doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.07.014

CeO_2 修饰对分子筛吸附甲苯的影响

潘再富[1,2],黄卫强[1],张慧峰[1],朱子俊[1],朱敬芳[1],
杨冬霞[1],赵云昆[1,2],顾永万[1,2]

(1. 昆明贵研催化剂有限责任公司,昆明 650106;
2. 昆明贵金属研究所,昆明 650106)

摘要:高标准排放法规要求汽车尾气净化催化剂在冷启动阶段对碳氢化合物(HC)进行吸附存储,在正常工作温度下脱附并催化净化。汽油车尾气中的 HC 主要成分为甲苯,因此选用了 NaY、USY 和 ZSM-5 分子筛,制备了 CeO_2 改性的不同分子筛材料;利用比表面分析仪(BET)、高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)、热重分析仪(TG)、化学吸附仪和 X 射线衍射分析仪(XRD),表征分析了不同分子筛以及 CeO_2 改性后结构与酸碱性的变化对甲苯的吸附与脱附性能。结果表明,未改性前,USY 分子筛对甲苯的吸附性能最佳,甲苯的饱和吸附量达到 245.9 mg/g,甲苯的脱附温度范围为 290～360 ℃;CeO_2 改性后分子筛的吸附量均有明显的提升,其中 CeO_2/USY 材料对甲苯的吸附量最佳,达到 270 mg/g,比未改性 USY 的提升了约 10%。

关键词:吸附与催化;甲苯;氧化铈;分子筛改性

中图分类号:TB39　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2021)07-0083-09

Effect of CeO_2 Modified on Adsorption Performance of Molecular Sieves for Toluene

PAN Zai-fu[1,2], HUANG Wei-qiang[1], ZHANG Hui-feng[1], ZHU Zi-jun[1],
ZHU Jing-fang[1], YANG Dong-xia[1], ZHAO Yun-kun[1,2], GU Yong-wan[1,2]

(1. Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co., Ltd., Kunming 650106, China;
2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: High standard emission regulations require that vehicle exhaust gas purification catalyst adsorbs and stores hydrocarbons (HC) during vehicle cold start stage, and then desorbs and purifies them at normal operating temperature. Toluene is main component of HC in tail gas of gasoline vehicles. Therefore, NaY, USY and ZSM-5 molecular sieves were selected to prepare different molecular sieve materials modified by CeO_2. Adsorption and desorption properties of toluene were characterized and analyzed by N_2 physical adsorption instrument, high resolution transmission electron microscope (TEM), chemical adsorption instrument and X-ray diffraction (XRD) instrument. The results show that adsorption capacity of USY zeolite to toluene is the best before modification, saturated adsorption capacity of toluene is 245.9 mg/g, and toluene desorption temperature range is 290—360 ℃. Adsorption capacity of molecular sieve is significantly improved after CeO_2 modification, among which CeO_2/USY material has a best adsorption

收稿日期:2021-05-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21862010,51964032)

作者简介:潘再富(1974-),男,云南昭通人,硕士;**通信作者**:顾永万(1972-),男,四川开江人,博士

capacity for toluene, reaching to 270 mg/g, which is about 10% higher than that of unmodified USY.
Key words: adsorption and catalysis; toluene; cerium dioxide; molecular sieve modification

近年来,由于汽车拥有量的增加,导致大气污染问题日益严峻[1]。尽管三效催化剂在正常工作条件下能有效地净化尾气,但无法处理汽车在冷启动阶段产生的污染物,为了有效降低冷启动阶段时汽车尾气污染物的排放,开发低温碳氢化合物(HC)吸附材料是解决该问题很好的途径之一[2-4]。沸石分子筛由于拥有发达的孔结构、较大的比表面积和孔容、择形选择性强等特点[5],此外,沸石分子筛特有的表面酸性性质如酸性位点的类型、酸强度、酸量等有利于汽车尾气中 HC 分子的吸附,因此是汽车尾气中 HC 污染物的理想捕集材料[6-7]。

汽车尾气净化催化剂中的 HC 捕集材料具有吸附容量大和脱附温度高两个特点[8-9]。作为 HC 捕集材料,分子筛本身的结构和性质难以满足吸附量大和脱附温度高的特点,需要对其进行特殊的修饰与改性,改变其孔结构与表面性质,吸附质才能容易进入分子筛的孔道,跟吸附剂的内表面活性位点作用产生吸附[8-9],且其孔内表面的金属离子对吸附质的吸附也具有特殊的效应[10]。美国 Engelhard 公司于 1995 年首次提出了 HC 捕集技术[11],而我国发布和执行汽车尾气排放标准的时间相比国外同等标准要晚得多,造成我国对 HC 捕集技术的研究较晚,HC 捕集催化材料可控制备方面的研究则更晚。所以,研制能够高效稳定捕集 HC 的催化材料具有十分重要的现实意义。

汽车尾气中的 HC 化合物主要集中在冷启动阶段,冷启动时排放的 HC 化合物以芳香化合物为主,甲苯的含量尤为突出[12-13],所以在研究捕集材料对 HC 吸附时,本文选择甲苯为吸附质,从材料的表面酸性性质、微观孔结构等方面探索不同分子筛及采用氧化铈(CeO_2)改性后的分子筛对甲苯的吸附与脱附性能,制备出在汽车冷启动阶段对 HC 具有较好吸附性能的材料,为满足高标准排放要求的汽车尾气催化剂设计和开发提供指导。

