

干混法改性 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$ 催化乙醇 制备乙烯

熊丽萍, 邢苗, 李国峰, 雷振, 陆江银*

(新疆大学石油天然气精细化工教育部重点实验室, 新疆乌鲁木齐 830046)

摘要: 采用干混法改性的 SAPO-34 催化剂用于乙醇制备乙烯的研究。用 Fe_2O_3 对 SAPO-34 进行了改性。研究了反应温度、金属负载量、反应空速对反应的影响。采用 N_2 低温等温吸附和脱附、XRD、 NH_3 -TPD 和 H_2 -TPR 的表征手段对所研究的催化剂进行表征分析。结果显示, 干混法改性催化剂对催化剂进行了有利的调变, 催化剂的稳定性更好。

关键词: 乙醇脱水; 乙烯; 干混法; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)01-0101-05

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$ catalyst modified with dry mixing method for catalytic conversion of ethanol to ethylene

XIONG Li-ping, XING Miao, LI Guo-feng, LEI Zhen, LU Jiang-yin*

(Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: A SAPO-34 catalyst prepared by dry mixing method is used for catalytic conversion to ethylene. The SAPO-34 catalyst is modified with Fe_2O_3 . The influence of reaction temperature, the metal loading and space velocity on the reaction is studied. The low temperature N_2 adsorption, XRD, NH_3 -TPD and H_2 -TPR are used to characterize the modified catalyst. The results show that the modification of catalyst with dry mixing method is beneficial to obtain better stability.

Key words: dehydration of ethanol; ethylene; dry mixing method; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$

我国有 60% 的石油原油用于原料油的生产, 然而石油资源日益紧张, 石油价格更是一路攀升。资源的不足势必会导致乙烯工业的发展受阻, 这就迫使我们去寻求石油替代品, 减少石油资源紧张的压力。因此, 生物乙醇制备乙烯则受到关注^[1-2]。

乙醇通过加热催化脱水生成乙烯, 其所用催化剂经工业应用报道的主要分为 2 大类: 活性氧化铝和分子筛催化剂。在乙醇制备乙烯的过程中, 相比于氧化铝催化剂, 分子筛催化剂具有更低的反应温度, 更高的反应空速、反应转化速率和乙烯选择性^[3]。SAPO-34 分子筛因为在 MTO 工艺中表现出较高的乙烯选择性而受到关注, 目前对 SAPO-34 的研究主要针对其合成和改性。笔者所用改性方法为干混法。相比于浸渍法, 干混法具有制备简便、生产能力大、生产成本低的优点^[4], 基于此, 用改性 SAPO-34 催化剂研究乙醇制备乙烯的性能。

1 实验部分

1.1 实验药品

SAPO-34 分子筛, $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) :$

$n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1 : 1 : 1$, 天津南开大学催化剂厂生产; 三氧化二铁, 分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司生产; 无水乙醇, 分析纯, 天津市科盟化工工贸有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

采用干混法制备催化剂, 即称取一定量的 Fe_2O_3 和 SAPO-34 分子筛载体, 放入到研钵中边磨边混合 2 h, Fe 的负载量为 1.0%。将得到的催化剂原粉置于干燥箱中, 在 120℃ 下干燥 2 h, 之后放入马弗炉中于 600℃ 焙烧 5 h, 经压片、捣碎, 筛分 40~60 目的催化剂, 即得 Fe 改性的 SAPO-34 催化剂。

1.3 催化剂的表征

采用 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 比表面积及孔隙分析仪对催化剂进行 N_2 低温等温吸附和脱附的测定, 计算催化剂的比表面积、孔体积和孔径的变化。

采用 Bruker 公司生产的 Bruker-D8 型 X-射线衍射仪对样品进行 XRD 表征。Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射源,

管电压为 35 kV, 管电流为 25 mA, 扫描速率为 $3^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10 \sim 70^\circ$ 。

