

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

糠醛液相加氢用 Mo 改性 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S)非晶态合金催化剂

石秋杰* 雷经新 张宁

(南昌大学应用化学所, 南昌 330031)

摘要: 以溶胶-凝胶法制备复合载体 TiO₂-Al₂O₃(S)负载非晶态 Ni-B 合金用于催化糠醛液相加氢反应, 并研究了 Mo 对催化剂的改性作用. 采用 ICP(等离子发射光谱)、DSC(差示扫描量热)、N₂ 吸附、TPR(程序升温还原)和 TPD(程序升温脱附)等技术对催化剂进行了表征. 研究表明, 与单一氧化铝载体相比, 复合载体负载的 Ni-B 合金催化性能明显提高, 这是由于在同样的制备条件下, 复合载体负载的 Ni-B 中 Ni 含量更高, 同时 TiO₂ 分散到了 γ -Al₂O₃ 的孔中, 堵住了部分细孔, 有利于产物糠醇扩散出来, 防止深度加氢. Mo 能提高 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S)的热稳定性, 增大 Ni 的负载量, 使部分氧化态物种变得易于被还原, 表面出现新的加氢活性中心, 并增加化学吸附中心数, 减弱吸氢强度, 因而显著提高了 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S)的活性; Mo 添加使 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S)的平均孔径及总孔容均增大, 有利于产物糠醇扩散出来, 还能使糠醇更易从催化剂的表面脱附, 防止其深度加氢, 因而提高了糠醇的选择性. 当 Mo 含量为 1.25%时, 糠醛转化率、糠醇选择性都达到了 100%.

关键词: 负载型非晶态合金; Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S); 糠醛加氢制糠醇; Mo 改性
中图分类号: O643

Modification of Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S) Amorphous Alloy Catalyst by Mo for Liquid-phase Furfural Hydrogenation

SHI Qiu-Jie* LEI Jing-Xin ZHANG Ning

(Institute of Applied Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, P. R. China)

Abstract: The effects of Mo on the catalytic and surface properties of amorphous alloy Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S) had been studied. Liquid-phase furfural hydrogenation to furfural alcohol was selected as probe reaction. The properties of the catalysts were characterized using ICP, DSC, N₂ adsorption, TPD, and TPR, respectively. The catalytic activity of Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S) was higher than that of Ni-B/ γ -Al₂O₃, which was due to the more Ni content in the former. Moreover, the decrease of micro-pore number led to higher selectivity, since the diffusion of the product in micropore was difficult. The addition of Mo could make Ni be reduced easier, produce new active centers over the surface of the catalyst, weaken the strength of Ni-H bond, and increase the number of adsorption centers, which resulted in the increasing activity of Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S). Mo could enlarge the average pore size and volume, resulting in the easier diffusion of furfural alcohol to the surface of catalyst. At the same time, the results of TPD showed that Mo made furfural alcohol desorb easier from the catalyst surface. Therefore, the selectivity of the catalyst was improved. When Mo Content was 1.25%, both of the activity and selectivity of the catalysts reached to 100%.

Key Words: Supported amorphous alloy; Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S); Furfural hydrogenation to furfural alcohol; Mo modification

糠醇是一种重要的有机原料, 化学名为呋喃甲醇、2-羟甲基呋喃. 近年来在橡胶、合成纤维、农药和

铸造工业上亦有广泛应用^[1,2]. 糠醇主要来自糠醛催化加氢, 工业上有液相加氢和气相加氢两种方法, 国

Received: May 24, 2006; Revised: November 9, 2006.

*Corresponding author. Email: sqjie@ncu.edu.cn; Tel: +86791-8304075.

江西省自然科学基金(0320012)资助项目

内主要采用液相加氢,一般所采用的催化剂为 Cu 系.最近有报道将超细 Ni-B 非晶态合金、Raney Ni 催化剂应用于该反应^[3,4],但催化活性均不高.采用 Ce、Fe 改性 Ni-B 非晶态合金催化剂后,对于糠醛催化加氢制糠醇反应表现出了良好的催化活性^[5-7].

