镧助剂对 Pd/Al₂O₃催化剂性能的影响

张晓红¹,侯术伟¹,马骏²,王毅²

(1. 北京博大格林高科技有限公司,北京 100871; 2. 昆明贵研金峰科技有限公司,昆明 650106)

摘 要:一氧化碳(CO)-亚硝酸甲酯(MN)气相氧化偶联合成草酸二甲酯(DMO)的反应是煤制乙二醇 的关键转化步骤,现用的 Pd/Al₂O₃催化剂中钯负载量高达 1%。在催化剂制备过程中添加不同助剂, 用催化燃烧热阻型检测系统考察其对合成反应的催化性能影响。表征分析表明,镧助剂可改善钯在 载体上的分散;当 La₂O₃/Al₂O₃=14 mg/g 时,La₂O₃在载体表面以单层分散,制成的催化剂中钯分散 性最好。性能评价结果显示,载钯量 0.2%的催化剂具有较好的稳定性,在优化反应条件下,其性能 甚至优于工业催化剂。

关键词: 材料化学; CO 偶联; Pd/Al₂O₃催化剂; 助剂; 镧 中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2017)02-0001-08

Effects of Lanthanum Promoter on the Performance of Pd/Al₂O₃ Catalyst

ZHANG Xiaohong¹, HOU Shuwei¹, MA Jun², WANG Yi²
(1. Beijing Boda Green High-Tech Co. Ltd., Beijing 100871, China;
2. Kunming Guiyan Jinfeng Tech. Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The synthetic reaction of dimethyl oxalate (DMO) via oxidative coupling of carbon monoxide (CO) with methyl nitrite (MN) in gaseous phase is a key step in the conversion of coal to ethylene glycol. The reaction is catalyzed by commercial Pd/Al₂O₃ catalyst containing palladium as high as 1%. The doped Pd/Al₂O₃ catalysts were prepared by adding additives in the preparation process, and their catalytic performance was evaluated in the catalytic combustion thermal resistance detection system. The results showed that the lanthanum addition could improve the dispersion of palladium on the carrier. When the ratio of La₂O₃ to Al₂O₃ was set at 14 mg/g, La₂O₃ would disperse on the surface of the carrier in the form of monolayer to reach a best dispersion. The catalyst with 0.2% palladium content had good stability, and its catalytic activity was found to be even better than that of the industrial catalyst under the optimized reaction conditions.

Key words: materials chemistry; CO coupling; Pd/Al₂O₃ catalyst; promoter; lanthanum

一氧化碳氧化偶联合成草酸酯,进而加氢制备 乙二醇是 C1 化学重要研究方向之一,而草酸酯作 为染料、医药、萃取剂等多种物质的中间产品,由 于具有独特的结构与性能,受到了广泛关注。CO 氧化偶联反应生成草酸酯工艺过程核心技术是低成 本、高效催化剂的研制,该催化剂所涉及的正、副 反应方程式[1]为:

 $2CH_3ONO+2CO \rightarrow (COOCH_3)_2+2NO$ (1)

 $2CH_3ONO+CO \rightarrow CO(OCH_3)_2 + 2NO$ (2)

目前,用于合成草酸酯的催化剂主要以钯为活 性组分。催化剂的制备工艺中,活性组分和助剂的 浸渍顺序、选用的助剂不同、焙烧温度、所选用的

收稿日期: 2016-09-20

基金项目:国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ14000808):新型高速、高灵敏度、高通量色谱分析仪器的开发与应用。

