

MgO 和 CaO 助剂在 Fe-K 催化剂中的作用

陈 铜 , 范 勤 , 廖仕杰 , 倪军平 , 缪长喜

(中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要 : 制备了以 MgO 和 CaO 为助剂的乙苯脱氢制苯乙烯用 Fe-K 催化剂, 并考察了助剂对催化剂催化性能的影响。应用 SEM、XRD、TPR 和 Mössbauer 谱等手段表征了 MgO 和 CaO 对活性先驱体 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 晶相形成及其表面体相结构的影响。结果表明, 引入 MgO 助剂, 半径相近的 Mg^{2+} 与 Fe^{3+} 极易发生取代形成固溶体, 使活性先驱体 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 晶相的形成温度有所降低, 同时给体相结构引入氧空位, 从而有利于乙苯发生晶格氧转移机理的脱氢反应, 使催化剂活性提高。引入 CaO 助剂, 提高了 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 晶相的结晶度和苯乙烯选择性, 但催化剂活性有所下降。CaO 对 Fe-K 催化剂的还原有一定的阻碍作用, 是催化剂的稳定性助剂。

关键词 : 乙苯; 脱氢; 苯乙烯; 氧化镁; 氧化钙; 助剂; 三氧化二铁; 氧化钾; 复合氧化物

中图分类号 : O643 **文献标识码 :** A

Effects of MgO and CaO Promoters on Fe-K-Based Catalysts

CHEN Tong*, FAN Qin, LIAO Shijie, NI Junping, MIAO Changxi

(Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China)

Abstract : Fe-K-based catalysts with MgO and CaO as promoters were prepared, and their catalytic performance for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene was examined in a fixed-bed reactor. The effects of MgO and CaO on the catalysts were characterized by means of SEM, XRD, TPR, and Mössbauer spectroscopy. The catalyst activity was improved by the substitution of Mg^{2+} for Fe^{3+} , and the formation temperature of the active precursor, $K_2Fe_{22}O_{34}$, could be decreased owing to the solid solution of magnesium ferrite on the Fe-K-Mg-based catalyst. The crystallization degree and the selectivity for styrene were improved on the Fe-K-Ca-based catalyst, which was due to the CaO in/on the sill-like crystallites of $K_2Fe_{22}O_{34}$. Furthermore, the reduction of Fe^{3+} was prevented, and the structural stability of the catalyst was enhanced by the CaO promoter.

Key words : ethylbenzene; dehydrogenation; styrene; magnesia; calcium oxide; promoter; ionic oxide; potassium oxide; composite oxide

苯乙烯是一种重要的有机化工原料, 用途十分广泛, 是仅次于聚乙烯、聚氯乙烯和环氧乙烷的第四大乙烯衍生产品。苯乙烯的生产方法主要有乙苯催化脱氢法和苯乙烯/环氧丙烷联产法, 前者约占苯乙烯产量的 85%。有关苯乙烯用催化剂的研究已有 70 多年的历史, 氧化铁系催化剂是唯一成功应用于工业生产的催化剂, 其主组分是 Fe-K-Mo(W)-Ce-Mg-Ca 组成的复合氧化物。纯 Fe_2O_3 对乙苯脱氢反

应的催化活性很低, 但碱金属(特别是 KOH 或 K_2CO_3)作为活性助剂, 可提高催化剂的活性在一个数量级以上^[1-4]。添加结构助剂 Ce 可大大提高催化剂的抗积炭能力, 延长催化剂的使用寿命^[5]。添加选择性助剂 Mo, 可与结构助剂 Ce 发生协同作用, 提高催化剂的选择性^[6]。在新鲜催化剂中, Fe 和 K 部分或全部形成多铁酸钾($K_2Fe_{22}O_{34}$), 具有尖晶石结构^[7-9]。一般认为, $K_2Fe_{22}O_{34}$ 是催化剂

