

Cu-HZSM-5 上氯苯气相羟化反应及催化剂失活

陈灵晶, 林海强, 严 斌, 杨乐夫

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建厦门 361005)

摘要: 研究了 Cu-HZSM-5 催化剂上的氯苯气相羟化合成苯酚反应及催化剂的失活情况。发现在 773 K 和水/氯苯体积比为 3 的反应条件下, 1.6% Cu-HZSM-5 催化剂上氯苯转化率高达 82.4%, 苯酚选择性为 98.2%, 但催化性能随着反应的进行有逐渐下降的趋势。采用 X 射线衍射、氮气静态吸附、X 射线能谱和吡啶吸附红外光谱等手段对反应前后的催化剂进行了表征。结果表明, 铜的流失、HZSM-5 分子筛骨架脱铝、晶格塌陷和积炭是导致催化剂失活的主要原因。

关键词: 氯苯; 气相羟化; 苯酚; 铜; HZSM-5 分子筛; 催化剂失活

中图分类号: O643

文献标识码: A

Gas-Phase Hydroxylation of Chlorobenzene Over Cu-HZSM-5 and Catalyst Deactivation

CHEN Lingjing, LIN Haiqiang*, YAN Bin, YANG Lefu

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Catalytic performance and deactivation of the Cu-HZSM-5 catalyst for gas-phase hydroxylation of chlorobenzene to phenol were studied. Under the conditions of 773 K and water/chlorobenzene volume ratio of 3, a chlorobenzene conversion of 82.4% and a phenol selectivity of 98.2% were obtained. Deactivation of the Cu-HZSM-5 catalyst was observed during the reaction. Characterization by X-ray diffraction, N₂ static adsorption, energy dispersive X-ray spectroscopy, and infrared spectroscopy of adsorbed pyridine was performed on fresh, used, and regenerated catalysts to study the essence of the catalytic reaction and catalyst deactivation. The leaching of copper from the catalyst, framework dealumination of HZSM-5, and coking were the main causes for the catalyst deactivation.

Key words: chlorobenzene; gas-phase hydroxylation; phenol; copper; HZSM-5 zeolite; catalyst deactivation

苯酚是重要的有机化工原料,主要用于生产酚醛树脂、双酚 A、水杨酸和壬基酚等。目前,世界上约 92% 的苯酚采用异丙苯法生产,该法产品质量稳定,能耗低,但受联产物丙酮的市场行情影响较大。从原子经济性和绿色化学角度考虑,苯直接氧化羟化制苯酚是理想的合成路径,但目前开发中的基于 N₂O, H₂O₂ 和氧气等氧化剂的方法远未达到工业生产的要求^[1]。相当数量的苯酚曾采用 Rasching-

Hooker 法生产,该法包含两个步骤:一是苯氧氯化生成氯苯(C₆H₆ + HCl + 1/2O₂ → C₆H₅Cl + H₂O),二是氯苯气相羟化生成苯酚和氯化氢(C₆H₅Cl + H₂O → C₆H₅OH + HCl)。因氯化氢可循环使用,净反应结果表现为消耗苯及氧气得到苯酚,原料成本相当低廉。

氯苯气相催化羟化生成苯酚是 Rasching-Hooker 法的关键步骤,传统的铜修饰羟基磷灰石催化剂

收稿日期: 2006-11-08。第一作者: 陈灵晶,女,1981年生,硕士研究生。

联系人: 林海强。Tel: (0592)2182440; E-mail: hqlin@xmu.edu.cn。

基金来源: 国家自然科学基金(20603029); 厦门大学化学人才基地项目(J0630429)。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>)。

