

Pt/SAPO-34 在低温 H₂ 选择催化还原 NO 反应中的催化活性

武 鹏 , 刘运霞 , 章福祥 , 武光军 , 吕宝成 , 关乃佳

(南开大学化学学院新催化材料研究所, 天津 300071)

摘要:考察了贫燃条件下 Pt/SAPO-34 催化剂低温(60~260 °C)选择催化还原(H₂-SCR)消除 NO 的催化性能,研究了载体、金属负载量和反应条件对催化性能的影响。结果表明,0.5% Pt/SAPO-34 催化剂的活性高于相同金属负载量的 Pt/SiO₂ 和 Pt/ZSM-5,其在高空速(80 000 h⁻¹)时的最高 NO 转化率可达 78.8%,N₂ 选择性为 75.2%,而在空速降低到 10 000 h⁻¹ 时,其 NO 转化率可达到 100%。通过原外漫反射红外光谱初步研究了 H₂-SCR 反应的机理,发现反应的中间物种主要是 -NO₃⁻。

关键词:铂;SAPO-34 分子筛;负载型催化剂;氢气;选择催化还原;一氧化氮;贫燃;低温

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Catalytic Activity of Pt/SAPO-34 for Selective Catalytic Reduction of NO by H₂ at Low Temperature

WU Peng, LIU Yunxia, ZHANG Fuxiang, WU Guangjun, LÜ Baocheng, GUAN Naijia*

(Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Selective catalytic reduction of NO by H₂ (H₂-SCR) under lean burn conditions at low temperature (60–260 °C) was studied over the SAPO-34-supported platinum catalyst. The effects of supports, Pt loading, and reaction conditions on the catalyst activity were investigated. The NO conversion of 78.8% and N₂ selectivity of 75.2% were achieved on the 0.5% Pt/SAPO-34 catalyst at GHSV of 80 000 h⁻¹ and 120 °C, superior to that on the Pt/SiO₂ and Pt/ZSM-5 catalysts. The decrease in GHSV further enhanced the NO conversion to as high as 100% at GHSV of 10 000 h⁻¹. The reaction mechanism of NO in H₂-SCR over 0.5% Pt/SAPO-34 was investigated using in situ DRIFTS. The results showed that nitrate species were the main reaction intermediates of NO reduction.

Key words: platinum; SAPO-34 zeolite; supported catalyst; hydrogen; selective catalytic reduction; nitrogen monoxide; lean burn; low temperature

交通运输或生产过程中所产生的氮氧化物(NO_x, 主要包括 NO, NO₂ 和 N₂O)是形成酸雨和光化学烟雾的主要污染物,对生态环境造成严重的危害。因此,必须在 NO_x 排放进入大气前对其进行有效的净化处理。NO_x 的净化主要依赖于催化过程,其中富氧条件下的选择催化还原(SCR)是目前研究较多且最具应用前景的一种消除 NO_x 的方法。富氧条件下以氨和碳氢化合物为还原剂消除 NO_x (NH₃-SCR 和 HC-SCR)的技术已经得到广泛的关

注和应用^[1~3],研究发现还原剂的种类对 SCR 消除 NO_x 的反应活性和历程都有重要的影响。

最近,文献 4~8 报道,在贫燃和催化剂的作用下,H₂ 可以在较低的温度下高效率地还原 NO_x (H₂-SCR),并且该方法极有可能应用于固定源的 NO_x 的消除。氢气是一种廉价易得的清洁还原剂,并且 H₂-SCR 反应的历程比较简单,反应温度(一般 <200 °C)较低,因而 H₂ 作为消除 NO_x 的还原剂已

经受到广泛的关注. 国内有关 H_2 -SCR 反应的报道较少. 由于 Pt 基催化剂在低温下具有较好的加氢活性, 因此人们主要采用 Pt 作为 H_2 -SCR 反应催化剂的活性组分. 同时研究发现, 载体和添加剂的性质可显著影响 H_2 -SCR 反应的活性和产物的选择性^[8-13], 因而载体的选择对反应性能的提高有重要的作用. 目前已用于 H_2 -SCR 反应的载体种类很多, 主要有氧化物(如 TiO_2 - ZrO_2 ^[9], MgO - CeO_2 ^[10], Mg - Al - O 水滑石^[11], $Sn_{0.9}In_{0.1}P_2O_7$ ^[12])和分子筛(如 $MF1$ ^[7])两大类. SAPO-34 是由 SiO_2 , AlO_2^- 和 PO_4^+ 三种四面体单元构成的磷酸铝分子筛, 其在吸附分离和催化方面有广阔的应用前景.

