

# 氧化催化转化器对柴油机颗粒物排放特性的影响

楼狄明, 林浩强, 谭丕强, 胡志远

(同济大学 汽车学院, 上海 201804)

**摘要:** 以某高压共轨重型柴油机为样机, 研究氧化催化转化器(Diesel Oxidation Catalyst, DOC)对柴油机颗粒排放规律的影响。研究表明, 各工况下, DOC 后测点颗粒物质量浓度相对于前测点均有所下降, 降幅随转速升高而减小, 随着负荷的增大变化不大; 外特性下, DOC 对总颗粒、核态颗粒和聚集态颗粒的转化率均随着转速增加而波动下降, 其平均转化率分别为 21.5%, 26.2% 和 15.4%; 最大转矩转速  $1\,400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  负荷特性下, DOC 对总颗粒、核态颗粒、聚集态颗粒的转化率均随着负荷的增大先下降再上升, 其平均转化率为 34.6%, 38.8% 和 27.3%; DOC 对核态颗粒物的转化率高于聚集态颗粒物, 在粒径为  $9\sim 12\text{ nm}$  的范围内转化率达到最高, 其他粒径范围内转化率大多介于 20%~40% 之间。

**关键词:** 氧化催化转化器; 颗粒物; 质量浓度; 数量浓度; 粒径分布

**中图分类号:** TK427

**文献标志码:** A

## Effects of Diesel Oxidation Catalyst Technology on Characteristics of Particle from a Diesel Engine

LOU Diming, LIN Haoqiang, TAN Piqiang, HU Zhiyuan

(College of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804, China)

**Abstract:** The effects of diesel oxidation catalyst on the characteristics of particle was studied on a heavy-duty diesel engine. The results show that particle mass concentrations of measuring point after DOC decrease compared to those before DOC, and the decreasing range reduces with the increase of engine speed, but differs insignificantly with the increase of engine load. When the engine is operating at full load, the conversion rates of total particles, nucleation mode particles and accumulation mode particles decline with the increase of engine speed, with an average conversion rate of 21.5%, 26.2% and 15.4%, respectively. At an engine speed of  $1\,400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , the conversion rates of total particles, nucleation mode particles and accumulation mode particles decrease first and then increase with the increase of engine load, with an average conversion rate of 34.6%, 38.8% and 27.3%, respectively. The particle conversion rates of DOC to nucleation mode particles are higher than those of accumulation mode particles, and reach the peak when the particle size range from  $9\text{ to }12\text{ nm}$ . However, the particle conversion rate for the rest of the particle size vary from 20% to 40%.

**Key words:** diesel oxidation catalyst; particle; mass concentration; number concentration; size distribution

由于柴油机具有热效率高, 可靠性好, 动力强劲等特点<sup>[1]</sup>, 在商用车上得到广泛应用。同时, 柴油轿车也得到欧盟各国的高度重视<sup>[2]</sup>, 且在中国具备规模发展的潜力<sup>[3]</sup>。柴油机排出大量的有害气体及颗粒物, 是城市空气的主要污染源之一。柴油机排放的颗粒物中大部分为小粒径颗粒物, 这些小粒径颗粒物含有毒重金属元素、多环芳烃类化合物, 容易通过人体肺泡被血液和人体组织所吸收<sup>[4-5]</sup>。长期处于含有大量排气颗粒的环境中, 容易引发呼吸系统疾病<sup>[6]</sup>。除此之外, 尾气颗粒物也会导致大气能见度降低和全球气候变化<sup>[7]</sup>。机内净化技术对颗粒物减排能力有限, 因此发展后处理技术是控制柴油机颗粒物排放的重要途径<sup>[8]</sup>。

氧化催化转化器(DOC)是一种应用普遍的柴油机后处理装置, 主要用于催化氧化尾气中的有害物质, 其载体表面的贵金属铂或者钨可以降低颗粒物中的可溶性有机成分(soluble organic fractions, SOF), 进一步氧化 HC、CO、醛类和芳香烃类等物质<sup>[9-11]</sup>, 但也能将所排气体中的  $\text{SO}_2$  氧化成硫酸盐,

