

超临界流体在催化反应中的应用

唐浩东 卢春山 国海光 韩文锋 刘化章

(浙江省多相催化重点实验室 浙江工业大学工业催化研究所 杭州 310014)

摘 要 由于超临界流体拥有类似气体的传递特性及类似液体的溶解能力和热容的独特性能, 使其在催化反应中具有很大的应用潜力。本文根据超临界流体在催化反应中应用的机理和特性将其应用分成三大类: (a)利用超临界流体独特的溶解性能, 将反应物甚至催化剂溶解在同一相中, 消除相间的传递限制, 提高反应速率; (b)利用超临界流体具有类似气体的扩散特性、类似液体的密度和独特的溶解性能, 从催化剂表面原位萃取并及时带走能导致固体催化剂中毒的焦炭前驱体, 延长催化剂的寿命; (c)利用超临界流体中溶质与溶剂、溶剂与溶剂之间存在的较强集聚(clustering)作用, 提高反应的选择性同时增加反应速率。本文还介绍了近年来超临界流体在催化反应中应用的典型反应。

关键词 超临界流体 催化反应

The Application of Supercritical Fluids in Catalytic Reaction

Tang Haodong, Lu Chunshan, Guo Haiguang,

Han Wenfeng, Liu Huazhang

(Zhejiang Province Key Laboratory of Heterogeneous Catalysis,

Institute of Catalysis of Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract Supercritical fluids possess unique properties (e.g. gas-like transport properties, liquid-like dissolving power and heat capacities) that make them highly applicable in catalytic reaction. According to the mechanism and characteristics of their application in catalytic reaction, supercritical fluids were utilized in the following three ways: (1) use supercritical fluids to dissolve all the reactants, sometime even including catalyst, into one single phase owing to their unique miscibility. This eliminates the limitation of inter-phase mass transfer, and increases the rate of reaction; (2) prolong the lifetime of catalyst through in situ extracting and removing in time coke precursors that can poison the catalyst from the catalyst surface, using supercritical fluids' gas-like diffusibility, liquid-like density and unique miscibility; (3) increase the selectivity and the rate of reaction due to the clustering effects between solute and solvent, and between solvent and solvent in supercritical fluids. Besides, some typical reactions concerning the application of supercritical fluids in catalytic reactions in recent years are also introduced.

Key words Supercritical fluid, Catalytic reaction

超临界流体技术是利用超临界流体(Supercritical Fluids, 简称 SCF)的特性而逐渐发展起来

唐浩东 男, 28 岁, 讲师, 主要从事催化及超临界反应等方面的研究。

国家自然科学基金资助项目(20246004)及浙江省自然科学基金资助项目(20010150)

2003-03-30 收稿, 2003-09-01 修回

的一门新兴技术。近十几年来,超临界流体的应用已经进入一个蓬勃发展的时期:超临界流体萃取分离技术已经得到了广泛的工业化应用;在材料制备方面超临界流体技术也取得了较大的进展;超临界流体在化学反应中的应用也引起了广泛的关注。正如 Michel Perrut——国际超临界流体发展委员会的奠基人,用下面的话总结了超临界科学最近的发展:“80 年代是超临界萃取发展的 10 年;90 年代已经集中在超临界条件下进行材料合成了;下个世纪之初将致力于超临界反应的发展。”

通常超临界流体是指温度和压力均高于其临界值,并且其密度高于其临界密度的物质。这种流体兼有液体和气体的优点:粘度小、扩散系数大、密度大,具有良好的溶解特性和传质特性,且在临界点附近对温度和压力特别敏感。超临界流体不仅可以作为良好的分离介质,也可作为一种良好的反应介质。超临界流体特别是 SC CO_2 、SC H_2O 还是一种环境友好的溶剂。正是这些优点,使超临界流体技术已广泛应用于石油化工、医药工业、食品工业、化学工业及煤化工等许多领域中,尤其在多相催化领域有更大的应用潜力。

