

含氧柴油对柴油机排放及细颗粒物碳质组分的影响

石晓燕¹, 贺克斌^{1*}, 张洁¹, 葛蕴珊², 谭建伟²

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 北京理工大学机械与车辆工程学院, 北京 100081)

摘要 乙缩醛(1,1-diethoxyethane)与柴油互溶性好,可替代乙醇作为生物质来源的柴油含氧添加成分.生物柴油掺混可以提高乙缩醛和柴油混合燃料的闪点及含氧量.在柴油发动机台架上,考察柴油和2种含氧柴油(10%乙缩醛+90%柴油和10%乙缩醛+10%生物柴油+80%柴油)在2个固定转速不同负荷的5个工况点的排放特性,分析了 NO_x 、HC、CO和 $\text{PM}_{2.5}$ 排放情况,并用DRI的碳分析仪分析了 $\text{PM}_{2.5}$ 中的碳质组分.结果表明,与普通柴油排放相比,含氧柴油对 NO_x 排放速率的影响不大,在某些工况点HC排放速率有较显著的增加.含氧柴油降低了柴油机 $\text{PM}_{2.5}$ 排放速率,最大降低幅度29%.从碳质组成上看,含氧燃料降低了 $\text{PM}_{2.5}$ 中总碳TC(total carbon)的排放速率,最大降低幅度24%.含氧柴油的元素碳EC(elemental carbon)排放速率普遍低于普通柴油;有机碳OC(organic carbon)的排放速率在发动机高转速工况时明显低于普通柴油; $\text{PM}_{2.5}$ 的OC/EC值在大多数工况下高于普通柴油.3种燃料排放 $\text{PM}_{2.5}$ 的碳质组成百分比相似,OC和EC主要为OC1和EC1.含氧柴油降低了柴油机 $\text{PM}_{2.5}$ 的排放速率,颗粒物中OC的比例有所增加,但对颗粒物的碳质组分组成没有明显的影响.

关键词 柴油机排放;含氧柴油;柴油机细颗粒物;替代燃料;颗粒物碳组成

中图分类号:X513 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)06--

Effects of Oxygenated Fuels on Emissions and Carbon Composition of Fine Particles from Diesel Engine

SHI Xiao-yan¹, HE Ke-bin¹, ZHANG Jie¹, GE Yun-shan², TAN Jian-wei²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Mechanical and Vehicular Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract Acetal (1,1-diethoxyethane) is considered as an alternative to ethanol as bio-derived additive for diesel fuel, which is miscible in diesel fuel. Biodiesel can improve the oxygen content and flash point of the fuel blend of acetal and diesel fuel. Two oxygenated fuels were prepared: a blend of 10% acetal + 90% diesel fuel and 10% acetal + 10% biodiesel + 80% diesel fuel. The emissions of NO_x , HC and $\text{PM}_{2.5}$ from oxygenated fuels were investigated on a diesel engine bench at five modes according to various loads at two steady speeds and compared with base diesel fuel. Additionally, the carbon compositions of $\text{PM}_{2.5}$ were analyzed by DRI thermal/optical carbon analyzer. Oxygenated fuels have unobvious effect on NO_x emission rate but HC emission rate is observed significantly increased at some modes. The emission rate of $\text{PM}_{2.5}$ is decreased by using oxygenated fuels and it decreases with the increase of fuel oxygen content. The emission rates of TC (total carbon) and EC (elemental carbon) in $\text{PM}_{2.5}$ are also decreased by oxygenated fuels. The emission rate of organic carbon (OC) is greatly decreased at modes of higher engine speed. The OC/EC ratios of $\text{PM}_{2.5}$ from oxygenated fuels are higher than that from base diesel fuel at most modes. The carbon compositions fractions of $\text{PM}_{2.5}$ from the three test fuels are similar, and OC1 and EC1 are contributed to the most fractions of OC and EC, respectively. Compared with base diesel fuel, oxygenated fuels decrease emission rate of $\text{PM}_{2.5}$, and have more OC contribution to $\text{PM}_{2.5}$ but have little effect on carbon composition fractions.

