

Mo 助剂含量对 Mo-Ni₂P/SBA-15/堇青石整体式催化剂加氢脱硫性能的影响

郭亚男¹, 曾鹏晖^{1,2}, 季生福¹, 魏妮¹, 刘辉¹, 李成岳¹

¹北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

²中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102200

摘要: 采用共浸渍法制备了 P/Ni 摩尔比为 2 的 Ni₂P/SBA-15, 再通过二次浸渍引入助剂 Mo 制得 Mo-Ni₂P/SBA-15, 将它调制成活性胶后均匀涂敷于预处理后的载体表面, 干燥焙烧后在氢气流中采用程序升温还原法, 制备了一系列 Mo-Ni₂P/SBA-15/堇青石整体式催化剂. 采用 X 射线衍射、N₂ 吸附-脱附和 X 射线光电子能谱对催化剂结构进行了表征, 以二苯并噻吩为模型含硫化合物, 考察了催化剂的加氢脱硫性能. 结果表明, Mo 的加入增大了催化剂的比表面积, 在催化剂表面形成了 MoNiP₂, 且 Ni₂P 为主要活性物相. Mo 在催化剂表面主要以 Mo⁶⁺ 和 Mo^{δ+} 形式存在; 当 w(Mo)=4.2% 时, n(Mo)/n(Ni+Mo)=0.18 的整体式催化剂上二苯并噻吩的转化率最高, 且在较低反应温度时以直接脱硫机理为主, 而较高反应温度时以加氢脱硫机理为主.

关键词: 钼; 助剂; 磷化镍; 整体式催化剂; 二苯并噻吩; 加氢脱硫; 联苯; 环己基苯

中图分类号: O643

文献标识码: A

Effect of Mo Promoter Content on Performance of Mo-Ni₂P/SBA-15/Cordierite Monolithic Catalyst for Hydrodesulfurization

GUO Yanan¹, ZENG Penghui^{1,2}, JI Shengfu^{1,*}, WEI Ni¹, LIU Hui¹, LI Chengyue¹

¹State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

²State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102200, China

Abstract: A series of Mo-Ni₂P/SBA-15/cordierite monolithic catalysts with different Mo contents were prepared by dipping a sol containing nickel phosphide precursors (prepared by impregnating nickel nitrate, diammonium hydrogen phosphate, and ammonium into SBA-15) on a pretreated cordierite support followed by temperature-programmed reduction in a H₂ flow. The structure of the catalysts was characterized by N₂ adsorption-desorption, X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy. The catalytic performance of the catalysts for hydrodesulfurization (HDS) was evaluated in a fixed-bed microreactor using dibenzothiophene as the model compound. The results indicated that the addition of Mo increased the surface area of the catalysts. Ni₂P particles were the active phase, and there was the MoNiP₂ phase when Mo was added. The valence states of Mo were mainly Mo⁶⁺ and Mo^{δ+}. The Mo-Ni₂P/SBA-15/cordierite monolithic catalysts with w(Mo) = 4.2% and n(Mo)/n(Ni+Mo) = 0.18 had perfect HDS catalytic performance. When Mo was added, the hydrodesulfurization route was the dominant path at high temperature, and direct desulfurization route at low temperature.

Key words: molybdenum; promoter; nickel phosphide; monolithic catalyst; dibenzothiophene; hydrodesulfurization; phenylbenzene; cyclohexylbenzene

随着世界各国对环保要求的日益提高, 有关油品深度加氢脱硫 (HDS) 的研究引起人们广泛关注. 目前的研究主要集中在对原有的加氢脱硫催化剂体系进行适当的调变和改性, 以及开发新的加氢脱硫

催化剂. 研究发现, 过渡金属磷化物显示出优异的 HDS 活性和稳定性^[1-5], 其中含 Ni₂P 催化剂表现出最优异的 HDS 活性^[6]. 传统的负载型磷化物催化剂多采用 Al₂O₃ 为载体, 但 Al₂O₃ 与活性组分间易发生

收稿日期: 2009-09-16.

联系人: 季生福. Tel/Fax: (010)64419619; E-mail: jisf@mail.buct.edu.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2006CB202503).

