

Pd-ZrO₂/Al₂O₃ 催化剂对丙烯选择性催化还原 NO 的 催化活性研究

王玉东^{1,2}, 张豪杰², 何丹农^{1,2}

(1. 上海交通大学, 材料科学与工程学院, 上海 200240; 2. 纳米技术及应用国家工程研究中心, 上海 200241)

摘 要: 采用浸渍法制备了具有高比面积的氧化铝负载的 Pd-ZrO₂ 复合物催化剂(Pd-ZrO₂/Al₂O₃), 利用 BET、XRD、TEM 等手段研究了该复合物催化剂的物理特性, 并重点研究了该复合物催化剂对以 C₃H₆ 为还原剂选择性催化还原 (SCR) NO 的催化反应活性, 分别讨论了反应温度、组分、焙烧温度、原料气组分、空速等因素对该催化反应的影响. 结果发现, 少量的 Pd 纳米粒子均匀分散于载体氧化铝上, 添加适量 ZrO₂ 后, 所制备的低负载量的 Pd(1wt%)-ZrO₂(2wt%)/Al₂O₃ 复合物催化剂具有较高的 NO 选择性催化还原反应活性, 在 240~250℃ 可使 NO 的转化率达到 50%~70%. 其活性提高的机制在于适量 ZrO₂ 的添加增强了反应物中 NO 和 C₃H₆ 在催化剂表面的吸附, 同时与 Pd 催化剂形成一种协同催化作用.

关 键 词: 选择催化还原; 丙烯; NO 转化率; 二氧化锆

中图分类号: X511

文献标识码: A

Selective Catalytic Reduction of NO with Propylene over Pd-ZrO₂/Al₂O₃ Catalysts

WANG Yu-Dong^{1,2}, ZHANG Hao-Jie², HE Dan-Nong^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. National Engineering Research Center for Nanotechnology, Shanghai 200241, China)

Abstract: An alumina supported Pd-ZrO₂ catalyst with high surface area was synthesized by impregnation method and characterized by BET, XRD and TEM techniques. The catalytic activity of the catalyst on selective catalytic reduction (SCR) of NO with C₃H₆ as reducer was studied, and the influence of the reaction temperature, catalyst component, calcination temperature, reactant ratio and space velocity on the catalytic activity were investigated, respectively. The results indicated that the Pd nano-particles dispersed evenly on the Al₂O₃ support, and adding with appropriate amount of ZrO₂, the obtained compound catalyst 1wt%Pd-2wt%ZrO₂/Al₂O₃ showed high catalytic activity on NO selective catalytic reduction reaction, and the NO conversion could reach 50wt%–70wt% in the temperature range of 240–250℃. The improvement of NO conversion is ascribed to the ZrO₂ loaded on the catalysts, which can promote the adsorption of NO and C₃H₆ on the catalyst surface, a synergetic catalytic effect between Pd and ZrO₂.

Key words: selective catalyst reduction (SCR); C₃H₆; NO conversion; ZrO₂

氮氧化物(NO, NO₂)是一类严重危害人类及社会的有害污染物, 各国开始制定越来越严格的排放标准来控制 NO 的排放量^[1]. 将 NO_x 选择性催化还

原(SCR)为 N₂ 是去除大气中氮氧化物污染物的有效途径之一, 但是在富氧气氛中选择性还原氮氧化物(NO, NO₂)有很大的难度, 所以国内外对此进行了

收稿日期: 2010-05-31; 收到修改稿日期: 2010-08-18

基金项目: 国家科技支撑计划(2007BAJ03B00) National Key Technology R&D Program (2007BAJ03B00)

作者简介: 王玉东(1987-), 男, 硕士研究生. E-mail: wyd007001@sjtu.edu.cn

通讯联系人: 何丹农, 教授. E-mail: hdnbill@sh163.net

大量的研究. 目前, 以氨气为还原剂的选择性催化还原(NH₃-SCR)技术, 可以用于电厂和硝酸厂等的氮氧化物的去除. 虽然 NH₃-SCR 技术已广泛应用于催化净化柴油机等稀燃发动机尾气的排放, 但利用氨气为还原剂不但难以控制和处理, 而且氨气的泄漏将会造成二次污染, 即空中氨污染. 近年来提出以烃类为还原剂的选择性催化还原 NO 的技术(HC-SCR), 很快引起了国内外研究工作者的关注. 由于烃类(HC)来源丰富, 是很有应用潜力的去除氮氧化物的方法.

