

Mo/ZSM-5 催化剂上 NO 催化还原反应机理与动力学研究

韩灵翠, 任攀杰, 李哲¹⁾, 杨冬花

(太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024)

摘 要: 采用浸渍法制备了 Mo/ZSM-5 催化剂样品, 并以氨为还原剂对其 NO 选择性催化还原活性、以及 NO 转化的反应速率进行测定。结果表明, 在 Mo/ZSM-5 催化剂上不会发生 NO 氧化成 NO₂ 的反应, 也没有 N₂O 生成, 然而有少量的 NO 分解反应发生。在氧气存在条件下, Mo/ZSM-5 催化剂上 NO-NH₃-O₂ 的 SCR 反应遵循 LH 机理。NO、O₂ 和 NH₃ 首先吸附在 Mo/ZSM-5 表面, 吸附态 NO 物种与吸附 NH₃ 物种直接反应生成氮气, 气相氧的作用是加强 NO 吸附、补充催化剂表面吸附氧物种。并由此推导出 NO 转化的速率方程式, 分别计算和模拟了在不同 O₂ 浓度、NO 浓度和反应温度条件下 NO 的反应速率 r_{NO} 值及其变化关系。结果表明, 理论模拟值能够与实验值很好地吻合, 所推测的机理能够很好地描述 Mo-ZSM-5 催化剂上 NO 选择性催化还原行为。

关键词: NO; 选择性催化还原; Mo/ZSM-5; 动力学; 反应机理

中图分类号: O643.32 X511

文献标识码: A

选择性催化还原(SCR)是一种在稀燃条件下脱除 NO_x 的有效技术^[1a], 对 SCR 催化剂的研究已成为目前催化领域的热点研究课题。人们发现 HZSM-5 以及过渡金属离子交换的沸石分子筛材料是活性比较好的 NO_x 还原催化剂, 它们对脱 NO_x 反应来说不仅有适宜的结构, 还具有宽的温度窗口, 并且克服了钒类催化剂的缺点^[1b]。因此, 负载型 ZSM-5 催化剂上 NO 的选择性催化还原研究受到了普遍关注^[2~4]。

Long 等研究了 Fe-ZSM-5 催化剂体系的 SCR 机理和催化动力学^[5~7], 在 260 ~ 300 °C 温度下该催化剂上 NO 的反应速率对 NO 是 1 级, 对 NH₃ 是 0 级, O₂ 约为 1/2 级, 表观活化能为 54 kJ/mol, 并且认为机理中包含了中间物 NO₂, 由 NO 氧化为 NO₂ 可能是反应的决速步。Eng 等^[8] 认为, 吸附态的 NH₃ 是 NO 还原的必要条件, 而气相的 NH₃ 会阻碍 SCR 反应。在分子筛上 SCR 动力学更为复杂, 测得 NO 和 NH₃ 的反应级数随反应条件和催化剂的改变而变化^[9~10]。闫志勇和曲虹霞等分别对蜂窝状 V₂O₅/TiO₂ 催化剂上 NO 催化还原反应进行了动力学研究, 得出的 SCR 反应级数为 1 级^[13], 并建立了催化剂有效因子的计算模型和宏观反应速率

方程^[14]。

尽管在许多文献中都有负载型 ZSM-5 分子筛类催化剂上 SCR 反应机理的研究报道, 但是关于 Mo/ZSM-5 催化剂上 SCR 反应机理尚未见文献报道, 我们通过对 Mo/ZSM-5 催化剂的 SCR 反应动力学研究, 试图进一步理解其反应机理及其对催化反应的作用。

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备

采用常规的浸渍法, 将 HZSM-5 浸于所需浓度的钼酸铵中, 经搅拌、60 °C 水浴蒸干、110 °C 烘干和 550 °C 焙烧 3 h, 即得 Mo/ZSM-5 样品。

