

## Ti-MWW 催化丁酮氨肟化连续於浆床工艺

赵松, 谢伟, 刘月明, 吴鹏

华东师范大学化学系, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062

**摘要:** 在液相连续於浆床反应器中, Ti-MWW/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系表现出较高的催化丁酮氨肟化制备丁酮肟的活性, 详细考察了各反应条件对 Ti-MWW 分子筛催化性能的影响. 结果表明, 在优化的反应条件下, 丁酮转化率和丁酮肟选择性分别达 95% 和 99% 以上; 均优于传统的钛硅分子筛 TS-1, 且稳定性也更高.

**关键词:** Ti-MWW 分子筛; 丁酮; 氨肟化; 丁酮肟; 於浆床反应器; 过氧化氢

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Methyl Ethyl Ketone Ammoximation over Ti-MWW in a Continuous Slurry Reactor

ZHAO Song, XIE Wei, LIU Yueming, WU Peng\*

Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry,  
East China Normal University, Shanghai 200062, China

**Abstract:** The catalytic performance of Ti-MWW/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system for the ammoximation of methyl ethyl ketone (MEK) to methyl ethyl ketone oxime (MEKO) was investigated in a continuous slurry reactor. The effects of various reaction parameters on the catalytic performance of Ti-MWW were studied in detail. Under the optimized reaction conditions, Ti-MWW showed MEK conversion and MEKO selectivity over 95% and 99%, respectively. Moreover, Ti-MWW can serve as an extremely robust catalyst, exhibiting a longer lifetime in comparison with conventional TS-1.

**Key words:** Ti-MWW zeolite; methyl ethyl ketone; ammoximation; methyl ethyl ketone oxime; slurry reactor; hydrogen superoxide

采用选择催化氧化反应替代传统的化学计量反应过程是实现酮肟绿色合成的必由之路, 是目前学术界和产业界的重要课题之一. 丁酮肟是一种用途广泛的精细化学品, 其传统生产方法主要为羟胺法, 即首先合成羟胺盐, 它再与丁酮进行非催化肟化反应, 最后经氨水中和、分离制得丁酮肟. 整个过程不仅步骤复杂, 而且由于需要使用 NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 等有毒有害的原料, 可生成大量低附加值无机铵盐和严重污染环境的氮氧化物等副产物. 因此, 传统工艺亟待绿色化. 自从钛硅分子筛 TS-1 问世以来, 很快被应用于催化酮类、氨和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的直接氨肟化反应, 为开辟丁酮肟合成的新工艺提

供了契机<sup>[1~5]</sup>. 然而, 钛硅分子筛 TS-1 催化丁酮氨肟化反应的性能不尽如意, 不仅丁酮转化率和产物丁酮肟选择性较低, 而且催化剂的寿命较短, 限制了工业化应用.

新型钛硅分子筛 Ti-MWW 具有两套独立的彼此不相通的 10 元氧环孔道体系, 其晶体表面存在 12 元氧环的空穴<sup>[6]</sup>; 在烯烃环氧化反应中表现出优于 TS-1 的催化性能<sup>[7~9]</sup>. 同时, 在间歇式反应器中催化环己酮和丁酮的氨肟化反应时, Ti-MWW 也表现出优异的催化性能<sup>[10~12]</sup>. 连续於浆床反应器具有效率高和操作简便等优点, 更适合酮类氨氧化过程的工业化. 因此, 本文考察了 Ti-MWW 催化丁酮氨

收稿日期: 2010-07-27. 接收日期: 2010-10-25.

联系人: 吴鹏. Tel/Fax: (021) 62232292; E-mail: pwu@chem.ecnu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20873043, 20925310); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2006CB202508); 国家高技术研究发展计划 (863 计划, 2008AA030801); 上海市重点学科建设 (B409).

