

LaMO₃ 纳米复合钙钛矿氧载体化学循环重整甲烷制合成气

代小平*, 余长春

中国石油大学(北京), 中国石油天然气集团公司催化重点实验室, 北京 102249

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了不同 B 位可变价离子的 LaMO₃ (M = Cr, Mn, Fe, Co) 复合氧化物氧载体, 采用 X 射线衍射、N₂ 吸附-脱附、扫描电镜及 CH₄ 程序升温表面反应等手段对氧载体进行了表征, 并用于直接选择氧化 CH₄ 的反应中。结果表明, Cr, Mn, Fe 和 Co 均能形成 LaMO₃ 纳米复合钙钛矿结构, 其氧化物氧化能力大小顺序为 LaCoO₃ > LaMnO₃ > LaFeO₃ > LaCrO₃。在连续流动化学循环甲烷重整反应中, LaFeO₃ 中的氧化物具有更好的选择氧化性能 (H₂/CO = 2.06), 其 CH₄ 转化率和 CO 选择性分别达到 89.6% 和 98.9%。10 个连续顺序氧化-还原化学循环重整反应中, CH₄ 转化率约为 60%~70%, CO 选择性达 98% 以上; 且其结构保持了较高的稳定性。

关键词: 甲烷; 化学循环重整; 钙钛矿; B 位离子; 氧载体; 合成气

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2011-04-12. 接受日期: 2011-05-16.

*通讯联系人. 电话/传真: (010)89707447; 电子信箱: daixp@cup.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20306016).

Nano-Perovskite-Based (LaMO₃) Oxygen Carrier for Syngas Generation by Chemical-Looping Reforming of Methane

DAI Xiaoping*, YU Changchun

Key Laboratory of Catalysis, China National Petroleum Corporation, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

Abstract: Catalytic reforming of natural gas is a commercial process to produce syngas, which is the main source for the production of ammonia, methanol, hydrogen, and many other important products. This method produces also large amounts of CO₂ as by-product. Chemical-looping reforming (CLR) is a novel technology that can be used for syngas production by partial oxidation and steam reforming of hydrocarbon fuels. One key issue with the CLR concept that is being widely studied is the oxidation and reduction behavior of potential oxygen-carrier materials. Four perovskite-based nano-composite oxides were prepared by the sol-gel method and characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption, scanning electron microscopy (SEM), and CH₄ temperature-programmed surface reaction. The catalytic performance of the prepared samples for CLR of CH₄ to syngas was investigated. The results showed that the LaMO₃ (B = Cr, Mn, Fe, and Co) oxides possess perovskite-type nano-composite structure. The oxidizing ability of these four perovskite oxides follows the order of LaCoO₃ > LaMnO₃ > LaFeO₃ > LaCrO₃. Among them, LaFeO₃ oxide has higher activity for CLR of CH₄ to syngas. The CH₄ conversion and CO selectivity are 89.6% and 98.9%, respectively. Especially, the sequential redox reaction revealed that the LaFeO₃ oxide exhibits high stability with CH₄ conversion of 60%~70% and CO selectivity of ~98% after 10 redox cycles. The SEM analysis revealed that the structure of the LaFeO₃ oxide was not dramatically changed before and after 10 cyclic reactions.

Key words: methane; chemical-looping reforming; perovskite; B-site cation; oxygen carrier; syngas

Received 12 April 2011. Accepted 16 May 2011.

*Corresponding author. Tel/Fax: +86-10-89707447; E-mail: daixp@cup.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20306016).

将 CH₄ 转化为合成气是天然气间接转化过程的重要步骤, 由于传统的蒸汽重整造气工艺能耗高, 投

资和操作费用一般占到整个过程 60% 以上, 从而制约着天然气化工产品的经济性; 而 CH₄ 部分氧化法

(POM)具有反应器体积小、效率高和能耗低的优点,可显著降低设备投资和生产成本.但一般来说,由于部分氧化工艺需用纯氧,而制氧装置的投资和昂贵的操作费用部分抵消了天然气部分氧化制合成气的优点.同时,由于高温高压下 CH_4 与 O_2 混合,存在技术安全性、催化剂寿命、普通固定床反应器易飞温等问题^[1].

近年来,基于化学循环重整(简称为CLR)的 CH_4 氧化制合成气过程备受关注.它主要由氧化反应器和还原反应器组成,在一定的温度下,氧载体首先在氧化反应器中与空气进行氧化反应,分离出空气中的 O_2 ,携氧的氧载体进入还原反应器内,释放出氧物种与燃料进行还原反应,氧载体中金属氧化物被还原为低价态,再进入到氧化反应器循环使用^[2,3];类似于我们提出的利用 CH_4 和氧载体的循环流化床工艺^[4-6].在CLR工艺中,由于燃料直接与氧载体而不是空气发生反应,产物中不再含有大量的 N_2 ,从而有利于 CO_2 回收和避免 NO_x 生成.

