DOI: 10.16236/j.cnki.nrjxb.202506055

柴油机尾气紧耦合 SCR 催化剂的 N_2O 生成机理

李凌志[1]，苏庆运[1,2,3]，郎俊宇[2,3]，窦全礼[2]，刘昌泉[2]，贾德民[2]
（1. 大连理工大学内燃机研究所，大连 116024；2. 潍柴动力股份有限公司内燃机与动力系统全国重点实验室，潍坊 261061；3. 潍柴动力空气净化科技有限公司，潍坊 261061）

摘要：采用催化剂小样试验结合数值模拟的方法对柴油机尾气紧耦合选择性催化还原（cc-SCR）催化剂在 NO_x 还原过程中的 N_2O 生成机理进行了研究. 结果表明：cc-SCR 催化剂在低温（170～300 ℃）和高温（＞300 ℃）下均会生成 N_2O. 高温下 N_2O 主要通过 NH_3 氧化的副反应生成，低温下 N_2O 的生成路径不同于国Ⅵ柴油车通常使用的 SCR 中的硝酸铵（NH_4NO_3）分解路径. 由于 cc-SCR 上游无柴油机氧化催化剂（DOC）氧化 NO，且尾气中的水蒸气（汽态）会抑制 cc-SCR 催化剂表面生成 NH_4NO_3，因而模型引入了非硝酸铵路径的低温 N_2O 生成机理，考虑温度对 N_2O 生成的影响并对反应机理进行修正，实现了通过单吸附位动力学模型较为准确地预测空速为 40 000 h^{-1}、反应温度为 170～450 ℃下的 N_2O 体积分数. 最后，研究了不同 NH_3 覆盖度对 N_2O 生成的影响. N_2O 生成速率随催化剂表面 NH_3 覆盖度的增加而提高，且 O_2 通过促进 NH_3 脱氢使高 NH_3 覆盖度下的 N_2O 生成量进一步增加.

关键词：柴油机；氮氧化物；选择性催化还原；催化剂小样试验
中图分类号：TK421.5　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-0909（2025）06-0490-10

N_2O formation mechanism of diesel engine exhaust close-coupled SCR catalyst

Li Lingzhi[1]，Su Qingyun[1,2,3]，Lang Junyu[2,3]，Dou Quanli[2]，Liu Changquan[2]，Jia Demin[2]
（1. Institute of Internal Combustion Engine，Dalian University of Technology，Dalian 116024，China；2. State Key Laboratory of Engine and Powertrain System，Weichai Power Company Limited，Weifang 261061，China；3. Weichai Power Emission Solutions Incorporated，Weifang 261061，China）

Abstract：The mechanisms of N_2O formation during NO_x reduction over close-coupled selective catalytic reduction（cc-SCR） catalysts for diesel engine exhaust were investigated by small-sample catalysts test combined with numerical simulations. Research results indicate that N_2O is formed at both low（170—300 ℃） and high（＞300 ℃） temperatures over cc-SCR catalysts. At high temperatures，N_2O is formed as a byproduct through the oxidation of NH_3. However，at low temperatures，the N_2O formation pathway differs from the ammonium nitrate（NH_4NO_3） decomposition pathway observed in conventional SCR systems commonly used in China Ⅵ diesel vehicles. Considering the absence of upstream diesel oxidation catalyst（DOC） for NO oxidation and the inhibitory effect of water vapor（vaporous state） on NH_4NO_3 formation in the cc-SCR system，a low-temperature N_2O formation mechanism via the non-ammonium nitrate pathway was introduced and the single-site kinetic model was utilized during the simulation. The modified reaction mechanisms incorporate temperature-dependent N_2O formation，enabling accurate prediction of N_2O volume fractions at a space velocity of 40 000 h^{-1} across the temperature range of 170 ℃ to 450 ℃. Furthermore，the impact of NH_3 coverage on N_2O formation was also studied. Results demonstrate that N_2O formation rates increase with higher NH_3 coverage. Additionally，O_2 enhances N_2O production at elevated NH_3 coverage by promoting NH_3 dehydrogenation.

Keywords：diesel engine；nitrogen oxides；selective catalytic reduction；small-sample catalysts test

收稿日期：2025-02-25；**修回日期**：2025-07-03.
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51876028）；中国博士后科学基金资助项目（2016M590651）；天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室开放基金资助项目（K2016-10）.
作者简介：李凌志，博士研究生，lilingzhi@mail.dlut.edu.cn.
通信作者：苏庆运，博士，副教授，博士生导师，qingyun@dlut.edu.cn.

柴油机作为一种重要的动力装置，在交通运输、现代工业和农业机械等领域中具有不可替代的作用. 随着各国对环境保护的重视，排放法规对汽车排放污染物的限值不断加严. 2023 年，美国加州空气资源局（CARB）和环境保护署（EPA）分别针对 2027 年重型发动机和车辆发布了相关标准，预期进一步减少 82.5% 的 NO_x 排放，同时实施新的低负荷测试循环（LLC），该测试循环的排气温度较当前测试循环大幅下降. Sharp 等[1]研究表明，为了满足 CARB 推出的超低 NO_x 排放法规（0.027 g/（kW · h）），后处理系统的冷起动工况 NO_x 转化效率需由 75% 提升到 98%.

为了降低柴油机尾气中的 NO_x，通常使用选择性催化还原（SCR）技术，常见的 SCR 催化剂有 V 基、Fe 基分子筛和 Cu 基分子筛催化剂. 目前针对改善冷起动阶段 NO_x 转化效率提出的后处理路线可分为两类：一种是通过被动 NO_x 吸附催化剂降低冷起动阶段的 NO_x 排放，但该路线存在老化后吸附效率严重下降的问题；另一种是通过加装紧耦合选择性催化还原（cc-SCR）减少催化剂起燃所需的时间[2]，该路线成熟度较高，且有较好的燃油经济性，具有很大的应用潜力. 相比于传统 SCR 系统，cc-SCR 催化剂前端是否加装柴油机氧化催化剂（DOC）目前还没有定论. Zavala 等[3]研究发现，采用紧耦合 DOC 虽然提升了 cc-SCR 的性能，但其增加的上游热惯性质量反而会抑制 cc-SCR 的性能，同时加剧了催化剂硫中毒风险. 陶汉国等[4]通过在 cc-SCR 前端涂覆 DOC，解决了 cc-SCR 碳氢中毒及端面堵塞等问题，但增加了 cc-SCR 催化剂的 N_2O 排放. 此外，由于 cc-SCR 布置在尾气后处理系统的最前端，其性能更容易受到尾气中复杂的排气组分（S、P、Mg 和 Fe 等）影响[5]. 因此，针对 cc-SCR 系统的开发需兼顾性能与可靠性，这大大增加了研究的复杂性.

