

碱处理法改善 Pt/ZSM-5 异构化性能

宋月芹¹, 刘 锋¹, 康承琳¹, 冯延龙¹, 周晓龙¹, 董任遥¹, 徐龙伢²

(1 华东理工大学化工学院石油加工研究所, 上海 200237; 2 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023)

摘要: 制备了一系列不同条件下碱处理的 ZSM-5 样品, 以调控其酸性和孔道结构。考察了酸性和孔道结构对 Pt/ZSM-5 的异构化性能的影响。样品的晶相、酸性及结构分别通过 X 射线衍射、NH₃ 程序升温脱附及 N₂ 吸附-脱附表征。结果表明, 缓和的碱处理导致 ZSM-5 上强酸中心减少, 催化剂异构化活性下降; 而苛刻条件下的碱处理使得 ZSM-5 上强酸中心增加、大量中孔产生及催化剂异构化活性明显提高。催化剂的异构化活性取决于分子筛上强酸中心的量, 与孔道结构无关; 而异构体的分布不仅与孔道结构有关, 而且与正己烷转化率密切相关, 与分子筛的酸性无关。

关键词: 铂; ZSM-5; 碱处理; 酸性; 孔道结构; 正己烷; 异构化

中图分类号: O643/TQ53 **文献标识码:** A

Alkali Treatment for Improving Isomerization Performance of Pt/ZSM-5

SONG Yueqin¹, LIU Feng¹, KANG Chenglin¹, FENG Yanlong¹,
ZHOU Xiaolong^{1*}, DONG Renyao¹, XU Longya²

(1 Petroleum Processing Research Center, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: A series of alkali-treated ZSM-5 samples were prepared in order to adjust acidity and pore structure of ZSM-5. The effects of acidity and pore structure on *n*-hexane isomerization performance of Pt/ZSM-5 were investigated. The crystalline structure, acidity, and textural properties were measured by X-ray diffraction, NH₃ temperature-programmed desorption, and N₂ adsorption-desorption, respectively. The results indicated that the mild alkali treatment led to a distinct decrease in the strong acid sites on ZSM-5 and the isomerization activity of Pt/ZSM-5. However, severe alkali treatment resulted in the increase of the strong acid sites, as well as the formation of new mesopores, accompanied by the significant increase in the isomerization activity. It was proposed that the isomerization activity was dependent on the amount of strong acid sites over ZSM-5 and irrelevant to its pore structure, while the distribution of isomers was related to the pore structure, the conversion of *n*-hexane, and independent of the acidity of ZSM-5.

Key words: platinum; ZSM-5; alkali treatment; acidity; pore structure; *n*-hexane; isomerization

环保要求的日趋提高迫使汽油清洁化, 具有高辛烷值的芳烃和烯烃由于对环境有害, 在汽油中的含量受到严格的限制, 而异构烷烃, 尤其是多支链的异构烷烃具有高的辛烷值和低的蒸气压, 是环境友好汽油的理想组分。因此, 正构烷烃异构化工艺具有很高的应用价值。微孔分子筛具有较好的热稳定性、高的比表面积、一定量的强酸中心以及可调控的

酸分布等优点, 因而作为异构化催化剂的载体受到了广泛关注^[1-8]。分子筛的酸性和孔道结构对异构化性能的影响已有文献报道^[5, 6, 9-14]。Patrigeon 等^[5]和 Raybaud 等^[6]以不同分子筛为载体考察了酸性与孔道结构对正构烷烃异构化性能的影响, 结果表明, 异构选择性依赖于分子筛的孔道结构, 而与酸性无关。通过水蒸气处理、酸处理及六氟硅酸氨

收稿日期: 2008-09-01.

联系人: 周晓龙. Tel/Fax: (021) 64253049; E-mail: xiaolong@ecust.edu.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2004CB720603).

