

# SAPO-34 分子筛的合成及催化果糖制 5-羟甲基糠醛的应用

高赛男, 刘中海, 秦冬玲, 杨刚\*

(南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

**摘要:** 制备具有适宜酸性、粒径、比表面积的催化剂是催化果糖制备 5-羟甲基糠醛的关键。选择不同模板剂合成了 SAPO-34 分子筛, 并采用 SEM、XRD、BET、NH<sub>3</sub>-TPD 和 TG 对其进行表征, 考察了不同模板剂合成的分子筛催化合成 5-羟甲基糠醛的应用效果。结果表明, 以三乙胺为模板剂,  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{三乙胺}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 2 : 1 : 4 : 140$ 、晶化时间为 72 h 时, 合成的 SAPO-34 分子筛产品粒径比较均匀、酸性最高、结晶度最好, 且以该分子筛产品作催化剂催化合成 5-羟甲基糠醛的收率最高。在以二甲基亚砜为溶剂、温度为 150℃、果糖质量为 0.5 g、催化剂质量为 0.15 g、二甲基亚砜用量为 50 mL 的条件下进行反应, 5-羟甲基糠醛收率最高可达 57%。

**关键词:** SAPO-34 制备; 表征; 应用; 5-羟甲基糠醛

**中图分类号:** TQ426.6

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2018)07-0136-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.07.031

## Synthesis of SAPO-34 molecular sieve and its application in catalyzing fructose to make 5-hydroxymethyl furfural

GAO Sai-nan, LIU Zhong-hai, QIN Dong-ling, YANG Gang

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** Preparation of the catalysts with suitable acidity, particle size and specific surface area is the key in the preparation of 5-hydroxymethyl furfural by catalyzing fructose. In this paper, SAPO-34 molecular sieves are synthesized by using different template agents and are then characterized by SEM, XRD, BET, NH<sub>3</sub>-TPD and TG. The catalytic effects of the catalysts prepared by different template agents are investigated in the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural. Results show that the catalysts prepared under the conditions of using triethylamine as template agent,  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{triethylamine}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 2 : 1 : 4 : 140$  and 72 h of crystallization time can exhibit uniform particle size, the highest acidity, the best crystallinity and the highest yield of 5-hydroxymethyl furfural. The yield of 5-hydroxymethyl furfural can reach up to 57% when dimethylsulfoxide is used as solvent, reaction temperature is at 150℃, reaction lasts for 90 min and  $m(\text{fructose}) : m(\text{catalyst}) : m(\text{dimethylsulfoxide}) = 0.5 : 0.15 : 50$ .

**Key words:** preparation of SAPO-34; characterization; application; 5-hydroxymethylfurfural

随着能源需求量的增加, 石化燃料逐渐减少, 原油价格不断上涨, 急需高效绿色可再生能源来缓解石油能源危机。生物质碳水化合物占全年可再生生物质的 75%, 通过缩聚反应可转化为石油能源的单体糠醛系列衍生物, 这类衍生物中最具代表性的是 5-羟甲基糠醛 (5-HMF)<sup>[1-4]</sup>。5-羟甲基糠醛主要由果糖脱水反应合成, 以酸作为催化剂, 如路易斯酸、盐类等, 然而均相催化剂虽然具有较好的催化效果, 但存在产物难分离、催化剂不易回收、对设备防腐性能要求高、排放物易造成环境污染等的缺点<sup>[5-7]</sup>。固体酸催化剂因其具有可变的酸性、酸量及孔道结构, 可提高反应的选择性和目标产物的产率, 能够回收再利用, 无酸性废液排出, 符合化工生

