DOI: 10.16236/j.cnki.nrjxb.202503027

双级 SCR 系统中 N_2O 和 NO_x 协调技术研究

郭圣刚[1,2,3]，杨福源[1]，孙楠楠[2,3]，吕志华[2,3]

（1. 清华大学车辆与运载学院，北京 100084；2. 潍柴动力股份有限公司，潍坊 261061；
3. 内燃机与动力系统全国重点实验室，潍坊 261061）

摘要：双级选择性催化还原（SCR）技术在后处理系统中设置前级 SCR，可以有效降低冷启动时的 NO_x 排放，但铜基 SCR 在低温段产生较多 N_2O，为了降低 N_2O 排放，前级 SCR 选用钒基 SCR 催化剂，下游位置选用铜基 SCR 催化剂，此方案既可降低低温下 NO_x 的排放，又可以控制 N_2O 的排放. 通过 AVL CruiseM 仿真软件搭建钒基及铜基 SCR 催化剂模型，在模型中增加 N_2O 化学反应动力学方程，研究了尿素喷射量及 NO_2 占比不同对 NO_x 及 N_2O 排放的影响规律，最后通过试验验证了前级 SCR 选用钒基 SCR 催化剂、下游选用铜基 SCR 催化剂方案，可以实现对 NO_x 及 N_2O 排放的协同控制.

关键词：双级选择性催化还原；NO_x 排放；N_2O 排放；协调控制

中图分类号：TK421　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-0909（2025）03-0232-09

Research on coordination control of N_2O and NO_x in dual-stage SCR system

Guo Shenggang[1,2,3], Yang Fuyuan[1], Sun Nannan[2,3], Lyu Zhihua[2,3]

（1. School of Vehicle and Mobility, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Weichai Power Company Limited, Weifang 261061, China; 3. State Key Laboratory of Engine and Powertrain System, Weifang 261061, China）

Abstract: A dual-stage selective cataiytic reduction（SCR） system effectively reduces NO_x emissions during cold start-up by adding a close-coupled SCR in the upstream position. However, copper-based SCR produces more N_2O in the low temperature section. In order to reduce N_2O emission, a vanadium-based SCR catalyst is selected for the close-coupled SCR, and a copper-based SCR catalyst is selected for the downstream position. This selected after-treatment system can not only reduce NO_x emissions at low temperatures, but also limit N_2O emission to lower levels. In this paper, vanadium-based and copper-based SCR catalyst models were built using AVL CruiseM simulation software, and N_2O chemical reaction kinetics equations were added to the models. The influence of urea injection amount and NO_2 ratio on NO_x and N_2O emissions was studied by simulation, and coordination control of N_2O and NO_x was verified by experiment. The results show that the co-control of NO_x and N_2O emission can be achieved by selecting the vanadium-based SCR catalyst at the front and the copper-based SCR catalyst in the downstream SCR.

Keywords: dual-stage selective cataiytic reduction; NO_x emission; N_2O emission; coordination control

随着排放法规对污染物控制的加严，环境质量得到较好改善，但是空气质量以及温室气体排放依然严峻. 据生态环境部 2023 年发布的《中国机动车环境管理年报》[1]显示，柴油车 NO_x 排放已经成为中国空气 NO_x 污染的重要来源，同时 N_2O 等温室气体的排放近年来在各个国家和地区开始列入排放法规[2]. 国内外对超低 NO_x 排放进行了一系列路线探索. 帅石金等[3]对满足近零排放法规进行技术调研，研究表明前级 SCR 技术路线相对成本更低、耐久性好. 王志坚等[4]指出双 SCR 技术可靠性高，在降低低温下 NO_x 排放、降低尿素结晶等方面具有优势. 李金成等[5]仿真分析紧耦合的双级 SCR 技术可显著降低冷起动 NO_x 排放.

美国联邦环保局（EPA）2010 年已将 N_2O 列入排

收稿日期：2024-07-11；**修回日期**：2025-02-11.
基金项目：泰山产业领军人才工程资助项目.
作者简介：郭圣刚，硕士，高级工程师，guosg@weichai.com.
通信作者：吕志华，硕士，高级工程师，lvzh@weichai.com.

放法规，限值为 0.135 g/(kW · h)，并于 2014 年开始实施. 2023 年欧洲议会公布其欧Ⅶ排放限值立场，其中 NO_x 冷/热态加权限值为 0.2 g/(kW · h)，比欧Ⅵ阶段降低接近 57%；增加 N_2O 排放限值，N_2O 冷/热态加权限值为 0.2 g/(kW · h)[6]. 未来中国下一代排放法规会将 NO_x 继续加严，且会将 N_2O 列入到排放法规当中. 因此，在选择后处理技术方案时需要同时考虑 NO_x 和 N_2O 排放.

双级 SCR 技术是降低 NO_x 排放的重要技术路线. 通过前级 SCR 在冷启动阶段快速达到尿素起喷温度，实现降低低温下 NO_x 排放. 但铜基 SCR 催化剂会在低温下 NO_x 转化过程中伴随 N_2O 生成等副反应[7-9]，钒基在低温下虽可以保持较低的 N_2O 排放，但 NO_x 转化效率低且高温下 N_2O 排放高[10-11]. 结合铜基和钒基 SCR 的特性，笔者通过在前级布置钒基 SCR 催化剂，既能降低低温下 NO_x 排放，又能保证低 N_2O 排放；在下游布置铜基 SCR 催化剂，保证系统整体 NO_x 转化效率，且当下游 SCR 达到起喷温度后，前级钒基 SCR 减喷保证下游柴油颗粒捕集器(DPF)被动再生进行，同时防止钒基的高温老化.

基于此，笔者分别建立了铜基和钒基 SCR 的动力学模型，针对铜基和钒基 SCR 的反应机理分别添加了 N_2O 的生成反应，探究钒基及铜基 SCR 的 NO_x 和 N_2O 的排放规律，对前级钒基下游铜基的双 SCR 后处理系统进行仿真分析和试验验证，为双级 SCR 路线的 NO_x 与 N_2O 协同控制提供理论基础.

