

## 清除柴油机氮氧化物的有效方法

来源：《汽车与配件-技术与市场》 作者 张少华

氮氧化物( $\text{NO}_x$ )是柴油发动机和其他采用稀薄燃烧方式工作的发动机尾气中，最具毒性的污染物。在如何减少  $\text{NO}_x$  排放的各种途径中，SCR- $\text{NO}_x$  选择性催化还原法是最具现实意义的，它能把发动机尾气中的  $\text{NO}_x$  减少 50%。

本文研究了两种选择性催化还原方法，发现  $\text{NO}_x$  的选择性催化还原可以使用碳氢化合物( $\text{CH}_x$ )还原剂，也可以使用包括尿素在内的氨基化合物。研究表明，利用尿素作为氨的来源更合适一些，为此研制了氧化钒、氧化钛为基体的催化转化器以及尿素供给系统，并选择出了其最佳工作条件。测试表明，柴油发动机在安装该装置后  $\text{NO}_x$  的排放量减少了 50%-60%。

$\text{NO}_x$  是柴油发动机尾气中最具毒性，而且很难去除的有害成份之一。它的毒性远远超过碳氧化物( $\text{CO}_x$ )，据有关文献  $\text{NO}_x$  比碳氧化物( $\text{CO}_x$ )的毒性高出 40 倍。除了传统的柴油发动机要解决  $\text{NO}_x$  排放问题以外，随着柴油发动机燃用天然气，如何降低天然气发动机  $\text{NO}_x$  的排放也成了当务之急，而且采用稀薄燃烧方式的汽油发动机也面临着同样难题。

上述发动机的尾气中含有大量的氧气，很难采取传统的方法依赖碳氧化物( $\text{CO}_x$ )和碳氢化合物( $\text{CH}_x$ )来还原尾气中的  $\text{NO}_x$ 。如果采取机内净化措施，就会发生  $\text{NO}_x$  降低而 CO 和 HC 的排放增加的现象。在废气再循环率为 15%-20%时，虽然  $\text{NO}_x$  的排放减少了 30%-40%，但是 CO 和 HC 的排放增加了两倍。因此要满足欧Ⅲ或以上排放标准，必须使用催化转化器。分析表明，使用催化转化器可以减少 50%-60%的  $\text{NO}_x$ 。

为了选择清除  $\text{NO}_x$  的最佳方法，就有必要研究柴油发动机的尾气排放情况，特别是  $\text{NO}_x$  排放时的温度区间以及浓度。测试表明，大约 80%的  $\text{NO}_x$  是在柴油发动机最大负荷时排放的，其相应

公司总部 Address：河北省石家庄市西环北路 22 号/ No22. Xihuanbeilu ,Shijiazhuang,Hebei,P.R.C

邮政编码 P.O.：050081 联系电话 Tel：+86-311-83620781 传真 Fax：+86-311-83620781

公司主页 Website：www.lanyutech.com 电子邮件 E-mail：info@lanyutech.com

ACME®以及萬純®是本公司的注册商标

的温度区间为 350°C-550°C。由于尾气经过排气管路会有一定程度的降温，因此催化转化器的工作温度可以限定在 250°C-500°C。

NO<sub>x</sub> 是氧化剂，在没有自由状态的氧时，它能把碳氧化合物(CO<sub>x</sub>)和碳氢化合物(CH<sub>x</sub>)氧化为二氧化碳和水：



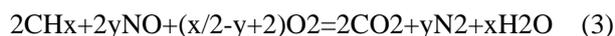
因为在大部分情况下，氧气的氧化能力明显高于 NO<sub>x</sub> 的氧化能力，在柴油发动机尾气中，CO 和 HC 是主要的潜在的 NO<sub>x</sub> 还原剂，但它们容易被氧气氧化，导致上述(1)、(2)反应过程不能进行。因此，必须在采取一种能在氧气富余的情况下确保还原 NO<sub>x</sub> 能力的方案。比如选择性催化还原法，所采用的催化转化器能同尾气中的或供给的还原剂相互作用，还原尾气中的 NO<sub>x</sub>。

