

摘要

汽车尾气污染给人类的生存环境造成了严重的威胁，车用三效催化转化器是一种有效的汽车排放污染控制设备。新三效催化转化器的废气转化效率可以达到95%以上。但长期在恶劣环境下工作，导致三效催化转化器老化，废气转化效率下降，因此研究三效催化转化器的老化特性，对于确保三效催化转化器长期高效稳定工作有着重要意义。

本文研究了三效催化转化器的老化机理包括催化剂的失活机理，着重分析了高温热老化和化学中毒。从烧结速率以及反应速率两方面对老化进行研究，考虑到老化过程中催化反应活性的降低以及催化剂颗粒长大等因素，将老化特性参数的变化规律与新三效催化转化器反应模型相结合，建立了包含老化过程的三效催化转化器的老化特性模型，从而弥补了以往反应模型忽略老化因素的缺陷。

在老化特性模型的基础上，运用 FLUENT 软件对三效催化转化器的温度场以及氧浓度场进行了数值仿真，并运用 MATLAB 软件对老化过程中三效催化转化器老化特性参数的变化情况进行计算。老化过程中，Pt 颗粒平均直径不断增大，载体前部受毒物中毒作用，Pt 颗粒长大受抑制，载体中后部因高温热老化使 Pt 颗粒迅速长大；化学反应活性降低，反应失活因子减小，且载体前部的反应失活因子最小。老化后废气转化效率显著下降，表明催化剂烧结和中毒是导致催化器失效的重要因素。同时分析了扩张角、入口温度和行驶里程对老化特性的影响，为催化转化器结构优化和性能改进提供了一定的依据。

最后从油品、催化剂及其分布等方面提出了三效催化转化器的抗老化措施，对开发满足日益严格的耐久性要求的三效催化转化器具有一定的借鉴作用。

关键词：三效催化转化器；老化特性；数值仿真；影响因素；优化

Abstract

The automobile exhaust pollution poses a grave threat to human environment. Automotive three-way catalytic converter is an effective device of controlling exhaust pollution. Fresh catalytic converter's conversion efficiency can reach ninety-five percent. Three-way catalytic converter often ages because of the long-term working in a severe condition and its conversion efficiency drops at the same time. Therefore, it is absolutely important to study the aging characteristic of three-way catalytic converter to ensure long-term steady and effective operation of three-way catalytic converter.

Aging mechanism of three-way catalytic converter including the catalyst deactivation mechanism is studied. Thermal aging and poisoning are emphasized. Aging is studied from aspects of sinter rate and reaction rate. Considering dropping of catalytic reaction activation and growing of Pt particles, the aging characteristic model including aging process of catalytic converter is created by combining aging characteristic parameters and fresh converter reaction model. This model compensates for the deficiency of old reaction model which neglects aging effects.

Based on the model, numerical simulation of temperature and oxygen fields is simulated using FLUENT. Aging characteristic parameters are calculated by MATLAB. In aging process, Pt particles' mean diameter is enlarged. But Pt particles' growing is impressed in the front of monolith because of poisoning effect. While in the middle and back of monolith, Pt particles are growing for thermal sinter. Reaction activation drops after aging. Reaction deactivation factor decreases and is minimal in the front of monolith. Also exhaust conversion efficiency drops observably. It shows that the sinter and poisoning of catalyst are the major factors of converter's aging. The impacts of inlet diffuser, inlet temperature and aging mileage on aging characteristics of three-way catalytic converter are studied. This supplies certain foundation for the structure optimization and performance improvement of three-way catalytic converter.

At last, anti-aging measures are put forward from the aspects of petroleum quality, composition and distribution of catalyst. These measures provide some referable ways for the development of three-way catalytic converter which can meet increasingly stringent durability requirement.

Key words: three-way catalytic converter; aging characteristic; numerical simulation; impact factor; optimization

插图索引

图 2.1 三效催化转化器结构图	9
图 2.2 催化剂与载体关系示意图	10
图 2.3 Pt-Pd-Ce 催化剂 O_2 吸附量随老化温度的变化情况	12
图 2.4 催化器的高温失活形式	12
图 2.5 铅对 Pt/ Al_2O_3 催化剂活性的影响	14
图 3.1 催化剂颗粒直径分布示意图	24
图 4.1 三效催化转化器老化仿真步骤	29
图 4.2 三效催化转化器网格模型	30
图 4.3 催化转化器内温度分布	33
图 4.4 进口截面及中间截面温度分布	33
图 4.5 催化转化器内氧浓度分布	34
图 4.6 进口截面及中间截面氧浓度分布	34
图 4.7 老化过程中 Pt 平均直径分布图	37
图 4.8 老化过程失活因子分布图	39
图 4.9 老化前后 HC 转化效率变化	40
图 4.10 老化前后 CO 转化效率变化	40
图 4.11 化前后 NO 转化效率变化	41
图 4.12 扩张角对 Pt 颗粒直径的影响	42
图 4.13 温度对 Pt 颗粒直径的影响	44
图 4.14 载体中部 Pt 颗粒平均直径随行驶里程的变化	44
图 4.15 失活因子随行驶里程的变化	45
图 5.1 三效催化转化器的空燃比特性	48
图 5.2 孔口毒化时最优催化剂分布	52

附表索引

表 1.1 型试验排放限值	2
表 1.2 每循环的最高车速.....	5
表 2.1 三效催化转化器的老化机理	11
表 2.2 燃油含硫量对三效催化转化器转化效率的影响.....	15
表 2.3 含氯量对催化剂性能的影响	15
表 4.1 入口气体成分	32
表 5.1 稀土的加入对 Al_2O_3 表面积的影响.....	50

湖南大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名： 尤丽

日期：2008年3月8日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权湖南大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

1、保密□，在_____年解密后适用本授权书。

2、不保密□。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名： 尤丽

日期：2008年3月8日

导师签名： 王华

日期：2008年3月8日

第 1 章 绪论

1.1 引言

自 1886 年诞生第一辆汽车以来,汽车产业迅猛发展,世界汽车保有量的增加速度惊人。预计 2010 年之前,全世界机动车的数量可达到 8.16 亿辆,到 2050 年全球将拥有 30 亿辆汽车^[1]。随着全球汽车数量的剧增,我国汽车保有量也飞速增长。2001 年我国汽车保有量为 1802 万辆,2002 年汽车保有量增长至 2053 万辆,2006 年我国汽车保有量增长至 3850 万辆,同比增长 21.15%,截至 2007 年 6 月,我国机动车保有量已经达到 1.528 亿辆。在未来几年,随着居民收入的提高、汽车价格的下降和消费环境的改善,我国汽车保有量将继续保持快速增长势头,年均增长率将超过 10%。然而,汽车给社会带来便利的同时也带来了一个沉重的问题——汽车尾气排放污染,人类的生存环境因此遭到了极大的危害,并日益加剧。

汽车尾气污染物主要包括:燃料不完全燃烧产生的一氧化碳(CO)、未燃烧的碳氢化合物(HC)、氮氧化物(NO_x),此外还有硫的氧化物、铅的化合物、黑色微粒烟雾和油雾。其中CO、HC和NO_x是汽车污染中主要的大气污染成分^[2]。这些污染物具有极大的危害。CO是一种窒息性无色无臭有毒气体,能迅速与血液中的血红蛋白(Hb)结合生成碳氧血红蛋白(CO-Hb),使血液的输氧能力大大降低。高浓度的CO能引起人体生理和病理上的变化,使心脏、头脑等重要器官严重缺氧,引起头晕、恶心、头疼等症状,严重时会使心血管工作困难,直至死亡。HC包括未燃的和未完全燃烧的燃油、润滑油及其裂解产物和部分氧化物,包括苯、烯等 200 多种复杂成分,除了会对植物造成伤害外,还会引起人体血液、呼吸道、皮肤、眼等疾病,其中某些有机成分更被证明是强致癌物质,此外HC还是引起光化学烟雾的重要物质。NO_x是NO及NO₂的总称。NO可造成中枢神经的轻度故障,且与血液中的血红素的结合能力比CO更强;NO₂对呼吸道有强烈的刺激作用,被吸入人体血液中能与血红蛋白结合,损害心脏、肝、肾等器官;同时NO₂还会导致酸雨和光化学烟雾,在水系中沉降会造成富营养化^[3]。随着汽车使用增多,汽车排放已经成为大气污染的主要根源。解决汽车排放对环境污染的危害,已成为世界各国多年来研究的重要课题之一。

为了控制汽车排放污染,保护人类赖以生存的自然环境,世界各国相继颁布了汽车排放标准体系。美国加州首先颁布了机动车排气标准,随即美联邦也颁布了联邦标准,加州的标准相比联邦标准更为严格,而且要早1-2年。欧洲经济委员会(ECE)从1970年开始对汽油车排气污染物进行法规控制,1982年开始对柴油车的

排气污染物进行控制，2000年开始实施欧III排放控制标准，2005年实施欧IV排放标准，2009年将实施欧V排放标准。日本控制汽车排放的法规是从1966年起步的，基本上是效仿美国的控制历程，但现在某些限值(如NO_x)的控制比美国还要严格。

我国从1983年开始，对机动车排放进行严格控制，相继颁布了一系列排放法规。1999年3月1日，原国家质量技术监督局颁布了国家标准GB14761-1999《汽车排放污染物限值及测试方法》，并于2000年1月1日开始实施。2001年4月16日，国家环境保护总局和国家质量监督检验检疫总局联合发布国家标准GB18352.1-2001《轻型汽车污染物排放限值及测量方法（I）》、GB18352.2-2001《轻型汽车污染物排放限值及测量方法（II）》，分别于2001年4月16日和2004年7月1日实施，相当于欧I、欧II标准。2005年4月，国家环保总局颁布了5项机动车排放新标准，其中包括GB18352.3-2005《轻型汽车污染物排放限值及测量方法（中国III、IV阶段）》，国III标准从2007年7月1日实施，国IV标准将于2010年7月1日实施，以上标准是参照欧III、欧IV标准建立的，具体见表1.1。

表1.1 I型试验排放限值

			基准质量 (RM) (kg)	限值 (g/km)								
				一氧化碳 (CO)		碳氢化合物 (HC)		氮氧化物 (NO _x)		碳氢化合物 和氮氧化物 (HC+NO _x)		颗粒物 (PM)
				L ₁		L ₂		L ₃		L ₂ +L ₃		L ₄
				汽油	柴油	汽油	柴油	汽油	柴油	汽油	柴油	汽油
阶段	类别	级别		汽油	柴油	汽油	柴油	汽油	柴油	汽油	柴油	
Ⅲ	第一类车	—	全部	2.30	0.64	0.20	—	0.15	0.50	—	0.56	0.050
	第二类车	I	RM≤1305	2.30	0.64	0.20	—	0.15	0.50	—	0.56	0.050
		II	1305<RM≤1760	4.17	0.80	0.25	—	0.18	0.65	—	0.72	0.070
		III	1760<RM	5.22	0.95	0.29	—	0.21	0.78	—	0.86	0.100
Ⅳ	第一类车	—	全部	1.00	0.50	0.10	—	0.08	0.25	—	0.30	0.025
	第二类车	I	RM≤1305	1.00	0.50	0.10	—	0.08	0.25	—	0.30	0.025
		II	1305<RM≤1760	1.81	0.63	0.13	—	0.10	0.33	—	0.39	0.040
		III	1760<RM	2.27	0.74	0.16	—	0.11	0.39	—	0.46	0.060

1.2 排放污染控制技术

从 20 世纪 50 年代起，许多专家、学者对如何控制和降低汽油机的排气污染做了大量的研究工作，提出了很多有效的措施。一般将这些措施主要划分为：机内净化措施、机外净化措施。

1.2.1 机内净化措施

机内净化措施是指通过改进内燃机本身的设计和不断优化燃烧的工作过程来减少和抑制各种污染物生成的技术，主要有以下几项措施：

（1）大力推广汽油喷射电控系统。内燃机的使用工况与排放性能密切相关。作为车用发动机，应选择有害排放物较低，而动力性、经济性又较好的工况作为常用工况。因此，在汽车中就需要使用电子控制系统，它可根据驾驶员对车速的

要求及路面状况的变化,对发动机转速和负荷进行优化控制。电控汽油喷射是取代传统化油器供油方式的新技术。它利用各种传感器检测发动机的信息反馈,经微机的判断、计算,使发动机在不同工况下均能获得合适空燃比的混合气,从而有效地改善燃油经济性和排气净化性能。

(2) 改善点火系统。点火能量和点火正时对汽油机的燃烧有很重要的影响,进而影响发动机的性能和排放。采用新的电控点火系统和无触点点火系统,提高点火能量和点火可靠性,对点火正时实行最佳调节,以改善燃烧过程,降低有害排放物的含量。

(3) 积极开发分层充气及均质稀燃的新型燃烧系统。目前,美、日、德等国已开发出了不少新型燃烧系统,其净化性能及中、小负荷时的经济性均较好。

(4) 选用结构紧凑和面容比较小的燃烧室,缩短燃烧室狭缝长度,适当提高燃烧室壁温,以削弱缝隙和壁面对火焰传播的阻挡与淬熄作用,可以降低HC、CO的排放量。采用4气门或5气门结构,组织进气涡流、滚流或挤流,并兼用电控配气定时、可变进气流道截面等技术,可以有效地改善发动机的动力性、经济性和排气净化性能。

(5) 采用废气再循环技术^[4]。废气再循环是将汽车发动机排出的一部分废气重新引入发动机进气系统,与新鲜混合气一起再进入气缸燃烧,这种技术增大了发动机的充量系数,提高了发动机的热效率,降低了燃油消耗和最高燃烧温度,抑制了NO_x的生成,改善了发动机的排放。

1.2.2 机外净化措施

机内净化措施效果有限,且不同程度地给汽车的动力性、经济性带来负面影响。随着排放法规的日趋严格,开发兼顾动力性、经济性和排放性能的发动机将越来越困难,成本也会急剧上升,因此,世界各国先后开发了机外净化装置。即在汽车的排气系统中安装各种净化装置,采用物理的、化学的方法来减少排气中的污染物,在废气排入大气前,在不影响或少影响其它性能的同时,来降低有害废气的排放。机外净化主要包括以下两项措施。

1.2.2.1 催化后处理措施

目前最成功、应用最多的排气后处理净化技术是汽油机用的三效催化转化器,当汽油机工作时,废气经排气管进入三效催化转化器,其中的氮氧化物和废气中的一氧化碳、氢气等还原性气体在催化剂的作用下分解成氮气和氧气;而碳氢化合物和一氧化碳在催化作用下充分氧化,生成水蒸汽和二氧化碳。当发动机的空燃比接近理论空燃比附近时,三效催化转化器可将碳氢化合物、一氧化碳以及氮氧化物同时净化,生成二氧化碳和水蒸气。目前,电子控制汽油喷射加三效催化

转化器已成为国内外汽油车排放控制的主流技术。

1.2.2.2 热力学后处理措施

热力学后处理措施主要有二次空气喷射系统、热反应器及二次燃烧。

(1) 二次空气喷射及吸入系统。将新鲜空气喷入发动机排气门后面, 促使高温废气中的CO和HC与新鲜空气混合, 继续进行氧化, 空气中的氧和HC反应生成水, 并成蒸汽状; 而氧和CO反应生成 CO_2 , 这样就降低废气中的HC和CO的排放。

(2) 热反应器和二次燃烧。将由耐热耐腐蚀材料制成的热反应器安装在排气道出口处, 使尾气中的CO和HC在热反应器中保持高温并停留一段时间, 使之具备足够的空气和温度以保证CO和HC得到充分氧化, 从而降低其排放量。二次燃烧是在排气管中设置点火源, 使排气中的CO、HC通过燃烧而净化, 但由于二次燃烧法不仅结构复杂, 而且要增加燃料消耗, 至今很少应用。

1.3 三效催化转化器老化问题研究意义

在各国政府相继颁布的汽车排放法规中除限定 HC、CO、 NO_x 和 PM 的排放量外, 还对尾气后处理系统的耐久性寿命进行了有关规定, 并且随着各国排放法规的日益严格, 在对污染物的排放量限制越来越严格的同时, 对后处理装置的耐久性也提出了越来越高的要求, 国外要求三效催化转化器寿命从一开始的80000km 已升至 100000km; 目前, 我国要求在用车三效催化转化器的寿命为50000km, 新车三效催化转化器的寿命为 80000km, 相信今后对耐久性的要求会更高。

评价三效催化转化器好坏的最主要性能指标是其转化效率及耐久性^[5]。以往人们对转化效率很重视, 而实际上三效催化转化器的耐久性往往比转化效率更为重要, 因为三效催化转化器无论废气转化效率有多高, 如果寿命很短, 就没有实用价值。因此, 三效催化转化器除了要具有高的废气转化效率外, 还应具有很好的耐久性, 并且随着汽车排放法规的日益严格, 对三效催化转化器的耐久性的要求也越来越高。因此如何进一步确保三效催化转化器在长期工作中的稳定效率, 是当前控制车辆排放、满足排放要求的重点。

要提高三效催化转化器的耐久性寿命, 就应了解其老化形式, 研究老化机理, 在此基础上提出有针对性的抗老化措施。三效催化转化器的老化是个非常复杂的物理、化学变化过程, 除受发动机工况影响外, 还与三效催化转化器设计、催化剂配方、制备等因素有关。其中, 催化剂性能劣化是三效催化转化器老化的主要原因, 因而首先对催化剂性能劣化进行分析, 包括劣化原因、失活机理等, 然后进一步进行老化特性的研究, 对于改进优化三效催化转化器的设计制造, 改善其

工作环境，提高其使用寿命均有重要意义，对控制在用车排放具有积极作用。

1.4 老化试验

老化试验是研究三效催化转化器老化的一种有效手段。通过实车老化试验或发动机台架快速老化试验可对三效催化转化器的老化性能和耐久性寿命进行比较系统的研究。老化试验主要包括试车场实车老化试验和发动机台架快速老化试验。

1.4.1 试车场实车老化试验

目前我国试车场实车老化试验是按照 GB18352.3^[6]中 V 型试验——污染控制装置耐久性试验进行的。试验员在试车场内按照标准规定的运转循环通过仪器发出的语音提示和显示的车速来正确操作车辆。耐久性里程不得少于 80000 km。

试验运行循环如图 1.1 所示，每个循环的最高车速在表 1.2 中给出。

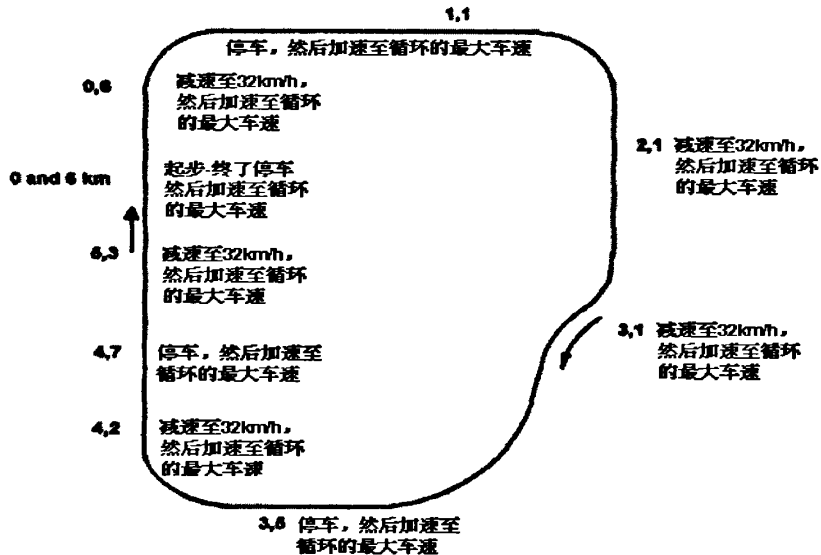


图1.1 试验运行循环

表 1.2 每循环的最高车速

循环	最高车速 (km/h)
1	64
2	48
3	64
4	64
5	56
6	48
7	56
8	72
9	56
10	89
11	113

1.4.2 快速老化试验

由于试车场实车老化试验的试验周期很长,因此提出了快速老化试验。我国目前是按照GB/T18377—2001(HCRJ007—1999)中的快速老化试验循环进行100h快速老化试验^[7]。试验是在发动机台架上进行的。发动机在稳定工况下运行60s,保证催化器入口温度为760℃;然后发动机断油5s,这两种工况交替运行,直到100h试验结束。

1.5 三效催化转化器老化数值仿真研究

虽然老化试验可以比较简单地对三效催化转化器的老化特性进行评价,但是试验必将耗费大量的人力和财力,并且试验周期长,有时试验结果也并不理想。用数值仿真的方法来研究三效催化转化器的老化,既可减少试验的工作量和费用,又能快速而且比较真实的反映三效催化转化器的老化特性,从而更好地指导三效催化转化器的性能优化设计。由此可见,采用数值仿真的方法对三效催化转化器老化特性进行研究是很有必要的。

相比三效催化转化器的流场、压力场、温度场以及化学反应等方面的研究,对其老化性能的研究,起步较晚,且主要是对催化反应的影响因素、催化剂配方的抗老化设计、老化试验、催化剂再生这些方面展开了一定的研究。

