

柴油车氧化催化技术研究进展

王建强,王远,刘双喜,高继东,马杰,高海洋

中国汽车技术研究中心,天津 300162

摘要 柴油车氧化催化剂(DOC)主要作用在于氧化尾气中的CO、碳氢化合物(HC)和NO_x;此外,氧化过程产生一定的热量,有助于下游组分的起燃。本文综述了近年来柴油车氧化催化技术的研究进展。柴油车氧化催化器由壳体、减振层、载体及催化剂四部分构成,其中催化剂是整个催化器的核心部分,决定着DOC的主要性能指标。DOC常用的活性组分有铂、铑和钯等贵金属,助剂为铈、镧等稀土元素和铜、铁、铬、锰等过渡金属,以及碱金属和碱土金属氧化物。本文论述了柴油车氧化催化技术反应过程原理,包括CO氧化、HC氧化和NO_x氧化反应机理;对柴油车氧化催化剂的失活机制,包括热失活和化学失活及再生机制进行了综述;最后对柴油车氧化催化技术的发展进行了展望。

关键词 柴油车氧化催化剂;结构;反应过程;失活

中图分类号 X513

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.25.009

Progress in Diesel Oxidation Catalysts

WANG Jianqiang, WANG Yuan, LIU Shuangxi, GAO Jidong, MA Jie, GAO Haiyang

China Automotive Technology & Research Center, Tianjin 300162, China

Abstract Tightening emission standards for heavy-duty in use diesel required a new effective diesel emission control system. Since 1989, Diesel Oxidation Catalysts (DOCs) have been adopted by Diesel passenger vehicles in Europe and a number of studies on the use of such catalysts to meet current legislation limits have been published. The primary purposes are oxidation of CO, unburned hydrocarbons, and NO, while active hydrocarbon oxidation could be also used to generate exotherms required for downstream components. The main advances for catalysts in the last decade are systematically reviewed. Special attentions are given to the structure of DOCs, fundamental reaction, and the DOCs catalysts deactivation and regeneration. DOCs consist of case package, monolith, damping layer, and catalysts. The precious metal component of the catalyst is typically regarded as the active site for the reaction. The most common precious metals used for DOCs are Pt and Pd. Catalyst deactivation is becoming a constant concern for catalytic converters, because it is a natural phenomenon caused by several methods, including sintering of active sites, poisoning by sulfurous compounds, and washcoat covered by carbon oxidation products. At last, the development tendency for DOC technology is proposed.

Keywords diesel oxidation catalyst; structure; reaction process; deactivation

0 引言

由于柴油车辆具有良好的燃油经济性、优异的动力性和较低的二氧化碳排放量,所以当前在全球范围内柴油车辆得到更为广泛的推广与应用,其销售量不断稳步上升,在各种车辆中以柴油为燃料的车辆所占的比例也不断增加。柴油车排放的污染物中含有气态的CO、HC、SO₂和NO_x,还含有固态的颗粒物,这些颗粒物主要是由干碳(soot)、溶解性有机组分(SOF)和少量的硫酸、硫酸盐构成。由于柴油发动机在贫燃条件下运行,尾气中O₂的浓度相对较高,因此采用传统的三效催化技术无法起到有效净化作用。一般而言,柴油机后处理

系统采用多种净化技术集成系统,其中柴油车氧化催化(DOC)技术是一种重要的组成部分。

DOC技术始于1967年,当时用于改善室内叉车及地下采矿机械周围的空气质量^[1]。柴油车氧化催化剂通过去除柴油机排放尾气的颗粒物中溶解性有机组分,达到降低颗粒物排放量的目的,同时也可以进一步降低气态污染物CO和HC的排放量^[2]。氧化催化剂可以单独使用,也可以与其他排放后处理技术、改进燃料、废气再循环(EGR)等机内净化技术相结合,可以满足当前更严格的柴油机尾气排放法规^[3-4]。氧化催化剂对颗粒物(PM)的捕集效率虽然不及微粒捕集器,但是由

收稿日期:2012-02-13;修回日期:2012-07-18

作者简介:王建强,工程师,研究方向为机动车尾气后处理技术,电子信箱:wangjianqiang@catarc.ac.cn

于 HC 的点火温度较低,所以不需要附加昂贵的再生系统,价格较低;而且在使用过程中氧化催化剂不需要再生,维护简单,所以氧化催化剂是目前应用最广泛的柴油机尾气后处理技术。

