

1003 - 7713/2001/06 - 0719 - 6

# 助剂对 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 NO 选择催化还原的影响<sup>\*</sup>

屠 兢, 伏羲路<sup>\*\*</sup>, 林培琰

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘 要: 研究了含氧条件下钯催化剂上进行丙烯选择催化还原 NO 的反应, 考察浸渍法制备的 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中加入碱(土)金属或稀土氧化物助剂对 NO 转化率的影响, 并对催化剂进行了 XRD 表征及在氧化气氛中饱和吸附 NO 后的 TPD 研究。结果表明, 助剂 CeO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O 能较大幅度提高催化剂的低温活性, 使 NO 的最高转化率增加 13.5 倍。Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂有较高的 Pd 分散度及较强的 NO 解离吸附能力。并讨论了 NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等吸附态物种在催化剂表面的形成及脱附特性对催化剂选择催化还原 NO 性能的影响。

关键词: Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂; 助剂; 一氧化氮; 选择还原

中图分类号: O643 文献标识码: A

## 1 引 言

在大气环境保护方面, 最重要的课题之一就是消除汽车尾气中的 NO<sub>x</sub>、CO、HC 物种, 而其中的 NO<sub>x</sub> 是较难清除的污染物。众所周知, NO 是产生大气对流层和同温层光化学作用的重要物质之一。在含氧条件下, NO 易被氧化成 NO<sub>2</sub>, 这也是所谓“酸雨”及“光化学烟雾”形成的部分原因。NO<sub>x</sub> 还能与其它初级污染物(如含羰基分子等)作用产生致癌的二次污染物。为消除汽车尾气中的 NO<sub>x</sub>, 实际采用的是催化还原法, 其中的还原剂为尾气中的 CO 或 HC。

传统的含贵金属 Pt、Pd、Rh 的三效催化剂(TWC)能够同时除去 NO<sub>x</sub>、CO、HC 三种污染物, 其中 Rh 被公认为促进 NO<sub>x</sub> 还原为 N<sub>2</sub> 的最有效组分。但较高的价格及有限的资源, 制约了 Rh 的广泛应用。因此, 研究制备不含 Rh 的相对廉价的三效催化剂在国内外得到关注, 其中全钯三效催化剂被认为是一种最有可能的替代催化剂体系<sup>[1-4]</sup>。Pd 催化剂具有较好的耐高温性能<sup>[5, 6]</sup>及 CO、HC 氧化活性, 但其对 NO<sub>x</sub> 的还原活性较低。催化剂助剂的选择是提高催化剂性能的重要因素<sup>[7]</sup>, 所以在全 Pd 催化剂中如何添加合适的助剂以提高其 NO<sub>x</sub> 还原活性, 是目前很受重视的课题之一<sup>[8-10]</sup>, 但大多仅为对个别助剂的助催化研究。

本文在以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体的 Pd 催化剂中, 用常规等量浸渍法加入金属氧化物, 如 Li<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、MgO、BaO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> 及 PrO<sub>2</sub>, 较为系统地研究含碱(土)金属、稀土氧化物系列助剂的钯催化剂上丙烯在氧化气氛中对 NO 催化还原活性, 从中筛选出在同一反应条件下催化剂低温活性较高的助剂。通过 X 光衍射(XRD)程序升温脱附-质谱(TPD-MS)测定, 考察不同助

\* 国家自然科学基金资助项目(29973037)。

\*\* 通讯联系人, Email: fulin@ustc.edu.cn

收稿日期: 2001-03-14; 修回日期: 2001-010-25。

剂对 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂结构和性能的影响,并讨论了催化剂表面 NO 吸脱附机制,这对尾气净化催化剂的改进有一定的指导意义。

## 2 实验部分

### 2.1 催化剂制备

催化剂采用常规等量浸渍法制备。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体由抚顺石油三厂催化剂分厂产品 3641 型氧化铝干胶粉在 750℃ 下灼烧 16 h,压片、过筛制得颗粒径为 0.300.45 mm 的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。分别按 1.0 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入 1.1 mL 4.456 mol/L 的硝酸盐溶液(如 LiNO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)比例常规等量浸渍。在 120℃ 下烘箱烘干 6 h,马福炉中 500℃ 焙烧 2 h,得到原子比 MeAl = 14(Me 分别为 Li、K、Mg、Ba、La、Ce、Pr)的复合载体 Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 PrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。再以 1.0 g 复合载体加 1.1 mL 0.171 mol/L 的 PdCl<sub>2</sub> 溶液的比例等量浸渍。同上条件下烘干、焙烧后,450℃ 纯 H<sub>2</sub>(流量 30 mL/min)还原 1 h,得 Pd 质量分数为 2.0% 的不同载体上的催化剂。

