

# 满足第3阶段摩托车排放标准的 排气后处理技术

韩 昭 ( 深圳市威高特催化剂有限公司)

**摘要:** 摩托车要满足第3阶段排放标准需要解决冷启动时HC的排放问题。根据欧美各大公司对汽车冷启动排放控制的实践来看,一般单独的快速起燃技术和HC捕集催化技术就可以胜任。密耦型催化净化器和HC捕集催化剂有望成为我国摩托车满足第3阶段排放控制的主流技术。

**关键词:** 冷启动 密耦型催化净化器 HC捕集催化剂 二次空气

## After Treatment Technology Compliant to Meet Phase III Emission Standard for Motorcycle

Han Zhao (Shenzhen VECT Catalyst Corporation)

**Abstract:** The control of HC during cold start of motorcycle is the significant thing in phase emission standard for motorcycle. According to the experience of major companies in Europe and USA, general single light-off technology and HC trapping catalytic technology can be suitable solutions. Therefore, catalytic converters and HC trapping catalyst may become the mainstream technologies in future.

**Key words:** Cold starting Coupled catalytic converter HC Trapping catalyst SAI

为满足第3阶段摩托车排放标准中冷车启动即采样的检测方法,企业相继推出了电喷发动机、密耦型催化净化器、电加热催化净化器、微波加热催化转化系统、二次空气系统及HC捕集系统等多种技术方案,其中密耦型催化净化器+HC捕集器因价格低廉、安装方便,成为最有希望满足第3阶段摩托车排放标准的技术方案之一。

### 1 摩托车冷启动排放特征

摩托车冷启动时,因发动机机内燃烧和火焰传播不完全、点火不良,使部分贴近气缸冷表面的可燃混合气因散热损失大而无法燃烧。气缸壁面的这种激冷淬熄及缝隙效应造成大量未燃烧和部分燃烧的

HC化合物形成并排出。

发动机启动初,气缸内火焰燃烧速度没有达到最快并伴有失火现象,使燃烧室某些区域内的残余废气过多,混合气无法引燃,加上燃烧室内空燃比空间分布不均匀,致使氧化反应过缓而无法将局部温度提高到产生高温燃烧的程度,使排气温度偏低。

从以上分析看出,摩托车发动机HC排放中,70%~80%是在冷启动阶段产生的。为解决这个问题,可采用:1)电喷或电控补气技术;2)开发先进的催化剂配方,降低催化剂起燃温度;3)优化催化净化器设置,缩短催化净化器起燃时间等。

采用电喷技术可大幅度降低摩托车排放,但高质量的电喷系统零部件国内尚未产业化,维修体系

d) 催化剂道路耐久与模拟老化 利用水热稳定性模拟催化剂老化试验条件,催化剂活性损失与真实道路老化非常接近。

e) 催化剂安装对噪声的影响 试验结果表明在排气管中装催化转化器(催化剂前置、催化剂后置和双催化剂)会使排气噪声略有增加。

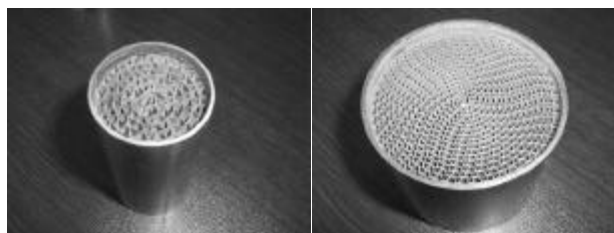


图9 利凯特样品经热振动试验

(收稿日期 2005-09-25)

网络的建设也未开始，所以密耦型催化净化器将有更多的应用机会。

## 2 密耦型催化净化器

在摩托车第3阶段排放控制标准工况法检测中，试验循环采用市区和市郊运行循环。市区循环中第1循环车速为15 km/h，经历启动、怠速(11 s)、0~15 km/h加速(4 s)、15 km/h匀速(8 s)、0~15 km/h减速(5 s)、怠速(21 s)5个步骤，这段时间内，摩托车基本可以完成启动暖机过程。

