

Ru 前驱体对 Ru/MgO-CeO₂ 氨合成催化剂性能的影响

王秀云, 王 榕, 倪 军, 林建新, 魏可镁

福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福建福州 350002

摘要: 分别以 K₂RuO₄, Ru(Ac)₃ 和 RuCl₃ 为 Ru 前驱体, 制备了 Ru/MgO-CeO₂ 催化剂, 并运用 X 射线衍射、X 射线荧光光谱, CO 吸附、N₂ 物理吸附和 H₂ 程序升温还原等技术对催化剂进行了表征, 考察了 Ru 前驱体对 Ru/MgO-CeO₂ 催化剂氨合成性能的影响。结果表明, Ru 前驱体对载体 MgO-CeO₂ 和 Ru 的还原性能、氯残留量和催化剂比表面积的影响都很大, 从而导致催化剂的氨合成性能的不同。其中以 K₂RuO₄ 为 Ru 前驱体制备的催化剂的载体和 Ru 容易还原, 无氯离子, 且比表面积较高, 因而催化剂活性和氨合成转换频率较高。在 10 MPa, 425 °C, 10 000 h⁻¹ 条件下, K₂RuO₄, Ru(Ac)₃ 和 RuCl₃ 作前驱体制备的催化剂上氨合成转换频率比为 1.33:1.05:1。

关键词: 前驱体; 氨合成; 氧化镁; 二氧化铈; 钌

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Effect of Precursors on Catalytic Activity of Ru/MgO-CeO₂ Catalyst for Ammonia Synthesis

WANG Xiuyun, WANG Rong*, NI Jun, LIN Jianxin, WEI Kemei

National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, Fuzhou University, Fuzhou 350002, Fujian, China

Abstract: Ru/MgO-CeO₂ catalysts were prepared by co-precipitation with different precursors, including K₂RuO₄, Ru(Ac)₃, and RuCl₃, the obtained catalysts were characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, N₂ physisorption, temperature-programmed reduction, and CO chemisorption. The results showed that the ammonia synthesis activity of the Ru/MgO-CeO₂ catalyst prepared with K₂RuO₄ was 16.0% at 10 MPa, 450 °C, and 10 000 h⁻¹, which was higher than those obtained with the other two precursors. The turnover frequency (TOF) of the Ru/MgO-CeO₂ catalyst prepared with K₂RuO₄ was higher than those obtained with the other precursors under the same reaction conditions. The influence of precursors and preparation methods on the structure and performance of the catalysts was studied. The ratio of Ru/MgO-CeO₂ catalysts prepared with K₂RuO₄, Ru(Ac)₃, and RuCl₃ as precursors for ammonia synthesis turnover frequency is 1.33:1.05:1 under 10 MPa, 425 °C, and 10 000 h⁻¹.

Key words: precursor; ammonia synthesis; magnesium oxide; cerium dioxide; ruthenium

Ru 催化剂被誉为继熔铁催化剂之后的第二代氨合成催化剂^[1,2], 其中石墨化碳体系的 Ru 催化剂已在工业中得到应用, 但载体活性炭在工业氨合成条件下的甲烷化导致了 Ru 催化剂稳定性下降^[3,4]。研究表明, MgO 是 Ru 基氨合成催化剂中较为理想的载体^[5,6]。Aika 等^[7]发现在 Ru/MgO 上浸渍铜系硝酸盐溶液后, 在 315 °C, 80 kPa 的条件下所得催化剂的活性比 Ru/MgO 增加 2 倍。铜系氧化物不仅是

Ru/MgO 催化剂的助剂^[7], 而且也是较好的 Ru 催化剂载体^[8,9]。Saito 等^[10]以 MgO-CeO₂ 为载体, 在有机溶剂中浸渍 Ru₃(CO)₁₂ 制得 Ru/MgO-CeO₂ 催化剂, 当 MgO 与 CeO₂ 摩尔比为 1:1 时, 催化剂活性比相同条件下制备的 Ru/MgO 催化剂提高近 4 倍。但是 Ru₃(CO)₁₂ 价格昂贵、制备过程复杂, 不利于催化剂的工业应用。

目前 Ru 系氨合成催化剂使用的 Ru 前驱体除

收稿日期: 2010-05-27.

