

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第7期

Vol.38 No.7

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于船载走航气溶胶质谱技术的海洋气溶胶研究 颜金培,陈立奇,林奇,赵淑惠,李磊,朱大勇(2629)

利用 MODIS C6 数据分析中国西北地区气溶胶光学厚度时空变化特征 赵仕伟,高晓清(2637)

秋冬季节华北背景地区 PM₁ 污染特征及来源 张周祥,张养梅,张小曳,王亚强,沈小静,孙俊英,周怀刚(2647)

杭州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献 吴丹,蔺少龙,杨焕强,杜荣光,夏俊荣,齐冰,刘刚,李凤英,杨孟,盖鑫磊(2656)

青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布 谢丹丹,祁建华,张瑞峰(2667)

西安市重污染与清洁天 PM_{2.5} 组分及其活性氧物质对比 王莹,韩永明,何世恒,张婷,刘随心,曹军骥(2679)

黄山 PM₁₀ 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源 孟静静,侯战方,张二勋,董杰,刘晓迪,邢继钊,刘加珍(2688)

泉州市大气 PM_{2.5} 镧系元素组成特征及来源解析 张云峰,于瑞莲,胡恭任,孙境蔚,许文质,张棕巍(2698)

西北石化区周围毒害类空气污染物污染特征及健康风险评价 许亚宣,李小敏,于华通,董林艳,赵玉婷,姚懿函,邹广迅,张新民(2707)

G20 峰会期间宜兴市大气 VOCs 特征及来源分析 张磷,张祥志,秦玮,茅晶晶,秦艳红,谢卫平,史文科,陈文泰(2718)

四川省 2005 ~2014 年农业源氨排放清单及分布特征 冯小琼,陈军辉,姜涛,钱骏,叶宏(2728)

长三角地区典型城市非道路移动机械大气污染物排放清单 鲁君,黄成,胡馨遥,杨强,井宝莉,夏阳,卢滨,唐伟,楼晟荣,陶士康,李莉(2738)

我国城市饮用水中 N-亚硝基二甲胺的健康风险评估及水质标准制定 张秋秋,潘申龄,张昱,杨敏,安伟(2747)

地下水污染风险评估中污染源荷载量化方法的对比分析 赵鹏,何江涛,王曼丽,崔亚丰(2754)

胶州湾表层海水中的正构烷烃及其来源解析 张倩,宋金明,彭全材,李学刚,袁华茂,李宁,段雨琴,曲宝晓,王启栋(2763)

桂江流域夏季水-气界面 CO₂ 脱气的空间变化及其影响因素 张陶,李建鸿,蒲俊兵,吴飞红,李丽,袁道先(2773)

都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险 宁增平,肖青相,蓝小龙,刘意章,肖唐付,赵彦龙,吴世良(2784)

太湖表层水体及沉积物中双酚 A 类似物的分布特征及潜在风险 陈政宏,郭敏,徐怀洲,刘丹,程杰,李江,张圣虎,石利利(2793)

洱海沉积物水提取态有机氮特征及与其他来源溶解性有机氮的差异 李文章,张莉,王圣瑞,肖尚斌,钱伟斌,席银,许可宸,史玲珑(2801)

阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征 孙清清,陈敬安,王敬富,杨海全,计永雷,兰晨,王箫(2810)

北京市水环境中精神活性物质污染特征 张艳,张婷婷,陈卫平,郭昌胜,花镇东,张远,徐建(2819)

降雨特征及污染物赋存类型对路面径流污染排放的影响 陈莹,王昭,吴亚刚,赵剑强,杨文娟(2828)

CaO₂ 不同投加方式对黑臭河道底泥内源磷释放抑制作用 徐焱,李大鹏,韩菲尔,宋小君,李鑫,周婧,黄勇(2836)

坡耕地薄层紫色土-岩石系统中氮磷的迁移特征 鲜青松,唐翔宇,朱波(2843)

微生物强化组合浮床净化微盐碱水体的效果 陈友媛,吴亚东,孙萍,吴丹(2850)

氧化镁基生物质炭高效去除水体中磷的特性 王彬斌,林景东,万顺利,何锋(2859)

Pd/Fe⁰ 双金属复合催化纤维降解水中痕量亚硝基二甲胺 张环,傅敏,魏俊富,王一冰,安慧颖,沈书怡(2868)

针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-二氯苯酚厌氧降解的影响 孔殿超,周跃飞,陈天虎,王进,李碧(2875)

污水再生过程中消毒副产物前体物转化规律 韩慧慧,缪恒峰,张雅晶,陆敏峰,黄振兴,阮文权(2883)

微生物燃料电池改性阳极处理 PTA 废水 孙靖云,范梦婕,陈英文,祝社民,沈树宝(2893)

水稻秸秆浸泡液对蓝藻和绿藻生长选择性抑制作用 苏文,陈洁,张胜鹏,孔繁翔(2901)

沼液 SBR 处理出水养殖螺旋藻 蔡小波,郁强强,刘锐,赵远,陈吕军(2910)

K⁺ 强化高盐环境下厌氧氨氧化脱氮效能 吴国栋,于德爽,李津,周同,王晓静(2917)

包埋氨氧化细菌短程硝化的高效稳定运行 于濛雨,刘毅,田玉斌,石欢,徐富,杨宏(2925)

ANAMMOX 的快速启动及 EPS 在 ANAMMOX 颗粒污泥中的空间分布 李惠娟,彭党聪,陈国燕,姚倩,卓杨,王彬斌(2931)

厌氧氨氧化污泥中氨氧化的潜在电子受体 李祥,林兴,王凡,袁砚,黄勇,袁怡,毕贞,刘忻,杨朋兵(2941)

基于厌氧氨氧化的含氮废气原位处理 林兴,王凡,袁砚,李祥,黄勇,袁澄伟(2947)

基于污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶生长基质的组成 沈庆然,李田,曹熠,潘舆(2953)

罗红霉素短期冲击对活性污泥中氨氧化微生物丰度和多样性的影响 高景峰,孙丽欣,樊晓燕,潘凯玲,李定昌(2961)

不同盐度下活性污泥中微生物群落变化规律及其处理模拟染料废水 周贵忠,许硕,姚倩,银钗(2972)

CO₂-咸水-砂岩相互作用过程中微生物群落结构动态变化特征 王博强,李晨阳,卢伟,樊昊,张冬至,汪治,吕聪,沈福东(2978)

油菜/玉米轮作农田土壤呼吸和异养呼吸对秸秆与生物炭还田的响应 田冬,高明,黄容,吕盛,徐畅(2988)

模拟气候升温对湿地土壤微生物群落及磷素形态的影响 腾昌运,沈建国,王忠,王行,李鸿毅,张志剑(3000)

秦岭红桦林土壤细菌群落剖面分布特征及其影响因素 杜璨,许晨阳,王强,张帆,马武功,和文祥,侯琳,耿增超(3010)

微生物对汞矿区农田土壤汞甲基化的影响 贾钦,朱雪梅,王琪,傅海辉,郝亚琼,何洁,杨子良(3020)

施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响 方至萍,廖敏,张楠,吕婷,黄小辉(3028)

BS + CTMAB 复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用 刘伟,孟昭福,任爽,李文斌(3036)

1999 年与 2014 年贡嘎山峨眉冷杉枝和叶中常见重金属的生物富集特征对比 李芬,王训,罗辑,袁巍,喻子恒,商立海(3045)

铅锌尾矿污染区 3 种菊科植物体内重金属的亚细胞分布和化学形态特征 朱光旭,肖化云,郭庆军,张忠义,杨曦,孔静(3054)

膨润土调质对污泥堆肥的脱毒及重金属钝化和雌酮消除作用 周莉娜,蔡函臻,李荣华,王美净,赵军超,王权,张增强(3061)

餐厨垃圾与秸秆混合中温和高温厌氧消化对比 郭香麟,左剑恶,史绪川,王凯军,李静(3070)

我国村镇生活垃圾可燃组分基本特征及其时空差异 晏卓逸,岳波,高红,李志龙,黄启飞,聂小琴,汪群慧(3078)

甲烷催化还原 NO_x 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化 潘华,建艳飞,陈宁娜,刘红霞,何焯,贺亚飞(3085)

《环境科学》征稿简则(2737) 《环境科学》征订启事(2809) 信息(2867, 2971, 3027)

甲烷催化还原 NO_x 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化

潘华¹, 建艳飞¹, 陈宁娜¹, 刘红霞¹, 何焱^{1*}, 贺亚飞²

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院环境科学与工程系, 西安 710049; 2. 启源(西安)大荣环保科技有限公司, 西安 710018)

摘要: 采用共浸渍法制备了系列 Co 基/分子筛催化剂, 在固定床催化反应器中考察了不同催化剂在甲烷催化还原 NO_x 中的催化行为, 优化了 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体, 并通过催化表征手段阐明了其构效关系. 结果表明, Fe 和 SAPO-34 分别作为优化助剂和载体制备得到的 Co-Fe/SAPO-34 催化剂具有最高的催化活性, 在 450℃ 时, NO_x 的最大转化率可以达到 52.7%. CO_2 对 Co-Fe/分子筛催化剂活性无明显抑制作用, H_2O 对催化剂的活性抑制是可逆的, SO_2 对催化剂活性抑制作用明显. Co-Fe/SAPO-34 催化剂表面钴物种以 CoO 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 为主, Co-Fe/ZSM-5 催化剂表面钴物种则以 Co_3O_4 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 为主, Co-Fe/Beta 催化剂则可能以 CoO、 CoAl_2O_4 和 Co_3O_4 为主. 各 Co-Fe/分子筛催化剂表面 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 含量比依次为 Co-Fe/ZSM-5(3.98) > Co-Fe/SAPO-34(0.52) > Co-Fe/Beta(0.43). 活性组分钴物种的形态和合适的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 含量比对 Co-Fe/分子筛催化剂上甲烷催化还原 NO_x 至关重要. Co-Fe/分子筛催化剂上 CH_4 -SCR 反应机制为: NO 在 Brønsted 酸位上吸附氧化成 NO^+ , 同时 CH_4 在 Brønsted 酸位上吸附活化成 $-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{COO}$ 等活性物种, 生成的 NO^+ 在 Co^{2+} 和 Fe^{3+} 等催化活性位上转化成硝酸盐等中间产物, 中间产物硝酸盐与活化物种($-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{COO}$) 反应生成 N_2 和 CO_2 .

