严格的摩托车排气污染防治法规，除提升发动机燃烧效率外，也可加装后处理系统，如二次空气或催化转化器<sup>[1]</sup>。就催化转化器而言，为确保其快速起燃以提高废气净化率，通常将其置于靠近发动机排气口处，因此催化剂长期处于高温环境中，需具有良好的热稳定性以维持较长的使用寿命。

铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)等贵金属常作为催化转化器的活性成份，而目前商业化的摩托车催化转化器所使用的贵金属仍以Pt/Rh为主，并添加CeO<sub>2</sub>为促进剂。一般认为CeO<sub>2</sub>不仅具有储氧特性，也可进行水气反应。近年来随着无铅汽油的广泛使用，Pd已逐渐受到重视，许多文献报导指出Pd对于HC的反应活性较Pt/Rh佳，尤其经高温老化后，Pd的优势更为显著<sup>[2-4]</sup>。然而Pd催化剂仍有缺点待克服，首先Pd对HC的吸附性较强，在氧气不足的条件下易产生不完全氧化反应，形成大量CO，再者Pd对于CO的转化性较Pt/Rh差，尤其在空燃比(A/F)低于14.7的环境中，转化率将大幅降低<sup>[1]</sup>。因此，提高Pd对于CO的氧化活性，将使Pd催化剂更具竞争力。文献中曾报导以La、Be、Ni、Co等元素，来促进Pd的氧化活性<sup>[5]</sup>，而近年来也有许多研究以钙钛矿型氧化物(perovskite oxides,  $ABO_3$ )

来提升Pd的催化性能<sup>[6-8]</sup>。

由于贵金属价格日益攀升,尤其Rh的价格始终居高不下,因此降低贵金属含量并提高催化剂的使用寿命,以应对日益严格的摩托车排放法规,将是催化剂研究人员最重要的课题。而钙钛矿型氧化物的结构稳定,且耐热性佳,常应用于高温燃烧的催化反应,若能以钙钛矿型氧化物提高贵金属的催化活性,凭借其良好的耐热特性,不仅可延长催化转化器的使用寿命,也可降低贵金属含量,降低成本,成为催化技术的一大突破。本研究以钙钛矿氧化物提高贵金属的催化活性,并作为应对未来排放法规的催化剂技术。

## 1 实验

### 1.1 催化剂制备

Pt/Rh催化剂系将Pt、Rh和Ce的硝酸溶液含浸于氧化铝( $Al_2O_3$ )载体上,Pd/Pt钙钛矿及Pd/Pt/Rh钙钛矿则是将贵金属与钙钛矿氧化物的配方含浸于 $Al_2O_3$ 上。三者经400~600℃煅烧4h后研磨成为催化剂粉末。将粉末加水调制为浆料后批覆于蜂窝型金属单体,经400~600℃处理后即为新鲜催化转化器。而高温老化处理则是将新鲜催化转化器置于空气中以1100℃煅烧4h。至于贵金属的批覆量则列于表1中。

表1 催化转化器的贵金属含量(PGM)及催化剂比表面积(BET)

催化剂类型	Pd:Pt:Rh	PGM,g/ft <sup>3</sup>	BET,m <sup>2</sup> /g
Pt/Rh	0:10:1	70	160
Pd/Pt 钙钛矿	1:1:0	35	146
Pd/Pt/Rh 钙钛矿	5:5:1	35	142

### 1.2 催化剂活性测试

#### 1.2.1 仿真废气试验

催化剂的起燃温度以及A/F与催化活性的关系由仿真废气系统测试,该系统及各种A/F的气体组成则详述于先前的研究报导<sup>[1]</sup>。而催化活性试验的反应条件为450℃的进气温度,1.1×10<sup>5</sup>h<sup>-1</sup>的空速。

#### 1.2.2 实车测试

为评价催化转化器的实际性能,分别以欧洲、印度及台湾省的摩托车进行ECE-R47、IDC及ECE-40法规测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的氧化反应活性

为探讨催化剂的氧化反应活性,借助改变气体组成中的氧气分压以仿真不同空燃比的发动机排气。

图1为A/F=14.6时,催化剂对于CO及HC起燃温度的比较。实验结果显示在氧气量充足的环境中,含钙钛矿氧化物的Pd/Pt及Pd/Pt/Rh催化剂均比传统Pt/Rh催化剂的氧化活性高,尤其经高温老化后其活性差异更加显著。这可能是钙钛矿型氧化物的结构稳定,可抑制贵金属烧结<sup>[8]</sup>,进而提高了催化剂的耐热性。值得注意的是,含钙钛矿氧化物的催化剂其贵金属含量仅为Pt/Rh的一半。

