

# 汽车尾气催化转化器的研究进展

高翔, 刘坤, 王海东

(东华理工大学 江西省质谱科学与仪器重点实验室, 江西 南昌 330013)

[摘要]如今,随着人们生活水平的不断提高,城市里汽车的数量正在以惊人的速度增长,但随之而来也有一些不容忽视的环境问题。但是由于发动机内部燃料的不完全燃烧,有许多燃烧不充分的产物如CO,HC,NO<sub>x</sub>等颗粒物,这些污染物对空气质量和人类健康都有非常不利的影响。文章给出了目前常用汽车尾气净化催化的机理,同时也讨论了汽车尾气净化催化剂及其载体的研究进展,催化转化器类型及其局限性,展望了汽车尾气净化催化剂的发展方向。

[关键词]尾气排放; 催化转化器; 净化; 催化剂

[中图分类号]TQ

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2014)23-0078-02

## The Research Progress of Automobile Exhaust Catalytic Converter

Gao Xiang, Liu Kun, Wang Haidong

(East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** Nowadays, with the improvement of people's living standard, the number of cars in the city is growing at a alarming rate, then some environmental problems also not allows to ignore. But because of incomplete combustion engine internal fuel, there are many inadequate combustion products such as CO,HC,NO<sub>x</sub> and other particles, these pollutants have a negative affect to air quality and human health. These paper presents the current commonly used in automobile exhaust purifying catalytic mechanism, also discuss the research progress of automobile exhaust purification catalyst and its carrier, catalytic converter type and its limitations, and also looking forward to the automobile exhaust purification catalyst development direction.

**Key words:** automobile exhaust; catalytic converter; purification; catalyst

由于发动机内部的燃烧不充分,有许多不完全燃烧的物质,在普通发动机工作条件下产生气体的主要成分主要为:

一氧化碳(CO, 0.5 vol.%)

未燃烧的烃类(HC, 350vppm)

氮氧化物(NO<sub>x</sub>, 900vppm)

氢(H<sub>2</sub>, 0.17 vol.%)

水(H<sub>2</sub>O, 10 vol.%)

二氧化碳(CO<sub>2</sub>, 10 vol.%)

氧(O<sub>2</sub>, 0.5 vol.%)

此外还有铅、二氧化硫等有害物质,它们对人体的健康以及动植物的生存构成了巨大的危害(见表1)。

表1 汽车尾气污染物的危害

Tab.1 The hazard of vehicle exhaust pollutant

组分	危害
CO	吸入人体的CO与血红蛋白结合导致人体缺氧,甚至引起窒息;长期摄入会引起慢性中毒
HC	其化合物有致癌作用,并强烈刺激眼睛和呼吸器官;与NO <sub>x</sub> 一起在太阳的光能作用下产生光化学烟雾,严重时使人麻痹中毒
NO <sub>x</sub>	高浓度的NO引起中枢神经瘫痪及痉挛,NO <sub>2</sub> 引起人体中毒,与HC一起产生光化学烟雾
SO <sub>2</sub>	它是形成酸雨的主要成分,严重污染河流、湖泊等水系,殃及野生动物的安全、破坏生态系统的自然酸碱平衡
Pb	血液铅含量过高,影响儿童的身体和智力发展,还可引起高血压及心血管疾病

通过对发动机的结构改善设计、燃料预处理、替代燃料的使用、燃料添加剂、尾气处理等许多替代技术可以有效降低发动机的尾气排放水平。本文将概述目前用于汽车尾气净化催化的机理,同时也讨论了汽车尾气净化催化剂及其载体的研究进展及其局限性,展望了汽车尾气净化催化剂的发展方向<sup>[1]</sup>。

## 1 汽车尾气催化净化机理

### 1.1 催化净化CO和HC的机理

早期的研究认为CO在铂的表面氧化是一个结构不敏感反应,其过程遵循Langmuir—Hinshelwood动力学。但是,当CO从低浓度向高浓度快速过渡时,上述理论不能很好的预测某些实验结果。Lynch<sup>[2]</sup>对此作了详细的综述Engel指出这个机理包括氧的化学解离和CO的分子吸附。此外,Cleudel<sup>[3]</sup>在CO和C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>催化氧化的研究中,根据电导率的测定肯定了氧化物中晶格阳离子参与反应。

