

ZSM-5 上乙醇催化脱水制乙烯的研究进展

沈德建, 刘宗章, 张敏华*

(天津大学 石油化工技术开发中心, 天津 300072; 天津大学 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

关 键 词: 乙醇; ZSM-5; 乙烯; 改性; 反应机理

中图分类号: O643.3

TQ 426

文献标识码: A

乙烯是重要的化工基础原料, 以乙烯为原料可以合成一系列重要的乙烯衍生物, 如环氧乙烷、聚乙烯、苯乙烯等。随着化工、能源、材料等乙烯衍生物产业的快速发展, 乙烯的需求量在不断增加。目前世界上 98% 以上的乙烯来自于石脑油和天然气等烃类的裂解^[1], 然而由于石油供应的紧缺, 原油价格的上涨以及传统石油路线生产乙烯带来的环境问题, 非传统石油路线生产乙烯将有很大的市场前景。目前生物乙醇产业获得蓬勃发展正是迎合了这一需要, 生物乙醇作为替代能源也在不断推广^[2-7], 生物乙醇技术的发展将使乙醇生产乙烯成为一种经济的选择。

已报道的乙醇脱水催化剂主要有磷酸体系催化剂、活性氧化铝、杂多酸盐和分子筛。磷酸体系催化剂是工业上乙醇脱水用的最早的催化剂, 这类催化剂热稳定性差, 寿命短, 腐蚀设备。活性氧化铝是目前工业上最成熟的催化剂, 然而与文献报道的 ZSM-5 相比, 活性氧化铝的反应温度高(一般高于 350 °C)空速低(一般不超过 0.6 h⁻¹), 能耗大。杂多酸盐是近十几年来研究比较活跃的催化剂, 用于乙醇脱水制乙烯在低温下具有较好的催化活性和选择性, 但是杂多酸催化剂的寿命和水热稳定性还需要进一步的提高以适应工业化的要求。本文主要就目前最具有工业化应用前景的 ZSM-5 分子筛催化乙醇脱水制乙烯的有关研究内容做详细介绍。

1 ZSM-5 分子筛概述

1972 年美国 Mobil 公司首先合成 ZSM-5 沸石, 1978 年, Kokotailo 等确定了 ZSM-5 的拓扑结构, 由

硅氧四面体和铝氧四面体等初级结构单元通过氧桥连接, 构成了五元环的次级结构单元, 次级结构单元通过氧桥连接, 进一步形成了 ZSM-5 的三维微孔骨架结构(如图 1)。ZSM-5 分子筛含有两种交叉的孔道体系, 一种是平行于单胞 a 轴的近似圆形的“Z”字形通道(孔径约为 0.53 × 0.56 nm), 另一种是平行于单胞 b 轴的椭圆形直通通道(孔径约为 0.51 nm × 0.55 nm)。ZSM-5 沸石独特的三维交叉孔道结构不仅为择形催化提供了空间限制作用, 也为反应物和产物提供了丰富的进出通道。此外, 由于它没有笼, 所以在催化过程中不易积碳, 并且有极好的热稳定性、耐酸性和疏水性, 是目前工业应用最广泛的沸石催化剂。