1 超临界流体的特点

超临界流体有许多特点, Baiker^[1]和 Subramaniam^[2]在综述中系统地讲述了超临界流体的性质和在催化反应中的应用。在催化反应中超临界流体最主要的三个特点是:(1)利用超临界流体的独特的溶解性能,将反应物甚至催化剂都溶解在同一相中,使原来的多相反应变均相反应,极大地提高了反应速率;(2)利用超临界流体具有类似气体的扩散特性、类似液体的密度和独特的溶解性能,在反应过程中能及时溶解并带走能导致固体催化剂中毒的物质,使其不在催化剂表面沉积下来,从而较长时间保持催化剂的活性,延长催化剂的寿命;(3)由于超临界流体中溶质与溶剂、溶剂与溶剂之间存在较强的集聚(clustering)作用,使临界点附近产物和反应物的偏摩尔体积差呈现较大的负值,增加了反应速率,并利用集聚作用将产物从催化剂表面及时移出,防止了反应的进一步进行,从而提高了反应的选择性。

2 超临界流体特点在化学反应中的应用

2.1 使反应由原来的多相变成均相反应

一般的催化反应,往往都是气-液-固三相的多相催化反应,而这时反应物到达催化剂表面的传质过程往往是反应的速率控制步骤。在超临界状态下,有可能使多相的反应物甚至催化剂都溶解于超临界流体中,消除了相之间的传质阻力,增加反应速率,同时在超临界状态中对温度和压力的调节也能间接地控制产物的分布和产量。利用这一特点在催化反应中应用的典型反应有超临界 CO_2 加氢、超临界烷烃加氢和超临界水氧化等^[3,4]。

由于 CO_2 的临界条件温和($T_c=31.06^\circ\text{C}$, $p_c=73.83\text{bar}$),氢气等许多气体能和 SC CO_2 完全互溶,有些催化剂也能在 SC CO_2 中有较大的溶解度,同时又是环境友好溶剂。所以在 SC CO_2 中进行反应比常规溶剂更有优势,应用也最为常见。

第一个在超临界 CO_2 中进行的加氢反应是在 $\text{MnH}(\text{CO})_5$ 催化下环丙烯的加氢反应^[5]。Subramaniam 等^[6]研究了在固定床反应器中环己烯在超临界 CO_2 中加氢合成环己烷的反应。在 343K、13.6MPa 反应条件下,在 Pd/C 催化剂上环己烷的时空产率达到 16kg/(kg cat/h)。同时由于超临界介质的引入,使催化剂失活速率大大减弱,使催化剂中毒的过氧化物在反应体系内始

终小于 $6 \times 10^{-6} \text{g}$, 环己烷的选择性稳定在 100%, 环己烯的转化率在 22h 内稳定在 80% 以上。

但超临界 CO_2 并不是所有的超临界加氢反应的最佳介质, 饱和烷烃也是较佳的超临界介质。Baiker 等^[7]在固定床反应器中, 以 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂分别研究了在超临界 CO_2 和乙烷相中乙基丙酮酸酯的加氢反应。研究发现在相同条件下超临界乙烷中乙基丙酮酸酯稳定在 70% 转化率下的 TOF (每秒, 每摩尔催化剂反应生成产物的摩尔数) 为 15s^{-1} , 在用甲苯作溶剂时其最高的 TOF 仅为 1.8s^{-1} 。这说明反应物的均相化大大提高了反应的速率。同时, 在超临界乙烷中乙基丙酮酸酯的转化率和选择性都明显高于超临界 CO_2 中的转化率和选择性。他们认为可能是由于在 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 CO_2 和 H_2 发生反应生成了 CO 和 H_2O , 而 CO 的生成使催化剂发生失活。Andersson 等^[8]运用超临界 CO_2 和超临界丙烷作为介质分别研究了脂肪酸甲酯催化加氢生成脂肪醇混合物的反应。也同样发现用后者作为介质时反应速率和选择性都高于前者。

