

文章编号:1673-5005(2007)03-0128-05

MgO/ γ -Al₂O₃ 固体碱的混捏法制备、表征及应用

王芳珠, 王 勤, 柴永明

(中国石油大学 化学化工学院, 山东 东营 257061)

摘要: 采用混捏法制备了 MgO/ γ -Al₂O₃ 固体碱, 并对其性质进行了测定。研究表明, 随着活性组分前驱物 Mg(OH)₂ 含量的增大, MgO/ γ -Al₂O₃ 固体碱的碱总量增大, 碱量主要分布于 $3.86 \leq H_0 \leq 4.8$, 且以 MgO 和 Mg(OH)₂ 为前驱物制备的 MgO/ γ -Al₂O₃ 固体碱具有较好的机械强度。固定床脱酸精制试验结果表明, 以 MgO 和 Mg(OH)₂ 为前驱物制备的 MgO/ γ -Al₂O₃ 固体碱作为吸附剂具有较好的脱酸性能, 当工业氰乙酸酯酸值为 58.0×10^{-6} , 脱酸后产品的酸值低于 10×10^{-6} 时, 处理样品与固体碱吸附剂的体积比可以达到 240。采用混捏法制备固体碱具有操作简单, 对环境无污染等优点, 具有广阔的应用前景。

关键词: 混捏法; 固体碱; 表征; 应用

中图分类号: TE 624.9

文献标识码: A

Preparation of MgO/ γ -Al₂O₃ by wet-mixing-kneading method and its characterization and application

WANG Fang-zhu, WANG Qin, CHAI Yong-ming

(College of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum,
Dongying 257061, Shandong Province, China)

Abstract: The MgO/ γ -Al₂O₃ solid bases were prepared by wet-mixing-kneading method, and their properties were characterized. The results show that the total basicity of solid bases increases with the amount of precursor Mg(OH)₂, the basicity is distributed mainly in the range of $3.86 \leq H_0 \leq 4.8$. The mechanical strength of solid base tablets which was prepared by using MgO and Mg(OH)₂ as precursors is right for industrial applications as adsorbents in purification of the ethyl cyanoacetate. In the adsorption process by fixed bed, the acid value of refined ethyl cyanoacetate is still less than 10×10^{-6} when the accumulated volume of the refined ethyl cyanoacetate reaches 240 times of the volume of the adsorbent, acid value of unrefined ethyl cyanoacetate is 58.0×10^{-6} . MgO/ γ -Al₂O₃ solid base is simple in preparation and free-pollution to the environment, so it would have wide application in the near future.

Key words: wet-mixing-kneading method; solid base; characterization; application

固体碱由于其特有的高活性、高选择性、反应条件温和、产物纯度高、易分离以及对设备腐蚀性小、产生的废液少、有利于环境保护等特点, 日益得到人们的重视^[1-3]。固体碱的制备方法可分为浸渍法、离子交换法、在载体上的沉淀或共沉淀法、无机或有机高分子的官能团的化学交联法、微波辐射法等。MgO/ γ -Al₂O₃ 传统制备方法是用浸渍法^[4], 制备的固体碱具有表面分散均匀, 金属原子利用充分等优点, 不足之处是在焙烧过程中会产生氮的氧化物而

污染环境。此外, 由于 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O 在水中的溶解度有限, 在制备高负载量固体碱时, 往往要用高温且多次浸渍的方法才能完成。笔者用混捏法制备 MgO/ γ -Al₂O₃ 固体碱并进行表征, 同时将其应用于工业氰乙酸乙酯的吸附脱酸精制过程。

1 实 验

1.1 原料及试剂

原料及试剂包括拟薄水铝石、轻质氧化镁、田菁

收稿日期: 2006-12-09

作者简介: 王芳珠(1964-), 女(汉族), 山西运城人, 副教授, 硕士, 主要从事物理化学方面的教学与研究工作。

粉(均为工业一级);乙二醇、氢氧化镁、碱式碳酸镁,硝酸(均为化学纯);95%乙醇、氢氧化钠(均为分析纯)等。

1.2 MgO/ γ -Al₂O₃ 固体碱的制备

采用混捏法制备的 MgO/ γ -Al₂O₃ 固体碱中, MgO 的质量分数为 33.45%。制备方法为:取一定量的拟薄水铝石,加入 10% 硝酸水溶液及 5% 乙二醇,混捏均匀,然后再加入轻质氧化镁或氢氧化镁、3% 田菁粉混合均匀,加入适量去离子水混捏、在 F-26(Ⅲ)双螺杆挤条机上挤条成型(直径为 1.6 mm 圆柱状条),将样品在红外灯下初步干燥,然后在 120 ℃ 下烘烤 4 h,最后将样品放置于马弗炉中,程序升温至 600 ℃,恒温焙烧 4 h 后自然降温,冷却后取出,得成品固体碱吸附剂,放于干燥器中备用。