1 试验部分

1.1 试剂及材料

市售试剂纯超稳 Y 型分子筛(USY)、NaY 分子筛和 ZSM-5 分子筛;分析纯甲苯,试剂纯硝酸铈。

1.2 CeO_2 改性分子筛的制备

CeO_2 改性试验的具体步骤为:将 10 g 分子筛粉末加入到 100 mL 浓度为 0.06 mol/L 的硝酸铈溶液中,在室温下搅拌 60 min,用氨水调节浆料的 pH 到 8,继续搅拌 4 h,再用离心机过滤分离,并采用去离子水洗涤 3~4 次。洗涤后的沉淀物在 120 ℃烘干 4 h,最后在马弗炉中 450 ℃焙烧 6 h,得到 CeO_2 含量为 1%的 CeO_2 改性系列分子筛[14],分别表示为 Ce/USY、Ce/NaY、Ce/ZSM-5。

1.3 样品表征

各样品的孔结构、比表面积和孔径分布在 Autosorb-IQ2 型比表面积与孔隙分析仪上进行,测试方法与结果处理按文献[15]的方法进行;晶相结构分析在 X 射线衍射仪(XRD,Smart Lab)上进行[16];样品的形貌与分散状态分析在 200 kV 场发射的透射电子显微镜(TEM,JEM-2100)上进行表征。样品的 NH_3-TPD 测试在 CHEMBET3000 型化学吸附仪上进行[17-18];甲苯的脱附测试在热重—差热分析仪(TG-DTA,Netzsch STA 449F3)上进行。

1.4 甲苯的吸附与脱附试验

按照文献[19]的方法对各样品进行预处理,然后在装有过量甲苯的密闭容器中进行吸附试验,吸附饱和后再计算饱和吸附率(吸附量占吸附前样品量的百分数)。同样按照文献[19]的方法进行甲苯的脱附试验,在差热分析仪上对甲苯饱和吸附的样品进行程序升温脱附[20],得到甲苯脱附的重量变化的 TG 曲线,微分后得到 DTG 曲线[21]。

2 结果与讨论

2.1 比表面积与孔结构分析

表 1 为 3 种分子筛的比表面积、孔结构参数及硅铝比。从表 1 的数据看,NaY 分子筛和 USY 分子筛具有较大的比表面积和总孔容,而 ZSM-5 分子筛的比表面积和总孔容相对较低,但其微孔孔容较高。改性后 Ce/NaY 分子筛和 Ce/USY 分子筛的比表面积与孔容均有所降低,而 Ce/ZSM-5 分子筛的比表面积和总孔容却有所增加,CeO_2 的担载量与分子筛的总孔容和比表面积成正比。这可能是因为 NAY 分子筛和 USY 分子筛的孔道较大,CeO_2 进入孔道内部与其中的部分阳离子发生交换而占据活性位点,Ce^{4+} 的离子半径比 Al^{3+} 大,故比表面积和孔容随之减小,且经 CeO_2 改性后,Ce/USY 分子筛的比表面

积、孔容均大于改性后的 Ce/NaY 分子筛，而 ZSM-5 分子筛由于其孔道和孔容较小，CeO_2 较难进入其孔道，加之比表面积较低，CeO_2 累积在分子筛表面，造成了改性后 Ce/ZSM-5 分子筛孔容和比表面积的增加。

表 1　CeO_2 改性和未改性分子筛的比表面积和孔结构指标

Table 1　Pore structure and specific surface areas of different molecular sieves before and after modified by CeO_2

分子筛材料	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	总孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	微孔孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm	硅铝比	CeO_2 含量/%
NaY	1 015	0.523	0.209	2.1	5	0
USY	977.	0.526	0.231	2.2	5	0
ZSM-5	464	0.325	0.237	2.8	25	0
Ce/NaY	812	0.419	0.165	2.1	5	13.7
Ce/USY	855.	0.480	0.219	2.2	5	9.76
Ce/ZSM-5	578	0.340	0.202	2.4	25	0.051 5

表 1 中 CeO_2 的含量是 X 荧光光谱分析(XRF)检测结果。从表 1 结果看，3 类分子筛经 CeO_2 改性后，进入分子筛孔道中跟孔道中金属阳离子进行交换的 Ce^{4+} 的含量是不一致的，其中 NaY 型分子筛中 CeO_2 交换量最多，USY 型分子筛次之，ZSM-5 型分子筛中 CeO_2 的交换量最低。这表明 ZSM-5 分子筛中的阳离子很难被 Ce^{4+} 所替换，因此 Ce 改性后 NaY 和 USY 的分子筛孔径变化不明显，而 ZSM-5 的孔径变小。

为了探索 CeO_2 改性后分子筛的孔结构变化，对比了 3 种分子筛和 CeO_2 改性后系列分子筛的 N_2 吸附等温曲线和孔径分布图，结果见图 1。根据 IUPAC 的几种分类方法，这些分子筛的等温线(图 1a)呈现Ⅳ型吸附等温曲线的特征。NaY、USY 和 ZSM-5 及经 CeO_2 改性的 3 种分子筛，其吸附等温线呈现类似的吸附特征趋势，即当相对压力较低时($P/P_0 \approx 0.01$)，分子筛及 CeO_2 改性后的分子筛其吸附量迅速上升；当相对压力 P/P_0 继续增加，吸附量增加缓慢；当相对压力 P/P_0 增加至 0.4～0.6 时，存在一个滞回环。在相对压力 P/P_0 较低的区间，微孔区间发生的是快速吸附，单分子层饱和吸附量处便为等温曲线的拐点。随着相对压力的增加，等温线拐点后开始出现分子多层吸附现象；其实等温线的滞回环体现了多孔吸附剂出现的毛细凝聚现象。滞回环分布趋势跟分子筛孔道分布范围相对应，NaY、USY 及 CeO_2 改性后的 Ce/NaY、Ce/USY 滞后环相对缓慢，说明这两类分子筛及 CeO_2 改性后的分子筛的孔道较宽，具有较大的吸附量。从图 1a 还可以观察到，NaY 和 USY 的等温线与 CeO_2 改性后的等温线相比明显偏高，这可能是部分 Ce^{4+} 进入了分子筛的内部孔道，使其孔容减小所致。ZSM-5 和 CeO_2 改性的分子筛的等温吸附量明显低于 NaY 和 USY 以及 CeO_2 改性后的分子筛，这可能与 ZSM-5 的比表面积和总孔容较低有关；但 ZSM-5 经 CeO_2 改性后吸附量有所增加，这与 ZSM-5 改性后比表面积和总孔容有所增加相一致。

