DOI: 10.16236/j.cnki.nrjxb.202502017

SCR 尿素沉积物催化分解机理与动力学模型研究

夏　冲，朱元清，周　松，冯永明
（哈尔滨工程大学动力与能源工程学院，哈尔滨 150001）

摘要：选择性催化还原（SCR）系统中的尿素沉积物可通过调整喷嘴参数、增加混合器和管道内涂覆催化剂等策略进行有效抑制. 针对船用 SCR 系统尿素沉积物、V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂和纯净尿素（CH_4N_2O）等样品，首先利用热重分析（TGA）和傅里叶红外光谱（FT-IR）等表征技术分析了尿素等物质的催化分解特性，以及样品的化学成分；其次，基于密度泛函理论（DFT）提出了一种详细的尿素分解机理，该机理补充了三聚氰酸（$C_3H_3N_3O_3$）及其同系物的形成与分解路径；最后，利用 TGA 试验数据和化学反应动力学方法开发了一套尿素非催化和催化相耦合的动力学模型. 结果表明：船用 SCR 系统尿素沉积物化学成分主要是三聚氰酸及其同系物，以及三聚氰酸一酰胺（$C_3H_4N_4O_2$）；增加催化剂用量可以加速尿素分解，阻断尿素和缩二脲（$C_2H_5N_3O_2$）向三聚氰酸转化，但副产物分解温度越高，催化剂用量也越大.

关键词：选择性催化还原；尿素沉积物；催化分解；分解机理；动力学模型
中图分类号：TK421.5　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-0909（2025）02-0144-09

Investigation on catalytic decomposition mechanism and kinetic model of SCR urea deposits

Xia Chong，Zhu Yuanqing，Zhou Song，Feng Yongming
（College of Power and Energy Engineering，Harbin Engineering University，Harbin 150001，China）

Abstract：Urea deposits in a selective catalytic reduction（SCR） system can be effectively suppressed by adjusting injector parameters，adding mixers，and coating catalysts on the pipe wall. Based on samples of urea deposits in a marine SCR system，V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalyst and pure urea（CH_4N_2O），etc.，the urea catalytic decomposition characteristics and the chemical composition of samples were firstly analyzed using characterization techniques such as thermogravimetric analysis（TGA） and Fourier transform infrared spectroscopy（FT-IR）. Secondly，based on density functional theory（DFT），a detailed urea decomposition mechanism was proposed，which complemented the formation and decomposition path of cyanuric acid（$C_3H_3N_3O_3$） and its homologue. Finally，a non-catalytic and catalytic coupled kinetic model of urea was developed using TGA experimental data and chemical reaction kinetics methods. The results showed that the main chemical components of urea deposits in marine SCR system are cyanuric acid and its homologue，and ammelide（$C_3H_4N_4O_2$）. Increasing the quantity of catalyst can accelerate urea decomposition，thereby blocking the conversion of urea and biuret（$C_2H_5N_3O_2$） to cyanuric acid. However，as the decomposition temperature of the by-products increases，a greater amount of catalyst is required.

Keywords：selective catalytic reduction；urea deposits；catalytic decomposition；decomposition mechanism；kinetic model

发动机后处理选择性催化还原（SCR）技术因其结构简单、技术成熟、燃油经济性好和脱硝效率高达 90% 以上等优点，已成为净化 NO_x 排放的首选技术[1-3]. 但是由于管道布置空间受限、尿素溶液过量

收稿日期：2024-03-23；**修回日期**：2024-07-20.
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51979060）；黑龙江省优秀青年科学基金资助项目（YQ2023E034）；博士研究生科研创新基金资助项目（3072023GIP0301）.
作者简介：夏　冲，博士研究生，xiachong@hrbeu.edu.cn.
通信作者：朱元清，教授，zhuyuanqing@hrbeu.edu.cn.

喷射和排气工况波动等实际问题的影响，部分尿素热解不彻底，极易产生副产物并形成聚合沉积物[4-5].

在此过程中，反应温度是影响副产物结晶产生的关键因素. 杨璐等[6]、王天田等[7]和余俊波等[8]已开展的试验研究与理论分析表明：当反应温度低于 133 ℃时，尿素（CH_4N_2O）颗粒从溶液中析出；当反应温度升高时，尿素可转化为气态 NH_3 和异氰酸（HNCO），而大部分异氰酸会分解生成 NH_3 和 CO_2. 当反应温度提高至 152 ℃时，活性较高的异氰酸易与尿素聚合生成缩二脲（$C_2H_5N_3O_2$），而后形成三聚氰酸（$C_3H_3N_3O_3$）和三聚氰胺（$C_3H_6N_6$）等难分解的副产物. 这些副产物难溶于水，难以低温分解，并会进一步促进尿素沉积物形成. 其中，缩二脲在反应温度高于 193 ℃时分解，三聚氰酸、三聚氰酸一酰胺（$C_3H_4N_4O_2$）、三聚氰酸二酰胺（$C_3H_5N_5O$）分别在反应温度为 360、410 和 435 ℃时才开始分解[9]. 尿素沉积物一般出现在喷嘴、排气管道内壁和混合器表面等部位，表现为不同程度的白色结石[10]. 沉积物堆积严重时，会堵塞排气管或催化剂孔道，影响 NO_x 转化效率和发动机的动力性. 此外，部分尿素沉积物在较高反应温度下会分解产生 NH_3，导致 NH_3 逃逸量增加[11].

为了确保发动机正常工作，减缓或消除 SCR 系统里的尿素沉积物至关重要. 目前，国内外学者对此开展了大量的研究[12-14]工作，主要集中在尿素喷射参数和混合器优化上，对尿素沉积物的催化消除则鲜见报道. Fang 等[15]采用傅里叶红外光谱（FT-IR）和热重分析（TGA）等技术研究了尿素在 SCR 催化剂作用下的热解特性，发现催化剂的存在和尿素溶液良好雾化有助于消除三聚氰胺聚合体，催化剂的主要作用是加速尿素分解为最终产物. Bernhard 等[16-18]采用程序升温脱附（TPD）技术研究了尿素及其副产物在几种催化剂上的分解特性，发现缩二脲可一步水解生成尿素，而三聚氰胺需经三聚氰酸二酰胺和三聚氰酸一酰胺分步水解才能生成三聚氰酸，且催化剂的水解活性顺序为 ZrO_2＞TiO_2＞Al_2O_3＞H-ZSM-5＞SiO_2. Wang 等[19]研究了 V-Ti 系催化剂活性负载量对尿素热解的影响，发现尿素热解活性与催化剂的酸性有关，转化率大小顺序为 1.0%（质量分数）V-Ti＞0.5% V-Ti≈TiO_2＞5.0% V-Ti＞10.0% V-Ti＞纯尿素. Kuntz 等[20]利用 TGA 研究了尿素及其副产物与商用 SCR 催化剂 TiO_2 和 V_2O_5-WO_3/TiO_2 间的相互作用，发现 TiO_2 在加速尿素及其副产物的分解方面具有巨大潜力，所有副产物都可以在 450 ℃下完全分解. 然而 TiO_2 这类催化剂尚未得到广泛应用，主要原因是在低温下，NO_2 的存在会降低催化活性；其次，它们对 SCR 反应没有活性；同时，V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂提供了足够的活性来催化尿素水解和 NO_x 还原反应[21]，因而 V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂在尿素催化分解方面应用前景广阔.

