

柴油机后处理系统材料腐蚀对催化剂性能的影响

李俊普^{1,2}, 陈宁^{1,2}, 刘伟达^{1,2}, 杨起^{1,2}

1. 内燃机可靠性国家重点实验室, 山东 潍坊 261061;

2. 潍柴动力空气净化科技有限公司, 山东 潍坊 261061

摘要:研究后处理系统材料腐蚀对催化剂性能的影响。以 NO_x 转化效率为评价指标,通过对问题后处理系统样件进行台架性能复测、催化剂小样测试分析、电镜扫描和 X 射线能谱分析等,分析后处理系统材料腐蚀对催化剂性能的影响规律,并通过不锈钢材料性能分析和台架耐腐蚀测试进行材料优选。分析结果表明:沿气体流动方向的第一段 A-SCR 催化剂进气端和出气端 NO_x 转化效率不一致,催化剂进气端面被铁蚀导致催化剂 NO_x 转化效率下降;第二段 B-SCR 和第三段 C-SCR/ASC 催化剂 NO_x 转化效率和新鲜态样件性能差异很小。电镜扫描和 X 射线能谱分析结果表明:在第一段 A-SCR 催化剂进气端面发现有 Fe、Ni 等元素存在,锈蚀是催化剂 NO_x 转化效率下降的主要因素。不锈钢材料性能分析和台架耐腐测试验证结果表明,SUS444 不锈钢抗腐蚀性能较好,满足关键零部件的使用要求。

关键词:后处理系统;材料腐蚀;催化剂; NO_x 转化效率;台架测试

中图分类号:TK425

文献标志码:A

文章编号:1673-6397(2022)04-0035-06

引用格式:李俊普,陈宁,刘伟达,等. 柴油机后处理材料腐蚀对催化剂性能的影响[J]. 内燃机与动力装置, 2022,39(4):35-40.

LI Junpu, CHEN Ning, LIU Weida, et al. Influence of corrosion of diesel aftertreatment materials on catalyst performance[J]. Internal Combustion Engine & Powerplant, 2022,39(4):35-40.

0 引言

为满足国六排放标准的要求,柴油机后处理系统普遍采用氧化催化器(diesel oxidation catalyst, DOC)-颗粒捕集器(diesel particulate filter, DPF)-选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)复合技术路线^[1]。SCR 系统的工作原理是喷射到排气管的尿素溶液在高温条件下分解形成氨气,借助催化剂的作用,将尾气中的氮氧化物(NO_x)还原成 N_2 和 H_2O ,以满足柴油机国六对 NO_x 排放要求。SCR 系统的工作环境较为复杂,不仅受到高温尾气的热循环疲劳作用,还受到尿素分解产物的腐蚀作用,因此对后处理系统材料的选择较为严苛。

SCR 系统材料腐蚀主要是高温氧化和渗氮导致的晶间腐蚀和晶内腐蚀,高温氧化为主因,热疲劳加剧材料的腐蚀进程,导致材料氧化层脱落^[2-3]。对商用车 SCR 系统材料腐蚀的研究主要集中在不同材料的抗腐蚀性能对比,以及合金元素的含量对不锈钢腐蚀性能的影响等^[4-6];有关后处理系统不锈钢材料的腐蚀特性对催化剂性能影响的研究较少。

本文中以催化剂 NO_x 转化效率为评价指标,通过对问题 SCR 样件进行台架性能复测、催化剂小样测试分析、现象机理分析(phenomena mechanism analysis, PMA),研究后处理系统材料腐蚀对催化剂性能的影响,为后处理总成关键零部件的材料选择提供试验依据,为解决此类问题提供思路和方法。

收稿日期:2022-03-16

基金项目:山东省重点研发计划项目(2015GSF117022)

第一作者简介:李俊普(1988—),男,山东寿光人,工程师,主要研究方向为内燃机后处理系统设计, E-mail: lijunp@weichai.com。

1 试验方法

1.1 试验目的及流程

为研究后处理系统零部件腐蚀对催化剂转化效率的影响,设计试验方案,试验流程如图1所示。测试样件为市场检查发现 NO_x 转化效率低下的后处理封装总成和相应新鲜态的载体催化剂,对两者的 NO_x 转化效率进行对比。

