

Kinetics of NO_x Reduction by CH₄ on Fe-Mn/H-Beta Catalyst

Shuning Tan, Hua Pan*, Zilong Zhao, Li Wang

College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang
Email: 1750148967@qq.com, *panhua.7@163.com

Received: Apr. 6th, 2020; accepted: Apr. 21st, 2020; published: Apr. 28th, 2020

Abstract

Kinetic of catalytic reduction of NO_x with methane over Fe-Mn/H-BEA catalyst reveals that the catalytic reaction is first order and 0.21 - 0.31 order with respect to NO_x and oxygen, respectively. At 350°C and 400°C, the NO reaction order of de-NO_x rate is 0.91 and 0.95, respectively. The catalytic reaction is almost independent to the presence of methane and CO₂ at temperatures ranging from 300°C to 450°C. It means that catalytic decomposition of NO_x is the dominant reaction. NO oxidation is the rate-limiting step. DeNO_x catalysis by methane over Fe-Mn/H-beta comprises two reactions: one is catalytic decomposition of NO_x (the dominant reaction), and the other is NO_x reduction by methane (CH₄-SCR).

Keywords

DeNO_x Catalysis, Kinetic Parameters, Reaction Mechanism, Fe-Mn/H-Beta

Fe-Mn/H-BEA催化剂上甲烷催化还原NO_x的动力学研究

谭淑宁, 潘 华*, 赵子龙, 王 莉

浙江树人大学, 生物与环境工程学院, 浙江 杭州
Email: 1750148967@qq.com, *panhua.7@163.com

收稿日期: 2020年4月6日; 录用日期: 2020年4月21日; 发布日期: 2020年4月28日

摘 要

Fe-Mn/H-BEA催化剂上甲烷催化还原NO_x的动力学研究表明, 脱硝催化反应为NO_x的拟一级反应, 在350°C
*通讯作者。

和400℃时,脱硝反应速率的NO反应级数分别为0.91和0.95。 O_2 的反应级数为0.21~0.31,当温度范围在300℃至450℃时,脱硝催化反应与甲烷和二氧化碳的浓度无关,即主要以 NO_x 催化分解为主。NO氧化是催化反应的限速步骤。Fe-Mn/H-BEA催化剂上甲烷催化还原 NO_x 反应包括2个途径:一个是 NO_x 的催化分解(主反应),另一个是甲烷催化还原 NO_x (CH_4 -SCR)。

关键词

催化脱硝,动力学参数,反应机理, Fe-Mn/H-BEA

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

甲烷是天然气的主要成分,且存在于大多数燃烧废气中,因此,利用甲烷作为还原剂催化还原 NO_x 一直是近年来环境催化领域的研究热点[1] [2] [3]。自 Li 和 Armor [4]率先报道 Co-ZSM-5 是高效的甲烷催化还原 NO_x (CH_4 -SCR)催化剂,分子筛基催化剂收到了学者们的广泛关注,如 ZSM-5 [5] [6]、镁碱沸石(ferrierite) [7] [8], BEA [9] [10]和丝光沸石(mordenite) [11] [12]等。

虽然学者们对于最具发展前景的分子筛基催化剂,已经做了很多工作来阐明催化剂的活性位点的特性和催化反应机理。但另一方面,已发表的关于分子筛基催化剂上甲烷催化还原反应的动力学研究主要集中在 ZSM-5 和丝光沸石分子筛基催化剂上[13] [14] [15]。Sowade 等人[13]发现在 CeO_2/In -ZSM-5 催化剂上,干进料和湿进料反应条件之间动力学参数的差异反映了 CH_4 -SCR 过程中反应物和水之间在催化剂上的吸附竞争。Shimizu 等 [14] 观察到 CH_4 -SCR 在 Pd-H-MOR 催化剂上的反应速率与 $d[NO_x]/dt = -k[NO_x]^a [CH_4]^b [O_2]^c [CO_2]^d$ 数量密切相关,这表明 $Pd(O_2)_n^{2+}$ 是 NO 催化还原过程中的活性位点。Ribotta 等人[16]研究了 H-丝光沸石上 CH_4 -SCR 反应动力学和酸性位点,他们认为在 450℃~550℃ 温度范围内,NO、甲烷和氧浓度的反应级数不同,酸性位点不是决定 CH_4 -SCR 选择性(NO 转化/ CH_4 转化)的主要因素。

