

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 29/06

C07C 15/085



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02116359.6

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1197652C

[22] 申请日 2002.3.28 [21] 申请号 02116359.6

[71] 专利权人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15 号

共同专利权人 中国石化北京燕化石油化工股份有限公司

[72] 发明人 陈标华 曹 钢 李成岳 李英霞

耿晓棉 严子璇

审查员 许 俊

[74] 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司

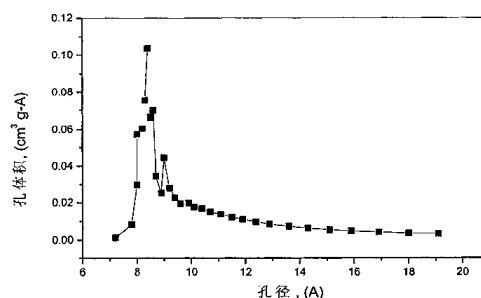
代理人 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 4 页

[54] 发明名称 一种合成的磷-混合稀土- β -沸石、其制备方法及其应用

[57] 摘要

本发明公开了一种合成的磷-混合稀土- β -沸石,以该沸石的总重量计,它含磷为 0.5—5.0 重量%、镧为 0.05—0.5 重量%、铈为 0.05—0.5 重量%,余量为 β -沸石和粘结剂无定型 Al_2O_3 。平均孔径为 9.0—9.3 Å,酸量为 8.0— 10.0×10^{20} 活性位/克。它是用磷源、混合稀土元素源、铝源、硅源、钠源、四乙基铵阳离子源、水和有机溶剂配制成溶液进行反应后,经晶化而制备。本发明还公开了合成的磷-混合稀土- β -沸石在丙烯和苯烷基化反应制异丙苯中的应用。



1. 一种合成的磷-混合稀土- β -沸石, 其重量组成为: 磷 0.5-5.0 重量%、镧 0.05-0.5 重量%、铈 0.05-0.5 重量%、余量为 β -沸石及其粘结剂无定型 Al_2O_3 , 其中等强度酸量占总酸量的 85-95%, 酸量为 $8.0-10.0 \times 10^{20}$ 活性位/克, 平均孔径为 9.0-9.3 Å, 该合成的磷-混合稀土- β -沸石是用磷源、混合稀土元素源与合成 β -沸石的其它原料一起通过合成反应制备的。
2. 权利要求 1 所述的 β -沸石的制备方法, 该方法包括:
 - (1) 将合成原料铝源、钠源、磷源、混合稀土元素源、四乙基铵阳离子源、硅源、有机溶剂和水混合制备原料混合物的步骤;
 - (2) 原料混合物搅拌加热反应步骤;
 - (3) 结晶步骤;
 - (4) 产物的过滤、洗涤步骤;
 - (5) 干燥步骤;
 - (6) 氯化铵水溶液交换步骤;
 - (7) 干燥步骤;
 - (8) 煅烧步骤。
3. 按权利要求 2 所述的制备方法, 其中, 反应步骤是在室温至 80°C 的温度下进行。
4. 按权利要求 2 所述的制备方法, 其中, 结晶步骤包括在 120°C 温度下晶化 24 小时后, 再在 150°C 温度下晶化 48 小时。
5. 按权利要求 2 所述的制备方法, 其中, 硅源是硅溶胶、铝源是偏铝酸钠、磷源是氨基亚磷酸、混合稀土元素源是硝酸镧和硝酸铈、四乙基阳离子源是四乙基氢氧化铵、有机溶剂是己烷。
6. 权利要求 1 所述的合成磷-混合稀土- β -沸石在由苯与丙烯进行烷基化反应制备异丙苯反应中的应用。

一种合成的磷-混合稀土- β -沸石、

其制备方法及其应用

技术领域

本发明涉及一种 β 沸石,更具体地说涉及一种合成的磷-合稀土(镧和铈)- β 沸石,涉及该沸石的制备方法和在丙烯和苯进行烷基化反应制备异丙苯中的应用。

背景技术

异丙苯是重要的有机化工原料,主要用来生产苯酚和丙酮。在催化剂的存在下,丙烯和苯进行烷基化反应,生成异丙苯和少量的二异丙苯,二异丙苯和苯进行烷基转移反应,生成异丙苯。

目前,工业上进行苯与丙烯烷基化的反应大多采用弗瑞德-克来福特催化剂(烃化催化剂)。较有代表性的是美国UOP公司采用的固体磷酸催化剂和日本三井油化采用的三氯化铝络合物催化剂。固体磷酸催化剂选择性差,收率低;三氯化铝催化剂活性虽高,但是对设备的腐蚀性严重,并产生大量必须处理才能排放的污水。因此,人们强烈期望催化活性高、选择性又好、对设备无腐蚀、对环境无污染的沸石催化剂,以满足工业生产日益增加的要求。

