

载体焙烧温度对 Co-Mo/MgO-Al₂O₃ 变换催化剂性能的影响

连奕新, 王会芳, 方维平, 杨意泉

厦门大学化学化工学院化学系, 醇醚酯清洁生产国家工程实验室, 福建厦门 361005

摘要: 通过 X 射线衍射、N₂ 吸附-脱附、程序升温脱附、程序升温还原和电子顺磁共振方法研究了焙烧温度对 MgO-Al₂O₃ 载体物化结构和 Co-Mo/MgO-Al₂O₃ 变换催化剂性能的影响。结果表明, 在 600~800 °C 范围内焙烧的复合氧化物以 MgAl₂O₄-xMgO-yAl₂O₃ 无定形形式存在, 载体表面存在较多的中强酸-碱位, 相应的负载催化剂具有较高的水煤气变换活性。在氧化态催化剂中存在较多八面体结构的 Mo 物种, 而硫化态催化剂中含有较多氧硫包围的 Mo 物种。这些钼物种与催化剂的活性紧密相关。

关键词: 氧化镁; 氧化铝; 尖晶石; 钴钼基催化剂; 水煤气变换

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Effect of Calcination Temperature of Support on the Performance of Co-Mo/MgO-Al₂O₃ Water-Gas Shift Catalyst

LIAN Yixin, WANG Huifang, FANG Weiping, YANG Yiquan*

National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

Abstract: The effect of calcination temperature of the MgO-Al₂O₃ mixed oxide support on the physicochemical properties of the support and the performance of the Co-Mo-based water-gas shift catalyst was studied by means of X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption, temperature-programmed desorption, temperature-programmed reduction, and electron paramagnetic resonance. The activity testing results showed that the catalysts with the mixed oxide supports calcined at 600–800 °C exhibited high activity for the reaction. The physicochemical characterization results indicated that MgO-Al₂O₃ mixed oxide supports calcined at 600–800 °C existed as amorphous compound MgAl₂O₄-xMgO-yAl₂O₃, on which more middle strength acid-base sites were formed. For the Co-Mo/MgO-Al₂O₃ catalysts in oxidation state, more octahedral Mo species were found, while more oxysulfo-Mo⁵⁺ species were detected on the sulfurized catalysts. These species were closely related to the catalytic activity.

Key words: magnesia; alumina; spinel; cobalt-molybdenum-based catalyst; water gas shift

作为新型特殊的催化剂载体, 复合氧化物 (例如 TiO₂-Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, ZrO₂-Al₂O₃, TiO₂-SiO₂, SiO₂-ZrO₂ 和 MgO-Al₂O₃) 已被广泛研究和应用^[1,2]。其中 MgO-Al₂O₃ 复合氧化物由于具有酸碱两个活性中心和良好的热力学稳定性^[3,4], 以它为载体负载 Mo(W) 和 Co(Ni) 制得的催化剂已应用于加氢脱硫和催化重整等领域^[5-8]。钴钼系宽温耐硫变换催化剂是在 20 世纪 60 年代中后期研制出来的, 可用于以渣油、

重油和煤为原料的水煤气变换工艺, 具有优良的反应活性和耐硫性能。目前已成功开发的钴钼系耐硫变换催化剂按其性能主要分为两大类: 一类为适用于高压 (~8.0 MPa) 和高汽-气比 (~1.4) 条件的中温耐硫变换催化剂 (Co-Mo/MgO-Al₂O₃); 另一类为适用于低压 (< 3.0 MPa) 的低温耐硫变换催化剂 (Co-Mo-K/Al₂O₃), 该类催化剂由于应用广泛其性能被人们不断地改进和完善^[9-11]。

收稿日期: 2009-01-04.

联系人: 杨意泉. Tel: (0592)2186368; Fax: (0592)2186368; E-mail: yyiquan@xmu.edu.cn

基金来源: 福建省科技厅工业科技重点项目 (2007H0066); 厦门市企业创新基金 (3502Z31082).

本文利用固相反应法制备了一系列不同温度焙烧的 MgO-Al₂O₃ 复合氧化物载体, 浸渍 Co-Mo 活性组分, 无二次焙烧制备了耐硫变换催化剂, 用于水煤气变换反应. 采用 X 射线衍射 (XRD)、N₂ 吸附-脱附和程序升温脱附 (TPD) 方法对载体进行了表征, 同时运用程序升温还原 (TPR) 和电子顺磁共振 (EPR) 技术研究了催化剂的表面活性物种.