关键词: Co 基/分子筛; 氮氧化物; 甲烷; 催化还原; 助剂; 载体

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-3085-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.201610195

Optimization of Promoter and Support for Co-based/zeolites Catalysts in Catalytic Reduction of NO_x by CH_4

PAN Hua¹, JIAN Yan-fei¹, CHEN Ning-na¹, LIU Hong-xia¹, HE Chi^{1*}, HE Ya-fei²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Qiyuan(Xi'an) Dae Young Environmental Protection Technology Co., Ltd., Xi'an 710018, China)

Abstract: Catalytic behavior of Co-based/zeolites catalysts was investigated in NO_x reduction by CH_4 . Optimization of promoter and support was investigated by catalytic tests, and the relationship between catalytic activity and catalyst structure was illustrated by catalyst characterization. Co-Fe/SAPO-34 exhibited the highest activity among various Co-base/zeolites catalysts. The maximum conversion of NO_x with 52.7% was obtained on Co-Fe/SAPO-34 at 450°C. The inhibition of activity of Fe/zeolites became severe in the presence of SO_2 , CO_2 , and H_2O . CO_2 exerted virtually no effect on the SCR activity of Co-Fe/zeolites. The inhibition of NO_x conversion by H_2O was reversible for Co-Fe/zeolites catalysts. Cobalt species were mainly present in CoO and $\text{Co}(\text{OH})_2$ states in Co-Fe/SAPO-34. Co_3O_4 and $\text{Co}(\text{OH})_2$ were the main cobalt species of Co-Fe/ZSM-5, while CoO, CoAl_2O_4 and Co_3O_4 might be present in Co-Fe/Beta. The ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in the surface layer of Co-Fe/zeolites decreased in the order of Co-Fe/ZSM-5(3.98) > Co-Fe/SAPO-34(0.52) > Co-Fe/Beta(0.43). The active states of cobalt species and suitable ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ were important for the activity of Co-Fe/zeolites in CH_4 -SCR. CH_4 -SCR over Co-Fe/zeolite catalysts started with the adsorption of NO and CH_4 on Brønsted acid sites of the zeolite to produce NO^+ and carbon-containing species($-\text{C}=\text{O}$ and $-\text{COO}$) in the presence of oxygen, respectively. Subsequently, the important intermediates of nitrate species were generated from NO^+ at the active sites. Finally, nitrate species reacted with carbon-containing species to form N_2 and CO_2 .

Key words: Co-based/zeolites; NO_x ; CH_4 ; catalytic reduction; promoter; support

氨选择催化还原 NO_x (NH_3 -SCR) 技术因其转化率高、选择性好、实用性强等优点得到广泛的工业化应用, 但该技术存在明显的缺点: ① NH_3 是一种有毒腐蚀性气体, 存储和运输过程中有一定的危险, 对管路设备要求高, 造价昂贵; ② 该过程 NH_3 需要计量控制加入量, 容易泄漏或反应不完全而造成二次

收稿日期: 2016-10-26; 修订日期: 2017-02-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(21006093, 21477095); 陕西省自然科学基金项目(2014JQ2-2009); 中央高校基本科研业务费专项(2015gjhz10, xjj2015132); 陕西省工业攻关项目(2016GY-243)

作者简介: 潘华(1980~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为大气污染控制, E-mail: panhua@xjtu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: chi_he@xjtu.edu.cn

污染;③NH₃与烟道气中的SO₂反应,形成腐蚀性的NH₄HSO₄,易使催化剂中毒;④传统的V-W-Ti催化剂成本高、操作温度高以及钒的本征毒性^[1]. 烃类催化还原NO_x(HC-SCR)作为极具应用潜力的脱硝技术受到广泛关注^[2]. 相比其他烃类还原剂,甲烷是天然气中含量最多的组分,来源丰富,价格低廉,因此甲烷催化还原NO_x(CH₄-SCR)技术成为研究热点^[3-5]. 然而由于较高的C—H键能(435 kJ·mol⁻¹)造成CH₄在催化还原NO_x中难以活化.

已报道的CH₄-SCR脱硝催化剂中,Co基/分子筛催化剂因其活性和N₂选择性高得到了广泛研究. Co基/分子筛催化剂在CH₄-SCR中的研究主要集中在5个方面:①Co基/分子筛催化剂制备方法的优化设计,如相比浸渍法,离子交换法制备的Co/MOR催化剂在CH₄-SCR中具有更高的催化活性^[6]. ②助剂对Co基/分子筛催化剂活性的促进,如In-Co/ZSM-5^[3]、Co-Ni/MOR^[7]和Co-Zn/BZZ^[8]等. ③Co基/分子筛催化剂载体的优化选择,如相比FER和BEA分子筛载体,Co-Pd/MOR和Co-Pd/ZSM-5催化剂具有较强的催化活性^[9]. ④Co基/分子筛催化剂的抗硫耐水性,如张金桥等^[10]认为由于部分活性位被含硫化合物覆盖而导致吸附的NO和活性中间产物容量的下降,从而降低CH₄-SCR反应活性. ⑤催化反应机制^[11]. 在以上5个方面的研究中,助剂和载体是催化剂的重要组成部分,是影响催化剂活性的重要因素,然而目前的相关研究仅局限于助剂或载体的优化,同时优化Co基/分子筛催化剂的助剂和载体的研究鲜有报道.

过渡金属具有可变的化学价态,可作为具有氧化还原活性位. 微孔分子筛具有丰富的酸性位,可作为脱硝催化剂的载体. 因此本文采用过渡金属(Mn、Fe和Zn)为助剂,典型微孔分子筛(ZSM-5、SAPO-34和Beta)为载体,通过同时优化助剂和载体,制备高活性的Co基/分子筛催化剂,并探明Co基分子筛催化剂的构效关系及催化反应机制.

1 材料与方 法

1.1 催化剂制备

H-ZSM-5(硅铝比=25)、H-SAPO-34(硅铝比=1)和H-Beta(硅铝比=25)等氢型分子筛购自南开大学催化剂厂. 双组分过渡金属(Mn、Fe或Zn)-Co/分子筛催化剂采用共浸渍法制备. 将分子筛浸入适量的浓度为0.1 mol·L⁻¹的Co(NO₃)₂和过渡金属硝酸盐的混合溶液中,室温下放置24 h后,于

120℃下干燥8 h,500℃下焙烧2 h,制得一系列双组分过渡金属-Co/分子筛催化剂. 使用美国PerkinElmer公司的Optima 7000DV型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测试样品中的金属含量,制得催化剂中金属的质量分数分别为2.04% Co-1.97% Mn/ZSM-5、1.96% Co-1.95% Fe/ZSM-5、2.03% Co-2.05% Zn/ZSM-5、2.05% Co/ZSM-5、2.01% Co-1.92% Fe/SAPO-34、1.95% Co-2.04% Fe/Beta. 所有催化剂均经过研磨、压片、过筛,制成40~60目的颗粒用于活性测试.

1.2 催化剂的活性评价

催化活性测试在长度为30 cm,内径为10 mm微型固定床催化反应装置中进行,实验模拟气各组分的体积分数分别为 $\varphi(\text{CH}_4) = 1 \times 10^{-3}$ 、 $\varphi(\text{NO}) = 6 \times 10^{-4}$ 、 $\varphi(\text{O}_2) = 5 \times 10^{-2}$ 和N₂为载气. 反应气体(CH₄、NO、O₂和N₂)经质量流量计控制,通过缓冲瓶混合后进入催化反应器. 实验温度范围为350~550℃. 催化剂装量2 mL,气体总流量为500 mL·min⁻¹,空速15 000 h⁻¹,反应物和产物中的NO、NO₂的浓度由NO/NO₂分析仪测量,N₂O浓度采用配有热导检测器的气相色谱(灵华GC9890)测量,其中porapak Q色谱柱用于分离产物中N₂O、CO₂和NO. 催化剂活性分别用NO_x转化率、CO和CO₂产率表示:

$$\text{NO}_x \text{ 转化率} = \frac{([\varphi(\text{NO}) + \varphi(\text{NO}_2)]_{\text{in}} - [\varphi(\text{NO}) + \varphi(\text{NO}_2) + 2\varphi(\text{N}_2\text{O})]_{\text{out}}) / [\varphi(\text{NO}) + \varphi(\text{NO}_2)]_{\text{in}}}{1} \quad (1)$$

$$\text{CO 产率} = \varphi(\text{CO})_{\text{out}} / \varphi(\text{CH}_4)_{\text{in}} \quad (2)$$

$$\text{CO}_2 \text{ 产率} = \varphi(\text{CO}_2)_{\text{out}} / \varphi(\text{CH}_4)_{\text{in}} \quad (3)$$

式中, $[\varphi(\text{NO}) + \varphi(\text{NO}_2)]_{\text{in}}$ 为进气中NO和NO₂的体积分数之和; $[\varphi(\text{NO}) + \varphi(\text{NO}_2) + 2\varphi(\text{N}_2\text{O})]_{\text{out}}$ 为出口NO、NO₂和N₂O的体积分数之和; $\varphi(\text{CO})_{\text{out}}$ 为出口CO的体积分数; $\varphi(\text{CO}_2)_{\text{out}}$ 为出口CO₂的体积分数; $\varphi(\text{CH}_4)_{\text{in}}$ 为进气中CH₄的体积分数.

1.3 催化剂表征

XRD衍射用阶梯扫描方式. 在Rigaku D/Max III B全自动X射线粉末衍射仪上采集,Cu/K α 辐射源,功率40 kV×40 mA,衍射束置石墨单色器除去K β 辐射,入射波长为0.154 05 nm,阶宽0.02°,2 θ 为5°~80°,每步计数时间4 s.

