

SBA-15 的孔壁碳膜修饰对钴基催化剂结构与催化性能的影响

朱海燕^{1,2,*}, 周朝华¹, 马 兰¹, 程振兴¹, 沈俭一²

¹防化指挥工程学院三系, 北京 102205

²南京大学化学化工学院, 江苏南京 210093

摘要: 在惰性气体中焙烧 SBA-15 制得孔壁被碳修饰的 SBA-15C 样品, 以它和 SBA-15 为载体, 采用等量浸渍法制备了负载型 Co 基催化剂, 并运用 X 射线衍射、N₂ 物理吸附、程序升温还原、NH₃ 吸附量热等手段对样品进行了表征。结果表明, SBA-15C 仍保持原有的六方有序的中孔结构, 但其孔壁经碳修饰后发生增厚, 比表面积略有下降。Co 的负载使得 SBA-15 和 SBA-15C 样品的孔径基本不变, 但比表面积和孔体积下降, 仍保持其中孔分子筛的特征。Co₃O₄ 在 SBA-15C 上的晶粒较小, 但还原度较低, 表明碳的存在有利于 Co 物种的分散。比较了 Co/SBA-15 和 Co/SBA-15C 上的费托合成反应性能, 发现两者对 C₅₊ 的选择性均较高 (达 80% 左右), 但 Co/SBA-15C 催化剂稳定性优于 Co/SBA-15。

关键词: SBA-15 分子筛; 孔壁碳修饰; 钴基催化剂; 费托合成

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2011-03-16. 接受日期: 2011-04-11.

*通讯联系人. 电话: (010)66756375; 传真: (010)66756374; 电子信箱: zhuhyuse@163.com

基金来源: 国家自然科学基金 (20673055); 科技部国际科技合作基金 (2004DFB02900).

Effect of Modification of SBA-15 by Carbon Films on Textural and Catalytic Properties of Supported Cobalt Catalysts

ZHU Haiyan^{1,2,*}, ZHOU Chao-hua¹, MA Lan¹, CHENG Zhen-xing¹, SHEN Jian-yi²

¹The No. 3 Department, Institute of Chemical Defence, Beijing 102205, China

²School of Chemical and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China

Abstract: Carbon coated mesoporous SBA-15, named SBA-15C, was obtained from as-synthesized SBA-15 after graphitization in inert gas. With SBA-15 and SBA-15C as supports and cobalt nitrate aqueous solution as precursor, the supported cobalt-based catalyst samples were prepared by a wet impregnation method. The catalyst samples were characterized by X-ray diffraction, N₂ physisorption, temperature-programmed reduction, and NH₃ microcalorimetric adsorption. The results suggested that upon doping the inner walls of SBA-15 with carbon, the hexagonal ordered mesoporous framework was retained while the surface area decreased a little and the thickness of pore wall increased. The supported cobalt-based catalyst retained the mesoporous characteristics with decreased surface area and pore volume. The average particle size of Co₃O₄ on SBA-15C was smaller than that on SBA-15, which suggested that the existence of carbon improved the dispersion of Co₃O₄ particles. However, the modification of SBA-15 with carbon films did not seem to increase the reducibility of Co₃O₄. Both Co/SBA-15 and Co/SBA-15C exhibited high selectivity for C₅₊ hydrocarbons (~80%), but Co/SBA-15C showed higher stability in the F-T synthesis reactions.

Key words: SBA-15 zeolite; pore wall modification; cobalt-based catalyst; Fischer-Tropsch synthesis

Received 16 March 2011. Accepted 11 April 2011.

*Corresponding author. Tel: +86-10-66756375; Fax: +86-10-66756374; E-mail: zhuhyuse@163.com

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20673055) and the International Cooperation Foundation of Science and Technology Ministry (2004DFB02900).

