

新型钼钒磷酸盐的合成及其催化性能

李贵贤,高云艳,张雪梅,宋维维,王广,王天锋

(兰州理工大学石油化工学院,甘肃兰州730050)

摘要:合成系列新型杂多酸盐 $\text{Co}_{(8-n)/2}(\text{Cpyr})_n\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ ($n=1\sim 8$),用原子吸收光谱、傅里叶变换红外光谱、X射线衍射、热分析方法表征杂多化合物的结构,将其应用到乙苯氧化合成苯乙酮的反应中,并探讨其反应机理。结果表明,新型杂多酸盐 $\text{Co}_{(8-n)/2}(\text{Cpyr})_n\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ 具有 Dawson 结构,过渡金属钴与活性中心钒之间存在协同作用,提高了催化剂的催化活性,其中 $\text{Co}_2(\text{Cpyr})_4\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ 催化活性最高,乙苯的转化率达到 83.7%,苯乙酮的收率达到 74.8%。

关键词:叔丁基过氧化氢(TBHP);钴;十六烷基吡啶;杂多化合物;乙苯;苯乙酮

中图分类号:TQ426.91

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)06-0038-04

Preparation and catalytic activity of new molybdovanadophosphate

LI Gui-xian, GAO Yun-yan, ZHANG Xue-mei, SONG Wei-wei, WANG Guang, WANG Tian-feng

(College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: A series of new molybdovanadophosphates is synthesized and characterized by atomic absorption spectrometry, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and thermal analysis (TG). The catalytic activity and mechanism of the new catalyst in oxidation of ethylbenzene to acetophenone with TBHP are studied. The results show that $\text{Co}_{(8-n)/2}(\text{Cpyr})_n\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ is found to exhibit Dawson structure. The catalytic activity are improved by the synergistic effect between the transition metal (cobalt) and the active center (vanadium). $\text{Co}_2(\text{Cpyr})_4\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ has highest catalytic activity. The conversion of ethylbenzene and the yield of acetophenone are 83.7% and 74.8% respectively.

Key words: TBHP; cobalt; CPYR; heteropoly compounds; ethylbenzene; acetophenone

由于杂多化合物可以通过改变抗衡阳离子来调节其催化活性,过渡金属杂多酸盐催化剂及杂多酸相转移催化剂引起人们广泛的关注,在烯烃氧化^[1-2]、醇类氧化^[3-4]、芳烃氧化^[5-7]反应中都表现出良好的催化活性。如于剑锋等^[8]将溴代十六烷基吡啶引入 Dawson 型磷钼钒杂多酸中,将乙苯转化率提高至 32.7%。徐静等^[9]制备过渡金属杂多酸盐,将其应用于苯羟基化反应中,将苯酚收率提高至 50%。但将过渡金属和相转移试剂同时取代杂多酸质子合成复合型杂多酸盐的报道甚少。

笔者在前期工作的基础上^[10],利用过渡金属调变杂多酸酸性及氧化还原性的能力^[9],结合相转移试剂的优点,成功合成了复合型磷钼钒杂多酸盐 $\text{Co}_{(8-n)/2}(\text{Cpyr})_n\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ ($n=1\sim 8$),并将其应用到乙苯氧化反应中,达到了高收率高选择性的理想效果。此外,催化剂回收简单,多次重复利用的催化剂仍能保持良好的催化活性,解决了杂多酸催化剂回收困难的问题。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 Dawson 型磷钼钒十六烷基吡啶盐的合成

以 $(\text{Cpyr})_4\text{H}_4\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ 的合成方法为例,按

照化学计量比称取 3 mmol 的 $\text{H}_8\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ ^[11] 和 12 mmol 的溴代十六烷基吡啶,将溴代十六烷基吡啶溶于 60℃ 的热水中,调节 pH 约为 2.0,在磁力搅拌下将 $\text{H}_8\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ 水溶液由滴液漏斗缓慢地滴加到溴代十六烷基吡啶溶液中,在滴加过程中会有大量的蛋黄色沉淀生成,滴毕,陈化反应混合物 2~3 h,抽滤,然后用去离子水洗涤沉淀,在 60℃ 的真空干燥箱中干燥 12 h,即得产品。

