

Ag/Al₂O₃ 催化剂催化含氧烃类选择性还原氮氧化物的基础与应用研究进展

贺泓, 余运波, 李毅, 吴强, 张秀丽, 张长斌, 石晓燕, 宋小萍

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

摘要: Ag/Al₂O₃ 催化含氧烃类选择性还原 (SCR) 氮氧化物 (NO_x) 是有望实际应用于柴油机尾气治理的技术之一。从 Ag/Al₂O₃ 的基本属性、还原剂的筛选与匹配、NO_x 还原低温活性改进、催化体系耐硫性的调变和 Ag/Al₂O₃-乙醇体系的实用化开拓等方面, 对我们近年来的工作进行了综述, 阐明了该组合体系高效 SCR 特性的微观机制。发动机台架实验表明, 结合柴油机机内调整, 应用 Ag/Al₂O₃-乙醇的 SCR 体系能够满足我国重型柴油车国 IV 排放标准。

关键词: 银; 氧化铝; 氮氧化物; 选择性催化还原; 催化转化器; 台架实验

中图分类号: O643/X7 **文献标识码:** A

Advances in Mechanistic and Practical Studies on the Selective Catalytic Reduction of NO_x by Oxygenated Hydrocarbons over Ag/Al₂O₃

HE Hong*, YU Yunbo, LI Yi, WU Qiang, ZHANG Xiuli, ZHANG Changbin,
SHI Xiaoyan, SONG Xiaoping

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

Abstract: The selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by oxygenated hydrocarbons over Ag/Al₂O₃ is a promising candidate for NO_x removal from diesel engine exhausts. Ag/Al₂O₃-ethanol as a catalyst-reductant system with high performance for NO_x reduction was set up based on the characterization of basic properties of Ag/Al₂O₃, optimization of reductants, improvement of low-temperature activity, and tuning of SO₂ tolerance. Furthermore, a mechanism of NO_x reduction was proposed, which can explain the high efficiency of the Ag/Al₂O₃-ethanol system for NO_x reduction. The Ag/Al₂O₃ washcoated honeycomb catalyst and catalytic converter were designed and prepared. Diesel engine bench tests showed that the Ag/Al₂O₃-ethanol NO_x catalytic converter can satisfy the NO_x emission requirements of the China IV standard for heavy duty diesel when combined with the adjustment of diesel engines.

Key words: silver; alumina; nitrogen oxides; selective catalytic reduction; catalytic converter; bench test

随着能源消费的持续增长和机动车保有量的迅猛增加,化石燃料(煤、石油与天然气)消耗排放到大气中的氮氧化物(NO_x)的污染程度不断加重,由此引起的酸沉降和光化学烟雾已成为当今最为突出的环境问题^[1,2]。迄今,NO_x的消除,尤其是富氧条件下NO_x的净化仍然是人们面临的一大挑战。

柴油机以其优良的动力性与经济性成为未来机动车发展的主流方向之一,其排放污染物的净化则

成为进一步推广应用的瓶颈。柴油机实际空燃比远大于理论值,尾气中氧含量是汽油机的几十倍,明显不符合三效催化剂应用环境:柴油机尾气中还原剂烃类(HC,不包括颗粒物)、CO仅为汽油机的几分之一到几十分之一;其主要污染物为NO_x和颗粒物(PM);柴油机排气温度比汽油机低,并含有少量的SO₂。为了大幅度降低柴油机尾气NO_x的排放,需另行添加还原剂,使其选择性地与NO_x反应,避免还原

收稿日期: 2009-12-02.

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

基金来源: 国家自然科学基金(20773158, 10735090); 国家高技术研究发展计划(863计划, 2009AA064802, 2006AA06A304).

剂的非选择性燃烧(与过量氧气的反应),即在不改变柴油发动机运行工况的条件下,NO_x的机外净化需遵循选择性催化还原(SCR)的技术路线。

根据外加还原剂的不同,SCR技术分为NH₃-SCR和HC-SCR。以V₂O₅/TiO₂或V₂O₅-WO₃/TiO₂为催化剂的NH₃-SCR技术已广泛应用于固定源烟气脱硝^[3]。将该技术应用于柴油机尾气NO_x净化时,多以尿素水溶液代替氨^[4-6],而尿素水解制氨还原NO_x在推广应用的过程中存在较多不足:催化剂中的活性组分钒具有较强的毒性,在使用过程中部分脱离而进入到环境中;高温下会因载体晶型的改变而逐渐丧失活性;还原剂尿素水溶液添加站的布建耗资巨大,尤其是在疆土辽阔的国家;发动机工况的变化也会导致氨的瞬时泄漏^[7]。然而以HC为还原剂时,HC可经催化车载油品分解而来,或直接在油品中添加小分子HC,即通过车载油品的双重功能以规避NH₃-SCR的不足,因此HC-SCR技术一直备受关注。

20世纪90年代初,Sato等^[8]率先报道了富氧条件下,Cu-ZSM-5具有较好的催化低碳氢化合物选择性还原NO_x活性。随后,Cu-Y,Fe-M,Fe-L和Co-Mg碱沸石等催化剂也被用于NO_x的还原^[9,10]。尽管沸石类催化剂的初活性较高,但水热稳定性差,抗硫性弱,因而实际使用受限。负载于Al₂O₃,SiO₂和TiO₂等载体上的贵金属(Pt,Pd或Rh)表现出较高的低温活性^[11,12],但该类催化剂高温下选择性差,易产生N₂O,且生产成本较高。Miyadera^[13]对负载在Al₂O₃上的一系列过渡金属(Cu,Co,Ag或V)催化剂进行了考察,发现Ag催化NO_x选择性还原的活性最高。迄今的研究表明,富氧条件下Ag/Al₂O₃具有优异的催化丙烯选择性还原NO_x的活性,是最有望实用化的催化剂之一^[13,14]。若以乙醇替代丙烯,会在更宽的温度范围内得到更高的NO_x去除率^[15,16],而且水的添加(10%)可以提高NO_x的转化效率^[15]。

本文从Ag/Al₂O₃的基本属性、还原剂的筛选与匹配、NO_x还原低温活性改进、催化体系耐硫性调变和Ag/Al₂O₃-乙醇体系的实用化开拓等方面对我们近年来的工作进行了综述。

1 Ag/Al₂O₃催化剂的基本物化性质

以拟薄水铝石为载体的前驱体,将其浸渍于一

定浓度的硝酸银溶液中,经减压旋蒸、110℃干燥和600℃焙烧,制备了Ag负载量分别为2%,4%,6%和8%的Ag/Al₂O₃催化剂。若无特别声明,文中Ag的负载量均为质量百分含量。表1为上述Ag/Al₂O₃催化剂的比表面积、孔体积和孔径^[17]。可以看出,随着Ag负载量的提高,催化剂比表面积缓慢下降;当Ag负载量为2%~6%时,催化剂具有相近的孔体积和孔径。为了防止在整体成型及使用过程中Ag的溶出与流失,我们在整体催化剂的制备过程中分别引入了沉淀剂氯化铵、硫酸铵与磷酸铵,以制备Al₂O₃负载的难溶性含Ag催化剂。

表1 不同Ag负载量的Ag/Al₂O₃催化剂的比表面积、孔体积和孔径

Table 1 BET surface area, pore volume, and pore diameter of Ag/Al₂O₃ catalysts with different Ag loadings^[17]

Catalyst	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (ml/g)	Pore diameter (nm)
AlOOH	292.1	0.62	8.4
2% Ag/Al ₂ O ₃	239.8	0.72	12.3
4% Ag/Al ₂ O ₃	222.4	0.71	12.5
6% Ag/Al ₂ O ₃	211.8	0.70	12.6
8% Ag/Al ₂ O ₃	209.9	0.65	13.0
4% AgCl/Al ₂ O ₃	224.9	0.79	14.1
4% Ag ₂ SO ₄ /Al ₂ O ₃	238.0	0.77	13.1
4% Ag ₃ PO ₄ /Al ₂ O ₃	255.1	0.76	12.5

