

• 研究论文 •

整体式 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZ-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CYZ}$ 催化剂上的甲烷催化燃烧

杜小春 刘志敏 罗勇悦 陈耀强 龚茂初*

(四川大学化学学院 成都 610064)

摘要 用质量比为 3 : 2 的 $\text{YSZ-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 的混合物(以 $\text{YSZA} + \text{CYZ}$ 表示)作载体, 制备了不同 Co_3O_4 含量的整体式甲烷燃烧催化剂, 同时制备了分别以 YSZA 和 CYZ 为载体的催化剂作为对比, 研究了它们老化前后的反应性能, 并用 BET, XPS, XRD, TPR 等研究了催化剂的比表面、表面状态、晶相结构和还原性能. 结果表明, $\text{YSZ-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 混合载体能有效地抑制 CoAl_2O_4 的生成, 并能充分发挥各自的优点, 因此负载一定量的钴后表现出很高的甲烷催化燃烧活性和抗老化性, 尤其是含 8 wt% Co_3O_4 的样品性能最佳, 有望成为实用的甲烷燃烧催化剂之一.

关键词 甲烷催化燃烧; 整体式催化剂; Co_3O_4 ; $\text{YSZ-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Methane Combustion over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZ-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CYZ}$ Monolithic Catalysts

DU, Xiao-Chun LIU, Zhi-Min LUO, Yong-Yue CHEN, Yao-Qiang GONG, Mao-Chu*

(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract A series of cobalt-based monolithic catalysts supported on mixture of $\text{YSZ-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ were prepared by impregnation method, and characterized by XRD, XPS, BET and $\text{H}_2\text{-TPR}$. Contrasting with the 8 wt% Co_3O_4 -based monolithic catalyst supported on $\text{YSZ-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ or $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, the catalytic activities for methane combustion were assessed in a micro-reactor. All the mixture supported monolithic catalysts had higher activity for methane combustion than the contrast catalysts. After calcination at 1000 °C for 5 h, the monolithic catalysts remained highly active and very stable, especially the catalyst containing 8 wt% of Co_3O_4 had the highest activity and methane was completely converted to CO_2 at *ca.* 514 °C. The results showed that the mixture had the advantage of $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ and $\text{YSZ-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modified by Y_2O_3 and ZrO_2) and can resist forming the crystal of CoAl_2O_4 effectively.

Keywords methane catalytic combustion; monolithic catalyst; Co_3O_4 ; $\text{YSZ-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

随着能源短缺和环境污染问题日益严重, 迫切需要更有效地利用现有能源, 并减少污染物的产生. 天然气(甲烷)虽然被看作是可替代煤和石油的新一代清洁能源, 但是传统的能量利用方式(火焰燃烧)仍会产生较多的 NO_x , CO , HC 等污染物, 并且能量利用率低. 催化燃烧避免了火焰燃烧的缺点, 被认为是最理想的燃烧方式, 因此甲烷催化燃烧备受重视. 催化燃烧技术的关键

在于寻找一种高温热稳定性好、催化活性高的催化剂^[1]. 目前贵金属(Pt , Rh , Pd)燃烧催化剂有大量的理论和应用研究, 其中 Pd 催化剂被认为是最好的甲烷燃烧催化剂^[2]. 贵金属催化剂活性高, 但热稳定性差, 高温下易烧结、挥发, 导致活性下降, 加上价格昂贵等因素使之实用性受到一定限制. 过渡金属氧化物价格低廉, 被认为是最有潜力的燃烧催化剂^[3]. 在过渡金属氧化物中, Co_3O_4 的

* E-mail: nic7501@email.scu.edu.cn

Received September 20, 2004; revised April 3, 2005; accepted May 30, 2005.

国家重点基础研究规划(No. G1999022407)和国家自然科学基金(No. 20273043)资助项目.

