

文章编号: 1001-3555(2007)05-0492-07

二甲醚反应化学的研究进展

孙明, 余林*, 郝志峰, 余倩, 彭兰乔
(广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510090)

关键词: 二甲醚; 催化氧化; 进展; 二甲醚化学
中图分类号: O643.3 文献标识码: A

随着 GTL(Gas-to-Liquid) 技术的发展, 从煤炭或天然气经由合成气制备甲醇的反应过程已转向合成二甲醚的反应过程, 最近的研究表明由合成气直接生产二甲醚能突破甲醇合成的热力学限制, 实现单程的完全转化^[1], 其中煤基合成气一步法合成二甲醚较甲醇更具技术和经济优势. 从物理性质看, 甲醇具有毒性, 而二甲醚是环境友好的, 且储藏运输都较为方便. DME 来源广泛, 除天然气外, 还可以由煤和煤层气^[2-3]、CO₂加氢^[4]、生物质^[5]制取.

DME 在催化剂表面可解离生成 CH₃O、CH₃ 等物种进行化学反应, 这表明二甲醚的反应性能与甲醇类似. 因此, 在 DME 大规模工业化生产即将来临的趋势下, 研究者面临如何利用 DME 合成传统上基于甲醇为原料的化学品的的问题, 面临建立以二甲醚为新支柱的化工体系的问题(图 1), “二甲醚化学”(DME Chemistry) 或者“二甲醚催化化学”(DME Catalytic Chemistry) 的重要性日益显现.

目前二甲醚的应用局限于发泡剂、制冷剂以及

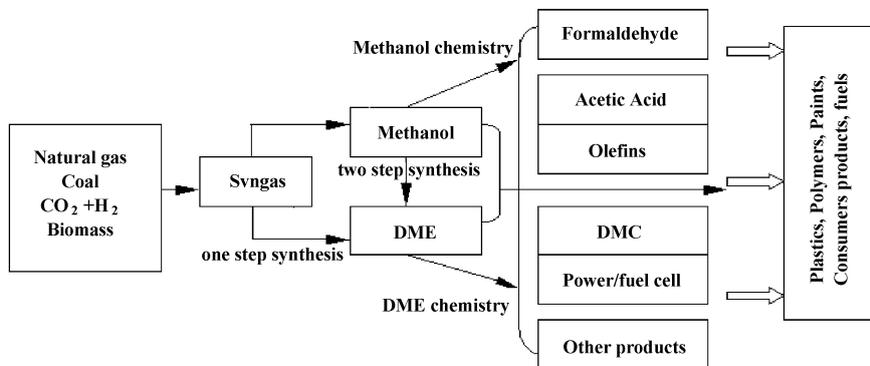


图 1 甲醇/二甲醚-双支柱化工体系

Fig. 1 Chemical system based on double pillars of Methanol/DME

燃料等. 由于对二甲醚作为燃料的重视, 二甲醚气相氧化的研究开展较早^[6-8], 这些研究提出了二甲醚氧化分解的中间产物、反应历程以及氧化特性等, 这对其多相催化氧化的研究具有借鉴作用. 目前, 着眼于二甲醚下游产品开发的催化氧化反应的研究刚刚起步. 鉴于“二甲醚化学”的重要意义, 我

们对近年来国内外二甲醚催化氧化反应进行了系统的分析和综述.

1 羰基化反应

1.1 合成乙酸甲酯(MA)

乙酸甲酯是重要的化工原料中间体, 以之为基

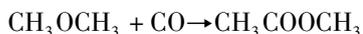
收稿日期: 2006-03-06; 修回日期: 2006-07-11.

基金项目: 国家自然科学基金(20203012), 广东省科技计划项目(2004B33401003, 2005B10201053), 广州市科技计划项目(2006J1-C0501), 广东省自然科学基金团队项目(4205301), 新进科技研究基金.

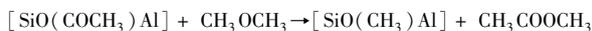
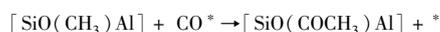
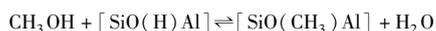
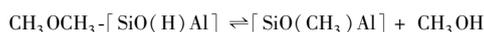
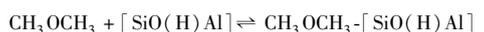
作者简介: 孙明, 男, 生于 1978 年, 博士生.

