

# 常压等离子体还原的 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的程序升温脱附研究

李代红, 习敏, 陶旭梅, 石新雨, 戴晓雁, 印永祥

(四川大学化工学院, 四川成都 610065)

**摘要:** 用程序升温脱附(TPD)手段考察了常规焙烧还原(GR)、焙烧后等离子体还原(PR)、未焙烧等离子体直接还原(PDR)三种方法制备的 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的吸附-脱附性能,并用 X 射线衍射和 N<sub>2</sub> 吸附方法进行了表征。结果表明, H<sub>2</sub> 的化学吸附发生在活性组分 Ni 上,而 CO<sub>2</sub> 的化学吸附则主要发生在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的强碱性中心。等离子体还原(PR、PDR)的催化剂对 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的化学吸附量大大增加,且 H<sub>2</sub> 的脱附温度分别降低了 55 和 69 °C。以 H<sub>2</sub> 的化学吸附量为基础计算得到 PR 和 PDR 催化剂的分散度分别为 32% 和 58%,分别是 GR 催化剂的 1.23 和 2.23 倍。等离子体还原的催化剂的典型特征是具有良好的分散性、更多的强碱中心以及较低的 H<sub>2</sub> 脱附温度。造成这些特征的原因是等离子体使催化剂在较低的温度和较短的时间内还原,最大程度地保持了载体的比表面积,改善了活性组分的分散度。

**关键词:** 程序升温脱附; 等离子体还原; 镍; 氧化铝; 负载型催化剂; 甲烷; 二氧化碳; 重整反应

中图分类号: O643

文献标识码: A

## TPD Studies on Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Reduced by Atmosphere Plasma

LI Daihong, XI Min, TAO Xumei, SHI Xinyu, DAI Xiaoyan, YIN Yongxiang\*

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

**Abstract:** Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by three different ways, general reduction (GR), plasma reduction after calcination (PR), and plasma direct reduction without calcination (PDR), were investigated by temperature-programmed desorption (TPD) with H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, X-ray diffraction, and N<sub>2</sub> adsorption. The results showed that H<sub>2</sub> was adsorbed mainly on the Ni active sites, whereas CO<sub>2</sub> was adsorbed mainly on the strong alkaline sites of the support. Compared with that on the GR catalyst, H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorbed on the PR and PDR catalysts increased a lot, and the desorption temperature of H<sub>2</sub> decreased by 55 and 69 °C, respectively. An estimation based on assumption of H<sub>2</sub> showed that the dispersions of GR, PR, and PDR catalysts were 26%, 32%, and 58%, respectively. The catalysts reduced by plasma had better dispersion, more alkaline sites, and lower H<sub>2</sub> desorption temperature. Plasma reduction that was performed at a low temperature for a short time could preserve the structure of the support and improve the dispersion of the active sites, which were responsible for the good performance of these catalysts.

**Key words:** temperature-programmed desorption; plasma reduction; nickel; alumina; supported catalyst; methane; carbon dioxide; reforming

等离子体中含有化学活性的离子、电子和自由基,能对固体表面发生多种物理、化学作用。利用这些特性可对催化剂进行强化制备和改性。目前,等离子体协同制备技术在催化剂制备领域已有广泛的

应用<sup>[1~12]</sup>。在 CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 重整反应中,由于 Ni 基催化剂反应活性高且价格低廉而受到研究者普遍关注,同时,采用等离子体制备 Ni 基催化剂的研究已经取得了一定的进展<sup>[4~12]</sup>。与常规制备方法相比,

收稿日期: 2007-09-20。第一作者: 李代红, 女, 1984 年生, 硕士研究生。

联系人: 印永祥。Tel: 13348865689; E-mail: hyyx0675@sina.com。

基金来源: 国家自然科学基金(10475060); 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2005CB221406)。

等离子体技术制备的催化剂在  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  重整反应中具有更好的反应活性、稳定性以及抗积碳性能<sup>[5,9,10,12]</sup>. 不同的制备方法会得到不同的催化剂结构,从而导致催化剂性能发生变化,也即活性中心的数量和分布发生改变,进而反应物和产物在催化剂表面的吸附和脱附强度也会随之改变. 另外,程序升温脱附(TPD)技术是表征催化剂表面结构的有力手段,通过对催化剂的 TPD 谱分析,可以获得有关催化剂表面体相结构、表面性质以及活性组分与载体之间相互作用等相关信息<sup>[13]</sup>.