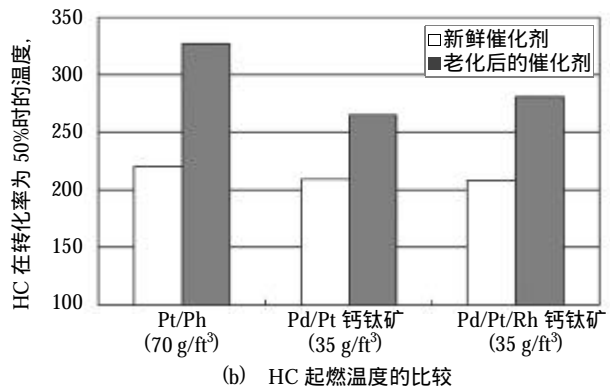
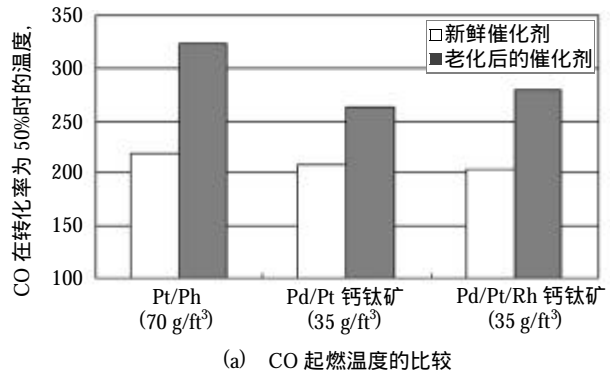
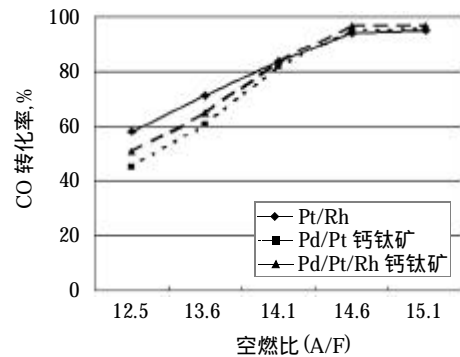


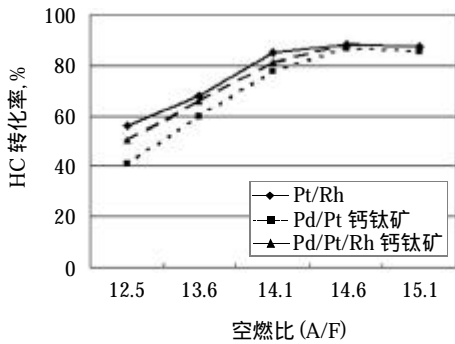
图1 当A/F=14.6时,3种催化剂对于CO及HC的起燃温度对比

图2为不同A/F条件下催化剂活性的比较。随A/F的减小,转化率均随之降低,而在氧气量较低的环境下(A/F < 14.6),仍以传统的Pt/Rh催化剂表现较佳。



(a) 新鲜催化剂CO转化活性与空燃比(A/F)的关系

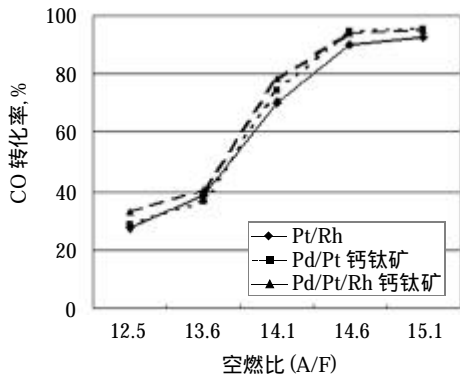
这可能因其它两者含Pd,在氧气不足的条件下转化率降低,此现象与先前的研究结果相符<sup>[1]</sup>。



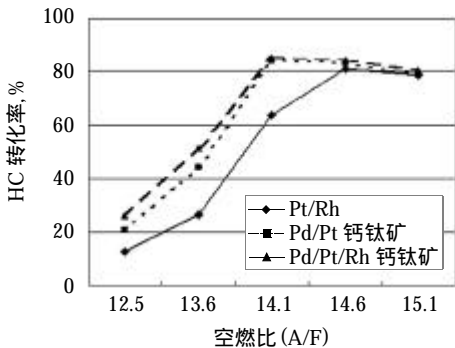
(b) 新鲜催化剂 HC 转化活性与空燃比 (A/F) 的关系

图 2 不同空燃比 (A/F) 条件下催化剂的活性对比

图3为1 100 高温老化后催化剂活性测试结果,同样地,其转化率随A/F减少而显著降低。但值得注意的是,高温老化后的Pt/Rh催化剂活性却不及含钙钛矿型氧化物催化剂,其中又以 Pd/Pt/Rh 之表现最佳。因此,钙钛矿型氧化物不仅提高催化剂的耐热性,且具有促进催化活性的作用,即使降低贵金属含量达一半,经高温老化后其催化活性仍高于传统Pt/Rh催化剂。而文献中亦曾报导,钙钛矿氧化物具有良好储氧能力<sup>[6-7]</sup>,因而有促进效应。