* 通讯联系人, TEL: 020-39322201; E-mail: gych@gdut.edu.cn

础可合成醋酸、醋酐等化学品。主要通过甲醇羰基化生产,随着一步法由合成气生产二甲醚的成功,由二甲醚羰基化生产将更具经济优势。反应如下:



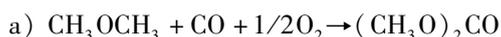
早期的 DME 羰基化制取 MA, 其操作条件较为苛刻, 所用催化剂含有卤化物, 存在种种缺陷。最近, Volkova^[9] 等在 0.987 MPa、200 ~ 250 °C 条件下, 以杂多酸 Rh/Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (1.5 ≤ x ≤ 2, Rh ≥ 0.1 %) 催化二甲醚, MA 的选择性可达 96 %, 生成速率为 190 g/(L·h)。结果表明: DME 羰基化属于表面反应, 反应历程是在强酸性位的作用下活化 DME 分子中的 C-O, 生成金属-烷基键, 然后在酸性位与 Rh 羰基复合物作用下, CO 插入后生成 MA。Sardesai^[10] 等在常压下, 225 °C 时以 VIII 金属 (铑、铱、钌、钯) 磷钨酸盐为催化剂开展研究, 考察了金属活性、负载类型、多种金属负载和进料条件等对合成 MA 的影响。结果显示: 负载在 Dacisil-643 硅胶上的以铱取代的磷酸盐为催化剂时, DME 羰基化反应活性最佳, 反应 8 h 后 MA 的选择性仍在 72% ~ 80% 之间。Cheung^[11-12] 等采用稳态反应、瞬变反应、同位素交换、CO 吸附脱附及红外技术进行了低温 (150 ~ 190 °C) 下以酸性分子筛 (H-MOR 等, Si/Al = 10:1) 为催化剂羰基化 DME 制取 MA 的研究, 得到目前最佳的选择性为 99 %。研究表明, 羰基化速率随 CO 的压力增大而线性增加, 而与 DME 的压力无关, CO 与 DME 在质子酸上解离生成的甲基反应得到乙酰基, 而后乙酰基与 DME 反应得到乙酸甲酯和甲基, 完成一个催化循环。因其低温高选择性, 该反应体系具有重要的实际应用前景。其反应机理如下:



1.2 碳酸二甲酯 (DMC)

DMC 是一种受到国内外广泛关注的绿色化学品, 具有良好的反应活性、低毒性和高分子含氧量, 是提高汽油辛烷值的绿色环保型油品添加剂, DMC 是开创未来化学的、新型低污染泛用基础化学原料。

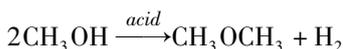
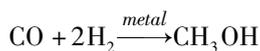
氧化羰化 DME 制取 DMC 是国外学者^[13] 提出的设想反应, 反应式如下:



反应 a 在热力学上十分有利, 100 °C 和 500 °C 时其 ΔG 分别为 -793.8 KJ/mol 和 -84 KJ/mol, 反应 b 在 100 °C 时的 ΔG 为 63.4 KJ/mol。该反应的优势表现为: 反应中无水生成, 可避免产物还原, 提高产率; 反应无其它副产物, 是理想的 DMC 的合成路径。

2 催化脱水反应

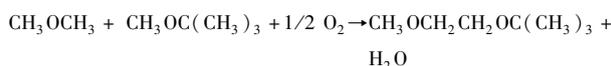
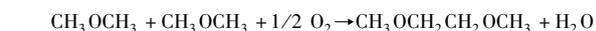
以天然气取代石油为原料经过合成气是一条重要的制取乙烯丙烯等低碳烯烃的途径, 包括合成气直接合成、合成气经由甲醇合成、合成气经由二甲醚合成 (SDTO) 等。其中 SDTO 的方法能够显著提高 CO 的单程转化率, 并能简化生产过程, 是最有希望实现工业化的技术。大连化学物理研究所^[14] 进行了卓有成效的研究, 开发出具有自主知识产权的技术。合成 DME 的催化剂是采用甲醇合成催化剂 (Cu-Zn-Al) 与 γ-Al₂O₃ 或者分子筛复合而成, DME 转化为烯烃的催化剂为改性的硅磷铝分子筛 SAPO-34。其过程如下:



