

焙烧温度对甲硫醇催化剂 K_2WO_4/Al_2O_3 结构和性能的影响

张元华¹, 陈世萍¹, 袁成龙¹, 方维平¹, 杨意泉^{2,*}

¹厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建厦门 361005

²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: 研究了焙烧温度对溶胶-凝胶法制备的甲硫醇催化剂 K_2WO_4/Al_2O_3 的表面结构和催化性能的影响。表征结果显示, K_2WO_4 在 Al_2O_3 上分散得较好, 在 450 和 550 °C 焙烧的催化剂颗粒大小均匀, 无明显团聚现象。随着焙烧温度的升高, 催化剂的比表面积减小, 表面钨物种与 Al_2O_3 的相互作用减弱, 与碱物种的相互作用增强, 酸碱强度降低。 K_2WO_4/Al_2O_3 表面不含质子酸。催化剂活性与其比表面积及表面的共轭酸碱对密切相关。评价结果表明, 在 550 °C 焙烧而制得的催化剂活性最高。

关键词: 钨酸钾; 氧化铝; 负载型催化剂; 甲硫醇; 甲醇; 硫化氢

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2011-08-30. 接受日期: 2011-10-07.

*通讯联系人. 电话/传真: (0592)2182368; 电子信箱: yyiquan@xmu.edu.cn

Effect of Calcination Temperature on the Structure and Catalytic Performance of K_2WO_4/Al_2O_3 Catalysts for Methanethiol Synthesis

ZHANG Yuanhua¹, CHEN Shiping¹, YUAN Chenglong¹, FANG Weiping¹, YANG Yiquan^{2,*}

¹Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

²Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, and National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

Abstract: The effect of calcination temperature on the surface morphology and catalytic performance of the K_2WO_4/Al_2O_3 catalyst prepared by the sol-gel method for the synthesis of methanethiol from methanol and hydrogen sulfide was investigated. Physicochemical characterization results of the catalyst showed that the K_2WO_4 is well dispersed on Al_2O_3 , and the catalyst possesses uniform particle size after calcination at 450 or 550 °C. With increasing the calcination temperature, the specific surface area decreases, the interaction of W species with Al_2O_3 was weakened, but strengthened with basic species, leading to the decrease of surface acidity and basicity. No Brønsted acid was found on the catalyst surface. The catalytic activity of the catalyst is closely related with the specific surface area and the presence of conjugate acid-base pairs on the surface. Activity assay results show that the catalyst calcined at 550 °C exhibits the highest activity for the reaction.

Key words: potassium tungstate; alumina; supported catalyst; methanethiol; methanol; hydrogen sulfide

Received 30 August 2011. Accepted 7 October 2011.

*Corresponding author. Tel/Fax: +86-592-2182368; E-mail: yyiquan@xmu.edu.cn

甲硫醇是一种重要的化工原料, 主要用于合成农药、医药、合成材料、饲料或有机合成中间体。甲醇-硫化氢合成甲硫醇的路线是由法国有机化学家萨巴蒂埃 (Paul Sabatier) 于 1910 年首次提出, 催化剂为 ThO_2 ^[1]。随后许多研究者开展了这方面的研

究, 20 世纪 50~70 年代, 该方法在国外就已经工业化, 使用的催化剂为氧化铝等^[2]。之后, 国外研究者深入系统地研究了该路线所用的催化剂, 考察了金属氧化物^[3~5]和硫化物^[6]以及分子筛^[7,8]对甲醇和硫化氢反应的促进作用, 建立了催化剂酸碱位反应机

