

# 基于 GT-POWER 的 SCR 化学反应模型的标定

## GT-POWER-Based Calibration of SCR Modle

吴月 夏兴兰

(一汽解放事业本部发动机事业部前瞻技术研究院)

**摘要:**建立满足国 VI 排放法规的控制策略, 需要搭建具有一定精度的被控对象模型。基于 GT-POWER 建立了后处理 SCR 模型。利用软件的 Optimization 功能, 并通过设计合理的优化流程, 对模型的化学反应部分进行了标定与修正, 使模型具备了一定的精度, 对 SCR 模型的标定具有指导意义。

**关键词:**SCR 模型、模型标定、GT-POWER、化学反应

**Abstract:** In order to establish a control strategy to meet national VI emission regulations, it is necessary to build a controlled object model with a certain accuracy. A SCR model is established based on GT-POWER, and the chemical reaction part of the model is calibrated and corrected by using the optimization function of the software and by designing a reasonable optimization process, so that the model has a certain accuracy and has the guiding significance for the calibration of SCR model.

**Key words:** SCR model、Model Calibration、GT-POWER、Chemical reaction.

### 1. 前言

满足国VI排放法规的控制策略要求建立具有一定精度的被控对象模型, 如DOC、DPF、SCR等。被控对象模型中包括了温度模型、压降模型、化学反应模型等。

GT-POWER-ISE中提供了许多被控对象的元件, 对于软件使用者来说, 被控对象模型的搭建是一件相对容易的事情, 但是被控对象模型的标定则不然。这是因为被控对象模型中化学反应模型涉及的待标定参数较多, 且各种反应相互掺杂, 增加了标定工作的难度。

由于我们建立模型的化学反应速率都是基于阿伦尼乌兹方程建立的, 其大小不受化学反应空间大小的限制<sup>[1]</sup>, 因此, 被控对象模型的化学反应模型可先通过小样试验数据进行标定, 然后再根据台架试验结果进行微调, 达到减少模型开发时间的目的。本文通过设计合理的小样试验, 对建立的SCR 化学反应模型进行了先期标定。

### 2. SCR 模型的建立

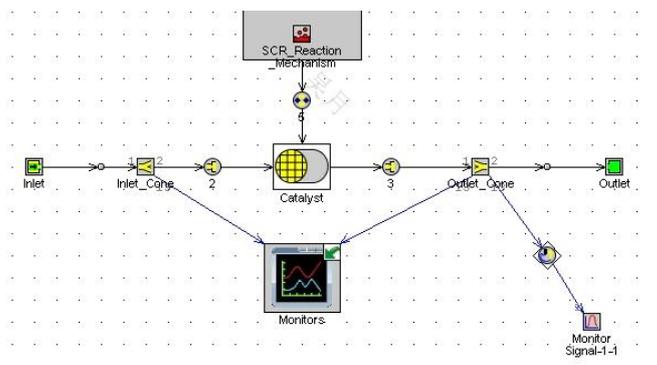


图 1 SCR 模型

图1所示为基于GT-POWER建立的SCR模型,其包含"inlet"、"inlet\_Cone"、"Catalyst"、"outlet\_Cone"、"outlet"、"SCR\_Reaction\_Mechanism"、"Monitors"等多个部件。其中,"inlet"用来定义SCR入口边界(组分、温度、压力等);"Outlet"用来输入SCR出口边界(温度、压力等);"Inlet\_Cone"、"Outlet\_Cone"用来定义SCR前、后的连接管尺寸;"Catalyst"用来定义载体小样的基本信息,如表1所示,包括载体长度、直径、孔密度、壁面厚度、密度、热传导系数、催化剂涂覆量等结构参数、热属性参数等;"SCR\_Reaction\_Mechanism"中定义了SCR中发生的化学反应组成、以及与化学反应速率大小相关的众多参数。SCR化学反应模型的标定主要是围绕"SCR\_Reaction\_Mechanism"中的设置参数开展的。

