

还原剂和水蒸汽对钯催化NO还原反应性能的影响

吴柄贤¹, 王成雄^{1,2*}, 徐滢², 覃庆高², 郭律², 赵云昆^{1,2}

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106;

2. 昆明贵研催化剂有限责任公司 贵金属催化技术与应用国家地方联合工程研究中心, 昆明 650106)

摘要: 为满足严格的排放法规, 在控制好NO_x排放的同时, 也需减少N₂O、NH₃等二次污染物的排放。为探究尾气组分对NO_x还原产物的影响, 本文用催化活性模拟评价装置, 对自制单钯三效催化剂, 进行了还原剂种类、CO浓度及水蒸汽浓度对NO转化效率及N₂O和NH₃生成产物的影响研究。结果表明, CO催化还原NO是导致N₂O生成的主要原因, 其内在本质在于催化剂表面活性氧物种的协同作用, NH₃的生成量在150~400 °C范围内与反应温度正相关; 水蒸汽的加入会促进N₂O和NH₃的生成, H₂O分子在催化剂表面吸附作用抑制了活性氧物种的消耗; 增加CO浓度可抑制N₂O生成但会促进NH₃生成。

关键词: 单钯催化剂; 一氧化碳; 水蒸汽; 一氧化二氮; 氨

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2024)02-0052-07

Effects of reductants and steam on the palladium-catalyzed reduction of NO

WU Bingxian¹, WANG Chengxiong^{1,2*}, XU Ying², QIN Qinggao², GUO Lü², ZHAO Yunkun^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China; 2. State-Local Joint Engineering Research Center of Precious Metal Catalytic Technology and Application, Kunming Sino-platinum Metals Catalysts Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Besides controlling NO_x emissions, reducing the emissions of secondary pollutants including N₂O and NH₃ is required to meet the strict emission regulations. In order to understand the effects of exhaust gas components on catalytic NO_x reduction, NO conversion as well as the formation features of N₂O and NH₃ were tested on a catalytic activity simulation evaluation device and the catalytic reaction was carried out by using a self-prepared three-way catalyst under different reductants and at different concentrations of CO and steam. It was found that N₂O formation was significantly ascribed to the catalytic reduction of NO by CO, because of the synergistic effect of active oxygen species on the catalyst surface. And the amounts of NH₃ formation were positively correlated with the reaction temperature in the range of 150~400 °C. Introducing water vapour led to an increase in N₂O and NH₃ contents and the adsorption of H₂O molecules on the catalyst surface inhibited the consumption of reactive oxygen species. Increasing CO concentration would reduce N₂O formation but promote NH₃ generation.

Key words: palladium-only catalyst; carbon monoxide; steam; nitrous oxide; ammonia

汽车尾气排放的一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)和氮氧化物(NO_x)在三效催化剂的作用下可转化为二氧化碳、水和氮气等无害气体, 但也会生成一氧化二氮(N₂O)和氨(NH₃)等二次污染物^[1-3]。我国

收稿日期: 2023-05-16

基金项目: 国家自然科学基金(No. 22202094); 云南省基础研究专项(No. 202101AT070237); 云南省高层次人才选拔专项(No. 202205AC160086)

第一作者: 吴柄贤, 女, 硕士研究生; 研究方向: 环境催化; E-mail: 1366057826@qq.com

*通信作者: 王成雄, 男, 硕士, 高级工程师; 研究方向: 环境催化; E-mail: wangchengxiong@ipm.com.cn

对于汽车 N_2O 和 NH_3 二次污染物的排放控制要求越来越严苛，轻型车、重型车的国六排放标准分别新增了 N_2O 、 NH_3 的排放限值要求，分别为 20 mg/km 、 10×10^{-6} ，预计未来的国七法规对 NH_3 和 N_2O 的排放控制要求将会更加严格， N_2O 、 NH_3 的排放控制成为三效催化的主要研究方向和技术挑战之一。

汽车三效催化是一个涉及多个催化反应的复杂反应网络， NO_x 还原反应的目标产物为氮气，还原过度会导致 NH_3 副产物的生成，还原不彻底则导致 N_2O 副产物的生成^[4]。在汽车尾气中催化 NO 还原生成 NH_3 副产物问题的提出可追溯至 1970 年代，认为 H_2 还原 NO 是 NH_3 生成的直接原因，而 H_2 主要来源于水煤气变换反应和蒸汽重整反应^[5]。Adams^[6]研究团队对比研究了 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 改性和反应气组成对 NH_3 产物收率影响，对于 $\text{NO}+\text{H}_2+\text{O}_2$ 反应体系，Ce、Ba 改性均有助于抑制 NH_3 副产物的生成，其中 Ba 改性的抑制效果最佳；对于 $\text{NO}+\text{CO}+\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$ 反应体系，Ba 改性有效抑制了 NH_3 副产物在高温区 ($>300 \text{ }^\circ\text{C}$) 的生成，而 Ce 改性不仅将 NH_3 副产物生成温度区间向低温偏移，还导致 NH_3 生成量的急剧增加。 N_2O 副产物的生成源于 NO 解离生成的 N 原子与表面吸附 NO 分子之间的偶联^[7]。对于贵金属催化的三效催化反应体系， N_2O 副产物主要在低于 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 的低温区间生成^[8]。Marc 等人^[9]认为，在氧化反应条件下， N_2O 主要通过 NO 与 CO 和 C_3H_6 的反应生成， C_3H_6 还原 NO 时仅产生少量的 N_2O 产物，而 NH_3 的生成量则较高。

