

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01N 33/00 (2006.01)

F01N 3/08 (2006.01)

G01M 15/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480018233.9

[43] 公开日 2006年9月20日

[11] 公开号 CN 1836160A

[22] 申请日 2004.4.27

[21] 申请号 200480018233.9

[30] 优先权

[32] 2003.4.28 [33] GB [31] 0309604.7

[86] 国际申请 PCT/GB2004/001832 2004.4.27

[87] 国际公布 WO2004/097400 英 2004.11.11

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.27

[71] 申请人 约翰逊马西有限公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 M·V·特维格

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 赵苏林

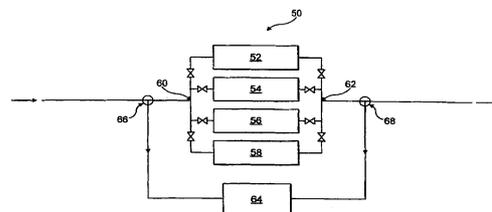
权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图 9 页

[54] 发明名称

分析颗粒的方法和装置

[57] 摘要

一种分析含有固体颗粒、烃和酸性物质的气体的方法，包括将所述气体的试样和用于吸收酸性物质的碱性材料(52)相接触、对所述进口气体进行颗粒分析和对离开所述碱性材料的气体进行颗粒分析。



1. 一种分析含有固体颗粒、烃和酸性物质的气体的方法，其中所述方法包括以下步骤：将所述气体试样和用于吸收酸性物质的碱性材料接触，对进口气体进行颗粒分析，和对离开所述碱性材料的气体试样进行颗粒分析。

2. 权利要求1的方法，包括至少一个选自下列的附加步骤：

i) 将所述气体试样和用来氧化烃的催化剂相接触，对离开所述氧化催化剂的气体试样进行颗粒分析；

ii) 将所述气体试样和催化剂相接触，该催化剂相对于将 SO_2 氧化成 SO_3 而言选择性地氧化烃，并且选自钨、铈、金，和其中任意两种或多种的混合物，对离开所述选择性氧化催化剂的所述气体试样进行颗粒分析；

iii) 将所述气体试样和用来氧化烃的氧化催化剂以及用来吸收酸性物质的碱性材料相接触，对所述出口气体试样进行颗粒分析；和

iv) 将所述气体试样和用来去除固体颗粒的颗粒过滤器相接触，对离开所述过滤器的所述气体试样进行颗粒分析。

3. 权利要求2的方法，其中步骤i) 插入在对进口气体进行颗粒分析和将所述气体试样和碱性材料接触的步骤之间。

4. 权利要求2或3的方法，其中在步骤iii) 中，未处理的气体试样在接触碱性材料之前和氧化催化剂接触。

5. 权利要求2、3或4的方法，其中在步骤iii) 中气体试样同时接触氧化催化剂和碱性材料。

6. 任一前述权利要求的方法，包括将得自试样分析的颗粒分析值与该次或每次下游分析的相应值进行比较的步骤。

7. 权利要求6的方法，包括通过从试样分析的相应值中减去得自该次或每次下游分析的值，得到对应于从未处理气体中去除的组分的分析值的净值的步骤。

8. 任一前述权利要求的方法，其中每次分析步骤测量所述气体中的颗粒的质量值。

9. 任一前述权利要求的方法，其中每次分析步骤测量所述气体中的颗粒的数量值。

10. 任一前述权利要求的方法，其中每次分析步骤测量所述气体

中的颗粒的表面积值。

11. 权利要求 8、9 或 10 的方法，其中每次分析步骤测量的值为颗粒尺寸的函数。

12. 任一前述权利要求的方法，其中每个分析步骤包含测量所述气体中的纳米颗粒。

13. 任一前述权利要求的方法，其中所述试样是待分析的气体的稀释样。

14. 任一前述权利要求的方法，其中所述气体是内燃机的废气。

15. 权利要求 14 的方法，其中所述废气是柴油发动机。

16. 任一前述权利要求的方法，其中所述酸性物质包括二氧化硫、三氧化硫、一氧化氮、二氧化氮、硫酸和硝酸中的至少一种。

17. 用来分析包含固体颗粒、烃和酸性物质的气体的装置，其中所述装置包括含有用来吸收所述酸性物质的碱性材料的第一部件、用来对进口气体进行颗粒分析的设备 and 用来对第一部件出口气体进行颗粒分析的设备。

18. 权利要求 17 的装置，包括置于用来分析进口气体的设备下游的第二部件，其中所述第二部件包括用来吸收酸性物质的碱性材料和用来氧化烃的氧化催化剂和用来对第二部件出口气体进行颗粒分析的设备。

19. 权利要求 18 的装置，其中所述氧化催化剂在所述碱性材料的上游。

20. 权利要求 18 或 19 的装置，其中所述碱性材料和所述氧化催化剂共存。

21. 权利要求 17 - 20 任一的装置，包括置于用来分析进口气体的设备下游的第三部件，其中所述第三部件包括用来去除固体颗粒的颗粒过滤器和用来对该第三部件出口气体进行颗粒分析的设备。

22. 权利要求 17 - 21 任一的装置，包括置于用来分析进口气体的设备下游的第四部件，其中所述第四部件包括用来氧化烃的氧化催化剂和用来对该第四部件出口气体进行颗粒分析的设备。

23. 权利要求 22 的装置，其中所述第四部件出口气体被送到位于用来分析进口气体的设备下游的所述第一部件的进口。

24. 权利要求 17 - 23 任一的装置，包括置于用来分析进口气体的

设备下游的第五部件,其中所述第五部件包括相对于将 SO_2 氧化成 SO_3 而用来氧化烃的氧化催化剂,其中所述催化剂选自钨、铈、金和其中任意两种或多种的混合物,和用来对第五部件出口气体进行颗粒分析的设备。

25. 权利要求 17-24 任一的装置,其中该或每个分析设备测量气体中颗粒的质量值。

26. 权利要求 17-25 任一的装置,其中该或每个分析设备测量气体中颗粒的数量值。

27. 权利要求 17-26 任一的装置,其中该或每个分析设备测量气体中颗粒的表面积值。

28. 权利要求 17-27 任一的装置,其中该或每个分析设备测量的值为颗粒尺寸的函数。

29. 权利要求 17-28 任一的装置,其中该或每个分析设备测量气体中的纳米颗粒。

30. 权利要求 17-29 任一的装置,其中该或每个分析设备选自差分迁移率分析仪、扫描迁移率粒度计和冷凝颗粒计。

31. 权利要求 17-30 任一的装置,其中所述碱性材料包括碱金属化合物、碱土金属化合物、稀土金属化合物或其中任意两种或多种的混合物。

32. 权利要求 31 的装置,其中所述碱金属是钾或铯。

33. 权利要求 31 的装置,其中所述碱土金属是钡、锶、钙或镁。

34. 权利要求 31 的装置,其中所述稀土金属是镧或钇。

35. 权利要求 22 的装置,其中所述氧化催化剂包含铂或者至少一种选自锰、镍、铁、钴和其中任意两种或多种的混合物的过渡金属。

36. 权利要求 17-35 任一的装置,其中所述碱性材料和,如果存在的话,氧化催化剂承载在载体上,该载体选自氧化铝、氧化钛、氧化硅、氧化铈、氧化铈、无定形氧化硅-氧化铝、沸石和其中任意两种或多种的混合物、混合氧化物和复合氧化物。

37. 权利要求 17-36 任一的装置,其中所述碱性材料和/或氧化催化剂承载在整体式基底上。

38. 权利要求 37 的装置,其中所述整体式基底是陶瓷整体式基底。

39. 权利要求 37 或 38 的装置，还包括用来将所述整体式基底加热到所需温度的设备。

40. 权利要求 37、38 或 39 的装置，还包括用来检测所述整体式基底的温度的设备，比如热电偶。

41. 权利要求 37-40 任一的装置，其中该或每个整体式基底置于反应器容器或外壳里。

分析颗粒的方法和装置

本发明涉及分析颗粒的方法和装置，尤其涉及分析还包含烃和酸性物质（例如，硫酸或硝酸）的气体，比如内燃机废气中的颗粒的方法和装置。

大多数作者依据颗粒物质的空气动力学直径（空气动力学直径被定义成密度为 1g/cm^3 的球在空气中具有和受测颗粒相同的沉降速度时的直径），将环境中的颗粒物（PM）分成下面几类：

- (i) PM-10 - 空气动力学直径小于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒；
- (ii) 直径小于 $2.5\mu\text{m}$ 的细颗粒（PM-2.5）；
- (iii) 直径小于 $0.1\mu\text{m}$ 或 100nm 的超细颗粒；和
- (iv) 纳米颗粒，特征在于直径小于 50nm 。