脞化直接制备丁酮脞的液相连续反应工艺,为研发丁酮脞化的淤浆床工艺,进而实现丁酮脞的绿色生产提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备和表征

利用水热合成法制备 Si/Ti 摩尔比为 38 的 Ti-MWW 分子筛<sup>[13]</sup>和 Si/Ti 摩尔比为 30 的钛硅 TS-1 分子筛<sup>[1]</sup>。钛硅分子筛的晶相采用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射 (XRD) 仪进行测定 (Cu  $K_{\alpha}$  射线, 扫描范围  $2\theta = 5^{\circ}\sim 35^{\circ}$ )。Ti 的状态采用 Shimadzu 2004PC 型紫外-可见 (UV-Vis) 光谱仪进行测定 (BaSO<sub>4</sub> 为参照, 测试范围 190~500 nm)。Si 和 Ti 的含量采用 Thermo IRIS Intrepid II 型电感耦合等离子体发射光谱仪进行分析测定。

### 1.2 液相连续脞化反应

丁酮脞化反应在常压液相连续淤浆床中进行。反应器容积为 160 ml, 中间为 33.3% 丁酮溶液、27% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液和 NH<sub>3</sub> (99.9%) 三股物料的进口, 两端为气体放空口和液体产物的溢出口。反应器配置了砂芯过滤器, 以防止固体催化剂颗粒的流失。实验中反应器始终保持恒温 and 强烈搅拌。将固体催化剂和含 85% 叔丁醇溶剂的混合浆液搅拌加热到一定温度 (228~343 K) 后, 先通入 NH<sub>3</sub>, 让底物溶液保持碱性状态, 然后将 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和丁酮按一定摩尔比 (0.9~1.3) 分别同时进料, 丁酮的空速 (WHSV) 维持

为 4.61 h<sup>-1</sup>。定时采样溢出物, 在气相色谱上分析, 以标得丁酮转化率和丁酮脞选择性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响 Ti-MWW 催化丁酮脞化的因素

#### 2.1.1 反应温度的影响

图 1 为反应条件对 Ti-MWW/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 催化丁酮脞化反应性能的影响。由图 1(a) 可见, 丁酮转化率随着温度的升高而升高, 至 338 K 时, 丁酮转化率达最高; 在 328~343 K 温度区间, 丁酮脞选择性几乎保持不变 (约为 99%)。继续升高反应温度到 348 K 时, 丁酮转化率和丁酮脞选择性开始下降。这是由于在高温下氨水易气化, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 易分解; 同时, 丁酮脞的氧化水解导致丁酮转化率下降。综合考虑, 丁酮脞化反应的适宜温度为 338 K。

#### 2.1.2 过氧化氢和丁酮配比的影响

由图 1(b) 可以看出, 随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MEK 比的增加, 丁酮转化率先逐渐升高后逐渐降低, 而丁酮脞选择性呈逐渐降低的趋势。但由于高温碱性条件下 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的部分无效分解, 因而需要过量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 才能实现较高的丁酮转化率和丁酮脞选择性。当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MEK = 1.1 时, 丁酮转化率和丁酮脞选择性分别达到 95% 和 99% 以上。进一步增加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的用量时, 丁酮转化率和丁酮脞选择性逐渐下降。这主要是由于反应体系内过量的未反应的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可加速丁酮脞的水解, 同时还会深度氧化脞化过程生成的羟胺中间体;