本文笔者团队^[10]利用汽车尾气模拟气氛研究了三效催化反应网络，但未明确 NO 与 H_2 、CO、 C_3H_6 、 C_3H_8 反应生成 N_2O 、 NH_3 副产物的内在机制。美国明尼苏达大学 Bhan 课题组^[11]研究了 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 CO 还原 NO 反应的 NH_3 副产物生成路径，认为 NH_3 的生成归因于 Al_2O_3 表面异氰酸酯的水解，而水蒸汽的存在对 NH_3 选择性增加起到了关键作用，但该研究工作选用的是模型催化剂，与实际催化体系存在较大差异。因此，本文选用自制三效催化剂，研究还原剂种类、CO 组分浓度和水蒸汽浓度对 NO 还原反应 N_2O 和 NH_3 生成特性的影响。

1 实验

1.1 试剂与原料

乙酸钡($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)，99%，西陇科学股份有限公司)；镧改性氧化铝($\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$)，95%，Sasol

公司)；钨钼基固溶体氧化物载体(记为 CZ，98%，江门市科实业股份有限公司)；硝酸钯溶液(Pd 质量分数 24%，昆明贵研催化剂有限责任公司)。

1.2 催化剂制备

称取 42.06 g 乙酸钡试剂溶于适量去离子水中，边加边搅拌，待乙酸钡彻底溶解后，称取 500.00 g $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加入乙酸钡溶液，在室温条件下继续搅拌 2 h， $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热，搅拌至粘稠状， $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 过夜干燥，经 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 静态空气中煅烧 4 h 得到 5% $\text{Ba-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末样品，经水分仪检测纯度为 98.98%，记为 BaAl。称取 20.31 g CZ 载体，与 20.10 g BaAl 样品混合研磨，得到 BaAl+CZ 载体，选用 0.83 g 硝酸钯溶液为前驱体，加入去离子水中稀释至 60 mL，加入 40 g BaAl+CZ 载体，在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下加热搅拌 4 h，置于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 12 h 后取出研磨均匀，得到负载量为 0.5% Pd (BaAl+CZ) 的催化剂样品，经 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 静态空气中煅烧 4 h 以获得新鲜态 Pd/(BaAl+CZ)-F 催化剂粉末。

1.3 催化剂表征

样品中的实际 Pd 负载量采用 Optima 8000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)进行测定。在 CHEMBET 3000 化学吸附仪上进行氢气程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)实验以测定催化剂样品的可还原性能。首先在合成空气气氛(O_2/N_2)中升温至 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ，并恒温预处理 30 min，降温至 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ，切换至总流量为 75 mL/min 的 10% H_2/Ar 混合气(V/V，下同)，平衡 60 min 后，以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 从室温程序升温至 $820 \text{ }^\circ\text{C}$ ，采用热传导探测器(TCD)检测气体信号。

1.4 催化剂性能评价

催化剂的 NO 还原反应性能评价是在自主搭建的常压多功能微型固定床反应装置进行。反应器系统由气体混合区，装有催化剂样品的石英管反应器和分析仪器组成。将粉末催化剂压片、破碎、过筛后，选取粒度为 40~60 目催化剂颗粒进行催化性能评价，称取约 0.5 g 催化剂装填于内径为 5 mm 的石英反应管内。通过质量流量计控制各气体的进气流量，测试配气浓度条件如表 1 所示，气体总流量为 2.5 L/min ，气体体积空速(GHSV)为 $300000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ，以 N_2 作为平衡气(标识为 B)。

石英反应器管通过电炉加热，并使用两个热电偶监控催化剂入口的气体温度以及在催化剂出口气体温度，通过以 $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的加热速率从 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 $520 \text{ }^\circ\text{C}$ 来进行，再以 $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率降温至 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ，升温、降温试验重复 3 次，选取第 3 次测试

表 1 催化性能评价的反应配气组成

Tab.1 Composition of gas mixture for catalytic performance test.

