

DOI: 10.7652/xjtub201505019

Ag 改性 Mn/H-beta 催化剂的甲烷低温催化燃烧

潘华¹, 郭玉慧¹, 刘颐婷², 建艳飞¹, 何焜¹

(1. 西安交通大学环境科学与工程系, 710049, 西安; 2. 浙江环科环境咨询有限公司, 310007, 杭州)

摘要: 为提高 Mn 基催化剂的甲烷低温催化燃烧活性, 以 H-beta 分子筛作为催化剂载体, 采用浸渍法通过 Ag 改性制备了 Mn-Ag/H-beta 催化剂; 在固定床反应器中研究了 Mn-Ag/H-beta 催化剂在低温(523~823 K)时的甲烷低温催化燃烧活性和抗水耐硫性; 通过 X 射线衍射和 X 射线光电能谱等表征手段研究了 Mn-Ag/H-beta 催化剂中 Ag 和 Mn 的相互作用。研究表明: 在温度低于 823 K 时, Ag 改性显著提高了 Mn/H-beta 催化剂的低温催化活性; 当催化剂中 Ag 和 Mn 的质量分数均为 6% 时, Mn-Ag/H-beta 催化剂的催化活性较好; SO₂ 和 H₂O 会抑制 Mn-Ag/H-beta 催化剂的活性; H₂O 对于催化剂的硫酸化无明显的促进作用; Mn-Ag/H-beta 催化剂中 Mn 主要以 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 的氧化态形式存在, Ag 的添加可促进部分 Mn³⁺ 向 Mn⁴⁺ 的转变; 催化剂中 Mn 具有稳定 Ag⁺ 活性位的作用。研究结果可为甲烷低温催化燃烧催化剂的优化设计提供参考。

关键词: Mn-Ag/H-beta; 催化剂; 甲烷; 低温; 催化燃烧

中图分类号: X 511 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2015)05-0122-06

Catalytic Performance of Mn/H-Beta Catalyst Modified by Ag for CH₄ Combustion at Low Temperature

PAN Hua¹, GUO Yuhui¹, LIU Yiting², JIAN Yanfei¹, HE Chi¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Zhejiang Huanke Environmental Consulting Co. Ltd., Hangzhou 310007, China)

Abstract: To improve the catalytic activity of Mn-based catalysts for CH₄ combustion at low temperature, the H-beta zeolites were employed as the support for Mn, and Ag was used as the cooperating agent for Mn/H-beta catalyst. Mn-Ag/H-beta catalysts were prepared by impregnation method. The combustion activity, H₂O resistance and SO₂ tolerance of Mn-Ag/H-beta catalysts were studied in a fixed-bed reactor at low temperatures between 523 K and 823 K. The interaction of Mn and Ag was investigated by X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Ag addition significantly promotes the catalytic performance of Mn/H-beta catalysts below 823 K. A Mn-Ag/H-beta catalyst with equal metal mass fraction of 6% has the highest activity for CH₄ oxidation. However, the activity of Mn-Ag/H-beta catalyst is inhibited in the presence of SO₂ and H₂O. No obvious promotion of H₂O for the formation of sulfate species is observed in the catalyst. Mn is mainly present in both the 3⁺ and 4⁺ oxidation states in Mn-Ag/H-beta catalysts. The presence of Ag enforces the transformation of certain amount of Mn³⁺ ions to Mn⁴⁺ ions. The major contribution of Mn suggested by the

收稿日期: 2014-10-23。 作者简介: 潘华(1980—), 男, 博士, 讲师; 何焜(通信作者), 男, 博士, 副教授。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20976159); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(xjj2011063); 中国博士后科学基金特别资助金第三批资助项目(201003721); 浙江省教育厅科研项目(Y200804761)。

网络出版时间: 2015-03-02

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20150302.1653.002.html>

data in this paper is to stabilize Ag in a dispersed Ag^+ state. This work is of considerable referential importance in the optimization design of catalysts for CH_4 combustion at low temperature.