本文采用 SAPO-34 分子筛作为载体, 首次将 Pt/SAPO-34 催化剂用于 H_2 -SCR 消除 NO, 获得了较高的活性和 N_2 的选择性, 并采用原位漫反射红外光谱(DRIFTS)对反应机理进行了初步探讨.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

SAPO-34 分子筛由上海石油化工研究院提供, ZSM-5(Si/Al 的摩尔比 > 300)和 SiO_2 载体由南开大学催化剂厂提供. 以 K_2PtCl_6 (天津科锐精细化工有限公司)作为 Pt 的前驱体, 用等体积浸渍法将不同质量的 K_2PtCl_6 负载在载体上, 混合搅拌 3 h, 于 100 °C 干燥 24 h, 500 °C 焙烧 3 h.

1.2 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)采用德国 Bruker AXS D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪检测, Cu 靶, 波长 1.54 nm. 样品的比表面积采用美国 NOVA 2000e 型 N_2 吸附仪测试, 测试前样品在 300 °C 下抽真空并保持 2 h. 吡啶吸附红外光谱在 Bruker VECTOR 22 型傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪上测定, 仪器的分辨率为 4 cm^{-1} , 测试结果为取样扫描 100 次后的平均谱. 原位漫反射红外光谱采用 Bruker TENSOR 27 型 FT-IR 光谱仪测试, 使用液氮冷却的高灵敏度汞铬碲(MCT)检测器. 样品经研磨后直接放在气体原位池的陶瓷坩埚内, 在 He 气流中于 400 °C 预处理 30 min, 然后冷却到设定温度后开始采集背景谱图. 所有的谱图在稳态反应 15 min 后进行记录, 分辨率为 4 cm^{-1} , 累加 100 次. 进入原位池的气体流速为 30 ml/min, 按照不同的条件设定气体的组成, 采用同温下 He 作为背景进行测试.

1.3 催化剂的活性测试

催化剂的 H_2 -SCR 活性测试在固定床微分反应器上进行. 反应气组成为 0.1% NO-0.5% H_2 -6.7% O_2 /He, 反应气体流速为 200 ml/min, 催化剂用量为 0.05 g, 反应空速为 $80\,000\text{ h}^{-1}$. 通反应气前, 样品用 6.7% O_2 /He 气在 500 °C 下处理 1 h. 反应生成的气体采用 HP 6890 型气相色谱仪检测, TCD 检测器, He 作载气. 用 5A 分子筛柱检测 N_2 和 O_2 , 用 Porapak Q 色谱柱检测 N_2O . 通过 AUTO5-1 型尾气分析仪(英国)检测 NO.

2 结果和讨论

2.1 载体对反应活性的影响

由于载体的结构和酸性等因素都会影响催化剂上 NO 的转化率^[7], 本文考察了 SAPO-34, ZSM-5 和 SiO_2 作为载体对催化剂性能的影响. 三种载体中 SAPO-34 的比表面积($589\text{ m}^2/\text{g}$)最大, ZSM-5 ($377\text{ m}^2/\text{g}$)其次, SiO_2 的比表面积($180\text{ m}^2/\text{g}$)最小. SAPO-34 在负载 0.5% Pt 后比表面积为 $569\text{ m}^2/\text{g}$, 与负载 Pt 前相比变化很小. 从图 1 示出的三种载体负载的 Pt 基催化剂的吡啶吸附红外光谱可以看出, Pt/SAPO-34 的 B 酸和 L 酸量介于 Pt/ZSM-5 和 Pt/ SiO_2 之间, 具有适宜的酸量.

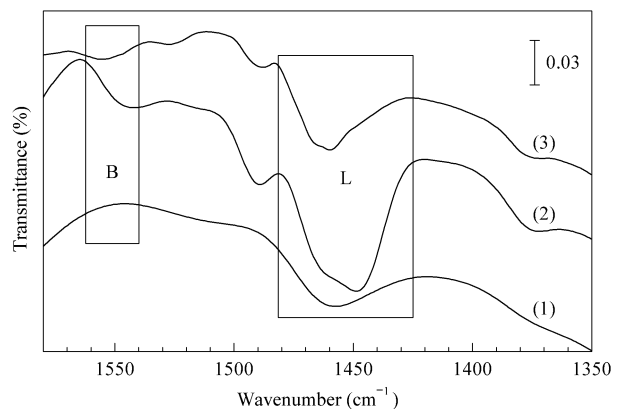


图 1 不同催化剂的吡啶吸附红外光谱

Fig 1 FT-IR spectra of pyridine adsorbed on different catalysts
(1) 0.5% Pt/ SiO_2 , (2) 0.5% Pt/ZSM-5, (3) 0.5% Pt/SAPO-34

