

SO₂ 对 CoH-ZSM-5 催化 CH₄ 还原 NO 催化性能的影响

张金桥¹, 刘于英¹, 贺勇¹, 樊卫斌¹, 李瑞丰^{1,2*}

(1. 太原理工大学精细化工研究所, 太原 030024; 2. 太原理工大学教育部煤科学与技术重点实验室, 太原 030024)

摘要: 研究了富氧条件下 SO₂ 对 CoH-ZSM-5 上 CH₄ 选择还原 NO(CH₄-SCR) 的影响, 应用 SO₂-TPSR, NO+ (O₂)-TPD 等方法研究了产生中毒的原因并定量研究了被毒化的活性位。反应在 773 K 进行时, 加入体积分数 78×10^{-6} SO₂, NO 的转化率由 72% 逐渐降低并稳定在 58%, 提高反应温度至 823 K, NO 稳定转化率上升至 62%。同时加入 2.5% H₂O 和 78×10^{-6} SO₂, 反应温度为 773 K 时 NO 的转化率进一步下降至 51%, 但对反应在 873 K 进行时 NO 的转化率影响不大。SO₂-TPSR 曲线在 690 K, 810 K 和 910 K 形成 3 个 SO₂ 脱附中心, 即使在 970 K, 吸附的含硫化合物仍未被完全脱附, 表明中毒反应过程中, 在 CoH-ZSM-5 表面形成了稳定的含硫化合物。NO+ (O₂)-TPD 结果显示, 被 SO₂ 毒化后的催化剂吸附 NO 和活性中间产物 —NO_y 的容量明显下降, 表明部分活性位被含硫化合物覆盖, 活性中心减少导致 CH₄-SCR 反应活性降低。SO₂ 抑制了 CH₄ 转化, 且含硫化合物高温脱附释放出部分活性位, 使 NO 最佳转化率温度提高到 823 K。

关键词: SO₂; 中毒; NO; 选择催化还原; CoH-ZSM-5; CH₄-SCR

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)09-1717-05

Effect of SO₂ on the Catalytic Performance of CoH-ZSM-5 for Selective Catalytic Reduction of NO by CH₄

ZHANG Jin-qiao¹, LIU Yu-ying¹, HE Yong¹, FAN Wei-bin¹, LI Rui-feng^{1,2}

(1. Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Selective catalytic reduction of NO by methane over CoH-ZSM-5 in the presence of SO₂ was studied. SO₂-TPSR and NO+ (O₂)-TPD techniques were applied to quantify the active sites and probe the poison effect. At 773 K, addition of 78×10^{-6} SO₂, the NO to N₂ conversion ratio decreases from 72% and reaches stable level 58%. Increasing the reaction temperature to 823 K, the NO to N₂ conversion ratio increases to 62%. Co-existence of 2.5% H₂O and 78×10^{-6} SO₂ at 773 K, the NO to N₂ conversion ratio decreases further to 51%, but almost no effect is observed at 873 K. Three SO₂ desorption centers at around 690 K, 810 K and 910 K are formed over the SO₂-TPSR spectrum of the poisoned catalyst. Even at 970 K, the species contained sulfur is not desorbed completely. The amount of adsorbed NO and active intermediate —NO_y species decreases over the poisoned catalyst, indicating that partial active sites are covered by the compound contained sulfur. As a result, the NO conversion ratio decreases. On the other hand, the presence of SO₂ inhibits the conversion of CH₄ and the compounds contained sulfur is desorbed further at higher temperature, which causes the temperature where the optimum NO conversion shifts to 823 K.