第一作者:张晓红,女,高级工程师,研究方向:催化剂研发,仪器分析方法开发。E-mail:zxh2917@126.com

载体等都会严重影响催化剂的性能和稳定性。为了 得到高活性、高选择性、长寿命的合成催化剂,国 内外许多科学家在催化剂的制备条件、载体效应、 助剂筛选等方面做了大量研究工作。Shiomo 等^[2] 考察了添加 Mo、Ni、Ir、Ti、Fe、Ga、La 等金属 或其氧化物的效果,发现 Pd(0.5%)/α-Al₂O₃催化剂 在反应318 h 后活性下降35%, 而添加 Fe 后的催化 剂 Pd(0.5%)-Fe(0.262%)/α-Al2O3经342 h 后活性仅下 降5%。陈庚申等^[3]实验表明,添加 Ti、V、Mn 等 元素的多金属催化剂与单组分钯催化剂相比,催化 活性与选择性有明显改善,指出 Ti、V 的加入能提 高钯的分散度,并且Ti、V有多余的空轨道有利于 Pd^0 电子的转移,提高了 CO 络合活化和 RONO 的 亲核进攻能力。赵秀阁等^[4]指出助剂的添加可有效 地提高钯的分散度,对钯在空间上起到一种稀释作 用,从而提高了钯的利用率。高正虹等^[5]认为助剂 铁以 Fe²⁺形式存在,其分散度极高,可以优先高度 分散在载体表面,而活性组分钯会自动落位在助剂 层上达到均匀分散,即催化剂表面形成了类似于金 属-金属氧化物-载体相间的结构,助剂低价氧化铁 所起的作用是能够使活性组分钯在其表面层上达到 合适的分散状态并保持相对的稳定,防止晶粒长大, 延长催化剂寿命。姚元根等^[6]采用异丙醇铝和六水 硝酸镁制成溶胶-凝胶老化后在1300℃焙烧,活性组 分钯粒子高度分散在 MgAl₂O₄载体上,取得了较好 的效果。李斯琴等^[7]选择镨或钕为助剂,解决了以 往技术中存在目的产物选择性低的问题。

目前报道的合成草酸酯的催化剂大多以钯为活 性组分,α-Al₂O₃为载体。但是以α-Al₂O₃作为载体 的催化剂存在活性组分易团聚、稳定性差、成本高 等缺陷。张玉芬、谢有畅等^[8-9]曾提出许多固体能在 载体表面自发成单层分散,许多催化剂的添加剂和 助剂是以单层分散形式存在于载体表面起表面改性 作用。如甲烷化催化剂 Ni/γ-Al₂O₃添加稀土氧化物 之后,金属镍的分散度提高,活性和热稳定性提高。 有效提高活性组分与载体的亲和力以及活性组分在 载体上的分散度,同时也能够有效抑制活性组分的 团聚。

利用金属氧化物或盐类自发分散在载体上这一 原理^[10],本文以催化 CO、亚硝酸甲酯(MN)偶联合 成草酸酯为目标反应,用催化燃烧热阻检测器系统 (CCTRD)检测其转化效率。从多种组分中选择镧作 为助剂添加到 Pd/α-Al₂O₃催化剂中,研究其加入量 对载体表面改性,降低活性组分钯用量,提高催化 活性和稳定性的影响。

1 实验

1.1 原料及试剂

原料高纯拟薄水铝石(长岭炼油厂提供),氯化 钯、硝酸镁、硝酸铈、硝酸镧、硝酸铁、硝酸钙(国 药集团,分析纯),实验用水为二次去离子蒸馏水。

1.2 催化剂的制备

催化剂采用分步浸渍法进行浸渍,载体采用拟 薄水铝石经挤条成型后于 1200℃焙烧得到的 α-Al₂O₃(载体比表面为5.5 m²/g)。以Pd为活性组分, CeO₂、La₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO为助剂,最终含 量(助剂/Al₂O₃,下同)均为14 mg/g,分别记为Pd-Ce、 Pd-La、Pd-Fe、Pd-Mg 和 Pd-Ca。先浸渍助剂,在 一定温度焙烧后,再浸渍活性组分 Pd,烘干后采用 水合肼还原,分别得到添加不同助剂的催化剂。

在考察不同 La 助剂含量对催化性能的影响时, 对应 La₂O₃ 含量分别为 7、14 和 28 mg/g,分别记为 Pd-7La、Pd-14La 和 Pd-28La。除非专门说明,催化 剂负载钯的质量分数均为 0.2%。

1.3 催化剂的表征

1) X 射线衍射(XRD)。载体和催化剂的晶型测 定采用 D/MAX 2500PC X 射线衍射仪(日本 Rigaku),测定条件为: Cu K_α, 40 kV, 100 mA, 扫 描速度 8°/min。采用 XRD 宽化法(扫描速度 0.1°/min),根据 Pd 特征峰的半高宽(FWHM),按 Scherrex 方程由衍射仪程序自动计算催化剂上Pd的 平均粒径。

