

Pd/NiAl₂O₄ 催化剂上甲烷燃烧反应的红外光谱研究

刘莹^{1,2}, 王胜¹, 高典楠¹, 潘秋实^{1,2}, 王树东^{1,*}

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: 采用原位红外光谱研究了 Pd/NiAl₂O₄ 催化剂上甲烷燃烧反应机理, 考察了 Pd 在载体上的氧化-还原状态对催化剂性能的影响。结果表明, 甲酸盐向碳酸盐的转化是反应的控制步骤。经预还原处理的催化剂在贫燃富氧条件下反应一段时间后, 活性组分仍为 Pd-PdO 混合形态; Pd 单质的存在使 O₂ 在其上吸附形成活性 O₂⁻ 物种, 从而促进了甲酸盐向碳酸盐的转化。

关键词: 钯; 镍铝尖晶石; 甲烷; 催化燃烧; 原位红外

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2012-05-22. 接受日期: 2012-06-06.

*通讯联系人. 电话: (0411)84379052; 传真: (0411)84662365; 电子信箱: wangsd@dicp.ac.cn

In-Situ FT-IR Study on Methane Combustion over Pd/NiAl₂O₄ Catalyst

LIU Ying^{1,2}, WANG Sheng¹, GAO Diannan¹, PAN Qiushi^{1,2}, WANG Shudong^{1,*}

¹Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The mechanism of methane combustion on Pd/NiAl₂O₄ catalyst was studied by in-situ FT-IR spectroscopy. The results showed that the transformation from formate to carbonate was the rate-determining step for the reaction. After reaction under lean fuel condition, the active site of pre-reduced catalyst was still Pd-PdO mixed phase. The existence of metal Pd would convert O₂ to O₂⁻ species, which would facilitate the transformation from formate to carbonate.

Key words: palladium; nickel aluminum spinel; methane; catalytic combustion; in-situ infrared spectroscopy

Received 22 May 2012. Accepted 6 June 2012.

*Corresponding author. Tel: +86-411-84379052; Fax: +86-411-84662365; E-mail: wangsd@dicp.ac.cn

甲烷催化燃烧因其操作温度低和氮氧化物挥发少而在煤层气治理等领域受到广泛关注^[1~3]。在众多甲烷燃烧催化剂中, 贵金属 Pd 具有很高的催化甲烷燃烧活性^[4,5], 最有望应用于煤矿通风瓦斯催化脱除过程(贫燃富氧气氛)中。人们对 Pd 催化剂上甲烷催化燃烧机理进行了研究^[6~8]。其中, 原位红外(FT-IR)吸收光谱是一种较为有效的研究手段, 利用该技术观察反应中间物种的生成和反应的进行, 对研究反应机理具有非常重要的意义^[9]。

有研究表明, Pd 催化剂的活性物种为金属 Pd 和 PdO。前者活化 CH₄, 而后者则氧化活化后的物种。根据化学反应控制步骤理论, Pd 与 PdO 的比例

合适时, 才能得到较高的催化活性, 因为金属 Pd 过少, CH₄ 活化会受抑制; 过多则导致 PdO 量不够而影响下一步的氧化^[10]。Demoulin 等^[6]利用 FT-IR 技术研究了 Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂上甲烷氧化反应机理, 认为 O₂ 在 PdO 上化学吸附并解离, 产生过化学计量比的表面 PdO 和高活性的 O*物种, CH₄ 与表层 PdO 反应, 生成 CO, 消耗表层 O*; CO 继续氧化为 CO₂, 活性 O*物种再生。Li 等^[8]同样利用原位 FT-IR 技术研究了 Pd/Al₂O₃ 和 Pd/Co₃O₄ 上 CH₄ 和 O₂ 吸附以及 CH₄ 氧化反应, 认为 O₂ 很容易在催化剂表面吸附, 产生活性物种钯酸根[PdO_x] (x = 2~4)。

