

中国重型柴油车后处理技术研究进展

单文坡¹, 余运波², 张燕¹, 贺泓^{1,2*}

1.中国科学院城市环境研究所, 中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心, 福建 厦门 361021

2.中国科学院生态环境研究中心, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085

摘要: 我国柴油车(尤其是重型柴油车)污染问题突出,亟须重点控制。为此,对我国重型柴油车后处理技术的主要研究进展进行了综述与展望。结果显示:我国自柴油车国IV标准实施以来,后处理技术已经成为柴油车尾气污染控制的必备技术。目前发展出的主要后处理技术包括用于控制CO和HC排放的柴油机氧化催化剂(DOC)、用于控制PM排放的柴油颗粒捕集器(DPF)、用于控制NO_x排放的选择性催化还原技术(SCR)。我国国IV和国V阶段主要采用SCR技术路线控制重型柴油车污染排放,而国VI阶段严苛的标准要求为柴油车污染物排放控制带来巨大挑战,需要将多种后处理技术进行耦合,并且需要将后处理系统与发动机系统进行融合。除柴油车新车外,我国在用柴油车也需要有针对性地开展污染治理,主要涉及NO_x和PM高效协同减排技术和排放在线监管技术。

关键词: 柴油车; 后处理; 排放控制; 氮氧化物净化; 颗粒物净化

中图分类号: X511

文章编号: 1001-6929(2019)10-1672-06

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2019.08.19

Advances in the Development of Exhaust Aftertreatment Technologies for Heavy-Duty Diesel Vehicles in China

SHAN Wenpo¹, YU Yunbo², ZHANG Yan¹, HE Hong^{1,2*}

1.Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China

2.State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

Abstract: Diesel vehicles, especially heavy-duty diesel vehicles, have caused serious air pollution problems in China. Therefore, the development and application of diesel exhaust aftertreatment technologies in China were reviewed in this paper. Since the implementation of Chinese IV standard, the aftertreatment technologies have become necessary for the emission control of diesel vehicles. The developed aftertreatment technologies mainly include diesel oxidation catalyst (DOC) for controlling CO and HC emissions, diesel particulate filter (DPF) for PM emission control, and selective catalytic reduction (SCR) for the control of NO_x emissions. During the Chinese IV and V stages, SCR was the main aftertreatment technology for the emission control of heavy-duty diesel vehicles. Due to the stringent requirements of Chinese VI standard, the combination of different aftertreatment technologies is needed for the emission control, and the aftertreatment system needs to be integrated with the engine system. In addition to new vehicles, the in-use diesel vehicles need targeted emission control, which mainly involves two types of technologies: simultaneous control technology for NO_x and PM and on-line monitoring technology for emissions.

Keywords: diesel vehicle; aftertreatment; emission control; NO_x abatement; PM purification

机动车尾气排放是我国大气污染的重要来源,也是造成灰霾和光化学烟雾的重要原因,我国机动车污染防治的重要性和紧迫性日益凸显,而柴油车(尤其

是重型柴油货车)尾气污染控制更是亟待解决的问题^[1-3]。根据生态环境部发布的《2019年中国移动源环境管理年报》,仅占我国汽车保有量9.1%的柴油

收稿日期: 2019-07-11 修订日期: 2019-08-23

作者简介: 单文坡(1980-),男,河北东光人,研究员,博士,博导,主要从事大气污染控制研究,wpshan@iue.ac.cn.

* 责任作者,贺泓(1965-),男,河北邯郸人,研究员,中国工程院院士,博士,博导,主要从事环境催化和非均相大气化学过程研究,honghe@cees.ac.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(No.2017YFC0211101, 2017YFC0212502);国家自然科学基金项目(No.51822811)

Supported by National Key Research and Development Program of China (No.2017YFC0211101, 2017YFC0212502); National Natural Science Foundation of China (No.51822811)

车所排放的 NO_x (氮氧化物) 和 PM (颗粒物) 分别占汽车排放总量的 71.2% 和 99% 以上, 其中, 重型柴油货车虽然仅占汽车保有量的 3.0%, 但其 NO_x 和 PM 排放量却分别占汽车排放总量的 49.3% 和 66.3%, 亟须重点控制。

