



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202301010

中图分类号 TK437

文献标识码 A

韩文涛, 张腾, 王林波, 等. 重型燃气机铂/铑/钯基三元催化器 N_2O 排放特性[J]. 环境工程学报, 2023, 17(7): 2258-2266. [HAN Wentao, ZHANG Teng, WANG Linbo, et al. N_2O emission characteristics of Pt/Rh/Pd three-way catalyst for heavy duty gas engine[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(7): 2258-2266.]

重型燃气机铂/铑/钯基三元催化器 N_2O 排放特性

韩文涛, 张腾[✉], 王林波, 巩亚群, 田盈安, 刘近报

潍柴动力股份有限公司, 潍坊 261061

摘要 以采用当量比燃烧+EGR+铂/铑/钯基 TWC 技术路线、且满足国六排放标准重型燃气机为研究对象, 基于全球统一瞬态实验循环 (WHTC) 工况对燃气机瞬态条件下不同燃气组分、排气温度、尾气组分的 N_2O 排放特性进行定量研究。结果表明: N_2O 排放主要集中在冷态 WHTC 城市工况前 140 s, 热态 WHTC 总排放量约是冷态的 1%; 燃料组分对 N_2O 生成有一定影响, 含 N_2 高的低热值 G25 燃气冷、热态 N_2O 排放浓度均高于 LNG、CNG, 加权比排放量分别为 $15.3 \text{ mg} \cdot \text{kWh}^{-1}$ 、 $9.6 \text{ mg} \cdot \text{kWh}^{-1}$ 、 $7.5 \text{ mg} \cdot \text{kWh}^{-1}$; N_2O 生成与温度密切相关, 主要生成区间为 $160 \sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$, 高温会抑制 N_2O 生成; N_2O 与 NH_3 的生成存在竞争关系, 高于 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 NH_3 生成量增加。本研究可为重型燃气机污染物 N_2O 的源头控制提供参考。

关键词 重型燃气机; 三元催化转化器 (TWC); N_2O ; 排放特性

温室效应会引起全球气候变暖和极端高温天气。我国交通运输温室气体排放占总排放的 9%~10%, 道路车辆贡献了 70%~80% 的温室气体排放^[1-4]; 而欧盟与美国交通运输温室气体排放约占 27.34% 与 34.95%^[5]。随着化石燃料的日益紧张, 重型燃气车成为越来越多道路车辆运输行业的选择之一。世界各国制定一系列措施控制温室气体的排放。当前执行的重型国六及欧六 E 阶段排放标准规定了更为严格的各种污染物排放限值, 其中与五阶段相比温室气体 CH_4 的排放限值严格了近 55%, 为 $500 \text{ mg} \cdot \text{kWh}^{-1}$ 。 N_2O 是第三大温室气体 (前面为 CO_2 、 CH_4), 可在空气中长期存留并传输至大气平流层进而破坏臭氧层, 其单分子增温潜势是 CH_4 的 14 倍、 CO_2 的 298 倍。当前轻型车国六标准 (GB 18352-2016) 限值为 $20 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{km}^{-1}$ 。

随着重型车市场保有量的增加, N_2O 排放已引起越来越多关注。欧盟委员会在即将发布的欧七排放标准提案中, 计划将 N_2O 列入监管之中。在国六标准下, 现行技术中部分催化器可能排放较高浓度的 N_2O 。故国内相关学者预测未来的排放法规可能将 N_2O 与 CO_2 、 CH_4 等温室气体共同加以限制^[6]。燃气机原机排放中的 N_2O 浓度很低, 主要为三元催化转化器 (three-way catalytic converter, TWC) 中的副反应产生^[7]。唐飞等^[8]基于铑基催化器研究发现 N_2O 生成存在低温与高温 2 种反应路径。在低温下, 通过 CO 还原 NO 反应生成 N_2O , 而 NH_3 通过 H_2 还原 NO 反应生成 N_2O 。从微观层面分析, 汪永等^[9]在无 O_2 条件下, 利用傅里叶变换红外光谱研究了钯催化剂上 NH_3 与 NO 的反应, 发现 N_2O 生成与反应温度相关, 在低温时通过 HON 中间产物反应生成, 而在高温下, 通过 $\text{N}^\bullet$ 和 NO 结合而生成。CANT 等^[10]通过模拟汽车尾气研究了铂、钯、铑基单贵金属

收稿日期: 2022-12-28; 录用日期: 2023-04-03

第一作者: 韩文涛 (1993—), 男, 硕士, 工程师, hanwentao@weichai.com; ✉通信作者: 张腾 (1990—), 男, 工程师, zhant_666@163.com

在 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2种载体催化剂中 N_2O 生成与温度关系,发现铂基催化剂与铈基催化剂 N_2O 生成温度较窄,分别约为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 与 $250\text{ }^\circ\text{C}$,而在钡基催化剂中 N_2O 在温度约 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时及 $300\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 2个温度范围内产生。欧盟委员会研究中心成员用整车预测排放模型系统(portable emission measurement system, PEMS)测试方法对重型车的排放进行研究,发现 N_2O 与 NH_3 呈现良好相关性,其排放特性与环境温度相关,不同车辆类型工况其排放特性也存在差异^[11-13]。