Key words diesel engine emission; oxygenated fuel; diesel fine particles; alternative fuel; particle carbon composition

含氧柴油燃料可以降低柴油机的烟度和颗粒物排放^[1~4].在众多的柴油含氧添加剂中,乙醇和生物柴油是重要的可再生生物质含氧燃料^[5~8].乙醇具有价格优势且含氧量高,一些研究者对乙醇与柴油混合燃料(乙醇柴油)进行了研究^[5,6].乙醇与柴油的燃料性质相差很大,乙醇柴油目前还存在许多技术问题,最大的问题是乙醇与柴油互溶性差,乙醇柴油在微量的水存在和环境温度较低时容易分层,燃料难以稳定;此外,乙醇柴油的闪点极低,安全性能难以达到柴油的要求也是一个难题^[5~7].最

近,一种新的含氧添加剂乙缩醛(1,1-diethoxyethane)受到关注^[9~11].乙缩醛与柴油互溶性好,而且还能改善柴油的一些燃料性能,由于它可通过乙醇与乙醛反应生成,可替代乙醇作为柴油的生物质含氧添加成分.

收稿日期 2008-07-07 修订日期 2008-09-15

基金项目 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06A305);国家自然科学基金项目(20807025);中国博士后科学基金项目(20070420031)

作者简介 石晓燕(1974~),女,博士,助理研究员,主要研究方向为机动车污染排放与控制,E-mail:shixiaoyan@tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人,E-mail:hkb@tsinghua.edu.cn

目前,柴油车颗粒物排放标准只限制排放的质量.柴油车排放颗粒物中,细颗粒物 $PM_{2.5}$ 占排放质量和粒数的绝对多数^[12].例如,研究显示,北京市机动车尾气的 PM_{10} 排放中 $PM_{2.5}$ 约占 80%,且机动车排放是北京市大气 $PM_{2.5}$ 中元素碳 EC 的主要来源^[13~16].相同质量的 $PM_{2.5}$ 与 PM_{10} 相比,前者吸附的有害物质更多,也更容易被人体吸入沉积到深部肺泡内.此外, $PM_{2.5}$ 还影响大气能见度和全球气候变化^[15,16].柴油机排放颗粒物中大部分成分为碳质组分,包括有机碳 OC 和元素碳 EC^[17,18].OC 和 EC 对大气环境和人体健康均有显著的影响.柴油机颗粒物是城市大气颗粒物中 EC 的主要来源,不但影响大气能见度,同时 EC 目前还是柴油机尾气人体暴露的评价指标.OC 不但是发生大气光化学反应的基础,而且还包含对人体健康有害的组分,比如受到关注较多的致癌物多环芳香烃物质 PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons)^[19].因此,柴油机颗粒物的碳组成一直是研究柴油机颗粒物污染排放的重要内容^[20~23].

同时考察了含氧柴油降低柴油机颗粒物排放量和对颗粒物碳质组分的影响,这类研究在国内外鲜见报道.本研究对 2 种含氧柴油在我国典型车用柴油发动机上的排放特征进行分析,特别关注细颗粒物 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的变化,对全面评价含氧柴油降低颗粒物排放这一技术和控制柴油机颗粒物污染排放具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 燃料与发动机

实验用柴油为满足国 IV 标准的市售 0 号柴油.乙缩醛的分子式为 $H_3C-CH_2-O-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$,纯度 97%.生物柴油是重要的生物质替代燃料,可以与柴油掺混或直接作为柴油机燃料使用.研究表明,生物柴油与乙醇混合作为含氧添加成分,可以弥补乙醇掺混带来的燃料粘度降低等问题,改善混合柴油的一些性能^[24,25].考虑到生物柴油同样可与乙缩醛混合,在本研究中,除了配制乙缩醛与柴油混合燃料之外,还配制了生物柴油、乙缩醛和柴油 3 组分含氧柴油.本研究将对 3 种燃料进行研究:普通柴油(diesel fuel),在文中表示为 D;10%乙缩醛和 90%普通柴油混合燃料,在文中表示为 A-D 柴油(acetal-diesel fuel);10%乙缩醛、10%生物柴油和 80%普通柴油混合燃料,在文中表

示为 A-B-D(acetal-biodiesel-diesel fuel).掺混比例为体积百分比.含氧柴油 A-D 和 A-B-D 的含氧量分别约 3% (质量分数) 和 4% (质量分数).石油化工科学研究院石油产品检验实验室对含氧柴油的闪点进行了分析(GB/T 261-1983),分析结果表明,A-D 含氧柴油的闪点为 22℃,而含有 10% 生物柴油的燃料 A-B-D 的闪点上升到 29℃.可见,生物柴油与乙缩醛掺混提高了混合燃料的安全性.生物柴油由西安蓝天生物技术有限公司提供,主要成分为大豆油脂脂肪酸甲酯.生物柴油、乙缩醛和柴油的主要燃料性质如表 1.

