

CTAB-Ti-Co- β 沸石的制备、表征及其对环己烯水合催化性能

高丙莹 吴 娟 甘丽文 李 宁 何红运*

(湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081)

摘要: 用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对 Ti-Co- β 沸石表面进行修饰,制得了两亲性 CTAB-Ti-Co- β 沸石。通过 XRD、IR、DRS-UV-Vis、TG-DTA、SEM 和 XPS 等技术对样品进行了表征。结果表明:所制得的 CTAB-Ti-Co- β 沸石具有 BEA 拓扑结构,很高的结晶度,Ti 和 Co 两种杂原子已进入沸石骨架。CTAB-Ti-Co- β 沸石同时具有亲水和亲油性,对环己烯水合反应具有较高的催化活性,环己烯的转化率和环己醇的选择性分别高达 20.6%和 99.7%。

关键词: 水热合成; 两亲性沸石; 相界面催化

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)08-1807-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.182

CTAB-Ti-Co- β Zeolite: Preparation, Characterization and Catalytic Performance on Cyclohexene Hydration

GAO Bing-Ying WU Juan GAN Li-Wen LI Ning HE Hong-Yun*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: Amphiphilic CTAB-Ti-Co- β zeolite was prepared by modifying Ti-Co- β zeolite with cetrimonium bromide (CTAB). The samples were characterized by XRD, IR, DRS-UV-Vis, TG-DTA, SEM, and XPS. The results indicate that CTAB-Ti-Co- β zeolite is a well-crystallized and BEA topology structured zeolite with Ti and Co in the framework. The CTAB-Ti-Co- β zeolite has both hydrophilic and lipophilic properties and shows excellent catalytic performance for cyclohexene hydration. The conversion of cyclohexene and the selectivity of cyclohexanol are 20.6% and 99.7%, respectively.

Key words: hydrothermal synthesis; amphiphilic zeolite; interfacial catalysis

环己烯直接水合是制备重要化工原料环己醇的一个重要方法。该法可克服传统制备环己醇的环己烷氧化工艺中存在的环己烷跟空气混合后易形成爆炸混合物,生产过程安全性差,能耗高和苯酚加氢工艺中原料苯酚的价格高,且氢气消耗量大等诸多不足,一直受到诸多研究者的关注^[1]。但此工艺存在的反应速率慢、平衡转化率低等问题一直没有得到有效解决,这是由于环己烯不溶于水,环己烯水合反应是一个水油两相界面上发生的催化反应,缓慢的传质过程严重制约了反应的进行,通常靠加

入共溶剂或大力搅拌,但加入共溶剂通常导致副反应发生,产品选择性不高,同时增加了后续废液处理的难度和生产成本,长时间大力搅拌导致生产能耗高,影响固体催化剂的使用寿命。寻找适宜的催化剂是解决问题的关键。沸石分子筛特别是同时具备亲水和亲油性能的沸石分子筛催化剂的机械强度高,热稳定性好,酸性可调,多年来成为烯烃水合用催化剂的研究重点。早在 1983 年,日本旭化成化学公司就研究开发出了用 ZSM-5 沸石作催化剂催化环己烯水合的新工艺,并申请了专利^[2-3],以后马

收稿日期: 2013-12-25。收修改稿日期: 2014-02-25。

湖南省自然科学基金(No.08BJJ3026)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hhy1956@163.com; 会员登记号: S060014839M。

