

文章编号: 0253-2409(2014)12-1513-09

催化型DPF对车用柴油机气态污染物的影响研究

冯 谦¹, 楼狄明¹, 谭丕强¹, 胡志远¹, 崔建光²

(1. 同济大学 汽车学院, 上海 201804;

2. 上海创怡环境技术有限公司, 上海 200120)

摘要: 基于催化器小样评价测试仪对催化型颗粒捕集器CDPF小样进行活性评价,再结合柴油机台架性能测试,采用AVL (System for emission sampling and measurement, SESAM) FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪对全尺寸CDPF进行柴油机气态污染物影响研究,综合分析不同催化剂的CDPF对柴油机排放(二次气溶胶)气态前体物的影响。结果表明,随贵金属含量的增加,CDPF小样对CO、C₃H₈的起燃温度 t_{50} 依次降低。相同物种起燃温度因相同比例贵金属的剂量不同而异。在高温时,催化剂中贵金属含量、价态以及混合气组分协同作用对C₃H₈转换效率影响明显;在柴油机台架性能实验中,全尺寸CDPF对CO、THC具有更低的起燃温度。在适度反应温度范围内,增加Pt负载量会促进NO氧化,Pd多以氧化态PdO存在促进NO的氧化,并且PdO还原成的Pd会促进催化剂热稳定性。NO氧化生成NO₂的过程受到NO₂浓度的抑制,同时也受柴油机排气中氧浓度的影响。在Pt、Pd和Rh同在的催化剂中,Pd含量较低的CDPF对SO₂的吸附量较大,但随温度升高,助剂中CeO₂促进SO₂脱附,使CDPF具有一定的抗硫性。

关键词: 催化型DPF; 柴油机; 二次气溶胶; 气态前体物

中图分类号: X734.2 **文献标识码:** A

Effect of catalyzed diesel particulate filter on gaseous emissions from automobile diesel engine

FENG Qian¹, LOU Di-ming¹, TAN Pi-qiang¹, HU Zhi-yuan¹, CUI Jian-guang²

(1. School of Automobile Studies, Tongji University, Shanghai 201804, China;

2. TRUNETT Environmental Tech. Co., Ltd., Shanghai 200120, China)

Abstract: In order to research catalytic performance of CDPFs (catalyzed diesel particulate filters) loaded different catalysts, CDPF samples were evaluated through gas flow reactor and full-scale CDPFs tests were conducted in diesel engine bench based on AVL-SESAM (System for emission sampling and measurement) FT-IR. The results show that: the light-off temperature of CO and C₃H₈ decrease in turn as content of the precious metals increase. The light-off temperatures of CDPFs loaded same proportion of noble metals approximately shows linear dependence, while the difference of light-off temperature may result from different content of same proportion of noble metals. At high temperature condition, synergistic effects of content, proportion, valence state of noble metals and gaseous emission concentrations play obvious role on light-off performance of C₃H₈. In diesel engine bench test, full-scale CDPFs present lower light-off temperature of CO and THC. Within moderate inlet temperatures, increased Pt aids in oxidization of NO, which is speculated that PdO would help to oxidize NO. The existence of Pd may intensify thermal stability of the catalyst. The oxidized process of NO is inhibited by NO₂. Meanwhile O₂ concentration in the diesel exhaust also affects oxidization of NO. Higher Pd content in Al₂O₃ coating increase production of nitrate. With combination of Pt/Pd/Rh, the CDPF loaded lower Pd adsorbs much more SO₂ on the catalysts. However, as the temperature increases, CeO₂ promotes desorption of SO₂ on the catalysts, which leads to the sulfur tolerance of the CDPF.

Key words: CDPF; diesel engine; secondary aerosol; gaseous precursor

近年来,中国各地频发严重的雾-霾污染引起政府和民众的高度关注。空气中的灰尘、硫酸、硝酸、有机碳氢化合物等粒子能使大气变混浊,视野模糊,并导致能见度低,如果水平能见度小于10 km时,将这种非水成物组成的气溶胶系统造成的视程障碍称为霾(Haze)或灰霾(Dust-haze)。一般相对湿度小

于80%时的大气混浊视野模糊导致的能见度恶化是霾造成的;相对湿度大于90%时的大气混浊视野模糊导致的能见度恶化是雾造成的;相对湿度介于80%~90%时的大气混浊视野模糊导致的能见度恶化是霾和雾的混合物共同造成的,但其主要成分是霾。从形成过程来考虑,霾是较干的、湿度小于

收稿日期: 2014-05-20; 修回日期: 2014-08-11。

基金项目: 上海市科技人才计划项目(13XD1403800)。

联系作者: 楼狄明(1963-), 男, 教授, E-mail: loudiming@tongji.edu.cn。

80%的气溶胶,可由其一次源和二次源生成,其中,气溶胶的一次源是指直接以颗粒物形式排到大气中的气溶胶;二次源是指排到大气中的气态污染物,经过复杂的大气化学过程,在大气中生成的气溶胶粒子^[1]。中国陆地众多污染源排放到大气中大量的气体,这些气体经过大气化学反应在大气中最终一部分转化为气溶胶粒子,即二次气溶胶粒子^[2]。一次气溶胶与直接排放源密切相关,天气条件却控制着区域中占多数的二次气溶胶的形成及总体颗粒浓度变化^[3]。随大气中光化学水平的增强,二次气溶胶粒子的生成量呈数倍增长,一次气溶胶粒子排放浓度增长不大^[4]。氮氧化物 NO_x、氨气 NH₃ 和二氧化硫 SO₂ 不仅是形成酸沉降最关键的反应性气体^[5],而且同一氧化碳、挥发性有机物 VOCs 等成为大气中形成二次气溶胶粒子的气态前体物^[6],对大气中细颗粒物 PM_{2.5} 的形成有重要贡献^[7,8]。由中国北京、上海等城市的大气细颗粒物来源解析结果分析,机动车污染物排放是各大城市中大气细颗粒物污染的最主要来源^[9],尤以柴油车尾气的一次颗粒排放物和二次气溶胶气态前体物排放最为突出^[10]。

目前,由于柴油机优越的动力性和经济性广泛用于交通运输和非道路机械领域。柴油机技术已经取得重大突破,但仅依靠柴油机机内净化技术难以满足日益严格的排放法规要求^[11]。由于今后法规中,对柴油机颗粒质量、数量排放将严加限制^[12],针对柴油机颗粒物排放控制技术,其他国家常用的技术路线是柴油机颗粒捕集器 DPF 在前端耦合颗粒氧化催化转换器 DOC 组成连续再生颗粒捕集器,该技术不仅达到高效的颗粒捕集效果,而且,通过前端的 DOC 将排气中 NO 氧化成 NO₂,生成的 NO₂ 氧化 DPF 中捕集的碳烟颗粒实现 DPF 连续再生^[13]。在 DPF 载体上涂覆贵金属等催化剂涂层,即催化型颗粒捕集器 CDPF,将更有利于降低堆积碳烟的起燃温度,实现 DPF 的低温再生。然而,诸多学者更多地关注 CDPF 对颗粒捕集特性、再生机理方面的研究^[14,15],但文献中,鲜有专门针对 CDPF 对柴油机气态污染物的影响,特别是针对不同催化剂配方的 CDPF 对二次气溶胶的气态前体物的影响进行深入研究。