为了清楚地了解Ag在载体表面的分布状态,采用透射电子显微镜(TEM)和X射线衍射(XRD)等手段对不同Ag负载量的Ag/Al₂O₃催化剂进行了表征^[18]。结果表明,当Ag负载量为4%时,纳米级氧化态的Ag粒子均匀分布于载体表面;负载量过低时,Ag粒子难以形成,负载量过高则导致Ag粒子粒径增大、积聚与金属态Ag的出现。基于X射线吸收近边结构(XANES)和扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)的表征与活性评价结果,Shimizu等^[19]证实,当负载量过高时,Ag的氧化物微粒粒径增大,同时产生还原性的Ag_n⁰簇并占主导地位,因而具有更高的非选择性氧化HC的活性。随着Ag负载量的降低,银簇变小,通过与载体Al₂O₃的相互作用,Ag-O键占主导地位,Ag以更稳定形态Ag⁺存在,这也正是NO_x还原反应的活性中心^[20]。可见,Ag/Al₂O₃的催化效率在很大程度上取决于Ag的负载量,当Ag负载量适中时催化剂性能最佳。我们的活性评价结果^[17,18,21]也证实了Ag最佳负载量为4%。若无特别

说明,下文中催化剂 Ag 负载量均为 4%.

2 还原剂的优化匹配

2.1 不同还原剂活性的对比

Ag/Al₂O₃ 选择性催化还原 NO_x 的活性与其结构密切相关,同时还原剂种类和分子结构对净化 NO_x 效率的影响也很大. 烷烃 (C₁~C₈) 和烯烃 (C₂~C₃) 等柴油机尾气组分均具备一定的选择性还原 NO_x 的活性,尤其是长链烷烃,如辛烷低温活性比低级烷烃更高. 其原因可能是长链烷烃与催化剂表面作用时吸附焓更高、亚甲基较低的 C-H 键键能有利于还原剂分子的低温活化^[19,22]. 研究还表明,含氧 HC (甲醇除外),如乙醇、丙醇和丙酮等的 NO_x 净化效率比 HC 更高^[13]. 我们也系统地考察了 Ag/Al₂O₃ 催化醇、醛、酮、醚和烯烃选择性还原 NO_x 的活性^[23-26],其代表性结果如图 1 所示. 与前人结果类似,Ag/Al₂O₃ 催化剂上大多数的含氧 HC (如乙醇) 呈现出比 HC (如丙烯) 更高的 NO_x 净化效率,但甲醇还原 NO_x 的活性极低. 同时我们还发现,二甲醚还原 NO_x 的效率与甲醇相当^[25];以叔丁醇为还原剂时,NO_x 净化效率远低于其同分异构体正丁醇、仲丁醇和异丁醇^[27]. 由此我们总结出,Ag/Al₂O₃ 催化以醇类为代表的含氧 HC 选择性还原 NO_x 时,高效还原剂需满足的两大标准:还原剂至少含有两个直接相连的碳原子^[25] 和以醇为还

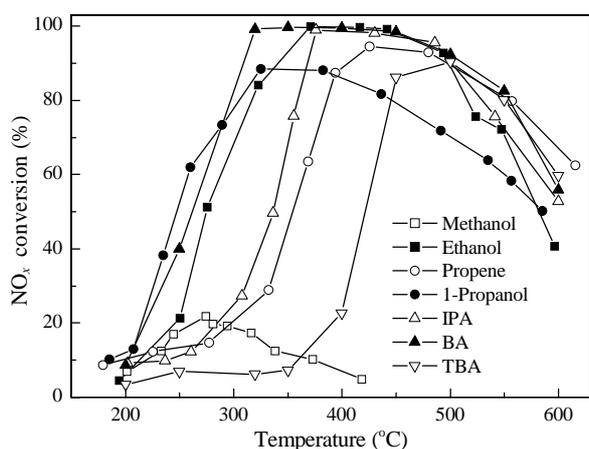


图 1 4%Ag/Al₂O₃ 催化烃与含氧烃选择性还原 NO_x 的活性
Fig. 1. Activity of 4%Ag/Al₂O₃ for the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by various reductants. Reaction conditions: 0.08% NO-10% O₂-10% H₂O-reductants (methanol 0.303%, or ethanol 0.1565%, or propene 0.1714%, or 1-propanol 0.1043%, or isopropanol (IPA) 0.1043%, or butyl alcohol (BA) 0.0783%, or *tert*-butyl alcohol (TBA) 0.0783%), N₂ balance, total flow = 2000 ml/min, GHSV = 50000 h⁻¹.

原剂时至少含有 α -H^[27]. 这为 Ag/Al₂O₃ 选择性还原 NO_x 高效还原剂的选择提供了标尺. 同时, C₁ 与其它碳原子数还原剂性能上的巨大差异, α -H 对 NO_x 净化效率的显著影响可能预示着反应机理上的变更,尤其是催化剂表面还原剂的活化,即部分氧化的机制.

2.2 反应机理的研究

采用原位表面漫反射傅里叶变换红外光谱技术 (DRIFTS) 考察了 Ag/Al₂O₃ 催化剂上乙醇、乙醛、丙酮、甲醇、二甲醚、丙醇、丁醇和丙烯等不同种类还原剂部分氧化过程中,催化剂表面反应中间体的形成^[23-29],其代表性结果如图 2 所示. 结果表明,高活性的还原剂,尤其是不同碳数与结构的醇类部分氧化时均形成了大量的吸附态烯醇式物种 (RCH=CH-O-M), 原位 DRIFTS 谱中的 1633, 1412 和 1336 cm⁻¹ 处的吸收峰正是源于该物种的特征振动;而至少含有两个直接相连的碳原子以及 α -H 的存在正是醇类部分氧化为烯醇式物种的先决条件,两者缺一不可^[27]. 甲醇含有 α -H 却只有一个碳原子,部分氧化时主要形成吸附态的甲酸盐 (1596 和 1379 cm⁻¹),叔丁醇直接相连的碳原子数大于 1 但不含 α -H,其低温氧化产物为甲酸盐,而高温则以乙酸盐为主.

红外光谱 (FT-IR) 给出的只是吸附态烯醇式物种特性结构 (C=CH-O) 的信息,而非完整分子的信

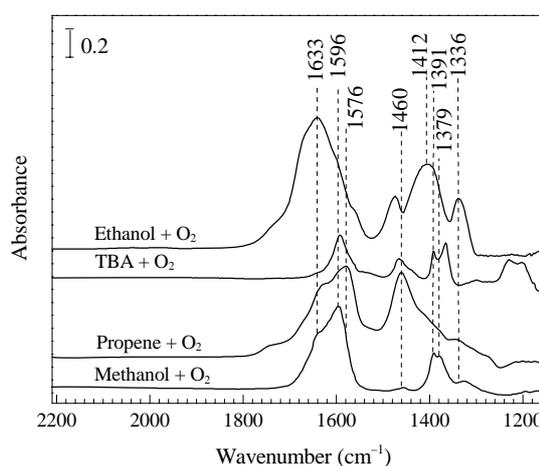


图 2 Ag/Al₂O₃ 上各还原剂部分氧化反应的原位 DRIFTS 谱

Fig. 2. In situ DRIFTS of adsorbed species in the steady state over Ag/Al₂O₃ in the flow of reductant + O₂ at 300 °C. Reaction conditions: 10% O₂-reductants (ethanol 0.1565%, or TBA 0.0783%, or propene 0.1714%, or methanol 0.303%), N₂ balance, total flow = 200 ml/min.

