

## La 和 Mn 助剂对完全液相法制备的 CuZr 浆状催化剂结构和性能的影响

高志华, 黄伟, 阴丽华, 谢克昌

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:** 利用完全液相法分别制备了 CuZr 和 La, Mn 促进的 CuZr 浆状催化剂, 考察了催化剂在合成气一步合成二甲醚反应中的催化性能, 并采用 NH<sub>3</sub> 程序升温脱附、X 射线粉末衍射、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、X 射线光电子能谱和程序升温还原等对其进行了表征. 结果表明, 在利用完全液相法制备的 La-Mn-CuZr 催化剂中, La 和 Mn 的加入可促进催化剂活性组分的分散, 提高了催化剂的比表面积和 ZrO<sub>2</sub> 的表面缺陷, 增加了高分散 CuO 和可还原 CuO 数量, 增强 Cu 和 Zr 之间的相互作用, 进而使催化剂活性大幅度提高.

**关键词:** 完全液相法; 铜; 锆; 浆状催化剂; 镧; 锰; 助剂; 合成气; 二甲醚

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Effect of La and Mn Promoters on Structure and Performance of CuZr Catalyst Prepared by Complete Liquid-Phase Technology

GAO Zhihua, HUANG Wei\*, YIN Lihua, XIE Kechang

Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China

**Abstract:** A CuZr slurry catalyst promoted by La and Mn additives was prepared by complete liquid-phase technology. The performance of the catalyst for direct synthesis of dimethyl ether from syngas was evaluated in a slurry reactor. The catalyst was characterized by NH<sub>3</sub> temperature-programmed desorption, powder X-ray diffraction, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, X-ray photoelectron spectroscopy, and H<sub>2</sub> temperature-programmed reduction. The results indicated that the addition of La and Mn promoters to the CuZr slurry catalyst effectively improved the active metal dispersibility and increased the catalyst surface area. The presence of La and Mn also increased the surface vacancy of ZrO<sub>2</sub>, improved the number of highly dispersed CuO and reducible CuO, and thereby enhanced the interaction between Cu and Zr. Consequently, the catalyst activity was obviously increased.

**Key words:** complete liquid-phase technology; copper; zirconium; slurry catalyst; lanthanum; manganese; promoter; syngas; dimethyl ether

二甲醚 (DME) 是一种用途广泛的化工产品, 可用于溶剂、发泡剂、萃取剂、制冷剂以及气雾剂的推进剂等, 高浓度的 DME 还可用作麻醉剂; 尤为重要的是, 在未来的能源领域, DME 可用来代替柴油和液化石油气, 是解决能源和环境问题的重要物质, 被誉为 21 世纪的清洁燃料<sup>[1]</sup>.

浆态床反应器具有传热效率高、易于恒温操作和能量利用率高等优点, 因而近年来得到人们的关

注, 是当前正在研发的最先进的用于醇和醚生产的反应器型之一. 但是, 在浆态床反应器中催化剂的稳定性一直是困扰其工业化应用的主要障碍. 迄今为止, 浆态床反应器所用的催化剂都是将制得的固体催化剂, 经粉碎研磨后再分散到惰性介质中使用. 本课题组针对浆态床反应器中催化剂的使用特性, 从原料溶液出发, 直接制成既具有类似固相催化剂特征, 又适用于浆态床反应器的催化剂制备方法. 结果

收稿日期: 2010-09-10. 接收日期: 2010-10-28.

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 (20706039); 2010 年山西省高等学校优秀青年学术带头人支持计划; 山西省开放基金 (2009011059-13).

发现,利用该法制得的 CuZr 浆状催化剂在长周期实验中未发现失活迹象,但催化剂活性偏低<sup>[2]</sup>.

