

# 新型苯选择加氢制环己烯非晶态催化剂 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 的制备及其可调变性

孙海杰, 张程, 袁鹏, 李建修, 刘寿长

(郑州大学化学系, 河南郑州 450052)

**摘要:** 采用化学还原法制备了一种新型高活性和高选择性苯选择加氢制环己烯的 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 纳米非晶态合金催化剂, 并利用透射电镜、选区电子衍射、X 射线衍射和 N<sub>2</sub> 物理吸附仪等手段对催化剂进行了表征。重点研究了 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂活性和选择性的可调变性, 及还原剂 NaBH<sub>4</sub> 浓度和洗涤后滤液的 pH 值对其催化性能的影响。结果表明, 在新型 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂上, 当苯转化 54% 时, 环己烯选择性高达 80%, 同时环己烯选择性随苯转化率升高而缓慢下降。向反应浆液中添加酸性或碱性物质可以调变催化剂的活性和选择性, 同时催化剂制备工艺和性能具有很好的可重复性。Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂融合了纳米和非晶材料的特性, 这是其对苯选择加氢制环己烯表现出高活性和高选择性的主要原因。

**关键词:** 苯; 选择加氢; 环己烯; 钌; 铁; 硼; 二氧化锆; 非晶态合金; 可调变性

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Preparation and Modifiable Character of a Novel Amorphous Catalyst Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> for the Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene

SUN Haijie, ZHANG Cheng, YUAN Peng, LI Jianxiu, LIU Shouchang\*

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, Henan, China)

**Abstract:** A novel nano-amorphous Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> catalyst was prepared by the chemical reduction method and showed high activity and selectivity in the selective hydrogenation of benzene to cyclohexene. The catalyst was characterized by transmission electron microscopy, selected-area electron diffraction, X-ray diffraction, and N<sub>2</sub> adsorption. The modifiable character of the activity and selectivity of the catalyst and the effects of NaBH<sub>4</sub> concentration and pH of the filtrate on the catalyst performance were investigated. The results showed that over this catalyst the selectivity for cyclohexene reached 80% at 54% of benzene conversion. Moreover, the selectivity decreased slowly with the increase of benzene conversion. The activity and selectivity of the catalyst could be adjusted through adding acid or alkali to the reaction system. The catalyst preparation and properties could be repeated. It was concluded that the nanometer scale and amorphous structure of the catalyst were the main factors for its high activity and selectivity for the selective hydrogenation of benzene to cyclohexene.

**Key words:** benzene; selective hydrogenation; cyclohexene; ruthenium; iron; boron; zirconia; amorphous alloy; modifiable character

环己烯是重要的有机中间体, 被广泛用于己二酸、尼龙 6、尼龙 66、聚酰胺、聚酯和其它精细化学品的生产。特别是在尼龙 6 和尼龙 66 的生产上, 苯选

择加氢生产环己烯与苯完全加氢生成环己烷路线相比, 前者少消耗三分之一的氢, 碳原子利用率为 100%, 并具有安全、节能和环境友好的特点, 因而

具有显著的工业经济价值和社会效益<sup>[1,2]</sup>。近年来,将纳米非晶态合金材料用于苯选择加氢制环己烯的研究工作卓有成效<sup>[3-9]</sup>。其中刘寿长等<sup>[10,11]</sup>开发的纳米非晶态合金 Ru-M-B/ZrO<sub>2</sub>(M 为 Fe, La, Co 等)催化体系,在其贵金属 Ru 含量不到催化剂 Ru-Zn 的六分之一的情况下,苯转化率和环己烯选择性等各项性能指标接近、达到或超过了 Ru-Zn 的水平。本文主要研究了影响 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化性能的关键因素,并探索了催化剂制备工艺的可重复性、活性选择性的可调变性及其调变机理。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备及表征

催化剂制备方法见文献<sup>[12]</sup>,只是用 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 替代文献中的 LaCl<sub>3</sub>,滴加一定浓度的 NaBH<sub>4</sub> 水溶液,停止搅拌后,用蒸馏水洗涤黑色沉淀至滤液至一定的 pH 值,即得 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂。