1.2 催化反应速率和活性的测定

在内径为 6mm 的连续流动微型反应器上进行活性和反应速率的测定。所用催化剂为 8% Mo-ZSM-5, 催化剂用量 0.2 g (粒径 0.450 ~ 0.280 mm)。实验条件: 原料气为自行配置的混合气体, 其标准组成为: 0.05% NO, 0.05% NH₃, 2% ~ 5% O₂, 高纯 N₂ 为平衡气体, 气体总流量为 300 mL/min。原料气和反应尾气中 NO、NO₂、O₂ 的分析是在英国产 KM-9106 型燃气分析仪上进行, NH₃ 和 N₂O 的含量的测定分别在 DX2500 型离子色

收稿日期: 2007-09-24; 修回日期: 2008-01-15。

作者简介: 韩灵翠, 女, 1956 年出生, 高级工程师。

1) 通讯联系人, Tel: (0351) 6018495; E-mail: lizhe@tyut.edu。

谱仪和 GC MS (Varian GC, ITD-800) 上进行.

1.3 计算方法和语言

采用非线性 Marquardt 法和 Office 的 EXCEL 软件, 并结合实验数据对参数进行回归和处理, 并对所推导的数学表达式在实验条件范围内进行计算. 计算程序则是根据 Fortran 语言进行编写的.

2 结果与讨论

2.1 实验数据分析

2.1.1 温度和 O₂ 浓度对催化性能的影响 在不同温度下, O₂ 浓度对 8% Mo/ZSM-5 样品的催化剂活性的影响如图 1 所示. 采用的气体为标准组成. 从

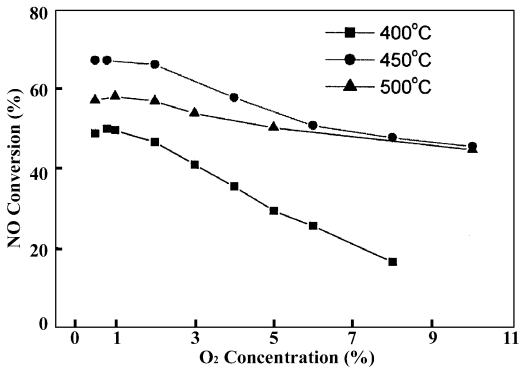


图 1 不同温度下 O₂ 浓度对 NO 转化率的影响
Fig.1 Effect of O₂ concentration on NO conversion over Mo/ZSM-5 catalyst at different temperatures: 400 °C (■), 450 °C (●), 500 °C (▲)

图中可以看出, NO 的转化率随 O₂ 浓度的增加出现一个峰值, 当 O₂ 浓度约 0.8% ~ 1% 时, NO 的转化率达到最高值, O₂ 浓度再增加时, NO 的转化率均逐渐下降. 说明在 Mo/ZSM-5 催化剂上 NO 的 SCR 反应有一最佳的 O₂ 浓度配比. 当温度较低时, O₂ 浓度过高会对 NO 在催化剂表面的吸附产生抑制作用, O₂ 和 NO 可能发生的是竞争吸附, 导致催化活性的下降. 而当温度较高时, O₂ 浓度对催化活性的影响减小, 这可能是高温下 O₂ 在催化剂表面的吸附性能下降.

2.1.2 反应条件下 NO 的氧化行为 为了更好的理解 NO 在 Mo/ZSM-5 催化剂上的氧化行为, 在反应条件下测得不同反应温度下 NO 和 NO₂ 的浓度, 如图 2 所示. 随着温度的增加, NO 的浓度显著降低, 当反应温度达到 450 °C 时, NO 浓度达到最小值, 当温度再增加时, NO 浓度又随之增加. 值得注意的是, 在反应开始时进料气中 NO₂ 的浓度为 5 ppm, 随着反应温度的增加, NO₂ 浓度逐渐减少, 到

