



移动扫码阅读

薛森,丁文庆,韩学旺,等. 贵金属中毒对 Cu-SSZ-13 分子筛 NH_3 -SCR 性能的影响[J]. 能源环境保护, 2023, 37(6): 36-42.

XUE Sen, DING Wenqing, HAN Xuewang, et al. Effects of noble metal poisoning on NH_3 -SCR performances of Cu-SSZ-13 catalyst[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(6): 36-42.

贵金属中毒对 Cu-SSZ-13 分子筛 NH_3 -SCR 性能的影响

薛 森¹, 丁文庆^{2, 3, 4}, 韩学旺¹, 曹贺贺^{2, 3}, 张 燕⁵,

余运波^{2, 3}, 单玉龙^{2, *}, 单文坡^{3, 5, *}

(1. 潍柴动力股份有限公司, 山东 潍坊 261061; 2. 中国科学院生态环境研究中心 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085; 3. 中国科学院赣江创新研究院, 江西 赣州 341000; 4. 南昌大学 化学化工学院, 江西 南昌 330031; 5. 中国科学院城市环境研究所 中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心, 福建 厦门 361021)

摘要: 柴油车排放的氮氧化物(NO_x)对我国大气污染具有重要贡献。 NH_3 选择性催化还原 NO_x (NH_3 -SCR)是目前柴油车广泛采用的 NO_x 净化技术,而 Cu-SSZ-13 催化剂由于兼具优异的 NH_3 -SCR 活性和水热稳定性而被用于国六柴油车 NO_x 排放控制。在柴油车后处理系统中,氧化催化剂的贵金属迁移会造成 Cu-SSZ-13 催化剂中毒,进而影响其活性和选择性等性能。本研究系统考察了不同贵金属种类和富集浓度对 Cu-SSZ-13 催化剂性能的影响,以及水热老化对贵金属中毒的再生作用。当贵金属中毒达到一定程度时, Cu-SSZ-13 的催化性能(尤其是高温活性)会受到较大影响;水热老化会一定程度恢复贵金属中毒催化剂的 NO_x 净化性能,但可以促进副产物 N_2O 的生成;贵金属 Pt 和 Pd 对 Cu-SSZ-13 活性影响程度和中毒机制相似。XRD(X 射线衍射)、 N_2 物理吸附表征结果表明,贵金属对 Cu-SSZ-13 的结构影响不大,但会轻微降低催化剂的比表面积和孔容;通过 NH_3 氧化和 NO 氧化实验可知,贵金属会促进副反应的发生,额外消耗 NH_3 -SCR 体系中的还原剂 NH_3 ,从而降低 Cu-SSZ-13 的 NO_x 净化性能。本研究有助于理解贵金属对 Cu-SSZ-13 催化剂的中毒作用及其机制。

关键词: 铂; 钯; Cu-SSZ-13; NH_3 -SCR; 贵金属中毒; 水热老化

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2023)06-0036-07

Effects of noble metal poisoning on NH_3 -SCR performances of Cu-SSZ-13 catalyst

XUE Sen¹, DING Wenqing^{2, 3, 4}, HAN Xuewang¹, CAO Hehe^{2, 3}, ZHANG Yan⁵,

YU Yunbo^{2, 3}, SHAN Yulong^{2, *}, SHAN Wenpo^{3, 5, *}

(1. Weichai Power Co., Ltd., Weifang 261061, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Ganjiang Innovation Academy, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341000, China; 4. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 5. Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

收稿日期: 2022-12-23

DOI: 10.20078/j.eep.20230402

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978640)

