

# CaO 改性 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 DBD 等离子体催化合成氨的影响

聂勇, 宋小芳, 诸葛绍渊, 卢美贞, 陈平, 计建炳  
(浙江工业大学化工学院, 浙江杭州 310014)

**摘要:**采用浸渍法制备不同质量分数的 CaO 改性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂 ( $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 进一步浸渍 Ru 制备钌基催化剂 ( $\text{Ru}/\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 运用 BET、TEM、 $\text{NH}_3$ -TPD 等手段对改性催化剂进行表征, 并考察改性催化剂在 DBD 等离子体反应器中合成氨的活性。结果表明, CaO 的添加使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂比表面积提高, 但达到一定量时开始下降。进一步负载 Ru 后比表面积有所增加, 同时, CaO 能提高 Ru 在催化剂上分散度。此外, CaO 和 Ru 的添加还可以改变催化剂表面酸强度和酸量。CaO 的添加可有效提高催化剂在 DBD 等离子体反应器中合成氨的活性, 但达到一定量后增加不明显。进一步负载 Ru 后催化剂活性又会提高,  $\text{Ru}/5\% \text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  活性最大, 其  $\text{NH}_3$ -TPD 在  $200^\circ\text{C}$  附近氨脱附强度最大又使其氨产率和能量产率在  $240^\circ\text{C}$  附近达到最大。

**关键词:** 改性; 钌基催化剂; 酸强度; 酸量; 氨产率; 能量产率

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)07-0127-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.07.031

## Effect of CaO-modified $\text{Al}_2\text{O}_3$ on the synthesis of ammonia by DBD plasma

NI Yong, SONG Xiao-fang, ZHUGE Shao-yuan, LU Mei-zhen, CHEN Ping, JI Jian-bing  
(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** The modified alumina ( $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) with different CaO contents are prepared by the impregnation method. Further impregnation with Ru can be used to prepare ruthenium catalyst ( $\text{Ru}/\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ). All catalysts are characterized by BET, TEM and  $\text{NH}_3$ -TPD methods. The effect of catalytic activity of  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  on the synthesis of ammonia in dielectric barrier discharge (DBD) plasma reactor is studied. The results show that the surface area is increased with the addition of CaO, but it begins to decline when the content of CaO reaches a certain amount. Further addition of Ru can lead to the increase of surface area. At the same time, the CaO can improve the dispersion of ruthenium on the catalyst. It is also found that the intensity and amount of acid sites on the catalyst surface is modulated by CaO and Ru. The catalytic activity results show that adding CaO into the support effectively improve the catalyst activity in synthesis of ammonia, but it does not change significantly after reaching a certain amount. Catalyst activity will further increase after addition of Ru.  $\text{Ru}/5\% \text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  is the best catalyst among them. The ammonia yield and energy yield are maximum at around  $240^\circ\text{C}$ , while the strength of ammonia desorption is maximum in the  $\text{NH}_3$ -TPD graph at around  $200^\circ\text{C}$ .

**Key words:** modified; ruthenium catalyst; intensity; amount of acid sites; ammonia yield; energy yield

在过去几十年里,合成氨催化剂一直是活性炭为载体,但是活性炭的甲烷化是不可避免的<sup>[1-2]</sup>。科学家们也在研究用金属氧化物如  $\text{MgO}$ <sup>[3-4]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[5-6]</sup>、沸石<sup>[7]</sup>、 $\text{BN}$ <sup>[8]</sup> 等作载体来替代活性炭。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为一种最常用的载体,具有比表面积较高、化学性质稳定和机械强度较好等特点。但由于其酸性较强,对  $\text{NH}_3$  的解吸具有强烈的阻滞作用,如果能够通过引入外来离子对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体进行改性,降低其表面酸性,提高催化剂的活性, $\text{Al}_2\text{O}_3$  将是开发新一代钌基氨合成催化剂可供选择的载体之一<sup>[5]</sup>。

