

富氧条件下氮氧化物的选择性催化还原

I. Ag/Al₂O₃ 催化剂上 C₃H₆ 选择性催化还原 NO 的性能

贺 泓 , 张润铎 , 余运波 , 刘俊锋

(中国科学院生态环境研究中心大气化学与大气污染控制技术室, 北京 100085)

摘要 : 利用自行研制的全自动催化剂活性评价装置和原位漫反射红外光谱仪, 分别考察了 Ag 的负载量和形态、氧浓度及水蒸气添加对 Ag/Al₂O₃ 催化剂上 C₃H₆ 选择性催化还原 NO 性能的影响. 结果表明, Ag 的最佳负载量为 4%~6%, 此时粒径为 15 nm 左右的银簇粒子均匀地分散在 Al₂O₃ 载体表面. 在 GHSV = 50 000 h⁻¹ 和 $\theta = 430 \sim 550$ °C 条件下 4% Ag/Al₂O₃ 上 NO 转化率可达 90% 以上. 反应过程中有机含氮化合物及 NO₂ 的生成, 导致 NO 和 NO_x 转化率间产生差异. 当氧浓度为 7% 时, 催化剂对 NO 选择性还原的催化活性最高. 水的添加阻碍了活性中间物种 NCO 及其前驱体的形成, 导致催化剂的平均活性下降.

关键词 : 银, 氧化铝, 负载型催化剂, 氮氧化物, 选择性催化还原, 丙烯

中图分类号 : O643 **文献标识码 :** A

Selective Catalytic Reduction of NO in the Presence of Excess Oxygen

I. SCR of NO with C₃H₆ over Ag/Al₂O₃

HE Hong^{*}, ZHANG Runduo, YU Yunbo, LIU Junfeng

(Department of Air Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract : The selective catalytic reduction (SCR) of NO with C₃H₆ over Ag/Al₂O₃ in excess oxygen was studied. The Ag particles could evenly be dispersed on the surface of Al₂O₃ with an optimal Ag loading of 4%~6% and an average size of 15 nm. The NO conversion over 4% Ag/Al₂O₃ catalyst was above 90% under the conditions of GHSV = 50 000 h⁻¹ and $\theta = 430 \sim 550$ °C. Organic nitro-compounds (R-ONO, R-NO₂) and nitrogen dioxide formed during the SCR reaction resulted in the difference between NO and NO_x conversion. The optimal NO reduction reactivity over Ag/Al₂O₃ was achieved in the presence of 7% O₂. The NO conversion decreased with the introduction of water, compared with the condition in the absence of water, because the formation of R-ONO and R-NO₂ and subsequently their decomposition into Ag-NCO and Al-NCO on the surface of Ag/Al₂O₃ were suppressed.

Key words : silver, alumina, supported catalyst, nitrogen oxide, selective catalytic reduction, propene

全球石油资源短缺和限制二氧化碳排放总量的局面导致稀薄燃烧成为发动机今后发展的方向, 在各类发动机中, 柴油机的空燃比大于 20, 是典型的稀燃发动机. 其燃料的经济性及碳氢化合物 (HC)

一氧化碳和二氧化碳的排放情况明显优于汽油机. 但是, 与安装了三效催化转化器的汽油机相比, 柴油机尾气中 NO_x 的含量较高. 传统的三效催化剂在富氧条件下虽仍可有效催化氧化 HC 和 CO, 却无法

收稿日期: 2003-02-18. 第一作者: 贺 泓, 男, 1965 年生, 博士, 研究员.

联系人: 贺 泓. Tel: (010) 62849123; E-mail: honghe@mail.rcees.ac.cn.

基金项目: 中国科学院百人计划和国家 863 计划 (2001AA643040) 资助项目.