N_2O 是一种典型的强温室效应气体，其全球增温潜势是 CO_2 的 298 倍，且在大气中具有极强的稳定性，会对臭氧层产生强烈破坏作用，被列为法规限制温室气体. CARB 推出超低 NO_x 法规的同时引入了第二阶段温室气体（GHG）排放法规[6]（N_2O 排放限值为 0.137 g/（kW · h））；欧Ⅶ排放法规也新增了重型车 N_2O 排放限值（0.200 g/（kW · h））. 中国目前国Ⅵ轻型车排放法规已增加了 N_2O 的排放限值（0.02 g/km），预计未来也会将 N_2O 排放限值列入重型车排放法规. 柴油机缸内燃烧生成的 N_2O 相对含量很低，尾气中大部分的 N_2O 主要是由排放后处理催化器产生[7]. 通过现有的国Ⅵ柴油车尾气后处理系统实现 N_2O 的直接分解基本无效，原因在于它的分解温度一般大于 500 ℃，高于其生成温度[8]. 可通过开发高效 N_2O 分解催化剂[9]、优化催化剂系统架构的选型和控制策略来降低 N_2O 排放，因而明确后处理系统 N_2O 生成的主要来源以降低其排放非常重要.

cc-SCR 使用 Cu 基分子筛催化剂时，其低温 NO_x 转化能力较高[10]，但在 NO_x 还原过程中会生成部分 N_2O[11]. 现有 cc-SCR 反应动力学模型大多参考了传统 SCR 反应机理，其中 Cu 基分子筛催化剂表面的 N_2O 生成存在低温机理和高温机理[12]. 在低温条件下，NO_2 和 NH_3 生成硝酸铵（NH_4NO_3）覆盖在催化剂表面，NH_4NO_3 的分解是导致低温下 N_2O 生成的原因[13]；高温下，NH_3 氧化过程中会发生副反应生成 N_2O. 但 cc-SCR 与传统 SCR 最主要的区别为 cc-SCR 的上游未加装 DOC，因而其进气组分中的 NO_2 含量较低，且进气组分中的水蒸气（汽态）会抑制 NO 氧化及催化剂表面的 NH_4NO_3 生成[14-15]，催化剂表面主要发生标准 SCR 反应. 随着理论研究的深入和表征技术的发展[15-16]，标准 SCR 条件下的低温 N_2O 生成路径也逐渐明晰. Olsson 等[17]认为标准 SCR 反应过程中生成的 Cu-NH_3-NO 中间体进一步氧化是低温下 N_2O 生成的主要路径. Feng 等[16]通过密度泛函理论（DFT）计算发现，亚硝胺（H_2NNO）可能是标准 SCR 反应在低温下生成 N_2O 的关键物种. 考虑到 cc-SCR 与传统 SCR 进气组分中 NO_2 体积分数的差异及水蒸气的影响，有必要研究非 NH_4NO_3 分解路径的低温 N_2O 生成机理.

笔者通过催化剂小样试验研究了 Cu 基分子筛催化剂的 NH_3 存储性能、NH_3 氧化、NO 氧化性能，以及标准 SCR 条件下的 NO_x 转化效率与 N_2O 生成情况. 使用 GT-Power 软件建立一维反应动力学模型，由于 $Cu(OH)^+$ 活性位上的 N_2O 生成速率明显高于 Cu^{2+} 和 Cu_xO_y 活性位[18]，因而笔者建立了 NH_3 单吸附位反应动力学模型，在国Ⅵ后处理模型的基础上加入了非 NH_4NO_3 分解路径的低温 N_2O 生成机理. 通过催化剂小样试验结合数值模拟的方法，研究了稳态和瞬态试验条件下影响 cc-SCR 中 N_2O 生成的关键因素，以期为开发降低 cc-SCR 中 N_2O 生成量的控制策略提供参考.

1　催化剂小样试验

催化剂小样评价试验台主要由气体流量控制系统、固定床反应器系统和气体成分及浓度分析系统 3 部分组成. 气体流量控制系统通过流量控制器实现

对反应气质量分数的精确控制，并在混合器中进行充分混合，保证气体在到达催化剂前端时已经混合均匀；固定床反应器系统包含管式炉和耐高温的石英管，试验过程中通过陶瓷纤维棉将催化剂小样固定在石英管内，随后通过设定管式炉的升温程序，测试不同条件下的催化剂性能. 气体成分及体积分数分析系统主要通过傅里叶变换红外吸收光谱仪(FTIR)监测反应器入口和出口气体组分体积分数及变化，FTIR 可实现对 NO、NO_2、N_2O、NH_3、CO、CO_2 及 H_2O 等气体的检测，并通过小样评价装置上的通讯模块与计算机对试验数据进行实时记录，图 1 为催化剂小样试验装置.

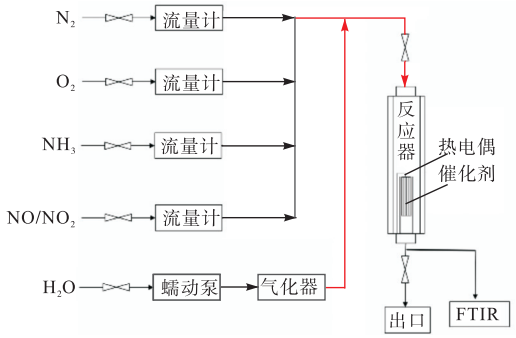


图 1 催化剂小样试验装置示意

Fig.1 Schematic of small-sample catalysts testing device

试验用催化剂小样是在老化后的商用全尺寸柴油机 SCR 催化剂 Cu/SSZ-13 上取得，老化条件为 650 ℃下老化 100 h，催化剂和反应器参数见表 1. 所有试验开始前，催化剂均在高温(600 ℃)下清空表面吸附的 NH_3.

表 1 催化剂和反应器参数

Tab.1 Parameters of catalyst and reactor

参数	数值
载体孔单元密度/(个 · cm^{-2})	62
催化剂涂层厚度/mm	0.05
载体长度/mm	76.2
载体直径/mm	25.4
入口气体流量/(L · min^{-1})	25.7
温度/℃	170 ~ 450

2 反应计算模型

2.1 反应机理

笔者基于小样试验数据，使用 GT-Power 软件建立了 Cu 基分子筛催化剂 NH_3-SCR 总包反应动力学模型，采用 NH_3 单吸附位动力学模型，即假设 Cu 分子筛催化剂表面只有一种活性位，该活性位用 S 表示. 在建立 Cu 基分子筛催化剂反应动力学模型过程中，考虑了 NH_3 吸附与脱附(反应 R(1)、R(2))、NO 氧化与 NH_3 氧化(反应 R(3)、R(4))、标准 SCR(反应 R(5))、N_2O 生成机理(反应 R(6)、R(7)). 为了简化模型，计算中将 NH_3 直接通入反应器，不考虑尿素热解及异氰酸水解反应，具体反应如表 2 所示.

表 2 SCR 催化剂表面反应

Tab.2 Surface reactions over SCR catalyst

反应	名称	化学反应
R(1)	NH_3 吸附	$NH_3 + S \rightarrow NH_{3(S)}$
R(2)	NH_3 脱附	$NH_{3(S)} \rightarrow NH_3 + S$
R(3)	NO 氧化	$NO + 0.5O_2 \leftrightarrow NO_2$
R(4)	NH_3 氧化	$2NH_{3(S)} + 1.5O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2O + 2S$
R(5)	标准 SCR	$4NH_{3(S)} + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O + 4S$
R(6)	NH_3 氧化生成 N_2O	$4NH_{3(S)} + 4O_2 \rightarrow 2N_2O + 6H_2O + 4S$
R(7)	NO 还原生成 N_2O	$4NH_{3(S)} + 4NO + 3O_2 \rightarrow 4N_2O + 6H_2O + 4S$

