

低温等离子体协同纳米催化技术降低柴油机 NO_x 排放

蔡忆昔, 雷利利^{*}, 王攀, 郑荣耀, 闫亚洲

(江苏大学汽车与交通工程学院, 镇江 212013)

摘要: 针对目前国内外开展的利用低温等离子体协同催化 (NPAC) 技术转化 NO_x 排放的热点科学问题, 采用柠檬酸络合法制备了一种 La_{0.8}K_{0.2}Mn_{0.5}Co_{0.5}O₃ (LKCMO) 纳米催化剂, 协同低温等离子体 (non-thermal plasma, NTP) 发生器建立了 NPAC 系统。通过发动机台架试验, 研究了 NPAC 技术转化柴油机 NO_x 排放的影响因素, 重点分析了 NTP 能量密度和排气温度对转化 NO_x 的影响规律。结果表明: 在 NTP 不同放电频率工作下, O₂ 浓度与原机相比明显降低, 降幅最高为 5.17%; 随着能量密度的增加, NO₂ 浓度升高, NO 浓度降低。在放电频率为 14.0 kHz 条件下, 当能量密度大于 80J/L 时, NO₂ 和 NO 浓度开始转化; 在温度为 280~350℃ 时, LKCMO 催化剂发挥活性, NPAC 技术作用下 NO_x 转化效率得以显著提高。

关键词: 柴油车, 尾气排放, 试验, 低温等离子体, 纳米催化剂

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.13.011

中图分类号: TK421.5

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2012)-13-0067-05

蔡忆昔, 雷利利, 王攀, 等. 低温等离子体协同纳米催化技术降低柴油机 NO_x 排放[J]. 农业工程学报, 2012, 28(13): 67-71.

Cai Yixi, Lei Lili, Wang Pan, et al. NO_x conversion of diesel engine with non-thermal plasma assisted nano-catalyst [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(13): 67-71. (in Chinese with English abstract)

0 引言

柴油机 NO_x 排放导致的环境污染和人类健康问题引起了世界范围内的普遍关注, 各国政府纷纷制定了严格的排放法规以限制柴油机 NO_x 排放。目前, 采用催化方法转化 NO_x 一直是国内外研究的热点^[1-4]。但是, 催化剂的催化效果很大程度上依赖于柴油机的排气温度^[5-6], 而柴油机的排气温度通常较低, 尤其是中小型柴油机, 通常在中低负荷工况下运行, 排气温度难以达到催化剂的活性温度, 从而限制了催化剂的催化效果。研究发现, 采用低温等离子体 (non-thermal plasma, NTP) 协同催化 (non-thermal plasma assisted catalyst, NPAC) 技术可以解决这一难题^[7-12]。NTP 可以提高催化剂的低温活性并改善催化效果, 使其在低温条件下实现较高的 NO_x 转化率, 该技术在柴油机排气后处理领域具有广阔的应用前景^[13-15]。

国内外学者对 NPAC 技术转化柴油机有害排放开展了广泛的研究。John 对 NTP 催化转化柴油机尾气的研究进行了探讨, 指出 NTP 技术协同合适的催化剂可产生较高的 NO_x 转化效率, 同时对于颗粒物 (particulate matter, PM) 也有较好的转化效果^[16]。Chae 等研究了 NTP 协同催化技

术同时转化 NO_x 和 PM, 结果表明, NO_x 和 PM 转化率分别达到 30% 和 70% 左右^[17]。I. Jogi 通过介质阻挡放电 (dielectric barrier discharge, DBD) 试验发现, 在 O₂ 含量为 10%~20%、NTP 能量密度大于 100 J/L 时, NO 转化率高达 90% 以上^[18]。Subrahmanyam C 等利用 NTP 协同 C₃H₆-SCR 技术脱除 NO_x 进行了试验研究, 研究发现, NTP 不仅可以提高催化剂的低温活性, 而且有效提高了 NO_x 的转化效果, NO_x 的转化效率高达 50% 以上^[19-20]。天津大学和上海交通大学通过模拟柴油机排气试验, 研究了 NTP 协同催化技术对同时转化 NO_x、HC 和 PM 等有害排放的影响, 在 NTP 对 NO_x 和 PM 的作用机理上取得了许多有价值的成果^[21-22]。

