

## 蒸气相法 ZSM-5 分子筛的合成及其负载的 Mo 催化剂在甲烷芳构化中的应用

王迪勇, 王金渠, 杨建华\*, 鲁金明, 殷德宏, 张 艳

大连理工大学精细化工国家重点实验室, 吸附与无机膜研究所, 辽宁大连 116012

**摘要:** 采用蒸气相法使无定形凝胶在水蒸气中结晶形成 ZSM-5 分子筛, 通过 X 射线衍射、红外光谱、热重、扫描电镜以及能量色散型 X 射线荧光分析对合成的分子筛进行了表征。结果表明, 蒸气相法比水热法更易合成出粒径均匀、形貌规则的小颗粒分子筛 (粒径为 150~250 nm), 将其负载 Mo 后用于甲烷无氧芳构化反应中, 表现出更好的催化性能, 初期甲烷转化率达 17.5%, 同时表现出更高的稳定性和容炭能力。

**关键词:** 蒸气相法; ZSM-5 分子筛; 甲烷; 钼基催化剂; 无氧脱氢芳构化

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

收稿日期: 2012-03-06. 接受日期: 2012-05-20.

\*通讯联系人. 电话/传真: (0411)84986147; 电子信箱: yjianhua@dlut.edu.cn

基金来源: “十一五”国家科技支撑计划 (2006BAE02B05).

## Synthesis of ZSM-5 Zeolite by Vapor-Phase Method and Performance of Its Mo-Based Catalyst for Methane Dehydroaromatization

WANG Diyong, WANG Jinqu, YANG Jianhua\*, LU Jinming, YIN Dehong, ZHANG Yan

*Institute of Adsorption and Inorganic Membrane, State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China*

**Abstract:** ZSM-5 zeolite was prepared from the amorphous  $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:TPAOH:Na}_2\text{O}$  system in  $\text{H}_2\text{O}$  vapor phase. The obtained samples were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, etc. Compared with the hydrothermal method, using the vapor-phase method could easily synthesize ZSM-5 zeolite with uniform particle size. The particle size was between 150 and 250 nm. It also showed a better catalytic performance with  $\text{CH}_4$  conversion as high as 17.5% and better life time.

**Key words:** vapor-phase method; ZSM-5 zeolite; methane; molybdenum-based catalyst; dehydroaromatization

Received 6 March 2012. Accepted 20 May 2012.

\*Corresponding author. Tel/Fax: +86-411-84986147; E-mail: yjianhua@dlut.edu.cn

This work was supported by the Key Projects in the National Science & Technology Pillar Program during the Eleventh Five-Year Plan Period (2006BAE02B05).

随着石油资源的日益匮乏, 继煤和石油之后的第三大能源天然气越来越引起广泛的关注, 并有可能取代石油而成为主要的化工原料。它的主要成分甲烷可直接芳构化生成价值高、易分离的液态化工原料芳香烃, 成为世界上催化化学家重点研究的热点课题之一。1993 年, 我国学者 Wang 等<sup>[1]</sup>首次报道了甲烷在过渡金属修饰的 ZSM-5 分子筛上直接

催化转化为芳烃和  $\text{H}_2$ 。此后, 各国学者纷纷致力于催化剂体系和催化机理的研究。最近, 该研究主要集中于催化剂的活性组分<sup>[2,3]</sup>、酸性和结构<sup>[4,5]</sup>、添加剂影响<sup>[6,7]</sup>、以及分子筛结构的改进, 包括纳米结构和多级结构分子筛催化剂的制备<sup>[8~12]</sup>, 通过提高反应物或产物的扩散速率, 抑制积炭生成, 提高催化剂稳定性。

