[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201208282

www.whxb.pku.edu.cn

pH 值对共沉淀法制备钼基多金属氧化物催化异丁烯选择氧化制甲基丙烯醛性能的影响

徐 达¹ 刘士艳¹ 刘云凌² 王振旅^{1,*}⁽¹⁾ 吉林大学化学学院, 吉林省表面与界面化学重点实验室, 长春 130021;⁽²⁾ 吉林大学, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130021)

摘要: 研究了共沉淀法制备 Mo-Bi-Fe-Co-Mn 五组分催化剂过程中溶液的 pH 值对催化剂中物种存在状态的影响. 并考察其异丁烯选择氧化制备甲基丙烯醛(MAL)的反应性能. 结合粉末 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FTIR)光谱、X 射线光电子能谱(XPS)、氮气吸附-脱附和 H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)等表征手段对催化剂的结构进行了详细的研究. 结果表明, 溶液的 pH 值对催化剂结构和组成有明显的影响. 催化剂中某种特定物相 MX 随沉淀的 pH 值的提高而增加, 当 pH=7 时, 催化剂中 MX 相的量达最大值. 此时, 异丁烯的转化率和甲基丙烯醛的选择性分别为 99.9% 和 95.6%. 进一步提高沉淀的 pH 值, 催化剂中 MX 相的量减少, 异丁烯的转化率和甲基丙烯醛的选择性也相应降低. 研究表明, 催化剂上各组分间存在一定的相互作用, 催化剂中的特定物相 MX 是影响反应活性的关键因素之一.

关键词: 钼; 金属复合氧化物; pH 值; 异丁烯; 氧化

中图分类号: O643.3

Effect of pH Value on the Properties of Molybdenum-Based Multiphasic Oxide Catalysts in Selective Oxidation of Isobutene to Methacrolein

XU Da¹ LIU Shi-Yan¹ LIU Yun-Ling² WANG Zhen-Lü^{1,*}⁽¹⁾ Key Laboratory of Surface and Interface Chemistry of Jilin Province, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, P. R. China; ⁽²⁾ State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry,

Jilin University, Changchun 130021, P. R. China)

Abstract: The effect of different pH values on Mo-Bi-Fe-Co-Mn multiphasic oxide catalysts prepared via co-precipitation methods was studied. In addition, selective oxidation of isobutylene to methacrolein (MAL) reaction was evaluated. The structures and crystal phases of the catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), N₂ adsorption-desorption, and temperature-programmed reduction of H₂ (H₂-TPR). The characterization results showed that the structures and properties depended on the pH during preparation. The amount of the special crystalline phase MX on the catalysts increased with increasing pH value during the preparation process. When the precipitation pH value was 7, the crystalline phase MX reached maximum levels on the corresponding sample. The conversion of isobutene and selectivity for methacrolein were 99.9% and 95.6%, respectively. When increasing the precipitation pH, the MX content decreased, and the conversion of isobutene and selectivity for methacrolein decreased. The results revealed that synergistic effects or cooperation between multiphasic oxides and the special phase MX might be important for improving catalytic performance.

Received: June 21, 2012; Revised: August 22, 2012; Published on Web: August 28, 2012.

*Corresponding author. Email: wzl@jlu.edu.cn; Tel/Fax: +86-431-88499140.

The project was supported by the Open Subject of State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, China (2012-15) and Innovation Project of Frontiers of Science and New Interdiscipline of Jilin University, China (2012).

无机合成与制备化学国家重点实验室开放课题(2012-15)及吉林大学科学前沿与交叉学科创新项目(2012)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

Key Words: Molybdenum; Multiphasic oxides; pH value; Isobutene; Oxidation

1 引言

甲基丙烯酸甲酯(MMA)是重要的有机化工原料.^{1,2} 异丁烯选择氧化制备甲基丙烯醛(MAL)经氧化、酯化制备MMA是一条有重要意义的工艺路线.^{3,4} 因此,异丁烯选择氧化制备甲基丙烯醛反应越来越受到人们的关注.⁵⁻¹¹