氧载体是连接氧化反应器和还原反应器的纽带,起到向还原反应器提供氧物种的作用,是制约整个CLR系统的关键因素之一;目前主要为金属氧化物氧载体^[7-12].在循环流化床反应器中负载型 NiO 氧载体易积炭,在原料中添加适量水蒸气,可起消炭作用;氧载体的循环速率是影响 CH_4 转化的关键^[7].以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的 NiO 还原活性低;尽管 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的 NiO 还原活性较高,但氧载体转化率达到60%~70%时有积炭产生^[13],表明氧载体的氧化性能有待进一步提高. Rydén等^[11]以钙钛矿 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ 为氧载体进行CLR反应,生成合成气的选择性较高,Sr部分取代La后 CO/H_2 的选择性降低.与 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ 氧载体相比, $\text{NiO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 氧载体很容易积炭,而 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 在反应初始阶段主要生成 CO_2 和 H_2O ,后期 CO 和 H_2 选择性较高. Vázquez等^[14]以 Fe-Ce-Zr 为氧载体,采用氧化-还原(Redox)循环反应制备合成气和 H_2 ,发现Ni的添加有利于 CH_4 部分氧化反应,且氧载体上积炭可通过氧化反应完全移除.

钙钛矿型氧化物结构的稳定性高,化学组成多样,高温下是电子和氧离子的快导体,对氧具有传导性,因而引起了人们广泛关注^[4-6,11,15-20].由于钙钛矿结构中存在着大量的氧晶格缺陷及可变价的B位离

子,可为反应提供单原子形态的氧,并可以通过Redox过程进行氧的补充,提供大量的可移动氧物种^[21].基于此,本文采用溶胶-凝胶法制备了系列纳米 LaMO_3 ($M=\text{Cr, Mn, Fe, Co}$)复合氧化物氧载体,运用X射线衍射(XRD)、 N_2 吸附-脱附、扫描电镜(SEM)和 CH_4 -程序升温表面反应($\text{CH}_4\text{-TPSR}$)对样品进行了表征,并考察了 CH_4 连续流动CLR和连续顺序Redox反应性能.

1 实验部分

1.1 氧载体的制备

将 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别与计量的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合,加入适量氨基乙酸($-\text{COOH}/\text{NO}_3^- = 1.05$,摩尔比),在353~363 K恒温水浴中加热搅拌蒸发至凝胶,在523 K预分解30 min,将所得前驱体放入马弗炉中于1173 K焙烧5 h,冷却后压片筛分成40~80目的样品,待用.

1.2 材料的表征

利用日本岛津公司XRD-6000型X-射线粉末衍射仪进行XRD表征. $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.15406$ nm),Ni滤波器,电压40 kV,电流35 mA.氧载体的比表面积测定在NOVA-1200型高速气体吸附分析仪上进行.称取一定量的样品放在样品管中,在573 K抽空脱气3 h,然后在77 K测量 N_2 的吸附-脱附等温线.根据BET法得到样品的比表面积.氧化物的表面形貌观察采用英国CAMBRIDGE-360型SEM.

1.3 氧载体的反应性能

1.3.1 $\text{CH}_4\text{-TPSR}$

TPSR实验在 $\phi 6$ mm的石英管反应器中进行.催化剂用量为200 mg.将待测氧载体装填于反应管中部,其余部分填充石英砂.氧载体先在Ar保护下于423 K恒温2 h,进行脱水处理,自然冷却至室温,在393 K的Ar气氛中吹扫1 h,在10% CH_4 -90% Ar混合气(30 ml/min)中,常压下以15 K/min进行程序升温实验.采用Dycor System 1000型四极质谱仪进行在线检测.

1.3.2 连续流动CLR及连续顺序Redox循环反应

CH_4 连续流动CLR装置和氧载体用量同上.在1173 K下用11% O_2 -89% Ar混合气(23 ml/min)处理30 min,并在纯Ar中吹扫10 min,然后切换到相同流

量反应气 (11% CH₄-89% Ar) 进行反应. 采用 Dycor System 1000 型四极质谱仪进行在线检测.

CH₄ 连续顺序 Redox 反应的气体组成为 10% CH₄-90% He (30 s) 和 10% O₂-90% Ar (10 s). 气体总流速为 23 ml/min, 其中 Ar 和 He 分别作为载气和示踪气体. 250 mg 样品在 O₂-Ar 混合气中升至反应温度后, 再进行连续顺序 Redox 反应. 反应后的气体, 采用 Dycor System 1000 型四极质谱仪在线检测.