由图 1b 可见，ZSM-5 分子筛的孔径分布范围是 0.64～0.94 nm，而 USY 和 NaY 的孔径分布范围在 0.73～1.32 nm，这种较宽的孔径分布结构有利于有机分子的吸附；且 CeO_2 改性后的 NaY 和 USY 的孔分布有所扩宽，说明 CeO_2 改性改变了 NaY 和 USY 的孔结构，这是由于 CeO_2 取代了 NaY 和 USY 中的部分阳离子(如 Na^+)，使改性后分子筛的孔径有所增加，有利于增强对甲苯的吸附和脱附。ZSM-5 分子筛经 CeO_2 改性后，孔径分布向微孔偏移，但总孔容有所增大，这跟 ZSM-5 改性前后的吸附等温线变化趋势是一致的。

综合 CeO_2 改性后的三种分子筛的比表面积、总孔容和微孔孔容，CeO_2/USY 在孔结构特征上对有机分子的吸附上明显优于 CeO_2/NaY，而 CeO_2/ZSM-5 则最差。

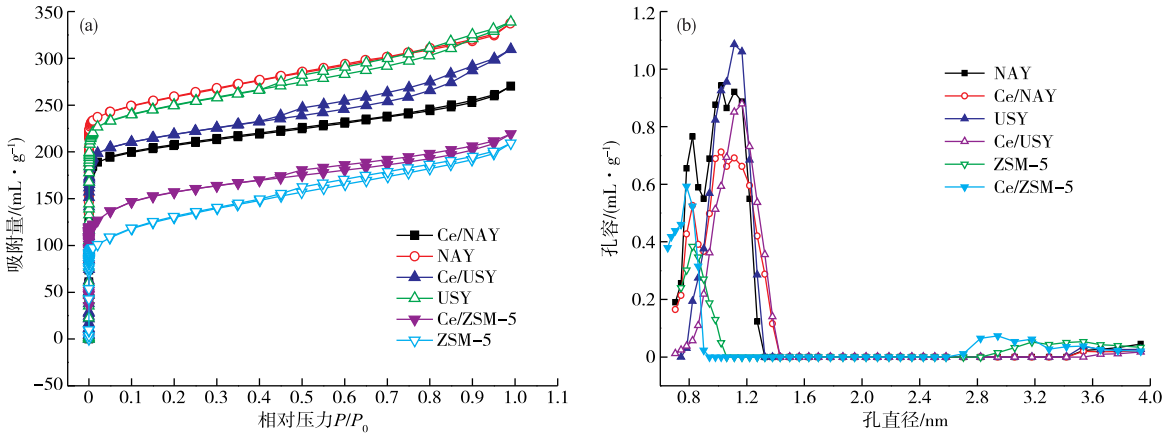

图 1 CeO_2 改性前后分子筛的吸附等温线(a)和孔径分布(b)

Fig. 1 Adsorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of molecular sieves before and after modified by CeO_2

2.2 TEM 形貌分析

图 2～图 4 分别是 NaY、USY 和 ZSM-5 分子筛经 CeO_2 改性前后的 TEM 图像。对比图 2a、图 3a 与图 2c、图 3c 可以看出,改性前后的 NaY 和 USY 分子筛晶粒较小,表面光滑且外观比较规整。对比提高放大倍数的图 2b、图 3b 与图 2d、图 3d 可以看出,CeO_2 均匀分散在分子筛的活性位点上,占据了部分分子筛表面或孔道的活性位,增加了活性位点数量,提升了分子筛对有机分子的吸附性能,且 USY 上的 CeO_2 晶粒明显比 NaY 上的多,这表明在吸附有机分子时,CeO_2/USY 上的活性位点更多。而比较图 4a 和图 4c 发现,CeO_2 改性前后的 ZSM-5 分子筛呈现出 MFI 结构,晶粒外观规整;从放大倍数后的图 4b 和图 4d 可以观察到典型的 ZSM-5 的圆环结构,且在圆环上均匀分散着少量的 CeO_2 颗粒,但比 Ce/USY 和 Ce/NaY 要少很多,这表明在对有机分子吸附时,其吸附能力大小为 Ce/USY＞Ce/NaY＞Ce/ZSM-5。