目前地球上可供开采的煤和天然气总量远多于石油, 且随着石油日渐枯竭, 以煤和天然气转化制取

液体燃料势在必行,而费托合成是实现这种转化的主要途径之一.研究发现,第Ⅷ族金属中 Fe, Co, Ni 和 Ru 是催化 CO 加氢合成烃类活性最高的金属元素.其中 Co 的催化加氢活性高,链增长能力强,反应过程中稳定,不易积炭和中毒,且产物中含氧化合物极少,因而被认为是最有发展前途的费托合成催化剂之一^[1].

为获得高分散度的 Co 基催化剂,通常采用高比表面积的氧化物作为载体(如 SiO₂, Al₂O₃ 和 TiO₂ 等)^[2].而介孔 SiO₂ 分子筛作为一类载体,与传统的无定形 SiO₂ 相比,具有孔分布集中、孔径较大和比表面积高等特点,将其用于负载 Co 制得费托合成催化剂,可使 Co 分散度高于常规的 Co 基催化剂,使得催化剂表面活性位增加,有利于费托链增长和提高 C₅₊ 烃选择性^[3-6]. Khodakov 等^[7-9]以 SBA-15, MCM-41 及商业用中孔硅为载体制得 Co 基催化剂,研究了分子筛孔径对其催化性能的影响.结果表明,反应速率和 C₅₊ 选择性随着载体孔径的增大而提高. Wang 等^[10]发现,以 Co(CH₃COCHCOCH₃)₂ 和 Co(CH₃COO)₂ 为 Co 源制备的 Co/SBA-15 催化剂上 Co 分散度比以 Co(NO₃)₂ 为 Co 源制得催化剂的高,但其催化活性低,甲烷选择性强.

本文根据文献^[11,12]合成了 SBA-15 和其孔壁用碳修饰的 SBA-15 (记为 SBA-15C),并以它们为载体,制得负载型 Co 基催化剂.采用 X 射线衍射(XRD)、N₂ 物理吸附、程序升温还原(TPR)和 NH₃ 吸附量热等方法对它们进行了表征,并考察了其催化费托合成反应性能.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 SBA-15 与 SBA-15C 的合成

将 4.0 g 的 P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, Aldrich 公司)溶解于 30 g 的 H₂O 和 120 g 的 HCl (2 mol/L) 中,在 35~38 °C 水浴中搅拌至澄清后,加入 8.50 g 正硅酸乙酯 (TEOS),继续搅拌 24 h 后,于 80 °C 陈化 24 h. 经过滤、水洗、室温干燥后在流动空气中 500 °C (升温速率 1 °C/min) 焙烧 6 h, 即得 SBA-15 样品.

将上述陈化后的溶液过滤并于室温干燥后,在流动惰性气体中于 500 °C (升温速率 1 °C/min) 焙烧 6 h, 即得褐色的固体粉末 SBA-15C. 其褐色来源

于模板剂 P123 在高温焙烧时分解的孔壁碳(由 CHN-O-RARID 型元素分析仪测得其含碳量为 3%). 详见文献^[12].

1.1.2 Co 基催化剂的制备

将 SBA-15 (或 SBA-15C) 等体积浸渍于一定量的 Co(NO₃)₂ 溶液中,搅拌过夜后真空干燥,再在流动空气(或惰性气体)中于 400 °C 焙烧 4 h, 即制得 Co 基催化剂样品 x%Co/SBA-15(C). 其中 x 为 Co 的质量百分数.

1.2 催化剂的表征

XRD 测试在瑞士 ARL 公司 X'TRA 型 X 射线仪上进行. Cu 靶 K_α 射线 (λ = 0.1506 nm), 管电压 40 kV, 管电流 20 mA, 扫描速率 2°/min.

N₂ 吸附-脱附实验在 Micromeritics ASAP 2020 型物理吸附仪上进行. 通常样品先在 300 °C 抽真空活化,再进行吸脱附实验,用 BET 法算得样品的比表面积, BJH 法计算孔径分布.

