

前驱体调控铬系催化剂活性位点 并用于丙烷非氧化脱氢研究

张哲玮^{1,3,4}, 杨双^{1,3,4}, 黄子君^{1,3,4}, 何德东^{2,3,4}, 罗永明^{1,3,4}, 陆继长^{1,3,4*}

(1.昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500;

2.昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650500;

3.昆明理工大学挥发性有机物污染防治与资源化省创新团队, 云南 昆明 650500;

4.云南省高校恶臭挥发性有机物控制重点实验室, 云南 昆明 650500)

摘要:针对目前丙烷非氧化脱氢中铬系催化剂活性位点存在的问题,通过调控不同铬基前驱体负载在MCM-41上来建立活性位点与催化性能之间的构效关系。利用XPS、H₂-TPR、XRD、UV、H₂-TPR等表征手段对催化剂的价态、活性物种的存在形式等进行表征。结果表明,制备的3种铬基催化剂都有单体的Cr(VI)、聚合的Cr(VI)以及块状的Cr₂O₃。Cr/MCM-41(H₈CrN₂O₄)产生更多Cr(VI);催化剂所形成的单体的Cr(VI)促进活性的提升;与之相反,聚合的Cr(VI)和块状的Cr₂O₃阻碍催化剂的性能。单体的Cr(VI)在遇到丙烷迅速被还原成配位不饱和的Cr³⁺、Cr²⁺,进一步说明单体的Cr(VI)是铬系催化剂应用于丙烷非氧化脱氢的活性位点的前体。

关键词:丙烷;丙烯;Cr/MCM-41;活性位点;

中图分类号:O643.38

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)03-0125-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.03.025

Control of active sites of chromium-based catalysts by adjusting precursor and application in non-oxidative dehydrogenation of propane

ZHANG Zhe-wei^{1,3,4}, YANG Shuang^{1,3,4}, HUANG Zi-jun^{1,3,4}, HE De-dong^{2,3,4},
LUO Yong-ming^{1,3,4}, LU Ji-chang^{1,3,4*}

(1.Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2.Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 3.Yunnan Provincial Innovation Team for Pollution Control and Reutilization of Volatile Organic Compounds, Kunming 650500, China; 4.The Higher Educational Key Laboratory for Controlling Odorous Volatile Organic Compounds of Yunnan Province, Kunming 650500, China)

Abstract:In view of the controversial problem of the active sites of chromium-based catalysts for non-oxidative dehydrogenation of propane, the structure-activity relationship between active sites and catalytic performance is established by adjusting the loading of different chromium-based precursors on MCM-41. XPS, H₂-TPR, XRD, UV, in-situ TPR, and other characterization methods are utilized to analyze the valence state of the catalyst and the existence of active species. Results show that the three chromium-based catalysts prepared all have monomeric Cr(VI), polymerized Cr(VI), and massive Cr₂O₃. Among them, XPS and H₂-TPR results show that Cr/MCM-41(H₈CrN₂O₄) produces more Cr(VI); XRD, UV and Raman results prove that the monomer Cr(VI) formed by the catalyst promotes the improvement of activity. In contrast, polymerized Cr(VI) and massive Cr₂O₃ hinder the performance of the catalyst. Finally, in-situ TPR proves that monomer Cr(VI) is rapidly reduced to coordinate unsaturated Cr³⁺ and Cr²⁺ when encountering propane. It is further illustrated that the monomeric Cr(VI) is the precursor of the active site of the chromium-based catalyst used in the non-oxidative dehydrogenation of propane.

Key words: propane; propylene; Cr/MCM-41; active site

我国丙烯生产以催化裂化副产丙烯和石油裂解制丙烯为主,但是由于原料大部分需要进口且产品单一(仅有丙烯产品),因此急需研究一种高效的生产方法来应对这样的难题^[1]。我国有着丰富的低

碳烷烃资源,伴随着对开采页岩气的技术逐渐发展,只需要简单的手段就可以将含10%低碳烷烃的页岩气分离^[2],从而得到丙烷脱氢的原料^[3]。一方面丙烷脱氢可以避免将天然气直接燃烧;另一方面相

收稿日期:2020-11-03;修回日期:2021-01-04

基金项目:国家自然科学基金(21667016,21666013,21966018);云南省教育厅科学研究基金项目(2020J0060,21666013)