从二十世纪 90 年代中期开始，由于细颗粒和超细颗粒对健康可能有负面影响，从内燃机排放的颗粒的粒度分布已经日益受到关注。美国法律规定了大气中 PM-10 颗粒的浓度。由于健康研究表明在人类死亡率和小于 $2.5\mu\text{m}$ 的细颗粒浓度之间有强相关性，所以美国在 1997 年推行了有关 PM-2.5 的新附加大气质量标准。

目前，人们的注意力已经转移到柴油机和汽油机排放的纳米颗粒上，因为从研究结果外推至粒度为 $2.5 - 10.0\mu\text{m}$ 的颗粒，人们相信它们比较大颗粒在人的肺中穿透更深，所以比较大颗粒危害性更强。

已经公知柴油机颗粒的粒度分布具有双峰特征，对应于颗粒形核机制和团聚机制，相应的颗粒类型分别被称作形核模式和累积模式（见图 1）。如图 1 所示，在形核模式中，柴油机 PM 有众多质量极小的小颗粒组成。近乎所有柴油机颗粒的粒度明显小于 $1\mu\text{m}$ ，即它们包括细颗粒（即属于美国 1997 年法律的范畴）、超细颗粒和纳米颗粒的混合物。

人们认为形核模式的颗粒主要是由挥发性冷凝物（烃、硫酸、硝酸等）组成，含有极少固体物质，例如灰尘和碳。认为累积模式的颗粒包含固体（碳、金属灰分等），混有冷凝物和被吸附的物质（重质烃、硫物质、氮氧化物衍生物等）。人们相信在柴油机燃烧过程中不生成粗模式颗粒，其可以通过例如颗粒材料在发动机气缸、排气系统

或者颗粒采样系统的壁上沉积以及随后重新排出的机制而形成。这两种模式的关系如图 1 所示。

形核颗粒的组成可以随着发动机运转条件、环境条件（特别是温度和湿度）、稀释和采样系统条件的变化而变化。试验室工作和理论已经表明，大多数形核模式的形成和生长发生在低稀释比范围内。在这个范围里，象重质烃和硫酸一样，挥发性颗粒前体发生气体到颗粒的转变，导致形核模式同时形核和生长，并吸附到处于累积模式的已有颗粒上。实验室测试（参见例如 SAE 980525 和 2001-01-0201）已经表明，成核模式的形成随着空气稀释温度的降低而显著增加，但有关湿度是否有影响的证据还存在着矛盾。

通常，低温、低稀释率、高湿度和长停留时间有利于纳米颗粒的形成和生长。研究表明，纳米颗粒主要由挥发性材料如重质烃和硫酸组成，证据在于只有在非常高的载荷下才出现固体部分。

由于当前的 PM 采样技术，柴油机 PM 可以包括固体和液体，固体比如元素碳和灰分，液体比如冷凝烃、水和酸性物质，其中酸性物质衍生自其它废气组分，比如衍生自氮氧化物的例如硝酸（硝酸盐），或者衍生自硫氧化物的例如硫酸。但是，没有可得到的医学研究来明确冷凝物例如烃和酸性物质对人体健康的危害。为了探究这个问题，希望能区别固体纳米颗粒和冷凝物纳米颗粒。

用来区别废气中固体纳米颗粒和冷凝物纳米颗粒的一种现有技术方法，包括将试样通过被称作“热溶蚀器”的设备。图 2 示出了这种热溶蚀器的典型装置，它由两部分组成：加热部分，用于燃烧气体中的挥发性部分；和炭部分，用于吸收（通过分子扩散）挥发的材料，包括未燃烧的挥发物和其它冷凝物，比如硫酸液滴。通过从该设备上游检测到的颗粒总量中减去热溶蚀器下游检测到的固体颗粒量，能够确定试样中冷凝物颗粒的数目。

使用热溶蚀器的二个问题在于，它不能去除所有的冷凝物。所以，由于试样包括未知量的冷凝物，对下游固体颗粒的分析可能产生变化的结果。这种情况有多个原因，包括：(i) 无效吸收；(ii) 由于炭部分被烃冷凝物饱和，所以它需要相对频繁的再生或者替换；(iii) 难以确定何时超过了炭的有用寿命；和 (iv) 吸收的冷凝物可以脱附并向下游传递。

热溶蚀器的替换方案是采用加热的催化转化器，如 SAE 982599 所述（在该文献中称作“催化汽提器系统”或者“CSS”），来比较在“汽提的”稀释废气流和未处理的稀释废气流中检测到的颗粒量。但是，它没有给出催化转化器的细节，我们相信虽然这种催化转化器可以去除一些或全部挥发性烃部分，但是可能实际上对检测到的酸性颗粒的量有贡献，因为它可以将例如 SO_2 氧化成 SO_3 ，后者和气体中的水蒸汽结合形成硫酸液滴。

我们现在已经提出了对现有技术方法的替换方法，避免或减少了与现有技术方法相关的问题。而且，在某些实施方案中，我们的方法通过在例如酸性硫酸盐和硝酸盐衍生的颗粒、挥发性组分例如烃和固体炭衍生的颗粒之间提供改进的颗粒规格，可以为研究人员提供更大的灵活度和更深的理解。

根据一个方面，本发明提供了分析含有固体颗粒、烃和酸性物质的气体的方法，该方法包括下列步骤：将气体试样和碱性材料相接触，吸收酸性物质；对进口气体进行颗粒分析；和对离开碱性材料的气体试样进行颗粒分析。

Chambers Dictionary of Science and Technology (W&R Chambers Ltd 1971) 将“吸收”定义为物质侵入另一物质的主体；将“吸附”定义为将一种物质限制在另一物质的表面上。为了避免出现疑虑，我们打算在本文中可互换地使用吸附和吸收，所以应该对吸收、吸附等进行相应的理解。

本发明和现有技术相比，提供了许多非常有用的优点。使用本发明，可能很可靠地去除气体中的酸性物质组分，用以分析。这是因为通过和碱性材料的化学反应去除酸性物质，所以没有明显的蒸汽压。这和上面讨论的热溶蚀器以及催化汽提器系统不同，后者实际上是对气体中颗粒的数目有贡献而不是去除这些颗粒，例如因为它将 SO_2 氧化成 SO_3 ， SO_3 和气体中的水结合，作为硫酸液滴的形式被检测出来。

另一个优点是，碱性材料的容量在其使用寿命里不可能耗尽，（虽然需要时它可以通过已有技术例如高温还原性气氛进行再生）。

在具体实施方案中，本发明的方法包括至少一个选自下述的附加步骤：

i) 将气体试样和用来氧化烃的催化剂相接触，对离开该氧化催化

剂的气体试样进行颗粒分析;

ii) 将气体试样和催化剂相接触, 该催化剂相对于将 SO_2 氧化成 SO_3 而言选择性地氧化烃, 并且选自钨、铈、金, 和其中任意两种或多种的混合物, 对离开该选择性氧化催化剂的气体试样进行颗粒分析;

iii) 将气体试样和用来氧化烃的氧化催化剂以及用来吸收酸性物质的碱性材料相接触, 对出口气体试样进行颗粒分析; 和

iv) 将气体试样和用来去除固体颗粒的颗粒过滤器相接触, 对离开过滤器的气体试样进行颗粒分析。

通过比较将未处理的气体通过每种组分所获得的结果, 对研究人员而言, 能够确定 PM-10、PM-2.5、超细和纳米颗粒的哪些部分是组合中的酸性物质、烃和固体颗粒 (取决于使用了哪些附加步骤)。

在另一实施方案中, 步骤 i) 被插在对进口气体进行颗粒分析步骤和将气体试样与碱性材料相接触步骤之间。也就是说, 气体试样在氧化催化剂的上游和下游都进行了分析, 然后将离开该氧化催化剂的气体试样通过碱性材料, 随后再次分析。

本文定义的“酸性物质”包括由氮氧化物衍生的和硫氧化物衍生的颗粒或颗粒前体, 包括二氧化硫、三氧化硫、一氧化氮、二氧化氮、硝酸和硫酸。

在一个实施方案中, 步骤 iii) 的碱性材料和氧化催化剂共存。但是, 在一个具体实施方案中, 至少氧化催化剂的部分被置于碱性材料的上游。这是因为氧化催化剂可以将废气中的二氧化硫 (SO_2) 氧化成三氧化硫 (SO_3)。 SO_3 可以和气体中的 H_2O 结合, 生成硫酸 (H_2SO_4) 液滴, 该液滴可以以颗粒形式被检测。因此, 希望将酸性硫酸盐吸收剂置于氧化催化剂的下游, 吸收在该氧化催化剂上生成的任何 H_2SO_4 , 使得根据本实施方案 H_2SO_4 不会干扰任何仅仅对气体中固体颗粒的预期检测。

