

洗油中茇高效转化为9-茇酮的研究进展

尹燕娇^{1,2}, 孔 娇^{1,2}, 李晓良^{1,2}, 闫伦靖^{1,2}, 鲍卫仁^{1,2}, 常丽萍^{1,2}, 王美君^{1,2*}

(1.太原理工大学化学与化工学院, 山西 太原 030024;

2.太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要:针对茇在转化过程中反应与分离2个核心环节进行了系统总结。详细介绍了茇气相氧化和液相氧化2种反应体系的原理与特点,分析了不同催化剂和反应条件对茇转化率及9-茇酮收率的影响;对比评述了9-茇酮的主要分离方法,包括精馏、结晶以及复合法的技术路径及优缺点。针对洗油中茇含量低、组分复杂以及传统“提纯-反应-分离”流程存在的效率低等瓶颈问题,进一步提出了“原位反应-分离”一体化的新工艺思路,为实现茇的高效、绿色转化提供了思路借鉴,并对未来研究重点做出了展望。

关键词:洗油;茇;9-茇酮;分离

中图分类号:TQ522.64

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)09-0067-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.013

Research progress in the efficient conversion of fluorene to 9-fluorenone in wash oil

YIN Yan-jiao^{1,2}, KONG Jiao^{1,2}, LI Xiao-liang^{1,2}, YAN Lun-jing^{1,2}, BAO Wei-ren^{1,2},
CHANG Li-ping^{1,2}, WANG Mei-jun^{1,2*}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2.State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030024, China)

Abstract: The reaction and separation of fluorene in the conversion process were systematically summarized. The principles and characteristics of the two reaction systems of gas-phase oxidation and liquid-phase oxidation of fluorene were introduced in detail. The effects of different catalysts and reaction conditions on the conversion of fluorene and the yield of 9-fluorenone were analyzed; The main separation methods of 9-fluorenone, including distillation, crystallization and compound method, were reviewed and compared. Aiming at the bottleneck problems of low content of fluorene in wash oil, complex components and low efficiency of the traditional “purification-reaction-separation” process, a novel integrated process concept of “in situ reaction-separation” was further proposed, which provided a reference for realizing the efficient and green transformation of fluorene, and the future research focus was prospected.

Key words: wash oil; fluorene; 9-fluorenone; separation

9-茇酮是一种具有重要应用价值的关键衍生物,在材料科学、药物合成和新型农药等领域中发挥着不可替代的作用^[1]。9-茇酮优异的光电性质与良好的热稳定性,使其被广泛应用于有机发光二极管(OLED)等光电器件中;随着移动电子设备的普及,9-茇酮展现出巨大的市场潜力。此外,9-茇酮所具有的共轭酮类结构赋予其良好的反应性,能够参与多种药物分子的合成,例如抗生素、抗癌药物,在生物医药领域显示出广泛的应用前景^[2]。

洗油中的茇作为合成9-茇酮的关键原料,其提取与转化关系到9-茇酮的生产成本与产业化进程。洗油主要由萘、茇、苊等多环芳烃构成^[3],由于茇在石油化工体系中难以直接获取,而传统化学合成方法又存在工艺流程复杂、成本较高等问题,因此洗油

成为获取茇的重要来源。然而,茇的高效提取工艺仍面临技术挑战:洗油中茇与苊、氧茇等组分的物理化学性质相近,导致常规精馏和结晶等方法分离效率低下。受限于当前分离技术,大量富含茇的洗油仅被用作低附加值燃料或洗苯剂,造成每年大量茇资源的浪费^[4]。

目前,工业上生产9-茇酮的主流工艺主要通过洗油茇馏分进行多次结晶提纯得到茇,再经催化氧化转化为9-茇酮。然而,该过程易受副反应及原料中杂质的影响,导致产物纯度不高,仍需进一步优化纯化^[5]。为解决以上问题,提出原位反应-分离一体化的新工艺思路,即在洗油含茇馏分中调控反应条件,将茇原位转化为9-茇酮后再进行分离。利用9-茇酮的极性显著高于茇、苊、氧茇等组分,使得

