

## 制备方法对双介孔钴基催化剂结构及其费-托反应性能的影响

王俊刚<sup>1,2</sup>, 李德宝<sup>1</sup>, 侯博<sup>1</sup>, 贾丽涛<sup>1</sup>, 贾利宏<sup>1,2</sup>, 孙志强<sup>3</sup>,  
刘斌<sup>3</sup>, 郭金刚<sup>4</sup>, 任润厚<sup>4</sup>, 孙予罕<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西太原 030001

<sup>2</sup>中国科学院研究生院, 北京 100049

<sup>3</sup>山西潞安煤基合成油有限公司, 山西屯留 046100

<sup>4</sup>潞安(矿业)集团有限公司, 山西长治 046204

<sup>5</sup>中国科学院上海高等研究院, 上海 201203

**摘要:** 以双介孔分布MCM-41分子筛为载体, 采用等体积浸渍、氨水气相诱导水解和过量浸渍法制备了费-托合成钴基催化剂, 并考察了它们的孔结构、活性物种分布及费-托合成催化性能. 结果表明, 采用等体积浸渍法和氨水气相诱导水解法制备的催化剂都保持了较好的双介孔特性, Co颗粒大部分位于分子筛的孔道内部. 过量浸渍法和等体积浸渍法制备的催化剂上Co物种的还原度和分散度均较高, 尤其后者上Co分散度更高, 因而具有较低的CH<sub>4</sub>选择性和较高的C<sub>5+</sub>选择性.

**关键词:** 双介孔; MCM-41分子筛; 制备方法; 钴基催化剂; 费-托合成

中图分类号: O643

文献标识码: A

## Influence of Preparation Methods on Catalytic Performance of Double Mesoporous Co-Based Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis

WANG Jungang<sup>1,2</sup>, LI Debao<sup>1,\*</sup>, HOU Bo<sup>1</sup>, JIA Litao<sup>1</sup>, JIA Lihong<sup>1,2</sup>, SUN Zhiqiang<sup>3</sup>,  
LIU Bin<sup>3</sup>, GUO Jingang<sup>4</sup>, REN Runhou<sup>4</sup>, SUN Yuhang<sup>1,5,\*</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China

<sup>2</sup>Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

<sup>3</sup>Lu'an Coal to Synfuel Co. Ltd, Tunliu 046100, Shanxi, China

<sup>4</sup>Shanxi Lu'an (Mining) Group Co. Ltd, Changzhi, 046204, Shanxi, China

<sup>5</sup>Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 201203, China

**Abstract:** A series of cobalt-based catalyst samples supported on double mesoporous MCM-41 for Fischer-Tropsch synthesis (FTS) were prepared using three methods, incipient-wetness impregnation (IWI), vapor-induced hydrolysis (VIH), and excessive impregnation (EI). The catalyst samples were characterized by N<sub>2</sub> physisorption, X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR) and Raman spectroscopy. The N<sub>2</sub> physisorption results showed that the samples prepared by IWI and VIH retained the double mesoporous character, and the cobalt particles were mainly located in the pore. The FTS results showed that the reducibility and dispersion of active species of the samples prepared by IWI and EI were very high. The catalyst prepared by IWI had the smallest Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> crystallite size and the highest dispersion and showed higher FTS activity, lower CH<sub>4</sub> selectivity and higher C<sub>5+</sub> selectivity.

**Key words:** double mesoporous; MCM-41 zeolite; preparation method; cobalt-based catalyst; Fischer-Tropsch synthesis

费-托合成(FTS)技术的核心是将煤、天然气或生物物质等原料加工生成合成气(CO和H<sub>2</sub>),再经催化

剂的作用转化为液态燃料. 这项技术为石油替代资源的开发提供了新的途径,所生产的超清洁液态燃

收稿日期: 2010-10-06. 接收日期: 2010-11-22.

联系人: 孙予罕. Tel: (0351)4121793; Fax: (0351)4041153; E-mail: yhsun@sxicc.ac.cn

李德宝. Tel: (0351)4121793; Fax: (0351)4041153; E-mail: dbli@sxicc.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金(21076218, 21003149).

