

轻型柴油机尾气排放后处理技术进展

李 翔¹, 杨冬霞^{1,2*}, 常仕英², 王 鹏², 郭 晶¹, 赵云昆^{1,2}

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106;

2. 昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650101)

摘 要: 阐述了轻型柴油机尾气主要污染物 NO_x 和 PM 的后处理方法, 对柴油机尾气催化氧化常用的贵金属催化剂以及 NO-DOC 新技术进行了介绍。探讨了目前柴油机尾气催化剂存在的主要问题和解决方法。

关键词: 催化化学; 轻型柴油机; 尾气处理; 贵金属催化剂; NO-DOC

中图分类号: O643.3, TK421 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)02-0070-07

Progress in After-treatment Technology for Light-duty Diesel Engine Exhaust

LI Xiang¹, YANG Dongxia^{1,2*}, CHANG Shiying², WANG Peng², GUO Jing¹, ZHAO Yunkun^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China; 2. Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650101, China)

Abstract: The post-processing methods for the main light-duty diesel exhaust pollutants of NO_x and PM were described, and the noble metal catalysts used in catalytic oxidation and NO-DOC new technology were introduced. The main problems existing in current diesel exhaust catalysts and the solutions to these problems were also discussed.

Key words: catalytic chemistry; light-duty diesel engine; exhaust gas treatment; precious metal catalyst; NO-DOC

随着全球汽车保有量的增加, 汽车尾气排放对环境的影响也日益严重。由于汽车尾气中含有很多对人体有害的物质, 各国政府针对尾气排放制定了不同的排放法规。美国于 1970 年出台了《大气清洁修正法》, 起初仅使用 Pt、Pd 氧化型催化剂, 后来加强了对 NO_x 排放的限制, Pt、Pd、Rh 三效催化剂才逐渐普及化^[1-2]。我国汽车尾气催化起步较晚, 目前研究主要集中在含少量贵金属的体系。前一阶段环保部批准了国 V 排放法规, 相比国 IV 标准, 对汽车尾气排放提出了更加严格的要求。

欧洲轻型柴油乘用车及商用车的排放法规限值不同, 各阶段法规实施时间也不同步。柴油车从欧 IV 升级到欧 V, NO_x 需降低 28%, 颗粒物(Particulate Matter, PM)降低 80%。从欧 V 第二阶段(Euro 5b)

开始, 增加了对 PM 数量(Particulate Number, PN)的限制, 为 $6.0 \times 10^{11} \text{ km}^{-1}$ 。从欧 V 升级到欧 VI, NO_x 需进一步降低 55.6%, PM 和 PN 的限值不变^[3]。欧盟对重型柴油车尾气的排放也做了相应的规定, 其排放标准见表 1^[4]。

表 1 欧盟重型柴油车排放标准

Tab.1 European emission standards						/(g/km)
排放标准	欧 I	欧 II	欧 III	欧 IV	欧 V	欧 VI
实施年份	1993	1996	2001	2006	2009	2014
NO _x	8	7	5	3.5	2	0.4
PM	0.36	0.15	0.10	0.01	0.02	0.01
NO _x 下降	—	13%	29%	30%	43%	80%
PM 下降	—	58%	33%	80%	0%	50%

收稿日期: 2014-09-05

基金项目: 国家 863 项目“轻型柴油车排放污染控制技术”(2013AA0653022)。

第一作者: 李 翔, 男, 硕士研究生, 研究方向: 汽车尾气催化剂。E-mail: xfyhlxy@126.com

*通讯作者: 杨冬霞, 女, 研究员, 研究方向: 汽车尾气催化剂。E-mail: winter0162@126.com

以前柴油机只用于重型和中型汽车，在家用轻型轿车上几乎没有应用，但就目前来看，柴油机应用于轻型汽车将是大势所趋。但柴油机高的 PM 和 NO_x 排放也对大气环境造成了一定程度的污染，研究开发针对轻型柴油机尾气排放的新型催化剂迫在眉睫^[5]。

1 柴油机尾气的组成及处理方法

1.1 柴油机尾气组成

柴油机排放的废气当中，N₂ 约占 75.2%，CO₂ 约占 7.1%，O₂ 及其它成分约占 16.89%，有害排放物约占 0.81%^[6]。有害排放物主要包括 NO_x(35.4%)、CO(35.3%)、PM、SO_x(20.76%)、HC(8.54%)^[7]。可见柴油机排放的主要有害物质为 PM 和 NO_x，其中 PM 只有亚微米级，几乎全部被人体吸入，对健康造成严重危害。