当前燃气机尾气主要通过废气再循环(exhaust gas recirculation, EGR)系统与铂/铈/钡基三元催化器进行净化处理。目前,国内外对 N_2O 的研究大多集中在形成机理,亟需了解现有技术下的排放水平以进行控制研究。而国家对燃气成分尚未制定市售统一标准,不同组分污染物排放水平及衍生副产物 N_2O 的排放量尚未见有效数据支持。本研究在考虑市售液态、气态不同组分燃气特点的基础上,通过搭建台架测试平台重点研究当前排放水平重型燃气机在WHTC工况下的 N_2O 排放特性,包括冷态与热态不同启动条件下的排放情况,以期对燃气机排放 N_2O 的源头控制提供参考。

1 实验方案

1.1 测试仪器设备

以采用“当量比燃烧+增压中冷+EGR”直列六缸 10.52 L 排量的某国六车用燃气机作为研究对象,燃气机额定功率是 309 kW 、额定转速为 $1900\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,最大扭矩在转速区间 $800\sim 1400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 为 $1920\text{ N}\cdot\text{m}$,发动机采用进气歧管燃料喷射方式。后处理选用以堇青石为载体,铂、铈、钡3种贵金属按照比例 $3:1:6$ 进行涂覆的三元催化器(TWC),并在发动机与TWC间排气管路包裹 10 mm 以上厚度保温材料。

燃气通过压力调节器进行减压后经燃气流量计送入燃气机,使用AVL INDY S50-4/3001-1BV-1电力测功机、全流稀释采样系统、AVL AMAi60排放分析系统、AVL FTIR i60傅立叶变换红外吸收光谱仪、Toceil-CMF025燃气流量计、SensyFlow P空气流量计、SESAM i60 FT氨气分析仪、全室闭式进气空调系统等设备组成的测试系统,所搭建燃气机实验台架示意如图1所示。

1.2 研究方法

进行台架测试前按照设计参数先对发动机进行边界条件设定及性能校核,设置发动机进气温度为 $24.5\text{ }^\circ\text{C}$,进气相对湿度 50% ,空调压力 100.2 kPa ,发动机冷却水最高温度为 $95\text{ }^\circ\text{C}$,中冷后最高出口温度为 $55\text{ }^\circ\text{C}$,额定点排气背压为 15 kPa 。

为减少外界因素的影响,选用GB 17691-2018(以下简称“标准”)重型柴油车污染物排放限值及测量方法全球统一瞬态实验循环(World Harmonized Transient Cycle, WHTC)进行实验。在市售液化天然气(liquefied natural gas, LNG)、市售压缩天然气(compressed natural gas, CNG)、低热值G25 3种不同燃气组分下进行冷热态排放测试^[14],WHTC瞬态循环由1800个逐秒变化的工况点组成(图2),覆盖城市工况、市郊工况与高速3种统计路况,包含冷态、热态。冷热态WHTC之间发动机热浸 10 min 。更换燃气后进行1次WHTC自学习,待发动机在室温($20\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$)下自然冷却 6 h 左右。发动机水温及TWC温度满足冷却要求后进行下一种燃气的冷热态排放。按照标准规定气态污染物浓度数据记录频率至少为 2 Hz ,其他数据记录频率至少为 1 Hz ,本次记录频率统一设置为

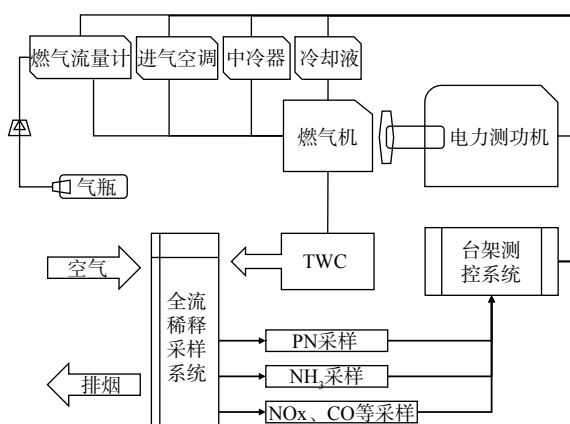


图1 燃气机实验台架示意图

Fig. 1 Schematic diagram of gas engine test bench

10 Hz^[14]。燃气主要组分见表1。

为确保结果的有效性,对实验室测试条件大气因子进行计算,满足 $0.93 \leq f_a \leq 1.07$ 则认为实验结果有效。计算公式如式(1)。

$$f_a = \left(\frac{99}{P_s}\right)^{1.2} \times \left(\frac{T_a}{298}\right)^{0.6} \quad f_a = \left(\frac{99}{P_s}\right)^{1.2} \times \left(\frac{T_a}{298}\right)^{0.6} \quad f_a = \left(\frac{99}{P_s}\right)^{1.2} \times \left(\frac{T_a}{298}\right)^{0.6} \quad (1)$$

式中: P_s 为干空气压力, kPa; T_a 为发动机进气口处空气的绝对温度, K。

为控制实际循环与基准循环时间迟滞带来的偏差影响,使用最小二乘法对于 WHTC 循环下,转速、扭矩和功率进行基准值与实际值之间的线性回归分析,并对每条回归线计算 y 基于 x 估算值标准偏差 (standard error of estimate, SEE) 及相关系数 r^2 , 计算公式如式(2), 结果见表2。

$$y = a_1 x + a_0 \quad (2)$$

式中: y 为转速、扭矩、功率在测功机的实测值; a_1 为线性回归线的斜率; x 为转速、扭矩、功率在按照 WHTC 循环计算的基准值; a_0 为线性回归线的截距;

