

Ni-M(M=Cu, Zn, Ce)/C 双金属催化剂上的乙醇气相羰化

章 青¹ 王会芳¹ 孙果宋² 黄科林² 方维平¹ 杨意泉^{*1}

(¹ 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

(² 广西化工研究院, 南宁 530001)

摘要: 利用等体积浸渍法制备了 NiM_{0.2}(M=Cu, Zn, Ce)/C 双金属催化剂及 Ni/C 催化剂, 考察了其乙醇气相羰化制丙酸的活性。结果表明, 4 种催化剂的活性大小顺序为 NiCe_{0.2}/C>Ni/C>NiCu_{0.2}/C>NiZn_{0.2}/C, 催化剂 NiCe_{0.2}/C 的羰化活性最高, 乙醇转化率和丙酸的选择性分别为 98.0% 和 95.1%, 而催化剂 NiZn_{0.2}/C 的羰化活性最低, 乙醇转化率和丙酸选择性分别为 83.6% 和 75.8%。通过对催化剂的金属分散度、XRD、H₂-TPR 和 CO-TPD 等表征结果的分析, 发现 CeO₂ 与镍物种之间存在协同作用, 从而降低 NiO 的还原温度, 有效防止镍晶粒的长大, 并提高了镍物种在活性炭表面的分散度。

关键词: 乙醇; 活性炭; 气相羰化; 助剂; 丙酸

中图分类号: O643.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)08-1384-05

Vapor Phase Carbonylation of Ethanol over Ni-M(M=Cu, Zn, Ce)/C Catalysts

ZHANG Qing¹ WANG Hui-Fang¹ SUN Guo-Song² HUANG Ke-Lin²

FANG Wei-Ping¹ YANG Yi-Quan^{*1}

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005)

(² Guangxi Research Institute of Chemical Industry, Nanning 530001)

Abstract: A series of NiM_{0.2}(M=Cu, Zn, Ce)/C and Ni/C catalysts were prepared by isometric impregnation method for vapor phase carbonylation of ethanol. The activity testing results revealed that the activity of four catalysts was in the order of NiCe_{0.2}/C>Ni/C>NiCu_{0.2}/C>NiZn_{0.2}/C, and the NiCe_{0.2}/C catalyst showed maximum catalytic activity for carbonylation of ethanol with the ethanol conversion of 98.0% and the propionic acid selectivity of 95.1% in comparison with other catalysts, but the NiZn_{0.2}/C catalyst showed minimum activity with the ethanol conversion of 83.6% and the propionic acid selectivity of 75.8%. The catalysts were characterized by means of metal dispersion test, XRD, H₂-TPR and CO-TPD. It was found that a certain interaction between ceria and nickel species was confirmed to level the reduction temperature of nickel oxide down, avoiding effectively from bigger nickel crystallites, thereby increasing the metal dispersion of nickel species on the surface of active carbon.

Key words: ethanol; active carbon; vapor-phase carbonylation; additives; propionic acid

丙酸是一种重要的化工原料, 可广泛用于合成树脂、谷物防腐剂、香料中间体及丙酸盐等方面^[1]。目前丙酸的工业生产方法主要来自德国 BASF 公司的 Reppe 工艺, 它以乙烯为原料在羰基镍催化下与一氧化碳和水反应生成丙酸, 反应需在高压(20~

30 MPa)条件下进行且对反应设备防腐要求较高。而采用负载型镍催化剂气相羰化乙醇合成丙酸路线具有转化率高、选择性高、反应条件温和、操作简便及对反应设备要求低等优点已引起国内外研究者的广泛关注^[2-7]。近年来, 由于双金属催化剂较单金属催

收稿日期: 2009-03-20。收修改稿日期: 2009-06-22。

国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2004CB217805)和院校重点合作项目(0042-K81009)资助。