2) 比表面(BET)。催化剂样品的比表面积、孔体积和孔径分布使用 ASAP-2010 型物理吸附脱附 仪(美国 Micrometrics)测定。测定时, N₂为吸附质,在-196℃吸附, He 做载气。脱气条件: 300℃ 0.05 Torr 残压, 抽空 6 h。

3) 透射电镜(TEM)。还原后的催化剂研细后分散于无水乙醇中,用超声波处理 20 min 后,静置 4 h,取上层液体滴加到预先制备好的格栅上。样品在Tecnai F30型场发射透射电子显微镜(荷兰 FEI)上观测 Pd 的晶粒(加速电压 300 kV,点分辨率 0.2 nm)。

1.4 催化剂活性评价

催化剂评价系统:昆明贵研金峰科技有限公司 研制,由气体控制单元、微反应器单元、CCTRD 气相色谱仪单元等组成,仪器组成如图1所示。



图1 催化剂反应评价系统示意图

Fig.1 The equipment and the flow scheme for CO coupling reaction

反应开始前,在氮气保护下将微型反应器温度 升至130℃左右,后按一定比例通入CO、亚硝酸甲 酯(MN)和 N₂开始反应,生成草酸二甲酯(DMO), 管路全程保温到160℃左右,反应尾气通入CCTRD 色谱分析各种气体的组成与含量。计算公式如下:

$$X_{\rm MN} = \frac{F_0 \times \varphi_{\rm MN,0} - F_1 \times \varphi_{\rm MN}}{F_0 \times \varphi_{\rm MN,0}} \times 100\%$$
(3)

$$S_{\rm DMO} = \frac{2 \times F_1 \times \varphi_{\rm DMO}}{F_0 \times \varphi_{\rm MN,0} - F_1 \times \varphi_{\rm MN}} \times 100\%$$
(4)

$$STY_{\rm DMO} = \frac{m_{\rm DMO}}{V \times t} \tag{5}$$

上式中, F_0 和 F_1 分别为进出口气体的摩尔总流 量, $\varphi_{i,0}$ 是该组分在进口总气体中所占的摩尔百分数 (体积分数,下同), φ_i 是该组分在出口总气体中所 占的摩尔百分数,i为 CO、MN、DMO。 $X_{MN}($ 或 X_{CO}) 为MN(或CO)的转化率(Convert ratio)。 S_{DMO} 为DMO 的选择性(Selectivity), STY_{DMO} 为 DMO 的时空收率 (Space time yield), m_{DMO} 为草酸二甲酯的质量,V为催化剂的体积,t为反应时间。

2 结果与讨论

2.1 助剂的选择

催化剂的制备过程中,添加助剂对催化剂的性能有很大的影响^[11]。添加非贵金属氧化物可以减少贵金属用量,改变催化剂的电子结构和表面性质,提高催化剂的活性和稳定性。判定一个催化剂的好坏,往往需要知道催化剂的时空收率、选择性和转化率。表1列出了添加不同助剂制备所得催化剂的催化性能。

从表1可以看出,添加助剂La、Mg、Fe后, 催化剂的时空收率比不添加助剂时都有不同程度的

表1 添加不同助剂后 Pd/Al₂O₃ 的催化性能

Tab.1 Effect of different metal oxides additives on the catalytic performance of Pd/Al₂O₃

Periorii			
Catalysts	X _{MN} /%	$STY_{\text{DMO}}/(g/(L \cdot h))$	S _{DMO} /%
Pd	73.4	586	94.2
Pd-Ce	60.4	353	85.3
Pd-Ca	50.2	300	88.2
Pd-Mg	79.0	769	97.0
Pd-La	88.6	1004	99.0
Pd-Fe	76.7	689	96.2

增加,以La的效果最佳。而添加助剂Ce和Ca时,时空收率反而降低,且反应时温度很难控制。而Pd-La催化剂呈现出了良好的催化性能,DMO时空收率最高可以达到1004g/(L·h),选择性达到99%。因此,本文选择La作为助剂添加,进行后续研究。

2.2 La 含量对催化性能和 Pd 形貌的影响

据文献[12]报道可知,助剂与贵金属之间可发 生协同作用,显著改变催化剂的选择性和时空收率, 影响催化剂的活性。为获得最佳助剂含量,考察了 助剂 La₂O₃含量对催化性能的影响,结果列于表 2。