息. 同步辐射-分子束质谱 (SR-MBMS) 是单光子电离技术, 能避免电离时产生碎片, 因此能准确探测各种反应中间体, 特别是同分异构体. 为此, 我们利用 SR-MBMS 研究了 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化乙醇部分氧化时气态中间体的形成^[30]. 通过调节同步辐射光的波长, 对反应体系中的中间体与产物分别进行了光子能量扫描, 从而得到一系列的光电离效率曲线 (PIE). 通过测定 PIE 线的拐点, 以鉴定不同结构尤其是同分异构的活性中间体, 结果见表 2 和图 3. 研究发现, 质量数为 44 的分子的 PIE 图谱中存在两个拐点, 证明在该反应过程中存在两种质量数同为 44 的中间体: 电离能为 10.21 eV 的乙醛和电离能为 9.33 eV 的乙烯醇^[30]. 由此进一步证实在该反应温度下, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催

表 2 SR-MBMS 检测到的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化乙醇部分氧化过程中反应中间体

Table 2 The reaction intermediates identified by synchrotron radiation molecular beam mass spectrometry (SR-MBMS) during the partial oxidation of ethanol over $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[30]

<i>m/z</i>	Formula	Measured PIE (± 0.05 eV)	Ion intensity (%)	Species	Ref. PIE (eV)
28	C_2H_4	10.52	22.46	ethylene	10.50 \pm 0.02
42	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$	9.62	7.49	ketene	9.614 \pm 0.008
44	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	10.21	67.37	acetaldehyde	10.21 \pm 0.01
		9.33	0.90	ethenol	9.33 \pm 0.01
56	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$	10.11	0.45	propenal	10.10 \pm 0.01
58	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	9.70	0.45	acetone	9.71 \pm 0.01
60	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	—	—	acetic acid	10.66 \pm 0.05
70	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$	9.74	0.90	2-butenal	9.73 \pm 0.01
74	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	—	—	ethyl ether	9.53 \pm 0.02

Reaction conditions: 25% O_2 -24% H_2O -2.4% ethanol, Ar balance.
PIE: photoionization efficiency.

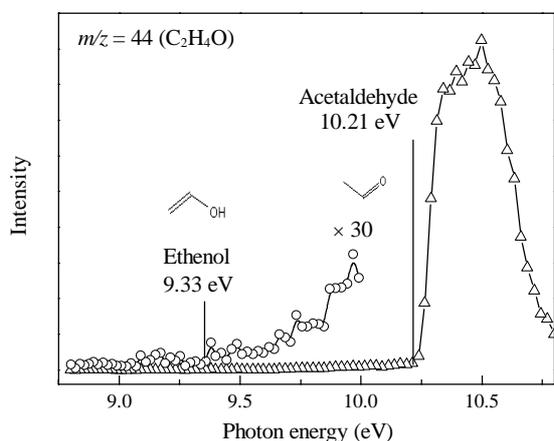


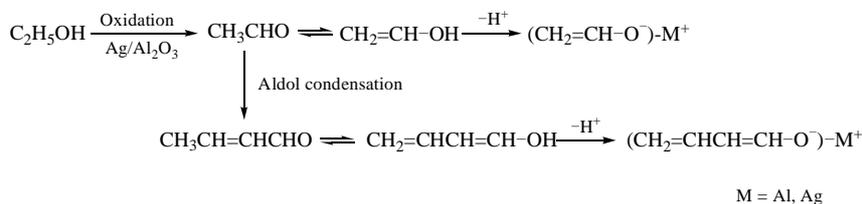
图 3 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化乙醇部分氧化过程中 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 的 PIE 谱
Fig. 3. PIE spectra for $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ during partial oxidation of ethanol over $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ at 330 °C.^[30] Reaction conditions: 25% O_2 -24% H_2O -2.4% ethanol, Ar balance.

化乙醇部分氧化过程中气态烯醇式物种的存在与烯醇式物种完整分子结构的信息, 克服了原位 DRIFTS 仅能表征该物种特征结构的缺陷.

由离子峰强度可以看出, 比乙烯醇更稳定的同分异构体乙醛是乙醇部分氧化的主要产物, 与气相色谱与质谱联用 (GC-MS) 的结果相吻合^[28]. 可见, 尽管吸附态的乙烯醇物种在催化剂表面可稳定存在, 但是该物种从表面脱附进入气相后会异构化为更稳定的乙醛. 在 SR-MBMS 实验中, 我们还检测到乙醇经氧化与缩合的反应中间体, 如 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ 和 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 等, 这与程序升温脱附质谱 (TPD-MS) 测试结果一致^[28], 与量子化学模拟的结果相互佐证^[28,31,32].

Taatjes 等^[33]采用 SR-MBMS 考察了 HC 与含氧 HC 燃烧过程中的活性中间体. 发现烯醇的形成是一个普遍存在的现象, 并认为该物种在碳氢化合物部分氧化化学中的作用还不清楚. 而我们的研究证实^[23-32], 吸附态的烯醇物种是 HC 及含氧 HC 催化氧化中的关键性中间体. 最近, Takahashi 等^[34]在研究 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化乙醛选择性还原 NO_x 时, 也发现了吸附态烯醇式物种, 并认为该物种在关键中间体-NCO 的形成中起到重要作用, 这进一步证实了我们的观点.

基于上述结果, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化乙醇部分氧化过程中吸附态烯醇式物种的形成如图式 1 所示. 可以看出, 乙醇在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面部分氧化先形成乙醛, 乙醛经异构、脱氢形成吸附态乙烯醇物种 ($(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}^-)-\text{M}^+$). 同时, 乙醛经羟醛缩合、脱水反应转化为丁烯-醛, 丁烯-醛异构、脱氢、吸附于催化剂表面也可形成吸附态烯醇式物种 ($(\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}-\text{O}^-)-\text{M}^+$). 既然乙醇部分氧化形成吸附态烯醇式物种要经历乙醛, 这也就不难理解醛类和酮类在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面部分氧化时, 能形成大量吸附态烯醇式物种的现象. 从醛类到烯醇式物种的异构化是 $\text{C}=\text{O}$ 键向 $\text{C}=\text{C}$ 键转化的过程, 至少存在直接相连的碳原子是这一异构化的先决条件, 这就解释了甲醇和二甲醚部分氧化难以形成烯醇式物种的原因. 醇类部分氧化形成醛 (酮) 的过程实际上是一个 1,2 位氢消除反应^[35], 叔丁醇分子中 1 位氢 (α -H) 的缺失导致脱氢氧化反应难以发生, 从而难以形成烯醇式物种.

图式 1 Ag/Al₂O₃ 表面上烯醇式物种的形成Scheme 1. The formation of adsorbed enolic species on the surface of Ag/Al₂O₃.

对比图 1 和图 2 不难发现,不同还原剂还原 NO_x 的效率与还原剂部分氧化过程中吸附态烯醇式物种的浓度存在对应关系.还原剂部分氧化时烯醇式物种的浓度越高,其净化效率越高.因此,烯醇式物种的形成及其反应在 Ag/Al₂O₃ 催化含氧 HC 选择性还原 NO_x 过程中起着极为重要的作用.进一步的研究表明,吸附态烯醇式物种能与 NO+O₂ 或吸附态硝酸盐迅速反应,形成关键中间体-NCO; 烯醇式物种的高浓度、高活性导致了关键中间体-NCO 的大量形成,从而最终决定了 NO_x 还原的高效性^[23-25].

正如图式 2 所示,Ag/Al₂O₃ 催化含氧 HC 选择性还原 NO_x 过程中,因还原剂结构的不同导致其部分氧化产物的差异,部分氧化产物与 NO_x 及硝酸盐反应性能的差异决定了关键中间体-NCO 的表面浓度,从而最终决定了 NO_x 净化效率的高低.即以不同结构的含氧有机物为还原剂时,NO_x 的还原遵循不同的反应机制.还原剂分子 α-H 的存在与含有两个或两个以上直接相连的碳原子是烯醇式物种形成的前提,这也正是高活性还原剂的评判依据.

