

温度、还原剂含量及水蒸气含量对氮氧化物存储 还原技术 NO 排放的影响

潘朋^{1,2}, 温溢², 苏智阳^{1,2}, 李世龙¹, 李振国², 李志军¹

(1. 天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室, 300072, 天津;

2. 中国汽车技术研究中心有限公司, 300300, 天津)

摘要: 为探究氮氧化物存储还原(NSR)催化剂在氢燃料发动机不同工况下 NO 排放的控制效果, 基于氢燃料发动机台架实验的原排放数据, 结合 NSR 机理建立了适用于氢燃料发动机 NO_x 后处理的 H₂-NSR 反应机理动力学模型。基于该模型, 对比分析了氢燃料发动机 NSR 后处理器不同入口温度、还原剂含量和水蒸气含量对 NO 排放的影响, 发现温度降低有利于 NO 吸附, 但却会导致还原阶段 NO 排放增加; 吸附阶段 NO 的排放随还原剂含量增加而减少, 但还原阶段 NO 的排放则会增加; 而水蒸气对 NSR 催化剂催化还原 NO 有促进和抑制作用。结合敏感性系数分析等手段从化学反应动力学的角度揭示了温度、还原剂含量及水蒸气含量对 NO 排放的影响的产生原因, 并明确了温度是其中的主导因素。所提出的 H₂-NSR 机理动力学模型为氢燃料发动机控制 NO 排放提供了理论参考。

关键词: 氢燃料发动机; 氮氧化物存储还原; NO 排放; 催化剂

中图分类号: TK46 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202311008 **文章编号:** 0253-987X(2023)11-0082-09

Effects of Temperature, Reducing Agent Concentration and Water Vapor on NO Emission of Hydrogen Fuel Engines Using NO_x Storage and Reduction Technology

PAN Peng^{1,2}, WEN Yi², SU Zhiyang^{1,2}, LI Shilong¹, LI Zhenguo², LI Zhijun¹

(1. State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. China Automotive Technology and Research Center Co., Ltd., Tianjin 300300, China)

Abstract: This paper aims to investigate the control effect of nitrogen oxide (NO_x) storage and reduction (NSR) catalyst on the NO emissions of hydrogen fuel engines under different operating conditions. To this end, a kinetic model of the H₂-NSR reaction mechanism was established for the NO_x after-treatment in hydrogen fuel engines, based on the original emission data obtained from bench tests of these engines and in combination with the NSR mechanism. Using this model, the effects on NO emissions by different inlet temperatures, reducing agent concentrations and water vapor concentrations of the NSR after-treatment devices of the hydrogen fuel engines were compared and analyzed. The results showed that a temperature drop could facilitate NO absorption but would increase NO emission during the reduction phase; increasing the reducing agent concentration would lead to an increase of NO emission during the adsorption phase and a decline

收稿日期: 2023-04-28。 作者简介: 潘朋(1981—), 男, 博士, 高级工程师; 李志军(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51976136); 清华大学汽车安全与节能国家重点实验室开放基金资助项目(KF1818)。

网络出版时间: 2023-10-20

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20231020.1019.002>

of NO emission during the reduction phase; and water vapor had a promoting and inhibiting effect on the catalytic reduction of NO in the NSR catalyst. Finally, sensitivity analysis and other methods were used to reveal the cause of its occurrence from the perspective of chemical reaction kinetics, finding that temperature is the dominant factor. The proposed H_2 -NSR mechanism dynamics model provides an important theoretical reference for hydrogen fuel engines to control NO emissions.

Keywords: hydrogen fuel engine; NO_x storage and reduction; NO emission; catalyst

根据“双碳”目标要求,到 2030 年和 2060 年我国将分别实现“碳达峰”和“碳中和”两个宏大目标,构建清洁低碳、安全高效的现代能源体系迫在眉睫^[1]。氢气可以由水分解获得,燃烧的产物也只有水,因此可以作为循环利用的清洁能源。

目前在车用动力领域中氢能的主要使用方式分为氢燃料发动机和氢气燃料电池两条路线。氢气易于点燃,燃烧速度快,因此氢燃料发动机可以借用传统内燃机成熟的技术和产业链,这就使得氢燃料发动机在保持高可靠性的前提下,拥有比氢气燃料电池汽车更低的车辆制造和维护成本^[2]。除此之外,在现阶段,相较于氢气燃料电池,氢燃料发动机还有可使用工业副产氢等纯度相对较低的氢燃料的优势,更容易获取燃料的同时,燃料成本也更低廉^[3],氢燃料发动机还具有寿命长、功率密度高、低温下性能更稳定等诸多优势。

然而,由于氢燃烧产生的高温会导致氮氧化物的生成,氢燃料发动机并不能实现完全零排放,尤其是使用涡轮增压氢发动机时, NO_x 的体积分数甚至可以达到 7×10^{-3} ^[4],因此如何减少 NO_x 的排放已成为氢燃料发动机研究的重点方向。氢燃料发动机^[5]常在缸内采用废气再循环(EGR)、稀燃^[6-8]和喷水等技术手段,通过降低火焰温度来减少 NO_x 的生成,然而这些措施可能会造成发动机运行稳定性下降等问题^[9]。随着排放法规的日益严格,不能只靠缸内排放控制策略实现 NO_x 的低排放。为了进一步减少 NO_x 的排放,氢燃料发动机后处理技术日渐受到关注。氢燃料发动机借鉴了传统内燃机的结构,因此,传统的内燃机后处理技术被研究人员应用于氢燃料发动机,传统柴油机及汽油机中常用的降低 NO_x 技术有三元催化转换器(TWC)技术、 NO_x 选择性催化还原(SCR)技术、氮氧化物储存还原(NSR)技术。虽然氢燃料发动机 TWC 技术相较于汽油机拥有更宽的适用范围,但当过量空气系数超过 1.1 时, NO_x 的转换率依然会急速减少^[10];SCR 技术常用于柴油发动机,无论是以尿素还是固态氨作为还原剂,都可以在氢燃料发动机的 NO_x 后处理