目前对尿素及其副产物在 V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂上的分解特性缺乏清晰认识，也没有一套动力学模型去预测该现象，制约了尿素沉积物催化分解的应用与发展. 基于密度泛函理论（DFT）计算和化学动力学方法，笔者开发了一套尿素非催化与催化耦合分解机理与模型，以期为尿素及其副产物在催化剂上的分解、预测提供参考.

1　试验描述

1.1　船用柴油机 SCR 系统台架

船用柴油机 SCR 系统试验台架主要用于采集尿素沉积物，具体结构如图 1 所示. 台架主要由发动机、空气滤清器、中冷器、涡轮增压器、测功机和反应器等组成. 试验用发动机是一台 WD10C195-15 型四冲程中、高速柴油机，SCR 催化剂为钒基催化剂 V_2O_5-WO_3/TiO_2，台架主要技术参数如表 1 所示.

尿素沉积物样品是在柴油机运行 60 d 后采集，

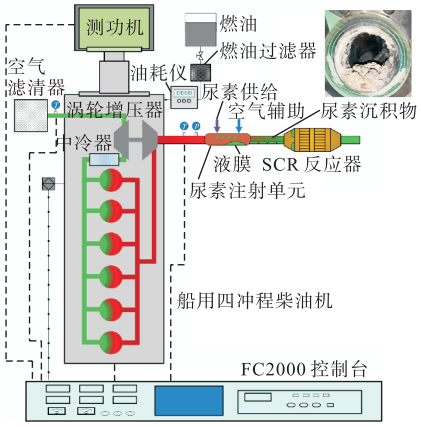


图 1　船用柴油机 SCR 系统测试台架示意

Fig.1　Schematic of test bench of marine diesel engine SCR system

表 1　台架主要技术参数

Tab.1　Main technical parameters of test bench

参数	数值
缸数	6
最大功率/kW	140（1 500 r/min）
排气温度/℃	377
排气流量/（m^3 · h^{-1}）	659
尿素喷射量/（L · h^{-1}）	3.0
SCR 横截面积/mm^2	53 361
SCR 长度/mm	500

其中每天运行 4 h，各负荷（25%、50%、75% 和 100%）下运行时间基本相等. 与车用发动机白色的尿素结晶物不同，样品的颜色与泥土较为相似，可能是船用柴油机废气中含有较多的颗粒物和杂质所导致.

1.2 表征技术

表征技术主要用来检测样品的形态结构和化学成分，主要有氮气吸附（BET）、X 射线衍射分析（XRD）、X 射线光电子能谱（XPS）、FT-IR 和 TGA 等技术，如表 2 所示. 此外，为了辅助研究，笔者还购买了纯净的尿素（上海麦克林，≥99%）、缩二脲（上海阿拉丁，≥98%）、三聚氰酸（上海阿拉丁，≥98%）和三聚氰酸一酰胺（上海阿拉丁，≥97%）化学用品，以及商用 V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂（天津优美科）.

表 2 表征技术

Tab.2 Characterization technology

技术	仪器名称	参数
氮气吸附	Micromeritics	微孔、介孔和全孔
X 射线衍射分析	D8 Adwance	2θ 范围为−110° ~ 168°
X 射线光电子能谱	Escalab 250 Xi	扫描范围为 1 ~ 1 400 eV
傅里叶红外光谱	Nicolet 6 700	范围为 4 000 ~ 400 cm^{-1}
热重分析	Thermo plus EVO2	最高加热速率为 150 ℃/min

2 模型与计算方法描述

2.1 DFT 计算

DFT 计算主要用来推测反应路径发生的可能性. 所有计算都是通过 Gauss09 程序包进行[22]，并采用广泛使用的 b3lyp 泛函和 def2tzvp 基组，流程如图 2 所示. 首先，计算所有反应物的单点能，其次，在反应势能面上搜索和优化每个基元反应的过渡态结构，并通过 irc 计算验证过渡态结构的准确性，最后，计算产物的单点能量和反应的相对能量.

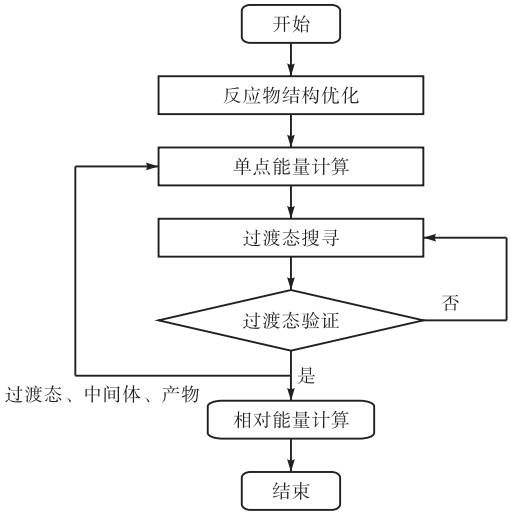


图 2 DFT 计算流程

Fig.2 Flow-process of DFT calculation

2.2 尿素催化分解动力学模型

尿素在催化剂上的热分解过程是一个多相催化反应，如图 3 所示. 整个反应涉及到气相物质异氰酸、NH_3、H_2O 和 CO_2；熔融/液相物质尿素和缩二脲；固相物质催化剂、缩二脲、三聚氰酸、三聚氰酸一酰胺和三聚氰酸二酰胺等. 反应类型包含气相反应（异氰酸的水解反应）、均相反应（尿素与其副产物的聚合反应）、界面反应（异氰酸和尿素分解副产物之间的反应）和表面反应（尿素及其副产物在催化剂上的水解反应）[23].