1 实验部分

1.1 载体的制备

先将一定量的拟薄水铝石和稀硝酸加入到 20 L 的双轴混碾机 (莱州精细化工机械设备厂) 中, 混合搅拌均匀制成铝溶胶, 再加入氧化镁和氧化铝粉混合粉料, 进行混捏直到成湿料, 放入 F-75III 型前挤式双螺杆挤条机 (华南工学院机械厂) 中进行挤条成型 (直径 4 mm, 长度 5~6 mm), 然后烘干, 最后分别在 500, 600, 700, 800, 900 和 1300 °C 下焙烧 4 h, 即制得一系列 MgO-Al₂O₃ 复合氧化物载体^[12], 记为 Z(*t*), *t* 代表焙烧温度.

1.2 催化剂的制备

Co-Mo/MgO-Al₂O₃ 催化剂制备方法是称取一定量 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 和 Co(NO₃)₂·6H₂O 溶解在去离子水中, 逐滴加入氨水, 不停搅拌直到固体完全溶解. 再加入上述所制备的 MgO-Al₂O₃ 复合氧化物, 静置 8 h, 然后于 120 °C 烘干 4 h, 即得 Co-Mo 基催化剂^[12], 记为 Co-Mo/Z(*t*).

1.3 催化剂的评价

催化剂活性评价在一个不锈钢连续流动反应器中进行, 催化剂粒度 0.25~0.59 mm, 装填量 0.5 ml. 进料气体成分为 CO:N₂:H₂ = 30:5:65 (体积比), 汽气比分别为 0.3, 0.6 和 1.0, 反应压力为 2.0 MPa, 反应温度为 250 °C, 空速为 5000 h⁻¹. 用一台双柱塞微量泵 (2ZB-1L10 型, 北京卫星制造厂) 将反应所需的水打入蒸气发生器, 产生的蒸气连同原料气引入反应器. 催化剂活性评价前, 用含 1% H₂S (体积分数) 的原料气以 5 °C/min 的速度升温硫化, 最高硫化温度为 400 °C, 保持 2 h. 产物分析采用在线气相色谱仪, TCD 检测器, 色谱柱为 5A 分子筛, 柱长为 2 m, N₂ 作内标.

1.4 催化剂的表征

载体的 XRD 实验在 X'Pert PRO 型 X 射线衍

射仪上进行, 采用 Cu K_α 射线, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, 扫描范围 10°~90°, 扫描步长 0.016 7°, 每步时间 10.16 s.

载体的比表面及孔径分布测定在全自动物理化学吸附测试仪 (Micromeritics Tristar 3000 型) 上进行, 以高纯氮为吸附质, 于液氮温度 (-196 °C) 下吸附. 测试前样品在真空 300 °C 下热处理 3 h.

复合氧化物的 NH₃ 和 CO₂ 的 TPD 实验在自装的微反应装置上进行, 脱附气采用 TCD 检测. 实验时, 在石英玻璃反应管装入 100 mg 催化剂, 在 He 气氛下升温至 300 °C, 吹扫 1 h, 再降温至 50 °C, 在此温度下改用 NH₃ 或 CO₂ 吸附 0.5 h, 流量 30 ml/min. 吸附完成后改用 He 气吹扫 1 h, 然后用 He 气为载气进行程序升温脱附, 流量 40 ml/min, 升温范围为 50~800 °C, 升温速率为 10 °C/min.

催化剂的 TPR 测定在配有程序升温的加热炉中的 U 形石英管微反应装置上进行, 催化剂装填量为 100 mg. 在 He 气氛下升温至 100 °C, 吹扫 1 h 后改用 5%H₂-95%Ar 混合气 (30 ml/min) 进行升温还原, 采用 TCD 检测器检测 H₂ 消耗量. 升温范围为 100~800 °C, 升温速率为 10 °C/min. 测试前样品在空气气氛下于 350 °C 热处理 3 h.

复合氧化物负载的硫化态催化剂的 EPR 表征在 EMX EPR Spectrometer 型波谱仪上于室温条件下进行, 测试条件为: 输出功率 5 mW, 微波频率 9.06 GHz, 调制频率 100 kHz, 调制幅度 6.0 Gpp, 中心场 3312.26 Gauss, 扫描宽度 2000 Gauss. 硫化态催化剂制备同 1.3 节.

