

# 新型车用三效催化剂热失活原因的分析

王大祥 王丽琼\* 张兴燕 冯长根

(北京理工大学机电工程学院 北京 100081)

**摘 要** 应用故障树分析(FTA)原理,对钯复合金属氧化物型三效催化剂的热失活原因进行了严密的逻辑分析,建立了相应的故障树。应用布尔代数原理计算得到导致催化剂热失活的 14 个制备工艺方面的影响因素,及相应的最小割集和结构重要度。结合实测结果详尽讨论了涂覆、焙烧、老化工艺及助剂的选择、配比和负载量等基本事件对催化剂热失活的影响程度。结果表明应用 FTA 法能有效地分析导致催化剂热失活的原因。

**关键词** 故障树分析 车用催化剂 热失活 原因

## Thermal Analysis on De-activation of Aged Three Way Catalysts

Wang Daxiang, Wang Liqiong, Zhang Xingyan, Feng Changgen

(School of Mechano-Electronic Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

**Abstract** In present paper, FTA was applied to analyze thermal de-activation of  $\text{Pd-M}_1\text{M}_2\text{O}_x/\text{g-Al}_2\text{O}_3$  three way catalysts (TWC). A detailed fault tree has been gotten accordingly. The fault tree was calculated by Boer Algebra, and fourteen parameters of process events were found out to be the reasons for de-activation. The structure importance of these events was discussed. At the end, the effects of preparation parameter on thermal durability of TWC were analyzed. It is shown that FTA can be used to analyze the crucial factors to cause the de-activation of the aged TWC.

**Key words** Fault Tree Analysis, Automotive Catalysts, Thermal De-activation, Factors

钯复合金属氧化物型催化剂是目前备受关注的一种新型车用三效催化剂。其化学组成主要为  $\text{Pd-M}_1\text{M}_2\text{O}_x/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ 。其中  $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$  分别为稀土、碱(土)金属中的一种。车用净化催化剂的一个重要指标就是其抗高温老化能力。文献报道中有关三效催化剂热失活原因分析的研究很多。由于钯复合金属氧化物型三效催化剂制备过程复杂、工艺参数繁多,所以影响高温性能的因素也很多。应用严密地逻辑分析方法,有可能穷尽其所有的致失活原因,从而找到其中关键的影响因素。

故障树分析法(Fault Tree Analysis, 以下简称 FTA)是一种将系统故障(或部件失效)形成的原因由总体至局部按树枝状逐渐细化的严密分析方法<sup>[1]</sup>。FTA 最早由美国贝尔电话实验室 H. A. Watson 提出,主要用于评价民兵导弹发射控制系统的安全性<sup>[2]</sup>。目前,FTA 技术已被广泛

王大祥 男, 30 岁, 讲师, 博士生, 现主要从事车用三效催化剂的研究与开发。\*联系人 Email: [Wang-liqiong@263.net](mailto:Wang-liqiong@263.net)

2001-05-22 收稿, 2001-11-08 修回

用于宇航、核能、武器、化工、建筑工程、电子工业等领域的安全性评价。应用这一原理分析三效催化剂热失活原因，可将热失活视为一种失效过程（故障），并将催化剂的整个制备过程视为一个整体系统来对待。借助于 FTA 不仅可找到导致催化剂失活的关键性因素，还可在工艺设计阶段对潜在的失活原因进行分析。

1 Pd-M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O<sub>x</sub>/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备与热失活影响因素

1.1 制备及高温老化

Pd-M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O<sub>x</sub>/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三效催化剂的制备及高温老化流程如图 1 所示：

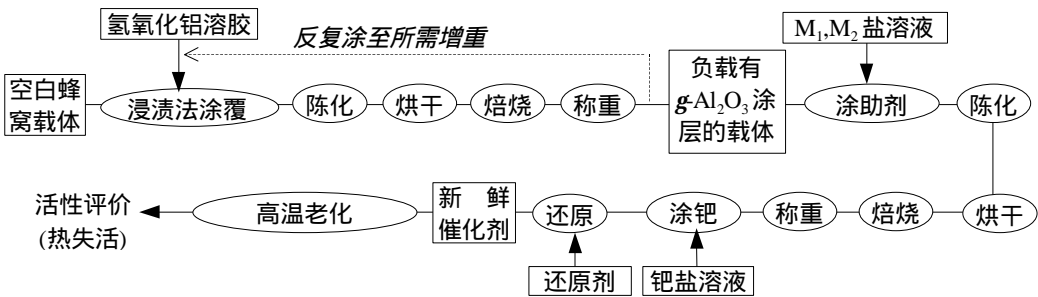


图 1 Pd-M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O<sub>x</sub>/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三效催化剂制备流程图