Key words: SO₂; poison; NO; selective catalytic reduction; CoH-ZSM-5; CH₄-SCR

NO_x (90% 为 NO) 的排放造成了严重的环境污染, 直接威胁着人类的健康和生存环境。选择催化还原 NO_x 是一种脱除燃烧废气中氮氧化物的有效方法。Armor 等首先报道 Co 交换的 ZSM-5 和镁碱沸石 (FER) 催化剂能催化甲烷还原 NO (CH₄-SCR)^[1]。到目前为止, 大量的催化材料应用于该方面的研究^[2~5]。分子筛负载金属催化剂的报道最多, ZSM-5, FER, 丝光沸石 (MOR) 等拓扑结构的沸石负载 Co, Ni, Mn, Pd, Pt, Ga, In, Ag 等金属均能有效地催化甲烷选择还原 NO^[2]。但燃烧废气中一般均存在 H₂O 和 SO₂, 它们能使 CH₄-SCR 催化剂中毒

降低其催化活性。研究显示, 应用 Co-Pd, Pd-Pt 等双金属催化剂能在一定程度上改善催化剂抗 H₂O 和 SO₂ 中毒性能, 但还远不能达到实际应用的要求^[6,7]。研究催化剂中毒原因对于改善催化剂的抗中毒性能具有很重要的意义, Armor 应用 NO-TPD 的方法对 Co 交换 ZSM-5 和 FER 上 SO₂ 的毒化作用进行了研究, 发现中毒后的催化剂吸附 NO 的能

收稿日期: 2005-09-20; 修订日期: 2005-11-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20206020)

作者简介: 张金桥 (1973~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为催化和化工过程, E-mail: jinqiaozhang@163.com

* 通讯联系人, E-mail: rlfli@tyut.edu.cn

力下降^[8],但随后的研究表明吸附态 NO 在 CH₄-SCR 反应中并非必要的中间物^[9,10].

本文采用 NO+ (O₂)-TPD 及 SO₂-TPSR 技术对 SO₂ 毒化后 CoH-ZSM-5 的性能进行研究,以探讨催化剂中毒原因并对被毒化的活性位进行定量分析.

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

H-ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃= 25)由南开大学催化剂厂购得,H-ZSM-5 用浓度为 0.01 mol·L⁻¹的乙酸钴溶液交换 3 次,溶液用量为 20 mL·g⁻¹分子筛.所得固体样品用蒸馏水清洗,经过滤,383 K 干燥 12 h,空气气流下 823 K 焙烧 3 h 得催化剂样品.催化剂中 Co 含量为 2.12% (原子吸收光谱法测定).样品经压片、粉碎、筛分成 0.21~0.35 mm 备用.

1.2 催化剂活性评价

催化剂活性评价在一台微型固定床催化反应装置上进行.0.5 g 催化剂装填在内径为 6 mm 石英管反应器内,在 He 气流中以 1 K·min⁻¹从室温升温至 673 K 并保持 1 h 对催化剂预处理,然后将温度调节至指定的反应温度,通入组成为 2 180 × 10⁻⁶ NO+ 2 054 × 10⁻⁶ CH₄+ 2% O₂,氦气为平衡气的反应气进行反应.出口气体采用装有热导检测器(TCD)的气相色谱仪(GC 9A;Shimadzu,日本)在线分析,Porapak Q 填充柱用于分析 N₂O 和 CO₂,5A 分子筛填充柱用于分析 N₂,CO,O₂,CH₄,以 N₂生成量评价催化剂活性.

水蒸气用水蒸气饱和器加入,密封的玻璃发泡器内装有一根浸入蒸馏水的玻璃管,发泡器固定在恒温水槽中.20 mL·min⁻¹的 He 气通过发泡器将水蒸气带入反应气流,通过调节发泡器的温度控制带入水蒸气的量.含水蒸气气流的管线采用电加热带加热以避免水蒸气冷凝.为保护色谱柱,在反应器出口处安装冷阱,冷凝除去出口气体中大部分水.为减轻 SO₂ 破坏反应装置,含 SO₂ 的反应采用双进料口微型反应器,SO₂/He(294 × 10⁻⁶)从单独的进口加入,最终反应气流中含 78 × 10⁻⁶ SO₂.反应气流量 75 mL·min⁻¹,用质量流量控制器控制.