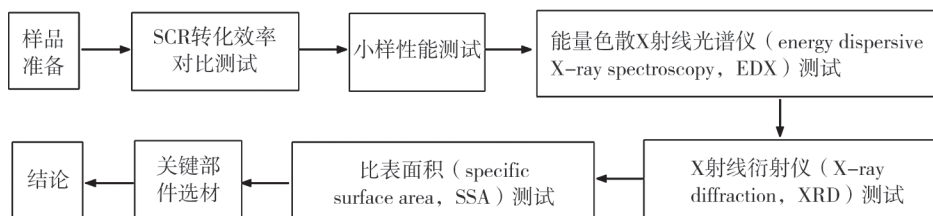


图1 后处理系统材料腐蚀对催化剂性能影响试验流程

1.2 试验设备及方法

试验设备主要由某重型13 L发动机(与市场返回件的整车相匹配)、AVL测功机、Horiba气体分析仪、连接管路等台架设备组成,测试台架布置图如图2所示。

对样件进行拆解分析,取SCR不同位置的载体催化剂进行小样测试分析,小样测试所涉及仪器设备主要包括配气设备、反应容器和气体分析仪。通过扫描电镜观察催化剂表面形貌,采用EDX进行元素成分分析,通过XRD进行催化剂结构完整性分析,通过特征分析对问题件催化剂进行SSA测试。

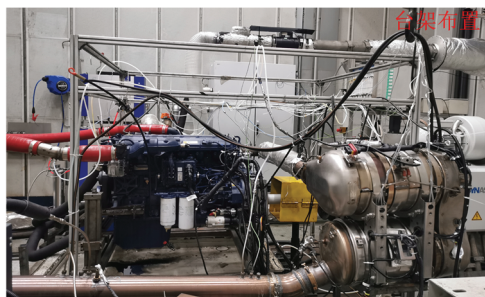


图2 测试台架布置

2 试验结果分析

市场SCR返回件与新鲜态样件 NO_x 转换效率对比如图3所示。由图3可知:与新鲜态样件相比,返回件在高温区的 NO_x 单点转化效率下降明显,在低温区2种试验样件的转化效率相差不明显。对返回件进行拆解,发现后处理系统的混合器及混合腔内表面呈现明显的红棕色,且后处理系统表面有红棕色粉末,与其本身材料——SUS441不锈钢的正常性状表现不符,如图4所示。

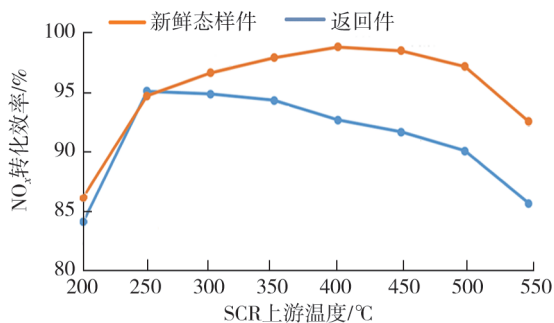


图3 返回件与新鲜件 NO_x 转化效率对比



图4 返回件混合器局部状态

为了确定SCR返回件 NO_x 转化效率下降的原因,对SCR催化剂进行小件测试分析,研究在无气体流动均匀性等外在因素干扰条件下催化剂性能的变化情况,以及返回件和新鲜态样件的性能变化;进行

PMA 分析,研究催化剂表面元素分布情况以及经过高温是否过度老化。

2.1 催化剂小样测试分析

3 片返回件的 SCR 催化剂小样从进气端到出气端依次为 A-SCR、B-SCR、C-SCR/ASC,其封装布置如图 5 所示。对 3 片 SCR 催化剂简易封装,进行小样测试,测试边界条件为:发动机空速为 $40\ 000\ \text{h}^{-1}$;氨氮体积比为 1.1;温度为 180、200、300、400、450 $^{\circ}\text{C}$ 。前 2 片 SCR 小样与新鲜态样件 NO_x 转化效率对比如图 6 所示。