收稿日期: 2014-10-26

基金项目: 上海市科技人才计划(13XD1403800)

第一作者: 楼狄明(1963—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为汽车发动机替代燃料应用技术和发动机排放控制后处理技术。E-mail: loudiming@tongji.edu.cn

通讯作者: 林浩强(1989—), 男, 硕士生, 主要研究方向为发动机排放控制后处理技术。E-mail: linhaoqiang@hotmail.com

弱化氧化 SOF 的效果。DOC 因其结构简单、成本低、不需要再生、减排效果良好等优点受到汽车工程师的青睐<sup>[12-13]</sup>。

研究 DOC 对柴油机颗粒物的减排能力,尤其是对不同粒径颗粒物的减排能力很有必要。本文在 AVL 试验台架上针对一台高压共轨重型柴油机开展试验研究,利用 EEPS 粒径谱仪测试柴油机 DOC 前后测点的颗粒物质量浓度、数量浓度和粒径分布等排放特性,分析 DOC 对颗粒物的减排作用,为柴油发动机颗粒物排放控制提供依据。

## 1 试验装置与试验方法

### 1.1 试验发动机

试验发动机为电控高压共轨涡轮增压重型柴油机,其主要技术参数如表 1 所示。

表 1 试验样机主要技术参数

Tab.1 Specifications of test engine

参数	数值
排量/L	8.82
气缸形式	直列 6 缸
缸径/mm	114
行程/mm	144
压缩比	18:1
(最大扭矩/(N·m))/(转速/(r·min <sup>-1</sup> ))	1 000/1 400
(标定功率/kW)/(转速/(r·min <sup>-1</sup> ))	184/2 200

### 1.2 试验后处理装置

试验发动机使用 DOC 后处理装置进行颗粒物排放台架试验,其主要参数如表 2 所示。

表 2 DOC 技术参数

Tab.2 Specifications of DOC

参数	数值
载体长度 L/mm	200
载体直径 D/mm	226
载体孔密度 $\sigma$ /cpsi	300
材料	名称
载体主要材料	FeCrAl
涂层成分	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
催化剂主要成分	Pt/Pd/Rh

### 1.3 分析仪器及测试方法

图 1 所示为发动机台架试验系统。台架系统由 AVL-PUMA 全自动试验控制台、AVL 电力测功机、TSI EEPS3090 颗粒物粒径谱仪以及台架辅助设备构成。电力测功机与发动机直接耦合,可以根据需要使发动机工作在不同的工况点下,并记录相关试验数据。颗粒物粒径谱仪共设 32 个粒径通道,搭配 TSI MD19 旋转盘稀释器,可以测试发动机尾气中

粒径为 5.6~560.0 nm 的颗粒物粒径分布。为了更加真实地模拟发动机排气在大气中的稀释过程,控制排气采样稀释比为 250 倍,稀释温度为 120 °C。假设颗粒物呈球状,密度为 1 g·cm<sup>-3</sup>,利用 EEPS 测出的颗粒物粒径分布数值算出颗粒物质量浓度。在本文中粒径介于 5.0~50.0 nm 的颗粒被称为核态颗粒,主要由 SOF 和少量硫酸盐组成,对人体的危害较聚集态颗粒大;粒径大于 50.0 nm 的称为聚集态颗粒,主要由团聚絮状或链状碳烟粒子组成。

