

DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.09.003

La₂Cu_{1-x}Fe_xO₄催化去除柴油机NO_x和PM排放台架试验*

陈朝辉^{1,2} 李志军¹ 高立波¹ 焦鹏昊¹ 张文斐¹ 刘磊¹

(1. 天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室, 天津 300072; 2. 昆明理工大学城市学院, 昆明 650051)

【摘要】 为采取后处理技术同时去除柴油机的NO_x和PM排放,采用溶胶凝胶法制备了La₂Cu_{1-x}Fe_xO₄系列催化剂,运用XRD、NO-TPD及H₂-TPR对样品进行表征,并对催化剂进行模拟活性评价,结果表明La₂Cu_{0.7}Fe_{0.3}O₄具有同时去除PM-NO的反应活性。将La₂Cu_{0.7}Fe_{0.3}O₄制备成催化器进行发动机稳态工况的台架试验,并采取后喷的燃油喷射方式,表明制备的催化剂在发动机高速高负荷工况时能去除NO_x和氧化再生PM,当主喷与后喷间隔角为70°C时后喷燃油能生成大量具有还原性的HC,提高了对NO_x的转化率。

关键词: 柴油机 类钙钛矿 催化剂 活性 排放 台架试验

中图分类号: TK427 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2012)09-0011-05

Simultaneous Removal of Diesel NO_x and Soot over La₂Cu_{1-x}Fe_xO₄ Perovskite-type Catalysts

Chen Zhaohui^{1,2} Li Zhijun¹ Gao Libo¹ Jiao Penghao¹ Zhang Wenfei¹ Liu Lei¹

(1. State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300072, China

2. City College, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China)

Abstract

A series of La₂Cu_{1-x}Fe_xO₄ catalysts were prepared by sol-gel, the samples were characterized by XRD, NO-TPD and H₂-TPR, temperature-programmed test was used to evaluate the activity of the catalyst. It is found that La₂Cu_{0.7}Fe_{0.3}O₄ has a good PM-NO removal activities. So CDPF was prepared by La₂Cu_{0.7}Fe_{0.3}O₄ for the steady-state condition of the engine bench research, and by adjusting ECU to control fuel injection. When the crank angle between main injection and post injection was 70°C, there was so much HC emission to significantly increase the conversion rate of NO_x.

Key words Diesel, Perovskite-type oxides, Catalysts, Activity, Emission, Bench test

引言

NO_x和颗粒物PM是柴油机排放的主要污染物,且由于缸内燃烧控制NO_x和PM存在矛盾折衷关系,很难将二者同时去除。因此采用柴油机微粒捕集器DPF^[1]和催化剂相结合的后处理技术能够较好地解决这一难题^[2]。

Yoshida^[3]首先提出采用DPF捕集的碳烟微粒与NO_x相互反应,同时去除PM和NO_x的思路。Teraoka等^[4]发现La-K-Mn-O具有较好地将

NO_x还原为N₂和氧化PM的反应活性。Fino等^[5-6]对钙钛矿、尖晶石及金属氧化物催化剂在氧化微粒和去除NO_x的性能方面进行了广泛的对比研究。Zhao等^[7-8]发现在富氧条件下,NO的吸附性能是影响催化剂性能的重要因素。文献[9~11]通过试验证实了将催化剂应用到发动机后处理技术中同时降低碳烟和NO_x的技术路线切实可行。然而,上述文献均采用催化模拟试验的研究方法,故本文在模拟试验的基础上进行发动机台架验证试验。

收稿日期: 2011-12-06 修回日期: 2011-12-15

* 国家自然科学基金资助项目(50776062)和国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2008AA06Z322)

作者简介: 陈朝辉, 博士生, 昆明理工大学讲师, 主要从事内燃机排放及后处理技术研究, E-mail: chen_zhaohui@163.com

1 试验装置和方法

1.1 催化剂的制备和表征

将所需试剂和柠檬酸按照化学计量比配成混合溶液,采用超声波振动将溶液制成溶胶,采用红外灯照射进一步制成凝胶,将凝胶预煅烧 2 h 后在 800℃ 下煅烧 4 h 即可。

采用 D/MAX-2038 X 射线衍射仪分析催化剂的物相结构,辐射源是 Cu 靶,滤波为 Ni,测角仪的转动速度为 4(°)/min,扫描范围为 20°~90°。

在内径为 6 mm 的石英管式反应器中进行 H₂-TPR 试验,通入反应器的是 N₂ 和 H₂ 的混合气,其中 H₂ 的体积分数是 10%,流速为 50 mL/min,升温速率为 10℃/min,测试的最高温度为 960℃。