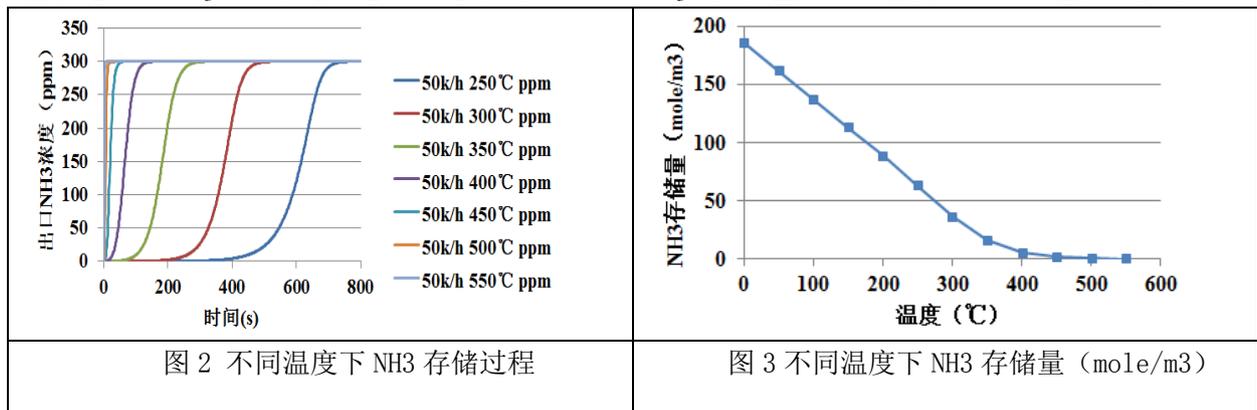
表 1 SCR 载体相关参数

参数	值	单位	参数	值	单位
载体材质	堇青石		壁面厚度	0.076	mm
载体长度	355.6	mm	载体密度	310	kg/m <sup>3</sup>
载体直径	266.7	mm	载体热传导系数	1	W/(m.K)
载体体积	19.87	L	载体比热	630	J/(kg.K)
孔密度	600	CPSI	催化剂涂覆量	7.06	g/cft

### 3. SCR 化学反应标定过程

#### 3.1 载体的最大 NH<sub>3</sub> 吸附容量 $\Omega$ 估算

国VI排放SCR控制策略中,尿素喷射是基于对NH<sub>3</sub>覆盖率 $\theta$ 的控制。NH<sub>3</sub>覆盖率 $\theta$ 定义为当前吸附态NH<sub>3</sub>占的活性位/总的有效活性位,总的有效活性位即为载体的最大NH<sub>3</sub>吸附容量 $\Omega$ 。图2所示为50k/h空速下,入口NH<sub>3</sub>浓度为300ppm时,不同温度下SCR出口的NH<sub>3</sub>浓度随时间变化。由图可以看出,由于载体内催化剂对NH<sub>3</sub>的吸附作用,刚开始通NH<sub>3</sub>时,SCR出口的NH<sub>3</sub>浓度为0ppm;随着时间的推移,载体吸附能力逐渐饱和,SCR出口NH<sub>3</sub>浓度升高,直至与入口NH<sub>3</sub>浓度平衡;且温度越高,NH<sub>3</sub>释放的越快,越早与SCR入口的NH<sub>3</sub>浓度达到平衡。以上说明不同温度下,SCR的吸附能力不同,温度越高,NH<sub>3</sub>的存储能力越小。通常载体的最大NH<sub>3</sub>吸附容量 $\Omega$ 应取温度较低时的值作为参考。



通过对图2 SCR入口、出口质量流量的差值进行积分,可以得到SCR在不同温度下的NH<sub>3</sub>存储量,如图3所示。载体的最大NH<sub>3</sub>吸附容量 $\Omega$ 可以暂取0°C时的NH<sub>3</sub>的存储量186mole/m<sup>3</sup>,作为下一步优化的基准值。

#### 3.2 吸附、解吸附反应标定

NH<sub>3</sub>在载体内部一直处于边吸附、边释放的动态过程,对吸附、解吸附反应的标定需要以SCR出口

的NH<sub>3</sub>瞬时浓度作为标定目标，由于待标定参数较多，给标定过程带来了一定难度。因此，需要先通过一个简化的方法对各个参数进行初步标定，下面将对这种方法进行介绍。

模型中定义吸附、解吸附的速率分别为：<sup>[2]</sup>

$$R_{adsor} = k_{adsor} * e^{-\frac{E_{adso}}{R} * (\frac{1}{T})} * \{NH_3\} * (1 - \theta)$$

$$R_{deso} = k_{deso} * e^{-\frac{E_{deso}}{R} * (\frac{1}{T}) * (1 - \alpha * \theta)} * \theta$$

其中， $k_{adso}$ 、 $E_{adso}$ 分别为NH<sub>3</sub>吸附反应的指前因子、活化能； $k_{deso}$ 、 $E_{deso}$ 分别为NH<sub>3</sub>解吸附反应的指前因子、活化能； $\theta$ 为NH<sub>3</sub>覆盖率（吸附态NH<sub>3</sub>占的活性位/总的有效活性位）； $\alpha$ 为解吸附反应对覆盖率的修正系数，为无量纲常数；R为通用气体常数，8.314J/mol/K；T为载体温度；{NH<sub>3</sub>}为NH<sub>3</sub>浓度。当SCR入口NH<sub>3</sub>浓度与出口一致时，载体内部即处于一种动态平衡过程，吸附速率与解吸附速率相等。因此，存在关系式：

