

助剂种类对 Cu-MCM-41 在苯羟基化反应中催化性能的影响

孔 岩¹, 徐鑫杰¹, 吴 勇², 张 瑞¹, 王 军¹

(1 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 江苏南京 210009;

2 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏南京 210097)

摘要:研究了苯过氧化氢直接羟基化制备苯酚反应中不同种类助剂对高铜含量(最高达 26.0%) MCM-41 催化性能的影响。结果表明, 掺杂酸性助剂 B 和 Al 可使苯酚的选择性达到 100%, 氧化还原性助剂 V 和 Cr 可适当提高苯转化率, 而 Zr 和 Ti 等元素对 Cu-MCM-41 的催化性能有抑制作用。根据自由基反应机理对不同助剂产生的影响进行了初步分析。

关键词: 助剂; Cu-MCM-41; 苯; 过氧化氢; 羟基化

中图分类号: O643 文献标识码: A

Effect of Promoters on the Catalytic Activity of MCM-41 with High Copper Content in Benzene Hydroxylation

KONG Yan^{1*}, XU Xinjie¹, WU Yong², ZHANG Rui¹, WANG Jun^{1*}

(1 State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, Jiangsu, China; 2 Institute of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, Jiangsu, China)

Abstract: Cu-MCM-41 with a high copper content up to 26.0% showed excellent catalytic activity in the direct hydroxylation of benzene with hydroperoxide. The effects of various kinds of heteroatoms on the catalytic activity were studied. The introduction of a small amount of acidic promoters such as B and Al can enhance phenol selectivity to 100%. Some redox promoters such as V and Cr increase the conversion of benzene slightly, whereas other elements such as Ti and Zr inhibit the catalytic activity of catalysts. The reasons for these influences were briefly discussed according to the radical mechanism.

Key words: promoter; Cu-MCM-41; benzene; hydrogen peroxide; hydroxylation

苯酚是一种重要的有机化工原料,主要用于生产酚醛树脂、己内酰胺、双酚 A、己二酸和苯胺等。目前工业上苯酚生产的主要方法为采用苯烷基化得到异丙苯,再氧化成过氧化异丙苯,最后分解生成苯酚。此方法能耗高,装置复杂,经济效益依赖于副产品丙酮的市场需求,并且反应过程存在易爆炸的中间产物(异丙苯的氧化产物)^[1]。近年来,苯直接羟基化制备苯酚的反应得到了广泛关注,使用的氧化剂主要为空气、氧气、一氧化二氮和过氧化氢等。

使用空气或氧气作氧化剂的突出特点是原料易得,无污染,但目前研究的催化剂活性均较差。Ohtani等^[2]以 SiO₂ 负载 Cu 作催化剂,用 O₂ 直接氧化苯制苯酚,苯酚的收率仅有 0.5%。Bahidsky 等^[3]用 Cu-Ca-磷酸盐作催化剂, O₂ 作氧化剂, 450 °C 反应 5 h 后,苯酚收率为 3.2%,选择性只有 31%。郭宗英等^[4]以单金属双中心(既有光催化活性中心又有选择性氧化活性中心)的 Ti-MCM-41 为催化剂,空气作氧化剂,苯转化率只有 0.9%。

收稿日期: 2007-09-25。第一作者: 孔 岩,男,1965 年生,副教授。

联系人: 孔 岩,王 军。Tel: (025) 83587193; E-mail: kongy36@njut.edu.cn, junwang@njut.edu.cn。

基金来源: 国家自然科学基金(20476046); 江苏省自然科学基金(BK2005120)。

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>)。

一氧化二氮作氧化剂的特点是苯酚的选择性高,但原料不易得且反应温度较高. Liptakova 等^[5]以 Fe-ZSM-5 为催化剂, N_2O 氧化苯制苯酚, 在常压 450 °C 下, 苯酚选择性可达 97%, 但苯转化率只有 3.5%, 且催化剂容易结焦. Yuranov 等^[6]以 Fe- β 为催化剂, 280 °C 时反应 2~3 h, 转化率约为 5%, 选择性为 95%~98%, 继续升高反应温度, 由于 N_2O 分解而造成苯酚选择性下降.

