

烷基膦酸促进负载磷钨酸催化异丁烷/丁烯烷基化反应

许孟霞 王怡博 邓长顺 丁丽平 许逸达 薛念华 郭学锋 彭路明 丁维平*
(南京大学化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 南京 210023)

摘要: 异丁烷/丁烯烷基化是生产高辛烷值汽油的重要反应, 目前主要采用液体强酸为催化剂, 而固体催化剂用于该反应的性能均不理想。我们设计合成出十六烷基膦酸(HDPA)修饰的氧化硅负载型磷钨酸纳米多级结构催化剂(HDPA-HPW/SiO₂), 其结构与悬铃木果实相似。通过 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、透射电子显微镜(TEM)、氮气吸附-脱附、异丁烷吸附-脱附等对该催化剂进行了表征, 并使用固定床微型反应器评价了其对于异丁烷/丁烯烷基化反应的催化性能。结果表明, HDPA 的外围修饰增强了催化剂对烃类反应物的吸附, 减少了烯烃聚合副反应和催化剂表面积碳的产生, 提高了高辛烷值产物的选择性, 延长了催化剂的寿命。

关键词: 异丁烷; 丁烯; 烷基化; 磷钨酸; 十六烷基膦酸; 吸附增强

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)08-1396-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.145

Isobutane/Butene Alkylation on Supported Phosphotungstic Acid Promoted by Hexadecylphosphate

XU Meng-Xia WANG Yi-Bo DENG Chang-Shun DING Li-Ping XU Yi-Da
XUE Nian-Hua GUO Xue-Feng PENG Lu-Ming DING Wei-Ping*
(Key Lab of Mesoscopic Chemistry, Ministry of Education; School of Chemistry and
Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: The alkylation of isobutane/butene is an important reaction to produce high-octane gasoline. Replacement of liquid acid by solid acid to catalyze this reaction is the focus of the study. In this work, solid acid catalysts with hydrophobic surface were prepared by decorating hexadecylphosphate (HDPA) on SiO₂-supported heteropolyacids samples with impregnation method, whose structure is similar as the fruit of platanus. These catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM), N₂ and *i*-C₄H₁₀ sorption. And the performances of the catalysts for the alkylation of isobutane/butene were evaluated using a fixed bed micro-reactor. The results show that the HDPA-modification enhances the adsorption of the hydrocarbon reactants on the surface of catalyst, which helps to reduce the polymerization of butene and to inhibit the deposition of coke on the surface of catalyst, leading to an improved selectivity of high-octane products and prolonged life of catalysts. The catalyst had an optimal catalytic performance when the HPW load was 30%(w/w) and the modified amount of HDPA is 3%(w/w).

Keywords: isobutane; butene; alkylation; phosphotungstic acid; hexadecylphosphate; enhanced adsorption

收稿日期: 2019-03-20。收修改稿日期: 2019-04-18。

国家自然科学基金(No.91745108)、国家科技部专项(No.2017YFB0702900)和南京大学测试基金资助项目。

*通信联系人。E-mail: dingwp@nju.edu.cn

0 引言

异丁烷($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$)与丁烯(C_4H_8)在强酸性介质中发生烷基化反应得到的支链烷烃混合物被称为烷基化汽油,其主要成分为异辛烷。烷基化汽油具有辛烷值高、敏感度好、蒸汽压低等优点,是一种理想的汽油添加剂^[1-2]。传统工业上一般通过液体强酸(HF 、 H_2SO_4 等)来催化异丁烷/丁烯烷基化反应^[3-6]。液体酸虽然廉价易得,但在使用的过程中会带来严重的设备腐蚀、环境污染、产物分离纯化困难等问题,因此人们试图用固体超强酸、杂多酸、分子筛、酸性树脂等固体酸来代替液体酸催化异丁烷/丁烯烷基化反应,不过,此类研究虽已广泛进行,但由于存在着易失活、选择性差等问题而未能进入工业应用^[7-14]。