处理等传统方法改性分子筛来研究酸性及孔道结构对异构化性能的影响也有许多报道^[9~12]. van Donk 等^[9]和 Tromp 等^[10]考察了酸脱铝的丝光沸石负载 Pt 催化剂的异构化性能,结果表明,脱铝后的催化剂显示出较高的异构化活性,高的异构化活性及单甲基异构体的增加被归因于中孔的产生. van Bokhoven 等^[11]考察了水蒸气处理对丝光沸石负载 Pt 催化剂异构化性能的影响,认为异构化反应活性的提高与产生的非骨架铝有关. 而 Viswanadham 等^[12]考察了水蒸气处理-酸处理丝光沸石对正构烷烃异构化性能的影响,认为催化活性的提高归因于强酸中心与孔容的增加. 碱处理作为一种相对较新的分子筛改性方法,已有大量的文献报道^[13~17],但碱处理分子筛用于催化方面的研究尚少^[18~22]. 碱处理可以改变分子筛的酸性和孔道结构^[13,16,17],因而可以推断分子筛的碱处理会对异构化性能产生影响,而碱处理分子筛用于正构烷烃临氢异构化反应的研究鲜有报道.

本文以 ZSM-5 择形分子筛为载体,通过不同的碱处理条件来改变其酸性和孔道结构,考察了碱处理对 ZSM-5 的酸性、孔道结构及 Pt/ZSM-5 的异构化反应性能的影响. 此外,为了进一步考察酸性对异构化性能的影响,采用加入 K 的方法调节 ZSM-5 的酸性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

先将 ZSM-5 分子筛原粉在 550 °C 下焙烧 5 h 以除去模板剂. 取 10 g 焙烧后的 ZSM-5 样品放入 80 °C, 1 L NaOH 溶液中,在此温度下搅拌一定时间后,放入冰水中冷却,用蒸馏水洗涤至中性,在 110 °C 干燥 12 h. 不同碱处理后的样品标号如表 1 所示. 酸处理过程如下:一定量的 AT3 样品置于 70 °C, 0.1 mol/L 的硝酸溶液中搅拌 24 h,以除去在碱处理过程中产生的非骨架铝,酸处理后的样品经冰水冷却、蒸馏水洗涤至中性,再在 110 °C 干燥 12 h,记作 AT3-C. 所有的样品与一定量的氧化铝均匀混合(氧化铝的含量为 30%),挤条成型,550 °C 焙烧 5 h 后,分别置于 80 °C, 0.8 mol/L 的 NH₄NO₃ 水溶液中交换数次,蒸馏水洗涤三次后,120 °C 烘干,540 °C 焙烧 4 h,得到氢型分子筛载体. K/P 样品通过用一定浓度的 KNO₃ 溶液浸渍未经碱处理的 ZSM-5,于 550 °C 下焙烧 4 h 制得, K

的质量分数为 0.3%. Pt 通过浸渍法引入到以上制备的样品中,浸渍 Pt 后的样品于 110 °C 干燥 12 h 后,500 °C 焙烧 3 h. 催化剂中 Pt 的质量分数为 0.5%. 不同条件下碱处理的样品如表 1 所示.

表 1 不同碱条件处理的 ZSM-5 样品
Table 1 ZSM-5 samples treated under different alkali conditions

Sample	NaOH solution (mol/L)	Treating time (h)
P	—	—
AT1	0.05	2
AT2	0.05	8
AT3	0.1	8
AT4	0.2	8

1.2 催化剂的表征

分子筛的表面酸性由 NH₃ 程序升温脱附 (NH₃-TPD)法测定. 将 0.14 g 样品在 He 中于 600 °C 活化 30 min,之后冷却至 150 °C,吸附 NH₃ 至饱和,经 He 吹扫除去物理吸附的 NH₃ 后,以 18 °C/min 升至 700 °C,脱附的 NH₃ 用 TCD 检测. 分子筛的晶相结构由 X 射线衍射 (XRD)测定. 采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪, Cu K_{α1} 射线,管压 40 kV,管流 40 mA. N₂ 吸附等温线在 Micromeritics ASAP-2010 型吸附仪上获得. 测定前,每个样品在 300 °C 下抽真空处理 2 h,然后在液 N₂ 温度下进行 N₂ 的吸附-脱附, N₂ 分子的横截面积取 0.162 nm²,总比表面积通过 BET 等温方程计算. Pt 的分散度在 Micromeritics ASAP 2010C 型化学吸附仪上采用 CO 脉冲吸附法测定. 将一定量的样品置于 U 形石英反应器中,通入 10% H₂-90% Ar 混合气,流量为 50 ml/min,以 5 °C/min 的升温速率将催化剂样品加热到 250 °C,并在 150 °C 下恒温 1 h;之后用 He 以 50 ml/min 吹扫 0.5 h,接着在 He 气氛下降温至 35 °C,以 CO 脉冲进样,直至热导检测器的信号恒定. Pt 的分散度由 CO 吸附等温线计算得到.

