

柴油车尾气排放控制技术进展

王建强, 杨建军, 高继东, 马杰, 刘双喜, 高海洋

中国汽车技术研究中心, 天津 300162

摘要 在节能减排政策的推动下, 采用稀燃技术的柴油机日益受到人们的广泛关注。针对柴油机的主要排放污染物 NO_x 和颗粒物 (PM), 从燃油品质、机内净化技术和柴油车后处理技术三个方面, 综述了国内外柴油车尾气排放污染控制技术研究现状; 机内净化技术重点论述了进气管理技术、新型燃烧技术、燃油喷射技术、废气再循环 (EGR) 技术等。柴油车后处理技术重点论述了氮氧化物处理技术和颗粒物捕集技术的研究思路和进展, 展望了相关技术的发展方向。

关键词 柴油机; NO_x ; 颗粒物; 燃油品质; 机内净化技术; 后处理技术

中图分类号 TK421.5

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.11.012

The Progress of Diesel Emissions and Control Technique

WANG Jianqiang, YANG Jianjun, GAO Jidong, MA Jie, LIU Shuangxi, GAO Haiyang

China Automotive Technology & Research Center, Tianjin 300162, China

Abstract Diesel engine using lean-burn technology is arisen due to the big push driving from energy saving and exhaust reduction policy. The researches on the main diesel emission (PM and NO_x) for fuel properties, new engine technologies, and after-treatment technologies are reviewed. As for air handing, the pressure ratio, layout of turbocharger and assembled turbochargers as well as the effect of combustion parameters on the new conception combustion and emission are described. The variable geometry turbocharger, the two-stage turbocharger, and electric turbocharger are the main technologies to content with the more stringent emission regulations. The combustion parameters are compress ratio, the EGR ratio, and the diameter of injector, etc. In order to improve the new combustion, it is necessary to develop the combustion model and simulation by using CFD. At the same time, the impact of injection strategies on emission reduction and the difference of low and high pressure EGR are presented. The main injection strategies include the multiple injection of the common rail injection system. Moreover, it is essential to improve the injection ratio and increase the injection pressure up to a high lever. It is a main technology to reduce the in-cylinder NO_x emission. Compared with the high level EGR ratio, the medium level is the better solution for in-cylinder pollution control. NO_x control is centered on Selective Catalytic Reduction (SCR) and NO_x Storage Reduction (NSR) for diverse applications. The focus is on the V/W/Ti and zeolite catalysts for SCR technology. As for NSR technology, a typical NSR catalyst formulation contains basic NO_x storage components (mostly barium species), Noble Metals (NM), such as Pt, Rh, Pd, and support oxides. Diesel Particulate Filter (DPF) technology is very effective for the PM control. Improved DPF substrate and new DPF regeneration strategies are described. Finally an update on Diesel Oxidation Catalysts (DOC) is provided to show the potential solutions for HC and CO emissions.

Keywords diesel engine; NO_x ; particulate; fuel properties; inside engine purging technology; after-treatment technology

随着中国经济和城市化进程的加速, 汽车的产量和保有量呈高速增长态势。在机动车产业迅猛发展的同时, 也带来严重的环境污染问题。针对机动车尾气排放的严重环境污染问题, 世界各国制定了严格的标准和法规^[1-2], 如图 1、图 2 所示。此外, 随着排放法规的日益严格, 温室气体 CO_2 的排放标准也越来越受到关注。

随着全球石油资源短缺的日益加剧和温室气体效应 (CO_2) 增加, 国内外均有轿车柴油化的趋势。自 20 世纪 70 年代, 欧洲和日本就基本实现了载货汽车和大型客车柴油机化态势。目前, 欧洲轿车年产量中 40% 已采用柴油发动机。中国在节能减排政策的推动下, 具有较好燃油经济性和排放特性的柴油车越来越受到青睐。目前, 柴油轿车保有量仅为整体

收稿日期: 2011-02-23; 修回日期: 2011-03-15

作者简介: 王建强, 博士, 研究方向为机动车尾气后处理技术, 电子信箱: wangjianqiang@catarc.ac.cn; 杨建军 (通信作者), 博士, 研究方向为汽车发动机排放控制技术, 电子信箱: yangjianjun@catarc.ac.cn

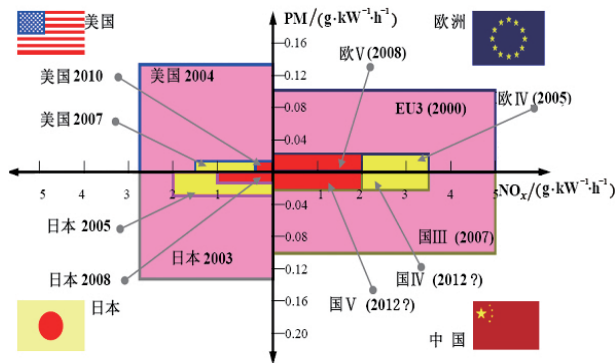


图1 世界主要国家重型柴油车尾气排放污染物控制标准
Fig. 1 Emissions regulation of heavy-duty diesel vehicles for the major countries in the world

市场的0.2%，预计到2020年，中国柴油轿车占有率将达到30%。与汽油车相比，柴油车采用稀燃技术，不但效率高，还可以大大减少CO₂排放量。

在排放法规日趋严格并逐步与国际接轨的情况下，重点开展满足国IV阶段以上标准的机动车整车排放净化集成技术与设备的研制开发和产业化是今后中国机动车污染控制研究的主要方向。柴油机尾气主要污染物NO_x与颗粒物(PM)的净化是一个系统工程，应是燃油品质、机内净化与机外后处理技术三位一体的有机整合。

1 燃油品质

燃油是汽车发动机的动力源，燃油质量不仅直接关系到汽车的动力性、经济性、耐久性，而且对汽车的排放性能也起着至关重要的作用。

进入21世纪以来，美、欧、日等国家均对燃油的质量标准提出了更高的要求，为新排放控制技术的应用和保障车辆排放性能的耐久性提供必须的支持条件。美国和欧洲分别在1993和1996年以前使用的柴油中硫含量都超过5000mg/L，1994和1996年美国 and 欧洲分别开始降低燃油中的硫含量，这类燃油称之为低硫燃油(Low Sulfur Diesel, LSD)。随着欧洲2005年法规和美国2007年法规的继续实施，燃油硫含量进一步降低，从而出现了硫含量低于15mg/L的超低硫含量燃油(Ultra Low Sulfur Diesel, ULSD)。另一方面，由于硫会增加燃油的润滑性，低于15mg/L的ULSD可能会增加燃油喷射系统磨损，因此降低燃油中的硫含量需要采用润滑添加剂提高润滑性能，保证柴油机喷射系统正常工作^[3]。与国外燃油质量标准相比，中国在该方面控制较为宽松，因而对催化净化器产品的抗中毒性能提出了更高的要求。

研究表明^[4]，稳态工况中ULSD对PM的质量和数量浓度几乎无影响，但在瞬态工况中燃油硫含量对核态颗粒物有明显影响。在减速过程中，由于排气温度低，碳烟排放也低，高浓度的未燃润滑油成分和硫酸盐先驱物一起形成核态PM；在加速过程中由于排温高，碳烟排放高，从而阻止了核态PM

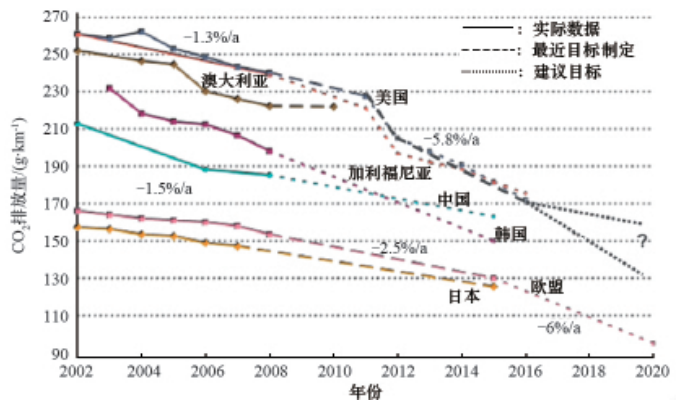


图2 世界主要国家CO₂排放控制标准
Fig. 2 Emissions regulation of CO₂ regulation for the major countries in the world