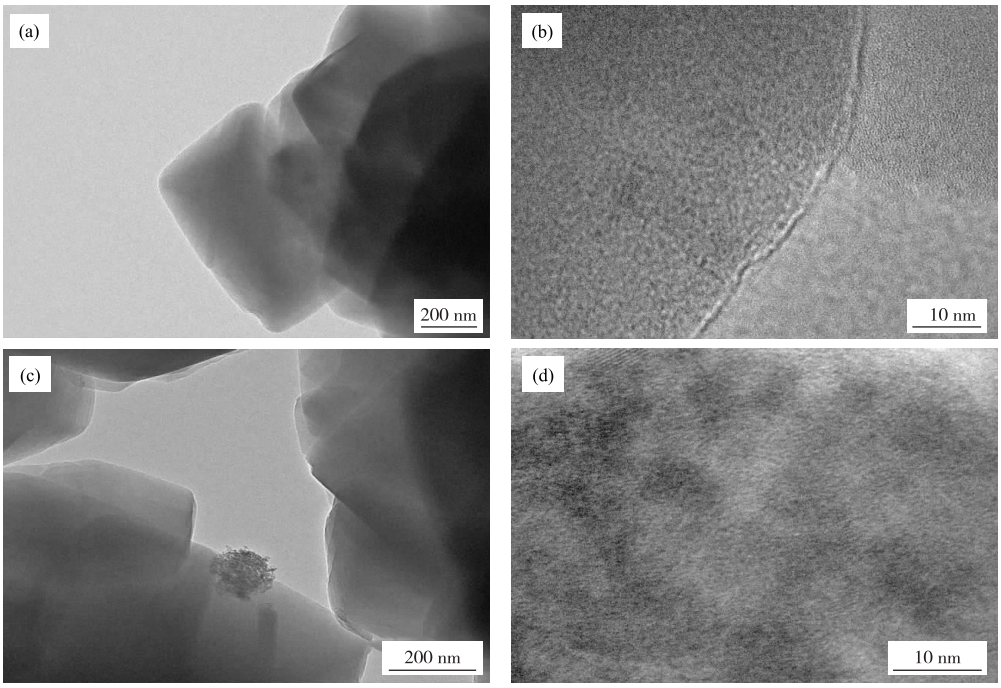

图 2 CeO_2 改性前(a、b)和改性后(c、d)NaY 分子筛的 TEM 图像

Fig. 2 TEM images of NaY molecular sieve before modified by CeO_2 (a,b) and after modified by CeO_2 (c,d)

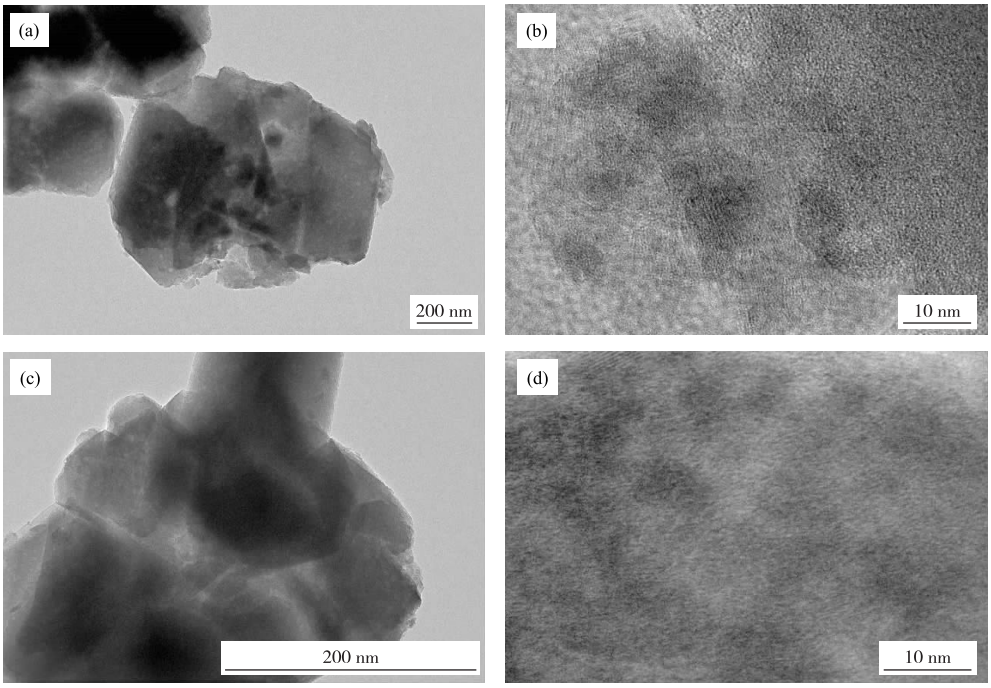

图 3　CeO_2 改性前(a、b)和改性后(c、d)USY 分子筛的 TEM 图像

Fig. 3　TEM images of USY molecular sieve before modified by CeO_2 (a,b) and after modified by CeO_2 (c,d)