1 DOC 组成

DOC 由壳体、减振层、载体及催化剂 4 部分构成(图 1)。其中催化剂是整个催化器的核心部分,决定着 DOC 的主要性能指标。

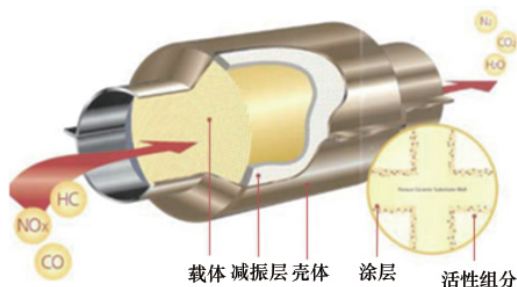


图 1 DOC 催化器组成

Fig. 1 Components of DOC

(1) 壳体

催化器壳体通常由不锈钢材料制成,材料具有较高的抗腐蚀性和高温下热变形小等特性,以防止因氧化脱落造成催化剂孔的堵塞。目前大多采用含 Ni, Cr 等元素的不锈钢材料。许多催化器的壳体为双层结构,保证催化剂的反应温度。为了减少催化器对汽车底板的高温辐射,防止进入加油站时因催化器表面炙热而引起火灾,同时避免路面积水飞溅对催化器的激冷损坏以及路面飞石造成的撞击损坏,壳体外面还装有隔热罩。此外,壳体是催化转化器系统的支撑体,从模型上看是催化转化器系统的物理边界,它对于催化转化器系统实际应用起到至关重要的作用。其结构设计还要充分考虑到空气动力学的需要,以尽量减少发动机排气的气流阻力,并帮助催化转化器系统提高催化净化效率。采用计算流体动力学方法对催化器内部的流场进行数值模拟,研究催化转化器的流速分布、压力损失,以及催化剂的起燃特性、转化效率等问题,为催化器优化设计提供指导^[9]。

(2) 减振层

减振层一般有膨胀垫片和钢丝网垫,起到吸震、缓冲、隔离、保护的作用。在催化器使用中,金属壳体的热膨胀系数很大,而陶瓷载体的热膨胀系数很小,要靠垫层的膨胀和弹性加以弥补,保证载体不会松动。金属垫层具有较大的弹性,能够很好地保护载体;非金属膨胀垫层除了减振作用以外,还具有隔热、吸音、防止气流旁通的作用。目前最常用的是非金属膨胀垫层。膨胀垫片由膨胀云母(质量分数为 45%—60%)、硅酸铝纤维(质量分数为 30%—45%)以及黏结剂组成。不同垫片材料的温度特性有较大差异。膨胀垫片在第一次受热时

体积明显膨胀,冷却时仅部分收缩,这样使得金属壳体与陶瓷载体之间的缝隙完全胀死并密封。用于 DOC 的减振层型式是大多为膨胀减振层,它是由基于 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 的新型纤维基体和含有机、无机物质成分的新型黏结系统结合而成,具有优良的低温性能和高温性能^[9]。

(3) 载体

由于催化剂涂覆在载体上,因此载体的性能(机械性能、熔点、热膨胀系数、热传导性能)直接影响到整个 DOC 的性能。催化剂载体基本材料可分为金属、碳化硅、堇青石。金属载体材料包括 Fe-Cr-Al、Ni-Cr、Fe-Mo-W 等合金,金属载体催化剂具有热容小、催化器体积较小、机械强度高优点,但金属载体存在抗高温氧化性较差、载体材料的成形工艺复杂、载体材料与涂层的结合力较差及价格较高等缺陷^[9]。碳化硅载体体积需要黏合剂才能做大,主要适用于小排量发动机,堇青石载体可以做完整的大载体,其他性能近似碳化硅,主要应用于中重型发动机。堇青石具有热膨胀系数低、抗热冲击性好、良好的热稳定性等特性,适合汽车排气冷热骤变的环境。此外,堇青石蜂窝陶瓷载体孔密度高,壁薄,表面积 70% 左右为贯通孔状结构。这种载体具有排气阻力小,反应区域大等特点。目前,堇青石载体占据了车用催化器载体市场的主导地位,约有 95% 的汽车使用堇青石蜂窝陶瓷载体催化剂。孔隙度和壁厚是蜂窝载体重要参数,对催化剂性能有较大影响^[9]。20 世纪 80 年代,金属载体的出现使人们利用非尾气加热催化剂成为可能,这比陶瓷载体单靠发动机排气和反应放热作为催化剂的主要加热源具有明显的优势,可以大幅度缩短起燃时间。近年来,国外已开始采用抗氧化性优良的不锈钢箔或合金制作的蜂窝状金属载体。

