

## 老化温度对汽车临界催化剂性能的影响初探

程景兰<sup>1</sup>, 杨冬霞<sup>1</sup>, 夏文正<sup>1\*</sup>, 曹远栋<sup>2</sup>, 顾永万<sup>1</sup>, 袁新波<sup>1</sup>, 顾绍晶<sup>1</sup>, 柴家启<sup>1</sup>

(1. 昆明贵研催化剂有限责任公司 昆明 650106; 2. 昆明西科工贸有限公司, 昆明 650100)

**摘要:** 临界催化剂的制备是汽车车载诊断(OBD)系统标定认证的难点。高温快速水热老化方式是国五工况下常见的 OBD 催化剂制备方式之一, 但该方式制备的老化温度与催化剂整车性能之间关系尚不明确。将同批催化剂在不同温度老化, 采用整车排放、台架储氧能力(OSC)和比表面积(BET)共 3 项指标的测试, 研究了各指标与老化温度的关系。结果表明, 在拐点温度之前各项性能变化较平缓, 其后随温度升高劣化幅度急剧加大, 3 项指标的拐点温度稍有差异。通过催化剂 OSC 或 BET 的测定, 预估拐点温度, 可以快速定位临界催化剂样件烧制的温度范围, 简化制备流程。

**关键词:** 临界催化剂; 拐点温度; 整车排放; 储氧能力(OSC); 比表面积(BET)

**中图分类号:** TQ426.96 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)04-0011-05

### Effect of Aging Temperature on the Performance of Automotive Critical Catalysts

CHENG Jinglan<sup>1</sup>, YANG Dongxia<sup>1</sup>, XIA Wenzheng<sup>1\*</sup>, CAO Yuandong<sup>2</sup>,

GU Yongwan<sup>1</sup>, YUAN Xingbo<sup>1</sup>, GU Shaojing<sup>1</sup>, CHAI Jiaqi<sup>1</sup>

(1. Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China;

2. Kunming Xike Industry and Trade Co. Ltd., Kunming 650100, China)

**Abstract:** The critical catalysts is vital for the calibration and certification of automobile OBD(on board diagnostic). High-temperature hydrothermal aging is one of common preparation methods for critical catalysts by China 5 emission regulation, however, the relationship between the aging temperature and the performance of the critical catalyst is not clear. In this paper, the same sample batch of catalysts were first aged at various temperatures, then tested their vehicle emissions, catalyst storage capacity(OSC) and specific surface area(BET), and investigated their correlations between individual indicator with ageing temperature. The results showed that the vehicle emission, OSC and BET performance slightly changed before reaching an inflection temperature, and that their performances sharply decreased with temperature. The inflection temperatures of vehicle emission, OSC and BET were slightly different. The inflection temperatures of OSC and BET are beneficial to narrow the annealing temperature range of critical catalysts, reduce the sample preparation number, and simplify the preparation process.

**Key words:** critical catalyst; inflection temperature; vehicle emission; OSC; BET

随着汽车污染物排放控制法规日益严格, 车辆排放认证申报制度、在用车监督执法等越来越规范, 车载诊断(OBD)系统验证试验也越来越谨慎。为避免车辆在市场应用后因 OBD 提前报警或不报警问题返厂甚至召回<sup>[1]</sup>, 大多数汽车企业采取以老化过

的临界催化转换器进行 OBD 标定认证试验, 并非通过电子仪器模拟验证。汽车 OBD 标定认证试验过程复杂, 影响因素多, 需要主机厂、催化剂供应商、电控标定商等多方合作, 而最为复杂的是制备满足标定认证需求的临界催化剂<sup>[2-3]</sup>。

收稿日期: 2019-03-19

第一作者: 程景兰, 女, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 工业催化。E-mail: jinglan.cheng@spmcatalyst.com

\*通讯作者: 夏文正, 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 工业催化。E-mail: wenzheng.xia@spm-catalyst.com

临界催化剂的制备方法主要有实车老化法、发动机台架老化法和高温水热老化法。实车老化法虽最真实可靠,但周期过长,成本高昂;发动机台架老化法相对比较贴近实际客户端实车老化模式<sup>[4]</sup>,但老化时间一般也要超过 400 h,开发周期和经费也难以承受;而高温水热老化法虽然老化条件与实际相差较大,但周期短、成本低。因此,高温水热老化法成为临界催化剂制备方法的研究热点。

