

Ni、Co 基催化剂催化糠醛生成环戊酮和环戊醇的研究

施岩^{1*}, 李娟², 兰奕³, 李亚如¹, 王晓蕾¹, 陈成¹, 苏飞铭¹, 苏振生²

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001; 2. 中国石油抚顺石化分公司, 辽宁抚顺 113003; 3. 中国石油大连润滑油研究开发中心, 辽宁大连 116032)

摘要:采用浸渍法制备了以 TiO₂ 为载体的 Ni-Co 基催化剂, 研究了 Ni-Co/TiO₂ 催化剂在水相中催化糠醛生成环戊酮和环戊醇的反应。探讨了 Ni-Co 负载量、反应时间、反应温度、反应压力、pH 对产物的影响。通过 XRD、BET、H₂-TPR、SEM 等表征方法对催化剂的构成及反应机理进行了研究。实验结果表明, 分别以 10% Ni-10% Co/TiO₂ 和 20% Co/TiO₂ 为催化剂, 在反应温度为 150℃、反应时间为 4 h、氢气压力为 4 MPa 的条件下, 环戊酮和环戊醇的生成率达到最高值, 分别为 52.3% 和 41%。

关键词:糠醛; 环戊酮; 环戊醇; 二氧化钛

中图分类号: TQ233

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)04-0121-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.04.027

Formation of cyclopentanone and cyclopentanol from furfural over Ni/Co catalysts

SHI Yan^{1*}, LI Juan², LAN Yi³, LI Ya-ru¹, WANG Xiao-qiang¹, CHEN Cheng¹,
SU Fei-ming¹, SU Zhen-sheng²

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. PetroChina Fushun Petrochemical Company, Fushun 113003, China; 3. Dalian Lubricant Research and Development Center, PetroChina Company Limited, Dalian 116032, China)

Abstract: TiO₂ supported Ni-Co based catalyst (Ni-Co/TiO₂) is prepared by a typical wetness impregnation method and is used in the conversion of furfural in aqueous phase into cyclopentanone and cyclopentanol. The influences of temperature, pressure, reaction time, pH and different supported contents of Co and Ni in the catalyst on the products are explored. The composition of the catalysts and reaction mechanism are characterized by means of the methods including XRD, BET, H₂-TPR and SEM. The yields of cyclopentanone and cyclopentanol can reach the highest, 52.3% and 41%, respectively when the conversion reaction is performed over 10% Ni-10% Co/TiO₂ and 20% Co/TiO₂, respectively at the optimized conditions (150℃, 4 MPa for H₂, 4 h).

Key words: furfural; cyclopentanone; cyclopentanol; titanium dioxide

近年来,双金属催化剂得到广泛的开发和应用。王元等^[1]用活性炭负载双金属铜和镍制备催化剂,表现出良好的催化性能,当铜与镍的摩尔比为 1:2 时,反应结果最佳,糠醛转化率为 99.3%,环戊酮的产率可达 96%。同时还探究了反应机理和反应路径,结果表明,2 种金属之间的相互作用可以促进反应的进行,双金属催化体系比各自单独催化反应有更好的催化性能,且双金属催化剂一般都是非贵金属,廉价易得,具有更广阔的应用前景^[2]。

笔者采用湿润浸渍法制备一系列 Ni-Co 催化剂并用于糠醛催化加氢生成环戊酮和环戊醇的反应中。同时探讨了不同载体、金属摩尔比、反应时间、反应温度、反应压力以及酸碱性等因素对环戊酮和环戊醇及其他产物分布的影响。利用 SEM、XRD、BET、H₂-TPR 等表征手段对催化剂进行表征,探究催