同时也有人尝试制备能溶解在超临界 CO_2 中的催化剂来进行烯烃的催化加氢, 使反应物、催化剂和氢气同时溶解在超临界 CO_2 中, 形成真正的均相反应体系。这类反应中研究最多的是钌膦配合物催化剂。Jessop 等^[9,10]用 SC CO_2 作溶剂, 以钌膦配合物 $\text{RuH}_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4$ 或 $\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4$ 作催化剂, 在三乙胺存在下制备甲酸、二甲基甲酰胺和甲酸甲酯, 反应 TOF 高达 1400h^{-1} , 是普通溶剂 (如四氢呋喃) 的 17 倍。他们认为高的转化数和收率归功于 SC CO_2 可以溶解钌膦配合物催化剂, 使之成为高分散的均相系统, 同时氢气能和 SC CO_2 完全互溶, 使多相反应变成均相反应。比传统的气相催化加氢、液相催化加氢的 TOF 能提高 1~2 个数量级。同时消除了使用有机溶剂可能带来的环境污染。

Omary 等^[11]使用制备的钌氟配合物为催化剂进行超临界苯乙烯、1-辛烯催化加氢的研究, 发现这类催化剂在超临界 CO_2 中有较大的溶解度 (在辛烯催化加氢反应中催化剂在超临界相中的浓度达到 1.97mg cat/gCO_2), 使反应物、催化剂和产物都在同一相中进行反应, 反应速率大大提高。在 343K、172bar 条件下, 1-辛烯的转化率在 12h 内保持在 70% 以上, 选择性将近 100%。Kaintz^[12]和 Francio^[13]等研究发现在磷化氢配合物中加入三氟甲烷或全氟烷基基团能增加催化剂在超临界 CO_2 中的溶解度, 使反应速率进一步提高。

2.2 增加多孔催化剂的稳定性

金属负载型催化剂在催化反应中的应用是最广泛的, 提高催化剂活性的主要办法是提高金属在载体上的分散度, 使催化剂的比表面增大。但是如果在反应中, 副产物或中间产物在催化剂的多孔表面沉积、覆盖就会造成催化剂失活, 通常也称为催化剂中毒。催化剂中毒是催化过程中非常普遍的现象, 同时也是催化反应研究中的难点, 一般的解决方法主要是调节反应条件和改变催化剂的制备或组成。在石油化工行业中基本上所有的催化剂都会遇到催化剂结焦导致催化剂失活的现象。超临界流体具有类似气体的扩散特性、类似液体的密度和独特的溶解性能, 往往能在反应过程中及时溶解并带走能导致固体催化剂中毒的物质, 使其在催化剂表面无法沉积下来, 从而延长催化剂的稳定性和寿命。

Subramaniam^[14]对焦炭前驱体的生成速率的影响因素和不同相态下焦炭前驱体的沉积和移去机理进行了论述。发现焦炭的前驱体在固体催化剂表面挥发性很小, 如不及时从催化剂表面移去, 焦炭的少量积累就能导致扩散限制的持续增加, 形成恶性循环, 最终沉积的焦炭阻塞在

催化剂的微孔孔口, 导致催化剂的失活。在单一气相环境中, 由于气体对其的溶解度很小, 即使是微量的焦炭的前驱体也能在催化剂表面沉积, 导致最终加速催化剂失活。而在液相环境中, 虽然液体能及时溶解反应生成的焦炭前驱体, 但由于微孔中扩散限制导致焦炭前驱体无法及时从催化剂孔中移走, 同样也造成催化剂失活。而超临界相正好同时拥有液体良好的溶解能力和类似气体的扩散性能, 能及时溶解催化剂表面反应生成的焦炭前驱体并把它从催化剂微孔中及时移出, 使催化剂稳定性和寿命大大增加。这类应用的典型反应有超临界异构化反应, 超临界烷基化反应和超临界 F-T 合成反应等。