TPR 实验在自组装仪器上进行. 样品(约为 50 mg), 预先用 5.15% H₂-94.85% N₂ 混合气 (40 ml/min) 吹扫 1 h 后,进行程序升温还原(升温速率 10 °C/min), TCD 检测耗 H₂ 量.

H₂ 吸附在自组装的吸附装置上进行. 将 0.2 g 样品装入流动样品池中,用高纯 H₂ (30 ml/min) 吹扫 30 min 后,以 1 °C/min 升至一定温度还原 4 h 后,冷却至 400 °C 抽空 1 h,再冷却到一定的温度后,进行 H₂ 吸附,直至体系平衡压力达到 50 kPa 左右. 再升到 400 °C 抽空 1 h,在此温度下进行 O₂ 滴定. 最后根据 H₂ 吸附量、O₂ 滴定量及样品的 Co 含量,可得到样品的还原度和 Co 的比表面积.

NH₃ 吸附量热测定在 C80 型微量量热仪上进行. 测定前样品先抽真空,然后注入 66.7 kPa 的 O₂, 加热至 400 °C 保持 1 h,再抽空 10 min,然后注入 66.7 kPa 的 O₂ 保持 1 h,最后于 400 °C 抽空(真空度约为 1.33 mPa) 1 h. 对于 Co/SBA-15C 样品不注入 O₂, 于 400 °C 抽真空即可. 样品处理后在 150 °C 下进行吸附热测定,每次 NH₃ 导入量为 1~10 μmol,直至体系平衡压力达到 0.67 kPa 时为止.

1.3 催化剂的评价

催化剂的评价在加压固定床微型反应装置上进行. 催化剂装填量为 0.25 g,床层高度为 1.0 cm,反应前在 450 °C 用纯 H₂ 还原 4 h. 还原后降至 50 °C

以下, 切换原料合成气, 升至反应所需的压力, 再以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $220\text{ }^\circ\text{C}$. 温度达到稳定, 且反应体系基本置换完全后开始取样分析. 反应条件: 压力为 2.0 MPa , $\text{GHSV} = 1000\text{ h}^{-1}$, $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2$, 含少量 N_2 (约 3%) 作为内标气体. 反应产物用 GC-8A 型气相色谱仪进行分析, N_2 , CO , CO_2 和 CH_4 用 TDX-01 填充柱和 TCD 检测器进行检测; 气态烃用 Porapak-Q 柱和 FID 检测器检测. 用 JS-3050 色谱工作站进行数据采集和处理.

2 结果与讨论

2.1 载体和 Co 基催化剂的结构特征

图 1 是 SBA-15 和 SBA-15C 及其负载的 Co 基催化剂的小角 XRD 谱. 由图可见, 各样品均在 $2\theta = 1.0^\circ$ 附近出现一个很强的衍射峰, 对应于 (100) 晶面的衍射峰; 在 $2\theta = 1.7^\circ$ 和 1.9° 附近出现两个小衍射峰, 分别对应于 (110) 和 (200) 晶面的衍射峰. 这是典型的二维六方孔道结构的特征衍射峰^[13,14]. 可见, 碳的存在并未影响载体有序的二维六方中孔结构. 但当 Co 负载量达 16.4% 时, 样品衍射峰略有下降, 说明其有序性降低.

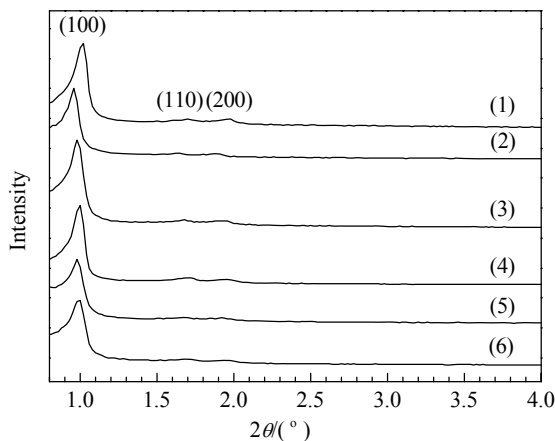


图 1 载体和 Co 基催化剂样品的小角 XRD 谱

Fig. 1. Low-angle XRD patterns of the support and supported Co-based catalyst samples. (1) SBA-15; (2) SBA-15C; (3) 8.9%Co/SBA-15; (4) 8.9%Co/SBA-15C; (5) 16.4%Co/SBA-15; (6) 16.4%Co/SBA-15C.

