

\* 学科发展 \*

# 21 世纪催化材料的发展与对策

\*  
闵恩泽

(石油化工科学研究院 北京 100083)

**摘要** 催化是化工行业的核心技术。本文从技术进展角度论述了催化材料的发展探讨了催化材料与化学反应工程的结合。

**关键词** 21 世纪, 催化材料, 发展对策

## 1 前言

催化技术是我国石油炼制、基本有机化工原料和塑料化纤橡胶合成材料生产、环境保护以及医药、农药、表面活性剂等精细化学品合成中的核心技术。展望 21 世纪, 这些化工行业的催化技术除在现有基础上不断改进和提高外, 为贯彻“可持续发展战略”, 催化技术还将在根治环境污染、开发环境友好化工技术中发挥关键作用。为了降低成本和进一步利用天然气资源, 采用烷烃生产石油和化工产品催化技术的一个重要发展方向。从长远来看, 利用可再生资源生产石化产品正方兴未艾, 生物催化是其中的关键。

催化技术中催化剂是灵魂, 催化材料一般来说是催化剂的主要成份, 有时其本身就是催化剂。如 ZSM-5 分子筛, 可用作石油催化裂化催化剂中的提高汽油辛烷值组份, 也可用于石油化工中作乙苯合成催化剂, 还在环保、C1 化学中得到应用。本文试从技术进展的三个不同层次来探讨催化材料的发展, 最后还将探讨催化材料与化学反应工程的结合。

## 2 三类重大的催化材料

### 2.1 分子筛

回顾 20 世纪, 60 年代, ReX 型分子筛代替无定形硅铝作为催化裂化催化剂, 大幅度增产汽油和提高装置处理能力, 被誉为“炼油工业的技术革命”; 70 年代, 具有择形催化性能的 ZSM-5 分子筛的发现, 导致开发成功 M-重整、柴油临氢降凝、润滑油催化脱蜡、二甲苯选择性异构化、乙烯与苯烷基化等一系列炼油和石油化工新工艺; 80 年代, 具有催化氧化反应特点的钛硅分子筛的发现, 又导致了“原子经济”苯酚氧化制对苯二酚、环己酮氨氧化制环己酮肟等废物“零排放”工艺的出现。这些都是新分子筛的发现带来跨跃式技术进步的例证。展望 21 世纪,

\* 中国科学院院士

收稿日期: 2000 年 8 月 23 日

分子筛还将在石油炼制、石油化工、精细化工、环境保护等领域继续发挥重大作用。

从国外的发展动向看, 分子筛研究的活跃领域有:

(1) 开发新有机模板剂以开发新分子筛; (2) 改变分子筛骨架元素以合成新型分子筛; (3) 合成具有可交换羟基的沸石分子筛; (4) 合成介孔分子筛; (5) 合成纳米分子筛; (6) 合成沸石分子筛无机膜; (7) 合成分子筛与有机高分子的复合材料; (8) 环保领域的扩大应用, 如污水处理。

我国在这些分子筛前沿领域均已开展研究, 其中有的已取得国际先进水平的成果, 如已合成具有新结构的分子筛, 引起国际上的瞩目; 还形成了具有自主知识产权的 ZSM-5、 $\beta$  分子筛的制备技术, 大幅度降低成本, 产品出口。在介孔分子筛、纳米分子筛、沸石分子筛无机膜、分子筛与高分子复合材料的合成与表征等方面也有一些突出进展与成就, 这些均显示我国在分子筛科研领域已有比较全面和深厚的基础, 为 21 世纪在国际学术界和技术领域占有一席之地积累了力量。

分子筛的进展与我国石油炼制和石油化工技术进步密切相关。我国裂化催化剂中所用 Y 型分子筛每年约 2 万吨, ZRP 分子筛约 1 000 吨, 其它加氢裂化催化剂、石油化工催化剂(如苯炔化、甲苯歧化、二甲苯异构化等)中使用 Y 分子筛、丝光沸石、ZSM-5、 $\beta$  分子筛等约数百吨。目前这些分子筛催化剂的性能一般已达到国际先进水平, 但要跨越国外技术, 就迫切需要大幅度地改善这些分子筛的性能和降低制备成本; 同时还要开发自己独特、先进的新型分子筛来使这些催化技术取得跨越式进展。希望 20 世纪新分子筛发现带来的技术突破, 21 世纪能在中国再现。由于我国分子筛的科研与开发已有比较全面和深厚的基础, 这有可能实现; 但需要发挥特长, 优势互补, 实现产学研在分子筛科研、开发、应用与生产中的大协作。

