

乙醇浸渍对 Co/SBA-15 费托合成催化剂性能的影响

段洪敏^{1,2}, 葛庆杰¹, 张 微^{1,2}, 徐恒泳¹

¹中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023

²中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 采用等体积浸渍法分别以乙醇和水为溶剂制备了 Co/SBA-15 催化剂, 通过 N₂ 物理吸附、X 射线衍射和程序升温还原等方法对催化剂进行了表征, 并在固定床反应器中评价了催化剂的费托合成反应性能. 结果表明, 乙醇浸渍制备的催化剂钴粒子尺寸较小, 金属钴分散度较高, 钴粒子与载体之间的相互作用较强, 还原温度较高, 其费托合成反应活性和高碳烃选择性高于水溶液浸渍制备的催化剂.

关键词: 乙醇浸渍; 钴基催化剂; SBA-15 分子筛; 费托合成; 孔结构

中图分类号: O643 文献标识码: A

Influence of Ethanol Impregnation on Properties of Co/SBA-15 Fischer-Tropsch Catalysts

DUAN Hongmin^{1,2}, GE Qingjie¹, ZHANG Wei^{1,2}, XU Hengyong^{1,*}

¹ Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: SBA-15-supported cobalt (5%) catalysts were prepared by incipient wetness impregnation with aqueous and ethanol solution of cobalt nitrate. The Co/SBA-15 catalysts were characterized by N₂ physisorption, X-ray diffraction, and temperature-programmed reduction. The catalytic performance of the catalysts for Fischer-Tropsch (F-T) synthesis was evaluated in a fixed-bed reactor. Lower surface tension of ethanol is helpful to retain cobalt species in mesopores of the SBA-15 support during the drying process. As a result, the surface area and pore volume decrease, and the average pore diameter increases more remarkably for the catalyst prepared with ethanol solution of cobalt nitrate. Compared with the catalyst prepared with aqueous solution of cobalt nitrate, the catalyst prepared with ethanol solution of cobalt nitrate has smaller particle size of Co₃O₄ and higher dispersion of cobalt metal. The smaller Co₃O₄ particles in the catalyst prepared with ethanol solution of cobalt nitrate interact strongly with the SBA-15 support and are reduced at higher temperature. The catalyst prepared with ethanol solution of cobalt nitrate exhibits higher initial activity and higher selectivity for C₅₊ hydrocarbon in F-T synthesis. However, the activity of the catalyst decreases more rapidly during the F-T synthesis reaction than the catalyst prepared with aqueous solution of cobalt nitrate.

Key words: ethanol impregnation; cobalt-based catalyst; SBA-15 molecular sieve; Fischer-Tropsch synthesis; pore structure

钴基费托合成催化剂链增长能力强, 对水煤气变换反应不敏感, 不易积炭和中毒, 稳定性好, 因而被认为是最有发展前途的费托合成催化剂之一^[1,2]. 由于钴的储量有限, 价格较高, 通常采用浸渍法制备钴基催化剂^[2], 水是最常用的溶剂. 相比水而言, 乙醇是一种极性较弱、表面张力较小的有机溶剂. 研究表明, 以乙醇为溶剂制备的钴基催化剂粒子尺寸

较小, 分散度较高. Ho 等^[3]用硝酸钴的乙醇和水溶液分别浸渍氧化硅载体, 发现乙醇浸渍制备的催化剂上 Co₃O₄ 晶粒较小. Zhang 等^[4]和 Sun 等^[5]也以无水乙醇为溶剂制备了 SiO₂ 负载钴催化剂, 同样发现钴晶粒尺寸小于水溶液浸渍所得催化剂, 且费托合成反应活性较高, 甲烷选择性较低. Ohtsuka 等^[6]和 Wang 等^[7]通过乙醇浸渍制备了 Co/SBA-15 催化

