

# 氯离子及水蒸气对 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂甲烷燃烧性能的影响

高典楠<sup>1,2</sup>, 王 胜<sup>1</sup>, 张纯希<sup>1</sup>, 袁中山<sup>1</sup>, 王树东<sup>1</sup>

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:**考察了残余 Cl<sup>-</sup> 及水的添加对负载型 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂甲烷燃烧性能的影响。结果表明, 含 Cl<sup>-</sup> 的催化剂活性较低, 水的加入可使催化剂迅速失活, 在高温下通过 N<sub>2</sub> 吹扫可使催化剂再生。采用 N<sub>2</sub> 吸附、X 射线荧光分析、红外光谱和热重分析对催化剂进行了表征。结果表明, Cl<sup>-</sup> 的存在会降低 Pd 在载体上的分散度, 且对 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性有强烈的抑制作用; 添加的水会覆盖催化剂活性位并与 PdO 生成催化活性较低的 Pd(OH)<sub>2</sub>, 从而使得催化剂活性下降。

**关键词:** 钯; 氧化铝; 甲烷; 催化燃烧; 失活; 再生; 氯离子; 水蒸气

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

## Methane Combustion over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Effects of Chlorine Ions and Water on Catalytic Activity

GAO Diannan<sup>1,2</sup>, WANG Sheng<sup>1</sup>, ZHANG Chunxi<sup>1</sup>, YUAN Zhongshan<sup>1</sup>, WANG Shudong<sup>1\*</sup>

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; 2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The influences of residual chlorine ions and water on the performance of a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in methane combustion have been studied. The results show that the catalyst containing Cl<sup>-</sup> exhibits a relatively low activity, and the addition of water to the reaction system accelerates the deactivation process. The catalyst has been characterized by N<sub>2</sub> adsorption, X-ray fluorescence, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and thermogravimetry (TG). The results show that the presence of Cl<sup>-</sup> appears to strongly inhibit the total oxidation of methane and hinder the dispersion of Pd on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The formation of Pd(OH)<sub>2</sub> during the reaction is the most likely reason for the inhibition effect of water, which is confirmed by FT-IR and TG analysis. The regeneration of the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst can be achieved by purging in nitrogen at 550 °C.

**Key words:** palladium; alumina; methane; catalytic combustion; deactivation; regeneration; chlorine ion; water vapor

与传统的火焰燃烧相比, 催化燃烧具有较低的起燃温度, 这不仅有利于安全控制, 而且能够大幅度降低 NO<sub>x</sub> 的排放量。同时, 催化燃烧效率高, 能够燃烧一些贫燃气体来提供热量<sup>[1~5]</sup>。

由于甲烷很难被活化, 当甲烷的浓度较低时, 其起燃温度较高。近年来, 低浓度甲烷的催化燃烧技术引起了广泛的关注。目前, 该技术的关键在于研发一种在富氧条件下低温稳定性好且活性高的催化剂。负载型 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂以其优异的起燃活性

被广泛地用于甲烷催化燃烧反应<sup>[6,7]</sup>。

关于 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中载体与活性组分的相互作用、Pd 的价态、负载量及粒度大小与 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂活性的关系已有大量文献报道<sup>[8~10]</sup>。而关于体系中 Cl<sup>-</sup> 及 H<sub>2</sub>O 的存在对催化剂活性的影响以及失活催化剂再生的研究却很少。Simplicio 等<sup>[11]</sup>发现不同的前驱体及合成路径会导致不同的活性组分分布, 进而影响催化剂活性。Cant 等<sup>[12]</sup>和 Marceau 等<sup>[2]</sup>发现, 制备过程中残余的 Cl<sup>-</sup> 对 Pt/

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 甲烷催化燃烧的活性起抑制作用. Pieck 等<sup>[13]</sup>发现 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上也存在这种抑制作用. 此外, 关于 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂失活的原因还存在着争议, Narui 等<sup>[14]</sup>认为, 反应过程中 PdO 的烧结导致活性组分分散度下降是催化剂稳定性较差的主要原因. 而文献<sup>[15~17]</sup>则认为, PdO 与反应气中或反应产生的 H<sub>2</sub>O 生成甲烷催化燃烧活性较差的 Pd(OH)<sub>2</sub> 是催化剂失活的主要原因, 但是这一论点缺乏有力的证据, 有待进一步验证. 本文考察了体系中残余 Cl<sup>-</sup> 及原料气中水蒸气对氧化铝负载钯催化剂催化甲烷燃烧活性的影响, 并结合催化剂表征结果对 Cl<sup>-</sup> 和 H<sub>2</sub>O 对催化剂性能的影响机理进行了分析.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

