

# 磷改性 MCM-22 分子筛上苯与 1-十二烯 烷基化合成十二烷基苯

田 玲, 李建伟, 李英霞, 陈标华

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 采用浸渍法制备了一系列用于苯和 1-十二烯烷基化合成十二烷基苯的磷改性 MCM-22 分子筛, 以 X 射线衍射(XRD)和固体  $^{27}\text{Al}$ 、 $^{31}\text{P}$  核磁共振,  $\text{N}_2$  吸附, 氨程序升温脱附( $\text{NH}_3$ -TPD), 热重(TG)和红外光谱(FT-IR)等表征技术, 结合固定床连续流动反应器中的性能评价, 较为系统地研究了磷改性对 MCM-22 分子筛的结构、表面酸性及其烷基化催化性能的影响。结果表明, 用磷改性 MCM-22 分子筛虽然不会影响分子筛的晶体结构, 但是会破坏分子筛上的 Si-O-Al 键, 使部分四配位铝转化为六配位铝。由于聚合态的磷酸盐可能与 Al 发生键合, 多聚态磷酸盐数量随着磷含量的增加而增多, 从而改变了分子筛的孔道大小和酸性, 使得强酸减少, 弱酸增多, 酸强度降低, 总酸量和 B 酸中心数随着磷含量的增加呈现先增后减的规律, L 酸减少。适当的磷含量有利于提高 MCM-22 分子筛对苯与 1-十二烯烷基化反应的催化选择性和稳定性, 改性磷含量为 0.5% 左右时产物 2-十二烷基苯收率最高。

**关键词:** MCM-22 分子筛; 磷改性; 苯; 1-十二烯; 烷基化

中图分类号: O643/TQ423 文献标识码: A

## Synthesis of Dodecylbenzene with Benzene and 1-Dodecene over MCM-22 Zeolite Modified with Phosphorus

TIAN Ling, LI Jianwei\*, LI Yingxia, CHEN Biaohua

(State Key Laboratory of Chemical Resources Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A series of MCM-22 zeolite catalysts modified with phosphorus were prepared by incipient wetness impregnation. The effects of phosphorus on the structure and acidity of the MCM-22 were studied using X-ray powder diffraction, solid-state  $^{27}\text{Al}$  and  $^{31}\text{P}$  nuclear magnetic resonance,  $\text{N}_2$  adsorption, temperature-programmed desorption of ammonia, thermogravimetry and IR spectroscopy of adsorbed pyridine. The alkylation of benzene with 1-dodecene to form dodecylbenzene was evaluated in a fixed-bed reactor. The results showed that the crystal structure was intact after modification, but there was partial breaking of the Al-O-Si bonds, and some tetrahedral aluminum was converted to octahedral aluminum. The formation of aluminum phosphate species and polyphosphate chains led to changes in the pore size and acidity. With an increase in the phosphorus content, the quantity of weak acid sites increased gradually, and the quantity of strong acid sites decreased. The quantities of the total acid sites and Brønsted acid sites increased initially and then decreased, and the quantity of Lewis acid sites decreased. A proper phosphorus content can improve the selectivity for 2-dodecylbenzene and the catalytic stability of the MCM-22 catalyst for the alkylation of benzene with 1-dodecene. For the MCM-22 modified with 0.5% of phosphorous, the maximum yield of 2-dodecylbenzene was obtained.

**Key words:** MCM-22 zeolite; phosphorus modification; benzene; 1-dodecene; alkylation

直链烷基苯(LAB)通常是指直链烷基碳数为 10~14 的烷基苯,主要用于直链烷基苯磺酸(LAS)及其盐的生产。LAS 是重要的洗涤剂单体,是世界上产量最大的合成表面活性剂,具有良好的生物降解性、溶解性和去污能力并且价格低廉,因此被广泛应用于各种类型的洗涤用品。工业上,LAB 主要是以苯与  $\alpha$ -烯烃为原料在催化剂作用下经烷基化制得,而目前所采用的催化剂主要是 HF 或  $AlCl_3$  等腐蚀性酸性物<sup>[1,2]</sup>,这会带来产品残渣难于处理、设备腐蚀和环境污染等一系列问题,因此开发对环境友好的固体酸催化剂具有重要意义。