产中的“绿色工艺”的要求<sup>[8-10]</sup>。

沸石分子筛因具有高比表面积、形状选择性和高水热稳定性广泛用于催化领域。SAPO-34 作为沸石分子筛具备了良好的催化活性, 奠定了其作为催化剂催化合成 5-HMF 的基础<sup>[11]</sup>。因此, 笔者选择不同种类模板剂合成 SAPO-34, 通过各种表征手段选择合成 5-HMF 的最优催化剂, 并通过改变果糖脱水反应的实验条件优化 5-HMF 的合成路线。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

拟薄水铝石, 质量分数为 70%, 江苏省姜堰市

收稿日期: 2017-12-07; 修回日期: 2018-05-07

基金项目: 电吸附技术与膜集成技术的开发 (BY2016005-11)

作者简介: 高赛男 (1991-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为分子筛催化, [sainan\\_gao@126.com](mailto:sainan_gao@126.com); 杨刚 (1966-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为传质与分离、有机合成, 通讯联系人, [yanggang@njtech.edu.cn](mailto:yanggang@njtech.edu.cn)。

化学助剂厂生产;磷酸,质量分数为85%,分析纯,三乙胺,质量分数99%,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;硅溶胶,质量分数为25%,四乙基氢氧化铵,质量分数为25%,分析纯,D-果糖,质量分数为99%,分析级,5-羟甲基糠醛(5-HMF),质量分数为99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;吗啡啉,质量分数为98.5%,分析纯,二甲基亚砷,质量分数为98%,上海凌峰化学试剂有限公司生产;SAPO-34分子筛,天津南化催化剂有限公司生产。

### 1.2 SAPO-34分子筛催化剂的制备

以硅溶胶为硅源(25%),拟薄水铝石(70%)为铝源,TEA为模板剂,正磷酸(85%)为磷源,按 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):( \text{TEA} ):n(\text{H}_2\text{O})=1:2:2:4:140$ 的比例,将难溶的拟薄水铝石与水混合,搅拌一定时间后缓慢加入磷酸,搅拌后加入硅溶胶,最后加入三乙胺搅拌,充分搅拌后的均一凝胶状晶化液封入带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于马弗炉中200℃晶化72 h。晶化结束将反应釜冷却至室温,取出母液进行洗涤、离心至中性,在110℃的烘箱中恒温干燥12 h,然后于600℃焙烧5 h,以完全去除模板剂,得SAPO-34分子筛原粉<sup>[12]</sup>。

### 1.3 SAPO-34分子筛催化剂的表征

利用日本理学(Miniflex600型)X射线衍射仪测定分子筛产品的物相及相对结晶度。利用日本日立S-4800型冷场发射扫描电镜观测产品的形貌和

晶粒大小。利用美国TA公司(449F)热重分析仪分析观察SAPO-34的热稳定性。利用美国麦克公司(2020型) $\text{N}_2$ 物理吸附仪测定产品的比表面积。利用Shimadzu公司XRF-1800型X射线荧光光谱(XRF)仪分析SAPO-34分子筛的化学组成。

### 1.4 催化性能考评

5-HMF的检测条件:Waters 2695型高效液相色谱分析仪,乙腈-水溶液(体积比为70:30)为流动相;流速为0.5 mL/min;XBridge Amide色谱柱(4.6 mm×100 mm×3.5 μm),柱温为25℃,紫外检测器<sup>[13-14]</sup>。5-羟甲基糠醛收率为:

$$5\text{-羟甲基糠醛收率}(\%) = \frac{\text{实际5-羟甲基糠醛的产量}}{\text{理论5-羟甲基糠醛的产量}} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同模板剂合成SAPO-34催化剂的表征及性能影响

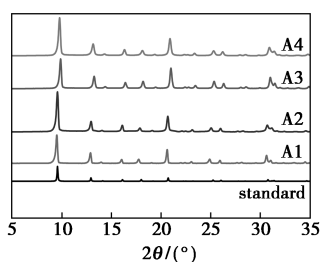
SAPO-34分子筛合成过程中,模板剂不仅起到模板作用、结构导向作用、空间填充作用、平衡骨架电荷作用<sup>[15-19]</sup>,而且对形成分子筛粒径的大小、结构和性质的影响也至关重要。分别用吗啡啉(Mor)、三乙胺(TEA)、四乙基氢氧化铵(TEAOH)、四乙基氢氧化铵/吗啡啉混合液作模板剂合成SAPO-34分子筛,分别编号为A1~A4,其XRD、SEM和物理性质分析比较分别如图1、图2和表1所示。