作者简介: 薛 森(1991—),男,河南安阳人,博士研究生,主要从事柴油机后处理催化剂研究。E-mail: xuesen@weichai.com

通讯作者: 单玉龙(1990—),男,辽宁阜新人,副研究员,主要从事机动车污染控制研究。E-mail: yishan@rcees.ac.cn

单文坡(1980—),男,河北东光人,研究员,主要从事大气污染控制研究。E-mail: wpshan@iue.ac.cn

Abstract: Nitrogen oxides (NO_x) from diesel exhaust can induce severe air pollution problems. Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ (NH₃-SCR) is the dominant technology for NO_x abatement from diesel vehicles, and Cu-SSZ-13, with excellent NH₃-SCR activity and hydrothermal stability, has been widely used as the NH₃-SCR catalyst on diesel vehicles of China VI. In the aftertreatment system of diesel vehicles, Cu-SSZ-13 catalyst can be poisoned by the migration of noble metals from oxidation catalysts, and its NH₃-SCR performance will be affected. In this study, the effects of noble metals with different types and concentrations on the performances of Cu-SSZ-13 catalyst were investigated, and the regeneration effects of hydrothermal aging on noble metal poisoning were also analyzed. When the loading amount of noble metal reached a certain level, the performance of Cu-SSZ-13 was significantly affected, especially the high temperature activity. Hydrothermal aging could restore the NO_x conversion of poisoned catalyst to a certain extent, but the formation of N₂O as a byproduct was promoted. Noble metals of Pt and Pd had similar effects on Cu-SSZ-13. The results of XRD (X-ray diffraction) and N₂ physical adsorption showed that the noble metals had no obvious influence on the structure of Cu-SSZ-13, but they could slightly reduce the specific surface area and pore volume of the catalyst. According to the results of separate NH₃ oxidation and NO oxidation, noble metal poisoning could promote the occurrence of side reactions and induce over consumption of NH₃, thus decreasing the NO_x conversion over Cu-SSZ-13 due to lack of reducing agent. This study is helpful to understand the poisoning effects and mechanism of noble metals on commercial Cu-SSZ-13 catalyst for NH₃-SCR.

Keywords: Pt; Pd; Cu-SSZ-13; NH₃-SCR; Noble metal poisoning; Hydrothermal aging

0 引 言

一直以来,柴油车尤其是重型柴油车是我国长途货运市场的主力,在国民经济建设中发挥着举足轻重的作用。柴油车排放的氮氧化物(NO_x)占我国汽车排放总量的 88%,是我国大气污染的重要来源,会引发酸雨、灰霾和光化学烟雾等一系列污染问题^[1]。我国重型柴油车国六标准已于 2021 年 7 月全面实施,NO_x排放限值较国五大幅加严,对柴油车尾气 NO_x净化带来了巨大的挑战^[2]。国六柴油车普遍采用氨选择性催化还原(NH₃-SCR)技术控制 NO_x排放^[3],Cu-SSZ-13 小孔分子筛催化剂由于兼具优异的 NH₃-SCR 活性和水热稳定性而得到广泛应用^[4-6]。

在国六柴油车后处理系统中,NH₃-SCR 催化剂位于柴油氧化催化剂(DOC)和颗粒捕集器(DPF)的下游^[6-7]。由于排气温度高,DOC 和 DPF 的贵金属涂层(如 Pt、Pd)会挥发并沉积到 NH₃-SCR 催化剂上,进而影响 NH₃-SCR 催化剂的活性和选择性等性能^[8-11]。此外,在氨氧化催化剂(AOC)中会采用分层涂覆的方式,例如将 Cu-SSZ-13 催化剂涂覆到负载了贵金属的 Al₂O₃ 催化剂层之上^[12-14]。这种涂覆方式也会导致贵金

属在高温条件下渗透入 Cu-SSZ-13 催化剂层。因此,非常有必要研究柴油车后处理系统中的贵金属对 Cu-SSZ-13 分子筛催化剂的中毒作用。

本研究考察了不同贵金属种类和富集浓度对 Cu-SSZ-13 性能的影响,以及水热老化对贵金属中毒 Cu-SSZ-13 催化剂 NH₃-SCR 性能的再生作用。利用 XRD、N₂物理吸附等表征方法分析了贵金属对分子筛结构的影响,通过 NH₃氧化和 NO 氧化实验分析了贵金属对 NH₃-SCR 副反应的促进作用,在此基础上探究了贵金属中毒对 Cu-SSZ-13 催化剂 NH₃-SCR 性能的影响机制。

1 实验与仪器条件

1.1 样品制备及元素含量

为了分析不同贵金属种类和富集浓度对 Cu-SSZ-13 的影响,按如下方法制备了一系列 Cu-SSZ-13 样品。

(1) Cu-SSZ-13 样品制备

Cu-SSZ-13 采用一锅法合成^[15]。初始合成的 Cu-SSZ-13 分子筛经 0.1 mol/L 硝酸溶液在 80 ℃处理 12 h 后,进行过滤和洗涤,最后在 600 ℃焙烧 6 h,获得 Si/Al 比约为 5、铜含量为 4.0%的富铝型 Cu-SSZ-13。

(2) 贵金属负载

使用浸渍法制备不同 Pt 负载量的 Cu-SSZ-13 中毒催化剂。将四氨合硝酸铂加入去离子水并搅拌, Pt 加入量以载体量计算, 质量比分别为 0.01%、0.05%、0.1%。随后加入 Cu-SSZ-13 并搅拌 1.5 h, 在 60 °C 下旋蒸至水分蒸发。最后, 在 100 °C 烘箱中干燥 12 h, 并在 550 °C 下焙烧 3 h 制得中毒催化剂样品。