上单程氯苯转化率仅为 10% ~ 15%，选择性约为 95%，主要副产物为苯^[2~4]。一些磷酸盐(如磷酸镧和磷酸铈)^[5~7]和改性的分子筛^[8~10]也可作为该反应的催化剂,其中以经铜、镍离子交换的高硅 MFI 型分子筛的性能最佳。本文考察了氯苯气相脱氯羟基化合成苯酚反应中 Cu-HZSM-5 催化剂的催化性能、反应条件及失活情况,并结合 X 射线衍射(XRD)、氮气静态吸附、X 射线能谱(EDS)和吡啶吸附红外光谱表征结果进行了讨论。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

HZSM-5 分子筛 ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 30$)、Na Y 分子筛和 SiO_2 小球分别由南开大学化工厂、浙江温州华华集团公司和青岛海洋化工有限公司提供。将在 873 K 下煅烧处理 2 h 的 HZSM-5 与适量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液均匀混合,室温下陈化 20 h,放入 383 K 烘箱中烘干 3 h,最后在马弗炉中于 823 K 焙烧 4 h,得到铜含量为 1.0% ~ 1.6% 的浅蓝色粉末状 Cu-HZSM-5 催化剂。

1.2 催化剂的活性评价

将 500 mg 20 ~ 40 目的 Cu-HZSM-5 催化剂装入内径 8 mm 的石英反应管中,上方填充适量石英砂。以高纯氮为载气,用微量注射泵将反应底物氯苯和水向反应管中定量输送。用冰盐浴冷凝收集反应产物,加入足量乙醇及内标物甲苯,搅匀后在 GC-8800 型气相色谱仪(上海科创公司, DB5 毛细管色谱柱, 30 m \times 0.25 mm \times 1 μm)上分析氯苯、苯酚和苯的含量。气相产物中 H_2 、CO 和 CO_2 等的含量在 GC-920 型气相色谱仪(上海海欣公司,碳分子筛 TDX-01 填充柱)上分析。积炭量通过比较反应前后干燥催化剂的质量来测得。除非特别指出,文中列出的氯苯转化率及苯酚选择性数据均为初始反应 1 h 内的平均结果。失活催化剂的再生方法是在 773 K 下通空气氧化 2 h。

1.3 催化剂的表征

粉末 XRD 测定在 PANalytical X'Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪上进行,以 Cu K ($\lambda = 0.15406$ nm)为辐射源,管压 40 kV,管流 30 mA。

氮气静态吸附表征在 Micromeritics ASAP 2010 型吸附仪上进行,测试前先将样品在 393 K 下真空脱气 2 h,再在 573 K 下真空脱气 4 h。由于 HZSM-5 分子筛为微孔材料,样品比表面积和孔径分布的

计算分别选用 Dubinin-Radushkevich 和 Horvath-Kawazoe 法。

催化剂元素组成分析在 LEO 1530 型场发射高分辨扫描电镜上进行,利用仪器配置的 X 射线能谱仪测定催化剂上铜、硅及铝的相对含量。

吡啶吸附红外光谱表征在 Nicolet Nexus-XT FT-IR 光谱仪上进行,采用 MCT-B 检测器。将催化剂升温至 773 K 真空脱气 30 min 后,降温至 323 K 采集红外光谱作为背景。在 323 K 下引入吡啶至吸附平衡后,真空脱气除去体系中非化学吸附的吡啶,升温并采集红外光谱。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性及反应参数优化

表 1 列出了以 HZSM-5, Na Y 和 SiO_2 小球为载体制备的催化剂的催化性能。可以看出, Cu-HZSM-5 催化剂表现出优良的氯苯气相羟基化的催化活性。在 773 K 和水/氯苯体积比为 2 的反应条件下, 1.6% Cu-HZSM-5 表现出最优的催化性能,氯苯转化率达 66.1%, 苯酚选择性约为 97.2%, 有少量苯、积炭及 CO_x 等副产物生成。1.0% Cu-HZSM-5 催化剂上氯苯转化率较低, 2.0% Cu-HZSM-5 上氯苯转化率接近 1.6% Cu-HZSM-5 催化剂,但苯酚选择性略差。HZSM-5 分子筛也具有一定的催化能力,但氯苯转化率仅为 13.4%, 苯及其它副产物的选择性超过 10%。显然,活性组分铜的加入显著提高了 HZSM-5 分子筛的催化性能。但 Cu 负载量高于 1.6% 时,对氯苯转化率影响不大,苯酚选择性却有下降。Na Y 和 SiO_2 小球都不适合作为氯苯气相羟基化反应催化剂的载体, 1.6% CuO/ SiO_2 和 1.6% Cu/Na Y 催化剂上完全不能生成苯酚。

