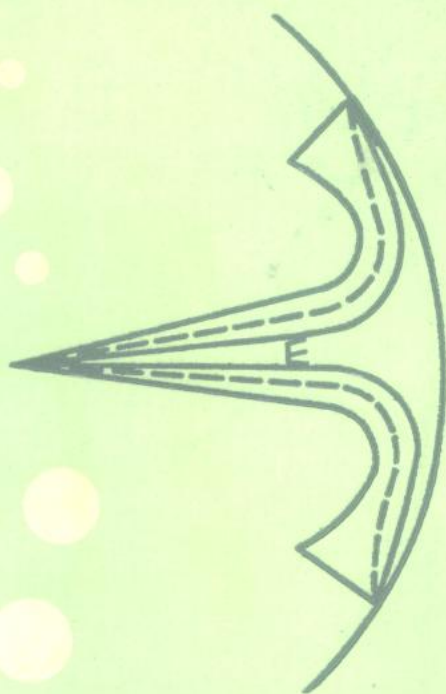


内燃机排放与净化

NEIRANJI PAIFANG YU JINGHUA

童澄教 编著



上海交通大学出版社

内 燃 机 排 放 与 净 化

童澄教 编著

上海交通大学出版社

(沪)新登字 205 号

内 容 提 要

本书讲述的内燃机有害排放物涉及未燃碳氢(HC)、一氧化碳(CO)、氮氧化合物(NO_x)、微粒子等。本书介绍了它们的生成机理,氮氧化合物 NO_x 及碳烟(微粒子中含有的主要成份)的预测计算。以上四种有害排放物的限止标准及测试方法。由于微粒子的测试方法还不够成熟,本书较详细地叙述了试验结果的精度分析。由于排气标准逐趋严格,排气后处理技术已成为控制有害排放的重要手段,书中介绍了三元催化方法,氧化还原催化方法,微粒子的收集与补燃等方法。最后一章介绍了未来汽车动力,如:醇燃料发动机、天然气发动机、电动及内燃机与电机混合驱动的动力装置,这些新型发动机和动力驱动方式将使发动机的排放大幅度降低。

本书可用作内燃机专业和汽车专业本科生教材,及相应专业研究生的参考书,也可作为从事内燃机性能、排放研究的技术人员,环保科研人员和相应管理干部的参考书。

责任编辑:周正仪

封面设计:徐兰贞

内燃机排放与净化

出版:上海交通大学出版社

(上海市华山路 1954 号 邮政编码: 200030)

发行:新华书店上海发行所

印刷:上海交通大学印刷厂

开本: 787×1092(毫米)1/16

印张: 11.25 字数: 276000

版次: 1994 年 6 月 第 1 版

印次: 1994 年 7 月 第 1 次

印数: 1500

科目: 316—274

ISBN 7-313-01310-8/TK·4 定 价: 9.60 元

序

随着世界各先进工业国家经济的不断发展,城市运输车辆大幅度增加。从60年代开始,先后在美国、日本、欧共体国家相继制订汽车排气限制标准,以控制汽车排气对人体和生物生存环境带来日益严重的影响。排气限制标准出台以后,迫使汽车制造业和相关的研究机构甚至政府部门倾注大量人力和财力来研究降低排气中各种有害排放物的对策和控制技术。我国的汽车工业发展起步较晚,但是随着经济的高速增长,城市中的汽车排气污染同样也成了个众所关注的社会问题,所以从80年代起也先后制订出了有关标准。由于汽车工业已成为我国的支柱产业之一,虽然在防止汽车排气净化技术方面一度落后于世界先进工业国家,预计在今后20年内必将逐步与世界接轨,使国产汽车不仅能使性能指标而且使排气中有害成份的指标既满足国内市场的要求,同时也能达到各先进工业国家制订的标准,使国产汽车能大量地进入世界市场。

编写本书的目的是为了能让读者较全面地了解世界各国当前公布的各种排气标准和控制技术,从而可以明瞭在解决排气污染课题中会遇到的难点和矛盾。本书中还介绍了为满足21世纪低排放车中能使用的各种非石油燃料的各种动力,如甲醇燃料发动机、天然气发动机和电驱动发动机等。

本书的主要内容包括:汽车排气中各种有害成份的生成机理;排气中 NO 和碳烟浓度的预测计算;世界各国的排气标准和有害排放物的测量方法;排气后处理技术;降低柴油机排气中 NO_x 和微粒子的对策;降低汽油机排气中 NO 、 HC 含量的对策;低排放汽车动力。

本书可以作为高等学校内燃机专业及汽车专业本科生的教材,也可以作为从事汽车排放研究、环境保护、内燃机性能和排放控制研究工作者的参考书。

本书的基本内容大多取自近10年来发表的研究成果和文献报道,其中不少内容取材于原日本五十铃汽车公司木原良治技术专务,广岛大学广安博之教授及北海道大学村山正教授在上海交通大学讲学时提供的资料,以上三位学者现在都已是上海交通大学的顾问教授,作者在此仅向他们致以衷心感谢。在本书的出版过程中,上海交通大学出版社程锡林、周正仪同志在校对和审稿过程中做了许多工作,在此也深表谢意。本书如能对读者有所帮助,这将对作者是最大的安慰。由于本人水平有限,书中难免有谬误之处,望读者批评指正。