以过氧化氢作氧化剂, 工艺简单且唯一的副产物是水, 经济效益高, 具有良好的环境效益, 因此被认为是最有前景的氧化剂^[7], 但其缺点在于过氧化氢的有效利用率及苯转化率较低, 与实际应用要求尚有差距. 近年来, 有关过氧化氢为氧化剂直接氧化苯制备苯酚的催化剂的研究报道很多. 曹声春等^[8]以 Fe-Cu-Mn 氧化物/海泡石为催化剂, 苯的转化率为 36.26%, 苯酚选择性为 93.45%. Jian 等^[9]在室温下以偏钒酸钠作催化剂, 反应 13 h, 苯转化率为 14.4%, 苯酚选择性为 94%. Zhong 等^[10]将 Fe 负载在活性炭上作催化剂, 乙腈为溶剂, 反应 7 h, 苯转化率为 19.6%, 苯酚选择性为 89.3%.

自从 1992 年孔径为 2~10 nm 的介孔材料被首次报道^[11]以来, 其良好的催化应用前景引起了广泛关注. 由于纯硅介孔材料骨架中晶格缺陷少, 缺乏 B 酸和 L 酸中心, 人们用浸渍法或直接合成法在介孔材料孔道或骨架中引入其他元素以增加缺陷数量, 提高表面酸碱性和氧化还原性, 从而改善其催化活性^[12~14]. 许多杂原子的引入可改变介孔材料的表面性质, 如 B, Al 和 Ga 对硅的同晶取代可产生一定数量的酸位, 使分子筛具有酸催化反应的能力^[15]; 而 Cr 和 V 等具有氧化还原能力的金属原子的引入, 可使分子筛具有催化氧化还原反应的性能^[13]. 江国东等^[16]将 Zr 原子引入 FSM-16 催化剂, 在苯羟基化反应中, 苯的转化率为 10.8%, 苯酚选择性为 65.4%. Burri 等^[17]在 SBA-15 上引入丙基胺和二茂铁官能团, 20 °C 反应 5 h, 苯转化率为 14.3%, 苯酚选择性为 90.4%.

前文^[18]研究表明, 高铜含量(Cu 含量最高可达 26.0%)的 MCM-41 在苯羟基化反应中表现出良好的催化性能, 苯转化率可达 52.9%, 但苯酚选择性只有 58.9%. 选择性低是由于随反应的进行, 苯酚被进一步氧化. 本文在此基础上引入 B, Al, Ga, Ti, V, Zr, Cr, Zn, Sn 和 Co 等不同元素作为助剂, 以期提高反应的选择性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

参考文献 [19] 在最佳反应条件下, 在室温下采用溶胶-凝胶法合成催化剂样品, 所用试剂均为分析纯. 由于前文^[18]中 Cu/Si 摩尔比为 20/100 时制得的 Cu-MCM-41 催化剂的活性最高, 因此本实验合成催化剂样品时投料中 Cu/Si 摩尔比为 20/100, 得到的无助剂的 Cu-MCM-41 催化剂记为 20Cu.

将十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 和金属盐 M (M = $Na_2SnO_3 \cdot 4H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 或 NH_4VO_3) 溶于一定量去离子水中, 微热搅拌至溶液澄清, 记为溶液 A; 将 M (M = H_3BO_4 , $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 或 $GaCl_3$) 溶于 1 mol/L NaOH 中, 记为溶液 B; 将 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 和 M (M = $Zr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 或 $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) 先溶解于去离子水中, 然后逐滴加入浓氨水, 至溶液澄清, 记为溶液 C; 将 M (M = $Ti(SO_4)_2$ 或 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 溶于 1 mol/L H_2SO_4 中, 记为溶液 D. 其中 M/Si 摩尔比 = $x/100$ (M = B, Al, Ga, Cr, V, Zn, Sn, Co, Zr 或 Ti; $x = 0.5, 0.75$ 或 1).

