

原位漫反射红外光谱法研究 SO_2 对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 选择性 催化丙烯还原 NO_x 反应的影响

吴 强 , 高洪伟 , 贺 泓

(中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学重点实验室, 北京 100085)

摘要 : 以 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂, 采用原位漫反射傅里叶变换红外光谱法研究了 SO_2 对 C_3H_6 选择性还原 NO_x 反应的影响。结果表明, SO_2 在催化剂表面转化为硫酸盐, 并且随着硫酸盐累积量的增加, 其主要红外特征吸收峰由低波数向高波数漂移。高浓度表面硫酸盐的存在不仅抑制了催化剂表面硝酸盐的生成, 而且抑制了硝酸盐与表面烯醇式物种 ($\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$) 或乙酸盐物种进一步反应, 生成活泼的反应中间体异氰酸酯 ($-\text{NCO}$), 这是导致 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 C_3H_6 选择性还原 NO_x 活性降低的主要原因。

关键词 : 银; 氧化铝; 氮氧化物; 二氧化硫; 丙烯; 选择性催化还原; 原位漫反射傅里叶变换红外光谱; 硫酸盐

中图分类号: O643/X7 文献标识码: A

Study of SO_2 Effect on the Selective Catalytic Reduction of NO_x with Propene over $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ by *in Situ* DRIFTS

WU Qiang, GAO Hongwei, HE Hong*

(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract : *In situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) was used to investigate the effect of SO_2 on the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by C_3H_6 over an $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. The DRIFTS spectra showed an obvious blue shift in the band of sulfate species when its coverage over $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ was increased. The sulfate species not only inhibited the formation of NO_3^- , but also suppressed the reaction of enolic species or acetate species with NO_3^- to form $-\text{NCO}$ species. These behaviors are responsible for the deactivation of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ during the SCR of NO_x by C_3H_6 in the presence of SO_2 .

Key words : silver; alumina; nitrogen oxide; sulfur dioxide; propene; selective catalytic reduction, *in situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy; sulfate species

NO_x 能形成酸雨和光化学烟雾等, 是主要的大气污染物, 因而如何有效地控制和消除 NO_x 已成为当今世界的研究热点。目前, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂已被普遍认为是富氧条件下以乙醇为还原剂选择性还原 NO_x 的高活性催化剂, 并对 SO_2 具有很强的抵抗力^[1-5]。但不足之处在于, 乙醇是需要额外添加的还原剂, 而且燃烧尾气中常含有未完全燃烧的碳氢

化合物。因而以碳氢化合物为还原剂的研究也是必须关注的一个重要方面^[6-9]。已有研究表明, 在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上, 以 C_3H_6 为还原剂选择性还原 NO_x 时, SO_2 的存在会导致催化剂中毒失活^[1,7]。由于柴油机尾气和燃煤烟气中不可避免地会存在一定量的 SO_2 , 而 SO_2 对催化剂活性的影响是制约催化剂的催化性能和使用寿命的一个重要因素, 所以

收稿日期: 2005-10-10。第一作者: 吴强, 女, 1977年生, 博士。

联系人: 贺泓。Tel: (010) 62849123; Fax: (010) 62849123; E-mail: honghe@mail.rcees.ac.cn。

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助(20425722)。

研究 SO_2 对选择性催化还原 NO_x 反应的影响具有十分重要的意义。

目前,已有很多研究涉及 SO_2 对选择性催化还原 NO_x 反应的影响,其中很多着重考察了中毒前后催化剂的物性结构和组成的变化,而对于催化剂上硫酸盐的累积效应以及硫酸盐在整个 NO_x 还原过程中对其关键中间体的生成与转化有何影响却鲜有报道。

我们曾经报道过 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 C_3H_6 选择性还原 NO_x 的反应机理^[10]:在 O_2 的作用下, C_3H_6 和 NO 首先经历部分氧化,分别形成高活性的 CH_3COO^- , $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$ 和 NO_3^- 等表面吸附态物种,然后 CH_3COO^- 或 $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$ 物种再与 NO_3^- 物种经含氮有机化合物形成关键中间体 $-\text{NCO}$, $-\text{NCO}$ 与 $\text{NO} + \text{O}_2$ 反应生成最终产物 N_2 和 CO_2 。