甲烷催化燃烧活性最高^[4],因而相关研究也较多.有报道用 ZrO_2 或 $\gamma-Al_2O_3$ 为载体^[5],但其稳定性较差,经 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 高温焙烧后会发生烧结或相变,其中 $\gamma-Al_2O_3$ 形成比表面非常小的 $\alpha-Al_2O_3$ ^[6],同时高温下易与钴生成 $CoAl_2O_4$ 尖晶石相^[7,8],从而降低了燃烧催化剂的活性.也有报道用 CeO_2-ZrO_2 固溶体作载体,由于 CeO_2-ZrO_2 固溶体比表面较小,高温焙烧后活性组分钴大量被烧结^[9].所以单独的 ZrO_2 , $\gamma-Al_2O_3$ 和 CeO_2-ZrO_2 不是最适宜的燃烧催化剂载体.本文采用本实验室研制的高性能 $CeO_2-Y_2O_3-ZrO_2$ (CYZ) 储氧材料与 Y_2O_3 和 ZrO_2 稳定的 $\gamma-Al_2O_3$ (YSZA) 耐高温高比表面材料^[10] 的混合物为载体,制备了系列 Co 基整体式甲烷燃烧催化剂,研究了新型混合载体及钴负载量对催化性能的影响,并用 BET, XPS, XRD, TPR 等研究了催化剂的比表面、表面状态、晶相结构和还原性能,得到了一些有意义的结果.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

分别用不同浓度的硝酸钴溶液浸渍 YSZA+CYZ 混合载体(质量比为 3:2), $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中焙烧 2 h, 将焙烧好的催化剂粉末制成浆液涂覆在堇青石基体(孔密度: $400\text{ 孔}/\text{inch}^2$, 江苏宜兴非金属化工机械厂, 切割成直径 9 mm, 长 24 mm 的圆柱体)上, 烘干后, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中焙烧 2 h 得整体式催化剂样品. 以上样品中 Co_3O_4 的质量含量分别为 2 wt%, 4 wt%, 8 wt%, 12 wt%, 20 wt%, 依次表示为 C1, C2, C3, C4 和 C5. 同法制备了 Co_3O_4 的质量含量为 8 wt%, 载体分别为 YSZA, CYZ 和 $\gamma-Al_2O_3$ 的参比催化剂样品 C6, C7 和 C8.

1.2 老化样品的制备

将 1.1 节制备的各样品置于管式炉中, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h, 即为老化样品.

1.3 催化剂活性测试

反应在连续流动微型反应评价装置中进行, 用直径为 10 mm 的石英反应管. 将整体式催化剂样品用硅酸铝纤维包裹后装入反应管. 在催化剂上部填充 30 mm 石英砂. 反应物和产物用北京分析仪器厂 SP-2307 气相色谱仪和色谱工作站进行在线分析(以氢气为载气, 色谱柱为 601 碳分子筛). 反应前, 样品于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 用 H_2 还原 1.5 h. 测试的温度范围为 $300\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$. 在本文的活性测试中, 反应气空速为 20000 h^{-1} , 反应气的组成为: 体积比 $V(CH_4):V(O_2):V(N_2)=10:40:50$.

1.4 程序升温还原(H_2 -TPR)

称取样品 50 mg, 装入 U 型石英反应管中, 两边装

填石英砂. 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 气氛下预处理 30 min 后冷却至室温后, 切换成 $N_2(95\%)+H_2(5\%)$ 的混合气, 流速为 $30\text{ mL}/\text{min}$, 待色谱基线平直后, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行程序升温还原, TCD 检测器检测.

1.5 X 射线衍射(XRD)分析

用日本理学 D/max- γ A 旋转阳极 X 射线衍射仪, Cu $K\alpha$ 辐射, 石墨单色器, Ni 滤波片, 等电压: 40 kV, 管电流: $50\sim 10\text{ mA}$, 扫描范围: $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$.

1.6 XPS 测定

在 XSM 800 型电子能谱仪上进行, 激发源为 Al $K\alpha$ 射线. 在样品测定时, 用 $\gamma-Al_2O_3$ 的 Al 2p 为 74.7 eV(此值系在压片的 $\gamma-Al_2O_3$ 上蒸镀金, 以 Au 4f_{7/2} 84.0 eV 校正而得到)为内标, 校正荷电效应的影响, 结合能的误差为 $\pm 0.1\text{ eV}$.