童澄教

1993.11

目 录

第 1 章 内燃机的有害排放物	1
1.1 大气污染和有害排放物	1
1.2 碳氢燃料不完全氧化物的生成	3
1.3 未燃碳氢 HC 的生成	7
1.4 氮氧化合物 NO_x 的生成	10
1.5 微粒子和碳烟的生成	13
1.6 光化学烟雾	16
思 考 题	17
第 2 章 内燃机排气成分的预测	18
2.1 化学热力学和化学动力学的基本概念	18
2.2 碳氢燃料燃烧的化学平衡计算	26
2.3 NO 的部分平衡浓度计算	34
2.4 柴油机排气中 NO 排放浓度预测	37
2.5 柴油机排气中碳烟排放量的预测	44
思 考 题	47
第 3 章 世界各国的排放标准和测试方法	48
3.1 世界各国的汽车排放标准	48
3.2 工况试验方法和试验数据整理	56
3.3 有害排放物的测量原理和测量系统	65
3.4 微粒子测量系统和工况试验方法	73
3.5 微粒子排放量与碳烟及未燃碳氢排放量的关系	81
思 考 题	83
第 4 章 内燃机有害排放物的后处理净化	84
4.1 催化化学反应的基本知识	84
4.2 常用的气相成分催化净化方法	88
4.3 排气中微粒子的净化处理	97
思 考 题	102
第 5 章 降低柴油机排气中有害成分的对策	103
5.1 柴油机排气净化的矛盾点	103
5.2 NO_x 与微粒子的排出特性	104
5.3 未燃碳氢的排出特性	120
5.4 开发低油耗低排放柴油机的基本要素	123
5.5 柴油机上已被采用的各种可变机构和电子控制技术	126
思 考 题	133

第 6 章 降低汽油机排气中有害成分的对策	134
6.1 汽油机中有害成分的生成	134
6.2 汽油机排气中有害成分的排出特性	136
6.3 降低汽油机排气中 NO_x 含量的主要对策	142
思 考 题	145
第 7 章 地球环境和新能源汽车动力	146
7.1 醇类燃料发动机	146
7.2 天然气燃料发动机	156
7.3 电驱动和联合动力驱动汽车	160
7.4 新能源汽车动力的综合分析	163
思 考 题	166
附录 1. 主要燃料的热化学性质表	167
附录 2. 计算 10 种成分用的 $a_1 \sim a_{14}$ 的值	168
主要参考文献	169

第1章 内燃机的有害排放物

1.1 大气污染和有害排放物

内燃机是当今世界上使用最为广泛的动力机械,按燃料种类区分可分为汽油机、柴油机、煤气机、醇类燃料发动机等。醇类燃料主要是指甲醇(CH_3OH)和乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),它可利用光合作用产生的绿色生物进行制备,故也称之为可再生的“绿色能源”,而其他各种燃料都属非再生燃料,常称为石化矿物燃料。汽油和柴油由原生石油通过蒸馏、裂介或裂介加氢方法制取。这里讲的煤气通常指的是天然气(主要成份是 CH_4)或在精炼石油中产生的伴生气(主要是 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 的碳氢化合物)。甲醇和乙醇燃料的分子式中含有氧元素,它们是很有希望的代用燃料。石化燃料精炼后得到的轻质燃料是由不同分子结构的碳氢化合物混合而成,可统称烃类燃料。其中包含有饱和烷烃($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)、不饱和烯烃和环烷烃(C_nH_{2n})、芳香族烷烃($\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$)。

燃料的种类和成分及为改善燃烧产物的成分而加入的添加物,基本上就决定了内燃机的燃烧产物,内燃机的燃烧系统匹配和运转条件又对内燃机排气中各种成分的含量起很大影响。

石化矿物燃料的碳原子数与沸点的关系如表 1.1-1 所示。

表 1.1-1 石化矿物燃料成分和沸点

温 度($^{\circ}\text{C}$)	烷烃或烯烃	环烷烃或芳香族
室 温	$\text{C}_1\sim\text{C}_4$	—
~150	$\text{C}_5\sim\text{C}_9$ (汽油)	$\text{C}_5\sim\text{C}_9$
150~200	$\text{C}_{10}\sim\text{C}_{11}$	$\text{C}_9\sim\text{C}_{10}$
200~250	$\text{C}_{12}\sim\text{C}_{13}$	$\text{C}_{11}\sim\text{C}_{13}$
250~300	$\text{C}_{14}\sim\text{C}_{17}$	$\text{C}_{14}\sim\text{C}_{16}$
300~350	$\text{C}_{18}\sim\text{C}_{20}$	$\text{C}_{17}\sim\text{C}_{20}$
350以上	C_{20} 以上	—

液化石油气(LPG)在常温常压下呈气态,组成较简单,一般为 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 的烷烃或烯烃。液化天然气(NGL)的成分大约 83%~99% 是 CH_4 。汽油中的碳氢化合物其碳原子数在 $\text{C}_5\sim\text{C}_{10}$ 之间,沸点为 $35^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之间,所以说挥发性很强。柴油的成分十分复杂,它主要由含 $\text{C}_{14}\sim\text{C}_{19}$ 的碳氢烃所组成。其沸点温度在 250°C 以上。渣油的碳原子数为 C_{20} 以上,如采用减压蒸馏的方法可以获得 C_{30} 左右的馏分,其沸点可达 500°C 。

石化矿物燃料随产地不同,燃料中还会含有少量硫(S)、氮(N)、钒(V)、铁(Fe)等重金属类化合物。通常,燃料中碳原子量越大,硫(S)、氮(N)、氧(O)元素的化合物含量也越多。除重柴油外,燃料中含有的微量硫化物、氮化物以及重金属化合物经燃烧以后所产生的有害气体的量不多,它不会对大气造成严重污染。

使用不同燃料的内燃机,气缸内可燃混合气形成的方式、着火的方式以及燃烧火焰的性质

和燃烧过程的进展存在着很大差异。汽油机的可燃混合气大部或全部属预混合制备,采用火花塞点火引燃,火焰在气缸内从引燃点开始向四周传播,火焰性质属于预混合火焰,传统的汽油机可燃混合气的过量空气系数为1左右,而近期正在努力开发分层稀薄燃烧方式,过量空气系数可达到1.3~1.4左右。柴油机是通过高压压缩比(通常为13~16以上)将新鲜空气压缩至4MPa以上气压和400℃~450℃以上压缩温度,由高压喷入的雾状柴油在高压、高温的空气中蒸发、混合、自燃。自燃发生在喷雾外周的预混合层中,属多点着火,所以燃烧初期,火焰推进十分迅猛,着火以后喷入气缸的燃料处在火焰包围之中,以扩散燃烧的方式将燃料烧完。与汽油机的燃烧方式相比较,柴油机的可燃混合气的平均当量浓度虽然比较低,但是就局部而言,当量浓度分布极不均匀,排气中有害气体的成分和浓度有较大的差异。