剂,发现该催化剂的 Co_3O_4 晶粒尺寸小于水溶液浸渍所得的催化剂,但未考察乙醇浸渍对 SBA-15 分子筛载体的孔结构以及催化剂费托合成反应性能的影响. 本文通过 N_2 物理吸附、X 射线衍射 (XRD) 和程序升温还原 (TPR) 等方法考察了乙醇浸渍对 Co/SBA-15 催化剂的孔结构、分散性能和还原性能的影响,并且在固定床反应器中评价了催化剂的费托合成反应性能.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备 Co/SBA-15 催化剂. 将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心) 分别用去离子水和无水乙醇 (分析纯,沈阳化学试剂厂) 溶解,配制成一定浓度的溶液,分别记为 Co(A) 和 Co(E). 再用计量的两种溶液分别浸渍 SBA-15 介孔硅基分子筛 (长春吉大高科技股份有限公司),静置过夜. 经 323 K 水浴蒸干溶剂后,再于 393 K 干燥 11 h,然后在空气中于 673 K 焙烧 4 h. 最后经压片、破碎、过筛,取 20~40 目的颗粒备用. 催化剂中金属钴的负载量为 5%.

1.2 催化剂的表征

在美国 Quantachrome 公司的 NOVA 4000 型物理吸附仪上测定样品的 N_2 吸附-脱附等温线. 在荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert PRO 型 XRD 仪上进行 XRD 表征, Cu 靶 K_α 射线, 波长 0.154 nm, 电压 40 kV, 电流 40 mA. 在自组装的装置上进行 TPR 实验. 将 40 mg 样品装入石英反应器中,先在 30 ml/min 的 Ar 气中升温至 623 K,恒温吹扫 30 min 后降至室温. 切换为 5% H_2 -95% Ar 混合气,流量为 30 ml/min,以 10 K/min 的升温速率进行程序升温还原. 采用日本岛津 GC-8A 型气相色谱仪和 TCD 检测器分析氢的消耗量.

1.3 费托合成性能评价

在不锈钢固定床反应器中进行催化剂费托合成活性评价,催化剂装填量为 1.0 g. 反应前催化剂预先在 H_2 气中 (流量为 1 000 ml/h) 于常压、673 K 还原 8 h. 还原结束后降至室温,切换为合成气 ($n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2$, 含 3% (体积分数) 的 N_2 作为内标气), 流量为 1 000 ml/h. 反应在 2.0 MPa, 523 K 进行. 分别采用热阱和冷阱收集固相和液相产物. 尾

气采用日本岛津 GC-8A 型气相色谱仪进行分析,其中 N_2 , CO , CH_4 和 CO_2 用碳分子筛柱分离和 TCD 检测, C_{1-4} 烃用 Porapak-Q 柱分离和 FID 检测.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的孔结构

SBA-15 载体和 Co/SBA-15 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线如图 1(a) 所示. 可见, SBA-15 分子筛具有典型的 IV 型等温线, 表明其具有规则的介孔结构^[8,9], 在 $p/p_0 = 0.4 \sim 0.8$ 处出现因 N_2 的毛细凝聚而产生的 H1 型滞后环^[10]. 负载钴催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线形状与载体的相近, 说明在催化剂制备过程中 SBA-15 载体的介孔结构大部分保持完好^[11].