采用XPS分析样品表面的各元素相对含量比例. 仪器为美国PHI公司的PHI 5000C ESCA System(经过美国RBD公司升级),采用条件为铝/镁靶,高压14.0 kV,功率250 W,真空优于1.33×

10⁻⁶ Pa. 采用美国 RBD 公司的 RBD147 数据采集卡和 AugerScan3.21 软件分别采集样品的 0~1200 (1000) eV 的全扫描谱(通能为 93.9 eV), 而后采集各元素相关轨道的窄扫描谱(通能为 23.5 eV 或 46.95 eV). 以 C1s = 284.8 eV 为基准进行结合能校正, 采用 XPSPeak4.1 软件进行分峰拟合.

原位漫反射红外光谱(DRIFT)在配有原位漫反射附件的德国 Bruker 公司 Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪上进行, 使用液氮冷却的 MCT 检测器, 扫描范围 1000~4000 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 100 次. 样品粉末先在 450℃ 下使用 N₂ 吹扫 45 min, 而后降温至 300℃, 采集背景, 然后通入 = 6 × 10⁻⁴ φ(NO)/5 × 10⁻² φ(O₂)/N₂、或 1 × 10⁻³ φ(CH₄)/5 × 10⁻² φ(O₂)/N₂、或 6 × 10⁻⁴ φ(NO)/1 × 10⁻³ φ(CH₄)/5 × 10⁻² φ(O₂)/N₂, 12 min 后, 用 N₂ 吹扫 10 min 再采集光谱.

2 结果与讨论

2.1 助剂和载体优化

图 1(a) 考察了 3 种助剂(Mn、Fe 和 Zn)对双组分 Co-M/ZSM-5 催化剂活性的影响. 在 3 种催化剂上, NO_x 转化率随温度的变化曲线呈典型的“火山型”趋势: 即初始 NO_x 转化率随温度升高逐渐增加, 当达到最佳工作温度后, NO_x 转化率随温度升高而逐渐减小. Co-Fe/ZSM-5、Co-Mn/ZSM-5 和 Co/ZSM-5 催化剂的最佳活性温度均为 450℃, NO_x 最高转化率分别为 46.4%、34.5% 和 36.7%. Co-Zn/ZSM-5 的最佳活性温度则往高温段偏移了约 50℃, 在 500℃ 时 NO_x 最高转化率为 40.3%. 当温度低于 450℃ 时, Co-Fe/ZSM-5 表现出最好的低温催化活性; 当温度高于 450℃ 时, Co-Zn/ZSM-5 显示出较好的高温催化活性. 有研究表明, Fe 作为助剂提高 Co/ZSM-5 低温催化活性是由于在低温时 Fe 具有较强的催化氧化 NO(NO + O₂ → NO₂) 能力^[12], NO 氧化被普遍认为是 NO_x 催化还原的初始步骤^[13], 故 Co-Fe/ZSM-5 具有较强的低温催化活性. Co-Zn/ZSM-5 具有较好的高温催化活性则是由于在高温时 Zn 可抑制甲烷的催化燃烧(CH₄ + O₂ → CO₂), 从而提高了 Co-Zn/ZSM-5 的高温催化活性^[14].

图 1(b) 和 1(c) 考察了 3 种助剂(Mn、Fe 和 Zn)对双组分 Co-M/ZSM-5 催化剂 CO 和 CO₂ 的产率的影响. 在图 1(b) 中, 3 种催化剂上 CO 产率随温度升高逐渐增加, 当达到一定温度时, CO 产率随温度升高而逐渐减小. Co-Fe/ZSM-5、Co-Mn/ZSM-

5 和 Co/ZSM-5 催化剂上 CO 产率达到最大时的温度分别为 400、400 和 450℃. 其中 Co-Fe/ZSM-5 和 Co-Mn/ZSM-5 的 CO 产率变化相似, 且最大 CO 产率小于 Co/ZSM-5. 而 Co-Zn/ZSM-5 的最大 CO 产率则大于 Co/ZSM-5. 在图 1(c) 中, 3 种催化剂上 CO₂ 产率均随温度升高逐渐增加, 其中 Co-Fe/ZSM-5 和 Co-Mn/ZSM-5 的 CO₂ 产率基本相似, 均大于 Co/ZSM-5, 而 Co-Zn/ZSM-5 的 CO₂ 产率则小于 Co/ZSM-5. 可见 Fe 和 Mn 可提高 CH₄ 转化成 CO₂ 选择性, Zn 则可抑制甲烷的催化燃烧. 在烃类选择催化还原 NO_x 中, CO₂ 的选择性高则意味着有毒气体 CO 的产率低, 因此, 综合 NO_x 转化率、CO 和 CO₂ 产率, 笔者认为 Fe 可作为合适的助剂提高 Co 基分子筛的催化活性.

为进一步提高 Co-Fe/分子筛的催化活性, 笔者对 3 种典型微孔分子筛(ZSM-5、SAPO-34 和 Beta)进行了载体优化(见图 2). 在图 2(a) 中, 3 种 Co-Fe/分子筛催化剂上 NO_x 转化率随温度的变化曲线也呈典型的“火山型”. 在整个温度区间内, 催化活性顺序依次为 Co-Fe/SAPO-34 > Co-Fe/ZSM-5 > Co-Fe/Beta, 且 3 种 Co-Fe/分子筛催化剂的最佳活性温度均在 450℃. 其中活性最高的 Co-Fe/SAPO-34 催化剂上 NO_x 最大转化效率达到 52.7%. 载体的不同会造成活性组分形态和分布的差异, 从而导致催化活性的差别. Pieterse 等^[9]通过 H₂-TPR 探究了 Co-Pd/FER 和 Co-Pd/MOR 脱硝催化剂中钴物种的还原性差异. 本课题组^[15]采用 XPS 探明了 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 物种在 Fe/分子筛(ZSM-5、Beta、MOR 和 FER)脱硝催化剂中含量的差异. 因此, 分析 Co-Fe/分子筛催化剂中钴和铁物种的形态差异, 及其与催化活性间的构效关系具有重要意义(见 2.3 节).

图 2(b) 和 2(c) 考察了载体对 Co-Fe/分子筛催化剂 CO 和 CO₂ 的产率影响. 在图 2(b) 中, 3 种催化剂上 CO 产率达到最大时的温度均为分别为 400℃. 其中 Co-Fe/SAPO-34 的 CO 产率最小, Co-Fe/Beta 的 CO 产率最大. 在图 2(c) 中, 3 种催化剂上 CO₂ 产率均随温度升高逐渐增加, CO₂ 产率的顺序依次为 Co-Fe/SAPO-34 > Co-Fe/ZSM-5 > Co-Fe/Beta. 可见 SAPO-34 可作为合适的载体提高 Co 基分子筛的催化活性.

2.2 催化剂稳定性

图 3 考察了 450℃ 时 3 种 Co-Fe/分子筛催化剂在 SO₂、H₂O 和 CO₂ 等污染组分下的稳定性. 当原料气中添加体积分数为 15% CO₂ 时, 3 种 Co-Fe/分

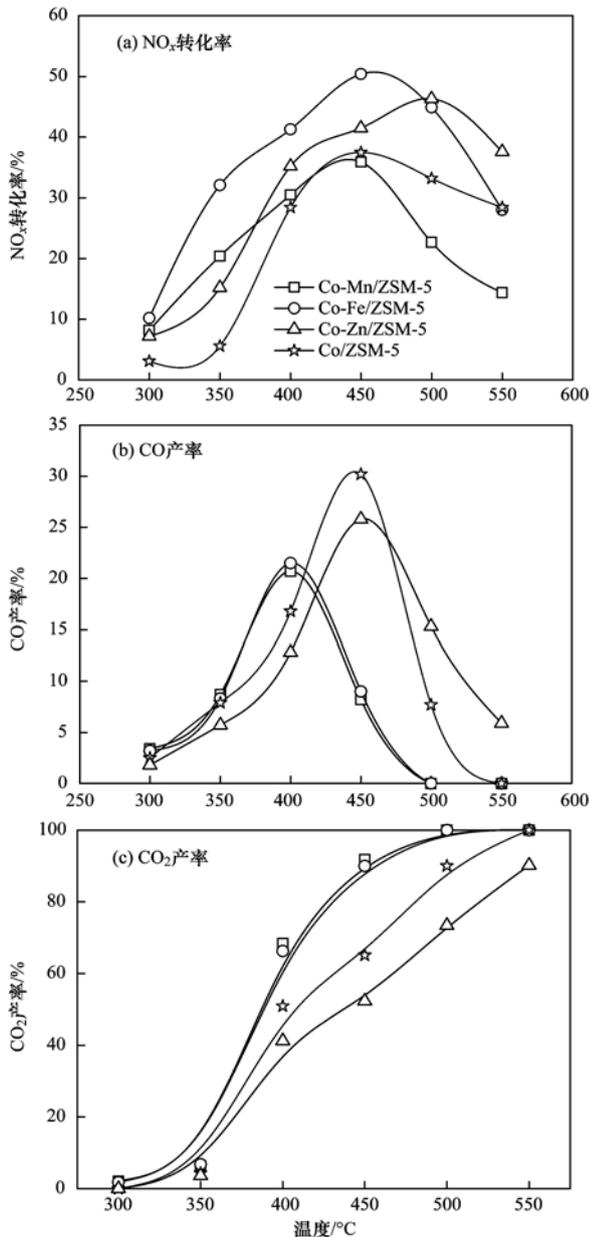


图1 助剂对 Co/ZSM-5 催化活性的影响

Fig. 1 Effect of promoters on the activity of Co/ZSM-5 catalyst

分子筛催化剂的活性变化不大,这说明 CO₂ 不会抑制 Co-Fe/分子筛催化剂活性. 当在含有 15% CO₂ 的原料气中通入 $\varphi(\text{H}_2\text{O})$ 10% 时,3 种 Co-Fe/分子筛催化剂的活性均略有下降,但原料气去掉 H₂O 后,3 种 Co-Fe/分子筛的活性基本恢复到初始水平,因此, H₂O 对 Co-Fe/分子筛催化剂活性的抑制是可逆的. 当 $\varphi(\text{SO}_2) = 2 \times 10^{-4}$ 通入到原料气时,3 种 Co-Fe/分子筛催化剂的活性明显下降,且同时通入 $\varphi(\text{CO}_2)$ 15%、 $\varphi(\text{H}_2\text{O})$ 10% 和 $\varphi(\text{SO}_2) = 2 \times 10^{-4}$ 时,3 种 Co-Fe/分子筛催化剂的活性继续下降,Co-Fe/SAPO-34、Co-Fe/ZSM-5 和 Co-Fe/Beta 的活性分别下降到 36.2%、30.5% 和 26.3%. 当原料气中不