将溶液 A 和溶液 B 混合, 冷却至室温; 再向其中加入溶液 C, 搅拌 10 min; 然后用溶液 D 快速调节溶液 pH 至 9.0~9.5, 在室温下搅拌 72 h 后, 离心分离, 用去离子水和无水乙醇分别洗涤三次, 干燥后得到掺杂不同助剂的 Cu-MCM-41 催化剂原粉, 记为 $xM20Cu$ ($x = 0.5, 0.75$ 或 1), 每次合成中仅加入一种助剂 M. 文献 [20] 表明, 以上方法均能够使相应的杂原子进入 MCM-41 骨架中. 催化剂原粉在 80 ml/min 流动空气气氛的马弗炉中以 1 °C/min 的升温速率升温至 550 °C 焙烧 5 h, 除去表面活性剂, 随炉冷却.

1.2 催化剂的表征

催化剂的 XRD 谱在 Rigaku D/Max-RA 型 X 射线衍射仪上测定, 采用 $Cu K_{\alpha}$ 射线 ($\lambda = 0.154178$ nm), Ni 滤波片, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 2θ 范围为 $1^\circ \sim 50^\circ$.

在 Micromeritics ASAP-2000 型仪器上测定比表面积和孔径分布, 测量前催化剂样品(20~40 目)于 300 °C 下真空活化 8 h. 利用 BET 法计算样品的比表面积, BJH 法计算样品的孔容和孔径分布.

样品中铜和掺杂的杂原子含量由 Jarrell-Ash 1100 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测定.

将样品用氢氟酸溶解,加热 5 min,待冷却后用 20 ml 的容量瓶定容. 主要实验参数为:冷却气流 15 L/min,辅助气流 0.2 L/min,雾化气流 0.8 L/min,RF 功率 1 300 W,进样量 1.5 ml/min. 所用气体均为氩气.

在固定床反应器上测定样品的氢气程序升温还原(H₂-TPR)谱. 将 50 mg 样品(20~40 目)装于内径为 0.8 mm 的石英管中,氮气气氛下升温至 200 °C 活化 30 min,冷却至室温. 引入 5% H₂/Ar 混合气(流速 30 ml/min),程序升温至 800 °C(10 °C/min),热导池检测器在线分析.

氮气吸附程序升温脱附(NH₃-TPD)在自制的固定床反应器上进行. 将 200 mg 催化剂样品(20~40 目)装于石英管中,氮气气氛下以 10 °C/min 的速率升温至 400 °C 吹扫 1 h,然后降至 150 °C. 将吸附质氮气注入反应器中,直到吸附饱和,再于氮气气氛下以 10 °C/min 的升温速率程序升温至 700 °C,热导池检测器在线分析. 整个过程中,控制氮气流量 30 ml/min.

1.3 催化性能评价

苯羟基化反应在自制的二颈玻璃反应器中进行,参考高铜含量 MCM-41 催化剂的最佳反应条件^[18],其具体反应条件为:苯/H₂O₂ 摩尔比 1/3,苯 4 ml,催化剂 0.1 g,反应温度 65 °C,反应时间

2.5 h. 在反应温度下,向反应器内加入催化剂、乙腈和苯,通过微量进料泵将过氧化氢加入到反应体系中. 反应产物用装有 0.32 mm×30 m SE-54 毛细管柱的 SP-6890 型气相色谱仪(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司)进行分析. 分析条件为氢火焰检测器程序升温温度范围 100~200 °C,检测温度为 260 °C,汽化温度为 260 °C. 采用校正面积归一法计算得到产物中各组分含量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的组成和结构

图 1 为掺杂不同助剂后 Cu-MCM-41 的小角度 XRD 谱. 由图可知,样品在 2θ=2°处均存在较强的(100)面衍射峰,为介孔材料的特征峰,说明合成材料具有介孔结构;而较弱的(110)和(200)面衍射峰的出现说明合成的样品为 MCM-41 型六方相结构^[11-21],即掺杂助剂的催化剂仍保持了 MCM-41 的六方介孔结构. 在广角 XRD 谱中未观测到金属氧化物的特征衍射峰,说明样品中不含有金属氧化物晶体,金属元素可能处于 MCM-41 骨架中,或者高度分散在介孔孔道表面.

