

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

介质阻挡放电等离子体与吸附在 CuZSM-5 上的 NO 或 NO/O₂ 的相互作用

孙琪^{1,2,*} 任亮² 牛金海¹ 宋志民¹¹大连理工大学等离子体物理化学实验室, 辽宁 大连 116024; ²辽宁师范大学化学化工学院, 辽宁 大连 116029)

摘要: 采用吸附和程序升温脱附(TPD)技术研究了介质阻挡放电等离子体对 CuZSM-5 催化剂上吸附的氮氧化物作用. 实验表明, 介质阻挡放电等离子体使催化剂表面吸附的 NO 及 Cu 活性位上吸附的 NO_x 物种脱附, 并引发表面化学反应生成新的氮氧化物. 对于 NO/N₂ 体系, 介质阻挡放电等离子体与吸附在 CuZSM-5 上 NO 作用, 主要生成 N₂O 和 O₂. 在富氧体系 NO/O₂/N₂, 则生成较大量的 N₂O、NO₂ 和 NO. 等离子体预处理活性下降的 CuZSM-5, 可明显提高其催化分解 NO 活性. 对比有或无介质阻挡放电等离子体预处理 NO 或 NO/O₂ 饱和吸附的 CuZSM-5 上的 NO-TPD 结果表明, 等离子体提高催化剂活性的原因与其使催化剂 Cu 活性位上吸附的 NO_x 物种脱附有关.

关键词: CuZSM-5; 程序升温脱附; 介质阻挡放电; 氮氧化物

中图分类号: O643

Interactions of Dielectric Barrier Discharge Plasmas with NO or NO/O₂ Adsorbed on CuZSM-5

SUN Qi^{1,2,*} REN Liang² NIU Jin-Hai¹ SONG Zhi-Min¹¹Laboratory of Plasma Physical Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, P. R. China;²College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning Province, P. R. China)

Abstract: In order to understand the synergistic effects between dielectric barrier discharge (DBD) plasmas and catalysts, the interactions between DBD and NO or NO/O₂ saturated CuZSM-5 have been studied by adsorption and temperature programmed desorption (TPD) techniques. The results demonstrated that NO adsorbed on the CuZSM-5 surface and NO_x species adsorbed on Cu active sites could be partly desorbed by DBD plasmas. Nitrogen oxides could be formed by plasma-induced surface reactions. A small amount of N₂O and O₂ could be formed in the NO/N₂ system, and a significant amount of NO_x (N₂O, NO₂, and NO) was generated in the NO/O₂/N₂ system by interactions between DBD plasmas and NO or NO/O₂ adsorbed CuZSM-5. NO_x removal over CuZSM-5 was tested by means of CuZSM-5 with or without plasma-pretreatment. After CuZSM-5, which had showed lower activity, was pretreated by N₂ flow or DBD plasmas, NO_x conversions in NO/N₂ were 30.3% and 46.7%, respectively. The corresponding NO_x conversion over fresh CuZSM-5 catalyst was 39.2% in NO/N₂. A comparison of TPD profiles of NO and O₂ over CuZSM-5 with or without plasma-pretreatment revealed that the key of the enhancement of NO_x conversion on CuZSM-5 was the removal of NO_x species present at Cu site by plasma-pretreating CuZSM-5.

Key Words: CuZSM-5; Temperature programmed desorption; Dielectric barrier discharge; NO_x

近年来, 将等离子体和催化剂结合应用于脱除氮氧化物(NO_x)已引起人们的重视^[1-4]. 等离子体和

催化剂作用方式之一是将催化剂直接放在等离子体放电区域内的“一段法”, 该法体现了等离子体对催

Received: December 24, 2007; Revised: April 21, 2008; Published on Web: May 26, 2008.

*Corresponding author. Email: sunqils@dl.cn; Tel: +86411-82158329.

