

不同方法制备的铟催化剂选择性还原 NO

崔翔宇, 郝吉明*, 傅立新, 李俊华, 刘志明

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 不同负载量的 In/ Al_2O_3 催化剂分别以浸渍法、共沉淀法和溶胶-凝胶法制得, 对比评价了不同方法制备的样品在富氧条件下以丙烯为还原剂, 选择性催化还原 NO 的活性, 考察了氧气浓度、 H_2O 对活性的影响。研究表明, 铟催化剂有较高的去除 NO 活性, 制备方法对催化剂活性具有显著影响。其中, 溶胶-凝胶法和共沉淀法最高活性都可达 90% 左右; 而浸渍法样品的活性较差, 最高转化率不到 60%。氧气浓度对 NO_x 最高转化率及其相应反应温度均有重要影响。随着 O_2 浓度的提高, 最高活性对应的反应温度降低。反应气氛中 H_2O 的加入使铟催化剂活性大幅降低。铟与其他多种金属活性组分相比, 一个突出的不同表现是, 3 种方法各自的最佳负载量相差不大。

关键词: 一氧化氮; 选择性催化还原; 铟; 制备方法

中图分类号: X511; O643.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)02-0214-05

Selective Reduction of NO over Indium Catalysts Prepared by Different Methods

CUI Xiang-yu, HAO Ji-ming, FU Li-xin, LI Jun-hua, LIU Zhi-ming

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Alumina-supported indium catalysts with different metal loadings were prepared by various methods including impregnation, coprecipitation and sol-gel. Activity tests were carried out on the selective catalytic reduction (SCR) of NO by propene in excess O_2 over the catalysts. And the effects of oxygen concentration in reaction gas feed on catalytic activities were examined. The results show that In/ Al_2O_3 catalysts possess high de NO_x activity, and the preparation methods have obvious effects on catalytic activities. The catalysts prepared by coprecipitation or sol-gel method exhibited high NO_x conversion to N_2 about 90%; the impregnation samples have poor activities, the highest conversion rate not exceeding 60%. The O_2 concentration in gas feed has significant effects on the highest conversion rates of NO_x reduction and the corresponding reaction temperatures. Along with the increasing of O_2 concentration, the temperatures mentioned above declined. The introduction of water into the gas feed depressed greatly the de NO_x activities of In/ Al_2O_3 catalysts. Compared to many other metals as active components of de NO_x catalysts, indium has a prominent different behavior that the respective best metal loadings of the catalysts prepared by these three diverse preparation methods have little difference, being all around 1% ~ 2%.

Key words: nitrogen monoxide; selective catalytic reduction; indium; preparation methods

富氧条件下以碳氢化合物(Hydrocarbon, HC)为还原剂, 选择性催化还原(Selective Catalytic Reduction, SCR)氮氧化物(Nitrogen Oxides, NO_x), 是近十几年来国内外的一个研究热点和难点。已有具有去除 NO_x 活性催化剂的大量报道^[1~3], 但至今未开发出满足稀燃汽车尾气处理要求的此类催化剂。

铟(Indium, In)作为催化剂活性组分, 因其突出的高活性, 受到广泛的关注。其中, 研究体系多为沸石为载体、甲烷(CH_4)为还原剂^[4~9], 或氧化铝(Al_2O_3)为载体、丙烯(C_3H_6)为还原剂^[10~13]。研究显示, 大量 In 催化剂可在 400℃~500℃间获得高于 90% 的 NO_x 去除率。可是一般水热稳定性较差, 当反应气氛中含百分量级(体积比) H_2O 时, 活性大幅下降。^[4~7, 14~16] 此失活现象一般为可逆过程, 在去除水后活性可得到恢复。

