

实车三效催化剂表面成分分析

解淑霞¹, 胡京南^{1*}, 鲍晓峰¹, 张克松², 李振华¹, 王海涛¹

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 山东大学能源与动力工程学院, 济南 250061)

摘要:对主要在北京行驶的总里程在 $34 \times 10^4 \sim 59 \times 10^4$ km 的 6 辆轻型出租车用三效催化剂, 利用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 分析了其表面元素的种类、含量, 以及污染物元素含量与行驶里程的关系。结果表明, 在催化剂表面检测到的元素种类近 30 种, 含量较高的元素种类基本相同。前后级催化剂上检测到的共同污染物元素有 P、Ca、Zn 和 Mn 等, 主要来自于机油和汽油, 34×10^4 km 行驶里程后, P 在催化剂的累积速度已非常缓慢, Ca、Zn 和 Mn 在催化剂表面的沉积经过 56×10^4 km 后仍有增加的趋势。在后级催化剂上还检测到了明显的 S 含量, 说明 S 更容易在后级催化剂上沉积。经过 40×10^4 km 行驶里程后, S 在催化剂表面的沉积量基本达到平衡状态。累积规律说明经过 40×10^4 km 行驶里程后, 容易使催化剂中毒的 P 和 S 对催化剂活性影响已较小, 而 Ca、Zn 和 Mn 的持续累积, 将会继续降低催化剂的活性。

关键词: X 射线荧光光谱; 三效催化剂; 元素分析

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)07-1470-06

Analysis of Surface Composition of Three-way Catalysts of in-use Vehicles

XIE Shu-xia¹, HU Jing-nan¹, BAO Xiao-feng¹, ZHANG Ke-song², LI Zhen-hua¹, WANG Hai-tao¹

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Ji'nan 250061, China)

Abstract: The kinds and contents of surface elements in three-way catalysts of six light-duty in-use taxi cabs, which were mainly operated in Beijing and whose driving mileages were in the range of $34 \times 10^4 \sim 59 \times 10^4$ km, were determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), and the effect of driving mileage on element content was investigated. Results showed that nearly 30 kinds of elements were present on the catalyst surface. The main elements of different samples were similar. The common elements of the pollutant on the front and rear catalysts were P, Ca, Zn and Mn etc., most of which are from engine oil and gasoline. S was only observed on the rear catalysts, indicating that S tends to deposit on the rear catalysts. After 34×10^4 km run, the P content increased very slowly and 40×10^4 km run S content reached a saturated value. While the contents of Ca, Zn and Mn still exhibit an increase tendency after 56×10^4 km. That means after 40×10^4 km driving mileage, the effects of P and S on the catalyst activity are minor, and the continuous deposit of Ca, Zn and Mn will lead to further decrease of the activity.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry (XRF); three way catalyst (TWC); element analysis

目前, 机动车尾气已成为公认的大气污染物的主要来源。机动车尾气排放的污染物不仅对大气环境带来很大的污染, 而且尾气中含有的多环芳烃等污染物^[1~3], 对人体有很大的危害。因此, 世界各国都在不断加严排放法规, 以减少机动车的尾气排放。对于汽油车尾气净化, 目前应用最广泛的尾气后处理净化技术是三效催化转化器, 但催化剂在使用过程中会逐渐劣化。国内正在实施的国Ⅲ、Ⅳ排放标准中对催化器的耐久性要求分别是 8×10^4 km 和 10×10^4 km^[4], 超过规定里程后, 法规对后处理装置尚未做明确规定, 而在车主使用中, 三效催化转化器的使用寿命远大于 10×10^4 km。国外已有关于总行驶里程在 15×10^4 km 以下的在用车催化剂的研究, 对催化剂比表面积的变化、活性位的中毒情况和催化剂表面的污染物种类进行了报道^[5~8], 但是对于 30×10^4 km 以上的研究尚鲜见报

道。国内外油品质量存在较大的差异, 而且机动车行驶的工况也有很大的不同, 因此非常有必要针对国内的情况进行研究。本研究选取了主要在北京市区行驶、里程已达 30×10^4 km 以上、一直使用原车催化器的 6 辆轻型出租车的催化剂, 分析了催化剂表面的成分以及随着行驶里程的增加, 污染物在催化剂表面的沉积规律。通过对实际使用状况下催化剂的分析, 以期对催化剂的研制及在用车排放的管理提供基础数据。

