

丁烯-2 在 HZSM-5 分子筛上的齐聚反应

刘 姝^{1,2,3}, 李春林¹, 刘广宇^{1,3}, 张大治^{1,3}, 张阳阳^{1,3}, 孙新德¹, 刘中民¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 辽宁石油化工大学, 辽宁抚顺 113001;

3 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 在温度为 210~300 °C、压力为 3~5 MPa、LHSV 为 0.5~1.5 h⁻¹ 的条件下, 用连续固定床反应器, 考察了丁烯-2 在 HZSM-5 上的齐聚反应。结果表明: 丁烯-2 在 HZSM-5 分子筛上的反应类型和产物中高碳烯烃的含量与温度、压力及空速有关。反应温度在 300 °C 以下, 反应产物主要是烯烃, 其结构显示择形催化的特点。HZSM-5 分子筛的酸性对齐聚反应的活性和选择性有一定影响, 低硅铝比的 HZSM-5 有较高的活性和高碳烯烃的选择性。

关键词: 丁烯-2; 齐聚; HZSM-5; 酸性; 硅铝比

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Oligomerization of Butene-2 over HZSM-5 Zeolite

LIU Shu^{1,2,3}, LI Chunlin¹, LIU Guangyu^{1,3}, ZHANG Dazhi^{1,3},
ZHANG Yangyang^{1,3}, SUN Xinde¹, LIU Zhongmin^{1*}

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;

2 Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology, Fushun 113001, Liaoning, China;

3 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Oligomerization of butene-2 over HZSM-5 zeolite was carried out in a continuous flow fixed-bed reactor at 210–300 °C, 3–5 MPa, and 0.5–1.5 h⁻¹ of LHSV. The results showed that the reactions of butene-2 over the HZSM-5 zeolite and the content of higher molecular weight olefins in liquid products were influenced by temperature, pressure, and space velocity. The product was dominantly olefins at the reaction temperatures below 300 °C, and the less branched structure of the product suggested shape-selective catalysis over HZSM-5. The acidity of the HZSM-5 zeolite influenced the activity and selectivity, and the zeolite with lower silica/alumina ratio enhanced the liquid yield and selectivity for higher olefins.

Key words: butene-2; oligomerization; HZSM-5 zeolite; acidity; silica-alumina ratio

石油二次加工过程产生大量的 C₄, 目前主要用作民用石油液化气(LPG)和生产装置上的燃料, 这种利用方式附加值较低。随着国家规划的西气东输、引进液化天然气以及利用海上油气田等计划的实施, 天然气使用将日渐普及, C₄ 的综合利用成为石化企业面临的紧迫问题。

烯烃是重要的化工原料^[1~3], 高碳烯烃在国内尚无厂家生产, 是市场短缺产品。而利用 C₄ 烯烃齐

聚生产化工原料, 能带动烯烃下游产品的开发与生产, 为企业创造显著的经济效益。在车用燃料生产方面, 国内市场对汽油和柴油的质量要求越来越高, 市场缺口增大, 单纯依靠石油加工技术无法满足市场要求, 而利用齐聚工艺还可以生产高品质车用燃料^[4~7]。因此, C₄ 烯烃齐聚是炼油-石油化工一体化, 挖潜增效、消除企业瓶颈的有效手段之一。

在工业上, 低碳烯烃齐聚广泛使用固体磷酸

收稿日期: 2007-06-13. 第一作者: 刘 姝, 女, 1965 年生, 博士研究生。

联系人: 刘中民. Tel/Fax: (0411) 84685510; E-mail: zml@dicp.ac.cn.