理^[5,7-9]. Mashkina^[9]认为, K_2WO_4/Al_2O_3 具有适宜的酸碱性质, 较大的比表面积以及优良的耐热性, 是制备甲硫醇最佳催化剂. 催化剂的制备方法和工艺对其性质和催化活性的影响很大, 但相关报道较少. 文献[9~11]报道的催化剂多采用浸渍法制备, 经烘干焙烧后, 催化剂的比表面积、孔体积和孔径会减小. 焙烧温度对催化剂载体的结构、活性组分相、酸碱性质及反应活性都有重要影响, 相关报道涉及的催化剂有 K_2MoO_4-NiO/SiO_2 ^[12], Pd/Al_2O_3 ^[13], $Co-Mo/MgO-Al_2O_3$ ^[14] 和 $Nb_2O_5/\alpha-Al_2O_3$ ^[15]. 本文采用溶胶-凝胶法并经不同温度焙烧, 制备一系列 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂, 采用热分析 (TG-DSC)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、 N_2 吸附-脱附、 H_2 程序升温还原 (H_2 -TPR)、吡啶吸附原位红外表征 (FT-IR) 和 NH_3/CO_2 程序升温脱附 (NH_3/CO_2 -TPD), 考察焙烧温度对催化剂结构和酸碱性质及其催化甲醇与硫化氢反应性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

在不断搅拌 (700 r/min) 下, 按 1:3 将 $NH_3 \cdot H_2O$ (AR, 国药集团上海化学试剂公司) 逐滴加入到 60 °C 的 $Al(NO_3)_3$ (AR, 国药集团上海化学试剂公司) 溶液 (1.0 mol/L) 中, 直至 pH = 6.0~7.0 并老化 1 h. 再加入计量的 K_2WO_4 (自制, K_2WO_4/Al_2O_3 质量比为 20%) 并搅拌 5 min. 之后将上述胶体在室温下静置 24 h, 再经 80 °C 干燥至恒重后, 升温至 120 °C 烘 3 h, 即得到催化剂前驱体. 然后均分 4 份, 分别在 450, 550, 650 和 750 °C 焙烧, 所得的催化剂分别以 KA450, KA550, KA650 和 KA750 标记.

1.2 催化剂的表征

示差扫描热量法 (TG-DSC) 在 Q600 型热分析仪上进行, 升温范围 30~1000 °C, 升温速率 10 °C/min.

XRD 表征在 Panalytical X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪上进行. 激发源为 $Cu K_{\alpha}$, 工作电流 30 mA, 工作电压 40 kV, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$.

采用德国里奥电镜有限公司 LEO-1530 型场发射 SEM 观测样品的形貌, 加速电压 20 kV, 放大倍数 50000.

样品的孔结构在美国麦克公司 Tristar 3000 型

自动吸附分析仪上于 -196 °C 下进行 N_2 物理吸附测得, 测试前样品经 300 °C 真空脱气处理.

H_2 -TPR 实验在自建装置上进行. 50 mg 样品在 Ar (50 ml/min) 中升温至 400 °C 吹扫 1 h 后, 降至 150 °C, 切换为 5% H_2 流, 吹扫至 TCD 基线平直后, 以 10 °C/min 升温至 900 °C, 载气流量 20 ml/min.

样品的酸种类在 Nicolet Nexus 型红外光谱仪上通过吡啶吸附原位 FT-IR 谱测定. 约 20 mg 样品压成片置于样品池中, 经过 400 °C 真空脱气处理后降温至 200, 150, 100, 50 °C 稳定 5 min 摄背景谱; 在 50 °C 通入吡啶, 吸附 7 min 后抽真空 5 min 摄谱并扣背景, 逐次升温至 100, 150 和 200 °C 稳定 5 min 并录谱.

样品的酸碱性在自建装置上通过测定 NH_3/CO_2 -TPD 谱获得, 样品信号用 QIC-20 型四极质谱仪检测. 100 mg 样品在 Ar (50 ml/min) 下升温至 400 °C 吹扫 1 h 后, 降至 40 °C, 切换为 10% NH_3 (或 CO_2 , 30 ml/min) 吸附 30 min, 再用 Ar 吹扫物理吸附的气体后, 以 Ar (15 ml/min) 吹扫至质谱基线平直, 再以 10 °C/min 升温至 550 °C.