收稿日期: 2009-09-03; 修订日期: 2009-11-17

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务专项 (2009KYYW08); 国家科技基础性工作专项 (2007FY240300)

作者简介: 解淑霞 (1975 ~), 女, 博士, 主要研究方向为机动车排放对环境的影响, E-mail: sxxie2003@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: hujn@craes.org.cn

1 材料与方法

1.1 试验车辆

在对北京 30 辆不同行驶里程的轻型出租车尾气排放数据分析的基础上,选取行驶里程相对较高,且排放较差的 6 辆车作为催化剂分析的试验车辆.在使用过程中试验车辆都进行了正常的维护与保养,其中 4 号和 5 号车年检时排放没有正常通

过,其余车辆年检合格.

试验车辆为同一生产厂家的 2 种不同车型,催化器型号取自牌号的第一个字母,具体各参数如表 1 所示. 1~3 号试验车仅有前级催化器,4~6 号试验车具有前、后级两级催化器,前级催化器紧靠发动机出口,属于密偶催化器,后级催化器在前级催化器后约 1 m 处.每个催化器中顺着气流方向皆有前后两块催化剂.

表 1 试验车辆参数

Table 1 Parameters of tested vehicles

车辆编号	车型	生产日期	登记日期	基准质量/kg	排量/L	催化器型号	行驶里程 $\times 10^4$ /km
1	A	2006-04	2006-04	1 365	1.6	E(仅有前级)	43
2	A	2005-03	2005-04	1 365	1.6	B(仅有前级)	47
3	A	2005-03	2005-04	1 410	1.6	B(仅有前级)	34
4	B	2005-01	2005-02	1 535	2.0	B(前级) + F(后级)	42
5	B	2005-01	2005-03	1 535	2.0	B(前级) + F(后级)	59
6	B	2005-01	2005-03	1 535	2.0	B(前级) + F(后级)	56

1.2 催化剂的取样

沿着跑道型催化剂长轴方向把催化剂锯为两半,在催化剂正中央取 20 mm $\times$ 20 mm 的块状样品,用镊子移去靠近锯条的断面,露出未受影响的表面,样品作为 EDXRF 分析的块状样品.样品编号方式:试验车号-催化器(1 和 2 分别代表前、后级催化器)-催化剂(1 和 2 分别代表催化器中的前、后块催化剂).

1.3 分析方法

催化剂表面的元素分析在 Minipal 4 能量色散 X 射线荧光光谱仪(EDXRF, PANalytical)上进行,硅漂移检测器,光谱仪配有侧窗式 X 射线管,阳极材料为 Rh. 试验用分析条件:分析电压为 30 kV,电流根据测量计数要求,自动进行调整,试验中没有使用滤光片,样品盒中的薄膜为 mayler 6,厚度

6 μ m,测试时间 300 s. SEM-EDX 分析使用的是日本 JEM-6301F 场发射扫描电镜附带英国牛津公司的 EDX6854.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的外观形貌

所有从壳体中取出的催化剂都外形完整,不存在磨损现象,竖直放置时,有明显的颗粒物从催化剂中滑落,说明催化剂表面有结焦现象存在.图 1(a)是从 1 号试验车辆上拆下的前级催化器中催化剂的照片,可以观察到红褐色的沉积物,主要是 Mn 氧化物^[9],由于沉积物的附着,催化剂的孔道有明显减小现象.图 1(b)是前级催化器中第一块催化剂的截面照片,可看到顺着气流方向,催化剂上沉积物颜色逐渐变浅,表明 Mn 氧化物在催化剂

