

醛-酮催化氨化合成吡啶及其 烷基衍生物研究进展

冯 成, 张月成, 赵继全

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要: 醛-酮催化氨化合成吡啶及其烷基衍生物(俗称吡啶碱)是工业生产吡啶类化合物的主要方法。对醛-酮催化氨化合成吡啶碱的反应机理、催化剂的进展进行了介绍, 阐述了无定形硅铝酸盐作为催化剂合成吡啶碱选择性和寿命低的原因, 以金属对无定形硅铝酸盐或择形硅铝酸盐分子筛进行修饰可改进催化剂的催化性能。择形硅铝酸盐分子筛的酸性对吡啶类产物的分布有显著影响, 改变分子筛的硅铝比, 可以调节催化剂的酸性, 从而提高生成吡啶碱的选择性。

关键词: 吡啶; 吡啶碱; 催化剂; ZSM-5; 分子筛; 硅铝酸盐

中图分类号: TQ217

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)05-0021-04

Progress in synthesis of pyridine and its alkyl derivatives by catalytic ammonization of aldehyde or ketones

FENG Cheng, ZHANG Yue-cheng, ZHAO Ji-quan

(School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Pyridine and its alkyl derivatives, which are so-called pyridine bases, are mainly produced through catalytic ammonization of aldehyde-ketones in industry. The mechanism for the synthesis of pyridine bases and the catalyst are introduced, the reasons for low selectivity for pyridine bases and low life-time with amorphous aluminosilicate as the catalyst are elaborated. It is found that the catalytic performance of amorphous aluminosilicate or shape-selective zeolite can be improved by modification through other metals. The acidity of the shape-selective zeolite has a significant influence on the product distribution. The acidity of the catalyst can be regulated by changing the silica-alumina ratio, and then the selectivity of pyridine bases can be increased.

Key words: pyridine; pyridine bases; catalyst; ZSM-5; zeolite; aluminosilicate

吡啶及其烷基衍生物俗称吡啶碱, 在医药、农药、香料以及诸多化工领域有广泛应用^[1-2]。吡啶最早是在 1876 年由乙炔与氢氰酸合成的, 20 世纪 20 年代开始从煤焦油中分离进行工业生产^[3]。但无论是从产品的品种、产量还是产品质量等方面看, 传统方法都不能满足对该类产品日益增长的需求。20 世纪 50 年代, 人们开始开发合成吡啶碱的技术。1953 年美国按专利技术^[4]实现吡啶碱合成的工业化。随后, 英国化学工业公司(ICI)等相继申报了合成吡啶及其烷基衍生物的专利^[5-13]。这些专利主要建立在 1924 年 Chichibabin 发现的由醛-酮与氨气经催化氨化合成吡啶碱的基础上^[14]。尽管 20 世纪 90 年代以前人们申请了大量合成吡啶碱的专利, 但只有少量的技术适合工业生产。原因是催化剂选择性低, 几乎所有的生产工艺都是得到吡啶碱与高沸点化合物的混合物; 由于反应过程发生结焦, 造成

催化剂寿命很短; 此外, 在生产过程中醛与氨反应生成的不明物经常堵塞物料管道造成不正常停车。要解决这些难题, 首先应该深入了解醛-酮催化氨化生成吡啶碱的机理, 进而改进催化剂的催化性能。因此, 本文将介绍醛-酮催化氨化合成吡啶碱的机理以及催化剂的研究进展, 以期对开发性能良好的合成吡啶碱的催化剂有所帮助。

1 醛-酮催化氨化反应的原理

以 Chichibabin 反应为基础合成吡啶碱的方法是将各种醛、酮(有时需加醇)与氨气通过装有催化剂的固定床或流化床反应器, 经氨化、缩合等系列反应生成吡啶碱。通过改变原料, 可以在同一装置上生产出所需的各种吡啶衍生物。表 1 给出了通过催化氨化合成吡啶碱的品种。

收稿日期: 2010-01-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20976034); 河北省青年科学基金资助项目(B2009000009); 河北省科学技术研究与发展指导计划项目(072156136)

作者简介: 冯成(1981-), 男, 博士生; 赵继全(1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事络合催化及有机合成方向的研究, 通讯联系人, 022-60202926, zhaojq@hebut.edu.cn。

