

# 钒基 SCR 后处理技术在柴油机上的应用进展

杨建军, 栗国, 马杰, 刘双喜, 高海洋

中国汽车技术研究中心, 天津 300162

**摘要** 采用钒基催化器的选择性催化还原(SCR)后处理技术是中重型柴油车达到欧 IV/V 排放水平的主要技术途径。针对钒基催化器应用在柴油机上的优势, 钒基催化器的性能优化和钒基催化器与其他后处理装置的集成 3 方面, 综述了钒基催化器在柴油机上的应用进展。针对钒基催化器的优势, 重点论述了  $\text{NO}_x$  转化能力, 钒基催化器对 THC, CO 和 PM 排放的影响, 温室气体排放, 抗硫中毒能力和成本优势; 针对钒基催化器的性能优化则分别从催化器体积对性能的影响, 冷启动性能的优化, 以及尿素溶液喷射策略改进和尿素喷雾改善等方面进行论述; 对钒基催化器和 DOC, DPF 的不同布置方式进行了论述, 并展望了钒基催化器的应用发展方向。

**关键词** 柴油机; 钒基催化器; 选择性催化还原; 后处理

**中图分类号** TK421.5

**文献标识码** A

**doi** 10.3891/j.issn1000-7857.2011.34.013

## Latest Progress in Vanadium-based SCR Aftertreatment Technology Applied to Diesel Engine

YANG Jianjun, LI Guo, MA Jie, LIU Shuangxi, GAO Haiyang

China Automotive Technology & Research Center, Tianjin 300162, China

**Abstract** The vanadium-based Selective Catalyst Reduction (SCR) aftertreatment technology is the key method for medium and heavy diesel engine to achieve the IV/V European Standard Regulation for Vehicle Pollutant. The researches on the advantages of vanadium-based SCR technology, the performance optimization and integration of the vanadium-typed catalyst with other aftertreatment technology are reviewed. Special attentions are paid to performance of  $\text{NO}_x$  conversion for the vanadium-based SCR system, the effect of the catalyst on the emission of THC, CO, and PM, the emission of greenhouse gas, the resistance to sulfur poisoning, and cost advantages. Aiming at the catalyst performance optimization, the emphases are given to the effects of catalyst volume, urea solution injection strategies, urea vaporization and distribution on the catalyst performance, as well as performance of the SCR catalyst in the cold start-up of engine. At last, the different layout of vanadium-typed catalyst with other aftertreatment is discussed. In addition, the future development in this field is explored.

**Keywords** diesel engine; vanadium-based catalyst; SCR; after treatment

### 0 引言

选择性催化还原(Selective Catalyst Reduction, SCR)技术是柴油机实现国 IV 以上排放法规的主要技术路线, 该技术已经在多个国家应用<sup>[1-4]</sup>。SCR 系统通常包括还原剂喷射系统、催化器和电控系统 3 部分。由于直接参与柴油机尾气排放  $\text{NO}_x$  还原反应的  $\text{NH}_3$  是一种对环境有害的物质, 并且有较大的气味, 因此通常使用体积分数为 32.5% 的尿素水溶液作为还原剂。还原剂喷射系统目前主要有空气辅助喷射型和全

液型<sup>[5]</sup>, 两者的主要区别在于前者使用了  $(2-6) \times 10^5 \text{Pa}$  左右的压缩空气帮助尿素水溶液雾化, 喷雾颗粒的索特平均直径小于  $100 \mu\text{m}$ ; 而后者则将计量喷嘴直接安装在排气管, 并在还原剂入口到催化器的排气管路中设计雾化装置, 实现对还原剂的颗粒大小等控制<sup>[6-7]</sup>。SCR 电控系统是根据当前的发动机信息, 包括发动机转速、负荷和水温, 以及多个传感器, 包括催化器进出口温度传感器, 催化器出口  $\text{NO}_x$  传感器(反馈控制)和尿素罐溶液的液位和温度传感器等, 通过事先标定

收稿日期: 2011-04-28; 修回日期: 2011-10-22

作者简介: 杨建军, 工程师, 研究方向为汽车排放控制技术, 电子邮箱: yangjianjun@catarc.ac.cn

的控制脉谱和参数发出还原剂喷射时刻和喷射量的控制指令,其所采用的控制策略根据  $\text{NO}_x$  排放控制水平的高低可以选用开环或闭环控制<sup>[8-12]</sup>。

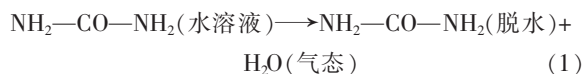
SCR 催化剂是提供并促进还原剂与柴油机尾气排放物  $\text{NO}_x$  进行反应的载体。目前 SCR 催化剂主要包括 2 大类 3 种类型,它们分别是钒基催化剂和分子筛催化剂,而后者又分为铜基和铁基分子筛催化剂<sup>[13]</sup>。由于钒基催化剂具有较宽的温度窗口,在柴油机常见的温度范围(250—400℃)内具有较高的  $\text{NO}_x$  转化效率,同时钒基催化剂具有较高的耐硫能力,能够使用硫的体积分数高于  $50 \times 10^{-6}$  的柴油,因此在欧 IV/V 阶段通常采用钒基催化剂。

对于非常严格的排放法规,包括欧 VI 和美国 EPA 2010 年法规,需要采用多种后处理技术实现对柴油机排放污染物的大幅降低,特别是使用柴油机颗粒捕集器(Diesel Particulate Filter,DPF)进行颗粒物的处理,使得高温性能较差的钒基催化剂很难布置在 DPF 之后使用,而需要采用高温性能优异的分子筛催化剂<sup>[14-16]</sup>。不过,最新研究表明,通过对钒基催化剂的优化,可以采用将 SCR 前置的应用方式<sup>[17]</sup>。

目前,在中国除北京、广州和上海以外的其他大部分地区所使用的柴油中硫的体积分数都超过  $50 \times 10^{-6}$ ,部分地区甚至高达  $(350-2000) \times 10^{-6}$ 。即便是近期实施国 IV 法规,实现全国的柴油中硫的体积分数低于  $50 \times 10^{-6}$  非常困难;SCR 后处理技术通过对柴油喷射系统和燃烧系统进行优化,降低了 PM 排放并达到法规要求,然后再使用后处理降低  $\text{NO}_x$  排放。这种技术路线有利于柴油机的性能优化,并且具有较长的生命周期,可以仅仅通过优化还原剂的喷射,就能实现国 V 排放法规,因而受到柴油机设计和生产厂家的欢迎。此外,SCR 后处理技术尽管初期成本较高,但由于上述的优异性能将柴油机燃油消耗率降低 5% 左右,扣除尿素水溶液的消耗,仍有较低的运行成本。综上所述,采用 SCR 技术,特别是钒基催化剂用于控制  $\text{NO}_x$  排放符合中国国内的使用环境。