透射电镜(TEM)和选区电子衍射(SAED)测试采用 JEM 2011 型高分辨电子透射电镜,加速电压 100 kV。BET 比表面积测定及孔径分析采用美国 Quantachrome 公司的 Nova 1000e 比表面及孔径测定仪,氮气作吸附质,液氮温度(77 K)下进行吸附,测定吸附脱附等温线,样品量 0.15~0.50 g,150 °C 下脱气 1.5 h。粒度分析采用 Rise-2006 型激光粒度分析仪。物相分析采用日本理学 D/max-3B 型 X 射线衍射仪,Cu K<sub>α</sub> 辐射,管电流 30 mA,扫描范围 10°~70°。

### 1.2 催化剂性能评价

活性选择性测定在威海自控反应有限公司生产的 WDF-0.25 型高压釜中进行。加入 50 ml 水、29 ml 苯、7.2 g ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 和 0.12 g 催化剂,氢气压力 5.0 MPa。升温速率 100 °C/h,升温至 150 °C 时加入苯并开始计时,每隔 5 min 取样。反应过程中压力维持在 5.0 MPa,搅拌速率为 700 r/min。采用上海天美科学仪器有限公司的 GC-7890T 型气相色谱仪分析产物组成,热导检测器(TCD),面积校正归一法计算产物浓度进而算出苯转化率和环己烯的选择性。

### 1.3 催化剂重复性和可调变性实验

在进行催化剂重复性实验时,分期分批制备催化剂,每次取 0.12 g 催化剂,在相同的条件下进行加氢反应,对其中 6 次反应的结果进行对比。

对于可调变性实验,取 3 份 0.12 g 相同批次制

备的催化剂分别进行以下实验:(1)空白试验,采用 1.2 节所述的方法进行;(2)调变活性实验,与催化剂一起加入 16 mg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,进行反应;(3)调变选择性实验,与催化剂一起加入同(2)中 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等摩尔的 ZnO(13.5 mg),进行反应。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂性能

Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂催化苯选择加氢的结果见表 1。可以看出,Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化下环己烯选择性随苯转化率升高而缓慢降低,苯转化率为 54.8% 时环己烯的选择性仍高达 80.0%,这是该催化剂最为突出的特点。根据表中数据,分别以苯转化率对反应时间和环己烯选择性对苯转化率作图,求得 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 的  $t_{40} = 15 \text{ min}$ ,  $\gamma_{40} = 340.3 \text{ h}^{-1}$ ,  $S(\text{HE}) = 84.8\%$ 。其中, $t_{40}$  是苯转化率达到 40% 时的时间,也叫接触时间或停留时间; $\gamma_{40}$  为催化剂的活性指数,表示每克催化剂每小时转化苯的克数<sup>[13]</sup>。对于苯选择加氢用催化剂,要求维持适当的苯转化率,又尽可能提高环己烯的选择性,以减少副产物环己烷的量及减轻后处理工艺的压力。工业上要求  $\gamma_{40} > 100 \text{ h}^{-1}$ ,  $S(\text{HE}) > 80\%$ 。由此可见,Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂具有较高的选择性,已完全达到工业化要求。

表 1 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化苯选择加氢反应结果  
Table 1 Selective hydrogenation of benzene catalyzed by Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub>

$t/\text{min}$	$X(\text{BZ})/\%$	$S(\text{HE})/\%$	$Y(\text{HE})/\%$
5	15.9	88.3	14.0
10	28.1	86.9	24.4
15	40.0	84.8	33.0
20	47.7	82.4	39.3
25	54.8	80.0	43.9

Reaction conditions:  $V(\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ ml}$ ,  $V(\text{C}_6\text{H}_6) = 29 \text{ ml}$ ,  $m(\text{cat}) = 0.12 \text{ g}$ ,  $m(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 7.2 \text{ g}$ ,  $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 5.0 \text{ MPa}$ ,  $f = 700 \text{ r/min}$ . The same below.

$t$ —Reaction time;  $X(\text{BZ})$ —Conversion of benzene;  $S(\text{HE})$ —Selectivity for cyclohexene;  $Y(\text{HE})$ —Yield of cyclohexene.