图 2 给出了未加入助剂的 20Cu 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线及孔分布,掺杂助剂的样品其孔分布与之相似. 图中的吸附-脱附等温线在相对压力 0.2

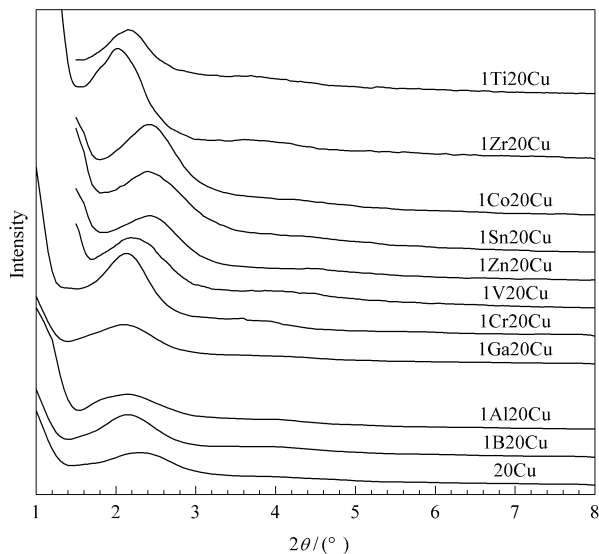


图 1 掺杂不同助剂的 Cu-MCM-41 催化剂样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of Cu-MCM-41 catalysts with various promoters

(The catalysts are named xM20Cu, where x refers to M/Si molar ratio = x/100 in the raw materials, and number 20 means Cu/Si molar ratio = 20/100.)

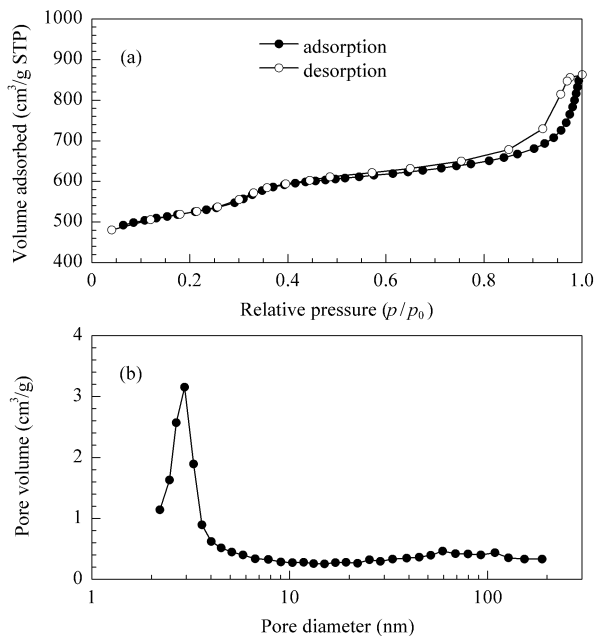


图 2 20Cu 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线及孔径分布

Fig 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of the 20Cu sample

$\leq p/p_0 \leq 0.4$ 范围有跃迁,并伴有滞后环,属于典型的 IV 型等温线,表明各样品均具有良好的有序介孔结构.较窄的孔径分布曲线说明了样品的孔道结构比较规整.

表 1 给出了 ICP 所测定的催化剂的实际组成.由表可知,铜和助剂的实际含量与初始投料量均有一定的差距.这可能是由于投料的金属元素没有能够全部掺杂到催化剂中,在合成和洗涤的过程中有部分损失.比较不同助剂掺杂的高铜含量催化剂的 ICP 结果可知,助剂的加入会影响进入到介孔分子筛中铜的含量,使其略有升高或降低.

