

锂助剂对 Rh-Mn/SiO₂ 催化 CO 加氢制碳二含氧化合物性能的影响

李经纬^{1,3}, 丁云杰^{1,2}, 林荣和^{1,3}, 龚磊峰^{1,3}, 宋宪根^{1,3}, 陈维苗¹, 王涛¹, 罗洪原¹

¹中国科学院大连化学物理研究所清洁能源国家实验室, 辽宁大连 116023

²中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023

³中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 采用 CO 加氢反应、静态化学吸附、程序升温还原、CO 程序升温脱附和程序升温表面反应等技术研究了助剂 Li 对 Rh-Mn/SiO₂ 催化剂上 CO 加氢合成碳二含氧化合物性能的影响。结果表明, Li 的加入及其负载量的增加抑制了烃类, 特别是 CH₄ 的生成, 而对碳二及碳二以上烃类的选择性影响较小。Li 的加入还提高了碳二含氧化合物的选择性, 主要是乙酸的选择性, 但同时降低了 Rh 基催化剂的 CO 加氢活性。表征结果表明, Li 的加入既降低了催化剂解离 CO 的能力, 又减少了催化剂上 CO 解离活性位的数量, 从而降低了 Rh 基催化剂上 CO 加氢的速控步骤——CO 解离反应的速率。Li 负载量对 Rh-Mn/SiO₂ 催化剂上 H₂ 和 CO 的化学吸附量影响较小, 这表明并非所有的 Li 都和 Rh 发生了相互作用, 而是有相当一部分 Li 只是分散在载体 SiO₂ 上, 并没有与 Rh 发生接触。

关键词: 锂; 铑; 锰; 二氧化硅; 一氧化碳; 加氢; 碳二含氧化合物

中图分类号: O643

文献标识码: A

Effect of Li Promoter on Catalytic Performance of Rh-Mn/SiO₂ for CO Hydrogenation to C₂-Oxygenates

LI Jingwei^{1,3}, DING Yunjie^{1,2,*}, LIN Ronghe^{1,3}, GONG Leifeng^{1,3}, SONG Xiangen^{1,3},
CHEN Weimiao¹, WANG Tao¹, LUO Hongyuan¹

¹Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

²State Key Laboratory for Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

³Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The influence of Li loading on the catalytic activity of Li-promoted Rh-Mn/SiO₂ catalyst for the synthesis of C₂-oxygenates through CO hydrogenation was investigated. The catalyst samples were characterized by volumetric chemisorption, temperature-programmed reduction, temperature-programmed desorption of CO, and temperature-programmed surface reaction. The addition of Li significantly suppressed the formation of CH₄ on the Rh-based catalyst, while the selectivity for higher hydrocarbons was little affected. The Li promoter largely enhanced the selectivity for C₂-oxygenates, especially that of acetic acid. However, the activity of the Rh-based catalyst for CO hydrogenation gradually decreased with the increase in Li loading. It was suggested that the role of Li was to decrease the CO dissociation ability and to reduce the number of active sites for CO dissociation. The uptakes of H₂ and CO on the Li-promoted Rh-based catalyst were almost the same as those on the Rh-Mn/SiO₂ catalyst, which implied that most of Li was positioned on the support, and only a small part of the added Li was positioned on the top of Rh particles.

Key words: lithium; rhodium; manganese; silica; carbon monoxide; hydrogenation; C₂-oxygenate

乙醇、乙醛及乙酸等碳二含氧化合物是重要的化工原料, 尤其乙醇是理想的高辛烷值、无污染的车

用燃料及汽油添加剂。传统上, 碳二含氧化合物都是以石油或粮食为原料生产的。油价攀升以及粮食短

收稿日期: 2009-10-20.

联系人: 丁云杰. Tel/Fax: (0411)84379143; E-mail: dyj@dicp.ac.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2005CB221403).