Fig.1 Preparing process of Pd-M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O<sub>x</sub>/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> three way catalysts

1.2 制备工艺条件

g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的制备过程为陈化 12h、60℃烘干 8h、550℃焙烧 6h、增重不低于 10%。助剂的涂覆过程为陈化 12h、120℃烘干 8h、600℃焙烧 3h。样品高温老化工艺为真实气氛、1050℃老化 1h。真实气氛是指空速 SV=60000h<sup>-1</sup>、交替的氧化-还原气氛(空燃比分别为 10.23±0.1 和 17.43±0.1，停留 1min)。催化剂活性评价是在实验室汽车尾气模拟评价和分析系统上进行的<sup>[3]</sup>。以空燃比为 14.7、测试温度为 400℃下的转化率来表征催化剂的活性。并以 30%的 NO<sub>x</sub> 转化率为催化剂失活的标准。

1.3 热失活影响因素实验及结果

为分析制备工艺对催化剂热失活的影响，分别考察了焙烧时间、助剂及高温老化气氛等因素对催化剂热失活的影响。表 1~3 列出了部分实验数据。

表 1 不同老化气氛对同一系列催化剂热失活的影响

Tab.1 Effects of aging atmosphere on de-activation of the same serial three way catalysts

| 催化剂 | 老化气氛 | 转化率/% |                               |                 |
|-----|------|-------|-------------------------------|-----------------|
|     |      | CO    | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | NO <sub>x</sub> |
| A1  | 空气   | 98.98 | 91.48                         | 70.08           |
| A2  | 真实气氛 | 78.79 | 67.18                         | 14.29           |
| A7  | 空气   | 100   | 98.29                         | 91.90           |
| A8  | 真实气氛 | 95.55 | 93.48                         | 56.64           |
| A10 | 真实气氛 | 74.79 | 42.27                         | 8.87            |
| A12 | 真实气氛 | 71.25 | 45.01                         | 2.07            |

测试条件：空速 SV=60000h<sup>-1</sup>；温度 T=400℃；空燃比 14.73

表 2 不同助剂对 Pd-M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O<sub>x</sub>/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 热失活的影响  
Tab.2 Effects of thermal-resistant additives on de-activation of Pd-M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O<sub>x</sub>/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

| 催化剂 | 助剂 M <sub>1</sub> /M <sub>2</sub> | 转化率/% |                               |                 |
|-----|-----------------------------------|-------|-------------------------------|-----------------|
|     |                                   | CO    | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | NO <sub>x</sub> |
| Dx1 | Ca/Sr                             | 97.02 | 96.89                         | 42.50           |
| Dx2 | Y/Zr                              | 100   | 97.37                         | 93.91           |
| A4  | Ce/Zr                             | 100   | 98.62                         | 91.18           |
| XR8 | La/Ba                             | 94.38 | 88.87                         | 52.53           |

测试条件: 空速  $SV=60000\text{h}^{-1}$ ; 温度  $T=400^\circ\text{C}$ ; 空燃比 14.69

表 3 不同焙烧时间对 g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层比表面积的影响  
Tab.3 BET specific area of g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating vs. heating time

| 焙烧时间 /h  | 6    | 8    | 10   | 24  |
|--|------|------|------|-----|
| 比表面积 / $\times 10^3\text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ | 30.7 | 26.9 | 18.9 | 5.1 |

焙烧温度  $T=550^\circ\text{C}$

2 Pd-M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O<sub>x</sub>/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 热失活原因的故障树分析

2.1 顶上事件及边界条件

FTA 在建树及进行分析之前, 必须先确定顶上事件及系统的边界<sup>[4]</sup>。本文选择催化剂热失活, 这一失效事件作为顶上事件, 并对图 1 所示的系统作以下假设(边界条件): (1) 空白蜂窝载体无缺陷, 或此缺陷可以忽略不计; (2) 浸渍液都是均匀稳定的, 且在浸渍过程中浓度保持不变; (3) 经焙烧后, M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub> 硝酸盐完全分解为其氧化物; (4) 忽略涂钯工艺对催化剂热失活的影响、钯盐被完全还原成金属钯; (5) 活性评价系统稳定、可信, 所测参数值精度足够高。