表 1 催化剂样品的 ICP 测定结果

Table 1 ICP measurement results of the catalysts

Catalyst	$100 \times n(\text{M})/n(\text{Si})$	$100 \times n(\text{Cu})/n(\text{Si})$
20Cu	0	16.93
1B20Cu	0.80	17.80
1Al20Cu	1.20	17.92
1Ga20Cu	0.73	18.76
1Cr20Cu	0.62	15.05
1V20Cu	0.98	17.62
1Zn20Cu	0.78	13.79
1Sn20Cu	0.93	15.24
1Co20Cu	0.74	14.21
1Zr20Cu	0.54	16.45
1Ti20Cu	0.65	14.41

2.2 掺杂助剂对催化性能的影响

表 2 给出了不同助剂掺杂的高铜含量 Cu-MCM-41 催化剂在苯羟基化反应中的催化性能.从表中数据可知,不同助剂的掺杂对催化性能的影响主要分为四类:第一类为 B, Al 和 Ga 的掺杂,使苯的转化率降低,但苯酚的选择性提高,尤其是

表 2 1M-20Cu-MCM-41 对苯羟基化反应催化性能

Table 2 Catalytic activities of 1M-20Cu-MCM-41 samples

Catalyst	X/%	S/%			Y/%
		Phenol	Catechol	Hydroquinone	
20Cu	52.9	58.9	18.4	22.7	31.2
1B20Cu	20.7	100	0.0	0.0	20.7
1Al20Cu	33.0	100	0.0	0.0	33.0
1Ga20Cu	38.0	76.8	23.2	0.0	29.2
1Cr20Cu	61.0	51.7	19.7	28.6	31.5
1V20Cu	56.1	44.9	21.5	33.6	25.2
1Zn20Cu	49.5	54.6	21.3	34.1	27.1
1Sn20Cu	51.9	58.3	23.2	18.5	30.3
1Co20Cu	22.7	63.6	13.9	23.0	14.4
1Zr20Cu	18.8	100	0.0	0.0	18.8
1Ti20Cu	4.5	100	0.0	0.0	4.5

Reaction conditions: $n(\text{benzene})/n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1/3$, benzene 4 ml, catalyst 0.1 g, 65 °C, 2.5 h.

1B20Cu 和 1Al20Cu 可使苯酚选择性提高到 100%; 第二类为 Cr 和 V 的掺杂,使苯的转化率提高,但苯酚的选择性下降;第三类为 Zn 和 Sn 的掺杂,反应的转化率和选择性无明显变化;第四类为 Co, Zr 和 Ti 的掺杂,使苯的转化率和苯酚收率都有不同程度的降低.

2.3 催化性能影响原因分析

2.3.1 B, Al 和 Ga 作为助剂

表 3 给出了不同掺杂量的 B, Al 和 Ga 对催化性能的影响.随着 B, Al 和 Ga 的掺入,产物中对苯二酚含量下降为 0,相应的苯酚选择性均有较大提高,当 B 或 Al 掺杂量与硅摩尔比达到 1/100 时,苯酚选择性为 100%,但随着掺杂量的增大苯的转化率逐渐降低.

表 3 不同 B, Al 和 Ga 掺杂量的 Cu-MCM-41 催化苯羟基化反应性能

Table 3 Catalytic activity of Cu-MCM-41 catalysts with different B, Al, and Ga contents

Catalyst	X/%	S/%			Y/%
		Phenol	Catechol	Hydroquinone	
20Cu	52.9	58.9	18.4	22.7	31.2
0.5Al20Cu	47.5	82.5	17.5	0	39.2
0.75Al20Cu	36.6	84.1	15.9	0	30.8
1Al20Cu	33.0	100	0.0	0.0	33.0
0.5B20Cu	33.4	79.3	20.7	0	26.5
0.75B20Cu	31.6	82.6	17.4	0	26.1
1B20Cu	20.7	100	0	0	20.7
1Ga20Cu	38.0	76.8	23.2	0	29.2
1.25Ga20Cu	31.1	80.2	19.8	0	24.9

Reaction conditions are the same as in Table 2.