250 °C 时已检测不到 NO₂. 这说明, 一方面在此反

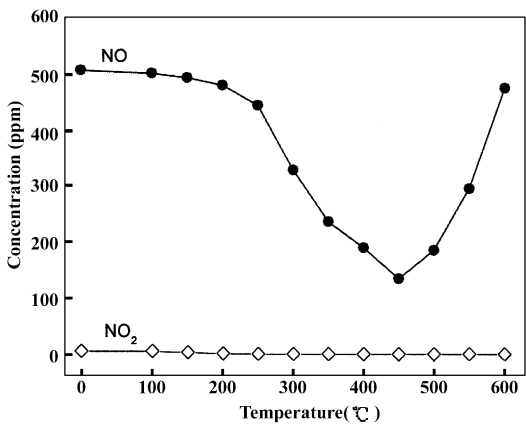


图 2 在 SCR 反应条件下 NO 和 NO₂ 随反应温度的变化
Fig.2 Dependence of the concentration of NO and NO₂ on reaction temperature during SCR reaction, reaction conditions: NO_x 512 ppm, NO 507 ppm, NH₃ 503 ppm, O₂ 2 vol. %, total flow rate 300 cm³ · min⁻¹, catalyst weight, 0.2 g

应条件下气相中没有发生 NO 氧化成 NO₂ 的反应, 而在催化剂表面也没有脱附出 NO₂, 因为出口气组成中 NO₂ 含量小于进口气组成中 NO₂ 的浓度. 另一方面, NO₂ 在催化剂的表面可能发生还原反应, 生成 NO 或者 N₂. 如果在催化剂的表面有 NO₂ 物种形成, 那么它可能是作为反应中间活性物种, 进一步与表面其它物种反应生成 N₂ 和 H₂O. 同时, 在此反应条件下也没有检测到 N₂O 生成, 与文献^[7] 结果是一致的.

在没有 NH₃ 存在条件下, 进一步对 Mo/ZSM-5 催化剂上 NO 与 O₂ 的反应进行了测定, 结果如图 3

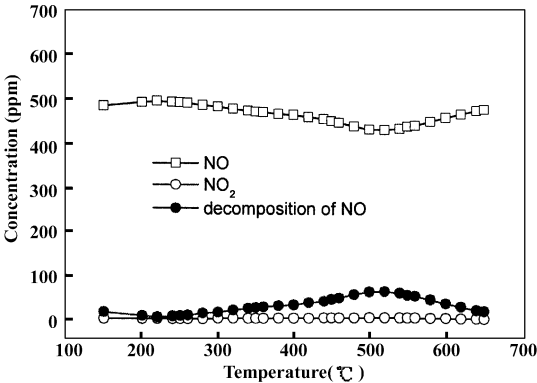


图 3 在 -Mo/ZSM-5 催化剂上 NO + O₂ 体系中 NO、NO₂ 的浓度变化
Fig.3 Effect of temperature on the concentration of NO and NO₂ over Mo/ZSM-5 catalyst experiment conditions: NO 502 ppm; NO₂ 4 ppm; 2% O₂; gas flue rate, 300 mL/min, without NH₃

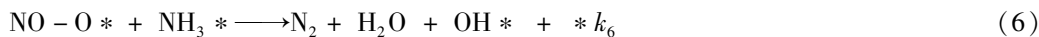
所示. 从图中可以看出, 随着温度的增加, 从 240 °C 开始 NO 浓度有明显下降的趋势, 在 520 °C 出现了最低值, 然后又逐渐上升到接近起始值. 值得注意的是 NO 浓度明显小于其进料浓度, 特别是在 520 °C 左右, NO 浓度为 433 ppm, 较反应前下降了 69 ppm. 而在 520 °C 所对应的 NO₂ 浓度只比反应前增加了 3 ppm, 这说明在 NO-O₂ 条件下 NO 能够在 Mo/ZSM-5 催化剂上发生分解反应, 在我们前面的工作中也发现, Mo/ZSM-5 催化剂具有较好的 NO 分解活性^[4].

2.2 动力学模型的建立

在 Mo/ZSM-5 催化剂上以 NH₃ 作为还原剂的 NO 的选择性催化还原反应体系中可能存在着多种不同的反应, 根据实验结果可知, 在 SCR 反应条件下没有 NO 氧化为 NO₂ 反应发生, 也没有测得有能

N₂O 产生, NH₃ 也不可能发生氧化反应. 因此, 可以认为只有下列反应才是在有 O₂ 存在条件下 Mo/ZSM-5 催化剂上 NO 的 SCR 主反应: NO + NH₃ + O₂ → N₂ + H₂O.