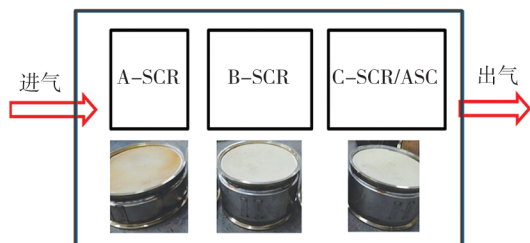


图 5 SCR 载体小样布置示意图

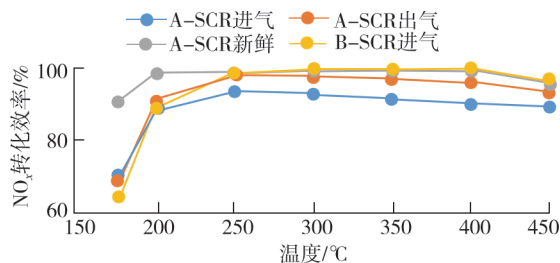


图 6 前 2 片 SCR 小样与新鲜态样件 NO_x 转化效率对比

由图 6 可知:A-SCR 催化剂进气端面 and 排气端面 NO_x 转化效率不一致;A-SCR、B-SCR 催化剂在低温区的 NO_x 转化效率与新鲜态样件差异明显,转化效率下降至 70%;B-SCR 催化剂在高温区的 NO_x 转化效率与新鲜态样件接近。

对 B-SCR、C-SCR/ASC 催化剂进行台架性能测试,边界条件为:发动机空速为 $40\ 000\ \text{h}^{-1}$;氨氮体积比分别为 0.9、1.1、1.3;温度为 200、300、450 $^{\circ}\text{C}$ 。B-SCR 催化剂、C-SCR/ASC 催化剂与新鲜态样件的 NO_x 转化效率对比如表 1 所示。

表 1 不同氨氮比和温度下不同催化剂 NO_x 转化效率对比

催化剂	氨氮体积比为 0.9 的转化效率			氨氮体积比为 1.1 的转化效率			氨氮体积比为 1.3 的转化效率		
	200 $^{\circ}\text{C}$	300 $^{\circ}\text{C}$	450 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$	300 $^{\circ}\text{C}$	450 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$	300 $^{\circ}\text{C}$	450 $^{\circ}\text{C}$
B-SCR	73.6	85.4	87.9	84.7	99.9	99.6	91.1	100.0	99.9
B-SCR 新鲜	73.9	88.1	90.9	87.5	100.0	99.9	95.6	100.0	99.9
C-SCR/ASC	80.2	84.8	88.2	89.9	99.3	95.7	94.3	98.5	94.4
C-SCR/ASC 新鲜	73.0	84.4	82.4	85.0	96.1	91.4	93.9	99.8	90.8

由表 1 可知:与新鲜态样件相比,B-SCR 催化剂 NO_x 转化效率下降不明显,200 $^{\circ}\text{C}$ 时的降幅小于 5%,属于催化剂的正常老化;C-SCR/ASC 催化剂和新鲜态催化剂的 NO_x 转化效率基本相同,新鲜态催化剂的转化效率略低,其原因为新鲜态催化剂的贵金属未经老化,氧化能力较强。

2.2 PMA 测试分析

通过催化剂小样测试分析及台架测试,确定导致 NO_x 转化效率下降的原因为第一片 A-SCR 催化剂受到污染,且催化剂进气面的污染程度大于出气面。通过扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 和 EDX 测试进一步确定 A-SCR 催化剂表面的污染物成分,通过 XRD/SSA 测试分析研究沸石晶型结构是否被破坏。

2.2.1 SEM-EDX 测试及分析

为了进一步确定 A-SCR 催化剂进气端面红色污染物的成分,在催化剂上提取 2 个测试标本,记为标本 1、2,提取位置如图 7 所示。

在标本 1、2 上均选择 3 个观测点,置于放大 250 倍的显微镜下,对每个标本的 3 个观测点进行 SEM-EDX 元素分析,标本 1、2 的 3 个观测点如图 8 所示。标本 1、2 的 SEM-EDX 的主要元素质量分数如表 2、3 所示。

