

嫁接法制备 Ni/SBA-15 催化剂的催化氯苯加氢脱氯

唐 亮 邵 芸 万海勤 许昭怡 郑寿荣*

(南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210046)

摘要: SBA-15 表面经嫁接方式引入氨基官能团, 与 Ni 络合制备了 SBA-15 负载的 Ni 催化剂(Ni/SBA-15N)。同时, 采用传统的浸渍法制备了具有相似 Ni 负载量的催化剂(Ni/SBA-15)。在负载量相近条件下, Ni/SBA-15N 的 Ni 颗粒分散性均高于 Ni/SBA-15。XRD 和 TPR 结果表明, 催化剂焙烧后, 在氨基 SBA-15 表面, Ni 以硅酸镍形式存在, 而在 SBA-15 表面, Ni 以 NiO 形式存在。Ni/SBA-15 对氯苯催化加氢脱氯活性不随 Ni 负载量的变化而变化; 而在 Ni/SBA-15N 中, Ni 负载量增加, 催化剂活性增加。

关键词: 催化加氢脱氯; 氯苯; Ni/SBA-15

中图分类号: O614.41+1; O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)09-1691-06

Catalytic Hydrodechlorination of Chlorobenzene over Ni/SBA-15 Prepared by Grafting Method

TANG Liang SHAO Yun WAN Hai-Qin XU Zhao-Yi ZHENG Shou-Rong*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, and School of the Environment,
Nanjing University, Nanjing 210046 China)

Abstract: Mesoporous silica supported Ni catalysts were prepared using the grafting method via adsorption of Ni²⁺ on aminopropyl functionalized SBA-15 (denoted as Ni/SBA-15N). For comparison, supported Ni catalysts on unmodified SBA-15 were also prepared using the conventional impregnation method (denoted as Ni/SBA-15). At similar Ni loading, the Ni dispersion of Ni/SBA-15N was higher than that of Ni/SBA-15. XRD and TPR results show that nickel silicate is formed on the surface of aminopropyl functionalized SBA-15, while NiO is observed on the surface of SBA-15. For the gas phase catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene, the Ni loading has minor effect on the catalytic activity of Ni/SBA-15, whereas increasing the Ni loading will result in the enhanced catalytic activity of Ni/SBA-15N.

Key words: catalytic hydrodechlorination; chlorobenzene; Ni/SBA-15^[1]

0 引 言

氯代有机化合物广泛应用于医药、染料和农药生产过程^[1]。氯代有机化合物的排放可对环境造成污染, 严重危害生态安全和人类健康。因此, 研究有效去除氯代有机化合物的方法十分迫切。近年来, 催化加氢脱氯(Hydrodechlorination, HDC)作为一种能耗低, 适用浓度范围广, 可高效消除氯代化合物毒性

的处理方法, 受到广泛关注。

对催化加氢脱氯反应, Pd、Pt、Ru^[2]和 Ni 是负载型催化剂中最常用的活性组分。虽然负载的贵金属催化剂具有相对较高的 HDC 活性, 但价格昂贵。过渡金属 Ni 具有廉价、催化活性适中的特点, 是贵金属催化剂最佳替代品。

催化加氢脱氯活性与催化剂中活性组分的粒径大小有关。尽管活性组分粒径对催化剂活性的影响

收稿日期: 2011-04-19。收修改稿日期: 2011-05-28。

国家自然科学基金(No.20877039)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: srzheng@nju.edu.cn, Tel: (025)83686096

尚无一致结论,但多数研究者认为减小活性组分粒径可导致催化剂活性增加^[3-4]。负载型催化剂中活性组分粒径大小与催化剂制备方法有关。浸渍法是最常用的催化剂制备方法,但由此合成的催化剂,活性金属与载体之间的作用一般较弱,催化剂在高温还原时,活性金属易团聚形成较大的金属颗粒。采用适当的制备方法,提高活性物种与载体间的作用力,以降低高温还原时金属的流动性,可控制活性金属粒径。例如,Gopinath 等^[5]采用沉淀-沉积法(deposition-precipitation, DP)制备了 Al_2O_3 负载的 Pd 催化剂,与浸渍法相比,采用 DP 法制得的催化剂活性组分粒径更小,对氯苯 HDC 活性更高。Liu 等^[6]在无水条件下将 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 负载在 SBA-15 表面,使 Ni 与载体表面产生强相互作用。Park 等^[7]采用一步法制备了 Ni/SBA-16 催化剂,在负载量相近条件下,一步法合成的催化剂 Ni 的粒径仅为浸渍法的 50%,且对 1, 1, 2-三氯乙烷的转化率和对氯乙烯的选择性均优于用浸渍法制备的催化剂。