在本文中,我们考察了 Fe-Mn/H-BEA 催化剂上甲烷催化还原 NO_x 反应动力学,与其他研究相比,我们在较宽的温度范围(300℃~450℃)内计算了 NO、甲烷和氧浓度的反应级数等动力学参数和反应活化能,并考察了 CO_2 对反应动力学的影响,并通过动力学结果中推断了脱硝反应机理。

2. 实验

2.1. 催化剂的制备

H-BEA 分子筛($SiO_2/Al_2O_3 = 25$)购自南开大学催化剂厂。Fe-Mn/H-BEA 催化剂是将 H-BEA 分子筛浸渍在 $Fe(NO_3)_3$ 和 $Mn(NO_3)_2$ 的混合溶液中,在室温下浸渍 24 小时后,在 120℃ 下干燥 8 小时,最后在马弗炉中 500℃ 的空气中煅烧 2 小时。煅烧的升温速率为 10℃/min。催化剂中 Fe:Mn:H-BEA = 1:1:20 (重量比)。将制得的催化剂压片、粉碎并筛分成 40~60 目的颗粒用于催化活性测试。

2.2. 催化活性测试

将 0.61 g (1 mL)的催化剂颗粒置于石英管固定床反应器(内径为 10 mm、长为 300 mm)中进行常压动

力学实验。从反应器顶部嵌入催化剂床内的 k 型热电偶与 PID 温控仪相连接, 从而控制催化剂床内反应温度。将 5 vol.% NO/N₂、5 vol.% CH₄/N₂、CO₂、O₂ 和高纯 N₂ 等 5 种气源通过各自质量流量计独立控制, 混合得到实验所需的反应气体组成。

在动力学实验中, 温度范围为 300°C~450°C, NO 体积分数为 2×10^{-4} ~ 1.5×10^{-3} 、NO₂ 体积分数为 5×10^{-5} ~ 4.1×10^{-4} 、CH₄ 体积分数为 0~ 1.57×10^{-3} 、O₂ 体积分数为 0~8 vol.%、CO₂ 体积分数为 0~12.8 vol.%。反应进气总流量为 500ml/min, 空速为 30000 h⁻¹。NO_x 体积分数用美国 Thermo Scientific 的 42i-HL 型化学发光 NO-NO₂-NO_x 分析仪进行在线分析, 通过气相色谱仪测量 CH₄ 体积分数。催化反应中 NO_x 浓度变化速率的动力学方程为式(1):

$$d[\text{NO}_x]/dt = -k[\text{NO}_x]^a [\text{CH}_4]^b [\text{O}_2]^c [\text{CO}_2]^d \quad (1)$$

式(1)中: [NO_x]、[CH₄]、[O₂]和[CO₂]分别 NO_x、CH₄、O₂ 和 CO₂ 的体积分数; *t* 为催化反应的停留时间; *k*, *a*, *b*, *c*, *d* 是根据在不同条件下获得的经验动力学参数。

3. 结果和讨论

3.1. NO_x 体积分数的影响

图 1 为在进气 O₂ 和 CH₄ 的体积分数分别固定在 4 vol.% 和 1×10^{-3} 时, 进气 NO_x 体积分数变化在 300°C~450°C 时对 NO_x 转化速率的影响。在 300°C~450°C 时, 脱硝反应速率均随着进气 NO_x 体积分数的增大而增加。脱硝反应速率随 NO_x 体积分数变化的拟合曲线的相关系数 R² 分别为 0.934 (300°C)、0.998 (350°C)、0.990 (400°C) 和 0.964 (450°C)。根据式(1)得到脱硝反应速率的 NO_x 反应级数, 见表 1。从表 1 中可见, 在 350°C 和 400°C 下, 脱硝反应速率为 NO_x 的拟一级反应, 在 350°C 和 400°C 时, 脱硝反应速率的 NO 反应级数分别为 0.91 和 0.95。然而在 300°C 和 450°C 时, NO_x 的反应级数分别为 0.52 和 0.74。350°C 和 400°C 时 Fe-Mn/H-BEA 催化剂上 NO_x 的拟一级反应级数与一些 ZSM-5 基[15] [18] 和 H-mordenite 基[16] 催化剂的 CH₄-SCR 动力学研究结果相一致。而 300°C 和 450°C 时较低的 NO_x 反应级数则可能是由于限制反应速率的步骤是由被吸附的 NO₂ 形成的一个物种激活甲烷, 而被吸附的 NO₂ 的浓度与进气 NO_x 体积分数无关。