颗粒过滤器可以是任何能够将 PM 去除到选定细度等级的过滤器, 而且孔隙大小可以相应选择。可以理解的是, 为了选择性地从气体试样中去除固体颗粒, 并使下游分析可以检测非固体颗粒或者非固体颗粒和特定细度等级的固体颗粒 (由过滤器的孔隙率选定), 应该将过滤器维持在足够高的温度, 使重质烃保持在蒸汽相里, 例如 >300

℃。这可以通过在过滤器上游提供电加热元件或者将该元件集成到过滤器材料本身里来实现。通常，过滤器是壁流式陶瓷过滤器，但也可以使用金属过滤器；当然，金属过滤器更容易加热。

可以采用多种方法来处理每次分析所得数据。例如，在一个实施方案中，将从未处理气体分析中得到的颗粒分析值和该次或每次下游分析中得到的相应值进行比较。（分析的“值”可以是任何所需的可检测参数，比如气体中颗粒的质量、气体中颗粒数目和/或气体中颗粒的表面积。任一这些值可以通过合适的设备作为粒度的函数进行检测（参见图1）。）

在另一实施方案中，通过从对未处理气体分析中得到的相应值中减去从该次或每次下游分析所得的值，得到对应于从未处理气体中去除的组分的分析值的净值。例如，本方法通过分析未处理气体中的总颗粒，并减去在气体离开酸性物质吸收剂和氧化催化剂组合时检测的颗粒值的分析值，可以提供酸性物质和烃颗粒的值。

分析气体中颗粒的方法例如为了模拟空气稀释，可以包括稀释气体的步骤，该步骤可以在一个或多个系列的稀释中完成。如果在本发明的方法中采用了稀释步骤，那么在一个实施方案中是在接触碱性材料之前稀释。

在一个实施方案中，气体是内燃机比如汽油机或柴油机的废气。

在一具体实施方案中，本发明方法的分析步骤包括测量气体中的固体颗粒例如固体纳米颗粒。

分析装置可以包括任何合适的分析设备，例如差分迁移率分析仪（differential mobility analyser）、扫描迁移率粒度计（scanning mobility particle sizer）或者冷凝颗粒计（condensate particle counter），或者其它合适技术。

根据另一方面，本发明提供分析含有固体颗粒、烃和酸性物质的装置，该装置包括第一部件（包括用来吸收酸性物质的碱性材料）、对进口气体进行颗粒分析的装置和对第一部件出口气体进行颗粒分析的装置。

通常，用于本发明的碱性材料是已知吸收酸性物质比如氮氧化物和硫氧化物和其衍生物的元素化合物。这些包括碱金属比如钾和铯的化合物、碱土金属例如钡、锶、钙或镁的化合物，或者稀土金属例

如镧或钇的化合物。可替换地，可以采用这些化合物的任两种或多种的混合物，例如，钡和铯的混合物。通常，这些化合物（在吸收酸性含硫和含氮组分之前）是所述元素的一种或多种氧化物，但它们也可以氢氧化物或碳酸盐的形式存在。

在一个实施方案中，用于本发明的装置包括置于用来分析进口气体的设备下游的第二部件，其中该第二部件包括用来吸收酸性物质（如上所述）的碱性材料和用来氧化烃的氧化催化剂和用来对该第二部件出口气体进行颗粒分析的设备。

在另一实施方案中，该装置包括置于用来分析进口气体的设备下游的第三部件，其中该第三部件包括用来去除固体颗粒的颗粒过滤器和用来对该第三部件出口气体进行颗粒分析的设备。

根据又一实施方案，该装置包括置于用于分析进口气体的设备下游的第四实施方案，该第四部件包括用来氧化烃的氧化催化剂和用来对该第四部件出口气体进行颗粒分析的设备。

与第二和第四部件配合使用的氧化催化剂，通常包括铂、或者至少一种过渡金属，例如锰、镍、铁或钴。可替换地，可以采用任何两种或更多 PGM 和/或过渡金属的混合物，例如，铂和锰的混合物、铁和钴的混合物或者铂和钯的混合物。这种氧化催化剂通常促进烃氧化成二氧化碳和水，但也可以促进酸性物质的氧化，例如将一氧化氮（NO）氧化成二氧化氮（NO₂）以及将二氧化硫（SO₂）氧化成三氧化硫（SO₃）。因此，第二部件的特殊设置是为了将至少部分氧化催化剂置于碱性材料的上游，使其可以吸附酸性物质比如 NO₂ 和 SO₃。在另一种设置中，氧化催化剂和碱性材料共存。

在一个优选实施方案中，氧化催化剂包含承载在氧化铝上的铂。

在另一实施方案中，所述装置包括置于用来分析进口气体的设备下游的第五部件，其中第五部件包括用来相对于将 SO₂ 氧化成 SO₃ 而氧化烃的氧化催化剂以及用来分析第五部件出口气体中颗粒的设备，其中所述催化剂选自钯、铑、金和其中任两种或多种的混合物。该实施方案为有经验的工程师提供了又一工具，来选择该出口气体中的颗粒进行分析。

通常，氧化催化剂和碱性材料包括至少一种选自氧化铝、二氧化钛、氧化硅、氧化铈、氧化锆、无定形氧化硅-氧化铝和沸石的载体，

和其中任何两种或更多的混合物、混合氧化物和复合氧化物。此处的“复合氧化物”是指一种包含至少两种元素的氧化物的大体上无定形的氧化物材料，所述氧化物不是由该至少两种元素组成的真正混合氧化物。

为了优化该装置中每个部件的作用，可以调整的变量包括催化剂/吸收剂区的长度、通道尺寸和特性（例如，表面积）。

可以对载体材料进行选择，使得对不打算由催化剂或碱性材料分别氧化或者吸收的物质的吸附最小化，从而提高下游分析的准确度。对孔隙率较低的载体而言，这种选择可以防止例如烃吸附到碱性材料上。这种载体可以包括氧化铝的较低表面积相，例如 α 、 θ 或者 δ 相而不是 γ 相。

通常，氧化催化剂和/或碱性材料承载在整体式基底上，比如金属或陶瓷材料。在一个实施方案中，第二部件的氧化催化剂和碱性材料承载在单一整体式基底上，各自在分离区域内。可替换地，如果氧化催化剂和碱性材料共存，那么它们可以承载在整体式基底的不同层里或者同一载体材料上。

碱性材料和/或氧化催化剂可以包括用来将该碱性材料和/或氧化催化剂加热到具有最优活性所需的温度的设备。合适的加热设备可以包括含电池或主变压器的外部电源，或进气的温度可以足以将该部件加热到所需温度。如果在某具体实施方案中采用电加热，那么整体式基底包括合适的元件和接线端。在又一实施方案中，本发明的装置包括比如热电偶的设备，用以探测载体材料的温度以确保最优的装置温度。

承载在氧化铝上的典型酸性物质吸收剂比如 BaO 的合适操作温度是 350 - 500℃，比如 400 - 450℃。氧化铝承载铂的氧化催化剂，例如当加载量为 75g ft⁻³ 时，其活性可以在从约 300℃ 和以上例如达到 500℃ 的温度，比如 350 - 450℃ 氧化挥发性的烃。

通常，该或每个整体式基底放置在反应器容器或外壳中，用于插入到管线里，接受流动的气体试样从而通过合适的分析设备进行检测。

为了更充分理解本发明，现在参考附图描述某实施方案，其中：

图 1 是柴油机废气试样中经归一化的颗粒浓度作为粒径的函数的

曲线;

图 2 是现有技术热溶蚀器设备的示意图;

图 3 是根据本发明的分析设备的示意图;

图 4 示出了配备有催化油烟过滤器的 2.5 升柴油机车辆, 当采用含 350ppm 硫的燃料在 120km/h 时, 装置部件对颗粒数目和排出量的影响;

图 5 示出了对图 4 所示的结果而言, 用数量 (%) 表示的收集效率和粒度的关系;

图 6 示出了图 4 的 2.5 升 TDi 柴油机车辆当采用含 350ppm 硫的燃料在 120km/h 时, 装置部件对颗粒数目和排出量的影响, 其中排气系统中的 CSF 被换成裸露的过滤器基底;