人们对烯烃类选择氧化的催化剂体系进行了大量的研究.^{9,12-15} 重点多为Mo-Bi基多元氧化物体系.⁹ 由于催化剂组分多,各组分间的相互作用非常复杂,对于活性中心的理解也各不相同.例如, Van Well等¹⁶研究了Bi₂MoO₆催化剂上丙烯选择氧化制备丙烯醛反应,结果发现焙烧温度对催化剂的性能有很大影响.低温短时间焙烧,催化剂表面的Bi/Mo较低,催化剂的活性高.提高焙烧温度或延长焙烧时间,Bi物种在催化剂表面富集,催化活性降低. Jo等¹⁷研究了Mo₁₂Bi_{1.0}Co_{4.4}Fe_{1.0}K_{0.07}O_x催化剂上丙烯氧化反应,结果发现溶胶-凝胶法可制备小粒径的金属氧化物催化剂,有效的提高反应活性. Le等¹⁸研究了钼酸铋催化剂上丙烯氧化制备丙烯醛反应,结果发现当Bi/Mo比为1.3且同时存在钼酸铋的 α 和 γ 相时,氧化物之间存在协同作用,反应活性高.

在异丁烯选择氧化反应中,人们针对钼铋基多组分催化剂也进行了大量的研究.例如, Carrazán等¹⁹研究了钼酸铋催化剂上异丁烯氧化制备甲基丙烯醛反应.结果发现,复合氧化物 γ -Bi₂MoO₆、MoO₃和 $(\alpha+\beta)$ -CoMoO₄间存在协同作用,且这种协同作用与MoO₃所占的比有关. Moens等²⁰⁻²²研究了铋基复合氧化物上,异丁烯氧化制备甲基丙烯醛反应,结果发现Bi₂Sn₂O₇-MoO₃之间存在相互协同作用,能够明显提高反应活性. Xiong等^{23,24}研究了 α -Sb₂O₄和Fe₂(MoO₄)₃上异丁烯氧化制备甲基丙烯醛反应,纯的 α -Sb₂O₄上几乎没有催化活性,Fe₂(MoO₄)₃上具有一定的催化活性但是选择性较低.而在 α -Sb₂O₄和Fe₂(MoO₄)₃混合物上甲基丙烯醛的选择性和收率明显提高. α -Sb₂O₄为供氧体和Fe₂(MoO₄)₃为受氧体,它们之间的协同作用是提高反应性能的关键.我们课题组对钼铋基多组分催化剂用于异丁烯选择氧化制备甲基丙烯醛反应进行了初步的研究.²⁵ 考察了不同组分对催化剂的组成和性能的影响.结果表明,加入适量的铋能够提高催化剂的性能.铁和钴

元素能明显改变催化剂结构和表面性质,从而提高异丁烯的转化率和甲基丙烯醛的选择性.同时发现CoMoO₄和新晶相以及各相间的相互作用是提高催化剂性能的关键.可见,烯烃选择氧化反应的催化剂体系种类繁多,元素组成不同,氧化物间的相互作用不同,组分间的协同作用也有明显差异.因此对活性中心的进一步理解有一定的研究价值和现实意义.

本文采用共沉淀法制备了Mo-Bi-Fe-Co-Mn催化剂,考察了沉淀过程中溶液的pH值对催化剂上各种金属氧化物的存在状态的影响,对多组分金属氧化物之间可能存在的协同作用进行了详细的研究,并与异丁烯选择氧化制备甲基丙烯醛反应结果相关联.从而对该反应的活性中心做了进一步的解释和推测.

2 实验部分

2.1 样品的制备

Mo-Bi-Fe-Co-Mn系列催化剂采用共沉淀法制备.所用试剂均为国药集团化学试剂有限公司分析纯试剂.一定量的钼酸铵溶于蒸馏水制得溶液A.称取适量的硝酸铋溶解在硝酸水溶液中(15 mol·L⁻¹),制得溶液B;将一定量的铁、钴和锰的硝酸盐溶于蒸馏水中制得溶液C;溶液B和溶液C混合后得到溶液D,在303 K搅拌的条件下把溶液D滴加到溶液A中,用碳酸氢铵溶液调节pH=5, 6, 7, 8, 9,后边搅拌边蒸干,干燥后的前驱物经研磨和空气气氛下823 K焙烧制得催化剂.催化剂命名为MB5-pH(MB5表示钼铋基五组分),催化剂中Mo:Bi:Fe:Co:Mn的投料比(摩尔比)为10:0.9:1.2:4:2.6.