笔者根据课题组早期的研究[19-20]，采用 Eley-Rideal 机理描述 Cu 基分子筛催化剂表面催化反应，即 NH_3 吸附于催化剂表面活化为 $NH_{3(S)}$，再与气相组分进行反应. 此外，对 NH_3 脱附反应活化能进行关于 NH_3 覆盖度的 Temkin 修正[21]. NH_3 吸附与脱附的反应速率计算式为

$$\dot{r}_1 = A_1 \exp\left(\frac{-E_{a1}}{RT_s}\right) c_{NH_3}(1-\theta_{NH_3}) \tag{1}$$

$$\dot{r}_2 = A_2 \exp\left[\frac{-E_{a2}\left(1-\alpha\theta_{NH_3}\right)}{RT_s}\right]\theta_{NH_3} \tag{2}$$

NO 氧化反应的速率计算式为

$$\dot{r}_3 = A_3 \exp\left(-\frac{E_{a3}}{RT_s}\right)\left[c_{NO}c_{O_2}^{0.5} - \frac{c_{NO_2}}{K_{eq}(T_s)}\right]\left(1-\theta_{NH_3}\right) \tag{3}$$

NH_3 氧化反应的速率计算式为

$$\dot{r}_4 = A_4 \exp\left(-\frac{E_{a4}}{RT_s}\right) c_{O_2}^{0.5}\theta_{NH_3} \tag{4}$$

标准 SCR 反应的速率计算式为

$$\dot{r}_5 = A_5 \exp\left(-\frac{E_{a5}}{RT_s}\right) c_{NO}\theta_{NH_3}^{*}\left[1-\exp\left(-\frac{\theta_{NH_3}}{\theta_{NH_3}^{*}}\right)\right] \tag{5}$$

反应 R(6)为 NH_3 氧化过程下的 N_2O 生成反应，反应 R(7)为标准 SCR 条件下 NO 被还原过程中的 N_2O 生成反应，反应 R(6)、R(7)的速率计算式为

$$\dot{r}_6 = A_6 \exp\left(-\frac{E_{a6}}{RT_s}\right) c_{O_2}^{0.5}\theta_{NH_3} \tag{6}$$

$$\dot{r}_7 = A_7 \exp\left(-\frac{E_{a7}}{RT_s}\right) c_{NO}c_{O_2}^{0.5}\theta_{NH_3,\text{std-}N_2O}^{*} \cdot \left[1-\exp\left(-\frac{\theta_{NH_3}}{\theta_{NH_3,\text{std-}N_2O}^{*}}\right)\right] \tag{7}$$

式中：$\dot{r}_i$ 为反应 i 的反应速率，i=1 ~ 7；A_i 为反应 i 的指前因子；$E_{a\,i}$ 为反应 i 的活化能；T_s 为催化剂表面温度；R 为理想气体常数；c_k 为组分 k 的体积分数；$K_{eq}(T_s)$ 为 NO 氧化为 NO_2 反应的平衡常数，是温度的函数；θ_{NH_3}、$\theta^*_{NH_3}$ 和 $\theta^*_{NH_3,std\text{-}N_2O}$ 分别为 NH_3 的表面覆盖度、标准 SCR 反应 NH_3 的临界覆盖度和标准 SCR 反应 N_2O 生成反应的 NH_3 临界覆盖度，$\theta^*_{NH_3}$ = 0.51；α 为覆盖度修正系数. 基于试验结果标定的 Cu 基 cc-SCR 指前因子和活化能如表 3 所示.

表 3　Cu 基 cc-SCR 反应动力学参数

Tab.3　Reaction kinetic parameters of Cu based cc-SCR

反应	指前因子 A_i/s^{-1}	活化能 $E_{a\,i}$/(kJ · mol^{-1})
R(1)	1.0	0
R(2)	25 000.0	73
R(3)	26.0	48
R(4)	110 000.0	105
R(5)	3.5×10^{12}	120
R(6)	3.3×10^{11}	127
R(7)	70 000.0	123

2.2　反应器模型

反应器中气体流动连续性方程为

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\rho_g v\right)=0 \tag{8}$$

式中：z 为催化剂轴向位置；ρ_g 为催化剂孔道中气体密度；v 为催化剂孔道内气体的流动速度. 气相反应物的质量守恒方程为

$$\varepsilon\rho_g v\frac{\partial\omega_{g,j}}{\partial z}=k_{m,j}S\left(\omega_{sf,j}-\omega_{g,j}\right) \tag{9}$$

式中：ε 为催化剂的孔隙率；$k_{m,j}$ 为气相反应物 j 的质量传递系数；S 为单位体积催化剂的表面积；$\omega_{sf,j}$ 为催化剂涂层和通道交界面处气相反应物 j 的质量分数；$\omega_{g,j}$ 为催化剂通道内气相反应物 j 的质量分数. 沿催化剂主流方向的动量方程为

$$\varepsilon\frac{\partial p}{\partial z}+\varepsilon\rho_g v\frac{\partial v}{\partial z}=-\frac{1}{2}Sf\rho_g v^2 \tag{10}$$

式中：p 为压力；f 为摩擦因子. 催化剂涂层内能量方程为

$$\psi_s\frac{\partial T_s}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial z}\left(f_{sb}\lambda_{sb}\frac{\partial T_s}{\partial z}\right)+hS\left(T_g-T_s\right)-\sum_{i=1}^{n}\Delta H_i r_i+\frac{P}{V}+h_x S_x\left(T_x-T_s\right) \tag{11}$$

式中：ψ_s 为催化剂有效热容；f_{sb} 为堇青石基底的固相分数；λ_{sb} 为堇青石基底的热传导系数；h 为换热系数；T_g 为催化剂孔道中气相反应物的温度；ΔH_i 为反应 i 的焓变；r_i 为反应 i 的催化反应速率；P 为反应器的加热功率；V 为催化剂体积；h_x 为外部换热系数；S_x 为单位体积催化剂的外部表面积；T_x 为外部温度；n 为反应物数量. 气相反应物的能量方程可表示为

$$\varepsilon\rho_g v c_{p,g}\frac{\partial T_g}{\partial z}=hS\left(T_s-T_g\right) \tag{12}$$

式中 $c_{p,g}$ 为气相反应物的定压热容.

3　结果与讨论

3.1　NH_3存储性能

cc-SCR 通常布置在 DOC 的上游，当 cc-SCR 发生 NH_3 泄漏时，部分 NH_3 会在 DOC 中被氧化为 N_2O 和 NO_x，故精确控制催化剂表面的 NH_3 覆盖度是减少 NH_3 泄漏量的关键，因而需研究 cc-SCR 催化剂的 NH_3 存储性能. 笔者通过 NH_3-程序升温脱附(TPD)试验研究了 Cu 基分子筛催化剂的 NH_3 存储性能. 为尽量真实反映催化剂的性能，在 NH_3 吸附饱和后继续通入 NH_3，直接进行程序升温.

笔者首先研究了 H_2O 对催化剂 NH_3 存储性能的影响. 试验中向反应器通入体积分数为 400×10^{-6} 的 NH_3，N_2 为平衡气，空速为 40 000 h^{-1}，分别研究了催化剂在进气组分中 H_2O 体积分数为 0% 和 10% 条件下的 NH_3 存储性能，如图 2 所示. 由于 NH_3 的脱附对温度十分敏感，程序升温初期大量的 NH_3 发生脱附. 当进气组分中不含水蒸气时，NH_3 的脱附量峰值超过了 $1\,000\times10^{-6}$. 当进气组分中加入水蒸气后，程序升温初期的 NH_3 脱附峰值降至 700×10^{-6}. 这是由于水蒸气与 NH_3 在催化剂表面存在竞争吸附，且水蒸气在催化剂表面吸附时会放出较多的热量，导致催化剂表面上 NH_3 的总存储量由 5.5 g/L 降至 4.9 g/L. 此外，随着水蒸气的通入，NH_3 的脱附峰向高温区域移动，这是由于水蒸气和 NH_3 在活性位上反应生成较为稳定的中间物种[22]，从而引起 NH_3 的脱附温度升高.