化剂的形貌、比表面积、孔径分布和最佳还原温度等。

1 实验

1.1 催化剂的制备

根据 Co、Ni 金属单质质量比为 3:1 称取 3.7 g 的 CO(NO₃)₂·6H₂O 和 1.24 g 的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 于 50 mL 烧杯中,加入适量的去离子水并用玻璃棒搅拌。当硝酸盐晶体溶解后,加入 4 g 载体(分别为 H-Z-SM5、γ-Al₂O₃、ZrO₂、Nb₂O₅ 和 TiO₂)。在水浴锅中 80℃ 下搅拌 2 h 后,在室温下静置 24 h,最后在 110℃ 干燥箱中干燥 12 h。最后将催化剂从烧杯中取出放入坩埚中,于马弗炉中 350℃ 焙烧 4 h,制备出 5% Ni-15% Co/H-Z-SM5、5% Ni-15% Co/γ-Al₂O₃、5% Ni-15% Co/ZrO₂、5% Ni-15% Co/Nb₂O₅、5% Ni-15% Co/TiO₂ 4 种催化剂。催化剂使

收稿日期:2018-07-12;修回日期:2019-02-16

基金项目:辽宁省自然科学基金(20170520251);辽宁省教育厅资助项目(L2016020,L2017LFW008)

作者简介:施岩(1977-),男,博士,副教授,研究方向为化工助剂、清洁燃料生产,通讯联系人,shiyanyan1816@163.com。

用前在 350℃ 管式炉中通入氢气还原 4 h^[3]。

1.2 催化剂的表征

利用 Rigaku D/max-RB 型 X 射线衍射仪对样品的微观物相结构进行表征。样品的比表面积、孔容及孔径测定在 Micromeritics ASAP2405 型多功能吸附仪上进行, 吸附温度为 -196℃, 吸附介质为高纯氮, 相对压力 p/p_0 在 0~0.995 之间, 样品的比表面积用 BET 法计算。利用日立公司 S-4800 型扫描电子显微镜表征催化剂的表面形貌及活性相形貌, 最高加速电压 200 kV, 样品最大倾角 40°。

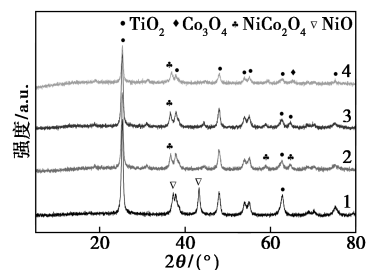
2 结果与讨论

5% Ni-15% Co/Nb₂O₅ 和 5% Ni-15% Co/TiO₂ 2 种催化剂中糠醛可以完全转化, 环戊酮和环戊醇的总选择性可分别达到 46.3% 和 53.6%, 其余催化剂中, 糠醛的转化率不足 90%, 环戊酮和环戊醇的总选择性也偏低。因此后面考察催化剂中金属负载量的实验均以 Nb₂O₅ 和 TiO₂ 为载体。同时, 当 Co 和 Ni 的比例一定时, TiO₂ 载体催化剂比 Nb₂O₅ 催化剂的催化性能更好, 得到的环戊酮和环戊醇的总选择性更高, 因此, 在之后的表征中, 均选用 Ni-Co/TiO₂ 型催化剂进行实验。

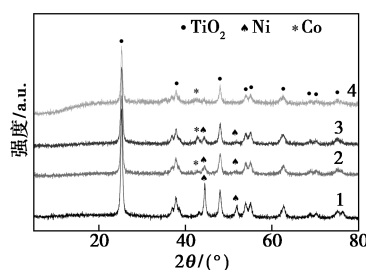
2.1 催化剂的表征

2.1.1 催化剂的 XRD 表征

催化剂还原前后的 XRD 图见图 1。



(a) 还原前



(b) 还原后

1—20% Ni-TiO₂; 2—10% Ni-10% Co-TiO₂;
3—碱性 10% Ni-10% Co-TiO₂; 4—20% Co-TiO₂

图 1 催化剂的 XRD 图

(上接第 120 页)

