

不同 Rh 负载量对 Rh-Cu-Co-K/LDHs 催化合成气制乙醇性能的影响

钟超泽, 陈前林*, 敖先权, 曹 阳
(贵州大学, 贵州 贵阳 550025)

摘要:采用等体积共浸渍法制备了不同 Rh 负载量的 Rh-Cu-Co-K/LDHs 催化剂, 考察 Rh 加入及其质量分数对 Rh-Cu-Co-K/LDHs 催化剂在合成气制乙醇反应性能上的影响, 借助 XRD、BET、SEM 与 EDS、H₂-TPR、XPS、CO-TPD 对催化剂进行表征。结果表明, 当 Rh 质量分数为 2% 时, 乙醇的选择性达到最高, 为 25.03%, 此时的 CO 转化率也达到最高, 为 54.49%。适量 Rh 的添加能与 Cu 产生相互作用, 提高 Cu 与 Co 的分散度, 提高表面 Cu 物种的质量分数和 Rh⁺ 与 Rh⁰ 物种的质量分数, 从而增加催化剂 CO 的吸附能力, 进而提高催化剂的 CO 转化率与乙醇选择性。

关键词:等体积共浸渍法; Rh-Cu-Co-K/LDHs; 合成气; 乙醇

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)08-0161--05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.08.035

Effect of different Rh loads on catalytic performance of Rh-Cu-Co-K/LDHs in ethanol synthesis from syngas

ZHONG Chao-ze, CHEN Qian-lin*, AO Xian-quan, CAO Yang
(Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The isometric co-impregnation method is adopted to prepare Rh-Cu-Co-K/LDHs catalysts with different loads of Rh. The effect of Rh and its mass fraction on the catalytic properties of Rh-Cu-Co-K/LDHs catalysts in production of ethanol from syngas. The catalysts are characterized by means of X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption isotherms (BET), scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), temperature-programmed reduction of H₂ (H₂-TPR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and temperature-programmed desorption of CO (CO-TPD). It is shown in the results that both the CO conversion rate and the selectivity of ethanol reach the highest, being 54.49% and 25.03% respectively when the mass fraction of Rh is 2%. An appropriate addition of Rh can interact with Cu each other, enhancing the dispersion degrees of Cu and Co as well as lifting the content of Cu, Rh⁺, and Rh⁰ species on the surface. Moreover, it can therefore improve the absorption ability of catalyst to CO and increase CO conversion rate and the selectivity of ethanol over the catalyst.

Key words: isometric co-impregnation method; Rh-Cu-Co-K/LDHs; syngas; ethanol

近年来,合成气制乙醇受到国内外的广泛关注,其研究重点在于高效催化剂的开发。其中贵金属铑基催化剂与 Cu-Co 基催化剂性能最为突出。铑基催化剂乙醇选择性高,但是其 CO 转化率偏低,且催化剂活性不高^[1-3]; Cu-Co 基催化剂虽然有着较高的活性,但是其醇分布较广,乙醇的相对选择性不高,且产物分离难度大^[4-6]。碱金属作为铑基催化剂与 Cu-Co 基催化剂的共同助剂,可以与活性金属发生相互作用,降低催化剂的酸性,从而有抑制甲烷生成,提高总醇选择性的作用^[7-8]。载体对催化剂性能也有很大的影响, Ichikawa 等^[9]发现碱性载体

有利于醇类生成,而酸性载体则有利于烃类生成。水滑石(Layered double hydroxides, LDH)是一种层状双金属氢氧化物,具有一定的碱性且富含羟基^[10]。Basu 等^[11]发现,载体的羟基能与活性金属组分结合,从而有利于活性金属的分散,有利于 CO 的孛式吸附,提高醇类选择性。

笔者将铑基催化剂与 CuCo 基催化剂的优点相结合,以碱金属元素 K 作为助剂,镁铝水滑石为载体,制备出高活性、高乙醇选择性的催化剂。同时通过 XRD、BET、SEM 与 EDS、H₂-TPR、XPS、CO-TPD 等手段来探讨 Rh 的添加及质量分数对催化剂性能