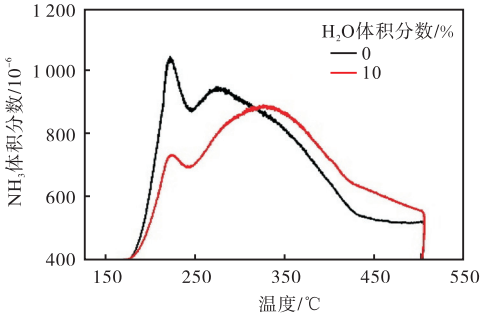
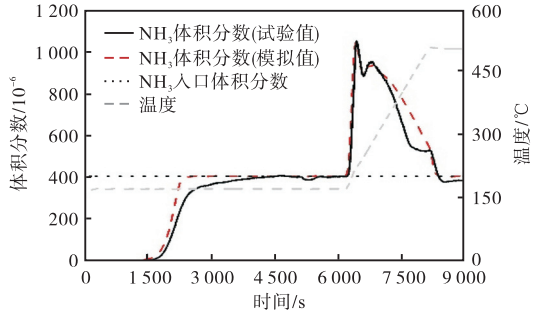


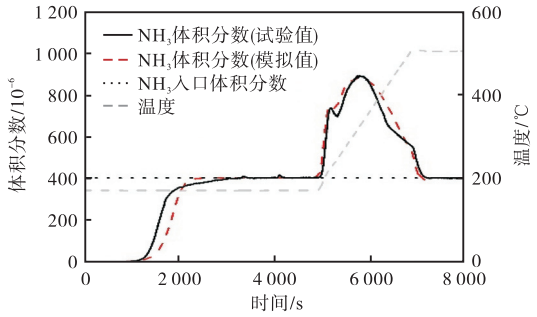
图 2　NH_3-TPD 试验中水蒸气对 NH_3 存储的影响

Fig.2　Effects of water vapor on NH_3 storage in NH_3-TPD experiments

图 3 为 NH_3 存储试验值与模拟值对比. 考虑到向进气组分中加入水蒸气后，催化剂表面 NH_3 的总存储量及不同活性位上的 NH_3 存储量均会降低，因而笔者针对进气组分中存在 H_2O 的情况进行了修正，如图 3(b)所示. 可知，模型的模拟值较好地拟合了小样试验值.



(a) H_2O 体积分数为 0%



(b) H_2O 体积分数为 10%

图 3 170 ℃下 NH_3 存储试验 NH_3 体积分数试验值与模拟值对比

Fig.3 Comparison of measured and simulated results of NH_3 volume fraction in NH_3 storage experiments at 170 ℃

为了进一步验证 NH_3 存储模型的准确性，笔者通过模型计算了空速为 40 000 h^{-1}、温度为 170 ~ 450 ℃下的 NH_3 存储量，并与小样试验结果进行对比，如图 4 所示.

可知，SCR 催化剂的 NH_3 存储量会随着吸附温度的增加而下降. 由于各吸附位之间存在差异，故 NH_3 存储量随温度的变化关系呈非线性. 通过对比模拟值和试验值发现，模型在低温区的 NH_3 存储量模拟值高于试验值，并且当温度高于 350 ℃后，模型的 NH_3 存储量模拟值低于试验值. 模拟值在整个温度区间内与试验值的趋势基本相同，较为准确地预测了催化剂实际的 NH_3 存储量.

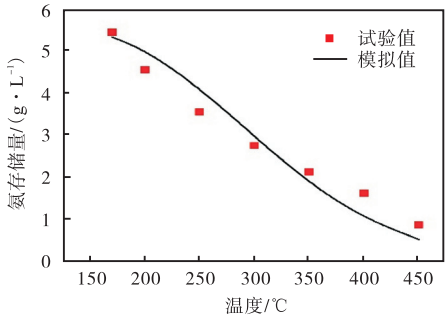


图 4 NH_3 存储量的试验值与模拟值对比

Fig.4 Comparison of measured and simulated results of the NH_3 storage capacity

3.2 NO 氧化性能

NO 氧化反应是 SCR 中重要的副反应，其正反应生成的 NO_2 是参与快速 SCR 反应的重要反应组分，对 NO_x 的转化效率有较大影响. 图 5 为 NO 氧化试验中反应器出口 NO 和 NO_2 的体积分数试验值与模拟值对比. 试验中通入体积分数为 400×10^{-6} 的 NO、10% 的 O_2 和 10% 的 H_2O，N_2 作为平衡气，空速为 40 000 h^{-1}. 可知，模拟值与试验值拟合较好. 由于进气组分中含 10% 的水蒸气，当温度高于 250 ℃时 NO 逐渐被氧化为 NO_2.

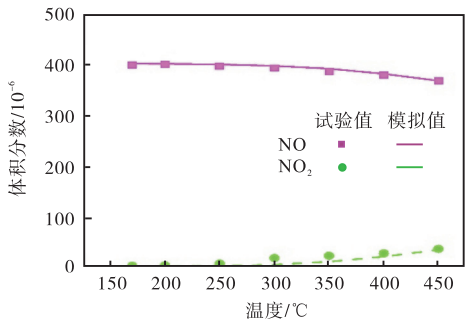


图 5 NO 氧化试验中反应器出口 NO 和 NO_2 的体积分数试验值与模拟值对比

Fig.5 Comparison of measured and simulated results of NO and NO_2 volume fractions in reactor outlet under NO oxidation experiments

3.3 NH_3 氧化性能

Cu 基分子筛相比于 Fe 基分子筛和 V 基催化剂，其表面的 NH_3 氧化活性更高. 在进行 SCR 反应的同时，会发生 NH_3 氧化反应消耗部分还原剂，不利于 NO_x 的转化. 图 6 为 NH_3 氧化试验中反应器出口 NH_3 和 N_2O 体积分数试验值与模拟值对比. 试验中通入体积分数为 400×10^{-6} 的 NH_3、10% 的 O_2 和 10% 的 H_2O，N_2 作为平衡气，空速为 40 000 h^{-1}. 可知，NH_3 的转化率随着温度的升高逐渐增大，在温度为 450 ℃时有 60% 左右的 NH_3 被氧化. 值得注意的是，试验值中 NH_3 从 250 ℃开始被氧化. 当温度低于 300 ℃时，NH_3 氧化反应的产物全部为 N_2 和 H_2O. 当温度大于 300 ℃时，NH_3 氧化过程中生成了少量的 N_2O，且 N_2O 生成量随着温度的升高而增加. 笔者建立的反应动力学模型较好地拟合了 NH_3 氧化过程中

NH_3 和 N_2O 体积分数随温度的变化.

