

微波辐射对浆态床合成甲醇 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂 前驱体晶相转变的影响

范 辉 李 忠* 郑华艳 刘 岩 闫少伟

(太原理工大学煤化工研究所煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 太原 030024)

摘要: 在微波辐射条件下, 对 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的沉淀母液进行老化, 通过 XRD、TG、H₂-TPR、FTIR、HR-TEM 和 XPS 对前驱体及催化剂微观结构的进行表征, 探讨了 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂前驱体晶相转变过程中微波辐射的作用。结果表明, 微波辐射有利于 Cu²⁺取代 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 中 Zn²⁺的同晶取代反应。微波辐射的老化过程中, 首先发生 Cu²⁺取代 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 中 Zn²⁺生成 (Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 的同晶取代反应, 并于 1.0 h 内基本完成; 随着老化时间继续延长, 主要进行 Zn²⁺取代 Cu₂(CO₃)(OH)₂ 中 Cu²⁺生成 (Cu, Zn)₂(CO₃)(OH)₂ 的同晶取代反应, 同时 (Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 进一步结晶。与常规老化 1 h 制备的前驱体相比, 微波辐射老化 1.0 h 制备的前驱体含有较多的 (Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 物相, 有助于增强焙烧后 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂中 CuO-ZnO 协同作用, 提高表面铜含量, 进而提高 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂在浆态床合成甲醇的催化活性和稳定性, 在 400 h 浆态床合成甲醇评价期间, 甲醇时空收率最大达 318.9 g·kg⁻¹·h⁻¹, 失活率仅为 0.11%·d⁻¹。

关键词: 微波辐射; 甲醇; 浆态床; CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂

中图分类号: O614.121; O614.24⁺

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)03-0509-10

Influence of Microwave Irradiation on Phasetransition in Preparation of Precursor of CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalysts for Slurry Methanol Synthesis

FAN Hui LI Zhong* ZHENG Hua-Yan LIU Yan YAN Shao-Wei

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The microwave irradiation was used in the aging process of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst precursor. XRD, FTIR, TG, H₂-TPR, HR-TEM and XPS were used to examine the microstructure of precursor and the CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst and investigate the effect of the microvave irradiation on precursor phase transition. The results show that microwave irradiation during the aging process promotes the substitution of Zn²⁺ in the Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ compound by Cu²⁺. During aging process under microwave irradiation, the substitution of Zn²⁺ in Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ compound by Cu²⁺ firstly occurs and completes within 1 h. The Cu²⁺ in Cu₂CO₃(OH)₂ compound is constantly substituted by Zn²⁺ with the increasing of aging time, meanwhile, the crystallization degree of (Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ becomes higher. Compared with the precursor aged for 1 h without microwave irradiation, the precursor aged for 1 h under microwave irradiation possesses higher content of (Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆, the calcined catalysts show strong interaction between CuO and ZnO, well dispersed CuO crystal particles, and high surface CuO content, the methanol space-time yield (STY) and deactivation rate of the catalyst were 318.9 g·kg⁻¹·h⁻¹ and 0.11%·d⁻¹, respectively.

Key words: microwave irradiation; methanol; slurry reactor; CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst

目前, 工业甲醇的生产主要由 CO 催化加 H₂ 在固定床工艺中合成, 其主要催化剂为 CuO/ZnO/Al₂O₃

催化剂^[1-2]。CO 加 H₂ 合成甲醇是一个强放热反应, 导致固定床反应器中催化剂床层易于过热失活, 所以

收稿日期: 2010-10-25。收修改稿日期: 2010-12-03。

国家重点基础研究发展计划(973)(No.2005CB221204)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lizhong@tyut.edu.cn, Tel/Fax: +86-0351-6018526

生产中必须将原料气的转化率控制在较低水平,且采用高 H_2 含量的合成气,一般控制 n_H/n_C 比为 4~7^[3]。与固定床合成甲醇工艺相比,浆态床合成甲醇工艺具有反应温度均匀,传热性好的特点,可以使用富 CO 合成气, n_H/n_C 比可达到化学计量,从而提高了原料气的转化率,但是催化剂的稳定性相对较低,工业化应用受到限制^[4-14]。浆态床和固定床合成体系不同,对催化剂结构要求也不同^[15-16],而催化剂前驱体的物相组成是影响催化剂结构的关键因素^[17-20]。在催化剂前驱体的制备过程中,老化过程至关重要,影响催化剂前驱体晶相的生成和转变,进而影响催化剂前驱体的物相组成^[21-27]。Xia 等^[28]研究表明,在老化过程中,当物相由无定形向晶相转变时,铜锌开始掺入相应的碱式碳酸盐,此时母液 pH 值降低;随着铜锌掺入量增加,逐步形成了大量能生成高活性的前驱体物相 $(Cu,Zn)_2CO_3(OH)_2$ 和 $(Cu,Zn)_5(CO_3)_2(OH)_6$ 。Taylor 等^[29]研究表明,老化时间对 CuO/ZnO/ Al_2O_3 催化剂中固溶体的形成影响较大,老化 2.5 h 时制备的催化剂活性较好。Li 等^[30]通过考察老化温度,研究了 CuO/ZnO/ Al_2O_3 催化剂前驱体晶相及组成变化对浆态床催化合成甲醇反应活性的影响,结果表明 80 °C 老化制备的前驱体中主要为 $(Cu,Zn)_2CO_3(OH)_2$ 和 $(Cu,Zn)_5(CO_3)_2(OH)_6$ 物相,焙烧后的催化剂比表面积大,CuO-ZnO 协同作用强,在浆态床催化合成甲醇中的活性最高。

近年来,微波辐射技术在催化领域中的应用令人关注^[31-32]。一般认为,微波辐射是介电加热作用,即热效应,并未改变反应动力学^[33]。但最近的研究表明,微波辐射还存在非热效应,能加快反应的速率,影响反应的选择性,促进晶体的生长,控制材料的微观结构^[34]。Qi 等^[35]将微波辐射引入到甲烷芳构化 Mo/HZSM-5 和 Cu-Mo/HZSM-5 催化剂的制备过程中,与常规加热相比,微波辐射加热制备催化剂的苯选择性更高。Zhang 等^[36]对 CuO/ZnO/ Al_2O_3 催化剂的前驱体进行 3~10 min 的微波辐射,使甲醇重整制氢的催化活性提高了 7%。本工作将微波辐射引入 CuO/ZnO/ Al_2O_3 催化剂制备的老化过程中,探讨了不同微波辐射时间对 CuO/ZnO/ Al_2O_3 前驱体晶相组成和催化剂微观结构及其在浆态床合成甲醇工艺中性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用并流共沉淀法制备 CuO/ZnO/ Al_2O_3 催