形成。研究表明^[5]，柴油中的硫含量对ESC循环的PM排放有较大的影响，当柴油硫含量达到670mg/L时，ESC循环硫酸盐排放量即达到欧IV/欧V排放法规PM限值0.02g/(kW·h)；若采用硫含量为350mg/L的欧III柴油，其ESC循环硫酸盐排放量约为0.01g/(kW·h)，占欧IV/欧V排放限值的50%；若使用硫含量为50mg/L的欧IV柴油，其ESC循环硫酸盐排放量约为0.0015g/(kW·h)，占欧IV/欧V排放限值比例小于10%。

柴油和润滑油中的硫和磷不仅对发动机性能和原机排放有明显影响，同时影响着后处理装置性能。研究发现^[6]，1%的硫酸盐灰分会在(2.7—4.9)×10⁵km内造成微粒捕集器(DPF)的背压增加一倍，当硫酸盐灰分增加到1.6%，DPF的背压会在(4.5—1.1)×10⁵km内增加1倍。另一方面，磷堆积物会在氧化性过滤器(Catalyst Soot Filter, CSF)的碳烟表面形成保护层，从而阻止碳烟被氧化。硫和磷对LNT(Lean NO_x Trap)的转化效率都有较大的影响，最高可使其效率分别降低90%和40%。相对润滑油而言，燃油中的硫和磷对LNT的性能影响更大^[7-8]。

2 机内净化

机内净化技术主要包括进气管技术、新型燃烧技术、燃油喷射技术、废气再循环技术等。这些机内净化技术的不断发展，提升了柴油机的涡后排放物水平，降低了对排放后处理的性能要求，实现了机内净化和后处理协同作用，使柴油机排放能够满足越来越严格的法规要求。

2.1 进气管技术

采用增压器技术可以增加进气压力和部分负荷的废气再循环率(EGR率)，实现较稳定的低温燃烧。目前使用较多的增压器包括可变参数增压器(VGT)，二级增压系统和电动增压器。采用二级增压系统提供高进气效率，同时配合高EGR率，能够实现缸内高的已燃气体比例和高的空气燃油比率，达到超低NO_x排放和高热效率，同时控制PM排放。由于已燃气体可通过稀释作用降低工质的氧含量，减少燃烧温度，进一步，如果同时对燃烧正时优化调整，发动机效率不会

受到影响。增压系统能提供足够的过量空气实现稀薄燃烧,避免出现富油区域,防止 PM 形成,同时由于形成了快速燃烧和高的热指示比,从而具有高效率。采用二级涡轮增压并匹配低压和高压 EGR 可以在不使用后处理的情况下,同时降低 NO_x 和 PM 排放,达到欧 VI 排放要求,并保持燃油经济性不变^[9]。

相对于选择性催化还原(SCR)技术路线,冷却 EGR 是降低排放的另一种方式^[10]。为了提高冷却 EGR 率,需要使用可变截面增压器调整废气压力,从而连续调整增压器膨胀比,实现不同工况下的压力差,使得废气能够顺利进入进气总管。霍尔赛特满足 2010 美国 EPA 法规的 VGT 采用了轴向滑行的喷嘴环,减少了摩擦点;采用铝制叶片替代昂贵的钛质叶片;通过压缩机结构设计改进了增压器的喘振特性,从而可以满足高流量和低流量工况需要。

2.2 新型燃烧技术

采用均质燃烧或部分均质燃烧,可以使柴油机同时降低 NO_x 和碳烟排放。均质燃烧(Homogenous Charge Compression Ignition, HCCI)^[11]、高预混燃烧^[12]和低温燃烧^[13]都需要通过燃烧系统改变空气和燃油混合或稀释过程实现。这些燃烧模式可以通过减小压缩比(14:1, 16:1)或采用低/高 EGR 率增加着火滞燃期,从而增加空气和燃油混合的均匀程度,减少当量混合比,防止碳烟形成。采用高 EGR 率能够明显降低燃烧室温度和氧含量,从而使得 NO_x 排放降低。但上述燃烧存在着运行区域比较窄、中高负荷工况时放热率难于控制等问题。

由于采用高比例的冷却 EGR 率,低温燃烧的滞燃期长,减少了工质的最高当量比。虽然低温燃烧减少了 NO_x 排放,但因后期燃烧缓慢,热效率降低。采用小直径喷嘴是降低最高当量混合比的另一种方式。为保证全负荷的功率,通常需要增加小直径喷嘴数量,但同时也会增加全负荷烟度,也可能产生沉积物,使喷嘴直径减少的尺度受到限制^[14]。

改进燃烧系统,加强后期燃烧氧化,能够明显降低碳烟排放。通过喷射和涡流的相互作用,可以在燃烧室内形成分层的高涡流和低涡流工质流动。通常对燃烧系统的设计采用 CFD 仿真计算开发燃烧室几何形状,通过单缸机验证,匹配燃烧室和喷嘴,实现对燃烧系统的优化。采用该方式可以有效降低柴油机碳烟和 NO_x 排放,达到国 IV/国 V 排放标准^[15]。

采用汽油预混燃烧降低排放也是一种新的燃烧方式,它利用高 EGR 率的方式减缓、推迟燃烧,同时通过对工质分层,实现使用浓混合气点燃工质的部分预混燃烧(Partially-Premixed Combustion, PPC)。Dec 等^[16]采用汽油工质,使用 60% EGR 率, 0.32MPa 增压压力,指示热效率达到 47%(指示平均有效压力 1.65MPa), NO_x 排放低于 US2010 年法规标准,发动机压缩比为 14; Reitz 等^[17]采用汽油工质,使用 20% 柴油,在 2L 单缸柴油机上达到了 53% 指示热效率(1.1MPa 平均有效压力), NO_x 排放为 20mg/(kW·h), PM 排放为 8mg/(kW·h)。

2.3 燃油喷射技术

采用高喷射压力的燃油喷射系统,特别是共轨燃油喷射系统,成为现代柴油机提高燃油经济性、降低噪声和排放的

重要手段。通过调整喷射参数,可将燃烧放热率曲线分成多个阶段,或将放热从上止点偏离,以降低燃烧温度^[18]。如果喷射接近上止点或推迟到上止点后,燃油和空气混合的时间短,着火滞燃期也会变短,使得燃烧温度低,阻止了碳烟的后期氧化^[19]。

多次喷射策略主要涉及预喷,主喷和后喷。采用预喷的多次喷射将燃油分解成多个阶段,使得放热率曲线被分解,从而降低了峰值放热和燃烧噪声^[20];由于柴油机多采用排放后处理,因此通过在膨胀冲程采用后喷,可有效提高排气温度,提高后处理装置的效率;多次喷射可以通过改变燃油在燃烧室的分布状况,改善燃油和空气的雾化,减少当量比和碳烟形成,从而在中等负荷工况增加 EGR 率,提前燃烧并接近上止点;多次喷射带来的燃油冷却作用可以降低工质的当量温度,用于增加着火滞燃期,通过较长时间的混合作用,实现准均质燃烧,或者改进燃烧初期的放热率,实现对燃烧噪声,排放和燃油经济性的改善。多次喷射的问题主要在于需要尽可能地提高燃油喷射量的控制精度^[21]。

提高燃油喷射速率可以提高发动机的指示功率,包括提高燃油喷射压力或增加喷孔直径^[22]。提高燃油喷射压力能够明显降低碳烟排放,但增加喷孔直径可能会增加部分负荷的碳烟排放。提高燃油喷射压力,需要采用较高精度的压力传感器,扩大压力测量范围;其次,采用高压阀保护系统安全;此外,还要采用高压燃油泵提供燃油压力。试验表明,获得高指示功率(90kW/L)需要增加最高缸内压力(20MPa),增压压力(0.34MPa)和燃油喷射压力(250MPa)。

