

低温条件下 Nano-MnO_x 上 NH₃ 选择性催化还原 NO

唐晓龙¹, 郝吉明^{2*}, 徐文国¹, 李俊华²

(1. 北京理工大学化学物理研究所, 北京 100081; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:采用流变法制备了无载体 Nano-MnO_x 催化剂, 在低温条件下(50~150℃)以 NH₃ 为还原剂系统考察了氮氧化物的选择催化还原特性. 结果表明, 流变法制备的 Nano-MnO_x 催化剂具有良好的低温催化活性. 实验条件下, 80℃即可获得 98.25% 的 NO 转化率, 100~150℃内 NO 几乎完全转化; SO₂ 和 H₂O 会与 NO 和 NH₃ 在催化剂表面产生竞争吸附, 导致催化活性下降, 但该影响是可逆的. 经分析, 较大的比表面积和较低的晶化度是 Nano-MnO_x 具有良好低温活性的 2 个主要原因.

关键词:选择性催化还原; 低温; 一氧化氮; 氨; 锰氧化物

中图分类号: X701.7 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)02-0289-06

Nano-MnO_x Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ in Low-temperature

TANG Xiao-long¹, HAO Ji-ming², XU Wen-guo¹, LI Jun-hua²

(1. Institute for Chemical Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Department of Environmental Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Nanometer particles composed of manganese oxides (Nano-MnO_x), which prepared by rheological phase reaction method, show superior low-temperature SCR activity for NO with NH₃ in the presence of excess O₂. In experiments, the NO conversion is 98.25% at 80℃, and nearly 100% NO could be converted in 100~150℃. Due to the reason of competing adsorption, H₂O has a slight impact on the activity and the deactivation of SO₂ is reversible. The experiments implied that the superior low-temperature catalytic activity of Nano-MnO_x was mainly due to its high BET specific areas and poor crystallinity.

Key words: selective catalytic reduction (SCR); low-temperature; NO; ammonia; MnO_x

氮氧化物(NO_x)选择性催化还原(SCR)技术因其高效、稳定等特点, 是目前应用最为广泛的固定源脱硝技术. 已商业化的钒钛体系催化剂起活温度高(>300℃), 难以在烟气处理系统末端应用, 且安装运行费用较高. 因此, 经济性高且适用于末端处理的低温 SCR 技术成为研究人员关注的热点^[1].

锰基催化剂在以 NH₃ 为还原剂的 NO_x 选择性催化还原反应中具有较好的低温催化活性, 各国研究人员也围绕此类催化剂开展了大量的研究工作. 1994 年, Kapteijn 采用不同方法和前体物制备了一系列纯锰氧化物(MnO_x), 并系统地研究了它们的 SCR 活性及产物 N₂ 选择性, 其中 MnO₂ 的单位面积活性最高, Mn₂O₃ 的选择性最高^[2]. 但他所制备的无载体 MnO_x 催化剂比表面积较小, 低温活性并不理想. 此后, 研究人员一方面尝试使用各种载体制备负载型 MnO_x 催化剂, 提高催化剂的比表面积, 改善其低温活性, 如: MnO_x/Al₂O₃^[3,4], MnO_x/NaY^[5], MnO_x/AC^[6~8], MnO_x/TiO₂^[9]等; 另一方面, 人们也试图采用元素掺杂等方法来改进无载体催化剂的性

能. Qi 采用柠檬酸法制备的无载体 MnO_x-CeO₂ 催化剂是目前此类报道中低温 SCR 活性最高的, 120℃时 NO_x 可几乎完全转化为 N₂^[10]. Ce 组分的添加不仅增大了催化剂的比表面积, 而且增大了催化剂表面的氧流动性, 使得催化低温活性和抗 SO₂ 性能均有显著改善^[11, 12].