催化剂的载体不同, 相应甲烷燃烧的反应机理

有所区别^[11]. 本文以前期工作中研制的 NiAl₂O₄ 尖晶石载体负载的高水热稳定性 Pd 催化剂为基础^[12], 采用原位 FT-IR 技术研究 CH₄ 燃烧性能, 探讨了 Pd 在载体上的氧化-还原状态对催化剂性能的影响, 进一步解释了 Pd/NiAl₂O₄ 催化剂性能优异的原因.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

按 Ni:Al 摩尔比 1:2 取适量硝酸镍和硝酸铝溶解在去离子水中, 在一定搅拌速度下向其中滴加一定浓度的碳酸钠溶液进行共沉淀. 所得沉淀经陈化, 去离子水反复洗涤、过滤后, 于 110 °C 干燥 24 h, 在 1100 °C 焙烧 2 h, 即得所需载体 NiAl₂O₄.

将上述样品压片后等体积浸渍于一定量 PdCl₂ 溶液中, 然后于 110 °C 干燥 24 h, 200 °C 焙烧 2 h, 用去离子水洗 Cl⁻ 后, 即得 1%Pd/NiAl₂O₄ 催化剂. 实验测得该催化剂的比表面积 22 m²/g, 孔径 0.13 cm³/g, 孔容 18.1 nm; Pd 在载体上的分散度为 14.9%, Pd 粒径为 3~8 nm^[12].

1.2 原位 FT-IR 实验

实验在 Scientific 公司 Nicolet 6700 型红外光谱仪上进行, MCT/A 检测器, 原位跟踪扫描次数 32 次, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描范围 4000~650 cm⁻¹. 红外池为不锈钢材质, 采用 ZnSe 材质窗口, 由热偶自动控温, 样品室采用循环水冷却.

催化剂压成的自支撑片置于池体中间, 通入 Ar 吹扫升温至 500 °C 预处理 1 h 后冷却至室温, 记录样品在 Ar 中的谱图. 混合气的原位 FT-IR 实验是保持系统在所需的温度下, 向原位红外池中引入相应的混合气体后在不同温度、不同时间下记录谱图, 扣除背景后即为样品在相应条件下的 FT-IR 谱.

2 结果与讨论

2.1 CH₄ 在预还原处理 Pd/NiAl₂O₄ 上的吸附

为了考察 CH₄ 在 Pd/NiAl₂O₄ 催化剂上的吸附, 图 1 给出了经 10% H₂/Ar 于 450 °C 预还原 2 h 后的 Pd/NiAl₂O₄ 上于不同温度下吸附 CH₄ (CH₄/Ar = 5/95) 的 FT-IR 谱. 由图可见, 样品于 1900 cm⁻¹ 处出现吸收峰, 可归属于桥式 Pd⁰-CO; 2052 cm⁻¹ 处吸收峰则归属于线式 Pd⁰-CO^[6,13]. 研究发现, 与 Pd 单质线式连接的 CO 基团的吸附区域为 2100~2000

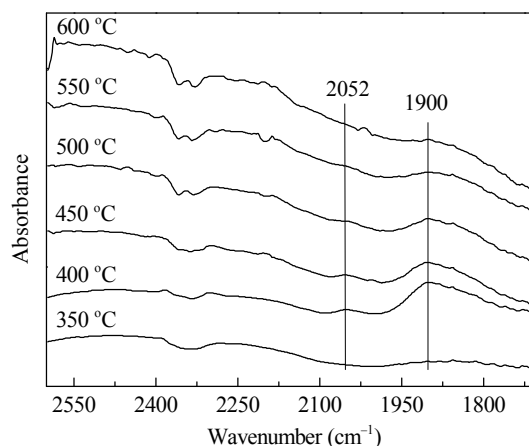


图 1 不同温度下 Pd/NiAl₂O₄ 上吸附 CH₄ 的 FT-IR 谱
Fig. 1. FT-IR spectra of CH₄ adsorption on Pd/NiAl₂O₄ at different temperatures.

cm⁻¹, 与 Pd 单质桥连的 CO 吸附区域为 1900~1800 cm⁻¹^[14~16]. 此外, CO 在 Pd 上吸附峰的位置会随着 Pd 的氧化状态发生偏移. Martinez-Arias 等^[17]发现, CO 在 Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ 催化剂各种价态 Pd 上的吸附峰位置分别为 2162 (Pd²⁺-CO), 2110 (Pd⁺-CO), 2097~2162 (线式 Pd⁰-CO) 和 1970 cm⁻¹ (桥式 Pd⁰-CO). 这与本文结果一致.