他们的研究成果已经成功进行了中试, 结果表明甲醇/二甲醚的转化率达到 97 %, C2-C4 的选择性大于 90 %, 每立方米合成气所产的低碳烯烃收率高于 100 g, 催化剂连续经历 1500 次左右的反应再生操作, 反应性能未见明显变化, 已与洛阳石油化工公司建立了工业性实验装置。

3 氧化偶联反应

由于醚类的独特结构, 它们易于发生氧化偶联反应^[15]:



此外, 二甲醚无论是自我偶联还是交错偶联, 都会相应地生成对称醚和非对称醚。其中交错偶联可以容易地生成混合醚产品。

Francisco^[16] 利用量子化学研究二甲醚的氧化反应, 发现分子氧夺取氢比 C-O 键断裂要容易得

多。其中, C-H 键断裂需要克服的能垒为 198.42 KJ/mol, 而 C-O 键断裂需要克服的能垒为 339.48 KJ/mol. 这从理论上表明 DME 分子中 C-H 键相比 C-O 键更具有反应的优势, 能够发生氧化偶联反应. Yagita^[17] 曾研究 DME 在 SnO₂/MgO 作用下, 氧化 DME 得到乙二醇二甲醚 (DMET), 同时有甲缩醛生成, 实验在 200 °C 和 16 MPa 下进行. 研究者进行了活性组分和载体的筛选, 其中 5 % 的 SnO₂/MgO 催化剂活性较高, DME 转化率达 10.8 %, O₂ 转化率达 78.1 %; 20 % 的 SnO₂/MgO 催化剂选择性较好, 选择性可达 88 %. 加入了碱金属钠的催化剂在一定程度上能抑止 DME 的水解, 但同时易生成 CO₂. 余林等^[18-19] 采用水热合成-超临界干燥方法制备了 V/Mn 改性的 SnO₂/MgO 催化剂, 研究表明添加 V 或者 Mn 能提高 DME 转化率和 DMET 的选择性, 经过 V 改性后, DME 转化率可达 23 %, DMET 选择性可达 44 %. 他们还采用反相微乳法制备了单纯的 SnO₂/MgO 和 SnO₂/CaO 催化剂, SnO₂/CaO 的催化效果好于前者, 300 °C 时, DME 的转化率可达 21.8 %, DMET 和甲酸甲酯的选择性分别达到 59.0 % 和 19.1 %.

该反应的主要产物是一种性能优良的有效抑制黑烟排放的柴油添加剂, 可以提高柴油的十六烷值. 此工艺路线制取 DMET 由于不经过甲醇, 摆脱了合成气生成甲醇的热力学平衡转化率的限制以及副产物多的特点, 同时也会成为 DMET 更简便更经济的合成途径, 是一个具有前沿性和挑战性的催化反应.

4 等离子体转化反应

4.1 制取甲醛

甲醇氧化制甲醛的机理是甲醇解离生成 CH₃O 物种, 而后进一步氧化脱氢生成甲醛. 二甲醚在催化剂表面亦可解离吸附得到 CH₃O 物种, 从理论上讲, 二甲醚氧化可以制得甲醛. 鉴于二甲醚的生产规模不断扩大, 以之为原料制甲醛具有一定实际意义. Iglesia^[20-23] 等较为详细的研究了二甲醚催化氧化制甲醛的反应. MoO_x 负载在 Al₂O₃, ZrO₂ 和 SnO₂ 上构成的催化剂在低温 (500 ~ 550 K) 下取得了较高的甲醛收率 (80 ~ 98 %); UV-vis、Raman、EX-AFS、TPR 等表征手段的研究表明该反应性能与表面钼原子密度、催化剂的氧化还原性和酸碱性密切相关. 甲醛的初始生成速率随着 MoO_x 表面密度的