内燃机排气中包含的成分基本可分为两大类:一类是燃料在空气中完全燃烧后的产物,基本成分是二氧化碳 CO_2 、水蒸汽 H_2O 、过量空气、残余的氮 N_2 ,这些气体对人体和生物不会造成直接危害。另一类属燃料的不完全燃烧产物和有害的氧化物,它包括一氧化碳 CO 、未燃碳氢 HC 、氮氧化合物 NO_x 、二氧化硫 SO_2 、微粒子(碳烟、高沸点可溶性碳氢、铅化物)、臭气(甲醛、丙烯醛、未燃醇等)。第二类排放物不同程度都会对人体和生物构成威胁,具有毒性和强烈的刺激性,有些成份如微粒子(直径小于 $2\mu\text{m}$ 的微粒会在人体肺部沉积)具有致癌作用。汽油机、柴油机、醇类燃料发动机排出的有害成分含量的比较,可参见表1.1-2。

表 1.1-2 使用不同燃料的发动机所排出有害气体含量比较

排气有害成分		汽油机	柴油机	醇燃料发动机
一氧化碳	CO	多	少	少
碳氢化合物	HC	多	少	少
氮氧化合物	NO_x	多	多	少
二氧化硫	SO_2	少	多*	/
铅化物	Pb	多*	/	/
碳 烟	C	少	多	/
可溶性碳氢	HC	少	多	/
醛 类	RCHO	少	少	多
醇 类	ROH	少	少	多

注: *对烧重油的发动机应予以重视,轻柴油中含量很少,一般燃料都经脱硫处理。

**现已较少使用抗爆剂,排放量已大为减少。

直接从内燃机排出的有害排放物可称为一次有害排放物,归结起来主要有 CO 、 HC 及

$\text{NO}_x(\text{NO} + \text{NO}_2)$ 、微粒子。醇类燃料发动机的一次有害排放物主要是醛类和未燃醇燃料,一般是发动机处在低工况运转时才会大量排出。

内燃机排气中有些成分如 CO_2 虽然不会对环境造成直接污染,但由于 CO_2 的大量积聚会对地球环境造成不良影响。另外,未燃碳氢 HC 和氮氧化合物 NO_x 在一定环境条件下会发生十分复杂的化学反应,诱发新的有害物,这可称为两次有害排放物。

石化燃料经燃烧以后会产生大量的二氧化碳 CO_2 ,在大气中的含量随石化燃料消耗量的增加正逐渐上升,据预测,到2000年大气中的二氧化碳浓度将增加到379ppm(正常值为316ppm)。二氧化碳气体似像一层日益加厚的透明薄膜,太阳光照射在地表面的能量由于受到 CO_2 层的阻隔,很难再次散发到大气层外去,热量长年积累将使全球气候变暖,极地冰层融化,海平面上升,造成沿海城市被淹、土地盐碱化、沙漠化,这种现象被人们称之为“地球温室效应”,它将会给人类的生存环境带来严重影响。为了摆脱其严重后果,世界各国正在开发各种高效内燃机,以尽可能降低石化燃料的消耗量。同时,还在积极研究开发使用各种非石化燃料的动力装置,如太阳能、氢燃料、核能等。图 1.1-1 表示了汽车使用各种不同燃料时,二氧化碳 CO_2 的排放情况。

另一类两次有害排放物是由 HC 和 NO_x , 在一定的条件下,受太阳光的照射会进行一系列光化学反应并生成臭氧 O_3 和过氧化酰基硝酸盐 PAN(Peroxy Acety Nitrate) 等过氧化物和各种游离基、醛、酮等成分。这是一种毒性较大的浅蓝色烟雾。

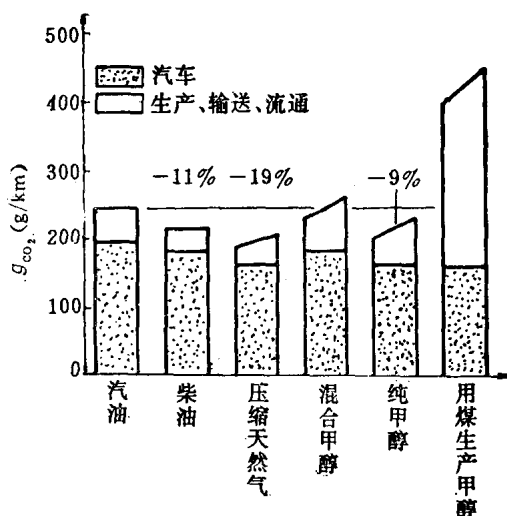


图 1.1-1 汽车用各种不同燃料时 CO_2 的排出率

1.2 碳氢燃料不完全氧化物的生成

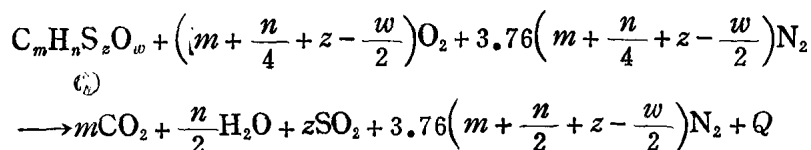
碳氢燃料的不完全氧化物中危害性最大的是醛类和一氧化碳。醛类在排气中约含有数十 ppm,主要成分有甲醛(HCHO),乙醛(CH_3CHO),丙烯醛($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$)等。 HCHO 即使浓度很低也会刺激人眼的结膜,浓度一高就会刺激人的喉咙和气管,引起咳嗽甚至胸部会产生压迫感。 CH_3CHO 会刺激皮肤和粘膜,对人的中枢神经起作用以后有促进心脏活动的功能,吸入极高浓度的蒸汽会引起突发性的窒息,长时间吸入将使血液中红血球和白血球减少,其危害性比 HCHO 要小得多。 $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ 的危害性最大,0.5ppm 经过 10 分钟,1ppm 经过 2~3 分钟人的眼睛和鼻子的粘膜会受到强烈的刺激。以上三种碳氢燃料的不完全氧化物的允许浓度 HCHO 为 2ppm, CH_3CHO 为 100ppm, $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ 为 0.1ppm。

