

乙醇选择性催化还原 NO_x 后处理系统在重型柴油机上的应用研究

李儒龙¹, 帅石金¹, 董红义¹, 王建昕¹, 石小燕², 贺泓²

(1. 清华大学 汽车安全与节能国家重点实验室, 北京 100084; 2. 中国科学院 生态环境研究中心)

Application of NO_x-SCR Aftertreatment System to the HD Diesel Engine Using Ethanol as a Reductant

LI Ru-long¹, SHUAI Shi-jin¹, DONG Hong-yi¹, WANG Jian-xin¹, SHI Xiao-yan², HE Hong²

(1. State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences)

Abstract: Selective catalytic reduction(SCR) is one of the most promising technologies for removing NO_x in lean conditions. In this paper, the Ag/Al₂O₃ catalyst using ethanol as a reductant was investigated on the test bench. Further more, two different catalyst assemblies, Ag/Al₂O₃ + Cu/TiO₂ and Ag/Al₂O₃ + Cu/TiO₂ + Pt/TiO₂ were analyzed. It's found that Ag/Al₂O₃ + Cu/TiO₂ + Pt/TiO₂ can reduce lean NO_x with ethanol effectively and sufficiently lower the THC and CO emission. Finally, the whole NO_x aftertreatment system was mounted on the 5.12 L diesel engine. An open-loop control strategy was used to control the injection of ethanol, which obtained 64% reduction of NO_x on the 5.12 L diesel engine without much increasing the THC and CO emission. With the improvement of the control strategy, the THC and CO emission were further reduced.

摘要: 选择催化还原是解决稀燃条件下 NO_x 排放问题的主要技术之一。在发动机台架上对以乙醇作为还原剂的 Ag/Al₂O₃ 催化剂特性进行了试验研究,对 Ag/Al₂O₃ + Cu/TiO₂ 和 Ag/Al₂O₃ + Cu/TiO₂ + Pt/TiO₂ 两种还原、氧化催化剂组合进行了对比分析。分析表明,Ag/Al₂O₃ + Cu/TiO₂ + Pt/TiO₂ 催化剂组合具有较好的去除 NO_x 并抑制 THC 和 CO 排放升高的综合性能。整个后处理系统安装在一台排量为 5.12 L 的柴油机上,采用开环控制策略对乙醇喷射进行控制,在 ESC 测试工况下,NO_x 转化效率为 64%,THC 和 CO 排放基本保持原机水平。最后通过对乙醇喷射控制策略的进一步改进,使 THC 和 CO 排放得到了改善。

关键词: 内燃机;稀燃发动机;NO_x;选择催化还原;控制策略

Key words: IC engine; lean combustion engine; NO_x; SCR; control strategy

中图分类号:TK 421.5

文献标识码:A

0 概述

选择催化还原(SCR)技术是目前降低发动机稀燃条件下 NO_x 排放最成熟和有效的技术之一,采用 SCR 技术可以避免发动机采用推迟喷油或点火和

废气再循环(EGR)等缸内措施降低 NO_x 排放,使发动机在满足严格排放法规的同时,仍具有较高的动力性和经济性。SCR 已经成为重型柴油机达到欧-IV、欧-V 以上排放法规的主要技术路线^[1,2]。在欧洲以尿素为还原剂的 SCR 后处理系统已经开始在部分

收稿日期:2006-03-17

基金项目:中国科学院知识创新工程项目“城市典型空气污染源排放控制关键技术的研究”资助(KZCX3-SW-430)

作者简介:李儒龙(1981-),男,硕士生,主要研究方向为柴油机排气净化,E-mail:llr103@mails.tsinghua.edu.cn.

重型柴油机得到应用。除了用尿素作还原剂之外,一种以 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为催化剂的乙醇还原剂 SCR 技术也受到广泛关注。研究表明^[3~7], 这种乙醇还原 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 SCR 系统具有较强的抗水蒸汽和 SO_2 中毒能力, 在柴油机上可以取得比较好的 NO_x 转化效果。在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂下乙醇还原 NO_x 的反应会产生大量的 CO 气体, 少量 NH_3 、HCN 和 CH_3CN 气体, 以及部分未燃 THC, 因此需要在 SCR 催化剂后增加氧化催化剂(DOC)。研究表明^[8], Cu/TiO_2 催化剂能有效去除 NH_3 、HCN 和 CH_3CN 等有害气体, 以及部分 CO 和 THC, 而加入 Pt/TiO_2 之后则能更好地去除上述有害气体。