收稿日期:2025-11-13;修回日期:2026-07-11

基金项目:中央引导地方科技发展资金项目(YDZJSX2024D025);山西省科技创新人才团队专项项目(202304051001027)

作者简介:尹燕娇(2001-),女,硕士生;王美君(1985-),男,博士,教授,研究方向为煤的分质利用,通讯联系人,wangmeijun@tyut.edu.cn。

后续采用溶剂结晶等方法更有效地实现分离。这种新工艺不仅可以提升煤焦油的附加值,更为洗油下游高附加值产品的深度开发与精细化工中间体的创新发展开辟了新的路径。

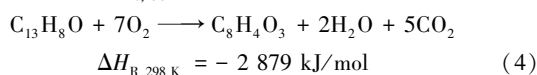
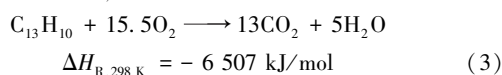
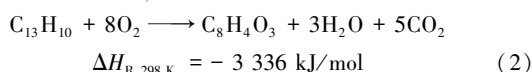
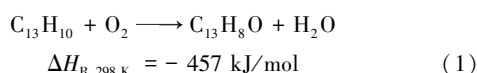
综上,系统解析洗油中茚的高值化利用具有重要的科学价值与应用价值。通过广泛的文献调研,从反应和分离 2 个核心环节的研究进展进行综述,并进一步分析原位反应-分离一体化新策略的可行性,以期提升 9-茚酮合成效率与产品纯度提供理论依据与技术参考。

1 反应体系

反应是合成 9-茚酮的关键环节,传统工艺是从洗油中提取精茚,再以精茚为原料进行合成,主要包括气相氧化体系和液相氧化体系 2 种反应体系,本文中分别阐述这 2 种体系的研究现状。

1.1 气相反应体系

气相反应体系通常包括经过反应物扩散、吸附、反应、产物脱附和产物扩散等环节^[6]。茚的气相氧化体系中可能发生的反应及其焓值如下^[7]:



由上述反应可知,茚气相催化氧化生成 9-茚酮的反应焓变最小,反应最易发生,该结论对催化剂设计具有重要指导意义。

气相氧化反应机理如图 1 所示,茚分子结构中的亚甲基处于共轭状态,这使茚分子具有较高稳定性,经过氧化生成 9-茚酮后,两苯环间的羰基形成更强共轭体系,分子结构更加稳定。但如果氧化反应条件控制不当,除了生成目标产物 9-茚酮外,还

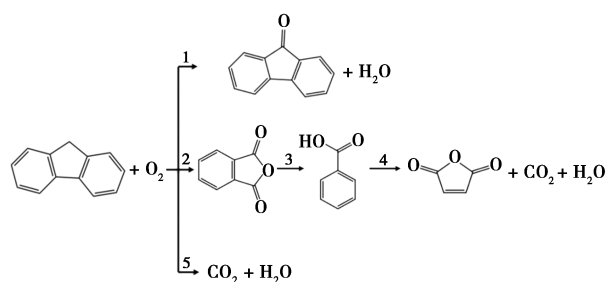


图 1 气相氧化法的反应机理

可能发生茚的外环氧化,生成如苯酐及 2,3-茚满二酸酐等副产物,甚至深度氧化为二氧化碳和水。

1.1.1 催化剂

早期气相氧化体系一般采用钒-铁双金属氧化物作为催化剂进行研究,Borchert 等^[8]通过调控 V/Fe 摩尔比,在气相氧化中实现 86% 的 9-茚酮收率。Bruckner 等^[9]通过引入铯作为第三组分构建 V-Fe-Cs 三元体系,使选择性提升至 98%,表明碱金属掺杂催化剂能有效调节表面酸碱性,促进茚分子亚甲基在催化剂活性位点的吸附,抑制深度氧化。Mleczko 等^[7]研究了 V-Fe-Cs 催化剂在质量比 $m(\text{V}):m(\text{Fe}):m(\text{Cs})=1:1:0.06$ 时,在放大生产中,产率较实验室水平降低 34%,且研究表明,催化剂颗粒尺寸分布直接影响相间传质效率,过细的催化剂颗粒易导致气体返混加剧,造成产物二次氧化,这要求催化剂设计需兼顾机械强度与粒度控制。