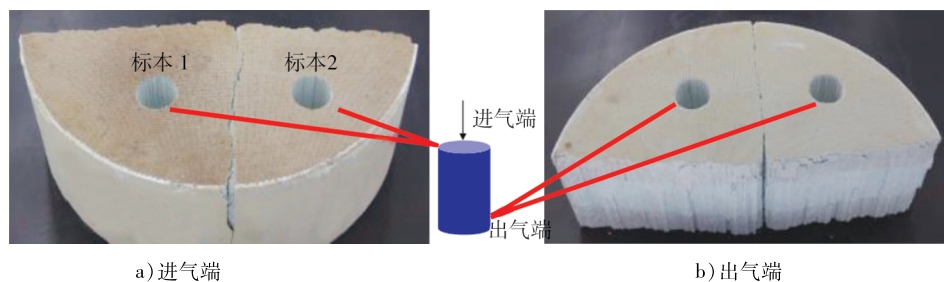


图7 A-SCR 催化剂 PMA 分析标本提取位置

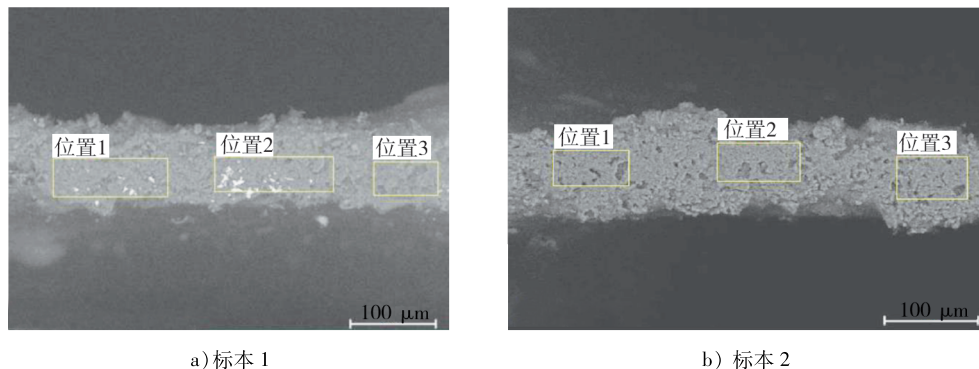


图8 标本 1、2 的观测点分布

表2 标本 1 的 SEM-EDX 主要元素分析结果

										%
$w(\text{O})$	$w(\text{Mg})$	$w(\text{Al})$	$w(\text{Si})$	$w(\text{S})$	$w(\text{K})$	$w(\text{Ca})$	$w(\text{Ti})$	$w(\text{Fe})$	$w(\text{Ni})$	$w(\text{Cu})$
40.49	8.35	22.36	22.76	0.28	0.18	0.22	0.30	1.08	3.32	0.66

表3 标本 2 的 SEM-EDX 主要元素分析结果

										%
$w(\text{O})$	$w(\text{Mg})$	$w(\text{Al})$	$w(\text{Si})$	$w(\text{Ca})$	$w(\text{Ti})$	$w(\text{Fe})$	$w(\text{Ni})$	$w(\text{Cu})$		
41.25	8.28	20.78	24.21	0.20	0.42	0.88	3.32	0.66		

由表 2、3 可知,在 A-SCR 催化剂进气端面上有 Fe 元素存在,结合后处理器的腐蚀状态及污染物的颜色性状,可以判断 A-SCR 催化剂进气端面的红棕色污染物为铁锈。

2.2.2 XRD/SSA 测试及分析

对 A-SCR 催化剂进行 XRD 分析,结果同样显示催化剂无结构性破坏,沸石结构正常。

对 A-SCR 催化剂进行 SSA 测试,判断其 NO_x 转化效率下降是否由高温导致。经测试,A-SCR 催化剂的进气端、出气端、新鲜态催化剂的比表面积分别为 514.6 、 514.0 、 $558.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。A-SCR 催化剂的比表面积从 $558 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降到 $514 \text{ m}^2/\text{g}$,属于正常的催化剂老化,并没有明显的高温劣化。