大量的研究证明在异丁烷/丁烯烷基化反应体系中,烯烃聚合副反应的发生是导致固体酸催化剂失活的主要原因。因为在酸性催化剂表面烯烃自聚合反应比烃类烷基化反应更易发生,从而产生大量的积碳,导致催化剂快速失活^[6-10,15-16]。为了减少积碳的产生,研究人员进行了诸多设计和探索,如 Shen 等制备了三甲基乙氧基硅烷修饰的 SAB-15 负载 Nafion 树脂催化剂。和传统的负载型树脂相比,三甲基乙氧基硅烷修饰型树脂具有较强的疏水性表面,而表面疏水性的提高增强了催化剂对烃类反应物的吸附,有效地减少了烯烃聚合副反应的反生,提高了高辛烷值产物的选择性,延长了催化剂的寿命^[17]。但由于树脂型催化剂表面酸强度较低,且酸位点易流失,限制了其工业应用。而杂多酸,尤其是磷钨酸(HPW)具有较高的酸强度($H_0=-12.7$),符合异丁烷/丁烯烷基化对强质子酸的要求,且容易大量生产,是一种潜在的可以用来取代液体酸的烷基化催化剂^[8,18-19]。

在本工作中,为了增强催化剂对异丁烷的吸附而减少烯烃聚合副反应的发生,我们设计了如图 1 所示的催化剂,其结构关键是外层修饰的十六烷基膦酸,希望能增强催化剂对烷烃的吸附并减少积碳的产生。我们首先通过浸渍法将磷钨酸负载到氧化硅纳米微球上,然后再用十六烷基膦酸(HDPA)修饰其表面,得到了类似悬铃木果实结构的催化剂(HDPA-HPW/ SiO_2),并将其应用到异丁烷/丁烯烷基化反应中。结果表明,表面修饰的 HDPA 增强了催化剂对烃类反应物的吸附,极大地提高了催化剂表面异丁烷的浓度,减少了烯烃聚合副反应的发生和长链碳氢化合物在催化剂表面的沉积,提高了高辛

烷值产物的选择性,并将催化剂的寿命从 4 h 延长到了 50 h。

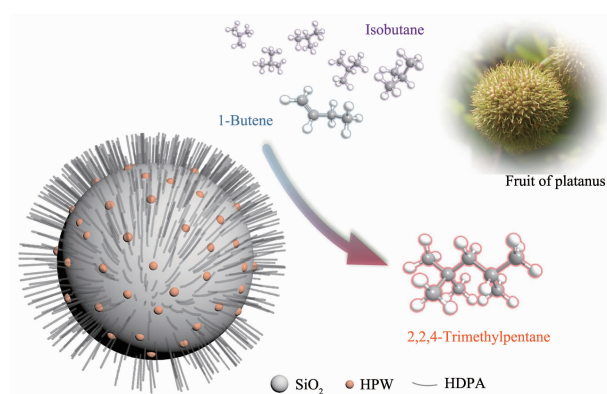


图 1 催化剂结构模型和催化反应过程示意图

Fig.1 Catalyst structure model and schematic diagram of catalytic reaction process

1 实验部分

1.1 试剂

Keggin 结构磷钨酸 ($\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, HPW), 分析纯, 生产厂家为 Aladdin; 十六烷基膦酸($\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{P}$, HDPA), 分析纯, 生产厂家为 Sigma-Aldrich; SiO_2 从浙江宇达化工有限公司获得; 反应气体: 异丁烷($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$)和丁烯(C_4H_8)由南京天泽气体有限责任公司提供。

1.2 催化剂的制备

HPW/ SiO_2 : 取 0.5 g 氧化硅粉末添加到盛有 20 mL 水的烧杯中, 在室温下搅拌使其分散均匀, 然后向其中滴加 10 mL 磷钨酸水溶液, 在室温下继续搅拌 2 h 后, 将烧杯放进 80 °C 的水浴锅中, 搅拌使水蒸干。在 100 °C 烘箱中干燥 12 h 后在静态空气下 150 °C 焙烧 2 h, 得到氧化硅负载磷钨酸催化剂, 记为 HPW/ SiO_2 。在合成过程中通过调节磷钨酸和 SiO_2 的量, 得到以下样品 (HPW 含量以质量分数表示): 10% HPW/ SiO_2 , 20% HPW/ SiO_2 , 30% HPW/ SiO_2 , 40% HPW/ SiO_2 。