2.2.1 超临界异构化反应 Subramaniam 等^[15]对比了不同压力下在 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上己烯的异构化反应, 结果如图 1。研究发现经过砒土预处理的催化剂焦炭沉积明显减少。但压力为 1bar 时, 催化剂缓慢失活, 说明仍有部分低聚物沉积在催化剂孔中, 相反在压力为 70bar 状态下, 催化剂活性在 42h 内稳定, 没有发生失活现象。对于没有经过砒土预处理的催化剂, 在压力为 1bar 时, 催化剂在 10h 内完全失活, 焦炭沉积量达到 11%。在压力为 70bar 时, 由于超临界条件下焦炭前驱体的移去速率小于结焦速率, 催化剂仍失活, 但在 8h 内仍有一定的催化活性, 焦炭的沉积量也仅为 5%。

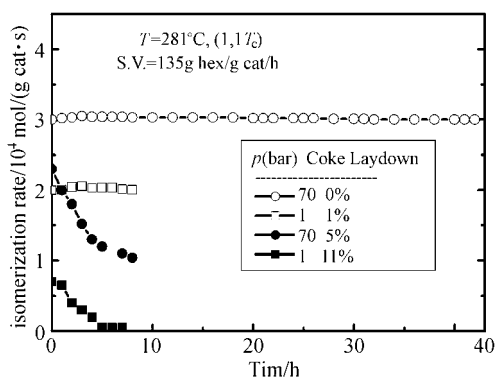


图 1 己烯在 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上异构化反应的催化活性时间^[15]

Fig.1 Catalyst activity histories during hexane isomerization on a $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst^[15]

□ ○ 过氧化物移去; ■ ● 过氧化物存在

2.2.2 烷基化反应 烷基化反应在工业生产中具有重要意义, 采用固体酸催化剂的烷基化新过程是绿色技术, 但由于催化剂的迅速失活而难以进行工业化生产。Fan 等^[16]把超临界流体用于固体酸催化剂上的烷基化反应, 能降低催化剂的失活速度。他们对比了超临界相、气相、液相烷基化反应, 催化剂均为 Y 沸石分子筛, 用连续流动型固定床反应器, 反应物为异丁烯和异丁烷, 其中异丁烷兼作超临界介质。结果发现, 对于气相和液相反应催化剂失活明显, 而使异丁烷达到超临界状态后, 减缓了催化剂失活。但研究发现, 与气相和液相反应相比, 异丁烷达到超临界状态后, 催化剂烷基化活性大大提高, 烷基化产率也大有提高。他们认为超临界异丁烷可及时脱除导致催化剂失活的烯烃聚合物, 使催化剂的活性、稳定性和寿命大大增加。

Clark 等^[17]用 CO_2 代替异丁烷作为超临界介质并对催化剂失活情况进行了进一步研究, 比较了用超临界 CO_2 作介质在较低温度下(323K)和用超临界异丁烷作介质在较高温下(413K)催化剂寿命的长短, 如图 2。从图中可以清楚的发现, 虽然在 413K 和 60.7bar 压力下以异丁烷作

超临界介质时初始烷基化产率远高于其它两组, 但用超临界 CO_2 却能得到稳定的产率和催化剂活性。同时用 Nafion(全氟磺酸树脂)作催化剂, 其烷基化活性和选择性都要高于常用的 USY 沸石分子筛催化剂。他们认为催化剂上更多的微孔是活性提高的原因。

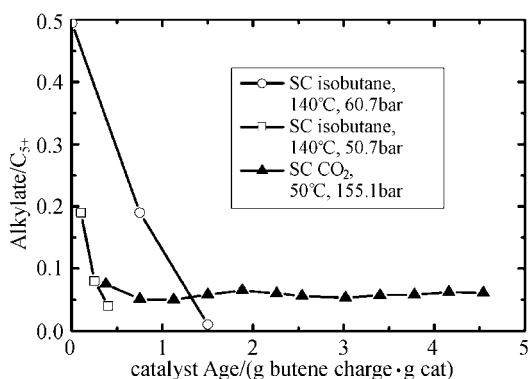


图 2 在 USY 沸石催化剂上烷基化产物及催化剂活性时间比较^[17]