1.3 催化剂的性能评价

正己烷异构反应在连续流动的固定床反应器中进行,不锈钢反应管内径为 5 mm,催化剂颗粒为 60~80 目,装填量为 1.0 g. 反应前催化剂在 400 °C 于流动的空气中预活化 3 h,再降温至 280 °C,通入氢气还原 2 h. 反应在临氢条件下进行, $n(\text{H}_2)/n(n\text{-hexane})=30$, WHSV = 1 h⁻¹,反应总压为 2 MPa. 正己烷 (AR)由双柱塞微量计量泵泵入反应器,氢气的流量由质量流量计控制. 产物经

GC-920 型色谱仪(毛细管柱, FID 检测)在线分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

图 1 为在不同条件下碱处理后 ZSM-5 样品的 XRD 谱。由图可见,碱处理后样品的晶相结构没有变化,但所用 NaOH 的浓度超过 0.1 mol/L 后, ZSM-5 的结晶度有所下降。

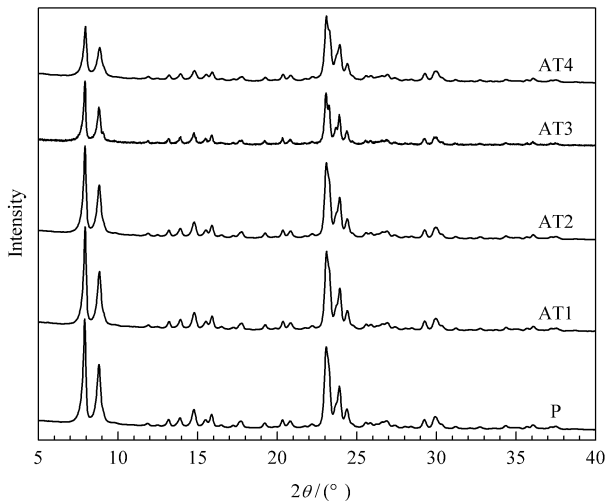


图 1 不同条件下碱处理后 ZSM-5 样品的 XRD 谱
Fig 1 XRD patterns of the ZSM-5 samples treated under different alkali conditions

不同条件下碱处理样品的酸性用 NH_3 -TPD 表征结果如图 2 所示。 NH_3 -TPD 曲线图中位于 280 与 470 °C 的两个脱附峰分别代表 ZSM-5 上的弱酸中心和强酸中心。由图可见, ZSM-5 经 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液处理 2 h 后, 样品 AT1 上的强酸中心明显下降, 而弱酸中心没有明显变化; 当处理时间延长到 8 h, 样品 AT2 上弱酸中心仍无明显变化, 而在 600 °C 出现了新的氨脱附峰, 意味着更强酸中心的产生。随着所用 NaOH 浓度的进一步提高, 弱酸中心和强酸中心数目均有所增加, 且新的高温脱

