

费托合成 Fe 基催化剂中铁物相与活性的关系

定明月^{1,2}, 杨 勇², 相宏伟², 李永旺²

¹中国科学院广州能源研究所可再生能源和天然气水合物重点实验室, 广东广州 510640

²中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西太原 030001

摘要: 采用连续共沉淀和喷雾干燥相结合的方法制备了微球形 Fe 基催化剂, 采用 N₂ 吸附-脱附、X 射线衍射和穆斯堡尔谱等手段, 考察了催化剂在不同还原条件下铁物相的转变, 并在浆态床反应器中评价了催化剂的费-托合成 (FTS) 反应性能. 结果表明, Fe 基催化剂在合成气氛下首先从 α -Fe₂O₃ 转变为 Fe₃O₄, 然后转变为铁碳化物 (Fe_xC); 还原压力的增大有利于 α -Fe₂O₃ 向 Fe₃O₄ 的转变, 而抑制 Fe₃O₄ 向 Fe_xC 的转变; 还原空速的增加则促进 Fe₃O₄ 转变为 Fe_xC. 催化剂的 FTS 反应活性随着催化剂中 Fe₃O₄ 含量的增加而逐渐下降, 而随着 Fe_xC 含量的增加而逐渐上升.

关键词: 费托合成; 铁基催化剂; 合成气; 氧化铁; 碳化铁

中图分类号: O643 文献标识码: A

Relationship between Iron Phase and Activity of Iron-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst

DING Mingyue^{1,2,*}, YANG Yong², XIANG Hongwei², LI Yongwang²

¹Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China

²State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China

Abstract: A typical Fe-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis (FTS) was prepared by a combination method of continuous co-precipitation and spray-drying technology. The study was undertaken to investigate the iron phase transformation under different pre-treatment conditions and the influence of phase structure on FTS activity of the catalyst in a stirred tank slurry reactor. N₂ adsorption-desorption, X-ray diffraction, and Mössbauer effect spectroscopy were used to characterize the catalyst. It was found that α -Fe₂O₃ in the fresh catalyst was reduced first to Fe₃O₄ and then converted to iron carbides (Fe_xC) in the syngas atmosphere. Increasing the reduction space velocity promoted the reduction and carburization of the catalyst. Higher reduction pressure facilitated the reduction of α -Fe₂O₃ to Fe₃O₄ but suppressed the carburization of magnetite. During FTS the catalytic activity decreased gradually with increasing magnetite content and decreasing iron carbide content.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis; iron-based catalyst; syngas; iron oxide; iron carbide

费托合成 (FTS) 可将煤、天然气或生物质经合成气转化为烃类液体燃料和其他化学品^[1]. 与 Co, Ni 和 Ru 等 FTS 催化剂相比, Fe 基催化剂价格低廉, 水煤气 (WGS) 活性高, 因而成为极具工业应用价值的催化剂体系之一^[2,3]. 新鲜 Fe 基催化剂一般以 α -Fe₂O₃ 形式存在, 在 FTS 反应之前须还原. 在还原过程中, α -Fe₂O₃ 在不同条件 (气氛、压力和空速等)

下可逐渐转变为 Fe₃O₄, FeO, α -Fe, χ -Fe₅C₂ 和 ϵ' -Fe_{2.2}C 等形态^[4-7]. 这些 Fe 物种在反应条件下又进一步发生相互转变. 由于 Fe 基催化剂在还原和反应过程中物相变化复杂, 使得 Fe 物相和 FTS 反应活性的关联变得尤为困难^[8,9].

Fe₃O₄, α -Fe 或不同形态的碳化 Fe (Fe_xC) 等普遍被认为是 FTS 反应的活性相^[10,11]. 到目前为止, 有关

收稿日期: 2010-01-26.

联系人: 定明月. Tel: (020)87057789; Fax: (020)87057737; E-mail: dingmy@ms.giec.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20625620); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2007CB210207).

Fe 基催化剂中 Fe 物相与 FTS 反应活性的关系仍未形成共识^[12]. 因此, 本文采用连续共沉淀和喷雾干燥相结合的方法制备了微球形 Fe 基催化剂, 考察了催化剂在不同还原条件 (压力和空速) 下 Fe 物相的转变行为, 并考察了 Fe 物相对 FTS 反应活性的影响, 旨在为深入研究 Fe 物相和 FTS 反应活性的关系提供依据.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将一定比例的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-Mn}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液与 NH_4OH 溶液在一定温度和 pH 值下进行并流连续共沉淀, 沉淀完成后进行洗涤, 然后过滤. 滤饼重新搅拌后加入硅、钾助剂并打浆. 得到的浆液在一定温度下进行喷雾干燥制粒成型, 焙烧后即得新鲜微球形 Fe 基催化剂. 制备过程详见文献[13].