1　反应计算模型

1.1　SCR 反应动力学模型

在国Ⅵ后处理模型中，没有考虑 N_2O 的要求，所以采用 NH_3 的吸附脱附和 NO_x 的标准反应、快反应及慢反应即可. 利用 AVL CruiseM 软件分别建立了适用于铜基和钒基 SCR 催化剂的反应动力学模型，增加了 N_2O 的生成反应，相关反应见表 1. 其中，铜基 SCR 低温区 N_2O 生成来源于中间产物 NH_3NO 和 NH_4NO_3 的分解，高温区 N_2O 来源于 NO_x 和 O_2 对 NH_3 的氧化. 而钒基 SCR 仅在高温段产生 N_2O，其来源于 NO_x 和 O_2 对 NH_3 的氧化. SCR 反应动力学模型采用 Eley-Rideal 机理(ER 机理)，其相比 Langmuir-Hinshelwood(LH 机理)更简洁、方便模型校准. 在湿润气体环境下发现铜基 SCR 以 ER 机理占主导[12]. 在钒基 SCR 动力学模型的研究中也主要采用 ER 机理[11, 13]. 模型中主要 NO_x 转化反应 R7、R8 和 R9 在速率方程表达上铜基和钒基有一定的区别，钒基 SCR 由于 NH_3 储较小，计算中若一个步长消耗量大于存储量造成 NH_3 储消耗过度、氨储覆盖度 Z_{NH_3} 容易出现负值的情况，Rate 为反应速率，钒基 $Rate7_V$、$Rate8_V$ 和 $Rate9_V$ 中采用指数表达形式可避免氨储覆盖度 Z_{NH_3} 负值过大[14]. 铜基 SCR NH_3 储较大计算中无需作此处理[7].

表 1　SCR 催化剂表面反应

Tab.1　Surface reactions on SCR catalyst

反应编号	名称	化学反应
R1	NH_3 吸附	$NH_3 + S \rightarrow NH_3(S)$
R2	NH_3 脱附	$NH_3(S) \rightarrow NH_3 + S$
R3	NO 氧化	$NO + 0.5O_2 \leftrightarrow NO_2$
R4	NH_3 氧化生成 N_2	$2NH_3(S) + 1.5O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2O + 2S$
R5	NH_3 氧化生成 NO	$4NH_3(S) + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O + 4S$
R6	NH_3 氧化生成 N_2O	$4NH_3(S) + 4O_2 \rightarrow 2N_2O + 6H_2O + 4S$
R7	标准 SCR	$4NH_3(S) + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O + 4S$
R8	快速 SCR	$2NH_3(S) + NO + NO_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O + 2S$
R9	慢速 SCR	$4NH_3(S) + 3NO_2 \rightarrow 3.5N_2 + 6H_2O + 4S$
R10	NH_3 与 NO 生成 N_2O	$2NH_3(S) + 2NO + 1.5O_2 \rightarrow 2N_2O + 3H_2O + 2S$
R11	NH_3 与 NO_2 生成 N_2O	$2NH_3(S) + 2NO_2 \rightarrow N_2 + N_2O + 3H_2O + 2S$
R12	NH_3NO 生成	$NH_3(S) + NO \rightarrow NH_3NO(S)$
R13	NH_3NO 分解	$4NH_3NO(S) + 3O_2 \rightarrow 4N_2O + 6H_2O + 4S$
R14	NH_4NO_3 生成	$2NH_3(S) + 2NO_2 \rightarrow NH_4NO_3(S) + N_2 + H_2O + 2S$
R15	NH_4NO_3 分解	$NH_4NO_3(S) \rightarrow N_2O + 2H_2O + S$
R16	NH_3 与 NO、NO_2 生成 N_2O	$NH_3(S) + NO + NO_2 \rightarrow 1.5N_2O + 1.5H_2O + S$

表 1 中各反应的反应速率表达式分别为

$$\mathrm{Rate}\,1 = K_1 \exp\left(-\frac{E_1}{T_s}\right) c_{NH_3} Z \tag{1}$$

$$\mathrm{Rate}\,2 = K_2 \exp\left(-\frac{E_2(1-\varepsilon Z_{NH_3})}{T_s}\right) Z_{NH_3} \tag{2}$$

$$\mathrm{Rate}\,3 = K_3 T_s^A \exp\left(-\frac{E_3}{T_s}\right) \cdot \left[c_{NO}^2 c_{O_2} - \frac{c_{NO_2}^2}{K_{eq}(T_s)}\right](1 - Z_{NH_3}) \tag{3}$$

$$\mathrm{Rate}\,4 = K_4 \exp\left(-\frac{E_4}{T_s}\right) Z_{NH_3} c_{O_2}^{n1} \tag{4}$$

$$\mathrm{Rate}\,5 = K_5 \exp\left(-\frac{E_5}{T_s}\right) Z_{NH_3} c_{O_2}^{n2} \tag{5}$$

$$\mathrm{Rate}\,6 = K_6 \exp\left(-\frac{E_6}{T_s}\right) Z_{NH_3} c_{O_2}^{n3} \tag{6}$$

$$\mathrm{Rate}\,7_{Cu} = K_{7,Cu} \exp\left(-\frac{E_{7,Cu}}{T_s}\right) c_{NO} Z_{NH_3} c_{O_2}^{n4} \tag{7}$$

$$\mathrm{Rate}\,7_V = K_{7,V} \exp\left(-\frac{E_{7,V}}{T_s}\right) c_{NO} Z_{max} \cdot$$

$$\left[1-\exp\left(-\frac{Z_{\mathrm{NH_3}}}{Z_{\max}}\right)\right]\Big/G(1) \tag{8}$$

$$\mathrm{Rate8_{Cu}}=K_{8,\mathrm{Cu}}\exp(-\frac{E_{8,\mathrm{Cu}}}{T_{\mathrm{s}}})c_{\mathrm{NO}}Z_{\mathrm{NH_3}}c_{\mathrm{NO_2}} \tag{9}$$

$$\mathrm{Rate8_V}=K_{8,\mathrm{V}}\exp(-\frac{E_{8,\mathrm{V}}}{T_{\mathrm{s}}})c_{\mathrm{NO}}c_{\mathrm{NO_2}}Z_{\max}\cdot\left[1-\exp\left(-\frac{Z_{\mathrm{NH_3}}}{Z_{\max}}\right)\right]\Big/G(2) \tag{10}$$

$$\mathrm{Rate9_{Cu}}=K_{9,\mathrm{Cu}}\exp(-\frac{E_{9,\mathrm{Cu}}}{T_{\mathrm{s}}})Z_{\mathrm{NH_3}}c_{\mathrm{NO_2}} \tag{11}$$

$$\mathrm{Rate9_V}=K_{9,\mathrm{V}}\exp(-\frac{E_{9,\mathrm{V}}}{T_{\mathrm{s}}})c_{\mathrm{NO_2}}Z_{\max}\cdot\left[1-\exp\left(-\frac{Z_{\mathrm{NH_3}}}{Z_{\max}}\right)\right]\Big/G(3) \tag{12}$$

$$\mathrm{Rate10}=K_{10}\exp(-\frac{E_{10}}{T_{\mathrm{s}}})c_{\mathrm{NO}}Z_{\mathrm{NH_3}} \tag{13}$$

$$\mathrm{Rate11}=K_{11}\exp(-\frac{E_{11}}{T_{\mathrm{s}}})Z_{\mathrm{NH_3}}c_{\mathrm{NO_2}} \tag{14}$$