本文在发动机台架上对以乙醇为还原剂的柴油机 NO_x -SCR 后处理系统进行了试验研究, 并将整个 NO_x 后处理系统安装在一台排量为 5.12 L 的重型柴油机上, 通过设计和改进乙醇喷射控制策略, 降低了发动机 NO_x 排放, 同时避免了 THC 和 CO 排放增加。

1 试验装置与方法

1.1 试验发动机与后处理系统

试验用发动机为玉柴 YC4112ZLQ 增压中冷柴油机, 其主要技术参数见表 1。该发动机采用直列泵机械供油方式, 调速器为 TRQV 式全程调速器。发动机标定工况排气温度约 510°C , 排气总量约 700 kg/h, 对应 SCR 催化剂空速约 $60\,000\text{ h}^{-1}$ 。采用 AVL 公司的 CEB II 排气分析仪进行排放测量。

表 1 发动机主要技术参数

型式	直列、四冲程、水冷
总排量	5.12 L
压缩比	17.5
进气方式	增压中冷
喷油泵	BH4P120R1402
调速器	TRQV-K350-1150P604
标定功率	132 kW (2300 r/min)
最大扭矩	660 N·m (1300~1500 r/min)

图 1 为乙醇还原 NO_x -SCR 后处理系统简图。乙醇供给和喷射控制部分由乙醇容器、输送单元、压缩气罐、电控单元(ECM)及喷射单元组成。其中, 输送单元按照一定的压力为喷射单元提供乙醇, 同时将多余的乙醇回流至乙醇容器; 压缩气罐为喷射单元提供辅助喷射气体(流量约 2 kg/h); 电控单元则按照实际需要乙醇喷射量进行严格控制。SCR 催化剂及氧化催化剂(DOC)由中国科学院生态环境研究中心提供, 催化剂基本参数见表 2。

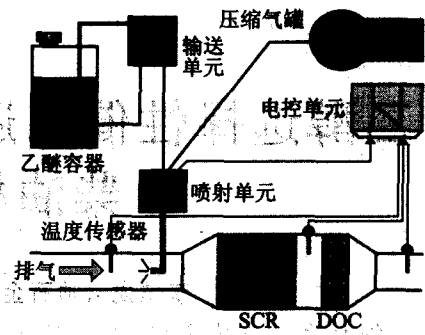


图 1 NO_x -SCR 后处理系统简图

表 2 SCR 催化剂和 DOC 基本参数

催化剂	体积/L	活性材料	载体材料	载体目数
SCR	9.24	$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$	堇青石	200
DOC1	3.08	Cu/TiO_2		
DOC2	1.54+1.54	$\text{Cu}/\text{TiO}_2 + \text{Pt}/\text{TiO}_2$		

试验使用的燃油为生物乙醇柴油(BE25)。BE25 由市售 0# 柴油、乙醇和生物柴油混合而成, 其配比和基本物理化学特性如表 3 所示。

表 3 燃油及各组分基本参数

燃油	乙醇/ %(v/v)	生物柴油/ %(v/v)	氧含量/ wt%	粘度(40℃)/ $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	密度(20℃)/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	总热值/ $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
BE25	5	20	3.8	3.04	0.85	40.8
0# 柴油	—	—	0	3.11	0.84	42.5
生物柴油	—	—	11	4.75	0.88	38.0
乙醇	—	—	35	1.2	0.789	27.0

1.2 试验方法

对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行性能评价, 以了解 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的基本特性。在此基础上将 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与氧化催化剂进行集成, 对两种催化剂组合 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}/\text{TiO}_2 + \text{Pt}/\text{TiO}_2$ 进行对比分析, 最后选择其中较好的催化剂组合与乙醇供给和喷射控制部分进行集成, 并将整个后处理系统装在试验柴油机上使用。最后通过对乙醇喷射控制策略的设计和改进, 使后处理系统的性能最优化。

2 试验结果与分析

2.1 SCR 催化剂性能评价

图 2 为 SCR 催化剂入口温度为 410°C , 空速为 $30\,000\text{ h}^{-1}$ 时, 改变乙醇喷射量对 NO_x 转化效率、CO 生成量(发动机排出的 CO 很少, 可以忽略不计)和残余 THC 排放(包括生成的乙醛和残余乙醇等)的影响。由图 2 可看出: 随着乙醇喷射量的增加, NO_x 转化效率不断升高, 当乙醇与 NO_x 的摩尔浓度比为

