

## CuCl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的表面结构及甲醇 氧化羰基化催化性能

李 忠, 孟凡会, 任 军, 郑华艳, 谢克昌

(太原理工大学煤化工研究所, 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西太原 030024)

**摘要:**通过掺杂 Al 对无定形层析硅胶进行表面改性, 采用固体离子交换法制备了 CuCl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 并考察了它在甲醇液相氧化羰基化合成碳酸二甲酯反应中的催化性能. 结果表明, 掺杂 Al 制备的 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体仍保持了硅胶的无定形结构, 比表面积降为 200 m<sup>2</sup>/g, 但表面酸性明显增强, 具有 B 酸中心. CuCl 不仅分散于 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体表面, 而且与载体表面的 B 酸发生离子交换作用形成了表面 Cu<sup>+</sup> 物种, 使催化剂比表面积降为 148 m<sup>2</sup>/g, 且两种 Cu<sup>+</sup> 物种共同构成了催化活性中心. 当 CuCl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 Si/Al 比为 5, 在 500 °C 焙烧时, 催化剂上甲醇氧化羰基化反应的碳酸二甲酯的选择性和时空收率分别达到 74% 和 1.27 g/(g·h).

**关键词:**氯化亚铜; 硅铝复合氧化物; 甲醇; 氧化羰基化; 碳酸二甲酯

**中图分类号:** O643/TQ426      **文献标识码:** A

## Surface Structure and Catalytic Performance of CuCl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Methanol Oxidative Carbonylation

LI Zhong\*, MENG Fanhui, REN Jun, ZHENG Huayan, XIE Kechang

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province,  
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

**Abstract:** Aluminum was doped into amorphous silica gel to modify its surface structure. The obtained SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support was used to prepare the CuCl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by solid-state ion exchange, and the catalytic activity for liquid-phase oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate was investigated. The results showed that the prepared SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support kept the amorphous structure of the silica gel. The BET specific surface area of the silica gel was decreased to 200 m<sup>2</sup>/g, and the surface acid sites (including Brönsted acid sites) were increased. In the CuCl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, CuCl was not only dispersed on surface but also was ion exchanged with surface Brönsted acid sites of the SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support to form Cu<sup>+</sup> species, which resulted in a decrease in BET specific surface area to 148 m<sup>2</sup>/g. These two kinds of Cu<sup>+</sup> species on the catalyst surface were both active centers for the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate. When the catalyst was prepared with Si/Al molar ratio of 5 and was calcined at 500 °C, the selectivity and space-time yield of dimethyl carbonate reached 74% and 1.27 g/(g·h), respectively.

**Key words:** cuprous chloride; alumina-silica mixed oxide; methanol; oxidative carbonylation; dimethyl carbonate

收稿日期: 2007-12-29.

联系人: 李 忠. Tel: (0351) 6018526; Fax: (0351) 6018453; E-mail: lizhong@tyut.edu.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20576085, 20606022); 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2005CB221204).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版( <http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067> ).

碳酸二甲酯(DMC)作为一种微毒、环境友好的绿色化工产品,可用作有机合成原料以替代光气、氯甲酸甲酯和硫酸二甲酯等作为羰基化、甲基化及甲氧基化试剂,被誉为 21 世纪有机合成的“新基石”;还可用作汽油、柴油的添加剂及溶剂等<sup>[1]</sup>。在众多 DMC 的制备工艺中,甲醇氧化羰基化具有原料易得、符合绿色化工过程等优点而受到了极大的关注。所研究的均相催化剂通过添加助剂或配体后活性和选择性有较大提高<sup>[2~4]</sup>,其最大缺点是产物分离困难和催化剂回收工艺复杂。非均相催化剂以铜系<sup>[5]</sup>、钴系<sup>[6]</sup>和钨铜复合体系<sup>[7]</sup>催化剂为主。铜系催化剂毒性小,价格低廉,而且以 CuCl 和 CuCl<sub>2</sub> 为活性组分的催化剂体系活性和选择性较好,因此铜系催化剂的研究较深入,但存在由于 Cl<sup>-</sup> 流失而导致的催化剂失活和设备腐蚀等问题,因而选择高性能载体以稳定活性组分是重要的研究方向。李忠等<sup>[8]</sup>研究了分子筛(ZSM-5, DASY)负载 CuCl 催化剂,Anderson 等<sup>[9]</sup>报道了 Cu<sup>+</sup>X 和 Cu<sup>+</sup>ZSM-5 负载型催化剂,Sato 等<sup>[10]</sup>研究了有机配体和聚合物负载 CuCl<sub>2</sub> 催化剂。