取一定量的硝酸钯或氯化钯前驱体溶液置于坩埚中, 加入一定量自制的经过 1 100 °C 焙烧<sup>[18]</sup>的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 小球(16~20 目, 杂质含量为 0.419% Na<sub>2</sub>O, 0.176% SiO<sub>2</sub>, 0.338% CaO, 0.034% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.028% SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 0.015% Cl<sup>-</sup>, 比表面积为 37.81 m<sup>2</sup>/g, 平均孔径为 16.48 nm)进行等体积浸渍. 然后在 120 °C 干燥 12 h, 最后在空气气氛中于 600 °C 焙烧 2 h, 制得 Pd 含量为 2% 的 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂. 以硝酸钯溶液为前驱体制得的催化剂记为样品 A; 以氯化钯溶液为前驱体制得的催化剂记为样品 B; 以氯化钯溶液为前驱体, 但在 600 °C 焙烧后用蒸馏水反复洗涤至无 Cl<sup>-</sup>, 再在 120 °C 烘干制得的催化剂记为样品 C.

### 1.2 催化剂的表征

采用美国 Quantachrome 公司的 NOVA 2200e 型自动比表面和孔隙度分析仪测定样品的 N<sub>2</sub> 吸附和脱附等温曲线, 由 BET 法计算样品的比表面积. 测试前样品在 200 °C 真空脱气至少 2 h.

催化剂中 Pd 分散度采用 CO 吸附法在美国 Micromeritics 的 AutoChem II 2920 型化学吸附仪上测定. 将 0.15 g 催化剂装入石英管, 用 Ar 吹扫 0.5 h 后切换为 10% H<sub>2</sub>/Ar, 在 450 °C 还原催化剂 2 h 后用 He 吹扫 2 h, 再冷却至室温, 脉冲吸附 CO 至饱和. 根据 CO 吸附量计算 Pd 的分散度( $D_{Pd}$ ).

采用紫外分光光度法测定催化剂中 Pd 的含量, 在 Philips Magix 601 型 X 射线荧光分析仪上测

定 Cl 元素的含量.

催化剂的原位红外光谱测试(FT-IR)在 Bruker 公司 Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪上进行. 检测器为 MCT, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数为 32 次, 扫描范围为 4 000~600 cm<sup>-1</sup>.

在 Perkin Elmer 公司 Pyris Diamond TG/DTA 热失重分析仪上进行催化剂的热重(TG)测定, N<sub>2</sub> 气氛, 升温速率为 5 °C/min.

### 1.3 催化剂的评价

催化剂的甲烷催化燃烧活性评价采用固定床反应器. 使用内径为 6 mm 的石英反应管, 气体流量由北京七星华创公司的 D08-1D/ZM 型质量流量计控制. 催化剂用量 0.8 g, 颗粒 16~20 目, 反应原料气中甲烷的体积分数为 0.4%, 其余为空气. 催化剂的稳定性实验在 550 °C 下进行, 空速为 160 000 h<sup>-1</sup>. 在活性评价前, 催化剂于 450 °C 在 100 ml/min 的 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气氛中还原 2 h. 反应物及产物采用上海天美仪器公司的 GC7890F 型色谱仪在线分析, 以 CH<sub>4</sub> 转化率衡量催化剂的催化性能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cl<sup>-</sup> 对催化剂甲烷燃烧催化活性及稳定性的影响