2.2 样品的表征

XRD在Shimazu XRD-6000型X射线衍射仪上进行,选用Cu K α 辐射源, Ni滤波,管电流30 mA,管电压40 kV. BET测试在美国Micromeritics ASAP 2010型自动物理吸附仪上进行.氮气为吸附质,在液氮温度下进行测试,测试前试样在523 K脱气1 h. FTIR在Nicolet Impact 410红外光谱仪上完成, KBr压片,分辨率2 cm⁻¹,测试范围为400-2500 cm⁻¹. XPS采用ESCA LAB MK II (VG Co. England)型X射线光电子能谱仪测试,以Al K α 为激发源

(1486.6 eV), C 1s 校准结合能 284.6 eV. H₂-TPR 在自制的装置上进行, 样品用量 30 mg, 还原气为 5% H₂/Ar 混合气.

2.3 催化反应评价

异丁烯催化氧化制 MAL 的活性评价在固定床流动反应器上进行, 反应器规格为 5 mm×150 mm, 反应原料气(异丁烯、氧气、氮气)的流量用质量流量计控制, 经混和后进入反应器. 催化剂装量 1.2 mL, 粒度 40–60 目. 反应温度为 633 K, 常压下进行. 进料空速 GHSV=3600 h⁻¹. 反应流出物经高温六通阀在线进样, 用 Shimadzu GC-8A 型气相色谱氢火焰离子检测器分析.

3 结果与讨论

3.1 催化剂的表征

3.1.1 催化剂的 XRD 结果

图 1 给出 MB5-pH (pH=5–9) 系列催化剂的 XRD 结果.

与 XRD 标准谱对照, MB5-5 催化剂中有 MoO₃ ($2\theta=12.8^\circ, 23.7^\circ, 25.9^\circ, 27.3^\circ, 33.7^\circ, 39.1^\circ, 39.7^\circ, 49.3^\circ$) [JCPDS 5-508], CoMoO₄ ($2\theta=14.1^\circ, 28.5^\circ, 32.3^\circ, 32.4^\circ, 25.1^\circ, 55.7^\circ$) [JCPDS 73-1331], FeMoO₄ ($2\theta=23.1^\circ, 26.3^\circ, 46.6^\circ, 53.3^\circ, 58.4^\circ$) [JCPDS 28-0488], Bi₂[MoO₆] ($2\theta=27.4^\circ, 31.0^\circ, 27.3^\circ, 31.9^\circ$) [JCPDS 82-2067] 和 Bi₂Mo₃O₁₂ ($2\theta=27.9^\circ, 28.0^\circ, 29.2^\circ, 31.0^\circ, 36.1^\circ$) [JCPDS 78-2420] 晶相的衍射峰. 当 pH=7 时, 催化剂的 XRD 谱中各氧化物相的衍射峰变弱. 当 pH=8, 9 时, 各氧化物的衍射峰明显增强. 表明 pH=7 的催化剂上各组分间存在某种相互作用, 这种相互作用在某种程度上可提高各组分的

分散程度或减小了物相的粒径. XRD 的研究结果表明, 由于沉淀母液中的 pH 值不同可能影响各组分的沉淀过程, 从而影响焙烧后催化剂中的各组分间的作用, 导致最终催化剂中物相的分散程度存在差异.