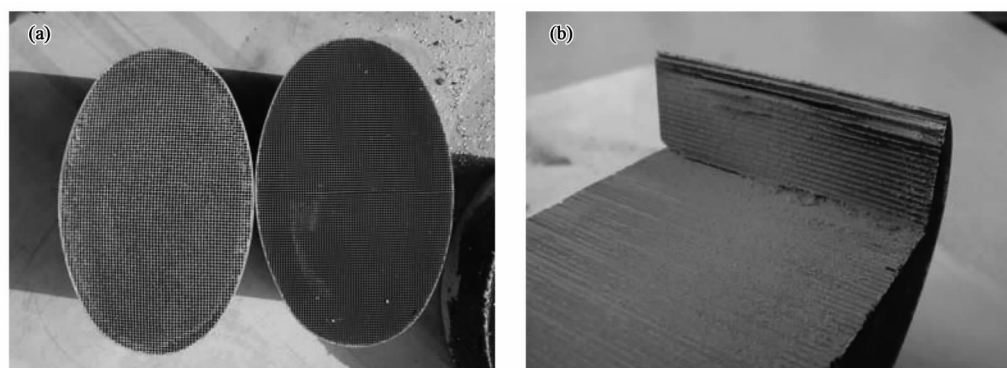


图 1 已用催化剂的形貌

Fig. 1 Image of used catalyst

表面的分布顺着气流方向逐渐减少。

试验中拆卸的前级催化器紧靠发动机排气歧管,属于密偶催化器。密偶催化器是目前新发展的尾气催化净化技术,其靠近发动机,较高的尾气温度可使催化剂短时间起燃,能够有效降低汽车在冷启动时污染物的排放,易于达到新排放法规的要求,但也存在一些缺陷。密偶催化器紧靠发动机排气口,容易由于排气温度过高导致贵金属和储氧材料烧结,使催化剂发生热失活。另外密偶催化器常与尾气气流方向呈有一定的夹角,会增加尾气中颗粒物与催化剂的碰撞,从而使更多的颗粒物在催化剂表面沉积,形成结焦,严重时将会影响发动机的正常排气。试验的4号和5号车,在使用过程中曾出现因催化剂堵塞导致排气背压过高现象,使汽车不能正常运行,最后催化剂被人为破坏,因而锯开前级催化器壳体后,并未发现催化剂。

2.2 催化剂的 EDXRF 结果

通过 EDXRF 分析,得到催化剂表面的成分。在1、2、3和6号前级催化器的前、后块催化剂上检测到的元素有 Al、Si、P、Ca、Ti、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Sr、Zr、Ce、Pd、Ba、Nd 和 Pb 等近 30 种,其中含量 $>0.01\%$ 的元素如图 2 所示。目前机动车商用的三效催化器主要是在堇青石蜂窝陶瓷体上涂覆涂层和

活性组分。涂层物质常选用 Al_2O_3 与 SiO_2 、 MgO 、 CeO_2 或 ZrO_2 等氧化物构成的复合混合物,活性组分一般为稀土(如 La、Ce)加少量贵金属(Pt、Pd 和 Rh)。因此推测已用催化剂表面检测到的 Pd 和 Ce 主要是催化剂的活性组分。目前国内汽油中几乎全部添加用来提高辛烷值的甲基环戊二烯三羰基锰(MMT)^[10],在燃烧过程中会形成含 Mn 化合物。在正常状态下,发动机燃烧时也会烧掉一部分对缸体、活塞、气门起润滑作用的机油。机油中通常含有钙基清洁分散添加剂和硫代磷酸锌 ZDDP、ZDTP 等抗磨、抗氧化添加剂^[11],因此燃烧后会产生含有 P、Ca 和 Zn 等的化合物,这些化合物和汽油燃烧后产生的 Mn 化合物混合一起,随尾气排出。在本研究中催化剂孔通道直径 1 mm 左右,比较狭小,尾气经过时,其中含有的颗粒物及气态组分等容易在催化剂的表面发生沉积和吸附。由图 2 中可以看出 P、Ca、Zn 和 Mn 等污染物元素在所有可检测出的元素中质量分数高达 20%~50%,催化剂表面大量沉积物的存在可能导致催化反应的传质阻力增大^[12]。汽油车排放的颗粒物粒径约在 100 nm 以下^[13~15],小于催化剂孔径的颗粒物有可能会进入催化剂的微孔,发生堵塞,导致催化剂的有效比表面积减少。