表 1 柴油、乙缩醛、生物柴油的重要燃料性质
Table 1 Fuel properties of diesel fuel, acetal and biodiesel

项目	柴油	乙缩醛	生物柴油
密度 (25℃)/g·mL ⁻¹	0.83	0.83	0.88
闪点/℃	78	-21	> 110
含氧量 (质量分数)/%	—	27	11
硫含量 (质量分数)/%	50	—	160
沸点/℃	180 ~ 330	103	330
十六烷值	51	—	55
热值/MJ·kg ⁻¹	42.5	3.9	38

实验所用发动机为符合国 II 标准的直立式、四冲程、水冷、直接喷射式燃烧室四缸发动机(一汽解放汽车有限公司无锡柴油机分公司),型号为 4CK,发动机基本参数为:排量 4.7 L;压缩比 16.8;标定功率/转速 117 kW/2 300 r·min⁻¹;最大扭矩/转速为 580 (N·m)/1 400 (r·min⁻¹).实验中使用的测功机为德国申克公司 Schenck DYNAS HT350 电力测功机.尾气测试系统为奥地利 AVL 公司生产的 AMA4000,可实时测试尾气中的 NO_x、CO 和 HC 浓度.为考察含氧燃料和运行工况对颗粒物排放特征的影响,本试验选择了 1 400 r/min 转速下,25%、50% 和 100% 负荷以及 2 300 r/min 转速下,25% 和 75% 负荷,代表发动机不同运行状态的 5 个工况.

1.2 颗粒物采样与分析

柴油机尾气经过稀释系统(Detkit, 芬兰)之后,进入 MSP Model 130 High-Flow Impactor 采样器.MSP 130 采样器可将空气动力学直径 < 10 μm (PM_{10}) 的颗粒物分为 6 级.采样滤膜为石英滤膜(Pall 2500 QAT2U),使用前在 450℃ 马弗炉中烧 4 h.本实验中,通过 MSP 130 采样器将柴油机颗粒物分为 $PM_{10-2.5}$ 和 $PM_{2.5}$ 两级.第一级石英采样膜直径为 75 mm,采集 $PM_{10-2.5}$ 颗粒物样品.第二级采样膜直径为 90 mm,采集 $PM_{2.5}$ 颗粒物样品.颗粒物采样系统的

稀释比通过测定原始尾气和稀释后气体中 CO_2 的浓度进行计算. 实验中, 稀释比在 6~10 之间. 采样过程中, 气体温度 $< 50^\circ\text{C}$, 气体流量保持 90 L/min. 每个工况点采样时间 20 min.

在 DRI 的碳分析仪上, 按照 IMPROVE (interagency monitoring of protected visual environment) 的 TOR 方法分析采集在石英膜上的颗粒物样品的碳组成, 具体为: 截取面积为 0.495cm^2 的滤膜, 在纯 He 气氛中, 程序升温 120°C (OC1)、 250°C (OC2)、 450°C (OC3) 和 550°C (OC4) 对滤膜片进行加热. 然后在 2% 氧气/98% 氦气气氛中, 分别于 550°C (EC1)、 700°C (EC2) 和 800°C (EC3) 加热. 该方法中 OC、EC、TC 的最低检测限(以碳计)分别为 0.82、0.19、 $0.93\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$; 测量范围(以碳计)为 $0.2\sim 750\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$. 有机碳 $\text{OC} = \text{OC1} + \text{OC2} + \text{OC3} + \text{OC4} + \text{OCPyro}$; 元素碳 $\text{EC} = \text{EC1} + \text{EC2} + \text{EC3}$; 总碳 $\text{TC} (\text{total carbon}) = \text{OC} + \text{EC}$.

