

Ni-Co-W-B 非晶态催化剂的制备及其加氢脱氧性能

王威燕, 杨运泉*, 罗和安, 彭会左, 张小哲, 胡 韬

湘潭大学化工学院, 湖南湘潭 411105

摘要: 采用化学还原法制备了不同 Ni/Co 原子比的 Ni-Co-W-B 非晶态催化剂, 以苯酚为探针, 研究了其加氢脱氧性能. 结果表明, 新鲜的 Ni-Co-W-B 催化剂具有非晶态结构, 其中 Ni⁰ 和 B⁰ 之间存在电子转移, 且随着 Co 含量的增加, 催化剂的热稳定性逐渐提高, 表面 Ni⁰ 含量减少. 该催化剂上苯酚加氢脱氧反应按照先加氢再脱氧的方式进行, 没有生成苯. 当原料中 Ni:Co 原子比为 2:1 时, Ni-Co-W-B 非晶态催化剂表现出最高的加氢脱氧催化活性, 在 275 °C, 氢气压力 4.0 MPa 条件下反应 2 h, 苯酚转化率达 99.4%, 脱氧率可达 86.0%. 催化剂的加氢脱氧活性取决于其表面 Ni⁰ 含量、Brønsted 酸性和比表面积.

关键词: 非晶态催化剂; 苯酚; 加氢脱氧; 苯; 生物油; 清洁燃油

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-06-30. 接受日期: 2011-07-31.

*通讯联系人. 电话: (0731)58298581; 传真: (0731)58293284; 电子邮箱: yangyunquan@xtu.edu.cn

基金来源: 湖南省教育厅开放基金 (10K062); 湖南省研究生科研创新项目 (CX2009B135).

Preparation and Hydrodeoxygenation Properties of Ni-Co-W-B Amorphous Catalyst

WANG Weiyan, YANG Yunquan*, LUO Hean, PENG Huizuo, ZHANG Xiaozhe, HU Tao

School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China

Abstract: Ni-Co-W-B amorphous catalysts with different Ni/Co ratios were prepared by the chemical reduction method, and their hydrodeoxygenation (HDO) activity was tested using phenol as the model compound. All the fresh catalysts showed an amorphous structure, and the electron transfer between Ni⁰ and B⁰ occurred in the Ni-Co-W-B amorphous catalysts. The thermal stability of the amorphous catalyst increased and the Ni⁰ content decreased with increasing Co content. The HDO of phenol on the Ni-Co-W-B amorphous catalysts proceeded through a hydrogenation-deoxygenation route, and no benzene was found in the products. When the Ni:Co atom ratio in the raw material was 2:1, the Ni-Co-W-B amorphous catalyst showed the highest HDO activity. Under the conditions of temperature 275 °C, hydrogen pressure 4.0 MPa, and reaction time 2 h, the phenol conversion and the deoxygenation rate reached 99.4% and 86.0%, respectively. The HDO activity of the Ni-Co-W-B amorphous catalysts depended on the Ni⁰ content, the Brønsted acidity, and the catalyst surface area.

Key words: amorphous catalyst; phenol; hydrodeoxygenation; benzene; bio-oil; clean fuel

Received 30 June 2011. Accepted 31 July 2011.

*Corresponding author. Tel: +86-731-58298581; Fax: +86-731-58293284; E-mail: yangyunquan@xtu.edu.cn

This work was supported by Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department (10K062) and Hunan Provincial Innovation Foundation for Postgraduate (CX2009B135).

随着化石能源不断枯竭和环境污染等问题的日益严重, 生物油作为一种可再生的石油替代能源而备受关注^[1-3]. 高温热裂解制备的生物油中含氧量高达 50%, 导致其热值低, 化学性质不稳定性 and 腐蚀性等, 从而影响了其储存和应用, 因而必须进行催化

加氢脱氧以降低生物油的含氧量^[4,5]. 欧洲清洁燃油标准规定: 2010 年燃油中芳烃含量要低于 14%, 苯含量要低于 1.0%^[6], 因此, 必须降低生物油精制后产物中苯和芳烃的含量.