美国环球油品公司(UOP)和西班牙 Petresa 公司合作开发的固体酸工艺已实现开拓性的工业化生产,该工艺采用含氟的  $SiO_2-Al_2O_3$  催化剂,克服了传统工艺的弊端,但催化剂对 2-直链烷基苯(2-LAB)选择性不高,仅有 30% 左右<sup>[3]</sup>。最近几年,以进一步提高催化剂活性和选择性为目的的基于分子筛和负载杂多酸催化剂的 LAB 合成的研究报道逐年增多,其中分子筛主要以具有十二元环孔道体系的介孔分子筛为主,如  $\gamma$  型、 $\beta$  型和丝光沸石等<sup>[4-6]</sup>。由于 MCM-22 分子筛孔道内部及晶体表面存在大量的十二元环超笼和半超笼,因此它在烷基化反应<sup>[7,8]</sup>中的应用越来越多,但用于长链烯烃烷基化反应方面的研究报道很少。李娟等<sup>[9]</sup>尝试用磷改性 MCM-22 分子筛,以提高其在苯与 1-十二烯烷基化中的催化性能,但研究的磷含量仅限于 0.5% 和 1.5%,对于最佳的磷含量及改性催化剂的制备未做系统研究,目前还没有相关研究的报道。

本文用所制备的磷改性 MCM-22 分子筛,对磷改性机理进行了分析,探讨了改性分子筛的孔道结构、酸性及对苯与 1-十二烯烷基化反应催化性能的变化规律,确定了较为适宜的磷含量。

## 1 实验部分

### 1.1 分子筛制备

精确称取 MCM-22 分子筛(抚顺催化剂厂提供,  $n(Si)/n(Al)$  为 30), 浸于  $(NH_4)_2HPO_4$  溶液中( $P/MCM-22$  质量比分别为 0.25%、0.5%、0.75%、1.0%、1.5% 和 2.0%), 在室温下搅拌、浸渍 24 h 后,置于 80 °C 恒温水浴上烘干至改性样品呈粉末状,然后放入烘箱中于 120 °C 干燥 4 h,再在马弗炉中程序升温至 540 °C 焙烧 6 h,即得不同磷含量的改性 MCM-22 分子筛样品。

### 1.2 分子筛物化性质表征

X 射线衍射(XRD)测试在日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶,石墨单色器,管电压 40 kV,管电流 50 mA,扫描范围  $2\theta = 3^\circ \sim 50^\circ$ 。

$^{27}Al$  和  $^{31}P$  固体 MAS NMR 在 Bruker 公司 AC-80 MHz 型傅里叶变换核磁共振波谱仪上完成。 $^{27}Al$  MAS NMR 谱采用单脉冲采样,共振频率 78.2 MHz,脉冲宽度 0.55  $\mu s$ ,累加间隔时间为 1 s,累加次数为 10 240 次,室温下以 977.5 Hz 扫描速率相对于  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  作化学变换。 $^{31}P$  MAS NMR 共振频率 121.49 MHz,脉冲宽度 1  $\mu s$ ,累加间隔时间为 1 s,累加次数为 6 000 次,室温下以 1 822.5 Hz 扫描速率相对于 85% 磷酸作化学变换。

磷改性 MCM-22 分子筛的比表面积和孔径分布在美国热电(Thermo Electron)公司的 Soptomatic 1990 型比表面-孔径分布测定仪上通过低温  $N_2$  吸附法测定。

氮程序升温脱附( $NH_3$ -TPD)采用 ELECTRON 公司的 TPDRO 1100 Series 多用程序升温脱附仪,称取 200 mg 样品装入吸附管中,载气为氦气,流量 30 ml/min。样品在 500 °C 下预处理 60 min,然后降至室温吸附氨气至饱和,再以 10 °C/min 升温至 100 °C 吹扫 60 min,最后以 10 °C/min 升温至 700 °C 进行程序升温脱附。

分子筛样品的总酸中心数在北京光学仪器厂生产的 PCT21A 型热重天平上测定。称取一定量样品放入天平中,通入氮气,升温至 400 °C 脱水至恒重后,在 200 °C 下通吡啶至恒重,根据每克催化剂吸附的吡啶量计算催化剂的总酸中心数。