剂^[16]。分别配制 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 (A.R.,天津市科密欧化学试剂有限公司) 水溶液和 $Cu(NO_3)_2\cdot Zn(NO_3)_2\cdot Al(NO_3)_3$ (A.R.,天津市科密欧化学试剂有限公司) 混合水溶液,于 70 °C 水浴加热并流加入到烧瓶中进行沉淀, Na_2CO_3 水溶液流速为 $3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,调节 $Cu(NO_3)_2\cdot Zn(NO_3)_2\cdot Al(NO_3)_3$ 混合溶液流速使沉淀液 pH=7.5。然后将 10% 的沉淀母液(600 mL)置于微波化学反应器中(巩义市予华仪器有限责任公司 MCR-3,微波频率 2.45 GHz,微波最大输出功率 800 W,能够自动调节功率以控温)微波辐射控温 80 °C 老化不同的时间,然后抽滤,水洗,将滤饼于 110 °C 干燥 12 h 获得催化剂前驱体,再于 350 °C 焙烧 4 h,研磨过筛备用。催化剂表示为 MW_x ,其中 MW 代表催化剂在微波辐射条件下老化, x 表示老化时间,如 MW1.0 为在微波辐射条件下老化 1.0 h 制备的催化剂。常规 80 °C 下老化 1.0 h 制备的催化剂标记为 NMW1.0。

1.2 催化剂反应性能评价

将 5 g 催化剂和 250 mL 液体石蜡(A.R.,天津市科密欧化学试剂有限公司) 加入到 500 mL 高压釜(WHF,威海自控反应釜有限公司)中,通入 10% H_2 -90% N_2 的混合气体进行程序升温还原,于 270 °C 还原 6 h 后切换为 27% CO -68% H_2 -5% CO_2 原料气,在 240 °C,4.0 MPa,气体质量空速 $1\ 620\text{ L}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h})^{-1}$ 条件下进行活性测试。反应后气体经 10 °C 水冷却,减压后经湿式流量计(LML-2,长春汽车滤清器有限责任公司)计量后排放,液相每 12 h 取样进行称量和分析。反应尾气和液相产物均由 GC9610 型气相色谱仪分析其组成。采用热导池检测器(TCD)检测,TDX201 色谱柱($3\text{ cm}\times 0.5\text{ }\mu\text{m}\times 2\text{ m}$ 不锈钢柱)恒温分析不凝性气体产物,氩气为载气,流量 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱温 50 °C,桥流 60 mA,检测器温度和进样口温度均为 200 °C,进样量 1.0 mL,分流比 60/1。用氢火焰离子化检测器(FID)检测,PEG20M 毛细管柱($0.32\text{ mm}\times 0.33\text{ }\mu\text{m}\times 30\text{ m}$,石英毛细管柱)恒温分析甲醇、乙醇、丙醇及烃类等液相产物组分,氮气为载气,流量 $3.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, H_2 流量 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,空气流量 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱温 150 °C,进样量 0.8 μL ,分流比为 60/1。样品进样口和检测器温度均为 200 °C,采用外标法定量计算。

1.3 催化剂的表征

催化剂 X 射线衍射(XRD)测试,在日本 Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪上进行,Cu $K\alpha$ 射线(经 $K\alpha_2$ 剥离处理, $\lambda=0.154\ 056\text{ nm}$),扫描速度 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,

石墨单色器,靶电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA,步长 0.01°,扫描范围 5°~85°,闪烁计数器记录强度。

采用德国布鲁克光谱仪器公司的 VERTEX70 型红外光谱仪测定催化剂前驱体红外光谱 (FTIR), MCT 检测器,扫描范围 400~4 000 cm⁻¹,扫描次数 64,分辨率 4 cm⁻¹,扫描速度 10 kHz,催化剂前驱体与 KBr 混合压片制样。

采用德国耐驰公司 STA409C 型热分析仪进行热重-微分热分解 (TG-DTG) 实验,样品质量约 30 mg, N₂ 流量 40 mL·min⁻¹, O₂ 流量 10 mL·min⁻¹,升温速率 8 °C·min⁻¹。程序升温还原 (H₂-TPR) 实验在美国 Micromeritics 公司 Aurochem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪上进行,催化剂用量约 20 mg,置于 U 形石英反应管中, He 气流量 50 mL·min⁻¹,以 10 °C·min⁻¹ 升至 300 °C,恒温吹扫 30 min,然后降温至 40 °C,切换为 10% H₂-90% Ar 混合气,流量 50 mL·min⁻¹。待系统稳定后,以 10 °C·min⁻¹ 升至 600 °C, TCD 检测 H₂ 消耗量。

HR-TEM 分析采用 GG314-JEM-2100F 场发射透射电子显微镜,加速电压 200 kV,将催化剂样品分散在乙醇溶液,并通过超声波超声 10 min,将悬浮液滴在通网上制样。

X 射线光电子能谱 (XPS) 测定采用英国 VG Scientific 公司 ESCAL-ab 220i-XL 型光电子能谱仪,激发源为 Al K α X 射线,功率约为 300 W。分析时的基础真空为 3×10⁻⁴ Pa,电子结合能用污染碳的 C1s 峰 (284.6 eV) 作为内标校正。

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性及稳定性测试

在微波辐射条件下,不同老化时间制备的催化

剂在浆态床合成甲醇工艺中的评价结果见图 1。由图可见,在微波辐射条件下,随着老化时间的延长,催化剂的活性和稳定性先升高后降低。老化 0.5 h 制备的 MW0.5 催化剂的活性低于 275 g·kg⁻¹·h⁻¹,且失活较快。而老化 1.0 h 制备的 MW1.0 催化剂活性最好,甲醇时空收率 STY 最高达到 320 g·kg⁻¹·h⁻¹,失活也较慢。老化 1.5 h 制备的 MW1.5 催化剂活性略有下降,但是催化剂稳定性更好。当老化时间延长至 2.0 和 2.5 h 时,催化剂活性和稳定性急剧下降。和常规老化 1.0 h 制备的催化剂 NMW1.0 相比,微波辐射老化 1 h 制备的催化剂 MW1.0 的活性和稳定性显著提高。

表 1 是不同催化剂的活性评价期间的甲醇平均时空收率 STY,选择性 S_{MeOH} 和失活率 R 。由表可知,所有催化剂的甲醇选择性差别较小,均高于 99%。

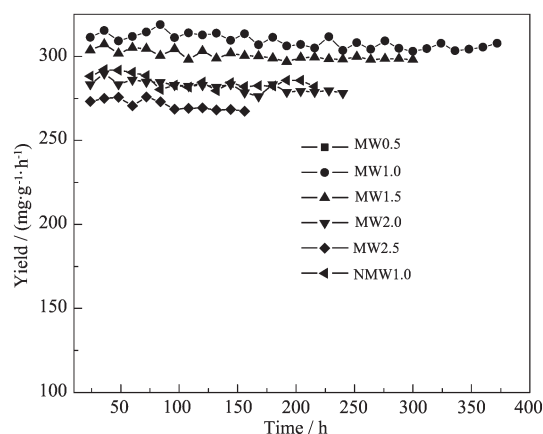


图1 微波辐射老化沉淀母液时间对催化剂甲醇时空收率的影响

Fig.1 Effect of aging time of participated suspensions under microwave irradiation on methanol space-time yield (STY) of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts

表1 催化剂在浆态床中的活性评价平均数据

Table 1 Average catalysis data of catalysts evaluated in the slurry methanol synthesis

Catalyst	Run time / h	STY / (g·kg ⁻¹ ·h ⁻¹)	S_{MeOH} / %	R / (%·d ⁻¹)
MW0.5	108	266.23	99.22	0.850
MW1.0	372	309.00	99.29	0.112
MW1.5	312	300.05	99.35	0.099
MW2.0	240	281.99	99.37	0.158
MW2.5	156	271.55	99.16	0.263
NMW1.0	216	280.67	99.32	0.168

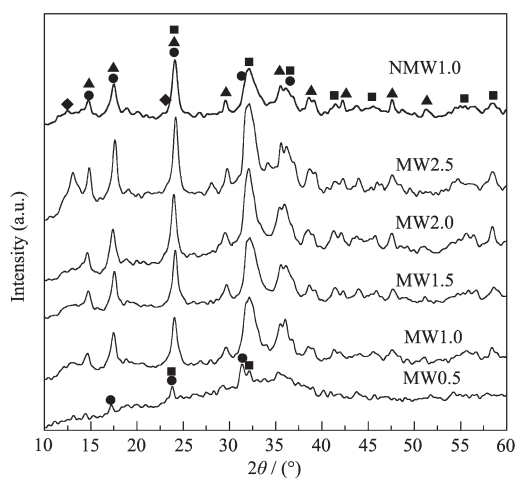
Reaction conditions: 240 °C, 4.0 MPa, $V(H_2-CO_2):V(CO+CO_2)=2:1$, 1 620 L·kg⁻¹·h⁻¹;

R: Rate of deactivation is the slope of the linear fitting of STY curves in Fig.1

MW1.0 和 MW1.5 的平均甲醇时空收率 STY 与 NMW80 相比分别提高了 10.1% 和 6.9%, 且 MW1.0, MW1.5 和 MW2.0 的失活率明显低于 NMW1.0 催化剂。可见, 在催化剂的老化过程中, 微波辐射有助于提高浆态床催化剂的活性和稳定性, 尤其对催化剂稳定性的提高更加明显。

2.2 催化剂前驱体 XRD 表征

图 2 为不同老化条件下催化剂前驱体的 XRD 图。由图可知, MW0.5 前驱体在 $2\theta=17.2^\circ, 23.8^\circ, 32^\circ$ 和 32.15° 出现较弱的衍射峰, 其中 $2\theta=23.8^\circ$ 和 32° 分别为 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (JCPDS41-1390) 和 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ (JCPDS38-0152) 的独立特征衍射峰, 可知, 前驱体中出现 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 和 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 晶相, 说明在微波辐射条件下老化 0.5 h 时, Cu^{2+} 开始取代 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 晶格中 Zn^{2+} 形成 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 晶相。当老化时间延长至 1 h 时, $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 晶相的衍射峰增大, 且在 $2\theta=36.0^\circ, 41.4^\circ, 45.9^\circ, 55.1^\circ$ 和 58.4° 出现该晶相的其它衍射峰, 同时在 $2\theta=29.6^\circ, 35.5^\circ, 38.6^\circ, 42.3^\circ, 47.7^\circ$ 和 51.1° 出现锌孔雀石 $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (JCPDS36-1475) 的晶相衍射峰, 表明在老化时间为 0.5~1.0 h 的过程中, 仍不断进行 Cu^{2+} 取代 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 晶格中 Zn^{2+} 形成 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 的同晶取代反应, 同时 Zn^{2+} 开始取代 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 中的 Cu^{2+} 形成 $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 晶相。随着老化时间的继续延长, 前驱体的 XRD 衍射峰逐渐增强, 可知 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 和 $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$



▲ $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$; ■ $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$; ● $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ◆ $(\text{Cu}, \text{Zn})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

图 2 不同微波辐射老化时间制备的前驱体的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of precursors aged for different time under microwave irradiation

的结晶度逐渐增大。当老化 2.5 h 时, 前驱体在 $2\theta=11.8^\circ$ 出现一新衍射峰, 归属为类水滑石 $(\text{Cu}, \text{Zn})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶相^[37] (JCPDS14-191)。对比 NMW1.0 前驱体与 MW1.0 前驱体的 XRD 图可知, 两前驱体具有相同的特征衍射峰, 但 NMW1.0 前驱体的 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 的衍射峰较矮较宽泛, 而 MW1.0 前驱体中 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 的衍射峰更加尖锐, 可知微波辐射更有助于物相 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 的结晶。

2.3 前驱体 FTIR 表征

图 3 为微波辐射老化和常规老化制备前驱体的 FTIR 吸收光谱图。由图可知, 微波老化 0.5 h 制备的前驱体在 $1\,489, 1\,400, 1\,050$ 和 838 cm^{-1} 处出现孔雀石 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2/\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 结构的 C-O 傅里叶红外特征吸收峰^[30]。在微波辐射条件下, 随着老化时间的延长, 各前驱体在 $1\,530\sim 1\,380\text{ cm}^{-1}$ 波段内的 C-O 不对称伸缩振动吸收峰都较 MW0.5 前驱体发生偏移, $1\,489\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰逐渐向 $1\,514\text{ cm}^{-1}$ 移动, $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰向 $1\,392\text{ cm}^{-1}$ 移动, 发生这种现象的原因是 Zn^{2+} 取代了 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 中的 Cu^{2+} , 导致 C-O 不对称伸缩振动吸收峰的高波数发生蓝移、低波数发生红移, 且随着 Zn^{2+} 取代量的增多, 低波数发生红移、高波数发生蓝移的程度越大^[38]。可知在微波辐射条件下, 随着老化时间的延

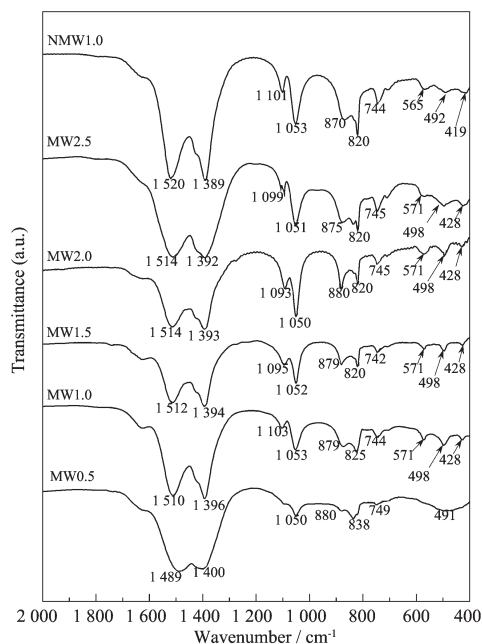


图 3 不同微波辐射老化时间制备的前驱体的 FTIR 表征

Fig.3 FTIR spectra of precursors aged for different time under microwave irradiation

