

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2025.08.003

Pd/Rh 基三效催化剂分区涂覆的优化设计研究

翟长辉^{1,2}, 杨志浩^{1,2}, 潘涛³, 龚震³, 邱亮³, 钱叶剑³

(1. 内燃机与动力系统全国重点实验室, 山东 潍坊 261061; 2. 潍柴动力股份有限公司, 山东 潍坊 261061; 3. 合肥工业大学汽车与交通工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:为研究分区涂覆工艺对 Pd/Rh 基三效催化剂(three-way catalytic converter, TWC)起燃性能的影响机制, 文章建立基于分区涂覆的催化器和反应机理模型, 结合台架起燃数据标定并验证模型的准确性, 探究贵金属配比、前后分区长度、贵金属负载量 3 个关键因素对 TWC 起燃性能的作用规律, 并运用正交试验法开展 Pd/Rh 基 TWC 分区涂覆优化设计。研究表明:当负载量一定时, $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 10 : 1$ 工况下催化剂催化性能优于 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 5 : 1$ 和 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 20 : 1$; 分区长度和前后区负载量比值均会显著影响催化剂起燃性能, 当前区长度为 45 mm、后区长度为 73 mm 且前后区负载量比值为 10 : 1 时, 催化剂的综合催化性能最佳。正交试验结果表明, 影响 TWC 整体催化转化效率最关键的因素是前后区的负载量比值。

关键词:三效催化剂(TWC); 分区涂覆; 起燃性能; 正交试验方法; Pd/Rh 双金属

中图分类号:TK421.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2025)08-1022-10

Optimization design on zonal coating of Pd/Rh-based three-way catalytic converter

ZHAI Changhui^{1,2}, YANG Zhihao^{1,2}, PAN Tao³, GONG Zhen³, QIU Liang³, QIAN Yejian³

(1. State Key Laboratory of Engine and Powertrain System, Weifang 261061, China; 2. Weichai Power Co., Ltd., Weifang 261061, China; 3. School of Automobile and Traffic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In order to investigate the effect of zonal coating on the ignition performance of Pd/Rh-based three-way catalytic converter(TWC), a zonal coating-based catalytic converter and reaction mechanism model was developed, and the model was calibrated and validated based on the bench-scale ignition data, so as to investigate the influence of three key factors, namely the ratio of noble metal, the length of the front and rear zones, and the amount of noble metal loading, on the ignition performance of the TWC. The orthogonal test method was used to optimize the design of Pd/Rh-based TWC zonal coating. The results showed that under the condition that the $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh})$ was 10 : 1, the catalytic performance of the TWC was better than that under the ratios of 5 : 1 and 20 : 1 at a certain loading level. The length and load ratio of the front and rear zones significantly affected the ignition performance of the TWC, and the overall catalytic performance of the TWC was best when the length of the front zone was 45 mm, the length of the rear zone was 73 mm, and the load ratio of the front and rear zones was 10 : 1. The results of the orthogonal test showed that the most critical factor affecting the overall catalytic efficiency of the TWC was the load ratio of the front and rear zones.

收稿日期:2023-09-19; **修回日期:**2023-12-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52106139); 安徽省科技重大专项资助项目(202003a05020023); 内燃机与动力系统全国重点实验室开放基金资助项目(SKLEPS-202104)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JZ2023HGQA0139)

作者简介:翟长辉(1986—), 男, 山东潍坊人, 潍柴动力股份有限公司高级工程师;
杨志浩(1995—), 男, 山东潍坊人, 潍柴动力股份有限公司高级工程师, 通信作者, E-mail: yangzhih@weichai.com;
钱叶剑(1977—), 男, 安徽池州人, 博士, 合肥工业大学教授, 博士生导师。

Key words: three-way catalytic converter(TWC); zonal coating; ignition performance; orthogonal test method; Pd/Rh bimetallic

0 引 言

车用三效催化器(three-way catalytic converter, TWC)性能易受入口气体温度、活性涂层厚度等因素的综合影响^[1],为提高其性能,并最大程度地降低贵金属含量以减少成本,避免贵金属活性涂层烧结现象,研究人员将重点转向一种新型催化器反应控制技术——分区涂覆^[2-4]。

区别于传统的均匀涂覆技术,分区涂覆是在催化剂的不同区域涂上含有不同贵金属组分的涂层,发挥涂层中各活性组分的最佳催化转化性能,有效控制和避免因高温引发的贵金属烧结,提高催化器的储放氧能力和 HC、NO、CO 的转化效率^[5]。

分区涂覆催化器的关键设计参数包括分区长度及分区贵金属负载量。为此,文献[6]通过优化 Pt/Pd/Rh 贵金属分区发现 CO 和 HC 的氧化反应主要发生在前区涂层上,因此将大部分 Pd 和 Pt 涂覆在前区可以提高催化器转化 CO 和 HC 的能力;文献[7]对比了均匀涂覆和分区涂覆催化器经水热老化处理后的活性差异,指出分区结构会导致总烃排放量下降;文献[8]指出分区工艺可以对催化器起燃、反应物转化率以及所需产物的

选择性产生显著影响;文献[9]研究了前、后分区 Pt 元素负载量差异引起的排放和耐老化性能变化。此外,部分研究集中探讨分区涂覆对发动机冷启动性能的影响规律,如文献[10-11]通过数值模型改变贵金属的轴向分布范围,均发现在催化器入口处涂覆更高浓度的活性贵金属能够降低冷启动阶段的污染物累积排放量。

当前的研究集中于定性分析分区长度、贵金属元素负载量和贵金属种类对分区催化器性能的影响,而对特定贵金属配比下的最优分区涂覆方案及流程方法缺乏定量解析。为此,本文建立适用于分区涂覆催化器的数值模型和化学反应机理,综合分析分区涂覆设计要素对起燃特性的影响机制,并通过正交试验设计方法综合优化催化器目数和不同区域的长度以及贵金属负载量,从而获得起燃性能最佳的催化器结构。该研究结果对开发低成本、高效、长寿命的催化器具有重要意义。