$$\mathrm{Rate12}=K_{12}\exp(-\frac{E_{12}}{T_{\mathrm{s}}})c_{\mathrm{NO}}Z_{\mathrm{NH_3}} \tag{15}$$

$$\mathrm{Rate13}=K_{13}\exp(-\frac{E_{13}}{T_{\mathrm{s}}})Z_{\mathrm{NH_3NO}} \tag{16}$$

$$\mathrm{Rate14}=K_{14,+}\exp(-\frac{E_{14,+}}{T_{\mathrm{s}}})c_{\mathrm{NO_2}}Z_{\mathrm{NH_3}}Z-K_{14,-}\exp(-\frac{E_{14,-}}{T_{\mathrm{s}}})Z_{\mathrm{NH_4NO_3}} \tag{17}$$

$$\mathrm{Rate15}=\frac{K_{15}\exp(-\frac{E_{15}}{T_{\mathrm{s}}})Z_{\mathrm{NH_4NO_3}}}{1+75Z_{\mathrm{NH_4NO_3}}} \tag{18}$$

$$\mathrm{Rate16}=K_{16}\exp(-\frac{E_{16}}{T_{\mathrm{s}}})c_{\mathrm{NO}}Z_{\mathrm{NH_3}}c_{\mathrm{NO_2}} \tag{19}$$

式中：K_x 为反应 x 的指前因子，x=1,2,…,16；E_x 为反应 x 的活化温度；T_{s} 为催化剂表面温度；c 为气体组分摩尔密度；Z 为活性位点空位密度；$Z_{\max}$ 为 $\mathrm{NH_3}$ 及中间产物的最大表面覆盖密度；$Z_{\mathrm{NH_3}}$ 为 $\mathrm{NH_3}$ 的表面覆盖密度；$Z_{\mathrm{NH_4NO_3}}$ 为 $\mathrm{NH_4NO_3}$ 的表面覆盖密度；$Z_{\mathrm{NH_3NO}}$ 为中间产物 $\mathrm{NH_3NO}$ 的表面覆盖密度；$Z=Z_{\max}-Z_{\mathrm{NH_3}}-Z_{\mathrm{NH_3NO}}-Z_{\mathrm{NH_4NO_3}}$；铜基 SCR $\mathrm{NH_3}$ 脱附反应速率方程 Rate2 中汤姆金系数 $\varepsilon_{\mathrm{Cu}}$ 值为 0.4；钒基 SCR 中 ε_{V} 值为 0.2；NO 氧化反应速率方程 Rate3 中铜基和钒基的温度指数 A_{Cu} 和 A_{V} 分别为−0.75 和 0. 研究未对 Rate4 ~ Rate7 中 $\mathrm{O_2}$ 级数 n 进行标定，反应速率方程中 $\mathrm{O_2}$ 级数 n 数值参见文献[7，11]，$n_{1,\mathrm{Cu}}=0.6$，$n_{2,\mathrm{Cu}}=0.6$，$n_{3,\mathrm{Cu}}=0.6$，$n_4=0.5$；$n_{1,\mathrm{V}}=0$，$n_{2,\mathrm{V}}=0$，$n_{3,\mathrm{V}}=1$；$K_{\mathrm{eq}}(T)$ 为 NO 氧化为 $\mathrm{NO_2}$ 反应的平衡常数，是温度的函数；$G(1)$、$G(2)$ 和 $G(3)$ 为钒基 SCR 中 NO_x 转化反应高温段的氨氧化抑制项，表达式如式(20)所示，添加此抑制项后模型对 450 ℃以上高温段钒基 SCR 氨氧化试验结果计算更准确.

$$G(j)=1+K_{\mathrm{G},j}\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{G},j}}{T_{\mathrm{s}}}\right)Z_{\mathrm{NH_3}} \tag{20}$$

式中：$G(j)$ 为钒基 SCR 速率方程抑制项；指前因子和活化温度标定值是：$K_{\mathrm{G},1}=4\times10^{12}$，$E_{\mathrm{G},1}=18\,800$；$K_{\mathrm{G},2}=6\times10^{12}$，$E_{\mathrm{G},2}=20\,000$；$K_{\mathrm{G},3}=5\times10^{18}$，$E_{\mathrm{G},3}=31\,500$.

1.2 反应器模型

假设反应器各通道均匀，建立气、固非均相 1D + 1D 单通道模型，模型的主要控制方程如下.

描述气相组分的连续性方程为

$$\partial\left(\rho_{\mathrm{g}}v\right)\big/\partial z=0 \tag{21}$$

式中：z 为催化剂轴向位置；ρ_{g} 为反应器通道内气体的密度；v 为间隙速度.

气相组分质量平衡方程为

$$\varepsilon\rho_{\mathrm{g}}v\frac{\partial\omega_{\mathrm{g},i}}{\partial z}=k_{\mathrm{m},i}S\left(\omega_{\mathrm{s},i}-\omega_{\mathrm{g},i}\right) \tag{22}$$

式中：ε 为催化剂孔隙率；$k_{\mathrm{m},i}$ 为组分 i 在气相中的传质系数；S 为单位体积催化剂的表面积；$\omega_{\mathrm{s},i}$ 为涂层内组分 i 的质量分数；$\omega_{\mathrm{g},i}$ 为气相中组分 i 的质量分数.

轴向动量方程表示为

$$\varepsilon\frac{\partial p}{\partial z}+\varepsilon\rho_{\mathrm{g}}v\frac{\partial v}{\partial z}=-\frac{1}{2}Sf\rho_{\mathrm{g}}v^2 \tag{23}$$

式中：p 为压力；f 为摩擦因子.

固相能量方程为

$$\psi_{\mathrm{s}}\frac{\partial T_{\mathrm{s}}}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial z}\left(f_{\mathrm{sb}}\lambda_{\mathrm{sb}}\frac{\partial T_{\mathrm{s}}}{\partial z}\right)+hS\left(T_{\mathrm{g}}-T_{\mathrm{s}}\right)-\sum_{j=1}^{n}\Delta H_j r_j+\frac{P}{V}+h_x S_x\left(T_{\mathrm{g}}-T_{\mathrm{s}}\right) \tag{24}$$

式中：ψ_{s} 为催化剂的有效热容；T_{s} 为催化剂表面和载体表面温度；f_{sb} 为载体的固相分数；λ_{sb} 为载体的导热系数；h 为传热系数；T_{g} 为载体通道内气体组分的温度；ΔH_j 为反应 j 的反应焓；r_j 为反应 j 的反应速率；P 为输入功率；V 为反应器体积；h_x 为外部传热系数；S_x 为单位体积催化剂的外部表面积；T_x 为外部温度.

气相能量方程可表示为

$$\varepsilon\rho_g v c_{pg}\frac{\partial T_g}{\partial z}=hS\left(T_s-T_g\right) \tag{25}$$

式中：c_{pg} 为气体的等压热容.