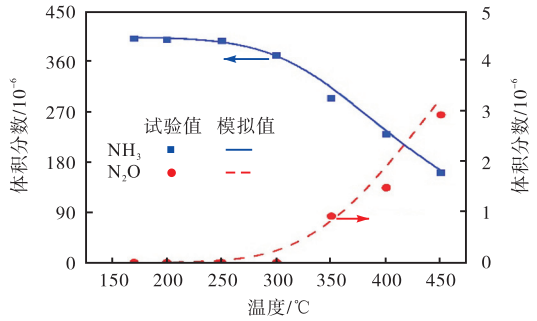


图 6　NH_3 氧化试验中反应器出口 NH_3 和 N_2O 体积分数试验值与模拟值对比

Fig.6　Comparison of measured and simulated values of NH_3 and N_2O volume fractions in reactor outlet under NH_3 oxidation experiments

3.4　标准 SCR 反应

在大部分工况下，柴油机原始排放中的 NO 含量较高，仅 NO 和催化剂表面吸附态的 NH_3 在有氧气的条件下发生的反应被称为标准 SCR 反应. cc-SCR 在不安装 cc-DOC 的情况下，催化剂表面发生的 $DeNO_x$ 反应主要为标准 SCR 反应. 图 7 为标准 SCR 反应过程中 NH_3 和 NO 转化率的试验值与模拟值对比. 试验中通入体积分数为 400×10^{-6} 的 NH_3、400×10^{-6} 的 NO、10% 的 O_2 和 10% 的 H_2O，N_2 作为平衡气，空速为 40 000 h^{-1}. 可知，温度为 170 ℃时 NH_3 和 NO 的转化率较低，250 ℃左右 NH_3 的转化率接近 100%，NO 的转化率达到了 90%. 随着温度的进一步提升，NH_3 转化率始终为 100%，但是 NO 转化率在温度高于 350 ℃后逐渐下降，这是由于部分作为还原剂的 NH_3 在催化剂表面被 O_2 氧化，从而导致 NO 转化率下降. 基于试验结果建立了反应动力学模型，并对标准 SCR 反应进行了 NH_3 临界覆盖度修正. NH_3 临界覆盖度概念是由 Lietti 等[23]基于对 V 基催化剂的研究而提出的，旨在修正实际参与 SCR 反应的活性位所能达到的最大覆盖度. 笔者使用的标准 SCR 反应 NH_3 临界覆盖度参考了 Lietti 等[23]的计算方法，结合催化剂小样试验计算出温度为 170 ℃下标准 SCR 反应的 NH_3 临界覆盖度为 0.51. 可知，模型较好地拟合了 NH_3 和 NO 的转化率.

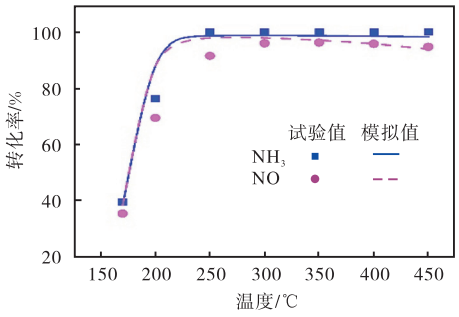


图 7　标准 SCR 反应过程中 NH_3 和 NO 转化率的试验值与模拟值对比

Fig.7　Comparison of measured and simulated values of NH_3 and NO conversion rates in the standard SCR reaction process

3.5　标准 SCR 反应中 N_2O 的生成机理

3.5.1　温度对 N_2O 生成路径的影响

图 8 为标准 SCR 反应过程各组分体积分数的试验值与模拟值对比. 可知，在标准 SCR 反应中也会有少量的 N_2O 生成. N_2O 生成量随温度的升高呈先升高、后降低、再升高的趋势，表明标准 SCR 反应过程中高温和低温下的 N_2O 生成机理存在差异. 目前已有的 N_2O 生成机理认为 SCR 表面的 N_2O 生成主要是由于 NH_4NO_3 分解和 NH_3 氧化. 但是在标准 SCR 反应中，由于入口的 NO_x 全部为 NO，而低温下的 NH_4NO_3 生成需要 NO 在催化剂表面被氧化为 NO_2 或在催化剂表面生成 NO_3^-，此时 NO 氧化为 NO_2 成为了 N_2O 生成反应的关键步骤. 当温度低于 250 ℃时，进气组分中的水蒸气抑制了催化剂的 NO 氧化活性（图 5），且水蒸气还会抑制催化剂表面硝酸盐的生成[15]，因而可以推断低温下的 N_2O 生成可能不是完全由 NH_4NO_3 分解导致.

笔者在 Feng 等[16]研究基础上，设 H_2NNO 为标准 SCR 反应在低温下生成 N_2O 的中间物种，通过总包反应建立了 N_2O 生成机理模型，并考虑了氧体积分数对 N_2O 生成的影响[24]. Shih 等[18]对标准 SCR 反应过程中 N_2O 生成机理研究发现，$Cu(OH)^+$ 活性位上的 N_2O 生成速率明显高于 Cu^{2+} 和 Cu_xO_y 活性位，温度为 200 ℃时 N_2O 在 $Cu(OH)^+$ 活性位上的生

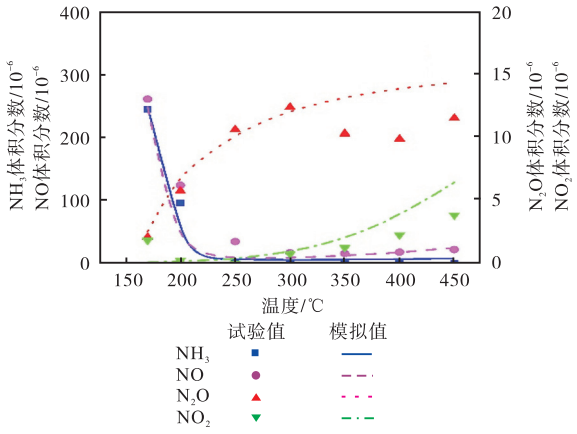


图 8　标准 SCR 反应过程各组分体积分数试验值与模拟值对比

Fig.8　Comparison of measured and simulated values of volume fractions for each component in the standard SCR reaction process

成速率高于在 Cu^{2+} 和 Cu_xO_y 活性位上一个数量级，可以假设标准 SCR 还原半循环中的 N_2O 生成主要在 $Cu(OH)^+$ 活性位上发生，因而笔者对 N_2O 生成的速率表达式也进行了临界覆盖度的修正(式(7))．

由于假定了 H_2NNO 作为标准 SCR 反应在低温下生成 N_2O 的中间物种，因而使用的 N_2O 生成反应 NH_3 临界覆盖度是在标准 SCR 反应 NH_3 的临界覆盖度基础上，结合图 8 中的试验值进行标定得到，该临界覆盖度不随温度变化而变化，具体的设置见表 4. 模型准确拟合了 NH_3、NO 和 NO_2 体积分数，但对于 N_2O 体积分数，模型对 300 ℃前的 N_2O 生成量预测较为准确，当温度高于 300 ℃时，模拟值并未出现下降的趋势，N_2O 生成量随着温度的升高而增加.