1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面积和孔结构采用 N_2 吸附-脱附法在 Micromeritics ASAP 2500 型物理吸附仪上测定. 测试前催化剂在 120°C 真空干燥 6 h.

样品的 X 射线衍射 (XRD) 测试在日本理学 D/max 2500 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围 $2\theta = 15^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, 步长 0.02° .

穆斯堡尔谱 (MES) 采用德国 FAST 公司 MR-351 型穆斯堡尔谱仪, 用等加速方式测样, 放射源为 25 mCi 的 Co (Pd), 用 $15 \mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Fe}$ 箔对仪器进行速度校正, 数据由计算机自动采集, 采用最小二乘法拟合谱线. 通过拟合参数同质异能移 (IS)、四极分裂 (QS) 和超精细场 (Hhf) 对催化剂中各物相进行定性分析, 通过积分各物相的吸收峰面积确定各物相的相对含量.

1.3 催化剂的评价

催化剂的 FTS 反应性能评价在连续搅拌浆态床反应釜中进行, 详细的实验流程见文献[14]. 将 320 g 液体石蜡和 20 g 微球形 Fe 基催化剂混合均匀后加入到反应器中. CO 和 H_2 分别经脱硫、脱氧、脱羰和脱水等一系列净化后经质量流量计 (Brooks 5850E) 计量后混合进入反应器. 在一定条件下还原 24 h 后, 调整为反应条件开始 FTS 反应. 催化剂的还原条件列于表 1.

表 1 Fe 基催化剂的还原条件

Run No.	p/MPa	$\theta/^\circ\text{C}$	$n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$	GHSV (h^{-1})	t/h
SP1	0.3	265	1.2	2000	24
SP2	0.3	265	1.2	3000	24
SP3	0.3	265	1.2	4000	24
SP4	0.9	265	1.2	2000	24
SP5	0.9	265	1.2	3000	24
SP6	0.9	265	1.2	4000	24
SP7	1.5	265	1.2	2000	24
SP8	1.5	265	1.2	3000	24
SP9	1.5	265	1.2	4000	24

2 结果与讨论

2.1 催化剂的织构性质

催化剂在不同条件下还原后的织构性质列于表 2. 由表可见, 经还原后, 所有催化剂的比表面积减小, 孔体积下降, 平均孔径增大. 此外, 随着还原空速和压力的增加, 催化剂的比表面积逐渐减小, 平均孔径逐渐增大. Li 等^[15]认为, 在合成气气氛下 Fe 基催化剂晶格中氧原子在 H_2 和/或 CO 作用下逐渐生成 H_2O 和/或 CO_2 而脱离 Fe_2O_3 颗粒, 导致 Fe_3O_4 逐渐在 Fe_2O_3 表面层生成. 由于两物相晶型密度的差异, Fe_3O_4 颗粒逐渐在 Fe_2O_3 表面聚集成核; 同时, 在还原过程中发生孔塌陷和烧结, 从而导致催化剂的比表面积减小, 平均孔径增大^[16]. 还原空速和压力的增加则有利于 Fe_2O_3 到 Fe_3O_4 的还原, 促进了 Fe_3O_4 晶粒的聚集, 因而降低了催化剂的比表面积.

表 2 Fe 基催化剂在不同条件下还原后的织构性质

Run No.	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	Pore volume (cm^3/g)	Average pore size (nm)
Fresh	166	0.36	8.6
SP1	96	0.25	10.4
SP2	95	0.25	10.7
SP3	91	0.26	11.2
SP4	85	0.25	11.7
SP5	84	0.21	11.8
SP6	81	0.24	11.8
SP7	84	0.25	11.8
SP8	78	0.23	12.0
SP9	73	0.23	12.7

2.2 催化剂在不同条件下还原后的 Fe 物相

不同条件还原后催化剂的 XRD 谱示于图 1. 新鲜催化剂中的 Fe 物相主要由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 组成. 由于载体 SiO_2 良好的分散作用, 大部分 Fe_2O_3 晶粒 (82.5%)