以烯烃为还原剂催化还原 NO 时, 所用催化剂的活性直接决定了 NO 的转化率和催化选择性, 对此, 国内外学者进行了大量的研究, 相继开发出了不同载体(沸石、Al₂O₃、SiO₂ 和活性炭)负载的金属(Pt、Pd、Au、Ag、Cu、Co、Fe、In 和 Ga)催化剂^[2-8]. Burch 等^[9]研究了 2%Pt/Al₂O₃ 对以丙烯为还原剂催化还原 NO_x 的反应, 发现 NO 的最大转化率出现在 250℃ 左右, 当过量 O₂(反应气中 O₂ 浓度为 NO 的 20 倍)存在时, NO 的转化率达到 63%. Wan 等^[10]则以 C₃H₆ 为还原剂研究了非贵金属负载的催化剂 Cu-Al-MCM-41 对 NO 的 SCR 反应催化活性, 发现体系中独立的 Cu²⁺ 是进行 NO 的 SCR 反应中催化活性点, Cu 离子交换数量和 Si/Al 比直接影响 NO 催化还原为 N₂ 的转化率, 该转化率随着 Cu²⁺ 交换数量的增加而增大, 但随着载体中 Si/Al 比的增大而减少. Luca 等^[11]在 Pt/Al₂O₃ 中添加适量的 Ba, 发现该元素对 NO 的吸附及还原催化具有重要的影响. 由此可见, 催化剂载体的性能以及第二相的加入对 NO 的催化还原反应均有重要影响.

本工作选取活性氧化铝 Al₂O₃ 为催化剂载体, 以少量的 Pd(1%)为活性组分, 并添加适量具有酸基双功能催化性能的 ZrO₂, 以等体积浸渍法制备 Pd-ZrO₂/Al₂O₃ 系列催化剂, 研究其对 C₃H₆ 选择催化还原 NO 的催化活性, 并详细探讨了第二相组分 ZrO₂ 的协助催化作用.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

按一定比例称取一定量的硝酸钯与硝酸锆(分析纯, 国药集团), 之后溶于去离子水中并搅拌均匀, 作为浸渍液; 将商用活性氧化铝颗粒(上海博晶分子筛有限公司)打碎并筛分至粒径 0.425~0.850mm 作为催化剂载体; 按等体积浸渍原则将氧化铝粉体浸渍到上述已配置好的硝酸溶液中, 并浸渍 2h, 然

后在 110℃ 干燥, 并于马弗炉中焙烧 3h, 即得 Pd-ZrO₂/Al₂O₃ 系列催化剂. 载体 Al₂O₃ 命名为 S, Pd-ZrO₂/Al₂O₃ 系列催化剂命名为 P_xZ_y, 其中 *x* 为活性组分 Pd 的含量, *y* 为第二相活性组分 ZrO₂ 的含量.

1.2 表征

样品的比表面积采用静态氮吸附法测得, 氮气吸脱附仪器的型号为: Micromeritics Tristar 3000 porosimeter, 测试温度 77 K, 其比表面积用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法计算得到. 样品结构的 XRD 表征在日本 Rigaku 公司 D/max2200VPC 多晶 X 射线衍射仪上进行, 测试条件为: CuK_α 射线, 管电压 40kV, 管电流 40mA, 连续扫描, 步宽 0.02°, 扫描范围 10°~80°. 透射电镜(TEM)和高倍透射电镜照片在 JEOL 2100F 型透射电镜上获得, 能量散射 X 射线谱(EDS)在 JEM-2010 电子显微镜所附的 Oxford Link ISIS 能量散射仪上获得, 加速电压为 200kV.

1.3 催化剂的性能评价

催化剂活性在微型固定床反应器上进行评价, 反应容器为 φ8 mm×400 mm 的石英管, 置于管式电炉中加热, 以热电偶控制床层温度, 升温速率 2℃/min, 空速 12000/h. 反应气组成以体积分数计为: NO(0.1%), C₃H₆(0.1%), O₂(5%), 其余气体为 N₂, 作为平衡气体, 整个实验过程以质量流量计控制气体流速. 尾气浓度采用佛山 FGA-4100A 型尾气分析仪在线检测, 分别记录 NO 和 C₃H₆ 入口和出口处的浓度来计算 NO 和 C₃H₆ 的转化率.

2 结果与讨论

2.1 样品的结构表征

表 1 列出了所用催化剂载体及不同组分配比的催化剂的比表面积. 可以看出, 实验选用的活性 Al₂O₃ 粉体的比表面积为 234.5 m²/g, 以它作为催化剂载体可有效分散活性组分 Pd, 是良好的催化剂载体. 当负载 Pd、以及同时负载 Pd 和 ZrO₂ 之后, 样品的比表面积有所下降, 其数值随着 ZrO₂ 组分掺入量的增大而降低, 但都高于 150 m²/g. 从表 1 还可以看出, 不同 ZrO₂ 的掺入量对试样比表面积大小影响并不大.

