

柴油机选择性催化还原技术研究进展

陈正国^{1,2}, 刘浩业^{1,*}, 杨小东², 王天友¹

(1. 天津大学 内燃机燃烧学国家重点实验室, 天津 300072;

2. 无锡威孚力达催化净化器有限责任公司, 江苏 无锡 214177)

摘要: 柴油车是大气中氮氧化物(NO_x)的重要来源。选择性催化还原(SCR)系统是降低柴油机 NO_x 排放的主要后处理装置。我国柴油车(达到国 VI 法规)较多采用高效 SCR 技术路线,该技术路线需要 SCR 的 NO_x 转化效率达到 95%左右。要实现全工况的低 NO_x 排放,需要开发宽域高活性高耐久性催化剂,保证 SCR 在宽温度窗口具有较高的 NO_x 转化效率,同时改善催化剂水热老化、硫中毒等问题。新法规对冷启动阶段 NO_x 排放的限值要求更加严格,紧耦合 SCR 和选择性催化还原捕集技术能够在发动机排气温度较低的工况下使 SCR 内的排气快速到达尿素起喷温度,有利于降低冷启动阶段的 NO_x 排放。SCR 系统喷射控制策略优化是保证 NO_x 高转化效率且避免 NH_3 泄漏的关键因素,SCR 控制策略开发要考虑硬件测量的不确定性,后处理系统构型复杂度的提高给 SCR 系统控制策略的开发提出了新的挑战。新型 SCR 还原剂如固态铵和还原性气体(碳氢、氢气和 CO)能显著改善尿素作为还原剂载体的弊端,但是现阶段还无法实现大规模应用。

关键词: 柴油车; SCR 系统; NO_x 转化效率; 紧耦合 SCR; SCR 控制策略

中图分类号: X701

文献标识码: A

Review on selective catalytic reduction technology of diesel engines

CHEN Zhengguo^{1,2}, LIU Haoye^{1,*}, YANG Xiaodong², WANG Tianyou¹

(1. State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Wuxi Weifu Lida Catalytic Purifier Co., Ltd, Wuxi 214177, China)

Abstract: Diesel vehicles are an important source of nitrogen oxide (NO_x) emissions in the atmosphere. Selective Catalytic Reduction (SCR) systems are the primary post-treatment devices for reducing NO_x emissions from diesel engines. In China, diesel vehicles mostly adopt the high-efficiency SCR technology route to meet the China VI emission regulations, which requires a NO_x conversion efficiency of around 95% for SCR. To achieve low NO_x emissions in full working condition, it is necessary to develop wide-temperature-range, high activity, and high durability catalysts to ensure that SCR has a high NO_x conversion efficiency in a wide temperature window, and to improve catalyst hydrothermal aging and sulfur poisoning. The new regulations require stricter NO_x emission limits during cold-start phases, and close-coupled SCR and SCR capture technology can enable exhaust gas in SCR to quickly reach the urea injection temperature under low engine exhaust temperature conditions, which is beneficial for reducing NO_x emissions during the cold-start phases. The optimization of SCR system injection control strategy is a key factor in ensuring high NO_x conversion efficiency and avoiding NH_3 leakage. The development of SCR control strategy should consider the uncertainty of hardware measurements, and the increasing complexity of the post-treatment system configuration brings new challenges to the development of SCR system control strategies. New SCR reductants such as solid ammonium and reducing gases (hydrocarbons, hydrogen, and CO) can significantly improve the drawbacks of urea as a re-

收稿日期: 2023-05-23

DOI: 10.20078/j.eep.20230603

基金项目: 国家高层次人才青年项目(21FAA01116)

作者简介: 陈正国(1982—), 男, 江苏南通人, 高级工程师, 研究方向为内燃机燃烧及排放控制。E-mail: zhengguo.chen@weifu.com.cn

通讯作者: 刘浩业(1989—), 男, 山东烟台人, 研究员, 研究方向为内燃机燃烧及排放控制。E-mail: liuhaoye@tju.edu.cn

ductant carrier, but large-scale application of these new reductants has not been realized.

Keywords: Diesel vehicle; SCR system; NO_x conversion efficiency; Close-coupled SCR; SCR control strategy

0 引言

柴油车是机动车污染排放的重要来源,其中重型柴油车保有量不足全国机动车总量的5%,但排放的氮氧化物(NO_x)占全国机动车NO_x总排放量的约80%^[1]。有效控制柴油车的NO_x排放对我国大气环境治理具有重要意义。选择性催化还原(SCR)技术是一种广泛用于柴油机的机外净化技术,可有效减少NO_x排放^[2]。