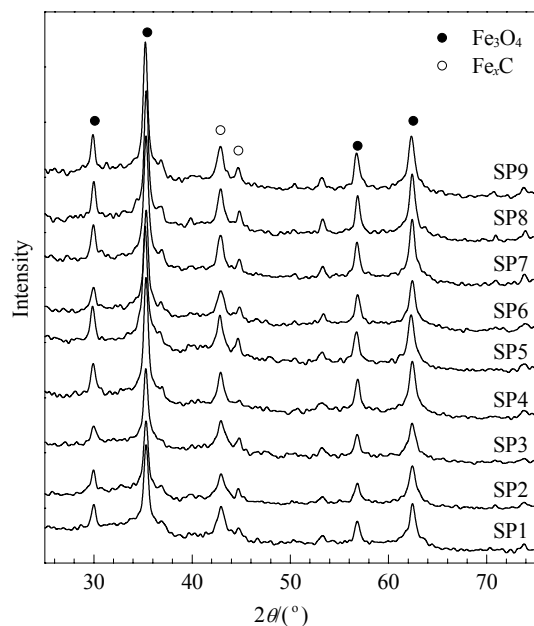


图 1 不同条件还原后 Fe 基催化剂的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of reduced Fe-based catalyst.

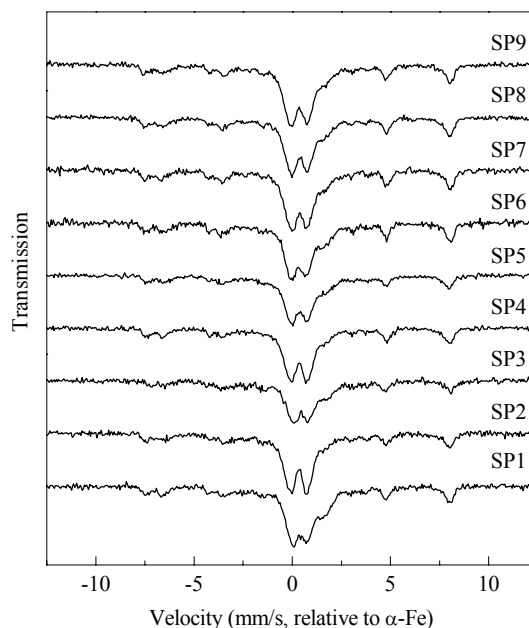


图 2 不同条件还原后 Fe 基催化剂的 MES 谱

Fig. 2. Mössbauer spectra of reduced Fe-based catalyst.

小于 13.5 nm^[17]。由图 1 可见, 催化剂在不同条件还原后在 $2\theta = 29.90^\circ, 35.28^\circ, 56.67^\circ, 62.33^\circ$ 处均出现明显的归属于 Fe_3O_4 的衍射峰。此外, 在 $2\theta \approx 43^\circ$ 处出现两个弱的衍射峰, 可归属为铁碳化合物 (Fe_xC) 或 Fe_xC 与 Fe_3O_4 叠合衍射峰 (JCPDS 衍射峰数据)。这表明, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 逐渐转化为 Fe_3O_4 和 Fe_xC 。由图 1 还可看出, Fe_3O_4 衍射峰强度随还原压力的增加而逐渐增大。这表明还原压力的增加有利于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 还原为 Fe_3O_4 。此外, Fe_xC 衍射峰强度随还原空速的增加而缓慢增大, 表明还原空速的增加有利于 Fe_3O_4 向 Fe_xC 转变。

由于 Fe_xC 衍射峰比较相近, XRD 技术无法对其进行准确区分, 因此本文采用 MES 对样品做了进一步的分析, 结果示于图 2, 由 MES 谱确定的物相及其含量列于表 3。可以看出, 催化剂在还原过程中发生了明显的物相转变: 还原后主要物相有 Fe_3O_4 , $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, $\varepsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$, 超顺磁态 (spm) 的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 等, 其中, Fe_3O_4 物相含量随还原压力的增大而逐渐增加。这与 XRD 结果一致。 Fe_xC ($\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 和 $\varepsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$) 含量随还原空速的增加而缓慢增加, 而随还原压力的升高而逐渐降低。这表明高空速有利于 Fe_3O_4 向 Fe_xC 转变, 而高压则抑制向 Fe_xC 转变。