1 TWC 催化反应模型

1.1 TWC 模型

TWC 仿真模型如图 1 所示,模型简化图如图 2 所示。

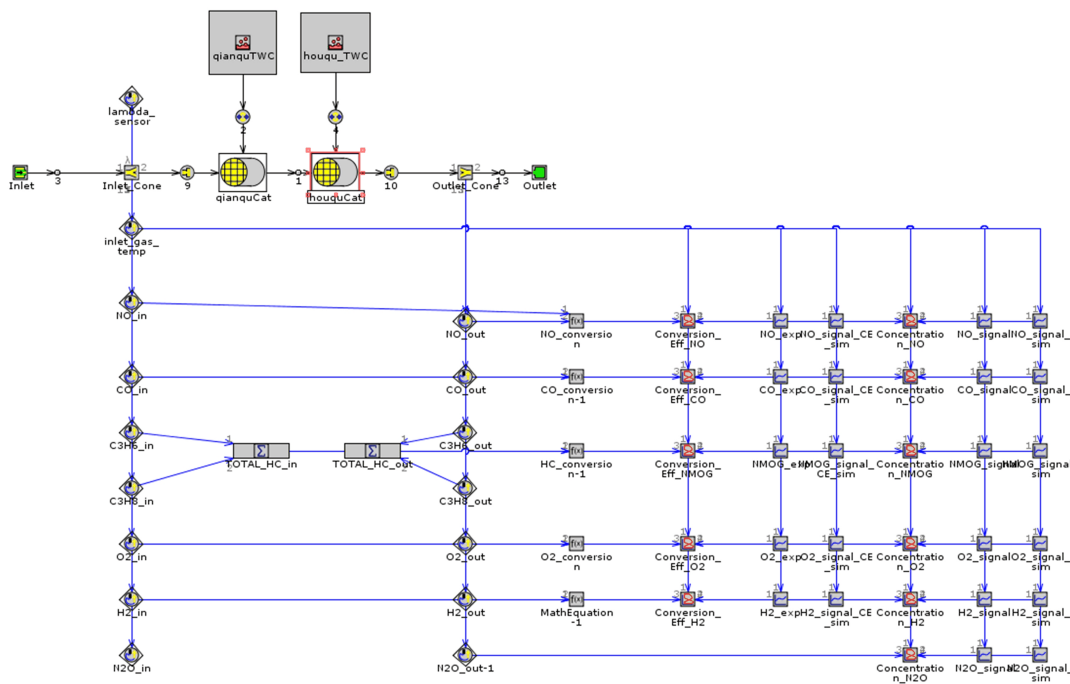


图 1 TWC 仿真模型

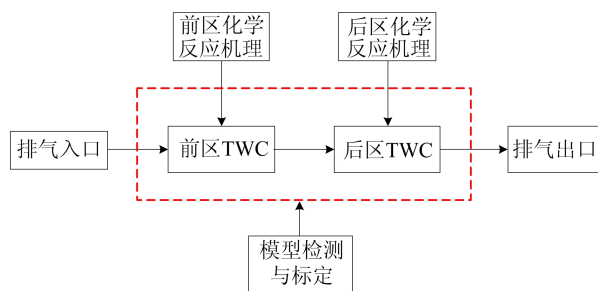


图2 TWC 仿真模型简化图

通过 GT-suite 下属求解器 GT-power 软件构建汽油机 Pd/Rh 双金属催化剂模型。对于一个独立的 TWC 模型,流动部件主要包括引入废气的流动入口、入口锥体通道、催化剂主体、出口锥体通道以及出口环境等。催化剂物理模型建立完成后,基于该物理模型增加 TWC 的表面反应机理。

通过 SurfaceReactions 模块选择更改表面反应机理,定义涂层和活性位,设置贵金属负载量、原子量以及分散度等参数。

定义催化剂反应机理,输入 TWC 的催化反应总包反应机理、相应的浓度表达式以及抑制项方程。

1.2 TWC 分区涂覆反应机理模型及模型验证

当前基于 GT-power 开展的 TWC 一维仿真研究多是整体模型均匀涂覆的催化反应机理,因此建立基于分区涂覆的催化反应机理是研究分区涂覆 TWC 催化剂性能的重要前提。构建 TWC 分区涂覆反应机理模型的关键是根据配套催化剂前、后各区的贵金属涂覆量和贵金属配比选择合适的催化反应机理模型,实现对分区涂覆 TWC 催化反应过程的准确模拟。分区涂覆模型示意图如图 3 所示。依据 TWC 催化剂的具体参数,可以计算得到前、后区贵金属 Pd 与 Rh 的质量比和负载量,见表 1 所列。

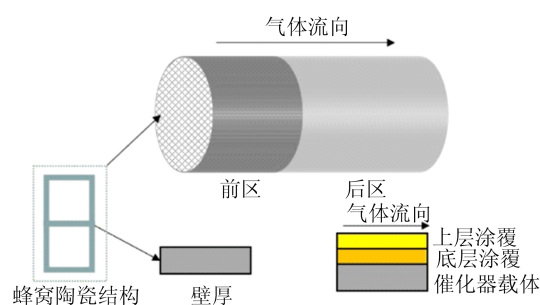


图3 分区涂覆模型示意图

表 1 TWC 模型计算参数设置

参数	数值	参数	数值
载体面积/m ²	0.008 103	前区载体长度/mm	45
空速/h ⁻¹	60 000	后区载体长度/mm	73
孔密度/目	750	前区 Pd 质量/g	1.855 3
壁厚/m	0.076 2	后区 Pd 质量/g	0.292 6
衬底密度/(kg/m ³)	2 500	前区 Rh 质量/g	0.077 3
涂层厚度/mm	0.03	后区 Rh 质量/g	0.125 4
压力/MPa	0.1	前区 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh})$	24 : 1
温度/K	373~1 123	后区 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh})$	2.3 : 1
外传热系数/[(W/m ²)/K]	40	总 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh})$	10.6 : 1

