

进展与述评

分子筛类催化剂上甲烷选择性催化还原 NO_x 研究进展荆国华^{1,2}, 李俊华¹, 杨 栋¹, 郝吉明¹(¹清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; ²华侨大学化工学院, 福建 厦门 361021)

摘 要: 选择性催化还原 NO_x 是处理工业废气和稀燃汽车尾气 NO_x 的有效方法。由于还原剂甲烷廉价易得, 甲烷选择性催化还原 NO_x (简称 $\text{CH}_4\text{-SCR}$) 已成为近年来的研究热点, 而分子筛类催化剂因催化活性高而得到广泛研究。本文综述了 $\text{CH}_4\text{-SCR}$ 脱除 NO_x 体系中不同金属负载的分子筛催化剂及反应机理方面的研究进展, 包括 Co 系、Pd 系、In 系等分子筛催化剂在催化性能、反应机理及掺杂改性等方面的研究现状, 并提出了分子筛类催化剂用于 $\text{CH}_4\text{-SCR}$ 的研究方向。

关键词: 甲烷; 选择性催化还原; 氮氧化物; 分子筛

中图分类号: X 701.7; O 643.36

文献标识码: A

文章编号: 1000 - 6613 (2009) 03 - 0504 - 07

Progress of selective catalytic reduction of NO_x with methane over zeolite-based catalysts

JING Guohua^{1,2}, LI Junhua¹, YANG Dong¹, HAO Jiming¹(¹ Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; ² College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, Fujian, China)

Abstract: Selective catalytic reduction of NO_x is an efficient technique to remove NO_x in the presence of excess oxygen for both stationary and mobile sources. Selective catalytic reduction of NO with methane ($\text{CH}_4\text{-SCR}$) has received considerable attention because methane is low cost and easily obtained. Characterized with high catalytic activity, zeolite-based catalysts have been widely studied. In this paper, the advances in zeolite-based catalysts for $\text{CH}_4\text{-SCR}$ are reviewed, with focus on catalytic activity, reaction mechanism and the promotion effect of the main four types of Co, Pd, In and Ag catalysts supported on zeolite. By comparing the properties of these catalysts, the application and further research direction on zeolite-based catalyst of $\text{CH}_4\text{-SCR}$ are proposed.

Key words: methane; selective catalytic reduction; nitric oxides; zeolite

氮氧化物 (NO_x) 可导致酸雨、光化学烟雾等一系列严重空气污染, 并对人类身体健康和生态环境造成危害, 如何有效控制其排放已成为近年来的研究热点。目前, 可在固定源尾气中使用的 NO_x 去除方法有: 吸收法、吸附法、选择性非催化还原法、选择性催化还原法 (SCR) 及催化分解法等。可用于移动源尾气中 NO_x 净化的方法有: 三效催化法 (TWC)、 NO_x 的储存-还原法、催化分解法等。以上方法中, 仅 SCR 得到大规模工业应用, 其中 TWC 用于汽车尾气的净化, 但对于在稀燃条件下运行的

机动车, 由于尾气中还原剂含量少, O_2 大量过剩, TWC 对 NO_x 的处理效果很差^[1]; 氨选择性催化还原 ($\text{NH}_3\text{-SCR}$) 用于固定源排放的 NO_x 的消除, 但存在 NH_3 泄露及强腐蚀性等问题, 研究者们不断寻找其它的替代技术。

收稿日期: 2008 - 07 - 28; 修改稿日期: 2008 - 08 - 12。

基金项目: 国家自然科学基金 (20677034) 及国家 863 计划 (2006AA060301) 资助项目。

第一作者简介: 荆国华 (1975—), 女, 博士, 副教授。联系人: 李俊华, 研究员。电话 010 - 62771403; E-mail lijunhua@tsinghua.edu.cn。

1990年, Iwamoto 研究组^[2]和 Held 研究组^[3]分别报道了在含 O₂ 气氛下, 烷烃和烯烃在 Cu-ZSM-5 催化剂上可高选择性地还原 NO。目前, 研究较多的用于 SCR 的 HC 化合物包括: CH₄、C₂H₄、C₃H₆ 等。由于 CH₄ 是天然气中的主要组分(含量在 90% 以上), 较其它 HC 化合物更价廉易得, 越来越多的研究者将目光投向了 CH₄-SCR 技术。但 CH₄ 分子非常稳定, 活化困难, 在其它 HC-SCR 中有很好活性的一些催化剂对 CH₄-SCR 基本无活性。直到 1992 年, Li 和 Armor^[4]报道了 Co-ZSM-5 催化剂对 CH₄-SCR 的高活性, 使得 CH₄-SCR 成为可能。之后, 不断有新的可用于 CH₄-SCR 的催化剂被发现。现已报道的 CH₄-SCR 催化剂主要分为以下三大类: 分子筛类、固体超强酸类和氧化物类, 其中分子筛类催化剂的活性最高。本文作者综述了不同金属负载分子筛催化剂(主要包括 Co 系、Pd 系、In 系等)在催化性能、反应机理以及掺杂改性方面的研究进展。

1 Co 系分子筛催化剂

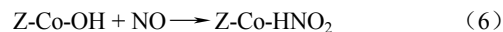
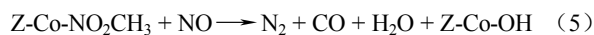
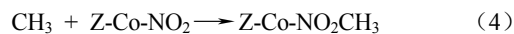
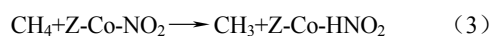
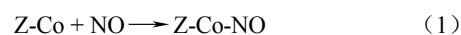
1.1 催化性能及掺杂改性