收稿日期: 2018-04-29; 修回日期: 2018-06-15

基金项目: 贵州省高层次人才培养计划-“百”层次人才([2016]5658); 贵州省科技厅重大专项资助项目(20156011)

作者简介: 钟超泽(1991-), 男, 硕士, 研究方向为化学工程, 437241036@qq.com; 陈前林(1967-), 男, 博士, 教授, 研究方向为材料化学工程, 通讯联系人, cq1018@163.com。

的影响及乙醇选择性提高的原因。

1 实验部分

1.1 LDHs 制备

采用水热法制备 LDHs, 分别取一定量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、尿素, 溶解于适量的去离子水, 其中 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{尿素}) = 2 : 1 : 5$, 充分搅拌后转移至高压水热反应釜中。将高压反应釜置于烘箱中于 150°C 反应 18 h 后取出, 用去离子水将得到的白色沉淀洗涤至中性后, 放入真空干燥箱中于 60°C 烘 24 h 后研磨备用。

1.2 催化剂制备

采用等体积浸渍法称取一定量的 RhCl_3 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 KNO_3 配制成水溶液, 其中 Rh 的质量分数为 0%、1%、2%、3%, Cu、Co 质量比为 2:1, 总质量分数为 12%, KNO_3 质量分数为 1%。再称取一定量 1.1 中制备的 LDHs, 将浸渍液滴加于 LDHs 上, 静置老化 24 h 后放入真空干燥箱中, 于 60°C 干燥 12 h 后, 再在 350°C 下焙烧 4 h, 制得的催化剂记为 $x\text{Rh}-8\text{Cu}-4\text{Co}-\text{K}/\text{LDHs}$, 简记为 $x\text{Rh}$, x 为 Rh 的质量分数。

1.3 催化剂活性评价

催化剂性能评价使用的是天津奥展科技有限公司生产的加压固定床反应器(内径 16 mm、长 550 mm), 催化剂装填量为 1 g。反应前先在纯 H_2 气流下以 450°C 还原 3 h, 冷却至室温后切换为合成气(体积流量 $\text{H}_2/\text{CO} = 1:1$), 升高压力至 2 MPa 进行连续反应, 并于反应 1 d 后开始进行产品检测。反应产物用上海欧华分析仪器厂生产的 GC-9160 气相色谱仪(色谱柱为 TDX-01 填充柱和 TG-BOND Q 毛细管柱)进行在线检测。

CO 的转化率的计算式为:

(上接第 160 页)

参考文献

- [1] Amaya S L, Alonso-Núñez G, Zepeda T, *et al.* Effect of the divalent metal and the activation temperature of NiMoW and CoMoW on the dibenzothiophene hydrodesulfurization reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148(5): 221-230.
- [2] Amaya S L, Alonso-Núñez G, Cruz-Reyes J, *et al.* Influence of the sulfidation temperature in a NiMoW catalyst derived from layered structure $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})(\text{MoO}_4)_2$ [J]. *Fuel*, 2015, 139(3): 575-583.
- [3] Wang C, Wu Z, Tang C, *et al.* The effect of nickel content on the

$$X_{\text{CO}} = (y_{\text{in}} - y_{\text{out}}) / y_{\text{in}}$$

式中: y_{in} 为反应气体中 CO 的摩尔分数; y_{out} 为出口处 CO 的摩尔分数。

产物选择性计算式为:

$$S_i = n_i C_i / \sum (n_i C_i)$$

式中: n_i 表示含碳产物分子中的碳原子数; C_i 为摩尔浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性评价结果

不同 Rh 质量分数对 Rh-Cu-Co-K/LDHs 催化剂性能影响如表 1 所示。由表 1 可以看出, Rh 的质量分数从 0 增加到 3%, CO 转化率先增加后减小, 烃类选择性先减小后增加, 甲醇选择性逐渐减小, 乙醇选择性先增加后减小。说明适量的 Rh 能提高催化剂的活性, 同时抑制烃类生成, 提高乙醇的选择性。Rh 的质量分数为 2% 时, 效果最为显著, 此时 CO 的转化率为 54.49%, 乙醇选择性为 25.03%。