参考文献[12-13],建立 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 5 : 1$ 和 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 20 : 1$ 这 2 种表面涂层均匀涂覆时的催化反应机理,并以此为基础结合软件数据库,不断优化化学反应动力学参数,自行探索分析并得到 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 10 : 1$ 分区涂覆总包反应机理。

根据实际催化剂采用的 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh})$ 和现有催化反应机理,针对前区构建基于 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 20 : 1$ 的催化反应机理模型,其催化反应动力学参数见表 2 所列;针对后区构建了基于 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 5 : 1$ 的催化反应机理模型,其催化反应动力学参数见表 3 所列。

汽油机 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 20 : 1$ 双金属催化剂反应机理涉及 9 种气相组分和 15 个总包反应,对于排放气体中的碳氢化合物,反应式里包含了 C_3H_8 、 C_3H_6 ,忽略尾气中含量极低的 CH_4 对反应的影响。在进行模拟研究时,可根据实际情况选择需要运行的化学反应方程。

前区 TWC 具体反应机理见表 2 所列,反应机理包含 2 个重要参数,即指前因子和活化能。表 2 中:序号 1~序号 4 为 CO 与 C_3H_8 、 C_3H_6 等非甲烷碳氢化合物(NMOG)以及 H_2 的氧化反应;序号 5~序号 7 涉及 NO 的催化还原反应;序号 8、序号 9 涉及水蒸气重整反应和水煤气变换

反应;序号 10~序号 15 为与助剂 CeO_2 相关的化学反应,这些反应很好地显示了助剂存在的意义以及作用。反应 10~反应 15(即序号 10~序号 15 的反应)说明 Ce 元素的主要存在形式是以三价(Ce_2O_3)和四价(CeO_2)为主的氧化物。

后区 TWC 具体反应机理见表 3 所列。表 3 中:序号 1~序号 4 涉及 TWC 表面发生的 CO 与

非甲烷碳氢化合物(NMOG)的氧化反应;序号 5~序号 7 涉及水蒸气重整反应和水煤气变换反应;序号 8~序号 14 涉及 NO 还原反应,CO 还原 NO 是其中主要发生的反应;序号 15~序号 19 涉及助剂 CeO_2 发生的储氧反应,其中的 CeO_2 除直接参与催化过程外,也有助于提高 TWC 本身结构的稳定性。

表 2 前区催化反应动力学参数

序号	反应物	生成物	指前因子/ s^{-1}	活化能/(kJ/mol)
1	$\text{CO} + 0.5\text{O}_2$	CO_2	$9.540\text{E}+13$	73.450
2	$\text{C}_3\text{H}_6 + 4.5\text{O}_2$	$3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$1.920\text{E}+15$	119.530
3	$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2$	$3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	$4.400\text{E}+15$	85.160
4	$\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$	H_2O	$1.810\text{E}+15$	91.450
5	$\text{CO} + \text{NO}$	$\text{CO}_2 + 0.5\text{N}_2$	$7.860\text{E}+12$	45.374
6	$\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{NO}$	$3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 4.5\text{N}_2$	$2.990\text{E}+11$	60.063
7	$\text{H}_2 + \text{NO}$	$\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{N}_2$	$7.880\text{E}+10$	69.237
8	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2$	$1.800\text{E}+05$	56.720
9	$\text{C}_3\text{H}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$	$3\text{CO} + 6\text{H}_2$	$1.230\text{E}+05$	81.920
10	$2\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	4CeO_2	2.943	5.296
11	$\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{NO}$	$2\text{CeO}_2 + 0.5\text{N}_2$	$7.920\text{E}+02$	25.101
12	$\text{CO} + 2\text{CeO}_2$	$\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$	$1.824\text{E}-01$	31.768
13	$\text{C}_3\text{H}_6 + 12\text{CeO}_2$	$6\text{Ce}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$	$1.357\text{E}+01$	39.070
14	$\text{C}_3\text{H}_8 + 14\text{CeO}_2$	$7\text{Ce}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O}$	$1.770\text{E}+01$	39.680
15	$\text{H}_2 + 2\text{CeO}_2$	$\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2.845	31.768

表 3 后区催化反应动力学参数

序号	反应物	生成物	指前因子/ s^{-1}	活化能/(kJ/mol)
1	$\text{CO} + 0.5\text{O}_2$	CO_2	$4.800\text{E}+21$	123.00
2	$\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$	H_2O	$5.400\text{E}+20$	85.00
3	$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2$	$3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	$4.900\text{E}+20$	112.00
4	$\text{C}_3\text{H}_6 + 4.5\text{O}_2$	$3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$1.300\text{E}+20$	105.00
5	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2$	$9.600\text{E}+14$	67.55
6	$\text{C}_3\text{H}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$	$3\text{CO} + 7\text{H}_2$	$6.700\text{E}+16$	136.00
7	$\text{C}_3\text{H}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$	$3\text{CO} + 6\text{H}_2$	$6.000\text{E}+17$	116.00
8	$\text{CO} + \text{NO}$	$\text{CO}_2 + 0.5\text{N}_2$	$1.600\text{E}+05$	190.00
9	$\text{H}_2 + \text{NO}$	$\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{N}_2$	$6.000\text{E}+15$	71.00
10	$\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{NO}$	$3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 + 4.5\text{N}_2$	$1.700\text{E}+15$	80.00
11	$\text{H}_2 + 2\text{NO}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$	$5.500\text{E}+17$	71.35
12	$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	$1.800\text{E}+18$	80.00
13	$\text{CO} + 2\text{NO}$	$\text{CO}_2 + \text{N}_2\text{O}$	$4.100\text{E}+16$	80.00
14	$\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$	$\text{CO}_2 + \text{N}_2$	$1.000\text{E}+16$	68.79
15	$\text{H}_2 + 2\text{CeO}_2$	$\text{H}_2\text{O} + \text{Ce}_2\text{O}_3$	$3.100\text{E}+07$	142.30
16	$\text{H}_2\text{O} + \text{Ce}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2 + 2\text{CeO}_2$	$3.700\text{E}+01$	103.09
17	$\text{CO} + 2\text{CeO}_2$	$\text{CO}_2 + \text{Ce}_2\text{O}_3$	$1.700\text{E}+08$	142.30
18	$\text{CO}_2 + \text{Ce}_2\text{O}_3$	$\text{CO} + 2\text{CeO}_2$	$4.300\text{E}+06$	139.20
19	$0.5\text{O}_2 + \text{Ce}_2\text{O}_3$	2CeO_2	$1.200\text{E}-01$	0