我们在前文<sup>[12]</sup>中报道了常压高频冷等离子体射流还原的  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂,与常规催化剂相比,在  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  重整反应表现出良好的反应性能. 本文采用 TPD 技术,对常规焙烧还原(GR)、焙烧后等离子体还原(PR)和未焙烧直接等离子体还原(PDR)三种方法制备的催化剂进行了系统研究,考察了其表面特征和性能,探讨了等离子体还原的催化剂具有良好性能的原因.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

催化剂的浸渍和干燥采用常规方法. 取一定量  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (20~40 目,比表面积为  $306.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ),用去离子水溶解后静止浸渍 2 h,然后在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  水浴中搅拌蒸干,在  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 5 h,得  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 然后将干燥品分为三部分:一部分于  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 5 h,再在  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2$  气氛中还原 2 h,得 GR 催化剂;第二部分焙烧后用 20%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  冷等离子体射流还原 10 min,得 PR 催化剂;第三部分未经焙烧直接用上述等离子体还原,得 PDR 催化剂.

### 1.2 $\text{H}_2$ -TPD 和 $\text{CO}_2$ -TPD 测试

取 100 mg 催化剂置于内径为 6 mm 的石英管中,在流速为  $30 \text{ ml}/\text{min}$  的 Ar 气吹扫下升温至  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,维持 30 min 进行预处理以去掉表面吸附物. 继续保持 Ar 气流量,降至  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ . 通入  $\text{H}_2$ ( $\text{CO}_2$ )和 Ar 气的混合气(体积比 1:9,流量  $30 \text{ ml}/\text{min}$ )1 h 达到吸附饱和. 再用  $30 \text{ ml}/\text{min}$  的 Ar 气吹扫,待基线稳定后以  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率从  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  升至  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,采用上海精密科学仪器有限公司的 GC102M 型气相色谱仪进行在线检测. 使用热导池检测器,桥电流  $100 \text{ mA}$ ,衰减比为 1.  $\text{H}_2$  的脱附量( $N_{\text{H}_2}$ ,  $\mu\text{mol}/\text{g}$ )用面积外标法计算. 按照单层吸附理论计算 Ni 的分散

度( $D_{\text{Ni}}$ ),假设  $\text{H}_2$  吸附在催化剂表面的 Ni 原子上,并且一个 Ni 原子只吸附一个 H 原子<sup>[14]</sup>. 计算公式为:  $N_{\text{H}_2} = S_{\text{TPD}} \cdot V_{\text{pulse}} / (S_{\text{pulse}} \cdot R \cdot m_{\text{cat}})$ ,  $D_{\text{Ni}} = (N_{\text{surface}}/N_{\text{total}}) \times 100\% = (2N_{\text{H}_2}/N_{\text{total}}) \times 100\%$ . 其中,  $R = 24.5 \text{ L}/\text{mol}$ ,为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $101.325 \text{ kPa}$  下的气相摩尔常数,  $m_{\text{cat}} = 0.1 \text{ g}$  ( $\mu\text{L}$ )为催化剂用量,  $V_{\text{pulse}}$  为脉冲的  $\text{H}_2$  标准气中  $\text{H}_2$  的体积,  $S_{\text{pulse}}$  为对应的  $\text{H}_2$  脉冲面积,  $S_{\text{TPD}}$  为  $\text{H}_2$ -TPD 的化学脱附面积,  $N_{\text{surface}}$  为催化剂表面的 Ni 原子数,  $N_{\text{total}}$  为催化剂的 Ni 原子总数.