本研究以 Ni 为活性组分,以高比表面积的中孔 SBA-15 为载体,采用后嫁接的方式在 SBA-15 表面引入氨基,通过络合作用负载 Ni 制备负载型 Ni/SBA-15 催化剂。作为对比,采用传统的浸渍法合成 Ni 负载量相近的催化剂,比较 2 种催化剂催化氯苯加氢脱氯行为,并通过系列表征手段,探讨催化剂对氯苯催化加氢脱氯行为的差异。

1 实验部分

1.1 化学试剂

$\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P123, Sigma-Aldrich 公司), 3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS, Sigma-Aldrich 公司)。盐酸, 四乙氧基硅烷(TEOS), 甲苯, 异丙醇, 硝酸镍, 氯苯均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。氢气纯度为 99.99%。

1.2 催化剂的制备及表征

1.2.1 催化剂的制备

中孔 SBA-15 的制备是以三嵌段共聚物 P123 为结构导向剂, 以 TEOS 为硅源^[8]。称取 8 g P123, 加入 300 mL HCl 水溶液($1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 在 40 °C 下搅拌 4 h 至 P123 完全溶解。滴加 18 g TEOS, 继续在 40 °C 搅拌 24 h。然后将反应液转移至自生压反应釜, 在 100 °C 下反应 48 h。冷却后过滤, 以去离子水洗至中性, 80 °C 烘干, 550 °C 焙烧 6 h (升温速率为 $1 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), 所得样品记为 SBA-15。

氨化 SBA-15 采用后嫁接的方法合成^[9]。4 g 焙烧过的 SBA-15 悬浮在 100 mL 甲苯中, 加入 4 mL 3-氨丙基三甲氧基硅烷, 在 110 °C 回流 8 h。冷却后, 过滤, 滤饼用索氏提取器以异丙醇为溶剂抽提 8 h, 80 °C 干燥过夜。所得到的载体记为 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$, 经过焙烧后的样品记为 SBA-15N。

负载 Ni 催化剂采用吸附的方法制备。在 50 mL $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中加入 2 g $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$, 室温下振荡 24 h。过滤, 滤饼用去离子水洗涤, 80 °C 烘干过夜, 空气气氛中 550 °C 焙烧 3 h (升温速率为 $3 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)。作为对比, 采用浸渍法制备了以 SBA-15 为载体, Ni 负载量相近的系列催化剂。所得到的催化剂分别记为 $\text{Ni}(x)/\text{SBA-15N}$ 和 $\text{Ni}(x)/\text{SBA-15}$, 其中 x 是 Ni 的含量(wt%, 用等离子光谱仪测定)。

1.2.1 催化剂的表征

载体和催化剂的比表面积和孔结构采用 Micrometrics 公司 ASAP-2010 比表面与孔分布测定仪测定; X-射线衍射(XRD)采用 Rigaku 公司 D/max-RA 型 X 射线衍射仪, Cu 靶 ($K\alpha_1, \lambda=0.154 \text{ 056 nm}$), 石墨单色器滤波, 经 $K\alpha_2$ 剥离处理。操作条件: 40 kV, 40 mA, 扫描范围: 10~80 °C; 红外光谱采用 Nicolet 公司 NEXUS870 红外光谱仪表征; $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 中 N 含量采用 Elementar 公司 Vario MICRO 元素分析仪测定; 催化剂中 Ni 含量采用 Jarrell-Ash 公司 J-A1100 等离子光谱仪检测。样品透射电镜(TEM)采用 JEOL 公司 JEM-2100 型电子显微镜表征。