由于经过脱硫换热后的实际烟温仅有 70~90℃, 所以现有的低温 SCR 催化剂研究与实际应用仍有一定差距. 因此, 期望通过改进催化剂的制备方法来进一步提高催化剂的比表面积, 并以此改变催化剂的微观结构, 使其利于低温下的 SCR 反应. 本研究首次尝试采用流变法制备了无载体锰氧化物催化剂(因其颗粒粒径大都 < 60 nm, 且为混合锰氧化物, 为叙述方便, 文中使用 Nano-MnO_x 表示), 并进行了系统的催化剂表征和活性评价.

收稿日期: 2006-02-20; 修订日期: 2006-03-14

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20437010, 20507012)

作者简介: 唐晓龙(1977~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气污染治理技术.

* 通讯联系人, E-mail: hjm-den@tsinghua.edu.cn

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

将醋酸锰与水杨酸按摩尔比 1:2.05 混合,用球磨机充分研磨 40 min;研磨后的混合物置于具有 Teflon 内衬的不锈钢反应釜内,逐步添加适量去离子水,搅拌调至流变态;加盖密封,置于 70℃烘箱内反应 24 h;将产物用乙醇洗涤 3~4 次,抽滤,置于真空干燥器内 60℃彻底干燥后,制成白色的催化剂前体物颗粒;在不同温度下(350~650℃)分别用马弗炉焙烧 6 h,制成系列 Nano-MnO_x 催化剂.另外,还采用柠檬酸法^[12]制备了 MnO_x-CA 催化剂作为对比.各催化剂均经过研磨、压片、过筛,制成 40~60 目的颗粒用于 TPD 分析和 SCR 活性测试.

1.2 催化剂表征与活性测试

催化剂的 N₂-BET 比表面测定由 NOVA4000 比表面快速测定仪完成;用日本理学 D/max-Ⅲ A X-射线衍射分析仪对催化剂粉体进行物相分析,Cu 靶,2θ/θ 耦合连续扫描,扫描角度 10°~90°;采用 JEOL 的 JEM 2010 高分辨透射电子显微镜(TEM)和 JSM 7401F 高分辨扫描电镜(SEM)观测催化剂颗粒微观形貌和粒度.

催化剂的活性测试和 NO-TPD 特性均在自制的管式固定床反应器上进行,实验气体由北京氦普北分气体公司提供;配气系统中的气体流量由 D07 系列质量流量计(北京七星华创)控制.活性评价时,进气中的 H₂O 由 WZ-50C2 微量注射泵和汽化炉精确控制添加与载气混合.气体中的 NO、NO₂、O₂、SO₂ 浓度由 KM 9106 烟气分析仪连续在线监测.活性评价前,将催化剂样品在反应气氛下 250℃预处理 1~2 h.由于活性评价在低温进行(50~150℃),为确保活性评价数据不受吸附的影响,每个测试点稳定 2 h 后再进行数据记录.NO 转化率(φ_{NO})按下式计算:

$$\phi_{\text{NO}} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100\%$$

NO-TPD 实验步骤如下:将 0.5 g 催化剂在 He 300 cm³·min⁻¹气氛下升温至 250℃吹扫 1h;持续通 He,降至室温;通入 0.05% NO (0.05% NO + 0.01% SO₂),He 为载气,保持 300 cm³·min⁻¹流速,吸附 1 h;吸附结束后用 He 吹扫,直至尾气中无目标组分检出;程序升温脱附,10℃·min⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

催化剂 BET 比表面积、孔体积和平均孔径测试结果列于表 1.

表 1 催化剂表征结果

Table 1 Characterization of the catalysts			
催化剂样品 ¹⁾	BET 比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔体积 /cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径 /nm
Nano-MnO _x (350)	99.02	0.212	9.55
Nano-MnO _x (450)	73.41	0.186	9.61
Nano-MnO _x (550)	45.73	0.128	10.74
Nano-MnO _x (650)	28.05	0.074	11.26
Mn ₅ O ₈ (323) ^{2)[2]}	52	—	—
MnO _x -CA (650) ^[12]	27.16	0.071	10.45
MnO _x -CA (650)	19.07	0.072	10.63

1)括号内数字为催化剂焙烧温度(℃); 2)碳酸锰加热分解

如表 1 所示,采用流变相法 350℃焙烧后制备的催化剂比表面积最大,孔体积最大,平均孔径仅有 9.55 nm,而采用其它方法制备的催化剂比表面积较小.另外,焙烧温度对催化剂的比表面积、孔体积和孔径均有明显的影响:随着焙烧温度的增加,催化剂比表面积逐渐减小,孔体积减少,平均孔径随之变大.但焙烧温度过低时会造成催化剂前体物分解不完全,反而影响催化活性,因此催化剂的焙烧温度不能太低.

