

柴油机 Urea-SCR 催化剂转化效率影响因素研究*

辛喆¹ 张寅¹ 王顺喜¹ 张云龙² 刘嘉欣¹

(1. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 2. 清华大学汽车工程系, 北京 100084)

【摘要】 为了研究影响选择性催化还原(SCR)催化剂氮氧化物转化效率的主要因素,运用计算流体力学(CFD)和化学反应动力学的方法,对催化剂载体表面的选择性催化还原过程进行了数值仿真和试验验证。结果表明,温度是影响SCR催化剂氮氧化物转化效率最主要的因素,SCR催化剂的最佳反应温度在350~450℃之间,空速对SCR低温转化效率有一定影响,增加NO₂的浓度可提高催化剂的转化效率,但NO₂与NO_x的体积比需控制在50%内。

关键词: 柴油机 排放控制 选择性催化还原 氮氧化物转化效率 仿真

中图分类号: TK421.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2011)09-0030-05

Influence Factors of DeNO_x Behavior in Urea-SCR Catalytic Converter of Diesel

Xin Zhe¹ Zhang Yin¹ Wang Shunxi¹ Zhang Yunlong² Liu Jiaxin¹

(1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Department of Automotive Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract

In order to investigate the influence factors of DeNO_x behavior in SCR(selective catalytic reduction) catalysts, with the aid of CFD(computational fluid dynamic) coupled with chemical reaction dynamics, a full-processing simulation and validation tests were conducted on the catalytic substrate. The results show that the temperature is the major factor to influence the conversion efficiency. The optimal temperature for SCR reaction is from 350 to 450℃. Space velocity has a certain influence on conversion efficiency of SCR at low temperature. Increasing NO₂ concentration can improve the conversion efficiency, but the volume concentration of NO₂/NO_x need to be controlled within 50%.

Key words Diesel engines, Emission control, Selective catalytic reduction, DeNO_x conversion efficiency, Simulation

引言

柴油机因具有动力性强、耗油率低和CO₂排放量少的优势在中/重型货、客车上广泛使用^[1],但随着排放法规越来越严格,柴油机较高的NO_x和PM排放量成了限制其发展的主要障碍。通过优化缸内燃烧降低机内颗粒物的含量,再采用选择性催化还原(SCR)后处理器降低NO_x排放量的技术因具有燃油消耗率低和抗硫中毒能力强的优点,被欧洲发达国家采用^[2]。

Urea-SCR技术最早被用于燃煤电厂脱硝^[3],因技术成熟稳定加上排放法规越来越严格而被移植到汽车上,但柴油机工况多变,排气温度、尾气流量及污染物浓度波动较大,车载SCR技术还面临较大挑战。其中最关键的问题就是在多变的环境下保证SCR催化剂转化效率的稳定^[4~5]。本文采用数值模拟和试验验证相结合的方法,对SCR催化剂载体内部表面的催化还原反应进行数值仿真,以期获取其内部化学反应的相关信息,为SCR催化剂的设计和

收稿日期: 2010-12-20 修回日期: 2011-02-24

* 公益性行业(农业)科研专项资助项目(200903041-04)

作者简介: 辛喆,副教授,博士,主要从事车用动力与节能环保技术研究,E-mail: xinzhecau@163.com

优化提供理论指导。

1 Urea-SCR 系统与台架试验

某六缸柴油机 Urea-SCR 后处理系统的结构示意图如图 1 所示。空压机与空气罐提供给计量泵足够的压缩助力空气。计量泵同时起到运送尿素溶液、提高压力和控制尿素喷射量的作用。工作时,在电控单元的控制下,计量泵将尿素从尿素罐中抽出,并加压、过滤,当喷射时,尿素在压缩空气的引射作用下射出,和压缩空气混合后经喷嘴喷入排气管。在 SCR 催化器的上游和下游分别布置了两个热电偶传感器用以监测 SCR 催化器的温度,同时检测 SCR 催化器是否工作。在尿素罐安装了 WEMA 公司所生产的 AdBlue 传感器,用来检测尿素罐内尿素的液位、温度和质量。另外还在 SCR 控制系统前后端加装了 NO_x 传感器,DELPHI 的 NH₃ 传感器,用来检测发动机排放过程中的 NO_x 和 NH₃ 浓度。