- [14] Xu T, Cai Y, O'Shea K E. Adsorption and photocatalyzed oxidation of methylated arsenic species in TiO₂ suspensions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41: 5471-5477.
- [15] López-Muñoz M J, Revilla A, Alcalde G. Brookite TiO₂-based materials: Synthesis and photocatalytic performance in oxidation of methyl orange and As(III) in aqueous suspensions [J]. *Catalysis Today*, 2015, 240: 138-145.
- [16] Yang H, Lin W Y, Rajeshwar K. Homogeneous and heterogeneous photocatalytic reactions involving As(III) and As(V) species in aqueous media [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 1999, 123(1-3): 137-143.
- [17] Ryu J, Choi W. Substrate-specific photocatalytic activities of TiO₂ and multiactivity test for water treatment application [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 42(1): 294-300.
- [18] Byun H J, Kim J U, Yang H. Blue, green, and red emission from undoped and doped ZnGa₂O₄ colloidal nanocrystals [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(49): 495602.
- [19] Zou L, Xiang X, Wei M, et al. Single-crystalline ZnGa₂O₄ spinel phosphor via a single-source inorganic precursor route [J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(4): 1361-1369.
- [20] Bae S Y, Lee J, Jung H, et al. Helical structure of single-crystalline ZnGa₂O₄ nanowires [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(31): 10802-10803.

- [21] Dutta D P, Ghildiyal R, Tyagi A K. Luminescent properties of doped zinc aluminate and zinc gallate white light emitting nanophosphors prepared via sonochemical method [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(39): 16954-16961.
- [22] Yuan Y, Huang J, Tu W, et al. Synthesis of uniform ZnGa₂O₄ nanoparticles with high photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, 616(9): 461-467.
- [23] Liu F W, Hsu C H, Chen F S, et al. Microwave-assisted solvothermal preparation and photoluminescence properties of Y₂O₃:Eu³⁺ phosphors [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(2): 1577-1584.
- [24] Liu G, Zhao J, Hidaka H. ESR spin-trapping detection of radical intermediates in the TiO₂-assisted photo-oxidation of sulforhodamine B under visible irradiation [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2000, 133(1): 83-88.
- [25] Butler M A, Ginley D S. Temperature dependence of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interfaces [J]. *Nature*, 1978, 273(5663): 524-525.
- [26] Nesbitt H, Canning G, Bancroft G. XPS study of reductive dissolution of 7 A-birnessite by H₃AsO₃, with constraints on reaction mechanism [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 2097-2110.
- [27] Ye L, Chen J, Tian L, et al. BiOI thin film via chemical vapor transport: Photocatalytic activity, durability, selectivity and mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 130-131: 1-7. ■

从图 1(a)中可以看出,在所有催化剂中,锐钛矿型二氧化钛的特征衍射峰的 2θ 分别在 25.3° 、 37.9° 、 47.9° 、 54.1° 、 54.8° 和 62.8° 。从图 1(a)中谱线 1 可以看出, NiO 相的衍射峰在 37.3° 和 43.1° , 说明未还原前催化剂里的 Ni 以 NiO 的形式存在^[4]。从图 1 中谱线 4 可以看出, 2θ 为 65° 的衍射峰表明 Co_3O_4 的生成, 在 2θ 为 36.7° 、 59.1° 、 65.0° 时出现 NiCo_2O_4 , 说明在未还原的双金属催化剂中 Ni 和 Co 以 NiCo_2O_4 的形式存在。

从图 1(b)中可以看出,还原后的催化剂中 TiO_2 的衍射峰保持不变,图 1(b)的谱线 1、2、3 中, Ni 的衍射峰为 44.5° 、 51.8° ; 图 1(b)的谱线 2、3、4 中, Co 的衍射峰为 44.2° 。说明还原后的催化剂中 2 种金属以金属单质的形式存在。这些催化剂的所有衍射峰都尖锐而强烈,表明他们具有高度的结晶性。