催化剂焙烧温度一方面在很大程度上影响着 MnO_x 催化剂的比表面积和孔结构,另一方面也影响着氧化物的结晶度和氧化态.因此,考察焙烧温度对催化剂结构的影响具有重要意义.

从图 1 可见,低温条件下焙烧的催化剂的 XRD 谱图中的特征峰明显宽化,衍射峰强较弱,说明所制备的催化剂结晶程度较低,可能呈无定形结构;而随着焙烧温度的升高,催化剂晶化度随之增加.此外,通过 XRD 分析还可发现,随着焙烧温度升高,MnO_x 催化剂的氧化态从多元化向单一化发展:350℃焙烧的催化剂为混合锰氧化物,含有 Mn₃O₄、MnO、Mn₂O₃ 等多种氧化态;随着焙烧温度的增加,催化剂内所含的氧化态逐渐减少,650℃焙烧的催化剂中主要为 Mn₃O₄.

为弄清低温条件下焙烧的催化剂的微观形态和结构,对 350℃焙烧的新鲜催化剂取样进行了 SEM 和 TEM 分析.由于纳米级颗粒极易发生团聚,因此很难从样品的 SEM 图片(图 2)中看到分离的催化剂颗粒形貌,只能观察到团聚后的颗粒聚合体,这些聚合体呈现疏松多孔的结构,并无规则的几何形态.