表 1 不同催化剂样品对氯苯气相羟基化反应的催化性能
Table 1 Catalytic performance of different catalysts for gas-phase hydroxylation of chlorobenzene

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)		
		Phenol	Benzene	$\text{CO}_x + \text{coke}$
HZSM-5	13.4	88.6	10.4	~ 1.0
2.0% Cu-HZSM-5	67.8	96.1	2.6	~ 1.3
1.6% Cu-HZSM-5	66.1	97.2	2.3	~ 0.5
1.0% Cu-HZSM-5	57.4	97.5	2.0	~ 0.5
1.6% Cu/Na Y	1.2	0	0	~ 1.2
1.6% CuO/ SiO_2	1.5	0	1.0	~ 0.5

Reaction conditions: catalyst = 500 mg, $T = 773$ K, nitrogen carrier gas, GHSV = 1200 ml/(g·h), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ flux = 2.0 ml/(g·h), $V(\text{H}_2\text{O})/V(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) = 2$.

图 1 示出了不同反应温度下 1.6 %Cu-HZSM-5 催化剂上的氯苯气相羟化反应性能. 可以看出, 在 673 K 时, 氯苯的转化率仅为 12.8 %. 当温度提升至 723 K, 氯苯的转化率增至 55.8 %. 在 723 ~ 833 K 范围内继续提高反应温度时, 氯苯转化率持续增大, 但增大幅度减缓.

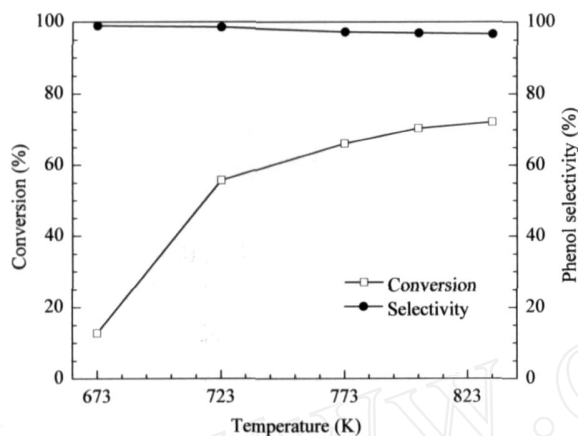


图 1 反应温度对 1.6 %Cu-HZSM-5 催化剂上氯苯气相羟化反应的影响

Fig 1 Influence of reaction temperature on catalytic performance of 1.6 % Cu-HZSM-5 for gas-phase hydroxylation of chlorobenzene

(Other reaction conditions are the same as in Table 1.)

一般认为, 卤代烃羟化反应为亲核取代机理, 反应机制可能是 S_N1 和 S_N2 或二者共存. 对于氯苯气相羟化反应, 有效的催化剂应具备活化水分子使之转化为活性羟基及活化氯苯分子 C-Cl 键的功能. 从化学键能上看, O-H 和 C-Cl 键分别约为 459 和 327 kJ/mol, 即水分子的活化比氯苯的活化更困难, 因此 Cu-HZSM-5 催化剂上氯苯气相羟化所需的反应温度较高与水分子活化转化为活性羟基的活化能较大有关. 从图 1 还可以看出, 在 673 ~ 833 K 范围内改变反应温度对苯酚选择性影响不大, 随着反应温度的升高, 苯酚选择性略有下降, 在 833 K 时苯酚选择性下降至 96.7 %, 产物中苯的含量有所提高.