1.3 SO₂ 程序升温表面反应 (TPSR)

Kim 等应用 SO₂-TPSR 方法研究了 SO₂ 毒化的丝光沸石负载 Cu 催化剂^[11],应用该方法对 SO₂ 毒化的 CoH-ZSM-5 进行研究.0.2 g 催化剂经预处理

(同 1.2),反应气流(2 180 × 10⁻⁶ NO+ 2 050 × 10⁻⁶ CH₄+ 2% O₂+ 78 × 10⁻⁶ SO₂) 在 673 K 稳态条件下反应 2 h 后,在高纯 He(99.999%) 保护下迅速降温到 293 K 并吹扫 1 h,然后开始进行 TPSR 操作.300 mL·min⁻¹高纯 He 流经催化剂,以 10 K·min⁻¹的升温速率从 293 K 升温到 970 K,脱附的 SO₂ 用尾气分析仪(Kane May,英国)连续测定.

1.4 NO+ (O₂) 程序升温脱附 (TPD)

NO+ (O₂)-TPD 也在 CH₄-SCR 反应装置内进行.当 NO+ (O₂)-TPD 在新鲜催化剂上进行时,0.2 g 催化剂置入微型反应器内,在高纯 He 气流中以 1 K·min⁻¹从室温升温至 773 K 并保持 1 h;当 NO-TPD 在 SO₂ 毒化后的催化剂上进行时,稳态条件下反应气流(2 180 × 10⁻⁶ NO+ 2 050 × 10⁻⁶ CH₄+ 2% O₂+ 78 × 10⁻⁶ SO₂) 在 673 K 反应 2 h;当 NO+ O₂-TPD 在 SO₂ 毒化后的催化剂上进行时,以上毒化反应过程分别在 673 K,773 K 和 823 K 下进行 2 h 得 3 种毒化催化剂样品.所有催化剂处理完成后在高纯 He 气流保护下迅速降温至 373 K 并吹扫 1 h.吸附过程在 373 K 进行,50 mL·min⁻¹的 2 000 × 10⁻⁶ NO+ 2% O₂ 流经催化剂至出口气体浓度不变.在高纯 He 保护下迅速降温至 293 K 并用高纯 He 吹扫至出口气体中 NO 和 NO₂ 浓度为 0,然后进行 TPD 操作.300 mL·min⁻¹高纯 He 流经样品,同时以 10 K·min⁻¹的升温速率从 293 K 升温至 790 K,出口气体中的 NO 和 NO₂ 用尾气分析仪连续测定.

2 结果与讨论

2.1 SO₂ 对 CH₄-SCR 的影响

反应温度为 773 K 时,SO₂ 对于 CH₄-SCR 的影响见图 1.无 H₂O 和 SO₂ 条件下,72% NO 转化为 N₂.加入 78 × 10⁻⁶ SO₂,NO 的转化率逐渐减小并在约 2 h 后稳定在 58%,NO 转化率能达到稳态,说明反应过程中 SO₂ 在催化剂上能达到吸附和脱附平衡.

表 1 总结了 SO₂ 对 CH₄-SCR 的影响,反应温度上升至 823 K,无 H₂O 条件下,加入 78 × 10⁻⁶ SO₂ 使 NO 转化率增大到 62%;进一步提高反应温度至 873 K,NO 的转化率下降至 60%.反应体系中存在 SO₂ 时,CH₄ 在 773 K,823 K 和 873 K 时的稳态转化率分别为 56%,88% 和 98%,而无 SO₂ 时,相应温度下,CH₄ 的转化率分别为 75%,98% 和 100%,随着反应温度上升,CH₄ 转化率差别减小.