三种载体负载的 0.5% Pt 催化剂对 NO 的转化率与反应温度的关系如图 2 所示. 由图可知, 在低温(60~260 °C)范围内随着反应温度的升高, 催化剂对 NO 反应的催化活性先增大后减小. 这是因为富氧条件下 H_2 -SCR 反应体系中存在 H_2 和 O_2 燃烧以及 NO 和 H_2 还原之间的竞争反应, 温度较低时反

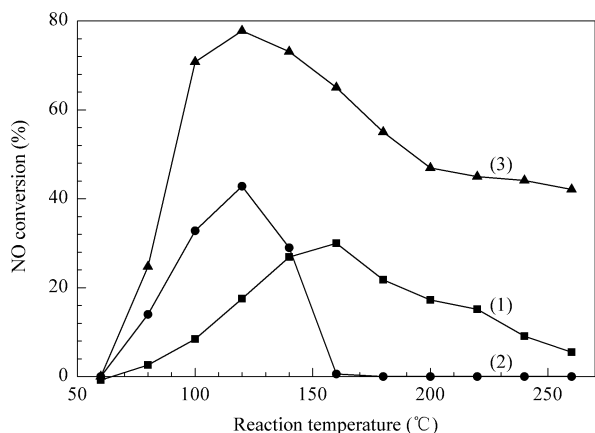


图 2 不同载体负载的 0.5%Pt 催化剂对 H₂-SCR 消除 NO 反应的催化活性

Fig 2 Catalytic activity of different Pt catalysts for the selective catalytic reduction of NO by H₂ (H₂-SCR)

(1) 0.5% Pt/SiO₂, (2) 0.5% Pt/ZSM-5, (3) 0.5% Pt/SAPO-34
(Reaction conditions: feed gas 0.5% H₂-0.1% NO-6.7% O₂/He, GHSV = 80000 h⁻¹, catalyst 0.05 g.)

应体系中 NO 和 H₂ 的还原是主要反应,因此 NO 转化率随着温度的升高而增大.但是继续升高温度, O₂ 和 NO 与 H₂ 的竞争反应加剧,导致 NO 的转化率下降^[11].从图中还可以看出,NO 最高转化率的大小顺序为 Pt/SAPO-34 > Pt/ZSM-5 > Pt/SiO₂.结合催化剂的物化性质可知, Pt/SAPO-34 催化剂较大的比表面积和适宜的酸量有助于提高其催化活性, SAPO-34 是 H₂-SCR 催化剂的优良载体,因此本文选择 SAPO-34 作为载体进行进一步的研究.

由于反应过程中会生成一定量的 H₂O,因而需要考察反应前后 Pt/SAPO-34 催化剂的结构变化.图 3 为 0.5% Pt/SAPO-34 催化剂在反应前后的 XRD 谱,可以看出反应前后 SAPO-34 分子筛的结

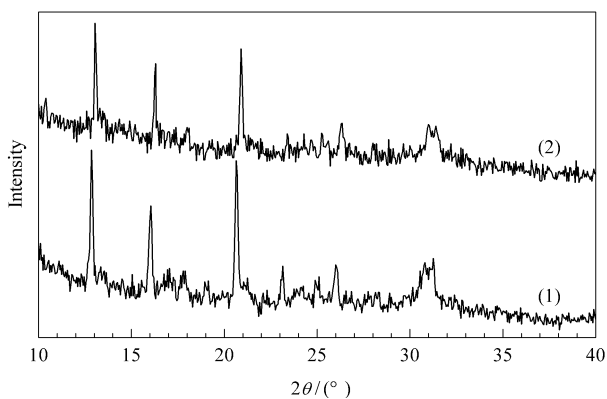


图 3 反应前后 0.5%Pt/SAPO-34 的 XRD 谱

Fig 3 XRD patterns of 0.5% Pt/SAPO-34 catalyst before (1) and after (2) NO/H₂/O₂ reaction

构基本没有变化,说明 SAPO-34 分子筛的结构在 H₂-SCR 反应中是比较稳定的.并且在 XRD 谱中未观察到 Pt 物种的衍射峰,结合图 4 的 TEM 照片说明活性物种 Pt 的分散较好.