高温水热老化法制备临界催化剂的影响因素包括老化温度、老化气氛和老化时间,其中温度的影响最为显著。面对日益严苛的法规排放限值和逐步增长的耐久里程数,各催化剂供应商不得不加强催化剂材料的高温热稳定性开发。高温热稳定性有利于三效催化剂在使用过程中长期保持良好的催化活性<sup>[5-7]</sup>,顺利通过耐久试验,但高温热稳定性增加了临界催化剂老化难度,使得老化温度更加难以预设。

临界催化剂对应的储氧能力(OSC)测试和阈值设置也是一大难点。OBD 排放验证试验结果是以车辆整车排放数据为依据,但整车排放为外部测试环境。OBD 系统是通过测试催化剂的 OSC 值来判别其工作状态的:OSC 测试值高于标定系统给的阈值,系统判断催化剂工作状态正常;OSC 测试值低于标定系统给的阈值,系统判断催化剂失效<sup>[8-9]</sup>。故临界催化剂的整车排放结果与 OSC 的对应关系非常重要,如阈值设置不当,太高或太低,可能会造成 OBD 提前或推迟报警,引发一系列售后问题。

催化剂的工作原理表明,高温水热老化会使催化剂的 OSC 迅速下降,OSC 的衰减又会直接导致催化活性的下降甚至失效<sup>[10-12]</sup>。但 OSC 衰减与整车排放性能的关系,与老化条件的关系,目前尚无系统数据,没有确定的范围可供参考。基于此,本文探究温度梯度对临界催化剂的整车排放和 OSC 的影响,尝试缩小临界催化剂的老化温度范围,减少样件烧制数量及筛选试验次数,缩短临界催化剂的筛选周期。

## 1 实验

### 1.1 试验样件制备

#### 1.1.1 新鲜样件准备

为避免不同涂覆技术差异导致的干扰,使用同批涂覆技术为 X1 技术的催化剂样件 6 颗,其中 1 颗作为新鲜样件,另 5 颗供不同梯度老化使用。样件采用紧耦合型单级催化剂布局结构,新鲜样件技术参数如表 1 所列。

表 1 新鲜样件技术参数

Tab.1 The technical parameters of fresh samples

参数名称	规格
载体规格/mm	105.7×130
目数/壁厚(个/mil)	600/4.3
载体厂商	康宁
载体体积/L	1.14
贵金属含量(g/ft <sup>3</sup> )	前区 60, 后区 10
贵金属配比(Pd: Rh)	前区: 56.5:3.5, 后区: 6.5:3.5
涂覆技术代码	X1
涂覆方式	分区涂覆, 前区与后区占比为 1:1

#### 1.1.2 高温水热老化法临界样件准备

使用可长期保持水汽平衡的特制水热老化炉。设备最高限定温度 1300℃,程序控制升温速率为 10℃/min。炉内气氛组分(体积分数)为 H<sub>2</sub>O 10%, O<sub>2</sub> 5%,其他为空气,气体总流量 300 L/h。老化温度从 1180℃到 1260℃,每 20℃为梯度,每个梯度各烧制 1 颗共 5 颗样件。老化时间即为目标温度恒定持续时间,固定为 12 h。各样件老化条件如表 2 所列。

表 2 临界样件制备条件

Tab.2 The preparation conditions of critical samples

样件编号	老化温度/℃	老化时间/h
Fresh	0	0
OBD-1	1180	12
OBD-2	1200	12
OBD-3	1220	12
OBD-4	1240	12
OBD-5	1260	12

## 1.2 分析与测试

### 1.2.1 整车排放测试

将 5 颗临界样件及 1 颗新鲜样件按国五 NEDC 工况分别进行整车排放测试。测试车辆为市售某国五车型,汽油机 I 类车,点燃式,发动机为涡轮增压型,排量为 1 L,催化剂底盘结构为单级紧耦合 CCC 型,测试地点为中国汽车工程研究院股份有限公司,该车需满足的国五 OBD 排放法规限值为:CO≤1.9 g/km, NMHC≤0.250 g/km, NO<sub>x</sub>≤0.300 g/km, PM≤0.050 g/km。

### 1.2.2 台架 OSC 测试

将 5 颗临界样件及 1 颗新鲜样件分别在发动机台架(发动机生产厂商:绵阳新晨动力机械有限公

司，发动机型号：4RB2)上进行 OSC 测试。测试条件为：催化剂入口温度 450℃，排气流量 40 kg/h，过量空气系数( $\lambda$ ) 0.95~1.05， $\lambda$  跳变时间间隔 60 s。测试过程中发动机按上述的工况和条件持续运行，直至采样工作结束。测量催化剂的前后氧传感器的信号时间差值( $t_2-t_1$ )，即  $\Delta t$  值，再根据经验公式计算催化剂的 OSC：

$$OSC = \Delta t \cdot (\lambda - 1) \cdot ((S_v - V_r / 826.40) \times 0.23 \times 1000) / 3.6 \quad (1)$$

