

碳助剂对完全液相法制备的 Cu-Zn-Al 催化剂性能的影响

黄 伟, 李文辉, 孙景晓, 阴丽华

太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西太原 030024

摘要: 采用完全液相法制备了 Cu-Zn-Al 催化剂, 研究了碳纳米管和碳微球的加入对该催化剂 CO 加氢合成低碳醇反应性能的影响, 并用 X 射线粉末衍射、氮气吸附、氢气程序升温还原和氨气程序升温脱附-质谱等方法对催化剂进行了表征。结果表明, 用完全液相法制备的 Cu-Zn-Al 甲醇合成催化剂具有一定的合成低碳醇和低碳烃的能力, 这种能力归结于较大 Cu⁰ 晶粒的产生。一定量碳微球的加入可大大减小 Cu⁰ 晶粒度, 从而大幅度提高甲醇选择性。

关键词: 铜; 锌; 铝; 完全液相制备法; 低碳醇; 碳纳米管; 碳微球

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Effect of Carbon Promoters on the Performance of Cu-Zn-Al Catalyst Prepared by Complete Liquid-Phase Technology

HUANG Wei*, LI Wenhui, SUN Jingxiao, YIN Lihua

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

Abstract: Cu-Zn-Al slurry catalysts were prepared by a complete liquid-phase technology and characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption, H₂ temperature-programmed reduction, and NH₃ temperature-programmed desorption. The effects of carbon nanotubes and carbon microspheres as promoters on catalyst performance for alcohol synthesis were investigated. The results indicated that the Cu-Zn-Al methanol synthesis catalysts showed activity for the synthesis of higher alcohols and hydrocarbons. Cu⁰ particles with larger grain size were conducive to the growth of carbon chains. Adding carbon microspheres can significantly decrease the size of Cu⁰ particles and improve the selectivity for methanol.

Key words: copper; zinc; aluminum; complete liquid-phase technology; higher alcohol; carbon nanotube; carbon microsphere

在全球石油供应日趋紧张、竞争日趋激烈的大背景下, 寻找石油替代能源已成为世界各国的普遍共识。我国的化石能源资源状况是贫油和少气, 煤炭资源相对丰富, 煤、石油和天然气的剩余探明可采储量分别占世界总量的 13.5%, 1.3% 和 1.1%。因此, 发展以煤为基础制取石油替代燃料和化工原料是比较现实的选择。低碳混合醇作为石油基替代燃料, 不含芳香族化合物和硫, 辛烷值高, 具有潜在的环保优势和重要的经济价值^[1,2]。迄今为止, 人们已开发出多种合成低碳醇的催化剂体系, 其中, Cu 基催化剂是由

碱金属氧化物改性 Cu 基甲醇合成催化剂而得。它由于采用与甲醇合成相类似的工艺, 操作条件温和, 成本低, 因而具有相当大的吸引力, 人们对此做了大量的研究和开发工作^[3~5]。但是, 目前催化剂热稳定性和 C₂₊ 醇选择性及收率尚不能满足大规模工业化生产的要求。

以完全液相技术来制备催化剂是针对浆态床催化剂的使用特性而提出的, 是基于催化材料的形成和生长应是在与环境的交互作用中完成的这一理念, 试图通过使催化剂的制备环境与使用环境完全

收稿日期: 2010-05-11.

联系人: 黄 伟. Tel/Fax: (0351)6018073; E-mail: huangwei@tyut.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20471040); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2005CB221204); 山西省重点实验室开放基金 (2009011059-13).

一致来解决失活问题^[6,7]. 本课题组已发现, 采用完全液相技术制备的 Cu-Zn-Al₂O₃ 催化剂具有一定的催化 CO 加氢合成低碳混合醇的能力, 乙醇选择性最高可达 40% 以上^[8], 并在浆态床反应器中表现出了良好的稳定性.