图 1 给出了不同批次 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化苯选择加氢的实验结果。图 1(a)为苯转化率对反应时间作图所得的曲线,图 1(b)为的环己烯选择性对苯转化率所得曲线。可以看出,不同批次制备的 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂在反应时间相同时苯的转化率接近,而且相同苯转化率下环己烯的选择性相差不大,这说明催化剂的制备工艺具有很好的重复性。

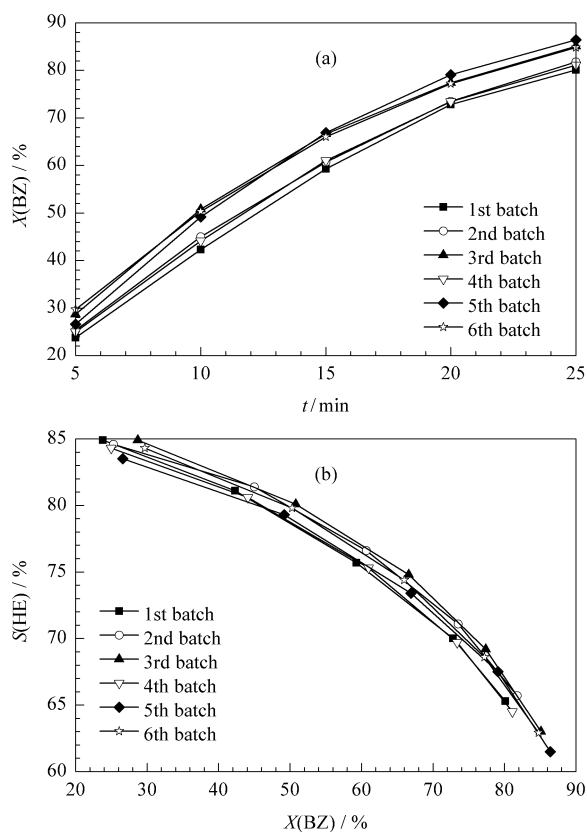
图 1 不同批次 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 的催化性能

Fig 1 Catalytic performance of different batches of the Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> catalyst

(a) X(BZ) vs t, (b) S(HE) vs X(BZ)

## 2.2 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的可调变性

催化剂可调变性是衡量催化剂性能的一个重要指标<sup>[14]</sup>,是指采用向反应浆液中添加酸性或碱性物质,调变催化剂的活性和选择性,在不改变催化剂量的前提下,弥补催化剂随着时间的延长,反应条件的波动或其它因素的影响而引起的活性选择性对正常值的偏离,维持催化剂的正常运转.图2给出了同批次相同量 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的调变性结果.从图 2(a)可见向反应体系加入 16 mg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 时,相同时间苯的转化率升高;而加入等摩尔的 13.5 mg ZnO 时,相同时间苯的转化率降低.从图 2(b)可见加入 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 时,相同苯转化率下环己烯选择性降低;而加入等摩尔的 ZnO 时,相同苯转化率下环己烯的选择性升高.上述变化说明,Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的活性和选择性的可调变性很好.

关于 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的可调变机理,我们认为化学环境和固体催化剂的表面状态对催化剂的性能有重要影响.加入 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 ZnO 可以改变反应体系的 pH 值而影响化学环境,进而影响到催化

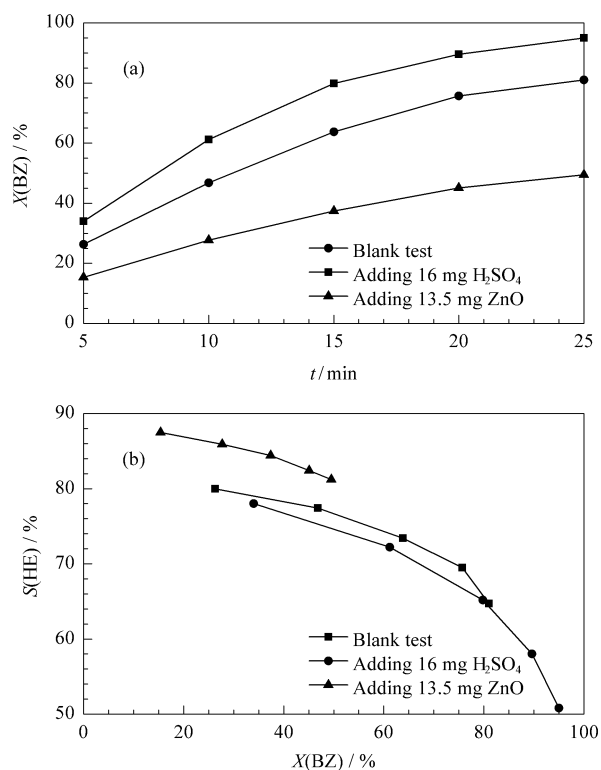
图 2 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的调变性