图 3 给出了 20Cu 和 1Al20Cu 的 H₂-TPR 谱,掺杂 B 和 Ga 样品的 H₂-TPR 谱与此类似.由图 3 可知,掺杂 Al 样品的 H₂-TPR 谱与 20Cu 样品几乎完全相同.铜物种还原温度相同说明其所处化学环境相同,即催化剂活性的变化与活性中心 Cu 无关.

Tue^[15]认为 B, Al 和 Ga 等同晶取代骨架中的 Si 时,可在 MCM-41 表面或孔道中产生一定数量的弱酸位或中强酸位.由此推测, B, Al 和 Ga 的掺杂使催化剂表面酸性提高引起催化性能的变化.图 4 是 B, Al 和 Ga 掺杂样品的 NH₃-TPD 图.可以看出, B, Al 和 Ga 掺杂的 Cu-MCM-41 催化剂均有一个弱酸中心(NH₃ 脱附温度 230~260 °C)和一个中强酸中心(330~360 °C). 1B20Cu 与 1Ga20Cu 相比,弱酸和中强酸中心位都向高温方向偏移,说明酸强度 B > Ga. 1Al20Cu 的低温弱酸性位的峰比较宽,是由两个脱附峰重叠而成,其原因可能是由于

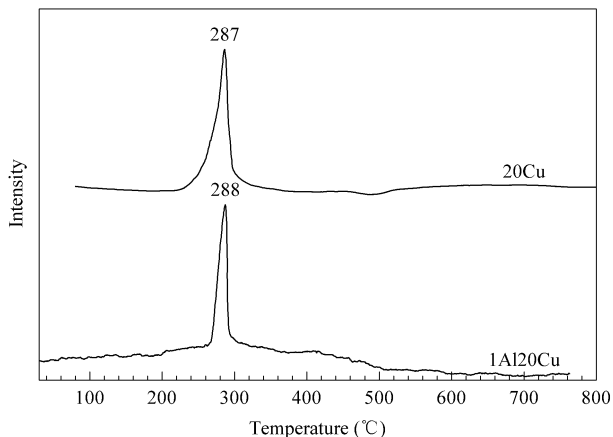


图 3 20Cu 和 1Al20Cu 的 H₂-TPR 谱

Fig 3 H₂-TPR profiles of 20Cu and 1Al20Cu samples

Al 有四面位和八面位两种不同的酸性位 , 其中 255 °C 的脱附峰温度介于 B 和 Ga 之间 , 也符合酸强度 B > Al > Ga 的规律 . 从催化剂的反应数据可知 , 1B20Cu 和 1Al20Cu 样品的选择性比 1Ga20Cu 高 , 可达 100 % , 而转化率比 1Ga20Cu 低 . 酸强度变化规律与催化活性变化规律相一致 , 说明催化剂活性变化的确是由于引入了酸性位的缘故 , 且与酸性位的强弱有关系 . 随着酸强度增大 , 苯羟基化反应转化率降低 , 但选择性却大幅度提高 , 可达 100 % .

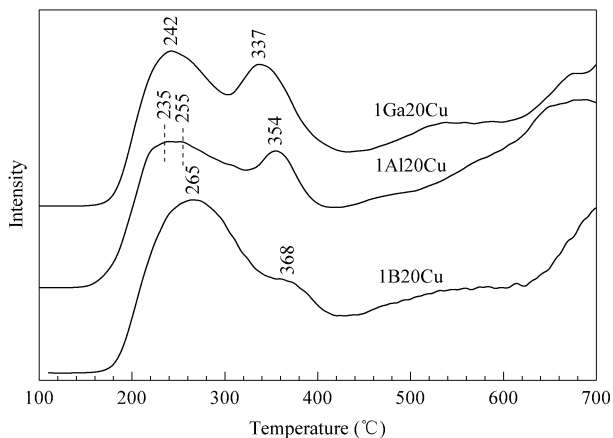


图 4 B, Al 和 Ga 掺杂样品的 NH₃-TPD 谱

Fig 4 NH₃-TPD profiles of Cu-MCM-41 catalysts with B, Al, or Ga promoters

苯过氧化氢羟基化遵循自由基反应机理^[22] , 即过氧化氢先在活性中心铜物种的催化下分解成羟基自由基 , 产生的 ·OH 进攻苯生成苯酚并可能进一步与苯酚反应生成邻苯二酚和对苯二酚 , 同时 ·OH 还可竞争分解生成水和氧气 . 由于过氧化氢在酸性条件下氧化能力较强 , B, Al 和 Ga 的掺杂导致催化

