

柴油机 CDPF 被动再生特性及再生机理分析

陈朝辉¹, 张 韦^{1*}, 李泽宏¹, 孔孟茜¹, 潘明章²

(1. 昆明理工大学交通工程学院, 云南省内燃机重点实验室, 昆明 650500; 2. 广西大学机械工程学院, 南宁, 530004)

摘 要: 为了探究 CDPF (catalyzed diesel particulate filter) 的再生性能及再生机理, 该文利用发动机试验台, 分别对催化剂负载量为 0、530 和 636 g/m³ 的 3 组 CDPF 开展耐久循环工况下的再生特性试验研究。试验结果表明, 测试过程中被动再生消耗 NO₂, 530 g/m³ CDPF (CDPF1) 在大负荷工况下, 后端 NO₂ 浓度低于前端, 随着催化剂负载量增加, 636 g/m³ CDPF (CDPF2) 的后端 NO₂ 浓度高于前端。在耐久循环的首个 3 000 r/min、100% 负荷工况时, CDPF1 与 CDPF2 的排气压降比 DPF (diesel particulate filter) 低约 14 kPa。耐久循环测试中, CDPF1 的再生效率为 87.5%, CDPF2 的再生效率达到 93.1%。利用量子化学密度泛函理论 DFT (density functional theory), 构建了组成 Soot 的大分子菲与 NO₂, 在 Pt (111) 晶面氧化为 CO 和 CO₂ 的反应模型。通过 DFT 计算呈现 NO₂ 的 N=O 化学键断裂、解离产生的活性氧 O 与菲基的 1 号 C 在 Pt 晶面滑移并结合的反应历程。利用 DFT 计算得到的化学反应动力学参数, 对 CDPF1 进行再生过程的一维仿真计算, 排气压降的模拟值与试验值误差范围在 3% 以内。研究结果可为提高 CDPF 再生效率提供理论依据与工程指导。

关键词: 柴油机; 催化剂; 燃烧; 再生过程; 再生机理; CDPF; 密度泛函理论

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.23.010

中图分类号: TK411⁺.5

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2019)-23-0080-07

陈朝辉, 张 韦, 李泽宏, 孔孟茜, 潘明章. 柴油机 CDPF 被动再生特性及再生机理分析[J]. 农业工程学报, 2019, 35 (23): 80—86. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.23.010 http://www.tcsae.org

Chen Zhaohui, Zhang Wei, Li Zehong, Kong Mengxi, Pan Mingzhang. Analysis of Passive Regeneration Characteristics and Regeneration Mechanism of Diesel Engine CDPF[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(23): 80—86. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.23.010 http://www.tcsae.org

0 引 言

柴油机具备动力性强、经济性好和热效率高等优点, 被广泛应用于以农业机械和工程机械为代表的非道路移动机械。但由于柴油机的 PM 排放较高, 且非道路移动机械的保有量逐年持续增加, PM 排放问题日益突出。而 DPF (diesel particulate filter) 可有效捕集与去除 PM, 而要维持 DPF 的持续、高效捕集, 需对 DPF 内的碳烟进行适时再生。在发动机排气后处理系统中, 应用最多的再生方式主要包括基于排气热管理的主动再生^[1], 和涂覆催化剂的被动再生^[2]。主动再生需要采用额外的燃料进行缸内后喷或尾管喷射, 这既会引起燃油消耗的增加, 同时在燃料燃烧及碳烟燃烧的双重放热下, 易于引起 DPF 载体热负荷过高, 峰值温度甚至超过 1 000 °C^[3-4]。被动催化再生无需额外能耗, 且再生过程中载体的热负荷较小^[5-6], 是氧化去除碳烟的最常用方式。

目前, Pt、Pd 等贵金属广泛应用在 CDPF (catalyzed diesel particulate filter) 中, 用于碳烟的被动再生^[7-8]。这是由于贵金属能将发动机排气内的 NO 氧化为 NO₂, NO₂

较 O₂ 更易于解离产生活性氧 O^[9-10], 因而其具有更强的碳烟氧化活性。当前大量文献分别从发动机的排气特性^[11-12]、CDPF 的载体结构^[13-15]、初始碳载量^[16-17]、NO₂/Soot 质量比^[18-19]等方面, 开展了被动再生过程中 CDPF 压降变化的研究。也有部分学者^[20-22]从宏观化学反应动力学的角度, 对 Soot 的氧化特性开展了研究。由于柴油机燃烧过程中形成的多环芳烃 PAHs 是碳烟的前驱物^[23], 宏观化学反应动力学计算并不能详细展示 Soot 的氧化过程。Hauptmann^[24]提出运用微观反应动力学理论解释 Soot 的氧化历程。量子力学原理的密度泛函理论 DFT, 根据电子的密度分布, 能计算并反映由电子和原子核构成的多粒子体系的微观运动规律^[25-26], 运用该理论能研究 PAHs 与 NO₂ 相互反应的成键规律与反应历程。文献^[27-28]利用 DFT 分析了以芘为代表的 PAHs 在没有催化剂的条件下的氧化路径, 不能反应 Soot 中的活性碳以及活性氧等成分, 在 CDPF 催化剂晶面的吸附、运动、解离及相互结合等微观反应过程。通过以上分析可知, 将 CDPF 的发动机台架测试与 Soot-NO₂ 的微观反应 DFT 计算相结合, 既能从宏观角度揭示碳烟的被动再生特性, 也能从微观方面反映 Soot 的被动再生过程。

本论文基于发动机台架试验, 测试 DOC+DPF/CDPF 对碳烟被动再生的影响, 并结合 DFT 计算方法, 研究 Soot-NO₂ 吸附在贵金属催化剂表面、Soot 活性位与 NO₂ 解离的活性氧 O 相互结合生成 CO 与 CO₂ 的反应历程。以期为提高 CDPF 再生效率提供理论依据与工程指导。