提高而增大, 二维聚合的钼氧结构有利于反应; 甲醛的选择性随着 MoO_x 的尺寸增大而提高, 在 Al₂O₃ 载体上最高, 在 SnO₂ 载体上最低; 其选择氧化反应可能遵循一般的 Mars-van Krevelen 反应机理, 氧化物中的晶格氧直接参与了反应. 载体的 L 酸性影响甲醛的结合能; 采用原位红外和同位素示踪等技术研究了反应动力学及反应的可能历程, 如图 2 所示. 动力学研究表明, 当 DME 浓度低时, DME 解离生成 CH₃O 的过程是动力学相关的, 而当 DME 浓度高时, 气相氧转化为晶格氧的过程是动力学相关的; 徐奕德等^[24-25] 在负载型 MoO_x 和 VO_x 催化剂上研究了该反应, 两类催化剂在低温 (240 ~ 320 °C) 下都具有较好的催化性能, VO_x 比 MoO_x 所需的反应温度低, 300 °C 时, VO_x/γ-Al₂O₃ 催化剂上二甲醚转化率可达 20 %, 甲醛选择性可达 70 %. 载体对催化剂性能有较大的影响, 对于 VO_x 催化剂, 使用酸性载体时二甲醚转化率和甲醛选择性更高. 催化剂的稳定性较好, 反应 17 h 后, VO_x/γ-Al₂O₃ 催化剂上未检测到有积碳生成. 他们还进一步研究了该反应的动力学, 动力学研究结果表明: 反应对 DME 和 O₂ 都是假零级反应, 中间产物 CH₃O* 的生成是反应的决定步骤.

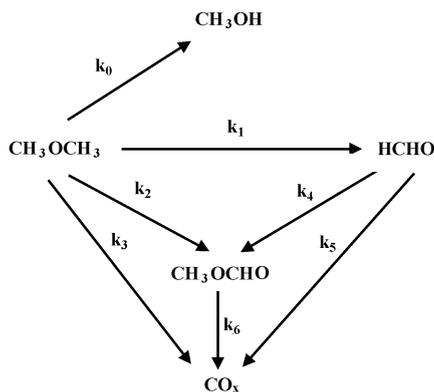


图 2 DME 氧化反应初级及二级途径

Fig. 2 Primary and Secondary Pathways in DME Oxidation

4.2 制取甲缩醛

Iglesia^[26] 等首次采用负载或者未负载在 SiO₂ 上的具有 Keggin 结构的 H_{3+n}V_nMo_{12-n}PO₄₀ 催化剂在 453 ~ 513 K 下研究了一步氧化甲醇或者二甲醚得到甲缩醛 (DMM) 的反应, 该催化剂具有合成 DMM 所需的氧化还原位和 B 酸位的双功能活性位, 氧化还原位可以催化氧化 DME 转化为 HCHO, 而酸性位则催化酯化 HCHO 和 CH₃OH 生成甲缩醛. 以

SiO₂为载体的催化剂,因其较高的表面单层分布,有效提高了DMM的生成速率和选择性,降低了CO_x收率.反应原料气中加入部分水,因其可以促进DME水解得到CH₃OH,而CH₃OH是生成DMM必须的中间产物之一,故而可以提高DMM的生成速率.V替代H₃Mo₁₂PO₄₀中的部分Mo亦可明显改善催化剂的性能.对催化剂热处理改性能降低部分B酸浓度,DMM的生成速率并未受到显著影响,表明酸性位不是反应的速率决定步骤.此外,论文还详细的研究了保留时间、反应物浓度以及反应温度对催化反应的影响.该反应可能途径如图3所示.张清德^[27-28]等研究的催化剂体系是MnCl₂,SnCl₂和CuCl₂修饰的H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂杂多酸,其中5%MnCl₂含量的催化效果最佳,在593K时,二甲醚的醚转化率为8.6%,甲缩醛选择率为36.3%.MnCl₂的改性明显降低了催化剂的酸强度和酸中心数目,有利于二甲醚分解为甲氧基,避免了二甲醚的深度氧化,减少了CO_x的生成,另外,MnCl₂的加入也提高了催化剂的氧化活性.硫酸锰、醋酸锰、氯化锰和硝酸锰不同前驱体的锰盐修饰的活性结果表明,MnCl₂修饰的效果仍是最佳的,这可能是因其改性硅钨酸后,形成二氧化锰形式的氧化物,该氧化物的存在有利于DME选择氧化生成DMM.

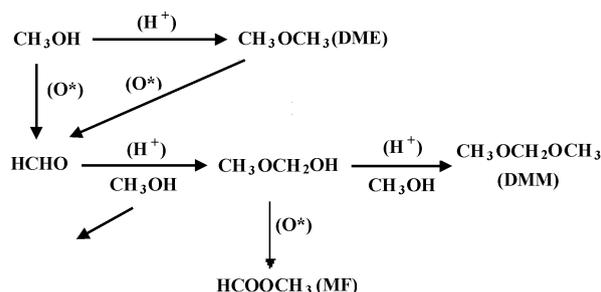


图3 DMM可能的生成途径

Fig. 3 Possible pathway of the formation of DMM

4.3 制取甲酸甲酯

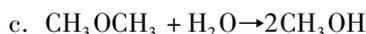
专利^[29]公开了一种由二甲醚通过分子氧或者氧化物直接氧化高选择性制备甲酸甲酯的方法.特征是在金属氧化物(V,Cr,Mn,Fe等)或者担载(SiO₂,Al₂O₃,分子筛等)金属氧化物催化剂存在条件下,二甲醚在气相或者液相中被直接高选择的氧化成甲酸甲酯.