长,不断有 Zn²⁺取代 Cu₂(CO₃)(OH)₂ 中的 Cu²⁺生成更多的(Cu,Zn)(CO₃)(OH)₂ 物相。NMW1.0 的 C-O 不对称伸缩振动吸收峰为 1 520 和 1 389 cm⁻¹,高波段蓝移,低波段红移的程度更大,说明 NMW1.0 前驱体中较 MW1.0,MW1.5,MW2.0 和 MW2.5 中含有更多的 Cu₂(CO₃)(OH)₂ 物相。

绿铜锌矿在 CO₃²⁻的傅里叶红外特征吸收波段和锌孔雀石的发生重叠,区别不明显,但在 600~400 cm⁻¹ 的 Me-O(金属氧键)傅里叶红外特征吸收波段,由于 Cu-O 的相互作用比 Zn-O 的强,所以当 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 中的 Zn²⁺被 Cu²⁺取代后,Me-O 傅里叶红外特征吸收波段的吸收峰变强且都发生蓝移,同时随着 Cu²⁺取代量的增多,Me-O 吸收峰蓝移的程度越大^[38]。MW0.5 前驱体在 600~400 cm⁻¹ 范围内仅在 491 cm⁻¹ 波段出现吸收峰。当老化时间为 1.0 h 时,前驱体在 491 cm⁻¹ 处的吸收峰蓝移至 498 cm⁻¹,同时在 571 和 428 cm⁻¹ 出现 2 个新的吸收峰。随着老化时间的继续延长,前驱体在 600~400 cm⁻¹ 范围内的吸收峰都为 498,571 和 428 cm⁻¹,不再发生偏移,表明在微波辐射条件下,老化 1 h 就基本完成了 Cu²⁺取代 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 中的 Zn²⁺的同晶取代过程。在无微波辐射条件下老化 1.0 h 制备的 NMW1.0 前驱体在 600~400 cm⁻¹ 的吸收峰为 565,492 和 419 cm⁻¹,均低于在微波辐射条件下老化制备的前驱体 MW1.0,表明 MW1.0 前驱体比 NMW1.0 含有更多的绿铜锌矿物相(Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆。

2.4 前驱体 DTG 表征

图 4 为微波辐射条件下催化剂前驱体的 DTG 图,由图可知,MW0.5 前驱体在 150~350 °C 出现宽

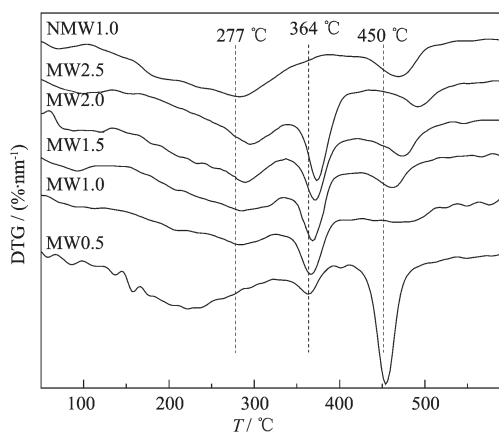
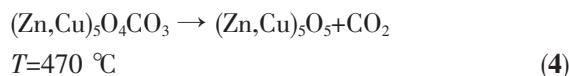
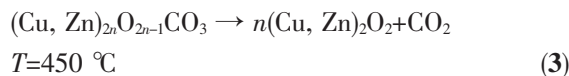
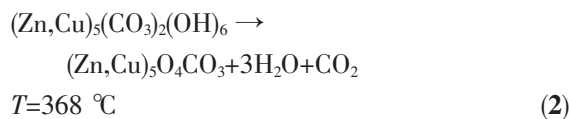
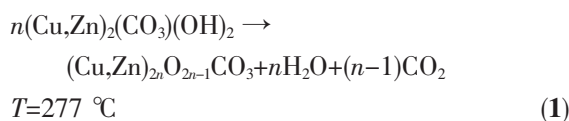


图 4 不同微波辐射老化时间制备的前驱体的 DTG 图
Fig.4 DTG curves of precursors aged for different time under microwave irradiation

泛的失重峰,在 364 °C 出现了一个较小失重峰,第一个失重峰是由 Cu₂CO₃(OH)₂ 和无定形的(Cu,Zn)(CO₃)(OH)₂ 混合物分解产生的,见反应式(1),由于晶体中 Cu²⁺/Zn²⁺掺入的混杂性,使晶体稳定性较差,导致两物相的分解温度较低且失重峰较宽泛^[27-28,30],第二个失重峰为绿铜锌矿(Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 物相分解产生,见反应式(2),且在 455 °C 出现了碳酸盐的失重峰^[24],见反应式(3)和(4)。与 MW0.5 前驱体的 DTG 曲线相比,MW1.0 在 288 °C 出现较明显的(Cu,Zn)₂(CO₃)(OH)₂ 失重峰,且绿铜锌矿(Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 失重峰变大,同时碳酸盐的分解温度略有升高,结合前驱体的 XRD 和 FTIR 表征结果可知,这是由于 MW1.0 前驱体中出现有序的 (Cu,Zn)(CO₃)(OH)₂ 晶相,同时(Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 的含量和结晶度增大造成的。MW1.5,MW2.0 和 MW2.5 前驱体的失重曲线与 MW1.0 的相似,各失重峰都向高温方向移动,表明各物相的结晶度逐渐增大。常规老化的 NMW1.0 前驱体在 400 °C 以下出现一宽泛的失重峰,由前驱体的 XRD 和 FTIR 表征可知,该前驱体中(Cu,Zn)₂(CO₃)(OH)₂ 含量较大,(Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 含量较小,且结晶度较低,所以(Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 失重温度较低,失重峰较宽泛,且与(Cu,Zn)₂(CO₃)(OH)₂ 的失重曲线发生重叠,从而出现一宽泛的失重峰。结合 TG 数据,进一步将各前驱体中锌孔雀石(Cu,Zn)₂(CO₃)(OH)₂ 物相和绿铜锌矿(Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 物相的失重峰温和失重量总结于表 2。



由表 2 可知,在微波辐射条件下,老化 0.5 h 制备的前驱体中绿铜锌矿的失重量较小。当老化 1 h,出现锌孔雀石的失重,且前驱体中绿铜锌矿失重量增大,同时两物相的失重温度升高。随着老化时间进一步的延长,前驱体中锌孔雀石的失重量逐渐增大,而绿铜锌矿的失重量基本不变,同时两物相的失重温度逐渐升高,表明在微波辐射的整个老化过程中