图 7 示出了对图 6 所示的结果而言, 用数量 (%) 表示的收集效率和粒度的关系;

图 8 示出了配备有催化油烟过滤器的 1.9 升 TDi 柴油机车辆, 当采用含 4ppm 硫的燃料在 120km/h 时的典型粒度分布和数量浓度测量结果 (对数标度); 和

图 9 是对图 8 所示结果的另一表示, 但结果得自采用了本发明的装置, 用线性标度绘制。

参考图 2 所示的示意图, 现有技术的热溶蚀器 10 包括置于两个串联排列的反应器容器 12、14 中的直径为 20mm 的不锈钢导管 11。反应器容器 12 包括加热区, 该加热区包括电加热线圈 16, 周围围绕着细砂 18 和绝缘材料 20。反应器容器 14 包括冷却区, 该冷却区包括不锈钢网。不锈钢网和容器 14 内表面限定的空间填充了活性炭 24。每个容器 12、14 的长度约是 500mm。

热溶蚀器 10 的设置使得气体沿着从加热区到冷却器的方向通过进口 26 和出口 28 流动。可以采用合适的分析设备 (未示出) 在热溶蚀器 10 的上游和下游对气体进行采样, 或者在出口 28 的下游安置一个单一气体采样端口以及安装热溶蚀器旁路, 从而比较处理过的和未处理的气体试样。

参考图 3, 显示了本发明装置 50 的实施方案的示意图, 其中: 52 是反应器容器, 包括流通式陶瓷整体式基底, 该基底每平方英寸有 400 个单元 (cpsi) (每平方厘米有 62 个单元), 而且涂覆有以粒状氧化铝

作为载体的氧化钨 (500g ft^{-3}) 的基面涂层 (washcoat), 用以吸收气体中的酸性物质; 54 是反应器容器, 包括流通式陶瓷整体式基底, 该基底具有 400 (每平方厘米 62 个单元) cpsi, 而且涂覆有包含以粒状氧化铝作为载体的铂 (75g ft^{-3}) 的氧化催化剂组合物; 56 是反应器容器, 包括流通式陶瓷整体式基底, 该基底具有 400 (每平方厘米 62 个单元) cpsi, 而且涂覆有包含以粒状氧化铝作为载体的氧化钨和铂的基面涂层, 即氧化催化剂和酸性物质吸收剂的组合; 和 58 是反应器容器, 包括 400cpsi (每平方厘米 62 个单元) 陶瓷壁流式过滤器, 用于从废气中捕获直径 $>2.5\mu\text{m}$ 的颗粒。

每种部件 52、54、56、58 都通过不锈钢管和气体源进口 60 和出口 62 相连。气体源进口 60 接收气体供应, 例如稀释的气体, 用以通过适当气体处理设备 (未示出) 的采样。

连接每个部件 52、54、56、58 的不锈钢管包括气密阀, 因此每个部件 52、54、56、68 都可以和气体源分离。

分析仪 64, 例如差分迁移率分析仪或扫描迁移率粒度计, 从部件 52、54、56、58 的上游通过采样端口 66 接收未处理过的气体试样。

装置 50 中的阀组可以开关, 使气体从进口 60 经过部件 52、54、56 或 58 按需流到出口 62, 并在下游采样端口 68 抽取气体试样以转移到分析仪 64 里。相应地, 可以对在未处理气体中和用部件 53、54、56 或 58 处理过的气体中检测到的颗粒进行比较。

可替换的设置采用单一气体采样端口 68 和旁路循环, 该旁路循环用以绕过全部部件 52、54、56 和 58, 气体试样用以分析未处理过的气体, 随后可以如需打开部件 52、54、56、58, 以提供和分析过的旁路试样的比较。

表 1 给出了在采用了第一到第五部件的本发明装置中可能情况的示例。在每个部件进口处的稀释的柴油机废气试样含有固体颗粒 (PM)、烃的可溶性有机部分 (SOF) 和二氧化硫 (SO_2)。

部件	示例性组成	出口气体中的预计颗粒组分		
		PM	SOF	SO ₃
第一	BaO/Al ₂ O ₃	是	是	否
第二	Pt/BaO/Al ₂ O ₃	是	否	否
第三	堇青石颗粒过滤器	否 ¹	是	是
第四	Pt/Al ₂ O ₃	是	否	是
第五	Pd/Al ₂ O ₃	是	否 ²	否 ³

表 1

1 取决于过滤器的孔隙率。

2 Pd 对氧化 SOF 的活性不如 Pt，因此有些 HC 物质可以不受到催化剂影响。

3 Pd 在温度达到约 250℃（参见 WO99/36162）时，相对于氧化 SO₂ 而言，选择性氧化 SOF。

可以发现，例如，包括第一、第三和第四部件的装置可以获得气体试样中下列颗粒含量的详细内容：固体颗粒（通过比较对进口气体的分析和对第三部件的出口气体试样的分析）、SOF（通过分析进口气体，并将其和对第四部件出口气体的分析进行比较）和 SO₂（通过对第三和第四部件的出口气体试样的分析差值，结合对第一部件出口气体试样的分析）。

下面的实施例仅仅用于示例。

实施例

采用图 3 所示的装置，对轻载柴油机车辆的废气流中形核模式颗粒的本质进行了研究。该系统标记为颗粒物形成系统（Particulate Matter Speciation System, PMSS），包括作为独立部件的下列商业可得元件：柴油机氧化催化剂（（DOC）氧化铝承载的 Pt）和组合的硫捕集器；DOC（测试了两个不同的配方：颗粒氧化铝承载的铂催化剂；和颗粒氧化钛承载的铂催化剂）；单独的硫捕集器；和商业可得的柴油机颗粒过滤器。每种催化剂或捕获配方涂覆在分离的流通式整体件（OD 为 34mm，长度为 110mm），所有四个部件都插在金属容器里，容器上附有包括电加热元件的加热带。当 DOC 和硫捕集器组合使用

时，设置这两个部件使 DOC 段位于硫捕集器的上游。加热每个容器到所希望的温度以蒸发挥发性化合物 ($T > 300^{\circ}\text{C}$)。

废气试样首先用标准定容取样法 (Constant Volume Sampling, CVS) 稀释系统稀释，然后以保证具有足够的停留时间使试样加热到所需温度的流动速度通过每个 PMSS 部件，从而有效地使挥发性材料挥发并促进催化转化。出口气体试样在铜绕组里冷却，然后被送到颗粒测量设备里。采用扫描迁移率粒度计 (SMPS) 测量颗粒粒度和数目。

在 TDi 2.5 升柴油机车辆和 TDi 1.9 升柴油机车辆上进行了车辆测试，所述车辆配有相同的商业可得催化式油烟过滤器。对低硫 ($< 4\text{ppm}$) 和高硫 (350ppm) 燃料都进行了测试，因为较高的硫含量能够利于形核。两种车辆都采用含硫润滑油，这种润滑油也有助于形核。选择了 Euro III 驱动循环的代表性速度 (空转、30、50、70、120km/h) 下的稳态发动机条件，尤其关注高速条件，因为据报导高速条件有利于颗粒形核。

图 4-9 给出了在 120km/h 进行试验得到的结果，其中通过颗粒数目和颗粒尺寸 (电子迁移率直径) 的关系，就颗粒浓度报告了对 2.5 升车辆 (图 4 和 5) 和 1.9 升 TDi 车辆 (图 8 和 9) 在车速为 120km/h 时测量的 SMPS 结果。图 6 和 7 给出了用来比较 PMSS 形成的进一步测试，其中将 2.5 升车辆的 CSF 换成了裸露的过滤器基底。在左手轴给出了对未处理废气的测量结果 (没有 PMSS)，用 120km/h 对比样表示，采用了对数坐标，而右手轴给出了对每个 PMSS 组件的测量结果，除了图 8 以外都是线性坐标，以更好的凸显尺寸分布的差以及数量排放量浓度的差。还给出了在每次测试前测量的 CVS 背底。

从图 4 可以看到，对 10-20nm 的颗粒尺寸而言，PMSS 将形核模式的峰降低了约 3 个数量级，对 30nm 的颗粒而言降低了 2 个数量级，并且颗粒分布移向较大的颗粒尺寸，峰值出现在约 60nm 处。具体而言，可以发现基于氧化铝的 DOC 和基于氧化钛的 DOC 以及其它 PMSS 部件相比，对检测出的颗粒的减少量更大，我们相信这是由于它对于挥发性烃而言是优异的氧化催化剂。正在进一步研究为什么采用基于氧化铝的 DOC 和硫捕集器的组合没有出现类似的减少，但可以发现 DOC 和硫捕集器的组合与单独硫捕集器情况相似。对所有测