由上述实验结果可知, 在 Mo/ZSM-5 催化剂上进行的 SCR 反应中不发生 NO 氧化成 NO₂ 的反应, 也没有 N₂O 生成, 并且在反应体系中还可能少量的 NO 发生分解. 同时, 根据暂态响应实验结果, 可以看出, 表面吸附态的 NO 和 NH₃ 物种对 Mo/ZSM-5 上的 SCR 反应起着重要的作用, 而气相 O₂ 的作用是补充催化剂表面吸附氧物种, 使 SCR 反应能够持续进行. 为此, 推测 Mo/ZSM-5 上 NO-NH₃-O₂ 体系的 SCR 反应机理应以 Langmuir-Hinshelwood 模型为基础, 具体推导过程如下:



在上述反应机理表达式中, * 代表催化剂表面空吸附位. 由实验结果可知 NO 的反应速率与 NO 的浓度有很大的关系, 根据 L-H 模型假设, 反应 (6) 为 NO 反应速率的控速步骤, 根据稳态法原理、以及 Langmuir 吸附理论, 得出 NO 反应速率的数学表达式:

$$r_{\text{NO}} = k_6 \theta_{\text{NH}_3} \theta_{\text{NO-O}} \quad (10)$$

其中, θ_{NH_3} 、 $\theta_{\text{NO-O}}$ 分别表示表面的 NH₃ 和 NO-O 吸附位分数, 同时, 用 θ_{O_2} 、 θ_{NO} 、 θ_{O} 、 θ_{N} 、 θ_{OH} 和 θ_v 分别表示表面吸附位 O₂*, NO*, O*, N*, OH* 和空吸附位的分数, 假定表面吸附位为常数, 则得

$$\theta_{\text{OH}} = \left(\frac{k_6}{k_7} K_2 K_3 K_5 \sqrt{K_1 K_4} \right)^{0.5} c_{\text{NH}_3}^{0.5} c_{\text{NO}}^{0.5} c_{\text{O}_2}^{0.25} \theta_v \quad (17)$$

$$\theta_{\text{N}} = \left(\frac{k_8}{k_9} K_2 \right)^{0.5} c_{\text{NO}}^{0.5} \theta_v \quad (18)$$

把 (12) 至 (18) 式代入 (11) 式, 得到:

$$\theta_v = \frac{1}{1 + k_1 c_{\text{O}_2} + k_2 c_{\text{NO}} + k_3 c_{\text{NH}_3} + k_m c_{\text{O}_2}^{0.5} + k_n c_{\text{NH}_3} c_{\text{O}_2}^{0.5} + k/c_{\text{NH}_3}^{0.5} c_{\text{NO}}^{0.5} c_{\text{O}_2}^{0.25} + k//c_{\text{O}_2}^{0.5}} \quad (19)$$

到:

$$1 = \theta_v + \theta_{\text{O}_2} + \theta_{\text{NO}} + \theta_{\text{NH}_3} + \theta_{\text{O}} + \theta_{\text{NO-O}} + \theta_{\text{OH}} + \theta_{\text{N}} \quad (11)$$

由方程 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) 分别得到:

$$\theta_{\text{O}_2} = K_1 c_{\text{O}_2} \theta_v \quad (12)$$

$$\theta_{\text{NO}} = K_2 c_{\text{NO}} \theta_v \quad (13)$$

$$\theta_{\text{NH}_3} = K_3 c_{\text{NH}_3} \theta_v \quad (14)$$

$$\theta_{\text{O}} = \sqrt{K_4 K_1 c_{\text{O}_2} \theta_v} \quad (15)$$

$$\theta_{\text{NO-O}} = K_5 \theta_{\text{NO}} \theta_{\text{O}} / \theta_v \quad (16)$$

根据稳态处理法, 并结合方程 (6)、(7) 得到:

其中, $K_m = \sqrt{K_1 K_4}$, $K_n = \sqrt{K_5 K_3 K_m}$, $k' = ((k_6/k_7) K_2 K_n)^{0.5}$, $k'' = ((k_8/k_9) K_2)^{0.5}$, 再将(19)式代入(14), (15), (16)式, 结合(11)式, 得出:

$$r_{\text{NO}} = \frac{k_6 k_m K_2 K_3 C_{\text{NH}_3} C_{\text{O}_2}^{0.5} C_{\text{NO}}}{(1 + K_1 C_{\text{O}_2} + K_2 C_{\text{NO}} + K_3 C_{\text{NH}_3} + (K_m C_{\text{O}_2}^{0.5} + K_n C_{\text{NH}_3} C_{\text{O}_2}^{0.5} + k C_{\text{NH}_3}^{0.5} C_{\text{NO}}^{0.5} C_{\text{O}_2}^{0.25} + k'' C_{\text{NO}}^{0.5})^2}$$

(20)

采用非线性回归法拟合实验数据, 得出有关式 定义为:

(20)的动力学参数, 结果见表 1. 其中统计参数 R^2

$$R^2 = \frac{|\sum_{i=1}^n X_{\text{NO}}(\text{Experimental})_i^2 - \sum_{i=1}^n (X_{\text{NO}}(\text{Experimental})_i - X_{\text{NO}}(\text{Modelled})_i)^2|}{\sum_{i=1}^n X_{\text{NO}}(\text{Modelled})_i^2}$$

$X_{\text{NO}}(\text{Experimental})$ 表示实验测得的 NO 反应速率, $X_{\text{NO}}(\text{Modelled})$ 表示模型回归的 NO 反应速率. $\text{mean-SSR} = \text{SSR}(\text{min})/\text{df}$, 其中, SSR 表示残差平方和, df 表示自由度.

Huang 等^[6]报道了 Fe-ZSM-5 催化剂上 SCR 反应对 NH_3 的反应级数为零, Komatsu 等^[10, 11]在 Fe

$$r_{\text{NO}} = \frac{K_r C_{\text{O}_2}^{0.5} C_{\text{NO}}}{(1 + K_3 + K_1 C_{\text{O}_2} + K_2 C_{\text{NO}} + (K_m C_{\text{O}_2}^{0.5} + K_n C_{\text{O}_2}^{0.5} + k C_{\text{NO}}^{0.5} C_{\text{O}_2}^{0.25} + k'' C_{\text{NO}}^{0.5})^2}$$

(21)

为了进一步分析温度对 NO 转化的反应速率的影响, 根据 Arrhenius 公式和 Van't Hoff 公式, 假定

$$r_{\text{NO}} \frac{S_r C_{\text{O}_2}^{0.5} C_{\text{NO}}}{(1 + S_1 C_{\text{O}_2} + S_2 C_{\text{NO}} + S_3 + (S_1 S_4 C_{\text{O}_2}^{0.5} + S C_{\text{O}_2}^{0.5} + (S'')^{0.5} C_{\text{NO}}^{0.5} C_{\text{O}_2}^{0.25} + (S C_{\text{NO}})^{0.5})^2}$$

(22)

式中, $S_r = S_6 (S_1 S_4)^{0.5} S_2 S_3$, $S' = (S_1 S_4)^{0.5} S_3 S_5$, $S'' = (k_6/k_7) S_2 S'$, $S''' = (k_8/k_9) S_2$. $S_1 = k_{\text{O}_2}^0 \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{O}_2}^0}{RT}\right)$, $S_2 = k_{\text{NO}}^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{NO}}^0}{RT}\right)$, $S_3 = k_{\text{NH}_3}^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{NH}_3}^0}{RT}\right)$, $S_4 = K_0^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_0^0}{RT}\right)$, $S_5 = K_{\text{NO}-0}^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{NO}-0}^0}{RT}\right)$, $S_6 = k_6^0 \exp\left(\frac{-E_6^0}{RT}\right)$, $S_7 = k_7^0 \exp\left(\frac{-E_7^0}{RT}\right)$, $S_8 = k_8^0 \exp\left(\frac{-E_8^0}{RT}\right)$, $S_9 = k_9^0 \exp\left(\frac{-E_9^0}{RT}\right)$.

