

涂层分布形式对汽油机颗粒捕集器 催化剂性能的影响

史学刚,张萌萌

潍柴动力股份有限公司,山东 潍坊 261061

摘要:制备 GPF-内(涂层在孔道壁内部微孔中)和 GPF-外(涂层在孔道壁外部)2 种催化剂涂层分布的汽油机颗粒捕集器(gasoline particulate filter,GPF)样品,并辅以不同涂覆工艺,对 2 种样品的微观涂层分布、冷流/热流背压、积碳-冷流背压、台架起燃温度、储氧量和整车排放性能进行试验对比。试验结果表明:GPF-内的冷流和热流平均背压较 GPF-外分别低约 17.0%和 37.7%;碳载量为 2.5 g/L 时,GPF-内的积碳-冷流背压较 GPF-外低约 4 kPa;GPF-内的台架 HC、CO 和 NO_x 起燃温度分别较 GPF-外低约 8.2、6.3 和 5.9 $^{\circ}\text{C}$;GPF-外的粒子数量和颗粒物排放比 GPF-内分别低 63.82%、10.34%;两者台架储氧量基本相当;GPF-内对降低气态污染物排放及油耗的效果好,GPF-外对颗粒污染物的捕集效率高。

关键词:GPF;涂层分布形式;背压;排放性能

中图分类号:TK411.5

文献标志码:A

文章编号:1673-6397(2023)03-0015-06

引用格式:史学刚,张萌萌.涂层分布形式对汽油机颗粒捕集器催化剂性能的影响[J].内燃机与动力装置,2023,40(3):15-20.

SHI Xuegang, ZHANG Mengmeng. Effect of catalyst coating distribution on the performance of gasoline particle filter catalyst[J]. Internal Combustion Engine & Powerplant, 2023,40(3):15-20.

0 引言

汽油缸内直喷(gasoline direct-injection,GDI)技术可有效减少 CO_2 排放,同时提高发动机功率和燃油经济性,广泛应用于汽油机设计及制造中。预计到 2025 年,全球汽油发动机市场中,GDI 发动机将占有 65%的市场份额^[1]。GDI 发动机在某些运行工况(冷起动和高负荷工况)下产生大量颗粒污染物^[2]。与国五排放标准^[3]相比,国六轻型汽车排放标准^[4]对于各种污染物排放的控制更为严格:1)颗粒物(particulate matter,PM)排放限值较国五标准降低约 50%;2)新增粒子数量(particle number,PN)排放限值要求,限值为 6.0×10^{11} 个/km;3)国六排放标准整车排放测试循环采用全球轻型车辆测试循环(worldwide harmonized light vehicles test cycle,WLTC)替代国五阶段使用的新欧洲驾驶循环(new European driving cycle,NEDC)。WLTC 全程均为瞬态工况,PN 排放较高。但是,在国五及以前阶段常用的三效催化剂(three way catalytic converter,TWC)无法处理颗粒污染物,汽油机颗粒捕集器(gasoline particulate filter,GPF)成为满足国六标准对 PN 排放要求的主要技术手段。

GPF 常用载体材料为堇青石蜂窝陶瓷,常用结构为壁流式,端面上开、闭孔相邻间隔排列。尾气由 GPF 端面开孔流入载体孔道,穿过孔道壁由相邻孔道流出。在尾气穿过载体孔道壁的过程中,通过拦截、碰撞、扩散、重力沉降等方式将颗粒物捕集在载体的壁面上^[5]。为增强孔道壁的颗粒捕集效果,通常在载体上涂覆催化剂涂层,辅助拦截颗粒,同时降低气态污染物排放^[6]。通常用排气背压和 PN 捕集率评价