(SPA) 催化剂, 但存在活性组分流失、污染环境以及对高碳产物选择性低的缺点。而 HZSM-5 分子筛具有独特的孔道结构, 在一系列轻质烯烃利用过程中显示出良好的催化性能, 受到人们极大的关注^[8~13]。HZSM-5 分子筛上的烯烃齐聚反应受过程的热力学和动力学的影响^[14]。HZSM-5 分子筛的孔道尺寸对烯烃齐聚产物具有择形效应^[12, 15], 可以有效地限制双分子氢转移反应^[7], 有利于高碳烯烃的生成; 另一方面, HZSM-5 的孔道对齐聚反应存在扩散限制^[15], 降低了反应的活性^[16], 但扩散限制如何影响催化剂的活性和产品分布方面尚未见详细报道。

本文考察了反应条件及硅铝比对 HZSM-5 分子筛催化剂上丁烯-2 齐聚反应的影响, 并与 SPA 催化剂进行了对比, 探讨了扩散限制对高碳烯烃选择性的影响以及择形效应对液相产物结构的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

实验所用三种 ZSM-5 分子筛来自上海复旭分子筛有限公司, 其硅铝比分别为 25, 60 和 95。使用前, 采用 HN_4NO_3 水溶液交换至分子筛样品的 Na_2O 含量小于 0.1%, 在一定温度下脱 NH_3 转化为 H 型 (HZSM-5)。SPA 催化剂来自锦州催化剂厂, 为白色小球。催化剂样品在一定压力下成型, 破碎, 筛取 20~40 目的颗粒待用。

1.2 催化剂表征

催化剂样品组成分析在荷兰 Philip 公司的 MagiX 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 上进行, 无标定量获得数据。HZSM-5 分子筛的晶相结构分析采用日本理学 D/max-RB 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试, 扫描范围为 $3^\circ \sim 50^\circ$ 。HZSM-5 分子筛的晶体形貌采用中科院科学仪器厂的 KYKY-1000B 型扫描电镜 (SEM) 分析。

采用 NH_3 程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 实验表征 HZSM-5 催化剂酸性, 在美国 Micromeritics 公司的 AutoChem 2910 型化学吸附仪上进行。将一定量催化剂样品装入石英吸附管中, 在 Ar 气氛中, 于 650°C 活化 30 min 后降温至 100°C , 脉冲进 NH_3 达到吸附饱和后, 用 He 吹扫至基线平稳, 然后以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 600°C , 脱附 NH_3 用 TCD 检测。

采用吸附量热实验考察 HZSM-5 分子筛和 SPA 催化剂酸性差异, 在 Tian-Calvet 热流式微量吸

附量热仪上进行。HZSM-5 分子筛预处理条件为: 于 400°C 下在 $6.67 \times 10^4 \text{ Pa}$ 的 O_2 中焙烧、抽空 (真空度为 $1.33 \times 10^{-5} \text{ Pa}$) 各 1 h。SPA 催化剂预处理条件为: 氧气下, 从室温以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 230°C 、抽空 (真空度同上), 保持 4 h。用 NH_3 测量表面酸性, 吸附量热实验在 150°C 下进行。

1.3 催化剂反应性能评价

原料丁烯-2 来自抚顺石油二厂甲乙酮车间, 未经过处理直接使用。其中含硫 0.0014%, 炔 0.05%, 二烯 0.01%~0.03%, 丁烯含量约为 90%。

催化剂的反应性能评价在连续流动固定床反应器 ($\phi 13 \text{ mm}$, 10 ml) 中进行。催化剂和石英砂按质量比 1:7 的比例混合。反应前, 催化剂在 N_2 气氛下, 于反应器中在 500°C 下活化 30 min, 而后冷却至室温。原料由高压恒流泵供给。反应产物收集在不锈钢储罐中。用自制的带压密封采样器采样, 样品放置在冰箱中, 充分冷却后进行色谱分析。

反应产物组成采用海欣 920 气相色谱仪分析, FID 检测器, OV-1 弹性石英毛细管柱 ($\phi 0.25 \text{ mm} \times l 50 \text{ m}$), 江申 3070 工作站处理数据。 C_8 -组分异构体数目较少, 可以参照汽油 PONA 分析结果, C_9 -组分采用正构烷烃作标准物, 进行馏程分析, 不同馏分校正因子按 1 计算。在反应后物料的全组成分析中, C_5 -组分定义为液相产物, C_5 -馏分含量之和定义为液体收率, 不同馏分收率与液体收率之比定义为液相产物组成, 表示选择性。

反应产物结构特征分析在 Bruker 公司的 Tensor27 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 上进行。用 KBr 液体可拆池测定, 在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内扫描, 扣除 KBr 盐片背景吸收, 得样品 IR 光谱图。