SCR技术的基本原理是利用氨(NH₃)等还原剂,在催化剂作用下通过氧化还原反应将排气中的NO_x转化为氮气和水。SCR技术最早产生于20世纪50年代,并在20世纪70年代开始被应用于电力行业的NO_x排放控制。早期的SCR系统普遍使用氧化钒作为催化剂,并且需要大量氨气才能在高温条件下获得较好的NO_x减排效果。20世纪90年代,为满足日益严格的排放法规要求,SCR技术被用于控制柴油机NO_x排放^[3]。由于柴油机排气温度相比于电厂废气更低且工况变化更快,为适应柴油机排放环境特点,研究者逐渐开发可在低温条件下运行的新SCR催化剂和系统。21世纪,伴随着我国政府对车辆尾气排放限值要求的不断加严,SCR技术在我国柴油车上的应用也得到了快速的发展。

尿素SCR技术是目前柴油机上最常用的SCR技术。尿素作为氨的载体很好地避免了氨在常温常压下气态存在形式潜在的存储、毒性和安全性的问题。尿素SCR技术的工作原理如图1所示。尿素水溶液从SCR上游喷入高温废气中,经过反应1热解和反应2水解产生氨气作为NO_x的还原剂^[4]。

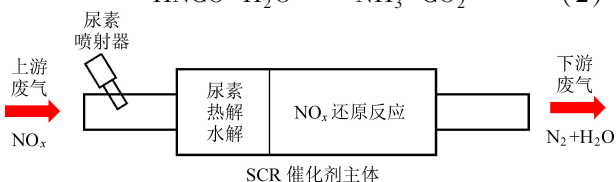
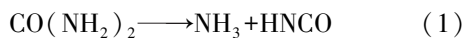
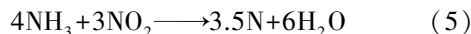
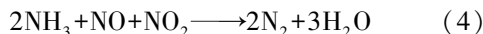
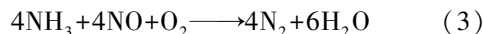


图1 尿素SCR技术工作原理

Fig. 1 Working principle of urea SCR technology

在SCR催化剂主体中,高温排气中NO_x发生三类主要的还原反应,分别是标准SCR反应(反应3)、快速SCR反应(反应4)和慢速SCR反应(反应5),三种反应哪个是主导反应取决于NO_x中NO和NO₂的比例^[5]。柴油机NO_x原始排放中NO比例通常远高于NO₂,此时的主要反应是标准SCR反应;柴油机后处理系统中SCR上游的氧化型催化转化器(DOC)会将NO部分氧化为NO₂,随着NO₂比例的增加到接近50%时,快速SCR反应会逐渐形成主导,此时整体的NO_x还原速率迅速增加;在某些工况下,SCR上游的NO₂比例超过50%,此时慢速SCR反应会成为主导反应,导致NO_x转换速率迅速降低。



SCR催化剂材料通常是涂敷在SCR催化剂载体上,对NH₃和NO_x反应起促进作用的金属氧化物。SCR催化剂材料是影响尿素SCR系统NO_x转化效率的重要因素。SCR系统使用的催化剂一般为钒基和铜基催化剂两种类型。

各国排放法规的加严对柴油机后处理系统的优化升级提出了更加严苛的要求。目前要满足美国、欧盟和中国等主要市场的排放法规(EPA2010、EU6和国VI)的主流NO_x控制技术路线有废气再循环(EGR)技术路线和高效SCR技术两条路线^[6]。其中,EGR技术路线在缸内通过引入EGR降低NO_x原排,要满足法规要求,SCR系统对NO_x的转化效率通常只需要达到90%;而高效SCR技术路线缸内不采用或采用较低的EGR降低NO_x,NO_x原始排放速率可达8 g/(kW·h)及以上,要满足法规要求,SCR系统对NO_x转化效率通常要达到95%左右,由于需要消耗更多的尿素充当还原剂弥补缸内的热效率损失,高效SCR技术路线在尿素价格相对便宜的中国、欧洲等地区具有一定优势^[7]。因此,从我国国情出发,开展柴油机SCR相关技术研究,提升SCR系统对NO_x转化效率十分必要。

1 宽域高活性高耐久性催化剂研究

SCR催化剂是SCR系统的核心部分,催化活

性的高低和稳定性直接影响 SCR 系统的 NO_x 转化效率。SCR 催化剂目前存在活性温度范围窄、老化和中毒等缺陷。常见的 SCR 催化剂有钒基 (V) 催化剂、铜基 (Cu) 及铁基 (Fe) 分子筛催化剂^[8]。钒基催化剂,如 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 等,应用较早^[9],且钒基催化剂具有成本低的优点,但也存在高转化效率对应的温度窗口较窄,高温氮气选择性较低且热稳定性差的问题。