联系人: 王 榕. Tel: (0591)83731234-8314; E-mail: rwang@fzu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金(20576021); 国家科技支撑计划(2007BAE08B02).

了 Ru₃(CO)₁₂^[11,12] 还有 RuCl₃^[13,14], 但后者残留的 Cl⁻ 是氨合成反应的毒物^[15]. Murata 等^[16] 研究以 RuCl₃ 为 Ru 前驱体的 Ru/Al₂O₃ 催化剂时发现, 残留的 Cl⁻ 强烈地抑制了催化剂氨合成的活性. Rossetti 等^[17] 以活性炭 (AC) 为载体, K₂RuO₄ 为前驱体, Ru 负载量为 1.9%, 研究发现, 在 430 °C, 10 MPa, 30 000 h⁻¹ 条件下, 其出口氨浓度为 12.4%, 比以 RuCl₃ 为前驱体催化剂活性高. 本文采用金属 Ru 粉, KOH, KNO₃ 合成了一种无 Cl 的 K₂RuO₄, 以该 K₂RuO₄, RuCl₃ 和 Ru(Ac)₃ 等三种廉价盐分别制备了 Ru/MgO-CeO₂ 催化剂, 比较了它们的氨合成性能, 讨论了 Ru 前驱体对催化剂性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 以 K₂RuO₄ 为前驱体

将金属 Ru 粉 (AR), KOH (AR) 和 KNO₃ (AR) 的粉末以摩尔比为 1:1:1 均匀混合于 Ni 坩锅中, 于 100 °C 熔化 1 h, 450 °C 熔化 1 h. 反应完全后即得 K₂RuO₄, 冷却备用.

将摩尔比为 1:1 的 Mg(NO₃)₂·6H₂O (AR) 和 Ce(NO₃)₃·6H₂O (AR) 混合后, 加入 100 ml 去离子水和一定量的 K₂RuO₄ (Ru 负载量为载体理论质量的 4%), 搅拌均匀后, 在 60 °C 油浴中预加热 30 min, 在搅拌条件下加入一定量的 1.0 mol/L KOH (AR) 溶液. 在 60 °C 陈化 2 h, 取出静置, 冷却至室温, 离心分离, 所得样品经 120 °C 干燥 24 h, 550 °C 焙烧 4 h, 450 °C H₂-Ar 混合气还原 4 h. 筛取所得样品 12~16 目备用, 记为 Ru/MgO-CeO₂-A.

1.1.2 以 Ru(Ac)₃ 为前驱体

在 0.668 g AgNO₃ (AR) 中加入一定量的 1.8 mol/L KOH, 有固体生成后加入过量的 CH₃COOH (AR), 加热直至沉淀溶解, 再向溶液中加入一定量的 2.5% RuCl₃ 溶液, 将沉淀物离心, 多次水洗, 上层即为 Ru(Ac)₃, 备用.

将摩尔比为 1:1 的 Mg(NO₃)₂·6H₂O 和 Ce(NO₃)₃·6H₂O 混合后加入 100 ml 去离子水, 以及一定量的 Ru(Ac)₃ (Ru 负载量同上), 搅拌均匀后, 在 60 °C 油浴中预加热 30 min, 在搅拌条件下加入一定量的 1.0 mol/L KOH 溶液. 在 60 °C 陈化 2 h, 取出静置冷却至室温, 离心分离, 水洗直至 AgNO₃ 检

测不出 Cl⁻, 所得沉淀物的热处理步骤同上, 样品记为 Ru/MgO-CeO₂-B.

1.1.3 以 RuCl₃ 为前驱体

将摩尔比为 1:1 的 Mg(NO₃)₂·6H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O 和一定量的 2.5% RuCl₃ (Ru 负载量同上) 混合后, 加入 100 ml 去离子水, 在 60 °C 油浴中预加热 30 min, 在搅拌条件下加入一定量的 1.0 mol/L KOH 溶液. 在 60 °C 陈化 2 h, 取出静置冷却至室温, 离心分离, 水洗直至 AgNO₃ 检测不出 Cl⁻, 所得沉淀物的热处理步骤同上. 所得催化剂标记为 Ru/MgO-CeO₂-C.