图 1 为所制备催化剂样品的 XRD 图谱. 由图 1(a)中可以看出, 相比 Al₂O₃ 载体, 样品 P1 的 XRD 图谱并没有出现 Pd 或 PdO 的特征衍射峰. 但是当 Pd 的负载量增加至 5wt%时, XRD 图谱在 2θ=33.8° 和 2θ=54.7° 处出现两个特征峰(样品 P5), 分别对应

表 1 催化剂载体及不同组分配比的催化剂(550℃煅烧)的比表面积

Table 1 Specific surface areas of catalyst support and catalysts with different component ratios (calcined at 550℃)

Catalysts	Component	Specific surface area /(m ² ·g ⁻¹)
S	Al ₂ O ₃	234.5
P1	w(Pd) : w(Al ₂ O ₃)=1 : 100	208.4
P1Z1	w(Pd) : w(Zr) : w(Al ₂ O ₃)=1 : 1 : 100	164.3
P1Z2	w(Pd) : w(Zr) : w(Al ₂ O ₃)=1 : 2 : 100	163.3
P1Z3	w(Pd) : w(Zr) : w(Al ₂ O ₃)=1 : 3 : 100	166.6
P1Z4	w(Pd) : w(Zr) : w(Al ₂ O ₃)=1 : 4 : 100	158.7
P1Z5	w(Pd) : w(Zr) : w(Al ₂ O ₃)=1 : 5 : 100	154.7

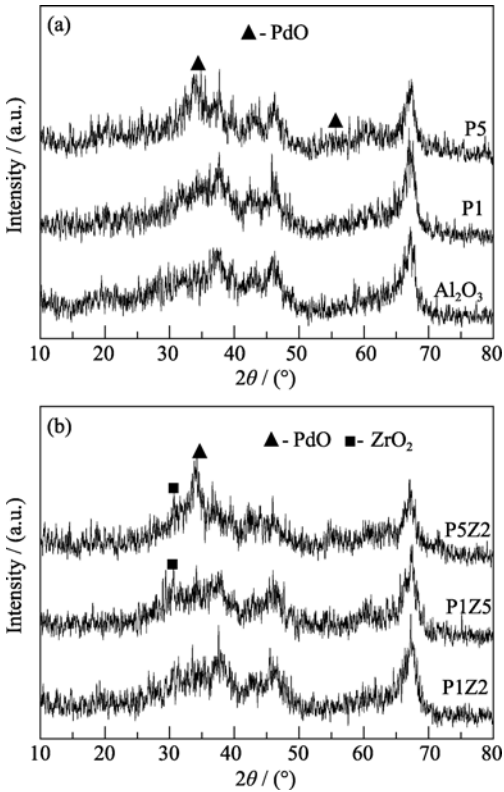


图 1 催化剂样品 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of catalyst samples, (a) samples with Pd supported; (b) samples with Pd and ZrO₂ supported

为 PdO 的两个特征衍射峰(JCPDS 41-1107), 说明催化剂中 Pd 是以 PdO 的形态存在. 选择 $2\theta=54.7^\circ$ 处的衍射峰, 通过德拜-谢乐公式可以计算出 Pd 粒子的粒径大小为 8 nm. 对于同时负载 Pd 和 ZrO₂ 的样品, 其 XRD 图谱如图 1(b)所示, P1Z2 的 XRD 图谱上基本观察不到 PdO 和 ZrO₂ 的特征峰, 当 ZrO₂ 的负载量增加至 5wt%, (样品 P1Z5), XRD 谱线在 $2\theta=30.4^\circ$ 处出现 ZrO₂(JCPDS 65-1025)的特征峰. 这表明 Pd 和 ZrO₂ 成功负载于 Al₂O₃ 载体上.

