

柴油车尾气排放污染控制技术综述

贺泓¹, 翁端², 资新运³

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 清华大学材料系, 北京 100084; 3. 解放军军事交通学院汽车工程系, 天津 300161)

摘要:从柴油动机内净化技术和柴油车尾气后处理技术 2 方面综述了国际、国内柴油车尾气排放污染控制技术研究现状, 重点论述了柴油车颗粒物捕集技术和氮氧化物选择性催化还原技术的研究思路和进展, 并展望了相关技术今后发展的方向。

关键词:柴油车; 排放控制; 颗粒物; 氮氧化物; 发动机技术; 后处理技术; DPF; SCR

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)06-1169-09

Diesel Emission Control Technologies: A Review

HE Hong¹, WENG Duan², ZI Xin-yun³

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Department of Automobile, Institute of Military Transportation, Tianjin 300161, China)

Abstract: The authors reviewed the researches on diesel emission control for both new engine technologies and aftertreatment technologies. Emphases were focused on the recent advancements of the diesel particulate filter (DPF) and the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x . In addition, it was explored for the future development in this field.

Key words: diesel engine; emission control; particulate matter; NO_x ; engine technology; aftertreatment technology; DPF; SCR

自上世纪 70 年代, 随着全球石油资源短缺的加剧与 CO_2 减排压力的增加, 国外出现车用动力柴油机化的态势, 欧洲和日本率先实现了载货汽车和大型客车的柴油机化。目前, 欧洲轿车年产量中 40% 已采用柴油发动机, 在法国、西班牙等国家更高达 50% 以上。而目前中国柴油轿车用户所占的市场份额比例非常低, 2004 年国内共销售柴油轿车 12 654 辆, 仅约占有所有轿车销量 225 万辆的 0.6%, 这种结构制约了中国汽车工业的进一步发展。国家有关部门在近几年出台的汽车相关政策中都提出大力推广现代柴油轿车、适度增加柴油轿车的比例。虽然和汽油机相比柴油机是一种环境友好的发动机, 但是和装配了三效催化剂的汽油车相比, 以氮氧化物 (NO_x) 和颗粒物 (PM) 为特征的柴油车的尾气排放污染成为制约其推广应用的重要因素。

“十五”期间, 我国汽车生产和消费呈井喷式增长, 我国已成为世界第 3 大汽车生产国。在“十一五”期间, 汽车产业作为我国支柱产业的特征更加明显, 2004 年汽车工业占我国 GDP 的比例为 1.6%, 预计到 2010 年, 将达到 2% ~ 2.5%, 汽车保有量将达到 6 000 万辆。机动车的迅猛发展伴随产生了严重的大气污染, 呈现出区域复合型特点。目前城市的大气污染已由煤烟型污染转向煤烟和机动车混合型污染,

少数特大城市已明显表现出光化学烟雾型 (即机动车尾气型) 大气污染。与国外相比, 我国机动车污染存在 3 大特征^[1]: ① 污染物排放量大, 国家环保总局污染控制司统计结果显示, 2004 年全国机动车碳氢化合物、一氧化碳和氮氧化物排放量已分别达到 836.1、3 639.8 和 549.2 万 t; ② 污染物排放分担率高, 以北京市 2004 年的监测情况为例, 气体污染物中 CO 总量的 92%、HC 的 51%、 NO_x 的 64% 和可吸入颗粒物的 23.3% 由机动车排放所致; ③ 单车排放量大, 为美国同类型在用车排放因子的 8 ~ 10 倍。按目前排放水平测算, 至 2010 年, CO 排放量增加 2 倍多, NO_x 也将增加近 2 倍, 城市机动车污染综合分担率将上升到 79%。

柴油车尾气中 NO_x 的浓度与汽油机相当, 颗粒物 (PM) 是汽油机的几十倍。三效催化剂已经成功开发并被广泛应用, 可同时将汽油车排放的主要污染物 NO_x 、CO、HC 削减 90% 以上。与此形成鲜明对比的是, 至今没有成熟的后处理技术应用于柴油机主要污染组分 NO_x 的治理, 而国内也尚未对柴油车尾气 PM 排放进行有效的机外净化与处理。尽管目前

收稿日期: 2006-09-29; 修订日期: 2006-12-18

基金项目: 国家自然科学基金重大国际合作项目 (20425722)

作者简介: 贺泓 (1965 ~), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为环境催化和大气污染控制技术, E-mail: honghe@rcees.ac.cn

还没有柴油车在城市大气污染综合分担率的统计数据,但从以上事实可以看出,柴油车已成为城市大气中氮氧化物和颗粒物排放的主要源头之一,是城市机动车污染的主要分担者.

柴油车尾气污染控制缺乏成熟有效手段的状况也反映在机动车排放法规的制定中.如表 1 所示,我国刚刚颁布的国家标准 GB 18352.3《轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国Ⅲ、Ⅳ阶段)》,等效采

用了欧盟指令 70/220/EEC 的修订版 98/69/EC 及其最新修订版 2003/76/EC《关于协调各成员国有关采取措施以防止机动车排放物引起空气污染的法律》的有关技术内容,执行时期将分别是 2007-07-01 和 2010-07-01.从表 1 中可以看出,同样是国Ⅲ和国Ⅳ的限值,柴油车不论 NO_x 还是 HC + NO_x 排放限值都大大高于相应同类汽油车.因此,柴油车尾气排放污染控制技术的研究极其重要并且迫在眉睫.

表 1 第Ⅲ、Ⅳ阶段轻型汽车排放限值/g·km⁻¹
Table 1 Emission limits of light-duty vehicle at the stage Ⅲ and Ⅳ /g·km⁻¹

项目			CO		HC	NO _x		HC + NO _x	PM
			汽油	柴油	汽油	汽油	柴油	柴油	柴油
Ⅲ	第 1 类车	—	2.3	0.64	0.2	0.15	0.5	0.56	0.05
	第 2 类车	I	2.3	0.64	0.2	0.15	0.5	0.56	0.05
		II	4.17	0.8	0.25	0.18	0.65	0.72	0.07
		III	5.22	0.95	0.29	0.21	0.78	0.86	0.10
Ⅳ	第 1 类车	—	1	0.5	0.1	0.08	0.25	0.3	0.025
	第 2 类车	I	1	0.5	0.1	0.08	0.25	0.3	0.025
		II	1.81	0.63	0.13	0.1	0.33	0.39	0.04
		III	2.27	0.74	0.16	0.11	0.39	0.46	0.06

从技术的范畴看,减少柴油车排放应该从燃油品质、内燃机技术和内燃机机外排放控制技术 3 方面同时着手.从国外的经验看,3 种技术应该配套使用、分层次地协调发展.