No.	NO / 10^{-6}	H ₂	CO	C ₃ H ₆ / 10^{-6}	C ₃ H ₈ / 10^{-6}	H ₂ O	N ₂
1 [#]	1000	0.23%	0	0	0	10%	B
2 [#]	1000	0	1.0%	0	0	10%	B
3 [#]	1000	0	0	1111	0	10%	B
4 [#]	1000	0	0	0	1000	10%	B
5 [#]	1000	0	0.25%	0	0	10%	B
6 [#]	1000	0	0.5%	0	0	10%	B
7 [#]	1000	0	1.0%	0	0	10%	B
8 [#]	1000	0	1.5%	0	0	10%	B
9 [#]	1000	0	1.0%	0	0	10%	B
10 [#]	1000	0	1.0%	0	0	5%	B
11 [#]	1000	0	1.0%	0	0	0	B

结果作为样品的催化性能数据。各反应气体组分的转化率(α)采用公式(1)进行计算:

$$\alpha(X_i) = ([X_i]_{in} - [X_i]_{out}) / [X_i]_{in} \times 100\% \quad (1)$$

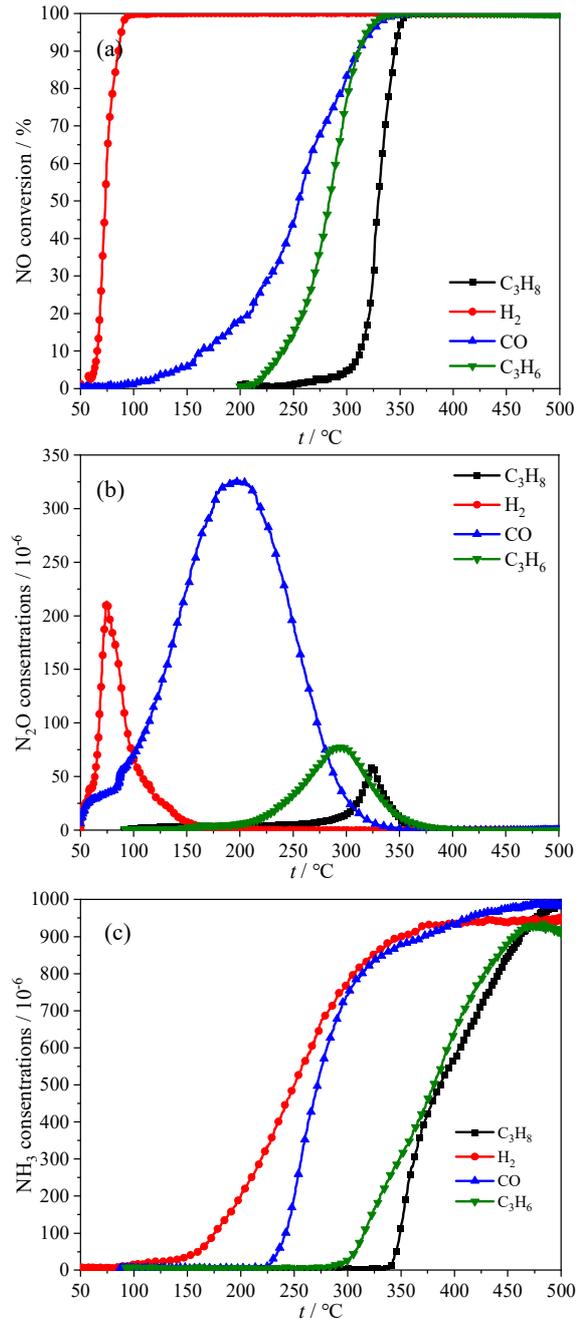
式中, $[X_i]_{in}$ 和 $[X_i]_{out}$ 分别代表 X_i 组分的进、出口气体体积浓度。用 T_{50} 和 T_{90} 表示催化剂对指定反应物的催化活性, T_{50} 为反应物转化率达 50% 时的反应温度, T_{90} 为反应物转化率达 90% 时的反应温度。

2 结果与讨论

2.1 不同还原剂的影响

ICP-AES 测试结果表明, Pd/(BaAl+CZ)-F 催化剂样品的实际 Pd 负载量为 0.484%, 偏差-3.2%, 这归因于样品制备实验误差和 ICP-AES 测定误差。图 1 为在不同还原剂条件下, 新鲜态钯催化剂表面的 NO 转化率、N₂O 和 NH₃ 生成曲线对比图。表 2 列出了 Pd/(BaAl+CZ)-F 催化剂不同还原剂条件下 NO、CO 的起燃温度 T_{50} 和 T_{90} 。

由图 1 可见, H₂ 作为还原剂时, 会为催化 NO 还原反应源源不断地提供 H 物种, 导致 N₂O 和 NH₃ 的生成。CO 作为还原剂, 最明显的特征是 N₂O 的生成温度区间最宽, 生成量也最高, 说明 CO 是导致 N₂O 生成的主要原因。在有水蒸汽存在的情况下, CO 和 H₂O 发生的水煤气变换反应所生成新还原剂 H₂ 会将 NO 的深度还原产生 NH₃。C₃H₆ 和 C₃H₈ 作为还原剂时, N₂O 生成会受到复杂反应网络的影响, C₃H₆ 和 C₃H₈ 分子经过一系列反应演变为中间物种, 并与气氛中的 H₂O 发生蒸汽重整反应生成 H₂ 和 CO。相较于 H₂、CO、C₃H₆ 而言, C₃H₈ 的 N₂O