$$R_{adsor} = R_{deso}$$

$$R_{adsor} = k_{adsor} * \{NH_3\} * (1 - \theta)$$

$$k_{adsor} * e^{-\frac{E_{adso}}{R} * (\frac{1}{T})} * \{NH_3\} * (1 - \theta) = k_{deso} * e^{-\frac{E_{deso}}{R} * (\frac{1}{T}) * (1 - \alpha * \theta)} * \theta$$

$$\frac{k_{adsor}}{k_{deso}} * \{NH_3\} * \frac{(1 - \theta)}{\theta} = e^{-\frac{E_{deso}}{R} * (\frac{1}{T}) * (1 - \alpha * \theta) + \frac{E_{adso}}{R} * (\frac{1}{T})}$$

根据实验，温度T已知，入口{NH<sub>3</sub>}已知、 $\theta$ 可以根据不同温度时NH<sub>3</sub>的存储量推算获得。以 $\frac{k_{adsor}}{k_{deso}}$ 、

$E_{adso}$ 、 $E_{deso}$ 、 $\alpha$ 、 $\Omega$ 作为标定参数，NH<sub>3</sub>吸附反应速率与解吸附反应速率误差最小作为标定目标，建立优化流程并对参数进行优化，各个参数的优化结果如表2所示。

表 2 NH<sub>3</sub> 吸附、解吸附模型标定参数优化范围及标定结果

参数	标定结果	参数	标定结果
$\frac{k_{adsor}}{k_{deso}}$	10.1	$\alpha$	0.67
$E_{adso}$	42711 J/mol	$\Omega$	180 mole/m <sup>3</sup>
$E_{deso}$	109693 J/mol		

通过以上方法，标定了 $\frac{k_{adsor}}{k_{deso}}$ ，模型真正使用的参数为 $k_{adsor}$ 、 $k_{deso}$ ，因此，还需要对 $k_{adsor}$ 参数进行标定。以不同温度下，SCR出口的NH<sub>3</sub>浓度计算值与试验值一致为目标，以 $k_{adsor}$ 、 $E_{adso}$ 、 $E_{deso}$ 、 $\alpha$ 、 $\Omega$ 、 $k_{deso}$ 为标定参数（表2给出了初始值）进行标定，标定结果如图4所示。

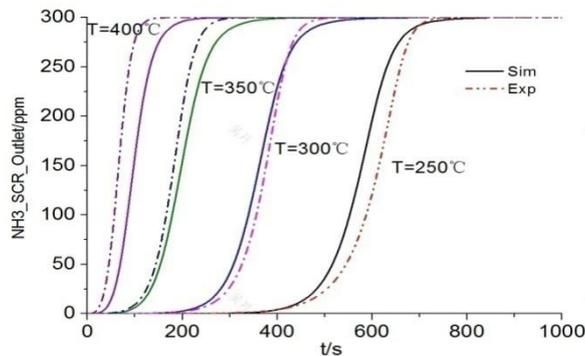


图 4 不同温度下 NH<sub>3</sub> 吸附过程标定

### 3.3 NH<sub>3</sub> 氧化反应标定

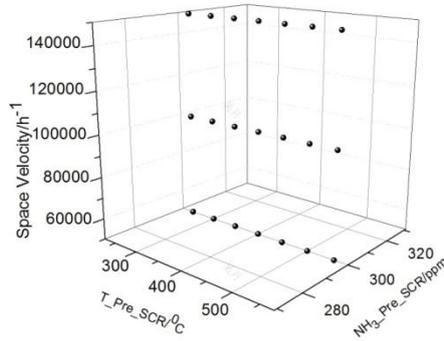


图 5 工况选择 (NH<sub>3</sub> 氧化)

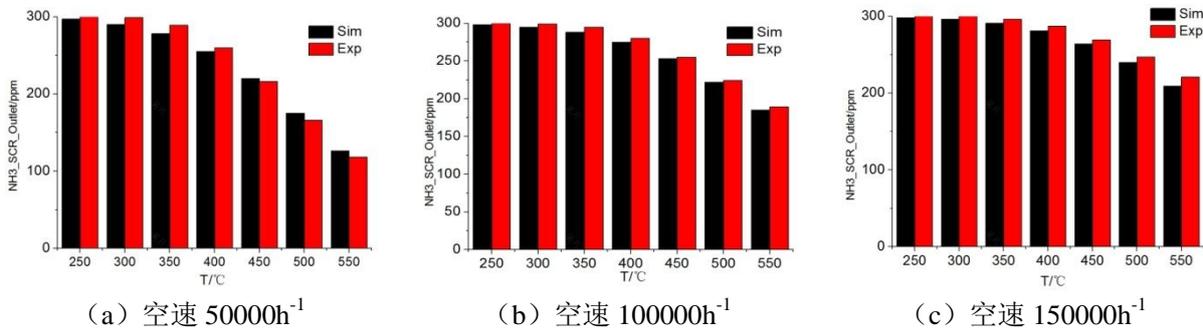
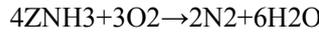