20世纪90年代后期,国外逐步开始了对三效催化转化器老化数值模拟方面的研究。最早由Matsunaga^[8]等人研究了催化剂的化学中毒机理以及三效催化转化器劣化性能。

2000年,Ichiro Hachisuka^[9]等人对NO_x捕集—还原催化转化器的劣化进行了研究,并发现,稀燃发动机虽然具有较低的燃油消耗率,但NO_x排放量高,NO_x捕集-还原催化转化器(NSR)虽然可以降低NO_x排放,但易产生硫中毒,因而研究如何消减硫中毒十分重要。通过分析硫的解吸原理来解决硫中毒问题,并得出了NO_x捕集—还原催化转化器的改进方法:可向催化剂涂层中加入小颗粒的TiO₂,或在Rh/ZrO₂中加入强碱性稀土金属,均能减轻硫中毒。

2003年,Ernane Ribeiro Strev^[10]等人对燃油成分对三效催化转化器老化性能影响进行了研究。通过对常规汽油,添加清洁剂的汽油,高辛烷值汽油进行比较,结果表明,燃油性质随老化而发生变化,包括燃油密度、初始蒸发温度、最终蒸发温度的变化,芳香烃成分的变化以及饱和碳氢化合物的变化。随着老化的加剧,三种燃油对HC、CO、NO_x有着不同的影响。常规汽油及高辛烷值汽油的HC的排放都有所增加,对于CO的排放,三种汽油均有所增多。同时,老化过程中,发动机的转矩和功率也降低了。

2004年,Katherine W. Hughes^[11]等人研究了三效催化转化器老化过程中的热

效应。建立了载体催化剂的比表面积模型进行计算,并对不同孔密度的催化器进行老化性能比较,得出在老化过程中,高孔密度载体比低孔密度载体要承受更高温度,但是三效催化转化器的性能老化的快慢并非只决定于温度高低。

2004年,Joseph R. Theis^[12]等人对 NO_x 捕集器的老化进行了研究。主要针对空燃比和老化温度对 NO_x 捕集能力的影响进行分析。通过对 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化转化器建立模型并进行计算,结果表明在 700°C ,理论空燃比情况下,前200小时的老化过程中, NO_x 捕集能力迅速降低,随后降低速度变慢, NO_x 捕集能力降低的速度随着老化温度的升高而加快,在 $900^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 温度范围内, NO_x 捕集能力降低尤为明显,研究还发现混合气在浓、稀交替的情况比在理论混合气的情况下, NO_x 捕集能力下降更快。此外,催化剂在氧化、还原和中性条件下的老化程度也存在差别。

2005年,C. Larese^[13]等人对三效催化转化器的催化反应影响因素进行了研究。通过TPR和DRIFT频谱分析表明,含有 Rh/CeO_2 催化转化器系统中,Pb对CO的氧化和NO的还原影响不大,而对HC氧化的影响较明显。

2006年,A. Marti'nez-Arias^[14]等人分析了催化剂中添加镍(Ni)对催化反应的影响,通过老化前后的三效催化转化器内的化学反应分析表明:一方面,镍(Ni)有助于提高新催化转化器的性能,另一方面,随着催化器的逐渐老化,镍(Ni)加快了Pd的热烧结,减弱了NO的还原反应,从而降低了三效催化转化器的转化效率。

2006年,Stavroula Y. Christou^[15]等人研究了三效催化转化器老化后的再生问题。用乙二酸或者乙二酸和乙二胺四乙酸的混合物对严重老化后的三效催化转化器进行处理,可以使其恢复性能。乙二酸可以去除附着在催化剂表面的90%左右的P,从而使催化剂的表面微孔不再受到堵塞,能重新接触到排气,使催化反应顺利进行。

国内在老化方面的研究相比国外要晚,并且研究的范围也较窄。直到2000以后,才逐渐开始了关于三效催化转化器老化方面的研究。研究主要分为两大方面,一方面是催化器老化试验的研究;另一方面是三效催化转化器劣化因素的研究,而对老化特性的数值仿真的研究很少。中国汽车技术研究中心的方茂东等人针对试车场实车老化试验进行了研究,分别从起燃温度、空燃比特性、工况法排放和实时连续分析结果等四方面比较分析了三效催化转化器台架快速老化和试车场实车老化的结果及其相关性^[7]。此外,还介绍了开发三效催化转化器在发动机台架上评价试验装置的必要性,列出了三效催化转化器进行发动机台架评价试验的基本内容,三效催化转化器活性(净化性能)评价试验装置、快速老化试验和机械特性评价试验装置的研制原理、基本结构和技术关键及实际应用效果^[16]。解放军汽车管理学院的李有东等人^[17]对三效催化转化器的老化因素进行了研究,并在此基础上

提出了减缓催化器老化的对策。

1.6 课题来源及论文研究方向

本论文的研究是以湖南省科技攻关重点项目《机动车尾气三效催化转化器的研究与开发》（湘科计[2005]87号）为依托，主要研究车用三效催化转化器的老化特性及其数值仿真，并对老化特性影响因素及抗老化措施进行探讨。主要内容包括下列几个方面：

（1）讨论三效催化转化器的老化形式，主要分析了高温热老化、催化剂中毒失活两种老化形式，对其老化机理进行详细的分析。

（2）结合三效催化转化器的老化机理，用数值仿真的方法，提出以贵金属催化剂铂（Pt）颗粒直径以及失活因子在老化过程中的变化来研究三效催化转化器老化特性的方法。在新三效催化转化器化学反应模型中考虑老化因素的影响，建立包含老化过程三效催化转化器老化特性模型。

（3）通过数值模拟，得出三效催化转化器的温度场以及氧浓度场的分布，由此计算得到老化过程中催化剂 Pt 颗粒直径和化学反应失活因子等老化特性参数的变化情况。对老化前、后三效催化转化器 HC、CO 和 NO_x 的转化效率进行对比分析。同时还对影响三效催化转化器老化特性的因素进行分析，主要包括扩张角、入口温度、行驶里程对老化特性的影响。

（4）从油品、催化剂及其分布优化等方面提出改善三效催化转化器转化效率和使用耐久性的有效措施。

第2章 三效催化转化器老化机理研究

三效催化转化器的老化是一个复杂的物理、化学变化过程，其中包含了催化剂烧结、中毒，载体烧结、机械损伤等多种老化现象，这些现象直接影响到三效催化转化器的转化性能和使用寿命，因此，分析三效催化转化器老化机理是要对其老化特性建模仿真、优化以及抗老化等方面进行研究的前提。

2.1 三效催化转化器的结构及工作原理

2.1.1 三效催化转化器的结构

三效催化转化器是由壳体、垫层、载体及催化剂四部分构成的。其结构如图2.1所示：

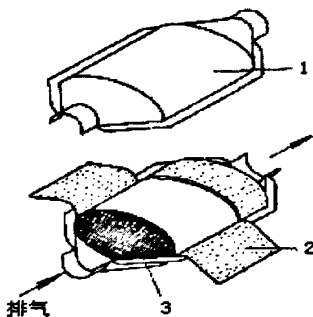


图 2.1 三效催化转化器结构图（1-壳体 2-垫层 3-载体与催化剂）

（1）壳体：壳体一般做成双层结构，并用奥氏体或铁素体镍铬耐热不锈钢板制成，以防因氧化皮脱落造成三效催化转化器堵塞。制备时一般先把钢板冲压成两半块，再沿分割面法兰焊接封装^[3]。

（2）垫层：垫层一般有陶瓷密封垫和金属网两种，起到减震、缓解热应力、保温和密封作用。

（3）载体：载体是承载催化剂及助剂的一种支撑体。具有孔壁薄、比表面积大、阻力小、耐热耐冲击性能好等特点。载体有颗粒载体、蜂窝多孔陶瓷载体和蜂窝金属载体三类。常用的有后两类。

（4）催化剂^[18-19]：催化剂通常是指催化活性组分和活性涂层的合称，催化剂决定着三效催化转化器的主要性能指标。贵金属具有很高的催化活性，起燃温度低，因而一般用贵金属作为催化活性组分，常用的有铂（Pt）、铑（Rh）、钯（Pd）等贵金属。其中，铂（Pt）对 HC 和 CO 的氧化有很高的活性，铑（Rh）对 NO_x 还原有很高活性。通常 Pt 与 Rh 的比例为 7/1~5/1，使用量为 1.0~2.0g/L(载体有效

容积)。Pt/Rh 催化剂在冷起动活性、高温活性、抗中毒及耐热稳定性等方面性能优良。在贵金属催化剂中添加适量的 CeO_2 、 La_2O_3 等助剂，可以提高其热稳定性。活性涂层一般是含有 Al_2O_3 的水溶胶或者 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含水悬浊液。催化剂制备时，将含有活性成分(贵金属)的难熔无机氧化物浆料，涂覆在载体上，形成供催化剂起作用的区域。催化剂与载体之间的关系如图 2.2 所示：

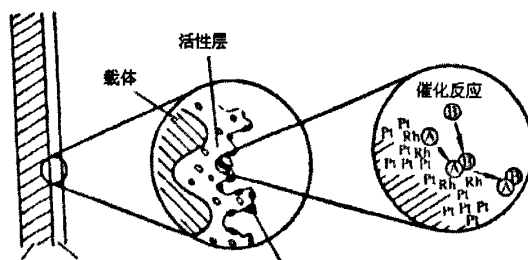


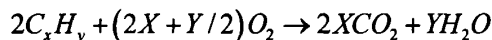
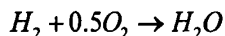
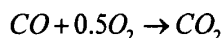
图 2.2 催化剂与载体关系示意图

为节约贵金属用量，近年来进行了大量铂（Pt）、铑（Rh）替代材料方面的研究。最有希望的是用钯（Pd）替代铂（Pt），钯（Pd）对一氧化碳和不饱和碳氢化合物的氧化活性优于铂（Pt），对芳香烃的氧化能力二者相当，Pd 对饱和碳氢化合物的氧化能力不如 Pt，Pd/Rh 催化剂的耐热稳定性很好，但对毒性成分较敏感。在 Pd 催化剂中加入 WO_3 、 MoO_3 ，可提高氧化催化能力。此外，稀土也可以作为一种催化剂，替代部分贵金属。

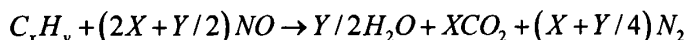
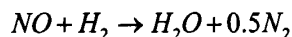
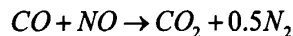
2.1.2 三效催化转化器工作原理

在汽车尾气中既有还原性的气体 HC 和 CO，又有氧化性的气体 NO_x 。在催化剂的作用下，这些气体将发生如下反应^[20]：

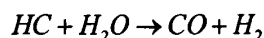
(1) 氧化反应



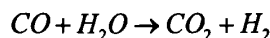
(2) 还原反应



(3) 水煤气重整反应



(4) 水煤气转换反应



2.2 三效催化转化器的老化机理

三效催化转化器的老化是一个缓慢的物理、化学变化过程，随着时间、行驶里程的增加，各种老化形式对催化剂的破坏作用逐渐积累，最终导致三效催化转化器老化。由于三效催化转化器性能受到诸多因素的影响，如排气流速、组分、温度、贵金属含量和使用时间等，并且工作环境的不同决定了老化形式的不同。例如，汽油机火花塞或者点火控制电路发生故障，会引起发动机失火，可能使三效催化转化器的温度瞬间超过 1000°C ，引起载体和催化剂涂层的烧结，导致催化剂活性丧失，甚至堵塞载体孔道^[21]。又如，燃烧系统出现异常，导致 HC, CO 排放浓度升高，超出三效催化转化器能力范围，使转化效率急剧下降，还可能造成 CO 中毒^[22]。

三效催化转化器主要的老化形式有：高温热老化、化学中毒、结焦与机械损伤 4 类。其中化学中毒主要是指催化剂的失活，是由于热效应以及受尾气中铅、硫和磷等有毒物质的化学中毒引起的。表 2.1 简要概括了几种主要老化方式及相应的老化机理。

表 2.1 三效催化转化器的老化机理

化学中毒	高温热失活	结焦失活	机械损伤
中毒：不可逆吸附或发生表面反应	活性组分的烧结形成合金	碳沉积	热冲击
抑制：毒物的竞争可逆吸附	载体结构发生变化		磨损
毒物导致催化剂表面重构	贵金属-碱金属相互作用		机械破坏
发生载体孔结构的阻塞	贵金属表面重组		
	贵金属挥发		

2.2.1 高温热失活

高温热失活是指三效催化转化器长期在高温环境下工作，导致三效催化剂或载体发生高温老化，转化效率降低。通常引起热失活的环境和原因有：1) 发动机失火，如突然刹车、点火系统不良、进行点火和压缩试验等，使未燃混合气在三效催化转化器中产生激烈燃烧；2) 汽车连续高速大负荷运行而产生不正常燃烧；3) 安装位置离发动机过近；这些情况都会导致催化剂和载体温度大幅度升高，从而引发严重的热老化。

活性组分的烧结作为三效催化转化器主要的热失活方式，是指高温条件下催化剂表面活性组分晶粒聚集长大、比表面积减少而导致催化剂活性下降的现象，

催化剂热烧结是催化剂内部晶粒物理的热运动过程。当排气温度超过 850°C 时，催化剂长期暴露在这种高温环境中，催化剂的活性组分铂、钯和铑等贵金属易挥发，其涂层易剥落，其晶粒及助剂氧化铈的晶粒明显增大；另外，当毒物吸附在贵金属催化剂表面时，由于化学吸附时的热效应，也会促进贵金属晶粒长大，引起贵金属催化剂的烧结^[23]。

此外，载体氧化铝长期处在高温环境下也会发生相变，从比表面积较大的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为比表面积较小的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，从而加剧了贵金属活性组分和助剂氧化铈晶粒的长大、烧结和聚集，使催化剂的比表面积急剧下降，催化剂丧失催化活性。另外，高温还会引起助剂氧化铈储氧能力的降低。图 2.3 描述了催化剂 O_2 吸附量随老化温度的变化情况。从图中可以看出，随着老化温度的升高，储氧量不断下降，对有害污染物的净化反应造成不利影响。

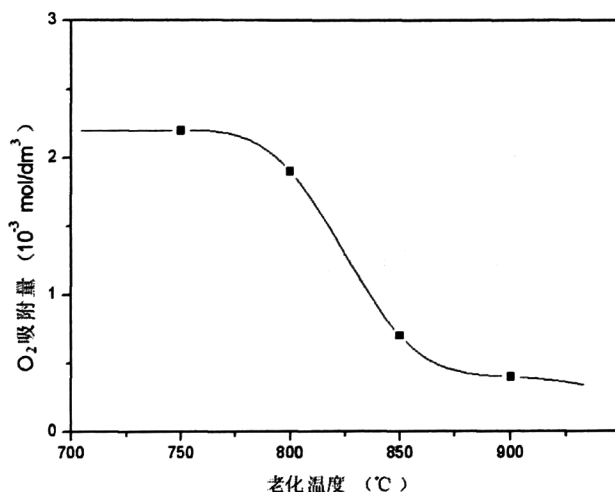


图 2.3 Pt-Pd-Ce 催化剂 O_2 吸附量随老化温度的变化情况

图 2.4 显示了由于温度过高，导致载体中原子、晶体微粒移动、积聚致使催化剂颗粒增大、比表面积减小，活性降低的过程。

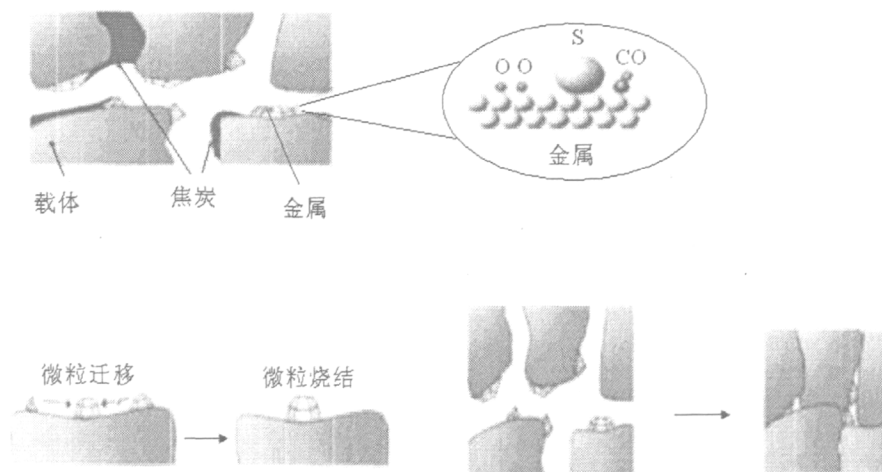


图 2.4 催化器的高温失活形式

2.2.2 化学中毒

催化剂在使用过程中,某些有毒物质吸附在催化剂表面或与活性组分发生化学反应引起催化剂活性下降的现象称为化学中毒。三效催化剂的化学中毒是三效催化转化器的重要老化方式,引起催化剂中毒的外来物质主要来自于燃油、润滑油及其添加剂。中毒类型包括磷中毒、铅中毒、硫中毒、锰中毒以及卤化物中毒等,研究表明其毒化作用顺序为 $P > Pb > Zn > Ca > S$,毒物分子在催化剂表面的活性部位上通过化学吸附形成强吸附物种,阻碍催化剂的催化反应,催化剂的化学中毒会使三效催化转化器起燃时间延长,废气污染物的排放量增加。

2.2.2.1 磷中毒

磷中毒是催化剂化学中毒的主要形式。通常,磷在润滑油中的含量约为 1.2g/L ,是汽车尾气中磷的主要来源。据估算,汽车运行 80000km 后,在催化剂上可沉积大约 13g 磷,其中的 93% 来源于润滑油,其余来源于燃油。磷在三效催化转化器的分散一般是按靠近发动机的轴向壳体分布的。因为磷的中毒过程为孔口中毒,所以当其毒物前驱物如 P_2O_5 、 H_3PO_4 等通过孔扩散及其与催化剂活性位、载体等发生化学反应后,形成沉积物易黏附在催化剂微孔入口处,引起活性位的覆盖和堵塞,从而导致催化剂的起燃时间延长,污染物排放量大大增加。一般,润滑油中的磷会在活性氧化铝涂层上形成一种非晶体状或玻璃状的磷锌类物质,覆盖在包含催化剂活性组分的涂层微孔上,阻碍废气中反应物分子的扩散,当催化剂中含 0.4% (质量分数) 的磷时,催化剂活性就会大大下降。

此外,磷还可与其他金属元素(如 Zn 、 Al 等)生成磷酸盐化合物,最近研究表明,磷也可以与涂层中的铈发生反应生成 $CePO_4$ 等磷酸盐,磷酸盐会成为一层致密的覆盖层附着在催化剂表面,阻止了排气与催化剂相接触,导致催化反应受阻。

2.2.2.2 铅中毒

为增强汽油的抗爆性,在汽油中加入了四乙基铅,铅可形成致密的铅化物,附着在催化剂表面,阻止气体进入催化剂微孔进行催化反应,导致催化剂无法发挥其应有的性能,汽车排放量增加。无铅汽油的使用使铅中毒的危害有所降低。但在标准无铅汽油中,其实仍含有微量的铅,它以氧化铅,氯化铅或硫化铅等形式存在。

铅的中毒存在两种不同的机理:在 $700^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$,是由氧化铅引起的;在 550°C 以下,是由硫酸铅及其他化合物抑制气体的扩散引起的。铅在催化剂中的滞留量可高达 $13\% \sim 30\%$,含 0.4g/L 的铅对 Pt/Al_2O_3 催化剂 HC 转化活性的影响如图 2.5 所示。从图中可知,铅引起催化剂的 HC 转化效率下降与温度和作用时间有关。

在 750℃, 50h 后 HC 的转化率已降到 65%; 550℃, 在 100h 内基本上保持在 90% 左右, 250h 后才降到 65%; 在 450℃, 在 150h 内 HC 转化率在 95% 左右。铅在最初的 50h 内在催化剂上的积累速度较快, 为 2.2g/h, 而在 150h 内积累速度有所下降, 为 0.6g/h。据研究汽车尾气三效催化转化器的铅中毒均为均匀中毒。铅中毒严重影响了催化剂的性能。

