## 减少车用天然气发动机尾气中NOx含量的方法

## 周 玉 明<sup>\*</sup> (重庆石油高等专科学校)

周玉明. 减少车用天然气发动机尾气中 NO、含量的方法. 天然气工业, 1999; 19(6):82~84

摘 要 由于大中城市的汽车数量多、密度大,汽车尾气污染造成的危害十分严重。因此,研究并改善车用发动机的污染排放已成了密切关注的课题,也是汽车工业持续发展的重要途径。介绍了天然气发动机的尾气排放、危害以及处理有害排放的措施,并重点介绍了降低发动机气中 $NO_x$ 含量的SNCR法、SCR法、NSCR法、NSCR法、SNR法、SNR法。

主题词 天然气 汽车 发动机 有害气体 污染 防治 方法

## 天然气汽车的尾气排放

汽车燃烧天然气与燃烧汽油相比, 其含气体排放量大大降低。CO 为汽油的 1/15, HC 为汽油的 1/5, SO<sub>2</sub> 是汽油的1/10, CO<sub>2</sub> 是汽油的4/5。天然气中不含苯和芳香烃, 减少了致癌物质的排放量; 与柴油机相比, 由于燃烧完全, 其排气黑烟完全消除。如果要达到更好的排放水平, 必须采用先进的电控闭环系统才行。

用天然气作汽车燃料有以下特点: ①天然气燃烧时的燃烧最高温度比汽油低, 因此排放的  $NO_x$  比汽油低; ②天然气燃烧时的火焰传播速度慢, 燃烧过程加长, 传热损失增大, 热效率降低; ③燃烧后分子改变系数减小, 引起发动机功率下降; ④辛烷值(RON)高达 110~130, 因此将汽油机改装为烧压缩天然气时, 可较多地提高压缩比(可增加至 9~12)。由于天然气的火焰传播速度慢、燃烧速度较低, 因此, 发动机的点火提前角应大一些, 如按最大扭矩来调整点火提前角, 则比燃烧汽油时要提前  $3^\circ ~5^\circ$  曲轴转角。这样,  $NO_x$  会有所增大。

## 尾气中有害排放物的限制

由于有害排放对人体的危害, 为了改善大气环境质量, 保护人体健康, 世界各国都相继出台了限制

汽车有害排放的法规,而且随着车辆的不断增多和 科学技术的发展,对大气环境主要污染源的汽车尾 气中有害排放物的限制越来越严。

欧盟最近出台了新的排放标准指南, 使欧盟的车辆排放限制与世界上最严格的排放标准(美国加州条例) 同步。该指南规定, 到 2000 年, 车辆排气中的 CO、HC 及颗粒含量必须减少 20% ~ 40%, 到 2005 年再减少 30%。

北京市从今年 1 月 1 日起, 对达不到北京市《轻型汽车排气污染物排放标准》要求的车辆, 不准在京销售, 不予上牌照, 外地进京车辆达不到要求的则不准进京。其它各地也陆续出台了一些地方性法规, 对车辆的尾气排放予以限制。但整个来说, 我国的限制值目前只相当于工业发达国家七十年代的水平, 到 2005 年方可达到 1996 年的水平。这说明我国在限制有害排放、保护环境方面, 还要付出十分艰苦的努力。

## 减少 NOx 排放的措施

减少  $NO_x$  排放的措施分为机内措施和机外措施,机内措施即减少  $NO_x$  的生成,而机外措施则是在  $NO_x$  生成后,通过净化措施使排出量减少。

机内措施为凡是可降低燃烧时温度梯度的措施,如汽油机采用增大气门重叠角、混合气分层(形

<sup>\*</sup> 周玉明,1946 年生,副教授;1968 年毕业于重庆大学,曾两次赴德国凯泽斯劳腾大学进行科研和教学研究,现为重庆石油高等专科学校机电系主任,主要进行热工与内燃机教学与研究。在《内燃机》、《石油教育》等杂志上发表过论文多篇。地址: (400042)重庆市大坪。电话: (023)69092042。

成特浓和特稀的混合气区)、合理选择配气定时、废气再循环,柴油机采用喷油延迟、增压的换气中冷、喷水、采用分隔式燃烧室、减少燃烧室内的涡流值、滞燃期内的低喷油率以及废气再循环等。这些措施原则上都可用于两用燃料发动机。