多通道质谱采样的质荷比分别为 $M_r/z = 2$ (H₂), $M_r/z = 15$ (CH₄), $M_r/z = 18$ (H₂O), $M_r/z = 28$ (CO), $M_r/z = 32$ (O₂) 和 $M_r/z = 44$ (CO₂). 其中 $M_r/z = 28$ 曲线在绘制时扣除了来自 CO₂ 强度的 11%, CH₄ 的 M_r/z 比选择 15 是为了避免来自氧离子的干扰. CO 选择性采用 $CO/(CO + CO_2) \times M_r/z = 100\%$ 计算, 每次实验前后, 采用纯 CH₄, H₂, CO 和 CO₂ 定量脉冲工作曲线或空白连续流动反应进行产物的定量分析.

2 结果与讨论

2.1 LaMO₃ 氧载体的物相、织构和形貌

A 位离子为稀土 La, B 位为具有变价性能的离子 Cr, Mn, Fe 或 Co, 其复合氧化物的容限因子均介于 0.8~1.0 间, 理论上所设计的氧化物均能形成钙钛矿结构. 图 1 为不同 B 位离子的 LaMO₃ 复合氧化物的 XRD 谱. 可以看出, 各样品均出现相应的钙钛矿结构特征衍射峰 (JCPDS 24-1016, 54-1275, 37-1493,

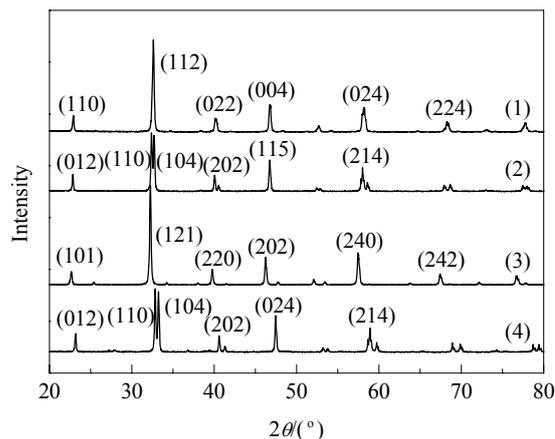


图 1 不同 B 位离子的 LaMO₃ 复合氧化物的 XRD 谱
Fig. 1. XRD patterns of the LaMO₃ samples with different B-site cations. (1) LaCrO₃; (2) LaMnO₃; (3) LaFeO₃; (4) LaCoO₃.

48-0123), 且均无杂相生成. 由 Scherrer 公式计算得到 LaCrO₃, LaMnO₃, LaFeO₃ 和 LaCoO₃ 晶粒的粒径分别为 49.5, 79.2, 60.1 和 36.6 nm. 随着 B 位离子半径的变化, 钙钛矿对称性由正交晶系向斜方六面体、立方晶系转变, 而晶胞体积则以 LaFeO₃ 为中心逐步减小, LaMO₃ 钙钛矿氧化物的比表面积为 4.8~7.9 m²/g (见表 1).

图 2 是各 LaMO₃ 钙钛矿复合氧化物的 SEM 照片. 由图可见, 所得样品均为纳米级, 与 XRD 结果一致. 还可以清楚地看到, B 位离子不同, 所得钙钛矿型 LaMO₃ 复合氧化物晶粒的粒径不同, 分散程度也不

表 1 不同 B 位离子 LaMO₃ 复合氧化物的晶格参数、粒径和 BET 比表面积

Table 1 Lattice parameters, particle size, and BET surface area of the LaMO₃ oxides

Oxide	Phase symmetry	Lattice parameters (nm)			V/nm^3	D_{hkl}/nm	$A/(\text{m}^2/\text{g})$
		a	b	c			
LaCrO ₃	orthorhombic (Pbnm 62)	0.5476	0.5512	0.7758	0.2342	49.5	7.86
LaMnO ₃	orthorhombic (Pbnm 62)	0.5521	0.5467	0.7769	0.2346	79.2	5.87
LaFeO ₃	orthorhombic (Pnma 62)	0.5553	0.7843	0.5540	0.2413	60.1	6.08
LaCoO ₃	rhombohedral (R-3C 167)	0.5445	0.5445	0.5445	0.1614	36.6	4.83