柴油车污染控制的主要途径包括燃油和润滑油品质改进、机内净化技术和后处理技术^[4]。我国自 2015 年全面实施柴油车国 IV 标准以来, 后处理技术已经成为柴油车尾气污染控制的必备技术。随着我国柴油车排放标准的不断升级, 对各种后处理技术的性能、后处理技术的耦合, 以及后处理与整车的系统集成提出了更高的要求, 尤其是即将于 2020 年全面实施的国 VI 标准, 为我国柴油车污染控制技术带来巨大挑战。除了柴油车新车污染控制外, 由于我国在用柴油车污染问题突出, 也需要有针对性地进行污染管控。

柴油车的主要污染物为 NO_x 、PM、CO 和 HC (碳氢化合物)。与汽油车相比, 柴油车采用稀燃方式, 氧气过量, 排气中的 CO 和 HC 含量远低于汽油车, 因此 NO_x 和 PM 是主要污染物^[5]。目前, 针对柴油车尾气污染控制发展出的主要后处理技术包括用于控制 CO 和 HC 排放的柴油机氧化催化剂 (DOC)、用于控制 PM 排放的柴油颗粒捕集器 (DPF)、用于控制 NO_x 排放的选择性催化还原技术 (SCR)^[6-10]。该文将针对我国重型柴油车后处理技术的主要研究进展进行综述与展望。

1 主要柴油车后处理技术

1.1 DOC

DOC 通常以陶瓷蜂窝为基础负载催化剂, 为流通式催化转化器。催化剂的活性组分一般采用贵金属铂 (Pt) 或钡 (Pb)。DOC 通常安装在柴油车后处理系统的最前端, 利用贵金属组分的催化氧化作用, 有效去除尾气中的 CO、HC 等还原性气态污染物, 以及 PM 中的可溶性有机物 (SOF); 同时, DOC 还可以将尾气中的 NO 部分氧化为 NO_2 , 为后续的 DPF 再生和 SCR 反应提供促进作用^[4]。

目前关于 DOC 的相关研究, 除了关注对 CO、HC、SOF 的低温起燃能力和对 NO 的氧化能力等催化剂活性外, 催化剂的热稳定性和抗硫中毒能力也非常重要^[6,10]。贵金属组分在高温条件下容易发生烧结, 造成活性位点损失、性能降低, 其失活过程是不可逆的。燃油中含硫量过高, 会导致 DOC 发生硫中毒, 并且由于 DOC 的催化氧化作用, 造成尾气中硫酸盐成分增加, 导致 PM 排放升高。

1.2 DPF

DPF 是当前降低柴油车 PM 排放最为有效的技术。目前, 最常用的是壁流式陶瓷蜂窝捕集器, 利用相邻捕集器孔道前后交替封堵, 使尾气从壁面穿过, 从而实现 PM 的截留捕集。DPF 的相关研究主要集中在过滤材料和过滤体再生两项关键技术上。

目前, 市场上常用的 DPF 主要以堇青石、碳化硅和钛酸铝为过滤体材料, 根据各种材料的特性而应用于不同环境。为了达到背压与捕集效率的平衡, DPF 载体的设计开发非常重要, 非对称结构和高孔隙率是重要研究内容。

DPF 的再生方式主要包括主动再生和被动再生: 主动再生采用喷油助燃等方式提供能量, 使 DPF 内部温度达到 PM 氧化燃烧所需的温度而实现再生; 被动再生利用在过滤体表面涂覆催化剂来降低 PM 燃烧温度, 并借助 DOC 将 NO 氧化为 NO_2 , 通过 NO_2 氧化所捕集的 PM 提高燃烧效率。利用催化剂涂层来实现被动再生的 DPF 也被称为 CDPF, 其催化剂的开发是重要研究热点^[11-15]。为了使柴油车在所有工况下都可实现 DPF 的可靠再生, 通常需要将主动再生和被动再生结合使用。

1.3 SCR

SCR 是在催化剂的作用下利用还原剂选择性地还原 NO_x 为 N_2 , 从而有效去除 NO_x 。SCR 技术根据还原剂的不同, 又可分为氨选择性催化还原 NO_x (NH_3 -SCR) 和碳氢化合物选择性催化还原 NO_x (HC-SCR)^[16-18]。