所制备催化剂样品的 TEM 照片如图 2 所示. 图 2(a)为样品 P1 的 TEM 照片, 从图中可以看出, 活性组分颗粒 Pd 纳米粒子, 即较深衬度的球形粒子, 均

匀分布于 Al₂O₃ 载体上, 其粒径大小为 5~10 nm. 并由相应的高倍透射电镜照片图 2(b)看出, 有两种 Pd 的晶格条纹, 一种晶面间距为 0.3030 nm, 该值与 PdO(100)晶面间距值 0.3044 nm(JCPDS 41-1107)相吻合, 另一种晶面间距为 0.2174 nm, 该值与 PdO(110)晶面间距值 0.2153 nm(JCPDS 41-1107)相吻合, 表明 PdO 已被成功地负载于 Al₂O₃ 载体上. 样品 P1Z2 的 TEM 照片如图 2(d)所示, 可以看到二者较均匀的分散于载体 Al₂O₃ 上, 没有观察到大的颗粒团聚体. 由其相应的高分辨 TEM 照片图 2(e)可以看出, 除了 PdO 的特征条纹 0.2171 nm 外, 还出现了 3 种新的晶格条纹, 其晶面间距分别为 0.3636、0.1980 和 0.1457nm, 分别与 ZrO₂ 的 (011)晶面 0.3697 nm、(211)晶面 0.1991 nm 和(023)晶面 0.1448 nm(JCPDS 65-1025) 相吻合, 表明 ZrO₂ 晶粒的确被成功负载于 Al₂O₃ 载体上. HRTEM 照片中未发现其它晶格条纹, 说明浸渍法制备的催化剂样品 PdO, ZrO₂, Al₂O₃ 并未形成复合氧化物, 而是分别以单相的形式存在. 对应于样品 P1 的 EDX 图谱(c)中, 也可以发现存在 Al、O 和 Pd 元素, 说明 Pd 等催化剂被负载到载体 Al₂O₃ 上面. 样品 P1Z2 相应的 EDX 图谱如图 2(f)所示, 存在 Al、O、Pd 和 Zr 元素, 表明 Pd 和 ZrO₂ 都已被成功负载于载体上.

2.2 催化剂的活性评价

2.2.1 组分对催化还原 NO 的影响

表 2 为不同组分配比所制备催化剂在 240℃下时对 NO 催化还原的最高转化率, 可以看出, Pd 是催化剂的主要活性成分, 且随着 Pd 含量的增加, NO 转化率也随之增加, 当 Pd 的含量由 0.5wt%增加到 2wt%时, 对 NO 还原催化的转化率由 17.7%提高到 41%. 此外, 从表 2 还可以看出, 对于只加入 ZrO₂ 的样品 Z1, NO 的转化率只有 1.6%, 对 NO 基本没有催化还原活性. 当加入 1wt%的活性组分 Pd 后(样品 P1Z1), NO 的转化率提高到 38.3%, 远大于 Z1 试样的转化率, 也明显高于相同 Pd 含量不加入 ZrO₂ 组

