

文章编号:1673-9468(2008)04-0095-05

氨水改性催化环己酮肟 Beckmann 重排反应的研究

卜亿峰¹, 卢星河², 王亚权³

(1. 神华煤制油化工研究院, 北京 100011; 2. 河北工程大学 理学院, 河北 邯郸 056038;

3. 天津大学 化工学院教育部绿色化学重点实验室, 天津 300072)

摘要:为研究氨水改性对具有 MFI 结构的 Silicalite-1 分子筛催化环己酮肟气相 Beckmann 重排反应性能的影响, 选用两种水热合成工艺合成了单斜和正交两种晶系的 Silicalite-1 分子筛, 并用氨水分别对其进行改性处理。通过 XRD 和 IR 表征考察了不同合成方法、不同的处理温度、时间等因素对催化剂晶体结构、表面硅羟基的影响。表征结果说明氨水处理时间和温度可能会改变分子筛的晶系、表面硅羟基的强度和种类。改性前后 Silicalite-1 催化 Beckmann 重排反应评价的结果说明重排反应的主活性中心是硅羟基窝, 但活性中心和 MFI 结构的晶系没有关系。碱处理能够减弱副反应活性中心末端硅羟基, 提高催化剂的稳定性和产物己内酰胺的选择性。

关键词: Beckmann 重排; 分子筛; 氨水; 硅羟基

中图分类号: O69

文献标识码: A

Study on the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over Silicalite-1 modified with ammonia solution

BU Yi-feng¹, LU Xing-he², WANG Ya-quan³

(1. Institute for Coal-to-Oil Chemical Engineering in Shenhua Group, Beijing 100011, China; 2. Science College, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 3. Key Laboratory for Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering and technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Silicalite-1 samples were synthesized by two hydrothermal methods and modified with ammonia solution under different temperature and length of time respectively. The characterization researched by XRD, FTIR indicated that ammonia solution could change the crystal form and silanol type on Silicalite-1. The results of vapor Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime indicated that nest silanol were the main active sites, but the crystal form was not related to the silanol type and catalytic performance. Ammonia solution treatment could also eliminate the side reaction site of terminal silanol group of Silicalite-1 so as to improve the Beckmann rearrangement performance.

Key words: Beckmann rearrangement, zeolite, ammonia solution, silanol

己内酰胺是一种重要的有机化工原料, 以浓硫酸为催化剂的传统生产工艺有腐蚀设备、环境污染和副产硫酸铵等缺点。以分子筛、固体氧化物等固体酸作为催化剂的环己酮肟气相 Beckmann 重排工艺可以解决这些问题^[1-3]。其中具有 MFI 结构的一类分子筛如 ZSM-5、Silicalite-1、TS-1、以及其它一些含有杂原子如 B、Fe 的 ZSM-5 分子筛等是气相 Beckmann 重排研究较多的分子筛。一些研究表明分子筛催化气相 Beckmann 重排反应的

活性位具有弱酸性, 其中表面硅羟基是影响重排反应的重要结构, 但其中的末端硅羟基被认为是副反应活性中心, 而具有氢键作用的邻位羟基和羟基窝正被越来越多的研究者重视^[6-9]。为提高分子筛催化剂的催化性能, 采用了负载其它组分、酸处理、碱处理等等多种改性方法对 MFI 结构的分子筛进行了改性^[7, 8]。本研究首先用两种水热法工艺合成了两种具有 MFI 结构的纯硅 Silicalite-1 分子筛, 分别用氨水对其进行碱处理改性, 同

收稿日期: 2008-08-30

作者简介: 卜亿峰(1977-), 男, 河北张家口人, 博士, 从事分子筛催化和煤化工的研究工作。

时采用 XRD, IR 等方法对改性前后的催化剂进行表征,最后考察了氨水处理对 Silicalite-1 催化气相环己酮肟 Beckmann 重排反应性能的影响,对各种表面硅羟基在 Beckmann 重排反应中的作用进行了分析。

1 实验部分

1.1 Silicalite-1 的合成

在常温下将 30wt% 的四丙基氢氧化铵溶液(TPAOH,北京市大兴兴福精细化学研究所,分析纯)加入到正硅酸乙酯(TEOS,天津科密欧化学试剂开发中心,分析纯)中,混合浆液分别在 353K 和常温下搅拌 2h,然后移到有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 423K 自生压力下晶化 48h,取出冷却、分离、去离子水洗涤、干燥,最后程序升温到 823K 焙烧 4h,得到 Silicate-1 原粉。其中在 353K 下加热搅拌排醇成浆的样品命名为 S-1A,在常温下成浆的样品命名为 S-1B。

