

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

类水滑石衍生 CuAlO 催化剂同时去除碳颗粒和氮氧化物

王仲鹏^{1,2} 陈铭夏¹ 上官文峰^{1,*}¹上海交通大学机械与动力工程学院, 燃烧与环境技术研究中心, 上海 200240; ² 济南大学化学化工学院, 济南 250022)

摘要: 以共沉淀法合成的含 Cu 类水滑石为前驱物, 制备了具有介孔结构的 CuAlO 复合氧化物催化剂, 采用程序升温反应技术评价了催化剂同时去除碳颗粒物(soot)和氮氧化物的性能, 并系统分析了反应条件对催化活性的影响. 结果表明, 在紧接触和松接触两种条件下, CuAlO 都有较高的同时去除碳颗粒物和 NO_x 的催化活性, 当催化剂与 soot 由紧接触变为松接触时, 起燃温度(T_i)由 260 °C 升高到 314 °C, NO 转化为 N₂ 的最大转化率($X_{N_2, \max}$)值由 40.4% 下降为 29.2%; soot 含量不同对 T_i 影响不大, T_i 都在 260 °C 左右; NO 浓度或 O₂ 浓度增加, T_i 下降, O₂ 浓度从 2.5% 增至 7.5% 时对 $X_{N_2, \max}$ 影响不大, 都在 40% 左右; 反应气流速增大, soot 起燃温度 T_i 基本不变, 都在 260 °C 左右, 而 $X_{N_2, \max}$ 随气流速增加而减小, 当气流速从 20 mL·min⁻¹ 升至 80 mL·min⁻¹ 时, $X_{N_2, \max}$ 由 40.4% 下降至 21.6%, 但生成 N₂ 的量基本相同, 这取决于催化剂的选择性. 催化剂经重复使用后活性下降, 可能是由于反应过程中生成的中间产物吸附于催化剂表面, 覆盖了催化剂表面的活性位.

关键词: 水滑石; 复合氧化物; 碳颗粒物; 氮氧化物; 催化去除
中图分类号: O643

Simultaneous Catalytic Removal of NO_x and Diesel Soot over Cu-Containing Hydrotalcite Derived Catalysts

WANG Zhong-Peng^{1,2} CHEN Ming-Xia¹ SHANGGUAN Wen-Feng^{1,*}¹Research Center for Combustion and Environmental Technology, School of Mechanical and Power Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, P. R. China; ²School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, P. R. China)

Abstract: Copper-containing mixed oxides (CuAlO) were derived from hydrotalcites and prepared by co-precipitation and thermal evolution methods. The catalytic activity of the CuAlO was investigated for the simultaneous catalytic removal of NO_x and diesel soot particulates by a temperature-programmed reaction (TPR) technique in a fixed-bed flow reactor. CuAlO showed good activity for the NO_x-soot removal reaction under both tight and loose contact conditions. When the contact conditions between catalyst and soot changed from tight to loose, the ignition temperature (T_i) increased from 260 °C to 314 °C while the maximum conversion of NO to N₂ ($X_{N_2, \max}$) decreased from 40.4% to 29.2%. Soot content had no effect on the ignition temperature and all the T_i values were about 260 °C for different soot content. With an increase in NO concentration or O₂ concentration the T_i value decreased. $X_{N_2, \max}$ values were about 40% when the O₂ concentration changed from 2.5% to 7.5%. The total flow rate had no effect on the T_i values, while the $X_{N_2, \max}$ decreased from 40.4% to 21.6% when the total flow rate increased from 20 to 80 mL·min⁻¹. Catalytic activity decreased when the catalyst was reused and this decrease may be related to an intermediate absorbed on the catalyst surface.

Key Words: Hydrotalcite; Mixed oxide; Soot; NO_x; Catalytic removal

Received: July 14, 2008; Revised: October 7, 2008; Published on Web: November 12, 2008.

*Corresponding author. Email: shangguan@sjtu.edu.cn; Tel: +8621-34206020.

GM(通用汽车)-中国科学研究基金(50222203)及上海市科委纳米专项基金(0652nm048)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

随着柴油机的广泛应用,其排放的颗粒污染物(PM)、氮氧化物(NO_x)、碳氢化合物(HC)和一氧化碳(CO)等引起了越来越严重的环境污染,严重危及人类的健康. 污染物中 HC 和 CO 含量相对较低且易于净化,所以柴油机排气控制主要针对 PM 和 NO_x 进行. 由于 PM 和 NO_x 排放的机内净化是一对矛盾体 (trade-off), 通过单一的机内措施如废气再循环、涡轮增压中冷、燃油喷射系统改进等技术难以同时把 PM 和 NO_x 降低到符合日益严格的排放法规的要求. 因此,开发并应用柴油机排气后处理技术势在必行^[1].