在油品方面,国外采用低硫或无硫柴油,并适当控制柴油的十六烷值,以降低柴油车的原机排放,并为催化后处理技术提供使用条件.柴油车的机内净化技术主要是采用高压电控喷射和进气增压来降低 PM,采用 EGR、进气中冷和推迟喷油提前角等技术来降低 NO_x;而在后处理技术方面,当前有效的技术主要有柴油机氧化型催化剂(DOC)、柴油机颗粒物过滤器(DPF)、氮氧化物选择还原(SCR)和氮氧化物吸附储存还原(NSR)等.轻型柴油车和重型柴油车由于使用目的和工况有较大的区别,因此无论是机内净化技术还是后处理技术,在技术路线上都有较大的区别.以下主要针对柴油车的机内净化技术给予简要的介绍,并对柴油车尾气后处理控制技术(DOC,DPF,De-NO_x)分别给予较详细的介绍.

1 柴油机机内净化

在过去的 20 a,柴油机采用了一系列的新技术,大大地降低了污染物排放.柴油机排出的 CO 和 HC 仅为汽油机的 1/10 或更少.因此,柴油发动机的机内净化技术主要是针对 PM 和 NO_x,其中高压喷射、进气增压主要是针对 PM 控制,而增压中冷和废气

再循环(EGR)则主要是针对 NO_x 排放,仍处于研究中的均质预混合燃烧则同时具有降低 PM 和 NO_x 的潜能.

1.1 燃油高压喷射技术

燃油喷射系统是柴油机的核心,也是发展最快的系统.传统的泵-管-嘴系统的喷油压力比较低,一般不超过 50~80 MPa,因此燃油的雾化不好,易导致 PM 排放高.为使 PM 排放严格地达到排放法规,国外采用了高压喷射技术,喷射压力从原来的 80 MPa 提高到了 140~200 MPa 甚至更高.如果不考虑到其它性能的平衡,高压喷射可使 PM 达到欧Ⅲ乃至更严格的排放限值,使柴油机告别冒黑烟的时代.柴油机喷油压力越高,燃油和空气的混合就越好,排烟就越少.高压喷射可通过 3 种形式的喷油系统实现:共轨系统、单体泵和泵喷嘴.与其它的燃油喷射不同,共轨式喷油系统能提供持续的高压喷射,而且容易实现单循环多次喷射.目前国外已经在用的共轨系统最高压力可达 200 MPa.据报道,日本正在研制压力高达 300 MPa 的燃油喷射系统,这种高压喷射系统与孔径只有 80 μm 喷孔群配合,可达到“原子化”的喷雾特性.通常,共轨系统用于轿车等轻型车,而泵喷嘴和单体泵用于重型柴油车.

燃油高压喷射同时也带来了柴油机电控和直喷的时代.目前的高压喷射系统大多采用电子控制喷射.与汽油机一样,使用电控喷射技术后,柴油机也

全面进入了电控时代,喷油量、喷油压力、喷油率、喷油定时等全面实现了电控,同时还控制 EGR、可变截面涡轮增压等.电控高压喷射可非常精确地控制喷油量和喷油时间,以适应不同的道路工况,并且有的还具有自适应能力,可以补偿零件磨损和零件制造偏差引起的变化,以取得 NO_x 、PM 和燃油经济性之间的最佳配合.高压喷射系统一般应用于直喷柴油机,它要求发动机吸入较多的空气,但燃烧效率高,因此比非直喷式柴油机节油 5% ~ 10%,由于高压直喷式柴油机同时具有良好的经济性和较低排放特性,因此电控高压直喷技术已经在国外柴油机行业占主导地位.燃油喷射电控化后,使燃油多次喷射成为可能.现有的共轨喷射系统大多采用多次喷射技术,可以实现柔和燃烧,也可减少柴油机 PM 的排放.目前这一技术在欧洲已经被广泛应用于柴油轿车.

1.2 以增压为核心的进气系统改进

进气涡轮增压技术是使发动机轻量化、提高输出功率的有效措施,也是现代柴油机的代表性技术.经涡轮增压后,进气温度提高、滞燃期缩短、混合气可适当变稀,这些因素能使柴油机的噪声、CO 和 HC 排放以及油耗都有所降低.特别是进气增压后,由于进气量大幅度增加,可使柴油机的空燃比进一步提高,同时允许燃油喷射压力进一步提高,这些措施可大幅度降低 PM 排放.目前,车用中、小型柴油机已普遍使用四气门(两进两排),以增大进气通过的最小截面积,增加循环进气量,改善其动力性、经济性 & 排放性能.但是,柴油机涡轮增压后进气温度升高、混合气氧含量增加,这种高温富氧的燃烧必然导致 NO_x 的排放增加.为达到更严格的排放法规,新型的增压柴油机一般都采用中冷技术,可使柴油机在进气压力增高的同时,降低 NO_x 的排放 60% 以上.为进一步降低 NO_x 排放,近年来国外广泛推广柴油机 EGR 技术,该技术可使柴油机 NO_x 排放降低 30% ~ 50%.目前国外的轻、中型柴油机已经普遍使用 EGR 技术,而大型柴油机是否应用 EGR 仍在考虑之中.

1.3 匀质混合压缩点火式燃烧技术(HCCI)

近年来,匀质混合压缩点火式燃烧技术(HCCI)成为国内外的研究热点,这种技术的最显著特点是可同时降低柴油机的颗粒物和 NO_x 排放,可使柴油机在仅使用氧化型催化剂的情况下满足非常严格的排放限值.

