

1,4-丁炔二醇二段加氢催化剂的研究

庄昌建,马空军*,陆江银*,王磊,王忠科

(新疆大学化学化工学院石油天然气精细化工教育部重点实验室,新疆乌鲁木齐830046)

摘要:从催化剂的制备方法详细综述了BYD二段加氢负载镍催化剂的研究现状,并指出研发该催化剂需要解决的问题。最后,提出通过改进浸渍法、引进溶胶凝胶-浸渍法等新颖的制备技术提高负载镍催化剂活性和稳定性的观点,为开发高性能BYD加氢催化剂提供参考。

关键词:1,4-丁炔二醇(BYD);1,4-丁二醇(BDO);负载镍;改进

中图分类号:O621.25

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)04-0059-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.04.014

Research on the catalyst in second section of hydrogenation of 1,4-butyne diol

ZHUANG Chang-jian, MA Kong-jun*, LU Jiang-yin*, WANG Lei, WANG Zhong-ke

(Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: In this paper, the research status of supported nickel catalysts for 1,4-butyne diol (BYD) two-stage hydrogenation is reviewed in detail from the aspect of the preparation methods of the catalyst. The existing problems that are needed to be solved in the research and development of the catalyst are pointed out. In the end, it is proposed that the activity and stability of supported nickel catalysts can be improved by modification of the impregnation method and the introduction of sol-gel/impregnation method, etc, which provides reference for the development of high performance BYD hydrogenation catalyst.

Key words: 1,4-butyne diol; 1,4-butanediol; supported nickel catalyst; improvement

1,4-丁二醇(1,4-butanediol, BDO)是一种重要的有机化工和精细化工原料,向下游衍生可生产 γ -丁内酯(GBL)、四氢呋喃(THF)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚四亚甲基乙二醇醚(PTMEG)、聚氨酯(PU)、2-吡咯烷酮和N-甲基吡咯烷酮(NMP)等高附加值化学品,在工程塑料、纺织、军工、农药、医药和化妆品等现代化工领域具有广泛的用途^[1-3]。

工业生产中,合成BDO的主流工艺为Reppe法。Reppe法工艺是目前技术条件最为成熟、经济效益最为显著的BDO生产线^[4]。该工艺先以甲醛和乙炔为原料合成1,4-丁炔二醇(1,4-butyne diol, BYD),再经两段催化加氢合成BDO。两段加氢过程,第一段为低温低压加氢反应,BYD在淤浆床内采用Raney镍催化剂加氢得到BDO粗液;第二段为高温高压加氢反应,将一段生成的含1,4-丁二醇、4-羟基丁醛等羰基化合物的BDO粗液置于固定床反应器中进行反应,转化为目标产物BDO。工业中二段加氢通常选用负载镍催化剂,载体主要为氧化铝。二段加氢对于控制BDO的品质和收率至关重要,是整个BDO生产过程的核心^[5]。

1 BYD二段加氢负载镍催化剂的研究进展

1.1 催化剂的研究现状

工业上,生产BDO最常采用的催化剂是Ni/Al₂O₃。目前关于该催化剂织构参数、表面性质、水热稳定性、失活行为以及加氢性能的研究已被大量报道^[6-11]。根据文献,Ni/Al₂O₃催化剂在实验研发及工业应用中存在的问题可概括为:①在催化剂制备过程中,Ni/Al₂O₃催化剂需要先焙烧得前驱体NiO/Al₂O₃,再经高温还原制得催化剂。但高温焙烧后前驱体中的Ni²⁺容易进入Al₂O₃表面的四面体与八面体空穴,甚至发生固相反应生成尖晶石结构的NiAl₂O₄,使得Ni²⁺与载体间的相互作用增强。此外,高温还原容易导致活性组分Ni迁移聚集,使催化剂中Ni的分散度下降,最终催化剂活性下降。②对反应过程而言,BYD二段加氢为典型的临氢水热反应,催化剂长期处于水热环境下载体Al₂O₃易发生水合相变,引起活性组分Ni晶粒的聚集与催化剂比表面积及孔容下降,致使催化剂不可逆失活。因此,提高活性组分镍的分散度、降低金属-载体间的相互作用以及提高载体的抗水合性能是提高负载