基于上述研究,研究者进一步开发适用于工业生产的钒基催化剂。刘传玉等^[10]在 100 t/a 的茚气相反应中试装置中,使用钒钛催化剂运行 3 000 h,负荷 120~140 g/(L·h),茚的转化率为 98%,选择性为 99%,能重现小试实验的结果。尽管钒基催化剂在茚气相氧化制备 9-茚酮反应体系中表现很好的性能,但是使用工业级催化剂,产物的收率和纯度不可避免地下降,龚俊库^[11]在茚气相氧化中使用工业级钒钛催化剂时,虽茚转化率为 98%,但产物纯度仅 80%,收率为 56%,提纯后总收率降至 40%。

因此,近年研究开始探索新型催化剂在茚气相反应体系中的应用,王季茹等^[12]系统研究了 SiO_2 负载型催化剂的设计,对比浸渍法、沉淀法和溶胶-凝胶法制备的 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂性能差异。其中溶胶-凝胶法制备的催化剂因具有更高的比表面积和活性组分分散度,在 330℃ 反应条件下实现 83% 茚转化率和 60% 选择性。但是 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 体系的选择性仍低于传统催化剂,未来设计需在保持高活性的同时,通过构建核壳结构或梯度孔道体系增强热稳定性。

1.1.2 反应条件

在气相催化氧化体系中,反应温度、空气流速以及催化剂种类与用量是影响茚转化率和 9-茚酮选择性的关键参数。如表 1 所示,文献报道的研究表明,通过优化反应条件,可以在保持高转化率的同时获得较高的 9-茚酮选择性。

表 1 气相反应体系最佳反应条件及茈转化率和 9-茈酮选择性

催化剂	温度/ ℃	空速/ (mL·min ⁻¹)	茈转化率/ %	9-茈酮 选择性/%
V-Ti ^[6]	400	150~200	99.7	78.1
V-Fe-Cs ^[8]	315	360~530	99.0	99.0
V-Fe-Cs ^[9]	350	360~530	90.0	99.0
V-Ti ^[10]	370	330~500	98.0	99.0
V-Ti ^[11]	340	120	80.0	70.0
CeO ₂ /SiO ₂ ^[12]	370	—	83.0	60.0

1.2 液相反应体系

液相反应体系的反应机理如图 2 所示^[13], 茈分子两环间亚甲基上的氢原子活性较高, 在 OH⁻ 催化与 O₂ 氧化协同作用下, 形成茈基过氧阴离子中间体; 该中间体在 OH⁻ 作用下进一步夺取质子, 促使过氧键断裂, 最终形成羰基结构生成 9-茈酮。

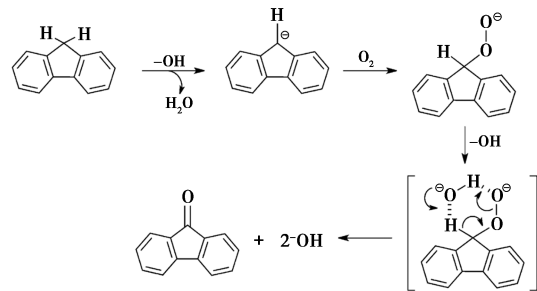


图 2 液相氧化法的反应机理

1.2.1 催化剂

早期茈液相反应体系以 KOH、NaOH 等碱金属化合物为主要催化剂。熊裕堂等^[14]以 KOH 为催化剂、二甲基亚砜(DMSO)为溶剂、空气为氧化剂, 使 9-茈酮产率达 92.5%, 通过减压蒸馏实现 85%~95% 的溶剂回收率。