表 1 Rh 质量分数对 Rh-Cu-Co-K/LDHs 催化剂合成乙醇性能影响

催化剂	$X_{\text{CO}} / \%$	产物选择性/%				
		HC	MeOH	EtOH	$\text{C}_3 + \text{OH}$	CO_2
$x\text{Rh}8\text{Cu}4\text{CoK}$	%					
8Cu4CoK	44.76	42.48	23.11	19.82	7.55	7.04
Rh8Cu4CoK	45.98	41.17	21.99	22.59	8.77	5.48
2Rh8Cu4CoK	54.49	35.69	21.18	25.03	12.63	5.47
3Rh8Cu4CoK	49.39	43.29	20.46	21.82	10.59	3.84

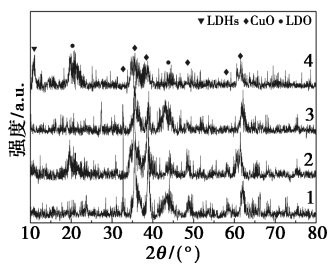
反应条件: 反应温度为 230°C , 反应压力为 2 MPa, $GHSV = 8\ 000$ $\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 体积流量 $\text{H}_2/\text{CO} = 1:1$ 。

2.2 不同 Rh 质量分数催化剂的 XRD 分析

不同 Rh 质量分数的催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 各催化剂均没有出现 Rh

hydrodeoxygenation of 4-methylphenol over unsupported NiMoW sulfide catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 32(2): 76-80.

- [4] 王欣, 张舜光, 侯凯湖. 非负载 Ni(Co)-Mo- Al_2O_3 纳米催化剂的制备及其生物油模型化合物加氢脱氧性能研究[J]. *分子催化*, 2010, 2(4): 153-157.
- [5] Sing K S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603-619.
- [6] Yi Y, Zhang B, Jin X, *et al.* Unsupported Ni-Mo-W sulfide catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of thiosalts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 351(2): 120-127. ■



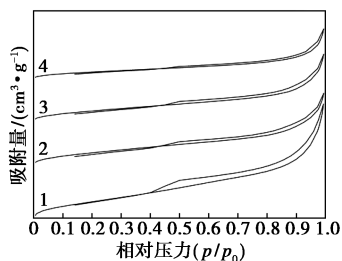
1—8Cu4CoK/LDHs; 2—Rh8Cu4CoK/LDHs;
3—2Rh8Cu4CoK/LDHs; 4—3Rh8Cu4CoK/LDHs

图1 不同Rh质量分数的催化剂的XRD谱图

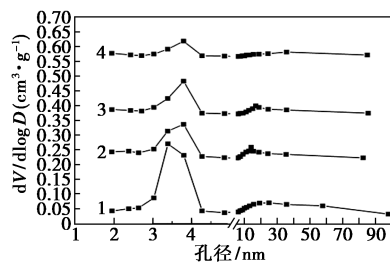
物种与Co物种的峰,说明Rh物种与Co物种在载体上高度分散。焙烧后Cu物种在载体上主要以CuO的形式存在。随着Rh质量分数的增加,Cu物种的峰逐渐变得弥散,说明随着Rh的质量分数的增加,Cu物种的分散度提高。焙烧后,LDHs层间阴离子脱除,转变为LDO。当Rh质量分数达到3%时,LDHs特征峰与LDO特征峰并存,说明水滑石层间阴离子的脱除遭到了抑制,这是由于此时Rh开始进入LDHs的层间与层间阴离子发生作用,或是在载体表层发生堆积使得阴离子的脱除变得困难所致。