如前所述, Co-ZSM-5 是最早被发现对 CH₄-SCR 有活性的催化剂, 目前已有很多相关研究报道。Armor 课题组^[5]研究了一系列不同分子筛(ZSM-5、FER、MOR、beta、ZSM-11、KL、Y)负载 Co 催化剂的 CH₄-SCR 活性, 发现只有 Co-FER 的活性优于 Co-ZSM-5。Kaucky 等^[6]对 Co-ZSM-5、Co-FER 和 Co-MOR 的比较中得到的活性顺序和 Armor 等所得结果稍有不同, 为 Co-ZSM-5 ≈ Co-FER ≫ Co-MOR。Kim 等^[7]制备了一种 Co-CLI 催化剂, 该催化剂在高温下(大于 500 °C)的催化活性介于 Co-ZSM-5 和 Co-FER 之间, 且对 CH₄ 的选择性高。由于 H₂O 和 SO₂ 对催化剂的活性影响很大, Armor 等^[8]又研究了 Co 系催化剂的抗水抗硫性, 在反应气氛中加入 2.5% H₂O 后, Co-ZSM-5 催化剂的 NO_x 转化率降低一半, 且最大转化温度向高温移动了 50 °C; SO₂ 对 Co-ZSM-5 催化剂的影响较为复杂, 反应气中加入 SO₂ 后, 500 °C 以下的 NO_x 转化率有所降低, 而 550 °C 以上的转化率有所升高, SO₂ 对 Co-FER 催化剂的活性显示出很强的抑制作用。Praserthdam 等^[9]通过比较不同晶粒大小的 Co/HZSM5 催化剂的水热稳定性, 发现经水热处理后, 大晶粒的催化剂(5.6 μm 和 7.6 μm)比小晶粒的催化剂(1.0 μm 和 1.8 μm)活性下降更快, 表明晶粒越小, 耐水性越强。

为提高其催化活性和抗水性, 研究者们通过添加助剂对 Co 系分子筛进行改性。Gutierrez 等^[10]向 Co-ZSM-5、Co-FER 和 Co-MOR 中添加 Pt, 对上述催化剂的 CH₄-SCR 活性均有较大促进作用, 活性顺序为: PtCo-FER > PtCo-MOR > PtCo-ZSM-5, 且抗水性也有所改善^[11]。Pt 的作用不仅仅是促进了 NO 向 NO₂ 的转化, Pt、Co 之间的相互作用对催化剂的活性提高也起到了很重要的作用^[12]。PtCo-MOR 催化剂在长时间耐久实验后活性会下降约 50%^[13], Gutierrez 等^[10]将原因归结于 Co²⁺向分子筛晶格中的迁移, 导致活性中心减少。Ogura 等^[14]发现向 Co-ZSM-5 中掺入 Pd 也可提高其催化活性, 不同于 Pt 的是, Pd-ZSM-5 也具有一定的 CH₄-SCR 活性。因此 PdCo-ZSM-5 的高活性来源于 Pd 和 Co 的互相促进, Co-ZSM-5 掺入 Pd 后对 CH₄ 的燃烧反应也具有一定的抑制作用^[15], 从而提高其选择性。进一步研究发现, 低 Co 含量的催化剂在耐久实验中的表现并不理想, 其活性会随时间延长逐渐降低, Pd0.4%Co3.3%-ZSM-5 催化剂的稳定性较好, 在 10% H₂O 存在的 40 h 的耐久实验中活性基本不变^[16]。分析认为, 耐久实验中催化剂活性的逐渐降低源于 Co²⁺和 Pd²⁺的团聚^[17], 而大量 Co 的存在可使 Pd²⁺更稳定, 从而避免活性的丧失^[18]。Wen 等^[19]的研究认为高 Pd/Co 比的催化剂活性高, 但由于会形成 PdO 团聚体, 导致 CH₄ 直接燃烧反应加剧, 从而选择性差。Pieterse 等^[20]也认为 Pd 和 Co 同负载的催化剂的活性中心是 Pd²⁺, 而 Co 的作用是稳定该中心, 并促进 NO 向 NO₂ 的转化。其它对 PdCo-分子筛催化剂的研究集中于抗水性能的研究, 所得结论如上所述^[21-23]。

1.2 催化机理

对 Co 系催化剂上反应机理的探讨同样始于 Armor 课题组^[8], 他们在 Co-ZSM-5 催化剂上检测到 Co²⁺物种, 并将其作为 CH₄-SCR 的活性中心, 推断了 CH₄ 在 Co²⁺上吸附的 NO₂ 的作用下裂解生成 CH₃·, 进一步与 NO₂ 作用生成 NO₂CH₃, NO₂CH₃ 和 NO 反应最终生成 N₂, 具体见式(1)~式(7):



Campa 等^[24]和 Desai 等^[25]的研究继承了 Armor 的结论,同时还指出,催化剂上检测到的 Co_3O_4 团聚体对 CH_4 -SCR 无活性,只对 CH_4 的完全氧化起作用。Kaucky 等^[26]使用 UV-Vis 技术对位于分子筛上不同位置的 Co^{2+} 进行了详细表征,并发现不同位置的 Co^{2+} 活性有很大差异。不同于 Armor 等提出的反应机理, Yan 等^[27]发现直接将 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 H-ZSM-5 机械混合也具有很好的 CH_4 -SCR 活性,因而他们认为 NO 向 NO_2 的转化发生于 Co 位,而 CH_4 对 NO_2 的还原发生于分子筛上的质子位。Regalbuto 等^[28]得到了类似的结论。Montanari 等^[29]的研究结果却独树一帜,认为 Co-分子筛催化剂表面大量存在的 Co^{2+} 很难被还原,因此将分子筛孔道内形成的 Co 氧化物的小团聚体当作活性中心,并指出这些氧化物上的 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 离子对催化了 SCR 反应。

为进一步明确 Co 系分子筛的 CH_4 -SCR 机理,研究者们利用一些新的手段对催化剂表面吸附的重要中间物种进行了深入研究。Lobree 等^[30]采用同位素标记,利用原位红外检测到催化剂表面产生了吸附在 Co^{2+} 上的 CN 和吸附在 Al^{3+} 上的 NCO 物种,前者所占的量更大、活性更强。Sadovskaya 等^[31]用 SSITKA (steady state isotopic transient kinetic analysis) 方法研究了 Co-ZSM-5 上吸附的 NO_x 物种以及这些物种与 CH_4 的反应,认为 NO_x 还原为 N_2 和 CH_4 氧化为 CO_2 的过程有两种不同的物种参与:即在分子筛通道内的小晶粒的 Co 氧化物活性位上形成的 $\text{NO}_2^{\delta+}$ 物种和在分子筛孔道外的大颗粒 Co 氧化物活性位上形成的亚硝酸盐物种。通过第一种物种参与的反应速率很高,速率控制步骤为 $\text{NO}_2^{\delta+}$ 物种和 CH_4 之间的反应;第二种途径中,硝酸盐物种的形成是速率控制步骤。Gutierrez 等^[32]认为单亚硝酸盐物种和双亚硝酸盐物种是催化剂表面吸附的主要硝酸盐物种。Ivanova 等^[33]比较了 CoY 和 Co-ZSM-5 的吸附物种,认为 NO 和 O_2 共吸附在 Co-ZSM-5 表面形成单齿硝酸盐,该物种是参与 CH_4 -SCR 反应的重要物种;而在 CoY 上形成了稳定的对称硝酸盐和不稳定的双齿硝酸盐物种,在 CH_4 -SCR 反应中只能将其转化为不完全还原的硝基化合物,这也是导致 CoY 低活性的主要原因。Lonyi 等^[34]采用 Operando-DRIFTS-MS 手段检测到 Co-MOR 和 H-MOR 催化剂吸附 NO 后形成 $(\text{NO})^+$ 和 NH_3 物种, $(\text{NO})^+$ 与分子筛结构中的负电荷相平衡, NH_3 分子则被束缚在 L 酸位上的 Co^{2+} 离子上或者在 B 酸位被质