料能够满足人们对环境保护日益苛刻的要求,因而越来越为人们所关注<sup>[1]</sup>. 其中, Co 基催化剂具有 FTS 活性高, 不易积炭和中毒, 产物中含氧化合物极少, 水汽变换活性低及产物以长链正构烷烃为主等特点, 成为 FTS 反应的研究热点.

近年来, 各类介孔分子筛 (SCMM, HMS, MSU, MCM-48, MCM-41 和 SBA-15 等) 由其优异的性能而被用作钴基催化剂的载体<sup>[2-4]</sup>. 双孔分布催化剂的特定结构和优异性能使其逐渐成为当前研究的热点<sup>[5,6]</sup>. Shinoda 等<sup>[7]</sup>将 SiO<sub>2</sub> 或 ZrO<sub>2</sub> 溶胶加入到大孔 SiO<sub>2</sub> 凝胶中, 制得具有双孔分布的载体, 并由此得到双孔分布的负载型钴基催化剂. 双孔结构的空间促进作用和 ZrO<sub>2</sub> 的化学效应使得该催化剂具有较高的催化活性和较低的 CH<sub>4</sub> 选择性. Zhang 等<sup>[8,9]</sup>采用硝酸铝盐的聚合溶液与 SiO<sub>2</sub> 凝胶制备了具有两种主要孔径分布的铝硅双孔分子筛, 以其为载体制备的催化剂因具有双孔结构和载体铝的化学效应, 表现出较高的催化活性和选择性.

载体制备方法对催化剂结构的影响显著, 从而影响催化剂的活性和选择性<sup>[10-12]</sup>. 迄今为止, 有关制备方法对双介孔载体负载的钴基催化剂结构和性能影响的报道较少. 本文分别采用等体积浸渍法 (IWI), 氨水气相诱导水解法 (VIH) 和过量浸渍法 (EI) 制备了双介孔 MCM-41 负载的 Co 催化剂, 采用 N<sub>2</sub> 吸附-脱附、X 射线衍射 (XRD)、拉曼光谱 (Raman) 和程序升温还原 (TPR) 等手段对催化剂进行了表征, 研究了制备方法对催化剂的组成、表面结构和催化性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB 为表面活性剂, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 为硅源制备双介孔 MCM-41, 标记为 DM-MCM41. 详见文献<sup>[13]</sup>.

将载体等体积浸渍于一定浓度的硝酸钴溶液中, 静置 24 h 后于 60 °C 干燥 24 h, 然后在 500 °C 焙烧 2 h, 即制得催化剂 Co/DM-MCM41(IWI).

与 IWI 法基本一致, 只是浸渍溶液多用超过等体积时 10% 的水, 即制得催化剂 Co/DM-MCM41(EI).

为了更好地限制活性物种颗粒的长大, 采用 VIH 法制备催化剂. 将等体积浸渍 24 h 后未经烘干

的催化剂连同烧杯一同放入高压釜中, 再将一定量的 20% 氨水溶液置于烧杯外和内衬中间, 封好后置于 80 °C 烘箱中反应 1 h, 自然冷却到室温, 将样品在 60 °C 干燥 24 h, 在 500 °C 焙烧 2 h, 即制得催化剂 Co/DM-MCM41(VIH). 上述催化剂中 Co 负载量均为 15%.

### 1.2 催化剂的表征

N<sub>2</sub> 吸附-脱附采用 Micromeritics ASAP 2000 型自动物理吸附仪测定. XRD 谱在 Rigaku D/max-γA 250 型 X 射线衍射仪上测定. Cu 靶, 管流 100 mA, 管压 40 kV. 测定  $2\theta = 36.9^\circ$  处的最强衍射峰, 用 Scherrer 公式计算 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的晶粒尺寸. Raman 谱在法国 Renishaw RM2000 型显微共聚焦拉曼光谱仪上进行. Ar 源激光器 (514 nm), 测定范围 100~1 000 cm<sup>-1</sup>, 显微尺寸范围 ≤ 1 μm, 光谱分辨 1 cm<sup>-1</sup>. 透射电子显微镜 (TEM) 测试在日立公司 H-600-2 型透射电子显微镜上进行. H<sub>2</sub> 程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR) 实验采用实验室自制的装置, 在管式炉中采用 5% H<sub>2</sub>-95% N<sub>2</sub> 混合气 (50 ml/min) 还原样品 (装填量 25 mg), 升温速率 5 °C/min, TCD 检测耗 H<sub>2</sub> 量. 以 CuO 为标样, 根据 Co 物种耗 H<sub>2</sub> 峰面积计算 Co 物种的还原度.

