

钾助剂对 Rh/ Al₂O₃ 催化富氢条件下 CO 选择氧化反应性能的影响

陈光文, 李淑莲, 袁 权, 焦凤君

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023)

摘要: 采用程序升温与原位 FT-IR, CO 程序升温脱附和 X 射线衍射等技术研究了钾对 Rh/ Al₂O₃ 催化剂上 CO 吸附态和表面吸附物种的影响。结果表明, 钾未改变金属铑上 CO 吸附的形态, 但削弱了 CO 的吸附强度; 在程序升温(真空中)的动态过程中, 120 °C 时 CO 线式吸附完全脱除, 180 °C 时 CO 桥式吸附完全脱除; 助剂钾明显促进了表面甲酸盐和碳酸盐物种的形成, 同时减弱了 Al-Rh 的相互作用。讨论了钾存在时甲酸盐和碳酸盐物种的形成机理。

关键词: 钾, 助剂, 铑, 氧化铝, 负载型催化剂, 一氧化碳, 选择性氧化, 氢气, 表面羟基, 化学吸附

中图分类号: O643 文献标识码: A

Effect of Potassium Promoter on Reaction Performance of Rh/ Al₂O₃ Catalyst for CO Selective Oxidation in H₂-Rich Streams

CHEN Guangwen^{*}, LI Shulian, YUAN Quan, JIAO Fengjun

(Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: It is indispensable to remove CO to less than 50×10^{-6} from a H₂-rich feed gas for proton exchange membrane fuel cells. The promoting effect of potassium on the Rh/ Al₂O₃ catalyst has been found in the CO preferential oxidation with O₂ under H₂-rich streams, CO conversion as high as 99.82% can be achieved, and methanation can be restrained. In this paper, the effect of potassium promoter on CO adsorption states and surface chemisorbed species in the CO selective oxidation process under H₂-rich streams over Rh/ Al₂O₃ was investigated by *in situ* temperature-programming and FT-IR, CO-TPD and XRD. The results indicate that CO adsorption states on Rh/ Al₂O₃ are not changed, but the CO adsorption intensity is weakened when potassium is added. The linear and bridged CO adsorbed on active sites of Rh-K/ Al₂O₃ is fully desorbed at 120 and 180 °C, respectively. The mechanism of formate and carbonate species formation is also discussed. The experimental results of catalytic activity show that there exists an optimum loading of potassium on the Rh/ Al₂O₃ catalyst to obtain both higher CO conversion and less methane product.

Key words: potassium, promoter, rhodium, alumina, supported catalyst, carbon monoxide, selective oxidation, hydrogen, surface hydroxyl group, chemical adsorption

燃料电池因其能量转换效率高和环境友好, 被视为未来电动汽车的最佳候选电源。燃料电池必须有合适的燃料, 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 以氢为燃料。目前, 液相醇类和烃类车载现场制氢是最

主要的 PEMFC 氢源。20 世纪 90 年代, PEMFC 技术取得了高速发展, 逐步进入商品化阶段, 但氢源技术成为燃料电池实用化进程的瓶颈。现有的制氢路线主要是采用醇类或烃类的水汽重整、部分氧化或

收稿日期: 2004-12-29。第一作者: 陈光文, 男, 1967 年生, 博士, 研究员。

联系人: 陈光文。Tel: (0411) 84379031; E-mail: gwchen@dicp.ac.cn。

基金项目: 国家自然科学基金(20176057, 20122201, 20490200) 和国际科技合作重点项目计划(2001CB711203) 资助。

自重整,再经水煤气变换,所得产物组成大致为 40%~75%的 H_2 , 15%~25%的 CO_2 , 10%~25%的 H_2O , 0~25%的 N_2 和 0.5%~1.5%的 CO 。而浓度大于 50×10^{-6} 的 CO 会使 PEMFC 的 Pt 电极中毒,导致其永久失活,因此 CO 必须进一步净化。富氢条件下 CO 的净化通常有三种方法,即 Pd 膜选择性透过 H_2 , CO 甲烷化和催化选择氧化。对于醇类和烃类经重整和水煤气变换后的气氛, CO 选择性催化氧化是最有希望的一种方法^[1,2]。