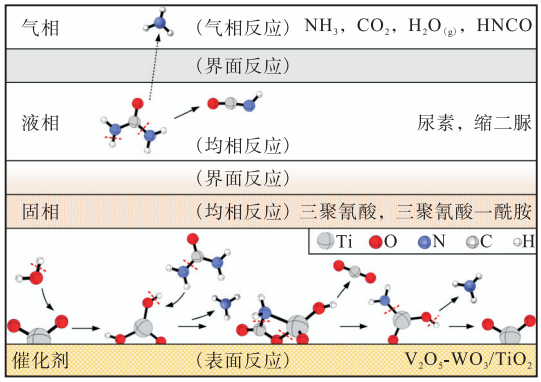


图 3 尿素催化分解模型示意

Fig.3 Schematic of urea catalytic decomposition model

在尿素及其副产物的热解过程中，每种反应物的热重质量损失与其参与反应的速率有关，即式（1）~（2）. 该反应主要由 3 种类型组成：均相反应（1 ~ N_1）、界面反应（N_1 + 1 ~ N_2）和表面反应（N_2 + 1 ~ N_3）. 均相反应速率的计算如式（3）~（4）所示. 反应物的总体积等于每个反应物的体积之和（式（5））. 界面反应速率的计算如式（6）所示. 表面反应速率的计算如式（7）~（11）所示. 此外，反应温度和时间之间的转换关系如式（12）所示.

$$\frac{\mathrm{d}m_i}{\mathrm{d}t}=M_i\cdot\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} \tag{1}$$

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t}=\sum_{r_1=1}^{N_1}\upsilon_{i,r_1}\frac{\mathrm{d}n_{r_1}}{\mathrm{d}t}+\sum_{r_2=N_1+1}^{N_2}\upsilon_{i,r_2}\frac{\mathrm{d}n_{r_2}}{\mathrm{d}t}+\sum_{r_3=N_2+1}^{N_3}\upsilon_{i,r_3}\frac{\mathrm{d}n_{r_3}}{\mathrm{d}t} \tag{2}$$

$$\frac{\mathrm{d}n_{r_1}}{\mathrm{d}t}=k_{r_1}\cdot V_{\mathrm{R}}\cdot\prod^{j}c_j^{\gamma_j} \tag{3}$$

$$k_{r_1}=k_{r_2}=A_0\cdot T^{\alpha}\cdot\exp\left[-E_{\mathrm{a}}/(RT)\right] \tag{4}$$

$$V_{\mathrm{R}}=\sum_{i}^{n}\frac{m_i}{\rho_i} \tag{5}$$

$$\frac{\mathrm{d}n_{r_2}}{\mathrm{d}t}=k_{r_2}\cdot A_{\mathrm{R}}\cdot\prod^{j}c_j^{\gamma_j} \tag{6}$$

$$\frac{\mathrm{d}n_{r_3}}{\mathrm{d}t}=k_{r_3}\cdot A_{\mathrm{R}}\cdot\prod^{j}c_j^{\gamma_j} \tag{7}$$

$$k_{r_3}=A_0\cdot T^n\cdot\exp\left[-E_a/(RT)\right]\cdot f_k\left(\{\theta_i\}\right) \tag{8}$$

$$f_k=\prod_{i\in S_s}\theta_i^{u_{ik}}\cdot\exp\left[(\beta_{ik}\theta_i)/(RT)\right] \tag{9}$$

$$\theta_i=\frac{c_i\sigma_i}{\Gamma_s} \tag{10}$$

$$\sum_{i\in S_s}\theta_i=1 \tag{11}$$

$$\beta=\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \tag{12}$$

式中：m_i 为物质 i 的质量；M_i 为物质 i 的摩尔质量；$\mathrm{d}n_i/\mathrm{d}t$ 为物质 i 的反应速率；$\mathrm{d}n_r/\mathrm{d}t$ 为第 r 个反应的速率；υ 为化学反应计量系数；k_r 为反应速率常数；V_R 为反应物的体积；c_j 为反应物 j 的浓度；γ_j 为反应物 j 的反应级数；A_0 为指前因子；T 为温度；α 为温度指数；E_a 为活化能；ρ_i 为物质 i 的密度；A_R 为容器的横截面积；f_k 为覆盖率；θ_i 为物质 i 的覆盖率；σ_i 为物质 i 所占的活性位点数量；Γ_s 为表面位点密度；μ_{ik}、β_{ik} 为模型参数；β 为加热速率.

异氰酸是促进尿素沉积物形成的关键中间物质. 笔者对液态异氰酸和气态异氰酸进行区分，并且基于 Herz-Knudsen 方程描述了液态异氰酸的蒸发过程. 该方程能够计算气体在无限大的稀溶液液体平面上的吸收和气化速率. 假设异氰酸在反应容器的气相中物质量的浓度可忽略，则蒸发速率[24]可表示为

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{HNCO}}}{\mathrm{d}t}=\sum_{r_3=N_2+1}^{N_3}\upsilon_{\mathrm{HNCO},r_3}\frac{\mathrm{d}n_{r_3}}{\mathrm{d}t}+j_{\mathrm{HNCO}} \tag{13}$$

$$\frac{\mathrm{d}n_{r_3}}{\mathrm{d}t}=k\cdot A_R\cdot\prod^{j}c_j^{\gamma_j} \tag{14}$$

$$j_{\mathrm{HNCO}}=\frac{1}{4}\cdot\alpha_c\cdot\bar{v}\cdot\left(l_{c,\mathrm{HNCO}}/H\right)\cdot A_R \tag{15}$$

$$\bar{v}=\sqrt{(8RT)/(\pi M)} \tag{16}$$

$$H=\frac{l_{c,\mathrm{HNCO}}}{g_{c,\mathrm{HNCO}}}=\frac{\rho_{\mathrm{liq}}}{\left(p_{\mathrm{HNCO}}^{\mathrm{vap}}\cdot M\right)/(R\cdot T)} \tag{17}$$

$$\log_{10}\left(10\cdot p_{\mathrm{HNCO}}^{\mathrm{vap}}\right)=4.69-\frac{1\,252.195}{T-29.167} \tag{18}$$

式中：j_{HNCO} 为异氰酸的蒸发速率；α_c 为调节系数；H 为亨利定律常数；$\bar{v}$ 为分子平均运动速度；p^{vap} 为饱和蒸汽压，MPa；T 为温度，K；$l_{c,\mathrm{HNCO}}$ 为液态异氰酸体积分数；$g_{c,\mathrm{HNCO}}$ 为气态异氰酸体积分数.

