

三角孔堇青石陶瓷载体摩托车催化剂的研制

韩 昭 (深圳市南方威高特环保科技有限公司)

摘要: 三角孔堇青石蜂窝陶瓷载体催化剂采用双层设计概念来提高 Pd 三效催化剂的性能,其中第一层含 Pd,第二层含 Pd 和 CeO₂,每层都使用氧化铝为载体并加入碱土金属作稳定剂。Pd 层在低温下具有高活性,而 Pd-Ce 层有很强的储氧能力,从而改善了高温下三效催化剂的活性,使 Pd 催化剂活性达到了 Pt/Rh 催化剂的效果。

关键词: 三元催化剂 三角孔堇青石蜂窝陶瓷载体 稀土

R and D of Delthyrium Cordierite Ceramic Honeycomb Substance Catalyst for Motorcycles

Han Zhao (Shenzhen S.VECT Environmental Protection Research Co.,Ltd.)

Abstract: The catalyst adopts two-layer design concept to improve the performance of Pd three-way catalyst. The first layer contains Pd and the second layer bears Pd and CeO₂, with each layer taking aluminum oxide as substance and adding alkaline-earth metal for the stabilizer. The layer Pd has high activity at low temperature, while the layer Pd-Ce has stronger ability of storing oxides, thus improving the activity of three-way catalyst at high temperature and helping the activity of Pd catalyst gain the effect of Pt/Rh catalyst.

Key words: Three-way catalyst Delthyrium cordierite ceramic substance Rare earth

随着摩托车排放技术政策的执行,国家要求2004年底公告内的摩托车车型均要达到国家第2阶段摩托车排放控制标准(相当欧Ⅱ),必须通过10 000 km耐久性考核,2005年将进行生产一致性检查,2007年将实施更为严格的第3阶段的摩托车排放标准。这些政策和标准的出台,引起了摩托车行业的广泛关注。我国每年1 500万辆的摩托车生产量,占世界摩托车年产量一半以上,但这些摩托车中的绝大部分是中、低档车,价格低廉是中国摩托车的主要特点。按国家摩托排放技术政策的要求,开发技术成熟、售价低廉的摩托车催化转化器,已成为我国摩托车排放控制领域的首要任务。

“八五”以来,在国家的组织与扶持下,国内的大专院校、科研院所及企业投入大量人力、物力为开发适应中国摩托车市场的催化转化产品做了大量的工作;特别在金属载体氧化型催化剂的研发及产业化方面已达到和接近国际同类产品水平。

摩托车用催化剂金属载体,是由铁铬铝合金卷制、钎焊而成,具有孔壁薄、能提供更大的几何面积、更开放的集合结构,比蜂窝陶瓷载体具有更高的抗

热冲击的机械强度,具有预热性能好和压降更低等优点。但由于金属基体表面平滑,造成氧化铝二载层涂覆困难,与基体结合牢固性差,在应用过程中需对金属表面进行高温氧化或采用磷化液进行酸洗处理,使其形成粗糙的表面,以增加二载层粘结的表面积。无论是采用何种方法,均存在工艺过程长。影响因素多等缺陷,需妥善处理 and 解决载体与涂层粘结强度关系,金属载体表面与二载层的相互作用,涂层作用与车辆颠簸、抗机械振动和抗热冲击能力的关系等问题,这些因素导致了金属载体催化剂价格较高,提高比表面积的工艺尚不够完善,在中、低档摩托车上普及和应用还有一些问题需解决。

常用的方形孔平行通道堇青石蜂窝陶瓷载体是由美国康宁公司(CORNING)在20世纪70年代开发的一种铝镁硅酸盐陶瓷,其化学组成为2Al₂O₃·2MgO·5SiO₂,堇青石载体具有低的热膨胀系数,优异的抗热冲击能力,经适当的修饰扩表后,可使比表面积增大,满足三效催化剂对比表面积的要求,同时与颗粒状载体相比,堇青石载体耐化学腐蚀性好,气体阻力及扩散距离小,是当前汽油机排放控制使用

较多的一类催化剂载体。我国从20世纪80年代中期开始生产方形孔平行通道堇青石蜂窝陶瓷载体,但由于技术及设备等原因,与国外产品相比在热膨胀系数、热稳定性等方面还有一定差距。

经近10年的努力,南方威高特环保科技有限公司开发的以三角孔堇青石蜂窝陶瓷为载体的摩托车排气催化转化器具有良好的起始活性,经安装在数十种摩托车上测试,均顺利通过了欧 标准和10 000 km耐久性考核。在摩托车排放控制领域,三角孔堇青石蜂窝陶瓷载体摩托车催化转化器正以其良好的性价比,显现出自己的竞争实力。

1 三角孔堇青石陶瓷蜂窝载体摩托车催化剂

该摩托车催化剂是三角孔堇青石陶瓷蜂窝载体、氧化铝二载层、贵金属活性组份、高比表面耐高温铈钨复合储氧材料、过渡金属氧化物及各种助剂构成的复杂体系,各组成份功能不同,相互协调,使催化剂具有良好的性能和较长的使用寿命。