当 CH₄ 通入装有催化剂的样品池时, 在 400 °C 以上出现了明显的 Pd⁰-CO 峰. 这是由于 CH₄ 与催化剂表面 PdO 颗粒反应, 消耗其上的 O 原子而生成的 CO 吸附在单质 Pd 表面所致. 但温度升高或反应继续进行, 当 Pd 表面 O 原子被 CH₄ 消耗完, 使得该氧化反应停止而不再生成 CO, 故 Pd⁰-CO 峰消失. 这说明 CH₄ 可在没有 O₂ 的条件下于 350 °C 以上被 Pd 活性组分氧化. 这与文献[6,8]结果一致. Li 等^[8]发现, PdO 或 Co₃O₄ 中晶格氧在没有 O₂ 的条件下氧化 CH₄. 图 1 中虽然出现了 Pd⁰-CO 峰, 却没有出现 CO₂ 的气相峰, 说明生成的 CO 并未进一步氧化. 文献[6,18]认为是否生成 CO₂ 与 Pd 活性组分表面氧的数量有关, 即 Pd 氧化程度较高或气氛中 O₂ 量充足时, 才会出现完全氧化的产物 CO₂. 本文中, 催化剂先在 450 °C 经过预还原, 此时催化剂表面的活性组分为 Pd 与 PdO 的混合物, 即 PdO 含量较少, 故没有 CO₂ 生成.

前期研究表明, 经过还原后的 Pd/Al₂O₃ 催化剂中 Pd 物种并非完全是 Pd⁰, 而是以 Pd-PdO 混合形态共存^[19]. 这与本文结果一致.

2.2 CH₄ 在不同预处理方式的 Pd/NiAl₂O₄ 上的氧化

2.2.1 预还原处理 Pd/NiAl₂O₄ 上 CH₄ 的氧化

图 2 考察了 CH₄ 在预还原 Pd/NiAl₂O₄ 催化剂上的氧化行为. 由图可见, 较低温度下即出现的气相 CH₄ 的吸收峰 (3016 和 1304 cm⁻¹)^[6,20]; 其强度随着反应温度的升高而逐渐减弱, 说明 CH₄ 氧化速率逐渐增加. 此外, 低温下还于 1590 cm⁻¹ 出现吸收峰, 可归属为单齿吸附的甲酸盐的 O–C–O 不对称伸缩振动^[6,7], 至 400 °C 时该吸收峰基本消失; 同时在 1570~1470 cm⁻¹ 范围出现了多个吸收峰, 其中以 1508 cm⁻¹ 的峰最为明显, 其强度随反应温度升高而增强, 可归属为单齿吸附的碳酸盐的 O–C–O 不对称伸缩振动^[7]. 通过图 2(b) 可更清楚地观察到这一变化. 300 °C 开始在 2400~2200 cm⁻¹ 范围内出现了一微弱的宽吸收峰, 可归属为 CO₂ 的不对称伸缩振动, 说明此时开始有 CO₂ 生成, 峰强随反应温度升高而迅速增强, 说明 CO₂ 生成量增加. 随着反应温度的升高, 在 3735 和 3566 cm⁻¹ 出现了逐渐增强的吸收