5 催化重整反应

在国际能源日益短缺的背景下,以氢气为燃料的燃料电池作为21世纪的新能源技术而备受瞩目.氢气可通过甲醇、天然气以及汽油的水蒸气重整得到.就直接甲醇燃料电池来说,存在催化剂活性低且极易中毒的问题,尤其是甲醇在阴阳极间渗透造成电池性能损失严重^[30].就天然气和汽油而言,二者的重整温度较高(分别在600℃和800℃以上),这对催化剂的稳定性和反应器的耐高温性能提出了较高的要求.

最近,国外开始探索DME重整制取氢气作为燃料电池的氢源.二甲醚重整制氢(DME SR)较甲醇重整具有优势.DME重整温度较低,在200~350℃之间,与甲醇相比,虽然甲醇重整温度也较低,但据测算,与直接生产甲醇相比,以天然气为原料一步法生产DME的能量消耗可以减少20%^[31],故而更具有经济意义;从DME和甲醇的能量储存密度看,DME的能量储存密度为21.0 MJ·L⁻¹,高于甲醇的17.7 MJ·L⁻¹;从二者对环境影响看,DME是环境友好的,无毒性,无致癌性,而甲醇则具有一定的毒性.上述优点决定了DME可作为燃料电池的氢源,因而愈加受到研究者的重视.

DME SR过程一般分两步进行.首先,DME在酸性催化剂下水解形成甲醇:



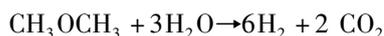
$$\Delta H_r^\theta = 37 \text{ kJ/mol}$$

然后,甲醇在催化剂作用下重整得到氢气:



$$\Delta H_r^\theta = 49 \text{ kJ/mol}$$

整个反应如下:



$$\Delta H_r^\theta = 135 \text{ kJ/mol}$$

反应(c)通常采用酸性催化剂(如杂多酸、酸性分子筛),该反应的平衡转化率较低(200℃时,转化率仅为15%),若生成的甲醇可被反应(d)快速消耗则可打破反应(c)的热力学平衡,从而提高DME的转化率.反应(d)进行时,可能发生蒸气转换的逆反应:CO₂+H₂→CO+H₂O,产生毒害燃料电池Pt电极的CO,热力学计算表明,当DME SR过程在低温进行时,CO的平衡转化率较低.故而DME SR的关键是反应(d)的催化剂在低温时需具有较高的催化活性.