### 2.2 催化剂活性评价

催化剂活性的测定在固定床连续流动微型反应器中进行,产物用上海分析仪器厂 GC-102 型气相色谱仪热导检测,电流 100 mA,5A 分子筛色谱柱长 2 m,柱温 30℃,氢气为载气。原料气组成为 0.5% NO、0.5% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 及 2% O<sub>2</sub>,Ar 作平衡气,NO 的转化率由产物中 N<sub>2</sub> 的浓度计算得到。催化剂用量为 0.3 g,反应气体空速 9000 h<sup>-1</sup>。

### 2.3 催化剂表征

2.3.1 TPD-MS 测试 将焙烧态催化剂前身 200 mg 置于内径 5 mm 的 U 型不锈钢反应管,450℃ 下用纯 H<sub>2</sub>(20 mL/min)还原 1 h,然后切换成 Ar(30 mL/min)并升温到 500℃,保持 1 h 后在 Ar 气氛中自然冷却至室温。通入气体 0.5% NO + 2% O<sub>2</sub>(20 mL/min)吸附 1 h 达饱和,再经 Ar(30 mL/min)吹扫 1 h 直至检测不到 NO 信号。以 10 K/min 的速率程序升温至 700℃,采用瑞士 Balzers 公司产的 GSD300 O2 型四极质谱仪,检测脱附气体中的 NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub>O 等组分。

2.3.2 XRD 测试 采用日本理学电机 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪,管电流 100 mA,CuK $\alpha$  辐射( $\lambda = 0.15418$  nm)。

## 3 结果和讨论

### 3.1 NO 还原活性

催化剂上 NO 还原转化成 N<sub>2</sub> 的活性曲线如图 1 所示。不同催化剂上的活性-温度曲线规律基本相似,随着反应温度的升高,NO 转化活性增高,达到最大值后下降,但活性差别很大。在较高温度下 O<sub>2</sub> 与还原剂 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 的反应成为主要反应,而使 NO 的还原活性下降。反应温度升至 500℃ 以上时,几乎所有样品上的 NO 转化率又有所增加,尤以 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 明显,这一现象可能与载体在高温下的催化活性有关。在大于 500℃ 时  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 本身对 NO 选择还原有活性(未列入图中)。用较低温度下的 NO 转化率极大值及其相应的反应温度表征催化剂的低温活性,数据见表 1。

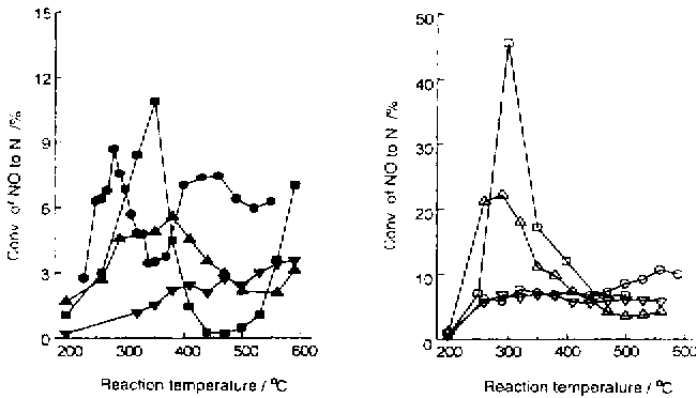


图 1 不同温度下钯催化剂上 NO 还原活性

■ Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; ● Pd/BaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; ▲ Pd/MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 1 Pd/K<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ;  
 □ Pd/Li<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; ○ Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; △ Pd/CeO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 2 Pd/PrO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .

Fig.1 Conversions of NO to N<sub>2</sub> over fresh catalysts as a function of reaction temperature