复合氧化物比单一氧化物有着更大的比表面积、更好的热稳定性以及更强的表面酸碱性<sup>[11]</sup>,而且通过改变制备参数可以有效调控其表面性质而被用作性能优良的催化剂载体。采用溶胶-凝胶法制备 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合氧化物的研究非常广泛<sup>[12~14]</sup>。本文以纯度高、比表面积和孔容大的无定形层析硅胶为硅源,通过浸渍焙烧掺杂 Al 来制备 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体,再以 CuCl 为活性组分通过固态离子交换制备了 CuCl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,考察了载体和催化剂的表面结构以及催化剂对甲醇液相氧化羰基化合成 DMC 的催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

按 Si/Al 摩尔比为 5 的比例称取一定量的硝酸铝(天津市科密欧化学试剂有限责任公司)溶解于蒸馏水后搅拌均匀,加入已用球磨机研磨的层析硅胶(比表面积 300~400 m<sup>2</sup>/g,孔径 8~10 nm,青岛海洋化工集团干燥剂厂),在磁力搅拌器上剧烈搅拌并水浴加热蒸干后置于烘箱中,80 °C 下干燥 12 h,然后在马弗炉中 500 °C 焙烧 4 h 制得载体 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。将制备好的 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体与提纯过的 CuCl 按 4:1 的质量比放入球磨机中进行机械混合,然

后在管式炉中 Ar 气流保护下焙烧制得 CuCl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。

### 1.2 催化剂的评价

催化剂活性评价在 0.25 L-CJF 型间歇高压反应釜(大连通达反应釜厂)中进行。将 50 ml 甲醇和 2 g 催化剂分别加入到反应釜中,充入 CO 和 O<sub>2</sub> 气体(体积比为 2:1),控制总压力为 2.4 MPa,转速为 700 r/min,反应温度为 140 °C,反应时间为 90 min。产物用美国 Agilent 公司 GC-6890N 型气相色谱仪分析,使用 HP-Innowax 毛细管柱和 FID 检测器,检测器温度 250 °C,柱温 80 °C。

### 1.3 催化剂的表征

采用日本理学 D/max 2500 型粉末 X 射线衍射(XRD)仪进行样品的物相分析。Cu K<sub>α</sub> 射线,石墨单色器,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描速率 8°/min,步长 0.01°,在 2θ 值为 10°~70° 范围记录衍射谱图。

采用美国 Micromeritics 公司 Autochem II 2920 型化学吸附仪进行 NH<sub>3</sub> 程序升温脱附(TPD)分析。催化剂用量 40 mg,通入 He 气,以 10 °C/min 升至 400 °C 后继续吹扫 30 min,降至 120 °C,通入 15% NH<sub>3</sub>-85% He 混合气吸附至饱和,于 120 °C 通入 He 吹扫以除去物理吸附 NH<sub>3</sub>,再以 10 °C/min 升至 1 000 °C 进行脱附。

元素分析采用日立 1800-800 型原子吸收分光光度仪进行 Cu 含量分析,采用 DZG-93-01 标准对样品进行处理。

红外光谱测定在日本岛津公司 FT-IR-8400 型红外光谱仪上进行。KBr 压片,检测范围 400~4 500 cm<sup>-1</sup>。吡啶吸附红外光谱测定时,先在石英样品池中将样品加热至 300 °C 恒温 1 h,冷却至室温后吸附吡啶 30 min,然后在 150 °C 下脱附 20 min。

