负载型非晶态 Co-B 催化剂在 1-辛烯氢甲酰化中的应用

龙俊英¹ 马 兰^{1,2} 贺德华^{1,*}⁽¹⁾ 清华大学化学系, 有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 分子催化与定向转化研究室, 北京 100084;⁽²⁾ 防化指挥工程学院, 北京 102205)

摘要: 以醇凝胶-氮气热处理方法制备的 ZrO₂、碳纳米管(CNTs)及介孔分子筛 SBA-15 作为载体, 采用化学还原法制备了负载型非晶态 Co-B 催化剂, 利用粉末 X 射线衍射(XRD)、氮气吸附等温线、透射电子显微镜(TEM)、电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)以及 X 射线光电子能谱(XPS)等对催化剂进行了表征. 以 1-辛烯的氢甲酰化为目标反应, 考察了负载型非晶态 Co-B 催化剂在氢甲酰化反应中的性能及循环使用效果. 表征结果显示, 以 NaBH₄ 为还原剂制备的负载型 Co-B 催化剂上的 Co-B 为非晶态, 负载 Co-B 组分对载体的晶相结构没有影响. 反应结果表明, 在 1-辛烯的氢甲酰化反应中, 负载型非晶态 Co-B 催化剂都显示较高的初始活性. 随着循环次数的增加, 三种催化剂的活性下降, 但下降幅度有所不同, Co-B/CNTs 和 Co-B/SBA-15 的循环使用稳定性高于 Co-B/ZrO₂.

关键词: Co-B 非晶态催化剂; 负载; 氢甲酰化; 催化性能

中图分类号: O643

1-Octene Hydroformylation Using Supported Amorphous Co-B Catalysts

LONG Jun-Ying¹ MA Lan^{1,2} HE De-Hua^{1,*}⁽¹⁾Innovative Catalysis Program, Key Laboratory of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering of Ministry of Education, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China;⁽²⁾Institute of Chemical Defence, Beijing 102205, P. R. China)

Abstract: Co-B catalysts supported on ZrO₂ (prepared by alcogel nitrogen thermo-treatment method), carbon nanotubes (CNTs), and mesoporous SBA-15 as supports were prepared by chemical reduction method and characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption, transmission electron microscopy (TEM), inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Hydroformylation of 1-octene was used as a probe reaction to investigate the catalytic performance and stability of the catalysts in recycles. The as-prepared Co-B catalysts showed amorphous characteristics and the support structures were unchanged. The reaction results reveal that the catalytic activities of Co-B/CNTs, Co-B/ZrO₂ and Co-B/SBA-15 in the hydroformylation of 1-octene were comparatively high. However, the catalytic activities decreased upon recycling. Nevertheless, the Co-B/CNTs and Co-B/SBA-15 were relatively stable compared with Co-B/ZrO₂.

Key Words: Amorphous Co-B catalyst; Support; Hydroformylation; Catalytic property

α -烯烃氢甲酰化可以得到比初始烯烃反应物多一个碳原子的醛(或进一步氢化得到醇)^[1]. 氢甲酰化的反应产物被广泛用作溶剂、交联剂或洗涤剂的初

始原料^[2-4]. 目前, 工业上氢甲酰化反应使用的商业催化剂主要是铑配合物^[5-6]和钴配合物催化剂^[7], 例如著名的 Wilkinson 催化剂 RhCl(PPh₃)₃ (Ph=phenyl).

Received: April 26, 2010; Revised: June 24, 2010; Published on Web: September 10, 2010.

*Corresponding author. Email: hedeh@mail.tsinghua.edu.cn; Tel/ Fax: +86-10-62773346.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20921001).