经过人们研究发现,Y-沸石、RE-Y沸石和 β -沸石均可用于由苯和丙烯经烷基化反应生成异丙苯。沸石的活性和选择性主要取决于沸石本身的酸性质。为了进一步提高沸石的活性和选择性,人们对沸石进行改性。为此提出了许多调整沸石酸强度的方法,归纳起来主要的有两种:其一是高温水蒸汽处理法,使沸石骨架结构发生变化,晶胞收缩,晶间距离缩短;另一种方法是离子交换法,这是使沸石的阳离子类型发生变化,导致沸石结构中电场分布和酸性中心发生变化。

U. S. 5, 081, 323 公开了将一种使用经铵盐或稀土离子交换或水蒸汽高温处理改性的 β -沸石用于制备异丙苯的反应,在温度为

160℃, 压力为 4MPa 的条件下, 丙烯的转化率为 100%, 而异丙苯的选择性为 93-94%, 反应在较高温度下进行, 对设备的要求严格, 沸石的使用寿命短。

EP0521554A2 披露了磷酸改性的 Y-沸石在合成异丙苯反应中的应用, 在温度为 170℃, 压力为 3MPa 的条件下, 苯转化率为 11%, 而异丙苯的选择性为 92-93%。反应在较高温度和压力下进行, 对设备要求高, 且转化率低, 后处理负荷量大, 不能够于工业生产。

CN85102764A 公开了一种用磷和混合稀土改性的 ZSM-5 沸石催化剂、其制备方法及其沸石催化剂在甲苯歧化和甲苯与乙烯的烷基化反应中的应用。该沸石催化剂是先用 10 重量%的磷酸溶液浸渍沸石、经干燥、焙烧后, 再用 5-20 重量%的硝酸铜溶液浸渍、蒸干、焙烧; 或用磷酸和混合稀土的混合溶液浸渍沸石经干燥、焙烧制备。该专利没有提示所述的改性沸石催化剂在苯与丙烯烷基化反应制异丙苯中的应用。

CN1125641A 揭示了一种用于异丙苯合成的沸石催化剂, 该沸石催化剂是通过用 Y-沸石、RE-Y-沸石或 β -沸石通过离子交换: I 型交换: 用铵盐水溶液或盐酸水溶液在沸腾下处理沸石; II 型交换: 用无机盐水溶液沸腾处理沸石; III 型交换: 用磷酸与磷酸镁或氯化物水溶液处理沸石。经这样处理过的沸石, 在用于由苯与丙烯合成制备异丙苯的反应中时, 反应可在较低的温度和压力下进行, 催化活性高, 丙烯转化率可达 100%, 但是异丙苯的选择性只有 90%。

如上所述, 现有技术中的改性沸石用于制备异丙苯时, 不是对设备的要求严格, 就是对异丙苯的选择性低或是沸石的使用寿命短。针对这些问题, 本发明人通过对现有技术的分析发现, 现有技术中都是在沸石合成后, 通过各种方法如高温高压下进行水热处理或离子交换法来实现对沸石进行改性。这些方法可能存在的沸石的酸性调变不均匀、沸石孔结构的改变有限等缺陷。本发明人提出, 将用于沸石的改性剂加入沸石合成所使用的原料中。换句话说, 由于在沸石的合成原料中有改性剂存在, 在沸石的合成过程中改性剂就发挥了对沸石孔结构及酸性质的调变作用, 生成孔径较集中、具有单一中等强度的酸活性位的沸石, 从而完成

了本发明。

发明内容

本发明的目的是提供一种合成的磷-混合稀土- β -沸石。

本发明的第二个目的是提供所述合成的磷-混合稀土- β -沸石的制备方法。

本发明的第三个目的是提供所述合成的磷-混合稀土- β -沸石在合成异丙苯中的应用。

本发明合成的磷-混合稀土- β -沸石具有单一中等强度的酸活性位，并对其孔结构进行修饰，使该沸石保持较高活性的同时，提高对目的产物的选择性，减少副产物的生成，达到缓解沸石因积炭失活，延长其使用寿命，节省原料，降低成本的目的。

本发明合成的磷-混合稀土- β -沸石中各组成的重量百分比为：磷 0.5-5.0 重量%、镧 0.05-0.5 重量%、铈 0.05-0.5 重量%，余量为 β -沸石（ $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=20-50:1$ ）和粘结剂无定型 Al_2O_3 。

本发明合成的磷-混合稀土- β -沸石保持了 β -沸石的基本晶体结构，中等强度（400-550℃脱附）的酸量占总酸量（200-700℃脱附）的 85-95%，酸量为 $8.0-10.0 \times 10^{20}$ 活性位/克，平均孔径为 9.0-9.3Å。

本发明合成的磷-混合稀土- β -沸石的制备方法包括以下步骤：

- （1）将合成原料铝源、钠源、磷源、混合稀土元素源、四乙基铵阳离子源、硅源、有机溶剂和水混合制备原料混合物的步骤；
- （2）原料混合物搅拌加热反应步骤；
- （3）结晶步骤；
- （4）产物的过滤、洗涤步骤；
- （5）干燥步骤；
- （6）氯化铵水溶液交换步骤；
- （7）干燥步骤；