### 1.3 催化剂的评价

FTS 反应在固定床反应器 ( $\phi 10$  mm) 中进行. 催化剂装填量为 2 ml, 在 400 °C 用纯 H<sub>2</sub> 还原 6 h, 空速为 1 000 h<sup>-1</sup>, 冷却至室温后切换成合成气 ( $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2$ ). 在  $p = 2.0$  MPa 和 GHSV = 1 000 h<sup>-1</sup> 条件下缓慢升至反应温度. 数据在反应达稳态至少 24 h 后并具有良好物料平衡时采集. 液相和固相产物分别采用冷阱和热阱收集, 产物 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 用碳分子筛柱和 TCD 检测器; 气态烃用 Porapak-Q 柱和 FID 检测器; 油样和蜡样用 OV-101 毛细管柱和 FID 检测器.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂结构

图 1 为不同催化剂样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和孔径分布. 由图 (a) 可见, 载体及催化剂的等温线均为典型的 IV 型, 有较大的 H1 型滞后环出现, 表明样品具有较好的介孔结构特征. N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线在相对压力为 0.2~0.4 间和 0.8~1 间有两次突跃, 表明具有双峰结构特征. 前者的滞后环表明样品具有

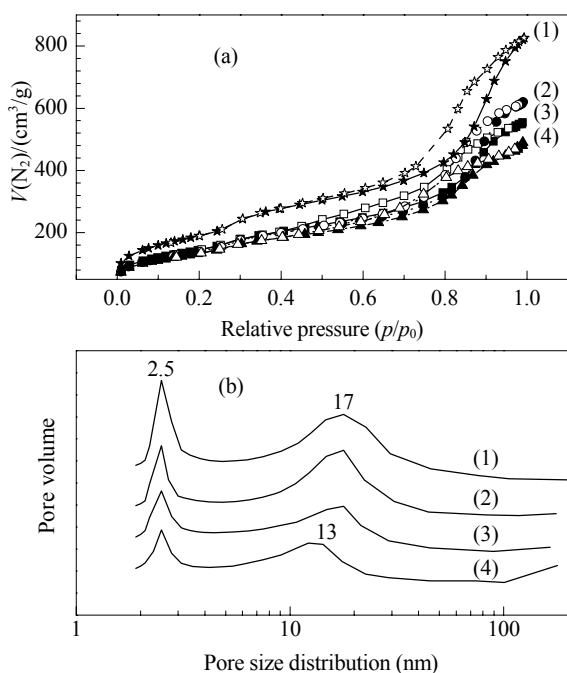


图 1 不同催化剂样品的  $N_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布  
**Fig. 1.**  $N_2$  adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of different catalyst samples. (1) DM-MCM41; (2) Co/DM-MCM41(IWI); (3) Co/DM-MCM41(VIH); (4) Co/DM-MCM41(EI). DM—double mesoporous; IWI—incipient wetness impregnation; VIH—vapor-induced hydrolysis; EI—excessive impregnation.

类似普通 MCM-41 的介孔结构; 后者较大的滞后环表明样品具有较大的介孔. 由图 1(b) 可见, 样品具有两种不同的孔径, 最可几孔径分别位于 2.5 和 17 nm 处. 其中, Co/DM-MCM41(EI) 样品的第二个孔径分布弥散, 最可几孔径减小为 13 nm. 这可能是由于载体的部分孔道被 Co 颗粒堵塞所致. 而 Co/DM-MCM41(IWI) 和 Co/DM-MCM41(VIH) 样品均较好地保持了载体的孔径分布特征.