(a). NO 转化率(NO conversion); (b). N₂O 生成(N₂O formation);
(c). NH₃ 生成(NH₃ formation)

图 1 不同还原剂配气条件下的变化曲线

Fig.1 Curves of different reductants in the reaction gas stream

表 2 不同还原剂条件下的 NO 转化起燃温度 T_{50} 和 T_{90}

Tab.2 T_{50} and T_{90} of NO conversion with different reductant

还原剂	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{90}/^\circ\text{C}$
H ₂	73	86
CO	255	311
C ₃ H ₆	284	312
C ₃ H ₈	330	346

生成区间最窄。当温度升高到 300 °C 时, 其主要的副产物从 N_2O 变为 NH_3 。

由表 2 可见, 与还原剂 CO 、 C_3H_6 、 C_3H_8 相比, H_2 具有最优的 NO 还原性能, 其 T_{50} 与 T_{90} 仅相差 13 °C, 说明 H_2 对于 NO 转化显出最高的低温催化活性。 C_3H_8 的起燃温度为 330 °C, 反应活性明显低于 CO 、 C_3H_6 、 H_2 , 反应活性最差。 C_3H_8 、 C_3H_6 催化 NO 还原反应温度在 300 °C 附近, 但 T_{50} 与 T_{90} 差值不超过 30 °C, 说明在这两种还原剂条件下催化剂的快速起活性能好, 对于 NO 的催化还原能力很强。对于 CO 作为还原剂的反应体系, 虽然 NO 转化能够在低温条件下快速发生反应, 但其 T_{50} 与 T_{90} 相差 74 °C, 明显高于其他三种还原剂。

为了阐释不同催化反应过程的表面物种消耗机制, 采用 H_2 -TPR 技术分析催化剂使用前后的可还原性, 图 2 为 Pd 催化剂在不同还原剂反应条件下使用后的 H_2 -TPR 谱图。

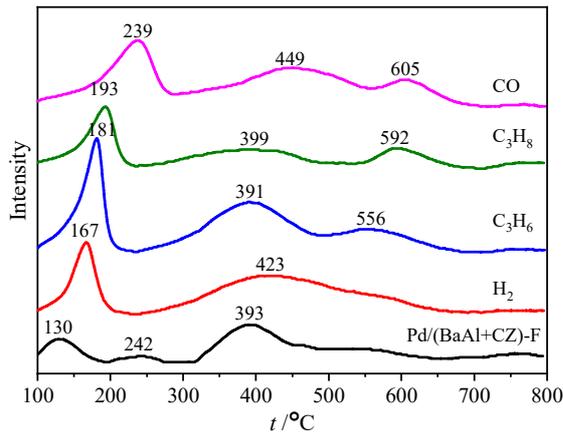


图 2 催化剂样品在不同还原剂反应配气条件下使用前后的 H_2 -TPR 谱图

Fig.2 H_2 -TPR profiles of fresh and used catalyst samples in the reaction gas stream with different reductants

由图 2 可见, Pd/(BaAl+CZ)-F 样品的 H_2 -TPR 谱图在 130、242、393 °C 分别出现了三个 H_2 消耗峰, 可分别归属于 Pd 位点邻近活性氧物种、CZ 载体表面氧物种和体相氧物种的还原^[10]。从图 2 中可以看出, 分别经过四种不同还原剂的催化作用后, 低温 H_2 还原峰均向高温方向移动, 且偏移程度按 $H_2 > C_3H_6 > C_3H_8 > CO$ 顺序依次增加, 说明催化 NO 还原作用导致催化剂的可还原性能降低, 且消耗了 Pd 位点邻近的表面活性氧物种, 其活性氧物种消耗顺序为 $H_2 < C_3H_6 < C_3H_8 < CO$ 。对比分析 H_2 -TPR 谱图和图 1(a)可知, 催化剂表面活性氧物种的协同作用促

使 N_2O 的生成。

2.2 水蒸汽浓度的影响

表 3 列出了 Pd/(BaAl+CZ)-F 催化剂不同水蒸汽浓度条件下对 NO、CO 的 T_{50} 和 T_{90} 转化温度, 对比不同水蒸汽浓度条件, 10% H_2O 时具有最低的 NO、CO 起燃温度, 说明 10% H_2O 参与反应时的活性最佳。

表 3 不同水蒸汽浓度条件下 NO 和 CO 的 T_{50} 和 T_{90}

Tab.3 T_{50} and T_{90} of NO and CO conversions under different steam concentration conditions

水蒸汽浓度	$T_{50}/^{\circ}C$		$T_{90}/^{\circ}C$	
	NO	CO	NO	CO
10%	157	340	231	395
5%	169	354	244	431
0%	300	/	384	/