国家自然科学基金(20077005)和辽宁省自然科学基金(20072154)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

化剂的直接作用. 利用“一段法”, Miessner 等^[15]发现在 NO/O₂/N₂ 体系中, 介质阻挡放电直接作用于 NH₄ZSM-5 催化剂, 产生协同效应, 提高了 NO_x 的去除率. 在等离子体作用下 NH₄ZSM-5 分解出 NH₃ 是产生协同效应的关键. Park 等^[16]将 Co₃O₄/CuZSM-5 催化剂放入微波放电区, 显著提高了 NO 分解率, 他们认为催化剂作用是主要的, 微波等离子体仅仅活化了 NO. 我们实验室^[17]以 O₂ 和 N₂ 为原料气, 发现在 350 °C 以上高达 10⁻⁴(体积分数, φ) 的氮氧化物可通过沿 CuZSM-5 表面放电“超平衡”产生, 并认为等离子体中产生的 N 原子与催化剂表面吸附活化 O₂ 反应有关. “一段法”中影响等离子体和催化剂相互作用的因素很多, 其中了解等离子体对催化剂上吸附的氮氧化物作用, 是理解两者协同作用的关键之一. 本文应用吸附和程序升温脱附技术, 在 NO/N₂ 或 NO/O₂/N₂ 体系中, 利用“一段法”考察了介质阻挡放电和催化剂(CuZSM-5)的相互作用, 发现等离子体能使吸附在催化剂表面的氮氧化物脱附并引发表面化学反应, 对 CuZSM-5 催化剂有一定的活化作用.

1 实验部分

以 NaZSM-5 分子筛(Si、Al 比为 25, 南开大学催化剂厂生产)为母体, 采用离子交换法制备 CuZSM-5, 分子筛中铜含量由诱导偶合等离子体发射光谱(ICP)测得, 本实验中为 Cu(165)ZSM-5. 实验用气体均为高纯 N₂ 和 O₂, 以及高纯气体配制的 NO/N₂ (大连光明特种气厂). 实验中使用气体浓度为, 5.3×10⁻⁴ (体积分数, φ) NO, 5.8×10⁻⁴(φ) O₂, N₂ 为平衡气, 空速 12000 h⁻¹.

实验用介质阻挡放电反应器: 内径 8 mm, 壁厚 1 mm 的石英管, 其中心为一直径 2 mm 的不锈钢管, 与交流高压电源输出端相连. 管外紧密缠绕以不锈钢网与接地端相连. 反应器用电炉加热, 测温热电偶紧靠反应器外壁放置. 所用电源为 50 Hz, 电压 0–40 kV(峰-峰值)可调的市频交流高压电源(大连理工大学特种电源厂).

氮氧化物(NO_x, x=1, 2)的浓度由 NO_x 荧光分析仪(ML 58401, 美国)在线检测.

TPD 测试在以大气压直连质谱(Balzers Omistar 422, 德国)为检测器的原位反应装置上进行. 将 0.5 g 催化剂装入介质阻挡放电反应器中, 在氮气气氛下按实验要求活化催化剂, 在不同温度下吸附反应气

体一定时间, 然后根据需要进行等离子体处理, 再切换氮气吹扫至基线平. 最后在流速 80 mL·min⁻¹ 的氮气中程序升温, 升温速率 5 °C·min⁻¹.

等离子体放电产生的光经过光学透镜聚焦后通过光纤传导至单色仪(Acton-SP-300I, 1200线/mm衍射光栅, 闪耀波长为 435.8 nm, 分辨率为 0.1 nm)入口狭缝. 将单色仪光电倍增管放大后的光电信号输入计算机, 经过软件处理得到介质阻挡放电等离子体发射光谱图.

2 结果与讨论

2.1 等离子体对催化剂的活化作用

将 CuZSM-5 催化剂放入介质阻挡放电反应器中, 在 450 °C, N₂ 气氛中活化 2 h 后, 连续进行下面四个操作, 催化剂活性用 NO_x 转化率表示, 结果如图 1 所示. (i) 在 450 °C, 将气体 NO/N₂ 通入新鲜 CuZSM-5 催化剂达平衡, 此时 NO_x 转化率为 39.2%. 在此温度下, NO 在 CuZSM-5 上主要分解为 O₂ 和 N₂^[18]. (ii) 切换富氧体系 O₂/NO/N₂ 到催化体系, 考察 O₂ 对催化剂活性的影响. 平衡后 NO_x 转化率为 30.9%, 与无氧体系(NO/N₂)相比, NO_x 转化率有所下降, 吸附在 Cu 活性位上的 NO_x 物种是催化剂活性下降的主要原因. (iii) 为除去催化剂表面吸附的 NO_x 物种, 关闭反应气, 用 N₂ 吹扫催化体系 30 min 后, 再次通入 NO/N₂ 反应气, 平衡后催化剂活性为 30.3%. 说明 N₂ 气吹扫, 不能使吸附在 Cu 活性位上的 NO_x 物种脱附. (iv) 最后, 为考察等离子体对 Cu