## 2.2 茂金属

聚合用茂金属催化剂一般是指由过渡金属(如 Ti, Zr, Hf, V, Co 等)的环戊二烯基(或茚基)络合物和铝氧化物(MAO)所组成的催化剂体系。与 Ziegler-Natta 等传统的聚烯烃催化剂体系相比, 单一活性中心的茂金属催化剂具有活性高(1—2 个数量级)、聚合物分子量分布集中、催化共聚能力优异等独特优点, 因此是新一代聚合催化剂。茂金属催化剂的发展与工业应用被誉为 20 世纪聚烯烃技术的一次革命。

茂金属催化剂的出现引起了学术界和产业界的极大注意。80 年代以来, 国外大型石油、化工公司不惜投入巨额资金进行茂金属及聚合物的研究与工业应用开发, 并取得了一大批令人瞩目的工业化成果。国内的许多科研单位、高校、企业等在茂金属的基础理论与工业开发等方面也进行了大量的工作, 并取得了重大进展。

目前茂金属催化剂仍处于开发生产的初期, 在经济效益上尚难于超越 Ziegler-Natta 催化剂。茂金属催化剂的成本较高, 在大规模烯烃工艺中的适应性、聚合产物的易加工性问题也有待于进一步解决。后过渡金属催化剂如铁钴催化剂, 是近年来受到关注的又一新型烯烃聚合催化剂。虽然这类催化剂目前尚处于早期探索阶段, 但已显示出易于制备、价格便宜、高活性、性能稳定、产物分子量分布可控、对官能团容忍性好等优点, 有人将其称之为继茂金属之后烯聚烯烃技术的又一次革命。

茂金属催化剂和非茂后过渡金属催化剂对我国高分子的发展无疑是严峻的挑战, 也是技术跨越发展的机遇。如何结合我国实际, 在国外专利大面积覆盖的情况下, 选择主攻课题, 无疑是要冷静思考的战略问题。茂金属催化剂和烯烃聚合物的加工已列入 1999 年科技部国家

基础研究发展规划项目,得到了政府和中国石化集团公司的联合资助,这将极大地推动茂金属催化剂研究和开发工作的进展。

## 2.3 生物催化剂

生物技术在利用资源和发展绿色技术方面均十分重要。采用生物可再生资源代替当前广泛使用的石油,是一个长远的发展方向。生物催化选择性高、副反应少、反应条件温和、设备简单,因此是绿色生产技术。

生物技术研究始于五六十年代,但直到 90 年代,基因重组工程和生物筛选技术的改进和新的稳定技术的开发成功,生物催化剂才开始应用于多种工业化生产过程。其中在精细化学品和药物的合成,特别是手性化合物等高附加值化学品的合成中已得到成功的工业应用,并占据了一定的市场份额。据统计,1996 年,生物催化剂已占世界催化剂 90 亿美元市场的 11%。目前生物技术在石油炼制和大宗化学品的合成领域的应用也已有突破,如在国外,柴油生物脱硫的新工艺(BDS),生物技术制造聚乳酸和 1,3 丙二醇(PPO)等的新工艺,均已进入工业示范装置的建设阶段。

国内对生物技术研究总体来看起步较晚,但在某些领域也取得重大进展。如生物催化丙烯腈制丙烯酰胺在已建几套千吨级工厂的基础上,一套 2 万吨/年工厂正在投产;以厌氧活性污泥为原料的“有机废水发酵法制氢技术”研究目前已通过中试验证,实现了中试规模连续非固定菌长期操作生物制氢;以玉米淀粉制得的糖类化合物为原料,采用生物发酵法制造甘油,已建成示范工厂。

