

案例分析

# 铌技术如何提高 催化转化器的效率

本文件的主要目的是突出一个前沿研究领域，其中铌技术有潜力提高汽油车催化转换器的效率。

20世纪70年代，汽车工业首次引入催化转换器，以解决空气质量不断恶化的问题，自那以来，催化转换器的发展一直在不断发展。随着全球范围内道路上汽车数量的持续增长，这一技术领域变得越来越重要（图1）。

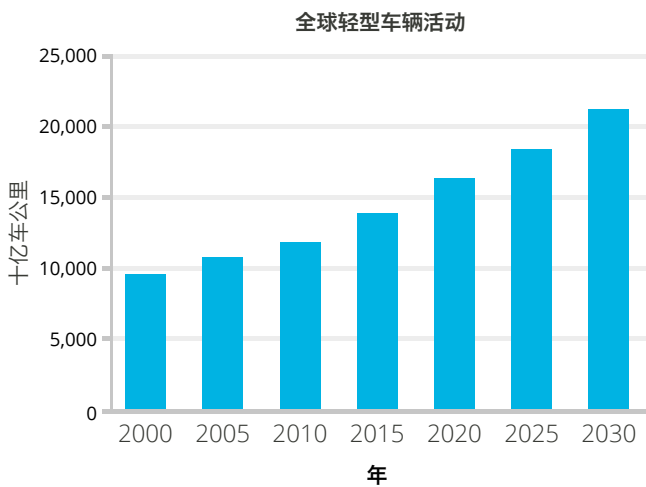


图1: 年度全球汽车活动

此外，各国政府正在实施有关排放目标的严格立法，这些排放目标正在推动汽车行业的技术发展。

催化转换器可以把有毒排放物转化为无害的最终物质，因此在满足日益严格的立法要求方面将发挥重要作用。它们的广泛引入即便在汽车数量不断增加的情况下也已产生了影响，特别是改善了城市地区的空气质量。

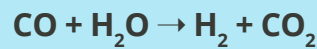
## 三元催化转换器

自从在1980年首次商业性引入，三元催化转换器（TWCs）现在在大多数基于汽油的乘用车中可用。它们在汽车的排气系统中同时进行三种氧化和还原反应，如下图所示，通常从发动机中转化98%的氮氧化物、一氧化碳物和碳氢化合物。

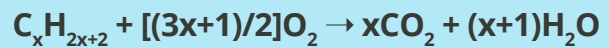
氮氧化物还原成氮和氧



一氧化碳氧化成二氧化碳:



未燃烧碳氢化合物（HC）氧化成二氧化碳和水:



TWCs含有贵金属的组合，分散在涂覆在陶瓷蜂窝整体结构的壁上的高表面积载体上（图2）



图2。三元催化转换器

贵金属钯和铑作为还原和氧化反应的活性催化剂。其他成分通过提供高表面积（氧化铝）和氧气存储促进剂（ $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 混合氧化物）来支持反应，从而增强贵金属的催化活性。

虽然在三元催化转换器（TWC）中氧化反应和还原反应是直接简单的，但是这项技术最大的挑战是优化操作条件。TWCs 只在最佳工作温度范围内有效地工作，并精确调整尾气中的残余氧气含量。

## 氧气存储部件

空燃比影响着废弃中氧气的含量，随着驾驶条件的变化（如在加速期间）这一比例会波动。因此，游离氧的含量对发生的还原和氧化反应的效率有影响。如果由于稀混合气导致燃料混合物中含有过多的游离氧，则还原效率低。相反，当浓混合气导致低量可用自由氧，则氧化效率降低。

**综上所述，氧含量过高时NO<sub>x</sub>的还原效率较低，氧含量过低时HC / CO氧化效率较低。因此，保持氧气的平衡供应对TWC的性能至关重要。**

这种持续的平衡需要一个通过氧气储存组件（OSC）运作的闭环发动机控制系统，以确保空气与燃料的比例在一个狭窄的操作范围内。OSC在通过闭环系统 [2] 调整空燃比的时间内对缓冲可用氧气量方面起着重要作用。

应用最广泛的 OSCs 是氧化铈 - 氧化锆 (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) 固溶体，其中以是氧化铈，氧化锆为活性成分。铈吸收氧，并在高氧条件下吸收氧气进行NO<sub>x</sub>还原反应。在低氧条件下它释放储存的氧气，使HCs和CO高效地氧化反应。这使得活性贵金属催化剂在稍微燃料富余和燃料稍微贫乏下在很短的时间内都有效地运行。