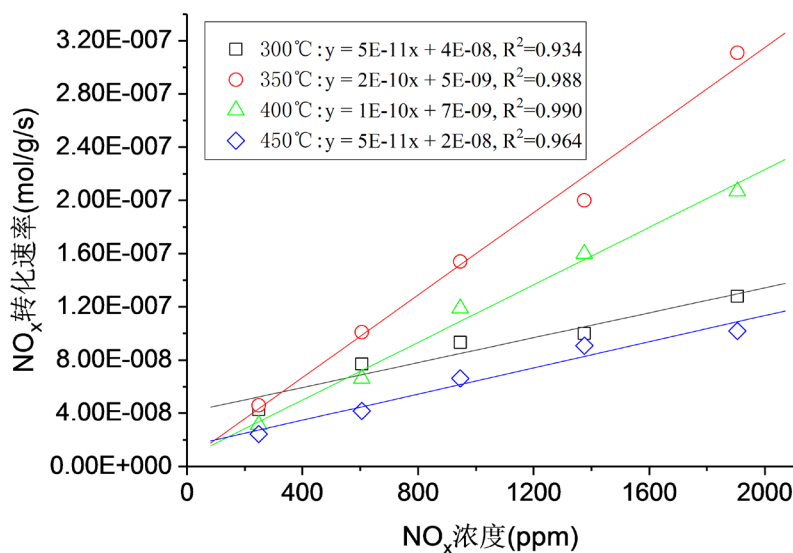


Figure 1. Effect of NO_x concentration on the conversion rate of NO_x at various temperatures. Reaction conditions: O₂ = 4 vol.%, CH₄ = 10^{-3} and T = 300°C - 450°C

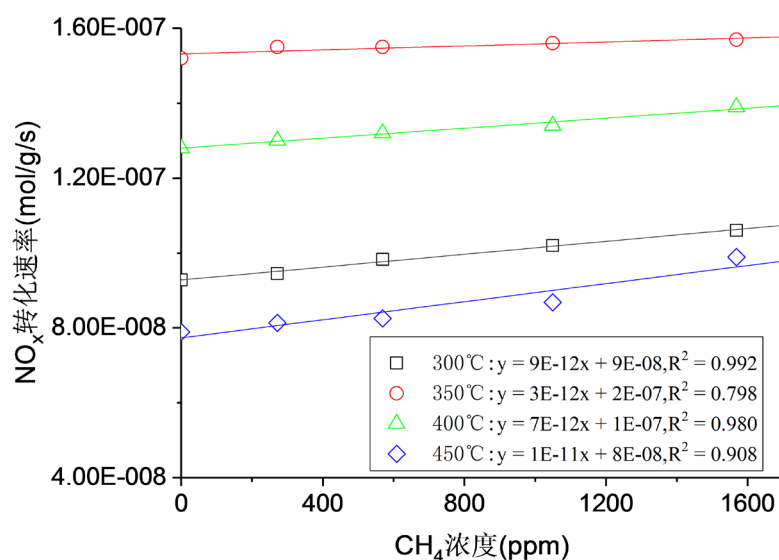
图 1. 不同温度下进口 NO_x 浓度对 NO_x 转化速率的影响。反应条件: O₂ = 4 vol.%, CH₄ = 10^{-3} , T = 300°C~450°C

Table 1. Dynamic parameters obtained by fitting equation (1) with experimental data**表 1.** 将式(1)与实验数据进行拟合得到动力学参数