(4) 催化剂

催化剂由涂层和活性组分组成。蜂窝载体本身的比表面积很低,一般不到 $1\text{m}^2/\text{g}$,为了提高催化剂的比表面积,常在其壁面上涂覆一层多孔的物质以负载活性成分^[9]。这层物质要和载体具有良好的黏结性,又能满足催化反应的要求,其热特性应与载体相似。通常蜂窝陶瓷载体孔道的壁面上涂有一层多孔的涂层,以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主,其粗糙多孔的表面可使载体壁面的实际催化反应表面积大大增加,可达 $2.5\text{—}40\text{m}^2/\text{g}$ 。涂层材料和技术对整个氧化催化剂的活性和耐久性影响较大。由于柴油机尾气的特殊性,要求涂层材料不易吸附 SO_2 ,且在贵金属难以活化的排气温度下,强化 HC、SOF 的捕集功能。由于分子筛具有高的比表面积和稳定性以及多孔性和酸性,使分子筛具备特有的吸附和扩散性质,对污染毒物的吸附分离有十分重要的作用^[10]。通常在涂层中添加沸石达到吸附 HC 的目的,且沸石对 HC、SOF 的脱附温度处在贵金属催化剂的活性温度区域,还具有较好的耐热性。使用分子筛作为涂层的可以解决冷启动 HC 排量过多的问题。常用的分子筛有硅土、丝光沸石、Y 型分子筛、ZSM-5 和 β 分子筛等^[11-17]。日本丰田公司将适合吸附低碳烃的 ZSM-5 沸石和适合吸附高碳烃的 Y 型沸石按一定比例混合后作为吸附剂,可同时吸附不同

碳数与尺寸的 HC^[18]。此外,涂层材料也是影响硫酸盐生成的重要因素。

DOC 的核心部分为氧化催化剂,由活性组分和助剂组成,催化剂中的关键组分是催化剂活性组分。常用的活性组分有铂、铑和钯等贵金属,助剂为铈、镧等稀土元素和铜、铁、铬、锰等过渡金属,以及碱金属和碱土金属氧化物^[2]。对于贵金属催化剂,不同贵金属决定着不同的催化剂特性。铂的主要贡献是氧化 CO 和 HC,对 NO_x 也起到还原作用;钯在氧化型催化剂中的作用与铂一样,也是氧化 CO 和 HC,但对这两种有害排放物的氧化能力比铂弱。在催化剂中加入钯,主要是因为它可以和铂起到协同作用,这种协同作用不但可以提高催化剂抗老化能力,而且还可以降低硫酸盐的生成量,对催化剂的整体催化行为非常重要^[19]。

贵金属催化剂的不足之处在于价格昂贵,对发动机空燃比要求严格。而且柴油是富含硫燃料,尾气中 SO₂ 含量很高,贵金属催化剂会促使 SO₂ 转化为 SO₃,并进一步形成硫酸和硫酸盐,这样反而会增加颗粒物的排放。

稀土元素作为助剂,作用包括储存及释放氧,稳定载体涂层,促进水煤气转化反应和水蒸气重整反应,改变反应动力学等^[20]。Farrauto 等^[21]研究表明,稀土氧化物 CeO₂ 催化氧化的能力要远高于其他氧化物,而且不需掺杂贵金属也可达到同样的催化效果。因贵金属资源匮乏和价格昂贵,而中国具有丰富的稀土矿物资源,因此,将稀土元素掺入柴油车用催化剂的涂层,减少贵金属的用量,具有很好的应用前景。

过渡金属氧化物,如 TiO₂、V₂O₅、Cr₂O₃、MnO₂ 等对碳烟、SOF 和 HC 有催化作用,它们既可单独使用也能混合使用,不同的催化剂对其氧化效果各不相同^[22]。如以 Cu 为活性组分的催化剂,在催化氧化碳颗粒方面具有很好的催化性能^[23]。碱金属和碱土金属氧化物在氧化催化剂中主要起助剂和稳定剂的作用。碱金属和碱土金属能显著降低碳黑颗粒的燃烧温度,被认为是较好的催化碳黑颗粒氧化的催化剂。如 K 能通过增加表面的移动性而增加碳黑颗粒与催化剂之间的相互作用。由于碱金属和碱土金属及其氧化物在空气中不稳定,通常使用其氢氧化物或盐^[24]。