富氢条件下 CO 选择性催化氧化的研究已有 40 年历史。1963 年,Englhard 公司发现,在富氢条件下 Pt/ Al_2O_3 催化剂具有较高的 CO 选择氧化能力。Pt 担载在 Al_2O_3 或分子筛上用于富氢条件下的 CO 选择氧化已有很多报道^[3~5]。Oh 等^[6,7] 研究了 Al_2O_3 负载的 Ru, Rh 和 Pt 催化剂上 CO 的氧化活性和选择性,发现在 Rh 催化剂中添加 CeO_2 助剂,能提高 CO 的氧化速率并减少氧的消耗,添加 CeO_2 助剂前后的催化剂有相同的红外光谱性能和程序升温脱附(TPD)性能,但 CeO_2 的存在减少了 CO 的吸附量。唐晓兰等^[8] 采用调变多元醇法制备了 Pt-Fe/ Al_2O_3 催化剂,在 80 °C,原料气组成为 1% CO 和 0.51% O_2 (H_2 为平衡气)的条件下, CO 的转化率达 99%, CO_2 选择性达 98%。Tanaka 等^[9] 在 Rh/ SiO_2 和 Rh/USY 中添加钾助剂,低温下获得很好的 CO 氧化选择性,认为对于 Rh/USY,钾可促进 CO 线式和桥式吸附,抑制 CO 孪生吸附;而对于 Rh/ SiO_2 ,钾能提高 Rh 的分散度。我们曾在 Rh/ Al_2O_3 催化剂中引入钾助剂,研究了富氢条件下 CO 选择氧化活性和选择性^[10,11]。本文采用程序升温 and 原位 FT-IR, CO -TPD 和 XRD 等技术研究了钾助剂对 Rh/ Al_2O_3 上 CO 的吸附形态及表面物种的影响,并探讨了表面甲酸盐和碳酸盐物种的形成机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

用机械球磨法将 $\gamma-Al_2O_3$ 微球制成粒度为 1~10 μm 的乳胶浆液,取一部分浆液挂涂蜂窝陶瓷支撑体作为催化剂载体,另取一部分浆液在 120 °C 下烘干后研磨成粉末作为表征样品的载体。助剂钾和活性组分 Rh 分别用 KNO_3 和 $RhCl_3$ 溶液浸渍 $\gamma-Al_2O_3$ 载体来引入,产物自然风干,500 °C 焙烧 4 h 即制得 Rh/ Al_2O_3 和 Rh-K/ Al_2O_3 。蜂窝陶瓷整体催

化剂中 Rh 含量为 4.5 g/L, K_2O 为 11~33 g/L; 粉末催化剂中 Rh 含量为 2%, K_2O 为 5%~15%。

1.2 催化剂的表征

CO 吸附态采用德国 Bruker 公司 EQUINOX-55 型 FT-IR 仪测定,所用气体均经过 401 脱氧剂和 5A 分子筛净化。红外光谱池与高真空系统相连接,光谱池温度由程序升温控制仪控制。干燥后的催化剂粉末经仔细研磨后压成 $\phi 13$ mm 的薄片装入红外吸收池,样品在 40 ml/min 的 H_2 流和 350 °C 条件下还原 2 h,然后抽空 30 min,冷却至室温,记录样品的本底吸收光谱。为研究催化剂在不同温度下吸附态的动态行为,催化剂经预处理后于室温下吸附 CO (2.70 kPa) 20 min,抽真空 6 h,此过程抽去系统中的 CO 气体并维持真空度。在真空条件下进行程序升温脱附,温度从室温升至 250 °C,升温速率 7 °C/min,计算机同步记录红外光谱以监测升温过程中 CO 的谱带变化。

CO 化学吸附和 CO -TPD 采用美国 Micromeritics 公司 AutoChem 2920 型吸附仪测定。催化剂经压片、研碎成粒径为 0.2~0.4 mm 的颗粒,用量 100 mg, 5% CO -95% He 混合气经脱水和脱氧处理。样品先于 120 °C 氦气流下脱水处理 1 h, 350 °C 氦气流下保持 2 h, 360 °C 氦气流下吹扫 1 h,然后降温至 40 °C 脉冲吸附 CO 至饱和,再经氦气吹扫 20 min,在氦气流下以 10 °C/min 的升温速率升至 600 °C,计算机同步记录脉冲吸附和 TPD 谱。

样品的 XRD 谱用日本 Rigaku 公司 RU-200 型 X 射线衍射仪测定, Cu 靶,管电压为 30 kV,管电流为 15 mA,扫描速率 1 °/min,扫描范围 20°~70°。