1.2 催化剂的活性评价

在四管平行反应器中分别加入 2 ml Ru/MgO-CeO₂ 催化剂, 催化剂用 N₂:H₂=1:3 的混合气还原 12 h, 在测试温度下稳定 2 h, 再进行活性测试. 反应器出口氨浓度采用化学滴定法测得. 称取一定量的标准稀硫酸溶于气体吸收管中, 加入刚果红作为指示剂, 通入反应尾气, 当溶液由蓝色变为红色时即为反应等当点, 根据硫酸当量, 吸收时间和剩余混合气体体积计算出口反应气中氨浓度, 以体积分数计^[18].

1.3 催化剂的表征

X 射线衍射 (XRD) 测试在荷兰 PANalytical 公司的 Xpert PRO 型粉末衍射仪上进行, Co K_α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 2θ = 10°~80°, 扫描速度 0.02°/s.

X 射线荧光光谱 (XRF) 采用荷兰 PANalytical 公司的 Axion 型 X 射线荧光光谱仪分析. 通过压片法测定材料的元素组成及其相对百分含量.

N₂ 物理吸附使用 Micromeritics ASAP 2100 型吸附仪测定样品比表面积、比孔容和孔径分布. 称取一定量的样品, 在 250 °C 真空脱气预处理 3 h, 在液氮温度下进行实验, 样品比表面采用 BET 方程计算求得, 比孔容取 p/p₀=0.99 时相应的吸附体积; 孔径分布曲线由 BJH 法求出.

CO 化学吸附在 Micromeritics AutoChem 2910 型全自动催化剂表征系统上进行. 称取 0.12 g 样品置于 U 形石英管中, 在 450 °C 用 H₂ 预还原 2 h, 载气吹扫 1.5 h 后, 在相应气氛中降至室温, 待基线平稳后, 以纯 CO 为标准吸附气, He 气为载气, 采用脉冲进样, 至峰面积相同, 根据气体的累积吸附量来计算 Ru 的分散度及其粒径.

H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR) 实验装置同化学吸附实验, 称取 0.10 g 催化剂样品, 置于玻璃反应器内, 在 450 °C 用 30 ml/min 高纯 Ar 气吹扫 1 h 后, 降至室温, 继续用高纯 Ar 吹至基线平稳. 以 10%H₂-90%Ar 混合气 (30 ml/min) 进行程序升温至 750 °C, 升温速率 10 °C/min.

2 结果和讨论

2.1 Ru 前驱体对 Ru/MgO-CeO₂ 催化剂氨合成性能的影响

不同 Ru 前驱体制备的催化剂上氨合成反应结果见表 1. 可以看出, 各 Ru/MgO-CeO₂ 催化剂上氨合成反应性能差别较大. 425 °C 时, 催化剂 C 的氨合成活性明显比催化剂 A 和 B 的低. 当温度升至 450 °C 时, 催化剂 A 的出口氨浓度达 16.0%. 在 425 和 450 °C 时的催化剂 A 的 TOF 值最高, B 次之, C 最低, 其比值为 1.33:1.05:1. 可见, 以 K₂RuO₄ 作前驱体制备的 Ru/MgO-CeO₂ 催化剂具有更高的转化效率, 有利于 Ru 的充分利用.

2.2 XRD 结果

图 1 为载体 CeO₂ 及各 Ru/MgO-CeO₂ 催化剂经 H₂-Ar 混合气于 450 °C 还原后的 XRD 谱, 可以看出, 三种催化剂中均未检出 Ru⁰ 或者 RuO₂ 相, 这可能是由于 Ru 的含量较低或高度分散在催化剂中^[19]. 还可以看出, 三种催化剂中均未检出 MgO 特征峰, 但出现 CeO₂ 特征谱峰. 与 Saito 等^[10] 结果一致, 即在 MgO 与 CeO₂ 的摩尔比为 1:1 时, MgO-CeO₂ 样品均为 CeO₂ 的立方萤石结构.