1.3　模型参数

表 2 为标定模型所用试验数据的催化剂和反应器参数. 铜基 SCR 和钒基 SCR 的指前因子和活化能标定结果分别如表 3 和表 4 所示.

表 2　催化剂及反应器参数

Tab.2　Parameters of catalyst and reactor

参数	铜基 SCR	钒基 SCR
载体长度/mm	76.2	76.2
载体直径/mm	25.4	25.4
载体孔单元密度/(个 · m^{-2})	6.2×10^5	6.2×10^5
载体壁厚/mm	0.101 6	0.101 6
催化剂涂敷量/(kg · m^{-3})	157.8	445.0
空速/h^{-1}	40 000 ~ 100 000	40 000 ~ 100 000
温度/℃	180 ~ 550	180 ~ 550

表 3　铜基 SCR 动力学参数

Tab.3　Kinetic parameters of Cu-SCR

反应编号	指前因子 K	活化能 E_a/(kJ · mol^{-1})
R1	1 000.00	0.00
R2	2.00×10^5	104.65
R3	1.00×10^{11}	56.12
R4	2.13	77.73
R5	64.00	137.00
R6	5.30×10^{-5}	44.48
R7	1.60×10^9	87.30
R8	3.00×10^{15}	99.77
R9	3.00×10^8	99.77
R10	1.20×10^{12}	141.09
R11	6.00×10^9	141.34
R12	5.00×10^{-4}	0.00
R13	0.10	41.57
R14 +	1.60×10^5	0.00
R14 –	500.00	33.26
R15	5.00	71.50
R16	2.00×10^{14}	99.77

表 4　钒基 SCR 动力学参数

Tab.4　Kinetic parameters of V-SCR

反应编号	指前因子 K	活化能 E_a/(kJ · mol^{-1})
R1	1.00×10^1	0.00
R2	4.00×10^3	99.77
R3	1.50×10^9	51.96
R4	1.80×10^3	141.34
R5	3.00×10^{12}	290.99
R6	8.00×10^{12}	252.75
R7	1.45×10^4	54.04
R8	2.00×10^7	24.94
R9	3.50×10^3	49.88
R10	1.00×10^7	130.95
R11	4.50×10^9	154.22

2　结果与讨论

2.1　催化剂小样试验

通过标准 SCR 反应研究铜基和钒基 SCR 催化剂在只有 NO 时不同温度下 NO_x 的转化效率，同时探究在标准 SCR 反应过程中 N_2O 的生成机理. 小样试验开始时先通入 H_2O、N_2 和 O_2，直到 SCR 载体温度稳定且 SCR 出口 H_2O 的浓度趋于稳定. 再向 SCR 中通入 NH_3、NO，SCR 出口 NH_3 与 NO 测量值趋于稳定至少 5 min，通过温度控制装置进行阶梯升温（升温速率为 5 ℃/min），并重复上一步骤，直到完成全部温度段的试验出口体积分数测量.

图 1 示出氨氮比（ammonia-nitrogen ratio，ANR）为 1.2、NO_2 占 NO_x 的体积比为 0 条件下铜基 SCR 和钒基 SCR 的性能数据对比. 可见铜基的 NO_x 转化效率大于钒基，尤其在低温段（＜300 ℃）和高温段（＞450 ℃）差距较大. N_2O 生成量在低温段（＜400 ℃）铜基大于钒基；高温段（＞400 ℃）钒基远大于铜基，且随着温度不断升高，钒基的 N_2O 生成量逐渐升高.

根据小样数据分析，前级选用钒基 SCR，主要工作温度段应为 400 ℃下的中低温度段，在下游位置 SCR 达到 300 ℃时前级 SCR 应逐渐减喷尿素至停止工作，以防止高温下 N_2O 生成.

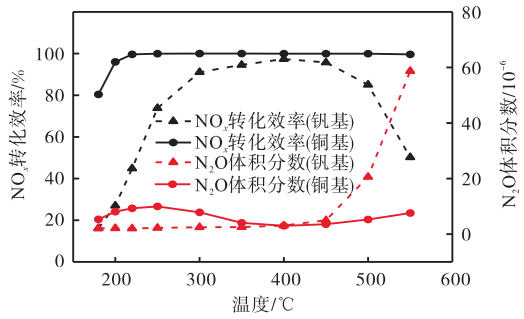


图 1　催化剂性能数据对比

Fig.1　Comparison of catalyst performance data

2.2　影响因素仿真分析

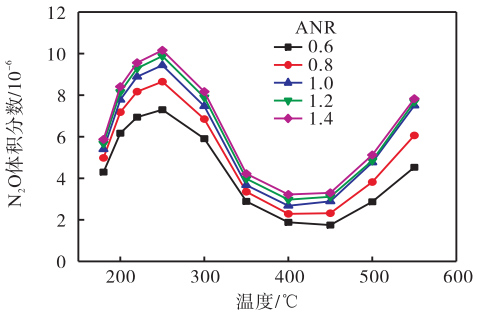
2.2.1　氨氮比对 N_2O 排放与 NO_x 排放的影响

分析不同氨氮比对 N_2O 与 NO_x 生成的影响，对 SCR 催化剂尿素喷射控制标定具有指导作用.

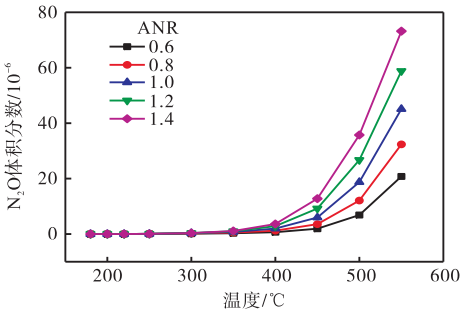
不同氨氮比条件下 N_2O 稳态生成量如图 2 所示. 铜基 SCR 的 N_2O 生成量随氨氮比增加逐渐增大，且随氨氮比增加 N_2O 生成量增幅减小. 钒基 SCR 在中低温区基本无 N_2O 生成，温度高于 400 ℃才开始有 N_2O 生成，并且随氨氮比增大逐渐增加. 当温度较高时，后处理系统前级 SCR 尿素喷射量减少，NO_x 转化主要由后级 SCR 来实现，因而前级 SCR 采

取钒基方案有助于减少后处理系统中 N_2O 的生成.

氨氮比对 NO_x 转化效率的影响如图 3 所示. 温度低于 200 ℃时,铜基和钒基 SCR 在不同氨氮比下的 NO_x 转化效率均较低,此时影响 NO_x 转化效率的因素主要是 SCR 的活性. 在中温区,铜基和钒基 SCR 的 NO_x 转化效率增大,并随氨氮比增大呈增加趋势. 在高温区,钒基的 NO_x 转化效率减小,铜基 SCR 在 ANR≥1 时 NO_x 转化效率接近 100%. 对比不同氨氮比工况,铜基 SCR 的 NO_x 转化能力均高于钒基 SCR. 因此,后处理温度上升至中、高温区域时,下游 SCR 采用铜基方案可以保证足够的 NO_x 转化效率.