要使生物技术用于大宗化学产品或石油产品中取得工业化的成果,Biosystem 公司开发生物脱硫的经历和经验值得我们借鉴。他们从 1991 年起,选择菌种,然后利用基因工程处理制得高活性、高选择性的酶,开发成功高脱硫率的生物反应器,还开发成功利用副产的有机碘化物来生产表面活性剂的技术,达到综合利用降低成本,最后形成具有工业应用价值的柴油生物脱硫技术。他们认为这些进展来源于两个关键因素:一是采用了多学科,包括生物催化、生物反应器工程、生物控制、环保生物技术、植物、动物、微生物等技术的集成来突破工艺;二是要有能力利用 DNA 重组技术并且通过微生物培养来开发和生产酶。这些经验告诉我们要多学科合作,同时也要利用 DNA 重组技术来开发我国的生物催化技术。

## 3 已工业应用并正在大力开发的催化材料

除上述的分子筛、茂金属和后过渡金属聚合催化剂和生物催化剂三个重大工业应用催化剂外,还有一些催化材料已工业应用,同时也正在大力研究以扩大其应用途径。现举例如下:

### 3.1 杂多酸

杂多酸是由杂原子(如 P、Si、Fe、Co 等)和多原子(如 Mo、W、V、Nb、Ta 等)按一定的结构通过氧原子配位桥联而组成的一类含氧多酸。作为一类新型的催化材料,杂多酸及其盐类化合物以其独特的酸性、“准液相”行为、多功能(酸、氧化、光电催化)等优点在催化研究领域受到广泛重视。关于杂多酸催化剂的应用研究几乎遍及烷基化、醚化、异构化、酯化、水合等每一类酸催化反应,以及烃类的选择氧化、氨氧化、羟基化等各类氧化反应中。基于杂多酸催化剂的丙烯、丁烯、异丁烯的水合,双酚 A 和双酚 S 的合成,四氢呋喃的聚合,丙烯醛和甲基丙烯醛氧化制丙烯酸和甲基丙烯酸,长链烷基酚的合成等过程已工业化。某些固体杂多酸(盐)由于

具有超强的酸性,用于取代有毒、危险、腐蚀、污染环境的 HF、 $\text{AlCl}_3$  等无机液体酸催化剂,正在炼油、化工、精细化工领域研究开发其应用。近年国内有关负载型杂多酸在异丁烷/丁烯反应中代替 HF、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  液体酸的应用已取得可喜的进展。

### 3.2 水溶性均相有机络合物

采用水溶性有机金属均相络合物催化剂的两相催化体系,既保持了均相催化反应活性高、选择性好、反应条件缓和等优点,又解决了油溶性有机金属络合物均相催化反应中催化剂与反应产物分离困难的问题,且以水为溶剂既安全又便宜,没有有机溶剂挥发造成的环境污染,因此在 21 世纪绿色化学浪潮中,越来越受到国内外重视。1984 年水溶性铑-膦络合催化剂 ( $\text{Rh}/\text{TPPTS}$ ) 应用于丙烯氢甲酰化制丁醛工业化后,国外已开发出了包括丁烯氢甲酰化、丁二烯偶联-氢甲酰化相结合生产壬二醇,不饱和醛选择加氢生产不饱和醇、碳-碳偶联合成香叶基丙酮等一系列新的生产过程;并且还在研究将其应用于羟化、氧化、异构化、烷基化、氰氢化、齐聚、聚合等反应。国内对于水溶性均相络合催化乙烯、丙烯和高碳烯烃的氢甲酰化反应也进行了大量的研究,已制备出了一些性能优良的水溶性铑膦络合催化剂,并配合氢甲酰化反应进行了液-液-气三相反应器的研究,正酝酿进行中型试验。

### 3.3 非晶态合金

非晶态合金具有以下特点: (1) “长程无序”和“短程有序”的结构特征,由于没有三维空间原子排列造成表面缺陷,可能形成高活性的催化中心; (2) 几乎所有的金属和类金属都可以形成非晶态合金,其组成可以在较宽的范围内变化,为调变它们的催化活性提供了广阔的空间,有利于找到性能优良的催化剂,所以非晶态合金是具有工业开发前景的催化材料。