有效去除 NO_x 。因此,开发适用于富氧条件下 NO 脱除催化剂的研究备受关注。

20 世纪 90 年代初,Iwamoto 等^[1,2]首先报道了以 Cu-ZSM-5 为催化剂,以低碳氢化合物(CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 和 C_3H_8)为还原剂,在(1%~10%) O_2 浓度的条件下,得到了较好的 NO_x 脱除效果。随后,Cu-Y,Fe-M,Fe-L 和 Co-镁碱沸石等沸石催化剂也被用于 NO_x 的脱除^[3~5]。尽管沸石类催化剂的初始活性较高,但该类催化剂的水热稳定性较差,抗水蒸气和 SO_2 中毒能力较弱,且低温活性不够理想,实际使用受到限制。贵金属(Pt,Pd 和 Rh)负载于 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 和 ZrO_2 等载体上呈现出较高的低温催化还原 NO 活性,但该类催化剂高温下选择性差,易产生 N_2O ,且生产成本较高^[6,7]。Miyadera^[8]曾对负载于 Al_2O_3 上的一系列过渡金属(Cu,Co,Ag,V 和 Cr)催化剂进行考察,发现 Ag/ Al_2O_3 催化 NO_x 选择性还原的活性最高。由于 Ag/ Al_2O_3 具有较强的抗水蒸气和 SO_2 中毒能力而受到了高度的重视,成为最有希望实用化的催化剂之一^[9~11]。前人^[10,12~14]对 Ag/ Al_2O_3 催化还原 NO 的反应机理进行了探索,提出了以有机含氮化合物为前驱体,NCO 为重要中间体的催化反应机理。尽管国外对 Ag/ Al_2O_3 催化剂用于 NO 脱除的研究工作取得了一定的进展,但国内相关的研究才刚刚起步。同时,Ag 在载体表面的分布形态尚不十分清晰,氧和水对催化剂活性产生的影响及作用方式还有待于深入研究。本文采用透射电镜和 X 射线衍射等手段对不同负载量的 Ag/ Al_2O_3 催化剂进行了表征,考察了催化剂上 NO 和 NO_x 转化率间的相互关系,研究了反应体系中氧浓度和水添加等对催化性能的影响,并采用原位红外表征手段从反应机理上对实验结果进行了解释。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将粒径为 20 目的 Al_2O_3 颗粒(BET 比表面积为 $200 \text{ cm}^2/\text{g}$,孔体积为 0.62 ml/g ,孔径为 8.43 nm)浸渍于一定浓度的 AgNO_3 水溶液中,搅拌 12 h,110 $^\circ\text{C}$ 干燥 1 h,600 $^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h,经粉碎、过筛,即得 $0.3 \sim 0.6 \text{ mm}$ 的 Ag/ Al_2O_3 催化剂颗粒。采用 X 射线荧光分析仪(Magix,Philips Co)对催化剂的元素组成进行分析,以确定 Ag 的负载量。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂活性评价在固定床反应装置上进行。 NO/N_2 , $\text{C}_3\text{H}_6/\text{N}_2$, SO_2 , O_2 和 N_2 等气体均为钢瓶气,各原料气经配气系统混合;水通过微量注射器泵添加,后经汽化炉蒸发而实现。模拟混合气的组成为: $\varphi(\text{NO})=0.08\%$, $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6)=0.1714\%$, $\varphi(\text{O}_2)=10\%$, $\varphi(\text{H}_2\text{O})=10\%$, N_2 为平衡气。反应前、后的气体均进入尾气分析系统检测,其中 HC 和 O_2 的浓度由 AVL 五气分析仪(AVL Di Gas,4000 Light 型)分析,NO, NO_2 和 NO_x 的浓度由化学发光式 $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{NO}_x$ 分析仪(Thermo Environmental Instruments Inc.42C 型)分析。

反应操作的温度范围为 $200 \sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$,催化剂用量为 1.2 g ,反应气体积流速为 $4 \text{ L}/\text{min}$ (GHSV = $50\,000 \text{ h}^{-1}$)。在实验过程中,各原料气质量流量及反应温度的控制、实验数据的采集均通过计算机自动实现,保证了实验数据的准确性。

1.3 催化剂的表征

原位红外分析装置由一台附带高精度检测器的 NEXUS670(Nicolet Co)主机、漫反射原位池及其附件组成。通过质量流量控制系统、温度控制系统、水蒸气添加系统和真空系统来精确控制原位池的气氛、压力以及催化剂样品的温度,以实现真实反应气氛下催化剂表面的原位分析。为了消除气相和表面吸附的水蒸气对实验结果产生的干扰,所有添加水蒸气的实验都在记录数据前扣除了与实验中相同浓度的水蒸气背景。

采用日本电子公司 JEOL/JEM-1200EX 型透射电镜观测催化剂表面的微观晶貌。加速电压 80 kV,放大倍数 30 万倍。

采用日本理学公司 D/max-rB 型 X 射线衍射仪鉴定催化剂的晶相组成。电压 40 kV,电流 50 mA,Cu K_α 辐射源。

2 结果与讨论

2.1 Ag 负载量对催化剂活性的影响

Ag 作为一种性能优异的部分氧化催化剂,已成功地应用于乙烯的环氧化^[15],但应用于 NO 选择性催化还原(SCR)却面临着考验。因为 SCR 催化剂的选择氧化能力要与所选用的还原剂相匹配,如氧化性太强,还原剂完全燃烧,不会形成部分氧化的中间物种;如氧化性太弱,还原剂形成部分氧化中间物