1.3 氰乙酸乙酯酸值的测定

采用 ZDJ-3D 全自动电位滴定仪确定体系的滴定终点。移取 50 mL 95% 乙醇溶液于小烧杯中,用标准 NaOH 滴定液对乙醇空白进行滴定,仪器确定滴定的终点,做 3 次平行实验;称取 20.00 g 左右的氰乙酸乙酯样品于 150 mL 小烧杯中,移取 50 mL 95% 乙醇溶液,再用标准 NaOH 滴定液进行滴定,由仪器确定出滴定终点,做 4 次平行实验。氰乙酸乙酯样品酸值由下式求出:

$$A = 0.085c_{\text{NaOH}}(V - V_{\text{空白}})/m.$$

式中,A 为酸值;m 为样品质量,g;c 为氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度,mol/mL;V 为滴定消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,mL;V_{空白} 为 95% 乙醇消耗氢氧化钠标准溶液的体积,mL;系数 0.085 表示与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液(c_{NaOH} = 1.000 mol/mL)相当的氰乙酸的质量,g。

1.4 MgO/ γ -Al₂O₃ 固体碱的表征

1.4.1 表面碱强度分布及总碱量测定

采用 Hammett 指示剂法对所制备固体碱的表面碱强度及总碱量进行测定,选用的指示剂及配制方法^[5]如表 1 所示,用三氯乙酸作为滴定剂。

表 1 指示剂的选择与配制

指示剂	碱性色	酸性色	pK _a	配制溶剂	质量分数 w/%
二甲基黄	黄	红	3.3	苯	0.1
溴酚蓝	蓝	黄	3.86	苯	0.1
甲基红	黄	红	4.8	苯	0.1
中性红	黄	红	6.8	乙醇	0.1

1.4.2 比表面测定

采用美国 Micromeritics ASAP3000 型自动吸附仪对所制备固体碱的比表面积、孔容、平均孔径等进

万方数据

行测定,程序升温至 673 K,抽真空至 0.933 ~ 1.33 kPa 后处理样品 2 h,吸附质为氮气。

1.4.3 X 射线衍线析

采用日本理学 D/Max-ⅢA 型 X 射线衍射仪对所制备固体碱进行 X 射线衍射(XRD)分析。测定条件为:衍射源为 CuK α ,管压 35 kV,管流 40 mA,扫速速度 1°/min,发散狭缝 1°,接收狭缝 0.3 mm,检测器为闪烁计数器。

1.4.4 机械强度测定

采用 ZQJ-Ⅱ 智能颗粒强度实验机(大连智能实验机厂制造)进行机械强度测定,首先用游标卡尺测出待测样品的圆柱体长度,然后将其放入强度试验机测定平台中心位置,按工作键开始测量,待其自动测量完毕后,记下长度数据和强度试验机的读数,重复以上操作步骤,连续测 40 组数据,取其算术平均值即为固体碱的颗粒强度。

1.5 MgO/ γ -Al₂O₃ 固体碱的固定床法脱酸精制

采用固定床法考察 MgO/ γ -Al₂O₃ 固体碱对氰乙酸乙酯的脱酸精制效果。实验中所用氰乙酸乙酯取自潍坊同业化学有限公司,氰乙酸乙酯的酸值以样品中含氰乙酸的质量分数计算,为 58 × 10⁻⁶,pH 值小于 4.80,而高质量同类产品的酸值要求低于 20 × 10⁻⁶,因此需采取措施降低产品的酸值。

固定床法脱酸精制实验采用内径为 Φ 2.3 cm 反应管,吸附剂装量为 100 g,体积为 200 mL,吸附剂的装填高度为 20 cm,高径比为 8,吸附剂两端装填 5 cm 的经过干燥后的石英砂填料。反应原料通过重力从上而下流过吸附剂床层,控制液体空速为 1 h⁻¹,每 2 h 对收集的样品分析测定一次。

