

CoX 催化苯乙烯氧化-膜分离耦合连续反应工艺的研究

张旭, 陈日志, 张利雄, 徐南平

(南京工业大学化学化工学院省部共建材料化学工程教育部重点实验室, 江苏南京 210009)

摘要:将细小的 CoX 催化苯乙烯氧化悬浮体系与无机膜分离耦合, 实现了反应的连续操作, 考察了温度、催化剂用量、溶剂量和搅拌速度对反应结果和膜通量的影响。结果表明膜分离过程不会对反应活性造成影响, 操作过程中各因素对膜通量的影响归因于此条件下催化剂对膜孔的堵塞及其在膜表面的沉积程度, 而超声是一个很好恢复膜通量的手段。在 $m(\text{CoX}):m(\text{苯乙烯})=0.16$ 、 $V(\text{溶剂}):V(\text{苯乙烯})=3$ 、反应温度 100°C 、停留时间 6 h 、搅拌速度 800 r/min 、跨膜压差 0.03 MPa 的条件下, 苯乙烯的转化率达 54.3% , 环氧苯乙烷的选择性达到 51.4% , 苯甲醛选择性达到 31.0% , 膜通量为 $28.9\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

关键词:苯乙烯; 氧化; 膜分离; 膜反应器

中图分类号: TQ241.21

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)06-0042-04

Study on continuous synthesis of oxidation of styrene catalyzed by CoX coupling with membrane separation

ZHANG Xu, CHEN Ri-zhi, ZHANG Li-xiong, XU Nan-ping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering, MOE, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Continuous operation of the liquid oxidation of styrene reaction catalyzed very fine CoX catalyst was developed by coupling the suspension system with inorganic membrane separation. The effects of reaction temperature, the amount of catalyst, the amount of solvent and the agitation speed on the reaction and membrane flux are investigated. The results show that the process of membrane separation has no negative effect on the reaction, and the factors influencing membrane flux are attributed to the filling and aggradation of catalyst in membrane. Ultrasonic washing is the best way to the recovery of membrane flux. When the mass ratio of CoX to styrene is $0.16:1$, with $3:1$ of the volume ratio of solvent to styrene, 800 rpm of agitation speed, 0.03 MPa of transmembrane pressure, and reacting at 100°C for 6 h , the conversion of styrene can reach 54.3% , and the selectivity of styrene oxide and benzaldehyde can be 51.4% and 31.0% , respectively, with the membrane flux of $28.9\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$.

Key words: styrene; oxidation; membrane separation; membrane reactor

化工生产中很多液相或气液相反应使用颗粒细小的催化剂, 这类反应大都采用间歇操作, 生产效率低。苯乙烯氧化产物环氧苯乙烷和苯甲醛均为重要的有机中间体, 主要用于香料、制药工业、有机合成。近来有研究^[1-2]发现, CoX 对苯乙烯氧化有较高的催化活性, 所用催化剂粒径约在 $1\sim 5\ \mu\text{m}$, 但其回收利用较麻烦。传统的膜反应器具有选择性透过反应产物, 突破热力学平衡限制的优点^[3-4]。而液固膜反应器技术将悬浮态反应和催化剂分离 2 个彼此独立的单元过程合并为一个单元过程, 不仅可以简化工艺流程, 操作方便, 降低设备投资, 更重要的是可以实现催化剂的原位分离, 使生产过程连续化, 但关

于这方面的研究比较少^[5]。笔者采用催化-膜分离耦合一体式液固膜反应器, 实现了 CoX 催化苯乙烯氧化过程连续生产, 考察了连续操作过程中各反应因素对反应结果和膜通量的影响, 并与间歇方式合成环氧苯乙烷的效果进行比较, 为液固一体式膜反应器的进一步研究提供基础数据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯乙烯, CP, 上海凌峰化学试剂有限公司; N,N -二甲基甲酰胺, AR, 上海久亿化学试剂有限公司; 氧气, 纯度 $\geq 99.99\%$; 催化剂 CoX 为自制, 含 Co