表 4 不同温度下 N_2O 生成反应的 NH_3 临界覆盖度

Tab.4 Critical NH_3 coverage for N_2O formation reaction at different temperatures

温度/℃	修正前	修正后
170 ~ 300	0.300	0.300
350	0.300	0.050
400	0.300	0.015

根据刘清雅等[25]对 V 基催化剂表面标准 SCR 反应的研究，催化剂表面吸附态的 NH_3 在参与 SCR 反应和 NH_3 氧化反应时是阶段氧化的过程，随着反应温度的升高，吸附态的 NH_3 发生深度脱氢，即 $NH_{2(S)}$进一步脱氢生成了 $NH_{(S)}$和 $N_{(S)}$. $NH_{(S)}$和 $N_{(S)}$作为 NH_3 氧化生成 N_2O 和 NO 的中间体，其浓度随 NH_3 脱氢程度的加深而增大，导致高温条件下 N_2O 生成量增加，此时的 N_2O 生成路径主要为 NH_3 氧化的副反应. 对于 $NH_{2(S)}$物种，早期 Williamson 等[26]对 Cu(Ⅱ)NaY 分子筛的研究就考虑了 $NH_{2(S)}$作为 NH_3 氧化生成 N_2 的中间物种. Guo 等[27]对 CuO_x/H-SSZ-13 表面 NH_3 氧化的研究中，在温度为 350 ℃下检测到了 $NH_{2(S)}$和 $NH_{(S)}$物种，且随着温度升高，$NH_{2(S)}$进一步解离为 $NH_{(S)}$. 综上可知，考虑到温度升高会加深 NH_3 的脱氢程度，即 $NH_{2(S)}$的覆盖度随着温度的进一步升高而降低，在研究的温度范围内对 N_2O 生成反应使用恒定的临界覆盖度修正，显然高于高温(>350 ℃)下实际参与 N_2O 生成反应的 NH_3 覆盖度，因而笔者进一步修正了 N_2O 生成反应中 NH_3 临界覆盖度随温度的变化(表 4)，不同温度下的临界覆盖度是通过试验结果标定得到，临界覆盖度的取值满足随温度升高而降低的趋势. 修正后的模型较好地拟合了温度为 170 ~ 450 ℃范围内的 N_2O 生成量，如图 9 所示. 当温度低于 300 ℃时，N_2O 的生成路径主要为 NH_3 还原 NO 过程中催化剂表面的 H_2NNO 分解，当温度高于 300 ℃时，N_2O 的生成路径逐渐转为 NH_3 氧化反应的副反应.

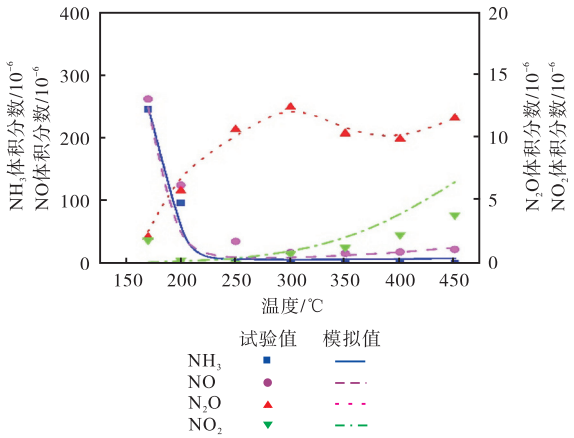


图 9 修正反应机理后标准 SCR 反应过程各气体组分体积分数的试验值与模拟值对比

Fig.9 Comparison of measured and simulated values of volume fractions for each component in the standard SCR reaction process after modifying reaction mechanisms

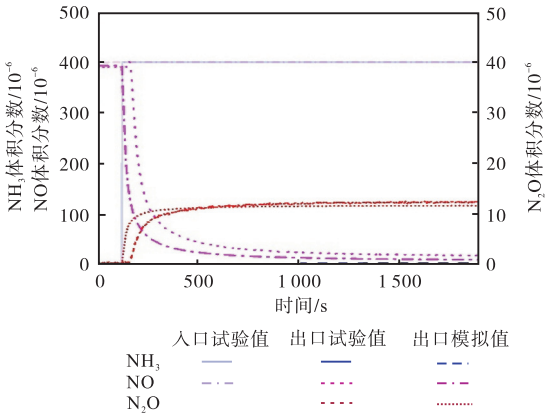
3.5.2 NH_3 覆盖度对 N_2O 生成的影响

已建立的单吸附位动力学模型可以较好地预测稳态工况下的 N_2O 生成特性，但在实际中，SCR 催化剂的使用工况往往偏离稳态，此时催化剂的性能主要取决于催化剂表面的 NH_3 覆盖度，因而笔者开展小样试验，研究瞬态条件下不同 NH_3 覆盖度对标准 SCR 反应过程中 N_2O 生成的影响，使用了 Kamasamudram 等[28]提出的测试方法. 试验在温度为 300 ℃、空速为 40 000 h^{-1} 且氨氮比为 1 的条件下进行，对比了 SCR 反应初始催化剂表面有 NH_3 存储与无 NH_3 存储的 N_2O 生成情况，试验中始终通入体积分数为 10% 的 O_2 和 10% 的 H_2O，N_2 为平衡气. 为了使催化剂表面的 NH_3 覆盖度降至 0，试验开始阶段先通过升温清空催化剂表面吸附的 NH_3，随后降温至试验温度，同时通入体积分数为 400×10^{-6} 的 NO，当出口 NO_x 总量等于入口 NO_x 总量时，表明此时催化剂表面 NH_3 覆盖度为 0，如图 10(a)所示. 继续通入 NO 并向反应器中通入体积分数为 400×10^{-6} 的 NH_3. 有 NH_3 存储的试验则是在试验开始阶段在催化剂表面进行预吸附 NH_3(图 10(b))．当出口 NH_3 体积分数达到稳定时，表明该温度下 NH_3 覆盖度达到了最大值，停通 NH_3 并通入体积分数为 400×10^{-6} 的 NO，使气态的 NO 和吸附态的 NH_3 发生标准 SCR 反应.

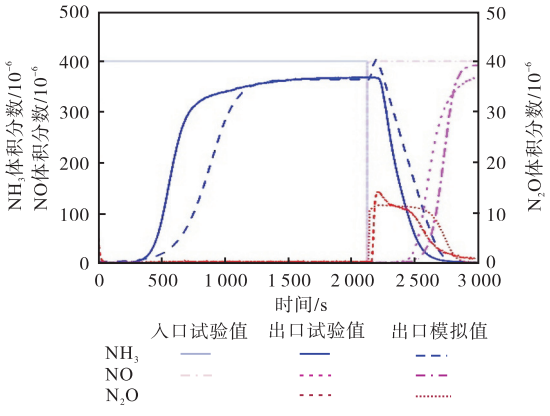
图 10(b)中，NH_3 吸附过程模拟值出现偏差可能是由于 O_2 对 NH_3 存储的影响[29]. 值得注意的是，进

气组分中的 O_2 虽然会降低催化剂的 NH_3 存储量，但在 NH_3 氧化反应持续足够长的时间后通入 NO，相比于未考虑 O_2 对 NH_3 存储影响的模型，N_2O 试验值的峰值高于模拟值，该现象表明 NH_3 存储量的降低并没有导致实际参与 N_2O 生成反应的 NH_3 覆盖度降低，因而笔者忽略了 O_2 导致催化剂 NH_3 存储量降低对催化剂表面 NH_3 覆盖度的影响. 此外，模型对 NH_3、NO 和 N_2O 体积分数预测较为准确.