3.1.2 催化剂的 FTIR 表征

MB5-pH (pH=5–9) 系列催化剂的红外结果见图 2. 由图可知, 在 993、870 和 820 cm⁻¹ 处的振动峰可归属于 Mo=O 的键伸缩振动,¹⁵ 表明催化剂中有 MoO₃ 存在. 412 cm⁻¹ 处的振动峰归属于 Fe–O 的振动.²⁵ 947 cm⁻¹ 处的振动峰为 Fe–O–Mo 的特征振动, 847 和 845 cm⁻¹ 处的振动峰归于 Mo–O 单键的振动,²⁶ 也有研究者将 847 cm⁻¹ 处的振动归于 Bi 融入 Fe–O–Mo 形成的某种复合氧化物的振动峰.²⁷ 在 848、784 和 656 cm⁻¹ 处出现的特征峰可归于 Co–O–Mo 的特征峰.²⁸ 随着 pH 值的改变, 947、848 和 656 cm⁻¹ 处的振动峰有显著的变化. pH=7 的催化剂在 938、947、848 和 656 cm⁻¹ 等处的振动峰与其它催化剂相比明显变弱. 表明催化剂上各氧化物间的键能发生一定的改变. 这是由于各种金属和氧间的作用发生了改变, 导致部分氧化物的 M–O 的振动减弱.

3.1.3 催化剂的 XPS 表征

焙烧处理后的 MB5-pH (pH=5–9) 系列催化剂的 XPS 表征结果见图 3 和表 1. 由图 3 和表 1 结果可知, 随着 pH 值的逐渐提高, Mo 的结合能逐渐降低, pH=7 时其结合能为 232.4 eV, 此后随 pH 值继续提高, Mo 的结合能增加, 当 pH=9 时其结合能为 232.8 eV.^{15,24} 同时, 由 Mo 3d 的能谱可见有肩峰存在, 表明催化剂表面含有一定量的 Mo⁵⁺ 物种. 这一结论与 XRD 结果(催化剂中含有 FeMoO₄ 物种)相对应. pH=

图1 MB5-pH 催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of MB5-pH catalysts

(●) MoO₃, (○) CoMoO₄, (▽) FeMoO₄, (△) Bi₂[MoO₆], (▲) Bi₂Mo₃O₁₂, crystalline phase; pH: (a) 5, (b) 6, (c) 7, (d) 8, (e) 9

图2 MB5-pH 催化剂的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of MB5-pH catalysts

pH: (a) 5, (b) 6, (c) 7, (d) 8, (e) 9

图3 MB5-pH催化剂的XPS谱图

Fig.3 XPS spectra of MB5-pH catalysts

pH: (a) 5, (b) 6, (c) 7, (d) 8, (e) 9

7的催化剂表面Bi的结合能为159.6 eV.¹⁹除此之外,其它催化剂表面Bi的结合能基本没有变化,均为160.0 eV左右.从表中可知,Fe的结合能也有很大变化,pH=7的催化剂表面Fe的结合能最低,仅为711.3 eV.其它催化剂表面Fe的结合能均大于711.3 eV.²⁴ pH值对Co的结合能的影响没有明显规律.pH=7的催化剂表面Mn的结合能为641.4 eV,而pH值的变化对其它催化剂表面Mn的结合能基本没有影响.在pH=6,9的催化剂中没有检测到Mn的存在,可能是在这两个催化剂表面Mn的量低于检测限.XPS的研究结果表明,在催化剂表面上,Mo元素主要以Mo⁶⁺,Bi元素以Bi³⁺,Fe元素以Fe³⁺,Co元素以Co²⁺,Mn元素以Mn²⁺的价态形式存在.这些数据基本与XRD的表征结果相符.但是pH=7的催化剂表面Mo、Bi、Fe、Co四种元素的结合能都比其它的小,表明在该催化剂表面形成了一种键能较小的

物相,这与氧化物间的相互作用有关.

催化剂表面的元素组成见表1.与其它催化剂相比,pH=7的催化剂表面各元素的含量均相对较少,进一步说明合成过程中pH值对催化剂的元素组成有较大影响.

3.1.4 催化剂的BET结果

MB5-pH催化剂的BET表征结果见表1.从表中可以看出,沉淀母液的pH值对催化剂的比表面有明显的影 响.当pH=7时比表面最大为3.6 m²·g⁻¹.其它催化剂的比表面均小于2.0 m²·g⁻¹.表明pH值对催化剂的表面结构有明显的影 响,合适的pH值能够有效的增加催化剂的比表面,即能够有效的增加活性中心的数量.