图 3 为在不同水蒸汽浓度条件下, 新鲜态的 Pd/(BaAl+CZ)-F 催化剂表面 NO、CO 转化和 N_2O 、 NH_3 生成曲线对比图。由图 3(a)、图 3(b)可知, H_2O 的存在促进了 NO、CO 的转化, 有水蒸汽存在时, NO 的转化从 100 °C 左右开始进行, 并在 300 °C 左右达到 100% 转化, 说明低温反应活性较好; 然而, 在没有水存在的条件下, NO 的转化活性明显降低, 在 200 °C 左右才开始进行转化, 在 500 °C 左右转化率才达到 100%。在有水条件下, 水的浓度越高, 催化 NO 还原活性越好; 无水条件下, CO 转化活性则更低, 250 °C 才开始转化, 且最高转化率仅为 10% 左右, 这是因为有水存在时发生水煤气变换反应而促进了 CO 的转化。

从图 3(c)、图 3(d)可以看出, 对于 $CO+NO+H_2O$ 模型反应, 水的浓度越低, 生成的 NH_3 和 N_2O 浓度也随之降低, 其 NH_3 和 N_2O 产物生成量按 10% $H_2O > 5\% H_2O > 0\% H_2O$ 的顺序降低。Dropsch 等人^[12]提出 CO 可与载体上的羟基反应释放氢气, 在有水存在的情况下, NH_3 的生成是因为水诱导的羟基化导致的, 另外, H_2O 和 NO 竞争吸附在相同活性位点, 能够抑制 NO 吸附, 降低 NH_3 还原 NO 反应性, 导致 NH_3 的生成浓度增加。对于模型反应 $NO+CO$, 在低温反应区间没有明显的 N_2O 的生成, 反而有少量 NH_3 形成, 这与以往的 N_2O 出现在低温区, NH_3 出现在高温区不相符, 这是因为无水条件下 NO 会与载体表面羟基中存在的氢原子发生“羟基介导反应”而产生 NH_3 产物^[13]。