图 2 示出了反应温度为 773 K 时改变反应物料中水/氯苯体积比对 1.6 %Cu-HZSM-5 催化剂上氯苯气相羟化反应的影响. 可以看出, 固定氯苯加入量为 2.0 ml/(g·h) 时, 随着水/氯苯体积比在 1 ~ 3 范围内增大, 氯苯转化率和苯酚选择性都明显增加, 但当水/氯苯体积比超过 3 后, 催化剂的催化性能基本趋于稳定.

传统的氯苯气相羟化催化剂铜修饰羟基磷灰石稳定性差, 通常使用数小时后就需通入空气氧化除

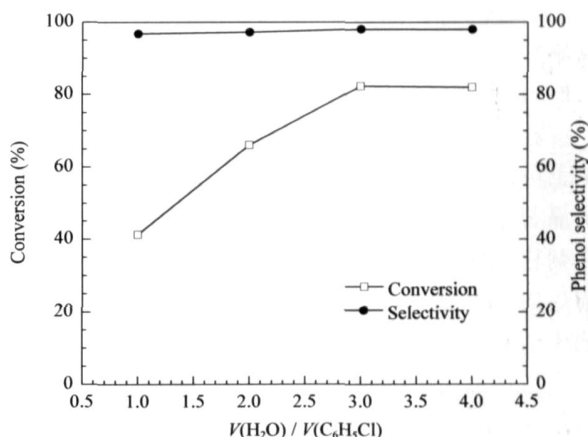


图 2 水/氯苯体积比对 1.6 %Cu-HZSM-5 催化剂上氯苯气相羟化反应的影响

Fig 2 Influence of H_2O / C_6H_5Cl ratio on catalytic performance of 1.6 % Cu-HZSM-5 for gas-phase hydroxylation of chlorobenzene

(Other reaction conditions are the same as in Table 1.)

去积炭并导入水蒸气活化以便继续使用^[4]. Cu-HZSM-5 催化剂同样存在活性下降较快的缺点. 图 3 示出了在 773 K 和水/氯苯体积比为 3 时 1.6 % Cu-HZSM-5 催化剂催化活性随反应时间的变化. 可以看出, 反应初始时氯苯转化率达 82.4 %, 苯酚选择性为 98.2 %, 随着反应的进行, 氯苯转化率持续下降, 反应 11 h 时氯苯转化率已降至 52.1 %. 反应初期苯酚选择性相对较低, 反应产物中的苯较多; 随反应时间延长, 选择性略有提高, 可达 99 %. 将反应 11 h 后的催化剂通空气氧化再生后继续使用, 发现反应初始时氯苯转化率和苯酚选择性可恢复到新鲜催化剂的水平, 但活性下降速率加快, 反应

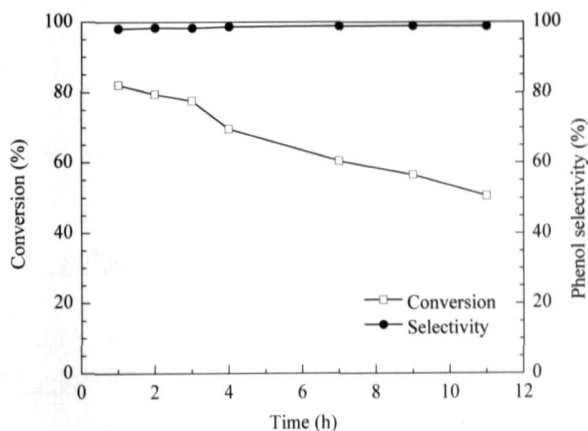


图 3 1.6 %Cu-HZSM-5 的催化活性随反应时间的变化

Fig 3 Changes in the catalytic activity of 1.6 %Cu-HZSM-5 with reaction time

(Reaction conditions are the same as in Table 1 except $V(H_2O) / V(C_6H_5Cl) = 3$.)

