

催化剂中贵金属与汽车排放关系的研究

姚 慧, 杨惠玲

(中国汽车技术研究中心, 天津 300300)

摘 要: 对 451 辆国 5 轻型汽油耐久封样车辆的贵金属进行统计分析, 比较部分车辆排放数据与贵金属关系。结果表明: 目前国 5 轻型汽油车催化器多采用 4 种形式的载体单元分布模式, 催化剂多采用 Pd/Rh 贵金属组合形式, 贵金属总含量为 5~162 g/ft³, 使用 Pd/Rh 贵金属比例多在 6:1 至 16:1 的区间范围内。适当的贵金属含量和比例可以更有效的降低尾气排放。

关键词: 环境工程学; 贵金属; 排放; 含量; 比例

中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)S1-0134-05

A Study on the Correlation Between the Precious Metal in Catalysts and Vehicle Emission

YAO Hui, YANG Huiling

(China Automotive Technology and Research Center, Tianjin 300300, China)

Abstract: The precious metals of 451 gasoline vehicles which finished the durable tests and followed the national emission standards V were analyzed, and the correlation between the emission data of some vehicles and precious metals was compared. The results showed that: so far the catalytic converters of gasoline vehicle followed the national emission standards V used four forms of carrier unit distribution pattern. The combination of Pd/Rh were used frequently. The total content of precious metals were 5~162 g/ft³. Pd/Rh proportion were 6:1 to 16:1. Appropriate precious metal content and proportion could be more effective to reduce emissions.

Key words: environmental engineering; precious metal; emission; content; proportion

汽车排放是城市空气污染的主要贡献者。三元催化转化器作为有效控制汽车尾气的装置之一, 对机动车排放污染的控制起到至关重要的作用。三元催化转化器通常以铂、钯、铑等贵金属元素作为其活性成分, 其中铂、钯主要对 CO、HC 起催化氧化作用, 铑主要对 NO_x 起催化还原作用^[1]。其中贵金属的含量和比例是影响三元催化转化器催化性能的主要因素。

本文通过对 451 辆国 5 轻型汽油耐久^[2]封样车辆的贵金属进行分析, 并选取部分车辆排放信息进行研究, 分析贵金属与排放的关系。

1 催化剂贵金属分布

1.1 催化器载体单元分布

车载催化转化器根据其载体单元个数进行分类, 大体有以下 4 种类型: 含有 1 个催化单元的单级催化转化器; 含有 2 个催化单元的催化转化器, 包括前后两级类型和左右两级类型; 含有 3 个催化单元的催化转化器, 包括 2 个前级和 1 个后级类型, 或 3 个催化器串联类型; 含有 4 个催化单元的催化转化器, 基本是左右 2 个排气管各包含 1 个前后级的催化转化器。

此次抽检的 451 辆车全部为汽油车, 其中含有 1 个催化单元的汽车有 64 辆, 含有 2 个催化单元的汽车有 257 辆, 含有 3 个催化单元的汽车有 34 辆, 含有 4 个催化单元的汽车有 96 辆。可以看出含有 2 个催化单元是目前比较常见的催化模式。

1.2 催化剂贵金属种类分布

对于车辆所用催化剂贵金属的种类, 以往的车辆催化理论是使用铂和钯作为氧化反应的催化剂, 铑作为还原反应的催化剂, 最早车辆使用的催化剂均含有铂、钯、铑 3 种元素。据相关研究资料显示, 作为汽车三元催化器中对汽车尾气中的 HC 和 CO 起到催化其氧化反应的催化剂, 钯对尾气中氧化反应的催化转换效率要明显高于铂, 再加上贵金属钯的价格要比贵金属铂低很多, 因此, 作为催化器中氧化反应的催化剂, 贵金属钯从催化效果上和成本上都要优于贵金属铂, 这也是催化器中所使用的贵金属铂要少于贵金属钯的主要原因。根据统计数据显示, 汽油车催化剂多采用 Pd/Rh 的贵金属组合形式, Pt/Pd/Rh 的贵金属组合形式也存在, 数量相对较少。多单元催化器中前级多采用 Pd/Rh 的贵金属组合形式, 后级多采用 Pt/Rh 的贵金属组合形式。钯对热稳定性较好, 但抗中毒能力不如铂, 高温中易烧结, 抗 S 性能差^[3-4], 所以以铂元素为主。此次 451 辆车中, 采用 Pd/Rh 的贵金属组合形式的共有 368 辆, 采用 Pt/Pd/Rh 的贵金属组合形式的共有 83 辆, 如图 1 所示。