分子筛样品的 B 酸与 L 酸在 Nicolet NEXUS 470 型红外光谱仪上测定。将 10 mg 样品制成自载片,于 400 °C,1 mPa 下处理 60 min,降至室温后,吸附吡啶 30 min,然后抽真空至 1 mPa,在 200 °C 下脱附 1 h,进行红外扫描。所得谱图中 1 450  $cm^{-1}$  附近吸收峰代表 L 酸,1 540  $cm^{-1}$  附近吸收峰代表 B 酸。依据两个吸收峰的面积计算 B 酸与 L 酸的比例, B 酸与 L 酸的校正因子分别为 1.13 和 1.28<sup>[10]</sup>。根据总酸中心数及 B 酸与 L 酸的比例计算样品的 B 酸和 L 酸中心数。

### 1.3 分子筛催化性能评价

分子筛催化性能评价在连续流动微型固定床反应器( $\phi$  4mm  $\times$  240 mm)中进行。经预备实验筛选

确定的评价条件为：催化剂装填量 0.5 g，粒度 60~80 目，苯/1-十二烯摩尔比 16:1，反应压力 2 MPa，反应温度 140 ℃，原料液质量空速 8 h<sup>-1</sup>。反应前分子筛在 N<sub>2</sub> 保护下于 260 ℃ 活化 4 h，待降至室温后，用苯清洗整个管路，将装置中 N<sub>2</sub> 排空，压力调至 2 MPa，并程序升温至反应温度，然后切换苯与 1-十二烯混合液进料。用日本岛津 QP5000-GC-MS 型色-质谱仪对产物进行定性分析，可以检测到由于烯烃双键异构而产生的 2-~6-十二烷基苯 (2-LAB~6-LAB) 等 5 种直链十二烷基苯异构体以及少量支链十二烷基苯，其中 2-LAB 为目的产物。产物定量分析在北京东西电子技术研究所生产的 GC-4000 (A) 型气相色谱仪上完成，色谱柱为 OV-101 毛细管柱 (φ 0.25 mm×30 m)，FID 检测器，采用面积校正归一化法对反应产物进行定量计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 结果

磷改性 MCM-22 分子筛样品的 XRD 谱如图 1 所示。经磷改性后的样品仍保持了 MCM-22 分子筛的拓扑结构<sup>[11]</sup>，晶体结构没有发生变化，但是衍射峰的强度随着磷含量的增加而有所减弱。说明改性后样品的相对结晶度降低，这可能与磷和分子筛骨架原子发生相互作用有关。

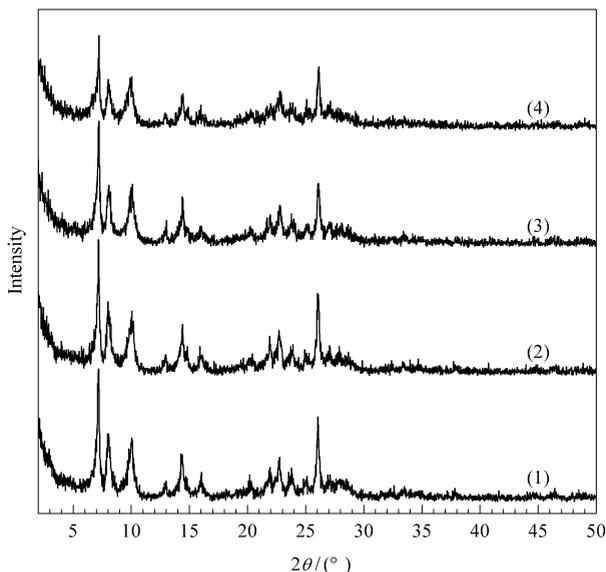


图 1 不同磷含量改性的 MCM-22 分子筛样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of the P-modified MCM-22 zeolite samples with different P contents  
(1) 0, (2) 0.5%, (3) 1.0%, (4) 2.0%