较强的相互作用生成 AlPO_4 , 从而影响催化剂的 HDS 活性. 因此, 人们尝试对载体进行改性以提高催化剂的活性. 宋立民等^[7]在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面引入 SiO_2 , 明显减弱了 Ni_2P 与 Al_2O_3 间的相互作用, 从而改善了催化剂的性能. Lee 等^[8]将 Ni_2P 负载到含 K 超稳 Y 型分子筛 (KUSY) 上制得了具有深度脱硫性能的催化剂, 其 HDS 活性比传统的 $\text{Ni-Mo-S/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂提高近 19%. 文献[9,10]采用不同种类 SiO_2 为载体, 均得到具有大比表面积和高分散性的 $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ 催化剂, 显著提高了催化剂的 HDS 活性. 另外, 介孔分子筛以其大孔径、大比表面积和良好的传质性能, 为有大分子参与的催化反应提供了理想场所^[11]. 文献[12]和[13]分别采用 SBA-15 和 MCM-41 为载体负载活性组分 Ni_2P , 所制得的催化剂在二苯并噻吩 (DBT) 的 HDS 反应中均显示出优异的催化性能.

目前, 传统加氢工艺中普遍采用的是颗粒催化剂, 催化剂床层压降较大. 最近, 以堇青石蜂窝陶瓷等为载体的整体式催化剂因催化剂床层压降小、传质效率高和放大效应小等优点, 正逐渐受到人们的关注^[14,15]; 但它在油品脱硫方面的研究还较少. 本课题组将具有较高 HDS 活性的 $\text{Ni}_2\text{P/SBA-5}$ 催化剂涂覆到堇青石蜂窝陶瓷载体上, 制得了较好 HDS 性能的整体式催化剂^[16]. 本文在 $\text{Ni}_2\text{P/SBA-15}$ 催化活性组分中添加了一定量的 Mo 助剂, 制备了 $\text{Mo-Ni}_2\text{P/SBA-15/堇青石整体式催化剂}$, 研究了 Mo 含量对催化剂结构及其 HDS 性能的影响, 以期为开发新型 HDS 催化剂提供参考.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将市售堇青石蜂窝陶瓷 (孔密度 62 cell/cm^2 , 组成 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, 北京创导奥福精细陶瓷有限公司) 加工成 $\phi 9 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的载体, 再放入 20% 草酸溶液中煮 6 h 以进行酸蚀预处理, 取出后用去离子水洗涤, 在 120°C 干燥 3 h, 300°C 焙烧 3 h 后备用.

SBA-15 按照文献[17]方法制得. 以 P/Ni 摩尔比为 2 称取硝酸镍和磷酸氢二铵配成溶液, 采用等体积共浸渍法将 2 g 的 SBA-15 加入到溶液中, 室温干燥过夜, 于 120°C 干燥 3 h, 550°C 焙烧 4 h 制得 $\text{Ni}_2\text{P/SBA-15}$, 其中 Ni 含量为 19.5%. 以计量数称取钼酸铵配成溶液, 与 $\text{Ni}_2\text{P/SBA-15}$ 二次浸渍后, 干燥、焙烧

即得 $\text{Mo-Ni}_2\text{P/SBA-15}$ 催化剂.

将上述催化剂和去离子水以一定比例混合制得活性浆料, 均匀涂覆于预处理好的堇青石载体表面, 重复数次后在 120°C 干燥 3 h, 550°C 焙烧 4 h, 然后在 H_2 气流 (60 ml/min) 下以 10°C/min 从室温升至 300°C , 再以 1°C/min 升至 650°C 并维持 2 h, 即得堇青石整体式 $\text{Mo-Ni}_2\text{P/SBA-15}$ 催化剂, 记为 $w\text{Mo-Ni}_2\text{P/SBA-15/堇青石}$, 其中 w 为 Mo 的质量分数. 然后降至反应温度进行加氢脱硫反应或降至室温再用 1% $\text{O}_2\text{-99\%Ar}$ 混合气 (50 ml/min) 对催化剂钝化 2 h, 取出后用于催化剂的表征.