La 和 Mn 广泛用作 Cu 基甲醇合成催化剂中的助剂. 陈小平等<sup>[3]</sup>发现, Mn 的添加可促进 CuZr 催化剂中 Cu 和 ZrO<sub>2</sub> 之间发生相互作用,使得活性组分分散度提高,比表面积增大乃至催化活性提高. Andriamasinoro 等<sup>[4]</sup>认为, La 作为助剂可以使催化剂活性组分免受 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的毒害,从而提高催化剂上甲醇合成性能. 吴贵升等<sup>[5]</sup>研究了 La 与 Cu/ZrO<sub>2</sub> 相互作用对 CO 加氢反应性能的影响,结果发现, La 能显著提高催化剂活性. 林明桂等<sup>[6]</sup>认为,单独引入 Mn 或 La 可增大催化剂的比表面积,有效提高催化剂活性;而同时引入 La 和 Mn 则会使活性组分分散度降低,比表面积减小,催化剂晶粒聚集长大,但增强了 CuZr 在界面的相互作用,使得活性提高. 因此,本文重点研究了在完全液相法制备的 CuZr 浆状催化剂中同时添加了 La 和 Mn 两种助剂的影响,以期了解在完全液相法制备工艺中 La 和 Mn 两种助剂的作用规律,通过与传统制备方法相比较,丰富 CuZr 浆状催化剂制备理论与技艺.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将 55.30 g 的 ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (AR, 天津市福晨化学试剂厂)溶于 180 ml 蒸馏水中,在 353 K 搅拌 2 h,然后加入 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (AR, 天津市化学试剂三厂的乙醇溶液 (13.66 g 的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 溶于 30 ml 乙醇中),其中 CuO 含量为 15%. 加热搅拌 0.5 h 后,同时加入 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (AR, 天津科密欧化学试剂有限公司)水溶液和 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (AR, 天津科密欧化学试剂有限公司) 50% 水溶液,其中  $n(\text{Cu}):n(\text{La}):n(\text{Mn}) = 1:0.1:0.5$ . 加热搅拌直到形成粘稠状溶液,室温下静置老化 10 d. 然后将胶体在高剪切混合乳化机的作用下与正丁醇混合,再加入 150 ml 液体石蜡与 3 ml 的 span 80,使其充分混合均匀. 混合后的液体转移至烧瓶内进行共沸处理,将所获浆液放入高压釜中,在常压下通入 N<sub>2</sub>,程序升温至 553 K 进行热处理,即得到浆状催化剂. 无助剂和同时添加 La 及 Mn 助剂的催化剂分别记为 CuZr 和 La-Mn-CuZr.

### 1.2 催化剂的评价

将 CuZr 浆状催化剂置于高压釜中,用 20%

H<sub>2</sub>-80% N<sub>2</sub> 混合气在常压、563 K 和搅拌速度 500 r/min 条件下还原 10 h,降至室温后切换为合成气,然后经程序升温至设定温度 (473~553 K) 进行反应. 入口合成气流量为 100 ml/min,  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2$ , 反应压力为 4.0 MPa. 反应尾气由上海海欣 GC-930 型气相色谱仪分析,外标法定量尾气中各组分的含量,经 C 平衡后计算 CO 转化率 ( $X(\text{CO})$ ) 和 DME 选择性 ( $S(\text{DME})$ ). 活性数据取自某一温度下反应稳定后的平均值,计算公式如下:

$$X(\text{CO}) = \frac{N(2x(\text{DME}) + x(\text{CH}_3\text{OH}) + x(\text{CH}_4) + 2x(\text{C}_2\text{H}_4) + 3x(\text{C}_3\text{H}_6) + x(\text{CO}_2))}{N_0 x_0(\text{CO})}$$

$$S(\text{DME}) = \frac{2x(\text{DME})}{2x(\text{DME}) + x(\text{CH}_3\text{OH}) + x(\text{CH}_4) + 2x(\text{C}_2\text{H}_4) + 3x(\text{C}_3\text{H}_6)}$$

式中,  $N_0$  和  $N$  分别为反应前后气体混合物的流量 (ml/min);  $x_0$  和  $x$  分别为反应前后混合气体中各物的摩尔分数.

### 1.3 催化剂的表征

上述浆状催化剂经三氯甲烷 (天津市科密欧化学试剂开发中心) 抽提处理,自然干燥后进行表征.