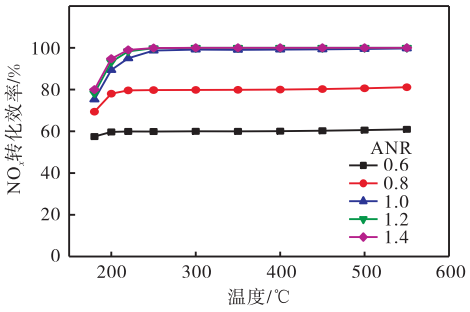
(a) 铜基 SCR



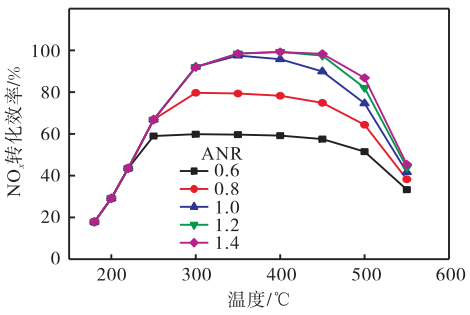
(b) 钒基 SCR

图 2 不同氨氮比下铜基/钒基 SCR 的 N_2O 生成特性

Fig.2 N_2O formation characteristics of Cu/V-SCR at different ANR



(a) 铜基 SCR



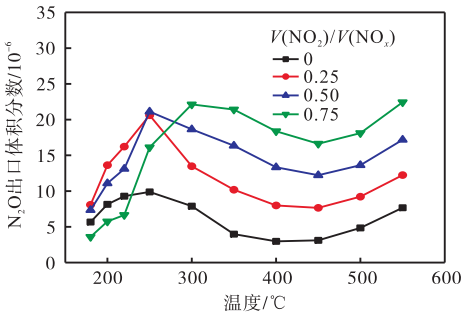
(b) 钒基 SCR

图 3 不同氨氮比下铜基/钒基 SCR 的 NO_x 转化效率

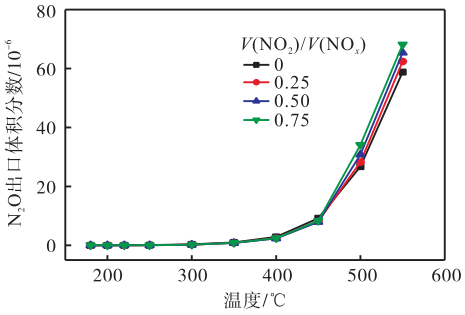
Fig.3 NO_x conversion efficiency of Cu/V-SCR at different ANR

2.2.2 NO_2 体积占比对 N_2O 排放与 NO_x 排放影响

分析不同 NO_2 占 NO_x 的体积比对 SCR 内 N_2O 生成的影响,对于后处理系统内柴油机氧化催化剂(DOC)与 SCR 的催化剂选型与匹配具有重要意义,不同 NO_2 体积占比下铜基与钒基 SCR 的 N_2O 生成特性如图 4 所示. 对于铜基 SCR,在 300 ℃以上,随着 NO_2 体积占比的增加,N_2O 生成量增加. 在 220 ℃以下低温段,同时存在反应 R13、R15 和 R16 三条路径生成 N_2O,无明显规律,NO_2 体积比由 0 增加至 0.25,N_2O 生成量增加,NO_2 体积比大于 0.25 时,随着 NO_2 体积占 NO_x 比例增加,N_2O 生成量降低. 对于钒基 SCR,仅在 400 ℃以上有 N_2O 生成,NO_2 体积占比越大,N_2O 生成量越大. 高温段 N_2O 生成量铜基低于钒基,因此,在后处理高温段采用下游铜基发挥



(a) 铜基 SCR



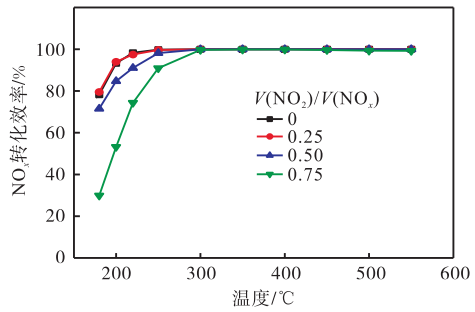
(b) 钒基 SCR

图 4 不同 NO_2 体积占比下铜基/钒基 SCR 的 N_2O 生成特性

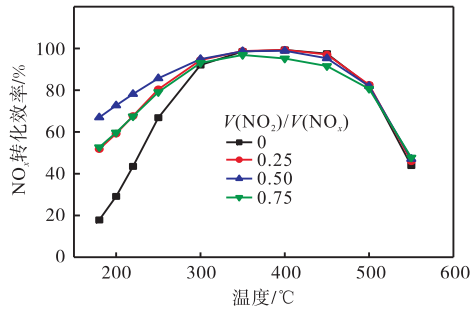
Fig.4 N_2O formation characteristics of Cu/V-SCR at different NO_2 volume ratios

主要作用的方案，有利于降低 N_2O 生成量.

NO_2 体积占比对 NO_x 转化效率的影响如图 5 所示. 铜基 SCR 催化剂在温度低于 300 ℃、$V(NO_2)/V(NO_x)$ 小于 0.25 的条件下，NO_x 转化效率最高；温度高于 300 ℃时，铜基 SCR 催化剂 NO_x 转化效率均接近 100%. 钒基 SCR 催化剂在小于 300 ℃的低温段 NO_x 转化效率随 NO_2 体积占比升高先升高后降低，在 $V(NO_2)/V(NO_x)$ = 0.50 时 NO_x 转化效率达到最大.



（a）铜基 SCR



（b）钒基 SCR

图 5　不同 NO_2 体积占比下铜基/钒基 SCR 的 NO_x 转化效率

Fig.5　NO_x conversion efficiency of V-SCR at different NO_2 volume ratios

2.3　双级 SCR 方案仿真分析

使用 AVL CruiseM 仿真软件以双级 SCR 系统为基础搭建一维仿真模型[15-16]，后处理方案为前级 SCR（钒基）+ DOC + DPF + SCR（铜基）. 原排由涡后输入前级钒基 SCR 进行计算，前级 SCR 后各气体组分经过 DOC 氧化输入给 DPF[17]，不考虑 DPF 内反应，经过系统温度计算后输入给下游 SCR，完成一次步长计算[18-20].