### 2.2 <sup>27</sup>Al 和 <sup>31</sup>P MAS NMR 分析

为进一步研究磷改性机理，对改性分子筛样品进行了 <sup>27</sup>Al 和 <sup>31</sup>P MAS NMR 分析。根据 Loewenstein 规则，常温下分子筛骨架中不存在 Al-O-Al 键合，只有 Al-(OSi)<sub>4</sub> 配位形式，所以如图 2(a) 所示，<sup>27</sup>Al MAS NMR 谱中只有一个骨架四配位 Al 峰，在 δ = 50 附近<sup>[12]</sup>。δ = 0 处的峰对应于六配位铝，一般归属为非骨架铝 Al-(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>，但 Woolery 等<sup>[13]</sup>研究表明，吸附 NH<sub>3</sub> 后六配位铝转化为四配位铝，因此六配位铝也可能是骨架铝，如 Al-(OSi)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> 等。磷含量为 0 和 0.5% 条件下制备的样品上，对应的 <sup>27</sup>Al MAS NMR 谱中四配位 Al 与六配位 Al 比例变化不大，而由 2.0% 磷制备的样品中四配位铝明显减少，且谱峰宽化，因此对它进行了分峰

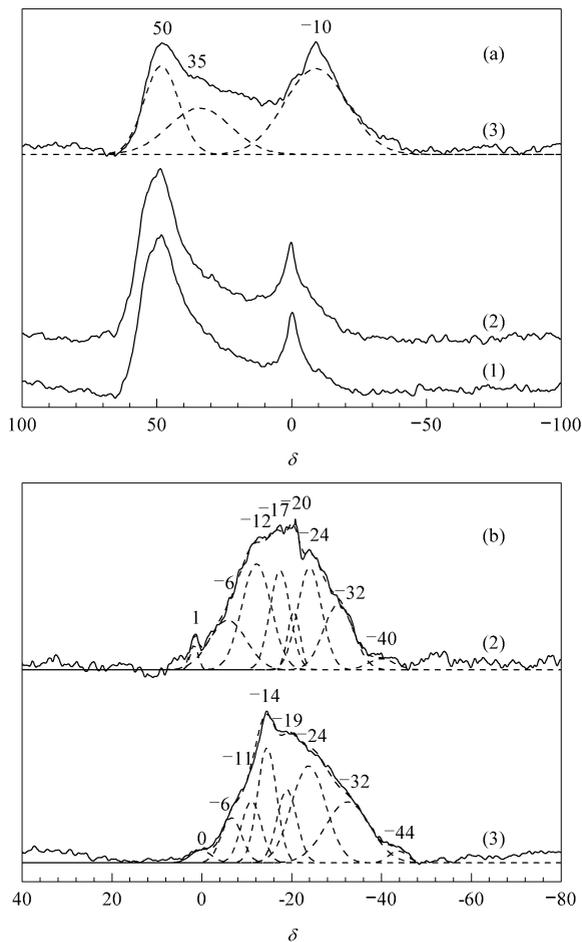


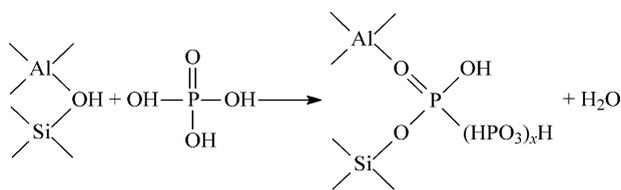
图 2 不同磷含量改性 MCM-22 分子筛样品的 <sup>27</sup>Al (a) 和 <sup>31</sup>P (b) MAS NMR 谱

Fig 2 <sup>27</sup>Al MAS NMR (a) and <sup>31</sup>P MAS NMR (b) spectra of P-modified MCM-22 zeolite samples with different P contents  
(1) 0, (2) 0.5%, (3) 2.0%

拟合. 根据文献 [14, 15], 分峰拟合后  $\delta = 35$  处的谱峰归属为扭曲的四配位铝或五配位铝. 由图可见随着磷含量的增加, 样品中六配位铝增多, 且化学位移降低, 文献 [15] 认为在低磷含量时, 六配位铝与少量的  $\text{PO}_4$  基团发生作用, 形成  $\text{Al}_{\text{oct-O-P}}$  结构, 其形式可能为  $\text{Al}-(\text{OSi})_2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_3\text{PO}_4)_m$ ; 当磷含量增加, 会发生六配位铝与多个 P 原子之间的交互作用, 所以化学位移逐渐降低. 以上分析表明, 磷的加入会破坏分子筛上 Si-O-Al 键, 使部分骨架四配位铝转化为六配位铝, 且均有可能与磷发生键合.