蒸气相法是继水热法之后的一种新型合成分子筛途径,具有反应物固相不与液相直接接触的特点(见图 1)。1990 年, Xu 等<sup>[13]</sup>首次应用蒸气相法成功地合成 ZSM-5 分子筛;研究表明,此方法可以消除液体损失(在水热合成过程中会发生),并且能够提高分子筛的收率。Möller 等<sup>[14]</sup>采用蒸气相法合成了由 20 nm 左右、大小均一的颗粒堆积而成的  $\beta$  分子筛;结果表明蒸气相法是一种简单、快捷的  $\beta$  分子筛的合成方法。在甲烷无氧脱氢芳构化研究方面,本课题组分别制备了中空多级结构 MCM-22 微球及 MCM-22 多级结构组装体,其负载的 Mo 基催化剂上苯收率和稳定性明显提高<sup>[9,10]</sup>;并以碳纳米管为模板剂制备了 ZSM-5 分子筛纳米棒结构组成的多级 ZSM-5 分子筛<sup>[11]</sup>;在无第二模板剂的条件下,采用简单的水热晶化法,合成出具有多级结构的 ZSM-5 分子筛,表现出较高的催化性能和稳定性<sup>[8]</sup>。为了进一步降低成本,本文尝试以成本低廉的硅酸钠为硅源,采用蒸气相法合成 ZSM-5,考察了其形貌、酸中心和 Mo/HZSM-5 催化剂上甲烷芳构化反应性能。

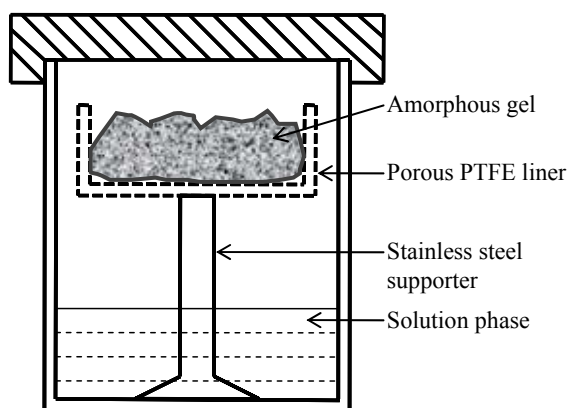


图 1 高压反应釜示意图

Fig. 1. Schematic diagram of reaction autoclave.

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

将一定量的盐酸溶液加入到硫酸铝 (AR, 天津科密欧化学试剂开发中心) 溶液中,在室温下搅拌均匀,后逐滴加到硅酸钠 (AR, 天津科密欧化学试剂开发中心) 溶液中,然后调节 pH 值到 7~8,在室温下搅拌 2 h,过滤后得到沉淀于 100 °C 烘干。将该样品加到 TPAOH (25 % 水溶液,上海才锐化工科技有限

公司) 溶液中。合成液摩尔组成为 1SiO<sub>2</sub>:0.017Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.2TPAOH:0.2NaOH:24H<sub>2</sub>O,室温下搅拌 2 h 之后,将合成液等分为 A 液和 B 液。A 液置于 60 °C 水浴中恒温搅拌至完全蒸干,将得到的干料研磨成粉末,转移至多孔聚四氟乙烯内衬之中,再放入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中,在内衬底部加入蒸馏水(水量为水浴过程中蒸发损失掉的水,水平面不能接触到小盘里的干粉末),密封,置于烘箱中,程序升温至 175 °C 晶化 3 d 后取出,急冷至室温,得到的分子筛记为 ZSM-5-V。B 液直接转移到带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中,密封进行水热晶化,条件同上,得到的分子筛 ZSM-5-H。将所制样品用去离子水反复冲洗至 pH = 9~10,离心得固体产物,置于 100 °C 烘箱内烘干,再以 2 °C/min 升至 550 °C 焙烧 6 h,以除去有机模板剂。

将一定量的分子筛粉末,置于约 10 倍体积的 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 溶液 (1 mol/L) 中在 90 °C 下进行离子交换 4 h,连续交换两次后,抽滤、于 100 °C 干燥过夜,在马弗炉中以 2 °C/min 升至 550 °C 焙烧 6 h,得到 H 型分子筛 HZSM-5-V 和 HZSM-5-H 待用。将一定量的 H 型分子筛粉末浸渍于 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 溶液中,室温搅拌 24 h,100 °C 干燥过夜,在马弗炉中以 2 °C/min 升至 550 °C 焙烧 6 h,即得 Mo/HZSM-5-V 和 Mo/HZSM-5-H 催化剂。其中 Mo 含量均为 6%。

