

光辐照驱动 CH₄-CO₂ 重整中 Ni/MgO-Al₂O₃ 催化活性吸收体的活性

龙华丽¹, 胡诗婧¹, 徐艳¹, 覃攀¹, 尚书勇^{1,2}, 印永祥^{1,*}, 戴晓雁¹

¹四川大学化学工程学院, 四川成都 610065

²宜宾学院化学与化工学院, 四川宜宾 644000

摘要: 将等离子体还原法和常规焙烧还原法制备的 Ni 基催化剂用于制备太阳能催化活性吸收体, 在氙灯模拟的太阳光聚光反应系统中, 考察了其催化 CH₄-CO₂ 重整反应活性. 结果表明, 等离子体还原法制备的 Ni/MgO-Al₂O₃ 催化活性吸收体的低温活性最高, 在光辐照平均能流密度为 61 kW/m², 空速 36 dm³/(g·h), CH₄ 和 CO₂ 的转化率分别为 72.7% 和 54.5%, 光能转化为化学能的效率达到 42.8%. X 射线衍射和透射电镜结果表明, 等离子体还原的催化剂中活性组分 Ni 的分散性最好, 平均粒径为 5 nm, 明显小于常规催化剂. 另外, 助剂 MgO 的加入增强了载体碱性, 同时降低了 CH₄ 深度裂解产生积炭的可能性.

关键词: 等离子体; 甲烷; 二氧化碳; 重整; 光辐照; 镍基催化剂; 氧化镁; 氧化铝

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2011-04-06. 接受日期: 2011-05-06.

*通讯联系人. 电话: 13348865689; 电子信箱: hyyx0675@sina.com

基金来源: 国家自然科学基金 (11075113).

Catalytic Activity of Ni/MgO-Al₂O₃ Catalytically Activated Absorber for CO₂ Reforming with CH₄ Driven by Direct Light Irradiation

LONG Huali¹, HU Shijing¹, XU Yan¹, QIN Pan¹, SHANG Shuyong^{1,2}, YIN Yongxiang^{1,*}, DAI Xiaoyan¹

¹School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China

²School of Chemistry and Chemical Engineering, Yibin University, Yibin 644000, Sichuan, China

Abstract: Nickel-based catalyst samples prepared by the plasma reduction method and thermal method were used to make catalytically activated absorbers, and their activity for solar CO₂ reforming with CH₄ was tested using a laboratory-scale receiver-reactor with a sun-simulator. The results showed that the catalytically activated absorber of Ni/MgO-Al₂O₃ reduced by plasma had the highest activity at low temperature. Under the conditions of average flux density of 61 kW/m² and gas hourly space velocity of 36 dm³/(g·h), the CO₂ and CH₄ conversion was 54.5% and 72.7%, respectively, and the chemical storage efficiency reached 42.8%. The X-ray diffraction and transmission electron microscopy results indicated that the catalyst reduced by plasma exhibited higher dispersion of nickel and smaller crystal size than the catalyst reduced by the thermal method. The addition of MgO enhanced the basicity of the support and reduced the probability of carbon deposition on Ni/MgO-Al₂O₃.

Key words: plasma; methane; carbon dioxide; reforming; light irradiation; nickel-based catalyst; magnesium oxide; alumina

Received 6 April 2011. Accepted 6 May 2011.

*Corresponding author. Tel: +86-13348865689; E-mail: hyyx0675@sina.com

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (11075113).

随着石油资源的日益匮乏和温室效应的日趋严重, CH₄-CO₂ 重整反应广受关注^[1]. 该反应不仅将 CO₂ 作为原料循环使用, 而且因反应产生的强吸热效应, 可用于能量的转化和储存. 太阳能具有取之不

尽用之不竭的特点. 如果能够实现用太阳能驱动 CH₄-CO₂ 重整过程, 不仅可实现合成气生产的完全绿色化, 而且可开拓太阳能利用的新途径.

20 世纪 90 年代初, 利用聚光太阳能驱动的催

化重整曾引起人们的重视^[2-9]. 早期较多地采用价格昂贵的 Rh 基^[2-5]和 Ru 基^[6,7]等贵金属催化剂, 也有人尝试 Ni 基催化剂^[8], 但需在 800~850 °C 下才有可观的活性. 这使太阳能聚光系统的工程化和技术经济性面临极大的挑战. 因此, 如何制备低温高活性催化剂成为太阳能驱动 CH₄-CO₂ 重整技术的关键.

