

·学科进展与展望·

机动车尾气净化催化剂的研究进展

陈耀强 王健礼 史忠华 赵明
林涛 龚茂初 袁书华

(四川大学催化材料研究所, 成都 610064)

[摘要] 此文论述了机动车尾气净化催化剂的科学和技术特征及我国在机动车尾气净化催化剂领域面临的挑战。介绍了作者在汽车、摩托车、压缩天然气汽车等尾气净化催化剂研究方面的进展。

[关键词] 机动车, 尾气净化, 催化材料, 催化剂

1 引言

机动车尾气中含有 HC, CO, NO_x 和颗粒物等污染物, 严重危害人类的健康。汽车尾气净化催化剂能有效地将 HC, CO 和 NO_x 转化为 CO_2 , H_2O 和 N_2 从而消除污染。满足欧Ⅲ及欧Ⅲ以上排放标准(包括欧Ⅳ, 欧Ⅴ, 欧Ⅵ和零排放)的汽油车尾气净化催化剂由密偶催化剂(CCC)和三效催化剂(TWC)组成。其中 TWC 包括的科学问题和技术问题为: (1) 高性能稀土储氧材料的制备科学规律和技术; (2) 耐高温高比表面材料的制备科学规律和技术; (3) 贵金属及助剂的负载规律和技术; (4) 耐久性涂层的制备规律和技术。CCC 包括的科学问题和技术问题为: (1) 耐高温高比表面材料的制备科学规律和技术; (2) 贵金属及助剂的负载规律和技术; (3) 耐久性涂层的制备规律和技术。

柴油车尾气中含有 HC, CO, NO_x 和颗粒物。柴油车尾气净化的技术问题有三个: (1) 尿素-选择还原催化剂(Urea-SCR); (2) 氧化催化剂(DOC); (3) 颗粒物捕集器(PDF)。其中 Urea-SCR 是由燃煤电厂脱硝的 NH_3 -SCR 技术演变而来, 尽管已在欧美国家使用, 但仍存在起燃温度偏高, 催化剂的本征活性不够, 与整车匹配技术复杂和成本高等问题。DOC 催化剂担负着氧化 HC 和 CO, 氧化颗粒物中的可溶性有机物部分(SOF), 部分氧化颗粒物中的碳颗粒, 涂覆在 PDF 表面, 氧化颗粒物和作为 SCR 催化剂的

前级将 NO 氧化为 NO_2 , 增加 SCR 催化剂的性能, 但不能将尾气中的 SO_2 氧化, 如何平衡需要解决。PDF 无论是连续再生还是间断再生均存在一定问题。

压缩天然气(CNG)车分为理论空燃比 CNG 车和稀燃 CNG 车两种, 对于理论空燃比 CNG 车, 排放尾气的污染物种类与汽油车类似, 为 HC, CO 和 NO_x 。其中 CO 和 HC 低于汽油车, NO_x 与汽油车相等或稍高, HC 中 90% 以上为 CH_4 。由于 CH_4 属于最为稳定的 HC 化合物, 其活化和转化困难。表现在 CH_4 的自身氧化反应比一般 HC 化合物的氧化反应难度大; 同时 CH_4 和 NO_x 的偶联反应比 HC 和 NO_x 的偶联反应同样困难得多, 导致 NO_x 的转化难度大。要求尾气净化催化剂的性能明显高于汽油车尾气净化催化剂才能达到排放标准的要求。

对于稀燃 CNG 车, 由于稀燃是 NO_x 的排放本身比较低, 有的已在国Ⅲ排放标准之下, 或者可通过废气再循环(EGR)将 NO_x 降至国Ⅲ排放标准之下, 需要净化的主要污染物为 CH_4 和 CO。由于尾气排放温度偏低, 催化剂存在硫和水蒸气中毒问题, 需发展高性能氧化催化剂。

近年的研究表明, 与柴油车比较, CNG 车尾气中的多环芳烃(PAHs)低于柴油车的 1/50, 甲醛低于 1/20, 颗粒物(PM)低于 1/30, 总毒性低于 1/(20—30)^[1]。基于对尾气排放的研究成果, 欧美国家在城市用 CNG 车(包括公交车和重载货车)取