1.3 催化剂的活性评价

活性评价采用整体催化剂于固定床反应器中进行,催化剂尺寸为 $\phi 16$ mm \times 20 mm, 62 孔/ cm^2 。模拟反应气(干气)摩尔组成为 40%的 H_2 , 20%的 CO_2 , 0.5%的 CO 和 0.25%~0.75%的 O_2 , N_2 为平衡气,水与干气摩尔比为 0.1,以干气计算的反应空速为 20 000 h^{-1} ^[2]。反应器出口加冷凝器和干燥器将反应后尾气中的液体冷凝。出口干气组成由北京三雄科技公司 GC-4000A 型气相色谱仪在线分析, TDX-01 填充柱,柱温 100 °C, Ar 气作载气,分别采用热导(TCD)和氢火焰(FID)检测器。TCD 检测产物中的 H_2 , CO 和 CO_2 , 其中微量的 CO 经镍催化剂转化成 CH_4 后再由 FID 检测。数据采集用色谱工作站(中国科学院大连化物所)。 CO 转化率为转

化的 CO 与反应物中 CO 的摩尔数之比.

2 结果与讨论

2.1 催化反应特性

图 1 为富氢条件下 Rh/Al₂O₃ 和 Rh-K/Al₂O₃ 蜂窝陶瓷整体催化剂上 CO 选择氧化反应结果 (T_r 为催化剂床层近热点温度). $n(O_2)/n(CO) = 1.0$ 时, Rh/Al₂O₃ 催化剂上 CO 的转化率从 453 K 的 77% 上升到 483 K 的 93.6%, 温度继续升高, CO 转化率则逐渐下降; 而 Rh-K/Al₂O₃ 催化剂上, 反应温度在 443~523 K 范围内, CO 转化率均高于 99%, 最高转化率达 99.82%, 净化尾气中 CO 的浓度低于 10×10^{-6} . 当 $n(O_2)/n(CO) = 0.5$, 反应温度在 443~513 K 范围内, Rh-K/Al₂O₃ 上 CO 的氧化选择性高于 80%, 在 463 K 时选择性最高, 达 89.5%.

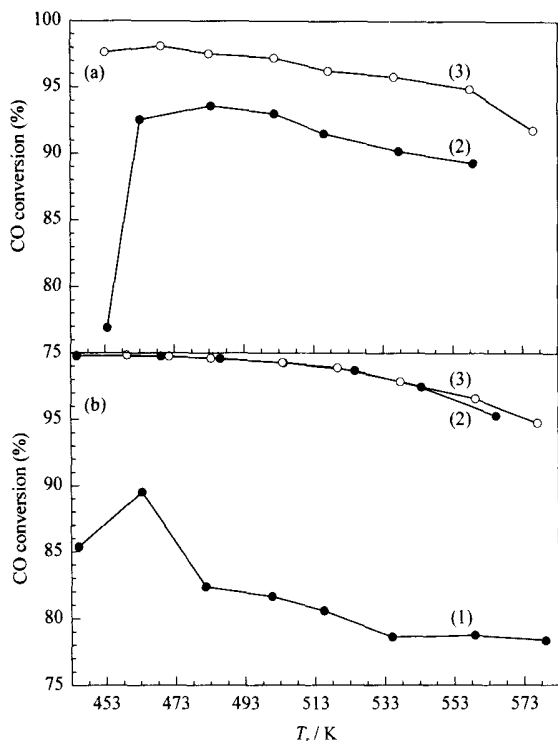


图 1 富氢条件下 Rh/Al₂O₃ 和 Rh-K/Al₂O₃ 对 CO 选择氧化反应的催化性能

Fig 1 Catalytic performance of Rh/Al₂O₃ (a) and Rh-K/Al₂O₃ (b) for CO selective oxidation in H₂-rich streams
 $n(O_2)/n(CO)$: (1) 0.5, (2) 1.0, (3) 1.5
 (Reaction conditions: 40% H₂, 20% CO₂, 0.5% CO, N₂ balance, $n(H_2O)/n(\text{dry gas}) = 0.1$, GHSV = 20000 h⁻¹, Rh loading 4.5 g/L.)

图 2 给出了不同钾含量的催化剂对 CO 选择氧化和甲烷化反应的影响. 与不含钾的催化剂相比, 低钾含量(11 g/L)时, CO 转化率显著提高, 但抑制

甲烷化的性能没有改善; 高钾含量(22 和 33 g/L)时, 甲烷化反应明显受到抑制, CO 转化率也大大提高. 这表明 Rh-K/Al₂O₃ 比 Rh/Al₂O₃ 具有更高的 CO 选择氧化活性和选择性以及抑制过程中甲烷化的能力, 钾对 Rh/Al₂O₃ 具有明显的促进作用且存在着最佳的钾含量.