*通讯联系人。E-mail: yyiquan@xmu.edu.cn

第一作者: 章 青, 男, 29 岁, 博士研究生; 研究方向: 多相催化及催化材料的合成与应用。

剂具有更优良的活性及选择性, 为了进一步改善催化剂的性能, 彭峰等^[3]报道了 Ni-Zn/C 催化剂上乙醇羰化反应工艺。冯景贤等^[4]报道了 Ni-Pb/C 催化剂上乙醇羰化合成丙酸上的催化行为, 认为镍与铅之间有协同作用, 便于活性组分镍单质的循环。但文献中局限于对乙醇羰化反应的研究, 对助剂的作用机理的报道较少。

本工作利用等体积浸渍法制备 Ni-M(M=Cu, Zn, Ce)/C 催化剂, 重点考察了铜、锌和铈等助剂对催化剂乙醇气相羰化制丙酸活性的影响, 利用金属分散度、X 射线粉末衍射(XRD)、H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)和 CO 程序升温脱附(CO-TPD)等手段来研究了不同助剂对活性组分的分散状况、结构特点及其在乙醇气相羰化制丙酸上的催化行为。

1 实验部分

1.1 试剂

醋酸镍、硝酸铜、硝酸锌、硝酸亚铈、乙醇和碘乙烷均为上海国药集团化学试剂有限公司 A.R. 级试剂。

1.2 催化剂制备

催化剂采用等体积浸渍的方法制备。按照一定比例取适量的硝酸铜、硝酸锌和硝酸亚铈分别与醋酸镍配制成一定浓度的溶液, 并将商用椰壳活性炭(595~841 μm(20~30 目))浸渍于上述溶液中 24 h, 先在 70 °C 油浴中边搅拌边干燥 6 h, 然后 100 °C 干燥 12 h, 制得相应 Ni-M/C 双金属催化剂。不作特别说明时, 所制备的 Ni-M/C 催化剂中 M/Ni 物质的量的比均为 0.2, 其中镍含量均为 5wt%, 相应催化剂标记为 NiCu_{0.2}/C、NiZn_{0.2}/C 和 NiCe_{0.2}/C。

1.3 催化剂活性评价

活性评价在采用固定床连续流动微型反应器常压下进行, 反应管内径 22 mm, 长 50 cm。催化剂装量为 4.0 g, 反应前在 N₂ 气氛下 450 °C 焙烧处理 2 h, 再在 H₂ 气氛下还原 4 h 后降至反应温度, 乙醇和碘乙烷混合液用微量双柱塞进液泵输入到气化炉, 与 CO 充分混合后进入反应器中反应。反应条件: $n(\text{CO}):n(\text{EtOH}):n(\text{EtI})=20:10:1$, 温度为 270 °C, 压力为 0.1 MPa, 空速为 2400 h⁻¹。反应产物采用 GC-950 型气相色谱仪程序升温分析, HP-Plot/Q 毛细管色谱柱, 柱长 30 m, 管径 0.53 mm, 膜厚 40.00 μm, 氢火焰检测器检测(检测室温度为 200 °C, 氮气为载气, 分流比为 1:10)。催化剂活性以乙醇转化率和丙酸选择性来评价。

1.4 催化剂表征

金属分散度(D)测试: 在 Micromeritics ASAP 2010 型吸附仪上利用双等温线法完成。在吸附测试前, 催化剂样品在 5% H₂/Ar 混合气 450 °C 还原 1 h, 在该温度下抽真空 1 h, 降至室温测定 CO 吸附体积, 按化学计量比 $n(\text{CO})/n(\text{Ni})=1$ 来计算金属镍分散度。

XRD 测试: 利用荷兰 Phillips 公司生产的 X Pert PRO X 射线衍射仪表征焙烧和还原处理的催化剂相结构, 激发源为 Cu K α ($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$), Ni 片滤波, X'celerator 探测, 工作电流 30 mA, 工作电压 40 kV, 测试范围 2θ 为 10°~80°, 步长 0.016°, 每步时间 12 s, 晶粒大小利用 Scherrer 公式计算。

H₂-TPR 测试: 该实验是在自装 TPD 装置上进行, 称取 100 mg 样品置于 U 形石英管中, 用 5% H₂/Ar 混合气流经样品, 气体流速为 20 mL·min⁻¹, 以 10 °C·min⁻¹ 的速率程序升温至 650 °C, TCD 检测器检测 H₂ 量的变化。