2 结果与讨论

2.1 催化剂变换反应性能

表 1 给出了不同 Co-Mo/Z(*t*) 催化剂上的 CO 转化率. 由表可见, 在三种不同汽气比的反应条件下, Co-Mo/Z(600), Co-Mo/Z(700) 和 Co-Mo/Z(800) 催化剂上的 CO 转化率比 Co-Mo/Z(500), Co-Mo/Z(900) 和 Co-Mo/Z(1300) 上的高. 特别是在汽气比为 1.0 时, Co-Mo/Z(700) 催化剂活性最高, CO 转化率达 93.3%. 这说明载体焙烧温度对催化剂在变换反应中的催化活性影响较大. 催化剂活性大小顺序是: Co-Mo/Z(700) > Co-Mo/Z(600) > Co-Mo/Z(800) > Co-Mo/Z(500) > Co-Mo/Z(900) > Co-Mo/Z(1300).

表 1 载体焙烧温度不同的 Co-Mo/MgO-Al₂O₃ 催化剂上的 CO 转化率Table 1 CO conversion on the Co-Mo/MgO-Al₂O₃ catalysts with the support calcined at different temperatures

Catalyst	Calcination temperature (°C)	CO conversion (%)		
		W/G = 0.3	W/G = 0.6	W/G = 1.0
Co-Mo/Z(500)	500	41.4	80.6	83.5
Co-Mo/Z(600)	600	53.1	89.7	90.2
Co-Mo/Z(700)	700	55.3	92.8	93.3
Co-Mo/Z(800)	800	52.6	87.4	89.3
Co-Mo/Z(900)	900	21.4	46.0	51.6
Co-Mo/Z(1300)	1300	13.5	40.2	45.3

Z(*t*) represents MgO-Al₂O₃ mixed oxide calcined at *t* °C. W/G denotes the volume ratio of water to gas.

2.2 载体的物化性质

2.2.1 XRD 结果

图 1 为不同温度焙烧的载体的 XRD 谱. 由图可见, 100 °C 干燥的复合载体前驱体中仍存在 Mg₂Al(OH)₇ (2θ 为 12.1°, 20.3° 和 59.8°), Al(OH)₃ (2θ 为 18.8° 和 40.3°) 和 Mg(OH)₂ (2θ 为 18.3°, 38.3° 和 59.0°) 水合化合物. 而经 500~800 °C 焙烧后样品存在 Al₂O₃ (2θ 为 19.5°, 37.6°, 45.9° 和 67.0°), MgO (2θ 为 36.9°, 42.9° 和 62.2°) 和 MgAl₂O₄ (2θ 为 19.3°, 31.5°, 37.0°, 38.8°, 45.1°, 56.0°, 59.6°, 65.7° 和

69.0°) 的弥散衍射峰. 随着焙烧温度提高, MgAl₂O₄ 衍射峰的强度逐渐增强, 但峰形仍很弥散. 这说明经 500~800 °C 焙烧的复合载体是以 MgAl₂O₄-xMgO-yAl₂O₃ 无定形复合氧化物的形式存在的. 焙烧温度超过 900 °C 时, MgAl₂O₄ 尖晶石的衍射峰较为尖锐, 说明此时载体主要以尖晶石形式存在. 结合活性评价结果可以看出, 在本实验条件下 MgAl₂O₄ 尖晶石不适宜用作载体基催化剂.

2.2.2 氮吸附测定结果

表 2 为不同温度焙烧的 MgO-Al₂O₃ 复合氧化物的物化性质. 由表可见, 在 500~800 °C, 随着焙烧温度的提高, 载体的表面积和孔容反而略有下降, 在 800~900 °C 急剧下降, 而孔径随着焙烧温度的升高一直增加.