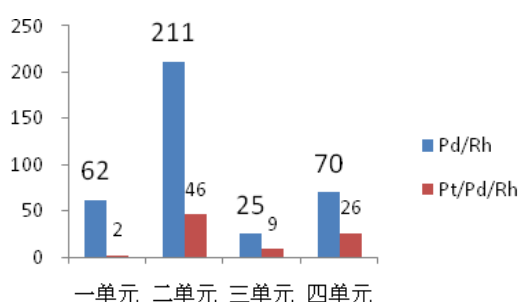


图 1 催化剂贵金属种类分布

Fig.1 Species distribution of precious metal catalysts

1.3 催化剂贵金属含量分布

根据催化单元数目统计, 含有 1 个催化单元的车辆贵金属总含量的分布区间主要是 5~119 g/ft³; 含有 2 个催化单元的车辆贵金属总含量的分布区间主要是 10~113 g/ft³; 含有 3 个催化单元的车辆贵

属总含量的分布区间主要是 34~162 g/ft³; 含有 4 个催化单元的车辆贵金属总含量的分布区间主要是 25~128 g/ft³。

从催化器中贵金属总含量的分布区间可以看出, 含有 1 个催化单元的催化器和含有 2 个催化单元的催化器中贵金属总量的分布区间基本相同, 这是由于这 2 种催化器在汽车排气系统中所起的作用和与发动机排气口之间距离都比较相似。

含有 3 个催化单元的车辆, 基本上是采用 2 个前级单元和 1 个后级单元配套模式。2 个前级单元大多封装在 1 个歧管催化器中, 其目的与 2 个催化单元的前级催化器作用相同。含有 4 个催化单元的车, 基本由左右 2 个排气管路构成, 每个排气管路又由前后 2 个载体构成。

除了 1 个催化单元的催化器, 基本都可分为含有前后两级的催化器。分别统计其前级与后级的贵金属含量分布。以含有 2 个催化单元的车辆为例, 分别统计每辆车前级贵金属总含量和后级贵金属总含量的分布, 其中前级贵金属总含量区间主要是 21~220 g/ft³, 后级贵金属总含量区间主要是 2~90 g/ft³。

前级的贵金属总含量普遍大于后级贵金属总含量, 且前级贵金属总含量的分布区间也较后级贵金属总含量的分布区间大, 这是由于前级催化器区别于后级催化器的独特作用所造成的。在汽车启动的前期, 催化器温度在逐步升高, 但还没有达到起燃温度, 使得该段时间内汽车排放污染物明显多于汽车运行的其它时间的污染物排放量。前级催化器距离发动机排气口更近, 催化器温度上升更快, 能够在更短的时间内达到起燃温度, 所以采用更高贵金属总含量的前级催化器则能够强化在汽车冷启动阶段催化器对污染物的转化效果, 从而降低车辆的整体排放量。

1.4 催化剂贵金属比例分布

汽车催化器中贵金属种类、含量、载体和涂覆方式等特性都会对汽车整车的排放量都很大的影响, 特别是贵金属比例的调配非常重要。一个适当的比例不但可以使排放达标, 且有效降低贵金属添加量, 使其以最优的配比达到最好的效果。

汽油车主要是以 Pd/Rh 元素为主, 部分车辆会适当添加铂元素。铂、钯、铑 3 种活性组分的单金属和复合金属的活性为:

氧化 CO、HC: Pt/Rh=Pd/Rh>Pd>Rh>Pt;