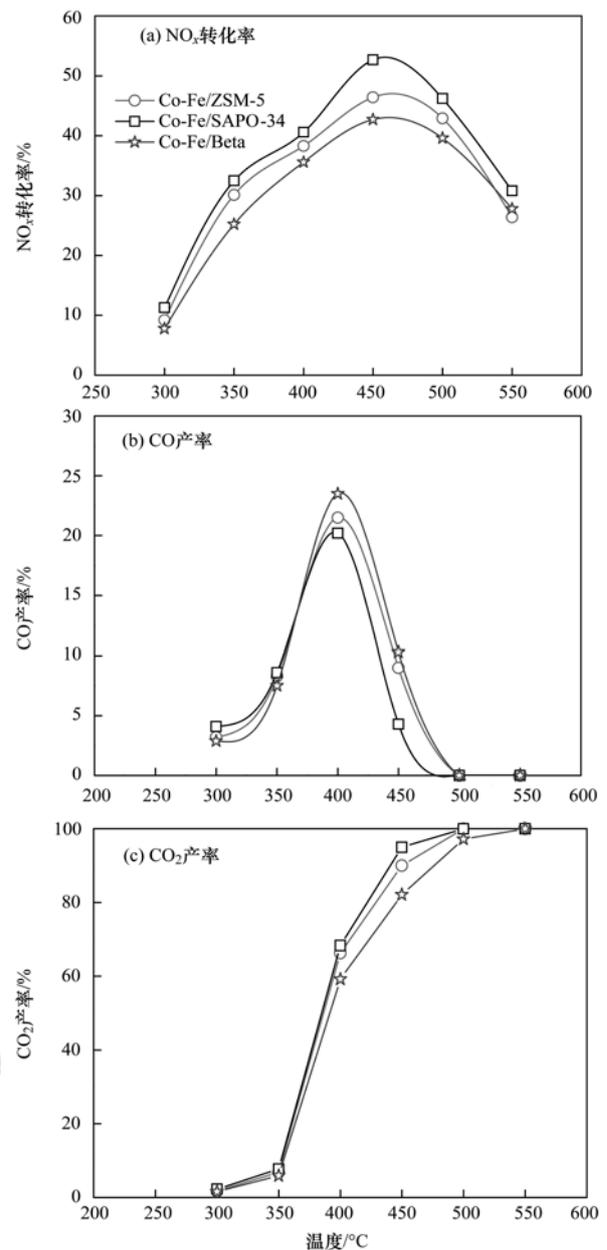


图2 载体对 Co-Fe/分子筛催化活性的影响

Fig. 2 Effect of supports on the activity of Co-Fe/zeolites catalysts

通入 H₂O、SO₂ 和 CO₂ 后,3 种 Co-Fe/分子筛催化剂的活性部分恢复,说明 SO₂ 对 Co-Fe/分子筛催化剂的活性抑制是部分可逆.

2.3 Co-Fe/分子筛催化剂的构效关系

图4为3种 Co-Fe/分子筛催化剂的 XRD 谱图. 在 Co-Fe/ZSM-5 和 Co-Fe/Beta 中有微弱的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的衍射峰 (2θ 为 33.1° 和 35.6°)^[15], 而 Co-Fe/SAPO-34 中未发现 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的衍射峰,这表明 Co-Fe/分子筛催化剂中铁物相的尺寸太小 ($< 3 \sim 5$ nm) 且高度分散在催化剂中造成 XRD 手段无法检测^[16]. Co 物种在 3 种 Co-Fe/分子筛催化剂中均以 Co₃O₄ (ICDD#01-080-1540)、CoO (ICDD#01-071-

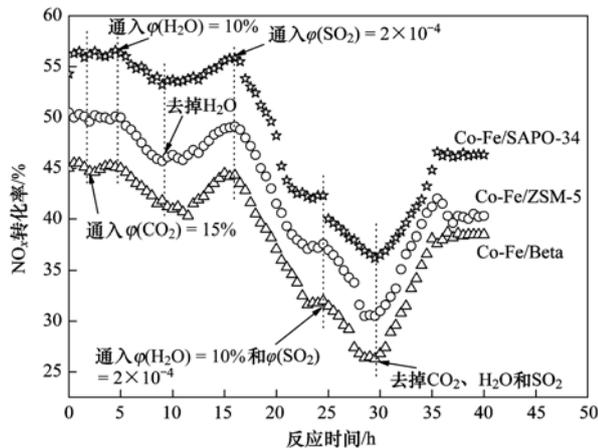


图3 Co-Fe/分子筛的稳定性

Fig. 3 Stability of Co-Fe/zeolite catalysts

1178)、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (ICDD#00-001-0357) 和 CoAl_2O_4 (ICDD#01-082-2251) 形式存在. 文献[11]报道了 CoO 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 是 Co-基/分子筛的主要活性位.

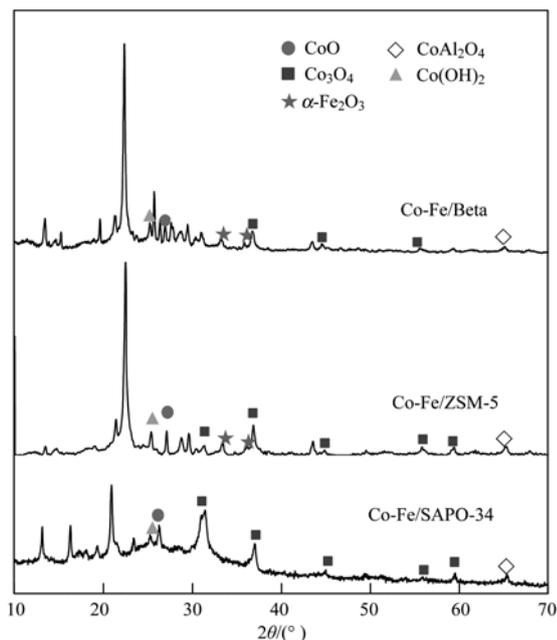


图4 Co-Fe/分子筛催化剂的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of Co-Fe/zeolites catalysts

笔者通过 XPS 进一步分析了 3 种催化剂表面的 Co 和 Fe 的物种形态.

图 5 为 3 种 Co-Fe/分子筛催化剂的 Co 2p 谱图. 从中可见, Co-Fe/SAPO-34、Co-Fe/ZSM-5 和 Co-Fe/Beta 催化剂的 Co $2p_{3/2}$ 结合能分别为 781.4、780.5 和 780.8 eV, 峰间距 ($\text{Co } 2p_{1/2} \sim \text{Co } 2p_{3/2}$) 分别为 15.8、15.5 和 14.6 eV. 参考表 1 罗列的相关 Co 化合物的相应参考数值, Co-Fe/SAPO-34 催化剂表面以 CoO 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 为主, Co-Fe/ZSM-5 催化剂表面则以 Co_3O_4 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 为主. 然而, Co-Fe/Beta 催化剂的峰间距 ($\text{Co } 2p_{1/2} \sim \text{Co } 2p_{3/2}$) 与表 2 中 Co 的有关化合物的相应参考数值相差较大, 根据其 Co $2p_{3/2}$ 结合能判断可能以 CoO 、 CoAl_2O_4 和 Co_3O_4 为主. Lónyi 等^[11]认为 Co/分子筛催化剂在 CH_4 -SCR 反应中具有较强的活化活性是由于 NO 和 NO_2 在 Co^{2+} 和 $[\text{Co}-\text{OH}]^+$ 等活性位上可转化成有利于反应的 $\text{NO}_3^-/\text{NO}^+$ 离子对中间产物. 因此不同催化剂中 Co 物种的差异是造成催化活性 $\text{Co-Fe/SAPO-34} > \text{Co-Fe/ZSM-5} > \text{Co-Fe/Beta}$ 催化剂的原因之一.