种太慢,降低了NO的还原活性. Sumiya等^[10,43]对富氧条件下Ag/Al₂O₃催化C₃H₆选择性还原NO_x的机理进行了探索. 他们认为,NO首先被氧化成NO₂,部分气相NO₂进一步在催化剂表面吸附形成NO₃⁻表面物种,而C₃H₆被预氧化成C_xH_yO_z,Ag/Al₂O₃可促进NO及C₃H₆的活化. NO₂,NO₃⁻与C_xH_yO_z作用形成前驱体R-ONO和R-NO₂,反应过程中有少量可直接分解成有机含氮化合物,N₂,CO₂和H₂O,而大部分分解成表面物种Ag-NCO和Al-NCO,该步骤为反应的控速步骤. 在低温下,NCO表面物种与反应体系中的NO_x及O₂继续反应生成最终产物N₂和CO₂. 在高温下,C_xH_yO_z进一步完全氧化生成H₂O和CO₂.

首先,我们考察了Ag负载量对Ag/Al₂O₃催化剂活性的影响. 由图1可以看出,各催化剂活性的变化趋势相同. 2%Ag/Al₂O₃催化剂上NO和HC的转化率均较低,仅在θ>450℃的较高温度下才能发生反应. 当Ag负载量增加到4%时,催化剂脱除NO的活性明显升高;随着温度的升高,NO转化率逐渐升高,并于450℃左右达到最大值(NO转化率为95%),然后缓慢下降. 当Ag负载量增加到6%时,NO转化率在较小的范围(360~430℃)内稍有提高,而在更大范围(>430℃)内开始下降. 当Ag负载量高达8%时,高温下脱除NO活性明显下降. 随着催化剂中Ag负载量的增加,HC转化率逐渐升高,且HC转化的起燃温度向低温位移.

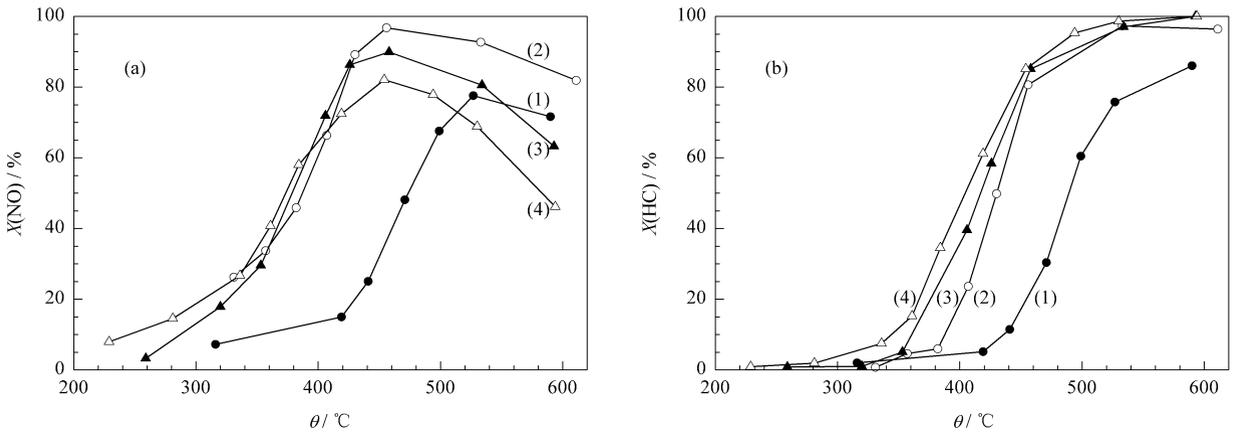


图 1 Ag 负载量对 Ag/Al₂O₃ 催化剂活性的影响

Fig 1 Effect of Ag loading on catalytic activity of Ag/Al₂O₃ catalyst

(a) NO conversion, (b) HC conversion; ω(Ag)/% : (1) 2, (2) 4, (3) 6, (4) 8

(Reaction conditions: φ(NO)=0.08%, φ(C₃H₆)=0.1714%, φ(O₂)=10%, φ(H₂O)=10%, N₂ balance; q_v=4 L/min; m(cat)=1.2 g)

图2为Ag/Al₂O₃催化剂的TEM照片. 可以看出2%Ag/Al₂O₃催化剂表面并没有明显的含Ag粒子形成;4%Ag/Al₂O₃催化剂表面已出现明显的含Ag粒子,粒子呈圆形,粒径约为15nm,均匀分布在Al₂O₃表面;6%Ag/Al₂O₃催化剂表面的含Ag粒子进一步增多,粒径尺寸增大;8%Ag/Al₂O₃催化剂表面的含Ag粒子发生严重的积聚. Shimizu等^[16]也证实,当Ag负载量过高时,Ag的氧化物微粒粒径增大,Ag-Ag键占主导地位,产生还原性实体Ag_n⁰,从而对C₃H₆非选择性氧化及N₂O的生成具有更高的活性. 随着Ag负载量的减少,银簇变小,通过与载体Al₂O₃的相互作用,Ag-O键占主导地位,Ag能以更稳定的氧化态存在,这正是NO_x还原反应的活性中心^[17]. 因此,Ag/Al₂O₃的催化效率在