为提高 9-茈酮选择性, 研究者们聚焦环境友好型工艺开发, 并开展了大量研究。孙浩岩^[15]采用可回收的介孔锰基催化剂, 以 30% H₂O₂ 溶液替代 O₂ 作为氧化剂, 实现了 91.4% 茈转化率, 但存在反应时间延长的问题。赵明^[16]研究了以氧气为氧化剂, 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI)为溶剂, 对比 D296 强碱性离子交换树脂、稀土元素 Ce 改性的氧化锰八面体分子筛 Ce-OMS-2、NaOH 3 种不同的催化剂在茈液相反应体系中的效果, 结果显示 D296 树脂与 Ce-OMS-2 可重复使用 4 次以上。戎晓丹^[17]在学位论文中设计了钴系金属有机框架配位聚合物(Co-MOF), 将其作为茈反应的催化剂, 通过水热法调控孔道结构, 在乙腈/叔丁基过氧化氢(TBHB)体

系中实现 89.98% 的茈转化率和 76.65% 选择性, 这说明金属活性中心与配体协同催化有利于反应进行。Zhang 等^[18]将 KOH 负载于石墨烯(GR)表面, 构建 KOH/GR 非均相体系, 在不同溶剂下对 9-茈酮产率的影响, 包括 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等, 在 DMF 溶剂中产率达 93% 以上, 表明石墨烯的高比表面积可提升活性位点暴露度, 但负载量需与溶剂极性匹配。

新型催化剂虽具备绿色环保优势, 但部分体系的茈转化率及 9-茈酮产率较传统体系下降 30%~40%, 如 Ce-OMS-2 分子筛与 Co-MOF 体系。因此, 开发兼具绿色环保特性与高转化、高选择性的催化工艺, 是未来研究的重要方向。

1.2.2 反应条件

在液相反应体系中, 除了催化剂种类, 反应条件对茈转化率及 9-茈酮收率亦有显著影响。赵明等^[19]对比了 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2-嘧啶酮(DMPU)、吡啶等溶剂对反应的影响, 发现 DMPU 的强极性更利于茈溶解和中间体稳定, 在 30 mL 用量下茈转化率从 8.09% 提升至 99.26%。赵雪飞等^[20]研究了反应温度、反应时间、催化剂用量和空气用量等对茈的转化率和 9-茈酮产率的影响, 反应温度 70℃、反应时间 3 h、催化剂用量 0.33 g 和空气用量 0.4 L/min 条件下, 试验表明, 粗品产率 93.93%, 纯度 94%, 提纯后 9-茈酮纯度可达 99%。

为了强化 O₂ 在液相中的溶解与扩散, 闫俊等^[21]引入季铵盐作为相转移剂, 在 NaOH/二甲苯水溶液体系实现 100% 茈转化率且无副产物生成。刘如峰等^[22]探究了体系压力对茈液相氧化反应的影响, 在氧气压力为 1 MPa、反应温度为 130℃、反应时间为 14 h 的条件下, 9-茈酮产率达到了 99% 以上。

不同反应条件下的茈转化率和 9-茈酮产率如表 2 所示。综上, 在茈液相催化氧化合成 9-茈酮的研究中, 对反应条件系统优化是提升反应效率的核心策略。

表 2 不同反应条件下的茈转化率和 9-茈酮产率

催化剂	氧化剂	溶剂	茈转化率/ %	9-茈酮 产率/%
KOH ^[14]	O ₂	DMSO	91.00	>92.50
Mn ⁺ _x /MCM48	30% H ₂ O ₂	冰醋酸	55.60	50.82
介孔催化剂 ^[15]	水溶液			
D296 ^[16]	O ₂	DMI	51.06	44.23
Ce-OMS-2 ^[16]	O ₂	DMI	62.92	61.03

续表

催化剂	氧化剂	溶剂	茆转化率/ %	9-茆酮 产率/%
Co-MOF ^[17]	TBHB	乙腈	89.98	68.97
KOH-GR ^[18]	Air	DMF	—	98.00
KOH-GR ^[18]	Air	THF	—	85.00
KOH-GR ^[18]	Air	NMP	—	98.00
NaOH ^[19]	O ₂	DMPU	99.26	95.35
NaOH ^[21]	Air	二甲苯的水溶液	100.00	100.00
NaOH ^[22]	O ₂	氯化苳	>99.00	>99.00