剂表面酸强度增大 , 进而加快了 ·OH 分解生成水和氧气的速率 . 考虑到 ·OH 分解和进攻苯环是竞争反应 , 其分解速率的加快意味着 ·OH 与苯和苯酚反应速率的降低 , 即对应了苯转化率的下降和苯酚选择性的提高 . ·OH 与苯和苯酚反应是连串反应而不是平行反应 , 若 ·OH 与苯反应速率降低 , 苯酚的浓度也随之降低 , 从而大幅度降低了 ·OH 与苯酚反应的速率 , 提高了苯酚的选择性 ; 反之 , 苯酚选择性下降 . 这与表征和反应结果相符 .

2.3.2 Cr 和 V 作为助剂

氧化还原性物种 Cr 和 V 的掺杂使苯的转化率提高 , 苯酚的选择性下降 . Parvulescu 等^[23] 认为介孔分子筛的 V 物种具有可逆的氧化还原性 (可通过 V-O-Si 的断裂来完成骨架中 V⁵⁺ 还原为 V⁴⁺ 的过程) , 对一些大分子 (1-萘酚、环十二烷、苯酚和苯等) 的选择性氧化有很好的催化活性 . 且文献^[23] 表明 V-MCM-41 对苯羟基化制备苯酚的确有很好的催化性能 . Ziolk^[24] 认为 Cr 掺杂的介孔材料具有很好的氧化还原催化活性位 . 所以 Cr 和 V 的掺杂对活性的提高可能归结为高价态 Cr³⁺ 和 V⁵⁺ 阳离子的氧化还原性 .

根据反应的自由基机理 , 引入具有氧化还原性的物种 Cr 和 V , 相当于加快了过氧化氢分解成 ·OH 的速度 , 即 ·OH 数量增多 , 因此 ·OH 进攻苯和苯酚的速率也相应地加快 , 宏观上即苯转化率的提高和苯酚选择性的降低 . 这与实验结果相符 .

2.3.3 其他元素掺杂

由表 2 可知 , Zn 和 Sn 的掺杂未使反应的转化率和选择性发生明显的变化 , 即 Zn 和 Sn 的掺杂对高铜含量 MCM-41 介孔分子筛在苯羟基化反应中催化性能没有影响 . 苯转化率和苯酚收率略有下降 , 可能是催化剂表面部分铜活性位被 Zn 或 Sn 取代 , 从而其催化性能略有下降的缘故 .

Co, Zr 和 Ti 的掺杂虽然使苯酚选择性增加 (掺杂 Zr 和 Ti 苯酚选择性甚至达到 100 %) , 但苯转化率均有大幅度的降低 . 如 Co 的掺杂虽然使得苯酚选择性从 58.9 % 增大到 63.6 % , 但是苯转化率下降很快 , 从 20Cu 的 52.9 % 下降到 22.7 % . 文献报道单独 Co 或 Ti 掺杂的 MCM-41 对苯羟基化反应均具有一定的催化活性 , 而实验结果表明 , Co 或 Ti 的掺杂会导致含铜 MCM-41 催化性能下降 , 其原因有待于进一步研究 .

3 结论

助剂掺杂的高铜含量 MCM-41 催化剂均维持了其一维六方结构. 少量 B, Al 和 Ga 的掺杂可增加介孔材料的表面酸性, 从而使苯酚的选择性大大提高, 尤其是 B 和 Al 掺杂, 可使苯酚选择性达到 100%; 具有氧化还原活性的元素 Cr 和 V 的掺杂, 在一定程度上使苯的转化率提高, 但使苯酚选择性降低; Sn 和 Zn 的掺杂对反应几乎没有影响; 而其他元素的掺杂却使得活性降低, 尤其是 Ti 和 Zr 的掺杂使活性下降得最明显.