收稿日期: 2019-08-21 修订日期: 2010-11-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51666007; 51665023; 51865002)

作者简介: 陈朝辉, 博士, 副教授, 主要从事内燃机燃烧与排放控制研究。

Email: chenzhaohuiok@sina.com

*通信作者: 张 韦, 博士后, 教授, 主要从事内燃机燃烧与排放控制研究,

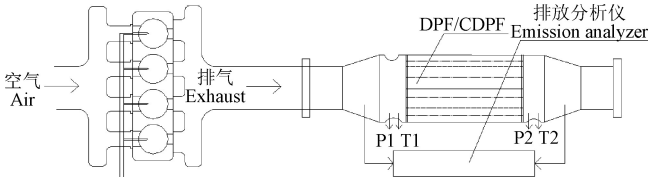
Email: koko_575@aliyun.com

1 试验系统

本文以 D30TCI 型四缸直列高压共轨柴油机为研究对象，加装后处理系统的发动机测试台架如图 1 所示，发动机的主要技术参数见表 1。试验所采用的 DPF/CDPF 载体直径为 144 mm，长度为 152 mm，DOC（diesel oxidation catalyst）直径为 151 mm，长度为 150 mm。DOC 与 CDPF 负载的贵金属 Pt 与 Pd 的配比均为 5:1，CDPF1 的催化剂负载量为 530 g/m³，CDPF2 的催化负载量为 636 g/m³，DOC 的催化负载量则为 882 g/m³。试验过程中使用均为规格相同的 DOC，为了标示区别，加装在 CDPF1 前端称为 DOC1，加装在 CDPF2 前端称为 DOC2。

表 1 D30TCI 柴油机的主要技术参数
Table 1 Main specifications of D30TCI engine

参数 Parameter	数值 Values
缸径×行程 Cylinder bore × stroke/(mm×mm)	95×105
额定功率 Rating power/kW	110
额定转速 Rating speed/(r·min ⁻¹)	3 200
最大扭矩 Maximum torque/(N·m)	400
怠速转速 Idle speed/(r·min ⁻¹)	800
排放标准 Emission standard	国IV



注：P1、P2 为 DPF/CDPF 的前、后端压力，kPa；T1、T2 为 DPF/CDPF 的前、后端温度，℃。
Note: P1 and P2 are the pressure of before and after DPF/CDPF, kPa; T1 and T2 are the temperature of before and after DPF/CDPF, ℃.

图 1 被动再生发动机试验台

Fig.1 Engine dynamometer test bench for passive regeneration

发动机台架耐久测试试验方案如图 2 所示，整个试验过程由 4 个步骤组成：1) 用精密电子天平称取未加碳烟的 DPF/CDPF 载体质量，并在发动机 3 000 r/min、100% 负荷工况下，测试 DPF/CDPF 未加载碳烟的压降；2) 由于 D30TCI 发动机在 1 200 r/min、100% 负荷工况下的碳烟排放较高，所以选择该工况进行第 1 次快速积碳（称为积碳 1，目的在于使随后将要进行的耐久测试过程中，有一定量的积碳可进行被动再生）。积碳时长 20 min，积碳 1 完成后，调整发动机至 3 000 r/min、100% 负荷工况，进行第 1 次积碳后的压降测评，完成压降评价后称取积碳质量；3) 根据 GB-20890-2007 重型汽车排气污染物排放控制系统耐久性要求及试验方法，进行不同工况下的耐久循环发动机后处理台架测试，耐久循环测试工况如表 2 所示。1 个测试循环历时 5 h，折算为车辆在实际道路行驶 800 km，在每个耐久测试循环结束后，调整发动机至 3 000 r/min、100% 负荷工况进行压降评价，完成压降评价后称取碳烟质量；4) 调整发动机至 1 200 r/min、100% 负荷工况，持续运行 20 min，进行第 2 次快速积碳（称为积碳 2，目的在于评价 DPF/CDPF 的碳烟捕集量与捕集效率），积碳结束后，进行 3 000 r/min、

100% 负荷工况的压降评价，最后称得积碳质量。

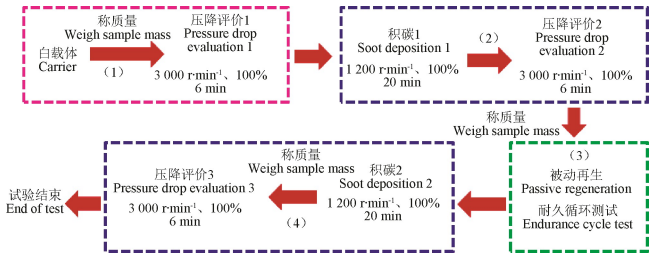


图 2 发动机被动再生耐久测试台架试验方案

Fig.2 Bench test scheme of durability test of engine passive regeneration

表 2 发动机台架耐久循环测试工况
Table 2 Engine bench durable cycle test conditions

工况 Working condition	转速 Rotating speed/(r·min ⁻¹)	负荷 Load/%	扭矩 Torque/(N·m)	运行时间 Running time/min
1	怠速	0	0	2
2	2 000	10	38	10
3	2 000	100	380	20
4	怠速	0	0	2
5	3 000	25	80	10
6	3 000	50	160	10
7	3 000	75	240	10
8	3 000	100	320	20
9	2 500	25	93	10
10	2 500	50	186	10
11	2 500	75	279	10
12	2 500	100	372	20
13	2 000	25	95	10
14	2 000	50	190	10
15	2 000	75	285	10
16	2 000	100	380	20
17	怠速	0	0	2
18	2 500	25	93	10
19	2 500	50	186	10
20	2 500	75	279	10
21	2 500	100	372	20
22	3 000	25	80	10
23	3 000	50	160	10
24	3 000	75	240	10
25	3 000	100	320	20
26	怠速	0	0	2