### 1.3 催化剂的表征

催化剂的 XRD 谱在荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶  $K_\alpha$  射线,石墨单色器,管电压  $40 \text{ kV}$ ,管电流  $40 \text{ mA}$ ,扫描范围  $2\theta$  为  $30^\circ \sim 80^\circ$ . 催化剂的 BET 比表面积在美国 Quantachrome 公司 NOVA1000e 型自动吸附仪上测定. 样品在测定前于  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  真空脱气 3 h,然后在  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  下对样品进行氮气脱附实验.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同 Ni 含量催化剂的 $\text{H}_2$ -TPD 结果

图 1 为不同 Ni 含量的 PDR 催化剂的  $\text{H}_2$ -TPD 谱. 结果表明,当催化剂不含活性组分 Ni 时,只在  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  左右有一个低温脱附峰. 添加了活性组分 Ni 后,在  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  左右出现了一个高温脱附峰,并且随着 Ni 含量的增大,  $\text{H}_2$  的高温脱附峰面积逐渐增大, 12% Ni 含量催化剂的高温脱附峰面积是 6% Ni 含量催化剂的 1.36 倍,而低温脱附峰面积减小,但两

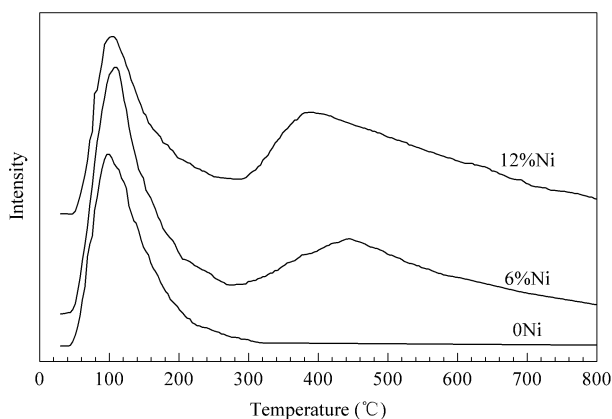


图 1 不同 Ni 含量的 PDR  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的  $\text{H}_2$ -TPD 谱  
Fig 1  $\text{H}_2$ -TPD profiles of  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts with different Ni contents prepared by plasma direct reduction without calcination (PDR)

峰面积之和增加. 这表明 H<sub>2</sub> 在载体上主要是物理吸附, 而 H<sub>2</sub> 的化学吸附则发生在活性组分 Ni 上, 且 Ni 比载体更易吸附 H<sub>2</sub>. 因此, 可通过 H<sub>2</sub> 的化学吸附量定性确定金属 Ni 的表面活性位数量.

从图 1 还可以看出, 6% Ni 催化剂的高温峰峰温为 442 °C, 而 12% Ni 催化剂为 389 °C, 峰顶位置左移, 原因可能是较多的活性中心均匀分布于载体, 削弱了吸附体与被吸附物间的相互作用所致. 另一方面, H<sub>2</sub> 是 CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 重整反应的主要产物之一, 脱附温度的降低可以使产物更容易从催化剂表面脱附, 有利于活性中心的再生, 从而提高反应活性. 同时脱附温度的降低也减少了 H<sub>2</sub> 深度氧化成 H<sub>2</sub>O 的可能, 有利于提高反应选择性.

## 2.2 不同 Ni 含量催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 结果

CO<sub>2</sub> 为酸性吸附物种, 催化剂对 CO<sub>2</sub> 的脱附量和脱附温度可反映其表面碱性中心的数量和强弱. 图 2 是 PDR Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 曲线. 由图可知, 存在两个 CO<sub>2</sub> 脱附峰, 低温峰在 100 °C 左右, 高温峰在 450 °C 左右, 分别对应于弱碱性中心和强碱性中心. 弱碱性中心脱附温度较低, 归因于物理吸附, 对化学反应贡献不大, 故不再作讨论. 强碱性中心对应于形成碳酸氢盐以及碳酸盐等较强的作用, 其脱附温度分别在 200 和 400 °C 左右<sup>[15]</sup>. 据此, 本文认为, PDR Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 450 °C 的高温峰脱附对应于碳酸盐的分解. 这一点的确认有利于理解此类催化反应机理.