作者简介:张哲玮(1996-),男,硕士研究生,研究方向为材料催化,2205520710@qq.com;陆继长(1990-),男,博士,讲师,硕士生导师,研究方向为材料催化,通讯联系人,lujichang7@kust.edu.cn。

较于传统工艺来说,还可以产生高附加值的氢气^[4],从而提高低碳烷烃的经济价值。

与非氧化脱氢相比,氧化脱氢反应体系需要加入氧化剂(O_2 、 CO_2 、 O 等)^[5]。但是由于技术不成熟以及氧化剂的不确定性,容易发生深度氧化,直接导致丙烯的选择性降低以及产率的大幅缩减;另外在工业化应用中由于氧化剂存在安全隐患,所以氧化脱氢仍然处于实验室研究阶段。非氧化脱氢由于简单的催化工艺、安全性以及高产率,已经投入到工业应用中,目前工业化应用的丙烷脱氢包括移动床工艺和固定床工艺,两者均为非氧化脱氢。因此近年来非氧化脱氢领域的研究得到了越来越多的关注。

铬系催化剂与贵金属催化剂相比,其本身价格低,对于材料中杂质的要求低,并拥有更高的催化活性,被认为是烷烃脱氢中最有效率的催化剂之一^[6],并且 $Cr-Al_2O_3$ 已经被应用于工业生产^[7]。但是关于铬物种活性位点的争议一直不断。目前在脱氢反应的初始阶段,大多数文献认为 $Cr(VI)$ 被还原成配位不饱和的 Cr^{3+} 、 Cr^{2+} 是脱氢的活性位点^[8]。但是由于在新鲜催化剂上可以鉴定出很多个铬物种,包括单体、二聚体、三聚体、多聚体六价铬以及块状的 Cr_2O_3 ,因此探究哪一种铬物种作为前驱体被还原成配位不饱和的 Cr^{3+} 、 Cr^{2+} 就尤为重要。研究表明, Cr 物种的形成与金属含量、载体与金属的相互作用以及载体的性质等均有关^[9],但是缺乏有效的手段可以调控铬系催化剂的活性位点。由于 MCM-41 具有均匀有序的介孔孔道以及较高的比表面积(约 $1\ 000\ m^2/g$),可以得到表面更均匀的铬物种,因此选择其作为金属的载体进行研究。笔者通过调控不同前驱体的性质,进而控制活性 Cr 物种的量,结合 XPS、 H_2 -TPR、XRD、UV-Vis、Raman 等表征手段建立 $Cr(VI)$ 物种与催化性能之间的构效关系。

1 实验材料和方法

1.1 原料与试剂

十六烷基三甲基溴化铵(CATB)、正硅酸四乙酯(TEOS)、去离子水、铬酸铵、三氧化铬、硝酸铬、 $NH_3 \cdot H_2O$ (25% NH_3),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 载体的制备方法

采用溶胶-凝胶法制备 MCM-41。首先将 CTAB(14 g)和水(635.5 mL)放入烧杯中搅拌 20 min,将 $NH_3 \cdot H_2O$ (54.5 mL)倒入其中继续搅拌,

然后将 TEOS(57.6 mL)逐滴加入上述溶液中持续搅拌 1 h,之后微波加热 5 min,最后冷却至室温,用去离子水抽滤洗涤。经过烘箱 $110^\circ C$ 干燥 8 h 及 $550^\circ C$ 焙烧 5 h 得到所需的 MCM-41 载体。

1.3 催化剂制备方法

铬基催化剂采用等体积浸渍法制备,负载量为 10%。首先测得浸水率为 8.5 mL 水对应 2 g 载体,分别称取一定量的 $H_8CrN_2O_4$ 、 $(Cr(NO)_3)_3$ 以及 CrO_3 (其中 CrO_3 通过滴加 $NH_3 \cdot H_2O$ 将 pH 调至 9.3 得到 CrO_4^{2-})。将前驱体加入坩埚,倒入 8.5 mL 去离子水用玻璃棒搅拌至完全溶解,之后加入 2 g MCM-41 继续搅拌 10 min,静置 10 h,最后经过 $110^\circ C$ 烘箱干燥 8 h 以及马弗炉 $550^\circ C$ 焙烧 5 h。