量的颗粒尺寸而言，数量表示的收集效率高于 98%，对于 10 - 20nm（图 5）的接近 100%。

参见图 6 给出的对比试验结果，未处理的废气的颗粒尺寸分布的特征是累积模式，峰值出现在约 80 - 100nm，大小为 $10^7 \#/\text{cm}^3$ 的量级。采用 PMSS 时，对 DOC（氧化铝承载的 Pt）和过滤器而言，颗粒数量排出量在累积模式中减少了两个数量级，对于 DOC 和硫捕集器的组合以及单独硫捕集器而言，减少程度更大。另外，当采用 PMSS 部件时，纳米颗粒（10 - 30nm）的减少量多于一个数量级。图 7 给出了用数量和颗粒尺寸的关系表示的收集效率；对所有 PMSS 部件而言，10 - 15nm 尺寸的值约为 95%，对 50 - 60nm 尺寸而言，当采用 DOC 和硫捕集器组合以及单独硫捕集器时值为约 80%，当采用 DOC 和过滤器时，值为 70%。当采用 DOC 和硫捕集器的组合以及单独使用硫捕集器时，对颗粒尺寸为 100 - 300nm 而言，收集效率是 90 - 100%。

图 8 和 9 所示的结果表明，在形核模式中，当采用 PMSS 系统时再次观察到了显著的减少；对于 10nm 而言，数量排放量在采用 DOC（氧化铝承载的 Pt）时减少超过两个数量级，在采用 DOC 和硫捕集器组合时减少得更多。显而易见，当使用 PMSS 部件时在累积模式下也出现了减少（一个数量级）。尽管预计由于燃料硫含量的差别在这两种车辆的未处理废气中会出现颗粒尺寸分布的某些差异，但表明润滑油中的硫对结果有影响。

所示结果表明，本发明的 PMSS 设备能够在柴油发动机废气的废气颗粒之间形成新的物质。具体而言，在两种车辆的所有测试中，120km/h 时都观察到了在未处理的废气流的颗粒尺寸分布中具有形核模式。采用 SMPS 测量到了量级为 $10^7 (\#/\text{cm}^3)$ 的大量纳米颗粒，图 4 和图 8 给出了峰值在 10 - 20nm 左右的颗粒尺寸分布。对于 CSF 被换成裸露基底的测试结果表明，颗粒尺寸分布移向范围为 80 - 100nm 的更大颗粒尺寸（参见图 6）。

