

H-MCM-22 和 H-MCM-36 分子筛对苯与异丙醇 烷基化反应的催化性能

张祚望¹, 张 钰², 王振旅¹, 邢海军¹, 贾明君¹, 吴通好¹, 张文祥¹

(1 吉林大学化学学院吉林省表面与界面化学重点实验室, 吉林长春 130012; 2 吉林化工学院化工系, 吉林吉林 132022)

摘要: 由同一前驱体合成了 H-MCM-22 和 H-MCM-36 分子筛. 采用 X 射线衍射、N₂ 吸附、程序升温脱附和红外光谱等方法, 结合不同的表面后处理手段, 研究了分子筛的结构和表面酸性. 结果表明, H-MCM-22 的 B 酸中心主要分布在内表面, H-MCM-36 的 B 酸中心主要分布在外表面. H-MCM-36 的总 B 酸量小于 H-MCM-22, 但其外表面 B 酸量相对较大. 在苯与异丙醇的烷基化反应中, 两个分子筛都表现出较为优异的催化性能. 与 H-MCM-22 相比, H-MCM-36 具有更高的反应活性和稳定性, 对主产物异丙苯具有更好的选择性. 结合各种表征结果表明, 两个分子筛的外表面 B 酸中心是苯与异丙醇烷基化反应的主要活性中心.

关键词: H-MCM-22 分子筛; H-MCM-36 分子筛; 烷基化; 异丙苯

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Catalytic Performance of H-MCM-22 and H-MCM-36 Zeolites for Alkylation of Benzene with Isopropanol

ZHANG Zuowang¹, ZHANG Yu², WANG Zhenlü^{1*}, XING Haijun¹,
JIA Mingjun¹, WU Tonghao¹, ZHANG Wenxiang^{1*}

(1 Key Laboratory of Surface and Interface Chemistry of Jilin Province, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, Jilin, China; 2 Department of Chemical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, Jilin, China)

Abstract: The structure and acidity of H-MCM-22 and H-MCM-36, which were synthesized from the same precursor, were investigated by X-ray diffraction, N₂ adsorption, temperature-programmed desorption, and infrared spectroscopy combining different post-treatment methods. The results showed that Brönsted acid sites are mainly located on the internal surface of H-MCM-22 and mainly located on the external surface of H-MCM-36. Both H-MCM-22 and H-MCM-36 zeolites are active for the alkylation of benzene with isopropanol. Compared with H-MCM-22, H-MCM-36 showed higher activity and selectivity for cumene, which is due to the fact that H-MCM-36 possesses more accessible Brönsted acid sites than H-MCM-22. In other words, the Brönsted acid sites located on the external surface of zeolites are the main active centers for the alkylation of benzene with isopropanol.

Key words: H-MCM-22 zeolite; H-MCM-36 zeolite; alkylation; cumene

异丙苯(IPB)是一种重要的有机化工原料,主要用于生产苯酚并联合产丙酮. 由于苯酚在塑料、合成纤维、医药、农药和染料等领域有着广泛应用, IPB 的需求量也随之迅速增加^[1-3]. 工业上 IPB 主要通过苯与丙烯烷基化制得^[3]. 近年来, 由于丙酮

市场饱和, 人们提出了利用丙酮加氢合成异丙醇(IPA), IPA 再与苯直接烷基化合成 IPB 的工艺路线, 这样既能解决丙酮市场饱和问题, 又提高了 IPB 的产量^[3-5]. 一些研究者考察了 H β , SAPO-5 和 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 等催化剂在苯与 IPA 烷基化反应

收稿日期: 2008-05-23.

联系人: 王振旅. Tel: (0431) 88499140; E-mail: wangzhenlv@yahoo.com.cn.

张文祥. Tel: (0431) 88499140; E-mail: zhwenx@mail.jlu.edu.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20773050).