子化后以 NH_4^+ 的形式存在于分子筛上; NO 转化为 N_2 的过程与表面吸附的 NO^+ 、 NH_3 或 NH_4^+ 物种有关,表面 NH_3 的形成控制 NO 的转化速率。MOR 中加入 Co,有利于 NO^+ 和 NO_3^- 物种的形成, NO_3^- 可与 CH_4 快速反应形成 NH_3 、 CO_2 和 $[\text{Co}-\text{OH}]^+$ 活性位,从而提高 NO 转化率。这一新的反应途径解释了 H-MOR 引入 Co 后高活性的原因,同时检测到少量 NO 是通过形成 CN 和 NCO 物种来实现转化,但该途径对整个 NO 转化的贡献不大。

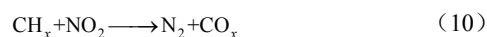
2 Pd 系分子筛催化剂

2.1 催化性能及掺杂改性

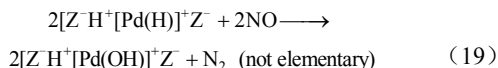
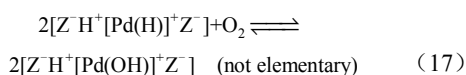
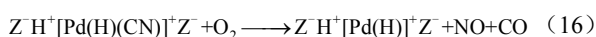
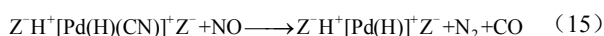
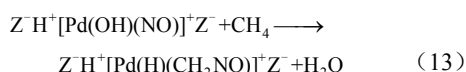
1993 年, Misono 研究组^[35]首先报道了 Pd-H-ZSM-5 催化剂的 CH_4 -SCR 活性。在 1%NO、2% CH_4 、2% O_2 及 9000 h^{-1} 的空速下 NO_x 最大转化率在 450°C 可达 70%。Resasco 课题组^[36]和 Park 课题组^[37]对不同分子筛的研究发现, Pd/H-MOR 和 Pd/H-BEA 催化剂也具有很好的 CH_4 -SCR 活性。Ogura 等^[18]就 H_2O 对 Pd-分子筛催化剂的影响做了详细的研究,发现在 H_2O 存在下的长时间耐久实验中 Pd/H-ZSM-5 催化剂的 NO_x 转化率会逐渐降低, 6~7 h 后完全失活,而 Pd/H-MOR 催化剂在加入 H_2O 后活性反而有很大的提高, 5 h 左右可达稳定, Pd/H-BEA 催化剂的抗水性能表现最差,通入 10% 的 H_2O 后立即失活。由于 Co 系分子筛催化剂在加入 10% H_2O 后会立即失活,因此 Pd 系分子筛催化剂较 Co 系分子筛催化剂在此方面有较大优势。研究表明, Pd 和 Co 在多种分子筛上均显示出很好的相互促进作用,目前单独对 Pd 系分子筛催化剂的研究并不多,主要集中于 PdCo 双活性组分分子筛催化剂的研究。

2.2 催化机理

研究者对 Pd 系分子筛催化剂的活性中心及反应历程也进行了细致的研究。Adelman 等^[38]和 Ali 等^[39]将 HZSM-5 分子筛上的 Pd 区分为 Pd^{2+} 及 PdO 团聚体,并认为 Pd^{2+} 是参与 CH_4 -SCR 的活性中心, PdO 团聚体只对 CH_4 的完全氧化有很好的活性,另外,他们还认为 HZSM-5 也可能参与了 CH_4 -SCR 反应。Kato 等^[40-41]基于实验结果提出了更为具体的反应机理,如式(8)~式(11)所示:



该反应途径明确了 Pd 和分子筛上的质子位各自的作用, 但遗憾的是并未对 Pd 物种进行具体分析。Gelin 等^[42]将分子筛上的 Pd 物种分为处于高分散态的 Pd 物种及 PdO 团聚体, 并认为前者是参与 SCR 反应的活性中心。Kikuchi 等^[43]进一步将高分散态的 Pd 物种分为 Pd²⁺及 PdO, 认为 Pd²⁺是 SCR 反应的活性中心, 这同 Adelman 等的结论类似。目前, Pd²⁺是该类催化剂活性中心的结论已被大多数研究者所接受。Lobree 等^[44]提出的详细反应历程如下:



但也有不同观点存在, 如 Sachtler 研究组^[45]认为由 Pd²⁺(oxo-)或 PdO 还原生成的 Pd⁰可能参与了 CH₄ 的裂解反应。除上述对活性中心的研究外, 对反应中间产物的研究也有少量报道, 如 Shimizu 等^[46]在研究 Pd-H-MOR 催化剂的反应机理时检测到少量的 NH₄⁺物种, 认为该物种是由吸附在 Pd²⁺上的 NO 与 CH₄ 反应的产物, 是 SCR 反应的重要中间体。Ferreira 等^[47]研究了 Co-Pd/FER 催化剂上 CH₄-SCR 还原 NO 的反应途径, 认为 NO₂ 是反应的重要中间物种, 金属离子主要以 Co²⁺、Co 氧化物、Co(-oxo)离子和 Pd 物种存在, Co 氧化物在 NO₂ 的产生过程中起关键作用。