收稿日期:2016-08-23

作者简介:庄昌建(1990-),男,硕士生;马空军(1969-),男,副教授,主要研究方向为化工传质与分离,通讯联系人,kjma@xju.edu.cn;陆江银(1964-),男,教授,主要研究方向为石油天然气加工及多相催化,通讯联系人,jiangyinlu6410@163.com。

镍催化剂活性与稳定性的关键。

近年来,通过改性方法提高 Ni/Al₂O₃ 催化剂稳定性和活性的研究被大量报道。赵永祥科研工作组考察了助剂 TiO₂、ZrO₂、SiO₂、Fe₂O₃、CuO、ZnO、K₂O、MgO、La₂O₃、CaO、CeO₂ 及炭等对 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂水热稳定性与活性的影响。结果发现, SiO₂ 表现出较其他助剂更优异的抑制 γ-Al₂O₃ 水合的性能,因而催化剂的水热稳定性最好。当以 Al₂O₃ 表面包覆炭物种制得的炭包覆材料(CCA)为负载镍催化剂的载体时,引入的炭使亲水的 Al₂O₃ 表面被疏水的炭所覆盖,使 CCA 载体表现出炭的部分表面性质,且炭的引入可提高活性组分镍的分散度,降低金属-载体间相互作用,使催化剂的活性显著提高。

根据文献可以推测, SiO₂ 和炭是目前提高单一载体 Ni/Al₂O₃ 催化剂稳定性和活性最具潜力的助剂。因此,深入研究 SiO₂ 和炭的引入对复合载体 Al₂O₃-SiO₂ 与 CCA 性能的影响以及对催化剂最终性能的影响有望进一步提高负载镍催化剂的性能,并实现 BYD 二段加氢工业化应用的目标。

1.2 催化剂的制备方法

根据文献, BYD 二段加氢负载镍催化剂的制备通常采用浸渍法和共沉淀法,其中采用浸渍法的报道较多,而采用共沉淀法的报道较少。浸渍法的优点是所制备的催化剂活性组分多分布在载体表面,其载体表面利用率高,活性组分用量少,且成本低。缺点是有时需要经过多次浸渍才能达到较好的催化效果,不容易制备出所需的活性相分布催化剂。共沉淀法的优点是一次可以同时获得多个组分,且各个组分的分布比较均匀,容易制备出高含量组分的催化剂。缺点是制备工艺复杂,且有污水排放等环境污染问题。

1.2.1 浸渍法

李海涛等^[12]采用浸渍法用蔗糖水溶液对 Al₂O₃

进行 2 次浸渍制得 CCA 载体,再将 CCA 浸渍于硝酸镍水溶液中制得 Ni/CCA 催化剂。XRD 表征表明,当载体中炭质量分数为 11.6% 时,催化剂中 NiO 将优先与载体表面的炭物种发生温和的相互作用,且 NiO 具有较小的晶粒尺寸及较高的分散度。这表明通过炭包覆制备的 Ni/CCA 催化剂在保证 Ni 具有高分散度的前提下,降低了金属-载体间相互作用,从而提高了催化剂的还原性能。该催化剂用于 BYD 二段加氢表现出较高的加氢活性。李海涛等^[7]采用浸渍法将 Al₂O₃ 浸渍于正硅酸乙酯的乙醇溶液中制备了 SiO₂-Al₂O₃ 载体,再将该载体浸渍于镍盐溶液制备了 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂。考察了不同焙烧温度对催化剂加氢反应性能的影响。结果显示,随着焙烧温度的升高(400~800℃),载体表面 SiO₂ 聚集,暴露的 Al³⁺ 水合位点增多,水合程度增大,载体 Al₂O₃ 的水热稳定性下降。当载体焙烧温度为 400℃ 时, Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂表现出最佳的水热稳定性。