钒基 SCR 催化剂在达到喷射条件并将还原剂喷射到排气管中后,尿素水溶液首先在一定的排气温度条件下发生水解和热解反应,生成还原剂氨气  $\text{NH}_3$ ,随后在钒基催化剂表面发生选择性催化还原反应,生成  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。钒基 SCR 后处理技术涉及的主要反应方程如式(1)~式(6)所示。

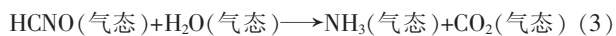
尿素水溶液蒸发反应:



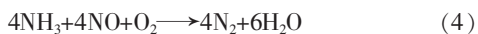
热分解反应:



异氰酸 HCNO 水解成  $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$ :



选择性催化还原反应:



其中,式(4)是在钒基催化剂前端不安装柴油机氧化催化转化器(DOC), $n(\text{NO}_2)/n(\text{NO}_x)$ 值约为 0.1 的条件下发生的反应,式(6)是 SCR 快速反应,即将 DOC 前置于 SCR 催化剂,实现  $n(\text{NO}_2)/n(\text{NO}_x)=0.5$  时发生的反应。

本文主要结合目前对钒基 SCR 催化技术的试验研究,以及对国外 SCR 钒基催化技术的最新研究进展的了解,针对钒基催化技术的基本性能,应用优势,主要问题及解决方法等进行介绍、分析和阐述。

## 1 钒基 SCR 后处理技术在柴油机上应用的优势

### 1.1 技术优势

钒基催化剂属于金属氧化物型催化剂,主要采用  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{MoO}_3-\text{TiO}_2$  体系,它是烟气脱硝广泛使用的催化剂,该催化体系具有良好的中温活性,在 300—400℃ 温度范围内脱硝效率达 90% 以上。此外, $\text{TiO}_2$  载体具有较强的抗硫中毒性能,适用于烟气中的高含硫环境。目前商业化的催化剂中  $\text{V}_2\text{O}_5$  负载量一般小于 3%。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (锐钛矿)是热力学不稳定的体系, $\text{TiO}_2$ (锐钛矿)在高温下易转化为热力学状态比较稳定的金红石。 $\text{WO}_3$ (典型负载量 6%—10%)及  $\text{MoO}_3$  为  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (典型负载量 6%) 催化剂体系的稳定剂及助剂, $\text{WO}_3$  及  $\text{MoO}_3$  的加入不仅有助于阻止  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿向金红石相的转变,而且可以增加催化剂的比表面积和促进活性组分的分散。同时, $\text{WO}_3$  及  $\text{MoO}_3$  与  $\text{SO}_2$  进行竞争并占据  $\text{TiO}_2$  的表面,从而降低  $\text{SO}_2$  氧化成  $\text{SO}_3$  的活性。另外, $\text{MoO}_3$  对催化剂的 As 中毒具有特别的作用。 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  和  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  同样具有 SCR 催化活性。

传统的钒基催化剂采用挤压方式形成钒钛层,而新型的钒基催化剂则采用堇青石载体整体涂覆技术。相比而言,后者具有较好的强度,适用于车载催化剂。影响钒基催化剂的  $\text{NO}_x$  转化效率和  $\text{NH}_3$  泄漏性能的主要因素包括反应温度、停留时间、空速、 $\text{NH}_3$  与  $\text{NO}_x$  物质的量比和排气组分等。通常,在活性温度窗口范围内,反应温度越高,转化效率也越高;停留时间(空时)是还原剂在催化剂中与  $\text{NO}_x$  进行反应的时间。一般停留时间越长, $\text{NO}_x$  转化效率越高。空速为停留时间的倒数,空速定义为单位反应体积、单位时间内所处理的物料量,单位为  $[\text{时间}]^{-1}$ 。在一定范围内, $\text{NO}_x$  的转化效率随  $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO}_x)$  的增加而增加; $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO}_x)$  小于 1 时,其影响更明显。若  $\text{NH}_3$  加入量超过需要量, $\text{NH}_3$  氧化等副反应的反应速率将增大,从而降低  $\text{NO}_x$  的转化效率,同时也增加  $\text{NH}_3$  的排放浓度,造成二次污染。排气组分中对钒基催化剂的  $\text{NO}_x$  转化效率有影响的主要是  $\text{NO}_2$ ,特别是它能够提高低温下  $\text{NO}_x$  的转化效率<sup>[18]</sup>。

为了研究钒基催化剂的性能,选用商业化的钒基催化剂,其基本参数如下:整体涂覆式的钒钨钛系催化剂包括 3 部分,其尺寸(直径×长度)分别为:0.2667m×0.1524m,10.5m×0.0762m,0.2667m×0.1524m,目数均为 400,SCR 部分的体积为 17.74L,为了抑制  $\text{NH}_3$  泄漏,采用了后置氧化单元,其体积为 2.84L。

### 1.1.1 NO<sub>x</sub> 转化能力

图 1 是在一台排量 8.4L 的六缸电控单体泵柴油机上应用上述催化器进行发动机试验,得到的发动机转速分别在 1000r/min 和 1800r/min 时的催化器工作窗口。从图 1 中可以看出,钒基催化器的 NO<sub>x</sub> 转化效率达到 90% 以上的工作窗口很宽,在温度 250℃ 以上就可以实现 80% 的转化效率,其中,  $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO}_x)$  比值保持在 1.0—1.1。此外,当发动机转速提高,排气流量增加时,同低转速工况相比,NO<sub>x</sub> 转化效率随温度不同而出现不同幅度的降低。