图 3 是催化剂样品颗粒在乙醇溶液中经过超声

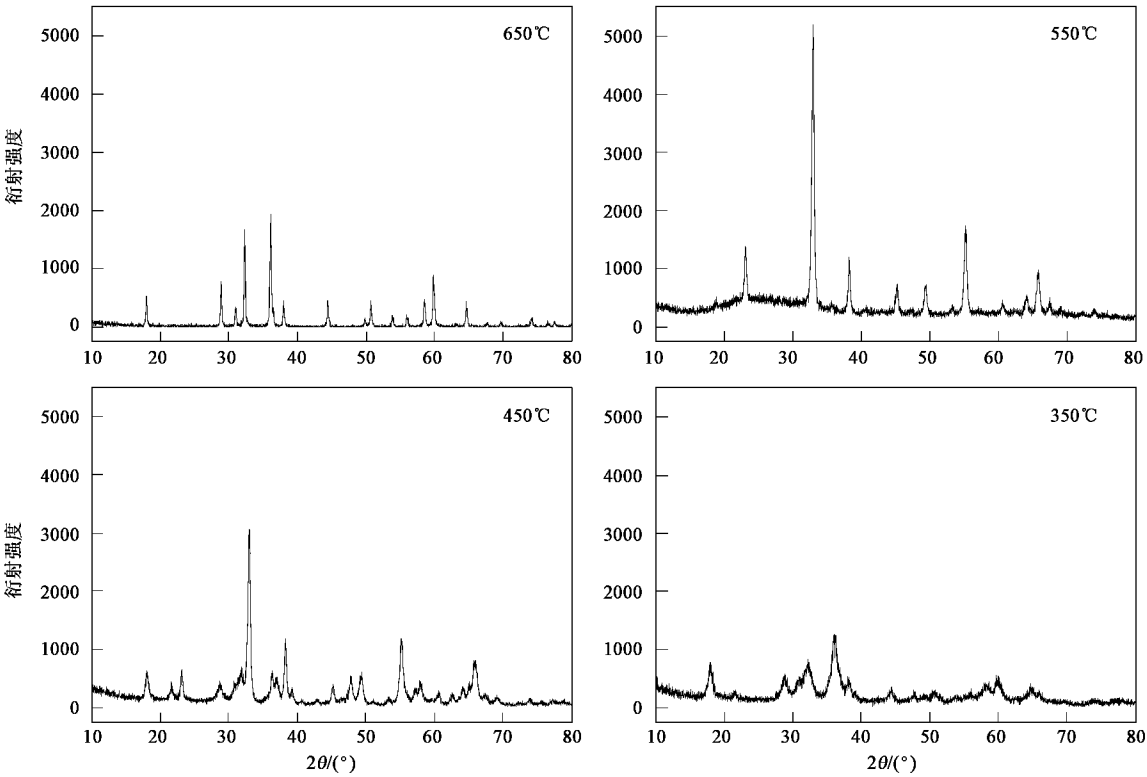


图 1 不同焙烧温度制备的 Nano-MnO_x 催化剂的 XRD 分析图

Fig.1 XRD profiles of Nano-MnO_x catalysts calcined at different temperatures

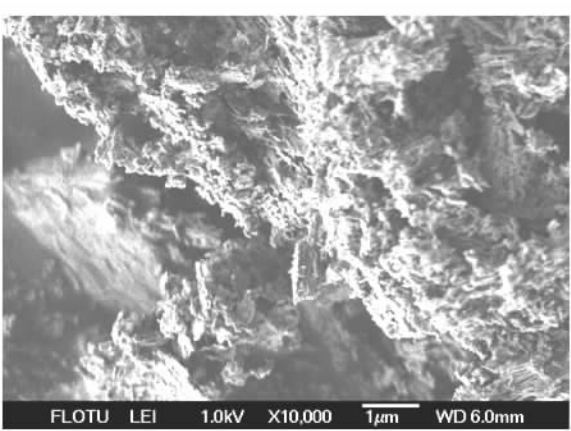


图 2 Nano-MnO_x 催化剂与 MnO_x 的 SEM 图

Fig.2 SEM photo of Nano-MnO_x catalyst

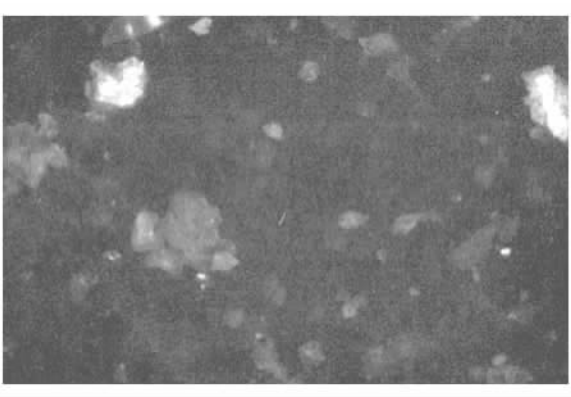


图 3 Nano-MnO_x 催化剂的 TEM 图

Fig.3 TEM photo of Nano-MnO_x catalyst

波分散处理 20 min 后的 TEM 图.由图 3 可以看出, 尽管经过了超声波分散处理, 仍有部分团聚颗粒存在.已分散的颗粒外形极不规则, 粒径多在 20 ~ 60 nm 之间.此外, 对这些细小的催化剂颗粒还做了电子衍射分析, 观测到的多为非晶态氧化物的衍射光晕, 只有少数观测到衍射光斑.

综合以上表征分析, 推测本实验中采用流变相

法制备的 Nano-MnO_x 催化剂是晶化度极低的混合锰氧化物, 比表面积较大, 而且部分颗粒含有无定形结构.

2.2 活性评价

实验条件: 催化剂 0.5 g; 模拟配气(体积分数) NO 0.05%, NH₃ 0.05%, O₂ 3%, He 为载气; 气体总流速 300 cm³•min⁻¹ (GHSV = 47 000 h⁻¹); 测试温度 50 ~ 150℃.

由表 2 可看出, Nano-MnO_x 具有出色的低温活性: 实验条件下, 80℃ 即可获得 98.25% 的 NO 转化率, 随着反应温度升高系统中的 NO 几乎可完全转化, 甚至在 50℃ 的低温下也能保持 59.45% 的活性; 而采用柠檬酸法制备的催化剂在 80℃ 的活性仅有 31.38%, 50℃ 时则几乎没有活性.