1.1.2 Dawson 型杂多酸盐 $\text{Co}_{(8-n)/2}(\text{Cpyr})_n\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ ($n=1\sim 8$) 的合成

以 $\text{Co}_2(\text{Cpyr})_4\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ 的合成为例,根据酸碱中和原理,按照化学计量比称取 2 mmol $(\text{Cpyr})_4\text{H}_4\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ 溶解在装有适量蒸馏水的 100 mL 三口烧瓶中,先用氮气置换三口烧瓶中的空气,再在氮气保护下,用磁力搅拌将 0.8 mmol 碱式碳酸钴加入 $(\text{Cpyr})_4\text{H}_4\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ 溶液中,搅拌 2 h 以上,过滤干燥得浅黄粉末状磷钼钒溴代十六烷基吡啶钴盐 $\text{Co}_2(\text{Cpyr})_4\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ 。

1.2 实验方法

在磁力搅拌、回流冷凝的条件下,向 100 mL 三口烧瓶中依次加入 25 mmol (3 mL) 乙苯,一定量的催化剂和溶剂,加热至一定温度后,逐滴缓慢滴入

一定量的 TBHP,滴加时间约为 60 min,待反应结束后,冷却,过滤,分离出催化剂,滤液采用北京分析仪器有限公司 3420A 型气相色谱定量分析,色谱分析条件为:气化室温度为 280℃,检测器为 FID 氢火焰 260℃,采用程序升温,初始柱温 80℃,以 25℃/min 的速度升温至 150℃。以甲苯为内标,采用内标法进行定量分析。

1.3 催化剂表征

采用日本日立公司 180-80 型原子吸收光谱仪进行金属元素分析。

采用美国 Nicolet 公司 AVATR360FT 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)在室温下对样品进行红外分析。固体 KBr 压片法制样,分辨率 4 cm⁻¹,扫描 10 次,测试范围 400 ~ 4 000 cm⁻¹。

采用日本理学 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)进行样品的物相分析。Cu K_α 射线源(λ = 0.15417 nm),石墨单色器,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描角度 2θ 为 5° ~ 80°,扫描速率 15°/min。

采用 ZRT-A 型热分析系统(TG)测定样品的热稳定性。升温速率 15℃/min,α-Al₂O₃ 作参比,测试温度 32 ~ 600℃。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 元素分析

利用原子吸收光谱仪测定了化合物中金属元素的含量,结果如表 1 所示。由表 1 可知,n(Co):n(V)测定结果与以 Co_{(8-n)/2}(Cpyr)_nPMo₁₆V₂O₆₂ 表示的磷钼钒钴杂多酸盐中元素 Co 和 V 的理论摩尔比相差不大,这说明采用酸碱中和的方法引进钴离子是可行的。

表 1 Co_{(8-n)/2}(Cpyr)_nPMo₁₆V₂O₆₂ 催化剂的元素分析

n	催化剂	质量分数/%		n(Co):n(V)
		Co	V	
2	Co ₃ (Cpyr) ₂ P ₂ Mo ₁₆ V ₂ O ₆₂	4.97	2.91	1.47
4	Co ₂ (Cpyr) ₄ P ₂ Mo ₁₆ V ₂ O ₆₂	2.78	2.48	0.96
6	Co ₁ (Cpyr) ₆ P ₂ Mo ₁₆ V ₂ O ₆₂	1.19	2.19	0.47
8	(Cpyr) ₈ P ₂ Mo ₁₆ V ₂ O ₆₂	0.00	1.94	0.00

2.1.2 FT-IR 分析

图 1 为 Co_{(8-n)/2}(Cpyr)_nPMo₁₆V₂O₆₂ 杂多酸盐的 FT-IR 谱图,在 700 ~ 1 100 cm⁻¹ 波段均已出现 Dawson 结构的 4 个特征谱带^[11],说明 Co_{(8-n)/2}-