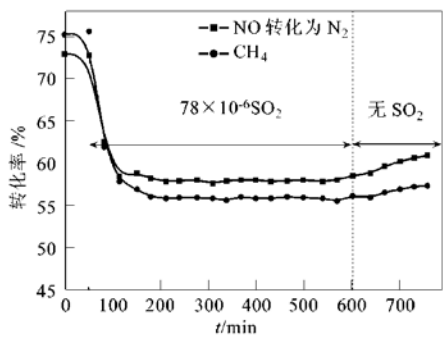


图 1 SO_2 对 CH_4 -SCR 的影响 (反应温度 773 K)
Fig. 1 Effect of SO_2 on CH_4 -SCR activity (reacted at 773 K)

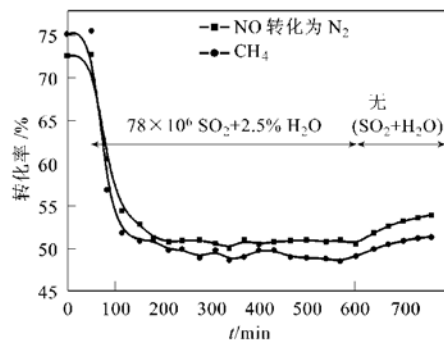


图 2 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 对 CH_4 -SCR 的影响 (反应温度 773 K)
Fig. 2 Effect of $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ on CH_4 -SCR activity (reacted at 773 K)

如图 2 所示, 体系中同时加入 2.5% H_2O 和 $78 \times 10^{-6} \text{SO}_2$, 反应在 773 K 进行时, NO 的转化率进

一步降低至 51%, 而对反应在 873 K 进行时 NO 的转化率影响不大(表 1)。

表 1 SO_2 对 NO 和 CH_4 转化率的影响

Table 1 Effect of SO_2 on the conversion ratio of NO and CH_4

项目	$\text{SO}_2 \times 10^{-6}$	773 K		823 K		873 K	
		无 H_2O	2.5% H_2O	无 H_2O	2.5% H_2O	无 H_2O	2.5% H_2O
NO 还原为 N_2 的转化率 / %	0	72	62	70	58	61	49
	78	58	51	62	53	60	48
CH_4 转化率 / %	0	75	63	98	86	100	97
	78	56	49	88	79	98	93

2.2 SO_2 -TPSR

673 K 毒化反应后, 吸附在 CoH-ZSM-5 上的含硫化合物用 TPSR 方法定量分析, 所得结果见图 3. 仅当温度高于 640 K 时, 才明显出现 SO_2 脱附. TPSR 结果表明在 690 K, 810 K 和 910 K 形成 3 个 SO_2 脱附中心. 直到 970 K 仍有部分含硫化合物没有脱附, 表明在 CoH-ZSM-5 表面形成很稳定的含硫化合物. SO_2/Co (摩尔比, SO_2 表示从催化剂上脱附的 SO_2 的物质的量, Co 表示催化剂中 Co 含量.) 为 0.16, 由于含硫化合物并未完全脱附, 被覆盖的 Co 比率应较该值大.

2.3 $\text{NO} + (\text{O}_2)$ -TPD

新鲜催化剂和经 673 K 毒化反应后的催化剂的 NO-TPD 结果见图 4. 新鲜催化剂上, 约在 395 K 和 470 K 存在 2 个 NO 脱附中心, SO_2 毒化的催化剂上分别约在 400 K 和 465 K 形成 2 个 NO 脱附中心, 吸附态 NO 在 523 K 时基本完全脱附. 毒化后的催化剂的 NO-TPD 曲线的强度明显降低. 新鲜催化剂和 SO_2 毒化后的催化剂上, NO/Co (摩尔比, NO 表示脱附 NO 的物质的量, Co 同前.) 分别为 0.64 和 0.57.