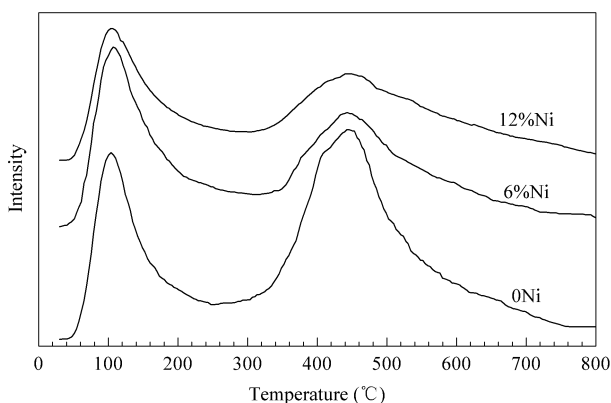


图 2 不同 Ni 含量的 PDR Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 谱  
Fig 2 CO<sub>2</sub>-TPD profiles of Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different Ni contents prepared by the PDR method

另外, 从图中还可以看出, 随着 Ni 含量的增加, CO<sub>2</sub> 高温脱附峰面积明显减小, 低温峰面积略有减小. 这说明随着 Ni 含量的增加, 强碱性中心的数量

减少. 这主要是由于活性组分 Ni 选择性地占据了催化剂载体表面的强碱性中心, 而与载体相比, 金属 Ni 更不易吸附 CO<sub>2</sub>. 换句话说, Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 CO<sub>2</sub> 的化学吸附主要发生在载体上. 这与李春林等<sup>[16]</sup>关于 Ni 基催化剂的研究结果一致.

## 2.3 不同方法制备的催化剂的 H<sub>2</sub>-TPD 结果

根据 2.1 节的分析, 本文认为 H<sub>2</sub> 是吸附在金属 Ni 上的, H<sub>2</sub> 的脱附峰面积正比于催化剂表面外层金属 Ni 原子数目. 因此, 采用 H<sub>2</sub>-TPD 测定脱附峰面积的方法可定性测定还原态催化剂上活性组分金属 Ni 的分散度. 图 3 是三种方法制备的 12% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPD 谱. 可以看出, 三种催化剂的 H<sub>2</sub> 脱附峰均包含低温脱附峰  $\alpha$  和高温脱附峰  $\beta$ , 分别对应于物理吸附和化学吸附.

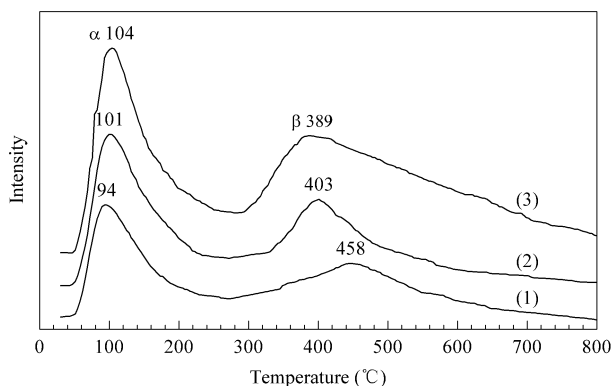


图 3 不同方法制备的 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPD 谱  
Fig 3 H<sub>2</sub>-TPD profiles of Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by different methods

(1) General reduction (GR), (2) Plasma reduction after calcination (PR), (3) Plasma direct reduction without calcination (PDR)

H<sub>2</sub>-TPD 实验数据如表 1 所示. 三种样品上,  $\beta$  脱附峰对应的脱附量按照 GR < PR < PDR 的顺序依次递增, PR 和 PDR 催化剂  $\beta$  峰的脱附量比 GR 催化剂分别增加了 23% 和 124%.  $\beta$  脱附峰峰顶温度按照 GR > PR > PDR 的顺序依次递减, 其中 PDR 催化剂的脱附峰温度比 GR 催化剂低了近 70 °C.

表 1 不同方法制备的 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPD 实验结果

Table 1 H<sub>2</sub>-TPD results of Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by different methods

Method	H <sub>2</sub> uptake (N <sub>H<sub>2</sub></sub> / $\mu$ mol/g)		Ni dispersion (D <sub>Ni</sub> / %)
	$\alpha$ -H <sub>2</sub>	$\beta$ -H <sub>2</sub>	
GR	249	263	26
PR	334	325	32
PDR	449	589	58

相同担载量下脱附量增加,说明催化剂上活性中心的分散度提高. 脱附峰左移说明催化剂表面对  $H_2$  的吸附强度有所降低. 如上所述,这也是由于催化剂表面金属 Ni 分布更加均匀所致.