金属之间的协同作用在很大程度上会改善催化剂的综合性能。由稀土元素和过渡金属元素组成钙钛矿 (ABO₃) 或类钙钛矿 (A₂BO₄) 型复合氧化物催化剂在高温下稳定,具有催化燃烧和 NO_x 还原的双重作用,抗 Pb、P、S 中毒性能较强,因复合氧化物的 A 位或 B 位在经过少量贵金属取代后,催化性能大幅度提高,因此添加少量贵金属的钙钛矿结构氧化物是研究的热点^[25-26]。

碱金属离子部分取代 A 位离子时可显著提高其活性,将碱金属盐涂覆于钙钛矿或类钙钛矿型氧化物上能显著提高其催化活性并改善其热稳定性,其中涂覆钾盐的效果最好。此外,钙钛矿或类钙钛矿型复合氧化物催化剂还可催化脱除 NO_x,是一种新型的柴油车尾气净化催化剂。

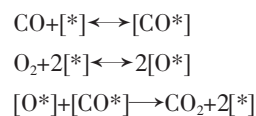
2 DOC 反应过程机理

(1) CO 氧化

一般 CO 氧化较易发生,但由于柴油车尾气温度较低,且 DOC 靠近发动机出气口容易老化失活,使得采用 DOC 氧化 CO 存在一定问题。

CO 在催化剂表面的吸脱附以单分子形式进行,脱附时温度一般需达到 150—350℃ 范围。事实上,使 CO 氧化为 CO₂,催化剂表面温度必须达到 CO 脱附温度。关于 CO 氧化反应机理主要存在两种观点:一种观点认为反应遵从 Langmuir-Hinshelwood 机理,即反应物通过在催化剂表面相邻的活性中心上吸附而结合;另一种观点认为反应遵从 Eley-Rideal 机理,即多相反应是吸附在活性中心上的一种反应物和气相中的另一种反应物结合,而非在相邻活性中心位吸附物种结合^[2]。

Eley-Rideal 机理观点认为,CO 氧化反应发生在吸附的氧原子与气相的 CO 之间,氧吸附是速控步骤^[27]。Langmuir-Hinshelwood 机理观点认为,CO 氧化反应发生在吸附的 CO 与邻近的吸附氧原子之间^[28-29];在催化剂表面,CO 更具有可移动性,因此,CO 氧化反应需要 CO 迁移到氧原子上,反应步骤如下:



式中,[*]为活性位,[CO*]为活性自由基。

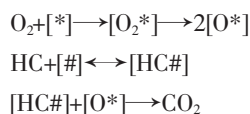
对于 CO 氧化反应,Pd/Al₂O₃ 催化剂比 Pt/Al₂O₃ 催化剂具有较好的低温活性;Pd/Al₂O₃ 催化剂中加入少量 Pt (质量比 Pd:Pt=80:20),使 CO 氧化反应起燃温度降低。此外,贵金属粒径大小对 CO 氧化活性有一定的影响;McCarthy 等^[30]研究表明,2.8,7.8 和 100nm 不同 Pt 粒径大小催化剂中,100nm 粒径大小催化剂具有较高的 CO 氧化速率。

(2) HC 氧化

由于燃料的不完全燃烧,柴油车尾气中存在许多种碳氢化合物,包括芳香族碳氢化合物、烷烃及烯烃等;对于这些碳氢化合物,传统的处理方法是催化氧化。在柴油车尾气中碳氢的氧化伴随 NO_x 的还原反应一起进行。DOC 可以用来氧化 SOF 成分,改善柴油机颗粒物过滤器 (DPF) 的性能。此外,对于分子筛载体 DOC,可以吸附冷启动阶段释放的 HC,直到达到其氧化温度^[31]。对于不同的碳氢化合物及不同碳氢化合物的混合,DOC 表现出不同的反应速率。如随着碳链的变长,反应速率变小。

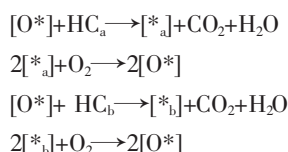
与 CO 氧化反应类似,HC 氧化反应遵循 Langmuir-Hinshelwood 机理。表面吸附的碳氢和吸附的氧之间的反应时速控步骤。在温度低于 HC 起燃温度时,HC 吸附强于氧吸附,限制了表面氧参与反应。此外,由于不同碳氢物种在催化剂表面具有不同优先吸附性能,所有对于氧的阻滞作用存在差异。Barresi 等^[32]提出这种竞争性吸附行为遵循 Mars-van