国家自然科学基金重点项目和国家高技术研究发展计划资助。

代了柴油车^[2,3]以减轻颗粒物对人口密集区公众健康的危害。我国也应考虑这一问题,在城市用CNG车取代柴油车以保证公众的健康。

醇类燃料车和二甲醚燃料车尾气中存在醇,醛,酸等非常规污染物,排放量不大,但毒性大,对催化剂有低温活性等特殊要求。

以上研究表明机动车尾气净化催化剂是高技术密集型产品,需要高水平的基础研究作为支撑,其技术来源于对科学规律的掌握。到目前为止,关于机动车尾气净化催化剂已有3000多项专利和10000多篇论文。如此众多的科学和技术研究成果积累在该领域是少见的,将会对催化学科的发展产生深远的影响。

在汽油车尾气净化催化剂所包含的技术中,高性能稀土储氧材料制备技术是高性能尾气净化催化剂的核心技术和源头技术^[4-7]。没有高性能稀土储氧材料,要制备出具有市场竞争力的汽油车尾气净化催化剂是不可能的。

我国由于以下原因造成了机动车尾气的严重污染:(1)汽车产量快速增长,2006年我国的汽车产量为728万辆,2007年预计达到900万辆;(2)用车保有量巨大,2006年末,我国汽车保有量为4785万辆,低速货车和三轮汽车(农用车)为1400万辆(另有2000万辆不在册),上路行驶的拖拉机1400万辆,摩托车1.1亿辆左右,共计2亿多辆机动车;(3)2003年开始对汽油车的新车安装催化净化器,实施“国II”排放标准。到现在为止,未建立起用车的检测/维护(I/M)制度,未对超过使用期限的催化转化器实施更换,造成大量催化转化器过期的高污染车的存在;(4)我国在目前实际上只是对汽油车的新车实施了排放控制,对摩托车,CNG车和柴油车的控制才刚起步,要见到成效还有待时日,对高污染的农用车,拖拉机和固定源柴油机的排放控制更是任重道远。国家环保部门提供的数据表明,2003年我国的NO_x排放量为280万吨左右,2007年则达到400万吨。所以我国正处于有史以来机动车尾气污染最严重的时期。整个社会对汽车尾气污染的严重危害性认识不足,汽车尾气中的污染物HC,CO,NO_x和颗粒物(PM),排放后通过光化学反应,产生过氧化物和地表臭氧。这6种污染物均具有毒性,其中过氧化物,地表臭氧和PM为致癌致突变物质。过去这些致癌物质在空气中是没有或者很少的,近年来这些致癌物质在空气中的浓度大幅度增加,而空气是人类每时每刻都要呼吸的,其危害可想而知。此

外汽车尾气排放部位低,在人的呼吸带内,人体直接吸入高浓度污染物,因而危害极大。

我国机动车尾气净化催化剂面临着繁重的任务。对于汽油车,摩托车,CNG车和柴油车目前面临的是满足欧III(国III)排放标准催化剂的产业化问题,随后面临的是满足欧IV,欧V,欧VI和零排放标准催化剂研发和产业的建立。此外还有通机尾气净化催化剂。通机包括通用汽油机和通用柴油机,在我国发展很快,产量已达到近1000万台/年并继续快速增长,主要用于出口。随着排放法规的逐渐严格,其尾气必须净化才能满足要求,这是国内催化界的一个机会。预计在“十一五”计划末期,我国的尾气净化催化剂市场份额将达到200亿元以上。如果国内的催化剂的水平上不去,市场份额将会失去。同时在用车催化剂市场国外公司一般是不会进入的,只抓新车的尾气净化是不能解决排放问题的。研究表明20%左右的超标在用车将“贡献”80%左右的排放。所以机动车尾气净化催化剂的研究,对于我国的环境保护,催化学科的发展和国民经济的发展具有重要的作用。

2 催化材料和催化剂的研究进展

在国家自然科学基金重点项目(20333030),国家自然科学基金(20273043)和“863”课题(2006AA06Z347)资助下,四川大学在机动车尾气净化催化剂方面的研究取得如下的进展。