1.2 催化剂的活性评价

将催化剂、碳烟微粒混合后置于固定床石英管式反应器进行程序升温,通入反应器的气体成分为 10% O₂ + 5% NO + 85% He,流速 50 mL/min。评价催化剂活性的指标是碳烟微粒的燃烧活性参数(起燃温度 T_{ig} 、最大燃烧速率温度 T_{max})及 NO 向 N₂ 的转化率。CO₂ 曲线上作最大斜率切线,与横坐标相交点对应的温度定义为碳烟的起燃温度 T_{ig} ;CO₂ 最大浓度对应的温度为最大燃烧速率温度 T_{max} 。由 $X_{NO} = 200 [N_2] / [NO]_{in}$ 计算 NO 的转化率^[12-13]。 $[N_2]$ 为反应器出口气体的 N₂ 体积百分比, $[NO]_{in}$ 为模拟尾气中 NO 的体积百分比。

1.3 发动机台架试验

根据催化模拟试验数据选择活性较好的催化剂涂敷到 DPF 表面。DPF 规格为 $\Phi 110 \times 160$ (1.6 L),孔密度为 200CPSI。试验样机采用 WP12 高压共轨六缸柴油机,额定功率为 276 kW,额定转速为 2 100 r/min,排量为 11.596 L。将该柴油机改装,以第 6 缸为试验缸,试验缸的排气管单独排气,不与其余各缸交混且在该缸排气管路上安装研制的试验用 CDPF,试验缸的排气流量与所选用的 DPF 载体容积相匹配。发动机台架示意图如图 1 所示。试验采用的工况点基于欧洲稳态标准测试循环(ESC),并根据 ESC 试验中规定的 A、B、C 转速的计算方法计算出本试验测试转速为:1 300 r/min、1 600 r/min、1 900 r/min,负荷分别取以上 3 个转速时最大扭矩的 50%、75%、90%。

1.4 后喷燃油控制策略

通过调节控制燃油喷射的开放式 ECU,在主喷燃油后增加喷油次数,能在燃烧后期向缸内喷入燃油。既可以产生还原排气中 NO_x 所需的碳氢化合物,还能提高排气温度,有利于催化剂中捕集的碳烟

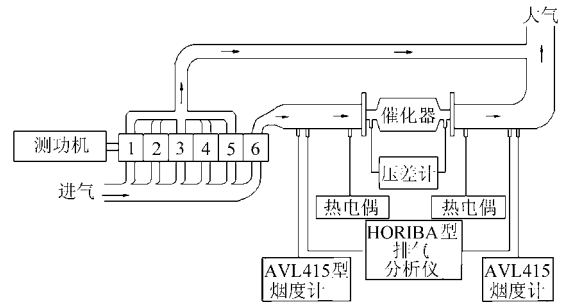


图1 发动机台架试验布置示意图

Fig.1 Schematic of engine bench

微粒的氧化再生^[14]。

2 试验结果与分析

2.1 XRD 结果与分析

La₂Cu_{1-x}Fe_xO₄ (x 为 0.1、0.2、0.3) 的 XRD 衍射谱如图 2 所示。La₂CuFeO₄ 的 B 位进行 Fe 的部分取代后都形成了 A₂BO₄ 的物相结构。

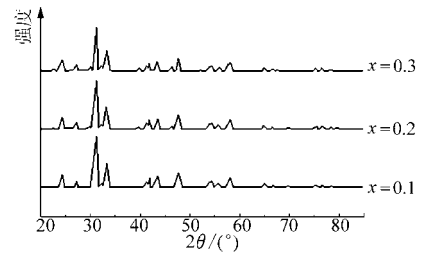


图2 La₂Cu_{1-x}Fe_xO₄ XRD 谱图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of all the catalysts

2.2 H₂-TPR 结果与分析

La₂Cu_{1-x}Fe_xO₄ 的 B 位进行部分取代后均出现了 2 个还原峰(称低温峰为 α 峰,高温峰为 β 峰), α 峰温度范围为 150~460℃, β 峰温度范围为 460~900℃。还原峰温度越低,峰面积越大,催化剂表面晶格氧的移动性就越强^[15]。由图 3 可以看出 B 位进行 Fe 部分取代后, α 峰温度排列顺序为: $\alpha_{0.3} > \alpha_{0.2} > \alpha_{0.1}$, β 峰温度排列顺序为: $\beta_{0.1} = \beta_{0.2} > \beta_{0.3}$,结合峰面积可知当取代量为 0.3 时催化剂表面晶格氧的活性最强。