1.3 反应过程中的难点

气相反应体系具有环境友好、无废液排放的优势,但是存在催化剂制备工艺复杂及深度氧化问题,制约了工业化放大应用;而液相反应体系反应条件温和,适用于实验室合成,但反应速率较慢且存在溶剂回收问题。2 大反应体系下的催化剂也各有优缺点。气相催化剂虽易分离,但能耗高且易失活;液相催化剂反应条件温和,但均相的特性导致催化剂分离与循环利用困难。在相应反应体系下,开发兼具高活性、高选择性、良好稳定性且易于回收的非均相催化剂,是本领域长期以来的研究重点与难点。

2 分离方法

洗油中茆的提取与反应产物 9-茆酮的分离纯化方法在原理上基本一致,因此,将这 2 部分合并阐述。原料茆的纯度直接影响后续催化氧化反应的效率与转化率,产品 9-茆酮的纯度则决定其在下流高端材料中的应用性能。鉴于纯度在反应与产品 2 个层面的关键作用,开发高效、低能耗的分离纯化工艺对整个技术路线的经济性与可行性至关重要。

受原料固有杂质和副反应的影响,反应物与产物体系中常混有茆、茆等杂质。目前茆和 9-茆酮分离常用方法为精馏法、结晶法以及复合法,分离原理是利用各组分的熔沸点或溶解度差异,茆、9-茆酮及其他杂质的物理化学性质如表 3 所示。

表 3 9-茆酮及杂质的物理化学性质

名称	分子式	结构式	熔点/℃	沸点/℃
9-茆酮	C ₁₃ H ₈ O		84.0	341.5
茆	C ₁₃ H ₁₀		114.0	298.0
茆	C ₁₂ H ₈ O		82.0	287.0
茆	C ₁₂ H ₁₀		94.0	279.0

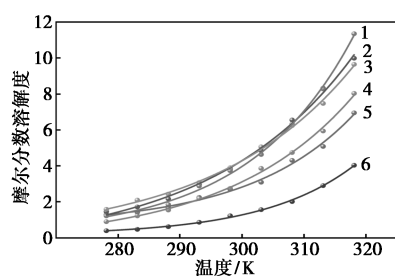
2.1 精馏法

精馏法通常采用气液两相连续逆流操作,即气相和液相同时流经塔板完成传热和传质。纪烈义等^[23]通过串联精馏塔实现对含茆前馏分中茆、茆等组分的梯度分离,使茆含量达到 98% 以上。杨硕等^[24]将高效导向筛板与 BH 型填料组合应用于洗油深加工,通过降低塔板数和抑制塔内结焦,实现茆与茆的高效分离,使产品纯度达到工业级标准。

2.2 结晶法

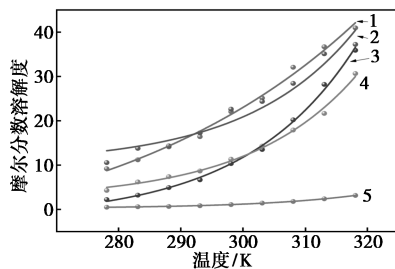
结晶法是化工领域中重要的产物分离和纯化方法,通常基于溶质在溶剂中溶解度随温度或其他条件变化的特性,通过调控相关条件使目标组分从溶液中结晶析出,从而实现与杂质的有效分离。师田田等^[25]以甲醇、二甲苯为溶剂,对茆液相氧化产物中的 9-茆酮与杂质进行多次结晶纯化,最终 9-茆酮质量分数达 93.66%,但回收率仅为 50.85%。王庚亮等^[26]将实验与模拟软件结合进行优化工艺,将茆纯度由 81.74% 提纯至 99.10%,验证了结晶动力学控制对晶体形态的调控作用。

深入研究 9-茆酮和茆在不同溶剂中的溶解度特性,对 9-茆酮的工业生产和后续操作具有重要指导意义。9-茆酮和茆在一些溶剂中溶解度见图 3^[27]、图 4^[28]。9-茆酮在酯类溶剂中的溶解度最好,正己烷最差;茆在正丙醇中溶解度最好,酯类溶剂的溶解度最差。由这些数据可知,对于茆提纯应优选酯类溶剂,对 9-茆酮提纯则应优先采用非极性溶剂,可降低共结晶风险。