物理吸附测定在意大利 Sorptomatic 1990 型自动吸附仪上进行,以 N<sub>2</sub> 为吸附质,测定前样品在 250 °C 和 0.01 Pa 下处理 12 h。由 BET 方程计算比表面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的结构及酸性

图 1 为硅胶和掺杂 Al 后制备的 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的 XRD 谱。由图可见,在 2θ = 23° 左右两样品均只出现了宽而弥散的硅胶的无定形峰,这说明掺杂

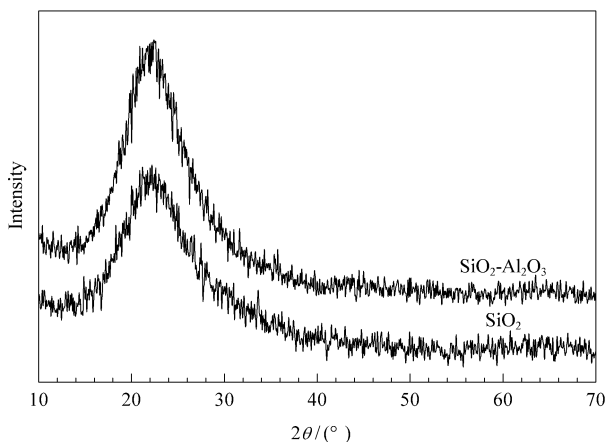


图 1 硅胶和  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of silica gel and the  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  support prepared with a Si/Al molar ratio of 5

Al 没有改变硅胶的无定形结构。

图 2(a) 为硅胶在 500 °C 焙烧后吸附  $\text{NH}_3$  和不吸附  $\text{NH}_3$  的 TPD 谱图。由图可见, 硅胶在 500 °C 焙烧后, TPD 曲线在 630 °C 左右出现较大的脱附峰, 这是由硅胶表面的羟基脱水而产生的, 表明 500 °C

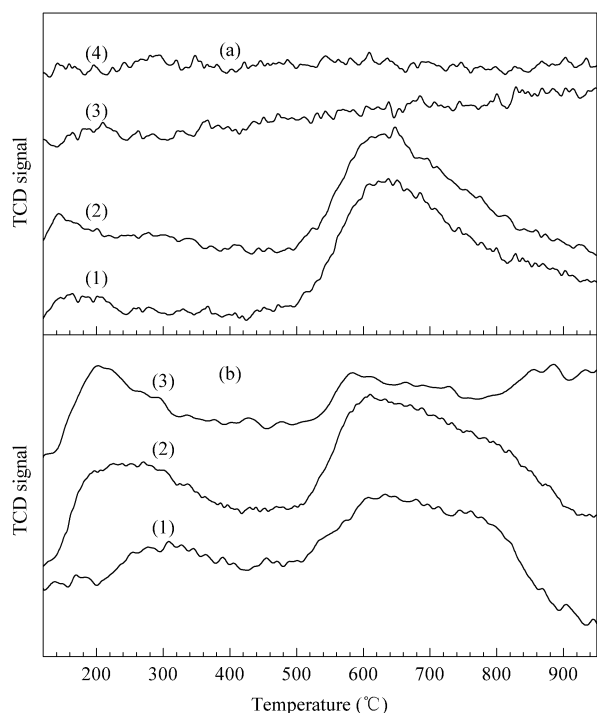


图 2 硅胶 (a) 和  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体 (b) 500 °C 焙烧后的 TPD 谱

Fig 2 TPD spectra of silica gel (a) and the  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  support calcined at 500 °C (b)

(1) TPD without  $\text{NH}_3$  adsorption; (2)  $\text{NH}_3$ -TPD; (3) Curve (2) subtracting from curve (1); (4)  $\text{NH}_3$ -TPD of silica gel calcined at 1000 °C

