

TS-1/H₂O₂ 体系催化二乙胺氧化竞争反应

邓秀娟, 申璐, 张硕, 刘月明*

华东师范大学化学系, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062

摘要: 系统研究了 TS-1/H₂O₂ 催化二乙胺 (DEA) 氧化制备二乙基羟胺 (DEHA) 的反应规律, 考察了 DEA 氧化及 DEHA 氧化反应之间的竞争关系. 结果表明, H₂O₂ 以连续方式进料时, DEA 转化率及 H₂O₂ 有效利用率明显提高, 而反应体系中 DEA/H₂O₂ 的摩尔比对 DEHA 选择性的影响较大. TS-1 既可催化 DEA 的氧化, 又可催化产物 DEHA 的进一步氧化.

关键词: 钛硅分子筛; 过氧化氢; 二乙胺; 氧化; 二乙基羟胺

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-05-31. 接受日期: 2011-07-31.

*通讯联系人. 电话/传真: (021)62232058; 电子邮箱: ymliu@chem.ecnu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20973064); 上海市教委基金 (11CX20); 上海市重点学科建设项目基金 (B409).

Competitive Oxidation of *N,N*-Diethylamine with H₂O₂ Catalyzed by TS-1

DENG Xiujuan, SHEN Lu, ZHANG Shuo, LIU Yueming*

Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry,
East China Normal University, Shanghai 200062, China

Abstract: Oxidation of *N,N*-diethylamine (DEA) to *N,N*-diethylhydroxylamine (DEHA) in the catalytic system of TS-1/H₂O₂ has been studied. The competitive reactions between the oxidation of DEA and DEHA were further investigated. The results suggested that the conversion of DEA and effective utilization of H₂O₂ can be increased dramatically when H₂O₂ was added dropwise, while the mole ratio of DEA/H₂O₂ greatly influenced the selectivity for DEHA. TS-1 can catalyze the oxidation of DEA, as well as the oxidation of DEHA.

Key words: titanium silicalite zeolite; hydrogen peroxide; *N,N*-diethylamine; oxidation; *N,N*-diethylhydroxylamine

Received 31 May 2011. Accepted 31 July 2011.

*Corresponding author. Tel/Fax: +86-21-62232058; E-mail: ymliu@chem.ecnu.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20973064), the Shanghai Municipal Education Commission (11CX20), and the Shanghai Leading Academic Discipline Project (B409).

二乙基羟胺 (DEHA) 属于二取代的羟胺类衍生物, 是一种中等强度的有机还原剂; 因具有高效、无毒和易分离等特点而常用作烯烃单体的阻聚剂和端基终止剂, 以及硅橡胶生产助剂和有机化工合成中间体^[1-3]. DEHA 合成方法主要有二乙胺氧化法^[4,5]和三乙胺氧化热解法^[6]. 尽管这些传统的生产方法经过改进优化, 但 DEHA 的收率仍然很低, 并且存在工艺复杂、成本高、环境污染严重和原子利用率较低等缺点.

自 Taramasso 等^[7]报道了具有 MFI 拓扑结构的

钛硅分子筛 TS-1 以来, TS-1/H₂O₂ 催化体系在烃类的选择性氧化反应 (如苯和苯酚羟基化、烯烃环氧化、酮氨肟化及胺氧化等) 中表现出较高的活性及选择性^[8,9]. 该催化氧化体系反应条件温和, 水 is 唯一的副产物, 是典型的绿色化工过程. 因此利用 TS-1/H₂O₂ 体系催化 DEA 氧化制备相应氧化物也渐受关注^[5,10-12]. 研究表明, 在该体系催化 DEA 的氧化反应中, DEHA 的选择性较低^[10,11]. 这是由于 DEHA 很容易进一步氧化形成硝酮. 如 Joseph 等^[12]报道了 TS-1/H₂O₂ 体系催化氧化 DEA 高选择性合

成硝酮. 因此, 如何控制在 TS-1/H₂O₂ 体系中产物 DEHA 的深度氧化成为高选择性合成 DEHA 的关键. 然而, 影响 DEHA 选择性的关键因素目前还不清楚. 本文系统研究了 TS-1/H₂O₂ 体系催化 DEA 氧化反应的基本规律, 为研发钛硅分子筛催化高选择性合成 DEHA 的绿色化工工艺提供指导意义.

1 实验部分

1.1 TS-1 分子筛的制备和表征

采用水热法合成不同 Ti 含量及不同颗粒大小的 TS-1 分子筛^[7,13]. 先将一定配比的正硅酸四乙酯 (TEOS, AR, 国药集团化学试剂有限公司) 和钛酸四丁酯 (TBOT, CR, 江苏强盛化工有限公司) 混合后搅拌下缓慢滴入模板剂四丙基氢氧化铵 (TPAOH, 25%, 工业级产品) 的稀溶液中; 滴加完毕后将此混合溶液于 323~333 K 水浴中水解 0.5~1 h, 然后升至 348~353 K 进行脱醇处理, 最终得到澄清溶液, 然后转移至高压反应釜中, 于 443 K 静态条件下晶化 48 h, 晶化产物经抽滤、洗涤和烘干, 于 823 K 焙烧 10 h, 即制得粉末状 TS-1 分子筛. 分子筛合成物料摩尔配比为 TEOS:TBOT:TPAOH:H₂O = 1:(0.01~0.05):(0.1~0.18):18.