表 1 中不列出了由  $\beta$  脱附峰的  $H_2$  脱附量,计算的金属 Ni 的分散度. 可以看出,GR,PR 及 PDR 催化剂的分散度依次增加,这与图 4 的 XRD 结果符合很好. 根据 XRD 结果,采用 Scherrer 公式<sup>[14]</sup>对 Ni 晶粒尺寸进行了计算,可得 GR 和 PR 催化剂上 Ni 粒子的尺寸分别为 11.24 和 6.29 nm. 这表明,相对于 GR 催化剂,PR 催化剂具有更高的活性组分分散度. 而对于 PDR 催化剂,即使 Ni 的负载量达到 12%,XRD 结果也只显示了  $\gamma-Al_2O_3$  的特征峰,未出现 Ni 的特征峰,这可能是由于 Ni 粒子在  $\gamma-Al_2O_3$  载体上达到完全分散<sup>[9]</sup>. 可见,三种方法制得的催化剂中,PDR 催化剂的分散度最大.

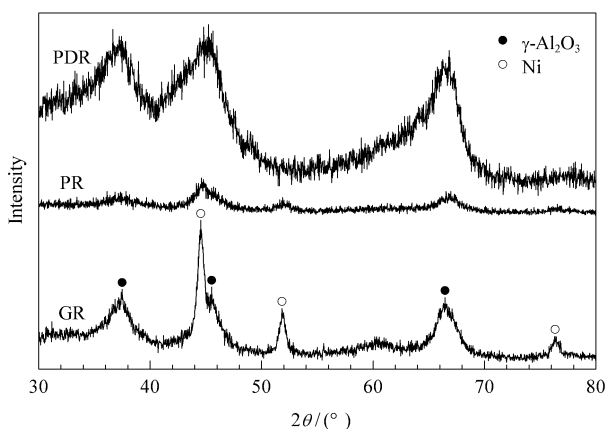


图 4 不同方法制备的 Ni/ $\gamma-Al_2O_3$  催化剂的 XRD 谱

Fig 4 XRD patterns of Ni/ $\gamma-Al_2O_3$  catalysts prepared by different methods

纪敏等<sup>[17]</sup>研究了不同载体的 Ni 基催化剂的表面物理化学性质,发现影响重整反应活性和积碳量的主要因素是金属态 Ni 在催化剂表面的分散度. 本文的 TPD 结果和文献 [12] 对等离子体还原催化剂的反应评价进一步印证了这种推断.

利用 H 等离子体特性,使催化剂在较低的温度下和较短的时间内得以还原是催化剂分散性改善的主要原因. BET 结果表明,GR、PR 和 PDR 催化剂的比表面积分别为 118.0, 141.7 和 234.2  $m^2/g$ . 如前所述,GR 催化剂是在 500  $^{\circ}C$  焙烧 5 h 并在 750  $^{\circ}C$  还原 2 h 制得的. 可见较长时间的高温作用容易使催化剂载体烧结,降低其比表面积,同时也易造成催化剂表面活性组分团聚,从而影响其分散性. 等

离子体还原是利用放电区产生的大量 H 原子对催化剂还原,依靠这些 H 原子作用于 NiO 或 Ni ( $NO_3$ )<sub>2</sub>,不仅可以降低还原温度,而且明显缩短了还原时间. 另外,入射到催化剂床层的等离子体射流中可能含有一定数量的能量较高的带电粒子,它们对催化剂表面进行剧烈轰击,使催化剂前驱体中的硝酸盐在温和条件下分解,从而促进金属活性组分在载体上的分散和晶粒细化,并产生晶格缺陷等效,进而在一定程度上改善了催化剂的性能.

#### 2.4 不同方法制备的催化剂的 $CO_2$ -TPD 结果

图 5 是 Ni/ $\gamma-Al_2O_3$  催化剂的  $CO_2$ -TPD 谱. 可见高温脱附峰的峰顶温度按照 GR < PR < PDR 的顺序依次递增,这表明催化剂碱性中心的强度依次增加;高温脱附峰的峰面积按照 GR < PR < PDR 顺序依次递增,表明催化剂的强碱性位的数量也相应增加. 其中 PR 和 PDR 的峰面积比 GR 分别增加了 59% 和 166%,PDR 催化剂强碱性位的数量最大.