CO-TPD 测试: 该实验是在自装 TPD 装置上进行, 称取 100 mg 样品置于 U 形石英管中, 先在高纯氦气吹扫下升温至 450 °C, 通入 H₂ 还原 60 min, 然后降至室温, 在室温条件下吸附 CO 60 min, 之后再用高纯 He 气吹扫至热导池信号基线平稳, 以高纯 He 为载气, 载气流速 30 mL·min⁻¹, 以 10 °C·min⁻¹ 的速率程序升温至 550 °C, TCD 检测器检测脱附 CO 量的变化。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性评价

表 1 为催化剂 NiM_{0.2}/C 对乙醇气相羰化的催化活性评价结果及镍的分散度。从表中可以看出, 4 种催化剂的活性大小顺序为 NiCe_{0.2}/C>Ni/C>NiCu_{0.2}/C>NiZn_{0.2}/C, 催化剂 NiCe_{0.2}/C 的乙醇转化率为 98.0%, 丙酸选择性为 95.1%。该系列催化剂中的镍分散度也有相似的变化规律。这表明了铈的添加有助于镍在活性炭表面均匀分散, 使催化剂的乙醇羰化活性得到明显提高, 而铜和锌的添加均使得镍的分散度有所降低, 进而不同程度地影响了催化剂的乙醇羰化活性。

2.2 XRD 测试结果

为了更好地描述 NiM_{0.2}/C 催化剂上的乙醇羰化行为, 我们考察了催化剂在经过 N₂ 高温煅烧和 H₂ 还原后的物相及镍晶粒尺寸的变化。图 1 为氧化态

表 1 NiM_{0.2}/C 催化剂的活性评价结果和镍的分散度
Table 1 Catalytic performance of NiM_{0.2}/C catalysts^a and nickel metal dispersion

Catalyst	Ethanol Conversion / %	Selectivity / %			D _{Ni} / %
		EtCOOH	EtCOOEt	Others ^b	
Ni/C	90.7	92.6	5.3	2.1	37.1
NiCu _{0.2} /C	87.1	86.3	11.5	2.2	36.7
NiZn _{0.2} /C	83.6	75.8	20.3	3.9	30.8
NiCe _{0.2} /C	98.0	95.1	4.2	0.7	45.2

^aThe data are collected after 10 h reaction; ^bOthers=Methane+Aether

催化剂 NiM_{0.2}/C 的 XRD 图。从图中可以看出,4 种催化剂在 N₂ 氛围中经过 450 °C 煅烧后,均在 37.1°、43.2°、62.8° 和 75.4° 出现 NiO 的衍射峰,与标准卡(PDF No.00-044-1159) 相符合; 催化剂 Ni/C 还在 44.3° 和 51.7° 出现 Ni 的衍射峰,与标准卡(PDF No.01-089-7128)相符合,说明了 4 种催化剂在高温惰性条件下醋酸镍均完全分解成 NiO,而催化剂 Ni/C 中 NiO 与活性炭之间的相互作用或醋酸根分解产生的 C 促使部分 NiO 还原成单质 Ni。对其他 3 种催化剂而言,均没有出现单质 Ni 的衍射峰,这说明了向催化剂 Ni/C 中添加适量的铜、锌和铈均可削弱 C 与 Ni-O 之间的相互作用。对催化剂 NiCu_{0.2}/C 来说,在 32.5°、35.6°、38.8°、48.9°、58.3°、61.6°、66.3°、68.1° 和 75.2° 出现 CuO 的衍射峰,与标准卡(PDF No.00-045-0937)相符合,这说明了硝酸铜在经过高温煅烧后已分解成 CuO; 对 NiZn_{0.2}/C 催化剂来说,在 31.8°、34.2°、36.3°、47.5°、62.8°、67.9° 和 69.1° 出现 ZnO 的衍射峰,与标准卡(PDF No.01-080-0075)相符合,从图中还可以看出,NiO 和 ZnO 的衍射峰之间发生了