图 6 标定结果 (NH<sub>3</sub> 氧化)

由于在做NO<sub>x</sub>转换试验时，一般会伴有NH<sub>3</sub>氧化反应发生。因此，在对NO<sub>x</sub>转换方程标定前需要对NH<sub>3</sub>氧化反应方程进行标定。设计标定工况应考虑不同空速、温度、以及浓度范围，如图5所示。模型中NH<sub>3</sub>氧化方程为



其速率大小可以表示成： $R_{oxn} = k_{oxn} * e^{-\frac{E_{oxn}}{R} * (\frac{1}{T})} * \{NH_3\}\{O_2\}$

以指前因子 $k_{oxn2}$ 、活化能 $E_{oxn2}$ 为待标定参数，SCR出口NH<sub>3</sub>浓度计算值与试验值差值最小为标定目标，对NH<sub>3</sub>氧化方程进行标定。标定后的NH<sub>3</sub>反应的指前因子 $k_{oxn2}$ 、活化能 $E_{oxn2}$ 分别为850、63800J/mol，不同空速、温度下SCR出口NH<sub>3</sub>浓度计算偏差为2.5%，如图6所示。

### 3.4 NO<sub>x</sub> 转化饱和参数标定 (标准反应)

SCR 内部的 NO<sub>x</sub> 转化反应分为快速反应、慢速反应以及标准反应。其中 NH<sub>3</sub> 与 NO 发生的反应称为标准反应。有关于标准反应的研究表明，随着 NH<sub>3</sub> 喷射量的增多，NO 转化效率增加，当转化效率增加到一定程度时，无论 NH<sub>3</sub> 喷射量增加多少，NO 转化效率不再增加。为描述这种现象，需要引入临界覆盖率 $\theta_{NH_3}^*$ 对 SCR 内部的标准反应速率进行修正，修正的标准反应速率为：

$$R_{std} = k_{std} * e^{\frac{E_{std}}{R} * (-\frac{1}{T})} * \theta_{NH_3}^* * \left(1 - e^{-\frac{\theta_{NH_3}}{\theta_{NH_3}^*}}\right) * \{NO\}$$

其中， $k_{std}$ 为标准 SCR 反应的指前因子， $E_{std}$ 为标准 SCR 反应的活化能， $\theta_{NH_3}^*$ 为 NH<sub>3</sub> 临界覆盖率， $\theta_{NH_3}$ 为 NH<sub>3</sub> 覆盖率。

为了研究修正项对反应速率的影响，计算了不同 $\theta_{NH_3}$ 、 $\theta_{NH_3}^*$ 时修正项 $\theta_{NH_3}^* \left(1 - e^{-\frac{\theta_{NH_3}}{\theta_{NH_3}^*}}\right)$ 的变化规律，如图7所示。由图可以看出， $\theta_{NH_3}^*$ 影响 $\theta_{NH_3}^* \left(1 - e^{-\frac{\theta_{NH_3}}{\theta_{NH_3}^*}}\right)$ 达到平衡的点， $\theta_{NH_3}^*$ 越大，达到平衡的 $\theta_{NH_3}$ 越大。此处平衡指的是 $\theta_{NH_3}^* \left(1 - e^{-\frac{\theta_{NH_3}}{\theta_{NH_3}^*}}\right)$ 等于 $95\% \cdot \max\left(\theta_{NH_3}^* \left(1 - e^{-\frac{\theta_{NH_3}}{\theta_{NH_3}^*}}\right)\right)$ 。通过计算，不同平衡点 $\theta_{NH_3}$ 对应的 $\theta_{NH_3}^*$ 如图8所示， $\theta_{NH_3}^* \approx 0.3439 \cdot \theta_{NH_3} - 7 \cdot 10^{-5}$

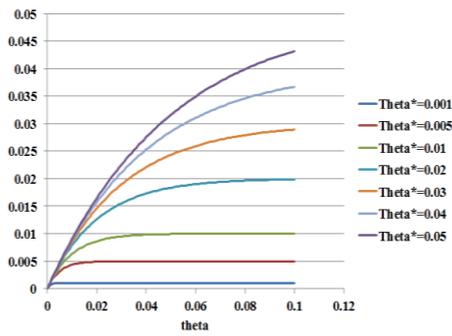


图 7  $\theta_{NH_3}^* \left(1 - e^{-\frac{\theta_{NH_3}}{\theta_{NH_3}^*}}\right)$ 随 $\theta_{NH_3}$ 的变化曲线