表 2 无 SO₂、H₂O 条件下 Nano-MnO_x 和 MnO_x-CA 的 SCR 活性对比

Table 2 Activity of the Nano-MnO _x and MnO _x -CA in the absence of SO ₂ and H ₂ O				
催化剂	温度 /℃	NO 转化率 (φ _{NO}) /%	催化剂单位面积 NO 转化量 × 10 ⁻⁶ /m ⁻²	催化剂单位质量 NO 转化量 × 10 ⁻⁶ /g ⁻¹
Nano-MnO _x (350)	50	59.45	6.16	610
	80	98.25	10.18	1 008
	100	99.81	10.34	1 024
	120	99.81	10.34	1 024
	150	100	10.36	1 026
MnO _x -CA (650)	50	2.92	1.19	30
	80	31.38	11.93	322
	100	53.61	20.37	550
	120	79.92	30.37	820
	150	93.76	35.63	962

由于 2 个催化剂均是无载体的纯锰氧化物催化剂, 催化剂上的催化活性位可能在本质上是一致的, 其低温活性的差异亦有可能仅仅是由于比表面积的差异而造成. 为此, 需要详细分析 2 个催化剂上的单位面积活性和单位质量活性. 由于 80℃ 附近 Nano-MnO_x 的活性已接近 100%, 所以这里仅以 80℃ 以下的数据来分析对比. 对比 2 个催化剂的单位质量活性, Nano-MnO_x 与 MnO_x-CA 的数据比值分别为 20.3 (50℃) 和 3.1 (80℃). 此外, Nano-MnO_x 的比表面积和 80℃ 时的催化活性均约是 MnO_x-CA 的 3 倍, 所以二者的单位面积催化活性在数值上较为接近; 而 50℃ 时 Nano-MnO_x 的单位面积活性是 MnO_x-CA 的 5.2 倍, 大于 80℃ 时的比值. 由上述分析可知, 2 个催化剂的活性与比表面积之间并非线形关系, 因此, 可认为 2 个催化剂上的催化活性位在本质上是不一致的, 即: 较大的比表面积只是 Nano-MnO_x 具有出色的低温活性的原因之一.

2.3 焙烧温度对催化剂 SCR 活性的影响

在 XRD 分析中焙烧温度对催化剂颗粒度氧化态和结晶度有很大影响, 因此考察了不同焙烧温度所制备催化剂的 SCR 活性变化趋势, 反应条件同 2.2 节.

如图 4 所示, 在 4 个催化剂中, 350℃ 时焙烧的

催化剂的低温活性最优. 随着焙烧温度的上升, 不仅催化剂的比表面积随之减小, 催化活性也随之降低. 其中: 催化剂的低温活性 (> 80℃) 损失较大, 而 100 ~ 150℃ 之间的催化活性损失相对较小. 经计算, 50℃ 时各催化剂的单位面积活性数值分别为 6.16 (350℃), 3.68 (450℃), 4.42 (550℃) 和 2.71 (650℃); 80℃ 时各催化剂的单位面积活性数值分别为 10.18 (350℃), 10.65 (450℃), 12.03 (550℃) 和 14.05 (650℃). 这些数据再次证实各催化剂的 SCR 特性与比表面积之间并无线形关系, 由此可推测, 各催化剂在不同焙烧温度下所形成的不同微观结构也是影响催化剂低温活性的一个重要原因.