国外在非晶态合金催化剂方面的研究主要是针对急冷法制备的  $\text{Ni}-\text{P}(\text{B})$ 、 $\text{Ni}-\text{Al}$ 、 $\text{Pd}-\text{Zr}$ 、 $\text{Pd}-\text{Si}$ 、 $\text{Ni}-\text{Zr}$  非晶态合金,且处在实验室或中试阶段。国内针对非晶态合金催化剂的研究,不仅利用急冷法制备 Raney Ni 非晶态合金催化剂,而且还利用化学还原法制备负载型非晶态合金。从基础研究看,对于急冷法制备的非晶态合金中非晶的形成方面已有了一些科学认识,而负载型非晶态合金则在非晶态活性本质等方面获得诸多成就,这都为非晶态合金催化剂的开发提供了新科学知识。从应用研究看,急冷法制备的非晶态镍合金已在己内酰胺加氢精制中工业应用了一年多,这是非晶态合金首次在工业上应用成功。负载型非晶态合金催化剂已在几种加氢反应中显示了良好的工业应用前景。今后还要在新非晶态合金体系和其结构特性及扩大应用等方面继续加强研究,如能从其硫中毒机理,调配出具有抗硫性的非晶态合金,将是一项重大突破。

### 3.4 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 等固体超强酸

近几十年来,科学家们一直在致力研制固体超强酸催化剂来代替 HF、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$  等无机酸,用于诸如烷烃的骨架异构、烷基化、酯化等需要强酸催化剂的反应体系中。目前已研究开发的固体超强酸主要有以下几类:

(1) 负载型无机超强酸,如  $\text{SbF}_5-\text{HF}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{SbF}_5-\text{FSO}_3\text{H}/\text{C}$  等; (2) 复合型无机盐,如  $\text{AlCl}_3-\text{CuCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3-\text{CuSO}_4$  等; (3) Nafion-H 树脂; (4) 强酸性分子筛; (5) 杂多酸及其盐; (6)  $\text{SO}_4^{2-}/\text{MxO}_y$  型固体超强酸,如  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  等。

其中以  $\text{SO}_4^{2-}/\text{MxO}_y$  型固体超强酸具有容易制备和保存、不含卤素而彻底无腐蚀和污染问题、酸强度高等特点而最引人注目。最近报导美国和日本均已开发成功  $\text{Pd}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的 C5、

C6 轻烃异构化催化剂,已在工业示范装置上使用。

如何从这类新催化材料开发成功具有工业应用价值的催化剂,以下几点极为重要:

(1) 在认识材料的物化特性后,要“因材施教”,找到能充分发挥其特性的反应,这最为关键。(2) 为了充分发挥新催化材料性能的优越性,往往还要配合开发配套的化学反应工程。(3) 除利用每类催化材料物化性质的已有科学知识外,还要超越文献报道的范围,补充积累自己的新科学知识。(4) 道路是曲折的,工作无疑是艰辛的,往往要实验、认识、再实验、再认识,几经反复才能成功。

## 4 新兴催化材料的探索

### 4.1 纳米材料

纳米粒子系指颗粒直径介于 1—100nm 的超细微粒子。这一尺寸大小的粒子处于宏观物质和微观物质的过渡态,表现出的小尺寸效应、量子效应、表面效应、团簇效应,使纳米材料在催化作用中具有奇特的性能。如纳米分子筛催化剂,由于催化剂的颗粒越细,外表面积越大,使得更多的活性中心得到暴露,有效地消除扩散效应而使催化剂的效率得到充分发挥,这就有可能作为渣油催化裂化催化剂的裂化组元,更好地裂化渣油大分子,增产轻油;超细颗粒外露的孔口多,不容易被积炭堵塞,可以延长催化剂寿命,这就有可能应用于增产柴油的中压加氢裂化达到大幅度降低投资的目的。纳米粒子催化剂应用于加氢、部分氧化、F-T 合成,汽车尾气处理、催化燃烧、燃料电池等过程中,催化活性更高,显示出诱人的研究前景。

纳米材料是 21 世纪材料科学的重要发展方向之一。近年来各工业发达国家在制订中长期科技政策时都把纳米材料的研究列为重要的研究项目,一大批从事纳米材料的研究机构应运而生。美国化学会最近成立了先进材料与纳米技术专业组(Advanced materials and nanotechnology subvision)以协调这一领域的学术交流与合作,可见对这一领域的重视程度。国内也成立了一批纳米材料的研究机构,同时许多催化工作者已开展纳米材料的研究。材料科学家与催化科学家联合起来,在这具有战略意义的崭新研究领域开拓创新,开发成功具有我国自主知识产权的纳米材料指日可待。