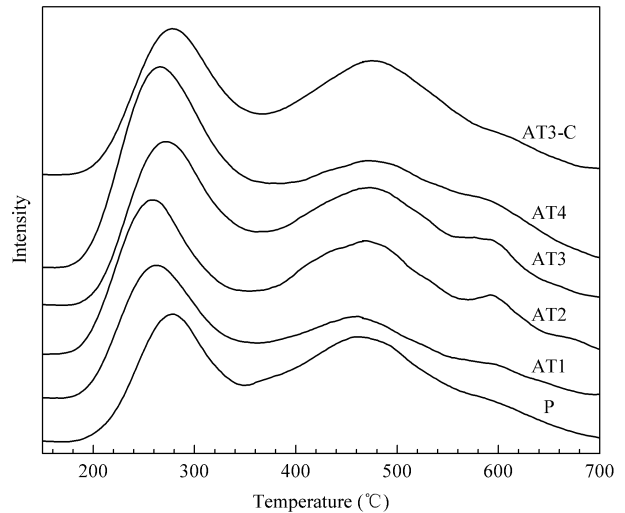


图 2 不同 ZSM-5 样品的 NH_3 -TPD 曲线
Fig 2 NH_3 -TPD profiles of different ZSM-5 samples
(AT3-C was the sample after leaching of AT3 with dilute HNO_3 .)

附峰面积增加, 意味着更强的酸中心增加。通常认为分子筛中的少量非骨架铝与骨架铝相互作用可以产生更强的酸中心^[23]。虽然碱处理过程中分子筛发生骨架脱硅已被大量的研究所证实, 但碱处理所引起的分子筛脱铝及对酸性影响方面的研究甚少^[14, 24]。为了研究以上碱处理过程中更强酸中心的产生是否与非骨架铝有关, 对具有更强酸中心的样品 AT3 进行酸处理, 因为酸处理可以脱除分子筛上的非骨架铝^[25]。由图可见, 进一步的酸处理后更强的酸中心消失。这间接的表明更强酸中心与 ZSM-5 上的非骨架铝有关, 同时也表明苛刻条件下的碱处理会导致 ZSM-5 骨架脱铝和非骨架铝生成。

另外, 正己烷裂解率也可以表征催化剂的酸性, 正己烷的裂解率越高, 说明样品中的强酸中心越多或酸性越强。ZSM-5 经不同条件碱处理后样品的正己烷裂解率如表 2 所示。由表可见, P, AT1, AT2 和 AT3 样品上正己烷的裂解率分别为 58.3, 51.7,

表 2 碱处理前后 ZSM-5 样品的结构性质

Table 2 Textural properties of ZSM-5 samples before and after alkali treatment

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$\Delta A_{\text{ext}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{meso}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	Cracking conversion (%)	Dispersion of Pt (%)
P	331		0.107	0.09	58.3	8.1
AT1	350	15	0.112	0.110	51.7	
AT2	370	35	0.110	0.14	67.1	
AT3	391	50	0.113	0.21	72.7	
AT4	406	62	0.113	0.46		12.8
AT3-C	401	60	0.112	0.32		20.0

Cracking conditions: 300 °C, 3 h⁻¹ and 0.5 MPa.

ΔA_{ext} — increment of external surface area; V_{micro} — pore volume of micropores; V_{meso} — pore volume of mesopores.

67.1 与 72.7。因此,这些样品上的强酸中心量的顺序为:AT1 < P < AT2 < AT3,这与 NH_3 -TPD 的结果一致。

不同条件下碱处理的 ZSM-5 的比表面积及孔道结构也列入表 2 中。由表可见,AT1 样品的外表面积与中孔孔容轻微增加,而微孔孔容无明显变化。随着 NaOH 浓度的增加,外表面积和中孔孔容显著增加,当 NaOH 的浓度增加到 0.2 mol/L 时,AT4 样品的中孔孔容由未经碱处理时的 0.09 m^3/g 增加到 0.46 m^3/g ,外表面积也增至 62 m^2/g ,而微孔无明显变化。这表明,采用较为苛刻的碱处理可以保持 ZSM-5 的微孔基本不变,但可产生新的中孔及增加样品的外表面积。碱处理造成的 ZSM-5 孔道结构及酸性的变化可能会影响 Pt/ZSM-5 的正己烷异构化性能。