1.3 催化剂的评价

催化剂评价在固定床反应器上进行. 1 ml 催化剂 (30~60 目) 置于石英管内衬的反应管内, 评价前催化剂经 H_2S 在 400 °C 下硫化处理 2 h. 评价条件: $p = 0.6$ MPa, $H_2S:CH_3OH = 1.5$, $GHSV = 1900$ h^{-1} , 考察在 320 °C 反应时催化剂的活性. 反应产物通过 GC 9560 型气相色谱仪 (上海华爱色谱有限责任公司) 用 TCD 检测器在线检测, 以碳平衡计算甲醇转化率 (X) 和产物选择性 (S), 公式如下:

$$X = \frac{\sum x_i n_i}{x + \sum x_i n_i}$$

$$S = \frac{x_i n_i}{\sum x_i n_i}$$

式中 x_i 和 x 分别是产物 i 和甲醇的摩尔分数, n_i 是分子 i 中的碳原子数.

2 结果与讨论

2.1 热分析结果

图 1 为 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂前驱体的 TG-DSC 曲线. 可以看出, 样品的 TG 曲线在 100~180 °C 处的失重峰为吸附水和部分结合水的脱除, 200~550

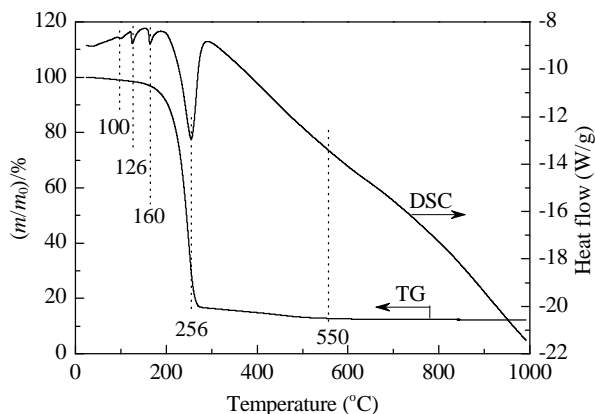


图1 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂前驱体的 TG-DSC 曲线

Fig. 1. TG-DSC curves of K_2WO_4/Al_2O_3 catalyst precursor.

°C 失重峰对应于 NH_4^+ , NO_3^- 的分解和氢氧化物的脱水. 另外, 在 100 °C 左右吸热峰为吸附水的脱除; 在 125 °C 附近的吸热峰因水含量减少而明显降低; 160 °C 为部分结合水脱除的吸热峰; 在 256 °C 附近的吸热峰为 NH_4^+ , NO_3^- 分解和结晶水的脱除; 而 300 °C 以后的吸热带属于薄姆石前体向 $\gamma-Al_2O_3$ 转变晶间水的脱除. 550 °C 左右对应于 TG 曲线的第二个台阶, 此时有稳定的 $\gamma-Al_2O_3$ 相形成.

2.2 XRD 和 SEM 结果

图 2 为不同温度焙烧的 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂的 XRD 谱. 由图可见, 在 450 °C 焙烧时, 催化剂样品在 $2\theta = 19.58^\circ, 32.15^\circ, 36.97^\circ, 45.81^\circ, 60.09^\circ$ 和 66.64° 处依次出现 $\gamma-Al_2O_3$ (111), (220), (311), (400),

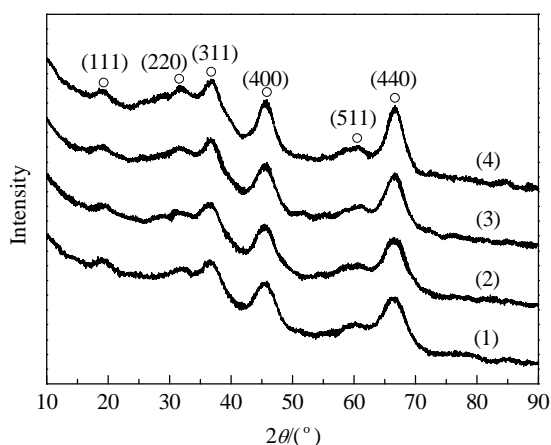


图 2 不同温度焙烧的 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of K_2WO_4/Al_2O_3 catalyst calcined at different temperatures. (1) KA450; (2) KA550; (3) KA650; (4) KA750. KA— K_2WO_4/Al_2O_3 ; the number after KA means the calcination temperature (°C).