分子筛样品  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱及分峰拟合结果如图 2(b) 所示, 由于  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱较宽, 需要多峰拟合, 磷含量为 0.5% 的样品上主要峰的化学位移分别为 1, -6, -12, -17, -20, -24, -32 和 -40, 磷含量为 2.0% 的样品上峰位基本与 0.5% 相符, 个别峰化学位移移动  $\pm 3$  左右. Damodaran 等<sup>[16]</sup> 认为 0 附近的峰为  $[\text{PO}_4]$  结构, 即正磷酸结构; -6 峰为低聚合态磷或有单一 Al-O-P 键存在的磷四面体结构; -12 峰对应于中度聚合态磷; -17 处的峰可能为几种物质的叠加峰; -20 和 -24 处的峰均归属于存在二齿状 Al-O-P 键的聚合态磷; -32 峰有可能是二齿状 Al-O-P 键的多聚态磷或支链高聚态磷; -40 峰代表支链高聚态磷, 并可能与扭曲的四配位铝发生相互作用. 比较磷含量为 0.5% 与 2.0% 两个样品的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱发现, 随着磷含量的增加, 化学位移在 1 ~ -17 范围内的峰面积减小, -19 ~ -44 范围内的峰面积增大. 这说明磷含量增加使得低聚态磷减少, 多聚态磷增加, 并且与铝键合形式增多. 关于 Si-O-P 键合形式, 由于在  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱中, 四配位 Si-O-P 键化学位移 ( $\delta = -115$ ) 与  $\text{Si}(\text{SiO})_4$  ( $\delta = -114$ ) 重合, 不能排除其存在的可能性<sup>[16]</sup>.

综合以上分析认为可能的磷改性机理为:



磷的加入伴随着 Al-O-Si 键的水解, 并有磷酸铝物种产生. 当磷含量较小时, 低聚态磷酸盐物质居多; 随着磷含量的增加, 多聚态磷酸盐明显增加. 这与文献 [17] 观点一致.

## 2.3 分子筛样品比表面积和孔径

改性分子筛样品的比表面积和最可几孔径测定结果如表 1 所示. 由表可见, 随着磷含量的增加, 分子筛比表面积逐渐减小, 但变化不大. 适量磷的加入可以增大分子筛孔径, 起到了扩孔的作用, 这也说明磷可能进入了分子筛骨架中.

表 1 不同磷含量改性的 MCM-22 分子筛样品的结构和酸性  
Table 1 Textural and acidic properties of P-modified MCM-22 zeolite samples with different P content

P content (%)	Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore size (nm)	Total acid ( $\text{mmol}/\text{g}$ )	Acid distribution		L/B
				L acid ( $\text{mmol}/\text{g}$ )	B acid ( $\text{mmol}/\text{g}$ )	
0	451.06	0.52	0.383	0.217	0.166	1.297
0.5	416.13	0.88	0.443	0.199	0.244	0.813
1.0	411.08	0.86	0.449	0.190	0.259	0.734
2.0	393.07	0.51	0.256	0.103	0.153	0.674

## 2.4 分子筛酸性

图 3 为各分子筛样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱. 由图可见, 每个样品谱图中都有两个脱附峰, 根据脱附温度的高低, 分别对应着强、弱两种酸中心. 很显然, 磷的加入可以起到调节分子筛酸强度和酸量的作用: 随着磷含量的增大, 强酸酸量减少, 且强度略微减弱; 而弱酸酸量增加, 但强度减弱. 图 4 为各分子筛样品的吡啶吸附红外谱图,  $1450 \text{ cm}^{-1}$  附近吸收峰代表 L 酸,  $1540 \text{ cm}^{-1}$  附近吸收峰代表 B 酸, MCM-22 分子筛经磷改性处理后仍然存在明显数量的 L 酸和 B 酸中心. 表 1 列出了改性分子筛总酸量及酸分布情况. 可以看出, 总酸量和 B 酸中心数均随着磷含量增加呈现先增后减的趋势, L 酸中心数