大部分 PM 是一种类石墨结构的物质，表面吸附有可溶性有机成份(SOF)，另有约 5%的硫酸盐^[8]。其形成过程如图 1 所示。在 PM 的净化中，最难处理的是 SOF。研究人员利用气相色谱-质谱联用(GC/MS)等方法对 SOF 进行了测试，已证实其含有 100 多种有机物，碳原子数主要分布在 C14~C44 之间，已查明的多环芳烃有 26 种^[9-12]。将 SOF 组成分类，结果如表 2 所示^[12-13]。

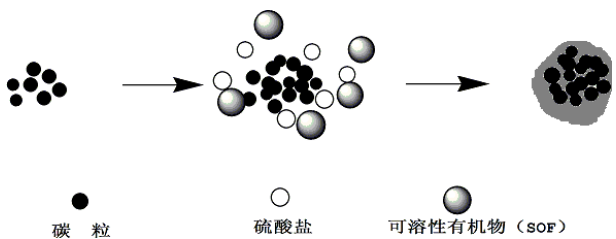


图 1 柴油机尾气中 PM 的形成过程

Fig. 1 The formation of diesel exhaust particles

表 2 SOF 的组成

Tab.2 The composition of the soluble organic fraction

类别	质量分数/%	构成
酸类	3~15	脂肪族和芳香族酸,苯酚
碱类	1~2	脂肪族和芳香族碱,胺
烷烃类	34~65	直链及支链烷烃,未燃油
芳烃类	3~4	单环及多核芳香族化合物
氧化类	7~15	脂肪族和芳香族醛及酮含氧化物
不稳定类	1~6	甲酮、乙醛和乙醚等
不溶性类	6~25	高分子有机物、无机物、不溶物

1.2 柴油机尾气处理方法

柴油机尾气的处理方法分为机内净化和后处理技术。机内净化包括燃油高压喷射技术、以增压为核心的进气系统改进和匀质混合压缩点火式燃烧技术(HCCI)等^[14]。后处理技术以发动机废气为处理目标，使其转化为无污染或污染程度较轻的气体。本文主要以柴油机尾气后处理技术展开综述。

柴油机尾气的主要污染物是 NO_x 和 PM，但二者不能同时消除，其净化过程存在此消彼长的关系，故在实际应用中这两种污染物要分别进行处理。

NO_x 主要依靠还原技术将其转化为 N₂；PM 的净化过程与之相反，利用氧化催化剂将 PM 氧化为 CO₂ 和 H₂O，其关键在于低温氧化燃烧。发达国家通过改善油品质量，采用发动机多次喷射等技术来提高尾气温度，以实现 PM 的氧化燃烧。我国发动机制造技术与西方相比还有差距，且柴油含硫量较高，导致尾气中的 SO₂ 易被氧化为 SO₃，从而形成硫化物堵塞颗粒捕集器的孔道，并造成催化剂中毒。故我国目前采用尾气催化剂来降低 PM 的燃烧再生温度，以实现柴油机尾气的净化。

2 柴油机尾气后处理装置

对于 NO_x 的净化，目前主要方法有选择性催化还原(SCR)、稀薄 NO_x 吸附-催化还原(LNT)^[15]。PM 控制技术有氧化催化转化器(DOC)、颗粒捕集器(DPF)及颗粒氧化催化转化器(POC)。一般将尾气催化净化器安装在汽车尾部排气管的位置，其结构如图 2 所示^[16]。

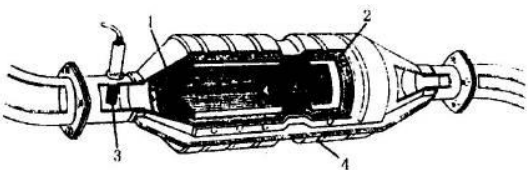


图 2 汽车尾气净化装置图

(1. 催化剂蜂窝载体; 2. 隔热衬垫; 3. 氧传感器; 4. 金属外壳)

Fig.2 Automobile exhaust purification device

(1. catalyst honeycomb carrier; 2. insulated liner;
3. oxygen sensor; 4. metal case)

2.1 NO_x 后处理装置

2.1.1 NO_x 选择性催化还原(SCR)

SCR 技术是指利用尾气作为还原剂或添加还

原剂, 在氧浓度高出 NO_x 两个数量级以上条件下, 高选择性地优先把 NO_x 还原为 N_2 ^[17]。 NH_3 、尿素、烃类或醇类均可作为 SCR 还原剂, 欧美商业化的 SCR 以氨或尿素为还原剂的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ 催化体系为主^[18]。