H_2 -TPR 分析: 实验室搭建装置, 以气相色谱(热导池作为检测器, TCD)在线监测 H_2 消耗量。具体步骤如下: 焙烧过的催化剂经压片, 筛分, 取 20~40 目之间的样品约 100 mg, 装入 U 型石英管。先通 N_2 ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 在 100 °C 活化 30 min, 升温速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。当样品冷却至室温后, 切换成 10% H_2/Ar ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 待气相色谱基线平稳后, 以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温还原样品至 650 °C, 并在该温度保持一段时间, 至基线平稳。

1.3 催化反应活性研究

氯苯气相催化加氢脱氯反应在实验室搭建的微型催化反应装置上进行。反应在常压下进行, 反应温度为 300 °C。焙烧过的催化剂经压片, 筛分, 取 841~420 μm (20~40 目) 之间的样品约 100 mg, 装入石英反应管, 样品上下分别垫有石英棉, 在反应管的上部填入石英砂, 对反应物进行预加热。反应开始前, 催化剂经原位还原, 氢气流速为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升

温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 升至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 3 h 。还原结束后降至反应温度。氯苯通过注射泵以 $0.12\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速度注入反应体系。反应产物通过气相色谱在线检测, 检测器为氢火焰离子化检测器(FID)。色谱柱为 AT-Wax 毛细色谱柱, 检测器温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 柱温为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 以 $\text{N}_2(30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1})$ 为载气。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构特性

为确定氨基是否嫁接到 SBA-15 载体的表面, 对样品进行了红外表征。图 1 是 SBA-15 和 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 的 IR 谱图。与 SBA-15 相比, $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 在 $2\ 937$ 、 $2\ 883\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 400\sim 1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的吸收峰。 $2\ 937$ 和 $2\ 883\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于 $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ 基团上 C-H 键的不对称和对称伸缩振动^[10], $1\ 400\sim 1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 之间的峰归属于氨基的变形振动^[11]。由此可见, 通过后嫁接的方法氨基被成功嫁接到 SBA-15 载体的表面。相应地, $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 元素分析结果也证明了这点, 其中 N 的含量为 3.16% 。

为考察氨基嫁接以及后续催化剂制备过程对载

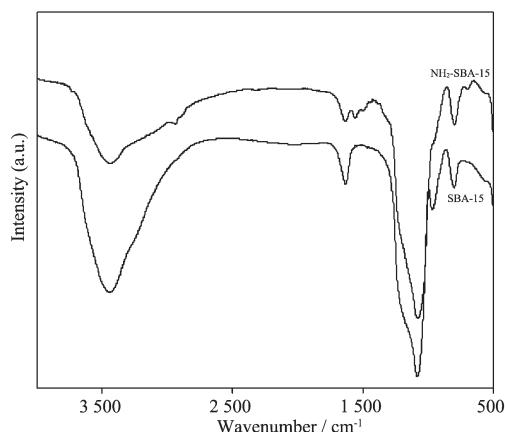


图 1 SBA-15 和 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 的红外谱图

Fig.1 IR spectra for SBA-15 and $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$

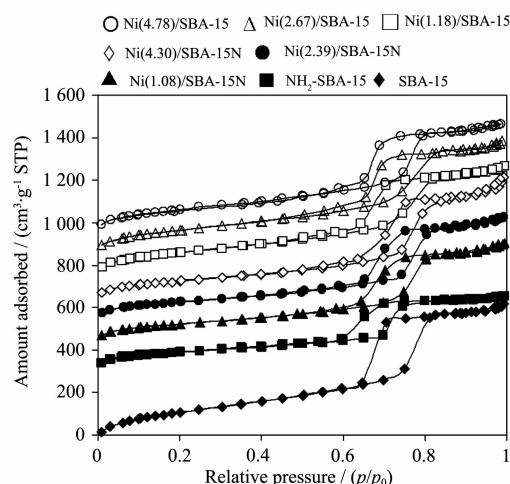


图 2 载体和催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherm of the samples

体结构特性带来的影响, 我们对载体和催化剂进行了比表面积和孔径分布测试。图 2 是载体和催化剂 N_2 吸附-脱附等温线, 图 3 是载体和催化剂孔径分布结果, 载体和催化剂的结构参数列于表 1。从图 2 可以看出, 所有样品均为典型的 IV 型吸附等温线,