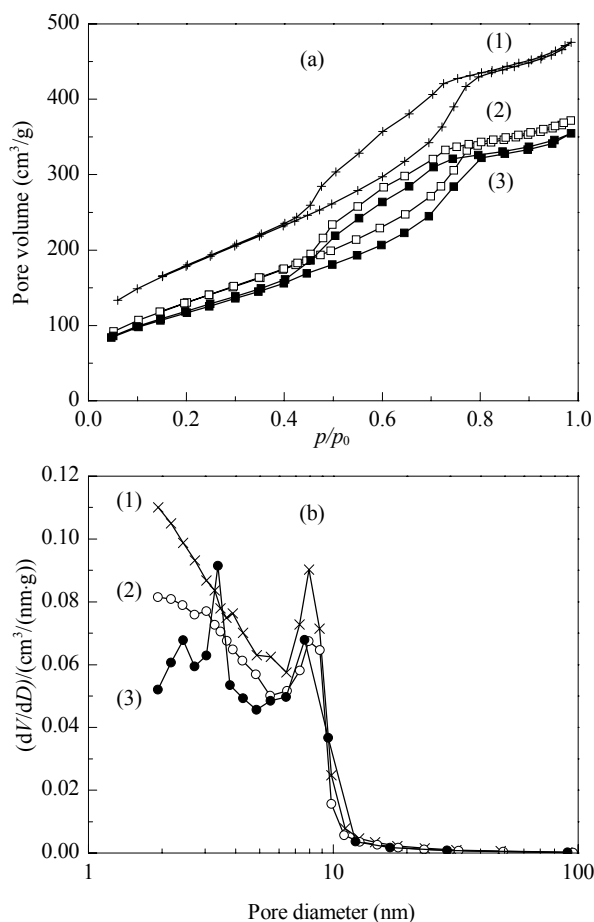


图 1 载体 SBA-15 (1) 和催化剂 Co(A)/SBA-15 (2) 和 Co(E)/SBA-15 (3) 的 N_2 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布 (b)

Fig. 1. N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore diameter distribution (b) of support SBA-15 (1) and catalysts Co(A)/SBA-15 (2) and Co(E)/SBA-15 (3). Co(A)/SBA-15 and Co(E)/SBA-15 are the catalysts prepared by impregnation of SBA-15 with aqueous and ethanol solution of cobalt nitrate, respectively.

图 1 (b) 为用 BJH 法从 N_2 吸附等温线计算得到的 SBA-15 载体和 Co/SBA-15 催化剂的孔径分布. SBA-15 载体的孔径分布在 8.0 nm 处出现最高峰. Co(A)/SBA-15 孔径分布与载体的相近, 最可几孔径仍为 8.0 nm. Co(E)/SBA-15 孔径分布变化较大, 除了 8.0 nm 的最可几孔径外, 在 2.4 和 3.4 nm 处又出现了两个峰. Wan 等^[12]发现, SBA-15 负载镍后, 除了载体原有的介孔外, 也出现了较小的介孔 (3.9 nm). 作者认为这可能是由于进入载体介孔内的镍组分形成了二次孔.

郑维庆等^[13]在 Ni-Ce/ Al_2O_3 催化剂上发现经过无水乙醇处理后, 金属 Ni 的颗粒较小并且分散均匀, 这是由于催化剂制备过程中液体的表面张力越大毛细作用越强, 在干燥时颗粒之间的聚集越严重. 以表面张力较低的无水乙醇代替水进行处理, 可以减少颗粒间的聚集, 有利于金属的分散. 水溶液浸渍制得的催化剂形成的钴粒子尺寸可能较大, 易于停留在载体的外表面, 因而其孔径分布变化不大. 乙醇浸渍制得的催化剂钴粒子尺寸较小并且分散均匀, 易于进入 SBA-15 的孔道中.

SBA-15 载体和 Co/SBA-15 催化剂的织构性能列于表 1. 由表可见, 负载钴后 BET 比表面积和总孔容下降, 这是由于引入的钴填充或堵塞了载体的部分孔道所致^[9,11,14]. 催化剂 Co(E)/SBA-15 的 BET 比表面积和总孔容下降较多, 说明该催化剂中载体的孔道被钴粒子填充或堵塞的程度较大. 此外, 钴的引入还降低了催化剂中载体的浓度, 称为稀释效应^[8,9], 也会引起催化剂比表面积和孔容的下降, 但是对于低钴负载量 (5%) 的催化剂来说, 稀释效应的影响很小. 在 SBA-15 载体中除介孔外, 还包含小于 2 nm 的微孔, 微孔的比表面积占总比表面积的 4.8%, 微孔容占总孔容的 0.3%. 微孔的出现是由于在 SBA-15 合成过程中亲水的环氧乙烷链插入 SiO_2 墙中所致^[15]. 负载钴后, 微孔的比表面积和微孔容都

降为零, 可见载体中的微孔几乎全部被引入的钴所堵塞. 由表 1 还可见, 催化剂 Co(E)/SBA-15 的平均孔径增大较多, 也说明了载体的孔道被钴粒子填充或堵塞的程度较大.

