

海外纵横

汽车催化转化器及催化剂技术的发展

王丽琼 冯长根 王亚军 王大祥
(北京理工大学机电工程学院,北京 100081)

随着社会、经济的飞速发展,环境资源不断被开发和利用,人类赖以生存的环境不断受到破坏和污染,而其中汽车尾气对大气的污染已成为除煤烟型大气污染之外的又一大气污染源。随着我国城市现代化的建设和发展,汽车的增长速度远高于国民经济的发展速度,汽车数量的增加,意味着汽车的排放污染将日益恶化,汽车排气污染占空气污染源的比例逐步增大。因此,保护环境成为当今世界经济可持续发展战略的重要组成部分,研究降低汽车尾气排放污染技术成为 21 世纪的热门课题之一。

目前汽车排气污染及净化问题已引起了各国政府的高度重视。国外在这方面的研究起步较早,人们从多种渠道研究和探索控制汽车尾气排放污染的方法和手段。汽车排放污染的净化手段主要分为前处理技术、机内净化和机外净化。前处理技术主要是寻找和研究燃油添加剂和清洁燃料,以提高燃油的质量和性能,从而达到降低排放的目的;机内净化是改善发动机燃烧状况,降低有害物质的生成;而机外净化则是通过安装热反应器、二次反应器、催化转化器、电晕处理器等装置对排出的气体进行二次处理或净化。近几年相继出现了双燃料、液化石油气、乙醇汽油等新型清洁燃料,发动机电喷技术也在不断改进和完善。尽管如此,仅仅依靠燃料和发动机的改进,完全达到排放标准仍然是很困难的。因此,机外净化手段即安装汽车排放后处理装置——催化转化器仍然是当今世界控制汽车排放的有效措施之一。

1 汽车催化剂的结构与作用

汽车催化剂主要由 4 部分构成:载体、涂层、助剂和贵金属,它们构成了催化剂的有机整体。

目前载体基本采用具有纵向气流通道的整体式蜂窝结构即蜂窝陶瓷载体。由于其排气阻力小,机械强度大,热稳定性好,耐冲击等性能而被广泛用作车用催化剂的载体(基体)。以美国康宁公司生产的载体为代表。由于载体比表面积尚不能满足催化剂的要求,通常在载体表面涂覆一层涂层,可使载体的比表面积提高几十倍。理想的涂层可使催化剂有合适的接触面积和孔结构,改善催化剂的活性和选择性,保证助剂活性组分的分散度和均匀性,提高催化剂的热稳定性,同时还可节省活性组分的用量,降低成本。因此涂层的组分、制备方法、涂覆量、涂层与载体及助剂的结合强度、涂层的孔结构和耐高温性能都与催化剂的性能密切相关。

助剂多由碱金属、碱土金属和过渡金属等的氧化物组成,尽管它并非活性组分,但它可起到辅助催化的作用。合适的加入量可改善催化剂的性能,提高催化剂的活性、选择性和寿命,减少贵金属的用量。通常助剂分为两种类型,一种为电子性助剂,起改变催化剂电子结构、表面性质和对反应物分子的吸附能力,降低反应的活化能,提高反应速度;另一种为结构性助剂,增加催化剂的结构稳定性,以此提高催化剂的寿命和稳定性。助剂大多数是金属氧化物的混合物。助剂的作用不是各组分的单独作用的简单加和,而是各组分协同作用的结果。因此,加入的助剂种类、各组分的比例及加入量直接影响其辅助催化作用的效果,并有效地降低贵金属的用量,降低催化剂的成本。同时,在涂覆过程中还应考虑助剂与涂层、活性组分的结合强度和匹配效果。

主催化剂(活性组分)以贵金属为代表,其作用是参与气、固反应,为反应提供特定的活性部位或活性中心。因此,理想的加入量、孔结构和分散度有助

收稿日期:2002-04-18

作者简介:王丽琼,女,1959年生,博士,副教授,主要从事环境工程治理和应用化学及含能材料的应用研究;冯长根,男,1953年生,博士,教授,博导,学科带头人,中国科协副主席,主要从事化学工程与精细化工方面的研究。

于有限的贵金属最大限度地发挥其催化作用和效果。

2 国外汽车催化剂技术的发展概况

汽车催化剂技术的研究,国外可追溯到20世纪20年代。美国通用汽车公司的Hopcalite型催化剂是最早的产品,但因易磨损、潮解和SO₂中毒而未被应用。汽车催化剂的真正应用是在70年代的美国,欧洲直到90年代初才开始使用催化剂。自80年代以来,全球已安装了5亿多个汽车催化器,并且从90年代开始,年需求量已增至约5 000万个,产品主要来自美国的Engelhard、Allied Signal、Johnson Matthey公司和德国的Degussa公司。