中的催化性能^[2,3,6-8]。其中, H β 分子筛表现出较好的催化性能, 主要因为该分子筛既具有适宜强度的 B 酸中心, 又具有相对较大的有利于反应物和产物分子扩散的三维十二元环交叉孔道结构^[2,6]。

自 Mobil 公司于 1990 年合成高硅 MCM-22 分子筛以来, 有关 MCM 族沸石分子筛的合成、表征和催化应用引起了人们的广泛关注^[9-12]。通过对 MCM-22 前驱体进行溶胀和添加 SiO₂ 柱撑合成的 MCM-36 分子筛, 是 MCM-22 族沸石分子筛的较新成员, MCM-36 保留了 MCM-22 原有的十二元环孔穴和正弦网状孔道体系, 并在层间形成了介孔^[13,14]。由于具有独特的孔道结构和适宜的酸性, MCM-36 分子筛在异丁烷-丁烯烷基化、二甲苯歧化及甲烷无氧芳构化等反应中都表现出较为优异的催化性能^[14-16]。在前期工作中, 我们对比研究了 H-MCM-36 和 H-MCM-22 分子筛上苯与丙烯烷基化反应, 发现 H-MCM-36 分子筛上总的 B 酸量明显低于 H-MCM-22, 在反应中却表现出更高的催化活性和异丙苯的选择性^[17]。

本文采用各种表征手段, 并结合分子筛内、外表面钝化处理的方法, 对比研究了 H-MCM-22 和 H-MCM-36 的结构特点和表面酸性。另外, 考察了两个分子筛在苯与 IPA 烷基化反应中的催化性能, 研究了分子筛的结构和表面酸性对反应性能的影响, 并对催化剂表面的活性中心性质进行了探讨。

1 实验部分

1.1 样品的制备

参考文献[10]合成了 MCM-22 原粉。H-MCM-22 的制备过程如下^[10]: 先将 MCM-22 原粉置于石英管中, 在空气气氛下由室温程序升温至 823 K 焙烧 5 h 以除去模板剂, 焙烧后的样品与 2.0 mol/L 的硝酸铵溶液在 353 K 下交换三次, 再在 823 K 下焙烧 5 h, 即可得到 H-MCM-22。

H-MCM-36 的制备过程如下^[16]: 先将十六烷基三甲基氯化铵(CTMACl)溶于四丙基氢氧化铵(TPAOH, TPA 为四丙基铵离子)溶液中, 然后与未抽滤的 MCM-22 浆液混合, 在 353 K 下匀速搅拌 24 h, 趁热抽滤, 室温晾干。干燥后的样品与正硅酸乙酯按质量比 1:5 混合, 在 353 K 下连续搅拌 24 h, 过滤, 洗涤和干燥, 得到 MCM-36 原粉。再经高温焙烧, 硝酸铵溶液交换处理后得 H-MCM-36。

根据文献[12]报道的方法对分子筛内表面 B

酸中心进行了钝化处理, 具体过程如下。先将 H 型分子筛(H-MCM-22 和 H-MCM-36)与 1.0 mol/L 氯化钠溶液在室温下交换 2 h, 过滤, 洗涤和干燥后得到 Na 型分子筛(Na-MCM-22 和 Na-MCM-36)^[18], 再用 1.0 mol/L 四丙基溴化铵(TPABr)溶液对 Na 型分子筛的外表面进行选择交换, 在 343 K 下交换 5 h, 过滤, 洗涤和干燥后, 在 823 K 下焙烧 5 h; 使样品外表面成为 H 型, 即得到内表面钝化样品(TPA/Na-MCM-22 和 TPA/Na-MCM-36)。

分子筛外表面的酸中心钝化是借鉴文献[19]报道的方法, 具体过程如下。在 343 K 下将 H 型分子筛(H-MCM-22 和 H-MCM-36)与 2,6-二叔丁基吡啶(DTBPY)的正己烷溶液搅拌回流 24 h, 然后过滤, 干燥, 再于 623 K 处理 12 h, 即得到外表面钝化样品(DTBPY/H-MCM-22 和 DTBPY/H-MCM-36)。