研究基于催化器小样评价测试仪对制备的不同催化剂 CDPF 小样进行活性评价,探讨不同催化剂组分对代表性气态物 CO、C₃H₈ 的起燃特性进行分析,再结合柴油机台架性能测试,采用 AVL(System

for emission sampling and measurement, SESAM) FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪对全尺寸 CDPF 进行柴油机气态污染物影响研究。综合了催化剂性能模拟和柴油机台架实验手段,分析不同催化剂的 CDPF 对柴油机排放(二次气溶胶)气态前体物的影响,同时,也为 CDPF 催化剂的研发、柴油机后处理关键技术优化提供科学指导。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用浸渍法制备不同贵金属含量的 CDPF 小样。首先,将 $m(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)/m(\text{Ce}_2\text{O}_3)$ 质量比为 2:1 与硝酸和去离子水配制原料溶液,经搅拌机充分搅拌 0.5 h,球磨 12 h 以后,用浸渍法涂敷于 200 目的堇青石载体上,经过 1 h、125 ℃ 的烘干,4 h、550 ℃ 焙烧处理,然后分别按照 $m(\text{Pt})/m(\text{Pd})/m(\text{Rh})$ 分别为 10:5:1、10:2:1 的质量比与定量 Fe₂O₃ 的前驱体 Fe(NO₃)₃ 配制浆料,对堇青石载体进行浸渍涂敷,每次浸渍后经过 1 h、125 ℃ 烘干,以及 550 ℃ 的焙烧固定涂层,两步浸渍后,得到贵金属负载量分别为 25(Pt/Pd/Rh, 10:5:1)、30(10:2:1)和 35(10:2:1) g/ft³ 的 3 个 CDPF 小样,CDPF 小样具体参数见表 1。

表 1 CDPF 小样参数
Table 1 CDPF sample specifications

Parameter /Unit	C1-DPF	C2-DPF	C3-DPF
Diameter <i>d</i> /mm	20		
Length <i>L</i> /mm	20		
Cell density /cpsi	200		
Wall thickness <i>d</i> /μm	0.45		
Porosity <i>η</i> /%	55		
Mean pore size <i>d</i> /μm	8 ~ 13		
Carrier material	Cordierite		
Catalyst component	γ-Al ₂ O ₃		
Precious metals	Pt/Pd/Rh 25 (10/5/1);		
dose /(g · ft ⁻³)	30 (10/2/1); 35 (10/2/1)		
Co-catalyst	Fe ₂ O ₃ + CeO ₂		

1.2 催化器小样活性评价

CDPF 小样评价模拟反应器采用天津科达动力 CES13A,该仪器可进行 CO、C₃H₈ 起燃温度 *t*₅₀ 和转换效率的研究,其中,CO、HC 的分析单元采用不分光红外线分析仪 NDIR,设备的重复性和一致性精度均小于 2%。柴油机的排气温度更多集中在 200 ~ 400 ℃,因此,研究在进行模拟实验时,设计温度控制从 180 ~ 400 ℃ 进行升温,从 180 ~ 300 ℃,每

次升温 10 ℃,从 300 ~ 400 ℃,每次升高温度 50 ℃,每个温度工况下恒温进行实验 5 min。参考文献中^[16~18]模拟反应器进气浓度参数,结合柴油机实际气态排放物的特点^[19],模拟实验条件参数见表 2。

表 2 实验条件参数
Table 2 Test conditions

Parameter /Unit	Valu
Reaction gas concentration	CO: 0.4%; C ₃ H ₈ : 0.4%; NO: 0.5%; CO ₂ : 10%; O ₂ : 10%
Balance gas	N ₂
Space velocity /h ⁻¹	40 000

1.3 柴油机 CDPF 台架性能测试

为研究在柴油机真实排气气氛中 CDPF 的催化性能,采用相同的催化剂制备工艺,分别制备同 C1/C2/C3-DPF 小样相同催化剂比例、负载量的全尺寸 CDPF,3 个 CDPF 的尺寸均一致,详细参数见表 3。以一台重型车用电控高压共轨、增压柴油机为实验样机,具体参数见表 4。

表 3 全尺寸 CDPF 参数
Table 3 Full-scale CDPF specifications

Parameter /Unit	Value
Diameter <i>d</i> /mm	285
Length <i>L</i> /mm	305
Cell density /cpsi	200
Wall thickness <i>d</i> /μm	0.45
Porosity <i>η</i> /%	55
Mean pore size <i>d</i> /μm	8 ~ 13

表 4 实验样机参数
Table 4 Diesel engine specifications

Parameter /Unit	Value
Cylinder	in-line, 4-cylinder
Displacement /L	8.82
Bore /mm	114
Stroke /mm	144
Rated power /(kW·r ⁻¹ ·min ⁻¹)	184/(2 200 r/min)
Max torque /(N·m·r ⁻¹ ·min ⁻¹)	1 000/(1 400 r/min)
Compression ratio	18:1

实验采用奥地利 AVL-PUMA 全自动实验台架控制柴油机按照试验工况运行;气态排放物测试采用多组分测试系统 AVL-SESAM FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪。FT-IR 红外光谱仪的测试原理见文献^[20]。相对于其他光谱测量方法,FT-IR 测量具有极高的分辨率、极快的扫描速率、高灵敏度等优点,

该设备的重复性和一致性精度均小于 3%。因此,特别适合于对柴油机排气中超过 25 种不同的气体成分进行同时测试,包括 CO、THC、NO、NO₂、SO₂、醛类和醇类等,尤其适用于低浓度的微量气态排放物^[21,22]。

在其他国家柴油机颗粒后处理技术应用中,通常在 CDPF 前端耦合 DOC 实现连续再生功能,实验为模拟柴油机实际应用中的排气组分,在进行柴油机 CDPF 性能实验时,在 CDPF 前端耦合同一个 DOC,以 DOC 出口、CDPF 进口 (inlet) 的污染物浓度作为基础数据,研究 CDPF 对气态物的影响。实验选用柴油机稳态测试工况,在额定转速 1 400 r/min 下依次设定负荷百分比 10%、25%、50%、75% 和 100%,此实验程序重复 3 次,实验结果计算平均值,根据实验数据的误差分析,实验中每个工况点 3 次实验数据标准差与平均值的比值最高不超过 5%。完成一组实验,再更换不同的 CDPF 进行下一次实验,为了保证实验条件的一致性,以柴油机单独使用 DOC 的出口温度为参考依据,在相同工况,CDPF 入口温度稳定在±3 ℃ 范围内,方可进行排放测试。研究中所用柴油硫含量<10 mg/kg (ASTM D5453—09 检测方法)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂小样活性评价

