

问题讨论

对我国目前汽车排气净化器评价
和测试方法的讨论

李北芦 李时瑶

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要 通过对国内外多种实用催化剂起燃温度的测定, 排气中氧含量对起燃温度影响的研究, 认为实用性催化剂对 CO、HC 的 50% 转化时温度一般在 210—230℃ 内是正常的。由于怠速条件下的排气温度和氧含量最低, 因此使用怠速条件评价汽车催化转化器是不合理的。本文对目前我国汽车排气净化器检测方法和现状提出看法和建议。

关键词 汽车排气净化器, 催化剂, 怠速工况, 起燃温度, CO, HC。

1 当前测试方法存在的问题

我国对汽车及汽油发动机已有的测定方法的标准(如 GB3845-83 怠速污染物标准、GB1161-89、GB1164-89 15 工况排放标准), 主要是针对发动机或整车的排放污染物测定。没有考虑到装有催化净化器的条件下如何合理测定净化器的效率及模拟寿命的老化实验方法和规程。由于我国对净化器的安装尚无法律规定, 没有明确设立指定的检测单位, 因此造成了目前对汽车排气净化器评定的混乱状态。某些城市或地区在道路上拦车路检时使用 CO、HC 分析仪检测装有净化器的汽车排气, 在汽车怠速条件下不能正确反映净化器的催化转化效率。因为同一台汽车由中速、加速、减速不同行驶状态进入怠速状态时, 净化器中催化剂的温度差别很大; 而且及时测定和怠速很长一段时间再测定, 其净化效率显然相差很大, 这主要取决于催化剂床层温度和排气温度。怠速状态下排气温度是所有工况下最低的。当然, 如果净化器安装位置靠近发动机排气歧管时, 排气温度要比消声器处高。但目前国内现有车辆在出厂时并未考虑净化器安装位置, 所以一般是将净化器安装在消声器前。在此处的排气温度, 怠速工况下多数汽车只有 150—180℃, 净化器中的催化剂对 CO、HC 的起燃温度

只有满足排气温度的要求才能确保净化器的有效性。我国 GB3845-83 标准中规定, “发动机由怠速加速到中等速度; 维持 5s 以上, 再降至怠速状态, 测定排气污染物”。这一提法如用于净化器效率的测定则会产生很大随意性, 中速转速 5s 以上的各种时间可以使催化剂床层达到不同温度, 怠速后由于净化器的热容量可以使催化剂保持不同的温度, 因而检测出的净化器效率可以有不同的数据, 这显然不能正确评价催化净化器的真实性能。

使用单一的怠速工况评价汽车排气净化器是不合理的。我国应尽快参照或完全按国外成熟技术测定和计算净化器的效率。例如日本的 4 工况循环、美国的 7 工况循环测定和计算汽车排气污染物; 所测的数据再乘以各工况的调整系数^[1], 这样就更接近城市市区和不同时间的行车状况。近年来国内有些催化剂研究者为了满足怠速工况的测定条件而努力于降低净化器低温起燃温度, 但实际上很多汽车在消声器处的排气温度仅为 150—180℃, 达到此温度下起燃的催化剂可以制备出来, 但其高温热稳定性和长期使用性能是值得怀疑的。

本文将介绍国外实用催化剂的起燃性能与

本实验室开发的实用催化剂对比研究的结果,以求说明如果单纯为了满足怠速起燃而努力于催化剂的低温性能而忽略了高温稳定性,这种作法可能是不可取的。要想在我国汽车上安装净化器并得到合理的性能数据,完全应采用国外已实行了 20 多年的测试规程和计算方法。如按目前各地拦车路检怠速排放的方法,即使将国外实用贵金属催化剂净化器安装在汽车上也同样得不到稳定的测试数据,因为怠速标准只适用检查发动机排放水平,而不适用安装排气净化器的汽车。

2 实验方法

笔者收集到美国市售的若干种汽车净化器,使用其中的催化剂进行实验考察。催化剂有“三效”型、“氧化”型 2 种,本实验室开发的新型催化剂和笔者在中亚公司生产的实用催化剂。将上述各种催化剂在同一评价装置上进行实验对比,研究其起燃温度。采用流动配气法模拟汽车排气组成,CO 1.6%,HC 1300ppm, O₂ 3%—5%,其余为 N₂。流动法反应器中催化剂装量为 4.5ml,空速为 80000h⁻¹。汽车排气分析仪测定 CO、HC,化学发光法 NO_x 测定仪分析 NO_x,磁氧分析仪测定 O₂。

