

CO 还原 NO 海泡石铜族金属催化剂的研究

李 丽, 姚卫华, 李云巧, 邬晓梅, 李军亮, 王 道* (北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022)

摘要: 以改性海泡石为载体, 负载 IB 族金属 (Cu, Ag, Au), 制备 CO 还原 NO 的催化剂. 用正交实验确定载体海泡石的改性条件. 研究考察该催化剂在有氧条件下的催化还原性能, 并用 XRD、TGA、H₂-TPR、BET 等对该催化剂进行表征. 研究发现, 在有氧条件下, IB 族金属 (Cu, Ag, Au) 催化剂中, Cu/海泡石对 CO 还原 NO 反应的催化活性最好; Cu 负载量为 5%、灼烧温度为 400℃ 的催化剂表现出较高的活性; Cu/海泡石催化剂中加入 Ce 和 Sm 可以改善催化剂的性能. 在实验条件基本相同的情况下, Cu/海泡石的催化活性好于 Cu/ZSM5 催化剂.

关键词: Cu; 海泡石; NO; 还原; 催化

Catalytic reduction of NO with CO by sepiolite loaded with IB group metals

LI Li, YAO Weihua, LI Yunqiao, WU Xiaomei, LI Junliang, Wang Dao (College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022)

Abstract: The natural sepiolite was treated with hydrochloric acid. The conditions of sepiolite modification were chosen by orthogonal experiments. The optimized conditions of sepiolite modification were: the concentration of hydrochloric acid at 1.2 mol·L⁻¹; the solid/liquid volume ratio at 1:20; the soaking time at 20h; and the soaking temperature at 333 K. The catalysts for reduction of NO with CO were made of IB group metal (Cu, Ag and Au) impregnated on modified sepiolite. The catalytic performance was studied under oxidizing conditions. The samples were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction of H₂ (H₂-TPR), and BET. Among the three metal catalysts, Cu/sepiolite was found to be the most active one for NO reduction with CO in the presence of oxygen. In the three kinds of catalysts, Au/Sep showed the lowest catalytic activity, while NO conversion was higher over Ag/Sep. The maximum conversion of NO was observed on the Cu (5wt. %)/sepiolite which was calcinated at 400℃. The addition of Ce and Sm to Cu catalysts was found to improve the catalytic activity. The effects of oxygen content and the GHSV (gas hourly space velocity) on the catalytic activity were also studied. Under the same experiment conditions, the catalytic activity of Cu/sepiolite was better than that of Cu/ZSM5.

Keywords: Cu; sepiolite; NO; reduction; catalysis

如何控制机动车和发电厂排放的 NO, 一直是环境污染控制领域具有挑战性的课题. NO 是 NO_x 的主要成分, 是引起酸雨和光化学烟雾的原因之一, 所形成的硝基多环芳烃是直接致突变物和潜在致癌物, 对人体健康有很大威胁. 使用 CO 还原 NO, 同时消除两种污染物, 极具应用前景^[1]. 近年来, 人们发现在 NO 的催化还原中, 负载铜催化剂具有很高的催化活性和选择性. 其中性能较好的 Cu/ZSM-5 在使用过程中会因为中毒或烧结而失去活性. 研究表明: 活性中心空间结构的改变, ZSM-5 失去骨架铝等晶体结构的破坏是失活的原因^[2]. 海泡石是一种多孔的含水天然纤维镁硅酸盐粘土矿物, 理想化学结构式是 [Mg₈Si₁₂O₃₀(OH)₄·4H₂O]·nH₂O, 其中 4H₂O 与 nH₂O 分别是配位水和沸石水. 其晶体结构具有层状和链状结构的过渡型特征, 在两

层硅氧四面体片间夹一层镁氧八面体^[3]. 海泡石具有良好的吸附性能、离子交换能力和热稳定性, 是一种具有类分子筛性能的催化材料, 已被用作吸附剂、催化剂载体等. 海泡石在我国有丰富的储量, 应该得到进一步的开发和应用. 但是, 天然海泡石的表面酸性十分弱, 影响使用效果. 对其进行酸处理可以使其化学性质和结构发生变化, 提高其表面酸性^[4].