(a) 催化剂 (1 100 时) CO 转化活性与空燃比 (A/F) 的关系



(b) 催化剂 (1 100 时) HC 转化活性与空燃比 (A/F) 的关系

图 3 1 100 高温老化后催化剂活性对比

## 2.2 实车测试

为进一步评价催化转化器的性能,将分别于欧洲、印度及台湾的摩托车进行法规测试,并比较传统Pt/Rh与含钙钛矿氧化物催化剂在不同法规测试条件下的催化性能。

### 2.2.1 ECE-R47

表2为以欧洲二冲程50 mL摩托车进行ECE-R47测试结果,很明显,不论装置Pt/Rh或含钙钛矿氧化物的催化剂,三者均可符合现行排放标准,且不论CO或HC+NO<sub>x</sub>的转化率均可达90%左右。值得注意的是Pd/Pt钙钛矿及Pd/Pt/Rh钙钛矿的贵金属含量仅为Pt/Rh的一半,却有较高的HC转化率,且经6 000 km实车耐久试验后,含钙钛矿氧化物的催化剂仍可符合欧法规。至于ECE-R47测试中催化剂的起燃特性,则可由测量催化转化器后温度得之,如图4所示,其中传统Pt/Rh起燃特性仍不及含钙钛矿型氧化物的催化剂。

表 2 欧洲二冲程 50 mL 摩托车装置催化转化器与二次空气(SAI)的 ECE-R47 法规测试结果

催化剂 + 二次空气	质量排放量, g/km		转化率 %		
	CO	THC+NO <sub>x</sub>	CO	THC+NO <sub>x</sub>	
Pt/Rh(PGM:70 g/ft <sup>3</sup> )	0.52	0.85	90.3	88.6	
Pd/Pt 钙钛矿 (PGM:35 g/ft <sup>3</sup> )	0.66	0.74	87.7	90.1	
Pd/Pt/Rh 钙钛矿 (PGM:35 g/ft <sup>3</sup> )	新鲜样品	0.56	0.60	89.5	92.0
	老化后样品	0.82	0.88	84.7	88.2
样车原始排放	5.35	7.44	—	—	
欧 标准值	1	1.2	—	—	

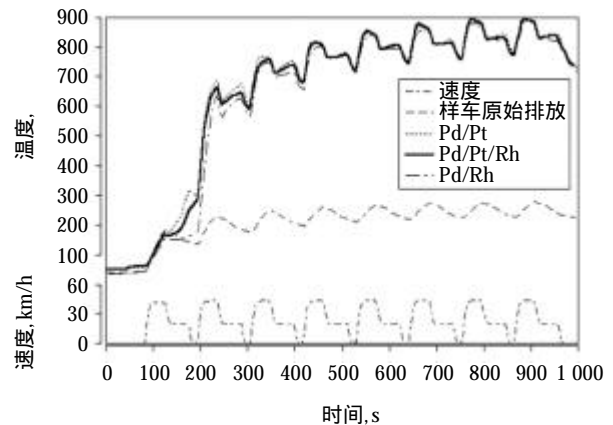


图 4 欧洲摩托车在 ECE-R47 测试时,催化转化器后方温度

由图4的结果发现催化剂起燃后催化转化器后温度高达900 左右,显然催化转化器中心温度将可能超过1 000 以上,因此催化剂的热稳定性便成为应用上考虑的重要因素。基于此要素,传统Pt/Rh势必面临较大的挑战,而含钙钛矿型氧化物的催化剂

具有热稳定性的优势，也成为催化剂技术的一大突破。

### 2.2.2 印度IDC法规

表3为3种催化转化器在印度摩托车上进行 IDC 法规测试结果，在未加入二次空气时三者均可符合现行法规标准。加入二次空气后 CO 转化率大幅增加，且其污染排放值均低于2006年的法规标准。至于催化转化器后的温度如图5所示，其中含钙钛矿氧化物的催化剂依旧具有较佳的起燃特性。由于印度摩托车的耗油量较欧洲摩托车少，因此废气中HC的浓度较低，催化转化器后方的最高温也比欧洲摩托车低，但由于IDC法规为冷车启动，因此催化剂的起燃特性便成为使用时考虑的要害，而传统Pt/Rh的起燃特性并不及含钙钛矿氧化物的催化剂。

表3 印度二冲程 50 mL 摩托车装置催化转化器的 IDC 测试结果

催化剂 + 二次空气	质量排放量, g/km		转化率 %	
	CO	THC+NO <sub>x</sub>	CO	THC+NO <sub>x</sub>
Pt/Rh	0.55	1.06	81	66
Pd/Pt 钙钛矿	0.53	1.06	81.8	66
Pd/Pt/Rh 钙钛矿	0.51	1.05	82.5	66
样车原始排放	2.91	3.12	—	—
2006 年标准值	1.5	1.5	—	—