表 1 为不同催化剂样品的物理化学性质. 可以看出, 与载体相比, 相应的 Co 基催化剂的比表面积和孔体积均有所减小. 但 Co/DM-MCM41(VIH) 样品的实验比表面积 ( $502 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 与理论值 ( $585 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 载体

的质量分数与载体比表面积之乘积) 最接近, 可以推测其原介孔结构特征维持得最好, 孔道堵塞不严重. 还可以看出, 采用 IWI 法制备的催化剂的平均孔径较载体的有所增大. 这可能是由于部分介孔塌陷所致<sup>[14]</sup>.

## 2.2 催化剂的物相结构

图 2 为不同催化剂样品的 XRD 谱. 由图可见, 三种催化剂样品均在  $2\theta = 31.3^\circ, 36.9^\circ, 44.7^\circ, 59.3^\circ$  和  $65.4^\circ$  处出现衍射峰, 说明催化剂中 Co 物种主要以  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的形式存在. 结合 Scherrer 公式<sup>[15]</sup> 得出催化剂中  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶粒尺寸及分散度<sup>[16,17]</sup> (见表 1). 可以看出, 采用 IWI 法和 VIH 法制备的催化剂具有较小的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶粒尺寸, 小于载体孔径分布中第二个最可几尺寸, 说明大部分 Co 晶粒进入孔道中, 限制其长大; 采用 EI 法制备的催化剂中  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶粒尺寸大于其对应的第二个最可几孔径, 说明较多的 Co 颗粒存在于孔道外表面. 结合  $N_2$  吸附-脱附结果可推测仅有部分  $\text{Co}_3\text{O}_4$  进入催化剂的孔道.

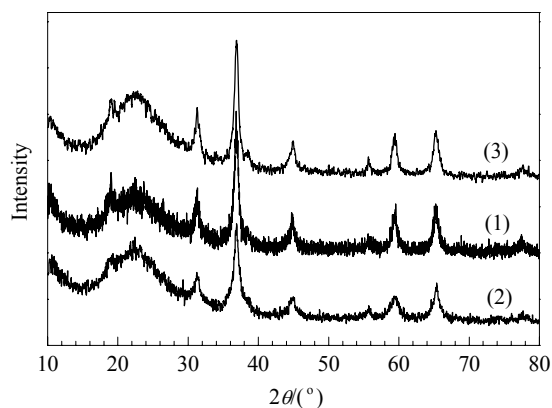


图 2 不同催化剂样品的 XRD 谱

**Fig. 2.** XRD patterns of different catalyst samples. (1) Co/DM-MCM41(IWI); (2) Co/DM-MCM41(VIH); (3) Co/DM-MCM41(EI).

## 2.3 催化剂的表面结构

Raman 谱是一种研究纳米颗粒结构的有效手

表 1 不同催化剂样品的物理化学性质

Table 1 Physico-chemical properties of different catalyst samples

| Sample           | Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | Average pore diameter (nm) | Probable pore (nm) | $\text{Co}_3\text{O}_4$ crystalline size <sup>a</sup> ( $d/\text{nm}$ ) | Dispersion <sup>b</sup> ( $D/\%$ ) | Reducibility (%) |
|------------------|--|--|----------------------------|--------------------|---|------------------------------------|------------------|
| DM-MCM41         | 692                                    | 1.3                                    | 6.5                        | 2.5, 17            | —   | —                                  | —                |
| Co/DM-MCM41(IWI) | 483                                    | 1.0                                    | 7.6                        | 2.5, 17            | 12.0  | 8.0                                | 48.8             |
| Co/DM-MCM41(VIH) | 502                                    | 0.9                                    | 6.5                        | 2.5, 17            | 8.4   | 11.4                               | 24.4             |
| Co/DM-MCM41(EI)  | 484                                    | 0.8                                    | 6.3                        | 2.5, 13            | 19.4  | 5.0                                | 52.5             |

<sup>a</sup>Calculated by the Scherrer formula  $d = k\lambda/\cos\theta$  ( $2\theta = 36.9^\circ$ ). <sup>b</sup>Calculated by formula  $D\% = 96/d$ .