国家自然科学基金(20921001)资助项目

均相催化过程有着它的优势,例如独特的活性位点,易于与配体连接从而调变催化性能,温和的反应条件,高催化活性和选择性.然而,和所有的均相催化过程相似,工业氢甲酰化反应也面临着催化剂和产物的分离问题.因此,氢甲酰化催化剂的非均相化是一项非常有意义的工作.现今已有不少关于氢甲酰化均相过程多相化的研究,如使用水溶性催化剂^[8]、两相催化剂^[9]、固载型配合物催化剂^[10-12]和固体催化剂^[13]等.传统负载型钴和铑金属催化剂应用于氢甲酰化研究也取得了一定的进展^[14-15],但是催化剂的活性、选择性和稳定性仍需要进一步提高.另一方面,开发新型的氢甲酰化催化材料也是引人关注的热点之一.1980年以来,有关非晶态合金的催化性能研究受到了人们的关注,但主要集中在Ni-B、Cu-B催化剂的制备及其在烯烃、炔烃和硝基化合物加氢反应中的应用^[16-18].非晶态合金催化剂由于其长程无序而短程有序的特殊结构和性能,使得非晶态合金可望成为新型催化材料之一^[19].非负载型Co-B非晶态催化剂从1980年以来一直被用于醛加氢或者是烯烃加氢反应^[20-22].近来我们研究了Co-B非晶态催化剂(非负载型)在氢甲酰化反应中的应用,表明Co-B非晶态催化剂对氢甲酰化反应具有良好的催化性能^[23].但由于非晶态催化剂本身比表面积较小和热稳定性较差,人们开始尝试将非晶态催化剂Ni-B、Co-B负载在具有较大比表面积的载体上,并取得较好的效果^[24-25].本文对负载型Co-B催化剂在氢甲酰化反应中的催化性能进行研究,选用介孔分子筛SBA-15、碳纳米管(CNTs)以及ZrO₂作为载体,采用化学还原法制备了负载型Co-B/ZrO₂、Co-B/CNTs和Co-B/SBA-15非晶态合金催化剂,表征了它们的物理化学性质,并选择1-辛烯氢甲酰化为目标反应,考察其在氢甲酰化反应中的催化活性、选择性和催化剂循环使用的稳定性.初步讨论了催化剂在循环使用中活性下降的原因.

1 实验部分

1.1 实验药品

1-辛烯购自美国ACROS公司,纯度99%;CNTs由清华大学反应工程研究所提供;CoCl₂·6H₂O购自广东汕头市西陇化工厂,分析纯;NaBH₄、ZrOCl₂·8H₂O、甲苯和无水乙醇均购自北京化工厂,均为分析纯.

1.2 催化剂的制备

CNTs用浓HNO₃处理并干燥^[26]后使用,ZrO₂采用沉淀-醇凝胶-N₂中焙烧的方法制备^[27],介孔分子筛SBA-15按照文献^[28]的方法制备,负载型Co-B催化剂采用化学还原法制备.以Co-B/ZrO₂为例,将0.1 mol·L⁻¹的氯化钴水溶液作为浸渍液,在室温下浸渍ZrO₂粉末,Co与ZrO₂按1:4(质量比)投料,搅拌下浸渍24 h后,蒸干水分,后在马弗炉中N₂气氛下(30 mL·min⁻¹)将其转移至三口烧瓶中,加入去离子水调成浆态液,将三口烧瓶置于冰水浴中,在搅拌及氮气保护下将1.0 mol·L⁻¹的NaBH₄逐滴加入到悬浊液中(NaBH₄的用量为CoCl₂投料量(摩尔)的2倍),滴加完后继续搅拌直到无气泡生成,然后再搅拌0.5 h,把固体过滤后反复水洗至中性后再用乙醇洗涤4次,在乙醇中保存,并置于充入氮气的干燥器中.按上述同样的方法制备Co-B/CNTs和Co-B/SBA-15.此外,非负载型Co-B样品按文献方法^[29]制备.

1.3 催化剂的表征

样品的比表面积、累积孔容和平均孔径分布的测定使用美国Micromeritics公司的ASAP-2010C型吸附仪,采用低温(-196℃)氮气吸附法测定.样品测定之前先在200℃下脱气2 h以上.样品的比表面积采用BET法计算;平均孔体积以吸附气体的相对压力为0.995时的吸附量来测定;平均孔径的计算采用BJH法并以吸附等温线的脱附支为基准.