孙自瑾等^[13]采用浸渍法制备了不同种类助剂改性的 MO_x/Al₂O₃ 载体,再以硝酸镍水溶液浸渍制备了 Ni-M/γ-Al₂O₃ 催化剂。表征结果表明,助剂 SiO₂ 抑制 Al₂O₃ 水合的程度最为显著,且 SiO₂ 的引入对 Ni/Al₂O₃ 催化剂的孔结构和活性组分镍的存在状态影响较小,使催化剂维持了较高的加氢活性。同时,显著抑制了催化剂中 Al₂O₃ 水合的发生,这是因为 SiO₂ 并非简单地覆盖在 Al₂O₃ 表面,而是通过生成 Si-O-Al 嫁接到 Al₂O₃ 表面,消除了在水热条件下吸附水的 Al₂O₃ 表面阴离子空穴,从而有效提高了催化剂的水热稳定性。

亢丽娜等^[14]采用浸渍法制备了一系列不同硅含量的 SiO₂-Al₂O₃ 载体,再次浸渍制得了用于水相 BYD 加氢反应的 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂。FT-IR 结果表明,引入的 SiO₂ 覆盖了部分 Al₂O₃ 表面,使暴

(上接第 58 页)

- [13] 史托尼斯库提姆曼斯 R, 凯顿贝兹 G. 高纯一氯乙酸的制备: CN, 101528657[P]. 2009-09-09.
- [14] 丁军委, 王传兴, 袁学民, 等. 一氯乙酸生产中催化水解提纯一氯乙酸的方法及其用途: CN, 102001930A[P]. 2011-04-06.
- [15] 陈丹, 李钊, 曾利辉, 等. 一种催化加氢脱氯生产高纯一氯乙酸的方法: CN, 105503574A[P]. 2016-04-20.
- [16] 唐桂东, 陈菁华, 周世剑, 等. 一种大型氯乙酸结晶釜: CN, 202951278U[P]. 2013-05-29.
- [17] 刘玉敏, 李娇, 邢宏光, 等. 一种氯乙酸连续结晶的方法: CN, 104326897A[P]. 2015-02-04.
- [18] 吕志平, 周立乔, 薛建伟, 等. 一种氯乙酸结晶的工艺: CN, 102311331A[P]. 2012-01-11.

- [19] 张志杰, 韩根生, 徐书建, 等. 氯乙酸生产中结晶过程的自动控制装置: CN, 204256565U[P]. 2015-04-08.
- [20] 丰洋. 阿克苏诺贝尔公司扩增中国氯乙酸产能[J]. 化工装备技术, 2012, (2): 39.
- [21] 穆亚玲, 王香爱. 氯乙酸的合成及应用[J]. 中国氯碱, 2008, (8): 12-14.
- [22] 丁雪峰, 李天祥, 朱静. 熔融结晶工艺研究及应用[J]. 应用化工, 2012, (8): 1430-1433, 1438.
- [23] 李守昌, 陈仁霖, 应佐奎. 制取一氯乙酸的工艺: CN, 1264697[P]. 2000-08-30.
- [24] 张跃, 严生虎, 刘建武, 等. 基于连续催化氯化法制取一氯乙酸的方法: CN, 1865217[P]. 2006-11-22.
- [25] 李宗耀, 蒋元力, 贾金才, 等. 一种氯乙酸连续化生产装置: CN, 202199337U[P]. 2012-04-25. ■

露的 Al-OH 减少, Si-OH 增加, 即引入 SiO₂ 后载体表面的 L 酸中心减少, B 酸中心增加, 进一步说明 SiO₂ 的引入覆盖了部分 Al³⁺ 中心, 使载体表现出部分 SiO₂ 的表面性质。最终, SiO₂ 的引入显著抑制了载体 Al₂O₃ 的水合, 使催化剂表现出较好的水热稳定性。

梁旭等^[15] 分别采用混捏法和浸渍法制备了硅掺杂 Al₂O₃ 载体, 再通过浸渍法制备了负载型镍基催化剂。表征结果表明, 2 种掺杂方式对 Al₂O₃ 载体孔结构影响不大, 但对其表面性质影响较大。混捏法引入硅后硅进入了 Al₂O₃ 晶格空位, 造成载体的晶体结构发生变化, 使载体与活性组分间的相互作用较强, 可还原度降低。浸渍法引入硅后 Al₂O₃ 表面晶格空位被 SiO₂ 优先占据, 负载活性组分镍无法进入 Al₂O₃ 晶格, 只能以游离态分布于表面, 使 Al₂O₃ 与载体之间相互作用较弱, 可还原度提高。