收稿日期: 2007-10-15。第一作者: 陈 铜, 男, 1961 年生, 博士, 高级工程师。

联系人: 陈 铜。Tel: (021) 68462197-5303; E-mail: tchen@sript.com.cn。

资金来源: 中国石油化工股份有限公司资助(AC404117)。

在反应中的活性前驱体,对乙苯脱氢反应起着重要的作用^[10,11].文献[12,13]认为,乙苯脱氢催化剂中 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 晶相是稳定的铁钾化合物形式,可有效防止活性组分 K 的流失,使催化剂具有更好的稳定性;但 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 的形成温度一般较高^[14]. 通过向 Fe-K 催化剂中添加 MgO 和 CaO 等碱土氧化物助剂,可使铁钾化合物的形成温度明显降低^[15,16]. 然而, MgO 和 CaO 等碱土氧化物助剂对催化性能的作用,特别是二者对催化剂理化性能的影响差异还鲜见报道.

本文以目前工业上广泛应用的 Fe-K 催化剂为模型催化剂,添加碱土金属氧化物 MgO 和 CaO 助剂,测试了催化剂对乙苯脱氢制苯乙烯反应的催化性能,并应用 SEM、XRD、TPR 和 Mössbauer 谱等手段对催化剂的理化性能进行了表征,探讨了助剂的作用,为 Fe-K 催化剂性能的进一步改善提供更具指导意义的信息.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

按一定的比例称取 Fe_2O_3 , K_2CO_3 , MgO 和 CaO 等,混合均匀后加入适量的去离子水,挤条并在 80 °C 烘干,切成直径为 3 mm,长为 5~8 mm 的圆柱状颗粒,即制成催化剂前驱体;在 800 °C 焙烧 4 h,即制得 Fe-K 基催化剂,其基本组成列于表 1.

表 1 Fe-K 基催化剂的化学组成

Table 1 Chemical composition of Fe-K-based catalysts

Catalyst	Chemical composition (w/%)			
	Fe_2O_3	K_2O	MgO	CaO
Fe-K	88	12	—	—
Fe-K-Mg	86	12	2	—
Fe-K-Ca	86	12	—	2
Fe-K-Mg-Ca	84	12	2	2

1.2 催化剂的性能评价

乙苯脱氢制苯乙烯反应在固定床反应器(ϕ 25 mm)中进行,催化剂装载量 100 ml. 反应条件: $m(H_2O)/m(PhEt)=2.0$, $SV(PhEt)=1.0 h^{-1}$, $\theta=620$ °C. 脱氢产物用气相色谱分析,氢火焰检测器检测.

1.3 催化剂的表征

SEM 观测在荷兰 Philips XL301 型扫描电子显微镜上进行. 原位 XRD 测试在德国 Bruker D8 Advance SSS 型 X 射线衍射仪上进行. $Cu K_{\alpha}$ 射线源,电压 40 kV,电流 250 mA,扫描速率 $12^\circ/min$. 原

位池在室温~1 000 °C 连续可调. TPR 测试在美国 Micromeritics AutoChem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪上进行,以 10% H_2 -90% Ar 混合气(流速 50 ml/min)为载气,升温速率为 10 °C/min. Mössbauer 谱在德国 Wissel 公司等加速穆斯堡尔谱仪上测定. 以 Pd 为基底的 ^{57}Co 为放射源(强度 9.2×10^8 Bq),以纯 Fe 箔(25 μm)对仪器进行速率校正,采用最小二乘法拟合谱线,通过对各物相的吸收峰面积进行积分确定其相对含量.

2 结果与讨论

2.1 MgO 和 CaO 对催化性能影响的差异

表 2 为系列催化剂对乙苯脱氢制苯乙烯反应的催化性能. 可以看出,反应 80 h 时,Fe-K 催化剂上的乙苯转化率、苯乙烯选择性和苯乙烯收率分别为 60.0%、93.0% 和 55.8%;随着反应的进行,催化剂的催化性能明显下降. 与 Fe-K 催化剂相比,Fe-K-Mg 催化剂上的乙苯转化率明显提高,苯乙烯选择稍有所下降;反应 200 h 后催化性能稍有下降. Fe-K-Ca 催化剂上的乙苯转化率有所下降,苯乙烯选择性稍有提高. Fe-K-Mg-Ca 催化剂的催化性能略有改善. 值得指出的是,凡含有 CaO 助剂的催化剂,其催化性能均较稳定,反应 200 h 时基本不变.