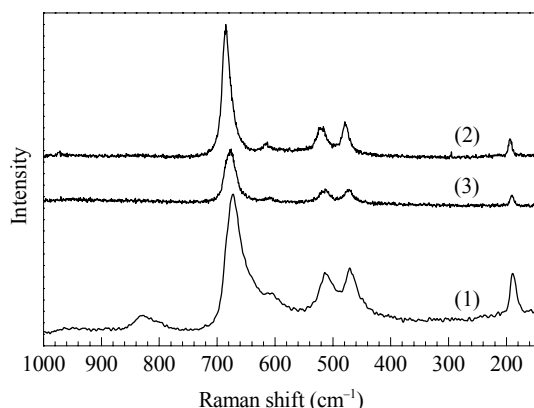


图3 不同催化剂样品的 Raman 谱

Fig. 3. Raman spectra of different catalyst samples. (1) Co/DM-MCM41(IWI); (2) Co/DM-MCM41(VIH); (3) Co/DM-MCM41(EI).

段<sup>[18]</sup>. 图3为不同催化剂样品的 Raman 谱. 研究表明,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的特征衍射峰分别出现在 193, 475, 516, 615 和  $680\text{ cm}^{-1}$  处<sup>[19]</sup>. 由此可判断这些催化剂中 Co 物种主要以  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的形式存在. 其中, 采用 VIH 法制备的催化剂样品在  $680\text{ cm}^{-1}$  处谱峰发生红移, 可以推断是由于催化剂中  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶粒尺寸变小引起的<sup>[20]</sup>. 因此, 采用 VIH 法制备的催化剂表面  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的晶粒最小, 与 XRD 结果一致.

#### 2.4 催化剂的形貌

图4为不同催化剂样品的 TEM 照片. 由图可见, 三种催化剂样品均存在较大的孔, 且部分 Co 颗粒存在于孔道中. 还可以看出, 采用 IWI 和 VIH 法制备的催化剂颗粒尺寸较小, 且分布比较弥散. 而采用 EI 法制备的催化剂颗粒尺寸较大, 颗粒团聚现象比较严重, 大部分 Co 颗粒存在于孔道之外.

#### 2.5 催化剂的还原行为

采用  $\text{H}_2$ -TPR 手段对催化剂的还原行为及活性相与载体之间的相互作用进行了研究, 结果示于图5. 可以看出, 三种催化剂样品中均出现3个还原峰, 对应于 Co 物种的分步还原.  $250\sim 335\text{ }^\circ\text{C}$  间的还原峰是  $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$  的还原,  $335\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$  间的还原峰是  $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$  的还原,  $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  间的还原峰是 Co-Si 物种的还原<sup>[21]</sup>.

由表1可见, 不同催化剂样品中 Co 物种的还原度顺序为  $\text{Co/DM-MCM41(EI)} > \text{Co/DM-MCM41(IWI)} > \text{Co/DM-MCM41(VIH)}$ , 与样品中 Co 物种的晶粒大小相一致. 这说明晶粒尺寸越大, 分散度越低, Co 物种越容易还原, 与文献<sup>[22]</sup>结果一致.