在此基础上,本文以原位漫反射傅里叶变换红外光谱法(DRIFTS)为主要研究手段,考察了 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 C_3H_6 选择性还原 NO_x 体系中 SO_2 的作用,着重讨论了 SO_2 的存在对反应中间体 NO_3^- , $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$, CH_3COO^- 以及 $-\text{NCO}$ 的影响,以解释催化剂的中毒失活机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备与活性评价

参考文献[4,8]中的方法制备 4% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。催化剂的活性评价采用计算机控制的 6 气路催化剂固定床连续评价系统。反应气组成为: $\varphi(\text{NO})=0.08\%$, $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6)=0.1714\%$, $\varphi(\text{SO}_2)=0$ 或 0.008% , $\varphi(\text{O}_2)=10\%$, N_2 为平衡气体。气体总流量为 $2 \text{ L}/\text{min}$, $\text{GHSV}=50\,000 \text{ h}^{-1}$,反应尾气用 Thermo Electron 42C-HL 型 NO_x 分析仪检测。

1.2 DRIFTS 分析

催化剂的原位 DRIFTS 分析在 Thermo Nicolet 公司 Nexus 670 型红外光谱仪上进行,分束器为 KBr , MCT/A 检测器,分辨率为 4 cm^{-1} 。称取约 0.03 g 待测催化剂置于陶瓷小坩锅中,反应气体预先混合通入原位池,流量通过质量流量控制计来控制,反应气体的总流量控制在 $300 \text{ ml}/\text{min}$ 。反应温度通过红外装置自带的 Thermo Spectra-Tech 控温仪来控制。

2 结果与讨论

2.1 SO_2 对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上 C_3H_6 选择性还原 NO_x 反应活性的影响

SO_2 对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 C_3H_6 选择性还原 NO_x 反应的影响如图 1 所示。可以看出,在 673 K 没有通入 SO_2 的条件下,反应 2 h 达到稳态时 NO_x 的转化率达到最大值,为 92.2% ;而向反应体系中添加 8×10^{-5} 的 SO_2 后, NO_x 的转化率明显降低, 4 h 后 NO_x 的转化率降至 12.6% ,并基本保持稳定,说明硫酸盐在催化剂表面已基本饱和。由此可见, SO_2 的存在会明显抑制 C_3H_6 选择性催化还原 NO_x 反应。当反应温度为 723 K 时,我们也得到类似的结果,但 SO_2 在 723 K 时对 C_3H_6 选择性催化还原 NO_x 反应的抑制程度要明显弱于 673 K 下的反应。说明 SO_2 对催化活性的影响与温度密切相关,温度越低,催化活性受到的影响越大。

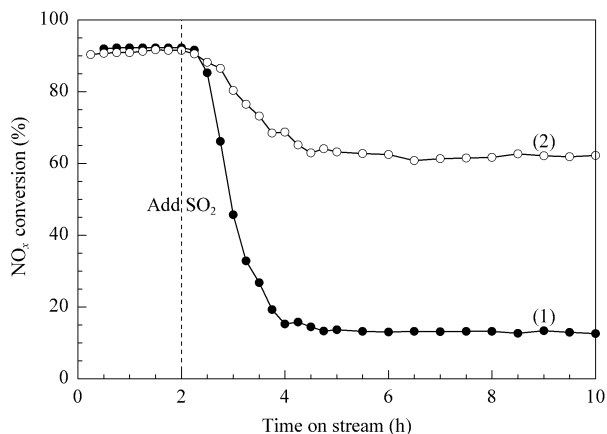


图 1 SO_2 对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性的影响

Fig 1 Effect of SO_2 on the catalytic activity of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ at 673 K (1) and 723 K (2)

(Reaction conditions: $\varphi(\text{NO})=0.08\%$, $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6)=0.1714\%$, $\varphi(\text{SO}_2)=0.008\%$, $\varphi(\text{O}_2)=10\%$, N_2 as balance. SO_2 was introduced into the feed after reaction for 2 h .)