(上接第135页)

- [8] 杨勇,胡法,高静,等.聚烯烃加工过程中抗氧剂168的作用机理及其对残留量的影响[J].塑料,2012,41(2):109-111.
- [9] 马剑英,谭志勇,曹春雷,等.抗氧剂对PMMA树脂的热稳定作用[J].中国塑料,2009,23(3):86-89.
- [10] 刘厚钧.聚氨酯弹性体手册[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [11] 孙利民.聚醚多元醇的现状与发展趋势[J].聚氨酯工业,2006,21(4):11-13.
- [12] 李春涛,易玉华.PTMG/PPG基CPU的相分离及力学性能研究[J].聚氨酯工业,2017,32(1):9-11.
- [13] 黄茂松.聚氨酯弹性体国内市场与技术进展浅析[J].化工新型材料,2006,34(1):1-4.
- [14] Fernández C E, Bermúdez M, Versteegen R M, et al. An overview on 12-polyurethane: synthesis, structure and crystallization [J]. European Polymer Journal, 2010, 46(11):2089-2098.
- [15] Iwata T, Tsurumaki A, Tajima S, et al. Fixation of ionic liquids into polyether-based polyurethane films to maintain long-term antistatic properties[J]. Polymer, 2014, 55(10):2501-2504.
- [16] 王鹏,罗建斌,杜民慧.以PEG和PTMG为混合软段的聚氨酯

的合成,表征及血液相容性研究[J].生物医学工程学杂志,2005,22(4):734-738.

- [17] 黄茂松,张骥红.我国聚氨酯产业发展评析[J].聚氨酯工业,2010,25(1):1-5.
- [18] Kojio K, Kugumiya S, Uchiba Y, et al. The microphase-separated structure of polyurethane bulk and thin films[J]. Polymer Journal, 2009, 41(2):118-124.
- [19] 高毅,田春蓉,王建华.聚乙二醇对嵌段聚氨酯型固-固相变储能材料的影响及性能分析[J].功能材料,2011,42(B06):446-449.
- [20] Jia S Y, Ren Y R, Liu L M, et al. Stannous-acetylacetonate: A new catalyst for poly(trimethylene terephthalate) synthesis[J]. Chinese Chemical Letters, 2007, 18(7):827-830.
- [21] Mishra A K, Chattopadhyay D, Sreedhar B, et al. FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 55(3):231-243.
- [22] Lee H S, Hsu S L. An analysis of phase separation kinetics of model polyurethanes[J]. Macromolecules, 1989, 22(3):1100-1105.
- [23] 安孟学.塑料橡胶加工助剂[M].北京:化学工业出版社,2002:166-170. ■



1—A1;2—A2;3—A3;4—A4

图 1 不同模板剂合成分子筛的 XRD 图谱

XRD 分析测定其纯度和总体结晶度。由图 1 中可以看出,4 种模板剂合成的分子筛在  $2\theta=9.5^\circ$ 、 $16^\circ$  和  $20.7^\circ$  处都出现了较强的特征衍射单峰,且在  $2\theta=31^\circ$  处都有双峰出现,对应于纯 SAPO-34 (CHA 结构)。但从峰强度来看其结晶效果并不相同,各模板剂间存在着差异,三乙胺为模板剂合成的 SAPO-34 分子筛表现出更高的峰强度。