3 In 系分子筛催化剂

1994 年, Kikuchi 等^[48]首次报道了 In-ZSM-5 催化剂具有很好的 CH₄-SCR 活性, 无 H₂O 条件下的活性优于 Co-ZSM-5, 但有 H₂O 时活性非常差。目前的研究主要集中在活性中心和掺杂改性两方面。

3.1 活性中心

Kikuchi 等^[49]进一步研究发现, 通过 In₂O₃ 和 H-ZSM-5 之间的固相反应所形成的催化剂活性与离子交换法得到的 In-H-ZSM-5 催化剂活性相当, IR 研究表明 H-ZSM-5 表面的 -OH 在固相反应中减少, 他们认为 In₂O₃ 可能和 H-ZSM-5 反应生成了对 SCR 有活性的 InO⁺物种^[49]。具体过程见图 1。Miro 等^[50]使

用 PAC 技术检测到 In/H-ZSM-5 催化剂表面存在的 In 物种主要有 In₂O₃ 团聚体、In⁺及 InO⁺3 种, 他们也认为 InO⁺是 CH₄-SCR 的活性中心。Anunziata 等^[51-52]研究发现, 液相离子交换法比固相离子交换制备得到的 In-BEA 催化剂具有更高的活性和选择性, 且前法制备的催化剂表面检测到(InO)⁺和 In₂O₃ 物种, 而后法制备的催化剂表面仅检测到 In₂O₃ 晶体, 这也证实了 InO⁺是 In 系分子筛催化剂活性中心的结论。Zhou 等^[53]得到的实验结论也证实了这一点, 目前, 该观点已被研究者普遍接受, 但 InO⁺及分子筛上的质子位各自在 CH₄-SCR 中所起的作用尚不清楚^[54]。

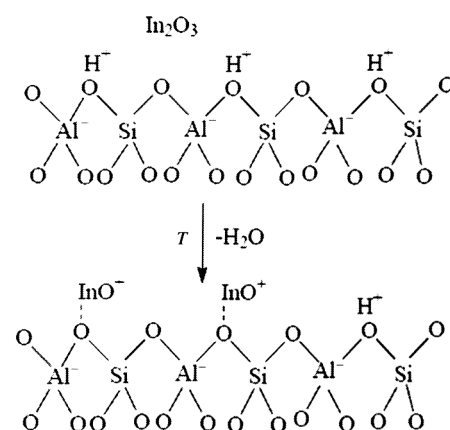


图1 In/HZSM-5 催化剂上 InO⁺形成过程^[49]

3.2 掺杂改性

如前所述, In-ZSM-5 催化活性高, 但抗水性能不好。针对该问题, Kikuchi 等^[55-57]首先对其进行掺杂改性研究, 发现 Pt、Rh、Ir 3 种贵金属对 In-ZSM-5 催化剂抗水性能的改善有很好的促进作用。这 3 种元素的主要作用是促进了 NO 向 NO₂ 的转化, 形成的 NO₂ 随后在 InO⁺被 CH₄ 还原为 N₂, 因而 NO₂ 在 InO⁺位上的化学吸附非常重要。In-ZSM-5 催化剂的 InO⁺位上 NO₂ 的化学吸附速率很慢, 但加入 Ir 等可加速催化剂表面和催化剂内孔中 InO⁺位上的吸附过程, 因而在双金属作用下具有很高的催化活性和选择性。Gutierrez 等^[58]研究发现, 在干燥条件下使用, In-FER 和 Pt-In-FER 都表现出很好的催化活性, 但有水存在时, In-FER 催化剂很快失活, Pt-In-FER 催化剂反而在 450 °C 以上的温度下活性得到增强, 恢复干燥状态运行, In-FER 催化活性得以恢复, Pt-In-FER 的催化活性更高。采用 EXAFS 等手段, 发现 Pt-In-FER 催化剂在有 H₂O 条件下, 可形成稳定的细微 Pt⁰ 结晶, 该晶体能促进 NO 到 NO₂ 的氧化及催化剂表面对 NO₂ 的吸附,

从而提高整个反应速率; 500 °C 高温下, 还能促使催化剂表面的 In_2O_3 团聚体还原形成新的 InO^+ 活性位, 从而进一步提高其催化活性。沿着这条思路, 研究者将 CeO_2 ^[59]、 Al_2O_3 ^[60]、 In_2O_3 ^[61] 或 $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ ^[62] 和 In-ZSM-5 催化剂机械混合后都显示出对 In-ZSM-5 催化剂 SCR 活性的巨大促进作用, 另外, 将 Ce ^[63]、 Pd ^[64] 等引入 In -分子筛催化剂也可对其活性起到很好的促进作用, 原因同上所述。近期, Kubacka 等^[65]报道了另一种双中心催化剂 In-Co-FER , 该催化剂在 7 h 稳定实验及 1h 加水试验中活性变化均不大, 但由于抗水实验时间较短, 因而很难同 PdCo -分子筛催化剂作比较。

为进一步改善 In 系催化剂的抗水性, 研究者们又把目光转向 Fe 掺杂的分子筛催化剂上。Wang 等^[66-67]研究发现 In/HZSM-5 中加入铁的氧化物, 在 0.25% NO 、0.2% CH_4 、4.0% O_2 、3600 h^{-1} 的条件下, NO_x 转化率接近 100% (450°C), 有水存在时该催化剂也表现出较好的催化活性。Serra 等^[68]报道了将 Fe 负载于 H-ZSM-5 和 H-MOR 上, 在 0.1% NO 、0.1% CH_4 、2% O_2 (He 平衡)、20 000 h^{-1} 的条件下, In-Fe-HMOR 催化剂的 NO_x 转化率达到 57% (500 °C), 相同条件下 Fe/MOR 的 NO_x 转化率小于 10%, In/MOR 为 25%; 125h 的抗水性实验表明, In-Fe-MOR 催化剂反应初期活性下降很快, 但随后转化率稳定在 25% 左右, 表明 In 和 Fe 之间具有协同效应, 可能由于铁氧化物能将 NO 氧化为 NO_2 , 有 H_2O 存在时, 在 InO^+ 位也能完成 CH_4 -SCR 过程。