还原 NO_x: Pt/Rh≥Pd/Rh>Rh>Pd>Pt。

综合考虑,大多数载体采用 Pd/Rh 贵金属组合方式。表 1 中统计了抽检的 451 辆车的 Pd/Rh 比例,可以看出,大多数汽油车倾向使用 Pd/Rh 比例在 6:1 至 16:1 的区间范围。

表 1 汽油车催化剂贵金属比例分布

Tab.1 Proportional distribution of precious metals in gasoline vehicles catalyst

1 个催化单元		2 个催化单元		3 个催化单元		4 个催化单元	
Pd:Rh	车辆数	Pd:Rh	车辆数	Pd:Rh	车辆数	Pd:Rh	车辆数
1:1	1	1:1	1	4:1	2	3:1	1
5:1	1	3:1	6	5:1	5	4:1	1
7:1	6	4:1	12	10:1	1	5:1	8
8:1	2	5:1	4	12:1	3	6:1	3
9:1	2	6:1	27	13:1	1	7:1	3
10:1	3	7:1	15	14:1	5	8:1	4
11:1	6	8:1	24	15:1	3	9:1	3
12:1	9	9:1	29	17:1	3	11:1	6
13:1	4	10:1	14	20:1	1	12:1	9
14:1	13	11:1	12	21:1	2	13:1	15
15:1	1	12:1	16	27:1	1	14:1	1
16:1	4	13:1	11	29:1	1	15:1	4
18:1	1	14:1	19	31:1	1	16:1	15
19:1	6	15:1	7	33:1	1	17:1	1
22:1	1	16:1	11	45:1	1	18:1	4
24:1	1	17:1	7	52:1	1	19:1	3
28:1	1	18:1	5	133:1	1	21:1	2
41:1	1	19:1	16	-	-	22:1	3
-	-	20:1	4	-	-	23:1	1
-	-	22:1	3	-	-	24:1	1
-	-	23:1	5	-	-	27:1	3
-	-	24:1	1	-	-	32:1	3
-	-	25:1	1	-	-	33:1	1
-	-	26:1	1	-	-	-	-
-	-	27:1	1	-	-	-	-
-	-	30:1	3	-	-	-	-
-	-	36:1	1	-	-	-	-
-	-	66:1	1	-	-	-	-

2 贵金属与排放的关系

我国轿车级别的划分是根据排量的大小来决定的。微型轿车的排量小于等于 1.0 L; 普通级轿车的排量在 1.0~1.6 L 范围内; 中级轿车的排量在

1.6~2.5 L 范围内; 中高级轿车的排量在 2.5~4.0 L 范围内; 高级轿车的排量则大于 4.0 L^[5]。

由于车辆型号不同,所使用的催化器的贵金属含量也不同,虽然贵金属含量的使用也会受到其他技术因素的限制,但为统计贵金属与排放关系的一般规律,随机选取 100 量不同品牌不同排量的抽检车进行统计,并研究其贵金属与排放的关系。

2.1 相同排量的贵金属含量及比例比较

按照排量划分轿车类型比较结果,如表 2。

表 2 不同排量贵金属含量及比例范围

Tab.2 The content and proportion of different displacement of precious metals

车辆类型	排量/L	贵金属总量/(g/ft ³)	Pd:Rh 比例
普通轿车	1.0~1.6	40~70	(13~15):1
中级轿车	1.6~2.5	30~70	(9~14):1
中高级轿车	2.5~4.0	70~90	(9~15):1

从表 2 中可以看出,普通轿车与中级轿车贵金属总量范围相近,但普通轿车的 Pd/Rh 比例却高于中级轿车,说明在相同的贵金属总量下,中级轿车要添加的铑含量要比普通轿车多。而中高级轿车在含量上明显高于普通轿车和中级轿车。所以可以判定,排量越大所需要的贵金属越多,排量越大所需要的 Pd/Rh 比例越低。