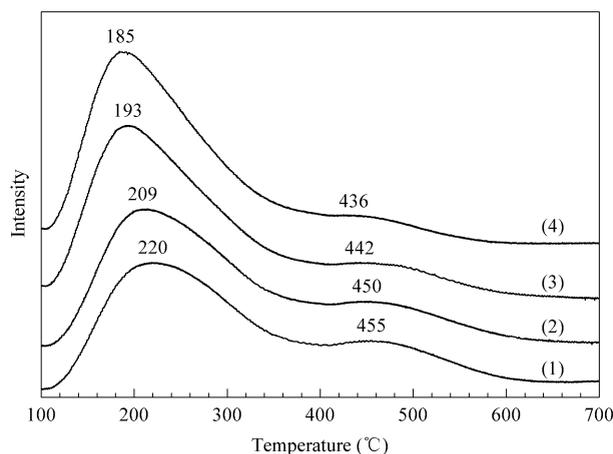


图 3 不同磷含量改性的 MCM-22 分子筛样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱  
Fig 3  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of P-modified MCM-22 zeolite samples with different P contents  
(1) 0, (2) 0.5%, (3) 1.0%, (4) 2.0%

目则逐渐减少。结合上文机理分析可知,引起分子筛酸性变化的原因可能为:磷的加入破坏了分子筛骨架上的 Si-O-Al 键,生成聚合态的磷酸铝物种,由于磷羟基的存在,且酸强度小于硅铝羟基(Al-SiOH),所以强酸中心数减少,弱酸增加,酸强度降低;当磷含量较低时,P-OH 的数量可以弥补分子筛酸性中心的损失,从而表现为总酸量和 B 酸中心增加;当磷含量超过 1.0% 时,多聚态磷酸铝物种增加,磷原子不仅与分子筛表面的铝原子发生键合,而且磷原子之间也发生多重键合,互相通过氧桥相连,这种多聚态磷的产生不仅会使磷羟基的数目减少,而且也减少了暴露的铝原子的数目,因而表现为总酸和 B 酸中心数降低;Al-O-P 键合形式可能使 L 酸中心被破坏,因此 L 酸逐渐减少。磷改性 Y<sup>[18]</sup>和 H<sub>3</sub><sup>[19,20]</sup>也出现了上述类似的规律,只是分子筛类型不同,对应的磷含量不同。

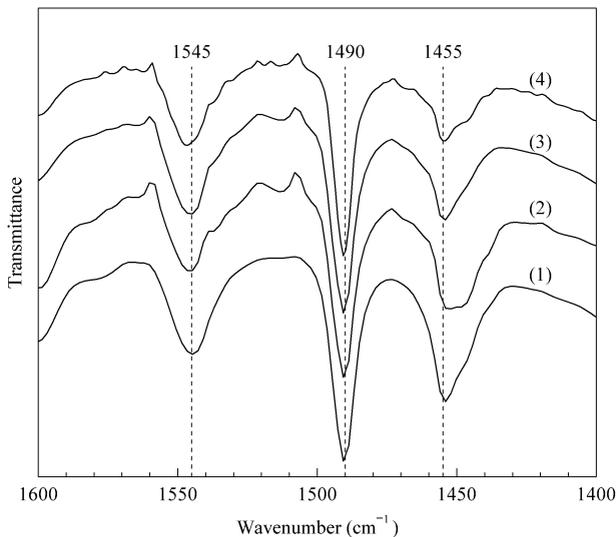


图 4 不同磷含量改性的 MCM-22 分子筛样品的吡啶吸附红外光谱

Fig 4 IR spectra of pyridine adsorbed on P-modified MCM-22 zeolite samples with different P contents (1) 0, (2) 0.5%, (3) 1.0%, (4) 2.0%

### 2.5 分子筛催化性能评价结果

不同磷含量改性的 MCM-22 样品在苯与 1-十二烯烷基化反应中的活性评价结果如图 5(a)所示。由图可见,除磷含量为 2.0% 的改性 MCM-22 样品活性较低外,其它几种样品上烯烃初始转化率均在 99% 左右,随着反应时间的延长,1-十二烯的转化率有逐渐下降的趋势。其中磷含量为 0.5% 的样品活性最好,最高转化率达到 99.3%,反应近 32 h 内的烯烃转化率保持在 90% 以上,未经磷改性的