表 1 为载体和 Co 基催化剂样品的孔结构性质. 可以看出, SBA-15C 的孔径、孔体积和比表面积均略低于 SBA-15, 但孔壁更厚. 这可能是由于孔内表面形成碳薄膜所致^[11]. 当负载 Co 后, SBA-15 的孔

表 1 载体和 Co 基催化剂样品的孔结构性质

Table 1 Pore structure properties of the support and supported Co-based catalyst samples

Sample	d_{100} (nm)	a (nm)	V (ml/g)	d (nm)	A_{BET} (m^2/g)	δ (nm)
SBA-15	8.5	9.8	0.70	5.4	747	4.4
SBA-15C	9.0	10.4	0.69	5.2	719	5.2
8.9%Co/SBA-15	8.8	10.2	—	—	600	—
16.4%Co/SBA-15	8.8	10.2	0.50	5.6	436	4.6
16.4%Co/SBA-15 (R)	—	—	0.54	5.6	484	—
8.9%Co/SBA-15C	8.6	10.0	—	—	509	—
16.4%Co/SBA-15C	8.7	10.1	0.54	5.6	390	4.5
16.4%Co/SBA-15C (R)	8.6	10.0	0.55	5.6	435	4.4

a —Unit cell parameter calculated by $2d_{100}/3^{1/2}$. d —Pore size. δ —Wall thickness obtained by subtracting d from a . The (R) after the sample means the sample was reduced.

体积下降, 孔径基本不变, 但比表面积随 Co 负载量的增加而显著降低. 还原后, 样品的比表面积变大. 这可能是因为还原后金属 Co 的粒径比 Co_3O_4 小, 堵塞的孔道因此减少所致. SBA-15C 及其负载 Co 样品织构性质变化规律基本与 SBA-15 相同.

图 2 为载体和 Co 基催化剂样品的 N_2 吸附-脱附等温线. 可以发现, 各样品均在 $p/p_0 = 0.7$ 左右出现一较明显的阶跃. 这是 IV 型吸附等温线的典型特征, 表明载体和相应催化剂都具有均一的中孔结构^[15,16].

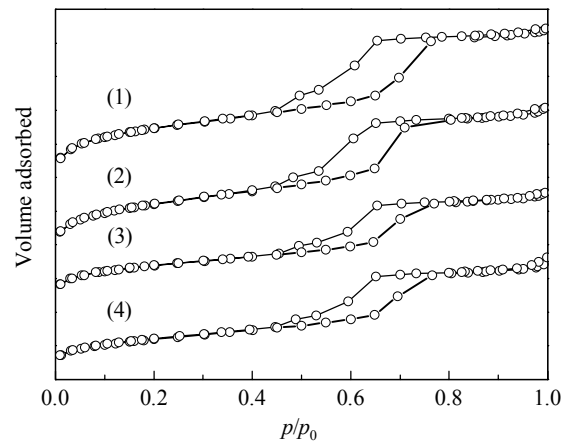


图 2 载体和 Co 基催化剂样品的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 2. N_2 adsorption-desorption isotherms of the support and supported Co-based catalyst samples. (1) SBA-15; (2) SBA-15C; (3) 16.4%Co/SBA-15; (4) 16.4%Co/SBA-15C.