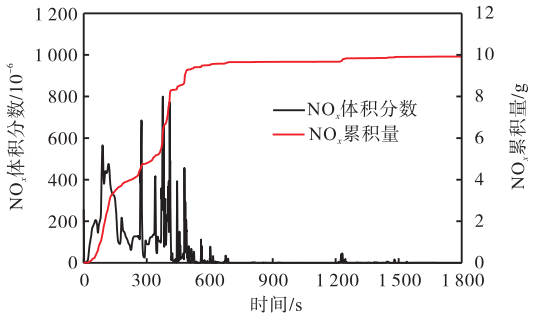
按照 13 L 发动机瞬态测试循环（WHTC）涡轮后排温、排气流量和排气组分作为输入进行计算，后处理各部件参数如表 5 所示，后处理冷/热态 WHTC 尾排 NO_x 结果如图 6 所示.

通过仿真分析，冷态 WHTC 循环 NO_x 累积量主要集中在冷启动阶段，前 600 s 冷启动排放占冷态 WHTC 排放的 95%. 冷态 WHTC 尾排 NO_x 排放仅为 9.95 g. 通过前级布置钒基 SCR 可以有效降低冷态 WHTC 循环的 NO_x 排放. 热态 WHTC 尾排 NO_x 排放为 0.71 g，冷/热态累积 NO_x 排放为 10.66 g，可以满足相对严苛的排放限值要求.

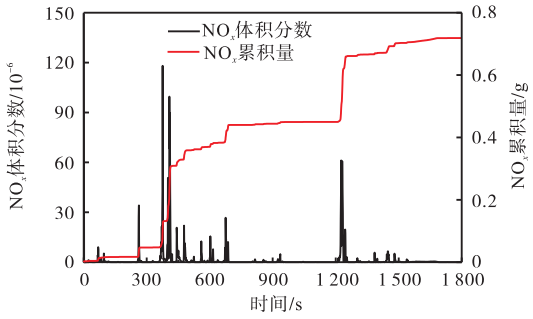
表 5　后处理主要参数

Tab.5　Main parameters of EAS

参数	前级 SCR	DOC	DPF	SCR
直径/mm	304.8	304.8	304.8	266.7
长度/mm	101.6	152.4	203.2	406.4
目数/（个·m^{-2}）	6.2×10^5	6.2×10^5	4.7×10^5	6.2×10^5
体积/m^3	7.4×10^{-3}	11.1×10^{-3}	14.8×10^{-3}	22.7×10^{-3}



（a）冷态 WHTC



（b）热态 WHTC

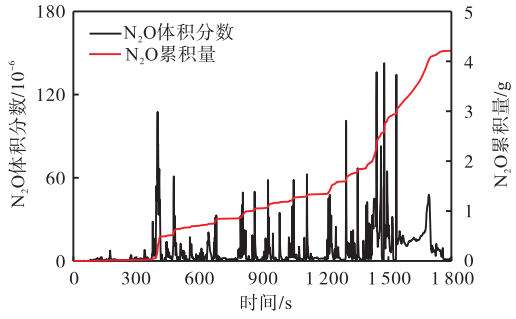
图 6　冷/热态 WHTC 尾排 NO_x 排放

Fig.6　NO_x emission from cold and hot WHTC tailpipe

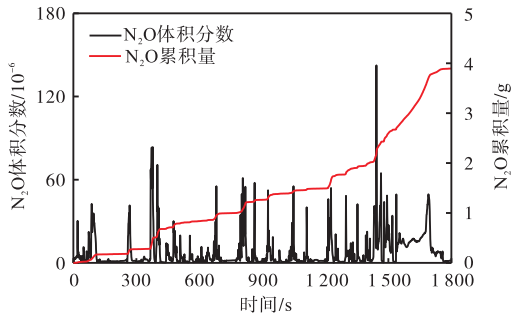
图 7 为冷/热态 WHTC 的 N_2O 排放. 冷态 WHTC 循环中 N_2O 排放在 400 s 后开始出现，主要为 SCR 内 NO_x 与 NH_3 的氧化还原的副反应及 NH_3 氧化生成 N_2O，但 N_2O 生成量较低；在 470 s 下游 SCR 达到起喷温度，开始出现 N_2O 生成峰值，此时 NO_x 与 NH_3 在下游铜基 SCR 内副反应生成的中间产物 NH_4NO 和 NH_4NO_3 开始分解，产生 N_2O；1 400 s 后，前级钒基 SCR 开始减喷，下游铜基 SCR 发挥主要作用，N_2O 生成出现较高峰值. 热态较冷态累积生成 N_2O 量少 0.3 g.

双级 SCR 后处理系统通过在前级位置布置钒基 SCR 催化剂可以有效降低 NO_x 排放以及中、低温下

的 N_2O 排放，但高温段前级 SCR 减喷后 N_2O 主要集中在下游铜基 SCR 生成. 因此，双级 SCR 后处理系统相对于传统国Ⅵ单级 SCR 后处理需要精确地控制尿素喷射.



（a）冷态 WHTC



（b）热态 WHTC

图 7 冷/热态 WHTC 尾排 N_2O 排放

Fig.7 N_2O emission from cold and hot WHTC tailpipe

2.4 双级 SCR 方案试验验证

基于 13 L 发动机原机配置为冷 EGR + 进气节流阀，参数如表 6 所示. 双 SCR 后处理具体配置为前级 SCR + DOC + DPF + SCR.

表 6 发动机主要参数

Tab.6 Main parameters of engine

参数	数值
发动机型式	直列 6 缸，四冲程
缸径/mm	130
活塞行程/mm	162
爆压/MPa	23
最大转矩/(N · m)	2 600
最大功率/kW	412

为保证试验的顺利进行，台架试验采用的测试设备及其摆放位置见图 8.

图 9 为前级钒基 SCR 后 NO_x 排放. 下游 SCR 温度大于 280 ℃时前级 SCR 尿素减喷，冷态前 1 400 s 内 NO_x 转化效率为 66%，尿素减喷后主要由下游 SCR 进行 NO_x 转化.