HDPA-HPW/ SiO_2 : 通过等量浸渍的方法将 HDPA 修饰到催化剂表面。具体操作如下: 取 0.5 g 上述制备的 HPW/ SiO_2 粉末置于烧杯底部, 将 2.5 mL HDPA 乙醇溶液逐滴滴加到上述烧杯中, 边滴加边快速搅拌, 使液体充分均匀地与 HPW/ SiO_2 粉末混合, 最后得到饱和浸渍膏状物。然后用保鲜膜封住烧杯口, 在室温下放置 24 h 后, 将烧杯敞口放进 80 °C 烘箱中干燥 12 h, 最后将干燥后的样品在静态空气下 150 °C 焙烧 2 h, 得到 HDPA 修饰的氧化硅负

载磷钨酸催化剂,记为 HDPA-HPW/SiO₂。通过调节 HDPA 的加入量,得到以下修饰量(以质量分数表示)的样品:1% HDPA-HPW/SiO₂,3% HDPA-HPW/SiO₂,5% HDPA-HPW/SiO₂。

1.3 催化剂的表征

通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和 X 射线粉末衍射(XRD)表征得到催化剂的结构信息,FT-IR 表征通过 Bruker VERTEX 70 红外光谱仪获得,扫描范围为 4 000~500 cm⁻¹;XRD 测试在 Philips X'pert Pro 衍射仪上完成,以 Cu 靶 K α 射线($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$)作为入射光源,加速电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 10°~80°。样品的比表面和孔体积信息通过在 Micromeritics ASAP 3020 仪器上进行氮气吸附-脱附测试获得,测试前先将样品在 150 °C 真空条件下活化 5 h,测量温度为液氮温度(77 K)。催化剂的透射电子显微镜(TEM)测试在 JEM-1010 仪器上完成,加速电压为 100 kV。HPW 的实际含量通过在 ARL-9800 仪器上进行 X 射线荧光(XRF)测试获得。催化剂的热重分析(TG)在 STA 449C-Thermal Star 300(Netzsch)仪器上完成,测试条件:空气气氛,以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率,从室温升到 800 °C。

催化剂对异丁烷的吸附-脱附性能测试在多功能吸脱附仪 TP-5080(天津先权有限公司)上进行,具

体操作如下:取 100 mg 催化剂压片过筛得到 30~60 目的样品小颗粒,然后将颗粒样品置于石英管中并放在测试仪器的加热炉中,首先在 30 mL·min⁻¹ 的氮气气氛、150 °C 条件下将样品活化 1 h,然后冷却至室温,吸附异丁烷气体 1 h,接着将温度升至 180 °C,用 TCD 检测器记录异丁烷脱附信号。

1.4 催化剂的性能测试

催化剂催化异丁烷/丁烯烷基化反应在气固相反应床上进行,具体步骤如下:将制备的催化剂粉末压片过筛得到 30~60 目的固体小颗粒,然后取 200 mg 固体小颗粒放到 U 型石英管中,通入 30 mL·min⁻¹ 的氮气,在 150 °C 活化 1 h,然后切换成异丁烷和丁烯气体,通过调节烷烯比和反应温度获得合适的反应条件。为了防止液体产物在管路中凝聚,气体管路外均缠有加热带,并设定其温度为 120 °C。反应后的产物通过气相色谱(GC-9860)在线分析,色谱柱型号为 Agilent HP-AL/S,50 m $\times$ 0.53 mm,检测器为氢火焰离子化检测器(FID 检测器)。