使用相同的方法制备 Pd 中毒的 Cu-SSZ-13 催化剂。Pd 前驱体为硝酸钯二水化合物, 负载量(质量比)为 0.05%。

1.2 催化剂的活性评价和水热老化

所有得到的样品经压片、过筛后, 取 40~60 目催化剂进行活性评价。催化剂稳态活性评价实验在固定反应床上进行, 将样品放在石英反应管中, 并将反应管置于可控温电阻炉。反应配气为 $\varphi_{\text{NO}} = \varphi_{\text{NH}_3} = 500 \times 10^{-6}$ 、 O_2 和 H_2O 体积分数均为 5%、 N_2 为平衡气, 气体总流量为 250 mL/min, 空速为 $200\,000\text{ h}^{-1}$ 。尾气的浓度(NO 、 NO_2 、 N_2O 和 NH_3) 通过傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet IS10)检测。 NO_x 和 NH_3 的转化率分别通过 η_{NO_x} 和 η_{NH_3} 公式计算:

$$\eta_{\text{NO}_x} = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}}}{[\text{NO}_x]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (x=1, 2)$$

$$\eta_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{in}} - [\text{NH}_3]_{\text{out}}}{[\text{NH}_3]_{\text{in}}} \times 100\%$$

式中: $[\text{NH}_3]_{\text{in}}$ 、 $[\text{NH}_3]_{\text{out}}$ 分别表示进气口、出气口的气体浓度, 10^{-6} 。

水热老化以空气为载气, H_2O 的含量调至 10%(体积分数), 在 750 °C 条件下老化 10 h, 老化后的样品以 HTA 标注。

1.3 催化剂表征

样品的元素分析采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测试, 仪器型号为 OPTMIA 2000DV。

X 射线衍射(XRD): 采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪来测定样品的衍射图谱。管电流和电压分别为 40 kV 和 40 mA, 利用 Cu K α 射线($\lambda = 0.154\,06\text{ nm}$), 在 $5^\circ \sim 55^\circ$ 对 2θ 进行扫描, 步长为 0.02° 。

N_2 物理吸附: 采用美国麦克公司 Micromeritics ASAP 2020 吸附装置来测定催化剂的氮气吸附-脱附等温线。在测试前, 样品在 200 °C 进行脱气 12 h。分子筛催化剂的微孔比表

面积和孔容采用 t-plot 方法计算。

NH_3/NO 氧化: 本实验在固定反应床上进行, 取 40~60 目催化剂进行稳态评价。反应配气为 $\varphi_{\text{NH}_3} = \varphi_{\text{NO}} = 500 \times 10^{-6}$ 、 O_2 和 H_2O 体积分数均为 5%、 N_2 为平衡气, 气体总流量为 250 mL/min, 空速为 $200\,000\text{ h}^{-1}$ 。尾气的浓度(NO 、 NO_2 、 N_2O 和 NH_3) 通过傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet IS10)检测。

2 催化剂结构表征

制备了不同 Pt 中毒含量的 Cu-SSZ-13, 以及 Pd 中毒含量为质量分数 0.05% 的 Cu-SSZ-13, 所得到催化剂的 ICP-AES 元素分析结果见表 1。催化剂的 XRD 结果(图 1)显示, Cu-SSZ-13 具有良好的结构稳定性。贵金属 Pt 和 Pd 的负载对 Cu-SSZ-13 的分子筛结构几乎没有影响。750 °C 水热老化处理对 Cu-SSZ-13 结构影响也较小。然而, 随着贵金属负载量的增加, 比表面积和孔容逐步减小, 说明贵金属的负载使催化剂出现了微弱的物理堵孔现象。水热老化后, 贵金属中毒样品的比表面积和孔容出现明显下降, 说明可能出现

表 1 Cu-SSZ-13 系列样品的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis results of Cu-SSZ-13 series samples

样品	Cu 质量 分数/%	Pt 质量 分数/%	Pd 质量 分数/%	Si/Al	Cu/Al
Cu-SSZ-13 (新鲜与 Pt 中毒)	3.98	0.00	—	4.51	0.26
	4.05	0.03	—	4.56	0.26
	4.04	0.07	—	4.58	0.26
	3.91	0.12	—	4.58	0.26
Cu-SSZ-13 (Pd 中毒)	3.99	—	0.05	4.52	0.26

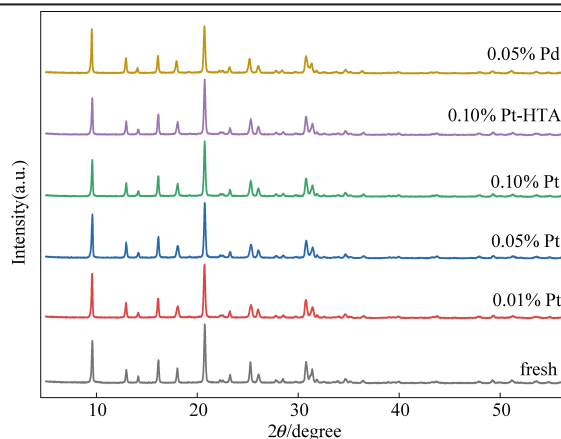


图 1 Cu-SSZ-13 系列样品的 XRD 结果

Fig. 1 XRD profiles of Cu-SSZ-13 series samples

表 2 新鲜和贵金属中毒后 Cu-SSZ-13 催化剂
的微孔比表面积和孔容

Table 2 BET surface area and t-plot micropore volume of
fresh and noble metal poisoned Cu-SSZ-13 catalysts