3　结果与分析

3.1　样品形态结构分析

BET 测试用的尿素沉积物样品质量为 0.736 5 g，吸附物质为 N_2，测试温度为−195.85 ℃. 图 4 为尿素沉积物样品的等温吸、脱附曲线，p 为 N_2 分压，p_0 为大气压力. 该等温线下凹且没有拐点. 曲线下凹是因为吸附质分子间的相互作用比吸附质与吸附剂之间的强，第 1 层吸附热比吸附质的液化热小，以致吸附初期吸附质较难于吸附，而随着相对压力上升，吸附出现自加速现象，吸附层数也不受限制，N_2 吸附量也随之上升. 此外，该等温吸、脱附曲线在低压端偏向 X 轴，说明样品与 N_2 作用力弱，微孔存在的数量很少. 图 5 为样品的孔径分布、孔体积和表面积测试结果，它含有微孔（＜2 nm）、介孔（2 ~ 50 nm）和大孔（＞50 nm）共 3 种孔径. $\mathrm{d}V/\mathrm{d}w$ 表示体积变化率，该值越大，则其对应的孔径数越多. 通过 Barrett-Joyner-Halenda（BJH）理论方法计算可知，样品在 3.3 nm 处的孔径数最多. 通过非局部密度泛函理论（NLDFT）方法计算可知，样品在 4.4 nm 处的孔径数最多，因而样品介孔数量最多，主要分布在 3 ~ 5 nm 之间.

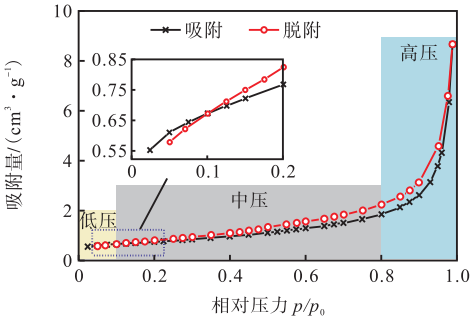
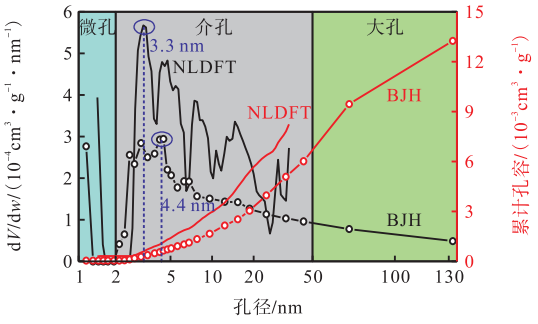
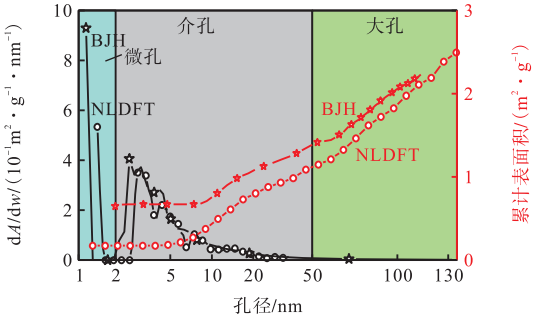


图 4　尿素沉积物等温吸、脱附曲线

Fig.4　Isothermal adsorption-desorption curve of urea deposits



（a）体积变化率与累计孔容



（b）表面积变化率与累计表面积

图 5　样品 BET 测试结果

Fig.5　BET test results of sample

3.2　样品化学成分分析

图 6 为尿素沉积物样品与催化剂混合物的热重分析测试结果及与纯尿素、缩二脲、三聚氰酸和三聚氰酸一酰胺的对比. 尿素沉积物样品与催化剂混合物的质量分别为 m_1、m_2，纯尿素、缩二脲、三聚氰酸及三聚氰酸一酰胺的质量分别为 m_3、m_4、m_5 和 m_6. 试验气氛均为空气，升温速率为 10 ℃/min. 笔者选用尿素的质量为 5 mg，催化剂的质量为其 0.5、1.0、3.0 或 5.0 倍，并与尿素等物质均匀混合.

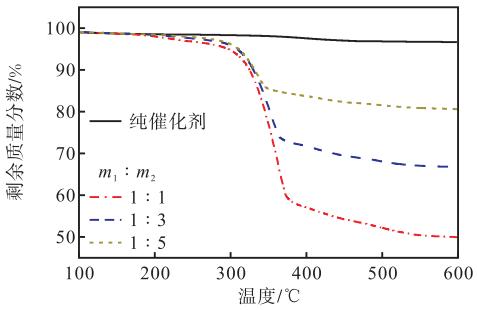
图 6(b)中，当催化剂用量是尿素的 3 倍以上时，所有副产物在 250 ℃之前能完全分解，没有三聚氰酸和酰胺等高温副产物形成. 当催化剂用量是尿素的 2 倍以下时，尿素热解过程分为两个阶段：第 1 阶段为 100 ~ 250 ℃，主要为尿素和缩二脲的分解过程；第 2 阶段为 250 ~ 400 ℃，主要为三聚氰酸的分解过程. 表明增加催化剂的用量可以加速尿素分解，阻断尿素和缩二脲向三聚氰酸的转化路径.

同样，为防止缩二脲向三聚氰酸转化，催化剂的质量应至少是缩二脲的 5 倍以上(图 6(c)). 对于三聚氰酸和三聚氰酸一酰胺，提高催化剂的用量也可以显著加速其分解. 当催化剂用量从 1 倍增加到 5 倍时，三聚氰酸和三聚氰酸一酰胺的最大分解速率分别提前了 20 ℃和 40 ℃左右(图 6(d)和图 6(e)). 此外，样品的分解规律比三聚氰酸滞后，又比三聚氰酸一酰胺提前(图 6(d)和图 6(e)). 说明样品的化学成分很可能是三聚氰酸和三聚氰酸一酰胺的混合物.

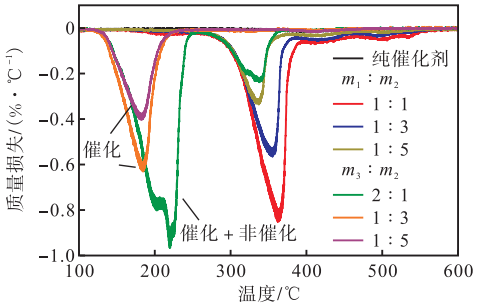
图 7 为样品的 XRD 测试结果与标准物质的对比. 样品和三聚氰酸的 X 衍射图谱在 19.4°、25.8°、27.5°和 29.4°等峰位类似，说明样品含有三聚氰酸. 此外，异氰尿酸(1，3，5-triazine-2，4，6(1 H，3 H，5 H)-trione)是三聚氰酸的同系物，与三聚氰酸的衍射图谱十分相近，因而样品还可能含有三聚氰酸的同系物.