2.3 不同Rh负载量催化剂的 N_2 吸附脱附性能

不同Rh质量分数的催化剂的 N_2 吸附曲线及孔径分布图如图2所示。由图2(a)可以看出,所有



(a) N_2 吸/脱附曲线



(b) 孔径分布

1—8Cu4CoK/LDHs; 2—Rh8Cu4CoK/LDHs;
3—2Rh8Cu4CoK/LDHs; 4—3Rh8Cu4CoK/LDHs

图2 不同Rh质量分数的催化剂 N_2 吸/脱附曲线和孔径分布

催化剂均为典型的IV型吸附等温线,均为H3型迟滞环,为介孔片状形貌的特征。从图2(b)可以看出,所有催化剂都有2类孔:第1类为几纳米的介孔;第2类为几十纳米的孔。前者是因为焙烧过程中LDHs层间阴离子和层板水分子的脱除形成,后者则是由于颗粒的堆积而形成。从图2(b)中可以看出,随着Rh的质量分数的增加,第1类介孔的数量下降,孔径大小几乎不变;当Rh的质量分数从0增加到2%时(对应曲线1~3),第2类孔的孔径大小也几乎不变,但是当质量分数增加到3%时(曲线4),第2类孔的孔径大小从20 nm左右增大到了40 nm左右。

不同Rh质量分数的催化剂的织构性质如表2所示。随着Rh的质量分数的增加,催化剂的比表面积逐渐下降,孔容也逐渐下降,结合图2(b)的结果可知,这是由于金属Rh进入了载体的狭缝孔^[12-14];当Rh质量分数从0增加到2%时,孔径先缓慢下降,当Rh质量分数达到3%时,孔径明显增加,这是由于Rh的质量分数过大,在载体表面产生了团聚现象,从而出现了堆积孔。

表2 不同Rh质量分数的催化剂的织构性质

催化剂	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	孔径/nm
8Cu4CoK	75.1968	0.133749	6.1811
Rh8Cu4CoK	50.9344	0.082431	6.1146
2Rh8Cu4CoK	44.4120	0.078987	6.0160
3Rh8Cu4CoK	30.9014	0.054507	7.56588

2.4 不同催化剂的SEM分析

不同催化剂的SEM图及EDS能谱图如图3所示。由图3(a)、图3(b)可以看出,由于水滑石独特的拓扑性能,焙烧后水滑石的六方片形貌得到一定的保留。由于Rh加入后,六方片形貌得到了更好的保留。而在焙烧过程中,水滑石形貌的崩塌是由于层间的阴离子的脱除和层板的水分子脱除^[15]。说明Rh进入了层间和孔道与阴离子和水分子发生作用抑制了层间阴离子和层板水分子的脱除的缘故。

对比图3(c)、图3(d)可以发现,这2个区域中的元素Cu与Co的质量分数有一定的不同;而图3(e)、图3(f)中2个区域的元素质量分数基本相同,说明Rh的加入提高了Cu与Co物种的分散度。而图3(e)、图3(f)的能谱图中均存在Rh、Cu、Co元素,表明三者的相互作用很可能会发生^[16]。