Keywords: Mn-Ag/H-beta; catalyst; methane; low temperature; catalytic combustion

面对全球能源短缺和环境污染问题的现状,甲烷催化燃烧作为天然气资源高效利用的一种重要方式受到了广泛关注。甲烷催化燃烧具有燃烧效率高(因此CO和未完全燃烧的HC排放低)、燃烧温度低(因此 NO_x 排放低)和燃烧过程稳定可控(可通过控制催化反应来控制燃烧过程)等优点^[1]。催化剂的优化设计是甲烷催化燃烧技术应用的關鍵。贵金属(Pd和Pt)催化剂以其优异的甲烷催化燃烧活性、低的起燃温度和较好的抗中毒性能而得到了人们的广泛研究^[2-4]。由于贵金属稀缺且成本高,因此制备廉价高效的甲烷催化燃烧催化剂十分必要。近年来,过渡金属催化剂,尤其是Mn基催化剂^[5-9],因低廉的价格和较好的低温催化活性而引起了广泛的关注。通过添加其他组分对催化剂进行改性是提高催化剂活性和抗中毒性能的常用方法。研究者在CO和VOCs的催化氧化中发现,Mn催化剂和Co催化剂中通过添加Ag的改性,可提高催化剂的活性和抗中毒性能^[10-12]。

目前,Mn基催化剂的研究主要集中在以氧化物为载体的催化剂,对于分子筛为载体的Mn基催化剂则研究较少。分子筛具有均匀的孔隙结构,可使金属活性组分以纳米金属或金属氧化物的形式分布在分子筛的孔道中^[13]。本文以H-beta分子筛作为催化剂载体,通过Ag改性制备Mn-Ag/H-beta催化剂,研究该催化剂对甲烷低温催化燃烧的催化活性和抗水耐硫性能,并采用X射线衍射(XRD)和X射线光电子能谱(XPS)等表征手段研究催化剂中Ag和Mn的相互作用。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

H-beta分子筛(Si、Al原子摩尔比为25)购自南开大学催化剂厂。Ag改性Mn/H-beta催化剂——Mn-Ag/H-beta催化剂采用浸渍法制备,将H-beta浸入适量的 AgNO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液中,在室温下浸渍24 h后,样品在397 K下干燥8 h,然后在773 K下煅烧3 h。采用相同的制备方法制得Ag/H-beta和Mn/H-beta催化剂。样品标注为 $x\text{Mn}-y\text{Ag}/\text{H-beta}$,其中 x 和 y 分别为Mn、Ag质量百分数的分子数值。所有的催化剂在使用之前

经过压片、破碎,筛分成40~60目的颗粒。

1.2 催化剂活性评价

催化活性测试在长度为30 cm、内径为10 mm的微型固定床催化反应装置中进行,实验模拟气各组分的体积分数分别为 $\varphi(\text{CH}_4) = 5\%$ 、 $\varphi(\text{O}_2) = 10\%$,载气为 N_2 。实验温度范围为523~823 K。催化剂装量为1.5 mL,气体总流量为500 mL/min,空速为20 000 h^{-1} , CH_4 含量由气相色谱仪测量。催化剂活性用 CH_4 转化率表示

$$\eta_{\text{CH}_4} = \frac{\varphi(\text{CH}_4)_{\text{in}} - \varphi(\text{CH}_4)_{\text{out}}}{\varphi(\text{CH}_4)_{\text{in}}} \times 100\%$$

1.3 催化剂的表征

XRD数据采用阶梯扫描方式获得,在Rigaku D/Max III B全自动X射线粉末衍射仪上采集,设备参数为:Cu/ K_α 辐射源,功率40 kV×40 mA,衍射束用石墨单色器除去 K_β 辐射,入射波长0.154 05 nm,阶宽 0.02° , $2\theta = 5 \sim 80^\circ$,每步计数时间4 s。

采用XPS分析样品表面各元素的相对含量,仪器为美国PHI公司的PHI 5000C ESCA System(经过美国RBD公司升级),Al/Mg靶,高压为14.0 kV,功率为250 W,真空度优于1.33 μPa 。采用美国RBD公司的RBD147数据采集卡和Auger-Scan3.21软件分别采集样品的0~1 200(1 000) eV全扫描谱(通能为93.9 eV),而后采集各元素相关轨道的窄扫描谱(通能为23.5 eV或46.95 eV)。结合能用污染碳的C 1s峰(284.6 eV)校正,采用XPSPeak4.1软件进行分峰拟合。