表 1 列出了催化剂 A, B, C 及催化剂 B 反应后的主要物性参数. 可以看出, 所有样品的比表面积都与载体接近, 说明在催化剂的制备及处理过程中并没有改变氧化铝的比表面积. 因此, 催化剂的比表面积变化并不是催化剂活性存在差异的可能原因. 以硝酸钯为前驱体制备的催化剂 A 中含有少量的 Cl<sup>-</sup>(0.014%, 来源于氧化铝载体), 而以氯化钯为前驱体的催化剂 B 在经过 600 °C 焙烧后仍残余 0.35% 的 Cl<sup>-</sup>. 对催化剂 B 进行反复洗涤后的催化剂 C 中的 Cl<sup>-</sup> 含量降至 0.017%. 催化剂 A 和 C 中的 Cl<sup>-</sup> 含量很低, 可以忽略其对活性的影响. 由 CO 脉冲吸附测定得到的催化剂中 Pd 的分散度大小顺

表 1 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

Catalyst	Precursor	Pd loading (%)	Cl <sup>-</sup> content (%)	$D_{Pd}/\%$	$A_{BET}/(m^2/g)$
A	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.80	0.014	34.38	38.21
B	PdCl <sub>2</sub>	1.65	0.350	28.36	37.65
C*	PdCl <sub>2</sub>	1.68	0.017	40.60	37.87
Aged B	PdCl <sub>2</sub>	—	0	26.18	37.48

\* Catalyst B washed repeatedly with H<sub>2</sub>O to remove Cl<sup>-</sup>.

序为 C>A>B. 可见, 含 Cl<sup>-</sup> 较多的催化剂中 Pd 分散度较低, 这可能是由于 Cl<sup>-</sup> 的存在使得 CO 吸附量降低, 因而测得的分散度较低. 以氯化钡为前驱体制得的催化剂除去 Cl<sup>-</sup> 后较以硝酸钡为前驱体的催化剂具有更高的 Pd 分散度, 这与文献报道的一致<sup>[19]</sup>. 经过 40 h 的甲烷催化燃烧反应后, 催化剂 B 中 Cl<sup>-</sup> 的含量已经低于 XRF 检测限度, 活性组分 Pd 的分散度没有明显变化.

图 1 给出了在 550 °C 下催化剂 A, B 和 C 的甲烷催化燃烧稳定性曲线. 由图可见, Cl<sup>-</sup> 含量很低的催化剂 A 和 C 都有很高的初始活性, 且以氯化钡为前驱体的催化剂 C 具有较高的催化活性, 同时二者活性均随着反应时间的延长而逐渐降低. 具有较高 Cl<sup>-</sup> 含量的催化剂 B 在反应初期表现出极低的甲烷催化燃烧活性. 但随着反应时间的延长, Cl<sup>-</sup> 逐渐被移除, 活性逐渐升高, 至反应 13 h, 活性达到最高. 此后, 催化剂 B 的活性随反应时间的增加而缓慢下降. 结合表 1 结果可知, Cl<sup>-</sup> 的存在对甲烷燃烧催化剂的活性有显著的抑制作用. 催化剂制备过程中的焙烧并不能完全除去体系中的 Cl<sup>-</sup>, 需要用去离子水反复洗涤除掉 Cl<sup>-</sup> 以提高催化剂的活性.

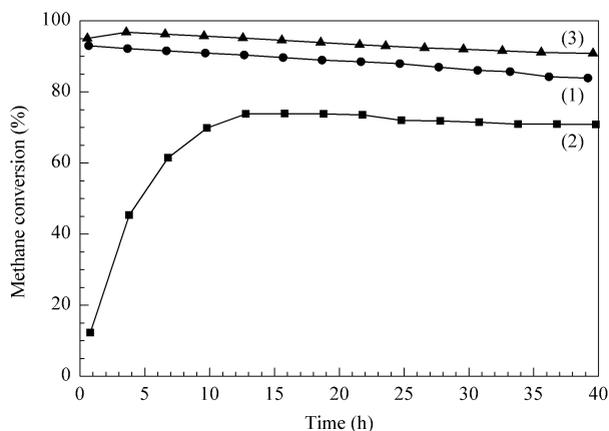


图 1 不同 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上甲烷燃烧反应的稳定性

Fig 1 Time course of methane combustion over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst samples A(1), B(2), and C(3)

(Reaction conditions: 0.4% methane in air, GHSV = 160000 h<sup>-1</sup>, 550 °C.)