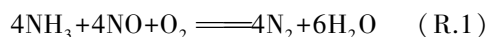
样品	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ · g ⁻¹)
Cu-SSZ-13-fresh	719	0.255
Cu-SSZ-13-0.01%Pt	683	0.241
Cu-SSZ-13-0.05%Pt	682	0.240
Cu-SSZ-13-0.1%Pt	679	0.240
Cu-SSZ-13-0.1%Pt-HTA	573	0.199

了局域骨架结构的破坏。尽管如此,无论是贵金属中毒还是水热老化后,Cu-SSZ-13 催化剂仍然保持着相当高的比表面积和微孔孔容。

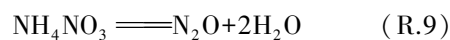
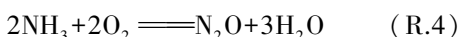
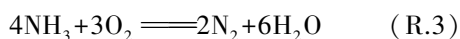
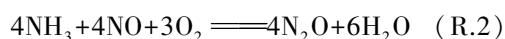
3 贵金属对 Cu-SSZ-13 催化剂 NH₃-SCR 性能的影响

不同 Pt 负载量对 Cu-SSZ-13 性能的影响如图 2 所示。当负载量在质量分数 0.05% 以下时, NH₃-SCR 性能影响较小;当 Pt 负载量达到 0.1% (质量分数)时,对 Cu-SSZ-13 的低温活性仍然没有明显影响,但高温活性明显下降。可见,只有当 Pt 负载量达到一定程度时,Cu-SSZ-13 催化剂才会出现中毒现象。值得注意的是,N₂物理吸附结果表明,贵金属中毒带来了微弱的堵孔现象,但是低温性能未发生明显变化,这说明贵金属的物理堵孔并未影响其低温 NH₃-SCR 性能。实际上,Cu-SSZ-13 即使出现了物理堵孔,仍然具有巨大的比表面积(>500 m²/g)。造成高温性能下降的主要原因是贵金属的化学中毒,而非物理堵塞。

正常情况下,NH₃-SCR 反应按照标准 SCR 过程(R.1)进行:



然而,催化剂中毒后,一些副反应也可以与标准 SCR 反应同时发生,如 R.2~R.9 所示^[6, 16-17]:



新鲜态样品在活性评价过程中产生的 N₂O 和 NO₂ 较少(图 3),表明 NO 和 NH₃ 主要通过标准 SCR 反应(R.1)途径转化。而负载了 Pt 的 Cu-SSZ-13,测试过程中产生的 N₂O 和 NO₂ 均有一定程度增加,结果表明 Pt 位点可以促进副反应(R.2~R.9)的发生。产生的 N₂O 浓度变化在 150~300 °C 呈现火山型特征,当 Pt 负载量增大至 0.1% (质量分数)时 Cu-SSZ-13 产生的 N₂O 有明显增加,可能与 Pt 对副反应 R.7~R.9 的促进有关,但在此温度区间 Cu-SSZ-13 的 NO_x 净化性能并未被明显抑制。当温度>300 °C 时,NO₂ 的产生量随着 Pt 负载量的增加而增加,同时当温度>300 °C 时样品的 NO_x 净化性能开始下降。由于贵金属 Pt 物种具有较强的氧化性,Cu-SSZ-13 高温 NO_x 净化效率降低可能与氨氧化副反应的促进有关^[18-19]。

贵金属 Pd 对 Cu-SSZ-13 性能的影响如图 2 所示。由图 2 可知,贵金属 Pd 与 Pt 对 Cu-SSZ-13 催化性能的影响区间相同,当温度>300 °C 时 Pt 和 Pd 对催化活性的抑制程度相近。如图 3 所示,Pd 的添加也会增加 N₂O 和 NO₂ 的产生,Pd 和 Pt 对 Cu-SSZ-13 性能的影响相似,均与贵金属的强氧化性促进副反应,从而降低 Cu-SSZ-13 的 NH₃-SCR 活性有关。