表 1 不同催化剂上 NO 最高转化率及相应的反应温度

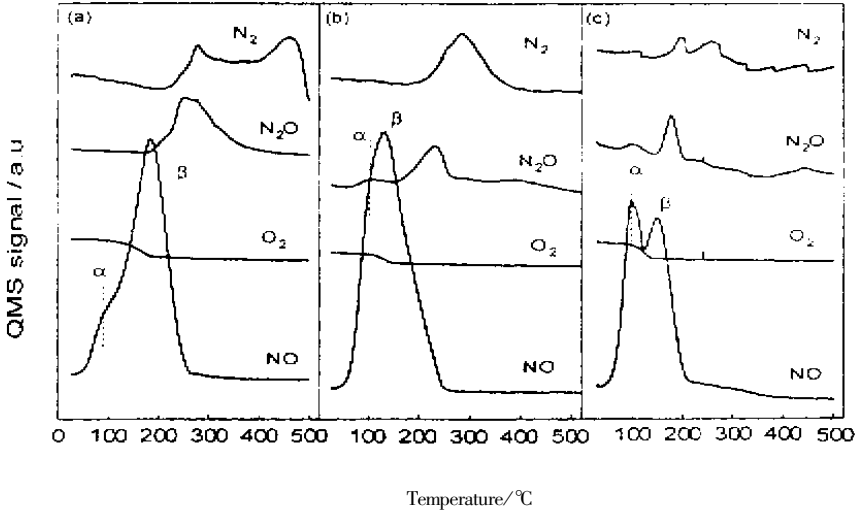
Table1 Maximum conversions of NO over catalysts and the reaction temperatures

No.	Sample	Conversion / %	Temperature / °C
1	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.9	350
2	Pd/BaO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.66	280
3	Pd/MgO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.58	380
4	Pd/K <sub>2</sub> O - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.45	410
5	Pd/Li <sub>2</sub> O - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.5	300
6	Pd/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.66	320
7	Pd/CeO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.1	290
8	Pd/PrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.89	350

不同载体上钯催化剂的 NO 转化活性顺序为(按样品号) 5 > 7 > 1 > 2 > 6 > 8 > 3 > 4, 样品 5、7 的 NO 最高转化率有较大幅度提高, 而其它助剂则相反。同时, 样品 5、7 还具有较低的 NO 转化温度, 可见助剂 Li 和 Ce 确能促进催化剂的 NO 还原。

### 3.2 催化剂的 TPD - MS 表征

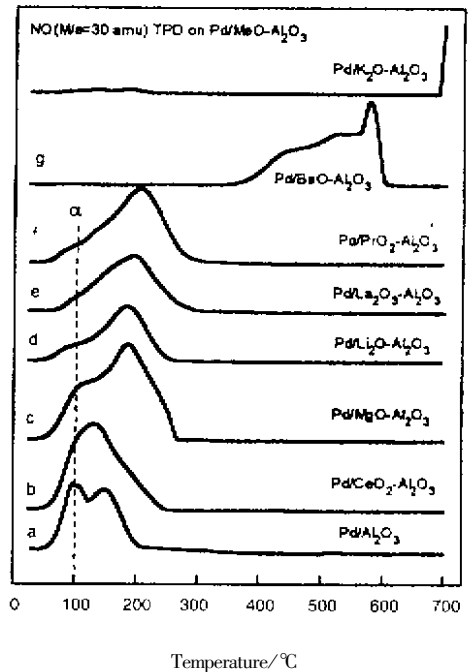
图 2 给出了样品 Pd/Li<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/CeO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上室温共吸附 NO 和 O<sub>2</sub> 的 TPD 谱。除了 NO 的脱附峰外, 同时还出现了 N<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的脱附峰, 没有检测到 O<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 峰。NO 的脱附峰强度远大于 N<sub>2</sub>O 脱附峰的强度。N<sub>2</sub>O 的产生可解释为表面 NO 解离所产生的 N 原子与 NO 的反应产物, 它是一种较稳定的反应中间体。在温度为 260、230 及 180°C 处, 样品 Pd/Li<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/CeO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上 N<sub>2</sub>O 脱附峰依次减小, 而其它样品上的 N<sub>2</sub>O 脱附峰更弱(图略), 可见 Pd/Li<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/CeO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的 N<sub>2</sub>O 吸附较强, 或者说助剂 Li<sub>2</sub>O、CeO<sub>2</sub> 可促进 NO 在催化剂上的解离吸附, 这一结果与表 1 中各催化剂上 NO 转化活性顺序一致。含 Li、Ce 样品的 N<sub>2</sub> 脱附峰均比 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 大得多, 而含 Li 样品在 450°C 时还有大的 N<sub>2</sub> 脱附峰, 这可能于解离吸附的 NO 在催化剂表面的分解有关, 而吸附态的氧在程序升温过程中与

图2 部分样品上吸附 NO + O<sub>2</sub> 的 TPD 谱(a) Pd/Li<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; (b) Pd/CeO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; (c) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Fig.2 TPD profiles of NO + O<sub>2</sub> adsorption on samples

经还原处理的 Pd 催化剂表面发生反应,故气相中无 O<sub>2</sub> 检出。Li<sub>2</sub>O 助剂促进了催化剂对 NO 的分解能力,因而在所定反应体系中 300℃ 时得到 45.5% 的最高 NO 转化率。