通过 XRD 及 SSA 分析,可排除催化剂高温劣化因素,确定导致催化剂 NO_x 转化效率下降的主要原因是锈蚀。

3 零部件抗腐蚀材料选择与验证

后处理系统的工作环境复杂,多重因素共同作用导致热端不锈钢材料被腐蚀。铁素体不锈钢在高温高氮环境下,表面保护膜被破坏导致发生渗氮效应,氮原子由外向内扩散导致不锈钢基体氮化,碳、氮原子在晶界处与铬结合,靠近晶界的铬原子被大量消耗,晶界周围出现“贫铬区”,从而发生晶间腐蚀^[7-9]。汽车尾气的循环加热导致铁素体不锈钢受到热疲劳作用,加剧了材料的氧化过程,使得表面氧化膜逐渐开裂脱落,进一步加剧氮原子的渗入和尿素分解产物对不锈钢基体的腐蚀。

3.1 不锈钢材料选型

为选择合适的后处理材料,在满足性能要求的同时降低材料成本,对 SUS439、SUS304、SUS441、SUS444 共 4 种不同牌号的不锈钢进行对比选型,不同牌号不锈钢主要成分质量分数如表 4 所示。

表 4 不同牌号不锈钢主要成分质量分数

材料	$w(\text{C})$	$w(\text{Si})$	$w(\text{Mn})$	$w(\text{P})$	$w(\text{S})$	$w(\text{Cr})$	$w(\text{Ni})$	$w(\text{Mo})$	$w(\text{Nb})$	$w(\text{Ti})$	$w(\text{Cu})$	$w(\text{N})$
SUS304	0.048	0.38	0.83	0.035	0.007	18.00	8.16					0.050
SUS439	0.009	0.43	0.09	0.016	0.003	17.65			0.18	0.21		
SUS441	0.009	0.39	0.39	0.030	0.002	17.96	0.20		0.24	0.12		0.009
SUS444	0.007	0.32	1.46	0.003	0.002	18.49	0.12	2.00	0.63		0.19	0.010

在室温、350 ℃、450 ℃、550 ℃ 的条件下,分别对 4 种不锈钢材料进行力学性能测试,结果如表 5 所示。由表 5 可知:4 种不锈钢材料的屈服强度和抗拉强度随温度升高不断降低;常温条件下 SUS304 不锈钢的屈服强度和抗拉强度最高;当温度高于 450 ℃ 时,SUS444 不锈钢的性能最好。

表 5 不同温度下 4 种不锈钢材料力学性能测试结果

材料	屈服强度/MPa				抗拉强度/MPa			
	室温	350 ℃	450 ℃	550 ℃	室温	350 ℃	450 ℃	550 ℃
SUS304	368	182	173	160	725	466	173	160
SUS439	297	199	190	174	478	411	375	313
SUS441	284	230	211	189	457	383	358	323
SUS444	310	268	261	227	485	428	403	360

3.2 不锈钢材料耐腐测试

为降低 NO_x 排放,需在尾气中喷入尿素,尿素在高温潮湿的环境中发生一系列化学反应,生成 NH_3 、 HNO 和 CO_2 等产物,甚至部分未分解的尿素微粒都会进入尾气,这些物质进一步加速不锈钢在尾气中的氧化过程。在后处理系统工作过程中,氧化反应和材料腐蚀同时进行,不锈钢材料腐蚀后经高温尾气加热会形成碎屑,堵在催化剂表面从而降低催化剂转化效率。氧化过程中,在不锈钢表面会形成小的腐蚀坑,腐蚀坑表面形成新的氧化膜,但在高温环境中尿素反应生成的 NH_3 可增强腐蚀能力,腐蚀程度也会增大^[10]。

为了研究不同牌号不锈钢材料在高温、碱性环境下的耐腐蚀能力,在排气温度高于 550 ℃,尿素喷射量为 5~6 L/h 的条件下,对 SUS439、SUS441、SUS444 3 种不锈钢材料(不考虑价格最高的 SUS304)进行持续 165 h 的台架耐腐蚀测试。测试结果表明:只有 SUS444 不锈钢未出现任何腐蚀现象,性能良好,可满足关键零部件的使用要求,如图 9 所示。



图 9 SUS444 耐腐蚀测试结果

4 结论

1) A-SCR 催化剂进气端面 and 排气端面 NO_x 转化效率不一致,进气端面被铁锈污染导致转化效率下降;B-SCR 催化剂 NO_x 转化效率和新鲜态样件相比差异不大。

2) 第二片 B-SCR 催化剂未见异常性能劣化,200 ℃ 时 NO_x 转化效率降幅小于 5%,属正常老化现象;第三片 C-SCR/ASC 与新鲜件性能基本保持一致,新鲜件的性能略低,原因是新鲜件的贵金属部分未经