研究非晶态合金催化剂有两个问题需要解决:提高催化剂的比表面积及在催化过程中稳定非晶状态.将非晶态合金负载到大比表面积的载体上就可解决上述问题,同时还能降低成本. TiO₂ 载体是 20 世纪 70 年代末开发的一种新型载体^[8-12],它能与负载的活性组分产生“金属-载体强相互作用”,从而促进金属在 TiO₂ 载体表面的高度分散,改善催化剂的表面结构,提高活性.在我们以前的研究中发现, Ni-B/TiO₂ 催化剂中 Ni-B 合金粒子分布均匀且粒度小,但 TiO₂ 本身的比表面不大;若用 TiO₂-Al₂O₃ 复合载体负载非晶态 Ni-B 合金,既可利用 TiO₂ 的特性又可用到 γ -Al₂O₃ 的大比表面积,有望提高催化剂的性能,目前尚未见相关报道.

本研究以溶胶-凝胶法制备的 TiO₂-Al₂O₃ 作为催化剂的载体负载 Ni-B 非晶态合金用于催化糠醛液相加氢制糠醇,考察其催化性能并添加 Mo 对其进行改性研究.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 TiO₂-Al₂O₃ 复合载体的制备

将氧化铝小球(上海试剂一厂生产)破碎后(60-80目),于马弗炉中 673 K 焙烧 5 h 得到 γ -Al₂O₃. 取无水乙醇于烧杯中,在快速搅拌下缓慢滴入 Ti(OC₂H₅)₄,再在快速搅拌下缓慢滴入 HNO₃(8 mol·L⁻¹),制得钛溶胶^[13], $m(\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4):m(\text{HNO}_3):m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=1:1:5$. 将如上处理的 γ -Al₂O₃ 加入到钛溶胶中,静置,自然干燥 48 h,红外灯下干燥 24 h,马弗炉中 773 K 焙烧 2 h,制得复合载体,记做 TiO₂-Al₂O₃(S). TiO₂ 与 Al₂O₃ 的质量比为 1:1.

1.1.2 负载型非晶态合金催化剂的制备

Ni-B/ γ -Al₂O₃ 及 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S)的制备:取一定量的乙酸镍溶液(0.5 mol·L⁻¹)分别浸渍 1 g γ -Al₂O₃ 和 1 g TiO₂-Al₂O₃(S) 24 h 后,在室温并激烈搅拌下,于 30 min 内逐滴加入 KBH₄ 水溶液, $n_{\text{Ni}}:n_{\text{B}}=1:2$,此时释放出大量气体并产生黑色沉淀.滴加结束后,继续搅拌溶液约 0.5 h 直到无气体产生,用蒸馏水洗涤沉淀 2-3 次至中性.然后用无水乙醇洗涤

2-3 次,得到新鲜的 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 及 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S)样品(作为一次反应所添加催化剂的用量). Ni 的理论负载量为 23%.

Ni-B-Mo/TiO₂-Al₂O₃(S)的制备:将一定量的 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 溶液(0.05 mol·L⁻¹)与乙酸镍溶液均匀混合后浸渍 1 g TiO₂-Al₂O₃(S) 24 h,其余同上.

1.2 催化活性的测定

将 10 mL 无水乙醇、10 mL 糠醛及如上制备的新鲜催化剂加入到 100 mL 不锈钢高压反应釜中.通氢气除去其中的空气,再将氢气压力调节到 2.0 MPa,程序升温至 373 K(升温速率 5 K·min⁻¹),开启搅拌机,转速为 800 r·min⁻¹ 以消除外扩散作用的影响,反应 6 h.反应结束后,待温度降至室温时排除多余的氢气.用 102G 型气相色谱仪分析反应物和产物,色谱分析条件为:柱长 4 m,担体 GDX-102(60-80 目),固定液 PEG-20M(质量分数为 10%),TCD 检测,载气 H₂(40 mL·min⁻¹),汽化室 503 K,柱温 443 K,热导电流 180 mA.