由图2中还可看到,在1号试验车前级催化器

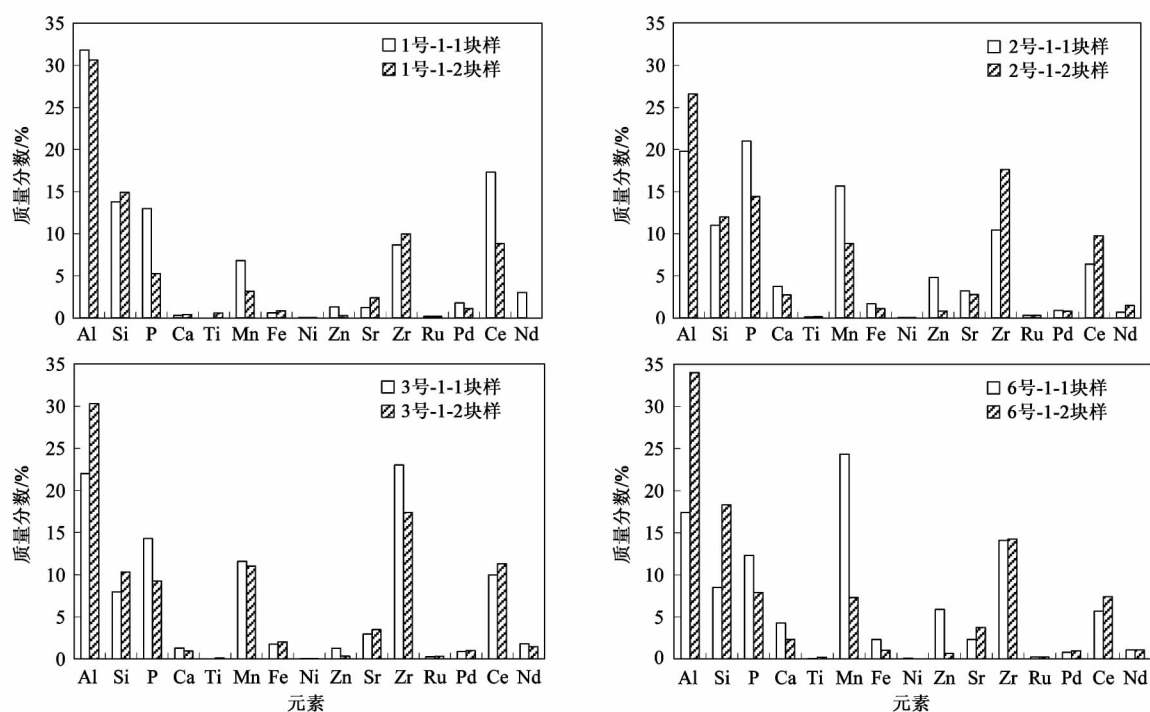


图 2 1、2、3 和 6 号前级催化器中催化剂样品的 EDXRF 结果

Fig. 2 EDXRF results of catalysts of front TWC converters of NO. 1, 2, 3 and 6 vehicles

的前块催化剂(1号-1-1)上 P、Ca、Mn 和 Zn 的质量分数分别是 13.01%、0.30%、6.81% 和 1.34%，除 Ca 外，P、Mn 和 Zn 在前块催化剂的含量上皆高于后块(1号-1-2)，2号、3号和6号试验车的结果与1号车相似，也就是说污染物更倾向于在靠近发动机的催化剂上沉积，因此在设计上对前块催化剂要求要高。