起燃温度特性评价的是催化剂的低温活性,主要取决于催化剂组分。图 1 为不同催化剂的 CDPF 小样对 CO 的起燃特性。

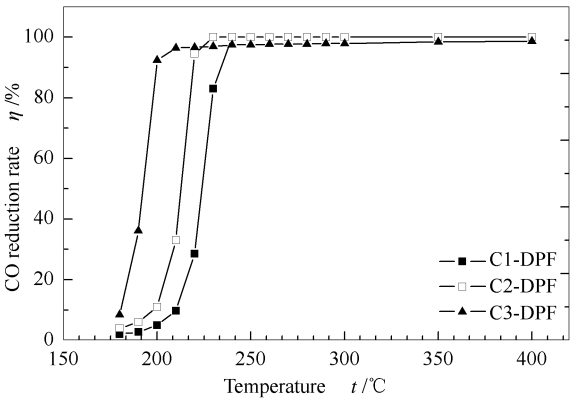


图 1 CO 降低率

Figure 1 CO reduction rate

由图 1 可知,随反应温度升高,不同 CDPF 对 CO 的降低率均呈递增趋势,而随温度变化的升高程度因涂层中催化剂贵金属含量不同而异。贵金属含量为 35 g/ft³ 的 C3-DPF 具有最优的起燃特性,在

180 ~ 200 ℃升温过程中,CO 降低率由 8.5% 迅速增加到 92.5%,起燃温度 t_{50} (转换效率达到 50% 的温度) 为 191 ℃,见图 2;当反应器温度超过 200 ℃后,C3-DPF 对 CO 的降低率增加不明显,温度超过 240 ℃后,降低率基本维持在 97.5%。随温度升高,贵金属含量为 25 g/ft³ 的 C1-DPF 对 CO 的起燃特性呈磁滞曲线,起燃温度为 224 ℃。C2-DPF 的贵金属含量为 30 g/ft³,对 CO 的起燃温度为 212 ℃。随贵金属含量的增加,CDPF 对 CO 的起燃温度 t_{50} 依次降低,表明涂层中贵金属含量明显影响 CO 的低温催化氧化效率。这主要因为,在相同的实验条件下,贵金属含量较高的 CDPF 在 CO 和 HC 竞争吸附的情况下能够为 CO 提供更多的吸附活性位和吸附量。

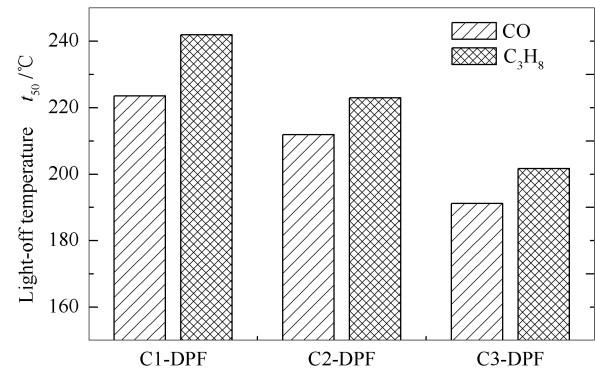


图 2 起燃温度 t_{50}
Figure 2 Light-off temperature t_{50}

图 3 为不同催化剂 CDPF 小样对 C₃H₈ 的起燃特性。

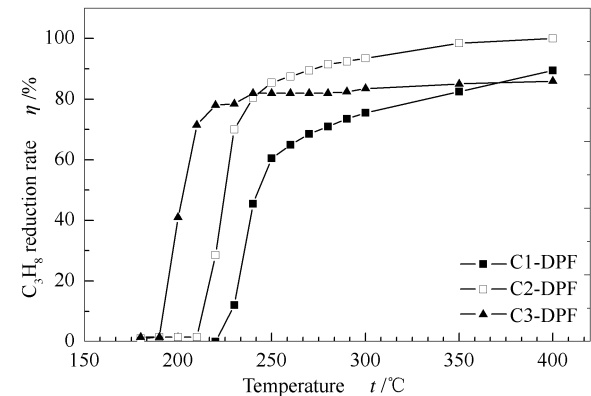


图 3 C₃H₈ 降低率
Figure 3 C₃H₈ reduction rate

C1-DPF 对 C₃H₈ 的低温起燃特性较差,当温度高于 220 ℃后,C₃H₈ 的降低率开始增加,C3-DPF 对 C₃H₈ 的降低率在 200 ℃就增加到 41.0%。C1/C2/

C3-DPF 对 C₃H₈ 的起燃温度 t_{50} 分别为 242、223 和 202 ℃,见图 2,增加贵金属含量会不同程度地降低 C₃H₈ 的起燃温度。然而,由于贵金属比例不同,起燃温度的变化与贵金属含量呈非线性关系^[23]。同 CO 起燃温度特性具有相同趋势,贵金属含量越高,CDPF 对 C₃H₈ 的起燃温度 t_{50} 越低,即表现在低温具有较高的催化活性。这可以解释为不同贵金属负载量对 CO、C₃H₈ 氧化反应表现出的不同转换频率,因对 CO、C₃H₈ 氧化反应表现出更高的单位位点反应活性^[24]。CDPF 对 C₃H₈ 的起燃温度均高于 CO 的起燃温度。一方面,CO 和 C₃H₈ 在催化剂的反应活性位不同,烷烃中 C-H 键离能大于 C-O 的键离能,因此,需要更高的反应温度;另一方面,在混合气中 CO 的存在会增加 Pd 以及 Pt 对 HC 的起燃温度,这是因为 CO 和 HC、O₂ 在活性位存在竞争吸附关系,需要脱附已吸附的 CO 为 HC、O₂ 吸附空出活性位^[25];C1-DPF 对 C₃H₈ 的起燃温度比 CO 起燃温度高 18 ℃,而 C2/C3-DPF 对 C₃H₈ 与 CO 起燃温度的差值均为 11 ℃。这可能由于 Pt/Pd 值不同的结果,Skoglundh 等^[23]研究表明,双金属 Pt/Pd 既能为 CO 提供 Pd 活性位,又能为 THC 提供 Pt 活性位,然而,不同 Pt/Pd 比例对 CO、THC 的起燃特性影响不同,Maillet 等^[26]通过模拟研究和发动机台架实验证明,与 2:1 和 1:1 的 Pt/Pd 催化剂相比,3:1 的 Pt/Pd 能使催化剂对 CO 和 THC 同时具有较好的起燃特性。实验中,与 C1-DPF 催化剂中 2:1 的 Pt/Pd 相比,Pt/Pd 为 5:1 的 C2/C3-DPF 均对 CO 和 C₃H₈ 具有较低的起燃温度,且 C2/C3-DPF 对 C₃H₈、CO 起燃温度差值均为 11 ℃,推测在相同比例的贵金属催化剂中,催化剂的剂量可能对 CO 和 C₃H₈ 的起燃温度影响呈近似线性关系,此推断需要大量的实验进一步科学论证;另一方面,与 Pt 和 Pd 相比,HC 在 Rh 的吸附量较少^[25],因此,Rh 在贵金属中的含量对 C₃H₈ 催化的直接影响相对较小。