1.3 模型验证

TWC 台架试验系统示意图如图 4 所示。

依据采用分区涂覆的新鲜态 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 10 : 1$ 催化器的 CO、NO、NMOG 起燃特性台架

试验数据开展催化反应机理修正。起燃测试时排气流量为 85 kg/h,折合空速约为 $68\ 000\ \text{h}^{-1}$,机理修正时保证模型参数与实际试验参数相同,模拟计算和试验时催化反应工况保持一致。

分区涂覆时 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 10 : 1$ 催化器模型的台架试验结果与模拟计算值的对比如图 5 所示。

定义每个入口温度下催化转化率的试验结果与模拟计算值的差值绝对值为拟合度,在 400~

600 K 温度区间内,每增加 25 K 后得到的拟合度的均值视为该起燃过程的整体拟合度,若整体拟合度在 5%左右,可视为拟合良好。

计算得到的各温度下曲线拟合度见表 4 所列,其中 MFC 为质量流量控制器。从表 4 可以看出,起燃过程的整体拟合度为 5.44%。这说明模拟值与试验值拟合较好,本文构建的反应器模型以及前区、后区反应机理准确性较高,可以用于后续研究。

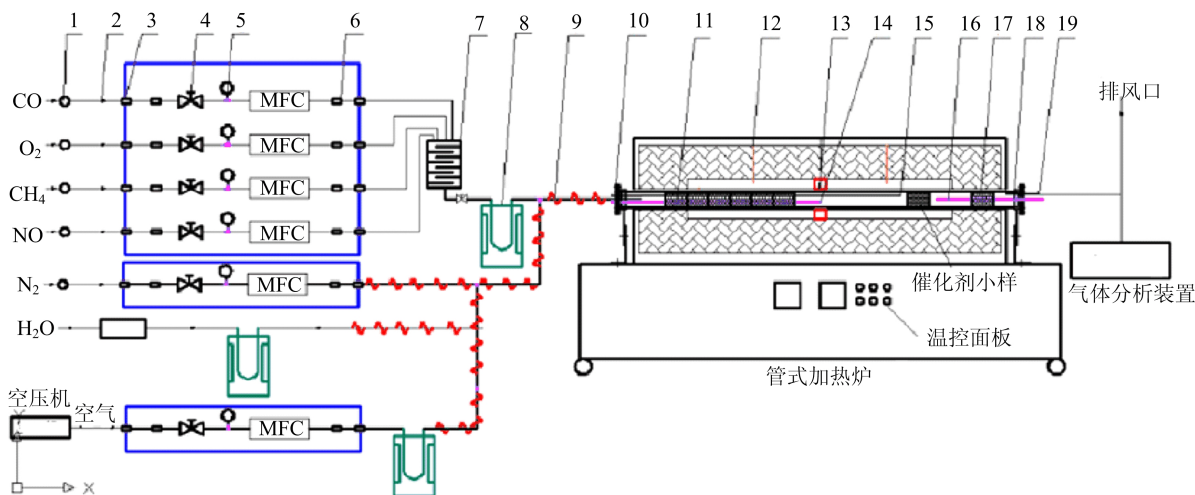


图 4 TWC 台架试验系统示意图

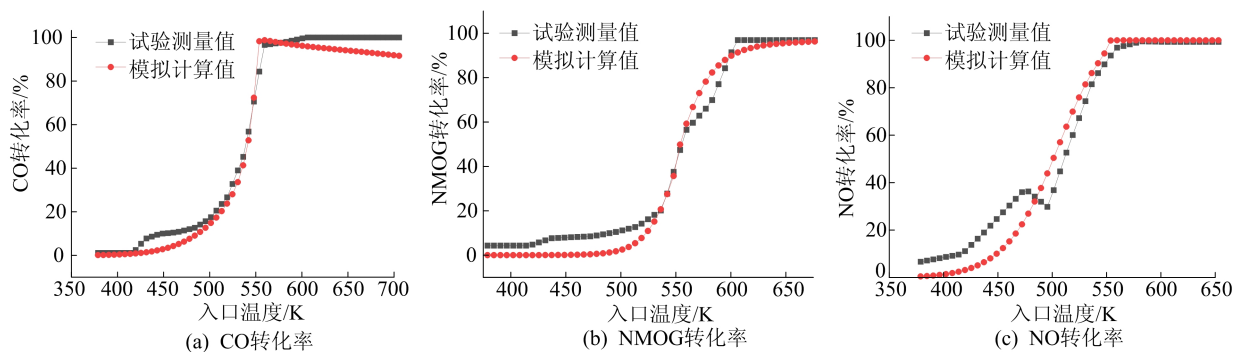


图 5 新鲜态 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 10 : 1$ 的 TWC 催化器模型模拟计算值与试验测量值

表 4 模拟曲线拟合度

温度/K	拟合度/%	温度/K	拟合度/%
400	3.10	525	5.23
425	5.56	550	1.75
450	8.89	575	3.42
475	6.37	600	0.86
500	7.31		

2 结果与讨论

2.1 分区涂覆对 TWC 催化性能的影响

2.1.1 贵金属配比

基于已建立好的 TWC 催化反应模型,研究

理论空燃比下贵金属比对 CO、NMOG、NO 起燃性能的影响,如图 6 所示。

从图 6a 可以看出:随着入口温度的提高,CO 的转化率总体上升,但在上升到一定程度后,由于高温下发生的水煤气重整反应导致转化率出现下降趋势,且贵金属配比 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 5 : 1$ 时的 CO 转化率在高温下下降较快,而 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 20 : 1$ 的转化率下降不明显;在入口温度较低并位于 400~500 K 区间时,贵金属配比 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 20 : 1$ 时的 CO 转化率最高,约 500 K 后低于 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 5 : 1$ 和 $m(\text{Pd}) :$

