

# 铁基催化剂成型方式对浆态床费-托合成反应性能的影响

郝庆兰<sup>1,2</sup>, 白 亮<sup>1</sup>, 相宏伟<sup>1</sup>, 李永旺<sup>1</sup>

(1 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西太原 030001;

2 天津科技大学材料与化学工程学院, 天津 300457)

**摘要:**采用连续共沉淀方法制备了无定形 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂, 利用连续共沉淀与喷雾干燥成型技术相结合的方法制备了不同粒径的微球形 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂。在接近反应工况的条件下对催化剂进行了浆态床费-托合成(FTS)反应性能评价, 并对催化剂进行了物性表征。表征结果表明, 无定形催化剂没有规整的外形和均一的粒径分布, 微球形催化剂的表面光滑, 球形度好, 颗粒分布均匀。浆态床 FTS 反应评价结果表明, 尽管无定形催化剂的初活性及最高活性较高, 但蜡产物与催化剂的在线分离困难; 随着成型时平均粒径的增大, 微球形催化剂的活性降低, 但失活速率减慢, 烃产物选择性向轻组分方向偏移, 容易实现蜡产物与催化剂的在线分离。

**关键词:**费-托合成; 合成气; 铁基催化剂; 成型方式; 浆态床反应器

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Effect of Shaping Method of Iron-Based Catalyst on Its Performance for Slurry Fischer-Tropsch Synthesis

HAO Qinglan<sup>1,2</sup>, BAI Liang<sup>1\*</sup>, XIANG Hongwei<sup>1</sup>, LI Yongwang<sup>1</sup>

(1 State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China; 2 College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** An amorphous Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> catalyst was prepared by continuous coprecipitation, and three microspheric Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> catalyst samples with different particle size were prepared by the combination method of continuous coprecipitation with spray drying. The textural and structural properties of the catalyst samples were characterized by scanning electron microscopy, Mössbauer effect spectroscopy, particle size distribution, and N<sub>2</sub> physisorption. The amorphous sample has not regular figuration and uniform particle size. However, the microspheric samples exhibit smooth surface, fine sphericity, and uniform particle size. The Fischer-Tropsch synthesis (FTS) reaction performance over the catalyst samples was evaluated in a stirred tank slurry reactor under the industrial relevant reaction conditions. The initial and the highest FTS activity of the amorphous sample was higher than that of the microspheric samples, but the on-line separation between the wax product and the catalyst was much more difficult. The activity of the microspheric samples for FTS reaction decreased with the increase of the average catalyst particle size, and the same trend was observed for the catalyst deactivation. The hydrocarbon selectivity shifted toward the light molecule product with the increase of the average catalyst particle size. Meanwhile, the on-line separation between the wax product and the catalyst can be performed easily, and the run stability was improved.

**Key words:** Fischer-Tropsch synthesis; syngas; iron-based catalyst; shaping method; slurry reactor

费-托合成(FTS)是将合成气(H<sub>2</sub>+CO)经催化反应转化为烃类产物并副产少量其它化学品的反应过程<sup>[1]</sup>。与固定床 FTS 相比, 浆态床 FTS 的优势是

传热性能好, 反应温度容易控制, 可等温操作, 从而可用较高的操作温度获得更高的反应速率<sup>[2,3]</sup>; 催化剂可实现在线装卸, 而且浆态床反应器的投资相

对较少,是目前国际上重点开发的合成液体燃料技术<sup>[4,5]</sup>。铁基催化剂因具有优良的水煤气变换(WGS)反应活性而特别适合于低 $H_2/CO$ 比煤基合成气的浆态床 FTS 反应<sup>[6]</sup>。

工业铁基催化剂浆态床 FTS 反应的应用仍面临许多问题。催化剂除具有合适的催化活性和产物选择性外,还必须具有适宜的颗粒大小和必要的强度。一般,浆态床 FTS 反应器要求催化剂的粒度为 $30\sim 120\ \mu\text{m}$ ,催化剂颗粒具有较好的球形度。另外,催化剂还需具有一定的机械强度以提高催化剂的抗磨损性能,有利于蜡产物和催化剂的在线分离,保证催化剂的长期稳定运行。催化剂的使用性能与催化剂的成型方式直接相关。