2 结果与分析

2.1 催化剂表征结果分析

不同负载量的 HPW/SiO₂ 样品的 XRD 表征结果如图 2(a)所示。由图可知,当 HPW 负载量在 10%

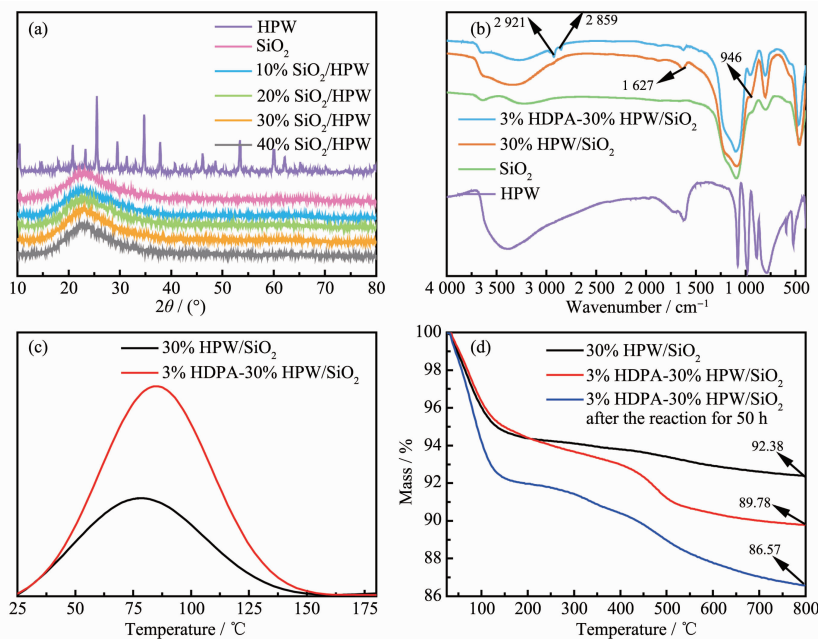


图 2 (a) 不同负载量的 HPW/SiO₂ 的 XRD 图; (b) 载体和催化剂的 FT-IR 谱图; (c) HDPA 修饰前后催化剂对异丁烷的吸附-脱附曲线; (d) 催化剂的 TG 测试结果

Fig.2 (a) XRD patterns of HPW/SiO₂ catalysts with various HPW loadings; (b) FT-IR spectra of carrier and catalysts; (c) Absorption-desorption curves of *i*-C₄H₁₀ by catalysts before and after HDPA modification; (d) Results of TG tests of catalysts

~40%之间时,XRD图中均未出现HPW的晶相衍射峰,这说明HPW均匀地分散在SiO₂的表面,未发生大量堆积。之前也有文献证明当HPW的负载量小于50%时,HPW以单分子层形式均匀地分散在SiO₂载体上^[18]。

为了探究HPW在SiO₂载体表面的负载情况并判断HDPA是否被成功地修饰到了催化剂表面,我们对30% HPW/SiO₂和3% HDPA-30% HPW/SiO₂样品进行了FT-IR光谱表征。由图2(b) FT-IR表征结果可以看出,对于30% HPW/SiO₂样品,在946和1 621 cm⁻¹出现了HPW的特征峰,但由于SiO₂和HPW的部分出峰位置重合,且二者之间的作用力较强,HPW其他位置的特征峰并不明显^[18]。经HDPA修饰后,3% HDPA-30% HPW/SiO₂样品在2 938和2 869 cm⁻¹处出现了2个新的特征峰,应归属于HDPA上烷基链的伸缩振动峰^[20],这一结果说明通过浸渍法我们成功地将HDPA修饰到了HPW/SiO₂表面。

图2(c)为HDPA修饰前后催化剂对异丁烷的吸附-脱附曲线。从图中可以看出,3% HDPA-HPW/SiO₂对异丁烷的吸附能力明显优于HPW/SiO₂样品,我们推测这是由于经HDPA修饰后,催化剂表

面亲油性增强,且HDPA的十六烷基尾链与异丁烷的作用较强,从而提高了催化剂对异丁烷的捕获能力。由于在酸性催化剂表面,高浓度的丁烯在很低的温度下即发生聚合反应,单独的丁烯吸附-脱附曲线难以获得。考虑到催化剂对异丁烷吸附能力的增强,且反应物中异丁烷浓度远高于丁烯($n_{i-C_4H_{10}}/n_{C_4H_8}=20$),这些条件应该十分有助于异丁烷与丁烯之间的烷基化反应。

接下来我们又对30% HPW/SiO₂和3% HDPA-30% HPW/SiO₂样品进行了热重分析,样品的失重曲线如图2(d)所示。从图中可以看出,经HDPA修饰后,样品失重量提高了约2.6%,而HDPA的理论修饰量为3%,我们推测这是由于在样品的合成过程中,150℃焙烧步骤导致少量烷基链断裂,从而使HDPA的实际修饰量少于3%。反应50 h后,催化剂的失重又增加了3.21%,这说明反应后催化剂表面产生了积碳。

图3给出了样品的透射电镜(TEM)照片及其表面亲疏水性的宏观测试结果。从图3(a)可以看出,所选用的SiO₂具有纳米微球结构,大小均匀,尺度为10~20 nm。负载30%磷钨酸后,图3(b)中HPW/SiO₂催化剂依然只呈现出与载体一致的形貌,这说明磷