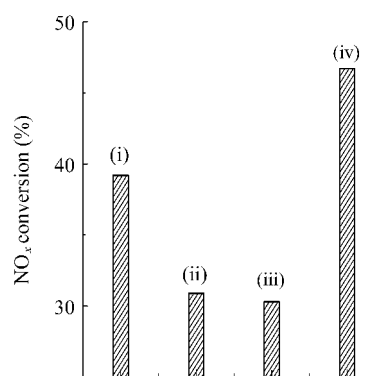
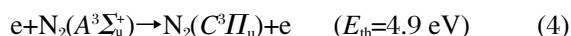


图 1 CuZSM-5 催化剂上不同实验过程中 NO_x 转化率
Fig.1 NO_x conversion over CuZSM-5 by different experimental processes

reaction conditions: Cu(165)ZSM-5, 5.3×10⁻⁴ (φ) NO in N₂, GHSV 12000 h⁻¹, 450 °C; (i) fresh CuZSM-5; (ii) after (i), NO_x conversion over CuZSM-5 in O₂/NO/N₂ at 450 °C; (iii) after (ii), pretreating CuZSM-5 in 30 mL·min⁻¹ N₂ for 30 min at 450 °C; (iv) after (iii), pretreating CuZSM-5 in N₂ plasma for 10 min at 250 °C

活性位上的 NO_x 物种脱附能力, 将上述催化体系降温至 $250\text{ }^\circ\text{C}$, 在 N_2 气氛中启动等离子体处理催化剂 10 min 后, 再升温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 通入 NO/N_2 反应气, NO_x 转化率达到 46.7% , 超过新鲜 CuZSM-5 催化剂的活性 (39.2%). 可见在 N_2 等离子体处理催化剂后, 提高了催化剂活性. 说明等离子体对催化剂表面进行处理, 能恢复 Cu 活性位并产生新的活性位.

利用发射光谱观察了 N_2 等离子体中的激发态物种. 图2是单纯 N_2 等离子体和等离子体与 CuZSM-5 催化剂“一段法”结合体系中 N_2 等离子体发射光谱图. 两个体系观察到相同 N_2 的第二正带谱峰, 对应 $C^3\Pi_u(\nu') \rightarrow B^3\Pi_g(\nu'')$ 跃迁. 一般认为 N_2 的第二正带是由电子碰撞直接产生的^[19], 高能电子与 N_2 可发生如下反应((1)–(4)), 产生 N_2 的高能粒子 (E_{th} 为引发反应的最低电子能量)^[20].



结合催化实验, 这些 N_2 的高能粒子和电子能脱附催化剂表面 Cu 活性位吸附的 NO_x 物种, 同时高能电子也可能改变 Cu 的价态, 从而提高催化剂活性.

2.2 等离子体引发的催化剂表面反应

考察了 NO/N_2 及 $\text{O}_2/\text{NO}/\text{N}_2$ 两体系在 CuZSM-5 催化剂上的表面吸附反应及等离子体引发的催化剂表面反应. 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 将 NO/N_2 引入经 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 活化 2 h 的 CuZSM-5 催化剂中, 吸附 1 h 后, 在 N_2 中启动等离子体, 输入功率 2 W . 结果如图3所示. 由于催化剂对 NO 的吸附作用, 吸附开始 NO 浓度很低, 然后逐渐增加, 30 min 左右达到平衡. N_2O 浓度在吸附开