综合国内外的研究现状, NTP 控制技术已经较为成熟, NTP 能量密度 (special energy density, SED) 和温度等因素是制约 NPAC 技术深入发展的关键^[23-24]。因此, 研究 NPAC 技术转化柴油机 NO_x 的影响因素很有必要。本文采用柠檬酸络合法制备了一种 La_{0.8}K_{0.2}Mn_{0.5}Co_{0.5}O₃ 纳米催化剂, 协同 NTP 发生器建立 NPAC 系统, 通过柴油机台架试验, 研究 NPAC 技术转化柴油机 NO_x 排放的因素, 重点分析了 SED 和温度对 NPAC 技术转化 NO_x 的影响规律。

1 试验材料与方法

1.1 催化剂制备及表征

催化剂载体采用圆柱形蜂窝状陶瓷, 尺寸为 45 mm × 50 mm, 目数为 300 目。催化剂涂覆工艺为: 首先, 按化学计量比取 La(NO₃)₃·6H₂O、C₄H₆MnO₄·4H₂O、K₂CO₃、Co(NO₃)₂·6H₂O 和柠檬酸, 溶解在一定量的蒸馏水中。用

收稿日期: 2011-11-13 修订日期: 2012-01-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51176067); 教育部博士点基金 (20103227110014); 江苏高校优势学科建设工程项目 (PAPD);

作者简介: 蔡忆昔 (1957-), 男, 江苏昆山人, 教授, 博士生导师, 研究方向: 发动机工作过程及排放控制。镇江 江苏大学汽车与交通工程学院, 212013。Email: qc001@ujs.edu.cn

*通信作者: 雷利利 (1982-), 女, 河南鲁山人, 博士, 研究方向: 发动机工作过程及排放控制。镇江 江苏大学汽车与交通工程学院, 212013。

Email: yutian820817@126.com

氨溶液把水溶液的 pH 值调到 8 左右,在室温下搅拌 20~24 h。然后在 60~80℃时,利用真空旋转蒸发仪除去多余的水,直到变成黏性液体;在室温下,把陶瓷载体浸渍在溶胶中 30 min。取出放入 80℃的烤箱烘烤 60 min,然后 300℃热处理 60 min。最后在 700℃下焙烧 6 h,制得所需 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 纳米催化剂^[25]。利用 X 射线衍射仪(x-ray diffraction, XRD)对催化剂进行性能表征。

1.2 NTP 试验装置

基于介质阻挡放电的 NTP 发生器如图 1 所示。发生器的内电极为铁棒,外电极为铜丝,阻挡介质为石英玻璃。为了增加废气的处理量,采用多根发生器并联的结构。

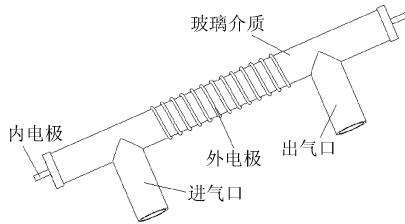


图 1 单个 NTP 发生器结构
Fig.1 Structure of single NTP reactor

基于 Q-V Lissajous 图形法放电电路如图 2 所示。NTP 发生器的控制系统由等离子体电源和数字存储示波器(Tek 3034C)组成。利用 NTP 电源改变放电频率,分压电容 C_1 与分压电容 C_2 之比为 1:1000,利用采样电容 C_M 获得电流信号,通过 Tek3034C 监测电压-电流信号,获得 Q-V Lissajous 图形。通过求取 Q-V Lissajous 平行四边形的面积 S 及其顶点坐标值以计算放电功率 P ,计算公式如式(1)所示。利用式(2)计算 NTP 放电的能量密度 E_p 。试验温度为 26℃,压强为 1.0×10^5 Pa。

$$P = f C_M k_x k_y k S \quad (1)$$

$$E_p = P/Q \quad (2)$$

式中, f 为频率, Hz; C_M 为电容, μF ; k_x 为示波器 x 轴灵敏度, V/div; k_y 为示波器 y 轴灵敏度, V/div; k 为分压器之比; Q 为体积流量, L/min; P 为放电功率, W; S 为 Q-V Lissajous 图形面积。