丙两^[4]、Ohtani^[5]、Haruo 等^[6]分别采用三甲基氯硅烷、十八烷基三氯硅烷、环己基三氯硅烷对 HZSM-5 沸石样品进行外表面修饰,制得了两亲性沸石样品,发现该类沸石能同时分布于水、油两相界面处,在不加共溶剂、不搅拌的反应条件下,对环己烯水合相界面催化反应的催化活性远远高于改性前的 HZSM-5 沸石,有效降低了生产成本,减少了副产物的产生,提高了产物的选择性。施祖培^[7]在研究用沸石催化剂催化环己烯水合制环己醇时发现,沸石催化剂中含有 Ti、Cr、Mo、Cu、W 和 Ag 等 1 种金属时,催化效果较好。王殿中等^[8]在研究 3 种不同结构的分子筛对环己烯水合反应的催化活性时发现,具有十二元环孔道体系的 β 分子筛对环己烯的转化率最高,可达 9.6%,但对环己醇的选择性差。基于以上研究结果,本工作合成了骨架含 Ti 和 Co 两种过渡金属原子的(Ti,Co)- β 沸石,采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对沸石表面进行修饰,引入亲油基团,从而制备出了两亲性 CTAB-Ti-Co- β 沸石,并对其结构进行了表征,测定了其环己烯水合反应的催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂

白炭黑(二氧化硅,工业级,含量 99.9%,沈阳化工股份有限公司),四乙基氢氧化铵(工业级,含 TEAOH 质量分数 21%,杭州沿山化工有限公司),硫酸钛(AR 级,含量不少于 98.0%,北京房山陶瓷涂料厂),氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯,北京红星化工厂),氟化铵(CP 级,上海中西化工厂),环己烯(CP 级,含量 98.0%,国药集团化学试剂有限公司),过氧化氢(AR 级,含量 30%,湖南师大化学实业发展公司),丙酮(AR 级,湖南师大化学实业发展公司),甲苯(AR 级,质量分数 99.5%,湖南师大化学实业公司),去离子水(湖南师范大学高纯水制备室),十六烷基三甲基溴化铵(AR 级,质量分数 99.0%,广州化学试剂分公司),苯甲酸钠(AR 级,质量分数 99.5%,广州化学试剂分公司)。

1.2 仪器及测试条件

D/max 2500 型 X 射线衍射仪(日本理学株式会社),工作条件:靶电压 40 kV,靶电流 250 mA,步长 0.02° ,采用 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$,石墨单色器,连续扫描,扫描范围 $2\theta:5^\circ\sim40^\circ$,扫描速度 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,稳定度 0.01%;日本 Hitachi U-3310 型紫外可

见光谱仪(带 150mm 积分球),硫酸钡做参比物;NICOLET-Avatar370 型红外光谱仪(美国),KBr 压片;JEOL-JSM-6700F 场发射扫描电镜(日本),工作电压:5 kV;德国 NETZSCH-STA409PC 型热分析仪,氧气气氛,温度 77 K。安捷伦 6890N 型气相色谱仪(美国),分析条件:毛细管色谱柱 AT.XE-60 ($0.32\ \text{mm}\times0.5\ \mu\text{m}\times30\ \text{m}$),柱温 $120\ ^\circ\text{C}$,汽化室温度 $250\ ^\circ\text{C}$,FID 检测器 $250\ ^\circ\text{C}$,微量注射器进样,进样量 $0.25\ \mu\text{L}$,分流比 1:50,载气为 N_2 ,载气流速 $40\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。Thermo Fisher ESCALAB250Xi 单色化 Al $K\alpha$ X 射线源 200 W $650\ \mu\text{m}$,通能 20 Ew,步长 0.1 Ew。JC2000C 型接触角测量仪(上海中晨数字设备有限公司),采用固滴法将小滴液体置于固体表面进行测量。

1.3 Ti-Co- β 沸石的合成

采用水热法合成双杂原子 Ti-Co- β 沸石,反应物的物质的量配比为: $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{TiO}_2}:n_{\text{CoO}}:n_{(\text{TEA})_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{NH}_4\text{F}}=60:1.0:1.0:18:600:30$,将计量的 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入去离子水中,使其溶解,加入 TEAOH,搅拌 2 h,再在强力搅拌下缓慢加入白炭黑,继续搅拌 2 h,加入氟化铵,再强力搅拌 2~3 h,把得到的均匀溶胶转入聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中,在 $140\ ^\circ\text{C}$ 下晶化 12 d,取出反应釜,冷却至室温,用高速离心机分离结晶产物,充分洗涤,直至洗出液接近中性,再将产物用 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液浸泡 2 h,搅拌,静置澄清后倾去上层清液,重复处理一次,过滤并洗涤,将产物于 $100\ ^\circ\text{C}$ 干燥 4 h,再放入 $550\ ^\circ\text{C}$ 马弗炉中焙烧 4 h,除去模板剂,得到 Ti-Co- β 沸石。