Fig 2 The modifiable properties of the Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> catalyst

(a) X(BZ) vs t, (b) S(HE) vs X(BZ)

剂的表面状态.加入 ZnO 后,体系 pH 值升高,由于体系中含有大量的 ZnSO<sub>4</sub>, Zn<sup>2+</sup> 浓度高达 4%, Zn<sup>2+</sup> 可能生成 Zn(OH)<sub>2</sub> 吸附在催化剂表面上,同时也不排除 ZnO 直接吸附在催化剂表面上,导致催化剂表面锌浓度增加,催化剂选择性升高,活性下降.加入 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 后,体系 pH 值降低,催化剂表面吸附的少量的 Zn(OH)<sub>2</sub> 或者 ZnO 又以 Zn<sup>2+</sup> 的形式进入反应浆液.催化剂表面锌浓度的降低导致催化剂活性升高,选择性降低.

## 2.3 影响 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化性能的关键因素

### 2.3.1 还原剂 NaBH<sub>4</sub> 浓度

在化学还原法制备 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂过程中,分别用浓度为 2.82 和 1.41 mol/L 的 NaBH<sub>4</sub> 水溶液还原,制得的催化剂的活性和环己烯选择性见图 3.由图 3(a)可以看出,采用高浓度(2.82 mol/L) NaBH<sub>4</sub> 还原制得的催化剂比低浓度(1.41 mol/L)的在相同反应时间下苯转化率低;但由图 3(b)可以看出,高浓度 NaBH<sub>4</sub> 还原制得的催化剂比低浓度的在相同苯转化率下环己烯选择性要高得多.为兼顾活性选择性以及后处理工艺,确定 NaBH<sub>4</sub> 最佳浓度为 2.82 mol/L.

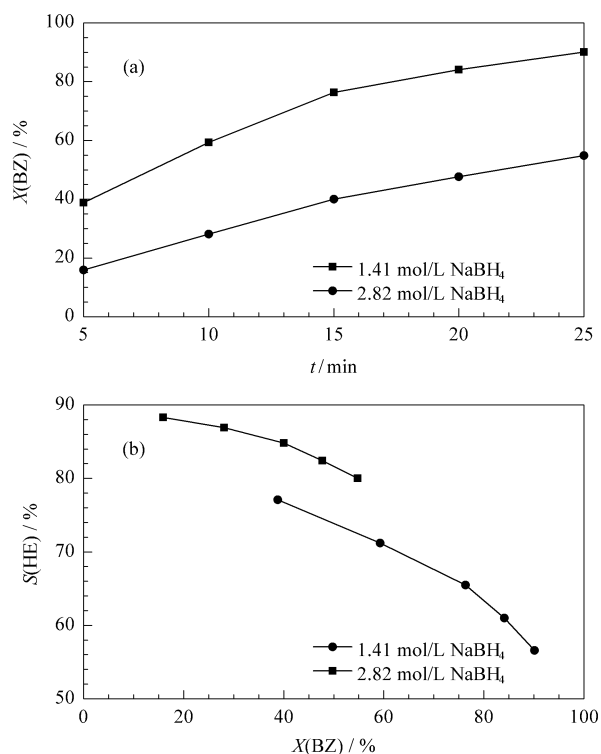
图 3  $\text{NaBH}_4$  浓度对 Ru-Fe-B/ $\text{ZrO}_2$  催化性能的影响