2.2 相同排量不同贵金属含量的排放比较

根据抽样的车辆信息发现,同样排量下,不同的车型配备不同贵金属含量的催化转化剂,达到的排放数据区别较大。为了研究贵金属与排放之间的规律,分别研究相同排量下含有相同贵金属比例但含量不同的两辆车及含有相同贵金属含量但比例不同的 2 辆车,比较这 4 辆车在 160000 km 整车耐久试验^[1]的排放数据,每 10000 km 记录一次排放数据,分别比较 CO、THC、NMHC、NO_x、CO₂ 这 5 种排放物的数据。

2.2.1 相同排量且贵金属比例相同的车辆排放比较

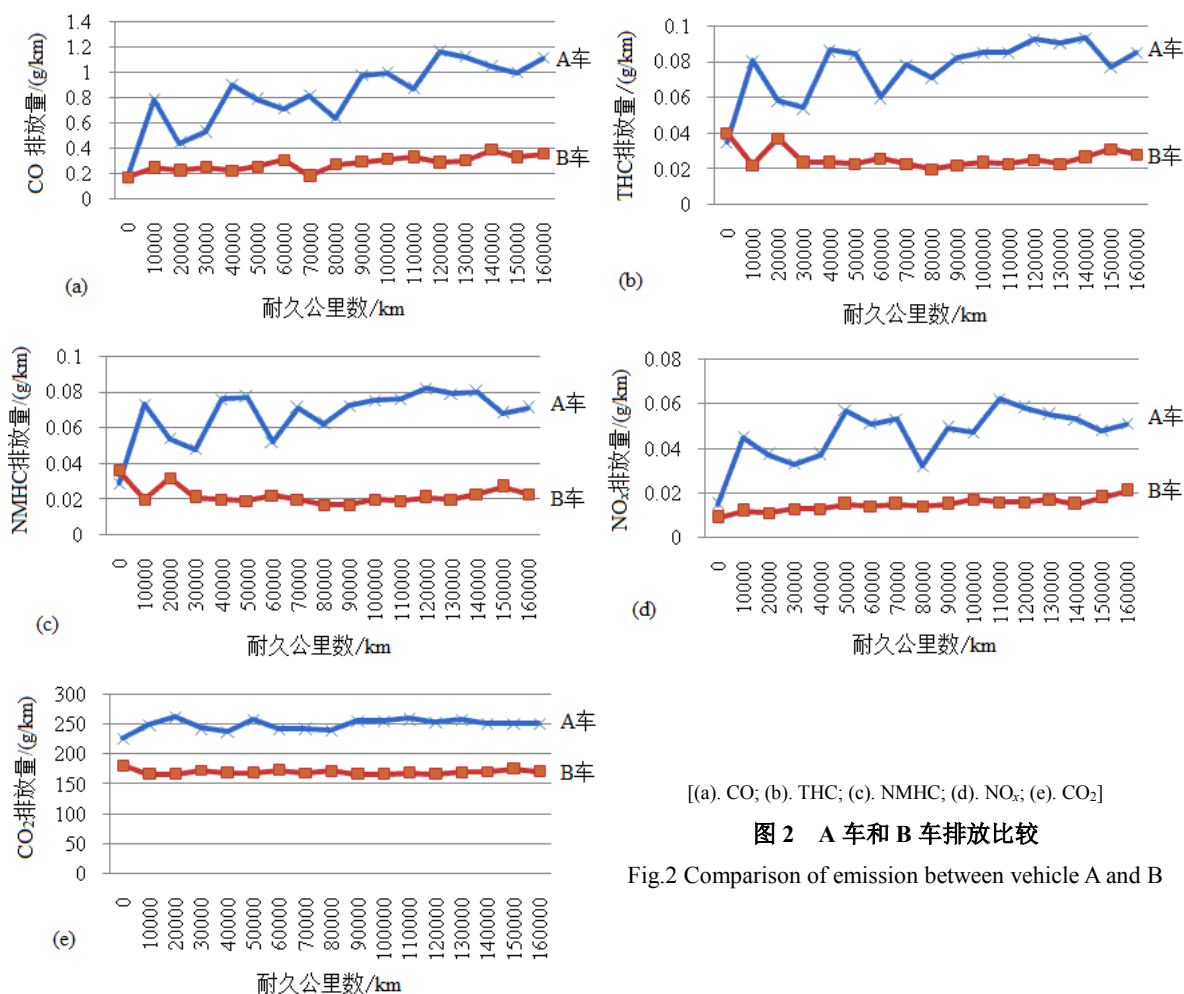
选取排量均为 1.998 L 的 A、B 两辆车,其贵金属 Pt:Pd:Rh 比例均为 0:14:1,其信息如表 3。