柴油机排放环境为富氧环境,利用自身排放的 PM 和 NO_x 在富氧环境中发生氧化还原反应,生成无害的 CO_2 和 N_2 , 是一种非常重要和有发展前途的柴油机后处理技术. 自从 Yoshida 等^[2]首次提出用过滤器收集 PM 在富氧条件下催化还原 NO_x 的理念后, PM- NO_x 同时催化去除研究受到关注. 研究证实^[3,4],在催化剂作用下, PM 的氧化反应和 NO_x 的还原反应可在相同的温度范围内进行,并且 NO_x 的存在可以降低碳颗粒物(soot)燃烧的活化能,在同一催化床层上消除 PM 和 NO_x 是可行的. 因此,寻找具备低温活性和高温稳定性的同时脱除 PM 和 NO_x 的高效催化剂是研究者不懈追求的目标. 近年来,研究较多的催化剂主要有碱金属和碱土金属^[5-7]、贵金属^[8]、简单氧化物^[9,10]、分子筛^[11,12]、钙钛矿型和尖晶石型复合金属氧化物^[13-16]等.

我们前期的研究^[17-19]发现,以类水滑石(HT)为前驱物制备含过渡金属的复合氧化物是一类具有良好活性并能同时去除 soot 和 NO_x 的催化剂. 类水滑石材料是一类具有巨大应用潜力的二维纳米材料^[20],根据 HT 的结构可设计性,层板组成的可调变性和层间离子的可交换性特点,可以在 HT 层板中引入 Cu、Co、Ni、Fe、Al 等多种催化活性组分,因而通过控制前体 HT 金属阳离子的组成,就可以对催化剂的性能进行调变,如结构、酸碱性、热稳定性和氧化还原性能. 本文在前期工作的基础上,采用催化活性较好的含 Cu 类水滑石为催化剂前驱物,通过高温煅烧制备了具有介孔结构的复合氧化物 CuAlO ,进一步考察了其同时去除 soot 和 NO_x 的催化活性,系统分析了反应条件对同时去除 soot 和 NO_x 性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂采用前期研究中^[17]制备的 Cu 取代型类水滑石衍生的复合氧化物,主要合成步骤如下:按照二价(Cu^{2+})和三价(Al^{3+})阳离子摩尔比为 3 配置硝酸盐混合溶液 250 mL,另取一定量的 NaOH/ Na_2CO_3 的混合溶液($n(\text{NaOH})/n(\text{Na}_2\text{CO}_3)=2$);将两种溶液同时滴入盛有 100 mL 蒸馏水的烧杯中,剧烈搅拌并保持 $\text{pH}=10.0\pm 0.5$,30 min 滴加完毕后继续搅拌 1 h,然后置于 80 °C 水浴中老化 18 h,再用去离子水洗涤过滤至滤液 $\text{pH}=7$,所得滤饼在 110 °C 经过 12 h 烘干后即制得类水滑石前驱物;最后前驱物经 800 °C 焙烧 5 h 制备复合氧化物(CuAlO)催化剂. 所用试剂纯度均为分析纯.

1.2 催化剂表征手段

XRD 测试在德国 BRUKER-AXS D8Advance X 射线衍射仪上进行, Cu 靶 K_α 射线,光源波长 $\lambda=0.15418$ nm,扫描速率 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$;表面积和孔径分布测试用美国 Quantachrome 公司的 Nova 1000 测定,用低温 N_2 吸附表征催化剂的孔隙结构,脱气温度 300 °C, BET 法计算比表面,在脱附分支上用 BJH 模型计算孔径分布.

1.3 催化剂活性评价

采用山西潞安炭黑科技有限责任公司提供的商业碳黑代替柴油机排放颗粒物中的干碳烟(dry soot)进行催化研究,该碳黑的比表面积为 120.6 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,非催化燃烧的起燃温度约为 500 °C. 采用程序升温反应(TPR)评价催化活性:催化剂与碳颗粒物紧接触(tight contact)时以质量比 9:1 混和研磨 10 min,将混合物在 400 kg 压力下压片,然后筛分 20-40 目,取紧接触混合物 0.33 g 放于石英反应管内,反应前先通 He 气在 300 °C 预处理 1 h,以去除吸附的气体和水分,然后在 He 气氛下降至 100 °C,切换反应气(不同浓度的 $\text{NO}+\text{O}_2+\text{He}$ 混合气),流速 20 $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$,开始程序升温反应,升温速率 1.6 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. 气相色谱(Shimadzu GC-14B)在线分析检测,其中 N_2 、 O_2 、CO 和 NO 采用 MS-5A 分子筛柱分离, CO_2 和 N_2O 采用 P-Q 分离柱分离,每隔 15 min 自动进样分析. 催化剂的活性评价参数采用碳颗粒物的起燃温度(T_i)和 NO 还原为 N_2 的最大转化率 $X_{\text{N}_2,\text{max}}$,根据碳颗粒物初始燃烧所形成的 CO_2 曲线上切线与零浓度相交的温度点来确定 T_i .