一般来说, 在合成气气氛下催化剂晶格中的氧原子与 H_2 或 CO 作用生成 H_2O 或 CO_2 而逐渐移出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒表面, 促使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 还原为 Fe_3O_4 。在还原

表 3 不同条件还原后 Fe 基催化剂的铁物相及其含量
Table 3 Iron phase composition and content of reduced Fe-based catalyst

Run No.	Phase composition (%)				(spm) Fe^{3+}	(spm) Fe^{2+}
	Fe_3O_4	Fe_xC				
		$\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$	$\varepsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$			
SP1	27.5	7.9	6.2	43.3	15.1	
SP2	29.1	4.9	9.4	41.2	15.4	
SP3	26.2	5.8	13.5	44.2	10.3	
SP4	32.8	1.5	6.5	57.0	2.1	
SP5	30.5	5.4	7.1	52.7	4.3	
SP6	32.3	6.9	5.3	46.9	8.6	
SP7	33.0	5.1	2.6	55.5	3.8	
SP8	35.3	5.1	5.2	48.3	6.0	
SP9	31.2	3.3	6.6	54.7	3.2	

spm—superpara magnetism.

的同时, CO 与 Fe_3O_4 作用生成 Fe_xC 。空速的增大加速了 H_2O 和 CO_2 的移出, 促进了催化剂的还原和碳化反应。压力的增大则增加了氢分压, 促进了 Fe_3O_4 和 H_2O 的生成。 H_2O 作为一种氧化气氛可将其他铁物种氧化为 Fe_3O_4 ^[18]。因此, 压力的增加有利于 Fe_3O_4 的生成, 而抑制 Fe_xC 的生成。

2.3 FTS 反应过程中催化剂 Fe 物相转变行为

在 FTS 反应过程中, 催化剂中 Fe 物相也会发生相应变化。因此, 本文对 $\text{H}_2/\text{CO} = 1.2$, 260°C , 1.50 MPa , 2000 h^{-1} 条件下反应 6 和 100 h 的样品进行了 MES 分析。它们的 MES 谱示于图 3, 相应的分析结果

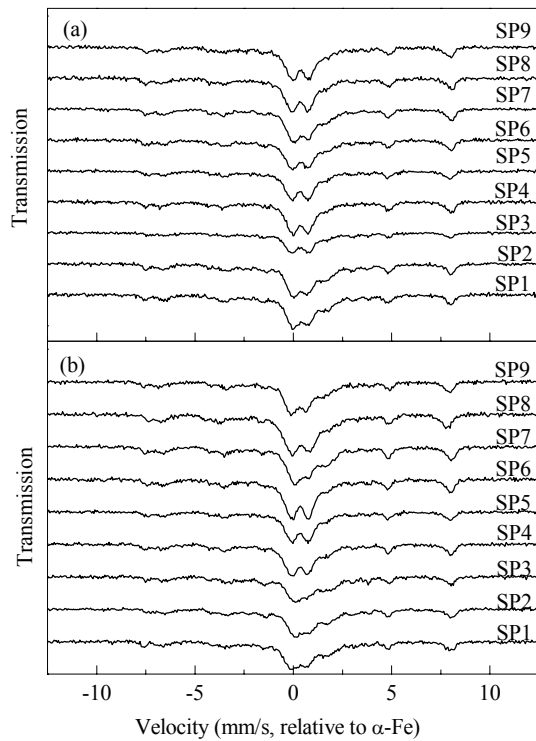


图3 Fe基催化剂在FTS反应6 h和100 h后的MOS谱
Fig. 3. Mössbauer spectra of Fe-based catalyst after reaction for 6 h (a) and 100 h (b).

列于表4。可以看出,反应6 h后催化剂中 Fe_3O_4 含量并未发生明显改变,说明体相中 Fe_3O_4 结构在反应初期比较稳定。相比之下, Fe_xC 含量则缓慢增加。由于体相中 Fe_3O_4 结构保持稳定,缓慢增加的 Fe_xC 可能来自于表面层 Fe_3O_4 的转化。当催化剂运行100 h后,体相中 Fe_3O_4 和 Fe_xC 物相含量相对保持稳定,无明显变化。这说明运行一定时间后催化剂中铁物相逐渐达到平衡状态。当FTS反应逐渐达到稳定状态时,

参与FTS反应的CO量,WGS反应消耗的CO量以及吸附在催化剂表层与铁作用生成 Fe_xC 的CO量达到平衡状态^[19]。因此,当催化剂达到稳态时各铁物相也相应保持平衡。