碱土金属氧化物具有高熔点、强碱性和化学性

能活泼等特点,常作为碱性助剂对催化剂进行改性<sup>[9]</sup>。Mohammed A 等<sup>[10]</sup> 研究表明, Au 和  $\text{MgO}$  的加入都会使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的酸碱位发生变化,反应的选择性也跟催化剂酸碱性密切联系。江德恩等<sup>[11]</sup> 考察了不同镁质量分数时  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  的碱性变化情况,单位表面积上的碱位随载量的增加而增大,并在阈值处达到最大后保持不变。Andonova 等<sup>[12]</sup> 研究表明, CaO 改性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  会使催化剂形成多孔结构,同时改性后的催化剂活性增强。

以碱土金属氧化物为助剂对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂改性后再进行 Ru 的负载,并应用于 DBD 等离子体催化

合成氨的研究目前鲜有报道<sup>[13]</sup>。笔者主要通过制备不同质量分数的 CaO 改性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 (CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 进一步得到钉基催化剂 (Ru/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 并通过 BET、TEM、NH<sub>3</sub>-TPD 对改性催化剂进行表征, 考察改性催化剂在 DBD 等离子体反应器中的合成氨活性, 阐释助剂 CaO 和 Ru 影响 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂反应活性的原因, 考察了氨产率和能量产率与 NH<sub>3</sub>-TPD 图谱的关联。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

试剂:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 质量分数为 99.99%, 10 nm, 由 aladin 提供; Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 分析纯, 质量分数为 99%, 由 aladin 提供; 无水乙醇, 分析纯, 质量分数为 99.7%, 由安徽安特食品股份有限公司提供; Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 质量分数为 31.3%, 由 Alfa Aesar 提供; 蒸馏水为自制。

仪器: DHG-9023 型电热恒温鼓风干燥箱, 杭州蓝天化验仪器厂生产; L5/11/P330 型马弗炉, 德国 Nabertherm 公司生产; DBD 等离子催化合成氨装置, 自组装。

### 1.2 催化剂的制备

将纳米级  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末进行压片筛分得  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体。称取一定量的 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 溶于蒸馏水等体积浸渍  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体, 室温下静置 24 h 后置于干燥箱 110℃ 干燥, 最后置于马弗炉 500℃ 煅烧而得 CaO 改性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 (CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。选择效果最佳的 CaO 改性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 将 Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (质量分数为 31.3% Ru) 溶于无水乙醇等体积浸渍得到钉基催化剂 Ru/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

### 1.3 催化剂表征

催化剂比表面积 (BET) 利用贝士德仪器科技 (北京) 有限公司生产的 3H-2000PS1 型比表面积分析仪测得。测定前样品于 200℃ 脱气处理 3 h, 以高纯 N<sub>2</sub> 气为吸附质, 77.3 K 下进行测定, 依据 BET 法计算样品的比表面积。

TEM 表征采用荷兰 FEI 公司生产的 Tecnai F30 型高分辨透射电子显微镜及能谱分析仪进行测定, 测定前进行超声分散样品处理。用 TEM 表征负载金属催化剂的分散度, 实际上就是测定金属粒子的大小, 具有直接观察粒子形貌、大小及分布的优点。

NH<sub>3</sub>-TPD 表征采用 DAS-7000 型动态吸附仪。将样品在 He 气氛中 500℃ 处理 1 h, 后降至 40℃, 然

后在 40℃ 下通入流量为 30 mL/min 的 NH<sub>3</sub> 进行 1 h 吸附, 待吸附饱和后, 气体切换为 He 吹扫, 待吹扫至基线平稳, 再以 10℃/min 的升温速率程序升温至 700℃, 流速为 30 mL/min, 采用热导池检测器采集 NH<sub>3</sub> 信号。

### 1.4 催化剂活性测试

称取 0.5 g 制备的改性催化剂装入 DBD 等离子体反应器, He 气氛下升温至 500℃ 活化 6 h。在谐振频率 (9 000 Hz) 下进行 DBD 等离子体催化合成氨反应, 计算合成氨产率和能量产率。