H<sub>2</sub> 程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR) 和 NH<sub>3</sub> 程序升温脱附 (NH<sub>3</sub>-TPD) 实验在天津先权应用技术研究生产的 TP-5000 装置上进行,催化剂用量 100 mg. H<sub>2</sub>-TPR 实验时以 5% H<sub>2</sub>-95% He (流量 30 ml/min) 为还原气,升温速度 5 K/min, TCD 检测耗氢量. NH<sub>3</sub>-TPD 实验首先在 308 K 下吸附 NH<sub>3</sub> 至饱和,经 He 气吹扫除去物理吸附的 NH<sub>3</sub> 后,以 10 K/min 的升温速率进行升温脱附. 催化剂的 X 射线粉末衍射 (XRD) 谱由日本 Rigaku D/max-2500 X 型 X 射线衍射仪测定. 催化剂的比表面积、孔径分布采用意大利 SORPTOMATIC 1990 型吸附仪在 77 K 进行 N<sub>2</sub> 吸附测定. X 射线光电子能谱 (XPS) 表征在 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪上进行,采用 Al K<sub>α</sub> 激发源 ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ), 电子结合能数值用样品污染碳 (C 1s = 284.6 eV) 作为内标进行校正.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂上 CO 加氢反应活性

图 1 为 La-Mn-CuZr 和 CuZr 催化剂上 CO 加氢反应结果. 由图 1(b) 可见,两种催化剂上 CO 加氢反应的主要产物是 DME,在 553 K 时, DME 的选择性均可达到 80% 左右;而采用浸渍法制备的 CuZr 催化剂

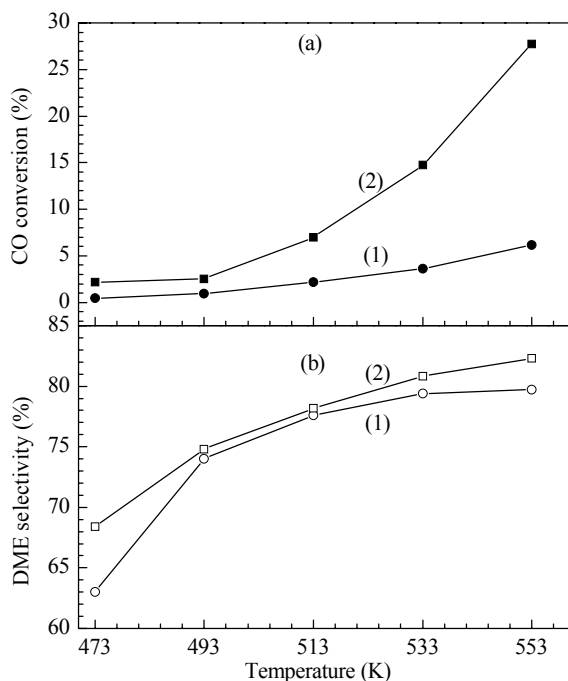


图 1 不同催化剂上 CO 加氢反应性能

Fig. 1. Catalytic performance of different catalysts for CO hydrogenation. (a) CO conversion; (b) DME selectivity. (1) CuZr; (2) La-Mn-CuZr. Reaction conditions:  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2.0$ ,  $p = 4.0$  MPa.

( $w(\text{CuO}) = 3.5\% \sim 32\%$ ) 上主要产物是甲醇, 其选择性  $\geq 95\%$ <sup>[7,8]</sup>. 显然, 完全液相法这种特殊的制备工艺有利于催化剂表面酸性的产生, 使甲醇进一步脱水生成 DME. 由图 1(a) 可以看出, 添加 La 和 Mn 助剂后, CO 转化率大幅度提高, 在 553 K 时, CO 转化率比 CuZr 催化剂提高约 4.5 倍, 但 DME 选择性变化不大. 这说明 La 和 Mn 的添加在提高催化剂甲醇合成能力方面有较强的促进作用, 而对甲醇脱水能力没有明显影响.

## 2.2 $\text{NH}_3$ -TPD 结果

目前有关 Zr 基催化剂酸性与其催化 CO 加氢合成 DME 活性之间的关系尚未见文献报道. 图 2 是不同催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱. 可以看出, CuZr 催化剂有两个  $\text{NH}_3$  脱附峰, 553 K 处低温脱附峰可归属为吸附在弱酸位的  $\text{NH}_3$ , 786 K 处高温脱附峰则对应于强酸位. 但是, La-Mn-CuZr 催化剂上则出现了 3 个明显的  $\text{NH}_3$  脱附峰, 位于 498, 603 和 686 K 处, 分别对应于弱酸位、中强酸位和强酸位, 表明 La 和 Mn 的引入降低了催化剂表面弱酸位和强酸位的酸强度, 同时产生了新的中强酸位. 但是, 两种催化剂的  $\text{NH}_3$  脱附峰的总面积变化不大, 表明 La 和 Mn 的引入主要是改变