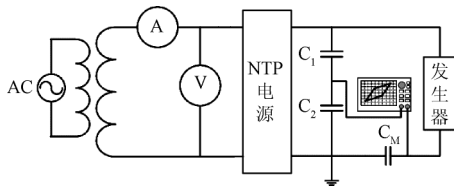


图 2 DBD 放电电路图
Fig.2 Circuit diagram of DBD discharge

1.3 试验方法

柴油机型号为 CF186F,额定功率为 6.5 kW,额定转速为 3 600 r/min,排量为 0.406 L。为了保证 NTP 发生器工作的稳定性,试验选定发动机的转速为 2 800 r/min、负荷为对应最大扭矩的 50%。排气温度的控制系统由管式

加热炉和温控仪组成,排气温度变化范围为 200~350℃。试验过程中保持柴油机工况不变,调节 NTP 放电频率分别为 12.5, 13.0, 14.0 kHz,对应工作电压变化范围为 8~14.0 kV。选用 Testo 350 废气分析仪和 AVL 4000 不透光烟度计对排气进行实时检测,比较分析 NTP 和 NPAC 作用下 NOx 的转化规律。台架试验系统如图 3 所示。

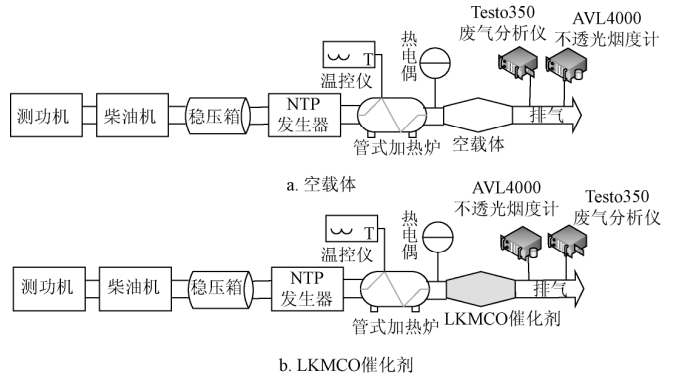


图 3 台架试验示意图
Fig.3 Schematic of bench test

2 试验结果分析

2.1 LKMCO 催化剂 XRD 表征

图 4 为 LKMCO 的 XRD 图。通过与 XRD 谱库中的标准谱图(PDF 卡号: 50-0209)对比,可见在 XRD 谱图上出现了典型的特征衍射峰,且没有杂相生成。

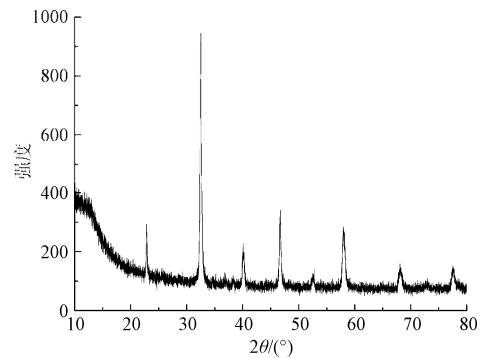


图 4 LKMCO 催化剂的 XRD 谱图
Fig.4 X-ray diffraction pattern of LKMCO catalyst

由 XRD 分析结果,通过谢乐公式,可以计算出催化剂样品的平均粒径,如式(3)所示,计算结果如表 1 所示。

表 1 催化剂样品的粒径

Table 1 Diameter of catalyst sample

晶面	衍射角/(°)	衍射峰半高宽/(°)	粒径/nm
1	22.9	0.347	23.111
2	32.59	0.448	18.278
3	40.175	0.565	14.812
4	40.472	0.747	11.214
5	46.924	0.422	20.302
6	57.907	0.396	22.680
7	58.243	0.59	15.248
8	58.588	0.78	11.553
9	68.045	0.776	12.218
10	77.896	0.763	13.242

