

DOI:10.3969/j.issn.1000-1298.2010.09.003

基于低温等离子体辅助催化技术的柴油机排放试验*

王攀 蔡忆昔 王军 李小花

(江苏大学汽车与交通工程学院, 镇江 212013)

【摘要】 基于介质阻挡放电理论,设计了低温等离子体发生器,协同 $\text{Na}-\text{R}_h/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载型催化剂建立了低温等离子体辅助催化(NPAC)系统。通过台架试验研究了在 NPAC 技术作用下,柴油机有害排放的变化规律。研究表明:在 NPAC 技术作用下,柴油机碳烟颗粒排放有效降低,最高转化效率接近 58%; NO_x 排放总量明显降低,在中低负荷时,转速 3 600 r/min 对应的 NO_x 转化率比较高,最高达 81.5%;在高负荷时,转速 2 000 r/min 对应的 NO_x 转化率较高。

关键词: 柴油机 低温等离子体 催化剂 台架试验

中图分类号: TK421.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2010)09-0014-04

Experiment on Harmful Emissions of Diesel Engine with Non-thermal Plasma Assisted Catalyst Technology

Wang Pan Cai Yixi Wang Jun Li Xiaohua

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

Abstract

A non-thermal plasma reactor was designed based upon dielectric barrier discharge theory. The non-thermal plasma assisted catalyst system was established with a $\text{Na}-\text{R}_h/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst system. The experiment was carried out and the reduction of diesel engine harmful emissions had been investigated with NPAC technology. Results showed that the particulate matter was reduced effectively and the maximum of soot removal efficiency was around 58%. The NO_x emission was decreased remarkably by NPAC system. Under the low load conditions, the speed of 3 600 r/min was corresponding to higher NO_x conversion, and the maximum conversion was around 81.5%. Under the high load condition, the speed of 2 000 r/min showed higher NO_x conversion.

Key words Diesel engine, Non-thermal plasma, Catalyst, Bench test

引言

对于柴油机而言,单纯依靠机内净化措施并不能满足未来的排放标准。因而对尚未排出的废气进行有效处理,采取机外后处理技术显得很有必要^[1-3]。近年来,低温等离子体(non-thermal plasma,简称 NTP)技术在柴油机排气后处理领域得到了广泛的研究,该技术具有操作方便、转化效率高、无二次污染等优点^[4-9]。研究发现,将 NTP 技

术与催化技术相结合(non-thermal plasma assisted catalyst,简称 NPAC),不仅可以提高催化剂对转化 NO_x 的化学反应活性,而且可以降低低温等离子体的能耗,实现对柴油机污染物排放的有效控制。其中,影响 NPAC 技术的重要因素是催化剂的活性,选用具有较高活性的催化剂可以提高 NO_x 的转化效率^[10-12]。目前,很多专家和学者进行了 NTP 技术处理柴油机排气的模拟试验研究,取得了一定的成果。但是对于 NPAC 技术处理柴油机有害排放的台架试

收稿日期: 2009-11-30 修回日期: 2010-02-03

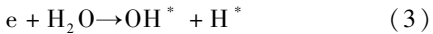
* 国家自然科学基金资助项目(50776041)、江苏省自然科学基金资助项目(BK2008225)和江苏大学基金资助项目(10JDC054)

作者简介: 王攀,讲师,博士,主要从事发动机工作过程及排放控制研究, E-mail: wangpan176@163.com

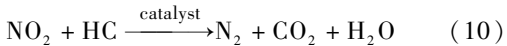
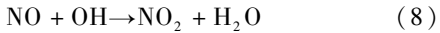
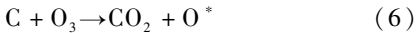
验研究还不深入。为此,本文基于介质阻挡放电理论,自行设计 NTP 发生器,利用 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂作为载体,通过等体积溶液浸渍法制备一种 $\text{Na}-\text{R}_h/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载型催化剂。将 NTP 发生器和催化系统相结合建立 NPAC 系统。通过发动机台架试验研究,探讨 NPAC 技术对柴油机有害排放的作用规律。