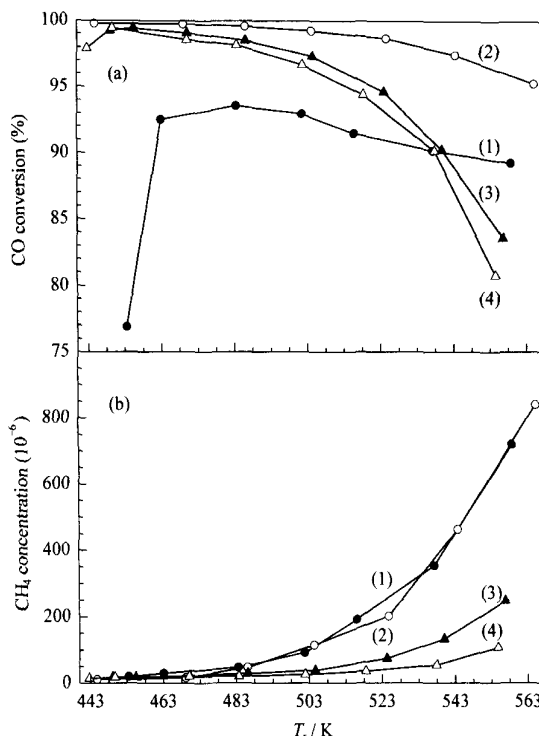


图 2 富氢条件下钾含量对 Rh-K/Al₂O₃ 催化剂上 CO 选择氧化和甲烷化反应的影响

Fig 2 Effects of potassium contents on CO selective oxidation and methanation in H₂-rich streams over Rh-K/Al₂O₃ catalyst
 K loading (g/L): (1) 0, (2) 11, (3) 22, (4) 33
 (0.5% O₂, the other conditions are the same as in Fig 1.)

2.2 钾助剂对 CO 吸附态和表面羟基反应的影响

图 3 为 Rh/Al₂O₃ 和 Rh-K/Al₂O₃ 催化剂上 CO 吸附-程序升温(真空中)-IR 动态过程结果. 可以看出, 二者 CO 谱带的行为基本相同, 低温下线式 CO 谱带与孪生 CO 谱带的高频和低频谱带相互重叠, 但其伸缩振动的强度不同. Rh/Al₂O₃ (图 3(a)) 中孪生 CO 谱带的高频区在 2 089~2 085 cm⁻¹, 低频区在 2 023~2 017 cm⁻¹, 线式和桥式 CO 谱带分别在 2 055 和 1 817 cm⁻¹. Rh-K/Al₂O₃ (图 3(c)) 中孪生 CO 谱带的高频区在 2 089~2 085 cm⁻¹, 低频区在 2 016~2 012 cm⁻¹, 线式和桥式 CO 谱带分别在 2 042 和 1 854 cm⁻¹. 在金属表面和金属羰基化合物中, CO 伸缩频率经验顺序为羰基 CO 为 2 100~

$1\ 900\ \text{cm}^{-1}$, 双桥键合 CO 为 $1\ 850 \sim 1\ 750\ \text{cm}^{-1}$ [13], 文献[7, 13]也证实高分散的 Rh/Al₂O₃ 存在双位的羰基空位, Rh 粒子较大时有线式和桥式吸附存在. 据此认为对图 3 的谱带归属是正确的.

另外, Rh/Al₂O₃ 中孪生 CO 的谱带 $2\ 089 \sim 2\ 085$ 和 $2\ 023 \sim 2\ 017\ \text{cm}^{-1}$ 在 140°C 时完全分离, 表明线式 CO 谱带已消失, 而 Rh-K/Al₂O₃ 则在 120°C 时完全分离. 孪生吸附中心对 CO 的吸附能力也

明显不同, Rh-K/Al₂O₃ 在 $2\ 089 \sim 2\ 085$ 和 $2\ 016 \sim 2\ 012\ \text{cm}^{-1}$ 的谱带在 250°C 时完全消失. 从室温至 250°C 范围内, Rh/Al₂O₃ 上的桥式吸附谱带基本没有位移, 而 Rh-K/Al₂O₃ 随温度升高则从 $1\ 854\ \text{cm}^{-1}$ 位移至 $1\ 793\ \text{cm}^{-1}$, 且强度逐渐减弱, 说明 K 与 Rh 和 Al 都发生了相互作用, 从而促进了各吸附中心的相互作用, 并直接影响 Rh 粒子上各吸附中心对 CO 分子的吸附强度.