CO 在排气成分中是最有害的物质之一。它无色、无味、无嗅,对人的皮肤和粘膜也无刺激。 CO 与血液中的红血球结合能力比氧气强 210 倍, CO 与红血球一旦结合以后使血液在体内的输氧作用受阻。 CO 与 20% 的红血球结合以后人就会感到头痛,出现中毒症状,与 50% 红血球结合,人就会失去意识,当达到 70% 时人就会死亡。 CO 的容许浓度值为 20ppm 以下。

碳氢燃料的不完全氧化物除了上面提到的醛类和一氧化碳以外,经气体分析后还发现存在有少量的酮、醇、过氧化合物,由于量少它们不构成对人类和生物体有威胁。

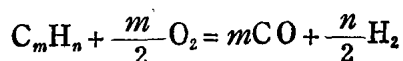
1.2.1 一氧化碳(CO)的生成

烃类燃料在空气中如进行完全燃烧的话,其燃烧反应通式可表示如下:

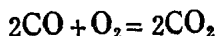
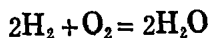


上式说明,一个含 m 个原子数碳、 n 个原子数氢、 z 原子数硫、 w 原子数氧的烃类燃料分子完全燃烧需要 $\left(m + \frac{n}{4} + z - \frac{w}{2}\right)$ 个氧分子。作为内燃机的燃料,烃分子中的 m 和 n 一般都分别大于 6 和 10,而 z 和 w 可近似看作零。以 C_8H_{18} 为例,需要的氧分子数为 $12\frac{1}{2}$,从逻辑

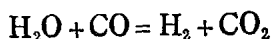
上进行推理,一个烃分子要同时碰到 $12\frac{1}{2}$ 个氧分子,一下子全生成二氧化碳和水蒸汽几乎是不可能的。 C_8H_{18} 在燃烧过程中必须经过一系列中间过程,随之会产生一连串的中间生成物。这些中间生成物如不能被进一步氧化的话,就可能以部分氧化的状态被排出发动机外。一氧化碳即是烃类燃料在燃烧过程中形成的一种主要的不完全氧化产物,其形成过程可表示如下:



如气缸中的氧气充足的话:



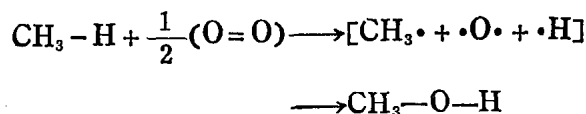
同时,一氧化碳与水蒸气也会发生如下反应:



由上可见,一氧化碳在燃烧过程中形成的原因主要可以归结为氧的不足,一旦它形成以后,如不能及时在燃烧过程中获得氧的补充就会以不完全氧化状态排出机外。从宏观上说,当可燃混合气的空燃比小于理论上完全燃烧的空燃比时,就会有部分燃料不能完全氧化而生成 CO。在大多数情况下无论柴油机还是汽油机气缸内的空燃比都超过理论空燃比(柴油机为 1.6~2.0 左右,汽油机为 1.0~1.2 左右),但在排气中还是存在较多的 CO,其原因主要可以从可燃混合气在气缸内的微观浓度分布不均匀找到答案。

1.2.2 碳氢燃料不完全氧化物的生成机理

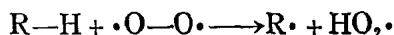
由化学反应论可知,碳氢化合物被氧元素氧化,这种反应基本上都属放热反应。例如甲烷(CH_4)被氧气氧化而生成甲醇的反应,其放热效应可以从热化学角度加以分析,其反应式如下所示:



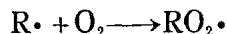
甲烷(CH_3-H)断氢键的离解能 $D = 422.786\text{kJ/mol}$,氧分子($\text{O}=\text{O}$)断键的离解能 $D =$

493.943kJ/mol,综上所述,该化学反应所需反应热为 669.76kJ/mol。生成物中 $\text{CH}_3-\text{O}\cdot$ 的结合能 $D=380.926\text{kJ/mol}$, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{H}$ 的结合能 $D=481.6\text{kJ/mol}$,所以生成 1mol 甲醇的反应系统能向外放出 129.766kJ 热量。氧与碳氢结合生成的不完全氧化物从离解能角度看一般要比原来的碳氢化合物更稳定。如把碳氢化合物仅仅放在含氧的环境下,它不会急剧地发生氧化反应,为发生反应必须要给予一个促进反应的条件。碳氢燃料在点火或者高温高压的环境下,由于燃料自身的热分解和氢被夺走而生成烷基团。虽然这些反应都是吸热反应,但恰为与氧进行氧化反应创造了条件,使得与氧的放热反应能连锁地进行,最终整个燃烧系统成了伴有光和声音的剧烈的放热反应。

为了使碳氢化合物进行燃烧,最重要的条件是必须能提供促使连锁反应加速的烷基团。碳氢化合物中 $\text{C}-\text{C}$ 键或 $\text{C}-\text{H}$ 键的开裂都可生成烷基团,在高温、高压环境中,上述两种键都能直接发生开裂,但在燃烧过程中,由氧夺氢而生成烷基团是更为重要的反应。氧与碳氢燃料发生反应,氧作为在形式上具有二个电子的二元基团而起作用,碳氢燃料分子被脱氢后生成烷基团 $\text{R}\cdot$,氧夺氢后生成氢过氧化物($\text{HO}_2\cdot$)。



$\text{R}\cdot$ 基团极容易与氧发生反应并生成烷基过氧化物 $\text{RO}_2\cdot$, 即:

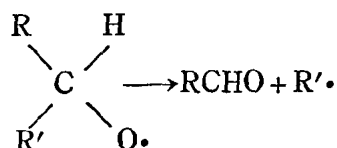


这是碳氢与氧之间发生化学结合的初期反应。继续进行类似反应的话,碳氢、氧、各种基团发生分解、异构化、夺氢、付加等基团连锁反应,随之就会生成多种多样的碳氢不完全氧化物。以下简要地介绍一下主要的不完全氧化物的反应过程:

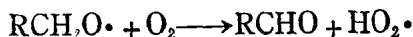
(1) 乙醛的生成 由一级烷基生成的 $\text{RO}_2\cdot$ 基团,经分子内部夺氢反应并分解即可生成乙醛和羟基($\cdot\text{OH}$)。



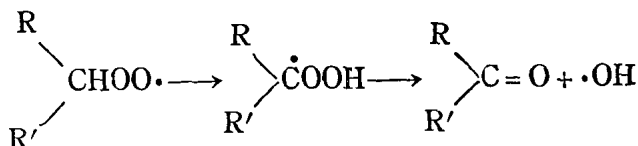
乙醛也可以由过氧化物 ROOH 或 ROOR' 生成,这些过氧化物受热后会裂解成烷氧基团($\text{RO}\cdot$),当该基团中与 $\text{C}-\text{O}$ 键相邻的 $\text{C}-\text{C}$ 键开裂即会生成乙醛。



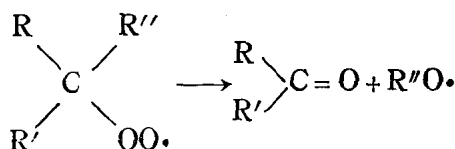
一级烷基生成的 $\text{RO}\cdot$ 基团被氧夺氢后也能生成乙醛。

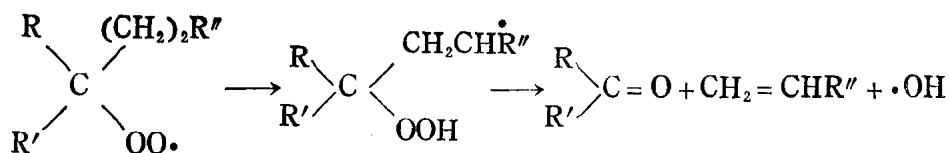


(2) 酮的生成 由一级烷基生成的 $\text{RO}_2\cdot$ 基团,经分子内部夺氢并分解可生成酮。



由三级烷基生成的 $\text{RO}_2\cdot$ 基团因热分解或分子内部夺氢反应而生成酮。

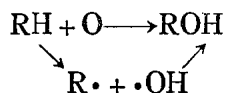




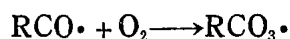
(3) 醇的生成 $\text{RO}\cdot$ 基团与碳氢作用发生夺氢反应而生成醇。



在碳氢化合物中加入 O 的反应或者经过夺氢反应生成醇。



(4) 氧·过氧·过氧化物的生成 由乙醛直接分解或者由氧和各种基团发生夺氢反应就会生成酰基($\text{RCO}\cdot$)，酰基很容易热分解生成 $\text{R}\cdot$ 和一氧化碳 CO 。酰基也容易与氧发生付加反应。



$\text{RCO}_3\cdot$ 与碳氢发生反应而生成过氧化物。过氧化物一经过分解就生成羧基($\text{RCO}_2\cdot$)，它与碳氢发生夺氢反应即生成羧酸。

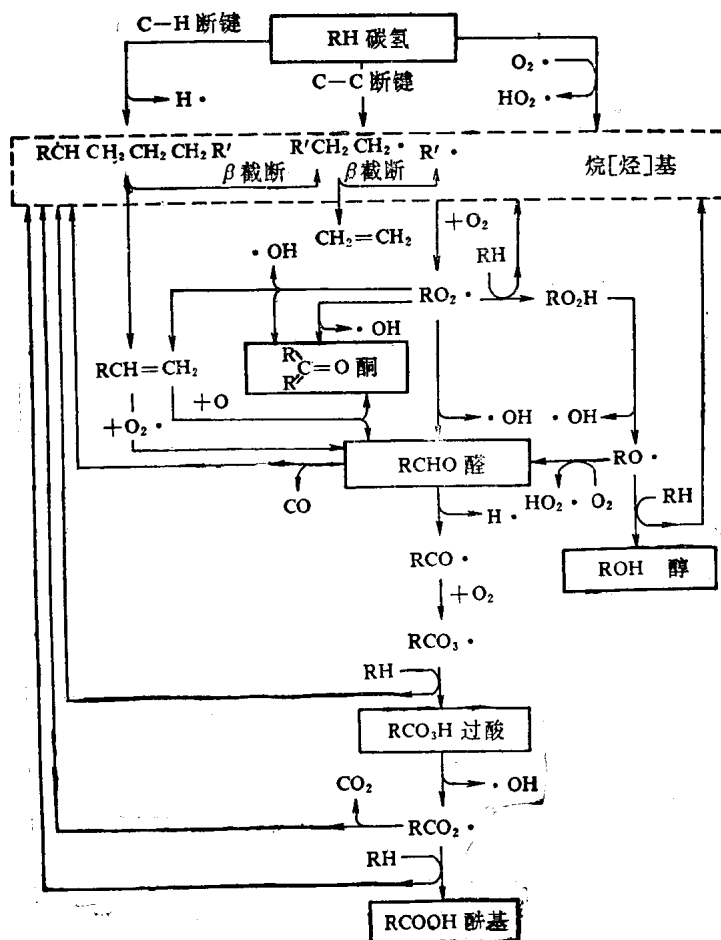
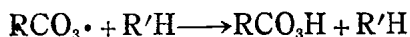
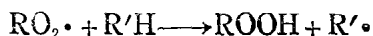


图 1.2-1 各种不完全氧化物的生成反应



过氧化物 ROOH 可以由 $\text{RO}_2\cdot$ 基团和碳氢发生夺氢反应而生成。



以上各种生成物的反应可汇总成图 1.2-1 所示。

1.3 未燃碳氢HC的生成

内燃机排出的未燃碳氢化合物(HC)包含有未燃烧的碳氢燃料、窜入气缸内未被燃烧的滑油和由于热分解生成的低分子量碳氢。根据排气中 HC 成份分析结果可知,未燃碳氢含有从分子结构最简单的甲烷 CH_4 直到具有 10 个碳原子以上的 200 多种饱和碳氢、不饱和碳氢以及成环状结构的芳香族碳氢。未燃碳氢根据其分子结构不同对人体造成的危害有很大差异。