1 NPAC 转化 NO_x 和 PM 的机理

NTP 在放电过程中会激发产生大量的高能电子,这些高能电子可以打断多种气体的化学键,从而在等离子体气相反应区内产生大量的不饱和键,这些不饱和键在空气中被氧化形成活性基体,其代表性的反应如下



当柴油机废气进入 NTP 气相反应区时,PM 中主要成分 C 在氧化性活性基体作用下生成 CO 和 CO_2 ,NO 转化为 NO_2 ,HC 氧化生成 HC^* ;随后在催化剂的作用下, NO_2 被还原为 N_2 ,HC 被转化为 CO_2 和 H_2O ,主要反应如下



式中 e ——高能电子 O^* ——O 基
 OH^* ——OH 基 HC^* ——HC 的中间产物

2 台架试验系统及方法

2.1 NPAC 装置

试验用 NTP 发生器由圆柱形石英玻璃管(内径 8 mm,外径 11 mm)、不锈钢内电极(直径 2 mm)、黄铜薄片外电极组成,有效放电长度为 150 mm。NTP 发生器结构如图 1a 所示。 $\text{Na}-\text{R}_h/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂通过等体积溶液浸渍法制取,其中 R_h 质量分数为 0.15%,Na 负载量为 5.0%。催化系统装置如图 1b 所示。

2.2 试验布置及方法

NTP 发生器的控制系统由等离子体电源和数字存储示波器(Tektronix TDS 2024)组成。NTP 发生器的输入电压为 80 V,放电频率 13 kHz。利用 X 射线衍射仪(XRD)对制备催化剂进行性能表征,XRD

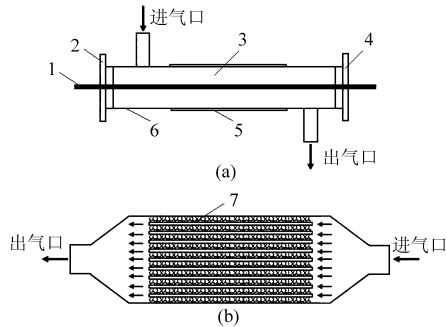


图 1 NPAC 系统示意图

Fig.1 Scheme of the NPAC system

1. 高压极 2,4. 绝缘体 3. 有效放电区域 5. 低压极 6. 石英管 7. 催化剂

型号为 D/max2500PC,CuK α 靶,功率 18 kW,光源波长 $\lambda = 1.541\ 87\ \text{nm}$,扫描速度 $4\ (^{\circ})/\text{min}$,步宽 0.02° ,扫描范围: $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。选用 Horiba 废气分析仪和 AVL 微粒采集系统进行排气测试分析,台架试验系统如图 2 所示。

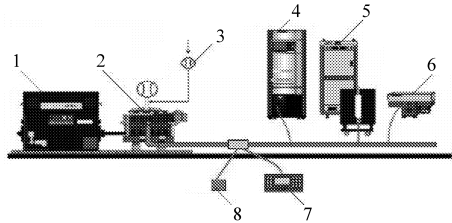


图 2 台架试验图

Fig.2 Scheme of test bench

1. 台架测控系统 2. 柴油机 3. 流量计 4. 气体分析仪 5. 微粒采集系统 6. 烟度计 7. 示波器 8. NTP 电源

试验过程中,从排气管中引出一个支路,进行分流采样,利用 NPAC 系统直接对排气进行处理。试验选取标定转速 3 600 r/min 和 2 000 r/min 工况,负荷分别为对应最大扭矩的 10%、25%、50%、75% 和 100%。排气中 PM 的浓度通过改变发动机负荷来调整, NO_x 和碳烟的转化率为

$$\eta = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1} \tag{11}$$

式中 η ——转化率
 η_1 ——NTP 处理前体积分数
 η_2 ——NTP 处理后体积分数

3 试验结果及分析

3.1 催化剂 XRD 表征

$\text{Na}-\text{R}_h/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱图如图 3 所示。由图 3 可见,检测到活性组分 R_h 的衍射峰不明显,表明 R_h 在催化剂表面的分散性比较好,可以初步断定 Na 组分的添加使得 R_h 在催化剂载体 Al_2O_3 表面的分布变得分散,从而削弱了 R_h 与 Al_2O_3 间的