目前, $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 被看做是最有希望实用于 NO_x 净化的技术之一^[14]。其原理是利用 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂, 在氧气过量时让 NH_3 选择性地将 NO_x 还原为 N_2 。选用 TiO_2 基催化剂主要是因为其具有高耐硫性能^[19-22]。

2.1.2 稀薄 NO_x 吸附-催化还原(LNT)

LNT(Lean NO_x Traps)以尾气中还原物质作还原剂, NO_x 吸附剂和催化还原系统相连^[23]。其工作原理为: 富氧时 NO_x 首先在贵金属上被氧化为 NO_2 , 并与 NO_x 吸附剂反应生成硝酸盐; 当吸附能力饱和, 或尾气温度增加破坏硝酸盐稳定性之后, 开始再生; 再生时控制发动机处于缺氧状态以获得含有适量的 CO 、 HC 和 H_2 的浓废气, 硝酸盐与其反应生成 NO_x , 然后 NO_x 在催化剂的作用下和剩余还原组分反应生成 N_2 ^[23]。

在 LNT 下游安装 SCR 可有效综合两项技术的优点^[24]。LNT 再生产生 NH_3 , SCR 利用这部分 NH_3 可实现部分 NO_x 的还原, 无需额外喷射尿素。LNT 复合 SCR 技术提高了 NO_x 转化效率, 和 LNT 技术相比, 贵金属用量少, 且节约了空间^[3]。

2.2 PM 后处理装置

2.2.1 氧化催化转化器(DOC)

DOC 安装在柴油车排气系统中, 其目的是对 CO 和 HC , 以及 PM 中的 SOF 进行氧化。对于 SOF 中燃烧温度较低的碳氢化合物, 使用氧化催化剂可使其减少 90% 以上^[14, 22], 但对于碳粒的净化几乎没有影响, 故 DOC 对 PM 的处理效果不佳, PM 的净化有赖于下文提到的颗粒捕集器(DPF)。

DOC 通常均采用氧化催化剂, 主要由载体、活性组分和助剂组成。载体一般选用单一或复合型金属氧化物, 其最主要的作用是作为活性组分的担载, 此外, 载体也可协同活性组分, 以增强催化剂的热稳定性、耐硫性等; 活性组分一般采用贵金属及稀土金属氧化物, 贵金属是目前最常用、效果最好的催化剂活性组分; 助剂为除贵金属以外的稀有金属及其氧化物, 加入助剂可提高催化剂活性、增强其耐硫性及抗老化性。

最早的氧化催化剂主要针对 CO 、 HC 等污染物, 发展相对成熟, 如在 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 加入 Pd , 不但可

改善 CO 和 HC 的起燃特性, 增强催化剂热稳定性, 且降低了制造成本。随着技术的发展, NO 氧化催化剂逐渐进入了人们的视野, 其不仅能实现 CO 和 HC 的 100% 转化, 且将部分 NO 氧化为 NO_2 , 为后续处理提供了捷径, 该技术将在后文详述。

DOC 存在的主要问题有: ① 耐硫性较差, 硫酸盐在过滤体内沉积, 导致排气阻力增加, 且易造成催化剂中毒; ② 高温老化, 贵金属在高温下发生烧结而导致催化剂活性降低; ③ DOC 对 PM 的净化效果不如颗粒捕集器^[6, 7]。

2.2.2 颗粒捕集器(DPF)

DPF 是减少 PM 最直接的方法, 也是目前国际上较实用的柴油机微粒后处理技术^[12-13]。其原理是利用机械力将 PM 阻挡在过滤器内。常用的过滤器有表面型和体积型微粒捕集器, 表面型微粒捕集器中微粒聚积在过滤材料的表面上, 其过滤效果主要受材料孔隙尺寸的影响, 包括壁流式陶瓷体和泡沫陶瓷体^[12]。体积型微粒捕集器中微粒则聚积在过滤材料体内, 纤维材料和微粒之间的吸附力及微粒和微粒之间的凝聚力对提高微粒捕集效率起着重要作用, 包括金属丝网和陶瓷纤维^[12]。

壁流式蜂窝陶瓷过滤器(honeycomb wall-flow DPF)是使用最广泛的一种^[25], 常采用堇青石和碳化硅材质。过滤体壁内孔道的直径均在微米数量级, 微粒捕集的效率可达 95% 以上, 且耐高温, 机械强度高, 其原理如图 3 所示。