2.1.2 催化剂的 BET 表征

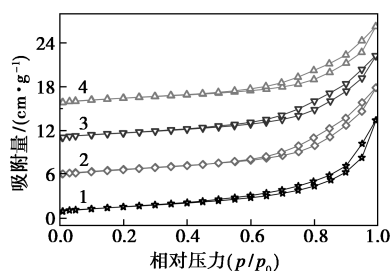
还原后各种催化剂的结构特性如表 1 所示。由表 1 可以看出,单金属催化剂 20% Ni/ TiO_2 和 20% Co/ TiO_2 的 BET 比表面积小、孔体积大、平均孔径大。当催化剂载体同时负载 2 种金属时,催化剂的比表面积增大,有利于催化剂与反应物的充分接触。同时,双金属催化剂具有较大的孔体积,有助于反应过程中气体分子的扩散。由于孔隙的增多,双金属催化剂的平均孔径减小、孔径增大、比表面积增大。

表 1 催化剂的 BET 分析结果

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ ^①	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ ^②	孔径/ (nm) ^③
20% Ni/ TiO_2	54.62	0.25	14.25
10% Ni-10% Co/ TiO_2	91.56	0.31	7.76
碱-10% Ni-10% Co/ TiO_2	75.59	0.27	8.54
20% Co/ TiO_2	50.38	0.22	13.73

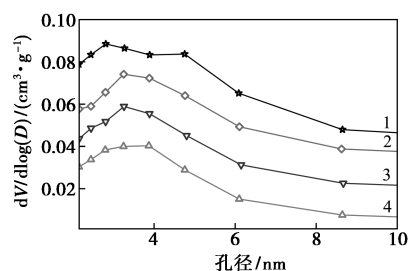
注:①该数据通过 N_2 物理吸附获得;②体积吸附在 $p/p_0 = 0.99$ 处;③采用 BJH 法测定平均孔径。

还原后的 4 种催化剂的吸附等温曲线和孔径分布图分别如图 2 和图 3 所示。从图 2 中可以看出,



1—20% Ni- TiO_2 ; 2—10% Ni-10% Co- TiO_2 ;
3—碱性 10% Ni-10% Co- TiO_2 ; 4—20% Co- TiO_2

图 2 N_2 物理吸附等温线



1—20% Ni- TiO_2 ; 2—10% Ni-10% Co- TiO_2 ;
3—碱性 10% Ni-10% Co- TiO_2 ; 4—20% Co- TiO_2