图 10(a)中，未通入 NH_3 时没有监测到 N_2O 的生成，随着 NH_3 的通入，出口 N_2O 体积分数随 NH_3 覆盖度的增加缓慢增加并达到稳定. 图 10(b)中，在 NH_3 覆盖度达到该反应条件下的最大值时，通入 NO 后 N_2O 体积分数迅速升高，随着催化剂表面的 NH_3 覆盖度下降，N_2O 体积分数也逐渐下降，但是从试验中发现，N_2O 体积分数在上升过程中出现了一个尖峰，其峰值高于模拟值的峰值，且 N_2O 体积分数在下降过程中出现了明显的两个阶段，由此推断可能有不



（a）SCR 反应前催化剂表面无 NH_3 存储



（b）SCR 反应前催化剂表面进行 NH_3 预吸附

图 10　300 ℃瞬态条件下无、有 NH_3 存储的 SCR 反应中各气体组分体积分数的试验值与模拟值对比

Fig.10　Comparison of measured and simulated values of volume fractions of gas species in SCR reactions under transient conditions at 300 ℃ with and without NH_3 storage

同表面物种参与 N_2O 生成反应，且反应速率存在差异. 随着不同表面物种被 NO 持续消耗，导致 N_2O 体积分数在下降过程中出现了明显的反应速率降低，模型较好地预测了 N_2O 体积分数曲线下降过程中的肩部变化. 对比图 10(a)和图 10(b)可知，温度为 300 ℃下 NH_3 氧化阶段几乎没有 N_2O 生成，此时标准 SCR 反应中的 N_2O 全部为 NH_3 还原 NO 过程中生成的副产物. 图 10(b)中，NO 通入时催化剂表面的 NH_3 覆盖度高于图 10(a)中达到稳态时的最大覆盖度，其出现的尖峰可能是由于较高的 NH_3 覆盖度导致. 综上所述，NH_3 单吸附位动力学模型可以较好地预测无 NH_3 预吸附时的 N_2O 生成情况. 但对于存在 NH_3 预吸附的工况，由于存储过程中只发生少量的 NH_3 氧化反应，达到稳态时催化剂表面的 NH_3 覆盖度要高于标准 SCR 反应达到稳态时的 NH_3 覆盖度，即图 10(b)中通入 NO 时 NH_3 的覆盖度不同，模型是基于 $NH_{2(S)}$ 物种设置了临界覆盖度，此时低估了 N_2O 的生成峰值(图 10(b))，表明在较高 NH_3 覆盖度条件下实际的 $NH_{2(S)}$ 覆盖度要高于模型设置的临界覆盖度，NH_3 覆盖度的增加促进了 NH_3 在催化剂表面的解离.

根据早期对金属氧化物的研究[25,30]可知，NH_3 在催化剂上的解离有两种途径，即

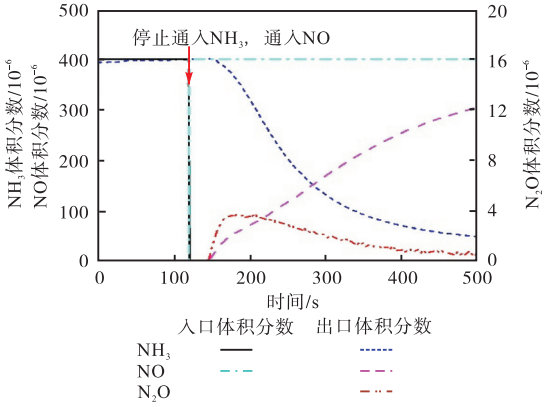
$$NH_3+M^{n+}+O^{2-}\rightarrow M^{(n-1)+}\cdots NH_2+OH^- \quad (13)$$

$$NH_3+M^{n+}\rightarrow M^{(n-1)+}\cdots NH_2+H^+ \quad (14)$$

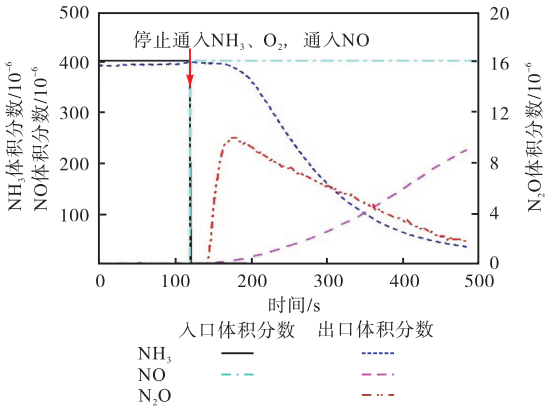
两种反应路径的区别主要是解离过程是否有 O^{2-} 的参与. Paolucci 等[31]研究发现，Cu 分子筛催化剂在低温和高温条件下 NH_3 解离的活性中心存在差异，低温下 Cu^{2+} 被 NH_3 溶解，形成 Cu 二聚体. 低温下 NH_3 在 Cu 二聚体上的解离需要有 O^{2-} 的参与[32](式(13))；高温下由于 Cu^{2+} 离子本身具有催化活性，此时 NH_3 不需要 O^{2-} 的参与就可以发生解离(式(14)). 笔者通过小样试验研究了 O_2 对 NH_3 解离的影响，试验前 120 s 为 NH_3 吸附、存储过程，进气组分为 NH_3(体积分数为 400×10^{-6})、O_2(体积分数为 0 或 10%)、H_2O(体积分数为 10%)，N_2 为平衡气. 试验的 120 ~ 500 s 为存储在催化剂表面的 NH_3 与 NO 发生还原反应，进气组分为 NO(体积分数为 400×10^{-6})和 H_2O(体积分数为 10%)，N_2 为平衡气. 温度为 250 ℃以下基本没有 NH_3 氧化反应发生，因而试验温度选为 250 ℃，空速为 40 000 h^{-1}，如图 11 所示.

由图 11(a)可知，催化剂在无 O_2 条件下进行 NH_3 吸附，当 NH_3 吸附饱和后通入 NO，催化剂表面吸附的 NH_3 和 NO 发生还原反应，生成了少量的

N_2O. 图 11(b)中，在 NH_3 存储阶段同时通入 O_2，NH_3 吸附饱和后通入 NO，N_2O 生成速率及生成量大幅增加，且 NO 体积分数上升缓慢，其原因可能是 O_2 促进了吸附态的 NH_3 发生解离生成 $NH_{2(S)}$，由于此时温度较低，并无明显 NH_3 氧化发生，解离后的产物可能以中间物种的形式存储在催化剂表面. 当通入 NO 时，表面的 $NH_{2(S)}$ 与 NO 迅速发生反应，期间生成了部分 N_2O. 当表面存储的 NH_3 消耗完后，N_2O 生成量逐渐下降. 该现象可以很好地解释图 10(b) 中 N_2O 生成曲线中出现的第一个峰值. 因此，O_2 对 NH_3 解离的促进作用及 NH_3 覆盖度是影响 cc-SCR 催化剂低温下 N_2O 生成的关键因素.



(a) NH_3 吸附过程无 O_2



(b) NH_3 吸附过程有 O_2（体积分数为 10%）

图 11 NH_3 吸附过程无/有 O_2 对 N_2O 生成的影响

Fig.11 Effects of the presence and absence of O_2 on N_2O formation during the NH_3 adsorption process

4 结 论

(1) 通过小样试验研究了紧耦合 SCR 催化剂的 N_2O 生成特性，温度为 170 ~ 450 ℃范围内均有 N_2O 生成，N_2O 生成随温度的变化呈先升高、再降低、再升高的趋势；NO 氧化试验中，进气组分中的水蒸气抑制了低温下的 NO 氧化活性和催化剂表面生成硝酸盐，从而影响了通过 NH_4NO_3 分解路径生成 N_2O，所以紧耦合 SCR 催化剂表面的低温 N_2O 生成需要考虑非硝酸铵路径的 N_2O 生成机理.

