

稀燃条件下 NO_x 净化催化剂的研究进展

刘志明 郝吉明* 傅立新 李俊华 崔翔宇

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084. *联系人, E-mail: hjm-den@tsinghua.edu.cn)

摘要 稀燃条件下 NO_x 的催化净化是当前催化领域研究的热点, 本文着重分析了金属氧化物催化剂在碳氢化合物选择性催化还原 NO_x 反应中的活性及其影响因素, 并且与分子筛催化剂、贵金属催化剂进行了比较, 描述了催化反应的机理. 针对三类催化剂的不同特点, 对当前组合型催化剂研究的现状以及 NO_x 的吸附-还原技术进行了评述. 最后指出了今后的研究方向.

关键词 稀薄燃烧 氮氧化物 选择性催化还原 吸附还原

随着机动车保有量的增加和城市化进程的加快, 机动车污染作为主要的大气污染源, 其排放的有害污染物超过整个大气污染物的 50%. 在机动车排放的尾气中, 含有多种有害成分, 并且尾气的组成与内燃机的类型及工况条件有关. 表 1 为不同类型机动车的尾气排放特征^[1,2].

可以看出, 对于汽油车, NO_x , HC 和 CO 是 3 种主要的污染物, 柴油车排放黑烟颗粒物的浓度较高. 柴油车和稀燃汽油车与传统的汽油车相比, HC 和 CO 的排放量明显降低, 而 O_2 的浓度明显提高, 尾气温度也较低.

随着人们对全球能源危机和温室效应加剧的关注, 对降低 CO_2 排放和节约能源提出了更高的要求. 在这种背景下, 稀燃技术引起了国内外的广泛关注. 稀薄燃烧(lean burn), 即在燃料燃烧时加入过量的空气, 一方面可以显著提高燃料的利用率, 改善燃油的经济性; 另一方面还能极大地减少尾气中的一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)等有害物质以及温室气体二氧化碳(CO_2)的排放. 当前, 设计和生产稀燃型的汽油车发动机, 以及进一步加大柴油车的稀燃程度已经成为一种趋势^[3,4]. 但是由于高浓度 O_2 的存在, 三效催化转化器不能有效地净化其中的 NO_x ^[5]. 而随着人们环保意识的增强, NO_x 的排放标准却日趋严格(如图 1 所示). 因此, 稀燃条件下 NO_x 的催化消除成为一个挑战性的课题, 引起国际学术界和产业界的广泛关注, 成为当前催化科学研究的前沿领域.

1 氮氧化物的催化净化技术

NO_x 催化分解为 N_2 和 O_2 在热力学上是可行的, 但是由于该反应具有高的活化能(364 kJ/mol), 因此需要借助催化剂来降低活化能, 从而促进反应的进

行, 这也是最为简单的净化方案. 实际上, 自从 Jellink 于 1906 年首次研究 NO_x 的催化分解以来, 有关 NO_x 分解催化剂的研究报道很多^[7,8]. 我们发现 $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$ 及其负载的 Ag 催化剂对 NO_x 分解具有较高的活性, 并且反应温度低, 但是 CO_2 的存在对反应的进行有强烈的抑制作用^[9]. Cu-ZSM-5 曾被认为是理想的 NO 分解催化剂, 但是在稀燃条件下, 其活性受到强烈的抑制, 并且水蒸气和 SO_2 的存在容易造成其不可逆失活^[10,11]. 因此该技术难以在实际中被应用.

用 NH_3 作还原剂时, $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂具有较高的活性, 而且随着 MoO_3 负载量的增加, 催化活性提高, 但是由于 N_2O 的生成而使选择性降低^[12]. 在稀燃条件下, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -PILC 催化剂具有较高的催化活性, 375°C 时 NO_x 的转化率达到 92%, 并显示出较宽的活性温度窗口^[13]. 在以前的文献报道中, 10%Fe-10%Mn/ TiO_2 催化剂几乎具有最高的催化活性, 在反应温度为 120°C, 空速为 15000 h^{-1} 的条件下, NO_x 的转化率接近 100%, 并且该催化剂具有良好的抗水和 SO_2 性能^[14]. 但是用 NH_3 作还原剂选择性还原 NO_x 主要应用在固定污染源中, 并且要严格控制 NH_3/NO_x 比, 一般低于 0.7~0.9. 否则, 当 NH_3 过量时, 虽然 NO_x 转化率较高, 但是会造成大量氨泄漏, 污染环境. 对于机动车之类的移动源, 除氨泄漏外, 还存在氨的运输及对仪器设备的腐蚀等问题. 因此, NH_3 选择性催化还原 NO_x 不适合于稀燃汽油车和柴油车尾气的控制.

用 H_2 作还原剂时, Burch^[15] 发现 Pd, Rh, Ir 催化剂的活性很低, 但是 Pt 催化剂显示出较高的催化活性, 特别是在 0.1%Pt/ $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ 催化剂上, NO 在 140°C 时达到最大转化率 74%, 在 100~200°C 的范围,

表 1 不同类型机动车的尾气排放特征^[1,2]

尾气成分及条件 ^{a)}	柴油车	四冲程稀燃电喷汽油车	四冲程电喷汽油车	二冲程电喷汽油车
NO _x /ppm	350~1000	≈1200	100~4000	100~200
HC/ppmC	50~330	≈1300	500~5000	20000~30000
CO/ppm	300~1200	≈1300	1000~60000	10000~30000
O ₂ /%	10~15	4~12	0.2~2	0.2~2
H ₂ O/%	1.4~7	12	10~12	10~12
CO ₂ /%	7	11	10~13.5	10~13
SO _x /ppm	10~100	20	15~60	≈20
PM/mg·m ⁻³	65	—	—	—
温度/°C	室温~650	室温~850	室温~1100	室温~1000
空速/h ⁻¹	30000~100000	30000~100000	30000~100000	30000~100000
λ(A/F)	≈1.8(26)	≈1.16(17)	≈1(14.7)	≈1(14.7)

a) 剩余气体为 N₂

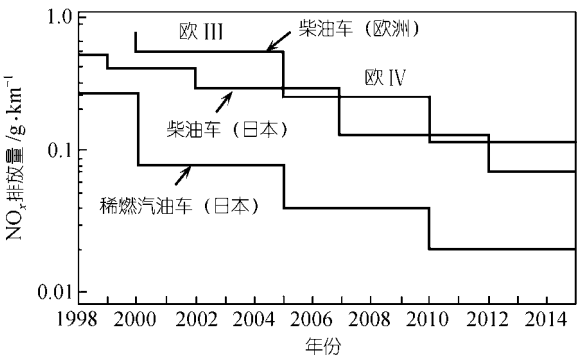


图 1 柴油车和稀燃汽油车的排放标准^[6]

内N₂的选择性高达 80%~90%，0.1%Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ 催化剂的比催化活性明显高于 0.1%Pt/Al₂O₃ 催化剂^[16]。Pd/Al₂O₃ 催化剂在CO和H₂ 共存的条件下显示出很高的催化活性，在 150 °C 时NO_x 转化率接近 100%(N₂ 选择性为 70%)^[17]，Lambert等^[18]认为反应的机理为H₂ 的存在有利于NO离解产生原子态N，N与吸附的CO产生NCO，然后NCO水解生成的NH₃ 进一步与NO_x反应，从而促进了还原反应的发生，这也是稀燃条件下净化NO的新思维。

近年来用柴油车过滤器上收集的碳颗粒来还原NO_x引起了人们的关注。利用过滤器上搜集的黑烟颗粒物作为还原剂来还原NO_x所涉及的反应主要有：NO+1/2O₂→NO₂，NO₂+C→CO₂+1/2N₂，C+O₂→CO₂，是实现捕集碳颗粒物-催化燃烧再生-催化还原NO_x一体化的新技术路线，是一条比较理想的技术途径。尖晶石型复合氧化物CuFe₂O₄^[19]，A位的La被Cs部分替代的钙钛矿型复合氧化物LaCoO₃^[20]，以及负载Ag的La_{0.6}Ce_{0.4}CoO₃ 催化剂^[21]，对该反应体系具有较高的催化活性。对于柴油车来讲，用碳颗粒物来还原NO_x