采用特殊的制备方法^[10]或添加 Mg 和 Ca 等碱性助剂^[11,12]是提高 Ni 基催化剂低温活性的有效手段. Gokon 等^[9]制备了 Ni/MgO-Al₂O₃ 催化剂, 并将其涂覆在 SiC 泡沫陶瓷上制成催化活性吸收体, 进行氙灯模拟太阳能 CH₄-CO₂ 重整实验. 在平均光辐照能流密度为 280 和 380 kW/m², 空速 25000 h⁻¹ 的条件下, 于 995~1033 °C 反应, CH₄ 转化率为 35%~37%, 能量存储(或转换)效率为 38%~50%, 表现出与 Rh/γ-Al₂O₃ 催化活性吸收体相当的活性.

等离子体技术是一种新型的催化剂制备方法^[13,14]. 本课题组采用氢气大气压等离子体射流焙烧还原法制备的 Ni 基催化剂, 具有较高的 CH₄-CO₂ 重整低温活性和选择性, 以及抗积炭能力^[15-18]. 基于此, 本文采用类似方法制备 Ni/MgO-Al₂O₃ 催化活性吸收体, 并考察其在太阳能驱动的催化重整反应中的性能.

1 实验部分

1.1 催化活性吸收体的制备

将 γ-Al₂O₃ 浸渍在 Ni(NO₃)₂ 水溶液中, 在 110 °C 干燥 10 h. 然后将样品分为两部分. 一部分用传统方法在空气中 550 °C 焙烧 4 h, 在 H₂ 中 700 °C 还原 2 h, 所得样品标记为 Ni/Al₂O₃(C); 另一部分在 10% H₂-90% Ar 等离子体射流中同时完成焙烧和还原, 时间 10 min, 所得样品记为 Ni/Al₂O₃(P). 催化剂的

等离子体处理装置如文献^[16,17]所述.

将 γ-Al₂O₃ 浸渍在 Mg(NO₃)₂ 水溶液中, 于 110 °C 干燥, 550 °C 焙烧 4 h 得到 MgO-Al₂O₃ 前驱体, 然后浸渍到 Ni(NO₃)₂ 水溶液中, 干燥后用 10% H₂-90% Ar 等离子体射流焙烧还原 10 min, 样品记为 Ni/MgO-Al₂O₃(P). 上述催化剂 Ni 和 MgO 的含量分别为 12% 和 2%. 将上述催化剂分别装入多孔蜂窝状 SiC 陶瓷载体(陶瓷载体为直径 40 mm, 厚度 5 mm 的圆片, 上面均匀分布有 37 mm × φ 4 mm 通孔)中. 由于 SiC 具有良好的光吸收性, 装填有催化剂的 SiC 陶瓷即为催化活性吸收体.

1.2 催化剂的表征

采用丹东方圆公司 DX-1000 型 X 射线衍射仪对样品进行 X 射线衍射 (XRD) 表征. Cu K_α 射线, 工作电压 40 kV, 工作电流 25 mA, 扫描速率 2°/min, 扫描范围 2θ = 30°~80°.

X 射线光电子能谱 (XPS) 表征使用英国 Kratos 公司 XSAM800 型多功能表面分析电子能谱仪. MgAl 靶 (1486.6 eV), X 光枪在 12 kV × 15 mA 功率下工作, 分析室本底真空 2 × 10⁻⁷ Pa. 采用 FAT 方式, 谱仪用 Cu 2p_{3/2} (932.67 eV), Ag 3d_{5/2} (368.30 eV), Au 4f_{7/2} (84.00 eV) 标样校正. 数据采用污染碳 C 1s (284.6 eV) 校正.

采用美国 FEI 公司 TECNAI G² 20 S-Twin 型透射电镜 (TEM) 对催化剂表面纳米团簇结构进行表征, 高压 200 kV.