采用天津先权仪器有限公司生产的 TP-5080 全自动催化剂动态分析仪对试样进行 NH_3 -TPD、 H_2 -TPR 表征。 NH_3 -TPD 的具体操作步骤: 将 0.1 g 样品在 He 气氛中升温到 400°C 并吹扫 30 min, 氦气流量为 30 mL/min; 降至室温后通入吸附气体 NH_3 (流量为 10 mL/min) 30 min; 再切换成氦气, 且升至 120°C 吹扫多余的 NH_3 30 min; 最后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 900°C , 检测脱附下来的 NH_3 , 并记录曲线。 H_2 -TPR 的具体操作步骤: 将 0.05 g 试样装填在吸附反应管内, 通入 N_2 和 H_2 , 使得总流量为 30 mL/min, $V(\text{N}_2):V(\text{H}_2)$ 为 2:1 (流量)。升温至 200°C 同时吹扫 10 min; 后降至室温, 最后程序升温到 900°C , 记录 TPR 吸附曲线。

1.4 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在连续进料的微型固定床反应器中进行。反应管为直径 6 mm 的石英管。反应温度由智能温度控制仪控制。

称取催化剂 0.3 g (粒径为 40~60 目) 置于圆柱形反应管中, 催化床层两端用石英棉固定。原料无水乙醇经高压恒流泵送入预热器汽化, 产生 120°C 的乙醇气体。 N_2 作为载气与乙醇气体在预热器中混合后一起进入连续进料的微型固定床反应器。反应产物通过管线送入气相色谱仪在线取样分析。反应过程中, 用质量流量计控制气体流量, 管线都用保温带保温处理。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$ 催化剂催化性能的影响

以 Fe_2O_3 的负载量为 0.5% 的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$ 为催化剂, 考察反应温度对乙醇制备乙烯的影响。空速为 3.16 h^{-1} , 实验结果见图 1。

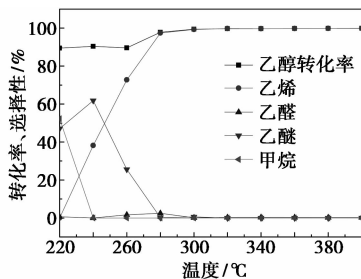


图 1 反应温度对 0.5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$ 催化性能的影响

在 $220 \sim 280^\circ\text{C}$ 范围内主要产物是乙醚。随着反应温度的升高, 乙醚产率下降, 乙烯产率逐渐增高。在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 范围内, 乙醇转化率和乙烯选择性都可达到 99% 以上。

乙醇的脱水方式有 2 种^[5]。在较低温度下, 乙基正离子存在的寿命较长, 能够让乙醇分子有较长的时间与其碰撞结合, 这就成为分子间脱水, 形成乙醚; 而对于分子内脱水来说, 乙醇分子从乙基正离子上夺去 $\beta\text{-H}$ 需要较多的能量, 而且温度升高会缩短乙基正离子的寿命, 不利于取代反应的进行, 从而生成乙烯^[6]。且在高温区催化剂的结焦速率比较快, 催化剂表面活性位上会覆盖结焦物, 致使催化剂失活; 在低温区产物烯烃易发生聚合, 聚合物堵塞了催化剂孔道, 也会使催化剂活性降低; 在中温区, 产物中烯烃的聚合速率与其裂解速率达到平衡, 使催化剂表现出较高的活性^[7]。笔者选择反应温度为 320°C 。

2.2 Fe_2O_3 负载量对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$ 催化剂催化性能的影响

Fe_2O_3 负载量对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$ 催化剂催化性能的影响如表 1 所示。

表 1 Fe_2O_3 负载量对乙醇脱水制备乙烯反应的影响

Fe_2O_3 负载量/%	乙醇转化率/%	选择性/%			
		乙烯	乙醛	乙醚	甲烷
0.0	95.75	93.63	0.2616	6.108	0
0.5	99.68	99.76	0.2348	3.63E-03	2.13E-03
1.0	99.47	99.57	0.4137	0.01466	3.00E-03
1.5	99.96	99.58	0.4063	7.31E-03	3.77E-03
2.0	99.61	99.61	0.3822	9.36E-03	2.43E-03
3.0	97.65	98.24	0.3946	1.359	3.50E-03
5.0	97.70	98.63	0.3599	1.009	4.15E-03