2 结果与分析

2.1 常规排放

本实验结果表明, 所采集的颗粒物样品中, $\text{PM}_{2.5}$ 占 PM_{10} 质量的 95% 以上, 本研究仅对 $\text{PM}_{2.5}$ 进行分析和讨论. 本实验测试了 2 个固定转速下不同负荷的共 5 个工况的排放情况. 普通柴油 D 和含氧柴油 A-D、A-B-D3 种燃料在所测试的运行工况下, 常规气态污染物 NO_x 、HC、CO 和颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 的排放速率情况分别如图 1 所示. 由实验结果可见, 3 种

燃料的常规气态污染物污染物排放随运行工况变化的趋势相似. NO_x 的排放速率随发动机功率增大而增大, 在转速 1 400 r/min 满负荷时, 排放速率最高. 含氧燃料对 NO_x 排放速率的影响不大. 图 1(b) 为各测试工况下 3 种燃料的 CO 排放速率, 在 1 400 r/min 转速下, 满负荷时, 含氧燃料显著降低了 CO 的排放速率, 与普通柴油相比, A-D 降低了 40% 的 CO 排放速率, A-B-D 降低了 50%. 在其他所测试的工况点, 含氧柴油对 CO 排放的影响不明显. 含氧柴油对 HC 排放的影响趋势随发动机转速不同而不同. 由图 1(c) 所示, 在 1 400 r/min 转速时, 含氧柴油的 HC 排放速率高于普通柴油.

研究表明, 增加柴油的含氧量可以降低柴油机颗粒物排放, 且燃料含氧量是影响颗粒物降低效果的最主要因素, 一般来讲, 柴油含氧量越高, 其颗粒物排放降低约显著^[1-4]. 从图 1(d) 可见, 含氧柴油 A-B-D 在 $\text{PM}_{2.5}$ 排放速率较高的工况点, 明显降低了 $\text{PM}_{2.5}$ 的排放速率, 在工况点 2 300 r/min 转速下满负荷时, $\text{PM}_{2.5}$ 排放速率比普通柴油低 29%. A-D 在该工况点, $\text{PM}_{2.5}$ 排放速率比普通柴油低 21%. 含氧柴油在 1 400 r/min 转速下, 小负荷和中等负荷的 2 个工况点, 其 $\text{PM}_{2.5}$ 排放速率略高于普通柴油.

Nord 等^[10] 在柴油发动机台架上, 欧洲稳态测试循环 ESC (European Stationary Cycle) 下, 测试了含 10% 乙缩醛的含氧柴油 (A-D) 的排放情况. 结果表明, 含氧柴油降低了 34.6% 的颗粒物排放质量, 对