收稿日期: 2007-03-27

基金项目: 国家科技攻关计划项目(2004BA310A34)

作者简介: 张旭(1974-), 男, 博士; 张利雄(1969-), 男, 教授, 主要从事分子筛的合成及催化研究, 通讯联系人, 025-83587186, mail4catalysis@yahoo.com.cn。

质量分数为8.4%,粒径为2~5 μm;膜管为陶瓷氧化铝外膜,由南京九思高科技公司提供,膜孔径为0.2 μm,膜管外径为10 mm,有效膜管长度为2.5 cm。采用 Philips-Quanta 200 型扫描电镜观察膜管表面形貌。

1.2 实验及分析条件

间歇操作作为反应在带有回流装置的150 mL玻璃三口瓶中进行,反应条件为:*N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂,苯乙烯18 mL, $m(\text{CoX}):m(\text{苯乙烯})=0.16$, $V(\text{溶剂}):V(\text{苯乙烯})=3$,反应温度100℃,搅拌速度为400 r/min。催化剂、苯乙烯和溶剂一次性加入三口瓶中,于磁力搅拌下升温至指定温度,氧气经鼓泡通入反应液,反应于氧气通入时开始计时。

反应的连续操作过程为:将一定量的催化剂加入反应器中,反应混合液(苯乙烯和*N,N*-二甲基甲酰胺)由泵输入至反应器内,反应液依靠一定的跨膜压差被吸入膜管内并排出,催化剂则被截留在反应器中。在所设条件下稳定运转1 min后测膜通量。反应为连续操作过程,进出液流量相等,且确保反应液于反应器内保持一定的停留时间。

膜清洗研究中反冲为实验过程中迅速将膜管内通入一定压力空气以吹掉堵塞及吸附于膜管外的催化剂颗粒,反冲压力为0.4 MPa,反冲时间3 s,反冲周期3 h。洗涤为将膜通量下降后的膜管取出用溶剂冲洗,每次冲洗耗溶剂量为30 mL,冲洗速度为15 mL/min;超声为将膜通量下降后的膜管取出浸入装有溶剂的烧杯中,将烧杯放入超声振荡器中超声5 min,超声频率为40 kHz。膜清洗研究中的操作膜指在实验中已运行的膜管。

反应输出液由气相色谱分析,分析条件:石英毛

(上接第41页)

参考文献

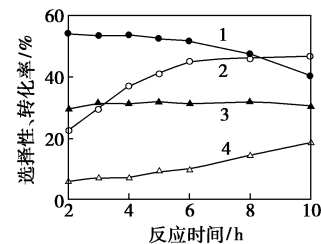
- [1] Wiecekowska J. Catalytic and adsorptive desulphurization of gases[J]. Catal Today, 1995, 24: 405 - 465.
- [2] Li K T, Hung Y C. Hydrogenation of sulfur dioxide to hydrogen sulfide over Fe/ γ -Al₂O₃ catalysts[J]. Appl Catal B, 2003, 40: 13 - 20.
- [3] 张孔远,刘爱华,郝国阳,等.湿混捏 CoMo/Al₂O₃ 催化剂用于 Claus 反应尾气加氢转化反应[J]. 石油化工, 2005, 34(11), 1095 - 1098.
- [4] Luciano S. Cool catalyst benefits[J]. Hydrocarbon Engineering, 2006, 11(5): 38 - 40.
- [5] Li K T, Hung Y C, Ko T T. Hydrogenation of sulfur dioxide to hydrogen sulfide catalysts on chromium promoted Fe/SiO₂ catalysts[J]. Appl Catal B, 2003, 46: 541 - 549.