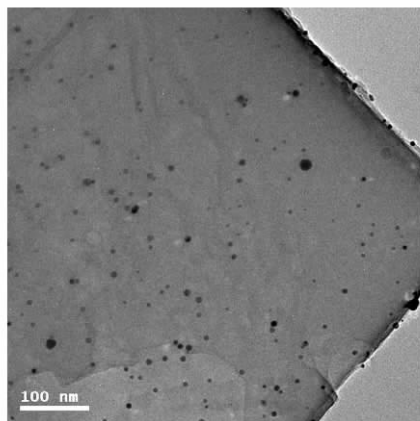


图 4 0.5%Pt/SAPO-34 的 TEM 照片

Fig 4 TEM image of 0.5% Pt/SAPO-34

2.2 Pt 负载量对反应活性的影响

不同 Pt 含量的 Pt/SAPO-34 催化剂上 H₂-SCR 反应消除 NO 的活性随温度的变化如图 5 所示.由图可见,随着 Pt 负载量从 0.1% 增加到 1%, NO 的最大转化率先升高后降低.不同负载量的 Pt/SAPO-34 上达到最高转化率的温度不同, 0.5% Pt/SAPO-34 催化剂具有最低的转化温度(120 °C)和最高的催化活性(78.8%).未负载 Pt 的 SAPO-34 上未观察到明显的 NO 转化,表明 Pt 是反应的主要活性物种. Pt 负载量不同会造成活性位数量和 Pt 粒

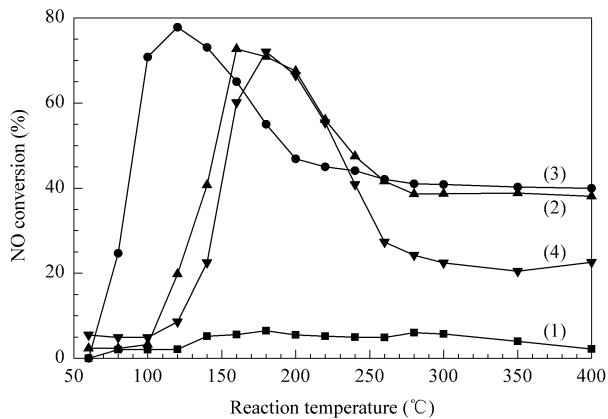


图 5 Pt 负载量对 Pt/SAPO-34 上 H₂-SCR 消除 NO 反应活性的影响

Fig 5 Effect of Pt loading on catalytic activity of Pt/SAPO-34 catalyst for H₂-SCR of NO

(1) 0%, (2) 0.1%, (3) 0.5%, (4) 1%
(Reaction conditions are the same as in Fig 2.)

子大小的差异^[8],这是引起不同 Pt 负载量催化剂性能差异的主要原因。

由于 H₂-SCR 反应的温度比较低,容易生成副产物 N₂O,因而催化剂的选择性也是衡量催化剂性能的一个重要因素。0.5% Pt/SAPO-34 催化剂上 H₂-SCR 消除 NO 的反应产物如图 6 所示,在 NO 转化率最高时(120 °C),N₂ 选择性为 75.2%。综上所述可知,0.5% Pt/SAPO-34 催化剂具有最高的催化活性、最低的转化温度和较高的 N₂ 选择性,与目前文献报道的分子筛载体催化剂的最好结果相当^[7]。

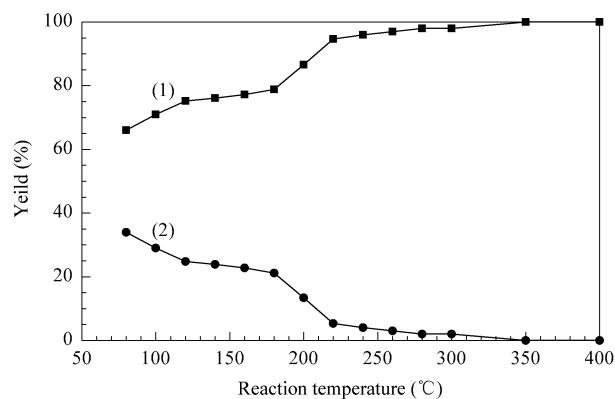


图 6 0.5% Pt/SAPO-34 催化剂上 H₂-SCR 消除 NO 的产物分析
Fig 6 Product analysis for H₂-SCR of NO on 0.5% Pt/SAPO-34
(1) N₂ yield, (2) N₂O yield

(Reaction conditions: feed gas 0.5% H₂-0.1% NO-6.7% O₂/He, GHSV = 80000 h⁻¹, catalyst 0.05 g.)