催化剂的抗磨损性能与其催化活性是一对矛盾的统一体,在提高催化剂抗磨损性能的同时会相应降低一定的催化活性。为使工业催化剂具有活性适宜、选择性高、运行稳定和抗磨损等性能,催化剂成型已成为工业催化剂制备的重要步骤之一,而浆态床 FTS 催化剂的成型更是催化剂能否实现工业化的决定因素之一。目前,有关铁基催化剂的制备方法<sup>[7-10]</sup>和预处理<sup>[11-15]</sup>的研究较多,但有关成型方式对铁基催化剂催化 FTS 反应性能的影响还未见文献报道。本文采用连续共沉淀方法制备了无定形铁基催化剂,采用连续共沉淀与喷雾干燥成型技术相结合的方法制备了不同粒径的微球形铁基催化剂,借助 $N_2$ 物理吸附、粒径分布、扫描电镜和 Mössbauer 谱等方法对催化剂进行了表征,以探讨成型方式对催化剂物性和浆态床 FTS 反应性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将一定比例的 $Fe(NO_3)_3$ 和 $Cu(NO_3)_2$ 的混合溶液与沉淀剂 $Na_2CO_3$ 溶液在一定温度和 pH 值下进行并流连续共沉淀,沉淀静置后分离,然后用去离子水洗涂至棕色环实验检验无 $NO_3^-$ 为止。滤饼重新搅碎后加入钾水玻璃溶液打浆,一部分浆液过滤后将滤饼进行常规干燥,然后在 $320\ ^\circ\text{C}$ 焙烧 $5\ \text{h}$ ,将其破碎,研磨后过 $325$ 目筛,即得无定形 $Fe-Cu-K-SiO_2$ 催化剂(A);另一部分浆液在 $250\ ^\circ\text{C}$ 和不同喷雾干燥条件下制粒成型,然后在 $320\ ^\circ\text{C}$ 焙烧 $5\ \text{h}$ ,即得到不同粒径的微球形 $Fe-Cu-K-SiO_2$ 催化剂(其中实验室规模、批次规模和工业化规模的样品分别标

记为 B、C 和 D)<sup>[16]</sup>,各催化剂样品的质量组成均为 $Fe/0.05Cu/0.06\ K/0.16SiO_2$ 。

### 1.2 FTS 反应

FTS 反应在高压反应釜(1 L)中进行,实验装置、反应流程及产物收集系统详见文献[2,11,12]。将 $320\ \text{g}$ 轻质液体石蜡(沸点 $>340\ ^\circ\text{C}$ )和 $20\ \text{g}$ 催化剂混合均匀后加入反应器中,然后用合成气( $H_2/CO=0.67$ )置换反应系统。 $CO$ 和 $H_2$ 分别经脱硫、脱氧、脱羰和脱水等净化后经各自的质量流量计(Brooks 5850E)计量后混合进入反应器。催化剂在低氢/碳比( $V(H_2)/V(CO)=0.67$ )气氛下进行原位还原(还原温度 $270\ ^\circ\text{C}$ ,还原压力 $0.4\ \text{MPa}$ ,还原气空速 $1.0\ \text{L}/(\text{g}\cdot\text{h})$ )。还原过程中定时检测尾气中 $CO_2$ 浓度以判断催化剂的还原程度。还原完毕后,将反应器系统降温至初始反应温度( $250\ ^\circ\text{C}$ ),然后缓慢升高压至 $1.5\ \text{MPa}$ ,最后提高反应气空速至 $2.0\ \text{L}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,保持合成气 $H_2/CO$ 比不变开始 FTS 反应。反应达稳态后,取 $24\ \text{h}$ 为物料平衡周期,期间尾气保证分析 $3$ 次以上,整个实验过程总物料及碳、氧和氢平衡保持在 $95\%\sim 102\%$ 。物料平衡结束后收集冷阱( $0\ ^\circ\text{C}$ )和热阱( $110\ ^\circ\text{C}$ )中的液相产物(液相产物经冷却分离成油相和水相产物);固相产物经反应器内的过滤系统在线分离后收集于蜡罐( $220\ ^\circ\text{C}$ )中,反应尾气经湿式流量计计量后放空。气相产物采用在线色谱分析,液相和固相产物均采用离线色谱分析(详见文献[11,12])。