1.4 催化剂活性评价

将 3 种不同的前驱体制备的 0.3 g 催化剂放入 6 mm 内径、340 mm 长度的石英管中,在常压、空速为 $7\ 000\ mL/(h \cdot g)$ 、温度为 $600^\circ C$ 、丙烷质量分数为 10% 的条件下进行丙烷非氧化脱氢反应。

1.5 催化剂表征

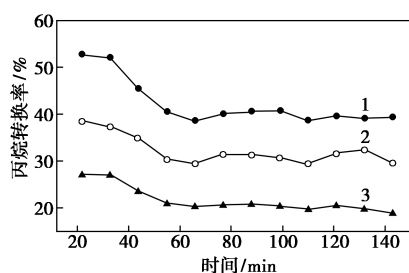
利用 X 射线光电子能谱(XPS)并有 $\Phi 5\ 000$ Versa 探针 II 光谱仪测定 Cr 元素价态和催化剂的化学环境,利用 C 1s 峰值 $284.6\ eV$ 进行校准。利用 H_2 -TPR 分析催化剂的氧化还原性能。取 100 mg ($0.450 \sim 0.280\ mm$) 催化剂置于石英反应管中,通入氩气($30\ mL/min$)在 $450^\circ C$ 下预处理 60 min。降至室温后再在 $100^\circ C$ 下通入 10% H_2/Ar ($30\ mL/min$) 保持 30 min,最后以 $10^\circ C/min$ 速率升温至 $850^\circ C$,用 TCD 检测器记录过程中 H_2 的消耗量。In situ H_2 -TPR 在通入 10% C_3H_8 后用氩气($30\ mL/min$)吹扫,再进行上述 H_2 -TPR 分析。催化剂的 X 射线衍射(XRD)在 PANalytical X pert PPR 衍射仪上测量,CuK 射线辐射(电压为 40 kV,电流为 30 mA)。UV-Vis 采用 Cary 500 光谱仪,以 $BaSO_4$ 为基准。波长范围为 $200 \sim 800\ nm$ 。用 LabRam 的 HR-UV 光谱仪进行 Raman 光谱分析,激发波长为 $325\ nm$,光源为 He-Cd。

2 结果与讨论

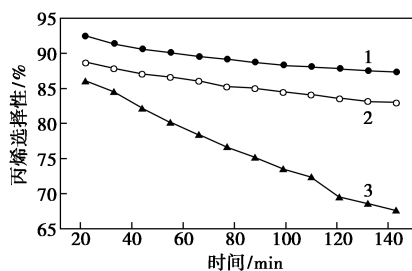
2.1 3 种前驱体的铬基催化剂活性比较

3 种铬基催化剂对丙烷转化率、丙烯选择性和丙烯的产率的影响如图 1 所示。

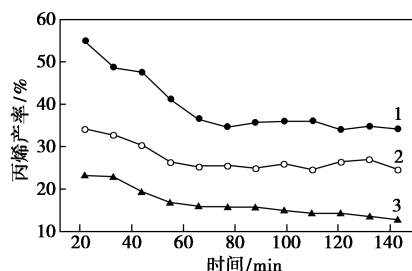
由图 1 中可以看出, $Cr/MCM-41(H_8CrN_2O_4)$ 具有最好的催化性能,丙烷初始转化率为 53%,丙烯选择性为 93%以及丙烯的产率为 55%,在 50 min 趋



(a) 对丙烷转化率的影响



(b) 对丙烯选择性的影响



(c) 对丙烯产率的影响

1—10Cr/MCM-41($H_8CrN_2O_4$); 2—10Cr/MCM-41($Cr(NO)_3$)₃;
3—10Cr/MCM-41(CrO_4^{2-})