4 其它金属负载分子筛催化剂

除上述 3 大类金属负载的分子筛催化剂外, 还有 Ag-ZSM-5 、 Ni-ZSM5 等用于 CH_4 -SCR 的研究报道。1997 年, Li 等^[69]首先报道了 Ag-ZSM-5 催化剂具有 CH_4 -SCR 活性, 但其活性较低, 通过添加 Ce 改性, 在 0.5% NO 、0.5% CH_4 、2.5% O_2 及 7500 h^{-1} 空速下改性后的催化剂最高 NO_x 转化率可达 80%^[70]。 H_2O 和 SO_2 对 Ce-Ag-ZSM-5 催化剂的活性有很大影响, 加入 H_2O 会使其活性降低约一半, SO_2 在 500°C 时会使其活性降至 20%, 且停止通入后活性也不能恢复, 但在 600°C 时 SO_2 对催化活性的影响较小, 同时加入 H_2O 和 SO_2 后活性下降约 20%。Li 等^[71]对 Ce-Ag-ZSM-5 的催化机理研究认为, 催化剂上 Ag 的存在状态主要为 Ag^+ 及 Ag 团聚体, 前者是 SCR 反应的活性位, 而后者只对 CH_4 的完全氧化有活性。 Ce 的作用主要有 3 点, 即促进 NO 氧

化生成 NO_2 、抑制 CH_4 的完全氧化及稳定 Ag^+ 物种。Shi 等^[72-74]对 Ag-H-ZSM-5 催化剂进行了更细致的研究, 提出 Ag^+ 的作用是将 CH_4 在低温下活化, 而活化后的 CH_4 最终在 Ag 纳米颗粒上与吸附的 NO_3^- 迅速反应形成 N_2 。Mihaylov 等^[75]对比了 Ni-Y 和 Ni-ZSM-5 之间的催化作用, 发现 Ni-Y 不适合于 CH_4 -SCR 反应; 而 Ni-H-ZSM-5 具有很好的催化活性, 其表面吸附的单齿硝酸盐物种对于 CH_4 -SCR 活性有很大影响, 该物种与 CH_4 反应形成有机硝基化合物, 经热分解为异氰酸盐或/和腈, 最后与 NO_x 反应形成 CO_2 和 N_2 。 Ni-H-ZSM5 中 Ni^{2+} 位上的两个等同的空位对 CH_4 -SCR 的活性也有很重要的作用, 在该位上可同时吸附 NO_3^- 离子和 CH_4 分子, 从而有利于它们之间的反应。

综上所述, 单金属负载分子筛类催化剂中, 以 In 系的活性最高, Co 系次之, 但水热稳定性均较差, 通过添加第二金属组分掺杂改性, 不同金属负载催化剂的活性和抗水性均得到一定程度的改善, 其中 Pd-Co-ZSM-5 抗水性能最好。表 1 列出了几种主要的分子筛类催化剂的活性数据。

表 1 不同金属负载分子筛类催化剂的活性数据

催化剂	反应条件	最高 NO_x 转化率
Co-ZSM-5 ^[8]	0.16% NO , 0.1% CH_4 , 2.5% O_2 , 30000 h^{-1}	34% (450°C)
Pd-ZSM-5 ^[35]	0.1% NO , 0.2% CH_4 , 2% O_2 , 9000 h^{-1}	70% (450°C)
In-ZSM-5 ^[59]	0.1% NO , 0.1% CH_4 , 2% O_2 , 30000 h^{-1}	30% (450°C)
Ag-ZSM-5 ^[69]	0.5% NO , 0.5% CH_4 , 2.5% O_2 , 7500 h^{-1}	30% (600°C)
In-Co-ZSM-5 ^[65]	0.1% NO , 0.2% CH_4 , 4% O_2 , 10000 h^{-1}	100% (400°C)
$\text{CeO}_2\text{-In-ZSM-5}$ ^[59]	0.1% NO , 0.1% CH_4 , 2% O_2 , 30000 h^{-1}	92% (450°C)
In/ZSM-5 ^[55]	0.1% NO , 0.2% CH_4 , 10% O_2 , 10% H_2O , 36000 h^{-1}	20% (500°C)
Pt-In/ZSM-5 ^[55]	0.1% NO , 0.2% CH_4 , 10% O_2 , 10% H_2O , 36000 h^{-1}	63% (500°C)
Pd-Co-ZSM-5 ^[20]	0.05% NO , 0.25% CH_4 , 5% O_2 , 5% H_2O , 20000 h^{-1}	91% (450°C)
Ce-In-ZSM-5 ^[59]	0.1% NO , 0.1% CH_4 , 2% O_2 , 2% H_2O , 30000 h^{-1}	60% (550°C)
Ce-Ag-ZSM-5 ^[69]	0.5% NO , 0.5% CH_4 , 2.5% O_2 , 7500 h^{-1}	80% (500°C)

5 结 语

以天然气主要成分 CH₄ 替代 NH₃, 在较低温度下实现 NO_x 的选择性催化还原始终是一个极富挑战性的课题。从目前的研究成果看, 通过负载不同金属元素、掺杂活性组分、改变制备方法等对分子筛类催化剂进行改性, 在降低反应温度、提高催化活性或抗水抗硫性能等方面取得一定进展, 利用 FTIR、PAC、DRIFTS 等技术对 CH₄-SCR 的反应机理也有了初步认识, 但各类分子筛催化剂的水热稳定性均不佳, 且反应温度仍较高。因此, 今后研究中, 有必要深入明确各催化剂的水中毒机理, 结合先进的表征和分析手段, 揭示其失活的本质原因; 通过添加助剂、改变载体结构、改进制备工艺等手段, 改善催化剂的抗水性; 同时, 研究用其它金属作活性组分, 与不同种类的分子筛组成新型催化剂, 改善该类催化剂的综合性能, 促进 CH₄-SCR 技术的快速发展。