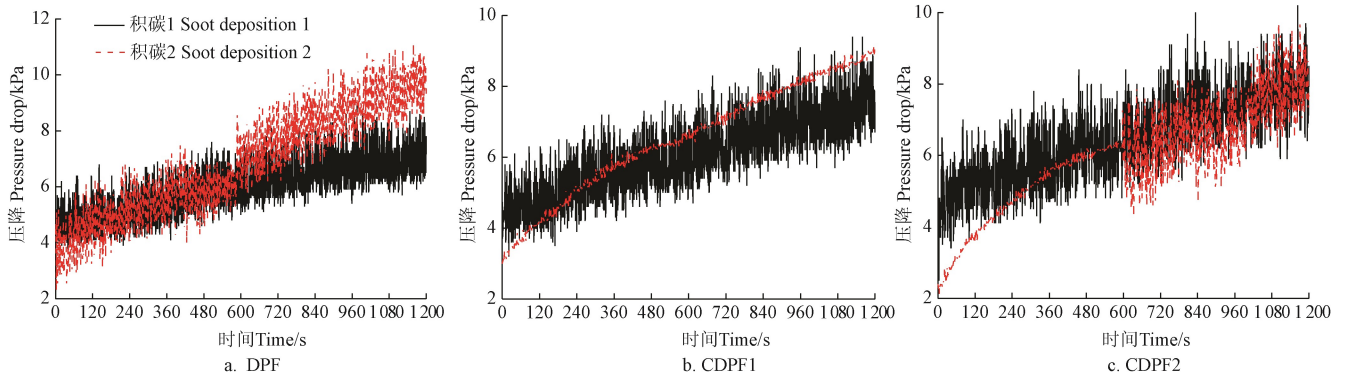
2 试验结果与分析

2.1 DPF 及 CDPF 的 2 次积碳压降特性

图 3 为 DPF/CDPF1/CDPF2 的 2 次积碳过程的压降曲线。由图 3 可知，在积碳 1 测试过程中，发动机加装 3 组后处理装置的排气背压基本一致，初始压降在 3~6 kPa 之间，1 200 s 后的最终压降在 6~8 kPa 之间波动。由此可知，在 1 200 r/min、100% 负荷时的碳烟捕集速率大于氧化速率，后处理装置进行了有效的碳加载。经过 5 h 耐久测试循环后，DPF 在积碳 2 的碳烟加载过程中，压降在 8~10 kPa 之间波动，与积碳 1 相比平均压降增加了 28.6%。CDPF1 经过 1 200 s 积碳 2 后，其最终压降比积

碳 1 增加了约 2 kPa; CDPF2 经过积碳 2 后, 最终压降与积碳 1 一致。由此可知, 在耐久测试循环中, 受发动机高温尾气的影响, DPF 和 CDPF 中都进行了被动再生反

应, 去除了载体中的部分碳烟, 但在催化剂的帮助下, CDPF 能更有效地抑制由碳烟积累所引起的排气背压的提升。



注: 运行工况为发动机转速 1 200 r/min⁻¹、100% 负荷; DPF 为催化剂负载量 0 g/m³; CDPF1 为催化剂负载量 530 g/m³; CDPF2 为催化剂负载量 636 g/m³。
Note: Operating condition is engine speed 1 200 r/min⁻¹ and 100% load; Catalyst loading of DPF is 0 g/m³; Catalyst loading of CDPF1 is 530 g/m³; Catalyst loading of CDPF2 is 636 g/m³.

图 3 DPF/CDPF 在 2 次积碳过程中的压降对比

Fig.3 Comparison of pressure drop between DPF/CDPF in two particulate deposition processes

2.2 耐久循环的被动再生特性

图 4 为耐久测试循环过程中 DPF/CDPF 两端的排气压降、温度及组分浓度变化曲线。图 4a 和 4b 为耐久循环过程中 DPF/CDPF 两端的压降与温度, 可以看出, DPF 两端的排气压降明显高于 CDPF, 而 CDPF1 与 CDPF2 的排气压降区别不大。运行在耐久循环的工况 8 时, 由于 CDPF 入口温度达到 500 °C, CDPF 内的碳烟具有较高的被动再生速率, 因此, CDPF1 与 CDPF2 的压降比 DPF 低了约 14 kPa。在耐久循环的工况 25 时, CDPF 与工况 8 的压降相差不大, 而 DPF 则比工况 8 的压降减少了约 8 kPa。这说明从工况 8 运行到工况 25 时, CDPF 几乎能将捕集的碳烟完全氧化, 虽然 DPF 没有涂覆催化剂, 但由于运行在 12、21、25 这几个大负荷工况时, DPF 的入口温度接近达到 500 °C, 促使了碳烟的氧化再生。虽然再生过程中碳烟氧化会释放热量, 但由于耐久循环前进行的积碳量较少, 且碳化硅载体的导热系数高达 14 W/m·K, 这导致了在传热过程中损失了较多热量。因