2.2 催化剂的粒子尺寸及分散性能

图 2 是焙烧的 Co/SBA-15 催化剂的粉末 XRD 谱. 根据谢勒公式由 Co_3O_4 (311) 晶面的衍射峰 ($2\theta = 36.5^\circ$) 计算得到 Co_3O_4 晶粒的平均粒径, 结果列于表 2. 对于两个催化剂来说, Co_3O_4 晶粒的平均粒径均大于 SBA-15 的最可几孔径 (8.0 nm), 部分颗粒较大的 Co_3O_4 晶粒将会停留在载体的外表面^[6,7,11]. 但通过 XRD 方法计算得出的晶粒尺寸大于晶粒的真实尺寸^[9,14], 因此, 实际位于载体外表面的 Co_3O_4 的量低于由 XRD 方法估测的量. 催化剂 Co(E)/SBA-15 的 Co_3O_4 晶粒的平均粒径较 Co(A)/SBA-15 的小, 这与文献[3~7]一致.

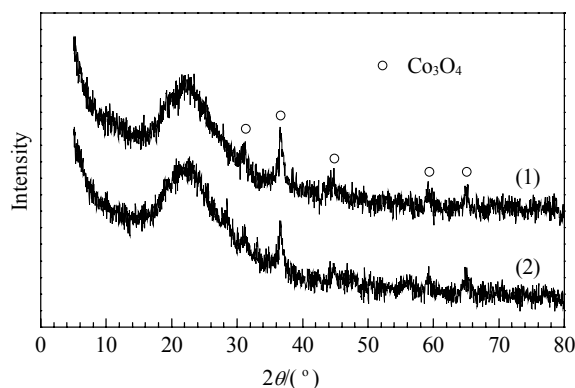


图 2 催化剂 Co(A)/SBA-15 (1) 和 Co(E)/SBA-15 (2) 的粉末 XRD 谱

Fig. 2. Powder XRD patterns of catalysts Co(A)/SBA-15 (1) and Co(E)/SBA-15 (2).

根据 Co_3O_4 和 Co 原子的相对摩尔体积, 可以由 Co_3O_4 晶粒的平均粒径计算得到 Co^0 粒子的平均粒径^[9,11,16]: $d(Co^0) = 0.75d(Co_3O_4)$. 假设 Co^0 粒子为球形, 并且具有均匀的位密度 (每 nm^2 14.6 个 Co^0)

表 1 SBA-15 载体和 Co/SBA-15 催化剂的织构性能

Table 1 Textural properties of the SBA-15 support and Co/SBA-15 catalysts

Sample	BET surface area (m^2/g)	Micropore surface area (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Micropore volume (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)
SBA-15	652	31	0.73	0.0022	4.5
Co(A)/SBA-15	481	0	0.57	0	4.8
Co(E)/SBA-15	425	0	0.55	0	5.1

原子), 根据 Co^0 粒子的平均粒径则可得出催化剂中金属钴的分散度 $D^{[9,11,16]}$: $D = 96/d(\text{Co}^0)$. 通过以上公式计算得到的 Co^0 粒子的平均粒径及其分散度也列于表 2. 由表可见, 催化剂 Co(E)/SBA-15 中 Co^0 粒子的尺寸较小, 钴分散度较高. Ho 等^[3]认为, 乙醇浸渍制备的催化剂在硅胶表面存在较多的乙氧基, 它们在催化剂焙烧过程中能够抑制钴粒子的聚集长大, 从而维持小的钴粒子尺寸, 在催化剂还原过程中也能防止其烧结, 进而提高催化剂中金属钴的分散度. Zhang 等^[4]和 Sun 等^[5]研究发现乙醇和水溶液浸渍制备的催化剂钴簇的分布状态不同. 水溶液浸渍制备的催化剂只形成直径约为 150 nm、结构紧密的钴簇, 而乙醇浸渍制备的催化剂形成两种大小不同的钴簇, 除了直径接近 150 nm、结构松散的钴簇外, 还有直径为 40 nm 左右的较小的钴簇. 大尺寸钴簇的松散结构和小尺寸的钴簇都提供了大的钴金属表面, 因此乙醇浸渍制备的催化剂具有较高的分散度.