另一方面, 近年来碳纳米管和碳微球等新型催化材料因具有独特的纳米孔结构、高比表面积和优异的吸附性能而备受关注^[9~11]. 因此, 本文采用完全液相法制备了 Cu 基催化剂, 并考察了碳纳米管和碳微球的添加对催化剂性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

按照催化剂的原料配比, 称取一定量异丙醇铝 (AR, 天津市光复精细化工研究所) 加入到含有一定量聚乙烯吡咯烷酮 (CP, 国药集团化学试剂有限公司) 的 90 ml 水中, 在 353 K 水解 1.5 h, 然后在强烈搅拌下加入 0.9 ml 浓硝酸解胶 1 h, 得到铝溶胶. 称取一定量硝酸铜和硝酸锌 (AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司) 溶于 60 ml 无水乙醇中, 将预先经浓硝酸处理的碳纳米管或碳微球分别以 0.5% 或 2% 的含量加入上述乙醇溶液中混合均匀. 在 368 K 强烈搅拌下, 将该乙醇溶液加入到铝溶胶中, 恒温搅拌 10 h 得到均匀的蓝色凝胶. 将凝胶在室温下老化 10 d 后, 用丙酮置换三次, 然后加入 0.5 ml 失水山梨醇油酸酯 (span-80), 并同时加入 300 ml 液体石蜡 (CR, 上海前进化学试剂厂, 馏出温度在 613 K 以上), 强烈搅拌下使凝胶均匀分散在液体石蜡中, 然后在 N₂ 气氛下程序升温至 553 K 恒温搅拌 8 h, 得到黑色的浆状催化剂.

在固定 Cu-Zn-Al 摩尔比的条件下, 采用上述方法分别制备不加碳助剂、加入助剂碳纳米管和碳微球的三种催化剂, 所得样品分别记为 Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Al-CNT 和 Cu-Zn-Al-CMS.

1.2 催化剂的活性评价

将 200 ml 浆状催化剂 (固含量 11%) 放入 0.5 L 的高压釜中, 用 20% H₂-80% N₂ 混合气于 553 K (0.5 K/min) 常压还原 10 h; 降温后切换为合成气 ($n(\text{H}_2)/n(\text{N}_2)=2$) 进行反应. 反应条件为入口气体流量 150 ml/min, 搅拌转速 1 000 r/min, 523 K, 4.5 MPa.

反应产物由气相色谱仪在线分析, TCD 检测器

(色谱柱 TDX-01) 和 FID 检测器 (色谱柱 GDX-502) 并联, Ar 为载气, 其中 TCD 检测 H₂ 和 CO 等, FID 检测甲醇、乙醇、二甲醚、甲烷和 C₂~C₄ 的烃类等, 采用外标法定量分析各组分的含量, 经过碳平衡后计算 CO 转化率和各产物的选择性.

1.3 催化剂的表征

将反应前后的浆状催化剂经过石油醚 (天津市科密欧化学试剂有限公司) 抽提处理, 在 343 K 下烘干后进行表征.

催化剂的 X 射线粉末衍射 (XRD) 分析在 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K α 辐射源, 电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描速率 8°/min. Cu 晶粒大小由 Cu(111) 面的衍射峰 ($2\theta=43.3^\circ$) 用 Scherrer 公式计算得到. 氢气程序升温还原 (H₂-TPR) 和氨气程序升温脱附-质谱 (NH₃-TPD-MS) 实验都在天津先权 TP-5000 型多用吸附仪上进行, 配备 QIC-20 型质谱检测器. TPR 样品装填量为 50 mg, 以 5% H₂-95% N₂ 为还原气, 流量 20 ml/min, 升温速率 10 K/min, 始温 323 K, 终温 783 K, TCD 检测耗氢量. NH₃-TPD-MS 样品装填量为 100 mg, 样品先在 423 K, He 气氛下吹扫 60 min, 然后脉冲吸附 NH₃, 降温到 323 K 吹除物理吸附的 NH₃, 最后从 323 K 程序升温到 1 073 K 脱附 NH₃, 采用 m/e 比 16 为标记记录 NH₃ 脱附曲线. N₂ 吸附采用意大利 Carlo Erba 公司的 Sorp tomatic 1990 型吸附仪测定, 利用 BET 方程计算催化剂的比表面积和比孔容, 用 BJH 法计算孔径分布.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的催化性能