2 实验结果分析

2.1 固体碱表面碱强度及总碱量

固体碱的碱强度和碱量如表 2 所示。其中 A 为 15.0% MgO + 18.45% MgO [Mg(OH)₂]; B 为 30% MgO + 3.45% MgO [Mg(OH)₂]; C 为 33.45% MgO; D 为 50% MgO; E 为 33.45% MgO [Mg(OH)₂]; F 为 50% MgO [Mg(OH)₂]; G 为 33.45% MgO [碱式碳酸镁]。由表中可以看出, γ -Al₂O₃ 的表面碱主要集中在 3.3 ≤ H₀ ≤ 3.86,在 H₀ ≥ 6.8 内,碱量为 0,添加活性组分后,碱量主要集中在 3.86 ≤ H₀ ≤ 4.8。以 MgO 为前驱物,其质量分数由 33.45% 变为 50% 时,在 3.86 ≤ H₀ ≤ 4.8 内,碱量变小,可能是由于活性组分含量增加后,其分散程度变差,一部分 MgO 以晶体的形式存在,由于其本身的比表面积

较小,对固体碱碱性的形成作用变小,因此碱量减少。前驱物为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 时,在焙烧过程中分解形成 MgO ,由于其本身的造孔作用,使得在金属含量增加的同时,表面积也增大,因此碱量增加,但碱强度分布基本不变。相同的活性组分含量下,碱式碳酸镁的碱量最大,其碱强度在强碱分布也较多。主

要是由于在反应生成固体碱的过程中,同时生成 CO_2 和水,对造孔起了很好的作用,使 MgO 分散更均匀,对固体碱碱性位的形成起了很好的作用,而且生成的 MgO 活性较高,所以其碱量最大,在强碱位碱量也明显增加。

表 2 固体碱的碱强度和总碱量

碱强度	碱量分布 $\varphi/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$							
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	A	B	C	D	E	F	G
$3.3 \leq H_0 \leq 3.86$	0.280	0	0	0	0	0	0	0
$3.86 \leq H_0 \leq 4.8$	0.138	0.630	0.557	0.551	0.485	0.732	0.791	0.912
$4.8 \leq H_0 \leq 6.8$	0.055	0.035	0.030	0.025	0.023	0.038	0.039	0.056
>6.8	0	0.023	0.023	0.020	0.015	0.026	0.029	0.041

2.2 固体碱的表面性质

表 3 为固体碱的表面性质实验结果。从表 3 数据可以看出, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比表面积最大,添加活性组分 MgO 后比表面积变小。固体碱 50% MgO 与 33.45% MgO 相比,其比表面积和孔容相对都变小,这一结果与表 2 中结果符合。原因可能是随着大量 MgO 的加入, MgO 部分以块状的形式存在,分散度降低, MgO 本身的比表面积小,所以比表面积下降。固体碱 30% MgO + 3.45% $\text{MgO}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 与 33.45% MgO 相比,其比表面积增大,孔径、孔容等相差不大,随着前驱体 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的加入, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分解形成的 MgO ,比直接混合加入时分散的更均匀,增加了比表面积。33.45% $\text{MgO}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 和 50% $\text{MgO}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 相比,孔径、孔容相差不大,但 50% $\text{MgO}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 和 33.45% $\text{MgO}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 与 50% MgO 和 33.45% MgO 相比,比表面积增大,此结果与表 2 中数据显示的碱总量结果相一致。由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 焙烧形成的 MgO 活性高,而且分散效果比直接添加 MgO 好,因此固体碱的碱总量增大。碱式碳酸镁是由无定形 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgCO_3 组成,因此以碱式碳酸镁为前驱体制备的 33.45% MgO 固体碱,在高温分解时形成大量的高活性的 MgO ,这个过程能形成一部分大孔,但是高活性的 MgO 也易发生聚集,从而形成镁铝尖晶石和促使氧化铝烧结的反应,最终导致比表面下降,孔容和孔径变大。然而由于形成了高活性的 MgO 和镁铝尖晶石,由碱式碳酸镁制备的相同活性组分含量条件下,其碱总量仍是所制备固体碱中最大的。