1时, NO_x 转化效率也达到最大值, 为 96%, 继续喷入乙醇不会大幅度提高 NO_x 转化效率。随着乙醇喷射量的增加, 生成的 CO 和残余的 THC 也不断上升。CO 的生成是 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂下以醇类、醛类和烃类等有机化合物还原 NO_x 时的共性问题。研究表明 CO 部分来源于 NO_x 还原反应关键中间体 NCO 的生成和转化过程^[9], 因此很难达到既完全消除反应过程中产生的 CO, 又不影响 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 选择性催化还原 NO_x 活性的目的。因此, 在保证 NO_x 转化效率的同时, 为了尽量降低 CO 和残余 THC 的生成, 应当将乙醇的喷射量控制在与排气中的 NO_x 摩尔浓度比在 1 左右。

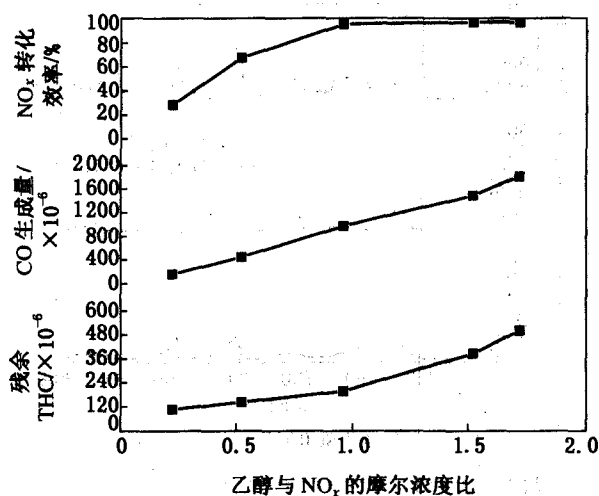


图2 乙醇喷射量对 NO_x 转化效率的影响
(1726 r/min, 475 N·m, $\text{NO}_x = 1500 \times 10^{-6}$)

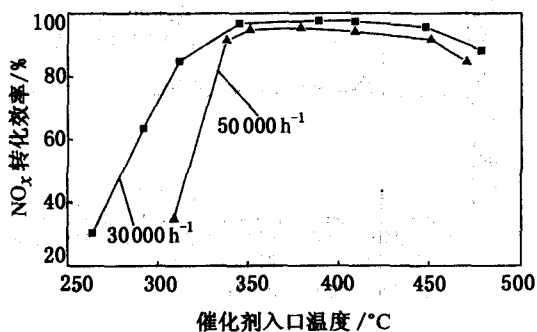


图3 SCR 催化剂性能曲线

按照乙醇与 NO_x 的摩尔浓度比为 1.5 的比例对 SCR 催化剂进行了温度特性测试, 结果如图 3 所示。可以看出随着催化剂入口温度的升高, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂开始时活性不断提高, NO_x 转化效率也相应上升, 但当温度较高时, NO_x 转化效率开始下降, 主要是由于高温时还原剂的非选择性燃烧不利于 NO_x 选择性催化还原。30000 h^{-1} 空速条件下, 在 340 °C

~450 °C 之间时 NO_x 转化效率均在 95% 以上。当空速升至 50000 h^{-1} 时, NO_x 转化效率略有下降, 起燃温度 T_{50} 也相应升高。从 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的温度特性可以看出, 当排气温度较低时, NO_x 转化效率很低, 此时喷入的乙醇不能有效降低 NO_x 排放。

2.2 SCR+DOC 组合效果

随着乙醇对 NO_x 的还原, 会生成大量的 CO 和残余 THC, 必须加入 DOC 以去除这些有害成分。图 4 为 SCR+DOC1 催化剂组合, 在发动机转速为 1800 r/min 的负荷特性下, 对 THC、CO 和 NO_x 的转化效果。从图 4 可看出: 随着负荷的增加, 发动机排气温度升高, SCR+DOC1 催化剂组合对 THC 的转化效率逐渐提高, 尤其在高负荷点, 基本与原机相同; 在温度较高时, DOC1 会引起 NO_x 转化效率的下降, 主要原因是 SCR 反应产生的 NH_3 、HCN 和 CH_3CN 有害排放物又被 DOC1 氧化成 NO_x ; 氧化催化剂 DOC1 对 CO 的转化效率并不高, 在 SCR+DOC1 催化剂组合之后仍然有大量的 CO 排出。