Fig 3 Effect of  $\text{NaBH}_4$  concentration on the performance of Ru-Fe-B/ $\text{ZrO}_2$

(a)  $X(\text{BZ})$  vs  $t$ , (b)  $S(\text{HE})$  vs  $X(\text{BZ})$

还原剂  $\text{NaBH}_4$  浓度对 Ru-Fe-B/ $\text{ZrO}_2$  催化性能的影响,归根结底是催化剂中的 B 对产物的选择性有重要贡献. 据文献[15]报道,  $\text{KBH}_4$  的浓度影响 Ni-B 非晶态合金中 B 的含量,可以推测,  $\text{NaBH}_4$  浓度对 Ru-Fe-B/ $\text{ZrO}_2$  的影响亦然. 元素 B 在催化剂中以游离态和氧化态两种形式存在<sup>[5]</sup>,氧化态的 B 与水分子通过氢键键合,游离态的 B 与水中氧的孤对电子成键,增强了催化剂的亲水性,因而提高了环己烯的选择性. 与此同时, B 又使 Ru 的部分强活性中心吸附苯的能力减弱,所以降低了催化剂活性.

### 2.3.2 洗涤后滤液 pH 值

图 4 给出了在催化剂制备过程中还原后催化剂洗涤至滤液呈不同 pH 对其活性及选择性的影响. 可以看出,洗涤后滤液 pH=8 时,催化剂在相同反应时间下苯转化率和相同转化率下环己烯的选择性均比 pH=14 时高. 当洗涤后滤液 pH=8 时,  $\text{OH}^-$  和  $\text{Na}^+$  会部分残留在固体催化剂中,催化剂表面呈弱碱性. 碱金属具有给电子能力,可以增加 Ru 的电子密度,有利于反应物苯和氢气的吸附,从而提高催化剂的活性<sup>[16]</sup>. 催化剂表面吸附的  $\text{OH}^-$  一方面增加了其亲水性,另一方面很容易与反应浆液中的

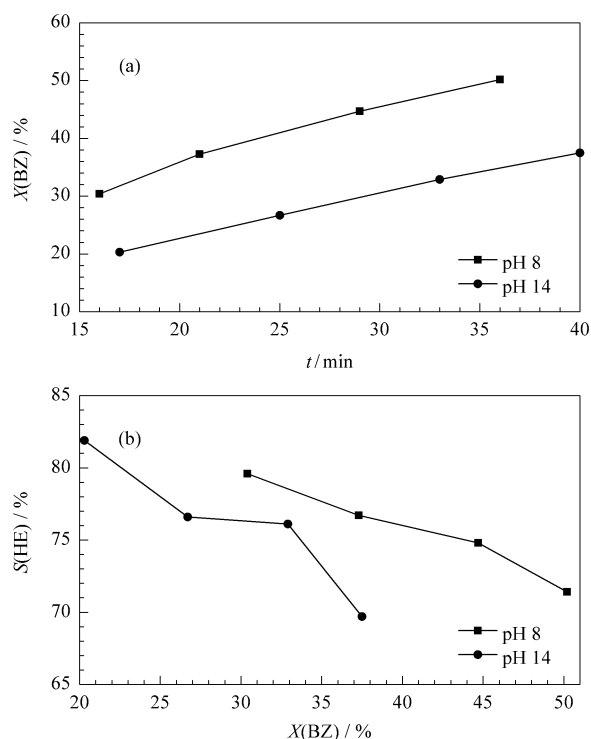
图 4 洗涤后滤液 pH 对 Ru-Fe-B/ $\text{ZrO}_2$  催化性能的影响

Fig 4 Effect of pH of filtrate after washing on the performance of Ru-Fe-B/ $\text{ZrO}_2$

(a)  $X(\text{BZ})$  vs  $t$ , (b)  $S(\text{HE})$  vs  $X(\text{BZ})$

$\text{Zn}^{2+}$  生成极微量的  $\text{Zr}(\text{OH})_2$ , 而催化剂表面的亲水性和  $\text{Zr}(\text{OH})_2$  都有利于提高环己烯的选择性<sup>[17]</sup>. 但当洗涤后滤液 pH=14 时,催化剂表面吸附大量  $\text{OH}^-$ , 它们很可能占据了部分催化剂的活性中心,导致催化剂活性降低.