为了进一步考察氨产率和能量产率与 NH<sub>3</sub>-TPD 图谱的关联, 选择最优催化剂 (Ru/5% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 在谐振频率 (9 000 Hz) 下控制不同温度进行 DBD 等离子体催化合成氨反应。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 BET 表征

改性催化剂的 BET 表征结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上负载 CaO, 随着 CaO 质量分数的增加, 比表面积相应提高, 当达到一定量时比表面积开始下降, 孔容和孔径先减小后增加。这是由于当 CaO 质量分数进一步增大时, 过量的 CaO 仅起到机械混合稀释作用或其氧化物晶粒堵塞 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的孔道而使比表面积下降<sup>[14-15]</sup>。从表 1 还可以发现, 进一步在 5% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上浸渍 Ru 制备而得的 Ru/5% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的比表面积、孔容和孔径均有一定程度的增加, 并且比直接在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上负载 Ru 要大。

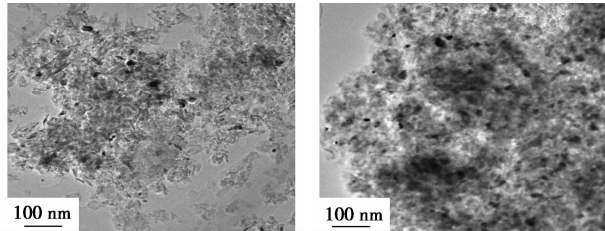
表 1 改性催化剂的孔结构参数

催化剂	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/ (mL·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	118.15	0.75	16.16
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	106.75	0.70	16.34
5% CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	131.93	0.45	9.88
10% CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	106.29	0.90	21.18
Ru/5% CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	113.32	1.03	21.95

#### 2.1.2 TEM 表征

对负载 Ru 的催化剂进行 TEM 表征, 得到催化剂的外表形貌和微观结构, 测定分散型金属的颗粒大小和粒径分布, 结果如图 1 所示。从图 1(a) 中 (图中黑色的点为金属钉) 可以看出, 黑色的点分布不均匀, 而且黑色的点大小不均一。从图 1(b) 中可

以看出,黑色的点分布较均匀,而且金属颗粒很小。因此,载体不同,Ru 的平均粒径和粒径分布也有差异。由于 CaO 的加入会产生更多的表面碱性位,在 5% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 Ru 的粒径分布会比较均匀,平均粒径变小,催化剂活性也会增强。



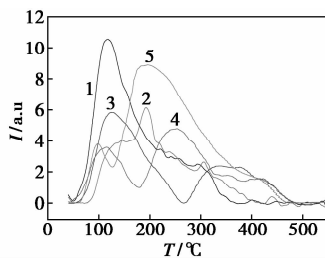
(a) Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) Ru/5% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 1 TEM 图

### 2.1.3 NH<sub>3</sub>-TPD 表征

在氨合成反应中, N≡N 键的断裂非常困难,碱土金属等供电子助催化剂的加入能够提供电子给活性组分 Ru,削弱 N<sub>2</sub> 分子内的键能,增强 N<sub>2</sub> 的解离吸附,从而提高氨合成反应速度<sup>[15]</sup>。氨合成活性与载体的酸性成反比,即酸性越小,活性越高。

NH<sub>3</sub>-TPD 是测量催化剂表面酸性位强度及酸量的方法<sup>[16]</sup>,改性催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 如图 2 所示。从图 2 可以看出,图中出现 2 个脱附峰,分别为弱峰(100~200℃)和中强峰(200~400℃)。改性催化剂在不同酸性位下的酸量如表 2 所示。由图 2 和表 2 可知,加入 CaO 或 Ru 使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂弱酸位和中强酸位酸强度增加,但他们的加入使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂总酸量明显减小。进一步增加 CaO 的质量分数,酸强度变化不大,但是总酸量减小。因此,CaO 或 Ru 的加入改变了催化剂表面酸强度和酸量,催化剂表面酸性相对减弱,增强了催化剂活性。另一方面,在 5% CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上负载 Ru,虽然酸量有所增加,但是弱酸位和中强酸位的酸强度明显减弱,并且比直接在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上负载 Ru 的酸强度要弱。