表 2 系列催化剂对乙苯脱氢制苯乙烯反应的催化性能

Table 2 Catalytic performance of various catalysts for dehydrogenation of PhEt to PhCH:CH₂

Catalyst	t h	$X(PhEt)$	$S(PhCH:CH_2)$	$Y(PhCH:CH_2)$
		%	%	%
Fe-K	80	60.0	93.0	55.8
	100	58.1	93.2	54.1
	200	57.3	93.4	53.5
Fe-K-Mg	80	65.8	92.4	60.8
	100	65.5	92.5	60.6
	200	65.0	92.7	60.3
Fe-K-Ca	80	54.0	94.0	50.8
	100	54.1	94.1	50.9
	200	54.2	94.3	51.1
Fe-K-Mg-Ca	80	60.1	93.2	56.0
	100	60.3	93.4	56.3
	200	60.3	93.5	56.4

Reaction conditions: $m(H_2O)/m(PhEt)=2.0$, $SV(PhEt)=1.0 h^{-1}$, $\theta=620$ °C.

乙苯脱氢制苯乙烯反应分为直接脱氢和晶格氧转移脱氢两种机理. 对于 Fe-K-Mg 催化剂,由于离子半径相近, Mg^{2+} (0.065 nm) 与 Fe^{3+} (0.064 nm) 极易发生取代而进入催化剂晶格中形成固溶体. 这种低价离子对高价离子的取代,会给结构引入氧空

位,有利于乙苯发生晶格氧转移机理的脱氢反应.对于 Fe-K-Ca 催化剂, Ca^{2+} 的离子半径(0.099 nm)较大,不易取代而进入催化剂晶格中,故部分 Ca^{2+} 夹杂在多铁酸钾的层状晶片间,部分 Ca^{2+} 分布于催化剂表面.一般认为,碱性较强的 CaO 分布于催化剂表面,一方面可中和酸中心并提高催化剂的选择性,另一方面却覆盖了一些表面活性位而导致催化活性下降.

2.2 MgO 和 CaO 对表观形貌影响的差异

图 1 为系列催化剂的 SEM 照片.可以看出,Fe-K 催化剂以小颗粒球形为主,排列比较紧密,类

似于原料 Fe_2O_3 ,片状的 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ ^[17,48]不明显.这表明有很多 Fe_2O_3 未与 K_2O 作用生成多铁酸钾. Fe-K-Mg 催化剂的整体表观排列较为疏松,是较完美的片状 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 晶相,单个片晶排列致密. Fe-K-Ca 催化剂的表观排列较为疏松, $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 片晶明显可见,但晶片较 Fe-K-Mg 催化剂的晶片大,而其数量明显较少. Fe-K-Mg-Ca 催化剂的片状 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 介于催化剂 Fe-K-Mg 和 Fe-K-Ca 之间.这说明 MgO 对促进 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 晶相的形成较 CaO 有更大的作用;CaO 对促进大晶粒 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 晶相的形成较 MgO 有更大的作用.