Fig.2 Comparison of alkylate production histories on USY zeolites^[17]

2.2.3 F-T 合成 一般 F-T 合成在气相或液相中进行。由于 F-T 合成反应是强放热反应, 在气相中虽然有较高的反应速率和扩散速率, 但气相反应较差的传热性能使催化剂产生局部床层过热, 导致甲烷产量的增加, 同时也会造成催化剂的失活。在液相反应中虽然不存在局部床层过热和催化剂失活的现象, 但由于受到传质限制, 产物中的蜡容易积在催化剂微孔中, 从而增加催化剂积炭的几率。所以液相反应要求较大的反应容器。若选择正己烷或苯作超临界反应介质, 并使 F-T 合成反应在超临界状态下进行, 利用超临界的独特性质, 就可将反应热有效地移去, 防止床层过热点的产生, 同时使高分子蜡的脱附与扩散达到较好的平衡, 减小对传质的阻力及发生二次反应的几率^[14]。Subramaniam^[18]和 Dardas 等^[19]通过实验观察和理论推导都验证了超临界流体在 F-T 合成中能从催化剂及时移去焦炭前驱体的事实。

Yokoto 等^[20]最先报道了在 Co 催化剂上超临界 F-T 合成的研究。Bukur 等^[21,22]报道了在 Fe 催化剂上分别用氮气和丙烷作超临界介质进行 F-T 合成的研究, 发现: 相对于气相、液相和超临界氮气作介质, 用超临界丙烷时蜡的选择性得到明显的增加。

在 F-T 合成上, 对超临界介质种类的研究不是很多, 研究的热点在于超临界流体各种性质随压力变化对反应速率、催化剂活性、产物分布的影响。Subramaniam 等^[23]利用超临界流体压力调节引起的密度、溶解能力和传递性能的变化, 研究了在钨、铁催化剂上压力变化对催化剂活性和产物分布的影响。CO 的转化率在 35bar 时达到最高, 约为 60%, 后随压力增加而减少。而计算得到的本征速率常数在 35~55bar 压力变化下增大, 在压力达到 55bar 后压力再增大, 本征速率常数不再增加, 同时超临界介质辛烷的密度对压力的变化也不敏感。他们认为如果合成气转化率由外扩散决定, 那么由实验可以发现, 压力的增加只会使外扩散速率降低(由于温度不变, k 值恒定)。压力增加对本征速率常数的贡献在于压力的增加消除了内扩散的限制。Fan^[24]用 Ru 催化剂对比了超临界、气相、液相 F-T 合成时蜡的选择性, 并研究了温度对催化剂活性的影响。研究发现, 由于超临界相有稳定的催化活性、从催化剂表面的强萃取能力及高效的扩散能力, 在超临界相中高分子量的产物明显增加。如加入少量烯烃, 能提升碳链增长反应, 增加类