表 2 Co/SBA-15 催化剂的粒子尺寸和分散度

Table 2 Particle size and dispersion of Co/SBA-15 catalysts

Catalyst	Average diameter (nm)		Dispersion (%)
	Co_3O_4	Co^0	
Co(A)/SBA-15	14.3	10.7	9.0
Co(E)/SBA-15	12.5	9.4	10.2

2.3 催化剂的还原性能

图 3 为 Co_3O_4 和 Co/SBA-15 催化剂的 TPR 谱. 在不同的文献中 Co_3O_4 的 TPR 谱不尽相同, 有时出现两个还原峰^[17-19], 对应 Co_3O_4 的两步还原: $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$. 而有时只出现一个峰^[20-22], 说明 Co_3O_4 的两步还原叠加在一个还原峰中. 本文中 Co_3O_4 的还原类似于后者, 只在 623 K 处出现一个不对称的还原峰.

Co/SBA-15 催化剂的还原分为低温区 (约 500~650 K) 和高温区 (约 650~1200 K). 低温区还原峰的形状和位置与纯 Co_3O_4 的接近, 可归为催化剂中大颗粒 Co_3O_4 的还原^[11]. 由于这部分 Co_3O_4 颗粒的尺寸大, 可能位于载体的外表面, 与载体之间的相互作用很弱, 因此其还原行为近似于纯 Co_3O_4 的还原. 而文献^[11, 23]中大颗粒 Co_3O_4 的还原出现两个还原峰, 分别对应 Co_3O_4 的两步还原. 催化剂

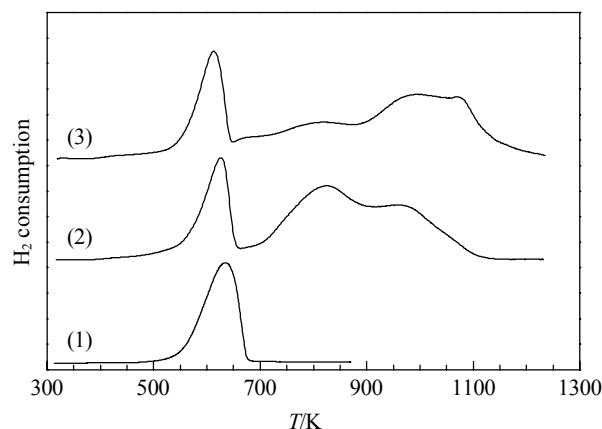


图 3 Co_3O_4 (1) 和催化剂 Co(A)/SBA-15 (2) 和 Co(E)/SBA-15 (3) 的 TPR 谱

Fig. 3. TPR profiles of Co_3O_4 (1) and catalysts Co(A)/SBA-15 (2) and Co(E)/SBA-15 (3).

Co(A)/SBA-15 的低温还原峰温度略高, 这是由于该催化剂中 Co_3O_4 的晶粒尺寸较大, 还原过程中气体的扩散受到限制所致^[24]. 高温区的还原峰是由多个峰叠加而成的, 分别对应于与载体之间不同程度相互作用的表面钴物种的还原^[11,23]. Co(A)/SBA-15 催化剂的高温区有两个大的还原峰, 分别位于 800 和 1000 K 附近. 位于 800 K 的还原峰较大, 说明催化剂 Co(A)/SBA-15 中较多的钴物种与载体之间的相互作用较弱, 容易被还原. 而催化剂 Co(E)/SBA-15 除了上述两个高温还原峰外, 在 1100 K 还有一个大的还原峰. 其中位于 800 K 的还原峰较小, 而位于 1000 和 1100 K 的两个还原峰较大, 说明催化剂 Co(E)/SBA-15 中存在较多难还原的钴物种, 它们与载体之间的相互作用较强. 但后者低温还原峰温度较低且峰面积较大, 因此在 TPR 谱中 716 K 以下, 其还原度高于前者.