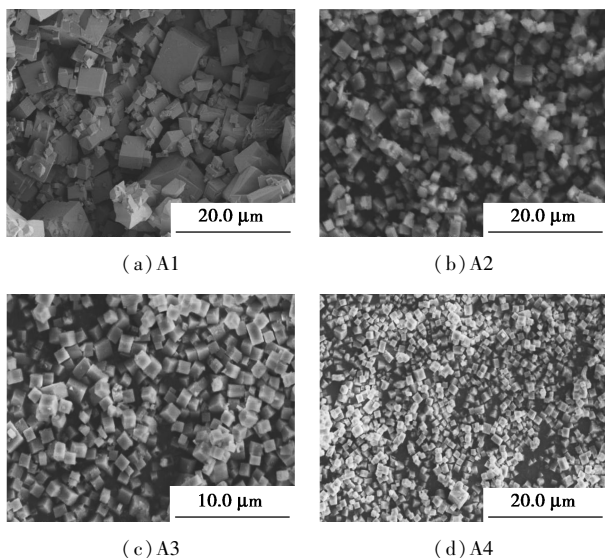


图 2 不同模板剂合成分子筛的 SEM 图

由图 2 可以看出,SAPO-34 分子筛晶体为立方体,反映了 CHA 结构的菱面体对称性,晶粒清晰,结晶度较好,可获得 4 个不同模板剂合成分子筛的近似平均晶体尺寸(直径)和尺寸分布范围。吗啡琳为模板剂合成的 SAPO-34 分子筛的晶粒最大且大小很不均匀;三乙胺为模板剂合成的分子筛粒径较小( $2.5\ \mu\text{m}$ );四乙基氢氧化铵为模板剂合成的分子筛粒径大小均一( $3\ \mu\text{m}$ ),但晶粒偏大;混合模板剂合成的分子筛大小不均一但粒径普遍较小( $2\ \mu\text{m}$ )。

X 射线荧光光谱(XRF)可分析本体组成与表面组成,由表 1 中数据可以看出,不同模板剂合成分子筛的 Si 的质量分数有所不同,在分子筛合成的过程

表 1 不同模板剂的 XRF 表征数据

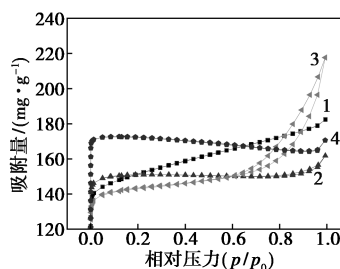
样品名	A1	A2	A3	A4
Al	22.2898	19.6961	21.1197	21.5009
Si	7.0579	12.0017	7.0994	8.2370
P	18.5524	16.1012	19.5340	18.1327
$m(\text{Si})/m(\text{Al}+\text{Si}+\text{P})$	0.1473	0.2511	0.1487	0.1721
$m(\text{Si})/m(\text{Al})$	0.3166	0.6093	0.3362	0.3831

中,不同的硅铝质量比不仅会引起分子筛骨架发生变化,也影响分子筛的酸性。

不同模板剂焙烧的样品的 BET 数据如表 2 所示,不同模板剂合成中孔 SAPO-34 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线如图 3 所示。

表 2 不同模板剂焙烧的样品的 BET 数据

样品名	A1	A2	A3	A4
BET 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	605.1	629.9	590.2	736.1
孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.282	0.250	0.250	0.264
孔直径/nm	1.86	1.59	2.28	1.43



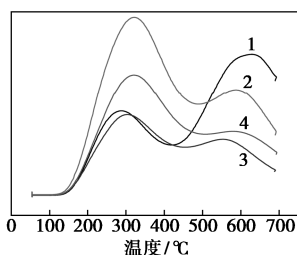
1—A1;2—A2;3—A3;4—A4

图 3 不同模板剂合成中孔 SAPO-34 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线

由表 2 和图 3 可以看出,不同模板剂对分子筛比表面积和吸附曲线有影响。由图 3 可以看出,A1 和 A4 基本符合 I 型吸附曲线,A2 和 A3 吸附等温线均为 I 和 IV 型等温线的复合曲线,表明样品中存在介孔。A4 的比表面积最大,结合图 2 可以得到,在粒径越小的条件下可以获得更大比表面积的分子筛。