$m(\text{Rh})=10:1$ 的 CO 转化率;在入口温度 500~550 K 的范围内, $m(\text{Pd}):m(\text{Rh})=10:1$ 的催化效果最优。

从图 6b 可以看出:在入口温度 400~500 K 区间内,3 种催化剂对 NMOG 均未开始起燃;入口温度达到 500 K 左右转化效率开始提升,且 $m(\text{Pd}):m(\text{Rh})=10:1$ 的 NMOG 转化率提升幅度较大;在催化剂入口温度处于高温时, $m(\text{Pd}):m(\text{Rh})=20:1$ 样品对 NMOG 的转化率最低,且无法达到 NMOG 的完全转化温度。

从图 6c 可以看出:3 种催化剂均在入口温度 400 K 附近开始起燃,随着入口温度升高,NO 转化率升高,并在达到 100% 时不再变化;在入口温度 400~500 K 范围内, $m(\text{Pd}):m(\text{Rh})=20:1$ 催化剂率先转化 NO,但幅度有限;随着温度继续

升高并达到 500 K 后, $m(\text{Pd}):m(\text{Rh})=10:1$ 催化剂逐渐体现出优于其余 2 种配比催化剂的起燃性能。

对比分析 3 种贵金属配比催化剂对 CO、NMOG、NO 3 种主要污染物起燃性能的影响可知:在贵金属负载量相同的情况下, $m(\text{Pd}):m(\text{Rh})=5:1$ 和 $m(\text{Pd}):m(\text{Rh})=10:1$ 的催化剂对 CO 的催化转化性能相差不大,但要优于 $m(\text{Pd}):m(\text{Rh})=20:1$ 催化剂;在高温区间, $m(\text{Pd}):m(\text{Rh})=5:1$ 的催化剂对 NMOG 的催化转化性能明显优于 $m(\text{Pd}):m(\text{Rh})=10:1$ 和 $m(\text{Pd}):m(\text{Rh})=20:1$ 的催化剂。

因此,基于催化剂对主要污染物的起燃温度特性数据,确定贵金属配比为 $m(\text{Pd}):m(\text{Rh})=5:1$ 催化剂的催化性能较好。

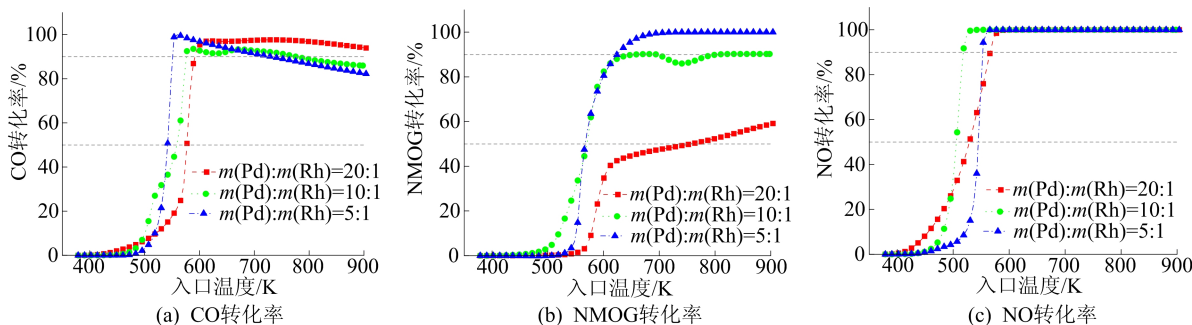


图 6 不同贵金属配比对催化剂性能的影响

2.1.2 前、后分区长度

催化剂前、后分区长度是设计分区涂覆 TWC 的要素之一。根据建立完成的 $m(\text{Pd}):$

$m(\text{Rh})=10:1$ 分区涂覆催化剂模型,探究 TWC 前、后区涂覆质量浓度比一定时,分区长度变化对起燃性能的影响,如图 7 所示。

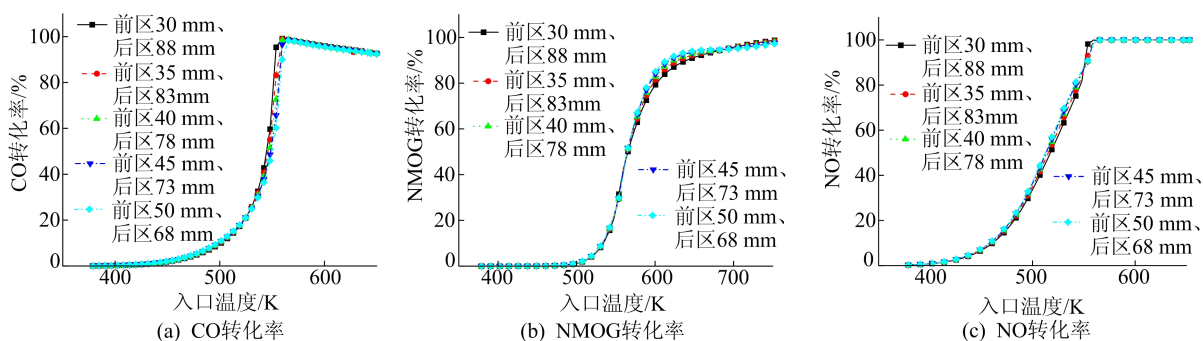


图 7 不同分区长度对催化剂性能的影响

选定燃空当量比 $\lambda=1$,气压为常压,空速为 $60\ 000\ \text{h}^{-1}$,根据图 7 中 3 种污染物的起燃特性曲线分别计算 T50(起燃温度,即转化效率达到 50% 时对应的温度)和 T90(完全转化温度,即转化效率达到 90% 时对应的温度),汇总得到的柱

状图如图 8 所示。

根据 CO 起燃数据可知,随着前区长度占比的增加,CO 的 T50 和 T90 表现出一定程度的提高,催化剂对 CO 的催化性能下降,但前区长度达到 45 mm 后,分区长度对 CO 起燃影响有限;根