此, 在耐久循环的大部分工况下, 载体前后端的温度相差不大。

图 4c 与图 4d 为 26 个耐久循环工况下 DPF 及 CDPF 两端的 NO 与 NO₂ 浓度曲线, 可以看出, 当 CDPF1 处于 15、16、17、19、20、21、24 这几个工况时, 由于缸内喷油量较大, 并且发动机处于中、高转速时, 其增压器处于高效率工作区域, 因此进气较为充分, 使缸内燃油的燃烧更加充分, 燃烧室内温度及排气温度都相对较高, 促使了 CDPF 内催化剂较为充分的起活, 促进了被动再生的进行, 引起 CDPF 后端的 NO₂ 浓度低于其前端浓度。而在其余低速、低负荷工况下, 由于催化剂活性尚未完全激活, 在被动再生无法充分进行的情况下, 则出现 CDPF 后端的 NO₂ 浓度高于前端的情况。由于 CDPF2 较 CDPF1 具有更高的催化负载量, 这促使 CDPF2 内的 NO 氧化产生了更高浓度的 NO₂, 且 NO₂ 的氧化生成量高于被动再生的消耗量。因此, 在耐久循环的所有 26 个工况, CDPF2 的后端 NO₂ 浓度均高于前端。

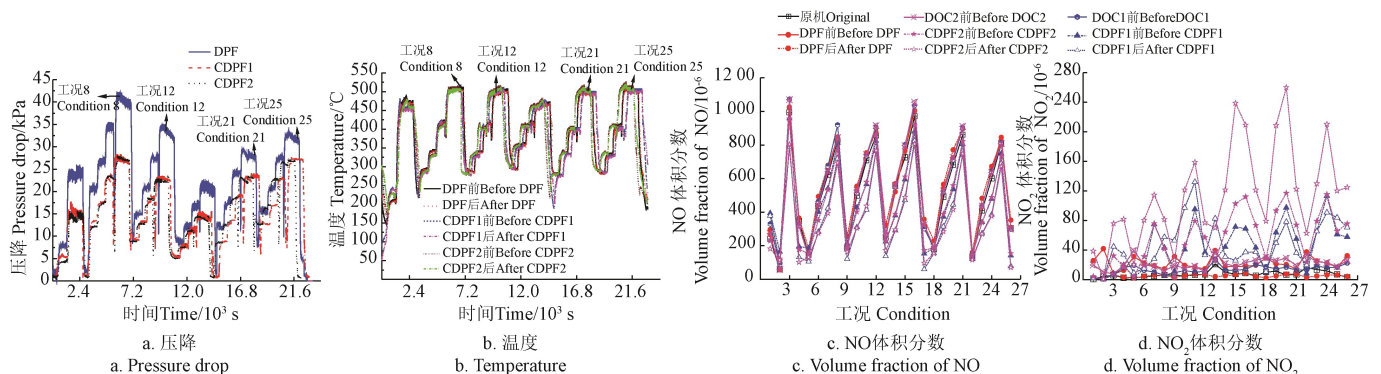


图 4 耐久循环测试过程中 DPF/CDPF 的排气参数

Fig.4 Exhaust parameters of DPF/CDPF during endurance cycle test

图 5 与表 3 为 2 次积碳量与耐久循环的碳烟再生量及再生效率, 本文定义耐久循环过程碳烟的再生质量为

M_1 , 第一次积碳的质量为 M , 再生效率为 η , 计算公式如式 (1)。结合图 5 与表 3 可以看出, DPF 第 1 次积碳

量为 19.3 g, 由于 DPF 未涂覆催化剂, 经过耐久循环后, 碳烟再生质量为 7.7 g, 再生效率仅为 39.9%。这是由于 DPF 只是在排气温度较高的工况下, 才能使排气中的 O_2 与 NO_2 扩散到碳烟层表面, 引起少量碳烟参与了氧化反应。在催化剂的作用下, CDPF 内氧化产生了较高浓度的 NO_2 , 这不但降低了碳烟氧化的起燃温度, 且 NO_2 解离产生的活性氧, 也有效提升了碳烟的氧化速率。因此, CDPF 的再生效率较 DPF 大幅增加, CDPF1 耐久循环的再生效率为 87.5%, 而 CDPF2 的再生效率则达到 93.1%。由于积碳时 CDPF 内伴随有连续捕集与被动再生反应, 因此, CDPF 的两次积碳量都较 DPF 低, CDPF1 的第 2 次积碳量比 DPF 少 4.4 g, CDPF2 的第 2 次积碳量则比 DPF 少 8 g。

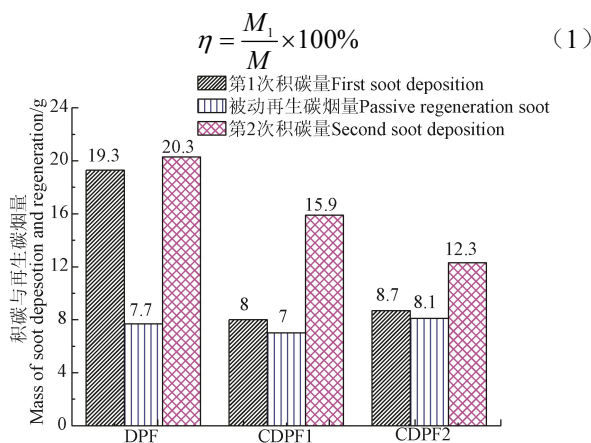


图 5 积碳量与再生碳烟量

Fig.5 Mass of soot deposition and regeneration

表 3 DPF/CDPF 的被动再生效率

Table 3 Passive regeneration efficiency of DPF/CDPF

后处理装置	Aftreatment device	再生效率	Regeneration efficiency/%
DPF			39.9
CDPF1			87.5
CDPF2			93.1