当稀释的废气通过每种部件时，PMSS 在降低纳米颗粒排放量上特别有效。具体而言，当一次使用一种 PMSS 部件时，可以观察到颗粒尺寸分布形状和数量浓度的差别。

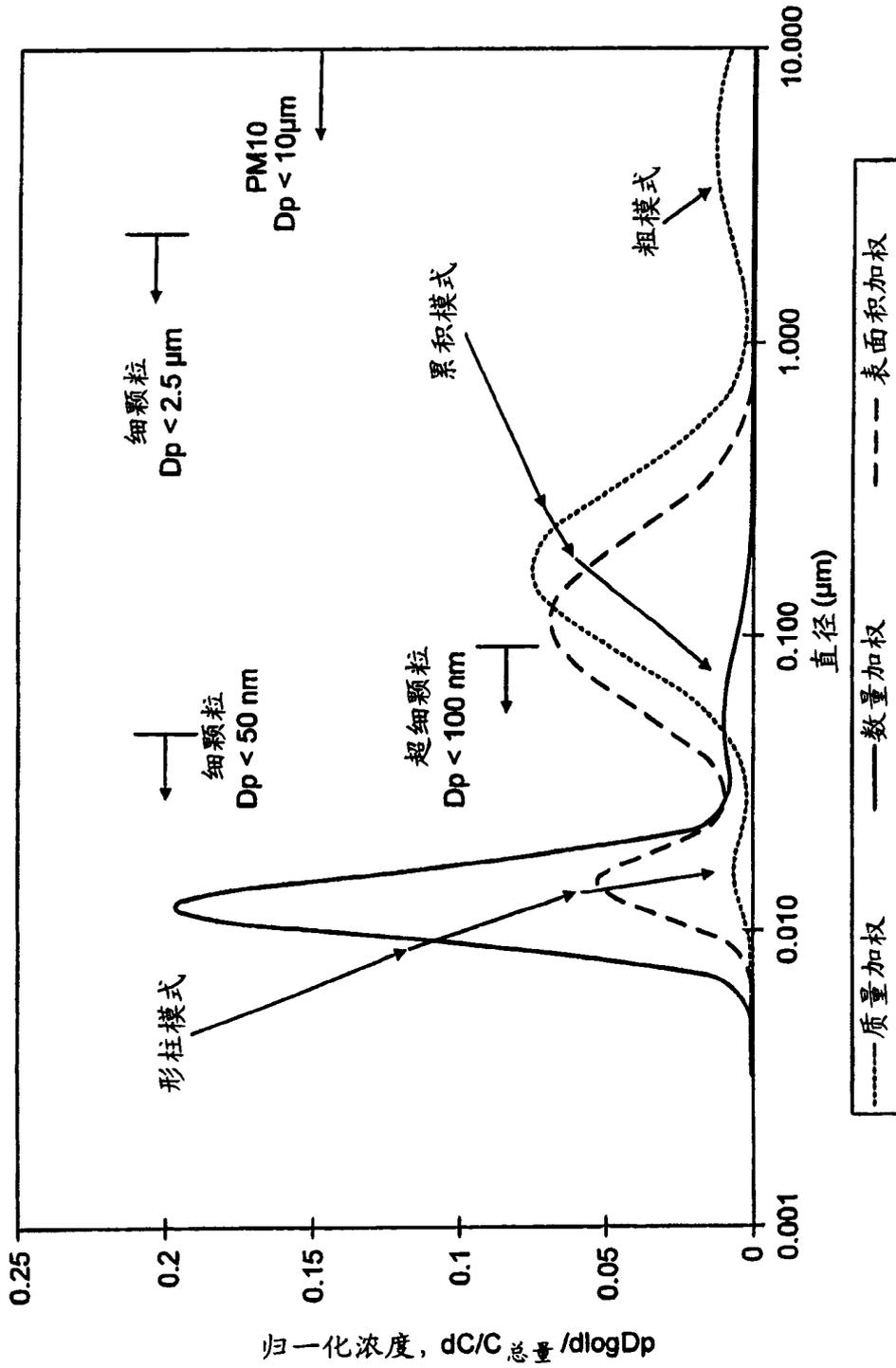


图 1

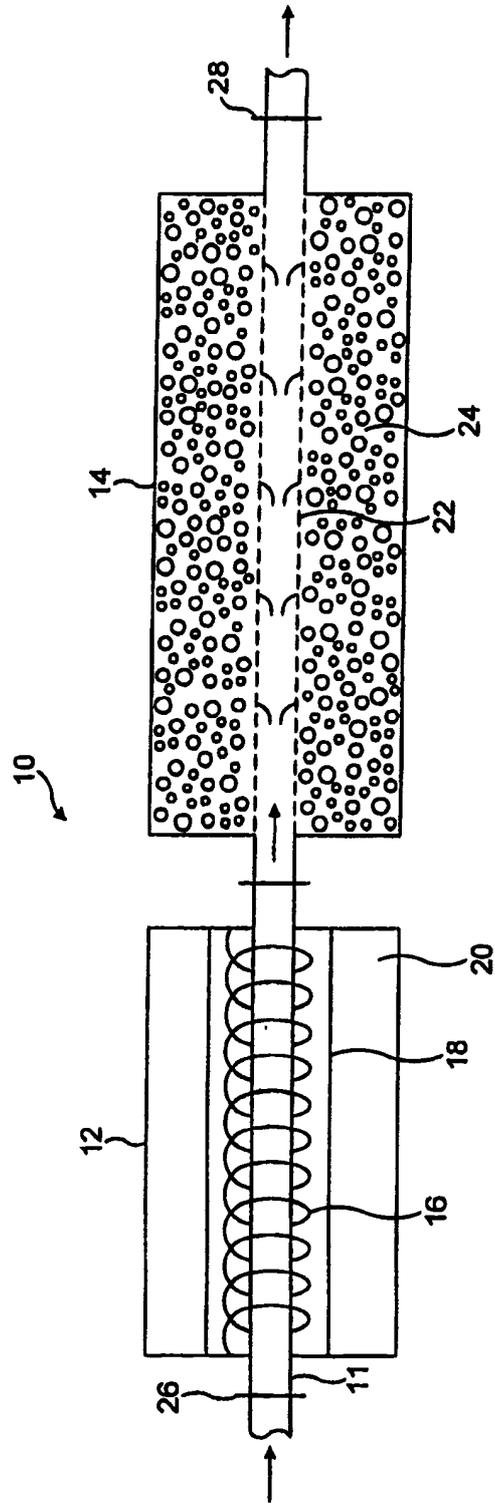