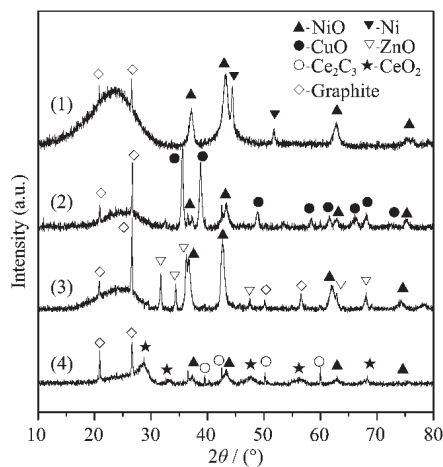
部分重叠,说明了硝酸锌在经过高温煅烧后已分解成 ZnO,然后与 NiO 之间可能发生了某种作用,从而引起了衍射峰的重叠。对催化剂 NiCe_{0.2}/C 来说,在 28.2°、33.2°、47.6° 和 56.8° 出现 CeO₂ 的衍射峰,与标准卡(PDF No.03-065-5923)相符合,并在 39.5°、43.3°、59.9° 和 68.3° 出现 Ce₂C₃ 的衍射峰,与标准卡(PDF No.00-020-0261)相符合,说明了硝酸亚铈在经过高温煅烧后已分解成 CeO₂,并部分与载体活性炭或醋酸根分解产生的 C 发生作用生成了 Ce₂C₃。根据 X 射线峰宽化法计算煅烧后 NiO 晶粒的大小见表 2。

表 2 NiM_{0.2}/C 催化剂氧化态/还原态的晶粒大小
Table 2 Grain size of NiM_{0.2}/C catalysts after oxidation or reduction

Catalyst	D _c / nm	
	Oxidized	Reduced
Ni/C	25.6	34.3
NiCu _{0.2} /C	27.1	41.2
NiZn _{0.2} /C	47.0	43.9
NiCe _{0.2} /C	23.5	27.4

从表中可以看出,晶粒大小顺序为: NiZn_{0.2}/C > NiCu_{0.2}/C > Ni/C > NiCe_{0.2}/C。经过高温焙烧后催化剂 NiCe_{0.2}/C 中 NiO 晶粒最小,只有 23.5 nm; 催化剂 NiZn_{0.2}/C 中 NiO 晶粒最大,达到了 47.0 nm,这说明了添加了 CeO₂ 可以有效阻止氧化镍晶粒的长大; 而 CuO 和 ZnO 则没有这个现象发生。

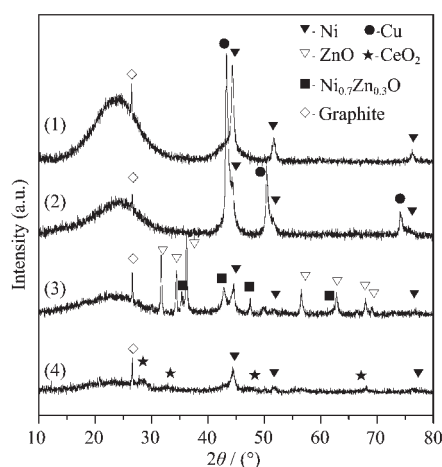
图 2 为还原态催化剂 NiM_{0.2}/C 的 XRD 图。从图中可以看出,催化剂 Ni/C、NiCe_{0.2}/C 和 NiZn_{0.2}/C 在经过 H₂ 还原后,均在 44.4°、51.7° 和 76.3° 出现单质 Ni 的衍射峰,与标准卡(PDF No.01-089-7128)相符合,这表明经过 H₂ 还原后,这 3 种催化剂中 NiO 均被还原为单质镍。对催化剂 NiCu_{0.2}/C 来说,在 43.4°、50.5° 和 74.2° 出现单质 Cu 的衍射峰,与标准卡(PDF No.00-004-0836)相符合; 在 44.3°、51.7° 和 76.0° 出现