3 基于 DFT 计算的碳烟氧化机理及分析

由于 Ragini 等^[23]采用质谱结合高效液相色谱测试法, 确认了柴油机排放的碳烟中有 11 种多环芳烃, 其中 3 环与 4 环芳烃所占比重最大, 测试结果表明, 每克 Soot 中包含菲 0.505 mmol、蒽 0.431 mmol、芘 0.396 mmol。因此, 本文选取 Soot 中含量最高的菲作为研究对象, 菲基的结构简式如图 6 所示, 定义 1 号碳为表面活性位 C, 分析 1 号 C 在贵金属晶面的氧化过程。基于量子化学 DFT (density functional theory) 计算方法, 构建 Pt (111) 晶面 $6 \times 5 \times 5$ 的周期平板模型, 在 Pt 的晶面顶层掺杂了 Pd 原子, Pt 与 Pd 的掺杂比例为 5:1。将反应物 (菲基、 NO_2) 以及氧化产物 (CO 、 CO_2 、 NO) 吸附在 Pt 晶面, 分别进行吸附构型的结构优化。根据反应物及产物的优化结构, 搜索 C 在氧化过程中的过渡态, 并分析 C 与 NO_2 在 Pt 晶面的运动、解离及相互结合等微观过程。在过渡态的搜索过程中, 运用式 (2) ~ (4) 得到 C 氧化的活化能 E_a 、指前因子 A 、速率常数 k 。

$$A = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{\prod_B Q_B} \quad (2)$$

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{\prod_B Q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (3)$$

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad (4)$$

式 (2) ~ (4) 中, T 为反应温度, $^\circ C$; h 为普朗克常数; Q^\ddagger 为过渡态的配分函数; $\prod_B Q_B$ 为所有反应物种 B 的配分函数 Q_B 的连乘积; E_0 为过渡态与反应物的零点能之差, kJ 。

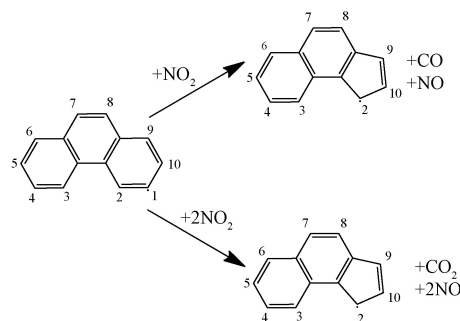
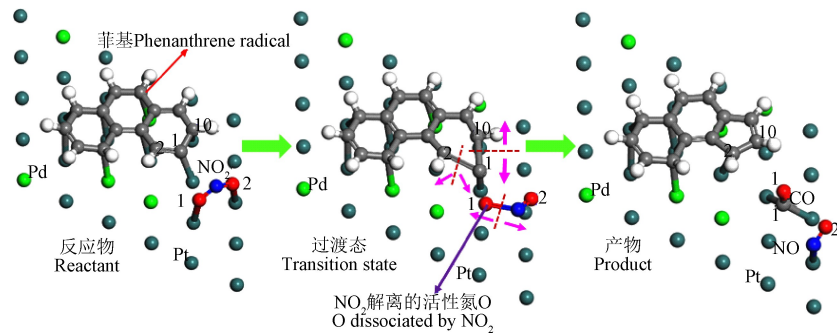


图 6 菲基的结构简式及 1 号 C 的氧化构型简图

Fig.6 Schematic diagram of phenanthrene and oxidation configuration of the NO.1 C

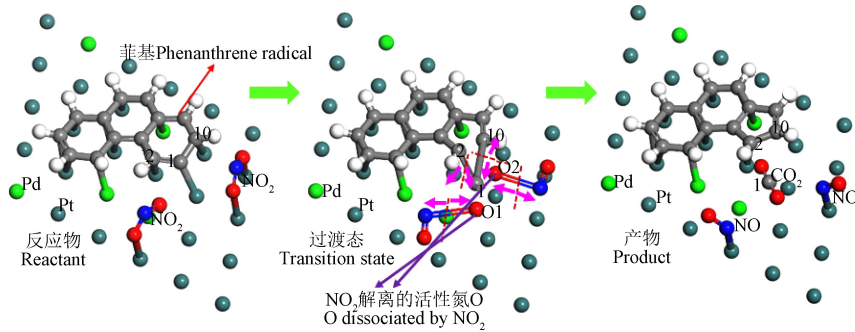
图 7a 为菲基与 NO_2 在 Pt (111) 晶面反应生成 CO 与 NO 的历程, 可以看出, 菲基的所有 C 原子、 NO_2 中的 2 个 O 原子, 分别与表层的 Pt、Pd 原子产生了化学键。菲基的 1 号 C 被氧化为 CO , 由反应物演变到产物的最低能量路径上, 处于能量极大值的中间态即为过渡态^[29-30]; NO_2 中的 1 号 O 原子在 Pt (111) 晶面不断滑移, $N=O$ 双键被逐渐拉长并断裂, 从而解离产生了 1 号活性氧 O; 菲基的 1 号 C 与 2 号 C 产生的 $C=C$ 双键、1 号 C 与 10 号 C 产生的 $C-C$ 单键均被拉长, 化学键断裂后 1 号 C 从菲基中解离出来; 解离的 1 号 C 与 1 号活性氧 O 在 Pt 晶面继续滑移并相互靠近, 逐渐产生 $C-O$ 单键最终生成了 CO ; CO 的 C 原子分别与 2 个相邻的 Pt 原子以 $C-Pt$ 化学键的形式吸附在 Pt 表面, NO_2 失去 1 号 O 原子后, 形成 $N=O$ 双键, NO 中的 N 原子与 1 个 Pt 原子形成 $N-Pt$ 化学键; 菲基失去 1 号 C 原子后, 邻位的 2 号与 10 号 C 结合形成 $C-C$ 单键, 生成 5 环芳烃, 至此 1 号 C 被不完全氧化成 CO 。在反应温度为 $427 \sim 827$ $^\circ C$ 时, C 氧化为 CO 的活化能 E_a 为 234 kJ/mol , 反应速率系数 k 为 $1.34 \times 10^{18}/s$ 。