据 NO 起燃数据可知,随着前区长度占比的增加,NO 的 T50 逐渐降低,而 NO 的 T90 呈现先提高再降低的趋势;根据 NMOG 起燃数据可知,分区长度变化对 NMOG 的 T50 影响有限,但前区长度占比增加会导致 T90 下降明显。

对比 3 种主要污染物起燃数据平均值发现,当前区长度为 45 mm、后区长度为 73 mm 时,催化器各方面催化性能更优。

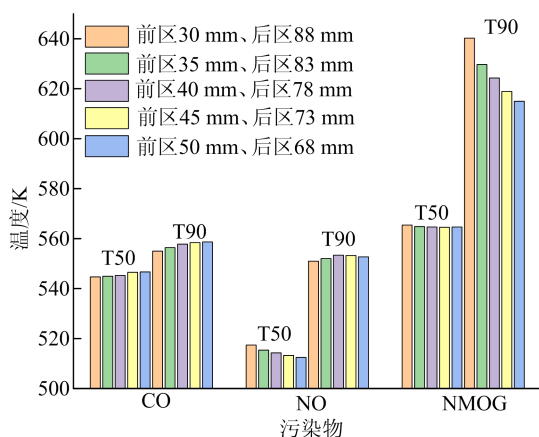


图 8 不同分区长度下 3 种污染物的 T50 和 T90

2.1.3 贵金属负载量

催化器的贵金属负载量与其催化性能及生产成本息息相关。由上文可知, $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 10 : 1$ 的催化器具有优于其余 2 种贵金属配比催化器的起燃性能,因此本文以 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) =$

10 : 1 的催化器详细分析贵金属负载量对催化器催化性能的影响。本文中贵金属负载量表示每立方英尺贵金属的涂覆质量,下文同。

不同贵金属负载量催化器的 CO、NMOG、NO 污染物转化率随入口温度变化的曲线如图 9 所示。从图 9 可以看出,随着贵金属负载量的增加,催化器的性能提高,起燃温度 T50 和 T90 有所降低,导致起燃特性曲线左移但幅度有限。研究表明催化器的贵金属负载量并不是越多越好,这涉及到贵金属活性成分分散的问题。贵金属分布达到表面单分散时,催化性能最好;当贵金属负载量超出这个阈值时,随着负载量的增加,贵金属会产生堆积现象,催化性能反而下降。因此,最佳的贵金属负载量必须实现催化器催化性能和贵金属成本的最佳平衡。

当贵金属配比一定时,不同贵金属负载量下催化器 T50 和 T90 的数值见表 5 所列。

由表 5 可知,随着贵金属负载量的增加,催化器的 T50 和 T90 随之降低。当贵金属负载量从 70 g 降到 60 g 时,CO T50 提高了 4 K,NMOG T50 提高了 6 K;而贵金属负载量从 40 g 进一步降到 30 g 时,CO T50 提高了 9 K,NMOG T50 提高了 11 K。这说明随着贵金属负载量的逐步增加,其对催化器起燃性能的影响逐渐变小。

因此,贵金属负载量要综合考虑催化器的催化性能要求及成本进行选择。

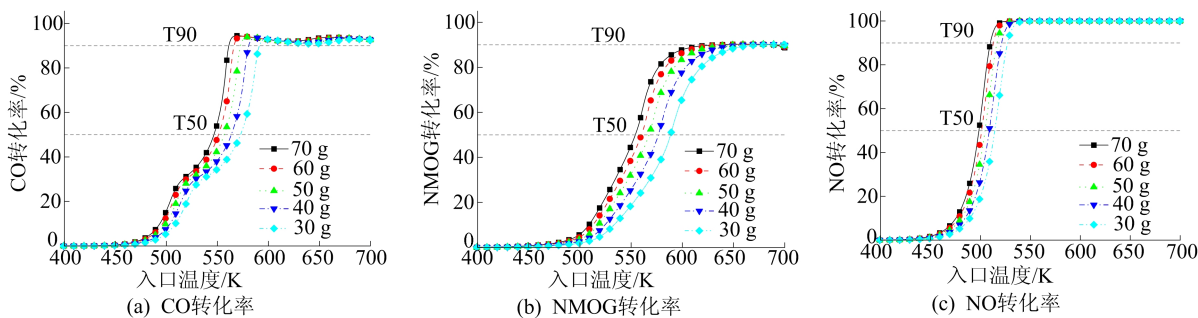


图 9 不同贵金属负载量对 TWC 催化器性能的影响

表 5 不同贵金属负载量下 TWC 催化器的 T50 和 T90

单位:K

污染物	T50					T90				
	70 g	60 g	50 g	40 g	30 g	70 g	60 g	50 g	40 g	30 g
CO	547	551	557	564	573	561	566	573	581	591
NO	498	501	505	509	514	510	513	517	521	527
NMOG	554	560	567	577	588	634	642	651	664	680

除前、后区长度外,前后区贵金属的负载量比值也是分区涂覆催化器设计需要考虑的主要

因素。

上文已获得当前区长度为 45 mm、后区长度

为 73 mm 时,催化剂的各方面催化性能更优,以此研究结论为基础,继续探讨 TWC 前、后区长度

一定时,分区贵金属负载量比值变化对起燃性能的影响,如图 10 所示。

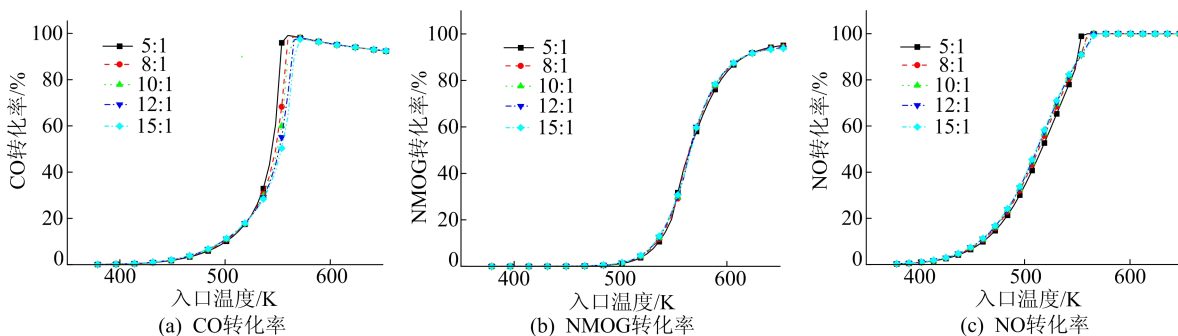


图 10 不同前后区贵金属负载量比值对 TWC 催化器性能的影响

模型入口条件选定 $\lambda=1$, 气压为常压, 空速为 $60\ 000\ h^{-1}$, 根据图 10 中 3 种污染物的起燃特性曲线分别计算 T50 和 T90, 汇总得到的柱状图如图 11 所示。