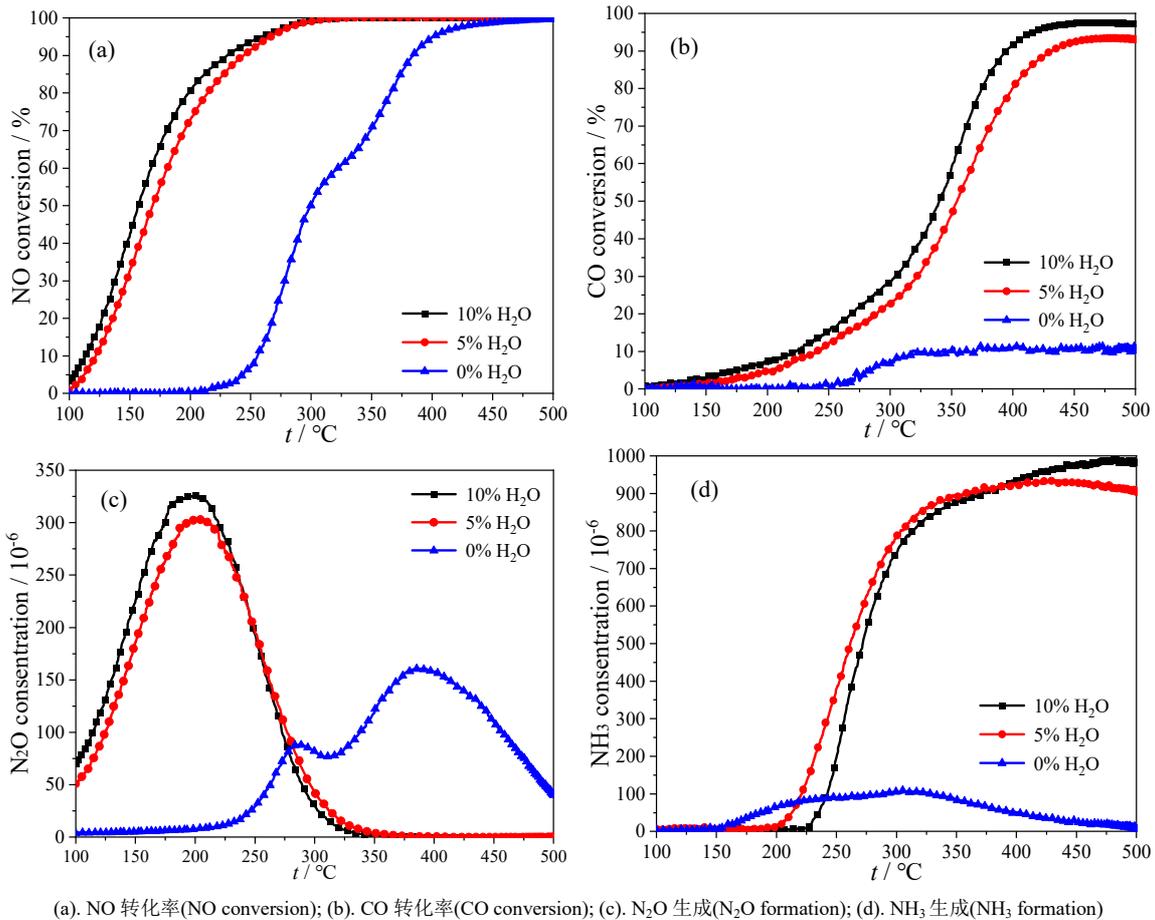


图 3 不同水蒸汽浓度配气条件下的变化曲线

Fig.3 Curves of different steam concentrations in the reaction gas stream

图 4 为催化剂样品在不同 H₂O 浓度反应配气条件下使用前后的 H₂-TPR 谱图。由图 4 可知,经 CO+NO 催化反应作用后,低温 H₂ 消耗峰明显向高温方向偏移, 130 °C 左右的 TCD 信号显著减弱, 说明催化剂表面活性物种参与了催化反应。随着反应配气中的水蒸汽浓度增加, 催化剂使用后的低温 H₂ 消耗峰向低温方向偏移, 说明 H₂O 分子在催化剂表面吸附作用抑制了活性物种的消耗。

2.3 CO 浓度的影响

图 5 为不同 CO 浓度条件下,新鲜态的 Pd(BaAl+CZ)-F 催化剂表面 NO、CO 转化和 N₂O、NH₃ 生成浓度曲线。表 4 列出了 Pd(BaAl+CZ)-F 催化剂不同 CO 浓度条件下 NO、CO 的 T₅₀ 和 T₉₀。

由图 5 可见,对于 CO+NO+H₂O 模型反应,NO 和 CO 都从 100 °C 开始进行转化,在相同温度条件下,随着 CO 浓度的增加,NO 和 CO 的转化活性均降低,当 CO 浓度高达 1.0% 和 1.5% 时,CO 的转化率没有达到 100%。以动力学角度分析,CO 浓度增加,NO 转化率应该增加,但测试结果完全相反,

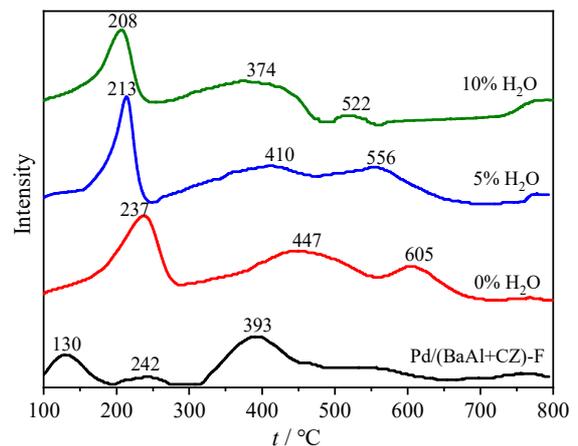


图 4 样品在不同水蒸汽浓度配气使用前后的 H₂-TPR 谱图
Fig.4 H₂-TPR profiles of fresh and used catalyst samples in the reaction gas stream with different water vapor concentrations