5 h 后氯苯转化率已降至 50 % 左右,而苯酚选择性基本稳定,保持在 98.5 % 以上。

2.2 催化剂表征结果

在合适的反应条件下,氯苯在 Cu-HZSM-5 催化剂上可以高效率地羟化生成苯酚,其转化率及选择性显著高于传统的铜修饰羟基磷灰石催化剂,但催化剂稳定性差仍是其致命缺点。为此,我们对反应前后的 Cu-HZSM-5 催化剂进行了表征,以探索催化剂失活的本质。

图 4 示出了 HZSM-5 分子筛、反应前后及氧化再生的 Cu-HZSM-5 催化剂的 XRD 谱。可以看出,反应前后及氧化再生的 Cu-HZSM-5 催化剂的 XRD 谱与 HZSM-5 分子筛基本相同,说明经过浸渍、煅烧、氯苯气相羟化反应及氧化再生等处理后, HZSM-5 分子筛的晶相结构未发生明显改变。新鲜 1.6 % Cu-HZSM-5 上无法观测到铜氧化物(CuO 和 Cu₂O 等)或金属铜的衍射峰,说明铜以高分散状态分布在催化剂上。反应 8 h 后的 Cu-HZSM-5 的 XRD 谱与新鲜催化剂基本相同,但部分衍射峰的形状及相对强度有少许差异。例如,反应后的催化剂在 $2\theta = 7.5^\circ \sim 9.5^\circ$ 的衍射峰强度与新鲜催化剂相比明显下降;新鲜催化剂在 $2\theta = 22.5^\circ \sim 23.5^\circ$ 出现了两个衍射峰,而反应后此区间的衍射峰变为单峰,相对强度却有所增大。这些均说明反应前后催化剂的精细结构已发生改变。在 773 K 下氧化再生后,催

化剂的 XRD 谱恢复至与新鲜状态相近。

硅铝分子筛通常具有水热稳定性差的缺点,而氯苯气相羟化反应是在较高温度及较高水蒸气浓度的条件下进行的,因此 HZSM-5 分子筛晶体不可避免地会发生一定程度的晶格塌陷及骨架脱铝,从而导致反应前后催化剂的 XRD 谱有所变化。此外,表面积炭可能也是造成这种变化的原因之一。而在催化剂的再生过程中, HZSM-5 分子筛晶体发生重构,结晶度提高,同时表面积炭消除,因而催化剂的 XRD 谱得以恢复至与新鲜状态相近。

表 2 列出了采用氮气静态吸附法测定的 HZSM-5 以及反应前后和氧化再生的 1.6 % Cu-HZSM-5 催化剂的比表面积、平均微孔孔径及微孔体积数据。新鲜 1.6 % Cu-HZSM-5 催化剂的各项数据与 HZSM-5 分子筛基本相同,说明以高分散状态分布于 HZSM-5 分子筛中的铜组分对 HZSM-5 的微孔孔道体系影响甚微。反应 8 h 后的 Cu-HZSM-5 催化剂的比表面积和微孔体积明显减小,平均微孔孔径基本不变。经氧化再生后,催化剂的比表面积、平均微孔孔径和微孔体积与反应后样品相比均无明显变化。可见,尽管反应过程中产生的积炭对 Cu-HZSM-5 催化剂表面及微孔体系有所影响,但苛刻的反应条件所导致的 HZSM-5 分子筛的晶格塌陷或晶型转变才是催化剂比表面积和微孔体积损失的主要原因,而且这种破坏作用是不可逆的。