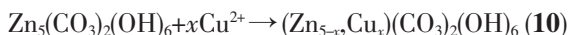
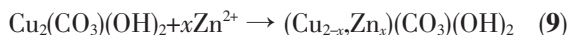
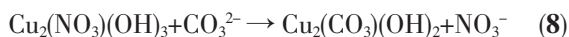
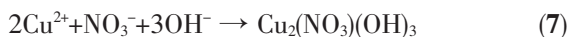
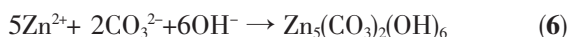
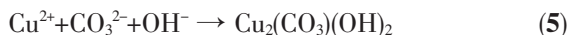
表 2 不同时间微波辐射老化的前驱体失重分析数据

Table 2 Mass loss analytic data of precursors aged for different time under microwave irradiation

Catalyst	Total mass loss/%	Mass loss of Zn-malachite		Mass loss of aurichalcite	
		Temperature / °C	Mass loss / %	Temperature / °C	Mass loss / %
MW0.5	24.36	—	—	364	2.54
MW1.0	24.48	288	3.64	367	7.42
MW1.5	24.59	289	3.91	369	7.43
MW2.0	24.68	290	4.36	372	7.43
MW2.5	24.72	296	4.41	373	7.44
NMW1.0	24.57	280	9.78	—	—

不断有锌孔雀石生成,但当老化 1.0 h 以后不再有绿铜锌矿物相生成,且两物相的结晶度都随着老化温度的升高逐渐变大,这与前驱体的 FTIR 表征结果相符。无微波辐射制备的 NMW1.0 前驱体中锌孔雀石物相的含量较高,而绿铜锌矿含量较少,再次说明,微波辐射有助于绿铜锌矿物相的生成。

在并流沉淀过程中,由于溶液一直保持较高的过饱和度,沉淀过程中主要生成无定形的 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 物相,如(5)~(8)反应。而老化过程主要是进行同晶取代反应,即 Cu^{2+} 进入 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 晶格中取代 Zn^{2+} 形成 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 物相和 Zn^{2+} 同晶取代 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 中的 Cu^{2+} 形成 $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 物相的过程^[27-28,39],如式(9)和(10)。



结合上述前驱体的 XRD, FTIR 和 DTG 表征结果可知,在微波辐射条件下,当老化时间为 0.5 h 时,有少量的 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 晶相的形成;当老化时间延长至 1.0 h,完成 Cu^{2+} 取代 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 中的 Zn^{2+} 的过程,同时前驱体中 $(\text{Cu}, \text{Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 物相的含量增大;随着老化时间的进一步延长,仍不断有 $(\text{Cu}, \text{Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 生成。结合在老化时间都为 1 h 条件下, MW1.0 前驱体比 NMW1.0 前驱体中含有更多的绿铜锌矿 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 物相这一结论。我们可以进一步得出,在沉淀母液的老化过程中,微波辐射可以促进 Cu^{2+} 进入 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 晶格中取代 Zn^{2+} (反应式 6) 的优先进行。而 NMW1.0 前驱体中 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 含量较少的原因是,原料中 $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Zn}}=2:1$,原料液中 Cu^{2+} 浓度较大, Zn^{2+} 浓度较小,所

以在沉淀初期生成较多的 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 物相,使沉淀母液中 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 浓度较大,反应物浓度是影响反应的进行主要因素,所以 Zn^{2+} 取代 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 中 Cu^{2+} 的为主要反应(反应式 5),导致 NMW1.0 前驱体中锌孔雀石 $(\text{Cu}, \text{Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 物相的含量较大,而绿铜锌矿 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 物相的含量较少。

2.5 催化剂的 XRD 表征

图 5 为不同老化条件下制备的催化剂 XRD 图,并利用催化剂中 CuO 在 $2\theta \approx 38.7^\circ$ 衍射峰进行高斯拟合,通过半峰宽用 Scherrer 公式计算 CuO 平均粒径,其结果见表 4。由图可知,各催化剂在 $2\theta=35.4^\circ$ 和 38.7° 处均出现明显的 CuO 的 XRD 特征峰,且在 $2\theta=31.9^\circ$, 34.4° 和 36.4° 处出现 ZnO 的主要特征衍射峰,但没有检测到 Al_2O_3 相,可知催化剂中的 Al_2O_3 以无定形的状态存在^[16]。在微波辐射条件下, MW0.5 催化剂的 CuO 和 ZnO 的衍射峰较尖锐且相互分离,这是由于微波辐射老化 0.5 h 时,没有完成 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 取代 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2/\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 中 $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 过程,使

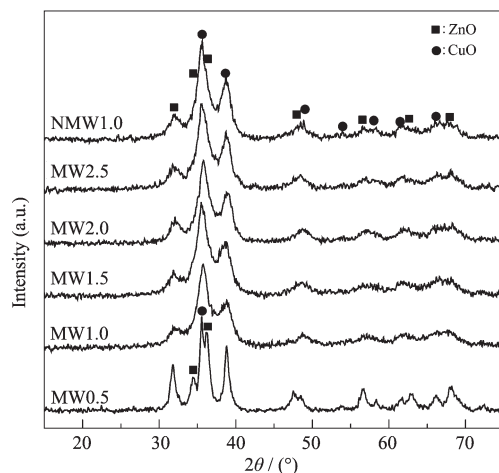


图 5 不同微波辐射老化时间制备的催化剂的 XRD 图
Fig.5 XRD patterns of the catalysts aged for different time under microwave irradiation

前驱体分解后形成分离的 CuO 和 ZnO, 且 CuO 和 ZnO 晶粒较大(≈ 6.11 nm)。当老化 1 h 时, 催化剂的 XRD 衍射峰变矮变宽, 且在 $2\theta=38.7^\circ$ 的 CuO 与 $2\theta=34.4^\circ$ 和 36.4° 的 ZnO 的衍射峰相互重叠, 这是由于老化 1 h 完成 Cu²⁺取代 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 中 Zn²⁺的过程, 同时有更多的 (Cu,Zn)₂(CO₃)(OH)₂ 物相生成, MW1.0 前驱体焙烧后形成 CuO-ZnO 固溶体, 催化剂中的 CuO 和 ZnO 分散程度高^[40], CuO 晶粒变小, 粒径仅为 3.50 nm, 使该催化剂活性最高。随着老化时间的进一步延长, 虽然 (Cu,Zn)₂(CO₃)(OH)₂ 物相含量略有增加, 但 (Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 和 (Cu,Zn)₂(CO₃)(OH)₂ 物相的结晶度逐步增大, 分解后的 CuO 晶粒

