

系统与附件

氯化锶吸附脱附特性及应用于固态 SCR 系统研究

陈顺, 彭雪松, 管斌, 林赫, 湛日景

(上海交通大学 动力机械与工程教育部重点实验室, 上海 200240)

摘要: 固态 SCR 系统技术可以有效地解决储氨密度低, 低温环境尿素水溶液启喷时间长及低排温时 NO_x 去除效率低等问题。通过自主搭建的固态 SCR 系统, 对储氨材料 $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ 的氨基吸附和脱附特性进行了研究, 并通过 TGA、BET、SEM 等表征方法分析了 SrCl_2 氨气吸附量衰减的原因。分析表明: 吸附结块是导致吸附衰减现象发生的主要原因。制备了 SrCl_2 /活性炭复合吸附剂, 通过改善吸附剂的孔隙结构来改善吸附衰减现象。试验结果表明: 应用 $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ /活性炭的固态 SCR 系统, 在 180 °C 的低排温段仍具有 81% 的 NO_x 去除效率, 且氨基启喷时间最短为 40 s, 性能优于传统 Adblue-SCR 系统。

关键词: 排气后处理; 固态 SCR; 复合吸附剂; SrCl_2

中图分类号: TK421⁺.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-4357(2021)03-0043-07

Research on Adsorption and Desorption Characteristics of Strontium Chloride and Application in Solid SCR System

Chen Shun, Peng Xuesong, Guan Bin, Lin He, Zhan Rijing

(Key Laboratory for Power Machinery & Engineering of Ministry of Education, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract: Solid SCR technology can effectively solve the problems of low ammonia storage density, long start-up time of urea solution and low NO_x removal efficiency at low temperature. The ammonia adsorption and desorption characteristics of ammonia storage material $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ were studied by self-built solid SCR system, and the causes of ammonia adsorption attenuation of SrCl_2 were analyzed by means of TGA, BET, SEM and other characterization methods. The results show that the main reason of adsorption attenuation is adsorption agglomeration. SrCl_2 /activated carbon composite adsorbent was prepared, and the adsorption attenuation phenomenon was improved by improving the pore structure of adsorbent. The experimental results show that the solid SCR system with $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ /activated carbon still has 81% NO_x removal efficiency at low temperature of 180 °C, and the shortest ammonia injection time is 40 s, which is better than the traditional AdBlue-SCR system.

Key words: exhaust after treatment; solid SCR; composite adsorbent; SrCl_2

0 引言

近年来, 随着大气环境的恶化和汽车排放法规的愈加严格, 对汽车尾气排放控制技术的研究越来

越受到关注。对于柴油机中最难处理的 NO_x , 目前基本都采用选择性催化还原技术 (SCR) 进行去除, 其转化效率可达 90% 以上。传统 SCR 技术在降低柴油机 NO_x 排放方面具有很好的效果, 但也

存在许多难以解决的问题：储氨密度低， -11°C 以下时尿素水溶液会发生冻结，低排温时易产生结晶^[1]且 NO_x 去除效率低等。近年来发展起来的通过分解固态储氨材料提供 NH_3 的固态 SCR 系统（SSCR）可以有效解决这些问题。

固态 SCR 系统与传统 Adblue-SCR 系统最大的区别在于还原剂 NH_3 的来源不同，传统 Adblue-SCR 系统的还原剂 NH_3 来自 32.5% 的尿素水溶液，而固态 SCR 系统的还原剂 NH_3 来自各种固态储氨物。相比于 Adblue-SCR 系统，固态 SCR 系统具有以下优势：（1）储氨密度更高，大多数固态储氨材料的储氨密度可达尿素水溶液的 3 倍^[2]。（2）固态 SCR 系统可省却喷嘴等部件，成本更加低廉。（3）固态 SCR 系统在汽车排温低时仍有较高的 NO_x 去除效率。传统尿素水溶液须达到 150°C 以上才会发生热解水解并释放 NH_3 ，且当尿素水溶液喷入尾气管道时，水溶液吸热蒸发会使局部排气温度下降。所以，汽车排温实际上要达到 180°C 以上时， NH_3 才会释放^[3]。而固态 SCR 系统不受汽车排气温度的限制，可采用额外电加热的方式使固态储氨物升温，从而释放出 NH_3 。在 2020 年开始实行的中国重型车国六法规中，WHTC 测试工况要求 49.6% 为城市工况^[4]，排气温度较低，且新增的冷启动测试中大部分排温在 180°C 以下^[5]，这就对低温段的排气污染物控制提出了更高的要求。