催化剂与碳颗粒物松接触(loose contact)制样方法参照文献[21]:按质量比 9:1 将 20-40 目的催化

剂样品和碳颗粒物置于小烧杯中混合,轻轻摇晃 5 min.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

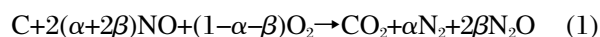
类水滑石前驱物(CuAl-HT)及其衍生复合氧化物(CuAlO)催化剂的详细表征结果参见文献[17]. XRD 结果表明 CuAl-HT 前驱物晶相以水滑石相为主,同时析出少量Cu(OH)₂,这是由Cu²⁺的Jahn-Teller效应导致晶格畸变出氢氧化物相;CuAl-HT 经过 800 °C焙烧后得到 CuAlO 催化剂的晶相以 CuO 相为主,伴生少量的 CuAl₂O₄ 尖晶石相,经过 Debye-Scherrer 公式计算催化剂的粒径约为 36.5 nm. 低温氮气吸脱附的表征结果表明, CuAlO 催化剂主要为中孔结构, BET 比表面积(*S*_{BET})为 17.8 m²·g⁻¹, 孔容(*V*_p)和平均孔径(*D*_p)分别为 0.052 cm³·g⁻¹和 11.5 nm.

2.2 CuAlO 同时催化去除 soot 和 NO_x 性能

2.2.1 催化剂与碳颗粒物接触条件的影响

NO-O₂-soot 催化反应发生在“气(NO, O₂)-固(催化剂)-固(碳颗粒物)”三相接触点,涉及到两个固相,而催化剂和碳颗粒物两固相的接触方式对催化效果有显著的影响. Neef 等^[22]研究发现,催化剂与碳颗粒物松接触和紧接触时催化燃烧活性相差很大,只有松接触时活性高的催化剂才是有可能实用化的催化剂;实际柴油机尾气中的碳颗粒物与微粒过滤器上负载的催化剂接触条件并没有实验研究中紧接触条件下那么紧密,更接近于松接触时的条件. 因此研究了不同接触状况对同时去除 soot 和 NO_x 的影响,控制总气体流速为 20 cm³·min⁻¹,保持反应气氛中 NO 和 O₂ 的浓度分别为 0.25% 和 5.0% (体积分数). 催化反应结果如图 1 所示.

从图 1 可以看出,两种接触条件下 CO₂ 的氧化生成过程及 NO 被还原为 N₂ 和 N₂O 的过程在同一反应温度区间且曲线图形相似,表明 N₂、N₂O 和 CO₂ 生成存在着相互联系且具有相近的活化能,类水滑石衍生含 Cu 复合氧化物具备同时催化去除 NO_x 和碳颗粒物的效果. 总的反应式可写为式(1)^[3]:



相对于紧接触,松接触条件下 CuAlO 催化剂的活性明显下降,其中 *T*_i 由 260 °C 升高到 314 °C, *X*_{N₂-max} 值由 40.4% 下降为 29.2%,同时 CO₂ 和 N₂ 的生成曲线明显宽化,反应温度区间增大,这是反应速度下降的结果,但总体来说松接触条件下催化剂仍具有相当高的活性,这可能与催化剂的主晶相 CuO 具有相对较高的气相分压和相对较低熔点有关^[23]. 紧接触条件下催化活性较高,可能的原因有^[24]: (i) 催化剂与碳颗粒物有更多的接触点; (ii) 催化剂颗粒更小,分散性提高; (iii) 有利于多种反应机理同时发生. 由于所用碳颗粒物的量相同,并且反应过程中未检测到 CO 的生成,不同接触条件下 CO₂ 生成曲线的积分面积值基本相等,这说明 CuAlO 催化剂具有良好的生成 CO₂ 的选择性.

2.2.2 碳颗粒物含量的影响

保持反应气氛 0.25%NO+5.0%O₂+He 及总气体流速 20 cm³·min⁻¹ 不变,固定催化剂 CuAlO 和碳颗粒紧接触混合物质量为 0.33 g,改变碳颗粒物的质量分数分别为 2%、5% 和 10%,同时催化去除 soot 和 NO_x 的结果如图 2 所示.