表 3 A 车和 B 车信息

Tab.3 Vehicle A and B information

车辆编号	排量/L	贵金属比例 Pt:Pd:Rh	贵金属总量/(g/ft ³)
A	1.998	0:14:1	44.12
B	1.998	0:14:1	66.08

其 CO、THC、NMHC、NO_x、CO₂ 这 5 种排放物的数据比较图见图 2。



[(a). CO; (b). THC; (c). NMHC; (d). NO_x; (e). CO₂]

图 2 A 车和 B 车排放比较

Fig.2 Comparison of emission between vehicle A and B

从图 2 可以看出, B 车的排放数据明显优于 A 车的排放数据, 虽然贵金属比例相同, 但是 B 车的总贵金属含量要多于 A 车, 即 B 车的钯元素含量和铑元素含量均多于 A 车。所以 B 车的各项排放指标均优于 A 车。所以, 贵金属含量对排放有一定影响, 增加贵金属的总含量会有效的降低排放污染。

2.2.2 相同排量且贵金属含量相同的车辆排放比较

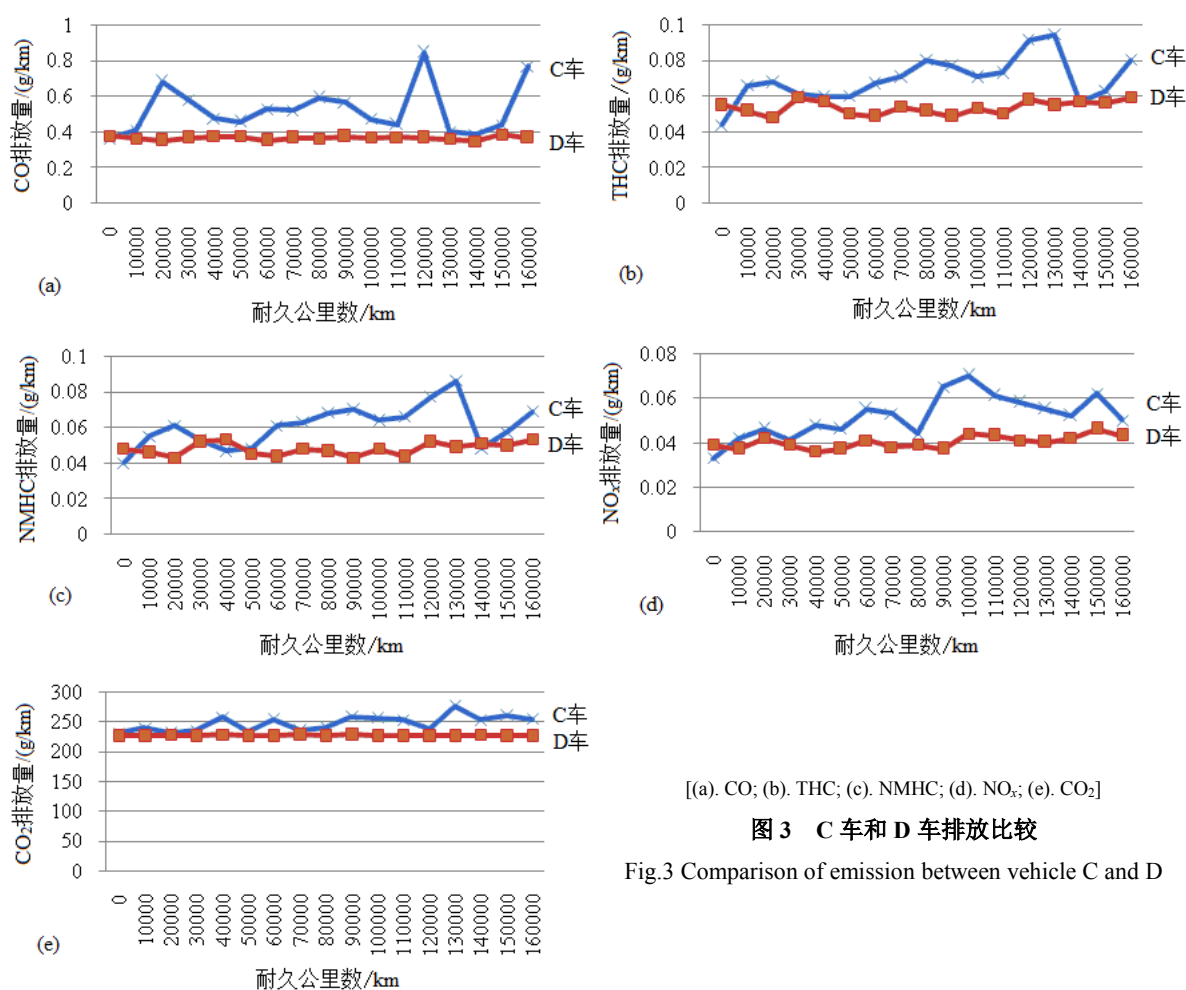
选取排量均为 1.998 L 的 C、D 两辆车, 其贵金属含量均在 34 g/ft³ 左右, 其信息如表 4。