逐渐变大(表 3), 衍射峰逐渐增强^[28], 催化剂活性和稳定性逐渐下降。当老化时间为均 1 h 时, 与常规老化的催化剂 NMW1.0 相比, 微波辐射老化的催化剂 MW1.0 中 CuO 和 ZnO 衍射峰更矮更宽泛, 且 MW1.0 催化剂中 CuO 晶粒的粒径(3.5 nm) 远小于 NMW1.0 中的(6.2 nm), 结合前驱体表征分析可知, 这是由于 MW1.0 前驱体中含有更多的绿铜锌矿物相, 而绿铜锌矿为单斜晶系, 氧原子以双层紧密堆积方式排列, Cu²⁺在八面体的中心, 而 Zn²⁺位于四面体位置上, 分解生成的 CuO-ZnO 固溶体可保证 CuO 充分细化, ZnO 分散在 CuO 的周围, 防止 CuO 的团聚^[41-42], 进而提高催化剂的活性和稳定性。

表 3 催化剂中 CuO($2\theta \approx 38.84^\circ$)晶粒的分析结果

Table 3 Analytic results of the CuO crystal ($2\theta \approx 38.84^\circ$) in the catalysts

Catalyst	$2\theta / (^\circ)$	FWHM / (°)	Average size / nm
MW0.5	38.91	1.65	6.11
MW1.0	38.82	2.83	3.50
MW1.5	38.86	2.39	4.21
MW2.0	38.89	2.03	4.97
MW2.5	38.71	1.57	6.42
NMW1.0	38.74	1.62	6.20

FWHM: Full width at half maximum

2.6 催化剂的 HR-TEM 表征

图 6 为烧后催化剂 MW1.0、MW1.5 和 NMW1.0 的 HR-TEM 图。从图中可以看出, 在微波辐射条件下老化 1.0 h 制备的催化剂 MW1.0 中, CuO 的晶粒较小, 粒径在 3~4 nm 之间, 这与 Scherrer 公式计算的结果相似, 当老化时间延长至 1.5 h 时, 催化剂中 CuO 晶粒变大, 粒径在 4~5 nm 之间, 无微波辐射老化制备的催化 NMW1.0 的 CuO 晶粒最大, 在 6 nm 左右。进一步对比可知, 在微波辐射条件下老化制备的催化剂 CuO 晶粒被 ZnO 包围, CuO 晶粒分散程度

高, 而无微波老化制备的催化剂中, CuO 晶粒自身发生团聚, 分散程度差。

2.7 催化剂的 H₂-TPR 表征

将微波条件下制备的前驱体进行焙烧, 对所得到的催化剂进行 H₂-TPR 表征, 发现各催化剂均有两个还原峰, 即低温还原峰(Peak I)和高温还原峰(Peak II), 进一步通过高斯拟合对还原峰进行分峰, 结果见图 7。在微波辐射条件下, 随着老化时间的延长, 催化剂的还原温度先降低后升高, 且催化剂的低温峰(Peak I)面积始终大于高温峰(Peak II)。而对

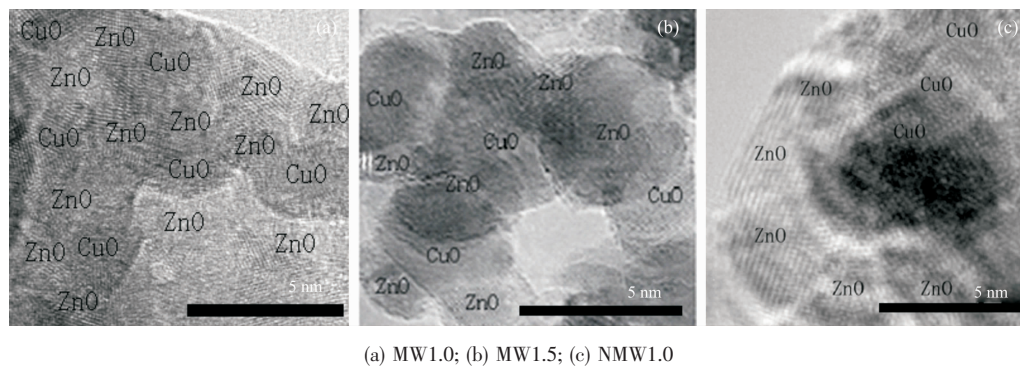


图 6 不同微波辐射老化时间制备的催化剂的 HR-TEM 图

Fig.6 HR-TEM images of catalysts aged for different time under microwave irradiation

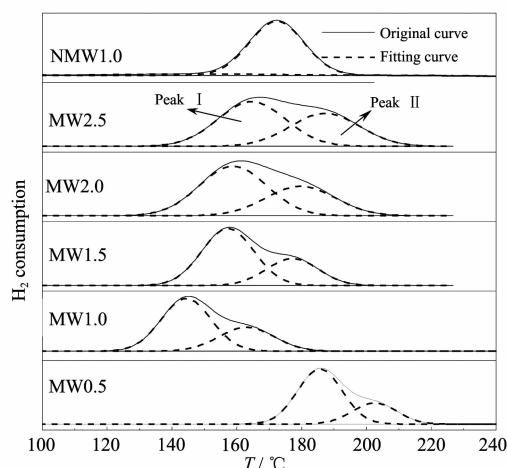


图 7 不同微波辐射老化时间制备的催化剂的 H_2 -TPR 图

Fig.7 H_2 -TPR profiles of catalysts aged for different time under microwave irradiation

于无微波辐射老化的催化剂,高温还原峰的面积却远大于低温还原峰。两个还原峰均归属于 Cu^{2+} 还原为金属铜的过程,低温还原峰对应于与 ZnO 发生强相互作用或高分散的 CuO 的还原,高温还原峰对应大晶粒体相铜的 CuO 的还原^[15,43]。

表 3 为催化剂的 H_2 -TPR 的高斯拟合分峰数据。由表可知,MW0.5 催化剂还原温度最高,分别为

表 4 不同微波辐射老化时间制备的催化剂 H_2 -TPR 分析结果

Table 4 H_2 -TPR analytic results of the catalysts aged for different time under microwave irradiation