1.3 太阳能催化重整模拟装置

模拟太阳能 CH₄-CO₂ 重整反应装置如图 1 所示. 反应器为双层, 内层放置催化活性吸收体, 热电偶监测反应床层尾端温度. 采用氙灯 (XQ1000, 1 kW, 上海奥佳电子有限公司) 模拟太阳光, 氙光通

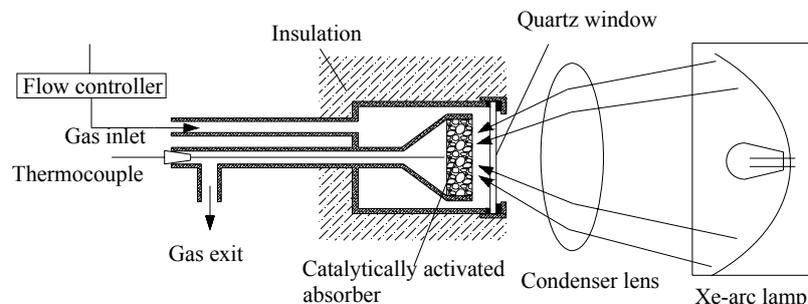


图 1 氙灯模拟的太阳能催化重整装置示意图

Fig. 1. Schematics of the experimental setup for CO₂ reforming with CH₄ under solar energy simulated by Xe-light irradiation.

过凹面镜反射射出, 通过凸透镜将光聚集到催化活性吸收体上对其进行加热. 入射到催化活性吸收体上的能流密度通过 LJ-II 型激光功率计 (中国测试技术研究所) 测量辐照总功率计算得出, 改变氙灯输入功率可以调节能流密度. 通过质量流量计控制原料气中 $n(\text{CH}_4)/n(\text{CO}_2) = 4/6$, 按图 1 所示的路径进入催化床层. 反应产物通过 GC 7900 型气相色谱仪在线分析, 色谱仪配备 TDX-01 填充柱, TCD 检测器.

CH₄-CO₂ 重整反应的主反应为 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ($\Delta H_{298} = 247 \text{ kJ/mol}$), 副反应为 $\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ($\Delta H_{298} = 41 \text{ kJ/mol}$), 总反应式为 $\text{CH}_4 + (1+x)\text{CO}_2 = (2+x)\text{CO} + (2-x)\text{H}_2 + x\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ($\Delta H_{298} = (247 + 41x) \text{ kJ/mol}$).

实验中, CH₄ 和 CO₂ 的转化率 (X) 及 H₂ 和 CO 的收率 (Y) 分别按下式计算:

$$X(\text{CH}_4) = (F_i(\text{CH}_4) - F_o(\text{CH}_4))/F_i(\text{CH}_4)$$

$$X(\text{CO}_2) = (F_i(\text{CO}_2) - F_o(\text{CO}_2))/F_i(\text{CO}_2)$$

$$Y(\text{H}_2) = F_o(\text{H}_2)/2F_i(\text{CH}_4)$$

$$Y(\text{CO}) = F_o(\text{CO})/(F_i(\text{CH}_4) + F_i(\text{CO}_2))$$

式中 F 为气体流量, 下标 i 和 o 分别代表进口 (进料) 和出口 (尾气).

描述过程中光能转化为化学能并存储于产物中的有效性, 根据文献[9], 定义能量存储 (或转化) 效率 η , $\eta = F_i(\text{CH}_4) \cdot X(\text{CH}_4) \cdot \Delta H / (\rho \cdot S)$. 其中 ρ 为平均能流密度, S 为催化活性吸收体的辐照面积, ΔH 为 CH₄-CO₂ 重整总反应的焓值 (为 $(247+41x) \text{ kJ/mol}$, 其中 x 由反应产物的 H₂/CO 比决定).

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

图 2 为不同催化剂样品的 XRD 谱. 可以看出, 常规法制备的 Ni/Al₂O₃(C) 催化剂中 Ni 的特征峰比较尖锐 ($2\theta = 44^\circ$ 和 51.7°), 而等离子体制备的 Ni/Al₂O₃ 催化剂比较弥散. 这表明等离子体还原的催化剂中 Ni 晶粒较小, 而加入助剂 MgO 的 Ni/MgO-Al₂O₃(P) 中 Ni 特征峰最弥散. 通过 Scherrer 公式算得, Ni/Al₂O₃(C) 催化剂中 Ni 晶粒的平均粒径为 12.3 nm; Ni/Al₂O₃(P) 和 Ni/MgO-Al₂O₃(P) 催化剂中 Ni 晶粒的平均粒径分别为 5.8 和 5.1 nm, 可见 Ni 晶粒更加分散.