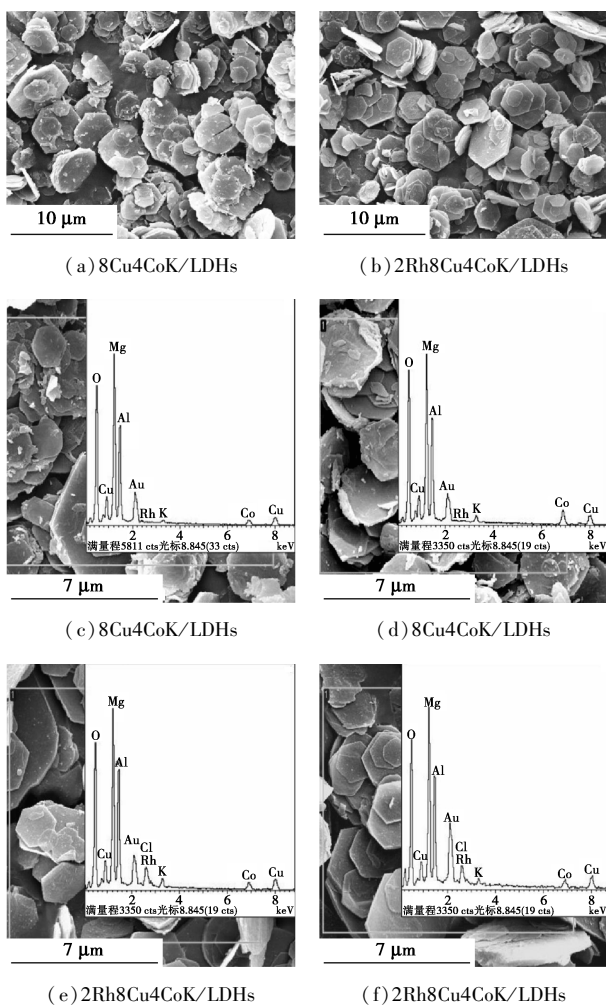
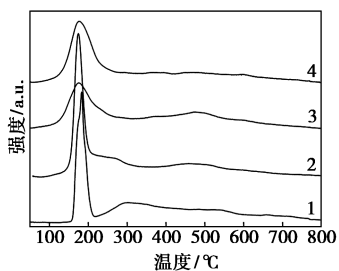


图 3 不同催化剂的 SEM 图及 EDS 能谱图

2.5 不同 Rh 质量分数的催化剂的 H₂-TPR 特性

不同 Rh 质量分数的催化剂的 H₂-TPR 谱图如图 4 所示。



1—8Cu4CoK/LDHs; 2—Rh8Cu4CoK/LDHs;
3—2Rh8Cu4CoK/LDHs; 4—3Rh8Cu4CoK/LDHs

图 4 不同 Rh 质量分数的催化剂的 H₂-TPR 谱图

由图 4 可以看出,未加 Rh 的催化剂存在峰值为 184°C 的峰与 216~800°C 的宽峰,分别对应 CuO 到 Cu⁰ 的还原和 Co₃O₄→CoO、CoO→Co⁰ 的两步还原。当 Rh 质量分数增加至 1% 时,在 269°C 左右出

现了肩峰,这是由于高度分散的 Cu₂O 到 Cu⁰ 的还原过程,说明 Rh 与 Cu 发生了相互作用,抑制了 Cu 物种的还原^[16],而 184°C 左右的还原峰降低到 174°C,由于 Rh 的还原温度与 Cu 比较接近,这应该是 Rh 的还原峰与 CuO 的还原峰重叠的缘故。当 Rh 的质量分数增加到 2% 时,175°C 左右的耗氢峰面积减小,说明 Rh 与 Cu 的还原被进一步抑制,相互作用增强,而当 Rh 的质量分数增加到 3% 时,175°C 左右的耗氢峰面积又增加,说明抑制作用减弱,相互作用减弱,而位于 330~800°C 的还原峰减弱,说明 Co 物种的还原被抑制。

2.6 不同 Rh 负载量的催化剂的 XPS 分析

不同 Rh 负载量的催化剂的 Cu 2p 与 Rh 3d (5/2) 的 XPS 谱图如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出,随着 Rh 质量分数的增加,Cu 物种的峰强度先增加后减小,说明催化剂表面 Cu 物种的质量分数随着 Rh 质量分数的增加先增加后减小,在 Rh 质量分数为 2% 时达到最大。说明适量的 Rh 质量分数有利于 Cu 物种在催化剂表面富集,Cu 物种为 CO 的非解离吸附中心,这能增加 CO 的非解离吸附活性位。从图 5(b) 中可以看出,还原后的催化剂表面含有 Rh³⁺、Rh⁺、Rh⁰ 物种,分别对应着 309.5~309.7、308.6~308.7、307.4~307.7 eV 的 3 个峰。随着 Rh 质量分数的增大,Rh³⁺ 物种的比例先减小后增加,在 Rh 质量分数为 2% 时最小,说明此时有更多的 Rh³⁺ 还原为 Rh⁺ 与 Rh⁰。而 Rh⁺ 是 CO 的非解离吸附中心,Rh⁰ 是 CO 的解离吸附中心^[14],其质量分数的提高有利于 CO 的吸附,从而有利于催化剂 CO 转化率及乙醇选择性的提高。