另外, 参照文献[6]合成 H β 分子筛($n(\text{Si})/n(\text{Al})=25$)作为参比样品, 与 H-MCM-22 和 H-MCM-36 的催化性能进行对比研究。

1.2 样品的表征

采用 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪(Cu K α , 40 kV, 30 mA)测定样品的晶相。采用 Perkin-Elmer ICP-AES/1000 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪对样品进行元素分析。采用 Micromeritics ASAP-2020M 型比表面积测定仪测量样品的结构参数, 其中总比表面积通过 BET 方法计算, 外表面积通过 t -plot 方法计算^[15]。

NH₃-TPD 在自制的程序升温脱附仪上进行^[17]。将 0.1 g 样品放入石英管中, 在 623 K 于氮气(40 ml/min)气氛中活化 2 h, 降温至 373 K, 通入氮气, 在 373 K 下吸附 30 min, 再用氮气(40 ml/min)吹扫 1 h, 然后以 10 K/min 速率进行程序升温脱附。脱附的氨气由热导池检测器检测。吡啶吸附红外光谱在 Nicolet Impact 410 型红外光谱仪上测定, 将样品制成 10 mg/cm² 自撑片, 置入装有 NaCl 窗口样品池中, 在 623 K, 0.1 mPa 下处理 1 h。于 298 K 下吸附吡啶后, 抽真空至 0.1 mPa 记录谱图。

1.3 催化性能评价

苯与 IPA 烷基化反应在固定床连续流动反应器上进行, 反应管为硬质玻璃管(内径 0.8 cm, 长 40.0 cm), 催化剂用量 0.5 g, 反应压力 1.0 \times 10⁵ Pa。反应前催化剂在 623 K 于氮气(30 ml/min)气氛中预处理 2 h 后, 降至 483 K, 原料(苯/IPA 摩尔比为 4)用微量泵送入体系, 经预热段气化后进入催

化剂床层,产物经冷凝流入收集瓶中。使用岛津 Shimadzu GC-14B 型气相色谱仪进行产物分析^[17]。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构表征

H-MCM-22 和 H-MCM-36 的 XRD 表征结果与前期工作中报道结果一致^[16]。需要指出的是,与 H-MCM-22 相比,H-MCM-36 的 XRD 谱在 $2\theta = 1.9^\circ$ 处出现高强度衍射峰,对应的晶胞参数 c 约为 4.4 nm,这表明 H-MCM-36 形成了柱撑介孔结构。而 $2\theta = 7.2^\circ, 14.4^\circ$ 和 26.1° 处的衍射峰保持较好,表

明沿 c 轴垂直方向的单层晶胞结构没有被破坏。

表 1 给出了两种分子筛的组成和结构参数。引入 SiO_2 作为填充柱,H-MCM-36 的 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ 明显高于 H-MCM-22。另外,H-MCM-36 的总比表面积和总孔容都明显大于 H-MCM-22,特别是 H-MCM-36 的外表面积($341 \text{ m}^2/\text{g}$)和介孔孔容($0.43 \text{ cm}^3/\text{g}$)都远远大于 H-MCM-22。这是由于在对 H-MCM-22 前驱体溶胀和柱撑合成 H-MCM-36 的过程中,加大了分子筛单层之间的距离,在层间形成 SiO_2 填充柱,从而形成大量的介孔,使分子筛的外表面积显著增大^[14,15]。

表 1 样品的组成和结构参数

Table 1 Chemical compositions and structural parameters of H-MCM-22 and H-MCM-36 zeolites

Sample	$n(\text{Si})/n(\text{Al})$	BET specific surface area (m^2/g)	t -Plot external surface area (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Mesopore volume (cm^3/g)
H-MCM-22	25	340	96	0.27	0.11
H-MCM-36	37	495	341	0.49	0.43