从图 2A 可以看出,碳颗粒物含量不同对起燃温度 *T*_i 影响不大,都在 260 °C 左右,而 CO₂ 生成曲线和 N₂ 转化率曲线中上升部分的斜率随 soot 含量增加有增大的趋势,这可能与 soot 含量在一定范围

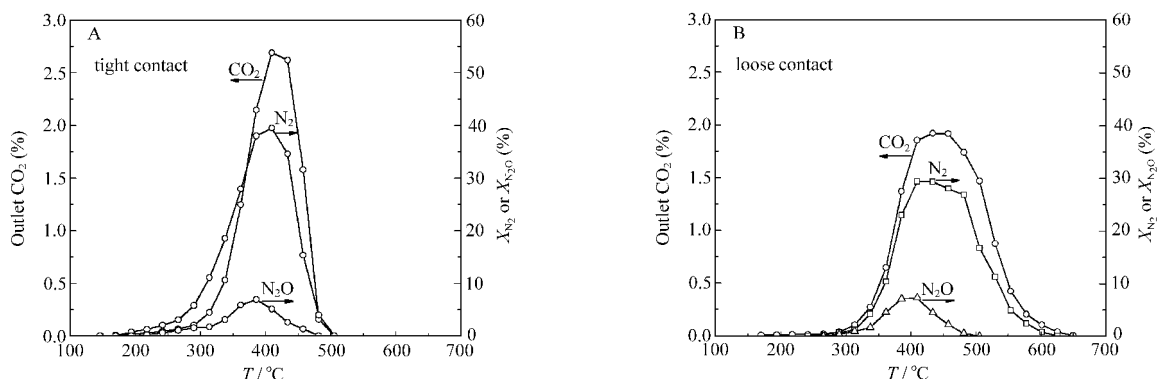


图 1 接触条件对 CuAlO 同时催化去除 soot 和 NO_x 的影响
Fig.1 Effect of contact conditions on the NO_x-soot removal over CuAlO
heating rate: 1.6 °C·min⁻¹

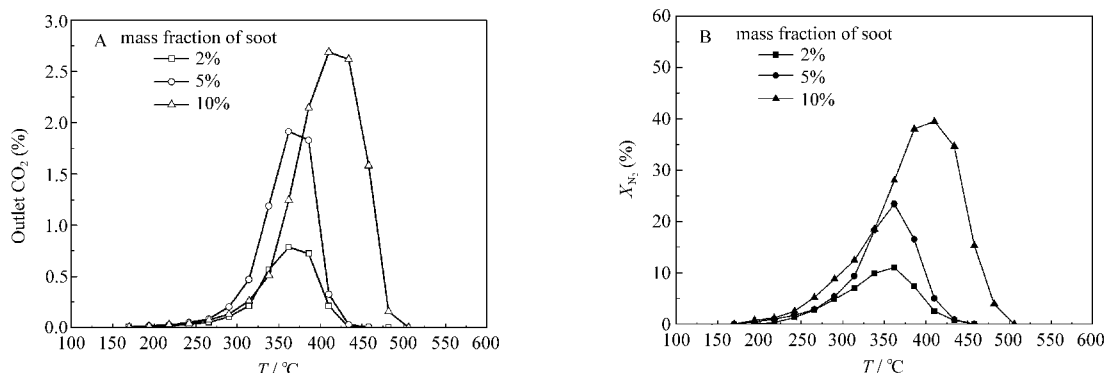


图2 碳颗粒物的质量分数对CuAlO同时催化去除soot和NO_x的影响
Fig.2 Effect of mass fraction of soot on simultaneous removal of NO_x and soot over CuAlO
heating rate: 1.6 °C·min⁻¹

内提高时增加了催化剂与碳颗粒物的接触点有关^[25],这时反应产生的活性中间体增多,进而可能导致X_{N₂-max}增大。

2.2.3 NO浓度的影响

固定催化剂和碳颗粒紧接触混合物0.33 g中碳颗粒物含量为10%,控制总气体流速为20 cm³·min⁻¹,保持反应气氛中O₂的浓度5.0%,改变进气中NO的浓度分别为0.125%、0.25%和0.5%,研究NO浓度对催化活性的影响,结果如图3所示。

从图3A可以看出,随NO浓度增加,T_i呈降低趋势,分别为275、260和250 °C,这可能是由于NO浓度增加导致在催化剂表面氧化生成的NO₂量增多,而已有研究表明,NO₂的氧化能力强于NO和O₂^[26],因此NO浓度增加降低了起燃温度;从图3B可知,生成N₂的最大转化率X_{N₂-max}在NO浓度为0.125%和0.25%时基本相同,约为40.4%,当NO浓度继续上升至0.5%时,X_{N₂-max}下降为31.6%。由于所用碳颗粒物的量相同,不同NO浓度下CO₂生成曲线的积分面积值相等。