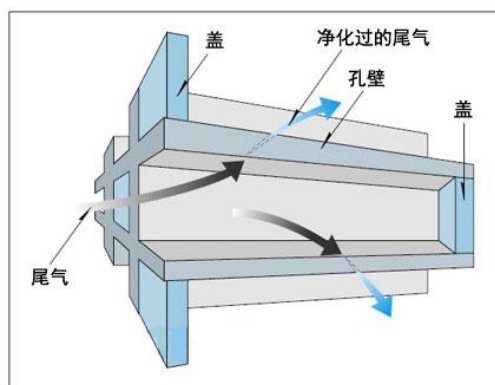


图 3 壁流式蜂窝陶瓷过滤器原理图

Fig.3 Schematic diagram of honeycomb wall-flow DPF

DPF 应用中一个重要问题是再生方式的选择。其再生方式分为主动再生和被动再生两大类: 主动再生是通过外界能量来提高捕集器温度, 使 PM 着火燃烧, 如电加热再生、燃油喷油或喷气助燃的燃

烧器再生、逆向喷气再生、微波再生、红外加热再生等;被动再生主要通过在燃油或者过滤体上添加催化剂,降低PM的起燃温度,在正常排气温度下使PM氧化再生,如燃料添加剂式再生,催化剂连续再生等^[7, 17]。主动再生依赖于汽车制造技术的提高,目前国内主要集中在被动再生中尾气催化剂开发与应用的研究。

2.2.3 颗粒氧化催化转化器(POC)

POC是开放式的过滤装置,可以捕捉柴油车尾气排放中的PM,其原理和DPF类似,不同之处在于它多褶皱的孔道结构。POC完全采用不锈钢结构,载体上有专门的化学涂层。由于POC需要较高的再生温度,因此需要与DOC配合使用。另外,POC质量轻,体积小,尺寸可变,易于集成到排气系统中^[26, 27]。

POC在柴油机车中消除PM的主要机理是:在前级DOC的氧化作用下,一氧化氮与氧气结合生成二氧化氮,加上柴油机本身缸内的燃烧,产生一定量的NO₂。NO₂进入POC,在含有贵金属的特殊化学涂层的催化作用下,NO₂分子键在较低温时(250℃左右)断裂,所需能量为305 kJ/mol,产生的O与被捕捉到的碳颗粒燃烧,生成CO₂。大部分普通行驶工况都能满足POC中的再生温度(250~500℃),从而有效去除颗粒物^[26, 27]。

3 柴油机氧化催化剂

作为较早采用的柴油机尾气处理技术,DOC的发展较DPF和POC更加成熟。一般意义上的DOC专指针对尾气中HC、CO等污染物的氧化催化转化器,涂覆在DOC表面的催化剂常采用贵金属作为活性物质,添加氧化镧和氧化铈等稀土氧化物作为助剂,且通过提高涂层比表面积增加贵金属在涂层上的分散度,以提高贵金属的抗高温老化能力^[28-31]。

但柴油机排气温度普遍较低,导致尾气中的PM不能在DOC中得到氧化,造成尾气净化效果不佳,而捕集了PM的DPF或POC在氧气环境下再生较为困难。据文献^[32]报道,NO₂相比O₂具有更强的氧化性,其可在较低温度下发生化学键断裂生成活性氧,从而有效实现DPF或POC的再生。如前所述,如果在前级DOC中实现NO的氧化,利用NO₂就很容易使DPF或POC燃烧再生,于是NO-DOC应运而生。其目的即在氧化催化剂的作用下,把柴油机尾气中含量较高的NO氧化为NO₂,

进而实现PM的氧化燃烧。由于我国柴油机尾气净化起步较晚,该技术领域尚处于空白状态,NO-DOC的研究将对PM的净化起到推动作用。下文将对DOC常用的贵金属催化剂和NO-DOC新技术分别展开论述。

3.1 常用的贵金属氧化催化剂

贵金属与非贵金属相比,具有良好的热稳定性、活性高、不易与载体发生反应以及具有良好的抗中毒能力^[33]。不同贵金属作为活性组分产生的催化效果各异,Pt对CO和HC的氧化有促进作用,且同时还原NO_x;Pd催化剂也可用作CO和HC的燃烧去除,但效果不如Pt。在催化剂中加入Pd,一是因为其价格低廉,二是它可以和Pt起到协同作用^[34]。