新鲜催化剂和经 673 K 毒化反应后的催化剂的 $\text{NO} + \text{O}_2$ -TPD 结果见图 5. 新鲜催化剂的 $\text{NO} + \text{O}_2$ -

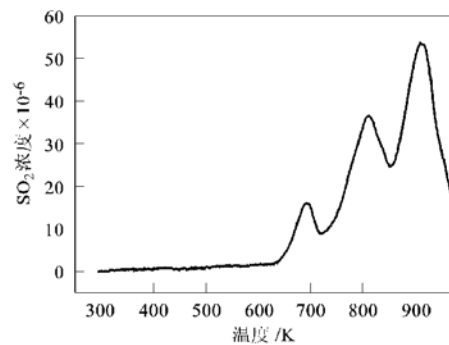


图 3 SO_2 -TPSR 图 (毒化反应在 673 K 进行)
Fig. 3 Spectrum of SO_2 -TPSR (poison reaction at 676 K)

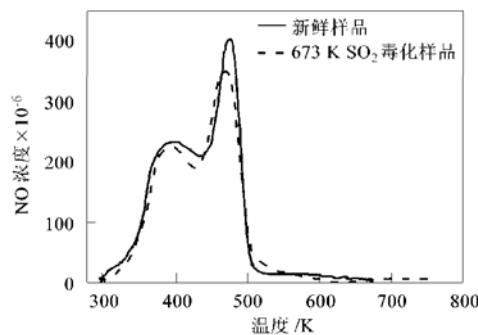
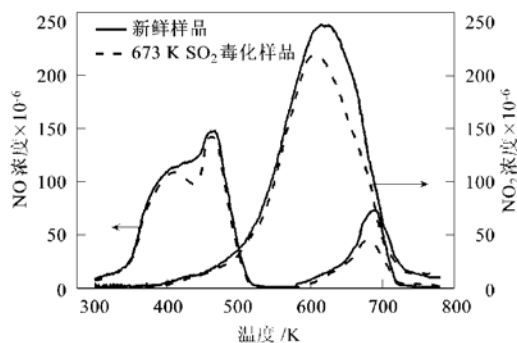


图 4 新鲜样品和 SO_2 毒化样品的 NO-TPD 图
Fig. 4 NO-TPD Spectrum of fresh and poisoned samples

图5 新鲜催化剂和中毒催化剂的 NO+ O₂-TPD 图Fig. 5 NO+ O₂-TPD spectra of fresh and poisoned catalysts

TPD 曲线, 约在 620 K 存在 NO₂ 的脱附中心, 伴随 410 K, 460 K 和 690 K 3 个 NO 脱附中心. 而 SO₂ 毒化的催化剂的 NO+ O₂-TPD 曲线上, NO₂ 脱附中心约在 605 K, NO 的脱附中心分别在 400 K, 460 K 和 680 K. 中毒催化剂上 NO+ O₂-TPD 曲线的强度明显降低.

表2 新鲜及 SO₂ 毒化 CoH-ZSM-5 的 NO+ O₂-TPD 数据Table 2 NO+ O₂-TPD results of the fresh and SO₂ poisoned CoH-ZSM-5

催化剂	毒化反应 温度/K	NO ₂ 峰位 / K		NO 峰位 / K		(NO+ NO ₂)/Co / mol·mol ⁻¹	NO/Co / mol·mol ⁻¹
		373~ 750	293~ 433	423~ 523	523~ 723		
新鲜催化剂	—	620	410	460	690	0.63	0.26
	673	605	400	460	680	0.54	0.24
毒化催化剂	773	610	395	455	685	0.57	0.25
	823	610	400	456	690	0.60	0.25

2.4 讨论

为获得好的 CH₄-SCR 催化剂, 抗 SO₂ 和 H₂O 毒化性能是很重要的因素. Armor 等发现被 SO₂ 毒化的 Co-ZSM-5 和 Co-FER 吸附 NO 容量下降^[8], 但吸附态 NO 在 CH₄-SCR 反应中并非必要中间产物^[9, 10]. Kim 等应用 TGA, TPRS, XPS, Raman 和 XANES 等技术表征了 SO₂ 毒化后的 Cu-MOR 催化剂, 他们报道 SO₂ 毒化后的 Cu-MOR 上形成了硫酸盐类(SO₄²⁻) 的化合物^[11].