许多研究者还进行了含 In 组合型催化剂的尝试, 并获得了较好的实验数据。如与 Fe_2O_3 ^[17]、 Mn_2O_3 ^[16] 机械混合, 或加入 Ce ^[15]、 Ag ^[18]、 Co ^[13, 18]、 Cu ^[18]、 Pt ^[19] 和 Ga ^[20] 等。同时也进行了一些反应机理方面的探讨, 进行了多种催化剂表征研究, 认为负载于沸石上的 In, 其 SCR 反应的活性中心是 InO^+ 离子^[5, 8, 15, 19, 21]。

综合以上研究, 制备方法对催化剂性质具有重要影响, 不同制备方法所得样品活性存在显著差异, 催化反应行为也可能不同。本研究选用 Al_2O_3 为载体, 综合考察了浸渍、共沉淀和溶胶-凝胶 3 种方法制备的 In 催化剂的 SCR- NO_x 活性。这 3 种方法中, 既有将活性组分直接负载于载体表面的浸渍法,

收稿日期: 2005-03-30; 修订日期: 2005-05-11

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2003AA643020)

作者简介: 崔翔宇(1976~), 男, 博士研究生, 主要研究方向是大气污染催化控制。

* 通讯联系人, E-mail: hjm-den@tsinghua.edu.cn

也有使活性组分分布于体相的共沉淀法与溶胶-凝胶法,对系统评价 In 催化剂具有重要意义. 本文还侧重分析了反应气氛中 O_2 浓度与 NO_x 转化率间的一些规律,为探索反应机理提供了实验依据.

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

浸渍法样品所用 Al_2O_3 载体采用溶胶-凝胶法制得. 将异丙醇铝(AIP)(分析纯,北京市旭东化工厂)以 1:100 的摩尔比溶于去离子水中,在旋转蒸发器中 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 下旋转搅拌 1 h,加入适量硝酸后在相同温度下继续旋转 1 h,形成溶胶. 减压抽滤,大幅消减液体体积后倒出,在室温下形成凝胶. 静置老化一夜后, $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h,再放入马弗炉在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛中焙烧 3 h. 研磨筛分,取 60~100 目部分留作下述浸渍法样品使用. 其 BET 比表面为 $203.81\text{ m}^2/\text{g}$.

浸渍法制备样品:依负载量的不同,配取相应浓度的硝酸铟 [$In(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$, 分析纯,上海试剂一厂] 水溶液,采用等体积浸渍法负载在上述制得的 Al_2O_3 载体上. 在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 后,在马弗炉内 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛中焙烧 5 h,得细颗粒催化剂样品. 样品标记为 $x\text{ Ir-IM}$,其中“ x ”表示以 In 计的负载量的质量百分比.

溶胶-凝胶法制备样品:溶胶-凝胶法制备催化剂的过程与上述制备 Al_2O_3 载体的大体相同,不同之处只是在 AIP 水溶液形成溶胶后、减压抽滤前,加入含相应负载量的 $In(NO_3)_3$ 的乙二醇溶液,适当延长旋转加热时间即可. 样品标记为 $x\text{ Ir-SG}$,“ x ”的意义同上. 其中 1 Ir-SG 样品的比表面为 $195.91\text{ m}^2/\text{g}$.

共沉淀法制备样品:将适量硝酸铝 ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 分析纯,北京益利精细化学品有限公司)溶于一定量去离子水中,再依负载量取相应量的 $In(NO_3)_3$ 溶于其中. 按上述 $Al(NO_3)_3$ 形成 Al_2O_3 沉淀的理论所需氨水 ($NH_3 \cdot H_2O$) 量的 1.5 倍,取 25% 浓度的氨水试剂(分析纯,北京化工厂),稀释 2.5 倍成 10% 的氨水备用. 将上述加有 $In(NO_3)_3$ 的 $Al(NO_3)_3$ 溶液与氨水溶液缓慢并流混合,控制混合液的 pH 值在 9~10 之间. 完全混合后,减压抽滤去除混合液的大部分水分,再经 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h、马弗炉 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛中焙烧 5 h,最后研磨筛分即得评价用催化剂样品. 标记规则为 $x\text{ Ir-}$

CP,“ x ”的意义同上. 其中 1 Ir-CP 样品的比表面为 $210.49\text{ m}^2/\text{g}$.