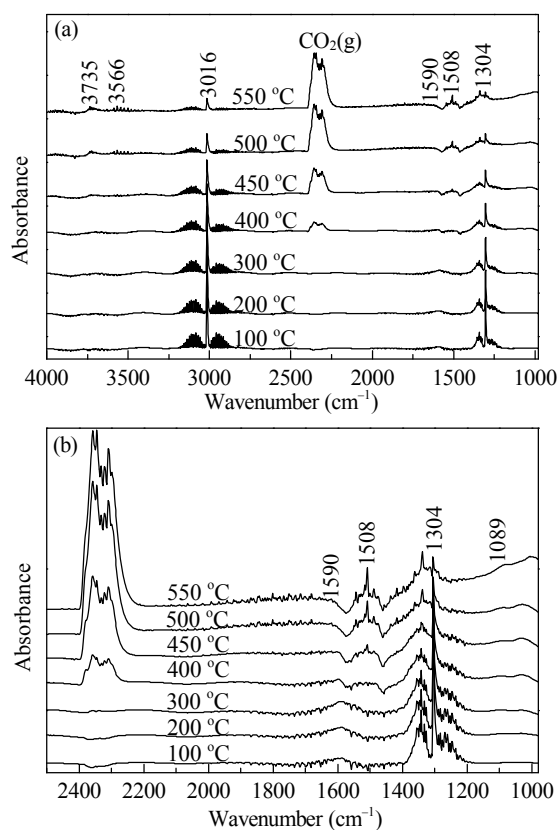


图 2 CH₄/O₂ 在预还原 Pd/NiAl₂O₄ 上反应的 FT-IR 谱

Fig. 2. FT-IR spectra of pre-reduced Pd/NiAl₂O₄ catalyst under CH₄:O₂:Ar = 5:20:75 (volume ratio) at different temperatures.

峰, 分别归属为与 PdO 线式连接和多重配位连接的表面羟基的振动峰^[21]. 还可以看到, 1089 cm⁻¹ 处有一微弱的吸收峰, 其归属还需做进一步地确认.

通过分析 CH₄ 在预还原 Pd/NiAl₂O₄ 催化剂上的氧化反应发现, 它可在较低温度下即被活化生成甲酸盐并吸附在催化剂上, 而甲酸盐转变为碳酸盐则需要较高的温度, 在有碳酸盐生成的同时, 开始有明显的 CO₂ 和 H₂O 生成. 这说明 CO₂ 主要是通过碳酸盐而非甲酸盐转化得到的. 此外, PdO 表面羟基吸收峰的出现也再次证明了反应生成的水或羟基对活性位的占用.

2.2.2 预氧化处理 Pd/NiAl₂O₄ 上 CH₄ 的氧化

为了考察催化剂中 Pd 和 PdO 对反应物活化所起的作用, 又对 450 °C 预氧化处理 2 h 后处于完全氧化状态的 Pd/NiAl₂O₄ 催化剂进行了 CH₄ 氧化反应的原位 FT-IR 实验, 结果示于图 3. 由图可见, 在较低温度下出现气相 CH₄ 和甲酸盐峰 (1590 cm⁻¹), 后者所处的温度范围却与在图 2 的差别很大. 在此处, 当反应温度上升至 500 °C 时, 仍然存在甲酸盐

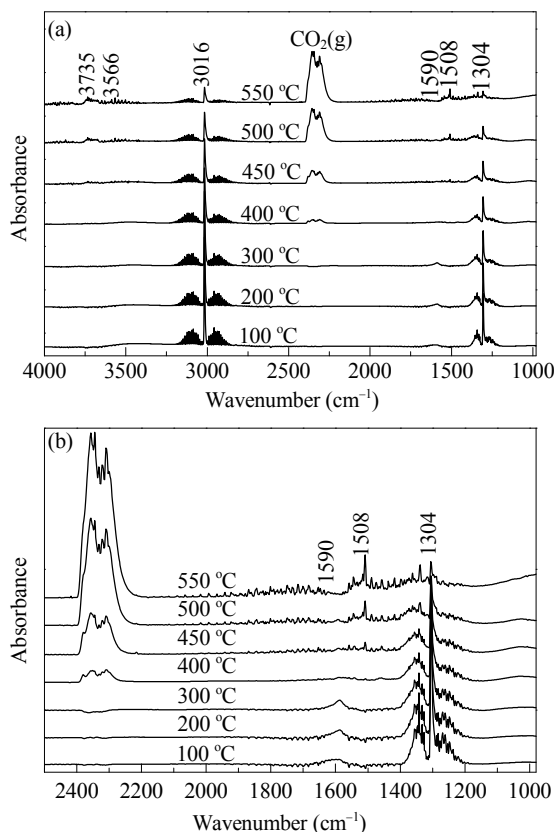


图 3 CH₄/O₂ 在预氧化 Pd/NiAl₂O₄ 上反应的 FT-IR 谱

Fig. 3. FT-IR spectra of pre-oxidized Pd/NiAl₂O₄ catalyst under CH₄:O₂:Ar = 5:20:75 (volume ratio) at different temperatures.