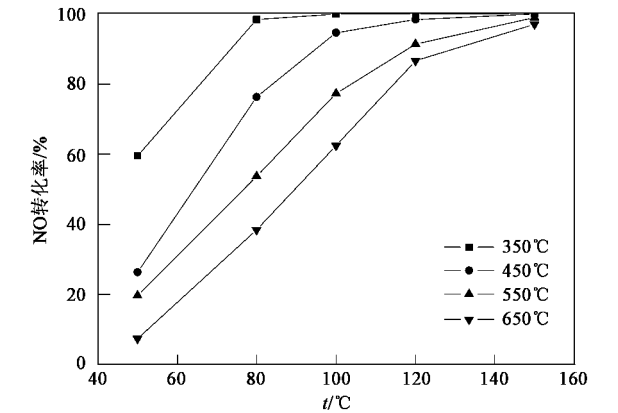


图 4 焙烧温度对 Nano-MnO_x 催化剂 SCR 活性的影响

Fig. 4 SCR activity of Nano-MnO_x catalysts calcined at different temperatures

Richter 等曾采用特殊沉淀法在 NaY 沸石微晶的周围排列了一层无定型 MnO_x^[5], 其低温活性和抗水抑制性均较突出, Richter 认为这主要源于蛋壳形结构的 MnO_x. Kapteijn 曾以纯锰氧化物为催化剂研究 NH₃ 选择性催化还原 NO^[2]: 发现无载体 MnO_x 催化剂的催化活性和产物 N₂ 选择性是由催化剂的氧化态和结晶程度决定的. 此外, 催化剂的无定型结构有利于质子快速嵌入和脱嵌, 在催化剂颗粒表面上或者体相范围内产生快速、可逆的化学吸/脱附或者氧化/还原反应^[13].

结合上述分析, 可推断 Nano-MnO_x 出色的低温活性主要来源于 2 个方面: 高比表面积和较弱的晶化度. 在 NH₃ 选择性催化还原 NO_x 的过程中, 一个重要步骤就是催化剂表面的 NH₃ (强吸附态) 与气相中或催化剂表面吸附较弱的 NO 进行 SCR 反应^[14]. 因此, 催化剂较大的比表面积有利于反应气体的吸附, 而且单位面积内的催化活性位较多, 能促进反应

活性物种的生成和活化,有利于 SCR 反应的进行;其次,催化剂晶化度较低,且部分呈无定形结构,这也促进了催化还原反应在氧化物表面进行.

2.4 H₂O 和 SO₂ 对催化剂 SCR 活性的影响

由于实际烟气中还含有一定量的 H₂O 和 SO₂,因此有必要考察 H₂O 和 SO₂ 对催化剂 SCR 活性的影响.图 5 所示为 80℃和 100℃时 H₂O 的影响,实验条件同 2.2 节.由图 5 可知,H₂O 的加入使得催化剂活性有所下降,这是由于 H₂O 在催化剂表面与反应气体之间存在吸附竞争,并占据了一定的表面活性位,而导致催化活性下降.当添加的 H₂O 由 10% 提高到 20% 时,吸附竞争加剧,活性继续下降.但较为理想的是,即便此时体系中的 H₂O 含量较高,催化剂仍能保持较高的活性(80℃时 > 85%; 100℃时 > 90%).H₂O 对 SCR 反应的影响会随反应温度的升高而减弱;当停止添加 H₂O 后,催化剂活性迅速恢复,并回到初始水平.

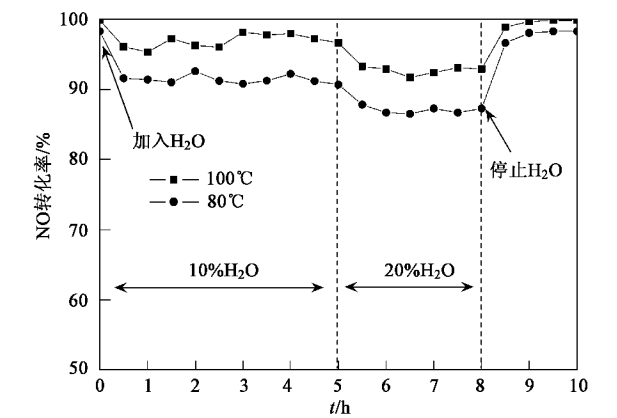


图 5 H₂O 对 Nano-MnO_x 催化剂 SCR 活性的影响
Fig.5 Effect of on-stream time on SCR activity of Nano-MnO_x catalyst with H₂O