2 结果与讨论

2.1 催化活性

图1所示为双组分6Mn-6Ag/H-beta、单组分6Ag/H-beta和6Mn/H-beta催化剂的甲烷催化燃烧活性。这3种催化剂按催化活性由大到小依次为6Mn-6Ag/H-beta、6Mn/H-beta和6Ag/H-beta。相比6Mn/H-beta催化剂,6Mn-6Ag/H-beta催化剂在623、723和823 K时的甲烷转化率分别从13%、37%、92%增加到21%、57%和100%。此外,Ag改性Mn/H-beta催化剂不仅提高了催化活性,而且降低了甲烷催化燃烧反应的活性温度窗口,表明Ag的添加改变了甲烷催化燃烧反应的活化能和

Mn/H-beta 催化剂的活性位功能。与在低温条件下具有较好的催化活性的贵金属催化剂^[14-15]相比, Mn-Ag/H-beta 催化剂显示了与贵金属催化剂相当的低温催化活性。

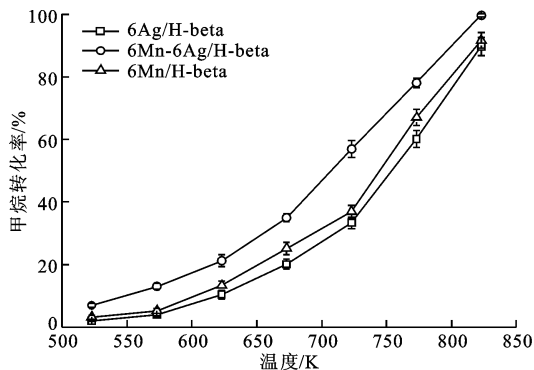


图1 6Mn/H-beta、6Ag/H-beta 和 6Mn-6Ag/H-beta 催化剂上的甲烷催化燃烧活性

图2为 Mn-Ag/H-beta 催化剂中 Ag 负载量(质量分数,下同)固定在 6%时, Mn 负载量的变化对催化剂活性的影响。从图2中可见:当 Mn 负载量从 2%增加到 6%时, Mn-Ag/H-beta 催化剂的活性随着 Mn 负载量的增加而增加;与 2Mn-6Ag/H-beta 催化剂相比, 6Mn-6Ag/H-beta 催化剂在 623、723 和 823 K 时的甲烷转化率分别从 13%、45%、95%增加到 21%、57%和 100%;当 Mn 负载量从 6%增加到 8%时, Mn-Ag/H-beta 催化剂的活性增加不显著。

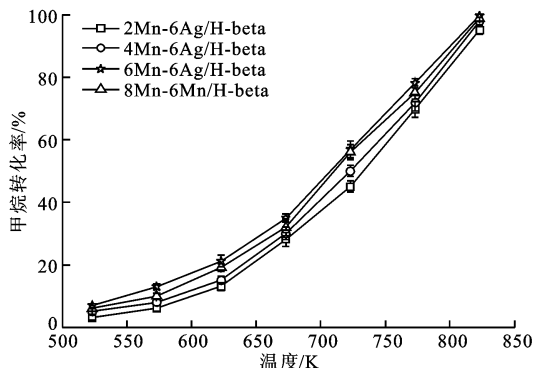


图2 Mn 负载量对 x Mn-6Ag/H-beta 催化剂活性的影响

图3为 Mn-Ag/H-beta 催化剂中 Mn 负载量固定在 6%时, Ag 负载量的变化对催化剂活性的影响。当 Ag 负载量从 1%增加到 6%时, Mn-Ag/H-beta 催化剂的活性随着 Ag 负载量的增加而增加, 相比 6Mn-1Ag/H-beta 催化剂, 6Mn-6Ag/H-beta 催化剂在 623、723 和 823 K 时的甲烷转化率分别从 14%、46%、94%增加到 21%、57%和 100%, 表明增加 Ag 的负载量有助于提高 Mn-Ag/H-beta 催化剂