2.2 Co 催化剂的分散度和还原性能

图 3 为 Co 基催化剂样品的广角 XRD 谱. 可以看出, 在 SBA-15 和 SBA-15C 上 Co_3O_4 的分散状态

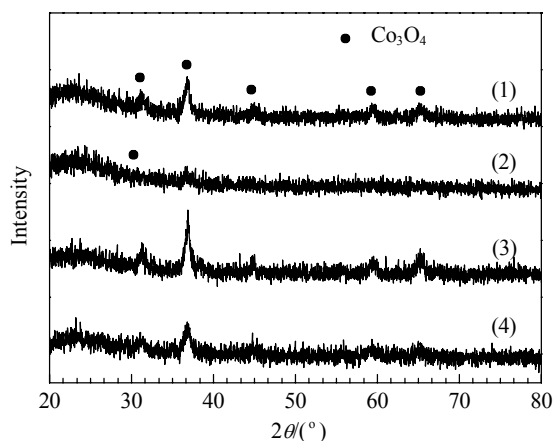


图3 Co基催化剂样品的广角XRD谱

Fig. 3. Wide-angle XRD patterns of supported Co-based catalyst samples. (1) 8.9%Co/SBA-15; (2) 8.9%Co/SBA-15C; (3) 16.4%Co/SBA-15; (4) 16.4%Co/SBA-15C.

差异较大. 在 Co 含量相同时, Co/SBA-15 样品的 Co_3O_4 衍射峰明显比 Co/SBA-15C 的强, 说明 Co/SBA-15 中的 Co_3O_4 晶粒较大. 可见, Co_3O_4 在 SBA-15C 上的分散状态明显更好. 这说明由于 SBA-15C 中碳的存在, 可使 Co_3O_4 形成较为细小的晶粒, 从而 Co 的分散度较高.

图4为Co基催化剂样品的 H_2 -TPR 谱. 可以看出, Co/SBA-15 催化剂存在4个明显的还原峰: 第一个峰(约 320 °C)可归结为由 Co_3O_4 到 CoO 的还原; 第2个峰(约 350 °C)可归结为由 CoO 到 Co 的还原; 第3、4个峰 (> 430 °C) 相对较弱, 对应于 Co 与氧化硅相互作用形成的硅酸钴类物种的还原^[17]. 而 Co/SBA-15C 的还原较为复杂, 当 Co 含量为 16.4% 时, 也有4个还原峰: 前两个峰的峰温略高于 Co/SBA-15 的, 而第3个峰, 尤其是第4个峰的峰温比 Co/SBA-15 的要高得多, 且耗 H_2 量要大大高于 16.4%Co/SBA-15. 这说明 Co/SBA-15C 中 Co 物种与载体间相互作用较强, Co 物种较难还原^[18]. 一般地, 金属氧化物与载体间的相互作用越强、

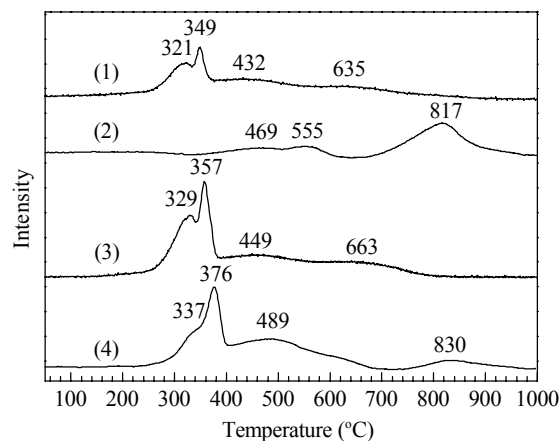
图4 Co基催化剂样品的 H_2 -TPR 谱

Fig. 4. H_2 -TPR profiles of the supported Co-based catalyst samples. (1) 8.9%Co/SBA-15; (2) 8.9%Co/SBA-15C; (3) 16.4%Co/SBA-15; (4) 16.4%Co/SBA-15C.