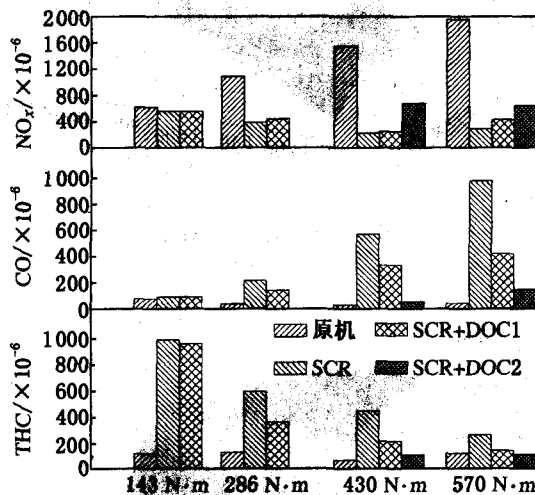


图4 SCR+DOC 集成后处理系统对排气的作用
(1800 r/min, 乙醇与 NO_x 的摩尔浓度比为 1)

考虑到氧化催化剂 DOC1 不能有效去除 NO_x 还原过程中产生的大量 CO, 试验采用了 Cu/TiO_2 和 Pt/TiO_2 的氧化催化剂组合 DOC2, 即在 Cu/TiO_2 催化剂后面放置一块 Pt/TiO_2 催化剂, 从而提高对 CO 的氧化能力。从图 4 中 430 N·m 和 570 N·m 两个点看出, DOC2 同样会降低 NO_x 的转化效率, 同时可以大幅度消除 CO, 也可以进一步降低残余的 THC。本文采用 SCR+DOC2 催化剂组合进行后续控制策略的研究。

2.3 还原剂喷射控制策略的设计

后处理系统转化性能除了受催化剂本身性能影响外, 还受乙醇喷射量、空速和排气温度等运行参数影响。在发动机实际运行过程中, 随着工况的不断

变化,必须对乙醇的喷射进行实时控制,充分发挥后处理系统的性能,避免 THC 和 CO 排放的升高。

为实时控制乙醇喷射量,电控单元 ECM 需实时监测发动机排气的总量、NO₂ 浓度及温度等参数。排气温度可采用温度传感器实时测量。由于排气总量和 NO₂ 浓度与发动机工况密切相关,并且不易直接测量得到,因此需对发动机调速杆位置和发动机转速进行监测,然后通过预先试验得到的 MAP 图来确定排气总量(图 5)和 NO₂ 浓度(图 6)。此外,由于发动机实际运行环境会对上述参数产生影响,而催化剂老化程度也会影响催化剂转化效率,因此需对乙醇喷射量进行适当校正。基于上述思路,形成了乙醇喷射控制的基本控制策略。由于缺乏 NO₂ 传感器,本文采用开环控制方式,如图 7 所示。