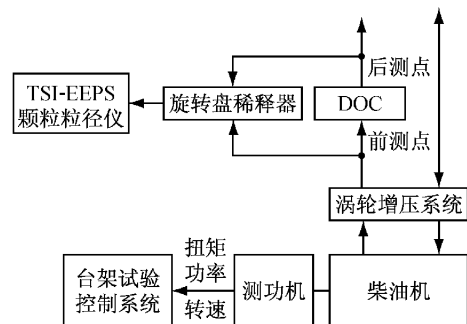


图 1 发动机台架试验系统

Fig.1 Test bench for diesel engine

试验用柴油机采用国 V 标准柴油。试验工况为发动机外特性工况,以及最大转矩转速 1 400 r·min<sup>-1</sup>下的 10%,25%,50%,75%和 100%的 5 个负荷点。研究 DOC 后处理装置对颗粒物数量浓度、质量浓度和粒径分布特性的影响。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 DOC 装置对颗粒物质量浓度的影响

图 2a,2b 分别为在外特性和 1 400 r·min<sup>-1</sup>负荷特性下,DOC 前后测点颗粒物质量浓度比较。

由图 2a 可以看出,外特性下 DOC 前后测点颗粒物质量浓度随着转速的增加均略有上升。与 DOC 前测点相比,DOC 后测点颗粒物质量浓度有所下降,并且降幅随转速升高而波动减小,从 800 r·min<sup>-1</sup>的 86.7%下降到 2 200 r·min<sup>-1</sup>的 0.1%,但平均降幅仍较大,为 59.19%。这是因为随着转速的升高,排气流速增大,颗粒物在 DOC 中的反应时间不足所致。

由图 2b 可以看出,1 400 r·min<sup>-1</sup>负荷特性下,随着负荷的增大,DOC 前测点颗粒物质量浓度变化不大。采用 DOC 后处理技术能降低柴油机颗粒物质量浓度,除了 100%负荷点外均能保持较高的降幅,平均降幅为 86.1%。这可能是由两个原因导致的:一是全负荷排气流速高,颗粒物反应时间短;二是随着

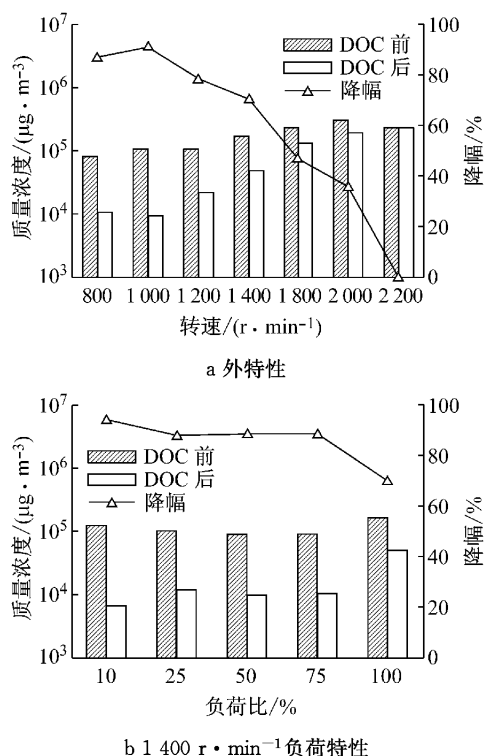


图 2 DOC 前后测点颗粒物质量浓度比较

Fig. 2 Comparison of mass concentration of particle from the measuring points before and after DOC