3.1.5 催化剂的H₂-TPR结果

焙烧处理后的MB5-pH系列催化剂的H₂-TPR表征结果见图4和表2.在多组分氧化物或复合氧化

表1 MB5-pH催化剂的BET和XPS结果

Table 1 BET surface area and XPS data of MB5-pH catalysts

pH	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Surface composition of Mo/Bi/Fe/Co/Mn ^a	Binding energy/eV				
			Mo 3d _{5/2}	Bi 4f _{7/2}	Fe 2p _{3/2}	Co 2p _{3/2}	Mn 2p _{3/2}
5	1.8	1:0.06:0.35:0.88:0.21	232.8	160.2	711.6	780.55	641.2
6	1.9	1:0.10:0.37:1.56:0	232.7	160.1	712.1	781.2	—
7	3.6	1:0.09:0.33:0.46:0.12	232.4	159.6	711.3	780.8	641.4
8	1.9	1:0.19:0.72:1.10:0.34	232.5	160.0	712.4	781.2	641.2
9	0.4	1:0.17:0.52:0.64:0	232.8	160.1	713.0	780.9	—

^a the atomic ratio of surface composition

物的 H_2 -TPR的研究中,由于复合氧化物之间的协同效应, H_2 -TPR中单个还原峰很难归属为单一氧化物的还原.²⁹因此还原峰可能是某种金属的氧化物或多金属复合氧化物的共同还原的结果,也可能高价氧化物分步还原到低价态的结果.³⁰在我们前期研究工作中,钼基金属氧化物体系的 H_2 -TPR进行了研究,结果发现Mo-Bi、Mo-Fe和Mo-Co等复合氧化物的还原峰均在923–1025 K范围内,即高温还原峰可认为主要是 $CoMoO_4$ 和 $FeMoO_4$ (包括部分钼钼物种)的还原.²⁵

在本文中,pH=5时催化剂在722、755和793 K处均有还原峰,可归属为不同晶粒的 MoO_3 的还原.XRD、FTIR和XPS的研究结果表明,pH=5的催化剂表面有 MoO_3 存在.pH>5的催化剂上这三个还原峰明显减小(甚至消失),说明在pH>5的催化剂上 MoO_3 物种减少.这与FTIR的研究结果基本相符.图中873–1073 K间的还原峰可归结为 $CoMoO_4$ 、 $FeMoO_4$ 、 $Bi_2[MoO_6]$ 和 $Bi_2Mo_3O_{12}$ 等复合氧化物的还原或各组分间相互作用共同还原的结果.由图4和表2可知,pH=6,7,8催化剂的 H_2 -TPR谱在838 K附近都有一个还原峰.其中pH=7催化剂该物相的还原峰面积最大(表2),pH=6,8的催化剂在838 K处的还原峰较小.XRD的研究结果表明pH=7的催化剂上各氧化物相的衍射峰均较弱.可见的明显物相衍

图4 MB5-pH催化剂的 H_2 -TPR谱图
Fig.4 H_2 -TPR results of MB5-pH catalysts
pH: (a) 5, (b) 6, (c) 7, (d) 8, (e) 9

表2 MB5-pH催化剂的 H_2 -TPR数据
Table 2 H_2 -TPR data of MB5-pH catalysts

pH	T/K	m/mg	H_2 consumption/ μ mol
5	722/755/793/885/922	50	1504/526/3676/1329/14936
6	831/934/948/960	50	1557/2477/131/2759
7	838/898/924/964/985	50	3854/843/1415/11850/561
8	794/844/951/968	50	288/74/1266/3780
9	784/858/968/1025	50	150/199/1439/1478