2.4 催化剂的费托合成性能

在 523 K, 2.0 MPa 和 $\text{GHSV} = 1000 \text{ ml}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 的反应条件下, 评价催化剂的费托合成性能. 不同催化剂上 CO 转化率随反应时间的变化见图 4. 由图可见, 催化剂 Co(E)/SBA-15 在初始反应阶段, CO 转化率较高. 催化剂活性依赖于表面 Co^0 活性位的数量, 而它又与催化剂的分散度和还原度有关^[11]. 催化剂 Co(E)/SBA-15 中的钴粒子尺寸较小, 金属钴分散度较高, 且在低温 (实际还原温度为 673 K) 下的还原度也高于催化剂 Co(A)/SBA-15 , 因而表现出

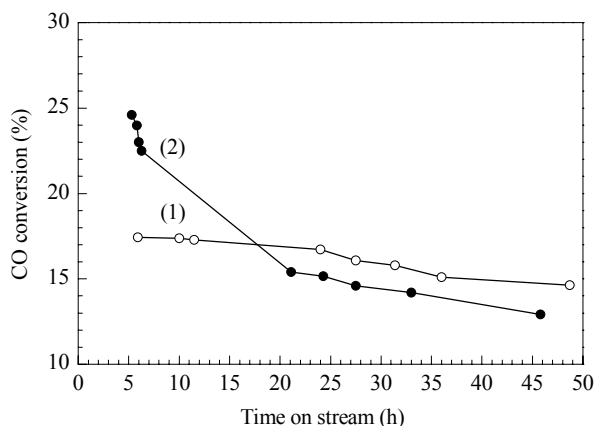


图4 催化剂 Co(A)/SBA-15 (1) 和 Co(E)/SBA-15 (2) 上 CO 转化率随反应时间的变化

Fig. 4. Variation of CO conversion with time on stream over catalysts Co(A)/SBA-15 (1) and Co(E)/SBA-15 (2). Reaction conditions: 523 K, 2.0 MPa, GHSV = 1000 ml/(h·g), $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2$.

较高的初活性. 随着费托合成反应的进行, 催化剂 Co(E)/SBA-15 的活性迅速下降; 催化剂 Co(A)/SBA-15 尽管初活性较低, 但是稳定性较好. 这与 Zhang 等^[4]和 Sun 等^[5]在 Co/SiO₂ 上得到的结果不同.

Jacobs 等^[25]发现, 添加了贵金属助剂 Ru 和 Pt 的 Co/Al₂O₃ 催化剂费托合成反应的初活性高, 但是失活速率比不加贵金属助剂的催化剂快. 原因是在贵金属助剂存在下, 一些与载体之间强相互作用的小的钴粒子能够被还原, 但是这些小的钴粒子在费托合成反应过程中不稳定, 更容易发生烧结或氧化, 从而引起催化剂失活. 催化剂 Co(E)/SBA-15 失活较快, 可能是由于催化剂中的钴粒子尺寸较小, 在费托合成反应过程中更容易烧结或氧化所致.

不同催化剂上产物选择性随反应时间的变化如图 5 所示. 由图可见, 随着反应的进行, 低碳烃的选择性升高, 而高碳烃的选择性下降, CO₂ 选择性变化不大. 在反应的初始阶段, 催化剂 Co(E)/SBA-15 上的 CH₄ 选择性略低, 随着反应的进行升高较快, 在反应 20 h 后超过了催化剂 Co(A)/SBA-15. 前者 C₂₋₄ 烃选择性较低, C₅⁺ 选择性较高. 图 6 为 C₂₋₄ 烃的烯烷比随反应时间的变化. 由图可见, C₂₋₄ 烃的烯烷比随反应进行呈下降趋势. 催化剂 Co(E)/SBA-15 上 C₂₋₄ 烃的烯烷比较高, 表明该催化剂上初级产物 α -烯烃不易进行再吸附, 二次加氢反应的活性较低.