由于机内措施的研究周期长,且是在发动机制造时进行,某一机型改型所需费用较高,且有的机内措施往往不能使  $NO_x$  降低,常常是在降低 HC,CO 的同时使  $NO_x$  增加,反之亦然,可见仅采取机内措施是不能达到要求的,因此,还必须采用机外措施。

机外措施即废气再处理的净化措施。与机内措施相比, 机外措施可在短期内收到成效。

#### 1. SNCR 法

SNCR 法(selective non catalytic reduction) 系选择性无催化还原。其除氮原则是, 向废气中或直接向燃烧室喷入适当的还原剂, 使氮的氧化物还原。还原过程无催化剂参与。还原剂通常是氨, 近年来也开始使用尿素 ( $NH_2$ ) 2CO 的水溶液、尿氰酸 ( $H_2C_3N_3O_3$ )、烃类(HC) 作还原剂, 使用这些还原剂都能不同程度地减少  $NO_x$  的排放。

#### 2. SCR 法

SCR 法(selective catalytic reduction) 即选择性催化还原。此法也是将还原剂氨和尿素喷入废气流或直接喷入燃烧室中。尿素热解和水解后,也可提供所需的氨。用尿素作还原剂与用氨作还原剂相比,在同样保持活性的条件下,易于处理,绝对无毒。热解后生成的异氰酸 (HNCO) 可以生成不同的产物,同水生成  $NH_3$  和  $CO_2$ 。氨可以作为还原剂,因此这是 SCR 法所希望的反应。此法与 SNCR 最大的不同是,在专门的 SCR 催化器中,在有诸如  $V_2O_5$ 、 $T_iO_2$  等催化剂的情况下  $NH_3$  作为还原剂,使  $NO_x$  还原为  $N_2$ 。在含氧的废气中进行如下反应:

$$4NO+ 4NH_3+ O_2 \stackrel{\checkmark}{-} 4N_2+ 6H_2O$$
  
 $6NO_2+ 8NH_3 \stackrel{\checkmark}{-} 7N_2+ 12H_2O$ 

而下列氧化反应则会使氨损失:

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

催化器的构造与汽车的三效催化器相似, 其构造如图 1 所示。内部由有中间层的载体组成, 中间层上有催化剂。载体通常是陶瓷或金属整体载体。陶瓷载体为很小的蜂窝式(或矩形) 平行的通道, 废气从通道中流过。目前蜂窝式通道已能达到 900个, 其壁厚为 0.55~ 0.11 mm。因为陶瓷载体与外壳的热膨胀不同, 在载体与外壳之间装有由人造纤维或丝状物编织的垫子。如为金属载体, 横截面则

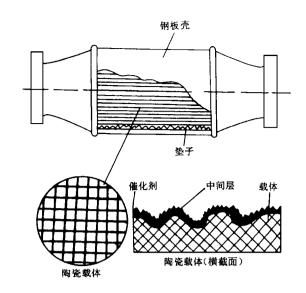


图 1 催化器结构图

为相互平行的正弦波形(见图 2)。其通道的密度为 50~600,其壁厚为 0.04~0.07 mm。

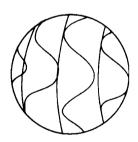


图 2 金属载体横截面

中间层用来增大反应面积, 其比反应面积为 10 ~ 25 m²/g。中间层材料为镁一铝一硅, 因其热膨胀性小和具良好耐热冲击性而得到广泛应用。SCR 全催化器的系统如图 3 所示。在水解催化器中的活化

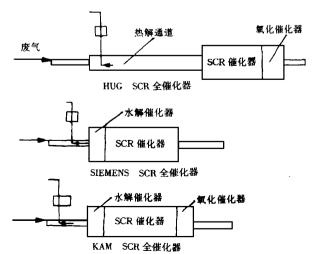


图 3 SCR 全催化系统图(用尿素作还原剂)

成分为  $Al_2O_3$ 、 $TiO_5$ 、 $ZrO_2$ ,氧化铝与其它氧化物的比例为 90:  $10\sim 10$ : 90, 还可使用  $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $WO_3$ 。