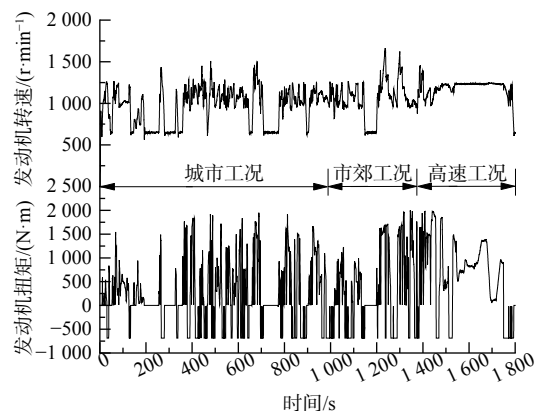


图2 燃气机 WHTC 循环工况图

Fig. 2 WHTC cycle diagram of gas engine

表1 燃气主要组分表

Table 1 Main components of gas

燃料组分	甲烷	乙烷	氮气	硫含量/(mg·m ⁻³)
LNG	99.83%	0.04%	0.11%	<0.10
CNG	92.99%	3.97%	0.95%	<1.00
G25	86.24%	<0.01%	13.75%	<10.00

表2 大气因子及回归线偏差校对参数

Table 2 Calibration parameters of atmospheric factor and regression line deviation

校对项	WHTC冷态					WHTC热态				
	a_1	a_0	SEE	r^2	f_a	a_1	a_0	SEE	r^2	f_a
转速	0.981	19.393	19.321	0.983		0.983	18.474	16.971	0.987	
LNG 扭矩	0.973	3.276	139.475	0.934	1.003	0.971	4.761	156.527	0.916	1.006
功率	0.985	0.457	18.187	0.926		0.984	0.6	19.644	0.915	
转速	0.979	22.855	19.123	0.983		0.98	21.301	18.552	0.984	
CNG 扭矩	0.974	3.15	138.98	0.934	1.005	0.97	5.293	152.063	0.92	1.009
功率	0.988	0.212	18.142	0.927		0.985	0.546	19.2	0.918	
转速	0.983	18.397	17.726	0.986		0.978	24.11	20.114	0.982	
G25 扭矩	0.971	4.413	147.031	0.924	0.998	0.953	19.859	147.193	0.921	1.003
功率	0.982	0.913	19.205	0.915		0.969	2.374	18.413	0.922	

注: 3种燃气WHTC循环相关偏差均满标准表C.2要求^[14]。

2 试验结果及分析

2.1 冷热态 WHTC 工况 N₂O/NH₃ 排放特性分析

发动机 N₂O、NH₃ 的内部尾气净化是十分复杂的过程。燃气发动机有别于柴油机, 国六普遍采用当量比燃烧, 其尾气排放含有大量水蒸气、CH₄。尾气组成对形成 N₂O 过程中有重要影响。前期已有相关研究人员对 N₂O 的生成机理进行探究, 其生成过程主要涉及式(7)和(8)。其中, 式(7)

为第一反应路径, 各种污染物在不同工况点氧化还原反应存在不同优先级, 且 N₂O 与 NH₃ 反应过程存在竞争关系^[15-17]。N₂O/NH₃ 生成路径见以下公式。



图3和图4分别为在冷态 WHTC 工况下, LNG、CNG 热值、G25 热值3种不同燃气组分条件下的 N₂O、NH₃ 瞬态分布、TWC 入口温度及 N₂O 累积排放量。从瞬态排放曲线可知, 在冷态全过程 WHTC 工况中, 3种燃气 N₂O、NH₃ 排放特性基本一致, 2种污染物在启动初期及某些工况点出现高浓度排放。在冷态 WHTC 工况下的冷启动初期, 发动机燃气燃烧不充分, 此时的尾气中 CO 体积分数升高, N₂O 主要按照反应式(7)生成。在发动机冷态启动 20 s 后, N₂O 随着三元催化器进气温度的提高瞬速大量生成, 在 76 s 之后, 发动机转速扭矩瞬速降低, 峰值与进气温度同时到达阶段峰值。其中, LNG 峰值为 368×10^{-6} , CNG 热值峰值为 301×10^{-6} , G25 热值峰值为 547×10^{-6} 。随着温度震荡升高, 在 140 s 之后, N₂O 体积分数急剧降低, 在 300 s 之后偶有波动性弱峰出现。

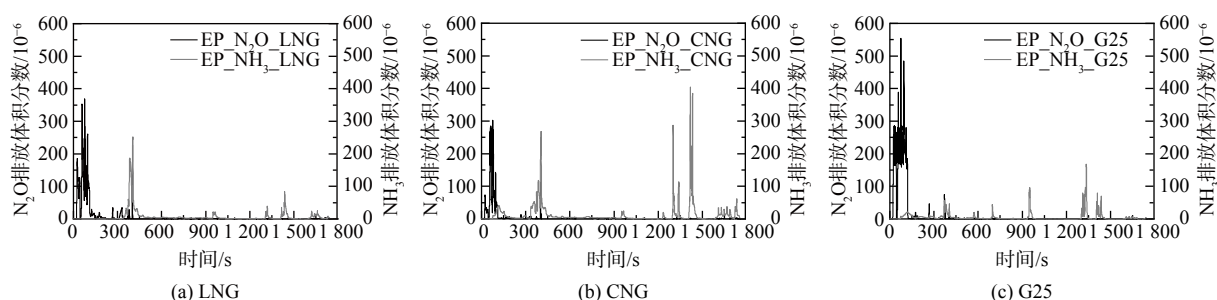


图3 冷态 WHTC 工况下 N₂O/NH₃ 体积分数的瞬态分布

Fig. 3 Transient distribution of N₂O/NH₃ volume under cold WHTC working condition