基于上述研究, 首先, 以浸渍法引入助剂 SiO₂ 能够显著提高 Ni/Al₂O₃ 催化剂的水热稳定性, 延长催化剂的使用寿命, 但助剂 SiO₂ 引入对催化剂加氢活性的提高并不明显。因此, 关于载体 SiO₂-Al₂O₃ 的表面性质对催化剂活性的影响仍需进一步研究。而载体 CCA 能够提高镍分散度, 降低金属-载体间相互作用, 使催化剂表现出较高的加氢活性, 但缺点是不能提高催化剂的水热稳定性。因此, 有待深入研究 CCA 载体的弱表面酸性和自身结构对负载镍的分散行为及催化加氢性能的影响。其次, 上述研究者采用的催化剂制备方法均为分步浸渍法, 即先将助剂浸渍于载体 Al₂O₃, 再将镍盐溶液浸渍于复合载体上, 该制备过程不仅烦琐, 且多次高温焙烧处理对催化剂结构造成较大的破坏。因此, 研究者可尝试改善催化剂的制备技术, 研究不同制备方法对同一催化剂的镍分散度、镍-载体间相互作用及载体抗水合性能的影响, 并以 BYD 加氢为探针反应研究催化剂的催化加氢性能。

1.2.2 共沉淀法

任晓军等^[16] 采用共沉淀法制备了 BYD 二段加氢 Ni/Al₂O₃ 催化剂。考察了反应温度、压力、时间、pH 和转速对催化剂活性的影响。结果显示, 在最优的 BYD 二段加氢条件下该催化剂活性较高, 收率可达到 90%。

孙春晖等^[17] 采用共沉淀法制备了棕榈油加氢 Ni/Al₂O₃ 催化剂。通过实验确定了制备催化剂的最佳条件, 且发现在制备过程中, 共沉淀法制备催化剂的合成条件直接影响着催化剂的最终活性。

专利 CN102451691A^[18] 公开了一种用共沉淀法制备负载镍催化剂的制备法。该方法将载体、活性金属组分和助剂组分别制成浆液, 然后与沉淀剂以并流的方式加入反应釜制得催化剂前驱物, 再与溶剂和水经混捏、成型、干燥和焙烧, 制得了负载镍加氢催化剂。该方法采用并流的方式混合浆液与沉淀剂, 确保了活性组分在载体上的高度均匀分散和沉淀过程的均一性, 使得催化剂具有较好的加氢活性, 可用于 BYD 二段加氢反应中。

基于上述研究, 采用共沉淀法制备负载镍催化剂并用于 BYD 二段加氢反应的报道较少见, 且共沉淀制备 Ni/Al₂O₃ 催化剂的具体工艺条件以及制备过程中各因素对催化剂最终活性和稳定性影响的研究报道尚不清楚。此外, 采用共沉淀法制备 Ni/CCA 与 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 等复合载体催化剂的研究也鲜见报道, 该工作可作为进一步开发高性能 BYD 二段加氢催化剂的研究内容之一。

2 BYD 二段加氢催化剂制备方法改进的论述

根据以上认识, 采用不同的制备方法制备相同的催化剂, 其活性组分的分散状态、表面性能以及催化加氢性能各不相同。即说明催化剂制备方法与合成条件的不同将直接导致催化剂的活性、稳定性及加氢反应性能的差异。故研究者可通过改善催化剂的制备方法、优化合成条件以及引进新颖的制备技术等进一步提高负载镍催化剂的性能。