所制 TS-1 样品用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射 (XRD) 仪 (Cu K_α 射线, 扫描范围 2θ = 5°~35°) 测定晶相; 用 Shimadzu UV-2550 型紫外-可见 (UV-Vis) 光谱仪 (BaSO₄ 为参照, 测试范围 λ = 190~500 nm) 和 Nicolet 公司的 Nexus 670 型傅立叶变换红外 (FT-IR) 光谱仪 (KBr 压片法) 表征 Ti 的状态; 用 Thermo IRISIntrepid II 型电感耦合等离子体发射 (ICP) 光谱仪测定 Ti 含量; 用 Hitachi S-4800 型冷场高分辨率发射扫描电子显微镜 (SEM) 测定颗粒大小.

1.2 DEA 氧化反应

DEA 氧化反应在装有回流冷凝管和微量进样器的 100 ml 三口烧瓶中进行. 首先在三口烧瓶中加入溶剂甲醇、反应底物 DEA 和 TS-1 催化剂, 待温度升至 318 K 时, 用微量进样器将 H₂O₂ 水溶液 (~30%) 在一定时间内匀速加入到体系中; 反应完毕后, 冷却, 加入甲苯做内标, 离心, 用气相色谱仪 (岛津 GC14B 型, DB-1 毛细管柱 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 分析产物组成, 计算 DEA 转化率和 DEHA 选

择性. 副产物通过 GC-MS 检测测得; 反应后体系中剩余的 H₂O₂ 采用碘量法测定, 计算 H₂O₂ 转化率.

如未特别说明, 反应中均使用 Ti 摩尔含量为 2.5%, 颗粒约 300 nm 的 TS-1 分子筛样品.

2 结果与讨论

2.1 TS-1 分子筛的表征结果

图 1 为不同 Ti 含量 TS-1 分子筛的 XRD 谱. 可以看出, 所得样品都具有纯 MFI 拓扑结构的特征衍射峰, 且结晶良好.

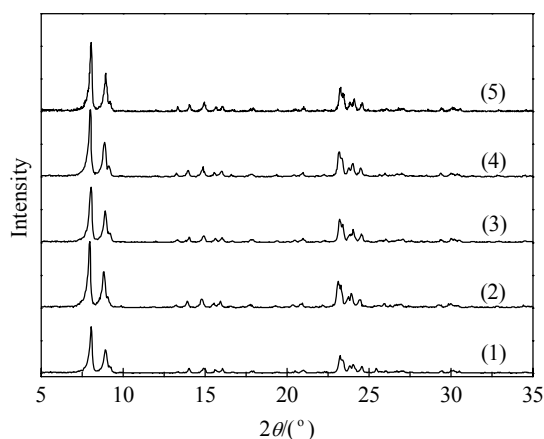


图 1 不同 Ti 含量 TS-1 的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of TS-1 with different Ti amounts. (1) 4.1%; (2) 2.5%; (3) 1.9%; (4) 1.5%; (5) 0.74%.

图 2 为不同 Ti 含量 TS-1 分子筛的 UV-Vis 和 FT-IR 谱. 通常认为, λ = 210 nm 附近出现的吸收峰归属于孤立的骨架 Ti(IV) 的特征峰; λ = 260 nm 附近出现的吸收峰归属于六配位非骨架 Ti 的特征峰; λ = 330 nm 附近出现的吸收峰归属为锐钛矿物种的特征峰^[14~16]. 由图 2(a) 可见, 不同 Ti 含量的 TS-1 分子筛均具有较好的骨架 Ti(IV) 分布; 并且随着 Ti 含量的降低, 锐钛矿特征峰逐渐减弱. 由图 2(b) 可以看出, 不同 Ti 含量的 TS-1 分子筛在 960 cm⁻¹ 处出现较强的吸收峰. 虽然人们对该峰的归属还有分歧, 但仍可认为 Ti 已进入 MFI 结构的骨架中^[15,17].

保持合成物料中 Si/Ti 摩尔比为 40, 通过改变投料中 TPA⁺/Si 摩尔比可以调变 TS-1 的颗粒大小. 图 3 为不同 TPA⁺/Si 摩尔比合成的 TS-1 的 XRD 和 IR 谱. 可以看出, 各 TS-1 样品均具有 MFI 拓扑结构且结晶良好, 同时均具有明显的 960 cm⁻¹ 吸收峰, 表明样品中 Ti 已进入骨架.