其中, LNG 与 CNG 热值最大峰值均出现 401 s 左右, 分别为 226×10^{-6} 、 112×10^{-6} ; G25 热值峰值出现在 372 s 附近, 峰值高度 63×10^{-6} ; 同时检测到 NH₃ 出现不同程度峰值。由于这一阶段后处理入口温度为 200~280 ℃, 而水煤气与蒸汽重整生成 H₂ 往往在 300 ℃ 以上, 因此该阶段主要反应是式(9)中异氰酸酯基团的水解。这通常被认为是 NH₃ 形成的第二路径^[18-19]。在 450 s 以后几乎无明显 N₂O 生成, 总量增长放缓, 生成明显受到抑制, NH₃ 选择性生成快速增加。在 900 s 之后, TWC 入口温度稳定在 400 ℃ 以上。OH 等^[18]研究 NH₃ 选择性时发现, 在温度为 400~500 ℃ 时, 达到 100%,

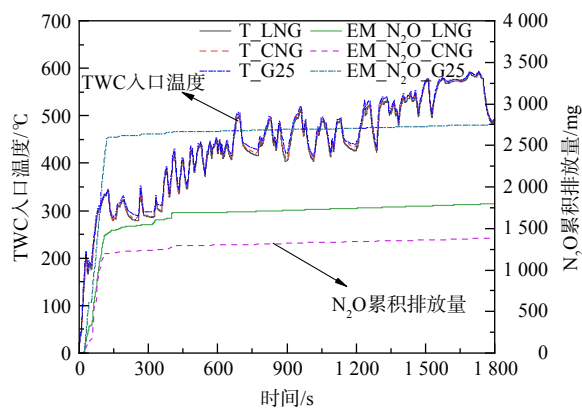


图4 冷态 WHTC 工况下 TWC 入口温度及 N₂O 累积排放

Fig. 4 TWC inlet temperature and N₂O cumulative emission under cold WHTC condition

NH_3 分别在 970 s、1 340 s、1 440 s 左右出现高度差异峰值, 峰值出现时间基本一致。该阶段反应式 (5)、(6) 是主要反应, 其中 CNG 燃气 NH_3 体积分数最大为 404×10^{-6} , 峰值出现时间段基本处于图 2 发动机急加速加负荷阶段, 而高负荷、高温及高的缸压会加速 H_2 产生促进 NH_3 生成^[9]。冷态 WHTC 循环累积 N_2O 总量 $\text{G25} > \text{LNG} > \text{CNG}$, 且集中出现在城市工况冷启动阶段。

图 5 和图 6 为热态 WHTC 工况下 N_2O 、 NH_3 瞬态分布, TWC 入口温度及 N_2O 累积排放量。结果表明, 在热态 WHTC 循环 TWC 入口起始温度均在 325°C 以上, 进入循环后在 30 s 内短时间升温至 400°C , 之后维持在 400°C 以上。在整个循环过程中, 大部分测点检测到的 3 种燃气 N_2O 排放量均为极少量, 较冷态 WHTC 工况相比峰值点数值小, 峰值频次低。除 CNG 热值燃气出现高于 30×10^{-6} 的 1 个峰值外, 其他 2 种燃气有 3 个低峰值, 且与 NH_3 排放峰值出现时刻基本一致。LNG 与 G25 热值在 130 s 左右出现第一弱峰, 体积分数均为 $6 \sim 7 \times 10^{-6}$; 在 1 330 s 左右陆续出现第二

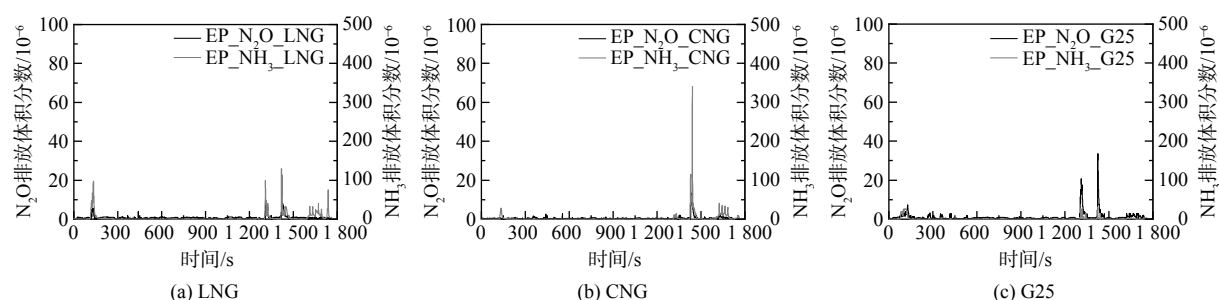


图 5 热态 WHTC 工况 $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ 瞬态分布

Fig. 5 $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ transient distribution under hot WHTC working condition