是一种比较理想的技术途径，但是目前尚未取得实质性的进展。

碳氢化合物选择性催化还原NO_x是由Iwamoto^[11]和Held^[22]等人于 20 世纪 90 年代初提出的，他们发现在铜离子交换的分子筛催化剂上，稀燃条件下烃类能够选择性还原NO_x。后来又发现其他的分子筛体系、贵金属以及金属氧化物催化剂对HC选择性催化还原NO_x都具有高的催化活性。目前，碳氢化合物选择性催化还原NO_x已经成为NO_x消除的主流，成为世界范围内研究的热点。

2 金属氧化物催化剂选择性还原 NO_x

2.1 载体的影响

活性组分负载于不同的载体上，其催化活性有明显的差异，对于活性组分Sn，ZrO₂ 和Al₂O₃ 作为载体时活性最高，而对于碱性载体MgO和弱酸性的SiO₂ 载体，催化剂活性很低。载体对副产物也有一定的影响，SnO₂/Al₂O₃ 和SnO₂/TiO₂ 催化剂上CO的产生量高于SnO₂/ZrO₂^[23]。

与Ag/Al₂O₃ 相比，Ag/ZrO₂ 与Ag/Ce_{0.16}Zr_{0.84}O₂ 催化剂上NO_x的最大转化率有一定的下降，但是活性温度窗口向低温方向移动了约 150 °C，更重要的是含ZrO₂ 的载体提高了Ag 催化剂的抗SO₂ 性能^[24]。CuO/Al₂O₃ 催化剂中加入ZrO₂，低温催化活性明显提高^[25]，Co/Al₂O₃-BaO 催化剂的活性和热稳定性较Co/Al₂O₃ 都有很大的提高^[26]。

2.2 负载量的影响

催化剂的催化活性与活性组分的负载量有密切的关系，在甲烷选择性还原NO 的反应中，Ga₂O₃/Al₂O₃ 催化剂中Ga₂O₃ 的负载量约为 30%时，其

显示了与Ga-ZSM-5相似的活性与选择性,被认为是目前甲烷选择性还原NO中活性最高的氧化物催化剂,负载量过高或过低时,其活性均下降^[27]。

Seker等^[28]发现溶胶-凝胶法制备的Ag/Al₂O₃催化剂上Ag的最佳负载量为5%,而浸渍法制备的催化剂上Ag的最佳负载量为2%^[29],这可能是由于制备方法的不同造成的。另外Meunier等^[30]发现浸渍法制备的Ag/Al₂O₃催化剂上Ag的负载量为1%时,NO_x的转化率达到最大,当负载量高于2%时,会产生N₂O。

Co/Al₂O₃催化剂上Co的最佳负载量与反应条件有关,在没有水蒸气存在的条件下,Co的最佳负载量范围为0.5%~1.2%,而有水蒸气存在时,最佳负载量范围为1.5%~2.0%^[31]。Horiuchi等^[32]发现Co/Al₂O₃催化剂的负载量为0.5%时活性最高。对于用溶胶-凝胶法制备的In/Al₂O₃催化剂,In₂O₃的负载量为1%时,NO_x的转化率达到最大,负载量对其抗水性能也有一定的影响,当负载量低于5%时,水蒸气的存在对其活性有抑制作用;负载量高于5%时,水蒸气的存在对其活性几乎没有影响^[33]。而用浸渍法制备的In/Al₂O₃催化剂In₂O₃的最佳负载量为2.5%^[34];浸渍法制备的SnO₂/Al₂O₃催化剂上,Sn的负载量由1%上升到10%时,NO_x的最大转化率几乎没有变化^[35]。而在我们的研究中发现,不论是浸渍法还是溶胶-凝胶法制备的SnO₂/Al₂O₃催化剂,Sn的最佳负载量均为5%^[36]。

2.3 焙烧温度的影响

焙烧温度是影响催化剂活性的一个重要因素。Maunula等^[37]发现当焙烧温度由600℃升至800℃时,In/Al₂O₃催化剂的催化活性下降,而Co/Al₂O₃, Sn/Al₂O₃和Ag/Al₂O₃催化剂的催化活性提高。Park等^[34]也发现800℃焙烧制得的Sn/Al₂O₃催化剂比500℃焙烧时活性高。但是对Co/Al₂O₃催化剂,焙烧温度由600℃升至1000℃时,催化活性明显下降,NO_x的最大转化率由84.6%下降到38.8%,对应的反应温度也由450℃上升至550℃^[38]。Co/Al₂O₃催化剂的最佳焙烧温度还与反应条件有关,在没有水蒸气存在的条件下,最佳焙烧温度为700~800℃,而有水蒸气存在时,最佳焙烧温度为680~700℃^[31]。对于Ga₂O₃/Al₂O₃催化剂,焙烧温度由600℃升至800℃时,催化活性无明显差异,但温度升至1000℃时,活性明显下降^[39]。研究发现,600℃焙烧制备的Co-In/Al₂O₃双金属催化剂对丙烯还原NO_x具有良好的活性,但当焙烧温度由

600℃升至900℃时,催化活性下降,高温下Al₂O₃载体的比表面下降是其中的一个原因^[40]。

2.4 制备方法的影响

制备方法对催化剂的催化活性有很重要的影响。溶胶-凝胶法制备的Ga₂O₃-Al₂O₃催化剂比浸渍法制备的Ga₂O₃/Al₂O₃催化剂具有更高的催化活性,活性温度窗口明显变宽,这是由于溶胶-凝胶法制备的催化剂具有更大的比表面以及[Ga_xAl_(1-x)]₂O₃复合氧化物的形成^[39]。而且制备方法对Ga₂O₃催化剂的抗SO₂中毒能力也有影响,溶胶-凝胶法制备的催化剂比浸渍法与共沉淀法制备的催化剂抗SO₂中毒能力强^[41]。

用溶胶-凝胶法制备的Ag/Al₂O₃催化剂比用浸渍法制备的催化剂具有更宽的活性温度范围和更好的热稳定性^[28,42]。在无水条件下,浸渍法制备的Cu/Al₂O₃催化剂的催化活性高于共沉淀法与干凝胶法制备的催化剂的催化活性;而在水蒸气存在的条件下,干凝胶法制备的催化剂活性较好^[43]。对于Sn/Al₂O₃, Co-In/Al₂O₃和In/Al₂O₃催化剂,溶胶-凝胶法也是一种比较好的制备方法^[36,40,44]。尉继英等^[45]发现尿素均相沉淀法制备的锡锆固熔体催化剂的活性高于双股并流共沉淀法制备的催化剂的催化活性。

2.5 反应条件的影响

(1) O₂浓度的影响。如前面所述,柴油车和稀燃汽油车与传统的汽油车相比,一个显著的特点是尾气中O₂的浓度较高,因此考察O₂浓度对催化剂活性的影响具有重要的意义。在Sn/Al₂O₃催化剂上,丙烯作还原剂时,O₂浓度由2%增加到8%的过程中,NO_x的转化率也由原来的61%增大到75%,随着O₂浓度进一步增加,NO_x转化率基本保持不变^[46]。这说明氧气的存在不但对NO_x的还原没有抑制作用,而且还起到一定的促进作用。在Ga₂O₃/Al₂O₃和In₂O₃/Al₂O₃催化剂上也观察到类似的现象^[27,33]。在Ag/Al₂O₃和Co/Al₂O₃催化剂上,O₂浓度由5%增加到20%的过程中,催化剂的活性仅受到轻微的抑制^[28,32]。

(2) 还原剂的影响。在稀燃条件下NO_x的选择性还原反应中,通常采用的还原剂为C₂-C₃的烯烃或烷烃,但是还原剂的种类(烷烃,烯烃及醇类)及碳原子数对催化剂的催化活性有很重要的影响。对于Ag/Al₂O₃催化剂,随着烷烃碳原子数的增加,活性温度窗口明显向低温方向移动。研究中还发现对于丙烷和正丁烷,水蒸气的存在对反应的进行有抑制作

用,当正己烷为还原剂时,这种抑制作用减弱,当正辛烷为还原剂时,水蒸气反而有促进作用^[47].通常 SO_2 的存在对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化活性有抑制作用^[33],但是在甲醇作还原剂的条件下, SO_2 的加入使 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 NO_x 转化率明显提高^[48].可见还原剂的种类对催化剂的抗水和 SO_2 性能有重要影响.对于 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,在相同碳原子数的情况下,直链烷烃较支链烷烃是更有效的还原剂^[49]. Shibata等^[49]认为碳氢化合物的平均键能是衡量其还原能力的一个重要参数.