表 2 La₂O₃不同添加量的 Pd/Al₂O₃催化性能

Tab.2 The catalytic performance of Pd/Al₂O₃ with different La₂O₃ loading

Catalysts	La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ /(mg/g)	X _{MN} /%	$STY_{DMO}/$ (g/(L·h))	S _{DMO} /%
Pd	0	73.4	586	94.2
Pd-7La	7	84.3	846	96.9
Pd-14La	14	88.6	1004	99.0
Pd-28La	28	85.5	987	97.2

由表 2 可知, La₂O₃ 含量 14 mg/g 时可获得最高的选择性和时空收率,升高或降低 La₂O₃ 负载量都 会导致催化剂上 MN 转化率和 DMO 的选择性的降低,这种变化可能源于 La₂O₃ 负载对 Pd 分散的影响。为考察 Pd 的分散状态,对 4 种催化剂分别进行 XRD 及 TEM 表征,结果如图 2、表 3 和图 3 所示。



(a). XRD (20: 10°~80°, 8°/min); (b). 半高宽(FWHM, 20: 39°~42°, 0.1°/min)

图 2 不同催化剂的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of the catalysts

表3 不同催化剂的半高宽(2*θ*=40.1°)及粒径大小

0 1:00

. . .

Tab.3 Full width at half maximum (FWHM, 2θ =40.1°) and

particle size of different catalysts						
Catalyst	FWHM/(°)	平均粒径/nm				
Pd	0.460	18.6				
Pd-7La	0.446	19.5				
Pd-14La	0.768	11.1				
Pd-28La	0.746	11.9				



(a). Pd; (b). Pd-7La; (c). Pd-14La; (d). Pd-28La
图 3 不同 La 含量 Pd/Al₂O₃ 的透射电镜图像
Fig.3 TEM images of Pd/Al₂O₃ with different La loading

从图 2 可以看出,随 La 含量的增加,2*θ*=40.1° 处钯对应的 XRD 峰宽发生了明显的变化。以衍射 峰的半高宽数据,通过谢勒公式计算得到的平均粒 径(表 3)显示,随着 La₂O₃ 的加入,钯的晶粒度先是 略微变大(Pd-7La, 19.5 nm);继而显著变小(Pd-14La 的钯晶粒度最小,为 11.1 nm);La₂O₃ 含量继续增加, 钯的晶粒度反而略有增加(Pd-28La 的钯晶粒度为 11.9 nm)。这说明 La₂O₃ 可以减小钯晶体的颗粒度, 增加其分散度,有利于钯负载到载体上,避免焙烧 过程中的烧结、团聚,由此提高催化剂的活性,减 少钯用量。

图 3 透射电镜图像观察到的结果与 XRD 计算 结果基本一致:不加镧时(图 3(a)),钯的晶粒较大, 在相同视野内看到的钯晶粒较少(只有几处),晶粒 直径偏大,团聚严重,钯晶粒大于 20 nm;负载 14 mg/g 的 La₂O₃后(图 3(c)),钯晶粒明显变小,且分 布面较大,粒径在 5~12 nm 左右。说明加入 La₂O₃ 后钯分散更均匀,有利于形成更多的活性中心。

为说明助剂对催化剂性能的影响机理,采用 XRD 相定量方法^[10, 13],测量样品焙烧后的残余 La₂O₃与晶相 α -Al₂O₃的 X 射线衍射峰强度比($I_{La_2O_3}$ / $I_{Al_2O_3}$),将其对每克 α -Al₂O₃中 La₂O₃含量作图,如 图 4 所示。图 4 中延长线与横轴的交点,对应 La₂O₃ 在 α -Al₂O₃表面的最大分散量,即分散阈值。由图 4 得到的分散阈值(14 mg/g),与采用谢有畅的自发单 层分散理论计算得到的分散阈值^[9]一致。说明 Pd-14La 催化剂具有最佳催化活性的原因是该条件 下在 α -Al₂O₃表面上形成了单层的 La₂O₃。