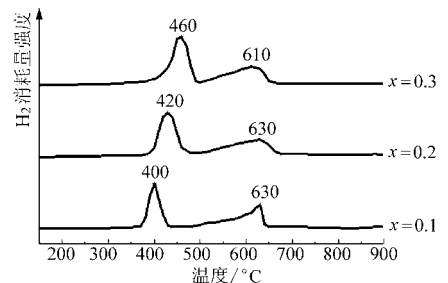


图3 La₂Cu_{1-x}Fe_xO₄ 的 H₂-TPR 图

Fig.3 H₂-TPR curves of all the catalysts

2.3 NO-TPD 结果与分析

图 4 为 La₂Cu_{1-x}Fe_xO₄ 系列催化剂的 NO-TPD

试验结果,表明催化剂表面有两个明显的脱附峰。 Fe 的掺入量从 0.1 增加到 0.3 时,第一脱附峰的温度从 229°C 增加到了 275°C ,说明 $\text{La}_2\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$ ($x=0.3$) 较 $\text{La}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ ($x=0.1$) 更有利于 NO 在催化剂表面的吸脱附。由于两个脱附峰的温度都

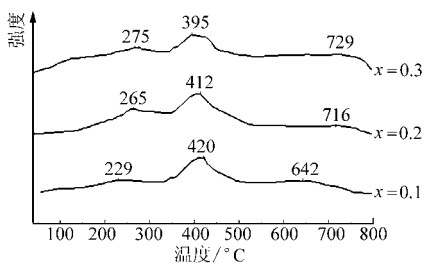


图 4 $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 的 NO -TPD 图

Fig. 4 NO -TPD curves of all the catalysts

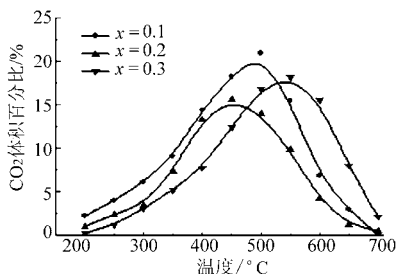
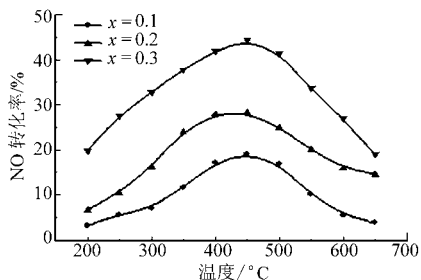


图 5 $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 对 NO 的转换率及 PM 氧化成 CO_2 体积百分比随温度的变化曲线

Fig. 5 Conversion of NO to N_2 and concentration of PM oxidation to CO_2 curve with temperature

表 1 $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 的性能参数

Tab. 1 Performance parameters of $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$

x	$T_{\text{ig}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	$X_{\text{NO}}/\%$	$S_{\text{CO}_2}/\%$
0.1	250	489	17	21
0.2	280	450	29	17
0.3	350	550	44	19

2.5 台架试验结果

2.5.1 发动机不同工况的催化转化效果

将 $\text{La}_2\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$ 涂敷到 DPF 表面,封装成催化剂 CDPF。将催化剂安装于发动机排气总管的后端,进行发动机稳态工况的台架测试,评估其在实际工作过程中对尾气 NO_x 和 PM 的转化效果。

图 6 是发动机转速分别为 1 300、1 600、

小于 500°C ,结合实际柴油机的排气温度可知 $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 系列催化剂有利于 NO_x 在催化剂表面的吸附。

2.4 催化去除 NO_x 和 PM 的活性评价结果与分析

图 5 为在 $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 作用下程序升温试验测试的 NO 及 CO_2 转化率随温度的变化曲线。 NO 的最大转化率 $x=0.1$ 时最小, $x=0.3$ 时最大。结合表 1(表中 S_{CO_2} 表示 CO_2 转化率)可以看出,当取代量为 0.2 时虽然碳烟的起燃温度较低,仅为 280°C ,但对 NO 的转化率也较低,最大转化率仅为 29%;而当取代量为 0.3 时碳烟的起燃温度 T_{ig} 为 350°C ,比在没有催化剂时的 500°C 降低了 150°C ,所以取代量为 0.3 时具有同时去除碳烟微粒和 NO_x 的较好催化活性。