2.2 样品的酸性表征

Corma 等^[19]曾报道可以采用吡啶和 DTBPy 作为探针分子研究分子筛的酸性,并能区分内、外表面 B 酸中心的分布情况。Corma 等研究发现,H-MCM-22 分子筛表面的十二元环孔穴和空口位置是大分子容易接触到的位置,该位置的 B 酸中心可归结为外表面 B 酸中心,而十元环正弦孔道和超笼内的 B 酸中心为内表面 B 酸中心。根据上述结果,我们尝试采用 DTBPy 作为分子筛外表面 B 酸中心的钝化剂对 H-MCM-22 和 H-MCM-36 进行了钝化处理,得到了外表面钝化样品 DTBPy/H-MCM-22 和 DTBPy/H-MCM-36。另外,根据文献^[12],我们还采用选择交换的方法制备了内表面钝化样品 TPA/Na-MCM-22 和 TPA/Na-MCM-36。

图 1 中给出了 H-MCM-22 和 H-MCM-36 及其内、外表面钝化样品的 NH_3 -TPD 谱。可以看出,所有样品都具有两个明显的脱附峰,分别位于 500 K 和 700 K 左右。根据文献^[2,20],可以认为第一个峰为物理吸附的 NH_3 脱附峰或 L 酸中心的 NH_3 脱附峰,第二个峰主要为 B 酸中心的 NH_3 脱附峰。同 H-MCM-22(曲线(1))相比,H-MCM-36(曲线(4))的高温脱附峰面积显著减小,这表明 H-MCM-36 的 B 酸量小于 H-MCM-22。这可能是由于在 MCM-36 合成过程中,引入 SiO_2 作为填充柱,这一方面使 MCM-36 具有了介孔结构,另一方面使分子筛的 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ 比有所提高,降低了分子筛的 Al 含

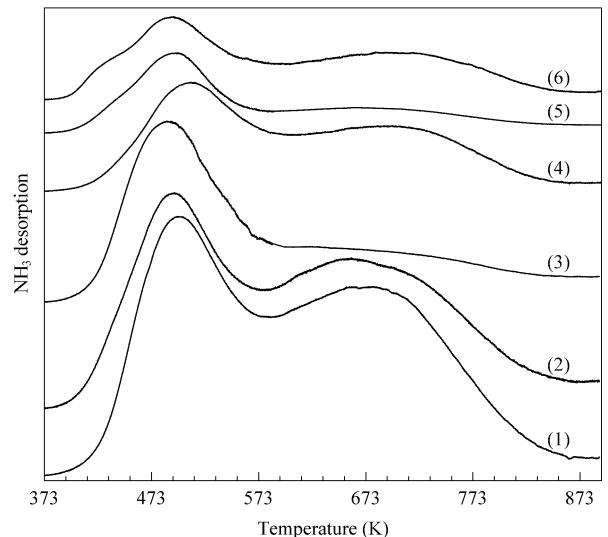


图 1 样品的 NH_3 -TPD 谱图

Fig 1 NH_3 -TPD profiles of samples

- (1) H-MCM-22, (2) DTBPy/H-MCM-22, (3) TPA/Na-MCM-22, (4) H-MCM-36, (5) DTBPy/H-MCM-36, (6) TPA/Na-MCM-36
(DTBPy: 2,6-di-tert-butylpyridine; TPA: tert-propylammonium.)

量,从而使分子筛的酸量有所降低。

另外,同 H-MCM-22 相比,外表面钝化样品 DTBPy/H-MCM-22 的 B 酸量略有减少(曲线(2)),而内表面钝化样品 TPA/Na-MCM-22 的 B 酸量明显降低(曲线(3)),说明 H-MCM-22 上的 B 酸中心主要分布在内表面,只有少量 B 酸中心分布在外表面,与文献报道一致^[19]。同 H-MCM-36 相比,外表

面钝化的样品 DTBPy/H-MCM-36 的 B 酸量明显降低(曲线(5)),而内表面钝化样品 TPA/Na-MCM-36 的 B 酸量仅略有减少(曲线(6)),说明 H-MCM-36 上的 B 酸中心主要分布在外表面,而内表面的 B 酸量很小.而且,对比 TPA/Na-MCM-22 和 TPA/Na-MCM-36 的谱图可知,H-MCM-36 外表面 B 酸量明显大于 H-MCM-22.这是由于 H-MCM-36 形成了柱撑介孔结构,具有较大的外表面积,这可能使大量 B 酸中心暴露在介孔孔壁和大分子容易接触的位置,从而增加了分子筛外表面的 B 酸量.