1—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3—5% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4—10% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5—Ru/5% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 2 NH<sub>3</sub>-TPD 图

表 2 NH<sub>3</sub>-TPD 分析结果

催化剂	T <sub>max</sub> -NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> 的质量摩尔浓度/(μmol·g <sup>-1</sup> )	T <sub>max</sub> -NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> 的质量摩尔浓度/(μmol·g <sup>-1</sup> )
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	117	148.22386920	230	184.00204450
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	174.03526710	314	53.92282136
5% CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	126	155.89062100	360	82.54536162
10% CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	111	71.55635063	240	180.93534370
Ru/5% CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	40.88934321	200	283.33759260

## 2.2 催化剂活性测试

### 2.2.1 改性催化剂的影响

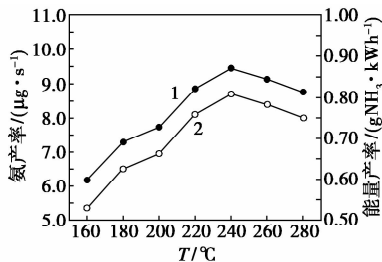
改性催化剂在 DBD 等离子体反应器中对合成氨的影响如表 3 所示。由表 3 可知,氨产率从高到低的顺序为 Ru/5% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 5% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 10% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,能量产率的顺序为 Ru/5% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 5% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 10% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。进一步分析可得,采用不同质量分数的 CaO 改性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,氨产率和能量产率都会有一定程度的增加,而 Ru 的加入会进一步提高氨产率和能量产率,Ru/5% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是这 5 种催化剂中效果最好的。这是因为催化剂活性与比表面积和表面酸碱性有关<sup>[5]</sup>,结合表征结果分析,随着碱土金属氧化物 CaO 质量分数的增加,催化剂比表面积增加,表面酸性降低,催化剂的活性提高,因此氨产率和能量产率增加;但是碱土金属氧化物 CaO 质量分数增加到一定量时,比表面积减小,但酸性仍然减小,催化剂活性变化不明显,因此氨产率和能量产率变化不明显。而进一步在 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中加入 Ru,由于碱土金属氧化物 CaO 有利于 Ru 的分散,并且酸强度有所降低,有利于提高改性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载钌基催化剂的活性,因此 Ru/5% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的氨产率和能量产率达到最大,比直接在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上负载 Ru 效果要更好。

表 3 改性催化剂对氨产率和能量产率的影响

催化剂	氨产率/(μg·s <sup>-1</sup> )	能量产率/(gNH <sub>3</sub> ·kWh <sup>-1</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.265	0.5179
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.890	0.7922
5% CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.374	0.6315
10% CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.416	0.6225
Ru-5% CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.890	0.8760

### 2.2.2 温度的影响

选用效果最好的 Ru/5% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在不同温度下进行 DBD 等离子体催化合成氨研究, 温度  $T$  对氨产率和能量产率的影响如图 3 表示。由图 3 可知, 氨产率和能量产率随着温度的升高先升高, 然后缓慢下降, 在 240℃ 附近氨产率和能量产率达到最大。这是由于 Ru/5% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 200℃ 附近出现峰值(见图 2), 此时氨的脱附强度最大, 有利于氨及时从催化剂表面脱附下来, 氨产率和能量产率变大, 温度为 240℃ 最有利于氨的合成; 而氨产率和能量产率缓慢下降是因为温度升高导致合成氨的分解。



1—氨产率; 2—能量产率

图 3 温度对氨产率和能量产率的影响

## 3 结论

碱土金属氧化物 CaO 质量分数增加使得催化剂比表面积增加, 表面酸性降低, 催化剂的活性提高; 但增加到一定量时比表面积减小但酸性仍然减小, 催化剂活性变化不明显。进一步负载 Ru, 由于 CaO 有利于 Ru 的分散, 并且酸强度降低, 提高了改性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载钌基催化剂的活性。在改性催化剂中, Ru/5% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂活性最大, 其 NH<sub>3</sub>-TPD 在 200℃ 附近氨脱附强度最大又使其氨产率和能量产率在 240℃ 附近达到最大。

### 参考文献

[1] Huo C, Xia Q H, Pan M H, *et al.* Efficient La-Ba-MgO supported Ru catalysts for ammonia synthesis[J]. *Catalysis Letter*, 2011, 141: 1275 - 1281.