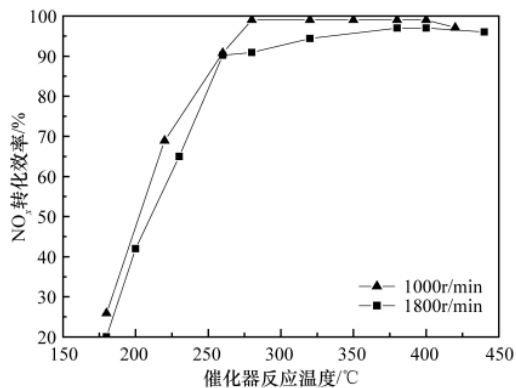


图 1 钒基催化器的工作温度窗口

Fig. 1 Operational window of vanadium-typed catalyst

如图 2—图 4 所示为钒基 SCR 催化器的 NO<sub>x</sub> 转化效率和 NH<sub>3</sub> 泄露情况。其中,图 2 所示是欧洲稳态循环测试(ESC)的 16 个工况(包括 3 个抽查点)的 NO<sub>x</sub> 转化效率、NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 比值和排温的分布情况。从试验结果可以看出,催化器出口温度始终大于 250℃,催化器进口温度比出口温度略低,但波动较大。整个循环中的  $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO}_x)$  值保持在 0.6—0.8,根据喷射尿素溶液后的 NO<sub>x</sub> 排放 2.31g/(kW·h)可知,相对于原机排放结果 10.28g/(kW·h),平均转化效率达到了 77.53%。同时,采用西门子 LDS6 设备测量得到的氨气泄露表明,其排放的 NH<sub>3</sub> 的体积分数始终小于 10×10<sup>-6</sup>。

图 4 所示为钒基催化器出口 NO<sub>x</sub> 在欧洲瞬态循环测试(ETC)中的排放情况。在该循环工况中,温度范围为 200—

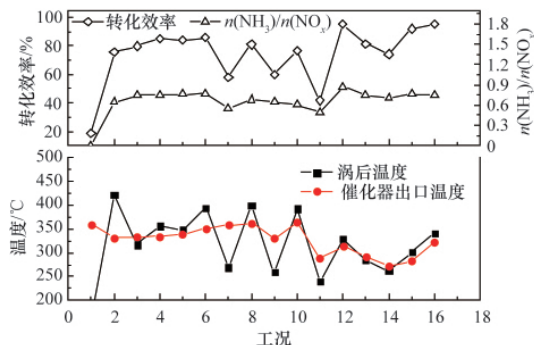


图 2 ESC 循环的 NO<sub>x</sub> 转化效率、 $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO}_x)$  和排温  
Fig. 2 NO<sub>x</sub> conversion,  $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO}_x)$  and exhaust temperature in ESC test cycle

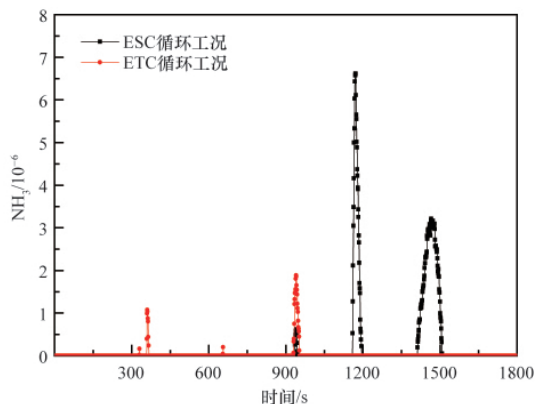


图 3 钒基 SCR 系统的 NH<sub>3</sub> 泄露

Fig. 3 NH<sub>3</sub> leakage of the vanadium-based SCR system

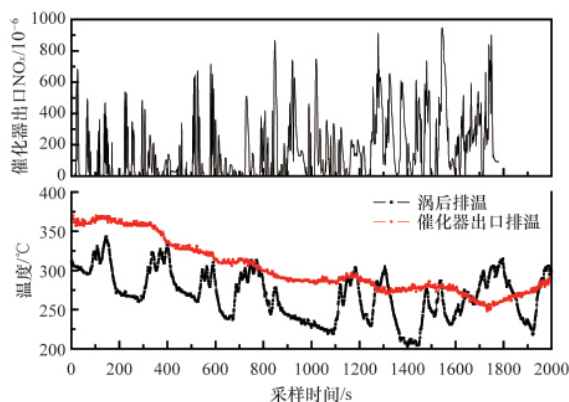


图 4 ETC 循环工况的催化器出口 NO<sub>x</sub> 排放

Fig. 4 NO<sub>x</sub> emission and exhaust temperature in the ETC test cycle

400℃,其中催化器出口排温从起始工况的最高温度缓慢下降,并出现一定的波动,与之相比,泻后排温变化较大。根据出口 NO<sub>x</sub> 的排放情况可以判断,随着催化器平均反应温度的降低,其 NO<sub>x</sub> 排放峰值增加,NO<sub>x</sub> 转化效率降低。图 3 的 NH<sub>3</sub> 泄露情况表明,ETC 循环中 NH<sub>3</sub> 泄露非常小,其体积分数仅在 2×10<sup>-6</sup> 左右。根据原机的 ETC 循环排放结果 10.07g/(kW·h),以及喷射尿素溶液后的 ETC 排放结果 2.59g/(kW·h),可计算出 NO<sub>x</sub> 平均转化效率 74.2%。

### 1.1.2 THC、CO 和 PM 排放

轻型卡车使用的 SCR 催化器不含贵金属,为了降低非甲烷碳氢(Non-Methane Hydrocarbon, NMHC)排放,必须在 SCR 催化器中增加氧化 HC 的单元,同时也有利于减少氨气泄露,特别是为了提高 NO<sub>x</sub> 转化效率而增加尿素溶液喷射量的发动机工况,以实现国 IV 及以上排放中要求 ETC 循环中泄露的氨气的体积分数平均值不能超过 25×10<sup>-6</sup> 的目标。由于重型卡车的 HC 和 CO 排放低,因而 SCR 技术所集成的氧化单元主要是为了降低氨气泄露,提高 NO<sub>x</sub> 转化效率。表 1 所示是上述的 ESC 循环试验中的 THC、CO 和 PM 排放情况。

由于钒基催化器具有较高的 NO<sub>x</sub> 转化效率和较低的 NH<sub>3</sub> 存储能力,因而达到国 IV 排放可以不使用氨氧化单元。不

表 1 SCR 后处理的 THC, CO 和 PM 排放

Table 1 THC, CO and PM after SCR catalyst processing

污染物	国 IV 排放	SCR 催化	SCR 催化	转化效率
	限值/(g·kW <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	器前/(g·kW <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	器后/(g·kW <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	
CO	1.5	0.26	0.03	88
THC	0.46	0.21	0.0001	99
PM	0.02	0.04	0.01	75