图 3 催化剂孔径分布

载体是介孔材料。由图 3 中可以看出,孔径分布集中在 3.5 nm 左右,也证明了二氧化钛为介孔材料。

2.1.3 催化剂的 SEM 表征

4 种催化剂在扫描电镜下的形貌图如图 4 所示。

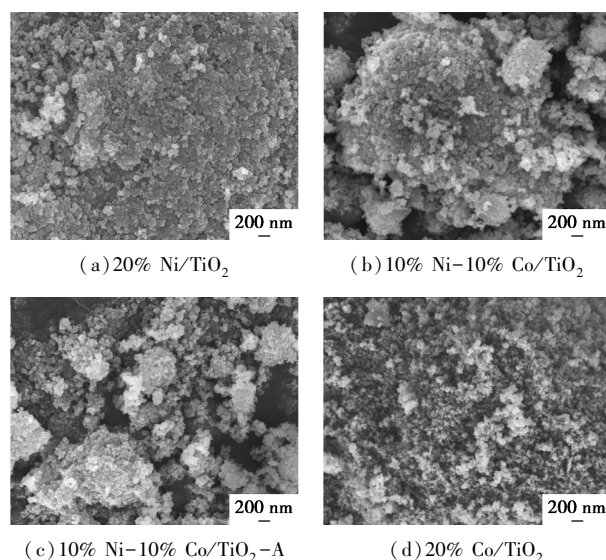


图 4 催化剂的 SEM 图

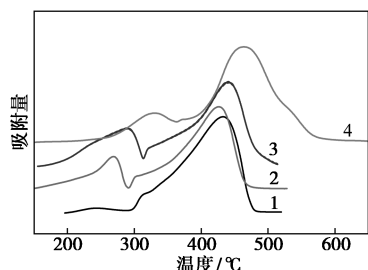
由图 1 可知未还原的双金属催化剂中 Ni 和 Co 2 种金属以 NiCo_2O_4 的形式存在,由图 4 可以看出, NiCo_2O_4 在 TiO_2 载体上分散比较均匀,并没有堆叠在一起,载体上的合金化合物暴露在环境中的表面积较多,也就是双金属催化剂中,活性组分可以与外界环境有更多的接触。

图 4(a) 和图 4(d) 分别为单金属催化剂 20% Ni/ TiO_2 和 20% Co/ TiO_2 的 SEM 图,由之前的 XRD 分析可知, Ni 和 Co 的氧化物 NiO 和 CoO 在载体表明出现一定程度的聚集,并没有很好地分散开来,使得金属活性组分与外界环境的接触减少,这不仅影响催化剂与反应物的接触,在催化剂的还原当中也会使得金属组分的氧化物因为达不到与氢气的充分接触而没有充分还原,降低催化性能。因此,双金属

催化剂中由于 2 种金属的相互作用,使金属在载体上更均匀地分散,从而使得金属与反应物可以充分接触,促进反应物的转化和目标产物的生成。

2.1.4 催化剂的 H_2 -TPR 表征

催化剂的 H_2 -TPR 图如图 5 所示。



1—20% Ni-TiO₂; 2—10% Ni-10% Co-TiO₂;
3—10% Ni-10% Co-TiO₂-A; 4—20% Co-TiO₂

图 5 催化剂的 H_2 -TPR 图

H_2 -TPR 可以测定未还原的各种催化剂中活性组分 Ni 和 Co 或载体 TiO₂ 对氧化还原反应的影响^[5]。由图 5 中曲线 1 可以看出,300~475℃ 之间有 1 个明显的还原峰,说明在此温度下 NiO 在氢气中还原为单金属 Ni,因为由 XRD 分析可知,未还原的 20% Ni-TiO₂ 催化剂中, Ni 以 NiO 的形式存在,所以判断发生还原反应消耗氢气的是 NiO。由图 5 中曲线 4 可以看出,有 2 个还原峰,第 1 个峰所在的温度为 330℃ 左右,是 Co₃O₄ 还原为 CoO,由前面的 XRD 分析可知,未还原的 20% Co-TiO₂ 催化剂中, Co 的存在形式为 Co₃O₄,则在 H_2 -TPR 中最先被还原的应该是 Co₃O₄。因为 Co₃O₄ 是由 CoO 和 Co₂O₃ 组合而成,而 CoO 需要更高的温度才可以还原^[6]。则 330℃ 的峰是由 Co₂O₃ 与氢气反应引起来的。第 2 个峰在 200~600℃ 之间,是所有的 CoO 全部转化为 Co 产生的。因为 CoO 既包括 Co₂O₃ 还原产生的 CoO,即第 1 个峰的面积,也包括未还原催化剂中原有的 CoO,所以第 2 个峰比第 1 个峰的面积大很多^[7]。图 5 曲线 2 中均出现 2 个峰,第 1 个峰对应的温度为 270℃,是 NiO 转化为 Ni,第 2 个峰对应的温度为 428℃,由 XRD 分析可知,双金属催化剂中,2 种金属以 NiCo₂O₄ 合金的形式存在^[8],因此第 2 个峰应为 NiCo₂O₄ 转化为活性组分单质 Ni 和单质 Co。

与单金属催化剂相比,还原的温度下降了,表明 Ni 和 CO 组分之间存在较强的相互作用。图 5 中曲线 3 和曲线 2 相似,由于碱的加入,金属氧化物需要更高的温度才可以还原,表明碱改变了催化剂的