### 1.3 催化剂的表征

催化剂的比表面积和孔结构用 $N_2$ 物理吸附法在 Micromeritics Tristar 3000 型物理吸附仪上测定。氧化态样品预先在 $150\ ^\circ\text{C}$ 和 $1.33\ \text{Pa}$ 下处理 $12\ \text{h}$ 。测试时样品在液氮中冷却至 $-196\ ^\circ\text{C}$ ,数据采集由计算机自动完成。由 BET 方法计算比表面积,由 BJH 方法计算孔径分布。催化剂的粒径分布采用中国丹东百特仪器有限公司 BT-9300 型激光粒度分布仪测定。以乙醇为介质,以体积颗粒直径为基准<sup>[17]</sup>,数据由计算机自动采集。采用美国 Fei 公司 EXEM XL1430 型扫描电子显微镜观测催化剂的形貌,催化剂样品涂于铜板上,喷金后测量,测试时加速电压 $75\ \text{kV}$ 。催化剂的 MES 谱在美国 Austin 公司 S-600 型 Mössbauer 谱仪上测定。用等加速方式室温下测样,放射源为 $25\ \text{mCi}$ 的 $Cd(Pd)$ ,用 $\alpha\text{-Fe}$ 箔( $15\ \mu\text{m}$ )对仪器进行速度校正,数据由计算机自动采集,采用最小二乘法拟合谱线。通过拟合参数

同质异能移( IS)、四极分裂( QS)和超精细场( Hhf)对催化剂中各物相进行定性分析,通过积分各物相的谱峰面积确定其相对含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的形貌与织构性质

图 1 为不同 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的 SEM

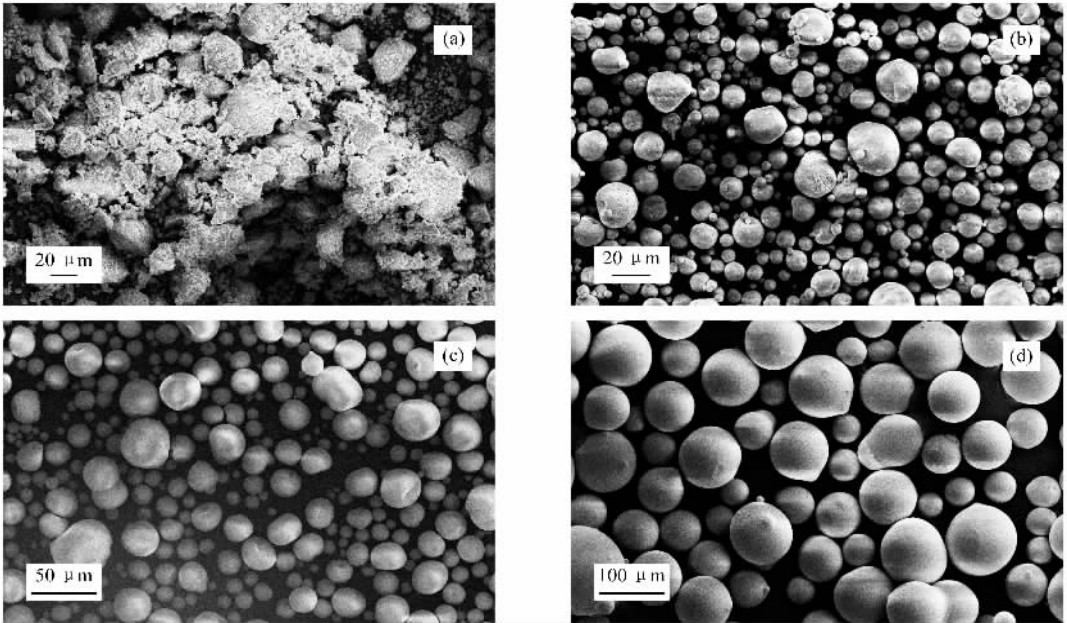


图 1 不同 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的 SEM 照片

Fig 1 SEM images of different Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> catalyst samples