3 低温活性改进

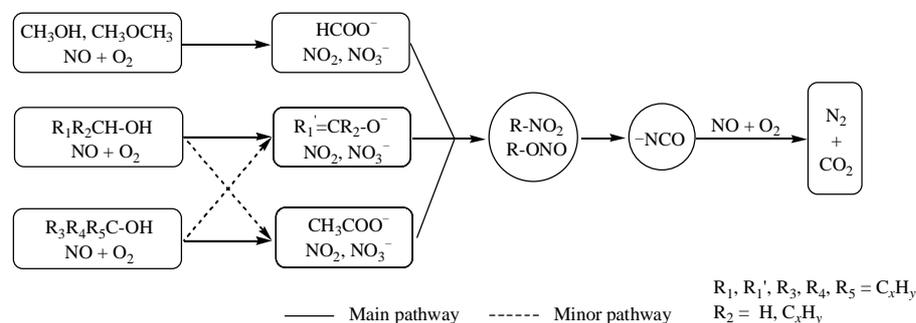
3.1 活性组分添加

为适应柴油机排气温度较低的实际环境,需进

一步提高 Ag/Al₂O₃ 在低温区的活性.为此,我们尝试了改进催化剂和调变反应气氛.由前文可知,还原剂的部分氧化在整个反应中起到至关重要的作用,改善还原剂的低温氧化,有望提高 NO_x 还原的低温活性^[23-25].研究表明,向 Ag/Al₂O₃ 中添加微量的贵金属组分 Pt, Rh, Pd 或 Au,尤其是 0.01%Pd 的添加有利于丙烯的低温氧化,从而促进 NO_x 的还原^[36,37].原位 DRIFTS 结果表明,Pd 对丙烯还原 NO_x 的促进源于加速了低温下烯醇式物种的形成,这进一步验证了该物种在整个 NO_x 还原反应中的重要贡献.需要指出的是,当以高活性的含氧 HC (如乙醇) 为还原剂时,贵金属的添加并不能促进低温下 NO_x 的还原.其原因是强氧化性贵金属的添加促进了含氧 HC 的燃烧反应,而不利于部分氧化产物烯醇式物种的形成,进而不利于 NO_x 的选择性还原反应.

3.2 氢气添加对反应的促进效应

2000 年, Satokawa^[38] 首先报道了添加 H₂ 明显提高了 Ag/Al₂O₃ 催化丙烷等几种低碳数 HC (常见的 C₁~C₄ 的饱和与不饱和 HC) 还原 NO_x 的低温活性.随后的研究表明^[39-42], H₂ 对 Ag/Al₂O₃ 催化辛烷、癸烷和甲苯等选择性还原 NO_x 均具有促进作用.载银催化剂的“氢气效应”为柴油机选择性催化还原 NO_x 反应的设计提供一个全新的方法.然而 H₂ 的促进机理

图式 2 Ag/Al₂O₃ 催化含氧烃化合物选择性还原 NO_x 的反应机理Scheme 2. The proposed mechanism of the SCR of NO_x by different oxygenated hydrocarbons over Ag/Al₂O₃.

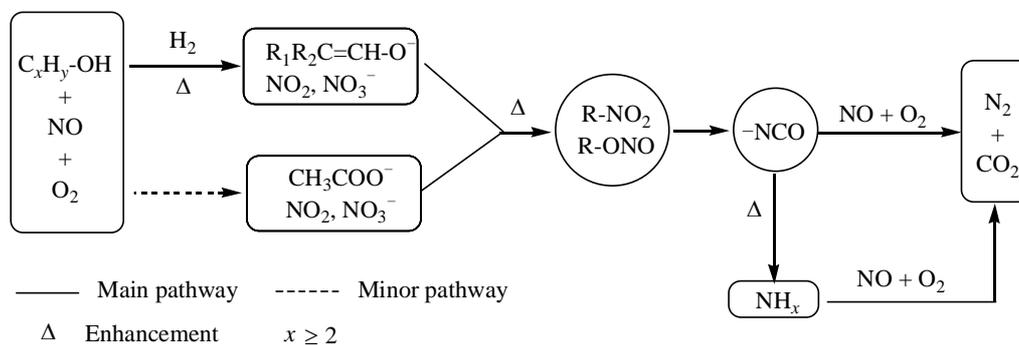
仍众说纷纭.

Satsuma 等^[43]在研究 H₂ 促进的丙烷选择性还原 NO_x 反应中发现, H₂ 的添加会导致催化剂上银物种存在状态的变化, 形成带部分正电荷的银簇 (Ag_n^{δ+}), 该物种具有适度活化丙烷使其部分氧化为乙酸盐的能力, 而这一过程被认为是促进反应进行的关键. 我们近期的研究也表明^[44], 在 Ag/Al₂O₃ 催化乙醇选择性还原 NO_x 反应中, 1% H₂ 的添加会引起 Ag⁺ 适度聚集还原形成荷电的银簇 Ag_n^{δ+}, 该物种有利于提高 Ag/Al₂O₃ 催化乙醇选择性还原 NO_x 的低温活性. 我们发现, 氢气的存在也能大幅度提高 Ag/Al₂O₃ 催化醇类 (乙醇、1-丙醇和 2-丙醇)、炔烃 (乙炔和丙炔)、丙烯和丙烷选择性还原 NO_x 的低温活性^[26,45,46]. 正如表 3 所示, 氢气对 2-丙醇的促进作用最为明显, 1% H₂ 可将 T₅₀ (NO_x 转化率为 50% 对应的温度) 降低约 150 °C, T₉₀ (NO_x 转化率为 90% 对应的温度) 降低约 100 °C; 而有 H₂ 条件下乙醇还原 NO_x 的低温活性最佳, 163 °C 时 NO_x 的净化效率即可达到 50%. 可见, 对于 Ag/Al₂O₃ 催化 HC 和含氧 HC 选择性还原 NO_x 来说, H₂ 对低温活性的促进具有普遍性, 凸显了探讨

表 3 氢气添加对 Ag/Al₂O₃ 催化醇类还原 NO_x 活性的影响
Table 3 Effect of H₂ on the T₅₀ and T₉₀ for SCR of NO_x over Ag/Al₂O₃ catalyst

Reductant	T ₅₀ /°C		T ₉₀ /°C	
	Without H ₂	With H ₂	Without H ₂	With H ₂
C ₂ H ₅ OH	259	163	321	218
1-C ₃ H ₇ OH	250	225	339	321
2-C ₃ H ₇ OH	335	178	372	268

Reaction conditions: 0.08% NO-10% O₂-10% H₂O-0 or 1% H₂-reductants (0.1565% ethanol, or 0.1043% 1-propanol, or 0.1043% IPA), N₂ balance, total flow = 2000 ml/min, GHSV = 50000 h⁻¹. T₅₀: temperature for 50% conversion; T₉₀: temperature for 90% conversion.



图式 3 氢气对 Ag/Al₂O₃ 催化醇类选择性还原 NO_x 影响的机理
Scheme 3. The mechanism of H₂ effect on the SCR of NO_x by alcohols over Ag/Al₂O₃.

“氢气效应”内在作用机制的重要意义. 另外, NO_x 选择性还原过程中的“氢气效应”与催化剂密切相关, 氢气的存在降低了 Cu/Al₂O₃ 上 NO_x 的还原效率^[47], 这种 Ag/Al₂O₃ 催化剂上的特异性, 支持 Satsuma 等^[43]关于 H₂ 存在影响 Ag/Al₂O₃ 催化剂结构的机理解释. 另一方面, 我们以 GC-MS, SR-MBMS 和原位 DRIFTS 技术分别研究了 H₂ 对 NO_x 选择性还原过程中气相产物与表面活性中间体的影响, 以探究“氢气效应”的作用机制.