老化,氧化能力比较强。

3) 电镜扫描和 X 射线能谱分析显示,在 A-SCR 催化剂进气端面上有 Fe 元素存在。通过 SSA 及 XRD 分析,确定锈蚀是导致催化剂 NO_x 转化效率下降的主要因素。

4) SUS444 不锈钢未出现任何腐蚀现象,性能良好,满足关键零部件的使用要求。

参考文献:

- [1] 蓝祖龙. 重型车柴油机国六排放后处理技术分析[J]. 技术与市场, 2020, 27(3): 78-80.
- [2] 王志坚, 王晓华, 郭圣刚, 等. 满足重型柴油机超低排放法规的后处理技术现状与展望[J]. 环境工程, 2020, 38(9): 159-167.
- [3] 李明轩, 尚成嘉. 商用车 SCR 系统用不锈钢的腐蚀性研究[J]. 上海涂料, 2018, 56(2): 5-8.
- [4] NOCKERT J, NYBORG L, NORELL M. Corrosion of stainless steels in simulated diesel exhaust environment with urea[J]. Materials and Corrosion, 63(5): 388-395.
- [5] 王银凤, 石平. 铁素体不锈钢在排气系统冷凝液中的腐蚀特性研究[J]. 热加工工艺, 2019, 48(16): 37-40.
- [6] 胡贤森. 国六柴油发动机后处理典型故障原因及排查方法研究[J]. 汽车与驾驶维修(维修版), 2022(4): 34-37.
- [7] 万川, 邹笔锋, 吴星, 等. 重型柴油机尾气后处理技术研究现状及趋势[J]. 内燃机与配件, 2020(24): 67-72.
- [8] 黄安然, 张伟, 王学林, 等. 铁素体不锈钢在高温尿素环境中的腐蚀行为研究[J]. 材料研究学报, 2020, 34(9): 712-720.
- [9] 颜海涛, 毕洪运, 李鑫, 等. 汽车排气系统用铁素体不锈钢的抗高温氧化性能[J]. 上海金属, 2008(5): 8-11.
- [10] BAMBA G, WOUTERS Y, GALERIE A, et al. Thermal oxidation kinetics and oxide scale adhesion of Fe-15Cr alloys as a function of their silicon content[J]. Acta Materialia, 2006, 54(15): 3917-3922.

Influence of corrosion of diesel aftertreatment materials on catalyst performance

LI Junpu^{1,2}, CHEN Ning^{1,2}, LIU Weida^{1,2}, YANG Qi^{1,2}

1. State Key Laboratory of Engine Reliability, Weifang 261061, China;

2. Weichai Power Emission Solutions Technology Co., Ltd., Weifang 261061, China

Abstract: The influence of material corrosion of aftertreatment system on catalyst performance is studied. Taking the NO_x conversion efficiency as the evaluation indicator, the effect of material corrosion of the aftertreatment system on catalyst performance is analyzed through bench performance test, catalyst sample test analysis, electron microscope scanning and X-ray energy spectrum analysis of the sample of the problem aftertreatment system, and the material is optimized through stainless steel material performance analysis and bench corrosion resistance test. The analysis results show that the NO_x conversion efficiencies of the inlet and outlet ends of the first stage A-SCR catalyst along the gas flow direction are inconsistent, and the iron corrosion of the inlet of the catalyst leads to the decrease of the NO_x conversion efficiency of the catalyst. There is little difference between the NO_x conversion efficiency of the second stage B-SCR and the third stage C-SCR/ASC catalysts and the performance of the fresh samples. The results of electron microscope scanning and energy dispersive X-ray analysis show that Fe, Ni and other elements are found on the inlet of the first stage A-SCR catalyst, and corrosion is the main factor for the reduction of NO_x conversion efficiency of the catalyst, not high temperature degradation. The results of performance analysis of stainless steel and corrosion resistance test on the bench show that SUS444 stainless steel has good corrosion resistance and meets the requirements of key parts.

Keywords: aftertreatment system; material corrosion; catalyst; NO_x conversion efficiency; bench test

(责任编辑: 郎伟锋)