( a ) Sample A — Prepared by CCP( amorphous );( b ) Sample B — Prepared by CCP-SDT( laboratory scale );  
( c ) Sample C — Prepared by CCP-SDT( batch scale );( d ) Sample D — Prepared by CCP-SDT( industrial scale )  
( CCP — continuous co-precipitation ; SDT — spray-drying technology. )

表 1 为不同 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的织构性质。可以看出,催化剂的成型方式不同,其织构性质差别很大。无定形催化剂 A 样品具有最大的比表面积及最小的平均孔径和粒径;微球形催化剂 D 样品的比表面积最小,平均孔径和粒径最大;微球形催化剂 B 和 C 样品的比表面积及平均孔径和粒径介于催化剂 A 和 D 样品之间。还可以看出,催化剂

表 1 不同 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的织构性质

Table 1 Textural properties of different Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> catalyst samples

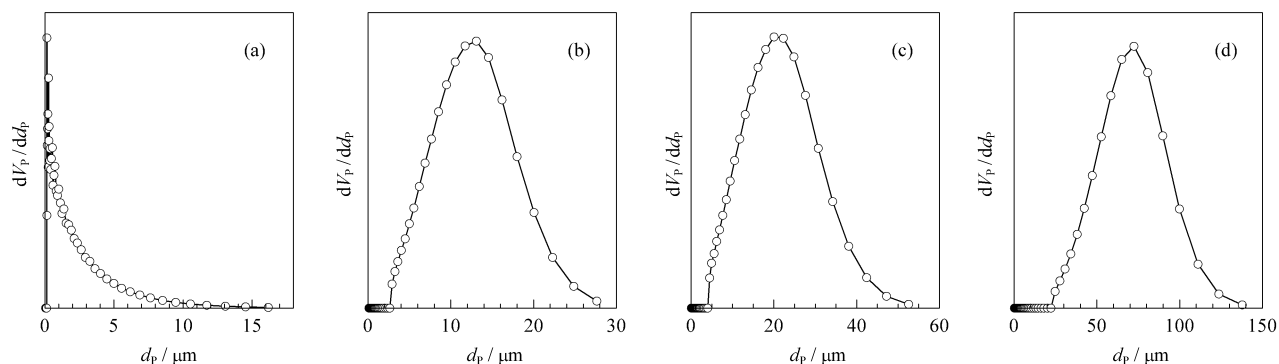
Sample	$A/(m^2/g)$	$V_p/(cm^3/g)$	$\bar{\phi}_p/nm$	$\bar{d}_p/\mu m$	$D/(cm^3/g)$
A	205.3	0.25	5.59	2.87	1.20
B	157.9	0.32	7.58	13.12	0.97
C	94.3	0.33	14.14	22.39	0.74
D	45.0	0.23	20.73	72.15	1.08

A — Surface area,  $V_p$  — Pore volume,  $\bar{\phi}_p$  — Pore size,  $\bar{d}_p$  — Particle size, D — Apparent density.

照片。可以看出,无定形催化剂 A 样品没有规整的外形;微球形催化剂 B 样品具有较好的球形度,但颗粒分布不均匀,有许多细小颗粒且样品表面有瑕疵;微球形催化剂 C 样品的球形度较催化剂 B 样品有了进一步改善,其颗粒表面光滑,表面的瑕疵消失,颗粒分布较均匀;微球形催化剂 D 样品的球形度最好,样品的表面更光滑,颗粒分布更均匀。

样品的堆积密度有一最小值。无定形催化剂 A 样品在堆积时,不规整的细碎粒子填充到大颗粒之间的空隙中,使空隙率减小,导致其堆积密度最大;微球形催化剂 B, C 和 D 样品颗粒之间的随机排列形成了不同的密堆积结构,从而形成不同形状的空隙。催化剂 B 样品的颗粒分布不均匀,细小颗粒在空隙中的填充使空隙体积减小,导致其堆积密度较大,而催化剂 C 样品的堆积密度较小。催化剂 D 样品在堆积时形成的空隙虽然最大,但因其表面积最小,结构最致密,所以催化剂 D 样品的堆积密度也较大。