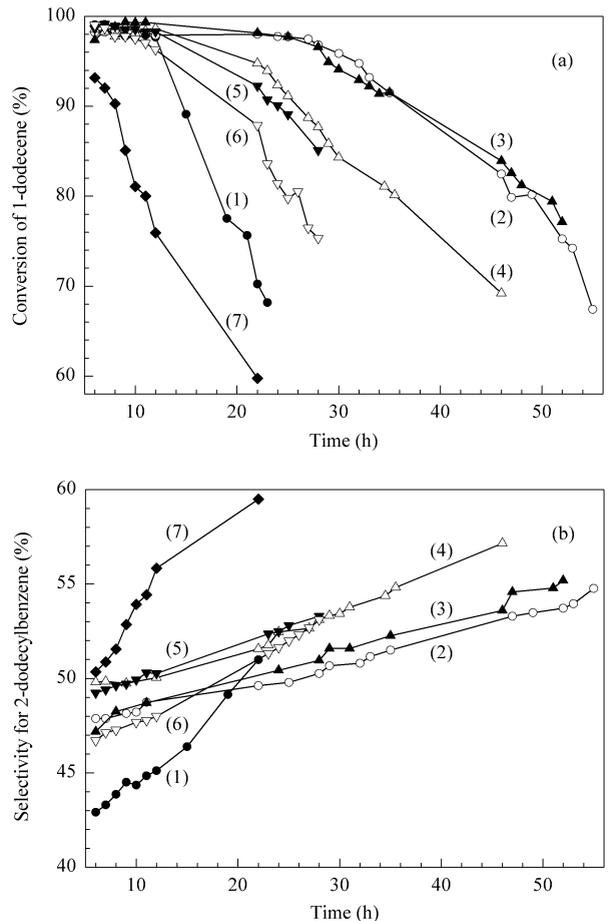


图 5 磷含量对 MCM-22 分子筛样品催化活性 (a) 和 2-LAB 选择性 (b) 的影响

Fig 5 Effect of phosphorus content on conversion of 1-dodecene (a) and selectivity for 2-LAB (b) over P-modified MCM-22 zeolite samples with different P contents (1) 0, (2) 0.25%, (3) 0.5%, (4) 0.75%, (5) 1.0%, (6) 1.5%, (7) 2.0% (2-LAB—2-linear alkylbenzene.)

MCM-22 虽然初始活性也较高,但稳定性不好,烯烃转化率稳定在 97% 以上仅 8 h,随后分子筛活性迅速降低。另外,随着磷含量的增加,分子筛失活速率加快。

结合孔结构和酸性表征结果来看,适当的磷改性可以扩大分子筛的孔径,有利于提高分子筛的催化稳定性。另外,过多的强酸中心似乎不利于苯与 1-十二烯烷基化反应,这可能是由于长链烯烃更有利于碳正离子的稳定和形成,因此中等强度的酸中心就能有效催化反应的进行,而过多的强酸中心会引起副反应,造成分子筛失活。当磷加入过多时,酸强度较弱,烯烃转化率降低,相对于其它磷改性样品,磷含量为 2.0% 的改性 MCM-22 样品上 1-十二烯最高转化率仅有 92.1%。

分子筛样品对 2-LAB 的选择性如图 5(b)所示. 2-LAB 的选择性均随时间延长而增加, 大致是磷含量越高, 选择性越好. 这可能是由于强酸中心减少, 从而抑制了副反应的进行.

从分子筛使用 22 h 时 2-LAB 的收率(图 6)来看, 2-LAB 收率与磷含量的关系大致呈抛物线状, 且在 0.5% 处达到最大值. 由此可见, 较为适宜的磷含量为 0.5% 左右.