图 2 给出了样品的吡啶吸附红外谱图.样品吸附吡啶后均呈现出频率分别为 1545 和 1450 cm^{-1} 的 B 酸和 L 酸中心的特征吸收峰.从图 2 可以看出,H-MCM-22 的 B 酸量明显高于 H-MCM-36.同 H-MCM-22 相比,DTBPy/H-MCM-22 的 B 酸量略有减少(曲线(2)),而 TPA/Na-MCM-22 的 B 酸量明显降低(曲线(3)),这进一步说明 H-MCM-22 上的 B 酸中心主要分布在内表面.同 H-MCM-36 相比,DTBPy/H-MCM-36 的 B 酸量明显降低(曲线(5)),而 TPA/Na-MCM-36 的 B 酸量仅略有减少(曲线(6)),表明 H-MCM-36 上的 B 酸中心主要分布在分子筛的外表面.上述结果与 NH_3 -TPD 的特征结果基本一致.

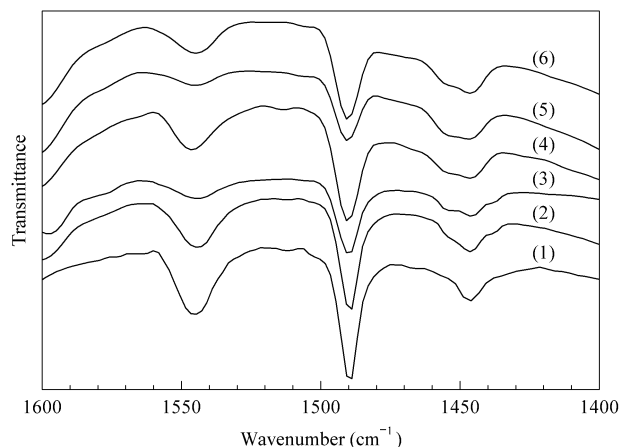


图 2 样品的吡啶吸附红外谱图

Fig 2 IR spectra of pyridine adsorption

- (1) H-MCM-22, (2) DTBPy/H-MCM-22,
(3) TPA/Na-MCM-22, (4) H-MCM-36,
(5) DTBPy/H-MCM-36, (6) TPA/Na-MCM-36

2.3 苯与 IPA 烷基化反应测试

在反应温度 483 K ,质量空速 4 h^{-1} ,苯和 IPA 摩尔比为 4 的相对优化的条件下,考察了 H-MCM-22 和 H-MCM-36 在苯与 IPA 烷基化反应中的催化

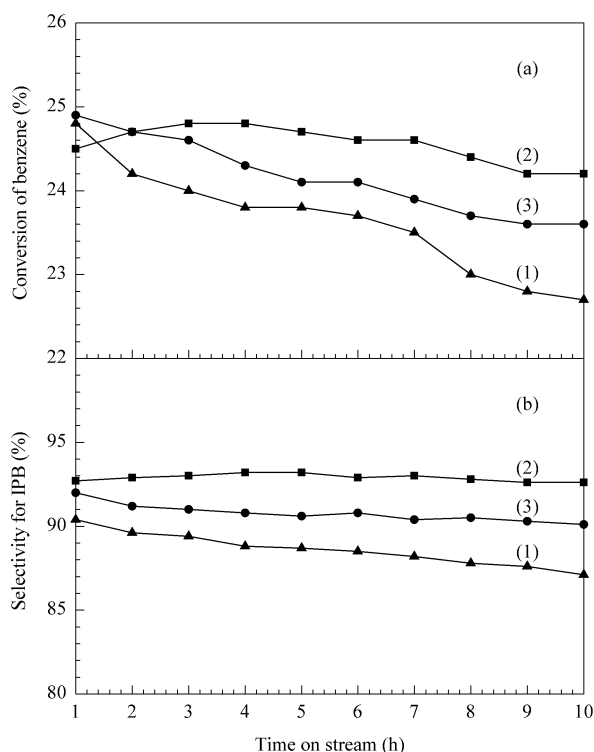


图 3 H-MCM-22, H-MCM-36 和 H β 上苯的转化率和 IPB 的选择性

Fig 3 Benzene conversion (a) and diisopropylbenzene (IPB) selectivity (b) on different zeolites