中取得比较好的效果^[11-12],但是因为 SCR 技术需要催化转化器系统、 NH_3 喷射装置和 NH_3 存储器等装置,增大后处理系统体积的同时也提高了后处理器的成本^[13],当前新兴的 H_2 -SCR 技术对 N_2 选择性低,其最优载体材料的选择还处于探索阶段^[14]。NSR 技术在 20 世纪 90 年代就已由丰田汽车公司提出并应用在降低稀燃汽油机 NO_x 排放上,以满足经济性和排放法规的严格要求^[15-16],曹曼曼等^[17]进行了 H_2 、CO、 C_3H_6 等多种还原剂对稀燃 NO_x 催化转化器转化效率的影响研究,发现 H_2 是最优的还原剂。Nova 等^[18-20]对 H_2 还原 NO_x 机理进行了研究,发现 Pt 的存在促进了硝酸盐的分解,存储的硝酸盐会被分解成 NO_x 后在 Pt 上还原,或直接被在 Pt 位点上激活的氢还原,在低温下 NO_x 很容易还原为 N_2 和 NH_3 。虽然国内外学者已进行了大量关于 NSR 的研究,但有关的详细化学反应机理尚未形成统一论。Kawamura 等^[21]提出一种以氢气作为还原剂,通过在排气中喷射 H_2 的方法进行 H_2 含量调节的 NSR 催化器,并进行了相关实验,发现该方法可取得较高的 NO_x 转化效率。本文将采用该方法,并聚焦于氢燃料发动机实际排放情况下的排放数据,结合 NSR 催化剂的反应机理,以氢气作为 NO_x 的还原剂,对氢燃料发动机 NSR 催化器不同条件下的化学反应过程进行基于化学反应动力学的仿真分析,以期获得较合理的反应温度、还原阶段还原剂体积分数和水蒸气体积分数。

1 数值模型的建立

Chemkin 软件^[22]是研究复杂化学反应动力学问题的一款专业软件。完全搅拌反应器(PSR)模型是 Chemkin 软件中的反应模型,该反应器模型包含气相和表面化学部分,并且可用于超过一种材料的表面化学反应过程,可满足仿真 NSR 反应器上 NO_x 储存还原过程和机理的需求。本文采用该反应器模型进行 NSR 反应器的仿真分析。

该反应器模型存在一定的假设前提:首先,反应器内部的载体催化剂等物质被认为几乎是空间均匀的,这意味着该反应器的反应物转化为产物的速率

是由反应动力学控制,而不受到混合过程的影响;其次,反应器壁的质量传递也被认为是无限快的,因此,表面反应主要受到每种材料的比表面积和相对反应速率影响,而不受到传输速率的影响;最后,通过反应器的流量需用标称停留时间为特征,它可通过流速度和反应器的体积推导而出。

根据以上假设,该反应器中存在反应器质量守恒方程,如下式

$$\frac{d}{dt}(\rho V) = \dot{m}^* - \dot{m} + \sum_{m=1}^M A_m \sum_{k=1}^K \dot{S}_{k,m} W_k \quad (1)$$

式中: $\dot{m}^*$ 是入口气体的质量流量; $\dot{m}$ 是出口气体的质量流量;等号左侧是反应器中质量的变化率,右侧是流入与流出的质量流量之差加上表面材料上物质的净产量; ρ 是混合气体的密度; V 是反应器的体积, A_m 是在反应器内材料 m 的表面积; $\dot{S}_{k,m}$ 是物质 k 在表面物质 m 上单位面积的生成率; W_k 是物质 k 的相对分子质量; K 和 M 分别表示总的气相种类和总的反应器材料种类。

2 反应机理

本次仿真的反应机理建立在本课题组刘磊等^[23]实验和仿真的基础上,该反应机理共涉及了 8 种气体组分、22 种表面组分以及 35 步基元反应。NSR 催化器的主要反应机理及其参数见表 1,其中(S)表示催化剂。

表 1 NSR 催化器的主要反应机理及其参数

Table 1 Main reaction mechanism and parameters

序号	反应机理
1	$\text{NO} + \text{Pt}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{S})$
2	$\text{NO}_2 + \text{Pt}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{S})$
3	$\text{H}_2\text{O}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Pt}(\text{S})$
5	$\text{O}_2 + 2\text{Pt}(\text{S}) \rightleftharpoons 2\text{O}(\text{S})$
6	$\text{H}_2 + 2\text{Pt}(\text{S}) \rightleftharpoons 2\text{H}(\text{S})$
8	$\text{NO}(\text{S}) + \text{NH}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}(\text{S}) + \text{H}(\text{S})$
9	$2\text{N}(\text{S}) + \text{O}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}(\text{S}) + 2\text{Pt}(\text{S})$
10	$\text{NO}(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{N}(\text{S}) + \text{O}(\text{S})$
11	$\text{NO}(\text{S}) + \text{O}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S})$
12	$\text{H}(\text{S}) + \text{OH}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S})$
13	$\text{H}(\text{S}) + \text{O}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{OH}(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S})$
18	$\text{NO}(\text{S}) + \text{H}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{N}(\text{S}) + \text{OH}(\text{S})$
20	$2\text{NO}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}(\text{S}) + \text{O}(\text{S})$
23	$\text{NO}_2 + \text{BaO} \rightleftharpoons \text{BaO}(\text{NO}_2)$
31	$\text{BaO}(\text{NO}_2) + \text{N}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{BaO}(\text{O}) + \text{N}_2\text{O}(\text{S})$