T(°C)	活化能(kcal/mol)	$d[\text{NO}_x]/dt = -k[\text{NO}_x]^a [\text{CH}_4]^b [\text{O}_2]^c [\text{CO}_2]^d$			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
300°C	-0.46 ± 0.1	0.52	0.06	0.31	0
350°C		0.91	0.01	0.30	0
400°C		0.95	0.03	0.26	-
450°C		0.74	0.10	0.21	-

3.2. CH₄ 体积分数的影响

图 2 为在进气 O₂ 和 NO_x 的体积分数分别固定在 4 vol.% 和 9.8×10^{-4} 时, 进气 CH₄ 体积分数变化在 300°C~450°C 时对 NO_x 转化速率的影响。从图 2 可见, 脱硝反应速率随着 CH₄ 体积分数的增大而缓慢增加, 尤其在中温条件下(350°C 和 400°C), CH₄ 体积分数对脱硝反应速率的影响不大。脱硝反应速率随 CH₄ 体积分数变化的拟合曲线的相关系数 R² 分别为 0.992 (300°C)、0.798 (350°C)、0.980 (400°C) 和 0.908 (450°C)。同样根据式(1)得到脱硝反应速率的 CH₄ 反应级数, 见表 1。由表 1 可以看出, 在 300°C~450°C 范围内, CH₄ 反应级数仅为 0.01~0.10。因此, 脱硝催化反应与 CH₄ 浓度无关, 即推断 Fe-Mn/H-BEA 催化剂上脱硝催化反应主要以 NO_x 催化分解为主。此外, 当反应温度从 300°C 增加到 450°C, CH₄ 反应级数的 0.06 降低到 0.01, 在增加到 0.10。这与 NO_x 反应级数的变化趋势大致相反, 即 CH₄ 反应级数接近为 0 时, 而 NO_x 反应级数接近为 1。这与 Sowade 等人[13]报道的 In-ZSM-5 上脱硝催化反应结果基本一致, 却不同于其他 ZSM-5 基催化剂上的脱硝催化反应[15] [17]。

**Figure 2.** Effect of CH₄ concentration on the conversion rate of NO_x at various temperatures. Reaction conditions: O₂ = 4 vol.%, NO_x = 9.8×10^{-4} , T = 300°C - 450°C**图 2.** 不同温度下进口 CH₄ 浓度对 NO_x 转化速率的影响。反应条件: O₂ = 4 vol.%, NO_x = 9.8×10^{-4} , T = 300°C ~450°C

有学者报道 Co-MFI、Co-ferrierite 和 Cu-MFI 催化剂吸附的 CH₄ 与 NO₂ 之间的反应是 CH₄-SCR 反应的速率决定步骤[18]。但本研究中的 Fe-Mn/H-BEA 催化剂上 CH₄-SCR 反应的 CH₄ 反应级数很低, 说明吸附的 CH₄ 与 NO₂ 之间的氧化还原反应不是脱硝反应的速率决定步骤。我们推断 Fe-Mn/H-BEA 上的脱

硝催化包括两个反应：一个是 CH_4 催化还原 NO_x 反应，另一个是 NO_x 本身的催化分解反应。与 CH_4 催化还原 NO_x 反应相比， NO_x 本身的催化分解反应在脱硝催化反应中起主导作用，尤其在中温条件下(350°C 和 400°C)。

3.3. O_2 体积分数的影响

图 3 显示了在 300°C~450°C 下 NO_x 转化速率与 O_2 体积分数的关系曲线。在所有温度下，有氧条件下的 NO_x 转化速率都远大于比无氧条件下的 NO_x 转化速率。但当 O_2 体积分数继续增加到 8.0 vol.% 时， NO_x 转化率速率呈现先快速增加而后略有下降，最终逐渐继续增加的趋势。从表 1 中可见，当温度从 300°C 增加到 450°C 时， O_2 反应级数从 0.31 降低到 0.21。这与部分学者制备的 ZSM-5 基催化剂上 CH_4 -SCR 的动力学研究相似[13] [17]，但是与 Stevenson 等人[19]对 HZSM-5 上 NH_3 -SCR 的研究有所不同， NH_3 -SCR 的反应在氧浓度上是一级反应，即使在不同的 NO 进口浓度下，氧浓度与 N_2 生成速率之间的线性关系也保持不变。