表 1 为各催化剂上 CO 加氢合成低碳醇反应结果. 可以看出, 三个催化剂在反应 8 d 内均未出现失活, 说明催化剂稳定性较好, 这与以往结果一致^[6,7,11,12], 再一次表明完全液相技术制备催化剂对浆态相反应具有很好的适应性. 其中未加碳助剂的 Cu-Zn-Al 催化剂最有利于碳链增长, 乙醇平均选择性达 16.3%, C₃₊ 醇平均选择性达 7.4%, C₂₊ 烃平均选择性也达 40.4%, 表明完全液相法制备的催化剂相对于常规方法制备的催化剂有利于 C₂₊ 醇和 C₂₊ 烃的生成. 与不加碳助剂的催化剂相比, 加入助剂碳纳米管和碳微球后, CO 平均转化率分别从 15.0% 提高到 19.5% 和 18.3%, 但 C₂₊OH 选择性下降, 其中在

表 1 不加碳助剂和加入碳助剂的 Cu-Zn-Al 催化剂的催化性能

Table 1 Catalytic performance of the Cu-Zn-Al catalysts with or without carbon nanotubes (CNT) or carbon microspheres (CMS) as promoters

Catalyst	t/d	X(CO)/%	Selectivity (%)									
			MeOH	EtOH	DME	C ₃₊ OH	C ₂₊ OH	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₂₊
Cu-Zn-Al	1	13.0	15.4	15.8	0.3	8.2	24.0	19.4	17.3	16.2	7.4	40.9
	2	12.0	15.0	17.9	0.6	7.8	25.7	17.1	17.3	16.2	8.1	41.6
	3	14.1	14.0	16.0	0.4	7.4	23.4	23.4	15.1	16.0	7.7	38.8
	4	15.2	12.6	16.4	0.6	7.3	23.7	23.6	14.7	16.5	8.3	39.5
	5	15.8	11.6	16.9	0.3	6.8	23.7	24.2	15.4	16.5	8.3	40.2
	6	16.7	12.3	13.0	0.7	7.4	20.4	25.1	15.8	17.1	8.6	41.5
	7	15.9	11.6	17.0	0.7	7.6	24.6	23.3	14.8	16.2	8.8	39.8
	8	16.9	11.0	17.2	0.6	6.4	23.6	23.6	15.1	16.8	9.3	41.2
Cu-Zn-Al-CNT	1	13.1	9.9	11.4	0.5	4.6	16.0	29.3	18.1	17.5	8.6	44.2
	2	19.1	10.7	12.1	0.7	5.0	17.1	27.2	17.7	17.6	9.0	44.3
	3	18.1	10.6	12.2	0.9	4.9	17.1	26.6	17.6	18.0	9.2	44.8
	4	21.8	11.8	12.2	0.5	6.0	18.2	26.5	16.9	17.2	8.9	43.0
	5	21.9	12.4	13.8	0.8	6.3	20.1	24.6	16.7	17.0	8.4	42.1
	6	19.7	11.4	12.4	0.8	5.8	18.2	24.8	17.6	18.1	9.1	44.8
	7	20.6	11.8	12.4	0.5	6.1	18.5	24.3	17.6	18.2	9.1	44.9
	8	21.7	12.0	13.0	0.9	6.3	19.3	25.3	17.6	17.1	7.8	42.5
Cu-Zn-Al-CMS	1	16.7	70.3	5.6	7.0	0.5	6.1	8.0	3.2	3.2	2.2	8.6
	2	16.2	69.9	5.6	8.4	0.6	6.2	7.7	2.2	2.6	3.0	7.8
	3	16.8	69.1	4.1	11.6	0.0	4.1	7.7	1.8	2.4	3.3	7.5
	4	17.6	71.6	4.0	12.8	0.0	4.0	6.9	1.6	1.7	1.4	4.7
	5	21.6	74.9	3.1	10.6	0.0	3.1	6.9	1.5	1.6	1.4	4.5
	6	18.3	74.7	3.3	10.3	0.0	3.3	6.8	1.6	1.7	1.6	4.9
	7	18.6	72.9	3.2	10.2	0.0	3.2	7.4	1.6	1.6	3.1	6.3
	8	20.4	71.0	4.1	11.7	0.0	4.1	7.9	1.8	1.9	1.6	5.3

Reaction conditions: $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2$, 150 ml/min, 4.5 MPa, 523 K. DME: Dimethyl ether; C₃₊OH: Alcohols with three or more carbon atoms; C₁, C₂, C₃, and C₄: Hydrocarbons with one, two, three, and four carbon atoms, respectively.