1.2 催化剂的表征

样品的 N_2 吸附-脱附实验在美国康塔公司 Quadrasorb SI 型分析仪上进行. 测试前, 样品在 350°C 抽真空 5 h. 样品的比表面积采用 BET 法计算, 样品孔体积和孔径分布采用 BJH 法计算. 样品的 X 射线光电子能谱 (XPS) 在美国热电公司 ESCALAB 250 型能谱仪上测量, Al K_α 为激发源, 通过能为 50 eV , 各物种的结合能值以 C 1s ($E_b = 285.0 \text{ eV}$) 校正. 样品表面的原子浓度由各元素峰面积乘以其校正因子, 然后归一法得到. 采用 Bruker D8 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测定样品的物相, Cu 靶 K_α 线, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ\sim 90^\circ$, 管电压 40 kV , 管电流 40 mA .

1.3 催化剂的性能评价

催化剂评价在微型固定床不锈钢反应器 (内径为 9 mm) 中进行. 采用 1.0% DBT/十氢萘溶液为模型反应物, 反应压力 3 MPa , 反应温度 $300\sim 380^\circ\text{C}$, 进料流量 0.1 ml/min , 氢气流量 40 ml/min , 氢/油比为 400. 反应产物在 SP-2100 型气相色谱仪上离线分析, HJ.PONA 毛细管柱 ($50 \text{ m} \times 0.20 \text{ mm} \times 0.50 \mu\text{m}$), FID 检测器. 反应产物主要是联苯 (BP) 和环己基苯 (CHB). 以 DBT 转化率作为评价催化剂活性的参数, 稳定 1 h 后取样分析.

2 结果与讨论

2.1 N_2 吸附-脱附等温线

表 1 列出了不同催化剂样品的孔结构参数. 可以看出, 随着样品中 Mo 含量的增加, 样品比表面积逐渐增大, 但当 Mo 含量为 6.0% 时, 催化剂比表面积反而有所减小. 催化剂孔体积和孔径变化不大, 属于介孔范围.

表 1 不同 Mo 含量的 Mo-Ni₂P/SBA-15/堇青石整体式催化剂的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of Mo-Ni₂P/SBA-15/cordierite catalyst with different Mo contents

Mo content (%)	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_p/(\text{cm}^3/\text{g})$	D_{BJH}/nm	
			Mo-Ni ₂ P	SBA-15
0	67.2	0.12	3.4	6.9
0.6	68.4	0.15	4.3	6.8
1.8	70.0	0.15	4.3	6.3
3.0	82.0	0.16	3.9	6.4
4.2	86.2	0.16	3.9	6.4
6.0	81.6	0.15	3.9	6.9

A_{BET} —BET specific surface area; V_p —Total pore volume; D_{BJH} —BJH average pore diameter.

Ni content in Mo-Ni₂P/SBA-15/cordierite catalyst was 11.4%.

图 1 为不同 Mo 含量的 Mo-Ni₂P/SBA-15/堇青石催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线. 由图可见, 所有样品都表现出 IV 型吸附-脱附等温线, 并且均具有 H1 型迟滞环, 这些都是介孔材料的典型特征. 这说明整体式磷化物催化剂依然具有典型的 SBA-15 介孔结构特征. 在较高的相对压力 (0.6~0.8) 下, SBA-15 具有 H1 型迟滞说明其圆柱形孔道发生了快速毛细凝聚, 迟滞环变形位置和程度说明了介孔孔径范围和孔径分布^[18]. 添加 Mo 助剂后, 迟滞环变形程度明显增加, 表明介孔材料的比表面积和孔体积有所增大^[19].

图 2 为不同催化剂样品的孔径分布. 可以看出, 随着 Mo 含量的增加, 孔径在 3.9 nm 左右的介孔数量变化不大, 而孔径为 6.4 nm 的介孔明显增多. 这可能是由于 Mo 的添加提高了 Ni₂P 在 SBA-15 孔道中的

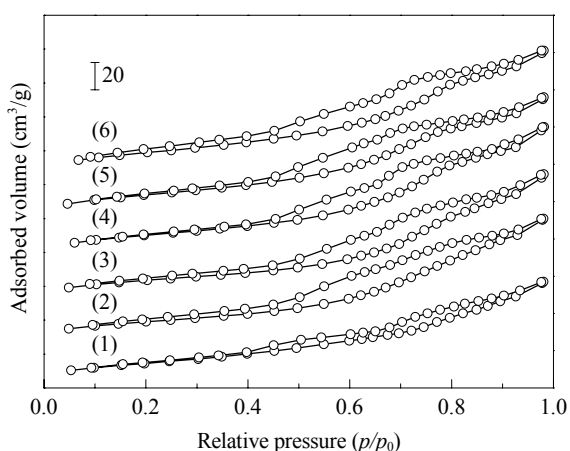


图 1 不同 Mo 含量的 Mo-Ni₂P/SBA-15/堇青石催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 1. N₂ adsorption-desorption isotherms of Mo-Ni₂P/SBA-15/cordierite catalyst with different Mo contents. (1) 0%; (2) 0.6%; (3) 1.8%; (4) 3.0%; (5) 4.2%; (6) 6.0%.