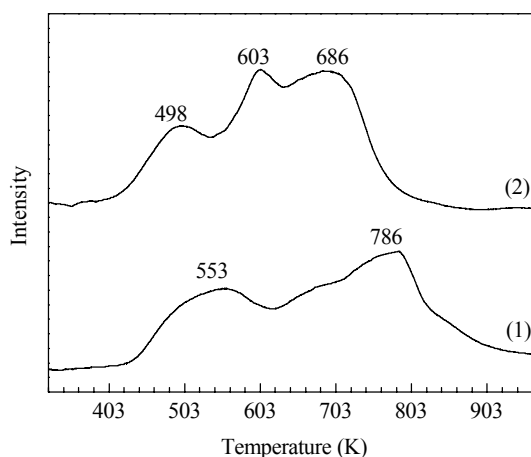


图 2 不同催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱

Fig. 2.  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of different catalysts. (1) CuZr; (2) La-Mn-CuZr.

了催化剂表面酸强度, 对总酸量的影响不大.

结合图 1, 可以认为, DME 的选择性并不明显依赖于催化剂酸强度, 而与酸中心数量有关. 研究表明,  $\text{ZrO}_2$  表面通常被羟基以及大量的吸附  $\text{H}_2\text{O}$  所覆盖, 即使在 773 K 以上热处理也难以完全脱除<sup>[9]</sup>. 马忠义等<sup>[10]</sup>在 623~1023 K 范围内焙烧  $\text{ZrO}_2$  时, 其红外结果表明, 各样品表面都存在线式、桥式和锥桥式三种不同类型的羟基. 他们进一步通过  $\text{NH}_3$ -TPD 表征发现, 随着焙烧温度的升高,  $\text{ZrO}_2$  表面弱酸位的酸密度逐渐减弱, 而中强酸性位的酸密度呈现先增强后减弱的趋势; 同时在 923 K 开始出现强酸性位. 但焙烧温度对总酸酸密度的影响不明显. 传统的 Cu/ZrO<sub>2</sub> 催化剂多采用浸渍法制备; 如前所述, 虽然其后的焙烧处理很难将羟基完全除去, 但在这个过程中  $\text{ZrO}_2$  表面羟基中的质子很容易被吸附的  $\text{Cu}^{2+}$  取代, 使  $\text{ZrO}_2$  表面酸位大量减少. 吴贵升等<sup>[11]</sup>应用漫反射红外和质谱在线技术对  $\text{ZrO}_2$  及 Cu/ZrO<sub>2</sub> 上甲醇的分解行为进行了研究, 发现利用浸渍法制备的 Cu/ZrO<sub>2</sub> 催化剂几乎不存在酸性位, 表明 Cu 的引入使  $\text{ZrO}_2$  酸性降低. 这也正是传统方法制备的 Cu/ZrO<sub>2</sub> 催化剂不具备甲醇脱水能力的原因所在. 采用完全液相法制备催化剂的整个过程中, 催化剂的各组分始终处于液相, 而且热处理温度最高仅为 563 K, 故其表面完全有可能存在大量的羟基. 另外, 完全液相法借鉴了溶胶-凝胶工艺, 在制备前驱体时 Cu 氧化物和 Zr 氧化物同时形成, 这种方法不会因为 Cu 离子的引入而

导致大量质子被取代. 因此, 其表面由于存在大量酸位而具有较高的脱水性能, 表现为一步合成 DME 的催化性能. 可见, CuZr 和 La-Mn-CuZr 两种催化剂对 DME 都具有较高的选择性与其特殊制备方法有关.

### 2.3 XRD 与 BET 结果

图 3 为不同催化剂的 XRD 谱. 可以看出, CuZr 催化剂仅出现两个低而宽的包峰, 可归属于无定型的氧化锆, 这说明催化剂各组分均处于无定形或长程无序, 短程有序状态; 添加 La 和 Mn 后, 催化剂也未出现新峰, 但原有衍射峰强度降低, 表明 ZrO<sub>2</sub> 更趋于无定形化或颗粒进一步变小, 分散度进一步提高; 处于高分散状态的 CuZr 可以增大其界面, 加强相互之间的协同作用.