2.3 XRF 结果

表 2 为各 Ru/MgO-CeO₂ 催化剂的 XRF 分析结果. 可以看出, 催化剂 B 和 C 即使经水洗和还原后, 仍然残留较多的 Cl⁻, 且后者更多. 研究表明, 以 RuCl₃ 为 Ru 前驱体, 残留的 Cl⁻ 离子与氧化物中的

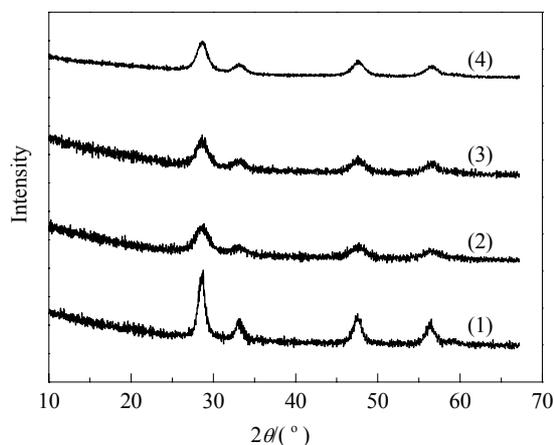


图 1 不同样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of different samples. (1) CeO₂; (2) Ru/MgO-CeO₂-A; (3) Ru/MgO-CeO₂-B; (4) Ru/MgO-CeO₂-C.

表 2 不同催化剂样品各元素含量

Table 2 Elemental concentration of different catalyst samples

Sample	Elemental concentration (%)					
	MgO	CeO ₂	F	Cl	RuO ₂	K ₂ O
Ru/MgO-CeO ₂ -A	40.50	50.23	4.03	—	3.90	0.81
Ru/MgO-CeO ₂ -B	40.58	50.99	4.21	0.088	3.55	0.21
Ru/MgO-CeO ₂ -C	41.79	50.35	3.72	0.121	3.17	0.11

氧成键, 因而难以除去^[15], 而当以 K₂RuO₄ 为 Ru 前驱体时, 在检测限内未检出 Cl.

结合表 1 和 2 可发现, 催化剂 B 和 C 中都残留 Cl⁻, 其氨合成 TOF 值均比催化剂 A 低, 其中催化剂 C 中 Cl⁻ 更多, 因而 TOF 更低. 由此可见, Cl⁻ 是影响 Ru/MgO-CeO₂ 催化剂氨合成转换一个重要因素.

2.4 前驱体对催化剂织构性质的影响

表 3 为三种 Ru 前驱体制备的 Ru/MgO-CeO₂ 催化剂的织构性质. 由表可见, 催化剂 A 比表面积为 114 m²/g, 是催化剂 B 和 C 的 1.65 和 1.9 倍. 较大的比表面积有利于 Ru 的均匀负载. 三种催化剂的孔径分布差别较小, 主要是中孔 (2~6 nm). 图 2 为

表 1 Ru 前驱体对 Ru/MgO-CeO₂ 催化剂氨合成性能的影响

Table 1 Effect of precursors on the catalytic properties of the Ru/MgO-CeO₂ catalysts prepared with different precursors for NH₃ synthesis

Sample	Precursor	NH ₃ concentration (%)			TOF (10 ⁻² s ⁻¹)	
		425 °C	450 °C	475 °C	425 °C	450 °C
Ru/MgO-CeO ₂ -A	K ₂ RuO ₄	10.9	16.0	11.9	9.9	13.9
Ru/MgO-CeO ₂ -B	Ru(Ac) ₃	9.9	12.1	11.7	7.8	10.4
Ru/MgO-CeO ₂ -C	RuCl ₃	7.1	11.9	11.3	7.4	9.1

Reaction conditions: 10 MPa, 10000 h⁻¹.