其中：

$$S_v = Q_{ex} / V_c = m_f \times [1 + (A/F)] / [(\rho_0 / 1000) / V_c] \quad (2)$$

式中， $S_v$  为反应气体体积空速， $h^{-1}$ ； $Q_{ex}$  为气体体积流量，L/h； $V_c$  为催化剂体积，L； $m_f$  为气体质量流量，kg/h；A/F 空燃比； $\rho_0$  为气体密度， $kg/m^3$ 。

### 1.2.3 比表面(BET)分析

采用美国康塔仪器 (Quantachrome) NOVA 2200e 比表面积分析仪进行比表面积测试，6 颗样件按要求制样后依次测试比表面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 整车排放测试结果

排放试验结果如图 1 所示。由图 1 可见，老化温度从 1180℃ 升高至 1200℃，对 NMHC 和  $NO_x$  排放影响不明显，OBD-1、OBD-2 的  $NO_x$  排放分别只有 0.068 g/km、0.085 g/km，均未到 OBD 法规限值的 50%；当温度升到 1220℃ 时， $NO_x$  排放急剧上升，略超法规限值，但 NMHC 的排放只有 0.119 g/km，不到 OBD 法规限值的一半；温度升到 1240℃ 之后，NMHC 排放有比较明显的增加，NMHC 排放达到法规限值，但  $NO_x$  排放已超法规限值 31%。当老化

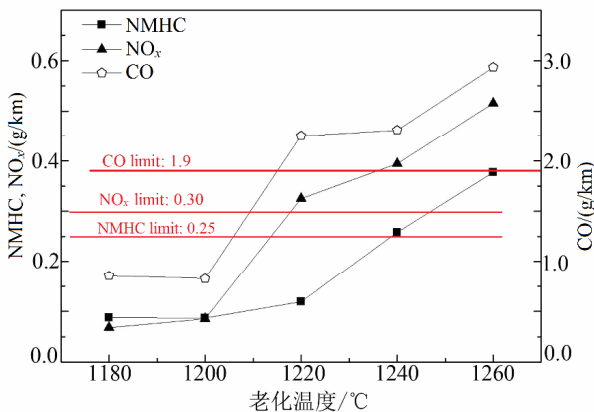


图 1 老化温度与排放关系曲线

Fig.1 The relationship between vehicle emission curves and aged temperature

温度达到 1260℃ 时，多项污染物都已严重超法规限值，NMHC 约是法规限值的 1.5 倍， $NO_x$  约是法规限值的 1.7 倍，催化剂性能下降明显。

综上分析，采用高温水热老化条件下制备的临界样件，CO、NMHC、 $NO_x$  三种污染物的转化效率存在温度拐点，其中 CO、 $NO_x$  在 1220℃ 附近，NMHC 在 1240℃ 附近，存在约 20℃ 的差异。

### 2.2 台架 OSC 测试结果

OSC 衰减率(Drop rate,  $R_d$ )指 OSC 随着老化温度升高的衰减速度，计算公式为：

$$R_d = (OSC_{Fresh} - OSC_{OBD-i}) / OSC_{OBD-i} \quad (3)$$

发动机台架 OSC 与老化衰减关系曲线如图 2 所示。由图 2 可见，催化剂的 OSC 随着老化温度的升高发生衰减，在 1220℃ 形成拐点。在 1220℃ 前，OSC 衰减率变化相对平缓；当温度超过 1220℃，OSC 衰减率急剧增大。

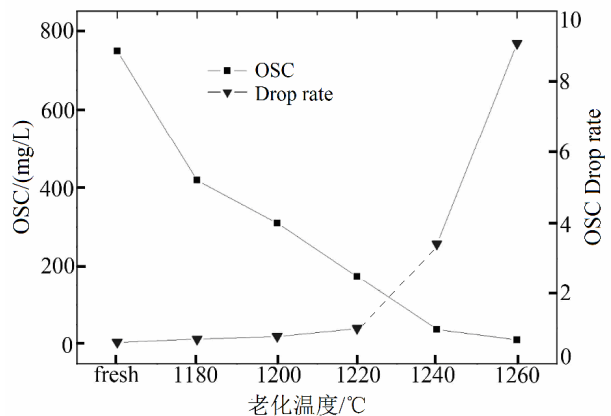


图 2 老化温度与 OSC 的关系曲线

Fig.2 The relationship between OSC curve and aged temperature

该试验结果显示，OSC 拐点温度与整车排放 CO、 $NO_x$  拐点温度一致，与 NMHC 的拐点温度略有差异，说明 OSC 值对 CO、 $NO_x$  的影响更为明显。