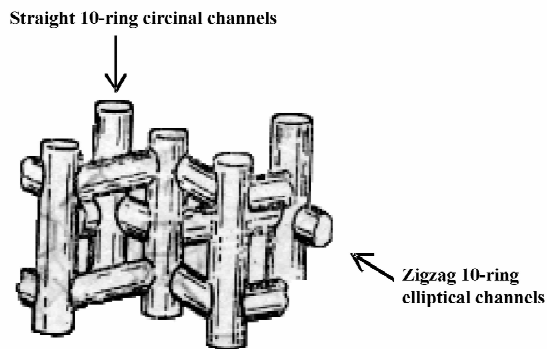


图 1 ZSM-5 孔道结构示意图

Fig. 1 The Framework and channel structure for ZSM-5

2 乙醇制乙烯领域对微米级 ZSM-5 分子筛改性的研究

ZSM-5 孔径相对较大, 表面酸性较强, 在催化

乙醇脱水制乙烯反应中生成的乙烯容易低聚,进而积碳失活;在大量水存在时,高温下 ZSM-5 容易发生骨架脱铝,进而造成催化剂的不可逆失活。不理想的抗积碳能力和水热稳定性限制了 ZSM-5 催化乙醇脱水制乙烯的工业化应用。为了提高 ZSM-5 催化乙醇脱水制乙烯反应中乙烯选择性、催化剂的水热稳定性和抗积碳能力,许多研究引入金属离子或者磷对 ZSM-5 进行改性。改性后的 ZSM-5 能够有效的降低分子筛的酸中心强度,且有一部分金属氧化物或者磷物种存在于分子筛的孔道内,也在一定程度上使孔道开口缩小,限制了乙烯的低聚,进而减缓积碳速率,从而可以有效的提高催化剂的稳定性和乙烯的选择性。

2.1 金属改性

金属改性主要有两种方式,一种是通过浸渍的方法把要改性的金属元素负载在分子筛上,另一种是通过离子交换的方法,把要改性的金属元素和 ZSM-5 分子筛上用来中和铝氧四面体负电荷的阳离子进行交换。

Le Van Mao 等^[8-9]研究了 Zn、Mn 浸渍改性的 ZSM-5 分子筛对乙醇脱水制乙烯反应催化性能的影响。Zn 改性后的 ZSM-5 乙烯的选择性大大提高,在温度 400 °C、质量空速为 2.4 h⁻¹、反应持续时间 4 h、100% 的乙醇进料的条件下,乙烯选择性由改性前的 9% 提高到改性后的 69%。Zn-Mn 复合改性的催化剂比只用其中一种组份改性的催化性能好,在以上反应条件下 Zn-Mn 复合改性的 ZSM-5 乙烯的选择性提高到 82%。后来他们^[10]对 ZSM-5 在 400 ~ 800 °C 下进行水蒸气活化处理,再通过 Zn、Mn、La、Sr 等离子改性,显著的提高了催化剂的水热稳定性,可以适用于低浓度乙醇水溶液(体积分数为 2% ~ 10%)脱水制乙烯。他们^[11-12]还考察了负载 CF₃SO₃H(0.5% ~ 0.7%)的 ZSM-5 对低浓度乙醇脱水制乙烯的催化性能,当 Si/Al 比为 10、反应温度为 200 °C 时,乙醇的转化率为 97.3%,乙烯选择性为 99.9%,但 CF₃SO₃H 易流失,对催化剂的稳定性及反应设备产生不利影响。

Sawane Bun 等^[13],用 Co、Cu 离子通过离子交换的方法改性 ZSM-5 分子筛,发现 Co 改性的 ZSM-5 乙烯的选择性较高,而在 Cu 改性的 ZSM-5 上乙醇容易发生氧化,生成醛类物质。

Yuwan Han 等^[14],研究了 Mo 改性的 ZSM-5 上乙醇脱水制乙烯的反应,通过对 Mo 改性的催化

剂在不同的温度下焙烧发现催化剂的催化性能与弱酸以及中强酸的酸性位数量有关。负载质量分数为 5% 的 Mo 改性的 HZSM-5,500 °C 下焙烧后弱酸和中强酸的酸性位数量最多,有很好的催化活性、乙烯选择性和稳定性。对未改性的 ZSM-5 和 Mo 改性后的 ZSM-5 进行反应评价,发现未改性的 ZSM-5 沸石在反应 50 h 后乙醇转化率和乙烯选择性急剧下降,Mo 改性的 ZSM-5 在 200 h 内乙醇转化率和乙烯选择性保持稳定,均大于 98%。

胡耀池等^[15],考察了 La、Ce、Sm、Eu 等稀土金属改性的 HZSM-5 在乙醇脱水制乙烯反应中的催化性能,通过反应评价发现未改性的 HZSM-5 乙醇转化率和乙烯选择性均较低,而经过稀土 La、Ce、Sm、Eu 改性, HZSM-5 的催化性能得到了一定的提高,其中 La 改性 HZSM-5 的催化性能最佳。当负载 La 的质量分数为 2% 时,反应温度 240 °C、55% 原料乙醇、质量空速 2.5 h⁻¹ 的条件下反应 6 h,乙醇的转化率和乙烯的选择性分别从改性前的 67.6% 和 71.8% 提高到 99.3% 和 98.6%。他们认为改性后 HZSM-5 催化性能的差异主要由于其表面酸量的变化引起,较低的强酸量有利于乙醇转化率和乙烯选择性的提高。