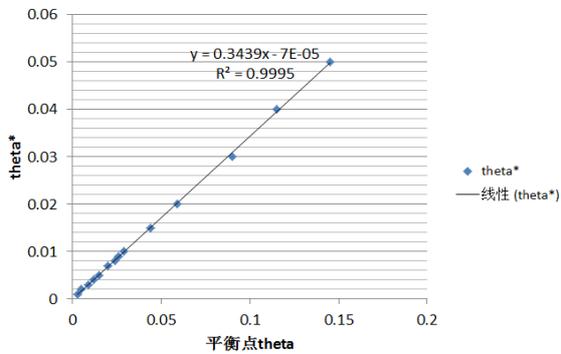


图 8  $\theta^*$ 与 $\theta$ 的线性拟合

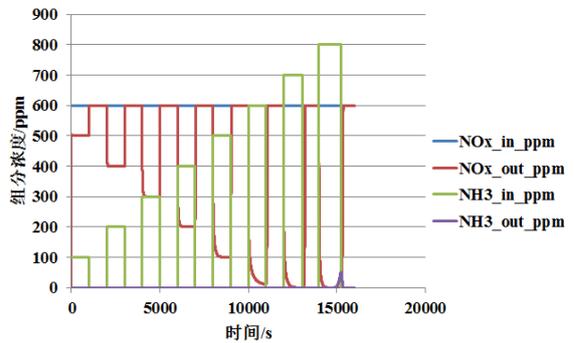


图 9 NO<sub>x</sub> 饱和和试验数据

试验获得的NO<sub>x</sub>转化饱和和相关实验数据如下，SCR空速为22000 1/h，载体温度为280℃，入口NO<sub>x</sub>浓度为600ppm，入口NH<sub>3</sub>浓度由100ppm依次增加，直至SCR的NO<sub>x</sub>转化效率不再升高，如图9所示。

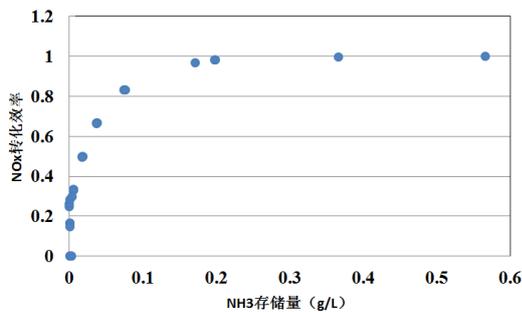


图 10 NO<sub>x</sub> 转化效率与 NH<sub>3</sub> 存储量的关系

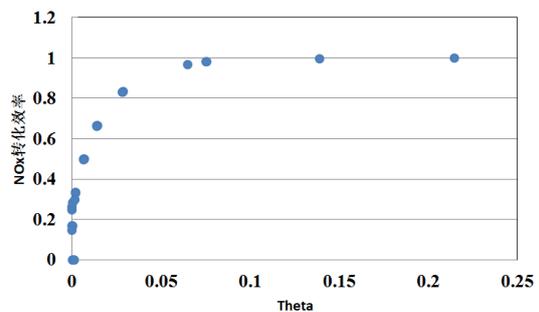
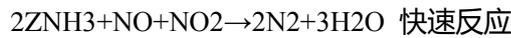
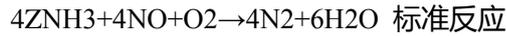


图 11 Theta 与 NO<sub>x</sub> 转化效率关系

根据SCR入口和出口的NO<sub>x</sub>浓度、NH<sub>3</sub>浓度，可以得到NH<sub>3</sub>存储量与NO<sub>x</sub>转化效率的关系，如图10所示，继而获得θ<sub>NH<sub>3</sub></sub>与NO<sub>x</sub>转化效率的关系如图11所示。由图11可知，平衡点θ<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 0.065，则θ<sub>NH<sub>3</sub></sub>\* ≈ 0.3439 \* θ<sub>NH<sub>3</sub></sub> - 7 \* 10<sup>-5</sup> = 0.0223。

### 3.5 NO<sub>x</sub> 转化模型标定

SCR 中 NO<sub>x</sub> 转化反应包含三个组成部分：



其化学反应速率分别可以表示成：

$$R_{stand} = k_{stand} * e^{\frac{E_{stand}}{R} * (\frac{1}{T})} * \theta_{NH_3}^* * \left(1 - e^{-\frac{\theta_{NH_3}}{\theta_{NH_3}^*}}\right) * \{\text{NO}\} * \theta$$

$$R_{fast} = k_{fast} * e^{-\frac{E_{fast}}{R} * (\frac{1}{T})} * \{\text{NO}\} * \{\text{NO}_2\}$$

$$R_{slow} = k_{slow} * e^{-\frac{E_{slow}}{R} * (\frac{1}{T})} * \{\text{NO}_2\}$$