负荷的增大, 聚集态颗粒比例增加, 而 DOC 对聚集态颗粒的减排效果较核态颗粒差。

综合该机外特性和负荷特性, 可以发现, DOC 后处理技术能较为有效地减少发动机颗粒物质量浓度, 使质量浓度降低 1~2 个数量级。

## 2.2 DOC 装置对颗粒粒径与数量浓度的影响

### 2.2.1 外特性下颗粒物数量浓度与粒径分布

图 3 所示为柴油机外特性工况下 DOC 前后测点的颗粒物数量浓度与粒径分布比较。由图 3 可知, 外特性工况下 DOC 前后测点排气颗粒均呈单峰对数分布形态, 峰值对应的粒径为介于 50.0~60.0 nm 之间, 数量级为  $10^6 \sim 10^8$ 。各转速下, DOC 对粒径为 9.0~12.0 nm 的颗粒均保持较高的转化率, 使转化率曲线出现峰值; 在粒径大约为 15 nm 左右存在一个明显的转化率谷值, 这可能因为  $\text{SO}_2$  在 DOC 载体表面被氧化, 生成了小粒径的硫酸盐<sup>[14]</sup>; DOC 对核态颗粒的转化率较高, 对聚集态颗粒的转化率相对较低。相对于前测点, DOC 后测点大部分粒径下的颗粒物数量浓度有所下降, 但是随着转速的增大, 不同粒径的颗粒物转化率呈现下降趋势。高转速时, DOC 反而会使某些粒径的颗粒物数量浓度增加, 但总的来说 DOC 能一定程度减少颗粒物数量浓

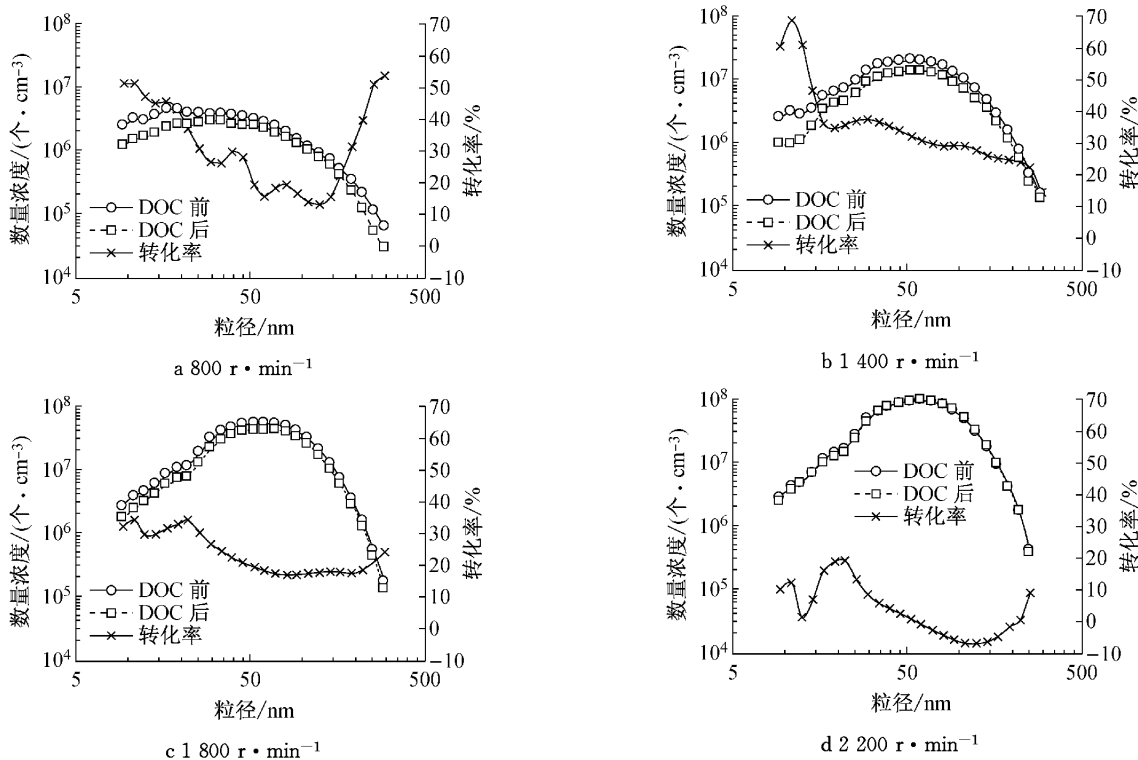


图 3 柴油机外特性工况下 DOC 前后测点的颗粒物数量浓度与粒径分布

Fig. 3 Comparison of size distribution of particle from the measuring points before and after DOC with external characteristic