（4）管路中不会产生结晶。传统 SCR 系统在运行过程中，尿素水溶液由于热解水解不完全^[6]，会在管路中形成结晶并沉积，长期如此易堵塞管路，造成后处理系统无法正常运行^[7]。而固态 SCR 系统喷射进入排气管道的只有 NH_3 ，所以不会出现管道结晶问题。

固态储氨材料作为固态 SCR 系统的核心之一，其特性对固态 SCR 系统的工作性能有着直接的影响。本文针对 $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ 这一储氨物质，对 SrCl_2 的氨气吸附特性和 $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ 的氨气脱附特性进行研究。实际研究表明： SrCl_2 经过多次吸附脱附氨气循环后，氨气吸附量会发生明显的衰减，最大衰减比例可达 25% 左右。通过采用比表面积测试法（BET）、热重分析仪（TGA）、扫描电子显微镜（SEM）等手段对衰减原因进行探究，并提出改善方法，最后通过实验对改善后的储氨材料应用在固态 SCR 系统中的性能进行研究。

1 系统搭建与实验流程

固态 SCR 实验系统主要由 5 部分组成：氨气供给单元、氨气定量喷射单元、发动机尾气模拟单元、 NO_x 去除效率测试单元和数据采集单元。具体如图 1 所示。该系统能精确模拟宽温度范围及宽空速范围内的汽车排气流量，并模拟实际固态 SCR 系统去除 NO_x 的工作过程。

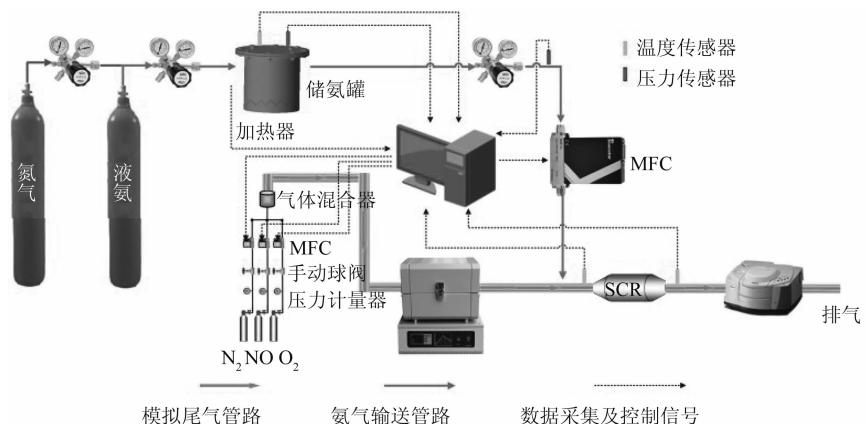


图 1 固态 SCR 实验系统示意图

在氨气供给单元中，释放氨气须加热储氨材料使其升温到分解温度。本实验系统采用的加热方式为在储氨罐外部及底部包覆柔性电加热套，并通过温控器控制加热温度。该方法操作方便，将温控器与电脑连接，可实现加热过程的远程控制。在氨气定量喷射控制单元中，采用气体质量流量控制器（MFC）来实现氨气的精确喷射控制。在尾气模拟单元中，采用各钢瓶气体混合来模拟排气。发动机