1.7 比表面积(BET)测定

样品(催化剂粉末)的比表面积和孔结构用 ZXF-05 型自动吸附仪(西北化工研究院)测定. 样品先于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下抽真空脱气处理 60 min, 以高纯 N_2 为吸附质, 在 77.3 K 进行测定.

2 结果与讨论

2.1 混合载体及钴含量对样品催化活性的影响

老化前后各样品的反应活性顺序如图 1 和图 2 所示. 由图 1 可知, 新鲜样品 C1~C5 均具有较高的催化活性, 并且活性随 Co 负载量的增加而增高. 图 2 结果表明, 老化后样品的催化活性顺序与老化前不同, 具有中等 Co 含量的 C3 样品表现出最佳活性. 这说明, 尽管

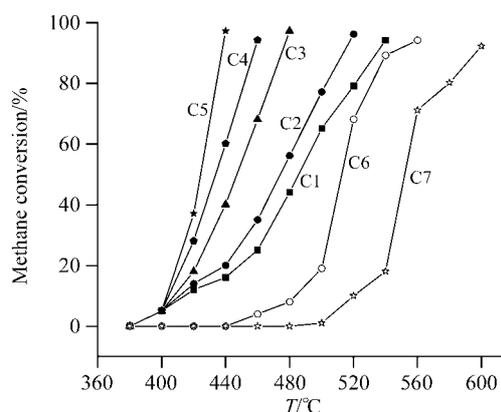


图 1 新鲜样品活性评价

Figure 1 Activity test of fresh samples for methane combustion C1—2 wt% $Co_3O_4/YSZA+CYZ$; C2—4 wt% $Co_3O_4/YSZA+CYZ$; C3—8 wt% $Co_3O_4/YSZA+CYZ$; C4—12 wt% $Co_3O_4/YSZA+CYZ$; C5—20 wt% $Co_3O_4/YSZA+CYZ$; C6—8 wt% $Co_3O_4/YSZA$; C7—8 wt% Co_3O_4/CYZ

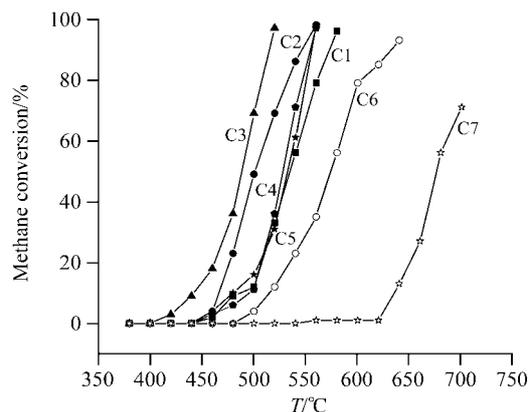


图2 老化样品活性评价

Figure 2 Activity test of aged samples for methane combustion C1—2 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZA}+\text{CYZ}$; C2—4 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZA}+\text{CYZ}$; C3—8 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZA}+\text{CYZ}$; C4—12 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZA}+\text{CYZ}$; C5—20 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZA}+\text{CYZ}$; C6—8 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZA}$; C7—8 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CYZ}$

Co_3O_4 被证明是甲烷催化燃烧的活性组分^[11], 但过多的 Co_3O_4 对老化样品的活性却是有害的. 另外从图1和图2还可知, 老化前后用混合载体的样品均比单独用 YSZA

或 CYZ 作载体的样品 C6, C7 具有更高的活性, 这表明, 活性组分钴和 YSZA 以及 CYZ 之间存在着协同效应. CYZ 作为储氧材料, 具有活性晶格氧以及较强的储氧、释氧能力^[9], 而 YSZA 具有较强的氧离子传导能力^[12], 它们的共同作用提高了钴的催化活性.