弱峰, 峰值高度分别为 7×10^{-6} 、 21×10^{-6} ; 在 1 440 s 左右达到 3 种燃气产生的 N_2O 体积分数均达到热态最大峰值, 分别为 8×10^{-6} 、 13×10^{-6} 、 34×10^{-6} 。热态 WHTC 工况可认为 NH_3 生成主要是以式 (5)、(6) 进行, 较冷态在循环工况初期 NH_3 排放量减少。在 1 200 s 之后陆续出现检测到较明显的 NH_3 生成, 其中 CNG 燃气最大峰值达 349×10^{-6} , G25 燃气排放浓度最低。从总量上看, N_2O 热态排放量约占冷态的 1%, 3 种燃气 WHTC 循环累积 N_2O 总量高低顺序与冷态一致。

2.2 温度对 N_2O 影响排放特性分析

不同温度下贵金属活性存在差异且对尾气成分转化效率有较大影响, 贵金属钯能有效转化废气中 CO 、 HC 及 NO_x 为 CO_2 、 H_2O 与 N_2 , 但高温 (500°C) 下会产生副产物 N_2O 与 NH_3 , 且更有利于 NH_3 生成^[17, 20-21]; 贵金属铂与铑在 $250 \sim 400^\circ\text{C}$ 下形成 N_2O 。在相同条件下, 贵金属铑生成浓度最高; 贵金属铂活性点在高温下会被完全还原, NO 完全进行解离, 纯铂催化剂高温下 N_2O 较难生成^[7, 22]。因此, 合理配比贵金属比例可有效对污染物排放平衡控制, 以满足法规限值要求。

图 7 为不同燃气 WHTC 冷态循环 N_2O 随温度分布情况。 N_2O 与温度有密切关联, 3 种燃气主要 N_2O 生成趋势一致。在冷态 WHTC 循环在 160°C 以下基本无 N_2O 生成。从 160°C 起至 220°C , N_2O 体积分数随温度升高瞬速产生到达第一峰值点, LNG、CNG、G25 最高体积分数分别为 349×10^{-6} 、 276×10^{-6} 、 385×10^{-6} ; 随温度继续升高至约 280°C , N_2O 体积分数缓慢降低但仍保持较高

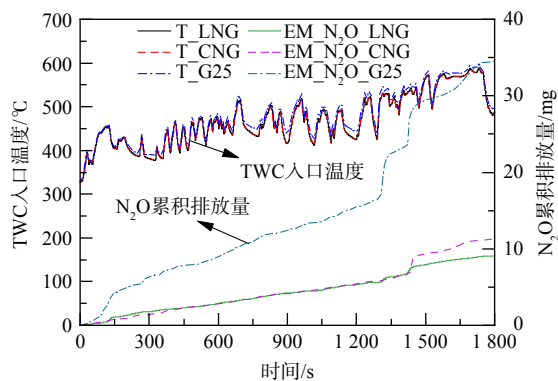


图 6 热态 WHTC 工况 TWC 入口温度及 N_2O 累积排放

Fig. 6 TWC inlet temperature and N_2O cumulative emission under hot WHTC condition

释放, 平均排放体积分数均在 30×10^{-6} 以上。当温度为 $280 \sim 350^\circ\text{C}$ 时, N_2O 生成存在多个峰值点, 最高值出现在 $(285 \pm 5)^\circ\text{C}$, 其中 G25 排放体积分数最高为 547×10^{-6} 。这可能与贵金属铂与铈催化作用存在较大关系。在 $350 \sim 380^\circ\text{C}$ 温度区间 N_2O 生成急剧减少。超过 400°C 后, 随着温度继续升高 N_2O 生成明显受到抑制。此时的 N_2O 体积分数基本在 5×10^{-6} 以下, 贵金属钨在此过程中可能占主导作用。