1.2 催化剂活性评价

活性评价采用内径 8 mm 的固定床石英微反应器,反应温度以置于催化剂样品旁的热电偶持续监测,以质量流量计控制各气路流量,当需要时以蠕动泵向反应气中加入 H_2O . 催化剂评价用样品重量取 0.5 g,反应气含 0.1% NO 、0.1% C_3H_6 、8% O_2 、0% 或 10% H_2O ,以氦气(He)作载气,总气量为 $300\text{ mL}/\text{min}$,空速约为 $30\,000\text{ h}^{-1}$.

催化剂活性评价温度范围为 $550\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$,间隔 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 或 $100\text{ }^\circ\text{C}$,从高温向低温降温测量. 样品在评价前先进行预处理,通入 8% O_2 (He 作平衡气),升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 0.5 h. 评价时在每个温度测量点,待反应后排出气体中各物种浓度稳定后,记录数据. NO 、 NO_2 和 NO_x 浓度由 NO_x 分析仪(美国热电公司(Thermo Environmental Instruments), 42C-HL)测量,四极质谱[德国普发公司(PFEIFFER VACUUM GmbH), OmniStar]、气相色谱(日本岛津制作所, GC-17A)用于测量其余各成分浓度.

NO_x 去除效率 X 以公式计算:

$$X = \frac{NO_x \text{ 入口浓度} - NO_x \text{ 出口浓度}}{NO_x \text{ 入口浓度}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

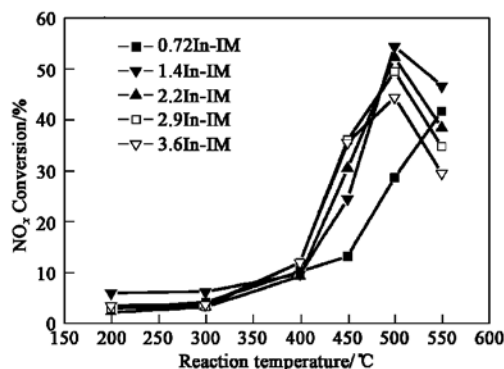
2.1 浸渍法样品的活性

图 1 是负载量分别为 0.72%、1.4%、2.2%、2.9% 和 3.6% 5 个浸渍法制备的样品的活性-温度曲线图,最高转化率出现在 1.4 Ir-IM 样品 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,约 54%.

5 个样品中,除最低负载量样品 0.72 Ir-IM 的最高转化率对应温度(下简称为“最佳活性温度”)高于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 外,其余 4 个样品均在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右. 因温度点跨度达 $50\text{ }^\circ\text{C}$,不排除此 4 样品的“最佳活性温度”存在几度至几十度差异的可能,故而再观察 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 前后 2 个温度点($450\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $550\text{ }^\circ\text{C}$),特别是 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时的曲线高低分布次序. 可以看出,在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时,样品活性基本随负载量的增加而升高;而在 $550\text{ }^\circ\text{C}$,负载量较高的 4 个样品的活性次序则是负载量越高,活性越低. 也就是随着负载量的增加,样品的活性次序由低温时的依次升高,转变为高温时的依次降低;即样品负载量越高,有越早(较低温度)达到峰值(最高转化率)的趋势.