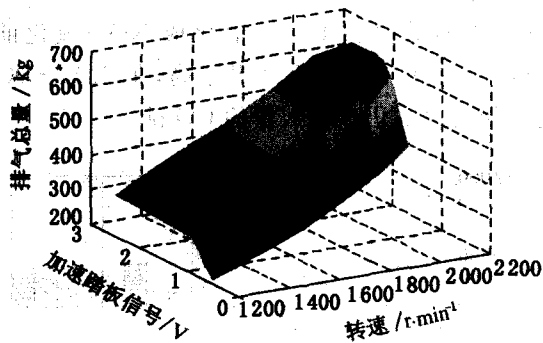


图 5 排气总量 MAP 图

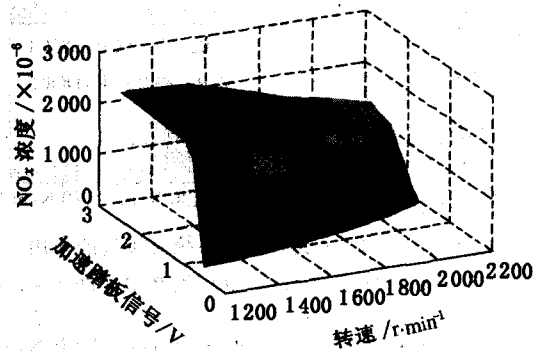


图 6 NO₂ 浓度 MAP 图

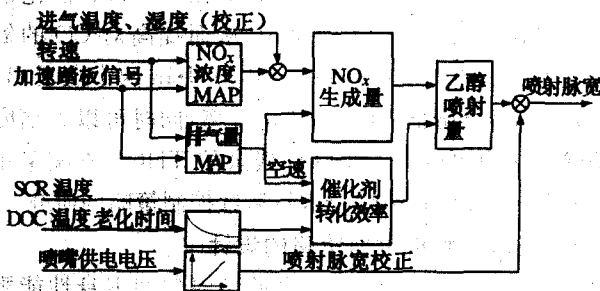
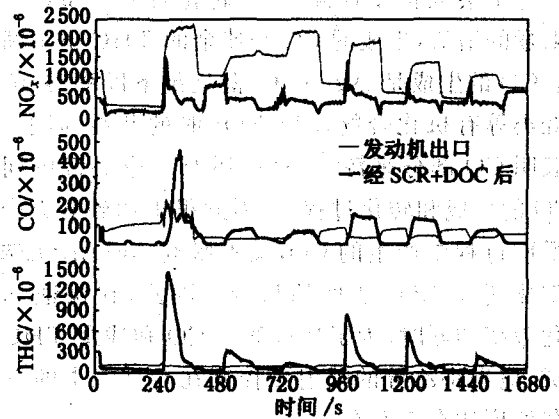
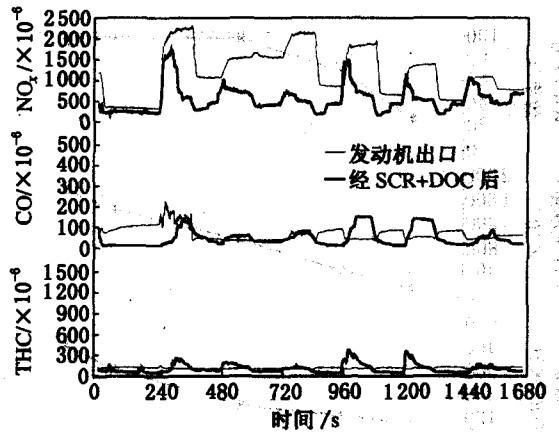


图 7 乙醇喷射开环控制系统框图

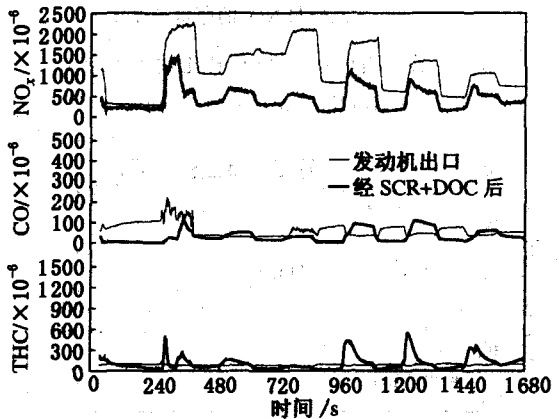
2.4 控制策略的应用和改进



(a) 控制参数为 SCR 催化剂入口温度



(b) 控制参数为 SCR 催化剂前后平均温度



(c) 控制参数为 SCR 和 DOC 前后平均温度

图 8 后处理系统 ESC 测试结果

乙醇还原 NO₂ 的反应是表面反应,影响转化效率的最主要因素是催化剂表面温度。由于催化剂为堇青石载体,体积较大,热容很大,排气温度的不断变化会造成催化剂表面温度不均匀,NO₂ 转化效率也会受影响。另外,乙醇还原 NO₂ 的反应是放热反应,转化效率的高低反过来又会影响排气和催化剂表面的温度。催化剂表面的温度很难直接测量得到,必须选取一个合适的可测参数来估计出催化剂

的平均表面温度,才能合理控制乙醇的喷射量。图8为后处理系统ESC测试连续采样结果,其中乙醇按照1的比例喷射。采用图8a后处理系统后的稳态排放值与原机稳态排放对比见表4(乙醇质量消耗率约为油耗率的6%)。表4表明,使用SCR+DOC的后处理系统后,NO_x得到了大幅度降低,转化效率为64%,而CO和THC的十三工况加权结果(每个工况最后30s取平均值之后加权平均)与原机相比变化不大,3项指标均达到了欧-III标准要求。

表4 后处理系统ESC测试结果 g/(kW·h)

	NO _x	THC	CO
原机	13.06	0.30	0.41
SCR+DOC2	4.65	0.29	0.45

从图8a的连续记录结果可以看出,虽然CO和THC十三工况加权结果较低,但是在工况变化的过程中出现了非常明显的局部峰值。几个高峰均出现在低排温工况向高排温工况过渡处,其主要原因是:在低温工况时,SCR催化剂整体温度下降;在高温工况初期,虽然催化剂入口温度受发动机排温影响而升高,但SCR催化剂本身的温度并没有升高,转化效率并没有上升。因此需要对控制参数进行调整。