2.1 尾气净化催化反应的特征和对催化剂载体材料的需求

尾气净化催化反应的特征:(1)高温:有时达到1000℃(对汽油发动机而言,柴油发动机的尾气排放温度低)。(2)高空速:30000—100000 h⁻¹(对所有发动机)。很自然地要求催化剂载体材料具有:高比表面,大孔容,高温稳定性。

2.2 高性能稀土储氧材料的研究进展

高性能稀土储氧材料为功能性载体,是机动车尾气净化催化剂的核心技术和源头技术。具体要求为:高比表面,大孔容,低温储氧,高温下稳定。满足不同的排放标准的催化剂对稀土储氧材料的要求是不同的。排放标准越高对稀土储氧材料的要求越高。满足国III排放催化剂的稀土储氧材料的织构和储氧性能为:1000℃老化后,比表面:50 m²/g,储氧量:大于200 O₂ μmol/g(200℃)。下面是研究获得的结果(1000℃老化后):

(1)含Al₂O₃稀土储氧材料(CN1695798):比表

面:100 m²/g, 孔容:0.28 cm³/g 储氧量:300 O₂ μmol/g (200℃测量)

(2) 低铈储氧材料(CN1817447):比表面:70 m²/g, 孔容:0.22 cm³/g, 储氧量:200 O₂ μmol/g (200℃测量)

目前我们正在研发满足“国IV”和“国V”排放标准的稀土储氧材料。

2.3 耐高温高比表面材料的研究进展

耐高温高比表面材料是尾气净化催化剂另一核心技术。具体要求为:高比表面,大孔容,高温下稳定。满足不同的排放标准的催化剂对耐高温高比表面材料的要求是不同的。排放标准越高对耐高温高比表面材料的要求越高。满足“国III”排放催化剂的稀土储氧材料的织构性能:1000℃老化后,比表面:140 m²/g,左右,孔容0.4 cm³/g。下面为我们的研究结果(1000℃老化后):(1) La-Al₂O₃:1000℃水热老化后,比表面:150 m²/g,孔容:0.50 cm³/g。(2) YSZ-Al₂O₃,1000℃水热老化后,比表面:146 m²/g,孔容:0.44 cm³/g。

上述两类催化材料是在进行系统基础研究,获得科学规律的基础上发展出其制备技术的。催化剂的性能很大程度上是靠催化材料的性能来保障的,催化材料达不到上述要求是制备不出合格催化剂的。

2.4 低贵金属三效催化剂的研究进展

汽车尾气净化催化剂的成本主要取决于催化剂的贵金属用量。国外的几家大公司均推出了低贵金属高性能催化剂并投入到我国市场,成为国产催化剂进入市场的壁垒。为此,我们利用在稀土储氧材料和耐高温高比表面材料的优势,研制出系列低贵金属高性能三效催化剂。贵金属含量为0.7 g/L。其性能如表3所示。结果表明,对于新鲜样品,催化剂的CO起燃温度为180℃左右,HC的起燃温度为220℃左右,NO_x的起燃温度为200℃左右,表现出优异的低温活性和三效性能。经1000℃水热老化(模拟8万km寿命)后,HC的起燃温度为280℃左右,仅上升60℃左右,表明抗老化性能优异。

表1 低贵金属催化剂老化前后的催化活性

样品	起燃温度(℃)					
	新鲜样品			老化样品		
	CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
1	171	224	188	209	269	228
2	170	218	192	202	265	235
3	175	226	198	216	276	248

$$Pt + Rh = 0.7 \text{ g/l}$$

表2为与三个国外公司的催化剂样品老化后的催化活性比较。结果表明,老化后HC,CO和NO_x的起燃温度和完全转化温度达到国外最好的催化剂的同等程度。

表2 老化后样品的催化活性比较

项目	HC	CO		NO _x	
	T _{50%}	T _{50%}	T _{90%}	T _{50%}	T _{90%}
国外A公司	320	—	300	—	300
国外B公司	500	—	380	—	350
国外C公司	380	320	350	350	380
四川大学	310	—	300	—	300