CG125摩托车排气温度采样点沿排气管路的分布情况如图1、表1所示。假设摩托车催化器的起燃温度为250℃，则T<sub>1</sub>处安装的催化器在发动机启动20 s内必须达到催化剂的起燃温度，而T<sub>5</sub>处需要100 s才能起燃。根据天津内燃机研究所对摩托车排气温度场的测试，催化器如安装在T<sub>1</sub>处，摩托车正常行驶时，催化器所处的温度要超过750℃，如图2、3所示，加上催化反应放热，催化器要承受高达1 000℃的高温，而安装在T<sub>5</sub>处的催化器工作温度仅有约400℃。为此，密耦型催化剂除具有低温起燃活性外，还必须具有良好的耐高温性、良好的热传导性、高的机械强度和低的排气背压。

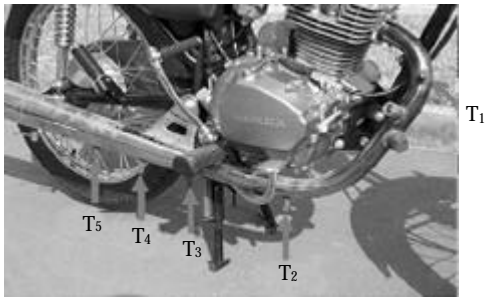


图1 CG125摩托车排气温度采样点沿排气管路分布情况

表1 摩托车温度采样点安装位置

传感器编号	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>
离发动机排气管口距离/cm	20	60	80	100	120

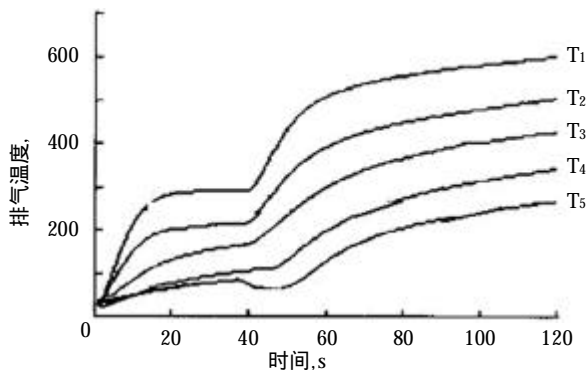


图2 5个采样点排气温度与时间的对应曲线

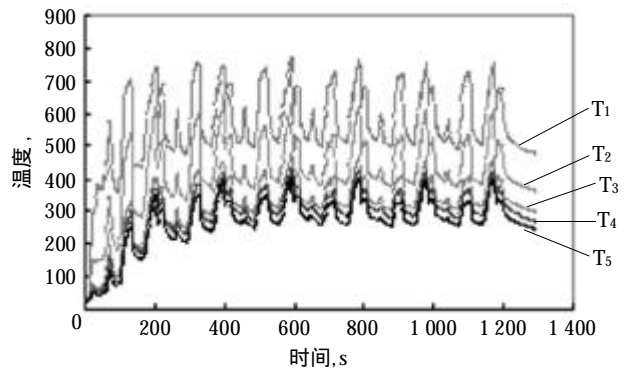


图3 ECE40 工况循环下的温度变化曲线

### 2.1 降低催化剂的起燃温度

目前，国内催化剂生产厂家生产的摩托车催化剂起燃温度大多为250~300℃，冷启动时发动机排气温度不能使催化剂起燃。因此，一般采用增加贵金属用量和优化不同贵金属比例关系来降低催化剂的起燃温度。虽然增加贵金属含量可降低催化剂的起燃温度，但随着贵金属含量的增加，催化剂成本在大幅度上升，故人们又将研究转向通过优化不同贵金属比例关系、采用合适的助剂、加大体相储氧材料用量来降低催化剂的起燃温度。