射峰为 $CoMoO_4$ 和 $Bi_2Mo_3O_{12}$,对比pH=5,6,8,9的XRD和其 H_2 -TPR的研究结果,838 K处的还原峰不能归结为 $CoMoO_4$ 和 $Bi_2Mo_3O_{12}$ 等氧化物的还原.因此,我们将该还原峰对应的特定物相命名为MX相.FTIR的研究结果表明,在pH=7催化剂上,各种金属和氧间的作用发生了改变,导致部分氧化物的M—O的振动减弱.XPS的研究结果也证明了pH=7的催化剂表面Mo、Bi、Fe、Co四种元素的结合能都比其它的小.因此,838 K处的还原峰与催化剂中某种特定相MX的还原有确切的关联性.由于组分多,催化剂上的各氧化物组分间存在复杂的相互作用,因此该物种无法确定其确切组成.我们推测838 K处的还原峰为某种特定相中的几种金属复合氧化物共同还原的结果.pH=6,8催化剂的 H_2 -TPR的谱图中也可见838 K左右的还原峰,其峰面积较pH=7催化剂的小. H_2 -TPR的研究结果表明,溶液的pH值确实影响催化剂中金属氧化物的存在状态和形式.

3.2 催化剂反应活性结果

图5给出共沉淀法制备的MB5-pH (pH=5–9)系列催化剂性能考察结果.由图可见,633 K反应时,随着pH值不断升高,异丁烯的转化率和MAL的选择性逐渐升高.pH=7时,异丁烯的转化率和MAL的选择性均达到最大值,分别为99.9%和95.6%.继续提高pH值,异丁烯的转化率和MAL的选择性逐渐降低.其它产物如MAA、醋酸(HAc)、丙酮和碳的氧化物的含量均很低,pH=7时碳的氧化物的选择性最低.继续提高pH值,碳的氧化物选择性略有提高.

从反应结果上看,pH=5的催化剂上异丁烯的转化率约为24.3%左右.XRD和 H_2 -TPR结果证明该催

图5 MB5-pH系列催化剂的活性测试结果

Fig.5 Catalytic results of MB5-pH catalysts
gas hourly space velocity (GHSV): 3600 h^{-1} , calcinations temperature: 823 K, reaction time: 3–4 h. (■) conversion of isobutene, (□) selectivity of CO_2 , (▲) selectivity of HAc, (△) selectivity of MAA, (○) selectivity of MAL, (●) selectivity of acetone

剂上主要以 MoO_3 、 CoMoO_4 、 FeMoO_4 、 $\text{Bi}_2[\text{MoO}_6]$ 和 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 等物种存在. 表明三氧化钼和钼的钴、铁和铋的复合氧化物对异丁烷的活化能力不强, 而副产物中碳氧化合物的选择性较高, 表明 MoO_3 有很强的氧化能力, 深度氧化产物较多. Gaigneaux⁷ 和 Guan⁸ 等研究钼基多金属催化剂上异丁烯选择氧化反应, 发现 MoO_3 催化剂上异丁烯的转化率和甲基丙烯醛的选择性均不高, 产物中有大量的碳氧化合物. 随着 pH 值进一步提高, 当 pH=6 时, H_2 -TPR 结果表明催化剂中开始含有 MX 物种, 此时异丁烯的转化率明显提高为 71.4%, 而甲基丙烯醛的选择性可达到 89.0%. pH=7 时, 催化剂上 MX 物种的量最大, 此时, 异丁烯的转化率和 MAL 的选择性均达到最大值, 分别为 99.9% 和 95.6%. 当 pH=8 时, 催化剂上有少量的 MX 物种, 异丁烯的转化率和甲基丙烯醛的选择性相对降低. 催化剂的活性测试结果和催化剂上物种组成有一定的关联性, 即 MX 物种对异丁烯的转化率和甲基丙烯醛的选择性影响较大. 可以认为 MX 物种是反应的主要活性物种之一. 当然, 催化剂上各物种间的相互协同作用对异丁烯选择氧化反应也有重要作用.^{7,19-23}

4 结 论

考察了 pH 值对钼铋基多组分催化剂性能的影响, 发现沉淀过程中的 pH 值不同, 焙烧后催化剂上的物相组成不同. 催化剂上 MX 物种的量随 pH 值的改变而变化, 异丁烯的转化率和甲基丙烯醛的选择性与 MB5-pH 催化剂上 MX 物种的量有一定的对应关系. 各物种间的相互协同作用对异丁烯选择氧化反应也有重要作用. pH=7 的催化剂反应性能最佳, 异丁烯的转化率和 MAL 的选择性分别为 99.9% 和 95.6%.