2 结果与讨论

2.1 HZSM-5 分子筛的表征

2.1.1 不同硅铝比的 HZSM-5 分子筛的 SEM 和 XRD 分析

图 1 和图 2 分别为不同硅铝比的 ZSM-5 分子筛样品的 SEM 和 XRD 分析结果。结果表明, 三种分子筛均具有良好的结晶度, 晶粒大小分布均匀, 而且三个样品晶粒大小相近。由于这些分子筛催化剂在使用前未经过脱铝处理, 根据文献 [10] 和 [16], 可以近似地把 XRF 实验测得的硅铝比值看做是分子筛的骨架硅铝比值。

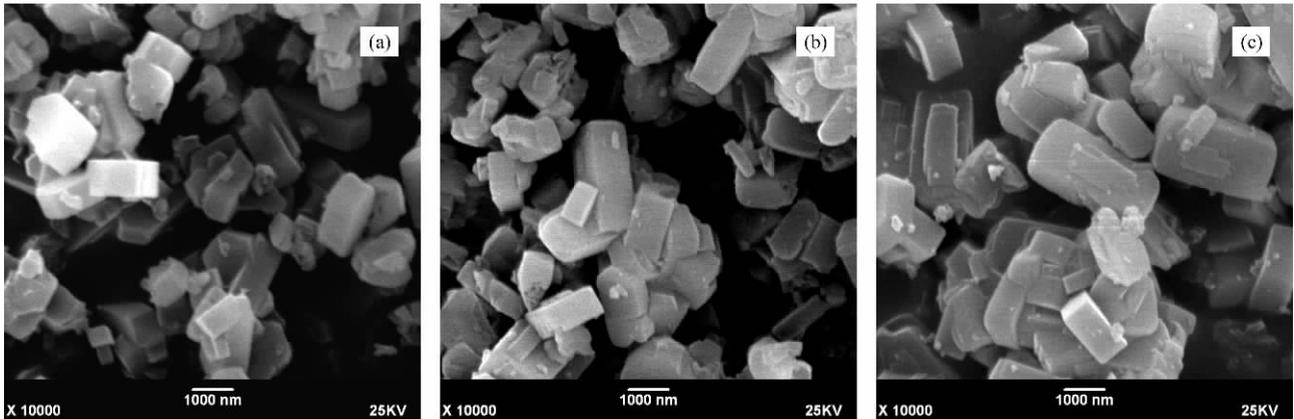


图 1 不同硅铝比的 HZSM-5 分子筛的 SEM 照片

Fig 1 SEM images of HZSM-5 with various ratios of silica/alumina $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$: (a) 25, (b) 60, (c) 90

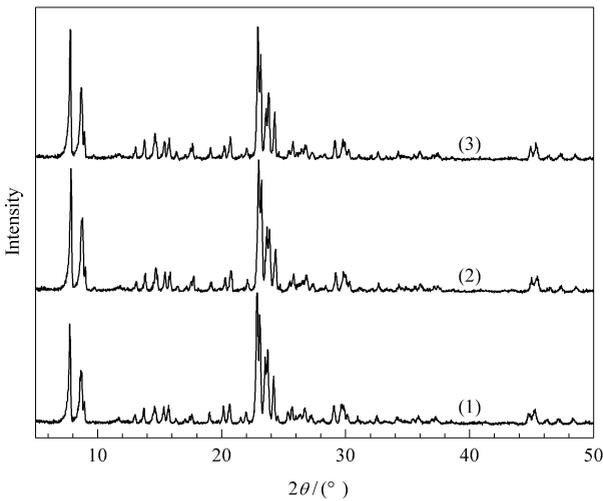


图 2 不同硅铝比的 HZSM-5 分子筛的 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of HZSM-5 with various ratios of silica/alumina $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$: (1) 25, (2) 60, (3) 90