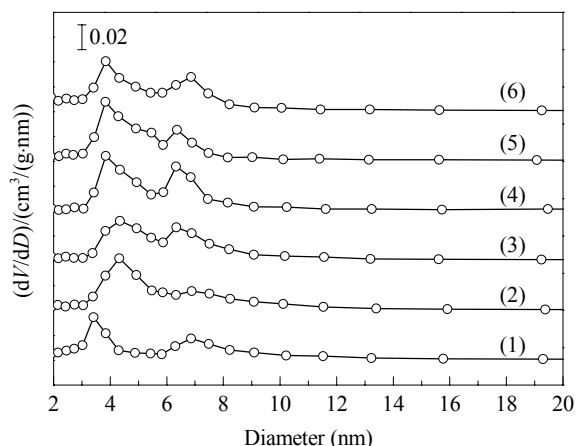


图 2 不同 Mo 含量的 Mo-Ni₂P/SBA-15/堇青石催化剂的孔径分布

Fig. 2. Pore size distribution of Mo-Ni₂P/SBA-15/cordierite catalyst with different Mo contents. (1) 0%; (2) 0.6%; (3) 1.8%; (4) 3.0%; (5) 4.2%; (6) 6.0%.

分散性, 从而减少了 Ni₂P 晶相形成的颗粒状物对介孔分子筛孔道的堵塞现象.

2.2 催化剂的物相

图 3 为不同 Mo 含量的 Mo-Ni₂P/SBA-15/堇青石催化剂的 XRD 谱. 可以看出, 所有催化剂在 $2\theta = 40.6^\circ, 44.5^\circ, 47.4^\circ$ 和 54.1° 处都出现了归属于 Ni₂P 的衍射峰, 且其强度变化不大, 表明催化剂的活性相主要是 Ni₂P, 这与 Korányi 等^[20]的结果一致. 当 Mo 含量较小时, 样品中没有出现明显的 Mo 特征峰, 但当 Mo 含量增加到 6.0% 时, 催化剂在 $2\theta = 30.9^\circ$ 和 45.1° 处出现了归属于 MoNiP₂ 的衍射峰. 这表明 Mo 的加入促进了 Ni 的分散, 并有新的 NiMoP₂ 晶相形成, 导

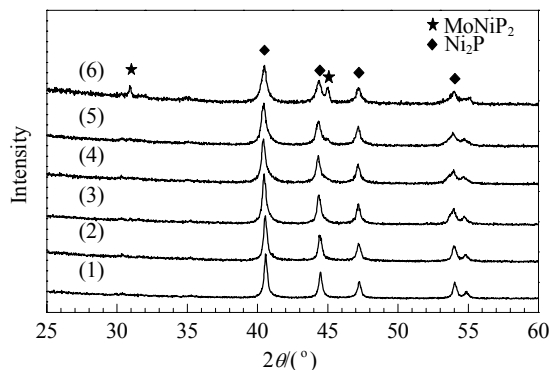


图 3 不同 Mo 含量的 Mo-Ni₂P/SBA-15/堇青石催化剂的 XRD 谱

Fig. 3. XRD patterns of Mo-Ni₂P/SBA-15/cordierite catalyst with different Mo contents. (1) 0%; (2) 0.6%; (3) 1.8%; (4) 3.0%; (5) 4.2%; (6) 6.0%.

致了更小粒子的形成并分散于载体孔道中,这与催化剂比表面积和孔体积增加的结果一致. Sun 等^[21]在对 Ni-Mo-P/SiO₂ 催化剂的研究中也有类似结果.