度,低转速时效果较好。

图4所示为柴油机外特性工况下DOC前后测点的总颗粒、核态颗粒、聚集态颗粒物数量浓度比较。由图4可知,在低转速时,排气颗粒主要是核态颗粒,高转速时排气颗粒主要是聚集态颗粒。DOC前后测点的排气总颗粒、核态颗粒、聚集态颗粒物数量浓度均随着转速的增大而波动上升,数量浓度数量级均在 $10^7 \sim 10^9$ 之间。相对于前测点,DOC后测点的三类颗粒物数量浓度均有一定程度减小,其转

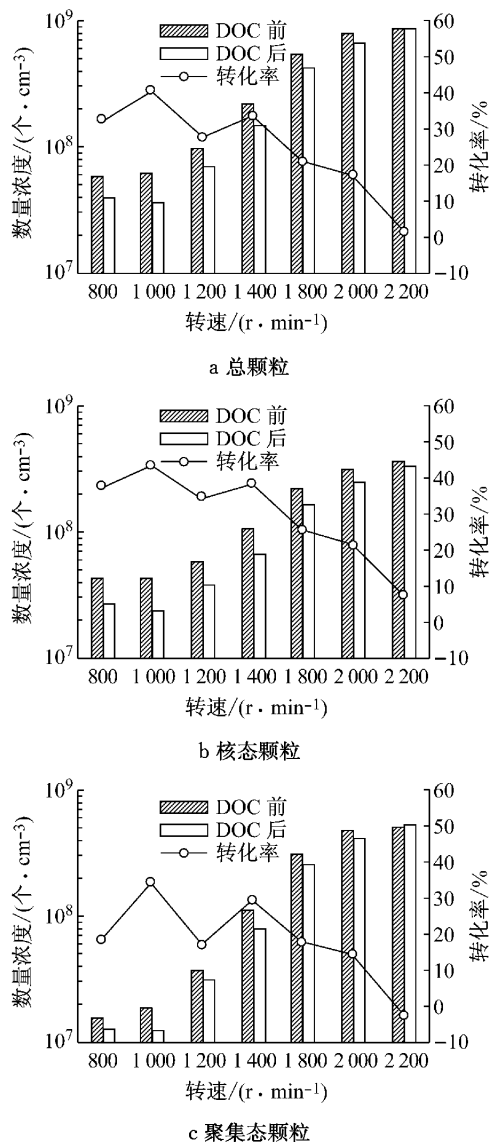


图4 柴油机外特性工况下DOC前后测点的总颗粒、核态颗粒、聚集态颗粒物数量浓度

Fig. 4 Comparison of number concentration of total particles, nucleation mode particles and accumulation mode particles from the measuring points before and after DOC with external characteristic

化率均随着转速波动下降,平均转化率分别为21.5%,26.2%和15.4%。由此可见DOC对核态颗粒物的减排效果优于聚集态颗粒物。核态颗粒因为粒径小,更容易依附在DOC载体表面,反应也较为充分。转速高时,排气气流大,颗粒物在DOC中的反应时间短,DOC的减排潜力未能充分发挥,所以其转化率随着转速的增加而波动下降。

### 2.2.2 负荷特性下颗粒物数量浓度粒径分布

图5所示为柴油机最大转矩转速 $1400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 负荷特性下DOC前后测点的颗粒物数量浓度粒径分布。由图5可见,负荷特性下DOC前后测点颗粒物数量浓度呈单峰对数正态分布,峰值粒径为 $50.0 \text{ nm}$ 左右,峰值数量级为 $10^6 \sim 10^8$ 。各负荷点下,DOC对粒径为 $9.0 \sim 12.0 \text{ nm}$ 的颗粒转化率最高,达50%以上;对粒径为 $15.0 \text{ nm}$ 左右的颗粒存在一个明显的转化率谷值,这可能是因为 $\text{SO}_2$ 在DOC载体表面被氧化,生成了小粒径的硫酸盐;对于粒径为 $20.0 \sim 300.0 \text{ nm}$ 的颗粒的转化率较为稳定,保持在20%~40%之间;对于粒径较大的聚集态颗粒转化率相对较差。这是因为大粒径颗粒主要由碳颗粒物和有关吸附物组成<sup>[15]</sup>,而属于氧化型催化器的DOC则对主要成分为可溶性有机成分的小粒径颗粒物氧化效果较好,对以碳粒为主的大颗粒氧化效果较差。