## 2.2 水蒸气对催化剂甲烷燃烧活性的影响

图 2 示出了原料气中加入脉冲水蒸气对 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂活性的影响. 在干燥的气氛下, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂具有较高的活性及稳定性. 当在原料气中加入 10% 的水蒸气时, 催化剂的活性急剧且持续下降. 当移除原料气中的水蒸气后, 催化剂活性

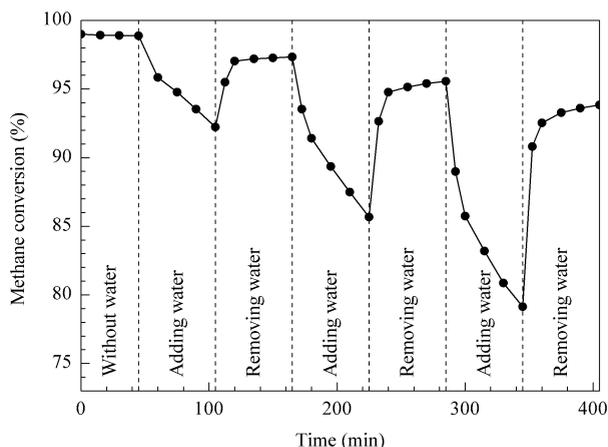


图 2 10% 水蒸气脉冲对 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂甲烷燃烧活性的影响

Fig 2 Effects of 10% water vapor pulse on the methane combustion activity of the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst  
(Reaction conditions: 0.4% methane in air, GHSV = 160000 h<sup>-1</sup>, 550 °C.)

又逐渐上升, 但低于未引入水蒸气之前. 继续间歇性通入水蒸气, 活性曲线的下降幅度进一步增大. 经过三次重复性的水蒸气加入实验后, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 CH<sub>4</sub> 的转化率由 99% 降至 94%, 且在干燥的反应气氛下催化剂活性不能恢复到未引入水蒸气时的水平, 这与 Araya 等<sup>[16]</sup> 的报道一致. 说明水蒸气的加入加快了 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的失活过程.

## 2.3 催化剂的再生

Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂再生的实验结果如图 3 所示. 反应 2 h 后, 切换为氮气或空气气氛在 550 °C 吹扫 2 h, 重复此过程三次. 可见在含水的气氛下反应, 甲烷的转化率随时间的延长而显著下降, 在 2 h 内活性下降了 15 个百分点. 此后, 将催化剂置于 N<sub>2</sub> 或空气气氛下吹扫 2 h, 可以看出经过 N<sub>2</sub> 吹扫再生的 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂几乎能恢复到最初的活性, 在随后 2 h 的反应中甲烷转化率的下降趋势与新鲜催化剂一致. 而通入空气吹扫后, 催化剂的活性仅略有恢复. 由此可见, 在含 10% 水蒸气的气氛下, 催化剂失活速率很快, 通氮气吹扫几乎能够完全恢复催化剂的活性, 再生效果好于空气吹扫.

目前关于 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的失活原因有两种解释. 一种认为活性组分 Pd 在反应过程中烧结长大导致了催化剂活性下降<sup>[14]</sup>, 但是本实验在 550 °C 通 N<sub>2</sub> 或通空气并不能使得 PdO 分解进而导致 Pd 颗粒的再分散; 本实验对新鲜催化剂和在 10% 水蒸气气氛下反应 2 h 后的催化剂中活性组分 Pd 的分散度进行了测定, 结果分别为 38.48% 和

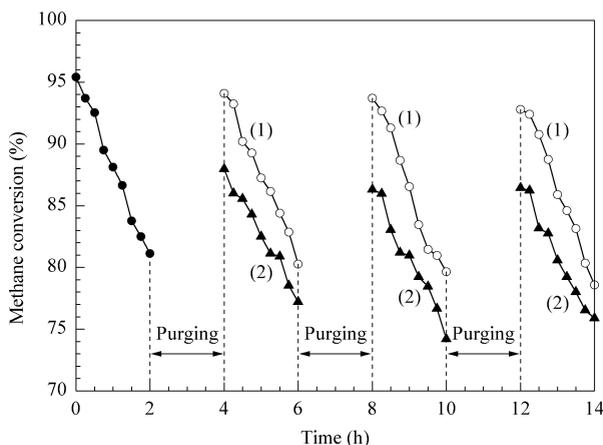


图 3 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 N<sub>2</sub> 或 Air 气氛中的再生

Fig 3 Regeneration of the activity of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by purging with nitrogen or air

(1) Recovered by N<sub>2</sub>, (2) Recovered by air

(Reaction conditions: 0.4% methane in air, 10% H<sub>2</sub>O, GHSV = 160000 h<sup>-1</sup>, 550 °C.)