缺都促使人们寻求替代传统生产路线的方法. 研究开发从煤炭或天然气等经合成气制碳二含氧化合物的催化剂和过程, 既有助于解决上述问题, 还可以充分利用煤炭和天然气资源. 此外, 合成气一步制碳二含氧化合物, 可以大大简化现有生产工艺, 具有显著的经济效益.

20 世纪 70 年代, Bhasin 等^[1]研究发现, Rh/SiO₂ 催化剂在高压下可以选择性地将合成气转化为乙醇等碳二含氧化合物. 其后, 人们对该催化体系展开了大量研究发现, 助剂对此催化体系的活性和选择性都有重大影响^[2–8]. 在目前报道的许多高性能 Rh 基催化剂中都含有助剂 Li. 概括而言, Li 可以提高含氧化合物的选择性, 但催化剂的活性降低. 人们对 Li 的促进机制等方面的认识尚存在一定的分歧. Kip 等^[3]认为 Li 等碱金属助剂可以降低催化剂解离 CO 的能力, 抑制烃类的生成, 从而提高乙醇的选择性. Burch 等^[4]的研究则表明, 碱金属助剂可提高乙酸的选择性而降低乙醇的选择性. Chuang 等^[9]认为, Li 等碱金属主要起电子助剂的作用, 通过抑制催化剂的加氢能力使含氧化合物的选择性提高. 因此, 有必要对 Li 的作用进行详细的研究. 本文报道了 Li 对 Rh-Mn/SiO₂ 催化剂上 CO 加氢反应性能的影响, 并结合静态化学吸附、程序升温还原 (TPR)、CO 程序升温脱附 (CO-TPD) 等表征方法, 对助剂 Li 的作用进行了探讨.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用共浸渍法制备催化剂. 将 SiO₂ (> 99.5%, 20~40 目, BET 比表面积约 120 m²/g, Johnson Matthey) 在 773 K 焙烧 5 h, 以除去其表面吸附的杂质. 然后将焙烧好的 SiO₂ 浸入由 RhCl₃ (Rh 含量 37.22%, Johnson Matthey), MnCl₂ (分析纯, 天津博迪化工有限公司) 和 LiCl (分析纯, 天津科密欧化学试剂开发中心) 按所需比例配制成的乙醇溶液, 室温晾干后于 393 K 干燥 8 h, 即得 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂, Rh 和 Mn 的负载量分别为 1.5% 和 0.57%.

1.2 催化剂的活性评价

CO 加氢反应在固定床微型流动反应器中进行. 反应器内径 9 mm, 材质为 316L 不锈钢. 催化剂装量 1 ml (约 0.5 g). 反应前, 催化剂于 623 K 纯 H₂ 中原位

还原 1 h, 在纯 H₂ 气氛中降至反应温度后, 切换为合成气. 反应在 553 K, 5.0 MPa, GHSV = 12 500 h⁻¹ 和 H₂/CO = 2 (摩尔比) 的条件下进行. 生成的含氧化合物用约 150 ml 去离子水吸收. 采用装有 HP-FFAP 毛细管柱和 FID 检测器的 Varian CP-3800 型气相色谱仪对吸收液进行分析, 以正戊醇为内标. 烃类产物和未反应的 H₂ 及 CO 由 Agilent 3000A 型多通道微型气相色谱仪分析, 该色谱仪装备有 5A 分子筛, Plot-Q, Al₂O₃ 和 OV-1 四根毛细管柱和 4 个 TCD 检测器.

1.3 催化剂的表征

催化剂对 H₂ 和 CO 的吸附量采用静态化学吸附法测定, 实验在 Quantachrome Autosorb-1 型物理化学吸附仪上进行. 催化剂装量约 700 mg. 样品预先在 623 K, 纯 H₂ 气氛下还原 1 h, 然后于 623 K 抽空至 1×10^{-4} Pa, 保持 0.5 h. 待样品在真空中降温至 313 K 后, 测定 H₂ 吸附等温线. 测定完毕后, 样品再次以上述的条件还原、抽空和降温. 而后测定样品的 CO 吸附等温线. 样品的化学吸附量 (分别以 H₂ 和 CO 计) 采用吸附等温线线性段外推至 $p=0$ 的方法确定. 本文测定的吸附等温线为总吸附等温线, 即等温线上的每个点都是对应压力下, 可逆化学吸附量和不可逆化学吸附量的和.