本文以改性海泡石为载体, 用浸渍法负载 Cu、Ag、Au 等 IB 族金属, 所制备的催化剂用于 CO 还原 NO 的反应. 对在海泡石改性和负载 Cu 催化剂的制备、评价过程中, 各种实验参数对催化剂性能的影响进行考察.

1 实验部分

1.1 海泡石原料

本实验选用湖南浏阳永和海泡石公司生产的海泡石作为实验原料. 提纯后经 ICP-AES(电感耦合等离子体-原子发射光谱)分析可知其主要化学成分(质量分数)为: SiO₂ 60.46%, MgO 17.79%, Al₂O₃ 4.75%, CaO 3.78%. 与常用分子筛相比, 海泡石的 Mg 含量较大, 硅铝比较高.

1.2 海泡石的改性

海泡石的改性条件由正交实验方法确定. 实验因素是盐酸浓度、固液体积比、改性温度和改性时间. 具体实验步骤: 在提纯的海泡石中加入盐酸溶液, 浸泡、搅拌, 除去海泡石中的部分镁离子和可溶于酸的金属离子. 然后抽滤、洗涤, 至检测不出 Cl⁻ 离子为止. 所得样品在 100℃ 下干燥 24 h, 在 220℃ 下灼烧 4 h, 得到酸改性的海泡石, 记为 Sep.

1.3 催化剂的制备

使用 Cu(NO₃)₂, AgNO₃ 和 Au(PPh₃)(NO₃) 等溶液, 用浸渍法制备负载型催化剂. 样品经 60℃ 水浴蒸干, 在 120℃ 烘干, 再于 400℃ 灼烧 5 h, 冷却后研磨、压片、粉碎、筛分, 取 40~60 目颗粒待用, 分别记为 Cu/Sep, Ag/Sep 和 Au/Sep.

1.4 活性评价

催化剂的活性评价在固定床微型反应器中进行, 实验温度范围 100~500℃, 升温速度 10℃·min⁻¹. 催化剂在进行活性评价前进行预处理: 通入 5% H₂/He(流量为 20 mL·min⁻¹), 按升温速度 10℃·min⁻¹ 从室温升至 400℃, 恒温 3 h, 在 He 气氛中降至室温. 各种气体的浓度用汽车尾气综合分析仪进行分析, 该分析仪由北京分析仪器厂的 QGS-08B 型 CO 红外分析仪, 美国 Monitor Lab 公司的 9841AS 型在线化学发光氮氧化物分析仪, 北京分析仪器厂的 QZS-9601 型热磁式氧分析器, 以及意大利 DANI 公司的 THM411 型 FID 总烃监测仪等构成. 催化剂的活性用 NO 的转化率表示.

1.5 催化剂的表征

TGA: 使用 PerkinElmer TGA 7, V2.3CTA 型分析系统对提纯后作为载体的海泡石进行热分析. 温度范围为室温至 954℃, 升温速度 20℃·min⁻¹, 样品用量 3.8030 mg.

XRD: 使用日本理学公司 D/MAX-3C 型 X 射线衍射仪, Cu K α , 管压 35 kV, 管流 35 mA, 2 θ 范围 10~80°, 扫描速度 3°·min⁻¹; 采用日本理学 FP-7000 型计算机进行谱线的记录与数据处理.

BET: 采用氮吸附法, 所用设备为 SF-03A 型表面孔径测定仪(北京分析仪器厂)和 BFS-7510 色谱数据处理器.

