

层状双金属 Me-Cu/SiO₂ 催化剂 对大庆常顶油品脱砷性能的影响

孟祥祺¹, 王晓蕾¹, 邹易杰¹, 施岩^{1*}, 刘道胜¹, 赵志航², 刁祥瑞³

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001;

2. 中化泉州石化有限公司, 福建泉州 362103;

3. 青海盐湖工业股份有限公司生产部, 青海海西 816000)

摘要:利用蒸氨法制备了 Cu/SiO₂ 催化剂, 同时以 Cu/SiO₂ 为前基体, 采用等体积浸渍法分别负载 Fe、Mn、Cr 3 种活性金属, 考察了 Cu/SiO₂、Fe-Cu/SiO₂、Mn-Cu/SiO₂、Cr-Cu/SiO₂ 催化剂对大庆常顶油品脱砷性能的影响。利用 BET、FT-IR、TEM、XRD、XRF、H₂-TPR 等方法对催化剂进行了表征。结果表明, 本体型 Cu/SiO₂ 催化剂及双金属负载型 Fe-Cu/SiO₂、Mn-Cu/SiO₂、Cr-Cu/SiO₂ 催化剂的脱砷效果均优于工业剂。相比工业剂, Cu/SiO₂ 拥有更为优异的组织性质及分散性能, 而对于双金属脱砷剂而言, 二次负载的活性金属 Fe、Mn、Cr 均促进了 Cu 物种在 Cu/SiO₂ 体相的进一步分散, 同时增强了催化剂体系的氧化性能, 其中氧化性最强的 Cr-Cu/SiO₂ 表现出了最佳的脱砷效果, 脱砷率为 99.19%。

关键词: 双金属; 脱砷剂; Cu/SiO₂; 氧化还原性

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)02-0118-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.02.025

Performance of layered bimetallic Me-Cu/SiO₂ catalyst for arsenic removal from Daqing atmospheric distillation tower top oil

MENG Xiang-qi¹, WANG Xiao-qiang¹, ZOU Yi-jie¹, SHI Yan^{1*}, LIU Dao-sheng¹, ZHAO Zhi-hang², DIAO Xiang-rui³

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University,

Fushun 113001, China; 2. Sinochem Quanzhou Petrochemical Co., Ltd., Quanzhou 362103, China;

3. The Production Division, Qinghai Salt Lake Industry Co., Ltd., Haixi 816000, China)

Abstract: Cu/SiO₂ catalyst is prepared via ammonia evaporation method. Using Cu/SiO₂ as precursor, Fe, Mn and Cr as active metals are respectively loaded by equal volume impregnation method. The influences of Cu/SiO₂, Fe-Cu/SiO₂, Mn-Cu/SiO₂ and Cr-Cu/SiO₂ catalysts on the arsenic removal efficiency of Daqing atmospheric distillation tower top oil are investigated. These catalysts are also characterized by BET, FT-IR, TEM, XRD, XRF and H₂-TPR. The results indicate that the arsenic removal efficiency by Cu/SiO₂, Fe-Cu/SiO₂, Mn-Cu/SiO₂ and Cr-Cu/SiO₂ catalysts are all better than the current commercial catalysts. Compared with commercial catalysts, Cu/SiO₂ possesses the better texture and dispersion properties, which can improve its arsenic removal and adsorption performance. As for bimetallic arsenic removal catalysts, the secondary loaded active metals such as Fe, Mn and Cr all can promote the further dispersion of copper species in the Cu/SiO₂ catalyst, thereby improving the performance of arsenic removal. In addition, the redox performance of Cu/SiO₂ system is enhanced by the secondary loading metal, which has an effect on the arsenic removal performance. Among them, Cr-Cu/SiO₂ has the strongest reducing ability and exhibits the best arsenic removal effect, with a 99.19% of arsenic removal rate.