蜡产物的选择性,但同时 CO 的转化率稍有下降。

2.3 提高反应速率和选择性

用反应动力学和热力学解释^[25,26]超临界流体对增加化学反应速率和选择性的基本原理就是在临界点附近产物和反应物的偏摩尔体积差为较大的负值。超临界流体引起偏摩尔体积差为较大的负值的原因仍存在一定的争议。魏伟等^[27]在综述中较为详细地介绍了超临界流体引起偏摩尔体积差为较大的负值的原因。较为一致的观点是超临界流体系统中分子之间的相互作用及形成的局部不均匀的分子分布而引起的溶质与溶剂、溶剂与溶剂之间较强的集聚作用。这类应用的典型反应有超临界甲醇、低碳醇的合成和超临界部分氧化反应。姜涛等^[28-31]研究了超临界 CO 加氢合成甲醇、异丁醇,他们以正十一~十三烷的混合物为超临界介质研究了固定床反应器中在超临界相和气相条件下合成甲醇、异丁醇的性能。在相同实验条件下超临界相的 CO 转化率都高于气相, Cu-Zn-Cr 催化剂上气相反应 CO 的转化率在 20%左右,超临界相反应 CO 的转化率为 45%~60%,提高了 2~3 倍。在此温度下,CO 的转化率已经超过热力学计算值,他们认为这是由于超临界流体具有很强的溶解性和较大的扩散系数,利用超临界介质和反应产物的强相互作用,能及时将产物从催化剂表面萃取出来,突破热力学平衡的限制,从而提高了 CO 的转化率。

姜涛等^[30,31]还发现超临界介质的压力变化对催化剂性能有较大的影响,介质压力从临界压力以下变到临界压力以上时,CO 的转化率和醇的选择性均发生显著变化,在临界压力附近 CO 转化率有突跃;同时发现,相态对醇的选择性有影响,超临界相反应中随反应温度的升高醇产物的选择性下降缓慢,而气相反应中醇产物的选择性随温度的升高下降较快。与气相相比,超临界相中甲醇含量降低,而其它醇的选择性增加。他们认为这是由于超临界流体促进了产物的脱附和扩散,对合成醇的链增长产生影响,使超临界相反应醇产物的分布与气相反应明显不同。这些现象说明了在超临界条件下,由于超临界流体较佳的传质性能,产物能及时从催化剂表面脱附,阻止了产物的进一步反应。

Subramaniam 等^[23]和 Fan^[24]在超临界 F-T 合成的研究中也发现了产物选择性的变化。超临界相中高分子量的产物含量明显高于气相和液相反应,他们认为主要是由于超临界介质与溶质之间存在较强的集聚作用,能够把反应产物及时从催化剂表面上萃取下来。

对于要适当控制氧化程度的部分氧化反应,超临界介质的加入能及时从催化剂表面上把部分氧化产物萃取下来,避免了氧化的进一步反应,从而提高了反应的选择性。Kerler 等^[32,33]研究了在间歇反应器中用 2.4(wt)%~3.7(wt)%Co₃O₄-SiO₂ 作为催化剂,在 453~623K、2.6~11.3MPa 压力下超临界 CO₂ 中丙烷的部分氧化反应。在最佳反应条件下,丙烷的转化率为 12%,部分氧化产物总选择性为 59%,其中丙烯的选择性为 21%,并发现随压力的增加部分氧化产物的转化率显著增加。他们认为超临界 CO₂ 特殊的溶解度和较快的扩散性能是部分氧化产物能及时从催化剂表面移出,阻止了产物的进一步氧化所致。Fujimoto 等^[34,35]考察了用 SiO₂-TiO₂ 和 Pd/C 催化剂,直接用空气作氧化剂时超临界异丁烷氧化为叔丁基醇的反应,发现在临界点附近,催化活性有显著的提高。

3 结束语

超临界流体在催化反应中的应用还刚刚开始,但超临界流体独特的性能和已有成功应用都证明了超临界流体在催化反应中运用的巨大潜力,尤其是在超临界催化加氢合成上更是显示了诱人的前景。但由于基础研究和应用研究目前仍处于对具体过程的探索,没有一般性适用的超临界流体动力学方程和模型,所以哪些催化反应体系能运用超临界流体的特点及超临界介质的选取还缺少理论依据。为了能使超临界流体更好地运用到催化反应中,目前急需重点解决以下问题:超临界状态对催化反应路径的影响;超临界状态对吸附、扩散、反应和脱附的影响;超临界流体与催化剂的匹配;超临界状态下反应物分子周围的环境及其对反应的影响;超临界流体的相行为以及对化学平衡的影响机理。可以相信,随着研究的深入,对超临界流体本身性质的研究也将会从宏观性质如相平衡行为、溶剂化作用等深入到微观领域,同时也会用量子化学来计算超临界流体的分子结构。随着对实际工业体系的超临界催化反应研究的逐渐重视和深入,超临界流体技术作为一种新兴技术必然会对人类的生产和生活方式产生更为深刻的影响。