传统的火花点火发动机的燃烧过程中,火焰前沿和后面的混合气温度比未燃混合气温度高很多,所以这种燃烧过程虽然混合气是均匀的,但是温度分布仍不均匀,局部的高温会导致在火焰经过的区域形成 NO_x .HCCI 燃烧方式的出现,有效地解决了传统匀质稀薄点燃燃烧速度慢的缺点,有别于传统汽油机均质点燃预混燃烧、柴油机非均匀压燃扩散燃烧和 GDI 发动机分层燃烧.HCCI 发动机是利用均质混合气,通过提高压缩比、采用废气再循环,进气加温和增压等手段提高缸内混合气的温度和压力,促使混合气进行压缩自燃,在缸内形成多点火核,有效地维持燃烧的稳定性,并减少了火焰传播距离和燃烧持续期.HCCI 过程中,理论上是均匀的混合气和残余气体,在整个混合气体中由压缩点燃,燃烧是自发的、均匀的,并且没有火焰传播,它的燃烧只与本身的化学反应动力学有关,因此可以有效阻止 NO_x 和微粒的形成.

然而,由于车用发动机的工况多变,要想在各个工况下获得较好的燃烧和排放特性,则必须对 HCCI 燃烧进行控制;此外,HCCI 燃烧的着火时刻主要受混合气体本身化学反应动力学的影响,受负荷、转速的影响较小,因此,不能通过常规的负荷、转速等反馈信号来加以控制,只能通过试验手段来获取经验.目前 HCCI 燃烧仍处于研究阶段,国内外尚无机型应用,但国外的部分机型在部分负荷采用了 HCCI 燃烧模式.

2 柴油车尾气后处理技术

为满足日益苛刻的排放法规,仅凭机内净化而没有后处理技术的参与似乎不太可能.究其缘由,柴油机尾气的 2 大污染物 NO_x 与 PM 的形成与含量存在着相互制约(trade off)的关系^[2,3].努力减少其一,必然导致另一污染物增加,即通过机内措施同时减少或消除 NO_x 和 PM 的排放是极其困难的.另外,尽管机内净化技术使颗粒物的排放总量得以削减,却生成了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.正因为如此,国内外的研究专家普遍认为,只有将燃油改进、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未来的标准.柴油机尾气后处理研究围绕着 NO_x 和 PM 的消除而展开,均已出现诸多的净化措施.柴油车尾气净化技术主要包括氧化催化剂(DOC)、柴油机颗粒物过滤器(DPF)和 NO_x

净化(De-NO_x)催化剂。

2.1 氧化催化剂(DOC)

DOC是最早得到应用的柴油机排气后处理技术。DOC主要用于处理排气中的HC、CO和颗粒物中的可溶性有机物(SOF),在250℃以上的排气环境中,具有良好的净化作用。对于健康专家所关注的液态碳氢化合物,由于其燃烧温度较低,使用氧化催化剂可以使其减少90%以上,基本上可以消除柴油机中由这种叫做“乙醛”的碳氢化合物产生的特征性气味。催化氧化器对于微粒中的SOF净化效率虽然很高,但对微粒中的干碳烟(dry soot)几乎无影响,因此对于微粒排放量高的柴油机净化效果较差。

催化氧化器的催化剂一般由Pt、Pd等贵金属组成,并浸于载体表面上。影响转化效率的因素主要有:催化剂种类、载体、发动机工况、燃油的含硫量、排气流速等。催化氧化器在降低微粒及HC、CO同时,由于其很强的催化氧化性能也有可能造成SO₂转化成硫酸盐的排放量增加。因此,必须对催化剂进行优化筛选,选择对SOF、HC、CO转化效率高而对SO₂氧化效率低的方案。研究表明,影响DOC工作性能的主要因素是排气温度和燃油中的含硫量。较高的尾气温度将有助于SOF的氧化,提高转换效率;但是尾气温度过高(400~500℃以上),SO₂和燃油中的硫转化成硫酸盐的量将大大增加,这样有可能使总的颗粒量增加而不是减少。此外,硫酸盐覆盖在催化氧化器内表面将使得催化氧化器失去活性,大大降低其转换效率。因此,应用DOC时对燃油的硫含量有要求,一般要求燃油含硫低于0.05%(质量分数),最好是低于0.01%(质量分数)。

从国外的柴油车排气后处理技术使用的经验看,DOC在欧Ⅱ、欧Ⅲ和欧Ⅳ等不同排放法规实施阶段都有一定的应用,从2005年欧盟实施欧Ⅳ排放标准开始,DOC已经成为所有柴油机厂家必选装置,特别是轻型柴油机,绝大多数是采用DOC来满足欧Ⅳ法规限值。值得提出的是,在今后实施更严格的排放法规后,DOC并不会退出历史舞台,它将广泛用于DPF的再生、及De-NO_x防止还原剂泄漏,因此有着更广泛的应用前景。

2.2 柴油机颗粒物过滤器(DPF)

随着柴油机排放法规日趋严格,市场对DPF的需求日趋明显,因此各汽车厂家和研究机构都加大了对DPF的研究投入,不断有实用化的技术推出,并进行了应用。具有代表性的有雪铁龙公司的添加

剂再生DPF,Johnson Matthey公司的CRT连续再生DPF,以及Engelhard公司的DPX催化燃烧再生过滤器(CDPF)。特别值得注意的是,越来越多的研究表明柴油车排放的小颗粒对人体健康危害非常大^[4],因此越来越多的国家关注机动车的小颗粒排放,而颗粒捕集器是未来解决小颗粒排放问题的最有效方法之一。

DPF的研究主要集中在过滤材料和过滤体再生2个关键技术,目前这两大关键技术都有所突破:碳化硅壁流式过滤体在国外已经广泛使用,与此同时,新型的金属型过滤体以及性能更佳的钛酸铝材料也已经被开发出来。在再生技术方面,依靠柴油机控制为基础的催化再生和燃油添加剂催化再生已经有相当的使用经验和很好的应用前景。