排气温度较高，为了更准确模拟真实排气，须对混合气体加热。本实验采用管式炉对混合气体管道进行加热，管式炉型号为 OTF-1200X，额定功率 3 kW，加热温度最高可达 1200°C 。在 NO_x 去除效率测试单元中，采用傅里叶变换红外光谱仪对 SCR 催化剂前后的混合气体各组分浓度进行精确测量，经计算可得 NO_x 去除效率。在数据采集单元中，基于 Labview 软件进行数据采集系统的开发，

主要采集数据为温度和压力。面板一可实时显示各温度及压力监测点的数据, 面板二可实时显示各监测点的温度、压力数据曲线图, 如图 2 所示。以便数据发生异常时及时发现, 从而保障系统的安全运行。

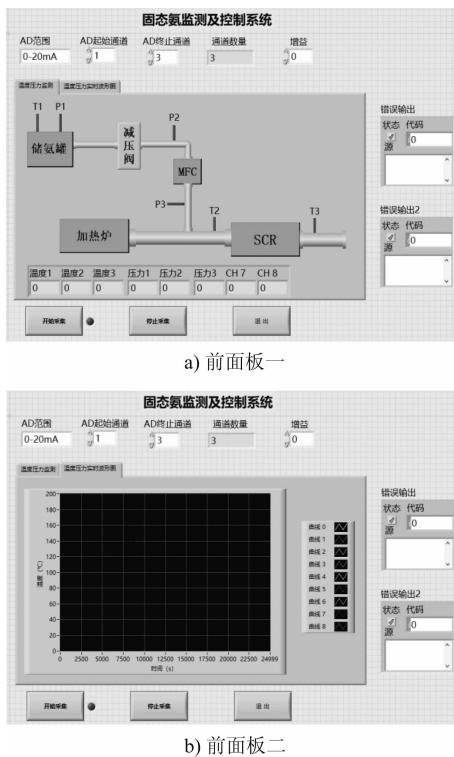


图 2 固态 SCR 监测及控制系统界面图

2 氯化锶氨气吸附脱附特性研究

2.1 氯化锶氨气吸附特性研究

固态 SCR 系统运行时, 待 $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ 完全分解后, SrCl_2 将重新吸附氨气。为了掌握长周期时间内的氨气吸附情况, 对经多次吸附脱附循环后的氨气吸附量进行研究, 如图 3 所示。

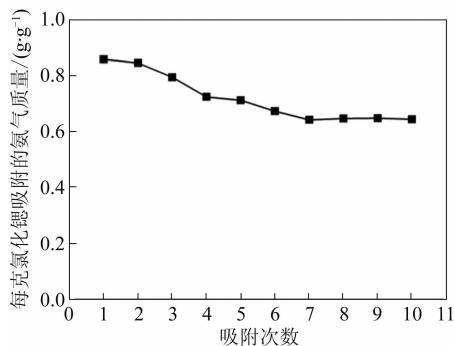


图 3 吸附次数对氨气吸附量的影响

实验结果表明: 吸附剂样品经过多次吸附脱附循环后, 吸附量发生了明显的衰减。氨气初始吸附量为 0.86 g/g, 第 7 次吸附量为 0.64 g/g, 衰减率

达到 25.6%。

同时, 吸附剂在实验过程中会发生明显的膨胀结块现象, 脱附氨气后结块仍然存在。首先对结块现象进行分析, 确定其为物理性质结块还是化学性质结块。物理性质结块是由于吸附过程气压的影响将吸附剂压成块状; 化学性质结块是由于吸附剂与 NH_3 发生化学反应引起的材料结块。为确定结块原因, 将 NH_3 换成 N_2 , 通入储氨容器中, 发现在 0.5 MPa 时材料仍未发生结块现象, 证明不是物理性质结块, 而是由于材料吸附 NH_3 造成的化学性质结块。