事实上，用以还原柴油发动机尾气中 NO<sub>x</sub> 的选择性催化还原剂有两种，即碳氢化合物及氨基化合物，但它们具有不同的优缺点。

把碳氢化合物(CH<sub>x</sub>)用作还原剂的好处在于，它能起到还原作用并能从燃油中获得，不需要附加的车载系统，但是它清除 NO<sub>x</sub> 的能力并不是很强。而把氨基化合物作为选择性催化还原剂，则能更好地清除发动机尾气中的 NO<sub>x</sub>。但在采取这一方案时，需要附加的车载系统，并需要解决其加注问题。另外，氨在没有完全同 NO<sub>x</sub> 相互作用的情况下，也会氧化为 NO<sub>x</sub>。

因此，就有必要对把碳氢化合物和氨作为选择性催化还原剂进行深入研究，研制出能较好还原 NO<sub>x</sub> 的催化转化装置，并找出其最佳使用条件。

采用碳氢化合物(CH<sub>x</sub>)选择性催化还原 NO<sub>x</sub> 被表示为 SCR-NO<sub>x</sub>-CH，其反应式为：



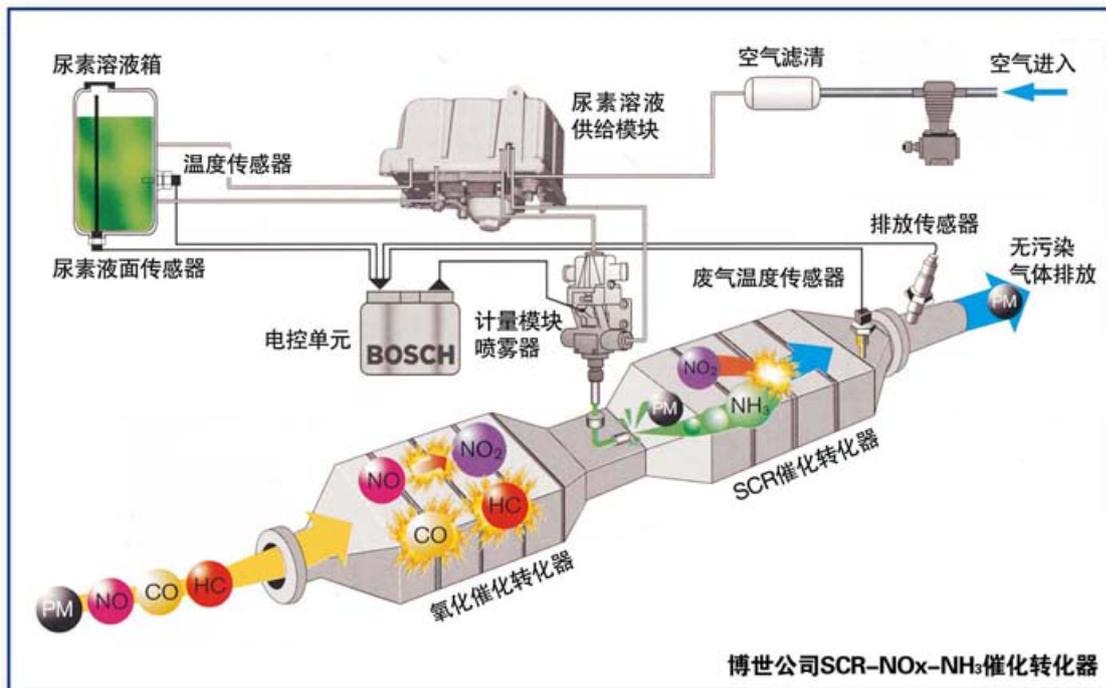
NO<sub>x</sub> 在 250°C-550°C 的温度区间排出较多，可以采用铂(300°C以下)、氧化铜和氧化镍进行催化转化。