a) P. J. Andersen 比较了 Pt/Rh 催化剂 (Pt/Rh=5:1, 1.41 g/L) 和 Pd/Rh 催化剂 (Pd/Rh=9:1, 2.12 g/L) 的活性，两者催化剂效果相近。龚茂初等采用 YSZ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体，比较了单 Pd 催化剂和 Pt/Rh 催化剂的起燃温度及起燃后三效耦合性能：单 Pd 催化剂 HC、CO、NO<sub>x</sub> 的起燃温度分别为 279℃、208℃、226℃，CO 与 NO<sub>x</sub> 起燃温度较为接近，能较好耦合，但与 HC 的起燃温度相差较大，说明单 Pd 催化剂对饱和烃的活性较差；HC 的起燃温度与完全转化温度相差约 30℃，说明 HC 一旦起燃就能很快达到完全转化；而 Pt/Rh 催化剂的 HC、CO、NO<sub>x</sub> 的起燃温度分别为 239℃、211℃、217℃，新鲜的 Pt/Rh 催化剂三效性能很好，尤其对尾气中的饱和烃催化效果更佳，而且 HC、CO 和 NO<sub>x</sub> 三者起燃温度相差较小，说明 NO<sub>x</sub>、CO 和 HC 三者能较好耦合。

b) 在 Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub> 固溶体体相储氧材料中，改变 Ce、Zr 比例也可以降低催化剂起燃温度，当 Ce/Zr=1 时催化剂低温活性最好。

c) 使用合适的助剂可有效提高催化剂活性、选择性和稳定性。通过在催化剂中加入复合金属氧化物，来改善载体结构和表面性质，锚定贵金属于载体表面，以提高贵金属分散性、稳定性，提高催化剂低

温活性。

d) 纳米金属粒子也称量子点,具有纳米粒子的量子效应和小尺寸效应,是优越的新型催化剂材料,近年来备受关注。郝茂荣等采用溶胶-凝胶法制备的 $\text{LaCoO}_3$ 和 $\text{La}_{1-x}\text{SrCo}_3$ 纳米粒子,La被Sr部分取代后CO起燃温度由200 $^{\circ}\text{C}$ 下降至115 $^{\circ}\text{C}$ 。

## 2.2 缩短催化剂起燃时间

将催化器安装位置前移,可有效缩短催化剂起燃时间。一般,密耦型催化器安装在离发动机排气口约20 cm的地方,在发动机冷启动时20 s内即可达到250 $^{\circ}\text{C}$ 催化剂起燃温度。但随着催化剂位置前移,发动机冷启动后,HC排放峰值将有所增加见图4所示。

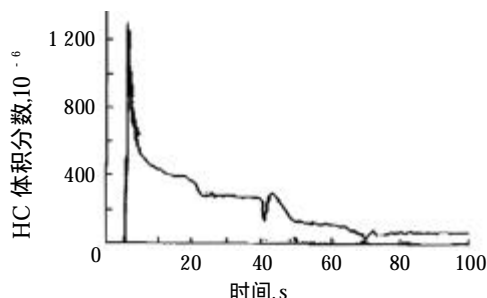


图4 HC与时间的关系曲线

产生这种现象的主要原因是废气从排气口到催化器过程中,部分HC被再次氧化,特别是采用排气口二次补气的CG发动机,随着催化器的前移,在催化器尚未起燃时,HC的氧化不如前移之前充分,使冷启动初期HC排放增加。

在冷启动阶段,大部分HC是在催化器温度较低、尚未起燃时排出。为了加速催化剂起燃,选用合适的载体将有助于传热传质、降低背压和热膨胀,从而减小高温排气对催化剂造成的热冲击。大量研究表明,使用孔密度为300 cpsi的陶瓷载体比200 cpsi陶瓷载体在冷启动时可减少HC排放约10%;采用金属载体时,虽然熔点、质量和比热容比陶瓷载体低,但膨胀系数却比陶瓷载体大,催化剂涂敷及后处理技术要求相对要高。威高特公司采用微弧氧化工艺,在金属载体上制备陶瓷膜,然后上载催化剂活性涂层,较好地解决了活性涂层的附着力问题。