从表2可以看出,对 $\text{In}_2\text{O}_3(5)\text{-Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,不饱和碳氢化合物的还原能力高于饱和碳氢化合物,但是苯的还原能力低于正己烷和环己烷.含氧的碳氢化合物也是一类有效的还原剂,甲醇在 300°C 时具有很高的还原能力,但是其温度窗口窄,与甲醇相比,乙醇,2-丙醇和丙酮是更有效的还原剂^[50].

(3) H_2O 和 SO_2 的影响.在通常情况下,水蒸气对催化剂的催化活性起到抑制作用,使催化剂的低温催化活性降低,活性温度窗口向高温方向移动^[30,38,51].这是由于水蒸气 and 还原剂在催化剂的表面形成竞争吸附造成的,水蒸气的这种抑制作用通常是可逆的.当含氧的碳氢化合物为还原剂时,其较强的极性使其吸附竞争的能力增强,抗水性能增强.水蒸气的存在对 $\text{SnO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化活性有促进作用,这是由于一方面,水蒸气的存在消除了覆盖在催化剂表面活性位上的积碳,另一方面还抑制了丙烯与氧气的燃烧反应,使更多的丙烯能够还原 NO ^[52].

SO_2 的抑制作用取决于其浓度的大小和反应中采用的还原剂的种类.对于 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,30 ppm的 SO_2 对其催化活性无明显的抑制作用^[53],但100 ppm SO_2 对其催化活性有强烈的抑制作用^[30],并且这种中毒作用随着暴露时间的延长变得更加严重. SO_2 的中毒机理是其在催化剂表面形成硫酸盐物种,硫酸盐物种的形成导致催化剂表面对 NO_x 的吸附位减少,并且这种中毒一般是不可逆的.但是在 $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上,发现 SO_2 的中毒并不是永久性的,在停止通 SO_2 的情况下其活性逐渐恢复^[54].溶胶-凝胶法制备的 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂以及分段式催化剂($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$), SO_2 的存在对其低温催化活性还有促进作用^[41,55].

3 分子筛催化剂选择性还原 NO_x

分子筛催化剂对选择性还原 NO_x 具有高的催化活性,并且活性温度范围比较宽,早在20世纪90年代初就引起人们的广泛关注.

分子筛催化剂的催化活性与分子筛的种类和结构密切相关,对同一个目标反应,金属离子和分子筛中的酸性中心“协同作用”决定着催化活性. Co离子交换时, Co-镁碱沸石活性最高, Co-Y最低^[56], Cu离子交换时, Cu-ZSM-5 活性最高, Cu-Y最低^[57], Ga离子交换时, 低温($<500^\circ\text{C}$)下, Ga-ZSM-5 活性最高, Ga-Y最低, 高温($>500^\circ\text{C}$)下, Ga-镁碱沸石活性最高^[58].

分子筛催化剂的催化活性还与所交换的阳离子的种类以及离子交换度有关. Sato等^[59]研究了Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Ag 离子交换的皂石型催化剂在丙烯选择性还原 NO_x 反应中的活性,发现Cu与Ag 离子交换的皂石型催化剂活性较高,水蒸气的存在抑制了Cu离子交换的皂石型催化剂的催化活性,但是提高了Ag离子交换的皂石型催化剂的活性,并且Ag的负载量为7%~8%时活性最高. Cu-ZSM-5 的反应活性随Cu离子交换度的提高而增加,交换度为80%~100%时活性达到最大,随着离子交换度的进一步增加,活性反而下降^[57]. 分子筛的酸性对催化活性有重要影响,因为酸性位的存在有利于选择性催化还原反应的进行.

在ZSM-5 负载的稀土金属催化剂中, Ce-ZSM-5 与Pr-ZSM-5 具有较高的催化活性^[60]. 并且Ga-ZSM-5, In-ZSM-5 等无变价非过渡金属离子分子筛催化剂也表现出了很高的催化活性, Ga-ZSM-5 在 400°C 时的转化率达到91%,远高于相同的反应条件下Cu-ZSM-5 在 300°C 时60%的转化率^[61,62].

加入第二种金属离子是对分子筛催化剂进行改性的一种方法,在In/H-ZSM-5 与Pd/H-ZSM-5 催化剂中分别加入Ir与Co, 其催化活性有明显的提高^[63]. 这是由于第二种活性组分的加入,使 NO 氧化为 NO_2 和 NO_2 被碳氢化合物还原分别在不同的活性位上进行. Ren等^[64]发现在Co/HZM-5 催化剂中,加入Mg, Ca, Ba导致其活性降低;而加入Zn时,催化活性明显提高,这是由于Zn的加入抑制了甲烷与氧气的燃烧反应,从而更有利于其还原 NO_x .

大多数分子筛催化剂的水热稳定性比较差,但

表 2 不同还原剂对 $\text{In}_2\text{O}_3(5)\text{-Ga}_2\text{O}_3(30)\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化活性的影响^[50]

还原剂	NO 的转化率(%)(CH 的转化率(%))							
	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
CH_4	—	—	—	—	2.8(1.0)	4.7(4.6)	8.4(17)	14(52)
C_2H_4	—	4.0(1.0)	25(14)	71(54)	84(87)	79(98)	57(98)	29(100)
C_3H_6	—	60(26)	93(60)	93(98)	80(99)	61(99)	38(99)	18(100)
C_3H_8	—	—	—	6.2(2.0)	45(28)	70(71)	61(92)	40(100)
n- C_6H_{14}	—	—	18(8.0)	86(90)	87(98)	73(98)	57(99)	43(100)
cyclo- C_6H_{12}	—	—	25(15)	83(78)	80(94)	65(98)	51(100)	45(100)
C_6H_6	—	—	12(6.3)	29(22)	67(57)	70(78)	64(92)	44(99)
CH_3OH	21(12)	81(90)	55(93)	28(100)	10(100)	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	26(25)	65(75)	68(92)	67(99)	55(99)	37(99)	—
2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	—	58(24)	93(65)	94(94)	74(95)	56(98)	38(99)	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	—	46(22)	83(72)	87(80)	70(89)	56(99)	36(99)	—

反应条件: $\text{NO}=900\text{ ppm}$, $\text{O}_2=10\%$, 还原剂=3000 ppm C, $\text{H}_2\text{O}=9.1\%$, $\text{W/F}=0.18\text{ g.s.cm}^{-3}$

是研究发现 Co/MFI 催化剂经过水热预处理后活性反而提高,这是由于水热处理后 Co^{2+} 由 α 位变为 β 位,而 Co^{2+} 处于 β 位时具有较高的活性^[65]. Fe 分子筛催化剂具有较好的抗水性能.通过交换法制备的 Fe-ZSM-5 催化剂,在 500°C 时具有高于 Cu-ZSM-5 的催化活性,而且在10%的水和150 ppm SO_2 存在的条件下依然保持其活性,2500 h的寿命实验显示,分子筛没有脱铝和骨架坍塌^[66].