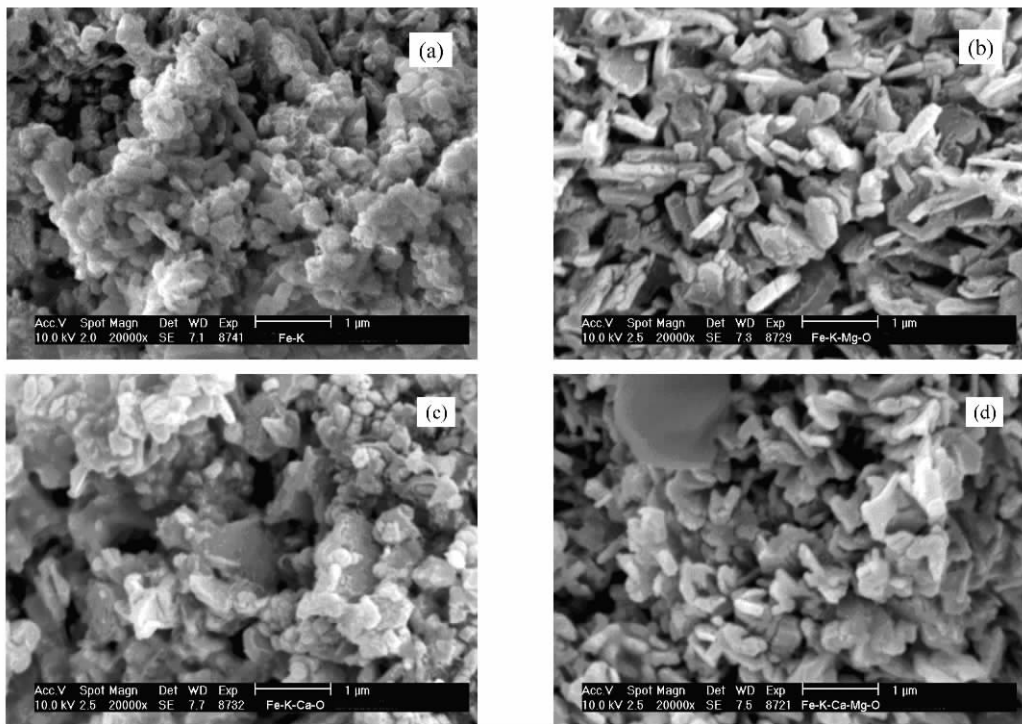


图 1 系列催化剂的 SEM 照片

Fig 1 SEM micrographs of various catalysts

(a) Fe-K, (b) Fe-K-Mg, (c) Fe-K-Ca, (d) Fe-K-Mg-Ca

2.3 MgO 和 CaO 对 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 晶相形成影响的差异

图 2 为系列催化剂的室温 XRD 谱.可以看出,Fe-K 催化剂不仅含有 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 晶相($2\theta = 7.42, 14.88, 30.02, 30.19, 31.57, 33.81, 35.21, 37.78, 37.92, 54.48, 62.78$),还有较多的 Fe_2O_3 晶相($2\theta = 24.16, 33.28, 35.74, 40.99, 49.50, 54.23, 62.26, 64.18$),Fe-K-Mg 催化剂基本上均为 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 晶相,未出现 Fe_2O_3 晶相. Fe-K-Ca 催化剂中仍有 Fe_2O_3 晶相出现. Fe-K-Mg-Ca 催化剂与 Fe-K-Mg 催化剂的晶相组成相当.另外,Fe-K-

Ca 催化剂中多铁酸钾的衍射峰强度高、峰形尖,且向高角度方向位移.

参照 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 的标准特征衍射峰,取图 2 中 $2\theta = 7.42^\circ$ 和 14.88° 附近的衍射峰进行对比分析,结果列于表 3.

根据粉末 XRD 理论,半峰宽越窄,催化剂的晶粒越大,结晶程度越高;峰位偏离越多,晶格畸变程度越大.因此,表 3 数据表明,在 Fe-K-Mg 催化剂中,活性前驱体 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 的晶粒和晶格畸变程度均较小;而 Fe-K-Ca 催化剂的结晶程度较高,晶格畸变程度较大.

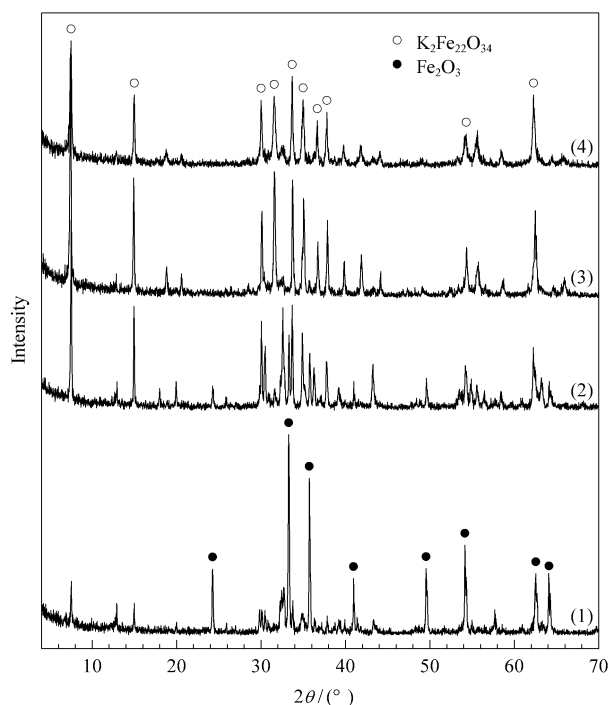


图 2 系列催化剂的室温 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of various catalysts at room temperature
(1) Fe-K, (2) Fe-K-Mg, (3) Fe-K-Ca, (4) Fe-K-Mg-Ca