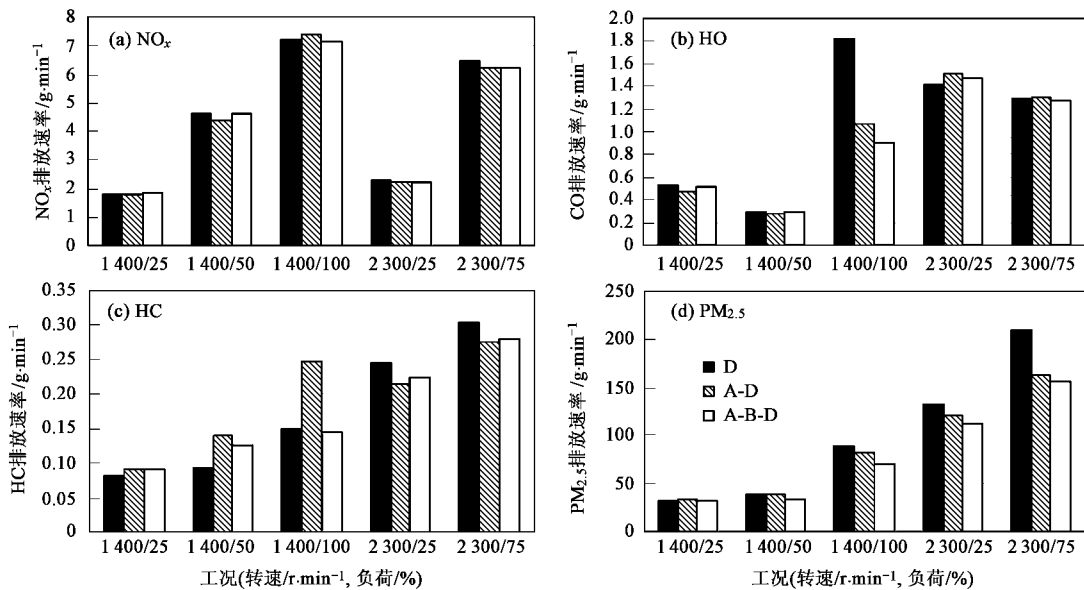


图 1 不同柴油在各测试工况下的污染物排放速率对比

Fig. 1 Emission rates of different fuels at various operating conditions

NO_x 、CO 和 HC 排放也略有降低。Frusteri 等^[9]在发动机台架上考察了含 10% 乙缩醛的含氧柴油的燃烧特性和常规排放,结果表明,含氧燃料未影响发动机的燃料特性,明显降低了烟度排放,对常规气态污染物 NO_x 、CO 和 HC 无明显影响。在本研究中,A-D 柴油降低了 $\text{PM}_{2.5}$ 排放,对 NO_x 排放无明显影响,对 HC 和 CO 排放的影响程度和趋势受运行工况影响显著。值得注意的是 A-D 柴油的 HC 排放在一些工况点明显高于普通柴油。Nord 等^[10]对含氧柴油排放尾气中的主要羰基化合物进行了分析,发现含乙缩醛的含氧柴油明显增加了尾气中乙醛的浓度,推测是由于乙缩醛在燃烧过程中分解产生的气态乙缩醛。本试验中 HC 排放增加有可能与尾气中未燃的乙缩醛或其分解生成的乙醛浓度增加有关。生物柴油的添加在一定程度上改善了含氧燃料 A-D 的污染物排放情况,3 组分含氧柴油 A-B-D 的 HC 排放和 $\text{PM}_{2.5}$ 排放速率低于 A-D。由于乙醛等羰基化合物对大气环境和人体健康的有危害,在使用含乙缩醛的含氧柴油时,应该考虑加装后置氧化催化剂。

2.2 碳质组分排放特征

图 2 所示为 3 种柴油在不同运行工况下,总碳 TC、有机碳 OC 和元素碳 EC 的排放速率。从中可见,相同转速下,柴油机排放的 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 TC、OC 和 EC 的排放速率随着发动机负荷的增加而增大。在转速为 2 300 r/min 时,TC、OC 和 EC 排放速率高于转速在 1 400 r/min 时的排放速率,在相同转速下,排放速率随着发动机负荷的增加而增加。含氧柴油降低了部分工况下 $\text{PM}_{2.5}$ 中 TC 的排放速率,且 A-B-D 对 TC 排放速率的降低效果高于 A-D。在 1 400 r/min 转速下满负荷时,相对于普通柴油,含氧柴油 A-D 的 TC 排放速率下降 6%,A-B-D 下降 20%;在 2 300 r/min 转速下 25% 负荷时,A-D 的 TC 排放速率下降 7%,A-B-D 下降 15%;在 2 300 r/min 转速下 75% 负荷时,A-D 的 TC 排放速率下降 18%,A-B-D 下降 24%。

图 2(b) 和 2(c) 为 3 种燃料的有机碳 OC 和元素碳 EC 的排放速率情况。由实验数据可以看出,含氧柴油 A-D 和 A-B-D 对 OC 和 EC 排放速率的影响趋势有所不同。含氧柴油 A-D 在转速 1 400 r/min 的 3 个工况点,其 OC 的排放速率略高于普通柴油,但在 2 300 r/min 转速时,OC 排放速率明显降低。含氧柴油 A-B-D 的 EC 排放速率普遍低于普通柴油和含氧柴油 A-D。相对于普通柴油,A-B-D 的 EC 排