过,在不降低 SCR 选择催化还原单元体积的情况下,增加少量贵金属的氧化单元有助于提高尿素溶液的喷射量。研究表明<sup>[9]</sup>,在保持泄漏 NH<sub>3</sub> 的体积分数为 10×10<sup>-6</sup> 的情况下, n(NH<sub>3</sub>)/n(NH<sub>x</sub>) 比值每提高 5% 就会增加 3% 的 NO<sub>x</sub> 转化效率,对于满足国 IV 排放限值的 SCR 系统, n(NH<sub>3</sub>)/n(NO<sub>x</sub>) 比值为 0.65—0.75 就可达到 65%—75% 的 NO<sub>x</sub> 转化效率,虽然不采用氨氧化单元即可实现该目标,但要进一步提高 NO<sub>x</sub> 转化效率就可能出现较大的 NH<sub>3</sub> 泄漏。此外,采用无氨氧化单元的钒基 SCR 催化器可有效地氧化 PM 达到 20%—40%,采用氧化单元后,PM 可进一步地降低到 50% 以上。

### 1.1.3 抗硫中毒能力

通常,钒基 SCR 催化器不受柴油中硫含量的影响,但在国内大部分地区,由于柴油的硫的体积分数在 350×10<sup>-6</sup> 以上,高含量的燃油同样对 SCR 催化器有影响,特别是在低温(300℃以下)工况。这主要是由于低温工况下,硫和重质碳氢化合物吸附在催化器表面,影响了 NO<sub>x</sub> 和 NH<sub>3</sub> 的选择还原反应。研究表明<sup>[9]</sup>,在 300℃ 以下,泄漏的 NH<sub>3</sub> 的体积分数仅为 10×10<sup>-6</sup>,采用高硫燃油老化一定时间后,泄漏的 NH<sub>3</sub> 的体积分数增加到了 262×10<sup>-6</sup>。不过,当催化器的温度升高到 375℃ 以上时,吸附在催化器表面的硫会被清除,NO<sub>x</sub> 转化效率几乎得到完全恢复。因此,尽管燃油硫含量对钒基催化器性能影响不大,但为了提高 SCR 催化器的低温性能,应尽量使用硫含量低的燃油。

### 1.1.4 温室气体排放

通常柴油机的温室气体排放 CO<sub>2</sub> 比汽油机少 30%,但随着柴油机后处理技术的应用,为了实现后处理高性能而多喷射的燃油(缸内后喷燃油和在排气管喷射的燃油)可能会增加温室气体排放。除了生产尿素的过程中产生额外的 CO<sub>2</sub> 排放之外,NO<sub>x</sub> 后处理装置由于不能全部转化为 N<sub>2</sub>,而是包含了一部分的 N<sub>2</sub>O,该产物造成全球变暖的能力是 CO<sub>2</sub> 的 270 倍。同吸附还原催化技术(Lean NO<sub>x</sub> Trap, LNT)相比,在相同的 NO<sub>x</sub> 转化效率时,SCR 后处理技术所产生的 CO<sub>2</sub> 较少,如表 2 所示<sup>[20-21]</sup>。表 2 中 \* 将 N<sub>2</sub>O 的温室效应换算成 CO<sub>2</sub> 的增加量。

### 1.2 成本优势

钒基 SCR 后处理系统的成本包括初期成本和使用成本,初期成本主要是尿素溶液喷射系统,催化器和电控单元等装置的投入成本,使用成本则是尿素溶液的消耗以及系统的使用维护。使用钒基 SCR 技术的柴油机由于催化器 NO<sub>x</sub> 转化效率高,可以提前喷射燃油,改善了燃油经济性,同时钒基 SCR

表 2 SCR 后处理的温室气体排放

Table 2 Greenhouse gas emission after SCR catalyst processing

温室气体来源	CO <sub>2</sub> 增加量/%	温室气体来源	CO <sub>2</sub> 增加量/%
尿素生产	0.2	LNT 还原 NO <sub>x</sub> 产生	2.2
		LNT 还原 SO <sub>x</sub> 产生	0.2
使用 SCR 技术所产生的 N <sub>2</sub> O	2.0	LNT 加热产生	4.5
		LNT 产生 N <sub>2</sub> O*	0.9

技术所使用的催化器采用普通金属,价格低,也无需喷射额外的燃油还原 NO<sub>x</sub>。重型车使用 SCR 技术所消耗的尿素溶液按照等价的燃油估计,大约增加 0.7%,相比之下,LNT 达到欧 IV 排放会增加 5%,达到欧 V 排放会增加 7%。这主要是因为后者使用了贵金属,其价格是普通金属的 2000 倍,同时 LNT 需要消耗额外的燃油,以及要交替实现浓稀空燃比,从而使柴油机的燃油经济性恶化<sup>[22]</sup>。文献[19]专门针对钒基 SCR 催化器的使用成本进行了分析。通常尿素溶液的消耗量约为柴油的 5% 左右,NO<sub>x</sub> 转化效率即可达到 71%<sup>[23]</sup>。将一台满足美国 EPA2004 排放法规的重型柴油机采用钒基 SCR 技术提升到 EPA2007 法规要求,柴油机的燃油经济性提高了 6%<sup>[24]</sup>,即使采用保守估计,采用 SCR 技术后,柴油机的燃油经济性仅提高 3%,仍然足以抵消尿素溶液的费用。此外,目前在美国一次性加注 0.115m<sup>3</sup> 的尿素溶液,每加仑的价格为 5.2 美元,如果按照每次加注 0.004m<sup>3</sup>,则单价为 5.7 美元。

## 2 钒基 SCR 催化器的性能优化

### 2.1 钒基催化器的体积

图 5 为根据文献[25]获得的钒基催化器体积、排温和 NO<sub>x</sub> 转化效率的关系曲线,其中,排气流量为 900kg/h,φ(NO<sub>x</sub>)=500×10<sup>-6</sup>,化学计量比喷射 NH<sub>3</sub>。通常达到欧 IV/IV 排放要求的 SCR 催化器前端可不使用 DOC, n(NO<sub>2</sub>)/n(NO<sub>x</sub>) 基本上不超过 0.1。因此 NO<sub>x</sub> 转化效率在稳态工况下达到 80% 以上时,催化器温度应该高于 325℃。图 6 是转化效率和催化器体积的平