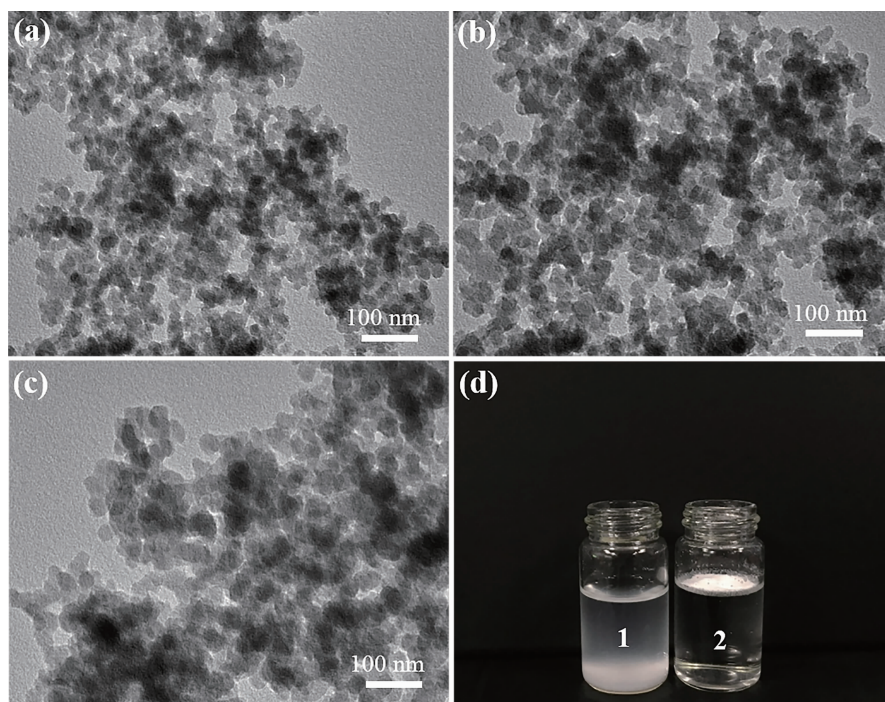


图3 (a~c) 样品的透射电镜表征图: (a) SiO₂, (b) 30% HPW/SiO₂, (c) 3% HDPA-30% HPW/SiO₂; (d) 疏水性能测试: 1: 30% HPW/SiO₂, 2: 3% HDPA-30% HPW/SiO₂

Fig.3 (a~c) TEM images of samples: (a) SiO₂, (b) 30% HPW/SiO₂, (c) 3% HDPA-30% HPW/SiO₂; (d) Hydrophobic performance tests: 1: 30% HPW/SiO₂; 2: 3% HDPA-30% HPW/SiO₂

钨酸是以均匀分散的形式位于载体的表面的,没有产生大量的堆积,和 XRD 表征结果一致。图 3(c)说明表面经 HDPA 修饰后,所得催化剂依然以单分散纳米颗粒为主。

为了测试样品的亲疏水性能变化,我们分别将等量的 30% HPW/SiO₂ 和 3% HDPA-30% HPW/SiO₂ 投放到盛有同样体积水的小瓶中,经搅拌与静置之后,拍摄其存在状态。从图 3(d)中可以看出 30% HPW/SiO₂ 全部以粉末状沉到了烧杯的底部,而 HDPA-HPW/SiO₂ 因表面十六烷基链的修饰都浮在

了水的表面,且因疏水性较强,部分粉末聚集成球状小颗粒,这说明经 HDPA 修饰后,催化剂表面从亲水性转变成亲油性。

表 1 给出了 HPW 的实际含量以及样品的比表面积和孔体积信息。由于 HPW 是以均匀分散的形式位于载体表面的,负载 30% 的 HPW 后,样品的比表面虽有所降低,但依然可达 252 m²·g⁻¹,进一步修饰上 3% 的 HDPA 后,样品的比表面积和孔体积有所减少。

表 1 样品中 HPW 的实际含量和结构性质

Table 1 HPW actual loading determined by XRF and textural property of prepared catalysts

Sample	Actual load of HPW / % (w/w)	Surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume / (m ³ ·g ⁻¹)
SiO ₂	—	296	0.73
30% HPW/SiO ₂	27.6	252	0.67
3% HDPA-30% HPW/SiO ₂	25.3 ^a , 24.2 ^b	248	0.55

^a before the reaction; ^b after the reaction.