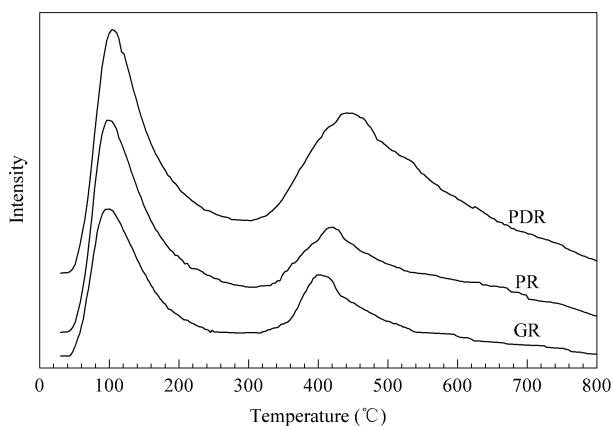


图 5 不同方法制备的 Ni/ $\gamma-Al_2O_3$  催化剂上  $CO_2$ -TPD 谱

Fig 5  $CO_2$ -TPD profiles of Ni/ $\gamma-Al_2O_3$  catalysts prepared by different methods

同理,强碱性位数量增加也得益于等离子体的低温还原过程. 由于等离子体还原温度较低,减轻了催化剂载体的烧结;尤其是 PDR 催化剂,避免了长时间的高温焙烧过程,最大程度地保持了载体原有的比表面积. 因此,客观体现为 PR 和 PDR 催化剂具有比 GR 催化剂更多的强碱中心.

一般认为,在  $CH_4-CO_2$  催化反应中, $CH_4$  首先在还原态金属 Ni 的活性中心上吸附解离生成 C 和  $H_2$ , $H_2$  分子从催化剂表面脱附<sup>[18]</sup>.  $CO_2$  在碱性中心发生吸附,解离成 CO 和吸附态的游离 O<sup>[19]</sup>,催化剂表面的移动 O 和催化剂的消碳性能有关<sup>[20]</sup>,游离 O 与  $CH_4$  解离生成的 C 反应生成 CO 从表面

脱附<sup>[21~23]</sup>,从而降低积碳速率。H<sub>2</sub> 分子必须尽快从催化剂表面脱附以避免与游离 O 发生反应而影响 H<sub>2</sub> 的选择性。CO<sub>2</sub> 作为反应气中唯一的含氧物种,是催化剂表面用于消碳的 O 原子的提供者和补充者,所以 CO<sub>2</sub> 的吸附性能也能反映催化剂储存 O 的能力强弱。本实验发现等离子体还原的催化剂具有较低的 H<sub>2</sub> 脱附温度和较高的 CO<sub>2</sub> 吸附能力,因此有利于 H<sub>2</sub> 的快速脱附和较多游离 O 的产生。H<sub>2</sub> 的快速脱附不仅可以避免 H<sub>2</sub> 的深度氧化,提高其选择性,而且加快了金属态 Ni 中心在反应中的循环。较多的游离 O 使催化剂表面的 O 原子密度增加,有利于 CH<sub>4</sub> 解离碳的消除,因此提高了 CO 的选择性,同时降低了积碳的可能性。Bitter 等<sup>[24]</sup>和 Dong 等<sup>[25]</sup>认为当两种类型的活性位(一种是 CH<sub>4</sub> 的活化解离位,另一种是含氧物种提供 O 的活性位)能够很好地平衡时,CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 重整反应能够得到最佳的稳定,因此可以认为 PDR 和 PR 催化剂上的两种活性位能够很好地平衡。这一推论在文献 [12] 的评价实验中得到很好的证实。

### 3 结论

采用等离子体还原能得到表面具有更好分散性的金属还原态 Ni 和更多强碱中心的 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。这得益于等离子体产生的 H 原子对催化剂的还原,避免了高温焙烧和还原对催化剂的不利影响,保持了催化剂载体的比表面积,降低了活性组分因烧结而团聚的可能性。等离子体还原的催化剂还具有较低的 H<sub>2</sub> 脱附温度,这主要是由于催化剂表面金属 Ni 分布更加均匀,削弱了活性中心对 H<sub>2</sub> 分子的相互作用所致。良好的分散性、更多的强碱中心以及较低的 H<sub>2</sub> 脱附温度和较高的 CO<sub>2</sub> 吸附能力使这种催化剂具有更好的低温反应活性和选择性以及良好的抗积碳能力。