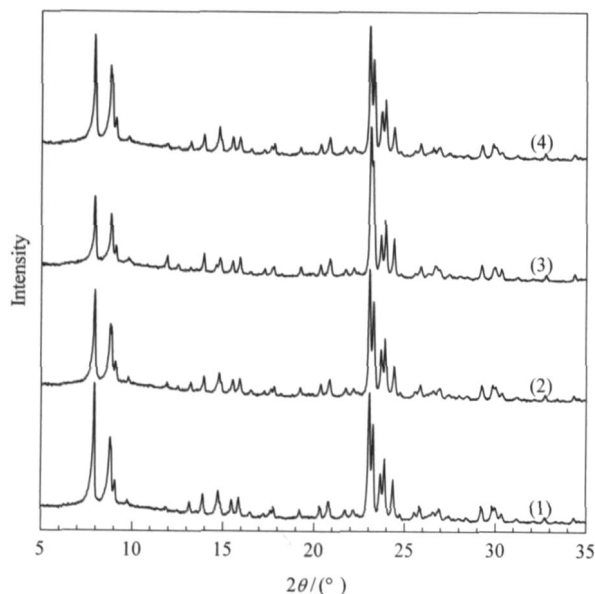


图 4 HZSM-5 和 1.6 % Cu-HZSM-5 催化剂样品的 XRD 谱

Fig 4 XRD patterns of HZSM-5 and 1.6 % Cu-HZSM-5 samples

(1) HZSM-5, (2) 1.6 % Cu-HZSM-5 (fresh),

(3) 1.6 % Cu-HZSM-5 (used), (4) 1.6 % Cu-HZSM-5 (regenerated)

表 2 HZSM-5 和 1.6 % Cu-HZSM-5 催化剂样品的比表面积和孔径分布

Table 2 Specific surface area, average micropore diameter, and micropore volume of HZSM-5 and 1.6 % Cu-HZSM-5

Catalyst	Specific surface area (m ² /g)	Average micropore diameter (nm)	Micropore volume (cm ³ /g)
HZSM-5	577	0.546	0.158
1.6 % Cu-HZSM-5 (fresh)	581	0.561	0.154
1.6 % Cu-HZSM-5 (used)	464	0.553	0.136
1.6 % Cu-HZSM-5 (regenerated)	463	0.550	0.133

表 3 列出了反应前后及氧化再生的 1.6 % Cu-HZSM-5 催化剂的 EDS 元素分析结果。反应 8 h 后, Cu-HZSM-5 的硅铝比有所提高,从 31.4 增至 32.6,活化再生导致硅铝比进一步增大,达到 34.4,表明反应过程中存在 HZSM-5 分子筛骨架脱铝现象。EDS 检测出新鲜催化剂上铜含量约为 1.8 %,但反应 8 h 及再生催化剂中却无法检测到铜的存在,表明铜含量已低于 1.0 %。这充分说明反应过程

中铜逐渐从催化剂上流失,且流失程度严重.铜流失的主要途径可能是形成了挥发性的铜氯化物(CuCl 或 CuCl_2)^[4].

表 3 1.6%Cu-HZSM-5 催化剂的 EDS 元素分析结果

Table 3 Elemental analysis of the 1.6%Cu-HZSM-5 catalysts by EDS

Catalyst	$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	Cu content (%)
1.6%Cu-HZSM-5 (fresh)	31.4	~ 1.8
1.6%Cu-HZSM-5 (used)	32.6	< 1.0
1.6%Cu-HZSM-5 (regenerated)	34.4	< 1.0

Cu-HZSM-5 催化剂的酸中心与其催化氯苯气相羟化反应性能密切相关.采用吡啶吸附红外光谱对 HZSM-5 以及反应前后和氧化再生的 1.6%Cu-HZSM-5 催化剂进行了表征,结果如图 5 和表 4 所示.可以看出, HZSM-5 上存在数量大致相等的 L 酸和 B 酸中心,而新鲜 1.6%Cu-HZSM-5 催化剂上 L 酸中心数量增多,显著高于 HZSM-5, B 酸中心相应减少.该现象应该与催化剂制备过程中发生的 Cu^{2+} 和 H^+ 之间的离子交换行为有关.反应 8 h 后的 Cu-HZSM-5 催化剂上 L 酸和 B 酸中心数量明显降低,二者比例也降至 4.10.经氧化除去积炭后, L 酸和 B 酸中心数量有所增加,二者比例升至 4.92,说明反应过程中产生的积炭对表面酸中心有一定的掩蔽作用.但再生催化剂的 L 酸和 B 酸中心数量及二者的比例仍明显低于新鲜催化剂,表明催化剂上铜的流失以及 HZSM-5 分子筛晶格塌陷和骨架脱