2.4 FTS反应过程中催化剂活性变化

Fe基催化剂的FTS反应活性变化示于图4。由图可以看出,经不同条件还原的催化剂在FTS反应中活性差别显著。随着还原空速的增加,催化剂中 Fe_3O_4 和 Fe_xC 含量逐渐增加,CO转化率也逐渐升高。这意味着 Fe_3O_4 和 Fe_xC 的生成可能促进了FTS反应的进行。另外,随着还原压力的升高,催化剂中 Fe_3O_4 含量逐渐增加,而 Fe_xC 含量逐渐降低;相应地,CO转化率逐渐下降。这说明 Fe_3O_4 和 Fe_xC 物相对FTS反应活性起着不同的作用。因此,本文对稳态下催化剂

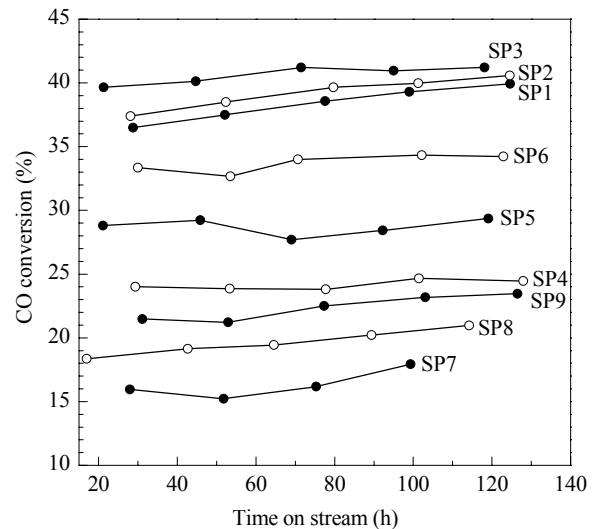


图4 Fe基催化剂在FTS反应过程中的活性变化
Fig. 4. Changes in FTS activity of the catalysts during reaction. Reaction conditions: $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 1.2$, 260 °C, 1.5 MPa, 2000 h^{-1} .

表4 Fe基催化剂在FTS反应过程中各Fe物相及其含量

Table 4 Fe phase composition of Fe-based catalyst during different stages of reaction

Run No.	Phase composition at 6 h (%)					Phase composition at 100 h (%)				
	Fe_3O_4	Fe_xC		(spm) Fe^{3+}	(spm) Fe^{2+}	Fe_3O_4	Fe_xC		(spm) Fe^{3+}	(spm) Fe^{2+}
		$\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$	$\varepsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$				$\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$	$\varepsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$		
SP1	28.3	8.4	9.1	37.3	17.0	26.9	8.0	13.4	39.3	12.4
SP2	29.4	10.0	12.1	36.5	12.1	28.9	6.3	15.3	42.9	6.5
SP3	25.5	7.8	14.9	50.7	1.0	27.3	5.5	16.0	32.5	18.6
SP4	32.8	6.1	8.0	53.0	—	33.6	4.0	7.1	47.9	7.5
SP5	31.7	4.6	8.8	54.9	—	28.6	10.2	6.5	42.3	12.3
SP6	31.4	9.7	4.1	48.2	6.6	32.1	8.5	6.0	52.5	0.9
SP7	35.1	1.8	8.0	44.7	10.5	34.9	6.2	6.2	33.4	19.4
SP8	34.7	7.1	5.9	49.4	3.0	32.6	2.3	9.2	51.8	4.1
SP9	31.4	3.3	11.1	52.7	1.5	28.6	6.2	9.2	46.3	9.7

中 Fe_3O_4 和 Fe_xC 等物相与其活性之间的关系进行了分析。

不同条件下还原后的催化剂在反应稳态时体相中 Fe_3O_4 含量与其 FTS 反应活性的关系示于图 5(a)。可以看出, 在 0.3 MPa 和不同空速还原后催化剂在稳态下 Fe_3O_4 含量比较相近, CO 转化率也在同一水平上; 随着催化剂中 Fe_3O_4 含量的增加, CO 转化率逐渐下降。这说明 Fe_3O_4 并不是 FTS 反应的活性位。Huang 等^[20]考察了细颗粒的 Fe_2O_3 催化剂在不同预处理气氛下物相结构与 FTS 反应活性之间的关系, 发现无论在何种预处理气氛下, 催化剂在 FTS 反应活性最高时检测到的物相均为 Fe_3O_4 ; 然而, 当未还原的催化剂直接转化为 Fe_3O_4 时其活性却非常低。因此, 他们认为 Fe_3O_4 表面生成的 Fe 物种可能为 Fe 基催化剂的活性相, 对 FTS 反应起促进作用。结合本文结果, 我们进一步认为, Fe_3O_4 物相并不是 FTS 反应的活性位。此外, 我们还发现 SP9 样品在反应稳态下 Fe_3O_4 含量相对较低, 而 CO 转化率则相对较高。由 MES 结果 (见表 4) 可知, 在稳态下催化剂体相中