焙烧后硅胶表面仍有较多的羟基存在。如果将硅胶在 1000 °C 焙烧, 其 TPD 曲线(4) 不再有脱附峰存在, 表明硅胶表面羟基完全脱除。将 500 °C 焙烧后硅胶的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线(2) 和不吸附  $\text{NH}_3$  的 TPD 曲线(1) 相减得曲线(3), 未观察到有  $\text{NH}_3$  的脱附峰。可见硅胶本身酸性非常弱。

图 2(b) 为 500 °C 焙烧后 Al 掺杂层析硅胶制备的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的 TPD 谱。由图可见,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体经 500 °C 焙烧后吸附和不吸附  $\text{NH}_3$  的 TPD 曲线在 500 °C 之前均出现较大的脱附峰, 两者的差值曲线(3) 上可以看出 202 °C 左右出现了较大脱附峰, 归属于掺杂 Al 后载体出现的酸性中心吸附  $\text{NH}_3$  的脱附, 表明掺杂 Al 原子后的载体酸性增强; 580 °C 左右的脱附峰可能是形成的强酸中心吸附  $\text{NH}_3$  的脱附。

硅胶和  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的 FT-IR 谱见图 3(a)。可以看出, 500 °C 焙烧后, 硅胶在  $960\text{ cm}^{-1}$  附近出

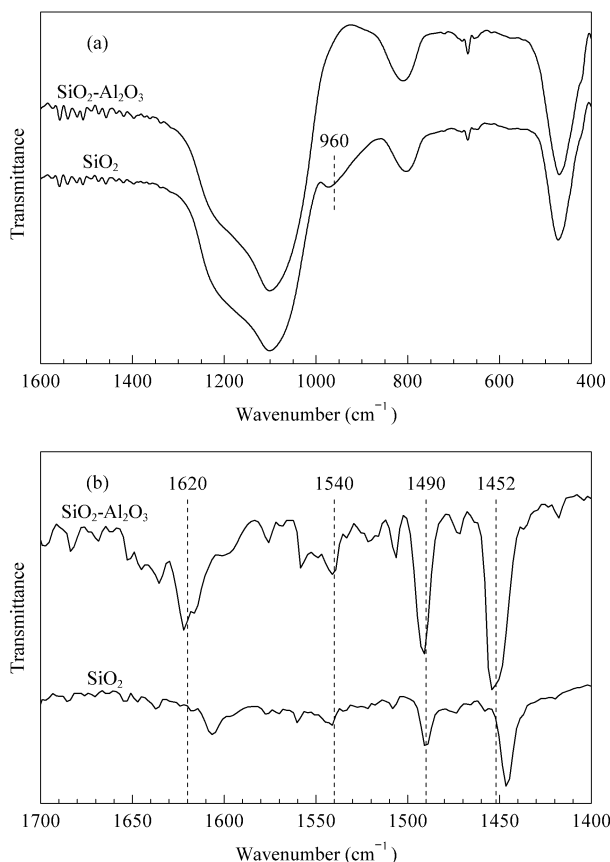


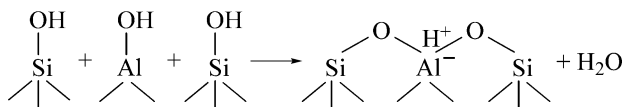
图 3 硅胶和  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的 FT-IR (a) 和吡啶吸附红外 (b) 谱

Fig 3 FT-IR spectra (a) and pyridine-IR spectra (b) of silica gel and  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  support

现吸收峰,归属于表面 Si-OH 的特征振动吸收峰<sup>[15]</sup>,说明在 500 °C 焙烧后硅胶的 Si-OH 没有完全脱附. 而 500 °C 焙烧后 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体在 960 cm<sup>-1</sup>附近的 Si-OH 吸收峰消失,可见掺杂 Al 后 Al-OH 与 Si-OH 之间脱水形成 Si-O-Al 键,导致 Si-OH 减少,但是由于表面形成的 Si-O-Al 键较少,且其红外吸收峰与 Si-O-Si 键的红外吸收峰重合<sup>[16]</sup>,因而没有明显检测出 Si-O-Al 键的红外吸收峰.