相互作用。通过 Na 粒子的细化作用使得 R_h 晶粒的聚集程度减弱,从而引起 X 射线衍射峰宽发生变化,晶粒越小,衍射峰半峰宽越宽^[6,13]。催化剂活性成分 R_h 的均匀分布及晶粒的结构完整,可以加强催化剂的活性和选择性,从而提高对柴油机有害排放的催化转化能力。此外,Na 组分的添加也在一定程度上减少了试验所需贵金属 R_h 的用量,降低了催化剂制备的经济成本。

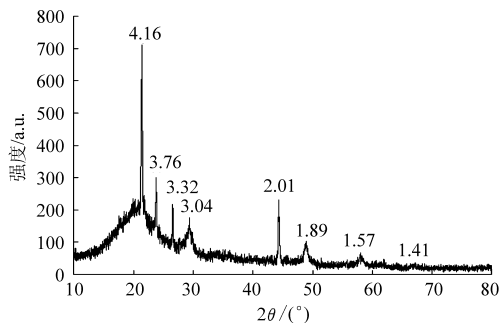


图3 Na- $R_h/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂的 XRD 谱

Fig.3 XRD pattern of Na- $R_h/\gamma-Al_2O_3$ catalyst

3.2 NPAC 对碳烟的作用规律

NPAC 技术作用下,碳烟排放随负荷的变化规律如图 4 所示。由图 4 可见,碳烟排放随负荷的增加而增大,原因是转速不变时,柴油机每循环的进气

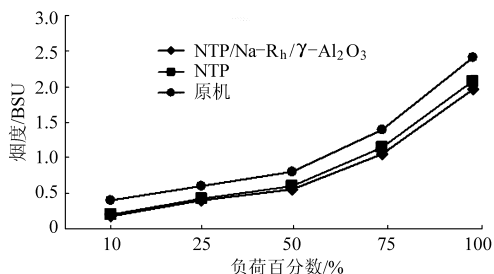


图4 NPAC 作用下碳烟排放随负荷变化

Fig.4 Relations between smoke emissions and engine load with NPAC

量基本不变,负荷的调节靠改变循环喷油量来实现,循环喷油量随负荷的增加而增加,而过量空气系数随负荷的增加而减少。在高负荷时,气缸内的局部“高温缺氧”现象比较严重,因此碳烟的生成量比较高;在 NTP 作用下,等离子体气相反应区内会激发产生大量的强氧化性活性基体(如 O 基和 O_3),可以与碳烟发生氧化反应将其转化生成 CO 或 CO_2 ,从而降低了碳烟排放。图 5 给出了 NPAC 技术作用下,碳烟转化率随柴油机负荷的变化规律。由图 5 可见,在 NTP 协同催化系统的作用下,碳烟转化率比较高,最高接近 58%。然而,随着碳烟排放的增加,碳烟的转化率呈降低趋势。这是因为随着碳烟浓度的增加,单位时间内通过 NTP 发生器内的碳烟总量增多,使得单位体积内碳烟获得的相对荷电量

减少,从而减弱了与活性基体的化学反应效果。此外,由于电极表面会吸附较多的颗粒形成颗粒层,积聚的颗粒层将消耗部分 NTP 能量,从而使得产生的活性基体数量减少,这对碳烟的转化产生不利影响。在高转速工况下,碳烟的转化率降低,主要原因是气体流速较快,在 NTP 气相反应区内的滞留时间较短,部分碳烟未能与活性基体完全反应便被排出,这在一定程度上影响了碳烟的转化。