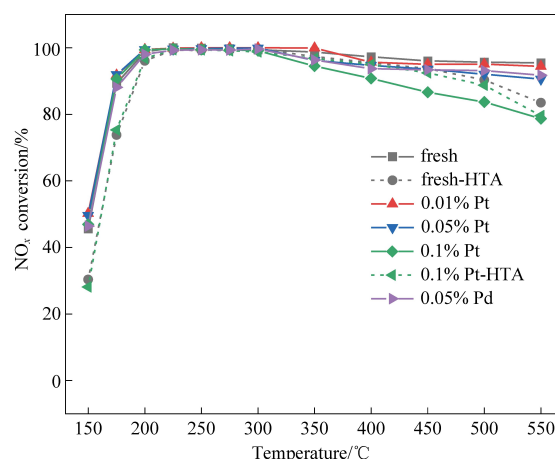


图 2 贵金属和水热老化对 Cu-SSZ-13 催化剂 NH₃-SCR 性能的影响

Fig. 2 Effects of noble metal and hydrothermal aging on the NH₃-SCR performances of Cu-SSZ-13 catalysts

新鲜样品老化后在低温段(150~225 °C)和高温段(300~550 °C)性能均有所下降。这是由于水

热老化容易促进 Cu^{2+} 聚集成 CuO_x 团簇并减少 Brønsted 酸性位点,从而使得 NH_3 -SCR 性能下降^[20-21]。贵金属中毒样品经水热老化处理后性能与新鲜样品老化后性能接近,且贵金属中毒样品在水热老化处理后高温段活性出现一定程度的恢复,这说明水热老化后贵金属的氧化能力减弱,一定程度上抑制了氨氧化副反应。由图3所示,老化样品产生的 N_2O 和 NO_2 与新鲜样品相比,随着温度上升明显增加。贵金属中毒样品经水热老化处理后在 175 °C 左右明显促进了 N_2O 的生成, NO_2 的生成量相比于贵金属中毒的新鲜样品大幅下降,但仍略高于未中毒样品老化后的生成量。 NO_2 的生成趋势与 NH_3 -SCR 高温性能的抑制程度呈正相关。

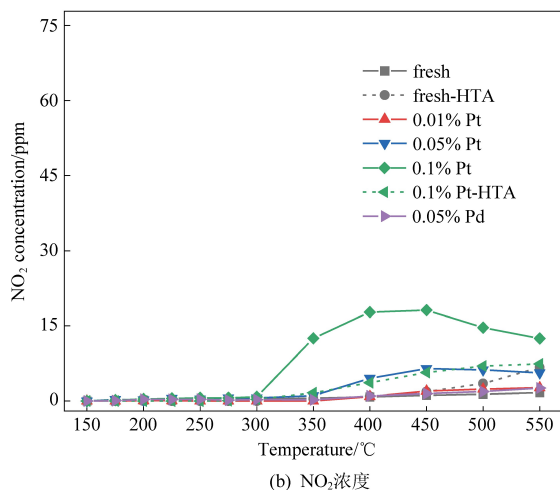
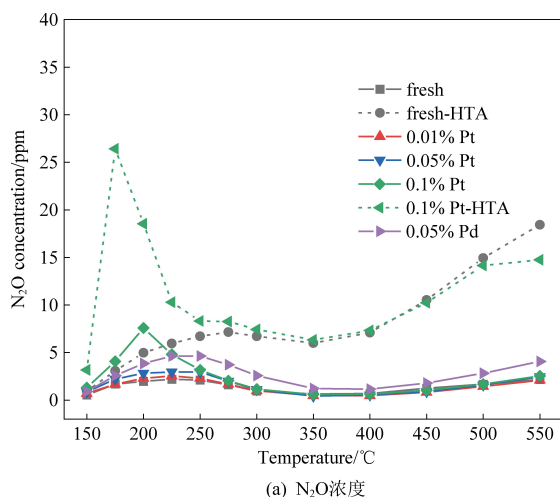


图3 Cu-SSZ-13 催化剂在 NH_3 -SCR 活性测试过程中产生的气体浓度

Fig. 3 Gas concentration produced by Cu-SSZ-13 catalyst during NH_3 -SCR activity tests

4 贵金属对 Cu-SSZ-13 催化剂 NH_3/NO 氧化的影响

4.1 NH_3 氧化

贵金属中毒对 Cu-SSZ-13 的 NH_3 氧化性能影响较为明显,如图4所示。当 Pt 含量为 0.01% (质量分数) 时 NH_3 转化率与新鲜样品相似,随着贵金属 Pt 负载量的增加 NH_3 转化率明显提升,当 Pt 含量为 0.1% (质量分数),温度上升到 300 °C 时 NH_3 的转化率即可达到将近 100%。同时随着贵金属中毒含量的增加, N_2O 的生成呈上升趋势但差距较小, NO 、 NO_2 的生成量无明显区别,说明 Pt 中毒样品主要促进 NH_3 氧化生成 N_2 (R.3),从而造成还原剂 NH_3 不足,影响 NO_x 转化率。同样的,贵金属 Pd 中毒提升了 Cu-SSZ-13 催化剂的 NH_3 氧化性能, N_2O 、 NO 、 NO_2 的生成量与新鲜样品相比没有明显提升, Pd 与 Pt 的中毒机理相似,均与促进 NH_3 氧化生成 N_2 (R.3) 有关。