饱和碳氢对人体基本上无害,但低分子量碳氢对人体有一定的麻醉作用,随吸入量增加其麻醉作用及刺激性会增大。另外,长链烷烃类碳氢和几个脂肪酸相结合会促进人体中癌的形成。

不饱和碳氢随不饱和链数的增加,对人体的麻醉作用和刺激性增大。在内燃机排气中乙烯的含量较多,它具有很高的光化学反应性,在大气中它也成了光化学烟雾的主要成因物质。在芳香族 HC 中存在着致癌性很强的物质。

在存在汽油的环境中,汽油蒸汽的许容浓度为 500ppm,乙烷为 100ppm。芳香族的许容浓度如苯为 25ppm,甲苯为 100ppm。

1.3.1 燃烧条件对未燃碳氢生成的影响

众所周知,未燃碳氢的生成量受发动机燃烧条件的影响很大。如汽油机,当空燃比处于稍大于理论空燃比的情况下,排气中未燃碳氢的含量很少。如果空燃比小于或大大超过理论空燃比的话,未燃碳氢的排放量都会提高。

空燃比太小,相对燃料来说氧气不足,氧化反应不完全,使未燃碳氢排出量增加。此时,一氧化碳的排出量也会增大。另一方面,燃料浓度高,燃烧时单位容积的发热量大,发动机燃烧室内部的温度提高,还没有与氧发生化学反应的碳氢容易发生热分解,由热分解生成的各种低分子量碳氢,如果在燃烧室内得不到氧化就会成为未燃碳氢排入大气。除空燃比外,还有多种因素会影响未燃碳氢的生成。

以车用直喷式柴油机的试验研究结果为例,排气中 HC 的成因可归纳如下:

(1) 稀薄混合气的影响 从喷油开始到燃烧开始的滞燃期中,被喷入燃烧室中的燃料,在局部的浓度有可能会低于可燃界限。

(2) 燃料壁面附着的影响 车用柴油机的缸径一般较小,燃烧室不大,喷雾的自由贯穿距离较短。由喷雾特性可知,喷雾在微粒化过程中都存在一段非分裂段,在燃烧室较小时,燃料就有可能在没有微粒化以前就已着壁并附在壁上,这部分燃料由于受壁面低温和缺氧的影响而不能完全燃烧。

(3) 喷油末期喷雾雾化质量差的影响 喷油开始和结束时,喷油压力都比较低,喷雾的微粒化程度差,尤其是喷油结束前喷入的燃料在气缸内参与燃烧的时间相对比喷油开始时喷入

的燃料来得短,燃料在高温中裂解后,来不及燃烧就排出气缸。

(4) 间隙部分的冷却和消焰 活塞在上死点附近,活塞顶面与气缸盖底面的间隙很小,如果燃料或火焰进入间隙则燃烧火焰的推进会受到障碍,或者说由于壁面冷却会发生消焰,促使未燃碳氢形成。

(5) 空间熄火 在柴油机燃烧过程中,由于可燃成分的急速扩散和燃烧室容积的急速膨胀使燃气温度降低,这些都会引起空间熄火,使未燃碳氢排出气缸。

对于汽油机,即使气缸中的空燃比大于理论空燃比,试验表明无论在怎样的运转条件下工作,排气中也都会存在未燃碳氢HC,其生成原因有以下两个方面。

(1) 不完全燃烧时未燃碳氢的生成 燃烧室内的混合气处在难以燃烧的条件下,例如:发生失火(火花塞点火后,可燃混合气没有燃烧起来)或者部分燃烧(可燃混合气全部燃烧以前发生消焰熄火),使大量的未燃碳氢HC排出。当处在稀薄空燃比时,未燃碳氢HC的排出量增加也属于此原因。

(2) 完全燃烧时未燃碳氢的生成 因活塞顶部间隙、第一道气环以上的周向间隙都存在可燃混合气,当火焰传至该区域时,由于向壁面外的散热量超过微小空间燃料燃烧的放热量,此时就会发生熄火现象。在燃烧室壁面和间隙中残存的未燃碳氢在排气行程中会被排出气缸。由于这种原因生成的未燃碳氢HC,其排出量与发动机的运转条件基本无关。

为证实汽油机缸内的消焰熄火现象对未燃碳氢HC生成量的影响,MIT的Heywood教授制作了一个带透明燃烧室的汽油机试验装置,用高速摄影方法进行观察,有关燃烧室内的消焰层变动情况的分析可见图1.3-1。

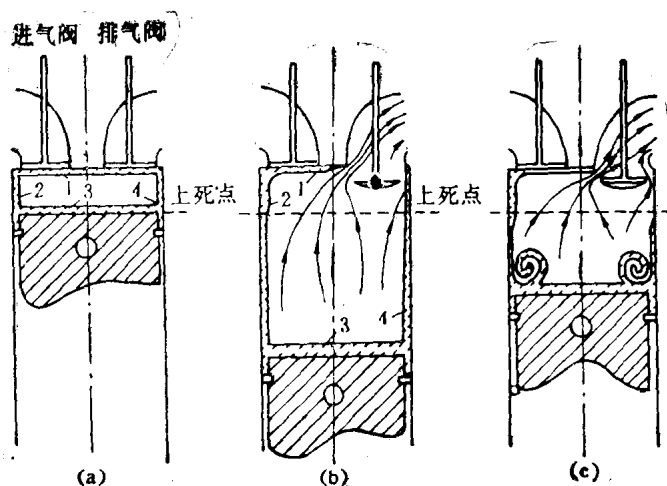


图1.3-1 燃烧室内消焰层的变动情况

图中(a)是指正在进行燃烧时的状态,消焰层存在于燃烧室壁周围;(b)是指燃烧接近结束,此时排气阀已打开,燃烧室中的燃气与尚处在燃烧中的气体及排气阀周围发生消焰熄火的可燃气中的未燃碳氢一起被排出气缸;(c)是指活塞逐步向上死点接近,随着气缸壁上的消焰层被剥离,未燃碳氢以高的浓度被排出气缸。