表 3 几种固体碱的表面性质实验数据

固体碱	比表面积 $S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容 $V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径 d_a/nm	最可几孔径 d/nm
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	261.1	0.64	9.5	6.9
A	168.4	0.61	14.5	10
B	187.0	0.56	12.0	8.4
C	168.6	0.59	13.9	9.2
D	160.3	0.43	10.8	6.5
E	197.0	0.53	9.3	7.6
F	207.0	0.55	9.8	7.9
G	187.5	0.66	14.0	6.5

2.3 固体碱的 XRD 分析

固体碱的 XRD 测定结果见图 1。从图 1 可以看出,除了出现明显的载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰外,都出现了较强的 MgO 和 MgAl_2O_4 的衍射峰,表明在混捏法制备的 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中有一定量的 MgO 晶体存在,这与通过浸渍法制备的负载型 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不同。纯 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 也由于添加了活性组分后,衍射峰的位置也发生了变化,部分与 MgAl_2O_4 重合。对比 33.45% MgO 与 50% MgO 的衍射谱图可以发现,随着 MgO 含量的增加, MgO 的衍射峰明显增强,这是由于增加的 MgO 不能很好的分散,很多是以晶体颗粒的形式存在。50% $\text{MgO}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 和 33.45% $\text{MgO}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 相比, MgO 的衍射峰也很强,由于增加了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 前驱物,在高温焙烧时,生成的高活性的 MgO 聚集长大,形成晶体。以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgO 为活性组分前驱物的的固体碱出现明显的镁铝尖晶石的衍射峰,以碱式碳酸盐为活性组分前驱物的固体碱吸附剂出现了最强的镁铝尖晶石的衍射峰,这表明碱式碳酸盐分解生成的活性 MgO 更易与

载体氧化铝反应生成 MgAl_2O_4 , 并形成较大的晶体。尖晶石的形成虽然具有较高的活性, 由于遇水容易失活, 恢复其层状结构, 所以对固体碱的活性产生的贡献不大, 但它可以提高固体碱的机械强度。

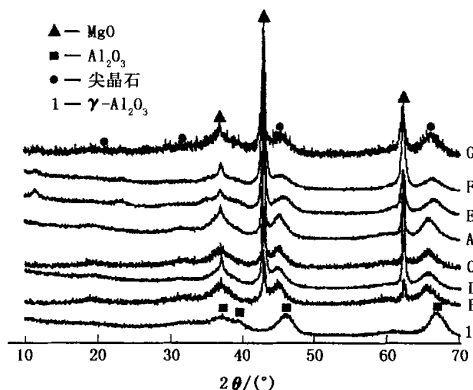


图1 固体碱的 XRD 谱图

2.4 固体碱的机械强度

工业应用中对吸附剂的机械强度有一定的要求。如果机械强度不高, 在运输和装填的过程中, 容易导致破裂和粉化, 此外在固定床吸附塔中, 还会出现堵塞管道, 造成停工, 影响正常操作。因此固体碱吸附剂的机械强度数据对于工业应用有重要价值。经测试, 固体碱 γ - Al_2O_3 , A, B, C, D, E, F, G 的强度分别为 71.8, 44.4, 44.1, 39.1, 37.5, 45.1, 45.3, 16.0。可以看出, γ - Al_2O_3 的机械强度最高, 添加活性组分后机械强度降低, 这与其本身的性质有关。样品 15.0% MgO + 18.45% MgO[$\text{Mg}(\text{OH})_2$]、30% MgO + 3.45% MgO[$\text{Mg}(\text{OH})_2$] 及 33.45% MgO[$\text{Mg}(\text{OH})_2$]、50% MgO[$\text{Mg}(\text{OH})_2$] (对应于 A ~ D) 的颗粒侧压强度相当, 而样品 33.45% MgO 和 50% MgO 强度较差, 33.45% MgO[碱式碳酸镁] 的强度最差。33.45% MgO、50% MgO 强度较差的原因可能是由于完全采用 MgO 在高温焙烧时, 难以与载体氧化铝发生相互作用形成 MgAl_2O_4 , 而 MgAl_2O_4 一方面起到 MgO 与 Al_2O_3 的粘接作用, 另一方面也具有更高的机械强度, 两方面作用的影响可以提高固体碱吸附剂的机械强度; 33.45% MgO 和 30% MgO + 3.45% MgO[$\text{Mg}(\text{OH})_2$] 的比较也可以看出, 虽然只添加了少量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 前驱物, 但机械强度有了明显增加。但继续增加前驱物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 机械强度变化不大, 33.45% MgO[$\text{Mg}(\text{OH})_2$] 和 50% MgO[$\text{Mg}(\text{OH})_2$] 的值几乎相等, 因为在这样的反应条件下只有部分 MgO 形成 MgAl_2O_4 尖晶石结构, 对增加固体碱的机械强度起作用。33.45% MgO[碱式碳酸