表1 催化氨化制备的吡啶及一些重要的烷基衍生物^[15]

原料(脂肪醛或酮)	主要产物(吡啶碱)
乙醛	2-甲基吡啶 + 4-甲基吡啶
乙醛 + 甲醛	吡啶 + 3-甲基吡啶
丙烯醛	3-甲基吡啶
丙烯醛 + 乙醛	吡啶
丙烯醛 + 丙醛	3-甲基吡啶
丙醛 + 甲醛	3,5-二甲基吡啶
丁烯醛 + 丙醛	3,4-二甲基吡啶
丁烯醛 + 丙酮	2,4-二甲基吡啶
甲醛 + 丙酮	2,6-二甲基吡啶
丙酮	2,4,6-三甲基吡啶
甲基丙烯醛 + 丁酮	3,5-二甲基吡啶 + 2,3,5-三甲基吡啶

Higashio 通过产物组成分析,并结合经典的有机化学反应原理,提出了主要烷基吡啶衍生物的生成路线^[2](图1)。反应的起始步骤是醛或酮与氨的缩合生成亚胺,然后亚胺再进行缩合、Michael 加成等反应得到吡啶或其衍生物。该路线图并没有经过物理手段的严格证明。

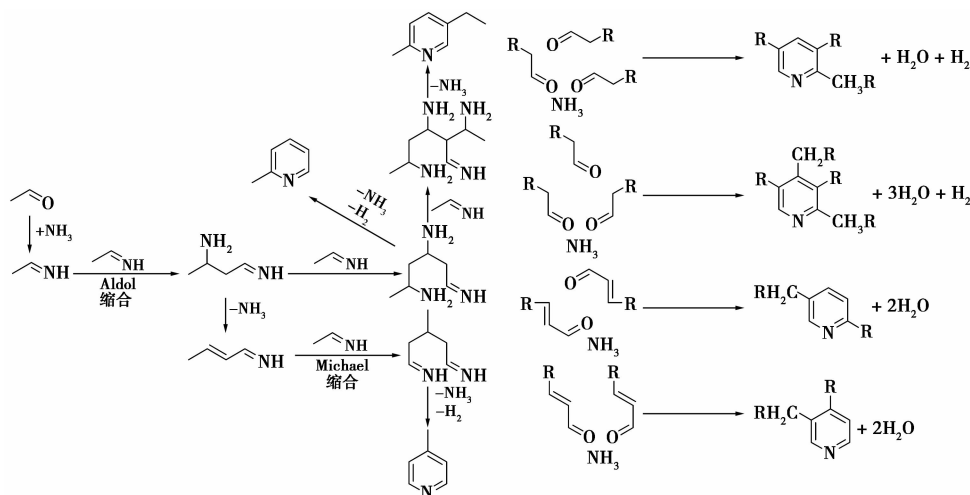


图1 吡啶及其烷基衍生物的生成原理

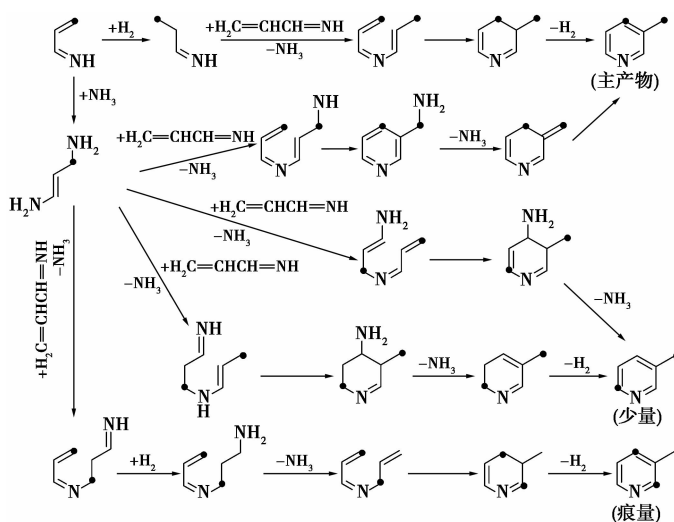
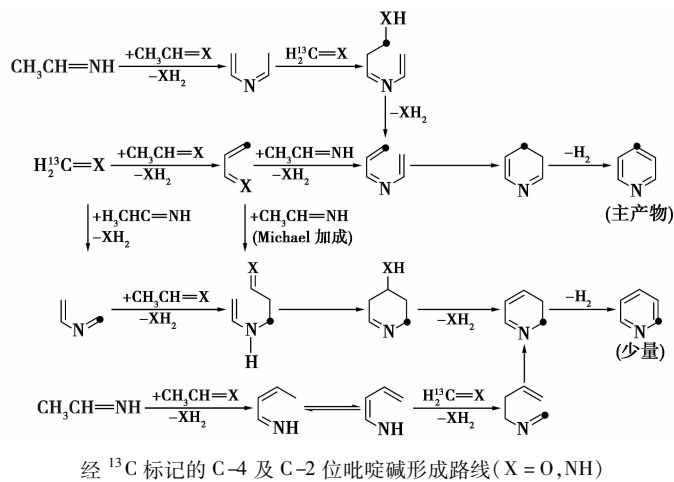
Calvair 等^[13]利用 ^{13}C 和 ^2H 标记的醛,结合核磁共振技术对 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化的气相合成(480℃)吡啶和 2-甲基吡啶、3-甲基吡啶和 4-甲基吡啶的机理进行了详细研究,发现由 $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{CH}_2\text{O}-\text{NH}_3$ 生成吡啶碱至少有 2 条途径。其根据是:当原料中加入 $^{13}\text{CH}_2\text{O}$ 时,大多数 ^{13}C 嵌入吡啶的 C-4,少部分 ^{13}C 嵌入吡啶的 C-2;而对于 3-甲基吡啶,多数 ^{13}C 处于 C-4 和 3-甲基上,少量 ^{13}C 处于 C-2、C-4 和 C-6。用 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ 替代 $^{13}\text{CH}_2\text{O}$ 时, ^{13}C 分布与 $^{13}\text{CH}_2\text{O}$ 时的相同,只是存在一定的诱导期。结果表