为降低成本,通常在1只小体积紧密耦合型催化器后再装1只主催化器,小体积紧密耦合型催化器可快速点燃HC,提高尾气温度,充分利用排气尤其是CO的反应热,使主催化器能够较快起燃,从而提高催化器的净化效率。值得注意的是,在三效催化器中

广泛使用的储氧组份在紧密耦合催化剂中单一使用受到限制。由于储氧材料扩大了空燃比窗口,提高了HC尤其是CO的转化率和催化剂低温活性,但也使催化剂床温有相当程度的增加,大大加速了催化剂的老化。有研究采用Ce-Zr固熔体储氧材料和YSZ共同修饰 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,可提高载体的高温抗老化能力,并取得了较好的效果;用La、Ba、Sr等碱土金属氧化物作助剂,可提高催化剂抗高温老化能力,也是目前常采用的主要技术手段之一。

在紧密耦合催化剂中,一般选择价廉、高温稳定性好的Pd作为活性组份或者主要活性组份,在添加适量的Rh,可得到较高的催化活性,并增加催化剂抗S中毒的能力。

## 3 HC捕集器

采用ZSM-5分子筛或MSM-41介孔分子筛制造的HC捕集器,主要用于低温下吸附HC,冷启动结束后再使其脱附,并将其催化氧化。分子筛有许多均匀分布的微孔、广阔的内空间和高达1 000~1 300  $\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,近年来被用做载体吸附、分离催化剂而受到人们的广泛关注。影响分子筛HC捕集器的主要因素有吸附、脱附平衡温度,HC吸附择形选择效率和分子筛本身的水热稳定性。一般情况下吸附的HC在250~300 $^{\circ}\text{C}$ 时完成释放,这一温度恰好能满足三效催化剂起燃温度。

分子筛通常由憎水 $\text{SiO}_2$ 和亲水 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 组成,它们的比例关系决定HC的吸附效率。在有水蒸汽存在的情况下,HC吸附会受到抑制,可通过调节Si和Al的比例来缓解。在使用无S汽油时,排气中的 $\text{C}_4$ 捕集器效率最高,但小分子HC则易逸出。有研究表明,在HC捕集器前捕获 $\text{H}_2\text{O}$ 能有效提高诸如丙烯一类小分子的捕集能力。

分子筛作为HC捕集器的特点,可根据反应需要和一定比例的氧化铝、硅酸铝,调制成酸性不同的复合型二载层,粘附在堇青石蜂窝载体上,也可利用胶体和胶粘剂等来增加强度。金属活性组份可通过离子交换法负载到分子筛上,活性组份有极高的分散度,可大大提高利用率,提高催化剂活性。有人曾进行过比较,用离子交换负载金属的分子筛,金属比表面积比浸渍到氧化铝、硅胶或无定型硅酸铝上的金属比表面积大4倍,这点对负载贵金属特别重要,可大大减少贵金属用量,降低催化剂的制作成本。此

外,分子筛作为金属催化剂载体,可通过分子筛孔径的大小来调节活性组份的晶体粒度,通过离子交换也可调节分子筛晶体内的电场强度、表面酸碱性、孔口大小,从而改变分子筛的性质。引导催化剂主要活性组份定域分布,使它作为载体使用的可能性空间扩大,而这一点恰恰是其它载体所不能达到的。

负载方法的优劣,对催化剂的催化活性和使用寿命起着重要的作用。在实际使用过程中,由于大空速气流的频繁冲击和热振动,采用粘结法上载的催化剂层很容易剥落,从而大大缩短了催化剂的使用寿命。大连物化所王爱琴等在堇青石蜂窝载体上原位生长ZSM-5分子筛,由于分子筛与载体表面是通过化学键结合,非常牢固,从而解决了催化剂层与载体间结合不够牢固的缺陷。