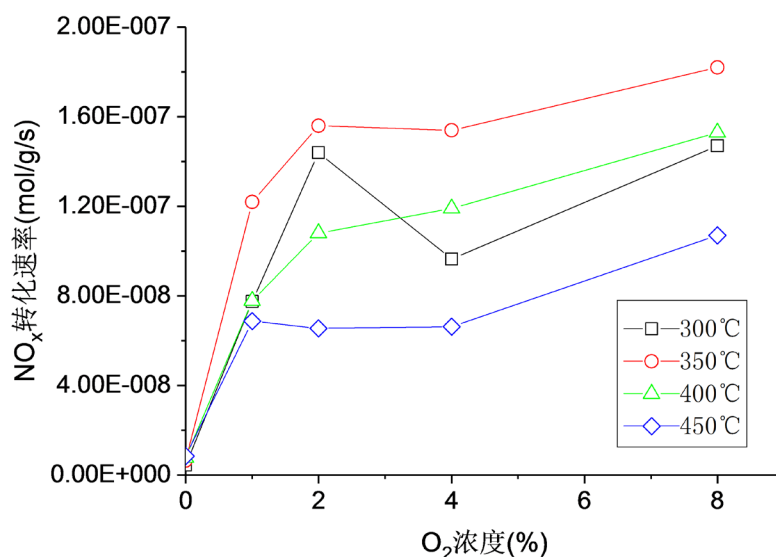


Figure 3. Effect of O_2 concentration on the conversion rate of NO_x at various temperature. Reaction conditions: $\text{NO}_x = 9.8 \times 10^{-4}$, $\text{CH}_4 = 10^{-3}$, $T = 300^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$

图 3. 不同温度下进口 O_2 浓度对 NO_x 转化速率的影响。反应条件： $\text{NO}_x = 9.8 \times 10^{-4}$, $\text{CH}_4 = 10^{-3}$, $T = 300^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$

3.4. CO_2 体积分数的影响

在 300°C 和 350°C 下， CO_2 体积分数变化对 NO_x 转化速率的影响如图 4 所示。很显然， NO_x 转化速率与 CO_2 体积分数变化完全无关。Toops 等人[20]研究了 La_2O_3 催化剂上 CO_2 对 CH_4 -SCR 动力学，研究表明 CO_2 通过与反应物在催化剂表面活性位的竞争吸附并导致形成碳酸氧镧，可逆地抑制 NO 还原反应。然而，关于 CO_2 对分子筛基催化剂上 CH_4 -SCR 动力学影响的研究很少，在本研究中未观察到明显的 CO_2 抑制作用。可见， CO_2 对于分子筛基催化剂上脱硝催化反应的影响不大。

3.5. 反应速率决定步骤

如表 1 所示，Fe-Mn/H-BEA 上 CH_4 -SCR 催化脱硝的表观活化能为 -0.46 ± 0.1 kcal/mol，明显低于其他文献报道的催化剂[16] [21] [22]。 NO 氧化被认为是分子筛基催化剂上 SCR 反应的初始步骤[23] [24]，并在气相反应中具有负的表观活化能[24]。根据 NO 氧化反应的关键作用，在 Fe-Mn/H-BEA 催化剂上我