在 450°C 以下时，采用 Cu/ZSM-5 铜-沸石催化转化器更有效一些，而在温度更高时，可以采用银、钴、锡或者其他金属及其氧化物进行催化转化。

在 SCR-NO<sub>x</sub>-CH 过程中，烯烃(丙烯、乙烯等)以及部分氧化的碳氢化合物(醇类、醛类等)是最有效的还原剂。但在发动机使用甲烷或丙烷-丁烷燃料时，其效果就要打折扣。柴油本身也可以用作 NO<sub>x</sub> 的还原剂，它既可以喷入催化转化器前的排气管中，也可以在发动机膨胀行程中喷入气缸。但是发动机的油耗会因此相应增加 10% 左右，碳氢化合物的排放也会有所上升。

使用碳氢化合物作为 NO<sub>x</sub> 选择性催化还原剂的研究表明：

1. 涂在催化转化器氧化铝基体上的铂、钯或铂铑金属，能依靠丙烯、丙烷在 160°C-260°C 的温度区间，在氧气富余的情况下把 NO<sub>x</sub> 降至原来的 40%-50%。
2. Cu/ZSM-5 铜-沸石催化转化器能依靠丙烯、丙烷在 260°C-460°C 的温度区间，在氧气富余的情况下把 NO<sub>x</sub> 降至原来的 40%。但工作不稳定，在 10-15 小时内很快丧失活性。
3. 同时采用铜-沸石催化转化器和铂金属催化转化器能在 160°C-460°C 的温度区间还原大约 30%-50% 的 NO<sub>x</sub>。



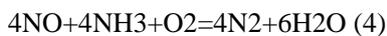
虽然同时铂金属或钯金属催化转化器与铜-沸石催化转化器能在 160°C-460°C 的温度区间依靠碳氢化合物还原一定数量的 NO<sub>x</sub>，但是这种方法存在着以下不足：

第一，相对来说，该方法清除 NO<sub>x</sub> 的效率不是很高，特别是在依靠饱和烃催化还原 NO<sub>x</sub> 时。

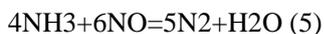
第二，在中温及高温区间更有效的 Cu/ZSM-5 铜-沸石催化转化器，在水蒸气的作用下显得强度不够。

因此，有必要采用氨基化合物选择性还原柴油发动机尾气中的 NO<sub>x</sub>，该方法可以表示为

SCR-NO-NH<sub>3</sub>，其反应式为：

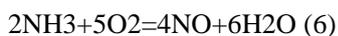


在高温区，NH<sub>3</sub> 能同 NO 反应生成 N<sub>2</sub>：



此外，在采用氨基化合物选择性还原柴油发动机尾气中的 NO<sub>x</sub> 时，可能会发生一些附带的反应，

其中最有害的是氨的深层氧化：



显然，使用气态的氨是个麻烦事，而使用 30%-40% 的尿素水溶液则更方便和安全一些。尿素可以大批量生产，一般用作肥料，其水溶性好，储存运输很方便，而且价格低廉，使用安全。在水溶液中，尿素与水分子相结合并水解为  $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$ 。

尿素还原 NO 的过程为：



在工业条件下把尿素事先分解为  $\text{NH}_3$ ，可以使还原  $\text{NO}_x$  的效率高出 10%-40%。

钒-钛催化转化器的试验表明，钒和钛的比例应该接近 1。在 550°C-580°C 的高温区，为了获得较高的选择性，建议向钒-钛催化转化器中加入二价铁作为促进剂。

$\text{NH}_3$  与 NO 的比值应接近化学计量值。过量的氨虽然能还原更多的  $\text{NO}_x$ ，但同时也产生其他一些问题。

钒-钛催化转化器的优点在于它能促进上述(4)、(5)方程式中反应，而且不会形成新的  $\text{NO}_x$ 。更重要的是，当汽车尾气中  $\text{NO}_x$  较少或没有时，氨会被氧化为分子氮。