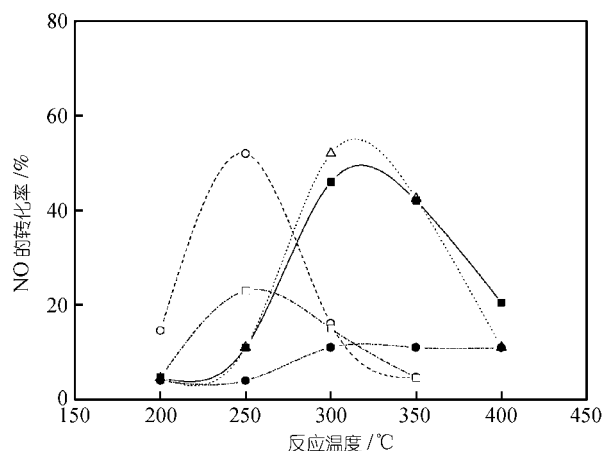
4 贵金属催化剂选择性还原 NO_x

贵金属催化剂催化还原 NO_x 的活性与活性组分的种类密切相关.图2为不同贵金属催化剂催化活性的比较, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 250°C 左右活性较高,温度窗口窄,而 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性温度窗口向高温方向移动,温度窗口变宽, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性很低^[67].但是 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 N_2 的选择性低,仅为30%左右,而 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 N_2 的选择性高达75%以上^[68].在 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中添加La, Ce, Ba, Cs等均使其活性温度范围变宽,但对 N_2 的选择性无明显影响^[69].

同金属氧化物相类似,贵金属催化剂催化还原 NO_x 的活性与载体也有很大关系. Pt/AlPO_4 催化剂的催化活性明显高于 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,并且活性温度窗口向更低的温度移动^[70].Burch等^[71]发现对于Pt和Rh催化剂, SiO_2 做载体时较 Al_2O_3 做载体时具有更高的转化率和更低的温度窗口.对于Au催化剂,反应温度的高低与载体种类密切相关,其由高到低的顺序为 $\text{Al}_2\text{O}_3>\text{MgO}\sim\text{TiO}_2>\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\sim\text{ZnO}$,对沉积-沉淀法

制备的 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂NO选择性还原为 N_2 的最高转化率在 427°C 时达到70%,并且水蒸气的存在对催化活性有一定促进作用^[72].齐世学等^[73]报道在1% $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上, 375°C 左右NO转化率达到最大值60%.

溶胶-凝胶法制备的 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对丙烯选择性还原NO的催化活性与前体化合物及反应条件有关,以醋酸金为前体化合物比以氯金酸和硝金酸为前体化合物制备的催化剂活性高,特别注意的是对于0.8% $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,用含有水蒸气的反应气体进行活化预处理活性明显提高.虽然水蒸气的存在对其活性有促进作用,但是 N_2 的选择性由无水时的100%下降到58%^[74].

图2 不同贵金属催化剂催化还原 NO_x 的活性

○, Pt; □, Pd; △, Ru; ■, Rh; ●, Ir. 反应条件: 1000 ppm NO, 870 ppm C_3H_6 , 5% O_2 ^[67]

与金属氧化物催化剂相比较,贵金属催化剂具有较强的抗 SO_2 性能,对于 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,加

入 200 ppm SO_2 对其催化活性几乎没有影响, 而对 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 其活性反而提高, 可能的解释是生成的硫酸盐有利于丙烯在 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的离解吸附^[75].

还原剂种类对贵金属催化剂的催化活性也有重要影响. 在 1% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上, 与丙烯相比, 正辛烷、庚烷和甲苯是更有效的还原剂; 而异辛烷作还原剂时, 催化剂活性极低; 另外一个重要的现象是甲苯作还原剂时 N_2 的选择性接近 100%^[76]. 除了改变还原剂可提高贵金属催化剂对 N_2 的选择性外, 还可以通过加入某些金属来提高选择性^[77].

5 复合型催化剂选择性还原 NO_x

由于实际汽车尾气排气温度范围比较宽, 并且含有水和 SO_2 , 因此单一类型和单一组分的催化剂难以在实际应用中有效地净化 NO_x . 根据各活性组分的特性, 有选择地把两种或两种以上的活性组分组合起来, 对 NO_x 的选择性还原可产生良好的效果, 这也是当前研究的趋势^[78,79]. 组合方式可分为如图 3 所示的 3 种形式, 即分段催化、机械混合和多功能催化剂.

图 3(a)为分段催化, 可以把不同活性温度范围的催化剂组合起来, 从而扩大活性温度窗口. 例如 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 200~300°C 范围内具有较高的活性, 而 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 250~400°C 范围内具有较高的活性, 让反应气首先经过 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 再经过 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 从而在 200~400°C 范围内都可以催化净化 NO_x ^[80].

近年来, Iwamoto等^[81,82]提出了通过在两个反应床中间添加还原剂的方法(intermediate addition of reductant method, IAR), 在富氧条件下还原 NO (如图 4). 首先用一个具有氧化活性的催化剂(如 Pt-MFI)将 NO 氧化为 NO_2 , NO_2 与两个反应床中间添加的还原剂在具有还原活性的催化剂床层(如 Zn-MFI)发生反应而被还原. 这种方法避免了还原剂与氧气的竞争反应, 大大提高了还原剂的利用效率.

图 3(b)为机械混合的催化剂体系, Ce-ZSM-5 与 Mn_2O_3 或 CeO_2 混合后, 低温催化活性也有明显提高^[83]. 但是当与氧化型催化剂 CuO 或 Cr_2O_3 混合时, 催化活性下降, 这是由于它们促进了丙烯与氧气的反应. 因此氧化型催化剂应当是有利于 NO 氧化为 NO_2 , 而不利于丙烯的氧化, Mn_2O_3 由于符合这一要求而常在机械混合的催化剂体系中被采用.

图 3(c)为多功能催化剂, 在催化剂的制备过程中, 把具有不同催化功能的两种或多种活性组分组合在一起, 经过焙烧制得的完整催化剂, 通常称之为双功能或多功能催化剂. 我们在研究中发现, Sn 和 Ag 的加入对 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化活性有抑制作用, 但是 In 的加入明显地提高了其催化活性, 低温活性提高, 温度窗口变宽, 抗 SO_2 中毒能力增强^[40]. 在 Ag 催化剂中加入 Au , 催化活性降低^[28], 但是 0.01% Pd 的加入, 提高了它的催化活性^[84]. 在锡铅固熔体催化剂中掺入 Y , La , Ba 和 Zn 也提高了其还原性能^[85].