们观察到 O_2 和 NO_x 有更高的反应级数, 而 CH_4 反应级数较低, 因此, 可认为 NO 氧化反应是脱硝催化反应的速率决定步骤。

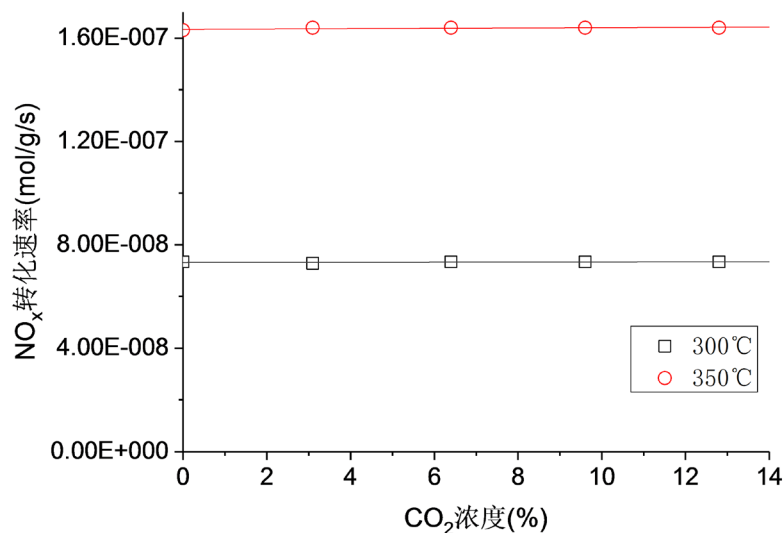


Figure 4. Effect of CO_2 concentration on the conversion rate of NO_x at various temperature. Reaction conditions: $NO_x = 9.8 \times 10^{-4}$, $CH_4 = 10^{-3}$, $O_2 = 4$ vol.%, $T=300^\circ C - 450^\circ C$

图 4. 不同温度下进口 CO_2 浓度对 NO_x 转化速率的影响。反应条件: $NO_x = 9.8 \times 10^{-4}$, $CH_4 = 10^{-3}$, $O_2 = 4$ vol.%, $T=300^\circ C \sim 450^\circ C$

3.6. 反应机理

通过以上分析得出 4 个主要结论: 1) 该反应对于 NO_x 近似一级反应; 2) 该反应与甲烷和 CO_2 的体积分数基本无关; 3) 在脱硝催化反应中, O_2 的反应级数随温度的升高而降低; 4) Fe-Mn/H-BEA 催化剂上 CH_4 -SCR 催化脱硝的表观活化能明显低于其他文献报道的催化剂。

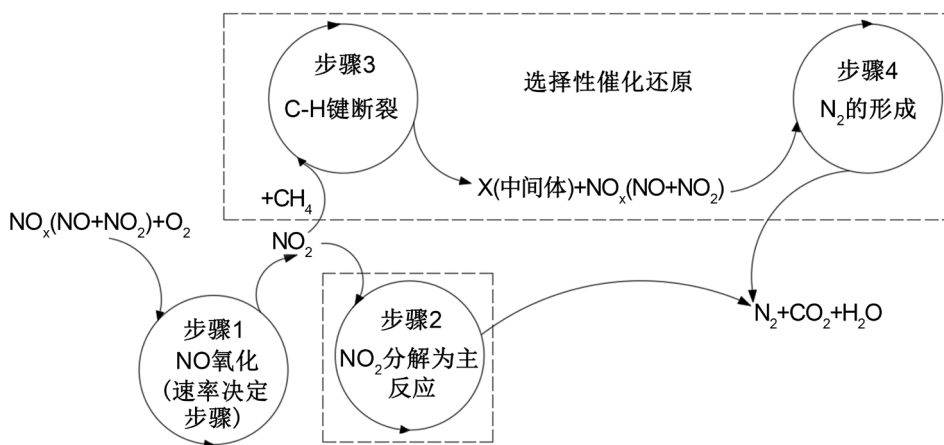


Figure 5. Mechanism of catalytic reduction of NO_x by CH_4 on Fe-Mn/H-BEA catalyst

图 5. Fe-Mn/H-BEA 催化剂上甲烷催化还原 NO_x 的反应机理

基于上述结论, 我们提出了 Fe-Mn/H-BEA 催化剂上 CH_4 -SCR 催化脱硝的反应机理: 1) NO 氧化催化反应速率控制步骤; 2) 脱硝催化反应包括两个反应: 主反应是 NO_x 的催化分解, 另一个是甲烷催化还原 NO_x 。图 5 显示了详细的催化脱硝机理, 该机理需要同时进行四个催化步骤。在这种机理下, 第一步

是 NO 吸附在 Fe-Mn/H-BEA 催化剂上, 并被 O₂ 催化氧化为 NO₂, 这是 Fe-Mn/H-BEA 催化剂上催化脱硝的速率控制步骤。生成的 NO₂ 进入第二步, 即 NO₂ 的催化分解形成 N₂, 这是 Fe-Mn/H-BEA 催化剂上催化脱硝的主反应, 同时部分 NO₂ 进入第三步, 同时 CH₄ 在 Fe-Mn/H-BEA 催化剂上发生 C-H 键的断裂而被活化, 并与 NO₂ 发生氧化还原反应生成中间产物[X], 最后中间产物[X]进行第四步, 与 NO_x 反应生成 N₂ 完成 CH₄-SCR 过程。