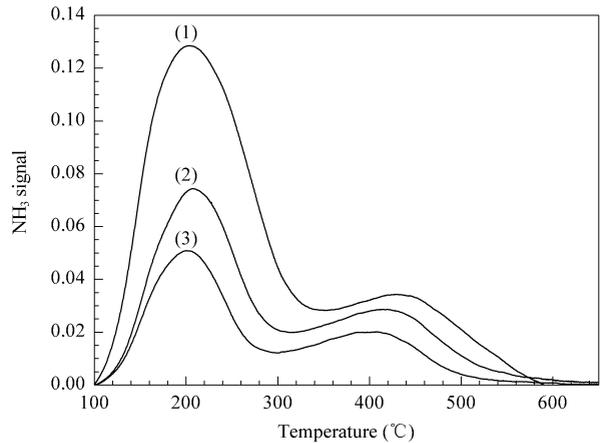


图 3 不同硅铝比的 HZSM-5 分子筛的 NH₃-TPD 谱

Fig 3 NH₃-TPD spectra of HZSM-5 with various ratios of silica/alumina $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$: (1) 25, (2) 60, (3) 90

表 1 不同硅铝比的 HZSM-5 分子筛的 NH₃-TPD 数据

Table 1 NH₃-TPD data of HZSM-5 with various ratios of silica/alumina

$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	Amount of acid sites ($\mu\text{mol/g}$)		Peak temperature ($^{\circ}\text{C}$)	
	LT	HT	LT	HT
25	1014	299	205	437
60	474	266	208	423
95	296	175	203	410

LT—Low temperature; HT—High temperature.

2.1.2 不同硅铝比的 HZSM-5 分子筛的酸性

图 3 为具有不同硅铝比的 HZSM-5 的 NH₃-TPD 谱。可以看出, HZSM-5 分子筛中的强酸和弱酸量均随硅铝比的增加而下降, 而且强酸中心的脱附峰最高值所对应的温度向低温移动, 这说明对应的弱酸量、强酸量和总酸量下降, 同时强酸中心的强度也有所下降。不同硅铝比的分子筛的弱、强酸中心量, 以及酸中心对应的温度值见表 1。

2.2 丁烯-2 在 HZSM-5 分子筛上齐聚反应产物的组成和结构特征

在温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 、压力为 4 MPa 及空速为 1 h^{-1} 时, 丁烯-2 在硅铝比为 60 的 HZSM-5 分子筛上反应, 其液相产物的 IR 光谱见图 4。在该反应条件

下, 液体收率为 84.29%, 液相产物中含 C₅₋₇ 组分 15.60%, C₈ 组分 10.46%, C₉₊ 组分 73.94%, 丁烯-2 在 HZSM-5 分子筛上反应有较高的液收和高碳烯烃的选择性^[19]。在温度为 210~300 $^{\circ}\text{C}$ 、压力为 4 MPa 和空速为 1 h^{-1} 时, 丁烯-2 分别在 HZSM-5 分子筛和工业 SPA 催化剂上反应, 得到的液相产物在 3000~2850 cm^{-1} 范围内的 IR 光谱见图 5。