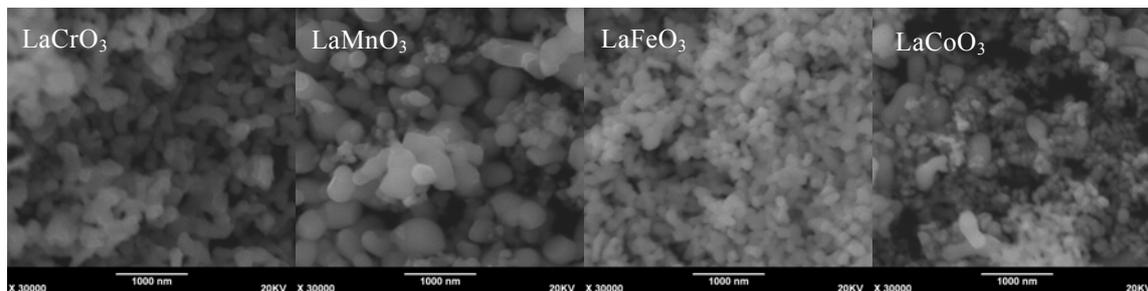


图 2 LaMO₃ 钙钛矿复合氧化物的 SEM 照片

Fig. 2. SEM images of the LaMO₃ oxides with different B-site cations.

同. 其中 LaFeO_3 和 LaCrO_3 的粒径较均匀, 而 LaCoO_3 和 LaMnO_3 的粒径大小不一.

2.2 LaMO_3 氧载体物种的迁移性能

图3为各 LaMO_3 氧化物上 CH_4 -TPSR 结果, 可以看出, LaCrO_3 和 LaFeO_3 氧化物高温消耗峰对应于 CH_4 选择性氧化, 在 LaCrO_3 上伴随着大量 H_2 生成, 仅有少量 CO 生成, 表明在 LaCrO_3 上 CH_4 主要发生裂解反应, 而在 LaFeO_3 上则除了生成了 H_2 和 CO , 仅有少量 CO_2 和 H_2O 生成, 且比例接近选择氧化的理论值 2.0, CH_4 与 LaFeO_3 的氧物种发生了部分氧化. LaMnO_3 和 LaCoO_3 氧化物的低温峰对应于 CH_4 的完全氧化, 高温消耗峰则有 H_2 , CO , H_2O 和 CO_2 生成, 其中 H_2 和 CO 为主要产物. 在 LaMO_3 钙钛矿型氧载体上有两种类型的氧物种^[5,19–22], 即表面吸附氧和晶格氧, 在低温段氧化 CH_4 的氧物种主要对应于表面吸附氧, 而高温段的氧物种主要来自于晶格氧, 随着氧化反应的进行, 表面吸附氧逐渐消耗, 体相氧物种向表面迁移而氧化 CH_4 , 而高温段产物分布主要取决于体相晶格氧向表面的迁移速率和 CH_4 在氧载体

表面的活化速率的匹配, 两者速率适宜的比例体有利于 CH_4 的选择氧化反应.

经比较可知, LaCrO_3 上则主要形成 CH_4 裂解产物, 而 LaFeO_3 上反应具有较高的合成气选择性, LaMnO_3 和 LaCoO_3 的完全氧化性能较强. 在高温反应段, 由于表面氧的消耗, 氧化 CH_4 的氧物种来自体相向表面迁移而来的氧物种, 由于迁移速率不同, 产物组成也不同, 其选择性氧物种迁移速率可从高温段 CO 形成曲线斜率进行比较, 可以看出, LaFeO_3 和 LaCoO_3 氧化物上具有较高氧物种迁移速率; 而从 H_2O , CO_2 和 CH_4 曲线的变化看, H_2O 和 CO_2 的生成对应 CH_4 的消耗, 表明 H_2O 和 CO_2 来自于 CH_4 的深度氧化. 可见, LaFeO_3 , LaCoO_3 和 LaMnO_3 具有较高的高温选择氧化性能.

图4为 LaMO_3 样品经 CH_4 -TPSR 后的 XRD 谱. 可以看出, LaCrO_3 的钙钛矿结构没有受到影响, 而 LaMnO_3 , LaFeO_3 和 LaCoO_3 钙钛矿结构明显改变, 出现了 $\text{La}(\text{OH})_3$ (JCPDS 36-1481), La_2O_3 (JCPDS 05-0602) 晶相和 B 位离子的氧化物 (MnO : JCPDS