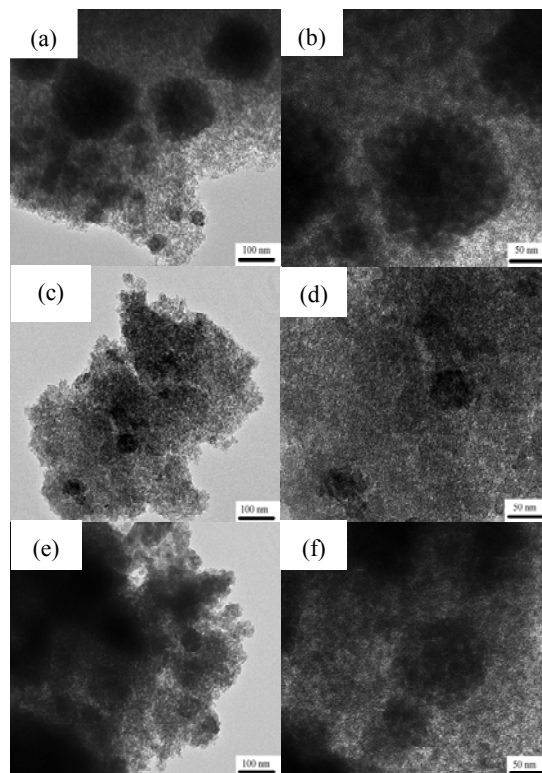


图4 不同催化剂样品的 TEM 照片

Fig. 4. TEM images of different catalyst samples. (a), (b) Co/DM-MCM41(IWI); (c), (d) Co/DM-MCM41(VIH); (e), (f) Co/DM-MCM41(EI).

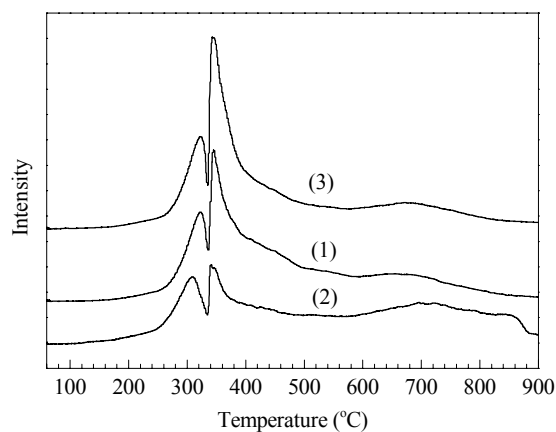


图5 不同催化剂样品的  $\text{H}_2$ -TPR 谱

Fig. 5.  $\text{H}_2$ -TPR profiles of different catalyst samples. (1) Co/DM-MCM41(IWI); (2) Co/DM-MCM41(VIH); (3) Co/DM-MCM41(EI).

还可以看出, 采用 VIH 法制备的催化剂在高温区的还原峰面积较大, 说明 Co 物种与载体间的相互作用最强, 最难还原; 而采用 IWI 法和 EI 法制备的催化剂 Co-Si 作用弱, 较易还原.

#### 2.6 催化剂上 FTS 反应性能

图6及表2为不同催化剂样品上 FTS 反应性能.

表 2 不同催化剂样品对 FTS 反应的催化性能  
Table 2 Catalytic performance of different catalyst samples for FTS reaction

| Sample           | $\theta/^\circ\text{C}$ | $X(\text{CO})/\%$ | Hydrocarbon distribution (w/%) |                          |                 |                             |                                |                  |
|------------------|-------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------------------|--------------------------------|------------------|
|                  |                         |                   | $\text{C}_1$                   | $\text{C}_2\text{--C}_4$ | $\text{C}_{5+}$ | $\text{C}_5\text{--C}_{11}$ | $\text{C}_{12}\text{--C}_{18}$ | $\text{C}_{19+}$ |
| Co/DM-MCM41(IWI) | 220                     | 54.05             | 7.86                           | 2.03                     | 90.11           | 23.69                       | 29.25                          | 37.17            |
|                  | 230                     | 72.84             | 7.93                           | 1.63                     | 90.44           | 24.72                       | 27.98                          | 37.74            |
| Co/DM-MCM41(VIH) | 220                     | 15.24             | 20.76                          | 5.17                     | 74.07           | 23.65                       | 37.93                          | 12.49            |
|                  | 230                     | 22.62             | 23.72                          | 5.60                     | 70.68           | 29.99                       | 32.96                          | 7.73             |
| Co/DM-MCM41(EI)  | 220                     | 68.42             | 9.50                           | 7.16                     | 83.34           | 27.90                       | 24.10                          | 31.34            |
|                  | 230                     | 83.03             | 10.56                          | 7.51                     | 81.93           | 31.75                       | 24.76                          | 25.42            |

Reaction conditions:  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2.0$ , GHSV =  $1000 \text{ h}^{-1}$ ,  $p = 2.0 \text{ MPa}$ .