的活性。

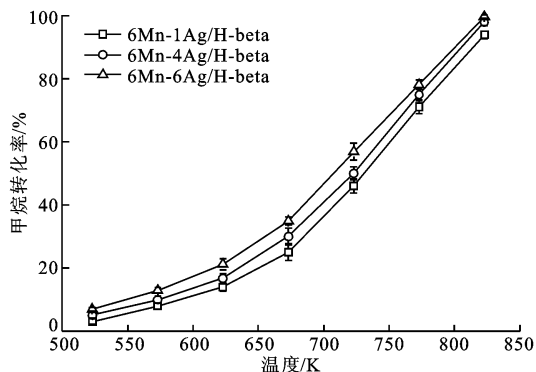


图3 Ag 负载量对 6Mn-yAg/H-beta 催化剂活性的影响

2.2 SO₂ 和 H₂O 的影响

图4所示为 773 K 时 SO₂ 和 H₂O 对 6Mn-6Ag/H-beta 催化剂活性的影响。当模拟气中通入体积分数为 10% 的 H₂O 时, 甲烷转化率从 78%降低至 70%, 可见 H₂O 对于催化剂的活性有抑制作用。

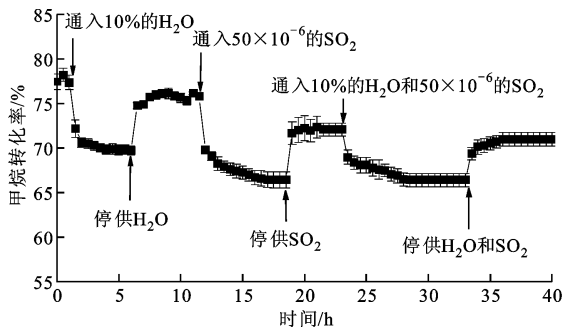


图4 SO₂ 和 H₂O 对催化剂活性的影响

当停止通入 H₂O 时, 6Mn-6Ag/H-beta 催化剂的活性基本恢复, 甲烷的转化率仅降低了 2%。这表明, H₂O 和甲烷在催化剂表面上的竞争性吸附是造成催化剂部分失活的原因。当通入体积分数为 50×10⁻⁶ 的 SO₂ 7 h 后, 甲烷的转化率从 76%降低至 67.5%, 而在关闭 SO₂ 后, 6Mn-6Ag/H-beta 催化剂的活性得以部分恢复。这表明, SO₂ 与甲烷的竞争性吸附以及催化剂的硫酸化是造成催化剂失活的原因。当同时通入 10% 的 H₂O 和 50×10⁻⁶ 的 SO₂ 时, 甲烷的转化率降低至 67%, 而在关闭 SO₂ 和 H₂O 后, 催化剂的活性得以部分恢复。Carlo 等人在贵金属 Pd 催化剂的甲烷催化燃烧反应中发现, 当 SO₂ 和 H₂O 同时存在时, H₂O 可促进催化剂的硫酸化, 导致催化剂失活加剧^[16]。在本研究中, SO₂ 和 H₂O 同时存在对催化剂活性的抑制程度与 SO₂ 单独对催化剂活性的抑制程度相当, 故 H₂O 对该催化剂的硫酸化并无明显的促进作用。

2.3 催化剂中 Ag 和 Mn 的相互作用

2.3.1 XRD 分析 图 5 为不同 Ag 含量的 6Mn-yAg/H-beta 催化剂的 XRD 谱图,从中可以看出:在所有 6Mn-yAg/H-beta(y=1,4,6)催化剂中均发现有 MnO₂ 和 Mn₂O₃ 的物相;6Mn-yAg/H-beta 催化剂中 MnO₂ 衍射峰的强度大于 6Mn/H-beta 催化剂的,但 6Mn-yAg/H-beta 催化剂中 Mn₂O₃ 衍射峰的强度小于 6Mn/H-beta 催化剂的,且在 6Mn-yAg/H-beta 催化剂中,Mn₂O₃ 衍射峰的强度随着 Ag 含量的增加逐渐减小,这表明催化剂中添加 Ag 可能促进了催化剂中 Mn³⁺ 向 Mn⁴⁺ 的转变。在图 5 中没有发现 6Mn-yAg/H-beta 催化剂中含有 MnO 物相,这可能是由于 MnO 在催化剂中高度分散或者含量较低,导致 XRD 无法检测出 MnO 物相的存在。