图 2 为不同 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的孔径分布。可以看出,催化剂 A 样品的粒径大多集中在 2 μm 以下,其粒径分布与其他催化剂样品明显不同。这是由于 A 样品为无定形粉末,属于不规则的非球形颗粒,因而其粒径分布没有呈现正态分布。

图 2 不同 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的粒径分布Fig 2 Particle size distribution of different Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> catalyst samples

(a) Sample A, (b) Sample B, (c) Sample C, (d) Sample D

## 2.2 催化剂的物相

图 3 为不同 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的 MES 谱; 表 2 为其 MES 谱参数及铁物相含量. 可以看出, 不同催化剂样品的 MES 谱均由一套磁分裂的六线谱和一套超顺磁态的二线谱拟合而成. 同质异能移 (IS) 和超精细场 (Hhf) 分别为 0.37 ~ 0.40 mm/s 和 482 ~ 502 kOe 的六线谱对应于顺磁态的

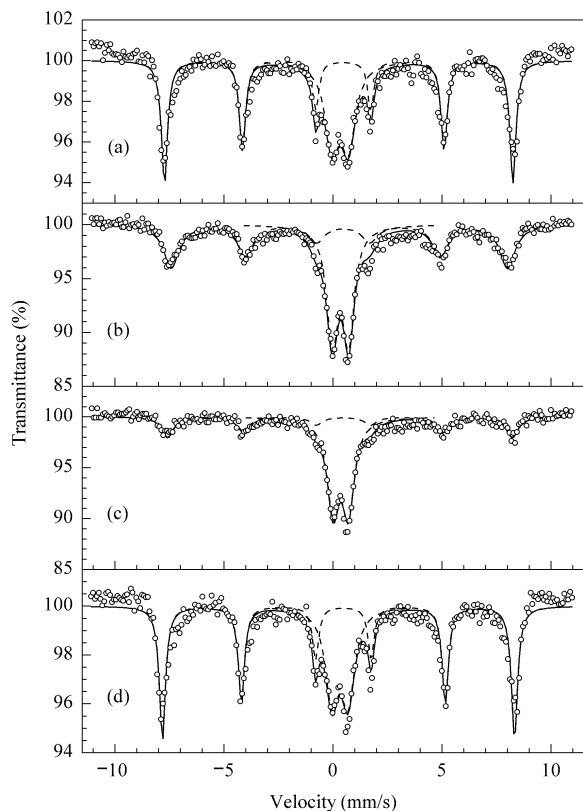
$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, IS 和四极分裂 (QS) 分别为 0.32 ~ 0.36 mm/s 和 0.69 ~ 0.74 mm/s 的二线谱是晶粒小于 13.5 nm 且处于超顺磁态 (spm) 的 Fe<sup>3+</sup> 晶相<sup>[18]</sup>.

表 2 不同 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的 MES 参数及铁物相含量Table 2 MES parameters and iron contents of different Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> catalyst samples

Sample	MES parameter			Phase	Content (%)
	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Hhf (kOe)		
A	0.37	-0.21	482	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59.1
	0.33	0.74	—	Fe <sup>3+</sup> (spm)	40.9
B	0.37	-0.16	483	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52.9
	0.34	0.74	—	Fe <sup>3+</sup> (spm)	47.1
C	0.40	-0.16	492	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.9
	0.36	0.69	—	Fe <sup>3+</sup> (spm)	67.1
D	0.37	-0.22	502	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60.4
	0.32	0.74	—	Fe <sup>3+</sup> (spm)	39.6

IS — Isomer shift, QS — Quadrupole splitting, Hhf — Hyperfine field, spm — superparamagnetic.