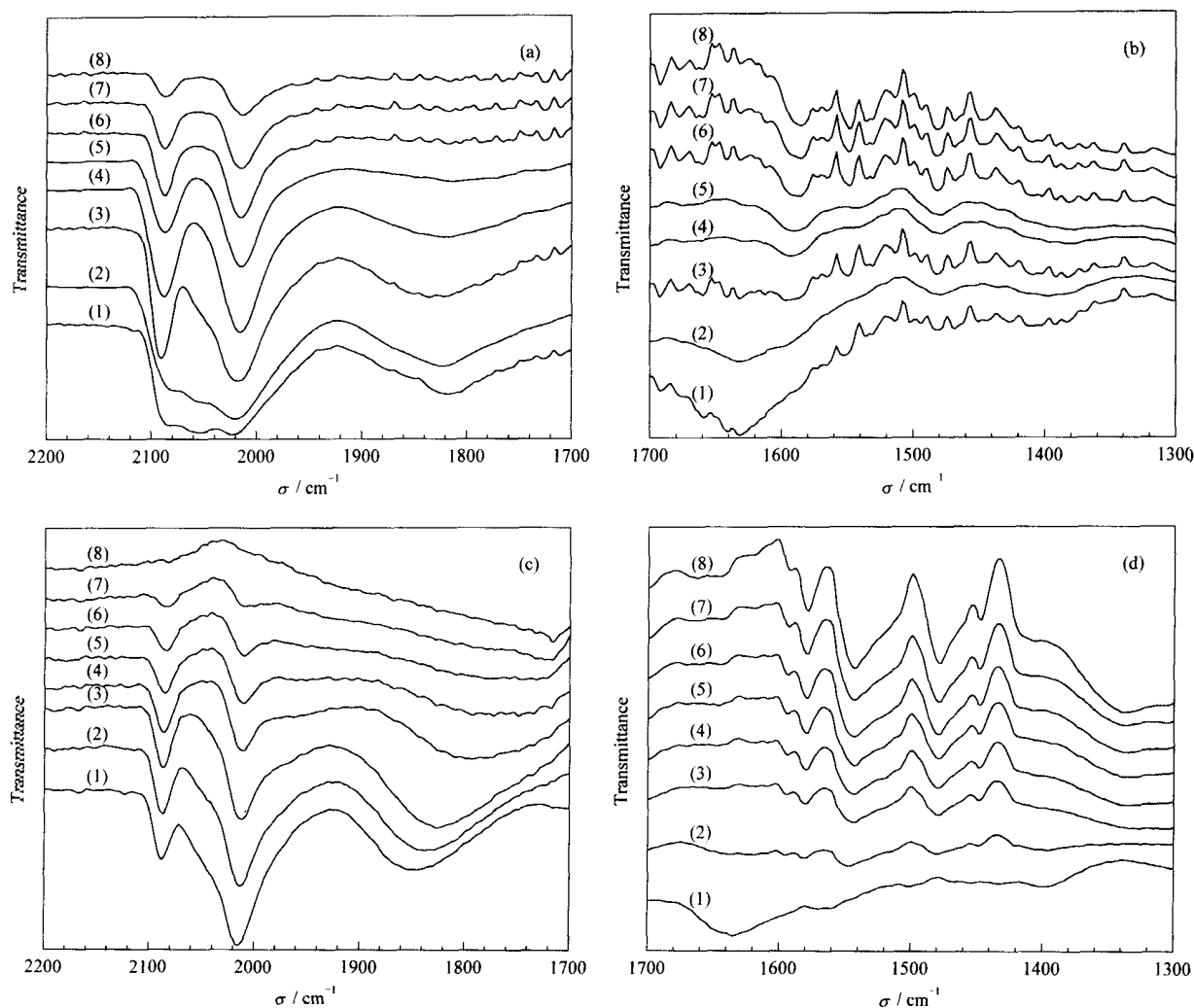


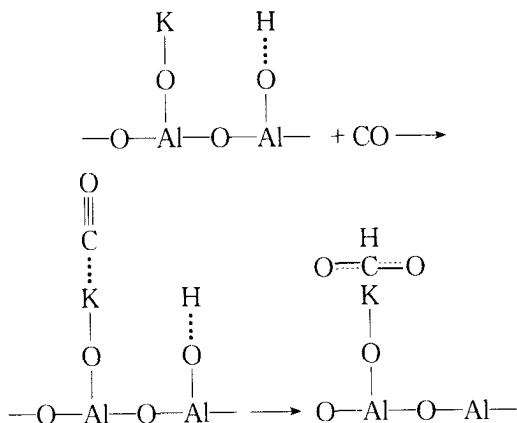
图 3 Rh/Al₂O₃ 和 Rh-K/Al₂O₃ 上 CO 吸附-程序升温(真空中)动态过程的红外光谱