很大程度上取决于Ag负载量;当Ag负载量适中时,其催化性能最佳. 根据活性评价及TEM表征结果可以推测,当Ag负载量为4%~6%时,Ag主要以氧化态分布于载体表面. 对Al₂O₃载体和4%Ag/Al₂O₃催化剂进行了XRD表征,发现二者基本相同. 这进一步说明,负载量为4%时,Ag能够很好地分散在Al₂O₃载体表面,并无明显的金属Ag晶相形成. 随着Ag负载量的进一步增加,Ag在催化剂表面的积聚逐渐变得严重. 由于8%Ag/Al₂O₃催化剂上HC的转化率最高,故可以推测,因积聚而产生的Ag_n⁰粒子有利于HC的转化率,从而导致催化剂高温下还原剂不足,NO转化率降低. 对比图1中NO和HC的转化率曲线可以发现,当HC转化率为80%左右时,NO转化率取得最大值. 此时由于

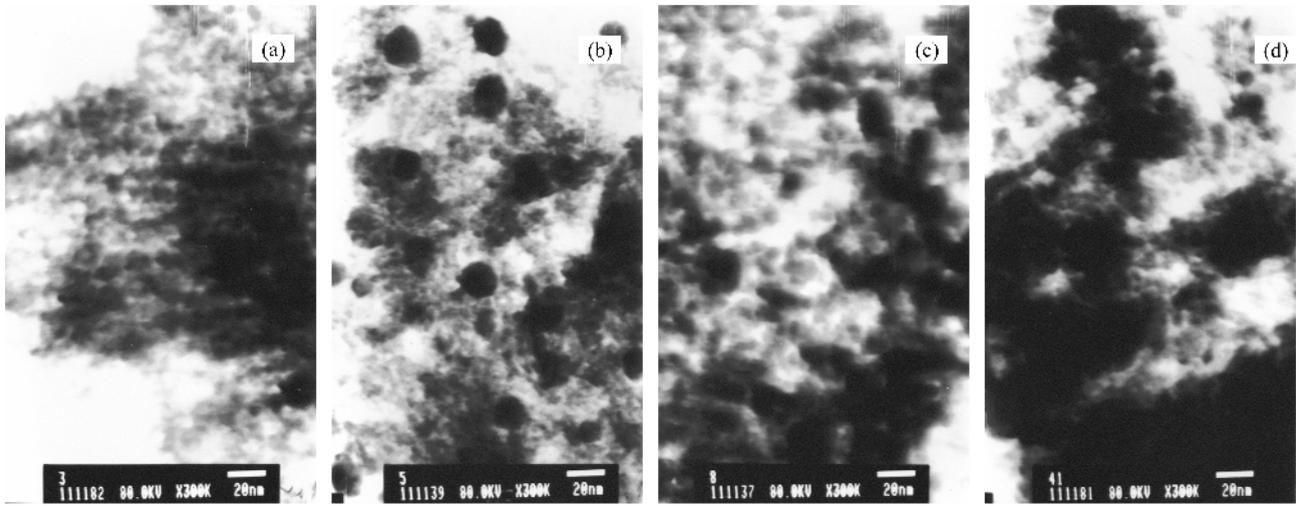


图 2 Ag/Al₂O₃ 催化剂的透射电镜照片
Fig 2 TEM images of Ag/Al₂O₃ catalyst
α(Ag)% : (a)2 ,(b)4 ,(c)6 ,(d)8

C₃H₆ 被部分氧化而活化为中间产物 C_xH_yO_z , 反应得以顺利进行 , 当温度高于 400 °C 时 , HC 转化率接近 100% , 由于 C₃H₆ 被完全氧化成 CO₂ 和水 , 因而 NO 转化率急剧下降 . 综上所述 , Ag 的最佳负载量为 4% ~ 6% .

2.2 产物中 NO 与 NO_x 间的关系

实验采用的 NO_x 分析仪可同时监测尾气中的 NO 及 NO_x , 以明确催化剂上 NO 与 NO_x 转化率间的关系 , 并采用原位红外技术进行解释 . 图 3 为 Ag/Al₂O₃ 催化剂催化还原 NO 的活性曲线 . 在所

考察的温度范围内 , 催化剂上 NO 的转化率均高于 NO_x 的转化率 . θ < 450 °C 时 , NO 与 NO_x 转化率间的差距较大 ; 随着温度的升高 , 其间的差距逐渐减小 , 当 θ = 600 °C 时 , 二者数值基本相同 .