1.4 两亲性 Ti-Co- β 沸石的制备

称取 0.5 g Ti-Co- β 沸石,加入 0.25 mL H_2O 搅拌均匀后加入 5 mL 已溶有 0.09 g CTAB 的甲苯溶液,搅拌 5 min,转移至漏斗抽滤,接着分别用 25 mL 乙醇和 25 mL CCl_4 洗涤,再放置 $100\ ^\circ\text{C}$ 烘箱烘干即得到两亲性 CTAB-Ti-Co- β 沸石样品。

1.5 环己烯水合反应

在带聚四氟乙烯内胆的不锈钢高压釜内进行环己烯的水合反应,反应条件为:于高压釜内胆中加入 5 mL 蒸馏水、5 mL 环己烯、0.5 g 的催化剂及少量苯甲酸钠,水油两相界面接触面积为 $5\ \text{cm}^2$,在高纯氮气氛围下将高压釜密封后置于 $120\ ^\circ\text{C}$ 的恒温烘箱中静置反应 3 h。取出反应釜冷却,过滤,滤液静置分层后取上层液体,采用安捷伦 6890N 型气相色谱仪(美国)对其进行分析,分析条件如下:毛细管

色谱柱 AT.XE-60(0.32 mm $\times$ 0.5 μ m $\times$ 30 m), 柱温 120 $^{\circ}$ C, 汽化室温度 250 $^{\circ}$ C, FID 检测器 250 $^{\circ}$ C, 微量注射器进样, 进样量 0.25 μ L, 分流比 1:50, 载气为 N_2 , 载气流速 40 mL $\cdot$ min $^{-1}$ 。通过面积归一法计算底物转化率及目标产物选择性。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 是 CTAB-Ti-Co- β 沸石样品的 XRD 图, 可以看出, CTAB-Ti-Co- β 沸石与文献报道的 β 沸石^[9-10]除了在峰位上有微小差别外, 主要衍射峰基本相同, 分别在衍射角 2θ 约等于 7.7 $^{\circ}$ 、21.4 $^{\circ}$ 、25.5 $^{\circ}$ 、26.9 $^{\circ}$ 、29.6 $^{\circ}$ 左右有 6 个相对强度较大的衍射峰, 后 5 个衍射峰可归属为 β 沸石(300)、(302)、(304)、(008) 和(306)面的特征衍射峰^[11-12]。由此可以说明, 所制备的 CTAB-Ti-Co- β 沸石具有 BEA 拓扑结构, 谱图中没有出现其它杂晶衍射峰, 说明样品的纯度很高。

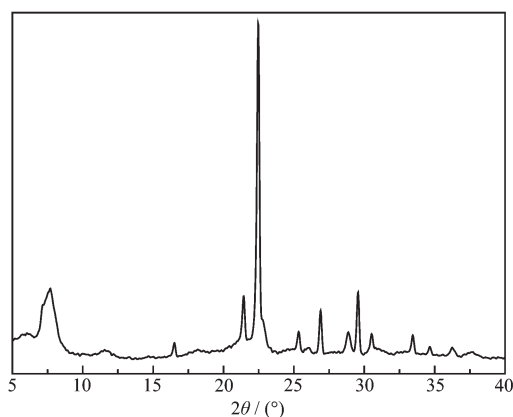


图 1 CTAB-Ti-Co- β 沸石样品的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of CTAB-Ti-Co- β zeolite samples