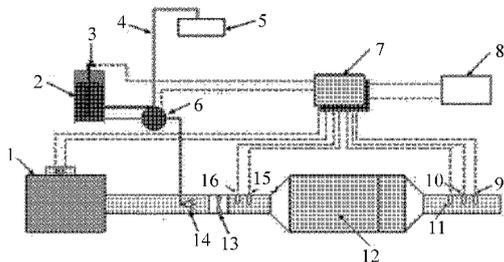


图 1 Urea-SCR 后处理系统示意图

Fig. 1 Urea-SCR post-process system

- 1. 发动机 2. 尿素罐 3. 尿素液位传感器 4. 压缩空气 5. 空气泵 6. 计量泵 7. 喷射控制单元 8. 仪表盘 9. NH₃ 传感器
- 10、15. NO_x 传感器 11、16. 温度传感器 12. SCR 催化器
- 13. 混合器 14. 喷嘴

为了进行模型相关参数的设定和验证所建模型的正确性,进行了相关的发动机台架试验。试验发动机为玉柴 YC6L240-40 型发动机,采用 AVL 的 CEB 排气分析仪测量催化器前、后的 NO_x、THC、CO 和 O₂ 浓度,采用 FC2210 型油耗仪和电涡流式测功机测量燃油消耗率和发动机的功率、转矩。表 1 为空速 40 000 h⁻¹ 时试验工况的测试数据。

表 1 试验工况
Tab. 1 Test data

工况点	转速 /r·min ⁻¹	转矩 /N·m	SCR 前 温度/°C	SCR 后 温度/°C	转化 效率/%
1	2 200	194	236	248	46.27
2	2 100	295	272	280	69.10
3	2 000	400	296	312	87.19
4	1 900	510	328	336	96.24
5	1 780	670	368	376	99.28
6	1 650	830	396	384	99.83

2 SCR 催化器 CFD 建模

2.1 几何建模

目前,SCR 催化器载体均采用方形孔道蜂窝状结构,孔密度为 62 孔/cm²,一般催化器的孔数在 4 500~5 000 之间^[6],若模拟整个载体内的化学反应过程,计算量过大。为此,首先对计算模型进行简化,选取载体中的一个单孔作为模型,并假设尾气在进入催化器载体前,尿素已经完全雾化成氨气并与尾气均匀混合。通过对单孔载体的计算,确定反应机理的正确性,从而再对复杂的化学反应进行敏感性分析,找出影响其转化效率的主要参数。模型如图 2、3 所示。

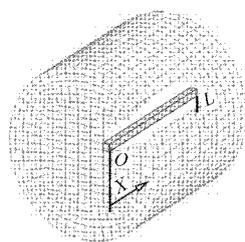


图 2 SCR 催化器单孔几何模型

Fig. 2 SCR catalysts single-arch geometric model

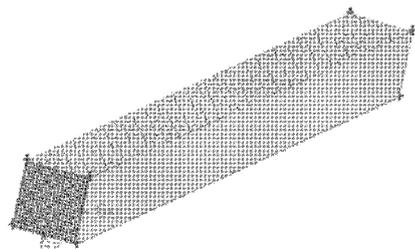


图 3 单孔载体计算网格图

Fig. 3 Calculation mesh of single-arch substrate

2.2 基本方程

单通道内质量守恒方程可表示为

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_g v_g)}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

式中 ρ_g ——气相密度 t ——时间
 v_g ——通道内气体速度
 x ——轴向空间坐标

考虑气相组分及其化学反应,单通道内气体组分平衡方程可表示为

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g w_{j,g}) = - \frac{\partial}{\partial x} (\rho_g w_{j,g} v_g) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_g \frac{\partial w_{j,g}}{\partial x} \right) + a_c M \sum_i^R v_{i,j} \dot{r}_i (c^t, T_s) \quad (2)$$