近年来分子筛催化剂逐渐得到应用。铁基分子筛催化剂抗水热老化能力强且高温 NO_x 转化效率高,抗硫性能也更好^[10]。相比 Fe 分子筛,Cu 分子筛通常具有更好的低温催化活性和更高氨存储能力,由于现行法规对冷启动阶段和低温条件下的 NO_x 减排要求越来越严格,现阶段 Cu 分子筛在后处理系统中得到广泛应用。然而,Cu 分子筛催化剂在使用过程中生成的 N_2O (N_2O 的温室效应是 CO_2 的 298 倍)要高于 Fe 分子筛催化剂^[11]。基于 Fe 分子筛与 Cu 分子筛的差异,Girard 等^[12] 和 Metkar 等^[13] 都提出将 Cu 分子筛与 Fe 分子筛相结合的方法,该方法充分利用两种催化剂在不同温度区间转化效率的优势,Cu 分子筛催化剂提高低温 NO_x 还原效果,而 Fe 分子筛提高高温 NO_x 还原效果,实现对 SCR 系统整体高效率区间的拓展。Jung 等^[14] 则通过将钒基催化剂与 Cu 分子筛催化剂进行组合,降低了 SCR 反应过程中的 N_2O 生成量。

Cu 分子筛催化剂在现阶段作为 SCR 系统的催化剂有很大优势,但高温高湿度排气环境下的水热老化、燃烧过程形成的硫酸盐中毒、碳氢的吸附结焦效应、燃料和润滑油所含的磷元素和碱金属中毒等因素会严重影响 Cu 分子筛催化剂的转化效率^[15]。因此,揭示 Cu 分子筛催化剂的老化和中毒机理,探索提升耐久性的策略是保证柴油

机全生命周期低 NO_x 排放的关键。王航等^[16] 发现在载体合成过程中保证载体较小的硅铝比是提高 Cu-SAPO-34 催化剂低温水热稳定性的关键。毛静雯等^[17] 采用浸渍法制备系列铜钨复合氧化物分子筛催化剂,发现提高 Ce 的负载量能稳固 Cu-Ce/SAPO-34 催化剂的结构,使中、弱强度酸位点得以维持,从而提高其水热稳定性。

2 低温 NO_x 减排技术研究

国 VI 标准排放法规中 WHTC/WHSC 测试循环发动机的排温总体较低,而重型车国 VII 排放标准发展建议中更是将冷启动排放结果纳入到车载排放测试系统 (PEMS) 测试的排放计算中。这对冷启动条件下 SCR 的转化效率提出了更高的要求。目前 SCR 系统大多在排气温度高于 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时喷射尿素水溶液,排气低于 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 的 NO_x 无法通过 SCR 系统去除。在发动机排气温度较低的工况下,如何通过后处理方案升级和热管理等措施,使 SCR 内的排气温度快速到达尿素喷射要求成为重要研究方向^[6]。

紧耦合 SCR (Close-coupled SCR, cc-SCR) 技术通过将 SCR 系统尽量安置在靠近发动机排气出口的位置,提升 SCR 系统内排气温度,缩短冷启动过程中尿素的起喷时间。研究表明 cc-SCR 与发动机之间的距离的越短,其气体温度越高^[18]。将 cc-SCR 布置在涡轮后的方案在实际应用中更便于封装,因此目前的 cc-SCR 基本都采用该方案。cc-SCR 一般与下游的主 SCR 配合使用。图 2 所示为美国西南研究院设计的带紧耦合 SCR 的柴油机后处理系统,该系统包含一个排气上游的 cc-SCR 和下游的主 SCR,cc-SCR 主要用于处理低排温工况下的 NO_x 排放,下游的主 SCR 则用于处理高排温工况下的 NO_x 排放^[19]。

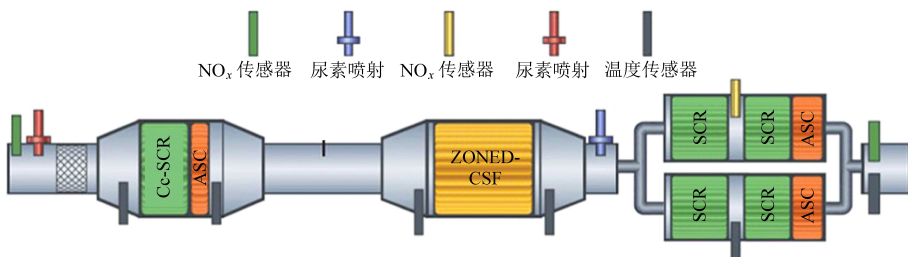


图 2 美国西南研究院设计的紧耦合 SCR 的柴油机后处理系统

Fig. 2 A diesel cc-SCR engine aftertreatment system designed by Southwest Researchers, United States