C3-DPF 对 CO 和 C₃H₈ 具有极低的起燃温度,这主要是因为涂层中贵金属含量较高,当温度高于 240 ℃后,对 C₃H₈ 的转换效率基本维持在 82% ~ 85% 左右,这可能是因为贵金属在反应中状态变化的影响。通常状态下 Pd 热力学稳定状态为+2 价氧化物(PdO),但相关研究表明 Pd 的表面状态受到温度、压力以及环境组成等多种因素的影响^[24]。Maillet 等^[26]研究了 Pd/Al₂O₃ 催化剂的 CO、C₃H₆、C₃H₈ 和 CH₄ 的氧化反应,发现 PdO 在各反应开始前被还原,而不同反应中 PdO 的还原程度不同。正

是因为在催化过程中,单质 Pd 和氧化态 PdO 的比例不同对 HC 的转换效率产生不同的影响,Yoshiteru 等^[27]基于 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载 Pd 催化剂,研究了 Pd 的价态对 C_3H_8 催化转化活性的影响,提出催化剂表面氧化态和还原态 Pd 存在一个最优比例使 C_3H_8 氧化反应活性最高。另一方面,由于在低温区,C3-DPF 对 CO 和 C_3H_8 具有较高转换效率,当混合气中 CO 和 C_3H_8 含量随转换效率增加而降低时,较高浓度的 NO 在活性位具有较高的竞争吸附优势,且 PdO 比 Pd 对 NO 具有更多的活性位^[28],两者比例变化会影响 NO 在催化剂的吸附氧化。Irani 等^[29]研究证实 Pt/ Al_2O_3 暴露在氧气或 NO_2 中能形成 Pt 氧化物,Pt 氧化物的存在降低了 HC 的氧化性能,也抑制了 NO 的氧化。因此,当温度高于 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 后,催化剂中贵金属含量、价态以及混合气组分综合化学作用使 C3-DPF 随温度升高不会明显增加 C_3H_8 的转换效率。

2.2 柴油机 CDPF 台架实验结果分析

2.2.1 CO 和 THC

在柴油机排气环境中,不同催化剂的全尺寸 CDPF 对气态物的影响特性与模拟反应器实验有所差异,主要原因是柴油机排气中污染物成分复杂、浓度差异、空速、排气温度等因素对催化剂活性、稳定性的影响。

图4为柴油机安装不同 CDPF 的 CO 降低率,随柴油机负荷增加,CDPF 入口处 CO 浓度先降低,在高负荷呈略微升高趋势。在不同负荷,不同 CDPF 均能明显降低 CO 排放。随负荷增加,不同催化剂 CDPF 对 CO 的降低率大体呈下降趋势。在低负荷工况,入口温度为 $220\text{ }^\circ\text{C}$,C1/C2/C3-DPF 对 CO 的降低率均为 98% 左右。而在模拟反应器温度为 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 时,CDPF 小样对 CO 的降低率分别为 83.0%、94.5% 和 96.7%,在真实柴油机排气中,CDPF 对 CO 具有较低的起燃温度,全尺寸 CDPF 具有更多的贵金属涂覆总量,在相同的温度下,全尺寸 CDPF 较多的活性位是增加 CO 转换效率的主要原因,而且在排气中 THC 浓度极低,降低了与 CO 对活性位的竞争。在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,C1/C2-DPF 对 CO 的降低率为 78.7%、74.4%,当负荷进一步增加,CO 的转换效率分别降低到 74.4% 和 67.6%。在 $300\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 时,C3-DPF 对 CO 的降低率基本维持在 80% 左右,当负荷增加,转换效率增加到 85.1%。CDPF 对 CO 降低率随负荷增加而降低的原因主要有两方面:一方面,由吸附动力学可知,入口处 CO 浓度的

降低减少了 CO 在催化剂的吸附量。在不同温度下 CO 的吸附态是不同的,因此,CO 被活化的程度也不同;另一方面,较高浓度的 NO 在催化剂活性位的竞争吸附会不同程度的降低 CO 的吸附。在高负荷工况,CO 降低率会增加,入口温度进一步增加使 CO 的吸附活化量增加,NO 氧化生成的 NO_2 反过来对 NO 吸附活性位抑制作用间接促进了 CO 获得氧空位;增加的 NO_2 会促进 CO 和 THC 的氧化。因此,在高负荷工况,CDPF 对 CO 的降低率呈增加趋势。C3-DPF 对 CO 具有相对较高、较稳定的转换效率,其较高的贵金属含量是主要原因,在高温时,与 C2-DPF 相比,C1-DPF 对 CO 的降低率较高,这可能是因为 C1-DPF 中增加了 Pd 负载量,促进 CO 的氧化。魏光曦^[24]在模拟柴油机排气中研究证实,提高 Pd 负载量有利于 CO、 C_3H_6 的氧化而不利分子 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 的氧化。

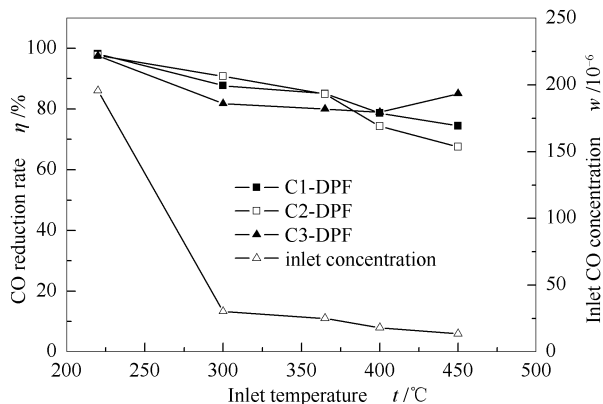


图4 CO降低率

Figure 4 CO reduction rate

图5为柴油机安装不同 CDPF 的 THC 降低率。随柴油机负荷增加,CDPF 入口处的 THC 浓度减少至微量水平。CDPF 均能不同程度的减少 THC 排放,在入口温度为 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 时,3 个 CDPF 对 THC 的降低率均为 70% 左右,与模拟反应实验相比,在真实柴油机排气中,CDPF 对 THC 具有更低的起燃温度,主要原因是全尺寸 CDPF 具有较高的贵金属涂覆总量。CDPF 入口处较低的 THC 浓度也是一方面原因。3 个 CDPF 对 THC 转换效率随负荷增加呈规律性递减趋势。随入口温度提高,C3-DPF 对 THC 的转换效率相对较低,与模拟反应结果具有一致性,分析其原因是催化剂中贵金属含量、价态以及柴油机复杂气体组分等综合化学影响,详细分析见 2.1 部分。