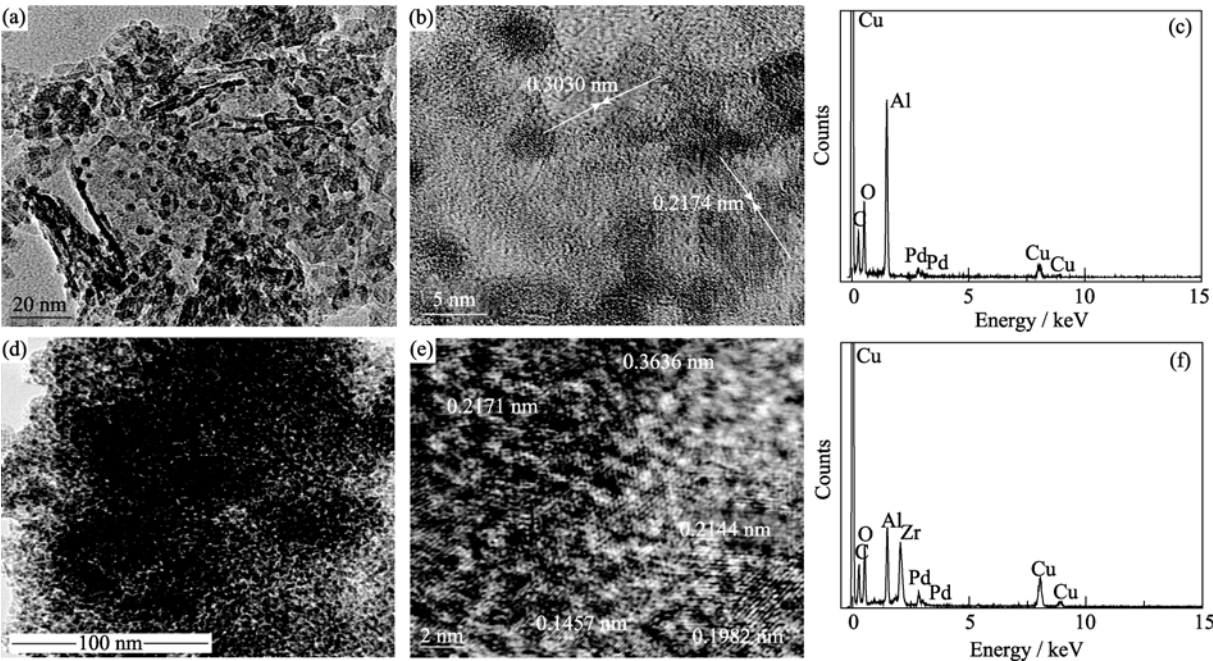


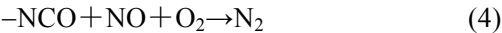
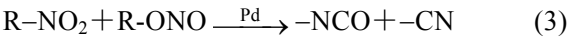
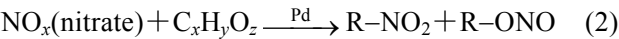
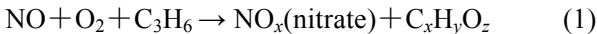
图 2 催化剂样品的透射电镜照片及 EDX 能谱
Fig. 2 TEM images and EDX spectra of samples
TEM and HRTEM images of Sample P1(a,b) and Sample P1Z2(d,e); EDX analyses of sample P1(c) and Sample P1Z2(f)

表 2 不同组分配比催化剂对 NO 的催化还原转化率
Table 2 Best NO conversion of different Catalysts

Catalysts	Mass ratio of catalyst	NO conversion/%
P0.5	w(Pd) : w(Al ₂ O ₃)=0.5 : 100	17.7
P1	w(Pd) : w(Al ₂ O ₃)=1 : 100	28.9
P2	w(Pd) : w(Al ₂ O ₃)=2 : 100	41.0
Z1	w(Zr) : w(Al ₂ O ₃)=1 : 100	1.6
P1Z1	V(Pd) : w(Zr) : w(Al ₂ O ₃)=1 : 1 : 100	38.3
P1Z2	V(Pd) : w(Zr) : w(Al ₂ O ₃)=1 : 2 : 100	47.5
P1Z3	V(Pd) : w(Zr) : w(Al ₂ O ₃)=1 : 3 : 100	43.5
P1Z4	V(Pd) : w(Zr) : w(Al ₂ O ₃)=1 : 4 : 100	39.2

分的样品 P1。从表 2 还可看到, 当固定 Pd 的添加量为 1wt% 时, PZ 系列催化剂对 NO 的还原催化转化率则随着 Zr 添加量的增加呈现出先增加后减小的趋势, 并在 Zr 的添加量为 2wt% 时达到最佳。这说明适量添加第二相组分 ZrO₂ 可以明显提高 Pd 的催化活性, 即 ZrO₂ 和 Pd 之间形成了一种协同催化的作用。

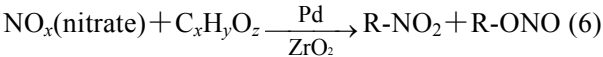
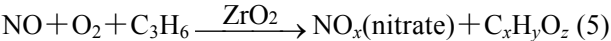
对于 Pd/Al₂O₃ 催化剂, C₃H₆ 为还原剂催化还原 NO 的反应机理如下^[12]:



反应物 NO、O₂、C₃H₆ 首先吸附于具有高比面积的催化剂载体 Al₂O₃ 上, 然后 NO 部分与氧气反

应生成氮氧化物, 如 NO₂ 以及相应的硝酸盐物种, 该反应比较容易进行, 同时, C₃H₆ 与氧气结合并反应生成相应的碳氢氧化物, 如反应式(1)所示, 之后氮氧化物与碳氢氧化物在催化剂 Pd 的催化作用下, 生成活性中间体 R-NO₂ 和 R-ONO, 如反应式(2)所示, 该活性中间体很容易通过反应式(3)与 -NCO 物种相互转化, 而 -NCO 则是 NO 选择性催化还原为 N₂ 的活性物种, 并通过式(4)与反应气中的 NO 和 O₂ 反应生成 N₂, 最终实现如 NO+HC+O₂→N₂+CO₂+H₂O 所示的 NO 的催化还原反应。这与吴强等^[13]用原位漫反射红外光谱法来研究 C₃H₆ 在催化剂 Ag/Al₂O₃ 上的催化机制相吻合。