Key words: bimetal; catalyst for removing arsenic; Cu/SiO₂; redox property

目前油品脱砷工艺主要采用吸附脱砷、临氢脱砷 2 种方法。吸附脱砷多以多孔材料配载活性金属为吸附剂, 在原料油与催化剂的接触过程中, 砷元素与活性金属结合, 吸附在催化剂表面, 达到脱砷的目的。

的^[1]。临氢脱砷是在氢气环境下, 高温使砷化物裂解成 AsH₃, 与镍、钴等活性金属相反应, 除去砷化物^[2]。对于大庆常顶汽油等及含有不饱和键的油品中砷的脱除, 临氢脱砷反应温度过高, 容易使其中

收稿日期: 2019-04-09; 修回日期: 2019-12-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(21476101); 辽宁省自然科学基金项目(20170520251); 辽宁省教育厅资助项目(L2017LFW008); 辽宁石油化工大学科研启动基金(2017XJJ-006)

作者简介: 孟祥祺(1986-), 男, 硕士研究生, 研究方向为油品脱砷剂的制备与表征, mengxiangqi1234@163.com; 施岩(1977-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为催化及助剂研发、清洁燃料生产工艺, 通讯联系人, shiyan1816@163.com。

的不饱和烃类聚合结胶,堵塞设备或使其催化剂失活,降低轻质油品的辛烷值,因此常温吸附脱砷常常是其最佳的去除方法。解决传统吸附脱砷剂中存在砷容小、选择性差、稳定性差等问题是目前研究的关键。研究表明^[2],铜基脱砷催化剂在低温环境下除了与砷化物发生化学吸附之外,还会与一些有机砷发生氧化还原反应和配位反应,进而提高脱砷性能。蒸氨法制备的层状 Cu/SiO₂ 物种不但有较高比表面积、适宜的孔径,而且 Cu 物种在 Cu/SiO₂ 体相分布均匀、分散度高,有利于提高催化剂的砷容量,增加其吸附过程中的选择特异性。因此笔者以工业剂为参比,考察了层状 Cu/SiO₂ 对于大庆常顶油品的脱砷性能。此外,进一步将 Cu/SiO₂ 作为前基体,分别负载 Fe、Mn、Cr 3 种氧化还原性能不同的活性金属相,深入探究了催化剂的氧化还原性能对大庆常顶油品脱砷效果的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

硝酸铜,分析纯,天津市光复精细化工研究所生产;硫酸铁,分析纯,天津市光复精细化工研究所生产;高锰酸钾,分析纯,沈阳化学试剂有限公司生产;重铬酸钾,分析纯,沈阳市试剂五厂生产;氨水(质量分数为 25%),天津市光复精细化工研究所生产;硅溶胶(质量分数为 30%),工业级,抚顺石化催化剂厂生产。

1.2 催化剂制备

称取所需质量硝酸铜,加入去离子水,室温搅拌至完全溶解后分别加入设定比例量氨水,形成铜氨络合物。再加入设定比例量硅溶胶溶液,室温搅拌 12 h 后,水浴加热至 90℃,蒸出氨气,产生沉淀物,待溶液 pH 为 6.5 时停止加热,真空泵抽滤得到沉淀物,去离子水洗涤、干燥、煅烧,得到本体型 Cu/SiO₂ 脱砷剂。测得 Cu/SiO₂ 的吸水率为 225%,等体积配制 10% 的硫酸铁、高锰酸钾、重铬酸钾溶液,分别浸渍于 Cu/SiO₂ 中,120℃ 干燥,400℃ 煅烧,制得双金属脱砷催化剂 Fe-Cu/SiO₂、Mn-Cu/SiO₂、Cr-Cu/SiO₂。

1.3 催化剂表征

利用美国麦克仪器公司生产的 TriStar II 3020 型 N₂ 物理吸附仪对催化剂进行表征,在 -196℃ 下测试该样的吸附等温线、比表面积和孔径分布。

利用德国布鲁克公司生产的 D8 Advance 型

XRD 分析仪对催化剂进行分析,采用步进马达进行定位,Cu k α 靶,扫描角度为 0~90°,扫描速度为 0.1°/s。

利用安捷伦科技有限公司生产的 FTIR-660+ 型 FT-IR 光谱仪对催化剂进行表征,光谱范围 400~4 000 cm⁻¹,分辨率为 2 cm⁻¹,波数精度为 0.05 cm⁻¹。