TPR 实验装置同上, 用 TCD 检测器检测 H₂ 的消耗量, 催化剂样品的装量为 80 mg. 在室温下用 10% H₂-90% Ar 混合气吹扫样品, 气体流速为 35 ml/min, 待 TCD 基线完全平稳后再以 20 K/min 速率升温.

CO-TPD 实验装置同上. 催化剂装量为 200 mg, He 作载气, 流速 35 ml/min. 样品预先在纯 H₂ 中升温至 623 K, 还原 1 h, 再切换成 He, 于相同温度吹扫 0.5 h. 然后在 He 气流中降至 313 K, 吹扫 10 min. 通入 CO (35 ml/min) 吹扫 30 min, 切换为 He 吹扫 15 min 后, 开始程序升温. 由 313 K 升温至 973 K, 升温速率 20 K/min, 脱附产物用 PFEIFFER QME 200 型质谱仪跟踪测定.

程序升温表面反应 (TPSR) 的实验装置、催化剂用量及还原活化过程与 CO-TPD 实验相同. 待活化后的催化剂吸附 CO 后, 用 He 吹扫 15 min, 切换成 10% H₂-90% Ar 混合气, 流速为 35 ml/min. 以 10 K/min 的速率从 313 K 升温至 973 K 进行反应. 反应产物用 PFEIFFER QME 200 型质谱仪跟踪测定.

2 结果与讨论

2.1 助剂 Li 对 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂上 CO 加氢反应性能的影响

表 1 为 Li 负载量对 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂上 CO 加氢反应性能的影响。可以看出, 添加 Li 降低了 Rh-Mn/SiO₂ 催化剂的活性, 并且随着 Li 负载量的增加, 催化剂的活性逐渐降低。Li 的加入提高了 Rh 基催化剂对碳二以上含氧化合物 (C₂₊-oxy) 的选择性, 降低了烃类的选择性。这与文献[6, 10]中报道的结果一致。Li 对烃类选择性的影响主要集中在 CH₄ 上。当 Rh-Mn/SiO₂ 催化剂中添加 0.1% Li 时, CH₄ 的选择性从 30.6% 降至 14.9%, 而碳二以上烃类的选择性略有增加。Li 对各碳二含氧化合物选择性的影响有所不同: 影响最大的是乙酸, 从不含 Li 时的 16.7% 上升至含 0.1% Li 时的 25.3%; 乙醇的选择性随着 Li 负载量的增加而略有提高; 助剂 Li 对乙醛选择性的影响要复杂一些, 随着 Li 负载量从 0% 增加到 0.05% 时, 乙醛的选择性几乎不变, 但随着 Li 负载量的继续增加, 乙醛的选择性略有下降。

2.2 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂上 H₂ 和 CO 的吸附量

不同 Li 负载量的 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂上 H₂ 和 CO 的吸附量列于表 2, 根据 H₂ 的总化学吸附量 (可逆和不可逆化学吸附的和) 计算得到的分散度 (H/Rh) 和金属 Rh 粒子的体积-面积平均粒径亦列于表 2 中。可以看出, 助剂 Li 的负载量对 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂上 H₂ 和 CO 吸附量的影响都很小。Li 的负载提高了催化剂上 Rh 的分散度, 换言之, 助剂 Li 使得 Rh 的平均粒径减小。Rh 基催化剂上 CO 加氢是一个结构敏感性反应, Rh 粒径从 3.4 nm 减小至 2.8 nm 有助于 C₂₊-oxy 选择性的提高^[11]。