图 4 给出催化剂表面的原位漫反射红外光谱 . 其中 1 580 和 1 313 cm⁻¹ 处峰归属于表面吸附物种 NO₃⁻ 的振动吸收 , 1 651 和 1 591 cm⁻¹ 处峰分别归属于 R-ONO 和 R-NO₂ 的振动吸收 , 2 216 和 2 239 cm⁻¹ 处弱峰分别归属于反应中间体 Ag-NCO 和 Al-NCO 的振动吸收 . 可以看出 , 在低温 (250 °C) 下 , 催

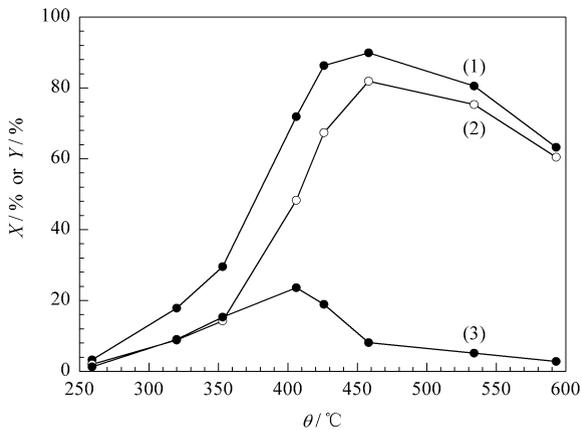


图 3 Ag/Al₂O₃ 催化剂上 NO 与 NO_x 间的关系
Fig 3 Difference between NO conversion and NO_x conversion over Ag/Al₂O₃ catalyst
(1) NO conversion , (2) NO_x conversion ,
(3) Yield of NO₂ and organic nitro-compounds
(The reaction conditions are the same as in Fig 1)

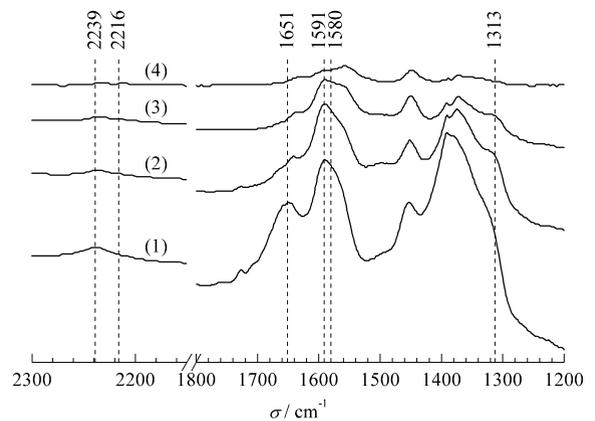


图 4 Ag/Al₂O₃ 催化剂表面的原位漫反射红外光谱
Fig 4 DRIFTS of Ag/Al₂O₃ catalyst during reaction at different temperatures
(1) 250 °C , (2) 350 °C , (3) 450 °C , (4) 600 °C
(DRIFTS—diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy ; the reaction conditions are the same as in Fig 1)

化剂表面存在大量的 NO_3^- 物种,同时还存在大量的有机含氮化合物 R-ONO 和 R-NO_2 ,以及一定量的 NCO 中间产物.但是,活性评价结果表明,催化在 $\theta = 250^\circ\text{C}$ 时并没有明显的活性.可见这些表面物种并未参与 NO_x 的催化还原反应.随着反应温度的升高,提供有足够的能量活化分子,使反应得以顺利进行,一部分 R-ONO 和 R-NO_2 前驱体分解形成 NCO 表面活性中间体,另一部分从催化剂表面脱附,形成气相中的有机含氮化合物; NCO 活性中间体则与 NO-O_2 反应生成 N_2 而被消耗. NO_3^- 吸附物种随着温度的升高有一部分也会以 NO_2 的形式脱附.总体上表现为 R-ONO 和 R-NO_2 前驱体及 NCO 活性中间体的浓度迅速降低,气相中有机含氮化合物及 NO_2 的浓度升高.此时若采用化学发光式 $\text{NO/NO}_2/\text{NO}_x$ 分析仪测定反应尾气中 NO 的浓度, R-ONO 和 R-NO_2 等有机含氮化合物并不会像 NO 一样与 O_3 发生反应而被检测到;而这些有机含氮化合物在“欧洲 III 号汽车废气排放标准”里也无限制性要求,因而可被认为是 NO 的转化.当测定反应尾气中 NO_x 的浓度时,所有物质需经过转化炉高温转化,这样有机含氮化合物又重新被转化成 NO 而被检测到,并被仪器自动归属为 NO_2 的成分,从而导致 NO_x 的转化率偏低.当反应温度高达 600°C 时,催化剂表面已无明显的 NO_3^- , R-ONO 和 R-NO_2 物种存在,无法继续生成气相含氮有机物,故 NO 和 NO_x 的转化率接近. $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 NO 和 NO_x 转化率间的差异是由于反应过程中

生成一定量的有机含氮化合物及 NO_2 所致.