图 4 La_2O_3/α -Al₂O₃ 中 La_2O_3 总量与残余晶相量的关系 Fig.4 The ratio of the residual crystalline La_2O_3 to α -Al₂O₃ in XRD peak intensity versus the contents of La_2O_3 in α -Al₂O₃

综合上述表征结果,确定 La 助剂的最佳添加 量为 14 mg/g (La₂O₃/α-Al₂O₃)。制备时,将一定量的 硝酸镧(按 La₂O₃添加量折算)溶液浸渍α-Al₂O₃载体 3 h,烘干; 560℃焙烧5h后浸渍活性组分Pd;水 合肼还原后得到催化剂Pd-14La,用于评价实验。

2.3 反应条件对催化剂催化性能的影响

2.3.1 CO 进样体积分数的影响

使用 Pd-14La 催化剂,在反应温度(140℃)和空速(3000 h⁻¹)相同的条件下,考察 CO 进样体积分数 (φ_{C0,0})变化对催化合成草酸二甲酯催化剂时空收率 及选择性的影响,结果如图 5 所示。





从图 5(a)生成 DMO 的选择性数据来看,当 MN 进样体积分数(φ_{MN,0})为 30%, DMO 选择性低到 95% 以下,反应副产物太多,会增加后续处理流程,不 利于工业化生产。当 φ_{MN,0}为 20%和 25%时,随着 $\varphi_{CO,0}$ 增高,DMO 选择性略增; $\varphi_{CO,0}$ 高于 50%时, DMO 的选择性都在 98%以上,可以满足工业生产 的需求。草酸二甲酯的时空收率(图 5(b))随着 $\varphi_{CO,0}$ 升高而逐渐增加,之后又逐渐降低,在 $\varphi_{CO,0}$ 在 40%~ 50%时达到最高。当 φ_{MN,0}=25%、φ_{CO,0}=50%时,草酸二甲酯的时空收率可达到最大值 1004 g/(L·h),此时 n(CO):n(CH₃ONO)=2:1。根据式(1), CO 和 MN 反应化学计量数之比为 1:1,说明一氧化碳相对过量有利于提高 DMO 的时空收率。CO 分压的升高增强了 CO 在催化剂表面的吸附,有利于偶联反应

进行。经本实验最终确定使用 CO 进样体积分数 (φ_{CO,0})50%为最优反应条件。

2.3.2 亚硝酸甲酯(MN)浓度的影响

使用 Pd-14La 催化剂, φ_{CO,0}=50%, 空速、温度 与 2.3.1 相同,考察 MN 进样体积分数(φ_{MN,0})对催化 性能的影响,结果如图 6 所示。





由图 6 可见,在 $\varphi_{CO,0}$ =50%的条件下,随着 $\varphi_{MN,0}$ 增高, DMO 的时空收率增加,但选择性在 $\varphi_{MN,0}>25%后显著降低。这可能是由于 MN 含量增高,大量的 MN 气体吸附在催化剂表面的活性中心,$ $没有足够的吸附态的 CO 出现,所以导致选择性降低。最终确定 MN 进样体积分数(<math>\varphi_{MN,0}$)25%为最优 反应条件。

2.3.3 反应温度的影响

原料气配比 n(CO):n(CH₃ONO)=2:1 保持不变, 恒定空速为 3000 h⁻¹, 仅改变反应温度, 对 Pd-14La 催化性能进行评价,结果如图 7 所示。



图 7 反应温度对反应选择性(a)和时空收率(b)的影响 (3000 h⁻¹, $\varphi_{MN,0}$: $\varphi_{CO,0}$: $\varphi_{N_2,0}$ =25:50:25) Fig.7 Effect of temperatures on the selectivity (a) and *STY* (b) (3000 h⁻¹, $\varphi_{MN,0}$: $\varphi_{CO,0}$: $\varphi_{N_2,0}$ =25:50:25)

结果表明,在 120~150℃范围内,随着温度升高,草酸二甲酯的时空收率先增加再降低,在 140℃

时时空收率达到最大值 1004 g/(L·h), 而选择性随着 温度升高变化不大, 但 150℃时有明显下降, 这是 因为亚硝酸甲酯在温度过高时易发生分解反应,生 成副产物甲醇和甲醛^[14]:

$$2CH_{3}ONO \rightarrow CH_{3}OH + CH_{2}O + 2NO$$
(6)