将菲基的 1 号 C 完全氧化为 CO_2 , 需要 2 个 NO_2 分子各提供 1 个活性氧 O, 图 7b 即为菲基与 2 个 NO_2 分子吸附在 Pt (111) 晶面的反应物、过渡态与产物构型。由图 7b 可知, 菲基的所有 C 原子, 2 个 NO_2 分子的 O 原子, 分别吸附在 Pt 晶面的表层原子上。2 个 NO_2 分子各自解离产生了 1 个活性氧 O, 分别为 $O1$ 和 $O2$, 这 2 个活性氧 O 与菲基的 1 号活性 C, 在晶面滑移并相互靠近, 生成 $O=C=O$ 化学键, 反应结束后 C 与 2 个活性氧 O 结合产生了 CO_2 。在上述反应过程中, C 氧化为 CO_2 的活化能 E_a 为 218 kJ/mol , 反应速率系数 k 为 $5.63 \times 10^{16}/s$ 。



注: 温度为 427~827 °C; 碳氧化为 CO 的活化能 E_a 为 234 kJ·mol⁻¹; 反应速率系数 k 为 1.34×10^{18} s⁻¹。
Note: Temperature range from 427 to 827 °C, E_a of sootis oxidized to CO is 234 kJ·mol⁻¹; k is 1.34×10^{18} s⁻¹.

a. 菲基氧化为 CO 的反应历程
a. Reaction process of phenanthrene oxidation to CO



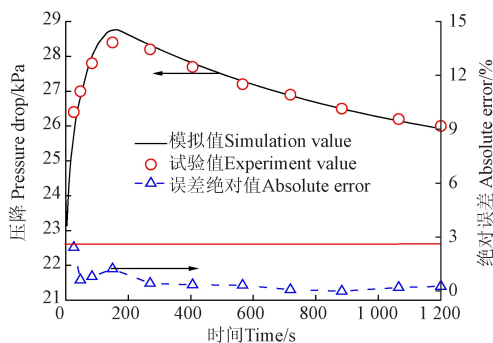
注: 温度为 427~827 °C; 碳氧化为 CO₂ 的活化能 E_a 为 218 kJ·mol⁻¹; 反应速率系数 k 为 5.63×10^{16} s⁻¹。
Note: Temperature range from 427 to 827 °C, E_a of sootis oxidized to CO₂ is 218 kJ·mol⁻¹; k is 5.63×10^{16} s⁻¹.

b. 菲基氧化为 CO₂ 的反应历程
b. Reaction process of phenanthrene oxidation to CO₂

图 7 菲基在 Pt(111)晶面的反应历程

Fig.7 Reaction process of phenanthryl on Pt(111) crystal plane

为了验证 DFT 计算得到的化学反应速率系数的准确性, 本文基于发动机耐久测试的 CDPF1 的物性参数, 构建了 CDPF1 的一维模型。根据发动机在 3 000 r/min、100% 负荷工况下的排气参数, 设置计算边界条件, 排气质量流量为 0.16 kg/s, 排气温度为 505 °C, 基于 DFT 计算得到图 7 中碳烟氧化的活化能与反应速率系数, 开展 CDPF1 被动再生过程的一维仿真计算, 获得 CDPF1 的排气压降。图 8 为 CDPF1 压降的一维仿真结果与试验数据对比, 可以看出, 模拟计算的压降最高值略高于试验值, 计算值与试验值的误差范围在 3% 以内, 验证了本文 DFT 计算结果的准确性。



注: 计算工况为发动机转速 3 000 r·min⁻¹、100% 负荷。
Note: Simulation condition is engine speed 3 000 r·min⁻¹ and 100% load.

图 8 CDPF1 再生压降的一维仿真计算值与试验值对比

Fig.8 Comparisons between calculated and experimental values of CDPF1 pressure drop one-dimensional model

4 结 论

1) DPF 与 CDPF 经过时长 1 200 s 的积碳, 最终压降在 6~8 kPa 之间波动, 在耐久循环工况测试过程中, CDPF1 在大负荷工况时载体后端的 NO₂ 浓度低于前端, CDPF2 在 26 个工况下后端的 NO₂ 浓度均高于前端。CDPF1 与 CDPF2 的排气背压降别不大, 运行在耐久循环的第 1 个 3 000 r/min、100% 负荷工况时, CDPF1 比 DPF 的压降低约 14 kPa, 而运行在第 2 个 3 000 r/min、100% 负荷工况时, CDPF1 比 DPF 的压降低约 5 kPa。由于碳化硅载体具有较高导热系数, 因此, 大部分工况下载体前后端温度相差不大。CDPF1 耐久循环的再生效率为 87.5%, 而 CDPF2 耐久循环的再生效率则达到 93.1%。

2) 利用量子化学密度泛函理论, 计算菲基的 1 号 C 与 NO₂ 在 Pt(111) 晶面反应生成 CO 与 CO₂ 的反应历程; 菲基的 1 号 C 与邻位碳形成的 C=C 双键、C-C 单键逐渐被拉长产生活性碳 C, NO₂ 分子的一个 O=N 双键断裂产生活性氧 O, 活性碳 C 与 1 个活性氧 O 在 Pt 晶面滑移并相互靠近, 产生了 C-O 单键, 并最终生成了 CO, 活性碳 C 与 2 个活性氧 O 相互靠近产生了 CO₂。

3) 活性碳 C 与 NO₂ 在 Pt(111) 晶面反应生成 CO 与 CO₂ 的反应过程中, C 氧化为 CO 的活化能为 234 kJ/mol, 反应速率系数为 1.34×10^{18} /s。利用 DFT 计算得到的反应动力学参数, 计算 CDPF1 被动再生过程中的排气压降, 模拟值与试验值的误差范围在 3% 以内。