生物油中含氧化合物主要是酚类、呋喃类、酮

类和醛类等, 由于酚类化合物中酚羟基氧与苯环直接相连, 其 C–O 键断裂所需的活化能较高, 因而被认为是最难脱除的一类氧^[7]. 理论上, 催化苯酚加氢脱氧反应路径有直接脱氧和氢化-氢解两种. 文献上用于酚类化合物加氢脱氧的催化剂主要为硫化物催化剂和磷化物催化剂^[8–16], 它们催化苯酚加氢脱氧主要按照直接脱氧的方式进行. Viljava 等^[17]研究了 CoMoS/Al₂O₃ 催化剂上苯酚加氢脱氧反应, 在 250 °C 反应后, 产物中的苯含量达到 92.7%; Şenol 等^[18]在 250 °C 和氢压 7.5 MPa 下于 NiMoS/γ-Al₂O₃ 催化剂上进行了苯酚加氢脱氧反应, 产物中苯含量占 55%; Yang 等^[9]在超临界的正己烷环境中, 氢压 5.0 MPa 和 450 °C 条件下, 研究了 CoMoP/MgO 催化剂催化苯酚加氢脱氧反应, 苯选择性达 64%. 研究表明^[19,20], 在苯酚加氢脱氧反应中, 催化剂至少有两类活性中心: 一类是活化氢气产生自由氢, 决定催化剂的加氢活性; 另一类是活化 C–O 键, 取决于催化剂的 Brønsted 酸性, 与脱氧活性密切相关. 若加氢脱氧催化剂能使苯酚先加氢生成环己醇或者对苯酚的直接脱氧反应没有选择性, 则可显著降低产物中苯的含量.

由于非晶态催化剂的长程无序短程有序独特结构使其表面产生大量化学等性和配位不饱和的活性位, 因而在加氢反应中表现出优良的催化活性^[21–30]. 虽然 Mo 基非晶态催化剂具有较好的加氢脱氧活性, 苯酚加氢脱氧反应产物中苯含量可显著降低, 但仍有一定的苯生成^[31,32]. 元素 W 与 Mo 处于同一个主族, 且 Ni-W-S 也具有较好的加氢脱氧催化活性^[33]. 为了严格限制苯酚加氢脱氧反应后产物中的苯含量, 本文以 Ni(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Na₂WO₄ 和 NaBH₄ 为原料, 采用化学还原法制备出 Ni-Co-W-B 非晶态催化剂, 考察了催化剂中 Ni:Co 原子比对其催化苯酚加氢脱氧反应性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 Ni(NO₃)₂, Co(NO₃)₂ 和 Na₂WO₄ (3.28 g) 溶于 100 ml 水中, 并装入 250 ml 三口烧瓶中, 其中原料中 (Ni + Co):W = 1:1. 在冰浴条件下机械剧烈搅拌, 以 0.6 ml/min 滴加 80 ml 1.0 mol/L 的 NaBH₄ 溶液, 滴完继续搅拌反应一定时间, 抽滤收集黑色沉淀, 先

后用水和无水乙醇洗涤, 真空干燥, 所得催化剂记为 Ni-Co-X, 其中 X 代表原料中的 Ni/Co 原子比. 当原料中含有 Ni(NO₃)₂ 或 Co(NO₃)₂ 时, 催化剂记为 Ni-W-B 或 Co-W-B.

1.2 催化剂的表征

样品的比表面积在北京 Builder SSA-4200 型孔隙及表面积分析仪上于液氮温度下进行测定. 样品的晶相结构在日本理学 D/max 2550 18 KW 转靶 X 射线衍射仪 (XRD) 上测定, Cu 靶辐射 ($\lambda = 0.15418$ nm), 管压 40 mV, 管流 40 mA, 扫描速率 10°/min. X 射线光电谱 (XPS) 在 Kratos 公司 Axis Ultra DLD 型能谱仪上测定, Al K _{α} (1486.6 eV) 激发源.

1.3 催化剂的评价

在高压釜中加入 88.24 g 正十二烷、11.76 g 苯酚和 0.1 g 催化剂. 检查气密性后, 用氮气置换其中氧气, 再充氢气以排尽釜内氮气, 以 10 °C/min 从室温升到 275 °C, 调整转速为 700 r/min 进行反应. 产物用安捷伦 6890/5973N 气质联用仪分析, AT-5(30 m × 0.32 mm × 0.5 μm) 毛细管柱, FID 检测器.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