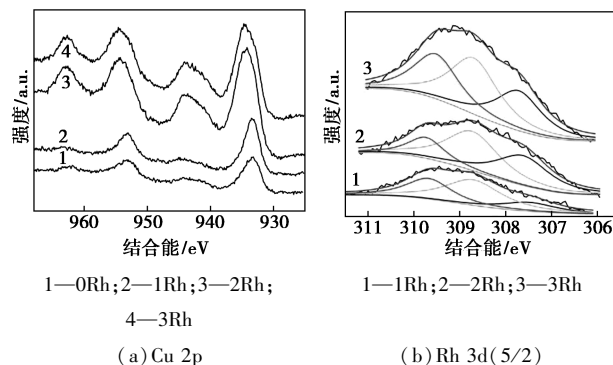
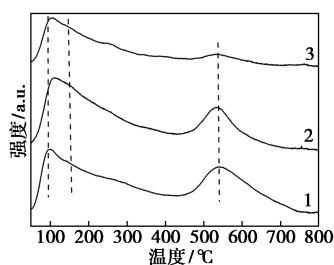


图 5 不同 Rh 质量分数的催化剂的 Cu 2p 及 Rh 3d(5/2) XPS 谱图

2.7 CO-TPD 分析

各催化剂的 CO-TPD 图如图 6 所示。由图 6 中可以看出,所有催化剂均存在 3 个 CO 脱附峰。随

着Rh的质量分数从0提高到3%时,CO脱附峰所对应的温度以及数量基本不变,中低温脱附峰面积随着Rh质量分数的增加先增加后减小,高温脱附峰面积随着Rh质量分数的增加而减小。Fujimoto等^[17]认为,CO的强吸附对应着烃类的生成,CO-TPD中的强吸附峰的强度对应着CO解离吸附活性位的数量。随着Rh的质量分数的增加,催化剂的CO解离吸附活性下降。根据近年来的研究^[18-19],弱吸附与中强吸附强度对应着CO的非解离吸附活性位的数量,CO的非解离吸附导致的是CO的插入,有利于醇类以及C₂+含氧化合物的生成。从图6中可以看出,当Rh质量分数为2%时,弱吸附与中强吸附的峰最强,说明此时CO的非解离吸附最多,CO的插入速率最快。



1—8Cu4CoK/LDHs; 2—2Rh8Cu4CoK/LDHs;
3—3Rh8Cu4CoK/LDHs

图6 不同Rh质量分数的催化剂的CO-TPD谱图

3 结论

Rh-Cu-Co-K/LDHs催化剂结合了铑基催化剂与Cu-Co基催化剂的优点,拥有较高的CO转化率与乙醇选择性。通过XRD、BET、SEM/EDS、H₂-TPD、XPS、CO-TPD表征发现,适量的加入Rh有利于Cu、Co物种的分散,增强Rh与Cu的相互作用,提高Rh⁺与Rh⁰质量分数的同时提高了CO的吸附能力,尤其是提高了CO的非解离吸附。结合催化剂的评价结果发现,当Rh的质量分数为2%时,CO转化率与乙醇选择性达到最高,分别为54.49%与25.03%,与表征结果一致。