4、5号和6号试验车后级催化器中前、后块催化剂的 EDXRF 分析结果如图3所示。

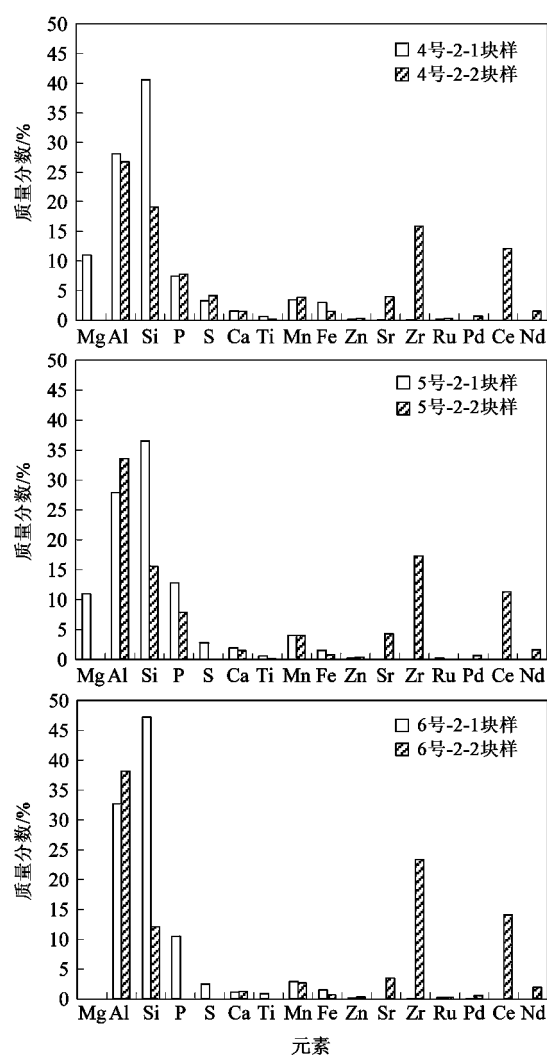


图3 4、5和6号试验车后级催化器中催化剂的成分

Fig. 3 EDXRF results of catalysts of rear TWC converters of NO. 4, 5 and 6 vehicles

由图3中可以看出4、5号和6号后级催化剂上，除了6号没检测到 Mg 外，其余检测到的主要元素基本相同。在后级催化剂上检测到的污染元素 Ca、Mn、Zn、P 和 S 等的总质量分数在 8%~22%，低于在前级催化剂上的含量，且在后级催化剂上检

测到明显的硫。硫容易导致催化剂中毒^[16,17]，一直是机动车污染控制领域关注的重点。为了更详细分析硫在催化剂上的沉积，对后级催化剂的粉末样品也进行了 EDXRF 分析，结果如图4所示。4号后级催化器中两块催化剂上的硫含量基本相当，5号和6号前块催化剂上的硫含量高于后块，但4、5和6号总的硫含量非常相近。4、5、6号试验车的行驶里程分别在 42×10^4 、 59×10^4 、 56×10^4 km，而硫含量并没有明显差别，分析认为可能是经过 40×10^4 km 以上行驶后，硫在催化剂上的含量基本达到了饱和或一个平衡值。

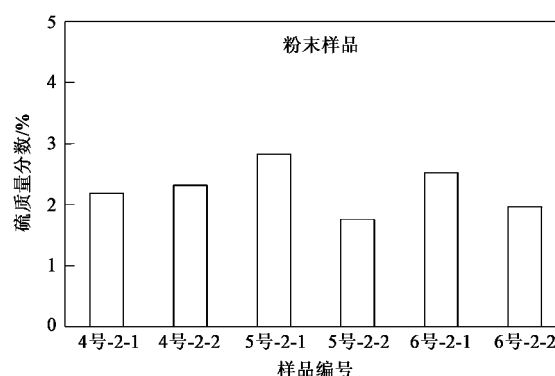


图4 不同催化剂粉末中的硫含量

Fig. 4 S content of different catalyst powders

在对催化剂进行 SEM-EDX 分析时，同样只在后级催化剂上检测到了硫，由前面的分析可以看到，前级催化剂上不存在含硫化合物或硫含量在检测限以下，硫主要存在于后级催化剂上，有几种原因可能导致这种情况。一是催化剂本身的原因，催化剂通过配方设计，使硫酸盐很难在其上生成或者生成后更容易分解^[18-20]；二是催化剂在发动机上安装的位置。密偶催化剂紧靠发动机尾气出口，发动机排气温度低时生成的硫酸盐在高温时发生分解而释放，原被硫酸盐占据的活性位得以恢复，以致在密偶催化剂上并没有检测到含硫化合物，而后级催化剂离发动机出口相对较远，温度较低，导致形成的硫酸盐难以分解释放；三是油品中硫含量的影响，较低的硫含量将会减少硫酸盐的生成，有利于减缓催化剂失活速度^[21]。为了降低硫对催化剂的影响，世界各国的油品都在向低硫和超低硫方向发展。近几年，国内油品的硫含量也在不断降低，如北京于2005年7月实施汽油国Ⅲ标准，硫质量含量由国Ⅱ时的0.05%降低至0.015%^[22]，2008年1月开始执行国Ⅳ标准，硫含量再次下降至0.005%^[23]。