韩峰等^[20] 将 cc-SCR 系统与常规 SCR 系统进行对比,发现冷态 WHTC 循环和热态 WHTC 循

环的 NO_x 转化效率分别提高 5.4% 和 3.0%。李金城等^[21] 发现采用 cc-SCR 系统能将冷态 WHTC 循

环下的尿素起喷时间从 560 s 缩短至 72 s, 并指出在 cc-SCR 前增加 cc-DOC 不利于改善 cc-SCR 的冷起动性能。

选择性催化还原捕集技术 (SDPF) 是一种将 SCR 催化剂涂覆在颗粒捕集器 (DPF) 过滤壁面内的柴油机排气后处理技术, 通过将 SCR 和 DPF 相结合降低后处理载体热容损失, 从而达到加快 SCR 排温提升和降低尿素起喷时间的目的。然而, SDPF 的壁流式结构与传统 SCR 的直流式流道相比有很大差异, 要达到相似的 NO_x 转化效率, SDPF 的催化剂载量要达到传统 SCR 的 3 倍左右^[22]。要实现这一目的, 需要采用更高孔隙率和更大尺寸的 DPF 载体结构, 这会牺牲载体的热强度和机械强度^[23]。由于 SCR 的快速 SCR 反应会快速消耗排气中的 NO_2 , 而 NO_2 是 DPF 中碳烟再生的重要氧化剂, 导致 SDPF 的积碳增加快, 需要频繁再生, 对发动机背压和 SCR 催化剂的稳定性产生不利影响^[24]。另外, SDPF 技术还存在灰分容易堵塞、催化剂易中毒和低温下容易生成 N_2O 等问题^[25]。因此, SDPF 技术尚未得到广泛应用。

3 SCR 系统喷射控制策略研究

SCR 系统喷射控制策略优化是保证 NO_x 高转化效率且避免 NH_3 泄漏的关键。最初的 SCR 系统喷射控制策略采用开环控制的方式, 可以使 NO_x 的转化效率达到约 60% 的水平。闭环控制策略能够获得比开环控制策略高的 NO_x 转化效率。采用 NO_x 传感器的反馈信号控制尿素喷射是实现闭环控制策略的最简单方式, 但 NO_x 传感器对 NH_3 和 NO_x 存在交叉敏感性, 使反馈信号失真, 降低了控制策略的精度。采用 NH_3 传感器测量的氨泄漏信号作为调整 SCR 系统喷射的信息是另一种控制思路^[26]。该方法通过监测 SCR 下游处的 NH_3 浓度判定是否产生氨泄漏, 一旦检测到氨泄漏则立即停止喷射尿素。在稳态条件下这种控制思路能够获得较好的控制效果, 但在瞬态工况下由于 NH_3 传感器检测到 NH_3 泄漏时 SCR 的氨储已经趋于饱和, 随后若工况发生改变 SCR 的氨储能力下降, 则会造成大量氨泄漏。随着国 VI 法规的实施, 传统的完全基于传感器反馈信号的闭环控制策略已经无法满足法规的要求。

NO_x 转化效率和 NH_3 泄漏过程与 SCR 的氨覆盖率直接相关, 以氨存储作为控制目标的控制策略具有比以 NO_x 转化效率和 NH_3 泄漏为控制目标

的系统更优的控制效果, 是目前应用和研究较多的 SCR 系统喷射控制策略。然而氨储是无法直接被测量的参数, 因此需要建立精确的 SCR 仿真模型预测 SCR 系统中的氨存储状态。

Ivan 等^[27] 构建了一套 SCR 单状态模型, 该模型基于发动机的 NO_x 排放并结合氨储情况进行实时的尿素喷射管理, 将氨储作为唯一动态过程, 其他组分浓度通过静态方程描述。通过将 SCR 载体沿轴向划分为四个部分, 克服了由物理和化学过程的集中方法引起的模型不准确问题。

王国仰等^[28] 建立了基于模型预测控制 (MPC) 方法的重型柴油车的 SCR 系统控制策略。模型预测控制由预测模型、滚动优化和反馈修正组成。通过实测的 NO_x 转化效率和模型预测的转化效率的偏差修正目标氨储, 并通过调节实时氨氮比实现对氨储的控制。通过该方法能够在 NH_3 泄漏低于 10 ppm 的条件下实现 96% 的 NO_x 转化效率。

谭文阳等^[29] 基于卡尔曼滤波方法设计了能够对 SCR 催化剂内的主要状态量 (排气温度、壁面温度、 NO_x 浓度、氨覆盖率) 进行估计的状态观测器, 并以氨覆盖率为控制对象使之保持在一定范围内, 达到出口 NH_3 逃逸量不超过 10 ppm 且 NO_x 转化率最大化的目标。

邹海平等^[30] 针对铜基分子筛的催化剂特性, 明确了催化剂转化效率与 NH_3 存储控制目标关系, 设计开发了基于 NH_3 存储控制的和基于出口 NO_x 传感器测量值与模型计算值偏差闭环控制的尿素喷射控制策略。