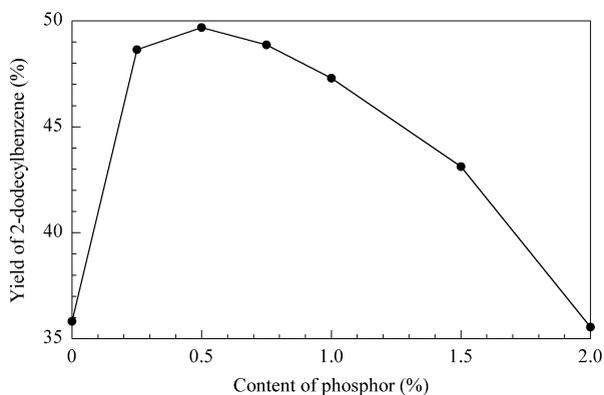


图 6 不同磷含量的 MCM-22 分子筛样品使用 22 h 时的 2-LAB 收率

Fig 6 Yield of 2-LAB over MCM-22 zeolite samples with different P contents when run time was 22 h

### 3 结论

磷的加入会导致 MCM-22 分子筛上部分 Si-O-Al 键发生水解, 一些骨架四配位铝转化为六配位铝. 磷酸盐与骨架或非骨架铝存在相互作用, 并随着磷含量的增加多聚态磷酸盐形式增多, 从而改变了分子筛的孔道大小和酸性. 适当的磷含量有利于提高 MCM-22 分子筛催化剂对苯与 1-十二烷基化反应的选择性和稳定性. MCM-22 中磷含量为 0.5% 左右时 2-LAB 收率最高.

### 参 考 文 献

- Perego C, Ingallina P. *Catal Today*, 2002, **73**(1-2): 3
- Kocal J A, Vora B V. *Appl Catal A*, 2001, **221**(1-2): 295
- 王二强, 张金昌, 李成岳. 现代化工( Wang E Q, Zhang J Ch, Li Ch Y. *Modern Chem Ind*), 2002, **22**(2): 11
- 徐龙伢, 高玉华, 王清遐, 高粱, 王兴, 牟民, 崔君利 ( Xu L Y, Gao Y H, Wang Q X, Gao L, Wang X, Mou M, Cui J L). CN 9 6115437. 1998
- Han M H, Cui Zh, Xu C, Chen W, Jin Y. *Appl Catal A*, 2003, **238**(1): 99
- Boveri M, Marquez-Alvarez C, Laborde M A, Sastre E. *Catal Today*, 2006, **114**(2-3): 217
- Corma A, Martinez-Soria V, Schnoefeld E. *J Catal*, 2000, **192**(1): 163
- 李英霞, 陈标华, 孟伟娟, 李成岳, 王文兴, 曹钢. 催化学报( Li Y X, Chen B H, Meng W J, Li Ch Y, Wang W X, Cao G. *Chin J Catal*), 2003, **24**(7): 494
- 李娟, 严世成, 李建伟, 陈标华, 邓玮. 北京化工大学学报( Li J, Yan Sh Ch, Li J W, Chen B H, Deng W. *J Beijing Univ Chem Technol*), 2006, **33**(6): 9
- Guisnet M, Ayrault P, Datka J. *Pol J Chem*, 1997, **71**(10): 1445
- Rubin M K, Chu P. US 4 954 325. 1990
- Engelhardt G, Michel D. High-Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites. Chichester: John Wiley & Sons, 1987. 8
- Woolery G L, Kuehl G H, Timken H C, Chester A W, Vartuli J C. *Zeolites*, 1997, **19**(4): 288
- 罗晴. [博士学位论文]. 武汉: 中国科学院武汉物理和数学研究所( Luo Q. [PhD Dissertation]. Wuhan: Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences), 2003
- Cabral de Menezes S M, Lam Y L, Damodaran K, Pruski M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **95**(1-3): 286
- Damodaran K, Wiench J W, Cabral de Menezes S M, Lam Y L, Trebosc J, Amoureux J P, Pruski M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **95**(1-3): 296
- 吕仁庆. [博士学位论文]. 天津: 南开大学( Lü R Q. [PhD Dissertation]. Tianjin: Nankai University), 2003
- 陈清, 沈本贤, 凌昊. 华东理工大学学报( Chen Q, Shen B X, Ling H. *J East Chin Univ Sci Technol*), 2006, **32**(4): 381
- 王晓红, 赵谦, 李萌, 姜廷顺. 矿业研究与开发( Wang X H, Zhao Q, Li M, Jiang T Sh. *Mining R & D*), 2006, **26**(6): 69
- 任行涛, 曹建秋, 王震宇, 刘上垣, 项寿鹤. 催化学报( Ren X T, Cao J Q, Wang Zh Y, Liu Sh Y, Xiang Sh H. *Chin J Catal*), 2005, **26**(3): 238