Sol-gel(溶胶-凝胶)法通过低温化学手段在相当小的尺寸范围内控制材料的显微结构,使均匀性达到亚微米、纳米级甚至分子级水平。采用此方法制备的催化剂具有纯度高、均一性好、可控孔径等优点,并可在低温生成具有大表面积的物质。王永睿等采用两步溶胶-凝胶法,首先在酸性条件下制备 $Al_2O_3$ 溶胶,然后通过分子筛浆液,使载体溶胶迅速形成凝胶,从而将分子筛组装到载体的网络孔道中,得到高稳定性、高度均匀分散的 $\gamma-Al_2O_3$ 复合纳米催化材料。两步溶胶-凝胶法具有以下特点:1)在载体凝胶形成前加入分子筛碱液,使高度分散的分子筛纳米粒组装到载体网络骨架中,从而抑制了纳米分子筛的聚结;2)溶胶-凝胶复合物容易过滤,在洗涤、干燥时均不易将分子筛冲洗掉;3)改变分子筛浆液的组装机量,可制得分子筛含量不同的系列复合物催化剂,分子筛上限量为84%;4)溶胶-凝胶复合物中载体孔道象1个小反应器,降低了外界气液向反应物分子与分子筛活性中心接触的扩散阻力,提高了催化剂效率。因此,两步溶胶-凝胶法进一步推进了纳米分子筛在环保催化剂上的应用。

目前,国内正在开发一种ZSM-5/不锈钢复合材料,有望作为新的HC捕集器元件,这种多功能复合型催化材料也是环保型催化剂的理想材料。

摩托车稳定行驶排气温度常达到400~500,分子筛往往因此失活。实际应用中,将载有活性组份的HC捕集器安装在紧密偶合催化剂的下游,利用排气的自然散热进行降温,这样既保证较好的HC催化净化效果,又能满足分子筛的使用温度要求。

#### 4 二次空气注入技术

摩托车冷启动排放物中含有大量未燃HC和燃烧的中间产物,应用排气口快速氧化技术,即在排气口处注入新鲜空气,使HC继续燃烧放热,增加排气温度,使催化剂快速起燃;另外,大量的新鲜空气可改善还原气氛,有助于催化剂在合适的空燃比下提高催化转化效率。

目前在CG发动机中广泛使用的二次补气技术,并不适宜在欧III排放控制中使用。因为摩托车排气气流在催化剂中心部位和边缘的流速是不同的,差异可达2~3倍,现行的二次补气阀不能进行补气调节。要满足欧III排放要求,只有通过调节二次空气在催化剂不同区域的注入时间和注入量,才能控制排气流速。在冷启动时,使二次空气补充在催化剂边缘流通,增加接触时间,提高转化率;在正常行驶时,让排气从催化剂中心快速流过,可有效降低催化热,缓解催化剂热老化。

#### 5 结论

我国机动车用催化净化技术发展经历了3个阶段:1)单纯的改进稀土或贵金属催化剂配方、涂层工艺;2)采用体相储氧材料、对催化器进行结构优化,降低起燃温度,提高转化效率;3)采用快速起燃技术和HC捕集技术等多种催化净化技术相结合,从整个发动机、排气、催化净化等角度治理尾气污染。

摩托车第3阶段排放控制主要解决的是冷启动时HC的排放问题,根据欧美各大公司对汽车冷启动排放控制的实践来看,一般单独的快速起燃技术和HC捕集催化技术已经可以胜任,密耦型催化器和HC捕集催化剂有望成为我国摩托车满足第3阶段排放控制的主流技术。

#### 参考文献

- [1] 王建昕,等. 紧密偶合催化器降低汽油机冷启动HC排放的研究. 内燃机学报, 2003,21(6)
- [2] P.j.Andersen, et al. Improvement in Pd/Rh three way catalyst-single. SAE paper 1990-01-0308, 1999
- [3] 赵明, 张怀红, 龚茂初, 等. 摩托车尾气净化催化剂研制. 摩托车技术, 2004(11)
- [4] Wang Aiqin. A New Route for Synthesis of ZSM-5 on Cordierite Honey Combs. Chinese Journal of Catalysis, 2001,21(5)
- [5] 徐如人, 庞文琴, 等. 分子筛与多孔材料化学. 北京:科学出版, 2003

(收稿日期 2005-09-30)