细管色谱柱(PEG-20M型,0.25 mm×30 m),柱温110℃,氮气为载气,氢火焰检测器,用校正面积归一化计算产物组成。

2 结果与讨论

2.1 间歇操作反应结果

间歇操作反应结果随反应时间的变化如图1所示,在反应2~6 h内苯乙烯的转化率随时间延长上升很快;当反应时间>6 h后,苯乙烯的转化率曲线趋于平缓,已基本接近平衡。在此反应体系中,主要反应产物为环氧苯乙烷、苯甲醛和苯甲酸,三者的选择性占总产物的90%以上。其中在反应时间2~6 h内,环氧苯乙烷、苯甲醛和苯甲酸选择性随反应的时间变化不大;当反应时间>6 h后,随着反应时间的进一步延长,环氧苯乙烷选择性随反应时间的延长而降低,苯甲醛选择性随反应时间变化不明显,而苯甲酸选择性随反应时间的延长而迅速增加,其原因是反应时间延长使苯乙烯深度氧化生成苯甲酸及其他杂质所致,这与前期工作结果^[6]一致。可以认为6 h是最佳的反应时间。



1—环氧苯乙烷选择性;2—苯乙烯转化率;
3—苯甲醛选择性;4—苯甲酸选择性

反应条件:苯乙烯18 mL、100℃、 $m(\text{CoX}):m(\text{苯乙烯})=0.16$;
 $V(\text{溶剂}):V(\text{苯乙烯})=3$;搅拌速度400 r/min

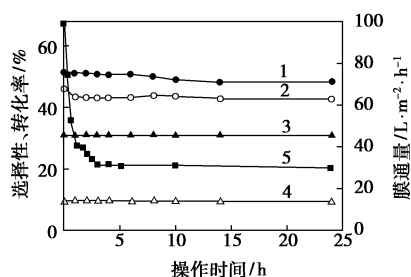
图1 间歇操作反应时间对反应结果的影响

- [6] Sang Cheol Paik, Jong Shik Chung. Selective catalytic reduction of sulfur dioxide with Hydrogen to elemental sulfur over Co-Mo/Al₂O₃[J]. Appl Catal B, 1995, 5: 233 - 243.
- [7] Sang Cheol Paik, Jong Shik Chung. Selective hydrogenation of SO₂ to elemental sulfur over transition metal sulfides supported on Al₂O₃[J]. Appl Catal B, 1996, 8: 267 - 279.
- [8] Chun Liang Chen, Ching Huei Wang, Hung Shan Weng. Supported transition-metal oxide catalysts for reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur[J]. Chemosphere, 2004, 56: 425 - 431.
- [9] Jae Bin Chung, Zhi Dong Ziang, Jong Shik Chung. Removal of sulfur fumes by metal sulfide sorbents[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36: 3025 - 3029.
- [10] Afanasiev P. On the interpretation of temperature programmed reduction patterns of transition metals sulphides[J]. Appl catal A, 2006, 303: 110 - 115. ■

2.2 催化-膜分离连续操作反应

2.2.1 连续操作与间歇操作的比较

在与 2.1 相同的反应条件下,进行催化苯乙烯氧化-膜分离耦合连续反应操作。因在膜分离过程中,随着操作时间的延长,催化剂颗粒会堵塞膜孔及沉积在膜表面造成膜通量下降,因此在实验过程中通过增加跨膜压差的方法控制输出液流量,控制反应液于反应器内停留时间为 6 h,结果如图 2 所示,其结果与间歇反应一致。催化-膜分离耦合反应装置连续运行 24 h,催化剂的活性变化不明显,催化剂有较好稳定性,膜过滤过程不会对其活性产生较大影响。



1—环氧乙烷选择性;2—苯乙烯转化率;3—苯甲醛选择性;
4—苯甲酸选择性;5—膜通量
反应条件:苯乙烯 18 mL、100℃、停留时间 6 h、
 $m(\text{CoX}):m(\text{苯乙烯})=0.16$; $V(\text{溶剂}):V(\text{苯乙烯})=3$;
搅拌速度 400 r/min