注:BaO(NO₂)表示 NO₂ 吸附在 BaO 表面,其他类同。

3 数据模型及验证

3.1 模型验证

本文对 Nova 等^[18]进行的 NSR 催化器表面的 NO 吸附实验进行了相关的数值仿真,并以此来验证模型的可行性。该实验所用的催化剂类型为 Pt-Ba/ γ -Al₂O₃,该催化剂样品详细制取方法见文献[18]。模型中的催化剂物性参数见表 2、输入条件见表 3,参数来自参考文献[18],并与实际 NSR 模型一致。

表 2 催化剂 Pt/BaO/Al₂O₃ 物性参数

Table 2 Physical parameters of catalytic apparatus

参数	数值
Pt、BaO、Al ₂ O ₃ 的质量比	1:20:100
催化剂比表面积/(mm ² ·g ⁻¹)	2×10 ⁸
孔隙体积/(mm ³ ·g ⁻¹)	1.2×10 ³
催化剂体积/mm ³	100

表 3 输入催化器的气体条件

Table 3 Catalyst inlet conditions

参数	数值
气体温度/℃	350
NO 的体积分数/10 ⁻³	1
He 的体积分数/10 ⁻³	969
O ₂ 的体积分数/10 ⁻³	30
气体质量流量/(g·s ⁻¹)	0.33

图 1 表示的是 NO 吸附实验的实验结果和仿真结果的对比。具体实验流程是先在 350℃ 下加入体积分数为 97% 的 He 和体积分数为 3% 的 O₂,将反应器中气体吹净后,再在输入气体中添加体积分数为 10⁻³ 的 NO,保持一定时间直到催化器饱和。

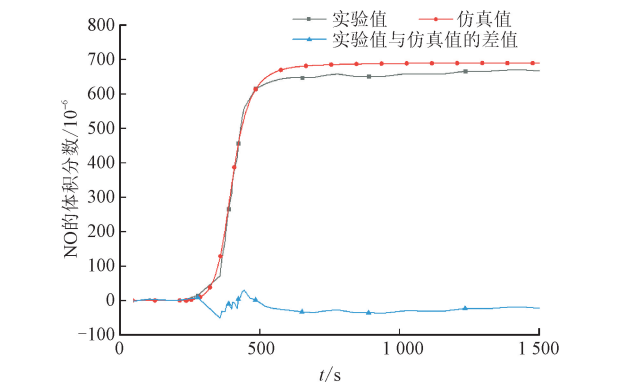


图 1 NO 的体积分数实验结果和仿真结果对比

Fig.1 Comparison Chart of NO Gas Volume Fractions between experiments and simulations

由图 1 可以看出,随着 NO 的通入时间逐渐延长,虽然在数值上仿真结果与实验结果存在一定的差异,但是其趋势大体相同,并且差距不大。从图 1 中可以看出,仿真和实验的气体体积分数的差值在 5×10^{-5} 左右,而该仿真的 NO 输入气体体积分数为 10^{-3} ,计算仿真相对实验结果的最大相对误差约为 4.8%,小于 5%,所以所建立的模型从整体上能够较准确地反映催化器实际的 NO 排放情况,仿真的相对误差在可接受的范围内,该模型可以应用于本文研究中。

图 2 所示的 TPSR 实验中, H_2 的体积分数的实验和仿真结果随时间的变化。TPSR 实验是在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 NO_x 存储阶段结束后,先在同等温度下进行氦气吹扫,再用室温下的氦气流将催化器逐渐冷却至室温,此后将混入了体积分数为 2×10^{-3} 的氢气的氦气通入样品中,并以 $0.4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 的加热速度将通入气体逐渐加热至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,催化剂的具体参数见表 2,催化剂的入口条件见表 4,参数来自文献[18]。

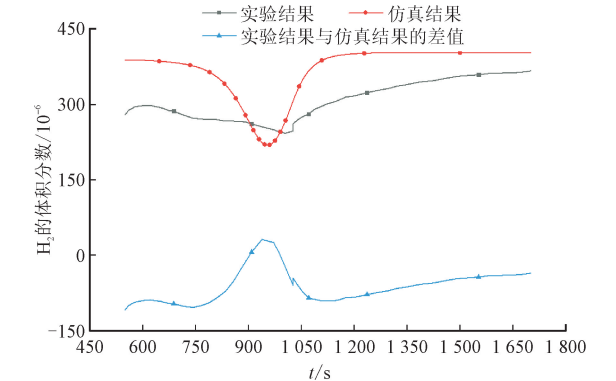


图 2 TPSR 实验中 H_2 的体积分数实验和仿真结果随时间的变化

Fig. 2 Experimental and simulation comparison of H_2 gas volume fraction over time in TPSR experiments

表 4 TPSR 实验催化剂入口条件^[18]

Table 4 Catalyst inlet conditions

参数	数值
温度梯度/ $(^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1})$	0.25
起始温度/ $^{\circ}\text{C}$	20
H_2 的体积分数/ 10^{-3}	2
He 的体积分数/ 10^{-3}	998
气体质量流量/ $(\text{g} \cdot \text{s}^{-1})$	0.33

从图 2 中可以看出,虽然 H_2 的体积分数实验与仿真结果有些差异,但是整体趋势基本一致, H_2 的体积分数实验和仿真结果的最大差值约为 10^{-4} ,而输入的 H_2 的体积分数为 2×10^{-3} ,仿真结果相对输入值的最大相对误差为 4.7%,在可接受的范围内,因此,所建立的模型从整体上能够较准确地反映

催化器实际的 NO 排放情况,该模型可以应用于本文研究中。

3.2 输入数据

本次仿真的输入数据采用段俊法等^[24]的实验中的一台氢燃料发动机的排气,该氢燃料发动机的主要技术参数见表 5。

表 5 氢燃料发动机的主要技术参数

Table 5 Main parameters of hydrogen fuel engine

参数	数值
气缸数	4
气缸直径×活塞行程/ $\text{mm} \times \text{mm}$	86×86
排量/L	2.00
压缩比	10
进气调节	电子节气门