### 1.2 催化净化NO的机理

NO在TWC中主要是通过CO还原成无污染的N<sub>2</sub>,机理解释主要有三种,其中通常认为:CO与NO吸附在催化剂上,NO分解出一个氮原子和一个氧原子,氮原子重新组合形成N<sub>2</sub>,或者与另一个吸附的NO形成N<sub>2</sub>O或N<sub>2</sub>,在催化剂表面留下一个氧原子,吸附的CO和氧原子反应生成CO<sub>2</sub>气体。

Klein<sup>[4]</sup>和Banse<sup>[5]</sup>提出了双分子反应模型,吸附的NO的分界不需要一个贵金属孔穴,只需要吸附的CO来完成,并且生成CO<sub>2</sub>及吸附态的氮原子。Kudo<sup>[6]</sup>和Cho<sup>[7]</sup>提出了两个吸附的NO分子

共同作用形成N<sub>2</sub>或N<sub>2</sub>O和吸附态氧的机理。同样,在这种情况下,不需要空穴。

## 2 催化转化器

催化转化器是由一个居住在美国的法国籍机械工程师和催化炼油方面的专家Eugene Houdry发明的(如下图所示),在当时这个领先的想法就获得了专利(US2742437)<sup>[8]</sup>。

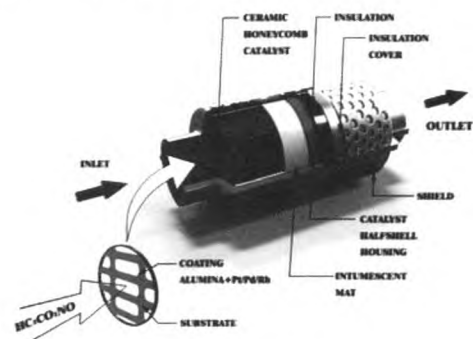


图1 催化转化器解剖图

Fig.1 Anatomy of Catalytic Converter

[收稿日期] 2014-10-29

[基金项目] 长江学者和创新团队发展计划项目(IRT13054),江西省“赣鄱英才555工程”(赣才字【2011】1号)资助

[作者简介] 高翔(1989-),男,山东人,硕士研究生,主要研究方向为电子科学与仪器。

催化转化器的主要结构:

### 2.1 钢质外壳

钢质外壳为基材的保护和结构提供支持;绝缘材料(垫或金属网)提供隔热和不锈钢外壳和基板之间的支持;密封是为了通过尾气保护正在燃烧的垫材料。

### 2.2 催化剂载体

催化剂载体是影响催化效能的重要因素之一。其主要作用是提供有效表面积及适宜的孔结构,并使催化剂获得较好的机械强度及热稳定性,起节省活性组分的作用。

### 2.3 催化活性涂层

活性涂层又称之为洗涂层,它附着于载体表面,能够增大表面积( $>5\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )来附着催化活性组分,提高尾气净化的效率。

### 2.4 催化剂活性组分

活性物质是汽车尾气净化催化剂中其主要作用的物质。催化剂活性组分分为贵金属活性物、钙钛矿型催化剂及非金属活性物等三种。

### 2.5 催化转化器的工作

在催化转化器内部,有两种不同类型的催化剂在工作,这两类催化剂包括涂覆有金属催化剂的陶瓷结构体,通常为铂、铑、钯。理想的状态是能够创造一种在排出气流中尽可能暴露催化剂最大表面积的结构。

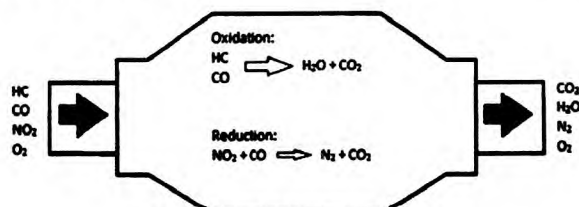


图2 催化转化器工作示意图

Fig.2 Working of Catalytic Converter

## 3 催化转化器的局限性

发达国家从20世纪80年代末开始对特定三元催化转化器的数值模拟进行研究,国外在建立数学模型和模拟方面做了许多工作,结果表明,用二维拟均相模型可以较好地三元催化转化器进行模拟,二维拟均相模型对知道三元催化转化器的设计具有实际应用前景。在排出气流温度高达1000℃时,催化剂