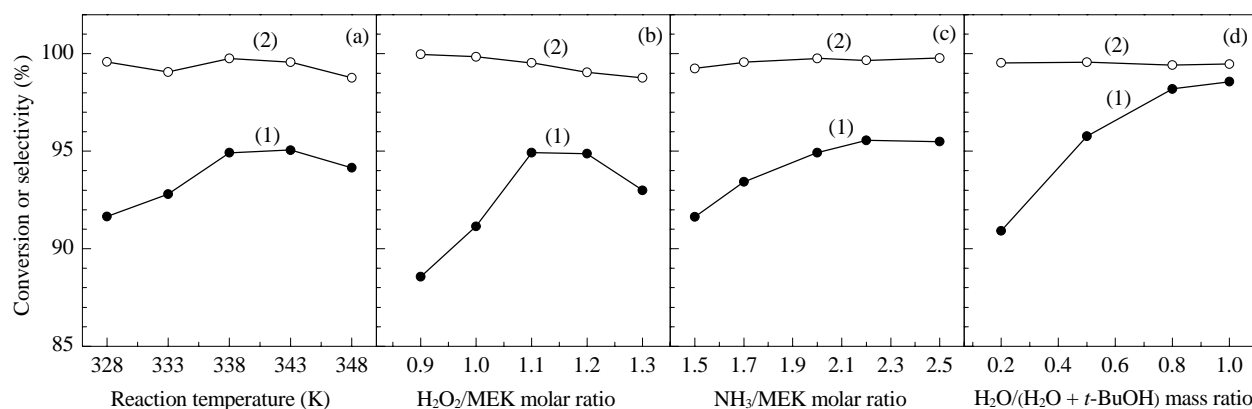


图 1 反应条件对 Ti-MWW 催化丁酮脞化反应性能的影响

**Fig. 1.** Effect of reaction conditions on the amnoximation of MEK to MEKO over Ti-MWW. (a) Reaction temperature; (b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MEK molar ratio; (c) NH<sub>3</sub>/MEK molar ratio; (d) H<sub>2</sub>O/(H<sub>2</sub>O+*t*-BuOH) mass ratio. (1) MEK conversion; (2) MEKO selectivity. Reaction conditions: *w*(Ti-MWW) = 2%, WHSV = 4.61 h<sup>-1</sup>; (a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MEK = 1.1, NH<sub>3</sub>/MEK = 2.2, H<sub>2</sub>O/(*t*-BuOH+H<sub>2</sub>O) = 0.5; (b) 338 K, NH<sub>3</sub>/MEK = 2.2, H<sub>2</sub>O/(*t*-BuOH+H<sub>2</sub>O) = 0.5; (c) 338 K, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MEK = 1.1, H<sub>2</sub>O/(*t*-BuOH+H<sub>2</sub>O) = 0.5; (d) 338 K, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MEK = 1.1, NH<sub>3</sub>/MEK = 2.2. MEK—methyl ethyl ketone; MEKO—methyl ethyl ketone oxime.

羟胺中间体以及丁酮肟的深度氧化生成了一些大分子副产物,从而使丁酮肟选择性下降<sup>[11]</sup>。

### 2.1.3 氨和丁酮比的影响

由图 1(c) 可以看出,当  $\text{NH}_3/\text{MEK} = 1.5$  时,丁酮转化率为 92%。随着  $\text{NH}_3/\text{MEK}$  比的增加,丁酮转化率和丁酮肟选择性逐渐升高;至  $\text{NH}_3/\text{MEK} = 2.2$  时,两者均达最大(分别为 95% 和 99%)。可见,只有  $\text{NH}_3$  用量远大于丁酮时,才能保证较高的丁酮转化率和丁酮肟选择性。这主要是因为酮类的氨肟化反应需要在一定碱性条件下才能有效进行;而且在高温条件下  $\text{NH}_3$  易挥发损失,因而需要过量的  $\text{NH}_3$ 。当进一步提高  $\text{NH}_3/\text{MEK}$  比时,丁酮转化率和丁酮肟选择性保持不变。

### 2.1.4 溶剂中水含量的影响

研究表明,在以钛硅分子筛为催化剂的反应体系中,溶剂种类及其含量对反应性能的影响很大<sup>[11]</sup>。特别在 Ti-MWW 分子筛催化酮类氨肟化反应体系中,溶剂中水含量越大,越利于丁酮的氨肟化反应。

对于 TS-1 分子筛催化丁酮氨肟化反应, Roffia 等<sup>[14]</sup>认为,最佳溶剂为  $\text{H}_2\text{O}$  和叔丁醇的共溶剂体系;而 Thangaraj 等<sup>[15]</sup>认为是  $\text{H}_2\text{O}$ 。Wu 等<sup>[16]</sup>在研究 Ti-MOR 催化氨肟化反应中发现,该反应体系的最佳溶剂为  $\text{H}_2\text{O}$ 。本文也考察了 Ti-MWW 分子筛催化丁酮氨肟化反应体系中溶剂 ( $\text{H}_2\text{O}/t\text{-BuOH}$ ) 的影响。由图 1(d) 可以看出,当溶剂中  $w(\text{H}_2\text{O}) = 20\%$  时,丁酮转化率只有 91%;随着溶剂中  $\text{H}_2\text{O}$  含量的增加, Ti-MWW 的催化活性也逐渐提高;甚至当以