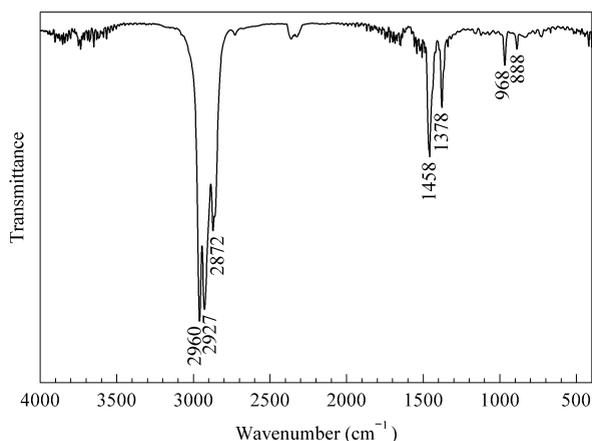


图 4 丁烯-2 在 HZSM-5 上反应的液相产物的 IR 光谱

Fig 4 IR spectrum of liquid product of butene-2 oligomerization over HZSM-5

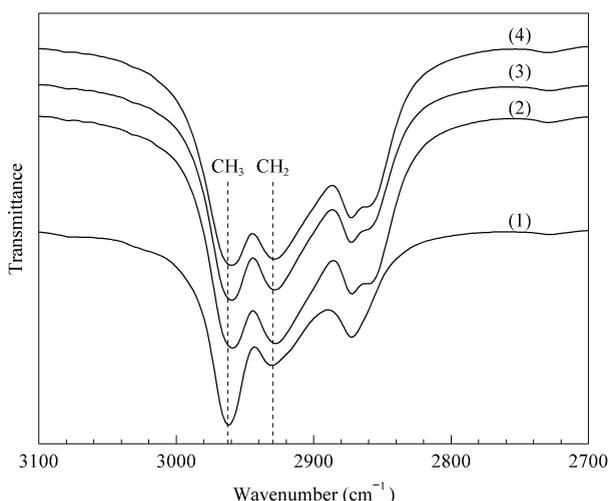


图 5 丁烯-2 在 HZSM-5 分子筛和 SPA 催化剂上反应的液相产物 IR 光谱

Fig 5 IR spectra of liquid products from butene-2 oligomerization over HZSM-5 ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=60$) and solid phosphoric acid (SPA)

(1) SPA, 210 °C; (2) HZSM-5, 300 °C; (3) HZSM-5, 260 °C; (4) HZSM-5, 230 °C

由图 4 和图 5 可以看出,在不同反应条件下,在 HZSM-5 分子筛上得到的产物的 IR 光谱特征相似.在图 4 中,2960,2972,2872,1378 及 1458 cm^{-1} 处吸收峰可归属为 CH_3 和 CH_2 的伸缩振动,其强度很高;在 1647 cm^{-1} 处有一很弱吸收峰可归属为 $\text{C}=\text{C}$ 键伸缩振动.增加样品厚度,在 1600~1450 cm^{-1} (归属为苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 键伸缩振动)之间没有吸收,说明样品中可能不含芳烃^[14],齐聚产物为沸点较高的长链烯烃,这与色谱分析反应产物主要为 C_{9+} 的结果一致^[19].

烯烃在酸性催化剂上可以发生两种类型的齐聚

反应^[12,13],一种是单纯的聚合反应(true oligomerization),产物主要是烯烃;另一种是接连聚合(conjunct polymerization),产物是烯烃、烷烃和芳烃的混合物.从图 4 可以看出,在 300 °C 以下,丁烯-2 在 HZSM-5 上发生的是单纯的齐聚反应.

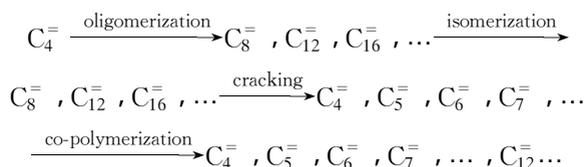
在 IR 谱图上,在波数为 3000~2800 cm^{-1} 范围内, CH_3 和 CH_2 吸收峰的相对强度可以在一定程度上反映分子结构的支链情况.在 2960 和 2972 cm^{-1} 处分别归属为 CH_3 和 CH_2 中 $\text{C}-\text{H}$ 反对称振动,由图 5 可以看出, HZSM-5 分子筛催化剂上的齐聚产物的两峰相对强度明显小于 SPA 催化剂上的齐聚产物,这是由于丁烯-2 齐聚反应发生在 HZSM-5 分子筛孔道内,对丁烯-2 齐聚反应具有择形效应,减小了产物的分支程度和侧链体积.

2.3 反应条件对液收和液相组成的影响

2.3.1 反应温度对液收和液相组成的影响

丁烯-2 在硅铝比为 60 的 HZSM-5 分子筛上,反应温度为 210~300 °C,压力为 4.5 MPa 和 LHSV 为 1 h^{-1} 时^[19],液收和 C_{9+} 馏分随温度升高而增加,在达到最大值后略有下降.这表明在一定温度范围内,可以通过提高温度来提高液收和 C_{9+} 馏分的选择性.

烯烃在酸性催化剂上存在一个连续的反应过程.以丁烯为模型的反应途径^[12]为:



其中齐聚和裂化反应对液相产物中 C_{9+} 馏分含量影响较大.在低温反应条件下,主要发生齐聚反应,提高温度,增加齐聚反应速度,有利于高沸点产物的形成;当温度升高到一定值时,主要发生裂化反应,高碳烯烃选择性降低.温度影响齐聚反应、裂化反应的相对速度,进而改变高沸点产物的选择性.