Cu-Zn-Al-CNT 催化剂上产物分布与不加碳助剂时的基本相当,但各个醇选择性均略有下降,各个烃选择性均略有提高;而 Cu-Zn-Al-CMS 催化剂则表现出与前两者非常不同的产物分布,甲醇平均选择性达 71.8%,乙醇平均选择性仅为 4.1%,C₃₊醇选择性几乎接近零,总烃选择性也低至 19.8%,且以甲烷为主,而另外两个催化剂上总烃选择性都在 40% 以上,且以 C₂₊为主.另外,Cu-Zn-Al-CMS 催化剂还表现出较高的二甲醚选择性,平均可达 10.3%,说明其酸性较强,酸中心较多.由此可见,不加碳助剂的催化剂最有利于 C₂₊醇合成,而碳纳米管的加入最有利于 C₂₊烃生成,而碳微球的加入最有利于甲醇生成,并有一定催化甲醇脱水生成二甲醚的能力.

2.2 XRD 结果

图 1 为反应前后各催化剂的 XRD 谱.由图可见,各催化剂均在 43.3°,50.5°和 74.1°附近出现 Cu⁰相衍射峰;在 31.7°,34.4°,36.2°,47.5°,56.5°,62.9°和 67.9°附近出现 ZnO 相衍射峰;没有发现任何形式 Al 氧化

物的衍射峰,表明 Al 氧化物以无定形形态存在.催化剂未经还原就出现金属 Cu 是由完全液相法特殊的制备工艺所造成的^[13].还可以发现,Cu-Zn-Al 和 Cu-Zn-Al-CNT 中的 Cu⁰相衍射峰的 2θ 角较 Cu-Zn-Al-CMS 略为偏低,表明 Cu-Zn-Al-CMS 晶面间距较小,即三个催化剂中 Cu⁰晶粒形貌存在差异,其中 Cu-Zn-Al 与 Cu-Zn-Al-CNT 形貌相近,衍射峰分别位于 43.23°和 43.25°,低于标准单质 Cu 的 43.34°(PDF-2004,65-9026),而与 Cu-Zn-Al-CMS 相差较大,2θ 为 43.54°,表明碳微球与 Cu⁰间的相互作用更强.反应后各催化剂物相与反应前差别不大,这与各催化剂稳定性较高一致.

表 2 为反应前后各催化剂 Cu⁰的平均晶粒大小.由表可见,Cu-Zn-Al-CMS 的 Cu⁰晶粒度远小于 Cu-Zn-Al 和 Cu-Zn-Al-CNT,表明加入碳微球可有效提高 Cu 组分的分散度.结合表 1 可见,Cu⁰晶粒度与乙醇选择性有较好的对应关系,晶粒度越小,甲醇选择性越高,晶粒度越大,乙醇选择性越高.由此推测,

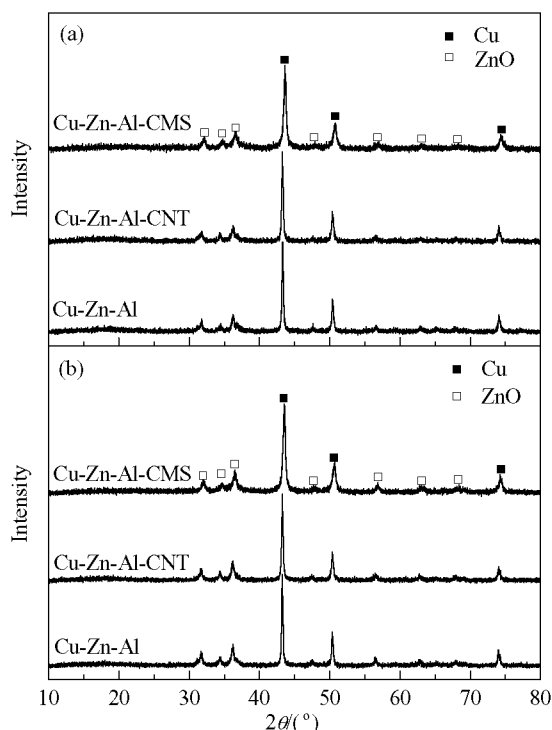


图 1 不同催化剂反应前后的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of different catalysts before (a) and after reaction (b).