1—正丁醇;2—正丙醇;3—异丁醇;4—异丙醇;5—乙醇;6—甲醇

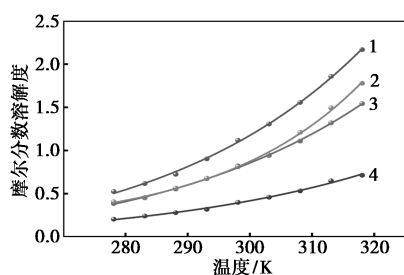
(a) 醇类溶剂



1—甲酸乙酯;2—乙酸乙酯;3—乙腈;4—二甲基亚砜;5—正己烷

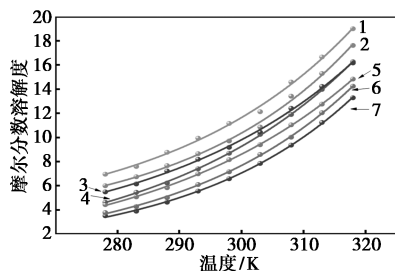
(b) 酯类溶剂

图 3 9-茆酮在不同溶剂中的溶解度曲线



1—正丙醇;2—异丙醇;3—乙醇;4—甲醇

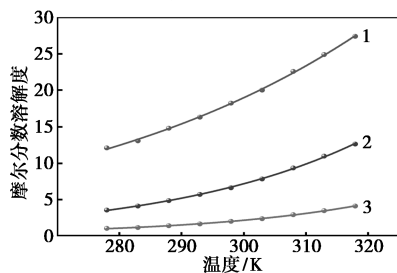
(a) 醇类溶剂



1—乙酸正丁酯;2—乙酸正丙酯;3—乙酸异丁酯;4—乙酸乙酯;

5—乙酸异丙酯;6—乙酸甲酯;7—甲酸乙酯

(b) 酯类溶剂



1—四氢呋喃;2—丙酮;3—乙腈

(c) 其他溶剂

图 4 茈在不同溶剂中溶解度曲线

就 9-茈酮与其杂质的分离而言,结晶法较为适合混合物组成相对较为稳定且规模有限的小批量生产场景,在保证分离纯度和选择性的同时,有效降低能耗成本,实现较为高效的分离过程。

2.3 复合法

精馏法虽对物料的处理能力大,但存在能耗大的缺陷;而结晶法能耗小,但处理量却很有限。为了平衡二者之间的能耗与经济性,许多研究者将精馏法与结晶法结合,分离效率显著提高。Yongsheng^[29]通过精馏预富集,茈纯度达 90% 以上,再结合溶剂结晶,最终纯度达 97% 且回收率提升至 72.24%,较单一精馏工艺回收率提高 20% 以上。姚润生等^[30]针对茈/茈共沸体系,开发精馏-重结晶联用工艺,使茈纯度达 99%,且维持 90% 回收率,显著优于传统多次精馏(纯度<95%,回收率<70%)。

2.4 分离过程中的难点

无论是处理反应前的富茈原料,还是反应后的

氧化产物混合物,都是熔沸点相近的共沸物或固体,难以进行分离。传统单一分离技术效果有限,需依赖多种技术联用的组合工艺,增加了流程复杂度与设备投资。因此,开发新型分离技术具有重要现实意义。

3 反应-分离一体化可行性分析

“提纯-反应-分离”串联流程的固有瓶颈是当前技术路线的根本痛点。现行的“精细分离茈-催化氧化-分离纯化 9-茈酮”的串联模式,实则是 2 个高能耗、高成本过程的叠加。前期精细分离需要去除大量杂质,而催化氧化反应又会引入新的副产物和未反应物,导致混合物再次复杂化,需二次分离。该模式存在能耗高、物料损失大、流程冗长及设备投资高的问题。基于此,本文中提出“原位反应-分离”一体化新思路,机理如图 5 所示,相较于传统路线可降低分离成本、减少物料损失。