首先, 笔者认为改进浸渍法或从其他领域引进新技术是 BYD 二段加氢催化剂性能进一步提高的有效措施。如郁宇等^[19] 采用共浸法(即同时引入活性组分与助剂, 经一次焙烧制备催化剂的方法)制备了 Ni/CCA 催化剂。与分步浸渍法相比, 共浸法制备的催化剂具有更高的镍分散度。刘盼盼等^[20-22] 采用溶胶-凝胶法制备了载体 Al₂O₃-SiO₂, 再采用浸渍法制备了 Ni/Al₂O₃-SiO₂ 催化剂, 用于顺酐液相加氢。结果发现, 该催化剂目标产物 GBL 的收率显著高于 Ni/Al₂O₃ 催化剂, 且与载体 Al₂O₃ 相比, Al₂O₃-SiO₂ 具有比表面积大、表面酸性中心丰富、耐腐蚀性强和水热稳定性高等优点。彭光等^[23] 采用浸渍-沉淀法制备了负载镍催化剂, 用于 BYD 二段加氢, BDO 选择性可达到 95% 以上。王磊等^[24] 采用吸附-沉淀法制备了 Ru-Fe/Al₂O₃ 催化剂, 该方法制备的催化剂较其他方法制备的催化剂活性明显提高。Huang 等^[25] 利用单级火焰喷雾

热解法制备了 Pd/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂,用于苯乙酮加氢反应表现出较高的加氢活性。以上研究者采用的方法或类似的方法均值得借鉴。

其次,助剂 SiO₂ 和炭改性的负载镍催化剂具有良好的发展潜力,应用于 BYD 二段加氢有望制备出活性组分分散度高、金属-载体间相互作用温和及水热稳定性高的催化剂。因此,今后乃需深入研究上述 2 种助剂的引入对催化剂结构、表面性能以及催化加氢性能的影响,可通过改善催化剂的制备条件优化催化剂的性能。最后,从载体与活性组分的优选或多种活性组分的引入等入手,为研发新一代具有工业应用价值的高性能 BYD 二段加氢催化开辟新的出路。如王锋等^[26]采用浸渍法制备了 Ni-Cu/CCA 催化剂,用于甲基环己烷催化反应,转化率高达 95.27%。

3 总结

BDO 在现代化工的诸多领域具有广阔的应用前景,但工业上合成 BDO 的催化剂发展并不成熟。为进一步开发具有工业应用价值的 BYD 二段加氢催化剂,研究者应该重视以下几方面。

(1) 以表面性质温和的 CCA 与抗水合性能较好的 Al₂O₃-SiO₂ 为载体,镍为活性组分,采用多次浸渍法(指将一定量的活性组分分 2 次或 2 次以上浸渍于载体上制备催化剂的方法)或共浸渍法改进分步浸渍法。多次浸渍法的研究重点可集中在将一定量的镍组分分几次浸渍在载体 CCA 或 Al₂O₃-SiO₂, 看能否提高镍的分散度及抗水合性能等。共浸渍制备催化剂的方法已见报道,该法不仅简单且大大减小了对环境的污染。

(2) 以 CCA 与 Al₂O₃-SiO₂ 为载体,镍为活性组分,采用多种催化剂制备技术联合使用(如溶胶-浸渍法、溶胶-沉淀法、浸渍-沉淀法、浸渍-热解法等)的方法或引进其他加氢领域的先进技术,探索新的催化剂制备技术。

(3) 通过筛选新的载体与助剂或引入助催化剂(多种活性组分)等多方面入手,为 BYD 二段加氢催化剂的发展探索新的出路。

参考文献

[1] 郭江渊,李海涛,张智隆,等. 表面酸性对 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂催化 1,4-丁炔二醇高压加氢性能的影响[J]. 分子催化, 2016, (1): 37-45.

[2] 陈瑞刚,刘新波,邓魁,等. 1,4-丁二醇的发展现状及措施[J]. 聚酯工业, 2015, (1): 5-8.

[3] 杨亮. 丁二醇工业化生产技术方案对比分析研究[D]. 西安:西北大学, 2014.

[4] 任晓军,胡燕. Reppe 两步法合成 1,4-丁二醇工艺中二段加氢催化剂的研究进展[J]. 江汉大学学报:自然科学版, 2014, (2): 61-63.

[5] 李海涛. 丁炔二醇加氢制 1,4-丁二醇催化剂的失活机理与改性研究[D]. 太原:山西大学, 2011.

[6] 梁旭. Al₂O₃ 物性对 Ni/Al₂O₃ 催化剂丁炔二醇二段加氢性能的影响[D]. 太原:山西大学, 2009.