2.5 密偶催化剂的研究进展

密偶催化剂是满足欧III及欧III以上排放标准的汽车尾气净化催化剂的重要组成部分。其技术关键是催化剂的低温活性,高温抗老化性和CO的限制转化。研制的密偶催化剂的性能如表3所示。老化后HC的起燃温度仅为230℃,表现优异的抗老化性能。达到国外的同等水平。

表3 密偶催化剂老化后的起燃温度和完全转化温度

反应物	新鲜样品/℃		老化样品/℃	
	T _{50%}	T _{90%}	T _{50%}	T _{90%}
C ₃ H ₈ + CO + NO	230	260	270	300
C ₃ H ₈ + C ₃ H ₆ + CO + NO	200	220	230	250

2.6 摩托车尾气净化催化剂的研究进展

发展了金属载体的表面氧化技术、连接层的制备技术、高性能稀土储氧材料的制备技术、耐高温高比表面材料的制备技术、贵金属及助剂的负载技术、耐久性涂层的制备技术6大技术为基础的满足“国III”排放标准的摩托车尾气净化三效催化剂制备技术。解决了金属载体负载催化剂涂层的脱落问题和催化剂涂层的活性与耐久性问题。所制备的催化剂具有优异的温度特性,空速特性,空燃比特性和抗老化性能。老化后HC的起燃温度为300℃左右,表明抗老化性能优良。已与整车厂完成了80多款车的“国III”排放标准匹配并形成批量供货。表4为部分整车匹配结果。表明催化剂性能优异,能很好满足国III排放标准的需求。

表4 部分摩托车国III标准匹配结果

	CO (g/km)	THC (g/km)	NO _x (g/km)
国III排放限值	2.000	0.800	0.150
DY125-36A(太阳)	0.910	0.170	0.080
大龟王125(峰光)	1.304	0.087	0.023
三雅150B09踏板车(加高速循环)	0.43	0.12	0.03

2.7 压缩天然气汽车尾气净化催化剂研究进展

在天然气汽车尾气中排放的NO_x,CO和未完

全燃烧的 CH_4 (一种温室效应比 CO_2 强得多的气体), 并且 NO_x 的排放高于汽油车。故压缩天然气汽车尾气必须净化。但在低温下氧化甲烷, 因其起燃温度比其他烃类高而不容易完全氧化^[8]。用来净化汽油车的三效催化剂不能同时氧化天然气汽车尾气中的所有烷烃和还原 NO_x ^[9], 达不到净化的目的, 必须开发新的催化剂。

(1) 理论空燃比 CNG 车

理论空燃比操作的 CNG 车的尾气净化催化剂已通过了 CNG 排放的欧 III 排放标准检测, 结果为表 5 所示。

表 5 偶催化剂在 JETTA-MTCNG 车上的排放测试结果

	CH_4 (g/km)	CO (g/km)	NO_x (g/km)
EUIII	0.200	2.300	0.150
EUIV	0.100	1.000	0.080
Testing results	0.095	1.148	0.065

结果表明, CH_4 和 CO 的排放值仅为欧 III 排放标准的一半左右, 与欧 IV 排放标准相近。 NO_x 排放值仅为欧 III 排放标准的 1/3 左右, 低于欧 IV 排放标准。

(2) 稀燃 CNG 车

稀燃 CNG 车尾气净化催化剂在 5.6 L 排量发动机主机通过“国 III”排放标准检测。结果为: CO : 0.07 g/kWh, CH_4 : 1.03 g/kWh。

由于 CNG 车尾气净化的难度远大于汽油车, 上述研究进展对我国压缩天然气汽车“国 III”排放标准的实施具有重要的意义。

2.8 柴油车的尾气净化

柴油车尾气净化的主要技术为 Urea-SCR, DOC, EGR 和 PDF。在实施“国 III”和“国 IV”排放标准阶段, 根据排量和控制系统的具体情况选择一种, 两种或三种使用。在机动车尾气净化技术中, 柴油车尾气净化无疑是技术最为复杂, 成本最高的。下面为 SCR 催化剂和 DOC 的研究结果。