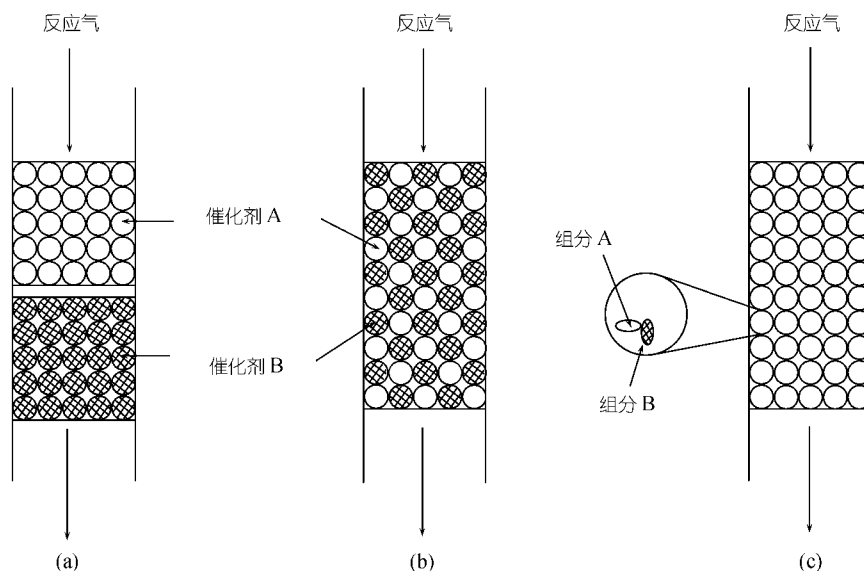


图 3 催化剂的组合方式

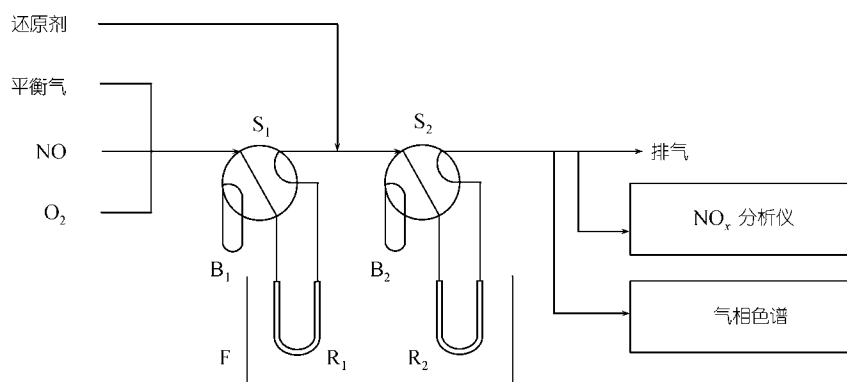


图4 中间添加还原剂的方法在稀燃条件下还原 NO 的原理

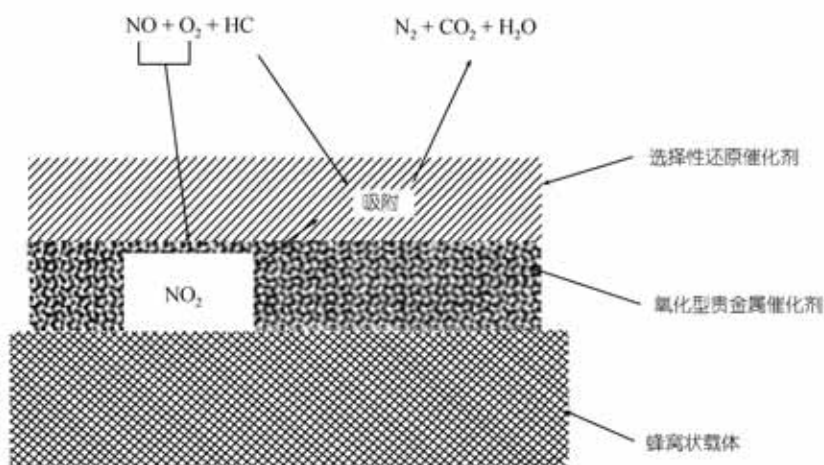


图5 分层组合型催化剂体系

为了提高还原剂的利用率，在氧化型贵金属催化剂上再涂覆一层容易吸附还原剂的分子筛或氧化物选择性还原催化剂，可提高催化剂的催化活性和拓宽活性温度窗口，这就是所谓的分层组合型催化剂体系(图5)。该体系很有希望用于实际稀燃汽油车及柴油车排放 NO_x 的消除，并且这方面的专利较多^[86-88]。

6 NO_x 选择性催化还原反应的机理

对催化反应机理的深入了解可以为催化剂设计提供一些有意义的信息。到目前为止，对于碳氢化合物选择性还原 NO_x 的反应机理做了大量研究工作，提出了一些可能的机理。大体可分为两种机理：一是吸附/离解机理^[89]，NO被吸附在金属活性位上，并离解为 N_{ad} 和 O_{ad} ， O_{ad} 与碳氢化合物反应生成 CO_2 ， N_{ad} 与 N_{ad} 结合为 N_2 ，未离解的NO与 N_{ad} 结合为 N_2O 。贵金属催

化剂上NO还原的机理一般认为符合该机理^[69]，Cu-ZSM-5 催化剂对NO还原也认为经历分解机理^[90]。二是氧化还原机理，NO通过与 O_2 反应生成 NO_2 或者生成 $\text{NO}_3^-_{(\text{ads})}$ ， R-O-N=O ， NCO 以及 CN 等活性中间体，这些活性中间体与碳氢化合物或其部分氧化产物进一步反应生成 N_2 与 CO_x ^[91]，机理如图6所示，一般的金属氧化物催化剂上发生的NO还原反应遵循该机理。

尽管对 NO_x 还原机理的认识在不同的研究者之间还存在一定的分歧，但是一般来说，催化体系的表面酸性，金属离子合适的氧化性以及分散度等都是影响其活性的重要因素。

7 NO_x 的吸附-还原

NO_x 的吸附-还原(NO_x storage reduction method,

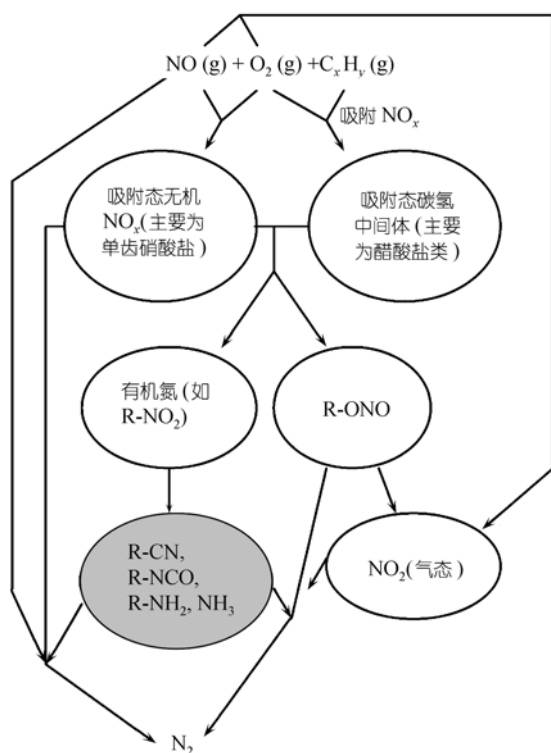


图6 金属氧化物催化剂上丙烯选择性还原 NO 的机理图

NSR)技术已由丰田公司推向日本市场. 其原理(如图7)为: 稀燃条件下, NO 在贵金属(Pt)上被氧化成 NO_2 , NO_2 与碱性元素(Ba)反应生成表面硝酸盐而贮存下来; 间歇富燃条件下硝酸盐分解放出 NO_x , 在三效催化剂的作用下被 HC, CO 和 H_2 等还原剂还原为 N_2 .

该技术存在的主要问题是 SO_2 引起的失活问题, SO_2 与吸收剂中的碱性元素形成热稳定性高于硝酸盐的硫酸盐, 阻碍了 NO 的吸收, 尾气中的 CO_2 由于与 NO 产生竞争吸附, 也对 NO 的吸附产生不利的影响.

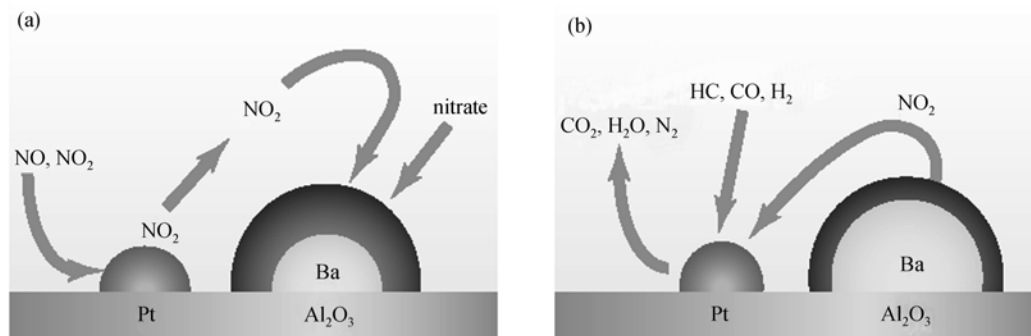
响. NO_x 的吸附-还原技术仅局限在尾气中 SO_2 浓度低时应用, 由于在美国和欧洲市场上燃油中硫含量较高, 丰田公司的这项技术因此未被采用. 为此丰田公司在抗 SO_2 方面作了大量工作, 在 Al_2O_3 载体中加入适量的 TiO_2 或 Li_2O , 催化剂的抗 SO_2 性能得到了明显提高^[92]. 高爱梅等^[93]发现 BaZrO_3 催化剂具有良好的储存 NO_x 和抗硫性能. 但为了使该项技术得到进一步推广, 催化剂的抗 SO_2 性能还有待提高.