[7] 李海涛,亢丽娜,徐亚琳,等. 载体焙烧温度对 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂稳定性的影响[J]. 工业催化, 2014, (12): 909-914.

[8] Li Haitao, Xu Yalin, Gao Chunguang, et al. Structural and textural evolution of Ni/γ-Al₂O₃ catalyst under hydrothermal conditions [J]. Catal Today, 2010, 158: 475-480.

[9] 徐亚琳,李海涛,张建平,等. 临氢水热处理对 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂结构和性能的影响[J]. 分子催化, 2010, (2): 112-116.

[10] Li Haitao, Zhao Yongxiang, Gao Chunguang, et al. Study on deactivation of Ni/Al₂O₃ catalyst for liquid phase hydrogenation of crude 1,4-butanediol aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 181(1): 501-507.

[11] Sun Zijin, Li Haitao, Xu Yalin, et al. Effects of the promoter on catalytic activity and hydrothermal stability of Ni/γ-Al₂O₃ catalysts [J]. Industrial Catalysis, 2012, 20(5): 14-18.

[12] 李海涛,陈昊然,张因,等. 炭包覆氧化铝负载镍催化剂的制备和表征及其催化加氢性能[J]. 催化学报, 2011, (1): 111-117.

[13] 孙自瑾,李海涛,徐亚琳,等. 助剂对 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂活性和抗水合性能的影响[J]. 工业催化, 2012, (5): 14-18.

[14] 亢丽娜,郭江渊,张鸿喜,等. Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂在水相加氢体系中的活性及稳定性研究[J]. 分子催化, 2014, (2): 119-125.

[15] 梁旭,刘艳侠,赵永祥,等. 硅掺杂氧化铝及其载镍催化材料的制备与表征[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2015, (1): 44-47, 55.

[16] 任晓军,胡燕,章小林,等. 1,4-丁炔二醇二段加氢 Ni/Al₂O₃ 催化剂的研究[J]. 化工设计通讯, 2014, (2): 84-85, 88.

[17] 孙春晖,于海斌,陈永生,等. 共沉淀法制备 Ni/Al₂O₃ 催化剂的研究[J]. 无机盐工业, 2014, (11): 76-78.

[18] 王永林,付秋红. 一种镍基加氢催化剂的制备方法: CN, 102451691 A [P]. 2012-05-16.

[19] 郁宇,郭江渊,王志鹏,等. 共浸法制备高分散 Ni/CCA 催化剂及顺酐加氢性能[J]. 工业催化, 2015, (1): 15-18.

[20] 刘盼盼. Ni/Al₂O₃-SiO₂ 催化剂催化顺酐液相加氢合成 γ-丁内酯[D]. 太原:山西大学, 2014.

[21] Meyer C I, Regenhart S A, Bertone M E. Gas-phase maleic anhydride hydrogenation over Ni/SiO₂-Al₂O₃, catalysts: Effect of metal loading [J]. Catalysis Letters, 2013, 143(10): 1067-1073.

[22] 刘盼盼,张因,李海涛,等. Ni/Al₂O₃-SiO₂ 催化剂表面性质及顺酐加氢性能[J]. 工业催化, 2014, (5): 352-356.

[23] 彭光,王翔宇,李耀会,等. Reppe 法合成 1,4-丁二醇二段加氢催化剂的研究[J]. 化工设计通讯, 2015, (5): 50-52.

[24] 王磊,努尔买买提·阿布都克力木,马昱博,等. Fe 改性对 Ru/Al₂O₃ 催化剂的马来酸二甲酯加氢性能影响[J]. 燃料化学学报, 2014, (7): 839-844.

[25] Huang Jun, Jiang Yijiao, Niels van Vegten, et al. Tuning the support acidity of flame-made Pd/SiO₂-Al₂O₃, catalysts for chemoselective hydrogenation [J]. Journal of Catalysis, 2011, 281(2): 352-360.

[26] 王锋,杨运泉,胡拥军,等. Ni-Cu/CCA 催化剂的制备及其催化性能研究[J]. 现代化工, 2015, 35(10): 66-70. ■