且需要满足：R<sub>fast</sub> > R<sub>stand</sub> > R<sub>slow</sub>。首先标定标准反应，设定k<sub>fast</sub> = k<sub>slow</sub> = E<sub>fast</sub> = E<sub>slow</sub> = 0；然后依次标定快速 SCR 反应（设定k<sub>slow</sub> = E<sub>slow</sub> = 0）、慢速反应。

#### 1) 标准反应

影响化学反应速率的主要因素包括浓度、温度、空速等，因此标定工况的选取应该要考虑不同温度、空速、浓度。图12为标准反应标定选取的21个工况。

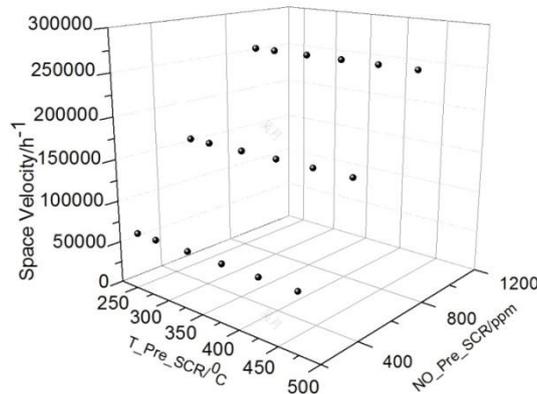


图 12 标定工况选取（标准反应）

标准反应以指前因子K<sub>stand</sub>、活化能E<sub>stand</sub>为标定参数，不同工况下的NO转化效率试验值与计算值的算术平方根最小为标定目标。在GT-POWER中将该算术平方根定义为RLT变量，利用Optimization功能即可进行多工况优化，优化参数变化如图13所示。

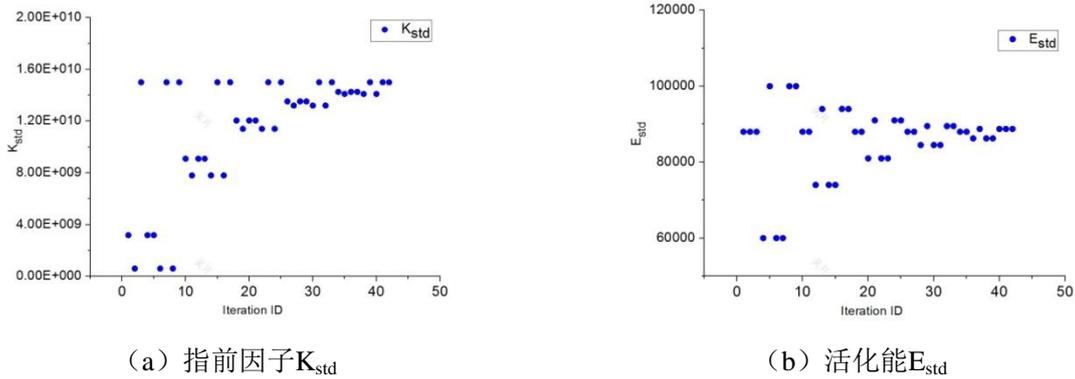


图13 标准反应参数优化迭代过程

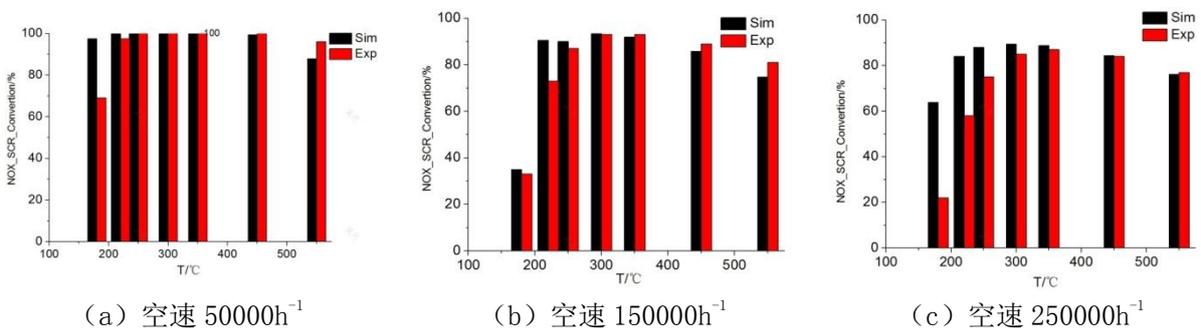


图14 标定结果（标准反应未修正）

标定后的标准SCR反应的指前因子、活化能分别为 $1.4e10$ 、 $88750 \text{ J/mol}$ 。图14给出了标定后NO转换效率的计算值与试验值对比。由图可以看出，不同空速下均出现了低温（ $<300^\circ\text{C}$ ）时，计算值与试验值偏差较大的情况。