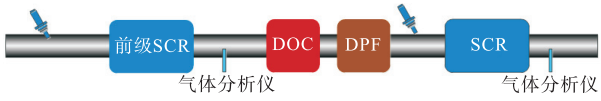
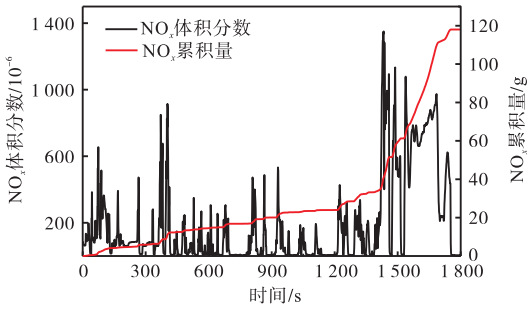


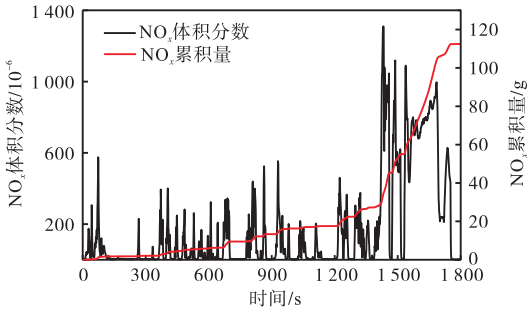
图 8 测试设备取样口位置

Fig.8 Location of sampling port in test equipment

图 10 为前级钒基 SCR 后 N_2O 排放情况，前级 SCR 采用钒基催化剂，具有较低的 N_2O 选择性，试验



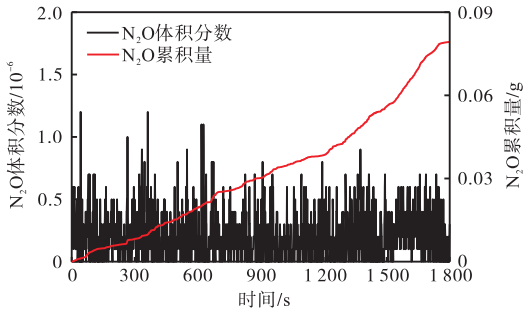
（a）冷态 WHTC



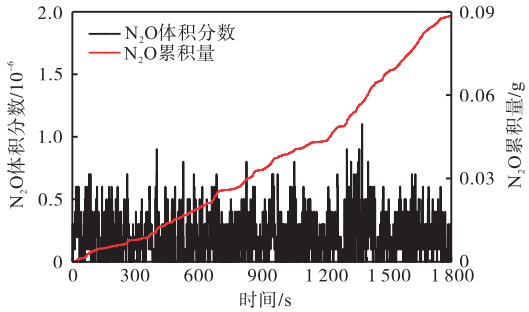
（b）热态 WHTC

图 9 冷/热态 WHTC 前级钒基 SCR 后 NO_x 排放

Fig.9 NO_x emission after V-ccSCR from cold and hot WHTC



（a）冷态 WHTC



（b）热态 WHTC

图 10 冷/热态 WHTC 前级钒基 SCR 后 N_2O 排放

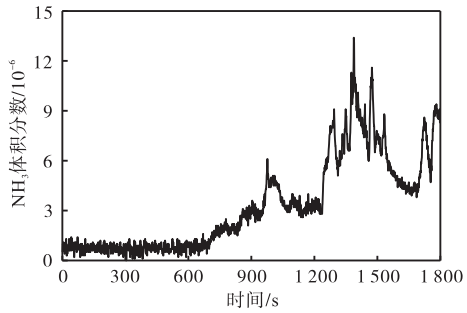
Fig.10 N_2O emission after V-ccSCR from cold and hot WHTC

结果表明冷/热态前级 SCR 下游的 N_2O 排放量均较低，小于 0.09 g.

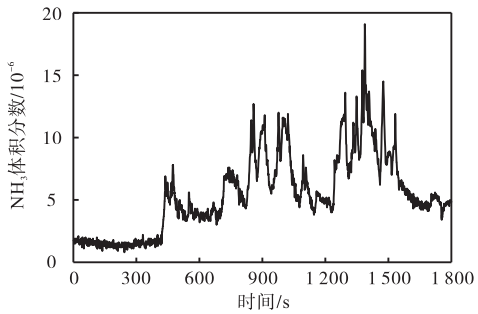
图 11 为前级钒基 SCR 后 NH_3 泄漏情况. NH_3 泄漏产生的原因是钒基 SCR 催化剂的 NH_3 储能力较弱. 前级 SCR NH_3 泄漏导致 NH_3 进入 DOC 中氧化产生 N_2O，可在前级 SCR 后增加前级氨逃逸催化剂（ASC），避免前级钒基 SCR 泄漏的 NH_3 进入 DOC 中氧化产生大量的 N_2O.

图 12 为冷/热态 WHTC 尾排 NO_x 排放情况. 冷态尾排 NO_x 排放主要集中在 600 s 之前，主要是由于两级 SCR 温度低导致整体不能完全转化. 为保证 DPF 被动再生所需的 NO_2，当下游 SCR 温度升高到 NO_x 转化效率接近 100% 时，前级 SCR 尿素开始减喷，且温度较高时，随尿素喷射量减少，钒基 SCR 内 N_2O 的生成量降低. 对于冷态 WHTC 循环，由于尿素喷射量下降导致前级 SCR 在整个循环的 NO_x 转化效率降低为 45.0%，下游 SCR 在整个循环的 NO_x 转化效率为 90.3%，通过双级 SCR 系统可以保证整体的 NO_x 转化效率为 94.7%. 双级 SCR 系统 NO_x 转化效率较高，冷态 NO_x 排放为 11.36 g，热态 NO_x 排放为 0.29 g，冷/热态累积 NO_x 排放为 11.64 g，能够保证尾排 NO_x 处于较低的排放水平.

图 13 为冷/热态 WHTC 尾排 N_2O 的排放情况，由于下游铜基 SCR NH_3 和 NO_x 副反应的中间产物 NH_4NO 和 NH_4NO_3 发生分解会生成 N_2O，因而与前级钒基 SCR 下游相比，尾排 N_2O 生成量增加，且前级钒基 SCR 后泄漏的 NH_3 进入 DOC 中氧化也产生一定的 N_2O. 由于低温时前级钒基 SCR 下游 N_2O 排放较低，整体尾排 N_2O 仍能保持在较低的水平.