图 8 为尿素沉积物中碳元素 XPS 精细谱的测试结果. 沉积物中碳元素的化学键主要以 C═O、C—O 和 C—C 形式存在. 由于三聚氰酸含有 C—O，不含 C═O，而三聚氰酸的同系物与之相反. 说明沉积物中同时含有三聚氰酸及其同系物，且三聚氰酸的同系物占比更大. 另外，由于颗粒物一般包括挥发性有机物、元素碳、灰分、硫酸盐、硝酸盐及其他有机和无机化合物，主要由 C—C 和 C—H 构成，而通常提及的尿素沉积物是由尿素分子经过一系列副反应生成，不会产生 C—C，说明样品还含有一部分颗粒物.

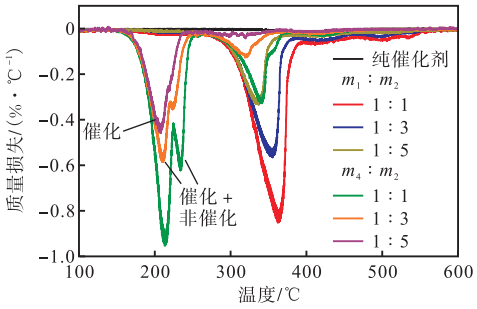
图 9 为样品 FT-IR 测试结果与标准物质三聚氰酸一酰胺的对比. 在波数为 3 215 cm^{-1} 和 3 087 cm^{-1} 处



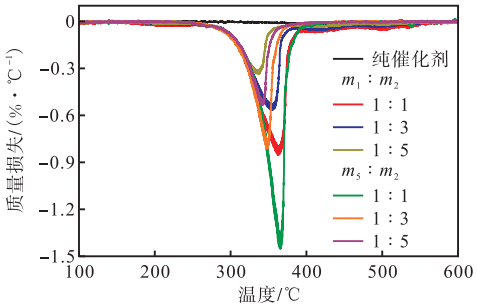
(a) 样品与催化剂混合物的热重测试



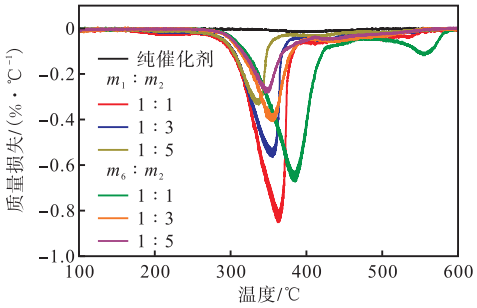
(b) 样品与尿素



(c) 样品与缩二脲



(d) 样品与三聚氰酸



(e) 样品与三聚氰酸一酰胺

图 6　热重分析测试结果

Fig.6　TGA test results

的双峰分别是反对称伸缩振动(NH_2, σ)和对称伸缩振动(NH_2, σ)的吸收带；1 704 cm^{-1} 处强吸收峰是伸缩振动(C═O, σ)的吸收带；1 464 cm^{-1} 处的吸收峰强度中等，是伸缩振动(C—N, δ)的吸收带；1 050 cm^{-1} 处的吸收峰为摇摆振动(NH_2, ρ)的吸收带. 由于三聚氰酸及其同系物的分子结构均不存在—NH_2，说明样品还含有三聚氰酸一酰胺.

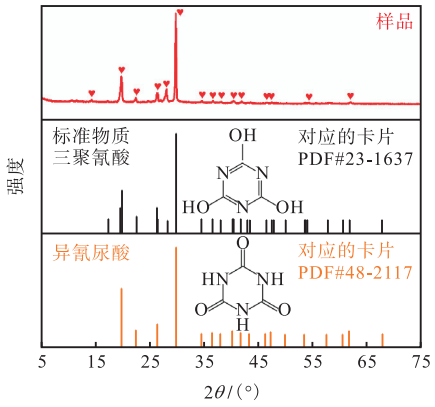


图 7　XRD 测试结果与标准物质对比

Fig.7　Comparison of XRD test results with reference species

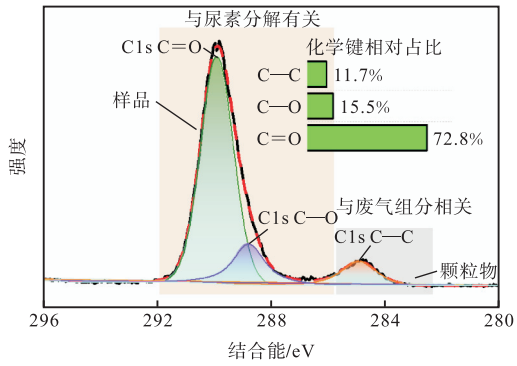


图 8　碳元素 XPS 精细谱的测试结果

Fig.8　Test results of C elements XPS fine spectrum

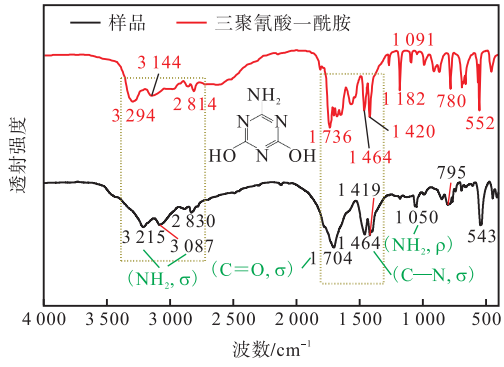


图 9　FT-IR 测试结果与标准物质对比

Fig.9　Comparison of FT-IR test results with reference species

3.3　尿素催化分解机理

测试表明，尿素沉积物样品中包含三聚氰酸及其同系物，以及三聚氰酸一酰胺. 考虑到三聚氰酸同系物、缩二脲、尿素和异氰酸分子中的氧原子都是以酮基(—C═O)形式存在，而仅三聚氰酸分子中的氧原子以羟基(—OH)形式存在，表明三聚氰酸同系物的异构化是形成三聚氰酸的唯一途径. 然而，尿素等物质也可能将自身上的氢原子从氨基(—NH_2)转移到酰胺基(—$CONH_2$)的氧原子上，从而形成—OH，生成尿素的同系物，之后逐渐转化为三聚氰酸，如图 10 所示. 该尿素分解机理补充了尿素、缩二脲和三聚氰酸同系物的分解路径，同时包含无催化剂和有催化剂两种条件. 该机理并未考虑缩三脲、三聚氰酸二酰胺和三聚氰胺，因为在 SCR 技术实际应用中，其或是不稳定，或是生成量很少[10].