图8b与图8a相比CO和THC的局部峰值明显被消除,CO和THC的连续采样曲线与原机接近,但其代价是NO_x转化效率的降低,经过后处理系统后NO_x排放加权平均结果由原来的4.65g/(kW·h)升高至5.13g/(kW·h),超出了欧-III限值。

为提高NO_x转化效率,需对控制参数作进一步改进。考虑到发动机由高温工况变化至低温工况时,DOC的温度变化比SCR催化剂慢,虽SCR转化效率下降,但DOC转化效率依然很高,适当喷入乙醇,可转化部分NO_x,但不会造成DOC后THC和CO排放的增加。因此,需对SCR催化剂和DOC进行综合考虑,选取SCR催化剂和DOC各自入口和出口平均温度作为控制参数。此时ESC测试结果如图8c所示。结果表明,NO_x转化效率得到了提高,加权平均结果降低到4.63g/(kW·h),而CO和THC排放并没有升高,也没有出现局部峰值。

表5对3种不同控制参数的结果进行了对比分析。分析表明以SCR催化剂和DOC的平均温度作为控制参数,可以取得较高的NO_x转化效率,同时避免THC和CO排放的局部升高。

表5 采用3种不同控制参数时排放对比分析

控制参数	ESC加权结果/ g·(kW·h) ⁻¹			ESC平均浓度/×10 ⁻⁶		
	NO _x	THC	CO	NO _x	THC	CO
原机	13.06	0.30	0.41	1141	88	63
SCR入口温度	4.65	0.29	0.45	398	129	50
SCR入口出口平均温度	5.21	0.31	0.45	481	80	41
综合考虑SCR和DOC 温度	4.63	0.34	0.34	418	109	32

3 结论

(1)对Ag/Al₂O₃催化剂,当喷入的乙醇与排气中NO_x摩尔浓度比为1时,效率接近最大值,随着转化效率的提高,生成的CO也逐渐增多。随催化剂入口温度的增加,催化剂转化效率先升高后降低。

(2)使用Ag/Al₂O₃+CuTiO₂催化剂组合能大幅度降低NO_x,残留THC也较少,但是NO_x还原过程中产生的大量CO不能被有效清除。采用Ag/Al₂O₃+Cu/TiO₂+Pt/TiO₂催化剂组合能够较好地去除NO_x,抑制THC和CO排放升高。

(3)在设计乙醇喷射控制策略时,需要对SCR和DOC催化剂转化性能随温度的变化进行综合评价。以SCR催化剂和DOC各自前后的平均温度作为控制参数,可以取得较高的NO_x转化效率,同时避免THC和CO排放的局部升高。

参考文献:

- [1] Johnson T V. Diesel emission control technology—2003 in review[C]. SAE 2004-01-0070.
- [2] Johnson T V. Diesel emission control in review—the last 12 months[C]. SAE 2003-01-0039.
- [3] Shuai S J, Wang J X, LI R L. Performance evaluation and application of diesel NO_x-SCR catalyst by ethanol reductant[C]. SAE 2005-01-1089.
- [4] Thomas J F, Lewis S A, Bunting B G. Hydrocarbon selective catalytic reduction using a silver-alumina catalytic with light alcohols and other reductants[C]. SAE 2005-01-1082.
- [5] Kass M D, Thomas J F, Lewis S A. Selective catalytic reduction of NO_x emissions from a 5.9 liter diesel engine using ethanol as a reductant[C]. SAE 2003-01-3244.
- [6] 项里程, 帅石金, 孙建军. 柴油机稀燃NO_x催化剂的性能评价试验[J]. 内燃机学报, 2004, 22(5): 444-449.
- [7] 贺泓, 张润铨, 余运波. 富氧条件下氮氧化物的选择性催化还原I: Ag/Al₂O₃催化剂上C₃H₈选择性催化还原NO的性能[J]. 催化学报, 2003, 24(10): 788-794.
- [8] Miyadera T. Selective reduction of NO_x by ethanol on catalysts composed of Ag=Al₂O₃ and Cu=TiO₂ without formation of harmful by-products[J]. Applied Catalysis B: Environmental 16 (1998): 155-164.
- [9] 张长斌. 氧化催化剂在稀燃尾气NO_x选择性催化还原体系和室温催化氧化甲醛中的应用[D]. 北京: 中国科学院, 2005.