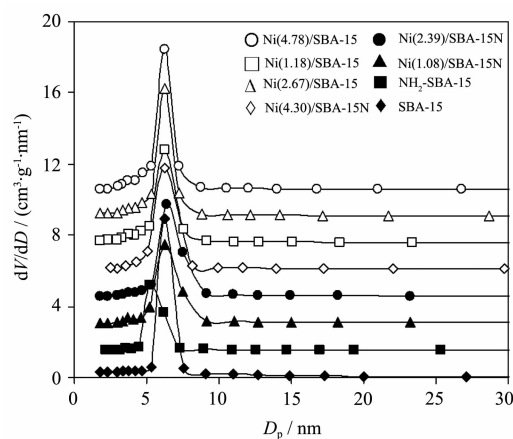


图 3 载体和催化剂的孔径分布

Fig.3 Pore size distribution of the samples

表 1 载体和催化剂的性质参数

Table 1 Properties of the supports and catalysts

Sample	BET surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore diameter / nm	Ni particle size / nm
SBA-15	743	1.07	6.28	-
$\text{NH}_2\text{-SBA-15}$	333	0.53	5.35	-
Ni(1.18)/SBA-15	437	0.84	6.22	6.18
Ni(2.67)/SBA-15	447	0.87	6.35	7.42
Ni(4.78)/SBA-15	444	0.85	6.28	10.24
Ni(1.08)/SBA-15N	567	0.74	6.25	1.40
Ni(2.39)/SBA-15N	592	0.78	6.28	1.38
Ni(4.30)/SBA-15N	586	0.84	6.27	1.62

具有 H1 型滞后环, 表明载体和催化剂均具有中孔结构, 且孔径分布很窄(如图 3 所示)。图 2 和图 3 的结果表明, SBA-15 载体表面引入氨基及催化剂制备过程并没有改变载体的中孔结构。

图 4 为催化剂还原前的 XRD 衍射图, 为了便于比较, 同时给出了 SBA-15 和 NiO 机械混合样品的 XRD 结果。对所有催化剂, $2\theta=22^\circ$ 附近均有一个宽衍射峰, 为典型的无定形 SiO_2 特征衍射峰^[12]。NiO 与 SBA-15 机械混合样品, 除 $2\theta=22^\circ$ 处的宽峰外, 在 $2\theta=37.3^\circ, 43.3^\circ, 62.9^\circ, 75.4^\circ$ 和 79.4° 出现一系列新衍射峰, 对应于立方 NiO 的晶相峰^[13]。在 Ni/SBA-15 的 XRD 衍射图中, 均可观察到 NiO 的衍射峰, 且峰强度随 Ni 负载量的升高而增加, 表明在 SBA-15 表面存在晶相 NiO。但在 Ni/SBA-15N 的 XRD 衍射图中, 即使在 Ni 含量最高的 Ni(4.30)/SBA-15N 中, 也观测不到 NiO 的衍射峰, 表明在 Ni/SBA-15N 催化剂中, 要么 NiO 的粒径很小(小于 XRD 方法检测限), 要么 Ni 不是以 NiO 形式存在。将 XRD 图放大, 可以看到 Ni(4.30)/SBA-15N 在 $2\theta=34^\circ$ 和 61° 的位置出现两个既宽且弱的衍射峰, 归属为硅酸镍的特征衍射峰^[14], 表明 Ni 是以硅酸镍的形式存在于 SBA-15N 表面。