36.75%, 差别不大, 故而进一步排除了第一种关于催化剂失活原因的解释. 第二种认为原料气中含有的或反应中产生的水蒸气不仅会吸附在催化剂表面占据活性位, 而且可与 PdO 生成催化活性较低的 Pd(OH)<sub>2</sub>, 从而导致催化剂的失活<sup>[15~17]</sup>. 这种关于催化剂失活原因的解釋与我们的结果非常一致. 反应气中存在的 10% 的水蒸气覆盖了催化剂的部分活性位, 并且加快了与活性组分 PdO 生成 Pd(OH)<sub>2</sub> 的速度, 导致催化剂活性显著下降. 在 550 °C 通 N<sub>2</sub> 吹扫后, 吸附在催化剂表面的 H<sub>2</sub>O 脱附, Pd(OH)<sub>2</sub> 也重新分解生成 H<sub>2</sub>O 和 PdO, 催化剂得以再生. 而在 550 °C 通空气吹扫, 虽然也能消除 H<sub>2</sub>O 的影响, 但只能使催化剂的活性得到部分恢复. 这可能是由于活性组分 PdO 被空气中的氧气进一步氧化生成 PdO<sub>2</sub>, 而 PdO<sub>2</sub> 的甲烷燃烧催化活性很低<sup>[18]</sup>.

#### 2.4 催化剂的红外光谱表征结果

为了进一步说明 H<sub>2</sub>O 对催化剂的毒化作用, 图 4 给出了 250 °C 时在原料气中无水和有水气氛下催化剂的原位红外光谱. 图 4(a) 中记录了通入不含水的原料气后在不同时间所得到的红外光谱, 其中 0 min 为未通入原料气的时间, 因此并没有出现 CH<sub>4</sub> 红外吸收峰. 通入原料气 1 min 后发现在 3 770, 3 723 和 3 680 cm<sup>-1</sup> 处出现了较弱的吸收峰, 这归属于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面羟基振动的吸收峰<sup>[19, 20]</sup>. 在 3 556, 3 697 和 3 733 cm<sup>-1</sup> 附近也出现了微弱

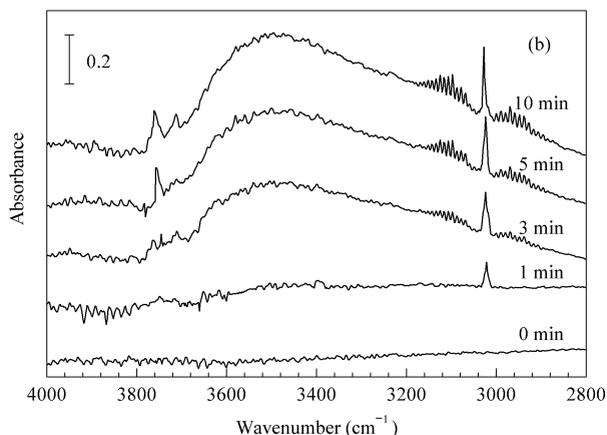
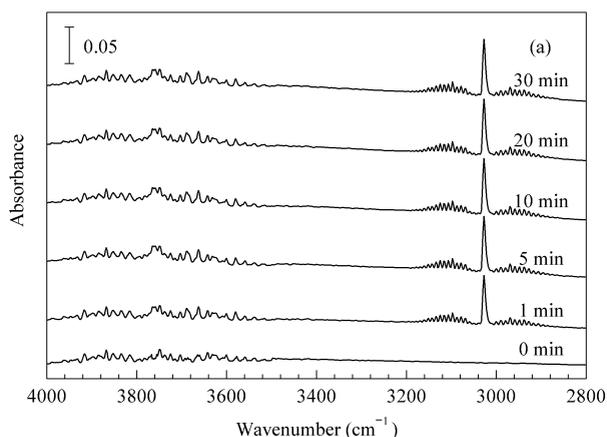