收稿日期:2022-10-10

第一作者简介:史学刚(1987—),男,山东烟台人,工程师,主要研究方向为后处理系统设计与开发,E-mail:shixueg@weichai.com。

GPF性能,排气背压低对发动机经济性影响较小,排气背压高有利于提高PN捕集率,可使尾气排放满足国六标准要求。

目前,国内外对GPF性能的研究集中在集成应用方面,单独针对催化剂涂层的研究较少。涂层在GPF载体孔道中的分布形式对GPF性能,包括排气背压和PN捕集率,影响很大^[7]。本文中重点研究催化剂涂层在GPF载体内的分布形式对GPF性能的影响,为GPF的开发和应用提供参考。

1 催化剂制备与表征

1.1 制备

涂覆工艺不同,GPF催化剂涂层分布形式不同^[8]。制备2种不同涂层分布形式的GPF试验样品:一种为催化剂涂层在GPF载体孔道壁外部,另一种为涂层在GPF载体孔道壁内部,分别命名为GPF-外和GPF-内。2种GPF样品的长度、宽度均为118.4、127.0 mm,规格为300目,催化剂涂覆量为100 g/L,催化剂中Pd和Rh的密度均为176.57 g/m³。

GPF-外的涂覆工艺为:将一定量的 γ -氧化铝、铈锆复合氧化物和去离子水混合,加入一定量的铝溶胶粘结剂,搅拌1 h后依次加入硝酸钡和硝酸铈原液混合均匀,得到涂覆用浆液。涂覆用浆液通过定量给浆、负压抽吸的方式涂覆到给定GPF载体上,将涂覆完浆液的载体在150℃温度下烘干1~2 h,再在550℃温度下焙烧1~2 h。

GPF-内的涂覆工艺为:涂覆用浆液与GPF-外一致,通过浸渍方式将浆液涂覆到给定GPF载体上,将涂覆完浆液的载体在150℃温度下烘干1~2 h,再在550℃温度下焙烧1~2 h。

1.2 试验方法和内容

- 1) 利用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察分析GPF涂层的分布。
- 2) 采用Superflow SF1020冷流背压测试仪测量GPF的冷流背压,在燃烧器上加装背压传感器测量不同气体流量下的热流背压和不同碳载量下的冷流背压。
- 3) GPF的台架起燃温度和储氧量测试在汽油机台架上进行,依据文献[8]的规定进行试验。
- 4) 在整车转毂试验台上进行GPF整车排放性能测试,测试车辆为某装配1.4T GDI发动机的汽车,测试循环为WLTC,测试设备及环境满足国六标准要求。