样品经过水热老化处理后 NH_3 转化率下降,说明水热老化可以降低催化剂对 NH_3 的催化氧化 (R.3),尤其是贵金属中毒后的 Cu-SSZ-13 催化剂。但是,水热老化后 N_2O 的生成有所增加,这与 NH_3 -SCR 评价结果一致,说明催化剂水热老化可以促进副反应的发生。

4.2 NO 氧化

图5为催化剂的 NO 氧化性能测试结果。当贵金属 Pt 含量低于 0.05% (质量分数) 时, NO 转化率与新鲜样品转化率相近,当 Pt 含量增加至 0.1% (质量分数) 时, NO 转化率明显增加。随着 Cu-SSZ-13 催化剂表面 Pt 含量的增加,测试过程中 NO_2 的生成量也在逐步上升,该现象与 NH_3 -SCR 活性测试过程中产生的 NO_2 的生成趋势相符。贵金属 Pd 的添加也会促进 NO_2 的生成,但负载了 Pt 和 Pd 的 Cu-SSZ-13 在 NO 氧化过程中均无 N_2O 生成。新鲜样品老化后没有明显促进 NO 转化率的提升,但一定程度上促进了 NO_2 的生成。

贵金属中毒样品经水热老化处理后 NO 转化率和 NO_2 的生成量均出现下降。显然,水热老化可以在一定程度上降低贵金属中毒 Cu-SSZ-13 催化剂的 NO 氧化活性 (R.7),但其活性仍高于新鲜和老化的未中毒催化剂。

综上所述, Cu-SSZ-13 贵金属中毒会促进 NH_3 氧化生成 N_2 (R.3),以及促进 NO 氧化生成 NO_2 (R.7),但只有在 NO 和 NH_3 共同存在时在

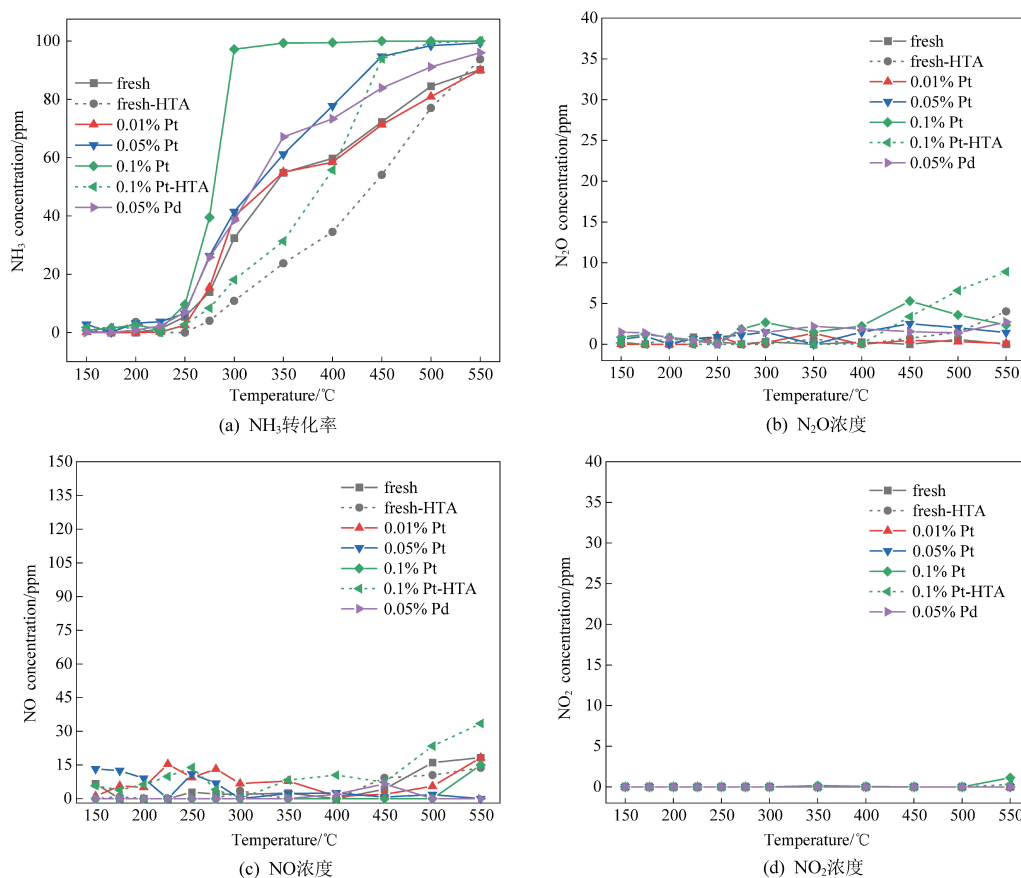
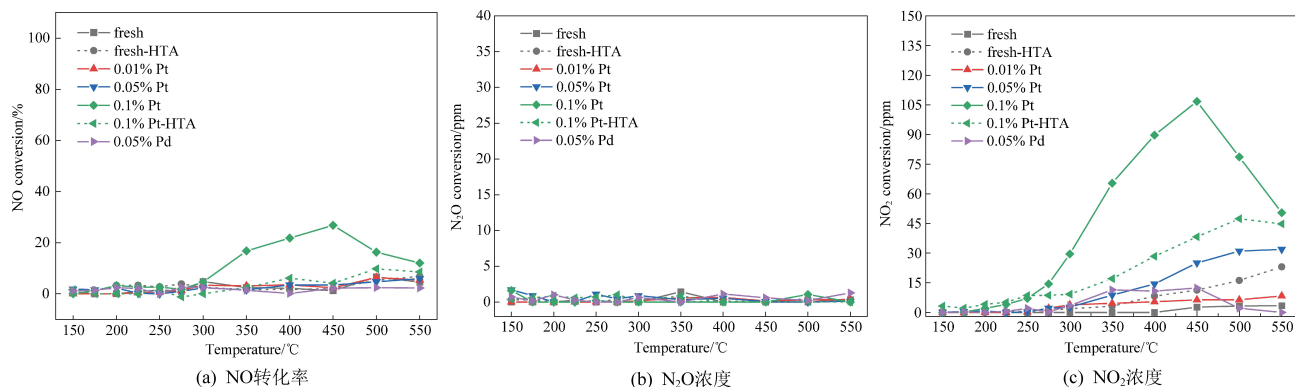
图 4 Cu-SSZ-13 催化剂的 NH_3 氧化性能及测试过程中产生的气体浓度Fig. 4 NH_3 oxidation performance of Cu-SSZ-13 catalysts and gas concentration produced during tests