贵金属(主要指Pt、Pd、Rh)作为催化剂的活性组分在柴油机四效催化剂(一种新型催化剂,可以同时处理CO、HC、NO_x和PM)中起着举足轻重的作用^[33, 35]。目前在氧化催化剂领域研究十分活跃的就是开发能同时除掉柴油机废气中PM和NO_x的新型高效催化剂^[12, 36-37]。Pt/Pd/Rh堇青石催化剂^[15]对CO、HC和NO_x都能起到很好的净化作用,但易受PM的影响。丰田公司于2000年生产了一款新型柴油机尾气催化器(DPNR),该装置由多孔陶瓷过滤器和储存还原三效催化器组成,在反应初始阶段,PM和NO_x转化率均超过80%^[33, 38]。

3.2 用于NO-DOC的新型催化剂

柴油车尾气中的NO_x,90%以上为NO,对于SCR及LNT技术而言,在低温时(<250℃),NO_x脱除效率很低;研究表明,通过增加排气中NO₂的含量可以显著提高NO_x的转化率。此外,对于连续再生捕集器(CRT)系统而言,NO₂对碳烟颗粒的氧化性较O₂更强。因此,柴油车后处理系统中通过前置DOC来增加NO₂的浓度,进而促进其他后处理系统的净化效果^[39]。

3.2.1 负载型贵金属催化剂

对于NO的催化氧化,较常用的催化剂是负载型贵金属催化剂,其中催化剂组成对NO氧化活性有较大影响,包括载体结构、贵金属颗粒大小及贵金属分散度等因素^[39]。在这些催化剂中,元素Pt表现出了高的活性,且已商业化。Pt常负载于载体Al₂O₃上,这使得催化剂有较好的热稳定性^[40]。Schmitz等^[41]和Xue等^[42]研究表明,对于NO和SO₂的氧化,贵金属Pt在不同载体上的活性顺序为:SiO₂>Al₂O₃>ZrO₂。Olsson等^[43]研究表明,在SiO₂和Al₂O₃上,随着Pt分散度(Pt粒径的大小)的减小

NO 氧化活性增强, 存在最低限。其原因是 Pt 粒径较大时对 O₂ 吸附较弱。

贵金属 Pd 对该反应活性较差, 但可有效抑制 Pt 的热烧结, Kaneda 等^[40]研究表明, 加入 Pd 的 Pt/Al₂O₃ 在 830℃ 条件下处理 60 h, 仍具有较高活性。周仁贤等^[44]研究了 Pt/Al₂O₃、Pd/Al₂O₃ 及 Pt-Pd/Al₂O₃ 催化剂上表面氧的脱出-恢复性能及催化活性, 结果表明 Pt、Pd 双金属催化剂具有最好的表面氧吸附性能和催化活性, 进一步分析得出双金属催化剂中 Pt、Pd 相互作用是提高催化剂活性的重要因素, 这为氧化催化剂中用 Pd 代替昂贵的 Pt 提供了理论依据。由此可见, 在保证催化剂对 NO 氧化活性不变的前提下, 研究提高催化剂的耐硫性和热稳定性, 可以考虑将复合氧化物用作催化剂载体, 同时采用双贵金属代替单一贵金属 Pt, 即提高了催化剂的氧化活性, 又可降低生产成本。

3.2.2 其他催化剂对 NO 的氧化

除贵金属以外, 研究表明一些非贵金属元素也可以作为催化剂的活性组分。负载型过渡金属催化剂价格低廉, 催化活性高, 被广泛用于各类催化反应。徐文青等^[45]采用浸渍法合成了系列复合金属氧化物催化剂 Mn-Co/TiO₂, 考察了不同 Mn 掺杂量对 Co/TiO₂ 催化剂上 NO 催化氧化活性的影响, 研究表明 Mn(0.3)Co(0.7)/TiO₂ 样品对 NO 的转化效率最高, 相比其他系列催化剂, Mn(0.3)Co(0.7)/TiO₂ 具有较大的比表面积和孔容孔径, 有利于催化性能的提高。Shan 等^[46]采用共沉淀法制备了 Ce-W-Ti 催化剂, 在空速为 100,000 h⁻¹ 时, Ce_{0.2}W_{0.2}TiO_x 催化剂在 180~450℃ 温度窗口内 NO_x 转化率可达 80% 以上, 表现出良好的 NO 氧化能力。通用汽车公司的 Kim 等^[47]考察了掺杂 Sr 的钙钛矿材料对 NO 的氧化活性, 发现 Sr 改性的 La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃ 和 La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ 对 NO 的氧化活性可与 Pt/Al₂O₃ 商用催化剂相媲美, 这就为采用钙钛矿材料取代 Pt 基氧化催化剂提供了条件。