2.2 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面硫酸盐的形成

对新鲜和硫中毒的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 表征结果表明,催化剂晶相没有发生明显变化(图略)。以下利用对表面敏感的漫反射原位红外技术对样品表面的含硫物种进行了表征。

图 2 是不同温度下,通入 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 混合气体时 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上吸附物种的漫反射红外光谱。在 473 K 通入 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 混合气 30 min 后,在 $1\,300 \sim 1\,400 \text{ cm}^{-1}$ 红外光谱区出现两个弱吸收峰,分别

是 1313 和 1346 cm^{-1} 。前者可归属为与 Ag 有关的表面硫酸盐的红外吸收峰,而后者可归属为与 Al 有关的表面硫酸盐的红外吸收峰^[7]。同时在 1178 cm^{-1} 处也出现了一个微弱的吸收峰,该峰可归属为体相硫酸盐的红外吸收峰^[11]。最近我们采用原位红外光谱和密度泛函理论计算对 1346 和 1178 cm^{-1} 处的吸收峰进行了新的归属,认为上述两个红外吸收峰应该归属于双齿配体硫酸盐中(OSO)的反对称和对称振动吸收峰。从图中可以看出,随着温度的升高,硫酸盐的生成量增加, 1346 cm^{-1} 处的吸收峰强度逐渐增大。当反应温度升高到 573 K 以上时,该吸收峰成为硫酸盐的主要特征吸收峰,并从 1346 cm^{-1} 漂移到 1364 cm^{-1} 处。这可能是由于硫酸盐在催化剂的表面不断累积,浓度增加,导致红外吸收蓝移。

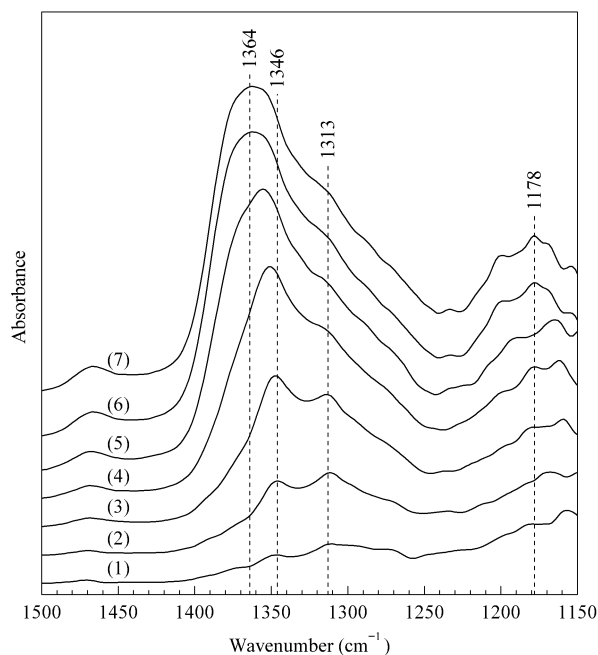


图 2 不同温度下通入 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 时 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 DRIFTS 谱
Fig 2 DRIFTS spectra of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in a flow of $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ at various temperatures
(1) 473 K , (2) 523 K , (3) 573 K , (4) 623 K ,
(5) 673 K , (6) 723 K , (7) 773 K
(Reaction conditions: $\varphi(\text{SO}_2)=0.008\%$, $\varphi(\text{O}_2)=10\%$,
 N_2 as balance, reaction time 30 min.)