表 4 HZSM-5 和 1.6%Cu-HZSM-5 催化剂的酸中心吸附吡啶的红外光谱表征结果

Table 4 Acidity of HZSM-5 and 1.6%Cu-HZSM-5 measured by IR spectroscopy of adsorbed pyridine

Catalyst	Peak area		L/B ratio
	L_{Py} (1450 cm^{-1})	B_{Py} (1542 cm^{-1})	
HZSM-5	5.76	6.47	0.89
1.6%Cu-HZSM-5 (fresh)	19.89	2.18	9.12
1.6%Cu-HZSM-5 (used)	5.21	1.27	4.10
1.6%Cu-HZSM-5 (regenerated)	9.90	2.01	4.92

铝也导致了 L 酸和 B 酸中心数量和分布的改变. Cu-HZSM-5 催化剂上 L 酸和 B 酸中心数量和分布的变化与催化剂失活密切相关.

2.3 关于催化剂失活的讨论

结合 XRD、氮气静态吸附、EDS 元素分析和吡啶吸附红外光谱表征结果,可以从以下几方面来解释 Cu-HZSM-5 催化剂的失活现象.

首先,反应过程中铜逐渐流失可导致催化活性中心数量减少.从表 1 中的催化活性数据看, HZSM-5 分子筛交换适量铜离子后,其氯苯气相羟化反应的催化性能显著提高.吡啶吸附红外光谱表征显示相应催化剂的 L 酸中心数量显著增多, B 酸中心数量相应减少,暗示 HZSM-5 分子筛上经 Cu^{2+} 和 H^+ 离子交换形成的 L 酸中心可能是氯苯气相羟化反应的活性中心. EDS 元素分析结果表明,反应过程中铜逐渐从催化剂上流失,从而造成 L 酸活性中心数量逐渐减少,反应性能降低.

第二,反应过程中 HZSM-5 分子筛骨架脱铝和晶格塌陷造成了催化活性中心数量减少及微孔孔道体系破坏. HZSM-5 分子筛存在水热稳定性不高的缺点,高温下长时间接触水蒸气可引发骨架脱铝,骨架中铝含量的降低意味着分子筛离子交换容量的减少,也必然造成部分催化活性中心的消失. XRD 和氮气静态吸附表征结果表明,在恶劣条件下进行的氯苯气相羟化反应造成 HZSM-5 分子筛结晶度、比表面积和微孔体积下降,这种变化在一定程度上降低了反应底物和产物在分子筛孔内的扩散速率.

第三,积炭可掩蔽催化活性中心并造成微孔孔道堵塞.氯苯气相羟化反应过程中, Cu-HZSM-5 催化剂的酸中心上发生积炭反应,虽然高温下水蒸气能够与表面部分积炭发生水炭反应而及时除去部分