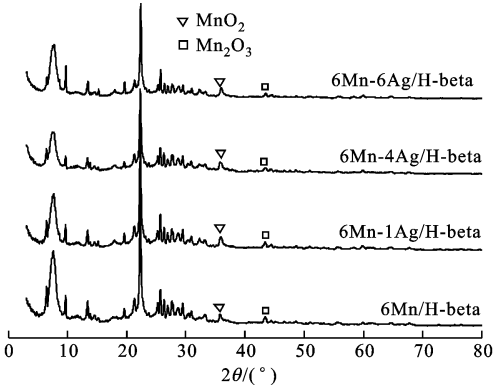


图 5 不同 Ag 含量的 6Mn-yAg/H-beta 催化剂的 XRD 谱图

图 6 为不同 Mn 含量的 xMn-6Ag/H-beta 催化剂的 XRD 谱图,从中可以看出:当 Mn 含量较低(x=0,2)时,xMn-6Ag/H-beta 催化剂中检测出了单质 Ag 的物相;当 Mn 的质量分数大于 2%时,xMn-6Ag/H-beta 催化剂中的单质 Ag 物相消失;6Ag/H-

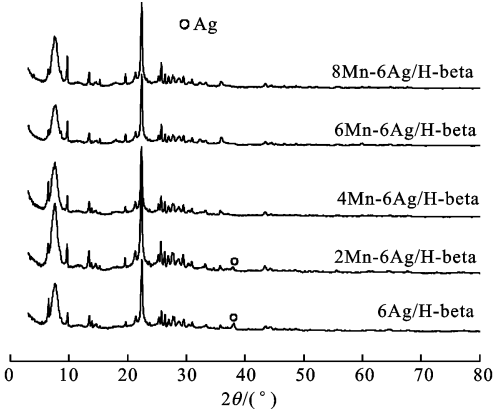


图 6 不同 Mn 含量的 xMn-6Ag/H-beta 催化剂的 XRD 谱图

H-beta 催化剂中单质 Ag 物相衍射峰的强度大于 2Mn-6Ag/H-beta 催化剂的,这表明催化剂中 Mn 的存在具有使 Ag 活性位稳定在 Ag⁺ 形态的作用。XRD 谱图中未检测出明显的氧化银物相,说明氧化银颗粒在催化剂中具有很高的分散度。

2.3.2 XPS 分析 图 7 所示为 Ag 含量对 6Mn-yAg/H-beta 上 Mn 2p_{3/2} 结合能的影响。在 Mn/H-beta 和 Ag-Mn/H-beta 上,均有氧化态的 Mn⁴⁺、Mn³⁺ 和 Mn²⁺ 存在,其中 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 的氧化态是 Mn 的主要形态。从表 1 中可见,在 6Mn/H-beta 催化剂表面,Mn⁴⁺ 与 Mn³⁺ 的摩尔比为 1.02,但是随着 Ag 的添加,6Mn-yAg/H-beta 催化剂中 Mn⁴⁺ 与 Mn³⁺ 的摩尔比逐渐增大,在 6Mn-6Ag/H-beta 中达到 1.22。由此可见,Ag 的添加可促进催化剂中 Mn 的形态从 Mn³⁺ 向 Mn⁴⁺ 转变,这一结果与 XRD 的结果是一致的(参见图 5)。