图 3 是在恒温 723 K 下,持续通入 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 混合气体时 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上吸附物种的漫反射红外光谱。可以看出,通入 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 混合气 10 min 后,在 1346 cm^{-1} 处出现了很强的硫酸盐特征吸收峰,而且随着反应的进行,硫酸盐在催化剂的表面上

不断累积,该吸收峰也出现了类似的蓝移现象,即从 1346 cm^{-1} 漂移到 1362 cm^{-1} 处。比较图 2 和图 3 我们推断,红外吸收产生蓝移现象主要是由于硫酸盐在催化剂表面不断累积,浓度增大的缘故。实验中我们还发现,与 Ag 相关的 1313 cm^{-1} 处吸收峰的强度随反应时间的延长基本保持不变,这可能与催化剂本身只有 4% Ag 负载量有关,催化剂表面 Ag_2SO_4 的生成量很少并很快达到饱和。

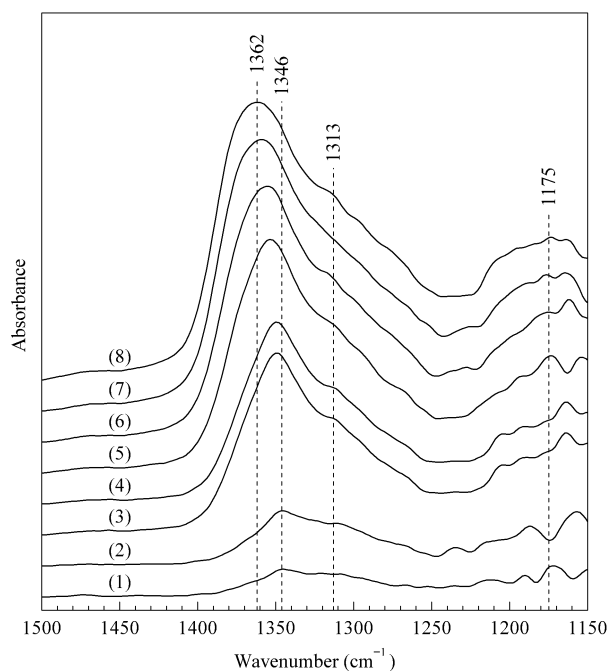


图 3 723 K 通入 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 时 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 DRIFTS 谱
随时间的变化
Fig 3 Changes of DRIFTS spectra of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ with time
in a flow of $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ at 723 K
(1) 5 min , (2) 7 min , (3) 10 min , (4) 20 min , (5) 30 min ,
(6) 40 min , (7) 50 min , (8) 60 min
(Reaction conditions: $\varphi(\text{SO}_2)=0.008\%$, $\varphi(\text{O}_2)=10\%$,
 N_2 as balance.)

2.3 SO_2 对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 C_3H_6 选择性还原 NO_x 反应影响的 DRIFTS 分析

图 4(a) 是不同温度下通入 $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ 混合气体 30 min 达到稳定状态时, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上吸附物种的漫反射红外光谱。结合前期研究工作以及相关文献可知^[12,13], 1572 和 1464 cm^{-1} 分别归属于乙酸盐中羧基的反对称和对称伸缩振动吸收峰; 1302 , 1587 和 1612 cm^{-1} 分别归属为双齿硝酸盐和桥式硝酸盐的伸缩振动吸收峰; 1392 和 1379 cm^{-1} 归属为表面碳氢物种的甲基和亚甲基的变形振动吸收峰; 1639 cm^{-1} 归属为烯醇式物种

($\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$), 它是 C_3H_6 部分氧化的产物, 随着反应温度的升高, 该物种能迅速与吸附的硝酸盐反应, 生成活泼的反应中间体 $-\text{NCO}$ (2229 cm^{-1}), 而 $-\text{NCO}$ 是碳氢化合物选择性还原 NO_x 的关键中间体, 它能继续与体系中的 NO_x 和 O_2 反应, 生成最终产物 N_2 和 CO_2 .