样品的晶相结构使用德国Bruker公司的D8 Advance型X射线衍射仪测定,使用CuK_α射线,Ni滤色片,管电压为40 kV,管电流为40 mA,扫描范围为15°-80°.小角X射线衍射分析采用日本理学Rigaku公司的D/Max-2200X衍射仪,扫描范围为0.5°-8°.

样品的形貌通过带有能量色散X射线能谱(EDS)分析功能的日本JEOL公司的JEM-2010高分辨透射电子显微镜进行表征,该透射电镜加速电压为120 kV.催化剂上Co、B的组成和负载量采用美国Jarrel-Asm公司Atom Scan2000型号的电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)测定.利用日本ULVAC-PHI Inc.公司的PHI Quantera SXM型号的X射线光电子能谱(XPS)测定催化剂Co、B表面的电子态.

1.4 催化性能测试

采用高压反应釜对催化剂进行性能评价.反应釜容积为100 mL,催化剂用量为0.25 g,1-辛烯为

表 1 载体及 Co-B 催化剂的组成及织构性质
Table 1 Composition and texture of the supports and supported Co-B catalysts

Catalyst	$w_{\text{Co}}(\%)$	Co-B composition (atom ratio)	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Average pore size (nm)
ZrO ₂	—	—	63.0	0.34	11.3
CNTs	—	—	195.4	1.32	18.6
SBA-15	—	—	385.2	0.55	9.1
Co-B	90.2	Co _{66.2} B _{33.8}	12.7	0.04	8.3
Co-B/ZrO ₂	13.0	Co _{61.6} B _{38.4}	60.2	0.30	10.5
Co-B/CNTs	18.1	Co _{66.1} B _{33.9}	190.2	1.21	17.3
Co-B/SBA-15	19.2	Co _{67.2} B _{32.8}	373.0	0.52	8.9

5 mL, 溶剂甲苯为 15 mL. 反应条件为 120 ℃, 5 MPa 合成气(H₂/CO 的体积比为 1:1), 反应时间为 150 min. 将催化剂、1-辛烯、甲苯、搅拌子置入反应釜, 密闭反应釜盖后, 置于冰水浴中(防止泄压时反应物 1-辛烯的挥发), 用 2 MPa 合成气置换釜内空气, 反复三次, 泄至常压. 然后将反应釜置于加热炉中, 程序升温至所需反应温度, 充入合成气至所需的反应压力, 开始反应时打开电磁搅拌计. 反应停止后待反应釜降至室温, 把反应釜置于冰水浴中, 缓慢放气, 打开釜盖, 将反应产物倒入离心管, 离心分离催化剂, 取上层清液进行分析. 对于催化剂的循环, 离心后所得的固体干燥后用于循环使用, 不再加入新鲜的催化剂. 反应液用鲁南 SP-6890 型气相色谱仪分析氢甲酰化产物各组分的含量并计算转化率和选择性. GC 分析条件为: HP-5 毛细管色谱柱(0.25 mm×30 m), 氢火焰离子化检测器, 载气为氮气, 柱温 50–250 ℃ (15 ℃·min⁻¹), 用峰面积归一化法确定含量.

2 结果与讨论
2.1 催化剂的表征结果

载体和 Co-B 催化剂的比表面积等织构性质以及催化剂上 Co 负载量、Co-B 组成等结果列于表 1. 由表 1 可以看出, 载体 ZrO₂ 的比表面积较小, 而 CNTs 和 SBA-15 的比表面积很大, CNTs 的孔容及平均孔径也较大. Co-B/SBA-15 的比表面积为 373.0 m²·g⁻¹, Co-B/CNTs(190.2 m²·g⁻¹)的居中, 远高于 Co-B/ZrO₂ 的比表面积. 各载体负载 Co-B 后, 比表面积有所下降, 但下降不大; 与非负载型 Co-B 的比表面积^[23]相比较, 负载型 Co-B 催化剂有较高的比表面积. 不同载体对负载型 Co-B 催化剂上的 Co/B 原子比例有所影响, 但 Co-B/SBA-15 和 Co-B/CNTs 上的 Co/B 原子比基本相近. 在相同条件下制备的三种负载型 Co-B 催化剂的钴的实际负载量有一定的差异,