TPR: 使用高温型热分析仪(日本理学公司)和自组装的配气流程系统. 使用气体配比为

$V(\text{Ar}): V(\text{H}_2) = 0.95: 0.05$, 气体流速 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 实验温度区间为室温至 $927 \text{ }^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 海泡石改性条件的选择

在酸处理的过程中, 有很多因素会对海泡石的比表面积、孔径和孔容等产生影响. 本文采用盐酸溶液对海泡石进行改性处理, 其中盐酸的浓度、固液体积比、改性时间及改性温度等都会对海泡石的结构产生较大的影响. 为此设计了正交试验 $L_9(3^4)$, 即 4 因素、3 水平的方案来探讨它们对载体性能的影响. 由于在有氧的反应体系中, NO 的吸附是反应的速率控制因素^[5], 在选择改性条件时, 主要考察对 NO 的吸附影响最大的海泡石的比表面积.

按正交设计得到 9 种不同的载体, 以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为前驱体, 分别制得 9 种不同的 Cu/Sep 催化剂. 比表面积测定发现, 9 个样品中比表面积最小的为 $98.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 最大的达到 $146.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 均远大于酸改性前海泡石的比表面积 $60.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 由正交实验的分析结果可知, 对海泡石比表面积影响最大的因素是固液体积比, 其次是盐酸的浓度和改性温度, 影响最小的因素是改性时间. 得到的最佳改性条件为: 盐酸的浓度 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 固液体积比 1: 20, 改性时间 20 h, 改性温度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

酸处理可以除去海泡石中八面体层结构中的阳离子, 而几乎不改变硅氧四面体的结构. 酸改性对于海泡石比表面积的影响主要是由于八面体层中镁盐的溶解, 结晶水和镁羟基逐渐失去, 导致海泡石晶内连通, 孔径由微孔发展为中孔, 比表面积提高, 有利于反应的进行. 酸浓度过高时会破坏海泡石的基本结构, 表面基团逐步质子化而带正电荷, 降低了海泡石对阳离子的吸附能力, 不利于海泡石的活化. 固液体积比的增大使液相中离子浓度降低, 反应平衡移动, 海泡石中的金属离子溶解, 形成新的网孔结构, 比表面积增大, 有利于海泡石的活化. 而随着温度的升高, 海泡石的网状孔径变大, 使更多的表面酸性羟基暴露, 有利于反应的进行. 海泡石酸处理是一个快速反应, 处理时间很长时, 随着 H^+ 向孔道深处扩散, H^+ 浓度逐渐降低, 海泡石镁含量逐步减少, 脱镁率也难再有大的增长^[5,9].

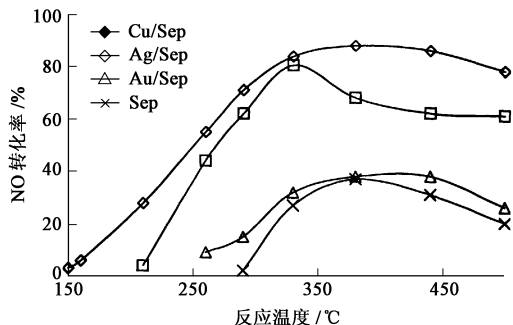


图1 Cu/Sep, Ag/Sep, Au/Sep 等催化剂的温度特性 (金属负载量(质量比): 3%; 气体体积分数: 0.1% NO, 0.1% CO, 3% O_2 , N_2 为平衡气; 空速 16000 h^{-1})

Fig. 1 Comparison of activity of Cu/Sep, Ag/Sep, Au/Sep and Sep

表1 正交试验方案因素与水平

Table 1 Factors and treatments of orthogonal experiments

水平	盐酸浓度 $/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	固液 体积比	改性时间 $/\text{h}$	改性温度 $/^\circ\text{C}$
1	1.0	1: 10	10	20
2	1.2	1: 15	20	40
3	1.5	1: 20	25	60

2.2 IB 族金属 (Cu, Ag, Au) 基催化剂的活性

图 1 表示以改性海泡石为载体的 IB 族金属 (Cu, Ag, Au) 基催化剂和载体海泡石在有氧条件下催化 CO 还原 NO 反应的活性. 显然, 3 种催化剂的活性都好于未负载金属的载体. 其中, Cu/Sep 上 NO 转化率在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 就超过了 80%, 在 $380 \text{ }^\circ\text{C}$ 达到最大值 88%, 而在 Ag/Sep 和 Au/Sep 上 NO 转化率要低些, 达到最大值后的下降趋势也比 Cu/Sep 更加明显. 所以, 在制得的 3 种催化剂中, Cu/Sep 具有在有氧条件下催化 NO 还原的最佳活性.