Fig 3 IR spectra of CO adsorption-temperature programmed (vacuum) dynamic process on Rh/Al₂O₃ (a, b) and Rh-K/Al₂O₃ (c, d) (1) 20, (2) 80, (3) 120, (4) 140, (5) 160, (6) 180, (7) 200, (8) 250

CO 在 Pt/Al₂O₃ 上吸附时, 高温条件下将发生歧化反应, 生成的 CO₂ 与 Al₂O₃ 表面羟基反应形成一系列的羧基、羧化物和碳酸盐吸附态 [14]. Rh/Al₂O₃ 也有类似的行为. 已经证明 $1\ 615 \sim 1\ 540\ \text{cm}^{-1}$ 为羧酸盐非对称伸缩振动吸收峰, $1\ 420 \sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 为羧酸盐对称伸缩振动吸收峰 [15]. 因

此, 图 3(b) 中 $1\ 628 \sim 1\ 584$ 和 $1\ 395\ \text{cm}^{-1}$ 以及图 3(d) 中 $1\ 593 \sim 1\ 541\ \text{cm}^{-1}$ 归属为羧酸盐的吸附物种; 图 3(b) 中 $1\ 479\ \text{cm}^{-1}$ 和图 3(d) 中 $1\ 477\ \text{cm}^{-1}$ 归属为 COO⁻ 表面碳酸基吸附物种的特征峰 [16]; 图 3(d) 中 $1\ 447\ \text{cm}^{-1}$ 归属为 COO⁻ 对称伸缩振动 $1\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 的位移 [17]. 由图 3(b) 和 (d) 可以看出,

两种催化剂上观测到的羧酸盐类物种不完全相同. Rh/Al₂O₃ 上出现在 1 628 ~ 1 584 和 1 395 cm⁻¹ 的羧酸盐物种的峰在室温下最强, 随温度升高而逐渐减弱并向低频位移, 即由 1 628 cm⁻¹ 移至 1 584 cm⁻¹, 而 1 395 cm⁻¹ 则很快消失; 1 479 cm⁻¹ 碳酸盐物种较弱, 说明 CO 在表面吸附只是载体羟基反应的结果. Rh-K/Al₂O₃ 上则出现 1 593, 1 578, 1 541 和 1 447 cm⁻¹ 的羧酸盐非对称伸缩振动和对称伸缩振动谱带以及 1 477 cm⁻¹ 的碳酸盐谱带, 与 Rh/Al₂O₃ 相比, 这些吸收峰在室温下都很弱, 几乎分辨不出, 但随温度升高, 其强度增加, 250 °C 时强度最大. 这种差别主要是因为助剂钾的作用, 表面甲酸盐物种是由吸附的 CO 与表面羟基反应生成的吸附物种 (CO + OH⁻ / Al₂O₃ → HCOO⁻), 当钾存在时, 钾和 Al₂O₃ 的结合历程与 CO 低温变换过程的机理类似^[18], 首先缔合成 Al-O-K, 吸附 CO 后形成 Al-O-K...C≡O, 再与 Al 上的 OH⁻ 生成 HCOO⁻. 机理描述如下:



假如上述机理成立, 则表明 K₂O 有利于 CO 与表面 OH⁻ 反应生成甲酸盐, 在重整干气中有少量水存在条件下有利于 HCOO⁻ 的脱出并生成 CO₂ 和 H₂. 甲酸根吸附物种也会进一步氧化生成较难脱除的碳酸盐, 而过量的 K₂O 又会抑制 CO₂ 的脱附.