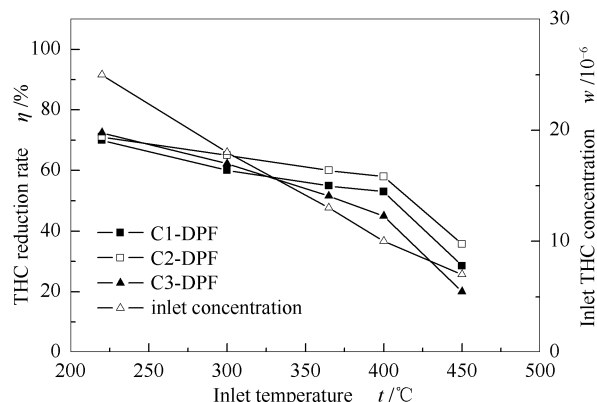


图5 THC降低率

Figure 5 THC reduction rate

2.2.2 NO和NO₂

NO_x是生成O₃和形成光化学污染的最主要的前体物。柴油机使用CDPF或CDPF耦合DOC应用后,NO和NO₂排放变化也一直是学者关注的重点,特别是NO₂增加量,适量NO₂增加量有助于氧化DPF中捕集的碳烟颗粒实现连续再生,充分发挥NO₂的循环作用。NO在催化剂活性位进行吸附^[29],吸附的NO很难分解为N₂和O₂,因为在柴油机排气中氧浓度较高,贵金属活性位有较多的吸附态氧,抑制了NO的还原反应^[30]。因此,部分NO首先被贵金属催化氧化成NO₂,一部分NO₂以硝酸盐的形式储存起来,一部分NO₂则被释放到气相中^[31],图6和图7分别是CDPF对NO和NO₂转换特性。

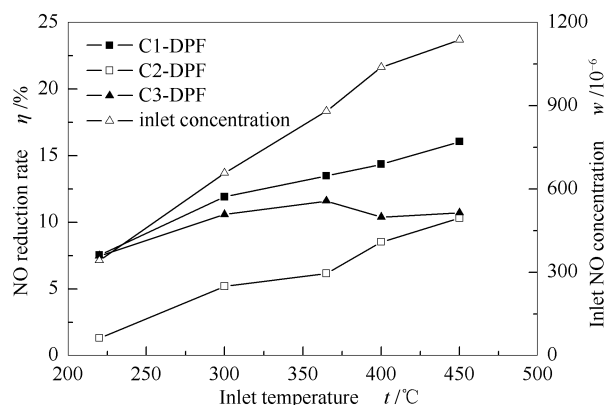


图6 NO降低率

Figure 6 NO reduction rate

由图6可见,随柴油机负荷增加,CDPF入口处NO浓度呈递增趋势,C1/C2-DPF对NO降低率呈递增趋势,C3-DPF对NO浓度降低率先增加后略微降低,C1-DPF对NO具有相对较高的转换效率。催化剂中贵金属含量、比例影响NO的转化效率。

Epling等^[32]研究表明,在适度反应温度范围内,增加催化剂中Pt负载量会促进NO的氧化,而Xue等^[33]研究表明,催化剂转换频率(Turnover frequency, TOF)并不明显依赖Pt含量,而是在催化过程中Pt状态变化以及与其他贵金属相互作用影响NO的TOF。同样,通常状态下催化剂中Pd热力学稳定状态为+2价氧化物^[24],NO氧化反应发生在PdO位,且PdO比Pd具有更多的活性位。Pfeifer等^[28]研究表明,向Pt中增加单质Pd不会促进NO的氧化。因此,尽管C1-DPF中贵金属含量最低,但表现较高的NO转化效率,这可能由于该贵金属比例的C1-DPF中Pd多以氧化态PdO存在的原因。PdO在各反应开始前被还原,而不同反应中PdO还原程度不同,在催化过程中单质Pd和PdO比例不同影响着催化氧化反应转换效率^[26],Pd与PdO对NO的催化氧化存在一个最优比例。同样,在2.1部分,研究C3-DPF小样催化剂对C₃H₈的转换效率得到类似结论。Pt/Pd为5:1的C2/C3-DPF中Pt含量较高,但Pd含量较低,在催化过程中贵金属间、贵金属氧化物间的相互影响约束了NO的氧化。在入口温度为365℃时,C3-DPF对NO的降低率出现峰值。NO反应是放热的,在高温不利于反应进行,Olsson等^[34]研究Pt/Al₂O₃对NO的催化氧化特性,当达到350℃时出现明显的热力约束;当活性位中生成的NO₂达到一定浓度会发生可逆分解,而NO₂的分解会导致Pt表面氧中毒^[35],因此,C3-DPF对NO的转换特性主要由于催化剂中Pt受到的热力约束和生成的Pt氧化物抑制作用。与C3-DPF不同的是,随入口温度提高、NO浓度增加,C1/C2-DPF对NO的降低率呈增加趋势,Pfeifer等^[28]研究表明,催化过程中被还原成的单质Pd促进了NO催化剂的热稳定性,据此推断,在催化过程中,C1/C2-DPF的催化剂比例中PdO的还原比例增加使催化剂具有较高的热稳定性。

由图7可知,在不同入口温度工况,CDPF均能增加NO₂浓度,NO₂浓度增加率随入口温度提高先降低再升高,在入口温度为400℃时,NO₂浓度出现峰值而增加率为谷值。NO₂浓度增加主要由催化剂对NO催化氧化而来。入口处NO浓度增加以及催化剂活性随温度提高促进NO₂的生成,然而,当入口处NO浓度非常高时,贵金属Pt表面接近饱和时,NO-Pt的化学键弱于O-Pt的化学键,导致NO和氧气竞争活化位^[36],同时,NO₂是催化剂表面非常好的氧原子来源,相比于O₂,NO₂更易在Pt活性

位形成氧单层覆盖,这是因为 NO_2 在 Pt 上具有更高的黏附系数,因此, NO_2 浓度的增加反过来会抑制 NO 的氧化。在温度为 450°C ,入口 NO_2 浓度降低, NO_2 增加率略微升高,表明 NO_2 浓度降低减弱对 NO 氧化抑制作用;另一方面,在柴油机高负荷工况,氧浓度降低减弱氧与 NO 在活性位的竞争吸附。

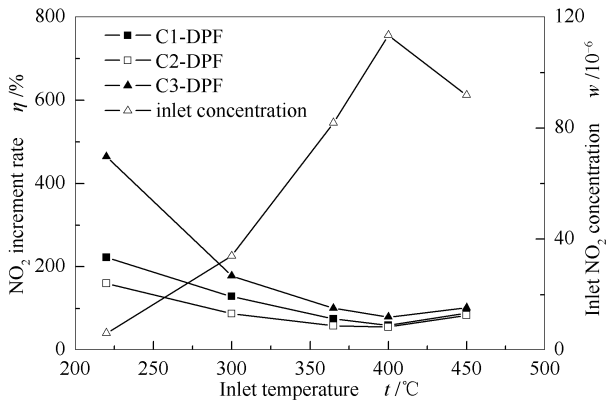


图 7 NO_2 增加率
Figure 7 NO_2 increment rate

为更清晰地描述不同催化剂比例 CDPF 对柴油机排气 NO_x 中 NO_2 组分的影响, NO_2/NO_x 变化率见图 8,不同 CDPF 的 NO_2/NO_x 比例先增加,峰值分别为 16.9%、15.6% 和 18.0%,在排气温度高于 400°C 时, NO_2/NO_x 的值降低。 NO_2 和 NO 变化的原因在前文已经进行解释,在此不再赘述。