Cummins 公司的 XPI 共轨喷射系统可提供 240MPa 以上的喷射压力,喷嘴采用中心压力容腔结构,喷射压力不受发动机转速的影响,可实现 5 次喷射。由于采用了高压喷射,减少了喷射持续期和放热持续期,配合冷却 EGR 实现了 NO_x 和 PM 排放同时降低^[10]。

2.4 EGR 废气再循环技术

EGR 技术主要用以减少燃烧工质的氧含量,并延长着火滞燃期。采用 EGR 是实现低温燃烧的关键技术,通常实现低温燃烧的 EGR 率都在 50%~65%,燃油喷射正时调整到压缩上止点前 20°~30°CA(发动机曲轴转角),或者推迟到接近上止点。Akihama 等^[23]采用 60% 的高 EGR 率实现了低温燃烧,其燃烧温度远低于碳烟生成所需温度范围,同时降低了 NO_x 和碳烟排放。针对不同 EGR 率对缸内燃烧和排放物生成的影响, Yao 等^[24]研究发现,在高 EGR 率时,柴油机的碳烟和 NO_x 排放的相互影响、相互制约关系(trade-off)转化为碳烟和燃油消耗量或 HC 和 CO 的相互影响、相互制约关系,并且很难通过改变燃油喷射压力,增加压力等缸内燃烧参数降低 HC 和 CO 排放,所以相对于高 EGR 率,柴油机采用中等 EGR 更适合未来排放策略。

高压 EGR 系统(High Pressure-EGR, HP-EGR)是用于欧 IV 以下发动机使用的 EGR 布置方式,它是在涡轮前端利用电控废气阀将废气引入进气管,它需要解决较高的温差和废

气中的颗粒物腐蚀。由于 HP-EGR 减少了进入涡轮的废气流量,需要通过 VGT 减少叶片角度提高排气背压,从而提高压缩比,保证发动机的功率。由于 EGR 率的不断提高,HP-EGR 系统配套的涡轮增压器的操作工况不断向喘振线移动,使得其他提供的进气流量和压力不足。低压 EGR 系统 (Low Pressure-EGR, LP-EGR) 即是满足上述要求的系统布置,它是在涡轮后端将废气进入压缩机入口。特别是柴油机颗粒物过滤器系统的应用,废净化了 EGR 废气,使得 LP-EGR 系统得到了应用。

LP-EGR 通常需要配备废气阀在排气管和进气管之间产生较高的压力差,从而驱动较高的废气循环,提供较大的 EGR 率^[25]。该布置方式会显著增加涡轮流量,提高增压器效率,特别是 LP-EGR 系统是在各缸废气混合后再利用,减少了不同气缸带来的 EGR 废气不均匀度。由于涡轮入口的焓较高,使得涡轮相对 HP-EGR 系统总是运行于高转速,提高了瞬态响应性能。EGR 系统通常包括了一个 EGR 阀和废气节流阀,用于调整进入排气管和 EGR 管路的废气比例,从而保证在不同的工况下实现不同的 EGR 率。

3 柴油机后处理技术

为了满足日益严格的排放法规,仅凭机内净化而没有后处理技术的参与似乎不太可能。柴油机尾气两大污染物 NO_x 与 PM 的形成与含量存在相互制约关系。努力减少其一,必然导致另一污染物增加。另外,尽管机内净化技术使颗粒物的排放总量得以削减,却产生对人体危害更大的微细颗粒物,而未来的法规将会对柴油机颗粒物排放的数量进行限制。柴油机尾气后处理研究围绕消除 NO_x 和 PM 展开,主要技术包括 NO_x 净化 (De-NO_x) 催化剂、DPF 和氧化催化剂 (DOC) 等。

3.1 NO_x 控制技术

柴油机 NO_x 的消除是当今研究者面对的挑战与研究热点,目前广泛采用的柴油机 NO_x 净化技术方案包括选择性催化还原法和 NO_x 吸附还原法 (NSR) 等^[1-2,31]。

3.1.1 选择性催化还原技术

(1) NH₃-SCR

1957 年,Engelhard 公司首先提出将 NH₃ 作为还原剂进行选择催化脱除氮氧化物的技术路线。技术原理是:在催化剂作用下,吸附态 NH₃ 可选择性地将富氧气氛中的 NO_x 还原,将其转化为无毒无害的 N₂ 和 H₂O,实现 NO_x 催化脱除。

NH₃-SCR 技术被欧洲与日本认为是未来中、重型柴油发动机符合未来排放法规的主要技术路线,美国正逐渐接受。在 SCR 技术中,关键问题是选择优良的催化剂,而催化剂投资约占 SCR 工艺总投资的 1/3。根据柴油车尾气的特点,柴油车尾气脱硝对催化材料的要求是低温活性好、抗硫中毒性能高、活性温度窗口宽、热稳定性好且氨泄露率低。因此,高性能 SCR 催化材料开发是 SCR 技术的关键。NH₃-SCR 催化材料主要有贵金属催化剂、金属氧化物催化剂、分子筛催化剂及其他催化材料 4 种体系。其中,V₂O₅-WO₃-TiO₂ 体系和分子

筛体系应用最为广泛。

V₂O₅-WO₃-TiO₂ 体系是烟气脱硝中应用较为广泛的催化剂,在 300—400℃ 范围内脱硝效率超过 90%。此外,TiO₂ 载体具有较强的抗硫中毒性能,适用于烟气中的高含硫环境。尽管 V₂O₅-WO₃-TiO₂ 体系已商业化,但仍存在如低温活性不足、高温热稳定性差等缺点。而且 V/W/Ti 催化体系存在高温 V 挥发,有二次污染环境等问题。针对上述问题,Chen 等^[32]开发的低钒含量催化体系,即在 0.1wt% V/W/Ti 体系中引入 10%Ce,在空速 2.8×10⁴h⁻¹、200—500℃ 活性温度窗口内对 NO_x 具有较高活性。Chapman 等^[33]开发的新型钛基催化体系 (0.2wt%V),在原钒钛体系中引入 Si 或 Si 和 Zr,该催化剂经 750℃ 水热老化 16h 处理后,对 NO 仍具有较高的催化活性;经过相当于 1.2×10⁶km 老化处理后,V 流失量远小于 2.5μg/g。

由于轻型柴油机与重型柴油机排温范围和空速差异较大,DPF 再生产生的高温,对催化剂活性温度窗口和热稳定性都提出了更高的要求。与 V₂O₅-WO₃-TiO₂ 相比,分子筛催化剂具有较宽的 SCR 反应温度窗口,在 400℃ 以上具有良好的抗硫中毒性能和高温下良好的热稳定性和低的 SO₂ 氧化能力。Cu 分子筛的活性温度区间为 200—400℃,Fe 分子筛为 300—600℃。相对 V₂O₅-WO₃-TiO₂ 体系,分子筛体系的主要问题是:水热稳定性较差、低温抗硫性能较差、高温选择性较低和碳氢中毒^[34]。研究发现,采用小孔结构分子筛 (如 AFX、CHA 等结构类型),有助于改善水热稳定性^[35-36]。Kwak 等^[37]发现,采用 Cu-SSZ-13 结构分子筛对 NO 表现出较高活性,在 550℃ 时具有较高的 N₂ 选择性。Ido 等^[38]研究表明,NCH 结构分子筛表现出较高的 NO_x 转化活性,且有助于控制氨泄漏问题。Yang 等^[39]最新研究表明,CuFe-ZSM-5 分子筛催化剂在 150—500℃ 范围内 NO_x 转化率可超过 80%;此外,采用双离子交换方法制得的分子筛催化剂大大减少了副产物 N₂O 的生成。