该实验采用的排放气体分析仪是 AVL DIGAS4000,对气体分析的精度可达 1%。详细的实验操作见文献[24]。

本次仿真在不同温度、还原剂体积分数条件下排气的气体组成见表 6(发动机转速为 $3\,000\text{ r}/\text{min}$ 、发动机点火提前角为 25°),数据来自于段俊法等^[24]的氢燃料发动机的相关实验。

表 6 氢燃料发动机排气的气体组分

Table 6 Gas composition of tail gas of hydrogen internal combustion engine

参数	数值
气体质量流量/ $(\text{g} \cdot \text{s}^{-1})$	22.93
H_2 的体积分数/ 10^{-6}	38 128.16
NO 的体积分数/ 10^{-6}	196.50
H_2O 的体积分数/ 10^{-6}	233 174.97
O_2 的体积分数/ 10^{-6}	58 561.53
N_2 的体积分数/ 10^{-6}	669 938.85

本次仿真选用的 NSR 催化器主要参数见表 7,NSR 催化器外形尺寸如图 3 所示。

表 7 催化剂为 $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 NSR 催化器的主要特性参数

Table 7 Main characteristic parameters of NSR catalyst

参数	数值
载体长/mm	200
载体直径/mm	110
催化器总长/mm	480
催化器入口直径/mm	50
渐扩或锁段长度/mm	40

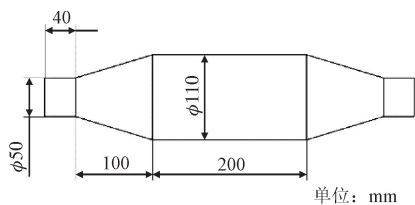


图 3 催化器外形尺寸

Fig. 3 Overall dimensions of catalyst

3.3 NSR 催化器入口条件的确定

在发动机 NO_x 排放物中, NO 为主要产物, 故本文在 NO_x 排放中主要考虑 NO 排放。考虑到该氢燃料发动机的排放温度为 550°C , 故仿真采用的输入温度最高设置为 550°C , 温度过低时, 会产生大量的副产物 N_2O , 因此将 NO 仿真部分的最低温度设为 250°C 。无特殊说明下, 吸附阶段输入的气体成分和气体质量流量与发动机原排放保持一致; 还原阶段除 H_2 体积分数为 0.05 外, 其余气体成分和吸附阶段保持一致。结合课题组之前对稀燃发动机 NSR 催化器控制策略(包含吸附还原的时间比例和 NSR 单次稀燃、浓燃绝对时长等)的研究结果^[16-18], 本文采用 50:10 的吸附和还原时长比, 并将吸附和还原时长定为 50 s 和 10 s。

4 仿真结果与分析

NO 主要通过反应 1 吸附在 Pt 表面形成 $\text{NO}(\text{S})$, NO 也主要通过 $\text{NO}(\text{S})$ 的逆反应生成, $\text{NO}(\text{S})$ 会通过反应 11 形成 $\text{NO}_2(\text{S})$, 也会被 Pt 表面的 $\text{H}(\text{S})$ 经反应 18 还原成 $\text{N}(\text{S})$, $\text{NO}_2(\text{S})$ 主要通过反应 23 和 BaO 结合生成 $\text{BaO}(\text{NO}_2)$, 而后被 $\text{H}(\text{S})$ 还原。

4.1 温度对 NO 吸附还原的影响

图 4 是不同温度时 NO 的体积分数随时间的变化; 图 5 是不同温度时反应 1 的反应速率随时间的变化。

如图 4 所示, 在吸附阶段, 随着温度的增加, NO 的排放量逐渐增加, 其直接原因在于温度过高使得 NO 更难吸附在 Pt 表面, 即反应 $1(\text{NO} + \text{Pt}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{S}))$ 的速率降低。

在还原阶段, 随着还原剂 H_2 的通入, NO 的排放量会有瞬间的增长, 接着再缓缓回落。这是因为 H_2 的通入, 促进了反应 $6(\text{H}_2 + 2\text{Pt}(\text{S}) \rightleftharpoons 2\text{H}(\text{S}))$ 的进行, 生成的 $\text{H}(\text{S})$ 占据了大量 Pt 位点, 从而导致 Pt 位点的减少, 减少了 NO 吸附的同时, 还会促使 $\text{NO}(\text{S})$ 从 Pt 表面解吸, 从而进一步地增加了 NO 的

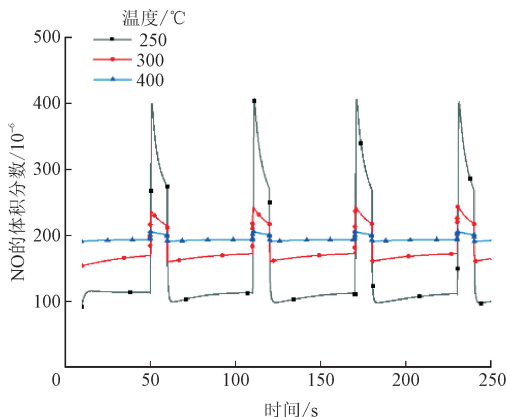
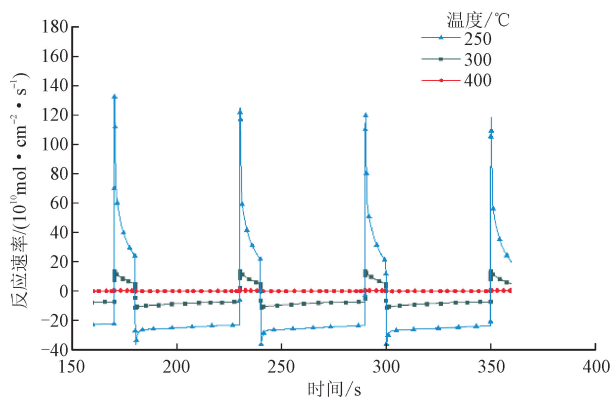
图 4 不同温度时 NO 的体积分数随时间的变化Fig. 4 Volume fraction of NO gas at different temperatures