Krevelen 机理:



式中, [*]和[#]为活性位。

持非竞争性行为观点认为,不同 HC 使催化剂表面降低到一定不同的程度^[33]。



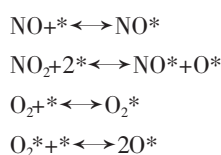
对于 HC 氧化,含 Pt 催化剂表现出较好的起燃特性;少量 Pt 的存在对 Pd 基催化剂起到明显促进作用。一般 Pd 被认为是甲烷氧化最有效的活性组分。一般而言,随着催化剂活性组分含量增加起燃温度降低;随着 HC 浓度增大,起燃温度升高。

载体对 HC 氧化有较大的影响。Yazawa^[34]研究表明,由于酸性载体会削弱 Pt 的氧化,因此活性组分 Pt 负载在酸性载体上有助于丙烷氧化氧化温度的降低。此外,Takahashi 等^[35]研究表明,随着载体碱性增大 HC 的转化率降低。

(3) NO 氧化

柴油车尾气中 90%以上为 NO,对于选择性催化还原技术(SCR)及氮氧化物存储还原技术(NSR)技术而言,在低温时(<250℃),NO_x 脱除效率很低;研究表明,通过部分增加排气中 NO₂ 的含量可以大大促进 NO_x 的转化率。此外,对于连续再生捕集器(CRT)系统而言,NO₂ 较氧气对于碳烟颗粒更具强氧化性。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。

NO 氧化为 NO₂ 的反应过程如下所示^[2]:



Mulla 等^[36]研究表明,NO 氧化速率方程为

$$r = \exp\left(A - \frac{E_a}{RT}\right) [\text{NO}]^{\alpha} [\text{O}_2]^{\delta} [\text{NO}_2]^{\gamma}$$

其中, A 为指前因子, E_a 为活化能, R 为气体常数; T 为绝对温度, α, δ, γ 为反应级数。正反应对于 NO 和 O₂ 的反应级数为 1, 对 NO₂ 的反应级数为 -1。对于逆反应(NO₂ 分解为 NO 和 O₂), 低温时(<300℃), 在 Pt 活性位上反应速率极慢, 归因于该反应中氧的脱附为控速步骤。

催化剂组成对 NO 氧化成为 NO₂ 的活性有较大影响, 包括载体结构、贵金属颗粒大小及贵金属分散度等因素。Schmitz 等^[37]和 Xue 等^[38]研究表明, 对于 NO 和 SO₂ 的氧化活性, 贵金属 Pt 在不同载体上的活性顺序为: SiO₂ > Al₂O₃ > ZrO₂。Olsson 等^[39]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。原因是

Pt 粒径较大时对 O₂ 吸附较弱。

3 失活

DOC 失活属于自然现象, 主要由于活性组分的烧结、中毒失活及积碳等因素的影响^[40-42]。由于 DOC 一般装于排气管的最前面, 因此其所处环境最恶劣。

(1) 热失活及再生

尽管相对于汽油车而言, 柴油车排气温度较低。但如果长期处于温度波动状态并且与长期与氧气接触, 会发生贵金属烧结从而导致催化剂失活。为了提高贵金属的抗高温老化能力, 一方面可添加助剂, 如稀土氧化物、BaO、SiO₂、ZrO₂ 等^[41,43]。研究表明, 氧化镧和氧化铈均可改善贵金属的高温稳定性。一方面可提高贵金属在涂层上的分散度, 主要是提高涂层的比表面积^[43]。此外, 采用双贵金属体系大大改善了催化剂的抗烧结性能^[9]。在高温尤其在水热条件下, γ-Al₂O₃ 涂层容易发生相变和烧结, 导致比表面积下降, 降低催化剂的催化活性。分子筛涂层在高温和水热环境中容易发生脱铝而导致骨架塌陷, 降低吸附能力。通过掺杂稀土元素如镧、铈等可有效地提高 γ-Al₂O₃ 以及分子筛的稳定性^[44]。目前, γ-Al₂O₃ 和分子筛都能够载体上原位合成, 原位合成工艺使得涂层直接在载体上结晶, 除了能提高涂层与载体的结合力外, 也可提高涂层的抗高温老化和抗水热老化的能力。