2.2 混合载体及钴含量对样品热稳定性的影响

老化前后各样品的起燃温度和完全转化温度数据如表 1 所示. 对比各样品老化前后的变化可知: 使用混合载体并且具有适中 Co 含量的样品, 不但具有较高的活性, 而且还具有较好的热稳定性, 特别是 C3 样品, 老化前 T_{10} (甲烷转化 10% 所需温度) 和 T_{90} (甲烷转化 90% 所需温度) 分别为 407 和 475 °C 左右, 老化后 T_{10} 和 T_{90} 只升高到 441 和 514 °C, 经 1000 °C 处理 5 h 后, 其 T_{10} 和 T_{90} 只升高 30~40 °C, 这一性质对实际应用非常重要.

2.3 混合载体及钴含量对样品比表面的影响

比表面是甲烷燃烧催化剂的一项重要指标, 是影响催化剂性能的一个非常重要的因素^[13]. 各样品老化前

表1 样品老化前后催化活性数据

Table 1 Activity of fresh and aged samples

样品	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$		$T_{90}/^{\circ}\text{C}$		
	老化前	老化后	老化前	老化后	
C1	2 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZA}+\text{CYZ}$	415	486	534	572
C2	4 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZA}+\text{CYZ}$	412	466	514	545
C3	8 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZA}+\text{CYZ}$	407	441	475	514
C4	12 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZA}+\text{CYZ}$	404	496	458	555
C5	20 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZA}+\text{CYZ}$	402	479	436	556
C6	8 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZA}$	484	515	546	633
C7	8 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CYZ}$	520	635	597	—

表2 样品老化前后的比表面

Table 2 BET area ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) of fresh and aged samples

样品	新鲜样品比表面/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	老化样品比表面/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	
C1	2 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZA}+\text{CYZ}$	146.5	128.7
C2	4 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZA}+\text{CYZ}$	140.9	120.8
C3	8 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZA}+\text{CYZ}$	126.7	100.2
C4	12 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZA}+\text{CYZ}$	123.6	96.3
C5	20 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZA}+\text{CYZ}$	115.6	56.2
C6	8 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{YSZA}$	153.8	112.3
C7	8 wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CYZ}$	26.4	8.5

表3 不同 Co_3O_4 负载量的催化剂的 XPS 分析结果Table 3 XPS results of the samples with different Co_3O_4 loadings

Sample	C1		C2		C3		C4		C5		C8	
Binding energy/eV	Fresh	Aged										
	781.2	781.3	781.3	781.4	781.2	781.4	781.2	781.4	781.3	781.4	781.3	782.4

后的比表面测试结果见表2. 由表2可看出, 钴负载量对整个催化剂的比表面有较大的影响. 对 C1~C5 样品, 老化前后比表面均随 Co 量的增加而逐渐降低, 特别是 C5 样品, 比表面最小, 老化后比表面只有其它催化剂的一半左右, 这可能是过高 Co 含量的催化剂其老化样品活性反而不高的一个重要原因. 另外, 对比催化剂 C1~C5 与 C6, C7 可知, 混合载体使催化剂具有了 YSZA 载体的优势——高的比表面、良好的热稳定性, 除 C5 外, 催化剂在 1000 °C 处理 5 h 后比表面仅有小幅下降, 这可能是混合载体催化剂性能优异的重要原因之一.

2.4 XPS 分析

C1~C5 及 C8 样品老化前后的 XPS 测定结果如表3所示. 由表3可知, 老化后 C8 ($\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 样品中 Co 原子的结合能上升明显, 由 781.3 上升到 782.4 eV, 接近 CoAl_2O_4 中 Co 的结合能^[14]($\text{Co}2\text{p}_{3/2}$: 782.3 eV), 说明 Co_3O_4 已转变成 CoAl_2O_4 ; 而 C1~C5 样品中 Co 原子的结合能均只上升 0.1~0.2 eV, 仍为 781.3 eV 左右, 接近 Co_3O_4 或 CoO 中 Co 的结合能^[15] ($\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ 分别为 781.0, 781.2 eV), 表明混合载体能有效地抑制 CoAl_2O_4 的生成, 这是 C1~C5 样品老化后能保持高活性的关键所在, 其原因可能包括两个方面, 一是 Co 负载在 $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 储氧材料上不会导致 CoAl_2O_4 的生成; 二是 Co 负载在 $\text{YSZ-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 由于 Y_2O_3 和 ZrO_2 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的改性和稳定作用, 抑制了 $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ 的相互作用, 致使在经过高温老化后, XPS 仍未观测到 CoAl_2O_4 的生成.