4. 结论

1) Fe-Mn/H-BEA 催化剂上甲烷催化还原 NO_x 的动力学反应在 300℃~450℃时为 NO_x 的拟一级反应(反应级数为 0.91~0.95), O₂ 的反应级数为 0.26~0.30, 当温度范围在 300℃至 450℃时, 脱硝催化反应与甲烷和二氧化碳的浓度无明显相关性。

2) Fe-Mn/H-BEA 催化剂上脱硝催化反应以 NO_x 催化分解为主。甲烷催化还原 NO_x 为辅。NO 氧化是催化反应的速率决定步骤。

3) Fe-Mn/H-BEA 催化剂上脱硝催化反应机理为第一步 NO 催化氧化为 NO₂, 生成的 NO₂ 进入第二步 NO₂ 的催化分解形成 N₂ (主反应), 同时部分 NO₂ 进入第三步与 CH₄ 发生氧化还原反应生成中间产物[X], 最后中间体[X]通过在第四步中与 NO_x 反应生成 N₂ 完成 CH₄-SCR 过程。

基金项目

浙江省自然科学基金(LY19E080023); 浙江树人大学省属高校基本科研业务费专项资金项目资助(2020XZ012)。

参考文献

- [1] 魏波, 张相俊, 李思璇, 迟姚玲, 王虹, 李翠清, 宋永吉. 制备条件对 Ag/ZSM-5 催化剂 CH₄-SCR 脱硝性能的影响[J]. 现代化工, 2018, 38(7): 103-106+108.
- [2] 潘华, 建艳飞, 陈宁娜, 刘红霞, 何焱, 贺亚飞. 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[J]. 环境科学, 2017, 38(7): 3085-3094.
- [3] 朱泳吉, 朱荣淑, 张改革. 甲烷选择性催化还原 NO 中 In/H-Beta 的制备及优化[J]. 环境生态学, 2019, 1(2): 47-52.
- [4] Li, Z.J. and Armor, J.N. (1992) Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Methane in the Presence of Excess Oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1**, L31-L40. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(92\)80050-A](https://doi.org/10.1016/0926-3373(92)80050-A)
- [5] Campa, M.C., Pietrogiamomi, D., Tuti, S., Ferraris, G. and Indovina, V. (1998) The Selective Catalytic Reduction of NO_x with CH₄ on Mn-ZSM5: A Comparison with Co-ZSM5 and Cu-ZSM5. *Applied Catalysis B: Environmental*, **18**, 151-162. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00034-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00034-4)
- [6] Mihaylov, M., Hadjiivanov, K. and Panayotov, D. (2004) FTIR Mechanistic Studies on the Selective Catalytic Reduction of NO_x with Methane over Ni-Containing Zeolites: Comparison between NiY and Ni-ZSM-5. *Applied Catalysis B: Environmental*, **51**, 33-42. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.02.002>
- [7] Lee, T.J., Nam, I.S., Ham, S.W., Baek, Y.S. and Shin, K.H. (2003) Effect of Pd on the Water Tolerance of Co-Ferrierite Catalyst for NO Reduction by CH₄. *Applied Catalysis B: Environmental*, **41**, 115-127. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00197-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00197-2)
- [8] Kaucky, D., Vondrova, A., Dedecek, J. and Wichterlova, B. (2000) Activity of Co Ion Sites in ZSM-5, Ferrierite, and Mordenite in Selective Catalytic Reduction of NO with Methane. *Journal of Catalysis*, **194**, 318-329. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2925>
- [9] Chen, H.H., Shen, S.C., Chen, X.Y. and Kawi, S. (2004) Selective Catalytic Reduction of NO over Co/Beta-Zeolite: Effects of Synthesis Condition of Beta-Zeolites, Co Precursor, Co Loading Method and Reductant. *Applied Catalysis B: Environmental*, **50**, 37-47. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.10.005>
- [10] Ferreira, A.P., Henriques, C., Ribeiro, M.F. and Ribeiro, F.R. (2005) SCR of NO with Methane over Co-HBEA and PdCo-HBEA Catalysts: The Promoting Effect of Steaming over Bimetallic Catalyst. *Catalysis Today*, **107-108**, 181-191. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.089>