通过以上的对比分析,可以得出这样的结论:对

于浸渍法的 In 催化剂,即使负载量分布在不太宽的范围内,随负载量的增加,其最佳活性温度也呈现向低温移动的趋势。



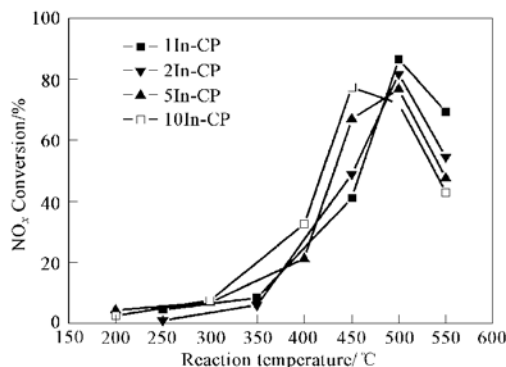
Reaction condition: 0.1% NO, 0.1% C₃H₆, 8% O₂, He as balance, catalyst weight 0.5 g, SV = 30 000 h⁻¹

图 1 浸渍法样品活性-温度相关关系

Fig. 1 Activities for the SCR of NO_x of catalysts prepared by impregnation as a function of temperature

2.2 共沉淀样品的活性

图 2 绘出了以共沉淀法制得的负载量分别为 1% 2% 5% 和 10% 的 4 个样品的活性-温度图。从图中可以看出,共沉淀法样品的活性要明显高于浸



Reaction conditions are the same as in Fig. 1

图 2 共沉淀样品的活性-温度相关关系

Fig. 2 Activities for the SCR of NO_x of catalysts prepared by coprecipitation as a function of temperature

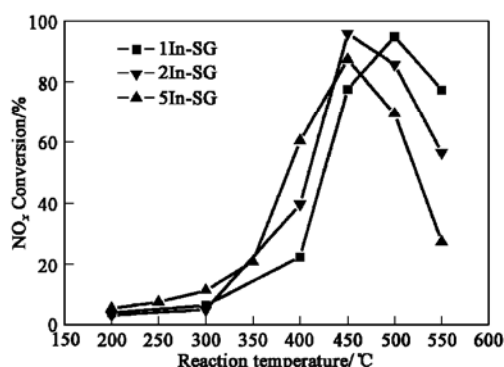
渍法,活性最高的样品是 10In-CP,达 86%。还可以看出,不同负载量的 4 个样品间的活性曲线表现出很强的规律性。首先在转化率高分布上,在 500 °C ~ 550 °C 的高温区,NO_x 转化率随负载量的增加而降低;而在 450 °C ~ 400 °C 的中温区,活性顺序已完全颠倒——高负载量样品的活性点在上,低负载量的在下。另外注意到,3 个负载量较低的样品测得

的“最佳活性温度”为 500 °C,而最高负载量样品的最佳活性温度为 450 °C。

从以上的分析可以看出,共沉淀法样品的催化活性与上述浸渍法样品有一个共同的规律,即随着 In 组分负载量的增加,其活性曲线向低温移动。

2.3 溶胶-凝胶法样品的活性

图 3 中画出了以溶胶-凝胶法制备的负载量分别为 1%、2% 和 5% 的 3 个样品的活性-温度图。5In-SG 和 2In-SG 样品在 450 °C 出现最高转化率,分别约为 87% 和 96%,1In-SG 的最高转化率出现在 500 °C,也高达约 95%。它们的活性明显要高于前述 2 种制备方法制得的样品,且高活性温度窗口也要宽些。



Reaction conditions are the same as in Fig. 1

图 3 溶胶-凝胶法样品的活性-温度相关关系

Fig. 3 Activities for the SCR of NO_x of catalysts prepared by sol-gel as a function of temperature

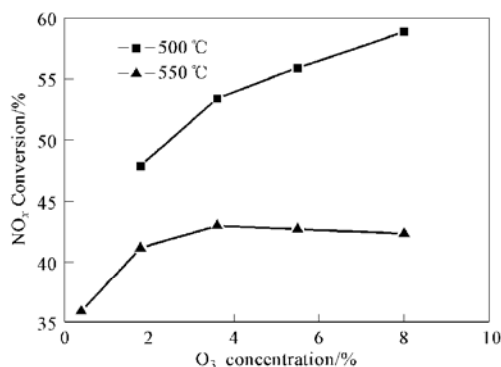
同样,溶胶-凝胶法样品也具有与前面相同的活性随负载量变化的趋势,即高负载量的最佳活性温度较低。