吸收峰,直至 550 °C 才基本消失. 此外, 400 °C 时开始出现碳酸盐 (1508 cm⁻¹) 和 CO₂ (2400~2200 cm⁻¹) 吸收峰. 可见催化剂表面的甲酸盐与碳酸盐在较宽温度范围内共存, 且 CO₂ 的生成温度比预还原后催化剂上的高. 结合图 2 可以发现, 相同温度下 CH₄ 在预还原后的催化剂上氧化生成 CO₂ 的量要比在预氧化催化剂上的多, 表明前者的催化活性更高. 与前期结果^[19]一致. PdO 表面羟基的吸收峰 (3735 和 3566 cm⁻¹) 从 450 °C 开始较明显出现, 但与图 2 不同的是, 在 1089 cm⁻¹ 处没有出现吸收峰. 由此可以推断该吸收峰可能与 Pd 的价态有关.

比较图 2 和 3 可以看出, 在预还原和预氧化处理后的催化剂上, CH₄ 均能够较容易被活化生成甲酸盐, 但此时均检测不到明显的 CO₂ 吸收峰; 而在较高温度下出现碳酸盐的吸收峰时, 才生成大量 CO₂. 这说明 CH₄ 可能是先被活化生成甲酸盐, 再转化为碳酸盐, 随即转化为 CO₂. 其中, CH₄ 转化为甲酸盐以及碳酸盐转化为 CO₂ 都较容易, 但甲酸盐转化为碳酸盐这一过程较为缓慢, 需要达到一定的反应温度, 且甲酸盐在预氧化催化剂上的转化比预还原的更为缓慢, 它与碳酸盐会在较宽的温度范围内共存. 这说明甲酸盐到碳酸盐的转化可能是反应控制步骤, 且与 Pd 活性组分的存在状态密切相关. 还可以看出, 反应一段时间后, 预氧化催化剂上 PdO 的量仍要多于预还原催化剂的, 说明后者在富氧反应下其上 Pd 可能并未完全被氧化, 仍有一部分以 Pd 单质形式存在, 与前期结果^[19]一致.

2.3 O₂ 在经过反应的不同预处理 Pd/NiAl₂O₄ 上的吸附

为了考察反应过程中 Pd 价态对活化反应物所起的作用, 在预还原和预氧化 Pd/NiAl₂O₄ 催化剂上 CH₄:O₂:Ar 于 500 °C 反应时, 停止 CH₄ 进料后, 在不同时间点测定 FT-IR 谱.

图 4(a) 为预还原催化剂在上述操作下得到的 FT-IR 谱. 可以看出, 刚关闭 CH₄ 时, 它在管路及反应池内仍有存留, 吸附在催化剂上并被氧化, 在关闭 CH₄ 一段时间后, 仍能观察到其气相吸收峰; 同时还出现了碳酸盐 (1508 cm⁻¹), CO₂ (2400~2200 cm⁻¹) 以及 PdO 上吸附羟基 (3735 和 3566 cm⁻¹) 吸收峰. 这些峰随时间逐渐减弱至基本消失. 值得注意的是, 当关闭 CH₄ 8 min 后, CH₄ 吸收峰消失, 取而代之在