(spm) Fe^{2+} 含量呈现增加的趋势。(spm) Fe^{2+} 为催化剂表层细小的 Fe_3O_4 或 Fe_xC 颗粒。这说明 Fe_3O_4 物相表面生成的细小的 (spm) Fe^{2+} 颗粒可能促进了 FTS 反应的进行。由于 Fe_3O_4 物相相对催化剂活性没有促进作用, 因而 Fe_xC 颗粒可能是 FTS 反应的活性位。对此, 本文对稳态下 Fe_xC 与 FTS 反应活性的关系作了进一步的分析。

不同条件下还原后的催化剂在反应稳态时体相中 Fe_xC 含量与 FTS 反应活性的关系示于图 5(b)。由图可见, 随着 Fe_xC 含量的下降, 催化剂活性逐渐下降。此外, 对于 $4\,000\text{ h}^{-1}$ 和不同压力下还原后的催化剂在反应稳态时 Fe_xC 含量基本保持不变, 而 CO 转化率却缓慢下降。Ning 等^[21]研究了 Fe 基催化剂在 FTS 反应中的物相转变, 并发现催化剂活性随着体相中 Fe_xC 含量的增加而升高。另外, Li 等^[15]对 Fe 基催化剂催化行为的研究发现, 催化剂活性仅与表层的 Fe_xC 有关, 而与体相中其他 Fe 物种无明显关联。而本文结果表明, Fe_xC 含量在一定范围内与 FTS 反应活性存在对应的关系, 说明 Fe_xC 可能是 FTS 反应的活性位。结合 Fe_3O_4 物相与反应活性的关系, 可以认为 Fe_3O_4 物相的生成成为反应活性位提供了基础, 随着 Fe_3O_4 逐渐转化为 Fe_xC , 进一步促进了催化剂活性位的生成。当表层少量 Fe_3O_4 转化为 Fe_xC 时, 表层中 Fe_xC 含量与 FTS 反应活性存在一定的关联; 随着 Fe_3O_4 逐渐转化为 Fe_xC , 催化剂活性逐渐升高。当 Fe_xC 含量增加到一定程度后, Fe_xC 在体相生成, 而表层 Fe_xC 含量增加不明显, 因而催化剂活性也相应保持稳定, 不再随体相中 Fe_xC 含量的增加而升高。

3 结论

不同还原条件对 Fe 基催化剂的组织性质和物相转变行为影响很大。还原空速和压力的增加导致催化剂比表面积减小和平均孔径的增大。还原压力的提高促进了催化剂从 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 到 Fe_3O_4 的还原和 H_2O 的生成, 抑制了 Fe_3O_4 向 Fe_xC 转变。高空速加速了 H_2O 或 CO_2 等的移出, 促进了催化剂的还原和碳化反应。在 FTS 反应过程中, Fe_3O_4 物相的生成对催化剂活性影响不大, 而 Fe_xC 的生成在一定程度上促进了催化剂上 FTS 反应的进行。在反应稳态时催化剂体相 Fe_3O_4 逐渐保持稳定, 表层不同形态铁物相结构对催化剂活性有一定影响。