图 3(b)为硅胶和 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的吡啶吸附 IR 谱. 一般认为,1450 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰是吡啶吸附在 L 酸中心产生的,1490 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰是吡啶吸附在 L 酸和 B 酸中心共同产生的,1540 和 1620 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰是吡啶吸附在 B 酸中心产生的<sup>[17]</sup>. 由图可见,硅胶在 1490 cm<sup>-1</sup>处的吡啶红外吸收峰非常弱,说明硅胶的酸性非常弱. 而 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上出现强的吸附在 B 酸和 L 酸中心的吡啶红外吸收峰,说明 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体具有较强的 B 酸和 L 酸.

综上所述,层析硅胶表面具有较多的表面羟基,即使在 500 °C 焙烧后,表面羟基仍很多. 在掺杂 Al 原子的过程中,硝酸铝首先水解为氢氧化铝,然后在高温焙烧下与硅胶表面的硅羟基发生脱水反应,使 Al 原子通过氧原子和表面硅原子结合,电荷分布发生变化,表面产生 B 酸中心. 如下式所示:



## 2.2 CuCl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的物化性质

图 4 为不同硅铝比的 CuCl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XRD 谱. 由图可见,在 Si/Al < 5 时没有明显的 CuCl 衍射峰出现. 这是因为硅胶中掺杂 Al 后,在较高温度下焙烧可以改变其表面的酸强度<sup>[18]</sup>,在惰性气氛中同时加热 CuCl 与酸性载体的混合物时,CuCl 可以与载体表面的 B 酸位发生交换反应<sup>[19]</sup>. 随着硅铝比的增大,酸量减少,使可交换的 H<sup>+</sup> 减少,参与交换的 CuCl 就少,导致 CuCl 结晶出现.

图 5 为不同温度焙烧的 CuCl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XRD 谱. 可以看出,催化剂经 300 和 400 °C 焙烧后出现了明显的 CuCl 衍射峰. 当加热温度低于 CuCl 的熔点(430 °C)时,CuCl 在载体表面可以实现单层分散<sup>[20]</sup>,XRD 谱上出现的衍射峰说明 CuCl

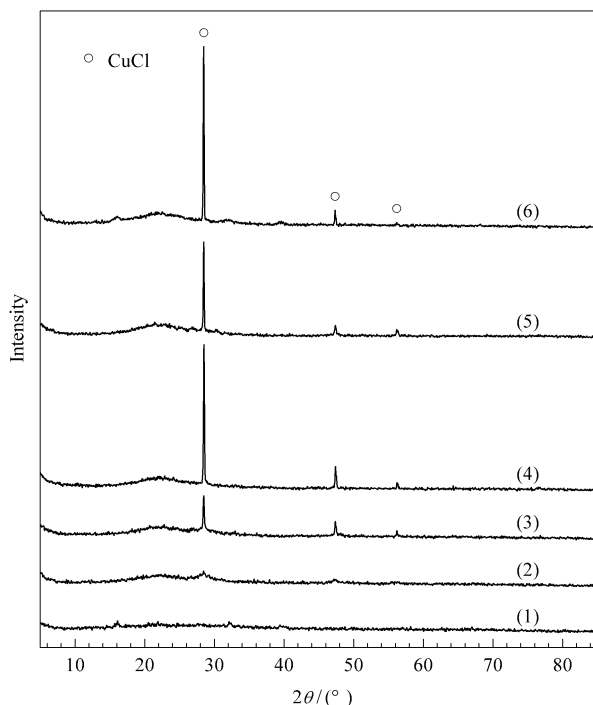


图 4 不同硅铝比的 CuCl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XRD 谱  
Fig 4 XRD patterns of the CuCl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different Si/Al ratios  
Si/Al:(1)0.5,(2)2,(3)5,(4)20,(5)100;  
(6) Pure silica gel