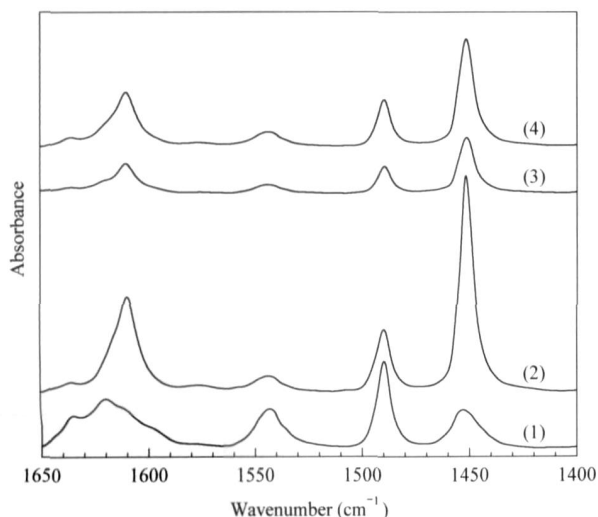


图 5 HZSM-5 和 1.6%Cu-HZSM-5 吸附吡啶的红外光谱

Fig 5 IR spectra of pyridine adsorbed on HZSM-5 and 1.6%Cu-HZSM-5

(1) HZSM-5, (2) 1.6%Cu-HZSM-5 (fresh), (3) 1.6%Cu-HZSM-5 (used), (4) 1.6%Cu-HZSM-5 (regenerated)

积炭,但仍有相当数量的积炭物覆盖在催化剂的表面,使一些催化活性中心丧失功能。此外,积炭会堵塞 HZSM-5 分子筛的微孔孔道,降低反应底物和产物的孔内扩散速率。

3 结 论

浸渍法制备的 Cu-HZSM-5 是氯苯气相羟化制苯酚的优良催化剂,催化剂的铜负载量、水/氯苯比例及反应温度对反应性能有较大影响。在反应温度为 773 K 和水/氯苯比例为 3 时,1.6% Cu-HZSM-5 表现出最佳的催化性能,氯苯转化率高达 82.4%,苯酚选择性约为 98.2%。Cu-HZSM-5 催化性能呈现出随着反应时间的延长而逐渐下降的趋势。基于 X 射线衍射、表面及孔分析、吡啶吸附红外光谱及元素分析结果可以推断,Cu-HZSM-5 上铜组分的流失、ZSM-5 分子筛骨架脱铝及晶相变化和表面积炭是导致催化剂逐渐失活的主要原因。如何抑制催化剂失活并探明反应机理是进一步研究的重点。

参 考 文 献

- 1 党红翌,张瑛. 齐鲁石油化工 (Dang H Y, Zhang Y. *Qilu Petrochem Technol*), 1999, **27**(2): 127
- 2 韦瑟麦尔,阿普. 工业有机化学. 周游,刘荣勋等译. 北京: 化学工业出版社 (Weissermel K, Arpe H J. *Industrial Organic Chemistry*. 3rd Ed. Zhou Y, Liu R X et al Transl. Beijing: Chem Ind Press), 1998. 193
- 3 Reichle W T. *J Catal*, 1970, **17**(3): 297
- 4 Figoli N S, Keselman H R, L'Argentiere P C, Lazzaroni C L. *J Catal*, 1982, **77**(1): 64
- 5 Kehl W, Rennard R. US 3 752 878. 1973
- 6 L'Argentiere P C, Keselman H R, Lazzaroni C L, Figoli N S. *React Kinet Catal Lett*, 1982, **21**(3): 305
- 7 Izumi Y, Mizutani Y. *Bull Chem Soc Jpn*, 1979, **52**(10): 3065
- 8 Nakajima H, Koya M, Ishida H, Minoura H, Takamatsu Y. *Microporous Mater*, 1994, **2**(4): 237
- 9 颜桂炆,林深,陈守正. 福建师范大学学报(自然科学版) (Yan G Y, Lin Sh, Chen Sh Zh. *J Fujian Teachers Univ (Natur Sci)*), 1998, **14**(1): 48
- 10 郑瑛,林深,陈守正. 石油化工 (Zheng Y, Lin Sh, Chen Sh Zh. *Petrochem Technol*), 1998, **27**(4): 241

(Ed L YX)

1 党红翌,张瑛. 齐鲁石油化工 (Dang H Y, Zhang Y.