式中 $w_{j,g}$ ——组分 j 的气体质量分数
 a_c ——通道几何表面积
 M ——组分 j 的摩尔质量

$v_{i,j}$ ——组分 j 在反应 i 中的化学计量系数

$\dot{r}_i(c^L, T_s)$ ——第 i 个反应的摩尔反应速率

能量守恒方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_g \sum_j w_{j,g} h_j \right) = - \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_g \sum_j w_{j,g} h_j v_g \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial x} \right) + \sum_j \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_g \frac{\partial w_{j,g} h_j}{\partial x} \right) + a_c \left[\alpha (T_s - T_g) - \sum_i^R \Delta h_i \dot{r}_i(c^L, T_s) \right] \quad (3)$$

式中 T_g ——气体温度 h_j ——组分 j 的焓值

T_s ——催化剂壁面温度

α ——气相与壁面之间的传热系数

Δh_i ——摩尔反应热

等式右边的第二项和第三项考虑了由物质扩散引起的导热(导热系数 λ_g)和焓值变化。

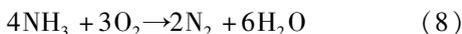
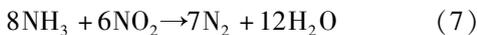
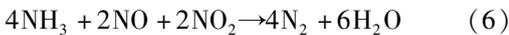
动量守恒方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g v_g) = - \frac{\partial}{\partial x} (\rho_g v_g v_g) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial v_g}{\partial x} \right) - \frac{\partial p_g}{\partial x} \quad (4)$$

式中 μ ——动力粘度 p_g ——压力

2.3 催化器表面化学反应建模

在催化器载体内, NH_3 将选择性地与尾气中的 NO_x 发生还原反应生成氮气和水, 因为尾气中氧含量远远高于 NO_x 与 NH_3 , 因此反应是在富氧环境下发生的。催化器载体内发生的反应为^[7]



上述反应式中, 式(5)~(7)表示的是 NH_3 选择性地还原 NO_x 的 SCR 反应, 被称为主反应。因为在发动机尾气中 NO 占总氮氧化物含量的 90% 左右, 因此式(5)又被称为标准反应^[8]。而式(6)是 3 个反应中反应速率最快的, 因此被称为快反应。式(7)的反应速率最慢, 因此被称为慢反应。式(8)是可能在催化器载体内发生的副反应。上述 4 个反应的反应速率方程为^[9]

$$r_1 = 3200 \exp \left(\frac{-7500}{T_s} \right) c_{\text{NO}} \cdot \frac{1 \times 10^{-14} \exp \left(\frac{34850}{T_s} \right)}{1 + 1 \times 10^{-14} \exp \left(\frac{34850}{T_s} \right)} c_{\text{NH}_3} \quad (9)$$

$$r_2 = 5 \times 10^{12} \exp \left(\frac{-9700}{T_s} \right) c_{\text{NO}} c_{\text{NO}_2} \cdot \frac{3 \times 10^{-16} \exp \left(\frac{35420}{T_s} \right)}{1 + 3 \times 10^{-16} \exp \left(\frac{35420}{T_s} \right)} c_{\text{NH}_3} \quad (10)$$

$$r_3 = 3000 \exp \left(\frac{-8800}{T_s} \right) c_{\text{NO}_2} \cdot \frac{1 \times 10^{-14} \exp \left(\frac{32000}{T_s} \right)}{1 + 1 \times 10^{-14} \exp \left(\frac{32000}{T_s} \right)} c_{\text{NH}_3} \quad (11)$$

$$r_4 = 1000 \exp \left(\frac{-10320}{T_s} \right) c_{\text{NH}_3} \quad (12)$$

式中 r_i ——反应速率 c ——各物质浓度
 T_s ——载体内的反应温度

2.4 计算模型的选择与建立

为了进行 CFD 模拟, 需要建立计算模型, 模型建立主要考虑压力损失、催化器内的催化还原反应及其反应中各物质能量的转换。模型参数设定如下: 进气流量为 0.24 kg/s, 出口边界为压力出口(不考虑回流); 进口气体组分: NO_x 为 1000×10^{-6} (其中 NO 为 900×10^{-6} , NO_2 为 100×10^{-6}), NH_3 为 1000×10^{-6} , O_2 为 10%, H_2O 为 2%, CO_2 为 8%, CO 为 5×10^{-6} , 平衡气体为 N_2 ; 时间属性为稳态; 认为单孔载体内的流动为层流, 水力直径为 $d_h/4$ (d_h 为单孔边长), 材料表面摩擦因数为 0.19; 多项流模型采用 Mixture Model; 化学反应模型采用层流有限速率模型。