ZrO₂ 是一种酸基双功能催化材料, 既具有酸性表面中心, 又具有碱性表面活性中心^[14]。添加 ZrO₂ 组分后, 酸性氧化物 NO 很容易吸附于催化剂上, 并生成相应的氮氧化物, 如反应式(5); 同时由于 ZrO₂ 具有弱酸性活性中心, 增强了对烯烃类物种的吸附和 C-H 键的断裂^[15], 二者的共同作用使反应(5)向右进行; 另外, 组分 ZrO₂ 的弱酸性表面中心在改变氮氧化物和 C₃H₆ 的吸附性能的同时, 促进了两者之间的反应, 使反应(6)更易于进行, 利于 R-NO₂ 和 R-ONO 活性中间体的大量形成, 并促进反应(3)和(4)进行, 从而使 NO 更易于被 C₃H₆ 选择还原为 N₂。



由此可见, 组分 ZrO₂ 的加入不仅能增强反应物

中 NO 和 C₃H₆ 在催化剂表面的吸附, 还能协助 Pd 催化剂共同催化还原 NO.

2.2.2 温度对催化还原 NO 的影响

在样品 P1Z2 上, NO 和 C₃H₆ 的转化率随温度的变化趋势如图 3 所示. 从图 3 可以看出, NO 的转化率随温度的升高先增大后减小, 245℃ 左右达到最大值 47% 左右, 而 C₃H₆ 的转化率则随温度的升高逐渐增加, 在实验温度范围内没有表现出下降的趋势, 并在 250℃ 左右转化率即达 100%. 这是因为该 SCR 过程中同时存在两个竞争反应, 即还原剂 C₃H₆ 同时被两种氧化剂 NO 和 O₂ 氧化的过程, 且两个过程的反应速率都随温度的升高而增加^[16]. 低温时, NO 对 C₃H₆ 的氧化占主导地位, 随着温度的升高, O₂ 活性增强, 大量的 C₃H₆ 被 O₂ 消耗, 从而使 NO 与 C₃H₆ 间的反应受到抑制, 并导致 NO 的转化率又开始降低. 这说明以 C₃H₆ 为还原剂来催化还原 NO, 存在一个最佳的反应温度窗口, 即 240~250℃, 在此温度范围 NO 的转化率可达最高.

2.2.3 催化剂焙烧温度对催化还原 NO 的影响

图 4(a)给出了不同焙烧温度下催化剂样品 P1Z2 的催化效果. 可以看出, 经 500~600℃ 焙烧后, 样品对 NO 的催化还原转化率差别不大; 经过 650℃ 焙烧后, 样品的催化活性明显下降, 焙烧温度升至 700℃ 时, 样品的 NO 的转化率下降至 28%. 可见, 焙烧温度过高不利于催化还原反应的进行. 不同焙烧温度下获得样品的比表面积如图 4(b)所示, 可以看出, 在 450~600℃ 焙烧样品的比表面积数值差别不大, 但在 650℃ 焙烧样品的比表面积明显下降, 当焙烧温度升至 700℃ 时, 样品的比表面积已下降至 80 m²/g. 而样品的比表面积的高低直接影响到其相应的催化性能的优劣, 经 500~600℃ 焙烧的样品, 其比表面积较高, 在催化还原反应中的催化活性位