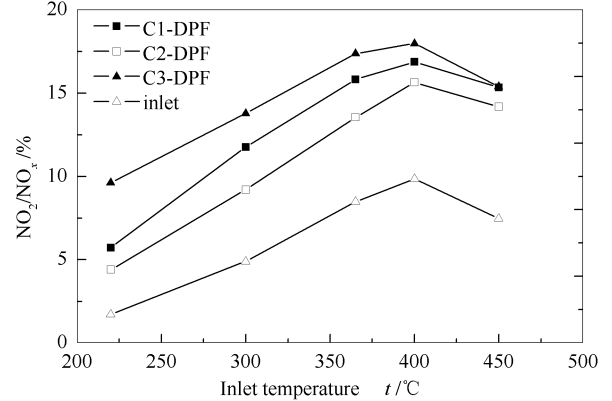


图 8 NO_2/NO_x 变化率
Figure 8 Change rate of NO_2/NO_x

2.2.3 SO_2

SO_2 不仅是形成二次气溶胶的重要气态前体物,而且也会使柴油机后处理装置中的催化剂发生中毒而失去活性^[37]。对 Pt、Pd 和 Rh 3 种元素来说,Pt 的氧化特性极好,但容易将 SO_2 氧化为 SO_3 ,而 SO_3 与水反应生成硫酸,硫酸与金属或金属氧化物反应生成各种硫酸盐可能会覆盖在催化剂的活性

位上使其失活,在 DPF 的催化剂中添加 Rh 具有抑制 Pt 将 SO_2 氧化生成 SO_3 的能力,提高催化剂的抗毒性,增强使用寿命,这也是添加微量 Rh 的主要意义^[38];与 Pt 相比,Pd 只形成中等量的硫化物,甚至在较高温度下也是如此^[39]。

图 9 为 SO_2 增加率,由图 9 可知,随温度提高,CDPF 对 SO_2 的增加率逐渐降低, $365 \sim 450^\circ\text{C}$, C1/C3-DPF 基本不增加 SO_2 浓度,而 C2-DPF 减少排气中 SO_2 浓度,由于 Pd 对 SO_2 的吸附具有更低的活性^[40],在高温工况,Pd 含量较低的 C2-DPF 容易吸附 SO_2 ,因此,检测到 SO_2 浓度会较低。当温度继续升高,C2-DPF 吸附的 SO_2 会发生部分脱附。研究选配的催化剂配方具有相对较好的抗硫性,一方面原因是,在催化剂载体中掺入一定量的 CeO_2 会降低 SO_2 的脱附温度,从结合能值角度,添加 Ce 后,S 的表面结合能向高能方向移动,原因是 CeO_2 通过表面 O 与 Pt 或 Pd 相互作用削弱了 Pt/Pd- SO_4 键,引起 S 的表面结合能值向高能值方向移动;另一方面,S 与 CeO_2 的键合能比与单独的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的键合能要弱,导致 Ce 的表面硫酸盐或硫物种的脱附温度小于单独的 Al 基表面硫酸盐或硫物种^[41]。

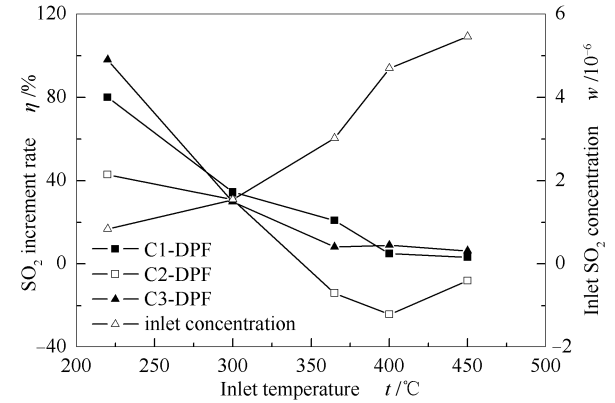


图 9 SO_2 增加率
Figure 9 SO_2 increment rate

3 结 论

在 CDPF 小样活性评价实验中,随贵金属含量的增加,CDPF 对 CO 、 C_3H_8 的起燃温度 t_{50} 依次降低。不同比例贵金属催化剂的 CDPF 对 CO 、THC 的起燃温度的变化与贵金属含量无明显的线性关系。相同比例的贵金属催化剂对 CO 和 C_3H_8 的起燃温度是否呈近似线性关系需要更多的实验进行论证,相同物种起燃温度因同比例贵金属含量不同而异。在高温时,催化剂中贵金属含量、价态以及混合气组分综合化学作用对 C_3H_8 转换效率影响明显。

在全尺寸 CDPF 的柴油机台架性能实验中,全尺寸 CDPF 对 CO、THC 具有更低的起燃温度。CDPF 对 THC 影响与模拟反应结果具有一致性,分析其原因是催化剂中贵金属含量、价态以及柴油机复杂气体组分等综合化学影响。

在适度反应温度范围内,增加催化剂中 Pt 负载量会促进 NO 氧化,推测 Pd 多以氧化态 PdO 存在的催化剂中会促进 NO 的氧化,并且 PdO 还原成 Pd

会促进催化剂的热稳定性。NO 氧化生成 NO₂ 的过程受到 NO₂ 浓度的抑制,同时也受柴油机排气中氧浓度的影响。

在 Pt、Pd、Rh 同在的催化剂中,Pd 含量较低的 CDPF 会对 SO₂ 的吸附量较大,但随温度升高,由于助剂中 CeO₂ 的存在会促使 SO₂ 的脱附温度趋低,使 CDPF 具有一定的抗硫性。