2.1.2 IR 分析

图 2 为 2 种沸石样品的骨架振动红外吸收光谱图。利用分子筛骨架红外振动光谱可以有效地分析杂原子是否进入沸石骨架。Perez 等^[12]提出, β 沸石的特征吸收峰在 525 cm^{-1} 和 575 cm^{-1} 附近, 分别归属于 β 沸石骨架中双四元环的振动和五元环的振动。由图可知, Ti-Co- β 沸石的 2 个特征吸收峰的峰位向低波数移动到了 520 和 592 cm^{-1} 附近, 引起这种红移变化的原因解释为 Ti 和 Co 对 Si 的同晶取代使 T-O 键平均键长增加, 导致折合质量增大^[13], 这可作为 Ti 和 Co 原子进入了分子筛骨架的一个证明。对比改性前后样品的红外吸收峰位置可以看

出, β 沸石特征吸收峰位置没有发生明显变化, 但改性后的沸石在 2 800~3 000 cm^{-1} 处新增加了一些吸收峰, 与 CATB 在此范围的吸收峰相对应, 归属于 $-CH_3$ 的 C-H 伸缩振动, 表明两亲性 CTAB-Ti-Co- β 沸石表面确实引入了亲油性的烷基集团。

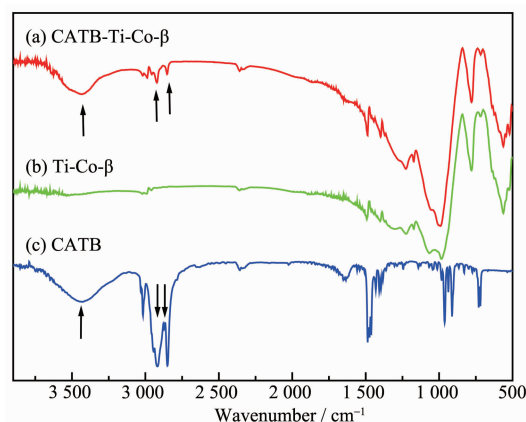


图 2 不同沸石样品的 FTIR 图

Fig.2 FTIR spectra of different zeolite samples

2.1.3 UV-Vis DRS 谱分析

图 3 是 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 、Ti (SO_4) $_2$ 、 β 沸石、Ti-Co- β 沸石和 CTAB-Ti-Co- β 沸石样品的固体紫外可见吸收光谱图, 由图可知, Ti-Co- β 沸石和 CTAB-Ti-Co- β 沸石在 230 nm 附近有明显的吸收峰, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 Ti (SO_4) $_2$ 没有, 而 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 在 550 nm 和 210 nm 附近的吸收峰在 2 个沸石样品中全部消失, Ti-Co- β 沸石和 CTAB-Ti-Co- β 沸石的吸收线形状与 β 沸石相同, 只是峰位向长波方向移动了 5~7 nm, 峰的宽度有所增加, 可解释为杂原子进入沸石后, 骨架氧原子的成键 2p 电子向骨架杂原子空 d 轨道的 p-d 跃迁^[14]所致, 以上结果说明存在于样品中的 Ti 和 Co 原子已进入了沸石骨架, 而不是以非骨架形