图 6 所示为 80℃时同时添加 0.01% 的 SO₂ 和 10% 的 H₂O 后催化剂的活性变化,其余实验条件同 2.2 节.当通入 SO₂ + H₂O 后,催化剂活性水平逐步降低,最终催化剂表面吸附平衡后,活性最终稳定在 73% 左右.停止添加后,催化剂活性亦逐步回升,但只能恢复到 92.23%.经程序升温至 280℃,并用 He 吹扫 1 h 后,催化剂活性可完全恢复至初始水平.分析可知:之所以 SO₂ + H₂O 的抑制作用要强于 H₂O,是由于催化剂表面上 SO₂ 与反应气体之间的竞争吸附作用更强;当停止添加后,吸附竞争消失,催化活性逐步恢复,已吸附的 H₂O 和大部分 SO₂ 较易脱附

而释放表面活性位,但小部分 SO₂ 与催化剂上的某些活性位的吸附键较强,不易脱出,所以催化剂活性无法完全恢复;但经过升温吹扫后,可使这部分 SO₂ 完全脱附,释放所有的活性位,催化剂活性完全恢复.此外,由于本实验中 SCR 反应温度不高,SO₂ 不易与表面 MnO_x 反应形成硫酸盐,所以催化剂不会因此而永久失活.

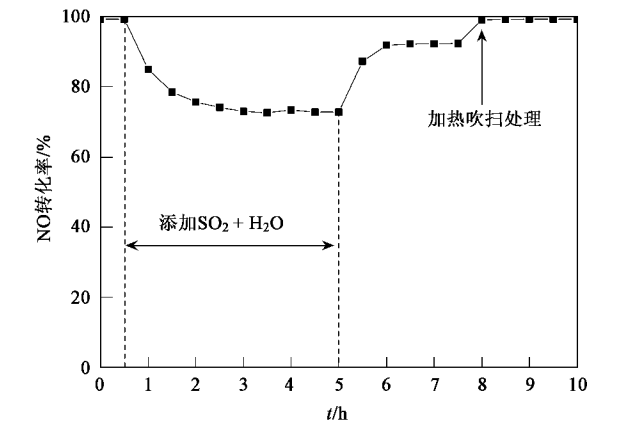


图 6 SO₂ 和 H₂O 对 Nano-MnO_x 催化剂 SCR 活性的影响
Fig.6 Effect of on-stream time on SCR activity of Nano-MnO_x catalyst with SO₂ + H₂O

2.5 TPD 分析

本节的 TPD 实验可进一步分析 SO₂ 在催化剂上与 NO 的吸附竞争现象.实验分别考察了单独吸附 NO 和共同吸附 NO + SO₂ 的情况,结果如图 7 所示.

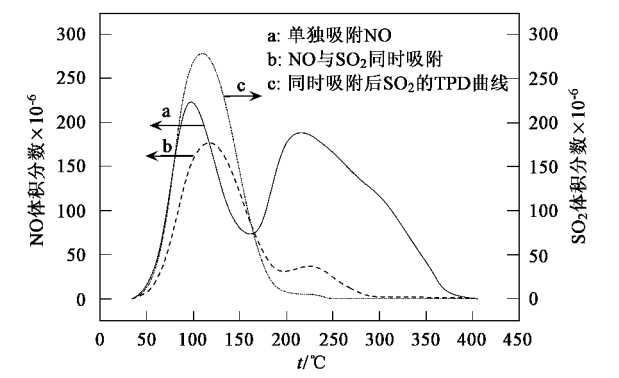


图 7 Nano-MnO_x 催化剂的 TPD 分析
Fig.7 TPD profiles of Nano-MnO_x

单独吸附 NO 时催化剂的 TPD 曲线(a 曲线)出现了 2 个 NO 脱附峰,分别出现在 100℃和 220℃,而第 2 吸附峰的高温端(~ 300℃)还有 1 个极小的肩峰,这说明 Nano-MnO_x 上可能存在 3 种吸附活性位.