2.3 Cu 负载量对催化剂活性的影响

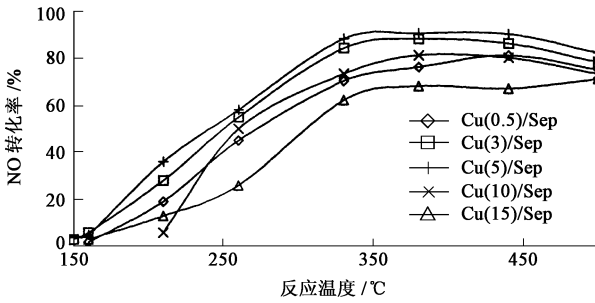


图2 Cu 负载量对 Cu/Sep 催化活性的影响

(气体体积分数: 0.1% NO, 0.1% CO, 3% O₂, N₂ 为平衡气; 空速 16000 h⁻¹; Cu(0.5)/Sep 表示 Cu 负载量(质量比)为 0.5%, 以此类推)

Fig. 2 Effect of Cu loading on catalytic activity of Cu/Sep

氧化态物种有关. 对照各样品的 XRD 分析结果, 发现催化剂的活性与其高度分散的铜物种的数目有关, 当 Cu 的负载量 < 0.5% 时, 其铜物种的数目不够, 而负载量 > 15% 时, 过量的铜物种会聚集形成 CuO, 导致催化活性下降.

为直接反映催化剂的催化还原能力, 以起燃温度 T_{50} (转化率为 50% 的温度, 下同) 表示催化剂的初始活性, T_{50} 值越低, 表示催化剂活性组分的起燃特性越好; T_{90} 表示催化剂的活性温度; $T_{90} - T_{50}$ 代表了活性组分的动力学转化能力, 其值越低, 表示催化剂活性组分的转化能力越高, 即该催化剂达到起燃温度后仅升高很少的温度就可以达到 T_{90} , 更适合实际应用.

表 2 不同负载量的 Cu/Sep 动力转化能力

Table 2 Comparison of the ability of dynamic conversion of catalysts with different Cu loading

Cu 含量/%	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90} - T_{50}/^{\circ}\text{C}$
0.5	267	362.5	95.5
3.0	255	361	106
5.0	245	320	75
10.0	259.5	> 450	—
15.0	284.6	> 450	—

由表 2 可知含 Cu 量为 5% 时, 催化剂的起燃温度最低, 为 245°C, 而其活性温度也是最低的, 为 320°C; 动力学转化能力也最好.

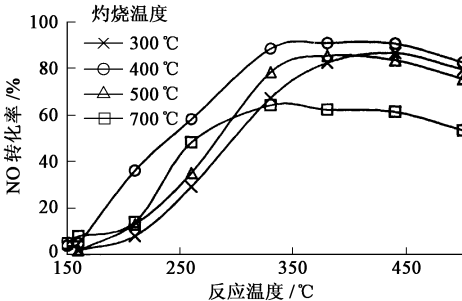


图3 灼烧温度对 Cu/Sep 催化活性的影响

(Cu 负载量: 5%, 气体体积分数: 0.1% NO, 0.1% CO, 3% O₂, N₂ 为平衡气; 空速 16000 h⁻¹)