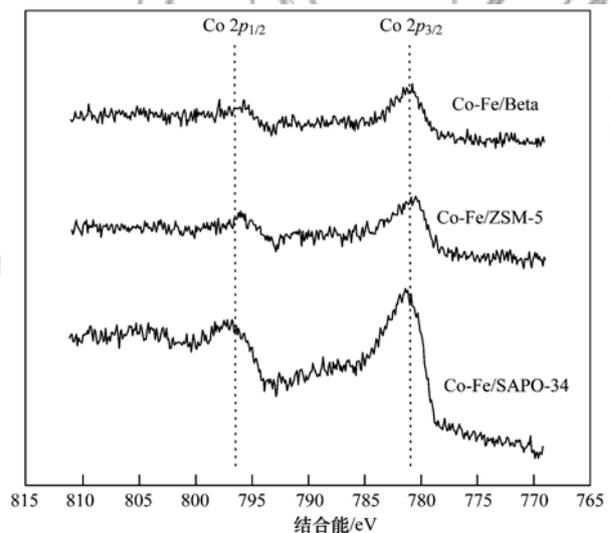


图5 Co-Fe/分子筛催化剂上 Co 2p 谱图

Fig. 5 Co 2p-XPS spectra of Co-Fe/zeolites catalysts

表 1 Co 2p 的 XPS 参数及实验数据列表

Table 1 XPS parameters from Co 2p in Co-Fe/zeolites and relevant reference compounds

样品	Co $2p_{3/2}$ 结合能/eV	峰间距($2p_{3/2} \sim 2p_{1/2}$)/eV	文献
CoO	780 ± 0.3	15.5	[17,18]
$\text{Co}(\text{OH})_2$	780.9 ± 0.2	16.0	[17,18]
Co_3O_4	780.5	15.0	[18]
CoAl_2O_4	781.9 ± 0.5	15.8	[18]
Co-Fe/SAPO-34	781.2	15.6	本研究
Co-Fe/ZSM-5	780.5	15.6	本研究
Co-Fe/Beta	781.1	14.6	本研究

为了阐明载体对催化剂中 Fe 物种化学形态分布的影响,图 6 采用了 Gaussian-Lorentzian 模型对 3 种 Co-Fe/分子筛催化剂的 Fe $2p_{3/2}$ 谱图进行了分峰. 文献[19~21]报道了 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的峰位置分别为 709.5~711 eV 和 712~713 eV. 这表明 3 种 Co-Fe/分子筛催化剂表面均含有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} . 但 3 种 Co-Fe/分子筛催化剂中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 峰的结合能和面积(即 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 含量)有较大的差异. 相比 Co-Fe/SAPO-34 催化剂,Co-Fe/Beta 的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 峰的结合能明显向低的结合能方向移动. Co-Fe/ZSM-5 的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 峰的结合能位置虽与 Co-Fe/SAPO-34 催化剂的相别不大,但两种催化剂表面的 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Fe}^{3+})$ 存在明显不同,Co-Fe/ZSM-5 催化剂表面 Fe^{2+} 含量明显大于 Fe^{3+} 含量,而 Co-Fe/SAPO-34 催化剂则相反. 表 2 罗列了 3 种催化剂的 Fe $2p_{3/2}$ 分峰后的相关结果. 从表 2 中可见,3 种 Co-Fe/分子筛催化剂表面 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值依次为 Co-Fe/ZSM-5 > Co-Fe/SAPO-34 > Co-Fe/Beta. Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 均认为是烃类催化还原 NO_x 的活性位^[22]. Lobree 等^[23] 提出了 Fe/ZSM-5 催化剂上烃类催化还原 NO_x 的机制:首先 Fe^{2+} 与 O_2 反应生成 $\text{Fe}^{3+}(\text{O}_2^-)$, 然后 $\text{Fe}^{3+}(\text{O}_2^-)$ 与 NO 反应生成 $\text{Fe}^{3+}(\text{O}^-)(\text{NO}_2)$ 或 $\text{Fe}^{3+}(\text{NO}_3^-)$, 当这些生成的亚硝酸盐或硝酸盐与烃类反应会产生 CN 和 NCO 等中间产物,最后 CN 和 NCO 等中间产物分解,或与 NO_2 或 O_2 反应生成 N_2 ,同时 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} . 结合图 2 的活性

评价结果,即 Co-Fe/SAPO-34 具有最好的催化活性,笔者认为合适的 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Fe}^{3+})$ 比对于烃类催化还原 NO_x 至关重要,过低的 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Fe}^{3+})$ 比不利于亚硝酸盐或硝酸盐的形成,过高的 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Fe}^{3+})$ 比则不利于 CN 和 NCO 等中间产物分解及其与 NO_2 或 O_2 反应生成 N_2 .

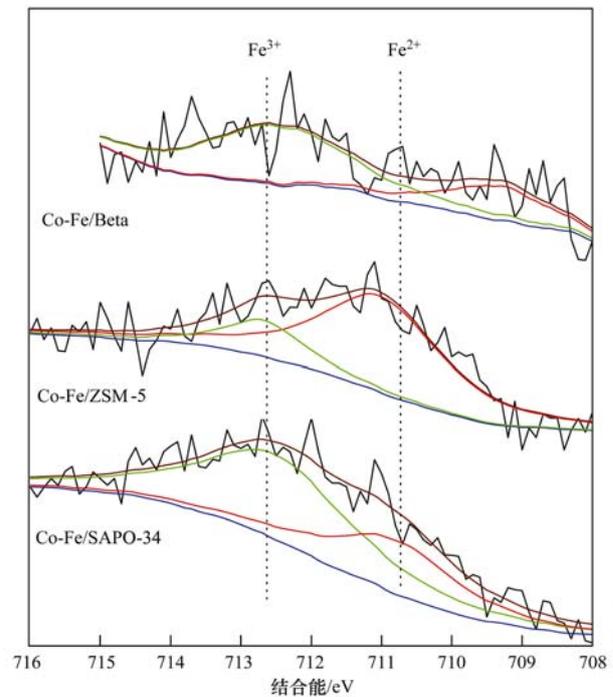


图 6 Co-Fe/分子筛催化剂上 Fe $2p_{3/2}$ 谱图

Fig. 6 Fe ($2p_{3/2}$)-XPS spectra of Co-Fe/zeolites catalysts

表 2 Co-Fe/分子筛催化剂的 Fe $2p_{3/2}$ 的 XPS 结果

Table 2 XPS Parameters from Fe $2p_{3/2}$ in Co-Fe/zeolites

样品	Fe^{2+}		Fe^{3+}		$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (量浓度比)
	结合能/eV	峰面积	结合能/eV	峰面积	
Co-Fe/SAPO-34	710.8	1 463.0	712.5	2 793.8	0.52
Co-Fe/ZSM-5	711	2 548.8	712.7	641.0	3.98
Co-Fe/Beta	709.5	545.6	712.3	1 260.9	0.43

2.4 反应机制

图 7 为 NO 在 3 种 Co-Fe/分子筛催化剂中吸附氧化的原位-DRIFT 谱图. 3 250 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Brønsted 酸的羟基 ($\text{V}-\text{OH}$)^[24], 从峰强度得到 Co-Fe/SAPO-34 的 Brønsted 酸强度大于其他 2 种催化剂. 在 3 种催化剂上,随着温度的升高,Brønsted 酸强度均显著减少. Brønsted 酸对于中间产物 (NO_3^- 物种) 的生成至关重要,因为 NO 在 Brønsted 酸上的吸附并生成 NO^+ 被认为是 HC-SCR 的初始步骤^[3,25]. 2 348 cm^{-1} 和 2 351 cm^{-1} 处的吸收峰为气态 NO_2 的卫星峰. 文献[26]通过方程(4)揭示了这些

物种的反应过程:



式中, Z^- 代表带一个负电荷的分子筛骨架. 1 100 ~ 1 650 cm^{-1} 范围内的吸收峰归属于不同类型的表面硝酸盐^[27]. 由活性位上 NO^+ 生成的桥接硝酸盐 (1 650 cm^{-1} 和 1 649 cm^{-1})、双齿硝酸盐 (1 558、1 339、1 065 和 1 058 cm^{-1}) 和单齿硝酸盐 (1 536 cm^{-1}) 在不同催化剂和不同温度中出现,如 Co-Fe/SAPO-34 催化剂上的桥接硝酸盐 (1 650 cm^{-1}) 和双齿硝酸盐 (1 558 cm^{-1}) 在反应温度为 300℃ 时生成,而 Co-Fe/Beta 催化剂上的桥接硝酸盐 (1 649 cm^{-1})

和双齿硝酸盐 (1558 cm^{-1}) 则在反应温度为 450°C 时生成. 这表明由于 3 种催化剂中 Co 和 Fe 的活性位物种的不同, 导致反应中间产物硝酸盐生成温度的不同, 从而导致其活性的差异.

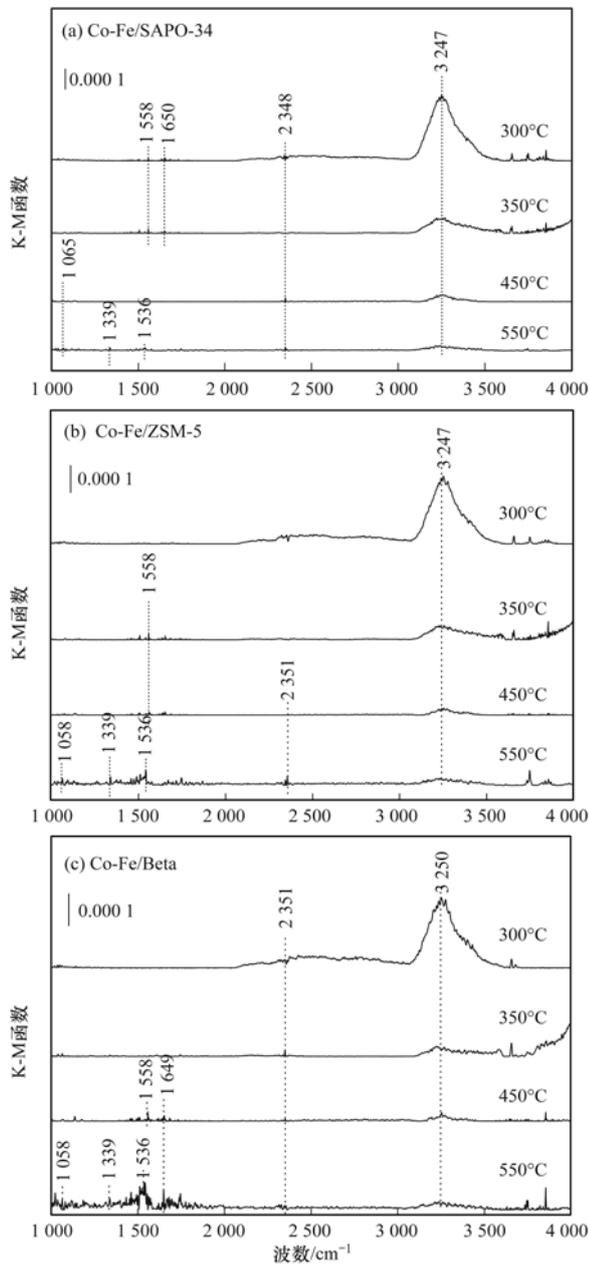


图 7 NO 在不同催化剂上的吸附氧化的原位-DRIFT 谱图

Fig. 7 DRIFT spectra of NO adsorption and oxidation on various catalysts at temperature from 300-550°C