2.3 空速对反应活性的影响

一般情况下,空速会明显地影响 NO 的低温转化率,而对 NO 的高温转化率影响较小^[14]。本实验条件下,空速对 0.5% Pt/SAPO-34 催化剂上 H₂-SCR 消除 NO 反应的影响如图 7 所示。由图可见,NO 的转化率随空速的降低而升高,即随着反应气体与催化剂接触时间的延长,NO 转化率升高。当 GHSV 降至 10000 h⁻¹ 时,催化剂的最高转化率可达 100%。从图中还可以看出,空速的变化没有改变催化剂的最高活性温度,因此考察催化剂活性与温度的关系时,可以在较高的空速下进行,从而节省催化剂的用量。本文在考察 0.5% Pt/SAPO-34 催化剂活性时主要采用 80000 h⁻¹ 的空速。

2.4 氧气浓度对反应活性的影响

衡量 NO 选择催化还原催化剂性能的另一个重要标准是看其是否能在富氧条件下有较高的催化活性,因而本文在 40~300 °C 范围内考察 0.5% Pt/SAPO-34 催化剂上 NO 转化率随氧气浓度的变化,

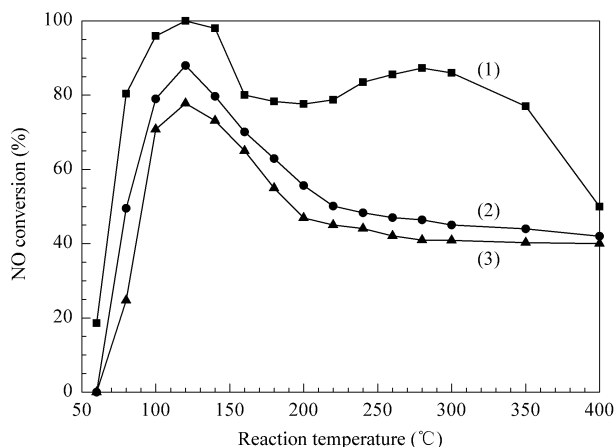


图 7 反应空速对 0.5% Pt/SAPO-34 上 H₂-SCR 消除 NO 反应活性的影响

Fig 7 Effect of space velocity on NO conversion over the 0.5% Pt/SAPO-34 catalyst

(1) 10000 h⁻¹, (2) 40000 h⁻¹, (3) 80000 h⁻¹
(Reaction conditions: feed gas 0.5% H₂-0.1% NO-6.7% O₂/He, catalyst 0.05 g.)

结果如图 8 所示。从图中可以看出,在空速为 10000 h⁻¹,氧气浓度低于 1% 时,NO 的转化率随氧气浓度的增大而显著增加;当氧气浓度高于 1% 时,NO 的转化率变化不大。例如,在最高 NO 转化率对应的温度(120 °C),氧气浓度为 0 时,NO 的转化率为 46.4%;氧气浓度增加到 1% 时,NO 的转化率达到 97.1%;氧气浓度高于 1% 时,NO 的转化率基本维持在 100%。这说明在 0.5% Pt/SAPO-34 催化剂上,以 H₂ 为选择性还原剂时,过量氧气能

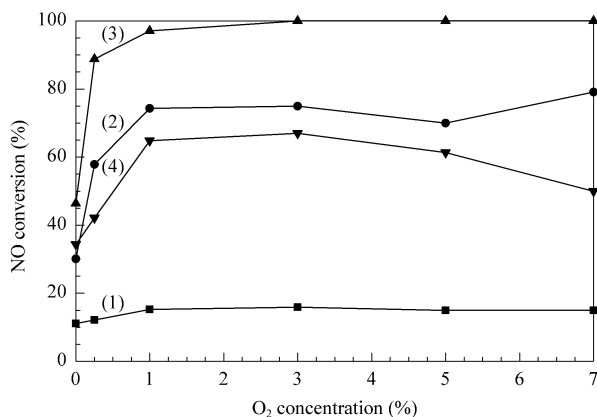


图 8 氧气浓度对 0.5% Pt/SAPO-34 上 H₂-SCR 消除 NO 反应活性的影响

Fig 8 Effect of O₂ concentration on H₂-SCR of NO over 0.5% Pt/SAPO-34 catalyst

Reaction temperature: (1) 40 °C, (2) 80 °C, (3) 120 °C, (4) 300 °C
(Reaction conditions: feed gas 0.5% H₂-0.1% NO/He, GHSV = 10000 h⁻¹, catalyst 0.05 g.)