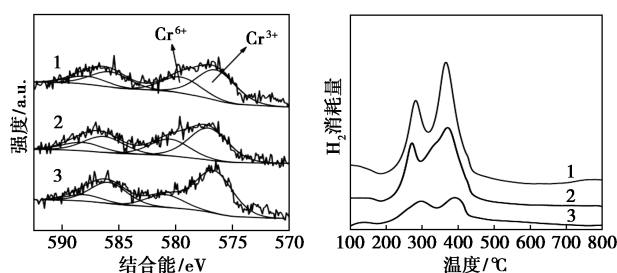
图1 Cr/MCM-41($H_8CrN_2O_4$)、
Cr/MCM-41($Cr(NO)_3$)₃ 以及 Cr/MCM-41(CrO_4^{2-})
对丙烷转化率、丙烯选择性和丙烯产率的影响

于稳定。Cr/MCM-41($Cr(NO)_3$)₃ 的催化性能次之,丙烷初始转化率为40%,丙烯选择性为88%,同时丙烯的产率为35%。相较于其他2个材料,Cr/MCM-41(CrO_4^{2-})的催化活性最差,丙烷初始转化率为28%,丙烯选择性为87%,丙烯的产率仅仅为24%。从上述结果可以发现,通过调控前驱体的性质可以控制PDH的催化性能。

2.2 3种前驱体负载的铬基催化剂中Cr物种的性质

Cr/MCM-41($H_8CrN_2O_4$)、Cr/MCM-41($Cr(NO)_3$)₃ 以及 Cr/MCM-41(CrO_4^{2-})的XPS谱图和H₂-TPR图如图2所示。

XPS用来测定催化剂样品中Cr的价态以及表面含量。由图2(a)中可以看出,Cr 2p_{3/2}光谱分别在577 eV和581 eV出现2个峰值,分别归属为



(a) XPS图

(b) H₂-TPR图

1—Cr/MCM-41($H_8CrN_2O_4$); 2—Cr/MCM-41($Cr(NO)_3$)₃;
3—Cr/MCM-41(CrO_4^{2-})

图2 Cr/MCM-41($H_8CrN_2O_4$)、
Cr/MCM-41($Cr(NO)_3$)₃ 以及 Cr/MCM-41(CrO_4^{2-})的
XPS图和H₂-TPR图

Cr³⁺和Cr⁶⁺[10],相对应Cr³⁺和Cr⁶⁺的质量分数如表1所示。从表1中可以看出,Cr/MCM-41($H_8CrN_2O_4$)的Cr(VI)质量分数最多,Cr/MCM-41($Cr(NO)_3$)₃次之,Cr/MCM-41(CrO_4^{2-})最少。结合PDH活性说明Cr(VI)促进了催化剂的催化性能。

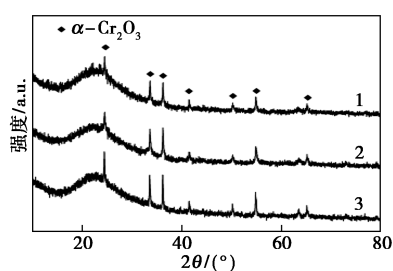
表1 3种不同前驱体的Cr⁶⁺和Cr³⁺的质量分数

催化剂	w(Cr ⁶⁺)/%	w(Cr ³⁺)/%
$H_8CrN_2O_4$	34.57	65.43
$Cr(NO)_3$	34.40	65.60
$CrO_3(CrO_4^{2-})$	23.16	76.84

H₂-TPR用来分析催化剂样品中的氧化还原性能及与金属载体的相互作用。由图2(b)中可以看出,所有样品在270°C和380°C左右都出现2个还原峰值,分别归属于Cr(VI)还原为Cr(III)和Cr(II)。目前文献通过原位拉曼光谱研究证实这2个峰分别归属为2个表面氧化铬物质:前者归属于分散在Cr₂O₃的Cr(VI)还原,后者是一种在相同载体上更难被还原的铬物种,这归因于Cr(VI)的还原[11]。结合PDH活性和氢气的消耗量可以发现Cr(VI)的峰面积越高,催化活性也越好,这一点在XPS上也得到证实。因此可以推测Cr(VI)是PDH反应的活性位点。

Cr/MCM-41($H_8CrN_2O_4$)、Cr/MCM-41($Cr(NO)_3$)₃ 以及 Cr/MCM-41(CrO_4^{2-})的XRD谱图如图3所示。