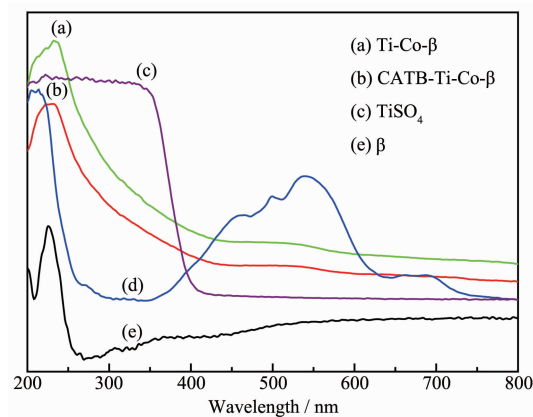
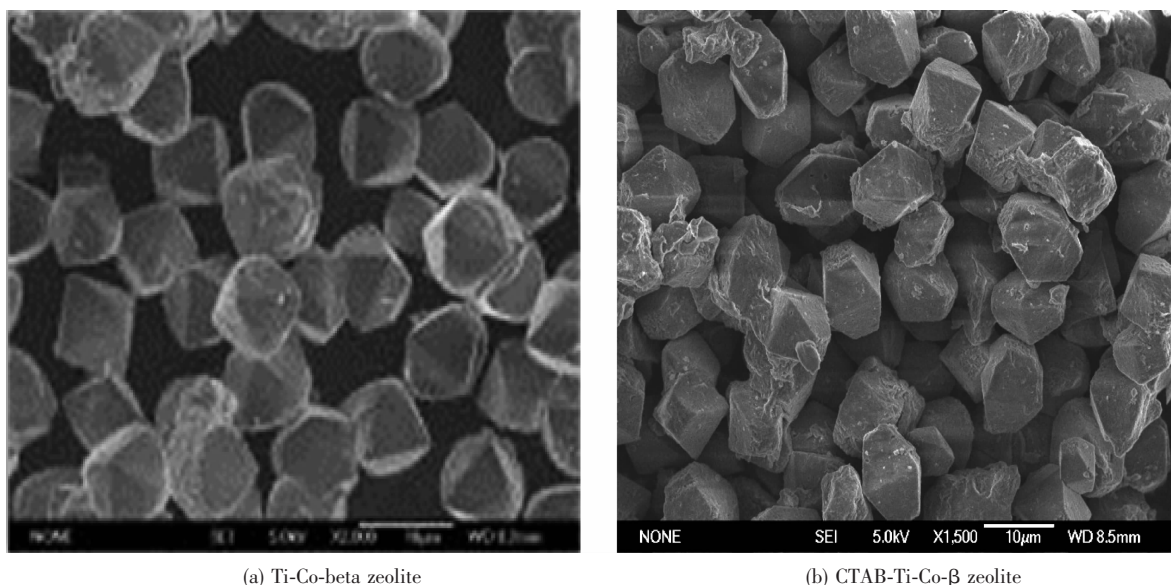


图 3 不同样品的 DRS-UV-Vis 谱图

Fig.3 DRS-UV-Vis of different samples



(a) Ti-Co-beta zeolite

(b) CTAB-Ti-Co-β zeolite

图 4 不同沸石样品的扫描电镜照片

Fig.4 SEM image of the different zeolite samples

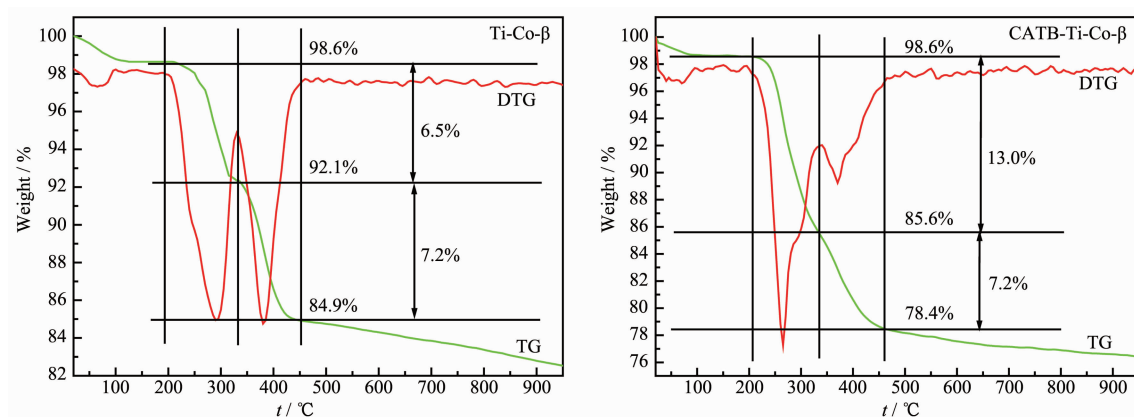


图 5 不同沸石样品的差重-热重分析曲线

Fig.5 TG-DTG curves of the different zeolite samples

式混杂于沸石中^[15]。

2.1.4 SEM 分析

图 4 是两种沸石样品扫描电镜照片,由图可知,所合成的 Ti-Co-β 沸石样品(图 4a)形状规则,晶粒大小均匀,表面干净,没有胶态和无定型物质存在。改性后的样品(图 4b)同样表面光滑,晶粒均匀整齐有序,与母体沸石形状基本相同,没有其它形状的物质混杂于其中,说明所引入的 CTAB 分布在沸石表面,这与 IR 分析结果吻合。