1.3 催化剂的表征

用 optima 5300DV 电感耦合等离子发射光谱仪(美国 PE 公司)分析负载量及合金组成,样品含量用质量百分含量表示,合金组成为原子比.在 CDR-4P 差动热分析仪(上海精密科学仪器公司)上采用 DSC 法测定催化剂的热稳定性.用 ST-2000 型比表面孔径测定仪(北京市北分仪器技术公司)测定催化剂比表面积,采用 BET 公式计算.用 ASAP2020-N V1.05 型全自动物理吸附仪(Micromeritics 公司)测定孔径,试样测试前在 623 K 脱气 1 h,在液氮温度下吸附 N₂,由 BJH 法计算孔径分布和孔容.

在自制的装置上进行 TPR、TPD 实验,样品量 0.3 g,升温速率 5 K·min⁻¹,载气及还原气的流速 40 mL·min⁻¹. TPR 实验中所用样品有两种干燥方式,即真空干燥和自然干燥,TPD 实验中所用样品为真空干燥. TPR:将样品在 Ar 气中升温至 473 K,恒温 30 min.再升温至 573 K,恒温至基线走平,除去表面吸附的杂质.降至室温,换用 5% H₂+95% Ar(体积比)混合气吹扫至基线走平,升温至 973 K,记录 TPR 谱图. H₂-TPD:将样品在 H₂ 中升温至 473 K,还原至基线走平,降至室温,吸附 H₂ 0.5 h,换用 Ar 气吹扫至基线走平,在 Ar 气中升温至 973 K,记录 H₂-TPD 谱图. FAH(糠醇)-TPD:将样品在 Ar 气中升温至 473 K,恒温 30 min 至基线走平.脉冲吸附糠醇达饱和,升温至 973 K,记录 FAH-TPD 谱图.

2 结果与讨论

2.1 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S)与Ni-B/γ-Al₂O₃性能的比较

复合载体 TiO₂-Al₂O₃ 和单一 γ-Al₂O₃ 载体负载的 Ni-B 合金的实际负载量、合金组成、比表面和催化糠醛液相加氢性能见表 1。由表 1 可见, Ni-B/γ-Al₂O₃ 和 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S) 中 Ni 的实际负载量分别为 18.70% 和 21.19%, 低于理论负载量(23%); 这主要是由于在还原过程中, 部分 KBH₄ 发生水解, 致使实际负载量低于理论负载量。在同样的制备条件下, 复合载体负载的催化剂中 Ni 含量更高, 同时合金组成发生了变化, Ni 的比例升高而硼的比例下降, 这可能与 TiO₂ 改变了 γ-Al₂O₃ 的性质、存在合金与载体间的强相互作用有关, 具体的原因有待于进一步地研究。Ni 含量增大, 使得复合载体负载的 Ni-B 合金的活性有所提高, 糠醛转化率由 45.2% 提高到 50.3%。由表 1 还可见, 复合载体负载的 Ni-B 合金的比表面明显下降, 说明 TiO₂ 分散到了 γ-Al₂O₃ 的孔中, 堵住了部分细孔, 细孔减少有利于产物糠醇扩散出来, 防止深度加氢, 提高选择性。值得注意的是, 催化剂比表面虽然下降但未引起活性降低。总之, 与单一氧化铝载体相比, 复合载体负载的 Ni-B 合金催化糠醛加氢制糠醇反应的活性及选择性均有一定的提高, 所得糠醇的产率变大。

2.2 Mo 对 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S) 催化剂的改性作用

2.2.1 Mo 含量对 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S) 催化性能的影响

Mo 含量对 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S) 催化性能的影响见表 2。由表 2 可见, 随着 Mo 含量的增大, Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S) 的催化活性显著增大, 当 Mo 含量为 1.25% 和 2.5% 时, 糠醛的转化率为 100%; 糠醇选择性则先增大后减小, 当 Mo 含量为 0.67% 和 1.25% 时, 糠醇的选择性达到 100%, 但当 Mo 含量继续增加至 2.5% 时, 由于其促使了糠醛发生深度加氢, 糠醇的选择性有所下降。Mo 含量为 1.25% 时, 该催化剂表现出优良的催化活性, 转化率、选择性均为 100%。