促进 H_2 -SCR 消除 NO 反应的进行^[15].

2.5 原位 DRIFTS 研究反应机理

为了更好地理解 0.5% Pt/SAPO-34 催化剂上 H_2 -SCR 消除 NO 的反应机理, 利用原位 DRIFTS 对反应过程中催化剂表面的吸附物种进行了观察. 40 °C 时, 在不同反应气条件下 0.5% Pt/SAPO-34 催化剂表面上吸附物种的 DRIFTS 谱如图 9 所示. 当 0.1% NO/He 气流通通过 0.5% Pt/SAPO-34 催化剂时, 在 1900, 1840, 1628, 1590, 1470 和 1330 cm^{-1} 处观测到吸收峰. 其中 1900 和 1840 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属为 Pt 上吸附的 $-NO^{\delta+}$ 和 $-NO$ 物种^[16]; 1628, 1590 和 1470 cm^{-1} 处的吸收峰被认为是吸附在 Pt 上或载体上的 $-NO_3^-$ 物种^[17-19]. 同时, 在 2200 cm^{-1} 处观测到的弱吸收峰归属为 SAPO-34 分子筛 B 酸位上吸附的 $-NO^+$ 物种^[20, 21], 1330 cm^{-1} 处的弱吸收峰为 $-NO_2^-$ 物种^[15]. 当引入 6.7% O_2 到 0.1% NO/He 体系中时, 可以观测到 $-NO^{\delta+}$ 和 $-NO$ 物种的吸收峰强度明显减弱(见图式 1 机理 II); 同时 $-NO_3^-/-NO_2^-$ 物种的 IR 吸收峰强度明显增大. 结合图 8 的实验数据可以认为, 过量氧气对 NO 还原有促进作用, 这是由于氧气有利于 NO 在催化剂表面形成吸附 $-NO_3^-/-NO_2^-$ 物种, 这与文献[15]的结果一致.

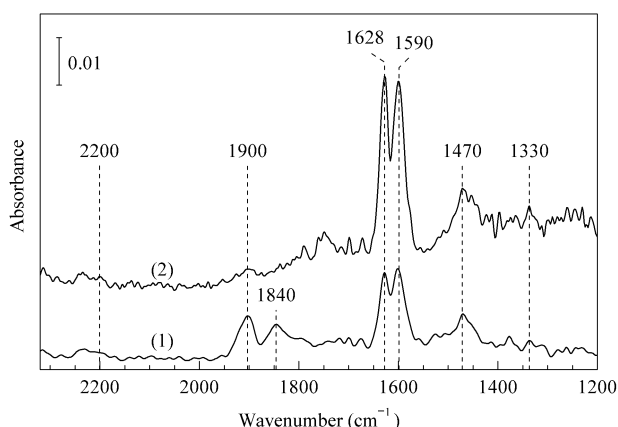


图 9 不同气氛下 0.5% Pt/SAPO-34 上的原位 DRIFTS 光谱

Fig 9 In situ DRIFTS spectra of 0.5% Pt/SAPO-34 under different atmospheres at 40 °C

(1) 0.1% NO/He, (2) 0.1% NO-6.7% O_2 /He

通过原位 DRIFTS 光谱考察了不同温度下 H_2 -SCR 反应气氛(H_2 -NO- O_2 /He)中 0.5% Pt/SAPO-34 催化剂表面形成的吸附物种, 结果如图 10 所示. 当反应温度从 120 °C 升高到 300 °C 时, 1628 cm^{-1} 处的 IR 峰强度明显减小, 其它的 IR 峰强度则变化不