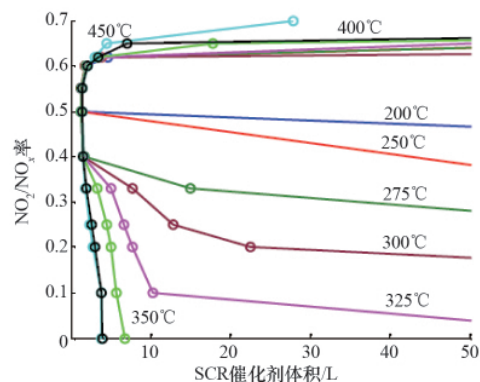


图 5 稳态工况下达到 80% 的 NO<sub>x</sub> 转化效率的催化器体积和 n(NO<sub>2</sub>)/n(NO<sub>x</sub>) 比值平衡图

Fig. 5 Trade-off curves for 80% steady-state NO<sub>x</sub> conversion on a vanadium typed SCR catalyst

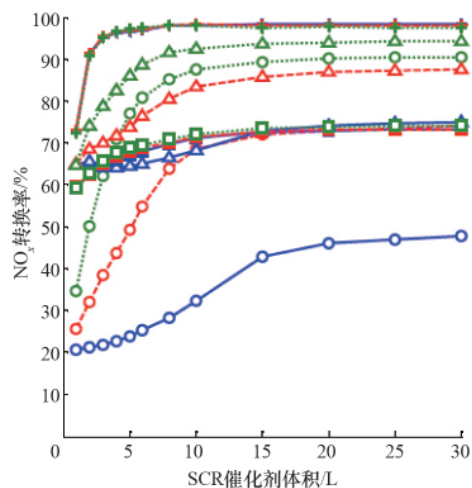


图6 稳态工况下按照化学计量比喷射  $\text{NH}_3$  的  $\text{NO}_x$  转化效率和催化剂体积的平衡图

Fig. 6 Steady-state  $\text{NO}_x$  conversion at stoichiometric  $\text{NH}_3$  injection vs. Vanadium typed SCR catalyst volume

衡图, 其中, 蓝色实线表示排温  $250^\circ\text{C}$ , 红色虚线表示排温  $300^\circ\text{C}$ , 绿色点线表示排温  $350^\circ\text{C}$ , 圈符号表示  $n(\text{NO}_2)/n(\text{NO}_x)=0.1$ , 三角形表示  $n(\text{NO}_2)/n(\text{NO}_x)=0.33$ , 加号表示  $n(\text{NO}_2)/n(\text{NO}_x)=0.5$ , 正方形表示  $n(\text{NO}_2)/n(\text{NO}_x)=0.7$ 。排气流量  $900\text{kg/h}$ , 催化剂入口  $\varphi(\text{NO}_x)=500\times 10^{-6}$ 。从图6可进一步看出, 在  $n(\text{NO}_2)/n(\text{NO}_x)=0.1$  时, 相同体积的催化剂随着温度升高,  $\text{NO}_x$  转化效率也增加; 在相同的排温条件下, 随着催化剂体积的增加,  $\text{NO}_x$  转化效率也增加, 并且在催化剂体积小于  $15\text{L}$  的情况下,  $\text{NO}_x$  转化效率随体积增加而提高的程度越大。

一般情况下, 钒基 SCR 催化剂的体积约为发动机排量的 2 倍, 不过, 增加催化剂体积应综合考虑各种因素, 因为增加体积的同时会增加排气背压, 恶化柴油机燃油经济性, 而且增加了催化剂重量和系统成本。研究表明<sup>[9]</sup>, 在  $300^\circ\text{C}$  以下, 增加催化剂体积, 将提高  $\text{NO}_x$  转化效率, 但随着温度继续增加, 其影响很小。

## 2.2 催化剂的冷启动性能

图7为采用上述发动机及后处理系统在柴油机冷启动到正常工作的时间历程中排温、空速和催化剂出口  $\text{NO}_x$  的变化。可以看出, 催化剂的温度达到  $200^\circ\text{C}$  以前, 催化剂出口的  $\text{NO}_x$  体积分数基本上为  $700\times 10^{-6}$ , 在大于等于该温度值之后, 催化剂出口的  $\text{NO}_x$  排放急剧降低, 处于  $200\times 10^{-6}$ — $300\times 10^{-6}$  的数值范围内。由此可见, 无论是冷机还是热机启动, 只要排温没有达到正常工作范围, 发动机的  $\text{NO}_x$  排放处于比较大的数值范围。

影响钒基催化剂冷启动性能的主要因素包括碳氢化合物如苯, 短链烃和长链烃等排放物, DOC 和 SCR 的布置形式, 钒基催化剂的  $\text{NH}_3$  存储能力等。研究表明<sup>[20]</sup>, 苯对 SCR 催化剂的  $\text{NO}_x$  转化性能几乎无影响, 但短链烃如烯, 以及长链烃如萘烷会降低 SCR 催化剂的性能。其中长链烃在所有温度下都会恶化 SCR 催化剂的性能, 在  $400^\circ\text{C}$  时影响最大, 短链烃在

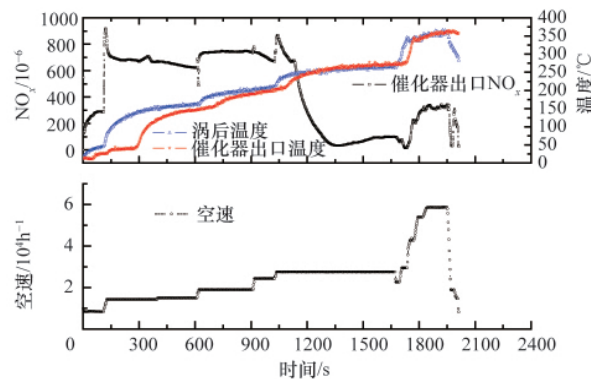


图7 柴油机冷启动过程中温度、空速和  $\text{NO}_x$  的变化历程

Fig. 7 Course of temperature, airspeed and  $\text{NO}_x$  emission in the cold-start of diesel engine