SCR 催化器中使用的催化剂为  $V_2O_5$ 、 $WO_3$  或  $V_2O_5$ / $M_0O_3$ 、 $F_{e2}O_3$ ,这几种催化剂中以  $V_2O_5$  最好, 其  $NO_x$  的还原活性很高、 $SO_2$  的氧化活性高,其余的除  $WO_3$  的  $NO_x$  还原活性中等而外,其余的还原活性都高,但它们的  $SO_2$  氧化活性都低。此法的  $NO_x$  转换率很高,在废气温度为  $260^{\circ}$  500  $^{\circ}$ C时可转化 90% 以上。如将还原剂喷入燃烧室,所需的温度只有在高负荷时才能达到。但应特别注意,废气中应没有或只有少量可以忽略的氨气成分出现。为了避免氨组分含量过高,可再接一个氧化催化器。

#### 3. NSCR 法

NSCR 法即非选择性催化还原(non selective catalysatic reduction), 是在去氮催化器中用 HC 作还原剂, 将废气中的  $NO_x$  还原。在高温范围内用含铜的沸石作催化器; 在低温范围内用含铂的沸石作催化器。比如在用丙烯作还原剂时, 其反应分为两步: 首先把钝化的铂还原为金属铂, 氮的氧化物被吸收然后在铂的表面被离解。

#### 4. NSR 法

NSR 法即 NO<sub>x</sub> 存储式催化法。该系统用废气中含有的 CO、HC 和 H<sub>2</sub> 作还原剂而不需别的还原剂。在柴油机正常运行或稀混合气范围内( $\alpha$ > 1),氮的氧化物通过 HC 和 CO 还原为 N<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O。另外一些则以硝酸盐的形式经催化器系统中的碱性碳酸盐或钙钛矿存储起来。在过量空气系数为 1 或浓混合气范围内( $\alpha$ < 1) 氮的氧化物还原,该过程与汽油机的三效催化器中的还原类似。据有关资料,在实验室用无硫燃料,在温度直到 400  $^{\circ}$ C时,NO<sub>x</sub> 含量可降低 90%。在实际使用时应使用无硫燃料。

#### 5. SNR 法

SNR 法即选择性氮的氧化物回导法,该法在稀混合气运行时,将燃烧生成的一部分氮的氧化物重新送入燃烧室,回导的量与负荷和转速有关,而使排出的氮的氧化物的含量降低。在此与 NSR 法相似,氮的氧化物被存储式催化器所吸收且在再生相(即 $\alpha \le 1$ 时)重新输入。相应需要两级废气设备:一个用于吸收,一个用于解吸。解吸和回导借助于喷入的气体来实现。

在上述几种方法中,最常用的是 SNCR 法和

SCR 法,由于是废气净化的机外措施,可用于天然气发动机,也可用于柴油机或天然气一柴油两用燃料发动机,但还原剂多喷入废气; NSCR 法是从固定式发动机使用的方法发展而来的, SNR 法虽然提出较久(1974年),但未得到广泛应用; NSR 法原用于汽油机,近年来才开始用于柴油机,也可用于天然气一汽油或天然气一柴油两用燃料发动机。

SNCR 法中, NO<sub>x</sub> 的还原程度主要与速度系数有关。如将还原剂喷入废气,则可用提高废气温度的方法来提高速度系数,但考虑到排气阀的热负荷,废气温度不能超过 720 °C。如将还原剂喷入天然气一柴油两用燃料的燃烧室,最佳喷入是在上止点前  $220^\circ$  曲轴转角,但在低负荷时,由于过量空气系数过高,几乎没有  $NO_x$  转换。

SCR 法中, 80 年代就开始使用氨作还原剂, 用尿素作还原剂是出于安全原因, 这几年才开始使用。在废气温度为 260~500℃时可转化 90% 以上, 但进入催化器前的还原剂应均匀。注意排出的废气中应没有或只含有很少的氨。

用机内措施, 可使  $NO_x$  份额降低 80%, 但是主要是依靠降低最高燃烧温度来实现的, 因此比燃耗明显升高, 另一方面还会使排气中HC 和 CO 及颗粒含量升高。为了使燃耗不升高又达到  $NO_x$  排放的规定, 目前有加强机外措施的倾向。通过有效的机外措施, 可使  $NO_x$  降低  $50\% \sim 90\%$ , 这样发动机的燃耗较小、效率较高, 颗粒含量又较低。