References

- (1) Zhu, W. C.; Jia, M. J.; Wang, Z. L.; Wang, G. J.; Wu, T. H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2007**, 28 (2), 334. [朱万春, 贾明君, 王振旅, 王国甲, 吴通好. 高等学校化学学报, **2007**, 28 (2), 334.]
- (2) Ono, T.; Utsumi, K.; Kataoka, M.; Tanaka, Y.; Noguchi, F. *Catal. Today* **2004**, 91-92, 181.
- (3) Liu, H.; Gaigneaux, E. M.; Imoto, H.; Shido, T.; Iwasawa, Y. *Appl. Catal. A* **2000**, 202, 251. doi: 10.1016/S0926-860X(00)00539-1
- (4) Inoue, T.; Oyama, S. T.; Imoto, H.; Asakura, K.; Iwasawa, Y. *Appl. Catal. A* **2000**, 191, 131. doi: 10.1016/S0926-860X(99)00314-2
- (5) Cai, T. J.; Yu, C. L.; Deng, Q.; Peng, Z. S.; Long, Y. F.; Jiang, S. L. *Chin. J. Catal.* **2003**, 24, 951. [蔡铁军, 余长林, 邓 谦, 彭振山, 龙云飞, 蒋绍亮. 催化学报, **2003**, 24, 951.]
- (6) Song, N.; Rhodes, C.; Bartley, J. K.; Taylor, S. H.; Chadwick, D.; Hutchings, G. J. *J. Catal.* **2005**, 236, 282. doi: 10.1016/j.jcat.2005.10.008
- (7) Gaigneaux, E. M.; Genet, M. J.; Ruiz, P.; Delmon, B. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 5724. doi: 10.1021/jp9913416
- (8) Guan, J. Q.; Xu, C.; Wang, Z. Q.; Yang, Y.; Liu, B.; Shang, F. P.; Shao, Y. Q.; Kan, Q. B. *Catal. Lett.* **2008**, 124, 428. doi: 10.1007/s10562-008-9496-3
- (9) Wang, L.; Li, Z. X.; Zhang, S. J.; Zhang, X. P. *The Chinese Journal of Process Engineering* **2007**, 7 (1), 202. [王 蕾, 李增喜, 张锁江, 张香平. 过程工程学报, **2007**, 7 (1), 202.]
- (10) Grzybowska, B.; Haber, J.; Komorek, J. *J. Catal.* **1972**, 25, 25. doi: 10.1016/0021-9517(72)90198-4
- (11) Wang, X. T.; Bi, C.; Zhong, S. H.; Xiao, X. F. *Chin. J. Catal.* **2010**, 31, 84. [王希涛, 毕 超, 钟顺和, 肖秀芬. 催化学报, **2010**, 31, 84.] doi: 10.3724/SP.J.1088.2010.90634
- (12) Jung, J. C.; Lee, H.; Kim, H.; Chung, Y. M.; Kim, T. J.; Lee, S. J.; Oh, S. H.; Kim, Y. S.; Song, I. K. *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1676. doi: 10.1016/j.catcom.2008.01.026
- (13) Jung, J. C.; Lee, H.; Seo, J. G.; Seo, J. G.; Park, S.; Chung, Y. M.; Kim, T. J.; Lee, S. J.; Oh, S. H.; Kim, Y. S.; Song, I. K. *Catal. Today* **2009**, 141, 325.
- (14) Jung, J. C.; Lee, H.; Kim, H.; Park, S.; Chung, Y. M.; Kim, T. J.; Lee, S. J.; Oh, S. H.; Kim, Y. S.; Song, I. K. *Catal. Commun.* **2008**, 9, 2059. doi: 10.1016/j.catcom.2008.03.052
- (15) Guan, J. Q.; Wu, S. J.; Wang, H. S.; Jing, S. B.; Wang, G. J.; Zhen, K. J.; Kan, Q. B. *J. Catal.* **2007**, 251, 354. doi: 10.1016/j.jcat.2007.07.028
- (16) Van Well, W. J. M.; Le, M. T.; Schiødt, N. C.; Hoste, S.; Stoltze, P. *J. Mol. Catal. A* **2006**, 256, 1. doi: 10.1016/j.molcata.2006.04.030
- (17) Jo, B. Y.; Kim, E. J.; Moon, S. H. *Appl. Catal. A* **2007**, 332, 257. doi: 10.1016/j.apcata.2007.08.025
- (18) Le, M. T.; Van Well, W. J. M.; Stoltze, P.; Driessche, I. V.; Hoste, S. *Appl. Catal. A* **2005**, 282, 189. doi: 10.1016/j.apcata.2004.12.010
- (19) Carrazán, S. R. G.; Martín, C.; Rives, V.; Vidal, R. *Appl. Catal. A* **1996**, 135, 95. doi: 10.1016/0926-860X(95)00226-X
- (20) Moens, L.; Ruiz, P.; Delmon, B.; Devillers, M. *Appl. Catal. A* **1998**, 171, 131. doi: 10.1016/S0926-860X(98)00075-1
- (21) Moens, L.; Ruiz, P.; Delmon, B.; Devillers, M. *Appl. Catal. A* **1999**, 180, 299. doi: 10.1016/S0926-860X(98)00360-3
- (22) Moens, L.; Ruiz, P.; Delmon, B.; Devillers, M. *Appl. Catal. A* **2003**, 249, 365. doi: 10.1016/S0926-860X(03)00225-4
- (23) Xiong, Y. L.; Weng, L. T.; Bertrand, P.; Ladrière, J.; Daza, L.; Ruiz, P.; Delmon, B. *J. Mol. Catal. A* **2000**, 155, 59. doi:

- 10.1016/S1381-1169(99)00319-2
- (24) Xiong, Y. L.; Cadus, L. E.; Daza, L.; Bertrand, P.; Ladrière, J.; Ruiz, P.; Delmon, B. *Topics Catal.* **2000**, *11/12*, 167.
- (25) Qu, Y. L.; Liu, S. Y.; Wang, Z. L.; Xu, J. N. *Chem. J. Chin. Univ.* **2010**, *31* (2), 325. [曲渊立, 刘士艳, 王振旅, 徐家宁. 高等学校化学学报, **2010**, *31* (2), 325.]
- (26) Li, J.; Song, W.; Dou, B. S. *Chin. J. Appl. Chem.* **1996**, *13* (5), 58. [李 静, 宋 伟, 窦伯生. 应用化学, **1996**, *13* (5), 58.]
- (27) Sun, R. Q.; Gu, X. Y.; Zhang, H. H.; Yang, R. S.; Yang, Q. Y.; Zhao, S. L. *Spectroscopy and Spectral Analysis* **2000**, *20* (6), 857. [孙瑞卿, 辜晓燕, 张汉辉, 杨融生, 杨齐愉, 赵士龙. 光谱学与光谱分析, **2000**, *20* (6), 857.]
- (28) Wang, G. J.; Wu, T. H.; Yang, H. M.; Jiang, Y. Z.; Ji, Y. S. *Chem. J. Chin. Univ.* **1994**, *15* (12), 1845. [王国甲, 吴通好, 杨洪茂, 姜玉子, 稽玉书. 高等学校化学学报, **1994**, *15* (12), 1845.]
- (29) Cai, T. J.; Deng, Q.; Huang, D. F.; Peng, Z. S.; Long, Y. F.; Chen, Y. Z. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2002**, *18* (6), 602. [蔡铁军, 邓 谦, 黄德发, 彭振山, 龙云飞, 陈亚中. 无机化学学报, **2002**, *18* (6), 602.]
- (30) Ma, W. P.; Kugler, E. L.; Wright, J.; Dadyburjor, D. B. *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 2299. doi: 10.1021/ef0602372