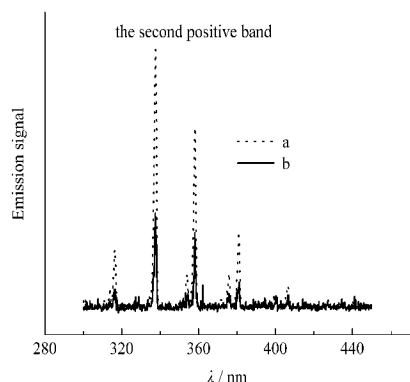


图2 N_2 介质阻挡放电等离子体发射光谱

Fig.2 Emission spectra of N_2 in DBD plasmas

reaction conditions: $f=50\text{ Hz}$, $U_p=16\text{ kV}$, $360\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\text{ N}_2$, $250\text{ }^\circ\text{C}$;

a) only N_2 plasma, b) N_2 plasma over CuZSM-5

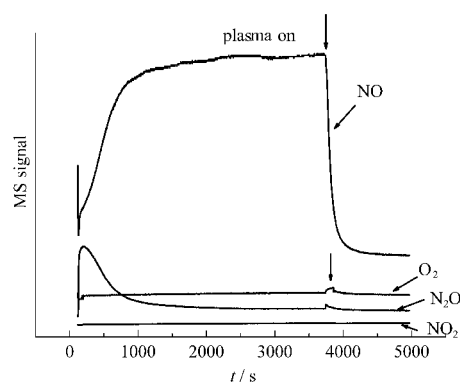


图3 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时 CuZSM-5 催化剂上 NO/N_2 体系吸附和反应质谱图

Fig.3 MS signal of adsorption and reaction profiles during NO/N_2 adsorption over CuZSM-5 at $250\text{ }^\circ\text{C}$

reaction conditions: $\text{GHSV } 12000\text{ h}^{-1}$, $5.3 \times 10^{-4}\text{ NO}$ in N_2 , discharge power 2 W

始即出现峰值, 随后立即下降. N_2O 的生成是由新鲜催化剂分解 NO 产生的 N 与 NO 反应的结果. NO_2 浓度由反应 $2\text{NO} + \text{O}_2(\text{O}) = 2\text{NO}_2$ 决定, NO_2 吸附线变化不大. 在启动等离子体瞬间, 出现两个小峰, 分别为 N_2O 和 O_2 . O_2 的产生与吸附在催化剂上氮氧化物分解有关. N_2O 的产生途径可能有二, 一是等离子体引起的反应 $\text{N}(\text{g}) + \text{NO}(\text{ad}) = \text{N}_2\text{O}(\text{g})$, ad 为吸附在催化剂表面物种. 二是在等离子体作用下, 吸附反应开始生成的 N_2O 被脱附出来. 可见, 等离子体能引起催化剂表面吸附物种发生化学反应.

在 $250\text{ }^\circ\text{C}$, 氮氧化物在催化剂上主要发生化学吸附, 吸附量较少. 为更明显观察等离子体作用, 增加氮氧化物吸附量, 室温下研究了 NO 和 O_2 气体在催化剂上共吸附及等离子体的作用. N_2 气氛下, 450

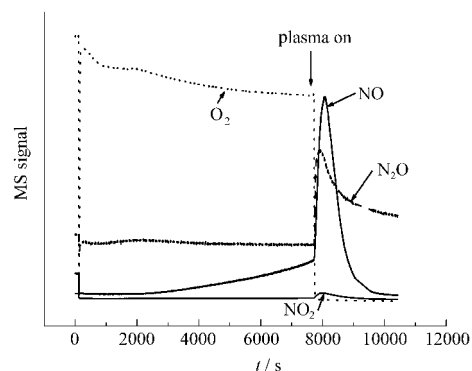


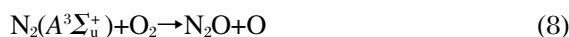
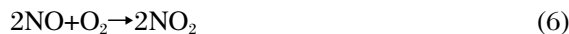
图4 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时 CuZSM-5 催化剂上 $\text{O}_2/\text{NO}/\text{N}_2$ 体系吸附和反应质谱图

Fig.4 Adsorption and reaction profiles during $\text{O}_2/\text{NO}/\text{N}_2$ adsorption over CuZSM-5 at $25\text{ }^\circ\text{C}$

reaction conditions: $5.3 \times 10^{-4}\text{ NO}$ and $5.8 \times 10^{-4}\text{ O}_2$ in N_2 , $\text{GHSV } 12000\text{ h}^{-1}$, discharge power 2 W