1 900 r/min,负荷分别为 50%、75%、90% (EGR 阀门关闭)工况对催化去除排放物的影响。由图 6a 可以看出随着发动机转速和负荷的增加,催化剂对 NO_x 的转化表现出逐渐增加的趋势。1 300 r/min 的 50% 负荷工况时由于发动机的排气温度较低, NO_x 的转化率约为 7.6%,微粒的过滤效率则为 82%。1 900 r/min 的 90% 负荷时,排气进入催化剂入口的温度达到 578°C , NO_x 实际转化率为 14.5%。

图 6b 为催化剂的排气背压及入口温度随时间的变化曲线。发动机在 1 600 r/min、50% 负荷工况运行 120 min(碳烟微粒被氧化前发动机运行时间,即图中 0 min 之前的时间,从 0 min 开始发动机运行工况发生改变),当运行到 120 min 时,排气背压由

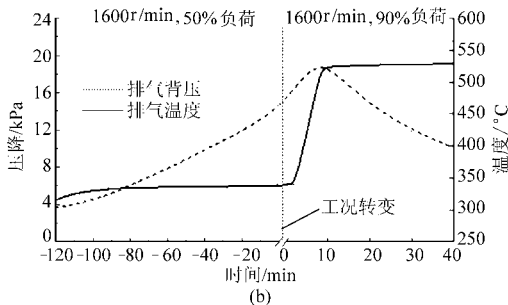
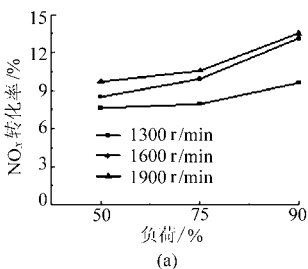


图 6 不同工况对 NO_x 和 PM 的催化转化效果

Fig. 6 Catalytic conversion of NO_x and PM results in different conditions

(a) 催化剂对 NO_x 的转化率 (b) 催化剂压降及入口温度随时间变化曲线

初始的 3.7 kPa 增加到 14 kPa, 由于该工况的排气进入催化器的温度为 340℃, 小于碳烟微粒的起燃温度, 微粒不会被氧化再生, 所以聚集的碳烟微粒增加了排气阻力而引起排气背压的增大。121 min 时调节发动机的运行工况为 1 600 r/min、90% 负荷, 此工况排气温度为 528℃, 由于排气流量和温度的增加, 排气背压增加幅度较大, 134 min 时排气背压增加到约 18 kPa。122 min 时由于碳烟微粒的氧化速率大于被捕集的速率, 碳烟微粒开始被动再生, 发动机运行到 160 min 时压降下降到约 10 kPa。

2.5.2 排气温度对催化去除 NO_x 和 PM 的影响

通过调节发动机 1 600 r/min 的喷油脉宽来改变负荷, 同时在催化器前端的一段排气管内加装电加热器, 从而可以改变进入催化器的排气温度, 并保持排气流量均为 0.046 kg/s。图 7 给出了不同气体温度对 NO_x 转化效率和催化器压降的影响。从图 7a 可以看出, 当气体进入 CDPF 入口温度为 340℃ 时, NO_x 转化率仅为 7.4%, 当温度为 528℃ 时, 转化率增加到了 9.9%。这是由于随着温度的

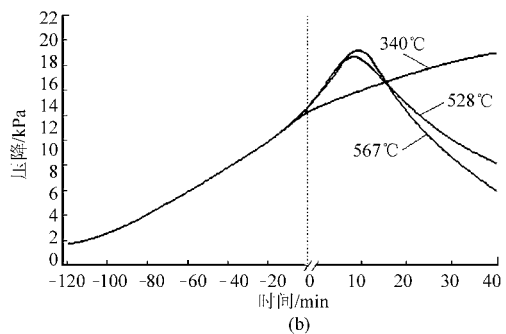
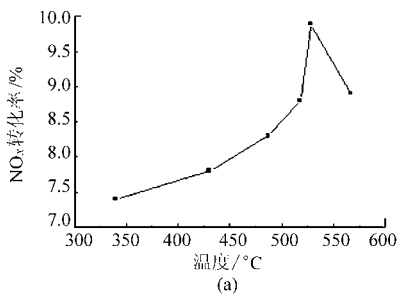


图 7 气体温度对去除 NO_x 和氧化 PM 的影响

Fig. 7 Impact of different gas temperature to the remove of NO_x and oxidation of PM