明,先期生成的丙烯亚胺中间体与乙醛、丙烯醛以及丙醛(或它们的亚胺)缩合是生成吡啶和 3-甲基吡啶的主要途径。另一次要途径是丙烯亚胺中间体在缩合前进行 Michael 加成。少量的 2-甲基吡啶是由丙烯亚胺与丙酮或其亚胺反应生成的。该结论证据充分,比 Higashio 的推论更具说服力。它准确地揭示了醛酮催化氨化合成吡啶碱的机理(如图 2),对寻找性能优良的合成吡啶碱的催化剂有较好的指导作用。从反应机理看,首先,羰基化合物与氨气缩合生成亚胺,亚胺再进行缩合形成丙烯亚胺,再经 Michael 加成、脱氨、脱氢等诸多基元反应最终生成吡啶及其烷基衍生物。这些基元反应的共同点是需要酸性催化剂,但所需催化剂的酸性有所差别,因此在寻找催化剂时必须兼顾各基元反应对催化剂酸性强度的需求,使之在催化各基元反应性能上达到平衡。此外,反应中涉及的中间体多为亚胺或氨基化合物,它们在反应条件下会发生氧化、脱氢等反应,造成反应过程结焦,覆盖到催化剂表面,导致催化剂失活。因此,在设计催化剂时还应考虑到这些因素对催化剂性能的影响。

2 醛-酮催化氨化合成吡啶碱的催化剂

早期,醛-酮催化氨化合成吡啶碱主要采用无定形硅铝酸盐为催化剂,为了提高其催化性能用其他元素对硅铝酸盐进行改性;后来,为了提高催化剂的选择性,逐渐向以具有择形功能的分子筛及各种金属对其进行改性的方向发展。

Chichibabin 最早将无定形硅铝酸盐用于醛-酮催化氨化合成吡啶^[3]。然而,采用硅铝酸盐为催化剂伴生大量的副产物,同时发生催化剂结焦,需要频繁更换催化剂或再生催化剂,使得催化剂寿命锐减。尽管相关专利^[5-6]对催化剂的硅铝比、反应的工艺参数甚至反应设备进行了改进,但吡啶碱的总色谱分析收率仍低于 75%。例如,当以铝质量分数为 13% 的硅铝酸盐为催化剂,在 450℃ 下催化甲醛、乙醛和氨气在流化床反应器中反应,反应时间为 6 h 时,吡啶碱的收率为 72.7%;随后吡啶碱收率开始下降,16 h 时降至