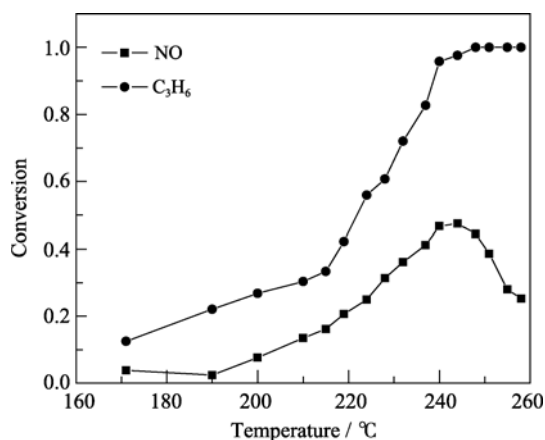


图3 反应温度对 NO 和 C₃H₆ 转化率的影响

Fig. 3 Influence of reaction temperature on NO and C₃H₆ conversion

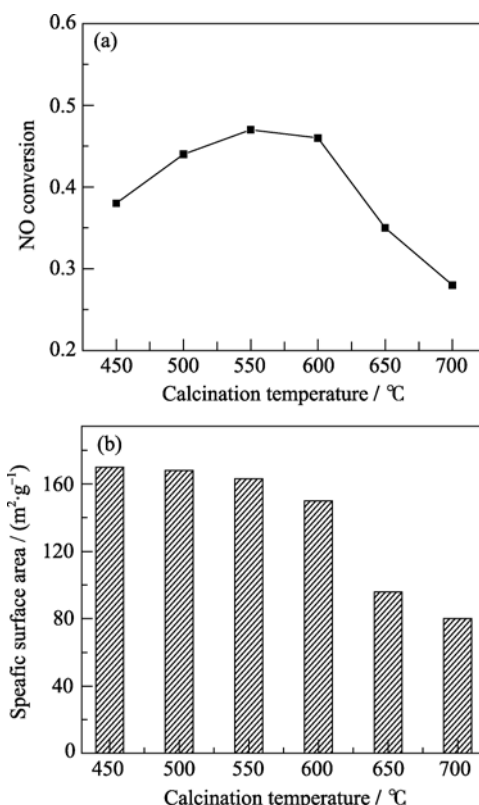


图4 焙烧温度对样品 P1Z2 催化效果(a)和比表面积(b)的影响
Fig. 4 Effect of calcination temperature on Catalytic reactivity (a) and BET specific surface area (b) of catalyst P1Z2

多, 促进催化反应的进行, 相应的转化率就高; 而经 650~700℃ 焙烧的样品, 比表面积较低, 在 NO 的催化还原反应中的催化活性位减少, 从而导致催化活性的降低, 因此催化剂的焙烧温度以 500~600℃ 为宜.

2.2.4 原料气组分对催化还原 NO 的影响

根据化学反应平衡原理, 原料气中组分比率的高低可使反应往左或往右移动, 从而改变 NO 的转化率, 虽然 O₂ 对 C₃H₆ 有竞争氧化反应, 但适量 O₂ 的存在不但能提高 NO 的转化率, 还能降低反应温度^[14].

固定原料气中 O₂ 的浓度为 5%, 样品 P1Z2 上还原剂 C₃H₆ 的浓度对 NO 转化率的影响如图 5 所示, 可以看出, 当 C₃H₆ 浓度只有 0.05%, 即 C₃H₆/NO 浓度比为 1:2 时, NO 转化率非常低, 只有 20% 左右; 随着 C₃H₆ 浓度的提高, NO 的转化率也明显提高. 当 C₃H₆ 的浓度达到 0.15% 时, 即 C₃H₆/NO 浓度比为 1.5:1.0 时, NO 转化率达到最大并趋于稳定, 因此 C₃H₆/NO 最佳浓度比应该在 1.5:1.0 左右.

2.2.5 空速对催化还原 NO 的影响

空速也是反应过程的重要参数之一, 表征反应气通过催化剂床层的速度. 图 6 给出了其它催化条件相同时, 空速对丙烯还原 NO 转化率的影响.

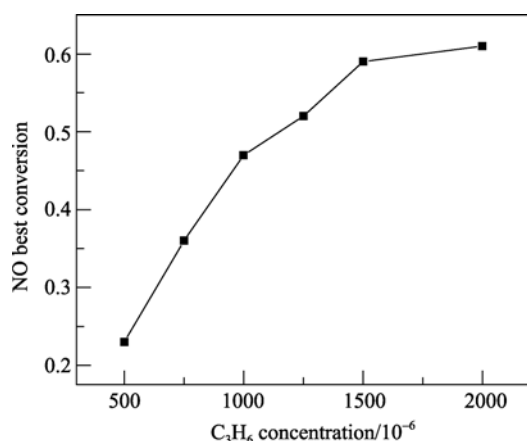


图 5 C₃H₆ 浓度对 NO 转化率的影响

Fig. 5 Influence of C₃H₆ concentration on NO conversion mass ratio of catalyst P1Z2 (NO concentration: 0.1%)

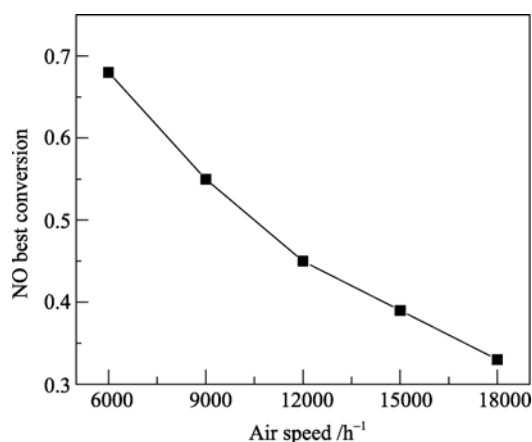


图 6 空速对催化效果的影响

Fig. 6 Influence of air speed on catalytic reactivity mass ratio of catalyst P1Z2