(a) 气体温度对 NO_x 转化效率的影响 (b) 气体温度对压降的影响

2.5.3 主喷-后喷间隔角度对去除 NO_x 和 PM 的影响

后喷油量为主喷油量的 10%, 不同主喷-后喷间隔角度瞬时放热率随曲轴转角的变化曲线如图 8 所示。由图 8a 可以看出, 主喷-后喷间隔角分别为 18°CA、22°CA、26°CA、30°CA 时, 后喷的柴油出现了明显的后期放热现象, 随着间隔角加大, 后喷放热

增加, 进入到催化剂的活性窗口, 催化剂表面氧的活性增强, 有利于 NO 在氧空位上的吸附和脱附, 所以 NO_x 的转化率逐渐增大。但是当温度达到 567℃, NO_x 的转化率反而有所降低, 这是由于过高的温度不利于 NO 在催化剂表面的脱附所致。在不同温度下催化器对 PM 都表现出了较高的过滤效率, 约为 90%。

图 7b 为进入催化器气体温度对压降的影响, 发动机在催化器入口气体温度为 340℃ 时运行 2 h 进行碳烟微粒的捕集, 压降约达到 15 kPa, 随后发动机在催化器入口气体温度分别为 340℃、528℃、567℃ 时运行 40 min。当发动机在催化器入口气体温度为 340℃ 时继续运行, 由于还未达到碳烟微粒的起燃温度, 到 160 min 时压降值增加到了约 19 kPa。而当发动机在催化器入口气体温度为 528℃ 时继续运行, 由于碳烟微粒被不断氧化, 到 160 min 时的压降值下降到了约 10 kPa。而当发动机在催化器入口气体温度为 567℃ 继续运行时, 由于碳烟微粒的氧化速率较快, 到 160 min 压降值下降到了约 8 kPa。

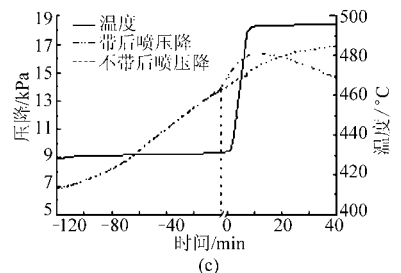
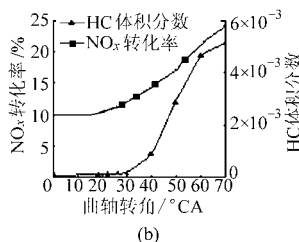
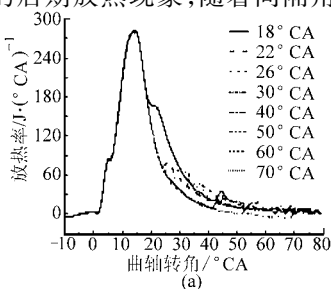


图 8 后喷燃油对 NO_x 和 PM 的催化转化效果

Fig. 8 Catalytic conversion of NO_x and PM results with post-injection control strategy

(a) 不同主喷-后喷间隔角的瞬时放热率 (b) NO_x 转化率及 CDPF 前端 HC 体积分数 (c) 压降及入口温度随时间的变化曲线

也随之推迟。间隔角度为 40°CA 时, 仍然出现较弱的后期放热。当间隔角为 70°CA 时, 由于发动机缸内温度降低, 后喷的燃油不能被氧化燃烧, 几乎观察不到后期的放热现象, 所以 HC 排放量超过了 5×10^{-3} , 如图 8b 所示, 从而能为催化器提供较多的还原剂。

当间隔角为 18°CA 时, 对 NO_x 的转化率增加幅

度较小,随着间隔角增加, NO_x 的转化率逐渐增大,当间隔角为 60°CA 时,由于产生了较多的还原性 HC, NO_x 的转化率达到 23.3%,而当间隔角为 70°CA 时, NO_x 的转化率达到 24.1%。

图 8c 表明,仅采取主喷时,由于进入催化器前端的排气温度未能达到碳烟微粒的起燃温度,所以碳烟微粒在催化器内部不断聚集引起排气背压的增加。120 min 时由于采取了后喷的燃油喷射方式提高了发动机的排气温度,所以捕集的碳烟微粒开始氧化再生,排气背压也有所降低。

3 结论

(1) 随着 $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ (x 为 0.1、0.2、0.3)

B 位 Fe 取代量的增加,催化剂表面晶格氧的活性逐渐提高, NO 在其表面的吸脱附能力也逐渐增强,故 $\text{La}_2\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$ 具有同时去除 NO_x 和 PM 的反应活性。