Co_3O_4 晶粒越小时, Co 氧化物的还原度越低. 在 8.9%Co/SBA-15C 中, 因为 Co_3O_4 晶粒更小而更难还原. 这与其广角 XRD 谱结果一致.

Co 基催化剂经 450 °C 还原后, 于 400 °C 进行 O_2 滴定, 结果列于表 2. 可以看出, Co 负载量相同时, Co/SBA-15 上氧化钴的还原度要高于 Co/SBA-15C 上的. 例如, 当 Co 含量为 8.9% 时, Co/SBA-15C 上的 Co 还原度仅为 23.9%, 远低于 Co/SBA-15 上的 Co 还原度 (90.5%). 这说明 SBA-15C 负载的 Co 物种较难还原, 与 H_2 -TPR 结论一致.

因为金属 Co 吸附 H_2 是活化吸附, 其最大 H_2 吸附量与所处温度有关^[19,20]. 图5是 16.4%Co/SBA-15C 经 400 °C 还原后, 在不同温度下的 H_2 吸附曲线. 由图可见, 150 °C 下 H_2 吸附量(吸附量可由吸附等温线的直线部分反向延长得到)最大, 所以我们选定 H_2 吸附温度为 150 °C.

在相同条件下对 Co 负载量相同的催化剂进行了还原和 H_2 吸附量测定, 结果列于表 2. 可以看出,

表2 Co基催化剂样品的 H_2 吸附特性Table 2 Data of H_2 chemisorption on supported Co-based catalyst samples

Sample	Reduction temperature (°C)	H_2 adsorption ($\mu\text{mol/g}$)	O_2 adsorption ($\mu\text{mol/g}$)	Reducibility (%)	Co surface Area (m^2/g)
16.4%Co/SBA-15C	450	80	1458	82.0	6.4
16.4%Co/SBA-15	450	101	1638	92.1	8.0
8.9%Co/SBA-15C	450	48	236	23.9	3.8
8.9%Co/SBA-15	450	59	894	90.5	4.7

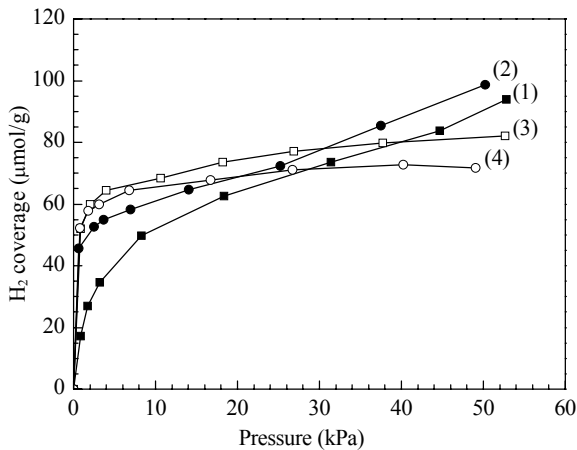


图 5 16.4%Co/SBA-15C 经 400 °C 还原后在不同温度下的 H₂ 吸附曲线

Fig. 5. H₂ chemisorption on 16.4%Co/SBA-15C reduced at 400 °C at different temperatures. (1) 34 °C; (2) 100 °C; (3) 150 °C; (4) 200 °C.

Co/SBA-15 的 H₂ 吸附量要大于 Co/SBA-15C 的, 即 Co/SBA-15 表面的 Co 原子数多于 Co/SBA-15C 的。显然, 这是因为 Co/SBA-15 的 Co 还原度较高所致。

2.3 NH₃ 吸附量热

Co 基催化剂样品上 NH₃ 吸附的微分吸附热随覆盖度的变化示于图 6。可以看出, NH₃ 在 8.9%Co/SBA-15C 和 16.4%Co/SBA-15C 上的初始吸附热大小相当 (分别为 245 和 243 kJ/mol), 明显高于在 8.9%Co/SBA-15 和 16.4%Co/SBA-15 上的 (分别为 120 和 128 kJ/mol)。NH₃ 在 8.9%Co/SBA-15C 和 16.4%Co/SBA-15C 上的饱和覆盖度 (分别为 746 和 590 μmol/g) 也远高于在 8.9%Co/SBA-15 和