[2] Li L, Zhu Z H, Yan Z F, *et al.* Catalytic ammonia decomposition over Ru/carbon catalysts: The importance of the structure of carbon support[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 320: 166 - 172.

[3] Tan H, Li K, Sioud S, *et al.* Synthesis of Ru nanoparticles confined

in magnesium oxide-modified mesoporous alumina and their enhanced catalytic performance during ammonia decomposition[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 26: 248 - 252.

- [4] Iwamoto J, Itoh M, Kajita Y, *et al.* Ammonia synthesis on magnesia supported ruthenium catalysts with mesoporous structure[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8: 941 - 944.
- [5] 张新波, 李小年, 霍超, 等. 氧化铝负载钌基氨合成催化剂的制备条件及载体改性[J]. *催化学报*, 2002, 23(3): 208 - 213.
- [6] Lin B, Wang R, Lin J, *et al.* Preparation of chlorine-free alumina-supported ruthenium catalyst for ammonia synthesis base on RuCl<sub>3</sub> by hydrazine reduction[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8: 1838 - 1842.
- [7] Mcclaine B C, Becue T, Lock C, *et al.* Kinetic analysis of ammonia synthesis catalyzed by barium-promoted ruthenium supported on zeolite X[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 163(4): 105 - 116.
- [8] Yang X, Tang L, Xia C, *et al.* Effect of MgO/h-BN composite support on catalytic activity of Ba-Ru/MgO/h-BN for ammonia synthesis[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33: 447 - 453.
- [9] 高文桂, 王华, 韩冲, 等. MgO/CaO 助剂对 CO<sub>2</sub> 加氢制备甲醇 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂性能的影响[J]. *化工进展*, 2014, 33(11): 2963 - 2969.
- [10] Al-Daous M A, Manda A A, Hattori H. Acid-base properties of γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported gold nanoparticles[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, 363 - 364: 512 - 520.
- [11] 江德恩, 赵璧英, 谢有畅. 硝酸镁在 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的热分解及 MgO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的碱性[J]. *物理化学学报*, 2002, 2(16): 105 - 110.
- [12] Andonova S, Vladov C, Pawelec B, *et al.* Effect of the modified support γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO on the structure and hydride sulfurization activity of Mo and Ni-Mo catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 328: 201 - 209.
- [13] Mizushima T, Matsumoto K, Ohkita H, *et al.* Catalytic effects of metal-loaded membrane-like alumina tubes on ammonia synthesis in atmospheric pressure plasma by dielectric barrier discharge[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2007, 27(1): 1 - 11.
- [14] 刘东艳, 张园力, 樊彦贞, 等. 钙改性对 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的高温热稳定性的影响[J]. *燃料化学学报*, 2001, 29: 160 - 162.
- [15] 徐秀峰, 潘燕飞, 刘艳霞, 等. BaO 对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的改性及 MnO<sub>x</sub>/BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对甲烷燃烧的催化活性[J]. *现代化工*, 2001, 21(12): 30 - 33.
- [16] 杨晓龙, 夏春谷, 唐立平, 等. 氧化铝载体和氧化钡助剂对钌基氨合成催化剂结构和性能的影响[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(12): 3263 - 3272.
- [17] 于乃超, 汪丛伟, 阴秀丽, 等. 甘油在改性 Ni/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上水蒸气重整制氢的研究[J]. *现代化工*, 2013, 33(8): 78 - 82. ■