### 1.2 分子筛的表征

X 射线衍射 (XRD) 表征在日本 Rigaku D/max-2400 型 X 射线粉末衍射仪上进行。采用 Cu K $\alpha$  射线,管电压 40 kV,管电流 100 mA。扫描范围 2 $\theta$  = 5°~50°,扫描速度 5°/min,扫描步幅 0.02°。采用 QUANTA 450 型钨灯丝扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的形貌和粒径,加速电压为 30 kV,并附带能量色散型 X 射线荧光 (EDX) 分析装置。将样品进行超声振荡 0.5 h,再均匀分散在铜盘上,喷金,然后进行观察。

红外分析 (FT-IR) 在德国 Bruker 公司 EQUINOX-55 型傅里叶变换红外光谱仪上进行,以表征催化剂样品的 B 酸和 L 酸性位及其分布。仪器分辨率 4.0 cm<sup>-1</sup>,扫描范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>。将样品研磨成细粉末,压成约 10 mg 的薄片,置于红外池中逐渐升温至 350 °C 并抽空脱附 4 h,在室温下吸附吡啶 5 min,然后升温脱附,记录 450 °C 下的

FT-IR 谱. 热重 (TGA) 检测在瑞士梅特勒公司 TGA/SDTA851<sup>o</sup> 型热重仪上进行. 样品量为 20 mg, 以 60 ml/min 空气为载气, 升温速率 10 °C/min.

### 1.3 催化剂的评价

甲烷无氧脱氢芳构化反应在连续流动微型常压固定床反应器 (内径 8 mm 石英管) 中进行. 催化剂用量为 0.5 g. 催化剂在高纯 He 中 2 h 内升至 700 °C 并保持 30 min, 再切换为高纯 CH<sub>4</sub> 和高纯 N<sub>2</sub> 的混合气 (90.5%CH<sub>4</sub>-9.5%N<sub>2</sub>), 控制气体空速 1500 ml/(g·h). 反应产物直接进入 GC9600 型气相色谱仪, 采用双柱法进行在线分析. 其中 SE-30 毛细管柱用于 CH<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> 的分离, FID 检测器; TDX-01 不锈钢柱用于 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的分离, TCD 检测器. 用 CH<sub>4</sub> 在两个检测器中所得到的峰面积对两根分析柱数据进行关联, 以 N<sub>2</sub> 为内标进行全碳物料平衡计算<sup>[15]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子筛的物相

图 2 为 ZSM-5-V 和 ZSM-5-H 样品的 XRD 谱. 可以看出, 所制样品均在  $2\theta = 7^{\circ}\sim 9^{\circ}$ ,  $23^{\circ}\sim 25^{\circ}$  范围内出现典型的 MFI 沸石结构的特征峰, 且未检测到其他杂质峰, 说明所得样品都是纯 ZSM-5 分子筛.

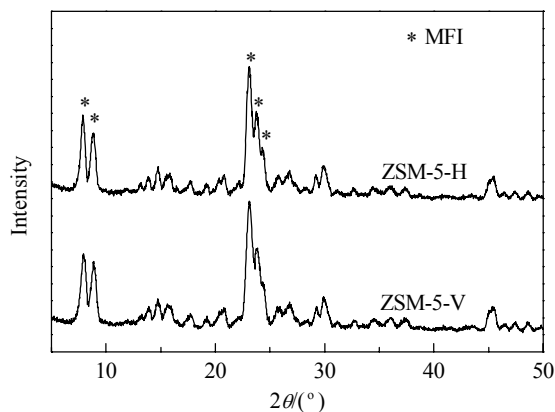


图 2 ZSM-5-V 和 ZSM-5-H 分子筛样品的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of ZSM-5-V and ZSM-5-H samples. V—Vapor-phase method; H—Hydrothermal method.