3 实验结果与讨论

3.1 催化剂起燃温度的对比

在上述反应条件下对各种催化剂的起燃温度(50%的转化温度)进行实验测定,结果如图 1,2。数据是在配气中氧含量为 5%条件下测定,其中 B^o、D^o 是在氧含量为 2%时的结果。同时将最近丰田自动车株式会社所报催化剂起燃温度数据一并列表 1 及图 3 中以便比较。

由图 1,2 可看出:即使美国的贵金属催化剂 CO、HC 的起燃温度也在 220℃ 以上,其球型催化剂 D 的起燃温度在 285℃。可见,如果装在国产汽车上进行怠速工况路检,当排气温度低于 220℃ 时同样不能起燃。但这些催化剂是实用催化剂,它们的耐高温性能可达到 1100℃。中亚公司生产的催化剂 A 对 CO、HC 的起燃温度分别为 222℃ 和 228℃,作为非贵金属催化剂已达到

较高水平。

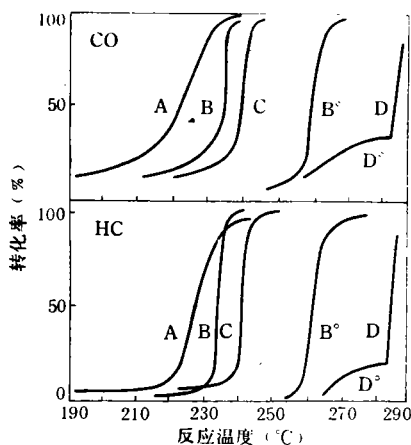


图 1 催化剂起燃温度测定

A. 非贵金属(深圳中亚公司催化剂) B. Pt, Pd(美国商品两效催化剂) C. Pt, Pd, Rh(美国商品三效催化剂) D. Pt, Pd(美国商品球型催化剂)

图 2 中所列 E I, E II 型催化剂为本实验室开发的新型贵金属催化剂,其起燃温度为 190—210℃。耐高温性能达到 1100℃,达到国际实用汽车排气催化剂的水平。E III 为新开发的金属蜂窝体催化剂,起燃温度为 224—226℃。

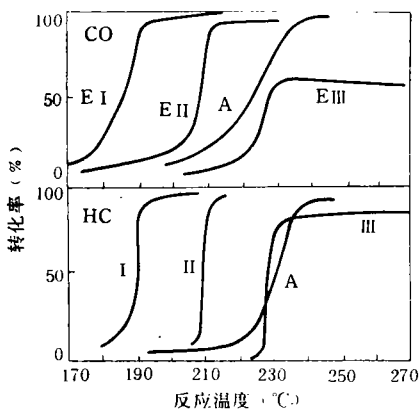


图 2 催化剂起燃温度测定

E I; Pt, Pd(本实验室催化剂) E II; Pt, Pd(本实验室催化剂)
E III; Pt, Pd(本实验室催化剂) A: 同图 1 注

表 1 及图 3 中列出了日本丰田汽车公司近

期专利中公布的汽车排气净化催化剂的性能数据^[1]。其催化剂为 Pt、Pd、Rh，贵金属的总含量已达到 2g/L 的水平，但其起燃温度也在 220℃ 以上。可见即使这种高水平的催化剂如果安装在国内某些排气温度在 150—200℃ 的汽车上也无法得到怠速条件下的高净化率。

表 1 日本丰田汽车公司专利数据^[1]

催化 剂	活性组分	50%转化温度(℃)		>90%转化温度(℃)	
		CO	HC	CO	HC
I	Rh,Pt,Ba,Sr	215	220	235	240
I	Rh,Pt,Ba,Sr	222	225	235	240
II	Rh,Pt,La,Sr	245	255	255	265
IV	Rh,Pt,La,Sr	255	260	275	280

1) 催化剂均为 Pt 1.0g/L,Rh 1.0g/L。
催化剂评价条件为:SV=56750h⁻¹,气体组成 CO 2%,C₃H₈ 200×10⁻⁶,C₃H₆ 800×10⁻⁶,O₂ 2%,CO₂ 10%,H₂O 3%,其余为 N₂。
表中数据引自专利中图 1,2。

国外在汽车排气净化催化剂的研究、开发和
使用已经历 20 多年,尽管使用高活性的 Pt、Pd、
Rh 贵金属为活性组分,且含量一般均达到
1.4—2.0g/L,但其实用催化剂的起燃温度至少
控期制在 200℃ 以上。国外一般把 220—1100℃
作为催化剂的使用温度范围,这既考虑到