图 1 为 Ni-W-B, Ni-Co-X 和 Co-W-B 催化剂中 Ni 2p, Co 2p, B 1s 和 W 4f 的 XPS 谱. 在各样品的 Ni 2p 中, 于 852.5 eV 处出现的峰归属于 Ni⁰, 而其它峰对应于 Ni²⁺^[21,34,35]; 在 B 1s 中, 在 188.0 和 191.7 eV 处出现的两个峰分别归属于 B⁰ 和 B³⁺^[21,34,35]. 与文献[36]报道的元素 Ni (853.0 eV) 和 B (187.0 eV) 的标准电子结合能相比, Ni-W-B 和 Ni-Co-X 样品中 Ni⁰ 的电子结合能减少了 0.5 eV, 而 B⁰ 增加了 1.0 eV, 说明在这些催化剂中, Ni⁰ 和 B⁰ 之间存在电子转移, B⁰ 的部分电子转移至 Ni⁰ 上, 使得 Ni⁰ 呈现富电子状态, 这与文献[21,35,37]结果一致. 这种电子转移使得催化剂存在更多的不饱和中心, 从而有利于提高催化剂的催化加氢活性. Li 等^[38,39]采用化学还原法制备了含 Co 的非晶态合金催化剂, 测得的电子结合能为 778.2 eV 左右, 表明 Co 主要以 Co⁰ 的形式存在, 且 Co⁰ 含量越高, 催化剂的加氢活性越高. 由图 1 可见, Co 2p 的电子结合能都要高于 780.0 eV, 说明所制催化剂中 Co 以 Co²⁺ 形式存在^[40,41]. 还可以看出, 样品的 W 4f 的电子结合能出

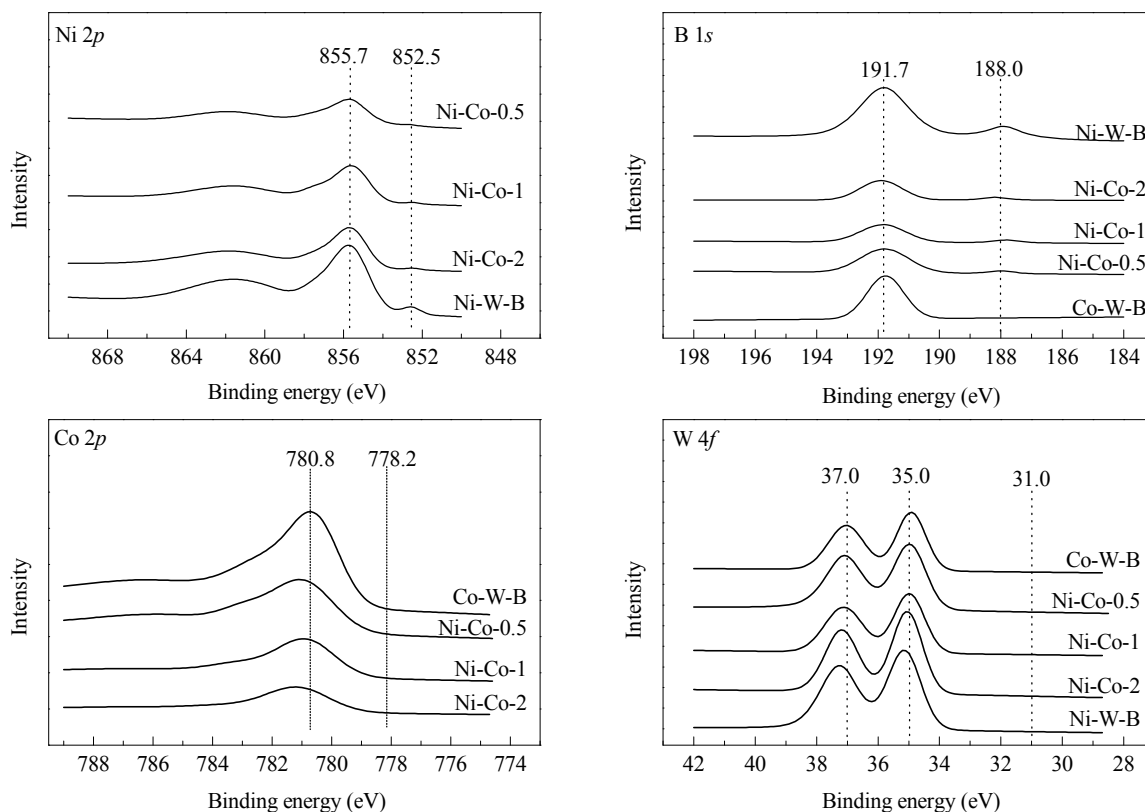


图 1 Ni-W-B, Ni-Co-X 和 Co-W-B 样品中 Ni 2p, Co 2p, B 1s 和 W 4f 的 XPS 谱

Fig. 1. XPS spectra of Ni 2p, Co 2p, B 1s, and W 4f levels of Ni-W-B, Ni-Co-X, and Co-W-B samples. X = Ni/Co atomic ratio.