这可能与载体的比表面积大小和孔道结构有关. 载体 CNTs、新鲜 Co-B/CNTs 样品以及 Co-B/CNTs 用 H₂ 还原后样品的 XRD 谱如图 1 所示. 载体 CNTs 的 XRD 谱(图 1b)中出现了碳纳米管的 C(002)晶面特征衍射峰, 另外在 2θ≈44°和 2θ≈58°附近分别出现了 C(100)和 C(004)晶面的弱弥散峰, 这与文献[29]的报导一致. 负载 Co-B 后的新鲜 Co-B/CNTs 催化剂的 XRD 谱(图 1b)与载体 CNTs 的 XRD (图 1a)谱基本相同, 也观测到 C(002)晶面衍射峰以及 C(100)和 C(004)晶面的弱弥散峰, 但比较载体 CNTs 和 Co-B/CNTs 的 XRD 谱发现, Co-B/CNTs 催化剂在 2θ≈44°–45°附近的峰更宽泛, 这可能是由于 CNTs 的 C(100)晶面衍射峰与 Co-B 非晶态合金所具有的 44°–45°附近宽化弥散特征衍射峰^[20]相叠加所致. 把新鲜的 Co-B/CNTs 在 H₂ 气氛中 600 ℃下还原处理后, Co-B/CNTs-H₂-600 样品的 XRD 谱(图 1c)上, 在 2θ≈45°, 52°, 76°分别出现了金属 Co 的 (111)、(200)和(220)晶面的强且尖锐的衍射峰, 在 2θ≈47°出现了 Co₃B 晶相的弱衍射峰. 比较图 1 的 (b)和 (c)谱图可知, 新鲜 Co-B/CNTs 催化剂上的 Co-B 为非晶态结构.

图 1 CNTs (a)、Co-B/CNTs (b)、600 ℃ H₂ 还原处理后 Co-B/CNTs (c)的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of CNTs (a), Co-B/CNTs (b) and H₂-treated Co-B/CNTs (c) at 600 ℃

图2 SBA-15 (a)和 Co-B/SBA-15 (b)样品的小角 XRD 谱图

Fig.2 Small-angle XRD patterns of SBA-15 (a) and Co-B/SBA-15 (b)

载体 SBA-15 和 Co-B/SBA-15 样品的小角度的 XRD 谱如图 2 所示, SBA-15 浸渍催化剂后得到的 Co-B/SBA-15 保持了载体 SBA-15 材料的规则六方相结构, 在 $2\theta \approx 0.8^\circ$ 左右存在一个具有六方介孔结构的(100)面的特征衍射峰^[30], 表明 Co-B/SBA-15 仍保持 SBA-15 原有的规整孔道结构。

此外, Co-B/SBA-15 样品的广角度 XRD 谱如图 3(a)所示。 $2\theta \approx 23^\circ$ 处的峰是载体 SBA-15 产生的弥散峰, 而在 $2\theta \approx 45^\circ$ 处出现一个弱的宽化弥散峰, 则归属于 Co-B 非晶态结构^[31]。 Co-B/ZrO₂ 的 XRD 谱如图 3(c)所示, 与载体 ZrO₂ 的 XRD 谱(图 3(b))没有大的差异, 由于载体 ZrO₂ 本身(单斜晶相)在 $2\theta \approx 15^\circ$ – 60° 之间有多衍射峰, 因此负载于 ZrO₂ 上的 Co-B 非晶态宽化弥散峰未能明显观测到。

图 4 是负载型 Co-B 催化剂的透射电镜照片和相应的 EDS 图。 由图 4(a-1, a-2)可以看出, Co-B/ZrO₂ 催化剂颗粒较为均匀, 在 EDS 谱分析中检测到 Co 元素的信号, 表明 Co 已经固载于 ZrO₂ 载体上。 由于 B 的原子量小, EDS 分析未检测到 B 元素的信号。