2.2.1 柴油机尾气过滤材料

柴油机排气颗粒物一般直径小于1 μm,因此过滤材料必须十分致密,这就意味着DPF必须解决高过滤效率和由此造成的高排气阻力这一对矛盾。早期研究的过滤材料主要是金属丝网和泡沫陶瓷,但这种过滤材料对微粒的过滤效率只有20%~40%,但其对排气造成的阻力却相对较高,因此并不是理想的过滤材料。Corning公司发明的堇青石壁流式蜂窝陶瓷为解决这一矛盾提供了新的思路和技术,在柴油机DPF研究领域里具有里程碑性质的贡献。与一般催化剂载体不同的是,这种微粒捕集器的壁面是多孔陶瓷,相邻的2个通道中,1个通道的出口侧被堵住,而另1个通道的进口侧被堵住。这就迫使排气由入口敞开的通道进入,穿过多孔陶瓷壁面进入相邻的出口敞开通道,而微粒就被过滤在通道壁面上。这种微粒捕集器对碳烟的过滤率达90%以上,可溶性有机成分SOF(主要是高沸点HC)也能部分被捕集。但是堇青石过滤体在使用过程中常出现烧熔、烧裂的现象,这说明堇青石材料的耐高温性和抗热震性尚不能满足实际应用的需求。Corning公司的研究表明,堇青石材料的热容量比较小,且在高温易与颗粒物的灰分反应,这些特点对过滤的再生和耐久性有不良影响。为解决这一问题,SiC壁流式过滤体在DPF研究领域成为了热点。从2005年SAE发表的汽车行业的论文统计看,绝大部分应用的DPF几乎都是采用SiC材料。

壁流式SiC过滤体虽然有很高的过滤效率、可耐1500℃的高温,但其热膨胀系数却高达 $4.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,因此SiC过滤体无法整体加工,只能由小块滤芯拼装而成,给工业生产带来了很大困难。2005

年, Corning 公司公布了 1 种新的能替代 SiC 的耐高温材料钛酸铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$)。钛酸铝能耐 1 500℃ 的高温, 与 SiC 基本相同, 但其热膨胀系数只有 SiC 的 1/5, 因此可以一次成型而加工成整体滤芯。钛酸铝有较高的承受应力的能力, 这意味着钛酸铝在产生裂纹前比 SiC 有更强的变形能力。虽然钛酸铝的机械强度不如 SiC 材料高, 但其耐热震的能力却比 SiC 高 1 个数量级。由于钛酸铝具有以上的明显优势, 因此是当前最能和 SiC 形成竞争的过滤材料, 有很好的推广应用前景。

目前, 部分过滤式金属过滤体、堇青石过滤体、碳化硅过滤体和钛酸铝过滤体在国外都有研究和应用, 但由于材料的特性不一样, 其用途有所差别。碳化硅材料热容量大且耐高温, 通常与主动再生方法配合使用, 一般用于轿车柴油车和轻型柴油车的颗粒物控制。堇青石过滤体热容量比较小, 易于提高涂覆催化剂的温度, 通常与被动式再生方法配合使用, 但过滤体内积碳过多时易损坏过滤体。金属过滤体与堇青石过滤体特性类似, 钛酸铝过滤体与碳化硅过滤体特性相似, 这 2 种过滤体有较好的应用前景, 但其实用性仍需通过实际应用得到进一步验证。

2.2.2 过滤体的再生技术

DPF 应用的另一难题是 DPF 再生技术。再生技术的研究与过滤材料研究几乎同时起步, 国内外曾研究并报道了多种 DPF 再生技术, 主要包括: 进排气节流再生、喷油助燃再生、电加热再生、电自加热再生、微波加热再生、逆向喷气再生、连续再生、燃油添加剂辅助再生等^[5-9]。以上再生技术的研究虽然已近 30 a, 但仍存在着一定的问题, 难以应用。前 5 种加热再生技术主要存在过滤体容易热损坏、可靠性差、系统复杂, 且加热再生需要外界能量高等问题; 逆向喷气再生占用较多安装空间、系统复杂, 存在微粒二次收集及燃烧等问题; 催化再生的再生温度过高, 难以适应柴油车排气的低温特性。

近几年, 国外报道了一些实用的 DPF 再生技术, 虽然其形式多样, 但核心技术是通过控制柴油机燃烧和采用氧化催化剂提高排气温度, 然后在燃油添加剂或 DPF 辅助催化剂的作用下燃烧过滤体内的颗粒物, 使 DPF 得到再生。为了与大众公司竞争欧洲的柴油车市场, 法国的雪铁龙公司于 2000-05 率先推出了批量生产的 DPF^[10]。雪铁龙开发的 DPF 系统使用 SiC 壁流式过滤体, 其再生是通过使用燃油添加剂降低微粒着火温度并适当提高柴油机的排气温度。

柴油机排气温度的提高是通过安装紧耦合氧化催化剂, 并使用柴油机共轨喷油系统增加后喷为氧化催化剂提供反应所需要燃料。燃料在氧化催化剂中燃烧后可将排气温度提高 150 ~ 200℃, 可在中等以上负荷满足添加剂再生过滤体的温度要求^[11]。这种 DPF 最先在标致 607 柴油发动机轿车上使用, 因此标致 607 是世界上首款装备 DPF 的批量生产汽车。安装 DPF 后, PM 排放值达到了以往测定最少可能界限 0.004 g/km, 其排放值只有欧 III 标准限值的 8%、欧 IV 标准限值的 16%。目前, 欧洲各柴油车生产厂商仍在不断努力推广类似的 DPF, 希望 DPF 技术的普及率赶上使用三效催化剂的汽油车。