由表 1 可以看出, SAPO-34 催化剂经过改性, 乙醇转化率由 95.75% 增加到 99% 以上, 乙烯的选择性也从 93.63% 增加到 99% 以上, 当 Fe 质量分数为 1.5% 时, 乙醇的转化率和乙烯选择性达到 99.96% 和 99.58%。随着金属负载量增多, 乙醇转化率和乙烯选择性都呈现出减小趋势。催化剂具有一定的酸性会有利于低碳烯烃的生成, 增加低碳烯烃的选择性。但是从文献[8-10]中发现, 金属负载量过大时, 会破坏分子筛的结构, 而且会堵塞孔道, 致使催化剂的比表面积下降, 进而降低了催化活性。

2.3 不同质量空速对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO}-34$ 催化活性的影响

在温度为 320°C , Fe 负载量为 1.5% 时,有利于反应的顺利进行,因此继续考察反应空速 ($1.58 \sim 9.49 \text{ h}^{-1}$) 对反应的影响,结果如图 2 所示。

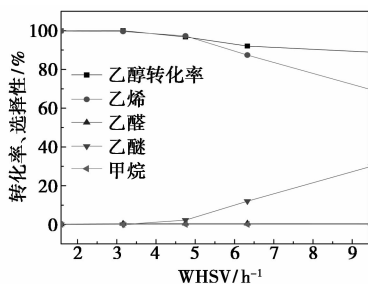


图 2 反应空速对 1.5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO}-34$ 催化性能的影响

由图 2 可知,随着反应空速的增加,乙醇转化率和乙烯选择性逐渐下降,乙醚的选择性逐渐增加。在 MTO 反应中,产物中的一部分乙烯是通过烷基化、聚合、环化和氢转移等二次反应形成的^[11]。在空速比较小 ($< 4.75 \text{ h}^{-1}$) 时,反应原料在反应床层上的停留时间较长,为二次反应提供了足够的接触时间,反应进行充分。而在空速较大 ($> 4.75 \text{ h}^{-1}$) 时,乙醇在催化剂床层中的停留时间较短,二次反应的减少导致乙醚含量增加^[12],乙烯选择性下降。

2.4 反应时间对催化活性的影响

以 320°C 为反应温度,在 3.16 h^{-1} 的空速下,用 1.5% Fe/SAPO-34 催化剂研究催化剂活性与反应时间的关系,如图 3 所示。

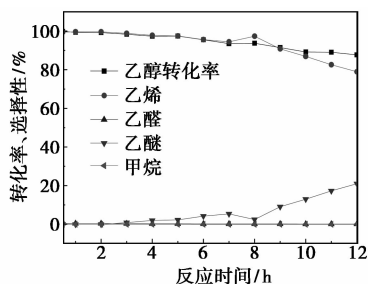


图 3 反应时间对 1.5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO}-34$ (干混法) 催化性能的影响

由图 3 可以看出,随着反应的进行,乙醇转化率和乙烯选择性缓慢降低,在反应 9 h 之前一直都保持在 90% 以上。副产物乙醚的选择性逐渐增大。催化剂的表面酸中心不仅是催化剂的反应活性中心,同样也是催化剂的积炭中心^[13],随着反应的进行,催化剂上的积炭逐渐增多,使得催化剂表面的活

性中心逐渐被覆盖、堵塞,造成乙醇转化率下降。同时,催化剂活性中心的减少会降低碳正离子与乙醇分子的碰撞机会,使乙烯选择性减小,乙醚选择性增大。

未改性的催化剂进行反应时,乙醇转化率和乙烯选择性更早的下降,且下降的更快,乙醚的选择性上升趋势更加明显,如图 4 所示。这说明适量的金属改性使催化剂的酸中心和酸量有了比较有利的调变,降低了催化剂积炭速率。反应时间对 1.5% Fe/SAPO-34 (浸渍法,以 Fe 质量计) 催化性能的影响如图 5 所示,与图 3 对比可以看到,经过干混法改性的催化剂稳定性更好。Chen^[14] 认为机械混合法更利于活性组分的分散,催化剂的活性增长。浸渍法改性的催化剂稳定性稍差,可能是因为在改性时活性组分在使用中易流失,浸渍过程中可能会引入杂质离子,活性组分分布不均匀^[4]。