SAPO-34 分子筛的表面酸性是影响其催化性能最主要的因素之一,SAPO-34 分子筛存在强弱 2 种酸类型,利用  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  方法测定不同模板剂合成的 SAPO-34 分子筛的酸性如图 4 所示。4 种分子筛均出现 2 个明显的氨气脱附峰,200~500℃ 范围对应的是弱酸峰和中等酸性中心,500~700℃ 范围对应强酸酸性中心。A1 主要以强酸中心为主,有少量的弱酸中心。与 A3 和 A4 相比,A2 样品在弱

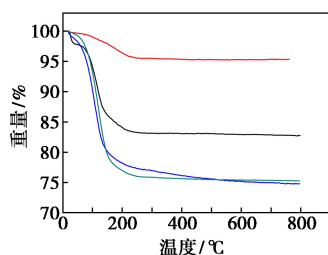
酸和强酸中心数目上有所增多,即硅含量的增加可以增加 SAPO-34 分子筛的酸中心数目<sup>[20]</sup>。由此表明,通过调节模板剂的组成可以有效调控样品的酸强度及酸量,从而得到酸度适中的 SAPO-34 分子筛。



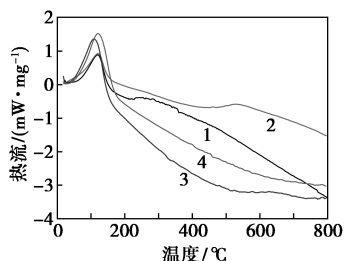
1—粒径越;2—粒径越;3—粒径越;4—粒径越

图4 不同模板剂合成的 SAPO-34 的 NH<sub>3</sub>-TPD 测试结果

SAPO-34 分子筛的热重分析结果如图 5 所示。



(a) 失重曲线图



(b) 热量损失图

1—A1;2—A2;3—A3;4—A4

图5 SAPO-34 分子筛的热重分析

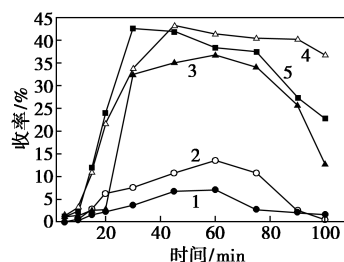
由图 5 可以看出,不同模板剂合成的 SAPO-34 分子筛失水主要分 3 个阶段:第 1 阶段在 25~100℃,有物理吸附水的挥发;第 2 阶段失水主要在 100~250℃,为模板剂分解失水;第 3 阶段失水主要在 250~350℃,孔道中残留有机物的分解,350℃之后失重现象基本稳定,可见分子筛具有良好的热稳定性。

## 2.2 SAPO-34 催化剂催化性能表征

### 2.2.1 反应温度对催化性能的影响

在果糖质量为 2.0 g,二甲基亚砜用量为 50 mL,三乙胺催化剂质量为 0.15 g,反应时间为

90 min 的条件下,考察反应温度对果糖脱水反应的影响,结果如图 6 所示。



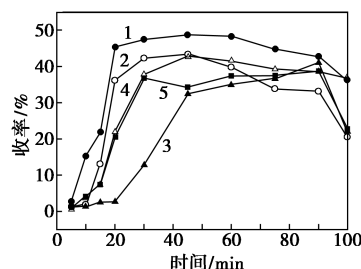
1—120℃;2—130℃;3—140℃;4—150℃;5—160℃

图6 反应温度对催化性能的影响

由图 6 可以看出,随着反应温度的升高,5-羟甲基糠醛收率不断提高,因为果糖脱水是吸热反应,提高温度有利于反应向生成物方向进行。反应温度过高,产物 5-HMF 收率降低,因为反应温度过高导致 5-HMF 发生聚合和水解等副反应,生成可溶性聚合物和乙酰丙酸、甲酸等副产物,降低了产物的收率。因此,最佳反应温度为 150℃。