另外 2 种有应用前景的 DPF 是 Johnson Matthey 公司的连续再生过滤器(CRT)和 Engelhard 公司以 DPX 为代表的催化燃烧再生过滤器(CDPF)。CRT 和 CDPF 都属于被动再生式, 容易适用于柴油车的排放治理改造, 因此 2 种技术在城市公交车上都有改装示范的先例^[12]。CRT 是利用过量的氮氧化合物去除过滤体的 PM, 其原理是在过滤体前放置 DOC, 排气中的 NO 经氧化后变成 NO₂, NO₂ 有很强的氧化性, 可将碳烟氧化成 CO₂ 与 N₂^[13], 其去除 PM 的效率可高达 90%, 去除 NO_x 效率约为 5% ~ 10%。然而, 理论上 CRT 必须要求 NO_x 与 PM 比最小为 8:1, 实际上要求 NO_x 与 PM 的比最小为 15:1, 要达到理想效果, NO_x 与 PM 的比率应该更高, 因此要求必须随后安装 De-NO_x 系统。Johnson Matthey 公司推出的 CRT 在欧洲已经有一定规模的示范应用, 示范应用的数量已经超过 10 000 套。CRT 对燃油的含硫量要求非常高^[14], 要求必须在燃料含硫量低于 0.005% (质量分数) 以下应用, 而最佳的状态是使用含硫量低于 0.001 5% (质量分数) 的低硫燃料。在瑞典和德国, 燃料含硫量已降到 0.005% (质量分数) 以下, 因此 CRT 已经用于柴油车排放控制, 从 2005 年开始整个欧洲的燃油含硫量都可以满足 CRT 的使用要求。CDPF 是过滤体壁上直接涂覆氧化型催化剂, 降低碳烟的着火温度, 使其能在正常的柴油机排气温度下燃烧。试验表明, 在温度 350℃ 时, CDPF 仍然能有约 75% 的 PM 去除效果。与 CRT 一样, CDPF 也对燃油含硫量有较高的要求, 高的燃油含硫量会导致生成过多的硫酸盐, 影响其使用效果。

以上技术的共同特点是利用 DOC、DPF 和柴油机控制及排气系统的集成匹配来再生过滤体。由于高温排气含氧量低, 而含氧量高时的柴油机排气温

度却比较低,因此 DPF 再生需要的高温、高含氧量条件难以同时满足.新的研究表明,采用大热容量过滤体可以解决这一矛盾.大热容量过滤体可在高温环境下吸收热量,因此在含氧量高的低温环境下可以维持过滤体在较高的温度,保持颗粒物持续燃烧,而且大的热容量可以保证过滤体在再生时温升不高,降低再生对过滤体的热冲击.从国外的最新研究可以看出,将柴油机控制、过滤体材料和氧化催化剂作为系统进行匹配与研究是 DPF 再生技术研究的方向.

2.3 De-NO_x 催化剂

迄今,柴油机 NO_x 的消除依旧是当今研究者面对的挑战与研究热点,还没有 1 种成熟的 NO_x 后处理技术广泛应用于柴油机尾气净化.最具应用前景的柴油机 NO_x 净化技术方案有:氨类选择性催化还原 NO_x (NH₃-SCR)、碳氢化合物选择性催化还原 NO_x (HC-SCR)、贮存-还原技术(NSR)、NO_x 和 PM 组合净化技术和四效催化技术等.

2.3.1 氨选择性催化还原 NO_x (NH₃-SCR)

NO_x 的 NH₃-SCR 技术始于 20 世纪 70 年代,国外已广泛应用于固定源烟气脱硝^[15],它的原理是利用 V₂O₅/TiO₂ 催化剂,在氧气大大过量的条件下让 NH₃ 选择性地还原 NO_x 到 N₂.使用了以 TiO₂ 为基础的催化剂保证了催化转化器对 SO₂ 有很强的耐受性.目前,NH₃-SCR 被视为最有希望实际应用于重型柴油机尾气 NO_x 净化的技术之一^[16~18].考虑到氨的强刺激性与毒性为公众难以接受,氨的碱性对设备有较强的腐蚀性,研究者们倾向于以尿素(32.5%的尿素水溶液)代替氨选择性催化还原柴油机尾气中的氮氧化物(Urea-SCR)^[19~21].为了提高 Urea-SCR 体系净化 NO_x 的效率,减少氨的泄漏,MAN 公司提出了基于 Urea-SCR 体系的 VHRO 系统.“V”为前置的氧化催化剂,该催化剂的作用是将排气中的部分 NO 氧化为 NO₂ 以提高 SCR 催化剂的低温活性;“H”为尿素水解催化剂,其作用在于加速尿素水解,从而有利于随后的 NO_x 选择性还原;“R”为 SCR 催化剂,在该催化剂床层中,排气中的 NO_x 与尿素水解形成的氨发生选择性还原生成 N₂;“O”为氨选择性氧化催化剂,可将排气中氨转化为 N₂ 以减少氨的泄漏^[22,23].在不同的测试工况下,Urea-SCR 体系的 NO_x 净化效率达 85%~90%^[17].目前,Urea-SCR 体系已成为满足欧 V 与 US 2007 的重型柴油车 NO_x 净

化首选技术,在欧洲已经得到初步示范应用.为促进该项技术在欧洲的推广,出台了 AdBlue 计划^[24],美国能源公司巨头埃索、法国道达尔菲纳-埃尔夫公司以及英国 BP 石油等石油公司,戴-克、福特、菲亚特、大众、德国曼汽车集团、康明斯、沃尔沃、依维柯、雷诺-VI、奥迪、道依茨等汽车与发动机制造商,还有众多的催化剂公司与尿素生产商均参与其中.德国 OMV 冶炼厂正在巴伐利亚的一家加油站设立尿素零售店;10 辆奔驰商用车各进行了 14~29 万 km 的测试^[25];Shell 公司也于 2003 年开始了该公司的第 1 家“AdBlue”尿素设施.德国最大的能源零售公司 Aral 正计划在自己的研究基地从事 Urea-SCR 技术气候适应性测试.另外还有一点必须指出,使用 NO_x 的 Urea-SCR 技术时,在较低温条件下存在着因硝酸铵与硫酸氢铵的形成并覆盖于催化剂表面,导致活性降低的现象^[15,16].

与燃油经济性损失高于 5% 的 NSR-NO_x 净化技术相比,NO_x 的 Urea-SCR 体系的燃油经济性损失可控制在 3% 以内^[17],将该项技术应用于长途运输货车时其燃油经济优越性更加凸显.但就目前的技术水准而言,Urea-SCR 也存在着某些不利因素使决策者与使用者心存疑虑:Urea-SCR 初期投入成本昂贵,专家估计 SCR 系统的单价为 4 000~10 000 欧元;尿素溶液添加站的布建投资浩大,尤其是在疆土辽阔的国家;虽然 32.5% 的尿素水溶液凝固点较其它浓度最低,却也在 -11℃ 时开始结冰.