表 3 Fe-K-Mg 和 Fe-K-Ca 催化剂中 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 的衍射峰参数Table 3 XRD parameters of $K_2Fe_{22}O_{34}$ in Fe-K-Mg and Fe-K-Ca catalysts

Peak	Catalyst	PP (°)	FWHM (°)
Peak 1 ($2\theta = 7.42^\circ$)	Fe-K-Mg	7.46	0.147
	Fe-K-Ca	7.52	0.118
Peak 2 ($2\theta = 14.88^\circ$)	Fe-K-Mg	14.92	0.146
	Fe-K-Ca	14.96	0.113

PP — Peak position; FWHM — Full width at half maximum.

在 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 中, Fe^{3+} 占据 4 个晶位(2 个四面体位和 2 个八面体位). 因此, 其 Mössbauer 谱可分解为 4 套由 6 个峰组成的超精细分裂子谱. 图 3 为系列催化剂的 Mössbauer 谱. 根据文献 [19~21] 报道的方法, 对催化剂的 Mössbauer 谱进行模拟计算, Fe-K 催化剂中 Fe_2O_3 约占 49.7%, 另有 3 套 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 谱线. Fe-K-Mg 催化剂中不含 Fe_2O_3 , 有 4 套 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 谱线. Fe-K-Ca 催化剂中 Fe_2O_3 的含量约占 13.4%, $K_2Fe_{22}O_{34}$ 谱线也是 3 套. Fe-K-Mg-Ca 催化剂的结果与 Fe-K-Mg 催化剂的相近. 由此看出, 添加 MgO 助剂使催化剂中全部形成 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 晶相; 添加 CaO 助剂使催化剂中 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 晶相增加, 但同时尚存部分 Fe_2O_3 . 两者对 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 晶相形成的影响有相当大的差异.