2.5 样品的晶相

老化前后各样品的 XRD 结果如图3和图4所示. 从图3, 4 可看出, 除了载体的衍射峰(未加标记的几个强峰)外, 在 2θ 为 31.2° , 36.8° 和 65.2° 等处有一组峰, 与 Co_3O_4 和 CoAl_2O_4 晶相的特征衍射峰位置完全一致, 但 Co_3O_4 在 2θ 为 19.3° 处有一弱衍射峰, 而 CoAl_2O_4 则没

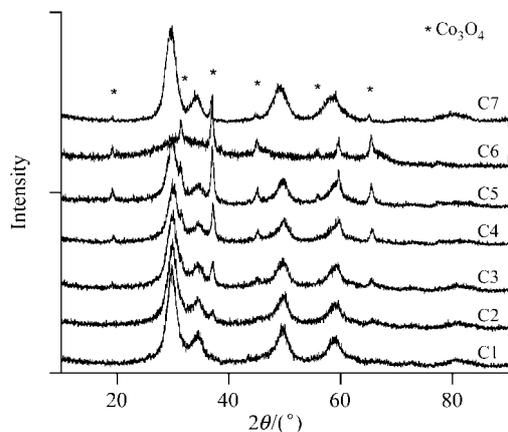


图3 新鲜样品的 XRD 谱

Figure 3 XRD patterns of the fresh samples

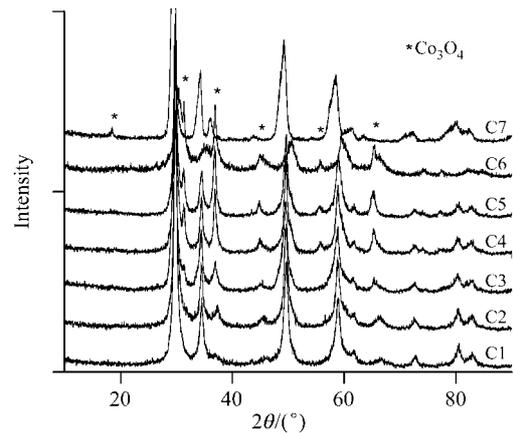


图4 老化样品的 XRD 谱

Figure 4 XRD patterns of the aged samples

有. 在老化前, C1 样品由于负载量低未观测到钴的衍射峰, 其余样品随着 Co 含量的增加, 谱峰强度增高, 并且 19.3° 处的弱衍射峰出现, 说明老化前钴是以 Co_3O_4 形态存在, 这与 XPS 测定结果一致. 另外谱峰均较宽, 表明 Co 分散度较高; 老化后, C1 样品在 36.8° 和 65.2° 处出现微弱的 Co 衍射峰, 而 C2~C5 样品在 19.3° 处的谱峰消失, 其它峰位置未变, 结合 XPS 结果可知, 钴仍以 Co_3O_4 形态存在. 从 $2\theta=36.8^\circ$ 的最强峰处看, 谱峰强度有所增加, 但谱峰仍较宽, 表明 Co 的分散度仍较高. 对比钴负载量同为 8% 的 C3, C6 和 C7 样品的衍射峰可看出, 无论老化前后, 钴在 C7 上的分散度最好, C3 次之, 尽管 C6 的比表面最高, 但钴在 C6 上的分散度最差, 特别是老化后, 2θ 为 31.2° , 36.8° 和 65.2° 处的谱峰强度明显增加, 晶粒长大, Co 的分散度明显降低, 说明混合载体中 CYZ 的引入还有助于改善钴的分散状况.