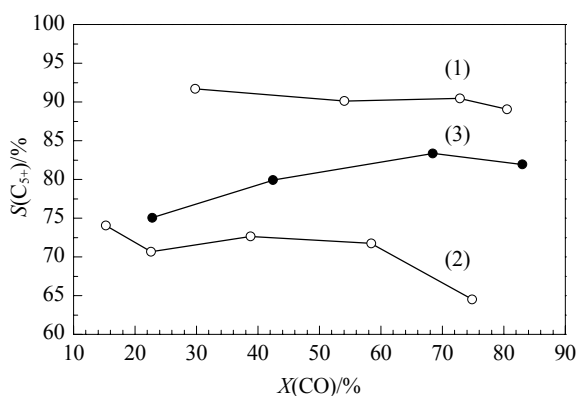


图 6 不同催化剂样品上  $\text{C}_{5+}$  选择性与活性的关系

Fig. 6. Changes of  $\text{C}_{5+}$  selectivity versus CO conversion over different catalyst samples. (1) Co/DM-MCM41(IWI); (2) Co/DM-MCM41(VIH); (3) Co/DM-MCM41(EI).

可以看出,制备方法对催化剂上 FTS 反应性能的影响很大.采用 IWI 法和 EI 法制备的催化剂具有较高的活性和  $\text{C}_{5+}$  选择性,而  $\text{CH}_4$  选择性较低.

由上文可知,以双介孔分子筛为载体的催化剂,Co 晶粒尺寸比较小,尤其是 Co/DM-MCM41(VIH) 催化剂中 Co 晶粒尺寸最小. Co/DM-MCM41(EI) 催化剂具有较高的活性是由于较大的 Co 颗粒存在于孔道外表面(其 Co 晶粒约为  $19 \text{ nm}$ ,大于载体的第二个最可几孔径  $13 \text{ nm}$ ).大颗粒 Co 物种具有较高的还原度,且主要存在于载体的外表面,可以与原料气进行充分接触,因此具有较高的活性.但大颗粒活性组分的分散性差,并且在载体内部有较大的浓度梯度,对 CO 和  $\text{H}_2$  的扩散和吸附速率不同,使得  $\text{CH}_4$  选择性较高而  $\text{C}_{5+}$  选择性降低.这与文献[12]结果一致.

采用 IWI 法和 VIH 法制备的催化剂都维持了较好的介孔结构,且两种介孔 ( $2.5$  和  $17 \text{ nm}$ ) 同时存在,大部分 Co 颗粒处于孔道中,限制其长大,因此 Co 颗粒都较小,分散度都较高.但是 Co/DM-

MCM41(VIH) 催化剂的 Co 颗粒较小,分散度较高,且 Co 物种与载体的相互作用较强,较难还原,使其活性较差.另一方面,采用 VIH 法制备过程中,引入的  $\text{NH}_3$  极易与 Co 物种发生络合,从而使催化剂对烃的选择性明显降低<sup>[23]</sup>.同时,由于催化剂表面的氢/碳比值升高,降低了催化剂的链增长能力,使得低碳烃特别是  $\text{CH}_4$  选择性明显升高<sup>[14]</sup>.结合 TPR 和 TEM 结果可知,采用 IWI 法制备的催化剂因活性物种与载体间相互作用弱而具有较高的还原度和分散度,活性位较多,因而具有较高的活性. Co/DM-MCM41(IWI) 催化剂中 Co 物种分布均匀,这可能是由于催化剂内部有较小的活性物种浓度梯度,对合成气中  $\text{H}_2$  和 CO 的内扩散速率的影响较小,加氢能力较弱,使得催化剂具有较低的  $\text{CH}_4$  选择性和较强的链增长能力,从而具有较高的  $\text{C}_{5+}$  选择性(达到 90%).