Vignesh 等^[31] 在综述文章中指出, SCR 控制系统的设计要考虑硬件测量的不确定性, 包括 NO_x 传感器由于传感器漂移造成的非线性以及对 NH_3 的交叉敏感性, 尿素泵流量的测量误差以及泵的响应迟滞问题。他们提出针对这些不确定性在尿素喷射量计算过程中增加一系列的修正系数 (图 3)。另外, 针对传感器的老化问题, 他们认为应该研发相应的虚拟传感器。

目前的 SCR 催化器模型及其控制策略, 基本满足面向国 VI 阶段法规的 DOC+DPF+SCR+ASC 后处理构型和铜基 SCR 催化剂的控制要求, 但未来国 VII 和欧 7 阶段法规以及美国加州排放法规等更加严格的法规出台后, 后处理的构型升级将会进一步增加 SCR 催化器模型及控制策略构建的复杂性, 目前针对更加复杂的构型和新型催化剂

配方的相关控制研究较少。刘世宇等^[32]采用基于NH₃储的双喷嘴联合控制策略对上游紧耦合

SCR催化器和下游主SCR催化剂的NH₃储进行联合控制,实现了99.56%的整体NO_x转化率。

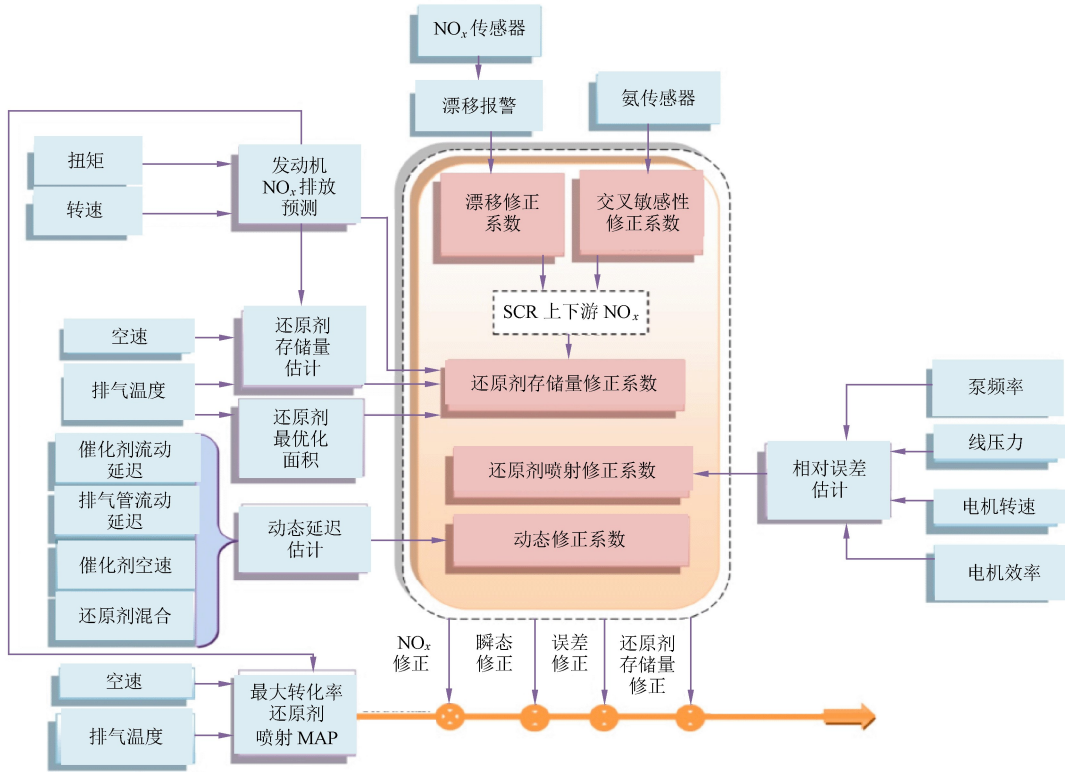


图3 Vignesh等提出的SCR喷射量修正方法^[29]

Fig. 3 The SCR injection quantity correction method proposed by Vignesh et al^[29]

4 新型SCR还原剂研究

现阶段,目前柴油机SCR系统中采用的还原剂还主要是32.5%质量分数的尿素溶液。尿素溶液的优势在于常温下为液态储运加注都比较方便,且来源广泛。但尿素水溶液也面临较多问题:①储氨密度较低;②在低于200℃时无法有效地转化为NH₃,导致实际应用中SCR系统一般在排气温度到达200℃以上时才会开始工作,而尿素水溶液的蒸发吸热会降低排气温度,进一步影响了低温下的NO_x转化效果;③尿素喷入排气管道内后,需要经历喷雾破碎、液滴运动、水分蒸发、尿素热解等一系列复杂的理化过程,一般需要增加一个较长的混合器,且受到排气管空间局限性、雾化蒸发有限速率和排气工况复杂等实际问题的影响,尿素会发生碰壁、沉积,最终形成尿素结晶。结晶使SCR系统的还原剂的供应少于需求值,NO_x转化率降低;而结晶后的尿素在尾气温度高的工况下又会部分分解,重新释放出NH₃,导致NH₃泄漏^[33]。