图 11 为尿素及其同系物的分解反应路径. 尿素分解的活化能垒为 192.7 kJ/mol，尿素同系物分解的

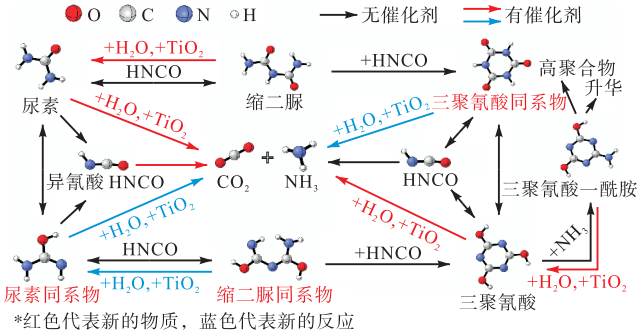
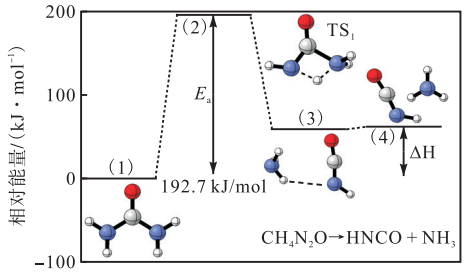
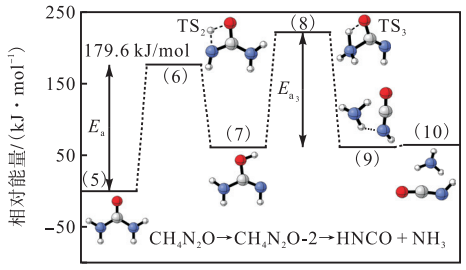


图 10　尿素及其副产物形成与分解反应路径

Fig.10　Formation and decomposition reaction pathways of urea and its by-products



(a) 尿素的分解路径



(b) 尿素向其同系物转化的路径

图 11　尿素及其同系物的分解反应路径

Fig.11　Decomposition reaction pathways of urea and its homologue

活化能垒为 179.6 kJ/mol，低于尿素. 说明尿素同系物的存在是合理的. 同理，也可以证明中间体缩二脲同系物的存在. 对于尿素及其副产物催化分解路径，Bernhard 等[16]给出了部分反应路径(图 10). 图 12 为尿素催化分解的反应势能面. H_2O 分子上的 O 原子端先作用于 TiO_2 上的 Ti 原子端形成中间体(12)，结合能为 130.63 kJ/mol. 之后，中间体(12)越过过渡态 TS_4 生成中间体(14)，这个过程需要越过能垒为 16.97 kJ/mol，放出热量为 172.04 kJ/mol. 该过程使得 H_2O 分子上的一个 H 原子转移至 TiO_2 上的 O 原子端，更有利于后续尿素分子的进攻. 尿素分子首先进攻中间体(14)生成稳定的结构中间体(15)，结合能为 148.63 kJ/mol. 之后，在催化剂表面吸附的尿素分子发生断裂，脱去氨基(—NH_2)，与 H 原子发生反应，生成 NH_3，剩余的亚甲基胺离子(NH_2COO)继续吸附在催化剂上，并形成了 Ti-N-C-O 四元环结构. 这个过程为第 15 ~ 18 步，需要越过能垒为 265.72 kJ/mol. 然后，中间体(18)上的四元环沿着过渡态 TS_6 发生 N—C 振动，导致 N—C 以及 Ti—O 断裂，N—C 间距变长，最终转变成中间体(20)，生成 CO_2. 最后，第 20 ~ 24 步是一个 H 原子转移并生成 NH_3 的过程. 可知，越过第 15 ~ 17 步所需能垒是整个势能面最高的，它是该反应的决定步骤. 另外，整个势能面所需的活化能为−16.3 kJ/mol(第 24 步)，反应几乎不需外加能量即可进行. 这在热力学和动力学上都是有利的过程.

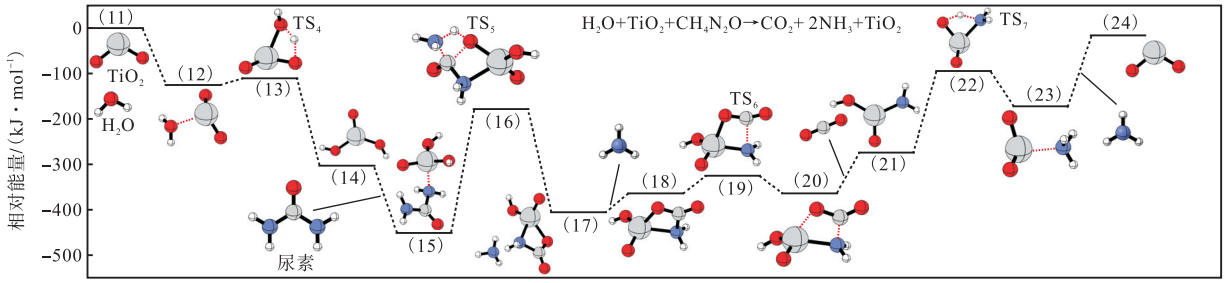


图 12 尿素催化分解反应路径

Fig.12 Reaction pathways of urea catalytic decomposition

3.4 尿素催化分解动力学模型

尿素分解动力学模型可用于预测 SCR 系统尿素沉积物的生成过程，对系统安全可靠运行具有重大意义. 笔者基于 Matlab/Simulink 软件平台，利用式(1) ~ 式(18)完成尿素分解动力学模型的构建，如图 13 所示，其中 y_1 为 TGA 试验拟合值 y_2 与模型预测值 y_3 的差值. 该模型的精确性取决于反应考虑的完整性，以及动力学参数的合理性，如表 3 所示. 此处未考虑尿素、缩二脲及三聚氰酸同系物所参与反应. 主要原因是同系物之间存在很多相似的性质，很难确定它们的生成量. 动力学参数优化采用的是遗传算法，优化目标是使模型预测值与 TGA 测试值之间的误差最小. 由于尿素分解模型动力学参数较多，还具有非线性的特点，又受初始值影响太大，因而利用遗传算法一次性校准众多参数难度很大. 考虑到尿素非催化分解模型研究较为成熟，参考 Brack 等[10]的模型，在其基础上删减了一些复合反应，增加了反应 R6. 复合反应 $2C_2H_5N_3O_{2(m)} \rightarrow C_3H_4N_4O_{2(s)} + HNCO_{(l)} + NH_{3(g)} + H_2O_{(g)}$ 是由表 3 中反应 R2、R4、R5、R6 和 R8 叠加而成. 由于复合反应不能体现单个反应的特性，添加在机理中比较累赘，而单个反应的叠加也能体现这种复合反应特性，所以进行了删减. 最终，所需优化的为反应 R6 和反应 R9 ~ R12.