## 铈在哪里能带来潜在效益？

氧化铈在TWC效率中的氧气储存组件（OSC）功能得到很好的确立 [3]，而在1990年代中期，纯的氧化铈被氧化铈 - 氧化锆混合氧化物逐渐取代为OSC的材料，是基于其较高的热稳定性[4]。这是为了满足更多现代车辆尾气更高运行温度的需求，并代表了TWC技术发展的一个里程碑。随着该技术的进一步发展，行业和 Delphi 催化剂公司（现为 UMICOR 汽车催化剂，美国）正在考虑额外的因素，在2003被授予专利，声称铈的氧化物可以作为启动子用作改善TWCs的OSC [5]。

最初加入铈的原因来自对稀土氧化物供应和价格的担忧。因为铈在固溶体中具有高的氧化还原活性时而可以减少对稀土氧化物的依赖。这个专利和随后的研究 [6, 7] 证实添加铈确实增加了氧化铈-氧化锆-氧化钇固溶体的储氧的能力。

最初的专利确定了铈有一个潜在的新的特殊应用，并促使在哥伦比亚大学（纽约，美国纽约州）和 CBMM（巴西Araxa, MG）进行了进一步的研究。本研究的目的是要证实和阐述目前的技术现状，以产生补充和更基本的数据，进而了解更多关于铈在增强OSC方面的最佳性能。

这项研究（图3）确定了最佳的铈含量为7.5阳离子摩尔% [6]。这一水平导致在TWC正常工作范围内的温度下氧的储存能力显著高于无铈基本线样本。此外，在500 °C进行的氧化还原循环试验中，含铈材料也比无铈基本材料具有更高还原和氧化的速率和程度。

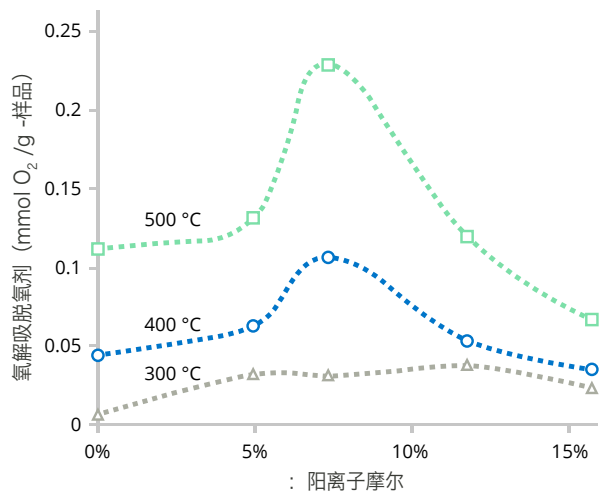


图3：铈的最佳含量（8%）在500 °C 提高了OSC材料性能

在这些有希望的结果发表之后，研究工作正在进行中，毫无疑问将对全球汽车工业验证和采用这一技术作出重大贡献。

铌技术有可能在TWC技术的进步中发挥重要作用，帮助汽车行业满足更清洁、更环保的汽车需求。进一步减少尾气排放不仅会对环境产生深远的影响，而且也会积极影响我们的生活质量。研究界必须不断开发新的材料和技术，通过更明智地利用自然资源，进一步减少我们对环境的影响。

*Bob Farrauto*

教授（哥伦比亚大学，纽约，美国纽约州）



## 参考文献

1. ICCT Global Transportation Energy and Climate Roadmap.
2. R. M Heck, R. J. Farrauto and S. T. Gulati, Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology, 3rd Edition (New Jersey, NJ: Wiley, 2009).
3. H. S. Gandhi, A. G. Piken, M. Shelef and R. G. Delosh, Society of Automotive Engineers, Paper No. 760201, (1976).
4. J. Kaspar, P. Fornasiero and M. Graziani, "Use of CeO<sub>2</sub>-based Oxides in the Three-way Catalysis", Catalysis Today, 50 (2) (1999), 285-298.
5. A. Bortun and J. G. Nunan, "Niobium Containing Zirconium-cerium Based Solid Solutions", US Patent 6,605, 264 (2003).
6. A. Simpson, K. Roark and R. Farrauto, "A Feasibility Study of Niobium-containing Materials for Oxygen Storage in Three Way Catalytic Converters", Applied Catalysis B: Environmental, 158-159 (2014), 106-111.
7. E. Leung, Q. Lin, R. Farrauto and K. Barmak, "Oxygen Storage and Redox Properties of Nb-doped ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Solution for Three-way Automobile Exhaust Catalytic Converters", Catalysis Today, 277 (2016), 227-233.