图 2
现有技术

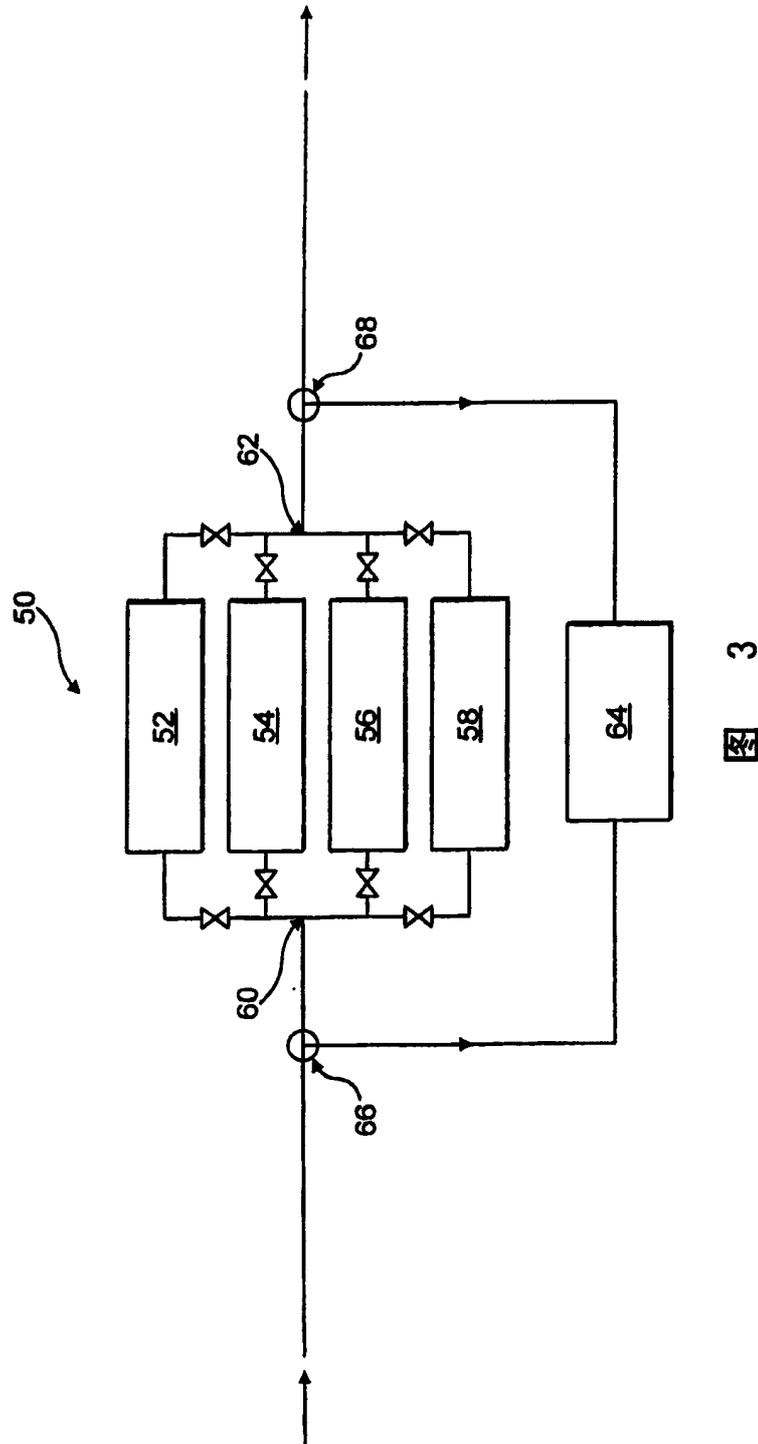


图 3

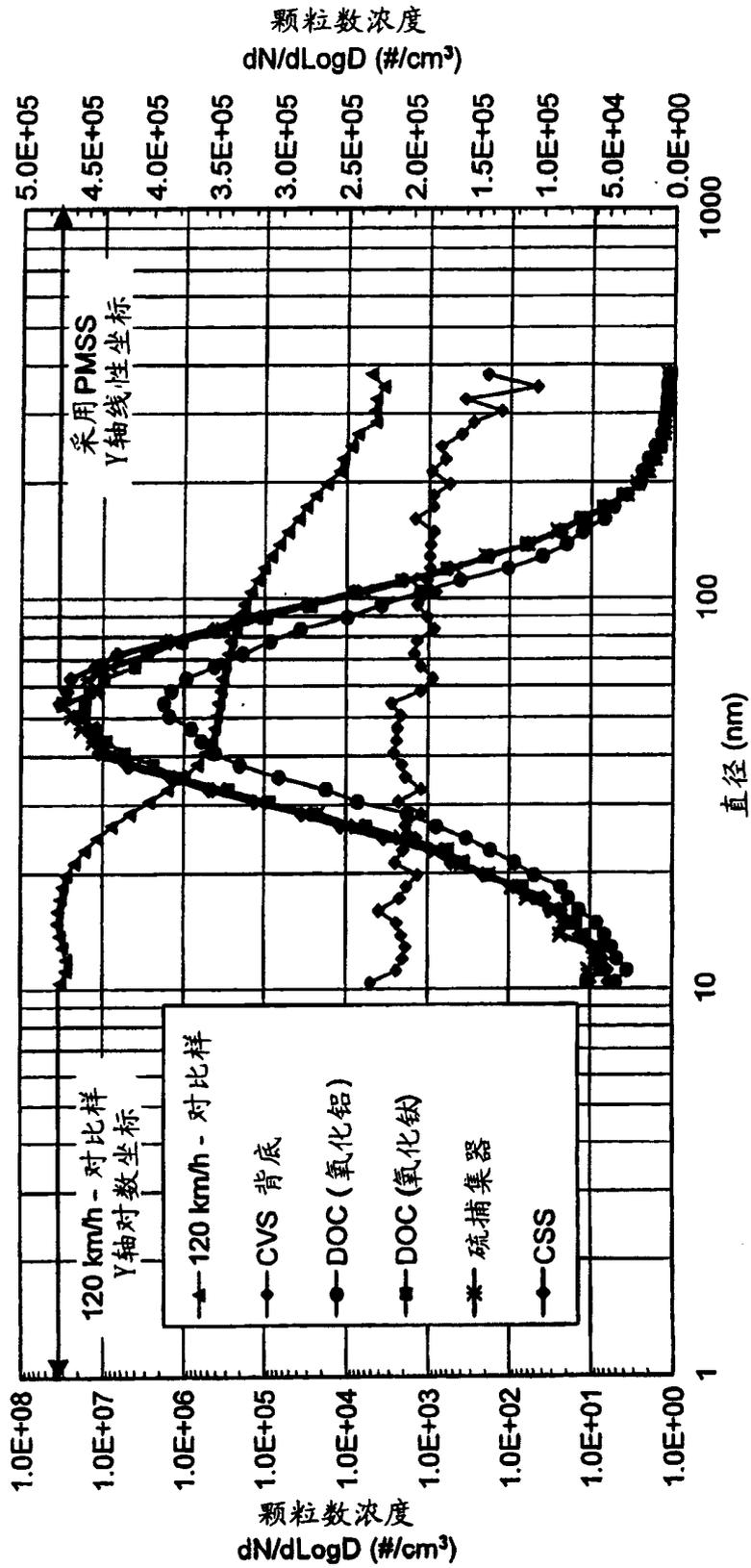


图 4

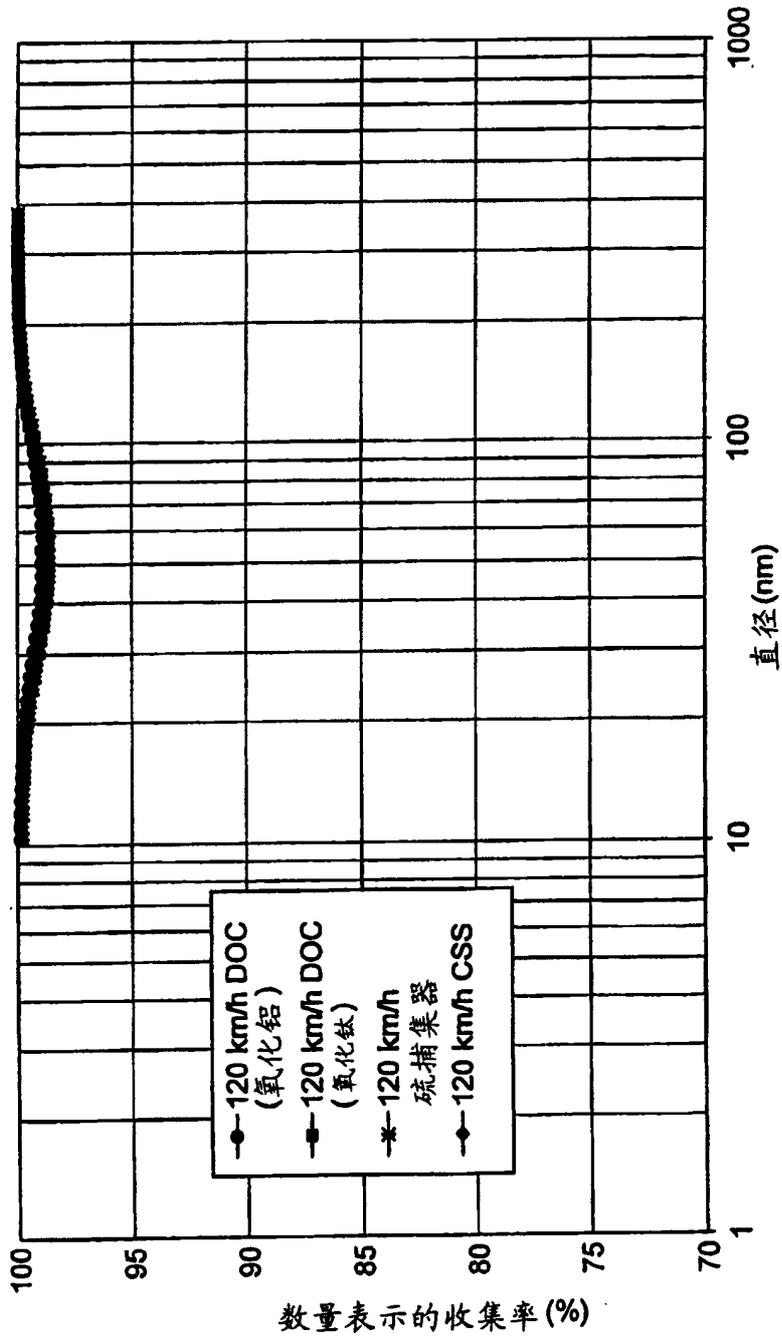


图 5