2.2 故障树的建立

根据实验研究结果和经验, 按以上边界条件建立图 2 故障树(Fault tree, FT)。在建树过程中, 对无法预知的事件、目前不能或不需要再进一步分析的事件以“◇”符号表示。本文主要分析工艺条件对催化剂热失活的影响, 所以把 M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub> 的选择等视为正常事件, 以“ ”表示。把高温、空速  $SV=60000\text{h}^{-1}$  等实验条件也视为正常事件。为简化, 引入了相同转移符号“△”和相似转移符号“ ”。在相似转移中, 中间事件不同, 而基本事件相同。即不同中间事件下的基本事件相同。

2.3 故障树的简化计算

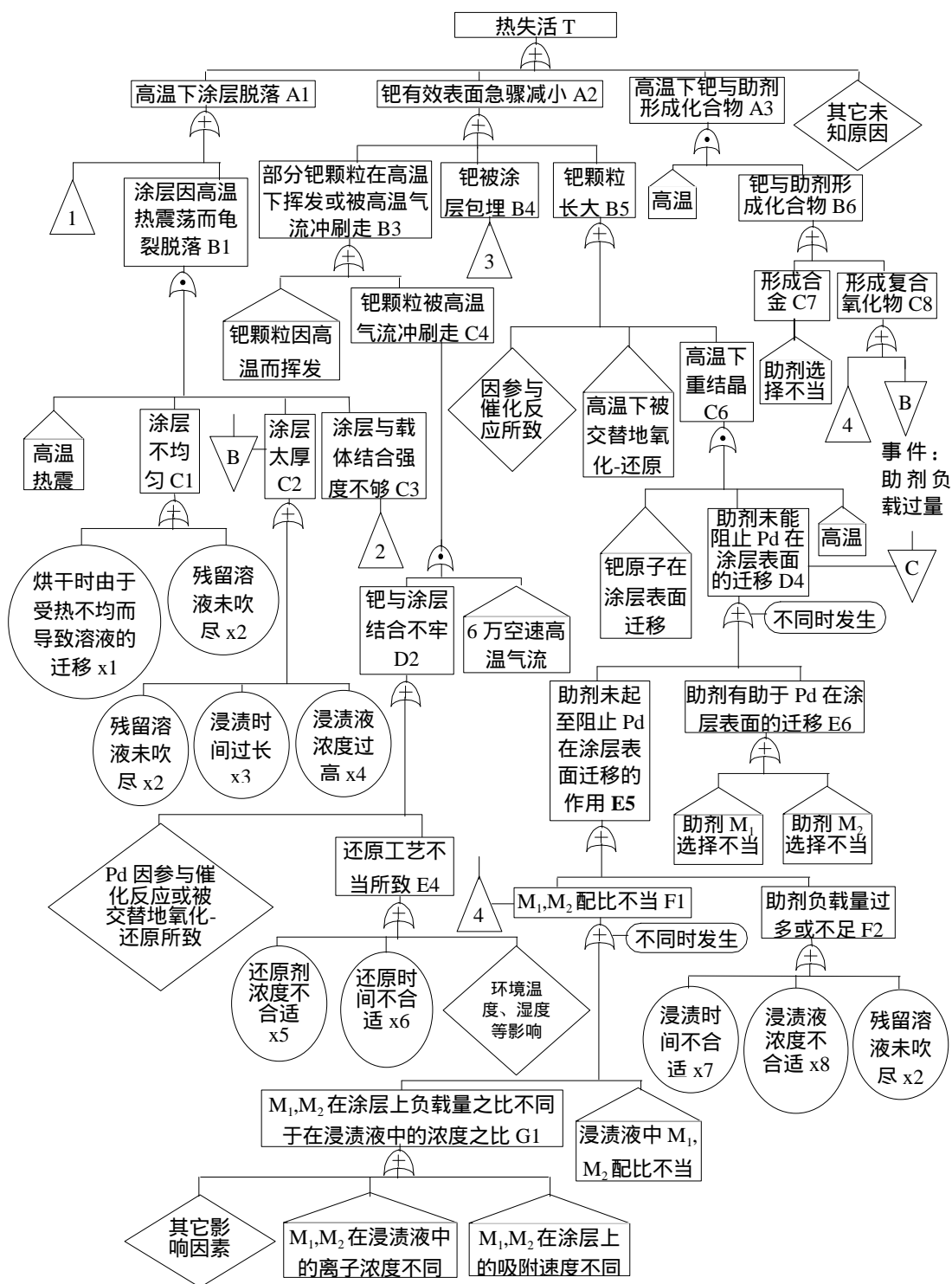
一般在故障树分析中, 对于未探明事件可根据其重要性和数据的完备性, 或作为基本事件对待或删除; 而对正常事件既可转化为其对立事件, 也可视具体情况删去。本文为简化分析过程, 不考虑未探明事件和正常事件的影响。应用布尔代数规则<sup>[2]</sup>求解图 2 所示 FT 的最小割集, 求解过程如下:

$$\begin{aligned} T &= A1 + A2 + A3 \\ &= (B1 + B2) + (B3 + B4 + B5) + B6 \\ &= (C1 * C2 * C3 + C3) + (C4 + C5 + C6) + (C7 + C8) = C3 + C4 + C5 + C6 + C8 \\ &= D1 + D2 + D3 + D4 + C2 = D1 + D2 + D4 + C2 \\ &= (E1 + E2 + E3 + x7 + x8 + x9) + E4 + E5 + E6 + x2 + x3 + x4 \\ &= E1 + E3 + E4 + E5 + x2 + x3 + x4 + x7 + x8 + x9 \end{aligned}$$

$$= (x_{10} + x_{11} + x_{12} + x_{13} + x_{14}) + (x_1 + x_2) + (x_5 + x_6) + F_2 + x_2 + x_3 + x_4 + x_7 + x_8 + x_9$$

$$= x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8 + x_9 + x_{10} + x_{11} + x_{12} + x_{13} + x_{14}$$

式中各代码均指代图 2 中相应的事件。



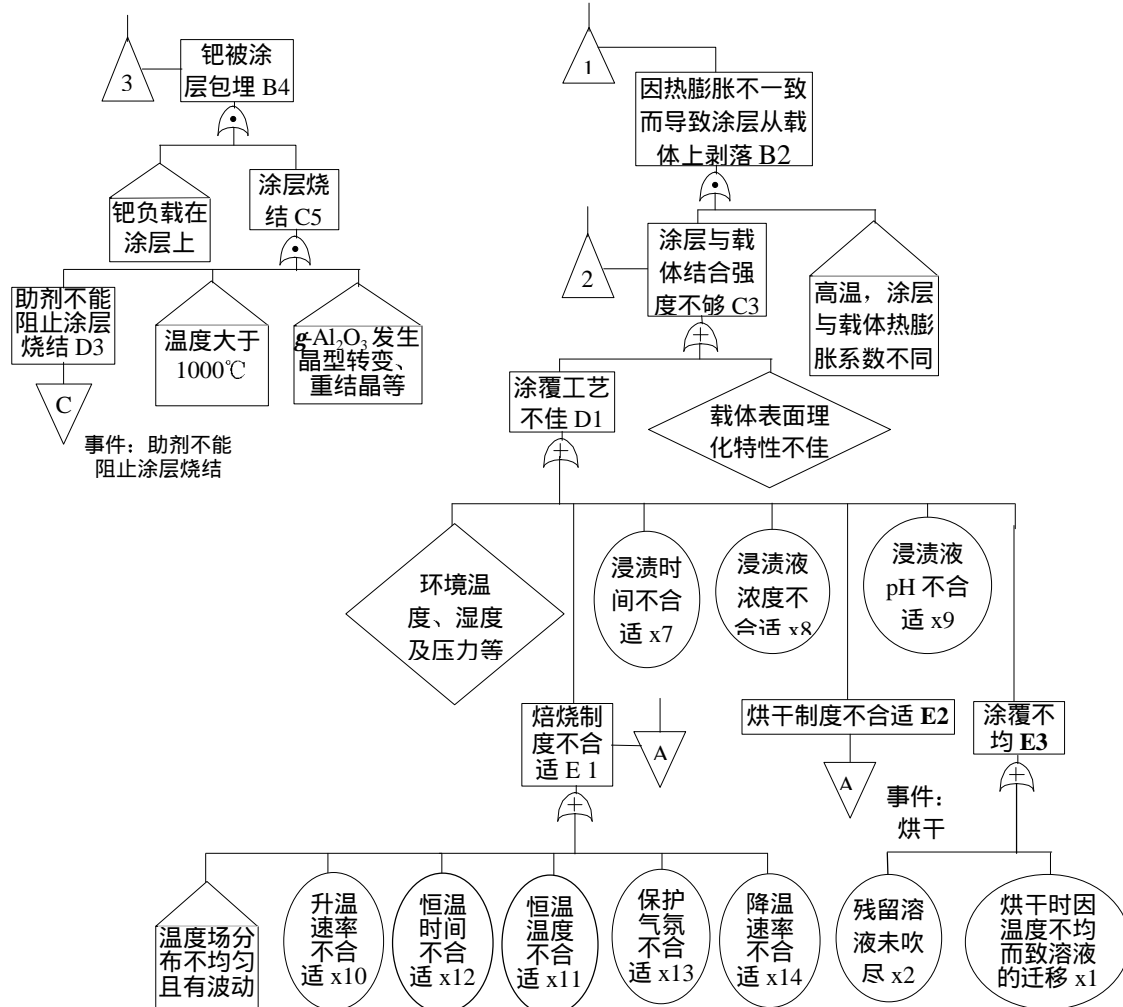


图 2 三效催化剂高温失活故障树 (图中各事件均以其后代码表示, 以便计算)