2.3 氧浓度对催化剂活性的影响

Iwamoto 等¹和 Hamada 等⁵首先报道了无 O_2 条件下碳氢化合物几乎不能还原 NO ,而 O_2 能显著提高碳氢化合物选择性催化还原 NO 的活性,但过高的氧浓度导致催化剂的高温活性降低.柴油机是采用稀燃技术即在富氧条件下(氧含量一般为 10%)使燃料得到充分燃烧利用,以节约能源.汽油机则是通过严格控制空/燃比,在化学计量比例的条件下进行工作.因此,考察不同氧浓度条件下催化剂的催化性能具有实际意义.图 5 给出了不同氧浓度下 $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性变化曲线.由图 5(a) 可以看出,氧含量严重影响 $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性.当 $\varphi(\text{O}_2) = 0.7713\%$ 时,催化剂上 NO_x 的转化率较低,在 550°C 的高温下才能得到 30% 左右的最大转化率.因此, $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ 并不适于作为汽油机尾气的三效催化剂.反应气中 $\varphi(\text{O}_2) = 3\%$ 时, NO_x 转化率有所提高,当 $\theta = 496^\circ\text{C}$ 时, NO_x 转化率为 52%.继续增加 $\varphi(\text{O}_2) = 7\%$ 时, NO_x 转化率明显提高,当 $\theta = 500^\circ\text{C}$ 时, NO_x 转化率为 88%.这是由于氧的加入促进了 NO 向 NO_2 的转化过程,后者具有更高的反应活性.另一方面,氧促进了 C_3H_6 的预氧化,生成活性的 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ 物种,提高了反应活性.在 10% O_2 的条件下,催化剂的高温活性有所下降.这是由于过高浓度的氧加剧了高温下非选择性 C_3H_6 的氧化反应,使还原剂不足,导致 NO 催化还原反应无法顺利进行.由图 5(b) 可以看出,随着氧浓度的

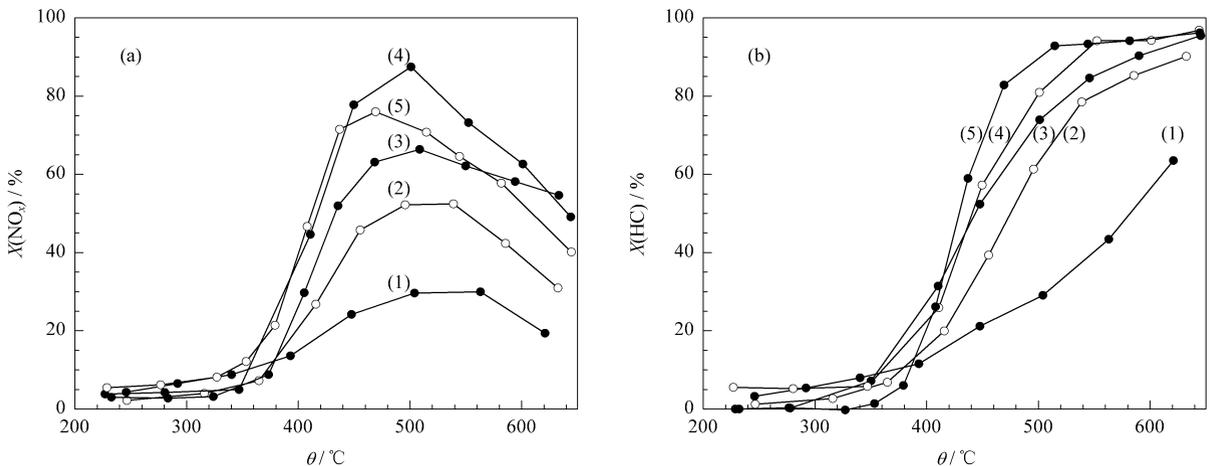


图 5 氧浓度对 $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性的影响

Fig 5 Effect of oxygen concentration on catalytic activity of $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ catalyst

(a) NO_x conversion, (b) HC conversion; $\varphi(\text{O}_2)\%$: (1) 0.7713, (2) 3, (3) 5, (4) 7, (5) 10

(The reaction conditions are the same as in Fig 1)

增加 ,HC 的转化率逐渐升高.