由表 1 可计算出，催化剂样品的平均粒径为 16.27 nm，表明制备的催化剂为纳米催化剂。

$$d = 0.89 \times \lambda / (\beta \times \cos\theta) \quad (3)$$

式中， d 为引起该衍射晶面法线方向上的晶粒尺寸，nm； λ 为辐射靶的波长，nm； β 为衍射峰半高宽，(°)； θ 为衍射角，(°)。

2.2 SED 对转化 NO_x 的影响

图 5 给出了不同频率工作时，排气中 O₂ 浓度随 SED 的变化关系。由图 5 可见，NTP 发生器在不同放电频率工作时，O₂ 浓度与原机相比明显降低，降幅最高为 5.17%。这是因为在 NTP 发生器工作时，气相反应区内产生大量的高能电子，它们与 O₂ 分子撞击，使得 O-O 键打开，转化为亚稳态活性物种 O 基，O 基又会和 O₂ 分子结合生成臭氧 O₃。随着能量密度的增加，O₂ 浓度变化不大。

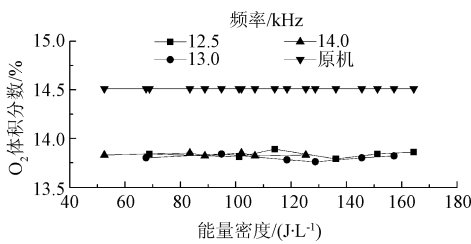
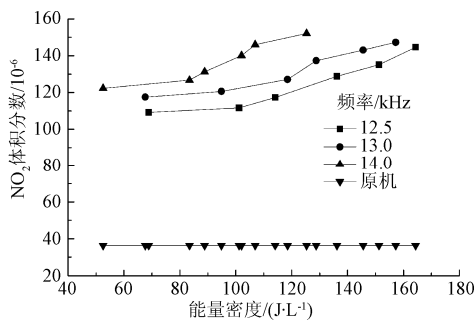
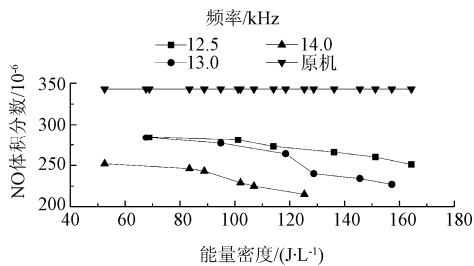


图 5 氧气 O₂ 浓度随能量密度的变化
Fig.5 Variation of O₂ concentration with SED

图 6a 和图 6b 分别给出了不同频率工作时，NO₂ 和 NO 浓度随 SED 的变化关系。由图 6a 和图 6b 可见，在 NTP 作用下，NO₂ 浓度与原机相比大幅提高，NO 浓度降低。这是因为 NTP 发生器放电过程中产生的活性基体(如 O 基、O₃ 和 HO₂ 等)具有极高的氧化性，NO 在活性基体的氧化作用下转化为 NO₂。当能量密度增加时，NO₂



a. NO₂



b. NO

注：温度为 200℃

图 6 NO₂ 和 NO 浓度随 SED 的变化

Fig.6 Variation of NO₂ and NO concentration with SED

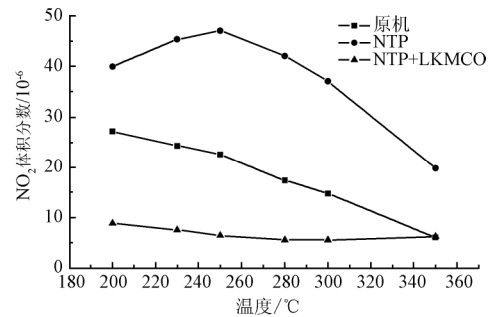
浓度增加，NO 浓度降低。这是因为随着能量密度的提高，单位气体获得的放电能量增加，促进了 NO 向 NO₂ 的转换。在频率为 14.0 kHz 条件下，能量密度大于 80J/L 时，NO₂ 和 NO 浓度开始转化。因为提高 NTP 发生器的放电频率，使得 NTP 发生器的能量密度增加，使得放电过程中生成的高能电子和活性基体数量增多，且反应区内的温度升高，单位体积内这些活性基体与 NO 分子碰撞几率增大，有利于增强 NO 与活性基体之间的化学反应，从而提高 NO 转化率。