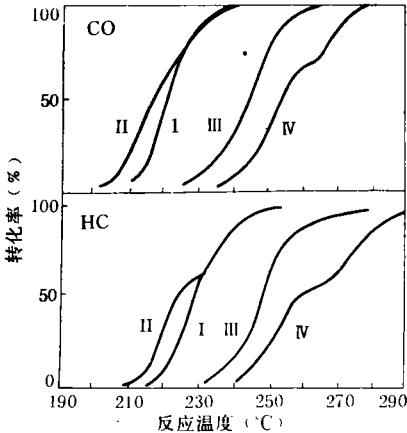


图 3 日本专利催化剂起燃温度测定公开数据

低温起燃活性也满足了高温热稳定性的要求。而并非追求怠速条件下的高活性。因为怠速工况在

汽车实际运行中其计算排污量时使用的调正系数是较小的。

3.2 汽车排气中氧含量对催化剂起燃温度的影响

怠速工况下不但排气温度低,且空燃比是诸
工况中最小的,发动机内的燃烧处在富燃区,排
气中氧含量较少,一般在 2%—3%。氧含量低对
净化器中的催化剂起燃温度有直接影响。表 2 和
图 4 中列出了 A°、B°、E I° 3 种催化剂在 O₂ 为
2%时的起燃温度。3 种催化剂与图 1,2 中 A、B、
E I 是对应相同的。由图 1,2 与表 2 的对比中

表 2 反应气中 O₂ 为 2%时的催化剂起燃温度

催化 剂	活性组分	50%转化温度(℃)		>90%转化温度(℃)	
		CO	HC	CO	HC
A°	与 A 同	232	255	300	400
B°	与 B 同	260	261	262	263
E I°	与 E I 同	203	208	211	212

可以看出,当原料气中 O₂ 由 5%降至 2%时,美
国催化剂 B 对 CO、HC 的起燃温度分别提高
35℃和 29℃,而非贵金属催化剂 A 对 CO、HC 的
起燃温度则分别提高了 10℃和 17℃。这说明排
气中氧含量的降低对贵金属催化剂起燃温度的
影响比非贵金属催化剂更敏感。但对于>90%转
化温度的影响则相反,即在氧含量降低时非贵金
属催化剂要在较高的温度下才能得到高的净化
率。由图 1 和图 4 中可以看到排气中氧含量对
不同类型催化剂的影响趋势。在贵金属催化剂 B、
E I 与 B°、E I° 的起燃曲线对比中发现,O₂ 由 5%

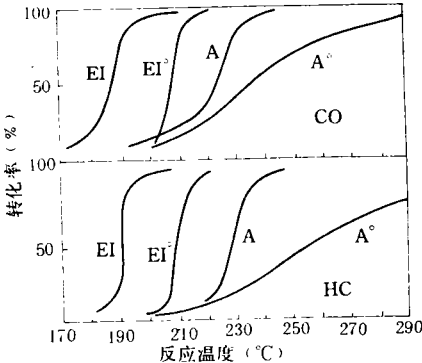


图 4 氧含量变化对起燃温度影响

降至 2% 时,CO、HC 的起燃曲线平行地向高温区移动,而 A 与 A° 相比其 CO、HC 的起燃曲线明显变型。但就 50% 转化温度而言,非贵金属催化剂 A 受氧含量影响并不比贵金属催化剂严重。但高转化率时的温度受氧含量影响比贵金属催化剂大得多。图 1 中催化剂 D 为美国市售汽车排气净化球型催化剂,当氧含量为 2% 时活性很低(D°),当氧含量提高至 5% 时,活性迅速提高(D),氧含量对催化剂起燃温度的影响,散装床要高于整体式床层。

4 对合理测定净化器效率的讨论

由上述讨论中可以看出,虽然不同催化剂有各自的起燃温度,但国外一般实用催化剂的起燃温度在 220℃ 以上。如果一台汽车怠速工况下排气温度过低,就不能要求催化剂在它固有的起燃温度以下进行催化化学反应。怠速工况排气污染物的测定和标准可以用于反映发动机的性能,但用于排气净化器效率的测定则是不可取的。怠速工况下排气温度最低,发动机又处于富燃区工作,排气中氧含量也是最低的;而怠速工况又不能代表汽车在道路运行中的所有状态,因此只用怠速工况测定净化器效率完全不能反映催化净化器的实际水平。建议应尽快制定或采纳国外测定和计算催化净化器效率的成熟技术和方法。如美国加州的 7 工况循环和计算方法,日本的 17 工况循环中只计算 4 个工况的方法等。这些方法可以正确反映催化净化器的效率,并对每个工况下的测定数据乘以“调整系数”,这个系数可以反映汽车在城市实际运行中各工况出现的概率(表 3,4)。