从图 4(b-1)的照片可以清晰地看到载体 CNTs 的形貌和含 Co 元素的颗粒, EDS 分析证明了 Co 元素在 CNTs 载体上的存在(图 4(b-2))。 从图 4(c-1)照片也可以清晰看出载体 SBA-15 的规整孔道结构和含 Co 元素的颗粒, 同样 EDS(图 4(c-2))结果表明 Co 元素在载体 SBA-15 表面上。

用 XPS 对非负载型 Co-B 表面的电子状态进行了表征。 图 5 是 Co-B 的 XPS 谱图。 结果表明, 通过 NaBH₄ 化学还原法得到的非负载型 Co-B 样品上,

图3 Co-B/SBA-15 (a)、ZrO₂ (b)和 Co-B/ZrO₂ (c)的广角 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of Co-B/SBA-15 (a), ZrO₂ (b), and Co-B/ZrO₂ (c)

除了有还原态的 Co⁰(电子结合能 $E_B(\text{Co } 2p_{3/2})=777.8$ eV)之外, 还存在氧化态的 Co²⁺($E_B(\text{Co } 2p_{3/2})=780.9$ eV)。 另一方面, 对于 B 元素, 样品表面上有还原态的 B⁰(B 1s 的电子结合能 $E_B=187.6$ eV)存在, 也有氧化态的 B³⁺($E_B=191.6$ eV)。

2.2 负载型 Co-B 催化剂在 1-辛烯氢甲酰化反应中的性能及循环使用效果

表 2 是负载型 Co-B 催化剂在 1-辛烯氢甲酰化反应中的性能以及与非负载型 Co-B 催化剂性能的比较。 从表 2 可以看出, Co-B/ZrO₂、Co-B/CNTs 及 Co-B/SBA-15 催化剂的初活性(新鲜催化剂第一次反应时的转化率)都比较高; 与非负载型的 Co-B 催化剂比较, 负载型催化剂的 1-辛烯转化率都比非负载型 Co-B 的高, 说明通过负载的方法可以使 Co-B 组分得到较好的分散, 从而提高转化率。 此外, Co-B/CNTs 的初活性(转化率为 92.2%)要高于 Co-B/SBA-15 和 Co-B/ZrO₂ 的初活性, 这可能是由于 CNTs 载体本身具有良好的储氢性能^[32–33], 对氢的吸附有促进作用, 从而对催化剂活性的提高有一定的益处。 另一方面, 在 Co-B/CNTs 及 Co-B/SBA-15 催化剂上, 目的产物壬醛的选择性都很高(分别为 96.2% 和 98.7%)。

图 6 是 Co-B/ZrO₂、Co-B/CNTs 及 Co-B/SBA-15 三种催化剂在 1-辛烯氢甲酰化反应中的循环使用效果。 可以得出, 随着催化剂循环次数的增加, 三种催化剂的活性都呈下降趋势, 但下降的幅度不同。 在 10 次的循环使用过程中, Co-B/ZrO₂ 催化剂的活性下降幅度最大, 转化率由初始反应的 86.9% 降到了第 10 次反应的 12.2%; Co-B/SBA-15 催化剂的活

图 4 Co-B/ZrO₂ (a), Co-B/CNTs (b), Co-B/SBA-15 (c) 的 TEM 图及其对应 EDS 谱

Fig.4 TEM images and corresponding EDS spectra of Co-B/ZrO₂ (a), Co-B/CNTs (b), and Co-B/SBA-15 (c) samples

性由初始反应的 85.6% 降到了第 10 次反应的 75.4%; Co-B/CNTs 催化剂的活性由初始反应的 92.2% 降到了第 10 次反应的 64.7%. Co-B/SBA-15 及 Co-B/CNTs 在 10 次循环使用中活性下降幅度比 Co-B/ZrO₂ 要小得多, 这可能是由于 SBA-15 和 CNTs 都有比 ZrO₂ 高得多的比表面积的缘故, 这使

得 Co-B 在 SBA-15 及 CNTs 上分散得较好并有利于 Co-B 与载体较牢固地结合, 使得 Co-B 不容易从载体上流失; 此外, SBA-15 表面丰富的羟基也有助于 Co-B 较牢固的负载. 另外, 对于这三种负载型催化剂, 随着循环次数的增加, 壬醛的选择性没有大的变化.