现在 35.0 和 37.0 eV, 归属于 WO_3 中 W^{6+} [41,42], 说明 W^{6+} 不能被 NaBH_4 还原成低价态的 W 氧化物或金属 W.

催化剂的体相和表面组成及其表面同种元素不同价态的相对含量见表 1. 可以看出, 催化剂表面上 (Ni+Co)/W 的摩尔比要远大于其体相的, 说明催化剂表面主要由 Ni/Co 组成, W^{6+} 被覆盖在里面[43]. 这可能是由于 WO_4^{2-} 和 NaBH_4 之间的反应速率远大于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 和 NaBH_4 之间. Ni-W-B 催化剂中 Ni^0 和 B^0 的相对含量分别为 3.9% 和 17.6%, 而 Co 的加入使得催化剂中 Ni^0 和 B^0 的相对含量逐渐减少; 而 Co-W-B 催化剂中没有 Co^0 和 B^0 . 研究表明[44,45], 对

于 Ni-B 催化剂, Ni^0 和 B^0 的相对含量越高以及它们之间转移的电子越多, 催化剂的活性就越高, 这意味着 Ni-W-B 催化剂将具有较好的催化活性.

图 2 为新鲜催化剂和热处理后催化剂的 XRD 谱. 由图可见, 新鲜催化剂仅在 $2\theta = 45^\circ$ 处出现一个宽的弥散衍射峰, 这是非晶态催化剂的特征衍射峰[25,46-49], 说明所制备的 Ni-Co-W-B 催化剂具有非晶态结构. 各样品上该峰强度大小顺序为: Ni-W-B > Ni-Co-2 > Ni-Co-1 > Ni-Co-0.5 > Co-W-B, 说明 Ni-W-B 催化剂的无序度最低, 颗粒团聚最严重, 这主要与催化剂中的元素组成以及不同价态元素组成有关. Ni-W-B 中 Ni 以 Ni^0 和 Ni^{2+} 两种形式存在, B

表 1 催化剂的比表面积与组成

Table 1 Surface area and composition of the catalysts

Catalyst	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	Bulk composition	Surface composition	$\text{Ni}^0/(\text{Ni}^0+\text{Ni}^{2+})$ (%)	$\text{B}^0/(\text{B}^0+\text{B}^{3+})$ (%)
Co-W-B	98.7	$\text{Co}_{0.91}\text{W}_{1.00}\text{B}_{4.27}$	$\text{Co}_{10.11}\text{W}_{1.00}\text{B}_{4.41}$	0	0
Ni-Co-0.5	79.8	$\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.63}\text{W}_{1.00}\text{B}_{3.13}$	$\text{Ni}_{3.46}\text{Co}_{6.62}\text{W}_{1.00}\text{B}_{3.61}$	2.8	5.6
Ni-Co-1	67.5	$\text{Ni}_{0.51}\text{Co}_{0.43}\text{W}_{1.00}\text{B}_{3.07}$	$\text{Ni}_{5.20}\text{Co}_{4.77}\text{W}_{1.00}\text{B}_{3.48}$	3.0	10.6
Ni-Co-2	56.9	$\text{Ni}_{0.66}\text{Co}_{0.30}\text{W}_{1.00}\text{B}_{2.92}$	$\text{Ni}_{6.75}\text{Co}_{3.19}\text{W}_{1.00}\text{B}_{3.40}$	3.3	12.7
Ni-W-B	40.2	$\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{1.00}\text{B}_{4.45}$	$\text{Ni}_{9.82}\text{W}_{1.00}\text{B}_{5.16}$	3.9	17.6