表 2 不同温度焙烧的复合氧化物载体的物化性能

Table 2 Textural properties of the mixed oxide supports calcined at different temperatures

Support	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{g}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	d/nm
Z(500)	152	0.41	8.36
Z(600)	135	0.35	11.13
Z(700)	132	0.34	11.44
Z(800)	125	0.33	11.56
Z(900)	66	0.25	16.28
Z(1300)	46	0.23	18.24

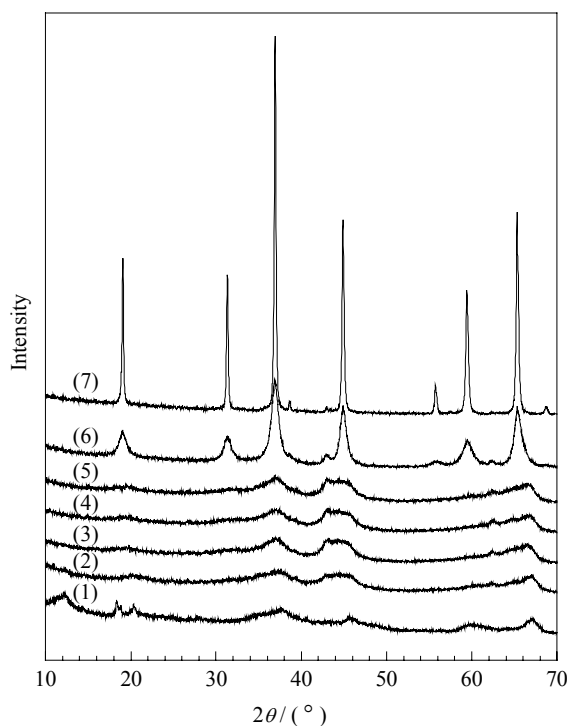


图 1 不同温度焙烧的复合氧化物载体的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of mixed oxide support calcined at different temperatures. (1) Z(100); (2) Z(500); (3) Z(600); (4) Z(700); (5) Z(800); (6) Z(900); (7) Z(1300).

一般来说, 高温焙烧很容易造成样品比表面积减小, 导致催化剂活性降低. 因此 Z(900) 和 Z(1300) 载体的比表面积较低是造成相应催化剂在变换反应中活性低的原因. 与 Z(500) 和 Z(600) 载体相比, Z(700) 载体比表面积并不是最高的, 但 Co-Mo/Z(700) 催化剂活性最高, 因此除载体表面积外, 还存在其它影响催化剂性能的重要因素.

2.2.3 TPD 结果

图 2 (a) 和 (b) 分别给出了不同温度焙烧复合氧化物的 CO_2 -TPD 和 NH_3 -TPD 谱. 由图 2 (a) 可见, 在 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 的脱附峰对应于物理吸附 CO_2 的脱附, 而在 $200\sim 250$, $350\sim 450$ 和 $500\sim 650^\circ\text{C}$ 处的脱附峰分别对应于弱碱位、中强碱位和强碱位吸附 CO_2 的脱附. 与载体 Z(500) 比较, 载体 Z(600), Z(700) 和 Z(800) 表面的强碱位强度减弱, 而中强碱位强度明显增强. 载体 Z(900) 表面的中强碱位强度降低, 而载体 Z(1300) 已没有明显的 CO_2 脱附峰. 由图 2(b) 可见, 一个物理吸附 NH_3 的脱附峰出现在低温区, 而在 $200\sim 300$, $350\sim 500$ 和 $550\sim 700^\circ\text{C}$ 检测到三个不同强度酸性位吸附 NH_3 的脱附峰, 分别对应于弱酸性位、中强酸性位和强酸性位^[13,14]. 载体 Z(600) 和 Z(700) 表面的中强酸性位的数量明显比载体 Z(800) 和 Z(900) 表面的多, 而载体 Z(1300) 表面只有一个强酸性位吸附 NH_3 的脱附峰. 综上所述, 载体 Z(900)