## 2.4 Ru-Fe-B/ $\text{ZrO}_2$ 催化剂表征

### 2.4.1 TEM 和 SAED 结果

图 5(a) 的 TEM 照片给出了 Ru-Fe-B/ $\text{ZrO}_2$  催化剂形貌,其中较大的圆形和椭圆形浅色薄片为分散剂  $\text{ZrO}_2$ . 在  $\text{ZrO}_2$  表面上覆盖着一层由细小颗粒松散地粘连在一起的颜色或深或浅的 Ru-Fe-B 非晶态合金,尺寸大小约为几个纳米. 可见  $\text{ZrO}_2$  可以对它们起着分散作用,从而有效地抑制了粒子的聚结和长大.

图 5(b) 选区电子衍射环给出了 Ru-Fe-B 的非晶态合金结构特征. 纳米粒子处在原子簇和宏观物体交界过渡区域,其特殊的结构层次使其具有表面效应、体积效应和量子尺寸效应等. 纳米粒子表面活性中心多,可大大提高反应效率,同时由于它的尺寸效应,在选择性加氢中往往表现出很好的选择性. 非晶态合金在结构上短程有序,原子在三维空间呈

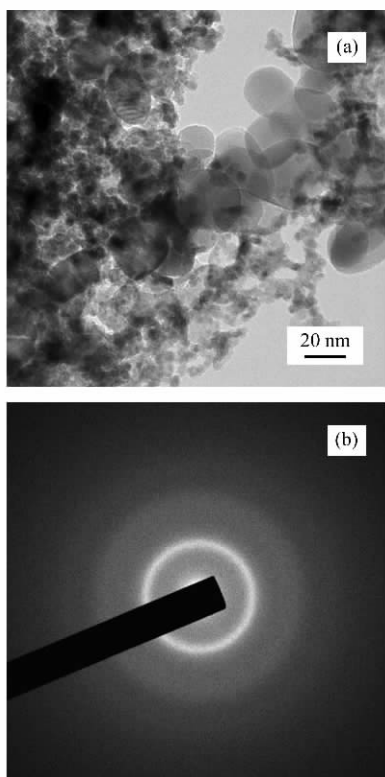


图 5 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 TEM 照片和选区电子衍射图

Fig 5 TEM image (a) and SAED pattern (b) of the Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> catalyst

拓扑无序状排列,形成类原子簇结构,含有许多配位不饱和原子。Ru-Fe-B 融合了纳米和非晶材料的特性,这是其对苯选择加氢制环己烯表现高活性和高选择性的主要原因。

#### 2.4.2 比表面积和粒度分析结果

N<sub>2</sub> 物理吸附测得催化剂的比表面积为 26.6 m<sup>2</sup>/g。而报道的同类催化剂的比表面为 152.4 m<sup>2</sup>/g<sup>[3]</sup>, 173.2 m<sup>2</sup>/g<sup>[5]</sup>和 44.2 m<sup>2</sup>/g<sup>[12]</sup>, 均比 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的大得多。我们认为 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 适中的比表面积提供了有利于环己烯的生成和阻止环己烯进一步加氢生成环己烷的加氢活性位,而表现出较高的环己烯选择性。

图 6 给出了催化剂的孔径分布曲线和吸附脱附等温线。可以看出, Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 存在两个最概然孔径分布,分别在 120 和 350 nm 左右。很可能前者是由无定形 Ru-Fe-B 微粒所形成,而后者是由较大 ZrO<sub>2</sub> 微晶所形成。同时,由催化剂的吸附脱附等温线滞后环形状可以判断出它的孔结构是两端开放的管状毛细孔。而 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 较大的孔径和开放的孔结构有利于反应物分子的扩散和吸附及产物环