### 2.2 分子筛的形貌

图 3 为 ZSM-5-V 和 ZSM-5-H 分子筛的 SEM 照片. 由图可见, ZSM-5-H 样品的尺寸分布较宽 (其粒径范围为 100~1000 nm), 形貌不规则; 而 ZSM-5-V 样品的尺寸分布均一 (其粒径范围为

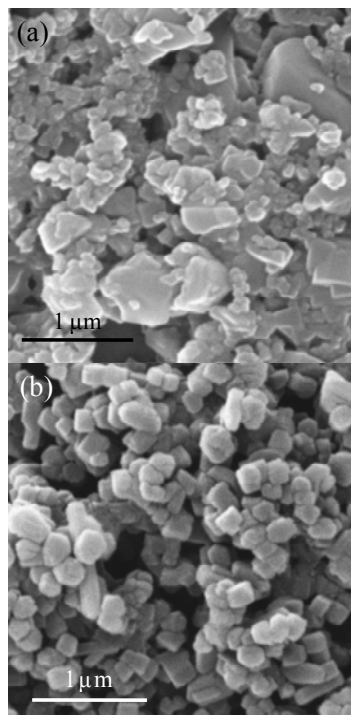


图 3 ZSM-5 分子筛的 SEM 照片

Fig. 3. SEM images of the ZSM-5-H (a) and ZSM-5-V (b) samples.

150~250 nm), 形貌多为立方体结构. 由此可见, 相同条件下, 采用蒸气相法合成的分子筛大小更均一, 形貌更规则, 分子筛的尺寸更容易控制. 晶化过程总体上可分为成核过程和生长过程. 在水热晶化过程中, 可能是由于液体的流动性, 导致所形成的晶核在生长过程中容易与其他晶核接触合并, 然后生长形成大颗粒分子筛; 而没有相互接触合并生长的晶核, 最后生长成为小颗粒分子筛. 所以水热法合成 ZSM-5 分子筛不易控制颗粒尺寸. 在蒸气相法晶化过程中, 可能是由于固体无定形凝胶的不可流动性, 导致形成的晶核不容易与其他的晶核接触合并, 只能在原地生长, 所以最后形成的分子筛形貌规则, 大小均一.

### 2.3 催化剂的元素分析

表 1 是采用 EDX 测得的两种 Mo/HZSM-5 样品上元素含量. 因为该法是半定量分析, 因此为了减少误差, 我们对催化剂样品的 4 个不同位置进行了面扫描元素分析, 然后取其平均值. 可以看出, 两种催化剂中的 Si 或 Mo 含量大致相同, 但 Mo/HZSM-5-V 中的 Al 含量更高. 这可能是由于分子筛合成方法不同所致.

### 2.4 催化剂的酸性质

表 1 不同方法制备的 Mo/HZSM-5 催化剂的元素分析

Table 1 Elemental analysis of Mo/HZSM-5 catalysts prepared by different methods

Sample	Element	Mass percent (%)				Average
		1	2	3	4	
Mo/HZSM-5-V	Al	3.99	4.10	4.00	4.23	4.08
	Si	79.80	80.27	79.91	79.17	80.09
	Mo	16.32	15.73	16.19	16.69	16.23
Mo/HZSM-5-H	Al	3.01	3.03	3.08	3.04	3.04
	Si	80.17	80.80	80.61	80.35	80.48
	Mo	16.82	16.17	16.30	16.61	16.47

图 4 为 Mo/HZSM-5-V 和 Mo/HZSM-5-H 催化剂样品在 450 °C 时吸附吡啶的 FT-IR 谱. 其中, 1453 和 1543  $\text{cm}^{-1}$  处谱带分别对应于吡啶吸附在 L 酸和 B 酸中心的谱峰, 1490  $\text{cm}^{-1}$  处谱带则为吡啶吸附在 B 酸和 L 酸中心共同形成的谱峰<sup>[16]</sup>.

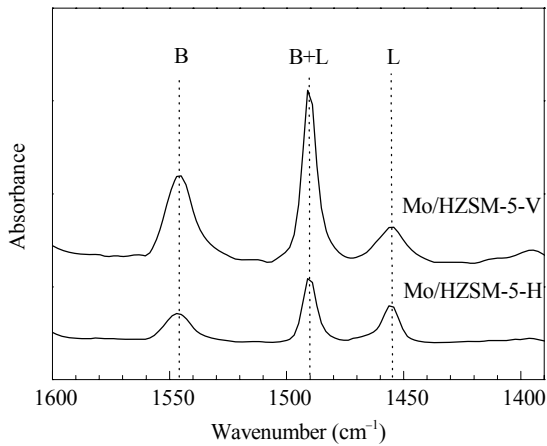


图 4 不同催化剂样品吸附吡啶的 FT-IR 谱

Fig. 4. FT-IR spectra of pyridine adsorbed on different catalyst samples at 450 °C.

