

我国汽车尾气净化稀土催化剂研究现状及展望

朱昌洛, 史光大, 李 瞰

(中国地质科学院成都矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 综述我国汽车尾气净化催化剂研究开发现状, 指出了现有稀土催化剂存在的不足, 展望了未来的发展方向。

关键词: 汽车尾气; 净化; 催化剂; 稀土

中图分类号: X515 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2001)05-0025-03

1 前 言

汽车工业的发展, 为人类交通带来便利, 但同时也带来严重的大气污染。40 年代美国洛杉矶市曾发生大面积光化学烟雾, 至今人们仍记忆犹新。现在我国的一些大城市已先后在部分街道或城市 上空出现过光化学烟雾。

汽车排放的尾气主要含对身体有害的 CO、致癌物质 HC、形成酸雨和光化学烟雾的 NO_x。用来转换 CO、HC 为 CO₂ 和 H₂O, 转化 NO_x 为 N₂ 和 H₂O 的催化剂称为汽车尾气净化催化剂, 这类催化剂一般由三种组分构成, 俗称三元催化剂。三元催化剂的开发研究

水平直接意味着该汽车厂现代汽车的综合水平, 因为三元催化剂的开发技术就是“现代汽车技术”之一。

2 催化转化原理

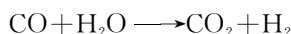
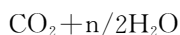
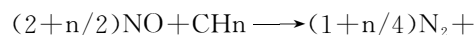
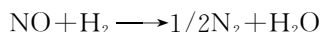
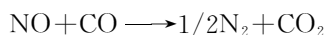
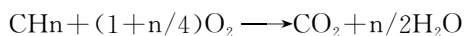
汽车尾气净化催化剂, 在有毒有害的 CO、HC 和 NO_x 转化为对身体无害的物质时具有重要作用。转化过程中催化剂本身不受化学反应影响。当加浓氧成分时(氧化反应), CO 和 HC 则转化为 CO₂ 和 H₂O。NO_x 则在低氧(在进行氧化之前利用降氧剂 CO 达到)情况下, 利用 CO 的还原性能, 在催化转化器中产生还原反应生成 N₂, 其主要反应如下:

Present Status and Trends of Direct Reduction Processes at Home and Abroad

LIU Guo-gen, WANG Dian-zuo, QIU Guan-zhou
(Central South University, Changsha, Hunan, China)

Abstract: In this paper, the present status and new development of direct reduction processes abroad and in China were presented. It is concluded from the analysis of the natural resources and economic condition in our country that it is main trend for China to concentrate on the coal-based rotary kiln direct reduction and to develop technology of cold-bonding pellet one step method. Direction of study of direct reduction has been advanced.

Key words: Direct reduction; Rotary kiln; One step method



3 现代国外三元催化剂

1975 年汽车尾气净化催化器问世,1979 年汽车制造商开始使用三元催化器,1986 年发展第三代产品。其结构是将起催化作用的催化剂固定在催化器载体上,该载体是 Al、Al 的氧化物及起辅助催化作用的铈的氧化物构成的涂层,而对 CO、HC、NO_x 的氧化和对 NO_x 的还原起催化作用的催化剂则是附在涂层上的贵金属 Pt(铂)、Pd(钯)、Rh(铑)及稀土金属。

三元催化剂含有 0.1%~0.15% 的贵金属,Pt/Rh 为 5:1;还有 10%~20% 的 CeO₂ 及 Al₂O₃ 涂层。涂层中含有 1%~2% La₂O₃ 或 BaO 作为增加稳定性的物质,γ-Al₂O₃ 涂层遍布蜂窝状载体(62 孔/cm²)的网孔上,载体质量为整个催化器 85%,三元催化器直径为 130~150mm,长约 75~150mm,其截面积通常为椭圆形。为解决催化剂在高温富氧(如为提高汽车的经济性在非加速时关闭部分或全部气缸供油时)的条件下,Rh 与 Al₂O₃ 反应生成活化能力低的铝酸盐,以及 Rh 与 CeO₂ 反应降低其活化能力的问题,一些汽车使用具有多层涂层或使用 Zr、Ba 和 La 的氧化物及 CeO₂ 做辅助催化剂的 TWC(三元催化剂)系统。