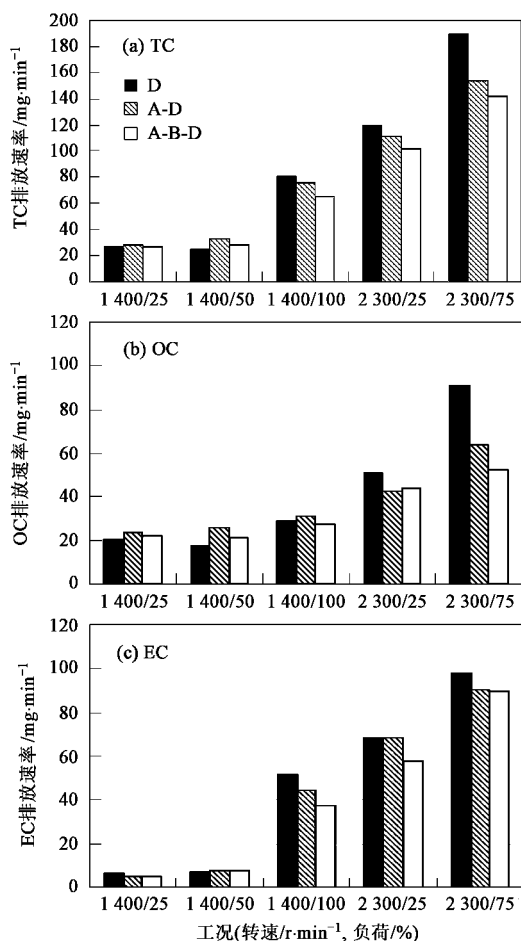


图 2 不同柴油在各测试工况下 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳组分排放速率对比: (a) TC(总碳), (b) OC(有机碳), (c) EC(元素碳)

Fig.2 Emission rates of carbon compositions in $\text{PM}_{2.5}$ from different fuels at various operating conditions: (a) TC (total carbon), (b) OC (organic carbon), (c) EC (elemental carbon)

放速率平均下降 24%,而 A-D 的 EC 排放速率平均下降 15%。可见,提高柴油含氧量,可以降低柴油机颗粒物中的元素碳 EC 排放。

图 3 为普通柴油 D、含氧柴油 A-D 和含氧柴油 A-B-D 在不同工况下排放的 $\text{PM}_{2.5}$ 中的碳质组成百分比以及相应的 OC/EC 比值。在固定转速下,OC/EC 值随着负荷的增大而减少。在 1 400 r/min 转速的 3 个的工况点,含氧柴油的 OC/EC 值高于普通柴油,尤其是 25% 负荷工况点,含氧柴油的 OC/EC 值大约比普通柴油高 1.5 倍。Shi 等^[20]在直喷式柴油发动机台架上,在与本实验相似的稀释比下,采集了 2 个固定转速下 25%、50% 和 100% 负荷共 6 个工况点的颗粒物样品,并进行了 OC/EC 分析。他们的结果为 OC 对总 PM 的贡献为 24% ~ 78%,EC 为 25% ~ 52%,OC/EC 值为 0.47 ~ 2.3,相同转速下

OC/EC 的值随着发动机功率的增大而减小^[20]。在本实验中,普通柴油排放的 PM_{2.5},OC 对 TC 的贡献为 34%~76%,EC 为 24%~66%,OC/EC 值为 0.51~3.16。本实验的 PM_{2.5}样品中 OC 比例高于 Shi 等^[20]的结果。含氧柴油 A-D 的 PM_{2.5},OC 对 TC 的贡献为 38%~82%,EC 为 17%~62%;含氧柴油 A-B-D 的 PM_{2.5},OC 对 TC 的贡献为 37%~83%,EC 为 17%~63%。含氧柴油 PM_{2.5}的 OC/EC 值在 1400 r/min 转速下的小负荷和中等转速工况明显高于普通柴油。从碳质组分百分比看,3 种柴油排放的 PM_{2.5}的碳组成相似,OC 中最大比重为 OC1,其次依次为 OC2、OC3、OC4。元素碳 EC 中,除了普通柴油排放的 PM_{2.5}在 1400 r/min 转速下满负荷时,EC2 比重较高外,其他工况点颗粒物 PM_{2.5}中 EC 绝大部分为 EC1。可见,含氧燃料的 OC/EC 值与普通柴油存在差异,但对碳质组分的组成百分比并无明显影响。