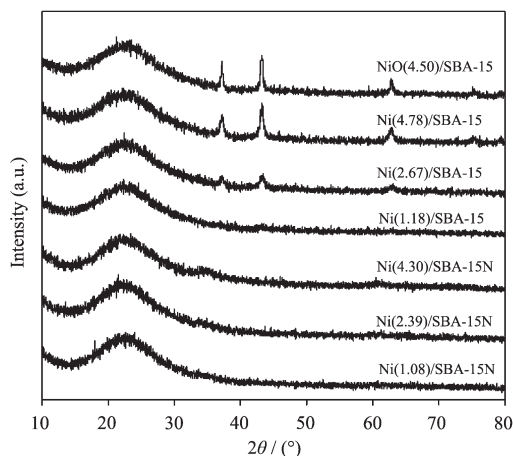


图 4 催化剂还原前的 XRD 衍射图

Fig.4 XRD patterns of samples before reduction

图 5 是催化剂还原后的 XRD 衍射图。由图 5 可见, 在 Ni/SBA-15 中对应于 NiO 的晶相峰消失, 而在 $2\theta=44.4^\circ, 51.9^\circ$ 和 76.4° 观测到对应于金属 Ni 的特征衍射峰^[15], 表明 Ni/SBA-15 经还原后表面的晶相 NiO 被还原成金属 Ni, 但在 Ni/SBA-15N 上却无任何衍射峰, 这主要是由于样品表面 Ni 粒子过小所致。

图 6 是催化剂还原后的透射电镜图, 通过 TEM 可计算出催化剂表面 Ni 的平均粒径(列于表 1)。Ni

(1.18)/SBA-15, Ni(2.67)/SBA-15 和 Ni(4.78)/SBA-15 中 Ni 粒径大小分别为 6.18、7.42 及 10.24 nm, 可见 Ni 的粒径随负载量的升高而逐渐增加。对 Ni/SBA-15N, Ni 在 Ni(1.08)/SBA-15N、Ni(2.39)/SBA-15N 和 Ni(4.30)/SBA-15N 催化剂表面的粒径分别为 1.40、1.38 和 1.62 nm, 表明在 Ni/SBA-15N 体系中, 虽然 Ni 负载量显著增加, 但 Ni 粒径变化不大。比较负载量相近时不同载体表面 Ni 粒子的粒径可见, Ni/SBA-15 催化剂表面 Ni 的粒径始终较 Ni/SBA-15N 催化剂表面 Ni 的粒径大, 表明 Ni 在 SBA-15N 表面的分散性高于 Ni/SBA-15。需要指出的是, 当载体表面活性金属粒径小于 5 nm 时, 活性金属易与载体间产生强相互作用, 但对更大的颗粒, 金属与载体间相互作用可忽略^[16]。据此可以认为, 相比于 Ni/SBA-15, Ni/SBA-15N 具有更强的金属-载体相互作用。

Ni 与载体间相互作用可通过 H_2 -TPR 得到验证(图 7)。从图 7(a)可见, 机械混合的 NiO 和 SBA-15 样品在 350°C 出现一个对称性较好的 H_2 消耗峰, 归属为晶相 NiO 的还原^[17]。但对 Ni(1.18)/SBA-15, 在 $350\sim 500^\circ\text{C}$ 之间观察到较宽的 H_2 消耗峰, 归属为与载体间存在强相互作用的表面 NiO 的还原峰^[18]。随 Ni 负载量增加, 在 Ni(2.67)/SBA-15 和 Ni(4.78)/SBA-15 的 TPR 图上既可以观察到 360°C 处的尖峰, 也可以观察到 $350\sim 500^\circ\text{C}$ 之间的宽峰, 表明在这两种催化剂上既有晶相 NiO, 也有与载体强相互作用的表面 NiO, 且随着负载量增加, 晶相 NiO 还原峰的强度增加, 表明载体表面晶相 NiO 的含量增加。对比图 7(a)和(b)可发现, Ni/SBA-15N 的 TPR 图与 Ni/SBA-15 差异明显。Ni/SBA-15N 还原峰出现在 $380\sim 650^\circ\text{C}$ 之间, 且主峰位置在 $600\sim 650^\circ\text{C}$ 之间, 此位置的还原峰