针对该现象，提出对指前因子进行修正，修正系数的大小 $Fac(T)$ 由入口温度 $T$ 决定，修正系数 $Fac(T)$ 可以写成：

$$Fac(T) = \begin{cases} 0 & T < T_{std}^{start} \\ \frac{T - T_{std}^{start}}{T_{std}^{full} - T_{std}^{start}} & T_{std}^{start} \leq T \leq T_{std}^{full} \\ 1 & T > T_{std}^{full} \end{cases}$$

通过标定，标准反应方程的 $T_{std}^{start}$ 、 $T_{std}^{full}$ 分别为 $160^\circ\text{C}$ 、 $320^\circ\text{C}$ 。修正后，低温下计算值的精度得到了明显改善，如图15所示。

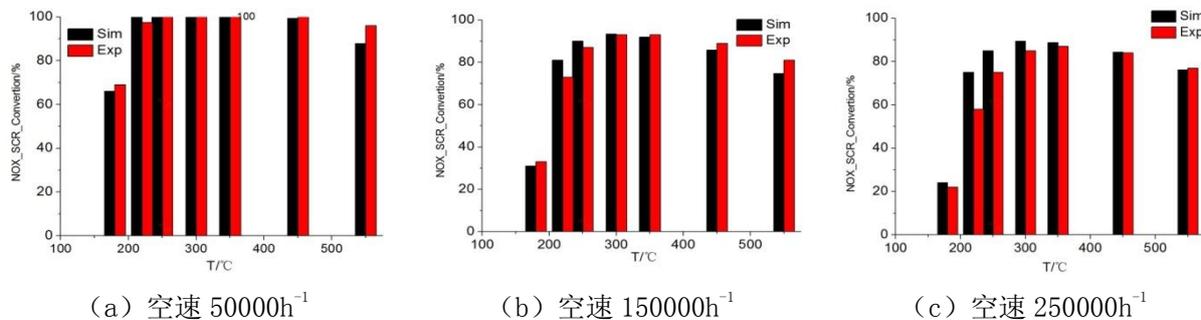


图 15 标定结果（标准反应修正后）

## 2) 快速反应

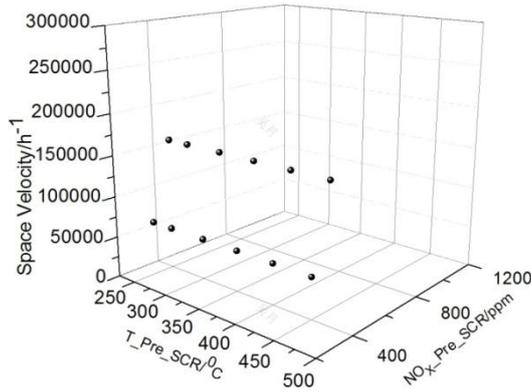


图 16 标定工况选取（快速反应）

快速反应标定选定工况温度范围为180℃~500℃，SCR前NO<sub>x</sub>浓度为500ppm、1000ppm，NO<sub>2</sub>:NO=1:1，如图16所示。

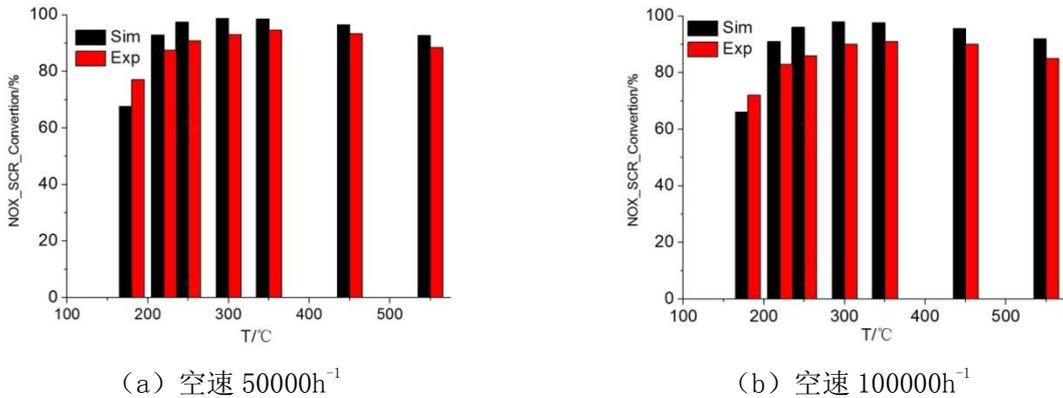


图 17 标定结果（快速反应）

快速反应以指前因子  $K_{fast}$ 、活化能  $E_{fast}$  为标定参数，不同工况下的 NO<sub>x</sub> 转化效率试验值与计算值差值最小为标定目标。优化后的快速反应指前因子取  $1.227E10$ ，活化能取  $72100 \text{ J/mol}$ ，在所计算工况下，NO<sub>x</sub> 转化效率计算值与试验值最大相差 9%，如图 17 所示。