由表 1 可知, 助剂 Li 对 Rh 基催化剂的性能有很

表 2 不同 Li 负载量的 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂上 H₂ 和 CO 的化学吸附量

Table 2 H₂ and CO uptakes on Rh-Mn-Li/SiO₂ catalysts with different Li loadings

Li loading (%)	Uptake ^a (μmol/g)		H/Rh	d _{Vn} /nm
	H ₂	CO		
0	22.5	44.6	0.32	3.4
0.025	19.5	41.2	0.28	3.9
0.050	23.9	41.1	0.34	3.2
0.075	25.1	42.0	0.38	2.9
0.100	26.8	44.6	0.39	2.8

^aTaken from total adsorption isotherm.

H/Rh: dispersion of H₂ on Rh, based on total H₂ uptake; d_{Vn}: volume-area mean diameter of Rh calculated by total H₂ uptake.

大影响, 但化学吸附的结果表明, Li 对 Rh 基催化剂上 H₂ 和 CO 吸附量的影响很小, 即使 Li 的负载量提高到 0.1% (Rh/Li 摩尔比约为 1) 时。假如 Li 都和 Rh 发生了相互作用, 无论是起电子效应还是几何效应, 助剂 Li 对 Rh 基催化剂上 H₂ 和 CO 的吸附量都应有较大影响, 但实验结果并非如此。这表明有相当一部分 Li 并没有与 Rh 发生作用, 而是分散到载体 SiO₂ 上。分散到载体上的 Li 可能起到了分隔 Rh 金属粒子、防止其聚集的作用。因此, Rh 的平均粒径有所减小。

2.3 TPR 结果

图 1 为不同 Li 负载量的 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂的 TPR 谱。如图所示, Rh-Mn/SiO₂ 催化剂只出现了 1 个位于 423 K 左右的还原峰。研究表明, Mn 在还原后的 Rh 基催化体系中呈 +2 价^[12]。本文中所有催化剂均以 MnCl₂ 为 Mn 的前驱体制备, 且未经高温焙烧, 故助剂 Mn 在还原前就是 +2 价, 还原过程中没有变价, 因此对上述的还原峰没有贡献, 图 1(1) 中的还原峰应归属为 Rh³⁺ 的还原。添加 Li 后, Rh 基催化剂上没有出现新的还原峰, 这是因为 Li 在 TPR 实验条件

表 1 Li 负载量对 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂上 CO 加氢反应性能的影响

Table 1 Effect of Li loading on catalytic performance of Rh-Mn-Li/SiO₂ catalyst for CO hydrogenation

Li loading (%)	CO conversion (%)	Selectivity ^a (%)							STY (g/(kg·h))
		C ₂₊ -oxy	CH ₄	C ₂ -H	MeOH	EtOH	AcH	HOAc	
0	11.1	59.0	30.6	10.3	0.2	5.5	34.9	16.7	604.8
0.025	9.3	66.9	21.9	10.9	0.2	4.8	35.7	20.9	590.1
0.050	7.9	70.3	18.1	11.3	0.4	5.6	35.3	22.9	522.2
0.075	6.6	71.1	16.2	12.4	0.4	6.2	33.7	24.2	436.9
0.100	5.0	73.1	14.9	11.4	0.5	7.1	33.1	25.3	344.7

Reaction conditions: 553 K, 5.0 MPa, GHSV = 12 500 h⁻¹, n(H₂)/n(CO) = 2.

^aBased on carbon efficiency. C₂₊-oxy: C₂-, C₃-, and C₄-oxygenates; C₂-H: C₂-, C₃-, and C₄-hydrocarbons; STY: space time yield of C₂₊-oxy.