Heywood教授在观察消焰层变化的同时,还使用了特殊的废气取样器,对该试验装置在排气行程中HC的排出浓度进行实测,测量结果表明,上述分析中提到的在排气行程终点附近

未燃碳氢 HC 排出浓度较高的估计是正确的,如图 1.3-2 所示。

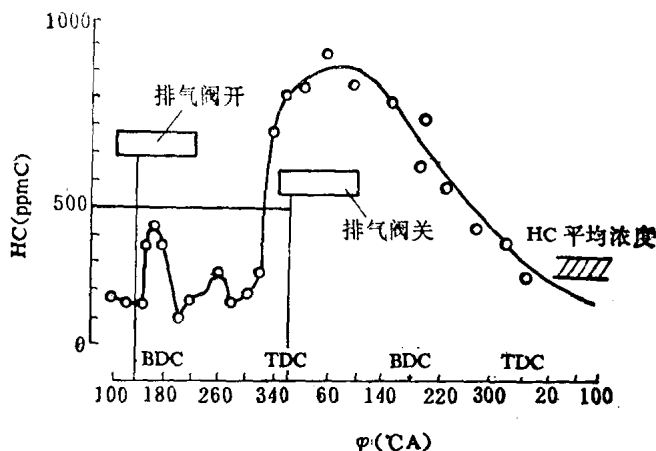
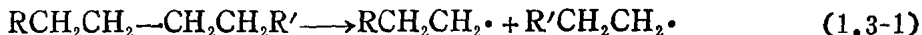


图 1.3-2 排气行程中 HC 的排出特性

1.3.2 碳氢化合物的热分解

碳氢化合物在燃烧过程中的基本反应是碳原子与碳原子键 C—C 和碳原子与氢原子键 C—H 的断裂。被断裂的键越弱,意味着所需要的离解能越小,分解反应越容易发生。碳氢化合物中, C—C 键的离解能 D_{C-C} 与分子结构有一定联系,但在许多场合约为 334.88 kJ/mol 左右。C—H 键的离解能 D_{C-H} 约为 376.74~418.6 kJ/mol,在热分解过程中, C—C 键的断裂反应比脱氢反应容易发生。

碳氢化合物的热分解反应首先从 C—C 键断裂开始,然后以自由基的连锁反应方式进行。下面举一个正链烷热分解过程的例子,正链烷的 C—C 键断裂,生成 1 级烷基团。

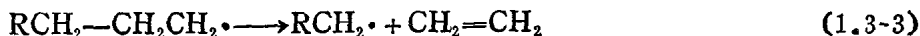


所谓基团就是一个电子不配对的根,这是一种活性很强的物质。一级基团与碳氢化合物反应,具有与氢相结合的性质。对正链烷,因 2 级碳氢键的离解能比一级碳氢键低 20.93 kJ/mol,所以与 2 级碳元素相结合的氢容易被优先拉走,例如由 1 级烷基团对碳氢化合物发生的夺氢反应为:

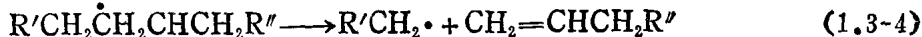


被夺氢以后的碳氢烷基称为 2 级烷基团。

1 级烷基团中处于 β 位的 C—C 键在高温中容易被进一步截断(离解能约为 62.79 kJ/mol),1 级烷基团经 β 截断以后最终会生成大量乙烯和含 2 个碳元素以下的 1 级基团。



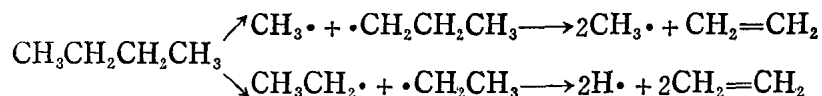
同样,2 级烷基团在高温中裂解会生成 α 烯和 1 级烷基团。



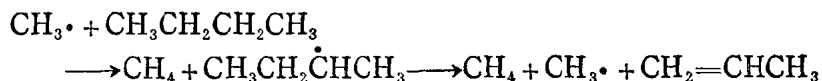
由式(1.3-1)~式(1.3-4)进行连锁反应,最终会大量地生成乙烯和少量的 α 烯和甲烷。

为了确认上述所描述的未燃碳氢化合物生成机理的正确性,有人使用成分单一的液化石油气作燃料,在汽油机上作排气分析试验。燃料的组成是正丁烷 60%,异丁烷 25%,丁烯 12%,丙烷 12%。怠速时,测得的排气成分为:CO 为 1.1%,碳氢为 300 ppm, NO_x 为 120 ppm。碳氢成分中的 74% 是未发生变化的液化石油气。此外,作为热分解后的产物有甲烷、乙烯、丙烯、丁烯-1 等烃类成分。当在 50 km/h 定速行走时,CO 的排放占排气总量的 0.2%,碳氢化合物

的排放浓度为 80ppm, NO_x 的排放浓度为 850ppm。未发生变化的液化石油气降为全部碳氢化合物排出量的 55%, 而乙烯及丙烯的排出量与怠速时大致相同。上述经热分解而生成的未燃碳氢可用丁烷的热分解反应来说明。



另外, 丁烷的 2 级碳元素位置的氢被甲烷基团拉走, 继之又发生 β 截断 而生成甲烷和丙烯



总括起来, 碳氢化合物中 C—C 键的断裂、氢元素被拉走、发生 β 截断等所构成的碳氢化合物热分解反应是支配生成未燃碳氢的重要化学反应过程。

1.4 氮氧化物 NO_x 的生成

内燃机排气中的氮氧化物 NO_x 是指各种氮氧化合物的总称, 其中包括 NO 、 NO_2 、 N_2O_3 、 N_2O 、 N_2O_5 及 NO_3 等。在内燃机中, 燃料经燃烧后从排气管排出的氮氧化物中约有 90%~95% 是 NO , NO_2 有少量存在, 其他成分可以忽略不计。从发动机排出的 NO 与大气中的氧气相遇后将被进一步氧化为 NO_2 。对内燃机来说要控制的氮氧化物主要是 NO 的排放量, 而对人类直接造成危害的成分是 NO_2 。 NO 与未燃碳氢 HC 在一定条件下会生成光化学过氧化物, 由此而引起的环境污染现也受到了人们的高度重视。