利用日本电子株式会社生产的 JEM-2100F 型透射电镜(TEM)对催化剂的形貌进行扫描,点分辨率为 0.19 nm,线分辨率为 0.14 nm,加速电压为 80 kV,倾斜角为 25°。

利用德国布鲁克公司生产的 S8 Tiger 型 XRF 对催化剂进行分析,波长为 1 000 nm,焦距为 1 nm。

利用美国康塔公司生产的 TPD/TDR-Pulsar 型 TPR 吸附仪对催化剂进行表征,H₂/Ar 气氛升温至 800℃,采用热导检测器在线检测。

1.4 催化剂评价

以大庆常顶油为评价原料油,称取 5 组原料油品 500 mL 置于锥型瓶中,分别加入制得的脱砷剂及工业脱砷剂 5 g,隔绝空气 40℃ 下磁力搅拌 4 h 后,过滤油品,回收催化剂。利用石墨炉原子吸收光谱法测定脱砷前后的油品中砷含量。

2 结果与讨论

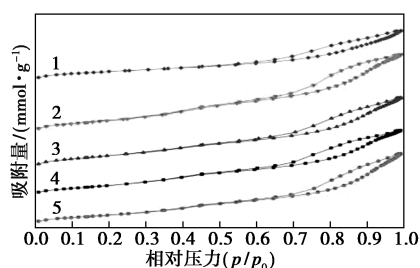
不同脱砷剂的织构及物理化学性质如表 1 所示。从表 1 中可以看出,本体型 Cu/SiO₂ 催化剂的比表面积为 519.4 m²/g,负载 Fe、Mn、Cr 活性组分后,比表面积呈现一定程度的下降,分别为 501.0、452.7、439.0 m²/g。但比表面积和孔容仍然高于工业剂,且晶粒尺寸小于工业剂,活性组分铜的载量高于工业剂近 3 倍。这是因为利用蒸氨法制得的 Cu/SiO₂ 具有特殊的微观形貌,铜的分散度极高^[4-7]。

表 1 不同催化剂的织构与物化性质

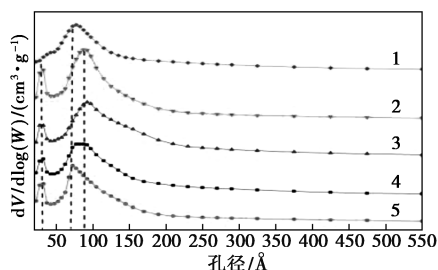
催化剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ Å	平均粒径/ nm	金属质量分数/%	
					铜	活性金属
脱砷工业剂	422.1	0.62	61.2	30.65	10.8	—
Cu/SiO ₂	519.4	0.69	53.2	8.77	31.4	—
Fe-Cu/SiO ₂	501.0	0.87	69.5	4.14	28.1	9.4
Mn-Cu/SiO ₂	452.7	0.82	72.5	5.32	29.6	8.5
Cr-Cu/SiO ₂	439.0	0.87	87.2	4.81	30.5	8.9

注:催化剂中金属质量分数由 XRF 表征获得,晶粒尺寸由 Scherrer 公式计算得出。

4 组自制脱砷剂与工业剂的吸附等温线及孔径分布如图 1 所示。由图 1(a) 可以看出, 3 条等温线均符合 IUPAC 分类标准中的 IV 型, 其中闭合回线的陡峭程度不同, 说明 5 种脱砷剂的织构性质存在差异。从图 1(b) 中可以看出, Fe-Cu/SiO_2 、 Mn-Cu/SiO_2 、 Cr-Cu/SiO_2 均呈双孔峰分布, 分别为 3.0、8.5 nm 左右, 而以活性炭作为载体的工业脱砷剂仅在 7.7 nm 左右出现孔峰。在吸附及催化反应中, 合适的催化剂孔径对催化反应和吸附反应存在重要的影响。由于存在于油品中的砷形式及其分子结构复杂, 因此, 更为宽泛的孔径会带来不同砷形态的特异性吸附, 从而提高催化剂的脱砷能力及砷的载量。