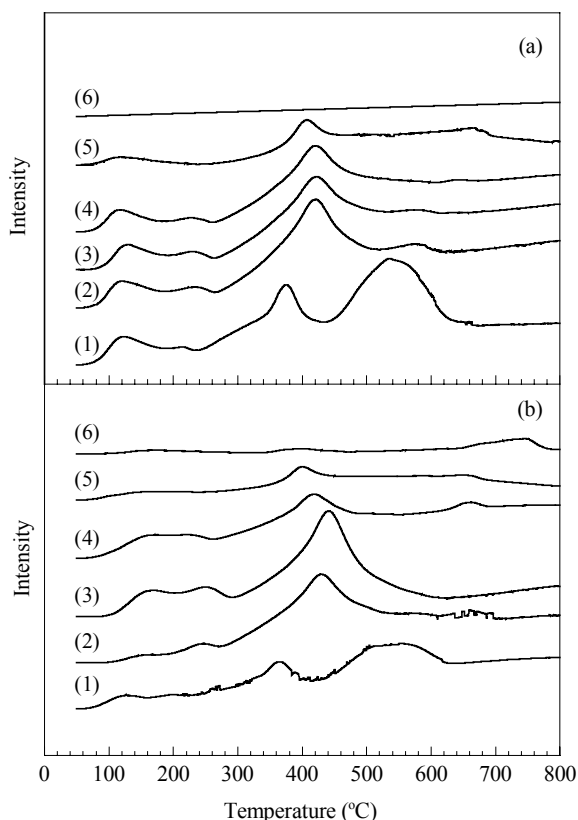


图 2 不同温度焙烧的复合氧化物载体的 CO_2 -TPD 和 NH_3 -TPD 谱

Fig. 2. CO_2 -TPD (a) and NH_3 -TPD (b) spectra of the mixed oxide supports with different calcination temperatures. (1) Z(500); (2) Z(600); (3) Z(700); (4) Z(800); (5) Z(900); (6) Z(1300).

和 Z(1300) 表面弱酸-碱位的数量明显少于载体 Z(500), Z(600), Z(700) 和 Z(800). 结合 XRD 结果可知, 复合氧化物载体表面性质的差异是由于经不同温度焙烧后其组成与结构发生变化而引起的. MgO 是碱性氧化物, 而 Al_2O_3 是两性氧化物, MgO 和 Al_2O_3 相互作用有效降低了强酸位和强碱位的强度, 而提高了中强酸和中强碱位的强度^[13,14]. Z(500) 具有较多的强酸位和强碱位与 MgO 和 Al_2O_3 相互作用较弱有关. Co-Mo/Z(500) 的活性比 Co-Mo/Z(600), Co-Mo/Z(700) 和 Co-Mo/Z(800) 的低, 这可能与载体 Z(500) 中存在较多强酸-碱位有关.

据文献[15,16]报道, 碱金属掺杂的 Mo 基和 Cu 基催化剂具有双功能催化作用, 其中掺杂的碱金属有利于 CO 与氧阴离子反应生成甲酸盐物质. Rodriguez^[17,18]指出, 氧化物表面上的 H_2O 分裂成 OH_{ads} , 与吸附在金表面的 CO 反应生成 HOCO_{ads} , 然后表面的甲酸盐物质分解生成 CO_2 和 H_{ads} . Mg 作为一个碱基加入到 Al_2O_3 中, 使 Co-Mo/MgO- Al_2O_3 成为中强酸-碱催化剂. 碱性组分能够诱发相反离子, 如变换反应中的中间物 (甲酸盐)^[19-21]. 谭永放等^[22]认为, 在 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 载体中, 由于 MgO 与 Al_2O_3 首先发生强相互作用, 改变了载体表面的化学性质, 会减弱活性组分 Co 和 Mo 与载体的相互作用, 从而促进了活性组分 Co 与 Mo 之间的相互作用, 提高了催化剂的变换活性. 由图 2 可得载体的中强酸-碱位的大小顺序为 $Z(600\sim 800) > Z(500) > Z(900) \approx Z(1300)$, 这与相对应催化剂上的 CO 转化率大小一致. 综上所述可以推断, 催化剂活性不仅与载体比表面积和孔结构有关, 还与载体表面的酸碱性有关.

2.3 催化剂的物化性质

2.3.1 TPR 结果

图 3 给出了不同温度焙烧复合氧化物负载的氧化态催化剂的 TPR 谱. 纯的 MoO_3 还原分为两步, $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$, 然而一旦负载在载体上, MoO_3 还原性将发生很大的变化^[23]. 耿云峰等^[24]观察到负载在 SiO_2 上的 MoO_3 存在两种氧化钼物种, 一种是单层分散均匀的氧化钼, 比较容易还原, 另一种是双层分散或聚集的氧化钼. 从图 3 可以看出, 第一个还原峰出现在 $345\sim 375^\circ\text{C}$, 归属于单层分散的 MoO_3 还原为 MoO_2 . 第二个还原峰出现在 $525\sim 582^\circ\text{C}$, 归属于多层分散的 MoO_3 还原为 MoO_2 .