图 2 的样品都有两个 NO 脱附峰,低温峰  $\alpha$  在 100℃ 左右,可归属为  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Brsted 酸位上的 NO 吸附物种的脱附;高温峰  $\beta$  位范围较宽,在 130-205℃,可归属为 Pd 上的 NO 直接吸附 (Pd-N  $\equiv$  O <sup>$\delta$ +</sup>, Pd-N=O, Pd-N=O <sup>$\delta$ -</sup>) 脱附峰和可能存在的表面硝酸盐或亚硝酸盐吸附物种 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 脱附峰的叠加的结果<sup>[1]</sup>。

如图 3 所示将各样品的 NO 脱附放在一起加以比较,几乎所有样品上都可见到  $\alpha$ 、 $\beta$  两个 NO 脱附峰,但脱附峰温差别较大。金属氧化物助剂的加入,削弱了  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 B-酸位上的 NO 吸附, $\alpha$  峰下降, $\beta$  脱附峰相对增加。显然,催化剂的 NO 转化活性与其表面 NO 吸附特性有关。图 3g 给出 Pd/BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 NO 脱附峰起止温(400-600℃)大大高于其它(图 3af),而且在 700℃ 时又有 NO<sub>2</sub> 脱附峰(图略),这可能与程序升温至一定温度(350℃ 左右)吸附态的 NO 在 Pd/BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面形成较稳定的硝酸钡和亚硝酸钡盐物种 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 有关,所以在活性-温度曲线(图 1a)中表现出较高反应温度区(400-600℃)基本保持其原有的低温活性,而在 350℃ 左右由于形

图3 钯催化剂上吸附 NO + O<sub>2</sub> 后的 TPD 谱Fig.3 TPD profiles of NO + O<sub>2</sub> adsorption on samples

而 350℃ 左右由于形

成的硝酸钡和亚硝酸钡盐物种在催化剂表面难以脱附而使活性位减少,导致活性降低。Pd/K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品在小于 650℃ 时没有 NO 脱附峰,接近 700℃ 时才开始出现较大的脱附峰(如图 3h),并且在 700℃ 时也有 NO<sub>2</sub> 脱附峰(图略)。原因可能是在所考察的选择反应温度范围内,吸附态的 NO 在 Pd/K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面形成较稳定的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 物种,使催化剂活性位减少,低温反应活性最低。对于 Pd/Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品,也可能有部分 LiNO<sub>3</sub> 形成,但因其分解温度更高,在实验温度范围内未看到 NO<sub>2</sub> 脱出。比较含稀土的图 3 b、e、f 中的高温脱附峰温, Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 最低,即 NO 吸附键强度最弱,这种吸附态有利于低温下 NO→NO<sub>2</sub>→N<sub>2</sub> 的反应,因此三者中其低温活性最好。

以上研究表明,催化剂表面吸附态 NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等物种的形成及其脱附特性,与其转化活性关系密切。因此选择适当的助剂以改善反应物在催化剂表面的吸附、脱附性能,将对 Pd 催化剂的改进有一定的指导意义。

### 3.3 催化剂的 XRD 表征

图 4 是不同助剂催化剂的 XRD 衍射谱图。由图可见,在含碱(土)金属 Li、K、Mg、Ba 氧化物的催化剂上,活性组分钯物相主要以 Pd 和 PdO 出现。镁、钡物相则出现 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及 BaCO<sub>3</sub>(与空气中 CO<sub>2</sub> 反应所致),无 Li<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 晶相特征峰,即 Li<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 在催化剂中是高度分散的。由于 XRD 中 2θ = 40° 处金属 Pd(100)最强衍射峰(■)明显,作为 Pd 分散度比较的简便方法,可通过比较其峰强或半高宽粗略判断 Pd 晶相颗粒大小的相对次序。由此可得 Pd 在上述四个催化剂中的晶相颗粒大小次序为 Pd/Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Pd/BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Pd/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Pd/K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。高分散的 Pd 将使催化剂拥有更多活性位,这与反应活性的实验结果是一致的。

对于含稀土 La、Ce、Pr 氧化物的催化剂,尤其是 Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, XRD 谱中以稀土氧化物衍射峰为主,对 Pd 的响应不灵敏。图 4

中金属 Pd 最强衍射峰强次序为 Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Pd/PrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。事实上 Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 已无 Pd 衍射峰。曾采用 H<sub>2</sub> 脉冲滴定测得 Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活性表面积为 373 m<sup>2</sup>/g Pd,远大于 Pd/Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 156 m<sup>2</sup>/g Pd<sup>[12]</sup>,表明 Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Pd 的分散度确实最高,而在上述含稀土氧化物助剂的催化剂中, Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活性也最好。