结构^[9]。

2.2 反应条件的优化

由催化剂的筛选可知,10% Ni-10% Co/TiO₂ 催化剂的催化性能最好,糠醛可以完全转化,环戊酮和环戊醇的总选择性最高,为了得到更高产率的环戊酮和环戊醇,对反应时间、反应压力、反应温度进行了考察。

2.2.1 反应时间的影响

在实验中均采用控制变量法确定最佳反应条件。具体步骤如下:取 0.5 g 糠醛、15 mL 去离子水、0.3 g 10% Ni-10% Co/TiO₂ 催化剂于 50 mL 不锈钢高压反应釜中。通入氢气置换 3 次气体后,充 4 MPa 氢气,插入热电偶,设置温度为 150℃,时间为分别设置为 1、2、3、4、5、6 h,转速为 600 r/min,开始反应。反应结束后,釜内的混合物经离心后取离心管上清液,经乙醇稀释后利用气相色谱进行分析。计算糠醛的转化率及环戊酮、环戊醇的产率和选择性。其结果如表 2 所示。

表 2 反应时间对催化性能的影响

时间/h	产率/%				糠醛 转化率/%
	CPO	CPL	FA	THFA	
1	7	0	23.0	2.3	50
2	18	4.9	11.0	2.4	72
3	27	3.7	17.5	2.2	97
4	54	16.0	4.2	3.7	100
5	50	14.8	7.0	2.2	100
6	49	16.3	4.6	3.0	100

反应条件:0.5 g(5 mmol) FFA,0.3 g 催化剂,15 mL 水;反应温度为 150℃,反应压力为 4 MPa。

由表 2 可以看出,随着反应时间的延长,糠醛的转化率不断升高,当反应时间为 4 h 时,糠醛的转化率达到 100%。环戊酮和环戊醇的产率随着反应时间的延长而升高,其总量在 4 h 时达到最大值。糠醇在 1 h 时产量最大,此时只有糠醇和少量的四氢糠醇存在,并没有重排反应产物环戊酮和环戊醇的生成。但是随着时间的延长,糠醇的产率呈现出下降的趋势,且环戊酮和环戊醇开始生成。当反应时间为 4 h 时,糠醇的产量大幅度降低,而环戊酮和环戊醇的总产量达到最大值。由此说明,糠醛在加氢重排过程中最先被氢化生成糠醇,随着时间的延长,糠醇再进一步加氢生成四氢糠醇,或发生重排反应生成环戊酮和环戊醇,当时间一定时,大部分糠醇发生重排反应,只有少量的糠醇继续与氢气反应生成加氢产物四氢糠醇。因此,最佳反应时间均为 4 h。

2.2.2 反应压力的影响

保持反应温度、反应时间、反应物的量、催化剂种类及用量不变。考察反应压力对糠醛的转化率及环戊酮、环戊醇产率和选择性的影响,结果如表3所示。

表3 反应压力对催化性能的影响

压力/ MPa	产率/%				糠醛 转化率/%
	CPO	CPL	FA	THFA	
1	9	1.1	1.6	0.8	43
2	18	1.3	10.8	0.9	52
3	27	2.0	12.0	0.7	69
4	54	17.0	2.3	3.1	100
5	50	18.0	10.0	7.7	97

反应条件:0.5 g(5 mmol) FFA,0.3 g 催化剂,15 mL 水;反应温度为 150℃,反应时间为 4 h。

由表3可以看出,随着反应压力的升高,转化率逐渐升高,压力为 4 MPa 时,糠醛完全转化,当压力进一步升高时,糠醛转化率略有降低。环戊酮的产量随着反应压力的增大而不断升高,到 4 MPa 时不再变化,环戊醇在 4 MPa 时达到最大值,此时环戊酮和环戊醇的总量最多,4 MPa 是最优压力条件。当压力上升到 5 MPa,CPO 的产量保持稳定,但 CPL 产量和 FFA 转换分别减少,这是由于一部分氢气溶解在水中,并没有参与任何反应。