2.2.2 Ni 的负载量及组成分析

由表 2 还可见, 在同样的制备条件下, Mo 的添加使得被还原的 Ni 增多, 进而增大了催化剂的负载

表 1 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S) 与 Ni-B/γ-Al₂O₃ 的性能

Table 1 The properties of Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S) and Ni-B/γ-Al₂O₃

Catalyst	Ni loading (%)	Composition of the alloys	S _{sp} /m ² ·g ⁻¹	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield (%)
Ni-B/γ-Al ₂ O ₃	18.7	Ni ₁₀ B ₁₀	150.5	45.2	84.2	38.1
Ni-B/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (S)	21.19	Ni ₁₇ B ₃₃	101.5	50.3	87.0	43.8

表 2 不同 Mo 含量对 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S) 的催化性能的影响及催化剂的组成

Table 2 Effect of Mo content on the catalytic properties of Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S) and compositions of the samples

w _{Mo} (%)	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield (%)	w _{Ni}	w _B	w _{Mo}	Alloys composition
0	50.3	87.0	43.8	21.19	1.88		Ni ₁₇ B ₃₃
0.37	72.8	91.3	66.5				
0.5	78.1	94.2	73.6				
0.67	98.0	100	98.0				
1.25	100	100	100				
2.5	100	94.4	94.4	22.04	1.66	2.42	Ni ₁₆ B ₂₂ Mo ₁

量, 同时合金组成也发生了明显的变化, Ni 的比例升高而硼的比例下降。这可能是由于 Ni-B 合金与载体间存在着相互作用, 加入 Mo 后, 当用 KBH₄ 还原时, Mo 与 BH₄⁻ 的相互作用改变了 Ni 原子周围的化学环境, 而且 Mo 与 Ni-B 合金间存在一定的相互作用, 进而使各组元间的相互作用发生了一定程度的变化。催化剂中 Ni 含量增大有利于活性的提高。

2.2.3 Mo 对 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃ 的孔径及孔容的影响

图 1 为样品的吸附-脱附等温线。添加 Mo 后, 滞回环的面积增大, 说明总孔容变大, 孔容从 0.16 mL·g⁻¹ 增大到 0.20 mL·g⁻¹, 有利于反应物分子扩散到孔内, 从而有利于催化反应的进行。图 2 为样品的孔径分布图, 添加 Mo 后 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S) 的孔分布发生了变化, 最可几孔径变大, 其平均孔径从 4.4 nm 增大到 5.4 nm, 有利于产物糠醇扩散出来, 防止深度加氢, 从而提高催化剂的选择性。