NO 对人体虽没有刺激性, 但容易与人体血液中的红血球结合, 其结合能力是 CO 的 1000 倍左右, 为 NO_2 的 3 倍。 NO 与红血球结合以后, 在血液中被氧化生成血红朊, 使人感到缺氧, 它将对人体造成中枢神经障碍。一般, 大气中 NO 的浓度均为 CO 的 1/10 以下, 所以对本体的影响还不是很大。

NO_2 对粘膜的刺激性很强, 除了会招致气管和肺的功能障碍以外, 还会促使在血液中生成血红朊。由 NO_2 引起的一般症状为失眠、咳嗽、呼吸急促、粘膜腐蚀, 症状严重时, 唾液中会带有血丝, 几天以后会因肺水肿而死亡。短间接接触 100ppm 的 NO_2 即会出现中毒症状, 在 200ppm 环境中立刻会招致生命危险。

NO_x 的生成 ($\text{NO} + \text{NO}_2$) 一方面与空气中存在氮氧元素有关, 另一方面, 在燃料中也可能存在微量的氮化物。前者产生的氮氧化物称为“热氮氧化物”(Thermal NO_x), 后者称为“燃料氮氧化物”(Fuel NO_x)。当燃料中存在含氮元素的添加剂时, 排气中的燃料氮氧化物会占有一定比例, 在柴油机中一般很少使用这类添加剂。由于 NO_x 反应机理极为复杂, 至今尚未完全弄清其生成原因, 下面仅从化学反应速度的角度来介绍一下 NO_x 的生成机理。

1.4.1 热氮氧化物的生成机理

在高温燃烧过程中, 由空气中的氮和氧进行反应而生成的氮氧化物称为“热氮氧化物”。因其形成的机理相当复杂, 对其反应过程的理解是在 60 年代中期以后才取得了进展。目前已被广泛接受的理论称为采尔道维奇(Zeldovich)原理。应用他的化学反应部分平衡和平衡理论及由化学反应动力学研究中获得的有关化学反应速度常数数据, 不仅可以用来解释热氮氧化物的生成机理, 而且还能使热氮氧化物的生成浓度预测成为可能。

根据采尔道维奇理论,如果可燃混合气在氧气过剩区燃烧,NO的生成反应可用以下二个基本式子表示:



k_{f_1} 、 k_{f_2} 和 k_{R_1} 、 k_{R_2} 分别为正向反应速度常数和逆向反应速度常数。如果燃烧区域的燃料过浓,式(1.4-1)中的O浓度很低,这种情况下由于燃料自身裂解和其他中间反应产生的OH和N将对NO的生成起很大影响,即可附加基本反应式:



通常把含有式(1.4-1)、(1.4-2)的基本反应过程称为采尔道维奇机理,如把式(1.4-3)也包括在内即称为扩大的采尔道维奇机理。基本反应式(1.4-2)中必需的N可直接由 N_2 分解得到,也可能由基本反应式(1.4-1)产生。前者需要的反应能量为945.62 kJ/mol,后者仅需313.95 kJ/mol,所以由基本方程式(1.4-1)生成N更容易一些。根据化学反应平衡原理,NO的生成反应速率为:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_{f_1}[\text{O}][\text{N}_2] + k_{f_2}[\text{N}][\text{O}_2] - k_{R_1}[\text{NO}][\text{N}] - k_{R_2}[\text{NO}][\text{O}] \quad (1.4-4)$$

式中[]表示各种成分的浓度(mol/L)。

假定: (1) $k_{f_2}[\text{N}][\text{O}_2] \gg k_{R_1}[\text{NO}][\text{N}]$

(2) $k_{f_1}[\text{O}][\text{N}_2] \gg k_{R_2}[\text{NO}][\text{O}]$

(3) [N] 很小, 则 $\frac{d[\text{N}]}{dt} = 0$, 所以可以推得:

$$[\text{N}] = k_{f_1}[\text{O}][\text{N}_2] / k_{f_2}[\text{O}_2]$$

$$\text{因为 } \text{O}_2 \xrightleftharpoons[k_{R_{\text{O}_2}}]{k_{f_{\text{O}_2}}} \frac{1}{2} \text{O} + \frac{1}{2} \text{O}$$

$$\text{所以 } [\text{O}] = \frac{k_{f_{\text{O}_2}}}{k_{R_{\text{O}_2}}} [\text{O}_2]^{1/2} = K [\text{O}_2]^{1/2}$$

式中, K 为氧气的离解平衡常数, $K = k_{f_{\text{O}_2}} / k_{R_{\text{O}_2}}$ 。

以上各式代入式(1.4-4)即可得到:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k_{f_1}K[\text{O}_2]^{1/2}[\text{N}_2] \quad (1.4-5)$$

反应速度常数 k_{f_1} 、氧气的离解平衡常数 K 都是温度 T 的函数,反应速度常数 k_{f_1} 、 $k_{f_{\text{O}_2}}$ 、 $k_{R_{\text{O}_2}}$ 都与温度成正比,温度升高NO的生成速率会呈指数函数的规律上升。图4-1是 C_nH_{2n} 烃燃料处在大气压状态下,可燃混合物的当量比为1时,通过计算得到的燃烧气体中NO的生成量在不同的燃烧温度下随时间的变化规律。

NO的初始浓度为零,到某一时间NO的浓度值保持不变时,该浓度值称为平衡浓度。计算结果表明NO的生成速度与温度之间有很大的依存关系,温度升高,NO的生成速度明显增加。其理由是,因温度上升氧原子浓度和反应速度常数值变大,因而对NO生成起主导作用