Catalyst reduced with 10%H₂-90%N₂ at 450 °C for 4 h preceded all activity tests

表 3 各 Ru/MgO-CeO₂ 催化剂的表面结构性质
Table 3 Texture properties of various Ru/MgO-CeO₂ catalysts

Sample	A_{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore radius (nm)
Ru/MgO-CeO ₂ -A	114	0.19	3.34
Ru/MgO-CeO ₂ -B	69	0.13	2.23
Ru/MgO-CeO ₂ -C	60	0.16	2.60

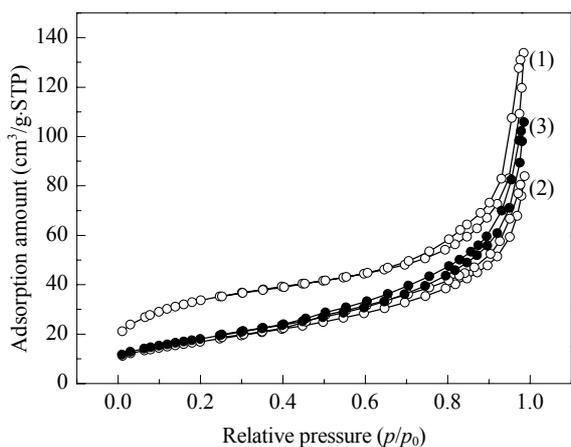


图 2 不同前驱体制备的 Ru/MgO-CeO₂ 催化剂的 N₂ 物理吸附脱附等温线

Fig. 2. N₂ physisorption isotherms of Ru/MgO-CeO₂ catalysts prepared by different precursors. (1) Ru/MgO-CeO₂-A; (2) Ru/MgO-CeO₂-B; (3) Ru/MgO-CeO₂-C.

各催化剂的吸附等温线, 可以看出, 各等温线均为 IV 型, 具有相似的孔形状。

结合表 1 和表 3 可以看出, 催化剂比表面积对催化剂的氨合成转换的影响很大, 催化剂比表面积越大, 其氨合成转换越快。因此比表面积也是影响催化剂氨合成转换频率的一个关键因素。

2.5 CO 吸附结果

表 4 为不同 Ru 前驱体制备的催化剂的 CO 吸附结果。由表可见, 催化剂 C 上 Ru 的分散度较高, 为 25.39%, 而催化剂 A 和 B 的略低, 分别为 21.52% 和 19.21%。Murata 等^[20]研究了一系列 Ru 前驱体对 Ru/Al₂O₃ 催化剂性能的影响时发现, 以 K₂RuO₄ 为前驱体时, 催化剂的 Ru 分散度较低, 但是氨合成 TOF

表 4 不同的 Ru/MgO-CeO₂ 催化剂的 CO 吸附结果
Table 4 CO chemisorption for various Ru/MgO-CeO₂ catalysts

Sample	CO uptake (ml/g)	Dispersion (%)	d_{Ru} /nm
Ru/MgO-CeO ₂ -A	1.91	21.52	3.1
Ru/MgO-CeO ₂ -B	1.70	19.21	2.8
Ru/MgO-CeO ₂ -C	2.25	25.39	3.8

最高; 以 RuCl₃ 为前驱体时, Ru/Al₂O₃ 催化剂的 Ru 分散度、活性及 TOF 均较低。这与本文的结果一致。

由此可见, 不同 Ru 前驱体制备的催化剂上 Ru 分散度与氨合成转换频率没有关联。

2.6 H₂-TPR 结果

图 3 为载体 MgO-CeO₂ 和各催化剂的 H₂-TPR 谱。可以发现, 载体 MgO-CeO₂ 的还原温度为 578 °C, 负载 Ru 后, 载体还原峰明显向低温方向移动, 这表明 Ru 的负载可大大促进载体的还原。这与 Saito 等^[10]的结论一致。Jacobs 等^[21]也发现, 贵金属的负载可以促进载体 CeO₂ 表面氧的还原。由图 3 可见, 各催化剂都出现两个峰, 其中低温还原峰应归属于 RuO₂ 的还原^[22]。研究表明, RuO₂ 的还原为 Ru⁴⁺ → Ru⁰^[23], 没有出现中间的价态 Ru³⁺ 或 Ru²⁺。