### 2.2.2 果糖初始质量对催化性能的影响

实验原料用量如 2.2.1,反应温度为 150℃,考察果糖初始质量对果糖脱水反应的影响,结果如图 7 所示。



1—0.5 g;2—1.0 g;3—1.5 g;4—2.0 g;5—2.5 g

图7 果糖初始质量对催化性能的影响

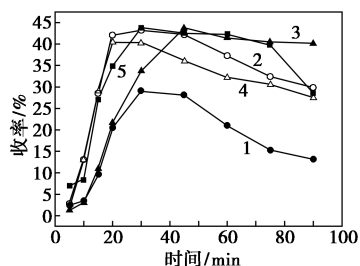
由图 7 可以看出,增加果糖的质量并没有增加 5-羟甲基糠醛的收率,可见增加的果糖并没有被反应,从节约原料考虑,选择最佳的果糖质量为 0.5 g。

### 2.2.3 催化剂质量对催化性能的影响

果糖质量为 0.5 g,二甲基亚砜用量为 50 mL,反应温度为 150℃,反应时间为 90 min 的条件下,考察三乙胺催化剂质量对果糖脱水反应的影响,结果如图 8 所示。

由图 8 可以看出,随着催化剂质量的增加,5-羟甲基糠醛收率不断提高,但当其质量超过 0.15 g 后,再增加催化剂质量,对提高产物 5-羟甲基糠醛的收率没有太大作用。故较佳的催化剂质量为

0.15 g。

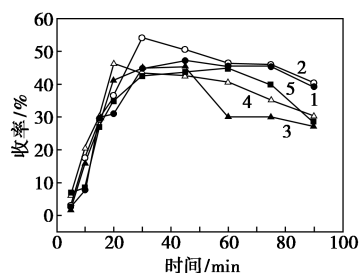


1—0.00 g; 2—0.10 g; 3—0.15 g; 4—0.20 g; 5—0.25 g

图 8 催化剂质量对催化性能的影响

#### 2.2.4 不同模板剂对催化性能的影响

在果糖质量为 0.5 g, 催化剂质量为 0.15 g, 二甲基亚砜用量为 50 mL, 反应温度为 150℃, 反应时间为 90 min 的条件下, 考察不同模板剂合成催化剂对催化果糖脱水反应的影响, 结果如图 9 所示。



1—Mor; 2—TEA; 3—TEAOH; 4—Mor/TEAOH; 5—商用

图 9 不同模板剂对催化剂性能的影响

由图 9 可以看出, 以三乙胺为模板剂合成的分子筛效果更好, 5-羟甲基糠醛收率最高, 故使用三乙胺合成得分子筛更适合催化果糖脱水制 5-羟甲基糠醛。

### 3 结论

对不同种模板剂制备的 SAPO-34 分子筛进行表征发现, 在  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{三乙胺}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 2 : 1 : 4 : 140$ , 晶化时间为 72 h 时, 用三乙胺为模板剂合成的 SAPO-34 分子筛产品粒径比较均匀, 酸性最高, 结晶度最好。以二甲基亚砜为溶剂, 反应温度为 150℃, 反应时间为 90 min, 三乙胺为模板剂,  $m(\text{果糖}) : m(\text{催化剂}) : V(\text{二甲基亚砜}) = 0.5 : 0.15 : 50$ , 5-羟甲基糠醛收率达 57%。因此, 可以通过改变模板剂的类型合成实验所需的分子筛, 以更好地提高 SAPO-34 分子筛的催化性能。

#### 参考文献

[1] Kaur N, Ali A. Preparation and application of as solid catalyst for

the esterification of fatty acids [J]. *Renewable Energy*, 2015, 81: 421-431.