(a) 吸附等温线



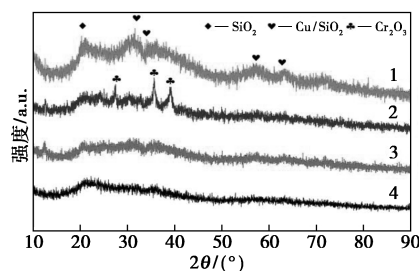
(b) 孔径分布

1—脱砷工业剂; 2— Cu/SiO_2 ; 3— Fe-Cu/SiO_2 ;
4— Mn-Cu/SiO_2 ; 5— Cr-Cu/SiO_2

图 1 不同脱砷催化剂的吸附等温线和孔径分布图

4 种脱砷催化剂的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 22° 为 SiO_2 的弥散峰, 31.2° 、 35° 、 57.2° 、 63.1° 处归属于层状 Cu/SiO_2 的特征峰。 Cr-CuSiO_3 在 27° 、 35° 、 38° 出现 Cr_2O_3 的明显特征峰, 说明 Cr 物种在 Cu/SiO_2 中以 Cr_2O_3 晶体的形式存在。图中未找到 Fe、Mn 元素的相关特征峰, 说明 2 种物种均在 Cu/SiO_2 中呈现高度分散状态。对比 4 组催化剂样品的 XRD 图谱可以看出, 当 Cu/SiO_2 负载上不同活性金属后, SiO_2 的特征峰并未改变, 其强度均有所下降, 说明经 Fe、Mn、Cr 改性后的 Cu/SiO_2

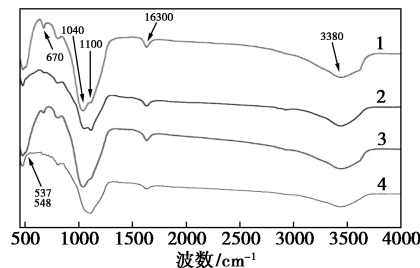
保持了其原有的结构, 活性金属进入孔道内部, 导致其孔道有序度的下降^[8], 在 3 组负载型催化剂中层状 Cu/SiO_2 的特征峰均有不同程度的减弱或消失, 但却未能找到 CuO 、 Cu_2O 的相关特征峰, 这是由于二次负载的活性金属促进了 Cu 物种的进一步分散, 其特征峰得到弱化。



1— Cu/SiO_2 ; 2— Cr-Cu/SiO_2 ; 3— Mn-Cu/SiO_2 ; 4— Fe-Cu/SiO_2

图 2 不同脱砷剂的 XRD 图谱

不同脱砷催化剂的 FT-IR 图谱如图 3 所示。由图 3 可以看出, 在 $800 \sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 的波数区域为 Si—O 产生的伸缩震动峰, $1\,040\text{ cm}^{-1}$ 出现了 Si—O 伸缩震动峰, 800 、 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 为无定形的 SiO_2 伸缩震动峰。在 670 cm^{-1} 处出现层状硅酸铜的—OH 伸缩震动峰, 对比 Cu/SiO_2 样品, Fe-Cu/SiO_2 、 Mn-Cu/SiO_2 、 Cr-Cu/SiO_2 三组样品中层状硅酸铜的特征峰均得到不同程度的弱化, 这种现象与 XRD 保持一致, 证明二次活性金属的负载会促进铜物种在催化剂体相的进一步分散。4 组样品在 960 cm^{-1} 左右均未出现 Cu(OH)_2 的—OH 伸缩震动峰, 进一步证明活性金属的负载并未改变 Cu/SiO_2 中 Cu 的物种形态。在 Fe-CuSiO_2 样品中出现了 537 、 548 cm^{-1} Fe—O 的特征峰。