2.3.2 反应压力对液收和液相组成的影响

我们在 260 °C 下考察了压力对液收和液相产物组成的影响,实验结果见图 6.可以看出,在 260 °C 时,随压力的增加,液收增加, C_{9+} 含量也逐渐增加,同时 C_8 含量逐渐减少.液相产物中 C_{5-7} 含量略有减少.由于齐聚是分子数减少的反应,而裂化是分子数增加的反应,增加压力在热力学上有利于齐聚反应,同时抑制裂化反应,有利于高碳烯烃的形成,从而提高液收和高碳烯烃的选择性.

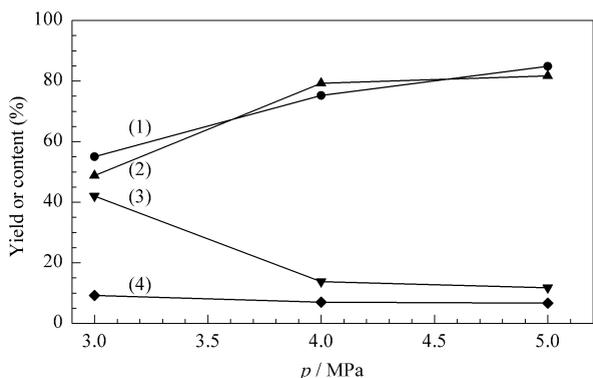


图 6 反应压力对液收和液相产物组成的影响

Fig 6 Effect of reaction pressure on liquid yield and liquid product composition over HZSM-5 ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 60$)
(1) Liquid yield, (2) C₉₊ content, (3) C₈ content, (4) C₅₋₇ content
(Reaction conditions: $\theta = 260\text{ }^\circ\text{C}$, LHSV = 1 h⁻¹.)

2.3.3 空速对液收和液相组成的影响

图 7 是 260 °C 时液收和液相产物组成随空速的变化情况。可见,空速增加,液收增加;液相产物中 C₉₊ 含量下降, C₈ 含量有所增加, C₅₋₇ 的含量几乎不变。增加空速,降低了物料在催化剂上的停留时间,在动力学上有利于快反应进行。C₉₊ 含量降低说明裂化反应在高空速下容易发生,是快反应,而齐聚反应是控制反应,空速增大不利于齐聚反应的发生。

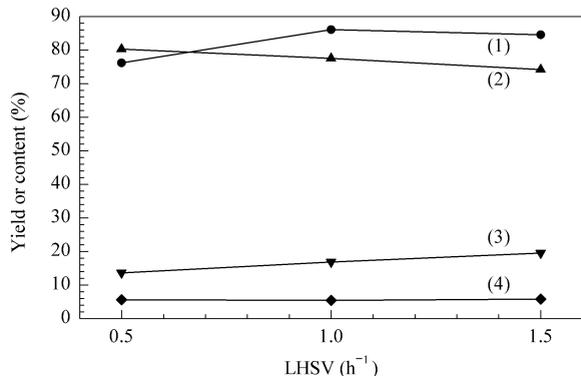


图 7 空速对液收和液相产物组成的影响

Fig 7 Effect of LHSV on liquid yield and liquid product composition over HZSM-5 ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 60$)
(1) Liquid yield, (2) C₉₊ content, (3) C₈ content, (4) C₅₋₇ content
(Reaction conditions: $\theta = 260\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 4.5\text{ MPa}$.)