参考文献

- [1] A Baiker. Chem. Rev., 1999, 99: 453~474.
- [2] B Subramaniam, M A McHugh. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1986, 25: 1~12.
- [3] P E Savage. Catalysis Today, 2000, 62: 167~173.
- [4] M J Cocero, E Alonso, M T Sanz. J. Supercritical Fluids, 2002, 24: 37~46.
- [5] P G Jessop, T Ikariya, R Noyori. Organometallics, 1995, 34: 1~9.
- [6] V Arunajatesan, B Subramaniam, K W Hutchenson et al. Chem. Eng. Sci., 2001, 56: 1363~1375.
- [7] R Wandeler, N Künzle, A Baiker et al. Chem. Commun., 2001, 673~674.
- [8] M B O Andersson, J W King, L G Blomberg. Green Chemistry, 2000, 2: 230~234.
- [9] P G Jessop, T Ikariya, R Noyori. Nature, 1994, 368: 31~233.
- [10] P G Jessop, T Ikariya, R Noyori. Chem. Rev., 1999, 99: 475~493.
- [11] I Kani, M A Omary et al. Tetrahedron, 2002, 58: 3923~3928.
- [12] S Kaintz, A Brinkmann, W Leitner et al. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 6421~6429.
- [13] G Francio, K Wittmann, W Letner. J. Organomet. Chem., 2001, 621: 130~142.
- [14] B Subramaniam. Applied Catalysis A: General, 2001, 212: 199~213.
- [15] M C Clark, B Subramaniam. Chem. Eng. Sci., 1996, 51: 2369~2377.
- [16] L Fan, I Nakamura, S Ishida et al. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36: 1458~1463.
- [17] M C Clark, B Subramaniam. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37: 1243~1250.
- [18] S Baptist-Nguyen, B Subramaniam. AIChE J., 1992, 38: 1027~1037.
- [19] Z Dardas, M G Sürer, Y H Ma et al. J. Catal., 1996, 162: 327~338.
- [20] K Yokota, K Fujimoto. Fuel, 1989, 68: 255~263.
- [21] X Lang, A Akgerman, D Bukur. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34: 72~77.
- [22] D Bukur, X Lang, A Akgerman et al. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36: 2580~2587.
- [23] D J Bochniak, B Subramaniam. AIChE J., 1998, 44: 1889~1896.
- [24] L Fan. Fuel and Energy Abstracts, 1998, 39: 14.
- [25] B C Wu. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 30: 822~829.
- [26] C A Eckert, D H Ciger, K P Johnston et al. Fluid Phase Equilib., 1983, 14: 169~175.
- [27] 魏 伟, 孙予罕, 钟 炳. 燃料化学学报, 1999, 27: 41~52.
- [28] T Jiang, Y Niu, B Zhong. Fuel Processing Technology, 2001, 73: 175~183.
- [29] 姜 涛, 牛玉琴, 钟 炳. 天然气化工, 1998, 23: 25~29.
- [30] 姜 涛, 牛玉琴, 钟 炳. 分子催化, 1999, 13: 15~20.
- [31] 姜 涛, 牛玉琴, 钟 炳. 燃料化学学报, 1999, 27: 116~120.
- [32] B Kerler, A Martin. Catalysis Today, 2000, 61: 9~17.
- [33] B Kerler, A Martin, A Jans. Appl. Catal. A: 2001, 220: 243~252.
- [34] L Fan, Y Nakayama, K Fujimoto. Chem. Commun., 1997: 1179~1180.
- [35] L Fan, T Watanabe, K Fujimoto. Appl. Catal. A, 1997, 158: 141~146.