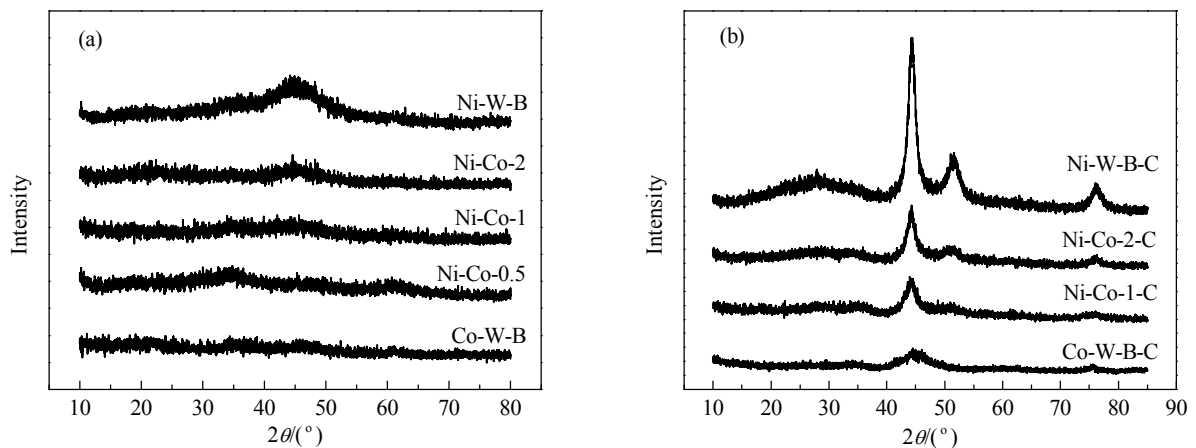


图 2 新鲜催化剂和热处理后的催化剂的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of the fresh catalysts (a) and the heat-treated catalysts (b).

以 B^0 和 B^{3+} 形式存在, 而 Co-W-B 催化剂中不存在 0 价原子, 由于 Ni^0 和 B^0 间相互作用远大于 Co^{2+} 和 B^{3+} ^[50], 从而导致 Ni-W-B 催化剂中颗粒团聚严重. 此外, 各催化剂的比表面积也证明了 Ni-W-B 催化剂的颗粒团聚最为严重. 如表 1 所示, 各催化剂的比表面积大小顺序为: Co-W-B ($98.7 \text{ m}^2/\text{g}$) > Ni-Co-0.5 ($79.8 \text{ m}^2/\text{g}$) > Ni-Co-1 ($67.5 \text{ m}^2/\text{g}$) > Ni-Co-2 ($56.9 \text{ m}^2/\text{g}$) > Ni-W-B ($40.2 \text{ m}^2/\text{g}$).

对各催化剂进行如下热处理: 分别将 0.5 g Ni-W-B, Ni-Co-2, Ni-Co-1 或 Co-W-B 催化剂和 25 g 正十二烷加入 300 ml 高压釜中, 用氢气排尽高压釜内的空气后, 将温度升至 275°C , 用氢气调节压力至 4.0 MPa, 调节转速至 700 r/min, 加热处理 10 h 后, 将催化剂过滤, 无水乙醇洗涤, 真空干燥. 热处

理后的催化剂分别记为 Ni-W-B-C, Ni-Co-X-C 或 Co-W-B-C, 其 XRD 谱见图 2(b). 由图可见, Ni-W-B-C 和 Ni-Co-X-C 在 $2\theta = 45^\circ$, 52° 和 76° 处出现三个明显的尖锐衍射峰, 分别归属于 Ni(111), Ni(200) 和 Ni(220)^[51]. 随着催化剂中 Co 含量的增加, 三个衍射峰逐渐减弱, 即热稳定性逐渐增强.

2.2 催化剂加氢脱氧性能

图 3 为在 275°C 和氢气压力 4.0 MPa 条件下, Ni-Co-W-B 非晶态催化剂上苯酚加氢脱氧反应结果. 由图可以看出, 生成的含氧产物为环己醇和环己酮; 无氧产物为环己烯和环己烷, 没有检测到苯的生成. 同时结合文献[18,19,52]报道, 本文提出了苯酚在 Ni-Co-W-B 非晶态催化剂上的可能反应路径. 如图 4 所示, WO_3 充当 Brønsted 酸活性中心, 吸附苯酚分