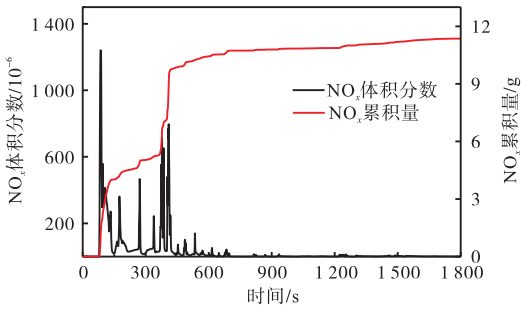
（a）冷态 WHTC



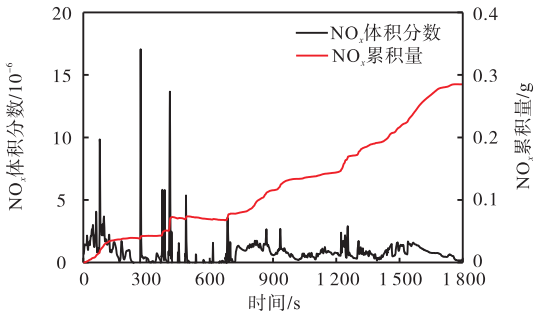
（b）热态 WHTC

图 11　冷/热态 WHTC 前级钒基 SCR 后 NH_3 泄漏

Fig.11　NH_3 slip after V-ccSCR from cold and hot WHTC



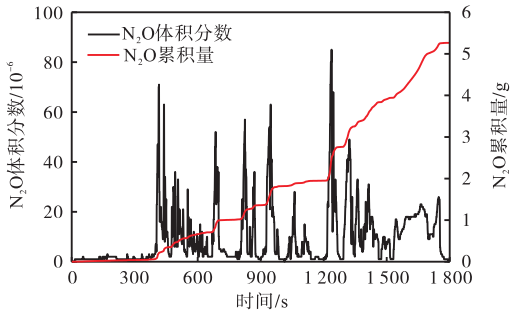
（a）冷态 WHTC



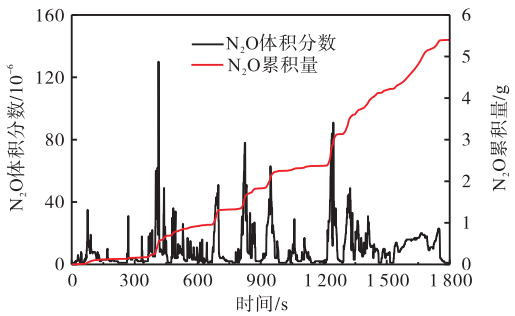
（b）热态 WHTC

图 12　冷/热态 WHTC 尾排 NO_x 排放

Fig.12　NO_x emission from cold and hot WHTC tailpipe



（a）冷态 WHTC



（b）热态 WHTC

图 13　冷/热态 WHTC 尾排 N_2O 排放

Fig.13　N_2O emission from cold and hot WHTC tailpipe

根据试验验证结果，钒基 SCR 低温 NO_x 转化性能较差，而下游采用 NO_x 转化能力较强的铜基 SCR 能够保证整体转化效率达到要求，前级钒基 SCR 在低温段的 N_2O 排放性能较好，采取前级钒基 SCR 和下游铜基 SCR 的方案在满足 NO_x 排放要求的同时能够有效降低 N_2O 的排放.

3 结 论

（1）氨氮比增加会造成 N_2O 排放增加，NO_2 体积占比增加与 NH_3 反应生成的中间产物 NH_4NO_3 分解会造成 N_2O 排放增加.

（2）前级钒基 SCR 可降低 400 ℃以下 NO_x 转化过程副反应产生的 N_2O 排放，在后级铜基 SCR 达到尿素起喷温度后前级 SCR 逐渐减喷尿素，可以减少 400 ℃以上 N_2O 排放.

（3）前级钒基和后级铜基的双级 SCR 方案能够有效降低 NO_x 和 N_2O 排放.

参考文献：

[1] 生态环境部. 中国移动源环境管理年报(2023)[R]. 北京：中华人民共和国生态环境部，2023.

[2] 陈婷，倪红，谷雪景，等. 中国移动源下阶段排放法规综述和分析[J]. 内燃机工程，2018，39(6)：30-36.

[3] 帅石金，刘世宇，马骏，等. 重型柴油车满足近零排放法规的技术分析[J]. 汽车安全与节能学报，2019，10(1)：16-31.

[4] 王志坚，王晓华，郭圣刚，等. 满足重型柴油机超低排放法规的后处理技术现状与展望[J]. 环境工程，2020，38(9)：162-170.

[5] 李金成，尧命发，郑尊清，等. 实现低 NO_x 排放的紧耦合后处理器匹配[J]. 内燃机学报，2023，41(2)：141-149.

[6] 吴春玲，白晓鑫，王明达，等. 欧Ⅶ排放标准解读及国Ⅶ排放标准展望[J]. 内燃机，2024(4)：5-13.

[7] Supriyantoa，Wijayantia K，Kumarb A，et al. Global kinetic modeling of hydrothermal aging of NH_3-SCR over Cu-zeolites[J]. Applied Catalysis B：Environmental，2015，163：382-392.

[8] Wei L，Chen Y，Marino S，et al. Kinetic modeling of NH_3-selective catalytic reduction(SCR) over a mildly hydrothermally aged commercial Cu-SSZ-13 catalyst[J]. Chemical Engineering Journal，2023，467：143318-143332.

[9] Gao Z，Pihl J，La-Clair T，et al. Global kinetic modeling of NH_3-SCR with two sites of NH_3 storage on Cu-SSZ-13[J]. Chemical Engineering Journal，2021，406：127120-127135.

[10] Berettaa A，Lanzaa A，Liettia L，et al. An investigation on the redox kinetics of NH_3-SCR over a V/Mo/Ti catalyst：Evidence of a direct role of NO in the re-oxidation step[J]. Chemical Engineering Journal，2019，359：88-98.

[11] Bozbag S E. Kinetic model comparison and elucidation of mass transfer limitations in NH_3-SCR reactors using vanadia based washcoats with different thicknesses[J]. Chemical Engineering Science，2021，246：116892-116905.

[12] Krishna K，Neal W C，Xu C，et al. Overview of the practically important behaviors of zeolite-based urea-SCR catalysts，using compact experimental protocol[J]. Catalysis Today，2010，151：212-222.

[13] Isabella N，Enrico T. Kinetic study of the NO/NO_2-NH_3 SCR reactions over a V_2O_5-WO_3/TiO_2 commercial catalyst for the after treatment of diesel engines exhausts[C]// IFAC Workshop on Engine and Powertrain Control，Simulation and Modeling IFP，Rueil-Malmaison France，2009：183-190.

[14] Wurzenberger J，Wanker R. Multi-scale SCR modeling，1D kinetic analysis and 3D system simulation[C]// SAE Paper. Detroit，Michigan，USA，2005，2005-01-0948.

[15] Barin I. Thermochemical data of pure substances[M]. 3rd Edition. New York：VCH，2008：41-56.

[16] Bird R B，Stewart W E，Lightfoot E N. Transport phenomena[M]. Hoboken New Jersey：John Wiley & Sons Inc，2006：60-71.

[17] Voltz S E，Morgan C R，Liederman D，et al. Kinetic study of carbon monoxide and propylene oxidation on platinum catalysts[J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev，1973，12(4)：294-301.

[18] Froment G F，Bischoff K B，Wilde J D. Chemical reactor analysis and design [M]. 3rd Edition. New Jersey：John Wiley & Sons Inc，1981：219-250.

[19] Kaviany M，Kanury A. Principles of heat transfer[J]. Applied Mechanics Reviews，2002，55(5)：100.

[20] Wurzenberger J C，Peters B J. Catalytic converters in a 1D cycle simulation code considering 3D behavior[C]// SAE Paper. Detroit，Michigan，USA，2003，2003-01-1002.