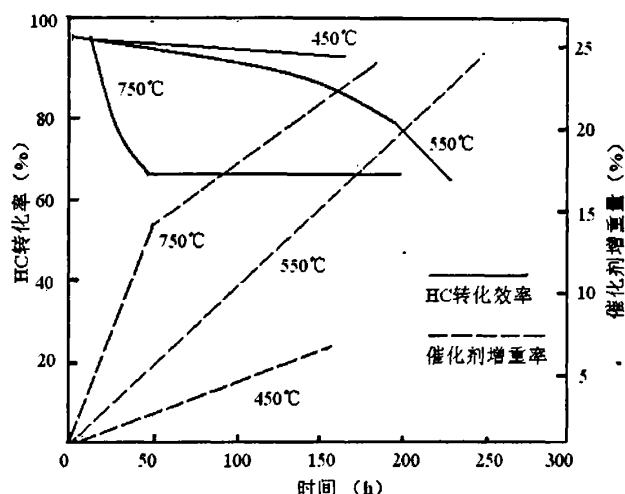


图 2.5 铅对 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性的影响

我国汽油的含铅量 5mg/L, 再加上燃油的运输等因素, 实际含铅量远高于此值。如此高的含铅量极易引起催化剂的铅中毒, 降低其活性, 缩短催化剂的使用寿命。

2.2.2.3 硫中毒

汽油馏分中的硫化物包括硫醇、硫醚等, 燃油中的硫一般是难以避免的。硫化物燃烧后变成二氧化硫, 二氧化硫与金属氧化物(例如 CeO_2)反应变成硫酸盐, 使 CeO_2 丧失储存氧、释放氧的功能, 空燃比大幅度偏离理论空燃比, 转化效率降低。在富氧条件下, 二氧化硫变成硫化物, 吸附在催化剂表面, 阻碍 HC、CO 和 NO_x 的吸附和反应, 导致催化剂起燃温度升高, 以及在稳定工况下性能变差。二氧化硫还能抑制三效催化剂活性的发挥, 在 Pt、Pd 和 Rh 等贵金属催化剂中, Rh 能更好地抵抗二氧化硫对 NO 还原的影响, 而 Pt 受二氧化硫影响最大。由此可见, 燃油含硫量对车用三效催化转化器的性能有着很大的影响, 表 2.2 为含硫量对废气转化效率的影响。从表中数据分析可以看出, 车用三效催化转化器对 HC、CO 和 NO_x 的平均转化效率随着燃料中的含硫量的增加而下降。此外, 二氧化硫对催化剂的活性抑制效应还受温度的影响。

硫含量为 208mg/L 的汽油, 其尾气中的二氧化硫浓度约为 20×10^{-6} (体积)。在含有稀土的催化剂的后处理净化系统中, 可能会增加 H_2S 的排放量。

表 2.2 燃油含硫量对三效催化转化器转化效率的影响

燃油含硫质量分数 (%)	催化剂寿命 (km)	平均转化效率 (%)		
		HC	CO	NOx
0.01	8000	83.3	64.5	72.4
0.03	8000	83.9	61.8	71.4
0.09	8000	81.4	56.2	67.6
0.01	80000	80.3	51	66.6
0.03	80000	79.7	44.0	64.6
0.09	80000	76.9	44.0	62.8

2.2.2.4 氯中毒

催化剂中氯的来源主要是使用含氯的贵金属化合物,例如 H_2PtCl_6 作为贵金属组分的前驱体,是制备催化剂时带入的。氯会降低三效催化剂的耐高温性能,缩短使用寿命,氯对三效催化转化器性能影响可以用表 2.3 说明。

表 2.3 含氯量对催化剂性能的影响

催化剂原料	起燃温度 (°C)			400°C 转化效率 (%)		
	NOx	HC	CO	NOx	HC	CO
不含氯	300(295)	280(285)	270(270)	98(96)	100(100)	99(95)
含氯 H_2PtCl_6	315(300)	285(315)	275(305)	100(98)	100(90)	99(84)

(注:括号中的数值是催化剂在 850 °C 空气中进行 16 h 热老化后测定的数据。)

从表中数据对比可知,无论是新催化剂还是热老化后的催化剂皆表明无氯原料所制备的催化剂的活性好。

2.2.2.5 锌中毒

排气中的锌也来源于润滑油。锌进入三效催化转化器后,当尾气温度较低时,会与其它物质发生反应,生成磷酸锌 ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) 或其他锌盐,附着在催化剂表面,阻止废气与催化剂的接触,抑制了催化剂的催化性能的发挥,降低其活性,最终导致催化剂中毒失活。

2.2.2.6 锰中毒

有些汽油中加入了含锰的添加剂, 如 MMT (甲基环戊二烯基三羟基锰), 来提高汽油抗爆性。锰经燃烧后, 将稳定地沉积在发动机火花塞和三效催化转化器内, 造成火花塞失火, 增加废气排放量, 降低发动机的机械性能。同时锰元素沉积在催化剂上, 还会引起堵塞, 起燃特性和转化效率下降, MMT 的燃烧产物还有储氧的功能, 沉积在催化剂表面, 将造成氧传感器误判, 致使空燃比不能在理论空燃比附近波动, 还可能使车载诊断系统误诊断, 引起高排放。

2.2.3 结焦

结焦是一种简单的物理遮盖现象, 是由含碳物沉积而堵塞微孔造成的, 它并未破坏表面结构, 发动机不正常燃烧或燃烧润滑油时产生的碳烟都会沉积在催化剂上, 从而导致催化剂活性组分被沉积物覆盖和堵塞, 不能发挥其应有的作用。但结焦失活一般是可逆性失活, 可通过化学手段去除吸附在催化剂上的碳而恢复催化剂活性。

2.2.4 机械损伤

机械损伤是指催化剂及载体在受到外界激励负荷的冲击、振动乃至共振的作用下产生磨损甚至破碎的现象。

主要的破坏形式有: 载体在壳体内松动以至于破裂, 载体受到热冲击而产生裂缝、催化剂活性层脱落、焊缝处出现裂纹而漏气等。造成这些损伤的原因有以下几点:

- (1) 载体本身的缺陷, 如壁厚不均, 强度不好等。
- (2) 三效催化转化器壳体封装过程中, 由于封装方式不合理, 封装预紧力大小不合适, 导致应力集中问题。
- (3) 三效催化转化器总成加工时的缺陷, 如焊缝不均匀, 夹渣, 裂缝等。
- (4) 三效催化转化器内部气流分布不均匀, 使载体径向受热不均匀而导致机械破坏。

2.3 催化剂的失活机理

催化剂是三效催化转化器的核心部分, 催化剂的失活常常是造成三效催化转化器老化的关键因素, 一旦催化剂中毒, 那么整个汽车后处理净化系统也就失效了。因此研究催化剂的失活机理对于研究三效催化转化器的老化特性是很必要的。

催化剂的失活机理主要包括两种: 非选择性失活和选择性失活^[24]。

2.3.1 非选择性失活

非选择性失活是假设毒物均匀吸附在整个催化剂表面, 而不存在对某种活性

组元或载体的优先吸附，而且吸附未达到饱和。毒物的扩散反应过程可用毒化梯尔模数描述如下：

$$\phi_p = R\sqrt{k_p / D_{e,p}} \quad (2.1)$$

式中： ϕ_p 为毒化梯尔模数， R 为特征尺寸， k_p 为毒化沉积速率， $D_{e,p}$ 为毒物扩散速率。式(2.1)表示毒化梯尔模数为毒物沉积率与毒物在颗粒中的扩散速率之比。

根据毒物的梯尔模数值的大小，毒物沉积会出现两种特殊情况。当 $\phi_p \ll 1$ 时，毒物均匀沉积在整个颗粒上（均匀毒化）；当 $\phi_p \gg 1$ 时，毒物均匀沉积在接近于颗粒外表面的薄层中（孔口毒化）。

2.3.2 选择性失活

非选择性失活的研究仅限于一些特例，而研究选择性失活则可以得到通用解。由于毒化速率比反应速率低得多，所以可采用半稳态近似法。并假定失活速率与催化剂活性组分的局部浓度成线形关系。可得出如下无量纲模型方程：

$$\frac{1}{s^n} \frac{d}{ds} \left(s^n \frac{du}{ds} \right) = a(s,t) \phi^2 f(u, u_p, \theta) \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{s^n} \frac{d}{ds} \left(s^n \frac{du_p}{ds} \right) = a(s,t) \phi_p^2 f_p(u, u_p, \theta) \quad (2.3)$$

$$\frac{1}{s^n} \frac{d}{ds} \left(s^n \frac{d\theta}{ds} \right) = -a(s,t) \beta \phi^2 f(u, u_p, \theta) \quad (2.4)$$

边界条件：

$$s=0 \text{ 时, } \frac{du}{ds} = 0 \quad \frac{du_p}{ds} = 0 \quad \frac{d\theta}{ds} = 0 \quad (2.5)$$

$$s=1 \text{ 时, } u=1 \quad u_p=1 \quad \theta=1 \quad (2.6)$$

催化剂的失活可以通过活性中心数衡算式来描述，用活性中心分布函数可表示为：

$$\frac{\partial a}{\partial \Theta} = -a f_p(u, u_p, \theta) \quad (2.7)$$

初始条件为：

$$\Theta=0 \text{ 时, } a=a(s,0) \quad (2.8)$$

式(2.2)~式(2.8)中： a 为无量纲催化剂活性； s 为无量纲径向位置； t 为时间； u 为无量纲固相浓度；下标 p 表示毒化； ϕ 为梯尔模数； θ 为无量纲温度； Θ 为无量纲时间； β 为无量纲反应热。

从上述无量纲方程组中可以看到，对于选择性毒化而言，催化剂毒化速度通常与毒化组分的浓度、反应物和产物的浓度以及温度有关。

2.4 本章小结

三效催化转化器的老化存在多种方式，包括高温热失活、化学中毒、结焦与机械损伤 4 类，其中最主要老化方式是高温热失活和化学中毒，本章重点分析了三效催化转化器的老化机理，可分为以下几点：

1) 简单介绍了三效催化转化器的基本结构及其工作原理。

2) 分析了三效催化转化器的老化机理。分别从高温热失活、化学中毒、结焦和机械损伤这几个方面作了详细的论述，其中着重分析了高温热失活和化学中毒。长期处于高温工作环境下，催化剂颗粒会长大，催化活性下降；载体 Al_2O_3 发生相变，致使比表面积减小，催化剂失效。燃油和润滑油中的磷、硫、铅、锌等元素，会形成各种化合物，沉积在三效催化转化器内，堵塞微孔，或通过化学吸附形成强吸附物，附着在催化剂表面的活性部位上，阻碍汽车排气进行催化反应，引起催化剂中毒。

3) 最后对三效催化剂的失活机理做了进一步的阐述，对于非选择性失活，用毒化梯尔模数来表示失活情况，对于选择性失活，通过催化活性分布函数来描述毒化分布情况。

第3章 三效催化转化器老化特性仿真建模

通过对三效催化转化器老化机理的研究,可以透彻了解其主要老化方式的作用原理,并为进一步研究老化特性提供了可靠的理论基础。以往对于老化特性的研究常常采用试验方法,这无疑要耗费大量的时间和财物,为此,本文基于老化机理,通过仿真建模对三效催化转化器老化特性进行研究,克服了试验研究的上述困难。

3.1 传热传质模型

气体在三效催化转化器的载体蜂窝孔道内流动过程中,与催化剂接触,并进行多相催化反应,释放热量,在这一过程中,气体与载体之间存在着热量的传递和物质的传输。可见,传热传质是三效催化转化器内多相催化反应过程中的重要组成部分,传热传质和多相催化反应是有机联系的。只有将化学反应与传热传质相结合,才能对三效催化转化器内的温度场和浓度场进行比较准确的分析。同时,在老化过程中,也必然伴随着传热传质,因此,传热传质模型是老化研究中重要一步。

3.1.1 基本方程

三效催化转化器内的热量来源于汽车排气带出的热量和化学反应放热,因此三效催化器内部温度场的分布是排气流过时所发生的流动、催化反应放热,排气与载体通道壁面间的热输运和载体不同位置间热传导的综合作用结果。整装催化器中的传热方式主要有孔道的气相对流传热、气固界面的换热以及固相热传导。同时由于实际的三效催化转化器工作在非绝热状态下,三效催化转化器内的热量还会通过对流和辐射向外界环境散失。对于传质而言,三效催化转化器内的传质方式包括气相扩散、气相对流及气固界面的传质。气流与催化剂表面因存在浓度差而产生质量传递,由于汽车排气组分的浓度很低,传质一般服从扩散定律。对于气—固多相催化反应,除了存在气—固两相之间的质量传递过程和固相内的热量传递过程外,由于催化反应的热效应和气—固两相之间存在的温度差,同时也产生了气—固两相之间的热量传递过程。建立传热传质模型时,包括孔道内的气体能量和反应物质量的平衡方程。在催化剂载体外部,主要的现象为与周围环境的热传导,比如减振层、壳体。

为了简化数学模型,在建模时,忽略了载体轴向质扩散、热扩散以及气相的化学反应,气体进入载体孔道后,不与其他孔道进行质传递,因此孔道中的传热传质现象可以认为是一维的,包含孔道壁的热传导以及气体和表面的传热传质,

并假设反应只发生在孔道的壁面上；同时，考虑到汽车大部分时间在稳定工况下运行，且三效催化转化器的老化是一个长期缓慢变化的过程，因此忽略了发动机工况的变化，假设三效催化转化器处在稳定工况下运行，并将其内的传热和传质简化为定常传热传质，用下列方程加以描述。

气相质量守恒方程：

$$w\partial C_{g,i}/\partial x = \rho_g k_{m,i} S (C_{s,i} - C_{g,i}) \quad (3.1)$$

气相能量守恒方程：

$$\rho_g u_g C_{p,g} \partial T_g / \partial x = h S (T_s - T_g) \quad (3.2)$$

式中： w 为气体的质量流量， $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ； $C_{s,i}$ 为催化剂表面上组分 i 的浓度， mol/m^3 ； $C_{g,i}$ 为组分 i 的浓度， mol/m^3 ； h 为气体与载体间的传热系数， $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ； S 为单位体积载体的表面积， m^2/m^3 ； ρ_g 为气体密度， kg/m^3 ； $k_{m,i}$ 为组分 i 的传质系数， m/s ； T_g 为气体温度， K ； T_s 为固体温度， K 。

在固相质量守恒方程中，假设气体与壁面之间的传质速率等于化学反应速率。在固相能量守恒方程，包含了轴向及两个垂直径向的固相热传导，气固界面换热和化学反应放热。

固相质量守恒方程：

$$\frac{M}{\rho_g} \alpha(x) R_i (\overline{C_s}, T_s) = k_{m,i} S (C_{s,i} - C_{g,i}) \quad (3.3)$$

固相能量守恒方程：

$$(1-\varepsilon) \rho_s C_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1-\varepsilon) \left(\lambda_x \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + \lambda_y \frac{\partial^2 T_s}{\partial y^2} + \lambda_z \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} \right) + h S (T_g - T_s) + \alpha(x) \sum_{i=1}^n (-\Delta H)_i R_i (\overline{C_s}, T_s) \quad (3.4)$$

式中： x 、 y 、 z 为三个坐标轴方向；下标 s 、 g 分别代表气体和固体； λ_x 、 λ_y 、 λ_z 为 x 、 y 、 z 方向上载体的导热系数， $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ； ε 为载体的孔隙率； ρ_s 为固体密度， kg/m^3 ； $C_{p,s}$ 为固体定压比热， $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ； $k_{m,i}$ 为组分 i 的传质系数， m/s ； $\alpha(x)$ 为单位体积载体上分布的催化剂的表面积， m^2/m^3 ； $(-\Delta H)_i$ 为组分 i 的反应热， J/mol ； R_i 为组分 i 的反应速率， $\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ ； $\overline{C_s}$ 为催化剂表层中组分浓度 $C_{s,i}$ 所组成的向量。

3.1.2 传热传质系数

对于一般的三效催化转化器，载体孔道中气流流动的雷诺数在75~60范围内变化，对多种截面形状的管道，由层流转变为湍流的临界雷诺数约为2000，因此可以认为三效催化转化器内的气流为充分发展的层流，气体与孔道壁面之间传热传质系数可以通过努塞尔数和舍伍德数计算如下：

$$h = \frac{Nu_w \lambda_g}{d_h} \quad (3.5)$$

$$k_{m,i} = \frac{Sh_w D_i}{d_h} \quad (3.6)$$

式中： Nu_w 为努塞尔数； Sh_w 为舍伍德数； d_h 为孔道直径，m； D_i 为*i*组分的扩散系数， m^2/s 。

一般用式（3.7）和（3.8）来计算 Nusselt 和 Sherwood 数：

$$Nu = 0.571 \left(Re \cdot \frac{d_h}{L_d} \right)^{2/3} \quad (3.7)$$

$$Sh = 0.705 \left(Re \cdot \frac{d_h}{L_d} \right)^{0.43} Sc^{0.56} \quad (3.8)$$

式中： Re 为雷诺数； Sc 为施密特数； L_d 为载体孔道长度，m。

3.2 新三效催化转化器反应模型

对于新三效催化转化器，催化剂还未失活，催化反应活性正常发挥，不需考虑老化因素的影响，因此通过分析其内的化学反应机理即可建立模型。催化反应是排气中的气相组分与贵金属催化剂在载体壁面上进行的，属于气—固多相催化反应，在固体催化剂表面进行的催化反应过程包括下列 7 个步骤^[25]：

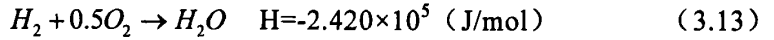
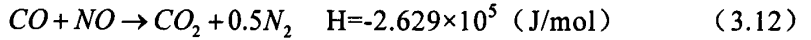
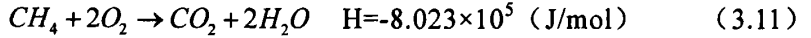
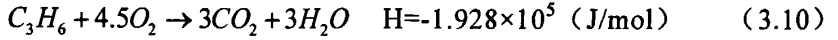
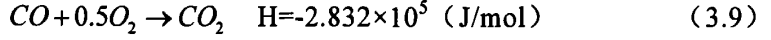
- （1）反应物由孔道主气流区向活性层外表面的扩散；
- （2）反应物由活性层外表面向活性层内孔的扩散；
- （3）反应物分子在催化剂表面上的吸附；
- （4）被吸附分子在催化剂表面上反应；
- （5）反应产物分子从催化剂表面脱附；
- （6）反应产物从活性层内孔向活性层外表面扩散；
- （7）反应产物由活性层外表面向孔道主气流区扩散。

其中（1）、（2）、（6）、（7）四个步骤是物理扩散过程，与载体上活性层的宏观结构和流体的流动类型有关，通常称通过边界层的扩散为外扩散，而在催化剂内部微孔内的扩散则称为内扩散。其余三个步骤都是与表面化学反应有关的，因而统称为化学动力学过程。

废气进入新三效催化转化器后，与载体壁面的催化剂接触，进行催化反应。通过上面的分析，可以把催化反应过程简单地概括为扩散、吸附、反应、脱附和扩散这几个环节。由于所发生的吸附、脱附和表面催化反应等现象十分复杂，并且在反应中还伴随有物质的消失和生成以及反应放热等现象，这些变化决定了新三效催化转化器的转化效率，因此对多相催化反应建模是很有必要的。同时，由于反应与传热的紧密联系，所以要将化学反应机理与传热传质相结合，才能准确

反映新三效催化转化器的实际工作特性。

在实际应用中, 新三效催化转化器内的化学反应是比较复杂的, 通常是大量基元反应同时进行^[26]。为了简化模型, 本文采用全局反应模型, 共考虑了 CO 、 C_3H_6 、 CH_4 、 NO 、 H_2 、 O_2 这 6 种排气组分在载体内发生的化学反应, 用 C_3H_6 代表 HC 氧化的快反应, 用 CH_4 代表 HC 氧化的慢反应^[27], 可写成化学反应方程式 (3.9) ~ (3.13), 反应进行的同时释放大量的热量, 化学反应方程式后面的数值表示化学反应热, 负号表示放热。



以上各化学反应的反应速率是发生反应位置的载体壁面温度和气体浓度的函数。用 Langmuir-Hinshelwood 机理^[28]的速率表达式表示:

$$R_{\text{CO}} = k_1 \cdot C_{s,\text{CO}} \cdot C_{s,\text{O}_2} / G + k_4 \cdot C_{s,\text{CO}}^{1.4} \cdot C_{s,\text{O}_2}^{0.3} \cdot C_{s,\text{NO}}^{0.13} / S \quad (3.14)$$

$$R_{\text{C}_3\text{H}_6} = k_2 \cdot C_{s,\text{C}_3\text{H}_6} \cdot C_{s,\text{O}_2} / G \quad (3.15)$$

$$R_{\text{CH}_4} = k_3 \cdot C_{s,\text{CH}_4} \cdot C_{s,\text{O}_2} / G \quad (3.16)$$

$$R_{\text{NO}} = k_4 \cdot C_{s,\text{CO}}^{1.4} \cdot C_{s,\text{O}_2}^{0.3} \cdot C_{s,\text{NO}}^{0.13} / S \quad (3.17)$$

$$R_{\text{H}_2} = k_5 \cdot C_{s,\text{H}_2} \cdot C_{s,\text{O}_2} / G \quad (3.18)$$

$$R_{\text{O}_2} = 0.5R_{\text{CO}} + 4.5R_{\text{C}_3\text{H}_6} + 2R_{\text{CH}_4} + 0.5R_{\text{H}_2} \quad (3.19)$$