2.2.4 Mo 对 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃ 热稳定性的影响

图 3 为样品的 DSC 曲线。两条曲线形状相似, 在 373 K 附近出现一吸热峰, 对应吸附水或无水乙醇的脱附; 继续升温, 基线向放热方向漂移, 表明

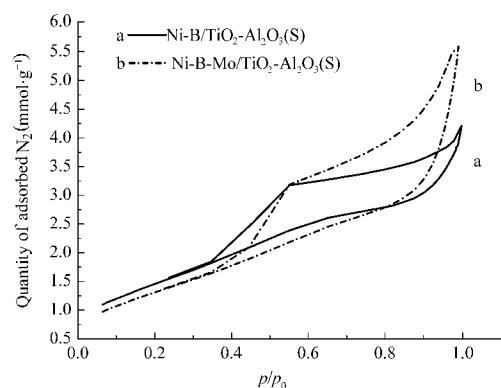


图 1 不同样品的吸附脱附等温线

Fig.1 Adsorption and desorption isotherms of the samples

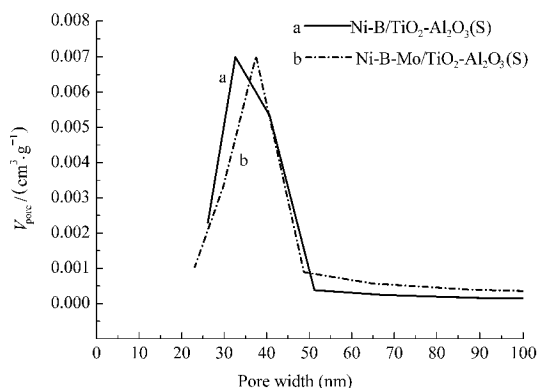


图 2 不同样品的孔径分布

Fig.2 Pore distribution of the samples

Ni-B 合金微粒的结构在逐渐变化; 两条曲线均只有一个放热峰出现, 对应着非晶态合金的晶化; 添加了 Mo 后峰顶温度向高温方向移动 10 K, 证明少量 Mo 的添加能够提高 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S)的热稳定性. 在我们以前的研究中发现, 将稀土元素引入 Ni-B 合金中能够显著提高非晶态 Ni-B 合金催化剂的热稳定性^[14,16], 主要是由于稀土元素与 Ni-B 合金存在相互作用, 原子半径较大的稀土元素降低了 Ni 原子的扩散速度, 使原子不易聚集, 起到阻碍结晶的作用. 我们认为 Mo 的作用与稀土元素的作用相似.

2.2.5 Mo 对 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃ 还原性能的影响

图 4 为采用不同干燥方式的样品的 TPR 谱图. 真空干燥与自然干燥的 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S)的 TPR 谱图相同; 添加 Mo 后谱图发生了明显的变化, 除了 703 K 出现的第一个耗氢峰不变外, 自然干燥的样品在 780 K 出现了一个新的耗氢峰, 峰面积随着样品中 Mo 含量的增加而逐渐变大 (见图 4a). 由于催化剂的活性随着 Mo 含量的增加而增加, 因此, 我们推断此新的耗氢峰与催化剂的加氢活性中心有关. 真空干燥的样品添加 Mo 后并未出现该峰 (见图 4b), 在