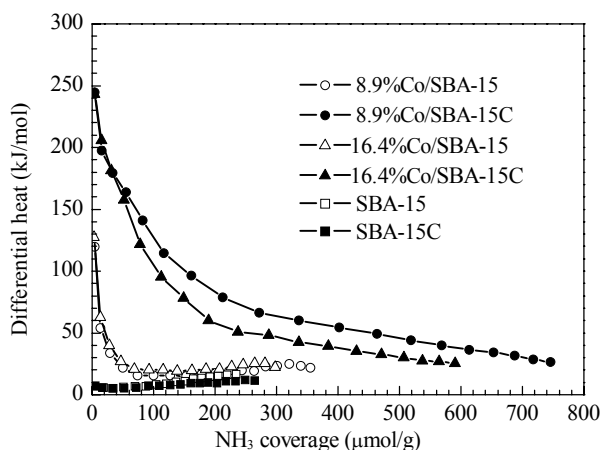


图 6 Co 基催化剂样品上 NH₃ 吸附的微分吸附热随覆盖度的变化

Fig. 6. Differential heat versus adsorbate coverage for adsorption of NH₃ on the Co-based catalyst samples at 150 °C.

16.4%Co/SBA-15 上的 (分别为 356 和 298 μmol/g)。也就是说, 比较而言, Co/SBA-15C 的酸性位更多, 酸性也更强。这说明 Co₃O₄ 在 SBA-15C 上分散度优于 SBA-15, 也与 XRD 结果一致。

2.4 Co 基催化剂上费托反应性能

图 7 为 Co 基催化剂样品上 CO 转化率和 C₅₊ 选择性随反应时间的变化。可以看出, 在反应起始的数小时内, 这两个催化剂上 CO 转化率都较高, 由于 16.4%Co/SBA-15 表面 Co 原子密度更高, 因而其活性更高。但在随后的 20 h 内, 各催化剂的活性均快速降低, 尤以 16.4%Co/SBA-15 催化剂为甚。这可能是因为反应初始阶段 CO 的转化率较高, 反应所产生的热量使部分 Co 晶粒烧结和长大, 使活性位密度降低, 催化活性下降^[4]; 另外, 反应过程中生成的 H₂O 也可能使得金属 Co 氧化而导致催化活性下降。由于在 16.4%Co/SBA-15 催化剂上起始 CO 转化率更高, 其产生的热量和 H₂O 更多, 使金属 Co 更容易聚集和氧化, 最后导致在催化剂 16.4%Co/SBA-15 上 CO 转化率反而比 16.4%Co/SBA-15C 上的低 10% 左右。待反应稳定后, 16.4%Co/SBA-15 催化剂上 C₅₊ 选择性略高于 16.4%Co/SBA-15C 上的, 说明两种催化剂的链增长能力相当。综合考虑, 16.4%Co/SBA-15C 催化剂上费托反应性能更优。

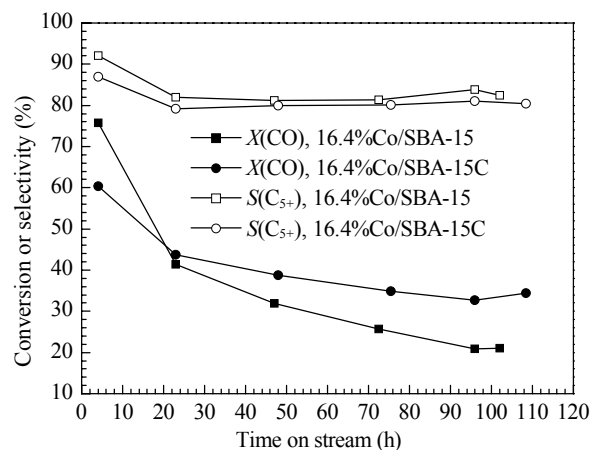


图 7 Co 基催化剂样品上 CO 转化率和 C₅₊ 选择性随反应时间的变化曲线

Fig. 7. The changes of CO conversion and C₅₊ selectivity with reaction time over supported Co-based catalyst samples.