为改善尿素作为储氨介质的弊病,近年来固

态铵SCR技术成为SCR技术的一条重要的发展方向。固态铵SCR技术与尿素SCR技术最显著的差异在于其氨气来源,固态铵SCR技术通过尾气热量或外加能量时固体铵箱产生氨气并存储在喷射装置中,随后氨气直接作为还原剂喷入SCR上游^[34]。固态铵主要包括固态尿素、氨基甲酸铵、固态铵盐(如碳酸铵、碳酸氢铵等)和氨的金属络合物(氨合氯化镁、铵合氯化钙等)等^[35]。李加强^[36]研究表明,稳态工况下,固体SCR系统不会出现尿素SCR系统低温下的尿素结晶现象,相比尿素SCR技术,固态铵SCR技术低温工况下可以有效提高NO_x的转化效率,且起燃温度可降低至170℃以下。然而,当下尿素水溶液储运加注系统和基础设施已比较完善,固体铵的换装补给等基础设施仍未健全,因此还未实现真正的大规模应用。

除了氨以外,一些具有还原性的气体如碳氢化合物(甲烷、异丙烷烃、辛烷、戊烷等^[37])、氢气(H₂)和CO也可以作为SCR还原剂去除柴油机排气中的NO_x排放。这类还原剂可有效避免结晶的发生,且不存在腐蚀性,对NO/NO₂的比例不敏感,同时还可直接利用排气中本就存在的未燃HC

和 CO 作为还原剂^[38]。依然存在的一个普遍问题是在柴油机排气的富氧条件下,这些还原剂更容易跟 O₂ 结合而非 NO_x,因此开发高性能的催化剂是使用这些还原剂的共性技术难题^[39]。

5 结论和展望

本文综述了近年来柴油机 SCR 围绕 NO_x 高效转化技术的主要研究内容和成果。

(1) SCR 催化剂目前存在活性温度范围窄、老化和中毒等缺陷。开发宽域高活性高耐久的 SCR 催化剂十分必要。多催化剂相结合的方式实现宽温度区间高转化效率的潜力。

(2) 未来排放法规对冷启动阶段 NO_x 排放的监管更加严格, ccSCR 和 SDPF 技术缩短加快 SCR 内排气温度的提升时间,有效改善冷启动阶段的 NO_x 排放,但两种技术都不够成熟,需要开展进一步研究。

(3) SCR 系统喷射控制策略优化是保证 NO_x 高转化效率且避免 NH₃ 泄漏的关键因素。SCR 控制策略开发要考虑硬件测量的不确定性。未来后处理系统构型复杂度的提高给 SCR 系统控制策略的开发提出了新的挑战。

(4) 尿素作为 SCR 系统还原剂载体存在储氨密度低、低温无法工作、排气管长和结晶等问题。固态铵 SCR 技术可以改善尿素 SCR 的弊端,但相关集成设施制约了其发展。碳氢、氢气和 CO 作为还原剂尚缺乏高效能的还原剂。

除了上述研究方向外, SCR 的研究方向还包括 SCR 还原剂添加系统优化和结晶抑制技术,氧化亚氮生成机理和控制技术,发动机与 SCR 系统联合控制技术等,限于本文篇幅无法进行详细介绍。

参考文献 (References):

[1] 中华人民共和国生态环境部. 中国移动源环境管理年报 2021[R/OL] (2021-09-10) [2022-10-20]. https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/ydyhjgl/202109/t20210910_920787.shtml.

[2] 焦运景, 纪丽伟, 纪晓静. 柴油机选择性催化还原(Urea-SCR)技术研究进展[J]. 小型内燃机与车辆技术, 2015, 44(3): 75-78.
JIAO Yunjing, JI Liwei, JI Xiaojing. Dieselselective catalytic reduction(Urea-SCR) technology researce[J]. Small Internal Combustion Engine and Vehicle Technique, 2015, 44(3): 75-78.

[3] PAR GABRIELSSON. Urea-SCR inautomotive applications[J]. Topics in Catalysis, 2004, 28:177-184.

[4] KOEBEL M, ELSENER M, KLEEMANN M. Urea-SCR: A promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines[J]. Catalysis Today, 2000, 59: 335-345.

[5] BIN Guan, REGGIE Zhan, HE Li, et al. Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NO_x from diesel engine exhaust[J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 66: 395-414.