(1) H-MCM-22, (2) H-MCM-36, (3) H β

(Reaction conditions: $n(\text{benzene})/n(\text{IPA})=4:1$, $T=483\text{ K}$, $\text{WHSV}=4\text{ h}^{-1}$, $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$. IPA: isopropyl alcohol.)

性能(见图 3).作为比较,图 3 中还给出了 H β 分子筛的反应结果.在反应 5 h 时,H β 上苯的转化率为 24.1%,IPB 选择性为 90.6%,这与文献报道的结果基本一致^[6].H-MCM-22 和 H-MCM-36 均表现出较好的催化性能,苯的转化率分别达到了 23.8% 和 24.7%,IPB 选择性分别为 88.7% 和 93.2%.

对该反应,一般认为分子筛表面的 B 酸中心是主要活性中心,反应过程如下:首先 IPA 脱水生成丙烯,丙烯在 B 酸中心上形成碳正离子,碳正离子再与苯或 IPB 反应,生成 IPB 或二异丙苯(DIPB).此外,生成的 DIPB 还可继续和苯进行烷基转移反应,主产物为 IPB;同时 IPB 异构化生成正丙苯(NPB)和丙烯齐聚等副反应也随之发生^[3,6].

由此,可以认为 H-MCM-22 和 H-MCM-36 对该反应表现出较高反应性能主要是由于分子筛表面存在适宜的 B 酸中心.在苯与 IPA 烷基化反应中,最主要的副反应是 IPB 继续与丙烯碳正离子在 B 酸中心发生反应生成 DIPB,从而导致 IPB 的选择性降低^[1,6].我们认为在 H-MCM-36 上,生成的

IPB 能够迅速在介孔孔道内扩散,从而在很大程度上降低了这个副反应发生的几率,使 H-MCM-36 表现出了相对较高的选择性. 另外, H-MCM-36 外表面 B 酸量高于 H-MCM-22, 也可以使生成的副产物 DIPB 更容易与苯进行烷基转移反应生成主产物 IPB, 这也有助于 IPB 选择性的提高.

研究结果表明, H-MCM-22 分子筛的外表面 B 酸中心是较大分子进行烷基化反应的活性中心^[11, 12]. 由结构和酸性表征结果可知, H-MCM-36 有较大外表面积, 其外表面 B 酸量明显高于 H-MCM-22, 可能是其催化活性高于 H-MCM-22 的主

要原因. 为证实这一点, 考察了内、外表面钝化处理后样品的催化性能(见表 2). 可以看出, 外表面钝化样品 DTBPy/H-MCM-22 和 DTBPy/H-MCM-36 的催化活性很低, 苯的转化率分别为 3.2% 和 1.3%, 而内表面钝化样品 TPA/Na-MCM-22 和 TPA/Na-MCM-36 的催化活性保持很好, 苯的转化率分别为 12.4% 和 18.8%. 由酸性表征结果可知, TPA/Na-MCM-36 外表面 B 酸量高于 TPA/Na-MCM-22, 而苯的转化率和 IPB 的选择性也较高. 说明苯与 IPA 的烷基化反应主要发生在分子筛的外表面, 外表面 B 酸中心是反应的主要活性中心.