3 结论

考察了 SBA-15 孔壁碳修饰对其负载的 Co 基

催化剂结构及其催化费托合成反应性能的影响. 结果发现, 孔壁中碳的引入可以提高催化剂中金属 Co 的分散度, 但由于其中小颗粒 Co_3O_4 与载体之间的相互作用较强, 导致这部分 Co 物种的还原温度较高, 因此其催化费托反应初始活性较低, 但稳定性较好. 而未经碳修饰的 SBA-15 负载的 Co 基催化剂的初始活性较高, 但易失活. 两者对 C_{5+} 选择性比较接近, 约为 80%.

参 考 文 献

- 1 段洪敏, 葛庆杰, 张微, 徐恒泳. 催化学报 (Duan H M, Ge Q J, Zhang W, Xu H Y. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 901
- 2 Oukaci R, Singleton A H, Goodwin J G Jr. *Appl Catal A*, 1999, **186**: 129
- 3 Martínez A, López C, Márquez F, Díaz I. *J Catal*, 2003, **220**: 486
- 4 Khodakov A Y, Bechara R, Griboval-Constant A. *Appl Catal A*, 2003, **254**: 273
- 5 Ohtsuka Y, Takahashi Y, Noguchi M, Arai T, Takasaki S, Tsubouchi N, Wang Y. *Catal Today*, 2004, **89**: 419
- 6 Yin D H, Li W H, Yang W S, Xiang H W, Sun Y H, Zhong B, Peng S Y. *Microporous Mesoporous Mater*, 2001, **47**: 15
- 7 Khodakov A Y, Griboval-Constant A, Bechara R, Zholobenko V L. *J Catal*, 2002, **206**: 230
- 8 Griboval-Constant A, Khodakov A Y, Bechara R. *Stud Surf Sci Catal*, 2002, **144**: 609
- 9 Khodakov A Y, Bechara R, Griboval-Constant A. *Stud Surf Sci Catal*, 2002, **142**: 1133
- 10 Wang Y, Noguchi M, Takahashi Y, Ohtsuka Y. *Catal Today*, 2001, **68**: 3
- 11 Zhu S M, Zhou H S, Hibino M, Honma I, Ichihara M. *Mater Chem Phys*, 2004, **88**: 202
- 12 Zhu H Y, Xue M W, Chen H, Shen J Y. *Catal Lett*, 2010, **134**: 93
- 13 Zhao D Y, Huo Q S, Feng J L, Chmelka B F, Stucky G D. *J Am Chem Soc*, 1998, **120**: 6024
- 14 Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, Melosh N, Fredrickson G H, Chmelka B F, Stucky G D. *Science*, 1998, **279**: 548
- 15 Luan Z H, Hartmann M, Zhao D Y, Zhou W Z, Kevan L. *Chem Mater*, 1999, **11**: 1621
- 16 Luan Z H, Maes E M, van der Heide P A W, Zhao D Y, Czernuszewicz R S, Kevan L. *Chem Mater*, 1999, **11**: 3680
- 17 杨文书, 房鼎业, 相宏伟, 李永旺, 刘继森. 催化学报 (Yang W Sh, Fang D Y, Xiang H W, Li Y W, Liu J S. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 329
- 18 闪媛媛, 刘光荣, 李金林. 催化学报 (Shan Y Y, Liu G R, Li J L. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 1091
- 19 Viswanathan B, Gopalakrishnan R. *J Catal*, 1986, **99**: 342
- 20 Zowtiak J M, Bartholomew C H. *J Catal*, 1983, **83**: 107