图 5 不同温度时反应 1 的反应速率随时间的变化

Fig. 5 Relation between reaction speed and time of reaction 1 at different temperatures

输出量, 而图 5 中, 在还原阶段反应 1 的反应速率由负值变为正值, 可以证明上述 NO 排放量增加的说法。

图 4 中随着温度增加, NO 瞬间的增加量会随之降低是因为温度升高使得吸附阶段吸附的 $\text{NO}(\text{S})$ 随之减少造成的。

因此为了使吸附阶段能有较高的 NO 吸附效率, 温度不宜过高; 而为了减少还原阶段 NO 的瞬间增加量, 温度又不宜过低, 综合分析吸附阶段和还原阶段, 300°C 是一个既能保证有较高 NO 转换效率, 同时又能使得 NO 排放幅度变化不大的温度值。

4.2 还原剂含量对 NO 吸附还原的影响

图 6 是在 300°C 温度条件下, 在还原阶段分别加入体积分数为 0.040、0.045、0.050、0.060 的 H_2 时, NO 的体积分数随时间的变化。

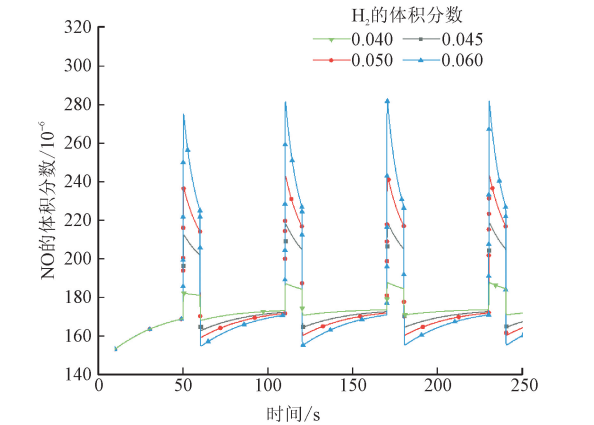


图 6 H₂ 的体积分数不同时 NO 的体积分数随时间的变化
Fig. 6 Volume fraction of NO gas under different reducing agent concentrations

由图 6 可以看出,除第一次吸附阶段外,随着还原阶段还原剂的体积分数的增加,其余吸附阶段 NO 的排放量都是逐渐减少的。这是由于随着还原剂的体积分数增加,在还原阶段对 Pt 位点上吸附的 NO(S)、NO₂(S)以及 Ba 上的硝酸盐和亚硝酸盐的还原效果越好,可以在吸附阶段更多地吸附 NO,从而减少了吸附阶段 NO 的出口体积分数;虽然较高的还原阶段还原剂含量有利于降低吸附阶段的 NO 排放,但是会导致还原阶段 NO 增多,这是由于在还原阶段,随着通入高含量的还原剂,反应 6(H₂ + 2Pt(S) ⇌ 2H(S))的反应速率变快,导致 Pt 位点更多地被 H(S)占据,从而使得 NO 更难吸附在 Pt 位点上,导致还原阶段 NO 的排放量增多。随着还原剂的体积分数的增加,这一现象加剧,从而使得催化器出口端 NO 的体积分数增加。因此,还原剂的体积分数也不宜过大以降低还原阶段 NO 的输出量。

4.3 水蒸气含量对 NO 还原的影响

考虑到氢燃料发动机整体稀燃的特性,将水蒸气的入口体积分数上限定为 30%。图 7 是 300℃、还原阶段氢气体积分数为 45×10⁻³,入口水蒸气体积分数分别为 10%、15%、20%以及 30%时,催化器出口端 NO 的体积分数随时间的变化。

根据图 7 可知,在吸附阶段,随着水蒸气的体积分数的增加,NO 的体积分数随之减少。由图 7 可以看出,水蒸气对 NO 吸附存在一定的促进作用,这主要是由于 H₂O(S)吸附后解离产生的 H(S)和 OH(S)会有利于 NO 的吸附;而在脱附还原阶段,随着水蒸气的体积分数的增加,NO 的体积分数则会降低。从整体上看,水蒸气在吸附阶段的促进作用远高于脱附阶段的抑制作用。但是水蒸气的体积分数受到发动机多种影响因素的影响(如 EGR、缸

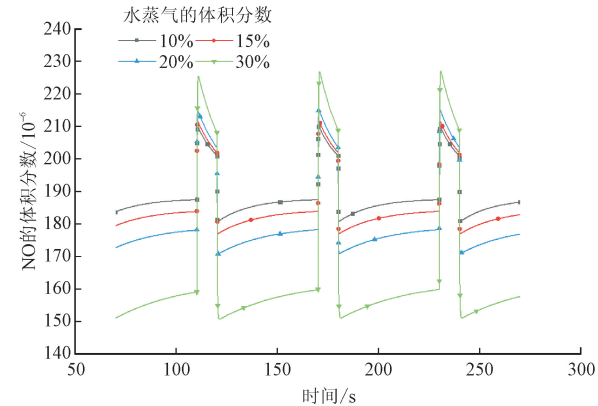


图 7 水蒸气的体积分数不同时 NO 的体积分数随时间的变化
Fig. 7 The effect of water vapor concentration on the volume fraction of NO gas