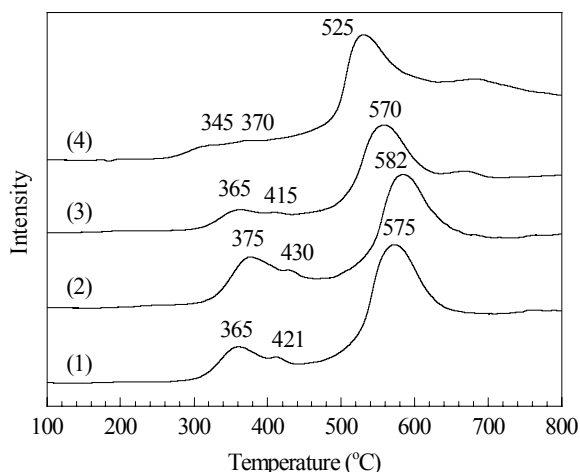


图3 不同温度焙烧载体负载催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig. 3. H₂-TPR profiles of the catalysts with mixed oxide supports calcined at different temperatures. (1) Co-Mo/Z(600); (2) Co-Mo/Z(700); (3) Co-Mo/Z(800); (4) Co-Mo/Z(900).

同样在 370~430 °C 处的还原肩峰对应于聚集 MoO₃ 的还原. 这两个峰也可分别归属为 Co-Mo-O 相中容易还原的八面体结构 Mo 物种和难还原的四面体结构 Mo 物种^[25,26]. 从图 3 可以看出, 催化剂中含有八面体结构 Mo⁶⁺ 物种数量的顺序为 Co-Mo/Z(700) > Co-Mo/Z(600) > Co-Mo/Z(800) > Co-Mo/Z(900), 而在本实验条件下四面体结构 Mo 物种的进一步还原峰基本没有很大的变化, 从而可以合理地解释催化活性高低顺序. 可见催化剂活性与八面体结构 Mo 物种有关.

2.3.2 EPR 结果

图 4 为不同温度焙烧复合氧化物负载的硫化态催化剂的 EPR 谱. 由图可见, 分别在 $G = 1.93$ (g_1), 1.98 (g_2), 2.01 (g_3), 2.04 (g_4), 2.06 (g_5) 和 2.10 (g_6) 处有六个信号. 信号 g_1 可归属于氧包围的钼物种, 信号 g_2 和 g_5 可归属于氧和硫部分交换而形成的氧硫包围的钼物种, 信号 g_3 和 g_4 可归属于单质硫或二硫化物, 信号 g_6 可归属于 Co-Mo-S 相物种^[27~30]. 一般认为, MoS₂ (或 MoS_{2-x}) 是负载的钼酸盐通过硫化和还原过程得到的, 催化剂的活化反应步骤如下: 在催化剂的硫化过程中连续的 O-S 交换产生了 Mo 的氧硫化物, 再进一步形成 Mo 的硫化物, 形成了含有端式连接 S²⁻ 和桥式连接 S₂²⁻ 物种组成的类似 MoS₃ 化合物; 经 Mo⁶⁺-S 键的断裂, Mo⁶⁺ 还原为 Mo⁴⁺, 最终前驱体 MoS₃ 转变为 MoS₂ (或 MoS_{2-x}) 物种, 同时

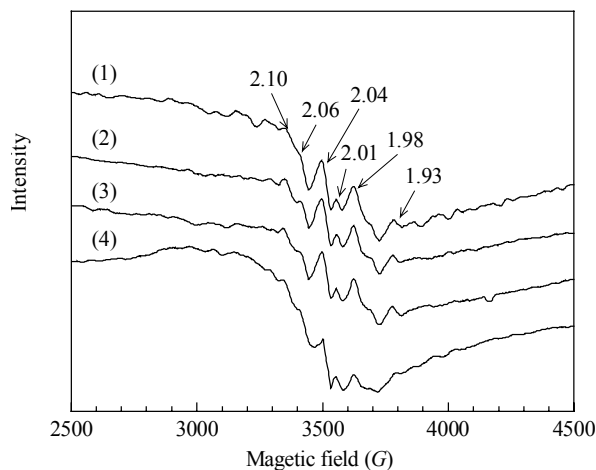


图4 不同温度焙烧载体硫化态催化剂的 EPR 谱

Fig. 4. EPR spectra of sulfided catalysts with mixed oxide supports calcined at different temperatures. (1) Co-Mo/Z(600); (2) Co-Mo/Z(700); (3) Co-Mo/Z(800); (4) Co-Mo/Z(900).