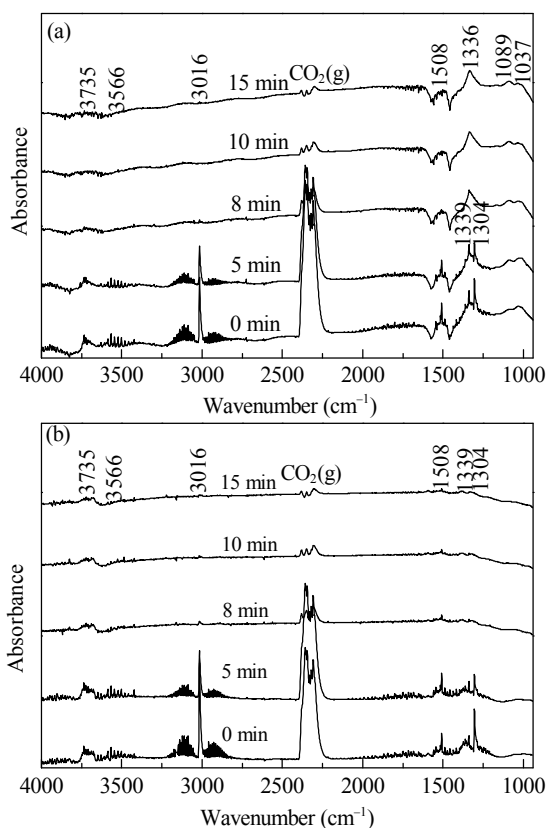


图 4 CH₄/O₂ 在预还原和预氧化 Pd/NiAl₂O₄ 上反应至 500 °C 关闭 CH₄ 后的 FT-IR 谱

Fig. 4. FT-IR spectra of pre-reduced (a) and pre-oxidized (b) Pd/NiAl₂O₄ after CH₄ removal under CH₄-O₂-Ar reaction at 500 °C for different time.

1336 cm⁻¹ 出现了一个较强的吸收峰. 此外, 在 1089 和 1037 cm⁻¹ 也存在两个微弱的吸收峰. 因为此时气相中只有 O₂ 和 Ar, 所以这三处的吸收峰可能与某种形态 Pd 吸附的 O 物种有关. 据文献^[22]报道, O₂ 在不同催化剂表面吸附后会形成 O₂⁻ 物种, 其红外特征峰大多在 1050~1200 cm⁻¹ 范围内. Li 等^[8]研究表明, O₂ 很容易在催化剂表面吸附, 产生活性物种钨酸根 [PdO_x] (x = 2~4), 其红外吸收峰随反应温度及所用载体的不同而出现在不同的位置, O₂ 在 Pd/Al₂O₃ 上吸附生成的 O₂⁻ 物种的吸收峰在 1600~1400 cm⁻¹ 区域.

为了确定 1336, 1089 和 1037 cm⁻¹ 处 O 物种吸附在何种价态 Pd 上产生的, 又对预氧化催化剂进行了同样的操作, 记录得到的 FT-IR 谱示于图 4(b). 可以看出, 归属于吸附 CH₄, CO₂, 羟基及碳酸盐物种的红外吸收峰的位置和变化趋势与图 4(a) 相似. 但值得注意的是, 当 CH₄ 峰 (1339 和 1304 cm⁻¹) 在

其关闭 8 min 时消失以后, 并未观察到如图 4(a) 中所示的 1336 cm^{-1} 的吸收峰, 且在 1089 和 1037 cm^{-1} 处也没有出现任何吸收峰. 前期研究表明, 经过预氧化催化剂中的 Pd 主要以 PdO 形式存在, 而经过预还原催化剂中的 Pd 以 Pd-PdO 混合物的形态存在. 在富氧气氛下反应一段时间后, Pd 与 NiAl_2O_4 之间的强相互作用使得预还原催化剂中的一部分 Pd 不会被氧化, 仍能保持单质状态. 由此可知, 图 4(a) 中 1336 , 1089 和 1037 cm^{-1} 处吸收峰很可能归属于吸附在单质 Pd 上的活性 O_2^- 物种.