### 3 结论

以双介孔 MCM-41 分子筛为载体,采用等体积浸渍法、气相诱导水解法和过量浸渍法制备了 FTS 用 Co 基催化剂,详细研究了这三种催化剂样品的物化性能及其在 FTS 反应中的催化性能.等体积浸渍法制备的催化剂保持了较好的双介孔结构特征,活性物种在孔道中具有适当的分散度和还原度,在 FTS 反应中具有较高的催化活性和  $\text{C}_{5+}$  选择性,以及较低的  $\text{CH}_4$  选择性.

### 参 考 文 献

- 1 银董红,李文怀,彭少逸.催化学报(Yin D H, Li W H, Peng S Y. *Chin J Catal*), 2002, **23**: 118
- 2 Xiong H F, Zhang Y H, Liew K Y, Li J L. *J Mol Catal A*, 2008, **295**: 68

- 3 Wang S R, Zhang J, Jiang J Q, Liu R, Zhu B L, Xu M J, Wang Y, Cao J L, Li M Y, Yuan Z Y, Zhang S M, Huang W P, Wu S H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, **123**: 349
- 4 Prieto G, Martinez A, Murciano R, Arribas M A. *Appl Catal A*, 2009, **367**: 146
- 5 Wang H Y, Wan Y. *J Mater Sci*, 2009, **44**: 6553
- 6 Job N, Pereira M F R, Lambert S, Cabiac A, Delahay G, Colomer J F, Marien J, Figueiredo J L, Pirard J P. *J Catal*, 2006, **240**: 160
- 7 Shinoda M, Zhang Y, Yoneyama Y, Hasegawa K, Tsubaki N. *Fuel Progress Technol*, 2004, **86**: 73
- 8 Zhang Y, Koike M, Yang R Q, Hinchiranan S, Vitidsant T, Tsubaki N. *Appl Catal A*, 2005, **292**: 252
- 9 Zhang Y, Koike M, Tsubaki N. *Catal Lett*, 2005, **99**: 193
- 10 石玉梅, 姚楠, 卢春山, 范洋波, 刘化章, 李小年. 化学进展 (Shi Y M, Yao N, Lu Ch Sh, Fan Y B, Liu H Zh, Li X N. *Progr Chem*), 2009, **21**: 204
- 11 Zacharaki I, Kontoyannis C G, Boghosian S, Lycourghiotis A, Kordulis C. *Catal Today*, 2009, **143**: 38
- 12 纪玉国, 赵震, 余长春, 段爱军, 姜桂元. 化工进展 (Ji Y G, Zhao Zh, Yu Ch Ch, Duan A J, Jiang G Y. *Chem Ind Eng Progr*), 2007, **26**: 927
- 13 Li J H, Xu Y, Wu D, Sun Y H. *Catal Today*, 2009, **148**: 148
- 14 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
- 15 Cullity B D. *Elements of X-Ray Diffraction*. 2nd Ed. Addison-Wesley, Reading MA, 1978. 410
- 16 Khodakov A Y, Griboval-Constant A, Bechara R, Zholobenko V L. *J Catal*, 2002, **206**: 230
- 17 Sun S L, Tsubaki N, Fujimoto K. *Appl Catal A*, 2000, **202**: 121
- 18 Xu C Y, Zhang P X, Yan L. *J Raman Spectrosc*, 2001, **32**: 862
- 19 Zhou H J, Chen L M, Malik V, Knies C, Hofmann D M, Bhatti K P, Chaudhary S, Klar P J, Heimbrodt W, Klingshirn C, Kalt H. *Phys Status Solid A*, 2007, **204**: 112
- 20 Lottici P P, Bersani D, Braghini M, Montenero A. *J Mater Sci*, 1993, **28**: 177
- 21 van Steen E, Sewell G S, Makhothe R A, Micklethwaite C, Manstein H, de Lande M, O'Connor C T. *J Catal*, 1996, **162**: 220
- 22 Borg O, Hammer N, Eri S, Lindvag O A, Myrstad R, Blekkan E A, Ronning M, Rytter E, Holmen A. *Catal Today*, 2009, **142**: 70
- 23 Wang Y L, Hou B, Chen J G, Jia L T, Li D B, Sun Y H. *Catal Commun*, 2009, **10**: 747