2.4 水蒸气对催化剂活性的影响

Miyadera 等^[18]曾指出 ,对于几乎所有已知的催化剂 ,在有水蒸气共存时都会对其催化 HC 还原 NO_x 的活性产生不利的影响 .然而 ,柴油机尾气中不可避免地含有大量的水蒸气 ,故其对催化剂产生的影响值得深入研究 .图 6 给出了水蒸气对 Ag/Al₂O₃ 催化剂活性的影响 .可以看出 ,体系中无水时 ,催化剂保持较高的 NO 脱除效率 ,其最高活性点温度为 426 ℃ ,NO_x 转化率高达 95% .添加 10% H₂O 时 ,最高活性点温度升高至 458 ℃ ,NO_x 转化

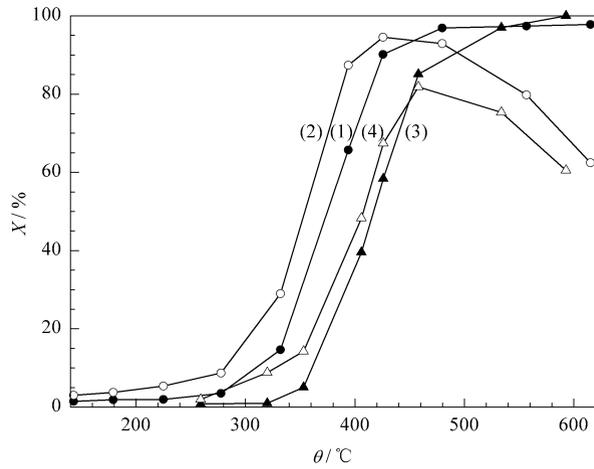


图 6 水蒸气对 Ag/Al₂O₃ 催化剂活性的影响

Fig 6 Effect of water vapor on activity of Ag/Al₂O₃ catalyst
(1) Without H₂O, X(HC); (2) Without H₂O, X(NO_x);
(3) 10% H₂O, X(HC); (4) 10% H₂O, X(NO_x)
(The reaction conditions are the same as in Fig 1)

率降至 82% .同时 ,水的添加对 HC 的转化也造成一定的抑制 ,HC 的起燃温度由 250 ℃ 提高到 320 ℃ .当停止水蒸气添加时 ,催化剂的活性可恢复到与无水体系时相当的水平 .以 C₃H₆ 为还原剂时 ,水蒸气的添加导致催化剂的活性明显下降 ,但水蒸气对催化剂的影响是完全可逆的 .应该指出 ,在 NO_x 的选择性催化还原过程中 ,与沸石类催化剂相比 ,Ag/Al₂O₃ 催化剂受水蒸气中毒的现象仍比较轻微 .

对水蒸气的影响进行了原位红外表征 .在 200 ℃ 下反应时 ,催化剂表面 R-ONO 的浓度较高 ;在 450 ℃ 下反应时 ,催化剂的活性较高 .图 7 给出了这两种情况下的原位漫反射红外光谱 .图 7(a) 结果表明 ,在 200 ℃ 下反应没有水蒸气的稳态情况下 ,催化剂表面的 R-ONO 在 1 651 cm⁻¹ 处有很强的吸收峰存在 .10% H₂O 的添加导致 R-ONO 的浓度明显降低 .在 2 235 和 2 216 cm⁻¹ 处 Al-NCO 和 Ag-NCO 的吸收峰明显减弱 ,表明其浓度明显降低 .图 7(b) 结果表明 ,反应体系正处于催化活性高峰温度时 ,添加水蒸气导致 Al-NCO 和 Ag-NCO 的表面浓度均明显降低 ;R-ONO 的表面浓度已经很低 ,但仍可观察到 1 651 cm⁻¹ 处峰减弱的迹象 .图 7(a) 和 (b) 的共同特点是 ,停止向反应体系中添加水蒸气后 ,R-ONO ,Al-NCO 和 Ag-NCO 的表面浓度均可恢复到无水体系的水平 .催化剂活性及催化剂表面吸附物种变化的可逆性表明 ,水蒸气的中毒是暂时性的 .这可能是由于水蒸气与 NO₂ 或还原剂在催化剂的同一位置发生竞争吸附所致^[19] .目前可以得出的结论是 ,水蒸气的添加导致催化剂上 R-ONO 的生成受到阻