从预聚集 C_3 组分生成 β -甲基吡啶的可能路线

($\bullet = \text{C}$ 原子来自甲醛或甲醇)

图2 McAtcer 提出的醛-酮催化氨化合成吡啶碱的机理

66.7%^[6]。向硅铝酸盐中掺入金属氟化物可以提高吡啶碱的收率以及延长催化剂的寿命^[2,7,16-17], 掺杂的金属包括锰、镁、钙、锌、铁、镍、铅以及钡等, 其中 PbF_2 最有效。但是, 由于无定形硅铝酸盐的孔结构不规整, 催化性能不均一。而根据反应机理 (见图2), 反应中间体众多, 并且稳定性差, 所以不可能在选择性上有太大的突破。此外, 无定形硅铝酸盐的孔结构呈圆锥形 (孔口宽, 孔底窄), 孔口易被积碳堵塞, 导致活性降低, 使用寿命下降。大量研究表明, 无定形硅铝酸盐作为醛-酮催化氨化合成吡啶碱的催化剂存在以下不足^[10]: ①在反应过程中产生大量积碳, 使催化剂活性降到很低水平; ②吡啶和烷基吡啶的选择性变得越低, 无法满足生产要求; ③催化剂变得越来越不稳定; ④催化剂的催化活性很难通过再生恢复。基于上述原因, 以无定形硅铝酸盐为催化剂合成吡啶碱的技术已被放

弃。尽管无定形硅铝酸盐作为醛酮催化氨化合成吡啶碱的催化剂存在许多不足, 但这些研究成果还是为研究合成吡啶催化剂打下很好的基础, 对后续催化剂的研究有一定的借鉴作用。

美孚 (Mobil) 石油公司的研究人员最先将择形分子筛用于吡啶碱的合成^[8]。他们将硅铝比至少为 12 的择形晶状硅铝酸盐分子筛 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-35 和 ZSM-38 用于低分子质量醛或酮催化氨化合成吡啶碱的催化剂。这些分子筛的约束指数 (CI) 介于 1~12, 具体数值见表 2。CI 是指分子筛在 1:1 的正己烷和 3-甲基戊烷溶液中吸附平衡后, 剩余溶液中二者浓度的对数比^[8,18]。

表2 不同分子筛的约束指数

CAS	ZSM-5	ZSM-11	ZSM-12	ZSM-38
CI	8.3	8.7	2.0	2.0
CAS	ZSM-35	Clinoptilolite	TMA Offretite	Beta
CI	4.5	3.4	3.7	0.6
CAS	ZSM-4	H-Zeolon	REY	无定形硅铝酸盐
CI	0.5	0.4	0.4	0.6

其中, ZSM-5 的催化性能最佳, 吡啶碱的总收率在 70% 左右。但与无定形硅铝酸盐催化剂相比吡啶碱的选择性和寿命并没有明显的改善。利用铅、铈和钴金属离子掺杂方法对 ZSM-5 进行改性, 吡啶的选择性提高 20% 以上, 吡啶碱的总收率也有所提高; 催化剂再生时掺杂少量贵金属铂并通入少量的纯蒸汽可延长催化剂的使用寿命^[19-22]。然而, 从生产的角度看, 催化剂寿命短的问题仍没有从根本上解决。我国台湾的研究人员^[10]发现, 向硅铝比介于 120~150 的 HZSM-5 分子筛中掺杂 0.1%~2.0% 的铈、钡、铂等第 VIII 族贵金属, 可以大大提高催化剂的选择性和寿命。例如按上述要求制备的 PdZSM-5 催化剂, 用于甲醛和乙醛混合物的催化氨化合成吡啶和 3-甲基吡啶, 催化剂连续使用 100 h 后, 催化剂的活性和选择性没有明显降低。详细结果如表 3 所示。