2.3 行驶里程对元素沉积量的影响

图 5 显示了随着行驶里程的增加,前级催化剂表面 Ca、Zn、P 和 Mn 沉积量的变化情况.由图中可以看到除 43×10^4 km 对应点外,Ca、Zn 和 Mn 在前后 2 块催化剂表面——累积量随着行驶里程的增加而增加,在 56×10^4 km 仍呈不断增加的趋势,污染物元素在催化剂表面的持续累积将会继续降低催化剂的活性;对于 P,经过 34×10^4 km 使用后,在催化剂上的累积速度已非常缓慢. 43×10^4 km 试验车(1 号车)的催化剂为 E 型号,由前面的图 2 可以看

出其主要活性组分 Pd 的含量高于其它催化剂,其余组分含量也有变化,说明 E 催化剂的组分经过了改良.可能正是因为改良的原因,Ca、Zn、P 和 Mn 在 E 催化剂上的累积速度较缓慢.另外 56×10^4 km 对应的 B 车型,其余为 A 车型,由图 5 中可以看到,Ca、Zn 和 P 在 B 车型催化剂上的累积速度明显低于 A 车型,Ca、Zn 和 P 主要来自于机油,结果说明车辆状况也会影响催化剂上污染物元素的沉积,B 车型可能是汽缸上的油环密封较好,机油燃烧较少,相应排放的污染物较少.

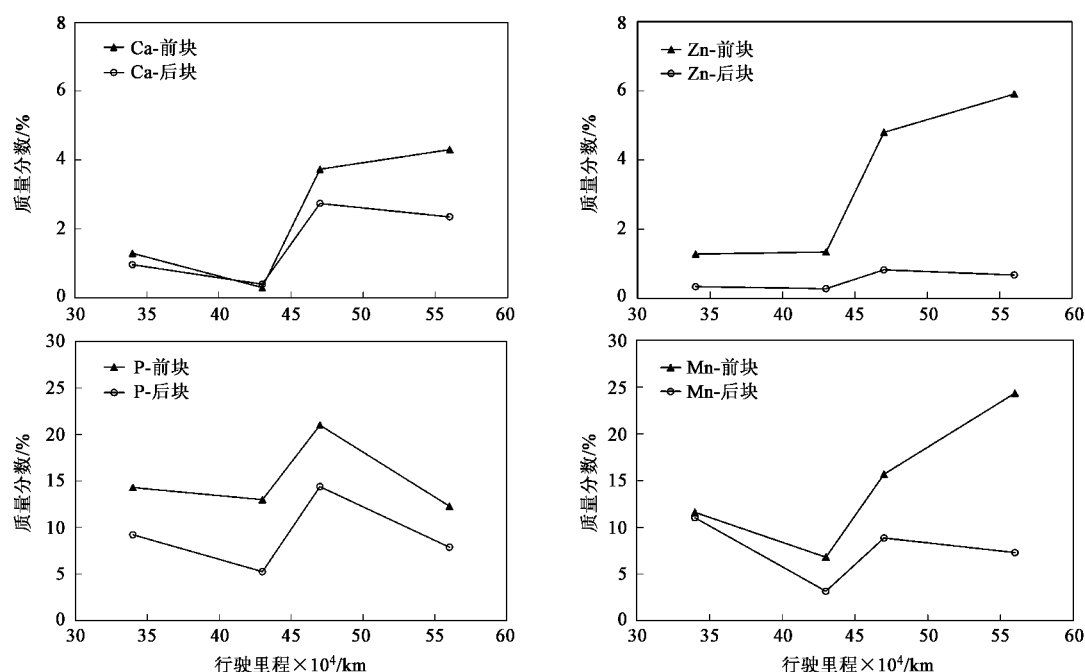


图 5 行驶里程对催化剂表面污染物沉积量的影响

Fig. 5 Effects of driving mileage on the content of different contaminants deposited on the catalyst surface

3 结论

(1) 污染物更倾向于在靠近发动机的催化剂上沉积,因此在设计上对前块催化剂要求要高.

(2) 在催化剂表面检测到的污染物中含有 Mn、P、Ca、Zn 等元素,主要来自于汽油中的甲基环戊二烯三羰基锰(MMT)和机油中的各种添加剂.

(3) 对于同型号催化剂,Ca、Zn、Mn 含量随着行驶里程的增加而增加,P 在催化剂上的沉积,经过 34×10^4 km 行驶后,沉积速度已非常缓慢.

(4) S 主要沉积在后级催化剂上,经过 40×10^4 km 行驶后,其在催化剂表面的总量基本达到了饱和.