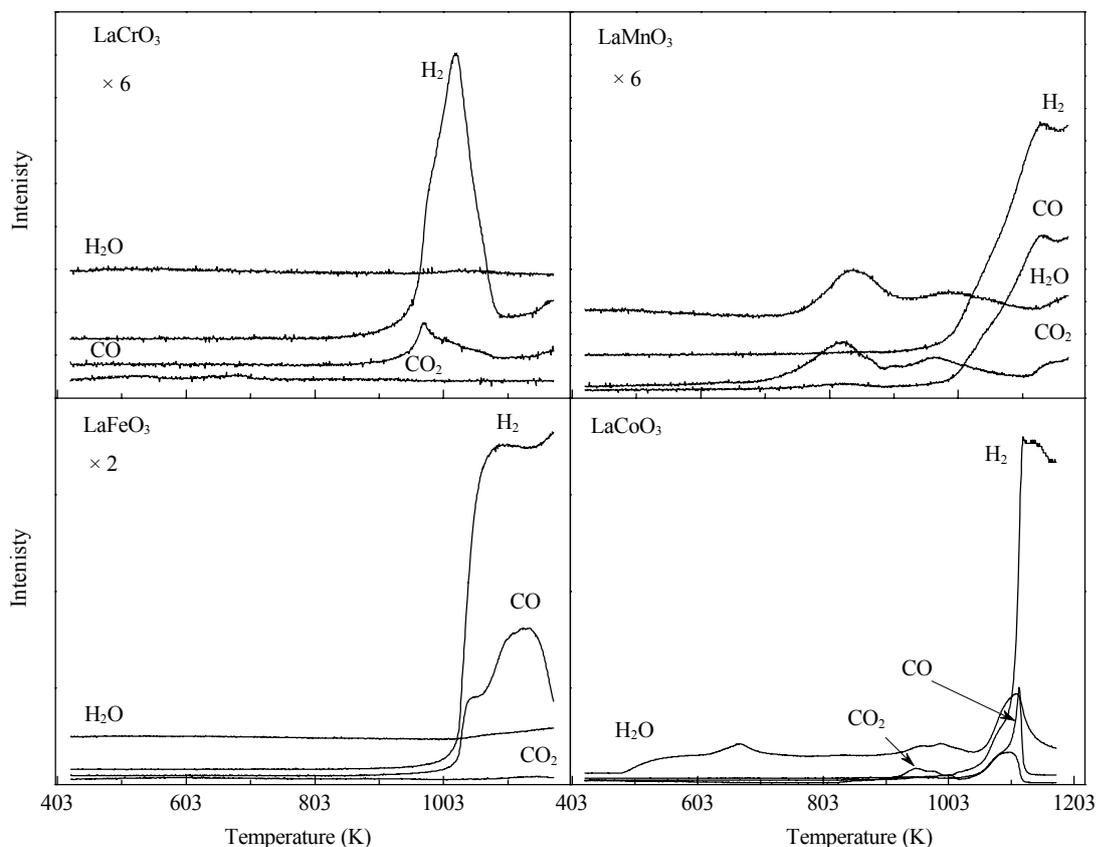


图3 LaMO_3 复合氧化物的 CH_4 -TPSR 谱

Fig. 3. CH_4 -TPSR curves of the LaMO_3 oxides with different B-site cations.

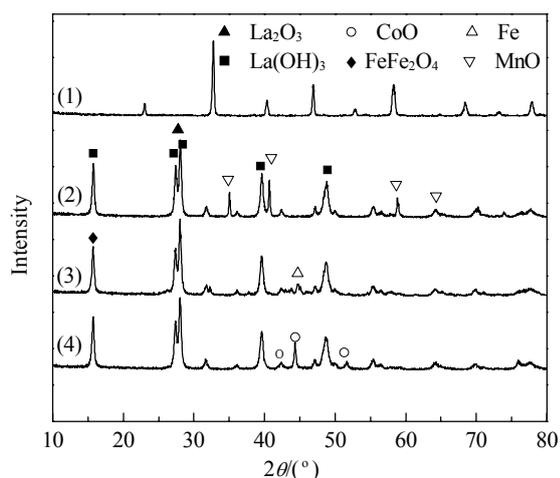


图4 LaMO₃ 复合氧化物经 CH₄-TPSR 后的 XRD 谱

Fig. 4. XRD patterns of the LaMO₃ samples after CH₄-TPSR. (1) LaCrO₃; (2) LaMnO₃; (3) LaFeO₃; (4) LaCoO₃.

07-0230; FeFe₂O₄: JCPDS 28-0491; Fe: JCPDS 06-0696; Co: JCPDS 15-0806; CoO: JCPDS 43-1004). 可见 LaCrO₃ 氧化物结构较为稳定, 难于提供与 CH₄ 反应的氧物种, 而 LaMnO₃, LaFeO₃ 和 LaCoO₃ 则相对容易提供与 CH₄ 反应的氧物种。