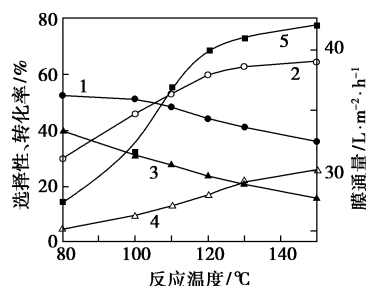
图 2 催化-膜分离连续操作过程中
反应结果及膜通量的变化

从图 2 中还可发现,随着操作时间的延长,膜通量迅速下降,其在 2 h 内,膜通量由 $99.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 下降到 $36.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,可认为膜通量迅速下降的原因是由于催化剂迅速吸附到膜孔内将部分膜孔堵塞或其吸附沉积到膜面上形成滤饼层使膜阻力增加造成^[5,7]。之后,膜通量随着操作时间的延长下降缓慢;当操作时间为 3 h,膜通量下降为 $31.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,衰减约 70%,再延长操作时间,膜通量基本不随操作时间发生变化,这说明此时膜对催化剂的吸附基本已达到平衡。膜反应器连续运行 24 h,膜通量仍保持稳定。

2.2.2 反应温度的影响

在 18 mL 苯乙烯、停留时间 6 h、 $m(\text{CoX}):m(\text{苯乙烯})=0.16$ 、 $V(\text{溶剂}):V(\text{苯乙烯})=3$ 、搅拌速度 400 r/min 及跨膜压差 0.03 MPa 的条件下,考察反应温度对反应结果及膜通量的影响,如图 3 所示。随着反应温度的升高,苯乙烯转化率提高,但各产物的选择性却有很大的差别,环氧乙烷和苯甲醛的选

择性随温度的升高而降低,而苯甲酸的选择性随温度的升高迅速增加,这与文献[6]报道一致。可见催化-膜分离耦合反应具有与间歇操作相似的规律。还可发现随着反应温度的提高,膜通量也相应增加。一般认为,反应温度升高,反应液黏度降低,分子的布朗运动剧烈,因此膜通量增加;但同时剧烈的布朗运动也会造成催化剂与膜管接触机会增多,膜阻力增加。从图中可以看出,当反应温度较高时($>130^\circ\text{C}$),膜通量随反应温度的升高变化不显著。综合考虑,反应温度以 100°C 为宜。



1—环氧乙烷选择性;2—苯乙烯转化率;3—苯甲醛选择性;
4—苯甲酸选择性;5—膜通量
反应条件:苯乙烯 18 mL、停留时间 6 h、
 $m(\text{CoX}):m(\text{苯乙烯})=0.16$ 、 $V(\text{溶剂}):V(\text{苯乙烯})=3$ 、
跨膜压差 0.03 MPa、搅拌速度 400 r/min

图 3 反应温度对反应结果及膜通量的影响

2.2.3 催化剂用量的影响

固定其他条件不变,改变催化剂的加入量,考察其对反应结果和膜通量的影响。结果显示,当 $m(\text{CoX}):m(\text{苯乙烯}) < 0.12$ 时,苯乙烯转化率很低;随着催化剂量的进一步增加,苯乙烯的转化率迅速提高;当 $m(\text{CoX}):m(\text{苯乙烯})$ 为 0.16 时,再增加催化剂的量,苯乙烯转化率基本保持不变。在反应过程中,各产物的选择性随催化剂用量基本保持不变,与笔者前期研究结果^[6]一致。在反应过程中,膜通量随催化剂浓度的增加几乎呈直线下降,这是因为随着催化剂浓度的增加,被吸附到膜孔及膜表面的催化剂颗粒增多,使膜阻力增加所致。考虑到催化剂用量对苯乙烯转化率和膜通量的影响,实验中催化剂加入量以 $m(\text{CoX}):m(\text{苯乙烯})=0.16$ 为宜。