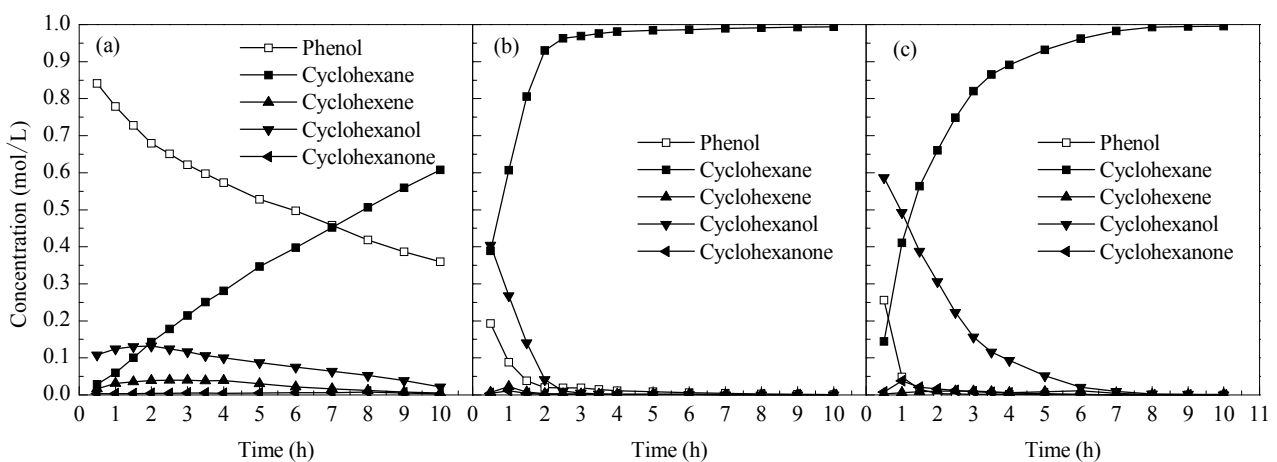


图 3 Co-W-B, Ni-Co-2 和 Ni-W-B 催化剂催化苯酚加氢脱氧反应

Fig. 3. Hydrodeoxygenation (HDO) of phenol on Co-W-B (a), Ni-Co-2 (b), and Ni-W-B (c) catalysts.

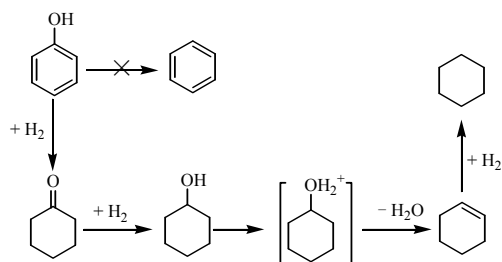


图 4 Ni-Co-W-B 非晶态催化剂催化苯酚的 HDO 反应路径

Fig. 4. Reaction scheme of HDO of phenol on Ni-Co-W-B amorphous catalysts.

子并使 C-O 键发生极化, 邻近的自由氢亲核进攻苯环; 环己醇先形成 $-\text{OH}_2^+$ 中间体, 然后脱水生成环己烯, 即苯酚只按照氢化-氢解的反应路径进行, 没有发生直接脱氧反应. 但文献[18,19,52]中显示, 在 Ni-Mo-B 非晶态催化剂催化苯酚加氢脱氧反应中, 存在直接脱氧反应路径, 生成了少量的苯. 这可能是因为 Mo-OH Brønsted 酸活性中心的脱氧活性比 WO_3 强, 而 WO_3 对苯酚的直接脱氧没有催化活性或者催化活性非常低所致. 催化剂表征结果显示, Co-W-B 非晶态催化剂的热稳定性较高, 但其中 Co 以 Co^{2+} 形式存在, 而 Co^{2+} 的加氢活性远低于 Co^0 , 在 275 °C 和氢气压力 4.0 MPa 条件下, Co-W-B 非晶态催化剂催化苯酚加氢脱氧反应活性较低. 而在 Ni-W-B 非晶态催化剂上, 随着反应的进行, 苯酚转化速率逐渐降低, 这主要是因为该催化剂中部分 Ni

以 Ni^0 形式存在, 且与 B^0 之间存在电子转移, 因此加氢活性较高, 但其非晶态结构在 275 °C 时逐渐被破坏, 导致催化剂的供氢能力下降, 因而加氢活性降低. 由于在这些非晶态催化剂表面上充当 Brønsted 酸活性中心的 WO_3 含量较少, 即 $(\text{Ni}+\text{Co}+\text{B}):\text{W}$ 原子比约为 10:1, 导致催化剂的脱氧活性较低, 反应过程中检测到大量的环己醇. 因此, 提高催化剂表面上的 W 含量可以改善催化剂的脱氧活性.

由表 2 可见, 当苯酚加氢脱氧反应 2 h 后, 催化剂上苯酚转化率随着催化剂 Ni 含量的增加而逐渐增加. 催化剂中 Ni^0 的相对含量越高, 转移的电子越多, 其加氢活性和产物中 H/C 原子比也就越高. 对于各催化剂上苯酚脱氧率, 其大小顺序为 Co-W-B (15.6%) < Ni-W-B (65.3%) < Ni-Co-0.5 (70.8%) < Ni-Co-1 (75.5%) < Ni-Co-2 (86.0%).