内喷水等),可以结合氢燃料发动机的稀燃特性并综合考虑发动机经济性、动力性和排放情况等决定其大小。

4.4 敏感性分析

为探求对 NO 影响较大的反应,计算了 NO 对各基元反应的化学反应敏感性系数。敏感性系数(NSC)表示基元反应对目标产物摩尔分数的影响程度,有正负之分,正值表示反应对目标产物起促进作用,负值表示抑制作用。敏感性系数计算公式为

$$S_{k,i} = \frac{k_i}{X_k^{\max}} \frac{\partial X_k}{\partial k_i}$$
 (2)

式中: S_{k,i} 为组分 k 的摩尔分数对基元反应 i 反应速率常数的敏感性系数; X_k 为反应过程中组分 k 的摩尔分数; X_k^{max} 为反应过程中组分 k 的摩尔分数的最大值。在 Chemkin 软件中,主要采用了 Li 等^[25]提出的方法,通过逆向微分公式法求解原模型问题所需要的雅可比矩阵,得出化学反应敏感性系数。

图 8 和图 9 分别是在还原阶段氢气的体积分数为 50×10⁻³、300℃和 400℃时,各反应的敏感性系数分析(仅保留敏感性系数最大的 3 个反应)。

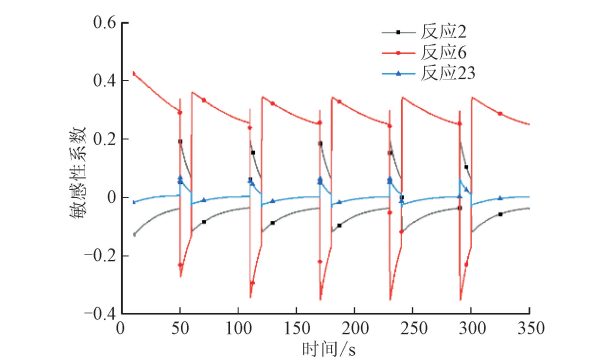


图 8 300℃时各反应的敏感性系数分析
Fig. 8 Sensitivity analysis of NO to various reactions at 300℃

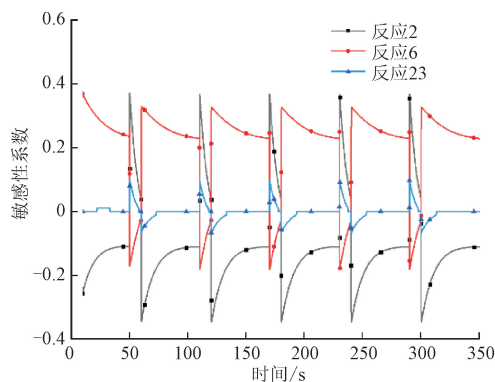


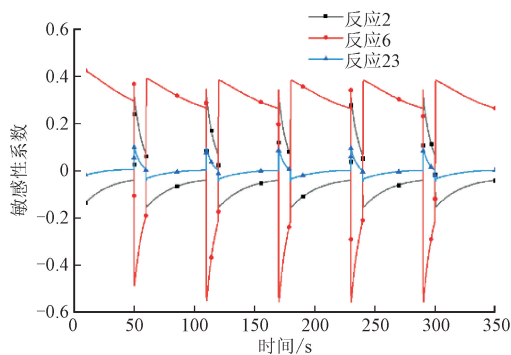
图 9 400 °C 时各反应的敏感性系数分析

Fig. 9 Sensitivity analysis of NO to various reactions at 400 °C

由图 8 可知, NO 在吸附阶段的排放量受到表 1 中反应 6 ($\text{H}_2 + 2\text{Pt}(\text{S}) \rightleftharpoons 2\text{H}(\text{S})$) 的正向影响比较大, 反应 2 ($\text{NO}_2 + \text{Pt}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{S})$) 则起到负作用, 在还原阶段完全不同, 反应 6 变为负影响, 反应 2 和反应 23 ($\text{NO}_2 + \text{BaO} \rightleftharpoons \text{BaO}(\text{NO}_2)$) 则起到正向作用。

通过对比图 8 和图 9 可以发现, 随着温度的升高, 3 个反应的敏感性系数整体上都降低, 这意味着随着温度从 300 °C 升高到 400 °C, NO 的排放量更加不容易受到表面反应的影响, 而受输入条件的影响较大。

图 10 为 300 °C 下, 还原阶段氢气的体积分数为 60×10^{-3} 时各反应的敏感性系数分析。

图 10 还原阶段氢气体积分数为 60×10^{-3} 时各反应的敏感性系数Fig. 10 Sensitivity analysis of NO to various reactions during the reduction phase with a hydrogen volume fraction of 60×10^{-3}

通过对比图 8 和图 10 可以发现, 在吸附阶段, 反应的敏感性系数基本没有变化, 这是由于在吸附阶段两者的输入条件是相同的, 而在还原阶段, 反应 6 ($\text{H}_2 + 2\text{Pt}(\text{S}) \rightleftharpoons 2\text{H}(\text{S})$) 对 NO 排放量的抑制作用

更强。这是由于随着输入的氢气体积分数增加, 反应 6 的反应速率增加, $\text{H}(\text{S})$ 的量也增加, 会占据更多的 Pt 位点, 从而降低反应 1 的速率, 进而增强了对 NO 生成的抑制作用。

如图 11 和图 12 所示, 分别是在水蒸气的体积分数为 20% 和 30% 时, 温度 300 °C、还原阶段氢气体积分数为 45×10^{-3} 条件下各反应的敏感性系数 (仅保留敏感性系数最大的 4 个反应)