2.3 温度对转化 NO_x 的影响

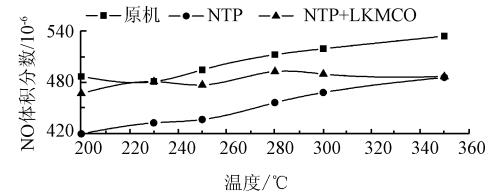
图 7 给出了柴油机 NO₂、NO 以及 NO_x 浓度随温度的变化关系。由图 7a 可见，与原机相比，NTP 作用下 NO₂ 浓度大幅度升高，整体呈先升高后降低趋势，在温度为 250℃ 时，NO₂ 浓度达到最高。NPAC 作用下，NO₂ 浓度显著降低。

由图 7b 可见，NTP 作用下 NO 浓度最低，NPAC 次之，原机状态下最高。在 NTP 作用下，NO 浓度随着温度的升高而增加，这是因为 NTP 发生器放电过程中产生的活性基体(如 O 基、O₃ 和 HO₂ 等)具有极高的氧化性。NO 在活性基体的氧化反应作用下会转化为 NO₂。

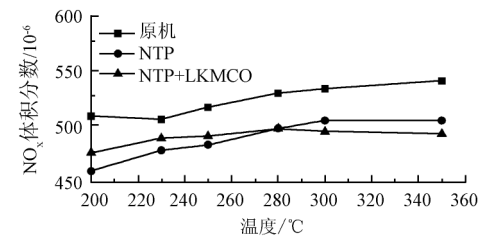
由图 7c 可见，与原机相比，NPAC 作用下 NO_x 浓度得以降低。当温度在 200~280℃ 范围内变化时，NPAC 作用下 NO_x 浓度高于 NTP 作用，当温度在 280~350℃ 范



a. NO₂



b. NO



c. NO_x

注：放电频率为 14.0 kHz；NTP 能量密度为 71.5 J·L⁻¹。

图 7 NO₂、NO 和 NO_x 浓度随温度的变化

Fig.7 Variation of NO₂、NO and NO_x concentration with temperature

围内变化时, NPAC 处理 NO_x 效果要好于 NTP 技术, 主要原因是 LKMCO 催化剂在该温度范围内发挥活性, 促进了 NO_x 还原反应的发生, 从而提高了 NO_x 的转化效率。

3 结 论

1) 与原机相比, NTP 激发产生的活性基团会促使 NO 氧化转化为 NO_2 ; 提高 NTP 放电频率, 可以有效增加放电区域内的能量密度, 从而提高 NO 的转化率。

2) 与原机相比, 在 NTP 不同放电频率作用下, O_2 体积分数得以明显降低, NO 浓度降低, NO_2 浓度升高; 在频率为 14.0 kHz 时, 当能量密度高于 80J/L 时, NO 和 NO_2 开始相互转化。

3) 通过比较分析温度对 NO、 NO_2 和 NO_x 浓度影响的试验结果可知, 与单独 NTP 技术作用相比, 当温度高于 280℃ 时, NTP 协同 LKMCO 催化剂处理后 NO_x 转化率较高。

[参 考 文 献]