2.3.2 HC 选择性催化还原 NO_x (HC-SCR)

NO_x 的 HC-SCR 技术始于 20 世纪 90 年代^[26,27],是当今 NO_x 催化净化的研究热点之一^[3,28,29].其原理和 NO_x 的 NH₃-SCR 技术类似,在催化剂的作用下 HC 选择性地将 NO_x 还原成 N₂.众多的催化剂均能催化 HC 选择性还原 NO_x,其中,银/氧化铝-乙醇的组合体系活性最佳,同时具备了良好的抗水耐硫性能,是最具应用前景的消除重型柴油机尾气 NO_x 的技术方案之一^[30~32].

银/氧化铝-乙醇体系具有与 Urea-SCR 相当的活性与活性温度窗口.美国橡树岭国家实验室与卡特彼勒的发动机台架实验表明,在 350~400℃ 的温度范围空速为 57 000 h⁻¹ 时,银/氧化铝催化乙醇选择性还原 NO_x 的活性高达 85%,当空速为 21 000 h⁻¹ 时,NO_x 转化率达 95%;其对应的燃油经济性损失分别为 1.8% (空速为 57 000 h⁻¹) 与 1.5% (空速为 21 000 h⁻¹)^[33].与 Urea-SCR 相比,银/氧化铝-乙醇体

系还原 NO_x 具有不会产生氨的泄漏和设备的腐蚀、单位体积催化剂的活性较高、催化剂的活性与 NO_2/NO 没有明显的相关性等优点。鉴于我国已经推广使用乙醇汽油,今后也有可能推广使用乙醇柴油燃料,届时可以通过乙醇柴油的加热分离,获取 SCR 所需的乙醇还原剂,因而有可能无需在车辆上装载燃料以外的还原添加剂,也不需要另行布建类似于尿素水溶液的添加设施,从而大大节约基本建设的投资成本^[33]。

2.3.3 NO_x 贮存-还原技术 (NO_x storage-reduction, NSR)

NSR 技术立足于三效催化剂优异的 HC 和 NO_x 同时去除能力,配合以 NO_x 吸附剂,在发动机稀燃状态下将 NO_x 吸附下来;周期性调整发动机成为浓燃状态,利用尾气中的 HC 还原 NO_x ,达到同时去除的目的。NSR 有望成为轻型柴油车 NO_x 满足欧 V 与 US Tier 2 排放标准的备选技术方案之一^[16,17]。NSR 技术由丰田公司提出^[34],通过与颗粒物捕集技术成功整合后,已在日本轻型柴油车上示范应用,并大力向欧洲推行该技术的实施^[35],2003 年以来,已在欧洲公共汽车上示范应用。目前,Johnson Matthey、Degussa、Engelhard、GM 等公司也在致力于 NSR 的研究^[34];EmeraChem、Cummins、ORNL 已联合对 NSR 的使用寿命、脱硫再生与 NO_x 净化效率进行了测试,在美国环保局(EPA)所要求的使用寿命内(轻型车 24 万 km,重型车 70 万 km),NSR 保持了优异的 NO_x 净化效率^[36]。NSR 净化 NO_x 的效率与车型相关,按不同的测试工况也会得到不同的结果,尤其是燃油中的硫含量,对 NSR 净化 NO_x 的效率影响更为明显。就目前的技术水准来看,当使用低硫柴油时 [$< 0.003\%$ (质量分数)]其净化效率大多在 $80\% \sim 95\%$ ^[17,18]。为使该技术成功应用于柴油车 NO_x 净化,亟待解决的根本问题是如何提高催化剂的耐硫能力,如何简化催化剂抗硫再生机制。最近,丰田公司将制氢活性组分负载于 NSR 催化剂上,利用排气中的 HC 制氢以促进硫酸盐的分解,可将催化剂的再生温度降低至 430°C 以下^[34],而这一温度在柴油车上不难实现。

但是,要使该技术付诸实施,必须精确控制发动机的工况,周期性地营造稀燃、浓燃的氛围以最大限度地发挥该催化剂的 NO_x 净化效率,这样就增加了发动机控制的难度;同时,浓燃气氛的营造增大了燃油的消耗,降低了柴油机的燃油经济性。Ford 公司以

NSR 净化重型柴油机排气 NO_x 时,满足欧 IV 和欧 V 的燃油经济性损失分别为 5% 与 7% ;按 USHD 工况测试时, NO_x 转化率高于 90% 的燃油经济性损失约为 7% ^[18]。美国环保局运输与空气质量办公室(U.S. EPA-OTAQ)的测试结果表明,以 NSR 技术净化重型柴油车尾气时,仅 NO_x 催化剂再生的燃油经济性损失为 $3\% \sim 4\%$ ^[37]。

2.3.4 NO_x 和 PM 组合净化技术与四效催化剂

近些年来,开发能同时消除柴油机主要污染物 NO_x 、PM 以及 HC、CO 的多功能后处理技术引起了研究者的广泛兴趣。开发多功能技术的方案之一是将现有成功的单项技术进行优化整合,发展成为 1 种具有综合性能的单一技术装置,即四效催化剂系统。为满足不同时期的排放法规,研究者们设计了不同的组合方式,而 DPF-SCR、DPF-NSR 已成为满足未来排放标准的优势组合,前者倾向于对重型柴油车 PM 和 NO_x 的同时消除,而后者因具备了良好的低温活性更适用于轻型柴油车 PM 和 NO_x 的同时消除。

为净化重型柴油车尾气,Johnson 等开发出 SCRT 系统,该系统是连续催化再生的 DPF 与选择性催化还原的整合(CR-DPF + SCR)^[38]。位于 DPF 前端 DOC 催化剂将部分 NO 氧化为 NO_2 , NO_2 促进了颗粒物的氧化使 DPF 得以再生,随后 NO 与未反应完的 NO_2 在尿素的作用下经历选择性催化还原转化为 N_2 。选择性还原过程中 NO_2 的存在提高了 SCR 催化剂的低温活性;前置 DOC 对 HC 与 CO 的消除也有利于 NO_x 的低温还原。