4 结语与展望

关于轻型柴油机尾气的处理方法很多, 我国现阶段对柴油车尾气的处理集中在以贵金属为主要活性组分的催化剂研究。近年来, 随着政府对汽车尾气控制技术的重视以及轻型柴油汽车的普及, 柴油机尾气催化剂的研制也取得了长足的发展, 但就目前来讲, 该技术还存在以下难点和问题:

(1) 柴油车尾气温度较低, 其排放温度大多情

况下低于 500℃。这就要求 PM 在较低温度下就能起燃。研究发现 NO₂ 相比 O₂ 有更高效率的氧化效率, 但如何在 PM 排放的初始阶段就有足够的 NO₂, 是一个有待解决的问题。

(2) 我国所产柴油含硫量较高, 易导致排气背压升高以及催化剂中毒等问题。制备高选择性的催化剂, 在保证 SO₂ 不被氧化的前提下提高催化剂的再生能力, 是当前的热点和难点。

(3) 催化剂抗热老化的性能有待提高。柴油机尾气催化剂经常暴露在复杂的环境中, 水以及尾气中的一些有害物质会对催化剂形成损坏, 造成催化剂中毒, 但目前催化剂抗热老化的研究报道较少, 是今后研究的一个方向。

(4) 柴油车尾气催化是一个复杂的过程, 单一的净化装置无法达到理想的效果, 针对不同的物质需要相应的催化装置, 故较佳的净化装置组合与集成可以达到良好的后处理效果。

随着环境问题的日益凸显, 以及排放标准的提高, CO、HC、NO_x 以及 PM 排放的限制会更加严格。因此, 研制针对不同污染物的新型柴油机尾气催化剂显得尤为重要。

参考文献:

- [1] 李青. 汽车尾气净化用催化剂的结构及特性[J]. 汽车工艺与材料, 1998(2): 23-27.
- [2] 崔梅生, 郭耘. 汽车尾气催化技术发展现状[J]. 化工进展, 2000(6): 9-12.
- [3] 帅石金, 唐韬, 赵彦光, 等. 柴油车排放法规及后处理技术的现状与展望[J]. 汽车安全与节能学报, 2012, 3(3): 200-217.
- Shuai Shijin, Tang Tao, Zhao Yanguang, et al. State of the art and outlook of diesel emission regulations and after-treatment technologies[J]. J Automotive Safety and Energy, 2012, 3(3): 200-217.
- [4] 陶建忠. 柴油机排气后处理技术介绍[EB/OL]. 2010-7-16. <http://wenku.baidu.com>.
- [5] 张鹏. 新形势下我国柴油车的发展之路[J]. 北京汽车, 2006(5): 1-3.
- [6] 孔繁伟, 李明海, 张岩. 改进燃油喷射系统, 降低柴油机有害排放[J]. 内燃机车, 2005(6): 1-3.
- Kong Fanwei, Li Haiming, Zhang Yan. Improving fuel injection system to decrease the harmful emission of diesel engine[J]. Diesel Locomotives, 2005(6): 1-3.
- [7] 潘芝桂, 邵毅明, 吴岳伟. 柴油机排放控制技术研究现状与发展趋势[J]. 内燃机, 2010(3): 1-4.