表3 掺杂 0.13% 钡的 ZSM-5 催化剂的选择性和寿命

催化剂 Pd/ZSM-5 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 150$				
反应时间/h	0.5	4.0	50.0	100.0
吡啶收率/%	85.5	87.7	84.6	83.9
吡啶/ β -甲基吡啶	7.90	8.24	8.35	8.51
吡啶/ α -甲基吡啶	38.5	40.2	44.7	49.4

掺杂贵金属虽然大大提高了吡啶碱的选择性和催化剂的寿命,但引入贵金属也使得催化剂的成本大大增加。因此,对醛-酮催化氨化合成吡啶及其烷基衍生物催化剂的研究从未停止^[23-25]。

经过多年研究,人们逐渐认识到,择形晶状硅铝酸盐分子筛的酸性对产物的分布有显著影响。在合成吡啶的过程中 Bronsted 酸性位有利于碳正离子的生成,而 Lewis 酸性位则更倾向于吸附铵离子。前者对生成吡啶过程中的成环反应至关重要。太强的酸性会造成很强的铵离子吸附,不利于吡啶的合成而强化结焦生成。通过改变晶状硅铝酸盐分子筛的硅铝比,可以调节催化剂的酸性以提高对吡啶碱的选择性^[23]。此外,反应物在 ZSM-5 微孔中晶格内扩散限制也导致严重结焦,使催化剂失活^[23,26]。通过引入额外的孔结构可以减弱这种扩散限制^[27]。因此,今后合成吡啶催化剂的研究重点仍然是选择适宜的择形分子筛或是对择形分子筛掺杂金属,以期改变分子筛的酸性及结构特征,获得好的催化性能以及寿命。

值得注意的是,真正用于吡啶碱工业生产的催化剂的全部信息并没有完全公开。现有生产吡啶碱催化剂的性能指标比文献公布的高。最近,中国科学院大连化学物理研究所徐龙伢研究团队基于在新型分子筛合成和催化剂开发方面深厚的学科积累和技术优势,针对常规晶粒分子筛酸中心利用率低及单一晶相分子筛对某些催化过程的不足,创新性地开展了共结晶/复合分子筛及分子筛超细化合成研究工作。针对乙醛-甲醛-氨合成吡啶碱催化反应体系的规律和特点,开发成功具有独特酸性和孔结构的合成吡啶新型复合分子筛催化剂。该催化剂成功用于 2.5 万 t/a 吡啶生产装置上,满负荷稳定运行达 18 个月,催化剂活性高、选择性好、稳定性和再生性能优异,工业应用效果优于国外同类催化剂指标。这一重要成果为研发性能优良的合成吡啶碱的催化剂提供了新的思路。

3 结语

尽管醛-酮催化氨化合成吡啶碱已实现工业化并取得骄人的业绩,但催化剂的选择性和寿命仍显不足,提高催化剂的催化性能和寿命将是长期的工作。特别是随着烷基吡啶衍生物应用越来越广泛,按市场所需生产吡啶衍生物的精细化催化剂越来越重要,将是未来合成吡啶碱类催化剂研究的重点。当然,研究并获得有工业价值的催化剂的工作不会