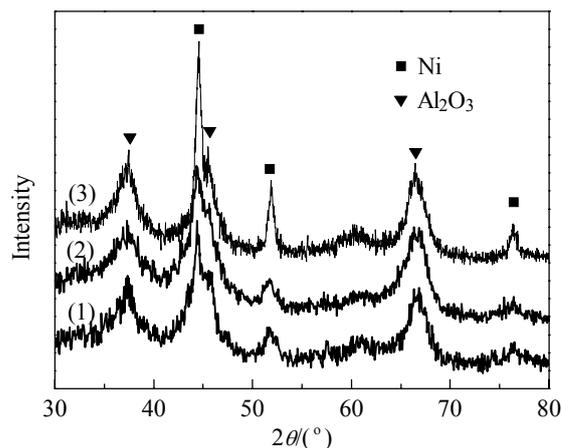


图 2 不同催化剂样品的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of different catalyst samples. (1) Ni/MgO-Al₂O₃(P); (2) Ni/Al₂O₃(P); (3) Ni/Al₂O₃(C). P—the sample reduced by plasma; C—the sample reduced by the thermal method.

另外, 在 Ni/MgO-Al₂O₃(P) 中未见 Mg 物种的特征峰, 可能是 MgO 含量较少, 或者其晶粒粒径过小以致超出了 XRD 的检测极限.

图 3 为 Ni/MgO-Al₂O₃(P) 和 Ni/Al₂O₃(P) 催化剂的 TEM 照片. 可以看出, MgO 的加入使得 Ni/Al₂O₃ 催化剂中的 Ni 晶粒分散更好, 更均匀, 无明显的烧结和团聚, 粒径约 5 nm, 与 XRD 结果一致. 这表明 MgO 的加入提高了 Ni 的分散度.

为了考察助剂 Mg 对 Ni/Al₂O₃ 催化剂表面性质的影响, 将 Ni/MgO-Al₂O₃(P) 和 Ni/Al₂O₃(P) 催化剂进行了 XPS 表征. 图 4 为 Ni/MgO-Al₂O₃(P) 催化剂的 Mg 2p_{3/2} XPS 谱. 可以看出, 样品于 49.6 eV 处出现 MgO 的能谱峰^[19].

图 5 为 Ni/MgO-Al₂O₃(P) 和 Ni/Al₂O₃(P) 催化剂的 Ni 2p_{3/2} XPS 谱. 其中位于 855.1 和 855.4 eV 处对应于氧化态 Ni, 而 852.0 和 852.3 eV 对应于还原态 Ni 物种, 861 eV 为 Ni 2p_{3/2} 的伴峰^[20,21]. 可以看出, MgO 的加入使得氧化态或还原态 Ni 物种的谱峰发生 0.3 eV 的负位移. 这表明 MgO 的存在改变了 Ni 化学环境, 使 Ni 原子外层轨道的电子密度增加^[22].

需要说明的是, 尽管 XPS 测得催化剂表面大部分的 Ni 物种为氧化态, 但 XRD 结果表明, Ni/MgO-Al₂O₃(P) 和 Ni/Al₂O₃(P) 催化剂体相的 Ni 物种为还原态. 这是由于催化剂暴露在空气气氛时表面 Ni 被氧化所致, 与文献[21]结果一致.

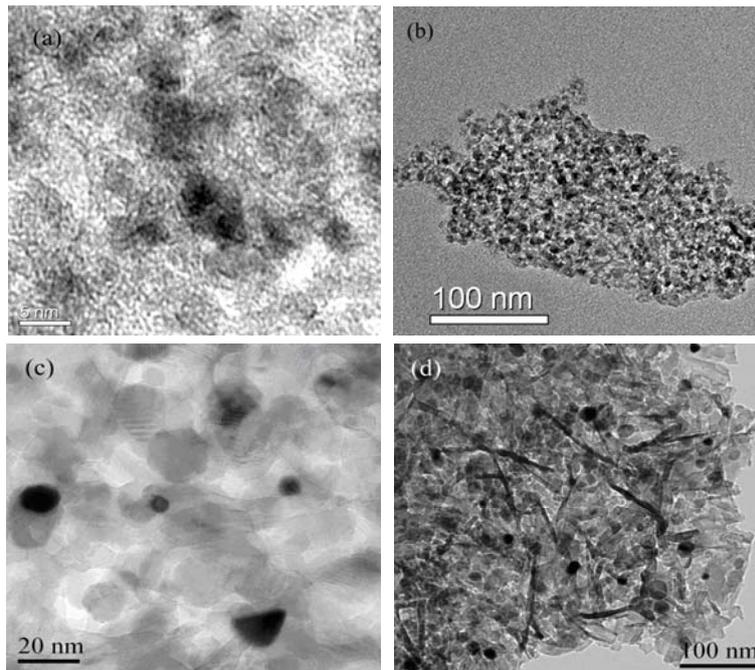


图 3 Ni/MgO-Al₂O₃(P) 和 Ni/Al₂O₃(P) 催化剂的 TEM 照片

Fig. 3. TEM images of different catalyst samples. (a,b) Ni/MgO-Al₂O₃(P); (c,d) Ni/Al₂O₃(P).