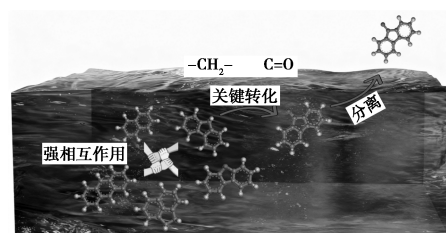


图 5 反应-分离一体化机理

3.1 反应选择性

茈分子具有 1 个富电子的亚甲基(CH_2),受到相邻的 2 个苯环的共轭效应,具有较高的反应活性,在适宜的催化氧化条件下,氧化剂能够优先攻击该亚甲基活性位点,将其选择性氧化为羰基($\text{C}=\text{O}$),从而生成 9-茈酮^[13]。而洗油中常见的其他多环芳烃杂质,如茈、氧茈等,分子结构缺乏类似茈的亚甲基活性位点,反应活性低于茈。因此,在针对茈馏分原位反应时,这些杂质通常不易发生相同的氧化反应,从而保证了反应体系能够选择性地将茈转化为目标产物 9-茈酮,这为后续分离创造了简单的物料基础。

3.2 分离效率

原位转化带来的极性变化会提高分离效率。茈本身是一个非极性分子,极性与洗油中的许多组分非常接近,这是导致传统方法效率低下的根本原因。然而,当茈被选择性氧化为 9-茈酮后,分子中亚甲基氧化为羰基,这种分子结构的转变,导致 9-茈酮与非极性或非极性杂质的极性、分子间作用力及溶

剂溶解度等物化性质产生显著差异。利用这一性质差异,可通过极性溶剂萃取、色谱分离等相对简单的方法实现产物与杂质的高效分离。

4 总结与展望

随着洗油深加工需求增长,9-茚酮在光电材料、医药中间体等领域的应用将推动技术升级。面向未来产业化发展趋势,需将反应与分离过程视为有机整体,通过协同优化突破单一技术瓶颈,探索兼具效率、纯度与经济性的绿色新路径。基于现有瓶颈与技术发展趋势,本文中提出以下研究趋势。

(1) 洗油茚馏分的原位转化技术开发: 针对洗油中茚含量低、组分复杂的问题以及“提纯-反应-分离”串联流程的固有瓶颈,开发原位反应-分离一体化工艺。通过调控反应介质使茚转化为9-茚酮,利用产物与杂质的极性差异实现高效分离,可减少传统多级精馏能耗。

(2) 绿色高效催化体系的构建: 茚催化氧化合成9-茚酮研究中,虽多种新型催化剂实现了绿色化改进,但反应效率提升有限。未来可结合密度泛函理论计算,定向筛选绿色、高效、稳定的催化剂,抑制深度氧化,同步提高反应效率与产品纯度。