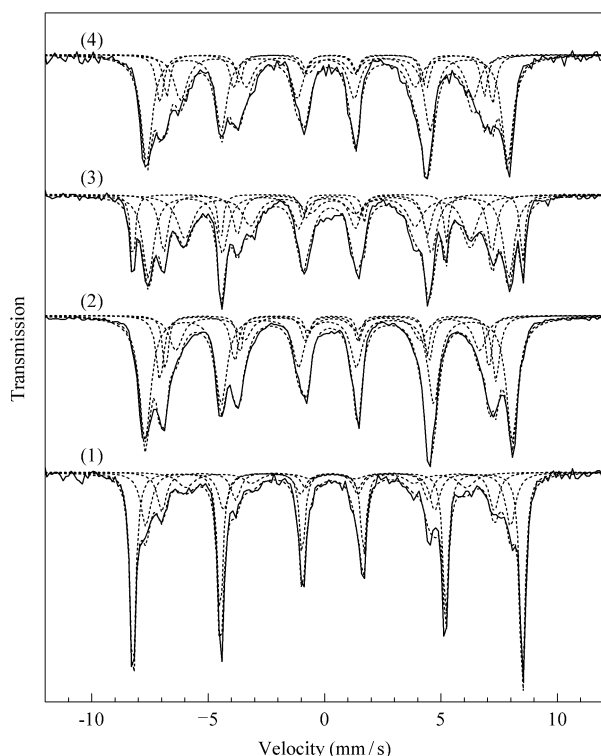


图 3 系列催化剂的 Mössbauer 谱

Fig 3 Mössbauer spectra of various catalysts

(1) Fe-K, (2) Fe-K-Mg, (3) Fe-K-Ca, (4) Fe-K-Mg-Ca

2.4 MgO 和 CaO 对 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 晶相形成温度影响的差异

图 4 为系列催化剂前驱体的原位变温 XRD 谱. 可以看出, Fe-K 催化剂前驱体的晶相以 Fe_2O_3 为主, 在 $850^\circ C$ 时才有极少量 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 生成. 添加 MgO 助剂后, $680^\circ C$ 时即已有少量 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 生成, $780^\circ C$ 时只剩少量的 Fe_2O_3 , $800^\circ C$ 时全部生成 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 晶相. 添加 CaO 助剂后, $760^\circ C$ 时出现极少量 $K_2Fe_{22}O_{34}$, $780\sim 850^\circ C$ 时 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 含量有所增加, 但始终都有 Fe_2O_3 存在. 同时添加 CaO 和 MgO 助剂后, 生成 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 晶相的温度介于单纯只加 CaO 或 MgO 助剂的催化剂之间.

同为一族相邻的碱土氧化物 CaO 和 MgO 对 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 晶相的生成有如此大的差异, 可能是由于 Mg^{2+} 更容易取代 Fe^{3+} 形成固溶体, 从而使活性前驱体 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 晶相形成的温度大大降低的缘故. 文献 [15] 报道, MgO 助剂可促进储钾相 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 的生成, 其作用机理是先形成尖晶石型 $MgFe_2O_4$, 然后再进一步和 Fe_2O_3 及 K_2O 相互作用生成多铁酸钾. 但是, 我们在 XRD 谱测定中未发现 $MgFe_2O_4$ 晶相存在.

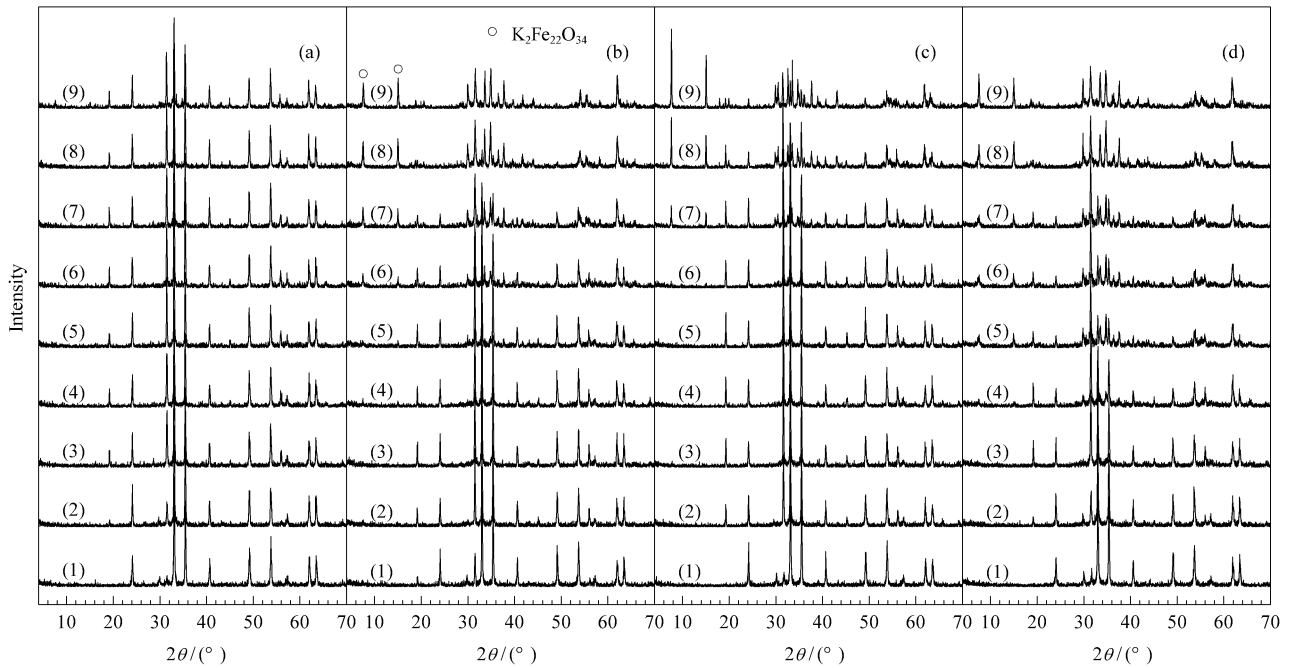


图 4 系列催化剂前驱体的原位变温 XRD 谱

Fig 4 *In situ* XRD patterns of various catalyst precursors at different temperatures