(1) Ni/C; (2) NiCu_{0.2}/C; (3) NiZn_{0.2}/C; (4) NiCe_{0.2}/C

图 1 氧化态催化剂 NiM_{0.2}/C 的 XRD 图

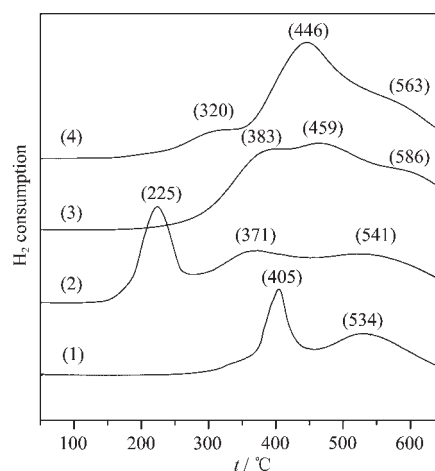
Fig.1 XRD patterns of oxidized NiM_{0.2}/C catalysts

(1) Ni/C; (2) NiCu_{0.2}/C; (3) NiZn_{0.2}/C; (4) NiCe_{0.2}/C图 2 还原态催化剂 NiM_{0.2}/C 的 XRD 图Fig.2 XRD patterns of reduced NiM_{0.2}/C catalysts

单质镍的衍射峰,与标准卡(PDF No.03-065-0380)相符合,表明经过 H₂ 还原后,CuO 和 NiO 均已被还原。但 43.4°的衍射峰比典型纯金属铜的衍射峰高 0.1°,44.3°的衍射峰比典型金属镍的衍射峰低 0.1°,表明富镍合金的形成。这是由于 CuO 首先被还原成铜晶核,并以某种方式作用与之相邻的 NiO 晶核,增加了 NiO 的成核速率,促进了 NiO 的还原。随着反应的进行,未还原的 NiO 继续还原,进而形成了镍铜合金^[8,9]。对催化剂 NiZn_{0.2}/C 来说,在 31.8°、34.2°、36.3°、47.5°、62.8°、67.9°和 69.1°仍出现 ZnO 的衍射峰,与标准卡(PDF No.01-080-0075)相符合;在 36.9°、42.8°和 62.2°出现了新物种 Ni_{0.7}Zn_{0.3}O 的衍射峰,与标准卡(PDF No.01-075-0272)相符合,且未发现单质锌的衍射峰,这说明了 ZnO 晶粒在实验条件下很难被 H₂ 还原,由于 Ni($r_{Ni^{2+}}=0.069$ nm)与 Zn($r_{Zn^{2+}}=0.074$ nm)具有相近的离子半径,能进入 ZnO 的晶格中并形成 Ni_{0.7}Zn_{0.3}O 晶相。对催化剂 NiCe_{0.2}/C 来说,在 28.2°、33.2°、47.6°和 56.8°仍出现 CeO₂ 的衍射峰,与标准卡(PDF No.03-065-5923)相符合,这说明 CeO₂ 在 450 °C 氢气氛围中具有较强的稳定性而不被 H₂ 所还原。催化剂经 H₂ 还原后,镍晶粒均相应变大(除催化剂 NiZn_{0.2}/C 外,见表 2),其中催化剂 NiCe_{0.2}/C 中镍晶粒最小,催化剂 NiCu_{0.2}/C 中镍晶粒最大,这是由于形成了镍铜合金的缘故。而对催化剂 NiZn_{0.2}/C 来说,经 H₂ 还原后,部分镍晶粒进入 ZnO 晶格中,使得镍晶粒有所减小。

2.4 H₂-TPR 测试结果

图 3 为催化剂 NiM_{0.2}/C 的 H₂-TPR 的结果。对催

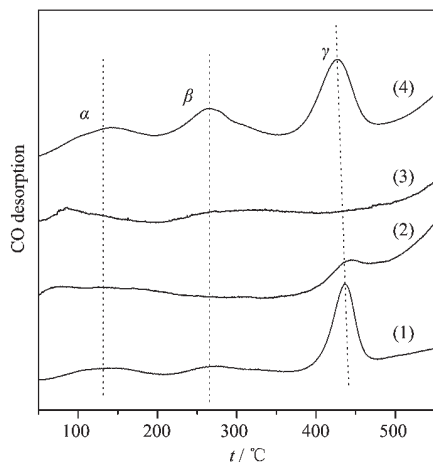
(1) Ni/C; (2) NiCu_{0.2}/C; (3) NiZn_{0.2}/C; (4) NiCe_{0.2}/C图 3 催化剂 NiM_{0.2}/C 的 H₂-TPR 曲线Fig.3 H₂-TPR profiles of NiM_{0.2}/C catalysts