[参 考 文 献]

- [1] 张伟, 陈朝辉, 孔孟茜, 等. 柴油机催化型颗粒捕集器喷油助燃再生特征[J]. 农业工程学报, 2019, 35(8): 92—97. Zhang Wei, Chen Zhaohui, Kong Mengxi, et al. Bench test of regeneration characteristics of catalyzed diesel particulate filter based on fuel injection combustion system[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 38(8): 92—97. (in Chinese with English abstract)
- [2] 黄河, 孙平, 刘军恒, 等. 纳米 CeO_2 催化剂对柴油机碳烟颗粒和 NO 降低效果[J]. 农业工程学报, 2017, 33(2): 54—59. Huang He, Sun Ping, Liu Junheng, et al. Reducing soot and NO emission from diesel engine exhaust catalyzed by nano- CeO_2 [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2017, 33(2): 54—59. (in Chinese with English abstract)
- [3] 伏军, 龚金科, 左青松, 等. 微粒捕集器喷油助燃再生喷油与补气的优化控制[J]. 农业工程学报, 2012, 28(17): 11—16. Fu Jun, Gong Jinke, Zuo Qingsong, et al. Optimum control of fuel injection and air supply for burner-type diesel particulate filter regeneration[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(17): 11—16. (in Chinese with English abstract)
- [4] Meng Zhongwei, Zhang Jing, Chen Chao, et al. A numerical investigation of the diesel particle filter regeneration process under temperature pulse conditions[J]. Heat and Mass Transfer, 2017, 53(5): 1589—1602.
- [5] Penghao Jiao, Zhijun i, Boxi Shen, et al. Research of DPF regeneration with NO_x -PM coupled chemical reaction[J]. Applied Thermal Engineering, 2017(110): 737—745.
- [6] Jeremy D Smith, Chris Ruehl, Mark Burnitzki, et al. Real-time particulate emissions rates from active and passive heavy-duty diesel particulate filter regeneration[J]. Science of the Total Environment, 2019(680): 132—139.
- [7] Yuechang Wei, Qiangqiang Wu, Jing Xiong, et al. Efficient catalysts of supported Pt-Pd nanoparticles on 3D ordered macroporous TiO_2 for soot combustion: Synergic effect of Pt-Pd binary components[J]. Catalysis Today, 2019(327): 143—153.
- [8] Hailian Tang, Yang Su, Yalin Guo, et al. Oxidative strong metal-support interactions (OMSI) of supported platinum-group metal catalysts[J]. Chemical Science, 2018, 9(32): 6679—6684.
- [9] Virginia Alcalde-Santiago, Arantxa Davó-Quinónero, Dolores Lozano-Castelló, et al. On the soot combustion mechanism using 3DOM ceria catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018(234): 187—197.
- [10] Shuang Liu, Xiaodong Wu, Duan Weng, et al. Sulfation of $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for soot oxidation: High utilization of NO_2 and oxidation of surface oxygenated complexes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013(138): 199—211.
- [11] Oana Mihai, Marie Stenfeldt, Louise Olsson. The effect of changing the gas composition on soot oxidation over DPF and SCR-coated filters[J]. Catalysis Today, 2018(306): 243—250.
- [12] 王建, 曹政, 张多军, 等. 基于 DPF 主动再生温度需求的柴油机进气节流控制策略[J]. 农业工程学报, 2018, 34(2): 32—37. Wang Jan, Cao Zheng, Zhang DuoJun, et al. Intake throttling control strategy based on DPF active regeneration temperature for diesel[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2018, 34(2): 32—37. (in Chinese with English abstract)
- [13] Deng Yuanwang, Zheng Wenping, E Jiaqiang, et al. Influence of geometric characteristics of a diesel particulate filter on its behavior in equilibrium state[J]. Applied Thermal Engineering, 2017(123): 61—73.
- [14] Marek Václavík, Marie Plachá, Petr Kočí, et al. Structure characterisation of catalytic particulate filters for automotive exhaust gas aftertreatment[J]. Materials Characterization, 2017(134): 311—318.
- [15] José Ramón Serrano, Vicente Bermúdez, Pedro Piqueras, et al. On the impact of DPF downsizing and cellular geometry on filtration efficiency in pre- and post-turbine placement[J]. Journal of Aerosol Science, 2017(113): 20—35.
- [16] Shuzhan Bai, Jiao Tang, Guihua Wang, et al. Soot loading estimation model and passive regeneration characteristics of DPF system for heavy-duty engine[J]. Applied Thermal Engineering, 2016(100): 1292—1298.
- [17] Chen Tao, Wu Zhixin, Gong Jinke, et al. Numerical simulation of diesel particulate filter regeneration considering ash deposit[J]. Flow Turbulence and Combustion, 2016, 97(3): 849—864.
- [18] Soheil Soltani, Ronnie Andersson, Bengt Andersson. The effect of exhaust gas composition on the kinetics of soot oxidation and diesel particulate filter regeneration[J]. Fuel, 2018(220): 453—463.
- [19] Madhu Singh, Mek Srilomsak, Yujun Wang, et al. Nanostructure changes in diesel soot during NO_2 - O_2 oxidation under diesel particulate filter-like conditions toward filter regeneration[J]. International Journal of Engine Research, 2019, 20(8/9): 953—966.
- [20] Schejbal M, Štěpánek J, Marek M, et al. Modelling of soot oxidation by NO_2 in various types of diesel particulate filters[J]. Fuel, 2010, 89 (9): 2365—2375.
- [21] Kyeong O Lee, Heeje Seong, Seung M Choi. Detailed analysis of kinetic reactions in soot oxidation by simulated diesel exhaust emissions[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013(34): 3057—3065.
- [22] Hailong Zhang, Shandong Yuan, JianLi Wang, et al. Effects of contact model and NO_x on soot oxidation activity over Pt/MnO_x - CeO_2 and the reaction mechanisms. Chemical Engineering Journal, 2017(327): 1066—1076.
- [23] Ragini Ramdas, Ewa Nowicka, Robert Jenkins, et al. Using real particulate matter to evaluate combustion catalysts for direct regeneration of diesel soot filters[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015(176): 436—443.
- [24] Hauptmann W, Votsmeier M, Gieshoff J, et al. Inverse hysteresis during the NO oxidation on Pt under lean conditions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 93(1/2): 22—29.