纯  $\text{H}_2\text{O}$  为溶剂时,丁酮转化率可达 99%。可见, Ti-MWW 催化丁酮氨肟化反应的最佳溶剂为  $\text{H}_2\text{O}$ 。钛硅分子筛/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系的溶剂效应是目前尚未明确解决的一个问题。与 TS-1 相比, Ti-MWW 催化剂可直接以水为溶剂,这主要和溶剂极性、钛硅分子筛催化剂晶体表面疏水性及反应物和产物溶解性有关。

考虑到在连续液相反应过程中,以纯  $\text{H}_2\text{O}$  为溶剂会严重影响 Ti-MWW 分子筛的沉降,导致大量的分子筛随着液流黏贴或堵塞过滤器,使反应液无法正常溢出。所以只能选择 50% 叔丁醇的水溶液作为溶剂。当降低体系中的  $\text{H}_2\text{O}$  含量,增加叔丁醇的用量时,更有利于 Ti-MWW 分子筛沉降,使反应顺利进行。

## 2.2 不同钛硅分子筛催化丁酮氨肟化反应性能

### 2.2.1 TS-1 分子筛催化丁酮氨肟化反应性能

图 2 为不同钛硅分子筛催化丁酮氨肟化反应结果。图 2(a) 在上述优化的条件下进行(即 345 K, 85% 叔丁醇-15%  $\text{H}_2\text{O}$  溶剂),而其他反应条件与 Ti-MWW 一致。由图可见,丁酮转化率和丁酮肟选择性的初始值分别只有 83% 和 87% 左右;反应至 7 h 时,催化剂明显失活。同时,反应过程中生成了大量副产物 2-硝基丁烷。这主要是因为生成的丁酮肟被残余的  $\text{H}_2\text{O}_2$  深度氧化所致。

根据有关酮类氨肟化机理可知,羟胺在 TS-1 孔道内钛活性中心生成后,通过非催化反应生成酮肟,该过程中酮分子无需进入分子筛孔道与活性中心接触<sup>[6,16]</sup>。但在丁酮肟化反应中,由于丁酮为线性小

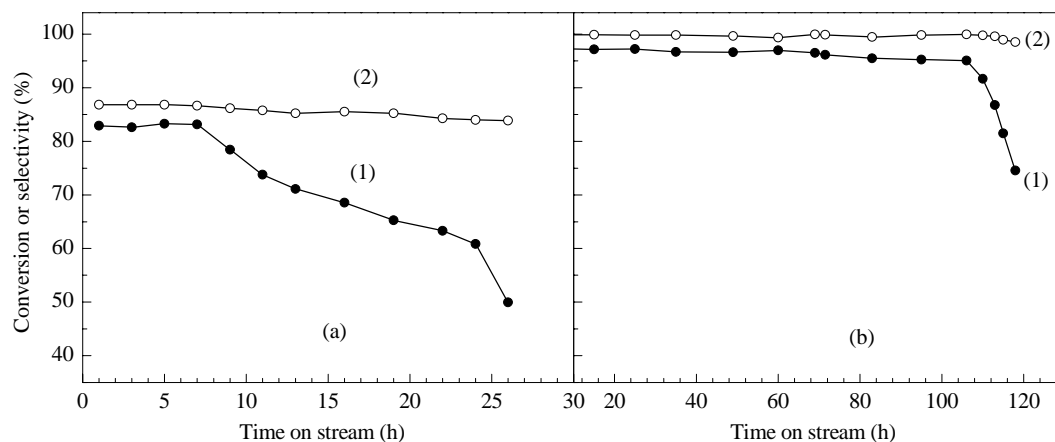


图 2 不同钛硅分子筛催化丁酮氨肟化反应性能

Fig. 2. Ammonoximation of MEK to MEKO over different Ti-Si zeolites. (a) TS-1; (b) Ti-MWW. (1) MEK conversion; (2) MEKO selectivity. Reaction conditions: catalyst  $w = 2\%$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MEK} = 1.1$ ,  $\text{NH}_3/\text{MEK} = 2.2$ ; (a) 345 K,  $\text{H}_2\text{O}/(t\text{-BuOH} + \text{H}_2\text{O}) = 15\%$ ; (b) 338 K,  $\text{H}_2\text{O}/(t\text{-BuOH} + \text{H}_2\text{O}) = 50\%$ .