1— Cu/SiO_2 ; 2— Cr-Cu/SiO_2 ; 3— Mn-Cu/SiO_2 ; 4— Fe-Cu/SiO_2

图 3 不同脱砷剂的 FT-IR 图谱

XRD、FT-IR 表征结果已获得 Cr 物种形态以及 Fe 物种在催化剂体存在的相关证据, 为更确切地获得 Fe、Mn 在 Cu/SiO_2 中存在的物种形态, 对 4 组样品进行 TEM 及 HRTEM 表征, 结果如图 4 所示。从

图4中可以看出,Cu/SiO₂呈松散针叶状高度分散的不定型结构,这种微观形貌是带来高比表面积及发达的孔道结构的重要原因。当Cu/SiO₂负载上活性金属之后,微观形貌发生部分改变,这与文献[4-7]中的研究一致。在HRTEM分析中,并未观察到Cu/SiO₂体系中存在金属晶格条纹,这与Cu/SiO₂物种具有高度的分散性不定型结构有关,而在Fe-Cu/SiO₂、Mn-Cu/SiO₂、Cr-Cu/SiO₂体系中均发现了相应金属晶格条纹的存在,分别对应Fe₂O₃ 400晶面(PDF00-024-008)、Cr₂O₃ 220晶面(PDF 03-065-1388)、MnO₂ 002晶面(PDF00-030-0820),说明负载的活性金属均匀地分布在Cu/SiO₂孔道之间,图4(b)、图4(c)无团聚发生,而在图4(d)中观察到了粒径较大的团聚现象,这与XRD表征结果保持了一致。

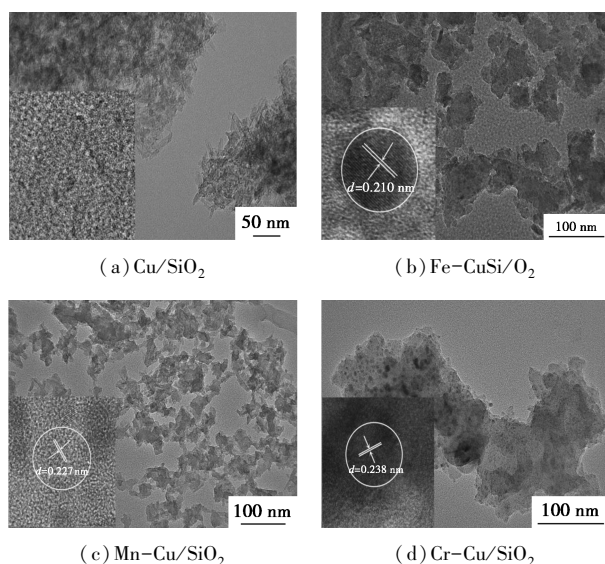
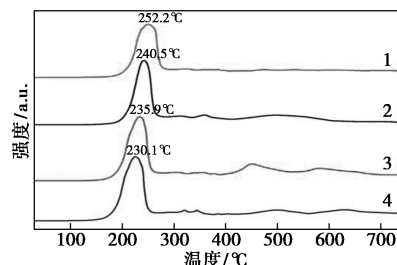


图4 不同脱砷剂的TEM照片

Me-Cu/SiO₂双金属脱砷剂在制备过程中采用的活性组分Fe、Mn、Cr均为变价金属,为了进一步获得负载的3种活性金属对Cu/SiO₂氧化还原性的相关信息,利用H₂-TPR对4组催化剂样品进行进一步表征,结果如图5所示。由图5可以看出,Cu/SiO₂在252.2℃出现了Cu²⁺-Cu⁺的还原峰,当分别负载了Fe、Mn、Cr活性组分后,还原温度均出现不同程度的下降,分别为240.5、235.9、230.1℃。拟合Cu²⁺-Cu⁺还原特征峰面积可以得到 $A_{Cu/SiO_2} < A_{Fe-Cu/SiO_2} < A_{Mn-Cu/SiO_2} < A_{Cr-Cu/SiO_2}$,从XRD、FT-IR表征分析得出,负载金属在促进Cu物种在催化剂体相分散的同时,会使其在表面暴露出更多的活性位点,当接触还原氢气时,则表现出更强的氧化性能。从