(2) 化学失活及再生

催化剂活性位上由于吸附了其他物质造成催化剂活性比表面积下降或催化剂孔道堵塞, 从而使得催化剂活性下降, 该过程属于化学过程, 故称为化学失活。一般而言, 化学失活由发动机燃料和润滑油的组成引起。

柴油中一般都含有少量的硫, 在燃料燃烧过程中大部分硫被氧化成 SO₂, 而且氧化催化剂的活性组分也可将尾气中的 SO₂ 催化氧化成 SO₃。SO₃ 可以和尾气中的水生成硫酸进而生成硫酸盐, 造成尾气中硫酸盐颗粒物的排放量增大; 另一方面, 尾气中 SO₂ 的存在同时造成催化剂中贵金属发生硫中毒。研究表明, DOC 在燃料硫含量不大于 350PPm 时具有较好的净化作用。

关于柴油车氧化催化剂对 SO₂ 氧化和硫酸盐的释放问题, 当前大部分研究工作主要集中在以下几个方面^[45]: 一是降低或抑制催化剂上贵金属活性组分对 SO₂ 氧化反应的催化活性, 例如通过提高耐硫性活性组分 Pd 的含量, 适当降低贵金属负载量, 添加部分助剂(钒、锡及稀土元素等)等方法; 二是开发耐硫酸盐的载体涂层材料, 尽量减少涂层材料对硫化合物的吸附和释放, 例如采用其他氧化物(SiO₂、TiO₂、ZrO₂ 等)替代氧化铝, 明显改善了抗硫性能。此外, 通过催化剂再生, 使其部分恢复活性^[46], 如也可以通过 H₂ 还原部分去除催化剂表面硫物种。

随着燃油品质的不断提高, 由润滑油中的 Zn、P、As 等引起的催化剂中毒越来越受到人们的关注^[46-47]。Winkler 等^[48]研

究表明,由于燃料添加剂 ZnDDP 的使用,失活的催化剂中发现有大量 $Zn_3(PO_4)_2$ 的存在。通过乙酸浸洗可以解决 Zn、P 等中毒问题,但拆卸催化剂存在诸多不便^[49]。

4 展望

在柴油车后处理系统中,DOC 作为重要组成部分,其主要作用在于氧化 CO、碳氢化合物、 NO_x 及 SOF。针对 DOC 技术现存问题,未来的研究将集中在以下方面:(1) DOC 催化材料方面,优化经典催化体系及新型材料设计,减低贵金属含量,提高贵金属利用率,降低成本;(2) 提高抗硫、热老化性能;(3) 提高低温起燃性能;(4) DOC 技术与 DPF、SCR 及 NSR 技术的匹配研究。

参考文献 (References)