$300^\circ\text{C}$  及以上会造成 SCR 催化器性能降低。如果将 SCR 催化器直接安装在涡后而不采用 DOC 前置, 将有助于提高 SCR 催化器的低温性能, 但上述碳氢化合物由于无法氧化, 使得  $\text{NO}_x$  转化效率降低。

为了提高低温冷启动工况的  $\text{NO}_x$  转化效率, 通常需要增加尿素溶液的喷射量, 因而 SCR 催化器的储氨能力对其影响较大。由于钒基催化器的储氨能力比铜基催化器小得多, 因而在启动过程中, 仅需要较小的尿素溶液喷射量就能达到较高的  $\text{NO}_x$  转化效率, 有利于改善低温冷启动的  $\text{NO}_x$  排放。研究表明<sup>[20]</sup>, 在排温  $200^\circ\text{C}$  时, 对无预存储氨的钒基催化器采用  $144\text{g/L}$  的  $\text{NH}_3$  供应量就能实现 70% 的  $\text{NO}_x$  转化效率, 与之相比, 达到同样的  $\text{NO}_x$  转化效率, 铜基催化器需要  $359\text{g/L}$  的  $\text{NH}_3$  供应量。

虽然钒基 SCR 催化器前端配置 DOC 有助于控制  $\text{NO}_2/\text{NO}$  的比例, 实现 SCR 快速反应, 提高系统的低温性能, 但由于 DOC 受到排气温度和排气流量的影响很大, 因而无法有效保证 SCR 催化器的较高的  $\text{NO}_x$  转化效率。文献[27]提出了在现有的尿素溶液中掺混硝酸铵作为氧化剂, 促进低温工况的 SCR 选择催化还原反应, 达到 SCR “快速反应” 的效果, 可以有效提高 SCR 催化器的低温性能。

此外, 试验表明<sup>[9]</sup>, 钒基 SCR 催化器具有较好的耐久性, 采用 ESC 稳定工况, 老化温度达到  $550^\circ\text{C}$ , 对 SCR 催化器老化 5—150h, 其  $\text{NO}_x$  转化效率几乎无差异, 由此将 SCR 尽量靠近涡后温度对于催化器的影响很小, 同时又有助于提高冷启动性能。

## 2.3 改善钒基催化器性能的其他方法

提高钒基 SCR 催化器性能, 除优化催化器本身的结构, 将催化器尽量靠近涡后, 提高反应温度等, 还包括对尿素溶液喷射策略的优化, 采用氨存储模型, 尽量保持催化器内部的氨气接近于饱和状态, 提高瞬态工况下  $\text{NO}_x$  转化效率; 利用催化器后置  $\text{NO}_x$  传感器或  $\text{NH}_3$  传感器实现反馈控制<sup>[10]</sup>, 可在国 IV 排放的基础上提高  $\text{NO}_x$  转化效率, 控制  $\text{NH}_3$  泄漏; 通过改善尿素溶液喷射系统性能, 提高尿素溶液的雾化程度。

(1) 尿素溶液的喷射雾化。

通常喷射到排气管的尿素溶液在 80℃ 以下很难分解, 在 180℃ 则可以分解成 HNCN 和 NH<sub>3</sub>, 当温度达到 180—250℃ 时, 分解副产物包括三聚氰酸, 缩二脲、三聚氰胺等。研究表明<sup>[28]</sup>, 采用尿素溶液作为还原剂的 SCR 后处理的排气管中的沉积物包括 70%—95% 三聚氰酸, 5%—15% 的尿素和 5%—15% 的缩二脲。为了提高尿素溶液和排气的混合效果, 目前通常采用在排气管中内置混合器<sup>[6-7]</sup>, 但该类混合器通常无法在尿素溶液达到催化器前实现完全的挥发。由于不能通过热解和水解提供足够的还原剂 NH<sub>3</sub>, 因此有相当部分的尿素溶液及副产品在催化器内部分解, 减少了 NH<sub>3</sub> 的存储量。因此, 文献<sup>[28]</sup>提出了在催化器入口处内置混合器, 可以实现还原剂和废气的均匀混合, 在短距离内实现尿素水溶液完全蒸发, 同时对排气背压影响较小。

### (2) 尿素溶液喷射策略。

钒基 SCR 后处理技术涉及的尿素溶液喷射策略包括开环控制和闭环控制<sup>[29-30]</sup>, 以及氨存储模型的耦合。开环控制无反馈信号, 主要利用对原机 NO<sub>x</sub> 排放, 催化器特性等的标定控制尿素溶液的喷射, 因此影响开环控制的 NO<sub>x</sub> 转化效率的主要因素包括排气流量误差, 尿素溶液浓度误差, 原机 NO<sub>x</sub> 排放估值误差, NH<sub>3</sub> 存储量大小的估计误差, 这些误差可造成 13.5% 以上的 NO<sub>x</sub> 转化效率的波动<sup>[9]</sup>。对开环控制影响最大的是原机 NO<sub>x</sub> 排放的估值误差, 特别是环境湿度和温度的影响, 以及不同环境下所使用的燃油。研究表明, 相同的发动机分别在环境温度 35℃, 环境湿度 30%—90% 和环境温度 -10℃ 下的原机 NO<sub>x</sub> 排放相比, 两者可相差 15%—30%<sup>[31]</sup>。如图 8 所示是笔者所研究使用的发动机在试验中将湿度从正常情况下的 40% 变化到 8% 左右时, 在一个简化的 ESC 循环中的原机 NO<sub>x</sub> 排放情况。

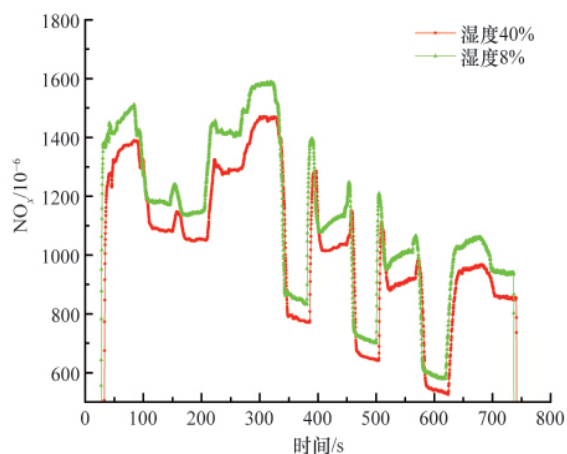


图 8 湿度变化引起的原机 NO<sub>x</sub> 变化情况

Fig. 8 Effect of humidity change on the NO<sub>x</sub> emission

闭环控制策略采用 NO<sub>x</sub> 传感器或氨气传感器提供反馈信号, 主要的控制难点在于尿素溶液喷射系统的液力系统延迟, SCR 后处理的动力学反应慢 (尿素溶液的雾化、分解和