图6所示为 $1400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 负荷特性工况下DOC前后测点的总颗粒、核态颗粒、聚集态颗粒数量浓度。由图6可知,DOC前后测点的总颗粒、核态颗粒物数量浓度均随着负荷的升高先下降后升高,而聚集态颗粒物数量浓度则随着负荷的升高而升高。在低负荷时颗粒物以核态颗粒为主,随着负荷的增大,核态颗粒占总颗粒的比例逐渐下降至全负荷时的50%左右。这是因为低负荷时,排气温度低,未燃燃料和润滑油不易被氧化,这些物质一旦被稀释、冷却,容易形成小粒径颗粒物;高负荷时循环喷油量,空燃比小,柴油燃烧不完善,导致更多的颗粒生成,尤其是促进了聚集态颗粒的生成。DOC对总颗粒、核态颗粒、聚集态颗粒的转化率均随着负荷的增大先下降再上升,平均转化率依次为34.6%,38.8%和27.3%。这是因为颗粒物氧化反应速率主要与反应物浓度以及反应温度有关。低负荷时颗粒物浓度较高,而高负荷时排气温度较高,催化剂活性增强,这两种因素均会加快反应速率,所以转化率较高。

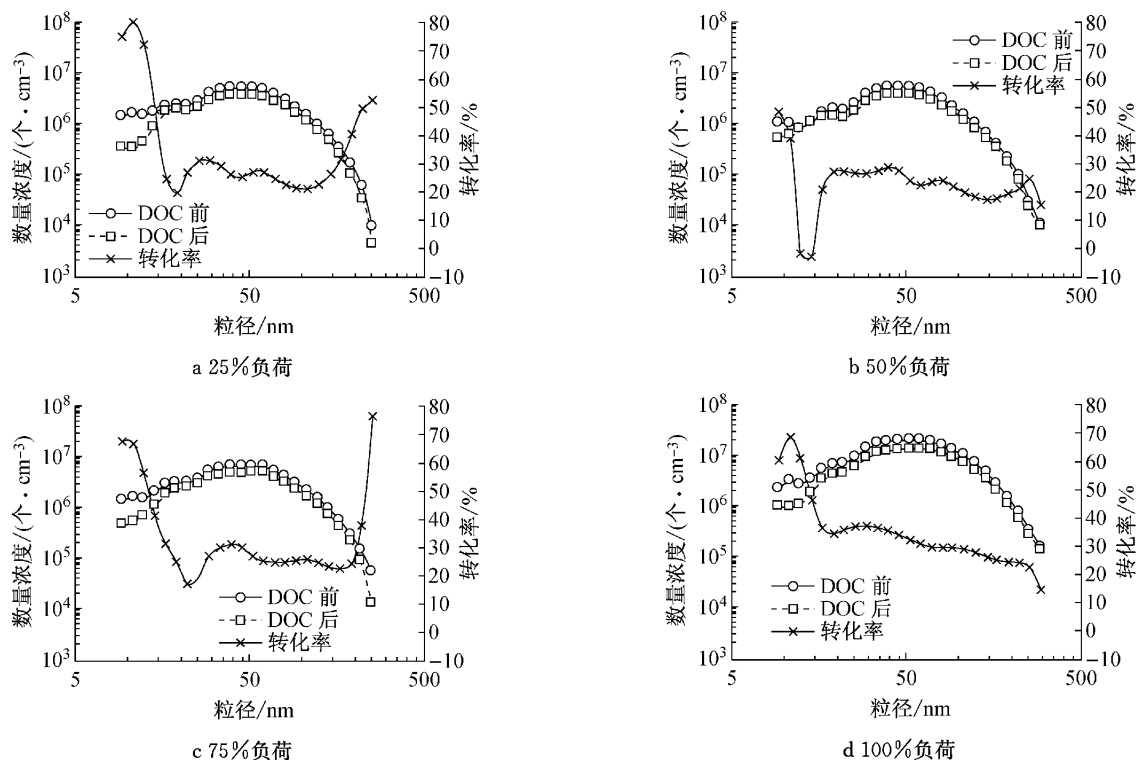


图5  $1400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  负荷特性工况下 DOC 前后测点的颗粒物数量浓度粒径分布

Fig.5 Comparison of size distribution of particles from the measuring points before and after DOC with load characteristic

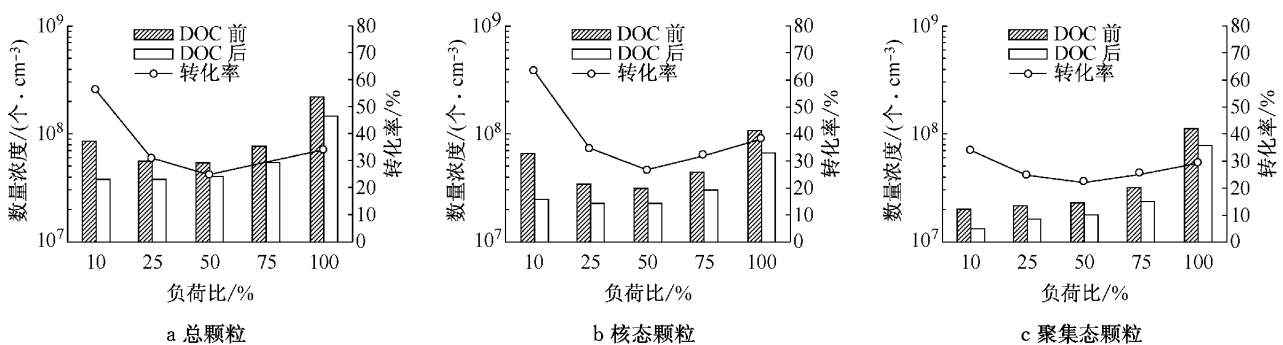