镁] 机械强度最差的原因是碱式碳酸镁在分解时形成大量的大孔, 从表 3 中数据也可以看出, 这些 MgO 大孔的机械强度很差, 虽然碱式碳酸镁分解形成的活性氧化镁也可与载体氧化铝相互作用使强度有所改善, 但是这些并不足以从根本上提高样品的 33.45% MgO[碱式碳酸镁] 的机械强度。

2.5 固体碱在氰乙酸乙酯脱酸精制中的应用

氰乙酸乙酯是粘合剂、制药、染料等精细化工产品的中间体, 高纯度的氰乙酸乙酯主要用于做感光材料的原料以及分析试剂等^[6-8], 目前国内生产的氰乙酸乙酯产品的酸值普遍偏高, 一般生产厂的产品酸值大于 100×10^{-6} , 而高品质的氰乙酸乙酯产品的酸值要求低于 20×10^{-6} (以氰乙酸的质量分数表示), 因此需要采取有效措施降低产品的酸值。

采用固定床法对所制备的固体碱吸附剂进行脱酸性能研究, 以考察其在实际应用中进行脱酸精制的可行性。实验所用原料氰乙酸乙酯酸值为 58.0×10^{-6} , 脱酸后产品的酸值以低于 10×10^{-6} 作为合格产品, 研究表明, 对于 30% MgO + 3.45% MgO[$\text{Mg}(\text{OH})_2$], 当处理体积比为 0, 40, 80, 120, 160, 200, 230, 240 时, 其酸值分别为 58.0×10^{-6} , 5.3×10^{-6} , 6.7×10^{-6} , 8.4×10^{-6} , 8.9×10^{-6} , 9.5×10^{-6} , 9.87×10^{-6} , 10.7×10^{-6} ; 对于 33.45% MgO, 当处理体积比为 0, 30, 70, 110, 150, 170, 190, 200 时, 其酸值分别为 58.0×10^{-6} , 8.33×10^{-6} , 8.62×10^{-6} , 9.91×10^{-6} , 9.70×10^{-6} , 11.20×10^{-6} , 18.80×10^{-6} , 19.72×10^{-6} 。其中, 处理体积比是指处理氰乙酸乙酯样品的累积体积与所装入固定床中固体碱吸附剂的体积比。

由此可看出, 固体碱 30% MgO + 3.45% MgO[$\text{Mg}(\text{OH})_2$] 脱酸精制效果比 33.45% MgO 的效果好, 在处理样品酸值达到 10×10^{-6} 时, 前者处理样品与固体碱的体积比可以达到 240。依据对上述固体碱的表征结果以及脱酸效果分析, 可以推断固体碱 15.0% MgO + 18.45% MgO[$\text{Mg}(\text{OH})_2$], 33.45% MgO[$\text{Mg}(\text{OH})_2$] 及 50% MgO[$\text{Mg}(\text{OH})_2$] 应有大体相同的脱酸效果。用 Z8000 原子吸收分光光度计测量脱酸后氰乙酸乙酯样品中的金属残留量, 发现当处理体积比达到 200 时, 镁的检出量低于 1.5×10^{-6} , 符合高质量氰乙酸乙酯产品的技术指标要求。由此可见, 采用 MgO/ γ - Al_2O_3 固体碱对工业氰乙酸乙酯产品进行脱酸精制, 具有脱酸效果好, 处理量大, 不会带来二次污染等优点。

3 结 论

(1) 混捏法制备的 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱能够有效地降低工业氰乙酸乙酯样品中的酸值。

(2) 固体碱的活性组分中添加 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 前驱物, 能够提高碱总量及机械强度。

(3) 以 $30\% \text{MgO} + 3.45\% \text{MgO}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 固体碱作为吸附剂, 对氰乙酸乙酯进行脱酸处理, 脱酸后产品的酸值低于 10×10^{-6} 时, 处理样品累积体积与固体碱的体积比可以达到 240。