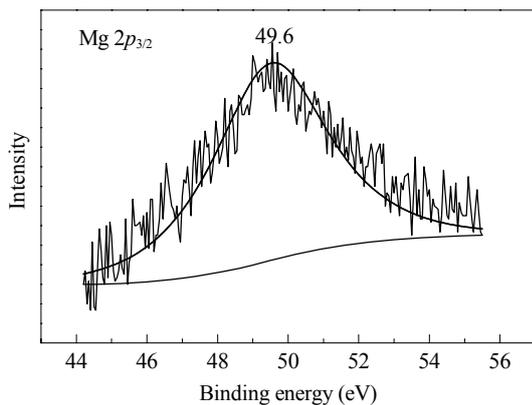


图 4 Ni/MgO-Al₂O₃(P) 催化剂的 Mg 2p_{3/2} XPS 谱

Fig. 4. Mg 2p_{3/2} XPS spectrum of the Ni/MgO-Al₂O₃(P) catalyst sample.

图 6 为 Ni/MgO-Al₂O₃(P) 和 Ni/Al₂O₃(P) 的 XPS 谱. 通常催化剂表面存在两种不同状态的氧, 即电子结合能较高的吸附态氧和电子结合能较低的晶格氧. 由图 6 可见, Ni/MgO-Al₂O₃(P) 表面晶格氧位于 530.5 eV, 比 Ni/Al₂O₃(P) 的高 0.6 eV, 即前者具有较强的给电子能力, 这也是造成 Ni/MgO-Al₂O₃(P) 表面还原态 Ni 2p_{3/2} 电子结合能较低的重要原因.

531.9 和 531.3 eV 为表面吸附态氧的 O 1s 电子结合能, 其峰面积大小反映了催化剂表面碱性强弱^[23]. 计算表明, Ni/MgO-Al₂O₃(P) 样品中吸附态氧

与晶格氧的峰面积之比为 0.94, 而 Ni/Al₂O₃(P) 中的为 0.78. 可见, MgO 的加入使得催化剂表面吸附态

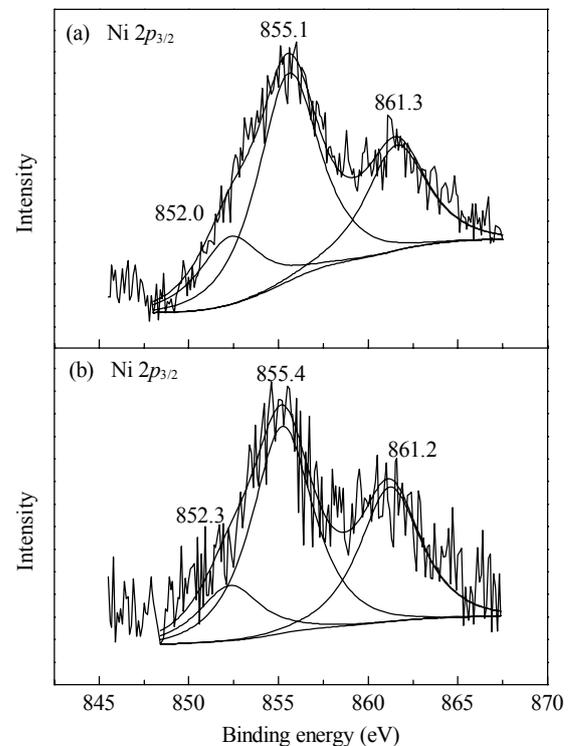


图 5 不同催化剂样品的 Ni 2p_{3/2} XPS 谱

Fig. 5. Ni 2p_{3/2} XPS spectra of different catalyst samples. (a) Ni/MgO-Al₂O₃(P); (b) Ni/Al₂O₃(P).