2.3 LaMO₃ 氧化物上连续流动 CLR 制合成气

图5为 LaMO₃ 样品上连续流动 CLR 反应结果。可以看出, 在 LaFeO₃ 氧化物上, 反应初始阶段首先生成 CO₂; 随着表面氧物种的消耗, CO₂ 迅速降低到较低的水平, CO 和 H₂ 成为主要产物。随着反应的进行, 大量 CH₄ 转化为 CO 和 H₂。反应进行 125 s 后, CH₄, CO 和 H₂ 的量达到稳定, CH₄ 几乎完全转化。但从 175 s 开始, CO 生成量开始下降, 而 H₂ 生成量略有增加, 表明此时有积炭发生。这是由于反应初期大量的氧物种消耗, 导致此时其供应不足, 使得 CH₄ 在催化剂表面解离的碳物种来不及反应, 从而沉积在催化剂表面。与 LaFeO₃ 氧化物上的反应结果相比, LaCrO₃ 氧化物上生成的 CO₂ 量稍有增加, 但是其持续供氧能力明显更低。反应 25 s 时, H₂ 和 CO 的生成量迅速下降, CH₄ 量迅速上升, 表明此时 LaCrO₃ 氧化物已经不具有转化 CH₄ 的能力。对于 LaMnO₃ 氧化物, 在反应的初始阶段生成 CO₂ 量是 LaFeO₃ 氧化物的数倍, 其在连续 5 min 的反应时间里一直保持稳定的供氧能力而生成 CO 和 H₂, 但量明显低于 LaFeO₃ 氧化物, 表明其氧迁移速率相对较低, 显然 LaMnO₃ 氧

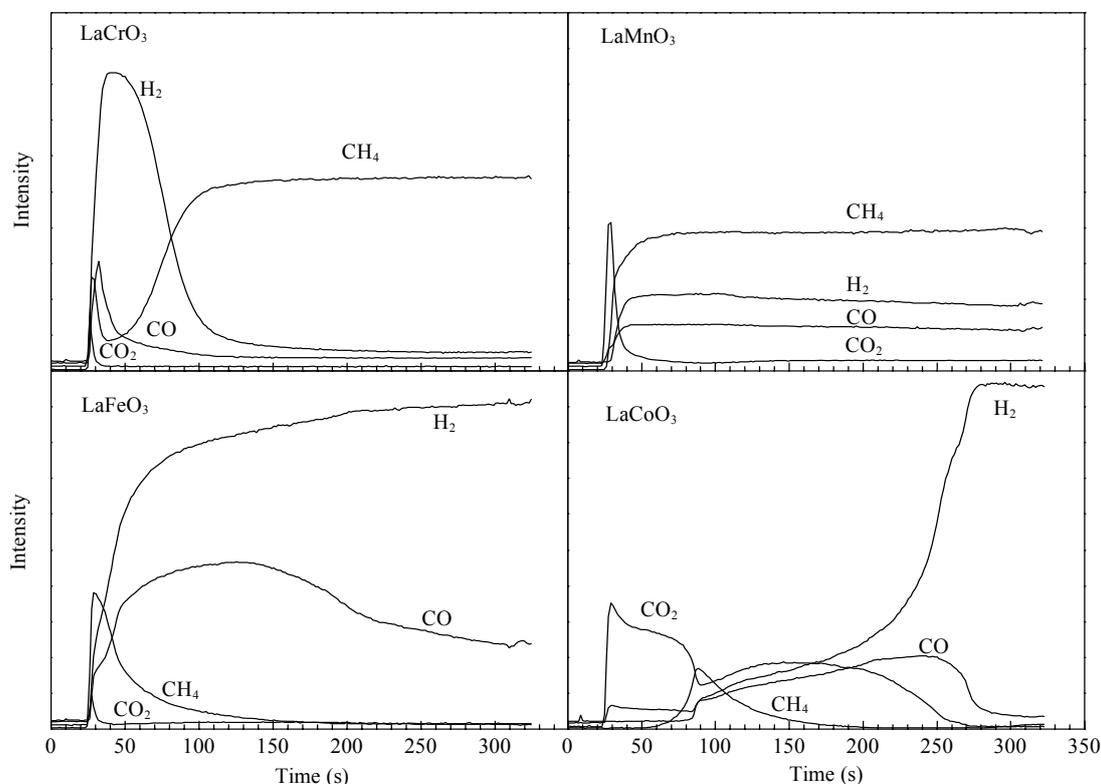


图5 LaMO₃ 复合氧化物上连续流动 CLR 反应制合成气

Fig. 5. CLR by continuous flow reaction over the LaMO₃ oxides with different B-site cations at 1173 K. CLR—chemical-looping reforming.