#### 参考文献

- 1 Teigler M. Experimentelle untersuchungen zur nicht katalysischen reduzierung des stickoxidemission mit kohlenwasserstoffen und harnstoffen am aufgeladenen nutzfahrezeugdieselmotor. Kaiserslautern, 1986
- 2 Kind W. Beitrag zur NO<sub>x</sub>-verminderung in abgas von dieselmotor durch selektive katolytische reduktion mit harnstoff. saarbar bei trier, 1998
- 3 倪计民. 汽车内燃机原理. 上海: 同济大学出版社, 1997
- 4 Heinz, G. Otte und dieselmotoren. Wilrzburg: Vogel, 1995
- 5 Warnatz J., Maas U. Technische verbrennung. springer verlag. 1993
- 6 陈培陵,周玉明,宋伟. 汽车发动机原理. 北京: 人民交通 出版社,1999

(收稿日期 1999-07-13 编辑 王瑞兰)

burned away causes the cylinder to be worn and the tube to be blocked, and the butadiene will damnify the rubber parts, therefore, the LPG that does not contain alkene is hoped to be used. But the LPG produced in oil and gas fields is insufficient, thus people throw a look to refinery even to petrochemical plant and hope to obtain the LPG without alkene (or with low alkene content). In this paper, the LPG resources of refinery are emphatically analyzed, the dealkenizing method is preliminarily discussed and the way to purchase raw LPG without alkene (or with low alkene content) and the works to be done in future are proposed.

**SUBJECT HEADINGS:** LPG, Automobile, Degassing, Technology, Analysis

Zhang Niannan (professorial senior engineer), born in 1939, graduated in chemistry at Lanzhou University in 1961. Now he is engaged in the research on the special separation technique for oil and gas. Add: No. 115, Dunhuang Road, Lanzhou, Gansu(730050), China. Tel: (0931) 2343107

# METHOD FOR REDUCING NO<sub>x</sub> CONTENT IN TAIL GAS OF NGV ENGINE

... ... ... ... ... ... ... ...

Zhou Yuming (Chongqing Higher Petroleum Training School). NATUR. GASIND. v. 19, no. 6, pp. 82 ~ 84, 11/25/99. (ISSN 1000-0976; **In Chinese**)

**ABSTRACT:** The harm caused by vehicle tail gas pollution is very serious due to great quantity and density of the vehicles in big and medium cities. Therefore, improving the emission of the pollutant from vehicle engine became a problem which a close attention is paid to and is an important way to continuously develop atuo mobile vehicle industry. In this paper, the exhaust gas emission and its harm and the measures for desposing pollutant emission are introduced, and the SNCR, SCR, NSCR, NSR and SNR methods for reducing the  $NO_x$  content in engine sexhaust gas are emphatically introduced.

**SUBJECT HEADINGS:** Natural gas, Automobile, Engine, Toxic gas, Pollution, Preventive treatment, Method

**Zhou Yuming** associate professor), born in 1946, graduat-

ed from Chongqing University in 1968. He went to Germany to make scientific and teaching research at Kaislautern University twice. Now he is head of the Department of Electromechanic of Chongqing Higher Petroleum Training School and is mainly engaged in the teaching and research on heat engineering and internal combustion engine. He has published several theses on the periodicals, such as *Internal-combustion Engine* and *Petroleum Education*, etc. Add: Chongqing (400042), China. Tel: (023) 6909 2042

# EQUIPMENT AND COROLLARY INSTALLATION FOR CNG-FILLING STATION

Feng Xingquan ( NGV Development Center of Huabei Oil Field). *NA TUR. GAS IND.* v. 19, no. 6, pp.  $85 \sim 87$ , 11/25/99. (ISSN 1000-0976; **In Chinese**)

ABSTRACT: Because there is a great difference between the climate in the southern part and that in the northern part of China, the CNG-filling equipment which can be normally used in the southern part can not normally run or is operated very difficultly in the northern part. With the uninterrupted growth of the NGV technique, selecting the type of the gas-filling equipment and the corollary installation for the northern part is very important. In this paper, the CNG-filling station imported by Huabei Oil Field is introduced and the selection of the type of the CNG-filling equipment for the northern part of China is analyzed.

**SUBJECT HEADINGS:** Huabei oil field, Natural gas, Automobile, Gas-filling station, Equipment, Analysis.

Feng Xingquan (mechanical engineer), born in 1966, graduated at Daqing Petroleum Institute in 1990. Now he works at the NGV Development Center of Huabei Petroleum Administration. Add: P. O. Box 42, Langfang, Hebei (065000), China. Tel: (0317) 2758711

翻译 刘方槐 文楚雄 编辑 刘 愿