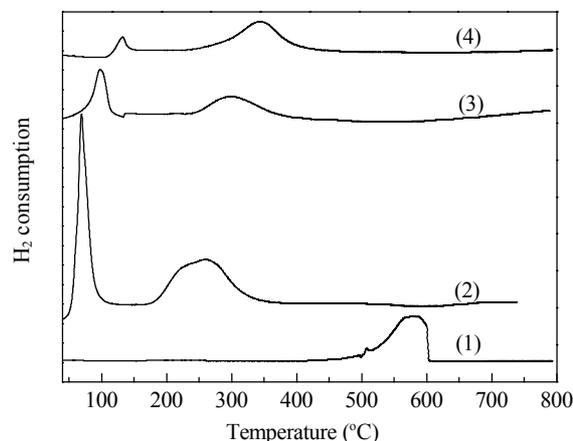


图 3 不同样品的 H₂-TPR 谱

Fig. 3. H₂-TPR profiles of different samples. (1) MgO-CeO₂; (2) Ru/MgO-CeO₂-A; (3) Ru/MgO-CeO₂-B; (4) Ru/MgO-CeO₂-C.

Ru 物种的理论耗氢量可依据下式算得: RuO₂ + H₂ → Ru⁰ + 2H₂O, 结果见表 5。可以看出, 催化剂 A 和 B 中 Ru 物种实际耗氢量大于理论值, 可能归因于金属 Ru 吸附的氢溢流到载体表面上, 这与

表 5 各样品的 H₂-TPR 数据
Table 5 H₂-TPR data of different samples

Sample	Peak position (°C)		H ₂ consumption (ml/g)		
	T_1	T_2	n_{1a}	n_{1b}	n_2
MgO-CeO ₂	—	578	—	—	9.11
Ru/MgO-CeO ₂ -A	70	260	11.44	2.33	17.80
Ru/MgO-CeO ₂ -B	97	298	3.63	2.33	4.83
Ru/MgO-CeO ₂ -C	132	343	1.09	2.33	6.88

n_{1a} , n_2 : H₂ consumption from TPR.

n_{1b} : H₂ consumption obtained theoretically.

Izumi 等^[24]结果一致. Chary 等^[25]研究 Ru/Nb₂O₅ 催化剂时也发现, Ru 的实际耗氢量比理论值大, 他们也将其归因于氢溢流.

结合表 5 和图 3 可以看出, 不同 Ru 前驱体制备的催化剂中 Ru 物种的还原温度以及耗氢量不同. 催化剂 A 中 Ru 的还原温度为 70 °C, 催化剂 C 为 132 °C, 可见, 以 K₂RuO₄ 为 Ru 前驱体, 制备的 Ru/MgO-CeO₂ 催化剂中 Ru 物种更易被还原.

各催化剂在 200~400 °C 的高温还原峰可归属于 CeO₂ 表面氧的还原^[26], CeO₂ 的理论耗氢量可依据下列方程计算: H₂ + 2CeO₂ = Ce₂O₃ + H₂O. 由表 5 可见, 催化剂 A 载体的还原温度为 260 °C, 耗氢量最大; 催化剂 B 和 C 的分别为 298 和 343 °C, 其中催化剂 B 的耗氢量最小, 这可能是由于各催化剂中残留氯的含量不同, 其中催化剂 C 中较多, Cl⁻具有很强的电负性, 阻碍了电子在 Ru 之间或 Ru 与载体之间的传递, 使得 Ru 表面局部电子密度下降^[15]. Shiflett 等^[27]认为, Cl⁻的存在使得 Ru 催化剂上 Ru 的电子密度减小, 从而抑制氨合成速率, 影响了载体或 Ru 的还原, 乃至二者的还原难易程度.

结合表 1 和图 3, 催化剂的活性和氨合成 TOF 与钌和载体的还原性质密切相关. Izumi^[24]等在考察 Ni 对 Ru/CeO₂ 催化剂性能的影响时发现, 载体还原程度的增加有利于提高 Ru/CeO₂ 催化剂的氨合成活性, Saito 等^[10]也有类似的结论.