基于对低温 NO_x 脱除需求,人们开始关注新型低温催化材料。目前,研究较多的催化剂体系是 Cu、Fe、Mn、V/C 等碳基催化剂^[40],以及 MnO_x-CeO₂^[41]、MnO_x-TiO₂^[42]、Fe-Mn-TiO₂^[43] 等金属氧化物催化剂。此外,基于高温 V 易挥发性 (高于 650℃),已开发出无 V 催化体系。如 Rhodia 公司^[44]的酸性氧化锆系列催化剂,表现出较好的起燃特性、热稳定性和高选择性。Umicore 公司^[45]的金属氧化物催化剂具有较好的低温活性、高选择性和高稳定性。

目前,Urea-SCR 体系已成为满足欧 V 与 US2007 重型柴油车 NO_x 净化首选技术,已经得到应用。但技术推广使用还须在减小催化剂的体积、提高低温活性、优化还原剂添加策略以降低氨瞬时泄漏等方面进行深入研究。此外,Urea-SCR 初期投入成本昂贵,尿素溶液添加站的布建投资浩大;虽然 32.5% 尿素水溶液凝固点较其他浓度最低,却也在 -11℃ 时开始结冰。采用固态氨存储材料 (包括氨基甲酸铵、金属氨络合物等) 替代尿素溶液作为氨源很好地解决了此问题;此外,电加热低温 NH₃ 喷射系统的改进,显著提高了 SCR 系统的低温性能^[46]。FEV 公司已开发出固态 NH₃-SCR 系统,采用该系统

有助于减少由于氨溶液蒸发对排温的负面影响。但该系统加热单元和固态铵盐再生需要一定电力,从经济性考虑存在缺陷。此外,据 Tronconi 等^[47]对商用 V-W-Ti 和分子筛体系 SCR 活性最新研究表明,加入少量 NH_4NO_3 溶液可大大改善 NO_x 低温活性(200–350℃),转化率超过 80%,避免了后处理系统中前置 DOC 系统。

(2) HC-SCR

碳氢化合物选择性还原 NO_x (HC-SCR)始于 20 世纪 90 年代,是当前研究热点之一,尤其在日本,如丰田、N.E. CHEMCAT、北海道大学等都进行了卓有成效的研究。主要针对稀燃压缩天然气(CNG)车和液化石油气(LPG)车的 NO_x 催化脱除。1990 年, Iwamoto^[48]和 Held 等^[49]研究发现,在氧存在且温度高于 500℃时, Cu-ZSM-5 催化剂,使用乙烯、丙烯、丁烯和丙烯作为还原剂可将 NO 还原;温度较低时,适量氧存在会促进 NO 的催化还原反应。常用的 HC-SCR 分子筛催化剂有 Cu、Fe、Ce、Ca-ZSM-5 和丝光沸石等^[50]。分子筛催化剂面临的最大难题之一是其水热稳定性差,且因分子筛孔径较小,反应气体在内孔道扩散较慢,反应器空速也是制约分子筛催化剂活性发挥的因素之一。

Miyadera 等^[51]发现, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 是一种活性很高的 NO 还原催化剂,活性甚至高于 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,即使反应气中存在 10%水蒸气,NO 最高转化率仍超过 70%。Thomas 等^[52]研究表明,以醇类作为还原剂(包括乙醇、丙醇、丁醇等), $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 340–500℃, NO_x 转化率可达 80%以上。Diewald 等^[53]研究表明,在稳态、WHTC、NRTC 和 FTP75 工况下,乙醇作为还原剂, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 270–500℃ NO_x 转化率可达 90%以上。但醇类作为催化剂需要解决副产物(如醛类)生成问题。

金属氧化物由于具有高活性和高水热稳定性,且对 NO_x 去除具有较高的活性而倍受关注。Shimizu 等^[54]发现,以 CH_4 为还原剂,相对 Ga-ZSM-5 而言, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系具有较高的活性和选择性。Maunula 等^[55]研究发现,以 C_3H_6 为还原剂, $\text{CoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (溶胶-凝胶法)体系对富氧条件下 NO_x 的去除表现出较高的活性。Park 等^[56]研究了 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 C_3H_6 -SCR 活性,发现在 9% O_2 和 7% H_2O 同时存在下具有较高活性。

3.1.2 氮氧化物存储还原技术

1996 年,丰田公司提出了氮氧化物存储还原(NO_x -Storage Reduction, NSR)技术^[57]。NSR 技术的工作原理是:在稀燃(氧化性)阶段, NO_x 经吸附、氧化和扩散等过程,最后以盐类形式被存储于材料中;在富燃(还原性)阶段,材料中存储的 NO_x 自发释放,同时被尾气中的 CO、HC、 H_2 和 NH_3 等还原性分子高选择性地还原为 N_2 。NSR 技术因具有脱硝效率高、不需外加还原剂和开发成本较低等优点,而成为适用于稀燃汽油机和轻型柴油机的一种脱硝手段。对 NSR 再生时策略的控制也是影响 NO_x 转化效率高低的重要因素。一般在实际使用时,是用发动机管理系统来控制发动机工作状态产生富燃条件,以达到再生效果。

NSR 材料主要由载体、存储组分和活性组分构成。载体

多为含 Mg、Al、Ce、Zr、Si 等元素的氧化物和复合氧化物;存储组分通常是碱(土)金属化合物,其中以钡基化合物研究最多;活性组分通常是贵金属。典型的 NSR 体系为 $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化体系。目前 NSR 催化剂存在的主要问题是:活性温度窗口较窄,存在硫中毒和老化烧结问题,成本较高。

贵金属作为活性组分,其作用是在稀燃阶段将尾气中 NO 氧化为 NO_2 ,提高 NO_x 的存储能力,富燃阶段时与还原剂一起将释放出的 NO_x 还原为 N_2 等气体,常用的贵金属是 Pt,通常加入 Rh 促进 NO_x 的还原。Theis 等^[58]对不同贵金属作为 NO_x 储存-还原催化剂的研究发现, Pt 在贫燃条件下对 NO_x 的氧化活性较好, Rh 在富燃条件下则表现出更高的 NO_x 还原活性。Pt/Rh 双贵金属催化剂表现出较高的低温活性及热稳定性。Amberntsson 等^[59]对 Pt/Rh 和单 Pt 催化剂的 NO_x 储存-还原性能和耐硫性能研究表明, Pt-Rh 双贵金属催化剂的 NO_x 储存量比 Pt 催化剂少,但整体催化性能更优且更容易脱硫再生。Rh 基催化剂由于生成较多的 NO_2 具有最好的储存能力,但是 Rh 昂贵的价格限制了它成为 NSR 催化剂的主要成分,因此, Pt 一直用作 NSR 催化剂主要活性组分。

碱金属和碱土金属由于具有较强的碱性,主要作为 NSR 催化剂的存储组分。虽然碱金属的存储能力和耐硫性比碱土金属好,但碱金属的碱性较强,不利于富燃阶段 NO_x 的释放,另外碱金属具有较低的热稳定性,超过 750℃稳定性明显下降,会从催化剂上脱离;其次,碱金属易溶于尾气中凝聚的水,当汽车由冷态热启动时会导致催化剂结构坍塌^[60]。此外,一些过渡金属作为存储成分加入 $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系中制成双金属或多金属协同存储催化剂,对 NO_x 具有较高活性;此外,添加过渡金属后对抗硫性能有一定的促进作用。Wang 等^[61]研究表明,添加 Co 后,在 250–400℃区间表现出较高的 NO 氧化活性和 N_2 选择性。目前,用的最多的存储成分是 Ba,而且不同 Ba 负载量的样品,存储还原性能会有很大的差别。

载体作为整个催化剂的骨架,应该具有较高的比表面积和稳定性(热稳定性,化学稳定性和抗硫中毒)。目前研究较多的载体是 Al_2O_3 ,由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温下容易发生相变或与 NO_x 吸附组分 Ba 反应生成尖晶石结构的 BaAl_2O_4 ,导致 NO_x 的存储活性位损失,且其抗硫性有待提高。因此需添加助剂以提高催化剂的热稳定性和抗硫性。研究者将目光转向 CeO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 等新型 NSR 催化剂载体^[62-63]。Mg-Al-O 类水滑石作为载体是近年 NSR 催化剂研究的热点,具有低温转化性能好、抗硫中毒能力强等优点^[64]。