2.6 钴含量对样品还原性能的影响

C1~C5 样品老化前后的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 结果如图5和图6所示. 由图5可知, 新鲜样品 C1~C5 都在 270°C 左右

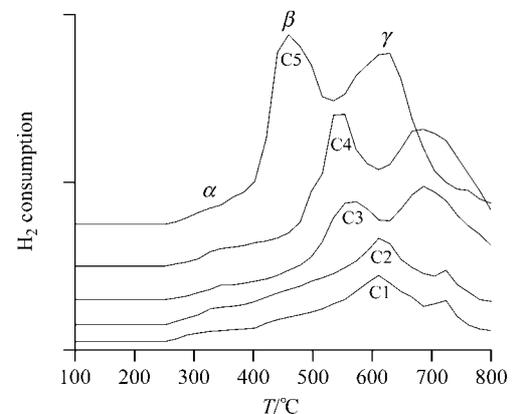


图5 不同 Co_3O_4 负载量新鲜催化剂的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 谱图

Figure 5 $\text{H}_2\text{-TPR}$ profiles of fresh catalysts with different Co_3O_4 contents

C1—2 wt%; C2—4 wt%; C3—8 wt%; C4—12 wt%; C5—20 wt%

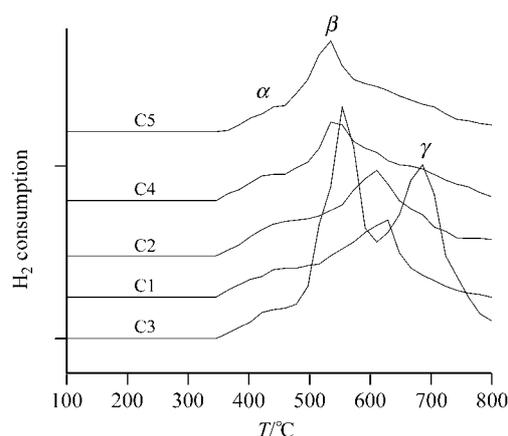


图6 不同 Co_3O_4 负载量老化催化剂的 H_2 -TPR 谱图

Figure 6 H_2 -TPR profiles of aged catalysts with different Co_3O_4 contents

C1—2 wt%; C2—4 wt%; C3—8 wt%; C4—12 wt%; C5—20 wt%

开始出峰, 从低温到高温有 3 个还原峰, 分别标记为 α 、 β 和 γ 。 α 峰可归属为样品表面高度分散的 Co_3O_4 的还原峰, β 峰可能是体相 Co_3O_4 和表面的 CeO_2 的还原峰, 峰面积随钴含量的增加而增大; γ 峰归属为体相 Co_3O_4 和体相的 CeO_2 的还原峰^[16], 峰面积变化与 β 峰一致。因为还原峰面积的大小与催化剂可还原的表面吸附氧和晶格氧量的多少成正比, 再结合图 1 的活性评价结果, 可知表面高度分散的和晶相可还原的钴氧化物都是活性位。温度低时, 在甲烷催化燃烧反应中表面吸附氧起主要作用, 表现为对起燃温度的影响; 温度高时晶格氧起主要作用, 表现为对样品完全转化温度的影响, 表面吸附氧和晶格氧都是活化低碳烷烃的活性物种, 两者密度越高, 越有利于将 CH_4 氧化为 CO_2 , 所以新鲜样品 C5 的活性最好。对于老化样品, C1~C5 都在 350 °C 左右开始出现还原峰, 比新鲜时上升了 80 °C 左右, 且峰面积均比新鲜样品有不同程度下降, 这必然会导致老化样品活性不同程度地下降, 而其中 C3 的 α 和 β 峰面积最大, 这与老化样品的活性测试结果一致。另外, C1~C5 的 γ 峰消失, 可能是老化后 γ 峰向高温移动, 超出检测范围。有趣的是在老化前后 C3 的 β 、 γ 两峰峰温变化较小(此数据经重复测定, 确实如此, 其中原因本实验室正在做进一步考察), 这与 C3 样品较好的热稳定性相一致。