分子,它既可以在 TS-1 孔道外与游离出的羟胺反应,也可进入分子筛孔道与羟胺直接反应.这有利于脞化过程的进行.然而,如果反应在 TS-1 的孔道内进行,则反应生成的丁酮脞易接近钛活性位,从而引起深度氧化,生成 2-硝基丁烷.

结果表明,通过大幅度增加体系中的  $\text{NH}_3$  含量可抑制 2-硝基丁烷的产生,但在淤浆床敞开体系中, $\text{NH}_3$  在反应液中的溶解度有限,且碱性过强的介质会引起 TS-1 骨架硅的溶解流失,从而导致催化剂的稳定性下降.

### 2.2.2 Ti-MWW 分子筛催化丁酮脞化反应性能

由图 2(b) 可以看出,在催化剂用量和空速相同的条件下, Ti-MWW 可以使丁酮转化率和丁酮脞选择性分别高于 95% 和 99% (几乎没有产生副产物 2-硝基丁烷),催化剂寿命也可达 100 h 左右.

图 3 为溶剂中  $\text{H}_2\text{O}$  含量对 Ti-MWW 催化剂稳定性的影响.可以看出,当溶剂中  $w(\text{H}_2\text{O}) = 20\%$  时,丁酮转化率降至 90%,由于活性的降低必然导致更多副产物的产生,使得 Ti-MWW 分子筛在仅仅运行 50 h 后失活.而当把溶剂中  $\text{H}_2\text{O}$  含量提高至 80% 时,丁酮转化率可达 98%,但催化剂寿命只有 70 h.这可能是因为体系中  $\text{H}_2\text{O}$  含量的增加,使得  $\text{NH}_3$  在反应液中的溶解度增加,碱性的增强加速了 Ti-MWW 分子筛骨架硅的溶解,最终导致 Ti-MWW 加快失活.

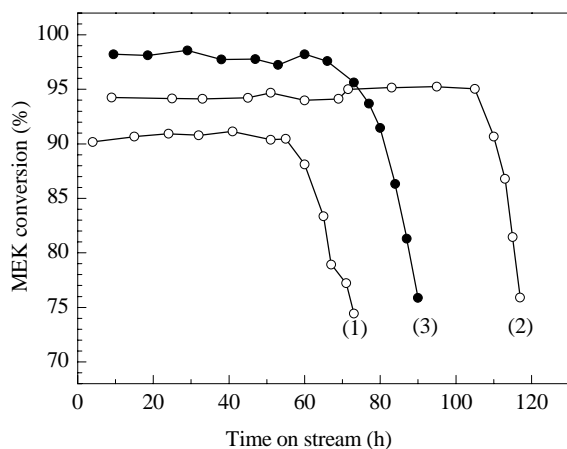


图 3 溶剂中  $\text{H}_2\text{O}$  含量对 Ti-MWW 催化剂上脞化反应的影响

Fig. 3. Effect of  $\text{H}_2\text{O}$  content in  $\text{H}_2\text{O}/t\text{-BuOH}$  co-solvent on the amoximation of MEK to MEKO over Ti-MWW.  $\text{H}_2\text{O}/(t\text{-BuOH}+\text{H}_2\text{O})$ : (1) 20%; (2) 50%; (3) 80%. Reaction conditions:  $w(\text{cat}) = 2\%$ ; 338 K;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MEK} = 1.1$ ;  $\text{NH}_3/\text{MEK} = 2.2$ .

### 2.2.3 结构改性的 Ti-MWW 分子筛催化丁酮脞化反应性能

由于 Ti-MWW 源于含硼体系合成得到层状前驱体,硼的脱落和层间缺陷位的存在造成 Ti-MWW 具有较高的亲水性.我们发现,对已经形成三维晶体结构的 Ti-MWW 分子筛用哌啶处理,可使其可逆转化为层状前驱体结构,然后进一步焙烧可重新回到三维晶体结构.利用这种结构重组技术,可以填补部分骨架中的缺陷位,从而有效增加其疏水性和催化活性<sup>[17]</sup>.我们将这一结构改性技术应用到 Ti-MWW 连续催化丁酮脞化反应中,结果示于图 4.可以发现,结构改性后的 Ti-MWW 不仅提高了丁酮转化率和丁酮脞选择性,而且使催化剂寿命由原来的约 100 h 延长到了 320 h.