2.2 催化剂的异构化反应性能

不同催化剂的异构化性能如图 3 所示。由图可见,ZSM-5 经碱处理后催化剂的异构化活性(用异构体收率表示)变化显著,而异己烷选择性没有明显变化。ZSM-5 经不同条件碱处理后制备的催化剂异己烷选择性均在 90% 以上,且由裂解产生的气相产物中主要以丙烷为主。催化剂的异构化活性顺序为

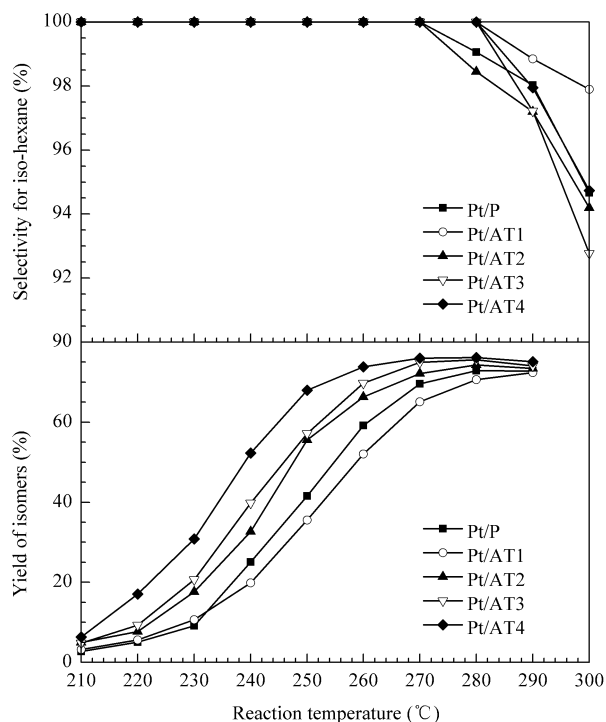


图 3 Pt/P 与 Pt/AT 催化剂的异构化性能

Fig 3 Isomerization performance of Pt/P and Pt/AT catalysts

Pt/AT1 < Pt/P < Pt/AT2 < Pt/AT3 < Pt/AT4。可见,ZSM-5 的缓和碱处理使得催化剂的异构化活性降低,随着碱处理条件变得苛刻(NaOH 浓度增加),催化剂的异构化活性逐渐增加。结合催化剂的酸性可见,异构化活性的变化与 ZSM-5 上的强酸中心变化一致。然而,碱处理不但导致了催化剂酸性的变化,同时改变了 ZSM-5 的孔道结构(新中孔的产生)。因此,碱处理所导致的异构活性的变化可能与分子筛的酸性和孔道结构双重因素有关。

为了考察新产生的中孔对异构化活性的影响,比较了具有相同酸性和不同孔道结构的 Pt/P 与 Pt/AT3-C 两个催化剂的正己烷异构化活性,结果如图 4 所示。虽然后者较前者具有更多的中孔,但二者表现出几乎相等的异构化活性,这表明催化剂的异构化活性由分子筛上强酸中心的量决定,而与碱处理过程中产生的中孔无关,这与 Williams 等^[23]报道的结果一致。然而,另有研究表明,丝光沸石分子筛中中孔的产生提高了催化剂的异构化活性^[9,10,26],但酸处理丝光沸石所引起的酸性变化作者并没有涉及。最近 Saxena 等^[27]的研究表明,酸处理丝光沸石导致了总酸量的明显下降,但强酸中心增加,弱酸中心减少,且认为强酸中心的增加是 Pt/丝光沸石异构化活性提高的主要原因,本文结果与其一致。