(511) 和 (440) 晶面的特征峰 (JCPDS File no. 00-029-0063), 并未出现明显 K_2WO_4 的特征峰, 说明 K_2WO_4 分散得较好. 随着催化剂焙烧温度的升高, $\gamma-Al_2O_3$ 的特征峰越来越尖锐, 说明其结晶程度提高. 由 Scherrer 公式及扣除仪器宽化影响后的 $\gamma-Al_2O_3$ 最强的 (440) 衍射峰的半峰宽, 算得在焙烧温度为 450, 550, 650 和 750 °C 时样品的晶粒尺寸依次为 5.1, 5.3, 5.8 和 6.0 nm.

图 3 是不同温度焙烧的 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂的 SEM 照片. 可以看出, 在 450 和 550 °C 焙烧的催化剂颗粒大小均匀, 散乱分布, 无明显的团聚现象. 随着焙烧温度的进一步升高, 催化剂脱水收缩, 颗粒集聚变大.

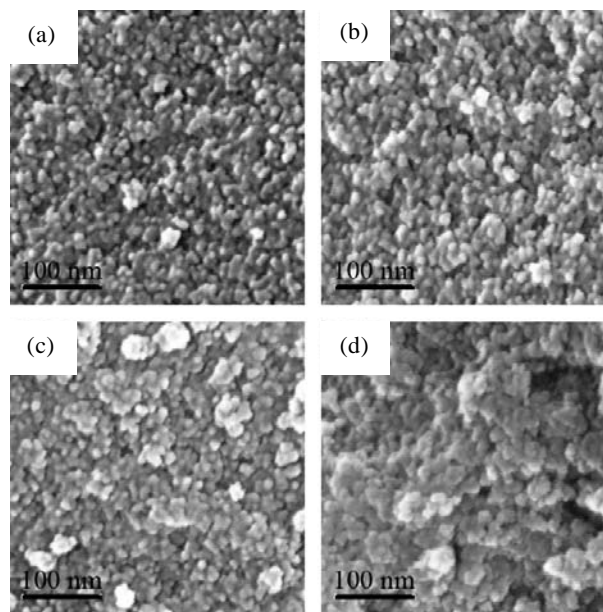


图 3 不同温度焙烧的 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂的 SEM 照片

Fig. 3. SEM images of K_2WO_4/Al_2O_3 catalyst calcined at different temperatures. (a) KA450; (b) KA550; (c) KA650; (d) KA750.

2.3 N_2 吸附-脱附表征结果

图 4 为不同温度焙烧的 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布. 由图 4(a) 可以看出, 各样品的等温线在相对压力稍高区域有滞后环, 属于 IV 型介孔材料. 随着焙烧温度的升高, 滞后环闭合点后移, 说明大孔增多. 由图 4(b) 可以看出, 随着焙烧温度的升高, 样品的小孔逐渐减少, 大孔逐渐增多. 这可能是由于催化剂晶粒变大及脱水收缩造成一部分毛细孔坍塌所致^[4].

表 1 列出了上述各催化剂的结构性质. 可以看

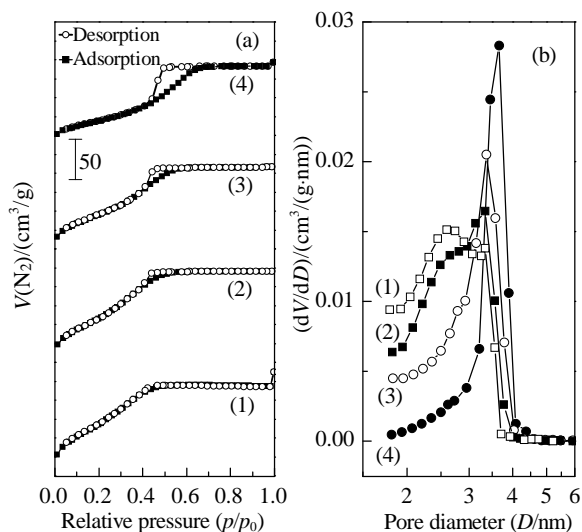


图 4 不同温度焙烧的 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温曲线和孔径分布

Fig. 4. N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of K_2WO_4/Al_2O_3 catalyst calcined at different temperatures. (1) KA450; (2) KA550; (3) KA650; (4) KA750.