吸附结块的发生与吸附衰减现象有着密不可分的关系, 因为 SrCl_2 吸附 NH_3 属于配合范畴, 所以须从配合物理论来解释此现象。 SrCl_2 结构呈直线型, $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ 结构呈正十二面体型, 在 SrCl_2 吸附 NH_3 膨胀过程中, 材料结构将从直线型不断向正十二面体型转变。由于 SrCl_2 吸附剂孔隙较小, 内部膨胀空间有限, 所以在吸附反应中很容易粘结在一起, 形成结块现象, 限制了 NH_3 向内部的传输, 即阻碍了 $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ 的形成。

2.2 八氨基合氯化锶氨气脱附特性研究

在实际工作中, SSCR 系统的氨气启喷时间非常重要, 其时间越短, 发动机启动时排放的 NO_x 越少。储氨罐中氨气脱附速率直接影响着氨气启喷时间, 氨气脱附速率越快, 氨气启喷时间越短。采用 TGA 探究温度对氨气脱附速率的影响, 实验结果如图 4 所示。

实验结果表明: $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ 的分解分两步进行, 在 70 ℃ 以下时, 实验样品最终的质量下降率为 40%, 即每摩尔样品脱附了 7 mol 氨气, 样品分解为 $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ 。实验温度在 90 ℃ 以上时, 样品最终的质量下降率为 46%, 即每 mol 样品脱附了 8 mol 氨气, 样品完全分解, 固体产物为 SrCl_2 。另外, 随着温度的升高, 样品分解的速率不断加快, 完全分解所需的时间大大减小。当温度为 50 ℃ 时, 样品分解完成需 7 min; 当温度升高到 110 ℃ 时, 仅需 1 min 样品便能完全分解。

在固态 SCR 系统中同时探究了温度对系统工作性能的影响, 即温度对储氨容器建压过程及启喷时间的影响, 如图 5 所示。

实验结果表明: 随着温度升高, 储氨容器压力升高速率增大, 氨气建压时间变短。设喷射压力为 0.4 MPa, 当系统加热温度为 50 ℃ 时, 无法达到喷射压力, 需要 28 min 才能达到平衡压力 0.09 MPa; 当温度升高到 150 ℃ 时, 达到额定喷射压力需 13

min；当温度升高至250 °C，仅需不到5 min便能达到喷射压力。

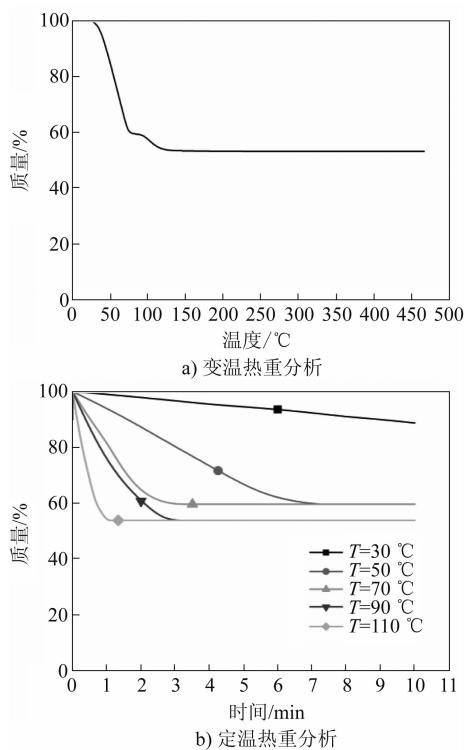


图4 $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ 热重分析

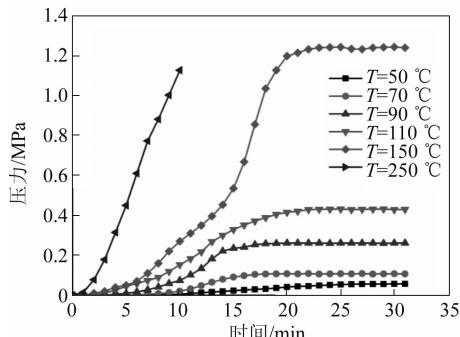


图5 不同温度下储氨容器的压力变化

2.3 氯化锶氨气吸附性能改善研究

活性炭是一种高度多孔的无定形固体，由具有石墨晶格的微晶组成，通常制备得到的活性炭为小颗粒或粉末形式，无极性且便宜。它的主要缺点是在中等温度（超过300 °C）下易与氧气反应。活性炭多用于吸附有机物和非极性吸附物，也用于废气及废水处理^[8]。活性炭是使用最广泛的吸附剂，因为它的大多数化学特性（如表面基团）和物理特性（如孔径分布和表面积）都可以根据需要进行调整。在吸附剂 SrCl_2 中添加活性炭，可改善其孔隙结构，形成以活性炭为基底， SrCl_2 附着在活性炭上的复合吸附剂。