参考文献

- [1] 李尉卿. 大气气溶胶污染化学基础[M]. 郑州: 黄河水利出版社, 2010: 226-227.
(LI Wei-qing. Fundamentals of aerosol pollution chemistry[M]. Zhengzhou: Yellow River Conservancy Press, 2010: 226-227.)
- [2] 张小曳, 孙俊英, 王亚强. 我国雾-霾成因及其治理的思考[J]. 科学通报, 2013, **58**(13): 1178-1187.
(ZHANG Xiao-ye, SUN Jun-ying, WANG Ya-qiang. Factors contributing to haze and fog in China[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, **58**(13): 1178-1187.)
- [3] ZHANG X Y, WANG Y Q, LIN W L. Changes of atmospheric composition and optical properties over Beijing-2008 Olympic Monitoring Campaign[J]. BAMS, 2009, **90**(11): 1634-1651.
- [4] 崔虎雄, 吴彦名, 段玉森. 上海市浦东城区二次气溶胶生成的估算[J]. 环境科学, 2013, **34**(5): 2004-2008.
(CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, DUAN Yu-sen. Secondary aerosol formation through photochemical reactions estimated by using air quality monitoring data in the downtown of Pudong, Shanghai[J]. Environmental Science, 2013, **34**(5): 2004-2008.)
- [5] TERADA H, UEDA H, WHANG Z. Trend of acid rain and neutralization by yellow sand in east Asia-A numerical study[J]. Atmos Environ, 2002, **36**(3): 503-509.
- [6] XUE J, YUAN Z B, YU J Z. An observation-based model for secondary inorganic aerosols[J]. Aerosol Air Qual Res, 2014, **14**(3): 862-878.
- [7] 刘义, 丁珏, 刘丽颖. 雾天气下二次气溶胶均质成核生长过程[J]. 环境科学研究, 2012, **25**(11): 1222-1228.
(LIU Yi, DING Jue, LIU Li-ying. Analysis of homogeneous nucleation and growth processes of secondary aerosols in fog weather[J]. Research of Environmental Sciences, 2012, **25**(11): 1222-1228.)
- [8] 郝吉明, 段雷. 燃烧源可吸入颗粒物的物理化学特征[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
(HAO Ji-ming, DUAN Lei. Physical and chemical characteristics of combustion source of particulate matter[M]. Beijing: Science Press, 2008.)
- [9] 曹国良, 张小曳, 龚山陵. 中国区域主要颗粒物及污染气体的排放源清单[J]. 科学通报, 2011, **56**(3): 261-268.
(CAO Guo-liang, ZHANG Xiao-ye, GONG Shan-ling. Emission inventories of primary particles and pollutant gases for China[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, **56**(3): 261-268.)
- [10] 2013 年中国机动车污染防治年报[Z]. 北京: 中华人民共和国环境保护部, 2013.
(China vehicle emission control annual report in 2013[Z]. Beijing: Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, 2013.)
- [11] MYUNG C L, PARK S. Exhaust nanoparticle emissions from internal combustion engines: A Review[J]. Int J Auto Tech-Kor, 2012, **13**(1): 9-22.
- [12] GIECHASKIEL B, MARICQ M, NTZIACHRISTOS L. Review of motor vehicle particulate emissions sampling and measurement: From smoke and filter mass to particle number[J]. J Aerosol Sci, 2014, **67**(1): 48-86.
- [13] 楼狄明, 温雅, 王家明. 催化型连续再生颗粒捕集器对生物柴油发动机排放颗粒理化特性的影响[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(8): 1900-1905.
(LOU Di-ming, WEN Ya, WANG Jia-ming. Effects of CCRT on physical and chemical characteristics of PM emitted from a biodiesel engine[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(8): 1900-1905.)
- [14] CAROCA J C, MILLO F, VEZZA D. Detailed investigation on soot particle size distribution during DPF regeneration, using standard and bio-diesel fuels[J]. Ind Eng Chem Res, 2011, **50**(5): 2650-2658.
- [15] BAROUCH G, RAFAEL M B. Particle Measurement Programme (PMP): Particle size and number emissions before, during and after regeneration events of a Euro 4 DPF equipped light-duty diesel vehicle[C]. SAE Paper 2007-01-1944, 2007.
- [16] 刘洋, 徐岷, 王家明. 柴油车超低贵金属含量催化剂性能研究[J]. 内燃机学报, 2008, **26**(增刊): 31-34.
(LIU Yang, XU Xian, WANG Jia-ming. Research on performance of ultra-low precious metal catalyst for diesel engine vehicle[J]. Transactions of CSICE, 2008, **26**(supplementary issue): 31-34.)
- [17] 黄海凤, 王庐云, 漆仲华. 柴油尾气 DOC 催化剂 Pt-Pd/CeO₂ 的活性和抗硫性[J]. 燃料化学学报, 2013, **41**(11): 1401-1408.
(HUANG Hai-feng, WANG Lu-yun, QI Zhong-hua. Activity and sulfur resistance of Pt-Pd/CeO₂ catalysts for the oxidation of diesel exhaust[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, **41**(11): 1401-1408.)
- [18] HAN M, ASSANIS D, BOHAC S. Characterization of heat-up diesel oxidation catalysts through gas flow reactor and in-situ engine testing[J]. P I Mech Eng D-J Aut, 2008, **222**(9): 1705-1716.
- [19] CHEUNG C S, DI Y, HUANG Z H. Experimental investigation of regulated and unregulated emissions from a diesel engine fueled with