一帆风顺,需要耐心、细致的工作以及相关或相近领域的已有知识或成果的借鉴和知识的积累。

参考文献

- [1] Scriven E F V, Toomey J E, Murugan R. Pyridine and pyridine derivatives. Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology [M]. 4th ed. New York: Wiley, 1996: 641-679.
- [2] Higashio Y, Shoji T. Heterocyclic compounds such as pyrrole, pyridines, pyrrolidine, piperidine, indole, imidazol and pyrazines [J]. Appl Catal A, 2004, 260(2): 251-259.
- [3] Shimizu S, Watanabe N, Kataoka T, et al. Pyridine and pyridine derivatives. Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology [M]// Elvers B, Hawkins S, Russey W, et al. 5th ed. New York: VCH Publishers, 1993, A22: 399-430.
- [4] Cislak F E, Wheeler W R. Process of preparing pyridine and 3-picoline: US, 2744904 [P]. 1956-05-08.
- [5] The Lummus Company. Improvements in or relating to the vapour phase production of pyridine or alkyl pyridines: GB, 1182705 [P]. 1970-03-04.
- [6] Darragh J I. Process for the manufacture of pyridine and/or methyl pyridines: GB 1490927 [P]. 1977-11-02.
- [7] Baylis A B. Preparation of pyridine: US, 3970655 [P]. 1976-07-20.
- [8] Chang C D, Lang W H. Synthesis of pyridine and alkylpyridines: US, 4220783 [P]. 1980-02-02.
- [9] Feitler D, Wolfgang S, Henry W. Process for the production of pyridine or alkyl substituted pyridines: US 4675410 [P]. 1987-06-23.
- [10] Cheng W J, Lin F S, Jong Y L, et al. Process for the manufacture of pyridine in high yield and selectivity during a prolonged period of operation: US, 4866179 [P]. 1989-02-12.
- [11] Shimizu S, Abe N, Doba M, et al. Process for producing pyridine bases: US, 5237068 [P]. 1993-08-17.
- [12] Goe G I, Davis R D. Pyridine base synthesis process and catalyst for same: US, 5218122 [P]. 1993-06-08.
- [13] Calvair J R, Davis R D, McAteer C H. Mechanistic investigation of the catalyzed vapor-phase formation of pyridine and quinoline bases using ¹³CH₂O, ¹³CH₃OH, and deuterium-labeled aldehydes [J]. Appl Catal A, 2005, 285(1): 1-23.
- [14] Chichibabin A E. über Kondensationen der Aldehyde mit Ammoniak zu Pyridinbasen [J]. J Prakt Chem, 1924, 107: 122-128.
- [15] Iwamoto K, Shoji T, Nakaishi Y. Method for producing pyridines bases: US, 6281362 [P]. 2001-08-28.
- [16] Kenneth R H. Production of pyridine bases: CA, 692002 [P]. 1964-04-08.
- [17] Francis E C, William R W. Synthesis of pyridine and 3-picoline: US, 2807618 [P]. 1997-09-24.
- [18] Frillette V J, Haag W O, Lago R M. Catalysis by crystalline aluminosilicates: Characterization of intermediate pore-size zeolites by the Constraint Index [J]. J Catal, 1981, 67(1): 218-222.

氧化物,其催化剂活性反而有所降低。 La^{3+} 也可取代凹凸土中含有的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 离子得到高效的酸催化剂^[1]。与 Tb^{3+} 类似, La^{3+} 在促进凹凸土的稳定性和活性时也不改变凹凸土的结构,同时用于醇脱水时具有良好的活性。

从上述研究可以看出,凹凸土经过酸化或离子交换后作为催化剂直接应用较少,主要是作为酸性催化剂使用。由于凹凸土具有较大的比表面积和良好的热稳定性,是良好的催化剂载体,因此很多研究都关注于凹凸土作为载体负载催化活性组分制备负载型催化剂的情况。

2 凹凸土负载型催化剂的制备及应用

凹凸棒石晶体具有丰富的孔道,热稳定性好,其比表面积一般为 $146 \sim 210 \text{ m}^2/\text{g}$,高于其他黏土矿物,也比常用的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体^[7] ($125.8 \text{ m}^2/\text{g}$) 高,价廉易得,是催化剂理想的载体,可以负载金属、金属氧化物、金属盐、杂多酸等催化活性组分制备负载型催化剂。

2.1 负载金属的凹凸土催化剂

金属 Ni 及 Ni-B 非晶态合金是优良的加氢催化剂,为降低 Ni 的消耗,提高催化效率,常被负载在多孔载体上用于催化加氢反应。以凹凸土为载体,可通过离子交换-还原制备 Ni-凹凸土复合催化剂^[8],该催化剂仅有 Lewis 酸性且金属分散性好,对苯的加氢活性和选择性明显优于以 Al_2O_3 为载体得到的 Ni- Al_2O_3 加氢催化剂。此外 Ni-B 非晶态合金也可负载在凹凸土上得到复合催化剂^[9],用于催化甲乙酮氢化胺化合成仲丁胺,表现出优异的催化活性,镍的单位催化效率也得到了提高。在制备过程中采用适当浓度的酸液处理凹凸土可使凹凸土晶须更为分散和疏松,有利于 Ni-B 非晶态合金在凹凸土上均匀负载,