3 试验与模拟计算结果对比

3.1 温度对催化器转化效率的影响

图 4 对比了 6 种工况下模拟与试验结果(表 1), 得到催化器 NO_x 转化效率。

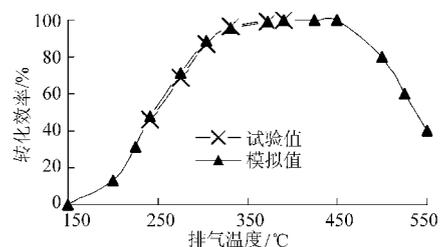


图 4 空速 40000 h^{-1} 时, 试验、模拟结果对比

Fig. 4 Comparison of simulation results with experimental data at SV is 40000 h^{-1}

由图 4 可知, 模拟结果和试验值基本一致, 说明化学反应机理正确。模型中的反应常数可作为基础参数对 SCR 催化器进行下一步研究。图 5 为 NO 浓度对比图。

在发动机尾气中 NO 占总氮氧化物含量的 90% 左右, 因此式(5)是主要反应, 根据 NO 浓度的变化可了解 NO_x 的转化情况。由模拟结果可知, NO_x 的转化效率随温度变化较大, 温度较低时, 催化剂活性低, 转化效率很低。随着温度升高, 催化剂的活性逐渐增强; 当温度升高到 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 时转化效率达到峰值;

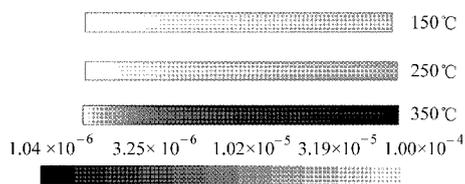


图5 NO 浓度分布对比

Fig. 5 Comparison of NO in mass fraction

温度在 350 ~ 450 °C 内, 催化器转化效率都维持在较高的水平; 当温度超过此范围后, NO_x 的转化效率开始下降, 其主要原因是当温度超过 450 °C 时, NH₃ 对 O₂ 的选择性突然升高, 而排气中氧气含量远远高于 NO_x 含量, NH₃ 和 O₂ 的接触机会远远高于 NO_x, 大部分 NH₃ 与 O₂ 发生反应, 使得 NO_x 的转化效率迅速降低, 化学反应方程式见式(8)。反应时间对转化效率的影响如图 6 所示。

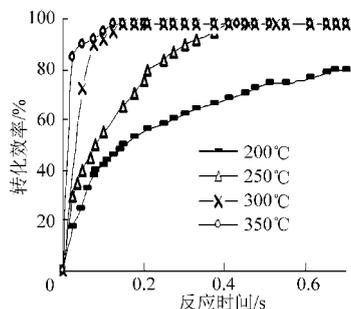


图6 反应时间对转化效率的影响

Fig. 6 DeNO_x behavior for different reaction time

如图 6 所示, 温度越高, SCR 反应速度越快, 反应所需时间越短。350 °C 时, 转化效率达到 80% 所需的时间约为 0.04 s。300 °C 时, 转化效率达到 80% 所需的时间约为 0.08 s。当温度降到 250 °C, 转化效率达到 80% 所需的时间比 300 °C 时高了一个数量级, 达到 0.2 s。200 °C 时, 转化效率达到 80% 所需时间为 0.7 s。在实际情况中, 排气流速较快, 一般都在 20 m/s 左右, 而催化器长度一般不会超过 1 m, 因此低温(250 °C)时, 催化器的转化效率很难保持在较高水平。

需要注意的是, 由式(5)、(6)得到的 NH₃ 与 NO_x 的化学计量比为 1:1, 但低温时, NH₃ 只与 NO_x 反应, 两者的转化效率接近, 都较低。低温时, 为防止 NH₃ 二次泄漏, 污染环境, 尿素喷射量需设定得小一些。图 7 为空速 40 000 h⁻¹, NO 与 NH₃ 浓度比为 1:1 时, NO 与 NH₃ 的转化效率对比图。