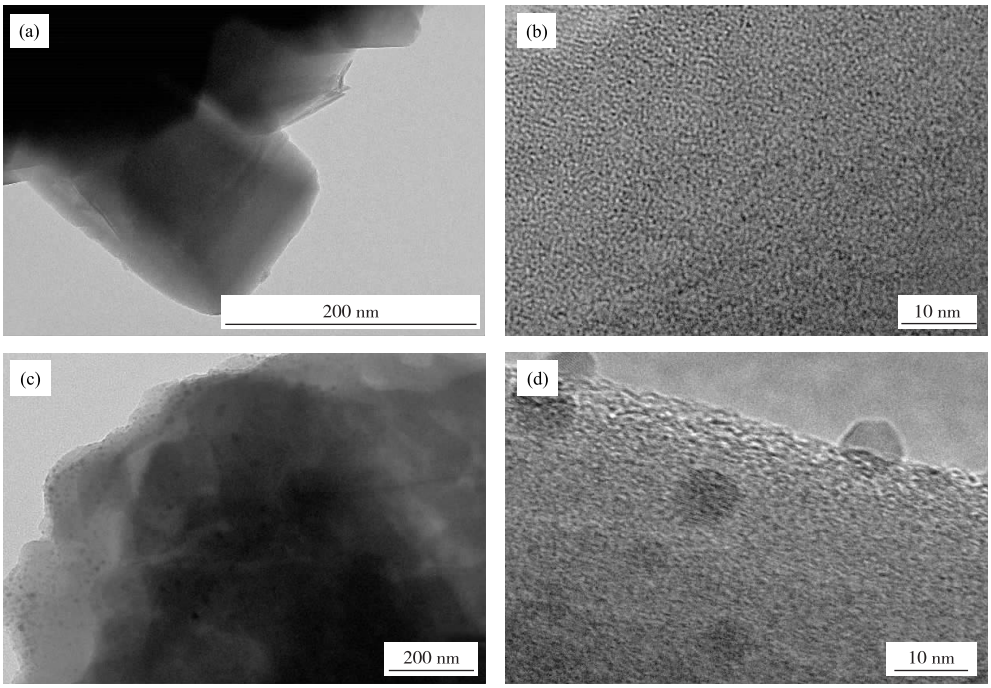

图 4　CeO_2 改性前(a、b)和改性后(c、d)ZSM-5 分子筛的 TEM 图像

Fig. 4　TEM images of ZSM-5 molecular sieve before modified by CeO_2 (a,b) and after modified by CeO_2 (c,d)

2.3　NH_3-TPD 测试分析

图 5 给出了三类分子筛经 CeO_2 改性前后的 NH_3-TPD 信号曲线，体现了材料的酸量和酸强度及分布。根据表 1 中列出的各个分子筛的硅铝比，NaY 和 USY 为 5，而 ZSM-5 为 25，按照文献[21]的理论，硅铝比可以决定分子筛的表面酸性，硅铝比越

小,酸强度越小,因此 ZSM-5 的酸性是最强的。

如图 5 所示,分子筛在 200～800 ℃存在 3 个典型的脱附峰,分别在 200 ℃以下、200～400 ℃和 400 ℃以上,以前的研究[22]认为低温处的脱附峰是分子筛的 L 酸性位与 NH_3 的弱吸附产生的,中高温的脱附峰是中强酸的 B 酸性位吸附形成 NH_4^+ 产生的,而高温脱附峰则是强酸性位的 L 酸与 NH_3 配位形成的。从图 5 可以观察到,USY 与 ZMS-5 分子筛有弱酸性位点和强酸性位点两个脱附峰,而 NaY 仅有弱酸性位点[23],且 ZSM-5 的强酸性信号强度最高,这表明 ZSM-5 的强酸性位点的数量最多,应该对有机分子吸附性能最好,但其比表面积、孔容与微孔孔容相对较低,导致了 ZSM-5 分子筛对有机分子的吸附性能不足[22-24];NaY 分子筛只有一个脱附峰,对应的是 200～400 ℃的强酸性位点。

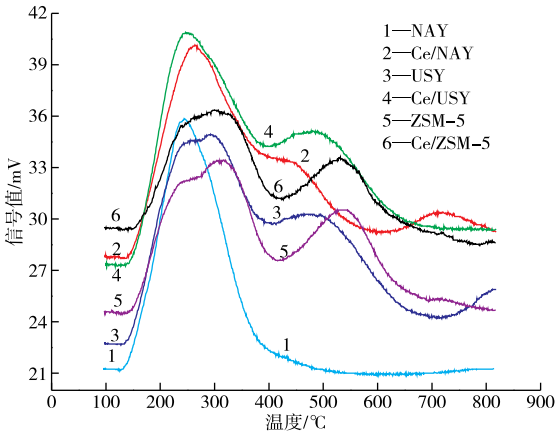

图 5 CeO_2 改性前后分子筛的 NH_3-TPD 信号图

Fig. 5 NH_3-TPD signal diagram of molecular sieves before and after modified by CeO_2

经过 CeO_2 改性后,ZSM-5 分子筛的酸性信号值基本没发生变化,说明 CeO_2 改性对 ZSM-5 分子筛的酸性几乎不产生影响;CeO_2 改性后 USY 分子筛酸性信号值有所增强,且峰的位置向低温点转移,说明 CeO_2 改性可以改变 USY 的酸量和酸强度,这是由于 Ce^{4+} 改性过程中,除了经过煅烧会以氧化铈的形式担载于分子筛表面外,还与分子筛的表面羟基作用形成金属—氧键,且化学键上的电子云强烈偏向于 O 而形成强的 L 酸的酸性中心。Ce/NaY 出现的高温脱附峰强度大,说明 Ce^{4+} 的添加在 NaY 的表面形成了较强 L 酸。

从图 5 的所有曲线总体看,改性后得到的 Ce/USY 样品在 NH_3-TPD 曲线上表现最佳,在脱附量和脱附温度上的优势都很明显。

2.4 XRD 分析

图 6 为 NaY、USY、ZSM-5 和 CeO_2 改性后分子筛的 XRD 谱。可以看出,NaY 和 USY 分子筛均在 2θ 为 6.1°、10.2°、11.8°、15.6°、23.6°处出现不同的衍射峰,分别对应(111)、(220)、(311)、(331)和(533)面;ZSM-5 分子筛在 2θ 为 8.72°、8.74°、8.76°、22.96°、22.98°、23°处出现衍射峰,经 CeO_2 改性后分子筛的主要衍射峰未出现明显的变化,保持了 NAY、USY 和 ZSM-5 分子筛的基本结构。而 CeO_2 在 Ce/NaY 分子筛图谱中,在 2θ 为 13.2°和 47.5°(PDF43-1002)处出现微弱的衍射峰,对应的是 CeO_2 的立方萤石相(JCPDS 8120792),该处的衍射峰可能是由 NaY 的超笼中的稀土离子振动引起,表明 Ce 进入了 NaY 分子筛的超笼,但 CeO_2 的衍射峰强度较为微弱,在其他如 2θ 为 28.5°和 56.1°等处并未出现衍射峰,说明 NaY 分子筛的晶体结构基本保持完整,仅对晶体的微观结构造成一定的影响。而改性后的 USY 和 ZSM-5 分子筛特征峰中均未发现明显 CeO_2 特征峰,说明 CeO_2 在 USY 和 ZSM-5 孔道内和孔道外表面均呈分散状态,但改性后分子筛的一些特征峰强度发生了变化,说明 CeO_2 的加入并未改变分子筛的晶体结构,只是影响了分子筛的表面电子结构和酸碱性。