- Pan Zhigui, Shao Yiming, Wu Yuewei. Current research and development trend of technology for diesel engine exhaust[J]. Internal Combustion Engines, 2010(3): 1-4.
- [8] 李平. 汽车废气净化用贵金属催化剂[J]. 贵金属, 1994, 15(3): 52-58.
- Li Ping. Advances and developments of platinum metals catalysts for automobile exhaust gas treatment[J]. Precious Metals, 1994, 15(3): 52-58.
- [9] Farrar-Khan J R, Andrews G E, Ishaq R, et al. Quantitative diesel particulate analysis using gas chromatography/mass spectrometry[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy, 1993, 207(2): 95-106.
- [10] 王桂华, 王钧效, 黄学政, 等. 气相色谱-质谱联用测定柴油机排气微粒中的可溶性有机组分[J]. 色谱, 2004, 22(4): 445-448.
- Wang Guihua, Wang Junxiao, Huang Xuezheng, et al. Determination of soluble organic fraction in diesel exhaust particulates by gas chromatography/mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2004, 22(4): 445-448.
- [11] 谭丕强, 陆家祥, 邓康耀, 等. 柴油机排气微粒中可溶有机组分的分析[J]. 车用发动机, 2003(6): 44-46.
- [12] 邹建国, 钟秦. 柴油机排放颗粒物净化技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(9): 7-11.
- Zou Jianguo, Zhong Qin. Review of purification method of diesel engine particulate matter[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2005, 6(9): 7-11.
- [13] 王建昕, 傅立新, 黎维彬. 汽车排气污染治理及催化转化器[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 44-46.
- [14] 贺泓, 翁端, 资新运. 柴油车尾气排放污染控制技术综述[J]. 环境科学, 2007, 28(6): 1169-1177.
- He Hong, Weng Duan, Zi Xinyun. Diesel emission control technologies: a review[J]. Environmental Science, 2007, 28(6): 1169-1177.
- [15] 赵震, 张桂臻, 刘坚, 等. 柴油机尾气净化催化剂的最新研究进展[J]. 催化学报, 2008, 29(3): 303-312.
- Zhao Zhen, Zhang Guizhen, Liu Jian, et al. Latest research progresses in catalysts for the purification of exhaust gases from diesel engines[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(3): 303-312.
- [16] 吴元康. 汽车尾气净化器陶瓷载体浸涂贵金属催化剂工艺[J]. 表面工程资讯, 2010, 10(4): 18-20.
- [17] 李广耀, 熊锐, 翟兆亮. 我国大型客车排放控制技术现状及趋势[J]. 客车技术与研究, 2011, (3): 1-4.
- Li Guangyao, Xiong Rui, Zhai Zhaoliang. Current situation and tendency of emission control technology for Chinese large coach and bus[J]. Bus Technology and Research, 2011, (3): 1-4.
- [18] Maunula T, Lylykangas R, Lievonon A, et al. NO_x reduction by urea in the presence of NO₂ on metal substrated SCR catalysts for heavy-duty vehicles[R]. SAE Technical Paper, 2003.
- [19] Johnson T V. Diesel emission control technology 2003 in review[R]. SAE Technical Paper, 2004.
- [20] Johnson T V. Diesel emission control in review[R]. SAE Technical Paper, 2001.
- [21] Lambert C, Hammerle R, McGill R, et al. Technical advantages of urea SCR for light-duty and heavy-duty diesel vehicle applications[R]. SAE Technical Paper, 2004.
- [22] 赵坤林. 钙钛矿型催化剂对柴油机尾气中颗粒物和氮氧化物同时去除的试验研究[D]. 上海交通大学, 2009.
- [23] 郭冬冬, 冯玉桥. 柴油机降NO_x技术剖析[J]. 北京汽车, 2011(4): 26-29.
- [24] Johnson T V. Diesel emission control in review[J]. SAE Int J Fuels Lubr, 2008, 1(1): 68-81.
- [25] 赵斌娟, 袁寿其, 加藤征三等. 壁流式蜂窝陶瓷微粒过滤器压力损失公式的建立[J]. 农业机械学报, 2004, (6): 44-47.
- Zhao Binjuan, Yuan Shouqi, Kato S, et al. Establishment of the pressure drop equation for honeycomb wall-flow diesel particulate filters[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2004, (6): 44-47.
- [26] 李树会. POC-轻型柴油车国III/国IV后处理方案[J]. 内燃机, 2008(6): 40-42.
- Li Shuhui. POC-an aftertreatment plan for light-duty diesel vehicle GBIII/GBIV[J]. Internal Combustion Engines, 2008(6): 40-42.
- [27] 许建昌, 陈奕兵. 机动车污染防治行业的贡献与课题[J]. 汽车与配件, 2010, (30): 22-26.
- [28] Lafyatis D S, Ansell G P, Bennett S C, et al. Ambient temperature light-off for automobile emission control[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 18(1): 123-135.
- [29] Twigg M V. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70(1): 2-15.
- [30] 俞守耕. 贵金属催化净化汽车尾气中稀土氧化物的助