2.3.1 氯化锶/活性炭复合吸附剂的制备

SrCl_2 /活性炭复合吸附剂的制备过程如下：

- (1) 根据不同配比计算出所需氯化锶和活性炭的量；
- (2) 将称量好的氯化锶溶于水；
- (3) 将称量好的活性炭缓慢倒入氯化锶溶液中，用玻璃棒不断搅拌均匀；
- (4) 将得到的复合吸附剂倒入烧杯中，并放入干燥箱中干燥；
- (5) 12 h后取出复合吸附剂，用密封袋密封保存。

SrCl_2 /活性炭复合吸附剂制备流程如图6所示。

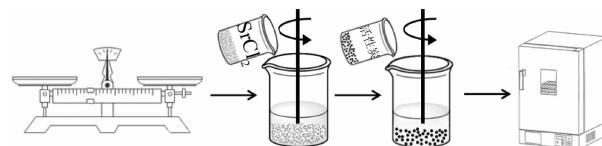


图6 SrCl_2 活性炭复合吸附剂制备流程

2.3.2 氯化锶/活性炭复合吸附剂孔隙结构

添加活性炭的主要目的是为了改善吸附剂的孔隙结构，从而改善吸附剂的吸附衰减现象。以下通过比表面积测试和扫描电镜实验深入探究该复合吸附剂的微观孔隙结构及比表面积等相关参数。BET测试结果如表1所示。

表1 SrCl_2 与 SrCl_2 /活性炭复合吸附剂比表面积对比

吸附剂	比表面积 $A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径 D_a/nm	总孔容 $V_t/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
SrCl_2	2.186	15.618	0.0167
SrCl_2 : 活性炭 = 7:1	47.246	34.124	0.0752
SrCl_2 : 活性炭 = 6:1	56.861	39.591	0.0882
SrCl_2 : 活性炭 = 5:1	67.453	46.843	0.1026
SrCl_2 : 活性炭 = 4:1	82.452	56.346	0.1219
SrCl_2 : 活性炭 = 3:1	104.365	70.213	0.1534

实验结果表明：添加活性炭后的复合吸附剂比表面积、平均孔容和总孔容明显得到提升，且活性炭添加量越多，比表面积、平均孔容和总孔容越大。 SrCl_2 吸附剂的比表面积仅为 $2.186 \text{ m}^2/\text{g}$ ，总孔容仅为 $0.0167 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，按照实验中最小添加比例，即 SrCl_2 :活性炭 = 7:1的质量比添加后，比表面积增大为 $47.246 \text{ m}^2/\text{g}$ ，总孔容为 $0.0752 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，而且随着活性炭添加量增加，其增加幅度越大。这表示通过添加活性炭可以有效改善吸附剂的孔隙结构，从而增大吸附量；同时，比表面积的增加可有