表 6 为新研制的含锰 SCR 催化剂的性能, 起燃温度降到了 150℃ 以下, 转化率明显提高, 这对于提高 SCR 催化剂的性能极为重要。此外研发成功了 DOC。

表 6 含锰催化剂的 SCR 性能

Samples	T_{50} (℃)	T_{90} (℃)	最大转化率(%)
Mn/Ti	148	207	99
Mn, Ce/Ti	128	185	98
Mn, Fe/Ti	115	160	100

2.9 产业化进展

在国家自然科学基金重点项目(20333030), 四

川省科技攻关项目和国家自然科学基金面上项目(20273043)的资助下, 四川大学在满足欧 III 排放标准的汽油车尾气净化催化剂的高性能稀土储氧材料的制备科学规律和技术、耐高温高比表面材料的制备科学规律和技术、贵金属及助剂的负载规律和技术、耐久性涂层的制备科学规律和技术 4 大技术为基础的三效催化剂的制备技术, 和以耐高温高比表面材料的制备科学和技术、贵金属及助剂的负载规律和技术、耐久性涂层的制备规律和技术 3 大技术为基础的密偶催化剂的制备科学和技术方面取得了全面突破, 在机动车尾气净化催化材料和催化剂领域取得了一系列重要的科学创新, 在催化材料和催化剂方面已形成 5 项发明专利^[10-14]。其中高性能稀土储氧材料两项, 耐高温高比表面材料一项, 密偶催化剂一项和三效催化剂一项, 涉及机动车尾气净化催化剂的全部技术领域。在基础科学规律的掌握和催化剂制备技术两方面与国外同行处于同等水平。在此基础上, 我校与四川中自科技有限公司合作成立了四川中自尾气净化有限公司。建立了高性能稀土储氧材料生产线, 耐高温高比表面材料生产线和机动车尾气净化催化剂生产线。这是国内具有自主知识产权, 技术配套, 与国外公司处于同等水平的生产线。已批量向整车厂和主机厂提供汽油车, 摩托车, 压缩天然气汽车, 柴油车和通机尾气净化催化剂。

参 考 文 献

- [1] Baldassarri L T, Battistelli C L et al. *Sci Total Environment*, 2006, 355: 64-77.
- [2] Gelin P, Primet M, *Appl Catal*, 2002, B 39: 1-37.
- [3] Liotta L F et al. *Appl Catal*, 2006, B 66: 217-227.
- [4] Gilbert B, Eric Q. Composition based on cerium oxide or on cerium and zirconium oxides, in the extruded form, process for the preparation thereof and use thereof as catalyst, U. S. P6506705, 2003.
- [5] Cuif P, Keyer S et al. Cerium oxides, zirconium oxides, Ce/Zr mixed oxides and Ce/Zr solid solutions having improved thermal stability and oxygen storage capacity. U. S. P6133194, 2000.
- [6] Bonneau L P et al. Composition based on ceric oxide, preparation and use, U. S. P 5928619, 1999.
- [7] Catherine H, Thierry S, Support composition based on cerium oxide, a zirconium oxide and a scandium or rare earth oxide and use for treating exhaust gas, U. S. P. 6358880, 2002.
- [8] Siewart R M, Mitchell P J. *European Patent 0468556 A1*, 1991.
- [9] Tabata T, Baba K, Kawashima H. *Appl Catal*, 1995, B 7: 19.
- [10] 龚茂初, 陈耀强, 许清怀等. 高温下保持高比表面氧化铝及其制备方法, 中国发明专利, ZL001128872. 8.

- [11] 吕臻, 陈耀强, 龚茂初等. 铈锆铝基储氧材料及其制备方法, 中国发明专利, CN1695798.
 [12] 陈耀强, 龚茂初, 王敏等. 低铈型储氧材料及其制备方法, 中国发明专利, CN1817447.

- [13] 陈耀强, 郭家秀, 龚茂初. 高性能低贵金属三效催化剂, 中国发明专利, CN1824384.
 [14] 陈耀强, 龚茂初, 赵明. 密偶催化剂, 中国发明专利, CN1799689.