图 5 Cu-SSZ-13 催化剂的 NO 氧化性能及测试过程中产生的气体浓度的产物

Fig. 5 NO oxidation performance of Cu-SSZ-13 catalysts and gas concentration produced during tests

150~250 °C 温度区间才有明显的 N_2O 的生成。据文献报道^[22], NO 在低温段有 O_2 的条件下可以被氧化,并在 Cu^{2+} 活性位点上形成硝酸盐,当 NH_3 存在时硝酸盐转化成 NH_4NO_3 物种,并且 150~250 °C 温度区间分解产生 N_2O ^[22-24]。随着贵金属含量的增加,中毒催化剂促进了 NH_4NO_3 的生成和 N_2O 的分解(R.7~R.9)。当温度>250 °C 时,该温度区间已经超过了 NH_4NO_3 的分解温度,老化后的 Cu-SSZ-13 仍有明显的 N_2O 生成,这可能是由于

老化后的催化剂促进了 R.2 和 R.4 反应。

5 结 论

本研究表明,贵金属中毒几乎不会影响 Cu-SSZ-13 的分子筛结构。当 Pt 负载量达到一定程度时(0.1%),Cu-SSZ-13 的高温性能(>300 °C)会出现明显下降,这是由于贵金属的存在会促进高温 NH_3 氧化反应,从而造成 NH_3 -SCR 反应的还原剂不足。此外,贵金属中毒由于提升了 Cu-SSZ

-13 催化剂的氧化能力,会促进 NO 氧化生成 NO₂,并与 NH₃ 反应生成 NH₄NO₃,进而由于 NH₄NO₃ 分解而增加了低温 N₂O 的产生。水热老化会改变贵金属的存在形式,降低贵金属中毒样品的氧化性能,从而使得贵金属中毒 Cu-SSZ-13 的高温 NH₃-SCR 性能有所恢复,但老化样品可以促进副反应的发生,增加温室气体 N₂O 的产生。

参考文献 (References):