综上所述, Ni-Co-2 非晶态催化剂加氢脱氧催化活性最高, 主要原因有以下几点: (1) 催化剂的非晶态结构, 且其中含有一定量的 Co, 因而催化剂热稳定性有所提高; (2) 催化剂表面含有一定量的 Ni^0 和 B^0 , 且两者之间存在电子转移, 从而使催化剂的加氢活性进一步提高, 但是其中 Ni^0 含量低于 Ni-W-B 催化剂, 所以在相同条件下, Ni-W-B 催化剂上苯酚转化率更高; (3) Ni-Co-2 催化剂的比表面积大于 Ni-W-B 催化剂, 单位质量催化剂上暴露出来的活性中心相对较多, 因而其苯酚加氢脱氧反应的脱氧率较高.

表 2 Ni-Co-W-B 非晶态催化剂催化苯酚加氢脱氧反应

Table 2 HDO of phenol on Ni-Co-W-B amorphous catalysts

Catalyst	Conversion (%)	Product distribution (%)				Deoxygenation rate (%)	H/C
		Cyclohexanol	Cyclohexanone	Cyclohexane	Cyclohexene		
Co-W-B	28.9	41.6	1.4	44.9	12.1	15.6	1.28
Ni-Co-0.5	74.5	1.6	0.4	97.6	0.4	70.8	1.74
Ni-Co-1	82.6	5.9	0.3	93.5	0.3	75.5	1.82
Ni-Co-2	96.4	9.3	0.2	90.2	0.3	86.0	1.96
Ni-W-B	99.4	30.8	1.7	66.5	1.0	65.3	1.99

Reaction conditions: catalyst 0.10 g, $p(\text{H}_2)$ 4 MPa, temperature 275 °C, reaction time 2 h.

3 结论

随着 Ni-Co-W-B 非晶态催化剂中 Ni 含量的增加, 催化剂的热稳定性逐渐降低, 比表面积逐渐减小, 其表面 Ni^0 和 B^0 的含量逐渐增加. 在苯酚加氢脱氧反应中, 随着催化剂中 Ni 含量的增加, 苯酚的转化

率逐渐提高, 脱氧率先增加后减少, 苯酚只按照先加氢再脱氧的方式进行, 产物中苯含量完全能够符合清洁燃油的要求. 在苯酚的加氢脱氧反应中, 环己醇的脱水反应是主要控速步骤, 提高催化剂表面上 Ni^0 , Co^0 和 WO_3 的含量、比表面积以及热稳定性可进一步提高催化剂的加氢脱氧活性.