从图 1 可以看出, 反应温度为 773 K 时, 反应体系中加入 SO₂, NO 的转化率从 72% 逐步下降并稳定在 58%, 终止加入 SO₂, NO 的转化率只略微增加, 说明 SO₂ 对催化剂毒化不可逆. 如表 1 所示, 加入 SO₂ 的条件下, 反应温度上升到 823 K 时, NO 的稳态转化率上升到 62%, 继续提高反应温度至 873 K, NO 的稳态转化率下降到 60%. 无 SO₂ 时, NO 的最佳转化温度为 773 K, 加入 SO₂ 使 NO 的最佳转化温度上升至 823 K. 反应温度为 773 K 时, 加入

从 NO-TPD 的结果可以看出, NO 吸附物在 523 K 前基本完全脱附. 因此, 在约 690 K (680 K) 形成的 NO 脱附中心不能归属为吸附态 NO 的脱附, 而可能是吸附态 —NO_y (此处定义为 —NO_y, 具体见讨论.) 的脱附或脱附 NO₂ 的分解形成的. 523 K 前脱附的 NO 可归属为吸附态 NO 的脱附, 新鲜催化剂和 SO₂ 毒化的催化剂上 NO/Co (摩尔比, NO/Co 意义同前) 分别为 0.26 和 0.24. 而 523 K 以上脱附的 NO 和脱附的 NO₂ 则可归属为吸附 —NO_y 的脱附, 新鲜催化剂和 SO₂ 毒化的催化剂上 (NO+ NO₂)/Co (摩尔比, NO+ NO₂ 表示脱附 NO₂ 及 523 K 以上脱附 NO 的物质的量之和, Co 同前). 分别为 0.63 和 0.54.

表 2 总结了 NO+ O₂-TPD 数据. 从表中的数据可以看出, 提高毒化反应温度, (NO+ NO₂)/Co 增大, 说明 —NO_y 的吸附量有所增加, 可能因为在高温下, 含硫化合物的吸附量减少, 被占据的活性位减少.

SO₂ 使 CH₄ 的转化率从 75% 逐步减小并稳定在 56%, 提高反应温度至 823 K 和 873 K, 加入 SO₂ 对 CH₄ 的转化率影响减小 (表 1).

从图 3 可以看出, 毒化反应后, CoH-ZSM-5 表面形成很稳定的含硫化合物. 被毒化的催化剂吸附 NO 容量减少, 与 Li 等报道的结果一致^[8]. 尽管 Co 交换分子筛催化剂上 CH₄ 选择还原 NO 的反应机理研究较多, 但到目前为止, 只有部分反应步骤被广泛接受: ①在催化活性位上形成能活化 CH₄ 吸附态 —NO_y (y = 2 或 3); ②活化后的 CH₄ 转化成含 C, H, N, O 的中间产物, 中间产物与气相中的 NO 或 NO₂ 反应形成 N₂; ③CH₄ 中 C—H 键的断裂是反应的控制步骤^[12].

Ivanova 等报道, NO 和 O₂ 流经分子筛负载 Co 催化剂时, 在催化剂表面形成能活化 CH₄ 的中间产物 —NO_y^[13]. 从 NO+ O₂-TPD 可以推论, 该活化中间产物与脱附的 NO₂ 及高温下 NO 的脱附相关. 结合 SO₂-TPSR 和 NO+ O₂-TPD 的结果可以看出, 反

应体系中存在 SO_2 时, 在 CoH-ZSM-5 表面形成吸附稳定的含硫化合物, 使活性位减少, 降低了活性中间产物 $-\text{NO}_y$ 的吸附量, 从而导致 NO 的转化率下降. 由于含硫化合物能稳定的吸附在催化剂上, 终止加入 SO_2 后, 只有很少部分的含硫化合物从催化剂表面脱附释放出有限的活性位, 使催化活性只略微增大.