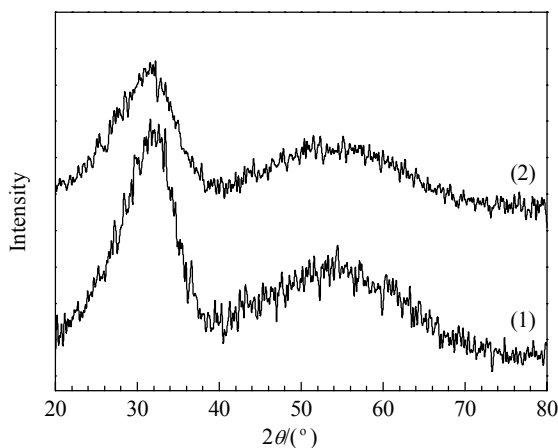


图 3 不同催化剂的 XRD 谱

Fig. 3. XRD patterns of different catalysts. (1) CuZr; (2) La-Mn-CuZr.

表 1 列出了两种催化剂的比表面积、孔径和孔容. 可以看出, CuZr 催化剂的孔体积很小, 比表面积仅为 34.9 m<sup>2</sup>/g; La-Mn-CuZr 催化剂的孔径变小, 孔体积和比表面积大幅度增大. 显然, La 和 Mn 助剂的加入促进了催化剂中微孔的形成, 导致催化剂比表面积大幅度增大. 这与文献[6]结果相反.

我们认为, 完全液相法制备方式对助剂效能的发挥有显著影响. La-Mn-CuZr 催化剂中丰富的微孔和较大的比表面积为催化反应各个步骤的顺利进行

表 1 不同催化剂的织构性质

Table 1 Textural properties of different catalysts

Catalyst	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$d_p/\text{nm}$	$V_p/(\text{cm}^3/\text{g})$
CuZr	34.9	0.97	0.04
La-Mn-CuZr	222.8	0.62	0.30

提供优越的场所, 这是 La-Mn-CuZr 催化剂活性远高于 CuZr 催化剂的原因之一.

### 2.4 XPS 结果

图 4 为不同催化剂的 XPS 谱. 可以看出, CuZr 催化剂的 Cu 2p<sub>3/2</sub> 位于 933.3 eV 附近, 同时在高结合能端 (940.0~945.0 eV) 有伴生峰出现, 其强度为主峰的 1/2<sup>[12-14]</sup>. 这表明 Cu 组分在催化剂表面是以单一的 CuO 形式存在<sup>[15]</sup>. 但是, La-Mn-CuZr 催化剂的伴生峰强度不到主峰的 1/2; 在其 Cu 的俄歇谱上也没有发现 916.8 和 919.0 eV 处附近的峰, 可以确定 La-Mn-CuZr 催化剂中也不存在 Cu<sub>2</sub>O 和 Cu<sup>0</sup>. 进一步对 Cu 2p 进行分峰处理, 并结合俄歇光电子能谱得到的信息, 可以认定 La-Mn-CuZr 催化剂中存在两种不同形式的 CuO 物种, 一种位于 933.3 eV 处, 而另外一种的结合能发生正移, 出现在 934.1 eV 处. 研究表明, CuO 与 ZrO<sub>2</sub> 之间强的相互作用会导致 Cu 处于类似缺电子的状态<sup>[8,14]</sup>. 由此可见, La 和 Mn 的加入增强了 Cu-Zr 间的相互作用.

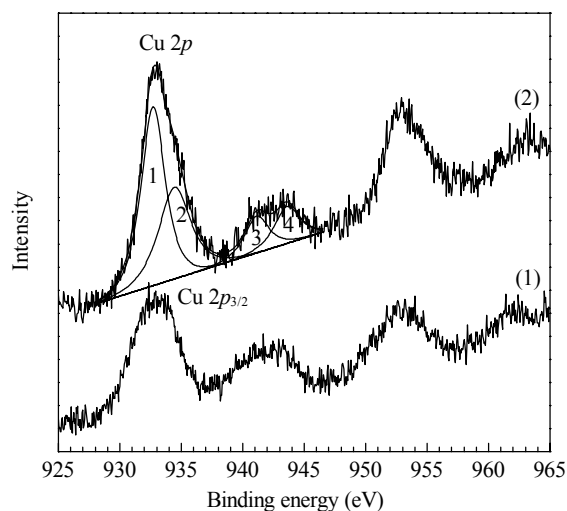


图 4 不同催化剂的 XPS 谱

Fig. 4. XPS spectra of different catalysts. (1) CuZr; (2) La-Mn-CuZr.