此外, 亚硝酸甲酯还会被催化分解产生甲醇和 甲酸甲酯:

 $4CH_3ONO \rightarrow CHOOCH_3 + 2CH_3OH + 4NO$ (7)

式(6)、(7)的反应会造成选择性降低,DMO时 空收率也随之降低。工业上为防止催化剂在运行过 程中飞温,多将反应温度控制在 140℃。基于本实 验的结果,最终确定 140℃作为最优反应温度。 2.3.4 催化剂稳定性评价实验

在 140℃对 Pd-14La 催化剂进行了 100 h 的稳 定性评价实验,结果如图 8 所示。图 8 结果表明, 此催化剂的时空收率及选择性基本保持不变,具有 良好的稳定性。



(a). 选择性(Selectivity of DMO); (b). 归一化时空收率(Normalized STY of DMO)



2.3.5 助剂效应的对比验证

工业生产用 Pd/Al₂O₃ 催化剂载钯量为 1%(记为 1%Pd-Q1)。为对 La 助剂的效应进行研究,本文同时自制了含钯量 1%的催化剂(其 La 含量与 Pd-14La 相同,记为 1%Pd-14La)。将 3 种催化剂在前文优选的实验条件下(140°C,3000 h⁻¹, $\varphi_{MN,0}$: $\varphi_{CO,0}$: $\varphi_{N2,0}$ = 25:50:25)进行催化性能评价的对比,结果列于表 4。

表 4 Pd-14La 与工业催化剂性能对比

Tab.4 Comparison in performance of the industrial catalyst with

Pd-14La				
Catalysts	ω(Pd)/%	X _{MN} /%	$STY_{\rm DMO}/(g/(L \cdot h))$	S _{DMO} /%
Pd-14La	0.2	88.6	1004	99.0
1%Pd-Q1	1	85.5	854	98.9
1%Pd-14La	1	89.1	1012	99.1

表4数据表明,添加助剂镧可以改善催化性能。 含Pd量仅0.2%的Pd-14La表现出良好的催化活性, 甚至优于含Pd量1%的工业催化剂。表明助剂La 的添加可以降低贵金属Pd的用量,节约催化剂制 造成本。

3 结论

1) 采用 La、Mg、Fe 为助剂,能提高一氧化碳-亚硝酸甲酯偶联合成草酸二甲酯的 Pd/Al₂O₃ 催化剂的时空收率和选择性,其中以 La 助剂效果最佳。

2) 以 La 为助剂,当载体中 La₂O₃/α-Al₂O₃=14 mg/g 时,制得的 Pd/Al₂O₃ 催化剂具有最佳催化活 性。表征分析结果表明,此时 La₂O₃ 以单层分散在 α-Al₂O₃ 表面上,制备所得催化剂活性中心钯的晶粒 最小,平均粒径 5~12 nm,分散度最高。

3) 在反应温度 140℃, 空速 3000 h⁻¹, 进气体 积比为 MN:CO:N₂=25:50:25 的优化反应条件下,含 钯量为 0.2%的 Pd-14La 催化剂具有良好的稳定性, 催化转化率为 88.6%, 选择性达到 99.0%, 时空收 率为 1004 g/(L·h), 性能指标优于钯含量为 1%的工 业催化剂。表明助剂的添加可以减少贵金属 Pd 的 用量。

参考文献:

[1] FAN C, LUO M, XIAO W D. Reaction mechanism of

methyl nitrite dissociation during co catalytic coupling to dimethyl oxalate: A density functional theory study[J]. Chinese journal of chemical engineering, 2016, 24(1): 132-139.