(2) 将 $\text{La}_2\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$ 制备成催化器进行发动机稳态工况的台架试验,在发动机高速高负荷工况运行时能去除 NO_x ,且能有效降低 PM 的起燃温度。

(3) 当主喷-后喷间隔角为 70°CA 时,后喷的燃油不能被氧化燃烧,因而产生了较高的 HC 排放量,所以在 1 600 r/min、75% 负荷工况时对 NO_x 的转化率达到 24.1%,且采取后喷的燃油喷射方式提高了发动机的排气温度,更有利于 PM 的氧化再生。

参 考 文 献

- 伏军,龚金科,吴钢,等. 喷油助燃再生 DPF 过滤体入口废气温度条件研究[J]. 农业机械学报,2011,42(3):1~5.
Fu Jun, Gong Jinke, Wu Gang, et al. Inlet exhaust gas temperature condition for a burner-type DPF at the low and moderate load steady state[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2011,42(3):1~5. (in Chinese)
- Ioannis Gekas, Andreas Vressner, Keld Johansen. NO_x reduction potential of V-SCR catalyst in SCR/DOC/DPF configuration targeting euro VI limits from high engine NO_x levels[C]. SAE Paper 2009-01-0626, 2009.
- Yoshida K, Makino S, Sumiya S, et al. Simultaneous reduction of NO_x and particulate emissions from diesel engine exhaust [C]. SAE Paper 892046,1989.
- Teraoka Y, Kanada K, Kagawa S. Synthesis of La-K-Mn-O perovskite-type oxides and their catalytic property for simultaneous removal of NO_x and diesel soot particulates[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 34(1): 73~78.
- Fino D, Russo N, Saracco G. Catalytic removal of NO_x and diesel soot over nanostructured spinel-type oxides[J]. Journal of Catalysis, 2006,242(1):38~47.
- Mescia D, Caroca J C, Fino D. Towards a single brick solution for the abatement of NO_x and soot from diesel engine exhausts [J]. Catalysis Today, 2008,137(2~4): 300~305.
- Liu Jian, Zhao Zhen, Xu Chunming. Simultaneous removal of NO_x and diesel soot over nanometer Ln-Na-Cu-O perovskite-like complex oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008,78(1~2): 61~72.
- Liu Jian, Zhao Zhen, Xu Chunming. Simultaneous removal of NO_x and diesel soot particulates over nanometric $\text{La}_{(2-x)}\text{K}_x\text{CuO}_4$ complex oxide catalysts[J]. Catalysis Today, 2007,119(1~4): 267~272.
- 黄齐飞,宋崇林,范国梁,等. 钙钛矿型催化剂 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_{3-x}$ 的表征特性及对柴油机尾气中 NO_x 催化性能的研究[J]. 燃烧科学与技术, 2006, 12(5):414~417.
Huang Qifei, Song Chonglin, Fan Guoliang, et al. Study on catalytic activity of perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_{3-x}$ for the removal of NO_x from diesel exhaust gases[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2006, 12(5):414~417. (in Chinese)
- Yao Wensheng, Wang Rijie, Yang Xiaoxia. $\text{LaCo}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$ perovskite-type oxides: synthesis, characterization and simultaneous removal of NO_x and diesel soot[J]. Catalysis Letters, 2007, 130(3~4): 157~161.
- 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排放试验[J]. 农业机械学报,2010,41(9):14~17.
Wang Pan, Cai Yixi, Wang Jun, et al. Experiment 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):14~17. (in Chinese)
- Teraoka Y, Nakano K, Shangguan W F, et al. Simultaneous catalytic removal of nitrogen oxides and diesel soot particulate over perovskite-related oxides[J]. Catalysis Today, 1996, 27(1~2): 107~113.
- 彭小圣,林赫,黄震,等. La-Mn-O 钙钛矿催化剂成分对 NO_x 和碳烟同时催化去除的影响[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(5):833~835.
Peng Xiaosheng, Lin He, Huang Zhen, et al. Influence of composition of perovskite-type catalysts $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{B}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ on simultaneous removal of NO_x and soot[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2006, 20(5):833~835. (in Chinese)
- Brian West, Shean Huff, James Parks. Assessing reductant chemistry during in-cylinder regeneration of diesel lean NO_x traps [C]. SAE Paper 2004-01-3023, 2004.
- Zhen Zhao, Yusuke Yamada, Atsushi Ueda. The roles of redox and acid-base properties of silica-supported vanadia catalysts in the selective oxidation of ethane[J]. Catalysis Today, 2004, 93~95: 163~171.