参 考 文 献

- [1] Kaspar J, Fornasiero P, Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives [J]. *Catal. Today*, 2003, 77: 419-449.
- [2] Iwamoto M, Yahiro H, Yu u Y, et al. Selective reduction of NO by lower hydrocarbons in the presence of O₂ and SO₂ over copper ion-exchanged zeolites[J]. *Shokubai*, 1990, 32: 430-433.
- [3] Held W, Koenig A, Richter T, et al. Catalytic DeNO_x reduction in net oxidizing exhaust gas[C]. SAE Tech. Pap. Ser., No.900496. Society of Automotive Engineers, Warrendale USA. 1990.
- [4] Li Y, Armor J N, Appl. Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen[J]. *Catal. B-Environ.*, 1992 (1): 31-40.
- [5] Li Y, Armor J N. Selective catalytic reduction of NO_x with methane over metal exchange zeolites[J]. *Catal. Today*, 1995, 26: 147-158.
- [6] Kaucky D, Vondrova A, Dedecek J, et al. Activity of Co ion sites in ZSM-5, ferrierite, and mordenite in selective catalytic reduction of NO with methane[J]. *J. Catal.*, 2000, 194: 318-329.
- [7] Kim Y G, Kim Y C, Hong S B, et al. Selective reduction of nitric oxide by methane on balt-ion-exchanged synthetic clinoptilolite zeolite in oxygen-rich atmosphere[J]. *Catal. Lett.*, 1999, 57: 179-185.
- [8] Armor J N. Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the present of excess oxygen: a review[J]. *Catal. Today*, 1995, 26: 147-158.
- [9] Praserttham P, Mongkolsiri N, Kanchanawanichkun P. Effect of crystal size on the durability of Co/HZSM-5 in selective catalytic reduction of NO by methane[J]. *Catal. Commun.*, 2002(3): 191-197.
- [10] Gutierrez L, Boix A, Petunchi J O. Promoting effect of Pt on Co-Zeolites upon the SCR of NO_x[J]. *J. Catal.*, 1998, 179: 179-191.
- [11] Gutierrez L, Boix A, Petunchi J. Effect of Pt on the water resistance of Co-zeolites upon the SCR of NO_x with CH₄[J]. *Catal. Today*, 1999, 54: 451-464.
- [12] Gutierrez L B, Boix A V, Lombardo E A, et al. Study of the Co-Pt synergism for the selective catalytic reduction of NO_x with CH₄[J]. *J. Catal.*, 2001, 199: 60-72.
- [13] Gutierrez L, Ulla M A, Lombardo E A, et al. Study of the deactivation of Co- and Pt, Co-mordenite during the SCR of NO_x with CH₄[J]. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2005, 292: 154-161.
- [14] Ogura M, Sugiura Y, Hayashi M, et al. Reduction of nitric oxide with methane on Pd/Co/H-ZSM-5 catalysts: Cooperative effects of Pd and Co[J]. *Catal. Lett.*, 1996, 42: 185-189.
- [15] Kagawa K, Ichikawa Y, Iwamoto S. Broadening of the effective temperature range for NO removal on Co, Pd-modified H-ZSM-5 catalyst by suppression of CH₄ combustion[J]. *Catal. Lett.*, 1998, 52: 145-149.
- [16] Ogura M, Kage S, Hayashi M, et al. Remarkable enhancement in durability of Pd/H-ZSM-5 zeolite catalysts for CH₄-SCR[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2000, 27: 213-216.
- [17] Pieterse J A Z, Van den Brink R W, Booneveld S, et al. Durability of ZSM5-supported Co-Pd catalysts in the reduction of NO_x with methane[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2002, 39: 167-179.
- [18] Ogura M, Kage S, Shimojo T, et al. Co cation effects on activity and stability of isolated Pd(II) cations in zeolite matrices for selective catalytic reduction of nitric oxide with methane[J]. *J. Catal.*, 2002, 211: 75-84.
- [19] Wen B, Jia J, Li S, et al. Synergism of cobalt and palladium in MFI zeolite of relevance to NO reduction with methane[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002(4): 1983-1989.
- [20] Pieterse J A Z, Van den Brink R W, Booneveld S, et al. Influence of zeolite structure on the activity and durability of Co-Pd-zeolite catalysts in the reduction of NO_x with methane[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2003, 46: 239-250.
- [21] Cordoba L F, Fuentes G A and de Correa C M. Characterization of bimetallic Pd/Co-HMOR used for the CH₄-SCR of NO_x[J]. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2005, 77: 193-201.
- [22] Lee T J, Nam I S, Ham S W, et al. Effect of Pd on the water tolerance of Co-ferrierite catalyst for NO reduction-by CH₄[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2003, 41: 115-127.
- [23] Bustamante F, Cordoba F, Yates M, et al. The promotion of cobalt mordenite by palladium for the lean CH₄-SCR of NO_x in moist streams[J]. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2002, 234: 127-136.
- [24] Campa M C, DeRossi S, Ferraris G, et al. Catalytic activity of Co-ZSM-5 for the abatement of NO_x with methane in the presence of oxygen[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 1996, 8: 315-331.
- [25] Desai A J, Kovalchuk V I, Lombardo E A, et al. CoZSM-5: Why this catalyst selectively reduces NO_x with methane[J]. *J. Catal.*, 1999, 184: 396-405.
- [26] Dedecek J, Kaucky D, Wichterlova B. Does density of cationic sites affect catalytic activity of Co zeolites in selective catalytic reduction of NO with methane[J]. *Top. Catal.*, 2002, 18: 283-290.
- [27] Yan J Y, Kung H H, Sachtler W M H, et al. Synergistic effect in lean NO_x reduction by CH₄ over Co/Al₂O₃ and H-zeolite catalysts[J]. *J. Catal.*, 1998, 175: 294-301.
- [28] Regalbutto J R, Zheng T, Miller J T. The bifunctional reaction pathway and dual kinetic regimes in NO_x SCR by methane over cobalt mordenite catalysts[J]. *Catal. Today*, 1999, 54: 495-505.