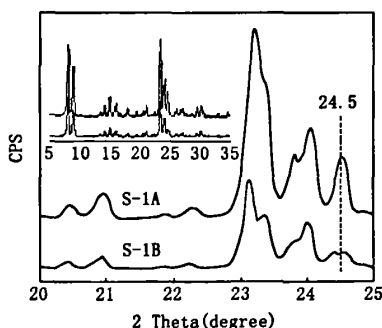


图1 不同方法合成的Silicalite-1样品的XRD图
Fig.1 XRD patterns of Silicalite-1 samples synthesized by different methods

由图 1 可见,两个样品的 XRD 图都属于典型的 MFI 结构,但是其最大的区别在于 XRD 图中 $2\theta = 24.5^\circ$ 处的衍射峰,S-1A 合并为一个峰而 S-1B 却分裂成两个峰,这分别对应 MFI 晶体的正交和单斜两种晶系^[10]。

1.2 氨水对 Silicalite-1 的改性

将氨水(天津市化学试剂三厂,25 wt%,分析纯)与分子筛样品混合(氨水/样品质量比为 5/1)搅拌均匀后放到有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内在一定的 383~443K 温度范围内进行处理 4h~48 h。处理完成后进行分离和去离子水洗涤,然后

于 383 K 干燥,最后程序升温到 823K 焙烧 4h。

1.3 Silicalite-1 分子筛的表征

催化剂的 XRD 表征在日本理学株式会社的 D/max-2500 型 X-射线衍射分析仪上进行,Cu 靶,Ni 滤网,管压 40 kV,管流 100 mA,时间常数 $TC = 2$,扫描速率 0.05 theta/s,扫描范围 $2\theta = 5 \sim 35^\circ$ 。选定一个标准样结晶度为 100%。改性后样品 XRD 图中的所有特征衍射峰强度进行加和,然后同标准样相比的百分数就是该样品的结晶度。

催化剂的 IR 表征在 Nicolet Magna 560 型红外光谱仪上进行,测试条件为自载片,自载片在 673K 加热抽真空处理 4h,然后在真空状态下降到常温测试。IR 图上分子筛的硅羟基峰出现在 $4000 \sim 3000\text{cm}^{-1}$ 范围内^[7,9]。

1.4 Beckmann 重排反应评价

环己酮肟气相 Beckmann 重排反应在常压连续流动固定床石英反应管中进行,反应管内径 8 mm,长 280 mm。催化剂放于反应管中部,两端用玻璃棉固定。环己酮肟与乙醇溶剂的混合液经微量进料泵进入气化器气化,然后与载气混合后进入反应管。载气为氩气,通过质量流量控制仪控制流量。重排反应条件为:温度 653 K,压力 0.1 MPa,载气流速 20 ml/min,环己酮肟空速 3 h^{-1} ,溶剂为分析纯乙醇,乙醇和环己酮肟的质量比为 2/1。反应产物在冰水浴中冷却收集,然后在气相色谱 HP4890 上进行分析,色谱柱为填充柱 PEG-20M (2m),氢焰离子检测器。重排反应结果的图表中转化率是针对环己酮肟,选择性是针对己内酰胺而言。

2 结果与讨论

2.1 氨水处理对 Silicalite-1 的影响

由表 1 可以看到,正交晶系样品 S-1A 和单斜晶系样品 S-1B 经氨水相同处理条件下后,晶系相同。因此可以认为用氨水处理 Silicalite-1 时,无论处理前 MFI 催化剂晶体的结构如何,处理时间比较短或在较低的温度下处理时,最终得到的都是正交晶系的样品,高温下(443 K)长时间处理(48 h)最后得到的是单斜晶系的样品。由表 1 可以看出,MFI 分子筛的两种结构可以相互转换,较短的处理时间和,较低的处理温度有利于将单

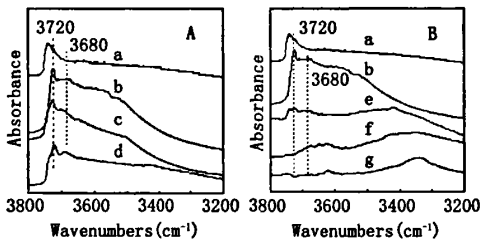
表 1 氨水处理时间对 Silicalite-1 晶系的影响

Tab.1 Effect of ammonia solution treatment on the crystal forms of Silicalite-1

处理前样品及其晶系	处理温度(K)	处理 4h 后晶系	处理 24h 后晶系	处理 48h 后晶系
S-1A 正交	383	正交	正交	正交
	443	正交	正交	单斜
S-1B 单斜	383	正交	正交	正交
	443	正交	正交	单斜