2.1.5 TG-DTG 分析

图 5 是 2 种沸石样品在氧气气氛下的 TG-DTG 曲线。由图可知,所制备的沸石样品有 2 个明显的失重阶段,第一阶段 200 °C~340 °C,这个过程主要是吸附在沸石孔道内的部分模板剂脱附,因为这一

部分模板剂与沸石骨架不存在相互作用,容易发生氧化分解;第二个失重阶段 340 °C~450 °C,在这一阶段主要是平衡骨架负电荷的 TEA⁺阳离子的氧化分解,以后缓慢失重是由于前两级氧化分解后残留在孔道中的有机物的进一步氧化分解,100 °C前的失重约 1.5%归属于沸石放置时从空气中吸附的水份。改性后的沸石样品与母体沸石相比,第一阶段的失重约 13.0%,比母体沸石约 6.5%的失重大一倍,这是由于改性后的沸石样品表面修饰的 CTAB 氧化分解所致。第二阶段的失重基本相同,均约为 7.2%。TG-DTA 图也表明,2 种沸石样品骨架热稳定性良好。

2.1.6 XPS 谱图分析

图 6 是 Ti-Co-β 和 CTAB-Ti-Co-B 沸石样品的

表 1 不同沸石样品的 XPS 数据
Table 1 XPS parameters of various samples

Sample	Co2p		Ti2p		Si2p
	BE / eV	FWHM / eV	BE / eV	FWHM / eV	BE / eV
Ti-Co- β	781.97	3.70	459.31	1.75	103.75
CTAB-Ti-Co- β	782.68	3.38	459.62	1.81	103.65

Co2p X 射线光电子能谱图,表 1 列出了这 2 种沸石样品的 Co2p、Ti2p 和 Si2p 结合能数据。由表可知:母体沸石样品与改性后沸石样品的 Co2p、Ti2p 和 Si2p 结合能基本一致,并分别与纯 CoO、文献^[17]报道的 TiO₂ 和纯 SiO₂ 的 Co2p、Ti2p 和 Si2p 结合能只有微小差别,说明 2 种沸石样品中 Co、Ti 和 Si 三元素的价态均分别为+2、+4 和+4 价;但由于存在于沸石骨架上的此 3 种原子同 O 原子结合的环境与纯氧化物有所不同,故结合能存在微小差别。

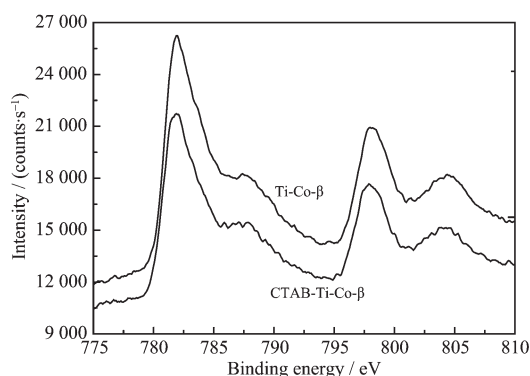


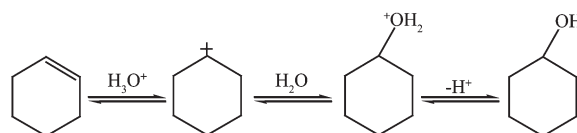
图 6 不同沸石样品中的 Co2p 的 X 射线光电子能谱
Fig.6 XPS spectra of Co2p of the different zeolite samples