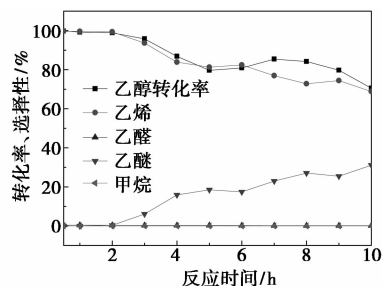


图 4 反应时间对 SAPO-34 催化性能的影响

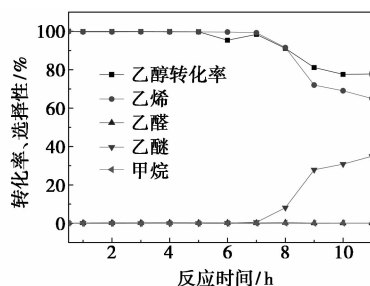


图 5 反应时间对 1.5% Fe/SAPO-34 (浸渍法,以 Fe 质量计) 催化性能的影响

2.5 催化剂表征

2.5.1 N_2 低温等温吸附和脱附

各样品的比表面积、孔体积及孔径分布结果如表 2 所示。

经过 Fe 改性后的 SAPO-34 比表面积和孔体积都有不同程度的增加,孔径略微下降。对分子筛和金属氧化物进行研磨,施加的外力使催化剂颗粒与金属氧化物颗粒变小、变细,金属氧化物是以细小的颗粒状负载在分子筛的表面,同时金属氧化物本身

表 2 SAPO-34 和 Fe/SAPO-34 的比表面积、
孔体积及孔径分布

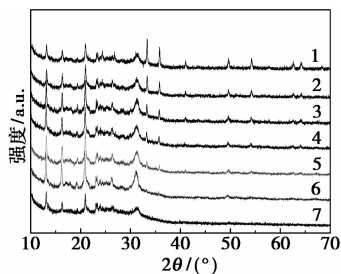
样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)			孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)			孔径 ^① / nm
	总比表 面积 ^①	外比表 面积 ^②	微孔比 表面积 ^②	总孔 体积 ^①	微孔孔 体积 ^②		
	SAPO-34	173.31	10.96	162.35	0.108	0.076	
0.5% Fe/SAPO-34	452.76	15.78	436.98	0.243	0.204	2.145	
1.5% Fe/SAPO-34	427.64	17.18	410.46	0.232	0.192	2.168	
2.0% Fe/SAPO-34	286.39	14.11	272.28	0.163	0.127	2.279	
3.0% Fe/SAPO-34	269.32	14.57	254.75	0.156	0.119	2.318	
5.0% Fe/SAPO-34	229.00	18.51	210.49	0.140	0.098	2.448	

注:数据计算方法:①BET法;②t-plot法。

存在一定的表面积,在混合研磨的过程中与分子筛粘合,从而增大了催化剂的比表面积和孔体积。根据文献[15-16]可知,大的比表面积和孔体积均有利于催化剂活性的提高。当 Fe 的负载量为 1.5% 时,催化剂的活性较佳,催化剂的比表面积和孔体积较大。当继续增大金属负载量时,催化剂活性降低,Fe 可能以 Fe_2O_3 的形式在催化剂表面堆积,覆盖了活性位,堵塞催化剂的部分小孔孔道,造成催化剂比表面积和孔体积的减小。而在金属负载量小时,活性组分较少,使催化剂活性不够高。

2.5.2 XRD 表征结果

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$ 催化剂使用前的 XRD 谱图如图 6 所示。



1—0.5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$; 2—3.0% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$;
3—2.0% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$; 4—1.5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$;
5—1.0% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$; 6—0.5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$;
7—0.0% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$

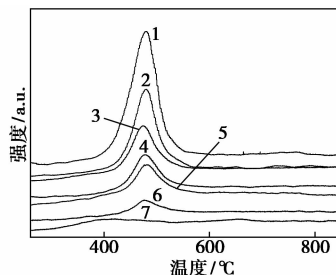
图 6 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$ 催化剂使用前的
XRD 谱图

从图 6 可以看到,引入 Fe_2O_3 没有改变 SAPO-34 的特征衍射峰,保持着在原有的 2θ 为 12.8° 、 21° 、 24° 、 26° 和 31° 等^[17-20],改性后的催化剂仍然保持着

原来的 CHA 骨架结构^[19]。Fe 在改性的 SAPO-34 分子筛催化剂中的存在形式是 Fe_2O_3 ,在金属负载量较低 ($< 1.5\%$) 时, Fe_2O_3 的特征峰几乎检测不到, Fe_2O_3 以高分散形式存在于催化剂中;在金属负载量较高 ($> 1.5\%$) 时,XRD 谱图中则可以观测到 Fe_2O_3 的特征衍射峰 (33.2° 、 35.7°),这时候 Fe_2O_3 在分子筛催化剂上发生了团聚^[21]。