℃加热 CuZSM-5 催化剂 2 h 后, 降至室温吸附 O₂/NO/N₂混合气, 吸附 130 min 后, 在 N₂ 中启动等离子体, 结果如图 4 所示. 在施加等离子体之前, NO 并没有达到吸附平衡, 催化剂尚有继续吸附 NO 能力, 但在 N₂ 等离子体作用下, 大量的 NO 脱附离开催化剂表面. 这一方面由于室温下 NO 在催化剂上的吸附同时包含化学吸附和物理吸附, 另一方面也可能发生了 $N_2+O_2 \xrightarrow{\text{plasma+catalyst}} 2NO$ 的反应^[17], 因此脱附

NO 量较大. O₂ 的吸附曲线呈下降趋势, 且没有观察到 O₂ 脱附峰. 说明室温下 NO 吸附是主要的, O₂ 吸附量相对较少, 同时 O₂ 可能参加了等离子体引发的化学反应而被消耗. 观察到明显的 N₂O 和 NO₂ 生成峰. 由反应(1)–(4)可知, N₂ 等离子体中, 可产生具有较高能量 N₂ 的 (*B*³*I*_g) 态、亚稳态 (*A*³*Σ*_u⁺) 及能量为 11.050 eV 的 (*C*³*I*_u) 态粒子. N₂ 的分解能为 9.760 eV, 因此等离子体中高能电子或粒子可有效分解基态及激发态 N₂ 为 N 原子, 接下来 N 原子及其它活性粒子参与催化剂表面反应. 依据文献报道^[21–23], 气相反应产生 NO₂ 和 N₂O 的途径为



由于氮氧化物吸附在催化剂表面, 我们认为气相中活性粒子(如 N 和 O 等)也可与吸附在催化剂表面物种(NO、NO₂和 O₂(O)等)发生反应, 生成 NO₂ 和 N₂O.

2.3 NO-TPD

为进一步认识等离子体的作用, 考察了等离子

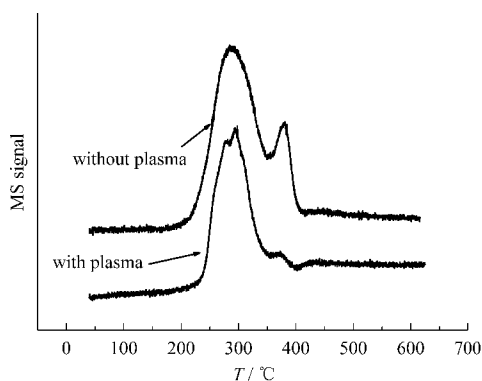


图 5 NO 在 CuZSM-5 上程序升温脱附
Fig.5 NO-TPD profiles in flowing N₂ after NO adsorption over CuZSM-5

without plasma: pretreating CuZSM-5 by 30 mL·min⁻¹ N₂ for 30 min at 250 °C; with plasma: pretreating CuZSM-5 by N₂ plasma for 10 min at 250 °C

体与吸附在 CuZSM-5 上的 NO 作用后, 催化剂表面氮氧化物程序升温脱附情况. 450 °C, N₂ 中将催化剂活化 2 h, 降温至 250 °C, 按两种方式处理催化剂, 一是吸附 NO/N₂ 1 h 后, 用等离子体处理 10 min. 二是催化剂吸附 NO/N₂ 1 h 后, 氮气吹扫 30 min. 分别在 N₂ 中降温至 50 °C 后, 进行 TPD 实验(50–600 °C). 两种情况下 NO 脱附峰如图 5 所示. 结果表明两种方式处理催化剂, 有几乎相同的 NO 脱附峰温. 但经等离子体处理的催化剂, 300 °C 时 NO 脱附峰出现一个肩峰, 380 °C 时 NO 脱附峰明显减小, 说明在等离子体作用下催化剂上吸附的氮氧化物发生了表面反应. Wang 等^[24]认为 NO 吸附在 CuZSM-5 催化剂活性位上, 并分解为 N 和 O, 而 O 和活性 Cu⁺ 离子结合, 并使 Cu⁺ 氧化为 Cu²⁺, 接下来 NO 再与吸附的氧及催化剂上超晶格氧反应形成 NO₂(以 NO₂/NO₃ 形式存在), 这吸附的 NO₂ 在较高温下(380 °C)以 NO 和 O₂ 的形式脱附出来, 同时将 Cu²⁺ 还原为 Cu⁺. 图 5 表明经等离子体处理的催化剂 380 °C 的 NO 脱附峰明显减弱, 说明等离子体有利于活性位上的 NO_x 物种脱附或发生反应, 同时也使 Cu²⁺ 转化为 Cu⁺, 提高了催