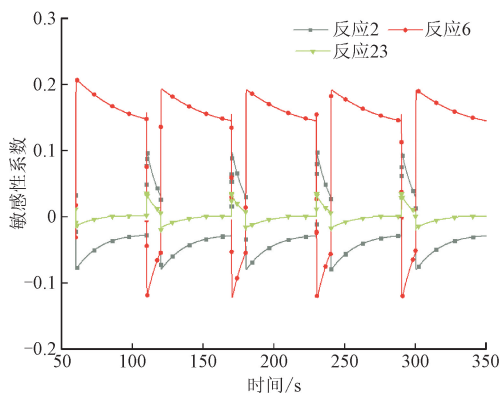
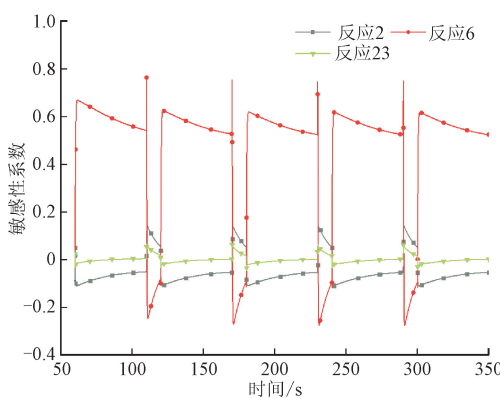


图 11 水蒸气的体积分数为 20% 时各反应敏感性系数随时间的变化

Fig. 11 Sensitivity coefficient of NO to each reaction when steam concentration is 20%

图 12 水蒸气的体积分数为 30% 时各反应敏感性系数
Fig. 12 The sensitivity coefficient of NO to each reaction when the water vapor concentration is 30%

通过对比可以发现反应 6 ($\text{H}_2 + 2\text{Pt}(\text{S}) \rightleftharpoons 2\text{H}(\text{S})$) 的敏感性系数变化最大, 在吸附阶段和还原阶段的敏感性系数都有所增加, 造成这一现象的原因是由于水蒸气体积分数的增加导致反应 12 负反应 ($\text{H}(\text{S}) + \text{OH}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S})$) 的化学速率增加, 从而增加了 Pt 表面的 $\text{H}(\text{S})$ 的量, 进而影响了反应 6 的化学速率, 使 NO 对其的敏感性增加。

对比图 8、图 9 可以发现,温度提高了 100℃,敏感性系数增加了 10 倍,而对比图 8 和图 11、图 11 和图 12 可以发现,其敏感性系数的变化远低于温度变化后敏感性系数的变化,这表明温度对反应敏感性的影响远超过还原阶段还原剂体积分数和水蒸气体积分数的影响。因此,选取适合的温度最有助于提高 NO 的还原效率。

4.5 其他影响因素

发动机当量比会对发动机的排放产生重要影响,该发动机在发动机转速为 3 000 r/min、发动机点火提前角为 25°、不同当量比时 NO 的排放如图 13 所示。

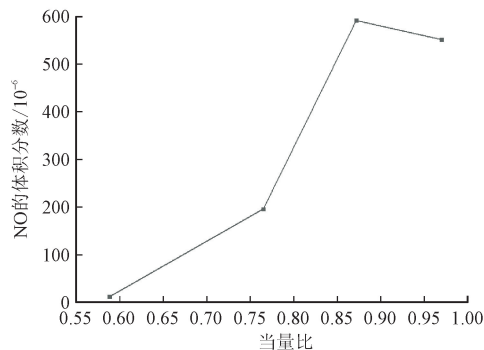


图 13 该发动机在不同当量比时 NO 的排放
Fig. 13 NO emissions under different equivalence ratios

由图 13 可以看出,随着发动机当量比的增加,NO 的排放会随之增加,这主要是氢燃料发动机缸内燃烧温度增加所致,因此应在高当量比时适当增加还原剂的体积分数和水蒸气的体积分数,并在不同当量比条件下选用合适的还原温度,以减少 NO 的排放。

5 结 论

本文基于氢燃料发动机台架实验的实际排放数据,基于反应动力学原理,建立了 NSR 催化器的反应模型,探讨了温度、还原阶段还原剂含量及水蒸气含量对 NO 排放的影响,并结合敏感性分析等手段阐述了这种影响的规律和原因,得出以下结论:

- (1)通过改变反应温度,发现温度降低有利于 NO 吸附,但却会导致还原阶段 NO 排放增加,应综合考虑吸附阶段和还原阶段来选取合适的温度以保证较高的 NO 转换效率;
- (2)通过改变还原阶段 H₂ 的体积分数,发现随着还原阶段还原剂的体积分数增加,吸附阶段 NO 的排放量会减少,但是还原阶段 NO 的排放量则会增加;

(3)通过对比不同水蒸气的体积分数的输入条件下 NO 的体积分数,得出水蒸气对 NSR 催化器催化还原 NO 有促进作用,但是水蒸气的体积分数受到发动机多种影响因素的影响(如 EGR,缸内喷水等),可以结合氢燃料发动机的稀燃特性并综合考虑发动机经济性、动力性和排放情况等决定其大小;

(4)通过改变温度、还原阶段还原剂和水蒸气的体积分数,观察各基元反应的敏感性系数变化,可以看出温度是影响 NSR 催化器 NO 还原效率的主导因素。

致谢 对北京理工大学机械与车辆学院孙柏刚教授及其研究团队提供氢燃料发动机原排数据表示由衷的感谢!

参考文献:

[1] 陈锦锋. 政策利好不断加持氢能源汽车将成为新赛道 [N]. 通信信息报, 2021-08-18(008).

[2] 段俊法, 刘福水, 孙柏刚. PFI 氢内燃机的氢-空气混合特性 [J]. 车用发动机, 2014(3): 29-32.

DUAN Junfa, LIU Fushui, SUN Baigang. Hydrogen-air mixture characteristics of PFI hydrogen internal combustion engine [J]. Vehicle Engine, 2014(3): 29-32.

[3] BAO Lingzhi, SUN Baigang, LUO Qinghe, et al. Simulation and experimental study of the NO_x reduction by unburned H₂ in TWC for a hydrogen engine [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(39): 20491-20500.