由图3中可以看出,在2θ为24.5、33.74、36.1、50.84、54.6、65.04、65.8°都出现了衍射峰,归结于α-Cr₂O₃晶相的特征峰[12]。根据文献[13]中报道,α-Cr₂O₃是大块状且具有结晶性,被认为是铬系催化剂中降低活性的主要原因之一。对比3种铬基催



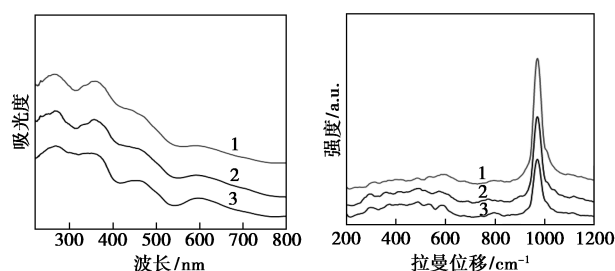
1—Cr/MCM-41($H_8CrN_2O_4$); 2—Cr/MCM-41($Cr(NO)_3$)₃;
3—Cr/MCM-41(CrO_4^{2-})

图 3 Cr/MCM-41($H_8CrN_2O_4$)、
Cr/MCM-41($Cr(NO)_3$)₃ 以及
Cr/MCM-41(CrO_4^{2-})的 XRD 谱图

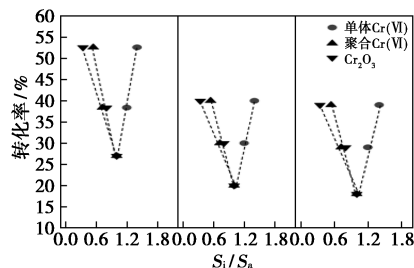
化剂衍射峰强度变化发现,相较于其他 2 种催化剂, Cr/MCM-41(CrO_4^{2-})形成了更多的块状的 $\alpha-Cr_2O_3$, 所以才显示出最低的催化活性。由于 3 种铬基催化剂总的铬质量分数是相同的,当经过高温焙烧形成不同的 Cr 物种时, Cr/MCM-41($H_8CrN_2O_4$)由于铵根离子的还原性和静电作用使之分散,形成了更多的 Cr(VI)物种,同时形成了更少的影响活性的 $\alpha-Cr_2O_3$, 因此才能达到最好的活性;与之相反的是, Cr/MCM-41(CrO_4^{2-})的铬酸盐在焙烧过程中主要形成了 $\alpha-Cr_2O_3$, 没有形成更多的 Cr(VI), 所以表现出最差的 PDH 性能。

Cr/MCM-41($H_8CrN_2O_4$)、Cr/MCM-41($Cr(NO)_3$)₃ 以及 Cr/MCM-41(CrO_4^{2-})的 UV-Vis 图、Raman 图及 UV-Vis 物种与活性关系如图 4 所示。

在确定 3 种铬基催化剂中 Cr 的表面价态和物相结构之后,需要再证明 Cr 物种的具体形态与 PDH 性能之间的关系。利用 UV-Vis 吸收光谱可以发现不同的氧化铬物种的配位状态。由图 4(a)中可以看出,在 268 nm 和 356 nm 附近出现 2 个吸收峰,被认为是 Cr 的 $O_2^- \rightarrow Cr^{6+}$ 电荷转移跃迁,归属于表面羟基与载体连接的单体或二聚体的 Cr(VI);在 461 nm 处则被认为是多聚体 Cr(VI), 同时在 600 nm 处的谱带归属于 $\alpha-Cr_2O_3$ [14]。结合 PDH 活性,对比其他 2 种材料可以清楚地发现,表现出最好催化性能的 Cr/MCM-41($H_8CrN_2O_4$)的单体 Cr(VI)的吸收带最强,聚合 Cr(VI)和 Cr_2O_3 所对应的谱带最弱。为了进一步确认 Cr 物种的归属,对 Cr/MCM-41($H_8CrN_2O_4$)、Cr/MCM-41($Cr(NO)_3$)₃ 和 Cr/MCM-41(CrO_4^{2-})进行紫外拉曼光谱分析,由图 4(b)中可以看出,在 980 nm 左右出现 1 个强而窄的峰,可以归结于脱水单体 Cr(VI) [15]。此外,在