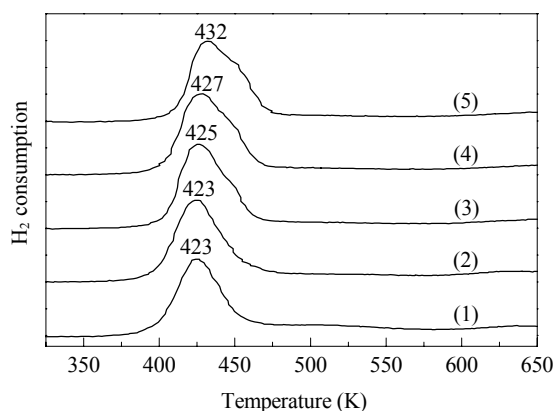


图 1 不同 Li 负载量的 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂的 TPR 谱
Fig. 1. TPR profiles of Rh-Mn-Li/SiO₂ catalysts with different Li loadings: (1) 0%; (2) 0.025%; (3) 0.05%; (4) 0.075%; (5) 0.1%.

下不能被还原。但随着 Li 负载量的增加, Rh³⁺ 还原峰的温度逐渐升高, 从不含 Li 时的 423 K 上升至含 0.1% Li 时的 432 K。可见, Li 的添加抑制了 Rh 的还原, 这与 Luo 等^[10]的研究结果一致。这可能是由于部分助剂 Li 覆盖了部分 Rh 表面, 减少了 H₂ 分子与 Rh 表面接触的机会, 致使 Rh 的还原变得稍微困难。

2.4 CO-TPD 结果

图 2 为不同 Li 负载量的 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂的 CO-TPD 谱。如图所示, Rh-Mn/SiO₂ 催化剂上有 3 个 CO 脱附峰, 峰温分别位于 421, 534 和 586 K。从吸附强度看, 在 421 K 处脱附峰属于弱吸附, 在 534 和 586 K 处脱附峰为强吸附。添加 Li 后, Rh 基催化剂上 CO 脱附峰的数量及其对应的温度基本不变, 但随着 Li 负载量的增加, 位于 421 K 附近的脱附峰面积逐渐增大, 同时位于 534 和 586 K 附近的脱附峰面积逐渐减小。这表明催化剂上强吸附 CO 的比例逐渐降低, 弱吸附 CO 的比例逐渐提高。Fujimoto 等^[13]结合原位红外光谱和 TPSR 研究了包括 Rh 在内的第 VIII 族金属上的 CO 加氢反应。他们认为, 只有强吸附的 CO 才能加氢生成烃类(主要是 CH₄)。换言之, 只有强吸附的 CO 才能加氢生成表面烷基(CH_x)。无论是单分子解离^[14]还是氢助解离, C-O 键的解离是 CO 加氢生成 CH_x 的必经步骤^[15]。所以, 只有强吸附的 CO 才能发生解离, 也就是说, CO-TPD 中强吸附 CO 的数量对应着 CO 解离活性位的数量。随着 Li 负载量的增加, Rh 基催化剂上强吸附 CO 的数量逐渐减少, 即 CO 解离活性位的数量逐渐减少。根据 Rh 基催化剂

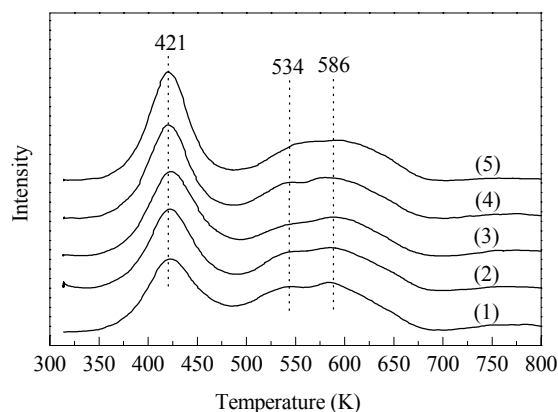


图 2 不同 Li 负载量 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂的 CO-TPD 谱
Fig. 2. CO-TPD profiles of Rh-Mn-Li/SiO₂ catalysts with different Li loadings: (1) 0%; (2) 0.025%; (3) 0.05%; (4) 0.075%; (5) 0.1%.