- ultralow-sulfur diesel fuel blended with ethanol and dodecanol[J]. *Atmos Environ*, 2008, **42**(39): 8843-8851.
- [20] 谭丕强, 胡志远, 楼狄明. 生物柴油发动机非常规排放的 FTIR 检测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, **32**(2): 360-363.
(TAN Pi-qiang, HU Zhi-yuan, LOU Di-ming. FTIR detection of unregulated emissions from a diesel engine with biodiesel fuel[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, **32**(2): 360-363.)
- [21] 郭红松, 高俊华, 付铁强. 不同路线国 V 车用柴油机非常规排放对比研究[J]. *小型内燃机与摩托车*, 2012, **41**(4): 67-72.
(GUO Hong-song, GAO Jun-hua, FU Tie-qiang. Contrast of unregulated emissions of Chinese V light-duty diesel engines using different technology routes[J]. *Small Internal Combustion Engine and Motorcycle*, 2012, **41**(4): 67-72.)
- [22] 李博, 楼狄明, 谭丕强, 胡志远. 发动机燃用生物柴油的常规和非常规排放特性[J]. *内燃机工程*, 2009, **30**(5): 22-26.
(LI Bo, LOU Di-ming, TAN Pi-qiang, HU Zhi-yuan. Regulated and non-regulated emission characteristics of an engine fuelled with biodiesel[J]. *Chinese Internal Combustion Engine Engineering*, 2009, **30**(5): 22-26.)
- [23] SKOGLUNDH M, LOWENDAHL L O, OTTERSTED J E. Combinations of platinum and palladium on alumina supports as oxidation catalysts[J]. *Appl Catal A: Gen*, 1991, **77**(1): 9-20.
- [24] 魏光曦. Pd/CeO₂ 催化剂在柴油车尾气氧化催化后处理中的应用研究[D]. 天津: 天津大学化工学院, 2012.
(WEI Guang-xi. The application of Pd/CeO₂ catalyst in diesel oxidation catalysis[D]. Tianjin: School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, 2012.)
- [25] PATTERSON M J, ANGOVE D E, CANT N W. The effect of carbon monoxide on the oxidation of four C6 to C8 hydrocarbons over platinum, palladium and rhodium[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2000, **26**(1): 47-57.
- [26] MAILLET T, SOLLEAU C, BARBIER J J. Oxidation of carbon monoxide, propene, propane and methane over a Pd/Al₂O₃ catalyst-Effect of the chemical state of Pd[J]. *Appl Catal B: Environ*, 1997, **14**(1/2): 85-95.
- [27] YOSHITERU Y, HISAO Y, NOBUYUKI T. Oxidation state of palladium as a factor controlling catalytic activity of Pd/SiO₂-Al₂O₃ in propane combustion[J]. *Appl Catal B: Environ*, 1998, **19**(3/4): 261-266.
- [28] PFEIFER M, KOGEL M, SPURK P C, JESKE G. New platinum/palladium based catalyzed filter technologies for future passenger car applications[C]. *SAE Paper 2007-01-0234*, 2007.
- [29] IRANI K, EPLING W S, BLINT R. Effect of hydrocarbon species on NO oxidation over diesel oxidation catalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2009, **92**(3/4): 422-428.
- [30] TWIGG M. Roles of catalytic oxidation in control of vehicle exhaust emissions[J]. *Catal Today*, 2006, **117**(4): 407-418.
- [31] 陈英, 何俊, 马玉刚. NO_x 储存-还原催化剂 Pt-Pd/ BaO/ TiAlO 的制备及其抗硫性能[J]. *催化学报*, 2007, **28**(3): 257-263.
(CHEN Ying, HE Jun, MA Yu-gang. Preparation of Pt-Pd/ BaO/TiAlO catalyst for NO_x storage-reduction and its sulfur resistance[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, **28**(3): 257-263.)
- [32] EPLING W S, CAMPBELL L E, YEZERETS A. Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO_x storage/reduction catalysts[J]. *Catal Rev*, 2004, **46**(2): 163-245.
- [33] 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]. *Appl Catal B: Environ*, 1996, **11**(1): 65-79.
- [34] OLSSON L, FRIDELL E. The influence of Pt oxide formation and Pt dispersion on the reactions NO₂ ⇌ NO + 1/2 O₂ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2002, **210**(2): 340-353.
- [35] LIU S, WU X D, DUAN W G. Sulfation of Pt/Al₂O₃ catalyst for soot oxidation: High utilization of NO₂ and oxidation of surface oxygenated complexes[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2013, **138-139**: 199-211.
- [36] DESPRES J, ELSENER M, KOEBEL M. Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over Pt/SiO₂ [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2004, **50**(2): 73-82.
- [37] SOUGATO C, RAY C. Performance and durability evaluation of continuously regenerating particulate filters on diesel powered urban buses at NY City transit - Part II[C]. *SAE Paper 2002-01-0430*, 2002.
- [38] 苏庆运, 马兵, 陈家骅, 李艳宾, 徐康. 柴油机 LNT 再生过程中铈表面 H₂ 还原 NO_x 的详细反应机理[J]. *内燃机学报*, 2013, **31**(4): 349-353.
(SU Qing-yun, MA Bing, CHEN Jia-hua, LI Yan-bin, XU Kang. Detailed mechanism of nitrogen oxides reduction by hydrogen over rhodium during regeneration period of diesel LNT[J]. *Transactions of CSICE*, 2013, **31**(4): 349-353.)
- [39] 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 Chun-ming. Research progress in catalysts for removal of soot particulates from diesel engines[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2004, **25**(8): 673-680.)
- [40] GELIN P, URFELS L, PRIMET M. Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions: Influence of water and sulphur containing compounds[J]. *Catal Today*, 2003, **83**(1/4): 45-57.
- [41] 薛彬, 何洪, 戴洪兴. 氧化铈和铈锆固溶体对 Pd 催化剂抗硫性能影响的研究[J]. *工业催化*, 2007, **15**(9): 19-24.
(XUE Bin, HE Hong, DAI Hong-xing. Effect of CeO₂ and Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ solid solution on the sulfur tolerance of Pd-based catalysts[J]. *Industrial Catalysis*, 2007, **15**(9): 19-24.)

《燃料化学学报》2010 年(第 38 卷) 论文特别贡献奖

文章题目	作者	第一单位	(期): 起止页码
抽提物对生物质热裂解机理的影响研究	郭秀娟, 王树荣, 王凯歌, 刘 倩, 骆仲泐	浙江大学	(1): 42-46
Fe ₃ O ₄ (111) (110)和(001)表面结构的密度泛函理论研究	杨 涛, 温晓东, 任 君, 李永旺, 王建国, 霍春芳	中国科学院山西煤炭化学研究所	(1): 121-128
双核碱性离子液体催化棉籽油酯交换制备生物柴油	梁金花, 任晓乾, 王锦堂, 姜 岷, 李振江	南京工业大学	(3): 275-280

《燃料化学学报》2011 年(第 39 卷) 论文特别贡献奖

文章题目	作者	第一单位	(期): 起止页码
Cu ⁺ /SiO ₂ -ZrO ₂ 催化剂的制备及其催化甲醇氧化羰基化性能	郑华艳, 任 军, 周 媛, 牛燕燕, 李 忠	太原理工大学	(4): 282-286
原料对自由落下床中生物质与煤共热解行为的影响	魏立纲, 张 丽, 徐绍平	大连理工大学	(10): 728-734
分子筛催化剂上甲醇与三聚甲醛缩合制聚甲醛二甲醚	赵 启, 王 辉, 秦张峰, 吴志伟, 武建兵, 樊卫斌, 王建国	中国科学院山西煤炭化学研究所	(12): 918-923

《燃料化学学报》2012 年(第 40 卷) 优秀论文

文章题目	作者	第一单位	(期): 起止页码
两种煤的次氯酸钠水溶液降解产物的分离与分析	宫贵贞, 魏贤勇, 宗志敏	中国矿业大学	(1): 1-7
生物柴油树种油脂脂肪酸组成对燃料特性的影响	王利兵, 于海燕, 贺晓辉, 刘瑞英	中国林业科学研究院林业研究所	(4): 397-404
煤快速热解焦的微观结构对其气化活性的影响	陈 路, 周志杰, 刘 鑫, 袁 帅, 王辅臣	华东理工大学	(6): 648-654
逐级酸处理对锡盟褐煤的结构及热解特性的影响	王美君, 付春慧, 常丽萍, 谢克昌	太原理工大学	(8): 906-911
碱土 Sr 对 Co/Al ₂ O ₃ 催化剂甲烷部分氧化反应的影响	余长林, 周晓春, 翁维正, 胡久彪, 陈喜蓉, 魏龙福	江西理工大学	(10): 1222-1229

《燃料化学学报》2013 年(第 41 卷) 优秀论文

文章题目	作者	第一单位	(期): 起止页码
等离子体技术对 CO ₂ 甲烷化用 Ni/SiO ₂ 催化剂的改性作用	张 旭, 孙文晶, 储 伟	四川大学	(1): 96-101
CO ₂ 对褐煤热解行为的影响	高松平, 赵建涛, 王志青, 王建飞, 房倚天, 黄戒介	中国科学院山西煤炭化学研究所	(3): 257-264
燃料特性对车用柴油机有害排放的影响	谭丕强, 赵坚勇, 胡志远, 楼狄明, 杜爱民	同济大学	(3): 347-355
果糖低温快速热解制备 5-羟甲基糠醛的机理研究	陆 强, 廖航涛, 张 阳, 张俊姣, 董长青	华北电力大学	(9): 1070-1076
纳米氧化锌在模拟煤气下吸附单质汞的实验研究	周劲松, 齐 攀, 侯文慧, 游淑淋, 高 翔, 骆仲泐	浙江大学	(11): 1371-1377