2.4 HZSM-5 分子筛硅铝比对液收和液相产物组成的影响

分子筛的酸性与其硅铝比存在对应关系,图 8 给出 260 °C 时液收和液相产物组成随分子筛硅铝比变化的情况。可以看出,硅铝比为 25 和 60 的

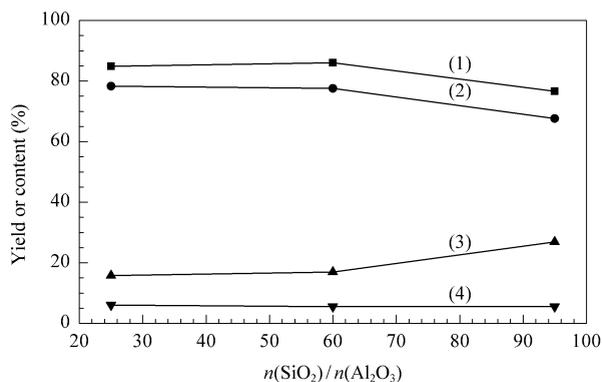


图 8 HZSM-5 分子筛的硅铝比对液收和液相产物组成的影响

Fig 8 Effect of silica/alumina ratio on liquid yield and liquid product composition
(1) Liquid yield, (2) C₉₊ content, (3) C₈ content, (4) C₅₋₇ content
(Reaction conditions: $\theta = 260\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 4.5\text{ MPa}$, LHSV = 1 h⁻¹.)

HZSM-5 分子筛上液收和液相产物中 C₉₊ 含量都比硅铝比为 95 的分子筛上的高。结合表 1 中分子筛酸性数据,说明丁烯-2 在 HZSM-5 分子筛上进行齐聚反应需要一定强度的酸量, HZSM-5 分子筛催化剂的酸性是影响丁烯-2 齐聚反应活性和选择性的重要因素之一。

2.5 HZSM-5 与工业 SPA 对比

对比丁烯-2 在硅铝比为 60 的 HZSM-5 分子筛与 SPA 催化剂上反应的评价结果^[19],可知 HZSM-5 分子筛催化剂具有更高液收和 C₉₊ 的选择性。但是, SPA 催化剂在 210 °C 时的液收与 HZSM-5 分子筛上 230 °C 的液收相近,说明 SPA 催化剂有较高的低温活性。另外, 210 °C 时, SPA 催化剂上 C₅₋₇ 含量为 9.39%,明显高于在 260 °C 时 HZSM-5 分子筛上的 6.99%,这说明 SPA 催化剂具有较高的裂化反应趋势。SPA 催化剂通常被认为是中强酸性,催化活性主要来自游离磷酸^[18],通过在一定范围内增加其酸强度和酸量可提高液收和高碳烯烃选择性^[20]。而 HZSM-5 通常被认为含有强酸和弱酸两种活性位,酸性与其铝含量存在对应关系^[19]。由于两种催化剂酸性位的组成和性质不同,而且温度高于 240 °C 时, SPA 催化剂的活性组分将转化为偏磷酸而失去活性。为了避免催化剂预处理改变催化剂表面酸性,我们采用微量吸附量热实验比较了 HZSM-5 分子筛和 SPA 催化剂的酸性差别,结果见表 2。可以看出, SPA 催化剂含有更多的酸中心,特别是强酸中心,这说明 HZSM-5 分子筛与 SPA 催化剂催化性能的差异不仅是由两者酸性不同造成的。

表 2 HZSM-5 分子筛和 SPA 催化剂微量吸附量热实验结果

Table 2 Data of ammonia adsorption microcalorimetry over HZSM-5 and SPA catalysts

Catalysts	Weak acid ($\mu\text{mol/g}$)	Strong acid ($\mu\text{mol/g}$)	Total acid ($\mu\text{mol/g}$)
HZSM-5	575	285	860
SPA	500	877	1377

低碳烯烃在 SPA 催化剂上齐聚产物的结构特点与在 96% H_2SO_4 中反应产物相同^[20~22], 均为高支链烯烃, 而且 SPA 催化剂有较好的低温活性^[19]. 在 190 °C 左右的低温条件下, 由于存在严重的扩散限制^[17], HZSM-5 分子筛活性很低, 产物结构和组成分布与 SPA 催化剂相似, 没有显示择形催化的特点. 表明反应发生在分子筛孔道外表面. 在温度为 230~300 °C 时, HZSM-5 分子筛显示较高齐聚反应活性, 特别是高碳烯烃选择性, 结合产物 IR 光谱特点说明丁烯齐聚反应可能发生在 HZSM-5 分子筛的孔道内. 因此, ZSM-5 分子筛内孔道是影响其活性和选择性的重要因素. 在较低的温度下, HZSM-5 分子筛的扩散阻力降低了分子筛孔道内表面活性中心的利用率, 使 HZSM-5 分子筛表现出较低的活性; 升高温度, 这种扩散阻力延长了物料在分子筛孔道内酸中心上的停留时间, 促进齐聚中间物进一步发生双键加成反应; 较低的酸密度抑制了裂化反应, 有利于高碳烯烃的形成, 这些特点使 HZSM-5 分子筛显示了较高的液收和对高碳烯烃的选择性.