图 14 为遗传算法适应度的迭代优化. 当经历 20 次左右迭代计算后，误差接近收敛. 图 15 为尿素及其副产物分解模型预测值与 TGA 试验值的对比. 可知预测效果良好，最大误差都在 5% 以内，说明校核的模型精度较高. 最终，反应 R6 和反应 R9 ~ R12 优化的动力学参数归纳见表 3.

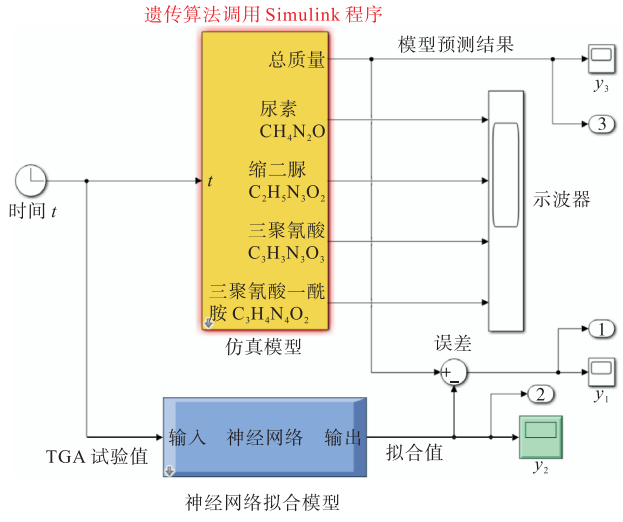


图 13 尿素分解预测模型

Fig.13 Prediction model of urea decomposition

表 3　尿素分解模型的动力学参数

Tab.3　Kinetic parameters of urea decomposition model

类型	反应	级数	指前因子 A	活化能/(kJ · mol^{-1})	参考文献
无催化剂	R1：$C_3H_3N_3O_{3(s)} \rightarrow 3HNCO_{(g)}$	0	1.0×10^{3} mol/s	118.4	[7]
	R2：$C_2H_5N_3O_{2(m)} \rightarrow CH_4N_2O_{(m)} + HNCO_{(l)}$	1	1.1×10^{20} s^{-1}	208.2	[7]
	R3：$CH_4N_2O_{(m)} + HNCO_{(l)} \rightarrow C_2H_5N_3O_{2(m)}$	1，1	3.5×10^{11} mL/(mol · s)	75.4	[7]
	R4：$CH_4N_2O_{(m)} \rightarrow HNCO_{(l)} + NH_{3(g)}$	0.3	2.0×10^{4} mL$^{0.7}$/(mol$^{0.7}$ · s)	74.0	[7]
	R5：$C_2H_5N_3O_{2(m)} + HNCO_{(g)} \rightarrow C_3H_3N_3O_{3(s)} + NH_{3(g)}$	1，1	9.4×10^{20} mL/(mol · s)	158.7	[7]
	R6：$C_3H_3N_3O_{3(s)} + NH_{3(g)} \rightarrow C_3H_4N_4O_{2(s)} + H_2O_{(g)}$	1，1	6.7×10^{14} mL/(mol · s)	215.3	—
	R7：$C_3H_4N_4O_{2(s)} \rightarrow C_3H_4N_4O_{2(g)}$	1	1.0×10^{14} mL/(mol · s)	201.7	[7]
	R8：$HNCO_{(l)} \rightarrow HNCO_{(g)}$	—	Herz-Knudsen 方程		[7]
催化剂	R9：$H_2O_{(g)} + TiO_{2(s)} + CH_4N_2O_{(m)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2NH_{3(g)} + TiO_{2(s)}$	1，1，1	1.6×10^{3} mL/(mol · s)	63.9	—
	R10：$H_2O_{(g)} + TiO_{2(s)} + C_2H_5N_3O_{2(m)} \rightarrow CO_{2(g)} + NH_{3(g)} + TiO_{2(s)} + CH_4N_2O_{(m)}$	1，1，1	2.4×10^{12} mL/(mol · s)	145.8	—
	R11：$3H_2O_{(g)} + TiO_{2(s)} + C_3H_3N_3O_{3(s)} \rightarrow 3CO_{2(g)} + 3NH_{3(g)} + TiO_{2(s)}$	1，1，1	1.3×10^{3} mol/s	90.0	—
	R12：$H_2O_{(g)} + TiO_{2(s)} + C_3H_4N_4O_{2(s)} \rightarrow NH_{3(g)} + C_3H_3N_3O_{3(s)} + TiO_{2(s)}$	1，1，1	7.6×10^{11} mol/s	175.2	—

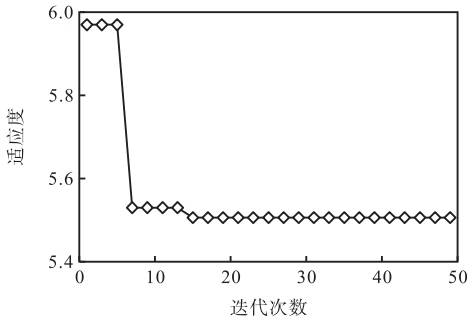
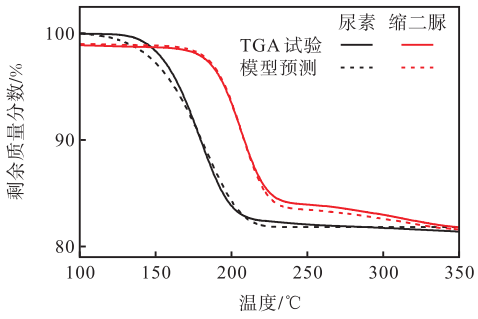
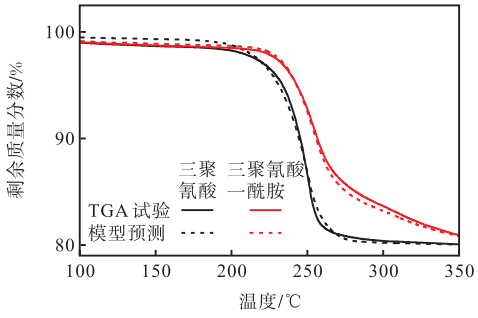


图 14　遗传算法适应度迭代优化

Fig.14　Iterative optimization of fitness value of genetic algorithm



（a）尿素和缩二脲



（b）三聚氰酸和三聚氰酸一酰胺

图 15　尿素及其副产物的分解试验与预测

Fig.15　Decomposition test and prediction of urea and its by-products

笔者所提出的尿素催化分解机理模型适用性较为广泛. 初步推测适用于以 TiO_2 为载体的催化剂，虽然测试所用的催化剂是 V_2O_5-WO_3/TiO_2，但相关研究表明，V_2O_5-WO_3/TiO_2 与 TiO_2 促进尿素分解作用相当[19]. 一方面，TiO_2 占 V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂的绝大部分比例，V_2O_5 占 1% ~ 5%（质量分数），WO_3 占 5% ~ 10%；另一方面，TiO_2 具有丰富 Lewis 酸性位点，有利于尿素分子上的—NCO 官能团吸附.