(Cpyr)_nPMo₁₆V₂O₆₂ 具有 Dawson 结构,说明过渡金属 Co、十六烷基吡啶没有进入一级结构,它们仅占据在抗衡正离子的位置。1 060 cm⁻¹ 附近是与 PO₄ 四面体有关的 P—O 键反对称伸缩振动,960 cm⁻¹ 附近是 Mo=O 和 V=O 的反对称伸缩振动。865 cm⁻¹ 和 780 cm⁻¹ 附近为 M=O=M 桥键的反对称伸缩振动,前者为共角八面体之间的桥键,后者为共边八面体之间的桥键。

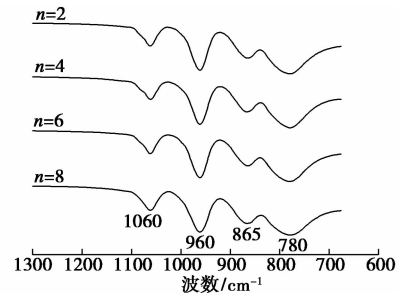


图 1 Co_{(8-n)/2}(Cpyr)_nPMo₁₆V₂O₆₂ 的 FT-IR 谱图

2.1.3 XRD 分析

杂多酸的 XRD 谱图可以给出杂多酸二级晶体结构方面的信息,图 2 为 Co_{(8-n)/2}(Cpyr)_nPMo₁₆V₂O₆₂ 杂多酸盐的 XRD 谱图,在图 2 上看到的包峰,是有机大基团十六烷基吡啶的特征峰,Co_{(8-n)/2}(Cpyr)_nPMo₁₆V₂O₆₂ 的主要衍射角 2θ 为 8.42°、21.40°、25.50° 和 32.40°,与 H₈P₂Mo₁₆V₂O₆₂ 的 XRD 谱图相符,这也证明了所制备的过渡金属磷钼钒杂多化合物具有 Dawson 结构,过渡金属 Co 和十六烷基吡啶都没有进入一级结构,只是占据反荷离子的位置。

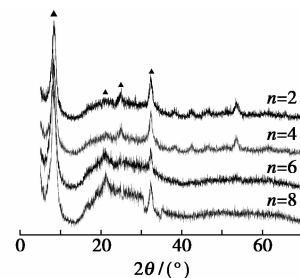


图 2 Co₂(Cpyr)₄P₂Mo₁₆V₂O₆₂ 的 XRD 谱图

2.1.4 TG 分析

利用 TG 技术,研究了该杂多化合物的热稳定性。如图 3 所示,所得每种杂多酸盐均有 3 个失重过程,分别对应失去结晶水、失去结合水和失去结构水。从 TG 曲线上可以看出样品从 40℃ 左右开始失重,当温度升至 100℃ 左右,杂多化合物脱除了绝大部分结晶水。150 ~ 200℃ 时的失重现象,可能是

结合水的脱除,因为低于 200℃ 结合水的失去不能导致结构的分解。200 ~ 300℃ 的失重过程,是样品结构水的脱除过程,在此后的继续升温过程中,样品的 TG 曲线上看到的失重,是杂多化合物 Dawson 结构被破坏,开始分解生成氧化物的结果。

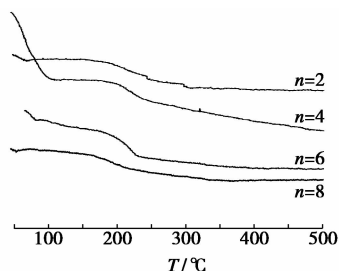


图 3 催化剂 $\text{Co}_{(8-n)/2}(\text{Cpyr})_n\text{PMo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ 的 TG 谱图

2.2 催化剂种类对反应的影响

在所选定的反应条件下,改变催化剂种类,考察了 8 种杂多化合物 $\text{Co}_{(8-n)/2}(\text{Cpyr})_n\text{PMo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ ($n = 1 \sim 8$) 的催化性能,结果见表 2。