### 4.2 无机有机复合材料

无机材料和有机材料各有自身的优点和缺点,将无机和有机材料复合制备既具有两者优点又克服两者缺点的新材料一直是科学家追求的目标。近年来几类基于  $\text{SiO}_2$  的有机/无机复合材料的研究取得了突破进展。如 DuPont 公司采用溶胶-凝胶组装方法,制备得到 Nafion/ $\text{SiO}_2$  复合材料,Nafion 分散于多孔  $\text{SiO}_2$  中,粒子尺寸只有 20—60nm,大大增加了 Nafion 的比表面积,酸中心的暴露百分数比普通 Nafion 提高数千倍,其在丁烯的异构化反应、酰化反应、 $\alpha$ -甲基苯乙烯的双聚反应中活性提高数十倍至数百倍;又如加里福尼亚大学的 Mark E Davis 教授等采用“分子印刻”技术(Molecular imprinting)成功合成出一种二氧化硅/有机复合材料,这一复合材料的表面性质和孔道的大小与形状可以通过改变有机官能团和印刻分子来调节,从而可以为有机金属催化剂、酶、生物抗体以及手性催化剂提供合适的催化剂载体;再如,加拿大 Toronto 大学、日本 Toyota 研究与开发中心实验室、美国 Minnesota 大学的研究者采用相似的技术路线,由有机硅氧烷经水解、聚合获得固架中含有有机基团的  $\text{SiO}_2$  晶体,这一无机/有机复合材料,具有直径为 2—4nm 的均一六角形孔道,既有  $\text{SiO}_2$  的强度、熔点高等无机材料的优点,

而有机基团的引入又使其具有柔软性、硬度和骨架密度降低,可望在生物材料、药物、能源、电子、光学、手性和不对称合成等催化过程、吸附剂中得到应用。

无机有机符合材料成功合成彻底打破了无机、有机物的界限,为新催化材料的发展开辟一条崭新的大道。

#### 4.3 离子液体

离子液体是由一种烷基季铵阳离子(如  $\text{NR}_4^+$ ,  $\text{PR}_4^+$ ,  $\text{SR}_3^+$ ) 与一复合阴离子(如  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ) 组成的复合盐,其在室温下处于无色透明的液体状态,具有以下特点:

(1) 保持液体状态的温度范围宽;(2) 溶解能力强;(3) 含有 B, L 酸,而且是超强酸;(4) 不挥发、不燃烧、无毒,使用安全;(5) 性质可调,从疏水性到亲水性,从对水敏感到空气中稳定;(6) 制备容易,相对便宜。

由于这些突出的特点,离子液体被认为是未来理想的绿色高效溶剂,对于开发绿色化工过程具有重大意义。离子液体作为溶剂或催化剂,已在烯烃二聚、双烯加氢叠合、烯烃歧化、烷基化、Diels-Alder 反应、氢甲酰化反应、烷基化等一大批反应过程中进行了尝试,显示出低温高催化活性和选择性、反应速度可调控等优异的性能。法国石油研究院已采用离子液体为溶剂,开发成功丁烯双聚制异辛烯的过程,并已工业化。国外认为,离子液体有可能引其化学工业的革命。

#### 4.4 金属氮化物、碳化物

近年来,钼、钨等过渡金属的高比表面氮化物、碳化物作为催化剂或催化剂载体已引起人们的关注。从催化性能来看,它们是由杂原子氮插入过渡金属的晶格,引起金属原子间距增大、晶格扩张,从而具有类贵金属的加氢性能;并且其加氢脱硫反应机理有别于目前使用的钼钴等硫化物,可以断裂 C-S 键而不需先饱和芳环,可以降低氢耗。