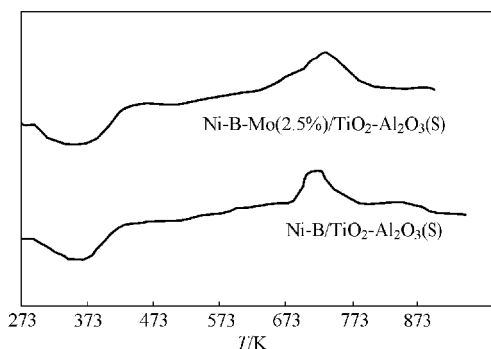


图 3 催化剂的 DSC 谱图

Fig.3 DSC profiles of the catalysts

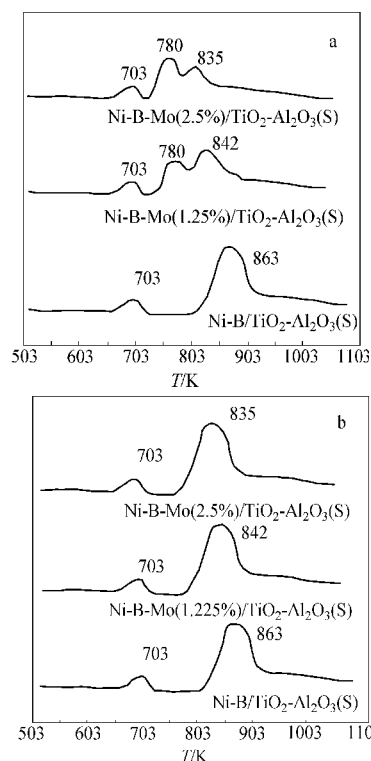


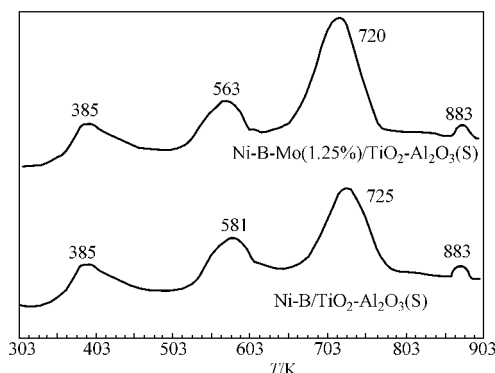
图 4 不同干燥方式的催化剂的 TPR 谱图

Fig.4 TPR profiles of the catalysts dried in air and in vacuum

a) dried in air; b) dried in vacuum

反应中我们所用的是新鲜催化剂, 说明实际上该峰所对应的活性位处于还原态, 并且同 Mo 的添加相关. 在 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S)催化剂 TPR 谱图上, 863 K 出现的耗氢峰对应 Ni-B-O 物种的还原^[16], 添加 Mo 后该峰明显前移, 随着 Mo 含量的增加, 前移程度变大, 说明其由于 Mo 的添加而变得易于被还原; 同时该耗氢峰有逐渐变小的趋势, 当 Mo 含量为 10% 时完全消失, 说明 Mo 的添加减少了更难还原的 Ni-B-O 物种的生成.

氧化态的 Ni 物种容易被还原以及新的活性位

图 5 催化剂的 H₂-TPD 谱图Fig.5 H₂-TPD profiles of the catalysts

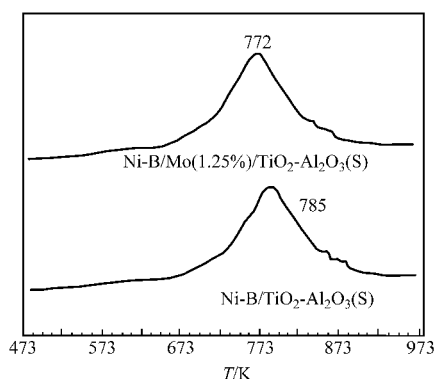


图 6 催化剂的糠醇-TPD 谱图

Fig.6 FAH-TPD profiles of the catalysts

产生可能与 Mo 的给电子作用有关. 从元素的电负性来看, Ni 的电负性(1.91)大于 Mo 的电负性(1.6). 元素的电负性愈小, 该元素原子给电子的能力愈大. 将 Mo 加入到 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S)中后, Mo 可能将其部分电子给予 Ni, 使得氧化态缺电子的 Ni 变得易被还原.

2.2.6 Mo 对 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S)吸附性能的影响

图5、图6分别为催化剂的H₂-TPD和FAH-TPD谱图. 由图5可见, 在 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S)上有四个对应于不同温度的氢脱附峰, 表明有四种氢吸附中心. 添加 Mo 后, 第一和第四个氢脱附峰的温度没变, 而第二及第三个脱附峰的峰顶温度降低, 表明催化剂吸氢强度减弱, 从而使得吸附的氢物种更易于在催化剂表面流动参与反应^[9], 并且第三个氢脱附峰的面积显著增大, 说明 Mo 增加了 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S)的吸附中心数, 化学吸附中心数的增加有利于提高催化剂的活性. 由图6可见, 添加 Mo 后样品的糠醇脱附峰峰顶温度前移了 13 K, 说明 Mo 使目的产物糠醇更易脱附, 从而提高了糠醇的选择性.

3 结论

与 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 相比, Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S)中 Ni 含量更高, TiO₂ 分散到了 γ -Al₂O₃ 的孔中, 堵住了部分细孔, 有利于产物糠醇扩散出来, 防止深度加氢, 因而表现出更高的活性及选择性. Mo 的添加显著提高了 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S)催化糠醛液相加氢制糠醇反应的活性; 当 Mo 含量为 1.25%时, 糠醛转化率、糠醇选择性都达到了 100%. 其主要原因为 Mo 的添加增大了样品中 Ni 的负载量, 使部分氧化态物种变得易被还原, 表面出现新的加氢活性中心, 化学

吸附中心数量增多, 吸氢强度减弱, 因而显著提高了催化剂的活性; Mo 使 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃(S)的平均孔径及总孔容均增大, 有利于产物糠醇扩散出来, 同时还能使目的产物糠醇更易从催化剂表面脱附, 因而提高了糠醇的选择性. Mo 改性的 Ni-B/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂为糠醛加氢制糠醇的优良催化剂.