表 1 各 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂样品的结构性质
Table 1 Textural properties of the catalyst samples

Sample	Surface area (m^2/g)	Pore size (nm)	Pore volume (cm^3/g)
KA450	341	2.6	0.23
KA550	303	2.7	0.23
KA650	256	2.9	0.21
KA750	160	3.3	0.19

出, 随着焙烧温度的升高, 催化剂的比表面积逐渐减小, 平均孔径增大, 孔体积减小. 这与 XRD 和 SEM 表征结果一致. 由于催化剂比表面积和孔结构对其活性影响较大, 因此选择适宜的焙烧温度至关重要.

2.4 H_2 -TPR 结果

图 5 为不同温度焙烧的 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂的 H_2 -TPR 谱. 催化剂表面钨物种的形态影响催化剂的酸性. Bentez 等^[16]报道了 Al_2O_3 负载钨物种还原难易顺序为: 八面体 > 二聚四面体 > 独立四面体. 由图 5 可见, 各 K_2WO_4/Al_2O_3 样品在 500 和 750 °C 左右有两个耗 H_2 峰, 分别对应于二聚四面体和独立四面体钨物种的还原. 另外还有一个始于 400 °C 的耗 H_2 峰, 对应于八面体钨物种的还原. 随着焙烧温度的升高, 样品中二聚四面体钨物种逐渐减少, 独立四面体钨物种含量先升后降, 至 550 °C 时四面体钨物种的含量最高. 同时, 独立四面体钨物种的还原

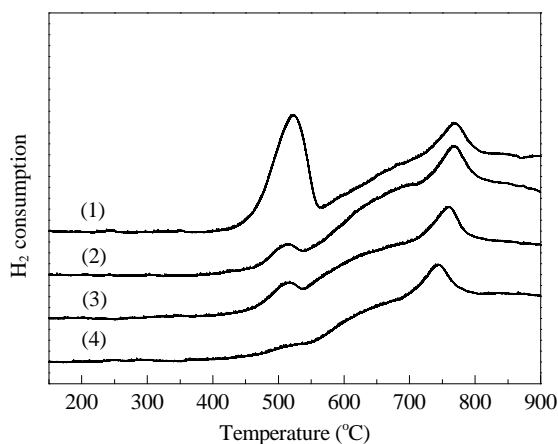


图 5 不同温度焙烧的 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂的 H_2 -TPR 谱
Fig. 5. H_2 -TPR profiles of K_2WO_4/Al_2O_3 catalyst calcined at different temperatures. (1) KA450; (2) KA550; (3) KA650; (4) KA750.

温度随焙烧温度的升高而降低, 说明钨物种和氧化铝间的相互作用减弱.

2.5 吡啶吸附原位 FT-IR 结果

催化剂表面的酸碱性直接影响其催化活性^[3-5,7-9]. 图 6 为不同温度焙烧的 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂在不同温度下吡啶脱附的 FT-IR 谱. 可以看出, 样品在 1612, 1588, 1577, 1487 和 1440 cm^{-1} 处出现 5 个特征峰, 只是强度有所不同, 分别归因于吡啶在催化剂上不同的吸附形态; 另外, 在 1540 cm^{-1} 处没有出现吸收峰. 这说明催化剂表面含有不同种类的 Lewis 酸位, 而不含质子酸位^[17,18]. 随着吡啶脱附温度从 50 °C 升至 100 °C, 于 1440 和 1588 cm^{-1} 处吸收峰明显减弱, 说明该处对应于弱 Lewis 酸位; 当脱附温度升至 200 °C 时, 吡啶仅存于催化剂表面上强酸位上. 因此, 可将 1440 和 1588 cm^{-1} 分别归属于吡啶吸附在催化剂表面弱 Lewis 酸位上引起的 ν_{19b} 和 ν_{8a} 振动; 而 1612 cm^{-1} 处峰归属于强 Lewis 酸位. 可以发现, 随着焙烧温度的升高, 催化剂表面强 Lewis 酸量逐渐减少, 而弱 Lewis 酸量先增加后减少, 强度逐渐减弱.