- 催化和稳定化[J]. 贵金属, 2002, 23(2): 66-70.
- Yu Shougeng. Supplemental catalysis and stabilization of rare-earth oxides in precious metal catalysts during purifying automotive exhaust[J]. Precious Metals, 2002, 23(2): 66-70.
- [31] 李燕秋, 贺振富, 李阳, 等. 铈、铈在贵金属型汽车尾气净化催化剂中的作用[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(2): 18-21.
- [32] 管伟, 孙付胜, 王肇胤. 商用车柴油机 DOC+ POC 后处理技术介绍[J]. 内燃机与配件, 2012(11): 32-35.
- Guan Wei, Sun Fusheng, Wang Zhaoyin. Introduction of DOC+POC after treatment technology for commercial diesel engine[J]. Internal Combustion Engine & Parts, 2012(11): 32-35.
- [33] 翟步英, 刘奇, 潘雄. 柴油车尾气净化催化剂发展趋势[J]. 材料导报, 2011, 25(18): 418-421.
- Zhai Buyin, Liu Qi, Pan Xiong. Tendency of development in diesel exhaust purification catalyst[J]. Materials Review, 2011, 25(18): 418-421.
- [34] Kim C H, Schmid M, Schmieg S J, et al. The effect of Pt-Pd ratio on oxidation catalysts under simulated diesel exhaust[R]. SAE Technical Paper, 2011.
- [35] 杨修春, 卢振光, 康晓春, 等. ZrO_2 对 $\text{NiO/CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合催化剂结构的影响[J]. 无机材料学报, 2009, 24(1): 187-191.
- Yang Xiuchun, Lu Zhenguang, Kang Xiaochun, et al. Effect of ZrO_2 on the structure of $\text{NiO/CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite catalysts[J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(1): 187-191.
- [36] Oi-Uchisawa J, Wang S, Nanba T, et al. Improvement of Pt catalyst for soot oxidation using mixed oxide as a support[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 44(3): 207-215.
- [37] Fino D, Fino P, Saracco G, et al. Studies on kinetics and reactions mechanism of $\text{La}_{2-x}\text{K}_x\text{Cu}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ layered perovskites for the combined removal of diesel particulate and NO_x [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 43(3): 243-259.
- [38] 郑婷婷, 卞龙春, 卢军, 等. 机动车尾气治理催化剂中贵金属的作用与反应[J]. 贵金属, 2010, 31(S1): 25-33.
- Zheng Tingting, Bian Longchun, Lu Jun, et al. The reaction and effect of precious metals in the automotive exhaust catalyst[J]. Precious Metals, 2010, 31(S1): 25-33.
- [39] 王建强, 王远, 刘双喜, 等. 柴油车氧化催化技术研究进展[J]. 科技导报, 2012, 30(25): 68-73.
- Wang Jianqiang, Wang Yuan, Liu Suangxi, et al. Progress in diesel oxidation catalysts[J]. Science & Technology Review, 2012, 30(25): 68-73.
- [40] Kaneeda M, Iizuka H, Hiratsuka T, et al. Improvement of thermal stability of NO oxidation Pt/ Al_2O_3 catalyst by addition of Pd[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 90(3): 564-569.
- [41] Schmitz P J, Kudla R J, Drews A R, et al. NO oxidation over supported Pt: Impact of precursor, support, loading, and processing conditions evaluated via high throughput experimentation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 67(3): 246-256.
- [42] Xue E, Seshan K, Ross J R H. Roles of supports, Pt loading and Pt dispersion in the oxidation of NO to NO_2 and of SO_2 to SO_3 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1996, 11(1): 65-79.
- [43] Olsson L, Fridell E. The influence of Pt oxide formation and Pt dispersion on the reactions $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + 1/2\text{O}_2$ over Pt/ Al_2O_3 and Pt/ $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. Journal of Catalysis, 2002, 210(2): 340-353.
- [44] 周仁贤, 郑小明. Pt, Pd 及其双金属催化剂表面氧性能与催化活性的研究[J]. 石油化工, 1995, 24(5): 302-306.
- Zhou Renxian, Zheng Xiaoming. Study of surface oxygen properties and catalytic activities of Pt, Pd and Pt-Pd catalysts [J]. Petrochemical Technology, 1995, 24(5): 302-306.
- [45] 徐文青, 赵俊, 王海蕊, 等. TiO_2 负载 Mn-Co 复合氧化物催化剂上 NO 催化氧化性能[J]. 物理化学学报, 2013, 29(2): 385-390.
- Xu Wenqing, Zhao Jun, Wang Hairui, et al. Catalytic oxidation activity of NO on TiO_2 supported Mn-Co composite oxide catalysts[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(2): 385-390.
- [46] Shan W, Liu F, He H, et al. A superior Ce-W-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 115(5): 100-106.
- [47] Kim C H, Qi G, Dahlberg K, et al. Strontium-doped perovskites rival platinum catalysts for treating NO_x in simulated diesel exhaust[J]. Science, 2010, 327(5973): 1624-1627.