20 世纪 90 年代开始,钙钛矿催化剂被广泛研究作为贵金属催化剂的替代者。Kim 等^[65]最先提出以钙钛矿代替传统 NSR 催化剂,结果表明, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 催化剂表现出较好的 NO_x 氧化活性, $\text{La}_0.9\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 催化剂具有 Pt 基催化剂相似的 NO_x 还原性能。

3.2 PM 控制技术

在柴油机的使用过程中会出现冒烟的现象,包括白烟、

蓝烟和黑烟。柴油机排放出的颗粒物包括除去未化合的 H_2O 以外的所有固态碳基颗粒、液态燃油与机油以及无机物(附聚在碳基颗粒表面的 SO_2 、 NO_2 、 H_2SO_3 、 Pb)等。20世纪80年代开始采用氧化催化剂去除PM。从1996年, HDi 发动机技术取代 IDI 技术,使PM排放量减少了60%,人们也更多地关注有机可溶物(SOF)的处理。但是,柴油机排放物中仍存在大量未处理的颗粒物,采用DPF可以有效去除大量颗粒物。

2000年,法国标致公司研发出DPF系统,并用于柴油轿车,但用于中重型柴油车的时间较短,一开始主要为满足日本2005年法规和美国2007年的法规要求。随着柴油机排放法规日趋严格,越来越多的国家关注机动车小颗粒排放,而颗粒捕集器是未来解决颗粒排放物问题最有效的方法之一。DPF的研究主要集中在过滤材料和过滤体再生两个关键技术,目前这两大关键技术都有所突破。

3.2.1 PDF 材料

PDF材料一般包括堇青石、铁铬镍、铝钛酸盐和多元碳化硅。堇青石最初是为自动直立式催化剂载体而开发的,其熔点约为 $1450^{\circ}C$,在 $1250^{\circ}C$ 以上高温与烟灰接触时会被腐蚀,在通道壁上出现小孔和点蚀;此外,堇青石抗硫酸腐蚀性差。Fe-Cr-Ni合金具有良好的抗湿蚀性,简单的雾化粉末生产工艺,适宜的导热系数,抗氧化性约为 $1050^{\circ}C$ 。多元碳化硅DPF具有耐腐蚀和高机械性能,较好的热容和热导,因此被广泛地使用。多元碳化硅DPF的碳烟负载率为 $10\text{--}15\text{g/L}$,铝钛酸盐DPF为 8g/L ,堇青石型DPF为 4g/L 。Karin等^[66]研究表明,采用碳化硅膜DPF使得颗粒物燃烧的活化能降低 $80\text{--}130\text{kJ/mol}$,起燃温度降低 $100^{\circ}C$ 。Wolf等^[67]研究表明,新型XP-SiC材料具有在较小的背压下较高的过滤效率、较大载荷(初始载荷为 0.4g/L ,最大载荷可达 8g/L)和较低成本等。

DPF最常见的设计结构是壁流式滤芯构造(wall-flow)。也有包括采用陶瓷纤维制成的弹药筒型的载体,采用各种泡沫或者烧结的金属结构。Mizutani等^[68]研究表明,采用入口隔膜式DPF具有较小的背压,较高的碳烟负载率(SML),因此表现出较高的再生速率和较好的燃料经济性。Mey等^[69]研究表明,采用高孔隙率载体的DPF表现出较好的机械性能,当涂覆特殊织构SiC后具有较低背压、较高催化活性和较好的抗热老化性。

3.2.2 再生技术

DPF再生就是将捕集到的碳烟燃烧掉,避免堵塞通道内壁,保持正常的捕集效率,以免造成较高的排气背压,恶化燃油经济性。实现DPF再生需要满足两个条件,即最低的碳烟燃烧温度与足够的氧供应。DPF的再生通常包括主动再生和被动再生。实现DPF再生过程需要控制再生的开始时刻和再生过程的速率。

(1) 主动再生。主动再生是指不通过改变发动机的运行或结构参数,而是通过外部方式增加能量,提高排气管温度,完成再生过程。主动再生包括采用发动机管理、电加热、燃烧器和微波加热等。

采用发动机管理通常通过共轨燃油喷射系统实现后喷,使得DPF前置的DOC能够有充足的HC进行氧化反应,提高排气温度,从而达到点燃碳烟的温度条件。这种再生方式可以同时实现主动再生和被动再生,提高DPF的再生效果。电加热实现DPF的再生是一种简单和便利的方式,它可以在发动机任何运行工况范围内对整体式陶瓷DPF的再生。电加热主要的问题是消耗的电能成本比较高,并会对发动机排气的组分、湿度等造成影响,导致对系统的热腐蚀。采用燃烧器实现主动再生的DPF系统,通常包括一个使用空气辅助的低压燃油喷射系统,该喷射器常安装在DPF的上游,同时在喷射器邻近处有一个点火器,用于将喷射到排气管的燃油点燃燃烧。Lee等^[70]对DPF前加装等离子辅助燃烧器再生方式路试结果表明,在行驶 $6.8\times 10^4\text{km}$ 过程中,DPF较好地实现了连续再生。Alano等^[71]通过在系统中加装燃料喷雾器,很好地解决了DPF再生时后喷带来的油稀释问题。

(2) 被动再生。被动再生是指实现再生不通过外部辅助的方式提高排气温度,进而达到再生的最低燃烧温度,完成再生过程。被动再生主要包括在燃油中掺杂特殊添加剂,降低再生启动需要的最低燃烧温度或者通过氧化催化器的方式生成 NO_2 ,通过 NO_2 和碳烟反应完成再生。催化剂通常可以用来帮助DPF降低碳烟燃烧的点燃温度,从而降低燃烧需要的排气管温度,节约能量。这些催化剂主要有3种:燃油添加剂型催化剂(Fuel-Borne Catalyst, FBC)、催化剂/DPF集成型和氧化碳烟过滤器(Catalyzed Soot Filter, CSF)。FBC通常采用过渡金属或贵金属及合金充分地降低碳烟燃烧的温度,包括Cu、Fe、Sr、Ce、Pt等。研究表明,采用上述添加剂,可以将DPF再生燃烧碳烟的温度最低降到 $350^{\circ}C$,如果温度更低,再生过程的发生将是随机和不完全的。通常这种再生方式由于不可控使得再生过程不确定,背压过度升高,DPF的碳烟负载率增加,可能会在再生过程中产生高温从而损坏DPF,因此这种再生方式并不是特别适合的。1990年, J. Matthey提出的连续再生捕集器(Continuous Regeneration Trap, CRT)即通过化学方法实现DPF再生。这种再生方式通过加装氧化催化器(DOC)将发动机 NO_x 排放中的NO转化为 NO_2 ,提供足够的氧给DPF,使得 NO_2 和碳烟发生化学反应。采用该方法需要满足以下条件:①柴油机使用的燃油硫低于 50mg/L ;② NO_x 和碳的比例应该大于8,最佳比例20:1;③发动机每循环中至少有40%的时间里排气温度高于 $270^{\circ}C$ 。CSF是另一种被动再生的DPF系统。它通过Pt或Cu促使 NO_x 生成 NO_2 ,实现 NO_2 和DPF内壁上捕集的碳烟发生和CRT相同的化学反应。由于CSF在DPF的内壁涂覆了Pt或Cu,减少了DPF捕集碳烟的面积,同时也减少了用于生成 NO_2 的氧化涂覆层的面积,因此在性能上CSF比CRT差。通常,CSF要求的最低再生温度为 $375\text{--}450^{\circ}C$ 。此外,由于在DPF中直接集成了氧化涂覆层,因此燃油中的硫含量对于DPF系统的性能也有很大影响,要求使用低硫含量的燃油,否则将会在高温时生成硫化物,而降低对PM的净化效果。Rhodia公司^[72]开发的