式中: k_1 、 k_2 、 k_3 、 k_4 、 k_5 为反应速率常数, 可用 Arrhenius^[29]方程表示:

$$k_i = AT^b \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (3.20)$$

k_i 采用如下计算式表达:

$$k_1 = 1.005 \times 10^{14} \exp(-16574/T_s) \quad (3.21)$$

$$k_2 = 1.392 \times 10^{15} \exp(-19250/T_s) \quad (3.22)$$

$$k_3 = 7.32 \times 10^{10} \exp(-25080/T_s) \quad (3.23)$$

$$k_4 = 1.005 \times 10^{14} \exp(-16574/T_s) \quad (3.24)$$

$$k_5 = 6.699 \times 10^{13} \exp(-2000/T_s) \quad (3.25)$$

其中 G 和 S 为吸附和脱附作用对化学反应的阻碍常量, 表示如下:

$$G = T_s (1 + K_1 C_{s,\text{CO}} + K_2 C_{s,\text{C}_3\text{H}_6})^2 (1 + K_3 C_{s,\text{CO}}^2 C_{s,\text{C}_3\text{H}_6}^2)^2 (1 + K_4 C_{s,\text{NO}}^{0.7})^2 \quad (3.26)$$

$$S = (1 + K_5 C_{s,\text{NO}})^2 \quad (3.27)$$

其中 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 、 K_5 为吸附平衡常数, 采用如下计算式表达:

$$K_1 = 65.5 \exp(961/T_s) \quad (3.28)$$

$$K_2 = 2.1 \times 10^3 \exp(361/T_s) \quad (3.29)$$

$$K_3 = 4.0 \exp(11611/T_s) \quad (3.30)$$

$$K_4 = 4.8 \times 10^5 \exp(-3733/T_s) \quad (3.31)$$

$$K_5 = 19.86 \exp(654.5/T_s) \quad (3.32)$$

式中: A 为反应频率因子; E_i 为活化能, kJ/mol ; R 为通用气体常数, $8.314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$; T_s 为载体温度, K ; b 为温度指数; $C_{s,\text{CO}}$ 、 $C_{s,\text{C}_3\text{H}_6}$ 、 C_{s,CH_4} 、 $C_{s,\text{NO}}$ 、 C_{s,H_2} 、 C_{s,O_2} 分别为催化剂表面 CO 、 C_3H_6 、 CH_4 、 NO 、 H_2 、 O_2 的浓度, mol/m^3 ; R_{CO} 、 $R_{\text{C}_3\text{H}_6}$ 、 R_{CH_4} 、 R_{NO} 、 R_{H_2} 、 R_{O_2} 分别为 CO 、 C_3H_6 、 CH_4 、 NO 、 H_2 、 O_2 的化学反应速率, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。

3.3 三效催化转化器老化特性模型

从第 2 章中的三效催化转化器的老化机理不难看出, 老化主要包括两方面: 一是高温下贵金属催化剂颗粒的烧结, 二是由毒物引发的催化剂和载体 Al_2O_3 的化学中毒, 致使催化反应活性下降。由此可见, 研究三效催化转化器老化过程可以从烧结速率和反应速率这两个方面着手, 建立老化特性模型, 考察老化过程中催化剂颗粒直径的变化以及化学活性变化情况, 以此来衡量催化器的老化特性的变化情况。

3.3.1 催化剂颗粒直径

3.3.1.1 颗粒尺寸

催化剂的活性中心是催化反应的主要贡献者, 它们大多位于催化剂微孔的内表面。在化学组成和构成确定的情况下, 催化剂的催化性能与使用寿命取决于构成催化剂的颗粒—孔系的宏观物性, 因此研究催化剂颗粒的表观特征对于研究催化剂的老化特性的意义是显而易见的。

催化剂颗粒尺寸也可称为颗粒度。实际催化剂颗粒是成型的粒团, 因此, 催化剂颗粒直径是催化剂粒团的尺寸。在三效催化转化器中, 催化剂是涂敷在载体表面上的, 属于负载型催化剂, 对于负载型催化剂, 催化剂颗粒尺寸是指贵金属晶粒或二次粒子的尺寸。催化剂颗粒的颗粒尺寸用粒径表示, 称为颗粒直径。

3.3.1.2 催化剂颗粒平均直径及分布

催化剂是不同粒径的多分散体系, 如果只知道单个颗粒的直径是没有意义的, 应该用统计的方法, 得到平均颗粒直径, 作为表征催化剂特性的参数。

颗粒直径分布可以用直方图表示。将颗粒直径最小至最大的范围划分为若干级别, 与对应尺寸颗粒出现的频率作图, 频率内容可表示颗粒数目、质量、面积等, 如图 3.1 所示。

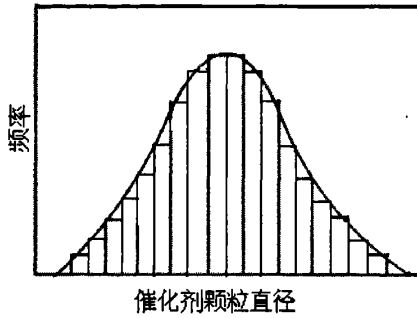


图 3.1 催化剂颗粒直径分布示意图

当颗粒数目较多时，可以用统计的数学方程来表达颗粒直径的分布。研究表明，一般催化剂颗粒直径分布符合 Gaussian 分布。可用下式表述：

$$y = \frac{1}{\sigma_n (2\pi)^{1/2}} \exp \left(\frac{-(d - \bar{d}_n)^2}{2\sigma_n^2} \right) \quad (3.33)$$

式中： y 为与催化剂颗粒量相关的概率密度； d 为给定催化剂颗粒直径； $\bar{d}_n$ 为所有催化剂颗粒的算术平均值； σ_n 为标准偏差。

$$\sigma_n = \left[\frac{\sum (d - \bar{d}_n)^2 n_i}{N} \right]^{1/2} \quad (3.34)$$

式中： N 为催化剂颗粒总数； n_i 为第 i 颗粒的数目。

对应于概率密度为 50% 的颗粒直径就是催化剂颗粒的平均直径，催化剂颗粒平均直径是表征一个催化剂颗粒分散体系分布状态的最重要的特征值。因此，研究三效催化转化器中催化剂颗粒的平均直径有重要意义。

3.3.2 烧结速率

三效催化转化器处在高温氧化条件下，易形成贵金属催化剂颗粒的烧结，使得贵金属比表面积减小，废气与催化剂的接触面积也相应减小，从而降低了三效催化转化器的反应活性，最终导致催化剂失活老化。贵金属催化剂铂（Pt）颗粒的烧结过程可以描述为以下 4 步：

- (1) 位于载体表面的催化剂铂（Pt）在高温环境下逐渐被氧化；
- (2) Pt 的氧化物分子从载体催化剂表面蒸发；
- (3) 蒸发的氧化物分子迅速分解，形成非常细微的 Pt 颗粒；
- (4) 细微的 Pt 颗粒在载体壁面迁移聚集并迅速长大变成大颗粒物^[8]。

在 Pt 颗粒直径变化过程中，Pt 的吸附和脱附可以用反应式（3.35）表述：



式中：下标（s）和（g）表示物质的存在状态分别为固态和气态。

从 Pt 烧结过程可见, 贵金属的烧结速率与催化剂温度、气体中的氧浓度有关, 因此可用式 (3.36) 来表示单位时间 Pt 颗粒平均直径的变化:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{A}{D} \cdot [O_2]^c \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.36)$$

式中: D 为 Pt 颗粒直径, $\text{\AA}$; c 为浓度指数; E 为活化能, kJ/mol ; T_s 为载体温度, K ; $[O_2]$ 为氧的质量分数。

同时考虑到化学中毒对 Pt 颗粒烧结起到抑制作用, Pt 颗粒平均直径变化速率还与毒物的浓度有关。这里, 只考虑磷中毒的抑制作用, Pt 颗粒直径的变化可进一步表述如下:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{A}{D} \cdot [O_2]^c \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \frac{1}{\exp(\xi \cdot P_{wt}) + \exp(\eta \cdot P_{wt})} \quad (3.37)$$

式中: ξ 、 η 为常数; P_{wt} 为磷的质量百分数。

设温度和氧气浓度一定, 式 (3.36) 转化为式 (3.37), 通过式 (3.37) 可得到烧结后 Pt 颗粒的平均直径:

$$D_{n+1}^2 - D_n^2 = 2A \cdot [O_2]^c \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \Delta t_n \cdot \frac{1}{\exp(\xi \cdot P_{wt}) + \exp(\eta \cdot P_{wt})} \quad (3.38)$$

式中: D_{n+1} , D_n 分别为第 $n+1$ 、 n 次仿真的 Pt 颗粒平均直径; Δt_n 为第 n 次仿真的时间间隔。

上式表明, 老化过程中 Pt 颗粒的平均直径将随着氧浓度、催化剂温度和磷浓度的变化而变化。

3.3.3 反应速率

催化剂中毒失活、化学反应活性的降低引起的化学反应速率的变化, 实质上是化学反应速率常数的变化。由 Arrhenius 方程可知, 化学反应速率常数主要由两个因素决定: 一是反应频率因子 A ; 二是反应的活化能 E 。研究表明, 一定温度范围内, 反应机理不变, 则化学反应的活化能保持不变, 因为在老化过程中催化剂活性位的催化特性基本保持不变, 即活化能不变, 所以催化反应速率的变化可以归结为反应频率因子 A 的变化。

贵金属催化剂颗粒在高温热烧结、化学中毒失活后, 催化剂的比表面积下降, 催化活性降低, 反应频率因子 A 随之减小, 因此, 反应频率因子 A 与催化剂颗粒直径大小以及催化剂的中毒程度有关, 可表述为:

$$A_{aged,TWC} = \frac{D_0}{D} \cdot \frac{1}{\exp(\zeta \cdot P_{wt})} \cdot A_{fresh,TWC} \quad (3.39)$$

$$DF_{TWC} = \frac{D_0}{D} \cdot \frac{1}{\exp(\zeta \cdot P_{wt})} \quad (3.40)$$

式中： $A_{fresh,TWC}$ 、 $A_{aged,TWC}$ 分别表示老化前、后三效催化转化器的反应频率因子； D_0 、 D 分别为 Pt 颗粒在老化前后的平均直径； ς 为整定系数； DF_{TWC} 为化学反应失活因子。

式 (3.39) 说明反应频率因子与催化剂颗粒直径和磷浓度成反比。

同样，对于储放氧反应，Naoki Baba^[30]等人指出储氧量与催化剂颗粒直径的平方成反比，因此，可以将储放氧反应速率的频率因子定义如下：

$$A_{aged,OSR} = m \left(\frac{D_0}{D} \right)^2 \cdot A_{fresh,OSR} \quad (3.41)$$

$$DF_{OSR} = m \left(\frac{D_0}{D} \right)^2 \quad (3.42)$$

式中： $A_{fresh,OSR}$ 、 $A_{aged,OSR}$ 分别为老化前、后储放氧反应的频率因子； m 为常数； DF_{OSR} 为储放氧反应失活因子。

式 (3.41) 说明反应频率因子与催化剂 Pt 颗粒直径的平方成反比。

3.3.4 包含老化过程的化学反应模型

在三效催化转化器的工作过程中，由于反应频率因子的变化，化学反应的速率实际上不是恒定的，而是会随三效催化转化器的老化而发生变化，因此还应该对新三效催化转化器反应模型中的反应速率表达式进行修正，将老化因素结合到反应速率中，可用式 (3.43) ~ (3.48) 来表示：

$$R_{CO}' = DF_{TWC} k_1 \cdot C_{s,CO} \cdot C_{s,O_2} / G + DF_{TWC} k_4 \cdot C_{s,CO}^{1.4} \cdot C_{s,O_2}^{0.3} \cdot C_{s,NO}^{0.13} / S \quad (3.43)$$

$$R_{C_3H_6}' = DF_{TWC} k_2 \cdot C_{s,C_3H_6} \cdot C_{s,O_2} / G \quad (3.44)$$

$$R_{CH_4}' = DF_{TWC} k_3 \cdot C_{s,CH_4} \cdot C_{s,O_2} / G \quad (3.45)$$

$$R_{NO}' = DF_{TWC} k_4 \cdot C_{s,CO}^{1.4} \cdot C_{s,O_2}^{0.3} \cdot C_{s,NO}^{0.13} / S \quad (3.46)$$

$$R_{H_2}' = DF_{TWC} k_5 \cdot C_{s,H_2} \cdot C_{s,O_2} / G \quad (3.47)$$

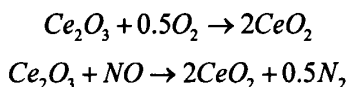
$$R_{O_2}' = 0.5R_{CO} + 4.5R_{C_3H_6} + 2R_{CH_4} + 0.5R_{H_2} \quad (3.48)$$

式中： G 和 S 为吸附、脱附作用对反应的阻碍常量。 R_{CO}' 、 $R_{C_3H_6}'$ 、 R_{CH_4}' 、 R_{NO}' 、 R_{H_2}' 、 R_{O_2}' 分别为老化过程中 CO、C₃H₆、CH₄、NO、H₂、O₂ 的化学反应速率，mol/(m³·s)。

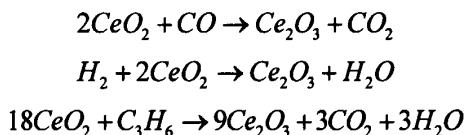
3.3.5 储放氧反应

三效催化转化器的理想工作的空燃比“窗口”很窄，宽度只有 0.15~0.3，在这个“窗口”工作时，CO、HC 和 NO_x 的转化效率均在 80% 以上。在空燃比闭环控制系统中，由于反馈系统响应的滞后性，空燃比会在理论空燃比附近按一定频率振荡，为了消减空燃比的振荡，通常在催化剂涂层中加入稀土元素铈，通过 Ce⁴⁺ 和 Ce³⁺ 之间的相互转化，调节三效催化转化器内的氧气浓度，在氧气富余时，吸附氧，在氧气稀少时，释放氧，以达到高的废气转化效率^[31]。其反应方程式可表示如下：

储存氧：



释放氧：



同样，储放氧反应速率也会随着三效催化转化器的老化而变化，反应速率可用式 (3.49) ~ (3.52) 表示：

$$R_1 = DF_{OSR} \cdot k_6 \cdot [\text{O}_2]^{0.5} \cdot \frac{Q_{st,\max} - Q_{st}}{Q_{st,\max}} \quad (3.49)$$

$$R_2 = DF_{OSR} \cdot k_7 \cdot [\text{NO}] \cdot \frac{Q_{st,\max} - Q_{st}}{Q_{st,\max}} \quad (3.50)$$

$$R_3 = DF_{OSR} \cdot k_8 \cdot [\text{CO}] \cdot \frac{Q_{st}}{Q_{st,\max}} \quad (3.51)$$

$$R_4 = DF_{OSR} \cdot k_9 \cdot [\text{C}_3\text{H}_6]^{0.11} \cdot \frac{Q_{st}}{Q_{st,\max}} \quad (3.52)$$

式中：Q_{st,max} 为最大储氧量；Q_{st} 为实际储氧量；k₆~k₉ 为储放氧反应速率常数。

3.4 本章小结

本章是在三效催化转化器老化机理的基础上，建立老化特性模型。主要分为以下几个部分：

(1) 结合化学反应建立了三效催化转化器的传热传质模型。

(2) 在传热传质的基础上，不考虑老化因素，建立了新三效催化转化器的反应模型，模型中共包含 CO、C₃H₆、CH₄、NO、H₂、O₂ 这 6 种排气组分在三效催化转化器内的化学反应，并结合 Langmuir-Hinshelwood 机理和 Arrhenius 方程得到

化学反应速率计算表达式。

(3) 催化剂颗粒烧结速率以及反应速率是研究老化的两个主要方面, 老化过程中, Pt 颗粒的平均直径将随着氧浓度、催化剂温度和磷浓度变化而变化, 反应失活因子的变化则与 Pt 颗粒直径和磷浓度有关, 在新三效催化转化器反应模型基础上, 结合老化过程中的主要特性参数(包括 Pt 颗粒平均直径、化学反应失活因子以及储放氧反应失活因子)的变化规律, 建立了包含老化过程的三效催化转化器的反应模型, 完善了以往忽略三效催化转化器老化因素的反应模型, 为进一步研究其老化特性提供了理论支持。

第 4 章 三效催化转化器老化特性数值计算

基于老化机理所建立的老化特性模型，为研究三效催化转化器在老化过程中各主要特性参数的变化提供了合理的方法和依据，本章正是通过在第 3 章中所建立的老化特性模型进行数值计算，得出老化过程中 Pt 颗粒平均直径的变化情况以及反应失活因子的变化情况，并且对影响三效催化转化器老化特性的几个主要因素（扩张角、入口温度以及行驶里程）展开了详细的研究，为其性能优化提供了一定的借鉴。

4.1 老化特性数值仿真的整体步骤

由三效催化转化器老化特性模型可以知道，需要先计算出三效催化转化器的温度场及氧浓度场，然后在此基础上进一步计算出老化特性参数。因此，整个数值计算过程主要包括老化过程中温度、氧浓度计算以及老化特性参数计算这两个部分。

三效催化转化器的老化特性数值仿真的整体过程如图 4.1 所示。首先以新三效催化转化器的贵金属催化剂铂 (Pt) 颗粒平均直径 D_0 、反应速率 R_{fresh} 为初始条件，通过对包含老化过程的三效催化转化器老化特性模型进行第一次老化 (10000km) 仿真计算，得到三效催化转化器内的温度及氧浓度的分布，然后根据老化特性参数计算公式计算第一次老化仿真的铂 (Pt) 颗粒平均直径 D_1 、反应速率 R_1 ；再以第一次计算得出的仿真结果作为第二次仿真计算的初始值，从而得到第二次老化仿真的铂 (Pt) 颗粒平均直径 D_2 、反应速率 R_2 ，以此类推，便可对整个老化过程 (100000km) 进行仿真，从而得出老化过程中铂 (Pt) 颗粒平均直径以及反应速

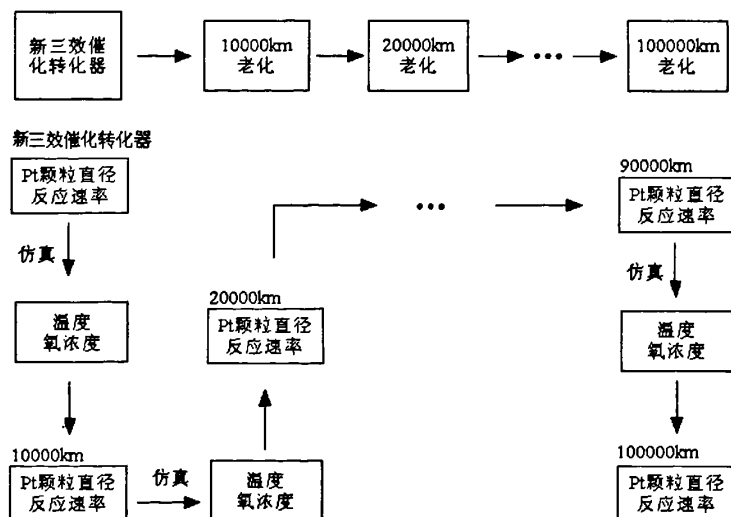


图 4.1 三效催化转化器老化仿真步骤

率的变化情况, 根据所建老化特性模型, 其中反应速率的变化可用反应失活因子的变化来加以描述。

4.2 三效催化转化器温度场及氧浓度场仿真计算

4.2.1 建立几何模型

模拟计算时, 结合已建立的传热传质模型和包含老化过程的反应模型, 可以得到三效催化转化器温度场及氧浓度场的分布情况。本文采用 FLUENT 软件进行求解计算。

FLUENT 软件是用于模拟流体流动、传热传质、化学反应和其它复杂的物理现象的一种 CFD 软件。它包括前处理器、求解器和后处理器三个部分^[32]。

(1) 前处理器: Gambit 用于网格的生成, 是 FLUENT 的专有 CFD 前处理器。另外, TGrid 和 Filters 是独立于 FLUENT 的前处理器。

(2) 求解器: 它是流体计算的核心。主要有 FLUENT4.5、FLUENT5/6、FLUENT6.2.16、Fidap 等类别。

(3) 后处理器: FLUENT 软件本身就附带有强大的后处理功能。另外, Tecplot 也是一款比较专业的后处理器。对于数据要求比较高的用户是一个理想的选择。

本次仿真中, 三效催化转化器的基本参数为: 入口管、出口管均为 $\Phi 50 \times 20$ 的圆管, 入口扩张管与出口收缩管的锥角均为 45° , 载体为常用的圆柱形蜂窝陶瓷载体, 孔密度为 400 cpi, 长为 150 mm, 宽为 110 mm。载体上涂覆的催化剂为 Pt 和 Rh, 两者的质量比是 5 : 1。

由于三效催化转化器的结构较为简单, 因此直接在 FLUENT 专有的前置处理器 GAMBIT 中建立三效催化转化器的几何模型, 并进行网格的划分以及边界类型的设置, 如图 4.2 所示。