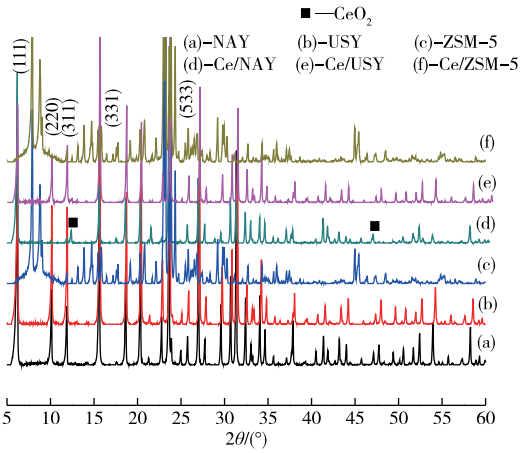

图 6 改性前后分子筛的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of molecular sieves before and after modified by CeO_2

2.5 分子筛及 CeO_2 改性分子筛的吸附和脱附性能

2.5.1 吸附性能

图 7 是不同分子筛样品改性前后对甲苯的饱和吸附量。由图 7 可知,各分子筛对甲苯饱和吸附量大小依次为:USY＞NaY＞ZSM-5,NaY 和 USY 的吸附量相差不大,但 ZSM-5 的吸附量明显较低。分

子筛的吸附机理与微孔填充类似，只有小于其孔径大小的分子才能进入孔道内被吸附，结合表 1 改性后分子筛的比表面积和孔容以及 NH_3-TPD 曲线，USY 最优，其次是 NaY，最差为 ZSM-5，这表明甲苯的饱和吸附量跟其比表面积和总孔容呈正相关。也跟 NH_3-TPD 的脱附强度呈正相关。

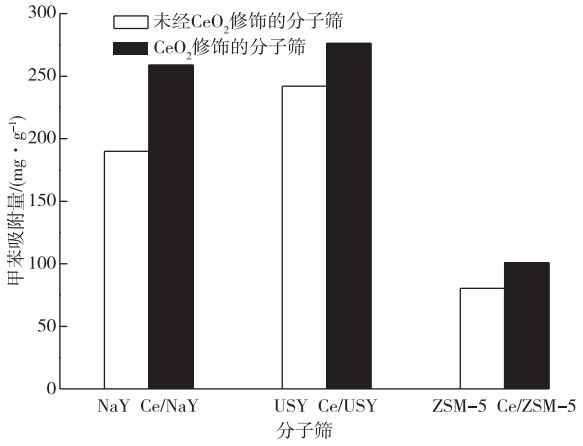

图 7　分子筛经 CeO_2 修饰前后对甲苯的吸附性能

Fig. 7　Toluene adsorption of molecular sieves before and after modified by CeO_2

2.5.2　脱附性能

图 8 为改性前后分子筛对甲苯脱附曲线 TG 和 DTG 图。由图 8a 可以看到，USY 的高温脱附峰最强，甲苯在 320 ℃左右时全部脱出。分子筛脱附甲苯的性能由吸附强度和孔道内扩散阻力决定[25]，由于沸石分子筛具有规整的孔道结构分布的特点，分子筛对甲苯的孔道扩散阻力作用几乎可以忽略不计，因此控制甲苯从分子筛表面脱附的决定因素是分子筛对甲苯的吸附强度[26]。甲苯分子的脱附特点是，低温时，甲苯在孔径较大的孔中先脱附，而在孔径较小的孔中，甲苯只有在高温时才开始脱附。由图 8b 可见，这些改性的分子筛均出现了两个脱附峰，其中低温度区的脱附峰窄而尖锐，表明甲苯脱附速率较快，分子筛的失重量急剧增加；而在 150～300 ℃的中高温区，甲苯的脱附峰比较宽且峰值较小，说明在此温度区间甲苯脱附速率较慢，分子筛的失重量变化相对缓慢；甲苯在分子筛上的脱附曲线也证明了在分子筛内存在至少两种甲苯分子吸附的活性位点，低温脱附表明吸附位点与甲苯分子之间的弱相互作用，而相对高温脱附则表明他们之间的强相互作用。3 种类型的分子筛吸附甲苯后的脱附温度由高到低(脱附的难易程度)依次为：USY＞NaY＞ZSM-5。这与表 1 的孔结构特征和 NH_3-TPD 的脱附强度特征相一致，也与分子筛的脱附温度主要受分子筛酸性位点的影响[27]的理论相符。

此外，3 种分子筛经过 CeO_2 改性后，Ce/ZSM-5 和 Ce/USY 的两个脱附峰的峰面积有缩小趋势，这表明 Ce^{4+} 的添加增加表面的酸性位点，虽然增加了对甲苯分子的弱吸附量，可低温脱附温度反而降低了，这与贾未鸣等[28]研究的结论比较符合；而 NaY 经 CeO_2 改性后，在低温区的吸附峰有所减弱，在中高温区的吸附峰有所增强，表明添加的 Ce^{4+} 增强了甲苯与分子筛之间的相互作用。