NH<sub>3</sub> 的吸附过程) 以及催化器内存储的 NH<sub>3</sub> 的比例未知。闭环控制除了用于提高相同寿命的催化器的 NO<sub>x</sub> 转化效率, 还在于可以补偿由于催化器长期使用造成的老化, 特别是燃油和添加剂包括磷、钙、锌和硫等对催化器的毒化。文献表明, 运行 10<sup>6</sup>km 后, SCR 催化器的性能下降 7%, 在欧洲, SCR 催化器的使用寿命规定为 5×10<sup>6</sup>km<sup>[31]</sup>。

### 3 钒基催化器与其他后处理的集成

SCR 与 DPF、DOC 集成通常有 2 种布置方式, 即 DOC+DPF+SCR, 以及 SCR+DOC+DPF。前一种布置方式由于碳烟再生过程会产生高温, 不能使用高温稳定性差的钒基催化器, 而是采用沸石基 SCR 催化器。但该布置方式会增加 DOC 贵金属的涂覆量, 增加后处理装置的成本, 同时 DOC 老化后, 产生 NO<sub>2</sub> 的比例会不断减少, 从而使得 SCR 的 NO<sub>x</sub> 转化效率降低。由于 SCR 催化器距离涡后较远, 冷启动工况的 NO<sub>x</sub> 排放也比较高。后一种布置方式的 SCR 直接位于涡后, 不会出现高温, 因而可以采用钒基催化器, 而且有利于增强器冷启动工况的 NO<sub>x</sub> 转化效率。此外, 后置的 DOC 和 DPF 可以氧化泄露的氨气, 有利于提高尿素溶液的喷射量, 提高 NO<sub>x</sub> 转化效率。该布置方式的缺陷在于无法利用 NO<sub>2</sub> 实现 DOC 和 DPF 的主动再生, 尽管如此, 由于后喷燃油的长链烃和短链烃对 SCR 催化器有影响, 因此为了避免缸内后喷燃油对 SCR 催化器性能的影响, 比较理想的方法还是采用在 DOC 前端喷射燃油, 实现被动再生。

研究表明<sup>[17]</sup>, 采用 SCR+DOC+DPF 的布置方式, 对一台欧 II 发动机喷射尿素溶液, 可以将 SCR 催化器出口的 NO<sub>x</sub> 排放从原机的 10g/(kW·h) 降低到 0.4g/(kW·h), NO<sub>x</sub> 转化效率达到 96%, 如果在 ETC 循环初期对 SCR 催化器预热, 可进一步降低 NO<sub>x</sub> 排放到 0.25g/(kW·h)。不过, 由于尿素溶液的喷射量较大, SCR 催化器出口的 NH<sub>3</sub> 泄漏急剧增加, 体积分数可达 300×10<sup>-6</sup>—500×10<sup>-6</sup>, 但由于 DOC 和 DPF 具备氧化功能, 最终使得后处理系统的泄漏的 NH<sub>3</sub> 的体积分数小于 5×10<sup>-6</sup>。由于在氧化泄露 NH<sub>3</sub> 的过程中, 部分 NH<sub>3</sub> 转化成为 NO<sub>x</sub>, 使得集成系统的 NO<sub>x</sub> 排放增加到 1.2g/(kW·h), 因而需要进一步提高 DOC 的选择性。

与此相似, 不采用 EGR, 而将 SCR 催化器和 DOC、DPF 集成, 实现如美国 2010 年的排放法规, 文献<sup>[25]</sup>除了采用常规体积大小的 SCR 催化器, 还额外增加了一个 5L 的 SCR 催化器在一台 12L 的发动机上, 并采用紧耦合方式靠近发动机涡轮出口, 实现了催化器快速加热, 拓宽了 SCR 催化器的低温工作窗口。

### 4 结论和展望

目前, 国内大部分发动机厂家都在推出以 SCR 为技术路线的国 IV 柴油机, 以达到即将实施的新排放法规的要求, 这些 SCR 技术所采用的催化器几乎全部采用钒基催化器, 这主

要是考虑到即将实施的法规无需采用 DPF 控制 PM, 同时钒基催化器技术成熟, 成本低, 性能高。尽管欧洲已经普遍使用 SCR 技术, 但中国的 SCR 技术仍然处于起步阶段, 需要从产品设计, 台架和道路试验以及应用等各个方面综合考虑和优化, 特别是将钒基催化器应用到柴油车上会面临很多问题, 包括 NO<sub>x</sub> 传感器长期使用带来的可靠性下降, 公交车排温低使得 NO<sub>x</sub> 平均转化效率不高以及国内大部分柴油含硫量高造成钒基 SCR 催化器性能下降等。因此, 提高钒基催化器在实际运行中的耐久性和可靠性, 有效保证柴油机 NO<sub>x</sub> 排放始终符合法规要求将是一项长期的工作。