自 20 世纪 70 年代开始, NH_3 -SCR 技术已经广泛应用于固定源烟气脱硝, 并随着排放法规的升级而被引入柴油车尾气 NO_x 控制^[5,19]。由于在柴油车上配备氨水或液氨储罐存在较大的危险性, 且对存储设备具有腐蚀性, 因而在实际应用中通常使用尿素溶液作为 NH_3 的储存剂, 也称作 Urea-SCR^[20]。催化剂是 NH_3 -SCR 技术的核心, V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂在固定源烟气脱硝领域应用多年, 并成为第一代柴油车 SCR 催化剂^[21], 但钒基氧化物催化剂存在具有生物毒性、高温稳定性差、操作温度窗口较窄等问题。为了替代钒基催化剂在柴油车上的应用, 研究者开发了 Fe 基氧化物和 Ce 基氧化物等非钒金属氧化物催化剂, 以及 Fe 基和 Cu 基分子筛催化剂^[22-27]。近年来, 具有 CHA 结构的 Cu-SSZ-13 和 Cu-SAPO-34 等 Cu 基小孔分子筛, 由于同时具有优异的 NH_3 -SCR 催化活性和水热稳定性而受到广泛关注, 成为柴油车尾气 NO_x 催化净化的首选^[28-31]。为了保障 NO_x 转化效率, 过量

的尿素喷射会导致 NH_3 滑失,因此,通常在 SCR 催化剂后面使用 NH_3 氧化催化剂(AOC)来降低 NH_3 的泄露^[10,32].

与 NH_3 -SCR 相比,HC-SCR 可以利用柴油或柴油催化分解/裂解的碳氢化合物为还原剂,无需另行添加还原剂尿素,从而可以大幅度简化 SCR 后处理系统^[18,25,33].但目前由于该技术在催化活性和稳定性等方面还存在问题,尚未得到实际应用.

2 国IV和国V柴油车后处理技术

我国柴油车污染控制标准主要参考了欧洲的相关标准,于2015年全面实施柴油车国IV标准,自此柴油车需要使用后处理系统进行排放控制,以实现达标排放.柴油车尾气的两大特征污染物—— NO_x 和 PM 的形成及浓度存在此升彼降(trade-off)的关系,即努力减少其一却会增加另一种污染物,因此,国IV柴油车排放控制主要存在两条不同的技术路线,即颗粒物捕集(DPF)技术路线和选择性催化还原(SCR)技术路线. DPF 技术路线以机内调整降低柴油车 NO_x 排放,以 DPF 降低 PM 排放,主要用于轻型柴油车污染控制;SCR 技术路线采用机内调整措施降低 PM 排放,以 SCR 技术降低 NO_x 排放,主要用于重型柴油车污染控制. 国V阶段虽然排放标准值有所加严,但通过技术升级,我国柴油车污染控制基本上沿用了国IV阶段的技术路线. 自国IV阶段开始,SCR 技术在我国重型柴油车上实现了批量应用.

我国柴油车 SCR 蜂窝陶瓷载体研究起步较晚,尤其是基于国产原材料的大尺寸载体研发处于空白,使得国外厂家的大尺寸载体占据国内几乎 95% 的市场,且技术垄断. 科技部“十二五”及“863”计划柴油车团队(现为“十三五”重点研发计划柴油车团队,以下简称“柴油车团队”)在我国首次成功开发了基于国产原材料的大尺寸蜂窝陶瓷载体关键设备与工艺,并设计建造了年产 600 万升大尺寸载体生产线,实现了国产化.

钒基 SCR 催化剂,因其优异的抗硫中毒能力和低廉的价格,而成为我国国IV和国V阶段重型柴油车尾气 NO_x 排放控制的首选. 传统的固定源烟气脱硝催化剂存在操作温度窗口较窄、高温稳定性较差等问题,需要进行性能改进后才可应用于柴油车尾气净化. 柴油车团队借助量子化学计算方法,从原子水平阐明了钒基 SCR 催化剂去除 NO_x 的微观基元反应过程,明确了聚合态下钒物种间的耦合作用,缩短了活性位再生的反应路径,并显著降低了决速步能垒. 在理论指导下,成功设计合成出低聚态氧化钒活性中心

结构,实现了在低钒负载量下低温 SCR 活性的显著提升^[34];此外,通过改变催化剂组分的耦合方式,显著提升了其高温稳定性,从而确定了 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的最优配方. 在此基础上,通过大量试验研究确定了国产大载体的涂覆成型技术,结合催化剂生产中试研究,最终建立了催化剂工业化生产线^[35]. 该产品性能满足我国国IV和国V重型柴油车排放标准,批量供应国内市场和出口车型装配. 此外,柴油车团队研究成果还在其他后处理企业得到推广应用,后处理产品辐射应用于国内主要整车厂.