3 结论

以 K₂RuO₄, Ru(Ac)₃ 和 RuCl₃ 为 Ru 前驱体分别制备了 Ru/MgO-CeO₂ 氨合成催化剂, 发现前驱体对载体和 Ru 的还原难易程度、催化剂的微孔结构和比表面积影响较大, 因而各催化剂的氨合成转换频率差别较大. 其中以 K₂RuO₄ 为前驱体时, 催化剂氨合成的转换频率较高, 但该催化剂中 Ru 的分散度有待提高. 本文以 Ru 粉、KOH 和 KNO₃ 为原料来合成 K₂RuO₄ 前驱体, 可望解决目前工业上废渣中的 Ru 粉的回收利用.

参 考 文 献

- Zeng H S, Inazu K, Aika K. *Appl Catal A*, 2001, **219**: 235
- Bielawa H, Hinrichsen O, Birkner A, Muhler M. *Angew Chem, Int Ed*, 2001, **40**: 1061
- Li Z L, Liang C H, Feng Z C, Ying P L, Wang D Z, Li C. *J Mol Catal A*, 2004, **211**: 103
- Kowalczyk Z, Jodzis S, Rarog W, Zielinski J, Pielaszek J. *Appl Catal A*, 1998, **173**: 153
- Moggi P, Predieri G, Maione A. *Catal Lett*, 2002, **79**: 7
- Xu Q C, Lin J D, Fu X Z, Liao D W. *Catal Commun*, 2008, **9**: 1214
- Aika K, Takano T, Murata S. *J Catal*, 1992, **136**: 126
- Niwa Y, Aika K. *Chem Lett*, 1996, **25**: 3
- Niwa Y, Aika K. *J Catal*, 1996, **162**: 138
- Saito M, Itoh M, Iwamoto J, Li C Y, Machida K. *Catal Lett*, 2006, **106**: 107
- Moggi P, Albanesi G, Predieri G, Spoto G. *Appl Catal A*, 1995, **123**: 145
- Szmigiel D, Raróg-Pilecka W, Miskiewicz E, Glinski M, Kielak M, Kaszkur Z, Kowalczyk Z. *Appl Catal A*, 2004, **273**: 105
- Liang C H, Wei Zh B, Xin Q, Li C. *Appl Catal A*, 2001, **208**: 193
- Rarog W, Kowalczyk Z, Sentek J, Skladanowski D, Zielinski J. *Catal Lett*, 2000, **68**: 163
- 柴海芳, 韩文锋, 朱虹, 刘化章. 化学进展 (Chai H F, Han W F, Zhu H, Liu H Zh. *Progr Chem*), 2006, **18**: 1262
- Murata S, Aika K. *J Catal*, 1992, **136**: 110
- Rossetti I, Forni L. *Appl Catal A*, 2005, **282**: 315
- 倪军, 王榕, 林建新, 魏可镁. 催化学报 (Ni J, Wang R, Lin J X, Wei K M. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 185
- 罗小军, 王榕, 林建新, 魏可镁. 催化学报 (Luo X J, Wang R, Lin J X, Wei K M. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 1125
- Murata S, Aika K. *Appl Catal A*, 1992, **82**: 1
- Jacobs G, Chenu E, Patterson P M, Williams L, Sparks D, Thomas G, Davis B H. *Appl Catal A*, 2004, **258**: 203
- Hosokawa S, Kanai H, Utani K, Taniguchi Y I, Saito Y, Imamura S. *Appl Catal B*, 2003, **45**: 181
- Bachiller-Baeza B, Guerrero-Ruiz A, Rodriguez-Ramos I. *J Catal*, 2005, **229**: 439
- Izumi Y, Iwata Y, Aika K. *J Phys Chem*, 1996, **100**: 9421
- Chary K V R, Srikanth C S, Venkat-Rao V. *Catal Commun*, 2009, **10**: 459
- Luo X J, Wang R, Ni J, Lin J X, Lin B Y, Xu X M, Wei K M. *Catal Lett*, 2009, **133**: 382
- Shiflett W K, Dumesic J A. *Abstract paper of ACS*, 1981, **182**: 178