表 1 Mo-ZSM-5 上 NO 选择催化还原动力学参数
Table 1 Parameter obtained from model II fitted to experimental data over Mo/ZSM-5 catalyst at 400 °C

Parameter	Values
K_1	4.63×10^5
K_2	5.31×10^5
K_3	1.04×10^5
K_4	3.39×10^{-2}
K_5	2.87×10^{-3}
κ_6	2.60×10^{-6}
κ_7	5.96×10^{-9}
κ_8/κ_9	7.01×10^2
Mean-SSR	5.71×10^{-19}
R^2	0.999

交换的层柱材料和 CuZSM-5 上也得到相同的结论, 我们的实验结果也证明 NH_3 的反应级数近似于零级^[12]. 为此, 可以将式(20)中 NH_3 的浓度项作为 1 处理, 并令 $K_r = k_6 K_m K_2 K_3$, 得到式(21):

Ea 和 ΔH 在所研究温度范围内为恒定值, 将方程(21)转化为方程(22):

同样, 采用非线性回归的方法对式(21)中的各个参数进行拟合, 将所得结果列于表 2 中.

表 2 Mo-ZSM-5 催化剂上 NO 选择催化还原动力学参数
Table 2 Parameter obtained from fitting model II to experimental data over Mo/ZSM-5 catalyst

Parameters	Values (kJ · mol ⁻¹)
ΔH_{O_2}	-2.52×10^4
ΔH_{NO}	-2.88×10^4
ΔH_{NH_3}	-3.35×10^4
ΔH_0	5.64×10^4
$\Delta H_{\text{NO}-0}$	-5.13×10^2
E_6	4.60×10^4
E_7	3.85×10^3
$E_8 - E_9$	1.05×10^5
Mean-SSR	9.40×10^{-18}
R^2	0.982

2.3 模型计算结果

2.3.1 NO 浓度对反应速率的影响 在 Mo/ZSM-5 催化剂上 NO 浓度对反应速率影响如图 4 所示. 随着 NO 浓度的增加, 反应速率也随之近似线性增加. 由图可见, 利用所推测的 SCR 机理及其速率表达式进行计算, 所得计算结果与实验测试数据非常的吻合.

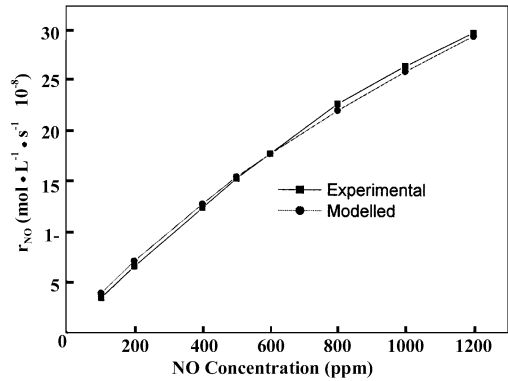


图 4 Mo/ZSM-5 催化剂上 NO 浓度对反应速率影响的模拟结果

Fig. 4 Effect of NO concentration on rate of NO conversion over Mo/ZSM-5 catalyst

2.3.2 O₂ 浓度对反应速率的影响 O₂ 浓度对反应速率的影响的模拟结果如图 5 所示. 在 400 ℃ 时,

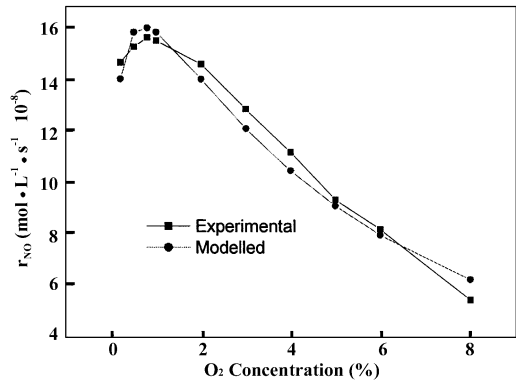


图 5 Mo/ZSM-5 催化剂上 O₂ 浓度对反应速率影响的模拟结果

Fig. 5 Effect of O₂ concentration on rate of NO conversion over Mo/ZSM-5 catalyst

随着 O₂ 浓度的增加, NO 的反应速率 $r_{\text{NO(计)}}$ 迅速增加, 并出现一个峰值, 当超过此峰值时, 随着 $C(\text{O}_2)$ 的继续增加, 其 $r_{\text{NO(计)}}$ 缓慢下降, 这与图 1 中 NO 的转化率随 O₂ 浓度的增加出现峰值, Mo/ZSM-5 催化剂上 NO 的 SCR 反应有一最佳的 O₂ 浓度配比的结论相一致. 这说明, 在此温度条件下, 随着 O₂ 的增加, O₂ 与 NO 发生了竞争吸附, 减少了催化剂表面吸附态 NO 的浓度, 因而导致了 NO 还原反应速率的下降.