2.3 催化剂表面的元素价态

图 4 为不同催化剂样品的 XPS 谱. 可以看出, Ni 的结合能主要位于 853.3 和 857.4 eV 附近, 分别归属

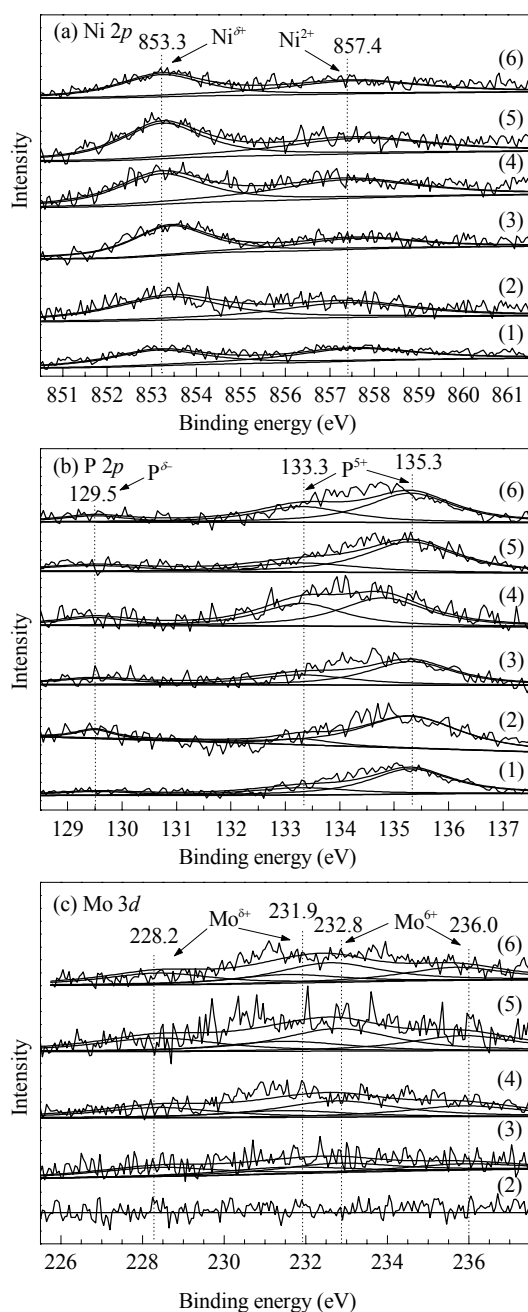


图 4 不同 Mo 含量的 Mo-Ni₂P/SBA-15/堇青石催化剂的 XPS 谱

Fig. 4. XPS profiles of Mo-Ni₂P/SBA-15/cordierite catalyst with different Mo contents. (1) 0%; (2) 0.6%; (3) 1.8%; (4) 3.0%; (5) 4.2%; (6) 6.0%.

于 Ni₂P 中的 Ni^{δ+} (0 < δ < 2) 和 Ni₃(PO₄)₂ 中的 Ni²⁺, P 的结合能主要位于 129.5, 133.3 和 135.3 eV, 其中 129.5 eV 对应于金属磷化物中的 P^{δ-}, 而 133.3 和 135.3 eV 则分别归属于 Ni₃(PO₄)₂ 和 P₂O₅ 中的 P⁵⁺ [22,23]. 由图 4(a) 可以发现, 当 Mo 含量增加时, 催化剂表面的 Ni^{δ+} 结合能峰强度明显增加, 即有更多的 Ni 参与形成了金属磷化物. 这可能是由于新物相 MoNiP₂ 的形成增加了催化剂中 Ni^{δ+} 的比例, 即促进了更多的金属 Ni 形成磷化物, 从而增加了催化剂中的活性位数量. 由图 4(b) 可见, 催化剂中的 P 大部分以 Ni₃(PO₄)₂ 和 P₂O₅ 的形式存在, 只有少量的 P 参与形成了金属磷化物. 这是由于在催化剂制备时初始 P/Ni 摩尔比为 2, 其中部分 P 参与形成过渡金属磷化物, 过量的 P 则以 Ni₃(PO₄)₂ 和 P₂O₅ 的形态存在.