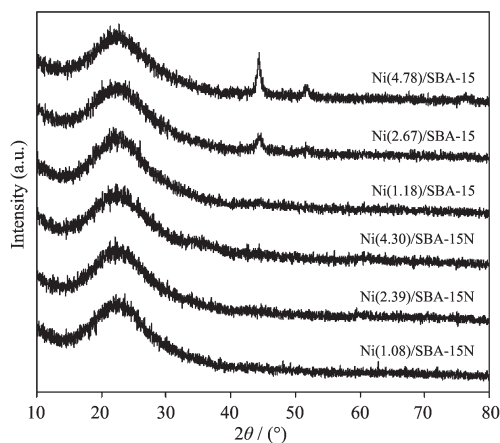


图 5 催化剂还原后的 XRD 衍射图

Fig.5 XRD patterns for samples after reduction

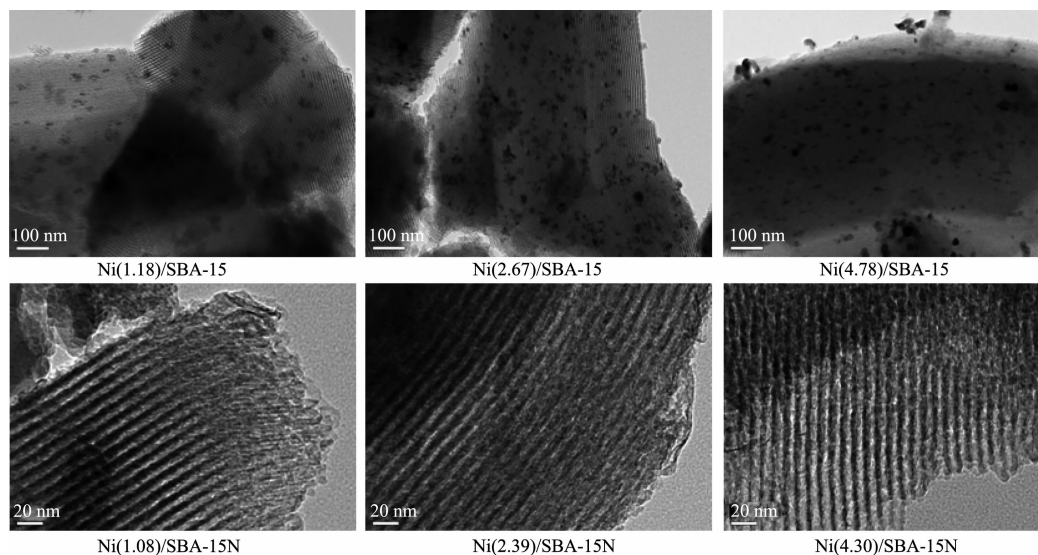


图6 催化剂使用前后的 TEM 图

Fig.6 TEM images for the fresh and used catalysts

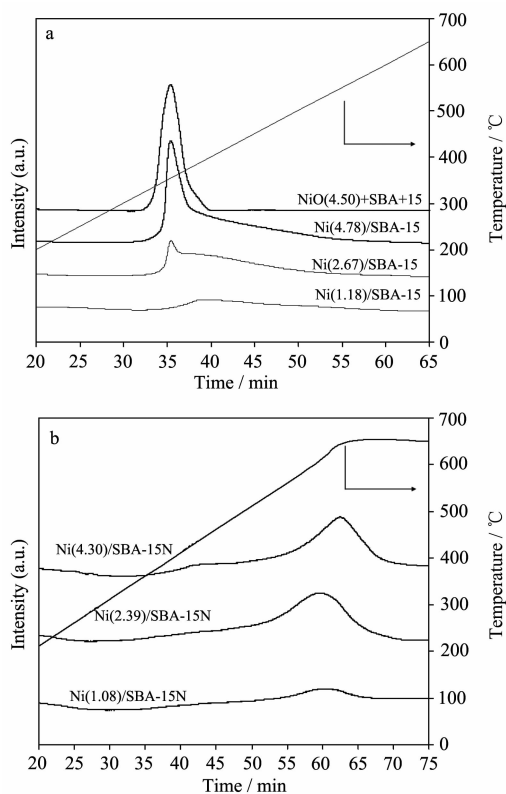


图7 Ni/SBA-15 和 Ni/SBA-15N 程序升温还原图

Fig.7 H_2 -TPR profiles for (a) calcined Ni/SBA-15 and (b) calcined Ni/SBA-15N samples