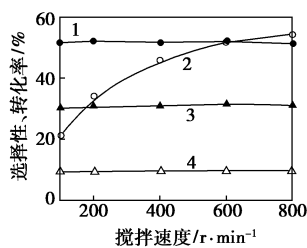
2.2.4 溶剂量的影响

随着溶剂量的增加,苯乙烯转化率显著提高,但各产物选择性变化不明显。在反应过程中溶剂提供反应底物分布介质,可以减少反应体系在相转移中的阻力,从而增大其与催化剂活性中心接触的机会。而膜通量随溶剂加入量增加而增大,这是因为随着溶剂量的增加降低了催化剂的浓度,被吸附到膜孔

及膜表面的催化剂颗粒减少,膜阻力随之减少。可以认为,与催化剂浓度变化相比较,反应液的黏度对膜通量的影响较小,考虑到溶剂回收和其加入量对膜通量的影响,实验中以 $V(\text{溶剂}):V(\text{苯乙烯})=3$ 为宜。

2.2.5 搅拌速度的影响

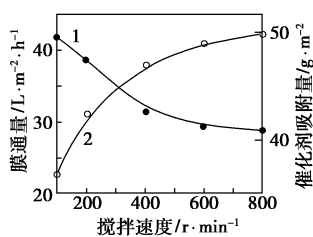
在跨膜压差 0.03 MPa 下,改变反应搅拌速度,反应结果和膜通量的变化分别如图 4 和图 5 所示。由图 4 可知,搅拌速度不同反应结果有明显差别,搅拌越强烈,苯乙烯转化率越高,这说明反应物与催化剂的多相界面对反应速率有着明显的影响,反应效率与各相之间接触几率的高低呈正比关系。当搅拌速度 $> 600 \text{ r/min}$ 时,反应速率随搅拌速度的增加而缓慢增加,这说明在此搅拌速度下外扩散影响已不显著。



1—环氧苯乙烷选择性;2—苯乙烯转化率;
3—苯甲醛选择性;4—苯甲酸选择性

反应条件:苯乙烯 18 mL、反应温度 100℃、停留时间 6 h、
 $m(\text{CoX}):m(\text{苯乙烯})=0.16$ 、 $V(\text{溶剂}):V(\text{苯乙烯})=3$ 、
跨膜压差 0.03 MPa

图 4 搅拌速度对反应结果影响



1—膜通量;2—催化剂吸附量

图 5 搅拌速度对膜通量及膜上催化剂吸附量的影响

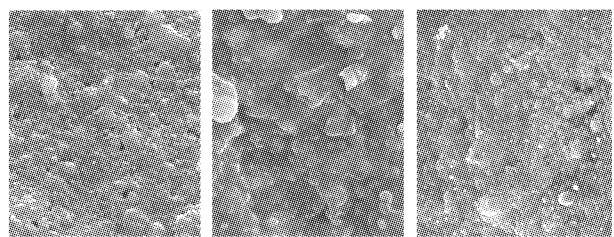
从图 5 可以看出,随着搅拌速度的增大,膜通量减小。搅拌速度对膜通量的影响有 2 个对立原因,一是搅拌速度大,催化剂与膜接触机会增多,造成催化剂颗粒向膜孔及膜表面沉积的机会增多。但同时,搅拌速度的增大使沉积在膜表面的催化剂颗粒更易被冲走,使膜阻力有所减小。在此实验中,催化剂颗粒向膜孔及膜表面沉积的作用对膜通量的影响

占主导地位。为了验证这一观点,笔者对不同搅拌速度下膜管吸附的催化剂烘干后进行称量,其结果与以上的结论相符合。综合考虑,以搅拌速度为 800 r/min 为宜。

2.3 膜清洗研究

在催化-膜分离连续操作过程中,随着操作时间的延长,膜通量下降。在此实验中,分别以反冲、洗涤和超声 3 种方法对 2.2.1 中连续运行 3 h 的过滤膜膜通量进行恢复研究。结果显示,反冲不能将膜管黏附的催化剂颗粒完全清除,其对膜通量的恢复达 30%;对操作膜进行一次洗涤,其膜通量恢复可达 20%,然而再增加操作膜的洗涤次数,膜通量已不再发生变化;而操作膜经一次超声(5 min)后,膜通量可得到完全恢复。