由图 4(c) 可见, 当 Mo 添加量较低 (0.6%) 时, 催化剂表面未检测到 Mo 的存在; 随着 Mo 含量的增加, 催化剂表面均检测到 Mo 的存在, 并且其结合能峰强度逐渐增加. 其中 Mo 3d 谱峰的拟合参考文献 [24], 在拟合过程中保证每种价态 Mo 元素的 Mo 3d_{3/2} 与 Mo 3d_{5/2} 谱峰的峰间距为 311~312 eV, 两峰面积比为 2:3, 半宽高 FWHM 理论值之比为 1:1, 由不同价态 Mo 3d_{3/2} 谱峰的积分面积比可以得到不同价态 Mo 元素的相对含量. 其中, 位于 228.2 和 231.9 eV 的谱峰分别归属于金属磷化物中 Mo^{δ+} (0 < δ < 4) 的 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2}; 位于 232.8 和 236.0 eV 的峰则归属于 Mo⁶⁺ 的 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} [25].

对图 4 中不同价态 Ni, Mo 和 P 的谱峰面积进行分析, 得到 Ni^{δ+}, Mo^{δ+} 和 P^{δ-} 的相对含量, 结果见表 2. 可以看出, 各催化剂中 Mo^{δ+} 相对含量变化不大, Mo 含量为 0.6% 时, 催化剂中 Ni^{δ+} 和 P^{δ-} 的相对含量都有所降低, 说明低含量 Mo 可能会抑制 Ni₂P 的形成; 当 Mo 含量适当时, 会增加 Ni^{δ+} 的相对含量 (如 Mo 含量

表 2 不同 Mo-Ni₂P/SBA-15/堇青石催化剂的 XPS 结果

Table 2 XPS results of different Mo-Ni₂P/SBA-15/cordierite catalyst with different Mo contents

Mo content (%)	Relative concentration			Binding energy (eV)		
	Ni ^{δ+} /Ni	Mo ^{δ+} /Mo	P ^{δ-} /P	O 1s	Si 2p	Al 2p
0	0.48	—	0.11	533.2	103.8	69.4
0.6	0.44	—	0.09	532.9	103.7	67.8
1.8	0.50	0.41	0.14	533.0	103.6	67.7
3.0	0.49	0.40	0.12	532.7	103.2	65.6
4.2	0.62	0.43	0.15	533.2	103.9	69.1
6.0	0.54	0.39	0.10	533.1	103.7	67.9

为 4.2% 的催化剂中 Ni^{δ+} 的相对含量显著增加)。

2.4 催化剂的催化性能

DBT 的 HDS 反应主要通过两条路径进行: (1) C-S 键直接断裂脱除硫原子, 生成 BP, 称为直接脱硫 (DDS); (2) DBT 的一个芳环先加氢, 然后脱除硫原子生成 CHB, 称为加氢脱硫 (HYD)。由于 DBT 的反应产物中没有含硫化合物, 因此用 DBT 转化率作为催化剂脱硫活性的指标。

图 5(a) 为不同 Mo 含量的 Mo-Ni₂P/SBA-15/堇青石催化剂的 HDS 性能。可以看出, 所有催化剂上 DBT 转化率均随温度的升高而升高。Mo 含量为