(8) 煅烧步骤。

按照本发明方法的一个优选方案,本发明合成的磷-混合稀土- β -沸石的制备方法包括以下步骤:

(1) 将合成原料铝源、钠源、磷源、混合稀土元素源、四乙基铵阳离子源、硅源、有机溶剂和水混合制备原料混合物的步骤;

(2) 原料混合物搅拌加热,在室温至 80℃ 反应 4-10 小时的步骤;

(3) 在 120℃ 温度下晶化 24 小时后,再在 150℃ 温度下晶化 48 小时的步骤;

(4) 产物的过滤、洗涤步骤;

(5) 干燥步骤;

(6) 氯化铵水溶液交换步骤;

(7) 干燥步骤;

(8) 煅烧步骤。

在本发明中所使用的硅源没有特别限制,它选自硅溶胶、硅凝胶或无定形硅铝酸盐中的一种或一种以上的混合物,优选硅溶胶。

在本发明中所使用的铝源没有特别限制,它选自氢氧化铝溶胶、偏铝酸钠、无定形偏铝酸盐或其混合物中的一种或一种以上的混合物,优选氢氧化铝溶胶或偏铝酸钠。

在本发明中所使用的磷源没有特别限制,它选自磷酸、亚磷酸或氨基亚磷酸中的一种或一种以上的混合物,优选氨基亚磷酸。

在本发明中所使用的混合稀土元素源没有特别限制,混合稀土元素源是指镧、铈 的混合物的硝酸盐或氯化物,优选镧和铈的氯化物。

在本发明中所使用的四乙基阳离子源没有特别限制,它选自四乙基氢氧化铵、四乙基卤化铵或它们的混合物;四乙基卤化铵选自四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四乙基碘化铵或它们的混合物。

在本发明中所使用的有机溶剂没有特别限制,可在室温下为液态或与水混溶的任何有机溶剂,如 C_{4-12} 烷烃中的一种或它们的混合物,优选己烷。

本发明合成的磷-混合稀土- β -沸石在保持 β -沸石的基本晶体结构同时,具有比较单一的、中等强度的酸中心活性位,酸量有所增加,孔径分布更集中等特点。本发明提供的 β -沸石的制备方法采用有机物为溶剂,减少了水和模板剂的使用量;在沸石的合成过程中加入磷化合物和稀土元素,直接对 β -沸石的孔结构进行调变、改变酸强度的分布,不必要进行改性后处理,简化了制备流程,有利于 β -沸石的工业化生产。在催化剂活性稍有提高的同时,大大提高了对异丙苯的选择性。

附图说明

图 1 示出了市售 β -沸石的 X 射线衍射谱图。

图 2 示出了磷-混合稀土改性的市售 β -沸石的 X 射线衍射谱图。

图 3 示出了本发明合成的磷-混合稀土- β -沸石的 X 射线衍射谱图。

图 4 示出了市售 β -沸石的孔分布。

图 5 示出了磷-混合稀土改性的市售 β -沸石的孔分布。

图 6 示出了实施例 3 的合成的磷-混合稀土- β -沸石的孔分布。

图 7 示出了的合成的磷-混合稀土- β -沸石(实施例 3)、磷-混合稀土改性的市售 β -沸石和市售 β -沸石对异丙苯的选择性对比结果。

图 8 示出了的合成的磷-混合稀土- β -沸石(实施例 3)、磷-混合稀土改性的市售 β -沸石和市售 β -沸石对异丙苯的活性对比结果。

从图 1-3 可以看出,用磷和混合稀土改性的市售 β -沸石、按本发明方法合成的磷-混合稀土- β -沸石与市售 β -沸石的 X 射线衍射谱图非常相似。也就是说,它们都保持了 β -沸石结晶的晶体结构。

但是,从图 4-6 看出,本发明方法合成的磷-混合稀土- β -沸石孔径为 8-9Å 的孔体积要比市售 β -沸石和用磷和混合稀土改性的市售 β -沸石同孔径的孔体积极高得多,这就表明,本发明合成的磷-混合稀土- β -沸石与市售 β -沸石和用磷和混合稀土改性的市售 β -沸石的孔结构不相同。换句话说,本发明合成的磷-混合稀土- β -沸石比市售 β -沸石和用磷和混合稀土改性的市售 β -沸石孔径分布更集中。

具体实施方式

下面用实施例进一步详细描述本发明,但本发明不受这些实施例的限制。

酸量和酸分布的测定方法:

设备-----热重仪(北京光学仪器厂)

方法-----称取一定量的样品放入天平中,通氮气,升温脱水至恒重,在 200℃通吡啶至恒重,根据式(1)计算酸量。然后以 10℃/

分程序升温，根据吡啶脱附量与温度的关系确定酸分布。

$$\frac{\text{吸附吡啶量 (g)}}{\text{吡啶分子量} \times \text{沸石量}} \times 6.02 \times 10^{20} \text{ 活性位/克} \quad (1)$$