这是由于 CO 吸附能力太强,与 NO 在相同位点存在竞争吸附,增加 CO 覆盖度会抑制 NO 参与反应,所以浓度越高,NO 的转化率越低。

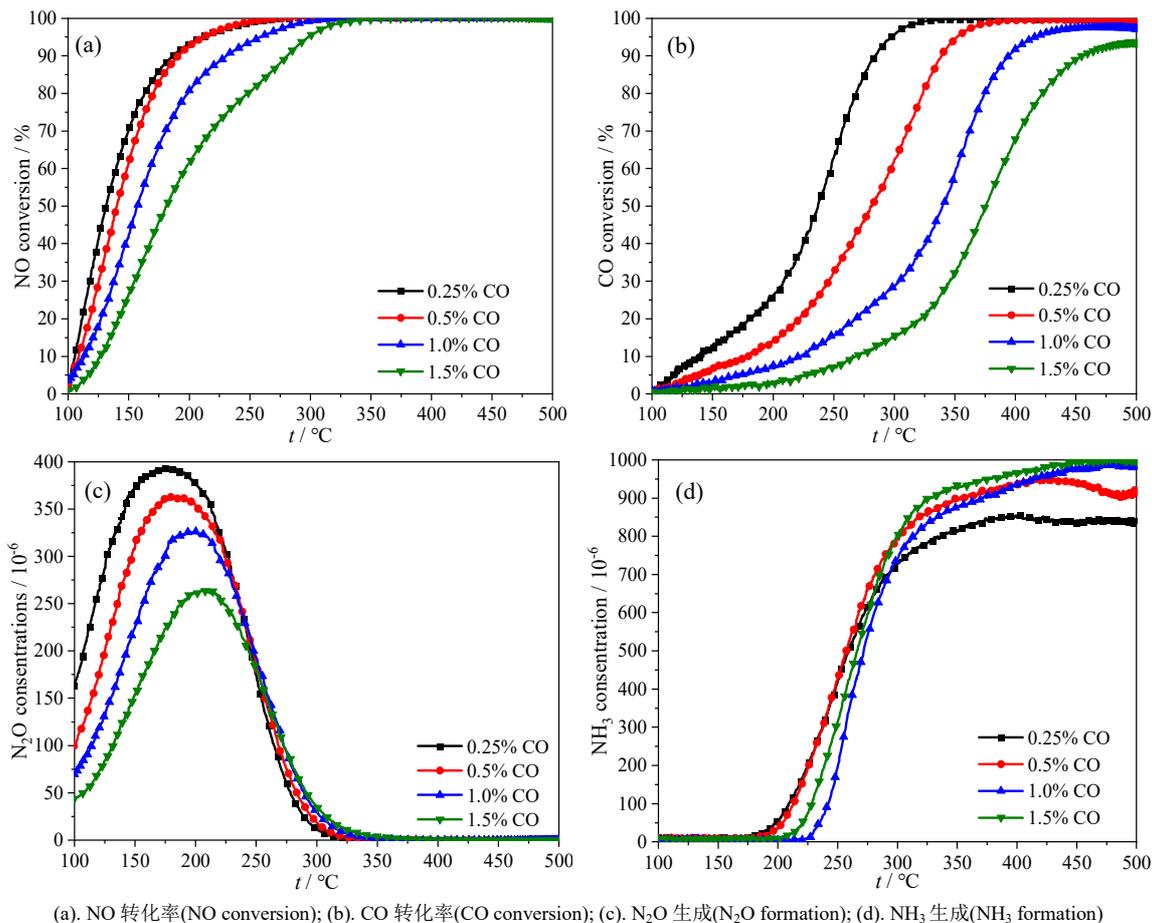


图 5 不同 CO 浓度配气条件下的变化曲线

Fig.5 Curves of the reaction gas stream with different CO concentrations

表 4 不同 CO 浓度条件下的 T₅₀ 和 T₉₀

Tab.4 T₅₀ and T₉₀ of different CO concentration conditions.

CO 浓度	T ₅₀ /°C		T ₉₀ /°C	
	NO	CO	NO	CO
0.25%	131	237	187	284
0.5%	140	281	192	340
1.0%	157	340	231	395
1.5%	181	375	281	455

从表 4 可以看出,对于不同 CO 浓度条件,0.25% CO 时具有最低的 NO、CO 起燃温度,1.5% CO 时具有最低的 NO、CO 起燃温度,这是因为 CO 浓度增加要求提升单位质量催化剂的转化频率(TOF)才足以维持相同的转化效率。由图 5(c)、图 5(d)可知,N₂O 生成区间为 100~350 °C,在 150~250 °C 温度范围内生成浓度达到最高,且随着 CO 浓度的升高,N₂O 浓度生成量逐渐降低,NO 还原的温度越低,N₂O 初始生成温度向高温方向偏移,说明 N₂O 的产生量取决于发生 NO 转化的温度。1.5% CO 的 N₂O 生成区间最窄,说明浓度越高分解速率越

快。NH₃ 生成区间为 150~500 °C,0.25% CO 的 NH₃ 的生成温度最低,其生成量最少,但 CO 浓度的改变对 NH₃ 生成的影响并不大。

图 6 为催化剂样品在不同 CO 浓度反应配气条件下使用前后的 H₂-TPR 谱图。

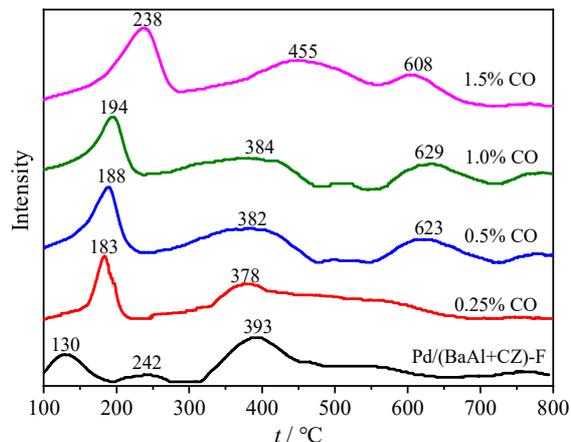


图 6 样品在不同 CO 浓度配气使用前后的 H₂-TPR 谱图

Fig.6 H₂-TPR profiles of fresh and used catalyst samples in the reaction gas stream with different CO concentrations