2 试验结果分析

2.1 GPF涂层分布形式

GPF-外和GPF-内样品截面的SEM图片如图1所示。

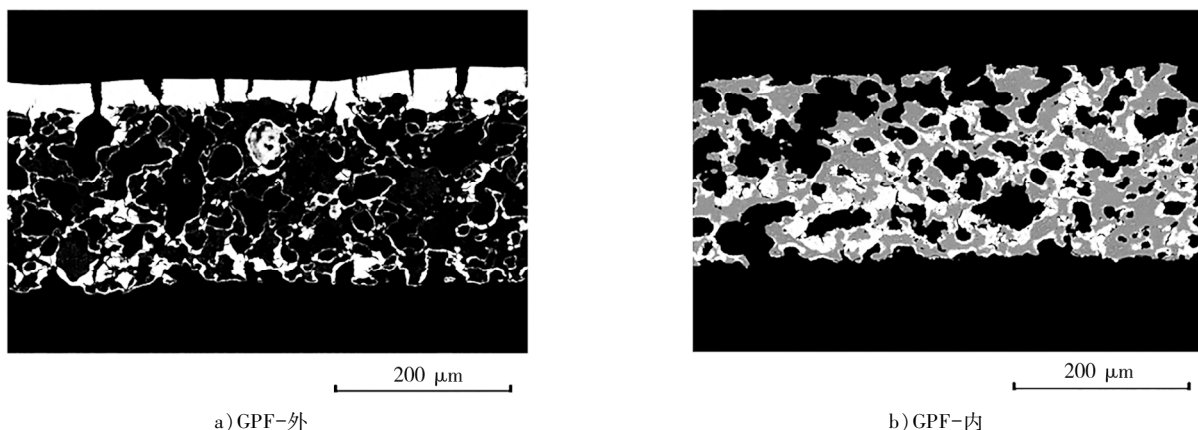


图1 GPF-外和GPF-内截面SEM图

由图1可知:GPF-外的涂层(白色部分)基本分布在载体骨架(灰色部分)外部,GPF-内的涂层基本均匀分布在载体骨架微孔孔道内部;GPF-外的涂层高度为20~30 μm ,GPF-内载体骨架外部几乎无涂层;GPF-外的涂层每隔一小段会有间隙产生,GPF-内的涂层虽然都在微孔孔道内,但没有将局部区域的孔道全部填满,气流可以通过。

2.2 GPF 背压对比

排气背压是评价 GPF 性能的一个重要参数。背压过高,不利于发动机燃油经济性;背压过低,GPF 颗粒捕集效果下降。本文中,分别对比 GPF-外和 GPF-内的冷流、热流和积碳-冷流背压,进而全面分析不同的涂层分布形式对 GPF 背压的影响。

2.2.1 冷、热流背压

GPF-外和 GPF-内的冷、热流背压如图2、3所示。由图2可知:随着气体质量流量的增加,GPF-外和 GPF-内的排气背压都随之升高,但 GPF-内的平均冷流背压较 GPF-外低约 17.0%,尤其是在气体质量流量较大时(600 kg/h),绝对降幅为 0.2 kPa。由图3中可知:GPF-内的平均热流背压较 GPF-外低约 37.7%,在气体质量流量较大(600 kg/h)时,绝对降幅为 6.6 kPa。

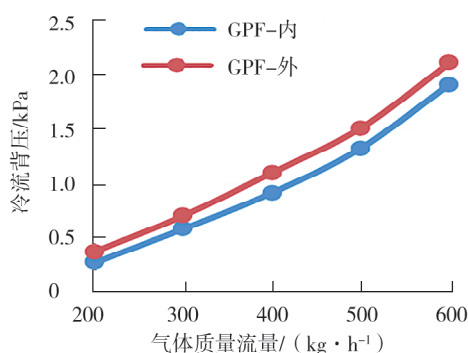


图2 GPF-外和 GPF-内的冷流背压对比

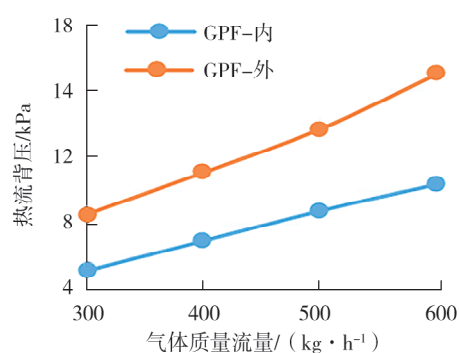


图3 GPF-外和 GPF-内的热流背压对比

冷、热流背压试验趋势一致,GPF-内的背压较 GPF-外低。其原因为:GPF-内的涂层完全在载体孔道内,最大程度降低了对气流的阻力;GPF-外的涂层在孔道外层,使得气流只能从涂层间的小缝隙通过,造成了背压的升高^[9]。

2.2.2 积碳-冷流背压

虽然 GPF-内涂覆工艺具有低背压的优势,但由积碳引起的背压变化与 GPF 标定紧密相关。在燃烧器上对 GPF-外和 GPF-内进行积碳,并测量其不同碳载量下的冷流背压,测试气体质量流量为 600 kg/h,测试结果如图4所示。由图4可知:无积碳时,GPF-外的背压较 GPF-内高约 1.6 kPa;碳载量升高,GPF-外和 GPF-内的背压都随之升高,但 GPF-外的升幅显著高于 GPF-内;碳载量为 1.0 g/L 时,GPF-外的背压较 GPF-内高约 3.6 kPa;碳载量为 2.5 g/L 时,GPF-外的背压较 GPF-内高约 4 kPa。GPF 使用过程中,碳烟颗粒沉积到 GPF 载体孔道和涂层间隙中,在一定程度上阻碍气体的流动,导致背压升高^[10]。GPF-内的涂层均匀分散在 GPF 载体骨架内部孔道中,碳的沉积较为分散,故对背压的影响相对较小;GPF-外的涂层在 GPF 载体骨架外部,仅留有较小的空隙,碳烟堆积逐渐将空隙堵住,气流阻力大幅增加,背压急速上升。因此,不同的涂覆工艺,积碳引起的背压增长也不相同,GPF-内在冷、热流及不同碳载量下的背压都较 GPF-外低,适用于对背压要求较严格的场合。