2.3 钾助剂对催化剂晶相和 CO 脱附的影响

图 4 为 Rh/Al₂O₃ 和 Rh-K/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱. 样品在还原前后都有 2θ 在 37°, 39°, 42°, 46 和 67 左右的 Al₂O₃ 特征峰, 而没有 K₂O 的特征峰, 说明钾以离子的形式在 Al₂O₃ 孔内及表面较均匀地分散. XRD 也未检测到 Rh 的特征峰, Rh/Al₂O₃ 中 d = 0.151 67 nm, 2θ = 61.04° 处的衍射峰在 Rh-K/Al₂O₃ 中较弥散, 而此峰既偏离 Al₂O₃ 的 d

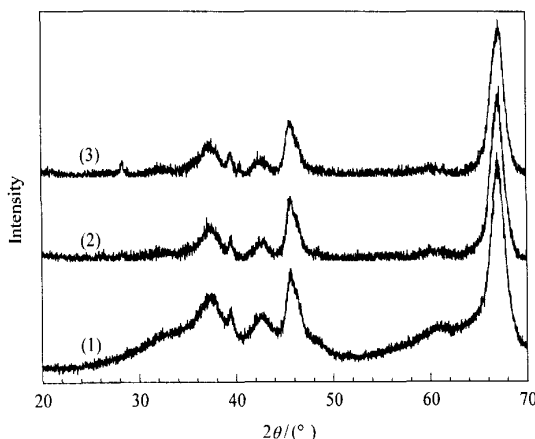


图 4 Rh/Al₂O₃ 和 Rh-K/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱
Fig 4 XRD patterns of Rh/Al₂O₃ and Rh-K/Al₂O₃ catalysts
(1) Unreduced Rh/Al₂O₃, (2) Unreduced Rh-K/Al₂O₃,
(3) Reduced Rh-K/Al₂O₃

= 0.152 0 nm, 2θ = 60.899°, 又偏离 Rh₂O₃ 的 d = 0.152 2 nm, 2θ = 60.810°, 可能是 Rh 与 Al₂O₃ 相互作用形成的新晶相, 还有待于研究确定. 但初步可以说明钾的存在减弱了 Rh 与 Al 的相互作用, 钾能帮助分散 Rh 粒子, 这与 Tanaka 等^[8]得出的钾能促进 SiO₂ 分散 Rh 的结论相同.

图 5 为 Rh/Al₂O₃ 和 Rh-K/Al₂O₃ 经 H₂ 还原后的 CO-TPD 谱. 可以看出, 两种催化剂有类似的脱附形态, 200 °C 前, 脱附峰开始于 80 °C, 在 170 °C 达到最高, 而后很快下降; 在 200 ~ 350 °C 间出现扁而宽的峰; 350 °C 以后又有更难脱附的物种. 这种粗略的分辨结合图 3(a, c) 可以推知, 170 °C 的脱附峰可能为 Rh 上线式和桥式 CO 吸附态, 200 ~ 350 °C 峰可能是孪生 CO 吸附态, 而 350 °C 以上的脱附物

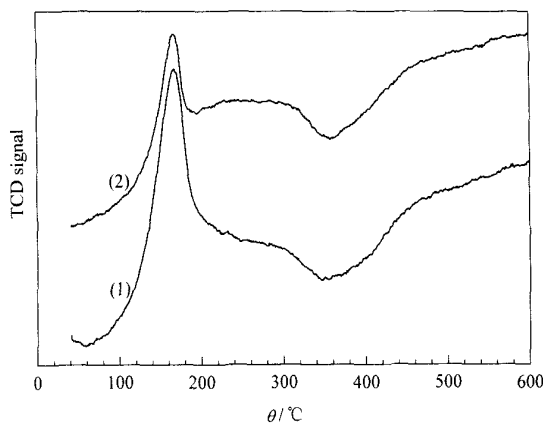


图 5 Rh/Al₂O₃ 和 Rh-K/Al₂O₃ 催化剂的 CO-TPD 谱
Fig 5 CO-TPD profiles of Rh/Al₂O₃ (1) and Rh-K/Al₂O₃ (2) catalysts

种与 IR 谱证实的表面甲酸盐和碳酸盐物种有关。由图还可以看出, 170 °C 时 Rh/Al₂O₃ 上 CO 脱附强度大于 Rh-K/Al₂O₃, 这一点由两种催化剂上 CO 的化学吸附量也可说明。40 °C 下 CO 化学吸附试验中, 由峰面积计算 Rh-K/Al₂O₃ 上 CO 吸附量为 1.762 ml/g, Rh/Al₂O₃ 上为 1.916 ml/g。这一方面是由于钾的添加会覆盖部分 Rh 的吸附中心, 另一方面是由于钾的电子授体特点。通常 CO 在金属表面吸附时, 部分 d 电子从金属表面反馈给 CO 的 π^* 轨道。有研究者采用 XPS 表征证实钾的 2p_{3/2} 结合能值显著正移, 呈现给电子效应^[19], 这种效应增强了催化剂给电子的能力, 即有利于电子的反馈, 从而削弱了 Rh-CO 键。在 CO 选择氧化反应中, 当 Rh 表面完全被 CO 覆盖时, 其共吸附的 O₂ 的解离受到限制。由于钾助剂不吸附 CO, 钾的添加将减少 Rh 上 CO 的吸附, 同时钾助剂的电子效应能促进吸附态 CO 活化。因此可通过调变 K₂O 的添加量来优化 Rh 表面 CO 的吸附性能, 提高 CO 选择氧化能力。