图 6 分别为新膜、操作膜及操作膜经超声(5 min)后膜表面 SEM 图。分离操作后膜的表面明显附有催化剂颗粒,可认为是催化剂吸附在膜表面上形成滤饼层造成。对其进行超声后,膜表面可得到恢复,其膜通量也恢复原状。可见超声是一个很好恢复膜通量的手段。



(a)新膜表面 (b)操作膜表面 (c)操作膜超声后表面

图 6 新膜、操作膜和操作膜超声后的表面 SEM 照片

3 结语

CoX 催化苯乙烯氧化悬浮体系与无机膜分离耦合,实现了反应的连续操作,膜反应器连续运行 24 h,催化剂仍有较好的稳定性。膜反应器连续操作 3 h 后膜通量衰减约 70%,再延长操作时间,膜通量基本不变。在适宜的条件下苯乙烯的转化率达 54.3%,环氧苯乙烷的选择性达 51.4%,苯甲醛选择性达 31.0%,膜通量为 $28.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。膜分离过程不会对反应活性造成影响;反应温度、催化剂用量、溶剂量和搅拌速度等因素在连续操作中对反应的影响与间歇操作相一致,膜通量增加或者下降,归因于催化剂对膜孔的堵塞及其在膜表面的沉积程度,而超声是一个很好恢复膜通量的手段。

(下转第 47 页)

硫酸铵(APS), AR 纯; 十二烷基硫酸钠(SDS)、脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO), 化学纯; 阴离子含氟乳化剂(FSA)、甲基丙烯酸十二氟庚酯(FMA), 工业品。以上原料均直接使用。

1.2 水性含氟丙烯酸酯共聚物的合成

实验聚合工艺为单体预乳化连续加料法, 所有单体同时加入进行共聚, 形成无规共聚物结构。于 250 mL 的平底烧瓶中加入一定配比的乳化剂、单体、引发剂和去离子水, 混合均匀后, 经高速剪切乳化机乳化得到预乳液, 备用。在装有搅拌器和回流冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中, 加入去离子水, 搅拌, 同时通 N_2 保护, 升温, 在 $80^\circ C$ 下滴加上述预乳液进行反应, 得到带蓝光的稳定乳液。

1.3 测试与表征

转化率的测定: 准确称取一定质量(m_1)的共聚物乳液置于已知质量(m_2)的称量瓶中, 放入(100 ± 1) $^\circ C$ 的电热干燥箱中干燥 4 h, 取出称量瓶, 将盖盖好, 放入干燥器中冷却 20 min 后称重, 复烘 30 min 后, 冷却, 称重, 直至恒重后称量(m_3)。固含量 $S(\%) = [(m_3 - m_2)/m_1] \times 100\%$ 。转化率 $C(\%) = [(S \times m - m')/m_0] \times 100\%$, 式中 m 为投料总质量, m' 为投料中不挥发物质量, m_0 为乳液聚合时投入的单体总质量。

凝胶率的测定: 乳液聚合的聚合稳定性用凝胶率(w_c)表示, w_c 越小, 表明聚合稳定性越好。 w_c 用重量法测定: 反应结束后小心收集聚合体系中所有的凝聚物, 在(100 ± 1) $^\circ C$ 的电热干燥箱中干燥至恒重后称量(m_c), 凝胶率 $w_c(\%) = [m_c/m_0] \times 100\%$ 。

将乳胶膜用液氮冷冻后研磨成粉末, 真空干燥, 取少量与 KBr 混匀、压片, 置于 Perkin-Elmer Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪上测定 FT-IR 图谱。用德国 Netzsch 公司的 200PC 型差示扫描量热仪, 在氮气保护下以 $10^\circ C/min$ 的升温速率测定 DSC 曲线。