- [1] 辛喆, 王顺喜, 张寅, 等. Urea-SCR 催化器压力损失及其对柴油机性能的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(8): 169—173.
Xin Zhe, Wang Shunxi, Zhang Yin, et al. Pressure loss of urea-SCR converter and its influence on diesel engine performance[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2011, 27(8): 169—173. (in Chinese with English abstract)
- [2] 邱春天, 林涛, 张秋林, 等. 改性 $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$ 基整体式催化剂上 NH_3 选择性催化还原 NO[J]. 催化学报, 2011, 32(7): 1227—1233.
Qiu Chuntian, Lin Tao, Zhang Qiulin, et al. Selective catalytic reduction of NO with NH_3 on modified $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$ monolithic catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(7): 1227—1233. (in Chinese with English abstract)
- [3] 李雪辉, 李华, 高翔, 等. 共沉淀法制备 Cr-Mn 复合氧化物及其低温催化还原 NO_x 性能[J]. 催化学报, 2011, 32(3): 477—482.
Li Xuehui, Li Hua, Gao Xiang, et al. Preparation of Cr-Mn Mixed Oxide by Coprecipitation and Its Performance for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(3): 477—482. (in Chinese with English abstract)
- [4] Roy S, Hegde M S, Madras G. Catalysis for NO_x abatement[J]. Applied Energy, 2009, 86(11): 2283—2297.
- [5] 徐青, 郑章靖, 凌长明, 等. 低温选择性催化还原脱除 NO_x 的催化剂的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(6): 81—85.
Xu Qing, Zheng Zhangjing, Ling Changming, et al. Research progress of catalyst for selective catalytic reduction of NO_x at low temperature [J]. Environmental Pollution and Control, 2011, 33(6): 81—85. (in Chinese with English abstract)
- [6] 晏萍, 罗建中, 陈志航, 等. 中低温条件下选择性催化 NO_x 还原的研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(8): 1733—1737.
Ya Ping, Luo Jianzhong, Chen Zhihang, et al. Research progress of selective catalytic reduction of NO_x at medium-low temperature[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(8): 1733—1737. (in Chinese with English abstract)
- [7] 苏清发, 刘亚敏, 陈杰, 等. 低温等离子体诱导低碳烃选择性催化还原 NO_x 研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28(8): 1449—1455.
Su Qingfa, Liu Yamin, Chen Jie, et al. Research advance in non-thermal plasma induced selective catalytic reduction NO_x with low hydrocarbon compounds[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 28(8): 1449—1455. (in Chinese with English abstract)
- [8] Niu Jinhai, Yang Xuefeng, Zhu Aimin. Plasma-assisted selective catalytic reduction of NO_x by C_2H_2 over Co-HZSM-5 catalyst[J]. Catalysis Communications, 2006, 7(5): 297—301.
- [9] McAdams R, Beech P, Shawcross J T. Low Temperature Plasma Assisted Catalytic Reduction of NO_x in Simulated Marine Diesel Exhaust [J]. Plasma Chem Plasma Process, 2008, 28(2): 159—171.
- [10] Li Junhua, Goh W H, Yan Xuechang. Non-thermal plasma-assisted catalytic NO_x storage over Pt/Ba/ Al_2O_3 at low temperatures [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 90(3/4): 360—367.
- [11] Lee Y H, Chung J W, Choi Y R. NO_x removal characteristics in plasma plus catalyst hybrid process[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2004, 24(2): 137—154.
- [12] Niu J H, Yang X F, Zhu A M. Plasma-assisted selective catalytic reduction of NO_x by C_2H_2 over Co-HZSM-5 catalyst [J]. Catalysis Communications, 2006, 7(5): 297—301.
- [13] 王攀, 蔡忆昔, 王军, 等. 基于低温等离子体辅助催化技术的柴油机有害排放试验研究[J]. 农业机械学报, 2010, 41(9): 15—18.
Wang Pan, Cai Yixi, Wang Jun, et al. Experiment study on harmful emissions of diesel engine with non-thermal plasma assisted catalyst technology[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(9): 15—18.
- [14] Wang Pan, Cai Yixi, Zhang Lefu. Physical and chemical characteristic of particulate matter from biodiesel exhaust emission using non-thermal plasma technology[J]. Energy and Fuels, 2010, 24(5): 3195—3198.
- [15] 陈波, 吴宇煌, 杨学昌, 等. NTP 提升 NSR 催化剂储存性能的实验研究[J]. 高电压技术, 2008, 34(10): 2145—2149.
Chen Bo, Wu Yuhuang, Yang Xuechang, et al. Experimental study on the storage capability of NSR catalyst improved by nonthermal plasma[J]. High Voltage Engineering, 2008, 34(10): 2145—2149. (in Chinese with English abstract)
- [16] John H. Plasma-catalysis for diesel exhaust treatment: current state of the art[C]//SAE Paper 010185, 2001.
- [17] Chae J O, Hwang J W, et al. Reduction of the particulate and nitric oxide from the diesel engine using a plasma chemical hybrid[J]. Physics of Plasmas, 2001, 8(4): 1403—1410.
- [18] Jōgi I, Bichevin V, Laan M, et al. Removal of NO by simultaneous action of dielectric-barrier discharge and TiO_2 photocatalyst[J]. Plasma Chem. Plasma Process, 2009, 29: 205—215.
- [19] Subrahmanyam C, Renken A, Minsker L K. Catalytic abatement