(a) UV-Vis 分析 (b) Raman 光谱分析



(c) UV-Vis 物种与活性关系

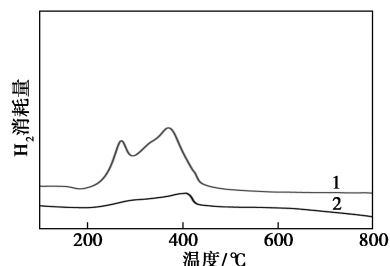
1—Cr/MCM-41($H_8CrN_2O_4$); 2—Cr/MCM-41($Cr(NO)_3$)₃;
3—Cr/MCM-41(CrO_4^{2-})

图 4 Cr/MCM-41($H_8CrN_2O_4$)、Cr/MCM-41($Cr(NO)_3$)₃ 以及 Cr/MCM-41(CrO_4^{2-})的 UV-Vis 图、Raman 图及 UV-Vis 物种与活性关系图

注: *i* 是单体 Cr(VI) 与聚合 Cr(VI), *a* 是 Cr_2O_3 。

550 nm 的波段是典型的 Cr_2O_3 的特征峰 [16]。结合 2 个峰强度发现,最好 PDH 性能的催化剂产生了更多的单体 Cr(VI) 和更少的 Cr_2O_3 。这与 UV-Vis 的结论一致。因此,单体 Cr(VI) 对 PDH 发挥了作用。为了建立催化剂中每个铬物种与 PDH 性能的构效关系,将 UV-Vis 吸收光谱每个 Cr 物种的峰面积比与在 20、60、140 min 的转化率进行关联。由图 4(c)中可以看出,单体的 Cr(VI) 与活性成正相关,聚合的 Cr(VI) 和 Cr_2O_3 与活性成负相关。有力地证明单体的 Cr(VI) 是促进 PDH 的活性位点。

Cr/MCM-41($Cr(NO)_3$)₃ 以及通 5 min 丙烷后的 H_2 -TPR 图如图 5 所示。



1—Cr/MCM-41($Cr(NO)_3$)₃; 2—通 5 min 丙烷后

图 5 Cr/MCM-41($Cr(NO)_3$)₃ 以及通 5 min 丙烷后的 H_2 -TPR 图

由图5中可以看出,由于丙烷的还原性,发现通入丙烷反应5 min后Cr(VI)的还原峰急剧减少。铬基催化剂在PDH反应后,Cr(VI)迅速还原成配位不饱和的 Cr^{3+} 、 Cr^{2+} [17]。结合具体Cr物种的表征可以确定为单体的Cr(VI)的还原,因此,单体的Cr(VI)作为活性位点前体,在与丙烷反应后迅速还原成PDH反应所需要的配位不饱和的 Cr^{3+} 、 Cr^{2+} 。

3 结论

(1)通过催化评价条件和表征结果发现,Cr-MCM41($\text{H}_8\text{CrN}_2\text{O}_4$)在焙烧过程中形成了更多的Cr(VI)以及更少影响活性的 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$,并且通过表征证明是单体Cr(VI)增多和聚合态Cr(VI)减少,所以表现出的PDH性能明显优于其他2种前驱体负载的催化剂。

(2)通过UV-Vis吸收光谱的峰面积建立单体Cr(VI)与PDH性能之间的构效关系,确定了单体Cr(VI)是促进PDH的活性位点,最后通过In situ H_2 -TPR发现了单体Cr(VI)在通过丙烷5 min后迅速被还原,形成反应过程中需要的配位不饱和的 Cr^{3+} 、 Cr^{2+} ,进一步证明了单体的Cr(VI)是PDH反应中活性位点的前体。

参考文献

[1] 李思漩,张惠民,夏蕾,等.丙烷脱氢制丙烯催化剂研究进展[J].现代化工,2018,38(2):4-19,21.

[2] He Y, Song Y, Cullen D A, et al. Selective and stable non-noble-metal intermetallic compound catalyst for the direct dehydrogenation of propane to propylene[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(43): 14010-14014.

[3] 张亚柳,杨双,师勉,等.Cr/MCM-41催化剂的制备及其用于丙烷非氧化脱氢反应[J].分子催化,2018,32(5):425-433.

[4] 许鑫培,王德龙,姚月.丙烷脱氢制丙烯铬系催化剂研究进展[J].天然气化工,2017,42(5):107-113.