斜 Silicalite-1 转化为正交晶系,同氨水处理的温度没有关系,而高温长时间处理则使晶系又变成原有的单斜晶系。Zecchina 等^[10]认为只要改变温度就能够改变同样是 MFI 结构的 ZSM-5 的晶系,313 K 以上的 ZSM-5 都是正交晶系,而 Heitmann 等^[7]将单斜 Silicalite-1 样品用氨水或氨水与硝酸铵的混合溶液在 363 K 下处理 4 h 后变成了正交晶系。另外,氨水处理对两个样品的结晶度几乎没有影响。

2.2 氨水处理对 S-1B 硅羟基的影响



- (a) S-1B在不同温度下处理后样品;
 (b) 383 K for 4h; (c) 403 K for 4h;
 (d) 443 K for 4h; (f) 383 K for 24h;
 (e) 383 K for 48h; (g) 443 K for 48h.

图2 氨水改性前后S-1B的FTIR谱图

Fig. 4-9 IR spectra of S-1B before and after treatment with ammonia solution for 4 h

由图 2A 可见,不同温度处理 4 h 后 3740 cm^{-1} 处末端硅羟基几乎全部消失,而 3720 cm^{-1} 处的氢键结合的末端硅羟基峰成为主要的吸收峰。处理后 $3690\sim 3680\text{ cm}^{-1}$ 处的邻位硅羟基和 3500 cm^{-1} 左右的硅羟基窝吸收峰开始出现。在 383 K 处理 4 h 后样品的硅羟基窝吸收峰最为明显,这结果同 Heitmann 等^[7]用氨水和硝酸铵混合溶液在 363 K 处理的结果类似,硅羟基窝的产生是由于氨水将表面的部分硅溶解和 Si-O-Si 键的断裂而产生了空位缺陷,在缺陷周围四个相邻的硅羟基通过氢键结合就形成了硅羟基窝。但是图 2A 中随处理温度的升高,样品的硅羟基窝吸收峰的强度又有明显下降,当处理温度达到 463K 时硅

羟基窝吸收峰几乎消失。可见较高的处理温度并不利于硅羟基窝的形成。一种可能是在较高的处理温度下溶液中的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 或氨水中电离出的 NH_4^+ 、 OH^- 能够与硅羟基窝反应,而不是和邻位羟基或氢键结合的末端硅羟基峰反应;还可能是较高的温度下硅缺陷周围的硅羟基在没有形成硅羟基窝前首先和氨水反应。而邻位硅羟基在氨水处理温度升高后并没有减弱,可能是由于氨水只是选择性的同末端硅羟基和硅羟基窝反应^[8]。目前氨水与表面羟基的作用形式还没有理论或实验的证明。

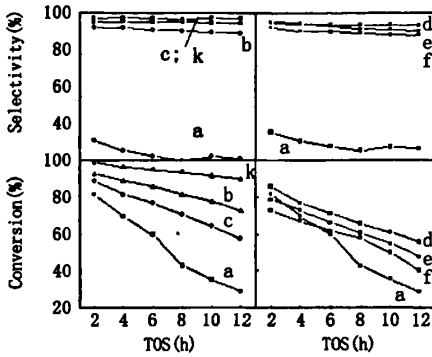
由图 2B 可见,处理时间对表面的羟基结构同样有很大的影响。处理 24 h 或 48 h 后样品的末端硅羟基、氢键结合的末端硅羟基吸收峰的强度明显比处理 4 h 后的强度要弱;而且 $3690\sim 3680\text{ cm}^{-1}$ 处的邻位硅羟基峰的在 443 K 处理 48 h 后强度也减弱了。这说明处理时间延长也会加强氨水同 S-1 表面所有硅羟基的作用。因此碱处理虽然为表面硅缺陷的形成提供了机会,但是处理时间太长反而使表面的硅羟基减弱,氨水不仅能够溶解硅原子,也能够同表面的硅羟基基团发生作用,这同图 2A 的结果相对应。另外表 1 中 S-1B 经 383 K 和 443 K 处理 48 h 后分别具有正交和单斜两种晶系,但是对应于图 2B 中样品 f 和 g 的表面羟基状态却比较相近,这说明表面的硅羟基状态或类型与 S-1 分子筛的结构并没有必然的联系。