图 4(b) 是不同温度下通入 $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 + \text{SO}_2$ 混合气体时 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上吸附物种的漫反射红外光谱. 对比图 4(a) 和图 4(b) 可以看出, 当混合气体中加入 SO_2 时, 在 1175 和 1348 cm^{-1} 处

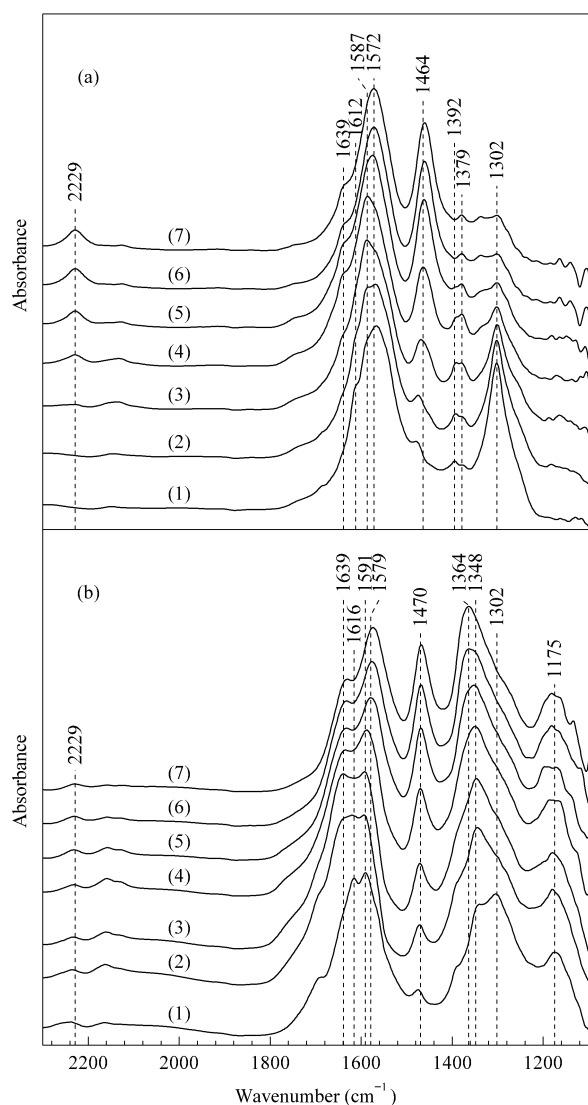


图 4 不同条件下 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 DRIFTS 谱

Fig 4 DRIFTS spectra of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ under different conditions

(a) In the absence of SO_2 , (b) In the presence of $0.008\% \text{ SO}_2$

(1) 473 K , (2) 523 K , (3) 573 K , (4) 623 K ,

(5) 673 K , (6) 723 K , (7) 773 K

(Reaction conditions: $\varphi(\text{NO})=0.08\%$, $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6)=0.1714\%$, $\varphi(\text{O}_2)=10\%$, N_2 as balance.)

出现很强的硫酸盐特征吸收峰, 而且随着硫酸盐在催化剂表面的不断累积, 1348 cm^{-1} 处吸收峰的位置漂移到 1364 cm^{-1} . 同时, NO_3^- (1302 cm^{-1}) 和 $-\text{NCO}$ (2229 cm^{-1}) 吸收峰的强度明显减弱, 而 CH_3COO^- (1579 和 1470 cm^{-1}) 和 $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$ (1639 cm^{-1}) 吸收峰的强度无明显变化. 图 4(b) 的结果表明, 催化剂表面硫酸盐的生成不仅抑制了 NO_3^- 的生成, 同时也阻碍了 NO_3^- 与 $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$ 或 CH_3COO^- 进一步反应生成活泼反应中间体 $-\text{NCO}$, 进而导致 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 选择性催化 C_3H_6 还原 NO_x 的活性降低.

为了更好地研究 SO_2 对该催化体系的影响, 我们在反应体系中先通入 $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NO} + \text{O}_2$ 混合气, 当反应 60 min 体系达到稳定状态后再通入 SO_2 , 主要考察催化剂上吸附物种浓度的变化, 结果如图 5 所示. 可以看出, 此条件下红外光谱中同样会出现很强的硫酸盐特征吸收峰 (1178 和 1342 cm^{-1}), 随