2.4 O₂ 浓度的影响

取用上述浸渍法样品中出现最高转化率的 1.4In-IM 样品,在其活性最高的温度点(500 °C)和活性开始下降的一个更高的温度(550 °C),进行 O₂ 浓度影响的实验,如图 4 所示。

首先分析最佳活性温度 500 °C 下的活性变化情况。从图 4 中可以看出,当 O₂ 浓度从活性评价实验所采用的 8% 逐渐降低至 2%,转化率是随之单调下降的。这一现象是与众多研究结果相同的。如 Hamada 等人^[22]的研究指出,其 O₂ 浓度影响实验虽不是在 In 催化剂上,但趋势与本文上述第一条实验曲线(500 °C)是一致的,即转化率随 O₂ 浓度的增加而提高,直至 10% 这样的高浓度。Wang 等人^[17]是

在 In/H-ZSM-5 上进行的实验, 测量温度选取的是比活性评价最佳温度低 50 °C 的 450 °C. 当改变 O₂ 浓度时, O₂ 浓度为 4% 时活性最高, 到 6% 时活性已开始下降, 直至 10%. 值得注意的是, 该文活性评价采用的 O₂ 浓度是 4%, 即在低于活性评价的 O₂ 浓度范围内, 活性是随 O₂ 浓度的增加而增加, 在高于活性评价采用的 O₂ 浓度后, 活性开始下降. 因此, 从这个角度讲, 这篇文献的结果与上篇并不矛盾, 而且与本文 500 °C 曲线的情况也是一致的.



Reaction conditions are the same as in
Fig. 1 except for the O₂ concentration

图 4 氧气浓度对活性的影响

Fig. 4 Effect of O₂ concentration on the catalytic activities of the sample of 1.4Ir-IM

Liu 等人^[13]也做了关于 O₂ 浓度对活性影响的实验. 在 In/Al₂O₃ 上 350 °C 下, O₂ 浓度从低升至 15%, 活性始终呈上升趋势, 而其活性评价选取的 O₂ 浓度是 8%. 与前 2 篇文献中情形不同的是, 其活性评价的最佳活性温度是 500 °C, 而 O₂ 浓度实验选取的温度是远低于这个温度的 350 °C.

从中可以得出这样一些启示, 如果在活性评价时改变 O₂ 浓度, 如相比原来的提高一些, 那么原最佳活性温度下的活性将有所下降, 而低于该温度的活性将有所上升, 并可能超过原最佳活性温度下的转化率. 也就是说, 最佳活性温度并不是固定的, 而是随反应气氛中 O₂ 浓度的改变而改变. 当 O₂ 浓度提高时, 最佳活性温度有向低温移动的趋势. 反之亦然.

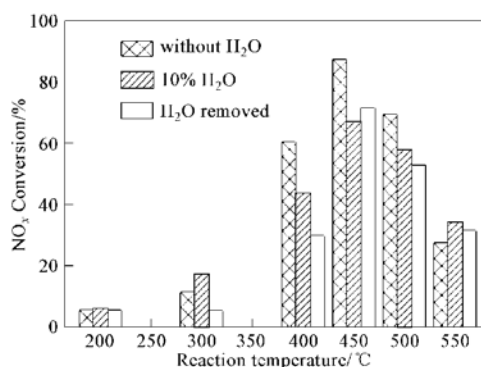
基于如上这样的推断, 本研究进一步做了相关的实验进行验证. 选取高于最佳活性温度的 550 °C, 降低 O₂ 浓度, 观察活性变化. 从图 4 中的 550 °C 曲线可以看出, 在 O₂ 浓度下降初期, NO_x 的转化率不但没有下降, 反而略有升高; 当 O₂ 浓度进一步下降

到 3.6% 以下后, 样品活性才开始下降. 虽然 550 °C 下的转化率在实验 O₂ 浓度范围内均未超过 500 °C 下的, 但仍不失为对上述分析的有力的实验支持.