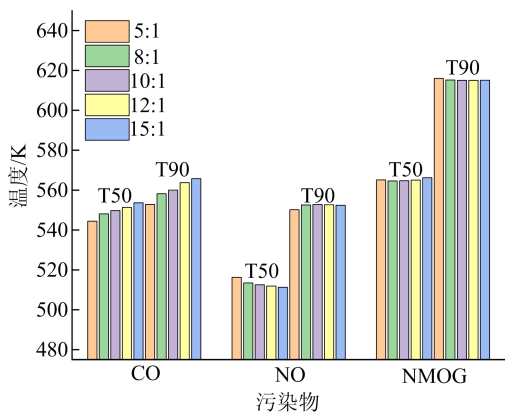


图 11 不同前后区贵金属负载量比值下污染物的 T50 和 T90

由 CO 起燃数据可知,随着前区涂覆质量占比逐渐增加,CO 的 T50 和 T90 呈现升高的趋势,其中前后区负载量比值从 5 : 1 到 8 : 1 时升高较为明显;由 NO 的 T50 变化趋势可以发现,前区涂覆质量占比增大可以加快 NO 起燃速度,但会使 NO 的 T90 呈现先升高后降低的趋势;由 NMOG 起燃数据可知,前后区负载量比值变化对 NMOG 的 T50 和 T90 影响有限。

综合对比 CO、NO、NMOG 污染物起燃数据平均值可以发现,当前后区贵金属负载量比值为 10 : 1 时,催化剂的各方面催化性能最优。

2.2 TWC 的分区涂覆优化设计

综合上文的分析结果可以得出,3 种贵金属配比($m(\text{Pd}) : m(\text{Rh})$)为 5 : 1、10 : 1、20 : 1 的催化剂中, $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh})=10 : 1$ 催化剂的催

化性能更优异,负载量的变化对催化性能的影响较小,有利于降低催化剂的成本。实际上,在给定成本(贵金属配比和负载量相同)时通过优化贵金属催化剂的涂覆方案和催化剂结构参数,可以进一步提高催化剂的催化性能。

本研究通过正交试验方法,对“分区涂覆催化剂前、后区长度”“分区涂覆催化剂前后区负载量比值”以及“催化剂目数”等参数进行优化分析。

2.2.1 研究因素和指标水平的确定

正交试验设计是一种科学高效的分析多因素试验结果的设计方法,其试验思路是在多因素下众多试验方案中选出最具代表性的少数试验方案,分析代表性极强的试验方案结果,并确定最后方案,明确各影响因素对最终结果的影响程度。

本课题组列举了 3 个对催化剂催化性能有影响的因素:① 因素 A,分区涂覆时前、后区的长度;② 因素 B,分区涂覆时前后区贵金属负载量比值;③ 因素 C,催化剂目数。

依据目前主流催化剂制造工艺水平得到的各影响因素及其指标水平见表 6 所列。

表 6 影响因素及其指标水平

水平	因素		
	前、后区长度/mm	前后区负载量比值	催化剂目数
1	30、88	5 : 1	550
2	35、83	8 : 1	600
3	40、78	10 : 1	650
4	45、73	12 : 1	700
5	50、68	15 : 1	750

2.2.2 物理结构及涂覆对 T50 和 T90 的影响

正交表是一个系列规范化的表格,每个表都

有一个记号。根据事先设定的影响因素和指标水平, TWC 催化器的分区涂覆设计及结构参数的正交试验表可表示为 L25(5³)。基于 GT-power 分区涂覆模型计算得到的起燃温度 T50 和完全转化温度 T90 的模拟实验结果见表 7 所列, 共

25 组试验。分析处理实验数据得到的极差分析结果见表 8 所列。表 8 中: \bar{K}_{ij} 表示第 j 列的因素取水平 i 时进行试验所得结果的平均值; R_j 为第 j 列的极差, R_j 越大表明该因素的水平变化对实验指标的影响越大, 即表明该因素的重要性。

表 7 物理结构及涂覆对 T50 和 T90 的影响

试验编号	前、后区长度/mm	前后区负载量比值	催化器目数	T50/K	T90/K
1	30、88	5 : 1	550	512.58	547.86
2	35、83	8 : 1	550	511.42	548.60
3	40、78	10 : 1	550	515.12	551.64
4	45、73	12 : 1	550	518.48	553.53
5	50、68	15 : 1	550	522.46	555.86
6	30、88	8 : 1	600	516.32	553.51
7	35、83	5 : 1	600	514.38	546.58
8	40、78	10 : 1	600	521.61	555.00
9	45、73	12 : 1	600	524.80	556.63
10	50、68	15 : 1	600	528.57	559.28
11	30、88	8 : 1	650	510.06	545.84
12	35、83	10 : 1	650	513.74	549.34
13	40、78	5 : 1	650	509.38	537.55
14	45、73	12 : 1	650	518.84	548.68
15	50、68	15 : 1	650	522.82	551.84
16	30、88	8 : 1	700	510.27	544.36
17	35、83	10 : 1	700	513.94	546.49
18	40、78	12 : 1	700	517.28	547.93
19	45、73	5 : 1	700	511.14	538.48
20	50、68	15 : 1	700	522.98	550.64
21	30、88	8 : 1	750	510.43	543.06
22	35、83	10 : 1	750	514.07	544.97
23	40、78	12 : 1	750	517.41	546.51
24	45、73	15 : 1	750	521.29	553.54
25	50、68	5 : 1	750	512.81	538.14