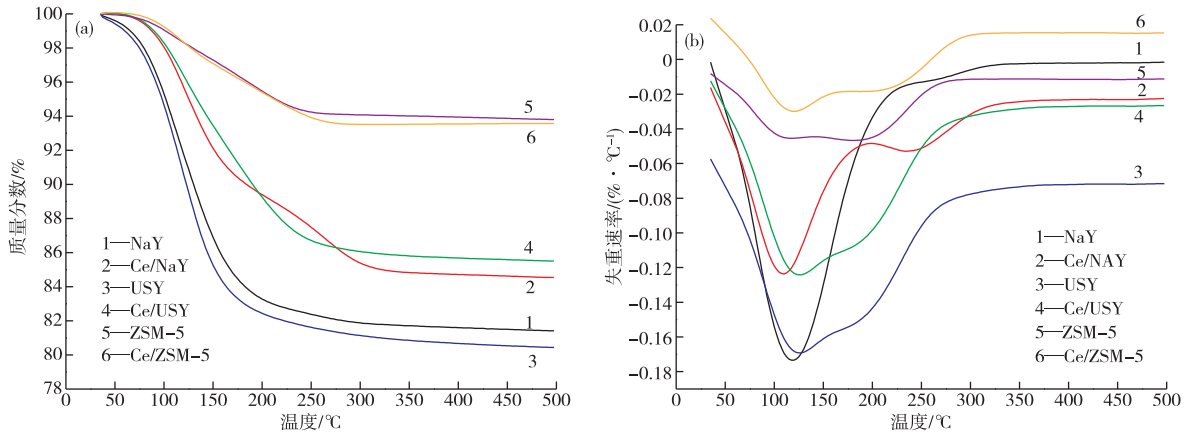

图 8　改性前后分子筛的脱附曲线 TG(a)和 DTG(b)图

Fig. 8　Desorption TG(a)and DTG(b)curves of molecular sieves

3 结论

1)对甲苯的饱和吸附试验表明,改性前分子筛对甲苯的吸附能力大小为:USY>NaY>ZSM-5,氧化铈改性后对甲苯的吸附能力大小仍为:Ce/USY>Ce/NaY>Ce/ZSM-5。

2)分子筛的表面提供甲苯吸附的活化位,而孔道是吸附质甲苯停留的主要场所,孔径和孔容的大小以及分子筛的比表面积都将影响其吸附能力。甲苯在分子筛上的吸附容量随比表面积与孔容的增大而增大。

3)氧化铈改性的结果是调变了分子筛的比表面积和孔道结构,改变了分子筛的表面酸强度和酸量,从而增加材料对甲苯的吸附能力。

参考文献

[1] 陈兴,孔维青,张丽丹. 汽车尾气催化剂研究进展[J]. 广州化工,2015,43(18):5-6,22.
CHEN X, KONG W Q, ZHANG L D. Research progress on automobile exhaust catalyst[J]. Guangzhou Chemical Industry,2015,43(18):5-6,22.

[2] ZHAO Y L, LAMBE A, SALEH R, et al. Secondary organic aerosol production from gasoline vehicle exhaust: Effects of engine technology, cold start, and emission certification standard[J]. Environmental Science & Technology,2018,52(3):1253-1261.

[3] 尹伊郡,刘金玉. HC 吸附技术在整车排放中的应用[J]. 汽车技术,2016(11):44-47.
YIN Y J, LIU J Y. Application of HC adsorption technology in vehicle emissions[J]. Automobile Technology,2016(11):44-47.

[4] 侯亚帮,陈群,刘金玉,等. 汽油机冷起动 HC 排放吸附技术分析研究[C]//中国汽车工程学会. 2014 中国汽车工程学会年会论文集. 北京:中国汽车工程学会,2014:4.
HOU Y B, CHEN Q, LIU J Y, et al. HC adsorption for reducing gasoline engine cold-start emissions[C]// Society of Automotive Engineers of China. Proceedings of 2014 Annual Meeting of China Society of Automotive Engineering. Beijing: Society of Automotive Engineers of China,2014:4.

[5] 武卫东,王闯,孟晓伟,等. 含添加剂沸石分子筛混合吸附剂物理特性及其制冷应用性能[J]. 化工进展,2016,35(3):692-699.
WU W D, WANG C, MENG X W, et al. Physical properties and refrigeration performance of compound adsorbent composed of additive and zeolite molecular sieve[J]. Chemical Industry and Enginering Progress,2016,35(3):692-699

[6] GUO G, ARBOR A, CAVATAIO G, et al. Use of transition metals to reduce cold start emissions: US20170050181A1[P]. 2017-02-23.

[7] ZHANG L, PENG X X, ZHANG J, et al. Adsorptive and catalytic properties in the removal of volatile organic compounds over zeolite-based materials[J]. Chinese Journal of Catalysis,2016,37(6):800-809.

[8] 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.

[9] 刘伟,李立清,刘峥,等. 甲苯吸附与活性炭孔隙结构关系的研究[J]. 化学工业与工程,2011,28(4):5-10,21.
LIU W, LI L Q, LIU Z, et al. Relationship between toluene adsorption capacity and pore structure of activated carbon[J]. Chemical Industry and Engineering,2011,28(4):5-10,21.

[10] 李文秀,许天行,范俊刚,等. 噻吩类硫化物在 Ag(I)X 分子筛上的选择性吸附[J]. 石油学报(石油加工),2013,29(5):870-875.
LI W X, XU T X, FAN J G, et al. Selective adsorption of thiophenic sulfur compound on Ag(I)X adsorbent[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Process Section),2013,29(5):870-875.

[11] 贾振,王尊海,姜翠玉,等. 铈改性 Hβ 分子筛催化苯酐法合成蒽醌的研究[J]. 应用化工,2009,38(9):1330-1334.
JIA Z, WANG Z H, JIANG C Y, et al. Study on catalytic synthesis of an thraquinone form phthalic anhydride process over Hβ zeolite modified by cerium[J]. Applied Chemical Industry,2009,38(9):1330-1334.