2.3 氨水处理对 S-1B 催化的影响

对应于图 2 中各个样品的 Beckmann 重排催化性能列于图 3。由图 3 可以看到,S-1B 经氨水在不同温度不同时间处理后失活速率降低,特别是选择性的提高比较明显。重排性能的提高主要是因为单斜 S-1B 样品在改性后,无序末端硅羟基的减弱和邻位硅羟基、硅羟基窝的形成,陶伟川^[8]等认为邻位硅羟基是促进重排反应的主活性中心。延长处理时间后己内酰胺选择性虽然能够保

持在 90% 以上,但是环己酮肟的转化率却比处理 4 h 时低,失活也很快;在 443 K 处理 48 h 后的样品,相对处理前 S-1B 的活性几乎没有提高。这主要是因为延长处理时间后硅羟基窝被破坏了。单斜样品 S-1B 在 383 K 处理 4 h 后(b)的活性和稳定性是所有改性样品中最高的。在 443K 处理 4h 样品 d 存在有明显的邻位硅羟基,而且基本不存在硅羟基窝(见图 2),但其没有表现出比其它改性样品更好的催化性能,也就是说邻位硅羟基并没有表现出重排主要活性位的性质。

由图 3 也可以看到,S-1B 改性前后样品的失活速率都比未改性的正交晶系样品 S-1A 要快。因此我们进一步研究了 S-1A 的性质。



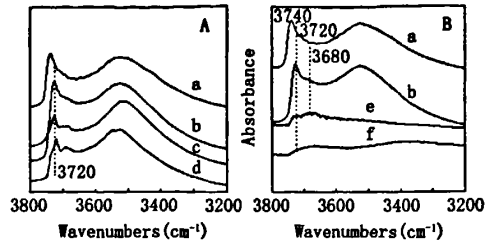
(a) S-1B, (k) S-1A, S-1B 在不同温度下处理后样品:
 (b) 383K for 4h; (c) 443K for 4h;
 (d) 383K for 24h; (e) 383K for 48h;
 (f) 443K for 48h

图3 单斜S-1B经氨水处理前后催化Beckmann重排的性能
 Fig.3 Catalytic performance of S-1B before and after treatment with ammonia solution in Beckmann rearrangement

2.4 氨水处理对 S-1A 硅羟基的影响

由图 4A 可以看到,氨水处理后样品 S-1A 的末端硅羟基吸收峰继续消失,而氢键结合末端硅羟基峰成为末端硅羟基主峰;氨水处理后邻位硅羟基也开始出现;经氨水在 443 K 处理后,S-1A 的硅羟基窝吸收峰强度稍有减弱,但是并没有出现图 2A 中 S-1B 经氨水处理后硅羟基窝强度随温度升高而急剧下降的现象。图 3 中未改性 S-1A 良好的 Beckmann 重排活性(见图 3)和图 4A 中 S-1A 其表面大量的硅羟基窝有直接的关系。

由图 4B 可以看到,随处理时间的延长,正交 S-1A 表面的末端硅羟基、氢键结合的末端硅羟基以及硅羟基窝都不断减小,当处理时间达到 24 h



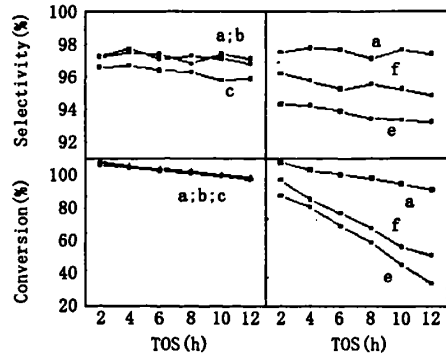
(a) S-1A, S-1A 在氨水处理后样品:
 (b) 383K for 4h; (c) 403K for 4h;
 (d) 443K for 4h; (e) 383K for 24h;
 (f) 383K for 48h;

图4 正交S-1A在氨水处理前后的红外谱图
 Fig.4 FTIR spectra of orthorhombic S-1A before and after treatment with ammonia solution

以上时,硅羟基窝的吸收峰几乎消失;这同图 2 对单斜样品 S-1B 的延长处理结果相同。可见无论是对单斜或是正交样品,较长时间的处理并不利于表面硅羟基的形成和保持,催化剂表面的硅羟基随氨水处理的时间增加反而遭到了破坏。

2.5 氨水处理对 S-1A 催化重排性能的影响

由图 5 可以看到,S-1A 经不同温度处理 4 h 后的重排性能基本没有受到影响(a, b, c 样品)。而氨水处理 4 h 后,S-1A 表面邻位硅羟基的出现(见图 4)并没有提高样品的重排性能,因此邻位硅羟基并不是 Beckmann 重排的主要活性位。



(a) S-1A, S-1A 在氨水处理后样品:
 (b) 383K for 4h; (c) 403K for 4h;
 (e) 383K for 24h; (f) 383K for 48h.