在实际应用过程中，由于催化剂的 OSC 值及整车测试结果影响因子较多，除车辆原排、催化剂涂覆技术及参数、催化剂老化条件等会对 OSC 值和整车测试结果造成较大的影响外，样件批次误差和测试误差也会产生一定的影响。当某些临界催化剂样件的 OSC 实测值在某一个温度点前后差异巨大，整车测试结果差异也较大，但由于此前没有同一批次样件对比，该种现象往往被认为是样件批次误差和测试误差导致，温度拐点关系却被忽视。

### 2.3 比表面测试结果

BET 衰减率(Drop rate,  $R_d$ )指 BET 随着老化温度升高的衰减速度, 计算公式为:

$$R_d = (\text{BET}_{\text{Fresh}} - \text{BET}_{\text{OBD-}i}) / \text{BET}_{\text{OBD-}i} \quad (4)$$

比表面积随温度衰减关系曲线如图 3 所示。由图 3 可见, 催化剂的比表面积随着老化温度的升高而降低。在 1200℃之前, 比表面积衰减率相对平缓, 当温度超过 1220℃之后, 比表面积衰减率急剧增大。

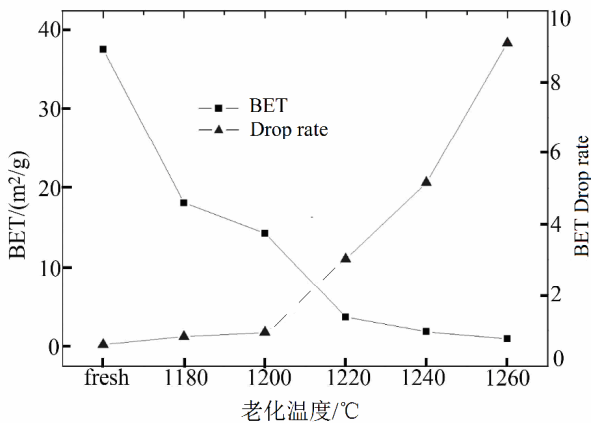


图 3 老化温度与 BET 的关系曲线

Fig.3 The relationship between BET curve and aged temperature

BET 变化趋势与 OSC 变化趋势相似, 衰减率存在一个拐点温度(约 1200℃), 拐点之前衰减率平缓增加, 之后衰减率增幅急剧变大。

### 2.4 综合分析

综合整车排放结果、OSC 及 BET 随老化温度的变化关系, 可以发现三效催化剂的在 1180℃以上高温水热老化条件下存在温度拐点。拐点之前, 催化剂劣化比较平缓, 此时涂层材料孔结构逐渐烧结坍塌, 催化活性位点减少, 催化活性降低; 拐点之后, 材料孔结构坍塌速率加剧。尤其是在 1260℃之后, BET 低于 1 m²/g, OSC 降至 10.98 mg/L, 催化剂几乎完全丧失催化活性, 此时所有污染物排放大幅度超法规限值, 催化剂失效。

本文试验的国五三效催化剂 CO、NO<sub>x</sub> 温度拐点区间在 1200℃~1220℃之间, NMHC 的温度拐点区间在 1220℃~1240℃之间, 比 NO<sub>x</sub> 的温度拐点高 20℃左右。国五二阶段 OBD 筛选经验显示, 采用高温水热老化条件下制备的临界件, 当 NO<sub>x</sub> 满足法规限值, NMHC 劣化程度不足; 而当 NMHC 满足法规限值, NO<sub>x</sub> 易劣化过度, NO<sub>x</sub> 与 NMHC 性能拐

点的温度区间不一致, 可能是造成这一现象的重要原因。

整车排放 OBD 合格点对应在 OSC、BET 的温度拐点附近, 表明可以通过 OSC 或 BET 结果的测定, 快速定位本实验所用 X1 催化剂临界极限制备温度范围为 1200~1240℃。NO<sub>x</sub> 的排放接近国五 OBD 法规限值时, OSC 值约为新鲜件的 1/4.3, BET 约为新鲜件的 1/10, 与经验数据吻合。需要说明的是, 车辆原排和催化剂底盘结构发生变化时, 整车排放结果会发生较大变化, 并且当催化剂参数和整车排放特点改变时, 温度拐点值可能发生改变, 需要重新摸索。