Fig. 3 Effect of calcination temperature on the catalytic activity of Cu/Sep

图 2 表示负载量不同的 Cu/Sep 催化剂, NO 转化率和反应温度的关系. 当 Cu 负载量增加到 5% 时, NO 转化率出现最大值, 380°C 时转化率达到 90.3%; 负载量继续增加, 转化率下降. 这可能是由于低负载量时形成的 Cu 离子由 2 个骨架 Al 原子平衡, 对于 NO 还原是不活泼的. 对于 NO 还原有利的 Cu 物种是在中等负载量时形成的, 这时的 Cu 离子是由单个骨架 Al 原子平衡的. 当 Cu 负载量较高时, 又形成了一种新的不活泼非离子态的 Cu 物种——小簇的 CuO. Cu 负载量的增加与 Cu 离子形成

2.4 灼烧温度对催化剂活性的影响

图 3 表示不同灼烧温度下制得的 Cu/Sep 催化剂, NO 转化率和反应温度的关系. 灼烧温度为 400°C 的 Cu/Sep 催化剂表现出最佳催化活性. 灼烧温度对 Cu/Sep 催化剂的影响主要是破坏了载体海泡石的结构. 从图 4 所示的海泡石的热分析图中可以看出, 加热到 75~200°C 只引起可逆的吸附水的脱除. 在 200~496°C 时, 海泡石孔道中的吸附水基本脱除, 而其微孔容积和非微孔的比表面积还未改变. 496°C 以上时, 海泡石的结构开始发生折叠, 晶间通道基本消失, 形成无水海泡石. 温度继续升高

到 620 °C 以上时, 海泡石的结晶水已经完全脱除, 结构遭到破坏. 这与灼烧温度对 Cu/Sep 催化剂活性的影响是相符合的.

结晶水分子是海泡石的主要吸附作用中心, 结晶水的脱除对催化剂的活性会有较大影响. 因此在制备催化剂时的灼烧温度应选择 500 °C 以下, 而在 300 °C 进行灼烧时催化活性中心还不能充分形成, 因此对于 Cu/Sep 催化剂最佳灼烧温度是 400 °C.

2.5 加入稀土元素对催化剂性能的影响

很多研究结果表明, 催化剂中加入稀土元素可以在一定程度上改善其催化性能. 本实验中加入 Ce 和 Sm, 考察其对 Cu/Sep 活性的影响.

从图 5 和图 6 中可以清楚地看出, 稀土元素的加入的确改善了 Cu/Sep 催化剂的性能. 研究证实: Ce 的作用主要在于提高催化剂的热稳定性和铜物种的活性; 而 Sm 的存在则可以改良 Cu 的氧化-还原特性. 金属活性组分和 Ce 之间的相互作用降低了在反应条件下活性组分形成原子态所需要达到的温度^[7]. 大量的对于 CO 的吸附活泼的 Cu⁺ 是在催化剂灼烧过程中由于 Cu 和 Ce 的离子间的强协同效应产生的. 从图 5 可以看出, 助剂只有掺杂量较低时才能进入恰当的位置, 否则, 助剂覆盖程度过高会引起比表面积降低, Cu 很难有大的分散度, 容易导致迁移和烧结^[8]. 研究发现加入 Ca, Fe, Cs, Sm, Ce 等的氧化物可以改进催化剂对 NO 的还原活性, 并认为是由于这些助剂将电子反馈给活性组分的结果^[9]. Sm/Ce 比为 1: 4 的催化剂的效果尤佳, 说明这种电子反馈不仅与助剂的种类有关, 而且与它们之间的比例相关, 在助剂之间存在着某种协同效应.