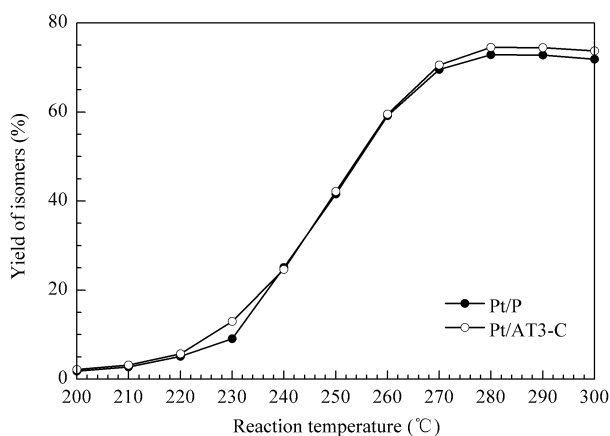


图 4 Pt/P 与 Pt/AT3-C 催化剂的异构化性能

Fig 4 Isomerization performance of Pt/P and Pt/AT3-C samples

此外,催化剂上的 Pt 分散度也可能会影响催化剂的异构化活性,为了研究金属分散度对催化异构化性能的影响,采用 CO 吸附法测定了不同催化剂上的 Pt 分散度,结果列于表 2。由表可见,Pt/P 上的 Pt 分散度为 8.1%,低于 Pt/AT3-C 上的 Pt 分散

度 20.0%。然而二者表现出相同的异构化活性,考虑到二者载体酸性较为接近,可以推断金属 Pt 的分散度并不影响催化剂的异构化活性。

上述结果表明,ZSM-5 上更多强酸中心的存在有利于提高催化剂的异构化活性(异构体收率),ZSM-5 孔道结构的变化并不影响异构化活性。由于多支链烷烃较单支链烷烃具有更高的辛烷值,因此,要想通过异构化途径获得更高辛烷值的汽油,只追求催化剂的高异构化活性是不够的,还需要催化剂具有产生多支链烷烃的功能。因此,有必要研究不同催化剂上异构化产物的分布。异构体分布用二甲基丁烷(DMB)与甲基戊烷(MP)量的比来表示,不同催化剂上的异构体分布见图 5。由图可见,碱处理条件不同,异构体分布表现出明显的差别。缓和碱处理制得的催化剂上异构体中 DMB 的比例大大降低;而苛刻的碱处理则提高了 DMB 的相对生成量。结合催化剂的酸性不难看出,异构体分布随着 ZSM-5 上强酸中心的变化而变化。但碱处理所产生的新的中孔的影响也应该考虑。为了研究中孔的产生对异构体分布的影响,比较了具有相同酸性和不同孔道结构的 Pt/P 与 Pt/AT3-C 上的异构体分布,如图 5 所示,Pt/AT3-C 上生成 DMB 的相对量远高于 Pt/P 上的相对量,既然两个催化剂的酸性基本相同,前者上更多 DMB 的生成与大量中孔的存在有关,这意味着 ZSM-5 分子筛中中孔的产生有利于多支链异构体的生成。然而,van Donk 等^[9]与 Tromp 等^[10]的研究表明,丝光沸石中中孔的产生促进了单甲基异构体的生成,而抑制了多甲基异构体的生成,这种多甲基生成的减少被归因于初级产物的快速扩

散。本文所用的 ZSM-5 择形分子筛具有较丝光沸石更小的孔道尺寸,中孔的产生为具有更大分子直径的多支链异构体的生成提供了大的空间,有利于大分子异构体的生成。因此,DMB 生成量的增加与 ZSM-5 中中孔的产生有关。

在相同的正己烷转化率下比较了具有不同酸性的催化剂上的异构体产物分布,结果见图 6。由图可见,Pt/P 与 Pt/AT1 上的 DMB/MP 较为接近,且均随正己烷转化率的增加而增加。与 Pt/P 相比,Pt/AT1 上有较少的强酸中心,且 Pt/P 上有少量新的中孔产生,但二者的孔道结构较为相近。因此,可以推断,异构体中的 DMB 与 MP 的相对量取决于正己烷的转化率,而与分子筛酸性无关。此外,为了消除少量中孔对异构体分布的影响,通过加入少量 K(0.3%)的方法来调变 ZSM-5 上的强酸中心,而保持孔道结构不发生变化。