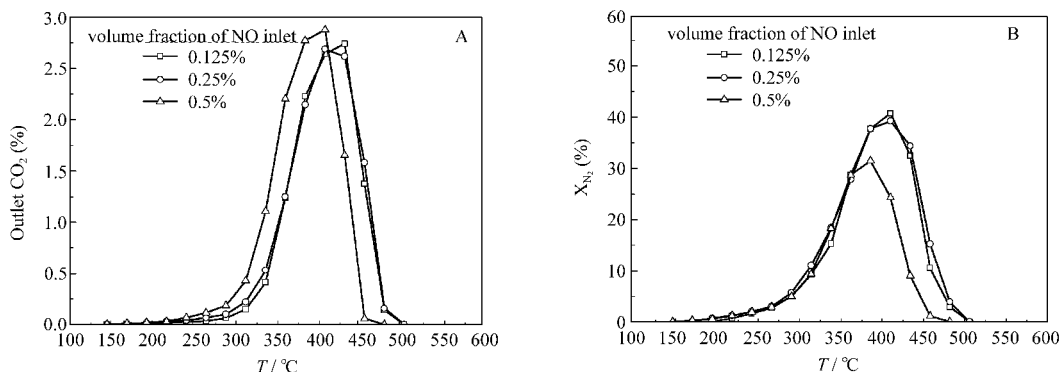


图3 NO的体积分数对CuAlO同时催化去除soot和NO_x的影响
Fig.3 Effect of volume fraction of NO on the NO_x-soot removal over CuAlO
heating rate: 1.6 °C·min⁻¹

2.2.4 O₂浓度的影响

固定催化剂和碳颗粒紧接触混合物0.33 g中碳颗粒物含量为10%,控制总气体流速为20 cm³·min⁻¹,保持反应气氛中NO的浓度0.25%,改变进气中O₂的浓度分别为2.5%、5.0%和7.5%,研究O₂浓度对催化活性的影响,结果如图4所示。

从图4A可以看出,随O₂浓度增加,T_i呈降低趋势,分别为285、260和250 °C,这可能是由于一方面O₂浓度增加导致氧化能力更强的NO₂增加,另一方面NO-O₂-soot反应体系中碳燃烧过程主要是soot与O₂在催化剂表面发生氧化反应^[27],O₂浓度增加使催化剂表面吸附氧物种增多,促进了soot的燃烧;由图4B可看出,O₂浓度增加对X_{N₂-max}影响不大,介于39.5%到44.1%之间。由于所用碳颗粒物的量相同,不同O₂浓度下CO₂生成曲线的积分面积值相等。

2.2.5 气体流速的影响

固定催化剂和碳颗粒紧接触混合物0.33 g中碳颗粒物含量为10%,保持反应气氛中NO和O₂的浓

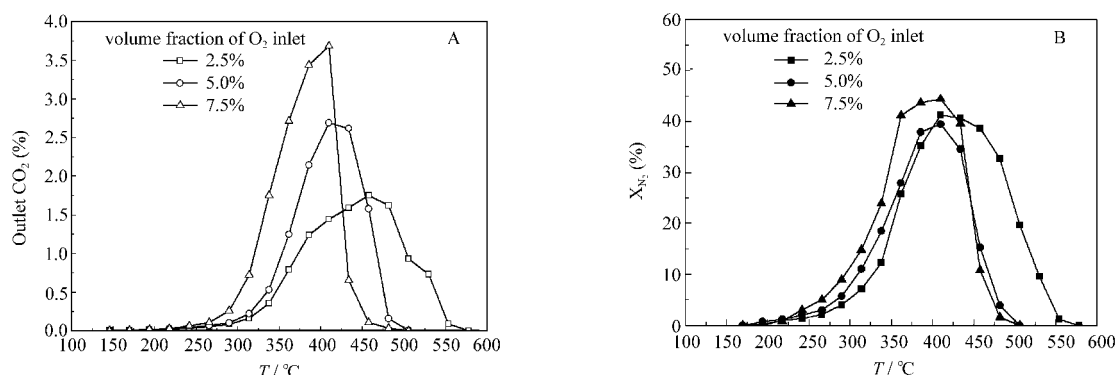


图4 O₂的体积分数对CuAlO同时催化去除soot和NO_x的影响
Fig.4 Effect of volume fraction of O₂ on the NO_x-soot removal over CuAlO
heating rate: 1.6 °C·min⁻¹