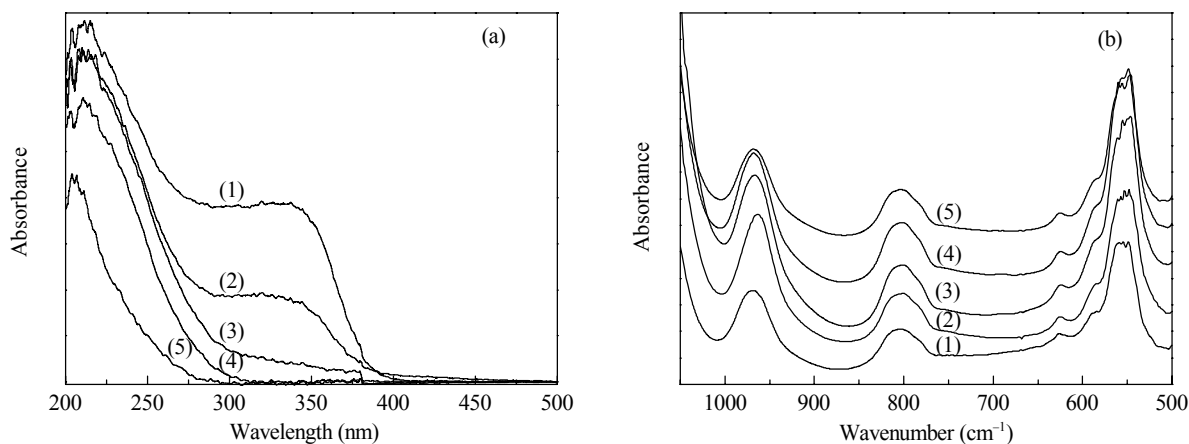


图 2 不同 Ti 含量 TS-1 的 UV-Vis 和 FT-IR 谱

Fig. 2. UV-Vis (a) and FT-IR (b) spectra of TS-1 with different Ti contents. (1) 4.1%; (2) 2.5%; (3) 1.9%; (4) 1.5%; (5) 0.74%.

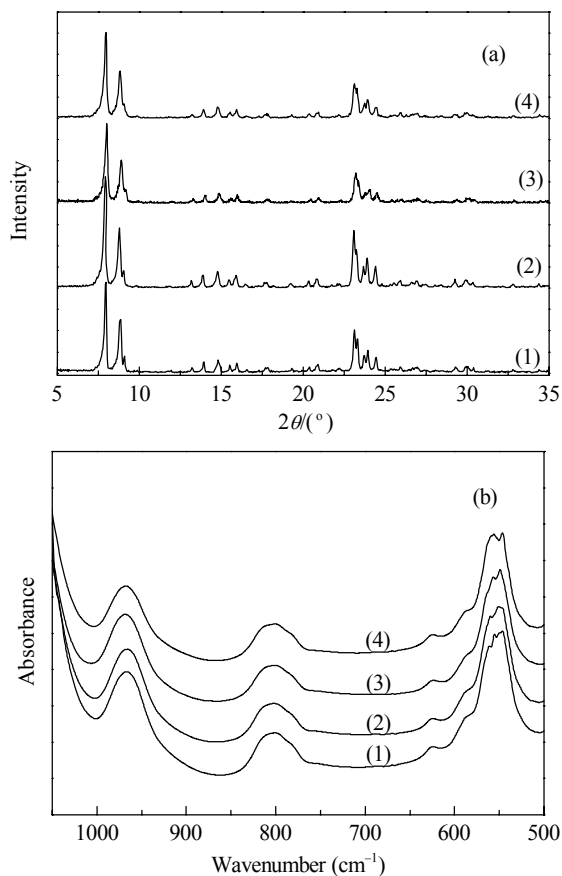
图 3 不同 TPA⁺/Si 比下合成 TS-1 的 XRD 和 IR 谱

Fig. 3. XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) of TS-1 under different TPA⁺/Si molar ratios. (1) 0.10; (2) 0.12; (3) 0.15; (4) 0.18. TPA⁺—tetrapropylammonium cation.

图 4 为不同 TPA⁺/Si 比下合成 TS-1 的 SEM 照片。可以看出, TS-1 样品均为椭球形颗粒, 是由 20~40 nm 的小粒子团聚而成, 呈黑莓状^[18]; 且随着

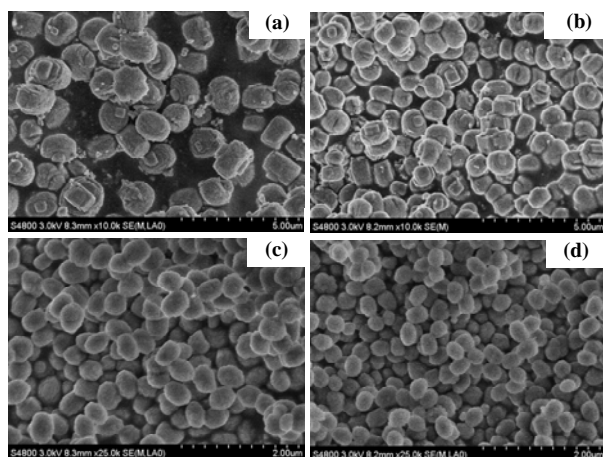
图 4 不同 TPA⁺/Si 比下合成 TS-1 的 SEM 照片

Fig. 4. SEM images of TS-1 with different TPA⁺/Si molar ratios. (a) 0.10; (b) 0.12; (c) 0.15; (d) 0.18.

TPA⁺/Si 摩尔比的增加, 颗粒大小从约 1.5 μm 逐渐降至约 300 nm.