参 考 文 献

- 1 陈彤, 付真金, 祝良芳, 刘雪奇, 胡常伟, 田安民. 石油化工(Chen T, Fu Zh J, Zhu L F, Liu X Q, Hu Ch W, Tian A M. *Petrochem Technol*), 2003, **32**(6): 530
- 2 Ohtani T, Nishiyama S, Tsuruya S, Masai M. *J Catal*, 1995, **155**(1): 158
- 3 Bahidsky M, Hronec M. *Catal Today*, 2005, **99**(1-2): 187
- 4 郭宗英, 何静, 白琰, Evans D G, 段雪. 催化学报(Guo Z Y, He J, Bai Y, Evans D G, Duan X. *Chin J Catal*), 2003, **24**(3): 181
- 5 Liptakova B, Hronec M, Cvengrosova Z. *Catal Today*, 2000, **61**(1-4): 143
- 6 Yuranov I, Bulushev D A, Renken A, Kiwi-Minsker L. *Appl Catal A*, 2007, **319**: 128
- 7 Hoelderich W F. *Catal Today*, 2000, **62**(1): 115
- 8 曹声春, 黄孟光, 李克, 杜兴军. 催化学报(Cao Sh Ch, Huang M G, Li K, Du X J. *Chin J Catal*), 1996, **17**(2): 170
- 9 Jian M, Zhu L F, Wang J Y, Zhang J, Li G Y, Hu C W. *J Mol Catal A*, 2006, **253**(1-2): 1
- 10 Zhong Y K, Li G Y, Zhu L F, Yan Y, Wu G, Hu C W. *J Mol Catal A*, 2007, **272**(1-2): 169
- 11 Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, Leonowicz M E, Kresge C T, Schmitt K D, Chu C T W, Olson D H, Sheppard E W, McCullen S B, Higgins J B, Schlenker J L. *J Am Chem Soc*, 1992, **114**(27): 10834
- 12 Parvulescu V, Su B L. *Catal Today*, 2001, **69**(1-4): 315
- 13 He J, Ma H, Guo Z Y, Evans D G, Duan X. *Top Catal*, 2003, **22**(1-2): 41
- 14 Tsoncheva T, Venkov T, Dimitrov M, Minchev C, Hadjiivanov K. *J Mol Catal A*, 2004, **209**(1-2): 125
- 15 Tuel A. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **27**(2-3): 151
- 16 江国东, 廖世军, 简弃非. 催化学报(Jiang G D, Liao Sh J, Jian Q F. *Chin J Catal*), 2005, **26**(2): 123
- 17 Burri D R, Shaikh I R, Choi K M, Park S E. *Catal Commun*, 2007, **8**(4): 731
- 18 蒋斯扬, 孔岩, 吴丞, 徐铮, 朱海洋, 王春燕, 王军, 颜其洁. 催化学报(Jiang S Y, Kong Y, Wu Ch, Xu Zh, Zhu H Y, Wang Ch Y, Wang J, Yan Q J. *Chin J Catal*), 2006, **27**(5): 421
- 19 Kong Y, Zhu H Y, Yang G, Guo X F, Hou W H, Yan Q J, Gu M, Hu Ch. *Adv Funct Mater*, 2004, **14**(8): 816
- 20 Kong Y, Guo X F, Zhang F M, Jiang S Y, Wang J, Lu Y N, Yan Q J. *Mater Lett*, 2005, **59**(24-25): 3099
- 21 Yuan Y Z, Cao W, Weng W Z. *J Catal*, 2004, **228**(2): 311
- 22 Spinace E V, Schuchardt U, Cardoso D. *Appl Catal A*, 1999, **185**(2): 193
- 23 Parvulescu V, Anastasescu C, Su B L. *J Mol Catal A*, 2003, **198**(1-2): 249
- 24 Ziolk M. *Catal Today*, 2004, **90**(1-2): 145

(Ed LN)