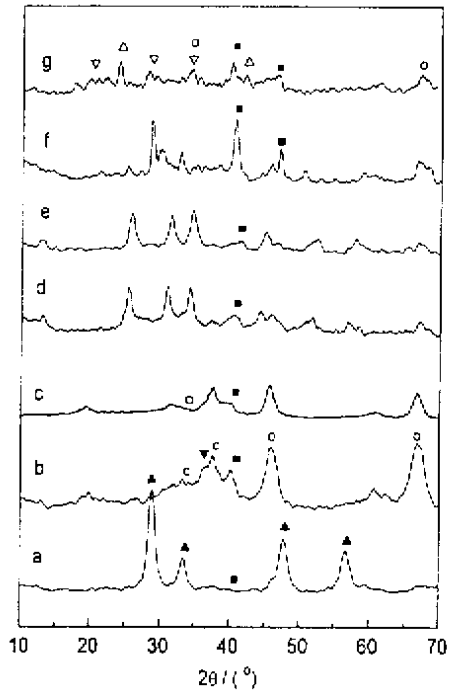


图 4 各催化剂的 XRD 谱图

- a. Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b. Pd/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- c. Pd/Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; d. Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- e. Pd/PrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; f. Pd/K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- g. Pd/BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

- Pd; □ PdO; ▲ CeO<sub>2</sub>; MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;
- γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; △ BaCO<sub>3</sub>

Fig.4 XRD patterns of samples

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Hepburn J S , Patel K S , Meneghel M G , Gandhi H S . SAE Paper 941058 , 1996
- [ 2 ] Hu Z , Wan C Z , Liu Y K , *et al.* *Catal. Today* , 1996 , **30** : 83
- [ 3 ] Brisley R J , Chandler G R , Jones R R , Anderson P J , Shady P J . SAE Paper 950259 , 1997
- [ 4 ] Matsumoto S . *Catal. Surveys from Jpn.* , 1997 , **1** : 111
- [ 5 ] Fornasiero P , Kaspar J , Sergo V , *et al.* *J. Catal.* , 1999 , **182** : 56
- [ 6 ] Ohtsuka H , Tabata T . *Appl. Catal. B* , 1999 , **21** : 133
- [ 7 ] Chou T Y , Leu C H , Yeh C T , *Catal. Today* , 1995 , **26** : 53
- [ 8 ] Wang C B , Cheng J G , Wu R C , Yeh C T . *Appl. Catal. B* , 1998 , **17** : 51
- [ 9 ] Yentekakis I V , Lambert R M , Tikhov M S , *et al.* *J. Catal.* , 1998 , **176** : 82
- [ 10 ] Descorme C , Gelin P , Lecuyer C , *et al.* *J. Catal.* , 1998 , **177** : 352
- [ 11 ] Liu Zhenlin ( 刘振林 ) , Tu Jing ( 屠兢 ) , Fu Yilu ( 伏羲路 ) . *Chin. J. Catal.* ( 催化学报 ) , 2000 , **21** : 279
- [ 12 ] Tu J , Fu Y L . Proceedings of 2000 China – Japan Joint Symposium on Green Science and Technology , Press of University of Science and Technology of China , Hefei , 2000 . 43

## Effect of Promoter on NO Selective Catalytic Reduction over Pd/ $\gamma$ – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts<sup>\*</sup>

Tu Jing , Fu Yilu<sup>\*\*</sup> , Lin Peiyan

( Department of Chemical Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 )

**Abstract** The effect of alkaline metal , alkaline – earth metal or rare – earth oxides doping to Pd/ $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the properties of palladium supported catalysts was investigated. It is confirmed that CeO<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>O promoters can improve significantly the activities of palladium supported catalysts for the selective reduction of NO with propene in oxidizing atmosphere , and increase the maximum conversions of NO by a factor of 24.5. From XRD analysis , Pd/CeO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Li<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have the higher Pd dispersion than the other samples. TPD for NO and O<sub>2</sub> simultaneous adsorption on the catalysts were detected by a mass spectrometer , and the results indicate that there are the stronger dissociation adsorption of NO on Pd/CeO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Li<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It is also discussed that the formation of surface adsorption species such as NO , N<sub>2</sub>O , NO<sub>2</sub> and NO<sub>3</sub> and their desorption properties influence the activities of catalysts for NO selective reduction.

**Key words** Pd/ $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst , Promoter , NO , Selective reduction

\* Project supported by the Natural Science Foundation of China ( 29973037 ) .

\*\* To whom correspondence should be addressed , Email : fulin@ustc.edu.cn