效提高吸附速率, 使氨气吸附更快达到饱和。

从图7b) 可以看出: 在复合吸附剂中, SrCl_2 分散在活性炭内部, 形成以活性炭为支撑基底的 SrCl_2 /活性炭复合材料。

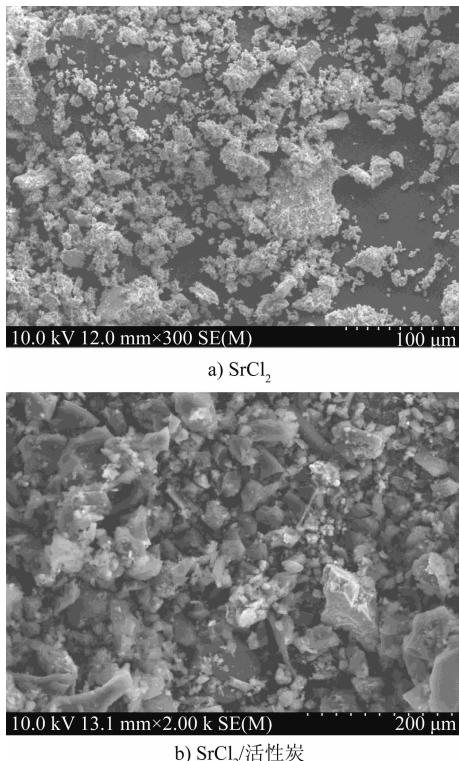


图7 SrCl_2 及 SrCl_2 /活性炭复合吸附剂 SEM 图

2.3.3 活性炭添加量对氨气吸附量的影响

制备复合吸附剂的最终目的之一是提高吸附剂的氨气吸附量, 而活性炭的添加量是制备复合吸附剂的关键因素。以下通过实验研究不同活性炭添加量的复合吸附剂氨气吸附量差异, 并确定最佳活性炭添加量。实验结果如图8所示。

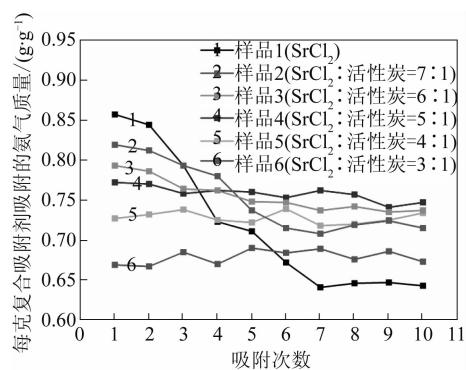


图8 SrCl_2 /活性炭复合吸附剂氨气吸附量变化

实验结果表明: 随着活性炭添加量的提高, 吸附衰减现象越来越弱。活性炭添加量过少, 吸附剂的吸附衰减得不到有效抑制; 活性炭添加量过多, 吸附剂虽然不会出现吸附衰减, 但是稳定吸附量会

下降。从图8可以看出: 氯化锶与活性炭的质量比为5:1是最佳配制比例, 此时吸附剂并未出现吸附衰减现象且稳定吸附量较高。另外, 实验过程中发现: 样品1、样品2和样品3经吸附后, 都出现了结块现象, 且结块现象在脱附之后并未消失; 而样品4、样品5和样品6并未出现结块, 样品呈蓬松散状。此现象也证明了吸附剂经多次吸附后, 氨气吸附量的衰减是由吸附剂结块所导致。

3 储氨材料应用于固态SCR系统研究

3.1 排气温度对 NO_x 去除效率的影响

在实际运行过程中, 柴油机排气温度随运行工况的变化而变化, 而排气温度对SCR催化剂的 NO_x 去除效率有直接影响。以下通过固态SCR系统探究温度对 NO_x 去除效率的影响, 尤其是系统的低温段 NO_x 去除效率, 以证明固态SCR系统在低排气温度工况下去除 NO_x 的优越性。实验条件为: $\text{NO} = 600 \times 10^{-6}$, 反应空速 $\text{SV} = 60000 \text{ h}^{-1}$ 。反应空速是指在规定条件下, 单位时间内通过单位体积催化剂的气体流量。实验结果如图9所示。

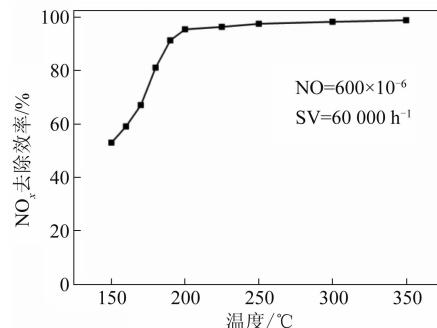


图9 不同温度下的 NO_x 去除效率

实验结果表明: 当温度为150 °C时, NO_x 去除效率为51%, 当温度为180 °C, NO_x 去除效率上升到80%。而在此排温下, Ablue-SCR系统刚刚启喷尿素水溶液, NO_x 去除效率不高且易发生结晶, 堵塞管路。