Eolys™ 第三代 FBC 系统在减小储油罐体积的前提下,同时使车辆维护里程加长至 $2.4 \times 10^5 \text{ km}$ 。Tadrous 等^[73]通过采用合成气再生策略,使尾气温度从 200°C 升至 650°C ,保证了 DPF 的连续再生。Park 等^[74]通过在 CDPF 中使用 H_2 降低活性再生温度。此外,针对采用 DPF 后增加的 NO_2 排放问题, Johansen 等^[75]采用钨基涂层的 BMC-211,结果表明,NEDC 测试中较低的 NO_2 排放,且具有相似的被动再生特性、压降和 NEDC 及二次排放物。Iretskaya 等^[76]对非贵金属 CDPF 被动再生研究表明,颗粒物具有较低的燃烧温度和较低的 NO_2 排放。

燃油对于 DPF 系统的硫化物形成、存储和排放有较大影响,并且柴油机所用润滑油对 DPF 系统也有较大的负面影响。研究表明,如果 DPF 中大量堆积了润滑油灰分会严重影响 DPF 捕集效率、使用寿命和可靠性。为了避免灰分对 DPF 的影响,法国标致公司的 DPF 系统要求车辆每运行 $8.0 \times 10^4 \text{ km}$ 就要对 DPF 进行维护检查和清理。Ishizawa 等^[77]对灰烬堆积量与 DPF 再生之间的关系研究表明,燃烧 PM 的量及再生温度对灰烬的生成有较大影响,高孔隙率 DPF 材料结合主动再生方法有效降低了压降增加速率。

3.3 HC 和 CO 控制技术

对于柴油机而言,HC 和 CO 排放问题仍然存在。如采用预混燃烧方式有效减少了 NO_x 和 PM 的排放,但由于较低的燃烧温度及低氧含量使得 HC 和 CO 排放增加。通常,DOC 可以有效去除尾气中的 CO 和 HC。其中,HC 排放物中既包括有轻碳氢化合物(如 C_2H_4 、 C_3H_6 等)又含有重碳氢化合物(如 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$),因此对 DOC 也提出了较高的要求。

氧化催化剂通常是以蜂窝陶瓷或蜂窝金属为载体,其上负载氧化物涂层和活性金属组分而成。常用的贵金属组分为 Pt、Pd 等,氧化催化剂对排放物的净化性能受柴油品质,特别是硫含量的影响。第一代 DOC 始于 20 世纪 90 年代,又称为四效催化剂,主要用于去除 PM 中的有机可溶物(SOF)、CO、HC 和 NO_x ^[75]。DOC 的核心部分为氧化催化剂,活性组分包括 Pt、Rh 和 Pd 等贵金属,稀土或碱土金属(La、Ce、Ba、Sr 等)作为促进剂。对于贵金属催化剂,不同成分的贵金属决定着不同的催化剂特性。Pt 的主要贡献是氧化 CO 和 HC,Pt 对 NO 也起到还原作用;Pd 在氧化型催化剂中的作用与 Pt 一样,也是用来氧化 CO 和 HC,但对这两种有害排放物的氧化能力较 Pt 弱。在催化剂中加入 Pd,主要是因为它可以和 Pt 起到协同作用,这种协同作用不但可以提高催化剂抗老化能力,还可以降低硫酸盐的生成量。第一代 DOC 为 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。目前,DOC 的主要问题包括成本较高,起燃温度较高及热失活、化学中毒等问题。针对上述问题,Paulson 等^[78]研究表明,Pd 催化系中加入 1% Au,改善了对 HC 和 CO 的活性,使 HC(包括 C_2H_4 、 C_3H_6 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)的起燃温度降低了 $60\text{—}70^\circ\text{C}$ 。Cavataio 等^[79]和 Kallinen 等^[80]研究表明,Pt 体系 DOC 催化剂中引入部分 Pd,改善了 HC 和 CO 的起燃特性,随着 Pd 含量的增加催化剂稳定性增强,减低了高温贵金属汽化对 SCR 催化剂的毒化作用。Sumiya 等^[81]通过改进催化剂的设计,改善了对 HC 和 CO

氧化活性的适用范围(CO 浓度, $500\text{—}5000 \text{ mg/L}$; HC 浓度, $500\text{—}5000 \text{ mg/L}$; O_2 浓度; $2\%\text{—}15\%$)。

4 展望

目前,柴油机污染物 NO_x 和 PM 处理呈现多种技术并存局面。只有将燃油品质、机内净化与后处理技术有机整合在一起,才能使柴油机尾气排放满足日益严格的排放标准。

燃油品质(十六烷值、蒸馏特性、硫含量、多环芳香烃含量、柴油黏度和密度等)的提高有助于改善柴油机动力性、燃油经济性和排放特性。此外,代用燃料(天然气、液化气、氢气)、合成燃料(煤制油、天然气合成油)、醇醚类燃料(甲醇、二甲醚、乙醇)、生物质燃料(生物质气化、生物柴油)的逐步推广使用为解决石油短缺和降低柴油车污染物提供了重要保障。

采用机内控制技术可以从根本上降低柴油机的后排放物,从而减少了对排气后处理装置的高性能要求。但在实际应用中会带来一系列影响,比如大幅提高 EGR 率将会使发动机的热负荷急剧增加,加大了柴油机设计的难度,因此,目前的趋势仍是使用中小水平的 EGR 率。此外,VGT 增压技术仍然存在着可靠性和耐久性需要进一步提高的问题。

针对柴油机的主要排放物颗粒物和 NO_x 。柴油机后处理技术出现多种技术集成的局面。中国的 SCR 技术正处于起步阶段,至今仍未实现国产 SCR 催化剂的商业应用。因此,立足于中国国情,开发出适用于中国机动车工况的高性能 SCR 催化剂,实现 SCR 催化剂的国产化是亟待解决的问题。目前,NSR 技术研究主要集中在研究机构,离商业化应用还有较远的距离。NSR 技术未来的发展方向集中在拓宽活性温度窗口,降低成本,提高抗硫、热老化性能以及与 TWC、DOC 和 SCR 技术的匹配研究。DPF 研究主要集中在过滤体材料和过滤体再生两项关键技术上。开发高性能的颗粒物过滤体材料是 DPF 研究要解决的首要难题。再生技术方面,主动与被动技术相结合,通过控制柴油机燃烧,以提高排气温度或提供氧化剂,然后再利用 DOC 的氧化反应使排气温度进一步升高来再生 DPF。此外,将柴油机控制、过滤体材料选择和氧化催化剂改进等技术作为系统进行匹配与研究,是 DPF 再生技术发展的最新方向。

参考文献 (References)

- [1] Johnson T V. Review of diesel emissions and control [R]. SAE Technical Papers 2010-01-0301, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [2] Johnson T V. Diesel emission control review [C]. US Department of Energy Directions in Engine Efficiency and Emissions Research (DEER) Conference. Dearborn, MI, USA, September 27-30, 2010.
- [3] Fancik E R. Diesel fuel keeping pace with diesel engine technology [R]. SAE Technical Paper, 2008-01-1808, Warrendale, PA: SAE, 2008.
- [4] Ristovski Z D, Jayaqratne E R, Lim M, et al. Influence of diesel fuel sulfur on nanoparticle emissions from city buses [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(4): 1314-1320.
- [5] Chen W M, Wang J X, Shuai S J, et al. Effects of fuel quality on a Euro IV diesel engine with SCR after-treatment [R]. SAE Technical Paper 2008-01-0638, Warrendale, PA: SAE, 2008.