1 Oe = 79.577 A/m.

图 3 不同 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的 MES 谱Fig 3 Mössbauer effect spectra (MES) of different Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> catalyst samples

(a) Sample A, (b) Sample B, (c) Sample C, (d) Sample D

由表 2 还可看出, 催化剂样品的 Hhf 值均低于纯  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Hhf 值 (515 kOe)<sup>[19]</sup>. 这可能是由于催化剂样品中的非磁原子替代了  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格中的部分铁原子. 随着催化剂平均粒径的增大,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶形逐渐趋于完美, 但其含量和 Fe<sup>3+</sup> (spm) 的含量没有明显的变化规律. 催化剂 C 样品中 Fe<sup>3+</sup> (spm) 的含量最高,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量最低; 催化剂 D 样品中 Fe<sup>3+</sup> (spm) 的含量最低,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量最高; 催化剂 A 和 B 样品中 Fe<sup>3+</sup> (spm) 和  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量介于催化剂 C 和 D 样品之间. 催化剂样品中的 SiO<sub>2</sub> 起着分散和稳定铁晶相的作用, 催化剂样品的成型方式不同, 导致样品中 SiO<sub>2</sub> 的作用不尽相同. 铁晶相在 SiO<sub>2</sub> 中的分散程度越高, 催化剂中的 Fe<sup>3+</sup> (spm) 含量越多,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量就相对较少.

## 2.3 催化剂上的 FTS 反应性能

### 2.3.1 反应活性与稳定性

不同 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂样品均在相同的反应条件下运转了 500 h 以上,失活速率从 FTS 反应活性达到最高值后开始计算。图 4 为不同 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂样品上的 FTS 反应活性和稳定性。可以看出,不同催化剂样品在 FTS 反应初期,均经历一短暂的诱导期后达到最高活性<sup>[14]</sup>,平稳运行一段时间后其活性开始逐渐降低。催化剂 A 和 B 样品的诱导期较短,分别为 70 和 85 h;催化剂 C 和 D 样品的诱导期较长,约为 100 h。还原后的铁基催化剂暴露于 FTS 反应条件下会发生进一步的碳化,从而需要一定的诱导时间使催化剂的活性上升至平稳的最高活性。小颗粒的催化剂在还原时容易被还原和碳化,故需要的诱导期较短;大颗粒催化剂需要的诱导期相对较长。

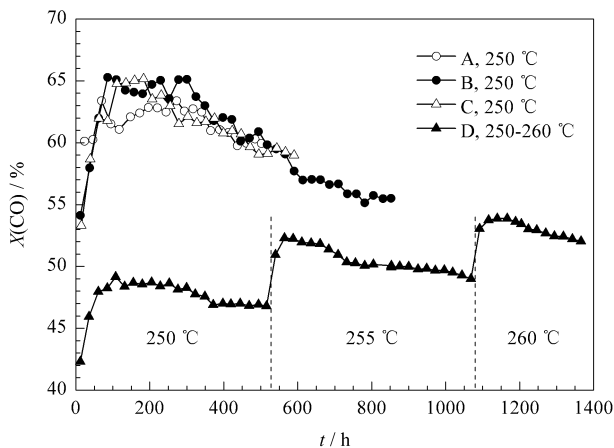


图 4 不同 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂样品上的 FTS 反应活性和稳定性

Fig 4 Reactivity and stability of FTS reaction over different Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> catalyst samples

(Reaction conditions:  $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})=0.67$ ,  
 $\text{SV}=2.0 \text{ L}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,  $p=1.5 \text{ MPa}$ .)

由于催化剂 D 样品的稳定性好,容易在线分离蜡产物,所以在运转了 515 h 后又进行了温度实验,以考察催化剂对反应温度的敏感性和不同反应温度下的失活速率,确定适宜的反应温度。由图 4 可以看出,随着反应温度的升高,催化剂 D 样品的活性逐渐升高,但在不同的反应温度下对温度的敏感性不同(反应温度从 250 °C 升高到 255 °C 时,CO 转化率从 46.8% 上升到 52.3%;反应温度从 255 °C 升高到 260 °C 时,CO 转化率从 49.0% 上升到 53.8%)。这说明升高相同的温度时,反应温度越高

催化剂的活性升高的幅度越小。造成这一结果的原因是 FTS 反应是放热反应,选择反应温度应同时考虑热力学和动力学两方面的因素。从热力学方面考虑,升高反应温度将使催化剂的活性降低;但根据动力学的观点,升高反应温度会加快反应速率。一般地,在反应速率较慢时,温度对反应速率的影响起主导作用,因此反应速率随温度的上升而加快。但是,当反应温度升高到一定程度后,其平衡转化率却下降很快,导致反应速率升高的幅度反而降低。升高反应温度,催化剂的活性升高,但其失活速率亦加快。这是由于升高反应温度时催化剂的积炭速率加快所致<sup>[20]</sup>。因此,为了保证 FTS 催化剂长期稳定运行,反应温度取 250 °C 为宜。