图5 非负载型 Co-B 的 XPS 谱
Fig.5 XPS patterns of pure Co-B sample
(a) Co 2p_{3/2}, (b) B 1s

表2 负载型 Co-B 催化剂与非负载型 Co-B 催化剂的性能
Table 2 Catalytic performance of supported Co-B catalysts and pure Co-B catalyst

Catalyst	Catalyst amount (g)	Conversion (%)	Selectivity (%)
Co-B/ZrO ₂	0.25	86.9	86.4
Co-B/SBA-15	0.25	85.6	98.7
Co-B/CNTs	0.25	92.2	96.2
pure Co-B ^[20]	0.24	71.7	90.1

Reaction conditions: V(1-octene)=5 mL; V(toluene)=15 mL(solvent);
T=120 °C, p=5 MPa, t=150 min

通过 ICP 分析发现, 催化剂在反应中 Co 活性组分从载体上脱落、流失于反应母液中, 这是催化剂在循环使用中活性下降的原因之一. 三种催化剂在循环使用中 Co 的流失量不一样, 分析反应后母液中的 Co 含量, 发现 Co-B/ZrO₂ 催化剂的 Co 流失量最多, 10 次反应后累积 Co 流失量达到 89%, 而 Co-B/CNTs 及 Co-B/SBA-15 的 Co 流失量相对较低, 分别为 20% 和 13%. Co-B/ZrO₂ 催化剂上 Co 的大量流失, 是造成 Co-B/ZrO₂ 催化剂在循环使用中活性大幅下降的主要原因. 对于负载型 Co-B 催化剂, 强化 Co-B 组分与载体的牢固结合, 防止活性组分流失, 是负载型 Co-B 催化剂循环使用的关键. 这方面的研究正在继续进行中.

图6 催化剂在 1-辛烯氢甲酰化反应中的性能与循环使用效果

Fig.6 Catalytic performance of catalysts in 1-octene hydroformylation and its recycle use

Reaction conditions are the same as those in Table 2.

(a) Co-B/ZrO₂, (b) Co-B/CNTs, (c) Co-B/SBA-15

3 结论

用化学还原法制备了负载型 Co-B/ZrO₂、Co-B/CNTs 和 Co-B/SBA-15 催化剂, Co-B 以非晶态形态负载于载体上, 固载 Co-B 后载体的结构没有改变. 三种负载型非晶态 Co-B 催化剂在 1-辛烯的氢甲酰化反应中显示出良好的初始活性, 随着催化剂循环次数的增加, 活性有不同程度的下降, 其中 Co-B/ZrO₂ 的活性下降幅度最大. 反应中催化剂上 Co 的

流失是造成催化剂在循环使用中活性下降的主要原因.

致谢: 感谢清华大学化工系反应工程研究所提供 CNTs 样品,感谢清华大学分析基金的资助.