剂 Ni/C 来说,405 °C 的还原峰和 534 °C 的还原峰分别对应表相 NiO 和体相 NiO 的还原过程。对催化剂 NiCu_{0.2}/C 来说,谱中有 3 个还原峰,225 °C 的低温还原峰可归属于氧化铜的 Cu²⁺还原为 Cu⁰的过程^[10,11],371 °C 的还原峰可认为是表相 NiO 的还原,但 541 °C 的还原峰比体相 NiO 的还原峰(534 °C)要高,可能是因为形成了镍铜合金的缘故,这与 XRD 结果相一致。对催化剂 NiZn_{0.2}/C 来说,383 °C 的还原峰可认为是表相 NiO 的还原,459 °C 的还原峰可归属于 Ni_{0.7}Zn_{0.3}O 的还原过程。一般 ZnO 在较低温度下不被还原,在高于 550 °C 可被 H₂ 还原,586 °C 的高温还原峰可归属于 ZnO 的还原过程^[12]。对催化剂 NiCe_{0.2}/C 来说,320 °C 的还原峰和 446 °C 的还原峰分别对应表相 NiO 和体相 NiO 的还原过程,与 Ni/C 相比,其 NiO 的表相和体相还原峰温分别向低温区移动了 85 和 88 °C。Giordano 等^[13]和 Ratnasamy 等^[14]认为 CeO₂ 在 540 °C 可发生表相还原,840 °C 可发生体相还原,故 563 °C 的高温还原峰可归属于 CeO₂ 的表相还原。此即表明,向催化剂 Ni/C 中添加适量的 CeO₂、ZnO 和 CuO,均使得 NiO 的表相还原峰温向低温区移动,且这种移动幅度按 CeO₂>CuO>ZnO 顺序递减,即 CeO₂ 最容易使 NiO 还原为单质镍、CuO 次之,ZnO 再次之。Kašpar 等^[15]将 CeO₂ 添加到汽车尾气催化剂中时发现,它可以通过与贵金属之间的相互作用而阻止贵金属颗粒的烧结,提高其热稳定性。在本工作中,镍铈之间可能也存在类似的协同作用。从图 4 还可以看到,向催化剂 Ni/C 中添加 CeO₂ 后 TPR 峰面积明显增加,这表明 CeO₂ 不仅能促进

催化剂中 Ni 物种的还原,还可以增加催化剂的活性组分数量,这与文献的结果相一致^[16]。

2.3 CO-TPD 测试结果

图 4 为催化剂 NiM_{0.2}/C 的 CO-TPD 曲线。从图中可以看出,在室温至 550 °C 范围内存在 3 类 CO 脱附峰:α 峰为 60~150 °C;β 峰为 240~340 °C,γ 峰为 410~470 °C。催化剂的低温 α 脱附峰按 NiCu_{0.2}/C < NiZn_{0.2}/C < NiCe_{0.2}/C < Ni/C 的顺序上升,且峰逐渐宽化,α 峰峰温很低属 CO 的物理吸附,在羰化反应条件(270 °C)下不起羰化反应作用;高温 γ 脱附峰对 CO 脱附量的大小顺序: NiCe_{0.2}/C > Ni/C > NiCu_{0.2}/C > NiZn_{0.2}/C,此 γ 峰对 CO 吸附太强,对羰化反应贡献不大。β 脱附峰的大小顺序: NiCe_{0.2}/C > Ni/C > NiZn_{0.2}/C > NiCu_{0.2}/C,其脱附温度与羰化反应温度相近,是乙醇羰基化的活性中心位。与其他 3 种催化剂相比,催化剂 NiCu_{0.2}/C 的 β 脱附峰峰面积最小,这是由于镍铜合金的形成减少了活性位 Ni⁰ 的数量和铜离子的给电子能力相对较低,且对 CO 的吸附能力不强,造成催化剂的活性有所降低。而催化剂 NiCe_{0.2}/C 中的 β 脱附峰峰面积最大,峰温为 265 °C,这是由于 Ce 增强了镍物种对电子受体 CO 的吸附,并削弱了 C-O 键,提升了其与乙醇反应的能力,使催化剂 NiCe_{0.2}/C 的乙醇羰化活性明显提高。