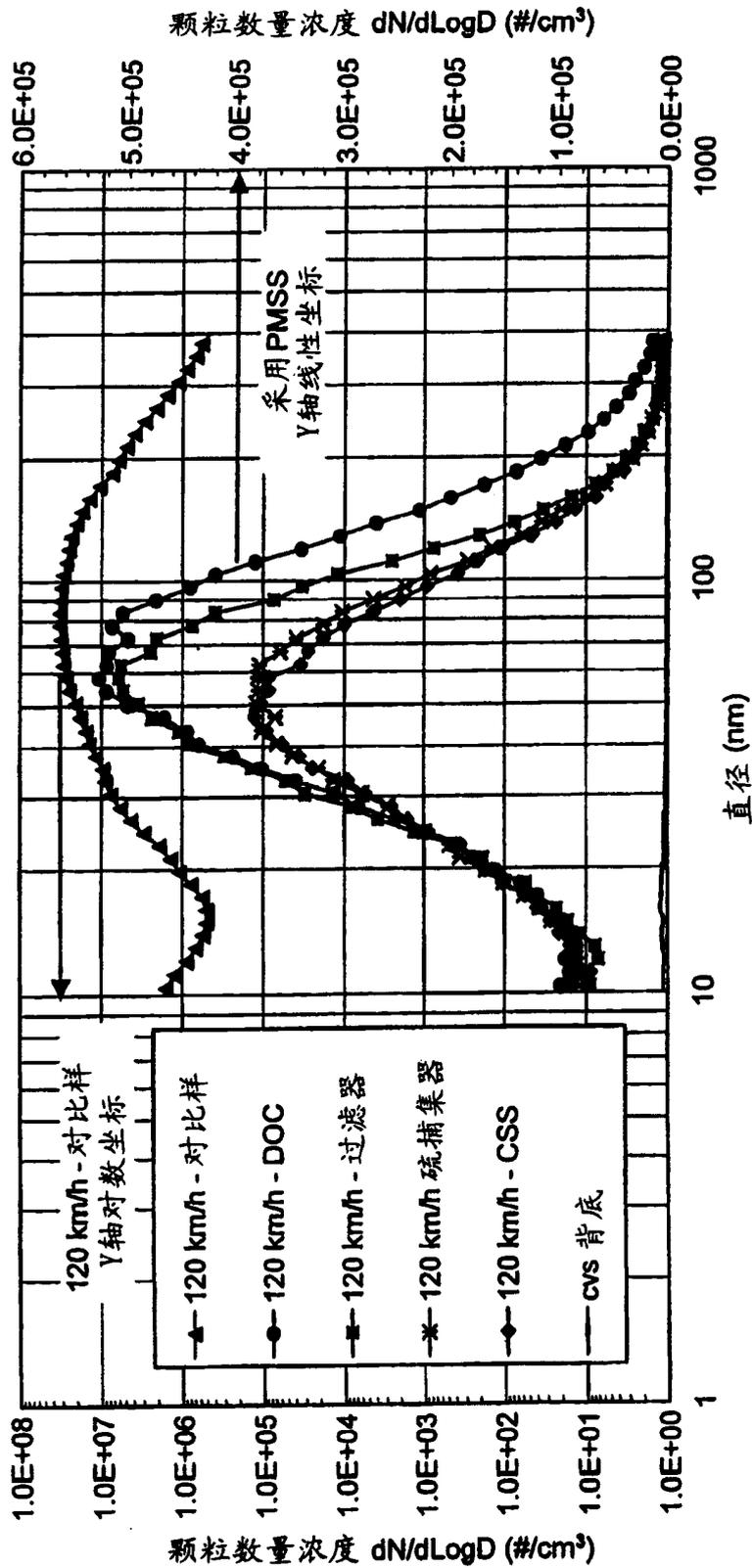


图 6

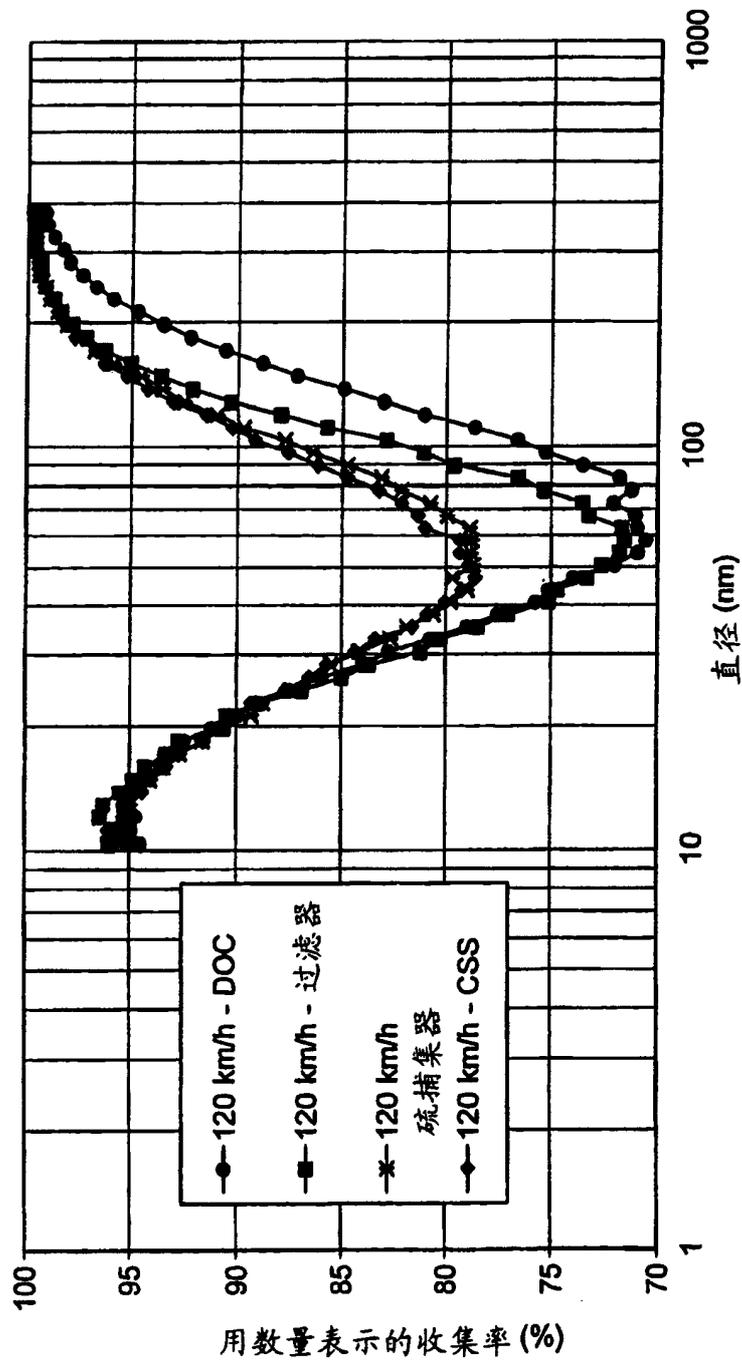


图 7

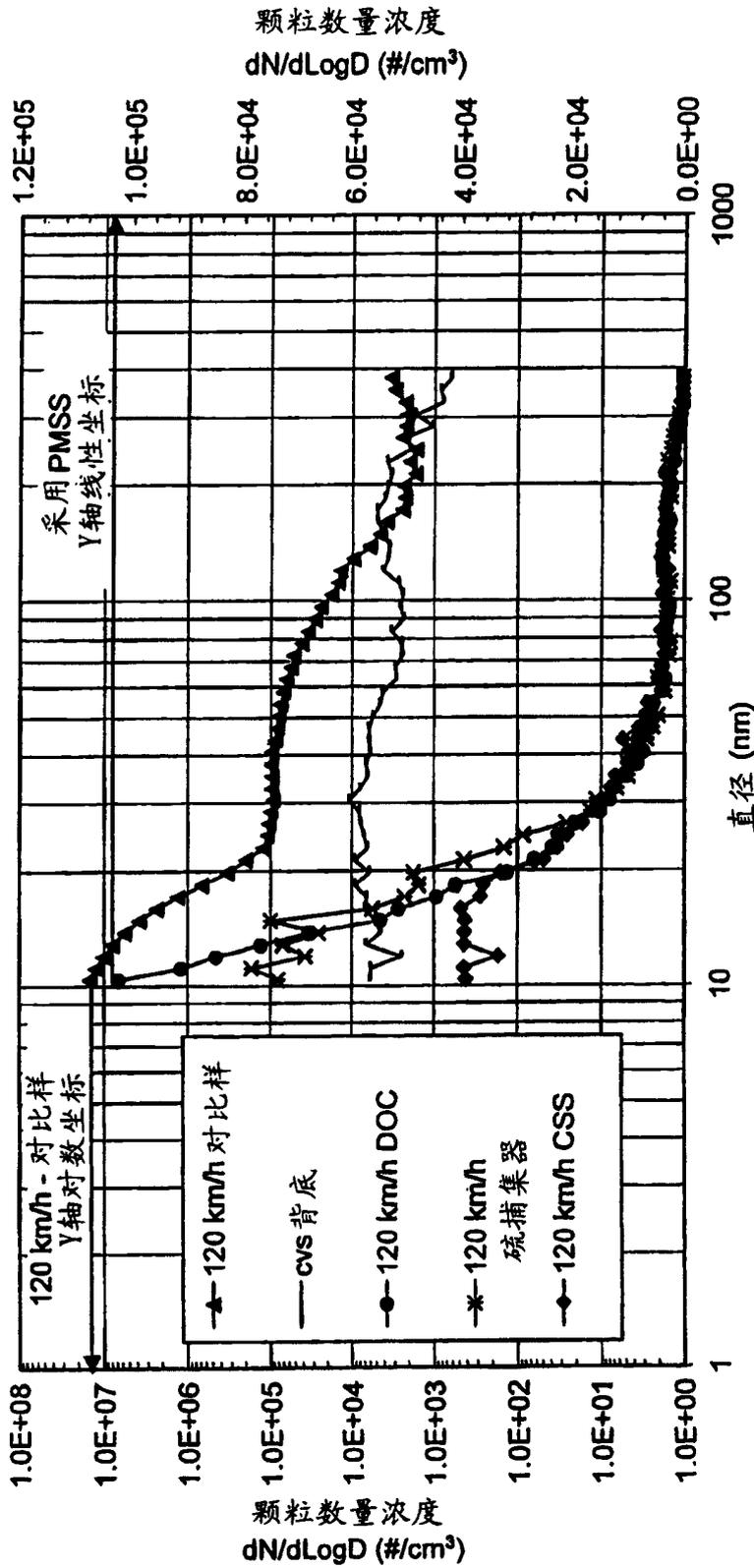


图 8

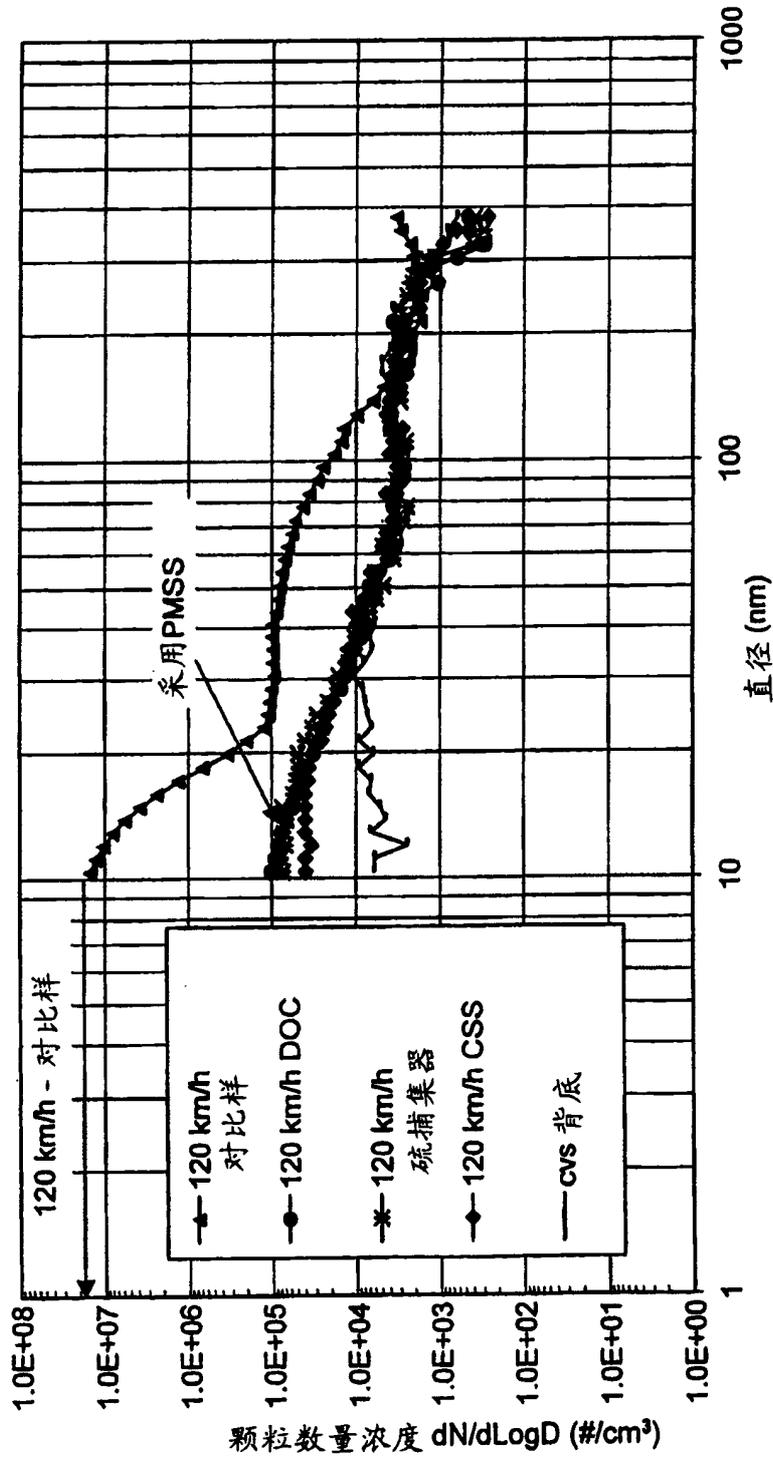


图 9