实施例 1

在 5L 的高压釜中，加入 29.5 克氢氧化钠（分析纯，50%的溶液，北京益利精细化学品有限公司）、13.37 克 $\text{Al}(\text{OH})_3$ （分析纯，水含量 32-35，西安化学采购站经销）、77.1 克四乙基氢氧化铵（含量 25%，北京兴福精细化工厂）、340 克软化水、1500 毫升正己烷（北京燕山石油化工股份有限公司）进行搅拌，然后加入 164.1 克硅胶（含 90% SiO_2 ，化学纯，青岛海洋化工厂）、含 1.5 克磷的氨基亚磷酸（分析纯）、和 0.2 克硝酸铜、0.2 克硝酸铈（分析纯）。该反应混合物的组成（按摩尔比计）为： $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2=0.05$ ， $\text{NaOH}:\text{SiO}_2=0.15$ ， $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=30$ 。将混合物充分搅拌后，在 60°C 下反应 6 小时。在 120°C 下晶化 24 小时后，再升温至 150°C ，晶化 48 小时。压力为饱和蒸汽压。反应终止后，成品与母液分离，经过滤、洗涤并在 150°C 下干燥得成品。经过 NH_4Cl 水溶液交换 3 次， 100°C 干燥 5 小时，以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 程序升温至 500°C 后煅烧 5 小时，制得磷-混合稀土- β -沸石。X 光衍射（XRD）分析的结果如图 3 所示。测试是在日本岛津公司 XD-DI 型 X 射线衍射仪测定。

所制得的磷-混合稀土- β -沸石的酸性质的测试结果示于表 2

所制得的磷-混合稀土- β -沸石的孔结构和比表面积列于表 3。

实施例 2

除了 NaOH 的量改为 15.7 克、含 4.8 克磷的氨基亚磷酸、0.3 克硝酸铜、0.1 克硝酸铈（分析纯）外，按与实施例 1 相同的步骤进行制备，制得的磷-混合稀土- β -沸石经 X 光衍射（XRD）分析结果与图 3 基本相同。酸性质的测试结果列于表 3，孔结构和比表面分析结果列于表 3。

实施例 3

除了 NaOH 的量改为 15.7 克、含 4.8 克磷的氨基亚磷酸外，按与

实施例 1 相同的步骤进行制备, 制得的磷-混合稀土- β -沸石经 X 光衍射 (XRD) 分析结果与图 3 基本相同。酸性质测试结果列于表 2, 孔结构和比表面分析结果列于表 3。

实施例 4

控制 $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 SiO_2 的量不变, 改变 $\text{TEAOH}:\text{SiO}_2=0.15$, 以及用 0.3 克硝酸镧、0.2 克硝酸铈, 按照实施例 1 相同的步骤进行制备后, 经过 NH_4Cl 水溶液交换 4 次, 120°C 干燥 7 小时, 以 $30^\circ\text{C}/\text{分}$ 程序升温至 510°C 后煅烧 8 小时。制得的磷-混合稀土- β -沸石经 X 光衍射 (XRD) 分析结果与图 3 基本相同。酸性质测试结果列于表 2, 孔结构和比表面列于表 3。

对比例

市售 β -沸石 100 克, 按含 1.5 重量%磷、0.1 重量%镧和 0.1 重量%铈的量, 将氨基亚磷酸、硝酸镧和硝酸铈溶于 500 毫升去离子水中制成溶液。将 β -沸石置于上述溶液中, 搅拌下沸腾处理 6 小时, 制得磷-混合稀土改性市售 β -沸石, 图 2 示出了经磷-混合稀土改性的市售 β -沸石的 X 光衍射 (XRD) 分析结果。

市售 β -沸石的性能示于表 1。

表 1 市售 β -沸石的性能

组成	钠 (重量%)	$\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$	结晶度 (%)	失重 (%)
	0.1	26.5	98	2.8

酸性质的测试结果示于表 2

所制得的磷-混合稀土改性的市售 β -沸石的孔结构和比表面积列于表 3。

表 2 酸性质

	酸 量	酸分布 (%)
--	-----	---------

	10^{20} 活性位 / 克 β -沸石	250-400℃	400-550℃	550-700℃
市售 β -沸石	6.36	25.3	57.8	16.9
磷-混合稀土改性的市售 β -沸石 (对比例)	7.51	20.3	70.6	9.1
实施例 1 的 P-RE- β -沸石	8.5	5.0	93.2	1.8
实施例 2 的 P-RE- β -沸石	10.01	8.9	90.2	0.9
实施例 3 的 P-RE- β -沸石	8.18	5.7	92.2	2.1
实施例 4 的 P-RE- β -沸石	8.8	3.9	95.0	1.1