美国是研究和治理汽车尾气排气最早的国家,日本和德国紧随其后。表1列出了60年代以来,西方国家有关汽车催化剂研究的发明专利。表2是国外有关汽车催化剂研究在中国申请的专利统计。这足以说明西方国家在催化剂研究方面的悠久历史和水平。

表1 国外有关汽车催化剂研究的专利统计

国别	年份	专利数
美国	1969	5
	1991	1
	1992	2
德国	1969	1
英国	1974	1
	1992	1
日本	1984	1
	1985	2
	1988	2
	1992	1

表2 国外有关汽车催化剂研究在中国申请的专利统计

国别	年份	专利数
美国	1986	1
	1988	1
	1994	2
德国	1990	1
	1994	1
	1996	1
法国	1996	1
日本	1996	2

从催化剂研究的阶段看,60~70年代,催化剂主要为氧化型催化剂,活性组分以铂或钯为主。氧

化型催化剂主要是针对汽车排气中的CO和HC的净化。随着排放法规的不断严格,即对NO_x的排放的限制更为严格,这种催化剂逐渐被三效催化剂所取代。70年代末,出现了铂/铑双金属催化剂,并出现了双床催化剂和三效催化剂;到了80年代中期,新一代Pt/Rh/Pd三效催化剂又应运而生。三元催化剂多以贵金属为活性组分。由于催化剂市场逐步扩大,催化剂的需求量在不断增加,而贵金属的价格昂贵,资源有限,因此减少贵金属用量成为研究的重点。三效钯催化剂的出现为解决贵金属资源匮乏、价格昂贵等问题找到了一条捷径。

有关汽车催化剂研究的文章,据查阅到的88篇文献结果表明,有关氧化型催化剂方面的研究有7篇,有关载体的研究有9篇,有关NO_x的还原研究有10篇,有关三效催化剂研究的有35篇,有关钙钛矿型催化剂的研究有6篇,有关催化净化理论研究的有10篇,有关催化剂失活研究的有5篇,有关催化转化器的研究有6篇。

国外的汽车催化剂研究历史长,研究面广,研究水平高,表3列出了美国汽车用催化剂的研究进展和相应的排放标准。

表3 美国汽车用催化剂研究进展及相应的排放标准

年代	催化剂特点	采用的排放标准
20世纪60年代	颗粒状氧化型催化剂	1968年标准
		CO:0.015 HC:2.7 × 10 ⁻⁵
70年代	调整期整装式催化剂	1975年标准
		CO:9.32 g/km HC:0.25 g/km NO _x :0.93 g/km
80年代	TWC少贵金属净化NO _x	1983年标准
		CO:2.11 g/km HC:0.25 g/km NO _x :0.62 g/km
90年代	金属载体加热技术(未普及)	1994年标准
		CO:2.11 g/km HC:0.155 g/km NO _x :0.25 g/km
21世纪	ULEV车,代用燃料电动汽车	2004年标准
		CO:1.06 g/km HC:0.078 g/km NO _x :0.124 g/km

德国迪高沙公司(Degussa Metals Catalysts Cerdec)在2000年6月北京国际汽车工业展览会上介绍了他们在催化剂研究方面所取得的进展,并对小型汽车用纯Pd、Pd/Rh和Pt/Rh型催化剂进行了对比研究,结果表明,提高催化剂排放标准的主要措

施是增大贵金属的用量。就 Pt/Rh/Pd 型三元催化剂而言,达到欧洲 III 号标准的催化剂其贵金属含量为 2.47 g/L,而满足欧洲 IV 号标准的催化剂其贵金属含量高达 5.297 g/L。除此之外,他们认为,选择优良的贮氧剂(OSC),改善涂层的性能和采用双层催化剂,优化贵金属的分布,也是提高催化剂热稳定性和 NO_x 转化率、改善催化剂性能的重要技术途径。据介绍,采用双层技术和加入 CeO 和 ZrO 等贮氧剂,可以使 Pd/Rh(11/1)型催化剂达到欧洲 IV 号标准。目前这些催化剂尚处在研究开发阶段。