(a) Fe-K ,(b) Fe-K-Mg ,(c) Fe-K-Ca ,(d) Fe-K-Mg-Ca

(1)650 °C ,(2)680 °C ,(3)700 °C ,(4)720 °C ,(5)740 °C ,(6)760 °C ,(7)780 °C ,(8)800 °C ,(9)880 °C

2.5 MgO 和 CaO 对催化剂可还原性影响的差异

Fe_2O_3 的还原一般分两步进行:(1) $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, 对应于低温还原峰(约 400 °C);(2) $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$, 对应于高温还原峰(约 600 °C)。由于 FeO 在还原过程中并非是稳定的中间体,所以 $Fe_2O_3 \rightarrow FeO$ 不能形成明显的还原峰^[22, 23]。高温峰和低温峰的面积比约为 8, 即高温还原的耗 H_2 量是低温还原耗 H_2 量的 8 倍左右。这符合 Fe_2O_3 还原过程的计量关系式。

图 5 为系列催化剂的 H_2 -TPR 谱。可以看出, Fe-K 催化剂有 3 个明显的还原峰, 分别位于 425, 550 和 605 °C 处。我们将中温还原峰归属为 $K_2Fe_{22}O_{34} \rightarrow Fe_3O_4$ 。由于 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 的形成一方面导致催化剂中剩余的 Fe_2O_3 较难还原(低温峰由 405 °C 位移到 425 °C), 另一方面有利于催化剂各组间的电子转移^[11], 导致 $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ 还原过程变得迅速(高温峰迅速下降)。Fe-K-Mg 催化剂的低温峰消失, 中温峰和高温峰的峰形及峰温变化较小。这与催化剂中仅含多铁酸钾晶相的结果一致。由于 Fe-K-Ca 催化剂和 Fe-K-Mg-Ca 催化剂中均有少量 Fe_2O_3 , 表现出相类似的还原曲线, 但低温峰的大小有所不同。值得注意的是, 含有 Ca 的催化剂的中温

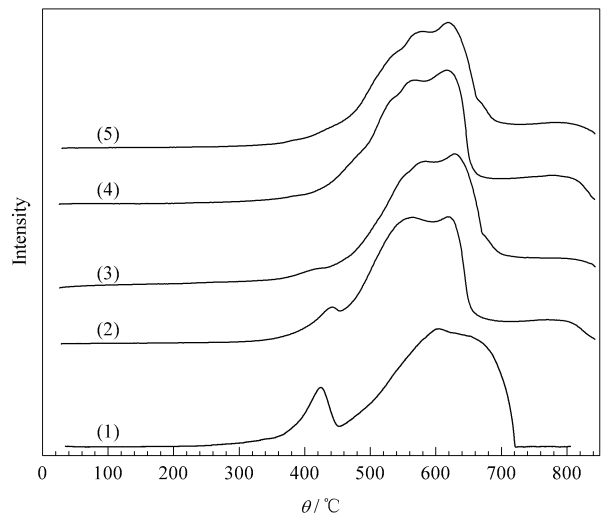


图 5 系列催化剂的 H_2 -TPR 谱

Fig 5 H_2 -TPR profiles of various catalysts

(1) Fe_2O_3 ,(2) Fe-K ,(3) Fe-K-Mg ,(4) Fe-K-Ca ,(5) Fe-K-Mg-Ca

峰和高温峰均向高温方向位移了 5~10 °C, 且在高温峰的高温一侧有一小肩峰(675 °C)。这表明 CaO 的存在可抑制 Fe^{3+} 的还原。

文献[9, 24]认为, 乙苯脱氢催化剂的活性和稳定性均取决于催化剂体系中是否有超过 Fe_3O_4 化学计量的 Fe^{3+} 存在; 过量的 Fe^{3+} 被耗尽后, 催化剂就

会逐渐因 K 的流失而失活. 因此可以认为, CaO 可以稳定乙苯脱氢催化剂中过量的 Fe^{3+} , 在催化剂中发挥结构助剂的作用.