表 1 中的数据说明, 按本发明合成的 β -沸石的酸量有所增加, 酸分布比较集中在中等强度 (400-550℃) 的区域。这是本发明 β -沸石的有利性质。

所制得的磷-混合稀土- β -沸石的孔结构和比表面积列于表 3。

表 3 孔结构和比表面

	比表面积 (米 ² /克)	平均孔径 (Å)	最可几孔径 (Å)
市售 β -沸石	422.21	9.903	8.4
磷-混合稀土改性的市售 β -沸石 (对比例)	412.21	9.97	8.4
实施例 1 的 P-RE- β -沸石	425.02	9.25	8.4
实施例 2 的 P-RE- β -沸石	420.02	9.1	8.4

实施例 3 的 P-RE- β -沸石	421.08	9.08	8.4
实施例 4 的 P-RE- β -沸石	430.02	9.289	8.4

表 3 中的数据说明, 按本发明合成的 β -沸石的平均孔径($\text{\AA}$) 更靠近最可几孔径($\text{\AA}$), 也即孔径分布更为集中。

实施例 5

按实施例 3 方法合成的磷-混合稀土- β 沸石、对比例的磷-混合稀土改性的市售 β 沸石、及市售 β -沸石各 2.65g 样品(100-120 目), 在苯 100ml、丙烯(液) 20ml/时、相当于气相 100ml/分、反应温度 75℃的实验条件下, 对它们的催化活性和选择性进行评价, 其结果列于表 4。

表 4 活性和选择性

反应时间 (分)	合成的磷-混合稀土- β 沸石		磷-混合稀土改性的市售 β 沸石		市售 β -沸石	
	活性 (%)	选择性 (%)	活性 (%)	选择性 (%)	活性 (%)	选择性 (%)
20	5.8	98.6	5.5	98.7	6.7	98.0
40	13.0	98.2	11.4	97.7	12.1	97.4
60	19.5	97.3	15.5	96.6	18.3	96.9
80	23.9	96.6	21.2	95.6	22.3	95.4
100	27.6	95.7	25.5	94.8	26.3	94.7
120	30.3	95.5	28.4	94.3	30.0	94.0
140	32.0	95.0	29.4	94.0	32.7	93.0
160	36.4	94.9	32.5	93.4	33.2	92.7

180	36.4	93.9	35.6	93.2	35.2	92.5
200	38.3	93.8	38.2	92.9	36.5	92.2

结果表明, 本发明合成的磷-混合稀土- β -沸石、磷-混合稀土改性的市售 β -沸石(对比例)与市售 β -沸石的催化活性没有明显差别。但是, 本发明合成的磷-混合稀土- β -沸石对异丙苯的选择性比磷-混合稀土改性的市售 β -沸石(对比例)和市售 β -沸石的分别高0.83%和1.27%。这可能是由于本发明合成的磷-混合稀土- β -沸石具有较单一、中等强度的酸中心活性位, 并对反应空间进行局部修饰的缘故。所以, 本发明合成的磷-混合稀土- β -沸石在保持了较高活性的同时, 提高了对目的产物的选择性。

实施例 6

按实施例 3 合成的磷-混合稀土- β -沸石以及市售 β -沸石分别与10%(质量)的氧化铝作为粘合剂制成 $\Phi 2.5\text{mm}$ 小球, 在苯 20ml/时、丙烯(液) 4.6ml/时、0.5g 样品、反应温度 170℃、反应压力 3.0MPa 的实验条件下, 当丙烯转化率由 100%下降至 90%时, 实施例 3 合成的磷-混合稀土- β -沸石催化剂的时间为 60 小时, 磷-混合稀土改性的市售 β -沸石催化剂的时间为 42 小时, 市售 β -沸石催化剂的时间为 32 小时。

实施例 7

按实施 4 合成的磷-混合稀土- β -沸石以及市售 β -沸石分别与10%(质量)的氧化铝作为粘合剂制成 $\Phi 2.5\text{mm}$ 小球, 在反应温度 170℃、反应压力 3.0MPa、苯进料量 20ml/时、丙烯进料量 4.6ml/时、0.5g 样品的实验条件下, 实施例 4 合成的磷-混合稀土- β -沸石催化剂的异丙苯选择性为 97%, 磷-混合稀土改性的市售 β -沸石催化剂的异丙苯选择性为 95.2%, 市售 β -沸石的异丙苯选择性为 94%。

实施例 8

按实施例 3 和 4 合成的磷-混合稀土- β -沸石、市售 β -沸石分别与10%(质量)的氧化铝作为粘合剂制成 $\Phi 2.5\text{mm}$ 小球, 在反应温度 170℃、反应压力 3.0MPa、苯进料量 20ml/时、丙烯进料量 4.6ml/时、0.5g 样品的实验条件下, 当丙烯转化率由 100%下降至 30%时,

停止实验，然后再生。再生条件如表 5 所示。重复再生 3 次后，沸石催化剂性能基本不变，当丙烯转化率由 100%下降至 90%时，实施例 3 和 4 合成的磷-混合稀土- β -沸石催化剂的时间为 58 小时，异丙苯选择性为 96.8%。