2.6 NH_3 -TPD 结果

图 7 为不同温度焙烧的 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂的 NH_3 -TPD 谱. 可以看出, 各催化剂的 NH_3 脱附峰集中在 150 °C 左右, 在 350 °C 以上并未出现 NH_3 脱附峰, 说明催化剂表面没有明显的质子酸位. 随着焙烧温度的升高, 催化剂的比表面积急剧减小, 导致酸量减少, 同时 NH_3 脱附温度向低温移动, 说明

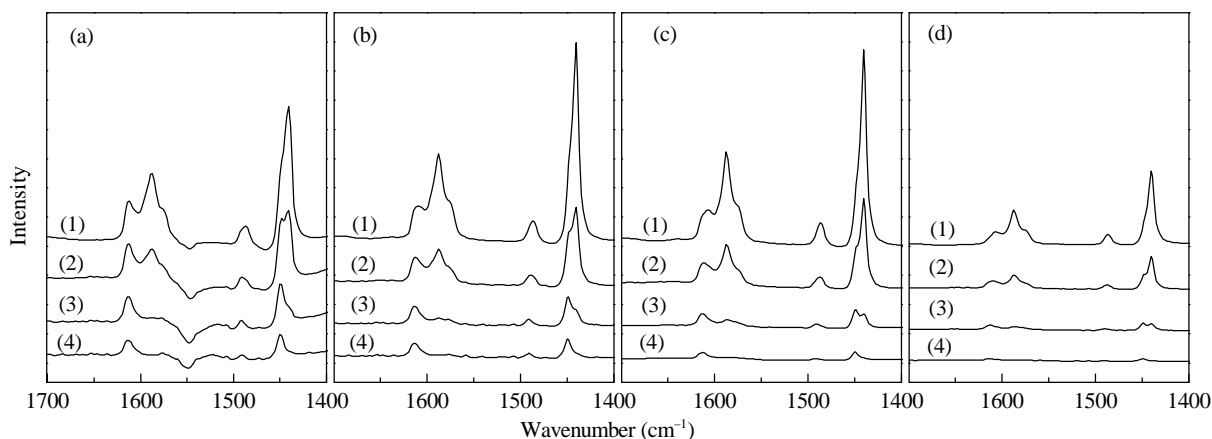


图 6 不同温度焙烧的 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂不同温度下吡啶吸附的原位 FT-IR 谱

Fig. 6. In-situ FT-IR spectra of pyridine adsorbed on various K_2WO_4/Al_2O_3 catalyst samples at different temperatures. (a) KA450; (b) KA550; (c) KA650; (d) KA750. (1) 50 °C; (2) 100 °C; (3) 150 °C; (4) 200 °C.

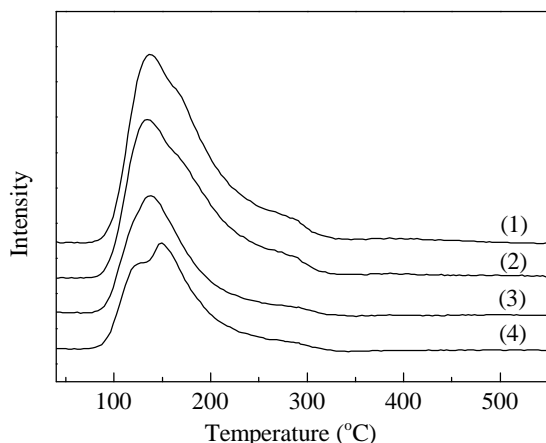


图 7 不同温度焙烧的 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂 NH_3 -TPD 谱

Fig. 7. NH_3 -TPD profiles of K_2WO_4/Al_2O_3 catalyst calcined at different temperatures. (1) KA450; (2) KA550; (3) KA650; (4) KA750.

催化剂表面的酸强度逐渐减弱. 这与吡啶吸附原位 FT-IR 结果一致.