8 稀燃条件下 NO_x 催化净化存在的主要问题及今后的发展方向

总的来说, 分子筛催化剂虽然具有较宽的活性温度窗口, 但是水热稳定性差; 贵金属催化剂具有较高的低温催化活性, 但是容易产生 N_2O , 并且活性温度窗口窄; 金属氧化物催化剂的低温催化活性低, 并且在 SO_2 存在的条件下容易中毒, 所有这些因素限制了催化剂在实际中的应用. 并且在实验室研究阶段主要用的还原剂为低碳的烯烃或烷烃, 而实际尾气中含有上百种碳氢化合物, 其中一些组分还能使催化剂中毒.

(1) 在今后的研究中, 对于分子筛催化剂, 通过各种手段对分子筛进行改性, 提高其水热稳定性, 如通过水热后处理, 提高水热反应介质的离子强度(如加盐等)或调变其 pH 值, 采用新兴的结构导向剂(如 PEO-PPO-PEO)等.

(2) 对于金属氧化物催化剂, 发现 Al_2O_3 载体与活性组分的相互作用非常关键, 溶胶-凝胶法能够很好地控制活性组分的含量与分布, 便于引入微量组分, 并且活性组分与载体之间的相互作用较强, 制得的催化剂稳定性好, 是一种很有应用前景的制备方法, 在制备过程中通过加入一些有机溶剂, 还可以大

图7 NO_x 的吸附-还原机理

(a) 稀燃时贮存为硝酸盐, (b) 理论空燃比时还原为 N_2

大提高金属的分散度和载体的比表面。此外,应加强对微乳法的研究。

(3) 利用贵金属催化剂低温催化活性高的特点,使其与金属氧化物催化剂进行组合,有希望制备出温度窗口宽、抗水及 SO_2 性能好的催化剂,贵金属的加入量是一个关键的因素。对还原剂与催化剂的匹配也应进行更加深入的研究。

(4) NO_x 的吸附-还原技术作为一种已经产业化的技术,是当前最具应用前景的技术之一,通过对 SO_2 中毒机理的研究,加入某些抗硫性能强的组分(TiO_2),或者加入某些组分使反应中产生氢气,从而使中毒的催化剂被还原而原位复活。

致谢 本工作为国家 863 计划(批准号: 2001AA643030)资助项目。

参 考 文 献

- Obuchi A, Kaneko I, Oi J, et al. A practical scale evaluation of catalysts for the selective reduction of NO_x with organic substances using a diesel exhaust. *Appl Catal B*, 1998, 15(1-2): 37~47 [DOI]
- Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catal Today*, 2003, 77(4): 419~449 [DOI]
- Koltsakis G C, Stamatelos A M. Catalytic automotive exhaust aftertreatment. *Prog Energy Combustion Sci*, 1997, 23(1): 1~39 [DOI]
- 王建昕, 傅立新, 黎维彬. 汽车排气污染治理与催化转化器. 北京: 化工出版社, 2000. 167~169
- Matsumoto S. Catalytic reduction of nitrogen oxides in automotive exhaust containing excess oxygen by NO_x storage-reduction catalyst. *Cattech*, 2000, 4(2): 102~109 [DOI]
- Akama H, Matsushita K. Recent lean NO_x catalyst technologies for automobile exhaust control. *Catal Surv Jpn*, 1999, 3(2): 139~146 [DOI]
- Bell A T. Experimental and theoretical studies of NO decomposition and reduction over metal exchanged ZSM-5. *Catal Today*, 1997, 38(2): 151~156 [DOI]
- Tofan C, Klvana D, Kirchnerova J. Decomposition of nitric oxide over perovskite oxide catalysts: effect of CO_2 , H_2O and CH_4 . *Appl Catal B*, 2002, 36(4): 311~323 [DOI]
- Liu Z, Hao J, Fu L, et al. Study of $\text{Ag/La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$ catalysts for direct decomposition and reduction of nitrogen oxides with propene in the presence of oxygen. *Appl Catal B*, 2003, 44(4): 355~370 [DOI]
- Fritz A, Pitchon V. The current status of research on automotive lean NO_x catalysis. *Appl Catal B*, 1997, 13(1): 1~25 [DOI]
- Iwamoto M, Yahiro H, Shundo S, et al. Influence of sulfur dioxide on catalytic removal of nitric oxide over copper ion-exchanged ZSM-5 zeolite. *Appl Catal*, 1991, 69(1): 15~19 [DOI]
- Nova I, Lietti L, Casagrande L, et al. Characterization and reactivity of TiO_2 -supported MoO_3 De- NO_x SCR catalysts. *Appl Catal B*, 1998, 17(3): 245~254 [DOI]
- Long R Q, Yang R T. Selective catalytic reduction of NO with ammonia over V_2O_5 doped TiO_2 pillared clay catalysts. *Appl Catal B*, 2000, 24(1): 13~21 [DOI]
- Qi G, Yang R T. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over iron and manganese oxides supported on titania. *Appl Catal B*, 2003, 44(3): 217~225 [DOI]
- Burch R, Coleman M D. An investigation of the $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ reaction on noble-metal catalysts at low temperatures under lean-burn conditions. *Appl Catal B*, 1999, 23(2-3): 115~121 [DOI]
- Costa C N, Stathopoulos V N, Belessi V C, et al. An investigation of the $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ (Lean-de NO_x) reaction on a highly active and selective $\text{Pt/La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ catalyst. *J Catal*, 2001, 197(2): 350~364 [DOI]
- MacLeod N, Lambert R M. In situ ammonia generation as a strategy for catalytic NO_x reduction under oxygen rich conditions. *Chem Commun*, 2003, 1300~1301
- MacLeod N, Lambert R M. An in situ DRIFTS study of efficient lean NO_x reduction with H_2+CO over $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$: the key role of transient NCO formation in the subsequent generation of ammonia. *Appl Catal B*, 2003, 46(3): 483~495 [DOI]
- Shangguan W F, Teraoka Y, Kagawa S. Simultaneous catalytic removal of NO_x and diesel soot particulates over ternary AB_2O_4 spinel-type oxides. *Appl Catal B*, 1996, 8(2): 217~227 [DOI]
- Hong S S, Lee G D. Simultaneous removal of NO and carbon particulates over lanthanoid perovskite-type catalysts. *Catal Today*, 2000, 63(2-4): 397~404 [DOI]
- Liu Z, Hao Z, Guo Y, et al. Simultaneous catalytic removal of NO_x and diesel soot particulates over perovskite-type oxides and supported Ag catalysts. *J Environ Sci*, 2002, 14(3): 289~295
- Held W, König T, Richter T, et al. Catalytic NO_x reduction in net oxidizing exhaust gas. *SAE Transactions*, 1990, 99: 209~216
- Auroux A, Sprinceanu D, Gervasini A. Support effects on de- NO_x catalytic properties of supported tin oxides. *J Catal*, 2000, 195(1): 140~150 [DOI]
- Hickey N, Fornasiero P, Kašpar J, et al. Improvement of SO_x -resistance of silver lean-de NO_x catalysts by supporting on CeO_2 -containing zirconia. *J Catal*, 2002, 209(1): 271~274 [DOI]
- Metelkina O V, Lunin V V, Sadykov V A, et al. A sol-gel derived $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ catalyst for the selective reduction of NO by propane in the presence of excess oxygen. *Catal Lett*, 2002, 78(1-4): 111~114 [DOI]
- Liotta L F, Pantaleo G, Macaluso A, et al. CoO_x catalysts supported on alumina and alumina-baria: influence of the support on the cobalt species and their activity in NO reduction by C_3H_6 in lean conditions. *Appl Catal A*, 2003, 245(1): 167~177 [DOI]
- Shimizu K, Satsuma A, Hattori T. Selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons on $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Appl Catal B*,