上 CO 加氢生成碳二含氧化合物的机理, CO 的解离是反应的速控步骤^[16,17], Li 的负载减少了 CO 解离活性位的数量, 所以降低了 CO 解离反应的速率, 进而导致催化剂的活性下降。

江大好等^[18]提出 Rh 基催化剂的 CO-TPD 谱中弱吸附 CO 的数量与催化剂上碳二含氧化合物的选择性密切相关, 弱吸附 CO 的比例越高, 催化剂对碳二含氧化合物的选择性越高。这与本文结果一致。Li 的加入提高了弱吸附 CO 的比例, 同时提高了催化剂上碳二含氧化合物的选择性。Rh 基催化剂上碳二含氧化合物的选择性取决于 CO 插入 CH_x 和表面烷基加氢的相对速率, CO 插入速率越快, 碳二含氧化合物的选择性越高, 加氢速率越快, 烃类的选择性越高。综合 CO-TPD 和评价实验结果, 可以认为, 中低温脱附的 CO 是吸附在插入活性位上的, 即低温脱附峰的面积代表着插入活性位的数量。因此, Li 的负载增加了 CO 插入活性位的数量, 提高了 Rh 基催化剂上插入反应的速率。

2.5 TPSR 结果

图 3 为不同 Li 负载量的 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂上生成 CH₄ 的 TPSR 谱。如图所示, 所有样品上均有两个 CH₄ 峰, 一个位于 450~680 K 间, 一个位于 785 K 附近。图 3 中的虚线是含 0.025% Li 的 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂的空白 TPSR 结果, 即催化剂经还原、活化和降温后, 不吸附 CO, 直接通 H₂/Ar 混合气的 TPSR 谱。可以看出, 即使不吸附 CO, 在 785 K 附近仍有 CH₄ 峰出现。因此, 高温 CH₄ 峰并不是由 CO 加氢造成的。另

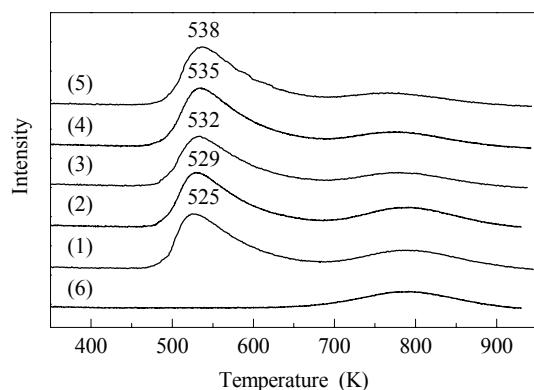


图 3 TPSR 实验中不同 Li 负载量的 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂上生成 CH₄ 的 TPSR 谱

Fig. 3. TPSR profiles of Rh-Mn-Li/SiO₂ catalyst with different Li loadings for CH₄ formation. (1) 0%; (2) 0.025%; (3) 0.05%; (4) 0.075%; (5) 0.1%; (6) Blank (without adsorbed CO) TPSR of Rh-Mn-0.028%Li/SiO₂.

外,在以金属盐的水溶液制备的含 0.025%Li 的 Rh 基催化剂上,相同的 TPSR 实验条件下,只出现一个低温 CH₄ 峰,没有观察到高温 CH₄ 峰.因此,本文 TPSR 谱中的高温 CH₄ 峰应该归属为浸渍过程中嫁接到硅胶表面的有机基团加氢的产物.各样品高温峰的大小不完全相同可能是由于分散在载体上的 Li 造成硅胶表面有机基团的接枝量不同或是影响了表面有机基团的加氢过程.