2.2 TS-1 对 DEA 氧化反应的催化性能

表 1 为 TS-1 对 DEA 和 DEHA 氧化反应的催化性能。可以看出, 不加 TS-1 时, DEA 和 DEHA 均有一定程度的氧化; 加入 TS-1 时, DEA 和 DEHA 的转化率均大幅提高。然而, 在 DEA 氧化反应中, TS-1 并未对 DEHA 的选择性产生明显的影响。这预示着 TS-1/H₂O₂ 体系对 DEA 和 DEHA 的氧化具有基本相当的催化作用^[12]。

2.2.1 Ti 含量的影响

研究表明, TS-1 分子筛的催化活性中心是骨架 Ti(IV), 随着其骨架 Ti(IV) 的增加, 其催化能力增

表 1 TS-1 对 DEA 和 DEHA 氧化反应的催化性能影响

Table 1 Catalytic performance of TS-1 zeolite for the oxidation of DEA and DEHA

<i>m</i> (TS-1)/ g	DEA oxidation (%)			DEHA oxidation (%)	
	<i>X</i> (DEA)	<i>X</i> (H ₂ O ₂)	<i>S</i> (DEHA)	<i>X</i> (DEHA)	<i>X</i> (H ₂ O ₂)
0	38.1	41.1	80.1	45.0	77.5
0.05	70.5	80.3	82.7	71.5	90.6

Reaction conditions: CH₃OH 5 ml, DEA or DEHA 10 mmol, H₂O₂ 10 mmol added at once, 318 K, 1 h. DEA—*N,N*-diethylamine; DEHA—*N,N*-diethylhydroxylamine.

强^[8,10,19]. 图 5 为 Ti 含量对 TS-1 上 DEA 和 DEHA 氧化反应的影响. 可以看出, 随着 TS-1 中 Ti 含量的增加, DEA 和 DEHA 的转化率均升高; 但当 TS-1 中 Ti 含量较低时, DEA 的转化率高于 DEHA 的. 另外, TS-1 中 Ti 含量对 DEHA 选择性没有影响. 这可能是因为 TS-1 与其他钛硅分子筛类似, 当 Ti 含量较少时, Ti 优先占据利于形成 Ti(IV) 的位置^[20]; 但当 Ti 含量从 2.5% 增至 4.1% 时, 骨架 Ti 已饱和, 增加的 Ti 为非骨架 Ti, 而非骨架 Ti 对 DEA 和 DEHA 氧化反应均无催化作用. 这与文献^[21~24]结果一致, 进一步说明 TS-1/H₂O₂ 体系的活性中心 Ti(IV) 对 DEA 和 DEHA 氧化具有相当的催化活性.

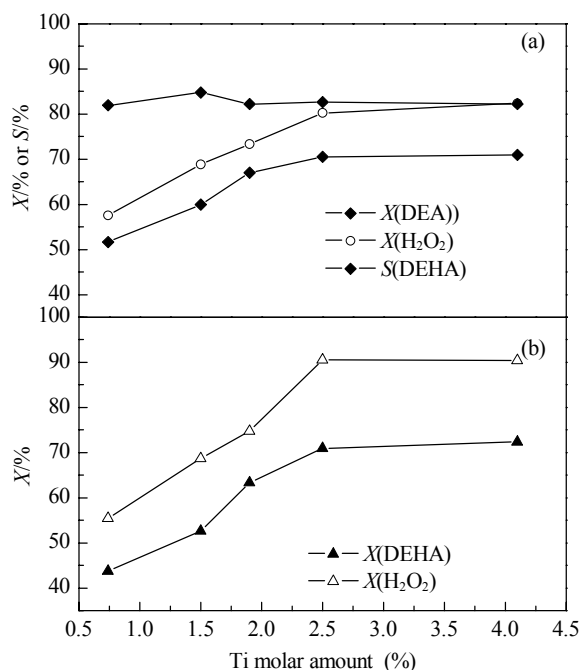


图 5 Ti 含量对 TS-1 上 DEA 和 DEHA 氧化反应的影响

Fig. 5. Effect of the Ti amount on the oxidation of DEA and DEHA. Reaction conditions: CH₃OH 5 ml, DEA or DEHA 10 mmol, H₂O₂ 10 mmol added at once, TS-1 0.05 g, 318 K, 1 h. (a) DEA oxidation; (b) DEHA oxidation.

2.2.2 TS-1 用量的影响

图 6 为 TS-1 用量对 DEA 氧化反应的影响. 由图可见, 随着 TS-1 用量的增加, DEA 转化率逐渐升高; 至一定量时, DEA 转化率变化不大. 另外, 催化剂用量对 DEHA 选择性的影响不大. 这也进一步说明 TS-1/H₂O₂ 体系对 DEA 和 DEHA 具有相当的催化作用.

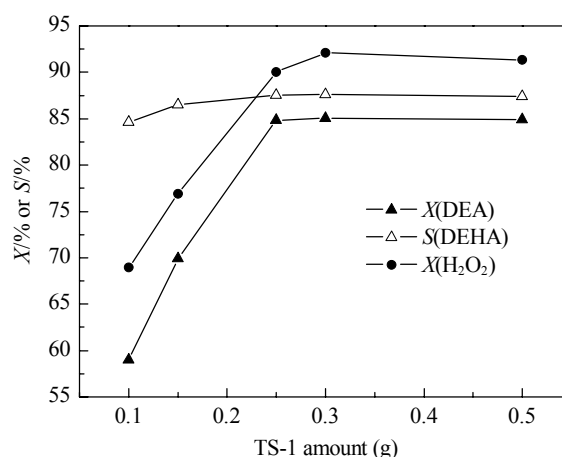


图 6 TS-1 用量对其催化 DEA 氧化反应的影响

Fig. 6. Effect of TS-1 amount on the DEA oxidation. Reaction conditions: CH₃OH 25 ml, DEA 50 mmol, H₂O₂ 50 mmol, 318 K, H₂O₂ was added dropwise at a constant rate within 2.5 h.