归属于硅酸镍还原^[19],证明在 SBA-15N 表面, Ni 以硅酸镍形式存在。虽然 3 种催化剂中 Ni 的负载量不同,但其 TPR 峰形基本相同, H_2 消耗量随着 Ni 负载量的增加而增加。由上述论述可知, Ni/SBA-15 与

Ni/SBA-15N 完全不同的 TPR 结果是由 Ni 在不同载体表面存在形式不同造成的,在 SBA-15 表面 Ni 是以 NiO 形式存在,而在 SBA-15N 表面 Ni 是以硅酸镍形式存在。

2.2 催化活性

在氯苯催化加氢脱氯反应中,反应产物为苯,未观察到苯深度还原产物。不同催化剂上氯苯转化率随反应时间的变化趋势如图 8 所示。对 Ni/SBA-15 催化剂,尽管 Ni 负载量不同,但其催化活性相近(见图 8a)。XRD 和 TPR 结果表明, Ni(1.18)/SBA-15 存在强金属-载体相互作用,继续增加 Ni 的负载量,增加的主要是晶相 Ni 的含量,而晶相 Ni 与载体之间仅存在弱相互作用。因此,将催化活性结果与前面的表征结果相结合,我们认为:与载体产生强相互作用的金属 Ni 对氯苯 HDC 活性贡献较大,而与载体之间弱相互作用的那部分 Ni 对 HDC 活性贡献较小。在 HDC 反应过程中, H_2 在金属 Ni 的表面解离成原子 H,再经金属-载体界面迁移至载体表面形成溢流氢^[20],可见溢流氢的生成与金属-载体接触面的面积及金属与载体之间作用程度密切相关^[21]。溢流氢对催化剂活性的贡献至关重要^[22], Chen 等^[23]研究一步法制备的 Ni/HMS 对氯苯催化加氢脱氯行为时发现,载体表面的硅酸镍可促进溢流氢的生成,而溢流氢有利于提高催化剂 HDC 活性,且 Ni 与载体作用越强,越易产生溢流氢,并导致更高的 HDC 活性。与 Ni/SBA-15 催化剂不同, Ni/SBA-15N 催化剂的催化活性随 Ni 负载量增加而提高。与 Ni(1.18)/SBA-15

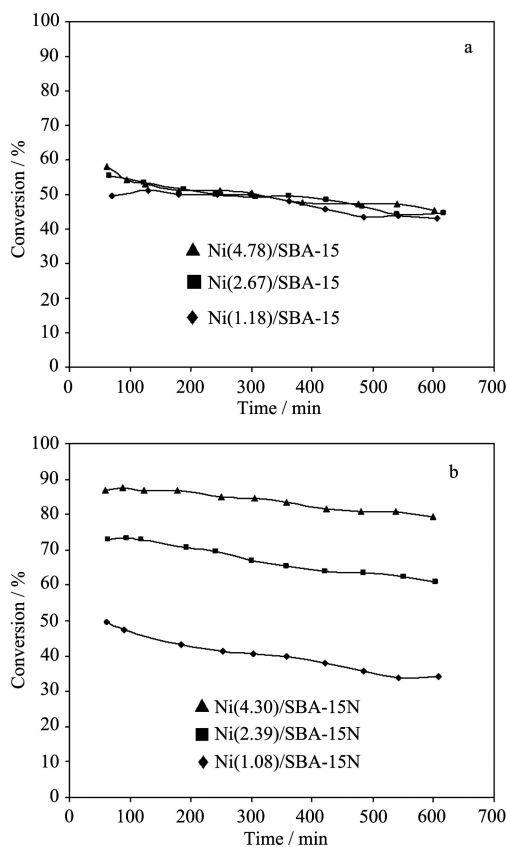


图 8 氯苯的催化加氢脱氯(HDC)转化率-时间关系图

Fig.8 Catalytic HDC of chlorobenzene over (a) Ni/SBA-15 and (b) Ni/SBA-15N catalysts