### 参考文献(References)

- [1] Müller W, Ölschlegel H, Schäfer A, *et al.* Selective catalytic reduction—Europe's NO<sub>x</sub> reduction technology [R]. SAE Technical Paper 2003-01-2304, Warrendale, PA: SAE, 2003.
- [2] Hirata K, Masaki N, Akagawa H. Development of urea-SCR system for heavy-duty commercial vehicles [R]. SAE Technical Paper 2005-01-1860, Warrendale, PA: SAE, 2005.
- [3] Anu S S, Tommi M, Matti A, *et al.* Fleet owner's EXperiences on SCR technology Euro IV/V vehicles in finland [R]. SAE Technical Paper 2010-01-1945, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [4] Kihyung J, Jo J H, Chang D K, *et al.* The study of NO<sub>x</sub> reduction using urea-SCR system with CPF and DOC for light duty vehicle; the diesel NO<sub>x</sub> reduction system [R]. SAE Technical Paper 2008-01-1183, Warrendale, PA: SAE, 2008.
- [5] Ioannis G, Pär G, Keld J, *et al.* Urea-SCR catalyst system selection for fuel and PM optimized engines and a demonstration of a novel urea injection system [R]. SAE Technical Paper 2002-01-0289, Warrendale, PA: SAE, 2002.
- [6] Reggie Z, Li W, Scott T E, *et al.* Development of a novel device to improve urea evaporation, mixing and distribution to enhance SCR performance [R]. SAE Technical Paper 2010-01-1185, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [7] Zheng G Y, Guenter P, Gabriel S, *et al.* Mixer development for urea SCR applications [R]. SAE Technical Paper 2009-01-2879, Warrendale, PA: SAE, 2009.
- [8] Dieter H E S, Michael R, Stefan W. Control strategy for NO<sub>x</sub>-emission REDuction with SCR [R]. SAE Technical Paper 2003-01-3362, Warrendale, PA: SAE, 2003.
- [9] John N C. Control challenges for optimal NO<sub>x</sub> conversion efficiency from SCR aftertreatment systems [R]. SAE Technical Paper 2009-01-0905, Warrendale, PA: SAE, 2009.
- [10] Wang D Y, Yao S, Mark S, *et al.* Ammonia sensor for closed-loop SCR control [R]. SAE Technical Paper 2008-01-0919, Warrendale, PA: SAE, 2008.
- [11] Song Q W, Zhu G. Model-based closed-loop control of urea SCR exhaust aftertreatment system for diesel engine [R]. SAE Technical Paper 2002-01-0287, Warrendale, PA: SAE, 2002.
- [12] Robert C, Edwin V D E, Marcel V G, *et al.* Is closed-loop SCR control required to meet future emission targets? [R]. SAE Technical Paper 2007-01-1574, Warrendale, PA: SAE, 2007.
- [13] Raymond C, Joseph F, Wassim K, *et al.* Engine performance of Cu- and Fe-based SCR emission control systems for heavy duty diesel applications[R]. SAE Technical Paper 2011-01-1329, Warrendale, PA: SAE, 2011.
- [14] Sougato C, Mario C, Chen H Y, *et al.* Development of SCR on diesel particulate filter system for heavy duty applications [R]. SAE Technical Paper 2011-01-1312, Warrendale, PA: SAE, 2011.
- [15] Ballinger T, Cox J, Konduru M, *et al.* Evaluation of SCR catalyst technology on diesel particulate filters [R]. SAE Technical Paper 2009-01-0910, Warrendale, PA: SAE, 2009.
- [16] Hoffmann H, Erlenmayer O, Duvinae F, *et al.* Specifics of daimler's new SCR system (BLUETEC) in the diesel sprinter van - certified for NAFTA2010 [R]. SAE Technical Paper 2010-01-1172, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [17] Gekas I, Vressner A, Johansen K. NO<sub>x</sub> Reduction potential of V-SCR catalyst in SCR/DOC/DPF configuration targeting Euro VI limits from high engine NO<sub>x</sub> levels [R]. SAE Technical Paper 2009-01-0626, Warrendale, PA: SAE, 2009.
- [18] 赵航, 王务林, 杨建军, 等. 车用柴油机后处理技术 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2010.  
Zhao Hang, Wang Wulin, Yang Jianjun, *et al.* Aftertreatment technology for vehicle diesel [M]. Beijing: China Science and Technology Press, 2010.
- [19] Blakeman P, Amby K, Marsh P, *et al.* Vanadia-based SCR systems to achieve EUV HDD legislation [R]. SAE Technical Paper 2009-26-0013, Warrendale, PA: SAE, 2009.
- [20] Lambert C, Hammerle R, Ralph M G, *et al.* Technical advantages of urea SCR for light-duty and heavy-duty diesel vehicle applications[R]. SAE Technical Paper 2004-01-1292, Warrendale, PA: SAE, 2004.
- [21] James W G, Montreuil C, Jeong K, *et al.* Technical advantages of vanadium SCR systems for diesel NO<sub>x</sub> control in emerging markets[R]. SAE Technical Paper 2008-01-1029, Warrendale, PA: SAE, 2008.
- [22] ACEA Report on Selective Catalytic Reduction. The most promising technology to comply with imminent Euro IV and Euro V emissions standards for HD engines[C]. ACEA, Brussels, 2003.
- [23] Khair M, McKinnon D. Performance evaluation of advanced emission control technologies for diesel heavy-duty engines [R]. SAE Technical Paper 1999-01-3564, Warrendale, PA: SAE, 1999.
- [24] Schittler M. State-of-the-art and emerging truck engine technologies for optimized performance, emissions and life cycle costs[C]. 9th DEER Conference, Newport, RI(US), 2003.
- [25] Cloudt R, Willems F, Heijden P V D. Cost and fuel efficient SCR-only solution for post-2010 HD emission standards [R]. SAE Technical Paper 2009-01-0915, Warrendale, PA: SAE, 2009.
- [26] Justin A U, Girard J, Cavataio G, *et al.* Cold start performance and enhanced thermal durability of vanadium SCR catalysts [R]. SAE Technical Paper 2009-01-0625, Warrendale, PA: SAE, 2009.
- [27] Forzatti P, Nova I, Enrico T P D M. Removal of NO<sub>x</sub> from diesel exhausts: The new "Enhanced NH<sub>3</sub>-SCR" reaction[R]. SAE Technical Paper 2010-01-1181, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [28] Paul W, Karthik V, Phebe P, *et al.* SCR performance optimization through advancements in aftertreatment packaging [R]. SAE Technical Paper 2009-01-0633, Warrendale, PA: SAE, 2009.
- [29] Parker G, John H J, Vadim S, *et al.* Model-based estimation and control system development in a urea-SCR aftertreatment system [R]. SAE Technical Paper 2008-01-1324, Warrendale, PA: SAE, 2008.
- [30] John N, Wu M C, Sugiarto T, *et al.* Feedback and control of urea SCR dosing systems for NO<sub>x</sub> reduction: Utilizing an embedded model and ammonia sensing [R]. SAE Technical Paper 2008-01-1325, Warrendale, PA: SAE, 2008.
- [31] Rinie V H, Verbeek R, Frank W, *et al.* Optimization of urea SCR de NO<sub>x</sub> systems for HD diesel engines [R]. SAE Technical Paper 2004-01-0154, Warrendale, PA: SAE, 2004.

(责任编辑 张军, 岳臣)