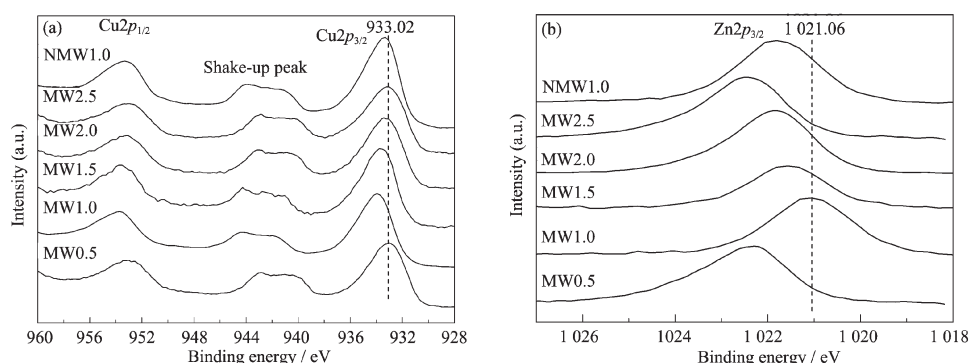
Catalyst	Reduction temperature / °C		Relative content / %	
	Peak I	Peak II	Peak I	Peak II
MW0.5	186	203	27.7	72.3
MW1.0	144	163	69.9	33.1
MW1.5	157	177	67.9	32.1
MW2.0	158	179	62.1	37.9
MW2.5	165	180	56.9	43.1
NMW1.0	148	172	7.8	92.2

2.8 催化剂的 XPS 表征

焙烧后催化剂的 $Cu2p_{3/2}$ 的 XPS 谱如图 8(a)所示。由图可见,催化剂的 $Cu2p_{3/2}$ 结合能均在 932~934 eV,同时高位端 940~945 eV 有强卫星半峰出现,说明 Cu 在催化剂表面以 Cu^{2+} 形式存在^[15,30]。在微波辐射条件下,随着老化时间的延长催化剂的 $Cu2p_{3/2}$ 结合能分别为 933.02,933.96,933.75,933.47 和 933.12 eV,先升高后降低;而由图 8(b)可知,它们的 $Zn2p_{3/2}$ 结合能分别为 1 022.47,1 021.06,1 021.60,1 021.84,1 022.29 eV,先降低后升高,说明

186 和 203 °C,结合前驱体的表征可知,MW0.5 没有完成 Zn^{2+}/Cu^{2+} 取代 $Cu_2CO_3(OH)_2/Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 中 Cu^{2+}/Zn^{2+} 的过程,所以可将低温还原峰归于 $Cu_2CO_3(OH)_2$ 分解的 CuO 的还原,高温还原峰归于 $(Cu,Zn)_5(CO_3)_2(OH)_6$ 和 $(Cu,Zn)_2(CO_3)(OH)_2$ 分解的 CuO 的还原。在微波辐射条件下,随着老化时间继续延长,MW1.0、MW1.5、MW2.0 和 MW2.5 催化剂的低温还原峰 (Peak I) 的相对面积逐渐减小,高温还原峰 (Peak II) 的相对面积逐渐增大,其变化规律恰好与表 2 分析的前驱体中 $(Cu,Zn)_5(CO_3)_2(OH)_6$ 和 $(Cu,Zn)_2(CO_3)(OH)_2$ 物相含量的变化规律一致。同时据 Reddy 等^[44]的研究可知, $(Cu,Zn)_5(CO_3)_2(OH)_6$ 物相分解后的 CuO 和 ZnO 达到原子级混合,相互作用较强,而 $(Cu,Zn)_2(CO_3)(OH)_2$ 分解后的 CuO 和 ZnO 以微小颗粒形式混合,相互作用较弱。可进一步将低温还原峰对应于 $(Cu,Zn)_5(CO_3)_2(OH)_6$ 物相的分解的 CuO 还原,高温还原峰对应于 $(Cu,Zn)_2(CO_3)(OH)_2$ 物相的分解的 CuO 的还原。虽然 NMW1.0 前驱体含有 $(Cu,Zn)_5(CO_3)_2(OH)_6$ 和 $(Cu,Zn)_2(CO_3)(OH)_2$ 两物相,但由于绿铜锌矿 $(Cu,Zn)_5(CO_3)_2(OH)_6$ 含量较少,且结晶度较低,导致其分解之后的 CuO 晶粒较大,烧后催化剂的 CuO 还原温度较高,与 $(Cu,Zn)_2(CO_3)(OH)_2$ 分解之后的 CuO 的还原峰重叠。

催化剂中 Cu 和 Zn 组分所处的化学环境和能量状态发生了改变,发生结合能偏移的原因是 CuO - ZnO 协同作用,这是由于 Zn 的电负性比 Cu 高, Cu 最外层电子向 Zn 偏移,从而使 Cu 的电子云密度减小,电子结合能增加, Zn 的电子云密度增加,电子结合能减小^[17]。表明在微波辐射条件下,随着老化时间的延长,催化剂中 CuO - ZnO 的协同作用先变强后变弱,其中 MW1.0 中 CuO - ZnO 的协同作用最强。而焙烧后催化剂 NMW1.0 中 $Cu2p_{3/2}$ 和 $Zn2p_{3/2}$ 结合能分别为 933.31 和 1 022.05 eV, $Cu2p_{3/2}$ 和 $Zn2p_{3/2}$ 结合

图8 不同微波辐射老化时间制备的催化剂的Cu₂p_{3/2}(a)和Zn₂p_{3/2}(b)的XPS谱Fig.8 XPS spectra of Cu₂p_{3/2} (a) and Zn₂p_{3/2} (b) of the catalysts aged for different time under microwave irradiation

能的偏移程度都小于 MW1.0, 表明催化剂 MW1.0 中 CuO-ZnO 作用强于 NMW1.0。

表5为焙烧后 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的表面原子含量。由表可知,在微波辐射条件下,随着老化时间的延长,催化剂的表面 Cu/Zn 先升高后降低,其中 MW1.0 的表明铜含量最高,且远高于无微波辐射老化制备的催化剂 NMW1.0。表面铜含量也是影响催

化剂活性的重要因素,表面铜含量越高催化剂的活性越高,反之催化剂的活性越低^[15],此结论也与催化剂的活性评价结果相一致。由催化剂前驱体的表征结果可知,前驱体中(Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 物相的含量与催化剂表面铜含量正相关,表明绿铜锌矿的存在有利于催化剂表面 Cu 含量的提高,进而提高催化性能。

表5 不同微波辐射老化时间制备的催化剂的XPS数据分析

Table 5 XPS analytic data of the catalysts aged for different time under microwave irradiation

Catalyst	$n_{\text{Cu}}/n_{\text{Zn}}$	Binding energy / eV	
		Cu ₂ p _{3/2}	Zn ₂ p _{3/2}
MW0.5	1.22	933.02	1022.47
MW1.0	1.76	933.96	1021.06
MW1.5	1.62	933.75	1021.60
MW2.0	1.53	933.47	1021.84
MW2.5	1.37	933.12	1022.29
NMW1.0	1.31	933.31	1022.05

3 结论

在催化剂的老化过程中,微波辐射有助于 Cu²⁺ 取代 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 中的 Zn²⁺ 的过程,提高了前驱体中绿铜锌矿物相的含量,焙烧后催化剂的 CuO-ZnO 协同作用增强,CuO 晶粒变小,表面铜含量增高,大大提高 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂在浆态床工艺中的活性和稳定性。在微波辐射条件下,老化 1 h 制备的催化剂的活性和稳定性最好,在 400 h 浆态床合成甲醇评价期间,时空收率最大为 318.9 g·kg⁻¹·h⁻¹,平均失活率仅为 0.11%·d⁻¹,比非微波辐射制备的催化剂的甲醇时空收率提高了 10.1%,平均失活率降低了 31.2%。