表 2 各催化剂中 Cu^0 的平均晶粒大小Table 2 Average crystallite size of Cu^0 in different catalysts

Catalyst	Crystallite size (nm)	
	Before reaction	After reaction
Cu-Zn-Al	36.6	40.9
Cu-Zn-Al-CNT	35.9	38.2
Cu-Zn-Al-CMS	25.7	22.3

较大的 Cu^0 晶粒度有利于 CO 的插入成醇和碳链的增长。

2.3 TPR 结果

图 2 为反应前各催化剂的 TPR 谱. 由图可见, 各催化剂都只在 544~560 K 有一个耗氢峰, 对应于 $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^0$ 的还原^[12], 表明催化剂中存在少量 Cu_2O , 但由于其含量低于以结晶态 Cu_2O 存在的容量, 因此在 XRD 谱中未观察到 Cu_2O 的衍射峰. 比较三个催化剂的还原峰面积可知, Cu-Zn-Al-CMS 峰面积最大, Cu-Zn-Al 最小, 表明前者含有更多的 Cu_2O . 这可能是由于碳微球孔径较大 (见表 3), 在催化剂制备过程中, Cu^{2+} 进入了碳微球的孔道, 吸附于孔道内壁, 使之不易被还原. 显然, 碳微球的加入减缓了 CuO 在液相热处理过程中的还原速度, 使其更多地停留在

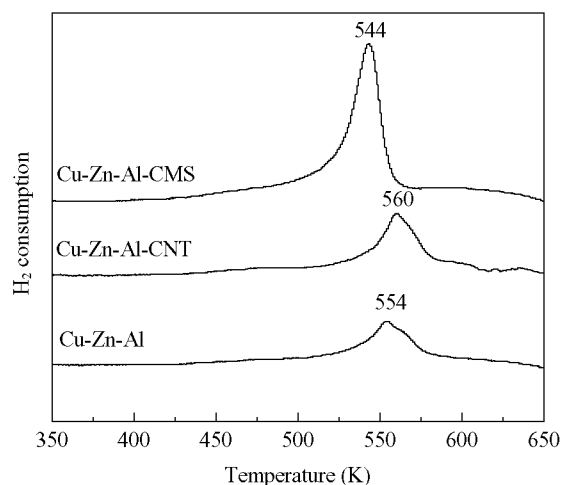


图 2 不同催化剂反应前的 TPR 谱

Fig. 2. TPR profiles of the catalysts before reaction.

Cu_2O 阶段, 避免了 Cu 因还原过快而烧结, 因此 Cu 分散度高, 主耗氢峰温低, Cu^0 晶粒度小.

2.4 NH_3 -TPD-MS 结果

图 3 是反应前各催化剂的 NH_3 -TPD-MS 曲线. 可以看出, 各催化剂都分别在 750, 610 和 410 K 处出现三个脱附峰, 分别对应于催化剂的强酸位、中强酸位和弱酸位^[14], 但各催化剂脱附峰位置略有不同. Cu-Zn-Al-CMS 的强酸酸量最大, 而 Cu-Zn-Al-CNT 与 Cu-Zn-Al 的基本相同. 研究表明^[15], 弱酸位或中强酸位是甲醇脱水的活性中心, 而强酸位只会导致二甲醚进一步脱水生成烃. 由图 3 可见, 三个催化剂的弱酸中心数量相当, 而拥有更多中强酸中心的 Cu-Zn-Al-CMS 催化剂上二甲醚选择性最高,

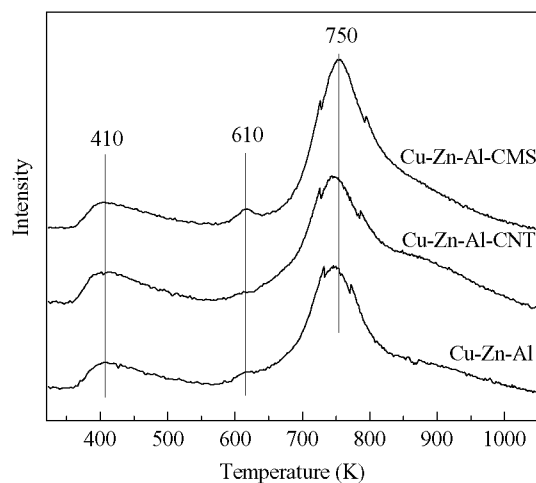
图 3 不同催化剂的 NH_3 -TPD-MS 谱

Fig. 3. NH_3 -TPD-MS profiles of the catalysts.