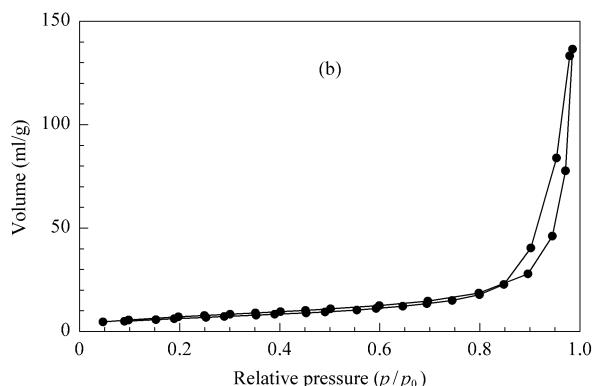
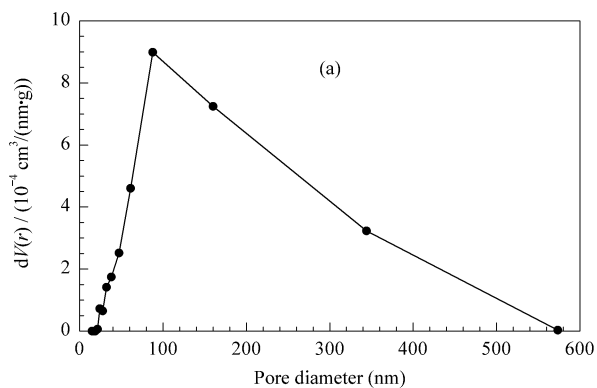


图 6 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 的孔径分布和 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线

Fig 6 Pore size distribution (a) and N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms (b) of the Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> catalyst

己烯分子的脱附和扩散,降低了环己烯进一步加氢的可能<sup>[18]</sup>,从而提高了环己烯的选择性。

图 7 给出了 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 粒度分布的微分和累积分布曲线。可以看出,催化剂颗粒直径在 6 μm 以内,其中绝大部分集中在 1 μm 左右。这种细小颗粒有利于增加催化剂与反应物的有效接触面积,提高催化剂的活性。

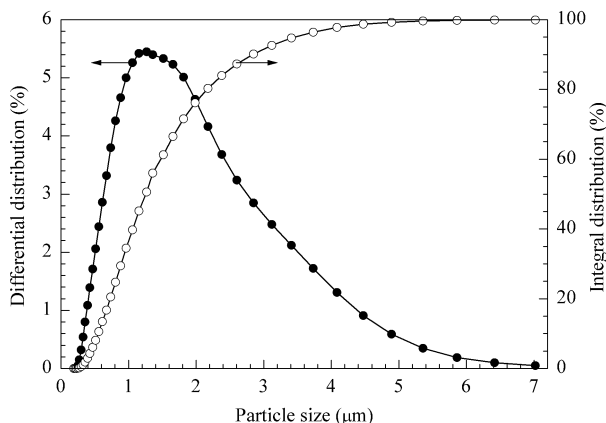


图 7 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 的粒度微分分布和累积分布曲线

Fig 7 Differential and integral particle size distribution of the Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> catalyst

### 2.4.3 XRD 测试结果

图 8 给出了 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 的 XRD 谱. 可见除了在  $2\theta$  为  $44^\circ$  的极微弱金属 Ru 特征衍射峰外, 其余衍射峰全部归属于 ZrO<sub>2</sub> 物相. 在 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 中, Ru 含量高达 20%~30%, 但在 XRD 谱图中并没有明显的 Ru 衍射峰出现, 这说明 Ru 高度分散在 ZrO<sub>2</sub> 表面上, 这与 TEM 的结果是一致的. ZrO<sub>2</sub> 分散剂的存在避免了活性组分 Ru-Fe-B 的聚集, 提高了活性组分的利用率.