Cu/ZSM-5 铜-沸石催化转化器的试验表明，当时用气态碳氢化合物( $\text{CH}_x$ )作为还原剂时，部分丙烯被氧化成 CO，而且其浓度比尾气中原来的 CO 浓度高出许多倍。因此，为了避免 CO 的排放量增加以及碳氢化合物过量，就应该再加装一个铂催化转化器。

Cu/ZSM-5 铜-沸石催化转化器在 260°C-460°C 的温度区间，依靠碳氢化合物(丙烯和丙烷)能还原 20%-60% 的  $\text{NO}_x$ ，但是这种催化转化器工作不太稳定，而且在 10-15 小时内就会很快丧失活性。

氧化铝基体的铂催化转化器以及铂铈催化转化器能依靠丙烯和丙烷氧化 NO，在 180°C-260°C 的温度区间能转换大约 20% 的 NO，且工作性能稳定。经过 300 多小时的测试，其活性并未降低。所以铂类催化转化器催化转化 NO 的效率不高，但它具有较长的工作寿命，可以用于固定式柴油动力设备。

为了扩大催化转化器的工作范围,可以同时使用 Cu/ZSM-5 铜-沸石催化转化器以及氧化铝为基体的铂催化转化器。当 HC 与 NO 的比例小于或等于 1 的情况下进行的试验表明,它们可以在 180°C-460°C 的温度区间转换 20%-30% 的 NO<sub>x</sub>。

综上所述,使用碳氢化合物作为还原剂来催化转化 NO<sub>x</sub> 效率不高。

而采用氨基化合物作为还原剂,并使用钒钛催化转化器的效果要好得多。试验中尿素的供给采用了两种方案。一种是把尿素溶液直接喷入 SCR 催化转化器前的排气管路中。另一种是把事先水解后的尿素供往催化转化器。

试验表明,钒钛催化转化器在 500°C-550°C 的温度区间仍然具有活性。把事先水解后的尿素供往钒钛催化转化器,能更好地还原 NO<sub>x</sub>。由于柴油燃烧产物中存在二氧化硫,钒钛催化转化器 NO<sub>x</sub> 的实际转化能力可能低于此实验数据。

由于氨本身具有很高的毒性,最大允许量为 2.0mg/m<sup>3</sup>,因此 NH<sub>3</sub> 与 NO 的比值应处于在 0.8:1.1 的范围内,这对于清除 NO<sub>x</sub> 来说是足够的。

对比尿素供给的两种方案发现,尿素事先水解后再供往催化转化器的效果更好一些,能在 450°C-520°C 的温度区间清除 50%-60% 的 NO<sub>x</sub>。

因此,应当采用氨基化合物选择性还原 NO<sub>x</sub>,并使用钒钛催化转化器,采用 40% 的尿素溶液作为还原剂,水解后供往催化转化器。NH<sub>3</sub> 与 NO 的比值控制在 0.9:1.0 的范围内。钒钛催化转化器的基体用费赫拉尔铁铬铝合金薄片制成,成分为铬 15%-23%,铝 5%,其余的为铁。金属薄片的厚度为 0.05mm,每英寸具有 200 个小孔。

选择性催化还原柴油发动机尾气中的 NO<sub>x</sub>,既可以利用碳氢化合物作为还原剂,也可以使用包括尿素在内的氨基化合物作为还原剂。但是根据利用碳氢作为还原剂思路,暂时还没开发出工作性能稳

定、使用寿命较长的催化转化器。铂催化转化器只在低温区间较好地清除 NO<sub>x</sub>。而使用包括尿素在内的氨基化合物作为还原剂，其清除 NO<sub>x</sub> 的效果要更胜一筹。





公司总部 Address : 河北省石家庄市西环北路 22 号/ No22. Xihuanbeilu ,Shijiazhuang,Hebei,P.R.C  
邮政编码 P.O. : 050081 联系电话 Tel : +86-311-83620781 传真 Fax : +86-311-83620781  
公司主页 Website : www.lanyutech.com 电子邮件 E-mail : info@lanyutech.com  
ACME®以及萬純®是本公司的注册商标