参考文献

- [1] Kaur N. Unveiling the versatile applications of 9-fluorenone: A comprehensive review 2010—2024 [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 521: 216173.
- [2] Patel S, Rathod B, Regu S, *et al.* A perspective on synthesis and applications of fluorenones [J]. *Chemistry Select*, 2020, 5(34): 10673—10691.
- [3] 卞长波. 洗油深加工产品及工艺技术分析 [J]. *石化技术*, 2021, 28(5): 46—48.
- [4] 赵文博, 申峻, 王玉高, 等. 洗油中茚的分离和精制研究进展 [J]. *应用化工*, 2023, 52(11): 3214—3220.
- [5] 柴志方, 桂欢欢, 梁嘉欣, 等. 洗油含茚馏分段反应-分离制9-茚酮工艺研究 [J]. *山东化工*, 2024, 53(15): 8—11.
- [6] 崔丽杰, 肖瑞华, 张秀云, 等. 茚气相氧化制茚酮催化剂制作条件的研究 [J]. *鞍山钢铁学院学报*, 1999, (5): 260—263.
- [7] Mleczko L, Pannek U, Baerns M. Reaction engineering simulations of a fluidized-bed reactor for selective oxidation of fluorene to 9-fluorenone [J]. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 1994, 17(3): 169—178.
- [8] Borchert H, Baerns M. Kinetische charakterisierung von mit Cs_2SO_4 dotierten V_2O_5 - Fe_2O_3 -katalysatoren für die fluoren-oxidation zu fluorenon [J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 1992, 64(7): 654—655.
- [9] Bruckner A, Wolf G U, Meisel M, *et al.* On the nature of the active species in cesium-doped V_2O_5 - Fe_2O_3 catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 154(1): 11—23.
- [10] 刘传玉, 赵强, 于振, 等. 茚空气相催化氧化制备9-茚酮的研究 [J]. *化学工程师*, 2013, 27(7): 11—14.
- [11] 龚俊库. 气相催化氧化法制取茚酮的研究 [J]. *燃料与化工*, 2001, (6): 315—316.
- [12] 王季茹, 郭少青, 康荷菲, 等. SiO_2 负载 CeO_2 催化氧化茚制备茚酮 [J]. *化工进展*, 2017, 36(6): 2183—2189.
- [13] Zhang X, Ji X, Jiang S, *et al.* Highly efficient synthesis of 9-fluorenones from 9H-fluorenes by air oxidation [J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(7): 1891—1896.
- [14] 熊裕堂, 夏焱中, 金硕. 以氢氧化钾作催化剂空气氧化茚制茚酮 [J]. *山西化工*, 1989, (2): 17—18.
- [15] 孙浩岩. 介孔催化氧化茚制备茚酮及半合成紫杉醇的质量控制研究 [D]. 昆明: 昆明医学院, 2010.
- [16] 赵明. 茚液相催化氧化制取9-茚酮的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2013.
- [17] 戎晓丹. 金属有机框架配合物催化茚液相氧化制取茚酮的研究 [D]. 太原: 中国科学院大学, 2018.
- [18] Zhang X, Ji X, Su R, *et al.* Aerobic oxidation of 9H-fluorenes to 9-fluorenones using mono-/multilayer graphene-supported alkaline catalyst [J]. *ChemPlusChem*, 2013, 78(7): 703—711.
- [19] 赵明, 辛燕平, 许春建. 茚液相催化氧化制取9-茚酮 [J]. *化学工业与工程*, 2015, 32(6): 26—30.
- [20] 赵雪飞, 王国岩, 肖瑞华, 等. 空气液相催化氧化法制取茚酮的研究 [J]. *燃料与化工*, 2001, (3): 145—147.
- [21] 闫俊, 于丽梅, 张文珠, 等. 四相相转移催化氧化茚制备茚酮 [J]. *精细化工*, 2014, 31(9): 1173—1176.
- [22] 刘如峰, 周廷旭. 加压氧化法合成9-茚酮工艺研究 [J]. *化学工程与装备*, 2019, (1): 13—15.
- [23] 纪烈义, 王军生, 蒋志强, 等. 9-茚酮前馏分资源化研究 [J]. *化工时刊*, 2019, 33(1): 17—19.
- [24] 杨硕, 李群生, 常秋连. 洗油深加工技术的研究与开发 [J]. *煤炭与化工*, 2018, 41(9): 133—136, 144.
- [25] 师田田, 王睿楠, 乔娅斐, 等. 茚空气液相催化氧化合成9-茚酮及其与菲的分离 [J]. *太原理工大学学报*, 2021, 52(2): 171—176.
- [26] 王庚亮, 熊道陵, 熊洧, 等. 氧茚溶解度参数的模拟计算及氧茚的提纯工艺研究 [J]. *现代化工*, 2014, 34(7): 153—156.
- [27] Wang H, Ren J, Zhang S, *et al.* Measurement and correlation of solubility of 9-fluorenone in 11 pure organic solvents from $T=283.15$ to 323.15 K [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2023, 60: 235—241.
- [28] Sun M, Xiao Y, Zhou Y, *et al.* Solubility Measurement and thermodynamic properties of fluorene in 14 pure solvents at temperatures from 278.15 to 318.15 K [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2023, 68(9): 2491—2499.
- [29] Yongsheng E. Extraction and purification of fluorene from wash oil [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 989: 31—34.
- [30] 姚润生, 薛永强, 王志忠, 等. 从洗油中分离和精制茚的新工艺研究 [J]. *煤炭转化*, 2010, 33(1): 86—88. ■