表 2 磷钼钒杂多化合物在乙苯氧化反应中的催化性能

催化剂	收率/%	转化率/%	选择性/%
$\text{Co}_{3.5}(\text{Cpyr})_1\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$	70.6	83.8	84.3
$\text{Co}_3(\text{Cpyr})_2\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$	70.9	84.1	84.3
$\text{Co}_{2.5}(\text{Cpyr})_3\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$	71.9	84.6	85.0
$\text{Co}_2(\text{Cpyr})_4\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$	74.8	83.7	89.4
$\text{Co}_{1.5}(\text{Cpyr})_5\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$	68.3	83.2	82.1
$\text{Co}_1(\text{Cpyr})_6\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$	63.0	83.7	75.2
$\text{Co}_{0.5}(\text{Cpyr})_7\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$	50.2	78.8	63.8
$(\text{Cpyr})_8\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$	22.9	37.1	61.9

注:反应条件为乙苯 25 mmol (5 mL),冰乙酸 10 mL, $n(\text{乙苯}):n(\text{TBHP}) = 0.25$,催化剂用量 0.1 mmol,反应温度 80℃,反应时间 8 h。

由表 2 可知,当 $n = 1 \sim 4$ 时,催化活性基本相同,随着 n 的增加,乙苯的转化率、苯乙酮收率逐渐下降。当 $n = 8$ 时,催化剂中不含钒,其催化活性明显下降。Okuhara 等^[12]认为磷钼钒阴离子中钒是催化氧化的主要活性中心,而当催化剂杂多阴离子相同时,钒的含量对催化剂的催化活性也有很大影响,说明过渡金属钒在催化反应中起着辅助作用,与钒之间形成某种协同作用,提高了催化活性。其中 $\text{Co}_2(\text{Cpyr})_4\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ 的催化活性最高,乙苯的转化率达到 83.7%,苯乙酮的收率达到 74.8%,与其他以杂多化合物为催化剂的催化体系相比较^[8-9,12-13],苯乙酮的收率、选择性都得到大幅度提

高,达到了理想的催化氧化效果。

2.3 反应机理的探讨

采用美国 Agilent 6890/5973N 型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对乙苯氧化产物进行定性分析得知,主产物为苯乙酮,副产物主要是乙酸苯酯。在乙苯氧化过程中,杂多阴离子中的钒离子能与过氧化物迅速产生 $\text{VO}(\text{O}_2)^+$,然后与乙苯反应生成活性中间体,活性中间体发生 O—O 过氧键断裂,产生自由基 A,然后转化为苯乙酮。变价金属离子钒可以降低过氧化物 O—O 键的断裂能,从而进一步降低整个反应活化能,促进苯乙酮的生成,所以说钒与钴之间存在协同作用。在生成苯乙酮的过程中,少量残留的苯乙醇会与溶剂乙酸发生酯化反应,生成了乙酸苯酯。反应机理见图 4。

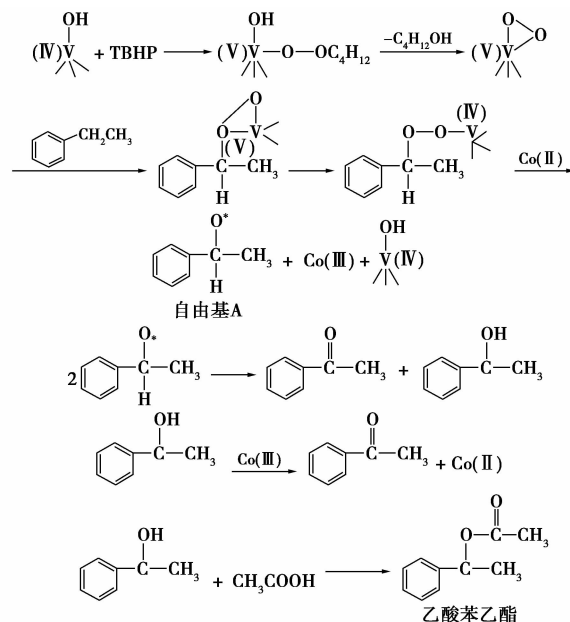


图 4 乙苯氧化过程的反应机理

2.4 催化剂的重复利用

$\text{Co}_{(8-n)/2}(\text{Cpyr})_n\text{PMo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ ($n = 1 \sim 8$) 催化剂不溶于乙苯-乙酸-叔丁基过氧化氢体系,反应后用