利用 XPS 谱峰面积和原子灵敏因子法计算了催化剂表面 Cu 和 Zr 含量以及 Cu/Zr 原子比, 结果列于表 2. 可以看出, 添加 La 和 Mn 后, 催化剂表面 Cu 和 Zr 含量都大幅度提高; 但表面 Zr 含量提高得更多, 在催化剂表面更富集. 因此, La-Mn-CuZr 催化剂表面的 Cu/Zr 原子比小于其标称比.

### 2.5 TPR 结果

图 5 为不同催化剂的 TPR 谱. 由图可见, CuZr 催

表 2 不同催化剂的标称组成和表面组成

Table 2 Nominal composition and surface composition of different catalysts

Catalyst	Nominal composition	Surface composition		
	Cu/Zr	Cu (x/%)	Zr (x/%)	Cu/Zr
CuZr	0.27	1.35	4.85	0.28
La-Mn-CuZr	0.27	2.45	10.58	0.23

化剂上只出现 1 个耗氢峰,其峰温为 481 K. 结合前面的 XRD 和 XPS 结果,可将其归属为高度分散在 ZrO<sub>2</sub> 表面 CuO 的还原. 而 La-Mn-CuZr 催化剂上出现 2 个明显耗氢峰,分别位于 478 和 546 K. Sanchez 等<sup>[16]</sup>认为, ZrO<sub>2</sub> 表面存在较多的空穴,部分 CuO 物种会嵌入其中,与 ZrO<sub>2</sub> 发生较强的相互作用,导致该 CuO 物种比 ZrO<sub>2</sub> 表面的 CuO 物种(未嵌入到空穴)较难还原. 周仁贤等<sup>[17,18]</sup>采用 TPR 表征了浸渍法制备的 CuO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂. 结果发现,催化剂上出现 4 个还原峰. 他们认为低于 473 K 的还原峰是高分散 CuO 的还原; 473~623 K 处还原峰对应于嵌入 ZrO<sub>2</sub> 空穴的 CuO,与载体有较强的相互作用;而 623~673 K 间的还原峰才是晶相 CuO 的还原峰. 基于上述文献报道并结合 XRD 和 XPS 结果,可认为图 5 中两个还原峰均为 ZrO<sub>2</sub> 上高度分散 CuO 的还原,其中低温峰对应于高度分散在 ZrO<sub>2</sub> 表面 CuO 的还原;而高温峰对应于嵌入到 ZrO<sub>2</sub> 表面空穴中 CuO 的还原. 此外,与 CuZr 催化剂相比,La-Mn-CuZr 催化剂还原峰面积大幅度提高,表明催化剂中可还原物种的量显著增加. 显然,La 和 Mn 的加入丰富了 ZrO<sub>2</sub> 的表面缺

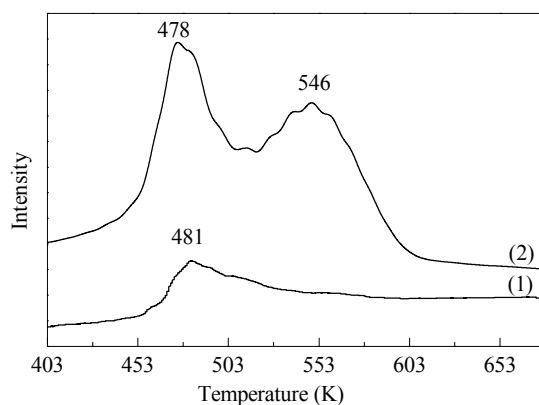


图 5 不同催化剂的 TPR 谱

Fig. 5. TPR profiles of different catalysts. (1) CuZr; (2) La-Mn-CuZr.

陷,增加了高分散 CuO 和可还原 CuO 的数量,促进了 Cu-Zr 间的相互作用. 林明桂等<sup>[6]</sup>研究发现,对 Cu/ZrO<sub>2</sub> 催化剂活性起决定性作用的是 Cu 与 Zr 之间的相互作用,CuZr 界面被认为是其活性中心,而且 H<sub>2</sub> 易吸附在 Cu 上并可向载体溢流,然后以表面羟基的形式储存起来;CO 也易在 Cu 表面不可逆吸附形成含碳中间体并向 ZrO<sub>2</sub> 溢流,然后加氢生成甲醇. 由此可见,La 和 Mn 的加入对活性的促进作用还表现在增强了 CuZr 界面的相互作用,强化了催化剂对 CO 或 H<sub>2</sub> 的活化吸附.