根据图 4 可计算出对应于 B 酸和 L 酸吸收峰面积  $A_B$  和  $A_L$ , 由此得到两种催化剂的酸分布, 结果列于表 2. 可以看出, 由蒸气相法合成的 ZSM-5 经铵交换、担载 Mo 后, 所得 Mo/HZSM-5-V 催化剂的酸总量更高. 这与 Mo/HZSM-5-V 催化剂中 Al 含量

表 2 不同方法制备的 Mo/HZSM-5 催化剂的酸分布

Table 2 Acid distribution of Mo/HZSM-5 samples prepared by different methods

Sample	$A_B$	$A_L$	$A_B/(A_B+A_L)$
Mo/HZSM-5-V	0.82	0.34	0.71
Mo/HZSM-5-H	0.27	0.25	0.52

$A_B$  — Integrated area of peak B in Fig. 4 for measure of the Brønsted acid amount;  $A_L$  — Integrated area of peak L in Fig. 4 for measure of the Lewis acid amount.

较多的结果一致, 且 B 酸量和 B/L 值也更大.

## 2.5 Mo/HZSM-5 催化剂上甲烷芳构化反应性能

图 5 为 Mo/HZSM-5-V 和 Mo/HZSM-5-H 催化剂上甲烷无氧脱氢芳构化反应性能随反应时间的变化曲线. 可以看出, 随着反应时间的延长, 两个催化剂上甲烷转化率均逐渐降低. 其中, Mo/HZSM-5-V 催化剂上甲烷初始转化率达到 17.5%, 苯初始收率为 6.6%, 反应 20 h 后, 分别降至 7% 和 3.5%; 而在 Mo/HZSM-5-H 催化剂上, 甲烷初始转化率为 11.5%, 反应 10 h 之后降至 6.5%, 苯收率为 3.5%. 由此可见, 采用蒸气相法合成的 HZSM-5 负载的 Mo 催化剂催化性能更高.

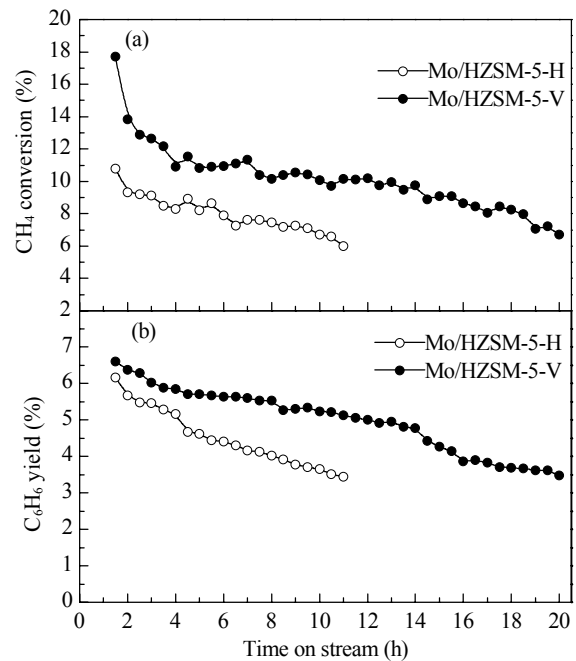


图 5 Mo/HZSM-5-V 和 Mo/HZSM-5-H 在甲烷无氧脱氢芳构化反应中的催化性能

Fig. 5. Catalytic performance of Mo/HZSM-5-V and Mo/HZSM-5-H for methane dehydroaromatization. (a)  $\text{CH}_4$  conversion; (b)  $\text{C}_6\text{H}_6$  yield.