(4) 当处理样品累积体积比达到 200 时, 镁的检出量低于 1.5×10^{-6} , 说明镁具有较好的抗冲刷能力, 符合高质量氰乙酸乙酯产品的技术指标要求。

参考文献:

- [1] 田部浩三, 御园生诚, 小野嘉夫, 等. 新固体酸和碱及其催化作用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [2] 李大塘. 固体碱催化剂在化学反应中的应用[J]. 湘潭师范学院学报, 1997, 18(6): 16-22.
LI Da-tang. Application of the solid base catalyst in chemical reactions[J]. Journal of the Xiangtan Normal College, 1997, 18(6): 16-22.
- [3] 徐海, 项玉芝, 夏道宏, 等. 催化裂化汽油固体碱预碱洗的研究[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(2): 150-154.
XU Hai, XIANG Yu-zhi, XIA Dao-hong, et al. Study on the prewashing of FCC gasoline using the solid base[J]. Journal of Fuel Chemistry, 1999, 27(2): 150-154.
- [4] 江德恩, 赵璧英, 谢有畅. 硝酸镁在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的热分解及 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的碱性[J]. 物理化学学报, 2000, 16(2): 105-110.

JIANG De-en, ZHAO Bi-ying, XIE You-chang. Thermal decomposition behavior of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and the basicity of $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2000, 16(2): 105-110.

- [5] 李春虎, 郭汉贤, 谈世韶. 碱改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面碱强度分布与 COS 水解活性的研究[J]. 分子催化, 1994, 8(4): 305-312.
LI Chun-hu, GUO Han-xian, TAN Shi-shao. Study on the alkalized $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ for its base strength distribution and catalytic activity of COS hydrolysis[J]. Journal of Molecular Catalysis(China), 1994, 8(4): 305-312.
- [6] 史达清, 刘亚民, 高原. 氟化钾催化的羰基与活性亚甲基化合物的缩合[J]. 徐州师范大学学报: 自然科学版, 1997, 15(1): 22-23.
SHI Da-qing, LIU Ya-min, GAO Yuan. Condensation reaction of carbonyl compounds with reactive mMethylene compounds catalyzed by potassium fluoride[J]. Journal of Xuzhou Normal University(Natural Science), 1997, 15(1): 22-23.
- [7] 戴桂元, 史达清, 周龙虎. 氟化钾催化下的可脑文格尔反应[J]. 化学试剂, 1996, 18(1): 39-40.
DAI Gui-yuan, SHI Da-qing, ZHOU Long-hu. The Knoevenagel condensation catalyzed by potassium fluoride[J]. Huaxue Shiji, 1996, 18(1): 39-40.
- [8] 戴桂元, 史达清. $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化下的 Knoevenagel 缩合反应[J]. 应用化学, 1995, 12(3): 103-104.
DAI Gui-yuan, SHI Da-qing. The Knoevenagel condensation catalyzed by $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. Applied Chemistry(China), 1995, 12(3): 103-104.

(编辑 刘为清)

(上接第 127 页)

- [7] 李鑫, 王安杰, 鲁墨弘, 等. 加氢脱氮反应与加氢脱氮催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2003, 22(6): 583-588.
LI Chu, WANG An-jie, LU Mo-hong, et al. Advance in research on hydrodenitrogenation and its catalysts[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2003, 22(6): 583-588.
- [8] 刘坤, 李望良, 刘晨光. Mo-Ni-P 柴油加氢精制催化剂的研制[J]. 石油学报(石油加工), 2001, 17(5): 80-86.
LIU Kun, LI Wang-liang, LIU Chen-guang. Preparation

and evaluation of Mo-Ni-P catalysts for diesel hydrotreating[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2001, 17(5): 80-86.

- [9] LABRUYERE F, DUFRESNE P, LACROIX M, et al. Ex situ sulfidation by alkylpolysulfides: a route for the preparation of highly dispersed supported sulfides[J]. Catalysis Today, 1998, 43(1-2): 111-116.
- [10] CANDIA R, SORESENSEN O, TOPSØE N Y, et al. Active phase in sulfided NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. Bull Soc Chim Belg, 1984, 93(8-9): 763-773.

(编辑 刘为清)