表 5 氧气法再生条件

再生条件(压力: 0.1-0.3MPa 含氧气体流量: 400 毫升/时)				
再生步骤	温 度 (℃)	气体含氧 量%	再生时间(小 时)	水/毫升 /时
烧焦开始阶段	300	0.5	12	9.6
烧焦中间阶段	400	1.5	12	9.6
	400	2.2	12	9.6
烧焦结束阶段	500	21	24	0

注: 失活沸石催化剂 0.32 克, 经脱水和烧炭后, 沸石催化剂约为 0.25 克。

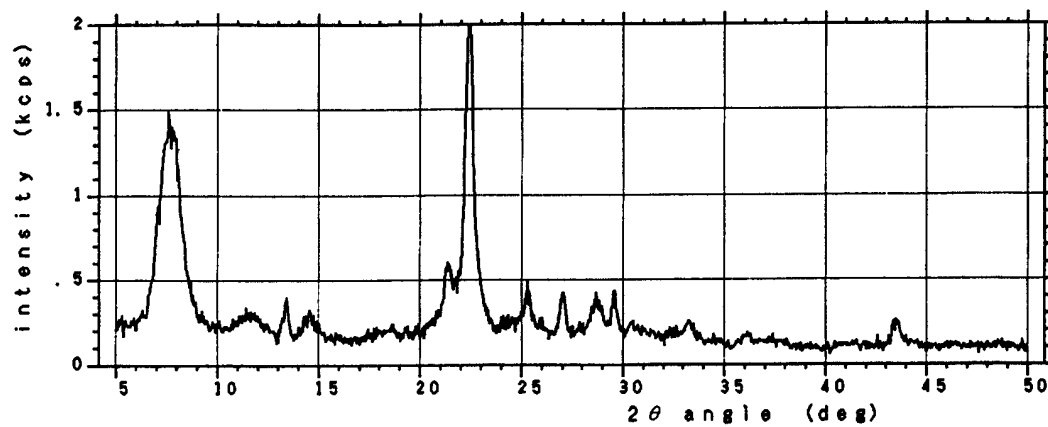


图 1

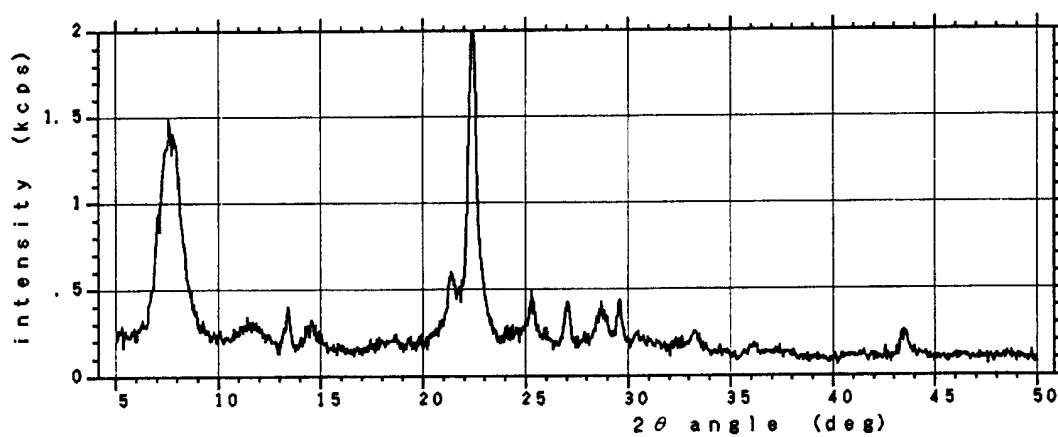


图 2

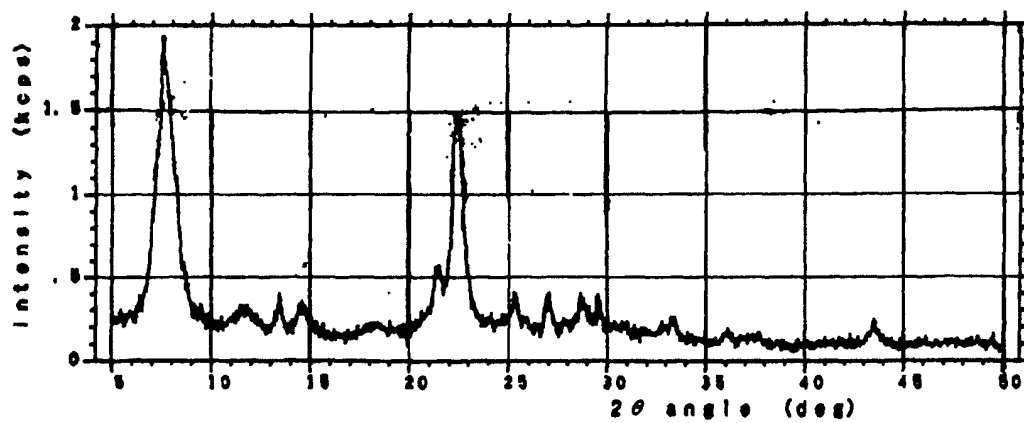


图 3

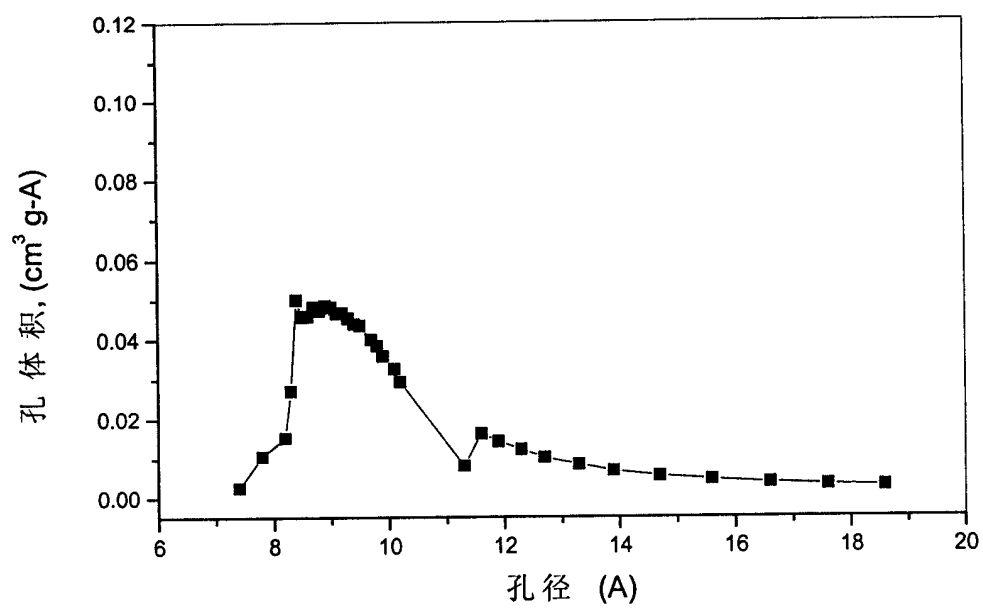