图5 样品S-1A经氨水处理前后的催化性能
 Fig.5 Catalytic performance of S-1A before and after treatment with ammonia solution in Beckmann rearrangement

相反,S-1A 在 383 K 下处理 24 h 和 48 h 后催化性能反而下降。这主要是由样品的表面硅羟

基状况决定的,较长的处理时间破坏了 S-1A 表面的硅羟基窝是造成催化剂活性和产物己内酰胺选择性下降的原因。这也说明硅羟基窝是反应的主要活性中心,大量硅羟基窝的存在是正交 S-1A 能够保持较高稳定性和己内酰胺高选择性的主要原因。

3 结论

在 383K~443K 的范围内,用氨水对不同晶系的 Silicalite-1 分子筛改性后可以改变其晶系结构,但晶系结构和表面硅羟基的种类和量没有关系。氨水在 443K 以下处理较短的时间就能够减弱 S-1 分子筛的末端硅羟基量,产生邻位硅羟基和硅羟基窝,从而提高 Silicalite-1 的 Beckmann 重排性能,这也说明末端硅羟基是副反应活性中心,而硅羟基窝是主要活性中心,但是延长氨水处理时间则会破坏分子筛表面的硅羟基窝,从而降低 Silicalite-1 催化 Beckmann 重排的性能,这说明硅羟基窝是主要的 Beckmann 重排活性中心。

参考文献:

- [1] SATO S, URABE K, IZUMI Y. Vapor-phase Beckmann rearrangement over silica-supported boron catalyst prepared by vapor decomposition method [J]. *J. Catal.*, 1986, 102: 99-108.
- [2] YASHIMA T, OKA N, KOMATSU T. Vapor phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime on the zeolite catalysts [J]. *Catal. Today*, 1997, 36: 249-253.
- [3] 程时标,徐柏庆,王芳,等.环己酮肟在 B_2O_3/ZrO_2 催化剂上的气固相 Beckmann 重排反应 [J]. *分子催化*, 1996, 10(3): 161-164.
- [4] RÖSLER J, HEITMANN G P, HÖLDERICH W F. Vapor phase Beckmann rearrangement using B-MFI [J]. *Appl. Catal. A.*, 1996, 144: 319-333.
- [5] MAO D, CHEN Q, LU G. Vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 [J]. *Appl. Catal. A.*, 2003, 244: 273-282.
- [6] ICHIHASHI H, KITAMURA M. Some aspects of the vapor phase Beckmann rearrangement for the production of ϵ -caprolactam over high silica MFI zeolites [J]. *Catal. Today*, 2002, 73: 23-28.
- [7] HEITMANN G P, DAHLHOFF G, HÖLDERICH W F. Catalytically active sites for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam [J]. *J. Catal.*, 1999, 186: 12-19.
- [8] 陶伟川,毛东森,陈庆龄,等. Silicalite-1 的后处理对 Beckmann 重排反应性能的影响 [J]. *催化学报*, 2005, 26 (5): 417-422.
- [9] FLEGO C, DALLORO L. Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over Silicalite-1: an FT-IR spectroscopic study [J]. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, 60: 263-271.
- [10] ZECCCHINA A, BORDIGA S, SPOTO G, *et al.* Silicalite characterization. 1. Structure, adsorptive capacity, and IR spectroscopy of the framework and hydroxyl modes [J]. *J. Phys. Chem.*, 1992, 96: 4985-4990.