GC-MS 结果表明, 氢气促进了低温下乙醇在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上的部分氧化, 在 150 °C 时即能检测到大量的乙醛, 而在无氢的同样温度下该反应难以进行. 同时, 氢气的存在降低了 NO_x 选择性还原过程中有机含氮物种, 如 CH₃NO₂ 和 CH₃CN 的形成温度, 而以上有机含氮中间体的出现标志着 NO_x 选择性还原反应的顺利进行^[26,46]. 150 °C 原位 DRIFTS 结果表明, 氢气促进了催化剂表面吸附态烯醇式物种的形成, 可见, 氢气促进低温下还原剂部分氧化为高活性的烯醇式物种可视为氢气效应的作用机制之一. 同时, 氢气的存在也加速了关键中间体-NCO 水解为 NH_x 物种的反应^[48], 而后者正是 NH₃-SCR NO_x 的关键中间体, 能与 NO_x 迅速反应转化为 N₂^[26,46]. 实际上, 我们利用 SR-MBMS 技术, 原位捕捉到了氢气促进 NO_x 选择性还原过程中形成 NH₃ 的证据, 进一步验证了上述观点. 综合以上研究结果, 我们提出了如图式 3 所示的反应历程来阐明 Ag/Al₂O₃ 催化醇类选择性还原 NO_x 反应的氢气效应.

综上所述, 氢气添加对 Ag/Al₂O₃ 催化 HC 与含氧 HC 选择性还原 NO_x 反应的促进作用, 应该是对催化剂结构和反应机理双重调变的结果.

4 利用反应体系调变催化剂的耐硫性

就现有的技术水准而言, 机动车排气及烟道气中不可避免地含有 SO₂, 因此良好的耐硫性是 NO_x 选择性还原催化剂实用化的条件之一, 而 Ag/Al₂O₃ 催化剂在净化 NO_x 的同时也存在明显的硫中毒现象^[49,50]. 因此, 我们从剖析 Ag/Al₂O₃ 催化剂硫中毒机制入手, 以期获得改进耐硫性的方法.

原位 DRIFTS 和 TPD-MS 结果表明, SO₂ 对 Ag/Al₂O₃ 催化剂选择性还原 NO_x 活性的降低源于该分子在催化剂表面的氧化、吸附与累积, 在该过程中会形成不同结构的表面硫酸盐^[26,51]. 在 SO₂ 氧化和吸附的初始阶段, 活性组分 Ag 及载体铝位上均会发生硫酸盐的形成与累积. 由于 Ag 负载量较低 (4%) 致使硫酸银的生成很快达到饱和, 在随后的反应中硫酸盐继续在载体上累积. 硫酸盐表面浓度的增加导致该物种与载体结合方式的变化, 在 FT-IR 谱上表现为特征吸收峰蓝移. 与硫酸银相比, 与载体相结合的硫酸盐呈现出更高的热稳定性和更高的浓度. 我们最近的实验表明^[52], Al₂O₃ 负载的 Ag₂SO₄ 催化剂具备与 Ag/Al₂O₃ 相当的催化乙醇选择性还原 NO_x 的活性. 可见, 与载体相结合的硫酸盐的形成与积累是硫中毒的主要原因. 因此, 提高载体的耐硫性有望抑制含硫气氛下催化剂的失活. 基于上述分析, 我们向载体中添加了酸性组分 SiO₂, 以抑制硫酸盐在载体上的累积^[49], 并达到了一定程度的预期效果. SiO₂ 的添加阻碍了 SO₃ 从 Pd 位到 Ag 位和 Al 位的溢流, 使得硫酸盐很难在催化剂表面累积, 因而催化剂-还原剂组合体系 Ag-Pd/Al₂O₃-SiO₂-乙醇具有很好的抗硫性, 但这以牺牲催化剂部分初始活性为代价.

NO_x 选择性还原过程中, SO₂ 的氧化、硫酸盐的形成与累积与 NO 氧化 (形成硝酸盐)、还原剂部分氧化等系列反应竞争活性位. 受不同的还原剂具备不同的 NO_x 还原性能启发, 我们选取了典型的高效 Ag/Al₂O₃-还原剂 (C₂, C₃ 和 C₄ 还原剂) 组合进行抗硫方面的实验, 以筛选耐硫性能优异的催化剂-还原剂组合体系^[26,53].

图 4 所给出了 400 和 450 °C 时, SO₂ 对 Ag/Al₂O₃ 催化 C₂, C₃ 和 C₄ 还原剂选择性还原 NO_x 反应的影响. 由图可见, 无硫条件下, 以上组合体系均有较高的 NO_x 净化效率, NO_x 转化率均在 87% 以上. 当体系中

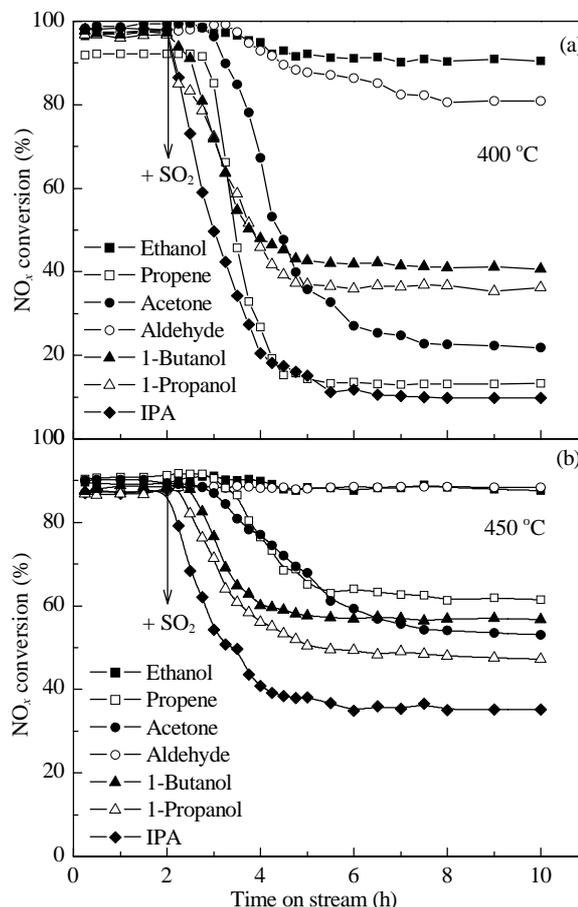


图 4 NO_x 选择性还原过程中 Ag/Al₂O₃-还原剂组合体系的耐硫性对比

Fig. 4. Sulfur tolerance of different Ag/Al₂O₃-reductant systems for the SCR of NO_x at 400 °C (a) and 450 °C (b).^[26] Reaction conditions: 0.08% NO-10% O₂-10% H₂O-reductants (0.1516% ethanol, or 0.1516% acetaldehyde, or 0.1714% propene, or 0.1043% IPA, or 0.1043% acetone, or 0.1043% 1-propanol, or 0.0783% 1-butanol, or 0.303% methanol, or 0.303% dimethyl ether (DME)), N₂ balance, total flow = 2000 ml/min, GHSV = 50000 h⁻¹.

通入 0.008% SO₂ 8 h 后, NO_x 转化率均有不同程度的下降, 其中以 1-丙醇、丙酮、丙烯或 2-丙醇等 C₃ 为还原剂时, NO_x 转化率的降低尤为显著; 以 1-丁醇为还原剂时, 8 h 后 NO_x 转化率降低的幅度小于 C₃ 还原剂; 而以乙醇或乙醛还原 NO_x 时, SO₂ 的添加仅使得 NO_x 的净化效率略有降低, 显示出很好的抗硫性能. 还可以看出, SO₂ 对催化活性的影响与温度密切相关, 温度越低, 对催化活性的影响越大.

综上所述, Ag/Al₂O₃ 体系的耐硫性能与还原剂的种类、碳原子数等分子结构参数紧密相关. 从碳原子数目来看, 偶数碳原子的还原剂耐硫性能比奇数碳原子的好, 而 C₂ 又优于 C₄; 直链 HC 和含氧 HC 耐

硫性优于支链;当还原剂分子的官能团位于1位时耐硫性能最佳;SO₂对催化剂活性的影响与温度密切相关,升高温度可以削弱SO₂对催化活性的影响.可见,利用具有不同分子结构的还原剂来降低或消除催化剂的硫中毒效应是一种切实可行的方案,这也为今后相关催化体系的耐硫性改进提供了新的思路.