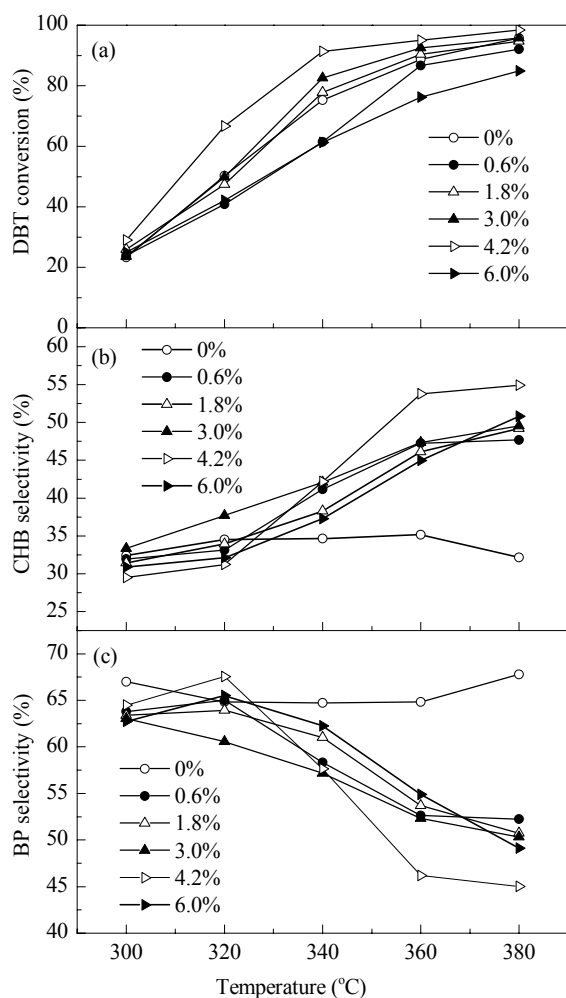


图 5 不同 Mo 含量的 Mo-Ni₂P/SBA-15/堇青石催化剂上二苯并噻吩加氢脱硫

Fig. 5. Hydrodesulfurization of DBT over Mo-Ni₂P/SBA-15/cordierite catalyst with different Mo contents. (a) DBT conversion; (b) CHB selectivity; (c) BP selectivity. Reaction conditions: feed 1% DBT-99% C₁₀H₁₈, LHSV = 1.9 h⁻¹, V(H₂)/V(DBT) = 400, 3 MPa; 300-380 °C. DBT—Dibenzothiophene; CHB—Cyclohexybenzene; BP—Phenylbenzene.

1.8%, 3.0% 和 4.2% 的催化剂的活性均高于不含 Mo 的催化剂, 显示出较高的 HDS 活性。这是由于催化剂比表面积和孔体积的增大促进了反应物分子在催化剂表面的吸附所致。此外, 孔径为 6.4 nm 的介孔数量的增加可能有利于 DBT 大分子的扩散, 从而更有利于 DBT 脱硫反应的进行。

Mo 含量为 0.6% 时, 催化剂的活性比不含 Mo 的催化剂的活性要低。这可能是由于当 Mo 添加量较低时, Mo 的存在反而不利于 Ni₂P 的形成 (见表 2), 且催化剂中孔径为 6.4 nm 左右的介孔所占比例很小, 因而催化剂活性较低。当 Mo 含量高达 6.0% 时, 在催化剂表面检测到了 MoNiP₂ 晶相。可见, 过量 Mo 的添加可能导致更多的 Ni, P 与 Mo 形成双金属磷化物, 降低了催化剂中活性组分 Ni₂P 所占比例, 导致 DBT 转化率降低。

另外, 当 Mo 含量为 4.2% 时, 340°C 下 DBT 转化率可达 91.3%, 在较低的反应温度下就表现出较高的催化活性。温度升至 380°C 时 DBT 转化率进一步升至 99.0% 以上, 表现出优异的深度 HDS 催化活性。结果表明, Mo 的添加以及适量的 Ni/Mo 比可有效增大催化剂的比表面积和孔体积, 有利于 Ni₂P 和少量双金属磷化物 MoNiP₂ 的形成, 从而有利于提高催化剂的活性。因此, 助剂 Mo 的最佳添加量为 w(Mo) = 4.2%, n(Mo)/n(Ni+Mo) = 0.18。

由图 5(b) 和 (c) 可见, 对于不含 Mo 的催化剂, 温度的升高对 CHB 和 BP 选择性的影响不大。这与文献 [12,16] 结果一致。当催化剂中添加 Mo 后, 低温时 DBT 脱硫产物以 BP 为主; 随着反应温度的升高, CHB 选择性逐渐升高, BP 选择性逐渐降低。这说明在 Ni₂P/SBA-15/堇青石整体式催化剂中添加 Mo 助剂后, Mo 与 Ni, P 形成的少量 MoNiP₂ 可能促进了直接脱硫产物联苯的苯环加氢反应, 即反应温度较低时脱硫反应以 DDS 路径为主, 反应温度较高时以 HYD 路径为主。

3 结论

不同 Mo 含量的 Mo-Ni₂P/SBA-15/堇青石整体式催化剂对 DBT 加氢脱硫反应具有较高的活性。其中 w(Mo) = 4.2%, n(Mo)/n(Ni+Mo) = 0.18 时, 催化剂的活性最高, 在 380°C 和 LHSV = 1.9 h⁻¹ 反应条件下, DBT 转化率可达 99.0% 以上。在较低反应温度时,