2.2 催化性能分析

图 4 为所制备的催化剂对异丁烷/丁烯烷基化反应的催化性能和稳定性测试结果。从图 4(a)中可以看出,纯 HPW 的催化活性较低,当将其负载到 SiO₂ 上后,丁烯转化率大幅度提高。而进一步在 HPW/SiO₂ 表面修饰上 3% 的 HDPA 后,丁烯的转化率又有些许下降,我们推测这是由于修饰上的 HDPA 遮挡了部分 HPW,催化剂表面有效酸位点减少,从而导致催化活性略微下降。

对于异丁烷/丁烯烷基化反应,产物中 C₈ 化合物的选择性和三甲基戊烷(TMP)在 C₈ 化合物中所占的比例越高,得到的烷基化汽油的辛烷值越高。从图 4(b)中可以看出,对于纯 HPW, C₈ 化合物的选择性和 TMP 在 C₈ 中所占的比例都较低,而将其负载到 SiO₂ 上后,HPW 高度分散在 SiO₂ 表面,有助于 C₈ 产物及时地从活性位点脱离,减少其进一步聚合,从而提高了 C₈ 化合物和 TMP 的选择性。经 HDPA 修饰后, C₈ 化合物和 TMP 的选择性都优于 HPW/SiO₂ 催化剂,这是由于表面修饰的 HDPA 提高了催化剂表面对烃类化合物的吸附性能,且由于反应物中异丁烷的量远大于丁烯的量($n_{i-C_4H_{10}}/n_{C_4H_8}=20$),导致催化剂对异丁烷吸附量的提高远大于丁烯,这极大地增加了催化剂表面异丁烷的浓度,降低了丁烯的浓度,从而促进了异丁烷/丁烯烷基化反应,减少了烯烃自聚合副反应的发生,提高了 C₈ 化合物和 TMP 的选择性。

此外,从图 4(a)和 4(b)中我们还可以看出随着 HPW 负载量的增加(10%~40%范围内)丁烯的转化率、C₈ 化合物及 TMP 在 C₈ 化合物中所占的比例都呈先增加后降低的趋势,当 HPW 的负载量为 30% 时,催化剂的性能最好。我们推测这是由于 HPW 的负载量在 10%~30% 区间时,随着 HPW 负载量的增加,催化剂表面酸强度逐渐增加,从而使丁烯的转化率逐渐提高,但当进一步提高 HPW 的负载量时(从 30% 提高到 40%),导致催化剂比表面积下降较多,从而致使催化性能下降。

接下来我们又以 HDPA-30% HPW/SiO₂ 催化剂为例,探究了 HDPA 的修饰量对催化性能的影响。反应结果如图 4(c)所示。从图中可以看出,随着 HDPA 修饰量的增加(1%~5% 范围内),丁烯的转化率逐渐下降,而产物中 C₈ 化合物的选择性以及 TMP 在 C₈ 化合物中所占的比例都呈先增加后降低的趋势。我们推测丁烯转化率下降是由于当 HDPA 的修饰量增加时,HDPA 遮挡了催化剂表面较多的酸性位点,从而使催化活性降低。而产物中 C₈ 化合物的选择性及 TMP 在 C₈ 化合物中所占的比例受催化剂表面的酸性和异丁烷浓度的共同影响,一方面随着 HDPA 量的增加,提高了催化剂表面异丁烷的浓度,促进了异丁烷/丁烯烷基化反应而减少丁烯自聚合副反应的发生;但另一方面,随着 HDPA 的修饰量的增加,HDPA 遮挡了催化剂表面较多的酸位点,有效酸位点减少,不利于异构反应的发生,又导致聚合