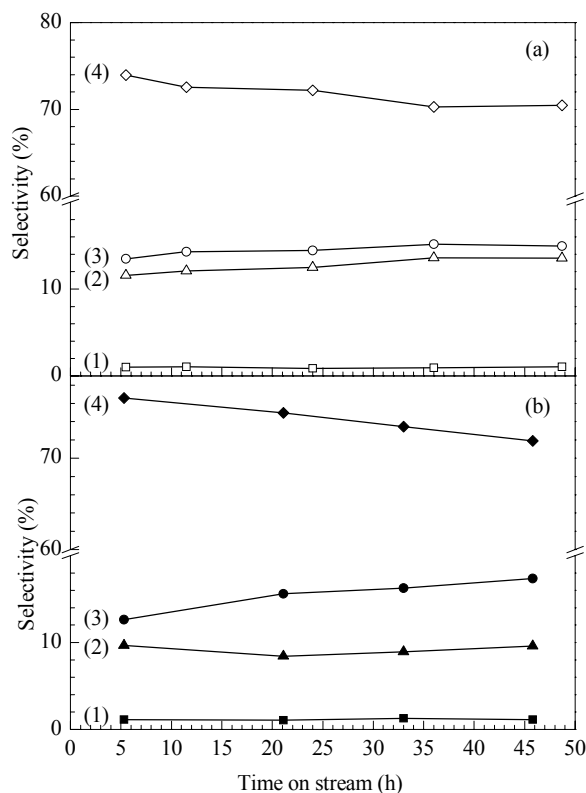


图5 催化剂 Co(A)/SBA-15 (a) 和 Co(E)/SBA-15 (b) 上产物选择性随反应时间的变化

Fig. 5. Variation of product selectivity with time on stream over catalysts Co(A)/SBA-15 (a) and Co(E)/SBA-15 (b). (1) CO₂; (2) C₂₋₄; (3) CH₄; (4) C₅⁺. The reaction conditions were the same as in Fig. 4.

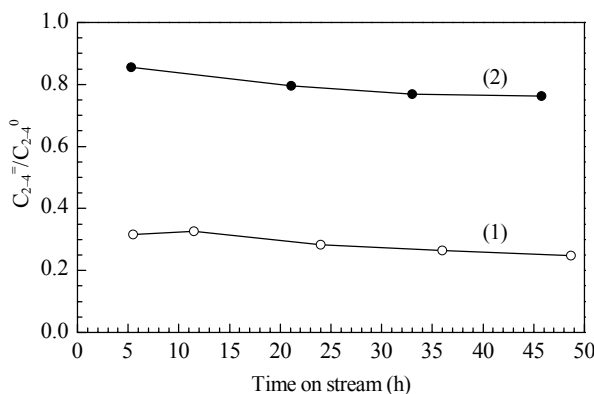


图6 催化剂 Co(A)/SBA-15 (1) 和 Co(E)/SBA-15 (2) 上 C₂₋₄ 烃的烯烷比随反应时间的变化

Fig. 6. Variation of the ratio of olefins to paraffins of C₂₋₄ hydrocarbons with time on stream over catalysts Co(A)/SBA-15 (1) and Co(E)/SBA-15 (2). The reaction conditions were the same as in Fig. 4.

3 结论

与水作溶剂相比, 乙醇浸渍使得催化剂的孔道更大程度地被钴粒子填充或堵塞, BET 比表面积和

总孔容下降较多, 平均孔径增大较多, 并出现较小介孔. 乙醇浸渍制备的催化剂 Co_3O_4 晶粒的平均粒径较小, 还原后催化剂中的金属钴分散度较高. 在乙醇浸渍制备的催化剂中除了包含还原温度较低的大颗粒 Co_3O_4 以外, 还有较多的与载体之间强相互作用的小钴粒子, 这部分钴物种的还原温度较高. 乙醇浸渍制备的催化剂费托合成反应的初活性较高, C_{5+} 的选择性较高, C_{2-4} 烃中含有较多的烯烃, 但其失活速率较快, 这与文献报道的结果不同, 其失活原因有待于深入研究.