### 3 结论

在完全液相法制备的 CuZr 催化剂中同时引入 La 和 Mn,可提高催化剂各组分的分散度以及催化剂的比表面积,丰富 ZrO<sub>2</sub> 的表面缺陷,增加高分散 CuO 和可还原 CuO 的数量,促进 Cu-Zr 间的相互作用,从而使催化剂活性大幅度提高;另外,与传统方法制备的催化剂相比,利用完全液相法制得的 CuZr 催化剂具有较强的甲醇脱水能力,这可归结为大量表面酸位的存在.

### 参 考 文 献

- 1 黄震. 中国能源 (Huang Zh. *Chin Energy*), 2005, **27**(11): 37
- 2 高志华, 黄伟, 郝利峰, 谢克昌. 催化学报 (Gao Zh H, Huang W, Hao L F, Xie K Ch. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 86
- 3 陈小平, 吴贵升, 孙予罕, 钟炳, 任杰, 王秀芝. 天然气化工 (Chen X P, Wu G Sh, Sun Y H, Zhong B, Ren J, Wang X Zh. *Natur Gas Chem Ind*), 1998, **23**(5): 1
- 4 Andriamasinoro D, Kieffer R, Kiennemann A, Poix P. *Appl Catal A*, 1993, **106**: 201
- 5 吴贵升, 任杰, 孙予罕. 燃料化学学报 (Wu G Sh, Ren J, Sun Y H. *J Fuel Chem Technol*), 1999, **27**: 472
- 6 林明桂, 杨成, 吴贵升, 魏伟, 李文怀, 单永奎, 孙予罕, 何鸣元. 催化学报 (Lin M G, Yang Ch, Wu G Sh, Wei W, Li W H, Shan Y K, Sun Y H, He M Y. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 591
- 7 刘源, 胡天斗, 钟炳, 彭少逸, 谢亚宁. 催化学报 (Liu Y, Hu T D, Zhong B, Peng Sh Y, Xie Y N. *Chin J Catal*), 1996, **17**: 222
- 8 刘源, 胡泽善, 钟炳, 彭少逸. 催化学报 (Liu Y, Hu Z Sh, Zhong B, Peng Sh Y. *Chin J Catal*), 1996, **17**: 256
- 9 Jung K T, Bell A T. *J Mol Catal A*, 2000, **163**: 27
- 10 马中义, 杨成, 周玮, 张德胜, 李正, 魏伟, 孙予罕. 燃料化学学报 (Ma Zh Y, Yang Ch, Zhou W, Zhang D Sh, Li Zh, Wei W, Sun Y H. *J Fuel Chem Technol*), 2009, **37**: 217
- 11 吴贵升, 王路存, 刘永梅, 曹勇, 戴维林, 贺鹤勇, 范康

- 年. 化学学报 (Wu G Sh, Wang L C, Liu Y M, Cao Y, Dai W L, He H Y, Fan K N. *Acta Chim Sin*), 2006, **64**: 1017
- 12 刘源, 钟炳, 王琴, 彭少逸. 催化学报 (Liu Y, Zhong B, Wang Q, Peng Sh Y. *Chin J Catal*), 1995, **16**: 442
- 13 Wang J Y, Zeng Ch Y. *J Natur Gas Chem*, 2005, **14**: 156
- 14 Sun K P, Lu W W, Qiu F Y, Liu Sh W, Xu X L. *Appl Catal A*, 2003, **252**: 243
- 15 Velu S, Suzuki K, Vijayaraj M, Barman S, Gopinath C S. *Appl Catal B*, 2005, **55**: 287
- 16 Sanchez M G, Gazquez J L. *J Catal*, 1987, **104**: 120
- 17 周仁贤, 蒋晓原, 吕光烈, 郑小明. 高等学校化学学报 (Zhou R X, Jiang X Y, Lü G L, Zheng X M. *Chem J Chin Univ*), 1997, **18**: 1854
- 18 周仁贤, 蒋晓原, 郑小明, 俞铁铭. 化学物理学报 (Zhou R X, Jiang X Y, Zheng X M, Yu T M. *Chin J Chem Phys*), 1997, **10**: 554