3.2 排气空速对 NO_x 去除效率的影响

在实际应用中, 柴油机排气流量变化较大, 而排气流量对SCR催化剂的影响主要源于排气速度, 即反应空速。为了探究固态SCR系统在不同排气流量下的 NO_x 去除效率, 在不同空速的条件下测试系统的 NO_x 去除效率。实验结果如图10所示。实验条件为: $\text{NO} = 600 \times 10^{-6}$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}/350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

实验结果表明: 在低排温时, NO_x 的去除效率随空速的增大而大幅下降。这是由于空速大, 反应接触时间短, 从而导致排气中部分 NO_x 未充分反

应便已离开催化剂。而在约350 °C，即SCR最佳温度区间时，空速对NO_x去除效率几乎没有影响。这是因为此温度下的催化剂活性较强，反应速率较快，抵消了空速变化带来的不利影响。更重要的是，固态SCR系统在180 °C低排温、90 000 h⁻¹高空速下仍有60%的NO_x去除效率，这是传统SCR系统所无法达到的。

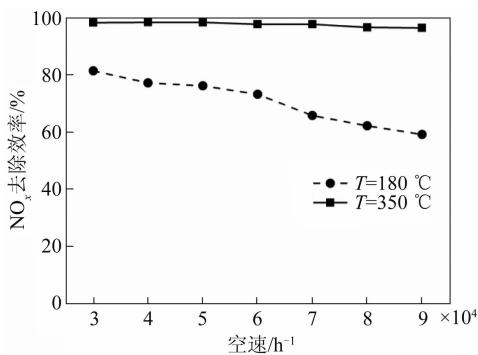


图10 不同空速的NO_x去除效率

3.3 储氨容器加热温度对氨气启喷时间的影响

在固态SCR系统实际工作过程中，从系统冷启动开始运行到氨气开始喷射所需时间是非常关键的，氨气启喷时间越短，发动机启动阶段排放的污染物越少。通过设置另一体积更小的启动单元储氨容器可使系统启喷时间大幅度缩短，以下通过实验探究不同系统的氨气启喷时间。实验设定启喷压力为0.4 MPa，实验结果如图11所示。

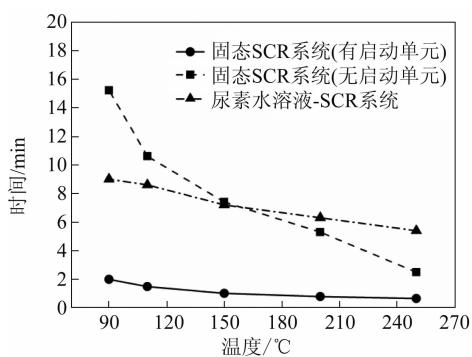


图11 不同加热温度下的氨气启喷时间

实验结果表明：随着储氨容器加热温度的升高，氨气启喷时间大幅降低，这是由于温度越高，储氨材料脱附氨气速率越快。当加热温度为90 °C时，启喷时间较长，需15 min；当加热温度提高到250 °C时，仅需不到3 min便能达到氨气释放条件。在汽车应用过程中，由于固态SCR系统储氨材料加热须消耗额外电能，从而导致油耗增加，所以加热温度不应过高，即加热功率应严格控制。另外，通过在固态SCR系统中设置体积更小的启动容器