3 国VI柴油车后处理技术

与国V标准相比,即将于2020年全面实施的柴油车国VI标准对 NO_x 和 PM 排放限值均大幅加严,同时增加了 PN 限值,对低温工况与整车排放、生产一致性和整车有效寿命提出了明确要求. 国VI排放限值与现行的欧VI标准相同,但增加了 OBD 永久故障代码、超 OBD 限值限扭、整车排放、OBD 远程监控、排放质保期等要求,这必然对柴油车污染物排放控制带来巨大挑战,因此,需要将不同后处理技术进行耦合,以应对严苛的排放要求.

满足国VI标准的柴油车排放控制的首选技术路线为以燃烧优化等机内净化技术控制原机排放,采用 DOC+DPF+SCR+AOC 后处理组合技术削减排气中的 PM(PN)、 NO_x 等主要污染物(见图1). 在这一组合技术中,DPF 再生引发的高温对后置 SCR 的水热稳定性提出了更高要求,具有八员环 CHA 结构的 Cu-SSZ-13 分子筛表现出非常优异的 NH_3 -SCR 活性和水热稳定性,已实际应用于满足欧VI标准和 US EPA 2010 标准的柴油车尾气净化,是我国国VI阶段的首选 SCR 催化剂^[36-39]. 柴油车团队通过设计新型模板剂、创新合成方法(一步水热法、固相等),实现了具有自主知识产权的 Cu-SSZ-13 等小孔分子筛 NH_3 -SCR 催化材料的快速合成,大幅降低了合成成本,并且开展了催化剂放大生产^[40-43]. 在国VI DPF 研究方面,柴油车团队研制了非对称结构 DPF 成型模具;通过对原料与配方优化促进晶体在片状滑石上定向生长,显著降低了堇青石 DPF 热膨胀系数;通过复合使用不同形貌的造孔材料增加微孔的连通性,采用粒度分布窄的原材料和造孔材料,制备出窄孔径分布的 DPF 产品,可以满足低压降、高 PN 捕集效率的要求.