1.1 三角孔堇青石陶瓷蜂窝载体

催化剂载体主要是承载活性组份和稀土材料助催化剂,改进催化剂的物理性能对催化剂活性有很大影响。催化剂载体必需具备能够增大有效表面积,提供合适的孔结构、好分散,具有足够的机械强度和热稳定性,能够提供催化反应的活性中心,能够和活性组份形成新的化合物,能够节约活性组份用量,降低成本等性能。

2003年6月国家发改委发布了我国第一个《汽油车排气净化催化剂载体》行业标准(XB/T 505—2003),并于2004年1月开始执行,这标志着我国汽油机催化剂载体已进入大批量生产阶段。但按这个行业标准生产的载体,尚不能满足摩托车催化转化器的需要,因摩托车机械振动较剧烈,需要催化转化器有足够的机械强度和耐热冲击能力。摩托车大部分工况属贫氧状况,尾气排放中CO、HC高,排气温度低,二冲程摩托车机油与汽油混合进入气缸燃烧,尾气中CO、HC及机油油雾反应放热,需要催化剂具有良好的抗中毒、抗积碳能力和良好的低温起燃特性,同时必须保证排气顺利通过,不使排气背压过分增大,以免损害发动机性能。因为催化反应取决于反应物的分压,催化剂又必须有足够的反应表面积,才能使污染物逐渐耗尽时反应速率不断下降。由于摩托车特别是骑式摩托车受排气消声器位置的限制,摩托

车催化剂载体直径只有30~50 mm,最大长度也仅有120 mm左右,采用150目金属载体和200目四方孔陶瓷蜂窝载体已不能同时满足通气截面和催化反应所需比表面积的需求,载体目数越高,净化效果越好的传统理念在此受到挑战,采用三角孔载体能够较好地解决这些矛盾。

三角孔载体有较大的表面积,直径、长度相同时,同目数的三角孔载体有效表面积比四方孔要大1/3以上;三角孔有良好的稳定性及较大的刚度,在载体使用材料、加工工艺、烧结温度基本相同的情况下,经国家工业陶瓷质量监督检测中心检测三角孔载体的热膨胀系数远远低于四方孔载体,如表1所示。

表1 两种载体烧结温度和热膨胀系数对比

序号	载体类别	材料成分, %			烧结温度, °C	热膨胀系数, K ⁻¹
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO		
1	200目四方孔堇青石载体	49.4	34.65	12.8	1250	14.7 × 10 ⁻⁶
2	200目三角孔堇青石载体	51.9	33.8	11.5	1250	11.8 × 10 ⁻⁶

我国目前执行的《汽油机催化剂载体》行业标准,热膨胀系数规定为 15.0 × 10⁻⁶ K⁻¹,美国CORNING(上海)有限公司现行出厂标准规定为 12.5 × 10⁻⁶ K⁻¹,平均值为10 × 10⁻⁶ K⁻¹,在实验室中我们多次得到过热膨胀系数为7.1 × 10⁻⁶ K⁻¹左右的载体样品,这是目前我国堇青石蜂窝陶瓷载体的最好纪录。经过在中裕50QT-7轻便摩托车上装载三角孔堇青石蜂窝陶瓷载体催化转化器进行的10 000 km公路耐久性考核,催化转化器的机械强度、抗老化等指标均满足欧 标准,用户非常满意。

1.2 Al₂O₃二载层的处理

堇青石蜂窝陶瓷载体比表面积都很低,一般只有1 m²/g左右,必须在载体上涂覆一层高比表面的氧化铝涂层,摩托车工作状态下瞬时排气温度可达1 100 °C以上,而Al₂O₃只有在800 °C以下才以 γ -Al₂O₃形式存在,1 100 °C时晶相转变为 α -Al₂O₃,比表面积大幅度降低。必需通过加入其它试剂抑制Al₂O₃的相变,提高Al₂O₃热稳定性和比表面积。

在Al₂O₃中加入CeO₂、ZrO₂、La₂O₃、BaO、SrO等均能有效地提高涂层的热稳定性,防止催化剂比表面积缩小,烧结中毒,阻止涂层中 γ -Al₂O₃向 α -Al₂O₃相变。

三角孔堇青石蜂窝陶瓷载体催化剂采用溶胶-凝胶法制备镧、钡改性Al₂O₃,通过添加不同比例的表面活性剂聚乙烯醇(PVA)和镧(La)、钡(Ba)组份,有效地阻止氧化铝胶体的聚集与生长,明显改善了氧化

铝的孔结构, 添加聚乙烯醇还有利于减少钨在氧化铝表面的富集现象, 增强了氧化铝的抗烧结能力, 阻止了表面扩散, 推迟了氧化铝 α 相变, 使氧化铝二载层在高温下仍然保持较高的比表面积, 具有良好的热稳定性。