单元，可将氨气启喷时间缩短至40 s。

实验结果显示：对于300 ml体积的启动单元，氨气启喷时间大幅降低。加热温度为90 °C时，也仅需2 min左右便能达到喷射条件；温度升高至250 °C时，氨气启喷时间仅为40 s左右，而传统Adblue-SCR系统开始喷射尿素所需时长在5~10 min。证明了设置启动单元的固态SCR系统可大幅降低氨气启喷所需时间。所以在固态SCR系统实际应用过程中，可设置启动单元以进一步提升固态SCR系统性能。

4 结论

(1) SrCl₂在固态SCR系统应用方面具有优越性能，其储氨密度大，可达尿素水溶液的3倍。Sr(NH₃)₈Cl₂脱附氨气所需能量及温度低，仅需34 °C就能脱附氨气，每脱附单位摩尔质量的氨气所需能量仅为40 kJ，不到尿素水溶液的一半。

(2) 在SrCl₂吸附特性方面，吸附速率随压力的增大而增大，在多次吸附脱附循环后会发生吸附量衰减情况。这是由于SrCl₂吸附NH₃膨胀过程中结构变化，内部膨胀空间有限导致的结块现象所致。在氨气脱附特性方面，氨气脱附速率随温度的升高而提高，加热温度为250 °C时，仅需不到5 min便能达到额定喷射压力。

(3) SrCl₂/活性炭复合吸附剂可有效改善吸附剂的孔隙结构，活性炭最佳添加量为SrCl₂质量的五分之一，此时复合吸附剂吸附量较高，且在多次吸附脱附氨气过程中未出现膨胀结块及吸附衰减现象。

(4) 固态SCR系统在180 °C的低排温段仍具有81%的NO_x去除效率，明显优于Adblue-SCR系统。在固态SCR系统中设置体积更小的快速启动单元可进一步降低氨气启喷时间，当加热温度为250 °C时，仅需40 s便能达到额定喷射压力。随着低温催化剂技术的进步，固态SCR系统的低温NO_x去除效率也将随之提高，在以后的实际应用中具有较大优势。

参考文献

- [1] 冯向宇, 葛蕴珊, 马朝臣, 等. 柴油机尿素SCR系统沉积物成因研究 [J]. 内燃机工程, 2014 (6): 8-13.
- [2] FULKS G, FISHER G B, RAHMOELLER K, et al. A review of solid materials as alternative ammonia sources for lean NO_x reduction with SCR [C]. SAE Technical Paper, 2009.
- [3] OPITZ B, BENDRICH M, DROCHNER A, et al. Simu-

- lation study of SCR catalysts with individually adjusted ammonia dosing strategies [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264: 936-944.
- [4] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 重型柴油车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段): GB 17691-2018 [S/OL]. [2019-11-10]. http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqhjhb/dqydyrwpfbz/201807/t20180703_445995.shtml.
- [5] BAI S, HAN J, LIU M, et al. Experimental investigation of exhaust thermal management on NO_x emissions of heavy-duty diesel engine under the world harmonized transient cycle (WHTC) [J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 142: 421-432.
- [6] BERNHARD A M, PEITZ D, ELSENER M, et al. Hydrolysis and thermolysis of urea and its decomposition by-products biuret, cyanuric acid and melamine over anatase TiO₂ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 115: 129-137.
- [7] 白凤月, 温邦耀, 白书战. Urea-SCR系统尿素结晶现象分析及解决方案 [J]. 山东大学学报(工学版), 2017, 47 (4): 70-76.
- [8] MOCHIDA I, KORAI Y, SHIRAHAMA M, et al. Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers [J]. Carbon, 2000, 38 (2): 227-239.

2021年《柴油机》广告征订

2021年《柴油机》杂志广告征订, 价格如下, 如有需求, 请与本编辑部联系。

版位	尺寸/mm	颜色	定价
封面	205×226(去刊头)	彩色	8 000元/版
封二	210×297	彩色	6 000元/版
封三	210×297	彩色	4 000元/版
封底	210×270(去条形码)	彩色	5 000元/版
首插页	210×297	彩色	5 000元/版
插页	210×297	彩色	4 000元/版

《柴油机》编辑部

电话: 021-51711743

E-mail: cyj711@vip.163.com