度分别为0.25%和5.0%，改变总气体流速分别为20、40和80 cm³·min⁻¹，研究反应气体流速变化即空速变化对催化活性的影响，结果如图5所示。

反应气体流速变化会影响反应气在催化剂床层的停留时间，导致空速变化，影响催化反应性能。由图5A可以看出，随反应气流速增大，空速分别约为2500、5000和10000 h⁻¹，而起燃温度 T_i 基本不变，都在260 °C左右，生成CO₂的最大体积含量随气流速增加逐渐减小，由于所用碳颗粒物的量相同，生成CO₂的量即生成曲线的积分面积×气体流速值相等；从图5B可看出， X_{N_2-max} 随气流速增加也逐渐减小，分别为40.4%、29.8%和21.6%，这可能是因为气体流速低，反应气在催化剂床层停留时间增加，有利于气体在催化剂微孔内扩散、吸附以及反应产物从催化剂表面脱附、扩散；经过计算，三种气体流速下反应生成的N₂的量基本相同，这主要取决于催化剂的选择性，与前人的研究结果一致^[28]。

2.2.6 升温速率的影响

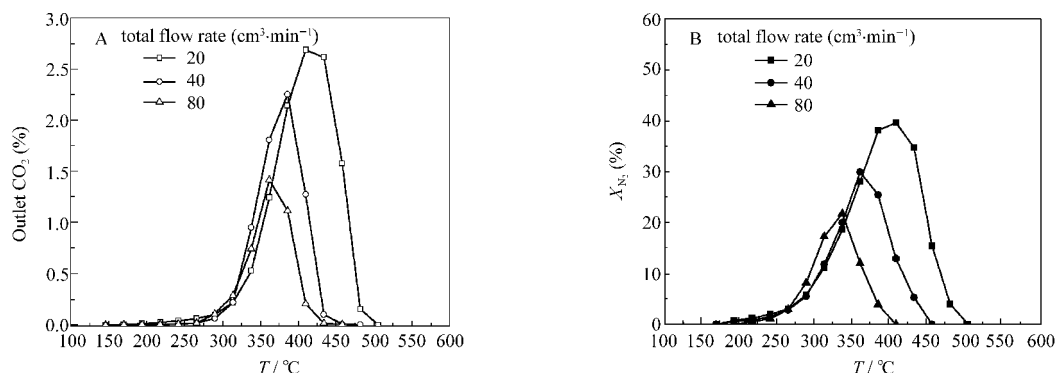


图5 反应气体流速对CuAlO同时催化去除soot和NO_x的影响
Fig.5 Effect of total flow rate on NO_x-soot removal over CuAlO
heating rate: 1.6 °C·min⁻¹

固定催化剂和碳颗粒紧接触混合物0.33 g中碳颗粒物含量为10%，控制总气体流速为20 cm³·min⁻¹，保持反应气氛中NO和O₂的浓度分别为0.25%和5.0%，改变反应升温速率分别为1.0、1.6和2.0 °C·min⁻¹，研究升温速率变化对催化活性的影响，结果如图6所示。

从图6A可以看出，在三种升温速率下，soot的起燃温度 T_i 基本相同，约为260 °C，而反应温度区间随升温速率减小而变小，这是因为低升温速率导致了催化剂和soot在升温过程中某一温度下停留更长的时间，因此氧化燃烧的碳颗粒物量也更多，进而缩短了反应温度区间；从图6B可知，升温速率变化基本不影响 X_{N_2-max} 值，介于39.4%到40.4%之间。计算CO₂浓度和时间的关系所对应的面积，在三种升温速率下是相等的，即对于等量的碳颗粒物量，生成的CO₂量相同。