由图 6 可知, $\text{CO}+\text{NO}+\text{H}_2\text{O}$ 的化学反应作用导致催化剂的低温 H_2 消耗峰向高温偏移了至少 $53\text{ }^\circ\text{C}$, 其高温偏移程度取决于反应配气中的 CO 浓度。在 $0.25\%\sim 1.0\%$ 的 CO 浓度范围内, 随着 CO 浓度增加, 低温 H_2 消耗峰略微向高温偏移; 然而, 进一步增加浓度至 1.5% 时, 低温 H_2 消耗峰明显向更高温度偏移, 显著 H_2 消耗温度提升到 $238\text{ }^\circ\text{C}$ 。对比分析 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 和图 5(c), 化学反应需氧量越高, N_2O 生成量越少, 这与我们前期的研究^[10]结果相吻合。

3 结论

1) 催化 NO 还原反应活性顺序为 $\text{H}_2>\text{CO}>\text{C}_3\text{H}_6>\text{C}_3\text{H}_8$, H_2 、 CO 、 C_3H_6 、 C_3H_8 的还原作用都会导致 N_2O 副产物的生成, 但 CO 还原 NO 反应是导致 N_2O 生成的最主要原因, 其内在于本质在于催化剂表面活性物种的协同作用, 而 NH_3 生成量顺序为 $\text{H}_2>\text{CO}>\text{C}_3\text{H}_6>\text{C}_3\text{H}_8$, 且在 $150\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内与反应温度呈正相关性。

2) 水蒸汽加入明显降低了 NO 和 CO 的起燃温度, 但会促进 N_2O 和 NH_3 的生成。无水条件下 NH_3 的生成可归因于催化剂表面“羟基介导”反应, 水分子在催化剂表面的吸附抑制了活性物种消耗。

3) 不同 CO 浓度条件下的催化 NO 还原反应活性顺序为: $0.25\%>0.5\%>1.0\%>1.5\%$, CO 浓度越高, N_2O 生成浓度越低, N_2O 的生成量取决于化学反应需氧量。

4) 在有水蒸汽存在的气氛条件下, N_2O 主要在低于 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间生成, 其生成量取决于还原剂种类及其浓度; NH_3 的生成是由 $2\text{NO}+5\text{H}_2\rightarrow 2\text{NH}_3+2\text{H}_2\text{O}$ 反应主导的, H_2 的来源包括水煤气变换和蒸汽重整反应, 主要在高于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间生成。

参考文献:

- [1] KANG S B, KWON K J, NAM I S. Activity function for describing alteration of three-way catalyst performance over palladium-only three-way catalysts by catalyst mileage[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50: 5499-5509.
- [2] ZHENG T T, LU B, HARLE G, et al. A comparative study of Rh-only, Pd-only and Pd/Rh catalysts[J]. *Applied Catalysis A, General*, 2020, 602: 117649.
- [3] 覃庆高, 王成雄, 郭律, 等. 贵金属三效催化剂性能模拟评价方法研究现状[J]. *贵金属*, 2022, 43(2): 81-87.
- [4] 郑婷婷, 王国栋, 顾绍晶, 等. 汽车尾气净化三效催化剂中 NH_3 和 N_2O 的生成及控制研究进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(6): 2401-2410.
- [5] KLIMISCH R L, BARNES G J. Chemistry of catalytic nitrogen oxide reduction in automotive exhaust gas[J]. *Environmental Science & Technology*, 1972, 6: 543-548.
- [6] ADAMS E C, SKOGLUNDH M, GABRIELSSON P, et al. Ammonia formation over Pd/ Al_2O_3 modified with cerium and barium[J]. *Catalysis Today*, 2016, 267: 210.
- [7] BÁRTOVÁ S, KOČI P, MRÁČEK D, et al. New insights on N_2O formation pathways during lean/rich cycling of a commercial lean NO_x trap catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2014, 231: 145-154.
- [8] 吴潇萌, 吴焯, 郝吉明. 我国汽车与环境协同发展进程中主要矛盾与发展方向研究[J]. *中国工程学报*, 2018, 20(1): 74-83.
- [9] MARC J L, GONZÁLEZ-VELASCO J R, GUTIÉRREZ-ORTIZ M A, et al. N_2O formation over $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides supported metal (Pt, Pd, Rh) catalysts for automotive exhaust control[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000, 130: 1361-1366.
- [10] WANG C X, XIA W Z, YANG D X, et al. Understanding ammonia and nitrous oxide formation in typical three-way catalysis during the catalyst warm-up period[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 438: 129553.
- [11] YOO C J, GETSOIAN A, BHAN A. NH_3 formation pathways from NO reduction by CO in the presence of water over Rh/ Al_2O_3 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119893.
- [12] DROPSCH H, BAERNS M. CO adsorption on supported Pd catalysts studied by adsorption microcalorimetry and temperature programmed desorption[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 158(1/2): 163-183.
- [13] WANG C X, XIA W Z, ZHAO Y K. New insight into hydroxyl-mediated NH_3 formation on the Rh- CeO_2 catalyst surface during catalytic reduction of NO by CO [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(8): 1399-1405.