胶膜的疏水性测定: 选用载玻片为水性含氟共聚物成膜的基材。载玻片首先用稀盐酸清洗, 接着用去离子水冲洗干净, 然后用丙酮清洗处理, 晾干后

置于恒温烘箱中烘干, 待用。胶膜的制备是将水性含氟共聚物均匀涂敷于载玻片上, 在烘箱中于 $60^\circ C$ 下干燥成膜。使用 OCA20 光学视频接触角测定仪测量水在聚合物表面的接触角, 取 5 个不同测试点的平均值。

2 结果与讨论

2.1 含氟乳化剂对聚合稳定性的影响

乳液聚合过程中, 单体、乳化剂、引发剂、搅拌强度、反应温度等工艺参数都会对乳液聚合稳定性和转化率产生重要影响。依据前人经验, 选择过硫酸铵水溶性引发剂, 在适宜的搅拌速度和 $80^\circ C$ 下进行乳液聚合反应。而乳化剂体系的选择是影响乳液聚合稳定性的关键因素。阴离子乳化剂和非离子乳化剂配合使用, 可兼有电荷稳定和空间位阻稳定双重作用, 产生协同效应, 提高乳液聚合稳定性。制备含氟丙烯酸酯共聚物乳液时, 乳化剂体系中选用含氟乳化剂是常用方法之一。

含氟乳化剂对聚合稳定性的影响如表 1 所示。以 AEO 与 SDS 组成的乳化剂体系进行含氟丙烯酸单体乳液聚合时, 聚合稳定性差, 凝胶物多。而且实验中还发现, 停止搅拌后就出现白色沉淀物。这是由于含氟单体 FMA 的密度比一般丙烯酸酯大, 而且与水的相容性很差。FMA 与丙烯酸酯共聚后, 使共聚物分子带有含氟烷基侧链, 乳胶粒表面能低, 对乳化剂的吸附能力减弱, 聚合稳定性变差。而加入一定量的含氟乳化剂 FSA 后, 聚合稳定性明显提高, 凝胶物明显减少, 可以制得稳定的带蓝光白色细腻乳液。FSA 所含有的氟碳链节与 FMA 的相互作用提高了聚合的稳定性, 同时 FSA 的高表面活性[质量分数 0.1% 的水溶液表面张力仅为 $(22 \pm 1) mN/m$], 极大地降低了临界胶束浓度 CMC, 显著提高了乳化效率。当 FSA 用量达 0.15% 后, 凝胶量已经很少, 乳液聚合已经非常稳定。考虑到成本, 选择 FSA 用量为总单体质量的 0.15%。

(上接第 45 页)

参考文献

[1] Tang Qinghua, Wang Ye, Liang Jun, et al. Co^{2+} -exchanged faujasite zeolites as efficient heterogeneous catalysts for epoxidation of styrene with molecular oxygen[J]. Chemical Communications, 2004, 4: 440 - 441.
[2] Tang Qinghua, Zhang Qinghong, Wu Hongli, et al. Epoxidation of styrene with molecular oxygen catalyzed by cobalt(II)-containing molecular sieves[J]. Journal of Catalysis, 2005, 230(2): 384 - 397.

[3] 陈亚中, 徐恒泳, 王玉忠, 等. 共沉淀镍催化剂用于膜反应器中高碳烃类燃料水蒸气重整反应[J]. 催化学报, 2006, 27(9): 772 - 776.
[4] 高会元, 李永丹, 林跃生. 糠醛在 Pd-Cu 膜反应器中催化加氢合成糠醇[J]. 化工学报, 2006, 57(3): 693 - 699.
[5] 陈日志, 张利雄, 徐南平. 旋转切向流对一体式膜过滤器中膜过滤性能影响的研究[J]. 膜科学与技术, 2006, 26(1): 3 - 6.
[6] 张旭, 张利雄, 徐南平, 等. Co-LSx 催化苯乙烯生成环氧苯乙烯绿色合成工艺研究[J]. 现代化工, 2006, 26(8): 44 - 47.
[7] 仲兆祥, 陈日志, 邢卫红, 等. 采用陶瓷膜回收纳米镍催化剂[J]. 化工学报, 2006, 57(4): 849 - 852. ■