产生的单质硫与 H₂ 反应生成 H₂S; 而且位于 MoS₂ 边缘的 Co 物种通过桥式连接, 形成 Co-Mo-S 活性相^[31,32]. 参照上述 Mo 的硫化机理可以推断, 存在氧硫包围的 Mo 物种越多, 形成的 Co-Mo-S 活性相越多. 与 Co-Mo/Z(600), Co-Mo/Z(700) 和 Co-Mo/Z(800) 催化剂相比, Co-Mo/Z(900) 催化剂中 g_1 , g_2 , g_4 和 g_6 的信号强度明显减弱, 意味着在 Co-Mo/Z(900) 催化剂中 Mo⁵⁺ 和 Co-Mo-S 物种较少. 结合硫化态 Mo/Al₂O₃ 催化剂在水煤气变换反应中的 Mo⁵⁺/Mo⁴⁺ 循环氧化还原机理假设^[33,34], 本实验的活性评价和 EPR 结果表明催化剂活性与 Mo⁵⁺ 物种相关.

3 结论

在不同温度下焙烧制备了一系列复合氧化物作为水煤气变换反应的 Co-Mo 基催化剂载体. 复合氧化物经 600~800 °C 焙烧后, 载体以 MgAl₂O₄-xMgO-yAl₂O₃ 无定形形式存在, 有较多中等强度的酸-碱位. 而经 900~1300 °C 焙烧后, 载体主要以 MgAl₂O₄ 尖晶石形式存在, BET 比表面积较小. TPR 和 EPR 结果表明, 在氧化态催化剂中含有八面体结构 Mo 物种的数量多少顺序为 Co-Mo/Z(700) > Co-Mo/Z(600) > Co-Mo/Z(800) > Co-Mo/Z(900). 在硫化态 Co-Mo/Z(600), Co-Mo/Z(700) 和 Co-Mo/Z(800) 催化剂中含有较多的与活性相关的氧硫包围

Mo 物种和 Co-Mo-S 活性相,这些钼物种的存在有利于 CO 的变换. Co-Mo/Z(600), Co-Mo/Z(700) 和 Co-Mo/Z(800) 催化剂表现出最高的活性. 因此, Co-Mo/MgO-Al₂O₃ 催化剂的水煤气变换活性与载体焙烧温度密切相关.