2.3.3 温度对反应速率的影响 温度对 NO 还原反应速率的影响的模拟结果如图 6 所示. 从图中可以看出, 利用 L-H 机理模型计算的反应速率 $r_{\text{NO(计)}}$ 与实验测试的 $r_{\text{NO(实验)}}$ 值能够较好的吻合. $r_{\text{NO(计)}}$ 随温度的变化近似正态分布曲线, 即 r_{NO} 随着温度而

逐渐增加, 达到最大值, 然后再下降. 这可能是由

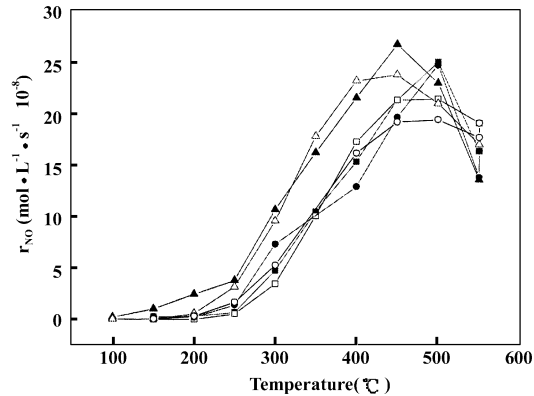


图 6 Mo/ZSM-5 催化剂上温度对反应速率影响的模拟结果

Fig. 6 Effect of reaction temperature on rate of NO reduction over Mo/ZSM-5 catalyst in different O₂ concentration;

- experimental data with 1% O₂ (■);
- modeled results with 1% O₂ (□);
- experimental data with 2% O₂ (▲);
- modeled results with 2% O₂ (△);
- experimental data with 5% O₂ (●);
- modeled results with 5% O₂ (○)

于温度增加时, 催化剂表面的各反应物种得到能量而活性增加, 反应速率随之增加, 但是, 当超过最佳温度时, 一方面, 表面吸附物种的脱附速率加快, 催化活性位减少; 另一方面, 表面活性中间体的分解速率加快, 从而导致 NO 还原速率减小. 从图中还可以发现, O₂ 的浓度对 r_{NO} 有明显的影响. 当 O₂ 的浓度为 2% 时, 不仅具有较高的反应速率, 而且 r_{NO} 达到最大值时的温度也最低.

2.4 模型检验

由表 1 和表 2 可知, Mean-SSR 的值非常小, 而且其相关系数均大于 0.95, 显示这种模型对实验数据拟合效果非常好. 据此所计算的理论模拟值与实验值能够很好地吻合.

3 结 论

3.1 在一定反应温度下, O₂ 浓度对 Mo/ZSM-5 样品的催化剂活性有一定的影响, 在低的氧气浓度范围, NO 的转化率随 O₂ 浓度的增加出现一个峰值, 并且在无 O₂ 或微小 O₂ 浓度条件下, 催化剂上的催化活性依然存在, 这说明晶格氧可能参与了 SCR 反应, 特别是催化剂表面氧物种 (包括吸附氧物种), 在 SCR 反应中可能起着重要的作用.