表 2 不同分子筛上苯与 IPA 烷基化反应性能比较

Table 2 Catalytic activity of different zeolites for alkylation of benzene with isopropanol

Sample	Composition of main product (%)				Conversion of benzene (%)	Selectivity for cumene (%)
	Aliphatics	Benzene	Cumene	DIPB		
H-MCM-22	0.1	67.1	29.1	2.7	23.8	88.7
DTBPy/H-MCM-22	10.4	85.3	4.2	—	3.2	97.7
TPA/Na-MCM-22	0.4	77.2	19.0	3.2	12.4	84.8
H-MCM-36	0.1	66.3	31.3	2.0	24.7	93.2
DTBPy/H-MCM-36	12.7	86.4	0.9	—	1.3	100
TPA/Na-MCM-36	0.2	70.5	26.6	2.4	18.8	90.8

Reaction conditions: $n(\text{benzene})/n(\text{IPA})=4:1$, $T=483\text{ K}$, $\text{WHSV}=4\text{ h}^{-1}$, $1.0\times 10^5\text{ Pa}$, time on stream 5 h.

为了进一步比较 H-MCM-22, H-MCM-36 和 H β 的催化活性和稳定性, 筛选出更有效的催化剂, 我们在强化反应条件($\text{WHSV}=10\text{ h}^{-1}$)后考察了三个分子筛的催化活性随反应时间的变化情况, 反应结果如图 4 所示. 所有样品都具有较高的初始活性, 随着反应时间增加, H β 的催化活性迅速下降,

在反应 10 h 后, 苯的转化率仅为 3.2%; 而 H-MCM-22 和 H-MCM-36 的活性下降较为缓慢, 特别是 H-MCM-36, 苯的转化率只降低了 3%, 显示出相对较高的稳定性.

Corma 等^[11]研究了 H β 分子筛上苯与丙烯的烷基化反应, 发现 B 酸中心上形成的丙烯碳正离子与丙烯反应能形成齐聚物, 并逐渐积累堵塞分子筛的孔道, 最终导致催化剂失活. 特别是在较大空速条件下, 丙烯更容易扩散到孔道内, 从而加快齐聚物的生成, 引起催化剂迅速失活. 由此, 我们推断苯与 IPA 的烷基化反应, 在较大空速条件下催化剂失活速度加快的主要原因很可能也是由于 IPA 脱水生成的丙烯发生齐聚反应的速度显著加快所引起的. 而 H-MCM-22 和 H-MCM-36 表现出相对较高的稳定性的主要原因可能是其自身的结构特点. 对于 H-MCM-22 和 H-MCM-36, 我们已知道分子筛外表面上处在十二元环孔穴和空口位置的 B 酸中心是反应的主要活性中心, 并且相比于 H β 分子筛上的 B 酸位, H-MCM-22 和 H-MCM-36 的活性位更易于苯和 IPA 的扩散, IPA 脱水形成丙烯后能迅速与苯发生反应生成 IPB, 使丙烯发生齐聚反应的几率降低, 从而提高了催化剂的稳定性. 其中, H-MCM-36

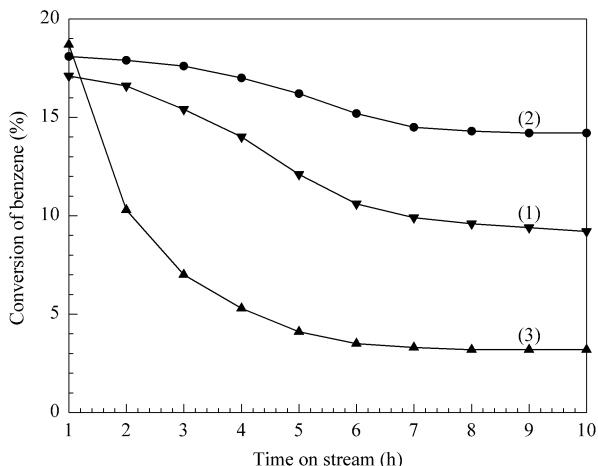


图 4 不同分子筛上苯的转化率

Fig 4 Benzene conversion on different zeolites

(1) H-MCM-22, (2) H-MCM-36, (3) H β

(Reaction conditions: $n(\text{benzene})/n(\text{IPA})=4:1$, $T=483\text{ K}$, $\text{WHSV}=10\text{ h}^{-1}$, $1.0\times 10^5\text{ Pa}$.)