参 考 文 献

- 1 韩冰, 杨桂琴, 严乐美, 王秀宇, 孙正涛. 化学工业与工程 (Han B, Yang G Q, Yan L M, Wang X Y, Sun Zh T. *Chem Ind Eng*), 2002, **19**: 448
- 2 Kumar M, Aberuagba F, Gupta J K, Rawat K S, Sharma L D, Murali Dhar G. *J Mol Catal A*, 2004, **213**: 217
- 3 姜瑞霞, 谢在库, 张成芳, 陈庆龄. 工业催化 (Jiang R X, Xie Z K, Zhang Ch F, Chen Q L. *Ind Catal*), 2003, **11**: 47
- 4 Solis D, Klimova T, Ramirez J, Cortez T. *Catal Today*, 2004, **98**: 99
- 5 Padmasri A H, Venugopal A, Durga Kumari V, Rama Rao K S, Kanta Rao P. *J Mol Catal A*, 2002, **188**: 255
- 6 魏昭彬, 辛勤. 催化学报 (Wei Zh B, Xin Q. *Chin J Catal*), 1994, **15**: 161
- 7 Salmones J, Galicia J A, Wang J A, Valenzuela M A, Aguilar-Rios G. *J Mater Sci Lett*, 2000, **19**: 1033
- 8 Hua N P, Wang H, Du Y K, Shen M, Yang P. *Catal Commun*, 2005, **6**: 491
- 9 刘全生, 张前程, 马文平, 何润霞, 寇丽杰, 牟占军. 化学进展 (Liu Q Sh, Zhang Q Ch, Ma W P, He R X, Kou L J, Mou Zh J. *Progr Chem*), 2005, **17**: 389
- 10 张春野, 沈湘黔, 景茂祥, 曹凯. 稀有金属材料与工程 (Zhang Ch Y, Shen X Q, Jing M X, Cao K. *Rare Metal Mater Eng*), 2006, **35**: 1470
- 11 Houssenbay S, Payen E, Kasztelan S, Grimblot J. *Catal Today*, 1991, **10**: 541
- 12 杨意泉, 方维平, 李一农, 郑泉兴, 王琪, 林仁存, 陈汉宗, 戴深峻, 严兴国 (Yang Y Q, Fang W P, Li Y N, Zheng Q X, Wang Q, Lin R C, Chen H Z, Dai Sh J, Yan X G). CN 200310100497.6. 2004
- 13 Tanabe K, Sumiyoshi T, Shibata K, Kiyoura T, Kitagawa, J. *Bull Chem Soc Jpn*, 1974, **47**: 1064
- 14 孟明, 林培琰, 伏羲路. 催化学报 (Meng M, Lin P Y, Fu Y L. *Chin J Catal*), 2000, **21**: 286
- 15 Rodrigues A C C. *J Mathemat Chem*, 2006, **39**: 541
- 16 Nava R, Morales J, Alonso G, Ornelas C, Pawelec B, Fierro J L G. *Appl Catal A*, 2007, **321**: 58
- 17 Rodriguez J A, Ma S, Liu P, Hrbek J, Evans J, Peirez M. *Science*, 2007, **318**: 1757
- 18 Klier K. *Catal Today*, 1992, **15**: 361
- 19 Gotti A, Prins R. *J Catal*, 1998, **178**: 511
- 20 Rhodes C, Hutchings G J, Ward A M. *Catal Today*, 1995, **23**: 43
- 21 Amenomiya Y, Pleizier G. *J Catal*, 1982, **76**: 345
- 22 谭永放, 张新堂, 毛鹏生. 天然气化工 (Tan Y F, Zhang X T, Mao P S. *Natur Gas Chem Ind*), 2000, **25**(4): 22
- 23 Arnoldy P, Franken M C, Scheffer B, Moulijn J A. *J Catal*, 1985, **96**: 381
- 24 耿云峰, 王希涛, 钟顺和. 分子催化 (Geng Y F, Wang X T, Zhong Sh H. *J Mol Catal (China)*), 2002, **16**: 273
- 25 Brito J, Laine J. *J Catal*, 1993, **139**: 540
- 26 Brito J, Laine J. *Polyhedron*, 1986, **5**: 179
- 27 李金林, 孔渝华, 张曼征. 催化学报 (Li J L, Kong Y H, Zhang M Zh. *Chin J Catal*), 1991, **12**: 340
- 28 林仁存, 杨意泉, 袁友珠, 魏光, 王琪, 樊金红, 戴深峻. 应用化学 (Lin R C, Yang Y Q, Yuan Y Zh, Wei G, Wang Q, Fan J H, Dai Sh J. *Chin J Appl Chem*), 2001, **18**: 25
- 29 王琪, 陈爱平, 谢春芳, 郑泉兴, 方维平, 袁友珠, 张鸿斌, 杨意泉. 化学学报 (Wang Q, Chen A P, Xie C F, Zheng Q X, Fang W P, Yuan Y Z, Zhang H B, Yang Y Q. *Acta Chim Sin*), 2004, **62**: 2297
- 30 Nikolova D, Edreva-Kardjieva R, Gouliev G, Grozeva T, Tzvetkov P. *Appl Catal A*, 2006, **297**: 135
- 31 Farag H, Whitehurst D D, Mochida I. *Ind Eng Chem, Res*, 1998, **37**: 3533
- 32 Iwamoto R, Inamura K, Nozaki T, Iino A. *Appl Catal A*, 1997, **163**: 217
- 33 Hou P, Meeker D, Wise H. *J Catal*, 1983, **80**: 280
- 34 郑泉兴, 王琪, 宋建华, 李一农, 陈汉宗, 方维平, 杨意泉. 厦门大学学报(自然科学版)(Zheng Q X, Wang Q, Song J H, Li Y N, Chen H Z, Fang W P, Yang Y Q. *J Xiamen Univ Natur Sci*), 2004, **12**: 420