由图 6 可看出, 当空速为 6000/h 时, NO 的转化率为 70% 左右, 随着空速的增大, NO 的转化率几乎直线下降, 当空速超过 15000/h 时, NO 的转化率已低于 40%。这说明空速对 NO 的催化转化率有很大的影响, 空速越大, 反应气流过催化剂床层的速度越快, SCR 反应来不及进行, 催化效果就越差, 反之催化效果愈好。因此, 为了达到较好的催化效果, 反应气空速应控制在 10000/h 以下。

3 结论

用浸渍法制备了具有高比表面积 Pd-ZrO₂/Al₂O₃ 系列催化剂, 并研究了反应温度、催化剂组分、焙烧温度、原料气组分、空速等因素在该催化剂上对丙烯还原 NO 的催化反应活性的影响。结果表明, 该 Pd-ZrO₂/Al₂O₃ 复合物催化剂对以丙烯为还原剂选择催化还原 NO 有良好的催化活性。加入适

量的 ZrO₂ 可明显提高催化剂 Pd 的催化活性, 在较低 Pd 负载量下 (1wt%), 掺入 2wt% ZrO₂ 即可使 NO 的转化率在 240~250℃ 达到 50%~70%, 有助于降低成本。催化活性显著提高可归因于具有酸基双功能催化材料 ZrO₂, 它不仅能增强反应物中 NO 和 C₃H₆ 在催化剂表面的吸附, 同时还与 Pd 催化剂形成一种共催化作用。

参考文献:

- [1] 孔 科, 邱显清, 朱起明. 烃类选择性催化还原 NO 的研究进展, 天然气化工, 2001(26): 51-56.
- [2] 余运波, 贺 泓(YU Yun-Bo, et al). 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 (Chinese J. Catal.), 2003, 24(5): 385-390.
- [3] 温怡芸, 刘志敏, 蔡 黎, 等(WEN Yi-Yun, et al). Pt/MoO₃/ZrO₂ 催化剂的制备及三效催化性能的研究. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2008, 23(6): 1267-1271.
- [4] Miyadera T. Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen-containing organic compounds. Appl. Catal., 1993, 2(2/3): 199-205.
- [5] Chi Yawu, Chuang S SC. Infrared study of NO adsorption and reduction with C₃H₆ in the presence of O₂ over CuO/Al₂O₃. Journal of Catalysis, 2000, 190(1): 75-91.
- [6] Traa Y, Burger B, Weitkamp J. Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons, Microporous Mesoporous Mater., 1999, 30(1): 3-41.
- [7] García-Cortés J M, Pérez-Ramírez J, Illán-Gómez M J. Comparative study of Pt-based catalysts on different supports in the low-temperature de-NO_x-SCR with propene. Appl. Catal. B: Environmental, 2001, 30(3/4): 399-408.
- [8] Shen S C, Kawi S. Mechanism of selective catalytic reduction of NO in the presence of excess O₂ over Pt/Si-MCM-41 catalyst. Journal of Catalysis, 2003, 213(2): 241-250.
- [9] Burch R, Millington P J, Walker A P. Mechanism of the selective reduction of nitrogen monoxide on platinum-based catalysts in the presence of excess oxygen. Appl. Catal. B, 1994, 4(1): 65-94.
- [10] Wan Ying, Ma Jianxin, Wang Zheng, et al. Selective catalytic reduction of NO over Cu-Al-MCM-41. Journal of Catalysis, 2004, 227(1): 242-252.
- [11] Luca Lietti, Pio Forzatti, Nova I, et al. NO_x storage reduction over Pt-Ba/γ-Al₂O₃ catalyst. Journal of Catalysis, 2001, 204(1): 175-191.
- [12] He H, Zhang Ch B, Yu Y B. A comparative study of Ag/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by C₃H₆. Catal. Today, 2004, 90(3/4): 191-197.
- [13] 吴 强, 高洪伟, 贺 泓 (WU Qiang, et al). 原位漫反射红外光谱法研究 SO₂ 对 Ag/Al₂O₃ 选择性催化丙烯还原 NO 反应的影响. 催化学报 (Chinese J. Catal.), 2006, 27(5): 403-408.
- [14] Tanabe K, Yamaguchi T. Acid-base bifunctional catalysis by ZrO₂ and its mixed oxides. Catal. Today, 1994, 20(2): 185-197.
- [15] Fernández-García M, Martínez-Arias A, Hanson J C. Nanostructured oxides in chemistry: characterization and properties. Chemical Review, 2004, 104(9): 4063-4104.
- [16] Iwamoto M. Proceeding of Meeting of Catalytic Technology for Removal of Nitrogen Monoxide. Tokyo Japan. 1990: 17-27.