表 3 为不同 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的诱导期、失活速率和蜡产物排出压差。虽然无定形催化剂 A 样品的初活性(60.1%)和最高活性(63.4%)均较高,失活速率(0.18%/d)较慢,但在 FTS 反应过程中蜡产物的排出最为困难(最高压差可达 1.0 MPa),其结果将导致反应无法长期运行。微球形催化剂 B 和 C 样品的初活性和最高活性也较高,但失活速率均较快。虽然催化剂 B 和 C 样品的失活速率较催化剂 A 样品快,但蜡产物的排出较为容易。尽管催化剂 D 样品的初活性和最高活性均有所降低,但其失活速率明显减慢(0.14%/d),且蜡产物的排出最容易(压差为 0.1~0.2 MPa)。低的失活速率、良好的稳定性与蜡产物在线分离的容易性是工业催化剂追求的理想目标。

表 3 不同 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的诱导期、失活速率和蜡产物排出压差

Table 3 Induction time, deactivation rate and pressure difference for wax removal over different Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> catalyst samples

Sample	Induction time (h)	Deactivation rate (%/d)			$\Delta p/\text{MPa}$
		250 °C	255 °C	260 °C	
A	70	0.18	—	—	0.6-1.0
B	85	0.30	—	—	0.5
C	111	0.28	—	—	0.2-0.3
D	107	0.14	0.16	0.18	0.1-0.2

$\Delta p$  — Pressure difference between the slurry reactor and wax product tank.

### 2.3.2 产物分布

图 5 为不同 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂样品上 FTS 反应烃产物的选择性。可以看出,随着催化剂孔径和粒径的增大,各样品上 FTS 反应烃产物选择性总的趋势是向轻组分方向偏移。催化剂 A 和 B 上的烃

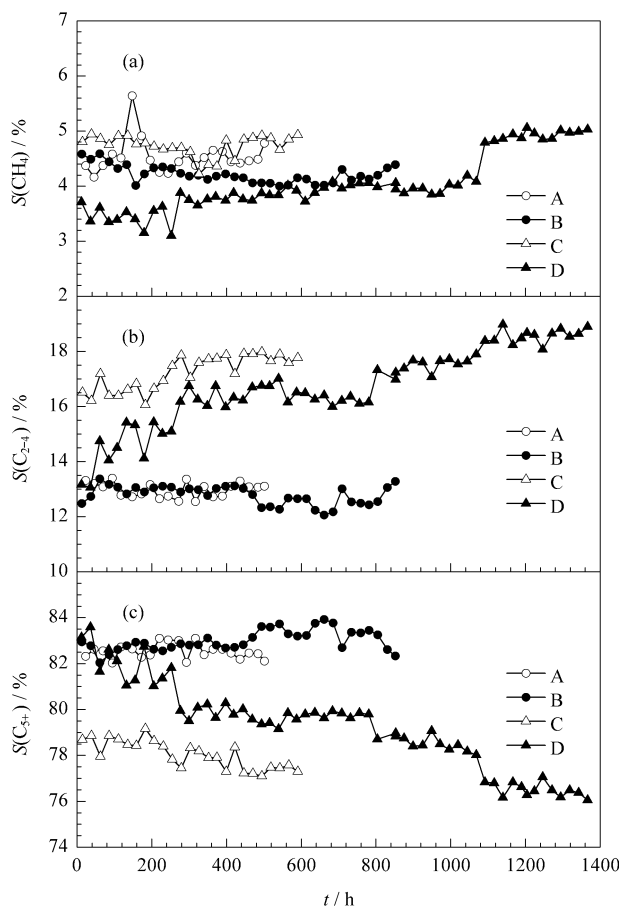


图 5 不同 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂样品上 FTS 反应烃产物的选择性

Fig 5 Hydrocarbon selectivity of FTS reaction over different Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> catalyst samples

(The reaction conditions are the same as in Fig 4.)