H₂-TPR表征得出脱砷剂的氧化性能的促进存在趋势为Cr-Cu/SiO₂ > Mn-Cu/SiO₂ > Fe-Cu/SiO₂ > Cu/SiO₂,这与负载金属本身的氧化性能以及对Cu/SiO₂的给电子能力有关。



1—Cr-Cu/SiO₂; 2—Mn-Cu/SiO₂; 3—Fe-Cu/SiO₂; 4—Cu/SiO₂

图5 不同脱砷催化剂的H₂-TPR图谱

3 脱砷剂评价

在反应温度为40℃和大气压力下进行参比实验,以工业剂作为参比剂,考察4组具有不同氧化还原性能的脱砷剂以及工业剂的脱砷性能,结果如表2所示。从表2中可以看出,对于砷质量分数为609.97 μg/g的大庆常顶油,5组催化剂均表现出了不同程度的脱砷性能,以活性组分铜担载活性碳的工业剂的脱砷率为99.49%,Cu/SiO₂的脱砷率为96.02%,Fe-Cu/SiO₂的脱砷率为97.35%,Mn-Cu/SiO₂的脱除率为99.01%,Cr-Cu/SiO₂的脱砷率为99.19%。

表2 不同催化剂的脱砷性能

	砷含量/(μg·L ⁻¹)	脱砷率/%
工业剂	30.56	94.99
Cu/SiO ₂	24.25	96.02
Fe-Cu/SiO ₂	16.18	97.35
Mn-Cu/SiO ₂	6.03	99.01
Cr-Cu/SiO ₂	4.93	99.19

由于Cu/SiO₂本身的高比表面积和比工业剂更为宽泛的孔径分布,铜物种较高的分散度和载量是脱砷性能优于工业剂的主要原因。当以Cu/SiO₂为前基体再次负载活性金属之后,由于Fe、Mn、Cr金属基团的给电子作用,会进一步促进Cu物种在Cu/SiO₂相中的分散^[13-14],创造出更多的吸附活性位点。而Fe、Mn、Cr自身在催化剂表面以及孔道中的分散也同时带来活性位点的增加。从3种负载型脱砷剂脱砷率分析得出,其脱砷能力并未与表1中的

负载量构成线性关系,说明负载金属在催化剂体系中的含量并不是构成本实验脱砷性能的关键。但随着催化剂还原性能的提高,脱砷率随之增大,说明在脱砷过程中脱砷剂的氧化还原性能对脱砷效果存在影响,氧化性能越强,脱砷能力越强。这是由于在整个过程中存在氧化还原反应促进了脱砷反应的发生^[1-2,15],油品中主要以 As(Ⅲ)形式存在的砷化物会在催化剂体相中氧化成 As(V),带有表面负电荷,更容易与正价态的活性金属相结合^[16]。因此,Cu/SiO₂、Fe-CuSi/O₂、Mn-Cu/SiO₂、Cr-Cu/SiO₂ 脱砷性能存在明显差异。

4 结论

蒸氨法制备的 Cu/SiO₂ 催化剂因具有较为发达的孔容、孔径和分散度极高的 Cu 物种,在评价实验中表现出了优异的脱砷性能,明显优于目前的工业脱砷剂。再次负载氧化还原性能不同的 Fe、Mn、Cr 活性金属后,均促进了 Cu 物种在 Cu/SiO₂ 体相中的进一步分散,增强了 Cu/SiO₂ 体系的氧化性能,呈现 Cr-Cu/SiO₂>Mn-Cu/SiO₂>Fe-CuSi/O₂ 趋势。与此同时,脱砷能力伴随脱砷剂还原性能的增强而显著提高。