Sobyanin^[32]从热力学角度分析了 DME SR 过程. 在高温、低压以及高 H₂O/DME 摩尔比条件下, DME SR 过程是可行的. Galvita^[33]等的研究表明: 在常压、固定床反应器中, 290 °C, GHSV 为 1200⁻¹ 时, 在 γ -Al₂O₃ 负载的 12-硅钨杂多酸和 Cu/SiO₂ 机械混合的催化剂上, 可获得 100 % 的二甲醚转化率以及体积分数为 71 % 的富氢气体出口浓度. Tomoaki^[34]等采用 H 型丝光沸石与 Cu-CeO₂ 甲醇重整催化剂按照一定比例混合制得混合催化剂, 在该催化剂上, 获得了 87 % 的二甲醚转化率和 68 mol/kg (cat h)⁻¹ 的氢气生成速. Yohei Tanaka^[35]等研究了 Cu 基尖晶石型氧化物的 DME SR 反应活性, 在 Al₂O₃/Cu₂/Mn₁/Fe₃ 催化剂上, 350 °C 时即可实现二甲醚的完全转化, Al₂O₃ 和 Cu/Mn/Fe 的最佳质量比在 1/1 到 1/2 之间, 该催化剂还表现出了较好的热稳定性, 400 °C 反应 100 h 仍然具有催化活性, 催化剂于 250 °C 在 10 % H₂/N₂ 气氛下预还原处理会导致 Cu 的生成, Cu 与载体间的较强的化学作用有助于提高催化剂的热稳定性. Semelsberger^[36]等研究了负载在不同固体酸载体上的 Cu/Zn 催化剂体系. 以 γ -Al₂O₃ 为载体的活性最佳, 在蒸汽与碳的摩尔比为 1.5, 空时为 1.0 s, 400 °C, 反应压力为 0.078 MPa 时, 氢气的收率可达 89%, 考虑到温度较高时, 不利于 γ -Al₂O₃ 的酸性, 最有希望的载体则是硅铝比为 25 的 ZSM-5. Toshiya Nishiguchi^[37-38]等研究的催化剂为 WO₃/ZrO₂-CuO/CeO₂. WO₃/ZrO₂ 的活性取决于表面 W (V) 的浓度, 其中 10 % 的 WO₃/ZrO₂ 的活性最佳, WO₃ 在 ZrO₂ 的表面形成单层分布状态, 超过单层后产生非活性的体相 WO₃, 体相的 WO₃ 导致积碳物种的形成, 该积碳物种从 WO₃/ZrO₂ 转移到 CuO/CeO₂, 从而引起它的失活. 800 °C 焙烧的由 80 % CuO/CeO₂ 和 10 % WO₃/ZrO₂ 混合组成的催化剂在 250 °C 下进行了 100 h 的连续反应, 仍保持良好活性, 并且再生后反应性能仍未明显改变. Thomas^[39]等研究的是负载在 TiO₂, Al₂O₃ 和 SiO₂ 等上的 Ga₂O₃ 体系. XRD, BET 和 XPS 的结果表明 Ga₂O₃ 的分散与载体密切相关, Ga₂O₃ 与载体间的电子相互作用与反应的活性由密切关系, 具有最强电子相互作用的 Ga₂O₃/TiO₂ 是 DME SR 反应的最佳催化剂体系.

目前, 关于 DME SR 的研究文献还较少, 已研究的催化剂活性组分也不多, 基本是从甲醇重整催化剂出发结合二甲醚水解生成甲醇的催化剂进行研

究; 稳定的长寿命催化剂模型尚未得到; 催化剂组分间的相互作用机理尚不清楚; 总之, DME SR 的研究还处于起步阶段.

6 其他反应

6.1 新世纪的梦想反应: DME 异构化生成乙醇

Nørskov^[40]在“Heterogeneous Catalysis Opportunities and Challenges”中提出的新世纪的梦想反应之一是 DME 异构化生成乙醇, 这一直是研究者追求的一个理想原子反应, 也是有机化学中 C-O-C 键到 C-C-O 键转化的模型反应. 国内外皆有研究机构从事该研究的探索, 但尚未有公开报道, 该反应具有一定的挑战性和创新性.

6.2 DME 的催化燃烧

二甲醚具有较高的十六烷值和优良的压缩性, 是汽车发动机特别是柴油发动机燃料的理想替代品, 在国外被称为 21 世纪的绿色燃料, 国内则称为第二代民用液体燃料. 2006 年七月, 国家发改委下发了《国家发展改革委办公厅关于印发二甲醚产业发展座谈会会议纪要的通知》, 明确指出, “在当前我国能源供求形势下, 二甲醚是具有较好发展前景的替代能源产品, 是适合于我国能源结构的替代燃料”, 应该“积极稳妥地推进二甲醚产业健康发展”.

催化燃烧的优势在于能大幅度降低燃烧温度, 实现清洁燃烧, 提高燃料的利用效率. 余倩^[41-42]等采用 OP-10、正辛醇、正庚烷和水组成的反相微乳体系结合超临界干燥技术制备了六铝酸盐催化剂, 如 Ni_{1-x}Mn_xBaAl₁₁O_{19.8}、LaMAl₁₁O_{19.8} (M = Ni、Cu、Co、Mn、Fe) 以及 MnBaAl₁₁O_{19.8}, 用于二甲醚的催化燃烧, 混合气(空气:二甲醚 = 50:1)空速为 6 000 h⁻¹. 1 200 °C 焙烧 4 h 的 MnBaAl₁₁O_{19.8} 的比表面积高达 106 m²/g, 表现出了较好的催化活性, 空管 600 °C 时 DME 的转化率还不到 90%, 而在 MnBaAl₁₁O_{19.8} 上, 320 °C 时, 即可达到 100% 的转化率, 实现了二甲醚高效低温的催化燃烧. 320 °C 时, 在该催化剂上连续反应 100 h 的二甲醚的转化率基本保持 100%. 加利福尼亚大学巴克利分校的 Iglesia 等也在进行 Pd、Rh、Pt 贵金属上的二甲醚燃烧的研究, 但尚未有正式论文发表.