相比, Ni(1.08)/SBA-15N 催化活性较低, 主要是由于催化剂中硅酸镍在 500 °C(催化剂活化温度) 下不完全还原, 导致催化剂中金属态 Ni 含量较低(见 H_2 -TPR 结果)。对 Ni(2.39)/SBA-15N 和 Ni(4.30)/SBA-15N, 尽管催化剂表面 Ni 未完全还原成金属态, 但其催化活性显著优于具有相似 Ni 负载量的 Ni/SBA-15 催化剂。TEM 和 XRD 表征结果表明, 随负载量的增加, Ni/SBA-15N 催化剂中 Ni 粒径分布范围变化不大, 未观察到晶相 Ni 出现, 表明 Ni 与载体作用强度相近且均为强相互作用。因此负载量越高, 与载体强相互作用的 Ni 含量越高, 催化剂 HDC 活性也越高, 这与实验中观察到的结果一致(图 8b)。

3 结 论

(1) 采用 NH_2 -SBA-15 为载体制备的催化剂, 由于金属和载体之间存在强相互作用, 使得 Ni 粒径很小, 且 Ni 负载量变化对 Ni 粒径基本没有影响; 采用 SBA-15 为载体制备的催化剂, 当 Ni 负载量较低时, 存在金属-载体强相互作用。负载量增加, 仅增加晶

相 Ni 的含量。当负载量相近时, Ni/SBA-15N 上 Ni 颗粒粒径始终小于 Ni/SBA-15。

(2) 以 Ni/SBA-15 为催化剂, 负载量的变化对催化剂 HDC 活性无显著影响; 而以 Ni/SBA-15N 为催化剂, 负载量越高, 催化活性越高。催化活性的高低更多地取决于与载体强相互作用的金属 Ni 含量。

参考文献:

- [1] Peng Y, Song G. *Green Chemistry*, **2002**, *4*:349351
- [2] Díaz E, Casas J A, Mohedano Á F, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, *47*:38403846
- [3] Chary K V R, Rao P V R, Vishwanathan V. *Catal. Commun.*, **2006**, *7*:974-978
- [4] Gopinath R, Lingaiah N, Babu N S, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, *223*:289-293
- [5] Gopinath R, Babu N S, Kumar J V, et al. *Catal. Lett.*, **2008**, *120*:312-319
- [6] Liu D, Quek X Y, Wah H H A, et al. *Catal. Today*, **2009**, *148*:243-250
- [7] Park Y, Kang T, Lee J, et al. *Catal. Today*, **2004**, *97*:195-203
- [8] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, et al. *Science*, **1998**, *279*:548-552
- [9] Yoshitake H, Yokoi T, Tatsumi T. *Chem. Mater.*, **2003**, *15*:1713-1721
- [10] Li H, Lin H, Xie S, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, *20*:39363943
- [11] Chong A S M, Zhao X S. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*:12650~12657
- [12] Dhas N A, Zaban A, Gedanken A. *Chem. Mater.*, **1999**, *11*:806-813
- [13] Chary K V R, Rao P V R, Rao V V. *Catal. Commun.*, **2008**, *9*:886-893
- [14] Park J C, Lee H J, Bang J U, et al. *Chem. Commun.*, **2009**, *47*:7345-7347
- [15] Zhang T J, Amiridis M D. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1998**, *167*:161-172
- [16] Gomez-Quero S, Cardenas-Lizana F, Keane M A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, *47*:6841-6853
- [17] GonzBlez-Marcos M P, Gutikrez-Ortiz J I, de Elguea C G. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, *120*:185-196
- [18] Tomiyama S, Takahashi R, Sato S, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, *41*:349-361
- [19] Murthy K V, Patterson P M, Keane M A. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, *225*:149-160
- [20] Conner W C, Falconer J L. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*:759-788
- [21] Chary K V R, Srikanth C S, Rao V V. *Catal. Commun.*, **2009**, *10*:459-463
- [22] Keane M A, Tavoularis G. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2003**, *78*:11-18
- [23] Chen J X, Zhou J J, Wang R J, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, *48*:3802-381