3.2 空速对转化效率的影响

空速是 SCR 催化器设计的一个重要参数, 也是评价催化器性能的重要指标。计算式为

$$S_V = \frac{V_0}{V_R} \quad (13)$$

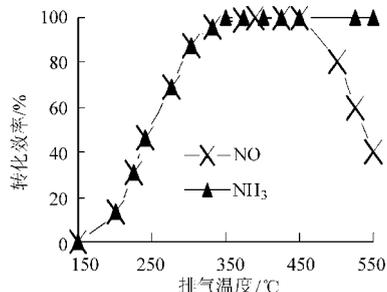


图7 NO 与 NH₃ 转化效率对比

Fig. 7 Comparison of DeNO behavior with DeNH₃ behavior

式中 S_V ——空速, h⁻¹
 V_0 ——排气体积流量, L/h
 V_R ——催化器容积, L^[10]

通过改变入口条件的排气流量, 模拟计算了不同空速下 NO_x 的转化效率, 计算结果见图 8。

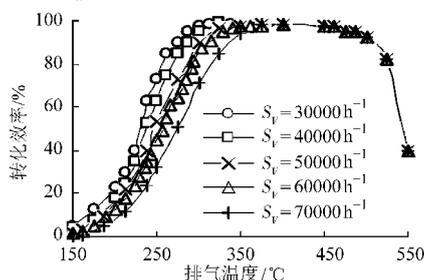


图8 相同容积下空速对转化效率的影响

Fig. 8 DeNO_x behavior for different S_V at fixed volume

由图 8 可知, 柴油机排气温度高于 350 °C 时, 空速对转化效率影响不大, 但排气温度低于此温度时, 空速对 SCR 催化器转化效率有较大影响。因此柴油机在低温工作时, 应增大催化器体积来减小 NO_x 的排放, 多喷尿素意义不大, 反而会带来氨气的泄漏。

3.3 NO₂ 含量对 NO_x 转化效率的影响

柴油机尾气中 NO 占总 NO_x 含量的 90% 左右, 因此式(5)为主要反应。但上文曾经提出过, 式(6)的反应优先级更高, 因此增加尾气中 NO₂ 的体积分数将是提高其低温特性的一种方法。利用上节模型, 模拟计算了 250 °C 时 NO₂/NO_x 体积比从 0 ~ 100% 时 NO_x 的转化效率, 模拟结果见图 9。

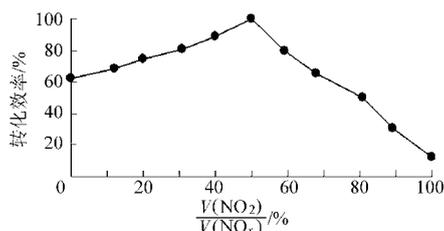


图9 空速 40 000 h⁻¹ 时 NO_x 转化效率随 NO₂ 比例变化

Fig. 9 DeNO_x behavior for changing nitric dioxide fractions in the feed gas at S_V is 40 000 h⁻¹

由图9可知,当 NO_2/NO_x 体积比小于50%时, NO_x 的转化效率随着 NO_2 体积分数的增加而增大;当 NO_2/NO_x 体积比达到50%时,式(6)成为唯一反应,这时转化效率可达100%;当 NO_2/NO_x 体积比超过50%后,式(7)将成为主要反应,而该反应是3个反应中反应速率最低的,因此 NO_x 的转化效率会降低。图10为 NO_2/NO_x 体积比为零和 NO_2/NO_x 体积比为0.5(即 NO/NO_2 体积比为1)时 NO_x 转化效率对比图。可得,当 NO/NO_2 体积比为1时,将大大提高SCR催化剂的低温性能。

4 结论

(1)温度是影响SCR催化剂转化效率最重要的因素。SCR催化剂的最佳反应温度在350~450℃之间,温度过高或过低均会影响其转化效率。

(2)低温时,空速对SCR催化剂转化效率有一

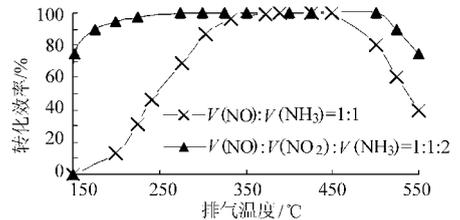


图10 不同 NO_2/NO_x 体积比下 NO_x 的转化效率对比(空速40000 h^{-1})