上述结果表明, 对于 TS-1/H₂O₂ 催化 DEA 氧化反应, 为了提高 DEHA 的选择性, 尽量缩短底物在催化剂中的扩散距离, 以抑制其深度氧化.

2.2.3 TS-1 颗粒大小的影响

图 7 为 TS-1 颗粒大小对 DEA 和 DEHA 氧化反应的影响. 由图可以看出, DEA 和 DEHA 的转化率均随着 TS-1 颗粒的增大逐渐降低. 随着 TS-1 颗粒的增大, 底物扩散路径变长, 故其转化率降低^[25,26]. 同时 DEHA 选择性逐渐降低. 这说明, 大颗粒 TS-1 不利于 DEHA 的扩散, 因而增加了其进一步氧化的机会. 因此, 较小颗粒的 TS-1 分子筛较为适宜.

2.2.4 反应条件对 DEA 氧化反应的影响

2.2.4.1 温度的影响

图 8 为反应温度对 TS-1 上 DEA 氧化反应的影响. 可以看出, 随着反应温度的升高, DEA 转化率逐渐升高, 但超过 333 K 时略有下降. 这可能是由于高温时 H₂O₂ 的无效分解所致. 另外, 在 313~323 K 反应时, DEHA 选择性较高; 继续升高反应温度, 则明显下降. 因此, 在 318 K 反应较为适宜.

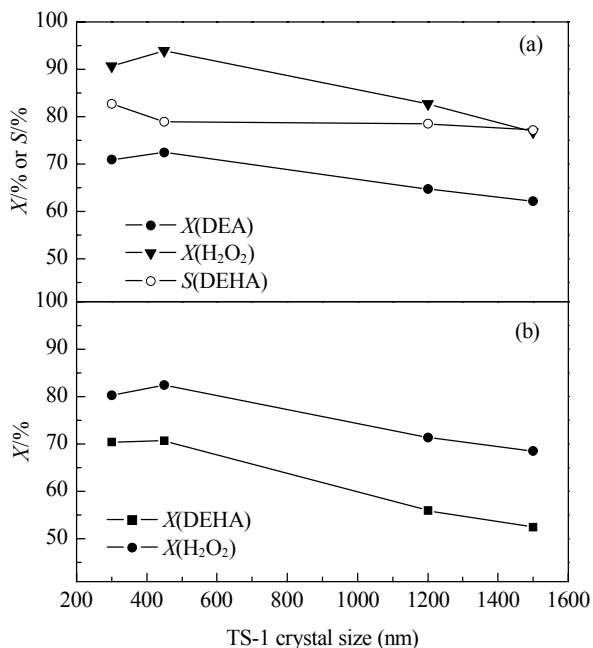


图 7 TS-1 颗粒大小对 DEA 和 DEHA 氧化反应的影响

Fig. 7. Effect of the TS-1 crystal size on the oxidation of DEA and DEHA. Reaction conditions: CH₃OH 5 ml, DEA or DEHA 10 mmol, H₂O₂ 10 mmol added at once, TS-1 0.05 g, 318 K, 1 h. (a) DEA oxidation; (b) DEHA oxidation.

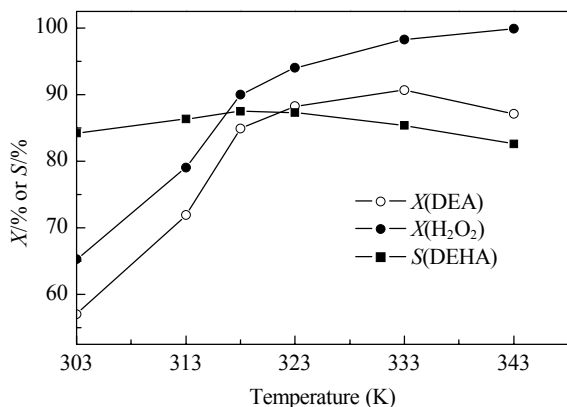


图 8 反应温度对 TS-1 上 DEA 氧化反应的影响

Fig. 8. Effect of reaction temperature on the DEA oxidation over TS-1. Reaction conditions: CH₃OH 25 ml, DEA 50 mmol, H₂O₂ 50 mmol, TS-1 0.25 g, H₂O₂ was added dropwise at a constant rate within 2.5 h.