DEVELOPMENT OF VEHICLE EXHAUST GAS CLEANING CATALYSTS

Chen Yaoqiang Wang Jianli Shi Zhonghua Zhao Ming
 Lin Tao Gong Maochu Zhao Min Yuan Shuhua
 (Institute of Catalytic Material Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract Characteristics of science and technology as well as future trends of vehicle exhaust gas cleaning catalysts are analyzed. Challenges in the development of new vehicle exhaust gas cleaning catalysts in China are discussed. The development in vehicle exhaust gas cleaning catalysts made by authors are given.

Key words Vehicle, Exhaust gas cleaning, Catalytic material, Catalysts

·资料·信息·

科学基金重大项目“超常条件下材料凝固理论研究”通过结题验收

由西北工业大学、清华大学、哈尔滨工业大学、山东大学和中国科学院金属研究所等单位共同承担的国家自然科学基金重大项目“超常条件下材料凝固理论研究”经过4年的运行,于2007年10月通过了结题验收。

验收专家组认为该项目高质量地完成原定计划,并取得了创新性研究成果,达到预期目标,有些方面有所拓展。该项目以金属材料为研究对象,开展了以高过热、深过冷、无容器和超高温梯度为主要特征的超常条件下的凝固理论研究,主要进展如下:

1. 采用分子动力学方法研究了过冷液体形核过程中的微观结构演化,计算了 Au-Cu、Ti-Al、Ni₃Al 和 Ni₂TiAl 合金熔体的比热和密度等热物理性质,为相关实验研究提供了基础数据。基于液态金属 X 射线衍射实验提出了“熔体纳米晶粒”模型,同时建立了一种液态金属磁化率测定方法并研究了 Sn-Bi 和 Cu-Sn 合金的结构与磁化率关系。

2. 建立了高梯度亚快速定向凝固实验平台。提出了高梯度亚快速定向凝固中非平衡溶质分配模型,建立了不同凝固条件下包晶合金组织选择图,揭示了包晶合金定向凝固的初始过渡区组织演化规律和带状组织形成条件,并实现了 Nd₂Fe₁₄B 晶体择优取向的主动控制。实现了包晶合金定向凝固的共生生长,通过相场模拟方法和实验研究揭示了包晶合金定向凝固过程中组织变化规律。

3. 实现了 Fe-B 和 Ni-Si 共晶合金的超过冷,观察到当过冷度很大时 α -Ni 相呈小平面生长而共晶组织再次转变为规则层片状,并揭示了亚稳共晶取代稳态共晶的动力学条件。建立了 Fe-Ni 单相、Ti-Al 包晶和 Ni-Si 共晶合金中亚稳相选择图,并根据瞬态形核理论预测亚稳相的形成。观察到深过冷条件下 Fe-Ni 单相合金中亚稳枝晶核的出现促使 γ 相发生极为显著的粗化。

4. 根据 1551 原子构型设计大块非晶合金成分的思路,制备出 Co-Fe-Hf-Ti-Mo-B 系新型铁磁性大块非晶合金,揭示了多元大块非晶合金熔体中的“界面能”对非稳态形核的影响及偏晶合金快速凝固过程中形核特性和液滴扩散场间相互作用。

5. 系统地测定了液态 Ni-Sn、Ni-Si 和 Fe-Cu-Si 等合金的表面张力和比热随过冷度变化规律,并计算了其它相关热物理性质,为快速凝固理论研究提供了重要基础数据。揭示 Ni-Cu-Si 和 Ni-Cu-Fe-Co-Sn-Ge 等多元单相合金中快速枝晶生长的动力学。确定了 Ag-Cu-Sb 等三元共晶的相组成,揭示了初生相、二元共晶和三元共晶在深过冷条件下的竞争生长机制。观察到在自由落体条件下 Fe-Cu-Si 和 Co-Cu-Ge 等三元包晶合金发生亚稳相分离,并且在适当的过冷和冷速范围内形成多层壳核组织。

(工程与材料科学部 车成卫 供稿)