Mo/HZSM-5 是一种双功能催化剂. Mo 物种先迁移至 B 酸中心, 并和羟基发生交换反应, 生成的钼铝化合物是甲烷被还原的中心, 还原后的钼化碳产物 ( $\text{Mo}_2\text{C}$  或  $\text{MoO}_x\text{C}_y$ ) 是甲烷活化的中心. 因此, 催化剂上的 B 酸中心是甲烷无氧脱氢芳构化的反应中心, 其浓度必将影响甲烷无氧脱氢芳构化反应的性能. 苏玲玲<sup>[17]</sup>通过考察不同硅源对甲烷无氧芳构化反应的影响, 发现用水玻璃合成的分子筛催化剂, 其 B 酸浓度比用硅溶胶合成的分子筛催化剂大,

因而其负载的 Mo 催化剂性能优于用硅溶胶合成分子筛。她还考察了不同硅/铝比对反应的影响。研究发现, 当  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比从 600 开始减小时, B 酸量逐渐增加, 甲烷转化率也升高; 至 50 时催化性能最佳。Ichikawa 课题组<sup>[18]</sup>认为, 起催化作用的是 B 酸中心, 不是 L 酸中心; 也研究了在  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比从 1900 到 39.5 时对反应的影响, 发现  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  值减小, B 酸量增加, 甲烷转化率总体上升高。所以在一定条件下, B 酸中心浓度越大, 分子筛的催化剂性能越高。这与 B/L 值较高的 Mo/HZSM-5-V 表现出更高的催化活性相符。另一方面, 分子筛粒径的大小会影响到分子的扩散效率: 粒径大的分子筛其传质路径长、阻力大; 反之亦然。苏玲玲<sup>[17]</sup>认为, 小颗粒的 HZSM-5 分子筛有利于甲烷和产物分子的扩散, 可以提高催化剂的稳定性。所以颗粒尺寸相对较小的 Mo/HZSM-5-V 催化剂表现出更好的稳定性。同时, 由图 5 可见, 虽然 Mo/HZSM-5-V 催化剂上初始甲烷转化率比 Mo/HZSM-5-H 催化剂的高许多, 但初始苯收率相差不多。这可能是因为反应初期 Mo/HZSM-5-V 催化剂上甲烷转化主要产生了积炭, 从而导致苯收率相对不高。

## 2.6 积炭催化剂的 TGA 结果

图 6 是 Mo/HZSM-5-V 和 Mo/HZSM-5-H 催化剂经甲烷无氧芳构化反应 20 h 后的 DTG 曲线。经拟合曲线得到积炭催化剂上的两个失重峰, 分别位于 480~500 和 520~560 °C。研究表明, Mo/HZSM-5 催化剂上存在两种和  $\text{O}_2$  反应能力不同的积炭, 分别

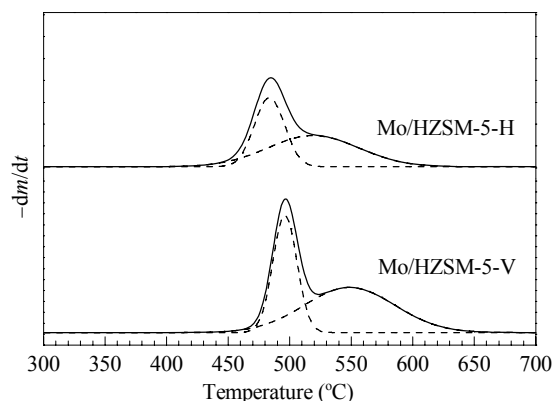


图 6 经 20 h 甲烷无氧芳构化反应后不同催化剂样品的 DTG 曲线

Fig. 6. DTG profiles of different catalyst samples after methane dehydroaromatization for 20 h.