2.1.7 样品的两亲性测定

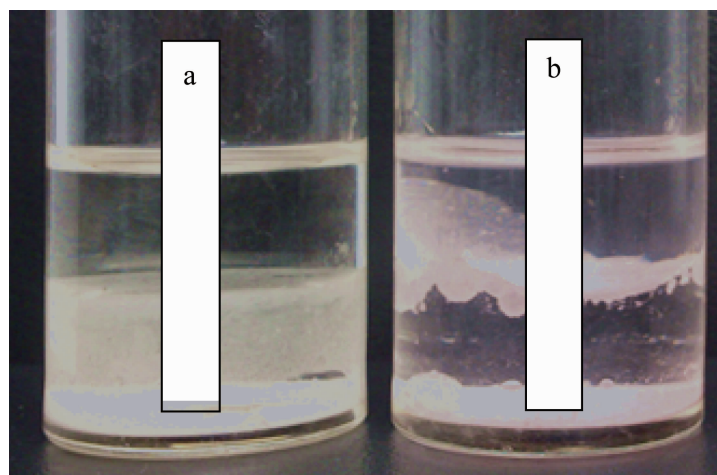
图 7 是 Ti-Co- β 和 CTAB-Ti-Co- β 沸石在水和环己烯中的分布照片,可以看出,Ti-Co- β 沸石只分布于水中,说明它具有很强的亲水性,而 CTAB-Ti-Co- β 沸石分布于水和环己烯两相的界面处,说明它同时具有亲水和亲油性。为进一步证明这一结果,我们同时测定了两种沸石对水和油的接触角,结果表明,2 种沸石对水的接触角度均为 0°,都具有强的亲水性,但 CTAB-Ti-Co- β 沸石对油的接触角度为 17°,Ti-Co- β 沸石对油的接触角度为 90°,CTAB-Ti-Co- β 沸石的亲油性远强于 Ti-Co- β 沸石。

2.2 环己烯水合反应的催化活性与选择性

我们以环己烯水合反应为探针反应,对 2 种沸石催化剂的活性进行了评价。环己烯水合反应为酸催化反应,浙江大学林清香^[18]提出环己烯催化水合反应在固体酸催化剂上的反应机理为:



环己烯的转化主要发生在水相,但环己烯与水互溶的程度很低,Panneman 等^[19]曾对环己烯在水中



(a) Ti-Co- β , (b) CTAB-Ti-Co- β

图 7 2 种沸石样品在环己烯和水中的分布照片

Fig.7 Photographs of two kinds of zeolites in water-cyclohexene phases

的溶解度进行测定,当温度为 313 K 和 413 K 时,环己烯在水中的溶解度分别为 $6 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $18 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$,因此要提高环己烯在水中的溶解度,促使水合反应进行,就需在反应体系中加入较多的助溶剂。而我们进行这一反应时,是在静置和只加极少量苯甲酸钠助溶剂的条件下进行,表 2 列出了 2 种沸石催化环己烯水合的反应结果,可以看出,改性后 CTAB-Ti-Co-B 沸石分子筛对环己烯的转化率和环己醇选择性分别高达 20.6% 和 99.7%,与母体沸石相比,对环己烯的转化率和环己醇的选择性均有显著提高,也比 Moryasu 等^[20]报道的高。这是由于两亲性沸石样品对水性和油性物质都具有一定的吸附能力,能使原分别处于水、油两相,不易接触的反应物水和环己烯集中于沸石表面后相互接触,进而促使反应顺利进行。而亲水性的母体沸石样品只处于水相中(如图 7a 所示),在静置反应条件下接触油相反应物的机会少,故催化活性不高。我们制备的 CTAB-Ti-Co- β 沸石有效地解决了传统的环己烯水合反应需要大量助溶剂或长时间大力搅拌的问题,大大提高了环己烯的转化率和环己醇的选择性。环己醇的选择性提高的原因是由于产物环己醇与环己烯可进一步缓慢反应,生成少量二环己醚等副产物,对于一定量的反应物,随着环己烯转化为环己醇,环己烯的浓度降低,环己醇的浓度增加,但环己烯与环己醇的总浓度基本不变,单位时间内产生的二环己醚等副产物的量也基本相同,故当环己烯转化率高时,二环己醚等副产物在产物中所占的比例相对减少,因而环己醇所占的比例相对增加。