1.3 贵金属活性组份

不同的贵金属成分对CO、HC和NO_x的转化效果影响很大, 氧化型催化剂用Pt、Pd作为活性元素, 氧化CO、烯烃、甲烷; 而Rh主要还原NO_x; Pd对氧化CO和饱和碳氢的初始活性高于Pt, 但Pd在还原气氛下容易HC中毒, 而Pt的失活要比Pd慢得多, 但Pd的高温稳定性好, 且价格便宜, 故近年来, 仅含Pd的催化剂成为机动车排放控制技术研究的热话题。

在Pd催化剂中添加助催化剂, 添加一些碱土金属和稀土氧化物, 特别是Ba和La, 可以明显提高催化剂的净化活性, 抑制Pd在还原气氛中的HC中毒。研究显示添加Ba和La的Pd催化剂, 对NO_x的吸附量明显增加, NO_x的反应活性显著增大, 加入La还可以使催化剂中氧化铝受热相变和贵金属晶粒受热增大得到抑制, 有效地防止了活性组份的烧结。在加入La的同时加入Co, 可以增大空燃比窗口, Co氧化物的储氧能力还可以阻止冷启动条件下的氧中毒。目前国内以Pd及添加稀土等氧化物为活性组份的三效催化剂贵金属含量已 1 g/L, 最低的仅为0.7 g/L, 贵金属用量的减少, 不仅大大降低了催化剂制造成本, 而且对改变我国贵金属资源缺乏状态有着积极的意义。

三角孔堇青石蜂窝陶瓷载体催化剂采用双层设计概念来提高Pd三效催化剂的性能, 其中第一层含Pd, 第二层含有Pd和CeO₂, 每层都使用氧化铝为载体并且加入碱土金属作稳定剂。Pd层在低温下具有高活性, 而Pd-Ce层有很强的储氧能力, 从而改善了高温下三效催化剂的活性, 使Pd催化剂活性达到了Pt/Rh催化剂的效果。

1.4 高比表面耐高温CeO₂-ZrO₂-Re₂O₃储氧材料

近几年来, 国内外关于机动车尾气净化催化剂的研究主要集中在采用稀土对催化剂改性的作用机理, 稀土组份对催化剂活性的影响, 催化剂寿命及中毒机理等方面, 其中对高比表面耐高温稀土储氧材料体相储氧的应用研究大大推进了三效催化剂的发展。

稀土元素在化学性质上呈强碱性, 稀土元素离

子半径大, 可以形成具有特殊结构的复合氧化物, 表现出特殊的氧化还原性, 特别是Ce、La及Zr等在储存和吸附氧, 防止载体二载层中的氧化铝烧结, 促进水煤气反应和水蒸气重整反应等方面, 明显提高了催化剂的反应活性。

CeO₂是一种具有储氧/释氧能力的催化材料, 它作为助剂加入三效催化剂中, 可在贫氧下储存氧(以Ce⁴⁺存在), 利于NO_x的还原, 在富氧的情况下释放氧(以Ce³⁺存在), 利于HC、CO的氧化, 从而提高了催化剂的活性。但CeO₂本身的热稳定性不如涂层中的氧化铝, 当温度超过400℃以上时其比表面积降低, 从而引起储氧性能急剧下降, 直接影响催化剂的性能和寿命。因此人们开始关注在CeO₂晶格中加入Zr、Y等离子的研究, 并发现ZrO₂进入CeO₂晶格中形成CeO₂-ZrO₂固溶体, 可提高CeO₂的热稳定性、还原性和催化活性, 与单纯CeO₂相比CeO-ZrO固溶体保持储氧性能的温度大为提高, 但在900℃以上时CeO-ZrO储氧量也会下降。进一步的研究表明在向CeO₂中加入ZrO₂后再加入Y、Sm、Nd、Pr等, 制备具有更好储氧性能的固溶体, 成为开发新一代高性能催化剂的关键。

三角孔堇青石蜂窝陶瓷载体催化剂采用共沉淀法, 将硝酸铈、硝酸锆以及稀土硝酸盐溶液, 按一定比例混合, 分别用柠檬酸、碳酸氢氨、氨水进行沉淀, 洗涤, 经120~150℃干燥24 h后粉碎通过60目筛, 再经过500℃焙烧2 h后, 900℃焙烧2 h, 得到>35 m²/g的高比表面耐高温的CeO-ZrO-ReO固溶体, 其中用氨水作沉淀剂的固溶体比表面积大于用柠檬酸和碳酸氢氨作沉淀剂的, 添加Sm的比表面积达到50 m²/g, 经添加稀土氧化物助剂的固溶体的储氧性和高温稳定性均优于不添加助剂的产品。

2 我国摩托车催化剂研究与发展方向

因为摩托车固有的特殊性, 摩托车用尾气催化剂的开发必须符合实用、高效、耐久、价廉的原则。摩托车尾气催化剂的研究开发涉及到化工、发动机、液体力学、新材料等很多学科, 但其中催化剂的研究和制备是关键, 特别是开发与研究国内资源丰富的含稀土车用催化剂, 减少国内资源贫乏的贵金属用量, 寻找到稀土与贵金属复合催化净化摩托车尾气的规律, 是今后研究的主要方向。

(收稿日期 2004-10-27)