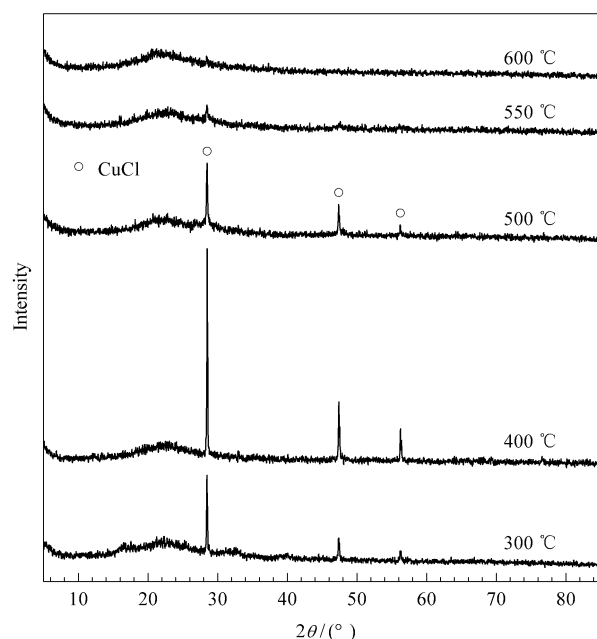


图 5 不同温度焙烧的 CuCl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XRD 谱  
Fig 5 XRD patterns of the CuCl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts calcined at different temperatures

的含量超过了 CuCl 在载体上的分散阈值(单层分散的最大量). 在焙烧温度达到 500 °C 时,由于超过了

$\text{CuCl}$  的熔点,此时  $\text{CuCl}$  以高度分散态覆盖于载体表面,而且与载体表面的 B 酸位发生固态离子交换反应,部分  $\text{Cu}^+$  以键合态的形式存在,有效增加了表面活性物种的数量,有利于提高催化剂的活性.混合样品在  $550\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧后, $\text{CuCl}$  的衍射峰变得非常弱.分析认为,在较高温度焙烧时, $\text{CuCl}$  除了在载体表面发生了自发分散及固态离子交换反应外,高温还加剧了  $\text{CuCl}$  的升华,导致  $\text{CuCl}$  从催化剂体系脱除<sup>[21]</sup>.可以看出,经  $600\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧的样品中基本看不到  $\text{CuCl}$  的衍射峰.然而,相同条件下, $400\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧催化剂的  $\text{CuCl}$  衍射峰强度要远高于  $300\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧催化剂的峰强度,其原因有待于进一步研究.

通过  $\text{N}_2$  吸附等温线测得  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体在负载  $\text{CuCl}$  前后的比表面积分别为  $200$  和  $148\text{ m}^2/\text{g}$ .从  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体负载  $\text{CuCl}$  前后孔分布的变化可知,负载  $\text{CuCl}$  后载体的孔容明显减小,可见  $\text{CuCl}$  有效地分散到  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的孔道中,减小了孔容,降低了比表面积.

通过元素分析可知, $\text{CuCl}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂  $500\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧时, $\text{Cu}$  含量由焙烧前的  $12.83\%$  降为焙烧后的  $10.87\%$ ,而  $\text{Cl}$  含量由焙烧前的  $7.17\%$  降为焙烧后的  $4.98\%$ .可见在催化剂制备过程中, $\text{CuCl}$  与载体之间发生了固态离子交换作用,使  $\text{Cl}^-$  形成  $\text{HCl}$  被部分脱除, $\text{Cu}^+$  和 B 酸  $\text{H}^+$  交换形成稳定的  $\text{Cu}^+$  活性中心.