- [25] Gräfenstein J, Hjerpe A M, Elfi Kraka A, et al. An accurate description of the bergman reaction using restricted and unrestricted DFT: Stability test, spin density, and on-top pair density[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(8): 1748—1761.
- [26] Minhua Zhang, Yufei Wu, Maobin Dou, et al. A DFT Study of Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation on the Pd(111) Surface[J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148 (9): 2935—2944.
- [27] Abhijeet Raj, Gabriel Robert da Silva, Suk Ho Chung. Reaction mechanism for the free-edge oxidation of soot by O₂[J]. *Combustion and Flame*, 2012, 159 (11): 3423—3436.
- [28] Peng Liu, Zepeng Li, William L Roberts. The growth of PAHs and soot in the post-flame region[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37 (1): 977—984.
- [29] David E. Edwards, Dmitry Yu. Zubarev, William A. Lester, et al. Pathways to Soot Oxidation: Reaction of OH with Phenanthrene Radicals[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118 (37): 8606—8613.
- [30] Özlem Yönder, Christof Hättig. Density functional theory study of CO formation through reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with atomic oxygen (O(³P))[J]. *Fuel*, 2019(241): 851—860.

Analysis of Passive Regeneration Characteristics and Regeneration Mechanism of Diesel Engine CDPF

Chen Zhaohui¹, Zhang Wei^{1*}, Li Zehong¹, Kong Mengxi¹, Pan Mingzhang²

(1. *Faculty of Transportation Engineering, Yunnan key Laboratory of Internal Combustion Engine, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China*; 2. *College of Mechanical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China*)

Abstract: To explore the regeneration performance and mechanism of the catalyzed diesel particulate filter (CDPF), an engine bench test was carried out to study the regeneration characteristics for three groups of CDPFs with catalyst loading of 0, 530(CDPF1) and 636 g/m³(CDPF2) under endurance cycle conditions in this paper. The endurance cycle tests consist of 26 operating conditions, and each test cycle lasted 5 hours, which equivalent to the vehicle traveling 800 km on the actual road. The test results showed that exhaust pressure drop across CDPF during the test was significantly lower than that of DPF. When the inlet temperature reaches 500 °C, the pressure drop between CDPF1 and CDPF2 was about 14 kPa lower than that of DPF. From the 8th operating condition of endurance cycle to the 25th, CDPF could almost completely oxidize the trapped soot. Passive regeneration consumes NO₂, and the NO_x concentration of CDPF1 with 530 g/m³ catalyst loading was lower than that of the front end under heavy load conditions. The CDPF2 with 636 g/m³ catalyst loading produced higher concentration of NO₂ with the increase of catalyst loading, and generated amounts of oxidation components were higher than consumed amounts of passive regeneration. Therefore, regeneration efficiency of CDPF was greatly increased compared with DPF, the regeneration efficiency for endurance cycle of CDPF1 was 87.5%, and that of the CDPF2 was 93.1%. Because the soot emitted by diesel engines have 11 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons, and phenanthrene is composed of 3 ring aromatics accounts for the largest proportion, so the density functional theory (DFT) in quantum chemistry was used to construct the oxidation reaction model of phenanthrene and NO₂ to produce CO and CO₂ on the Pt (111) crystal plane in the paper. DFT calculation results showed that O₁ atom in NO₂ was continuously slipped on the Pt(111) crystal plane, and chemical double bond of the N=O was gradually elongated and broken, and dissociated produced the active oxygen O₁. The C=C double bond was produced by C₁ and C₂ atoms of phenanthrene radical, and the C-C single bond was elongated between C₁ and C₁₀ atoms. The C₁ atom was dissociated from phenanthrene radical after C-C bond was broken. The dissociated C₁ and active O₁ atoms continued to slip on Pt crystal plane and approach each other, gradually producing a C-O single bond and finally generating CO molecule. The activation energy of C₁ atom oxidized to CO was 234 kJ/mol, and reaction rate coefficient was 1.34×10¹⁸/s. When the C₁ atom was completely oxidized to CO₂, two NO₂ molecules were required to dissociate, and produce two active O atoms which were O₁ and O₂, respectively. These two active O and C₁ atoms were slipped on Pt crystal plane, and were close to each other to generate O=C=O chemical bond. The activation energy of C₁ atom oxidized to CO₂ was 218 kJ/mol, and reaction rate coefficient was 5.63×10¹⁶/s. Based on chemical reaction kinetic parameters calculated by DFT, a one-dimensional regeneration model of CDPF1 was constructed to calculate the exhaust pressure drop during passive regeneration, and the error range between simulation value and test value was within 3%. This also verified the accuracy of DFT calculation results. The study of combining engine bench test with DFT calculation of Soot-NO₂ reactions, which was not only reveals passive regeneration characteristics of soot from a macroscopic perspective, but also reflected passive regeneration process of soot from a microscopic perspective. This study can provide theoretical basis and engineering guidance for improvement of CDPF regeneration efficiency.

Keywords: diesel engine; catalyst; combustion; regeneration process; regeneration mechanism; CDPF; density functional theory