为了寻求理论支持,选用乙醇、2-丙醇、1-丙醇或1-丁醇等为主要研究对象,以原位DRIFTS考察了SO₂添加对Ag/Al₂O₃催化选择性还原NO_x表面吸附物种形成的影响,同时结合SR-MBMS,TPD-MS和GC-MS的研究结果,我们推测^[26,53,54],Ag/Al₂O₃催化C₂,C₃或C₄选择性还原NO_x时,形成不同结构的烯醇式物种;这些物种与SO₂的氧化(或硫酸盐的吸附)竞争催化剂表面活性位的能力不同;还原吸附态硫酸盐的能力也存在差异,这些都有可能对组合体系的耐硫性产生影响.

5 匹配氧化催化剂(DOC)的开发

Ag/Al₂O₃-乙醇体系在高效净化NO_x的同时,也不可避免地产生一定量的CO、未完全燃烧的乙醇和乙醛以及微量的氧化亚氮、氨、乙腈或氰化氢等副产物^[55].因此,如何在保证Ag/Al₂O₃高效净化NO_x的同时,消除上述有毒有害副产物,是该体系实际应用的前提.

在Ag/Al₂O₃后面设置氧化催化剂,将反应中生成的CO、未完全燃烧的HC及其它微量副产物氧化去除,是目前消除该反应过程中副产物的普遍技术路线.研究表明,以商用的贵金属催化剂置于Ag/Al₂O₃后面时,可以在150~600℃高效净化CO和未燃HC,但导致NO_x转化率大幅度降低^[56].可见,后置氧化催化剂必须具备适中的氧化活性,在有效氧化CO及HC的同时,不影响催化体系去除NO_x的活性.

研究表明^[55,57],等体积4%Ag/Al₂O₃与10%Cu/Al₂O₃前后放置(间隔33mm)的组合体系具有与4%Ag/Al₂O₃相近的催化丙烯、乙醇还原NO_x的能力,同时能在400℃以上完全消除CO.发动机台架欧III ESC(稳态工况)的测试结果表明,该组合体系对柴油车尾气CO与HC具备一定的净化能力^[58].

基于CeO₂优异的储放氧性能,我们将Ce作为

助剂加入到载体Al₂O₃中,以进一步提高Cu/Al₂O₃氧化CO与HC的低温活性,并考察了Ag/Al₂O₃-Cu/Ce(x)/Al₂O₃组合体系催化乙醇还原NO_x以及氧化消除副产物的活性,结果如图5所示^[59].可以看出,当Al/Ce比在0.01~0.03时,前后紧密放置的Ag/Al₂O₃+Cu/Ce/Al₂O₃组合催化剂对NO_x净化的低温活性与Ag/Al₂O₃的相当,但高温区的活性略有下降;将Cu/CeO₂置于Ag/Al₂O₃之后,会导致NO_x净化效率明显降低(大约降低20%).随着Al/Ce比的增加,组合催化剂的氧化活性逐渐提高.在以Cu/Al₂O₃为氧化催化剂的组合体系上CO完全消除的温度是480℃,而230℃时CO即可在Ag/Al₂O₃+Cu/CeO₂上完全转化.

综合考虑,Ag/Al₂O₃+Cu/Ce(0.15)/Al₂O₃是最优的选择性还原与氧化的组合体系.该体系具备了与

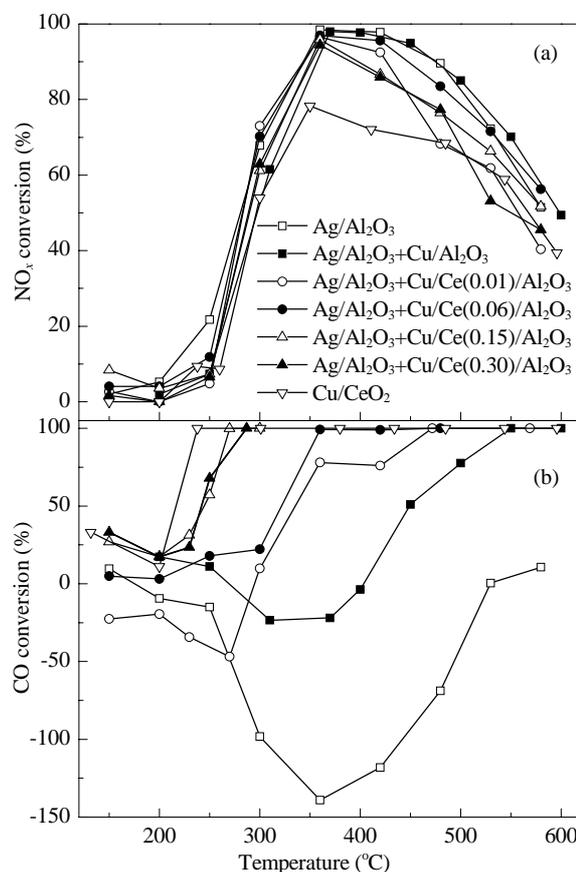


图5 不同催化剂体系中乙醇选择性还原NO_x中NO_x及CO转化率随反应温度的变化

Fig. 5. Changes of NO_x (a) and CO (b) conversions with reaction temperature during the SCR of NO_x with ethanol on different catalysts.^[59] Reaction conditions: 0.08% NO-0.1565% C₂H₅OH-10% O₂-0.06% CO-10% H₂O, N₂ balance, total flow = 2000 ml/min, GHSV (Ag/Al₂O₃) = 50000 h⁻¹, GHSV (oxidation catalysts) = 150000 h⁻¹.

Ag/Al₂O₃ 相当的催化乙醇选择性还原 NO_x 净化效率, 在 270 °C 可实现副产物 CO 的完全氧化, 400 °C 时可实现未燃乙醇与副产物乙醛的完全转化。

6 Ag/Al₂O₃-乙醇体系在柴油车尾气 NO_x 选择性催化还原方面的应用

上述研究清楚地表明, 在水和 SO₂ 共存的条件下, Ag/Al₂O₃-乙醇的组合体系具有优异的选择性还原 NO_x 的能力, 有望实际应用于柴油机尾气 NO_x 的催化净化。同时, 考虑到以硝酸银为银的前驱体直接浸渍于拟薄水铝石上, 经干燥、焙烧后制备成 4% Ag/Al₂O₃ 催化剂, 其活性组分以氧化银的形式存在。在整体催化剂制备(制浆、涂覆)与实际使用过程中, 部分氧化银会与共存的水作用形成溶解度较高的氢氧化物, 导致活性组分的再分布与流失, 从而影响催化剂的活性与使用寿命。为此, 在制备过程中引入了 Cl⁻, SO₄²⁻ 和 PO₄³⁻, 以形成难溶性化合物 AgCl, Ag₂SO₄ 及 Ag₃PO₄, 以期抑制活性组分的再分布与流失。

图 6 为以乙醇为还原剂, Ag/Al₂O₃, AgCl/Al₂O₃, Ag₂SO₄/Al₂O₃ 和 Ag₃PO₄/Al₂O₃ 催化乙醇选择性还原 NO_x 的活性。可以看出, 各催化剂都具有很好的催化乙醇还原 NO_x 的活性, 且具备较宽的活性温度窗口, 其中 AgCl/Al₂O₃ 催化剂的起燃温度略微向高温方向移动。考虑到 Ag₃PO₄, Ag₂SO₄ 和 AgCl 中的 Ag 都是

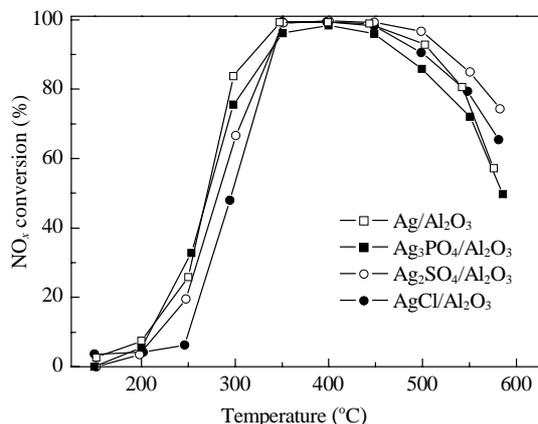


图 6 各种负载型难溶性银化合物催化剂催化乙醇选择性还原 NO_x 的活性

Fig. 6. NO_x conversion for the SCR of NO_x by C₂H₅OH over various Al₂O₃ supported Ag compound catalysts.^[52] Reaction conditions: 0.08% NO-0.1565% C₂H₅OH-10% O₂, N₂ balance, total flow = 2000 ml/min, GHSV = ~50000 h⁻¹.