图 8 为不同燃气 WHTC 热态循环 N_2O 随温度分布情况。热态 WHTC 循环起始温度高于

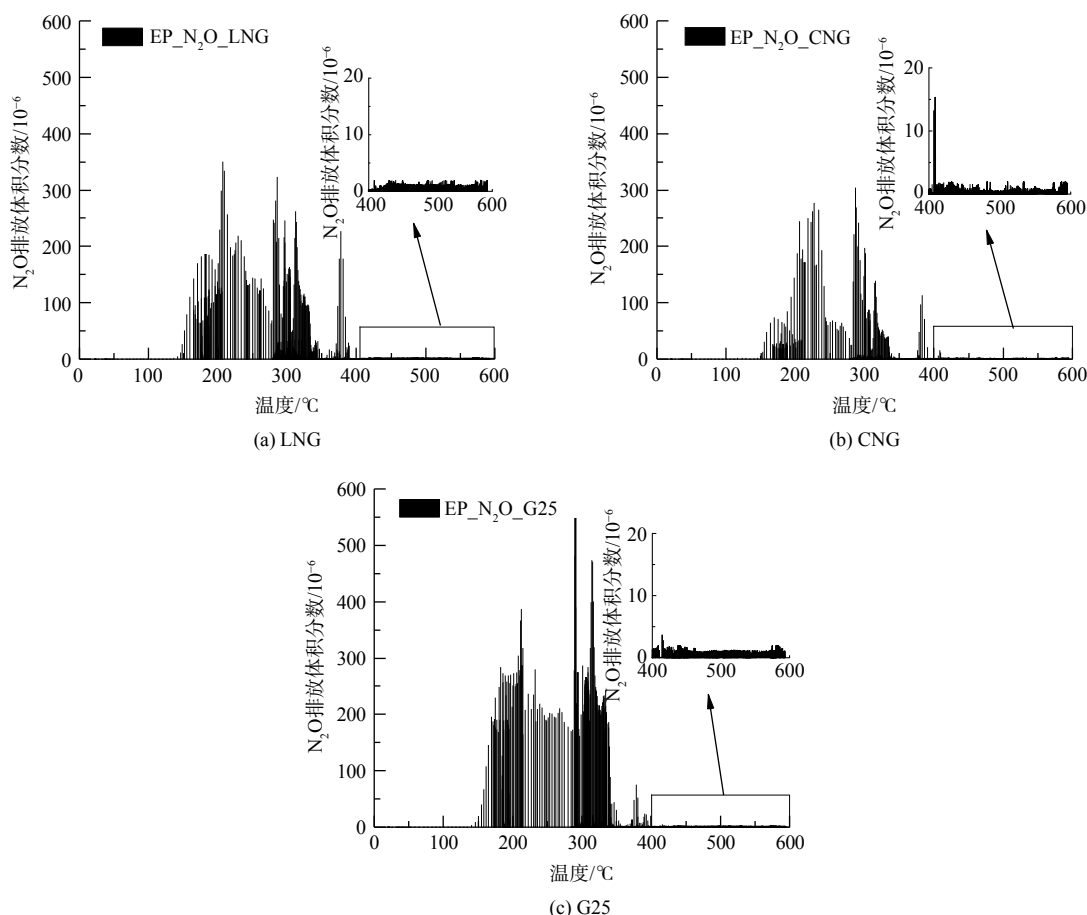


图 7 冷态 WHTC 工况下 N_2O 体积分数随温度的变化

Fig. 7 Variation of N_2O distribution with temperature under cold WHTC working condition

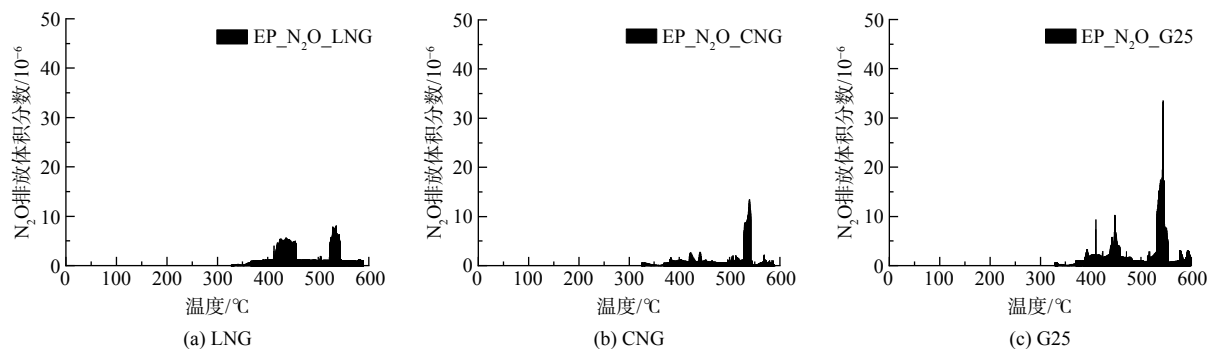


图 8 热态 WHTC 工况 N_2O 浓度随温度分布

Fig. 8 Variation of N_2O distribution with temperature under hot WHTC working condition

325 ℃, 整个热态范围 N_2O 生成量较冷态相比明显减少, 与冷态高温区相当量级。相比冷态, 在热态 400 ℃ 以下无明显 N_2O 生成, 结合图 4 发现热态 TWC 入口温度在 30 s 左右升至 400 ℃。由于发动机是热机状态发动机燃烧工况稳定, 因此 N_2O 生成条件受抑制。在 550 ℃ 有较低体积分数的 N_2O 弱峰, 且该温度范围基本对应图 2、图 4 中 WHTC 工况高速扭矩工况。该工况时间段扭矩及排温波动相对较小, 在高温下发生水煤气反应生成大量 H_2 , 反应式 (8) 可能主要在这一温度段进行。这也与 BALL 等^[23] 的发现一致。

2.3 N_2O 相关污染物比排放特性及燃气影响分析

图 9 为瞬态 WHTC 工况各点加权平均获得各燃气 NO、CO、 N_2O 比排放量及 NH_3 的平均排放体积分数。其中, NO、CO 是参与 N_2O 、 NH_3 形成的关键污染物。冷态各污染物比排放量均高于热态。其中, NO 平均比排放量、 NH_3 平均排放体积分数的冷态与热态数值基本处于同一数量级, 冷态结果高于热态 2~5 倍之间。而 CO、 N_2O 冷态比排放量高于热态 30~100 倍。 N_2O 冷热态加权比排放量分别为 $9.6 \text{ mg} \cdot \text{kWh}^{-1}$ 、 $7.5 \text{ mg} \cdot \text{kWh}^{-1}$ 、 $15.3 \text{ mg} \cdot \text{kWh}^{-1}$; NH_3 的平均排放体积分数冷热态加权值分别为 4.0×10^{-6} 、 5.0×10^{-6} 、 1.5×10^{-6} 。总体上, N_2O 平均比排放量 $\text{G25} > \text{LNG} > \text{CNG}$, NH_3 平均排放体积分数 $\text{CNG} > \text{LNG} > \text{G25}$, 两者趋势相反。而污染物 NO、CO 比排放量高低与 NH_3 、 N_2O 无明显规律。