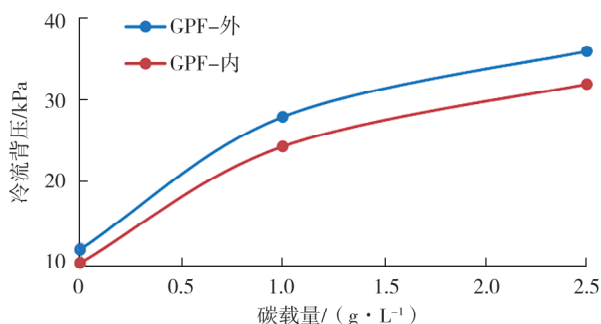


图4 GPF-外和 GPF-内的积碳-冷流背压对比

2.3 台架测试起燃温度和储氧量对比

GPF 催化涂层上含有活性贵金属和助剂材料,可去除发动机尾气中某些气态污染物,同时辅助 GPF 再生。汽油机台架试验包括起燃温度和储氧量测试。起燃温度指对污染物转化率达到 50%时的反应温度,可以客观地评价催化剂对特定污染物的去除能力,起燃温度低则催化活性好^[11-12]。储氧量测试可评估催化剂在不同空燃比下的储、放氧能力,催化剂的储氧量越高,其在空燃比不断变化时的调节能力越好,有利于降低整车气态污染物排放。

GPF-外和 GPF-内的台架起燃温度和储氧量对比结果如表 1 所示。由表 1 可知:GPF-内的台架 HC、CO、NO_x 起燃温度低于 GPF-外,分别降低为 8.2、6.3、5.9℃,表明 GPF-内对 3 种气态污染物的去除活性略好于 GPF-外。GPF-外的涂层在载体孔道外存在堆积现象,导致涂层可用催化活性面积减少,影响催化活性;GPF-内的涂层较为分散,与反应物接触的催化剂表面积增大,起燃温度较 GPF-外低。但是,涂覆工艺同样使得涂层在 GPF-内的孔道中少量堆积,催化活性的提升效果有限,所以 GPF-内和 GPF-外的各污染物起燃温度差均小于 10℃。

表 1 GPF-外和 GPF-内的台架起燃温度和储氧量对比

样品	起燃温度/℃			储氧量/mg
	CO	HC	NO _x	
GPF-内	339.9	347.2	340.2	712.2
GPF-外	348.1	353.5	346.1	712.0

由表 1 还可知:GPF-内和 GPF-外的储氧量基本相等,相对偏差小于 0.01%。相关研究表明,催化剂储氧量主要由涂层材料中的铈锆复合氧化物决定^[13]。GPF-内和 GPF-外所用铈锆复合氧化物种类及含量均相同,故 2 种 GPF 催化剂储氧量相差无几,2 种涂覆工艺对 GPF 催化剂储氧量基本无影响。

2.4 整车排放性能对比

进一步在整车上测试对比 GPF-外和 GPF-内的排放性能,并对排放性能差异进行分析。整车试验条件如 1.2 节所述,GPF 样品封装后安装在测试车辆底盘位置,封装结构和安装部位均相同;测试车辆在发动机出口紧耦合位置安装 TWC,测试时只需更换底盘上的 GPF 样品;正式测试前,测试车辆在转毂上进行预处理:即车辆以 120 km/h 的速度运行 20 min;每个样品均进行 3 次 WLTC 测试,取平均值作为最终结果进行对比,同时增加一组无 GPF 的 WLTC 测试作为对照。整车 WLTC 排放测试结果如表 2 所示(NMHC 为扣除甲烷的总烃)。