2.2.7 催化剂重复使用对催化活性的影响

为了考察CuAlO样品重复使用过程中催化活

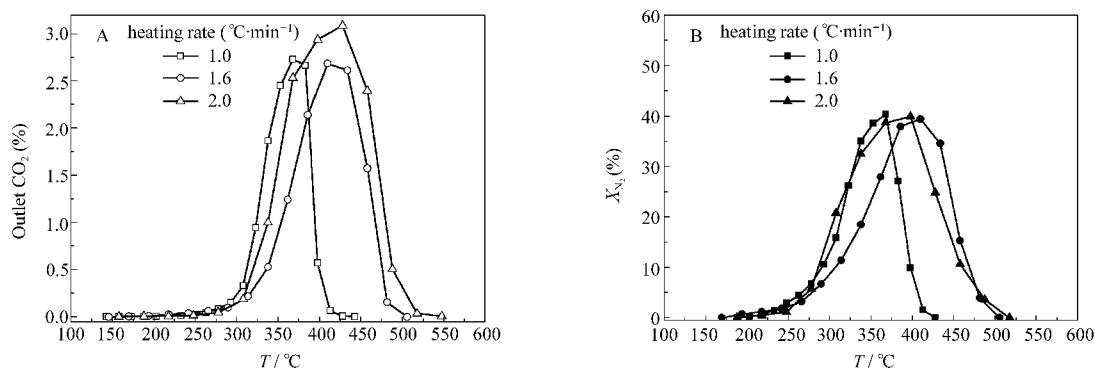


图6 升温速率对CuAlO同时催化去除soot和NO_x的影响
Fig.6 Effect of heating rate on the simultaneous removal of NO_x-soot over CuAlO

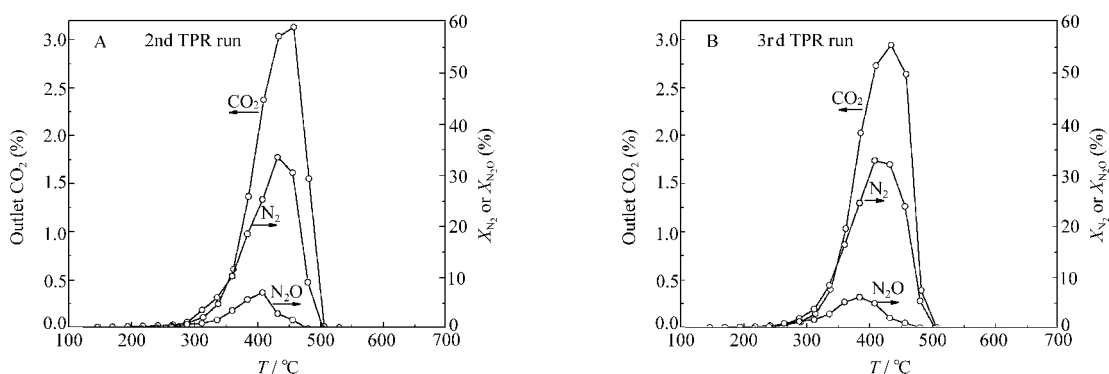


图7 催化剂重复使用对CuAlO同时催化去除soot和NO_x的影响
Fig.7 Effect of catalyst reuse on the simultaneous removal of NO_x-soot over CuAlO
heating rate: 1.6 °C·min⁻¹; TPR: temperature-programmed reaction

性的变化,控制总气体流速为 $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,保持反应气氛中NO和O₂的浓度分别为0.25%和5.0%,将经过一次TPR评价(图1A)后的催化剂与碳颗粒物重新按比例紧接触混合再次进行活性评价,循环使用3次,第2次和第3次的TPR反应结果如图7所示.可以看出,CuAlO催化剂经过重复使用后活性有所下降,第2次和第3次使用时催化剂的活性基本相同, T_i 值由初次使用时的260 °C升高至300 °C, $X_{\text{N}_2\text{-max}}$ 值由40.4%下降为33.5%.活性下降可能是由于在反应过程中生成的一些中间产物如碳酸盐等吸附于催化剂表面,覆盖了催化剂表面的活性位,从而抑制了催化剂的活性^[29].总体来看,CuAlO催化剂经过重复使用后仍然保持相对较高的催化活性,有利于实际应用过程中反复使用.

3 结论

(1) 以类水滑石前驱物制备的CuAlO复合氧化物在紧接触和松接触两种条件下都有较高的同时去除soot和NO_x的催化活性,当接触条件由紧接触变

为松接触时,碳颗粒物起燃温度 T_i 由260 °C升高到314 °C,NO转化为N₂的最大转化率 $X_{\text{N}_2\text{-max}}$ 值由40.4%下降为29.2%.

(2) Soot含量不同对 T_i 影响不大, T_i 都在260 °C左右;NO浓度或O₂浓度增加, T_i 下降,O₂浓度从2.5%增至7.5%时对 $X_{\text{N}_2\text{-max}}$ 影响不大,都在40%左右;反应气流速增大,soot起燃温度 T_i 基本不变,都在260 °C左右,而 $X_{\text{N}_2\text{-max}}$ 随反应气流速增加而减小;

(3) 当反应气流速从 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, T_i 基本不变,而 $X_{\text{N}_2\text{-max}}$ 由40.4%下降至21.6%,但生成N₂的量基本相同,这取决于催化剂的选择性;催化剂经重复使用后活性下降,可能是由于反应过程中生成的中间产物吸附于催化剂表面,覆盖了催化剂表面的活性位所致.