中的金属元素由于烧蚀而易失去活性的严苛条件下,可能导致表面积减少从而影响催化剂的活性。需要保证的是汽车在行使到80000公里的使用时间内催化剂的性能,当催化剂随时间的逝去作用下降时需确保更多的铂族金属被添加。但铂族金属的化合物具有较高毒性的,而钯和铑有致癌性的。基于汽车尾气净化催化剂涂层的磨损而产生铂族金属的这个事实,所以道路交通要对金属和有机污染物排放对环境的污染负有一定的责任。

## 4 结语

由于汽车运行的分散性和流动性,给尾气净化处理带来一定的局限性。除了开发发动机内净化技术外,同时还要大力开发机外净化处理技术。这主要从两个方面入手:一是提高燃油的燃烧率,安装防污染设备和研发新型发动机;二是采取行政手段,报废更新,淘汰旧车,研发新能源车,严格执行国家燃油标准,同时大力提倡优先发展公共交通。

## 参考文献

- [1]Ronald M. Heck, Robert J. Farrauto. Automobile exhaust catalysts[J]. Applied Catalysis General, 2001(221): 443-457.
- [2]LynchDT, Wanle SE. OscillationsduringCo oxidation ovet supported metal catalysts: I influence of catalyst historyon activity[J]. J Catal, 1984, 88(2): 333-344.
- [3]米纳切夫 x M. 稀土在催化中应用[M]. 刘恒潜译. 北京: 科学出版社, 1987: 289-292.
- [4]Klein R L, Schwart Z S B, Schwartz L D. Kinetics of the nitric oxide carbonmonoxidereaction on cleanphtinum : Steady—state rates[J]. J Phys Chem, 1985, 89(23): 4908-4919.
- [5]Banse B A, Wickham D T, Koel B E. Transient kinetic studies ofthe catalytic reduction of NO by CO on plati—sum[J]. J Catal, 1989, 119(1): 238-248.
- [6]Kud0 A, Steinberg M, Bard A, et al. Reduction at 300Kof NO by CO over platinum catalysts[J]. J. Catal, 1990, 125(2): 565-567.
- [7]Cho B K J[J]. Catal, 1992, (138): 255-266.
- [8]Chirag Amin, Pravin P. Rathod. Catalytic converter based on nonnoblematerial[J]. IJAERS, 2012(2): 118-120.

(本文文献格式: 高翔, 刘坤, 王海东. 汽车尾气催化转化器的研究进展[J]. 广东化工, 2014, 41(23): 78-79)

(上接第70页)

Today, 2011, 175(1): 231-237.

[19]MASUI T, KOYABU K, MINAMI K, et al. Low-temperature redox activity of  $\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ag}/\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(37): 11389-113892.

[20]IMANAKA N, MASUI T, TERADA A, et al. Complete oxidation of ethylene at temperatures below 100 °C over a  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst[J]. Chemistry Letters, 2008, 37(1): 42-43.

[21]MASUI T, IMADZU H, MATSUYAMA N, et al. Total oxidation of toluene on  $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{gamma-Al}_2\text{O}_3$  catalysts prepared in the presence of polyvinyl pyrrolidone[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1-3): 1106-1109.

[22]ANEGGI E, BOARO M, DE LEITENBURG C, et al. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408(1): 1096-1102.

[23]GUTIERREZ-ORTIZ J I, DE RIVAS B, LOPEZ-FONSECA R A, et al. Combustion of aliphatic C-2 chlorohydrocarbons over ceria-zirconia mixed oxides catalysts[J]. Applied Catalysis A-GENERAL, 2004, 269(1-2): 147-155.

[24]李岩峰, 李梅, 柳召刚, 等. 铈锆固溶体掺杂改性的研究进展[J]. 稀土, 2009, (05): 78-83.

[25]蔡超, 薛屏.  $\text{Cu}^{2+}$ 掺杂对Ce-Zr-O固溶体结构及苯催化燃烧性能的影响[J]. 宁夏大学学报(自然科学版), 2005, (04): 345-348.

[26]IMANAKA N, MASUI T, KOYABU K, et al. Significant Low-Temperature redox activity of  $\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$  supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Advanced Materials, 2007, 19(12): 1608-1611.

[27]AZALIM S, FRANCO M, BRAHMI R, et al. Removal of oxygenated volatile organic compounds by catalytic oxidation over Zr-Ce-Mn catalysts[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 188(1-3): 422-427.