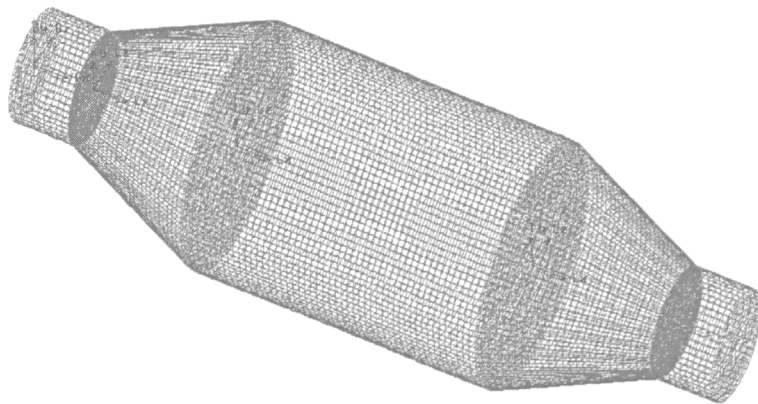


图 4.2 三效催化转化器网格模型

4.2.2 模型求解

在 FLUENT5/6 中, 读入已建立的网格文件, 并进行求解条件的设置, 具体步

骤如下：

（1）检查网格

点击 Grid/Check，对网格文件进行检查，看是否存在网格体积为负的单元，如果 Minimum Volume 小于 0，那么对应的网格就不能用于计算，此时就需要修复网格。

（2）设置计算区域尺寸

打开 Grid→Scale，对计算区域的尺寸进行设置。FLUENT 默认的单位是 m，由于本文在 GAMBIT 建立几何模型时采用的单位是 mm，所以要通过设置比例因子，进行单位缩放。

（3）选择计算模型

打开菜单 Define→Models→Solver，设置求解方法。FLUENT 提供分离解、隐式耦合解、显式耦合解三种求解方法。本文中，由于气体在孔道中的流动速度很慢，故可近似看作是不可压流，对于不可压缩流体流动，适用分离求解方法。此外，三效催化转化器内还存在有气体组分和载体壁面间的传热传质以及化学反应，需要求解温度场和浓度场，这就需用到其他的模型，包括传热模型和反应模型，所以应选择以下的菜单项：

Define→Models→Energy：考虑传热；

Define→Models→Species：反应及其传质。

（4）操作环境的设置

打开 Define→Operation Conditions 对话框，设置操作环境。其中 Operating Pressure 为周围环境压强，即工作环境压强，设压力值为 101325Pa，本模型中不考虑重力影响，因此不需选择 Gravity。

（5）定义材料的物理性质

打开菜单 Define→Materials，在材料面板中输入各气相组分和固相物质的相关物理参数，主要包括密度、粘性、比热容、热传导系数、质量扩散系数、标准状态焓等。可从 FLUENT 自带的材料数据库中调出相应物质的物理参数，对于数据库中没有的材料，需要创建新的材料类型。

（6）设置边界条件

打开菜单 Define→Boundary→Condition，设定边界条件。本文中，由于在 GAMBIT 建立几何模型时已经定义了模型的边界条件类型，因此，此时只需要对各个边界设定边界条件值，包括入口速度大小与方向、入口温度、入口气体的质量分数、出口的压力和出口气体的质量分数、壁面温度、壁厚、压力、导热系数等。

仿真初始，进入三效催化转化器的气体成分如表 4.1 所示。

表 4.1 入口气体成分

组分	体积分数 (%)
CO	1.6
O ₂	4.3
C ₃ H ₆	0.25
CH ₄	0.25
NO	0.1
H ₂	0.23
CO ₂	10
N ₂	83.27

(7) 求解方法设置

打开菜单 Solve→Controls→Solution, 为了保证求解收敛, 在迭代过程中对各化学反应组分的求解变量采用变化范围为 0.1~0.2 的弱欠松弛因子, 对于其他方程则保持中等偏大的欠松弛因子。

4.3 温度场及氧浓度场计算结果及分析

通过计算, 得到三效催化转化器老化后温度场以及氧浓度场的分布, 结果如图 4.3—图 4.6 所示。

为了清楚地描述温度在轴向的变化情况, 又考虑到三效催化转化器的轴对称性, 这里选取垂直入口面的轴向中心截面作为分析平面, 如图 4.3 所示。从图上可看出在 90000km~100000km 这个阶段, 载体温度在轴向逐渐升高, 并且在载体前部, 温度上升很快, 这是因为气流从入口管流入载体前端, 在处于载体壁面的催化剂作用下即进行催化反应, 同时放出的大量反应热, 使载体前端的温度立即升高, 所以前端温度明显高出进口段温度。载体中后部, 催化反应继续进行, 反应热使载体温度进一步升高。同时气流把从上游带来的热量传至下游, 加上后部的反应放热, 使得温度继续上升, 但上升速度逐渐变得缓慢。

为了更清楚地了解温度在径向的分布情况, 选取了两个特殊截面, 一个是载体前端面, 另一个是载体中心截面, 如图 4.4 所示。从图中能够看出, 温度在径向也存在一定变化。在载体入口端面上, 温度的径向变化不十分明显, 只是在紧贴壁面的一个薄层温度有所下降, 其余部分温度比边缘高, 并且径向的温度变化很小, 这说明在载体前端面, 化学反应速率的变化小, 在载体径向上的热传导较弱; 相比载体入口端面, 载体中心截面温度的变化较为明显, 除中心区域温度变化不大外, 在靠近壁面附近较大区域内温度下降很快, 表明边缘区域除了在径向的热传导加强外, 化学反应速率也比中心区域小, 反应放热量减少。

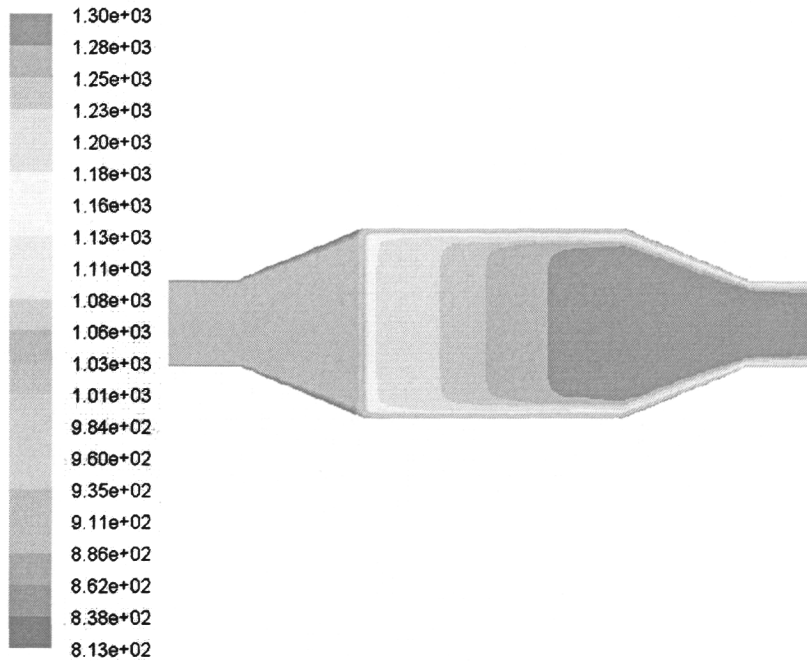


图 4.3 催化转化器内温度分布 (90000-100000km) (单位: K)

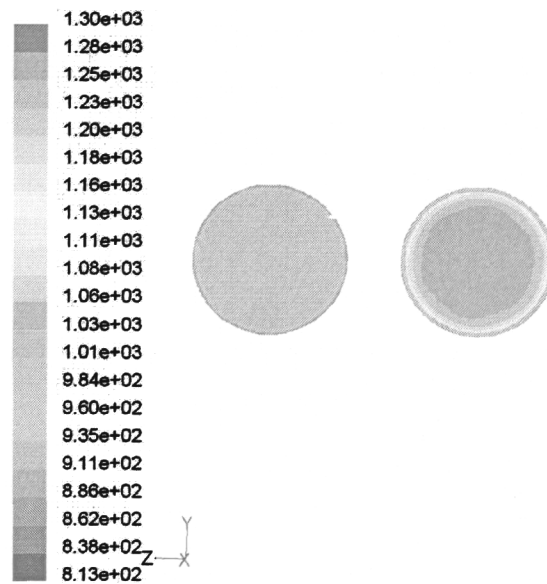


图 4.4 进口截面及中间截面温度分布 (单位: K)

图 4.5 为氧浓度轴向分布图, 从氧浓度的分布来看, 变化趋势与温度的变化类似。氧浓度沿轴向逐渐降低, 靠近载体前端面的部分, 由于气体进入载体后, 最先与载体前端的催化剂接触, 开始进行化学反应, 排气中的氧因参加反应而被消耗掉, 因此浓度很快降低, 到了载体中后部, 催化反应继续进行, 但是氧浓度下降速度变慢, 说明载体中后部的反应进行较为平稳。

图 4.6 为氧浓度在径向截面的分布情况, 同样选取载体前端面和中心截面。可以看到, 除紧贴边缘一薄层外, 在整个前端面上, 氧浓度径向变化很小, 说明化学反应在整个前端面进行得比较均匀; 在中心截面上, 除了靠近壁面附近一部分

区域外, 其余部分氧浓度变化也不大, 说明化学反应在边缘处开始减弱, 在其他部分反应速率相近。这与温度场变化情况比较吻合。

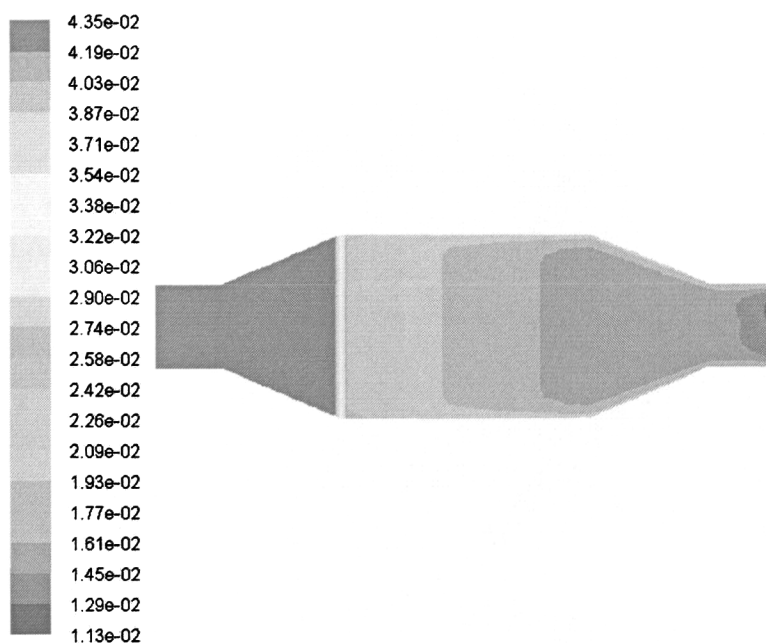


图 4.5 催化转化器内氧浓度分布 (90000-100000km)

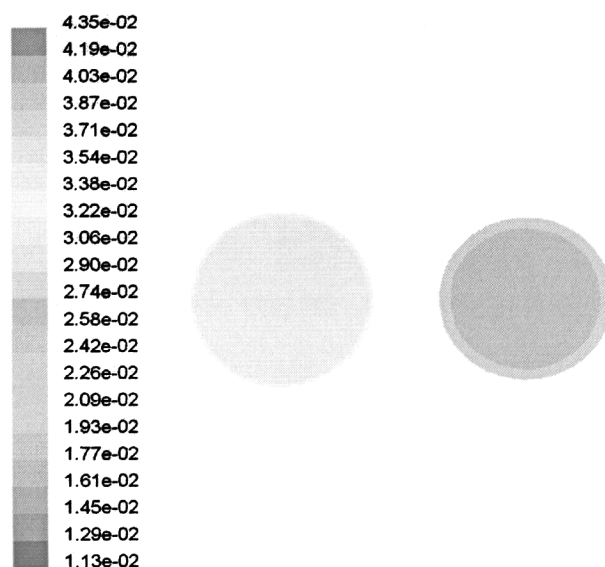


图 4.6 进口截面及中间截面氧浓度分布 (体积分数)

4.4 老化特性参数计算结果及分析

4.4.1 Pt 颗粒直径变化

由于本文重点研究三效催化转化器的老化特性, 因此, 下面对老化特性参数进行了详细的研究。根据式 (3.38), 可以得到 Pt 颗粒平均直径的变化情况。本文采用 Matlab 软件对此进行了数值计算。

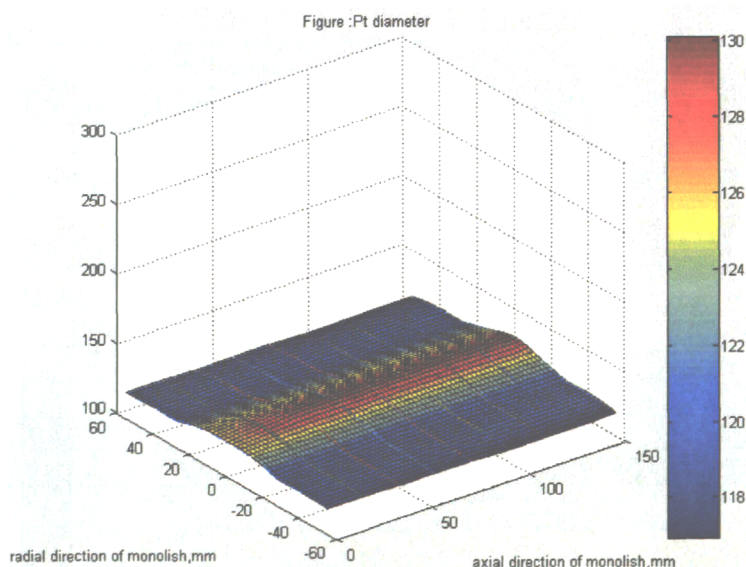
计算结果如图 4.7 所示: 从图 4.7 a) 可以看到, 10000km 老化里程后, 由于

中心部分的催化剂温度比周围其他部分催化剂温度要高, 受热老化的影响也较大, 因此, 中心部分的 Pt 颗粒平均直径相比周围其他部位的稍有增大, 而 Pt 颗粒直径在轴向基本没有变化, 说明此时三效催化转化器的轴向老化程度变化不大。

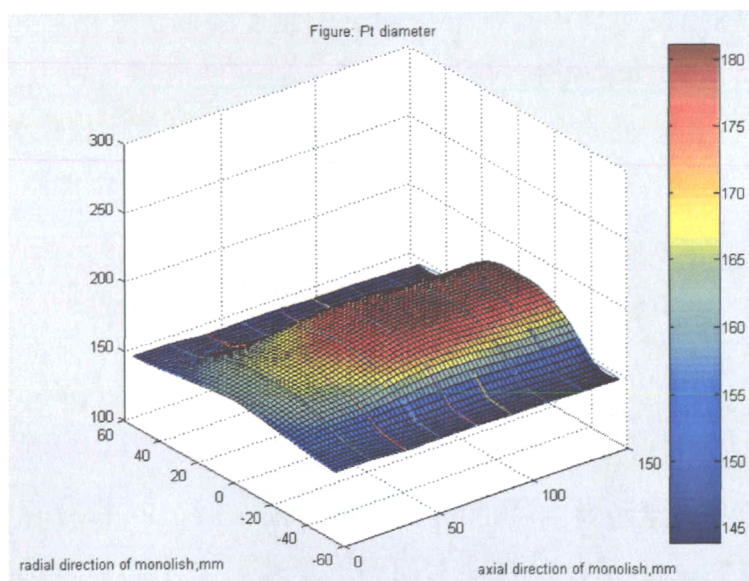
图 4.7 b) 中, 三效催化转化器在 20000km 后, 老化有所加重, 位于载体截面各位置的 Pt 颗粒平均直径相比 10000km 时均有增大, 中心部分 Pt 颗粒直径的仍然比周围部分的 Pt 颗粒直径大, 而且中心区域相比 10000km 时有所扩大, 但是在轴向上, 前部 Pt 颗粒直径比中后部 Pt 颗粒直径小, 这是由于前部的毒物沉积量增加, 使得此处的 Pt 颗粒直径增大受到抑制作用, 因而前部的 Pt 颗粒小于中后部的 Pt 颗粒。

随着行驶里程继续增大到 30000km、50000km 后, Pt 颗粒直径继续增大, 如图 4.7 c) 及图 4.7 d) 所示, 但是前部的增大量明显小于中后部的增大量, 表明此时前部催化剂颗粒受毒物中毒的影响更加严重了, Pt 颗粒受抑制的作用也随之进一步加大。载体中部, 由于反应剧烈, 放出大量反应热, 温度上升快, 后部反应虽然比中部弱, 但由于受到排气气流从前部和中部带来的热量的加热, 继续保持较高温度。随着行驶里程继续增加, 老化程度进一步加深, Pt 颗粒直径继续增大, 但增大的速度降低了, 尤其是载体前部, 由于毒物沉积量的继续增大, 毒物中毒对催化剂颗粒长大的抑制作用更加显著。

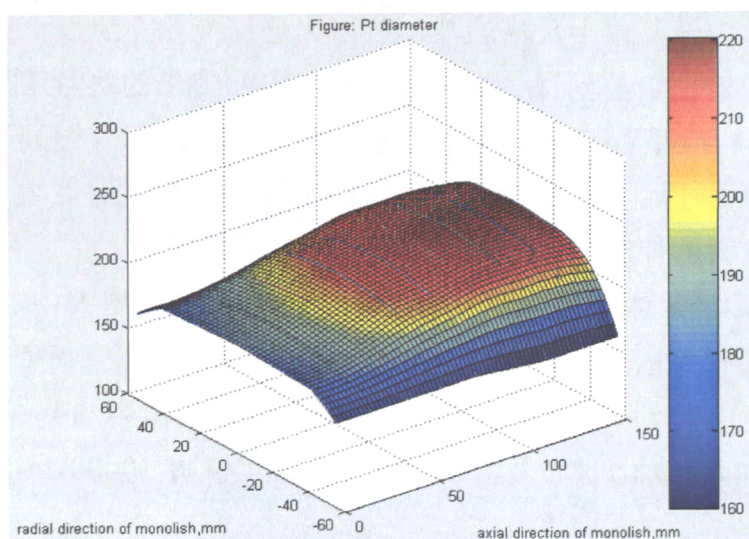
100000km 后, 载体前部的 Pt 颗粒直径并没有明显的增大, 如图 4.7 e) 所示, 相比 50000km, 只是大了 10~30Å, 载体中后部的 Pt 颗粒直径增大的速度也明显下降, 从 50000km 到 100000km, 最大的增加量也仅为 140Å 左右。说明在 50000km-100000km 老化过程中, 催化剂老化速度相比 10000km-50000km 有所下降。



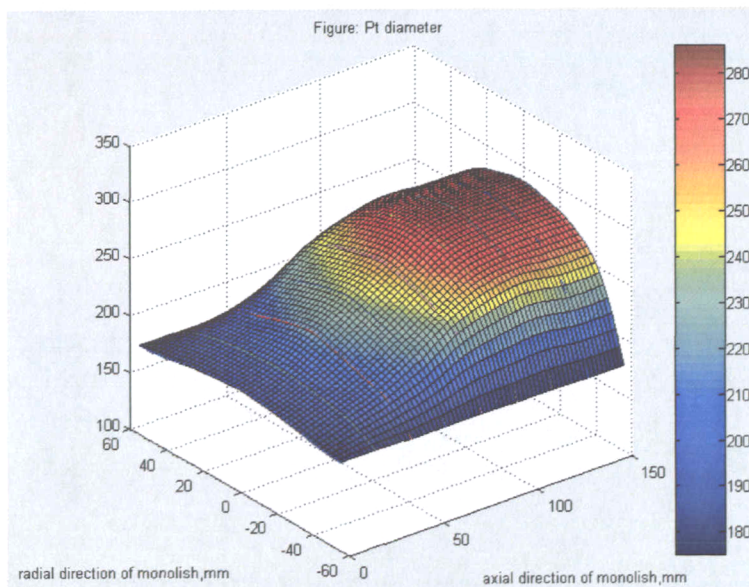
a) 10000km 老化 Pt 颗粒平均直径分布图



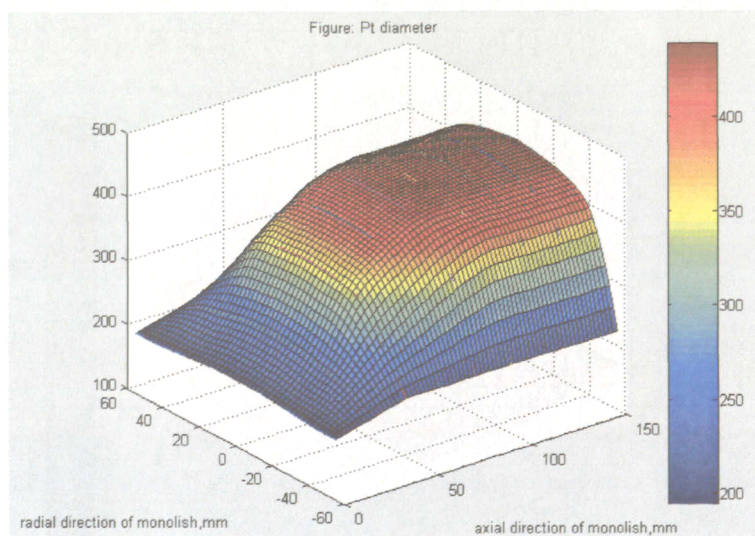
b) 20000km 老化 Pt 颗粒平均直径分布图



c) 30000km 老化 Pt 颗粒平均直径分布图



d) 50000km 老化 Pt 颗粒平均直径分布图



e) 100000km 老化 Pt 颗粒平均直径分布图

图 4.7 老化过程中 Pt 平均直径分布图 (单位: Å)