- [2] Zhang L, Xi G, Chen Z, *et al.* Enhanced formation of 5-HMF from glucose using a highly selective and stable SAPO-34 catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 877-883.
- [3] Otomo R, Yokoi T, Kondo J N, *et al.* Dealuminated Beta zeolite as effective bifunctional catalyst for direct transformation of glucose to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 470: 318-326.
- [4] 刘玄, 张玉军, 许元栋, 等. 氯化铝-助催化剂体系催化葡萄糖转化制备 5-羟甲基糠醛 [J]. *工业催化*, 2015, 23(2): 152-155.
- [5] 付红莉. 固体催化剂催化糖类制备 5-羟甲基糠醛 [D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
- [6] Kimura H, Nakahara M, Matubayasi N. Solvent effect on pathways and mechanisms for D-fructose conversion to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde: In situ  $^{13}\text{C}$  NMR study [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(10): 2102-2113.
- [7] Yang H, Liu X, Lu G, *et al.* Synthesis of SAPO-34 nanoplates via hydrothermal method [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 225: 144-153.
- [8] 黄世勇, 王富丽, 潘丽霞. 果糖脱水制备 5-羟甲基糠醛 [J]. *化学进展*, 2009, 21(7): 1442-1449.
- [9] Bhaumik P, Dhepe P L. Effects of careful designing of SAPO-44 catalysts on the efficient synthesis of furfural [J]. *Catalysis Today*, 2015, 251: 66-72.
- [10] Otomo R, Yokoi T, Kondo J N, *et al.* Dealuminated Beta zeolite as effective bifunctional catalyst for direct transformation of glucose to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 470: 318-326.
- [11] Yang H, Liu X, Lu G, *et al.* Synthesis of SAPO-34 nanoplates via hydrothermal method [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 225: 144-153.
- [12] 汲永钢. SAPO-34 分子筛的合成方法及其辅助合成的研究进展 [J]. *现代化工*, 2017, 37(6): 58-63.
- [13] 仵淑红, 郭栋, 孟大均. 蜂蜜中 5-羟甲基糠醛的检测 [J]. *首都食品与医药*, 2016, 23(20): 76-77.
- [14] 谭必琴, 赵勇, 刘雁鸣. HPLC-CAD 法同时测定蜂蜜中的果糖、葡萄糖、蔗糖和麦芽糖含量 [J]. *中国药师*, 2017, 20(7): 1316-1318.
- [15] Álvaro-Muñoz T, Márquez-Álvarez C, Sastre E. Use of different templates on SAPO-34 synthesis: Effect on the acidity and catalytic activity in the MTO reaction [J]. *Catal Today*, 2012, 179(1): 27-34.
- [16] Askari S, Siahmard A B, Halladj R, *et al.* Different techniques and their effective parameters in nano SAPO-34 synthesis: A review [J]. *Powder Technology*, 2016, 301: 268-287.
- [17] Ye L, Cao F, Ying W, *et al.* Effect of different TEOH/DEA combinations on SAPO-34's synthesis and catalytic performance [J]. *Journal of Porous Materials*, 2011, 18(2): 225-232.
- [18] 张媛, 张伟, 刘志玲, 等. SAPO-34 分子筛催化剂制备及发展现状 [J]. *工业催化*, 2016, 24(2): 14-20.
- [19] Ye L, Cao F, Ying W, *et al.* Effect of different TEOH/DEA combinations on SAPO-34's synthesis and catalytic performance [J]. *Journal of Porous Materials*, 2011, 18(2): 225-232.
- [20] 孔令涛, 沈本贤, 蒋章. 两步晶化法合成 SAPO-34 分子筛及其催化氯甲烷制低碳烯烃研究 [J]. *现代化工*, 2015, (7): 73-77. ■