表 3 各催化剂反应前后的织构性质
Table 3 The physical adsorption analysis results of the catalysts

Catalyst	Before reaction			After reaction		
	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	Pore specific volume (cm^3/g)	Most probable pore radius (nm)	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	Pore specific volume (cm^3/g)	Most probable pore radius (nm)
Cu-Zn-Al	33.4	0.041	1.84	33.4	0.067	1.94
Cu-Zn-Al-CNT	30.3	0.045	1.93	37.8	0.095	1.86
Cu-Zn-Al-CMS	40.8	0.014	1.86	68.1	0.137	1.85
CMS	558.3	0.400	2.86*			

*Mean pore size.

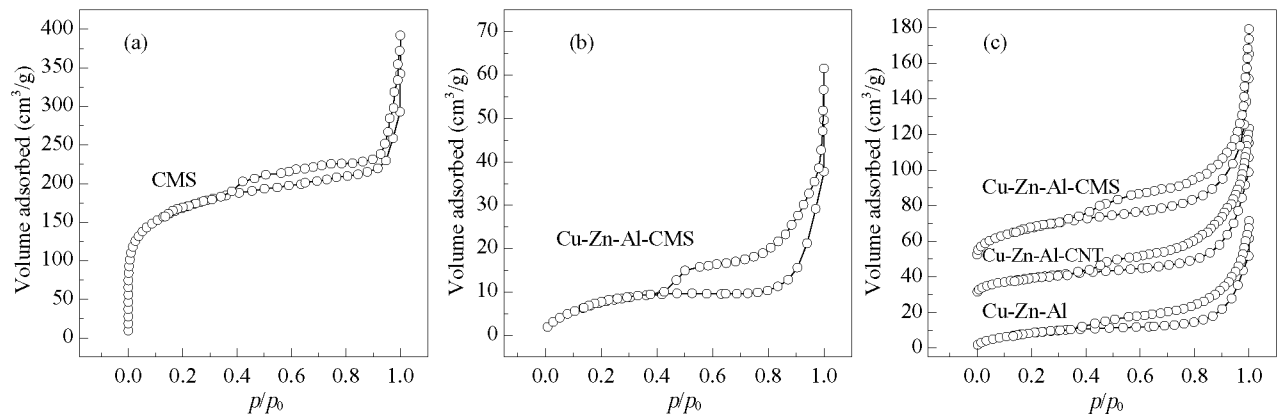


图 4 碳微球以及催化剂反应前后的吸附-脱附等温线
Fig. 4. N_2 adsorption-desorption isotherms of carbon microspheres (a) and the catalysts before (b) and after reaction (c).

Cu-Zn-Al-CNT 与 Cu-Zn-Al 几乎不存在中强酸中心, 其二甲醚选择性都不足 1%, 因此认为中强酸是甲醇脱水生成二甲醚的主要活性位. 由于三个催化剂都含有较多的强酸, 但 Cu-Zn-Al-CNT 与 Cu-Zn-Al 上烃类选择性远高于 Cu-Zn-Al-CMS, 表明该强酸位不是生成烃的主要因素, 而较大的 Cu^0 晶粒度所导致的深度加氢可能是烃生成的主要原因.

2.5 催化剂织构性质

表 3 为各催化剂反应前后的织构性质. 可以看出, 加入碳助剂, 特别是碳微球, 催化剂比表面积增加. 另外, 反应后三个催化剂比表面积和比孔容均增加, 表明在反应过程中催化剂孔结构稳定, 没有出现坍塌现象, 这也与催化剂稳定性高一致.