也有利于活性中心的充分暴露和活性物质的传质和转移,导致催化剂的活性提高。

贵金属如铑也可负载在凹凸土上制备出高效加氢催化剂。Miao 等^[10] 通过纯化凹凸土的 Lewis 酸和 Bronsted 酸位点化学吸附 1,1,3,3-四甲基胍乳酸盐 (TMG^+L^-) 离子液体,随后用 RhCl_3 处理,从而将 Rh^{3+} 离子固定在凹凸土上,随后在氢气中还原制备出 Rh-凹凸土催化剂用于环己烯加氢,具有较高的催化活性,其每小时转化效率高达 $2700 \text{ mol}(\text{环己烯})/\text{mol}(\text{Ru})$ 。

2.2 负载金属氧化物的凹凸土催化剂

金属氧化物也可负载在凹凸土载体上制备出多种高活性催化剂。仰榴青等^[2] 考察了 MgO 改性凹凸土催化乙醇转化反应特性,发现在酸化凹凸土上乙醇转化主产物为乙烯;当采用 MgO 改性酸化凹凸土后,乙醇转化为丁二烯,转化率随 MgO 负载量增加而增加。MgO 的负载增加了凹凸土的碱性;引入少量碱性物质吡啶后,丁二烯的选择性增加,说明催化剂的碱性对乙醇转化为丁二烯起重要作用。Gao 等^[11] 以主要成分为伊利石、凹凸棒石的黏土为载体,通过浸渍法制备了负载 V_2O_5 的催化剂并将其用于苯与 H_2O_2 的羟基化反应制备苯酚,在 313 K 下苯转化率为 14%,苯酚选择性为 94%。催化剂中形成的 V—O—Al 和 V—O—Si 键可能促进了反应的进行,其催化效果均好于黏土上负载 Cu、Cr、Mn 等金属或者将 V_2O_5 负载在其他载体上所得催化剂的效果。

Cao 等^[12] 将 CuO 负载在高比表面积的纤维状凹凸土上制备出 CuO/凹凸土催化剂,用于催化 CO 低温氧化反应,由于凹凸土与 CuO 粒子协同作用、载体的纳米结构和高比表面积、CuO 纳米粒子的高度分散,使其具有较好的催化活性,与已报道的负载 CuO 的多孔金属氧化物催化剂效果相同,但是价格低廉

(上接第 24 页)

- [19] Shimizu S, Abe N, Iguchi A, Dohba M, *et al.* Synthesis of pyridine bases on zeolite catalyst[J]. Microporous Mesoporous Mater, 1998, 21(4/5/6):447-451.
- [20] Shimizu S, Abe N, Doha M, *et al.* Process for producing pyridine bases: US, 4810794[P]. 1989-03-07.
- [21] Sato H, Shimizu S, Abe N, *et al.* Synthesis of pyridine bases over ion-exchanged pentasil zeolite[J]. Chem Lett, 1994, 23:59.
- [22] Shimizu S, Abe N, Doha M, *et al.* Process for producing bases; EP, 232182[P]. 1987-08-12.
- [23] Suresh Kumar Reddy K R, Sreedhar I, Raghavan K V. Interrelationship of process parameters in vapor phase pyridine synthesis[J]. Appl Catal A, 2008, 339(1):15-20.

- [24] Krishna Mohanl K V V, Suresh Kumar Reddy K R, Narender N, *et al.* Zeolite catalysed synthesis of 5-ethyl-2-methylpyridine under high pressure[J]. J Mol Catal A: Chem, 2009, 298(1/2):99-102.
- [25] Jin F, Cui Y G, Li Y D. Effect of alkaline and atom-planting treatment on the catalytic performance of ZSM-5 catalyst in pyridine and picolines synthesis[J]. Appl Catal A, 2008, 350(1):71-78.
- [26] Liu Y M, Yang H Q, Jin F, *et al.* Synthesis of pyridine and picolines over Co-modified HZSM-5 catalyst[J]. Chem Eng J, 2008, 136(2/3):282-287.
- [27] Tao Y S, Kanoh H, Kaneko K. Developments and structures of mesopores in alkaline-treated ZSM-5 zeolites[J]. Adsorption, 2006, 12:309-316. ■