苏国东等^[16],报道了 La 改性的 ZSM-5 用于乙醇脱水制乙烯的反应,La 改性后催化剂的强酸量下降,当负载 La 的质量分数为 3% 时,催化剂对乙醇脱水有很好的催化性能。NH₃-TPD 分析结果表明, HZSM-5 经 La 改性后催化剂强酸量降低,有利于减缓催化剂的积碳速率,延长催化剂寿命。在反应温度 260 °C,液时空速 1.1 h⁻¹,质量浓度 50% 的乙醇水溶液的反应条件下,乙醇转化率与乙烯选择性均高于 98%,催化剂使用寿命达 900 h。

2.2 磷改性

采用磷改性也是修饰 ZSM-5 分子筛的常用方法,磷原子可以键入分子筛骨架中,改善分子筛的催化性能。

Kaeding 等^[17],对磷改性 ZSM-5 和未改性 ZSM-5 沸石分子筛的水热稳定性进行了比较,结果表明磷可以阻止沸石中的铝从分子筛骨架中脱离。

Dongsheng Zhang 等^[18],发现并不是所有的磷改性的催化剂,都有利于乙醇脱水反应。负载 P 的质量分数为 3.4% 的 HZSM-5,在 300 ~ 440 °C 下主要产物是乙烯。磷的引入提高了乙烯的选择性,抑制了 ZSM-5 分子筛在水热条件下的脱铝,提高了催

化剂的水热稳定性。孔径分布分析,表明磷改性后 ZSM-5 的孔道尺寸变小。 NH_3 -TPD 分析,发现 P 负载量为 3.4% 的 HZSM-5 的强酸中心消失,强酸中心被新的弱酸中心取代。

Ramesh 等^[19],考察了用等体积浸渍法制备的 P 改性的 HZSM-5 用于乙醇脱水制乙烯反应,改性后的催化剂与改性前相比对乙醇转化率影响不大,然而乙烯的选择性明显提高,催化剂具有很好的水热稳定性,使用寿命达 110 h 以上。后来 Ramesh 等^[20],又研究了湿法浸渍 P 改性的 HZSM-5 对乙醇制乙烯催化性能的影响,考察了 400 °C 下不同 P 负载量的 HZSM-5 上反应产物的分布,当 P 负载量低时副产物较多,随着 P 负载量的增大乙烯选择性提高,当负载 P 的质量分数为 7.43% 时乙烯的选择性大于 98%,使用寿命大于 220 h。以上两篇文献都指出磷改性对 HZSM-5 带来的影响有两个:1) 酸性的影响。磷改性导致分子筛表面部分脱铝,或在分子筛表面形成 P-O-Al 物种,从而造成分子筛的酸强度减弱、酸性位数量减少。2) 孔径的影响。磷改性导致分子筛的孔道堵塞,孔径减小,减弱了乙醇、乙醚和乙烯的多重吸附,从而提高了乙烯的选择性和催化剂的稳定性。

Murata 等^[21],报道了不同 P 含量改性的 ZSM-5 用于催化乙醇脱水制乙烯的反应,发现随着 P 含量增加乙醇的转化率增加,乙烯选择性也明显提高,但过量的 P 会破坏催化剂表面的 B 酸活性位。

2.3 金属和磷复合改性

磷改性能够很好的提高 ZSM-5 对乙醇脱水制乙烯反应的催化性能,很多研究者在磷改性的基础上再用一些金属元素改性,研究金属和磷复合改性的 ZSM-5 对乙醇脱水制乙烯反应催化性能的影响。

Nina Zhan 等^[22],低温范围内(200 ~ 300 °C)研究了在负载 P 的质量分数为 2% 的 HZSM-5 (2% PHZSM-5)上引入 La 后催化剂的催化性能。结果表明引入 La 后催化剂的比表面积增大,孔径减小,酸性位数量减少。负载 La 的质量分数为 0.5% 时(0.5% La-2% PHZSM-5)催化效果最佳。显著地提高了低温下乙醇脱水反应的催化性能和抗结焦能力。对 HZSM-5, 2% PHZSM-5, 0.5% La-2% PHZSM-5 进行了反应评价,评价结果如图 2 所示。HZSM-5 在反应 72 h 后乙烯的选择性明显下降。文中没有考察单独磷改性后 P 的最佳负载量,可以看出 2% PHZSM-5 的催化性能也不好,反应 72 h 后乙