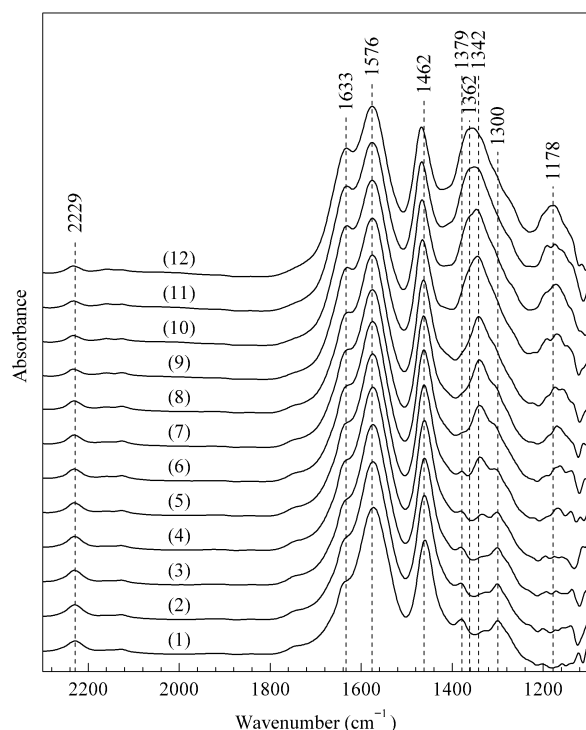


图 5 723 K 下通入 $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ 达到稳态后再加入 SO_2 时 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 DRIFTS 谱

Fig 5 DRIFTS spectra of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in a flow of $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 + \text{NO}$ before and after adding $0.008\% \text{ SO}_2$ at 723 K

(1) No SO_2 for 30 min ; (2) No SO_2 for 60 min ;

(3)–(12) Add SO_2 for 5 min , 10 min , 15 min , 20 min , 25 min , 30 min , 60 min , 90 min , 120 min , and 150 min

(Reaction conditions: $\varphi(\text{NO})=0.08\%$, $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6)=0.1714\%$, $\varphi(\text{O}_2)=10\%$, N_2 as balance.)

着反应的进行,硫酸盐吸收峰的强度增加,并且也会发生类似的蓝移现象($1342 \sim 1362 \text{ cm}^{-1}$)。同样, NO_3^- (1300 cm^{-1})和 $-\text{NCO}$ (2229 cm^{-1})的吸收峰强度明显减弱,而 CH_3COO^- (1462 和 1576 cm^{-1})和 $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$ (1633 cm^{-1})吸收峰无明显变化。这与图4(b)的结论相一致,即 SO_2 与催化剂反应生成的硫酸盐不仅抑制了 NO_3^- 的生成,而且抑制了 NO_3^- 和 $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$ 或 CH_3COO^- 进一步反应生成活泼的反应中间体 $-\text{NCO}$,导致催化剂选择性催化 C_3H_6 还原 NO_x 的活性降低。

2.4 SO_2 对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上丙烯部分氧化反应的影响

图6是723 K下通入 $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ 混合气反应60 min达到平衡后,再向反应体系中添加 SO_2 时催化剂表面的漫反射红外光谱。富氧条件下, C_3H_6 在催化剂表面发生部分氧化主要生成 $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$ ($1633, 1412$ 和 1336 cm^{-1})和 CH_3COO^- (1579 和 1466 cm^{-1})吸附物种。添加 SO_2 后,10 min内没有发现明显的硫酸盐特征吸收峰,说明此时硫酸

盐在催化剂表面的累积量很少。但随着反应时间的延长,30 min后在 1340 和 1178 cm^{-1} 处出现了硫酸盐的特征吸收峰,而且 1340 cm^{-1} 处吸收峰的强度逐渐增强,120 min后达到饱和并漂移到 1360 cm^{-1} 处。此过程中 $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$ 和 CH_3COO^- 吸收峰的强度并没有发生明显变化,这表明 SO_2 对 C_3H_6 部分氧化产物的生成影响不大。