3 结 论

Rh/Al₂O₃ 催化剂中助剂钾的引入对富氢条件下 CO 选择氧化反应有显著的促进作用, 并能有效控制该过程中的甲烷化反应。助剂钾的给电子效应减弱了 Rh 与 Al 的相互作用及 Rh-CO 键的强度, 并直接影响了 Rh 粒子上各吸附中心对 CO 分子的吸附强度。可通过调变钾的添加量来优化 Rh 粒子表面的 CO 吸附性能, 从而有利于 CO 的选择氧化。

致谢 中国科学院大连化学物理研究所的徐长海、何艳丽、邵建平和苗延芬为催化剂的表征提供了帮助, 辛勤研究员在 IR 谱图分析方面给予了很大帮助, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- 1 陈光文, 袁权. 化工学报 (Chen G W, Yuan Q. *Chin J Chem Ind*), 2003, **54**(4): 427
- 2 陈光文, 袁权, 李淑莲. 催化学报 (Chen G W, Yuan Q, Li Sh L. *Chin J Catal*), 2002, **23**(6): 491
- 3 Manasip A, Gulari E. *Appl Catal B*, 2002, **37**(1): 17
- 4 Korotkikh O, Farrauto R. *Catal Today*, 2000, **62**(2-3): 249
- 5 Igarashi H, Uchida H, Suzuki M, Sasaki Y, Watanabe M. *Appl Catal A*, 1997, **159**(1-2): 159
- 6 Oh S H, Sinkevitch R M. *J Catal*, 1993, **142**(1): 254
- 7 Oh S H. *J Catal*, 1990, **124**(2): 477
- 8 唐晓兰, 张保才, 李勇, 辛勤, 申文杰. 催化学报 (Tang X L, Zhang B C, Li Y, Xin Q, Shen W J. *Chin J Catal*), 2005, **26**(1): 1
- 9 Tanaka H, Ito S, Kameoka S, Tomishige K, Kunimori K. *Appl Catal A*, 2003, **250**(2): 255
- 10 陈光文, 李淑莲, 袁权 (Chen G W, Yuan Q, Li S L). CN 02 144 774. 2002
- 11 Chen G W, Yuan Q, Li H Q, Li S L. *J Chem Eng*, 2004, **101**(1-3): 101
- 12 卡瑟. 金属的化学吸附和催化作用导论. 赵璧英译. 北京: 北京大学出版社 (Casser R P H. *An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals*. Zhao B Y transl. Beijing: Beijing Univ Press), 1991. 169
- 13 陈耀强, 陈豫, 张堰黎, 辛勤, 应品良, 郭燮贤. 催化学报 (Chen Y Q, Chen Y, Zhang Y L, Xin Q, Ying P L, Guo X X. *Chin J Catal*), 1991, **12**(6): 419
- 14 辛勤, 张慧, 薛俊, 郭燮贤. 催化学报 (Xin Q, Zhang H, Xue J, Guo X X. *Chin J Catal*), 1981, **2**(2): 100
- 15 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析. 北京: 电子工业出版社 (Lu Y Q, Deng Zh H. *Practical Infrared Spectrum Decipherment and Analysis*. Beijing: Elect Ind Press), 1989. 144
- 16 Li C, Sakata Y, Arai T, Domen K, Maruya K, Onishi T. *J Chem Soc, Faraday Trans I*, 1989, **85**(4): 929
- 17 谢晶曦, 常俊标, 王绪明. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用. 北京: 科学出版社 (Xie J X, Chang J B, Wang X M. *Application of Infrared Spectroscopy to Organic Chemistry and Medicinal Chemistry*. Beijing: Science Press), 2001. 287
- 18 李玉敏. 工业催化原理. 天津: 天津大学出版社 (Li Y M. *Industrial Catalysis Principle*. Tianjin: Tianjin Univ Press), 1992. 173
- 19 刘源, 钟炳, 彭少逸, 秦永宁. 催化学报 (Liu Y, Zhong B, Peng Sh Y, Qin Y N. *Chin J Catal*), 1998, **19**(2): 107

(Ed ChRH)