由图还可见,随着 Li 负载量的增加,归属于吸附 CO 加氢的 CH₄ 峰的峰温逐渐升高,从不含 Li 时的 525 K,逐渐升高到含 0.1%Li 时的 538 K.由于 CH₄ 在 Rh/SiO₂ 催化剂上的吸附非常弱,一旦生成就会从催化剂表面脱附^[13]; C-O 键的断裂是 CO 甲烷化反应的速控步骤,因此,CH₄ 的脱附可以视为催化剂解离 CO 能力的一个量度.由图 3 可知,助剂 Li 降低了 Rh 基催化剂解离 CO 的能力,造成 CO 解离反应的速率降低,从而导致催化剂活性的降低.综合 CO-TPD 和 TPSR 结果可以看出, Li 对 Rh 基催化剂活性的抑制可以归结为减少了催化剂上 CO 解离活性位的数量,同时降低了催化剂的 CO 解离能力.

3 结论

助剂 Li 减少了 Rh 基催化剂上强吸附 CO 的数量,同时降低了催化剂解离 CO 的能力,从而导致 Rh 基催化剂上 CO 加氢活性的下降.但助剂 Li 增加了 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂上弱吸附 CO,即非解离 CO 的数量,提高了催化剂上 CO 插入能力,提高了其碳二含氧化合物的选择性. Li 对 Rh 基催化剂上 H₂ 和 CO 吸附量的影响很小,这可能是因为有很大一部分 Li 没有与 Rh 发生相互作用,而是分散到了载体 SiO₂ 上.另一部分 Li 则覆盖在 Rh 的表面,抑制了 Rh 的还原.

参 考 文 献

- 1 Bhasin M M, Bartley W J, Ellgen P C, Wilson T P. *J Catal*, 1978, **54**: 120
- 2 罗洪原, Bastein A G T M, Ponc V. 催化学报(Luo H Y, Bastein A G T M, Ponc V. *Chin J Catal*), 1988, **9**: 248
- 3 Kip B J, Hermans E G F, Prins R. *Appl Catal*, 1987, **35**: 141
- 4 Burch R, Petch M I. *Appl Catal A*, 1992, **88**: 39
- 5 王亚权. 催化学报(Wang Y Q. *Chin J Catal*), 1999, **20**: 7
- 6 尹红梅, 丁云杰, 罗洪原, 熊建民, 何代平, 王涛, 林励吾. 催化学报(Yin H M, Ding Y J, Luo H Y, Xiong J M, He D P, Wang T, Lin L W. *Chin J Catal*), 2002, **23**: 352
- 7 Gao J, Mo X H, Chien A C-Y, Torres W, Goodwin J G Jr. *J Catal*, 2009, **262**: 119
- 8 Haider M A, Gogate M R, Davis R J. *J Catal*, 2009, **261**: 9
- 9 Chuang S C, Goodwin J G Jr, Wender I. *J Catal*, 1985, **95**: 435
- 10 Luo H Y, Lin P Z, Xie S B, Zhou H W, Xu C H, Huang S Y, Lin L W, Liang D B, Yin P L, Xin Q. *J Mol Catal A*, 1997, **122**: 115
- 11 Underwood R P, Bell A T. *Appl Catal*, 1987, **34**: 289
- 12 Wilson T P, Kasai P H, Ellgen P C. *J Catal*, 1981, **69**: 193
- 13 Fujimoto K, Kameyama M, Kunugi T. *J Catal*, 1980, **61**: 7
- 14 McCarty J G, Wise H. *J Catal*, 1979, **57**: 406
- 15 Sakakini B H. *J Mol Catal A*, 1997, **127**: 203
- 16 Zhang Z L, Kladi A, Verykios X E. *J Catal*, 1995, **156**: 37
- 17 Fisher I A, Bell A T. *J Catal*, 1996, **162**: 54
- 18 江大好, 丁云杰, 吕元, 朱何俊, 陈维苗, 王涛, 严丽, 罗洪原. 催化学报(Jiang D H, Ding Y J, Lü Y, Zhu H J, Chen W M, Wang T, Yan L, Luo H Y. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 697