2.5.3 H_2 -TPR 分析

催化剂的 TPR 表征结果如图 7 所示。



1—5.0% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$; 2—3.0% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$;
3—2.0% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$; 4—1.5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$;
5—1.0% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$; 6—0.5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$
(1~6 为干混法制备); 7—1.5% Fe/SAPO-34 (浸渍法制备)

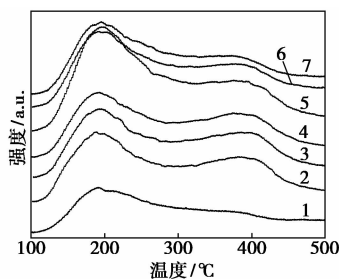
图 7 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$ 分子筛反应前的
TPR 谱图

所有样品在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 间均出现了 1 个明显的还原峰,这是 Fe_2O_3 被还原为 Fe_3O_4 ^[22-23]。随着负载量的提升,还原峰面积越来越大,负载量大时,金属氧化物在催化剂表面发生了堆积和团聚,造成还原峰峰面积显著增加的现象^[24]。另外,随着 Fe_2O_3 量的增多,还原峰有向低温区偏移的趋势,表明 Fe^{3+} 有迁移趋势,这与负载的金属氧化物含量有关。负载量为 3% 和 5% 的样品在 750°C 左右出现了 1 个微小的还原峰,这是 Fe_3O_4 向 Fe 的还原,此还原是比较困难的。从图 7 中可知,浸渍法改性的催化剂其金属还原峰出现的温度范围要低于干混法改性的催化剂,说明干混法改性催化剂时,金属元素与 SAPO-34 间结合的作用力更强,同时曲线 7 的金属还原峰面积要小于曲线 4,表明浸渍法改性催化剂时,活性组分损失稍严重。

2.5.4 NH_3 -TPD 表征与分析

催化剂的 NH_3 -TPD 表征结果如图 8 所示。

SAPO-34 系列催化剂有 2 个典型的 NH_3 脱附峰,前 1 个峰位于 200°C 左右,可表征为 SAPO-34 分子筛弱酸位上的 NH_3 脱附;后 1 个峰位于 350°C 附近,可表征为 SAPO-34 分子筛中强酸位上的 NH_3



1—0.0% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$; 2—0.5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$;
3—1.0% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$; 4—1.5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$;
5—2.0% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$; 6—3.0% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$;
7—5.0% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$

图8 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$ 分子筛的 NH_3 -TPD 谱图

脱附^[25]。经过 Fe 改性,弱酸强度变化不大,但是弱酸量明显增多,中强酸的酸强度变化比较大,随着负载量的增加,酸强度逐渐降低^[21]。一般来讲,金属负载量越高,催化剂的酸量越低,但图 8 中却没有反映出这样的结果,其原因是, Fe_3O_4 分散在催化剂表面,形成了新的 L 酸中心和 B 酸中心^[26],还有一个原因是在用干混法对催化剂进行改性时, Fe 不能完全嵌入分子筛的骨架,而堆积在了 SAPO-34 分子筛表面。催化剂具有一定的酸性有利于低碳烯烃的生成,增加低碳烯烃的选择性。

3 结论

(1) 比较适宜的反应条件是: Fe_2O_3 负载量为 1.5%, 反应温度为 320°C, 反应重时空速为 3.16 h^{-1} 。改性催化剂的使用寿命和催化活性要高于未改性的 SAPO-34 催化剂,且干混法更利于活性组分的分散及催化剂活性的增长。

(2) 经过干混法改性的催化剂并没有破坏催化剂晶型,活性组分能够比较均匀的分散在催化剂中。适宜的金属改性能对 SAPO-34 的酸中心和酸量进行有利调变,提高催化剂的活性,延长使用时间。

参考文献

[1] 贾宝莹,杜平,杜风光,等. 生物乙烯发展状况及展望[J]. 当代化工,2011,40(10):1071-1083.
[2] 杨春生. 开辟乙烯原料的新来源[J]. 中外能源,2001,12(3):63-68.
[3] 顾志华. 乙醇制乙烯技术现状及展望[J]. 化工进展,2006,25(8):847-851.
[4] 徐佩若,柏子龙. 工业催化基础[M]. 上海:华东理工大学,2001.
[5] 秦云. 乙醇脱水产物的讨论[J]. 西南民族学院学报:自然科学版,1998,24(1):34-37.