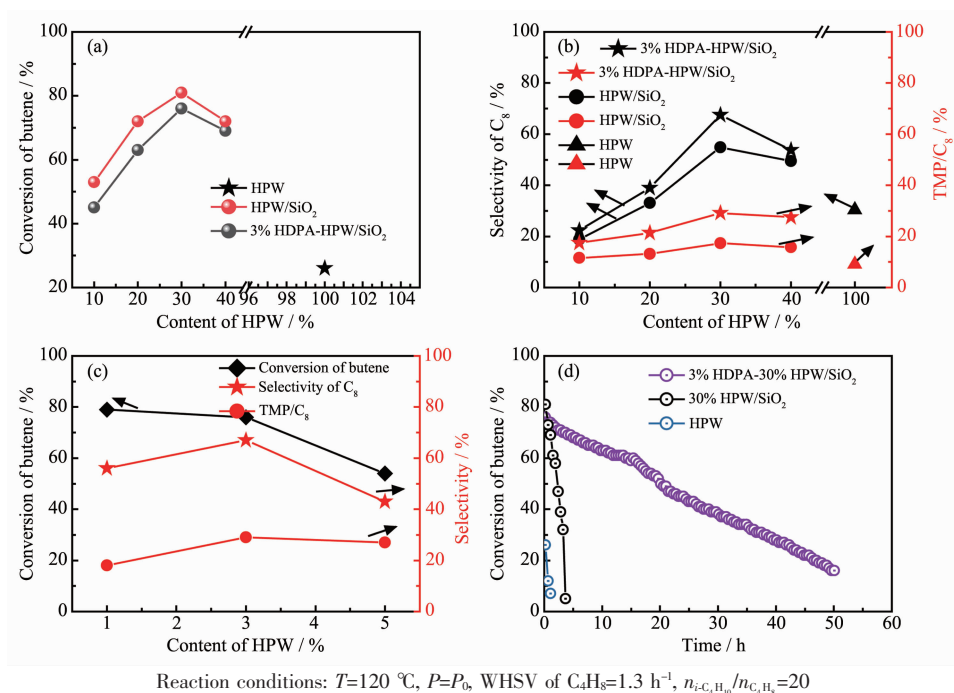


图 4 HPW 含量对丁烯转化率 (a) 和产物选择性 (b) 的影响; HDPA-30% HPW/SiO₂ 催化剂中 HDPA 的含量对反应性能的影响 (c); 催化剂稳定性测试 (d)

Fig.4 Effects of HPW content on butene conversion (a) and product selectivity (b); Effects of HDPA content of HDPA-30% HPW/SiO₂ catalysts on reaction performances (c); Stability tests of prepared catalysts (d)

反应增多(各反应对酸强度的要求:裂解反应>异构反应>聚合反应),所以受催化剂表面酸强度和异丁烷浓度的共同影响,产物中 C₈ 化合物的选择性以及 TMP 在 C₈ 化合物中所占的比例随 HDPA 修饰量的增加呈现先增加后降低的趋势,当 HDPA 的修饰量为 3% 时,催化剂表面的异丁烷浓度和有效酸位点适中,对 C₈ 化合物和 TMP 具有更好的选择性。

从以上的反应结果可知当 HPW 的负载量为 30%, HDPA 的修饰量为 3% 时,催化剂表面的酸量和异丁烷浓度适中,催化剂具有最优的催化性能,此时丁烯的转化率为 76%, C₈ 化合物的选择性为 67%, TMP 在 C₈ 化合物中所占的比例为 30%。

图 4(d) 为催化剂的稳定性测试。从图中可以看出,对于纯 HPW 和 HPW/SiO₂ 催化剂,由于烯烃聚合副反应在催化剂表面产生大量积碳,导致催化剂快速失活^[18-19]。而经 HDPA 修饰后,极大地增加了催化剂表面异丁烷的浓度,降低了丁烯的浓度,从而促进了异丁烷/丁烯烷基化,减少了烯烃自聚合副反应的发生和催化剂表面积碳的产生,从而延长了催化剂的寿命,反应 50 h 后,丁烯的转化率仍可达 20%。表面 HDPA 修饰极大地抑制了催化剂表面积碳的生成,提高了烷基化反应的选择性以及催化剂的寿

命,虽然未能完全抑制催化剂的失活,但结果提示我们在未来的工作中可以对修饰剂的尾链进行改造,包括改性主链与增加支链,进一步增强其对异丁烷的吸附,减弱对烯烃聚合物的容留作用,提高催化剂的综合性能。