[6] 王志坚, 王晓华, 郭圣刚, 等. 满足重型柴油机超低排放法规的后处理技术现状与展望[J]. 环境工程, 2020, 38: 159-167.
WANG Zhijian, WANG Xiaohua, GUO Shenggang, et al. Review and outlook of after treatment technologies to satisfy ultra-low emission regulations for heavy-duty diesel engines[J]. Environmental Engineering, 2020, 38: 159-167.

[7] 谭丕强, 段立爽, 楼狄明, 等. 柴油机选择性催化还原捕集技 SDPF 的研究现状与发展趋势[J]. 中国环境科学, 2021, 41(12): 5495-5511.
TAN Piqiang, DUAN Lishuang, LOU Diming, et al. Research status and development trend of selective catalytic reduction filter (SDPF) technology of diesel engines[J]. China Environmental Science, 2021, 41(12): 5495-5511.

[8] 刘彪. 柴油机 Cu-SSZ-13 分子筛 SCR 催化剂 N₂O 生成机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021: 10-11.
LIU Biao. Research on N₂O formation mechanism over Cu-SSZ-13 SCR catalyst for diesel engine[D]. Hangzhou: Zhejiang university, 2021: 10-11.

[9] MAUNULA T, KINNUNEN T, KANNIAINEN K, et al. Thermally durable vanadium-SCR catalysts for diesel applications [J]. SAE Technical Paper, 2013: 2013-01-1063.

[10] SOORAJ MOHAN, P DINESHA, SHIVA KUMAR. NO_x reduction behaviour in copper zeolite catalysts for ammonia SCR systems: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123253.

[11] ZHANG Dong, YANG T Ralph. N₂O formation pathways over zeolite-supported Cu-and Fe-catalysts in NH₃-SCR[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(2): 2170-2182.

[12] JAMES W GIRARD, CLIFFORD MONTREUIL, JEONG KIM, et al. Technical advantages of vanadium SCR systems for diesel NO_x control in emerging markets [J]. SAE International Journal of Fuels and Lubricants, 2009, 1: 488-494.

[13] PRANIT METKAR, MICHAEL P HAROLD, VEMURI BALAKOTIAIAH. Experimental and kinetic modeling study of NH₃-SCR of NO_x on Fe-ZSM-5, Cu-chabazite and combined Fe-and Cu-zeolite monolithic catalysts[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 87: 51-56.

[14] YONGJIN JUNG, YOUNG JIN SHIN, YOUNG DUG PYO, et al. NO_x and N₂O emissions over a Urea-SCR system containing both V₂O₅-WO₃/TiO₂ and Cu-zeolite catalysts in a diesel engine [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 326: 853-862.

[15] XIAOTONG QI, YANHUA WANG, CAIXIA LIU, et al. The challenges and comprehensive evolution of Cu-based zeolite catalysts for SCR systems in diesel vehicles: A review[J]. Ca-