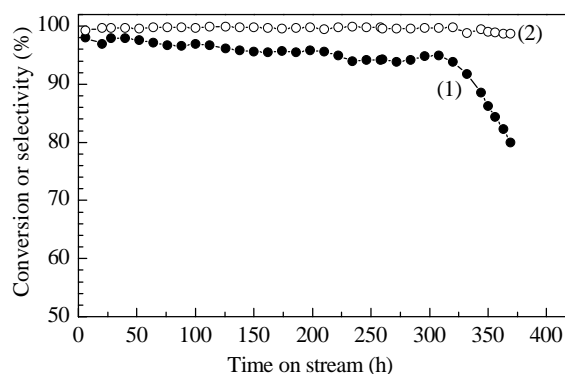


图 4 重排 Ti-MWW 分子筛催化丁酮脞化反应

Fig. 4. The amoximation of MEK to MEKO over structurally rearranged Ti-MWW zeolite. (1) MEK conversion; (2) MEKO selectivity. The reaction conditions are the same as in Fig. 2.

我们采用多种手段,对脞化反应使用后的 Ti-MWW 催化剂进行了表征,发现高沸点副产物在孔道中的沉积,以及碱性反应体系中的溶硅造成四配位 Ti 向六配位 Ti 状态迁移是两个主要失活原因.对失活催化剂进行酸处理和焙烧,并进一步用有机胺进行结构重排处理,可使催化寿命恢复至新鲜催化剂的 70% 左右.

### 2.3 不同钛硅分子筛催化氧化丁酮脞的行为

在 TS-1 催化丁酮脞化反应过程中,会生成大量副产物 2-硝基丁烷,使丁酮脞选择性降到 90% 以下.而以 Ti-MWW 为催化剂,丁酮脞选择性可达 99% 以上.2-硝基丁烷产生主要是因为丁酮脞在 Ti 活性中心的催化作用下被残余的  $\text{H}_2\text{O}_2$  深度氧化所致,而且体系中残余的  $\text{H}_2\text{O}_2$  还会促使生成的丁酮脞

水解生成丁酮, 丁酮肟的深度氧化和水解又是一对竞争反应<sup>[18]</sup>.

表 1 为在 Ti-MWW 和 TS-1 催化剂上丁酮肟氧化反应结果. 由表可见, 随着体系中  $\text{H}_2\text{O}_2$  含量的增加, 丁酮肟的水解逐渐增强. 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为 20 mmol 时, Ti-MWW/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中丁酮肟的水解转化率为 18.8%; 而在 TS-1/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中仅为 10.0%. 另外, 在 Ti-MWW/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中丁酮选择性都高于 93%, 2-硝基丁烷选择性低于 3%; 而在 TS-1/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中分别为 77% 和 18% 以上. 由此可见, Ti-MWW 更易催化丁酮肟的水解, 而 TS-1 更易催化丁酮肟的深度氧化. 这可能是由 TS-1 结构特征决定的. 与 TS-1 相比, Ti-MWW 含有 12 元氧环超笼和表面 12 元氧环碗状空穴结构, 更有利于丁酮肟分子从孔道中扩散出来脱离钛氧化中心, 避免了被深度氧化为 2-硝基丁烷, 因而 Ti-MWW 上丁酮肟选择性更高<sup>[11]</sup>.

表 1 钛硅分子筛/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量对丁酮肟氧化反应的影响

Table 1 Effect of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  amount in Ti-Si zeolite/ $\text{H}_2\text{O}_2$  system on the oxidation of MEKO

Catalyst	$\text{H}_2\text{O}_2$ amount (mmol)	MEKO conversion (%)	MEK selectivity (%)	2-Nitrobutane selectivity (%)
Ti-MWW	10	9.9	94.7	3.0
	15	13.9	96.4	3.0
	20	18.8	93.1	2.5
TS-1	10	8.0	77.9	19.1
	15	9.5	77.9	19.0
	20	10.0	77.6	18.1

Reaction conditions: catalyst 0.75 g, MEKO 50 mmol,  $\text{H}_2\text{O}$  2.85 g, *t*-BuOH 7.2 g, 338 K, 2 h.