参考文献

- [1] 王定博,袁霞光,冷冰.脱砷剂研究进展[J].化工进展,2002,21(1):17-19.
- [2] 蔡展.脱砷剂研究进展[J].上海化工,2004,7(3):36-39.
- [3] 李建龙,张长远.介孔分子筛集砷材料的制备与表征[J].化工进展,2010,29(3):579-584.
- [4] Wang X, Zhuang J, Chen J, *et al.* Thermally stable silicate nanotubes[J]. *Angewandte Chemie; International Edition*, 2004, 43(15):2017-2020.
- [5] Wang Y Q, Wang G Z, Wang H Q, *et al.* One-pot synthesis of nano-tube-based hierarchical copper silicate hollow spheres[J]. *Cheical Communications*, 2008, (48):6555-6557.
- [6] Yue H R, Zhao Y J, Zhao S. A copper-phyllsilicate core-sheath nano-reactor for carbonoxygen hydrogenolysis reactions[J]. *Nature Communications*, 2013, 4(9):2339-2343.
- [7] Vasiliadou E S, Lemonidou A A. Kinetic study of liquid-phase glycerol hydrogenolysis over Cu/SiO₂ catalyst [J]. *Chemical*

Engineering Journal, 2013, 231:103-112.

- [8] 贾泉,薛冰,许杰,等. Cr₂O₃/SiO₂ 催化苯酚与碳酸二乙酯邻位烷基化反应[J]. *化工进展*, 2011, 30(5):1019-1023.
- [9] 栾红艳,黄海鸥. 三种方法制备铜基碳纳米管复合膜及其除砷性能对比[J]. *中国材料进展*, 2018, 37(2):127-132.
- [10] 曾辉平,尹灿,李冬,等. 基于铁锰泥的除砷吸附剂性能比较及吸附机理[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(9):3373-3379.
- [11] Jie Ding, Tiberiu Popa, Jinke Tang. Highly selective and stable Cu/SiO₂ catalysts prepared with a green Method for hydrogenation of diethyl oxalate into ethylene glycol[J]. *Applied Catalysis B; Environmental*, 2017, 209:530-542.
- [12] Cesar Nieto-Delgado, Joel Gutiérrez-Martínez, J. Rene Rangel-Méndez. Modified activated carbon with interconnected fibrils of iron-oxyhydroxides using Mn²⁺ as morphology regulator, for a superior arsenic removal from water[J]. *Journal of Environmental Sciences* 2019, 76:403-414.
- [13] 沈伟,潘超,杨新艳,等. Cr-Cu/SiO₂ 催化剂上顺酐和 1,4-丁二醇的耦合反应[J]. *化学学报*, 2008, 66(11):1287-1293.
- [14] Yang Chaojun, Miao Zhili, Zhang Fan, *et al.* Hydrogenolysis of methyl glycolate to ethanol over a Pt-Cu/SiO₂ single-atom alloy catalyst: A further step from cellulose to ethanol [J]. *Green Chem*, 2018, 20:2142-2150.
- [15] 刘坤红,鞠雅娜,兰玲,等. FCC 汽油吸附脱砷剂的表征及脱砷机理[J]. *石油加工*, 2019, 35(1):0028-0035.
- [16] 孙天一. Fe₃O₄ 基复合材料光催化氧化/吸附同步去除水中砷的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2018.
- [17] Prem Singh, Kalpana Chauhan, Vishal Priya, *et al.* A greener approach for impressive removal of As(Ⅲ)/As(V) from an ultra-low concentration using a highly efficient chitosan thiomers as a new adsorbent[J]. *RSC Adv*, 2016, 6:64946-64961.
- [18] Cheng Wei, Zhang Weidong, Hu Lijuan, *et al.* Etching synthesis of iron oxide nanoparticles for adsorption of arsenic from water[J]. *RSC Adv*, 2016, 6:15900-15910.
- [19] Gong J L, Yue H R, Zhao Y J, *et al.* Synthesis of ethanol via syngas on Cu/SiO₂ catalysts with balanced Cu⁰/Cu⁺ sites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(34):13922-13925.
- [21] Zhu Jin, Lou Zimo, Liu Yu, *et al.* Adsorption behavior and removal mechanism of arsenic on graphene modified by iron-manganese binary oxide (FeMnO_x/RGO) from aqueous solutions [J]. *RSC Adv*, 2015, 5:67951-67961.
- [21] 张玉桥,姚建龙,胡凤腾,等. 负载型 NiFe 双金属催化剂对苯酚加氢性能影响[J]. *现代化工*, 2018, 38(11):178-182. ■