4 国内催化剂的理论研究现状

自 70 年代国外学者发表了钙钛型稀土催化剂用于汽车尾气净化的研究报告后,国内学者以中国蕴藏丰富的稀土资源为依托,

开始研究适合国情消费的稀土催化剂。我国的不少大学、研究机构在催化剂的反应机理,晶体中价态,空间结构,氧的化学计量,晶体中微量氧的缺陷,单位晶格参数,电子性质等方面进行了研究,取得了大量的成果,尤其在钙钛型稀土催化剂上。厦门大学化学系物理化学研究所吴廷华等,进行了稀土氟氧化物 Sm-La-O-F 催化剂的 AFM 研究,该催化剂具良好脱氢催化性能,是目前报道的具有高乙烯选择性的 ODE 反应催化剂之一。中国科学院大连化学物理研究所李时遥等进行了“有氧条件下不同催化剂对 NO_x 还原催化性能”研究,指出稀土氧化物不仅是贵金属的分散剂和稳定剂,而且本身就是 NO_x 的还原剂。他们还报道了“汽车尾气净化用 Pt/ZrO₂-CeO₂”催化剂的表征与性能,证实 Pt/ZrO₂-CeO₂ 还原温度低,贮氧和 CO 吸附脱附性能都好于 Pt/CeO₂,具较高活性。杭州大学催化剂研究所罗孟飞等发表“Ag-Ce/γ-Al₂O₃ 催化剂上 CO 的氧化”论文,认为铈的主要作用是促进催化剂表面氧的吸附和恢复,有利于贫氧条件下的 CO 氧化。大连工业大学工业催化剂研究所的陈国洪(音译)等发表“含铈高硅沸石的合成”论文,指出合成含铈高硅沸石较容易,确信含铈沸石将变成成为选择氧化有机分子的重要催化剂。

5 国内催化剂的应用开发现状

北京有色金属研究总院稀土冶金研究所(现稀土材料国家工程研究中心),是我国最早从事汽车尾气净化稀土催化剂研究开发的单位。自 1975 年接受国家下达的“汽车尾气净化稀土催化剂的研究”任务至今,已有 20 多年从事本领域研究开发的经历。在此期间,先后接受各部各地区下达的多项汽车尾气稀土催化净化方面的任务,并获取多项奖励。在国际、国内学术会议上发表过汽车尾气净化稀土催化剂方面论文多篇。1992 年接受国家标准局下达的任务,编制了“汽车尾气净化稀

土催化剂”的行业标准(编号为 XB/T503—93),并经 1993 年国务院稀土领导小组稀办(1993)047 号文批准,发布。

北京有色金属研究总院稀土冶金研究所研制稀土催化剂制备工艺见图 1~2。

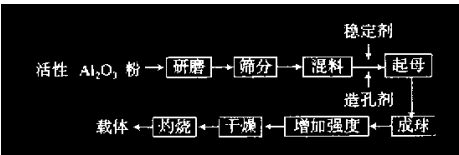


图 1 载体制作工艺

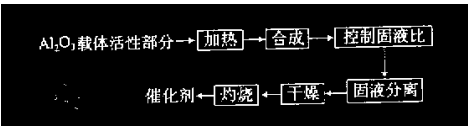


图 2 催化剂制作工艺

80 年代研究开发的汽车尾气净化稀土催化剂装在净化器内,在不同城市 不同车型上安装,进行了道路行驶,考核净化效果,取得良好结果。HC 净化率>80%,CO 净化率>85%,使用寿命 5 万 km。

柳州市汽车尾气净化联合小组,在 80 年代末,对“稀土催化剂在汽车尾气净化的应用研究”上,根据中国国情、车况,研制催化箱,选择颗粒状稀土催化剂,在 1400 多辆汽车上安装净化器,认真监测每辆汽车的工况和安装前后的排污状况,在 5t 东风汽车上,在 400℃ 以上,取得 CO 净化率≥90%,HC 净化率 70%~90%的良好技术指标。证明该净化装置性能良好,同时还有节油功能。

我国汽车排气机外净化的研究工作开展

已有 20 多年的历史,其特点是采用稀土碱土和一些贱金属制备催化剂。催化剂具有良好的热稳定性,抗铅硫中毒能力,在使用含铅汽油和车况较差的情况下,其使用寿命仍可达 5 万 km。

6 展 望

环境与发展是全球关注的焦点。随着国民生产总值逐年不断提高,中国汽车工业迅猛发展,据预测 1999 年我国汽车保有量达 1450 万辆,城市机动车排气污染已成为城市大气不断恶化的主要污染源头。有效治理城市机动车排气污染,是环境保护专业和汽车业面临的一项紧迫任务。“97 中国国际汽车环保技术展览暨机动车污染控制技术国际研讨会”揭示了催化净化是机动车排气污染控制的最有效办法。与国外稀贵金属催化剂比较,稀土催化剂主要缺点是活性差,寿命短,工作温区窄。因此,加大科研投入,加强基础研究,研制活性大、寿命长(如达 16 万 km)、工作温区宽的新型稀土催化剂是当前工作重点。

我国汽车排放标准是依据中国国情制订的,近中期对在用车辆仍将只限制 CO 和 HC。随着我国经济的长足发展,城市车辆的大量增加,解决汽车尾气对城市的污染问题已提到政府议事日程。现在我国许多大城市已禁用含铅汽油,汽车制造厂改直喷为电喷并组成闭环电控系统也指日可待。依托丰富的稀土资源优势,研制稀土、碱土、贱金属复合氧化物的三元催化剂是未来的发展方向。

The Current Situation and Prospects of Research on
Rare Earth Catalyst for Cleaning of Automobile Tail Gas in China
ZHU Chang-Luo,SHI Guang-da,LI Tun
(Chengdu Institute of Multipurpose Utilization of Mineral
Resources,CAGS,Chengdu,Sichuan,China)

Abstract: The current situation of research and exploitation of rare earth catalyst for cleaning of automobile tail gas in China was reviewed in this paper. The shortage of output and sort of rare earth catalyst for outomobile tail gas was indicated. And the developabie direction in this kind of rare earth catalyst was explored.

Key words: Automobile tail gas;Cleaning;Catalyst;Rare earth