### 3) 慢速反应

慢速反应标定选定工况温度范围为180℃~300℃，NO<sub>2</sub>:NO=3、4、5，空速变化范围50000~150000h<sup>-1</sup>，如图18所示。

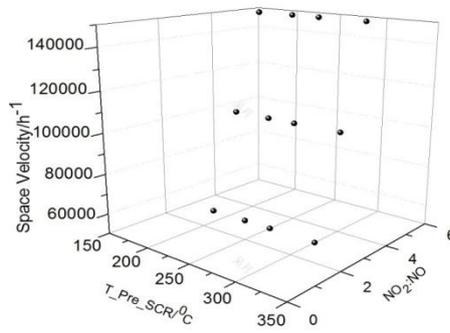


图 18 标定工况选取（慢速反应）

慢速反应以指前因子  $K_{slw}$ 、活化能  $E_{slw}$  为标定参数，不同工况下的 NO<sub>x</sub> 转化效率试验值与计算值差值最小为标定目标。标定后的慢速SCR反应的指前因子、活化能分别为  $4.24e5$ 、 $58300 \text{ J/mol}$ ，NO<sub>x</sub> 转化效率与试验的平均误差为5.7%，如图19所示。

至此，已经初步确定了各个反应的参数。由于对快速反应进行标定时，没有考虑慢速反应，因此，还需要加入慢反应方程，对快速反应进行二次标定。如有需要，依此循环。

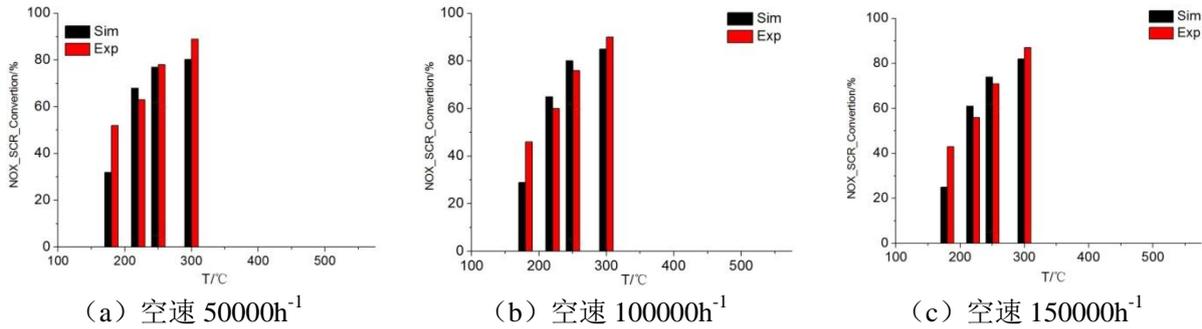


图 19 标定结果（慢速反应）

最终确定的各反应参数及其如表3所示。

	参数	值	参数	值
吸附反应	$K_{adsor}$	4.5	$E_{adsor}$	0J/mol
	$\Omega$	200		
解吸附反应	$K_{deso}$	850	$E_{deso}$	73500J/mol
	$\alpha$	0.17		
氧化反应	$k_{oxn2}$	850	$E_{oxn2}$	63800J/mol
标准反应	$K_{std}$	3.18E9	$E_{std}$	88000 J/mol
	$\theta_{NH_3}^*$	0.3	$T_{std}^{start}$	160°C
	$T_{std}^{full}$	320°C		
快速反应	$K_{fast}$	1.227E10	$E_{fast}$	72100 J/mol
慢速反应	$K_{slw}$	4.24E5	$E_{slw}$	58300 J/mol

#### 4. 总结

本文详细介绍了利用 GT-POWER 软件对 SCR 化学反应模型进行标定的流程。通过标定，使得在设计的稳态工况下，NO<sub>x</sub> 转化效率计算最大误差控制在了 10% 以内。由于模型的标定都是基于小样试验数据完成，其控制精度还有待利用台架数据进行进一步验证和提高。

#### 5 参考文献

- [1]赵航 王务林 车用柴油机后处理技术[M] 北京：中国科学技术出版社，2010.
- [2]Vesna Tomasic. Application of the monoliths in DeNO<sub>x</sub> Catalysis[J].Catalysis today,2007,119:106-113.