References

- 1 Cornils, B.; Rasch, M.; Otto, R. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **1994**, **33**: 2144
- 2 Chapuis, C.; Jacoby, D. *Appl. Catal. A*, **2001**, **221**: 93
- 3 Botteghi, C.; Paganelli, S.; Moratti, F. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2003**, **200**: 147
- 4 Russell, M. J. H. *Platinum Met. Rev.*, **1988**, **32**(4): 179
- 5 Ungvary, F. C. *Chem. Rev.*, **1997**, **167**: 233
- 6 Klingler, R. J.; Chen, M. J.; Rathke, J. W.; Kramarz, K. W. *Organometallics*, **2007**, **26**(2): 352
- 7 Dieguez, M.; Pamies, O.; Claver, C. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2004**, **15**(14): 2113
- 8 Lin, Q.; Jiang, W. D.; Fu, H. Y.; Chen, H.; Li, X. *J. Appl. Catal. A*, **2007**, **328**(1): 83
- 9 Fu, H. Y.; Li, M.; Chen, H.; Ji, X. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2006**, **259**(1-2): 156
- 10 Zhou, W.; He, D. H. *Green Chem.*, **2009**, **11**: 1146
- 11 Zhou, W.; He, D. H. *Catal. Lett.*, **2009**, **127**: 437
- 12 Fierro, J. L. G.; Merchan, M. D.; Rojas, S.; Terreros, P. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2001**, **166**(2): 255
- 13 Kainulainen, T. A.; Nieme, M. K.; Krause, A. O. I. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **1997**, **122**: 39
- 14 Kainulainen, T. A.; Niemela, M. K.; Krause, A. O. I. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **1999**, **140**: 173
- 15 Zhang, H.; Qiu, J.; Liang, C.; Li, Z.; Wang, X.; Wang, Y.; Feng, Z.; Lin, C. *Catal. Lett.*, **2005**, **101**: 211
- 16 Wang, M. H.; Li, H. X.; Deng, J. F. *Chin. J. Catal.*, **1999**, **20**: 548
- [王明辉, 李和兴, 邓景发. 催化学报, **1999**, **20**: 548]
- 17 Li, H.; Xu, Y.; Yang, H. X.; Zhang, F.; Li, H. X. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2009**, **307**: 105
- 18 Li, H.; Zhao, Q. F.; Li, H. X. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2008**, **285**: 29
- 19 Lü, Z. G.; Guo, Z. M. *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **1998**, **21**(8): 552 [吕志果, 郭振美. 化工进展, **1998**, **21**(8): 552]
- 20 Nitta, Y.; Imanaka, T.; Teranishi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, **53**: 3154
- 21 Chen, Y. Z.; Wu, K. *J. Appl. Catal.*, **1991**, **78**: 185
- 22 Pei, Y.; Guo, P. J.; Qiao, M. H.; Li, H. X.; Wei, S. Q.; He, H. Y.; Fan, K. N. *J. Catal.*, **2007**, **248**: 303
- 23 Ma, L.; Peng, Q. R.; He, D. H. *Catal. Lett.*, **2009**, **130**: 137
- 24 Li, H. X.; Wang, W. J.; Li, H.; Deng, J. F. *J. Catal.*, **2000**, **194**: 211
- 25 Chen, X. Y.; Wang, S.; Zhuang, J. H.; Qiao, M. H.; Fan, K. N.; He, H. Y. *J. Catal.*, **2004**, **227**: 419
- 26 Zhang, Q.; Zhao, M. Q.; Liu, Y.; Cao, A. Y.; Qian, W. Z.; Lu, Y. F.; Wei, F. *Chinese Science Bulletin*, **2009**, **54**: 1794 [张 强, 赵梦强, 刘 毅, 曹安源, 骞伟中, 卢云峰, 魏 飞. 科学通报, **2009**, **54**: 1794]
- 27 Xu, B. Q.; Wei, J. M.; Yu, Y. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 5203
- 28 Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science*, **1998**, **279**: 548
- 29 Ocampo, A. L.; Miranda, H. M.; Morgado, J.; Montoya, J. A.; Sebastian, P. J. *J. Power Sources*, **2006**, **160**(2): 915
- 30 Wang, Y.; Noguchi, M.; Takahashi, Y.; Ohtsuka, Y. *Catal. Today*, **2001**, **68**: 3
- 31 Wouterghem, J. V.; Morup, S. C.; Koch, J. W.; Charles, S. W.; Wells, S. *Nature*, **1986**, **322**: 622
- 32 Dillon, A. C.; Jones, K. M.; Bekkedahl, T. A. *Nature*, **1997**, **386**: 377
- 33 Manuela, V.; Fabrizio, C. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **371**: 476