4.4.2 失活因子变化

催化剂的失活作为三效催化转化器老化的一个重要原因,不但使催化反应活性下降,废气转化效率降低,而且还会缩短三效催化转化器的使用寿命。因此,很有必要对催化剂失活进行一定的计算及分析。第 3 章的老化特性模型表明,失活因子可用来衡量催化剂的失活情况,进而可了解老化过程中化学反应的活性变化情况,这也是分析三效催化转化器老化特性的重要途径。对于新三效催化转化器,规定失活因子为 1,老化后,失活因子 <1 。

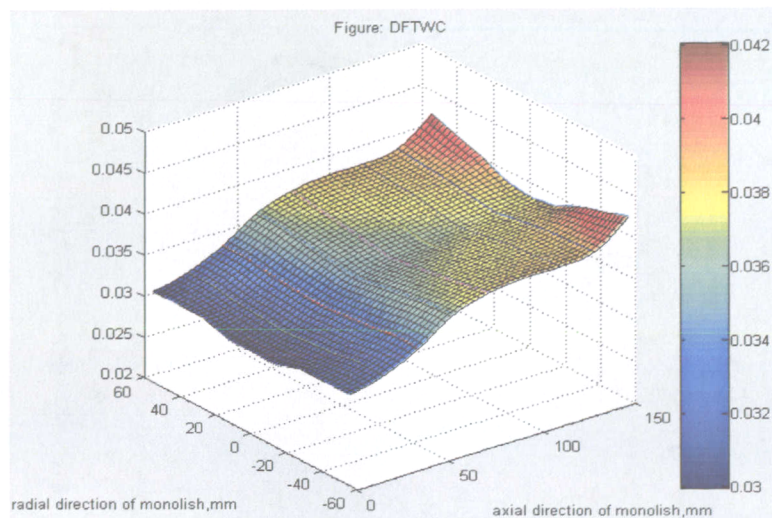
在已经计算得出的 Pt 颗粒平均直径的基础上,按照式 (3.40) 计算,可得到老化过程中失活因子的变化情况。结果如图 4.8 所示。

图 4.8 a) 中,行驶里程 10000km 时,从径向看,载体中部失活因子比周围其他部分的小,这主要因为载体中部的温度比周边区域的温度高,化学反应较剧烈,所以热老化程度稍深。从轴向看,失活因子在载体前部要小于载体中后部。这是由于老化过程中,催化剂除受高温热老化的影响之外,还要受毒物中毒的影响,而载体前部,毒物沉积量大,中毒程度比中后部要深,失活因子减小很快,而载体中后部,毒物的沉积量较小,失活因子在轴向的变化相比载体前部要小。

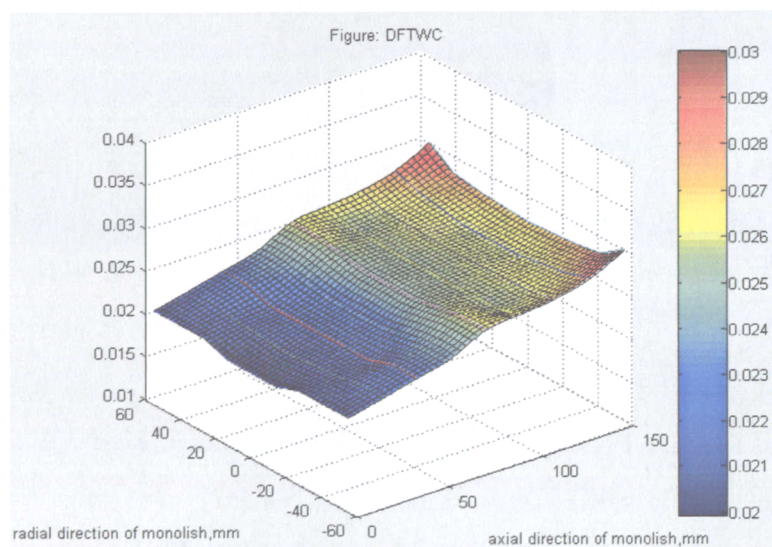
图 4.8 b) ~ d) 中,随行驶里程的增加,从 20000km 到 50000km 过程中,老化程度继续加重,失活因子很快减小,载体前部,失活因子仍然受到毒物中毒的影响而变小,而载体中后部,失活因子则由于催化剂的高温热老化而减小。此外,还可以发现,随着行驶里程的增加,失活因子沿轴向分布越来越平坦,这表示失活因子在轴向减小的速度逐渐降低,即中毒以及热失活速度逐渐下降。

图 4.8 e) 中,100000km 时,失活因子比 50000km 时减小了一个数量级,中毒老化进一步加深。在载体后部的靠近壁面的区域失活因子最大,表明此处催化

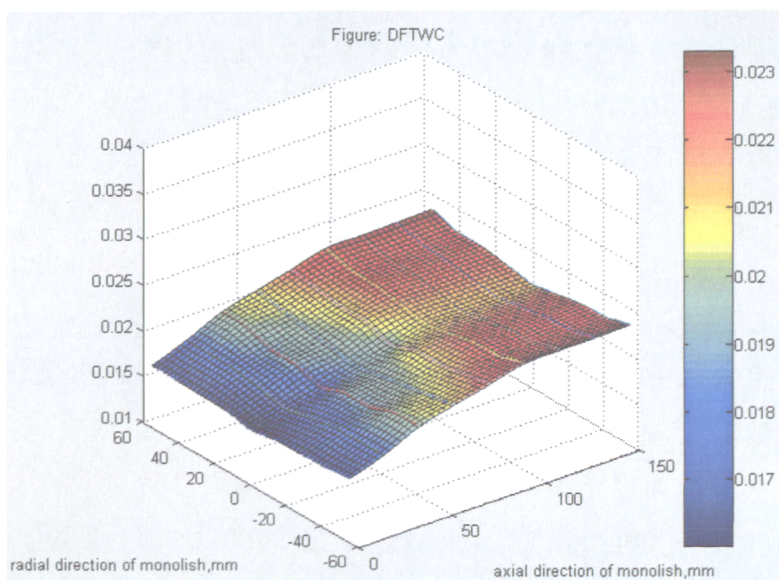
剂中毒老化程度较轻, 化学活性的下降较小, 三效催化转化器老化的程度较轻。



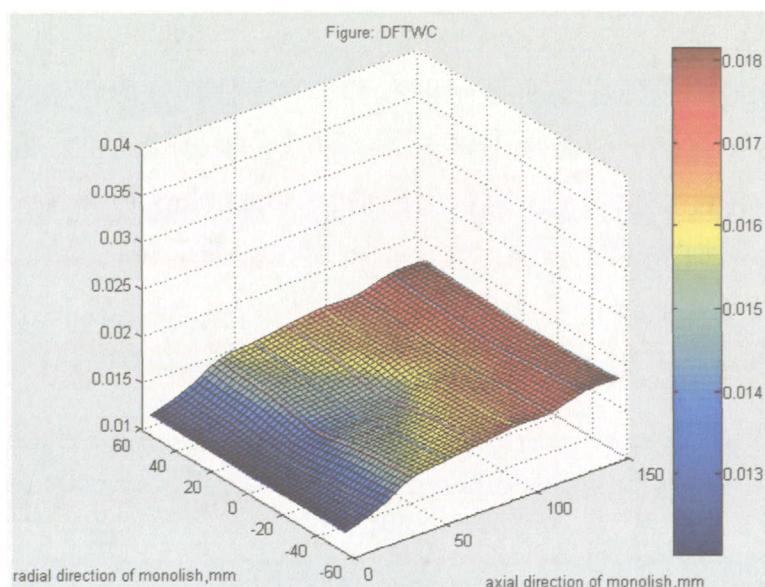
a) 10000km 老化失活因子分布图



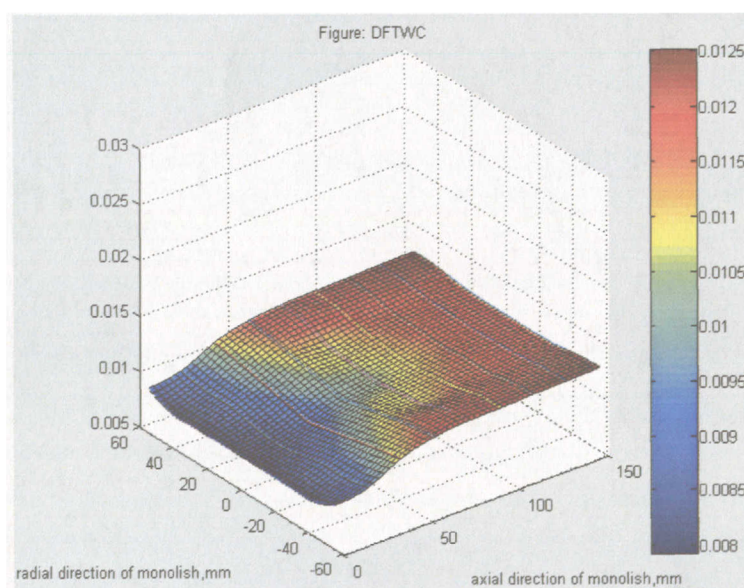
b) 20000km 老化失活因子分布图



c) 30000km 老化失活因子分布图



d) 50000km 老化失活因子分布图



e) 100000km 老化失活因子分布图

图 4.8 老化过程失活因子分布图

4.4.3 转化效率的变化

HC、CO、NO_x 的转化效率是三效催化转化器系统的主要性能指标之一，转化效率的高低直接决定了整个系统性能的好坏。一般来说，三效催化转化器对三种气体的转化效率应不低于 70%~80%，一般新的或性能较好的后处理系统，废气的转化效率往往可以达到 95%以上。根据对三效催化转化器老化过程的分析，进一步进行数值计算，得到老化前后三效催化转化器起燃特性的变化。

图 4.9~图 4.11 为三效催化转化器老化前与老化后（100000km）的 HC、CO、NO_x 三种气体转化效率的对比，并与文献^[30]中的实验数据进行比较。从图中可以看到，转化效率仿真值与实验值基本相符。老化前，HC、CO、NO_x 三种气体均

在 30s 左右达到起燃，老化后，则在 80s 左右起燃，可见，起燃时间明显变长；另外一方面，转化效率也发生了明显变化，老化后三种气体的转化效率低于 70%，比新三效催化转化器的转化效率下降了 20% 以上，根据前两条中得到的 Pt 颗粒平均直径及失活因子的变化趋势，可以大致估计 100000km 时 Pt 颗粒的平均直径在 300 Å 左右，而失活因子约为 0.015 左右。此时三效催化转化器的废气净化能力已经不能达到排放法规的规定要求，需要进行更换。由此可见，化学反应速率的减小，催化剂的中毒、催化剂颗粒的增大等因素，对三效催化转化器的老化特性有着显著的影响。

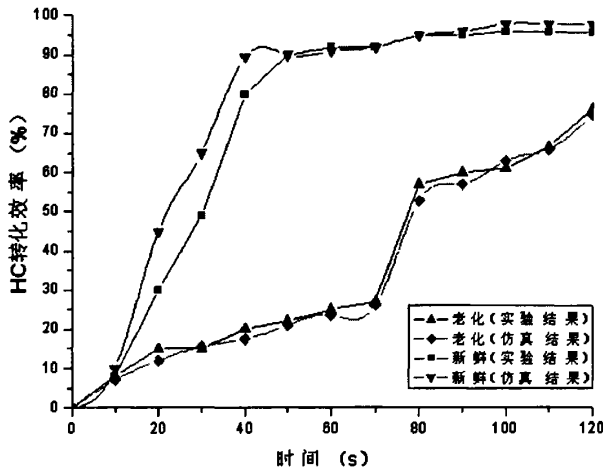


图 4.9 老化前后 HC 转化效率变化

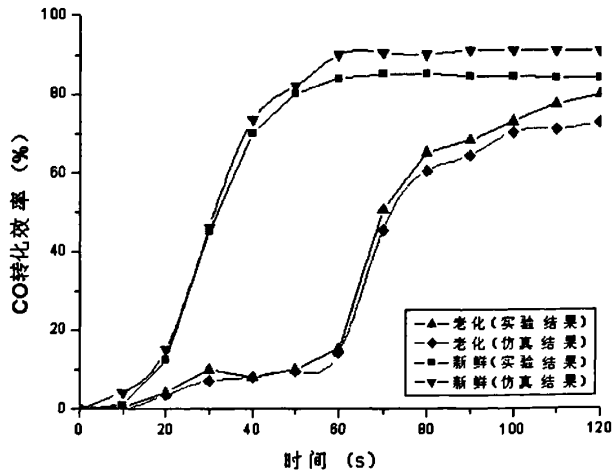


图 4.10 老化前后 CO 转化效率变化

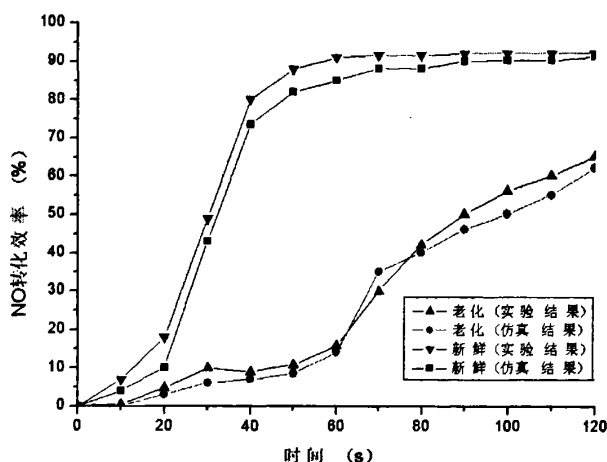


图 4.11 老化前后 NO 转化效率变化

4.5 三效催化转化器老化影响因素研究

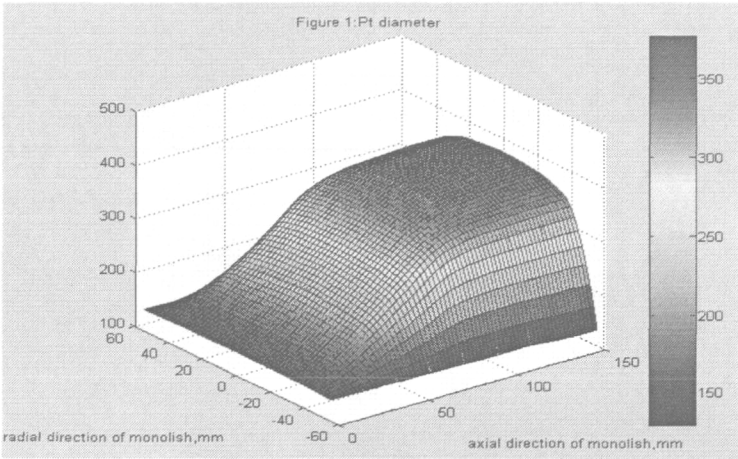
影响三效催化转化器的老化特性的因素有很多，总的来说可以分为两类：一类是外因，主要是指三效催化转化器的工作环境，包括温度，氧浓度，气流速度等因素；另一类是内因，主要包括催化剂本身的性能，三效催化转化器的结构，载体的结构等等。

本节从扩张角、入口温度、老化里程对三效催化转化器老化特性的影响进行讨论，研究老化特性参数（Pt 颗粒平均直径或反应失活因子）随上述影响因素的变化情况。

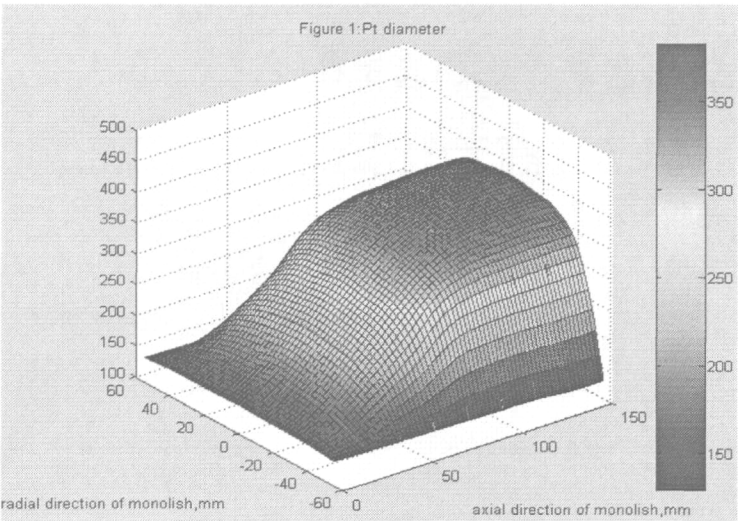
4.5.1 扩张角对老化的影响

三效催化转化器的扩张角是三效催化转化器设计中的一个重要的参数。研究表明，随着扩张角从小角度增大时，将对流速分布、压力损失和发动机性能产生很大的影响^[33-34]，较小的扩张角，有利于流速的均匀分布。

本文对相同入口温度而扩张角分别为 45°和 60°两种情况下的三效催化转化器老化特性参数进行比较，如图 4.12 所示。从图中可以看到，扩张角不同，Pt 颗粒的平均直径的变化大体上差别不十分明显，Pt 颗粒直径大小变化范围相近。沿载体轴向，两者变化基本一致，只有在径向，45°扩张角时，除了靠近边缘部分载体的 Pt 颗粒直径有较大的变化外，中间大部分区域的 Pt 颗粒直径基本不变，60°扩张角时，载体中间部分 Pt 微粒直径也存在从两侧向中心逐渐增大的趋势。这种差异是由于随着扩张角的增大，流速分布不均匀性增大，径向速度梯度增大，温度梯度也随之增大的原因造成的。所以，减小扩张角，改善三效催化转化器内流速分布均匀的同时，也可使载体径向上催化剂的利用率尽量相近，老化受损情况尽可能保持均匀，从而在一定程度上减轻三效催化转化器的老化程度。



a) 45°扩张角时 Pt 颗粒直径分布



b) 60°扩张角时 Pt 颗粒直径分布

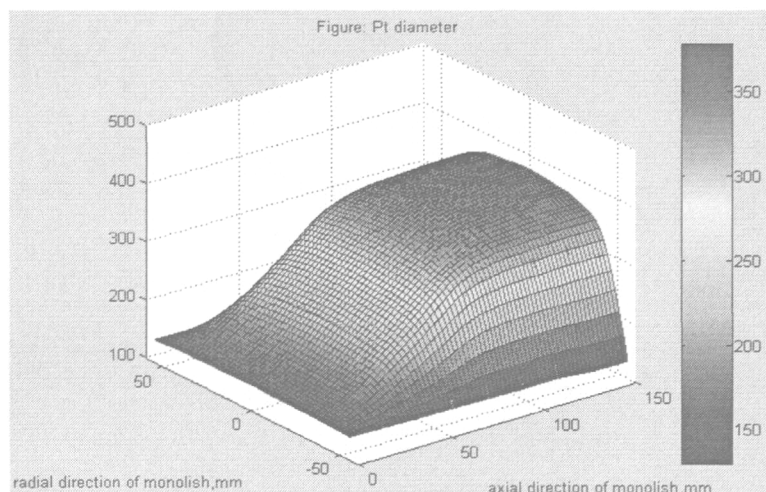
图 4.12 扩张角对 Pt 颗粒直径的影响（单位：Å）

4.5.2 温度对老化的影响

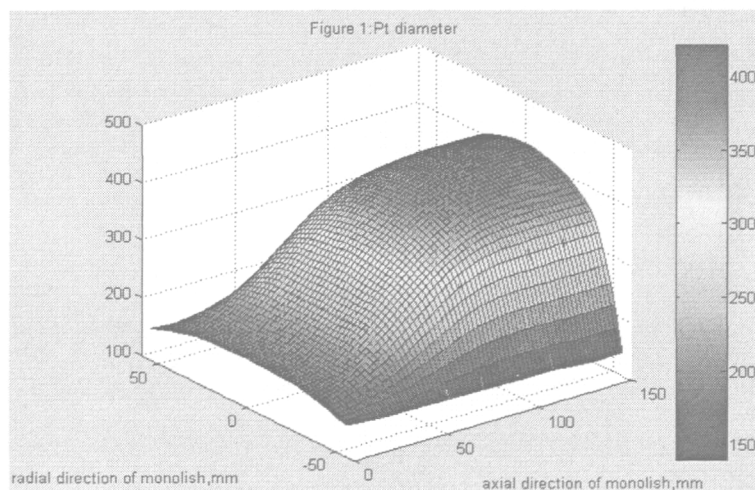
高温热老化是三效催化转化器的主要老化方式之一。温度的高低直接影响了催化剂的使用寿命。长期处于高温环境下工作的催化剂易产生失活，系统的废气转化效率下降。所以考察温度对三效催化转化器老化的影响是很有必要的。本文分别对三效催化转化器入口温度为 800K、900K、1000K 进行数值计算，得出 Pt 颗粒直径的分布情况。