从表 1 可以看出, 在含 SO_2 的体系中, 最佳的反应温度由不含 SO_2 体系的 773 K 提高到 823 K, 与以下 2 方面因素有关: ① 较高温度下含硫化合物吸附量减少(表 2 中反应在较高温度下进行, 吸附 $-\text{NO}_y$ 的量增大证明了这一观点); ② 含 SO_2 体系中 CH_4 的转化率下降使体系中 CH_4 浓度增大, CH_4 浓度增大有利于提高 NO 的转化率.

3 结论

CH_4 -SCR 反应过程加入 SO_2 , 在 CoH-ZSM-5 表面能形成稳定吸附的含硫化合物. 该化合物占据部分的活性位, 使 CoH-ZSM-5 吸附活性中间产物 $-\text{NO}_y$ 的量减少, 导致催化剂活性降低. SO_2 抑制了 CH_4 转化, 而且含硫化合物在高温下脱附释放出部分活性位, 使含 SO_2 反应体系中 NO 的最佳转化温度上升至 823 K.

参考文献:

- [1] Li Y J, Armor J N. Catalytic Reduction of Nitrogen oxides with Methane in the Presence of Excess Oxygen [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1992, **1**: L31~ L40.
- [2] Yvonne T, Beate B, Jens W. Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **30** (1): 3~ 41.
- [3] Fliatoura K D, Verykios X E, Costa C N, *et al.* Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Methane in the Presence of Oxygen over CaO Catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 1999, **183**: 323~ 335.
- [4] Costa C N, Anastasiadou T, Efstathiou A M. The Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Methane over La_2O_3 -CaO Systems: Synergistic Effects and Surface Reactivity Studies of NO, CH_4 , O_2 , and CO_2 by Transient Techniques [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, **194**: 250~ 265.
- [5] Fokema M D, Ying J Y. The selective catalytic reduction of nitric oxide with methane over scandium oxide, yttrium oxide and lanthanum oxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, **18**: 71~ 77.
- [6] Pieterse J A Z, Van den Brink R W, Booneveld S, *et al.* Durability of ZSM-5-supported Co-Pd catalysts in the reduction of NO_x with methane [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **39**: 167~ 179.
- [7] Ohtsuka H. Effect of iron addition on the durability of Pd-Pt-loaded sulfated zirconia for the selective reduction of nitrogen oxides by methane [J]. *Catalysis Letters*, 2003, **87** (3-4): 179 ~ 186.
- [8] Li Y J, Armor J N. The effect of SO_2 on the catalytic performance of Co-ZSM-5 and Co-ferrierite for the selective reduction of NO by CH_4 in the presence of O_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1995, **5**: L257~ L270.
- [9] Indovina V, Campa M C, De Rossi S, *et al.* Catalytic activity of Co-ZSM-5 for the abatement of NO_x with methane in the presence of oxygen [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, **8**: 315~ 331.
- [10] Sun T, Fokema M D, Ying J Y. Mechanistic study of NO reduction with methane over Co^{2+} modified ZSM-5 catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1997, **33**: 251~ 261.
- [11] Kim M H, Nam I S, Kim Y G. Characteristics of Mordenite-Type Zeolite Catalysts Deactivated by SO_2 for the Reduction of NO with Hydrocarbons [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, **179**: 350~ 360.
- [12] Resini C, Montanari T, Nappi L, *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x by methane over Co-H-MFI and Co-H-FER zeolite catalysts: characterisation and catalytic activity [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, **214** (2): 179~ 190.
- [13] Ivanova E, Hadjiivanov K, Klissurski D, *et al.* FTIR study of species arising after NO adsorption and $\text{NO} + \text{O}_2$ co-adsorption on CoY: comparison with Co-ZSM-5 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **46**: 299~ 309.