(2) 基于小样试验结果建立了 Cu 分子筛催化剂单吸附位动力学模型；模型考虑了高温下 NH_3 氧化生成 N_2O 的反应机理，同时引入了非硝酸铵路径的低温 N_2O 生成机理，并对 NH_3 脱氢程度随温度的变化进行修正，模型较好地预测了温度为 170 ~ 450 ℃范围内的 N_2O 生成特性.

(3) N_2O 生成速率随着催化剂表面 NH_3 覆盖度的增加而增大，当催化剂表面的 NH_3 覆盖度高于标准 SCR 反应在稳态下达到的最大 NH_3 覆盖度时，O_2 对吸附态 NH_3 解离的促进作用导致 N_2O 生成量相比稳态下的 N_2O 生成量进一步增加.

参考文献：

[1] Sharp C，Webb C C，Yoon S，et al. Achieving ultra low NO_x emissions levels with a 2017 heavy-duty on-highway TC diesel engine—comparison of advanced technology approaches [J]. SAE International Journal of Engines，2017，10(4)：1722-1735.

[2] 李金成，尧命发，郑尊清，等. 实现低 NO_x 排放的紧耦合后处理器匹配[J]. 内燃机学报，2023，41(2)：141-149.

[3] Zavala B，Sharp C，Neely G，et al. CARB low NO_x stage 3 program—aftertreatment evaluation and down selection[C]// SAE Paper. Detroit，MI，USA，2020，2020-01-1402.

[4] 陶汉国，徐富强，汪利峰，等. 柴油机超低排放后处理系统及催化剂的研发探讨[J]. 中国环保产业，2021，11：52-57，62.

[5] Zhang T，Sun Y，Xiang，X，et al. Deterioration analysis of real-world SCR catalysts in diesel vehicles[J]. International Journal of Automotive Manufacturing and Materials，2024，3(4)：1-12.

[6] Clark D O，Pauly T. An approach to controlling N_2O emission on HDD on-road applications[J]. SAE International Journal of Engines，2016，9(3)：1623-1629.

[7] 唐韬，张俊，帅石金，等. 柴油机后处理系统 N_2O 排放特性的试验研究[J]. 汽车工程，2014，36(10)：1193-1196.

[8] Kamasamudram K，Henry C，Currier N，et al. N_2O formation and mitigation in diesel aftertreatment systems[J]. SAE International Journal of Engines，2012，5(2)：688-698.

[9] 胡南，赵旭腾，张毅然，等. Ni、Mg 掺杂钴尖晶石

催化分解 N_2O 的实验[J]. 柴油机，2024，46(4)：10-20.

[10] 王孝莉，霍翠英，王军，等. 欧Ⅵ用钒基和铜基 SCR 催化剂对比研究[J]. 内燃机与动力装置，2017，34(5)：62-65.

[11] 刘伟达，王洪光，陈宁，等. 柴油机后处理系统不同基材紧耦合 SCR 性能研究[J]. 内燃机学报，2025，43(1)：64-71.

[12] Liu B，Yao D，Wu F，et al. Experimental investigation on N_2O formation during the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over Cu-SSZ-13[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research，2019，58(45)：20516-20527.

[13] Yao D，Li Y，Liu B，et al. Mechanism-based kinetic modeling of N_2O formation on SCR activity over Cu-SSZ-13 catalysts for diesel vehicle[J]. Applied Catalysis A：General，2022，648：118915.

[14] Fahami A R，Nova I，Tronconi E. A kinetic modeling study of NO oxidation over a commercial Cu-CHA SCR catalyst for diesel exhaust aftertreatment[J]. Catalysis Today，2017，297：10-16.

[15] Xi Y，Ottinger N A，Keturakis C J，et al. Dynamics of low temperature N_2O formation under SCR reaction conditions over a Cu-SSZ-13 catalyst[J]. Applied Catalysis B：Environmental，2021，294：120245.

[16] Feng Y，Janssens T V W，Vennestrøm P N R，et al. The role of H^+- and Cu^+-sites for N_2O formation during NH_3-SCR over Cu-CHA[J]. The Journal of Physical Chemistry C，2021，125(8)：4595-4601.

[17] Olsson L，Wijayanti K，Leistner K，et al. A multi-site kinetic model for NH_3-SCR over Cu/SSZ-13[J]. Applied Catalysis B：Environmental，2015，174-175：212-224.

[18] Shih A J，González J M，Khurana I，et al. Influence of ZCuOH，Z_2Cu，and extraframework Cu_xO_y species in Cu-SSZ-13 on N_2O formation during the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3[J]. ACS Catalysis，2021，11(16)：10362-10376.

[19] 苏庆运，刘轩江，佟德辉，等. 柴油机 Fe-Cu 分子筛 SCR 催化剂的数值模拟 [J]. 内燃机学报，2020，38(2)：161-168.

[20] 吕志华，苏庆运，佟德辉，等. 铁基分子筛 SCR 反应组分沿催化剂轴向分布的数值模拟[J]. 内燃机学报，2024，42(3)：245-252.

[21] Olsson L，Sjövall H，Blint R J. A kinetic model for ammonia selective catalytic reduction over Cu-ZSM-5[J]. Applied Catalysis B：Environmental，2008，81(3-4)：203-217.

[22] 郭林. 环境友好型低温脱硝催化剂抗水抗硫性能研究进展[J]. 当代化工，2023，52(9)：2252-2256.

[23] Lietti L，Nova I，Tronconi E，et al. Transient kinetic study of the SCR-DeNO_x reaction[J]. Catalysis Today，1998，45(1)：85-92.

[24] Zhang D，Yang R T. N_2O Formation pathways over zeolite-supported Cu and Fe catalysts in NH_3-SCR[J]. Energy and Fuels，2018，32(2)：2170-2182.

[25] 刘清雅，刘振宇，李成岳. NH_3 在选择性催化还原 NO 过程中的吸附与活化[J]. 催化学报，2006，27(7)：636-646.

[26] Williamson W B，Flentge D R，Lunsford J H. Ammonia oxidation over Cu(Ⅱ)NaY zeolites[J]. Journal of Catalysis，1975，37(2)：258-266.

[27] Guo J，Peng Y，Zhang Y，et al. Comparison of NH_3-SCO performance over CuO_x/H-SSZ-13 and CuO_x/H-SAPO-34 catalysts[J]. Applied Catalysis A：General，2019，585：117119.

[28] Kamasamudram K，Currier N W，Chen X，et al. Overview of the practically important behaviors of zeolite-based urea-SCR catalysts，using compact experimental protocol[J]. Catalysis Today，2010，151(3)：212-222.

[29] Deka D J，Daya R，Joshi S Y，et al. On the various Cu-redox pathways and O_2-mediated Brønsted-to-Lewis adsorbed-NH_3 redistribution under SCR half-cycle conditions[J]. Applied Catalysis A：General，2022，640：118656.

[30] Amores J G，Escribano V S，Ramis G，et al. An FT-IR study of ammonia adsorption and oxidation over anatase-supported metal oxides[J]. Applied Catalysis B：Environmental，1997，13(1)：45-58.

[31] Paolucci C，Khurana I，Parekh A A，et al. Dynamic multinuclear sites formed by mobilized copper ions in NO_x selective catalytic reduction[J]. Science，2017，357：898-903.

[32] Gao F，Walter E D，Kollar M，et al. Understanding ammonia selective catalytic reduction kinetics over Cu/SSZ-13 from motion of the Cu ions[J]. Journal of Catalysis，2014，319：1-14.