表 2 整车 WLTC 排放、油耗对比

样品	CO 排放/(mg·km ⁻¹)	THC 排放/(mg·km ⁻¹)	NMHC 排放/(mg·km ⁻¹)	NO _x 排放/(mg·km ⁻¹)
GPF-内	398.86	26.22	18.28	23.20
GPF-外	419.46	26.94	20.07	26.97
无 GPF	1 061.10	29.45	21.14	47.82

样品	PN 排放/(10 ¹¹ 个·km ⁻¹)	PM 排放/(mg·km ⁻¹)	CO ₂ 排放/(g·km ⁻¹)	100 km 油耗/L
GPF-内	3.04	0.58	157.65	6.65
GPF-外	1.10	0.52	161.34	6.76
无 GPF	19.00	2.36	153.78	6.25

由表 2 可得以下结论。

1)相比于 GPF-外,GPF-内的 CO、THC、NMHC 和 NO_x 排放分别低 4.91%、2.67%、8.92% 和 13.98%,与起燃温度对比结果一致,GPF-内对气态污染物的转化效果更好。原因为 GPF-内的涂层在孔

道内呈均匀分散分布,与气流的有效接触面积大,对气态污染物转化效率较高^[13]。

2)与无 GPF 相比,GPF-内对 CO、THC、NMHC 和 NO_x 的转化率分别达到 62.41%、10.95%、13.52% 和 51.48%,对 CO 和 NO_x 的转化效果最为明显。原因为 GPF 可替代后级 TWC,并辅助前级 TWC 对气态污染物进行转化。

3)相较于 GPF-内,GPF-外的 PN 和 PM 排放分别低 63.82%、10.34%,GPF-外样品涂层的堆积分布对气流流动有较大阻碍作用,使得颗粒拦截效率提高,但会导致排气背压升高。

4)GPF-内和 GPF-外的 PN 排放均小于国六标准限值,GPF-外的 PN、PM 排放降幅更大,与无 GPF 相比分别降低 94.21%、77.97%。

5)与无 GPF 相比,GPF-内和 GPF-外的 CO₂ 排放和整车油耗略有升高,增幅分别约为 6.40%、8.16%,GPF-外的增幅大于 GPF-内。原因为加装 GPF 后,背压升高,CO₂ 排放和整车油耗随之升高。

综上分析,GPF-外对降低颗粒污染物排放效果较好;GPF-内对降低气态污染物排放和排气背压较好。因此,在实际应用中,根据车辆实际排放情况及对背压和油耗要求,综合考虑确定 GPF 涂覆工艺和涂层分布形式。

3 结论

通过改变涂覆工艺,得到了催化剂涂层在 GPF 载体孔道壁面的 GPF-外和涂层完全在 GPF 载体孔道壁内部微孔中的 GPF-内 2 种试验样品,并通过试验分析比较 2 种样品的冷流背压、热流背压、积碳背压、台架起燃温度、储氧量和整车排放性能。

1)排气背压试验结果表明:GPF-内的平均冷流和热流背压较 GPF-外分别低约 17.0%和 37.7%;碳载量为 2.5 g/L 时,GPF-内的积碳-冷流背压较 GPF-外低约 4 kPa。GPF-内适用于对背压要求较严格的环境。

2)台架起燃温度试验结果表明:GPF-内的台架 HC、CO 和 NO_x 起燃温度分别较 GPF-外低约 8.2、6.3 和 5.9 °C,GPF-内的催化活性较好。

3)储氧量测试结果表明,GPF-内和 GPF-外的台架储氧量基本相同。

4)整车排放结果表明:GPF-内对降低气态污染物排放及油耗的效果好于 GPF-外;GPF-外的颗粒捕集效果更好,与 GPF-内相比,GPF-外的 PN 和 PM 排放分别低 63.82%、10.34%。