DBT以直接脱硫机理为主,在较高反应温度时以加氢脱硫机理为主。Mo的加入能增大催化剂的比表面积和孔体积,催化剂的主要活性物相是Ni₂P。当Mo含量较高时,还有MoNiP₂物相形成,Mo在催化剂表面主要以Mo⁶⁺和Mo^{δ+}形式存在,并处于高分散状态,并且Mo对DBT的脱硫反应机理有一定影响。

参 考 文 献

- 1 Shu Y Y, Oyama S T. *Carbon*, 2005, **43**: 1517
- 2 王洪学, 李翠清, 徐景峰, 孙桂大, 李凤艳. 分子催化 (Wang H X, Li C Q, Xu J F, Sun G D, Li F Y. *J Mol Catal (China)*), 2004, **18**: 271
- 3 Abu I I, Smith K J. *Appl Catal A*, 2007, **328**: 58
- 4 Brock S L, Senevirathne K. *J Solid State Chem*, 2008, **181**: 1552
- 5 Burns A W, Layman K A, Bale D H, Bussell M E. *Appl Catal A*, 2008, **343**: 68
- 6 Oyama S T. *J Catal*, 2003, **216**: 343
- 7 宋立民, 李伟, 张明慧, 陶克毅. 催化学报 (Song L M, Li W, Zhang M H, Tao K Y. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 143
- 8 Lee Y K, Shu Y Y, Oyama S T. *Appl Catal A*, 2007, **322**: 1914
- 9 Lee Y K, Oyama S T. *J Catal*, 2006, **239**: 376
- 10 Yang Sh F, Liang Ch H, Prins R. *J Catal*, 2006, **237**: 118
- 11 吴平易, 季生福, 胡林华, 李成岳. 化学进展 (Wu P Y, Ji Sh F, Hu L H, Li Ch Y. *Prog Chem*), 2007, **19**: 437
- 12 黄晓凡, 季生福, 吴平易, 刘倩倩, 刘辉, 朱吉钦, 李成岳. 物理化学学报 (Huang X F, Ji Sh F, Wu P Y, Liu Q Q, Liu H, Zhu J Q, Li Ch Y. *Acta Phys-Chim Sin*), 2008, **24**: 1773
- 13 Wang A J, Ruan L F, Teng Y, Li X, Lu M H, Ren J, Wang Y, Hu Y K. *J Catal*, 2005, **229**: 314
- 14 Kreutzer M T, Kapteijn F, Moulijn J A. *Catal Today*, 2006, **111**: 111
- 15 Centi G, Perathoner S. *Catal Today*, 2003, **79-80**: 3
- 16 Wei N, Ji Sh F, Wu P Y, Guo Y N, Liu H, Zhu J Q, Li Ch Y. *Catal Today*, 2009, **147**: s66
- 17 Zholobenko V L, Khodakov A Y, Durand D. *Microporous Mesoporous Mater*, 2003, **66**: 297
- 18 Rayo P, Rana M S, Ramirez J, Ancheyta J, Aguilar-Elguézabal A. *Catal Today*, 2008, **130**: 283
- 19 温钦武, 沈健, 李会鹏, 赵昕, 李春晶. 石油学报 (石油加工)(Wen Q W, Shen J, Li H P, Zhao X, Li Ch J. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sect)*), 2009, **25**: 42
- 20 Korányi T I, Vít Z, Poduval D G, Ryoo R, Kim H S, Hensen E J. *J Catal*, 2008, **253**: 119
- 21 Sun F X, Wu W Ch, Wu Z L, Guo J, Wei Zh B, Yang Y X, Jiang Z X, Tian F P, Li C. *J Catal*, 2004, **228**: 298
- 22 Abu I I, Smith K J. *J Catal*, 2006, **241**: 356
- 23 Cecilia J A, Infantes-Molina A, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A. *J Catal*, 2009, **263**: 4
- 24 李彦鹏, 刘大鹏, 刘晓, 柴永明, 刘晨光. 催化学报 (Li Y P, Liu D P, Liu X, Chai Y M, Liu Ch G. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 624
- 25 Teng Y, Wang A J, Li X, Xie J G, Wang Y, Hu Y K. *J Catal*, 2009, **266**: 369