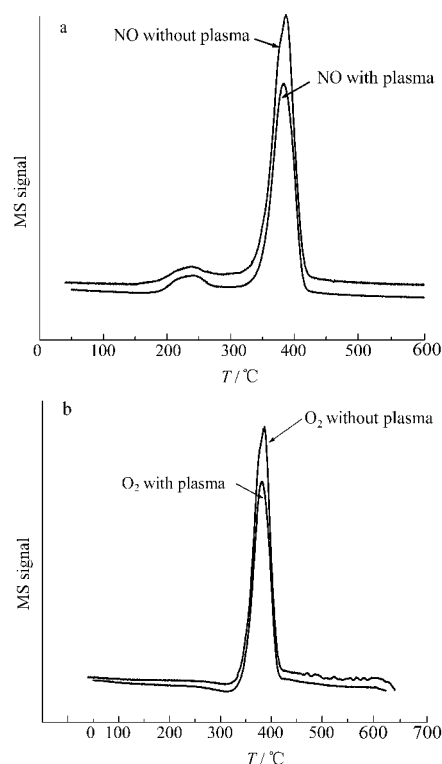


图 6 NO (a) 和 O₂ (b) 在 CuZSM-5 上程序升温脱附
Fig.6 Profiles of NO-TPD (a) and O₂-TPD (b) in flowing N₂ after NO/O₂ coadsorption over CuZSM-5

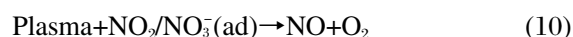
without plasma: pretreating CuZSM-5 by 30 mL·min⁻¹ N₂ for 30 min at 250 °C; with plasma: pretreating CuZSM-5 by N₂ plasma for 10 min at 250 °C

化剂活性. 250 °C时, 在催化剂上共吸附O₂和NO后, 也用上面相同两种方法处理催化剂, 考察O₂的存在对NO脱附影响. 结果表明两种情况下的NO和O₂脱附峰形状和位置完全一致(图6(a, b)), 只是经等离子体处理的催化剂NO和O₂的脱附峰略小. Hadjiivanov等^[25]通过红外光谱研究发现, O₂和NO在CuZSM-5催化剂上共吸附时发生如下反应: NO→N₂O₃→N₂O₄→NO₂→NO₃, 在380 °C NO₃物种以NO和O₂形式脱附出来. 等离子体处理催化剂与经N₂吹扫处理的催化剂相比, 在380 °C脱附NO和O₂的量略少, 说明等离子体能脱附活性位上的吸附物种, 但作用并不明显. 考虑到O₂在催化剂表面上的吸附, 在N₂等离子体中, 具有较高能量的N原子和激发态或亚稳态的N₂分子与催化剂吸附的氧物种能反应生成氮氧化物^[17]. 新合成的氮氧化物吸附在催化剂表面, 部分抵消了等离子体脱附氮氧化物作用.

总之, 在 250 °C, 催化剂上的吸附主要是化学吸附, NO/N₂ 或 NO/O₂/N₂ 体系在 CuZSM-5 催化剂表面吸附过程中可发生如下反应:



其中, NO_y 包括 ONO、NO₂、NO₃ 等. 催化剂表面吸附的 [NO_y]_{ad} (y ≥ 2) 物种, 在等离子体作用下以 NO 和 O₂ 形式脱附:



3 结论

(1) 等离子体中的活性粒子使吸附在 CuZSM-5 催化剂表面上的 NO_x 物种脱附或反应生成新物种. 等离子体也能通过电子或活性粒子, 在脱附氮氧化物的同时, 改变铜离子价态, 从而提高催化剂的活性. 催化剂吸附反应物或中间物种, 增加了等离子体与之作用的时间.