国内对氮化物、负载型双金属氮化物已进行了较多的研究,包括程序升温条件以及介质、组成配方的变化,通过对氮化钼等的比较系统和深入的表征,在其物化结构的新认识方面已取得国际上认可的成就,为今后开发工业催化剂奠定了一定基础。对于这些氮化物的吡啶、噻酚等加氢脱氮和脱硫性能已积累了不少科学知识,但对于石油产品加氢精制的研究开展不多。今后要针对石油产品加氢精制,如高硫柴油脱硫或焦化柴油加氢脱氮,认识其优点,然后利用积累的科学知识,改进制备方法和配方,不断认识和实践,才可能开发具有工业应用价值的氮化钼系列催化剂。

除上述几种材料外,还有很多新兴材料可能用作催化材料。在选择一种新材料是否具有发展成为催化材料的前景时,要考虑下列因素:

(1) 首先要分析这类新材料的物质结构特点,考虑其作为催化剂在性能方面所能具有的特性,与目前所用催化剂相比具有什么优点,可能用于什么新反应。

(2) 在这类材料结构稳定的前提下,要分析这类材料的化学元素的种类和数量可以有多大变化。在化学元素方面有较大变化的材料体系,才有可能形成各种本质不同的活性中心和改变其分布状态,才有较多的机会找到较好的催化剂。

(3) 要分析考虑这类材料在各种使用条件下,如温度、氢气、水蒸气等条件下的稳定性,因为这关系到这类材料能否在更多的反应中,在各种使用环境下作为实用催化剂。在适当时期,

也要对这类催化材料制备方法工业化的可能性和技术经济合理性有一个初步估计。

## 5 催化材料与化学工程学科的交叉

回顾历史,一种新催化材料出现后,为了充分发挥新材料的特性,要相应开发新的反应器,如 60 年代分子筛裂化催化剂出现后,为了充分发挥分子筛裂化催化剂高活性并改善选择性,催化裂化反应器从原来的流化床(反应时间为几分钟)发展到提升管反应器,反应时间为 2—3 秒,达到了预期效果。近年来为充分利用非晶态合金的高活性并利用其具有磁性的特点,把己内酰胺后精制的反应器从连续搅拌反应釜改为磁稳定床,小型试验证明可以简化流程,缩小反应器体积,提高加氢效果,节省催化剂,目前正在准备进行中试。

展望该领域的世界发展趋势,新催化材料在强化化工过程中(Process intensification)也会发生重大作用。1995 年在第一届化学工业过程强化国际会议上,Ramshaw 首先提出,化工过程强化是在生产能力不变的情况下,能显著减小工厂体积的措施。他认为,体积的减少在 100 倍以上才能够称为过程强化。Stankiewicz 和 Moulin 则认为,给定设备的体积减小 2 倍以上、每吨产品能耗的显著降低、废物或副产物的大量减少都可以看作是过程强化。因此,化工过程强化是指在生产和加工过程中运用新技术和新设备,极大地减少设备体积或极大地增加设备生产能力,显著提高能量效率,大量减少废物排放。一句话,能显著减少体积、高效、清洁、可持续发展的新技术都是过程强化。

在化工过程强化中,所需的新催化剂材料是结构型催化剂(Structured catalyst),包括整块蜂窝催化剂(Monolith)和规整催化剂(Arranged catalyst)。这些结构型催化剂的特点是:(1)与装填式催化剂相比,扩散阻力可降低 1 个数量级;(2)压降可降低 1—2 个数量级;(3)整装型催化剂,没有颗粒移动引起的催化剂磨损问题;(4)消除了催化剂与反应器的界线,基本无放大效应;(5)具有多功能。

这些结构催化剂,如蜂窝催化剂已在汽车尾气净化器中广为应用,一种规整催化剂也已应用于催化蒸馏合成甲基叔丁基醚之中。

另外,膜催化反应器也属于一种同时具有催化功能和分离功能的新催化材料,国内外均在广泛研究。

## 参考文献

- 1 《化工材料咨询报告》编委会编. 化工材料咨询报告. 北京: 中国石化出版社, 1999. 170—191.
- 2 Freemantle M. C&EN, 2000, 78(4): 33—35.
- 3 Chauvin Y, Bourbigou H O. CHEMTEC, 1995, 25(9): 26—30.
- 4 Stankiewicz A I, Moulin J A. Chemical Engineering Process, 2000, 96(1): 22—34.