3 结论

在 HZSM-5 分子筛上进行了丁烯-2 齐聚反应. 反应温度在 300 °C 以下, 反应产物主要是烯烃, 其结构显示择形催化的特点. HZSM-5 的酸性影响齐聚反应的活性和选择性, 低硅铝比的 HZSM-5 显示了较高活性和高碳烯烃的选择性. 在 210~300 °C 范围内, 较高的反应温度和反应压力以及较低的空速有利于提高液收及 C_9+ 烯烃的选择性. 与 SPA 催化剂相比, HZSM-5 在孔道尺寸和酸性方面的特点, 有利于高碳烯烃的形成. 因此, 烯烃齐聚的分子筛催化剂的设计和优化, 应该针对目标产物来考虑其酸性、孔道参数和工艺条件.

参 考 文 献

1 杨林森. 精细石油化工(Yang L S. *Spec Petrochem*),

1990, 7(1): 3

- 姚亚平. 石油化工动态(Yao Y P. *Petrochem Ind Trends*), 2000, 8(4): 52
- 付维享. 河北化工(Fu W X. *Hebei Chem Eng Ind*), 1997, (2): 23
- Tabak S A, Krambeck F J. *Hydrocarbon Process, Ind Ed*, 1985, 64(9): 72
- 白尔铮. 精细石油化工进展(Bai E Zh. *Adv Fine Petrochem*), 2003, 4(4): 24
- 温朋友, 吴巍, 刘晓欣. 当代石油化工(Wen L Y, Wu W, Liu X X. *Petrol Petrochem Today*), 2004, 12(4): 36
- Miller S J. *Stud Surf Sci Catal* 1987, 38: 187
- 宋月芹, 徐龙伢, 谢素娟, 吴治华, 王清遐. 催化学报(Song Y Q, Xu L Y, Xie S J, Wu Zh H, Wang Q X. *Chin J Catal*), 2004, 25(3): 199
- 王林胜, 徐奕德, 陶龙骧, 刘安明, 李大明. 催化学报(Wang L Sh, Xu Y D, Tao L X, Liu A M, Li D M. *Chin J Catal*), 1996, 17(6): 525
- Dzikh I P, Lopes J M, Lemo F, Ribeiro F R. *Appl Catal*, 1999, 177: 245
- Bessell S, Seddon D. *J Catal*, 1987, 105(1): 270
- Tabak S A, Krambeck F J, Garwood W E. *AIChE J*, 1986, 32(9): 1526
- Sepre A V, Krambeck F J. *Chemical Reactions in Complex Mixtures: the mobil workshop*. New York: Van Nostrand Reinhold 1991. 143
- Jones E K. *Adv Catal*, 1956, 8: 219
- Quann R J, Green L A, Tabak S A, Krambeck F J. *Ind Eng Chem, Res*, 1988, 27(4): 565
- Schwarz S, Kojima M, O'Connor C T. *Appl Catal*, 1989, 56(2): 263
- Wilsbier K G, Smart P, Western R, Mole T, Behrsing T. *Appl Catal*, 1987, 31(2): 339
- 张晓东, 徐铸德, 潘声云, 冯伟. 催化学报(Zhang X D, Xu Zh D, Pan Sh Y, Feng W. *Chin J Catal*), 1994, 15(3): 229
- 刘姝, 王立刚, 刘宏超, 孙新德, 刘中民. 催化学报(Liu Sh, Wang L G, Liu H Ch, Sun X D, Liu Zh M. *Chin J Catal*), 2007, 28(10): 919
- Hancock E G. *Propylene and Its Industrial Derivatives*. London: Ernest Benn, 1973. 115
- Herman Pines. *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversion*. New York: Academic Press, 1981. 32
- Oblade A G, Mills G A, Heinemann H. In: Emmett P H ed. *Catalysis*, Vol 6. New York: Reinhold, 1958. 341

(Ed ZChY)