2.4 CH_4 在经过反应的不同预处理方式 Pd/NiAl₂O₄ 上的吸附

为了考察反应过程中 Pd 价态对活化反应物所起的作用, 在预还原和预氧化 Pd/NiAl₂O₄ 催化剂上 $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{Ar}$ 于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 反应时, 停止 O_2 进料后, 在不同时间点测定 FT-IR 谱 (见图 5). 通过对比, 发现图

5 中各红外吸收峰的位置和随时间的变化趋势相似. 关闭 O_2 后, 管路及反应池中仍存留一些 O_2 与 CH_4 反应, 故在关闭 O_2 一段时间后, 仍能观察到碳酸盐 (1508 cm^{-1}), CO_2 ($2400\sim 2200\text{ cm}^{-1}$) 以及 PdO 上吸附羟基 (3735 和 3566 cm^{-1}) 的吸收峰. 这些峰随时间的延长而逐渐减弱至基本消失. 而气相 CH_4 吸收峰强度随着残余 O_2 的消耗而逐渐增强. 值得注意的是, 在关闭 O_2 后, 经预还原或预氧化处理的催化剂在 1900 cm^{-1} 均出现吸收峰, 可归属于桥式 $\text{Pd}^0\text{-CO}$, 表明在气相 O_2 含量较低或不含气相 O_2 的情况下, 少量的气相 O_2 或催化剂中 PdO 的晶格氧能够与 CH_4 反应生成 CO 物种. 当关闭 O_2 10 min 后, 已观察不到 CO_2 吸收峰, 只有羰基的吸收峰存在, 说明此时气相 O_2 和部分 PdO 中的晶格氧均已被消耗, CH_4 和少量 PdO 中的晶格氧反应只能生成 CO 物种, 而无法生成 CO_2 . 与图 1 一致.

3 结论

通过对 CH_4 在不同预处理 Pd/NiAl₂O₄ 催化剂上吸附的原位红外测试发现, 氢气预还原处理的催化剂中活性组分以 Pd-PdO 混合态存在; 经过一段时间贫燃富氧反应后, 活性组分仍为 Pd-PdO 混合物. Pd/NiAl₂O₄ 催化剂进行 CH_4 氧化反应的原位 FT-IR 结果表明, 贫燃富氧条件下 CH_4 首先吸附在催化剂表面, 较易被氧化为甲酸盐, 随着反应温度的升高, 甲酸盐逐渐转化为碳酸盐, 后者随即转化为 CO_2 . 其中, 甲酸盐到碳酸盐的转化为反应的控制步骤, 且受 Pd 活性组分的氧化-还原状态的影响. 活性组分中有单质 Pd 存在时, O_2 会吸附其上生成活性 O_2^- 物种, 该物种提高了甲酸盐转化为碳酸盐的能力. 在贫氧或无氧条件下, CH_4 会与少量的气相氧或催化剂中 PdO 的晶格氧反应生成 CO.

参 考 文 献

- 1 Lee J H, Trimm D L. *Fuel Process Technol*, 1995, **42**: 339
- 2 Su Sh, Beath A, Guo H, Mallett C. *Progr Energy Combust Sci*, 2005, **31**: 123
- 3 Su Sh, Agnew J. *Fuel*, 2006, **85**: 1201
- 4 高典楠, 王胜, 张纯希, 袁中山, 王树东. 催化学报 (Gao D N, Wang Sh, Zhang Ch X, Yuan Zh Sh, Wang Sh D. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 1221
- 5 高典楠, 王胜, 刘莹, 张纯希, 王树东. 催化学报 (Gao D N, Wang Sh, Liu Y, Zhang Ch X, Wang Sh D. *Chin J*