### 2.3 $\text{CuCl}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上甲醇氧化羰基化合成 DMC 的反应性能

图 6(a)为不同硅铝比的  $\text{CuCl}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂用于甲醇液相氧化羰基化合成 DMC 的反应性能.可以看出, $\text{Si}/\text{Al}$  为 5 时催化剂的活性较高,DMC 的选择性和时空收率都达到最大值,分别为  $74\%$  和  $1.27\text{ g}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,当  $\text{Si}/\text{Al}>5$  后催化剂的活性下降.随着  $\text{Si}/\text{Al}$  比的上升,掺杂的  $\text{Al}$  减少,使  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体表面形成的 B 酸位数目减少,因而交换到载体上的  $\text{Cu}^+$  减少,催化剂活性下降.

催化剂的活性随焙烧温度的升高呈现先升后降的变化趋势,见图 6(b).  $500\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧后催化剂活性最高.在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧下  $\text{CuCl}$  与载体的 B 酸交换较多,且载体表面  $\text{CuCl}$  升华得较少.而在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧后, $\text{CuCl}$  多数已升华,残留在表面的  $\text{CuCl}$  减少,活性下降.因此,我们认为催化剂中离子交换上的  $\text{Cu}^+$  和表面分散的  $\text{CuCl}$  中的  $\text{Cu}^+$  同为催化剂的活性中心.

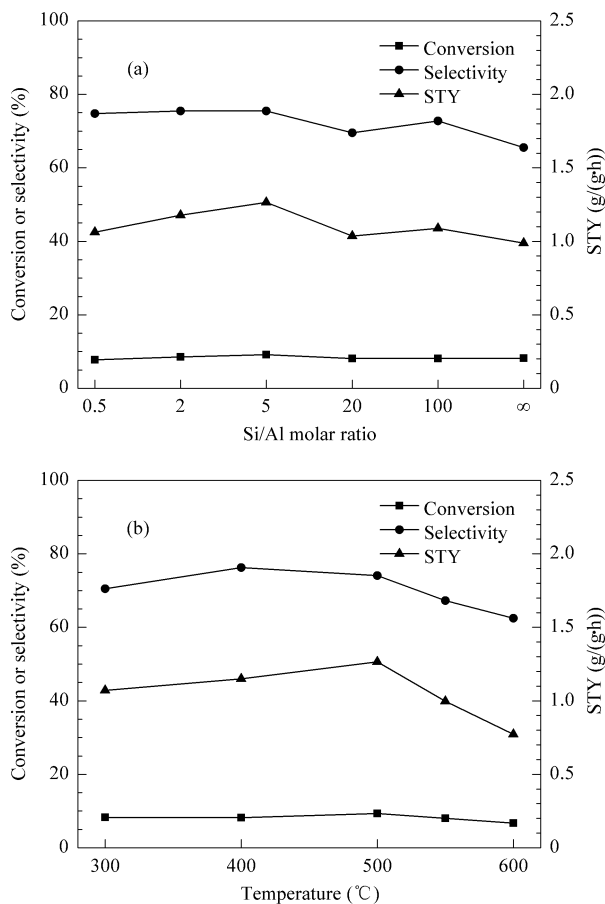


图 6 硅铝比 (a) 和焙烧温度 (b) 对  $\text{CuCl}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂活性的影响

Fig 6 Effect of Si/Al ratio (a) and calcination temperature (b) on the catalytic activity of the  $\text{CuCl}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts

### 3 结论

用掺杂  $\text{Al}$  改性层析硅胶获得的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物载体,其结构仍为无定形,掺杂的  $\text{Al}$  通过氧原子和表面硅原子结合,在载体表面上形成 B 酸位.在  $\text{CuCl}$  与  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的焙烧过程中  $\text{CuCl}$  与 B 酸位中的  $\text{H}$  发生了固态离子交换作用而形成  $\text{Cu}^+$  活性中心,后者和表面分散的  $\text{CuCl}$  一起催化甲醇液相氧化羰基化合成碳酸二甲酯.