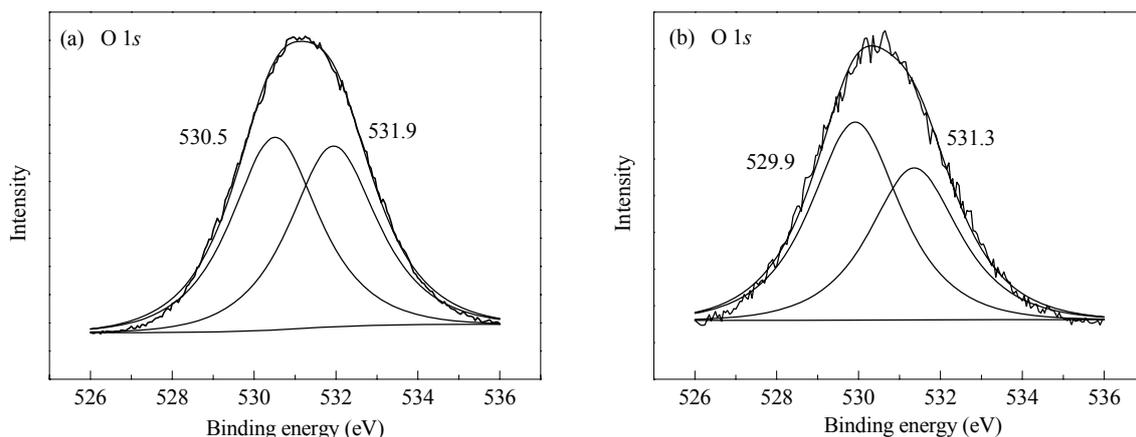


图 6 不同催化剂样品的 O 1s XPS 谱

Fig. 6. O 1s XPS spectra of different catalyst samples. (a) Ni/MgO-Al₂O₃(P); (b) Ni/Al₂O₃(P).

氧增多, 从而碱性增强.

2.2 催化活性吸收体上的 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整反应性能

基于太阳能聚光系统的技术经济考虑, 本文重点考察了催化活性吸收体在较低能流密度辐射下驱动 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整的催化性能. 实验中, 保持催化吸收体表面的能流密度为 61 kW/m^2 , 反应空速 $18\sim 36 \text{ dm}^3/(\text{g}\cdot\text{h})$. 热电偶测量的催化剂床层温度为 $680\sim 720 \text{ }^\circ\text{C}$ (温度随空速增大而降低), 结果如图 7 和图 8 所示.

由图可见, 在相同的空速下, 反应物转化率、产物收率以及能量存储效率均存在以下大小顺序: $\text{Ni/MgO-Al}_2\text{O}_3(\text{P}) > \text{Ni/Al}_2\text{O}_3(\text{P}) > \text{Ni/Al}_2\text{O}_3(\text{C})$. 在较低的空速下可以获得较高的转化率和收率, 但能量存储效率较低; 反之亦然. 特别是当空速为 $36 \text{ dm}^3/(\text{g}\cdot\text{h})$ 时, Ni/Al₂O₃(C) 上 CH₄ 和 CO₂ 的转化率分别为 49.1% 和 40.6%; H₂ 和 CO 的收率分别为 40.7% 和 40.7%; 而 Ni/MgO-Al₂O₃ 上 CH₄ 和 CO₂ 的转化率分别为 72.7% 和 54.5%; H₂ 和 CO 的收率