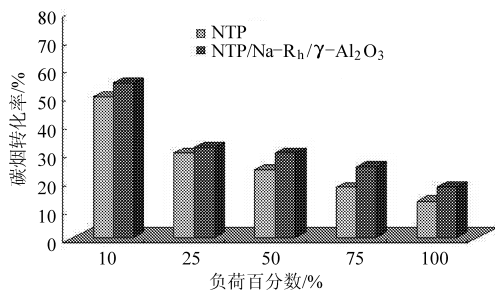


图5 NPAC 作用下碳烟转化率随负荷变化

Fig.5 Relations between the rate of smoke conversion and engine load with NPAC

3.3 NPAC 对 NO_x 的作用规律

NPAC 技术作用下,柴油机 NO_x 排放及转化率随负荷的变化规律分别如图 6 和图 7 所示。由图 6 可见,NTP 辅助催化作用下, NO_x 排放量明显降低。

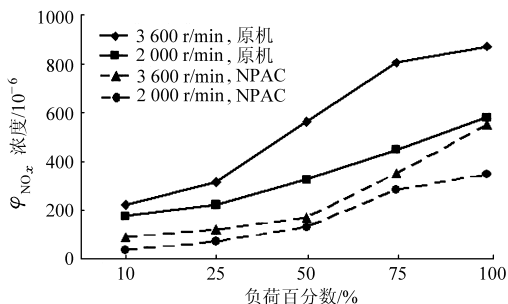


图6 NO_x 排放量随负荷变化关系

Fig.6 Relations between NO_x emission concentration and engine load

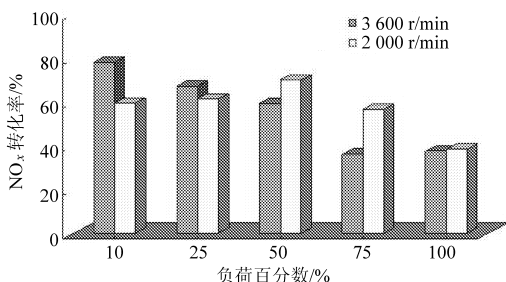


图7 NO_x 转化率随负荷变化关系

Fig.7 Relations between the rate of NO_x conversion and engine load

根据 NPAC 转化 NO_x 和 PM 的机理可知,在等离子体作用下,NO 与激发产生的 O 基、OH 基和 O_3 等活性物种发生氧化反应生成 NO_2 ,还有部分 NO 处于

亚稳定活性状态;随后 NO_2 在 $\text{Na}-\text{R}_h/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂作用下选择还原生成 N_2 。柴油机排气组分随着负荷的变化而各不相同,由此产生活性物种的差异及组分间的相互影响使得 NPAC 作用后的 NO_x 排放量变化规律不同。

由图 7 可见,在低于 50% 负荷时,3 600 r/min 转速对应的 NO_x 转化率比较高,最高达 81.5%;高于 50% 负荷时,2 000 r/min 转速对应的 NO_x 转化率较高。在 NPAC 技术作用下, NO_x 转化率受 NTP 内活性组分、气体的滞留时间和催化剂的活性温度影响较大。 $\text{Na}-\text{R}_h/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 NO_x 有较强的分解能力,但其活性温度较高,在中低负荷时,由于 3 600 r/min 转速对应的排气温度较高,这有利于提高 $\text{Na}-\text{R}_h/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性,从而将 NO_x 选择还原。此外,由于 NO_x 排放量较低,单位体积内 NO_x 气体获得的活性组分较多,可以充分对 NO_x 进行还原,因而 3 600 r/min 转速对应的 NO_x 转化率较

高;在中高负荷时,2 000 r/min 转速对应的排气流量较小,因此气体组分在 NTP 气相反应区内有较长的滞留时间,这有利于 NO_x 在催化剂作用下与活性基体充分进行还原,在一定程度上提高了 NO_x 的转化率。