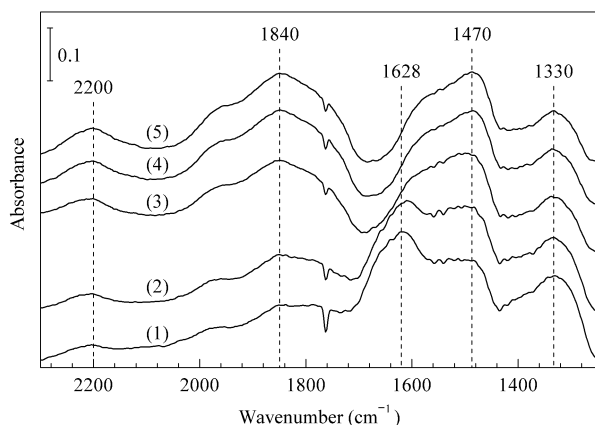


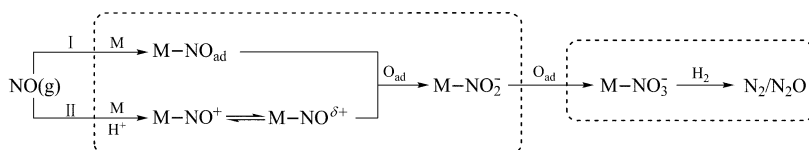
图 10 不同温度下 H_2 -SCR 消除 NO 反应 0.5% Pt/SAPO-34 催化剂表面的原位 DRIFTS 光谱

Fig 10 In situ DRIFTS spectra of 0.5% Pt/SAPO-34 during H_2 -SCR of NO at different temperatures

(1) 120 °C, (2) 160 °C, (3) 220 °C, (4) 260 °C, (5) 300 °C

大. 在 H_2 -SCR 消除 NO 反应条件下, 在 0.5% Pt/SAPO-34 催化剂表面上只观察到含 N 无机氧化物, 未观察到 N-H 的 IR 峰, 因而这些氧化物可能与 NO 的还原相关. 理论上讲, 所有含 N 的氧化物物种都可以与 H_2 反应生成 N_2 , N_2O 和 H_2O . 其中硝酸盐物种的氧化性最强, 其氧化 H_2 的活性最高. 在 H_2 -SCR 反应中, 0.5% Pt/SAPO-34 催化剂表面吸附的硝酸盐物种的 IR 峰强度随反应温度的升高而明显减小, 其中 1628 cm^{-1} 处的 IR 峰强度与 NO 的转化率的变化趋势一致. 根据以上结果, 可以推测吸附的 $-NO_3^-$ 物种是过量 O_2 下 H_2 -SCR 消除 NO 的主要中间产物, 这与文献[9]的结果一致. 催化剂表面 H_2 -SCR 反应的历程见图式 1.

气态 $NO(g)$ 先在阳离子活性中心形成吸附态的 NO_{ad} , 再与 O 进一步氧化生成 $M-NO_3^-$ ^[16] (机理 I). 此外, 气态的 $NO(g)$ 可以 $-NO^+$ 的形式吸附在 SAPO-34 分子筛的 B 酸中心上, 然后被吸附的 $-NO^+$ 物种通过电子转移而迁移到邻近的阳离子位上形成不稳定的 $M-NO^{\delta+}$ 物种, 后者进一步被氧化生成 $M-NO_3^-$ ^[22]. 催化剂表面吸附的无机含 N 物种之间存在一定的平衡, 当 $M-NO_3^-$ 物种被消耗时, 又会有 NO 以 $-NO^+$ 的形式吸附在催化剂 B 酸位, 经过 $M-NO^{\delta+}$ 转化为 $M-NO_3^-$. 两种途径产生的 $M-NO_3^-$ 可以与 H_2 反应生成最终的产物 N_2 和 H_2O . 主要中间产物 $M-NO_3^-$ 不断被消耗和生成, 从而使 NO 还原为 N_2 和少量 N_2O . 由上可以推论, 催化剂上存在 B 酸可以促进 H_2 -SCR 的进行.



图式 1 0.5%Pt/SAPO-34 催化剂上 H₂-SCR 消除 NO 反应机理

Scheme 1 The mechanism of H₂-SCR of NO over 0.5% Pt/SAPO-34 catalyst
(O_{ad}—Oxygen atom adsorbed-desorbed on the surface of the catalyst; M—Anion;
NO_{ad}—Nitrogen monoxide adsorbed-desorbed on the surface of the catalyst.)