以+1价形式存在, 将其负载到 Al₂O₃ 上对 NO_x 的净化效率与 Ag/Al₂O₃ 相当。因此, 我们进一步认为 Ag⁺ 是 Ag/Al₂O₃ 催化剂的活性中心, 而这些难溶性 Ag 化合物可以维持 Ag⁺ 的稳定存在。

在此基础上, 进一步制备了整体式堇青石蜂窝载体催化剂, 并在实验室考察了上述整体催化剂净化 NO_x 的效率, 结果如图 7 所示。由图可见, 对比 Ag/Al₂O₃ 粉末催化剂, 在柴油机典型的排气温度范围内, AgCl/Al₂O₃ 和 Ag₃PO₄/Al₂O₃ 整体式催化剂均具备较高的 NO_x 净化能力, 最高转化率达 92.3%。

制备了大尺寸整体式堇青石蜂窝载体 AgCl/Al₂O₃ 催化剂, 设计并研制了集 NO_x 催化转化器、乙醇添加与控制系统为一体的柴油机尾气后处理系统, 进行了柴油发动机台架试验^[52,60], 其示意图见图 8。不同温度下发动机台架的稳态实验表明, AgCl/Al₂O₃ 整体式催化剂表现出良好的 NO_x 净化能力(见图 7), 基本上再现了实验室内粉末催化剂的评价结果, 具备了良好的应用前景。

基于上述研究结果, 进行了尾气后处理系统的欧 III 达标测试。测试选用原机排放达欧 II 标准的 Sofim 8140-43C 柴油发动机, 按欧 III ESC 十三工况法进行了达标测试。表 4 给出了十三个工况点对应的排气温度; 表 5 给出了欧 III ESC 十三工况法测定

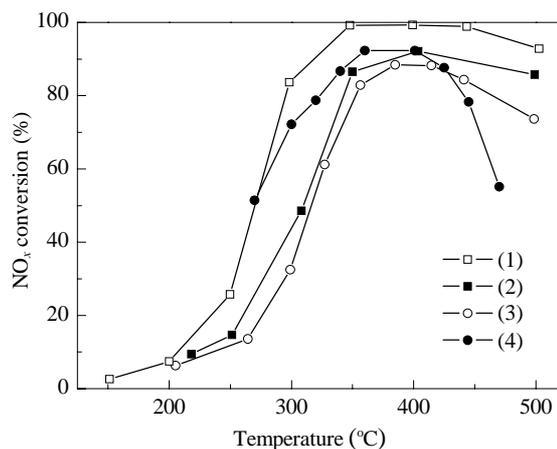


图 7 整体式难溶性银化合物催化剂催化乙醇选择性还原 NO_x 的活性

Fig. 7. NO_x conversion for the SCR of NO_x by C₂H₅OH over the Ag/Al₂O₃ powder catalyst (1), Ag₃PO₄/Al₂O₃ washcoated honeycomb catalyst (2), AgCl/Al₂O₃ washcoated honeycomb catalyst bench tested on a diesel engine (Sofim 8140-43C) (4).^[52] Reaction conditions: 0.08% NO-0.1565% C₂H₅OH-10% O₂, N₂ balance, GHSV = ~50000 h⁻¹ or GHSV = ~30000 h⁻¹ (bench tests).

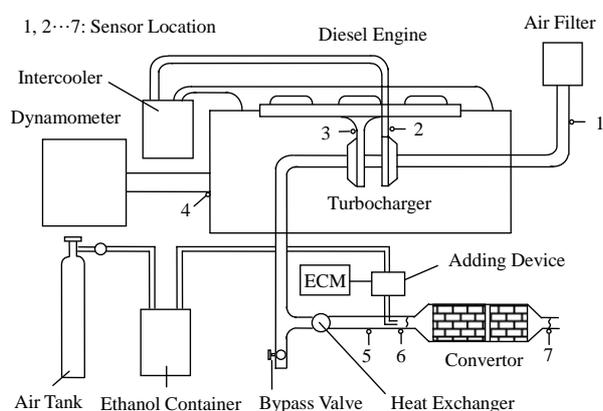
图 8 NO_x 选择性还原台架实验示意图

Fig. 8. Setup for the bench test for the SCR of NO_x (diesel engine: Sofim 8140-43C).^[60]

结果. 结果表明, AgCl/Al₂O₃ 催化转化器具有优异的净化柴油机尾气 NO_x 的活性. 稳态条件下 NO_x 的加权平均转化率可达 70.1%, 瞬态条件下达 61.4%; 可将原机排放仅满足欧 II 标准的发动机达到欧 III 标准, 实际上, 瞬态和稳态条件下 NO_x 排放值已符合欧

表 4 欧 III 标准十三工况下发动机尾气排放参数

Table 4 Exhaust gas conditions of EURO III ESC test results^[60]

Mode number	Engine speed (r/min)	Load percent (%)	Exhaust temperature (°C)
1	Idle	—	187
2	2350	100	413
3	2900	50	297
4	2900	75	353
5	2350	50	278
6	2350	75	347
7	2350	25	219
8	2900	100	427
9	2900	25	225
10	3450	100	489
11	3450	25	306
12	3450	75	428
13	3450	50	364

IV 标准. 可见, 结合柴油机机内调整, Ag/Al₂O₃-乙醇的 SCR 体系能够满足我国重型柴油车国 IV 排放标准^[17]. 添加氧化催化剂后, 虽然催化剂去除 NO_x 活性有所下降, 但可大幅度降低 CO 的排放, 满足我国重型柴油车国 III 排放标准^[60].

表 5 欧 III ESC 测试结果

Table 5 EURO III ESC test results^[17,60]

Working condition	NO _x emission (g/(kW·h))				NO _x conversion (%)
	Initial outlet	Catalytic converter outlet	Limit of Euro III	Limit of Euro IV	
SCR (steady state)	5.82	1.74	5.0	3.5	70.1
SCR (transient state)	6.92	2.67	5.0	3.5	61.4
SCR + Oxi. (transient state)	6.92	3.65	5.0	3.5	47.3

Diesel engine: Sofim 8140-43C; SCR catalyst volume: 2.4 L; C₂H₅OH/NO_x = 3:1 on a mass ratio.

7 结论

Ag/Al₂O₃ 催化含氧 HC 选择性催化还原 NO_x 过程中, 高活性中间体烯醇式物种的形成在 NO_x 的净化效率、低温活性改进与耐硫性调变等方面均起到重要作用. 原位 DRIFTS, SR-MBMS, TPD-MS 及量子化学模拟的结果揭示了烯醇式物种形成与还原剂结构之间的内在联系: 还原剂分子中至少含有两个直接相连的碳原子和 α-H 是烯醇式物种形成的先决条件. 这为高活性含氧 HC 还原剂的筛选提供了标尺. 发动机台架的实验表明, 结合机内调整技术, 采用 Ag/Al₂O₃-匹配氧化催化剂体系的 HC-SCR 技术有望满足即将实施的重型柴油车国 IV 排放标准.