7 展望

二甲醚优良的物理化学特性及其大规模工业化

生产的开始,使之催化转化合成高附加值下游化学品如DMC、醋酸、醋酐、DMM,低碳烯烃等成为重要的研究课题。“二甲醚化学”已引起各国研究人员的广泛重视,国际二甲醚联协会于2001年初成立,日本和韩国也专门成立了DME Forum。在“二甲醚化学”的相关研究和开发上,我国仍处于起步阶段,面对到来的二甲醚大规模应用的时期,加快“二甲醚化学”的发展,结合新世纪催化科学发展的方向,借助纳米材料和技术,通过对催化剂的微观结构的控制实现对催化活性和选择性的控制,开发出具有自主知识产权的二甲醚下游产品的催化剂和技术,必将推动我国的二甲醚工业化进程,同时对煤化工、能源化工、C1化工都有非常重要的意义。

参考文献

- [1] a) Li J-L, Zhang X-G, Inui T. *Appl. Catal. A*. [J]. 1996, **147**(1):23~33
b) Jia Mei-lin(贾美林), Xu Heng-yong(徐恒泳), Li Wen-zhao(李文钊), et al. *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2004, **18**(5): 351~356
- [2] Adachi Y, Komoto M., Watanabe I, Yohno, Fujimoto K. *Fuel* [J]. 2000, **79**(3-4):229
- [3] Larson Eric D. Energy for Sustainable Development[J]. 2004, **8**(3):115~126
- [4] Zhao Yan-qiao(赵彦巧), Chen Ji-xiang(陈吉祥), Zhang Ji-yan(张继炎). *Journal of Tianjin University* (天津大学学报)[J]. 2006, **39**(4):408~413
- [5] Hu Jian li, Wang Yong, Cao Chunshe, et al. *Ind. Eng. Chem. Res* [J]. 2005, **44**(6): 1 722~1 727
- [6] Sehested J., Mogelberg T. *J. Phys. Chem.* [J]. 1996, **100**: 17 218~17 225
- [7] David A. Good, Joseph S. Francisco. *J. Phys. Chem. A*. [J]. 2000, **104**: 1 171~1 185
- [8] Irene Liu a, Noel W. Cant a, John H. Bromly, et al. *Chemosphere* [J]. 2001, **42**: 583~589
- [9] Volkova G. G., Egorova L. S., Pindjurina L. E. et al. *Catalysis letters* [J]. 2002, **80**(3/4): 175~179
- [10] Sardesai, A., Lee S. Energy Sources. [J]. 2002, **24**(4):301~317
- [11] Cheung Patricia, Bhan Aditya, Sunley Glenn J. et al. *Angew. Chem. Int. Ed* [J]. 2006, **45**: 1 617~1 620
- [12] Patricia Cheung, Aditya Bhan, Glenn J. Sunley, et al. *J. Catal.* [J]. 2006, **245**: 110-123
- [13] Pacheco Michael A., Matshall Christopher. *Energy&Fuel*[J]. 1997, **11**: 2~29
- [14] Cai Guangyu, Liu Zhongmin, Shi Renmin et al. *Applied Catalysis A* [J]. 1995, **125**: 29~38
- [15] Brown D M, Bhatt B L, Hsiung T H. *Catalysis Today* [J]. 1991, **8**:279~304
- [16] Yagita Hiroshi, Asami Kemji, Muramatsu Atsushi, et al. *Appl. Catal* [J]. 1989, **53**(1):15~19
- [17] Francisco. *Combustion & Flame*[J]. 1999, **117**: 312~316
- [18] Lv Kuidi(吕逵弟), Yu Lin(余林), Xiang Jie(向杰), et al. *J. Chem. In. Eng. (China)* [J]. 2007, **58**(4):887~891
- [19] Lin Yu, Jieyu Xu, Ming Sun, et al. *J. Natura. Gas Chem.* [J]. 2007, **16**(2): 200~203
- [20] Liu Haichao, Iglesia Enrique. *J. Catal.* [J]. 2002, **208**:1~5
- [21] Liu Haichao, Cheung Patricia, Iglesia Enrique. *J. Catal.* [J], 2003, **217**:222~232
- [22] Liu Haichao, Cheung Patricia, Iglesia Enrique. *J. Phys. Chem. B*. [J]. 2003, **107**:4 118~4 127
- [23] Cheung Patricia, Liu Haichao, Iglesia Enrique. *J. Phys. Chem. B*. [J]. 2004, **108**:18 650~18 658
- [24] Huang Xiu-min(黄秀敏), Xu Yi-de(徐奕德), Shen Wen-jie(申文杰). *Chin. J. Catal.* (催化学报)[J]. 2004, **25**(4):267~271
- [25] Huang Xiumin, Li Yonggang, Xu Yide, et al. *Catal. Lett.* [J]. 2004, **97**(3/4): 185~190
- [26] Liu Haichao, Iglesia Enrique. *J. Phys. Chem. B* [J], 2003, **107**: 10 840~10 844
- [27] Zhang Qingde(张清德), Tan Qisheng(谭猗生), Yang Caihong(杨彩虹), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报)[J]. 2007, **27**(10): 916~920
- [28] Zhang Qingde(张清德), Tan Qisheng(谭猗生), Yang Caihong(杨彩虹), et al. *J. Fuel. Chem. Technol.* (燃料化学学报)[J]. 2007, **35**(2): 207~210
- [29] Wang Hua(王华), Shen Jiang-han(沈江汉), Liu Hong-chao(刘红超), et al. [P]. CN 1696101A, 2005-11-16
- [30] Shao Yu-yan(邵玉艳), Yin ge-ping(尹鸽平), Gao Yun-zhi(高云智), et al. *Chemistry* (化学通报)[J]. 2004, **67**:w78
- [31] Shikada, T. Ohno, Y. Ogawa, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal* [J]. 1998, **11**: 515~520
- [32] Sobyenin V. A., Cavallaro S., Freni S. *Energ. Fuel.* [J]. 2000, **14**: 1 139~1 142
- [33] Galvita V. V., Semin G. L., Belyaev, V. D, et al. *Appl. Catal. A* [J]. 2001, **216**: 85~90
- [34] Tomoaki Matsumotoa, Toshiya Nishiguchia, Hiroyoshi Kanai, et al. *Appl. Catal. A* [J]. 2004, **276**: 267~273