- [2] SHIOMO Y, TOKUO MATSUZAKI T, MASUNAGA K. Process for the preparation of a diester of oxalic acid: US4874888[P]. 1989-10-17.
- [3] 陈庚申, 严慧敏, 薛彪. 一氧化碳和亚硝酸酯合成草酸 酯和草酸[J]. 天然气化工. 1995, 20(4): 5-10.
 CHEN G S, YAN H M, XUE B. Synthesis of oxalate and oxalic acid via coupling of CO with nitrous acid esters[J].
 Nature gas Industry, 1995, 20(4): 5-10.
- [4] 赵秀阁, 吕兴龙, 赵红钢, 等. 气相法 CO 与亚硝酸甲 酯偶联合成草酸二甲酯用 Pd/α-Al₂O₃ 催化剂的研究[J]. 催化学报, 2004, 25(2): 125-128.
 ZHAO X G, LÜ X L, ZHAO H G, et al. Study on Pd/α-Al₂O₃ catalyst for vapor-phase coupling reaction of CO with CH₃ONO to (CH₃OOC)₂[J]. Chinese journal of catalysis, 2004, 25(2): 125-128.
- [5] 高正虹, 胡超权, 李振花, 等. 一氧化碳偶联制草酸二乙酯用 Pd-Fe/α-Al₂O₃催化剂的表面结构[J]. 催化学报, 2004, 25(3): 205-209.
 GAO Z H, HU C Q, LI Z H, et al. Surface structure of Pd-Fe/α-Al₂O₃ catalyst for CO coupling to diethyl oxalate
- [6] 姚元根,张鑫,潘鹏斌,等.CO气相偶联合成草酸二甲 酯用催化剂及其制备方法:CN105289589A[P]. 2016-02-03.
 YAOYG, ZHANGX, PANPB, et al. Catalyst for

[J]. Chinese journal of catalysis, 2004, 25(3): 205-209.

synthesizing dimethyl oxalate with CO gas phase via coupling and preparation method of catalyst: CN105289589A[P]. 2016-02-03.

- [7] 李斯琴, 刘俊涛, 蒯骏. CO 偶联制备草酸酯的催化剂: CN102649056B[P]. 2016-01-13.
 LI S Q, LIU J T, KUAI J. Catalyst for preparing oxalate through coupling of CO (carbon monoxide): CN102649056B[P]. 2016-01-13.
- [8] 张玉芬,谢有畅,肖念华,等.添加剂 MgO 和 La₂O₃ 对 甲烷化镍催化剂的影响[J].石油化工,1985,14(3):

141-147.

ZHANG Y F, XIE Y C, XIAO N H, et al. Effect of MgO and La₂O₃ additives on Ni methanation catalyst[J]. Petrochemical Technology, 1985, 14(3): 141-147.

 [9] 谢有畅, 钱民协, 唐有祺. 添加剂 La₂O₃ 对甲烷化催化 剂中镍的分散度和热稳定性的影响[J]. 中国科学: 化 学, 1983(9): 788-795.

XIE Y C, QIAN M X, TANG Y Q. The effect of La_2O_3 on the nickel dispersion and stability of the methanation catalyst[J]. Scientia Sinica: Chimica, 1983(9): 788-795.

- [10] XIE Y C, TANG Y Q. Spontaneous monolayer dispersion of oxides and salts onto surfaces of supports: applications to heterogeneous catalysis[J]. Adv Catal, 1990(37): 1-43.
- [11] 赵彬. 助剂和Pd含量对全Pd催化剂性能的影响[J]. 贵金属, 2009, 30(4): 9-12.
 ZHAO B. Effects of the additives and Pd loading on the properties of Pd-only catalysts[J]. Precious metals, 2009, 30(4): 9-12.
- [12] 袁涌天,尹燕华,周旭,等.Mg、La 助剂在镍基甲烷 化催化剂中的协同作用[J]. 工业催化, 2015, 23(3): 208-212.

YUAN Y T, YIN Y H, ZHOU X, et al. Synergistic reaction of Mg and La assistants in nickel based catalysts for methanation [J]. Industrial catalysis, 2015, 23(3): 208-212.

 [13] 张斌, 吴念祖, 谢有畅, 等. MoO₃ 在低比表面载体 α-Al₂O₃ 上的分散容量测定[J]. 物理化学学报. 1998, 14(4): 358-360.

ZHANG B, WU N Z, XIE Y C, et al. Measure of dispersion capacity of MoO₃ on low specific surface support α -Al₂O₃[J]. Acta physic-chimica sinica, 1998, 14(4): 358-360.

[14] 计扬. CO 催化偶联制草酸二甲酯反应机理、催化剂和动力学的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
JI Y. Study of catalyst, mechanism, and intrinsic kinetis of CO catalytic coupling to dimethyl oxalate (DMO)[D].
Shanghai: East China University of Science and Technology, 2010.