表 8 正交试验极差分析结果

项目	指标	前、后区长度	前后区负载量比值	目数
T50	\bar{K}_{1j}	511.93	512.06	516.01
	\bar{K}_{2j}	513.51	511.70	521.14
	\bar{K}_{3j}	516.16	515.70	514.97
	\bar{K}_{4j}	518.91	519.36	515.12
	\bar{K}_{5j}	521.93	523.62	515.20
	R_j	10.00	11.57	5.93
T90	\bar{K}_{1j}	546.93	541.72	551.50
	\bar{K}_{2j}	547.20	547.07	554.20
	\bar{K}_{3j}	547.73	549.49	546.65
	\bar{K}_{4j}	550.17	550.66	545.58
	\bar{K}_{5j}	551.15	554.23	545.24
	R_j	4.23	12.51	8.96

从表 8 的极差结果可以看出, 对 T50 影响最大的指标为前后区负载量比值, 且 3 个因素对 T50 指标的影响从大到小依次为“前后区负载量比值”“前、后区长度”“催化器目数”; 最佳水平组合为: 前、后区长度 30、88 mm, 前后区负载量比值 8 : 1, 催化器目数 650。由 T90 极差分析结果可知: 对 T90 指标的影响从大到小依次为“前后区负载量比值”“催化器目数”“前、后区长度”; 最佳水平组合为: 前、后区长度 30、88 mm, 前后区负载量比值 5 : 1, 催化器目数 750。可以看出满足催化器 T50 和 T90 最优解的方案存在差异, 因前、后区负载量比值为 5 : 1 和 8 : 1 时, T50 差异不明显, T90 差异较大, 且催化器目数分别为 650、750 时 T50 与 T90 几乎没有差别。故综合对比极差分析结果确定最终涂覆方案如下: 前、后

区长度为 30、88 mm,前后区负载量比值为 5 : 1, 催化器目数为 650 或 750。

3 结 论

本文基于 GT-suite 软件构建了不同贵金属配比的 TWC 催化反应机理模型,研究了不同贵金属配比、负载量以及分区涂覆工艺对催化器催化性能的影响,为开发低成本、高效、长寿命催化器提供理论指导。主要研究结论如下:

1) 在贵金属负载量相同的情况下, $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 5 : 1$ 和 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 10 : 1$ 催化器催化转化 CO 的能力相差不大,且性能优于 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 20 : 1$ 催化器; $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 10 : 1$ 和 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 20 : 1$ 催化器催化转化 NO 的能力相差不大,且性能优于 $m(\text{Pd}) : m(\text{Rh}) = 5 : 1$ 催化器。

2) 前、后区长度和前后区负载量比值均会显著影响催化器的起燃性能,当前区长度为 45 mm、后区长度为 73 mm 且前后区负载量比值为 10 : 1 时,催化器的综合催化性能最佳。

3) 在“分区涂覆催化器前、后区长度”“分区涂覆催化剂前后区负载量比值”以及“催化器目数”3 个因素中,影响 TWC 整体催化转化效率最重要的因素是前后区负载量比值。最终优化方案如下:前、后区长度为 30、88 mm,前后区负载量比值为 5 : 1,催化器目数为 650 或 750。

因此,在分析和设计催化剂涂覆方案的过程中,应将研究重点集中于选取前区和后区涂覆贵金属质量比值上。

[参 考 文 献]

[1] MONTINI T, MELCHIONNA M, MONAI M, et al. Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(10): 5987-6041.
[2] AOKI Y, SAKAGAMI S, KAWAI M et al. Development of advanced zone-coated three-way catalysts; SAE Technical

Paper 2011-01-0296[R]. [S. l.]; SAE, 2011.

- [3] KARATZAS X, DAWODY J, GRANT A, et al. Zone-coated Rh-based monolithic catalyst for autothermal reforming of diesel [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 101(3/4): 226-38.
[4] 张志亮. 低负载量 Pd 和 Rh 三效催化剂的制备与性能[D]. 济南: 济南大学, 2016.
[5] INODA S, NOMURA Y, ORI H, et al. Development of new coating technology optimized for each function of coated GPF; SAE Technical Paper 2017-01-0929 [R]. [S. l.]; SAE, 2017.
[6] COLLINS N, COOPER J, MORRIS D, et al. Advanced three-way catalysts-optimisation by targeted zoning of precious metal; SAE Technical Paper 2005-01-2158[R]. [S. l.]; SAE, 2005.
[7] KANG S B, KALAMARAS C, BALAKOTAIAH V, et al. Zoning and trapping effects on CO and hydrocarbon light-off in diesel oxidation catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(46): 13628-13633.
[8] HAZLETT M J, EPLING W S. Heterogeneous catalyst design: zoned and layered catalysts in diesel vehicle aftertreatment monolith reactors [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2019, 97(1): 188-206.
[9] ABEDI A, EPLING W. Effect of thermal degradation on the CO, C₃H₆, and NO oxidation performance of Pt/Al₂O₃ with a zoned distribution of Pt [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(14): 5692-5700.
[10] TRONCI S, BARATTI R, GAVRIILIDIS A. Catalytic converter design for minimisation of cold-start emissions [J]. Chemical Engineering Communications, 1999, 173(1): 53-77.
[11] RAMANATHAN K, WEST D H, BALAKOTAIAH V. Optimal design of catalytic converters for minimizing cold-start emissions [J]. Catalysis Today, 2004, 98 (3): 357-373.
[12] RAMANATHAN K, SHARMA C S. Kinetic parameters estimation for three way catalyst modeling [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50 (17): 9960-9979.
[13] HOLDER R, BOLLIG M, ANDERSON D, et al. A discussion on transport phenomena and three-way kinetics of monolithic converters [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(24): 8010-8027.

(责任编辑 胡亚敏)