2.7 CO_2 -TPD 结果

图 8 为不同温度焙烧的 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂的 CO_2 -TPD 谱. 可以看出, 各样品的 CO_2 脱附峰主要集中在 120 和 200 °C 左右, 说明催化剂表面存在两种不同的碱性位. 随着焙烧温度的升高, 催化剂含碱量逐渐减少, CO_2 脱附温度逐渐降低, 即催化剂表面碱强度减弱. 结合上文可以推断, 随着焙烧温度的升高, 催化剂的比表面积减小, 表面的钨物种和 Al_2O_3 相互作用减弱, 酸强度降低. 这可能是由于催化剂表面钨物种和碱物种的相互作用增强所致.

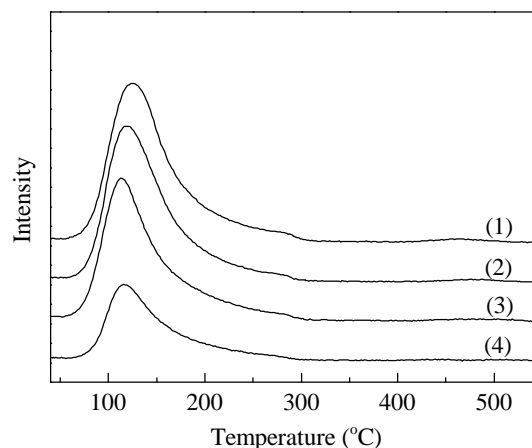


图 8 不同温度焙烧的 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂 CO_2 -TPD 谱

Fig. 8. CO_2 -TPD profiles of K_2WO_4/Al_2O_3 catalyst calcined at different temperatures. (1) KA450; (2) KA550; (3) KA650; (4) KA750.

2.8 催化剂的评价结果

表 2 为各 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂上甲醇与 H_2S 的反应性能. 可以看出, 随着催化剂焙烧温度的升高, 甲硫醇选择性逐渐升高, 甲醇转化率和甲硫醚选择性先升后降, 在 550 °C 时甲醇转化率和甲硫醇收率最高. Mashkina^[9]通过比较各种不同酸碱性催化剂活性时发现, 含有 Lewis 酸位的催化剂活性比含质子酸位的高. 这是由于前者存在共轭碱, 同只含有酸位或者碱位的催化剂相比, 甲醇和 H_2S 更易于在含有相邻共轭酸碱位的催化剂表面解离吸附, 之后反应生成甲硫醇. 由吡啶吸附原位 FT-IR 和 NH_3 -TPD 结果可知, 催化剂表面酸量随焙烧温度的

表 2 各 K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂上甲醇与 H_2S 的反应性能Table 2 The reaction performance of methanol with H_2S over various K_2WO_4/Al_2O_3 catalyst samples

Sample	X(MeOH)/ %	S/%					
		CH_3SH	$(CH_3)_2S$	$(CH_3)_2O$	CH_4	CO	CO_2
KA450	66.16	89.37	1.50	8.46	0.03	0.09	0.56
KA550	83.06	90.87	2.23	6.70	0.03	0.06	0.10
KA650	71.27	94.05	1.80	3.71	0.02	0.03	0.39
KA750	69.96	94.20	1.69	3.59	0.04	0.09	0.39

升高而减少, 而 450 °C 焙烧的催化剂上甲醇转化率较低. 这可能是由于催化剂表面的二聚四面体钨物种阻碍了催化剂表面的钨物种和碱物种的相互作用, 其表面酸碱对相对较少. 随着焙烧温度由 650 °C 升至 750 °C, 催化剂的比表面积和酸碱性大幅降低, 而催化剂的活性相差不大. 这说明不仅仅是催化剂的比表面积或酸碱性影响其活性. 由 H_2 -TPR 结果可知, 在 750 °C 焙烧时, 样品中二聚钨物种几乎消失, 表明其酸碱对可能增加, 因此尽管样品的比表面积较小, 但其活性与 650 °C 焙烧的催化剂相当.