化物要求更长的停留时间. 而 LaCoO_3 氧化物在整个反应阶段均生成大量 CO_2 , 随着反应的进行, 又有大量 H_2 和少量 CO 生成, 反应 250 s 后, CO 强度开始下降, 而 H_2 基本保持不变, 表明此时开始积炭. 从 LaCoO_3 氧化物上反应物的演变可以看出, 在 CH_4 气氛中还原的 Co 有利于 CH_4 解离生成 H_2 ^[22]. 这与上文 CH_4 -TPSR 结果基本一致. 对比 LaMO_3 钙钛矿型氧化载体的连续流动 CLR 反应生成产物的演变过程可以看出, 在反应初始阶段都有 CO_2 生成, 然后开始有 CO 和 H_2 生成. 由于在反应前氧载体处于氧化气氛中, 表面大量的吸附氧具有较强的深度氧化性能; 而随着反应的进行, 表面吸附氧逐渐消耗殆尽, CO_2 的生成逐渐减少, 此时体相晶格氧向表面迁移形成的表面晶格氧成为 CH_4 氧化的主要氧源. 与 CH_4 -TPSR 一样, CO 和 CO_2 的生成取决于体相氧的迁移速率与 CH_4 的活化速率. 比较而言, LaFeO_3 氧化载体的体相氧物种迁移速率与 CH_4 活化速率的匹配较好, 生成的合成气 (H_2/CO) 比例约为 2.06, 接近理想的 CH_4 选择氧化结果.

根据图 5, CH_4 转换率和 CO 选择性的计算结果示于表 2. 可以看出, 在 1173 K, 23 ml/min, 11% CH_4 -89% Ar 条件下反应 5 min 时, LaFeO_3 和 LaCoO_3 氧载体上 CH_4 转化率明显高于 LaCrO_3 和 LaMnO_3 , 表明其氧化物种明显具有较强的氧化性能. 然而, LaFeO_3 氧化载体的氧化物种具有更高的选择氧化性能 ($\text{H}_2/\text{CO} = 2.06$); 而 LaCoO_3 氧化载体的氧化物种具有较强的深度氧化作用 ($\text{H}_2/\text{CO} = 2.79$), CO 选择性明显低于 LaFeO_3 氧载体. 因此, 在以合成气为目标产物的 CLR 中, LaFeO_3 钙钛矿为最佳氧载体.

表 2 LaMO_3 复合氧化物上连续流动 CLR 反应 CH_4 转化率和 CO 选择性

Table 2 CH_4 conversion and CO selectivity by continuous flow reaction over the LaMO_3 oxides with different B-site cations at 1173 K

LaMO_3 oxide	CH_4 conversion (%)	CO selectivity (%)
LaCrO_3	10.1	94.2
LaMnO_3	27.3	81.2
LaFeO_3	89.6	98.9
LaCoO_3	95.8	40.6

对 LaFeO_3 氧载体进行了 10 个连续顺序 Redox 反应, 结果示于图 6. 可以看出, 在第一个循环反应中, CO 选择性为 95.1%, 然后保持在 98% 以上; CH_4

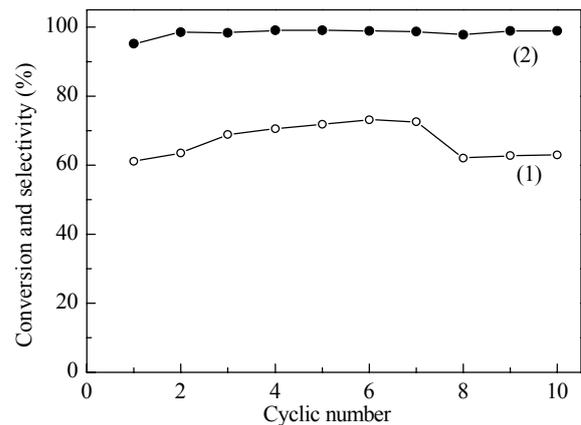


图 6 LaFeO_3 氧化物连续顺序 Redox CLR 反应 CH_4 转化率和 CO 选择性

Fig. 6. CH_4 conversion (1) and CO selectivity (2) by sequential redox CLR over LaFeO_3 oxide at 1173 K.

转化率始终维持在 60%~70%. 这表明 LaFeO_3 氧载体具有良好的选择氧化 CH_4 性能和再生性能.

尽管还原气氛中 LaFeO_3 烧结导致比表面积略有减小, 但其晶体结构仍然保持稳定 (见图 7), 开发新的具有优良性能的氧载体材料用于 CLR 过程仍然需要付出大量的努力.