而 $\text{NO} + \text{SO}_2$ 共吸附时的 TPD 曲线(b 曲线)峰面积大大降低,表明催化剂上的 NO 脱附量大大减少;尤其是高温段的 NO 脱附量几乎丧失殆尽,这说明催化剂上对应的此类活性位,即吸附能力较强的后 2 种吸附位已几乎为 SO_2 占据.同时记录的 SO_2 脱附曲线(c 曲线)也具有 2 个脱附峰,分别位于 120°C 和 230°C 附近,但 230°C 的峰形极微弱;第 1 个脱附峰大于 a 曲线的第 1 脱附峰,说明 SO_2 在该催化剂上的吸附能力要强于 NO ;而微弱的第 2 个脱附峰则证明有极小部分 SO_2 是不易脱附的,这与 2.4 节的推测完全相符.

3 结论

(1)无载体 Nano-MnO_x 催化剂具有出色的低温催化活性,活性温度窗口符合实际烟温条件,制备方法简单易行,具有较好的实际应用价值.

(2)较大的比表面积和较低的晶化度是该催化剂具有出色低温活性的主要原因.

(3)烟气中的 SO_2 和 H_2O 会因竞争吸附而抑制催化剂的低温活性,但不会使催化剂表面硫化而永久失活.

参考文献:

- [1] 唐晓龙,郝吉明,徐文国,等. 固定源低温选择性催化还原 NO_x 技术研究进展[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(10): 1297 ~ 1305.
- [2] Kapteijn F, Singoredjo L, Andreini A, *et al.* Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia[J]. Appl. Catal. B., 1994, **3**(2-3): 173 ~ 189.
- [3] Kijlstra W S, Brands D S, Smit H I, *et al.* Mechanism of the selective catalytic reduction of NO with NH_3 over $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [J].

- J. Catal., 1997, **171**(1): 219 ~ 230.
- [4] Tae S P, Soon K J, Sung H H, *et al.* Selective catalytic reduction of nitrogen oxides with NH_3 over natural manganese ore at low temperature[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2001, **40**(21): 4491 ~ 4495.
- [5] Richter M, Trunschke A, Bentrup U, *et al.* Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over egg-shell MnO_x/NaY composite catalysts[J]. J. Catal., 2002, **206**(1): 98 ~ 113.
- [6] Marbán G, Fuertes A B. Low-temperature SCR of NO_x with NH_3 over NomexTM rejects-based activated carbon fiber composite-supported manganese oxides: Part I. Effect of pre-conditioning of the carbonaceous support[J]. Appl. Catal. B., 2001, **34**(1): 43 ~ 53.
- [7] Yosikawa M, Yastutake A, Mochida I. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by metal oxides supported on active carbon fibers[J]. Appl. Catal. A., 1998, **173**(2): 239 ~ 245.
- [8] Valdés-Solís T, Marbán G, Fuertes A B. Low-temperature SCR of NO_x with NH_3 over carbon-ceramic supported catalysts[J]. Appl. Catal. B., 2003, **46**(2): 261 ~ 371.
- [9] Kantcheva M. Identification, stability, and reactivity of NO_x species adsorbed on titania-supported manganese catalysts[J]. J. Catal., 2001, **204**(2): 479 ~ 494.
- [10] Qi G, Yang R T. A superior catalyst for low-temperature NO reduction with NH_3 [J]. Chem. Comm., 2003, **7**: 848 ~ 849.
- [11] Qi G, Yang R T, Chang R. MnO_x - CeO_2 mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperature[J]. Appl. Catal. B., 2004, **51**(2): 93 ~ 106.
- [12] Qi G, Yang R T. Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH_3 over MnO_x - CeO_2 catalyst[J]. J. Catal., 2003, **217**(2): 434 ~ 441.
- [13] 张治安,杨邦朝,邓梅根,等. 超级电容器纳米氧化锰电极材料的合成与表征[J]. 化学学报, 2004, **62**(17): 1617 ~ 1620.
- [14] Sanchez-Escribano V, Montanari T, Busca G. Low temperature selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over H-ZSM-5: an IR study[J]. Appl. Catal. B., 2005, **58**(1-2): 19 ~ 23.