2.2.4.2 溶剂的影响

在钛硅分子筛催化的氧化反应中, 溶剂起着至关重要的作用. 图 9 为溶剂对 TS-1 上 DEA 氧化反应的影响. 可以看出, 除 1,4-二氧六环外, 其他溶剂对 DEHA 选择性的影响均不大, 但对 DEA 转化率的影响较大. 这主要是因为多碳醇类分子的尺寸较大, 阻碍了反应物分子与 Ti 活性中心的充分接触,

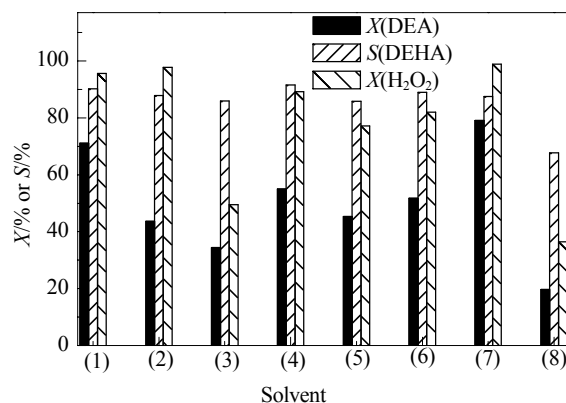


图 9 溶剂对 TS-1 上 DEA 氧化反应的影响

Fig. 9. Effect of the solvent on the DEA oxidation over TS-1. (1) CH₃OH; (2) H₂O; (3) *t*-BuOH; (4) $m(\text{H}_2\text{O}) = m(\textit{t}\text{-BuOH}) = 12.5 \text{ g}$; (5) EtOH; (6) PrOH; (7) CH₃CN; (8) 1,4-(CH₂)₄O₂. Reaction conditions: solvent 25 ml, DEA 50 mmol, DEA/H₂O₂ = 1.3, TS-1 0.25 g, 318 K. H₂O₂ was added dropwise at a constant rate within 2 h.

从而导致 DEA 转化率下降. 然而, 由于不同溶剂中 Ti 活性中心与 DEA 和 DEHA 接触的时间相当, 故 DEHA 的选择性变化不大. 综上所述, 甲醇仍是 TS-1/H₂O₂ 体系催化 DEA 氧化反应的合适溶剂. 这同烯烃环氧化反应一样^[27].

2.2.4.3 H₂O₂ 加料方式的影响

表 2 为 H₂O₂ 加料方式对 TS-1 上 DEA 氧化反应的影响. 可以看出, DEA/H₂O₂ 摩尔比为 1, 且 H₂O₂ 一次加入时, DEA 转化率和 DEHA 选择性均较低. 这是由于体系中 H₂O₂ 的浓度较高, 有利于生成副产物硝酮; 且碱性体系中 H₂O₂ 分解严重, 其有效利用率降低. 当 H₂O₂ 缓慢加入到体系中时, DEA 转化率和 DEHA 选择性均明显提高. 反应相同时间时, DEA 转化率从 70.5% 升高到 76.6%. 同时, 随着 H₂O₂ 加入时间的延长, DEA 转化率和 H₂O₂ 利用率

表 2 H₂O₂ 加料方式对 TS-1 上 DEA 氧化反应的影响

Table 2 Effect of the adding method of H₂O₂ on the DEA oxidation over TS-1

Adding method	Time (h)	X(DEA) (%)	X(H ₂ O ₂) (%)	S(DEHA) (%)
At once	1.0	70.5	80.3	82.7
	Dropwise	1.0	76.6	81.2
Dropwise	2.0	80.1	86.3	85.9
	2.5	84.8	90.0	87.5
	3.0	88.2	94.5	86.0
	4.0	92.1	98.6	85.4

Reaction conditions: CH₃OH 25 ml, DEA 50 mmol, H₂O₂ 50 mmol, TS-1 0.25 g, 318 K.

逐渐升高. 这说明通过延长 H₂O₂ 加入时间, 可降低体系中 H₂O₂ 浓度, 从而有效提高 H₂O₂ 利用率.

另外, H₂O₂ 的缓慢加入, 可使 DEHA 的选择性提高. 这说明 H₂O₂ 的缓慢加入降低了体系中 H₂O₂ 的浓度, 从而抑制了 DEHA 的深度氧化. 同时, H₂O₂ 加入时间对 DEHA 选择性的影响不大. 这说明在较低 H₂O₂ 浓度体系中, DEHA 仍然可被进一步氧化. 也就是说, 在 TS-1/H₂O₂ 体系催化 DEA 氧化反应中, DEHA 氧化反应一直相伴而生. 因此, 通过控制体系中 H₂O₂ 的浓度, 可提高 DEHA 的选择性, 但幅度不大.

2.2.4.4 DEA/H₂O₂ 摩尔比的影响

图 10 为 DEA/H₂O₂ 摩尔比对 DEA 氧化反应的影响. 可以看出, 随着 DEA/H₂O₂ 摩尔比的增加, DEHA 选择性逐渐升高 (DEHA 选择性最高可达 ~95%). 同时, 随着 DEA/H₂O₂ 摩尔比的增加, 体系中残留的 DEA 逐渐减少. 另外, 当 DEA/H₂O₂ 摩尔比 ≥ 2 时, 即使缓慢加入 H₂O₂ 也未进一步提高 DEHA 选择性. 这说明在该催化体系中, 即使 H₂O₂ 浓度较低, DEHA 的深度氧化也不可避免.