References

- Liu, J.; Zhao, Z.; Xu, C. M. *Chin. J. Catal.*, **2004**, *25*: 673
[刘 坚, 赵 震, 徐春明. 催化学报, **2004**, *25*: 673]
- Yoshida, K.; Makino, S.; Sumiya, S.; Muramatsu, G.; Helfferich, R.

- SAE, **1989**: 892046
- 3 Shangguan, W. F.; Teraoka, Y.; Kagawa, S. *Appl. Catal. B*, **1996**, **8**: 217
- 4 Shangguan, W. F.; Teraoka, Y.; Kagawa, S. *Appl. Catal. B*, **1997**, **12**: 237
- 5 Pisarello, M. L.; Milt, V.; Peralta, M. A.; Querini, C. A.; Miro, E. *Catal. Today*, **2002**, **75**: 465
- 6 Nejar, N.; Garcia-Cortes, J. M.; de Lecea, C. S. M.; Illan-Gomez, M. J. *Catal. Commun.*, **2005**, **6**: 263
- 7 Milt, V. G.; Pissarello, M. L.; Miro, E. E.; Querini, C. A. *Appl. Catal. B*, **2003**, **41**: 397
- 8 Matsuoka, K.; Orikasa, H.; Itoh, Y.; Chambrion, P.; Tomita, A. *Appl. Catal. B*, **2000**, **26**: 89
- 9 Kureti, S.; Weisweiler, W.; Hizbullah, K. *Appl. Catal. B*, **2003**, **43**: 281
- 10 Hizbullah, K.; Kureti, S.; Weisweiler, W. *Catal. Today*, **2004**, **93-95**: 839
- 11 Teraoka, Y.; Kanada, K.; Furukawa, H.; Moriguchi, I.; Kagawa, S. *Chem. Lett.*, **2001**: 604
- 12 Xiao, S.; Ma, K. W.; Tang, X. Y.; Shaw, H.; Pfeffer, R.; Stevens, J. G. *Appl. Catal. B*, **2001**, **32**: 107
- 13 Teraoka, Y.; Kanada, K.; Kagawa, S. *Appl. Catal. B*, **2001**, **34**: 73
- 14 Shangguan, W. F.; Teraoka, Y.; Kagawa, S. *Appl. Catal. B*, **1998**, **16**: 149
- 15 Shangguan, W. F.; Teraoka, Y.; Kagawa, S. *Appl. Catal. B*, **1996**, **8**: 220
- 16 Liu, J.; Zhao, Z.; Xu, C. M.; Duan, A. J.; Meng, T.; Bao, X. J. *Catal. Today*, **2007**, **119**: 267
- 17 Wang, Z.; Shangguan, W.; Su, J.; Jiang, Z. *Catal. Lett.*, **2006**, **112**: 149
- 18 Wang, Z. P.; Zhang, Z. X.; Zhang, H. R.; Chen, M. X.; Shangguan, W. F. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, **2007**, **21**(S1): 665 [王仲鹏, 张志翔, 张海蓉, 陈铭夏, 上官文峰. 分子催化, **2007**, **21**(S1): 665]
- 19 Wang, Z.; Jiang, Z.; Shangguan, W. *Catal. Commun.*, **2007**, **8**: 1659
- 20 Vaccari, A. *Appl. Clay Sci.*, **1999**, **14**: 161
- 21 Jimenez, R.; Garcia, X.; Cellier, C.; Ruiz, R.; Gordon, A. L. *Appl. Catal. A*, **2006**, **297**: 125
- 22 Neeft, J. P. A.; van Pruissen, O. P.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal. B*, **1997**, **12**: 21
- 23 Neeft, J. P. A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal. B*, **1996**, **8**: 57
- 24 van Setten, B. A. A. L.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Catal. Rev.*, **2001**, **43**: 489
- 25 Fino, D.; Fino, P.; Saracco, G.; Specchia, V. *Appl. Catal. B*, **2003**, **43**: 243
- 26 Teraoka, Y.; Shangguan, W. F.; Kagawa, S. *Res. Chem. Intermediat.*, **2000**, **26**: 201
- 27 Teraoka, Y.; Nakano, K.; Shangguan, W.; Kagawa, S. *Catal. Today*, **1996**, **27**: 107
- 28 Peng, X. S.; Lin H.; Huang, Z.; Shangguan, W. F. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2006**, **26**: 779 [彭小圣, 林赫, 黄震, 上官文峰. 环境科学学报, **2006**, **26**: 779]
- 29 Zhu, L. Ph. D. Dissertation. Beijing: Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, 2006 [朱玲. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2006]