4 结论

(1) R_h 组分在 $\text{Na}-\text{R}_h/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面呈高度均匀分散状态。

(2) 柴油机颗粒浓度的增加,使得电极表面吸附的颗粒逐渐增多,这会消耗部分 NTP 产生的能量,对碳烟的氧化会产生不利影响。

(3) 在 3 600 r/min 转速工况下,排气温度比较高,这有利于 $\text{Na}-\text{R}_h/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂发挥其催化活性,从而产生较高的 NO_x 转化率;2 000 r/min 转速工况下排气在 NTP 气相反应区内的滞留时间较长,有利于提高 NO_x 的转化率。

参 考 文 献

- 蔡忆昔,赵卫东,李小花. 低温等离子体降低柴油机颗粒物排放的试验[J]. 农业机械学报,2008,39(2):1~5.
Cai Yixi, Zhao Weidong, Li Xiaohua. Experimental study on non-thermal plasma aftertreatment of particulates matter in diesel engine exhaust [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2008, 39(2): 1~5. (in Chinese)
- 聂勇,汪晶毅,钟侃. 等离子体辅助催化还原 NO_x 系统的优化[J]. 高电压技术,2008,34(2):359~362.
Nie Yong, Wang Jingyi, Zhong Kai. Optimization for plasma-facilitated catalytic reduction of NO_x [J]. High Voltage Engineering, 2008, 34(2): 359~362. (in Chinese)
- Herling D, Smith M, Baskaran S. Application of non-thermal plasma assisted catalyst technology for diesel emission reduction device[C]. SAE Paper 2000-01-3088, 2000.
- Young S M, Ravi V, Ho-chul K, et al. Abatement of nitrogen oxides in a catalytic reactor enhanced by nonthermal plasma discharge [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2003, 31(1): 157~165.
- 马涛,王睿. NO_x 的催化分解研究[J]. 化学进展,2008(6):798~809.
Ma Tao, Wang Rui. Catalytic decomposition of NO_x [J]. Progress in Chemistry, 2008(6): 798~809. (in Chinese)
- 陈光文,李淑莲,袁权. 钾助剂对 $\text{R}_h/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化富氢条件下 CO 选择氧化反应性能的影响[J]. 催化学报,2005,26(9): 809~814.
Chen Guangwen, Li Shulian, Yuan Quan. Effect of potassium promoter on reaction performance of $\text{R}_h/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for CO selective oxidation in H_2 -rich streams [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2005, 26(9): 809~814. (in Chinese)
- Miessner H, Francke K P, Rudolph R. Plasma-enhanced HC-SCR of NO_x in the presence of excess oxygen [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 36(1): 53~62.
- Tonkyn R G, Barlowa S E, Hoard J W. Reduction of NO_x in synthetic diesel exhaust via two-step plasma-catalysis treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 40(3): 207~217.
- Subrahmanyam C, Renken A, Minsker L K. Novel catalytic non-thermal plasma reactor for the abatement of VOCs [J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 134(1~3): 78~83.
- Lazaroiu G, Zissulescu E, Sanduc M, et al. Electron beam non-thermal plasma hybrid system for reduction of NO_x and SO_x emissions from power plants [J]. Energy, 2007, 32(12): 2 412~2 419.
- Magne L, Pasquiers S. LIF spectroscopy applied to the study of non-thermal plasmas for atmospheric pollutant abatement [J]. Comptes Rendus Physique, 2005, 6(8): 908~917.
- 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.
- 姜绍通,蔡静,潘丽军. 生物柴油的 K_2CO_3 负载水滑石催化制备工艺[J]. 农业机械学报,2009,40(4):102~106.
Jiang Shaotong, Cai Jing, Pan Lijun. Preparation technology of biodiesel using K_2CO_3 loaded hydrotalcite catalyst [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(4): 102~106. (in Chinese)