结合图 1 的吡啶吸附红外光谱结果可知, Pt/SiO₂ 催化剂上不存在 B 酸, 这可能是其催化 H₂-SCR 反应活性较 Pt/ZSM-5 和 Pt/SAPO-34 低的主要原因。但是, 若催化剂上 B 酸的强度较高, 其与 -NO⁺ 物种存在较强的相互作用, 这对 -NO⁺ 物种的迁移将产生负面影响^[22], 不利于 H₂-SCR 反应。ZSM-5 的 B 酸强度高于 SAPO-34^[23], 与 -NO⁺ 的相互作用较强, 这可能是造成 Pt/ZSM-5 活性较 Pt/SAPO-34 低的原因。

综上所述, 吸附态硝酸盐物种的形成对催化剂表面 H₂-SCR 消除 NO 的反应活性有重要的作用, 而催化剂上适量 B 酸的存在可以促进硝酸盐物种的形成。

3 结论

SAPO-34 具有较大的比表面积和适宜的酸性, 在相同反应条件下 Pt/SAPO-34 在低温具有较 Pt/ZSM-5 和 Pt/SiO₂ 高的 H₂-SCR 消除 NO 活性。SAPO-34 可作为富氧条件下 H₂-SCR 消除 NO 催化剂的良好载体, 其优良的水热稳定性使它具有广阔的应用前景。以 SAPO-34 为载体制备的 0.5% Pt/SAPO-34 催化剂在 120 °C 高空速(80 000 h⁻¹)条件下, NO 转化率达 78.8%, N₂ 选择性为 75.2%。0.5%Pt/SAPO-34 上吸附态的硝酸盐物种是进行 H₂-SCR 反应的主要中间物种, 过量氧气和催化剂上 B 酸位的存在都可以促进该物种的形成。

参 考 文 献

- 1 Fritz A, Pitchon V. *Appl Catal B*, 1997, **13**(1):1
- 2 Parvulescu V I, Grange P, Delmon B. *Catal Today*, 1998, **46**(4):233
- 3 Busca G, Lietti L, Ramis G, Berti F. *Appl Catal B*, 1998, **18**(1-2):1
- 4 Yokota K, Fukui M, Tanaka T. *Appl Surf Sci*, 1997, **121-122**:273

- 5 Hasegawa Y, Haneda M, Kintaichi Y, Hamada H. *Appl Catal B*, 2005, **60**(1-2):41
- 6 Costa C N, Stathopoulos V N, Belessi V C, Efstathiou A M. *J Catal*, 2001, **197**(2):350
- 7 Shibata J, Hashimoto M, Shimizu K, Yoshida H, Hattori T, Satsuma A. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(47):18327
- 8 Nanba T, Sugawara K, Masukawa S, Uchisawa J, Obuchi A. *Ind Eng Chem Res*, 2005, **44**(10):3426
- 9 Machida M, Ikeda S, Kurogi D, Kijima T. *Appl Catal B*, 2001, **35**(2):107
- 10 Costas C N, Efstathiou E M. *Appl Catal B*, 2007, **72**(3-4):240
- 11 Hamada S, Ikeue K, Machida M. *Appl Catal B*, 2007, **71**(1-2):1
- 12 Tomita A, Yoshii T, Teranishi S, Nagao M, Hibino T. *J Catal*, 2007, **247**(2):137
- 13 Shen S C, Kawi S. *J Catal*, 2003, **213**(2):241
- 14 Qi G S, Yang R T, Rinaldi F C. *J Catal*, 2006, **237**(2):381
- 15 Kijlstra W S, Brands D S, Poels E K, Bliet A. *J Catal*, 1997, **171**(1):208
- 16 Costas C N, Efstathiou E M. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(8):2620
- 17 Morrow B A, Chevrier J P, Moran L E. *J Catal*, 1985, **91**(2):208
- 18 Levoguer C L, Nix R M. *Surf Sci*, 1996, **365**(3):672
- 19 Huang S J, Walters A B, Vannice M A. *Catal Lett*, 2000, **64**(2-4):77
- 20 Iwamoto M, Yahiro H, Mizuno N, Zhang W X, Mine Y, Furukawa H, Kagawa S. *J Phys Chem*, 1992, **96**(23):9360
- 21 Hoost T E, Laframboise K A, Otto K. *Appl Catal B*, 1995, **7**(1-2):79
- 22 Li L D, Zhang F X, Guan N J, Richter M, Fricke R. *Catal Commun*, 2007, **8**(3):583
- 23 Oikawz H, Shibata Y, Inazu K, Iwase Y, Murai K, Hyodo S, Kobayashi G, Baba T, Toshihide B. *Appl Catal A*, 2006, **312**:181