3 结论

质量比为 3:2 的 YSZA 和 CYZ 混合载体是钴基甲烷燃烧催化剂的合适载体。此混合载体能有效地抑制 CoAl_2O_4 的生成, 且能充分发挥 YSZA 的高比表面和良

好热稳定性等优点, 以及 CYZ 中活性晶格氧对催化剂甲烷燃烧活性的提高作用。此载体负载钴后不仅活性比单独 YSZA 和 CYZ 负载钴的催化剂高, 而且在 Co 负载量适中时具有较强的热稳定性。

钴含量对钴基甲烷燃烧催化剂活性具有较大影响。新鲜样品的催化活性随 Co 的负载量的增加而增高。但老化后以含 8 wt% Co_3O_4 的催化剂活性最佳, 过高的钴含量反而导致活性下降。这与 8 wt% Co_3O_4 的催化剂具有特别的稳定性有关。另外, 过高的钴含量导致样品老化后比表面大幅度下降也是一个重要原因。

References

- 1 Johnsson, E. M.; Danielsson, K. M.; Pocaroba, J. E.; Haralson, E. D.; Jaras, S. G. *Appl. Catal. A* **1999**, 182(1), 199.
- 2 Chong, K. R. *Catal. Today* **1999**, 47, 141.
- 3 Zwinkelsf, M. Z. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, 35, 319.
- 4 McCarty, J. G.; Wise, H. *Catal. Today* **1990**, 8, 231.
- 5 Xiao, T.-C.; Ji, S.-F.; Wang, H.-T.; Coleman, K. S.; Green, M. L. H. *J. Mol. Catal. A* **2001**, 175, 112.
- 6 Lee, J. H.; Trimm, D. L. *Fuel Process. Technol.* **1995**, 42, 353.
- 7 Arnoldy, P.; Moulijin, J. A. *Appl. Catal.* **1985**, 38, 93.
- 8 Okamoto, Y.; Adachi, T.; Nagata, K.; Odawara, M.; Imanaka, T. *Appl. Catal.* **1991**, 249, 73.
- 9 Christine, B.; Nolvén, G.; Edouard, G.; Michel, P. *Catal. Today* **2000**, 59, 33.
- 10 Li, L.-N.; Chen, Y.-Q.; Gong, M.-C.; Xiang, Y. *Chem. J. Chin. Univ.* **2003**, 24, 2235 (in Chinese). (李丽娜, 陈耀强, 龚茂初, 向云, 高等学校化学学报, **2003**, 24, 2235.)
- 11 Zwinkels, M. M.; Jaras, S. G.; Menon, P. G. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, 35, 319.
- 12 Dow, W.-P.; Wang, Y.-P.; Huang, T.-J. *J. Catal.* **1996**, 160, 155.
- 13 Xu, J.-G.; Tian, Z.-J.; Wang, J.-W.; Xu, Y.-P.; Xu, Z.-S.; Lin, L.-W. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62(4), 373 (in Chinese). (徐金光, 田志坚, 王军威, 徐云鹏, 徐竹生, 林励吾, 化学学报, **2004**, 62(4), 373.)
- 14 Chen, Y.-Q.; Zhou, J.-L.; Gong, M.-C.; Gong, H.; Chao, Z.; Pan, G.-H.; Chen, Y. *Acta Chim. Sinica* **1996**, 54, 539 (in Chinese). (陈耀强, 周建略, 龚茂初, 龚华, 曹昭, 潘桂黄, 陈豫, 化学学报, **1996**, 54, 539.)
- 15 Wang, J.; Jiang, Q.-Z.; Che, Y.-N.; Liu, G.-Y.; Gao, Z.-R. *J. Daqing Petroleum Institute* **2000**, 24(4), 81 (in Chinese). (王俊, 蒋庆智, 车燕娜, 刘国禹, 高志茹, 大庆石油学院学报, **2000**, 24(4), 81.)
- 16 Wang, P.-F.; Wu, N.-C.; Zheng, X.-M. *Chin. J. Catal.* **1998**, 19(3), 198 (in Chinese). (王鹏飞, 吴念慈, 郑小明, 催化学报, **1998**, 19(3), 198.)