图4.13为扩张角一定时，入口温度为800K、900K、1000K的Pt颗粒直径的分布比较。从图中可以看出，同一扩张角的三效催化转化器，随着入口温度的升高，Pt颗粒直径增大，位于相同载体位置的Pt颗粒，入口温度900K比800K时的平均直径约大50Å 左右，入口温度1000K比900K时的平均直径大60Å左右，入口温度800K时，Pt颗粒的最大直径小于380Å ，并且大部分处在300 Å 以下，说明催化剂已老化烧结，但不是很严重。入口温度900 K 时，在载体后部中心位置，Pt颗粒直径已

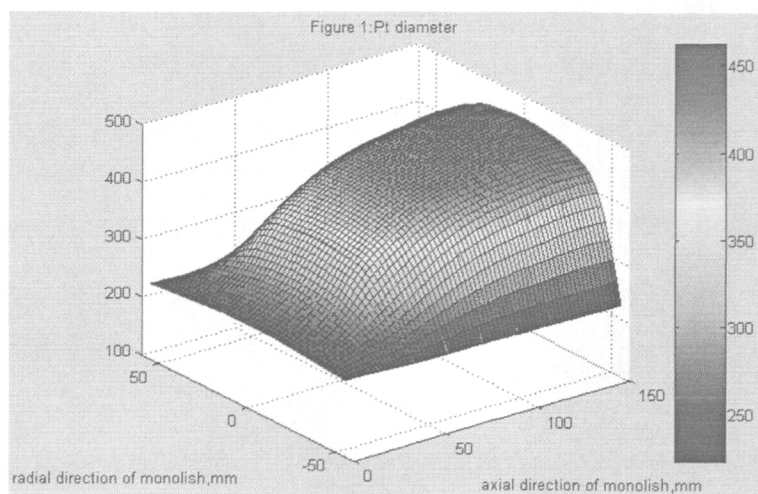
达到400 Å，催化剂颗粒的烧结比800K时加重了，催化剂活性极大地下降。入口温度1000K时，载体前部，直径增加迅速，载体中部Pt颗粒直径就已超过400Å，处于载体后部除靠近壁面部分以外的其它位置的Pt颗粒平均直径都超过了450Å，可见，位于载体中后部的催化剂烧结已经非常严重，活性几乎完全丧失。由此说明，入口温度的高低对三效催化转化器的老化特性的影响较大，入口温度越高，催化剂的烧结越严重，老化程度也越深。因此，降低入口温度，可以缓解催化剂颗粒热老化问题，延长三效催化转化器的使用寿命；但是，入口温度太低则会影响到催化剂的起燃特性，致使废气排放量增加，转化效率降低。因此，要综合多种因素，既要能将老化降到最轻程度，又要能确保三效催化转化器在起燃阶段有较高的废气转化效率。一般，入口温度是由三效催化转化器安装位置来调整的，为了使其尽快起燃,安装位置一般是距离排气门越近越好,但同时必须要考虑到降低热负荷,延长寿命,空间位置等因素的制约。所以，应该通过匹配试验，选择最佳安装位置。



a) 800K 时 Pt 颗粒直径的分布



b) 900K 时 Pt 颗粒直径的分布



c) 1000K 时 Pt 颗粒直径的分布

图 4.13 温度对 Pt 颗粒直径的影响 (单位: Å)

4.5.3 行驶里程的影响

随着三效催化转化器行驶里程的增加,其老化程度必然会越来越深,转化效率越来越低。下面从 Pt 颗粒平均直径以及失活因子两方面来讨论行驶里程对老化特性的影响。

4.5.3.1 Pt 颗粒平均直径

从老化特性计算结果中,可以看到三效催化转化器行驶 10000km、20000km、30000km、50000km、100000km 后, Pt 颗粒平均直径沿载体轴向和径向的分布情况。随着行驶里程的增加, Pt 颗粒平均直径沿径向的变化不十分明显,而沿轴向的变化则比较显著。为了进一步探讨行驶里程对老化程度的影响,将位于载体中心轴线上的 Pt 颗粒平均直径,在不同行驶里程时,沿载体轴向的变化情况进行对比,结果如图 4.14 所示。

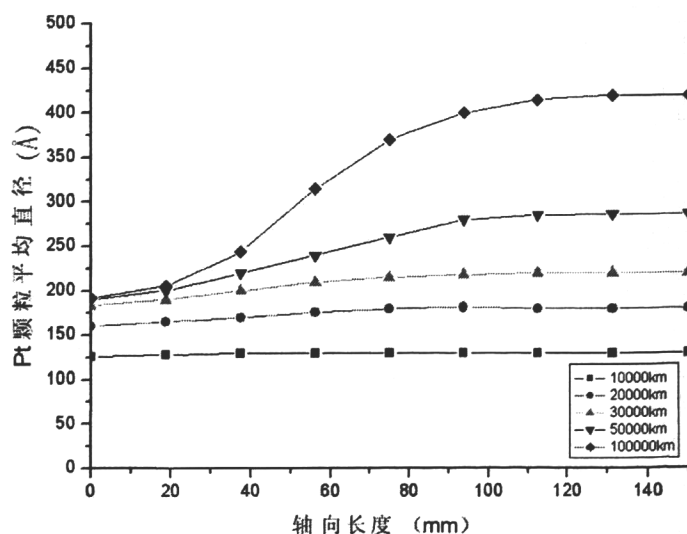


图 4.14 载体中部 Pt 颗粒平均直径随行驶里程的变化

从图 4.14 中可以看到,随着行驶里程的增加, Pt 颗粒的平均直径随之增大,

在 10000km~30000km 过程中, Pt 颗粒平均直径的上升速度较快,但在轴向上直径变化不大,而 50000km 时,载体前部中心处的 Pt 颗粒平均直径增大速度变得很缓慢,载体中后部中心处的 Pt 颗粒平均直径仍继续变大。这种差异是因为载体前部受到毒物中毒比中后部严重,毒物对催化剂颗粒长大起着抑制作用,并且随着行驶里程的增加,载体前部催化剂颗粒受毒物的抑制作用不断增大,使得前部 Pt 颗粒在 50000km 后几乎不再变大,在载体中部和后部,催化剂受毒化抑制作用小,而热老化相对较严重,中心处的 Pt 颗粒因热烧结而继续变大。所以,整个老化过程中,在老化行驶里程前期催化剂颗粒迅速长大,表明前期老化速度快,在老化行驶里程后期催化剂颗粒长大速度明显下降,表明后期老化速度变慢。并且,载体前部由于毒物的抑制作用,催化剂颗粒长大现象不明显,特别是在老化后期 Pt 颗粒大小几乎不变,说明载体前部受毒物中毒的影响大,而受热老化的影响比中后部小。

4.5.3.2 失活因子

失活因子作为表征催化反应活性的一个主要参数,随着行驶里程的变化,同样也会有所变化。图 4.15 为失活因子随行驶里程的变化。从图中可以看出,在 10000km-50000km,随着行驶里程的增加,失活因子迅速减小,也就是说催化反应活性迅速下降。50000km 之后,随着行驶里程的增加,失活因子虽然继续减小,但减小速度变慢了,这表明行驶里程增加到一定程度后,其对催化反应活性的影响作用将会减弱。

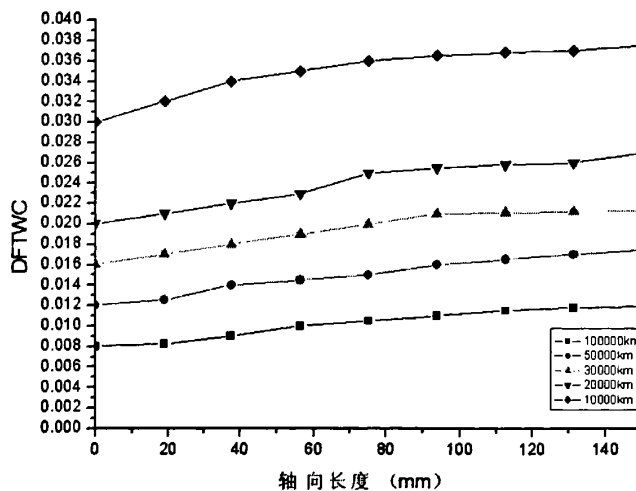


图 4.15 失活因子随行驶里程的变化

从行驶里程对老化特性参数的影响结果可以证明,老化行驶里程对老化具有较大影响,随着老化行驶里程的增加,三效催化转化器的老化速度会逐渐下降,且前期老化速度要比后期老化速度快。由此可见,减缓三效催化转化器前期老化

速度对延长其使用寿命具有极大作用。

扩张角、温度、老化里程对三效催化转化器的老化都有一定的影响，其中温度的影响最显著。随着温度的升高，高温热老化和中毒失活都迅速加重，催化剂性能下降，特别是在老化前期，Pt 颗粒平均直径迅速增大，化学反应活性迅速下降，表明由高温引起的热烧结的速度很快。

4.6 本章小结

本章对三效催化转化器老化特性进行数值计算，详细分析了计算结果；并从扩张角、入口温度以及行驶里程三方面对三效催化转化器老化特性的影响进行了讨论。主要内容包括如下几点：

1) 对已建立的老化特性模型，分析了模型求解步骤，首先计算出温度场和氧浓度场，然后计算老化特性参数。采用 FLUENT 软件对三效催化转化器温度场及氧浓度场的分布情况进行了计算模拟，表明在轴向，温度逐渐升高，氧浓度下降；在径向，中部的温度要高于周围区域的温度，氧浓度则是中部区域要低于周围区域。

2) 运用 Matlab 对三效催化转化器老化过程中老化特性参数的变化情况进行了计算，结果表明，在老化过程中，Pt 颗粒平均直径迅速增大，但由于毒物的抑制作用，使得位于载体前部的 Pt 颗粒平均直径比其他区域的 Pt 颗粒平均直径小；失活因子在老化后迅速减小，并且由于载体前部化学中毒程度比载体中后部深，因此失活因子较小，催化剂的活性下降较大。通过比较三效催化转化器老化前后的转化效率可知，老化后 HC、CO、NO_x 三种气体的转化效率降低了 20% 以上，说明三效催化剂颗粒烧结、化学中毒会导致整个三效催化转化器系统的失效。

3) 通过对三效催化转化器老化特性影响因素的分析可知：扩张角较小时，Pt 颗粒平均直径在载体径向的分布较均匀，即催化剂老化程度在径向分布较均匀。随着行驶里程的增加，老化程度逐渐加重，在老化行驶里程前期，Pt 颗粒很快增大，失活因子很快减小，表明前期老化速度很快，而随着老化行驶里程的增加，老化速度逐渐变慢。入口温度对老化特性的影响最为显著，随着入口温度升高，Pt 颗粒直径迅速增大，高温热老化急剧加重，因此适当减小入口温度可以减缓热老化速度。

第 5 章 三效催化转化器抗老化措施

研究三效催化转化器老化的最终目的是为了更好的进行抗老化, 延长其使用寿命。第 4 章对老化特性的影响因素进行分析时, 也得出了一些改善老化特性的有效方法。但这仅仅是抗老化研究中的一部分, 在实际应用中, 还有很多抗老化措施, 本章从油品改进、催化剂改进及分布优化这几方面对提高催化转化器耐久性进行了研究。

5.1 油品改进

导致催化剂中毒的许多物质来源于燃油及其添加剂中, 这些有毒物质占据催化剂活性位, 堵塞催化剂微孔, 造成催化剂失活, 使用寿命缩短。为了延长三效催化转化器的寿命, 最为直接的方法是尽可能消除燃料中那些能引起催化剂中毒的物质, 改善燃油及其添加剂的品质。此外, 润滑油中的一些添加剂对催化剂也具有一定的毒害作用, 同样应加以严格控制。因此, 从油品方面来说, 就需对燃油和润滑油及其添加剂中的磷、锰、铅及硫等含量进行严格限制, 将它们对催化剂的毒害作用降到最小。

汽油中含有的铅是导致催化剂中毒的主要物质, 降低汽油含铅量是提高三效催化转化器寿命的有效措施。随着我国汽油无铅化进程的加快, 为三效催化转化器抗铅中毒提供了有利条件。另外, 汽油中含有的硫对催化剂具有毒害作用, 会增加尾气中 HC 的排放量; 汽油中添加的锰、氯等元素也在一定程度上降低了三效催化转化器的耐高温性能、缩短其使用寿命, 因此采取相应措施降低汽油的硫、锰、氯的含量对于提高三效催化转化器的转化性能和耐久性是很有效的。

国外许多文献证实^[35-40], 发动机润滑油中的磷会对催化剂产生影响。磷会在活性氧化铝涂层上形成一种非晶体状或玻璃状的磷锌类物质, 覆盖在包含催化剂涂层的微孔上, 阻碍废气中反应物分子的扩散, 当催化剂中含 0.4% (质量百分比) 的磷时, 催化剂活性就会下降。因此使用低含磷量的润滑油, 是三效催化转化器达到良好性能不可缺少的条件, 试验证明, 发动机防磨损指标的最低含磷量约为 0.08 % 时最佳。

5.2 催化剂的改进

催化剂是整个尾气后处理系统中贡献最大也是最易失效的部分, 改进催化剂的性能是提高尾气后处理系统转化效率和耐久性的一个关键方面。防止催化剂过早失活, 延长使用寿命, 可以从两方面加以改进, 其一是改善催化剂的工作环境,

使催化剂的本征活性得到正常的发挥；其二是改进催化剂的制备，使其组成和结构更加符合使用要求，具有良好的活性和稳定性。

5.2.1 三效催化转化器的匹配

提高三效催化转化器的本征性能，除了要考虑催化器本身设计合理外，还要使其与发动机及整车构成的整个废气后处理系统的匹配尽可能地达到最优。系统只有为三效催化转化器提供合适的工况条件，如空燃比、空速、温度等，它才会发挥最佳的性能。从图 5.1 可见，以理论空燃比为界限，在稀薄一侧 NO_x 转化效率很快下降；在较浓一侧，CO 和 HC 的转化率也很快下降，所以，车用三效催化转化器只有在理论空燃比 14.7 附近时，对三种气体的转化效率同时达到最高。因此，三效催化转化器必须与闭环控制系统联用，才能有效地降低尾气排放。通过氧传感器组成快速的检测与校正，从而限制了其偏离空燃比，满足三效催化转化器的“窗口”效应。

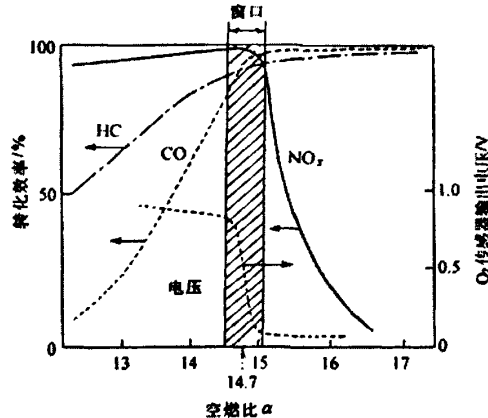


图 5.1 三效催化转化器的空燃比特性

实际应用中，由于尾气流动时间以及氧传感器的延迟，使得闭环电子控制系统的响应存在延迟，空燃比往往在理论空燃比的附近振荡，一般其振荡频率为 0.5~2.0Hz。研究表明^[41]，同一个三效催化转化器，振荡频率均为 1.0Hz，振幅为 ± 0.5 时比振幅为 ± 1.0 时 CO、 NO_x 转化效率要高 7% 左右；而振荡频率从 1.0 Hz 升高到 1.5 Hz，三效催化转化器的 HC、CO、 NO_x 转化效率也提高 3% 左右。由此可见，空燃比的快速校正、控制及降低振幅均能有效地提高三效催化转化器的转化效率，使其本征活性达到最佳发挥，这也有助于延缓催化剂的老化。

5.2.2 催化剂配方改进

5.2.2.1 贵金属的改进

提高贵金属在催化剂中的含量可以提高催化剂的转化性能，例如 Pt/Pd/Rh 催化剂，当其中贵金属含量从 2.47g/L 增加到 5.297g/L 时，尾气排放达标从欧 II 升高到欧

IV。但是提高贵金属含量的同时也会增加催化剂的制备成本，且全球贵金属资源短缺也不允许做到这点。Pd的价格比Pt、Rh的要低，且资源丰富，具有更好的低温活性及催化氧化活性、抗高温烧结性，在经受1200℃的热冲击后，活性依然很好，可见，全Pd催化剂的使用不仅降低了成本，延长了寿命，而且在某些性能上超过Pt、Rh，因此全Pd催化剂已成为三效催化剂发展的一个重要方向^[42]。

此外，采用纳米催化剂技术，可以提高三效催化转化器的性能。催化剂热老化后，贵金属颗粒长大而失活，为使三效催化剂具有稳定的高活性，将催化剂颗粒细化至纳米级，纳米级贵金属催化剂可产生相当大的表面能，随着催化剂颗粒的减小，其比表面积大幅度增大，表面原子数在整个粒子簇中所占的比例也大为增加。这使得表面原子配位不饱和性也相应增加，产生了大量的悬键和不饱和键以及表面台阶、皱褶和缺陷，从而使得金属粒子的粗糙度增加，即角、阶和棱等缺陷数量增加，其吸附性质明显有别于光滑表面的性质，具有特定结构的高催化活性位（活性中心），容易吸附其它原子而发生化学反应，提高了催化剂的催化活性和稳定性。

5.2.2.2 助剂的选择

Pt、Rh等金属价格昂贵，易受磷、硫、铅等毒化作用而失活，造成了三效催化转化器过早老化的问题，合理利用价格低廉的各类助剂可以解决这一问题。

三效催化剂中添加Ce、La、Pr、Nd、Y、Sm等稀土元素，有利于提高催化剂的活性和抗中毒性。催化剂中的CeO₂的含量约为涂层含量的10%~30%，铈能提高贵金属组分的分散性，抑制贵金属晶粒与Al₂O₃形成无活性固溶体以增加催化剂的热稳定性，阻止Pt颗粒烧结长大，稳定活性氧化铝涂层，延缓 γ -Al₂O₃向 α -Al₂O₃的高温相变，增强了热稳定性。研究表明，当催化剂中的铈含量从0.5%增加到1%时，CO和NO反应的活化能可降低10kcal/mol，从而降低了该反应的温度，提高了氮氧化物的解离速率和氮气的脱附速率。若添加18%的氧化铈，催化剂的低温活性就可降低5℃。而且，由于氧化铈与氧化锆会形成固溶体，在氧化铈中加入氧化锆可以明显提高催化剂的热稳定性，再加入钇使固溶体更好的形成，从而改善了催化剂在高温时的储氧能力。此外，在配制涂层用Al₂O₃溶液中添加CaO、BaO、MgO、SrO₂等碱土金属氧化物，使其与磷形成诸如磷酸镁之类的粉末状物质，从而可以被排气流带走，减轻磷对催化剂的毒害作用，同时碱土金属氧化物还能作为汽车发动机冷启动时产生的NO_x的吸附剂，降低了冷启动NO_x排放量。

纯氧化铝载体经掺入稀土元素（La、Pr和Nd）后，其比表面积变大，性能得到改善，如表 5.1^[2] 所示。稀土元素对氧化铝载体的这种稳定作用是由于氧化铝表面形成了立方晶形的稀土尖晶石结构从而抑制了 γ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 的高温相变。氧化铝载体得以稳定，也就相应地提高了贵金属催化剂在载体上的分散性和

催化剂的热稳定性。

表 5.1 稀土的加入对 Al_2O_3 表面积的影响

样品	比表面积 (m^2/g)	
	煅烧前	1100℃焙烧 12h 后
纯 Al_2O_3	250	3
$\text{Al}_2\text{O}_3+1\%\text{La}$	220	63
$\text{Al}_2\text{O}_3+1\%\text{Pr}$	220	50
$\text{Al}_2\text{O}_3+1\%\text{Nd}$	220	49

5.3 催化剂分布优化设计

为了有效利用催化剂中的活性组分，一般将活性组分分散在大比表面积的载体上。在催化剂的制备过程中，应尽量使贵金属活性组分的分布达到最优效果。研究表明，非均匀分布的催化剂比均匀分布的催化剂有着更为优越的性能^[43-45]。

磷中毒是催化剂化学中毒的主要方式之一，极大地影响了催化剂的耐久性能。本小节对磷的毒化进行研究，进而得出催化剂活性成分的优化分布。由于磷中毒是孔口中毒，因此下面以孔口毒化为例进行分析。

研究中，假定催化剂的毒化反应远慢于颗粒内的扩散。根据半稳态假设给出主要反应物的物料恒算方程，其无量纲模型方程为^[24]：

$$\frac{1}{s^n} \frac{d}{ds} \left(s^n \frac{du}{ds} \right) = a(s) \phi^2 u \quad 0 < s < s_p \quad (5.1)$$

$$\frac{1}{s^n} \frac{d}{ds} \left(s^n \frac{du}{ds} \right) = 0 \quad s_p < s < 1 \quad (5.2)$$

$$s=0 \text{ 时, } \frac{du}{ds} = 0 \quad (5.3)$$

$$s=1 \text{ 时, } u=1 \quad (5.4)$$

式中： ϕ 为梯尔模数； u 为无量纲固相浓度； s 为无量纲径向位置； $a(s)$ 为无量纲催化剂活性分布函数； s_p 为失活前沿位置， n 为表示颗粒形状的整数，0代表片状，1代表圆柱状，2代表球状。