福特(Ford)汽车公司的全钯催化剂,在经受 1 200℃的热冲击后,其活性依然良好。

Engelhard 公司研究出内层低温活性好,外层高温性能好的双层单 Pd 催化剂,但这种催化剂中的 Pd 对 S、Pb 比较敏感,富燃下 NO_x 的转化率较低。

有关稀土元素(如铈)在三元催化剂中的作用的研究在国外也倍受关注。它有多种作用,可起到稳定涂层和催化剂、提高催化活性、并具有储放氧和促进 CO 变换反应等作用。稀土氧化物催化剂对 CO、HC 的转化活性很高,热稳定性好,抗热冲击和抗铅中毒能力强;但低温活性较差,空燃比特性和对 NO_x 的还原性不够好,因此距实用化还有较大的距离。

对于用作催化剂的支撑体——载体,最早为粒状,以后出现了以康宁公司为代表的蜂窝陶瓷载体(Gulati,1991)。到了 90 年代,又出现了金属载体。金属作为载体的优点是起燃速度快、机械强度高、比表面积大、传热性能好和物理性能良好。这是为适应汽车冷起动排放的需要和应用于电加热催化剂的一种载体。但目前市场上使用的多为堇青石蜂窝陶瓷作为车用载体。

3 国内催化剂技术的发展概况

与发达国家相比,我国机动车排放污染控制起步较晚,研究水平比较落后。我国汽车催化剂的研究始于 20 世纪 70 年代。到目前为止,研究催化剂的院所几十家,已获国家专利 20 余项。最初研究的多是氧化型催化剂(二元催化剂),只适用于 CO 和 HC 的氧化处理。催化剂的主要活性组分为铂和钯,还有稀土催化剂、复合氧化物催化剂和含稀土的钙钛矿型催化剂。

由于国家排放标准对大气中 NO_x 限量的逐渐严格,二元催化剂已经不能满足新的排放标准的要求,便开始了三元催化剂技术的研究工作。目前尽管研究三元催化剂的单位不少,但真正达到国家标

准的、满足国内市场要求的催化转化器产品尚很少。有的还处于实验室研究阶段或未能实现批量化生产。因此,现阶段我国的大多数催化剂和催化转化器主要依靠进口。

我国的汽车排放法规建立得比较晚,1983 年开始颁布汽车排放标准,基本上是在参考欧洲、美国和日本排放法规的基础上制定出来的,主要参照欧洲体系。我国现行的轻型汽车排放标准只相当于欧洲 80 年代后期的水平,按照机械工业(局)司 1980069 号文件的规定,2002 年我国的轻型汽车排放标准将达到欧洲 I 号标准。北京市的地方性排放法规 DB11/105—1998 的规定要严于国家标准,并分两个阶段实施,第一阶段即 1999~2003 年执行欧洲 I 号标准,从 2004 年将率先达到欧洲 II 号水平,与国际水平接轨。

随着我国经济的不断增长,我国机动车的保有量增长速度很快,年增长率近 15%。据 1998 年统计,我国的汽车保有量已超过 1 520 万辆,预计 2002 年将达到 2 000 万~2 100 万辆,2010 年将突破 4 000 万~5 000 万辆。仅北京的机动车保有量就以 17.4% 的平均增长速度增长。而且轻型汽车的比例不断增加,因此轿车的排放控制将成为今后的防治重点。

中国汽车催化剂的市场前景广阔,除了新车外,在用车的改造工作量也很大。很显然,中国的汽车产业,催化剂完全依赖于进口是不行的,必须研究出适合自己的催化剂。改进催化剂组分和制备工艺,改善催化剂的耐高温性能,抗中毒性能,提高 NO_x 的转化率是今后催化剂研究的关键和重点。同时应加强与汽车生产厂家的联系与合作,加快催化剂研究的进程,使之尽快达到实用化水平。

对于汽车排放污染控制,政府不仅要制定相应的政策和法规,还要制定相应的实施办法予以干预和监督,同时应增大投资力度,支持催化剂和催化转化器的研制、开发工作,使催化剂市场逐步正规化,使国产催化转化器尽快地进入应用阶段。

汽车排放污染的控制技术不仅仅限于催化剂技术的研究,而且还与燃料的性能、汽车发动机的性能以及与发动机的匹配状况密切相关。

就燃料而言,除采用无铅汽油外,近年来又出现了代用燃料、清洁燃料、氢燃料和乙醇燃料等,这大大改善了汽车的排放污染。但所有这些燃料均不能取代催化剂,汽车排放要达到欧洲 II 号标准,安装催化转化器仍然是必不可少的。■