参考文献:

[1] Chiotti G, Boccuzzi F. *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **1987**,**29**:151-233

- [2] Chinchin G C, Denny P J, Jennings J R, et al. *Appl. Catal. A.*, **1988**,**36**:1-65
- [3] DIAO Xue-Ying(刁雪莹), ZHANG Ji-Bo(张吉波), LI Guang-Wei(李广伟), et al. *Sci. & Technol. Chem. Ind.(Huagong Keji)*, **2000**,**8**(6):49-52
- [4] Tijm P J A, Waller F J, Brown D M. *Appl. Catal. A*, **2001**, **221**(8):275-282
- [5] Cybulski A. *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **1994**,**36**(4):557
- [6] Wender I. *Fuel Process. Technol.*, **1996**,**48**(3):189-297
- [7] Wang J H, Anthony R G, Akgerman A. *Comput. Chem. Eng.*, **2005**,**29**(11/12):2474-2484
- [8] Setinc M, Levec J. *Chem. Eng. Sci.*, **1999**,**54**(15/16):3577-3586
- [9] Lee S, Sardesai A. *Top. Catal.*, **2005**,**32**(3/4):197-207
- [10] Zhai X F, Shamoto J, Xie H J, et al. *Fuel*, **2008**,**87**(3/4): 430-434

- [11]Air Products and Chemicals. Inc. *Final Report*. June **2003**.
- [12]Quinn R, Mebrahtu T, Dahl T A, et al. *Appl. Catal. A*, **2004**,**264**(1):103-109
- [13]Twigg M V, Spencer M S. *Appl. Catal. A*, **2001**,**212** (1/2): 161-174
- [14]Van der Laan G P, Beenackers A A C M, Ding B Q, et al. *Catal. Today*, **1999**,**48**(1/2/3/4):83-92
- [15]LI Zhong(李忠), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), XIE Ke-Chang (谢克昌). *Chin. J. Catal.(CuihuaXuebao)*, **2008**,**29**(05):431-435
- [16]Zhang X B, Li Z, Guo Q H, et al. *Fuel*, 2010,**91**(4):379-382
- [17]CAO Yong(曹勇), CHEN Li-Fang(陈立芳), DAI Wei-Lin (戴维林), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxuex Xebao)*, **2003**,**24**(07):1296-1298
- [18]HONG Zhong-Shan(洪中山), DENG Jing-Fa(邓景发), FAN Kang-Nian(范康年), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxuex Xebao)*, **2002**,**23**(04):706-708
- [19]Jensen J R, Johannessen T, Wedel S, et al. *J. Catal.*, **2003**, **218**(1):67-77
- [20]XU Hui-Yuan(徐慧远), CHU Wei(储伟), CI Zhi-Min (慈志敏). *Acta Phys.-Chem. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(7):1042-1046
- [21]ZHANG Xi-Tong(张喜通), CHANG Jie(常杰), WANG Tie-Jun(王铁军), et al. *J. Fuel. Chem. Technol.(Ranliao Huaxue Xuebao)*. **2005**,**33**(4):479-482
- [22]Baltes C, Vukojevic S, Schuth F. *J. Catal.*, **2008**,**258**(2):334-344
- [23]Bems B, Schur M, Dassenoy A, et al. *J. Chem. Educ.*, **2003**, **9**(9):2039-2052
- [24]Millar G J, Holm I H, Uwins P J R, et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**,**94**(4):593-600
- [25]Muhamad E N, Irmawati R, Taufiq-Yap Y H, et al. *Catal. Today*, **2008**,**131**(1/2/3/4):118-124
- [26]Porta P, De R S, Ferraris G. *J. Catal.*, **1988**,**109**(2):367-377
- [27]Li J L, Inui T. *Appl. Catal. A*, **1996**,**137**(1):105-117
- [28]XIA Wang-Qiong(夏王琼), TANG Hao-Dong(唐浩东), LIN Sheng-Da(林盛达), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2009**,**30**(9):879-884
- [29]Taylor S H, Hutchings G J, Palacio M L. et al. *Catal. Today*, **2003**,**84**(3/4):113-119
- [30]LI Zhong(李忠), GUO Qi-Hai(郭启海), ZHANG Xiao-Bing (张小兵), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxuex Xebao)*, **2009**,**30**(11):2215-2221
- [31]Ren J, Liu S S, Li Z, et al. *Appl. Catal. A*, **2009**,**366** (1): 93-101
- [32]Lingaiah N, Sai Prasad P S, Kanta R P, et al. *Catal. Commun.*, **2002**,**3**(9):391-397
- [33]Baghurst D R, Mingos D M P. *J. Organomet. Chem.*, **1990**, **384**(3):C57-C60
- [34]ZHU Rui-Zhi(朱睿智), MENG Xian-Liang(孟献梁), ZONG Zhi-Min (宗志敏). *Mod. Chem. Ind. (Xiandai Huagong)*, **2007**,**27**(1):383-386
- [35]Qi S T, Yang B L. *Catal. Today*, **2004**,**98**(4):639-645
- [36]Zhang X R, Wang L C, Cao Y, et al. *Chem. Commun.*, **2005**,**32**:4104-4106
- [37]XIE Xian-Mei(谢鲜梅), LIU Jie-Xiang(刘洁翔), SONG Jian-Ling(宋建玲), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2003**, **24**(08):569-573
- [38]Stoilova D, Koleva V, Vassileva V. *Spectrochim. Acta: Part A*, **2002**,**58**(9):2051-2059
- [39]FANG De-Ren(房德仁), LIU Zhong-Min(刘忠民), XU Xiu-Feng (徐瑞峰), et al. *J. Fuel Chem. Technol. (Ranliao Huaxue Xuebao)*, **2006**,**34**(1):96-99
- [40]CEN Ya-Qing(岑亚青), LI Xiao-Nian(李小年), LIU Hua-Zhang(刘化章). *Chin. J. Catal.(CuihuaXuebao)*, **2006**,**27**(3): 210-216
- [41]Choi Y, Futagami K, Fujitani T. *Appl. Catal. A*, **2001**,**208** (1/2):163-167
- [42]Fujitani T, Nakamura. *Appl. Catal. A*, **2000**,**191**(1/2):111-129
- [43]LIU Yuan(刘源), ZHONG Bing(钟炳), WANG Qin(王琴), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **1995**,**16**(6):442-446
- [44]Reddy B J, Frost R L, Locke A. *Transition Met. Chem.*, **2008**,**33**:331-339