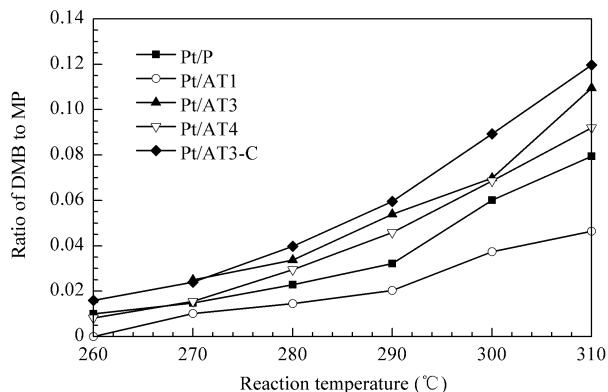


图 5 不同催化剂上二甲基丁烷与甲基戊烷生成量的比随温度的变化

Fig 5 Ratio of dimethyl butane (DMB) to methyl pentane (MP) over different catalysts as a function of reaction temperature

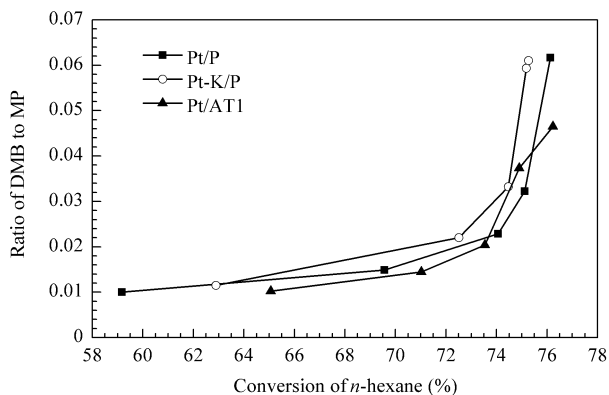


图 6 不同催化剂上异构体 DMB 与 MP 生成量的比

Fig 6 Ratio of DMB to MP in isomers over different catalysts

加少量 K 后 ZSM-5 的 NH₃-TPD 谱见图 7。由图可见,少量 K 的加入使得 ZSM-5 上强酸中心大幅

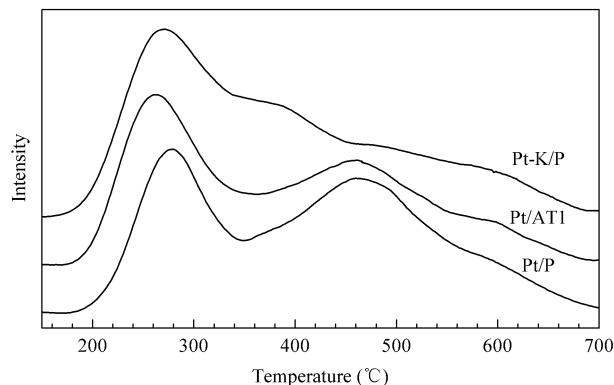


图 7 不同样品的 NH₃-TPD 曲线

Fig 7 NH₃-TPD profiles of different samples

度下降,而催化剂上异构体分布(图 6)变化不明显,DMB 的相对量随转化率的增加而增加.这进一步表明异构体分布与催化剂酸性无关,而取决于正己烷转化率.换句话说,在一定的正己烷转化率下期望通过改变催化剂酸性来改善异构体分布是不可能的.

3 结论

碱处理能够同时改变 ZSM-5 的酸性和孔道结构.缓和的碱处理降低了 ZSM-5 上的强酸中心和 Pt/ZSM-5 的异构化活性,而苛刻条件下的碱处理致使 ZSM-5 上强酸中心增加和新的中孔产生及 Pt/ZSM-5 的异构化活性的提高. Pt/ZSM-5 的异构化活性取决于分子筛上的强酸中心量,而与孔道结构及 Pt 的分散度无关;异构体中的二甲基与单甲基异构体的相对量与分子筛的孔道结构和正己烷转化率有关,而与酸性无关.大的孔道尺寸和高的正己烷转化率有利于多甲基异构体的生成. ZSM-5 经过适合条件下的碱处理,不仅可以提高催化剂的异构化活性,而且可以增加异构体中多支链烷烃的生成,不失为改善催化剂异构化性能的一种新途径.