- 1998, 16(4): 319~326 [\[DOI\]](#)
- 28 Seker E, Cavataio J, Gulari E, et al. Nitric oxide reduction by propene over silver/alumina and silver-gold/alumina catalysts: effect of preparation methods. *Appl Catal A*, 1999, 183(1): 121~134 [\[DOI\]](#)
- 29 Bethke K A, Kung H H. Supported Ag catalysts for the lean reduction of NO with C₃H₆. *J Catal*, 1997, 172(1): 93~102 [\[DOI\]](#)
- 30 Meunier F C, Ukropec R, Stapleton C, et al. Effect of the silver loading and some other experimental parameters on the selective reduction of NO with C₃H₆ over Al₂O₃ and ZrO₂-based catalysts. *Appl Catal B*, 2001, 30(1-2): 163~172 [\[DOI\]](#)
- 31 Maunula T, Ahola J, Hamada H. Reaction mechanism and kinetics of NO_x reduction by propene on CoO_x/alumina catalysts in lean conditions. *Appl Catal B*, 2000, 26(3): 173~192 [\[DOI\]](#)
- 32 Horiuchi T, Fujiwara T, Chen L, et al. Selective catalytic reduction of NO by C₃H₆ over Co/Al₂O₃ catalyst with extremely low cobalt loading. *Catal Lett*, 2002, 78(1-4): 319~323 [\[DOI\]](#)
- 33 Haneda M, Kintaichi Y, Bion N, et al. Mechanistic study of the effect of coexisting H₂O on the selective reduction of NO with propene over sol-gel prepared In₂O₃-Al₂O₃ catalyst. *Appl Catal B*, 2003, 42(1): 57~68 [\[DOI\]](#)
- 34 Park P W, Ragle C S, Boyer C L, et al. In₂O₃/Al₂O₃ catalysts for NO_x reduction in lean condition. *J Catal*, 2002, 210(1): 97~105 [\[DOI\]](#)
- 35 Park P W, Kung H H, Kim D W, et al. Characterization of SnO₂/Al₂O₃ lean NO_x catalysts. *J Catal*, 1999, 184(2): 440~454 [\[DOI\]](#)
- 36 Liu Z, Hao J, Fu L, et al. Promoting effect of sol-gel method and pre-treatment on the activity of SnO₂/Al₂O₃ catalyst for NO reduction by propene. *React Kinet Catal Lett*, 2003, 80(1): 45~52 [\[DOI\]](#)
- 37 Maunula T, Kintaichi Y, Inaba M, et al. Enhanced activity of In and Ga-supported sol-gel alumina catalysts for NO reduction by hydrocarbons in lean conditions. *Appl Catal B*, 1998, 15(3-4): 291~304 [\[DOI\]](#)
- 38 Chen L, Horiuchi T, Mori T. On the promotional effect of Sn in Co-Sn/Al₂O₃ catalyst for NO selective reduction. *Catal Lett*, 2001, 72(1-2): 71~75 [\[DOI\]](#)
- 39 Haneda M, Kintaichi Y, Shimada H, et al. Selective reduction of NO with propene over Ga₂O₃-Al₂O₃: effect of sol-gel method on the catalytic performance. *J Catal*, 2000, 192(1): 137~148 [\[DOI\]](#)
- 40 Liu Z, Hao J, Fu L, et al. Activity enhancement of bimetallic Co-In/Al₂O₃ catalyst for the selective reduction of NO by propene. *Appl Catal B*, 2004, 48(1): 37~48 [\[DOI\]](#)
- 41 Haneda M, Kintaichi Y, Hamada H. Effect of SO₂ on the catalytic activity of Ga₂O₃-Al₂O₃ for the selective reduction of NO with propene in the presence of oxygen. *Appl Catal B*, 2001, 31(4): 251~261 [\[DOI\]](#)
- 42 朱天乐, 黎维彬, 郝吉明. 富氧条件下在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上 C₃H₆ 选择性还原 NO. *环境科学*, 2000, 21(2): 7~10
- 43 Chen L, Horiuchi T, Osaki T, et al. Catalytic selective reduction of NO with propylene over Cu-Al₂O₃ catalysts: influence of catalyst preparation method. *Appl Catal B*, 1999, 23(4): 259~269 [\[DOI\]](#)
- 44 Maunula T, Kintaichi Y, Haneda M, et al. Preparation and reaction mechanistic characterization of sol-gel indium/alumina catalysts developed for NO_x reduction by propene in lean conditions. *Catal Lett*, 1999, 61(3-4): 121~130 [\[DOI\]](#)
- 45 尉继英, 朱月香, 谢有畅. 制备方法对新型锡锆固溶体催化剂结构及其选择催化一氧化氮还原性能的影响. *催化学报*, 2003, 24(2): 137~142
- 46 刘志明, 郝吉明, 傅立新, 等. 富氧条件下 SnO₂/Al₂O₃ 催化剂上丙烯选择性还原 NO_x 的研究. *环境科学*, 2004, 25(4): 7~12
- 47 Shimizu K, Satsuma A, Hattori T. Catalytic performance of Ag-Al₂O₃ catalyst for the selective catalytic reduction of NO by higher hydrocarbons. *Appl Catal B*, 2000, 25(4): 239~247 [\[DOI\]](#)
- 48 Zhu T, Hao J, Li W. Enhancing effect of SO₂ on selective catalytic reduction of NO by methanol over Ag/Al₂O₃. *Chem Lett*, 2000, 478~479
- 49 Shibata J, Shimizu K, Satsuma A, et al. Influence of hydrocarbon structure on selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons over Cu-Al₂O₃. *Appl Catal B*, 2002, 37(3): 197~204 [\[DOI\]](#)
- 50 Haneda M, Kintaichi Y, Hamada H. Promoting effect of H₂O on the activity of In₂O₃ doped Ga₂O₃-Al₂O₃ for the selective reduction of nitrogen monoxide. *Catal Lett*, 1998, 55(1): 47~55 [\[DOI\]](#)
- 51 余运波, 贺泓. Ag/Al₂O₃ 选择性催化丙烯还原氮氧化物表面反应机理的原位红外光谱研究. *催化学报*, 2003, 24(5): 385~390
- 52 Haneda M, Kintaichi Y, Hamada H. Activity enhancement of SnO₂-doped Ga₂O₃-Al₂O₃ catalysts by coexisting H₂O for the selective reduction of NO with propene. *Appl Catal B*, 1999, 20(4): 289~300 [\[DOI\]](#)
- 53 Yan J, Kung M C, Sachtleir W M H, et al. Co/Al₂O₃ lean NO_x reduction catalyst. *J Catal*, 1997, 172(1): 178~186 [\[DOI\]](#)
- 54 Kung M C, Park P W, Kim D W, et al. Lean NO_x catalysis over Sn/γ-Al₂O₃ catalysts. *J Catal*, 1997, 181(1): 1~5 [\[DOI\]](#)
- 55 Liu Z, Hao J, Fu L, et al. Cooperation of Ag/Al₂O₃ and Sn/Al₂O₃ catalysts for the selective reduction of NO by propene. *Chem Eng Technol*, 2004, 27(1): 77~79 [\[DOI\]](#)
- 56 Li Y, Armor J N. Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen. *Appl Catal B*, 1992, 1(1): 31~40 [\[DOI\]](#)
- 57 Sato S, Yu Y, Yahiro H, et al. Cu-ZSM-5 zeolite as highly active catalyst for removal of nitrogen monoxide from emission of diesel engines. *Appl Catal*, 1991, 70(1): 1~5 [\[DOI\]](#)
- 58 Amiridis M D, Zhang T, Farrauto R J. Selective catalytic reduction of nitric oxide by hydrocarbons. *Appl Catal B*, 1996, 10(1-3): 203~227 [\[DOI\]](#)
- 59 Sato K, Fujimoto T, Kanai S, et al. Catalytic performance of silver ion-exchange saponite for the selective reduction of nitrogen monoxide in the presence of excess oxygen. *Appl Catal B*, 1997, 13(1): 27~33 [\[DOI\]](#)
- 60 Misono M, Kondo K. Catalytic removal of nitrogen monoxide over rare earth ion-exchanged zeolites in the presence of propene and oxygen. *Chem Lett*, 1991, 1001~1002