[28]GORTE R J. Ceria in catalysis: from automotive applications to the water gas shift reaction[J]. Aiche Journal, 2010, 56(5): 1126-1135.

[29]DUARTE DE FARIAS A M, NGUYEN-THANH D, FRAGA M

A. Discussing the use of modified ceria as support for Pt catalysts on water-gas shift reaction[J]. Applied Catalysis B-ENVIRONMENTAL, 2010, 93(3-4): 250-258.

[30]MARTA B, VICARIO M, LLORCA J, et al. A comparative study of water gas shift reaction over Gold and Platinum supported on  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 88(3-4): 272-282.

[31]RICOTE S, JACOBS G, MILLING M, et al. Low temperature water-gas shift: Characterization and testing of binary mixed oxides of ceria and zirconia promoted with Pt[J]. Applied Catalysis A-GENERAL, 2006, 303(1): 35-47.

[32]HALABI M H, DE CROON M M, VAN DER SCHAAF J A, et al. Low temperature catalytic methane steam reforming over ceria-zirconia supported Rhodium[J]. Applied Catalysis A-GENERAL, 2010, 389(1-2): 68-79.

[33]BAKHMUTSKY K, ZHOU G, TIMOTHY S, et al. The Water-Gas-Shift reaction on Pd/Ceria-Praseodymia: the effect of redox thermodynamics[J]. Catalysis Letters, 2009, 129(1-2): 61-65.

[34]KARPENKO A, LEPELT R, PLZAK V, et al. Influence of the catalyst surface area on the activity and stability of  $\text{Au}/\text{CeO}_2$  catalysts for the low-temperature water gas shift reaction[J]. Topics in Catalysis, 2007, 44(1-2): 183-198.

[35]GAYEN A, BOARO M, DE LEITENBURG C, et al. Activity, durability and microstructural characterization of ex-nitrate and ex-chloride  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.56}\text{Zr}_{0.44}\text{O}_2$  catalysts for low temperature water gas shift reaction[J]. Journal of Catalysis, 2010, 270(2): 285-298.

[36]DESHPANDE P A, HEGDE M S, MADRAS G. Pd and Pt ions as highly active sites for the water-gas shift reaction over combustion synthesized zirconia and zirconia-modified ceria[J]. Applied Catalysis B-ENVIRONMENTAL, 2010, 96(1-2): 83-93.

(本文文献格式: 吴昊澜, 赵朝成, 雷洁霞. 铈锆固溶体催化剂的研究进展[J]. 广东化工, 2014, 41(23): 69-70)

作者: [高翔](#), [刘坤](#), [王海东](#), [Gao Xiang](#), [Liu Kun](#), [Wang Haidong](#)  
作者单位: [东华理工大学江西省质谱科学与仪器重点实验室, 江西南昌, 330013](#)  
刊名: [广东化工](#)  
英文刊名: [Guangdong Chemical Industry](#)  
年, 卷(期): 2014, 41 (23)

## 参考文献(8条)

1. [Ronald M. Heck;Robert J. Farrauto Automobile exhaust catalysts](#) 2001(221)
2. [LynchDT;Wanle SE OscillationsduringCo oxidation ovet supported metal catalysts:I influence of catalyst historyon activity](#) 1984(02)
3. [米纳切夫xM 稀土在催化中应用](#) 1987
4. [Klein R L;Schwart Z S B;Schwartz L D Kinetics of the nitric oxide carbonmonoxidereaction on cleanphtinmm:Steady-state rates](#) 1985(23)
5. [Banse B A;Wickham D T;Koel B E Transient kinetic studies ofthe catalytic reduction of NO by CO on plati-smm](#) 1989(01)
6. [Kud0 A;Steinberg M;Bard A Reduction at 300KofNO by CO over platinum catalysts\[J\]. J](#) 1990(02)
7. [ChoBKJ](#) 1992(138)
8. [Chirag Amin;Pravin P. Rathod Catalytic converter based on nonnoblematerial](#) 2012(02)

引用本文格式: [高翔](#). [刘坤](#). [王海东](#). [Gao Xiang](#). [Liu Kun](#). [Wang Haidong](#) 汽车尾气催化转化器的研究进展[期刊论文]-[广东化工](#) 2014(23)