[5] 林少波,单玉领,隋志军,等.氧对丙烷脱氢反应体系影响的热力学分析[J].化工进展,2015,34(4):970-975.

[6] 谭晓林,马波,张喜文,等.Cr系丙烷脱氢催化剂研究进展[J].化工进展,2010,(1):51-57.

[7] Deren Fang, Jinbo Zhao, Wanjun Li, et al. Investigation of the characteristics and deactivation of catalytic active center of $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for isobutane dehydrogenation [J]. Journal of Energy Chemistry, 2015, 24(1): 101-107.

[8] Michorczyk Piotr, Jan Ogonowski, Marta Niemczyk. Investigation of catalytic activity of CrSBA-1 materials obtained by direct method in the dehydrogenation of propane with CO_2 [J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 374(1-2): 142-149.

[9] Takehira, Katsuomi, et al. Behavior of active sites on Cr-MCM-41 catalysts during the dehydrogenation of propane with CO_2 [J]. Journal of Catalysis, 2004, 224(2): 404-416.

[10] Xie Zean, Yu Ren, Jianmei Li, et al. Facile in situ synthesis of highly dispersed chromium oxide incorporated into mesoporous ZrO_2 for the dehydrogenation of propane with CO_2 [J]. Journal of Catalysis, 2019, 372: 206-216.

[11] Baek Jayeon, Hyeong Jin Yun, Danim Yun, et al. Preparation of highly dispersed chromium oxide catalysts supported on mesoporous silica for the oxidative dehydrogenation of propane using CO_2 : Insight into the nature of catalytically active chromium sites [J]. ACS Catalysis, 2012, 2(9): 1893-1903.

[12] Karamullaoglu, Gulsun, Timur Dogu. Oxidative dehydrogenation of ethane over chromium-vanadium mixed oxide and chromium oxide catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(22): 7079-7086.

[13] Zapata Pablo M Cuesta, Mónica L Parentis, Elio E Gonzo, et al. Acid sites development on $\text{Cr}^{3+}/\text{SiO}_2$ catalysts obtained by the sol-gel method and hydrothermal treatment: Effect of calcination temperature [J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 457: 26-33.

[14] Michorczyk Piotr, Piotr Pietrzyk, Jan Ogonowski. Preparation and characterization of SBA-1-supported chromium oxide catalysts for CO_2 assisted dehydrogenation of propane [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 161: 56-66.

[15] Kumar M Santhosh, Nina Hammer, Magnus Rønning, et al. The nature of active chromium species in Cr-catalysts for dehydrogenation of propane: New insights by a comprehensive spectroscopic study [J]. Journal of Catalysis, 2009, 261(1): 116-128.

[16] Sattler Jesper J H B, Javier Ruiz-Martinez, Eduardo Santillan-Jimenez, et al. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(20): 10613-10653.

[17] Inturi Siva Nagi Reddy, Thirupathi Boningari A, Makram Suidan, et al. Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 144: 333-342. ■

(上接第124页)

[28] Irene W, Marques J M, Cunha C D, et al. Identification and biodegradation potential of a novel strain of *Dietzia cinnamea* isolated from a petroleum-contaminated tropical soil [J]. Systematic and Applied Microbiology, 2007, 30(4): 331-339.

[29] Chen W W, Li J D, Sun X N, et al. High efficiency degradation of alkanes and crude oil by a salt-tolerant bacterium *Dietzia species* CN-3 [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017, 118: 110-118.

[30] Wang K K, Hamzah A. Comparative degradation between heavy and

light crude oil mediated by nitrogen-induced cell-surface hydrophobicity [J]. Remediation Journal, 2018, 28(4): 37-43.

[31] Zhao L, Deng J H, Hou H J, et al. Investigation of PAH and oil degradation along with electricity generation in soil using an enhanced plant-microbial fuel cell [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 221: 678-683.

[32] 黄磊,赵婷婷,贺赞,等.两株绿脓杆菌对石油污染土壤的修复作用[J].生物工程学报,2017,33(6):957-967.

[33] 宜慧,常波,杨玲引,等.高效石油烃降解菌的筛选及其对原油污染土壤的修复[J].化工环保,2018,38(4):461-465. ■