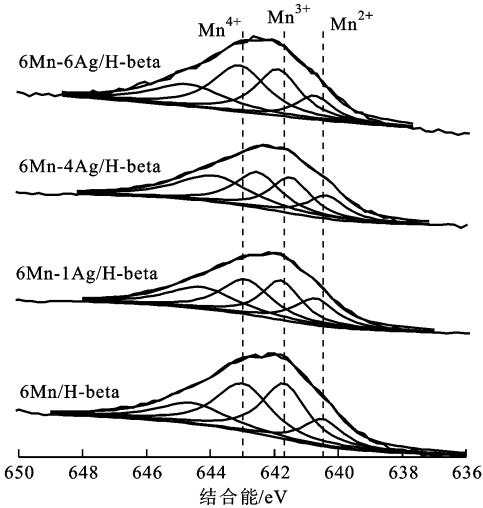


图 7 不同 Ag 含量的 6Mn-yAg/H-beta 催化剂中 Mn 2p_{3/2} 的 XPS 谱图

表 1 6Mn-yAg/H-beta 催化剂中 Mn 2p_{3/2} 的 XPS 分析结果

催化剂	结合能/eV			Mn ⁴⁺ 与 Mn ³⁺ 的摩尔比
	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	
6Mn/H-beta	640.6	641.7	643.0	1.02
6Mn-1Ag/H-beta	640.8	641.8	643.0	1.09
6Mn-4Ag/H-beta	640.4	641.5	642.6	1.18
6Mn-6Ag/H-beta	640.8	641.9	643.1	1.22

在图 3 中,6Mn-6AgH-beta 催化剂显示出较强的甲烷催化燃烧活性,这表明催化剂中 MnO₂ 相比其他 Mn 的氧化物形态具有更强的催化活性。Mn 基催化剂主要通过 MnO_x 的还原-氧化机制提供活性氧物种,促进甲烷氧化反应的进行。MnO₂ 通过 MnO₂—Mn₂O₃—Mn₃O₄—MnO 或 MnO₂—Mn₃O₄—MnO 的还原过程提供活性氧物种,而 Mn₂O₃ 通过 Mn₂O₃—Mn₃O₄—MnO 的还原过程提供活性氧物种,显然 MnO₂ 在还原-氧化过程中提供了更多的活性氧物种,因此相比其他 Mn 的氧化物形态具有更强的催化活性^[6,9]。

图 8 为 Mn 负载量对于 xMn-6Ag/H-beta 中 Ag 3d_{5/2} 结合能的影响。催化剂中 Ag 活性位的形态为 Ag⁰ 和 Ag⁺。由表 2 可见,xMn-6Ag/H-beta 催化剂中 Ag⁺ 与 Ag⁰ 的摩尔比明显大于 6Ag/H-beta 催化剂中的相应值,表明 Mn 的存在使得部分 Ag⁰ 转化成为了 Ag⁺。当 Mn 的负载量从 2% 增加到 6% 时,Ag⁺ 与 Ag⁰ 的摩尔比相应从 0.85 增大到 1.57,但当 Mn 负载量增加到 8% 时,Ag⁺ 与 Ag⁰ 的

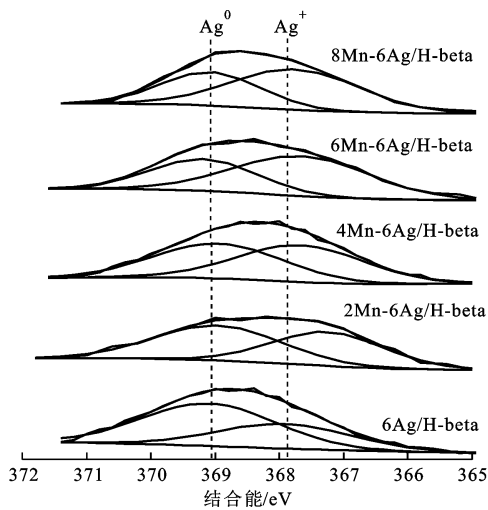


图 8 不同 Mn 负载量的 xMn-6Ag/H-beta 催化剂中 Ag 3d_{5/2} 的 XPS 谱图

表 2 xMn-6Ag/H-beta 催化剂中 Ag 3d_{5/2} 的 XPS 分析结果

催化剂	结合能/eV		Ag ⁺ 与 Ag ⁰ 的摩尔比
	Ag ⁰	Ag ⁺	
6Ag/H-beta	369.1	367.8	0.57
2Mn-6Ag/H-beta	369.1	367.4	0.85
4Mn-6Ag/H-beta	368.9	367.7	1.05
6Mn-6Ag/H-beta	369.1	367.7	1.57
8Mn-6Ag/H-beta	369.1	367.7	1.48