(责任编辑 刘存英)

氨水改性催化环己酮肟Beckmann重排反应的研究

作者: [卜亿峰](#), [卢星河](#), [王亚权](#), [BU Yi-feng](#), [LU Xing-he](#), [WANG Ya-quan](#)
作者单位: [卜亿峰, BU Yi-feng \(神华煤制油化工研究院, 北京, 100011\)](#), [卢星河, LU Xing-he \(河北工程大学, 理学院, 河北, 邯郸, 056038\)](#), [王亚权, WANG Ya-quan \(天津大学, 化工学院教育部绿色化学重点实验室, 天津, 300072\)](#)
刊名: [河北工程大学学报\(自然科学版\)](#) **ISTIC**
英文刊名: [JOURNAL OF HEBEI UNIVERSITY OF ENGINEERING \(NATURAL SCIENCE EDITION\)](#)
年, 卷(期): 2008, 25 (4)
被引用次数: 1次

参考文献(10条)

1. SATO S;URABE K;IZUMI Y [Vapor-phase Beckmann rearrangement over silica-supported borica catalyst prepared by vapor decomposition method](#) 1986
2. YASHIMA T;OKA N;KOMATSU T [Vapor phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime on the zeolite catalysts](#) 1997
3. 程时标;徐柏庆;王芳 [环己酮肟在B203/ZrO₂ 催化剂上的气固相Beckmann重排反应](#) 1996 (03)
4. R*;SLER J;H HEITMANN G P,H*;LDERICH W F [Vapor phase Beckmann rearrangement using B-MFI](#) 1996
5. MAO D;CHEN Q;LU G [Vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over B203/TiO₂-ZrO₂](#) 2003
6. ICHIHASHI H;KITAMURA M [Some aspects of the vapor phase Beckmann rearrangement for the production of \$\epsilon\$ -caprolactam over high silica MFI zeolites](#)[外文期刊] 2002
7. HEITMANN G P;DAHLHOFF G,H*;LDERICH W F [Catalytically active sites for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to \$\epsilon\$ -caprolactam](#)[外文期刊] 1999(1)
8. 陶伟川;毛东森;陈庆龄 [Silicalite-1的后处理对Beckmann重排反应性能的影响](#)[期刊论文]-[催化学报](#) 2005 (05)
9. FLEGO C;DALLORO L [Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over Silicalite-1:an FT-IR spectroscopic study](#) 2003
10. ZECCCHINA A;BORDIGA S;SPOTO G [Silicalite characterization. I. Structure, adsorptive capacity, and IR spectroscopy of the framework and hydroxyl modes](#) 1992

本文读者也读过(10条)

1. 袁仕祯. 刘瑾. 江国顺. Yuan, Shizhen. Liu, Jin. Jiang, Guoshun [氨水介质中金属锌促进醛的\(口片\)吡啶偶联反应](#) [期刊论文]-[有机化学](#)2009, 29(7)
2. 朱亚玲. 吴剑. 罗和安. Zhu Yaling. Wu Jian. Luo He'an [环己酮肟低温溶剂重排反应动力学研究](#)[期刊论文]-[化学反应工程与工艺](#)2006, 22(5)
3. [“环己酮肟气相贝克曼重排反应新工艺研究”通过技术成果鉴定](#)[期刊论文]-[石油炼制与化工](#)2004, 35(4)
4. [石油化工科学研究院和巴陵石化分公司完成70 kt/a环己酮肟化装置工艺包](#)[期刊论文]-[石油炼制与化工](#) 2002, 33(z1)
5. 谢艳丽. 姜维. 王运东. 费维扬 [环己酮和环己酮肟在甲苯-磷酸缓冲溶液中的液液平衡](#)[期刊论文]-[化学工程](#) 2004, 32(4)
6. 吴剑. 李忠. 尹艳凤. 罗和安 [分光光度法测贝克曼重排产物中的微量环己酮肟](#)[期刊论文]-[合成纤维工业](#) 2004, 27(2)
7. 钱伯章 [国内外己内酰胺发展概况](#)[期刊论文]-[江苏化工](#)2003, 31(3)
[颜卫 杨立斌. 王军政. 张向京. 辛峰. 杨立新. Yan Wei. Yang Libin. Wang Junzheng. Zhang Xiangjing. Xin Feng.](#)

Yang Lixin 钛硅分子筛催化环己酮氨肟化本征动力学[期刊论文]-化学反应工程与工艺2006, 22(5)

9. 胡海云 以马来酸酐与氨水为原料热缩聚法合成聚天冬氨酸[期刊论文]-中国科技博览2009(1)

10. 李永祥, 吴巍, 闵恩泽, 孙斌 钛硅分子筛催化环己酮氨肟化反应过程一本征动力学[期刊论文]-石油炼制与化工 2003, 34(11)

引证文献(1条)

1. 张红梅, 赵雨波, 尹云华, 罗殿英 集总方法及其在蒸汽热裂解动力学模型中的应用[期刊论文]-河北工业科技 2010(2)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hbjzkjxyxb200804026.aspx