## 3 结论

1) 通过老化温度对汽车整车排放、催化剂储氧能力(OSC)、比表面积(OSC)衰减的影响关系研究, 最终确定本实验的 X1 型三效催化剂热老化过程性能劣化温度拐点的存在, 具体表现为: 温度拐点之前, 整车排放性能、OSC、BET 劣化幅度随温度升高变化比较平缓; 温度拐点之后, 各项性能指标随温度升高劣化幅度急剧加大。

2) 热老化过程温度拐点的研究, 有利于快速定位临界催化剂样件烧制的温度选择范围, 减少样件烧制数量与频次, 并且可以通过催化剂 OSC 或 BET 的测定, 预估老化程度, 以减少整车试验次数, 节约开发经费和时间。

### 参考文献:

- [1] HOOST T E, OTTO K, LAFRAMBOISE K A. FTIR spectroscopy of nitric oxide adsorption on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, evidence of metal-support interaction[J]. Journal of catalysis, 1995, 155(2): 303-311.
  - [2] RODRIGUEZ N M, OH S G, DALLABETTA R A, et al. In-situ electron microscopy studies of palladium supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> in oxygen[J]. Journal of catalysis, 1995, 157(2): 676-686.
  - [3] 吴乐刚, 宁平, 杨冬霞, 等. 通过 THC-OSC 相关性研究筛选满足 EOBD 要求的临界催化剂[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 60-64.
- WU L G, NING P, YANG D X, et al. Study on THC-OSC degradation trend to screening the deadline catalyst for requirements of EOBD[J]. Precious metals, 2011, 32(1): 60-64.

- [4] 曾恩山, 熊锐, 吴坚, 等. 车用催化剂的台架快速老化研究[J]. 广东工业大学学报, 2016, 33(6): 49-56.  
ZENG E S, XIONG R, WU J, et al. A study of rapid aging of automotive catalyst on the bench[J]. Journal of Guangdong University of Technology. 2016, 33(6): 49-56.
- [5] SCHOENHABER J, RICHTER J M, DESPRE J, et al. Advanced TWC technology to cover future emission legislations[R]. SAE technical paper series, 2015-01-0999.
- [6] ROHART E, LARCHER O, HÉDOUIN C, et al. Innovative materials with high stability, high OSC, and low light-Off for low PGM technology[R]. SAE technical paper series, 2004-01-1274.
- [7] HECK R M, FARRAUTO R J. Automobile exhaust catalysts[J]. Applied catalysis A: General, 2001, 221(1/2): 443-457.
- [8] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第五阶段): GB 18352.5-2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.  
Ministry of environmental protection of the people's republic of China, State administration for market regulation. limits and measurement methods for emissions from light-duty vehicles(CHINA 5): GB 18352.5-2013[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2013.
- [9] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段): GB 18352.6-2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.  
Ministry of environmental protection of the people's republic of China, State administration for market regulation, Limits and measurement methods for emissions from light-duty vehicles(CHINA6): GB 18352.6-2016[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2016.
- [10] ROHART E, LARCHER O, ALLAIN M, et al. High thermostable hybrid zirconia materials for low loading precious metal catalyst technology[R]. SAE technical paper series, 2005-01-1107.
- [11] YAMADA K, TANAKA H, YAMAMOTO M. Oxygen storage capacity on cerium oxide-precious metal system[R]. SAE transactions, 1997: 128-135.
- [12] TANAKA Y, NAGATA M. Oxygen partial pressure over precious metals and its effect on HC oxidation performance[R]. SAE technical paper series, 2007-01-1060.

\*\*\*\*\*

#### 【上接第10页】

- [7] 郭晓霞, 郝玉英, 雷俊峰, 等. 新型绿色磷光铱配合物的合成及其光物理性能研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(1): 170-173.  
GUO X X, HAO Y Y, LEI J F, et al. New highly phosphorescent heteroleptic tris-cyclometalated iridium(III) complexes: Synthesis and photophysical characterization[J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2010, 30(1): 170-173.
- [8] 李杰, 晏彩先, 孙绍霞, 等. 新型环金属钌配合物的合成和光物理性能研究[J]. 贵金属, 2017, 38(2): 63-67.  
LI J, YAN C X, SUN S X, et al. Synthesis and light-physical property of a new cyclometalated ruthenium complex[J]. Precious metals, 2017, 38(2): 63-67.
- [9] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09, Revision A.01[CP]. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- [10] 徐金钩, 王尊本. 荧光分析法[M]. 3版. 北京: 科学出版社, 2006: 68-69.  
XU J G, WANG Z B. Fluorescence analysis[M]. 3rd ed. Beijing: Science Press, 2006: 68-69.