通过以上数据,可以看出含氧柴油普遍降低了柴油机 PM_{2.5}和 TC 的排放速率,对 EC 和 OC 排放速率的影响与发动机工况相关。含氧柴油在 TC 排放

速率高的工况明显降低了 EC 和 OC 的排放速率。含氧量高的 A-B-D 的 EC 和 OC 排放速率低于含氧柴油 A-D。在中等转速下,含氧柴油 PM_{2.5}的 OC 的比例高于普通柴油。柴油机氧化催化剂可以有效削减颗粒物中的 OC^[26],由此可以想到,含氧柴油若与氧化催化剂同时使用,将更好地降低柴油机颗粒物的排放。

4 结论

- (1) 含有乙缩醛或乙缩醛与生物柴油的含氧柴油,对柴油机的 NO_x 排放速率无明显影响,在一些工况点增加了 HC 的排放速率。同时含有乙缩醛和生物柴油的含氧柴油,其 HC 排放速率低于乙缩醛与柴油混合燃料。
- (2) 含氧柴油普遍降低了柴油机 PM_{2.5}和总碳 TC 的排放速率,在发动机功率较高的工况点明显降低了 EC 和 OC 的排放速率。含氧量较高的柴油 A-B-D,其对 TC、OC 和 EC 排放速率的降低幅度均高于柴油 A-D。
- (3) 与普通柴油相比,含氧柴油排放的 PM_{2.5}中 OC 对 TC 的贡献普遍略高,OC/EC 的值略大。含氧柴油和普通柴油排放的 PM_{2.5}的碳质组分组成比例相似,OC 和 EC 的主要组成分别是 OC1 和 EC1。

参考文献：

[1] Choi C Y, Reitz R D. An experimental study on the effects of oxygenated fuel blends and multiple injection strategies on DI diesel engine emissions [J]. Fuel, 1999, 78(11): 1303-1317.

[2] Song J, Cheenkachorn K, Wang J, et al. Effect of oxygenated fuel on combustion and emissions in a light-duty turbo diesel engine [J]. Energy&Fuels, 2002, 16(2): 294-301.

[3] McCormick R L, Ross J D, Graboski M S. Effect of several oxygenates on regulated emissions from heavy-duty diesel engines [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(4): 1144-1150.

[4] Mueller C J, Pitz W J, Pickett L M, et al. Effects of oxygenates on soot processes in DI diesel engines: experiments and numerical simulations [J]. SAE paper, 2003-01-1791.

[5] Ribeiro N M, Pinto A C, Quintella C M, et al. The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A review [J]. Energy & Fuel, 2007, 21(4): 2433-2445.

[6] Agarwal A K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines [J]. Progr Energy Combust Sci, 2007, 33(3): 233-271.

[7] Hansen A C, Zhang Q, Lyne P W L. Ethanol-diesel fuel blends-a review [J]. Bioresource Technol, 2005, 96(3): 277-285.

[8] Lapuerta M, Armas O, Rodríguez-Fernández J. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions [J]. Progr Energy Combust Sci,