产物选择性较相似。随着反应温度的升高,催化剂 D 上 CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2-4</sub> 烃的选择性升高, C<sub>5+</sub> 选择性降低。FTS 反应在高温时有利于 CH<sub>4</sub> 和低碳烃的生成以及链终止反应,使烃产物分布向轻组分方向偏移。

### 3 结论

浆态床 FTS 合成铁基催化剂的成型方式对催化剂和蜡产物的在线分离有重要影响,从而决定着催化剂的运行稳定性和寿命。采用连续共沉淀与喷雾干燥成型技术相结合的方法制备的微球形 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂,其催化 FTS 反应的性能明显优于无定形催化剂。提高催化剂的平均粒径使催化剂在浆态床 FTS 反应中的活性下降,但其失活速率明显减慢,蜡产物与催化剂的在线分离较容易,从而可以保证催化剂的长期稳定运行。

### 参 考 文 献

- Anderson R B. Fischer-Tropsch Synthesis. New York: Academic Press, 1984. 1
- Bai L, Xiang H W, Li Y W, Han Y Z, Zhong B. *Fuel*, 2002, **81**(11/12): 1577
- Dry M E. *Catal Today*, 2002, **71**(3/4): 227
- Schulz H. *Appl Catal A*, 1999, **186**(1/2): 3
- Dry M E. *Appl Catal A*, 1996, **138**(2): 319
- Shroff M D, Kalakkad D S, Coulter K E, Kohler S D, Harrington M S, Jackson N B, Sault A G, Datye A K. *J Catal*, 1995, **156**(2): 185
- 刘福霞, 郝庆兰, 王洪, 杨勇, 白亮, 朱玉雷, 田磊, 张志新, 相宏伟, 李永旺. 催化学报( Liu F X, Hao Q L, Wang H, Yang Y, Bai L, Zhu Y L, Tian L, Zhang Zh X, Xiang H W, Li Y W. *Chin J Catal*), 2004, **25**(11): 878
- Yang Y, Xiang H W, Tian L, Wang H, Zhang Ch H, Tao Zh Ch, Xu Y Y, Zhong B, Li Y W. *Appl Catal A*, 2005, **284**(1/2): 105
- Luo M S, O'Brien R J, Bao S Q, Davis B H. *Appl Catal A*, 2003, **239**(1/2): 111
- Li S, Li A, Krishnamoorthy S, Iglesia E. *Catal Lett*, 2001, **77**(4): 197
- Hao Q L, Liu F X, Wang H, Chang J, Zhang Ch H, Bai L, Xiang H W, Li Y W, Yi F, Xu B F. *J Mol Catal A*, 2007, **261**(1): 104
- 郝庆兰, 白亮, 相宏伟, 李永旺, 易凡, 徐斌富. 化工学报( Hao Q L, Bai L, Xiang H W, Li Y W, Yi F, Xu B F. *J Chem Ind Eng( China)*), 2006, **57**(2): 324
- Luo M S, Davis B H. *Fuel Process Technol*, 2003, **83**(1-3): 49
- Bukur D B, Lang X S, Ding Y J. *Appl Catal A*, 1999, **186**(1/2): 255
- O'Brien R J, Xu L G, Spicer R L, Davis B H. *Energy Fuel*, 1996, **10**(4): 921
- 相宏伟, 刘福霞, 郝庆兰, 张成华, 白亮, 张志新, 李永旺( Xiang H W, Liu F X, Hao Q L, Zhang Ch H, Bai L, Zhang Zh X, Li Y W). CN 1 583 259. 2006
- Zhao R, Goodwin J G, Oukaci R. *Appl Catal A*, 1999, **189**(1): 99
- Kündig W, Bömmel H, Constabaris G, Lindquist R H. *Phys Rev*, 1966, **142**: 327
- Kolk B, Albers A, Leith I R, Howden M G. *Appl Catal A*, 1988, **37**(1/2): 57
- Bukur D B, Okabe K, Rosynek M P, Li C P, Wang D J, Rao K R P M, Huffman G P. *J Catal*, 1995, **155**(2): 353