表 4 C 车和 D 车信息表

Tab.4 Vehicle C and D information

车辆编号	排量/L	贵金属比例 Pt: Pd: Rh	贵金属总量/(g/ft ³)
C	1.998	0:10:1	34.24
D	1.998	0:6:1	34.36

其 CO、THC、NMHC、NO_x、CO₂ 这 5 中排放物的数据比较图见图 3。从图 3 可以看出, D 车的排放数据稍优于 C 车的排放数据, 虽然贵金属总含量相同, 但是 D 车的贵金属 Pt: Pd: Rh 比例为 0:6:1, 而 C 车的贵金属 Pt: Pd: Rh 比例为 0:10:1, 显然在相同的贵金属总含量下, D 车的铑元素含量要比 C 车的铑元素含量要多, 铑元素是有效降低 NO_x 的催化剂, 相对于钯元素含量的减少, 铑元素含量的增多对排放效果的影响更为显著。所以, 适当的贵金属的比例对排放的控制非常重要。



[(a). CO; (b). THC; (c). NMHC; (d). NO_x; (e). CO₂]

图 3 C 车和 D 车排放比较

Fig.3 Comparison of emission between vehicle C and D

3 结论

1) 汽油车催化转化器有 4 种载体单元分布模式, 催化剂多采用 Pd/Rh 的贵金属组合形式。

2) 汽油车催化剂贵金属总含量为 5~162 g/ft³, 倾向使用 Pd/Rh 贵金属比例在 6:1 至 16:1 的区间范围。

3) 贵金属对汽车排放有一定的影响, 增加贵金属总含量及调整贵金属各元素的比例均可以有有效的转化尾气中的有害物质。

参考文献:

- [1] 姚慧, 张仲荣, 高俊华. 新型耐强酸陶瓷催化转化器中铑元素的溶出方法研究[J]. 贵金属, 2015, 36(2): 57-60.
- [2] 国家环境保护总局. 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第五阶段): GB18322.5-2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [3] 赵威. 负载型钙钛矿催化氧化 NO 性能及其抗硫机理研究[D]. 湖南: 湘潭大学, 2015.
- [4] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 318.
- [5] 郑重. 基于动态竞争理论的企业竞争对手研究[D]. 湖北: 武汉大学, 2009.