要实现国产柴油车国VI后处理系统全系统匹配应用,需要与发动机的控制系统(ECU)联接并通讯. 目前,柴油发动机的 ECU 主要被国外公司技术垄断,

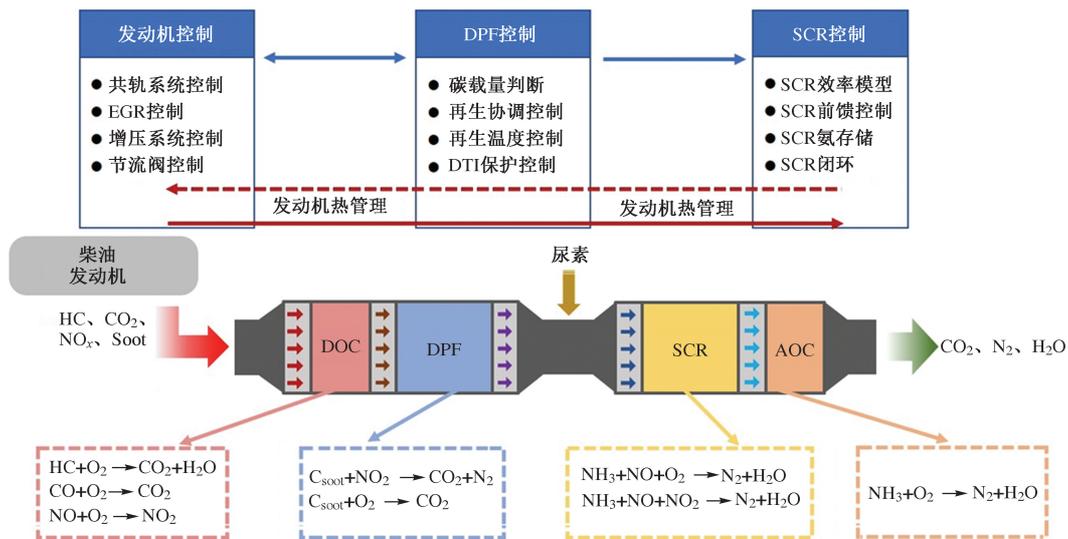


图 1 国 VI 柴油车后处理系统

Fig.1 Aftertreatment system for diesel engine emission control in Chinese VI

不开放发动机 ECU 的通讯逻辑和联接端口. 这一现状阻碍了国产柴油车后处理技术的应用,不利于我国柴油车后处理市场的发展,因此,我国应尽快启动“清洁柴油机”计划,突破柴油发动机及其后处理系统核心控制技术与耦合匹配等短板.

4 在用柴油车污染治理技术

由于我国柴油车国 IV 标准的实施经历了多次推迟,造成没有后处理装置的国 III 柴油车数量巨大,污染物排放占比非常高.我国国 IV 和国 V 重型柴油车虽然安装了 SCR 后处理系统,但因系统失效、人为屏蔽等问题,导致部分车辆超标排放严重.在 SCR 系统失效的情况下,国 V 重型柴油车 NO_x 的排放量可达正常排放量的 6~7 倍.由于我国在用柴油车污染问题突出,非常需要有针对性地进行污染管控^[3].

2018 年《政府工作报告》明确指出,要“开展柴油货车超标排放专项治理”;在 2019 年国务院印发的《打赢蓝天保卫战三年行动计划》通知中明确指出,要“推进老旧柴油车深度治理,具备条件的安装污染控制装置、配备实时排放监控终端,并与生态环境部等有关部门联网,协同控制颗粒物和氮氧化物排放”;而 2019 年《柴油货车污染治理攻坚战行动计划》更是给出了在用柴油车污染治理的具体行动方案.

从技术层面看,在用柴油车污染治理主要涉及两个方面的内容:①开发高效的在用柴油车污染控制技术,实现柴油车主要污染物 NO_x、PM 的高效减排;②开发在用柴油车排放在线监管技术,以此有效甄别系统失效、人为篡改、卸除后处理系统等现象及违法

行为.前者是在用柴油车减排的必要条件,后者为减排实施的有力保障.

发达国家由于柴油车尾气治理技术研究与应用起步较早,针对老旧柴油车的后处理改造工作也开展得较早^[44-47].近几年,我国北京市、上海市、南京市等城市也相继开展了在用车后处理改造升级,目前改造工作主要针对国 III 柴油车污染物中的 PM,以较为简单易行的 DPF 技术路线进行改造;而在用柴油车的双降技术,以及关键的实时在线智能监管技术却成为在用车排放治理改造的短板,亟待推进规模化应用.

5 结论与展望

a) 我国国 III 及以前柴油车没有安装排放后处理装置,国 IV 和国 V 柴油车排放控制主要存在两条不同的技术路线:DPF 技术路线主要用于轻型柴油车污染控制;SCR 技术路线主要用于重型柴油车污染控制.自国 IV 阶段开始,SCR 技术在我国重型柴油车上实现了批量应用.

b) 国 VI 标准对柴油车的污染排放控制带来了巨大挑战,需要将后处理技术进行耦合,首选采用 DOC+DPF+SCR+AOC 组合技术削减排气中的 PM (PN)、NO_x 等主要污染物,对各项后处理技术都提出了更为苛刻的要求.

c) 除柴油车新车外,我国在用柴油车也需要有针对性地开展污染治理,主要涉及两方面技术内容:①开发高效的在用柴油车污染控制技术,实现柴油车主要污染物 NO_x、PM 的高效减排;②开发在用柴油车排放在线监管技术,有效甄别系统失效、人为篡改、卸除后处理系统等现象及违法行为.

d) 满足国VI及更高排放标准,需要发动机与后处理系统控制技术交叉融合,实现低温下 NO_x 净化效率提升与DPF安全可靠再生.因此,我国应尽快启动“清洁柴油机”计划,突破柴油发动机及其后处理系统核心控制技术及耦合匹配等短板.