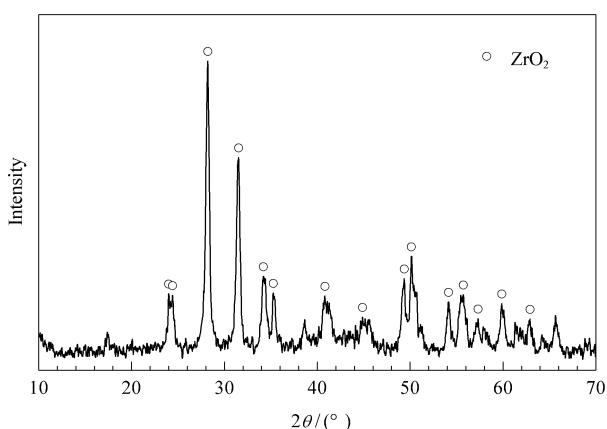


图 8 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 谱

Fig 8 XRD pattern of the Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> catalyst

## 3 结论

采用 2.82 mol/L 的还原剂 NaBH<sub>4</sub> 和洗涤后滤液为 pH=8 制备的新型 Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂可高活性和高选择性地催化苯选择加氢制环己烯. 该催化剂的突出优点是环己烯的选择性随苯转化率的升高降低得非常缓慢, 苯转化率为 54% 时, 环己烯选择性仍高达 80%. Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂不但制备重复性良好, 而且和工业 Ru-Zn 催化剂一样其活性和选择性具有良好的可调变性. 该催化剂具有纳米尺寸和非晶结构, 活性组分分散均匀, 比表面积以及孔径和粒径分布适中.

## 参 考 文 献

- 1 Spinace E V, Vaz J M. *Catal Commun*, 2003, **4**(3): 91
- 2 Da-Silva J W, Cobo A J G. *Appl Catal A*, 2003, **252**(1): 9
- 3 Wang J Q, Guo P J, Yan Sh R, Qiao M H, Li H X, Fan K N. *J Mol Catal A*, 2004, **222**(1-2): 229
- 4 Liu Z, Dai W L, Liu B, Deng J F. *J Catal*, 1999, **187**(1): 253
- 5 Xie S H, Qiao M H, Li H X, Wang W J, Deng J F. *Appl Catal A*, 1999, **176**(1): 129
- 6 Liu Sh Ch, Wu Y M, Wang Zh, Zhao Sh H, Huang Zh X, Liu Y L. *J Nat Gas Chem*, 2005, **14**(4): 226
- 7 Liu Sh Ch, Liu Zh Y, Liu Y L, Wu Y M, Wang Zh, Zhu W N. *J Rare Earths*, 2006, **24**(4): 456
- 8 Liu Sh Ch, Liu Zh Y, Wang Zh, Zhao Sh H, Wu Y M. *Appl Catal A*, 2006, **313**(1): 49
- 9 Liu Sh Ch, Huang Zh X, Wu Y M. *J Zhengzhou Univ (Nat Sci)*, 2006, **38**(2): 72
- 10 刘寿长, 李利民, 王向宇( Liu Sh Ch, Li L M, Wang X Y). CN 1 597 098. 2005
- 11 刘寿长, 李利民, 王向宇( Liu Sh Ch, Li L M, Wang X Y). CN 1 597 099. 2005
- 12 王辉, 刘仲毅, 师瑞娟, 张永娜, 张洪权, 刘寿长. 催化学报( Wang H, Liu Zh Y, Shi R J, Zhang Y N, Zhang H Q, Liu Sh Ch. *Chin J Catal*), 2005, **26**(5): 407
- 13 刘寿长, 朱伯仲, 罗鸽, 王海荣, 韩民乐. 分子催化( Liu Sh Ch, Zhu B Zh, Luo G, Wang H R, Han M L. *J Mol Catal (China)*), 2002, **16**(3): 217
- 14 Ashida K, Iwasaki M. CN 1 159 269C. 1998
- 15 沈俭一, 李智渝, 陈懿. 无机化学学报( Shen J Y, Li Zh Y, Chen Y. *J Inorg Chem*), 1995, **11**(1): 1
- 16 师瑞娟, 刘寿长, 王辉, 张洪权, 王珂. 分子催化( Shi R J, Liu Sh Ch, Wang H, Zhang H Q, Wang K. *J Mol Catal (China)*), 2005, **19**(2): 141
- 17 Struijk J, Moene R, Van der Kamp T, Scholten J J F. *Appl Catal A*, 1992, **89**(1): 77
- 18 刘寿长, 罗鸽, 韩民乐, 李中军. 催化学报( Liu Sh Ch, Luo G, Han M L, Li Zh J. *Chin J Catal*), 2001, **22**(6): 559