丰田公司开发出的 DPNR 技术可视为 DPF 与 NSR 组合技术的典型^[39],该技术将 $\text{Pt}/(\text{Ba} + \text{K})/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Rh}/\text{ZrO}_2)$ 负载于壁流式 DPF 的表面,设计出 NO_x 贮存-还原与 PM 消除的一体式催化剂,以净化柴油机尾气。2003 年以来,DPNR 后处理组合系统已在欧洲公共汽车、日本家用小卡车上示范应用^[35]。

无论是 SCRT 组合系统,还是 DPNR 一体式 NO_x 与 PM 净化器,均是以 NO_2 作为氧化剂,来促进颗粒物炭烟组分的催化转化,然后以不同的方式将 NO_x 还原为 N_2 ,以实现 NO_x 、PM 以及 HC、CO 的同时消除。有一点必须指出的是,目前以上 2 种组合技术的硫适应性较弱,须使用低硫柴油 [$< 0.005\%$ (质量分数)]。

3 展望

目前,有关净化柴油机尾气主要污染物 NO_x 、PM 的研究较多,出现了多种技术共存的态势,每种技术均有各自的优点与亟待解决的问题.现有催化体系发挥作用的温度窗口范围偏高偏窄,难以满足柴油机尾气排放的控制要求,催化剂的活性与选择性有待进一步提高,以适应日益苛刻的排放法规.就目前的技术水准与排放水平而言,以 SCR 为主 DPF 为辅的组合技术来满足未来重型柴油车排放标准;以 DPF 为主 NSR 为辅的组合技术来满足未来轻型柴油车排放标准,应该是科学的和可行的技术路线.未来超低硫燃料的使用更会为以上技术手段的施展提供更广阔的空间.

对于我国柴油机生产厂家而言,由于生产水平较低,尤其是工艺水平较低,部分发动机可达到国 II 排放,但大部分仍在国 I 水平,短期内达到机内净化有一定难度.因此,要在短时间内有效地控制排放污染物,以满足法规要求,机外净化更应受到重视.

近年来,我国加大了对环境保护的科技投入,在整体科技水平上取得了长足进步,某些方面达到或接近国际先进水平.中国科学院生态环境研究中心、清华大学、解放军军事交通学院、中国环境科学研究院等许多国内研究单位已对柴油车尾气净化技术展开了研究.在“十五”和“863”计划项目的大力支持下,笔者成功地研制出过滤效率高、再生里程长的“V”型壁流式金属网板微粒捕集器,并与逆向喷气再生技术相匹配,微粒的过滤效率可达到 70% 以上,以此能将欧 II 达标的原机达到欧 IV 排放水平.开发了捕集效率高、采用微波再生、阻力性能接近国际先进水平的过滤体,年产 5 万个壁流式陶瓷过滤体生产线已初具规模,首批捕集器产品已装车进行实用性整车试验,已运行 10 000 km 以上.为有效控制重型柴油车 NO_x 排放,笔者已开发出具有自主知识产权的 HC-SCR 催化净化技术,尤其是乙醇-银/氧化铝组合体系,在净化重型柴油车排气 NO_x 时呈现出良好的抗水耐硫性能,在典型的柴油机排气温度范围内, NO_x 的平均转化率超过 80%.研制的催化转化器不仅使 1 个 NO_x 国 II 达标的柴油机达到现行的国 III 标准,实际上催化器出口的 NO_x 加权排放量已经落入未来的国 IV 标准限值之内^[40].可见,以银/氧化铝催化剂-乙醇组合为核心的 NO_x 催化净化系统是氮氧化物选择性催化还原的高效体系,并具有

很强的适应性,可以应用于我国国情下重型柴油机 NO_x 净化.最近我国科研人员又开发出新型的氨类选择性还原 NO_x 的催化剂^[41],以避开国外关于 Urea-SCR 净化重型柴油车 NO_x 的技术壁垒,并对以炭黑为还原剂的 PM 与 NO_x 同时净化技术路线进行了有益地尝试^[42].

相信在国家法规的导向下,通过国家相关科技投入、企业的积极参与和广大科技工作者的共同努力,一定能实现柴油车尾气污染物排放的有效控制,为我国汽车工业进一步发展,为我国全面实现城市蓝天工程计划,为北京 2008 年的绿色科技奥运做出应有的贡献.

参考文献:

- [1] 李新民, 中国机动车污染控制政策 [EB/OL]. <http://auto.people.com.cn/GB/3545925.html>, 2006-05-23.
- [2] Koebel M, Elsener M, Madia G. Recent advances in the development of Urea-SCR for automotive applications [J]. SAE, 2001-01-3625.
- [3] Nagashima K, Nagata M, Katou K, *et al.* Development of de NO_x catalyst based on Ag/ Al_2O_3 catalyst for diesel applications [J]. SAE, 2002-01-1724.
- [4] Murr L E, Esquivel E V, Bang J J. Characterization of nanostructure phenomena in airborne particulate aggregates and their potential for respiratory health effects [J]. J Mater Sci-Mater Med 2004, 15(3): 237 ~ 247.
- [5] Hardenberg H O. Urban bus application of a ceramic fiber coil particulate trap [J]. SAE, 870011.
- [6] Rumminger M D, Zhou X, Balakrishnan K, *et al.* Regeneration behavior and transient thermal response of diesel particulate filters [J]. SAE, 2001-01-1342.
- [7] Richards P J, Vincent M W, Cook S L. Operating experience of diesel vehicles equipped with particulate filters and using fuel additive for regeneration [J]. SAE, 2000-01-0474.
- [8] Frederick O. Diesel vehicle application of an aerodynamically regenerated trap and EGR system [J]. SAE, 950370.
- [9] Kanesaka H, Yoshiki H, Tanaka T, *et al.* Some proposals to low-emission, high-specific-power diesel engine equipped with CRT [J]. SAE, 2001-01-1256.
- [10] Tenneco Inc. Tenneco Launches Retrofit Diesel Particulate Filter (DPF) for the Independent Aftermarket [EB/OL]. <http://www.pnnewswire.co.uk/cgi/news/release? id = 172201>, 2006-05-31.
- [11] Coroller P. Performances and durability of a fleet of five PSA 607 taxis with DPF [J]. Hars der Technik, Munich, 2002, 6: 4 ~ 5.
- [12] Min J S, Lee C Q, Kim S H, *et al.* Development and performance of catalytic diesel particulate filter systems for heavy-duty diesel vehicles [J]. SAE, 2005-01-0664.
- [13] Johnson Matthey Catalysts Corp. The CRT[®] system [EB/OL]. <http://ect.jmcatalysts.com/technologies-diesel-crt.htm> 2006-12-19.