[6] 谭家祥. 为什么乙醇在不同温度下脱水产物不同[J]. 化学教学,1996,1:41-42.
[7] Wu X, Abraha M G, Anthony R G. Methanol conversion on SAPO-34; Reaction condition for fixed-bed reactor[J]. Applied Catalysis A: General,2004,260(1):63-69.
[8] Xu Y, Liu S, Guo X, et al. Methane activation without using oxidants over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts[J]. Catalysis Letters, 1994,30(1/2/3/4):135-149.
[9] Chen L Y, Lin L W, Xu Z S, et al. Dehydro-oligomerization of methane to ethylene and aromatics over molybdenum/HZSM-5 catalyst[J]. Journal of Catalysis,1995,157(1):190-200.
[10] Xu Y D, Liu W, Wong S T, et al. Dehydrogenation and aromatization of methane in the absence of oxygen on Mo/HZSM-5 catalysts before and after NH_4OH extraction[J]. Catalysis Letters,1996,40(3/4):207-214.
[11] Park T, Froment G F. Kinetic modeling of the methanol to olefins process. 1. Model formulation[J]. Ind Eng Chem Res,2001,40(20):4172-4186.
[12] 李海波,张陆旻,曾义红,等. HZSM-5 催化剂上甲醇制丙烯反应条件的研究[J]. 化学世界,2009,12:727-730.
[13] 毛东森. Co-ZSM-5 分子筛催化合成烷基吡啶[J]. 工业催化,2003,11(8):32-37.
[14] Chen L, Lin J, Zeng H C, et al. Non-oxidative methane conversion into aromatics onmechanically mixed Mo/HZSM-5 catalysts[J]. Catal Commun,2001,2(6/7):201-206.
[15] 成源海,胡耀池,李慧,等. 稀土改性 HZSM-5 催化乙醇脱水制乙烯[J]. 南京工业大学学报,2009,31(4):32-35.
[16] 高滋,何鸣元,戴逸云. 沸石催化与分离技术[M]. 北京:中国石化出版社,1999.
[17] 王劲松,王开岳. 磷酸铝分子筛及其在甲醇制烯烃中的应用研究[J]. 石油与天然气化工,1997,26(1):1-5.
[18] Wilson S, Barger P. The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins[J]. Microporous and Mesoporous Materials,1999,29(1/2):117-126.
[19] Kang M. Methanol conversion on metal-incorporated SAPO-34s (MeAPSO-34s)[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,2000,160(2):437-444.
[20] 郑燕英,周小虹,葛心,等. Mg-SAPO-34 研究(续)[J]. 北京农学院学报,2003,1(18):59-61.
[21] 王志彦,李金来. Fe 改性 HZSM-5 分子筛催化剂的表征及其 MTP(甲醇制丙烯)反应活性研究[J]. 世界科技研究与发展,2008,30(2):135-137.
[22] Lobree L J, Hwang I C, Reimer J A, et al. Investigations of the state of Fe in H-ZSM-5[J]. Journal of Catalysis,1999,186(2):242-253.
[23] Pieterse J, Booneveld S, Brink R V D. Evaluation of Fe-zeolite catalysts prepared by different methods for the decomposition of N_2O [J]. Applied Catalysis B: Environmental,2004,51(4):215-228.
[24] 张春雷,吴志芸,阚秋斌. Fe-ZSM-5 分子筛中 Fe 的化学环境研究[J]. 分子催化,1995,9(3):165-171.
[25] Pekka Tynjälä, Pakkanen T T. Acidic properties of ZSM-5 zeolite modified with Ba^{2+} , Al^{3+} and La^{3+} ion-exchange[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,1996,110(2):153-161.
[26] Rajagopal S, Marzari J, Miranda R. Silica-alumina-supported Mo oxide catalysts: Genesis and demise of Brønsted-Lewis acidity[J]. Journal of Catalysis,1995,151(1):192-203. ■