摩尔比下降到 1.48。图 2 中 6Mn-6Ag/H-beta 和 8Mn-6Ag/H-beta 的催化活性相当,说明催化剂中的 Ag⁺ 对于甲烷催化燃烧至关重要。

3 结 论

Ag 改性可提高 Mn/H-beta 催化剂的低温(523~823 K)催化活性。在一系列不同金属含量的 Mn-Ag/H-beta 催化剂中,6Mn-6Ag/H-beta 显示出了较好的催化活性。SO₂ 和 H₂O 会抑制 Mn-Ag/H-beta 催化剂的活性,但是 H₂O 对于催化剂的硫酸化无明显的促进作用。Mn-Ag/H-beta 催化剂中 Mn 主要以 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 的氧化态形式存在,Ag 的添加可促进部分 Mn³⁺ 向 Mn⁴⁺ 的转变,而 Ag 的活性位可在 Mn 的作用下稳定在 Ag⁺ 的形态。

参考文献:

[1] 贺泓,李俊华,上官文峰,等. 环境催化: 原理及应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 278.

[2] GELIN P, PRIMET M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts; a review [J]. Applied Catalysis: B Environmental, 2002, 39(1): 1-37.

[3] OZAWA Y, TOCHIHARA Y, NAGAI M, et al. Effect of addition of Nd₂O₃ and La₂O₃ to PdO/Al₂O₃ in catalytic combustion of methane [J]. Catalysis Communications, 2003, 4(3): 87-90.

[4] LI Zhenhua, XU Genhui, HOF LUND G B. In situ IR studies on the mechanism of methane oxidation over Pd/Al₂O₃ and Pd/Co₃O₄ catalysts [J]. Fuel Processing Technology, 2003, 84(1/2/3): 1-11.

[5] CHOUDHARY V R, UPHADE B S, PATASKAR S G. Low temperature complete combustion of dilute methane over Mn-doped ZrO₂ catalysts; factors influencing the reactivity of lattice oxygen and methane combustion activity of the catalyst [J]. Applied Catalysis: A General, 2002, 227(1/2): 29-41.

[6] CRACIUN R, NENTWICK B, HADJIIVANOV K, et al. Structure and redox properties of MnO_x/Yttrium-stabilized zirconia (YSZ) catalyst and its use in CO and CH₄ oxidation [J]. Applied Catalysis: A General, 2003, 243(1): 67-79.

[7] 士丽敏,储伟,郑丽娜,等. 改进的 MnO_x-CeO₂ 复合氧化物催化剂上甲烷低温催化燃烧 [J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(6): 1178-1180.

SHI Limin, CHU Wei, ZHENG Lina, et al. Low-temperature catalytic combustion of methane over modified MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts [J].

- Chemical Journal of Chinese Universities, 2007, 28 (6): 1178-1180.
- [8] 徐秀峰, 索掌怀, 李大力, 等. $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_x/\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备、表征及其对甲烷低温燃烧的催化活性 [J]. 分子催化, 2001, 15(4): 259-262. XU Xiufeng, SUO Zhanguai, LI Dali, et al. Preparation, characterization of $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_x/\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ catalysts and their catalytic activity for CH_4 low temperature combustion [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2001, 15(4): 259-262.
- [9] MACHOCKI A, IOANNIDES T, STASINSKA B, et al. Manganese-lanthanum oxides modified with silver for the catalytic combustion of methane [J]. Journal of Catalysis, 2004, 227(2): 282-296.
- [10] GULARI E, GULDUR C, SRIVANNAVIT S, et al. CO oxidation by silver cobalt composite oxide [J]. Applied Catalysis: A General, 1999, 182(1): 147-163.
- [11] LIN Rui, LIU Weiping, ZHONG Yijun, et al. Catalyst characterization and activity of Ag-Mn complex oxides [J]. Applied Catalysis: A General, 2001, 220(1/2): 165-171.
- [12] WANG Xiang, XIE Youchang. Deep oxidation of methane over Cu and Ag modified manganese oxide catalysts [J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2000, 71(1): 121-128.
- [13] ARMOR J N. Metal-exchanged zeolites as catalysts [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, 22(1/2/3): 451-456.
- [14] OKUMURA K, SHINOHARA E, NIWA M. Pd loaded on high silica beta support active for the total oxidation of diluted methane in the presence of water vapor [J]. Catalysis Today, 2006, 117(4): 577-583.
- [15] PARK J H, KIM B, SHIN C H, et al. Methane combustion over Pd catalysts loaded on medium and large pore zeolites [J]. Topics in Catalysis, 2009, 52(1/2): 27-34.
- [16] DI CARLO G, MELAET G, KRUSE N, et al. Combined sulfating and non-sulfating support to prevent water and sulfur poisoning of Pd catalysts for methane combustion [J]. Chemical Communications, 2010, 46 (34): 6317-6319.