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 中国移动源环境管理年报 [M]. 北京:中华人民共和国生态环境部, 2022.
- [2] XU G, SHAN W, YU Y, et al. Advances in emission control of diesel vehicles in China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 123: 15-29.
- [3] 单文坡, 余运波, 张燕, 等. 中国重型柴油车后处理技术研究进展 [J]. 环境科学研究, 2019, 32(10): 1672-1677.
SHAN Wenpo, YU Yunbo, ZHANG Yan, et al. Advances in the development of exhaust aftertreatment technologies for heavyduty diesel vehicles in China [J]. Research of Environmental Sciences, 2019, 32(10): 1672-1677.
- [4] KIM Y J, LEE J K, MIN K M, et al. Hydrothermal stability of Cu-SSZ-13 for reducing NO_x by NH₃ [J]. Journal of Catalysis, 2014, 311: 447-457.
- [5] KWAK J H, TONKYN R G, KIM D H, et al. Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. Journal of Catalysis, 2010, 275(2): 187-190.
- [6] SHAN Y, DU J, ZHANG Y, et al. Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: Opportunities and challenges of Cu-based small-pore zeolites [J]. National Science Review, 2021, 8(10): nwab010.
- [7] GU Y, MARINO S, CORTÉS REYES M, et al. Integration of an oxidation catalyst with Pd/Zeolite-based passive NO_x adsorbers: Impacts on degradation resistance and desorption characteristics [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 60(18): 6455-6464.
- [8] HENRY C, KAMASAMUDRAM K, CURRIER N, et al. Axially resolved performance of Cu-Zeolite SCR catalysts [J]. SAE International Journal of Engines, 2012, 5(3): 975-984.
- [9] YU T, XU M, HUANG Y, et al. Insight of platinum poisoning Cu/SAPO-34 during NH₃-SCR and its promotion on catalysts regeneration after hydrothermal treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 204: 525-536.
- [10] GAO F, WU Y, WANG Y, et al. Insights into Palladium poisoning of Cu/SSZ-13 selective catalytic reduction catalysts [J]. Catalysts, 2021, 11(7): 796.
- [11] LEISTNER K, BRAGA C G, KUMAR A, et al. Volatilisation and subsequent deposition of platinum oxides from diesel oxidation catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 241: 338-350.
- [12] GHOSH R S, LE T T, TERLIER T, et al. Enhanced selective oxidation of ammonia in a Pt/Al₂O₃@ Cu/ZSM-5 core-shell catalyst [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(6): 3604-3617.
- [13] ZHANG T, CHANG H, YOU Y, et al. Excellent activity and selectivity of one-pot synthesized Cu-SSZ-13 catalyst in the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(8): 4802-4808.
- [14] SHRESTHA S, HAROLD M P, KAMASAMUDRAM K, et al. Selective oxidation of ammonia to nitrogen on bi-functional Cu-SSZ-13 and Pt/Al₂O₃ monolith catalyst [J]. Catalysis Today, 2016, 267: 130-144.
- [15] REN L, ZHU L, YANG C, et al. Designed copper-amine complex as an efficient template for one-pot synthesis of Cu-SSZ-13 zeolite with excellent activity for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ [J]. Chemical Communications, 2011, 47(35): 9789-9791.
- [16] YANG S, XIONG S, LIAO Y, et al. Mechanism of N₂O formation during the low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Fe spinel [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(17): 10354-10362.
- [17] LEZCANO Gonzalez I, DEKA U, VAN der Bij H E, et al. Chemical deactivation of Cu-SSZ-13 ammonia selective catalytic reduction (NH₃-SCR) systems [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 154-155: 339-349.
- [18] SHRESTHA S, HAROLD M P, KAMASAMUDRAM K, et al. Selective oxidation of ammonia on mixed and dual-layer Fe-ZSM-5+Pt/Al₂O₃ monolithic catalysts [J]. Catalysis Today, 2014, 231: 105-115.
- [19] SUN M, LIU J, SONG C, et al. Different reaction mechanisms of ammonia oxidation reaction on Pt/Al₂O₃ and Pt/CeZrO₂ with various Pt states [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(26): 23102-23111.
- [20] SHAN Y, SHAN W, SHI X, et al. A comparative study of the activity and hydrothermal stability of Al-rich Cu-SSZ-39 and Cu-SSZ-13 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 264: 118511.
- [21] SHAN Y, DU J, YU Y, et al. Precise control of post-treatment significantly increases hydrothermal stability of in-situ synthesized Cu-zeolites for NH₃-SCR reaction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 266: 118655.
- [22] SHAN Y, SUN Y, DU J, et al. Hydrothermal aging alleviates the inhibition effects of NO₂ on Cu-SSZ-13 for NH₃-SCR [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 275: 119105.
- [23] SHAN Y, SHI X, HE G, et al. Effects of NO₂ addition on the NH₃-SCR over small-pore Cu-SSZ-13 zeolites with varying Cu loadings [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(45): 25948-25953.
- [24] GROSSALE A, NOVA I, TRONCONI E. Ammonia blocking of the "Fast SCR" reactivity over a commercial Fe-zeolite catalyst for diesel exhaust aftertreatment [J]. Journal of Catalysis, 2009, 265(2): 141-147.