为了探究催化剂表面修饰的 HDPA 在反应条件下的热稳定性,我们将 500 mg 3% HDPA-30% HPW/SiO₂ 样品置于 U 型反应管中,在 30 mL·min⁻¹ 氮气流中加热到反应温度(120 °C)并维持 60 h,尾气经气相色谱在线检测,发现仅在前 1 h 内有极少量有机物从样品上脱出,此后再无可检测有机物出现。加热 60 h 后样品的重量几乎没有改变,且依然能漂浮在水的表面。这些结果证明在反应温度下,催化剂表面的 HDPA 有极少量的断裂脱落现象,但大部分 HDPA 能够在催化剂表面长期稳定地存在。此外, XRF 表征结果(表 1)表明反应前后 HPW 的含量也几乎不变。

3 结 论

通过浸渍法,我们成功地将十六烷基膦酸修饰到了 HPW/SiO₂ 的表面,得到了类似悬铃木果实结构的催化剂(HDPA-HPW/SiO₂),并将其应用到异丁

烷/丁烯的烷基化反应中。结果表明,和普通的负载型杂多酸(HPW/SiO₂)相比,HDPA-HPW/SiO₂ 催化剂表面对烃类的吸附能力提高,极大地增加了催化剂表面异丁烷的浓度,促进异丁烷/丁烯烷基化反应,减少烯烃自聚合副反应的发生,提高了 C₈ 化合物和 TMP 的选择性,延长了催化剂的寿命。当 HPW 的负载量为 30%,HDPA 的修饰量为 3%时,催化剂表面的酸量和亲油性适中,具有最优的催化性能,其中丁烯的转化率为 76%,C₈ 化合物的选择性为 67%,TMP 在 C₈ 化合物中所占的比例为 30%。

参考文献:

- [1] Liu Z, Tang X J, Hu L F, et al. *China Pet. Process. Petrochem. T.*, **2016**,**18**(2):63-69
- [2] SUN Wen-Dong(孙闻东), ZHAO Zhen-Bo(赵振波), WU Yue (吴越), et al. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section*(石油学报:石油加工), **2001**,**17**(3):1-8
- [3] Aschauer S, Schilder L, Korth W, et al. *Catal. Lett.*, **2011**, **141**(10):1405-1419
- [4] Cui P, Zhao G Y, Ren H L, et al. *Catal. Today*, **2013**,**200**: 30-35
- [5] Albright L F, Spalding M A, Kopser C G, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**,**27**(3):386-391
- [6] Petkovic L M, Ginosar D M. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2004**,**275**: 235-245
- [7] Yoo K, Burckle E C, Smirniotis P G. *Catal. Lett.*, **2001**,**74**: 85-90
- [8] Blasco T, Corma A, Martinez A, et al. *J. Catal.*, **1998**,**177**(2): 306-313
- [9] Platon A, Thomson W J. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2005**,**282**(1/2):93-100
- [10] Smirnova M Y, Toktarev A V, Ayupov A B, et al. *Catal. Today*, **2010**,**152**(1/2/3/4):17-23
- [11] ZHANG Long(张龙), ZHANG Ji-Yan(张继炎), TENG Li-Hua(滕丽华), et al. *J. Mol. Catal.*(分子催化), **2003**,**1**:56-60
- [12] Yoo K, Burckle E C, Smirniotis P G. *J. Catal.*, **2002**,**211**(1): 6-18
- [13] Smirnova M Y, Urguntsev G A, Ayupov A B, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2008**,**344**(1/2):107-113
- [14] Gore R B, Thomson W J. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1998**,**168**(1): 23-32
- [15] Chellappa A S, Miller R C, Thomson W J. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**,**209**(1/2):359-374
- [16] Klingmann R, Josl R, Traa Y, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2005**,**281**(1/2):215-223
- [17] Shen W, Gu Y, Xu H L, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2010**, **377**(1/2):1-8
- [18] RUAN Yu-Hong(阮宇红), LIU Yao-Fang(刘耀芳), LIU Zhi-Chang(刘植昌). *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2004**,**25**(12): 948-954
- [19] ZHAO Zhen-Bo(赵振波), SUN Wen-Dong(孙闻东), YANG Xiang-Guang(杨向光), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2000**,**16**(7):613-620
- [20] Sahoo Y, Pizem H, Fried T, et al. *Langmuir*, **2001**,**17**(25): 7907-7911