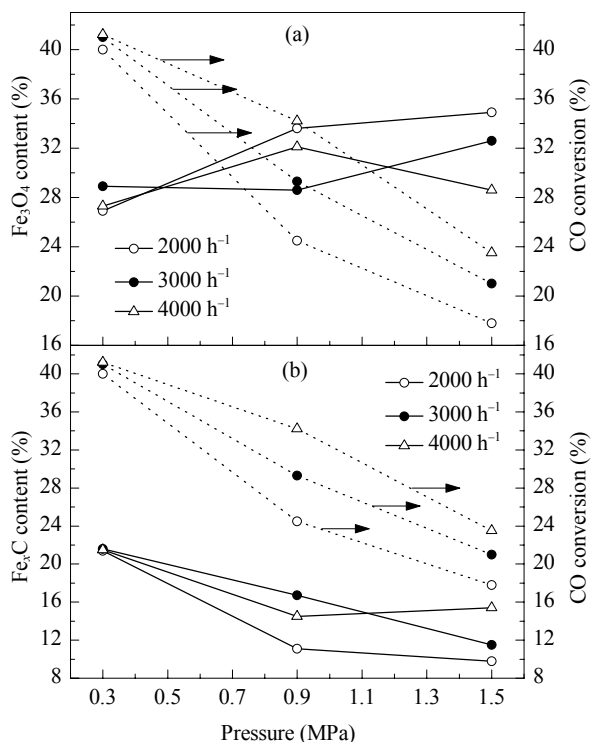


图 5 稳态下 Fe 基催化剂体相中 Fe_3O_4 含量或 Fe_xC 含量与活性之间的关系

Fig. 5. Relationship between Fe_3O_4 (a) or Fe_xC (b) content and catalytic activity of Fe-based catalyst in the steady state.

参 考 文 献

- 1 Wan H J, Wu B S, Zhang C H, Teng B T, Tao Z C, Yang Y, Zhu Y L, Xiang H W, Li Y W. *Fuel*, 2006, **85**: 1371
- 2 吴宝山, 白亮, 张志新, 相宏伟, 李永旺, 易凡, 徐斌富. 催化学报 (Wu B Sh, Bai L, Zhang Zh X, Xiang H W, Li Y W, Yi F, Xu B F. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 371
- 3 Ding M Y, Yang Y, Wu B S, Xu J, Zhang C H, Xiang H W, Li Y W. *J Mol Catal A*, 2009, **303**: 65
- 4 Chen W, Pan X L, Willinger M G, Su D S, Bao X H. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**: 3136
- 5 Chen W, Pan X L, Bao X H. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**: 7421
- 6 唐浩东, 刘化章, 杨霞珍, 李瑛. 催化学报 (Tang H D, Liu H Zh, Yang X Zh, Li Y. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 174
- 7 王维佳, 李金林, 罗明生. 催化学报 (Wang W J, Li J L, Luo M Sh. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 925
- 8 Abbaslou R M M, Tavasoli A, Dalai A K. *Appl Catal A*, 2009, **355**: 33
- 9 O'Brien R J, Xu L G, Milburn D R, Li Y X, Klabunde K J, Davis B H. *Top Catal*, 1995, **2**: 1
- 10 Bengoa J F, Alvarez A M, Cagnoli M V, Gallegos N G, Marchetti S G. *Appl Catal A*, 2007, **325**: 68
- 11 Herranz T, Rojas S, Pérez-Alonso F J, Ojeda M, Terreros P, Fierro J L G. *J Catal*, 2006, **243**: 199
- 12 Sudsakorn K, Goodwin J G Jr, Adeyiga A A. *J Catal*, 2003, **213**: 204
- 13 Yang Y, Xiang H W, Xu Y Y, Bai L, Li Y W. *Appl Catal A*, 2004, **266**: 181
- 14 Zhang C H, Yang Y, Teng B T, Li T Z, Zheng H Y, Xiang H W, Li Y W. *J Catal*, 2006, **237**: 405
- 15 Li S Z, Ding W P, Meitzner G D, Iglesia E. *J Phys Chem B*, 2002, **106**: 85
- 16 Bukur D B, Koranne M, Lang X, Rao K R P M, Huffman G P. *Appl Catal A*, 1995, **126**: 85
- 17 Ding M Y, Yang Y, Xu J, Tao Z C, Wang H L, Wang H, Xiang H W, Li Y W. *Appl Catal A*, 2008, **345**: 176
- 18 Dry M E, In: Anderson J R, Boudart M Eds. *Catalysis Science and Technology*. Vol. 1. Berlin: Springer, 1981. 195
- 19 Li S Z, O'Brien R J, Meitzner G D, Hamdeh H, Davis B H, Iglesia E. *Appl Catal A*, 2001, **219**: 215
- 20 Huang C S, Xu L, Davis B H. *Fuel Sci Technol Int*, 1993, **11**: 639
- 21 Ning W S, Koizumi N, Chang H, Mochizuki T, Itoh T, Yamada M. *Appl Catal A*, 2006, **312**: 35