- [29] Montanari T, Marie O, Daturi M, et al. Searching for the active sites of Co-H-MFI catalyst for the selective catalytic reduction of NO by methane: A FTIR in situ and operando study[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2007, 71: 216-222.
- [30] Lobree L J, Aylor A W, Reimer J A, et al. Role of cyanide species in the reduction of NO by CH₄ over Co-ZSM-5[J]. *J. Catal.*, 1997, 169: 188-193.
- [31] Sadvovskaya E M, Suknev A P, Pinaeva L G. Mechanism and kinetics of the selective NO reduction over Co-ZSM-5 studied by the SSITKA technique 2. Reactivity of NO_x-adsorbed species with methane[J]. *J. Catal.*, 2004, 225: 179-189.
- [32] Gutierrez L B, Miro E E, Maria A U. Effect of the location of cobalt species on NO adsorption and NO_x-SCR over Co-mordenite[J]. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2007, 321: 7-16.
- [33] Ivanova E, Hadjiivanov K, Klissurski D. FTIR study of species arising after NO adsorption and NO+O₂ co-adsorption on CoY: comparison with Co-ZSM-5[J]. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2001, 46: 299-309.
- [34] Lonyi L, Valyon F J, Gutierrez L, et al. The SCR of NO with CH₄ over Co-, Co-, Pt-, and H-mordenite catalysts[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2007, 73: 1-10.
- [35] Nishizaka Y, Misono M. Catalytic reduction of nitrogen monoxide by methane over palladium-loaded zeolites in the presence of oxygen[J]. *Chem. Lett.*, 1993, 22(8): 1295-1298.
- [36] Ali A, Alvarez W, Loughran C J, et al. State of Pd on H-ZSM-5 and other acidic supports during the selective reduction of NO by CH₄ studied by EXAFS/XANES[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 1997, 14: 13-22.
- [37] Park Y K, Lee J W, Lee C W, et al. Mechanistic study of SCR-NO with methane over Pd-loaded BEA[J]. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2000, 158: 173-179.
- [38] Adelman B J, Sachtler W M H. The effect of zeolitic protons on NO_x reduction over Pd/ZSM-5 catalysts[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 1997, 14: 1-11.
- [39] Ali A, Chin Y H, Resasco D E. Redispersion of Pd on acidic supports and loss of methane combustion activity during the selective reduction of NO by CH₄[J]. *Catal. Lett.*, 1998, 56: 111-117.
- [40] Kato H, Yokoyama C, Misono M. Relative rates of various steps of NO-CH₄-O₂ reaction catalyzed by Pd/H-ZSM-5[J]. *Catal. Today*, 1998, 45: 93-102.
- [41] Kato H, Yokoyama C, Misono M. Rate-determining step of NO-CH₄-O₂ reaction catalyzed by Pd/H-ZSM-5[J]. *Catal. Lett.*, 1997, 47: 189-191.
- [42] Descorme C, Gelin P, Lecuyer C, et al. Catalytic reduction of nitric oxide by methane in the presence of oxygen on palladium-exchanged mordenite zeolites[J]. *J. Catal.*, 1998, 177: 352-362.
- [43] Kikuchi E, Ogura M. Palladium species in Pd/H-ZSM-5 zeolite catalysts for CH₄-SCR[J]. *Res. Chem. Intermediat.*, 2000, 26: 55-60.
- [44] Lobree L J, Aylor A W, Reimer J A, et al. NO Reduction by CH₄ in the Presence of O₂ over Pd-H-ZSM-5[J]. *J. Catal.*, 1999, 181: 189-204.
- [45] Wen B, Sun Q, Sachtler W M H. Function of Pd-n(0) clusters, Pd²⁺(oxo-) ions, and PdO clusters in the catalytic reduction of NO with methane over Pd/MFI catalysts[J]. *J. Catal.*, 2001, 204: 314-323.
- [46] Shimizu K, Okada F, Nakamura Y, et al. Mechanism of NO reduction by CH₄ in the presence of O₂ over Pd-H-mordenite[J]. *J. Catal.*, 2000, 195: 151-160.
- [47] Ferreira A P, Capela S, Costa P D, et al. CH₄-SCR of NO over Co and Pd ferrierite catalysts: Effect of preparation on catalytic performance [J]. *Catal. Today*, 2007, 119: 156-165.
- [48] Kikuchi E, Yogo K. Selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by methane on zeolite catalysts in an oxygen-rich atmosphere[J]. *Catal. Today*, 1994, 22: 73-86.
- [49] Kikuchi E, Ogura M, Terasaki I, et al. Selective reduction of nitric oxide with methane on gallium and indium containing H-ZSM-5 catalysts: Formation of active sites by solid-state ion exchange[J]. *J. Catal.*, 1996, 161: 465-470.
- [50] Miro E E, Gutierrez L, Lopez J M R, et al. Perturbed angular correlation characterization of indium species on In/H-ZSM5 catalysts[J]. *J. Catal.*, 1999, 188: 375-384.
- [51] Anunziata O A, Beltramone A R, Lede E J, et al. In-containing BEA zeolite for selective catalytic reduction of NO_x Part II. Relation between In active sites and catalytic activity[J]. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2007, 267: 272-279.
- [52] Anunziata O A, Beltramone A R, Requejo F G. In-containing BEA zeolite for selective catalytic reduction of NO_x Part I: Synthesis, characterization and catalytic activity[J]. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2007, 267: 194-201.
- [53] 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]. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 1997, 122: 125-129.
- [54] Maunula T, Ahola J, Hamada H. Reaction mechanism and kinetics of NO_x reduction by methane on In/ZSM-5 under lean conditions[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2006, 64: 13-24.
- [55] Kikuchi E, Ogura M, Aratani N, et al. Promotive effect of additives to In/H-ZSM-5 catalyst for selective reduction of nitric oxide with methane in the presence of water vapor[J]. *Catal. Today*, 1996, 27: 35-40.
- [56] Ogura M, Hayashi M, Kikuchi E. Intrapore catalysis in reduction of nitric oxide with methane[J]. *Catal. Today*, 1998, 42: 159-166.
- [57] Kikuchi E, Ogura M. Selective reduction of nitric oxide with methane on In-H-ZSM-5-based catalysts[J]. *Catal. Surv. Japan*, 1997 (1) 227-237.
- [58] Gutierrez L B, Ramallo-Lopez J M, Irusta S, et al. Promotional effect of reduction treatments of PtIn(ferrierite) on its activity in the SCR of NO with methane. Kinetics and novel characterization studies[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105: 9514-9523.
- [59] Sowade T, Liese T, Schmidt C, et al. Relations between structure and catalytic activity of Ce-In-ZSM-5 catalysts for the selective reduction of NO by methane - II. Interplay between the CeO₂ promoter and different indium sites[J]. *J. Catal.*, 2004, 225: 105-115.
- [60] Ren L L, Zhang T, Tang J W, 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]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2003, 41: 129-136.
- [61] Ren L L, Zhang T, Xu C H, et al. The remarkable effect of In₂O₃ on the catalytic activity of In/HZSM-5 for the reduction of NO with CH₄[J]. *Top. Catal.*, 2004, 30-31: 55-57.
- [62] Maunula T, Ahola J, Hamada H. Reaction mechanism and microkinetic model for the binary catalyst combination of In/ZSM-5