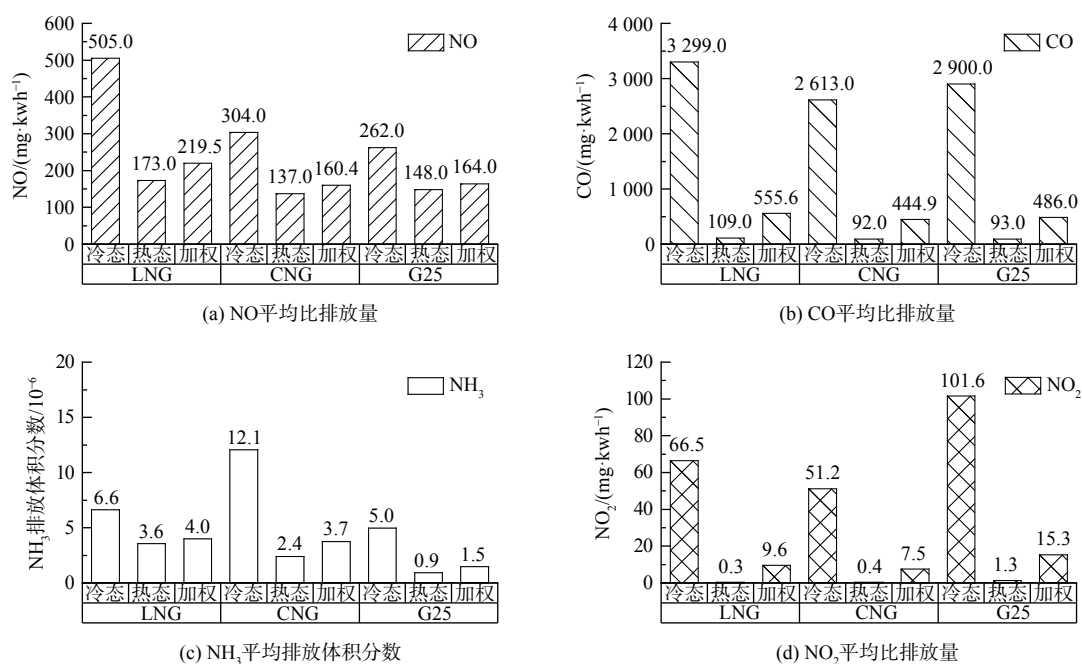


图 9 冷热态 WHTC 工况相关污染物平均比排放量与体积分数

Fig. 9 Average specific emissions and volume fractions of relevant pollutants under hot and cold WHTC conditions

该发动机具有燃料自适应能力, 在满足相同功率扭矩下燃气进气量根据 ECU 自动调节。表 3 为各燃气消耗量, 相同燃气冷态消耗高于热态。这与燃烧初期冷态不完全燃烧, 机体零部件润滑不充分, 接触面转动阻力大有一定关系。各燃气消耗量 $\text{G25} > \text{CNG} > \text{LNG}$, G25 循环耗气量较 LNG、CNG 分别高

23.8%、19.9%。从表 1 燃气组分看, G25、CNG 含有较高体积分数 (13.75%、0.95%) 不可燃 N_2 , 这可能是高于 LNG 燃气量的主要原因之一。通过比对发现, 不同燃气之间加权平均比排放污染物数

表 3 燃气消耗量对比
Table 3 Comparison of gas consumption $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$

工况	冷热WHTC	热态WHTC	加权
LNG	11.695	11.49	11.519
CNG	12.172	11.845	11.891
G25	14.552	14.212	14.260

值存在差异, 高 N_2 比例的低热值 G25 有利于降低 NH_3 排放, 但 N_2O 平均比排放量较高, 这说明燃气组分差异对 N_2O 存在一定影响。

3 结论

1) 基于 WHTC 循环工况使用 3 种不同组分燃气 (市售 LNG、市售 CNG、G25) 进行了相关实验后发现, N_2O 主要生成于 WHTC 城市工况发动机冷启动阶段, 市郊工况及城市工况基本无明显 N_2O 生成。

2) 在一定工况下, N_2O 与 NH_3 的生成存在竞争关系, 后处理进气温度范围为 160~400 $^{\circ}\text{C}$, 急速加负荷工况、高于 400 $^{\circ}\text{C}$ 时 NH_3 选择性生成量增加, 高温会抑制 N_2O 排放。

3) TWC 催化转化器中贵金属种类及比例对 HC、CO、NO 等反应生成 N_2O 、 NH_3 有重要影响, 可通过配比优化贵金属比例平衡不同污染物气体排放浓度。

4) N_2O 与 NH_3 在不同燃气比排放呈现浓度相反趋势, G25 冷、热态排放均高于 LNG、CNG, 低热值气有利于抑制 NH_3 生成, 但不利于 N_2O 排放控制。