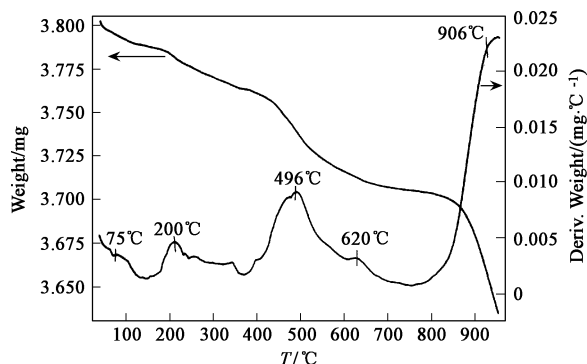


图 4 海泡石热分析谱图

Fig. 4 TGA/DTG profile of sepiolite

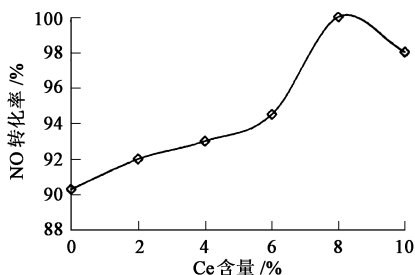


图 5 Ce 添加量对 Cu/Sep 催化性能的影响

(Cu 负载量: 5%, 气体体积分数: 0.1% NO, 0.1% CO, 3% O₂, N₂ 为平衡气; 空速: 16, 000 h⁻¹; 床层温度: 350 °C)

Fig. 5 Effect of loading of Ce on NO conversion over Cu/Sep

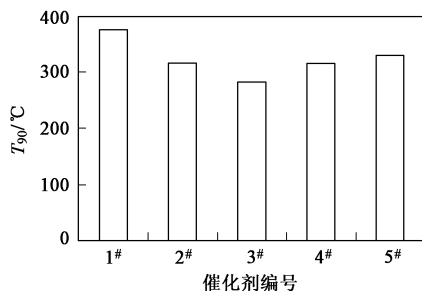


图 6 Sm/Ce 比对 Cu/Sep 的动力性质的影响

(1# ~ 5# 催化剂依次代表 Sm/Ce 比为 1: 0, 1: 2, 1: 4, 1: 10, 0: 1) 的 Cu/Sep; Cu 负载量: 5%)

Fig. 6 Effect of atomic ratio of Sm/Ce on dynamic ability of Cu/Sep

图 7 表示 Cu/Sep 和掺加 Ce 和 Sm 的 Cu/Sep 的 H₂-TPR 谱图. 掺加 Ce 和 Sm 后的 Cu/Sep 的最强耗氢峰的温度和未掺加 Ce 和 Sm 的 Cu/Sep 明显不同. Cu/Sep 的峰在 572.75 K 左右, 而掺加 Ce 和 Sm 的 Cu/Sep 的最强峰出现在温度为 534.5 K 附近, 低于前者很多. 据文献报道, 该温度附近的峰是 Cu²⁺ 转化为 Cu⁰ 的还原峰^[10]. 由于在掺加 Ce 和 Sm 的 Cu/Sep 中的 Cu²⁺ 更易被

还原形成 Cu 原子, Cu 原子又是 NO 还原反应必需的, 这一催化体系的性能显然更好些. 事实上, 掺加 Ce 和 Sm 的 Cu/Sep 与 Cu/Sep 相比较, 其 T_{50} 降低约 20 °C, T_{90} 降低 40 °C 左右.

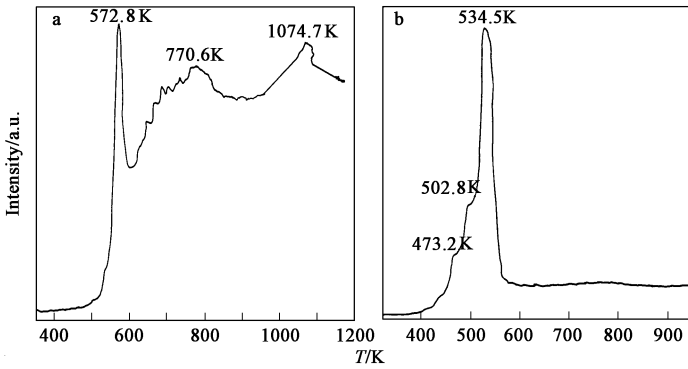


图 7 Cu/Sep (a) 和掺加 Ce 和 Sm 的 Cu/Sep (b) 的 H₂ TPR 谱图

Fig. 7 H₂-TPR profiles of Cu/Sep (a) and Cu/Sep modified by Ce and Sm (b)