[4] LUO Qinghe, HU Jibin, SUN Baigang, et al. Experimental investigation of combustion characteristics and NO_x emission of a turbocharged hydrogen internal combustion engine [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(11): 5573-5584.

[5] 赵钦新, 王宗一, 邓世丰, 等. 氢气燃烧技术及其进展 [J]. 科学技术与工程, 2022, 22(36): 15870-15880.

ZHAO Qinxin, WANG Zongyi, DENG Shifeng, et al. Hydrogen combustion technology and progress [J]. Science Technology and Engineering, 2022, 22(36): 15870-15880.

[6] STEPIEN Z. A comprehensive overview of hydrogen-fueled internal combustion engines: achievements and future challenges [J]. Energies, 2021, 14(20): 6504.

[7] HOSSEINI S E, BUTLER B. An overview of development and challenges in hydrogen powered vehicles [J]. International Journal of Green Energy, 2020, 17(1): 13-37.

[8] YIP H L, SRNA A, YUEN A C Y, et al. A review of

- hydrogen direct injection for internal combustion engines: towards carbon-free combustion [J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(22): 4842.
- [9] VERHELST S, MAESSCHALCK P, ROMBAUT N, et al. Increasing the power output of hydrogen internal combustion engines by means of supercharging and exhaust gas recirculation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(10): 4406-4412.
- [10] 吴广权, 杜家坤, 陈泓, 等. 米勒循环汽油机燃用氢气燃烧及排放特性分析 [J/OL]. *机械科学与技术* [2023-01-14]. <https://doi.org/10.13433/j.cnki.1003-8728.20220272>.
- WU Guangquan, DU Jiakun, CHEN Hong, et al. Combustion and emission characteristics of Miller-cycle gasoline engine fueled with hydrogen [J/OL]. *Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering* [2023-01-14]. <https://doi.org/10.13433/j.cnki.1003-8728.20220272>.
- [11] HAN Lupeng, CAI Sixiang, GAO Min, et al. Selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 by using novel catalysts: state of the art and future prospects [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(19): 10916-10976.
- [12] GUI Rongrong, YAN Qinghua, XUE Tianshan, et al. The promoting/inhibiting effect of water vapor on the selective catalytic reduction of NO_x [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 439: 129665.
- [13] 施赞, 王晓祥, 李素静, 等. 柴油车 NH_3 选择性催化还原 NO_x 催化剂研究进展 [J]. *高校化学工程学报*, 2019, 33(1): 10-20.
- SHI Yun, WANG Xiaoxiang, LI Sujing, et al. Review on catalysts for NH_3 -SCR of NO_x from diesel vehicle [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2019, 33(1): 10-20.
- [14] BORCHERS M, LOTT P, DEUTSCHMANN O. Selective catalytic reduction with hydrogen for exhaust gas after-treatment of hydrogen combustion engines [J]. *Topics in Catalysis*, 2023, 66(13): 973-984.
- [15] FRIDELL E, SKOGLUNDH M, WESTERBERG B, et al. NO_x Storage in barium-containing catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 183(2): 196-209.
- [16] RICO-PÉREZ V, GARCÍA-CORTÉS J M, DE LECEA C S M, et al. NO_x reduction to N_2 with commercial fuel in a real diesel engine exhaust using a dual bed of Pt/beta zeolite and RhO_x /ceria monolith catalysts [J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 104: 557-564.
- [17] 曹曼曼, 李志军, 刘磊, 等. 不同还原剂对稀燃 NO_x 催化转化器转化效率的影响 [J]. *西安交通大学学报*, 2015, 49(1): 34-39.
- CAO Manman, LI Zhijun, LIU Lei, et al. Influence of reducing agent types on conversion efficiency of lean NO_x trap [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2015, 49(1): 34-39.
- [18] NOVA I, LIETTI L, CASTOLDI L, et al. New insights in the NO_x reduction mechanism with H_2 over Pt-Ba/ γ - Al_2O_3 lean NO_x trap catalysts under near-isothermal conditions [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 239(1): 244-254.
- [19] NOVA I, CASTOLDI L, LIETTI L, et al. NO_x adsorption study over Pt-Ba/alumina catalysts: FT-IR and pulse experiments [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 222(2): 377-388.
- [20] NOVA I, CASTOLDI L, PRINETTO F, et al. NO_x -adsorption study over Pt-Ba/alumina catalysts: FT-IR and reactivity study [J]. *Topics in Catalysis*, 2004, 30(1): 181-186.
- [21] KAWAMURA A, YANAI T, SATO Y, et al. Summary and progress of the hydrogen ICE truck development project [J]. *SAE International Journal of Commercial Vehicles*, 2009, 2(1): 110-117.
- [22] ANSYS. Ansys chemkin-pro: chemistry simulation software [EB/OL]. [2020-12-18]. <https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-chemkin-pro>.
- [23] LIU Lei, LI Zhijun, LIU Shiyu, et al. Effect of exhaust gases of exhaust gas recirculation (EGR) coupling lean-burn gasoline engine on NO_x purification of Lean NO_x trap (LNT) [J]. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2017, 87, Part B: 195-213.
- [24] 段俊法, 刘福水, 孙柏刚. 热 EGR 氢内燃机的动力性和排放 [J]. *内燃机工程*, 2016, 37(1): 21-25.
- DUAN Junfa, LIU Fushui, SUN Baigang. Performance and emissions of hydrogen internal combustion engine with hot EGR [J]. *Chinese Internal Combustion Engine Engineering*, 2016, 37(1): 21-25.
- [25] LI Shengtai, PETZOLD L. Software and algorithms for sensitivity analysis of large-scale differential algebraic systems [J]. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 2000, 125(1/2): 131-145.

(编辑 武红江)