- [1] Heck R M, Farrauto R J. Catalytic air pollution control [M]. New York: van Nostrand Reinhold, 1995.
- [2] Russell A, Epling W S. Diesel oxidation catalysts [J]. *Catalysis Reviews*, 2011, 53(4): 337-423.
- [3] Johnson T V. Diesel emissions in review [R]. SAE Technical Paper, 2011-01-0304, Warrendale, PA: SAE, 2011.
- [4] Johnson T V. Review of diesel emissions and control [R]. SAE Technical Paper, 2010-01-0301, Warrendale, PA: SAE, 2010.
- [5] Zhang X G, Romzek M. Computational Fluid Dynamics (CFD) applications in vehicle exhaust system [R]. SAE Technical Paper, 2008-01-0612, Warrendale, PA: SAE, 2008.
- [6] Fernandes Jr S D, Ankrum C, Juda S W, et al. Advanced support mat systems for diesel emission control devices: Addressing solutions to cold holding and erosion issues [R]. SAE Technical Paper, 2006-01-3507, Warrendale, PA: SAE, 2006.
- [7] Berglin M, Wynne K J, Gatenholm P. Fouling-release coatings prepared from α,ω -dihydroxypoly (dimethylsiloxane) cross-linked with (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl) triethoxysilane [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 257(2): 383-339.
- [8] Florchinger P, Ortiz M G, Ingram-Ogunwumi R. Comparative analysis of different heavy duty diesel oxidation catalysts configurations [R]. SAE Technical Paper, 2004-01-1419, Warrendale, PA: SAE, 2004.
- [9] Martyn V T. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 70(1-4): 2-15.
- [10] 孙锦宜, 林西平. 环保催化材料与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
Sun Jinyi, Lin Xiping. Environmental catalytic material and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [11] Li L, Chen J, Zhang S, et al. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides from exhaust of lean burn engine over in situ synthesized monolithic Cu-TS-1/cordierite[J]. *Catalysis Today*, 2004, 90(3-4): 207-213.
- [12] Elangovan S P, Ogura M, Zhang Y, et al. Silicoaluminophosphate molecular sieves as a hydrocarbon trap [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 57(1): 31-36.
- [13] Stelzer J, Paulus M, Hunger M, et al. Hydrophobic properties of all-silica zeolite beta [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 22(1-3): 1-8.
- [14] Carrott R L, Russo P A, Carvalho C, et al. Adsorption of n-pentane and iso-octane for the evaluation of the porosity of dealuminated BEA zeolites[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 81(1-3): 259-267.
- [15] Burke N R, Trimm D L, Howe R F. The effect of silica:alumina ratio and hydrothermal ageing on the adsorption characteristics of BEA zeolites for cold start emission control [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 46(1): 97-104.
- [16] Corma A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 216(1-2): 298-312.
- [17] Elangovan S P, Ogura M, Davis M E, et al. SSZ-33: A promising material for use as a hydrocarbon trap [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2004, 108(35): 117-132.
- [18] Kanazawa T. Development of hydrocarbon adsorbents, oxygen storage materials for three-way catalysts and NO_x storage-reduction catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2004, 9(3): 71-177.
- [19] Kim C H, Schmid M, Schmiege S J, et al. The effect of Pt-Pd ratio on oxidation catalysts under simulated diesel exhaust [R]. SAE Technical Paper, 2011-01-1134, Warrendale, PA: SAE, 2011.
- [20] Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials [J]. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 1996, 38(4): 439-520.
- [21] Farrauto R J, Voss K E. Monolithic diesel oxidation catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, 10(1-3): 29-51.
- [22] 付名利, 叶代启. 金属氧化物催化剂在消除柴油车排气颗粒物中的应用[J]. 工业催化, 2003, 11(7): 36-40.
Fu Mingli, Ye Daiqi. *Industrial Catalysis*, 2003, 11(7): 36-40.
- [23] 刘志明, 郝郑平, 沈迪新, 等. 柴油机排放碳颗粒物和 NO_x 催化净化技术的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(5): 78-86.
Liu Zhiming, Hao Zhengping, Shen Dixin, et al. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2000, 1(5): 78-86.
- [24] 刘坚, 赵震, 徐春明. 柴油车排放碳黑颗粒消除催化剂的研究进展[J]. 催化学报, 2004, 25(8): 673-680.
Liu Jian, Zhao Zhen, Xu Chunming. *Chinese Journal of Catalysis*, 2004, 25(8): 673-680.
- [25] 曾佩兰, 黄可龙, 刘素琴, 等. 汽车尾气净化催化剂的研究现状及其进展[J]. 材料导报, 2003, 17(3): 48-51.
Zeng Peilan, Huang Kelong, Liu Suqin, et al. *Materials Review*, 2003, 17(3): 48-51.
- [26] 张爱敏, 宁平, 黄荣光, 等. 汽车尾气净化用贵金属催化材料研究进展[J]. 贵金属, 2005, 26(3): 66-70.
Zhang Aimin, Ning Ping, Huang Rongguang, et al. *Precious Metal*, 2005, 26(3): 66-70.
- [27] Langmuir I. The mechanism of the catalytic action of platinum in the reaction $2CO + O_2 = 2CO_2$ and $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1922, 17: 607-654.
- [28] Keren I, Sheintuch M. Modeling and analysis of spatiotemporal oscillatory patterns during CO oxidation in the catalytic converter[J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(8): 1461-1475.
- [29] Salomons S, Hayes R, Votsmeier M, et al. On the use of mechanistic CO oxidation models with a platinum monolith catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 70(1/4): 305-313.
- [30] McCarthy E, Zahradnik J, Kuczynski G C, et al. Some unique aspects of CO oxidation on supported Pt [J]. *Journal of Catalysis*, 1975, 39(1): 29-35.
- [31] Katare S R, Laing P M. A hybrid framework for modeling aftertreatment systems: A diesel oxidation catalyst application [R]. SAE Technical