[12] BURK P, HOCHMUTH J, ANDERSON D, et al. Cold start hydrocarbon emissions control[J]. Automotive Engineering, 1995, 103(10): 124478. https://www.osti.gov/biblio/124478.

[13] 梁英,吴德生,毛炯,等. 汽油车尾气采样装置的设计及其收集物的成份分析[J]. 四川大学学报(工程科学版),2008,40(1):69-73.
LIANG Y, WU D S, MAO J, et al. Composition analysis of tail gas emitted by automobile using gasoline as fuel[J]. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition),2008,40(1):69-73.

[14] 邓起发,时平平. 汽油车尾气挥发性有机物成分谱特征研究[J]. 环境与发展,2017,29(1):59-62.
DENG Q F, SHI P P. Study on the characteristics of

VOCs source profiles of gasoline vehicle exhaust[J]. Environment and Development,2017,29(1):59-62.

[15] 耿尧.沸石分子筛离子交换及其对碳氢化合物的吸附性能研究[D].北京:北京工业大学,2010.
GENG R. Ion exchange modification and hydrocarbon adsorption performance of zeolites[D]. Beijing: Beijing University of Technology,2010.

[16] 刘伟.活性炭吸附 VOCs 与其孔结构构效关系研究[D].长沙:中南大学,2011.
LIU W. Relationship between VOCs and activated carbon pore structure[D]. Changsha: Central South University,2011.

[17] 蔺广森.Ce 改性分子筛在机动车 HC 冷启动中的研究和应用[D].昆明:昆明理工大学,2012.
LIN G S. Study and application of Ce modified molecular sieve in vehicle HC cold start[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,2011.

[18] 张子豪,石琎,陈铭夏,等.水热老化温度对 Fe-Beta 型分子筛 NH_3-SCR 商业催化剂的影响[J].工业催化,2017,25(8):41-47.
ZHANG Z H,SHI J,CHEN M X,et al. Influence of hydrothermal aging temperatures on Fe-Beta zeolite commercial NH_3-SCR catalyst[J]. Industrial Catalysis,2017,25(8):41-47.

[19] 朱子俊,潘再富,杨冬霞,等.改性 Pd/USY 分子筛甲苯的吸脱附性能研究[J].贵金属,2020,41(1):10-19.
ZHU Z J, PAN Z F, YANG D X, et al. Study on absorption and desorption of toluene on modified Pd/USY molecular sieves[J]. Precious Metals, 2020, 41(1):10-19.

[20] 段林海.沸石分子筛的吸附扩散及应用[D].兰州:兰州大学,2006.
DUAN L H. Adsorption and diffusion on zeolite and it's application[D]. Lanzhou: Lanzhou University,2006.

[21] 杨小芹,刘雪景,刘海雄,等.白松木屑半焦与褐煤共气化过程中的协同效应[J].物理化学学报,2014,30(10):1794-1800.
YANG X Q,LIU X J,LIU H X,et al. Synergy effect in co-gasification of lignite and char of pine sawdust[J]. Acta Physico-Chimica Sinica,2014,30(10),1794-1800.

[22] 郝志显,赵海涛,王利军,等.微波辐射法合成 SAPO-5 分子筛中硅铝比对产物结晶度和甲苯吸附性能的影响[J].物理化学学报,2009,25(5):829-834.
HAO Z X,ZHAO H T,WANG L J,et al. Effects of Si/Al molar ratio on the crystallinity and toluene adsorption of SAPO-5 synthesized under microwave radiation[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(5):829-834.

[23] 巴晓微,柳翱,刘颖,等.NH_3-TPD 法表征固体催化剂的酸性[J].长春工业大学学报(自然科学版),2013,34(3):261-263.
BA X W,LIU A,LIU Y,et al. Characterization of the surface acidity of solid catalysts with ammonia temperature-programmed desorption[J]. Journal of Changchun University of Technology(Natural Science Edition),2013,34(3):261-263.

[24] 郭强胜,毛东森,孟涛.超细 HZSM-5 分子筛硅/铝比对其催化甲醇制丙烯反应的影响[J].石油学报(石油加工),2010,26(6):940-945.
GUO S Q, MAO D S, MENG T. Effect of silica to alumina ratio superfine ZSM-5 zeolite on the catalytic reaction of methanol to propene[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Process Section), 2010, 26(6): 940-945.

[25] 周春何,卢晗锋,曾立,等.沸石分子筛和活性炭吸附/脱附甲苯性能对比[J].环境污染与防治,2009,31(4):38-41,44.
ZHOU C H, LU H F, ZENG L, et al. Relative performance of zeolites and activated carbon in gaseous phase adsorption and desorption of toluene[J]. Environmental Pollution & Control, 2009, 31(4): 38-41,44.

[26] GUILLEMOT M, MIJOIN J, MIGANARD S, et al. Volatile organic compounds(VOCs) removal over dual functional adsorbent/catalyst system[J]. Applied Catalysis B:Environmental,2007,75(3/4):249-255.

[27] JIN K T,ZHANG T,YUAN S J,et al. Regulation of isobutane/1-butene adsorption behaviors on the acidic ionic liquids-functionalized MCM-22 zeolite[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26(1): 127-136.

[28] 贾未鸣,秦玉才,张乐,等.Ce 改性对 Y 型分子筛酸中心可接近性及催化活性的影响[J].石油炼制与化工,2017,48(6):14-19.
JIA W M, QIN Y C, ZHANG L, et al. Study on accessibility and catalytic activity of Y zeolite modified by Ce-species[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2017,48(6):14-19.