表 3 重复使用次数对 $\text{Co}_2(\text{Cpyr})_4\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ 催化活性的影响

回收次数	收率/%	转化率/%	选择性/%
0	73.8	82.4	86.3
1	72.1	81.6	85.9
2	70.4	80.1	86.1
3	70.4	80.6	85.9

注:反应条件为乙苯 25 mmol, $n(\text{乙苯}):n(\text{TBHP}) = 0.25$,冰乙酸 10 mL, $\text{Co}_2(\text{Cpyr})_4\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ 用量 0.1 mmol,反应温度 80℃,反应时间 8 h。

简单的过滤即可进行回收。以 $\text{Co}_2(\text{Cpyr})_4\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ 为催化剂,考察重复使用次数对 $\text{Co}_2(\text{Cpyr})_4\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ 催化活性的影响。结果见表3。由表3可知,随着重复使用次数的增加,乙苯的转化率、苯乙酮的收率几乎没有变化,催化剂的催化活性没有降低。

3 结语

杂多化合物 $\text{Co}_{(8-n)/2}(\text{Cpyr})_n\text{PMo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ ($n = 1 \sim 8$) 具有 Dawson 结构,在 TBHP 氧化乙苯制苯乙酮的反应中表现良好催化活性和稳定性,达到高收率高选择性的目的。反应前后催化剂活性未发生明显变化,简单过滤,即可回收利用。引入过渡金属钴,提高了催化剂催化氧化乙苯的催化活性,钴与钒之间的协同作用,共同促进了苯乙酮的生成。

参考文献

- [1] Carlos K, Toshiaki U, Koichi N. Stability of iron in the Keggin anion of heteropoly acid catalysts for selective oxidation of isobutene [J]. *Catalysis Today*, 2001, 71(1/2): 111 - 119.
- [2] 黄世煜, 丁云杰, 张连中, 等. 乙烯直接氧化制乙酸的研究 Pd-Ru/HPA/SiO₂ 双金属催化剂的催化性能[J]. *催化学报*, 2001, 26(2): 579 - 581.
- [3] Arendt E, Gaigneaux E M. Structural rearrangement and catalytic properties of the Well-Dawson (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂ heteropoly compound in the 2-butanol reaction [J]. *Applied Catalysis A*, 2009, 357(2): 115 - 124.
- [4] 胡东成, 李贵贤, 王晓宁, 等. 金属取代 Dawson 型磷钼钨杂多化合物催化氧化苯甲醇合成苯甲醛反应研究 [J]. *分子催化*, 2007, 21(4): 324 - 328.
- [5] Wang Jianmin, Yan Liang, Qian Guang, et al. Pyridine-keggin heteropoly compounds as catalyst for hydroxylation of phenol using hydrogen peroxide as oxidant [J]. *React Kinet Catal Lett*, 2007, 91(1): 111 - 118.
- [6] Kuznetsova L I, Detusheva L G, Fedotov M A. Catalytic properties of heteropoly complexes containing Fe(III) ions in benzene oxidation by hydrogen peroxide [J]. *Journal of Molecular Catalysis A*, 1996, (111): 81 - 90.
- [7] Ge Hanqing, Leng Yan, Zhang Fumin, et al. Pyridine-H₅PMo₁₀-V₂O₄₀ hybrid catalysts for liquid-phase hydroxylation of benzene to phenol with molecular oxygen [J]. *Sci China Ser B: Chemistry*, 2009, 52(8): 1264 - 1269.
- [8] 于剑锋, 杨宇, 黄彦, 等. Dawson 结构钼钒磷杂多化合物催化乙苯选择氧化的活性研究 [J]. *分子催化*, 1997, 11(3): 167 - 172.
- [9] 徐静, 赵振波, 李正, 等. 过渡金属磷钼钒杂多化合物的表征及催化性能 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2008, 24(5): 526 - 532.
- [10] 李贵贤, 余华, 马重华, 等. Keggin 型磷钼钒杂多化合物催化氧化乙苯制苯乙酮 [J]. *现代化工*, 2010, 30(1): 41 - 43.
- [11] 王恩波, 高丽华, 刘景福. 具有 Dawson 结构的钼钒磷杂多酸的制备和性质研究 [J]. *化学学报*, 1988, 46: 757 - 763.
- [12] Okuhara T, Mizuno N, Misono M. Catalysis by heteropoly compounds: Recent developments [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 222: 63 - 77.
- [13] 余雅琴, 李小晶, 林深. 钼钒磷杂多配合物催化乙苯选择性氧化制苯乙酮 [J]. *化学研究与应用*, 2000, 12(6): 654 - 657. ■
- [14] 蔡琴, 童明伟, 白秀娟, 等. 环周进汽型喷射器的焓效率分析 [J]. *化工学报*, 2010, 61(5): 1078 - 1082.
- [15] 黄志杰, 吴奇龙. 一种汽水混合器: 中国, 200820056767. 6 [P]. 2009 - 03 - 04.
- [16] 郭树文, 姜伟. 三角形芯汽水混合器: 中国, 201020209714. 0 [P]. 2011 - 02 - 16.
- [17] 张润良. 汽水混合加热器的应用研究 [J]. *建筑热能暖通空调*, 2001, 20(4): 15 - 18.
- [18] 郑及锋, 王泽生, 张志刚, 等. 轴向水-水混合式加热器结构设计及应用研究 [J]. *天津城市建设学院学报*, 1995, 1(1): 14 - 20.
- [19] 梁爱国, 刘景植, 龙新平, 等. 射流泵内流动的数值模拟及喉管优化 [J]. *水泵技术*, 2003, (1): 3 - 6.
- [20] Tadashi Narabayashi, Michisugu Mori, Mikihide Nakamaru, et al. Study on two-phase flow dynamics in steam injectors [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2000, 200(1): 261 - 271.
- [21] 刘继平, 严俊杰, 陈国强, 等. 环周进汽两相流喷射升压过程实验研究 [J]. *工程热物理学报*, 2004, 25(S1): 63 - 66.
- [22] 李刚, 袁益超, 刘聿拯, 等. 汽水喷射器升压特性及输出量的调节方法 [J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(17): 39 - 42.
- [23] 冯骥, 白英, 童淑敏, 等. 蒸汽喷射器噪声的产生与降噪优化设计 [J]. *内蒙古农业大学学报*, 2007, 28(2): 174 - 176.
- [24] 李云峰. 浅谈汽水混合加热器的应用 [J]. *黑龙江科技信息*, 2003, (11): 87. ■