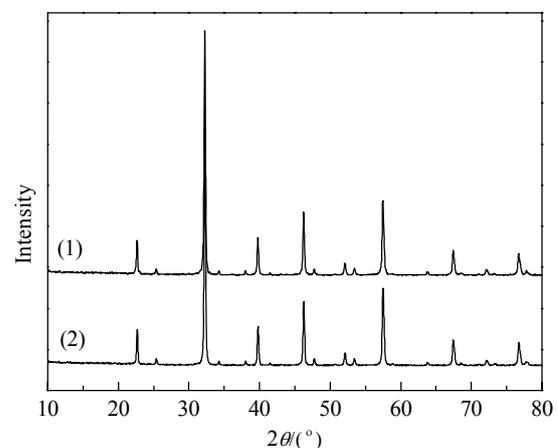


图 7 10 个连续顺序 Redox 反应前后 LaFeO_3 氧化物的 XRD 谱对比

Fig. 7. The comparison of XRD patterns of LaFeO_3 oxides before (1) and after 10 cyclic reactions (2).

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备的不同 B 位离子复合氧化物 LaMO_3 ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$) 均形成了纳米颗粒钙钛矿结构, 样品中氧化物种氧化 CH_4 的能力因 B 位

离子种类的不同而差异较大. 在 CH₄-TPSR 反应中, LaCoO₃ 钙钛矿型氧载体中氧物种以深度氧化为主, 而 LaFeO₃ 氧载体具有较高的选择氧化性能. 在连续流动 CLR 反应中 LaFeO₃ 氧载体能将 CH₄ 选择氧化为 H₂/CO = 2.06 的合成气, CH₄ 转化率和 CO 选择性分别达 89.6% 和 98.9%, 在 10 个连续顺序 Redox CLR 反应中 CH₄ 转化率为 60%~70%, CO 选择性达 98% 以上, 钙钛矿结构保持稳定. 与现有的 POM 催化剂相比, 尽管 CO 选择性有所升高, 但 CH₄ 转化率仍偏低, 氧载体性能有待提高.

参 考 文 献

- 1 代小平, 余长春. 化学进展 (Dai X P, Yu Ch Ch. *Progr Chem*), 2009, **21**: 1626
- 2 Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T. *Energy Fuels*, 2008, **22**: 2585
- 3 Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T. *Fuel*, 2006, **85**: 1631
- 4 Dai X P, Yu Ch Ch, Li R J, Wu Q, Hao Z P. *J Rare Earth*, 2008, **26**: 76
- 5 Dai X P, Li R J, Yu C C, Hao Z P. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 22525
- 6 Dai X P, Wu Q, Li R J, Yu C C, Hao Z P. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 25856
- 7 de Diego L F, Ortiz M, García-Labiano F, Adánez J, Abad A, Gayán P. *Energy Procedia*, 2009, **1**: 3
- 8 He F, Wei Y G, Li H B, Wang H. *Energy Fuels*, 2009, **23**: 2095
- 9 Moghtaderi B, Song H. *Energy Fuels*, 2010, **24**: 5359
- 10 Kang K S, Kim C H, Bae K K, Cho W C, Kim S H, Par C S. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**: 12246
- 11 Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T, Chen D, Holmen A, Björgum E. *Int J Greenhouse Gas Control*, 2008, **2**: 21
- 12 Linderholm C, Jerndal E, Mattisson T, Lyngfelt A. *Chem Eng Res Des*, 2010, **88**: 661
- 13 de Diego L F, Ortiz M, Adánez J, García-Labiano F, Abad A, Gayán P. *Chem Eng J*, 2008, **144**: 289
- 14 Vázquez M I S, Delgado-Vigil M D, Gutiérrez J S, Collins-Martínez V, Ortiz A L. *J New Mater Electrochem Systems*, 2009, **12**: 29
- 15 Mihai O, Chen D, Holmen A. *Ind Eng Chem Res*, 2011, **50**: 2613
- 16 Evdou A, Zaspalis V, Nalbandian L. *Fuel*, 2010, **89**: 1265
- 17 Rida K, Benabbas A, Bouremmad F, Peñ M A, Sastre E, Martínez-Arias A. *Appl Catal B*, 2008, **84**: 457
- 18 Petrović S, Terlecki-Baričević A, Karanović L, Kirilov-Stefanov P, Zdujić M, Dondur V, Paneva D, Mitov I, Rakić V. *Appl Catal B*, 2008, **79**: 186
- 19 Dacquin J P, Lancelot C, Dujardin C, Da Costa P, Djega-Mariadassou G, Beaunier P, Kaliaguine S, Vaudreuil S, Royer S, Granger P. *Appl Catal B*, 2009, **91**: 596
- 20 Wei Z X, Wei L, Gong L, Wang Y, Hu C W. *J Hazard Mater*, 2010, **177**: 554
- 21 Ciambelli P, Cimino S, De Rossi S, Lisi L, Minelli G, Porta P, Russo G. *Appl Catal B*, 2001, **29**: 239
- 22 Liu B C, Gao L Z, Liang Q, Tang S H, Qu M Z, Yu Z L. *Catal Lett*, 2001, **71**: 225