- of volatile organic compounds assisted by non-thermal plasma Part II. Optimized catalytic electrode and operating conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 65(1/2): 157–162.
- [20] Li J H, Ke R, Li W, et al. A comparison study on non-thermal plasma-assisted catalytic reduction of NO by C₃H₆ at low temperatures between Ag/USY and Ag/Al₂O₃ catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2007(3/4), 126: 272–278.
- [21] Song C L, Bin F, Tao Z M. Simultaneous removals of NO_x, HC and PM from diesel exhaust emissions by dielectric barrier discharges[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 166(1): 523–530.
- [22] 裴梅香, 林赫, 上官文峰, 等. 等离子体在同时去除 NO_x 和碳烟催化反应中的作用[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(3): 255–260.
- Pei Meixiang, Lin He, Shangguan Wenfeng, et al. The effects of plasma on simultaneously catalytic removal of NO_x and soot[J]. *Acta Physico-chimica sinica*, 2005, 21(3): 255–260.
- (in Chinese with English abstract)
- [23] 张琳, 蔡忆昔, 王攀, 等. 能量密度对低温等离子体辅助催化转化柴油机颗粒物和 NO_x 的影响[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(11): 116–119.
- Zhang Lin, Cai Yixi, Wang Pan, et al. Effect of energy density on removal of particulate matter and NO_x emissions from diesel engine[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2011, 27(11): 116–119. (in Chinese with English abstract)
- [24] Cai Yixi, Lei Lili, Wang Pan. The Effect of specific input energy on promotion of NO-NO₂ of diesel engine with non-thermal plasma technology[J]. *Advanced materials Research*, 2011, 3(204/210): 955–959.
- [25] Li Lei, Shen Xiangqian, Wang Pan, et al. Soot capture and combustion for perovskite La-Mn-O based catalysts coated on honeycomb ceramic in practical diesel exhaust[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(22): 9519–9524.

NO_x conversion of diesel engine with non-thermal plasma assisted nano-catalyst

Cai Yixi, Lei Lili^{*}, Wang Pan, Zheng Rongyao, Yan Yazhou

(School of Automotive and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: A non-thermal plasma assisted catalyst (NPAC) reactor was designed, and La_{0.8}K_{0.2}Mn_{0.5}Co_{0.5}O₃ nano-catalyst was prepared by the means of citrate-gel method. The bench test was carried out to investigate the effects of NTP special energy density and temperature on NO_x reduction with NPAC system. Results showed that the concentration of O₂ was reduced significantly compared with the reference test under different frequencies of NTP discharge, and the maximum reduction was to 5.17%. The concentration of NO₂ was increased and the concentration of NO was reduced with the increase of NTP specific energy density. NO₂ and NO began to transform when the specific energy density exceeded 80J/L under the frequency of 14.0 kHz. The catalytic activity of La_{0.8}K_{0.2}Mn_{0.5}Co_{0.5}O₃ catalyst began to appear in the temperature range of 280-350°C, and the concentration of NO_x was reduced effectively under the treatment of NPAC system.

Key words: diesel engine, exhaust gases, experiments, non-thermal plasma, bench test, nano-catalyst