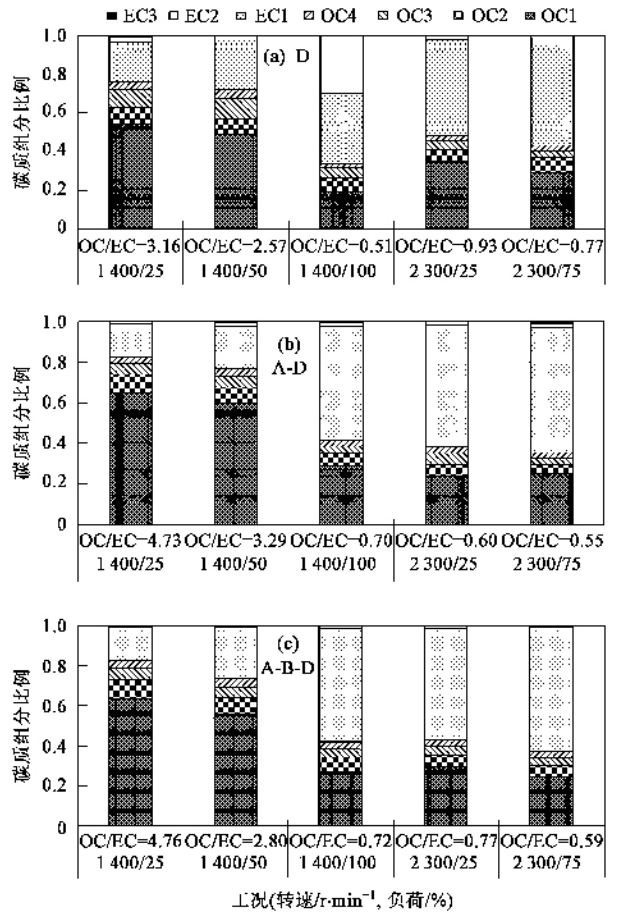


图3 不同燃料在各测试工况下 PM_{2.5}碳质组分组成比例

Fig.3 Carbon compositions fractions of PM_{2.5} from different fuels at various operating conditions

- 2008, **34**(2) : 198-223.
- [9] Frusteri F, Spadaro L, Beatrice C, *et al.* Oxygenated additives production for diesel engine emission improvement [J]. Chemical Engineering Journal, 2007, **134**(2) : 239-245.
- [10] Nord K E, Haupt D. Reducing the emission of particles from a diesel engine by adding an oxygenate to the fuel [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(16) : 6260-6265.
- [11] Capeletti M R, Balzano L, Puente G, *et al.* Synthesis of acetal (1, 1-diethoxyethane) from ethanol and acetaldehyde over acidic catalysts [J]. Applied Catalysis A, 2000, **198**(1) : L1-L4.
- [12] Kittelson D B. Engines and nanoparticles : a review [J]. Journal of Aerosol Science, 1998, **29**(5/6) : 575-588.
- [13] 吴烨, 郝吉明, 李伟, 等. 应用 PARTS 模式计算机动车尾气管的颗粒物排放 [J]. 环境科学, 2002, **23**(1) : 6-10.
- [14] 杨复沫, 贺克斌, 马永亮, 等. 北京 PM_{2.5} 浓度的变化特征及其与 PM₁₀、TSP 的关系 [J]. 中国环境科学, 2002, **26**(6) : 506-510.
- [15] 宋宇, 唐孝炎, 方晨, 等. 北京市大气细粒子的来源分析 [J]. 环境科学, 2002, **23**(6) : 11-16.
- [16] He K B, Yang F M, Ma Y L, *et al.* The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China [J]. Atmos Environ, 2001, **35**(29) : 4959-4970.
- [17] Bartsch H. Physical characterization of particle emissions from diesel engines : a review [J]. Aerosol science, 2005, **36**(7) : 896-932.
- [18] Kleeman M, Schauer J, Cass A. Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from motor vehicles [J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(7) : 1132-1142.
- [19] Wichmann H E. Diesel exhaust particles [J]. Inhalation Toxicology, 2007, **19**(Suppl. 1) : 241-244.
- [20] Shi J P, Mark D, Harrison R M. Characterization of particles from a current technology heavy-duty diesel engine [J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(5) : 748-755.
- [21] Ålander T A, Leskinen A, Raunemaa T. Characterization of diesel particles : effects of fuel reformulation, exhaust aftertreatment and engine operation on particle carbon composition and volatility [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(9) : 2707-2714.
- [22] Shah S D, Cocker III D R, Wayne Miller J, *et al.* Emission rates of particulate matter and elemental and organic carbon from in-use diesel engines [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(9) : 2544-2550.
- [23] Moosmüller H, Arnott W P, Rogers C F, *et al.* Time-resolved characterization of diesel particulate emissions. 2. Instruments for elemental and organic carbon measurements [J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(10) : 1935-1942.
- [24] Shi X Y, Pang X B, Mu Y J, *et al.* Emission reduction potential from using ethanol-biodiesel-diesel fuel blend on a heavy-duty diesel engine [J]. Atmos Environ, 2006, **40**(14) : 2567-2574.
- [25] Chung A, Lall A A, Paulson S E. Particulate emissions by a small non-road diesel engine : biodiesel and diesel characterization and mass measurements using the extended idealized aggregates theory [J]. Atmos Environ, 2008, **42**(9) : 2129-2140.
- [26] Shah S D, Cocker III D R, Johnson K C, *et al.* Reduction of particulate matter emissions from diesel backup generators equipped with four different exhaust aftertreatment devices [J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**(14) : 5070-4076.