烯的选择性也明显下降。0.5% La-2% PHZSM-5 上乙烯选择性比较稳定,保持大于 96.4%。后来他们^[23]把 La-P 复合改性的催化剂用于含杂醇油的乙醇溶液的脱水反应,发现 0.5% La-2% PHZSM-5 能够有效的减弱杂醇油对催化性能的不利影响。

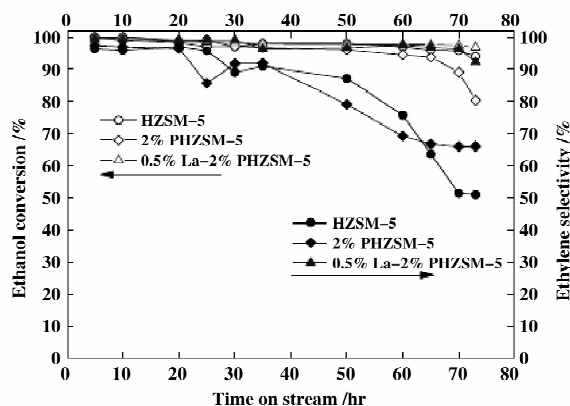


图 2 HZSM-5, 2% PHZSM-5 和 0.5% La-2% PHZSM-5 的稳定性评价

Fig. 2 The stability of HZSM-5, 2% PHZSM-5 and 0.5% La-2% PHZSM-5 catalysts.

Reaction condition: 260 °C, 0.5 g catalyst, 50% ethanol solution, at atmosphere pressure, WHSV 2.0 h⁻¹

洪爱珠等^[24],报道了流化床上 V-P 复合改性的 HZSM-5 用于乙醇脱水制乙烯的反应, V-P 复合改性提高了 HZSM-5 的催化性能,在反应温度 220 °C、乙醇进样流速 0.2 ml · min⁻¹、催化剂用量 3.0 g 条件下,乙醇转化率和乙烯选择性分别为 95.1% 和 81.8%,相比于改性前的 HZSM-5 分别提高了 36.8% 和 25.9%。

2.4 其它改性方法

除了以上改性方法外,还有一些非金属元素改性,非金属和金属元素相结合改性,成型时添加不同含量的粘合剂以及对 ZSM-5 分子筛进行预处理等改性方法。

Talukdar 等^[25],讨论了 400 ~ 500 °C 温度范围内,不同乙醇含量,不同 Si/Al 以及催化剂成型时添加不同量的 Al₂O₃ 粘合剂对乙醇脱水反应性能的影响。在他们的考察范围内,同样的反应条件下,高 Si/Al、高 Al₂O₃ 粘合剂含量的 HZSM-5 上乙烯的选择性较高,当 Si/Al 太低时,由于催化剂表面存在大量的 B 酸中心,导致乙烯容易发生二次反应生成高碳烃,使乙烯收率下降,催化剂容易积碳失活。

Takahara 等^[26-27], 报道了硅铝比为 90 的 HZSM-5 (HZSM-5-90) 在 200 ℃ 下乙醇的脱水反应, 随着反应的进行 HZSM-5-90 的活性增加。用乙烯预处理的 HZSM-5 比处理前乙烯的收率高很多。NH₃-TPD 和 Ar 吸附表明在脱水反应过程中 HZSM-5 的酸性位数量增加。他们认为乙醇脱水生成的乙烯聚合在 HZSM-5-90 孔道内部形成了新的酸性位, 催化剂的活性与催化剂强 B 酸中心数量有关, SiO₂/Al₂O₃ 高的催化剂比 SiO₂/Al₂O₃ 低的催化剂更稳定。

李宁等^[28], 研究了 Nb-F 复合改性的 ZSM-5 (Nb-F-HZSM-5) 对乙醇脱水制乙烯催化性能的影响。在反应温度 230℃、质量空速 1.4 h⁻¹、50% 的乙醇溶液、反应时间 4 h 的条件下, HZSM-5 和 Nb-F-HZSM-5 分子筛上乙烯收率在 50 h 内分别由开始时的 97.5% 和 89.7% 下降到 56.2% 和 88.6%, 表明 Nb-F 的添加有效延长了催化剂的使用寿命。