的介孔结构特点可能更有利于反应物和产物分子的扩散,从而使其表现出更高的稳定性.

3 结论

由同一前驱体合成的 H-MCM-22 和 H-MCM-36 分子筛,在苯与异丙醇烷基化反应中都表现出较好的催化性能,分子筛外表面 B 酸中心是苯与异丙醇烷基化反应的主要活性中心.同 H-MCM-22 相比,H-MCM-36 表现出相对较高的催化活性及较好的异丙苯选择性和稳定性,这主要是由于 H-MCM-36 独特的介孔结构特征使其具有更多的外表面 B 酸中心,这种结构特点也更有利于反应物和产物分子的扩散,从而使其表现出更加优异的催化性能.

参 考 文 献

- 1 李建伟,范建光,李英霞,陈标华,李成岳.催化学报(Li J W, Fan J G, Li Y X, Chen B H, Li Ch Y. *Chin J Catal*), 2005, **26**(5): 428
- 2 Kasture M W, Niphadkar P S, Sharanappa N, Mirajkar S P, Bokade V V, Joshi P N. *J Catal*, 2004, **227**(2): 375
- 3 Girotti G, Rivetti F, Ramello S, Carnelli L. *J Mol Catal A*, 2003, **204-205**: 571
- 4 Medina-Valtierra J, Zaldivar O, Sánchez M A, Montoya J A, Navarrete J, de los Reyes J A. *Appl Catal A*, 1998, **166**(2): 387
- 5 范建光,李建伟,李英霞,陈标华,李成岳.化学反应工程与工艺(Fan J G, Li J W, Li Y X, Chen B H, Li Ch Y. *Chem React Eng Technol*), 2004, **20**(3): 193
- 6 Reddy K S N, Rao B S, Shiralkar V P. *Appl Catal A*, 1993, **95**(1): 53
- 7 Sridevi U, Pradhan N C, Rao B K B, Satyanarayana C V, Rao B S. *Catal Lett*, 2002, **79**(1-4): 69
- 8 Das D, Mishra H K, Dalai A K, Parida K M. *Catal Lett*, 2004, **93**(3-4): 185
- 9 Rubin M K, Chu P. US 4 954 325. 1990
- 10 许宁,阚秋斌,李雪梅,刘庆生,吴通好.高等学校化学学报(Xu N, Kan Q B, Li X M, Liu Q Sh, Wu T H. *Chem J Chin Univ*), 2000, **21**(6): 949
- 11 Corma A, Martínez-Soria V, Schnoefeld E. *J Catal*, 2000, **192**(1): 163
- 12 Juttu G G, Lobo R F. *Microporous Mesoporous Mater*, 2000, **40**(1-3): 9
- 13 Kresge C T, Roth W J, Simmons K G, Vartuli J C. US 5 229 341. 1993
- 14 He Y J, Nivarthi G S, Eder F, Seshan K, Lercher J A. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **25**(1-3): 207
- 15 Laforge S, Ayrault P, Martin D, Guisnet M. *Appl Catal A*, 2005, **279**(1-2): 79
- 16 Wu P, Kan Q B, Wang D Y, Xing H J, Jia M J, Wu T H. *Catal Commun*, 2005, **6**(7): 449
- 17 Zhang Y, Xing H J, Yang P P, Wu P, Jia M J, Sun J Zh, Wu T H. *React Kinet Catal Lett*, 2007, **90**(1): 45
- 18 黄学庆,孙新德,朱书魁,刘中民.催化学报(Huang X Q, Sun X D, Zhu Sh K, Liu Zh M. *Chin J Catal*), 2007, **28**(3): 201
- 19 Corma A, Fornés V, Forni L, Márquez F, Martínez-Triguero J, Moscotti D. *J Catal*, 1998, **179**(2): 451
- 20 Unverricht S, Hunger M, Ernst S, Karge H G, Weitkamp J. *Stud Surf Sci Catal*, 1994, **84**(1): 37