表 2 不同沸石对环己烯水化反应的影响

Table 2 Catalytic results of various zeolite samples

Catalyst	Hydration yield / %	Selectivity of cyclohexanol / %
Ti-Co- β	7.9	93.9
Ti-Co- β +CTAB	11.7	94.2
CTAB-Ti-Co- β	20.6	99.7

3 结 论

采用水热法合成了 Ti-Co- β 沸石,并用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对其表面进行修饰,制得了两亲性 CTAB-Ti-Co- β 沸石,XRD、IR、SEM 和 XPS 等测试结果表明:所合成的 CTAB-Ti-Co- β 沸石具有 BEA 拓扑结构,很高的结晶度,Ti 和 Co 两种杂

原子已进入沸石骨架。CTAB-Ti-Co- β 沸石同时具有亲水和亲油性,对环己烯水合反应具有较高的催化活性,环己烯的转化率和环己醇的选择性分别高达 20.6% 和 99.7%,大大优于母体沸石的催化活性。

参考文献:

- [1] WANG Bi-Yu(王碧玉), GE Xiu-Xiu(葛秀秀), WU Fang-Di(吴方棣), et al. *Chem. Ind. Eng. Prog.*(化工进展), **2010**, **29**(5):861-865
- [2] Mitsui O, Fukuoka Y. *Japan Patent*, 83209150. 1983-11-09.
- [3] Asahi Chemical Industry Co. Ltd. *Japan Patent*, 60104031 A. 1985-06-08.
- [4] MA Bing-li(马丙丽), CHUN Yuan(淳远), ZHOU Wei(周炜), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2005**, **26**(4):731-736
- [5] Ohtani F. *Japan Patent*, 2002241326. 2002-08-28.
- [6] Haruo O, Hao X, Teiji C. *Catal. Lett.*, **1998**, **55**:121-123
- [7] Shi Zu-pei(施祖培). *Chinese J. Synth. Fiber Ind.*(合成纤维工业), **1992**, **15**(6):49-53
- [8] WANG Dian-Zhong(王殿中), SHU Xing-Tian(舒兴田), HE Ming-Yuan(何鸣元). *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2002**, **23**(6):503-506
- [9] YANG Wu-Bin(杨武斌), LIU Xi-Yao(刘希尧). *Chinese J. Catal.*(催化学报), **1998**, **19**(6):575-578
- [10] HE Hong-Yun(何红运), PANG Wen-Qin(庞文琴). *Chinese J. Mod. Chem. Ind.*(现代化工), **2002**, **22**(9): 24-27
- [11] HE Hong-Yun(何红运), LI Yan-Feng(李艳凤), HE Zhen(何震), et al. *Chinese J. Appl. Chem.*(应用化学), **2007**, **24**(7): 790-794
- [12] Perez P J, Martens J A, Rosinski E. *J. Appl. Catal.*, **1987**, **31**(7):35-64
- [13] HE Hong-Yun(何红运), ZHANG Min(张敏), GAO Bing-Ying(高丙莹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(11):2355-2362
- [14] Corma A, Domine M E, Nemeth L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(13):3194-3195
- [15] HE Hong-Yun(何红运), PANG Wen-Qin(庞文琴), HE Chi-Jian(何驰剑), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2005**, **21**(3):320-324
- [16] Perez-Pariente J, Martens J A, Jacobs P A. *Zeolites*, **1988**, **8**(1):46-53
- [17] Andersson M, Osterlund L, Ljungstrom S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**(41):10674-10679
- [18] LIN Qing-Xiang(林清香). *Thesis for the Master's Degree of Zhejiang University*(浙江大学硕士论文), **2008**.
- [19] Panneman H J, Beenackers A A C M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, **31**(4):1227-1231
- [20] Moryasu M, Setoyama T, Takewaki T, et al. *Japan Patent*, 08176041. 1996-07-09.