催化剂毒化过程可用 Voorhies 方程^[46]描述，即失活前沿 s_p 向小球内部移动时的位置与催化剂、反应物和毒物的浓度无关：

$$s_p = 1 - \Theta^\pi \quad (5.5)$$

式中： Θ 为无量纲时间； π 为经验参数。

优化时用催化剂寿命区间的平均反应转化效率为目标性能参数，其定义如

下：

$$\psi = \int \eta(\Theta) d\Theta \quad (5.6)$$

式中： $\eta(\Theta)$ 为催化剂效率因子函数。

当梯尔模数较小 ($\phi \rightarrow 0$) 时, 催化剂的最优分布是位于颗粒中心的狄拉克-德尔塔分布。即催化剂活性分布函数满足 $a(s) = \frac{\delta(s-\bar{s})}{(n+1)\bar{s}^n}$, 其中 $\delta(s-\bar{s})$ 是狄拉克-德尔塔函数, 定义为:

$$\delta(s-\bar{s}) = 0 \quad (s \neq \bar{s}) \quad (5.7)$$

$$\int \delta(s-\bar{s}) ds = 1 \quad (5.8)$$

式中： $\bar{s}$ 是反应速率最大时的无量纲径向尺寸。

这是因为当梯尔模数较小时, 不存在失活现象且动力学控制时, 所有活性分布催化剂的反应活性都相同, 而毒物达到位于颗粒中心的催化剂活性组分处所需的时间最长。

当梯尔模数较大时, 催化剂的活性分布情况取决于颗粒形状、物化参数以及与化学反应失活相关的经验参数 π 。当 $\pi=1$ (失活前沿恒速移动) 时, 催化剂的最优分布为双峰分布, 即一部分活性组分集中在外表面而另一部分集中在颗粒中心附近, 如图 5.2 a) 所示, 从图中可以看出, 当催化剂的几何形状从片状变化到球状时, 中心处所需的催化剂的担载量将增加, 同时外表面处的催化剂的担载量将减少。当 $\pi=0.5$ (扩散控制失活) 时, 毒化前沿在起始端移动的较快, 因而催化剂在表面的担载量会大幅度减少甚至消失, 颗粒中心的担载量增加, 如图 5.2 b) 所示。因此, 对于存在孔口毒化时, 将催化剂活性组分按照非均匀分布进行设计, 可以使催化剂寿命区间的平均转化效率达到最优^[47]。

虽然非均匀性分布的催化剂抗失活性能好, 但是在制备上显然比较复杂, 在多孔载体中, 主要通过组分浸渍进行制备, 对催化剂前体与载体互相作用的要求比较高, 成本也较高。因此, 为了制作方便, 大多数情况下仍采用均匀分布催化剂。采用这一催化剂分布方案时, 可在均匀分布的催化剂外表面涂上一层由其他载体构成的惰性保护层, 这一保护层的扩散特性与催化剂层不同, 可以改善催化剂的寿命。这是因为当催化剂长期受到气流冲击或振动易产生磨损, 如果存在外保护层, 那么磨损掉的只是惰性且廉价的保护层, 昂贵的活性组分则可以保留下来。

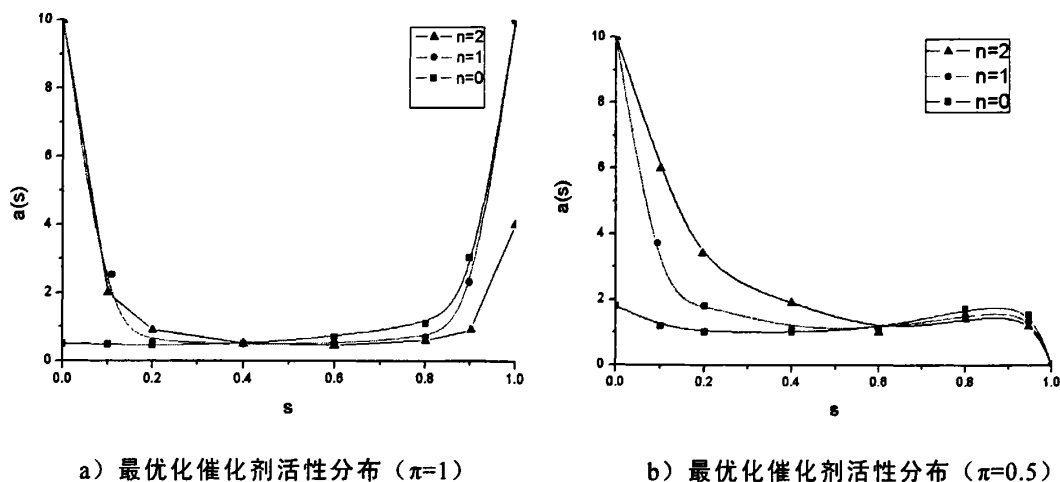


图 5.2 孔口毒化时最优催化剂分布

5.4 本章小结

本章主要从以下三方面对提高三效催化转化器抗老化性能的措施进行了讨论。

1) 通过控制燃油和发动机润滑油中的含铅、硫、磷、锰等添加剂的含量，提高燃油和润滑油品质，减轻有毒物质对三效催化转化器的毒化作用，延长其使用寿命。

2) 控制三效催化转化器与发动机的匹配性能，空燃比的快速响应、降低空燃比的振幅，可使三效催化剂的性能发挥最佳；改进催化剂的配方，使用全钯催化剂，向催化剂中添加稀土元素、贱金属、碱金属氧化物等助剂，均可以提高催化剂的抗中毒性能力和耐高温能力。

3) 分析了催化剂分布的优化设计。采用活性组分的非均匀分布，可以提高其抗中毒能力；对于均匀分布催化剂可以在外表涂上惰性保护层以达到延缓老化的目的。

结论

随着汽车排放法规的日益严格,各种排放污染控制技术得到了广泛应用。三效催化转化器作为一种有效的尾气后处理技术,在汽车尾气污染控制方面起着重要作用,本文从三效催化转化器老化机理的分析、三效催化转化器老化特性模型的建立、老化特性数值仿真以及抗老化措施的探讨这几个方面对三效催化转化器的老化进行了研究,主要工作以及得到的结论有以下几点:

(1) 研究了三效催化转化器的老化机理和催化剂的中毒失活机理,重点对三效催化转化器的高温热老化、化学中毒的成因及作用机理进行了深入分析,高温易引起催化剂颗粒长大,活性下降;载体 Al_2O_3 发生相变,比表面积减小,最终导致催化剂失活。燃油和润滑油中的磷、硫、铅等元素易引起催化剂中毒。催化剂的非选择性失活用毒化梯尔模数进行评价,而选择性失活则通过催化活性分布函数进行分析。老化机理的研究为建立三效催化转化器老化特性模型提供了理论基础。

(2) 基于老化机理建立了老化特性模型。老化过程中 Pt 颗粒的平均直径将随着氧浓度、温度和磷浓度的变化而变化,反应失活因子与 Pt 颗粒直径和磷浓度有关,在新三效催化转化器反应模型基础上,结合老化特性参数(包括 Pt 颗粒平均直径、化学反应失活因子以及储放氧反应失活因子)的变化规律,建立了包含老化过程的三效催化转化器的反应模型,弥补了以往三效催化转化器反应模型中忽略老化这一不足,为老化特性数值仿真提供更为完善的依据。

(3) 运用 FLUENT 软件进行数值求解,得到温度场及氧浓度场在轴向和径向的变化。老化过程中,载体温度沿轴向逐渐增大,在径向,中部温度高于周围区域的温度。通过 Matlab 计算,得到 Pt 颗粒平均直径以及反应失活因子的变化情况。Pt 颗粒随着老化程度加深而迅速长大,位于载体前部的 Pt 颗粒由于受毒物中毒的抑制作用, Pt 颗粒长大受阻,载体中后部由于高温烧结使此处的 Pt 颗粒直径大于载体前部的 Pt 颗粒直径。化学中毒和高温热老化使催化剂活性降低,反应失活因子变小,载体前部化学中毒程度比载体中后部深,催化剂活性下降较大,失活因子较小。三效催化转化器老化后,转化效率显著下降,起燃时间延迟,考虑到由于老化试验周期长,故将计算值与参考文献中的实验值进行比较,两者较吻合,验证了模型的合理性。

(4) 从扩张角、入口温度以及行驶里程三方面,对三效催化转化器的老化特性影响因素进行了分析。减小扩张角,可使 Pt 颗粒平均直径在径向分布更加均匀,也使催化剂的径向利用率更加均匀;入口温度越低,老化速度越慢,但入口温度不

能过低,应综合考虑起燃温度、寿命、安装空间等因素来选择最合理的安装位置;随着行驶里程增加,老化逐渐加剧,并且前期老化速度较后期老化速度快。在这三个老化特性影响因素中,温度对老化的影响最大,因此,控制高温热老化可以在很大程度上提高三效催化转化器的耐久性寿命。

(5)最后,本文对提高三效催化转化器的抗老化性能的措施进行了讨论。提高燃油和润滑油品质,降低硫、磷等含量,可以减轻催化剂中毒;控制三效催化转化器与发动机的匹配,改进催化剂配方,使用全钯催化剂、合理添加助剂均能提高催化剂的抗中毒能力和耐高温能力;采用催化剂活性组分的非均匀分布或在均匀分布的催化剂外表涂上惰性保护层可以抵抗毒物的毒化作用。

本文对车用三效催化转化器的老化特性以及性能优化作了一些有意义的工作,为进一步研究提高三效催化转化器的耐久性寿命提供了一定的借鉴。但是作为项目研究的一个方面,由于经验和条件有限,只是进行了一些基础性工作,三效催化转化器的老化过程是一个长期、复杂的过程,在今后的研究中,许多地方还有待进一步的改进和完善,今后的工作主要应包括以下几点:

(1)在数值仿真方面,还应考虑到实际发动机多种工况的变化,进行非稳态数值模拟,同时还应考虑三效催化转化器的起燃特性、空燃比特性等老化过程中的变化情况。

(2)对于三效催化转化器的众多老化影响因素,本文只考虑了扩张角、入口温度以及行驶里程三个因素,没有考虑空燃比、空速等因素的影响,并且对各因素在老化程度上的相关性以及各因素的影响力大小,本文的研究深度还不够,需要进一步更为透彻的理论研究,同时应结合大量的老化性能方面的实验,进行综合分析研究。

(3)本文讨论了三效催化转化器的一些抗老化措施,还应进行更加深入和广泛的研究,例如关于催化剂分布优化设计方面,对于催化剂失效后的再生问题也有待进行相关研究。

参考文献

- [1] 龚金科. 汽车排放及控制技术. 北京: 人民交通出版社, 2007
- [2] 孙锦宜. 工业催化剂的失活与再生. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [3] 刘巽俊. 内燃机的排放与控制. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [4] Michihiko Tabata, Toshihide yamamoto, Tugio Fukube. Improving NO_x and fuel economy for mixture injected SI engine with EGR, SAE 950684, 1995
- [5] 丁玉芳. 催化剂的发动机台架快速老化试验研究. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1 (6): 65-70
- [6] 国家环境保护总局. GB18352. 3—2005. 轻型汽车污染物排放限值及测量方法 (中国III、IV阶段)
- [7] 方茂东, 程勇, 詹兴泉, 李孟良. 催化转化器老化试验相关性研究. 汽车工程, 2003, 25 (1): 56-60
- [8] Shinichi Mastunag, Koji Yokota. Thermal Deterioration Mechanism of Pt/Rh Three-way Catalysts. SAE 982706, 1998
- [9] Ichiro Hachisuka, Hirohito Hirata, etal. Deactivation Mechanism of NO_x Storage-Reduction Catalyst and Improvement of Its Performance. SAE 2000-01-1196, 2000
- [10] Ernane Ribeiro Strevia, etal. Gasoline-Ethanol Blend Aging Effects on Engine Performance and Exhaust Emissions. Detroit, Michigan: SAE 2003-01-3184, 2003
- [11] Katherine W. Hughes. Effect of Thermal Mass on Aging and Emissions Performance. Detroit, Michigan: SAE World Congress 2004-01-1492, 2004
- [12] Joseph R. Theis, Justin A. Ura, George W, etal. The Effects of Aging Temperature and Air-Fuel Ratio on the NO_x Storage Capacity of a Lean NO_x Trap. SAE 2004-01-1493, 2004
- [13] C. Larese, etal. TWC deactivation by lead: A study of the Rh/CeO₂ system. Applied Catalysis B: Environmental 62, 2005: 132-143
- [14] A. Marti'nez-Arias, etal. DRIFTS-XANES study of Pd-Ni/(Ce,Zr)O_x/Al₂O₃ model automotive catalysts. Catalysis Today, 2006: 0920-5861
- [15] Stavroula Y. Christou, Henrik Birgersson, etal. Reactivation of severely aged three-way catalysts by washing with weak EDTA and oxalic acid solutions. Applied Catalysis B: Environmental 71, 2007 : 158-198
- [16] 方茂东, 范书章, 刘东洲等. 催化转化器在发动机台架上的评价试验装置. 汽

- 车工程, 2000, 22 (3): 159-161
- [17] 李有东, 陈金亮. 三效催化转化器性能劣化及其对策. 2003, 32 (2): 32-34
- [18] 李平. 汽车废气净化用贵金属催化剂. 贵金属. 1994, 15 (3): 52-55
- [19] 黄传荣, 甘世凡. 汽车排气净化催化技术面临的挑战. 现代化工, 1996, 16 (3): 17-20
- [20] 王建昕. 汽车排气污染治理及催化转化器. 北京: 化学工业出版社, 2005, 215-292
- [21] K. Matsumoto, T. Matsumoto and Y. Goto. Reliability analysis of Catalytic Converter as an Automotive Emission Control System. SAE Transaction, 84 (1) 1975: 728-738
- [22] M.L.Church, B.J.Cooper. Catalyst Formulations 1960 to Present, SAE Transaction. 1989, 98 (5): 456-463
- [23] 李承烈. 催化剂失活. 第1版. 北京: 化学工业出版社, 1989: 6-75
- [24] 莫尔比代利, 加夫里迪斯等. 催化剂设计. 北京: 化学工业出版社, 2004.4
- [25] 冯长根, 王亚军, 王丽琼等. 汽车排气催化转化器中的现象分析. 工业催化, 2000, 8 (4): 3-8
- [26] 龚金科, 康红艳, 彭炜琳, 翟立谦, 鄂加强, 袁文华. 汽油车三效催化转化器反应流的数值模拟. 内燃机学报, 2006, 24 (1): 62-66
- [27] David K.S.Chen, Edward J.Bisset, Se H. Oh, et al. A Three-Dimensional Model for the Analysis of Transient Thermal and Conversion Characteristics of Monolithic Catalytic Converters. SAE 880282, 1988
- [28] 朱炳辰. 化学反应工程. 北京: 化学工业出版社, 2001
- [29] 李绍芬. 反应工程. 北京: 化学工业出版社, 2000
- [30] Naoki Baba, Koji Yokota, Shinji Kojima, et al. Numerical Simulation of Deactivation Process of Three-way Catalytic Converters. SAE 2000-01-0214, 2000
- [31] Jinke Gong, Longyu Cai, Weiling Peng, Jinwu Liu, Yunqing Liu, Hao Cai, Jiaqiang E. Analysis to the Impact of Monolith Geometric Parameters on Emission Conversion Performance Based on an Improved Three-way Catalytic Converter Simulation Model. SAE 2006-32-0089, 2006
- [32] 王瑞金等. FLUENT 技术基础与应用实例. 北京: 清华大学出版社, 2007
- [33] 梁昱. 汽油车催化转化器流场研究与结构优化设计: [湖南大学硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2003
- [34] 龚金科, 周立迎, 梁昱, 刘孟祥. 三效催化转化器压力损失对发动机性能的影响. 汽车工程, 2004, 26 (4): 413-416
- [35] N.E.G allopoulos, J.C. Summers, R.L.Klimisch. Effects of Engine Oil Com-

- position on the Activity of Exhaust Emissions Oxidation Catalysts, SAE Transaction, 1973, 82 (3) : 2120-2130
- [36] L.G. Pless. Deposits, Wear, and Catalyst Performance with Low Ash and Ashless Engine Oils, SAE Transaction.1975, 84 (3) : 2463-2481
- [37] F. Caracciolo, J. A. Spearot. The Effects of Phosphorus-Containing Engine Oil Additives on Exhaust Oxidation Catalyst Degradation, SAE Transaction. 1976, 85 (3) : 1898-1910
- [38] J.A.Spearot, F.Caracciolo. Engine Oil Phosphorus Effects on Catalytic Converter Performance in Federal Durability and High-Speed Vehicle Tests, SAE Transaction. 1977, 86 (3) : 2334-2349
- [39] G.C. Joy, F.S. Molinaro and E.H. Homeier. Influence of Phosphorus on Three Component Control Catalysts: Catalyst Durability and Characterization Studies, SAE Transaction.1985, 94 (7) : 632-643
- [40] P.S. Brett, A.L. Neville, W.H.Preston J.Williamson. An Investigation into Lubricant Related Poisoning of Automotive Three-Way Catalysts and Lambda Sensors. SAE Transaction.1989, 98 (4) : 269-279
- [41] 沈卫东, 催化转化器的工程技术、技术条件及匹配的研究: [西南交通大学博士后流动站工作报告].成都: 西南交通大学, 1999
- [42] 谭镜明. 汽车尾气催化剂简介. 广州环境科学, 2007, 22 (1): 20-21
- [43] Mars,P., Gorgel,M.J. Hydrogenation of acetylene-a theory of selectivity. In Chemical Reaction Engineering: Proceedings of the Third European Symposium. Supplement to Chem.Eng.Sci. Oxford: Pergamon Press. 1964, 55-66.
- [44] Michalko,E. Method for oxidizing gaseous combustible waste products. U.S. Patent 3, 1966: 259,454
- [45] Michalko,E. Preparation of catalyst for the treatment of combustible waster products. U.S.Patent 3, 1966: 259,589
- [46] Carberry,J.J. Chemical and Catalytic Reaction Engineering. New York: McGraw-Hill. 1976
- [47] Pavlou,S. Optimal catalyst activity distribution in pellets with shell for selectivity maximization in triangular nonisothermal reaction systems: Application to cases of light olefin epoxidation, J. Catal. 1990: 389-405

附录 A 攻读硕士学位期间发表的学术论文目录

- [1] 龚金科, 尤丽, 蔡皓, 刘云卿. 车用三效催化转化器劣化性能数值模拟. 湖南大学学报(自然科学版), 已录用, 待刊出.
- [2] 龚金科, 尤丽, 王曙辉, 吴刚, 伏军, 郭华, 杨汉乾. 三效催化转化器老化过程预测及数值仿真. 环境工程学报. 2007, 1(12): 100-104
- [3] 成志明, 尤丽, 鄂加强, 龚金科. 江南风光车排气系统设计研究. 现代车用动力. 2006, 1: 30-33.
- [4] 尤丽, 龚金科, 鄂加强. 三效催化转化器老化机理及特性数值模拟[J]. 化工学报, 已投稿.

附录 B 攻读硕士学位期间获得的科研成果

1. 获奖成果《车用三效催化转化器关键技术及应用》获湖南省科技进步二等奖（证书号：2007580340-2-09）
2. 鉴定成果《车用三效催化转化器理论方法、关键技术及应用》（湘科鉴字[2006]第 126 号）

致谢

在本论文完成之际，我要将我最崇高的敬意和最衷心的感谢献给我的导师龚金科教授。本文的全部工作都是在龚老师的悉心指导与关怀下完成的。导师严谨的治学态度、勤勉的工作作风、敏锐的学术洞察力、高度的责任心和真诚宽厚的待人品德，都将对我今后的学习和工作产生深远的影响，并激励我在今后的生活和工作中不断进取。在三年的研究生生涯中，导师为我提供了良好的学习条件，而且与师母一起在生活上给予我无微不至的关怀和厚爱，令我终身难忘，在此，唯有祝愿导师和家人身体健康，一生幸福！

鄂加强老师对我在研究生阶段的学习和论文的写作给予了极大的帮助和指导，真诚地感谢鄂老师，杨靖老师、邓元望老师、刘金武老师、谭理刚老师也给予了很大的帮助，在此表示衷心的感谢！

在论文进行期间，得到了蔡皓、吴刚、郭华、刘云卿、王曙辉、伏军、杨汉乾、龙罡、余明果、吁璇和已毕业的蔡隆玉师姐等帮助，在此表示真诚的感谢！

感谢湖南大学机械与汽车工程学院的领导和同学在学习、研究和工作中给予的关心、支持和帮助。

感谢在平时生活中一直关心支持和照顾我的室友，张华美、官凤娇、梅丽芳、李丽，真心的谢谢她们！

最后，要特别感谢我的父母，是他们的爱和无私的支持使我能够不断战胜困难和压力，顺利完成学业！

尤 丽

2008年2月23日