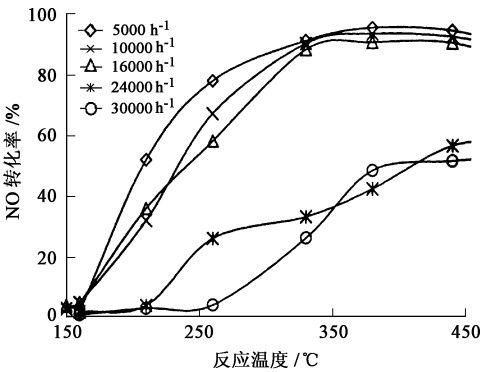


图 8 空速对 Cu/Sep 催化活性的影响

(Cu 负载量: 5%, 气体组成: 0.1% NO, 0.1% CO, 3% O₂, N₂ 为平衡气)

Fig. 8 Effect of GHSV on the catalytic activity of Cu/Sep

NO 性能的影响. 当混合气中加入少量氧时, NO 的最大转化率升高, 直到氧浓度达到 2.3%, 继续增大含氧量, NO 转化率开始较大幅度地下降. 这表明在氧化性气氛中 NO 可以被 CO 所还原. 当氧浓度低于 2.3% 时, CO 进行的是还原 NO 的反应而不是其自身的燃烧反应. 反应温度较低时, NO 的转化比没有氧存在时要高些; 温度较高时, 加快了 CO 的直接燃烧反应, 降低了催化反应的活性. 有文献报道 Cu²⁺ 更易于吸附 NO, 少量氧的存在可使 Cu⁺ 被氧化为 Cu²⁺, 因而加强了 NO 的吸附, 使反应易于进行^[13]. 此外, NO 首先吸附在活性离子的位置, 并原位直接

在相近的实验条件下, 和文献报道^[11, 12] 的 Cu/ZSM-5 相比, Cu/Sep 对 CO 还原 NO 的催化活性稍好些.

2.6 反应条件的影响

图 8 表示不同空速条件下 Cu/Sep 催化剂上的 NO 转化率. 空速增大时, NO 的最大转化率降低: 当空速为 5000 h⁻¹ 时可达到近 100%, 而空速增大到 30000 h⁻¹ 时的最大转化率只有 58%; Cu/Sep 催化剂达到最大转化率的温度随着空速的增大逐渐升高. 催化剂对空速的反应特性显示了一般贱金属催化剂的反应活性随着空速的增大呈下降趋势. 在空速不超过 16000 h⁻¹ 时, 催化剂对于空速有较好的适应性.

图 9 表示在 400 °C 时, 氧含量对 Cu/Sep 转化

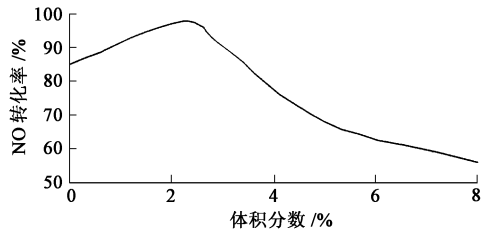


图 9 氧含量对 Cu/Sep 催化活性的影响

(Cu 负载量: 5%, 气体组成: 0.1% NO, 0.1% CO, 3% O₂, N₂ 为平衡气; 空速 16000 h⁻¹; 床层温度: 400 °C)

Fig. 9 Effect of the concentration of oxygen on catalytic activity of Cu/Sep

分解为 N_2 和表面氧物种; 加入的还原剂和这些表面氧物种快速反应使活性中心得到再生. 过量氧对反应的抑制作用主要是氧的竞争吸附所致. CO 优先与 O_2 完全反应, 使反应体系处于氧化气氛, NO 由于得不到足够的还原剂而不能被还原. 过量的氧也可能使催化剂的活性中心中毒而使 NO 不能被还原.