参考文献

- [1] Subramanian N D, Gao J, Mo X, *et al.* La and/or V oxide promoted Rh/SiO₂ catalysts; Effect of temperature, H₂/CO ratio, space velocity, and pressure on ethanol selectivity from syngas [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 272(2): 204-209.
- [2] Li Fang, Ma Hongfang, Zhang Haitao, *et al.* Ethanol synthesis from syngas on Mn- and Fe-promoted Rh/ γ -Al₂O₃ [J]. *Comptes Rendus-Chimie*, 2014, 17(11): 1109-1115.
- [3] Xue F, Chen W, Song X, *et al.* Promotional effects of Cr and Fe on Rh/SiO₂ catalyst for the preparation of ethanol from CO hydrogenation [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(42): 35348-35353.
- [4] 士丽敏, 储伟. Zn、Mo对CuCo基催化剂合成低碳醇性能的促进作用 [J]. *分子催化*, 2011, 25(4): 316-321.
- [5] Cao A, Liu G, Yue Y, *et al.* Nanoparticles of Cu-Co alloy derived from layered double hydroxides and their catalytic performance for higher alcohol synthesis from syngas [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(72): 58804-58812.
- [6] Equally G T C, Zhao Y, Chen H, *et al.* Core-shell Cu@ (CuCo-alloy)/Al₂O₃ catalysts for the synthesis of higher alcohols from syngas [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(3): 1525-1534.
- [7] Kesraoui S, Oukaci R, Blackmond D G. Adsorption and reaction of CO and H₂ on K-promoted Rh/SiO₂ catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1987, 105(2): 432-444.
- [8] 黄伟, 杨雁南. CuCo基催化剂中碱及氧化物助剂的作用 [J]. *煤炭转化*, 1999, 22(4): 30-35.
- [9] Ichikawa M. Catalytic synthesis of ethanol from CO and H₂ under atmospheric pressure over pyrolysed rhodium carbonyl clusters on TiO₂, ZrO₂, and La₂O₃ [J]. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 1978, 13(13): 566-567.
- [10] Xu Z P, Zhang J, Adebajo M O, *et al.* ChemInform abstract: Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives [J]. *Cheminform*, 2011, 53(2): 139-150.
- [11] Basu P, Panayotov D, Yates J T. Spectroscopic evidence for the involvement of OH groups in the formation of Rh^I(CO)₂ on metal oxide supports [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91(91): 3133-3136.
- [12] Yu J, Mao D S, Lu G Z, *et al.* Enhanced C₂ oxygenate synthesis by CO hydrogenation over Rh-based catalyst supported on a novel SiO₂ [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 24(26): 25-29.
- [13] Liu W G, Wang S, Wang S D. Effect of impregnation sequence of Ce promoter on the microstructure and performance of Ce-promoted Rh-Fe/SiO₂ for the ethanol synthesis [J]. *Applied Catalysis A General*, 2016, 510: 227-232.
- [14] Xu D D, Zhang H T, Ma H F, *et al.* Effect of Ce promoter on Rh-Fe/TiO₂ catalysts for ethanol synthesis from syngas [J]. *Catalysis Communications*, 2017, 98: 90-93.
- [15] Li S D, Wang H S, Li W M, *et al.* Effect of Cu substitution on promoted benzene oxidation over porous CuCo-based catalysts derived from layered double hydroxide with resistance of water vapor [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 166-167: 260-269.
- [16] Li F, Ma H, Zhang H, *et al.* In situ-DRIFTS study of Rh promoted CuCo/Al₂O₃ for ethanol synthesis via CO hydrogenation [J]. *Bulletin-Korean Chemical Society*, 2014, 35(9): 2726-2732.
- [17] Fujimoto K, Kameyama M, Kunugi T. Hydrogenation of adsorbed carbon monoxide on supported platinum group metals [J]. *Journal of Catalysis*, 1980, 11(18): 7-14.
- [18] Shi L M, Chu W, Deng S Y. Catalytic properties of Cu-Co catalysts supported on HNO₃-pretreated CNTs for higher-alcohol synthesis [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2011, 20(1): 48-52.
- [19] 江大好, 丁云杰, 吕元, 等. CO加氢Rh-Mn-Li/SiO₂催化剂配比的优化及其CO脱附行为 [J]. *催化学报*, 2009, 30(7): 697-703. ■