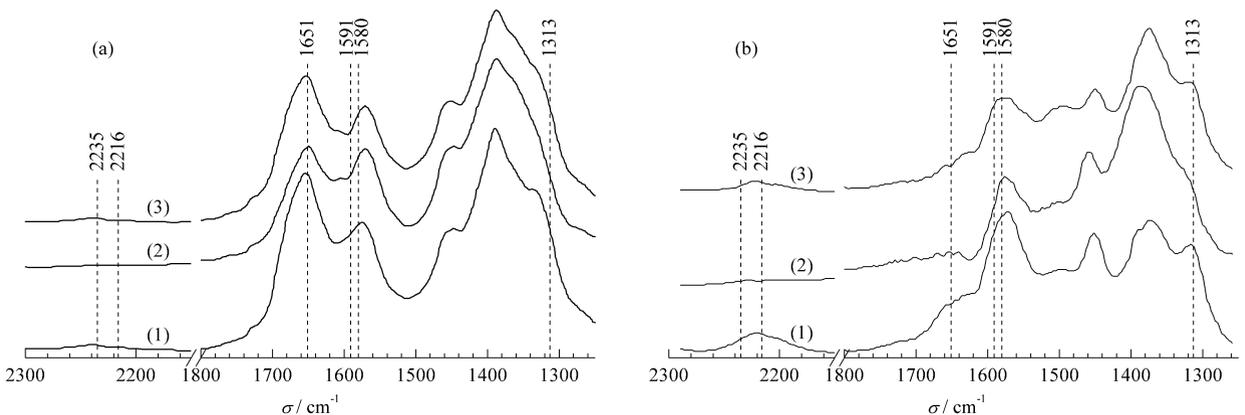


图 7 不同反应温度下 Ag/Al₂O₃ 催化剂的原位漫反射红外光谱

Fig 7 DRIFTS of Ag/Al₂O₃ catalyst during reaction at different temperatures
(a) 200 ℃ ,(b) 450 ℃ ;(1) Without H₂O ,(2) Adding 10% H₂O for 30 min ,(3) Stopping H₂O for 30 min
(The reaction conditions are the same as in Fig 1)

碍,并且阻碍其进一步分解形成 Ag-NCO 和 Al-NCO 这一控速步骤的进行,从而降低了 NO_x 的转化率. 这说明催化剂受水蒸气中毒的现象是由选择性催化还原的反应机理所决定的. 然而,柴油机尾气中不可避免地含有约 10% 的水蒸气,因此有必要考虑改变还原剂种类以改变催化反应机理,或对催化剂材料进行疏水性设计.

致谢 本工作曾得到中国科学院大连化学物理研究所环境工程研究室陈光文博士在 XRD 和 TEM 表征过程中给予的大力协助,特此致谢.

参 考 文 献

- Iwamoto M, Yahiro H, Shundo S, Yu-u Y, Mizuno N. *Appl Catal*, 1991, **69**(2): L15
- Sato S, Yu-u Y, Yahiro H, Mizuno N, Iwamoto M. *Appl Catal*, 1991, **70**(1): L1
- Sato S, Hirabayashi H, Yahiro H, Mizuno N, Iwamoto M. *Catal Lett*, 1992, **12**(1-3): 193
- Li Y, Armor J N. *Appl Catal B*, 1992, **1**(4): L31
- Hamada H, Kintaichi Y, Sasaki M, Ito T, Tabata M. *Appl Catal*, 1991, **75**(1): L1
- Obuchi A, Ohi A, Nakamura M, Ogata A, Mizuno K, Ohuchi H. *Appl Catal B*, 1993, **2**(1): 71
- Bamwenda G R, Ogata A, Obuchi A, Oi J, Mizuno K, Skrzypek J. *Appl Catal B*, 1995, **6**(4): 311
- Miyadera T. *Appl Catal B*, 1993, **2**(2/3): 199
- Miyadera T. *Appl Catal B*, 1998, **16**(2): 155
- Sumiya S, Saito M, He H, Feng Q-C, Takezawa N, Yoshida K. *Catal Lett*, 1998, **50**(1/2): 87
- Meunier F C, Ross J R H. *Appl Catal B*, 2000, **24**(1): 23
- Meunier F C, Zuzaniuk V, Breen J P, Olsson M, Ross J R H. *Catal Today*, 2000, **59**(3/4): 287
- Sumiya S, He H, Abe A, Takezawa N, Yoshida K. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1998, **94**(15): 2217
- Kameoka S, Ukisu Y, Miyadera T. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, **2**(3): 367
- 毛东森, 卢立义. 石油化工(Mao D S, Lu L Y. *Petrochem Technol*), 1995, **24**(11): 821
- Shimizu K-I, Shibata J, Yoshida H, Satsuma A, Hattori T. *Appl Catal B*, 2001, **30**(1/2): 151
- Martinez-Arias A, Fernandez-Garcia M, Iglesias-Juez A, Anderson J A, Conesa J C, Soria J. *Appl Catal B*, 2000, **28**(1): 29
- Miyadera T, Yoshida K. *Chem Lett*, 1993, (9): 1483
- Meunier F C, Ukropec R, Stapleton C, Ross J R H. *Appl Catal B*, 2001, **30**(1/2): 163

(Ed WGZh)