4　结　论

（1）测试的船用 SCR 系统尿素沉积物孔径结构以介孔数量居多，分布范围为 3 ~ 5 nm，化学成分包含三聚氰酸及其同系物、三聚氰酸一酰胺和颗粒物.

（2）使用 V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂是一种有效消除 SCR 系统尿素沉积物的有效方法，增加催化剂用量可以加速尿素的分解，阻断尿素和缩二脲向三聚氰酸的转化路径，且副产物分解温度越高，催化剂用量越多才有明显的促进分解作用；当催化剂用量为副产物的 5 倍时，三聚氰酸和三聚氰酸一酰胺的最大分解速率分别提前了 20 ℃和 40 ℃左右.

（3）开发了一种详细的尿素分解机理，补充了三聚氰酸及其同系物形成与分解的路径，提出了一套尿素非催化和催化相耦合的动力学模型.

参考文献：

[1] Börnhorst M，Deutschmann O. Advances and challenges of ammonia delivery by urea-water sprays in SCR systems[J]. Progress in Energy and Combustion Science，2021，87：100949.

[2] 王天田，黄志超，胡杰，等. 基于仿真与试验的 SCR 混合器开发及验证[J]. 内燃机学报，2023，41(4)：351-360.

[3] 万明定，聂学选，毕玉华，等. 不同大气压力下进/排气节流对 SCR 性能的影响[J]. 内燃机学报，2023，41(3)：263-270.

[4] 王梦华，刘星宇，鲍建军，等. Urea-SCR 系统尿素沉积特性及混合器优化[J]. 内燃机学报，2023，41(1)：86-95.

[5] 王国仰，张俊，祁金柱，等. 重型柴油车尿素 SCR 系统及其控制策略研究进展[J]. 内燃机工程，2018，39(6)：1-10.

[6] 杨璐，王贵勇，王煜华，等. 柴油机尿素选择性催化还原系统虚拟标定及 NO_x 转化率优化方法研究[J]. 内燃机工程，2023，44(3)：63-71.

[7] 王天田，胡杰，万川，等. 国Ⅵ柴油机 SCR 系统尿素结晶风险评估方法初探[J]. 内燃机学报，2022，40(6)：552-560.

[8] 余俊波，莫春兰，黄文君，等. 柴油机 SCR 系统尿素沉积物详细反应路径[J]. 内燃机学报，2020，38(2)：169-177.

[9] Börnhorst M，Langheck S，Weickenmeier H，et al. Characterization of solid deposits from urea water solution injected into a hot gas test rig[J]. Chemical Engineering Journal，2019，377：119855.

[10] Brack W，Heine B，Birkhold F，et al. Kinetic modeling of urea decomposition based on systematic thermogravimetric analyses of urea and its most important by-products[J]. Chemical Engineering Science，2014，106：1-8.

[11] 朱明健，胡振奇，夏少华，等. SCR 尿素结晶风险的评估与预测[J]. 内燃机学报，2020，38(1)：90-95.

[12] Zhang C，Sun C，Wu M，et al. Optimisation design of SCR mixer for improving deposit performance at low temperatures[J]. Fuel，2019，237：465-474.

[13] Zhang Q，Zhang Y，Shao S，et al. Numerical analysis on the mixing and urea crystallization characteristics in the SCR system[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification，2022，171：108715.

[14] Kapusta Ł J，Rogoz R，Bachanek J. Experimental and numerical study to evaluate the effect of flash boiling on urea-water solution sprays and selective catalytic reduction system performance[J]. Atomization and Sprays，2021，31(5)：89-117.

[15] Fang H L，DaCosta H F M. Urea thermolysis and NO_x reduction with and without SCR catalysts[J]. Applied Catalysis B：Environmental，2003，46(1)：17-34.

[16] Bernhard A M，Peitz D，Elsener M，et al. Hydrolysis and thermolysis of urea and its decomposition byproducts biuret，cyanuric acid and melamine over anatase TiO_2[J]. Applied Catalysis B：Environmental，2012，115：129-137.

[17] Bernhard A M，Czekaj I，Elsener M，et al. Adsorption and catalytic thermolysis of gaseous urea on anatase TiO_2 studied by HPLC analysis，DRIFT spectroscopy and DFT calculations[J]. Applied Catalysis B：Environmental，2013，134：316-323.

[18] Bernhard A M，Peitz D，Elsener M，et al. Catalytic urea hydrolysis in the selective catalytic reduction of NO_x：Catalyst screening and kinetics on anatase TiO_2 and ZrO_2[J]. Catalysis Science and Technology，2013，3(4)：942-951.

[19] Wang Y，Zhu X，Yu H，et al. New insights into catalytic pyrolysis mechanisms and reaction pathways of urea pyrolysis on V-Ti catalyst surfaces[J]. RSC Advances，2016，6：108000.

[20] Kuntz C，Weickenmeier H，Börnhorst M，et al. Deposition and decomposition of urea and its by-products on TiO_2 and VWT-SCR catalysts[J]. International Journal of Heat and Fluid Flow，2022，95：108969.

[21] Spiteri A. Experimental investigation of the injection process in urea-SCR $DeNO_x$ exhaust gas aftertreatment systems[D]. Zurich：Department of Mechanical and Process Engineering，ETH Zurich，2016.

[22] 江明儒. 低温环境下 SCR 尿素转氨与沉积物生成机理构建研究[D]. 南宁：广西大学机械工程学院，2021.

[23] Xia C，Zhu Y，Liu D，et al. Newly developed detailed urea decomposition mechanism by marine engine urea-SCR system crystallization test and DFT calculations[J]. Chemical Engineering Journal，2023，470：144176.

[24] 刘子汛. 柴油机 SCR 系统尿素喷射过程结晶生成机理及建模研究[D]. 杭州：浙江大学能源工程学院，2022.