(2) 等离子体可引发表面化学反应. (i) 等离子体作用于已吸附 NO 的 CuZSM-5 催化剂, 主要生成 N₂O 和 O₂. 等离子体促进了 NO 分解反应. 说明在无氧体系中等离子体和 CuZSM-5 催化剂的作用一致, 即分解 NO. (ii) 等离子体作用于已共吸附 NO 和 O₂ 的 CuZSM-5 催化剂, 可生成大量的氮氧化物

(N₂O、NO₂ 和 NO). 表明在富氧条件下等离子体可促进氮氧化物合成.

References

- Durme, J. V.; Dewulf, J.; Leys, C.; Langenhove, H. V. *Appl. Catal. B*, **2008**, *78*: 324
- Carucci, J. R. H.; Arve, K.; Eränen, K.; Murzin, D. Y.; Salmi, T. *Catal. Today*, **2008**, *133–135*: 448
- Hueso, J. L.; Cotrino, J.; Caballero, A.; Espinós, J. P.; González-Elipé, A. R. *J. Catal.*, **2007**, *247*: 288
- Li, J. H.; Ke, R.; Li, W.; Hao, J. M. *Catal. Today*, **2007**, *126*: 272
- Niu, J. H.; Yang, X. F.; Zhu, A. M.; Shi, L. L.; Sun, Q.; Xu, Y.; Shi, C. *Catal. Commun.*, **2006**, *7*: 297
- Ja, K.; Charles, P.; Janos, S. *Catal. Lett.*, **2006**, *109*: 1
- Kwak, J. H.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F. *Catal. Today*, **2004**, *89*: 135
- Dors, M.; Mizeraczyk, J. *Catal. Today*, **2004**, *89*: 127
- Hammer, T.; Kappes, T.; Baldauf, M. *Catal. Today*, **2004**, *89*: 5
- Mok, Y. S.; Koh, D. J.; Shin, D. N.; Kim, K. T. *Fuel Process. Technol.*, **2004**, *86*: 303
- Chae, J. O. *J. Electrostat.*, **2003**, *57*: 251
- Mok, Y. S.; Ravi, V.; Kang, H. C.; Rajanikanth, B. S. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **2003**, *31*: 157
- Yoon, S.; Panov, A. G.; Tonkyn, R. G.; Ebeling, A. C.; Barlow, S. E.; Balmer, M. L. *Catal. Today*, **2002**, *72*: 251
- Miessner, H.; Francke, K. P.; Rudolph, R. *Appl. Catal. B*, **2002**, *36*: 53
- Miessner, H.; Rudolph, R.; Francke, K. P. *Chem. Commun.*, **1998**: 2725
- Roh, H. S.; Park, Y. K.; Park, S. E. *Chem. Lett.*, **2000**, *29*: 578
- Sun, Q.; Zhu, A. M.; Yang, X. F.; Niu, J. H.; Xu, Y.; Song, Z. M.; Liu, J. *Chem. Commun.*, **2003**: 1418
- Ganemim, B.; Bjornbom, E.; Paul, J. *Appl. Catal. B*, **1998**, *17*: 293
- Vinogradov, I. P.; Wiesemann, K. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **1997**, *6*: 307
- Hideo, O. *Photochemistry of small molecules*. 1th ed. USA: John Wiley & Sons. Inc., 1978: 521–600
- Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Troc, J.; Watson, R. T. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1980**, *9*: 295
- Tsang, W.; Herron, J. T. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1991**, *20*: 609
- Wennberg, P. O.; Anderson, J. G.; Weisenstein, D. K. *J. Geophys. Res.*, **1994**, *99*: 18839
- Wang, Z. Q.; Sklyarov, A. V.; Keulks, G. W. *Catal. Today*, **1997**, *33*: 291
- Hadjiivanov, K.; Klissurski, D.; Ramis, G.; Busca, G. *Appl. Catal. B*, **1996**, *7*: 251