(下转第 517 页)

- 境科学, 2002, 21(3): 185-187.
- [16] 王建龙. 生物固定化技术与水污染控制[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 154-158.
- [17] 李超敏, 韩梅, 张良, 等. 细胞固定化技术-海藻酸钠包埋法的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(7): 1281-1282, 1284.
- [18] 王建龙. 固定化对微生物生理变化的影响[J]. 中国生物工程杂志, 2003, 23(7): 62-65.
- [19] 王彩东, 黄兵, 罗欢. 固定化微生物技术及其应用研究进展[J]. 云南化工, 2007, 34(4): 79-82.
- [20] 杨冬梅, 赵县防. 含油废水处理方法的综述[J]. 洛阳师范学院学报, 2007 (5): 85-87.
- [21] 龙川, 柯水洲, 洪俊明, 等. 含油废水处理技术的研究进展[J]. 工业水处理, 2007, 27(8): 4-7.
- [22] 郭静仪, 尹华, 彭辉, 等. 木屑固定除菌处理含油废水的研究[J]. 生态科学, 2005, 24(2): 154-157.
- [23] 李伟光, 李欣, 朱文芳. 固定化生物活性炭处理含油废水的试验研究[J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2004, 20(2): 187-190.
- [24] 邵娟, 尹华, 彭辉, 等. 秸秆固定化石油降解菌降解原油的初步研究[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(8): 565-567.
- [25] Zhao Xin, Wang Yanming, Ye Zhengfang, et al. Oil field wastewater treatment in Biological Aerated Filter by immobilized microorganisms [J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41: 1475-1483.
- [26] Li Weiguang, Zhu Wenfang, He Hua, et al. Biodegradation of the oil hydrocarbons in wastewater with immobilized microbiological activated carbon[J]. *Tsinghua Science and Technology*, 2004, 9(6): 731-736.
- [27] 朱文芳, 李伟光. 微生物固定化技术处理含油废水的研究[J]. 工业水处理, 2007, 27(10): 44-46.
- [28] Dalmacija Bozo, Tamas Zagorka, Karlovic Elvira, et al. Tertiary treatment of oil-field brine in a biosorption system with granulated activated carbon[J]. *Water Research*, 1996, 30(5): 1065-1068.
- [29] 吕荣湖, 郭召海, 孙阳昭, 等. 包埋固定化微生物法处理含油废水研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(1): 89-93.
- [30] 陶虎春, 贾德利, 陆洪宇, 等. 聚乙烯醇核桃壳复合固定菌群的除油效能研究[J]. 东北农业大学学报, 2005, 36(4): 455-458.
- [31] 张辉, 李培军, 苏丹, 等. 固定化芽孢杆菌对地表水中油的降解[J]. 环境化学, 2008, 27(1): 53-56.
- [32] 张辉, 李培军, 胡筱敏, 等. 采用固定化微杆菌技术修复油污染地表水[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(3): 915-919.
- [33] 徐新阳, 谷妮娜. 含油废水处理微生物的化学包埋法固定化工艺[J]. 东北大学学报, 2007, 28(9): 1329-1332.
- [34] 杨慧. 添加吸附剂对包埋固定化微生物凝胶小球的性能影响研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2007.



(上接第510页)

- and Pt/Al₂O₃ for NO_x reduction by methane under lean conditions[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46: 2715-2725.
- [63] Berndt H, Schutze F W, Richter M, et al. Selective catalytic reduction of NO under lean conditions by methane and propane over indium/cerium-promoted zeolites[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2003, 40: 51-67.
- [64] Ogura M, Hayashi M, Kikuchi E. Role of zeolite structure on reduction of NO_x with methane over In- and Pd-based catalysts[J]. *Catal. Today*, 1998, 45: 139-145.
- [65] Kubacka A, Janas J, Sulikowski B. Role of zeolite structure on reduction of NO_x with methane over In- and Pd-based catalysts[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2006, 69: 43-48.
- [66] Wang X, Zhang T, Sun X, et al. Enhanced activity of an In-Fe₂O₃/H-ZSM-5 catalyst for NO reduction with methane[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2000, 24: 169-174.
- [67] Wang X, Zhao X, Shen J, et al. A Mo⁵⁵sbauer study of In-Fe₂O₃/HZSM-5 catalysts for the selective catalytic reduction of NO by methane[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002 (4): 2846-2851.
- [68] Serra R, Vecchiotti M J, Miro E. In, Fe-zeolites: Active and stable catalysts for the SCR of NO_x-Kinetics, characterization and deactivation studies[J]. *Catal. Today*, 2008, 133-135: 480-486.
- [69] Li Z J, Flytzani-Stephanopoulos M. Selective catalytic reduction of nitric oxide by methane over cerium and silver ion-exchanged ZSM-5 zeolites[J]. *Appl. Catal. A-Gen.*, 1997, 165: 15-34.
- [70] Li Z J, Flytzani-Stephanopoulos M. Effects of water vapor and sulfur dioxide on the performance of Ce-Ag-ZSM-5 for the SCR of NO with CH₄[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 1999, 22: 35-47.
- [71] Li Z J, Flytzani-Stephanopoulos M. On the promotion of Ag-ZSM-5 by cerium for the SCR of NO by methane[J]. *J. Catal.*, 1999, 182: 313-327.
- [72] Shi C, Cheng M J, Qu Z P, et al. Investigation on the catalytic roles of silver species in the selective catalytic reduction of NO_x with methane[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2004, 51: 171-181.
- [73] Shi C, Cheng M J, Qu Z P, et al. On the correlation between microstructural changes of Ag-H-ZSM-5 catalysts and their catalytic performances in the selective catalytic reduction of NO_x by methane[J]. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2005, 235: 35-43.
- [74] Shi C, Cheng M J, Qu Z P, et al. On the selectively catalytic reduction of NO_x with methane over Ag-ZSM-5 catalysts[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2002, 36: 173-182.
- [75] Mihaylov M, Hadjiivanov K, Panayotov D. FTIR mechanistic studies on the selective catalytic reduction of NO_x with methane over Ni-containing zeolites: comparison between NiY and Ni-ZSM-5[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2004, 51: 33-42.