- talysis Surveys from Asia, 2022; s10563.
- [16] 王航, 蒋涵, 林赫, 等. 不同硅铝比对 Cu- SAPO-34 的 NH₃-SCR 性能及低温水热老化稳定性的影响[J]. 柴油机, 2019, 41(5): 27-34.
WANG Hang, JIANG Han, LIN He, et al. Impact of different Si/Al on NH₃-SCR performance and low-temperature hydrothermal aging stability of Cu- SAPO-34[J]. Diesel Engine, 2019, 41(5): 27-34.
- [17] 毛静雯, 徐斌, 胡宜康, 等. Ce 金属改性对 Cu- SAPO-34 催化剂水热稳定性的影响[J]. 燃料化学学报, 2020, 48(10): 1208-1215.
MAO Jingwen, XU Bin, HU Yikang, et al. Effect of Ce metal modification on the hydrothermal stability of Cu- SAPO-34 catalyst[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2020, 48(10): 1208-1215.
- [18] HARRIS T M, MC PHERSON K, REZAEI R, et al. Modeling of close-coupled SCR concepts to meet future cold start requirements for heavy-duty engines[J]. SAE Technical Paper, 2019; 2019-01-0984.
- [19] 李凌志. 柴油机铜基 SCR 催化剂反应机理数值模拟[D]. 大连: 大连理工大学, 2022; 10-11.
LI Lingzhi. Numerical simulation on mechanism of cu based scr catalyst for diesel engine[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2022; 10-11.
- [20] 韩峰, 王晓华, 王意宝. 双级尿素-选择性催化还原系统对柴油机排放特性的影响研究[J]. 内燃机工程, 2019, 40(3): 41-45.
HAN Feng, WANG Xiaohua, WANG Yibao. Influence of two stage urea selective catalytic reduction system on performance and emissions of diesel engine [J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2019, 40(3): 41-45.
- [21] 李金成, 尧命发, 郑尊清, 等. 实现低 NO_x 排放的紧耦合后处理器匹配[J]. 内燃机学报, 2023, 41(2): 141-149.
LI Jincheng, YAO Mingfa, ZHENG Zunqing, et al. A close-couple aftertreatment matching research for low NO_x emissions [J]. Transactions of CSICE, 2023, 41(2): 141-149.
- [22] JOHANSEN K, BENTZER H, KUSTOV A, et al. Integration of vanadium and zeolite type SCR functionality into DPF in exhaust aftertreatment systems - advantages and challenges[J]. SAE Technical Paper, 2014; 2014-01-1523.
- [23] OGYU K, OGASAWARA T, SATO H, et al. Development of high porosity SiC - DPF which is compatible with high robustness and catalyst coating capability for SCR coated DPF application[J]. SAE Technical Paper, 2013; 2013-01-0840.
- [24] HAGA H, HASHIMOTO E, NAKAJIMA K, et al. New concept Urea - SCR control for super clean diesel vehicle [J]. IFAC Proceedings Volumes, 2013, 46(21): 15-16.
- [25] OLOWOJEBUTU S, STEFFEN T. A review of the literature on modelling of integrated SCR-in-DPF systems[J]. SAE Technical Paper, 2017; 2017-01-0976.
- [26] WANG Da Yu, YAO Sheng, MARK Shost, et al. Ammonia sensor for closed-loop SCR control [J]. SAE International Journal of Passenger Cars - Electronic and Electrical Systems, 2008; 2008-01-0919.
- [27] IVAN ARSIE, F D'ANIELLO, C PIANESE, et al. Development and experimental validation of a control oriented model of SCR for automotive application [J]. SAE Technical Paper, 2018; 2018-01-1263.
- [28] WANG G, HL ALI, ZHANG J, et al. Development of model predictive control strategy of SCR system for heavy-duty diesel engines with a one-state control-oriented SCR model[J]. SAE Technical Paper, 2018; 2018-01-1763.
- [29] 谭文阳. 基于快速原型的 SCR 模型预测控制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2020; 57.
TAN Wenyang. Research of SCR model predictive control based on rapid prototype[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2020; 57.
- [30] 邹海平. 满足国六排放柴油机 SCR 系统控制策略研究与验证[D]. 江苏: 江苏大学, 2021; 57.
ZOU Haiping. Development and validate of SCR system control strategy for diesel engine meeting China-VI Emission standard [D]. Jiangsu: Jiangsu university, 2021; 57.
- [31] R VIGNESH, B ASHOK. Critical interpretative review on current outlook and prospects of selective catalytic reduction system for De-NO_x strategy in compression ignition engine[J]. Fuel, 2020, 276: 117996.
- [32] 刘世宇, 王国仰, 谭致, 等. 满足超低 NO_x 排放标准的紧凑耦合 SCR 系统控制策略研究[J]. 汽车工程, 2020, 42(12): 1630-1637.
LIU Shiyu, WANG Guoyang, TAN Zhi, et al. Study on control strategy of cc-SCR system to meet ultra-low NO_x emission standard[J]. Automotive Engineering, 2020, 42(12): 1630-1637.
- [33] 刘子汛. 柴油机 SCR 系统尿素喷射过程结晶生成机理及建模研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2022; 7.
LIU Zixun. Study on deposit mechanism and modeling of SCR urea injection process in diesel engines[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022; 7.
- [34] 叶碧阳, 刘会猛, 文鑫, 等. 车用固体铵 SCR 系统研究进展[J]. 汽车科技, 2018, 1: 50-58.
YE Biyang, LIU Huimeng, WEN Xin, et al. Research progress of solid ammonia SCR system for vehicle[J]. Auto Sci-Tech, 2018, 1: 50-58.
- [35] 马军彦. 固态铵 SCR 技术铵盐分解及 NO_x 低温还原特性研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2016; 1.
MA Junyan. Study on ammonium salt decomposition and low temperature NO_x reduction characteristic of solid SCR technology[D]. Jilin: Jilin University, 2016; 1.
- [36] 李加强. 固体 SCR 技术在柴油机上的应用研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2017; 1.
LI Jiaqiang. The application research on solid selective catalytic reduction of heavy-duty diesel engine [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2017; 1.
- [37] GHASEMIAN N, FALAMAKI C, KALBASI M. Clinoptilolite zeolite as a potential catalyst for propane-SCR-NO_x: Performance investigation and kinetic analysis[J]. Chemical Engineer-

ing Journal, 2014, 236: 464–470.

[38] TRAA Y, BURGER B, WEITKAMP J. Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons[J]. Microporous Mesoporous Materials, 1999, 30(1): 3–41.

[39] KASS MD, THOMAS JF, LEWIS S, et al. Selective catalytic reduction of diesel engine NO_x emissions using ethanol as a reductant [C]// U.S. Department of Energy 9th Diesel Engine Emissions Reduction Conference. Rhode Island; Newport, 2003: 1–8.