参考文献 (References):

- [1] WU Y, ZHANG S, LI M, *et al.* The challenge to NO_x emission control for heavy-duty diesel vehicles in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(19): 9365-9379.
- [2] ZHENG B, TONG D, LI M, *et al.* Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(19): 14095-14111.
- [3] WU Y, ZHANG S, HAO J, *et al.* On-road vehicle emissions and their control in China: a review and outlook [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 574: 332-349.
- [4] 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.
- [5] GRANGER P, PARVULESCU V I. Catalytic NO_x abatement systems for mobile sources: from three-way to lean burn after-treatment technologies [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5): 3155-3207.
- [6] DHAL G C, DEY S, MOHAN D, *et al.* Simultaneous abatement of diesel soot and NO_x emissions by effective catalysts at low temperature: an overview [J]. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2018, 60(3): 437-496.
- [7] GUAN B, ZHAN R, LIN H, *et al.* Review of the state-of-the-art of exhaust particulate filter technology in internal combustion engines [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 154: 225-258.
- [8] LEE J, THEIS J R, KYRIAKIDOU E A. Vehicle emissions trapping materials: successes, challenges, and the path forward [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 397-414.
- [9] MOHANKUMAR S, SENTHILKUMAR P. Particulate matter formation and its control methodologies for diesel engine: a comprehensive review [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, 80: 1227-1238.
- [10] WALKER A. Future challenges and incoming solutions in emission control for heavy duty diesel vehicles [J]. *Topics in Catalysis*, 2016, 59(8/9): 695-707.
- [11] CHENG Y, SONG W Y, LIU J, *et al.* Simultaneous NO_x and particulate matter removal from diesel exhaust by hierarchical Fe-doped Ce-Zr oxide [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(6): 3883-3892.
- [12] WEI Y, LIU J, ZHAO Z, *et al.* Highly active catalysts of gold nanoparticles supported on three-dimensionally ordered macroporous LaFeO_3 for soot oxidation [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011, 50(10): 2326-2329.
- [13] WU Q, XIONG J, ZHANG Y, *et al.* Interaction-induced self-assembly of $\text{Au}@ \text{La}_2\text{O}_3$ core-shell nanoparticles on $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nanorods with enhanced catalytic activity and stability for soot oxidation [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(4): 3700-3715.
- [14] LIU T, LI Q, XIN Y, *et al.* Quasi free K cations confined in hollandite-type tunnels for catalytic solid (catalyst)-solid (reactant) oxidation reactions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232: 108-116.
- [15] WANG X, JIN B, FENG R, *et al.* A robust core-shell silver soot oxidation catalyst driven by Co_3O_4 : effect of tandem oxygen delivery and Co_3O_4 - CeO_2 synergy [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 250: 132-142.
- [16] 贺泓, 李俊华, 上官文峰, 等. 环境催化: 原理及应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [17] 单文坡, 刘福东, 贺泓. 柴油车尾气中氮氧化物的催化净化 [J]. *科学通报*, 2014, 59(26): 2540-2549.
SHAN Wenpo, LIU Fudong, HE Hong. Catalytic abatement of NO_x from diesel exhaust [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(26): 2540-2549.
- [18] 贺泓, 刘福东, 余运波, 等. 环境友好的选择性催化还原氮氧化物催化剂 [J]. *中国科学: 化学*, 2012, 42(4): 446-468.
HE Hong, LIU Fudong, YU Yunbo, *et al.* Environmental-friendly catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x [J]. *Scientia Sinica Chemica*, 2012, 42(4): 446-468.
- [19] BUSCA G, LIETTI L, RAMIS G, *et al.* Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: a review [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 18(1/2): 1-36.
- [20] 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(3/4): 335-345.
- [21] 刘福东, 单文坡, 石晓燕, 等. 用于 NH_3 选择性催化还原 NO_x 的钒基催化剂 [J]. *化学进展*, 2012, 24(4): 445-455.
LIU Fudong, SHAN Wenpo, SHI Xiaoyan, *et al.* Vanadium-based catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Progress in Chemistry*, 2012, 24(4): 445-455.
- [22] 刘福东, 单文坡, 石晓燕, 等. 用于 NH_3 选择性催化还原 NO 的非钒基催化剂研究进展 [J]. *催化学报*, 2011, 32(7): 1113-1128.
LIU Fudong, SHAN Wenpo, SHI Xiaoyan, *et al.* Research progress in vanadium-free catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, 32(7): 1113-1128.
- [23] SHAN W, LIU F, YU Y, *et al.* The use of ceria for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(8): 1251-1259.