二甲醚选择性与催化剂上弱质子酸相关^[19]. 由表 2 可知, 随着焙烧温度的升高, 相应催化剂上二甲醚选择性逐渐降低, 但 KA450 和 KA550 催化剂上生成二甲醚的活性位有差别. 由热分析结果可知, 450 °C 焙烧的催化剂表面还含有少量的羟基, 有利于甲醇脱水生成二甲醚, 因此其选择性最高; 而 550 °C 焙烧的催化剂表面弱羟基较少, 但是在反应过程中生成的水分子与四面体钨物种反应会生成 W-OH, 甲醇在该弱质子酸位上脱水生成甲氧基后与另一分子的甲醇生成二甲醚. 当焙烧温度为 650 和 750 °C 时, 催化剂表面的碱性物种与钨物种间的相互作用增强, 水分子不易与钨物种结合, 所以二甲醚选择性较低.

3 结论

随着焙烧温度的升高, K_2WO_4/Al_2O_3 催化剂的比表面积逐渐降低, 其表面二聚钨物种量减少, 四面体钨物种与 Al_2O_3 的相互作用减弱, 催化剂表面酸碱强度降低, 钨物种与碱物种的相互作用增强. 当焙烧温度为 550 °C 时, 催化剂表面的酸碱对最多, 其催化甲醇与 H_2S 反应生成甲硫醇的活性最高.

致谢 感谢重庆紫光化工股份有限公司的经费资助.

参 考 文 献

- 1 Sabatier P, Mailhe A. *C R Hebd Seances Acad Sci*, 1910, **150**: 823
- 2 Mazaev V E, Korshunov M A. *Catalysts for the Synthesis and Reactions of Sulfur Compounds*. Novosibirsk: Institute of Catalysis, 1979. 7
- 3 Mashkina A V, Paukshtis E A, Yakovleva V N. *Kinet Katal*, 1988, **29**: 596
- 4 Ziolk M, Kujawa J, Saur O, Lavalley J C. *J Phys Chem*, 1993, **97**: 9761
- 5 Mashkin V Y. *Appl Catal A*, 1994, **109**: 45
- 6 Weisser O, Landa S. *Sulfide Catalysts: Their Properties and Applications*. Prague: Czechoslovak Academy of Science, 1972
- 7 Ziolk M, Czyzniewska J, Lamotte J, Lavalley J C. *Zeolites*, 1996, **16**: 42
- 8 Ziolk M, Czyzniewska J, Kujawa J, Travert A, Mauge F, Lavalley J C. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **23**: 45
- 9 Mashkina A V. *Russian Chem Rev*, 1995, **64**: 1131
- 10 布兰德 A, 奎申 V (Brand A, Quaschnig V). CN 1780814. 2006
- 11 Proceldanc H, Tamburro F. US 5 847 223. 1998
- 12 王琪, 郝影娟, 陈爱平, 杨意泉. 催化学报 (Wang Q, Hao Y J, Chen A P, Yang Y Q. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 242
- 13 高典楠, 王胜, 刘莹, 张纯希, 王树东. 催化学报 (Gao D N, Wang Sh, Liu Y, Zhang Ch X, Wang Sh D. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 1363
- 14 连奕新, 王会芳, 张元华, 方维平, 杨意泉. 石油化工 (Lian Y X, Wang H F, Zhang Y H, Fang W P, Yang Y Q. *Petrochem Technol*), 2009, **38**: 622
- 15 李应成, 闫世润, 杨为民, 谢在库, 陈庆龄, 岳斌, 贺鹤勇. 催化学报 (Li Y Ch, Yan Sh R, Yang W M, Xie Z K, Chen Q L, Yue B, He H Y. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 433
- 16 Bentiez V M, Querini C A, Figoli N S. *Appl Catal A*, 2003, **252**: 427
- 17 Morterra C, Magnacca G, Demaestri P P. *J Catal*, 1995, **152**: 384
- 18 Lundie R T, Mcinroy A R, Marshall R, Winfield J M, Jones P, Dudman C C, Parker S F, Mitchell C, Lennon D. *J Phys Chem B*, 2005, **109**: 11592
- 19 Mashkina A V, Grunvald V R, Borodin B P, Nasteka V I, Yakovleva V N, Khairulina L N. *React Kinet Catal Lett*, 1991, **43**: 361