3.2 在 SCR 反应条件下不会发生气相 NO 氧化

成 NO_2 的反应,但是,在催化剂表面可能有 NO-O^* 物种生成,它是作为反应的中间活性物种,与表面吸附态 NH_3 物种反应生成 N_2 和 H_2O 。同时在 Mo/ZSM-5 催化剂上也没有 N_2O 生成。

3.3 在 $\text{NO} + \text{O}_2$ 条件下,发现有微量的 NO 分解反应发生。因此,可以认为在 $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$ 反应体系中,Mo/ZSM-5 催化剂上能够发生少量的 NO 分解反应。

3.4 在稀燃条件下,Mo-ZSM-5 催化剂上 NH_3 -SCR 反应遵循 L-H 机理,所推测的机理能够很好地与实验数据相符合。 NO 、 O_2 和 NH_3 首先吸附在催化剂表面,吸附态的 NO 在 Mo/ZSM-5 催化剂表面与毗邻的吸附态 NH_3 物种发生反应生成 N_2 和 H_2O 。而气相 O_2 的作用是补充催化剂表面氧物种,使 SCR 反应能够持续进行。

参考文献:

- [1] 1 a Li Hui-juan(李惠娟), Jiang Xiao-yuan(蒋晓原), Zheng Xiao-ming(郑小明). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化)[J], 2007, **21**(6): 599 ~ 604
- 1 b Long R Q, Yang R T. *J. Catal.* [J], 1999, **188**: 332
- [2] Chen H Y, Sachtler W M H. *Catal. Lett.* [J], 1998, **50**: 125 ~ 130
- [3] Li Z, Huang W, Xie K C. *J. Envir. Sci.* [J], 2005, **17**

- (1): 103 ~ 105
- [4] Li Zhe (李哲), Huang Wei (黄伟), Xie Ke-chang (谢克昌). *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2002, **23**(6): 535 ~ 539
- [5] Long R Q, Yang R T. *J. Catal.* [J], 2002, **207**: 224
- [6] Huang H Y, Long R Q, Yang R T. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2002, **235**: 241 ~ 251
- [7] Long R Q, Yang R T. *J. Catal.* [J], 2001, **198**: 20 ~ 28
- [8] Eng J, Bartholomew C H. *J. Catal.* [J], 1997, **171**: 14 ~ 26
- [9] Stevenson S A, Vartuli J C, Brooks C F. *J. Catal.* [J], 2000, **90**: 228 ~ 239
- [10] Komatsu T, Nunokawa M, Moon I S, et al. *J. Catal.* [J], 1994, **148**: 427 ~ 437
- [11] Long R Q, Yang R T. *J. Catal.* [J], 2000, **194**: 80 ~ 90
- [12] Li Z, Shen Lin-Tao, Huang Wei, Xie Ke-chang. *J. Envir. Sci.* [J], 2007, **19**(12): 1 516 ~ 1 519
- [13] QU Hongxia (曲虹霞), ZHONG Qin (钟秦). *J. Safety Envir.* (安全与环境学报), 2004, **4**(2): 16 ~ 18
- [14] YAN Zhi-yong (闫志勇), GAO Xiang (高翔), WU Jie (吴杰), et al. *J. Power Engineer.* (动力工程), 2007, **27**(4): 601 ~ 606

Kinetics and Mechanism of Catalytic Reduction of NO by NH_3 over Mo/ZSM-5 Catalyst

HAN Ling-cui, REN Pan-jie, LI Zhe¹⁾, YANG Dong-hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The Mo/ZSM-5 catalyst was prepared by impregnation method. The activity of Mo/ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of NO with ammonia and the rate of NO conversion were also measured. The results show that the oxidation of NO to NO_2 did not occur in the reaction condition, N_2O was not detected either. But a little amount of NO can be decomposed on Mo/ZSM-5 catalyst. According to experimental results the mechanism of NO-SCR in the presence of ammonia has been presumed as L-H model. The reactants NO, NH_3 and O_2 are first adsorbed on the surface of catalyst, then the adsorbed NO species reacted with adsorbed ammonia species on the surface to form N_2 and H_2O . The function of gaseous O_2 is to enhance the adsorption of NO and addition of adsorbed oxygen species. From that an expression of rate of NO conversion was deduced, and the r_{NO} value was calculated under the condition of different O_2 concentration, NO concentration and reaction temperature respectively. The calculations show an high consistency with the experiment results, which means the presumed mechanism is suitable to the performance of Mo/ZSM-5 catalyst.

Key words: Nitric oxide; Selective catalytic reduction; Mo/ZSM-5; Kinetics; Mechanism