参 考 文 献

- 1 银董红, 李文怀, 杨文书, 钟炳, 彭少逸. 化学进展 (Yin D H, Li W H, Yang W Sh, Zhong B, Peng Sh Y. *Progr Chem*), 2001, **13**: 118
- 2 纪玉国, 赵震, 余长春, 段爱军, 姜桂元. 化工进展 (Ji Y G, Zhao Zh, Yu Ch Ch, Duan A J, Jiang G Y. *Chem Ind Eng Progr*), 2007, **26**: 927
- 3 Ho S W, Su Y Sh. *J Catal*, 1997, **168**: 51
- 4 Zhang Y, Liu Y, Yang G H, Sun Sh L, Tsubaki N. *Appl Catal A*, 2007, **321**: 79
- 5 Sun Sh L, Fujimoto K, Zhang Y, Tsubaki N. *Catal Commun*, 2003, **4**: 361
- 6 Ohtsuka Y, Takahashi Y, Noguchi M, Arai T, Takasaki S, Tsubouchi N, Wang Y. *Catal Today*, 2004, **89**: 419
- 7 Wang Y, Noguchi M, Takahashi Y, Ohtsuka Y. *Catal Today*, 2001, **68**: 3
- 8 Khodakov A Y, Zholobenko V L, Bechara R, Durand D. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, **79**: 29
- 9 Khodakov A Y, Griboval-Constant A, Bechara R, Zholobenko V L. *J Catal*, 2002, **206**: 230
- 10 李常丽, 张庆红, 王野, 万惠霖. 催化学报 (Li Ch L, Zhang Q H, Wang Y, Wan H L. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 37
- 11 Martinez A, Lopez C, Marquez F, Diaz I. *J Catal*, 2003, **220**: 486
- 12 Wan H J, Li X J, Ji Sh F, Huang B Y, Wang K, Li Ch Y. *J Nat Gas Chem*, 2007, **16**(2): 139
- 13 郑维庆, 徐恒泳, 李文钊. 分子催化 (Zheng W Q, Xu H Y, Li W Zh. *J Mol Catal (China)*) 2007, **21**(suppl): MC-405
- 14 Khodakov A Y, Bechara R, Griboval-Constant A. *Appl Catal A*, 2003, **254**: 273
- 15 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学. 北京: 科学出版社 (Xu R R, Pang W Q. *Chemistry—Zeolites and Porous Materials*. Beijing: Sci Press), 2004. 569
- 16 Schanke D, Vada S, Blekkan E A, Hilmen A M, Hoff A, Holmen A. *J Catal*, 1995, **156**: 85
- 17 Paryjczak T, Rynkowski J, Karski S. *J Chromatogr*, 1980, **188**: 254
- 18 Hilmen A M, Schanke D, Holmen A. *Catal Lett*, 1996, **38**: 143
- 19 van Steen E, Sewell G S, Makhothe R A, Micklethwaite C, Manstein H, de Lange M, O'Connor C T. *J Catal*, 1996, **162**: 220
- 20 Arnoldy P, Moulijn J A. *J Catal*, 1985, **93**: 38
- 21 Wang W J, Chen Y W. *Appl Catal*, 1991, **77**: 223
- 22 Lapidus A, Krylova A, Kazanskii V, Borovkov V, Zaitsev A, Rathousky J, Zukal A, Jancalkova M. *Appl Catal*, 1991, **73**: 65
- 23 张晓艳, 石国军, 赵鹞, 沈俭一. 催化学报 (Zhang X Y, Shi G J, Zhao Y, Shen J Y. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 553
- 24 李剑锋, 代小平, 侯学锋, 余长春. 天然气化工 (Li J F, Dai X P, Hou X F, Yu Ch Ch. *Natur Gas Chem Ind*), 2003, **28**(6): 12
- 25 Jacobs G, Patterson P M, Zhang Y Q, Das T, Li J L, Davis B H. *Appl Catal A*, 2002, **233**: 215