图 4 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上甲烷燃烧的原位红外吸收光谱

Fig 4 FT-IR spectra of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> taken at 250 °C after methane combustion for different times

(a) Without water vapor, (b) With 2% water vapor

的吸收峰, 可以归属为 PdO 表面羟基的振动峰. 在 3 014 cm<sup>-1</sup> 处有较明显的峰, 归属为气态 CH<sub>4</sub> 的吸收峰. 此外, 在 2 800~3 200 cm<sup>-1</sup> 处出现的吸收峰归属为吸附态的 -CH<sub>3</sub> 和 -CH<sub>2</sub> 基团的振动峰<sup>[21]</sup>. 随着吸附时间的延长, 各种吸收峰的强度几乎没有发生明显变化.

图 4(b) 给出了通入含 2% 水蒸气的原料气后不同时间催化剂的原位红外光谱. 由图可见, 当通入含水的原料气后, 在 3 445 cm<sup>-1</sup> 处出现一宽吸收峰, 该峰归属于以氢键伴随缔合于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的羟基伸缩振动吸收峰<sup>[22]</sup>. 随着吸附时间的增加, 在 3 770, 3 723 和 3 680 cm<sup>-1</sup> 处及在 3 556, 3 697 和 3 733 cm<sup>-1</sup> 附近分别与载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及活性组分 PdO 结合的羟基峰强度迅速增大, 说明了原料气中的 H<sub>2</sub>O 覆盖在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及活性组分 PdO 上. 在 3 014 cm<sup>-1</sup> 处气相中甲烷的吸收峰也逐渐增强, 说明甲烷转化率下降. 这一结果证实了水的存在覆盖了催化

剂表面活性位的推论。

## 2.5 催化剂的热分析结果

图 5 为新鲜催化剂及在含 10% 水蒸气气氛下反应 4 h 甲烷转化率降至 65% 的催化剂的 TG 分析结果。二者具有相似的热重曲线, 说明它们的基本结构是相同的。100 °C 时两样品都有一个脱水过程。可以看出, 反应后的催化剂含有更多的水分。在 630 °C 左右, 两个样品都出现了一个明显的失重峰, 这是由于 PdO 分解生成金属 Pd 和 O<sub>2</sub> 造成的。反应后的催化剂在 220 °C 左右出现了一次小的失重, 这可能是 Pd(OH)<sub>2</sub> 分解的失重峰。这与 Card 等<sup>[23]</sup>报道的 Pd(OH)<sub>2</sub> 在 250 °C 分解的结果一致。催化剂的热分析结果证实了催化剂失活是由于水与 PdO 作用生成了 Pd(OH)<sub>2</sub>。

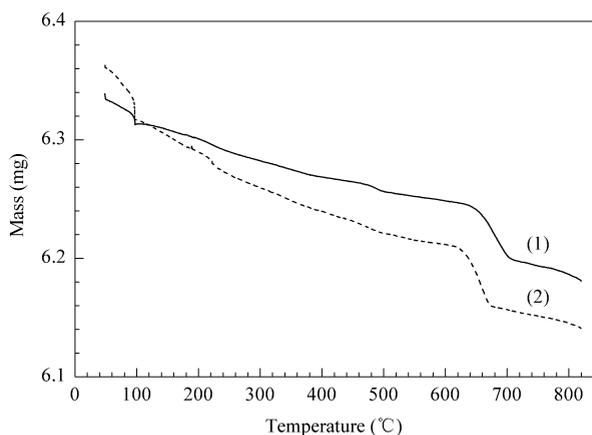


图 5 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 TG 分析

Fig 5 TG analysis of the fresh (1) and the aged (2) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