### 参 考 文 献

- Liu C J, Vissokov G P, Jang B W L. *Catal Today*, 2002, **72**(3-4): 173
- Liu C J, Yu K L, Zhang Y P, Zhu X L, He F, Eliasson B. *Appl Catal B*, 2004, **47**(2): 95
- Chen M H, Chu W, Dai X Y, Zhang X W. *Catal Today*, 2004, **89**(1-2): 201
- 张勇, 储伟, 罗春容, 周坤麟, 文晓刚, 曹伟民. 天然气化工(Zhang Y, Chu W, Luo Ch R, Zhou K L, Wen X G, Cao W M. *Nat Gas Chem Ind*), 2000, **25**(1): 15
- Wang J G, Liu C J, Zhang Y P, Yu K L, Zhu X L, He F. *Catal Today*, 2004, **89**(1-2): 183
- 田树勋, 李振花, 王海涛, 何菲. 化学反应工程与工艺(Tian Sh X, Li Zh H, Wang H T, He F. *Chem React Eng Tech*), 2004, **20**(2): 97
- Li Z H, Tian S X, Wang H T, Tian H B. *J Mol Catal A*, 2004, **211**(1-2): 149
- Zhu Y R, Li Z H, Zhou Y H, Wang H T. *J Nat Gas Chem*, 2005, **14**(1): 1
- Cheng D G, Zhu X L, Ben Y H, He F, Cui L, Liu C J. *Catal Today*, 2006, **115**(1-4): 205
- Oukacine L, Gitzhofer F, Abatzoglou N, Gravelle D. *Surf Coat Tech*, 2006, **201**(5): 2046
- 郭芳, 储伟, 徐慧远, 张涛. 催化学报(Guo F, Chu W, Xu H Y, Zhang T. *Chin J Catal*), 2007, **28**(5): 429
- 刘改焕, 储伟, 龙华丽, 戴晓雁, 印永祥. 催化学报(Liu G H, Chu W, Long H L, Dai X Y, Yin Y X. *Chin J Catal*), 2007, **28**(7): 582
- 杨锡尧. 石油化工(Yang X R. *Petrochem Technol*), 2001, **30**(12): 952
- Song D C, Li J L. *J Mol Catal A*, 2006, **247**(1-2): 206
- 李春林, 伏羲路, 卞国柱. 催化学报(Li Ch L, Fu Y L, Bian G Zh. *Chin J Catal*), 2003, **24**(3): 187
- 李春林, 伏羲路, 卞国柱. 物理化学学报(Li Ch L, Fu Y L, Bian G Zh. *Acta Phys-Chim Sin*), 2003, **19**(10): 902
- 纪敏, 周美娟, 毕颖丽, 甄开吉, 吴越. 分子催化(Ji M, Zhou M J, Bi Y L, Zhen K J, Wu Y. *J Mol Catal (China)*), 1997, **11**(1): 6
- 严前古, 罗春容, 翁维正, 杨乐夫, 万惠霖, 吴廷华. 物理化学学报(Yan Q G, Luo Ch R, Weng W Z, Yang L F, Wan H L, Wu T H. *Acta Phys-Chim Sin*), 2001, **17**(8): 733
- Zhang Z L, Tsiopourari V A, Efsthathiou A M, Verykios X E. *J Catal*, 1996, **158**(1): 51
- Hayakawa T, Suzuki S, Nakamura J, Uchijima T, Hamakawa S, Suzuki K, Shishido T, Takehira K. *Appl Catal A*, 1999, **183**(2): 273
- Zhang Z L, Verykios X E. *Appl Catal A*, 1996, **138**(1): 109
- 许峥, 张鏊, 张继炎. 催化学报(Xu Z, Zhang L, Zhang J Y. *Chin J Catal*), 2001, **22**(1): 18
- 许峥, 张鏊, 张继炎, 陈吉祥. 分子催化(Xu Zh, Zhang L, Zhang J Y, Chen J X. *J Mol Catal (China)*), 2001, **15**(5): 346
- Bitter J H, Seshan K, Lercher J A. *J Catal*, 1999, **183**(2): 336
- Dong W S, Roh H S, Jun K W, Park S E, Oh Y S. *Appl Catal A*, 2002, **226**(1-2): 63