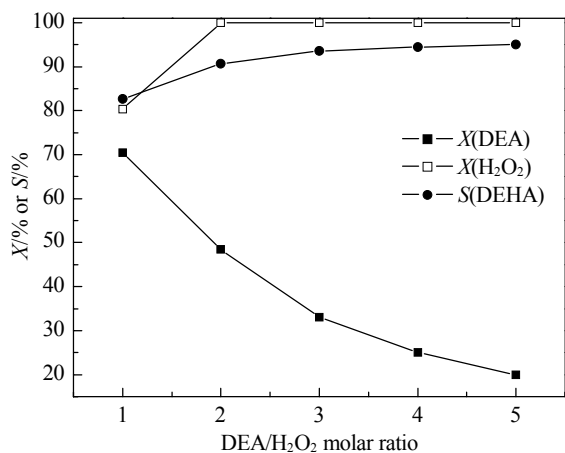


图 10 DEA/H₂O₂ 摩尔比对 TS-1 上 DEA 氧化反应的影响

Fig. 10. Effect of the DEA/H₂O₂ molar ratio on the DEA oxidation over TS-1. Reaction conditions: CH₃OH 5 ml, DEA 10 mmol, TS-1 0.05 g, 318 K, 1 h. H₂O₂ was added at once.

2.2.4.5 催化剂 TS-1 的重复使用性能

图 11 为 TS-1 在 DEA 氧化反应中的重复使用性能. 可以看出, 经高温焙烧后, TS-1 可重复使用 4 次以上, 保持较高催化活性.

另外, 催化剂使用 5 次后仍保持较好的晶体结构 (见图 12), 且 Ti 含量未下降.

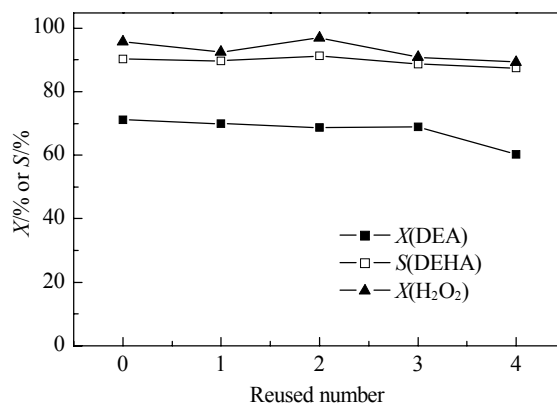


图 11 TS-1 在 DEA 氧化反应中的重复使用性能

Fig. 11. The reusability of TS-1 in DEA oxidation. Reaction conditions: CH₃OH 25 ml, DEA 50 mmol, DEA/H₂O₂ = 1.3, TS-1 0.25 g, 318 K. H₂O₂ was added dropwise at a constant rate within 2 h.

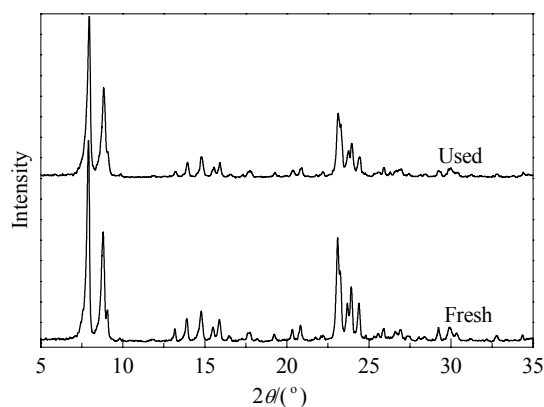


图 12 TS-1 催化剂使用前后的 XRD 谱

Fig. 12. XRD patterns of the TS-1 before and after reaction.

2.3 对 DEA 与 DEHA 竞争反应的认识

2.3.1 DEA 与 DEHA 氧化反应速率比较

为了更深刻地认识该反应体系中 DEA 与 DEHA 氧化反应机制, 本文考察了 TS-1/H₂O₂ 体系催化 DEA 和 DEHA 氧化反应速率的大小. 图 13 为 DEA 和 DEHA 为反应物时各转化率随反应时间的变化. 可以看出, TS-1 催化 DEA 与 DEHA 氧化反应的速率相当. 即在单个 Ti(IV) 活性中心上, 活化 H₂O₂ 的能力相同, DEA 或 DEHA 与活性中心接触反应的速率也相当.

2.3.2 TS-1 上 DEA 和 DEHA 氧化竞争反应

本文以 DEA 和 DEHA 组成不同的混合物为反应物, 考察了它们转化规律, 结果见图 14. 可以看出, 在骨架 Ti(IV) 及 H₂O₂ 的量不变, 即骨架 Ti(IV) 与 H₂O₂ 的接触能力同等的条件下, DEA 转化率均随着

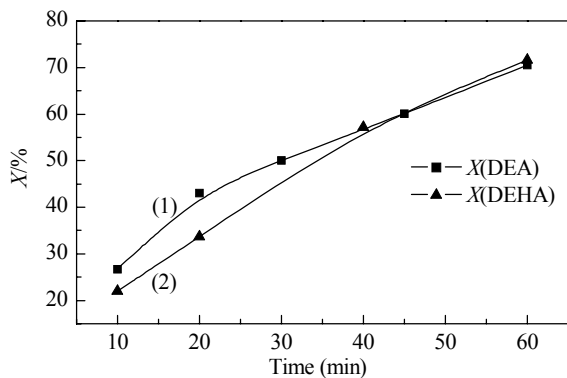


图 13 TS-1 上 DEA 和 DEHA 氧化反应的速率

Fig. 13. The reaction rate of oxidation of DEA and of DEHA over TS-1. Reaction conditions: CH₃OH 25 ml, H₂O₂ 50 mmol, TS-1 0.25 g 318 K. H₂O₂ was added at once. (1) DEA 50 mmol, (2) DEHA 50 mmol.