## 3 结论

含 Cl<sup>-</sup> 的催化剂甲烷燃烧活性较差, Cl<sup>-</sup> 的存在降低了 Pd 在氧化铝上的分散度。但以氯化钼为前驱体制备的催化剂洗掉 Cl<sup>-</sup> 后具有比以硝酸钼为前驱体的催化剂高的活性及稳定性。向体系中通入水蒸气会使催化剂的活性迅速下降。FT-IR 和 TG 表征结果证实, 水蒸气对催化剂活性的抑制作用是由于它覆盖了表面活性位, 并与活性中心 PdO 形成活性较差的 Pd(OH)<sub>2</sub>。这种失活是可逆的, 高温下通入惰性气体吹扫能够使催化剂表面的羟基脱附, Pd(OH)<sub>2</sub> 分解, 从而恢复催化剂活性。

## 参 考 文 献

1 李彤, 张科, 刘说, 豆立新, 李永丹. 催化学报 (Li T,

- Zhang K, Liu Sh, Dou L X, Li Y D. *Chin J Catal*), 2007, **28**(9):783
- 2 Marceau E, Che M, Saint-Just J, Tatibouet J M. *Catal Today*, 1996, **29**(1-4):415
- 3 周忠良, 季生福, 银凤翔, 卢泽湘, 李成岳. 燃料化学学报 (Zhou Zh L, Ji Sh F, Yin F X, Lu Z X, Li Ch Y. *J Fuel Chem Technol*), 2007, **35**(5):583
- 4 岳宝华, 周仁贤, 沙风, 郑小明. 中国稀土学报 (Yue B H, Zhou R X, Sha F, Zheng X M. *Chin J Rare Earth*), 2006, **24**(1):22
- 5 张晓玉, 刘志敏, 魏振玲, 杜小春, 龚茂初, 陈耀强. 催化学报 (Zhang X Y, Liu Zh M, Wei Zh L, Du X Ch, Gong M Ch, Chen Y Q. *Chin J Catal*), 2006, **27**(9):823
- 6 Gelin P, Primet M. *Appl Catal B*, 2002, **39**(1):1
- 7 Mowery D L, McCormick R L. *Appl Catal B*, 2001, **34**(4):287
- 8 Corro G, Vazquez-Cuchillo O, Banuelos F, Fierro J L G, Azomoza M. *Catal Commun*, 2007, **8**(12):1977
- 9 Gueerero S, Araya P, Wolf E E. *Appl Catal A*, 2006, **298**:243
- 10 Carstens J N, Su S C, Bell A T. *J Catal*, 1998, **176**(1):136
- 11 Simplicio L M T, Brandao S T, Sales E A, Lietti L, Bozon-Verduraz F. *Appl Catal B*, 2006, **63**(1-2):9
- 12 Cant N W, Angove D E, Patterson M J. *Catal Today*, 1998, **44**(1-4):93
- 13 Pieck C L, Vera C R, Peirotti E M, Yori J C. *Appl Catal A*, 2002, **226**(1-2):281
- 14 Narui K, Yata H, Furuta K, Nishida A, Kohtoku Y, Matsuzaki T. *Appl Catal A*, 1999, **179**(1-2):165
- 15 Burch R, Urbano F J, Loader P K. *Appl Catal A*, 1995, **123**(1):173
- 16 Araya P, Guerrero S, Robertson J, Garcia F J. *Appl Catal A*, 2005, **283**(1-2):225
- 17 Kikuchi R, Maeda S, Sasaki K, Wennerstrom S, Eguchi K. *Appl Catal A*, 2002, **232**(1-2):23
- 18 Gao D N, Zhang Ch X, Wang Sh, Yuan Zh Sh, Wang Sh D. *Catal Commun*, 2008, **9**(15):2583
- 19 Roth D, Gelin P, Primet M, Tena E. *Appl Catal A*, 2000, **203**(1):37
- 20 Ciuparu D, Perkins E, Pfefferle L. *Appl Catal A*, 2004, **263**(2):145
- 21 Li Z, Xu G, Hoflund G B. *Fuel Process Technol*, 2003, **84**(1-3):1
- 22 杨成, 董庆年, 任杰, 孙予罕. 光谱学与光谱分析 (Yang Ch, Dong Q N, Ren J, Sun Y H. *Spectrosc Spectr Anal*), 2004, **24**(7):810
- 23 Card R J, Schmitt J L, Simpson J M. *J Catal*, 1983, **79**(1):13