2.2.3 反应温度的影响

保持反应压力、反应时间、反应物的量、催化剂种类及用量均不变,考察反应温度对糠醛的转化率及环戊酮、环戊醇的产率和选择性的影响,结果如表4所示。

表4 反应温度对催化性能的影响

温度/℃	产率/%				糠醛 转化率/%
	CPO	CPL	FA	THFA	
110	7.5	0.4	51.0	2.6	80.0
120	14.0	2.6	49.0	2.5	78.6
130	14.1	0.1	41.6	0.3	77.9
140	22.4	0.1	22.0	0	77.0
150	54.0	14.8	1.9	2.3	100.0
160	47.0	13.7	0.8	2.2	100.0
170	26.0	0.5	3.9	0	100.0

反应条件:0.5 g(5 mmol) FFA,0.3 g 催化剂,15 mL 水;反应压力为 4 MPa,反应时间为 4 h。

由表4可以看出,随着反应温度的升高,转化率先保持不变,在 150℃ 时大幅度升高,在 110~130℃ 低温条件下,糠醛的转化率约为 80%,主要产物为

糠醇,说明糠醛在低温下先生成糠醇;在高温时,由于水离解产生的 H⁺ 的增多,使糠醇进一步发生重排反应,因此糠醇的产率下降,环戊酮和环戊醇的产量增多。当温度达到 170℃ 时,糠醛完全转化,糠醇也几乎没有生成,但是其他产物产率不高,这是由于在高温下糠醛生成了高聚物,导致产物选择性急剧下降。

3 结论

采用湿润浸渍法制备 Ni-Co/TiO₂ 双金属催化剂,通过 XRD、BET、SEM、H₂-TPR 等手段对催化剂进行表征,探究催化剂的形貌、比表面积、孔径分布、最佳还原温度等对催化剂在糠醛选择性加氢生成环戊酮和环戊醇反应中的影响。并通过改变反应时间、温度、压力以及催化剂的重复使用次数对糠醛的转化率和产物分布的影响。结果表明,10% Co-10% Ni/TiO₂ 催化剂的催化性能最好,在最佳反应条件下(反应温度为 150℃,反应压力为 4 MPa,反应时间为 4 h,转速为 600 r/min),CPO 和总重排产物产率可以分别达到最大值 54% 和 71%。

参考文献

- [1] Wang Y, Sang S, Zhu W, *et al.* CuNiC catalysts with high activity derived from metal-organic frameworks precursor for conversion of furfural to cyclopentanone [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 299: 104-111.
- [2] Rajar K, Alveroglu E. Hydrogel covered bimetallic Co:Ni magnetic nano alloy for protein adsorption in biomedical application [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1146: 592-599.
- [3] Yang P, Xia Q, Liu X, *et al.* High-yield production of 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over carbon supported Ni-Co bimetallic catalyst [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25 (6): 1015-1020.
- [4] 杨美美. 镍系选择性加氢催化剂的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2010.
- [5] Chen L, Zhu Q, Wu R. Effect of Co-Ni ratio on the activity and stability of Co-Ni bimetallic aerogel catalyst for methane Oxy-CO₂ reforming [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36 (3): 2128-2136.
- [6] Zhao X, Lu G. Modulating and controlling active species dispersion over Ni-Co bimetallic catalysts for enhancement of hydrogen production of ethanol steam reforming [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41 (5): 3349-3362.
- [7] Nagaoka K. Modification of Co/TiO₂ for dry reforming of methane at 2 MPa by Pt, Ru or Ni [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 268 (1-2): 151-158.
- [8] Takanabe K, Nagaoka K, Nariai K, *et al.* Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 232 (2): 268-275.
- [9] Dan G, Tong M, Yuli C, *et al.* Effect of alkali on desulfurization efficiency of ZSM-5 zeolite membrane [J]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2015, 51 (4): 345-352. ■