CH_4 在 3 种催化剂中吸附氧化的原位-DRIFT 结果见图 8. 不同于 NO 吸附氧化的原位-DRIFT 结果, Brønsted 酸强度未随温度的升高而逐渐减小, 其中在 350°C 时强度最大, 而在 450°C 强度最小. 强甲烷吸收峰出现在 3010 cm^{-1} ^[28], 且其强度随着温度升高而逐渐减小. CO_2 的吸收峰出现在 2348 cm^{-1}

和 2354 cm^{-1} ^[26], 且由于温度升高造成 CO_2 的脱附, 使得其吸收峰强度随着温度升高逐渐减少. $-\text{COO}$ 吸收峰 (1542 cm^{-1} 和 1454 cm^{-1})^[29] 和 $\text{H}-\text{COO}$ 吸收峰 (1518 cm^{-1})^[29] 随着温度的升高而逐渐增大. 以上反应物种的吸收峰强度的变化表明: CH_4 在 300°C 时吸附在 Brønsted 酸上使得 $\text{V}-\text{OH}$ 强度减小, 在 350°C 脱附造成 Brønsted 酸的 $\text{V}-\text{OH}$ 强度增大, 当温度升高到 450°C 时, CH_4 开始活化, 在 Brønsted 酸上生成 $-\text{COO}$ 和 $\text{H}-\text{COO}$ 等物种造成 Brønsted 酸上的 $\text{V}-\text{OH}$ 强度减少, 当温度达到 550°C 时, 因生成的 $-\text{COO}$ 和 $\text{H}-\text{COO}$ 等物种氧化成 CO_2 并从 Brønsted 酸脱附, 从而造成 Brønsted 酸的 $\text{V}-\text{OH}$ 吸收

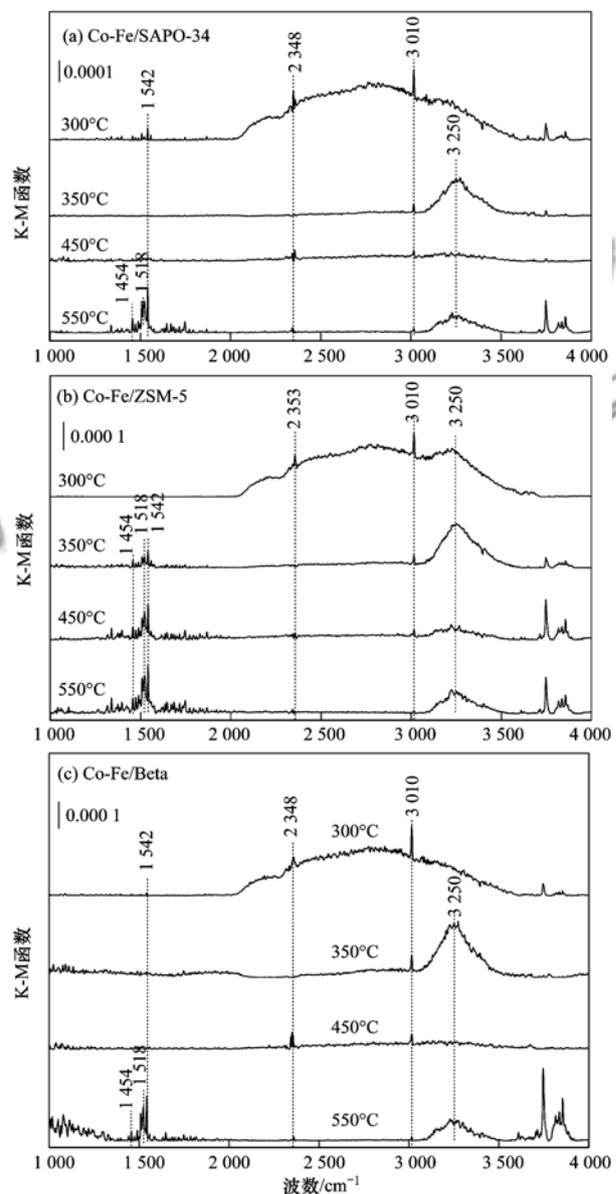


图 8 CH_4 在不同催化剂上的吸附氧化的原位-DRIFT 谱图

Fig. 8 DRIFT spectra of CH_4 adsorption and oxidation on various catalysts at temperature from 300-550°C

峰强度增大. 在 Co-Fe/SAPO-34 催化剂上, —COO 吸收峰 ($1\,542\text{ cm}^{-1}$) 在 300°C 时出现, 而 Co-Fe/ZSM-5 和 Co-Fe/Beta 催化剂中 —COO 吸收峰 ($1\,542\text{ cm}^{-1}$) 和 H—COO 吸收峰 ($1\,518\text{ cm}^{-1}$) 在温度高于 350°C 时出现, 这表明由于 3 种催化剂活性位的不同, 导致 CH_4 在 3 种催化剂上的活化程度的差异, 其中在 Co-Fe/SAPO-34 催化剂上, CH_4 在低温时易活化.

如图 9 所示, 3 种催化剂上 CH_4 -SCR 反应的原位-DRIFT 谱图. Brønsted 酸的 V—OH ($3\,250\text{ cm}^{-1}$) 出现在高温段 ($450\sim 550^\circ\text{C}$). 这表明在低温时 (300

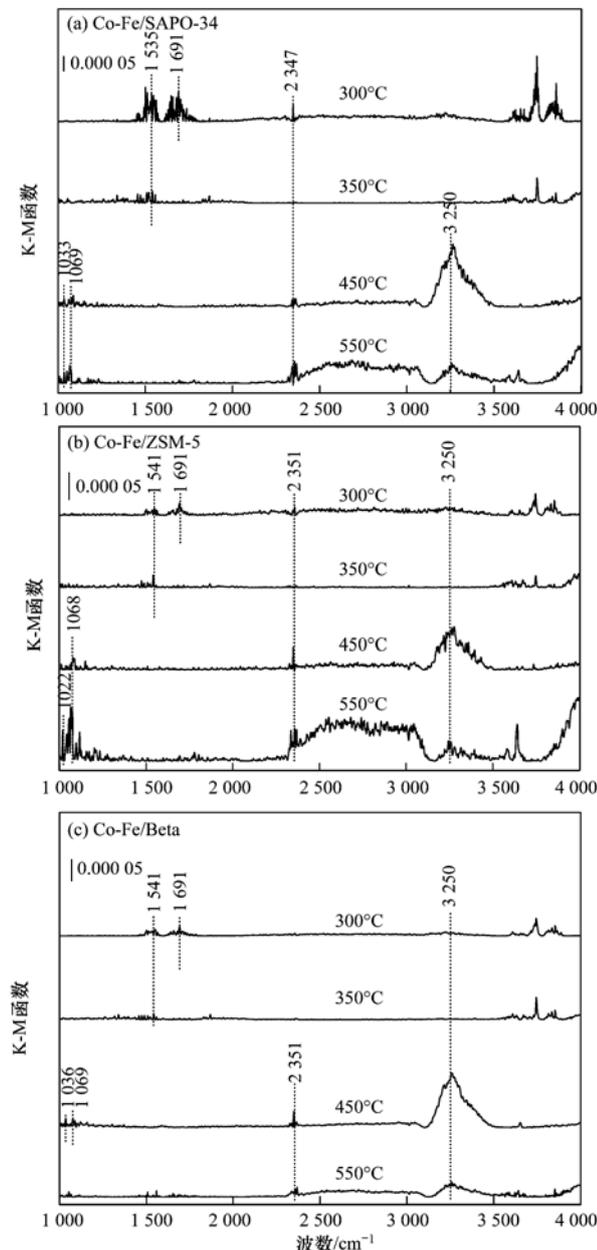


图 9 不同催化剂上 CH_4 -SCR 反应的原位-DRIFT 谱图

Fig. 9 DRIFT spectra of CH_4 -SCR on various catalysts at temperature from $300\sim 550^\circ\text{C}$

$\sim 350^\circ\text{C}$), NO 和 CH_4 吸附在 Brønsted 酸造成低强度的 V—OH 吸收峰, 而在高温时 ($450\sim 550^\circ\text{C}$), 由于吸附的 NO 和 CH_4 在活性位上生成中间产物并转化成 N_2 和 CO_2 , 从而使得 V—OH 吸收峰强度增大. 其中最强的 V—OH 吸收峰出现在 450°C , 这意味着中间产物最大限度地转化成产物 N_2 和 CO_2 . 吸收峰 $1\,691\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,535\sim 1\,541\text{ cm}^{-1}$ 可分别归属于 —C=O [30] 和 —COO [29]. $1\,022\sim 1\,036\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,069\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰则分别归属于碳酸氢盐和双齿硝酸盐 [31]. CO_2 吸收峰则出现在 $2\,347\sim 2\,351\text{ cm}^{-1}$ 处. 同样, 3 种催化剂中不同反应中间产物在不同温度的吸收峰强度有较大差异. 如相对其他催化剂, Co-Fe/SAPO 中 —C=O ($1\,691\text{ cm}^{-1}$) 和 —COO ($1\,535\text{ cm}^{-1}$) 在 300°C 具有较强的吸收峰强度, 表明 Co-Fe/SAPO 催化剂中 CH_4 在低温时易活化, 故 Co-Fe/SAPO 具有较强的低温活性. 而在高温时 (550°C), Co-Fe/ZSM-5 催化剂中碳酸氢盐吸收峰强度较高, 这表明在高温时 CH_4 的燃烧反应为主要反应, 从而导致 Co-Fe/ZSM-5 催化剂的高温活性较差.

综合以上原位-DRIFT 结果, Co-Fe/分子筛催化剂上 CH_4 -SCR 反应的机制见图 10. 首先 NO 吸附在 Brønsted 酸上并生成 NO^+ , 同时 CH_4 在 Brønsted 酸位上吸附并活化成 —C=O 和 —COO 等活性反应物种, 然后 NO^+ 在 Co^{2+} 和 Fe^{3+} 等催化活性位上转化成反应中间产物硝酸盐等; 最后硝酸盐与活化物种 (—C=O 和 —COO) 反应生成 N_2 和 CO_2 .