- [6] Kurihara I, Takeshima S, Yashima H. Development of low-ash type heavy duty diesel engine oil for after-treatment devices[R]. SAE Technical Paper 2004-01-1955, Warrendale, PA: SAE, 2004.
- [7] Bardasz E, MacKney D, Britton N. Investigations of the interactions between lubricant-derived species and aftertreatment systems on a state-of-the-art heavy duty diesel engine[R]. SAE Technical Paper 2003-01-1963, Warrendale, PA: SAE, 2003.
- [8] Fridell E, Skoglundh M. Model studies of sulphur deactivation of NO_x storage catalysts [R]. SAE Technical Paper 2004-01-0080, Warrendale, PA: SAE, 2004.
- [9] Watel E, Pagot A, Pacaud P, *et al.* Matching and evaluating methods for Euro 6 and efficient two-stage turbocharging diesel engine [R]. SAE Technical Paper 2010-01-1229, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [10] Charlton S, Dollmeyer T, Grana T. Meeting the US heavy-duty EPA 2010 standards and providing increased value for the customer[R]. SAE Technical Paper 2010-01-1934, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [11] Helmantel A, Denbratt I. HCCI operation of a passenger car common-rail DI diesel engine with early injection of conventional diesel fuel[R]. SAE Technical Paper 2004-01-0935, Warrendale, PA: SAE, 2004.
- [12] Neely G D, Sasaki S, Leet J A. Experimental investigation of PCCI-DI combustion on emissions in a light-duty diesel engine [R]. SAE Technical Paper 2004-01-0121, Warrendale, PA: SAE, 2004.
- [13] Huestis E, Erickson P A, Musculus M P B. In-cylinder and exhaust soot in low-temperature combustion using a wide-range of EGR in a heavy-duty diesel engine [R]. SAE Technical Paper 2007-01-4017, Warrendale, PA: SAE, 2007.
- [14] Argueyrolles B, Dehoux S, Gastaldi P. Influence of injector nozzle design and cavitation on coking phenomenon [R]. SAE Technical Paper 2007-01-1896, Warrendale, PA: SAE, 2007.
- [15] Andersson Ö, Somhorst J, Lindgren R, *et al.* Development of the Euro 5 combustion system for Volvo Cars' 2.4l diesel engine [R]. SAE Technical Paper 2009-01-1450, Warrendale, PA: SAE, 2009.
- [16] Dec J, Yang Y. Boosted HCCI for high power without engine knock, and with ultra-low NO_x emissions using a conventional fuel[C]. US Department of Energy Directions in Engine Efficiency and Emissions Research (DEER) Conference, Dearborn, MI, USA, August 3-6, 2009.
- [17] Reitz R D, Reed H, Derek S, *et al.* High Efficiency Ultra-low emission combustion in a heavy duty engine via reactivity control [C]. US Department of Energy Directions in Engine Efficiency and Emissions Research (DEER) Conference, Dearborn, MI, USA, August 3-6, 2009.
- [18] Dronniou N, Lejeune M, Balloul I. Combination of high EGR rates and multiple injection strategies to reduce pollutant emissions [R]. SAE Technical Paper 2005-01-3726, Warrendale, PA: SAE, 2005.
- [19] Jacobs T J, Bohac S V, Assanis D N. Lean and rich premixed compression ignition combustion in a light-duty diesel engine [R]. SAE Technical Paper 2005-01-0166, Warrendale, PA: SAE, 2005.
- [20] Zhang L. A study of pilot injection in a DI diesel engine [R]. SAE Technical Paper 1999-01-3493, Warrendale, PA: SAE, 1999.
- [21] Mendez S, Thirouard B. Using multiple injection strategies in diesel combustion: Potential to improve emissions, noise and fuel economy trade-off in low cr engines [R]. SAE Technical Paper 2008-01-1329, Warrendale, PA: SAE, 2008.
- [22] Thirouard M, Mendez S, Pacaud P. Potential to improve specific power using very high injection pressure in HSDI diesel engines [R]. SAE Technical Paper 2009-01-1524, Warrendale, PA: SAE, 2009.
- [23] Akihama K, Takatori Y, Inagaki K, *et al.* Mechanism of the smokeless rich diesel combustion by reducing temperature [R]. SAE Technical Paper 2001-01-0655, Warrendale, PA: SAE, 2001.
- [24] Yao M F, Zhang Q C, Liu H F, *et al.* Diesel engine combustion control: Medium or heavy EGR [R]. SAE Technical Paper 2010-01-1125, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [25] Keller P S, Joergl V, Weber O. Enabling components for future clean diesel engines [R]. SAE Technical Paper 2008-01-1530, Warrendale, PA: SAE, 2008.
- [26] Rueger J J. Powertrain trends and future potential [C]. US Department of Energy Directions in Engine Efficiency and Emissions Research (DEER) Conference, Dearborn, MI, USA, August 3-6, 2009.
- [27] Koerfer T, Lamping M, Kolbeck A, *et al.* Potential of modern diesel engines with lowest raw emissions—a key factor for future CO₂ reduction [R]. SAE Technical Paper 2009-26-0025, Warrendale, PA: SAE, 2009.
- [28] Czarnowski R, Volker J, Olaf W, *et al.* Can Future emissions limits be met with a hybrid EGR system alone [C]. US Department of Energy Diesel Engine Emissions and Energy Reductions Conference (DEER), Detroit, MI, USA, August 4-7, 2008.
- [29] Dollmeyer T A, Vittorio D A, Grana T A. Meeting the US 2007 heavy-duty diesel emission standards—designing for the customer [R]. SAE Technical Paper 2007-01-4170, Warrendale, PA: SAE, 2007.
- [30] Shimoda M. Japanese perspective on clean heavy-duty diesel engine development [C]. SAE Heavy Duty Diesel Symposium, Gothenburg, Sweden, September 10-12, 2007.
- [31] Liu Z M, Woo S I. Recent advances in catalytic DeNO_x science and technology[J]. *Catalysis Reviews*, 2006, 48(1): 43-89.
- [32] Chen L, Li J H, Ge M F. Promotional effect of Ce-doped V₂O₅-WO₃/TiO₂ with low vanadium loadings for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃[J]. *Journal Physical Chemistry C*, 2009, 113(50): 21177-21184.
- [33] Chapman D M, Fu G, Augustine S, *et al.* New titania materials with improved stability and activity for vanadia-based selective catalytic reduction of NO_x[R]. SAE Technical Paper 2010-01-1179, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [34] Moden B, Donohue J M, Cormier W E, *et al.* The uses and challenges of zeolites in automotive applications[J]. *Topic in Catalysis*, 2010, 53(19-20): 1367-1373.
- [35] Fickel D W, Lobo R F. Copper coordination in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-16 investigated by variable-temperature XRD [J]. *Journal Physical Chemistry C*, 2010, 114(3): 1633-1640.
- [36] Bull I, Moini A, Koermer D S, *et al.* US 7704475 Zeolite catalyst with improved NO_x reduction in SCR[P]. 2010.
- [37] Kwak J H, Tonkyn R G, Kim D H, *et al.* Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 275(2): 187-190.
- [38] Ido T, Kunieda M, Miwa Y, *et al.* The NH₃-SCR reaction performance with Fe/Zeolite based catalytic honeycomb substrate [R]. SAE Technical Paper 2009-01-0906, Warrendale, PA: SAE, 2009.
- [39] Yang X F, Narula C. A simple approach of tuning catalytic activity of mfi-zeolites for low-temperature SCR of NO_x[C]. US Department of Energy Directions in Engine Efficiency and Emissions Research (DEER) Conference, Dearborn, MI, USA, September 27-30, 2010.
- [40] Lázaro M J, Gálvez M E, Ruiz C. Vanadium loaded carbon-based catalysts for the reduction of nitric oxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 68(3-4): 130-138.
- [41] Qi G S, Yang R T. MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 51(2): 93-106.
- [42] Wu Z B, Jin R B, Liu Y, *et al.* Ceria modified MnO_x/TiO₂ as a superior catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(13): 2217-2220.
- [43] Qi G S, Yang R T. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron and manganese oxides supported on titania [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 44(3): 217-225.
- [44] Rohart E, Marques R, Deutsch S, *et al.* Progress on acidic zirconia mixed oxides for efficient NH₃-SCR Catalysis [C]. US Department of Energy Directions in Engine Efficiency and Emissions Research (DEER)