图 4 为碳微球及各催化剂反应前后的 N_2 吸附脱附曲线. 由图 4 可见, 碳微球吸附等温线类型更接近 I 型, 在很低的压力下就具有较大的吸附量, 但孔分布较宽, 含少量的中、大孔, 因此表现出一定的滞后环. 当引入的催化剂组分进入碳微球孔道, 导致孔结构发生变化, 吸附等温线变成以 IV 型为主, 但没有规则孔道. 反应后样品 N_2 吸附等温线基本没有发生变化,

表明催化剂在反应过程中孔结构没有变化.

3 结论

用完全液相法制备的 Cu-Zn-Al 甲醇合成催化剂具有一定的由合成气制备低碳醇和低碳烃的能力, 并且表现出较高的乙醇选择性, 这与常规方法制备的催化剂明显不同. 结果表明, 乙醇及更高醇选择性随着 Cu^0 晶粒度的增加而增加. 在催化剂中引入多孔碳微球, 由于孔道局域效应, 多孔碳微球的加入使 Cu^0 晶粒度大大减小, 因而乙醇及 C_{2+} 醇的选择性明显降低, 甲醇选择性增加, 并抑制了烃的生成; 而碳纳米管的加入对产物分布影响不大, 仅烃选择性略有上升. 完全液相工艺制备的催化剂有利于乙醇及 C_{2+} 醇的生成, 以及 Cu^0 晶粒度对 CO 插入成更高醇的作用机理还有待进一步研究.

参 考 文 献

1 李德宝, 马玉刚, 齐会杰, 李文怀, 孙予罕, 钟炳. 化学进展 (Li D B, Ma Y G, Qi H J, Li W H, Sun Y H, Zhong B. *Progr Chem*), 2004, **16**: 584
2 张建国, 宋昭峥, 史德文, 蒋庆哲, 孙贵利. 现代化工

- (Zhang J G, Song Zh Zh, Shi D W, Jiang Q Zh, Sun G L. *Mod Chem Ind*), 2007, **27**(suppl): 494
- 3 Mahdavi V, Peyrovi M H. *Catal Commun*, 2006, **7**: 542
- 4 陈宝树, 赵九生, 张鑾, 熊国兴, 盛世善. 催化学报 (Chen B Sh, Zhao J Sh, Zhang L, Xiong G X, Sheng Sh Sh. *Chin J Catal*), 1990, **11**: 265
- 5 李春虎, 赵九生, 王大祥, 张鑾, 朱淳礼. 化工冶金 (Li Ch H, Zhao J Sh, Wang D X, Zhang L, Zhu Ch L. *Eng Chem Metall*), 1996, **17**: 122
- 6 黄伟, 高志华, 郝利峰, 阴丽华, 谢克昌 (Huang W, Gao Zh H, Hao L F, Yin L H, Xie K Ch). CN 1 613 560. 2007
- 7 黄伟, 高志华, 阴丽华, 谢克昌 (Huang W, Gao Zh H, Yin L H, Xie K Ch). CN 1 974 006. 2009
- 8 俞林美. [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学 (Yu L M. [MS Dissertation]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology), 2008
- 9 王进, 陈鸿博, 云虹, 林敬东, 易军, 张鸿斌, 廖代伟. 物理化学学报 (Wang J, Chen H B, Yun H, Lin J D, Yi J, Zhang H B, Liao D W. *Acta Phys-Chim Sin*), 2003, **19**: 65
- 10 马晓明, 林国栋, 张鸿斌. 催化学报 (Ma X M, Lin G D, Zhang H B. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 1019
- 11 沈炳顺, 武小满, 张鸿斌, 林国栋, 董鑫. 化学学报 (Shen B Sh, Wu X M, Zhang H B, Lin G D, Dong X. *Acta Chim Sin*), 2004, **62**: 1721
- 12 王将永, 黄伟, 高志华, 李俊芳. 催化学报 (Wang J Y, Huang W, Gao Zh H, Li J F. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 1119
- 13 樊金串, 吴慧, 黄伟, 谢克昌. 高等学校化学学报 (Fan J Ch, Wu H, Huang W, Xie K Ch. *Chem J Chin Univ*), 2008, **29**: 993
- 14 杨锡尧. 石油化工 (Yang X Y. *Petrochem Technol*), 2002, **31**: 63
- 15 谭猗生, 解红娟, 崔海涛, 韩怡卓, 钟炳. 催化学报 (Tan Y Sh, Xie H J, Cui H T, Han Y Zh, Zhong B. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 229