[本刊相关文献链接]

- 曹曼曼, 李志军, 刘磊, 等. 不同还原剂对稀燃 NO_x 催化转化器转化效率的影响 [J]. 2015, 49(1): 34-39. [doi: 10.7652/xjtuxb201501006]
- 潘华, 宋华丰. Mn 改性 Fe/H-beta 催化剂的低温催化分解 NO_x 的研究 [J]. 2012, 46(1): 131-134. [doi: 10.7652/xjtuxb201201024]
- 郑爱军, 仲兆平, 戴佳佳, 等. 生物油催化酯化过程中乙酸转化率的智能预测 [J]. 2011, 45(7): 118-122. [doi: 10.7652/xjtuxb201107022]
- 王玉乔, 程光旭, 赵振辉. 重整加热炉模糊故障树分析研究 [J]. 2010, 44(3): 86-89. [doi: 10.7652/xjtuxb201003018]
- 刘方杰, 魏衍举, 刘圣华, 等. 乙醇汽油发动机非常规排放及其催化转化的研究 [J]. 2010, 44(1): 13-16. [doi: 10.7652/xjtuxb201001004]
- 张永春, 张军, 曾娜, 等. 甲酸在超临界水中分解反应的密度泛函理论研究 [J]. 2009, 43(7): 30-35. [doi: 10.7652/xjtuxb200907007]
- 漆波, 李隆键, 王锋, 等. 在涂层催化剂上甲烷蒸汽重整的本征动力学研究 [J]. 2009, 43(5): 109-114. [doi: 10.7652/xjtuxb200905023]
- 赵景联, 李厚宝, 黄龙. 磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化剂的制备及性能研究 [J]. 2009, 43(3): 78-81. [doi: 10.7652/xjtuxb200903017]
- 郭秀生, 于德梅, 张宁, 等. 溶胶-凝胶法制备 La^{3+} 、碳纳米管掺杂纳米 TiO_2 及光催化性能 [J]. 2008, 42(10): 1304-1308. [doi: 10.7652/xjtuxb200810023]
- 丁士文, 李梅, 王利勇, 等. 铁掺杂纳米二氧化钛介孔材料的合成、结构与性能 [J]. 2008, 42(9): 1184-1188. [doi: 10.7652/xjtuxb200809026]

(编辑 葛赵青)

(上接第 23 页)

- [25] WESLEY L J, THOMAS M T. A densified liquid methane delivery system for the Altair ascent stage [C]//The SpaceOps 2010 Conference. Reston, VA: AIAA, 2010: 1-31.
- [26] MCNELIS N, HABERBUSCH M. Hot fire ignition test with densified liquid hydrogen using a RL10B-2 cryogenic H_2/O_2 rocket engine [C]//The 33rd AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. Reston, VA: AIAA, 1997: 1-10.
- [27] FERSTER W. NASA tests shuttle engine for possible use on an X-33 [J]. Space News, 1996(8): 8-15.
- [28] TOMSIK T M. Performance tests of a liquid hydrogen propellant densification ground support system for the X33/RLV [C]//The 33rd AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. Reston, VA: AIAA, 1997: 1-17.

(编辑 赵炜)