3 结论

(1) 酸改性可以大大提高海泡石的比表面积. 经过正交实验优化得出了最佳改性条件为: 盐酸浓度 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 固液体积比 1: 20, 改性时间 20 h, 改性温度 60°C . (2) Cu/Sep 的催化活性和热稳定性都要好于相同条件下制得的 Ag/Sep 和 Au/Sep. (3) 金属负载量为 5% 的 Cu/Sep 的起燃温度最低, 为 245°C ; 在 380°C 达到最大转化率 90.3%. (4) 灼烧温度为 400°C 时的 Cu/Sep 具有最好的催化活性; 当灼烧温度高于 620°C 时会引起海泡石结构的不可逆折叠, 破坏其结构, 活性下降. (5) 作为助剂的稀土元素 Ce 和 Sm 可以提高 Cu/Sep 的催化活性, 提高的程度不仅与助剂的种类而且与它们的比例有关. (6) Cu/Sep 催化剂可以在氧含量达 2.3%, 空速不超过 16000 h^{-1} 的条件下表现出良好的 NO 还原催化性能.

在较为相近的实验条件下, Cu/Sep 对 CO 还原 NO 的催化活性比 Cu/ZSM-5 稍好, 可望通过进一步研究使该催化剂实用化.

参考文献:

- [1] 谢有畅, 朱月香. DeNO_x 催化剂研究进展[J]. 化学通报, 1996, (2): 6—11
- [2] Laiyuan Chen, Tatsuro Horiuchi, Toshihiko Osaki, *et al.* Catalytic selective Reduction of NO with propylene over $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ catalysts: influence of catalyst preparation method[J]. Appl Catal(B), 1999, 23(4): 259—269
- [3] Ray L Frost, Greg A Cash, J Theo Klopogge. ‘Rocky Mountain leather’, sepiolite and attapulgite——an infrared emission spectroscopic study[J]. Vibrational Spectrosc, 1998, 16(2): 173—184
- [4] Aznar A J, Gutierrez E, Diaz P, *et al.* Silica From Sepiolite: Preparation, textural properties, and use as Support to Catalysts[J]. Microp Mater 1996, 6(2): 105—114
- [5] 金胜明, 阳卫军, 唐谟堂. 海泡石的表面酸性法处理研究[J]. 现代化工, 2001, 21(1): 26—28
- [6] Kundakovic L J, Fijtzanir Stephanopoulos M. Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems[J]. Appl Catal(A), 1998, 171(1): 13—29
- [7] M Fernandez Garcia, A Martinez Anias, Beler C, *et al.* Behavior of palladium copper catalysts for CO and NO elimination[J]. J Catal, 2000, 190(2): 387—395
- [8] Parvulescu V I, Grange P, Delmon B. Effect of coexchanging with a second metal upon the interaction of nitric oxide with Cr-ZSM-5 [J]. J Phys Chem(B), 1997, 101(4): 6933—6942
- [9] Joseph H, Matthew A, Robert J. Influence of ceria and lanthana promoter on the kinetics of NO and N_2O Reduction by CO over alumina supported palladium and rhodium[J]. J Catal, 2000, 190(2): 247—260
- [10] Fernandez Garcia M, Rodriguez Ramos I, Ferreira Apanicio P, *et al.* Tracking down the reduction behavior of copper on alumina catalysts[J]. J Catal, 1998, 178(1): 253—263
- [11] Parvulescu V I, Centeno M A, Grange P, *et al.* NO decomposition over Cr-Sr-ZSM-5 zeolites containing low-exchanged copper[J]. J Catal, 2000, 191(2): 445—455
- [12] Mahesh V Konduru, Steven S C Chuang. Active and spectator adsorbates during NO decomposition over Cr-ZSM-5 : Transient IR, site poisoning, and site promotion studies[J]. J Catal, 1999, 187(2): 436—452
- [13] Bin Wen, Mingyuan He, Ethan Schum, *et al.* NO reduction and CO oxidation over Cu/Ce/Mg/Al mixed oxide catalysts in FCC operation[J]. J Molecular Catal(A), 2002, 180(2): 187—192