3 纳米级 ZSM-5 催化乙醇脱水制乙烯

上文中介绍的改性方法所用的催化剂都是微米级的 ZSM-5, 纳米级 ZSM-5 和微米级 ZSM-5 相比, 具有较大的外表面积, 孔道短, 外露孔口多, 易于反应物和产物的扩散, 能够有效的抑制深度反应的发生, 在提高选择性和抗结焦失活等方面表现出优越的性能。纳米级 ZSM-5 用于催化乙醇脱水制乙烯的技术刚刚起步, 虽然目前这方面的文献报道还不多, 但从以下两篇文献中仍能够看出相对于微米级的 ZSM-5, 纳米级的 ZSM-5 具有更好的稳定性。

朱晓茹^[29]报道, 在反应温度 250 ~ 300 ℃, 质量空速 1 ~ 3 h⁻¹ 的反应条件下, 负载 Ce 质量分数为 3% 的纳米级的 HZSM-5, 连续运转 2 000 h, 乙醇转化率仍可达 98%, 乙烯的选择性为 96% 左右。

Jiandong Bi 等^[30], 在 240℃ 的反应温度下, 对微米级的 ZSM-5 和纳米级的 ZSM-5 上的乙醇脱水反应进行了比较。当以体积分数为 95% 的乙醇为原料时, 纳米级的 HZSM-5 上, 乙醇的转化率、乙烯的选择性在 630 h 的反应时间内变化不大, 而微米级的 HZSM-5 反应 60 h 后乙醇的转化率下降; 当以体积分数为 45% 的乙醇为原料时, 纳米级的 HZSM-5 上, 乙醇的转化率、乙烯的选择性在 320 h 的反应时间内变化不大, 而微米级的 HZSM-5 上乙醇的转化率在反应一开始就呈下降的趋势、乙烯的选择性在反应 30 h 后就下降了。

4 ZSM-5 上乙醇脱水制乙烯反应机理的研究

乙醇在酸性催化剂存在的条件下受热发生脱水反应, 既可发生分子内脱水反应生成乙烯, 也可发生分子间脱水反应生成乙醚, 而乙醚可继续发生二次脱水反应生成乙烯, 这是两个最主要的反应过程, 因此乙烯是两种不同反应途径的产物。目前多数研究观点认为乙醇脱水是一个复杂的平行 - 连串反应, 低温有利于生成乙醚, 高温有利于生成乙烯。乙醇分子内脱水可看成单分子的消去反应, 分子间脱水一般认为是双分子亲核取代反应, 这也是两种相互竞争的反应过程。认清反应机理对催化剂的设计和反应条件的优化具有重要作用。

T. M. Nguyen 等^[31], 通过研究不同温度、不同停留时间下, 水蒸气处理的 ZSM-5 和纤蛇纹石 ZSM-5 上乙醇脱水的产物发现, 温度在 260 ~ 270 ℃ 前后的反应产物分布明显不同。他们认为在温度低于 260 ~ 270 ℃ 时, 乙醇脱水生成乙醚、乙醚作为中间体二次脱水生成乙烯和乙醇直接脱水生成乙烯三种反应路线共存, 温度高于 260 ~ 270 ℃ 时, 乙醇直接脱水生成乙烯的反应占优势。

Jürgen Schulz 等^[32], 采用程序升温脱附的方法研究了乙醇、乙醚和乙烯的脱附行为, 并结合 TPR 表征和 IR 分析认为在富铝的 ZSM-5 上乙醇的脱水机理是: 一个乙醇分子首先可逆的化学吸附在分子筛的 B 酸中心上, 生成带正电荷的氧鎓离子, 分子筛氧桥的氧原子带负电荷 (Ⅱ), 之后脱去一个水分子, 在分子筛表面形成乙氧基 (Ⅲ)。在足够高温下生成乙烯, 还原分子筛原来的 B 酸中心 (Ⅳ), 如图 3。在低温范围内 (160 ~ 240 ℃) 分子筛表面吸附的乙醇分子会与另一个乙醇分子发生反应, 生成化学吸附的乙醚并脱下一分子水 (Ⅴ), 之后可以发