- [14] Abishek M T, John H J, Susan T B, *et al.* The effects of a catalyzed particulate filter and ultra low sulfur fuel on heavy duty diesel engine emissions [J]. SAE, 2005-01-0473.
- [15] Nakajima F, Hamada I. The state-of-the art technology of NO_x control [J]. Catal Today, 1996, **29**(1-4): 109-115.
- [16] Johnson T V. Diesel emission control technology-2003 in review [J]. SAE, 2004-01-0070.
- [17] Johnson T V. Diesel emission control in review-the last 12 months [J]. SAE, 2003-01-0039.
- [18] Lambert C, Hammerle R, McGill R, *et al.* Technical advantages of urea SCR for light-duty and heavy-duty diesel vehicle applications [J]. SAE, 2004-01-1292.
- [19] Fritz N, Mathes W, Mueller R, *et al.* On-Road demonstration of NO_x emission control for diesel trucks with Sinox urea SCR system [J]. SAE, 1999-01-0111.
- [20] Helden R M, Verbeek R P, Aken M, *et al.* Engine dynamometer and vehicle performance of a urea SCR-system for heavy-duty truck engines [J]. SAE, 2002-01-0286.
- [21] Schär C M, Onder C H, Geering H P, *et al.* Control of a urea SCR catalytic converter system for a mobile heavy duty diesel engine [J]. SAE, 2003-01-0776.
- [22] Jacob E, Emmerling G. NO_x-Verminderung für Nutzfahrzeugmotoren mit Harnstoff-SCRKompaktsystemen (GD-KAT) [A]. In: 19th Int. Vienna Motor Symposium 1998.
- [23] Jacob E, Döring A. GD-Kat: Abgasnachbehandlungssystem zur simultanen Kohlenstoffpartikel-Oxidation und NO_x-Reduktion für EURO 4/5-Nfz-Dieselmotoren [A]. In: 21st Int. Vienna Motor symposium, 2000.
- [24] Jack Peckham. Europe's 'AdBlue' urea-SCR project starts to recruit major refiners-selective catalytic reduction [EB/OL]. http://www.findarticles.com/p/articles/mi_m0CYH/is_12_7/ai_105617506, 2003-07-07.
- [25] 杨通顺. 吹响朝欧 IV 和欧 V 目标冲锋的号角 [J]. 汽车与配件, 2003, (21): 32 ~ 35.
- [26] Held W, Köhig A, Richter T, *et al.* Catalytic NO_x reduction in net oxidizing exhaust gas [J]. SAE, 1990-900496.
- [27] Iwamoto M. Proc of Symp on Catal Tech For the Removal of Nitrogen Monoxide [A]. Catal Soc Jap, 1990. 17.
- [28] Uedaa M, Asano A, Kondo T, *et al.* A new optimizing technique of a diesel engine aftertreatment system using HC DeNO_x catalyst [J]. JSAE Review, 2003, **24**(1): 47 ~ 51.
- [29] Noto T, Murayama T, Tosaka S, *et al.* Mechanism of NO_x reduction by ethanol on a silver-based catalyst [J]. SAE, 2001-01-1935.
- [30] Miyadera T. Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen-containing organic compounds [J]. Appl Catal B, 1993, **2**(2-3): 199 ~ 205.
- [31] Sumiya S, Saito M, He H, *et al.* Reduction of lean NO_x by ethanol over Ag/Al₂O₃ catalysts in the presence of H₂O and SO₂ [J]. Catal Lett, 1998, **50**(1-2): 87 ~ 91.
- [32] 贺泓, 余运波, 刘俊锋, 等. 富氧条件下 Ag/Al₂O₃ 催化剂上选择性催化还原 NO_x II 含氧有机物为还原剂 [J]. 催化学报, 2004, **25**(6): 460 ~ 466.
- [33] Kass M D, Thomas J F, Lewis S A, *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x emissions from a 5.9 liter diesel engine using ethanol as a reductant [J]. SAE, 2003-01-3244.
- [34] Matsumoto S. Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides in Automotive Exhaust Containing Excess Oxygen by NO_x Storage-Reduction Catalyst [J]. CATTECH, 2000, **4**(2): 102 ~ 109.
- [35] Jack Peckham. Toyota to test 'DPNR' NO_x/PM trap-equipped cars in Europe-Toyota Motor Corp brief article [EB/OL]. http://www.findarticles.com/p/articles/mi_m0CYH/is_6_6/ai_84393366, 2002-03-18.
- [36] Jack Peckham. NO_x adsorber seen able to achieve 435,000 miles mandate-nitrogen oxides [EB/OL]. http://www.findarticles.com/p/articles/mi_m0CYH/is_24_6/ai_95571604, 2002-12-09.
- [37] Schenk C, Laroo C, Olson B, *et al.* Four-flow path high-efficiency NO_x and PM exhaust emission control system for heavy-duty on-highway diesel engines [J]. SAE, 2003-01-2305.
- [38] Walker A P, Blakeman P G, Ilkenhans T, *et al.* The development and in-field demonstration of highly durable SCR catalyst systems [J]. SAE, 2004-01-1289.
- [39] Suzuki J, Matsumoto S. Development of catalysts for diesel particulate NO_x reduction [J]. Top Catal, 2004, **28**(1-4): 171 ~ 176.
- [40] He H, Yu Y. Selective catalytic reduction of NO_x over Ag/Al₂O₃ catalyst: from reaction mechanism to diesel engine test [J]. Catal Today, 2005, **100**(1-2): 37 ~ 47.
- [41] Lin Q C, Hao J M, Li J H. Fe promotion effect in Mn/USY for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. Chin Chem Lett, 2006, **17**(7): 991 ~ 994.
- [42] Peng X, Lin H, Shangguan W, *et al.* A highly efficient and porous catalyst for simultaneous removal of NO_x and diesel soot [J]. Catal Commun, 2007, **8**(2): 157 ~ 161.