图 4

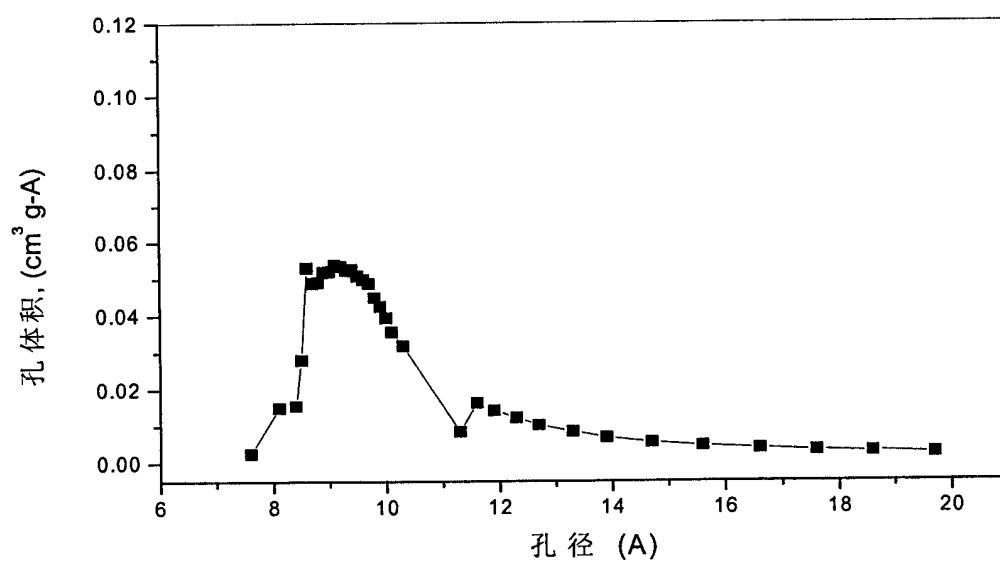


图 5

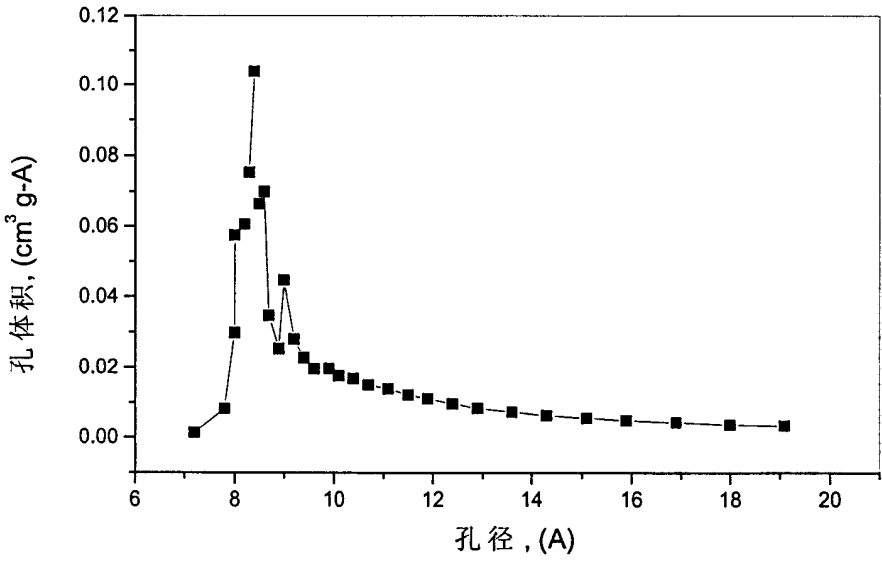


图 6

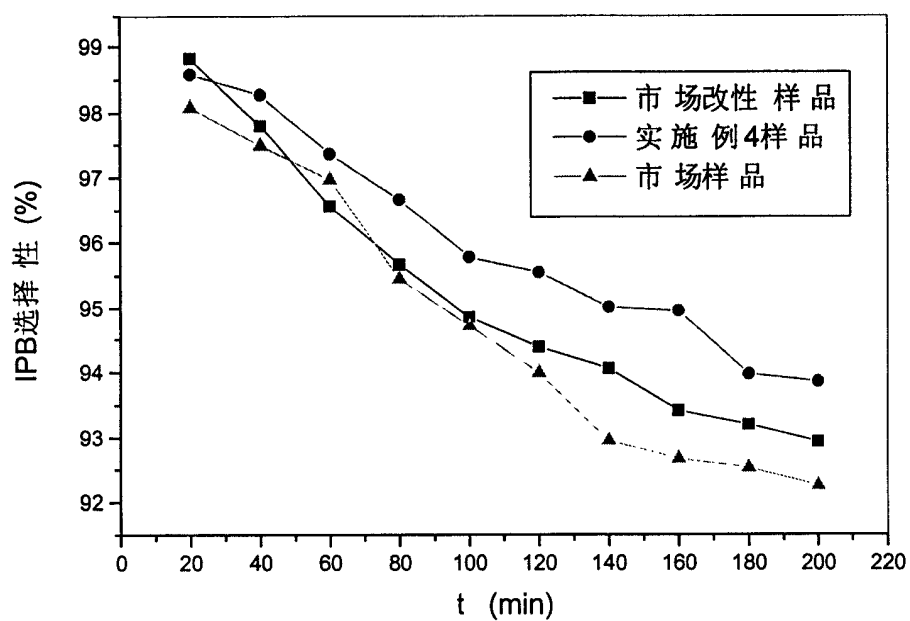


图 7

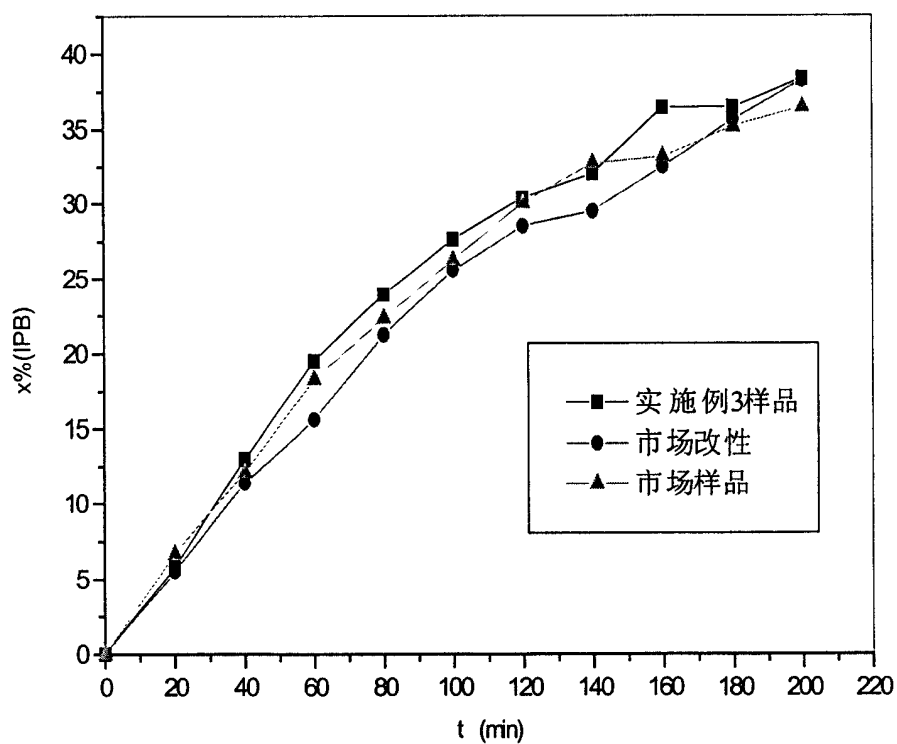


图 8