References

- Sun, J. H.; Wang, J. D.; Zhang, Y. K.; Zhao, S. Y. *Shandong Chemical Industry*, **2001**, *30*(4): 34 [孙景辉, 王际东, 张银凯, 赵淑艳. 山东化工, **2001**, *30*(4): 34]
- Zhou, Y. M.; Shen, W.; Xu, H. L.; Hu, H.; Xiang, Y. F. *Petrochemical Technology*, **1997**, *26*(1): 4 [周亚明, 沈伟, 徐华龙, 胡蕙, 项一非. 石油化工, **1997**, *26*(1): 4]
- Luo, H. S.; Zhuang, L.; Li, H. X. *Journal of Chinese Molecular Catalysis*, **2002**, *16*(1): 49 [骆红山, 庄莉, 李和兴. 分子催化, **2002**, *16*(1): 49]
- Huang, Z. Z.; Qiu, L. J. *Petrochemical Technology*, **1992**, *21*(1): 35 [黄子政, 邱丽鹃. 石油化工, **1992**, *21*(1): 35]
- Lu, W. W.; Xu X. L. *Journal of Chinese Molecular Catalysis*, **2006**, *20*(1): 67 [卢伟伟, 徐贤伦. 分子催化, **2006**, *20*(1): 67]
- Li, H. X.; Zhang, S. Y.; Luo, H. S. *Materials Letters*, **2004**, *58*: 2741
- Li, H. X.; Luo, H. S.; Zhuang L.; Dai, W. L.; Qiao, M. H. *J. Mol. Catal. A*, **2003**, *203*: 267
- Chen, Q. Y.; Li, W.; Wu, J.; Guan, N. J.; Tao, K. Y. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **2000**, *28*(3): 249 [程庆彦, 李伟, 吴隽, 关乃佳, 陶克毅. 燃料化学学报, **2000**, *28*(3): 249]
- Wang, L. J.; Zhang, M. H.; Li, W. *Journal of Chinese Molecular Catalysis*, **2003**, *17*(6): 450 [王来军, 张明慧, 李伟. 分子催化, **2003**, *17*(6): 450]
- Zhang, H. W.; Ding, L. H.; Zhang, Z. K. *Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology*, **2001**, *22*(2): 109 [张洪武, 丁连会, 张志琨. 青岛化工学院学报, **2001**, *22*(2): 109]
- Hu, J. B.; Li, W.; Zhang, M. H.; Guan, N. J.; Tao, K. Y. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **2002**, *30*(5): 438 [胡见波, 李伟, 张明慧, 关乃佳, 陶克毅. 燃料化学学报, **2002**, *30*(5): 438]
- Zhang, C.; Lu, G. Z.; Mao, D. S.; Chen, Q. L. *Industrial Catal.*, **2001**, *9*(6): 49 [张晟, 卢冠忠, 毛东森, 陈庆龄. 工业催化, **2001**, *9*(6): 49]
- Zhao, R. M.; Zhan, Y. G.; Cai, B. X. *Applied Chemistry Industry*, **2004**, *33* (20): 32 [赵荣明, 詹拥共, 蔡炳新. 应用化工, **2004**, *33*(20): 32]
- Shi, Q. J.; Li, F. Y.; Luo, L. T.; Zhang, X. H. *Journal of Rare Earths*, **2003**, *21*(4): 449 [石秋杰, 李凤仪, 罗来涛, 张雪红. 中国稀土学报, **2003**, *21*(4): 449]
- Ma, A. Z.; Lu, W. Z.; Min, E. Z. *Petrochemical Technology*, **2000**, *29*(3): 179 [马爱增, 陆婉珍, 闵恩泽. 石油化工, **2000**, *29*(3): 179]
- Shi, Q. J. Ph. D. Dissertation. Guangzhou: South China University of Technology, 1998 [石秋杰. 博士学位论文. 广州: 华南理工大学, 1998]