(1) Ni/C; (2) NiCu_{0.2}/C; (3) NiZn_{0.2}/C; (4) NiCe_{0.2}/C

图 4 催化剂 NiM_{0.2}/C 的 CO-TPD 曲线

Fig.4 CO-TPD profiles of NiM_{0.2}/C catalysts

3 结 论

对乙醇气相羰化合成丙酸反应来说,在所制备的 4 种催化剂中, NiCe_{0.2}/C 的乙醇转化率和丙酸选择性均为最高,相应为 98.0% 和 95.1%。由金属分散度

结果可知,铈有利于改善镍在活性炭表面的分散性,而铜和锌则不能。XRD 和 H₂-TPR 结果表明,铈能有效抑制镍晶粒的长大,与镍物种之间存在协同作用,能促进镍物种的还原,还可以增加活性组分数量,而铜和锌能与镍形成相应的合金复合物,导致活性组分的数量有所降低。再结合 CO-TPD 结果,铜和锌对镍物种上 CO 的吸附没有明显的促进作用,而 Ce 可以增强镍物种对 CO 的吸附,并能够削弱 C-O 键,利于其与乙醇反应,进而提高催化剂的羰化活性。

参考文献:

- [1] Patil R P, Kelkar A A, Chaudhari R V. *J. Mol. Catal.*, **1992**, *72*(2):153~165
- [2] DENG Xiang-Gui(邓祥贵), LI Zhao-Ji(李兆基), WU Ling(吴 棱). *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **1991**, *12*(6):439~442
- [3] PENG Feng(彭 峰), HUANG Zhong-Tao(黄仲涛). *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **1996**, *17*(3):197~201
- [4] FENG Jing-Xian(冯景贤), WANG Da-Wei(王大为), HUANG Zhong-Tao(黄仲涛). *Chin. J. Mol. Catal.(Fenzi Cuihua)*, **1998**, *12*(1):15~18
- [5] Souma Y, Tsumori N, Willner H, et al. *J. Mol. Catal: Chem.*, **2002**, *189*(1):67~77
- [6] Sarkar B R, Chaudhari R V. *Catal. Surv. Asia*, **2005**, *9*(3):193~205
- [7] Zhang Q, Wang H F, Sun G S, et al. *J. Nat. Gas Chem.*, **2008**, *17*(4):355~358
- [8] Lee J H, Lee E G, Jung K D, et al. *Appl. Catal. A:Gen.*, **2004**, *269*(1~2):1~6
- [9] Bonet F, Grugeon S, Dupont L, et al. *J. Solid State Chem.*, **2003**, *172*(1):111~115
- [10] Zimmer P, Tschöpe A, Birringer R. *J. Catal.*, **2002**, *205*(2):339~345
- [11] Avgouropoulos G, Ioannides T. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, *244*(1):155~167
- [12] Velu S, Suzuki K, Okazaki M, et al. *J. Catal.*, **2000**, *194*(2):373~384
- [13] Giordano F, Trovarelli A, Giona M, et al. *J. Catal.*, **2000**, *193*(2):273~282
- [14] Ratnasamy P, Srinivas D, Manikandan P, et al. *J. Catal.*, **2004**, *221*(2):455~465
- [15] Kašpar J, Fornasiero P, Grazian M. *Catal. Today*, **1999**, *50*(2):285~298
- [16] Tomishige K, Kimura T, Nishikawa J, et al. *Catal. Commun.*, **2007**, *8*(7):1074~1079