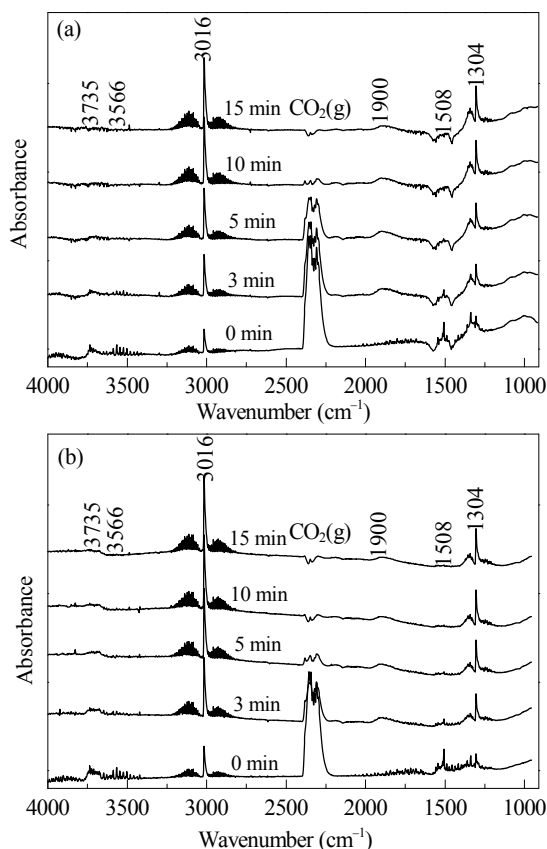


图 5 CH_4/O_2 在预还原和预氧化 Pd/NiAl₂O₄ 上反应至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 关闭 O_2 后的 FT-IR 谱

Fig. 5. FT-IR spectra of pre-reduced (a) and pre-oxidized (b) Pd/NiAl₂O₄ after O_2 removal under $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-Ar}$ reaction at $550\text{ }^\circ\text{C}$ for different time.

- Catal*), 2010, **31**: 1363
- 6 Demoulin O, Navez M, Ruiz P. *Appl Catal A*, 2005, **295**: 59
 - 7 Schmal M, Souza M M V M, Alegre V V, da Silva M A P, Cesar D V, Perez C A C. *Catal Today*, 2006, **118**: 392
 - 8 Li Zh H, Xu G H, Hoflund G B. *Fuel Process Technol*, 2003, **84**: 1
 - 9 宋寒, 周小平. 分子催化 (Song H, Zhou X P. *J Mol Catal (China)*), 2008, **22**: 454
 - 10 朱月香, 林伟, 林莉, 谢有畅. 石油化工 (Zhu Y X, Lin W, Lin L, Xie Y Ch. *Petrochem Technol*), 2004, **33**: 702
 - 11 邵建军, 朱锡, 张永坤, 王明贵. 燃料化学学报 (Shao J J, Zhu X, Zhang Y K, Wang M G. *J Fuel Chem Technol*), 2012, **40**: 229
 - 12 Liu Y, Wang Sh, Sun T J, Gao D N, Zhang Ch X, Wang Sh D. *Appl Catal B*, 2012, **119-120**: 321
 - 13 Eyssler A, Winkler A, Mandaliev P, Hug P, Weidenkaff A, Ferri D. *Appl Catal B*, 2011, **106**: 494
 - 14 Hicks R F, Qi H H, Young M L, Lee R G. *J Catal*, 1990, **122**: 280
 - 15 Lapisardi G, Urfels L, Gelin P, Primet M, Kaddouri A, Garbowski E, Toppi S, Tena E. *Catal Today*, 2006, **117**: 564
 - 16 Beguin B, Garbowski E, Dietrich Peter S, Primet M. *React Kinet Catal Lett*, 1996, **59**: 253
 - 17 Martinez-Arias A, Fernandez-Garcia M, Iglesias-Juez A, Hungria A B, Anderson J A, Conesa J C, Soria J. *Appl Catal B*, 2001, **31**: 51
 - 18 Weng W Zh, Chen M Sh, Yan Q G, Wu T H, Chao Z Sh, Liao Y Y, Wan H L. *Catal Today*, 2000, **63**: 317
 - 19 Gao D N, Zhang Ch X, Wang Sh, Yuan Zh Sh, Wang Sh D. *Catal Commun*, 2008, **9**: 2583
 - 20 Persson K, Pfefferle L D, Schwartz W, Ersson A, Järas S G. *Appl Catal B*, 2007, **74**: 242
 - 21 Ciuparu D, Perkins E, Pfefferle L. *Appl Catal A*, 2004, **263**: 145
 - 22 Tsyganenko A A, Rodionova T A, Filimonov V N. *React Kinet Catal Lett*, 1979, **11**: 113