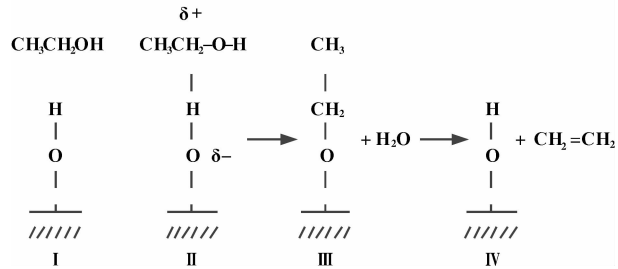


图 3 高温范围内 ZSM-5 上乙醇脱水反应机理
Fig. 3 The reaction mechanism of dehydration of ethanol over ZSM-5 zeolite during high temperatures

生两种反应,一是乙醚分子脱附下来,二是分解为乙烯和化学吸附的乙醇,如图 4。

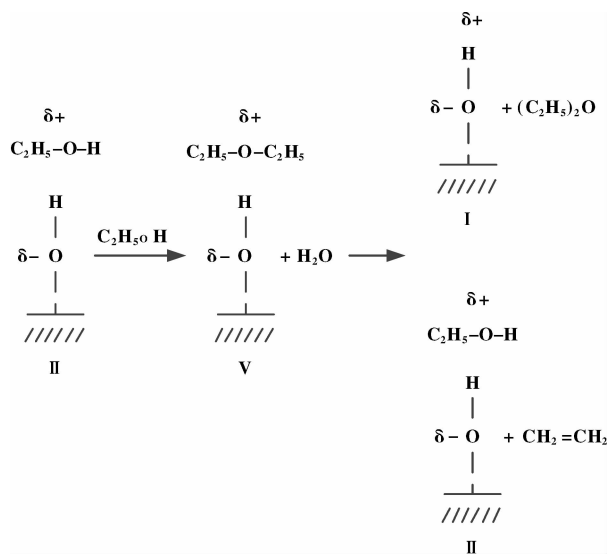


图 4 低温范围内 ZSM-5 上乙醇脱水反应机理

Fig. 4 The reaction mechanism of dehydration of ethanol over ZSM-5 zeolite during low temperatures

Cory B. Phillips 等^[33],提出了含水乙醇作为反应物的 ZSM-5 上的反应机理,他们认为在反应中水的存在会使质子在分子筛表面形成水合质子,像 H_3O^+ 、 H_5O_2^+ 和 H_7O_3^+ 等,这些水合质子的生成浓度与反应温度以及水的含量有关,并且反应中水的存在能够减弱分子筛的酸性,有效的抑制积碳。他们还认为在反应过程中会有乙氧基这一中间产物生成,Junko N Kondo 等^[34]利用原位红外检测也证实了在反应过程中有乙氧基这一中间产物的存在。

ZSM-5 上乙醇脱水制乙烯的反应机理尚有争论,总之低温有利于乙醚的生成,高温有利于乙烯的生成。

5 结 语

ZSM-5 上乙醇脱水制乙烯反应温度低、空速高、能耗小,作为乙醇脱水制乙烯的催化剂受到国内外研究者的重视。从以上综述可以看到,不同方法改性后的催化剂都不同程度上提高了催化剂的催化性能。近年来纳米催化剂的研究也是一个热点,纳米级 ZSM-5 相对于微米级 ZSM-5 而言具有更好的稳定性,有可能会给乙醇催化脱水制乙烯反应带来新的突破。

乙醇制乙烯的生产路线扩大了乙烯的原料来源,减小乙烯产品对石油资源的过度依赖。生物乙

醇技术的发展将会使乙醇制乙烯越来越具有优势。ZSM-5 是乙醇脱水制乙烯的优良催化剂,在完善现有技术的基础上进一步加强该领域 ZSM-5 改性的理论研究,增强催化剂改性的可控性,加大对纳米级 ZSM-5 的研究投入,开发出适合工业化应用的催化剂是今后工作的重点。

参考文献:

- [1] Braskem S A, Centro de Tecnologia e Inovacao Braskem, Triunfo RS, *et al.* *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* [J], 2009, **49**: 79–84.
- [2] Kuo H L, Kuo C Y, Liu C H, *et al.* *Catal. Lett.* [J], 2007, **113**: 7–12.
- [3] Rosenberger A, Kaul P, Aufhammer W. *Applied Energy* [J], 2001, **68**: 51–67.
- [4] Hansen A, Zhang Q, Lyne P. *Bioresour. Technol.* [J], 2005, **96**: 277–285.
- [5] Jamsak W, Douglas P L, Croiset E, *et al.* *J. Power Sources* [J], 2009, **187**: 190–203.
- [6] Arteaga L E, Peralta L M, Kafarov V, *et al.* *Biochem. Eng. J.* [J], 2008, **136**: 256–266.
- [7] Gucbilmez Y, Dogu T. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2006, **45**: 3 496–3 502.
- [8] Le Van Mao R, Levesque P, McLaughlin G P, *et al.* *Applied Catalysis* [J], 1987, **34**: 163–179.
- [9] Le Van Mao R, Dao L H. US [P], 4698452, 1987.
- [10] Le Van Mao R, St-Laurent. US [P], 4873392, 1989.
- [11] Le Van Mao R, Nguyen T M. US [P], 4847223, 1989.
- [12] Le Van Mao R, Nguyen T M, McLaughlin G P. *Applied Catalysis* [J], 1989, **48**: 265–277.
- [13] Sawane B, Satoru N, Shigeru T, *et al.* *Applied Catalysis* [J], 1990, **59**: 13–29.
- [14] Han Y W, Lu C Y, Xu D S, *et al.* *Applied Catalysis A: General* [J], 2011, **396**: 8–13.
- [15] Cheng Y H (成源海), Hu Y C (胡耀池), Li H (李慧), *et al.* *Journal of Nanjing University of Technology* [J], 2009, **31** (4): 32–35.
- [16] Su G D (苏国东), Huang H (黄和), Cheng Y H (成源海), *et al.* *Chemical Reaction Engineering and Technology* [J], 2009, **25**(1): 46–51.
- [17] Kaeding W W, Chu C, Young L B, *et al.* *J. Catal.* [J], 1981, **67**(1): 159–174.
- [18] Zhang D S, Wang R J, Yang X X. *Catal. Lett.* [J], 2008, **124**: 384–391.
- [19] Ramesh K, Hui L M, Han Y F, *et al.* *Catal. Commun.* [J], 2009, **10**: 567–571.

- [20] Ramesh K, Jie C, Han Y F, *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2010, **49**: 4 080 – 4 090.
- [21] Murata K, Inaba M, Takahara I. *Journal of the Japan Petroleum Institute* [J], 2008, **51**: 234 – 239.
- [22] Zhan N N, Heng Y H, Yu D H, *et al.* *Catal. Commun.* [J], 2010, **11**: 633 – 637.
- [23] Hu Y C, Zhan N N, Dou C, *et al.* *J. Biotechnol.* [J], 2010, **5**: 1 186 – 1 191.
- [24] Hong A Z (洪爱珠), Yan G Y (颜桂炆), Liu X P (刘欣萍), *et al.* *Indus. Catal.* (工业催化) [J], 2008, **16**(4): 49 – 54.
- [25] Talukdar A K, Bhattacharyya K G, Sivasanker S. *Appl. Catal. A* [J], 1997, **148**: 357 – 371.
- [26] Isao T, Masahiro S, Hiromi M, *et al.* *Catal. Lett.* [J], 2007, **113**(3-4): 82 – 85.
- [27] Iso T, Masahiro S, Hiromi M, *et al.* *Journal of the Japan Petroleum Institute* [J], 2007, **50**(4): 227 – 228.
- [28] Li N (李 宁), Chu X M (初旭明), Lu C Y (陆翠云), *et al.* *Petro. Chem. Technol.* (石油化工) [J], 2010, **39**(2): 125 – 130.
- [29] Zhu Xiao-ru (朱晓茹). Master Degree Dissertation of Dalian University of Technology (大连理工大学硕士论文) [D]. 2007.
- [30] Bi J D, GUO X W, Liu M, *et al.* *Catal. Today* [J], 2010, **149**: 143 – 147.
- [31] Nguyen T M, Le Van Mao R. *Applied Catalysis* [J], 1990, **58**: 119 – 129.
- [32] Schulz J, Bandermann F. *Chem. Eng. Technol.* [J], 1994, **17**: 179 – 186.
- [33] Phillips C B, Datta R. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 1997, **36**: 4466 – 4475.
- [34] Kondo J, Ito K, Yoda E, *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2005, **109**: 10 969 – 10 972