Fig. 10 DeNO_x behavior for different NO_x compositions

定影响,增加催化剂体积可以适当增大低温时催化剂的转化效率。

(3)增加排气中 NO_2 的浓度可较大地提高催化剂的转化效率,因此在SCR催化剂前加装氧化催化剂(DOC),利用DOC将排气中的部分NO氧化成 NO_2 可大大提高SCR催化剂的低温性能。但是 NO_2 与 NO_x 的体积比需控制在50%以内。

参 考 文 献

- 中国汽车工业协会. 汽车商用车发动机“十一五”专题规划[R]. 车用发动机信息, 2007, 5(3): 1~6.
- 黄鹏. 国外车用柴油机SCR技术的应用研究[J]. 车用发动机, 2005(3): 5~7.
Huang Peng. Application study on SCR measures in foreign vehicular diesel engines[J]. Vehicle Engine, 2005 (3): 5~7. (in Chinese)
- 李锋. 以纳米 TiO_2 为载体的燃煤烟气脱硝SCR催化剂的研究[D]. 南京:东南大学, 2007.
Li Feng. Study of SCR catalyst for coal-fired flue gas denitrification grafted on nanometer titania[D]. Nanjing: Southeast University, 2007. (in Chinese)
- 曹晓轶, 郑颖. 采用SCR后处理技术降低车用柴油机排放[J]. 汽车节能, 2008(1): 23~24.
- Johnson T V. Diesel emission control technology 2003 in review[C]. SAE Paper 2004-01-0074, 2004.
- 帅石金, 王建昕, 庄人隽. 车用催化转化器流场的数值模拟[J]. 小型内燃机, 2000, 29(5): 17~20.
Shuai Shijin, Wang Jianxin, Zhuang Renjun. Numerical simulation of automotive catalytic converters[J]. Small Internal Combustion Engine, 2000, 29(5): 17~20. (in Chinese)
- 董红义, 帅石金, 李儒龙, 等. 柴油机排气后处理技术最新进展与发展趋势[J]. 小型内燃机与摩托车, 2007, 36(3): 87~92.
Dong Hongyi, Shuai Shijin, Li Rulong, et al. State-of-the-art and development of diesel engine aftertreatment technologies[J]. Small Internal Combustion Engine and Motorcycle, 2007, 36(3): 87~92. (in Chinese)
- Wurzenberger J C, Wanker R. Multi-scale SCR modeling, 1D kinetic analysis and 3D system simulation[C]. SAE Paper 2005-01-0948, 2005.
- Winkler Patil M D, Gieshoff Spurk P, Pfeifer M. Modeling of SCR DeNO_x catalyst-looking at the impact of substrate attributes[C]. SAE Paper 2005-01-0984, 2005.
- 温苗苗. 尿素选择性催化还原系统的仿真与优化[D]. 武汉:武汉理工大学, 2009.
- 佟德辉, 李国祥, 陶建忠, 等. 基于CFD技术的重载车用柴油机SCR催化转化器[J]. 内燃机学报, 2008, 29(增刊): 20~25.
- 张文娟, 帅石金, 董红义, 等. 尿素SCR-NO_x催化器流动、还原剂喷雾及表面化学反应三维数值模拟[J]. 内燃机学报, 2007, 25(5): 433~438.
Zhang Wenjuan, Shuai Shijin, Dong Hongyi, et al. 3D modeling of flow, spray of reductant and surface chemical reaction in diesel urea SCR-NO_x catalytic Converter[J]. Transactions of CSICE, 2007, 25(5): 433~438. (in Chinese)
- 帅石金, 张文娟, 董红义, 等. 柴油机尿素SCR催化器优化设计[J]. 车用发动机, 2007(1): 44~47.
Shuai Shijin, Zhang Wenjuan, Dong Hongyi, et al. Optimal design of diesel engine urea-SCR converter[J]. Vehicle Engine, 2007(1): 44~47. (in Chinese)