参考文献

- [1] 黄志辉, 纪亮, 尹洁, 等. 中国道路交通二氧化碳排放达峰路径研究[J]. 环境科学研究, 2022, 35(2): 385-393.
- [2] 袁志逸, 李振宇, 康利平, 等. 中国交通部门低碳排放措施和路径研究综述[J]. 气候变化研究进展, 2021, 17(1): 27-35.
- [3] 刘俊伶, 孙一赫, 王克, 等. 中国交通部门中长期低碳发展路径研究[J]. 气候变化研究进展, 2018, 14(5): 513-521.
- [4] 生态环境部. 中华人民共和国气候变化第二次两年更新报告[R/OL][2019-07-01]. 2018. <https://www.mee.gov.cn/ywgz/ydqhbh/wsqtz/201907/P020190701765971866571.pdf>
- [5] EEA. Greenhouse Gas Emissions from Transport in Europe[M]. Brussels: European Environment Agency, 2021.
- [6] 陈婷, 倪红, 谷雪景, 等. 中国移动源下阶段排放法规综述和分析[J]. 内燃机工程, 2018, 39(6): 24-30.
- [7] 郑婷婷, 王国栋, 顾绍晶, 等. 汽车尾气净化三效催化剂中 N_2O 和 NH_3 的生成及控制研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(6): 2399-2410.
- [8] 唐飞, 钱叶剑, 孟顺, 等. 当量比燃烧天然气发动机铈基三效催化器次生污染物研究[J]. 内燃机工程, 2021, 42(6): 70-79.
- [9] WANG Y, LI Y, WANG Z, et al. Hydrogen formation from methane rich combustion under high pressure and high temperature conditions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(20): 14301-14311.
- [10] CANT N W, ANGOVE D E, CHAMBERS D C. Nitrous oxide formation during the reaction of simulated exhaust streams over rhodium, platinum and palladium catalysts[J]. Applied Catalysis B Environmental, 1998, 17(1): 63-73.
- [11] TOMMASO S, ROBERTO G, D. M A, et al. Measuring emissions from a demonstrator heavy-duty diesel vehicle under Real-World Conditions-Moving Forward to Euro VII[J]. Catalysts, 2022, 12(2): 184-184.
- [12] RICARDO S, ROBERTO G, TOMMASO S, et al. NH_3 and N_2O real world emissions measurement from a CNG heavy duty vehicle using on-board measurement systems[J]. Applied Sciences, 2021, 11(21): 10055-10055.
- [13] NEVALAINEN P, KINNUNEN N M, KIRVESLAHTI A, et al. Formation of NH_3 and N_2O in a modern natural gas three-way catalyst designed for heavy-duty vehicles: The effects of simulated exhaust gas composition and ageing[J]. Applied Catalysis A, General, 2018, 552: 30-37.
- [14] 生态环境部. GB 17691-2018重型柴油车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段)[S]. 北京: 中国环境出版社, 2018.
- [15] ODAKA M, KOIKE N, SUZUKI H. Influence of catalyst deactivation on N_2O emissions from automobiles[J]. Chemosphere - Global Change Science, 2000, 2(3): 413-423.
- [16] ZHANG Q, LI M H, SHAO S D, et al. Ammonia emissions of a natural gas engine at the stoichiometric operation with TWC[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 130: 1363-1372.
- [17] QIAN Y, WEI X, SUN Y, et al. Investigation of the formation characteristics of N_2O and NH_3 for stoichiometric natural gas engines with Pd-only catalyst[J]. Fuel, 2022, 329: 125223-125233.
- [18] OH S H, TRIPLETT T. Reaction pathways and mechanism for ammonia formation and removal over palladium-based three-way catalysts: Multiple roles of CO[J]. Catalysis Today, 2014, 231: 22-32.
- [19] ADAMS E C, SKOGLUNDH M, ELME T, et al. Water-gas-shift assisted ammonia formation over Pd/Ce/alumina[J]. Catalysis today, 2018, 307: 169-174.
- [20] 方晶晶, 许林军, 鲁毅钧, 等. 铈改性 Al_2O_3 负载Pd催化剂的CO氧化性能研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(5): 947-950.
- [21] SAILESH N, BEHERA M S. Investigating the potential role of ammonia in ion chemistry of fine particulate matter formation for an urban environment[J]. Science of The Total Environment, 2010, 408(17): 3569-3575.

- [22] RENÈME Y, DHAINAUT F, GRANGER P. Kinetics of the NO/H₂/O₂ reactions on natural gas vehicle catalysts—Influence of Rh addition to Pd[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2012, 111: 424-432.
- [23] BALL D, MOSER D, YANG Y, et al. N₂O emissions of low emission vehicles[J]. *Sae International Journal of Fuels & Lubricants*, 2013, 6(2): 450-456.

(责任编辑: 靳炜)

N₂O emission characteristics of Pt/Rh/Pd three-way catalyst for heavy duty gas engine

HAN Wentao, ZHANG Teng*, WANG Linbo, GONG Yaqun, TIAN Yingan, LIU Jinbao

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

Abstract Taking a heavy-duty gas engine using equivalent ratio combustion EGR Pt/Rh/Pd three-way Catalyst and meeting the National VI emission standards as the research object, this study quantitatively investigated the N₂O emission characteristics of the gas engine under transient conditions with different gas compositions, exhaust temperatures, and tail gas compositions based on the global transient cycle WHTC. The results showed that N₂O emissions were mainly concentrated in the first 140 seconds of the cold WHTC urban cycle, and the total N₂O emissions of the hot WHTC are about 1% of the cold cycle. The fuel composition had a certain influence on N₂O generation. The cold and hot N₂O emission concentrations of G25 gas with high N₂ content were higher than those of LNG and CNG, and the weighted specific emission was 15.3 mg·kWh⁻¹, 9.6 mg·kWh⁻¹, and 7.5 mg·kWh⁻¹, respectively. N₂O generation was closely related to temperature, and the main generation interval was between 160~350 °C. High temperature inhibited N₂O generation. There was a competitive relationship between N₂O and NH₃ generation, and the NH₃ generation increased when the temperature was higher than 400 °C. This study can provide data reference for the source control of N₂O pollution in heavy-duty gas engine.

Keywords heavy duty gas engine; three-way catalytic converter (TWC); N₂O; emission characteristics