落位于催化剂的外表面和分子筛孔道内的 B 酸中心上<sup>[19]</sup>。本文结果与其一致。两个峰的峰面积相对大小对应于积炭量。

将 DTG 中的积炭峰的相对大小和 TGA 中的积炭量绝对大小相关联, 便可算出催化剂上各种积炭的量, 结果列于表 3。可以看出, 经相同条件下甲烷无氧芳构化反应后, Mo/HZSM-5-V 催化剂上产生的两种积炭量均大于 Mo/HZSM-5-H 催化剂<sup>[7]</sup>。由于甲烷无氧芳构化反应所需的 B 酸量较少, 过多则会导致积炭形成, 所以 B 酸量较多的 Mo/HZSM-5-V 催化剂上产生的积炭量更多。另一方面, 该催化剂表现出更好的稳定性, 也表明它的容炭能力更强。

表 3 甲烷无氧芳构化反应 20 h 后不同催化剂样品的 DTG 结果

Table 3 DTG results of different catalyst samples after methane dehydroaromatization for 20 h

Sample	Peak temperature (°C)		Coke amount (mg/g)		
	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2	Total
Mo/HZSM-5-H	483	525	30.7	30.5	61.2
Mo/HZSM-5-V	496	560	41.4	41.1	82.5

## 3 结论

蒸气相法是一种制备小尺寸、大小均匀 ZSM-5 分子筛的良好方法。与常规水热法相比, 该法更有利于形成铝含量多、高 B 酸量的样品, 其负载的 Mo 基催化剂在甲烷无氧脱氢芳构化反应中表现出更高的催化性能和稳定性。这可能是由于其 B 酸量更多、颗粒更小的缘故。同时, 由于 B 酸量较多, 也使得其积炭量增多。该法有望应用于小晶粒、均匀尺寸的其他类型沸石分子筛催化剂的合成。有关蒸气相法合成 ZSM-5 分子筛的条件优化和机理研究正在进行中。

## 参 考 文 献

- 1 Wang L S, Tao L X, Xie M S, Xu G F, Huang J S, Xu Y D. *Catal Lett*, 1993, **21**: 35
- 2 Anunziata O A, Cussa J, Beltramone A R. *Catal Today*, 2011, **171**: 36
- 3 Krishnamurthy G, Bhan A, Delgass W N. *J Catal*, 2010, **271**: 370
- 4 Cui Y B, Xu Y B, Lu J Y, Suzuki Y, Zhang Zh G. *Appl Catal A*, 2011, **393**: 348
- 5 Smiešková A, Hudec P, Kumar N, Salmi T, Murzin D Yu, Jorík V. *Appl Catal A*, 2010, **377**: 83
- 6 孙长勇, 姚颂东, 申文杰, 林励吾. 催化学报 (Sun Ch Y,

- Yao S D, Shen W J, Lin J W. *Chin J Catal*, 2010, **31**: 78
- 7 Zhao T T, Wang H X. *J Nat Gas Chem*, 2011, **20**: 547
- 8 Yang J H, Yu S X, Hu H Y, Zhang Y, Lu J M, Wang J Q, Yin D H. *Chem Eng J*, 2011, **166**: 1083
- 9 Chu N B, Yang J H, Wang J Q, Yu S X, Lu J M, Zhang Y, Yin D H. *Catal Commun*, 2010, **11**: 513
- 10 Chu N B, Wang J Q, Zhang Y, Yang J H, Lu J M, Yin D H. *Chem Mater*, 2010, **22**: 2757
- 11 于素霞, 杨建华, 初乃波, 李刚, 鲁金明, 王金渠. 催化学报 (Yu S X, Yang J H, Chu N B, Li G, Lu J M, Wang J Q. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 1035
- 12 Chu N B, Yang J H, Li C Y, Cui J Y, Zhao O Y, Yin X Y, Lu J M, Wang J Q. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, **118**: 169
- 13 Xu W Y, Dong J X, Li J P, Li J Q, Wu F. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1990: 755
- 14 Möller K, Yilmaz B, Jacubinas R M, Müller U, Bein T. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**: 5284
- 15 申文杰, 徐奕德, 包信和, 李永刚, 刘红梅 (Shen W J, Xu Y D, Bao X H, Li Y G, Liu H M). CN 03 107 379. 2004
- 16 Yin Ch L, Liu Ch G. *Appl Catal A*, 2004, **273**: 177
- 17 苏玲玲. [博士学位论文]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所 (Su L L. [PhD Dissertation]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, CAS), 2003
- 18 Liu S T, Wang L S, Ohnishi R, Ichikawa M. *J Catal*, 1999, **181**: 175
- 19 Liu H M, Li T, Tian B L, Xu Y D. *Appl Catal A*, 2001, **213**: 103