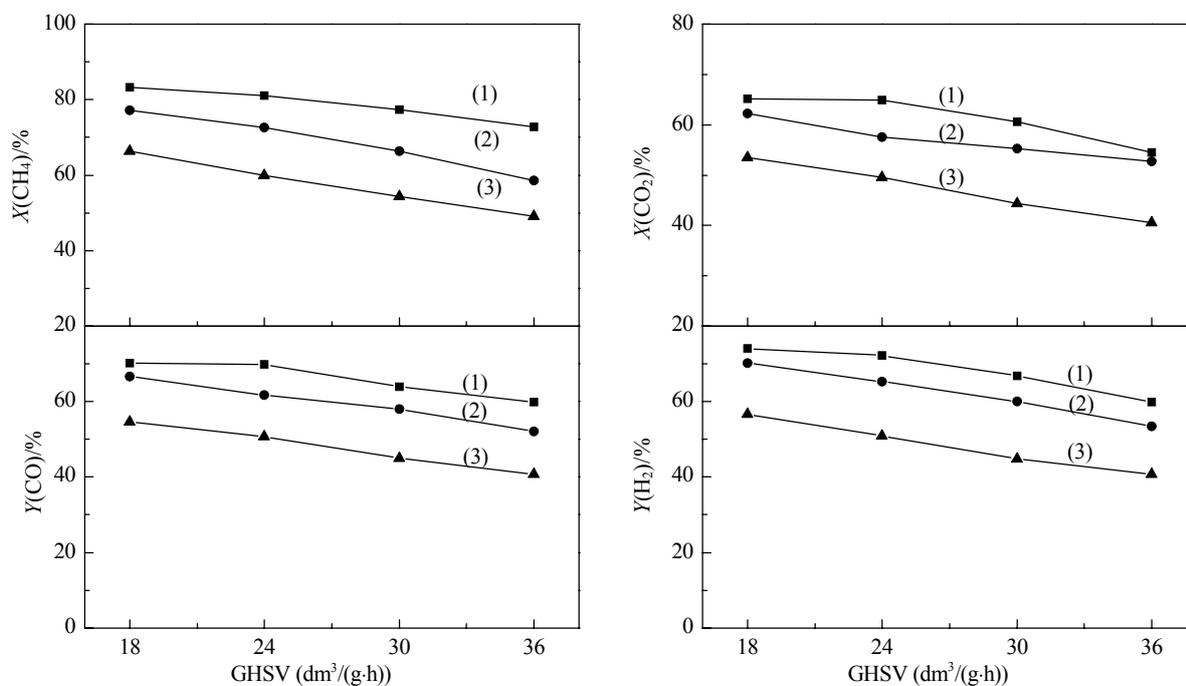
图 7 空速对不同催化剂上 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整反应性能的影响

Fig. 7. The effect of GHSV on the reaction performance of CO₂ reforming with CH₄ over different catalyst samples. (1) Ni/MgO-Al₂O₃(P); (2) Ni/Al₂O₃(P); (3) Ni/Al₂O₃(C).

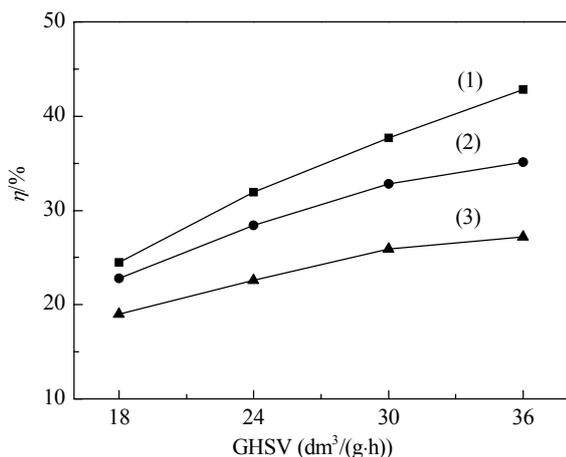


图 8 不同催化剂的能量存储效率随空速的变化

Fig. 8. The chemical storage efficiency η varying with GHSV over different catalyst samples. (1) Ni/MgO-Al₂O₃(P); (2) Ni/Al₂O₃(P); (3) Ni/Al₂O₃(C).

分别为 59.7% 和 59.8%。

2.3 分析与讨论

在 CH₄-CO₂ 重整反应中, CH₄ 吸附在 Ni⁰ 上, 活化成中间物种 CH_x 和 H₂, CO₂ 在载体的碱性中心上吸附解离为气态 CO 和吸附态 O, 同时活性物种 CH_x 与吸附态 CO₂ 或者吸附态 O 反应生成 CO 和 H₂^[24]. CH₄ 分子的活化是通过 C-H 键的 σ 电子占据 Ni 原子的空 *d* 轨道而实现的, 其活化速率取决于催化剂表面活性位的数量。

由 XRD 和 TEM 结果可知, 与常规还原法相比, 等离子体还原催化剂中 Ni 晶粒较小 (约为 5 nm), 晶粒越小, 其分散性越好, 活性位数量越多, 对应催化剂的活性越高^[25], 因而 CH₄ 转化率更高. XPS 结果表明, 助剂 MgO 的加入增强了载体的碱性, 促进了 CO₂ 的吸附和解离; 另一方面, 增加了 Ni 原子 *d* 轨道的电子密度, 在一定程度上阻止了 CH_x 的深度裂解, 因而 CO₂ 转化率更高, 同时抑制了积炭^[26].