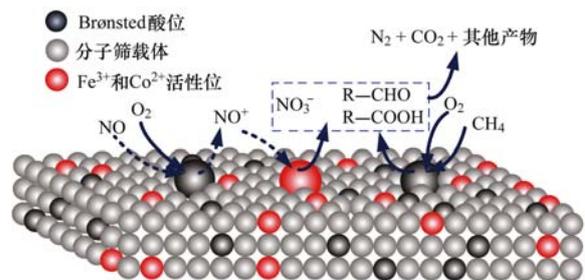


图 10 Co-Fe/分子筛催化剂上 CH_4 -SCR 反应机制

Fig. 10 Reaction mechanism of CH_4 -SCR over Co-Fe/zeolite catalysts

3 结论

(1) 在 CH_4 -SCR 中, 过渡金属 Fe 作为助剂和 SAPO-34 分子筛作为载体优化设计的 Co-Fe/SAPO-34 催化剂具有最高的催化活性, NO_x 转化率在 450°C 时可达 56.5%. CO_2 对 Co-Fe/分子筛催化剂活性无明显抑制作用, H_2O 对催化剂的活性抑制是可逆的, 同时通入 H_2O 和 SO_2 会加重催化活性的抑

制作用。

(2) Co 和 Fe 物种在不同的 Co-Fe/分子筛催化剂中存在明显的差异, 从而造成不同的 Co-Fe/分子筛催化剂活性的不同。Co-Fe/SAPO-34 催化剂表面以 CoO 和 Co(OH)₂ 为主, Co-Fe/ZSM-5 催化剂表面则以 Co₃O₄ 和 Co(OH)₂ 为主, Co-Fe/Beta 催化剂则可能以 CoO、CoAl₂O₄ 和 Co₃O₄ 为主。Fe²⁺/Fe³⁺ 含量比依次为 Co-Fe/ZSM-5 > Co-Fe/SAPO-34 > Co-Fe/Beta。活性组分 Co 物种的形态和合适的 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Fe}^{3+})$ 比对于 Co-Fe/分子筛催化剂上甲烷催化还原 NO_x 至关重要。

(3) Co-Fe/分子筛催化剂上 CH₄-SCR 的反应机制为 Brønsted 酸上吸附氧化生成 NO⁺, 同时 CH₄ 在 Brønsted 酸位上吸附活化成 —C=O 和 —COO 等活性物种, 然后 NO⁺ 在 Co²⁺ 和 Fe³⁺ 等催化活性位上转化成硝酸盐等中间产物, 最后硝酸盐与活化物种 (—C=O 和 —COO) 反应生成 N₂ 和 CO₂。

参考文献:

- [1] 徐彬, 陈天虎, 刘海波, 等. 热处理天然褐铁矿制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及其 NH₃-SCR 活性探究 [J]. 环境科学, 2016, **37** (7): 2807-2814.
- Xu B, Chen T H, Liu H B, *et al.* Preparation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst by heat treatment of natural limonite for selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. Environmental Science, 2016, **37** (7): 2807-2814.
- [2] Bartolomeu R, Mendes A N, Fernandes A, *et al.* NO_x SCR with decane using Ag-MFI catalysts: on the effect of silver content and co-cation presence [J]. Catalysis Science & Technology, 2016, **6** (9): 3038-3048.
- [3] Lónyi F, Solt H E, Valyon J, *et al.* The activation of NO and CH₄ for NO-SCR reaction over In- and Co-containing H-ZSM-5 catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, **345** (1-2): 75-80.
- [4] Mendes A N, Zholobenko V L, Thibault-Starzyk, F, *et al.* On the enhancing effect of Ce in Pd-MOR catalysts for NO_x CH₄-SCR: a structure-reactivity study [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, **195**: 121-131.
- [5] Lee K J, Rao K N, Yu C Y, *et al.* Synthesis and characterisation of K-Ag/Al₂O₃ catalysts for CH₄-SCR of NO_x: effect of SO₂ [J]. Research on Chemical Intermediates, 2013, **39** (3): 1463-1479.
- [6] 李滨, 王虹, 丁福臣, 等. 制备方法对 Co-MOR 催化剂 CH₄ 选择还原 NO 性能的影响 [J]. 物理化学学报, 2013, **29** (6): 1289-1296.
- Li B, Wang H, Ding F C, *et al.* Effects of preparation methods on the catalytic performance of selective catalytic reduction of NO with CH₄ over Co-MOR catalysts [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, **29** (6): 1289-1296.
- [7] Campa M C, Pietrogiaconi D, Occhiuzzi M. The simultaneous selective catalytic reduction of N₂O and NO_x with CH₄ on Co- and Ni-exchanged mordenite [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, **168-169**: 293-302.
- [8] Chen J Q, Chen S W, Li R F, *et al.* Effect of transition metal additives on composite cobalt catalyst for NO_x reduction with CH₄ [J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2014, **88** (7): 1103-1112.
- [9] 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]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, **46** (2): 239-250.
- [10] 张金桥, 刘于英, 贺勇, 等. SO₂ 对 CoH-ZSM-5 催化 CH₄ 还原 NO 催化性能的影响 [J]. 环境科学, 2006, **27** (9): 1717-1721.
- Zhang J Q, Liu Y Y, He Y, *et al.* Effect of SO₂ on the catalytic performance of CoH-ZSM-5 for selective catalytic reduction of NO by CH₄ [J]. Environmental Science, 2006, **27** (9): 1717-1721.
- [11] Lónyi F, Solt H E, Pászti Z, *et al.* Mechanism of NO-SCR by methane over Co, H-ZSM-5 and Co, H-mordenite catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, **150-151**: 218-229.
- [12] Skarlis S A, Berthout D, Nicolle A, *et al.* Combined IR spectroscopy and kinetic modeling of NO_x storage and NO oxidation on Fe-BEA SCR catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, **148-149**: 446-465.
- [13] Lukyanov D B, Sill G, Ditrì J L, *et al.* Comparison of catalyzed and homogeneous reactions of hydrocarbons for selective catalytic reduction (SCR) of NO_x [J]. Journal of Catalysis, 1995, **153** (2): 265-274.
- [14] Ren L L, Zhang T, Liang D B, *et al.* Effect of addition of Zn on the catalytic activity of a Co/HZSM-5 catalyst for the SCR of NO_x with CH₄ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, **35** (4): 317-321.
- [15] Pan H, Guo Y H, Bi H T. NO_x adsorption and reduction with C₃H₆ over Fe/zeolite catalysts: effect of catalyst support [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **280**: 66-73.
- [16] Delahay G, Valade D, Guzmán-Vargas A, *et al.* Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on Fe-ZSM-5 catalysts prepared by different methods [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, **55** (2): 149-155.
- [17] Stranick M A, Houalla M, Hercules D M. Spectroscopic characterization of TiO₂/Al₂O₃ and CoAl₂O₃-TiO₂ catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1987, **106** (2): 362-368.
- [18] Zsoldos Z, Gucci L. Structure and catalytic activity of alumina supported platinum-cobalt bimetallic catalysts. 3. Effect of treatment on the interface layer [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1992, **96** (23): 9393-9400.
- [19] Borón P, Chmielarz L, Gurgul J, *et al.* BEA zeolite modified with iron as effective catalyst for N₂O decomposition and selective reduction of NO with ammonia [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, **138-139**: 434-445.
- [20] Reddy G K, Boolchand P, Smirniotis P G. Unexpected behavior of copper in modified ferrites during high temperature WGS reaction—Aspects of Fe³⁺ \leftrightarrow Fe²⁺ redox chemistry from Mössbauer and XPS studies [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, **116** (20): 11019-11031.
- [21] Carrillo A I, Serrano E, Luque R, *et al.* Microwave-assisted catalysis by iron oxide nanoparticles on MCM-41: effect of the support morphology [J]. Applied Catalysis A: General, 2013,

- 453: 383-390.
- [22] 陈艳平, 程党国, 陈丰秋, 等. 非 Cu 基金属负载分子筛上碳氢化合物选择性催化还原氮氧化物[J]. 化学进展, 2013, 25(12): 2011-2019.
- Chen Y P, Cheng D G, Chen F Q, *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x by hydrocarbons over copper-free metal supported zeolite[J]. Progress in Chemistry, 2013, 25(12): 2011-2019.
- [23] Lobree L J, Hwang I C, Reimer J A, *et al.* An in situ infrared study of NO reduction by C₃H₈ over Fe-ZSM-5[J]. Catalysis Letters, 1999, 63(3-4): 233-240.
- [24] Zhao Y F, Zhao B, Zhuo Y Q, *et al.* A study of the mechanism of iron-based sulfate catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2012, 7(4): 581-589.
- [25] Zhang H Y, Li N, Li L, *et al.* Selective catalytic reduction of NO with CH₄ over In-Fe/sulfated zirconia catalysts[J]. Catalysis Letters, 2011, 141(10): 1491-1497.
- [26] Li L D, Guan N J. HC-SCR reaction pathways on ion exchanged ZSM-5 catalysts[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 117(1-2): 450-457.
- [27] Jing G H, Li J H, Yang D, *et al.* Promotional mechanism of tungstated on selective catalytic reduction of NO_x by methane over In/WO₃/ZrO₂[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 91(1-2): 123-134.
- [28] Lónyi F, Solt H E, Valyon J, *et al.* An operando DRIFTS study of the active sites and the active intermediates of the NO-SCR reaction by methane over In, H- and In, Pd, H-zeolite catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 100(1-2): 133-142.
- [29] Pan H, Jian Y F, Yu Y K, *et al.* Promotional mechanism of propane on selective catalytic reduction of NO_x by methane over In/H-BEA at low temperature[J]. Applied Surface Science, 2016, 390: 608-616.
- [30] Pietrzyk P, Dujardin C, Góra-Marek K, *et al.* Spectroscopic IR, EPR, and operando DRIFT insights into surface reaction pathways of selective reduction of NO by propene over the Co-BEA zeolite[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(7): 2203-2215.
- [31] Wang B, Wu X D, Ran R, *et al.* Participation of sulfates in propane oxidation on Pt/SO₄²⁻/CeO₂-ZrO₂ catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2012, 361-362: 98-103.