由表 3 和表 4 可以看出怠速工况下的系数很小,中速和加速是计算汽车排污量的主要工况。

表 3 美国 CHRYSLER 公司的调整系数

整车行驶工况	发动机台架 工况(r/min)	调整系数
怠速	600	0.040
常速(30×1.609km/h)	1200	0.118
加速[(15—20)×1.609km/h]	1200—1800	0.455
常速(50×1.609km/h)	2000	0.029

表 4 日本使用的调整系数⁽²⁾

运行工况	调整系数
怠速	0.11
加速(0—40km/h)	0.35
等速(40km/h)	0.52
减速(40—0km/h)	0.02

5 结语

我国目前用怠速排放标准和方法测试装有催化净化器的汽车净化效率是不合理的,尤其是某些城市和地区路检时也用怠速方法更是不合理。由于上述种种原因同一台车和同一台净化器,CO、HC 在怠速条件下的净化率可以是 0%—100%,这对于正确评价汽车排气催化净化器和推广应用这一技术很不利。建议有关部门应建立全国统一的权威测试单位,制定净化器的检测规程、分析取样方法以及模拟长期使用寿命的高温老化台架测验方法、检测程序和标准,设立指定的专业机构管理这方面业务,早日结束目前这方面工作的不正常局面。

参考文献

1 长春汽车研究所. 国外汽车. 1974, (6): 46
2 高田登志広. 公开特許公報 (A). 昭 63-54940, 1983: 235—238

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

recoveries were 96.1%—103.3%, and RSD ($n=6$)=2.1%—4.0%.

Key words: nitrite, catalytic decolouring spectrophotometry, determination procedure.

Study on the Spectrophotometric p-Dimethylaminobenzaldehyde in water. Sun Hong et al. (Benxi Municipal station of Environ. Monitoring, Benxi 117021); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 74—77

The condition for reaction of hydrazine with dimethylaminobenzaldehyde and the composition of complex formed in the presence of acid have been studied. The concentration of the complex is in proportion to the colour in a range of 1.00—0.002mg/L. The maximum absorbance is at 458nm. The relative standard deviations with in the labs are 3.7%, 0.9% and 0.6% at 0.100, 0.500 and 0.800mg/L, respectively; and those among different labs are 4.4%, 1.3% and 0.9%, respectively. The recoveries are 88% to 110%.

Key words: hydrazine, dimethylaminoben, spectrophotometric.

Analysis of the environmental pollution sources in the oil and gas fields in China. Chen Changxing et al. (Environ. Monitoring Centre, China National Petroleum Corporation, Langfang, Hebei 102801); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 78—82

The paper focuses on the macroscopic analysis and study of the characteristics of distribution, emission and pollution of pollution sources and also on the environmental impact, based on a general study on the overall constitution of oil and gas pollution sources. It described the differences between the environment pollution sources of oil and gas fields

and other industries.

Key words: oil and gas fields, environmental effect, review.

Evaluation and Discussion on the Test Method for the Catalytic Converter of Automobile Exhaust. Li Beilu and Li Shiyao (Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 83—86

By measuring the initial ignition temperatures at a 50% conversion of CO and HC and studying the effect of oxygen content in exhaust on the initial ignition temperature over many of practical catalysts available from home and abroad, an initial ignition temperature in the range of 210—230°C was considered generally normal. It was found that under the condition of an idling speed the exhaust temperature and oxygen content in exhaust were both at the lowest levels, leading to a conclusion that the use of an idling speed condition at present to evaluate a catalytic converter for vehicle exhaust in this country is unreasonable.

Key words: vehicle exhaust, evaluation, measure, initial ignition temperature.

Chemistry in Space Environment. Hu Dingxi (Sichuan Education College, Chengdu 610041), Zhou Tianze (Capital Normal University, Beijing 100037); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 87—90

In this paper, a review has been made based on a survey of chemistry in the space environment, particularly, environmental chemistry in space flights and the adaptability of astronauts to the space environment.

Key words: space environment, chemistry, review.