- [11] Berndt, H., Schütze, F.W., Richter, M., Sowade, T. and Grunert, W. (2003) Selective Catalytic Reduction of NO under Lean Conditions by Methane and Propane over Indium/Cerium-Promoted Zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, **40**, 51-67. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00126-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00126-1)
- [12] Descorme, C., Gelin, P., Lecuyer, C. and Primet, M. (1998) Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Methane in the Presence of Oxygen on Palladium-Exchanged Mordenite Zeolites. *Journal of Catalysis*, **177**, 352-362. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2112>
- [13] Sowade, T., Schütze, F.W., Berndt, H. and Grünert, W. (2004) Kinetic Reaction Models for the Selective Reduction of NO by Methane over Multifunctional Zeolite-Based Redox Catalysts. *Chemical Engineering & Technology*, **27**, 1277-1289. <https://doi.org/10.1002/ceat.200402132>
- [14] Shimizu, K., Okada, F., Nakamura, Y., Satsuma, A. and Hattori, T. (2000) Mechanism of NO Reduction by CH₄ in the Presence of O₂ over Pd-H-Mordenite. *Journal of Catalysis*, **195**, 151-160. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2964>
- [15] Kato, H., Yokoyama, C. and Misono, M. (1998) Relative Rates of Various Steps of NO-CH₄-O₂ Reaction Catalyzed by Pd/H-ZSM-5. *Catalysis Today*, **45**, 93-102. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00254-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00254-5)
- [16] Ribotta, A., Lezcano, M., Kurgansky, M., Miró, E., Lombardo, E. and Petunchi, J. (1997) Kinetics, Acid Sites and Deactivation of H-Mordenite during the SCR of NO_x with CH₄. *Catalysis Letters*, **49**, 77-85. <https://doi.org/10.1023/A:1019064112577>
- [17] Cowan, A.D., Dümpelmann, R. and Cant, N.W. (1995) The Rate-Determining Step in the Selective Reduction of Nitric-Oxide by Methane over a Co-ZSM5 Catalyst in the Presence of Oxygen. *Journal of Catalysis*, **151**, 356-363. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1038>
- [18] Cant, N.W. and Cowan, A.D. (1997) The Mechanism of Nitrogen Oxides Reduction by Hydrocarbons and in Other Systems. *Catalysis Today*, **35**, 89-95. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00147-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00147-2)
- [19] Stevenson, S.A., Vartuli, J.C. and Brooks, C.F. (2000) Kinetics of the Selective Catalytic Reduction of NO over HZSM-5. *Journal of Catalysis*, **190**, 228-239. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2747>
- [20] Toops, T.J., Walters, A.B. and Vannice, M.A. (2002) The Effect of CO₂, H₂O and SO₂ on the Kinetics of NO Reduction by CH₄ over La₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, **38**, 183-199. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00042-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00042-5)
- [21] Lukyanov, D.B., Lombardo, E.A., Sill, G.A., D'Itri, J.L. and Hall, W.K. (1996) Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO with Methane over CoZSM-5 and HZSM-5 Zeolites: On the Role of Free Radicals and Competitive Oxidation Reactions. *Journal of Catalysis*, **163**, 447-456. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0346>
- [22] Li, Y. and Armor, J.N. (1994) Selective Catalytic Reduction of NO with Methane on Gallium Catalysts. *Journal of Catalysis*, **145**, 1-9. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1001>
- [23] Regalbuto, J.R., Zheng, T. and Miller, J.T. (1999) The Bifunctional Reaction Pathway and Dual Kinetic Regimes in NO_x SCR by Methane over Cobalt Mordenite Catalysts. *Catalysis Today*, **54**, 495-505. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00212-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00212-6)
- [24] Ogura, M., Hayashi, M. and Kikuchi, E. (1998) Intrapore Catalysis in Reduction of Nitric Oxide with Methane. *Catalysis Today*, **42**, 159-166. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00086-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00086-8)