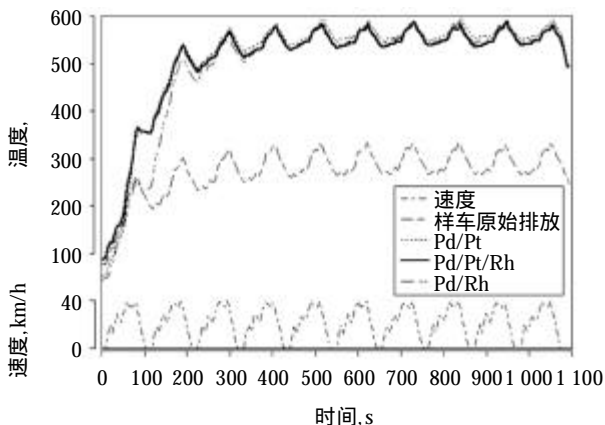


图5 印度摩托车在 IDC 测试时，催化转化器后方温度

### 2.2.3 ECE-40

表4为3种催化剂于台湾四冲程125 mL摩托车在加入二次空气后ECE-40的法规测试结果，不论装置Pt/Rh或含钙钛矿氧化物的催化剂，三者均符合现行排放标准。由于台湾现行法规中要求催化剂需具有15 000 km耐久性，经实车于底盘测功机耐久试验后，再次证明含钙钛矿氧化物催化剂的耐久性能，且对应冷车起动的法规，其起燃特性仍较传统Pt/Rh更具

有竞争优势。

表4 台湾四冲程 125 mL 装载催化转化器的 ECE-40 测试

催化剂 + 二次空气	质量排放量, g/km		转化率 %		
	CO	THC+NO <sub>x</sub>	CO	THC+NO <sub>x</sub>	
Pt/Rh(PGM:70 g/ft <sup>3</sup> )	2.56	0.81	62.4	39.1	
Pd/Pt 钙钛矿(PGM:35 g/ft <sup>3</sup> )	2.17	0.83	68.1	37.6	
Pd/Pt/Rh 钙钛矿 (PGM:35 g/ft <sup>3</sup> )	新鲜样品	3.28	0.92	51.8	30.8
	老化后样品	2.26	0.79	66.8	40.6
样车原始排放	6.81	1.33	—	—	
2004 年标准值	7	2	—	—	

表5 台湾摩托车装载催化转化器与二次空气的 ECE-40 法规测试

催化剂 + 二次空气	质量排放量, g/km		转化率 %		
	CO	THC+NO <sub>x</sub>	CO	THC+NO <sub>x</sub>	
新鲜样品	Pt/Rh	0.66	1.65	88.4	55.28
	Pd/Pt 钙钛矿	0.69	1.69	87.9	54.2
	Pd/Pt/Rh 钙钛矿	0.63	1.63	89.0	55.8
老化后样品	Pt/Rh	1.23	2.46	78.5	33.3
	Pd/Pt 钙钛矿	0.94	1.87	83.5	46.6
	Pd/Pt/Rh 钙钛矿	0.98	1.84	82.8	47.7
现行标准(15 000 km 耐久后)	3.5	2	—	—	

## 3 结论

无论仿真废气系统或实车测试结果，含钙钛矿型氧化物的催化剂均较传统Pt/Rh催化剂有较低的起燃温度，且热稳定性较高。更重要的是，由于钙钛矿型氧化物的促进作用，不仅降低了贵金属用量，也提高了催化转化器的使用寿命，面对未来日益严格的摩托车排放法规，可谓催化剂技术的一大突破。

### 参考文献

- [1] H-C. Wu, S-M. Yang, A. Wang, H-C. Kao. SAE paper 980938, 1998.
- [2] H. Muraki, H. Sobukawa, M. Kimura, A. Isogai. SAE Paper900610,1999.
- [3] D. J. Ball, R. G. Stack. SAE Paper902110,1999.
- [4] S. H. Oh, P. J. Mitchell, R. M. Siewert. J. Catal. 132, 287(1991).
- [5] T. Sekiba, S. Kimura, H. Yamamoto, A. Okada. Catalysis Today, 22,113(1994).
- [6] H. Tanaka, H. Fujikawa, I. Takahashi. SAE Paper930251, 1993.
- [7] H. Tanka, H. Fujikawa, I. Takahashi. SAE Paper. 950256, 1995.
- [8] H. Tanaka, I. Takahashi, M. Kimura, H. Sobukawa. Science and Technology in Catalyst, 1994:457.

(收稿日期 2004-10-25)