参 考 文 献

- 1 Serrano-Ruiz J C, Dumesic J A. *Energy Environ Sci*, 2011, **4**: 83
- 2 Yang W, Sen A. *ChemSusChem*, 2010, **3**: 597
- 3 Vispute T P, Zhang H, Sanna A, Xiao R, Huber G W. *Science*, 2010, **330**: 1222
- 4 Huber G W, Iborra S, Corma A. *Chem Rev*, 2006, **106**: 4044
- 5 Zakzeski J, Bruijninx P C A, Jongerius A L, Weckhuysen B M. *Chem Rev*, 2010, **110**: 3552
- 6 Gandarias I, Barrio V L, Requies J, Arias P L, Cambra J F, Güemez M B. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, **33**: 3485
- 7 Furimsky E. *Appl Catal A*, 2000, **199**: 147
- 8 Yang Y, Luo H A, Tong G, Smith K J, Tye C T. *Chin J Chem Eng*, 2008, **16**: 733
- 9 Yang Y, Gilbert A, Xu C. *Appl Catal A*, 2009, **360**: 242
- 10 Romero Y, Richard F, Brunet S. *Appl Catal B*, 2010, **98**: 213
- 11 Ryymin E M, Honkela M L, Viljava T R, Krause A O I. *Appl Catal A*, 2010, **389**: 114
- 12 Whiffen V M L, Smith K J. *Energy Fuels*, 2010, **24**: 4728
- 13 Lin Y C, Li C L, Wan H P, Lee H T, Liu C F. *Energy Fuels*, 2011, **25**: 890
- 14 Dupont C, Lemeur R, Daudin A, Raybaud P. *J Catal*, 2011, **279**: 276
- 15 Bui V N, Laurenti D, Delichère P, Geantet C. *Appl Catal B*, 2011, **101**: 246
- 16 Li K, Wang R, Chen J. *Energy Fuels*, 2011, **25**: 854
- 17 Viljava T R, Komulainen R S, Krause A O I. *Catal Today*, 2000, **60**: 83
- 18 Şenol O I, Ryymin E M, Viljava T R, Krause A O I. *J Mol Catal A*, 2007, **277**: 107
- 19 Wang W, Yang Y, Luo H, Hu T, Liu W. *Catal Commun*, 2011, **12**: 436
- 20 Yan N, Yuan Y, Dykeman R, Kou Y, Dyson P J. *Angew Chem, Int Ed*, 2010, **49**: 5549
- 21 Zhao B, Chou C J, Chen Y W. *Ind Eng Chem Res*, 2010, **49**: 1669
- 22 Li H, Zhang D, Li G, Xu Y, Lu Y, Li H. *Chem Commun*, 2010, **46**: 791
- 23 Liu S C, Liu Z, Wang Z, Wu Y, Yuan P. *Chem Eng J*, 2008, **139**: 157
- 24 Li H, Liu J, Xie S, Qiao M, Dai W, Li H. *J Catal*, 2008, **259**: 104
- 25 Pei Y, Guo P, Qiao M, Li H, Wei S, He H, Fan K. *J Catal*, 2007, **248**: 303
- 26 Li H, Yang H, Li H. *J Catal*, 2007, **251**: 233
- 27 武美霞, 李伟, 张明慧, 陶克毅. 物理化学学报 (Wu M X, Li W, Zhang M H, Tao K Y. *Acta Phys-Chim Sin*), 2011, **27**: 953
- 28 孙海杰, 郭伟, 周小莉, 陈志浩, 刘仲毅, 刘寿长. 催化学报 (Sun H J, Guo W, Zhou X L, Chen Zh H, Liu Zh Y, Liu Sh Ch. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 1
- 29 闫洪, 李伟, 张明慧, 陶克毅. 催化学报 (Yan H, Li W, Zhang M H, Tao K Y. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 89
- 30 张晔, 樊光银, 王磊, 李瑞祥, 陈华, 李贤均. 物理化学学报 (Zhang Y, Fan G Y, Wang L, Li R X, Chen H, Li X J. *Acta Phys-Chim Sin*), 2009, **25**: 2270
- 31 Wang W Y, Yang Y Q, Luo H A, Liu W Y. *Catal Commun*, 2010, **11**: 803
- 32 Wang W Y, Yang Y Q, Bao J G, Luo H A. *Catal Commun*, 2009, **11**: 100
- 33 Leckel D. *Energy Fuels*, 2007, **22**: 231
- 34 Chen L F, Chen Y W. *Ind Eng Chem Res*, 2006, **45**: 8866
- 35 Parks G L, Pease M L, Burns A W, Layman K A, Bussell M E, Wang X, Hanson J, Rodriguez J A. *J Catal*, 2007, **246**: 277
- 36 Li H, Li H, Deng J F. *Catal Today*, 2002, **74**: 53
- 37 Liu Y C, Chen Y W. *Ind Eng Chem Res*, 2006, **45**: 2973
- 38 Li H, Wu Y, Luo H, Wang M, Xu Y. *J Catal*, 2003, **214**: 15
- 39 Li H, Li H, Zhang J, Dai W, Qiao M. *J Catal*, 2007, **246**: 301
- 40 Lin M H, Zhao B, Chen Y W. *Ind Eng Chem Res*, 2009, **48**: 7037
- 41 Patel N, Fernandes R, Miotello A. *J Catal*, 2010, **271**: 315
- 42 Lu G, Li X, Qu Z, Zhao Q, Li H, Shen Y, Chen G. *Chem Eng J*, 2010, **159**: 242
- 43 Wang W, Yang Y, Luo H, Hu T, Liu W. *React Kinet, Mechan Catal*, 2011, **102**: 207
- 44 Li H, Zhang J, Li H. *Catal Commun*, 2007, **8**: 2212
- 45 Shen J H, Chen Y W. *J Mol Catal A*, 2007, **273**: 265
- 46 Suslick K S, Choe S B, Cichowlas A A, Grinstaff M W. *Nature*, 1991, **353**: 414
- 47 Hou Y, Wang Y, He F, Han S, Mi Z, Wu W, Min E. *Mater Lett*, 2004, **58**: 1267
- 48 Wu Z, Zhang M, Ge S, Zhang Z, Li W, Tao K. *J Mater Chem*, 2005, **15**: 4928
- 49 Chen Y W, Sasirekha N, Liu Y C. *J Non-Cryst Solids*, 2009, **355**: 1193
- 50 Li H, Zhao Q, Li H. *J Mol Catal A*, 2008, **285**: 29
- 51 Lu L, Rong Z, Du W, Ma S, Hu S. *ChemCatChem*, 2009, **1**: 369
- 52 Massoth F E, Politzer P, Concha M C, Murray J S, Jakowski J, Simons J. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 14283