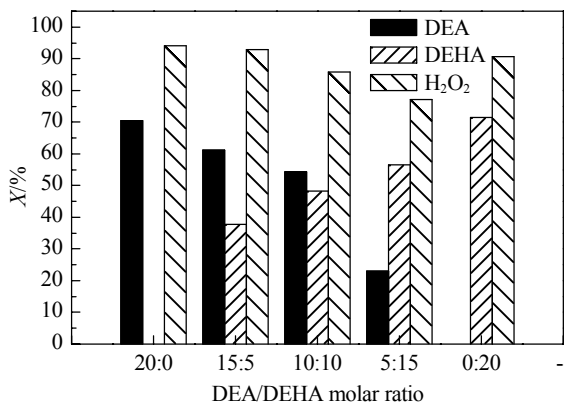


图 14 TS-1 上 DEA 和 DEHA 氧化的竞争反应

Fig. 14. The competing reaction of DEA and DEHA oxidation over TS-1. Reaction conditions: CH₃OH 10 ml, H₂O₂ 20 mmol, TS-1 0.1 g, 318 K, 1 h. H₂O₂ was added at once.

DEA/DEHA 摩尔比的降低而降低; 但 DEHA 转化率随之升高。

3 结论

TS-1/H₂O₂ 催化 DEA 氧化反应过程中, 由于产物 DEHA 与 DEA 的氧化反应活性相当, 从而导致 DEHA 选择性较低. 但通过调节 TS-1 的颗粒大小和反应体系中 H₂O₂ 的浓度可在一定程度上提高 DEHA 选择性. 为了进一步提高 DEHA 选择性, 则须找到有效抑制 DEHA 进一步深度氧化的方法, 如通过改性 TS-1 或在反应体系中引入与 DEHA 竞争吸附的惰性物种, 以降低 DEHA 与催化剂活性中心接触的机会.

参 考 文 献

- Allgood T B. *Corros Rev*, 1998, **8**: 1
- 赵桂花, 钱仁渊, 徐志锋. 合成橡胶工业 (Zhao G H, Qian R Y, Xu Zh F. *Chin Synth Rub Ind*), 2007, **30**: 413
- 张自义, 李兆陇, 杨茂林. 高等学校化学学报 (Zhang Z Y, Li Zh L, Yang M L. *Chem J Chin Univ*), 1992, **13**: 319
- 张自义. 化学世界 (Zhang Z Y. *Chem World*), 1981, (4): 102
- Roffia P, Tonti S, Cesana A, Mantegazza M A, Padovan M. US 4 918 194. 1990
- 张安运. 化学通报 (Zhang A Y. *Chemistry*), 1997, (8): 36
- Taramasso M, Perego G, Notari B. US 4 410 501. 1983
- Ratnasamy P, Srinivas D, Knoezinger H. *Adv Catal*, 2004, **48**: 1
- 谢伟, 刘月明, 汪玲玲, 吴鹏. 催化学报 (Xie W, Liu Y M, Wang L L, Wu P. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 502
- Reddy J S, Jacobs P A. *Catal Lett*, 1996, **37**: 213
- 杨世刚, 刘德标, 吴礼定. 云南化工 (Yang Sh G, Liu D B, Wu L D. *Yunnan Chem Technol*), 2010, **37**(3): 16
- Joseph R, Sudalai A, Ravindranathan T. *Synlett*, 1995: 1177
- 张海娇, 谢伟, 刘月明, 吴鹏. 工业催化 (Zhang H J, Xie W, Liu Y M, Wu P. *Ind Catal*), 2007, **15**: 60
- Fan W B, Duan R G, Yokoi T, Wu P, Kubota Y, Tatsumi T. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**: 10150
- Cambor M A, Corma A, Pérez-Pariente J. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1993: 557
- de Man A J M, Sauer J. *J Phys Chem*, 1996, **100**: 5025
- Ricchiardi G, Damin A, Bordiga S, Lamberti C, Sapano G, Rivetti F, Zecchina A. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**: 11409
- Clerici M G, Bellussi G, Romano U. *J Catal*, 1991, **129**: 159
- Lin W, Frei H. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**: 9292
- 方向青, 王钰宁, 邓秀娟, 吴海虹, 吴鹏, 刘月明, 何鸣元. 催化学报 (Fang X Q, Wang Y N, Deng X J, Wu H H, Wu P, Liu Y M, He M Y. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 333
- Notari B. *Stud Surf Sci Catal*, 1988, **37**: 413
- Huybrechts D R C, Buskens P L, Jacobs P A. *J Mol Catal*, 1992, **71**: 129
- 姚明恺, 杨俊霞, 赵松, 刘月明, 吴鹏. 催化学报 (Yao M K, Yang J X, Zhao S, Liu Y M, Wu P. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 590
- Fan W B, Fan B B, Shen X H, Li J, Wu P, Kubota Y, Tatsumi T. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, **122**: 301
- van der Pol A J H P, Verduyn A J, van Hooff J H C. *Appl Catal A*, 1992, **92**: 113
- 易国斌, 郭建维, 王乐夫, 刘州, 余林. 材料科学与工程学报 (Yi G B, Guo J W, Wang L F, Liu S, Yu L. *J Mater Sci Eng*), 2005, **23**: 373
- Clerici M G, Ingallina P. *J Catal*, 1993, **140**: 71