应该提到的还有 Heinisch 等人^[23]在经剪裁的小型陶瓷蜂窝载体上的实验数据, 催化剂为 Ir-ZSM-5. 该研究在 5% O₂ 浓度下得最高转化率对应温度为 400 °C, 又在此温度下进行 O₂ 浓度影响实验. 在从 0 到 10% 的 O₂ 浓度范围内, 活性始终随 O₂ 浓度的升高而升高. 虽然其活性评价的温度间隔有 50 °C, 即存在真正的最佳温度虽高于 400 °C, 但在 400 °C~450 °C 间的可能, 但在如此宽的 O₂ 浓度范围, 甚至在 2 倍于活性评价的 O₂ 浓度下, 转化率仍未见下降趋势, 应该说是与上述众多的实验数据相悖的.

2.5 加水实验

本文也考察了 H₂O 对样品活性的影响, 选用以溶胶-凝胶法制得的 5% 负载量的 5Ir-SG 样品, 如图 5 所示. 实验数据表明, 加水后高温区活性明显下降, 而低温区活性略有上升; 在去水后, 就整个温度区间总体而言, 活性未见明显恢复.



Reaction conditions are the same as in
Fig. 1 except for the water concentration

图 5 水对催化活性的影响

Fig. 5 Effect of water on the catalytic activities of the sample of 5Ir-SG

3 结论

(1) 制备方法对催化剂活性具有显著影响, 以溶胶-凝胶法和共沉淀法制备的样品的活性要明显优于浸渍法. 无论何种方法制得的样品, 随着负载量的提高, 高转化率对应的反应温度向低温方向移动. 3 种制备方法各自的最佳负载量均在 1%~2% 左右, 相差不大.

(2) O₂ 浓度对催化剂活性曲线的起伏偏移有

重要影响。O₂ 浓度高, 对应最高转化率的反应温度就相对低。这可能是由于 O₂ 与 NO_x 间竞争和 HC 反应所致。温度越高, O₂ 浓度越大, 越利于 O₂ 与 HC 的反应。而 HC 被 O₂ 过度消耗将直接导致 NO_x 的转化率下降。因此, 随着 O₂ 浓度的提高, 低温区的活性随之升高, 而高温区的活性逐渐下降。从而产生随着 O₂ 浓度的提高, 对应最高转化率的反应温度向低温方向移动的现象。

(3) H₂O 对 In 催化剂活性有很强的抑制作用, 特别是在转化率相对较高的高温区域。而在低温区, H₂O 的加入使活性略有增加。

参考文献:

- [1] Fritz A, Pitchon V. The current state of research on automotive lean NO_x catalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, **13**: 1~ 25.
- [2] Amiridis M D, Zhang T, Farrauto R J. Selective catalytic reduction of nitric oxide by hydrocarbons[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, **10**: 203~ 227.
- [3] Burch R, Breen J P, Meunier F C. A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean burn conditions with nonzeolitic oxide and platinum group metal catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **39**: 283~ 303.
- [4] Kikuchi E, Yogo K. Selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by methane on zeolite catalysts in an oxygen-rich atmosphere[J]. *Catalysis Today*, 1994, **22**: 73~ 86.
- [5] Ramallo-Lopez J M, Gutierrez L B, Bibiloni A G, *et al.* Perturbed angular correlation characterization of indium species on In/H-ZSM-5 in the presence of water and catalytic deactivation studies during the SCR of NO_x with methane[J]. *Catalysis Letters*, 2002, **82**(1-2): 131~ 139.
- [6] Sowade T, Schmidt C, Schütze F W, *et al.* Relations between structure and catalytic activity of Ce-Ir-ZSM-5 catalysts for the selective reduction of NO by methane I. The Ir-ZSM-5 system[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, **214**: 100~ 112.
- [7] Tabata T, Kokitsu M, Okada O. Relationship between methane adsorption and selective catalytic reduction of nitrogen oxide by methane on gallium and indium ion-exchanged ZSM-5[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1995, **6**: 225~ 239.
- [8] Miro E E, Gutierrez L, Lopez J M, *et al.* Perturbed angular correlation characterization of indium species on In/H-ZSM-5 catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1999, **188**: 375~ 384.
- [9] Zhou X, Xu Z, Zhang T, *et al.* The chemical status of indium in indium impregnated HZSM-5 catalysts for the SCR of NO with CH₄[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1997, **122**: 125~ 129.
- [10] Maunula T, Kintaichi Y, Haneda M, *et al.* Preparation and reaction mechanistic characterization of sol-gel indium/alumina catalysts developed for NO_x reduction by propene in lean conditions[J]. *Catalysis Letters*, 1999, **61**: 121~ 130.
- [11] Marnellos G E, Efthimiadis E A, Vasalos I A. Mechanistic and kinetic analysis of the NO_x selective catalytic reduction by hydrocarbons in excess O₂ over In/Al₂O₃ in the presence of SO₂ and H₂O[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **48**: 1~ 15.
- [12] Park P W, Ragle C S, Boyer C L, *et al.* In₂O₃/Al₂O₃ catalysts for NO_x reduction in lean condition[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, **210**: 97~ 105.
- [13] Liu Z, Hao J, Fu L, *et al.* Activity enhancement of bimetallic Co-In/Al₂O₃ catalyst for the selective reduction of NO by propene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **48**: 37~ 48.
- [14] Ren L, Zhang T, Tang J, *et al.* Promotional effect of colloidal alumina on the activity of the In/HZSM-5 catalyst for the selective reduction of NO with methane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **41**: 129~ 136.
- [15] Berndt H, Schütze F-W, Richter M, *et al.* Selective catalytic reduction of NO under lean conditions by methane and propane over indium/ cerium-promoted zeolites[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **40**: 51~ 67.
- [16] Maunula T, Kintaichi Y, Inaba M, *et al.* Enhanced activity of In and Ga-supported sol-gel alumina catalysts for NO reduction by hydrocarbons in lean conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, **15**: 291~ 304.
- [17] Wang X, Zhang T, Sun X, *et al.* Enhanced activity of an Ir-Fe₂O₃/H-ZSM-5 catalyst for NO reduction with methane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, **24**: 169~ 173.
- [18] Richter M, Langpape M, Kolf S, *et al.* Combinational preparation and high-throughput catalytic tests of multi-component deNO_x catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **36**: 261~ 277.
- [19] Ramallo-Lopez J M, Requejo F G, Gutierrez L B, *et al.* EXAFS, TDPAC and TPR characterization of PtIn/Ferrierite: The role of surface species in the SCR of NO_x with CH₄[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, **29**: 35~ 46.
- [20] Haneda M, Kintaichi Y, Hamada H. Enhanced activity of metal oxide-doped Ga₂O₃-Al₂O₃ for NO reduction by propene [J]. *Catalysis Today*, 1999, **54**: 391~ 400.
- [21] Ogura M, Ohsaki T, Kikuchi E. The effect of zeolite structures on the creation of InO⁺ active sites for NO_x reduction with methane[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **21**: 533~ 540.
- [22] Hamada H, Kintaichi Y, Sasaki M, *et al.* Selective reduction of nitrogen monoxide with propane over alumina and HZSM-5 zeolite: Effect of oxygen and nitrogen dioxide intermediate[J]. *Applied Catalysis*, 1991, **70**: L15~ L20.
- [23] Heinisch R, Jahn M, Wawrzinek K. Reduction of nitrogen monoxide with methane on Ir-HZSM 5 honeycomb catalysts [J]. *Chemical Engineering and Technology*, 1997, **20**: 641~ 645.