图6  $1400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  负荷特性工况下 DOC 前后测点的总颗粒、核态颗粒、聚集态颗粒物数量浓度

Fig.6 Comparison of number concentration of total particles, nucleation mode particles and accumulation mode particles from the measuring points before and after DOC with load characteristic

### 3 结论

(1) 采用 DOC 后处理器后,在外特性各工况点下,颗粒物质量浓度都有所下降,并且转化率随转速升高而减小,颗粒物质量浓度平均降幅为 59.19%;在  $1400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  负荷特性下,随着负荷的增大,质量浓度降幅变化不大,大多保持在 85% 以上;在高速和大负荷工况下,降幅最低。

(2) 外特性下,DOC 前后测点的排气总颗粒、核态颗粒、聚集态颗粒物数量浓度均随着转速的增大

而波动上升,其转化率均随着转速的增大而波动下降,其平均转化率分别为 21.5%,26.2%和 15.4%。

(3)  $1400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  负荷特性下,DOC 前后测点的排气总颗粒、核态颗粒物数量浓度均随着负荷的升高先下降后升高,而聚集态颗粒物数量浓度则随着负荷的升高而升高。DOC 对总颗粒、核态颗粒、聚集态颗粒的转化率均随着负荷的增大先下降再上升,其平均转化率为 34.6%,38.8%和 27.3%。