- Conference, Dearborn, MI, USA, September 27–30, 2010.
- [45] Adelman K, Soeger N, Pauly T. Advanced metal-oxide based SCR catalysts[C]. US Department of Energy Directions in Engine Efficiency and Emissions Research (DEER) Conference, Dearborn, MI, USA, September 27–30, 2010.
- [46] 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 [R]. SAE Technical Paper 2009-01-0907, Warrendale, PA: SAE, 2009.
- [47] Forzatti P, Nova I, Tronconi E, *et al.* Removal of NO_x from diesel exhausts: The new "Enhanced NH₃-SCR" reaction [J]. SAE Technical Paper 2010-01-1181, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [48] Iwamoto M, Yahiro H, Tanda K, *et al.* Removal of nitrogen oxide through a novel catalytic process 1. Decomposition on excessively copper-ion exchanged ZSM-5 zeolites[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95(9): 3727–3730.
- [49] Held W, König A, Richter T, *et al.* Catalytic NO_x reduction in net oxidizing exhaust gas [R]. SAE Technical Paper 900496, Warrendale, PA: SAE, 1990.
- [50] Lucas A D, Valverde J L, Dorado, *et al.* Influence of the ion exchanged metal (Cu, Co, Ni and Mn) on the selective catalytic reduction of NO_x over mordenite and ZSM-5 [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 225(1): 47–58.
- [51] Miyadara T. Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propane and oxygen-containing compounds[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1993, 2(2–3): 199–205.
- [52] Thomas J F, Lewis S A, Bunting B G, *et al.* Hydrocarbon selective catalytic reduction using a silver-alumina catalyst with light alcohols and other reductants [R]. SAE Technical Paper 2005-01-1082, Warrendale, PA: SAE, 2005.
- [53] Diewald R. NO_x Aftertreatment using ethanol as reductant[C]. US Department of Energy Directions in Engine Efficiency and Emissions Research (DEER) Conference, Dearborn, MI, USA, September 27–30, 2010.
- [54] Shimizu K, Satsuma A, Hattori T. Selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons on Ga₂O₃/Al₂O₃ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 16(4): 319–326.
- [55] Maunula T, Ahola J, Hamada H. Reaction mechanism and kinetics of NO_x reduction by propene on CoO_x/alumina catalysts in lean conditions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 26(3): 173–192.
- [56] Park P W, Ragle C S, Boyer C L, *et al.* In₂O₃/Al₂O₃ catalysts for NO_x reduction in lean condition[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 210(1): 97–105.
- [57] Miyoshi N, Matsumoto S, Katoh K, *et al.* Development of new concept three-way catalyst for automotive lean-burn engines[R]. SAE Technical Paper 950809, Warrendale, PA: SAE, 1995.
- [58] Theis J R, Ura J A, McCabe R W. The effects of platinum and rhodium on the functional properties of a lean NO_x Trap [R]. SAE Technical Paper 2007-01-1055, Warrendale, PA: SAE, 2007.
- [59] Amberntsson A, Fridell E, Skoglundh M. Influence of platinum and rhodium composition on the NO_x storage and sulphur tolerance of a barium based NO_x storage catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 46(3): 429–439.
- [60] Castoldi L, Lietti L, Nova I, *et al.* Alkaline- and alkaline-earth oxides based Lean NO_x Traps: Effect of the storage component on the catalytic reactivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 161(3): 416–423.
- [61] Wang X Y, Yu Y B, He H. Effect of CO addition to Pt/Ba/Al₂O₃ system for NO_x storage and reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 100(1–2): 19–30.
- [62] Takahashi N, Suda A, Hachisuka I, *et al.* Sulfur durability of NO_x storage and reduction catalyst with supports of TiO₂, ZrO₂ and ZrO₂-TiO₂ mixed oxides[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 72(1–2): 187–195.
- [63] Piacentini M, Maciejewski M, Baiker A. NO_x storage-reduction behavior of Pt-Ba/MO₂ (MO₂=SiO₂, CeO₂, ZrO₂) catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 72(1–2): 105–117.
- [64] Roy S, Vegten N, Baiker A. Single-step flame-made Pt/MgAl₂O₄-A NO_x storage-reduction catalyst with unprecedented dynamic behavior and high thermal stability[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 271(1): 125–131.
- [65] Kim C H, Qi G S, Dahlberg K, *et al.* Strontium-doped perovskites rival platinum catalysts for treating NO_x in simulated diesel exhaust [J]. *Science*, 2010, 327(5973): 1624–1627.
- [66] Karin P, Hanamura K. Particulate matter trapping and oxidation on a catalyst membrane[R]. SAE Technical Paper 2010-01-0808, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [67] Wolff T, Friedrich H, Johannesen L T, *et al.* A new approach to design high porosity silicon carbide substrates[R]. SAE Technical Paper 2010-01-0539, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [68] Mizutani T, Iwasaki S, Miyairi Y, *et al.* Performance verification of next generation diesel particulate filter [R]. SAE Technical Paper 2010-01-0531, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [69] Mey D, Andy P, Tardivat C, *et al.* Improved DPF substrate for washcoat accommodation [R]. SAE Technical Paper 2009-01-0288, Warrendale, PA: SAE, 2009.
- [70] Lee D H, Kim K T, Cha M S, *et al.* Active regenerative DPF using a plasma assisted burner [R]. SAE Technical Paper 2009-01-1926, Warrendale, PA: SAE, 2009.
- [71] Alano E, Amon B, Jean E. Fuel vaporizer: Alternative solution for DPF regeneration[R]. SAE Technical Paper 2010-01-0561, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [72] Harlé V, Pitois C, Rocher L, *et al.* Latest development and registration of fuel borne catalyst for DPF regeneration [R]. SAE Technical Paper 2008-01-0331, Warrendale, PA: SAE, 2008.
- [73] Tadrous T N, Brown K. Development of passive/active DPF system utilizing syngas regeneration strategy-Retrofit, real life optimization and performance experience [R]. SAE Technical Paper 2010-01-0560, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [74] Park K C, Song S, Chun K M. Low temperature active regeneration of soot using hydrogen in a multi-channel catalyzed DPF[R]. SAE Technical Paper 2010-01-0562, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [75] Johansen K, Mogensen G, Mey D, *et al.* NO₂ reduction, passive and active soot regeneration performance of a palladium-base metal coating on SiC filters [R]. SAE Technical Paper 2010-01-0559, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [76] Iretskaya S, Golden S, Tadrous T, *et al.* PM control with low NO₂ tailpipe emissions by systems with non-PCM catalyzed DPF for passive soot regeneration[R]. SAE Technical Paper 2010-01-0563, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [77] Ishizawa T, Yamane H, Satoh H, *et al.* Investigation into ash loading and its relationship to DPF regeneration method[R]. SAE Technical Paper 2009-01-2882, Warrendale, PA: SAE, 2009.
- [78] Paulson T, Moss B, Todd B, *et al.* New developments in diesel oxidation catalysts [R]. SAE Technical Paper 2008-01-2638, Warrendale, PA: SAE, 2008.
- [79] Cavataio G, Jen H Y, Girard J W, *et al.* Impact and prevention of ultra-low contamination of platinum group metals on SCR catalysts due to DOC design[R]. SAE Technical Paper 2009-01-0627, Warrendale, PA: SAE, 2009.
- [80] Kallinen K, Moreno A, Savimäki A, *et al.* Pt/Pd diesel oxidation catalyst: A study on the properties enhanced by the Use of Pd [R]. SAE Technical Paper 2009-26-018, Warrendale, PA: SAE, 2009.
- [81] Sumiya S, Oyamada H, Fujita T, *et al.* Highly robust diesel oxidation catalyst for dual mode combustion system [R]. SAE Technical Paper 2009-01-0280, Warrendale, PA: SAE, 2009.

(责任编辑 朱宇)