3 结论

Fe-K 催化剂中形成活性先驱体 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 晶相的温度高于 $850\text{ }^\circ\text{C}$, 添加 MgO 和 CaO 助剂可导致 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 晶相生成的温度明显下降. Mg^{2+} 极易进入催化剂晶格中形成固溶体, 并给结构引入氧空位, 有利于乙苯发生晶格氧转移机理的脱氢反应. Ca^{2+} 大部分分布于催化剂表面, 覆盖了一些表面活性位而导致催化活性下降, 但由于 CaO 的碱性较强, 可以中和酸中心而改善催化剂的选择性. CaO 可以稳定催化剂中的 Fe^{3+} , 而 Fe^{3+} 被认为是催化剂保持脱氢活性的充分必要条件. 因此, CaO 在催化剂中发挥着结构助剂的作用.

致谢 本文的变温 XRD 谱测试得到本院物化室朱明的大力帮助, 在此表示衷心感谢.

参 考 文 献

- Lee E H. *Catal Rev*, 1973, **8**(2): 285
- Pitzer E W. US 2 866 790. 1958
- Shibata K, Kiyoura T. *J Catal*, 1969, **13**(1): 103
- Hirano T. *Appl Catal*, 1986, **26**(1/2): 65
- Hirano T. *Appl Catal*, 1986, **28**(1/2): 119
- O'Hara F J. US 3 904 552. 1975
- Hirano T. *Appl Catal*, 1986, **26**(1/2): 81
- Mihajlova A, Andreev A, Shopov D, Dimitrova R. *Appl Catal*, 1988, **40**(1/2): 247
- Muhler M, Schütze J, Wesemann M, Rayment T, Dent A, Schlögl R, Ertl G. *J Catal*, 1990, **126**(2): 339
- Muhler M, Schlögl R, Ertl G. *J Catal*, 1992, **138**(2): 413
- Kotarba A, Rozek W, Serafin I, Sojka Z. *J Catal*, 2007, **247**(2): 238
- Watson J M, Crabbe D, Coursen T S Jr. US 4 963 343. 1990
- Watson J M, Crabbe D, Coursen T S Jr. US 4 975 267. 1990
- Joseph Y, Ketteler G, Kuhrs C, Ranke W, Weiss W, Schlögl R. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, **3**(18): 4141
- 祝以湘, 雷德斌, 戴深峻, 沈若范. 厦门大学学报(自然科学版) (Zhu Y X, Lei D B, Dai Sh J, Shen R F. *J Xiamen Univ (Natur Sci)*), 1994, **33**(Suppl): 180
- 祝以湘, 封雷, 陈荣钦. 化学物理学报 (Zhu Y X, Feng L, Chen R Q. *Chin J Chem Phys*), 1999, **12**(4): 491
- Ito S, Kurosawa H, Akashi K, Michiue Y, Watanabe M. *Solid State Ionics*, 1996, **86-88**(Part 2): 745
- Ito S, Washio M, Makino I, Koura N, Akashi K. *Solid State Ionics*, 1996, **86-88**(Part 2): 1005
- Yang X, Weng S, Jiang K, Mao L, Euang Y, Jing K. *Hyperfine Interact*, 1991, **69**(1-4): 863
- Jiang K Y, Yang X L, Wu Z. *Hyperfine Interact*, 1993, **77**(1/2): 67
- Jiang K, Yang J, Hu B, Yang X, Mao L, Yuan Y, Zhang G. *Hyperfine Interact*, 1998, **111**(1-4): 45
- 祝以湘, 胡云行, 戴深峻, 何淡云, 郑宗敏, 余家良. 中国稀土学报 (Zhu Y X, Hu Y X, Dai Sh J, He D Y, Zheng Z M, Yu J L. *J Chin Rare Earth Soc*), 1994, **12**(2): 129
- Reymond J P, Meriaudeau P, Teichner S J. *J Catal*, 1982, **75**(1): 39
- Lundin J, Holmlid L, Menon P G, Nyborg L. *Ind Eng Chem Res*, 1993, **32**(11): 2500