参考文献:

[1] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of

emissions from air pollution sources. 5. C₁-C₃₂ organic compounds from gasoline powered motor vehicles [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(6): 1169-1180.

[2] 朱利中,王静,杜焱,等.汽车尾气中多环芳烃(PAHs)成分谱图研究[J]. *环境科学*, 2003, **24**(3): 26-29.

[3] Marr L C, Grogan L A, Wöhrnschimmel H, *et al.* Vehicle traffic as a source of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon exposure in the Mexico city metropolitan area [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(9): 2584-2592.

[4] GB 18352.3-2005 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国Ⅲ、Ⅳ阶段) [S].

[5] Song Y, Choi S, In C, *et al.* An Investigation of poison deactivation on palladium based three way catalyst [C]. SAE Paper, No. 2005-01-1096, 2005.

[6] Roos J W, Cunningham L, Meffert M. Interaction of MMT combustion products with the exhaust catalyst face [C]. SAE Paper, No. 2007-01-1078, 2007.

- [7] Zhao D, Chan A, Ljungström E. Performance study of 48 road-aged commercial three way catalytic converters [J]. Water Air Soil Pollution, 2006, **169** (1-4): 255-273.
- [8] Shimizu C, Ohtaka Y. Parametric analysis of catalytic converter plugging caused by manganese-based gasoline additive [C]. SAE Paper, No. 2007-01-1070, 2007.
- [9] Worldwide fuel charter, 4rd[EB/OL]. http://www.vecc-mep.org.cn/news/e_fuel_fg/WWFC_Sep2006.pdf. 2006.
- [10] 冯永明, 王京刚. MMT 对欧Ⅲ汽油车尾气排放影响的试验研究[J]. 北京化工大学学报, 2005, **32**(6): 94-96.
- [11] Bardasz E, Uy D, Schiferl E A, *et al.* Low Volatility ZDDP technology: part 2 - exhaust catalysts performance in field applications [C]. SAE Paper, No. 2007-01-4107, 2007.
- [12] McCabe R W, Diccio W D, Guo G, *et al.* Effects of MMT fuel additive on emission system components: comparison of clear- and MMT-fueled escort vehicles from the alliance study [C]. SAE Paper, No. 2004-01-1084, 2004.
- [13] Kittelson D B. Engines and nanoparticles: a review [J]. Aerosol Sci, 1998, **29**(5-6): 575-588.
- [14] Greenwood S J, Coxon J E, Biddulph T, *et al.* An investigation to determine the exhaust particulate size distribution for diesel, petrol, and compressed natural gas fueled vehicles [J]. SAE Paper, No. 96108, 1996.
- [15] Gertler A W. Diesel vs. gasoline emissions: Does PM from diesel or gasoline vehicles dominate in the US? [J]. Atmos Environ, 2005, **39**(13): 2349-2355.
- [16] Burch R, Breen J P, Meunier F C. A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts [J]. Appl Catal B, 2002, **39**(4): 283-303.
- [17] Xie S, Wang J, He H. Poisoning effect of sulphate on the selective catalytic reduction of NO_x by C_3H_6 over $\text{Ag-Pd/Al}_2\text{O}_3$ [J]. Mol Catal A, 2007, **266**(1-2): 166-172.
- [18] Rohr F, Peter S D, Lox E, *et al.* On the mechanism of sulphur poisoning and regeneration of a commercial gasoline NO_x -storage catalyst [J]. Appl Catal B, 2005, **56**(3): 201-212.
- [19] Corbos E C, Courtois X, Bion N, *et al.* Impact of the support oxide and Ba loading on the sulfur resistance and regeneration of Pt/Ba/support catalysts [J]. Appl Catal B, 2008, **80**(1-2): 62-71.
- [20] Kwak J H, Kim D H, Szanyi J, *et al.* Excellent sulfur resistance of Pt/BaO/CeO₂ lean NO_x trap catalysts [J]. Appl Catal B, 2008, **84**(3-4): 545-551.
- [21] Fridell E, Olsson L, Dawody J, *et al.* Model Studies of sulfur deactivation of NO_x storage catalysts [J]. SAE Paper, No. 2004-01-0080, 2004.
- [22] 中华人民共和国国家标准, GB 17930-2006, 车用汽油 [S].
- [23] 北京市地方标准, DB 11/238-2007, 车用汽油 [S].