- [35] Yohei Tanaka, Ryuji Kikuchi, Tatsuya Takeguchi, *et al.* *Appl. Catal. B* [J]. 2005, **57**: 211 ~ 222
- [36] Troy A. Semelsberger, Kevin C. Ott, Rodney L. Borup *et al.* *Appl. Catal. B* [J]. 2006, **309**: 210 ~ 223
- [37] Kengo Oka, Toshiya Nishiguchi, Hiroyoshi Kanai, *et al.* *Appl. Catal. A* [J]. 2006, **309**: 187 ~ 191
- [38] Toshiya Nishiguchi, Kengo Oka, Tomoaki Matsumoto, *et al.* *Appl. Catal. A* [J]. 2006, **301**: 66 ~ 74
- [39] Thomas Mathewa, Yusuke Yamada, Atsushi Ueda, *et al.* *Appl. Catal. A* [J]. 2006, **300**: 58 ~ 66
- [40] www.sc.doe.gov/bes/BESAC/CatalysisNorskov05-15-02.ppt
- [41] Yu Qian, Yu Lin, Huang Yingmin, *et al.* *Rare Metal* [J]. 2006, **25**(Spec. Issue)333 ~ 336
- [42] Yu Qian(余倩), Zhang Qini(张绮旎), Ge Zaochuan(戈早川), *et al.* *Chem. Engineer. Oil. Gas.* (石油与天然气化工) [J]. 2007, **36**(2):89 ~ 92

中文核心期刊要目总览 (2004年版)

O6 化学类核心期刊表

序号	刊 名	序号	刊 名	序号	刊 名
1	高等学校化学学报	9	理化检验. 化学分册	17	分子催化
2	分析化学	10	应用化学	18	分析测试学报
3	化学学报	11	高分子学报	19	化学物理学报
4	化学通报	12	有机化学	20	计算机与应用化学
5	中国科学. B 辑, 化学	13	无机化学学报	21	化学试剂
6	物理化学学报	14	分析实验室	22	结构化学
7	光谱学与光谱分析	15	色谱	23	化学研究与应用
8	催化学报	16	冶金分析	24	化学进展