参 考 文 献

- Lugstein A, Jentys A, Vinek H. *Appl Catal A*, 1998, **166**(1): 29
- Ravishankar R, Sivasanker S. *Appl Catal A*, 1996, **142**(1): 47
- Cañizares P, de Lucas A, Dorado F, Durán A, Asencio I. *Appl Catal A*, 1998, **169**(1): 137
- Roldán R, Romero F J, Jimenez-Sanchidrián C, Marinás J M, Gómez J P. *Appl Catal A*, 2005, **288**(1-2): 104
- Patrigeon A, Benazzi E, Travers C, Bernhard J Y. *Catal Today*, 2001, **65**(2-4): 149
- Raybaud P, Patrieou A, Toulhoat H. *J Catal*, 2001, **197**(1): 98
- 黄卫国, 李大东, 石亚华, 康小洪, 孟宪波, 王奎, 董维正, 聂红, 李灿. 催化学报(Huang W G, Li D D, Shi Y H, Kang X H, Meng X B, Wang K, Dong W Zh, Nie H, Li C. *Chin J Catal*), 2003, **24**(9): 651
- 刘平, 任杰, 孙予罕. 催化学报(Liu P, Ren J, Sun Y H. *Chin J Catal*), 2008, **29**(4): 379
- van Donk S, Broersma A, Gijzeman O L J, van Bokhoven J A, Bitter J H, de Jong K P. *J Catal*, 2001, **204**(2): 272
- Tromp M, van Bokhoven J A, Oostenbrink M T G, Bitter J H, de Jong K P, Koningsberger D C. *J Catal*, 2000, **190**(2): 209
- van Bokhoven J A, Tromp M, Koningsberger D C, Miller J T, Pieterse J A Z, Lercher J A, Williams B A, Kung H H. *J Catal*, 2001, **202**(1): 129
- Viswanadham N, Dixit L, Gupta J K, Garg M O. *J Mol Catal A*, 2006, **258**(1-2): 15
- Ogura M, Shinomiya S Y, Tateno J, Nara Y, Nomura M, Kikuchi E, Matsukata M. *Appl Catal A*, 2001, **219**(1-2): 33
- Wei X T, Smirniotis P G. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **97**(1-3): 97
- Lietz G, Schnabel K H, Peuker C, Gross T, Storek W, Volter J. *J Catal*, 1994, **148**(2): 562
- Suzuki T, Okuhara T. *Microporous Mesoporous Mater*, 2001, **43**(1): 83
- 王殿中, 舒兴田, 何鸣元. 催化学报(Wang D Zh, Shu X T, He M Y. *Chin J Catal*), 2003, **24**(3): 208
- Su L L, Liu L, Zhuang J Q, Wang H X, Li Y G, Shen W J, Xu Y D, Bao X H. *Catal Lett*, 2003, **91**(3-4): 155
- Li Y N, Liu S L, Zhang Z K, Xie S J, Zhu X X, Xu L Y. *Appl Catal A*, 2008, **338**(1-2): 100
- Cundy C S, Henty M S, Plaisted R J. *Zeolites*, 1995, **15**(4): 342
- Song Y Q, Zhu X X, Song Y, Wang Q X, Xu L Y. *Appl Catal A*, 2006, **302**(1): 69
- 杨媛媛, 姚本镇, 刘殿华, 房鼎业. 化工生产与技术(Yang Y Y, Yao B Zh, Liu D H, Fang D Y. *Chem Prod Technol*), 2006, **13**(6): 18
- Williams B A, Babitz S M, Miller J T, Snurr R Q, Kung H H. *Appl Catal A*, 1999, **177**(2): 161
- Matsuura H, Katada N, Niwa M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2003, **66**(2-3): 283
- Triantafillidis C S, Vlessidis A G, Nalbandian L, Evmiridis N P. *Microporous Mesoporous Mater*, 2001, **47**(2-3): 369
- Gopal S, Smirniotis P G. *J Catal*, 2004, **225**(2): 278
- Saxena S K, Kamble R, Singh M, Garg M O, Viswanadham N. *Catal Today*, in press