- Paper, 2006-01-0689, Warrendale, PA: SAE, 2006.
- [32] Barresi A A, Baldi G. Deep catalytic oxidation of aromatic hydrocarbon mixtures: Reciprocal inhibition effects and kinetics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1994, 33(12): 2964-2974.
- [33] Dangi S, Abraham M A. Kinetics and modeling of mixture effects during complete catalytic oxidation of benzene and methyl tert-butyl ether[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(6): 1979-1988.
- [34] Yazawa Y, Kagi N, Komai S I, *et al.* Kinetic study of support effect in the propane combustion over platinum catalyst [J]. *Catalysis Letters*, 2001, 72(3/4): 157-160.
- [35] Takahashi N, Shinjoh H, Iijima T, *et al.* The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst[J]. *Catalysis Today*, 1996, 27(1-2): 63-69.
- [36] Mulla S S, Chen N, Delgass W N, *et al.* NO₂ inhibits the catalytic reaction of NO and O₂ over Pt [J]. *Catalysis Letters*, 2005, 100(3/4): 267-270.
- [37] Schmitz P, Kudla R, Drews A, *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(3/4): 246-256.
- [38] Xue E, Seshan K, Ross J R H. Roles of supports, Pt loading and Pt dispersion in the oxidation of NO to NO₂ and of SO₂ to SO₃ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, 11(1): 65-79.
- [39] Olsson L, Fridell E. The Influence of Pt oxide formation and Pt dispersion on the reactions NO₂ ⇌ NO + 1/2O₂ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 210(2): 340-353.
- [40] Wiebenga M H, Kim C H, Schmiege S J, *et al.* Deactivation mechanisms of Pt/Pd-based diesel oxidation catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2012, 184(1): 197-204.
- [41] Andersson J, Antonsson M, Eurenium L, *et al.* Deactivation of diesel oxidation catalysts: Vehicle and synthetic aging correlations [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 72(1-2): 71-81.
- [42] Neyestanaki A K, Klingstedt F, Salmi T, *et al.* Deactivation of postcombustion catalysts, a review[J]. *Fuel*, 2004, 83(4/5): 395-408.
- [43] Verdier S, Harle V, Huang A, *et al.* Doped zirconia with high thermal stability, for high sulfur resistance diesel oxidation catalysts [R]. SAE Technical Paper, 2006-01-0031, Warrendale, PA: SAE, 2006.
- [44] Okada K, Kameshima Y, Madhusoodana C D, *et al.* Preparation of zeolite-coated cordierite honeycombs prepared by an in situ crystallization method [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2004, 5(4): 479-484.
- [45] 康守方, 於俊杰, 郝郑平, 等. 柴油车氧化催化剂抑制硫酸盐颗粒物形成方面的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(13): 1-5. Kang Shoufang, Yu Junjie, Hao Zhengping, *et al.* *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2003, 4(13): 1-5.
- [46] Bunting B G, More K, Sam L, *et al.* Phosphorous poisoning and phosphorous exhaust chemistry with diesel oxidation catalysts [R]. SAE Technical Paper, 2005-01-1758, Warrendale, PA: SAE, 2005.
- [47] Eaton S J, Nguyen K, Bunting B G. Deactivation of diesel oxidation catalysts by oil-derived phosphorus [R]. SAE Technical Paper, 2006-01-3422, Warrendale, PA: SAE, 2006.
- [48] Winkler A, Ferri D, Aguirre M. The influence of chemical and thermal aging on the catalytic activity of a monolithic diesel oxidation catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 93(1/2): 177-184.
- [49] Galisteo F C, Mariscal R, Granados M L, *et al.* Reactivation of a commercial diesel oxidation catalyst by acid washing [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(10): 3844-3848.

(责任编辑 岳臣)

·学术动态·



中华医学会第10届显微外科学术会议 暨“世界首例断肢再植50周年庆典”征文

中华医学会第10届显微外科学术会议暨“世界首例断肢再植50周年庆典”定于2013年1月11—13日在上海市召开。本届大会由中华医学会显微外科学分会主办,上海市第六人民医院承办,《中华显微外科杂志》、《中华创伤骨科杂志》、《中国修复重建外科杂志》协办。

征稿范围:再植再造,肢体创伤修复,臂丛与周围神经损伤,骨与关节损伤,基础研究,其他领域应用等。

全文截稿日期:2012年9月30日。

联系电话:029-84771093。

电子邮箱:menggl@fmmu.edu.cn。

会议网站:<http://www.zhsszz.org/ReadNews.asp?rid=628>。