CONTENTS

Marine Aerosol Using On-board Aerosol Mass Spectrometry	YAN Jin-pei, CHEN Li-qi, LIN Qi, <i>et al.</i> (2629)
Analysis of Spatio-temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Depth over the Northwest of China by MODIS C6 Product	ZHAO Shi-wei, GAO Xiao-qing (2637)
Sources and Characteristics of Regional Background PM ₁ in North China During the Autumn and Winter Polluted Period	ZHANG Zhou-xiang, ZHANG Yang-mei, ZHANG Xiao-ye, <i>et al.</i> (2647)
Pollution Characteristics and Light Extinction Contribution of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Hangzhou	WU Dan, LIN Shao-long, YANG Huan-qiang, <i>et al.</i> (2656)
Formation and Size Distribution of the Secondary Aerosol Inorganic Ions in Different Intensity of Haze in Qingdao, China	XIE Dan-dan, QI Jian-hua, ZHANG Rui-feng (2667)
Comparison of Characteristics and Reactive Oxidative Species of PM _{2.5} in Xi'an, China During Haze and Clean Days	WANG Kun, HAN Yong-ming, Ho Steven Sai Hang, <i>et al.</i> (2679)
Seasonal Variation and Sources of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in PM ₁₀ from Mt. Huangshan	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, ZHANG Er-xun, <i>et al.</i> (2688)
Composition Characteristics and Sources Apportionment of Lanthanoid in PM _{2.5} of Quanzhou	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (2698)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Hazardous Air Pollutants in the Surroundings of Three Petrochemical Industries in Northwest China	XU Ya-xuan, LI Xiao-min, YU Hua-tong, <i>et al.</i> (2707)
VOCs Characteristics and Sources Apportionment in Yixing City During the G20 Summit	ZHANG Lin, ZHANG Xiang-zhi, QIN Wei, <i>et al.</i> (2718)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Sichuan Province from 2005 to 2014	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (2728)
Air Pollutant Emission Inventory of Non-road Machineries in Typical Cities in Eastern China	LU Jun, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2738)
Estimation of Health Risk and Enaction of Safety Standards of <i>N</i> -nitrosodimethylamine (NDMA) in Drinking Waters in China	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2747)
Comparison and Analysis of the Quantitative Methods for Pollutant Sources Load in Groundwater Contamination Risk Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (2754)
Distribution and Sources of <i>n</i> -alkanes in Surface Seawater of Jiaozhou Bay	ZHANG Qian, SONG Jin-ming, PENG Quan-cai, <i>et al.</i> (2763)
Spatial Variations of CO ₂ Degassing Across Water-air Interface and Its Impact Factors in Summer in Guijiang River, China	ZHANG Tao, LI Jian-hong, PU Jun-bing, <i>et al.</i> (2773)
Spatial Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Antimony and Selected Heavy Metals in Sediments of Duliujiang River	NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, LAN Xiao-long, <i>et al.</i> (2784)
Distribution Characteristics and Potential Risk of Bisphenol Analogues in Surface Water and Sediments of Lake Taihu	CHEN Mei-hong, GUO Min, XU Huai-zhou, <i>et al.</i> (2793)
Characteristics of Water Extractable Organic Nitrogen from Erhai Lake Sediment and Its Differences with Other Sources	LI Wen-zhang, ZHANG Li, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (2801)
High-resolution Distribution Characteristics of Phosphorous, Iron and Sulfur Across the Sediment-Water Interface of Aha Reservoir	SUN Qing-qing, CHEN Jing-an, WANG Jing-fu, <i>et al.</i> (2810)
Distribution Characteristics of Drugs of Abuse and Their Metabolites in Aqueous Environment of Beijing, China	ZHANG Yan, ZHANG Ting-ting, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2819)
Impacts of Rainfall Characteristics and Occurrence of Pollutant on Effluent Characteristics of Road Runoff Pollution	CHEN Ying, WANG Zhao, WU Ya-gang, <i>et al.</i> (2828)
Inhibition of Internal Phosphorus Release in the Black-Odor Channel Under Different Adding Methods of CaO ₂	XU Yao, LI Da-peng, HAN Fei-er, <i>et al.</i> (2836)
Transport of Nitrogen and Phosphorus from Sloping Farmland with Thin Purple Soil Overlying Rocks	XIAN Qing-song, TANG Xiang-yu, ZHU Bo (2843)
Purification of Slightly Salt-alkaline Water Bodies by Microorganism Enhanced Combined Floating Bed	CHEN You-yuan, WU Ya-dong, SUN Ping, <i>et al.</i> (2850)
MgO-Biochar for the Adsorption of Phosphate in Water	WANG Bin-bin, LIN Jing-dong, WAN Shun-li, <i>et al.</i> (2859)
Degradation of <i>N</i> -nitrosodimethylamine by Palladium/ Iron Bimetallic Composite Catalytic Fiber	ZHANG Huan, FU Min, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (2868)
Effects of Goethite, Magnetite and Gypsum on the Anaerobic Degradation of 2,4-Dichlorophenol	KONG Dian-chao, ZHOU Yue-fei, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (2875)
Transformation of Disinfection Byproduct Precursors During the Wastewater Regeneration Processes	HAN Hui-hui, MIAO Heng-feng, ZHANG Ya-jing, <i>et al.</i> (2883)
Treatment of PTA Wastewater by Modified Anode Microbial Fuel Cell	SUN Jing-yun, FAN Meng-jie, CHEN Ying-wen, <i>et al.</i> (2893)
Selective Inhibition of Rice Straw Extract on Growth of Cyanobacteria and Chlorophyta	SU Wen, CHEN Jie, ZHANG Sheng-peng, <i>et al.</i> (2901)
Cultivation of <i>Spirulina platensis</i> in Digested Piggery Wastewater Pretreated by SBR with Operating Conditions Optimization	CAI Xiao-bo, YU Qiang-qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (2910)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Process with K ⁺ Addition in Saline Surroundings	WU Guo-dong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2917)
Efficient and Stable Operation of Shortcut Nitrification by Entrapping Ammonia Oxidizing Bacteria	YU Meng-yu, LIU Yi, TIAN Yu-bin, <i>et al.</i> (2925)
Fast Start-up of ANAMMOX and the Spatial Distribution of EPS in ANAMMOX Granules	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (2931)
Ammonia Oxidation with Potential Electron Acceptor in ANAMMOX Sludge	LI Xiang, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (2941)
Ammoniac Waste Gas in-situ Treatment Based on ANAMMOX Process	LIN Xing, WANG Fan, YUAN Yan, <i>et al.</i> (2947)
Extensive Green Roof Substrate Composition Based on Sludge Recycling	SHEN Qing-ran, LI Tian, CAO Yi, <i>et al.</i> (2953)
Short-term Effect of Roxithromycin on Abundance and Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Activated Sludge	GAO Jing-feng, SUN Li-xin, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (2961)
Influence of Salinity on Microbial Community in Activated Sludge and Its Application in Simulated Dye Wastewater Treatment	ZHOU Gui-zhong, XU Shuo, YAO Qian, <i>et al.</i> (2972)
Shift of Microbial Communities During the CO ₂ -Brine-Sandstone Interaction Process	WANG Bo-qiang, LI Chen-yang, LU Wei, <i>et al.</i> (2978)
Response of Soil Respiration and Heterotrophic Respiration to Returning of Straw and Biochar in Rape-Maize Rotation Systems	TIAN Dong, GAO Ming, HUANG Rong, <i>et al.</i> (2988)
Effect of Simulated Climate Warming on Microbial Community and Phosphorus Forms in Wetland Soils	TENG Chang-yun, SHEN Jian-guo, WANG Zhong, <i>et al.</i> (3000)
Patterns of Bacterial Community Through Soil Depth Profiles and Its Influencing Factors Under <i>Betula albosinensis</i> Burkill in the Xinjiashan Forest Region of Qinling Mountains	DU Can, XU Chen-yang, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3010)
Effects of Microbial Activities on Mercury Methylation in Farmland near Mercury Mining Area	JIA Qin, ZHU Xue-mei, WANG Qi, <i>et al.</i> (3020)
Effect of Sepiolite Application on the Migration and Redistribution of Pb and Cd in Soil Rice System in Soil with Pb and Cd Combined Contamination	FANG Zhi-ping, LIAO Min, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3028)
Application of Amphoteric-Cationic Combined Modification on Phenol Adsorption of Yellow Brown Soil	LIU Wei, MENG Zhao-fu, REN Shuang, <i>et al.</i> (3036)
Bioaccumulation of Heavy Metals in Twigs and Leaves of <i>Abies fabri</i> at Mount Gongga in China: A Comparison Study Between 1999 and 2014	LI Fen, WANG Xun, LUO Ji, <i>et al.</i> (3045)
Subcellular Distribution and Chemical Forms of Heavy Metals in Three Types of Compositae Plants from Lead-Zinc Tailings Area	ZHU Guang-xu, XIAO Hua-yun, GUO Qing-jun, <i>et al.</i> (3054)
Effects of Bentonite Amendment on Detoxification, Heavy Metal Passivation and Estrone Elimination of Sewage Sludge Compost	ZHOU Li-na, CAI Han-zhen, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3061)
Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Co-Digestion of Food Waste and Straw	GUO Xiang-lin, ZUO Jian-e, SHI Xu-chuan, <i>et al.</i> (3070)
Basic Features of Combustible Rural Garbage Component and Its Spatial-temporal Difference in China	YAN Zhuo-yi, YUE Bo, GAO Hong, <i>et al.</i> (3078)
Optimization of Promoter and Support for Co-based/zeolites Catalysts in Catalytic Reduction of NO _x by CH ₄	PAN Hua, JIAN Yan-fei, CHEN Ning-na, <i>et al.</i> (3085)