- 61 Yogo K, Tanaka S, Ihara M, et al. Selective reduction of NO with propane on gallium ion-exchanged zeolites. *Chem Lett*, 1992, 1025~1028
- 62 Yogo K, Ihara M, Terasaki I, et al. Selective catalytic reduction of nitric oxide by ethene on gallium ion-exchanged ZSM-5 under oxygen-rich conditions. *Appl Catal B*, 1993, 2(1): 1~5 [\[DOI\]](#)
- 63 Ogura M, Kikuchi E. Intrapore catalysis in NO reduction with methane on Ir/In/H-ZSM-5 catalyst. *Chem Lett*, 1996, 1017~1018
- 64 Ren L, Zhang T, Liang D, et al. Effect of addition of Zn on the catalytic activity of a Co/HZSM-5 catalyst for the SCR of NO_x with CH₄. *Appl Catal B*, 2002, 35(4): 317~321 [\[DOI\]](#)
- 65 Wen B, Sachtler W M H. Enhanced catalytic performance of Co/MFI by hydrothermal treatment. *Catal Lett*, 2003, 86(1-3): 39~42 [\[DOI\]](#)
- 66 Feng X, Hall W K. FeZSM-5: a durable SCR catalyst for NO_x removal from combustion streams. *J Catal*, 1997, 166(2): 368~376 [\[DOI\]](#)
- 67 Obuchi A, Ohi A, Nakamura M, et al. Performance of platinum-group metal catalysts for the selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons. *Appl Catal B*, 1993, 2(1): 71~80 [\[DOI\]](#)
- 68 Bamwenda G R, Ogata A, Obuchi A, et al. Selective reduction of nitric oxide with propene over platinum-group based catalysts: studies of surface species and catalytic activity. *Appl Catal B*, 1995, 6(4): 311~323 [\[DOI\]](#)
- 69 Burch R, Watling T C. The effect of promoters on Pt/Al₂O₃ catalysts for the reduction of NO by C₃H₆ under lean-burn conditions. *Appl Catal B*, 1997, 11(2): 207~216 [\[DOI\]](#)
- 70 Fujii R, Seki M, Shinoda J, et al. High activity of Pt/AlPO₄ catalyst for selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by propene in excess oxygen. *Chem Lett*, 2003, 764~765
- 71 Burch R, Millington P J. Selective reduction of NO_x by hydrocarbons in excess oxygen by alumina- and silica- supported catalysts. *Catal Today*, 1996, 29(1-4): 37~42 [\[DOI\]](#)
- 72 Ueda A, Oshima T, Haruta M. Reduction of nitrogen monoxide with propene in the presence of oxygen and moisture over gold supported on metal oxides. *Appl Catal B*, 1997, 12(2-3): 81~93 [\[DOI\]](#)
- 73 齐世学, 邹旭华, 徐秀峰, 等. NO 在 Au/Al₂O₃ 催化剂上还原反应的 TPD-MS 研究. *催化学报*, 2003, 24(3): 203~207
- 74 Seker E, Gulari E. Single step sol-gel made gold on alumina catalyst for selective reduction of NO_x under oxidizing conditions: effect of gold precursor and reaction conditions. *Appl Catal A*, 2002, 232(1-2): 203~217 [\[DOI\]](#)
- 75 Efthimiadis E A, Lionta G D, Christoforou S C, et al. The effect of CH₄, H₂O and SO₂ on the NO reduction with C₃H₆. *Catal Today*, 1998, 40(1): 15~26 [\[DOI\]](#)
- 76 Burch R, Ottery D. The selective reduction of nitrogen oxides by higher hydrocarbons on Pt catalysts under lean-burn conditions. *Appl Catal B*, 1997, 13(2): 105~111 [\[DOI\]](#)
- 77 Richter M, Langpape M, Kolf S, et al. Combinatorial preparation and high-throughput catalytic tests of multi-component deNO_x catalysts. *Appl Catal B*, 2002, 36(4): 261~277 [\[DOI\]](#)
- 78 Yadera T. Selective reduction of NO_x by ethanol on catalysts composed of Ag/Al₂O₃ and Cu/TiO₂ without formation of harmful by-products. *Appl Catal B*, 1998, 16(2): 155~164 [\[DOI\]](#)
- 79 Li J, Hao J, Fu L, et al. Cooperation of Pt/Al₂O₃ and In/Al₂O₃ catalysts for NO reduction by propene in lean burn condition. *Appl Catal A*, 2004, 265(1): 43~52 [\[DOI\]](#)
- 80 李俊华, 郝吉明, 傅立新, 等. 富氧条件下贵金属催化剂上丙烯选择性还原 NO 研究. *高等学校化学学报*, 2003, 24(11): 2060~2064
- 81 Iwamoto M, Zengyo T, Hernandez A M, et al. Intermediate addition of reductant between an oxidation and a reduction catalyst for highly selective reduction of NO in excess oxygen. *Appl Catal B*, 1998, 17(3): 259~266 [\[DOI\]](#)
- 82 Iwamoto M, Hernandez A M, Zengyo T. Oxidation of NO to NO₂ on a Pt-MFI zeolite and subsequent reduction of NO_x by C₂H₄ on an In-MFI zeolite: a novel de-NO_x strategy in excess oxygen. *Chem Commun*, 1997, 37~38
- 83 Yokoyama C, Misono M. Catalytic reduction of NO by propene in the presence of oxygen over mechanically mixed-metal oxides and Ce-ZSM-5. *Catal Lett*, 1994, 29(1): 1~6
- 84 He H, Wang J, Feng Q, et al. Novel Pd promoted Ag/Al₂O₃ catalyst for the selective reduction of NO_x. *Appl Catal B*, 2003, 46(2): 365~370 [\[DOI\]](#)
- 85 尉继英, 朱月香, 段连运, 等. 金属氧化物掺杂对锡锆固溶体催化剂的一氧化氮选择性还原性能的影响. *催化学报*, 2003, 24(6): 414~418
- 86 Suga K, Sekiba T. Catalyst system for the purification of exhaust gas. United States Patent, 5811364, 1998-09-22
- 87 Suga K, Sekiba T. Catalyst for purifying oxygen rich exhaust gas. United States Patent, 5990038, 1999-11-23
- 88 Suga K, Nakamura M. Catalyst system for purifying oxygen rich exhaust gas. United States Patent, 6395675, 2002-05-28
- 89 Seker E, Gulari E. Activity and N₂ selectivity of Sol-Gel prepared Pt/alumina catalysts for selective NO_x reduction. *J Catal*, 2000, 194(1): 4~13 [\[DOI\]](#)
- 90 Burch R, Scire S. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ethane and methane on some metal exchanged ZSM-5 zeolites. *Appl Catal B*, 1994, 3(4): 295~318 [\[DOI\]](#)
- 91 Burch R, Breen J P, Meunier F C. A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts. *Appl Catal B*, 2002, 39(4): 283~303 [\[DOI\]](#)
- 92 Matsumoto S, Ikeda Y, Suzuki H, et al. NO_x storage-reduction catalyst for automotive exhaust with improved tolerance against sulfur poisoning. *Appl Catal B*, 2000, 25(2-3): 115~124 [\[DOI\]](#)
- 93 高爱梅, 林培琰, 陈加福, 等. 储存 NO_x 催化剂 BaZrO₃ 的结构和性能研究. *复旦学报(自然科学版)*, 2003, 42(3): 357~359

(2004-03-23 收稿, 2004-06-24 收修改稿)