在钛硅分子筛/ $\text{H}_2\text{O}_2$  催化丁酮肟化反应体系中,  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在钛硅分子筛活性位上快速生成羟胺, 然后通过与酮的非催化反应生成丁酮肟; 生成的肟在体系中残余  $\text{H}_2\text{O}_2$  的作用下, 一方面发生氧化反应生成 2-硝基丁烷, 另一方面发生水解反应生成丁酮和羟胺, 而生成的羟胺又会进一步被氧化形成  $\text{NO}_x$ . 特别是在 TS-1 共同作用下, 其氧化速度更快, 同时羟胺也可能被  $\text{NO}_x$  溶于  $\text{H}_2\text{O}$  形成的质子酸中和. 因此, 为了提高丁酮肟化的反应效率, 应避免反应体系中残留过多的  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 3 结论

在液相连续於浆床反应器中 Ti-MWW 分子筛是催化丁酮肟化制备丁酮肟反应的有效催化剂. 通过优化反应温度、丁酮/ $\text{NH}_3$  比、丁酮/ $\text{H}_2\text{O}_2$  比以及溶剂组分等条件, 可使丁酮转化率和丁酮肟选择性分别达到 95% 和 99% 以上. Ti-MWW 分子筛的寿命远高于传统的 TS-1 分子筛, 同时还可通过结构重排得到大幅度延长. 与 TS-1 分子筛相比, Ti-MWW 分子筛的孔道结构特点决定了该催化剂可有效地抑制丁酮肟深度氧化生成 2-硝基丁烷反应, 使丁酮肟选择性维持在 99% 以上.

### 参 考 文 献

- Taramasso M, Perego G, Notari B. US 4 410 501. 1983
- Roffia P, Padovan M, Moretti E, De Alberti G. EP 208 311. 1986
- Roffia P, Padovan M, Leofanti G, Mantegazza M A, DeAlberti G, Tauszik G R. US 4 794 198. 1988
- Hiroshi I, Hiroshi S. *Appl Catal A*, 2001, **221**: 359
- 毛璟博, 刘民, 李鹏, 刘阳, 郭新闻. 石油学报 (石油加工)(Mao J B, Liu M, Li P, Liu Y, Guo X W. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sect)*), 2008, **24**(1): 57
- Lawton S L, Leonowicz M E, Partridge R, Chu P, Rubin M K. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **23**: 109
- Wu P, Tatsumi T. *J Catal*, 2003, **214**: 317
- Wu P, Liu Y M, He M Y, Tatsumi T. *J Catal*, 2004, **228**: 183
- 汪玲玲, 刘月明, 张海娇, 吴海虹, 蒋咏文, 吴鹏, 何鸣元. 催化学报 (Wang L L, Liu Y M, Zhang H J, Wu H H, Jiang Y W, Wu P, He M Y. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 656
- Song F, Liu Y M, Wu H H, He M Y, Wu P, T Tatsumi. *J Catal*, 2006, **237**: 359
- Song F, Liu Y M, Wang L L, Zhang H J, He M Y, Wu P. *Appl Catal A*, 2007, **327**: 22
- 宋芬, 刘月明, 汪玲玲, 张海娇, 吴海虹, 吴鹏, 何鸣元. 催化学报 (Song F, Liu Y M, Wang L L, Zhang H J, Wu H H, Wu P, He M Y. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 562
- Wu P, Tatsumi T, Komatsu T, Yashima T. *J Phys Chem B*, 2001, **105**: 2897
- Roffia P, Leofanti G, Cesana A, Mantegazza M, Padovan M, Petrini G, Tonti S, Gervasutti P. *Stud Surf Sci Catal*, 1990, **55**: 43
- Thangaraj A, Sivasanker S, Ratnasamy P. *J Catal*, 1991, **131**: 394
- Wu P, Komatsu K, Yashima T. *J Catal*, 1997, **168**: 400
- Wang L L, Liu Y M, Xie W, Wu H H, Li X H, He M Y, Wu P. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 6132
- 杨俊霞, 姚明恺, 赵松, 刘月明, 吴鹏, 何鸣元. 催化学报 (Yang J X, Yao M K, Zhao S, Liu Y M, Wu P, He M Y. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 95