Fig.2 Thermal de-activation Fault Tree of three way catalysts

### 3 FTA 分析结果与讨论

由计算可知, 基本事件  $x_1 \sim x_{14}$  独立地构成了原 FT 的一个最小割集, 因此具有相同的结构重要度, 也就是说在 FT 中具有同等重要的“地位”。但这并不表示, 这些事件对顶上事件(热失活)具有相同的影响力。因为在 FTA 中, 最能反映基本事件对顶上事件影响程度的是概率重要度而非结构重要度。

本文在分析 FT 时, 对未探明事件和正常事件进行了简化处理。然而实际上, 有些因素对顶上事件的影响是显著的。如钯必定要参与催化反应和交替的氧化-还原反应。这类反应将显著影响钯颗粒的长大和钯颗粒与涂层的结合强度等, 但其影响机理尚不明确。

高温老化条件对热失活影响很大。本实验快速老化条件为  $1050^\circ\text{C}$ 、1h、真实气氛。为比较, 还在空气气氛中对相同催化剂进行了快速高温老化实验(其它条件相同)。两者的催化活性如表 1 所示。结果表明, 两种高温老化方式效果差别很大。

$\text{Pd-M}_1\text{M}_2\text{O}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的活性组分、涂层及其涂覆量已基本确定。因此开发这类催化剂

的关键是助剂的选择、配比及涂覆量的研究。从表 2 可知, 助剂对催化剂热失活的影响很大。对于确定的助剂, 合适的配比及负载量能有效地阻止钯原子的迁移, 抑制钯颗粒长大; 同时又能有效地阻止 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的烧结及晶型转变等。因此, 合适的助剂配比及负载量对三效催化剂至关重要。

本文在 FTA 中引入了相似转移符号。但实际上, 不同中间事件中相同的基本事件影响程度并不完全相同。实验中发现, 干燥恒温时间(60℃、6h 以上)对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层比表面积几乎没有影响; 但焙烧恒温时间(550℃、6h 以上)对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的比表面积影响却很大。从表 3 可以看出, 焙烧时随恒温时间的增加,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层比表面积明显减小。细小的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒在 550℃时会发生重结晶而不断长大。另外, 为增大 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层比表面而在  $\text{Al}(\text{OH})_3$  溶胶中加入的造孔剂, 在高温下会发生分解并在涂层中留下微米乃至纳米级的微孔或“峰尖”。这些微孔和“峰尖”比表面能很大, 而微孔内蒸气压又相对较低, 所以能起到“挥发-凝聚”的传质作用, 从而加速 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的重结晶和烧结过程。随着时间的增长, 这一过程的深度也不断增加。因此,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的比表面积随焙烧时间的增加而显著下降。

#### 4 结论

本文通过故障树分析, 找到了因制备工艺而导致  $\text{Pd-M}_1\text{M}_2\text{O}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  三效催化剂热失活的 14 个主要的基本事件。结合实验结果分析了涂覆、焙烧及高温老化工艺中各因素对催化剂热失活的影响程度。FTA 分析结果和实验结果基本一致。

应用 FTA 法能有效地分析导致三效催化剂热失活的主要原因, 从而为以后催化剂的工艺设计及制备提供一定的理论分析依据。但由于缺乏相应各基本事件的发生概率等参数, 所以本文无法计算顶上事件发生的概率, 无法定量给出各基本事件对顶上事件的影响程度。这是今后进一步研究的内容和方向之一。

#### 参考文献

- [1] 朱继洲. 故障树原理和应用. 西安: 西安交通大学出版社, 1989: 1~3.
- [2] [美]W.E. Vegilly 著, 疏松桂译. 故障树手册. 北京: 原子能出版社, 1987: 1, 54.
- [3] 王亚军. 整装催化剂及催化转化器若干研究. 北京: 北京理工大学博士学位论文, 2000.
- [4] 史定华, 王松瑞. 故障树分析技术方法和理论. 北京: 北京师范大学出版社, 1993: 25.