致谢 柴油发动机台架试验得到清华大学汽车工程系

王建昕教授和帅石金教授的大力协助, 作者在此表示感谢.

参 考 文 献

- Galloway J N, Levy H, Kasibhatla P S. *Ambio*, 1994, **23**: 120
- Matson P, Lohse K A, Hall S J. *Ambio*, 2002, **31**: 113
- Nakajima F, Hamada I. *Catal Today*, 1996, **29**: 109
- Fritz N, Mathes W, Mueller R, Zuerbig J. *SAE*, 1999-01-0111
- van Helden R M, Verbeek R P, Aken M, van Genderen M, Patche H J A, Straten T F, Kruithof J, de Saluneaux C G. *SAE*, 2002-01-0286
- Schär C M, Onder C H, Geering H P, Elsener M. *SAE*, 2003-01-0776
- 贺泓, 翁端, 资新运. 环境科学 (He H, Weng D, Zi X Y, *Envir Sci*), 2007, **28**: 1169
- Sato S, Yu-u Y, Yahiro H, Mizuno N, Iwamoto M. *Appl Catal*, 1991, **70**: L1
- Sato S, Hirabayashi H, Yahiro H, Mizuno N, Iwamoto M.

- Catal Lett*, 1992, **12**: 193
- 10 Li Y, Armor J N. *Appl Catal B*, 1992, **1**: L31
- 11 Obuchi A, Ohi A, Nakamura M, Ogata A, Mizuno K, Ohuchi H. *Appl Catal B*, 1993, **2**: 71
- 12 Bamwenda G R, Ogata A, Obuchi A, Oi J, Mizuno K, Skrzypek J. *Appl Catal B*, 1995, **6**: 311
- 13 Miyadera T. *Appl Catal B*, 1993, **2**: 199
- 14 Sumiya S, He H, Abe A, Takezawa N, Yoshida K. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1998, **94**: 2217
- 15 Sumiya S, Saito M, He H, Feng Q C, Takezawa N, Yoshida K. *Catal Lett*, 1998, **50**: 87
- 16 Burch R, Breen J P, Meunier F C. *Appl Catal B*, 2002, **39**: 283
- 17 He H, Yu Y. *Catal Today*, 2005, **100**: 37
- 18 贺泓, 张润铎, 余运波, 刘俊锋. 催化学报(He H, Zhang R D, Yu Y B, Liu J F. *Chin J Catal*), 2003, **24**: 788
- 19 Shimizu K-I, Shibata J, Yoshida H, Satsuma A, Hattori T. *Appl Catal B*, 2001, **30**: 151
- 20 Martínez-Ariza A, Fernández-García M, Glesias-Juez A, Anderson J A, Conesa J C, Soria J. *Appl Catal B*, 2000, **28**: 29
- 21 贺泓, 余运波, 刘俊锋, 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**: 460
- 22 Shimizu K-I, Satsuma A, Hattori T. *Appl Catal B*, 2000, **25**: 239
- 23 Yu Y, He H, Feng Q. *J Phys Chem B*, 2003, **107**: 13090
- 24 Yu Y, He H, Feng Q, Gao H, Yang X. *Appl Catal B*, 2004, **49**: 159
- 25 Wu Q, He H, Yu Y. *Appl Catal B*, 2005, **61**: 107
- 26 He H, Zhang X L, Wu Q, Zhang C B, Yu Y B. *Catal Surv Asia*, 2008, **12**: 38
- 27 Yu Y, Song X, He H. *J Catal*, 2010, **271**: 343
- 28 Yu Y B, Gao H W, He H. *Catal Today*, 2004, **93-95**: 805
- 29 吴强, 余运波, 贺泓. 催化学报(Wu Q, Yu Y B, He H. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 993
- 30 Li Y, Zhang X L, He H, Yu Y B, Yuan T, Tian Z Y, Wang J, Wang Y Y. *Appl Catal B*, 2009, **89**: 659
- 31 Gao H W, He H, Yu Y B, Feng Q C. *J Phys Chem B*, 2005, **109**: 13291
- 32 Gao H W, He H, Feng Q C, Wang J. *Spectrochim Acta A*, 2005, **61**: 3117
- 33 Taatjes C A, Hansen N, McIlroy A, Miller J A, Senosiain J P, Klippensein S J, Qi F, Sheng L S, Zhang Y W, Cool T A, Wang J, Westmoreland P R, Law M E, Kasper T, Kohse-Höinghaus K. *Science*, 2005, **308**: 1887
- 34 Takahashi A, Haneda M, Fujitani T, Hamada H. *J Mol Catal A*, 2007, **261**: 6
- 35 <http://www.chemguide.co.uk/organicprops/alcoholmenu.html>
- 36 He H, Wang J, Feng Q C, Yu Y B, Yoshida K. *Appl Catal B*, 2003, **46**: 365
- 37 Wang J, He H, Feng Q C, Yu Y B, Yoshida K. *Catal Today*, 2004, **93-95**: 783
- 38 Satokawa S. *Chem Lett*, 2000: 294
- 39 Burch R, Breen J P, Hill C J, Krutzsch B, Konrad B, Jobson E, Cider L, Eränen K, Klingstedt F, Lindfors L E. *Top Catal*, 2004, **30/31**: 19
- 40 Richter M, Bentrup U, Eckelt R, Schneider M, Pohl M M, Fricke R. *Appl Catal B*, 2004, **51**: 261
- 41 Sazama P, Čapek L, Drobná H, Sobalík Z, Dědeček J, Arve K, Wichterlová B. *J Catal*, 2005, **232**: 302
- 42 Arve K, Backman H, Klingstedt F, Eränen K, Murzin D Y. *Appl Catal B*, 2007, **70**: 65
- 43 Satsuma A, Shibata J, Wada A, Shinozaki Y, Hattori T. *Stud Surf Sci Catal*, 2003, **145**: 235
- 44 张秀丽. [博士学位论文]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心(Zhang X L. [PhD Dissertation]. Beijing: Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences), 2007
- 45 Zhang X L, He H, Ma Z. *Catal Commun*, 2007, **8**: 187
- 46 Zhang X L, Yu Y B, He H. *Appl Catal B*, 2007, **76**: 241
- 47 张秀丽, 贺泓, 余运波. 催化学报(Zhang X L, He H, Yu Y B. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 117
- 48 Richter M, Fricke R, Eckelt R. *Catal Lett*, 2004, **94**: 115
- 49 Wang J, He H, Xie S X, Yu Y B. *Catal Commun*, 2005, **6**: 195
- 50 吴强, 高洪伟, 贺泓. 催化学报(Wu Q, Gao H W, He H. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 403
- 51 Wu Q, Gao H W, He H. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 8320
- 52 He H, Li Y, Zhang X L, Yu Y B, Zhang C B. *Appl Catal A*, 2010, **375**: 258
- 53 Wu Q, Feng Q C, He H. *Catal Commun*, 2006, **7**: 657
- 54 Xie S X, Yu Y B, Wang J, He H. *J Environ Sci*, 2006, **18**: 973
- 55 张长斌, 石晓燕, 贺泓. 催化学报(Zhang Ch B, Shi X Y, He H. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 645
- 56 Eränen K, Lindfors L E, Klingstedt F, Murzin D Y. *J Catal*, 2003, **219**: 25
- 57 石晓燕, 张长斌, 贺泓. 催化学报(Shi X Y, Zhang Ch B, He H. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 69
- 58 Zhang C B, He H, Shuai S J, Wang J X. *Envir Pollut*, 2007, **147**: 415
- 59 宋小萍, 张长斌, 贺泓. 催化学报(Song X P, Zhang Ch B, He H. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 524
- 60 Shuai S J, Wang J X, Li R L, Sun J J, Xiang L C, He H, Shi X Y. *SAE*, 2005-01-1089