2.5 SO_2 对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上 NO 氧化反应的影响

图7是富氧条件下 $\text{NO} + \text{O}_2$ 混合气体在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面吸附达到稳定状态后,再向体系中添加 SO_2 时催化剂表面的漫反射红外光谱。富氧条件下 NO 在催化剂表面发生氧化,60 min后达到稳定状态时在 $1614, 1585, 1560, 1298$ 和 1254 cm^{-1} 出现 NO_3^- 的特征吸收峰,其中 1298 和 1585 cm^{-1} 归属为双齿 NO_3^- , 1254 与 1560 cm^{-1} 归属为单齿 NO_3^- ,而 1614 cm^{-1} 则归属为桥式 NO_3^- 。添加 SO_2 后,10 min内并未发现明显的硫酸盐特征吸收峰,这可能也是由于短时间内硫酸盐在催化剂的表面累

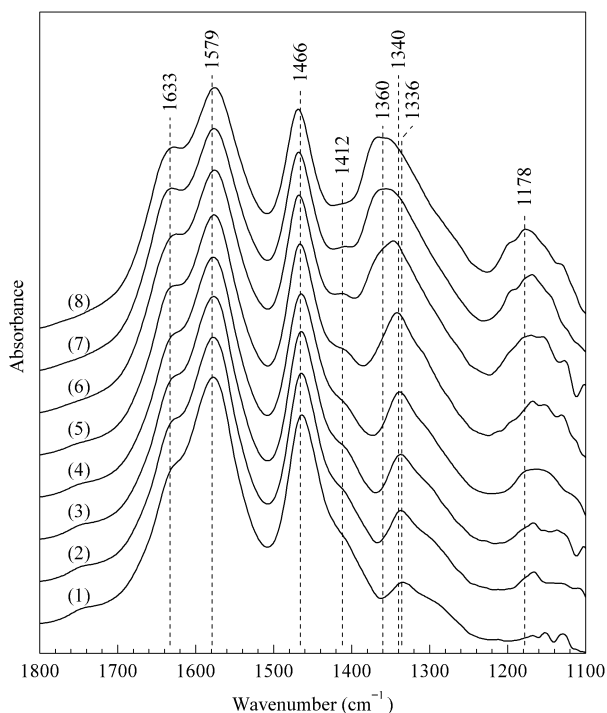


图6 723 K下通入 $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ 达到稳态后再加入 SO_2 时 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的DRIFTS谱

Fig 6 DRIFTS spectra of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in a flow of $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ before and after adding 0.008% SO_2 at 723 K

(1) No SO_2 for 60 min; (2)~(8) Add SO_2 for 3 min, 5 min, 10 min, 30 min, 60 min, 90 min, and 120 min
(Reaction conditions: $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6) = 0.1714\%$,
 $\varphi(\text{O}_2) = 10\%$, N_2 as balance.)

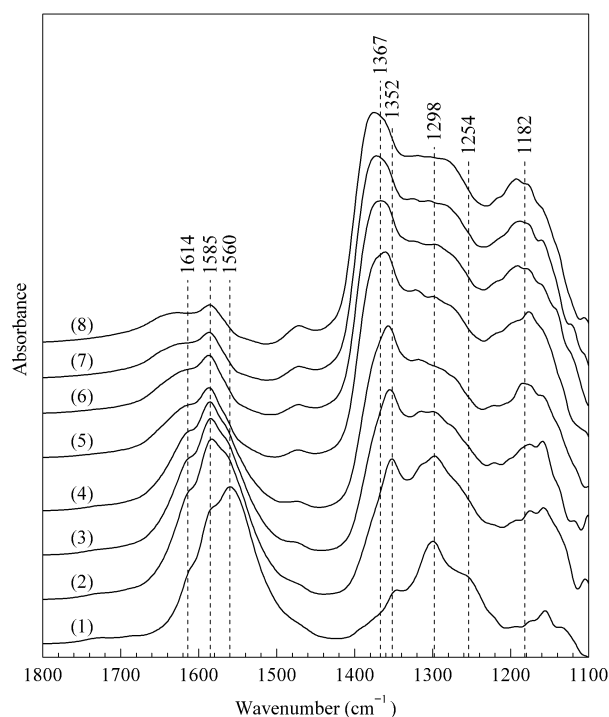


图7 723 K下通入 $\text{NO} + \text{O}_2$ 达到稳态后再加入 SO_2 时 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的DRIFTS谱