- [24] BRANDENBERGER S, KRÖCHER O, TISSLER A, *et al.* The state of the art in selective catalytic reduction of NO_x by ammonia using metal-exchanged zeolite catalysts [J]. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2008, 50(4): 492-531.
- [25] LIU F, YU Y, HE H. Environmentally-benign catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x from diesel engines: structure-activity relationship and reaction mechanism aspects [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(62): 8445-8463.
- [26] 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, 115/116: 100-106.
- [27] LIU F, SHAN W, LIAN Z, *et al.* The smart surface modification of Fe_2O_3 by WO_x for significantly promoting the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 230: 165-176.
- [28] SHAN W, SONG H. Catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperature [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5: 4280-4288.
- [29] DEKA U, LEZCANO-GONZALEZ I, WECKHUYSEN B M, *et al.* Local environment and nature of Cu active sites in zeolite-based catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(3): 413-427.
- [30] BEALE A M, GAO F, LEZCANO-GONZALEZ I, *et al.* Recent advances in automotive catalysis for NO_x emission control by small-pore microporous materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(20): 7371-7405.
- [31] BORFECCHIA E, BEATO P, SVELLE S, *et al.* Cu-CHA: a model system for applied selective redox catalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(22): 8097-8133.
- [32] WANG F, MA J, HE G, *et al.* Nanosize effect of Al_2O_3 in $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the selective catalytic oxidation of ammonia [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(4): 2670-2682.
- [33] HE H, ZHANG X, WU Q, *et al.* Review of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -reductant system in the selective catalytic reduction of NO_x [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2008, 12(1): 38-55.
- [34] HE G, LIAN Z, YU Y, *et al.* Polymeric vanadyl species determine the low-temperature activity of V-based catalysts for the SCR of NO_x with NH_3 [J]. *Science Advances*, 2018, 4: 4637.
- [35] LIU F, SHAN W, PAN D, *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 for heavy-duty diesel vehicles [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(9): 1438-1445.
- [36] GAO F, PEDEN C H F. Recent progress in atomic-level understanding of Cu/SSZ-13 selective catalytic reduction catalysts [J]. *Catalysts*, 2018, 8: 23.
- [37] WANG J, ZHAO H, HALLER G, *et al.* Recent advances in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 on Cu-Chabazite catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 346-354.
- [38] KWAK J H, TONKYN R G, KIM D H, *et al.* Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 275(2): 187-190.
- [39] SCHMIEG S J, OH S H, KIM C H, *et al.* Thermal durability of Cu-CHA NH_3 -SCR catalysts for diesel NO_x reduction [J]. *Catalysis Today*, 2012, 184(1): 252-261.
- [40] REN L, ZHU L, YANG C, *et al.* Designed copper-amine complex as an efficient template for one-pot synthesis of Cu-SSZ-13 zeolite with excellent activity for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(35): 9789-9791.
- [41] XIE L, LIU F, REN L, *et al.* Excellent performance of one-pot synthesized Cu-SSZ-13 catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 566-572.
- [42] WU Q, MENG X, GAO X, *et al.* Solvent-free synthesis of zeolites: mechanism and utility [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(6): 1396-1403.
- [43] SHAN Y, SHI X, DU J, *et al.* SSZ-13 synthesized by solvent-free method: a potential candidate for NH_3 -SCR catalyst with high activity and hydrothermal stability [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(14): 5397-5403.
- [44] HAUGEN M J, BISHOP G A. Long-term fuel-specific NO_x and particle emission trends for in-use heavy-duty vehicles in California [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(10): 6070-6076.
- [45] PREBLE C V, CADOS T E, HARLEY R A, *et al.* In-use performance and durability of particle filters on heavy-duty diesel trucks [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(20): 11913-11921.
- [46] HAUGEN M J, BISHOP G A, THIRUVENGADAM A, *et al.* Evaluation of heavy-and medium-duty on-road vehicle emissions in California's south coast air basin [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(22): 13298-13305.
- [47] 王燕军. 柴油车减排国外实践经验 [J]. *交通建设与管理*, 2016(22): 96-101.

(责任编辑:周巧富)