(上接第 34 页)

- [6] Namiki N, Kitamura O, Yamamoto M. Numerical prediction of performance of annular-type jet pump [J]. *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, B*, 1997, 63(607): 950 - 956.
- [7] Zughbi H D, Khokhar Z H, Sharma R N. Mixing in pipelines with side and opposed tees [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42(21): 5333 - 5344.
- [8] 文吉运, 于波, 陆宏圻, 等. 基于大涡模拟数值仿真的喷射泵喉管长度优化 [J]. *中国农村水利水电*, 2007, (4): 60 - 65.
- [9] 龙新平, 鄢恒飞, 张松艳, 等. 喉管长度对环形射流泵性能影响的数值模拟 [J]. *排灌机械工程学报*, 2010, 28(3): 198 - 206.
- [10] 姚云, 郑世清, 毕荣山. 不同进料方式下气液喷射器内流体流动和混合特性 [J]. *青岛科技大学学报: 自然科学版*, 2008, 29(5): 426 - 431.
- [11] 林柯利, 毕荣山, 谭心舜. 喷射器湍流微混性能的计算流体力学模拟 [J]. *化工进展*, 2009, 28(5): 760 - 763.
- [12] 郭建, 沈恒根, 梁珍, 等. 喷射器结构改进方法及其 CFD 分析 [J]. *低温超导*, 2009, 37(1): 63 - 66.
- [13] 周兰欣, 邱春花. 环周进汽型喷射式加热器特性分析 [J]. *华北电力大学学报*, 2007, 34(3): 36 - 40.
- [14] 蔡琴, 童明伟, 白秀娟, 等. 环周进汽型喷射器的焓效率分析 [J]. *化工学报*, 2010, 61(5): 1078 - 1082.