Fig 7 DRIFTS spectra of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in a flow of $\text{NO} + \text{O}_2$ before and after adding 0.008% SO_2 at 723 K

(1) No SO_2 for 60 min; (2)~(8) Add SO_2 for 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 40 min, 60 min, and 90 min
(Reaction conditions: $\varphi(\text{NO}) = 0.08\%$,
 $\varphi(\text{O}_2) = 10\%$, N_2 as balance.)

积量很少的缘故。但随着反应时间的延长, 30 min 时在 1352 和 1182 cm^{-1} 处出现了硫酸盐的红外吸收峰, 而且吸收峰的强度随着 SO_2 吸附量的增加而逐渐增强, 同时 1352 cm^{-1} 处吸收峰向高波数漂移到 1367 cm^{-1} 。到 90 min 后反应基本达到稳定, 表明硫酸盐在催化剂上的生成已达到饱和。而在此过程中, NO_3^- 物种吸收峰的强度随着硫酸盐的逐渐累积而迅速减小, 这可能是由于硫酸盐与 NO_3^- 要竞争吸附于催化剂的碱性位上, 而硫酸盐在催化剂表面持续生成后占据了 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面的活性吸附位, 导致 NO_3^- 在其表面难以生成。

3 结论

在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 C_3H_6 选择性还原 NO_x 的反应中, SO_2 和催化剂反应生成的硫酸盐主要覆盖在催化剂的表面上, 并且随着硫酸盐累积量的增加, 其主要特征吸收峰向高波数漂移。硫酸盐基本不影响 CH_3COO^- 和 $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$ 的生成, 但会抑制催化剂表面 NO_3^- 的生成, 同时也阻碍了 NO_3^- 与 $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}^-$ 或 CH_3COO^- 物种进一步反应, 生成活泼反应中间体 $-\text{NCO}$, 从而使催化剂选择性催化还原 NO_x 的活性降低。表面硫酸盐对催化剂的中毒效果与温度密切相关, 温度越低, 催化活性受到的影响越大。

参 考 文 献

- 1 Midyadera T. *Appl Catal B*, 1993, **2**(2-3): 199
- 2 Abe A, Aoyama N, Sumiya S, Kakuta N, Yoshida K. *Catal Lett*, 1998, **51**(1-2): 5
- 3 Sumiya S, Saito M, He H, Feng Q C, Takezawa N, Yoshida K. *Catal Lett*, 1998, **50**(1-2): 87
- 4 贺泓, 余运波, 刘俊峰, 张润铎, 张长斌, 王进. 催化学报 (He H, Yu Y B, Liu J F, Zhang R D, Zhang Ch B, Wang J. *Chin J Catal*), 2004, **25**(6): 460
- 5 He H, Yu Y B. *Catal Today*, 2005, **100**(1-2): 37
- 6 Bethke K A, Kung H H. *J Catal*, 1997, **172**(1): 93
- 7 Meunier F C, Ross J R H. *Appl Catal B*, 2000, **24**(1): 23
- 8 贺泓, 张润铎, 余运波, 刘俊峰. 催化学报 (He H, Zhang R D, Yu Y B, Liu J F. *Chin J Catal*), 2003, **24**(10): 788
- 9 Iliopoulou E F, Evdou A P, Lemonidou A A, Vasalos I A. *Appl Catal A*, 2004, **274**(1-2): 179
- 10 He H, Zhang Ch B, Yu Y B. *Catal Today*, 2004, **90**(3-4): 191
- 11 Ryczkowski J. *Catal Today*, 2001, **68**(4): 263
- 12 Yu Y B, He H, Feng Q C, Gao H W, Yang X. *Appl Catal B*, 2004, **49**(3): 159
- 13 Wu Q, He H, Yu Y B. *Appl Catal B*, 2005, **61**(1-2): 107

(Ed ChRH)