在 GPF 的实际应用中,应根据目标车型的排放及排气背压要求,综合考虑,选择合适的 GPF 涂层分布形式。

参考文献:

- [1] MIAOS H, LUO L, LIU Y, et al. Development of a gasoline particulate filter for China 6(b) emission standards[C]//13th International Conference on Engines and Vehicles. Capri, Italy: SAE International, 2017: 1462-1470.
- [2] MARICQ M M, SZENTE J J, ADAMS J, et al. Influence of mileage accumulation on the particle mass and number emissions of two gasoline direct injection vehicles[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(2): 11890-11896.
- [3] 环境保护部. 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第五阶段):GB 18352.5—2013[S]. 北京:中国环境科学出版社,2013.
- [4] 环境保护部. 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段):GB 18352.6—2016[S]. 北京:中国环境科学出版社,2016.
- [5] LAMBERT C K, BUMBAROSKA M, DOBSON D, et al. Analysis of high mileage gasoline exhaust particle filters[C]//SAE 2016 World Congress and Exhibition. Detroit, USA:SAE International, 2017.
- [6] INODA S, NOMURA Y, ORI H, et al. Development of new coating technology optimized for each function of coated GPF [C]//SAE 2016 World Congress and Exhibition. Detroit, USA: SAE International, 2016.
- [7] LAMBERT T, CHANKO T, DOBSON D, et al. Gasoline particle filter development[J]. Emission Control Science Technology, 2017, 3:105-111.

- [8] 国家环境保护总局. 环境保护产品技术要求汽油车用催化转化器: HJ/T 331—2006[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006.
- [9] CLOWES L, DESTECROIX O, GOODWIN J B. Gasoline particulate filter: WO2017056067A1[P]. 2017-04-06.
- [10] SHAO H F, CARPENTIER G, YIN D. et al. Engine accelerated aging method developed to study the effect of lubricant formulations on catalyzed gasoline particulate filter durability[C]//SAE 2018 International Powertrains, Fuels&Lubricants Meeting. Heidelberg, Germany: SAE International, 2018.
- [11] LU Y B, ZHANG Z H, LIN F, et al. Single-atom automobile exhaust catalysts[J]. ChemNanoMat, 2020, 6(12): 1659–1682.
- [12] 贺泓, 李俊华, 何洪, 等. 环境催化: 原理及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 73–96.
- [13] JOSHI A, JOHNSON T V. Gasoline particulate filters: a review[J]. Emission Control Science and Technology, 2018, 4(4): 219–239.

Effect of catalyst coating distribution on the performance of gasoline particle filter catalyst

SHI Xuegang, ZHANG Mengmeng

Weichai Power Co., Ltd., Weifang 261061, China

Abstract: Two types of catalyst coating distribution test samples in the gasoline particulate filter (GPF) of gasoline engines are investigated: GPF inner (coating inside the pore wall) and GPF outer (coating outside the pore wall). The micro coating distribution, cold/hot flow back pressure, carbon deposition cold flow back pressure, bench ignition temperature, oxygen storage capacity, and vehicle emission performance of the two test samples are compared. The experimental results show that the cold and hot flow back pressures of GPF inner are on average about 17.0% and 37.7% lower than those of GPF outer, respectively. When the carbon deposition amount is 2.5 g/L, the carbon deposition cold flow back pressure of GPF inner is about 4 kPa lower than that of GPF outer. The ignition temperatures of HC, CO, and NO_x of GPF inner are approximately 8.2, 6.3, and 5.9 °C lower than those of GPF outer, respectively. The emission of particles number and the particulate matter of GPF outer are 63.82% and 10.34% lower than those of GPF inner respectively. The oxygen storage capacity of both platforms is basically equivalent. GPF inner has a good effect on reducing gaseous pollutant emissions and fuel consumption, while GPF outer has a high capture efficiency for particulate pollutants.

Keywords: GPF; catalyst coating distribution; back pressure; emission performance

(责任编辑: 郎伟锋)