太阳能 CH₄-CO₂ 反应实质上是一个能量转化过程, 其光能转化为化学能的效率是人们关注的焦点. Gokon 等^[9]采用常规 H₂ 还原法制备了 Ni/MgO-Al₂O₃ 催化活性吸收体, 在平均辐照能流密度为 289 kW/m², 床层温度为 995~1033 °C 条件下, CH₄ 转化率为 35%, 能量存储效率为 50%. 本文采用的等离子体还原的 Ni/MgO-Al₂O₃ 催化活性吸收体, 在平均能流密度 61 kW/m², 床层温度 680~720 °C 条件下, CH₄ 转化率为 72%, 能量存储效率为 42.8%。

由此可见, 本文在较低的能流密度下, 可获得较高的能量存储效率, 具有更好的应用前景。

3 结论

采用等离子体还原法制备了 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/MgO-Al₂O₃ 催化剂, 分别装填入 SiC 蜂窝陶瓷制成太阳能催化吸收体, 用于氙灯模拟的太阳光下 CH₄-CO₂ 重整反应中. 等离子体的还原和助剂 MgO 的加入使得 Ni/MgO-Al₂O₃ 催化活性体具有较高的低温催化活性, 即使在较低的光辐照能量密度下, CH₄ 转化率和能量存储效率也较高. 若采用等离子体制备的 Ni/MgO-Al₂O₃ 催化剂直接涂覆于 SiC 陶瓷上, 可以增强催化活性体的吸热导热性能; 进一步提高空速, 有望取得更高的能量存储效率。

参 考 文 献

- Ji H B, Feng D Y, He Y B. *J Nat Gas Chem*, 2010, **19**: 575
- Levy M, Levitan R, Rosin H, Rubin R. *Sol Energy*, 1993, **50**: 179
- Wörner A, Tamme R. *Catal Today*, 1998, **46**: 165
- Buck R, Muir J F, Hogan R E. *Sol Energy Mater*, 1991, **24**: 449
- Muir J F, Hogan R E, Skocypec R D, Buck R. *Sol Energy*, 1994, **52**: 467
- Kodama T, Kiyama A, Moriyama T, Mizuno O. *J Sol Energy Eng*, 2004, **126**: 808
- Berman A, Karn R K, Epstein M. *Energy Fuels*, 2006, **20**: 455
- Kodama T, Ohtake H, Shimizu K I, Kitayama Y. *Energy Fuels*, 2002, **16**: 1016
- Gokon N, Yamawaki Y, Nakazawa D, Kodama T. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**: 7441
- 张月萍, 祝新利, 潘云翔, 刘昌俊. 催化学报 (Zhang Y P, Zhu X L, Pan Y X, Liu Ch J. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 1058
- Castro Luna A E, Iriarte M E. *Appl Catal A*, 2008, **343**: 10
- Özdemir H, Faruk Öksüzömer M A, Ali Gürkaynak M. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**: 12147
- Wang Z J, Liu Y, Shi P, Liu C J, Liu Y. *Appl Catal B*, 2009, **90**: 570
- Shi P, Liu C J. *Catal Lett*, 2009, **133**: 112
- Shang S Y, Liu G H, Chai X Y, Tao X M, Li X, Bai M G, Chu W, Dai X Y, Zhao Y X, Yin Y X. *Catal Today*, 2009, **148**: 268
- 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**: 582
- 李代红, 习敏, 陶旭梅, 石新雨, 戴晓雁, 印永祥. 催化学报 (Li D H, Xi M, Tao X M, Shi X Y, Dai X Y, Yin Y X. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 287

- 18 Liu G H, Li Y L, Chu W, Shi X Y, Dai X Y, Yin Y X. *Catal Commun*, 2008, **9**: 1087
- 19 Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, Bomben K D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Co., 1992
- 20 Daza C E, Moreno S, Molina R. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, **36**: 3886
- 21 Boukha Z, Kacimi M, R. Pereira M F R, Faria J L, Figueiredo J L, Ziyad M. *Appl Catal A*, 2007, **317**: 299
- 22 Horiuchi T, Sakuma K, Fukui T, Kubo Y, Osaki T, Mori T. *Appl Catal A*, 1996, **144**: 111
- 23 García V, Fernández J J, Ruíz W, Mondragón F, Moreno A. *Catal Commun*, 2009, **11**: 240
- 24 Guo J J, Lou H, Mo L Y, Zheng X M. *J Mol Catal A*, 2010, **316**: 1
- 25 Bartholomew C H, Farrauto R J. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. New York: Wiley, 2006
- 26 刘水刚, 李军平, 赵宁, 魏伟, 孙予罕. 催化学报 (Liu Sh G, Li J P, Zhao N, Wei W, Sun Y H. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 1019