### 参 考 文 献

- 1 谢克昌,李忠. 甲醇及其衍生物. 北京:化学工业出版社(Xie K Ch, Li Zh. Methanol and Its Derivatives. Beijing: Chem Ind Press), 2002. 274
- 2 Mo W L, Xiong H, Li T, Guo X Ch, Li G X. *J Mol Catal A*, 2006, **247**(1-2): 227
- 3 Sato Y, Kagotani M, Souma Y. *J Mol Catal A*, 2000, **151**(1-2): 79
- 4 Sato Y, Kagotani M, Yamamoto T, Souma Y. *Appl Catal*

- A, 1999, **18**(2): 219
- 5 杨洋, 刘晓勤, 刘定华, 姚虎卿. 过程工程学报( Yang Y, Liu X Q, Liu D H, Yao H Q. *Chin J Proc Eng* ), 2007, **7**(3): 476
- 6 李亚玲, 赵继全, 郑严, 葛凤燕. 催化学报( Li Y L, Zhao J Q, Zheng Y, Ge F Y. *Chin J Catal* ), 2002, **23**(5): 395
- 7 Chin Ch S, Shin D CH, Won G Sh, Ryu J S, Kim H S, Lee B G. *J Mol Catal A*, 2000, **160**(2): 315
- 8 李忠, 周丽, 杨利, 阴丽华, 谢克昌. 第九届全国青年催化学术会议论文集. 北京: 中国石化出版社( Li Zh, Zhou L, Yang L, Yin L H, Xie K Ch. The 9th National Youth Congress on Catalysis. Beijing: China SINOPEC Press ), 2003. 19
- 9 Anderson S A, Root T W. *J Mol Catal A*, 2004, **220**(2): 247
- 10 Sato Y, Souma Y. *Catal Surv Jpn*, 2000, **4**(1): 65
- 11 董东绅, 陈彤, 姚洁, 王越, 王公应, 石大川, 李正, 陈志明. 催化学报( Tong D Sh, Chen T, Yao J, Wang Y, Wang G Y, Shi D Ch, Li Zh, Chen Zh M. *Chin J Catal* ), 2007, **28**(3): 190
- 12 Miller J M, Lakshmi L J. *Appl Catal A*, 2000, **190**(1-2): 197
- 13 Padmaja P, Warriar. K G K, Padmanabhan M, Wunderlich W, Berry F J, Mortimer M, Creamer N J. *Mater Chem Phys*, 2006, **95**(1): 56
- 14 吴俊升, 李晓刚, 杜伟, 董超芳. 催化学报( Wu J Sh, Li X G, Du W, Dong Ch F. *Chin J Catal* ), 2005, **27**(9): 755
- 15 Saidina Amin N A, Anggoro D D. *J Nat Gas Chem*, 2002, **11**(1): 79
- 16 何飞, 赫晓东, 李圭. 功能材料( He F, He X D, Li Y. *J Funct Mater* ), 2007, **38**(6): 938
- 17 辛勤, 梁长海. 石油化工( Xin Q, Liang Ch H. *Petrochem Technol* ), 2001, **30**(2): 157
- 18 徐友明, 沈本贤, 何金海, 罗锡辉. 分析测试学报( Xu Y M, Shen B X, He J H, Luo X H. *J Instrum Anal* ), 2006, **25**(1): 41
- 19 King S T. *J Catal*, 1996, **161**(2): 530
- 20 谢有畅, 张佳平, 董显忠, 潘晓民, 傅晋平, 蔡小海, 杨戈, 唐有祺. 高等学校化学学报( Xie Y Ch, Zhang J P, Tong X Zh, Pan X M, Fu J P, Cai X H, Yang G, Tang Y Q. *Chem J Chin Univ* ), 1997, **18**(7): 1159
- 21 Xie Y Ch, Tang Y Q. *Adv Catal*, 1990, **37**: 1