(4) 外特性以及负荷特性下,DOC 前后测点颗粒物数量浓度均呈单峰对数正态分布。DOC 对粒径为 9.0~12.0 nm 的颗粒物的转化率最高,对于其他

粒径的颗粒物转化率大多介于 20%~40% 之间。DOC 对核态颗粒物的减排效果优于聚集态颗粒物。

### 参考文献:

- [1] Kinnunen T, Matilainen P, Scheder D, *et al.* Particle oxidation catalyst (POC®)—from diesel to GDI—studies on particulate number and mass efficiency[C]//SAE. Michigan: SAE International, 2012; 2012-01-0845.
- [2] Savvidis D, Bounos K. Measuring smoke emissions from different generations diesel passenger cars in antwerp-Belgium during winter and spring [C]//SAE. Bangkok: SAE International, 2014; 2014-01-2024.
- [3] 楼狄明,任进,谭丕强,等.柴油轿车燃用 F-T 柴油混合燃料时的模态排放特性[J].汽车工程学报,2011,1(2):42. LOU Diming, REN Jin, TAN Piqiang, *et al.* Modal emission characteristics of diesel car fueled with blends of fischer—tropsch and conventional diesel [J]. Chinese Journal of Automotive Engineering, 2011, 1(2): 42.
- [4] Elias V, Leonidas N, Panayiotis P, *et al.* An investigation on the physical, chemical and ecotoxicological characteristics[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(8):2320.
- [5] Srivastava A, Sharma A, Yadav S, *et al.* Gene expression profiling of candidate genes in peripheral blood mononuclear cells for predicting toxicity of diesel exhaust particles[J]. Free Radical Biology and Medicine, 2014, 67: 188.
- [6] Ristovski Z D, Miljevic B, Surawski N C, *et al.* Respiratory health effects of diesel particulate matter[J]. Respiriology, 2012, 17(2): 201.
- [7] Zhang S, McMahon W. Particulate emissions for LEV II light-duty gasoline direct injection vehicles [C]//SAE. Michigan: SAE International, 2012; 2012-01-0442.
- [8] 陈熊.在用柴油车上颗粒物后处理装置应用研究[D].武汉:武汉理工大学,2012. CHEN Xiong. Application study on the aftertreatment for particles on diesel vehicles[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [9] Florio S, Pellegrini L, Alf M, *et al.* Chemical and spectroscopic characterization of SOF and soot from a Euro-4 diesel engine fueled by model fuels [C]//SAE. Kyoto: SAE International, 2011; 2011-01-2098.
- [10] Prikhodko V Y, Curran S J, Barone T L, *et al.* Emission characteristics of a diesel engine operating with in-cylinder gasoline and diesel fuel blending [C]//SAE. San Diego: SAE International, 2010; 2010-01-2266.
- [11] Ballesteros R, Monedero E, Guillen-Flores J. Determination of aldehydes and ketones with high atmospheric reactivity on diesel exhaust using a biofuel from animal fats[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(16): 2690.
- [12] Wiebenga M H, Kim C H, Schmiege S J, *et al.* Deactivation mechanisms of Pt/Pd-based diesel oxidation catalysts [J]. Catalysis Today, 2012, 184(1): 197.
- [13] Leray A, Guy A, Makarov M, *et al.* Plasma-assisted diesel oxidation catalyst on bench scale: focus on light-off temperature and NO<sub>x</sub> behavior[J]. Topics in Catalysis, 2013, 56(1): 222.
- [14] 楼狄明,温雅,谭丕强,等.连续再生颗粒捕集器对柴油机颗粒排放的影响[J].同济大学学报:自然科学版,2014, 42(8): 1238. LOU Diming, WEN Ya, TAN Piqiang, *et al.* Effects of continuously regenerating diesel particulate filter on characteristics of particle size distribution from a diesel engine [J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2014, 42(8): 1238.
- [15] 王军方,丁焰,尹航,等.DOC 技术对柴油机排放颗粒物数量浓度的影响[J].环境科学研究,2011,24(7):711. WANG Junfang, DING Yan, YIN Hang, *et al.* Effects of DOC technology on particle number concentration emissions by diesel engines[J]. Research of Environmental Sciences, 2011, 24(7): 711.