

氧化钛基固体酸催化剂的研究进展

郑 仲 杨祝红 刘 畅 冯 新 陆小华*

(南京工业大学化工学院 南京 210009)

摘 要 由于氧化钛的结构中氧的部分电荷较小而钛的电负性较大, 氧化钛具有明显的 Bronsted 酸性。氧化钛的晶型多样, 可以作为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、复合氧化物、层状柱撑等催化剂材料的载体。本文从 TiO_2 的结构出发, 概述了它们由于负载所引起的微观结构变化、制备方法及其影响因素、性质和应用, 并着重讨论了层状柱撑氧化钛的应用前景。

关键词 固体酸 氧化钛 复合氧化物 层状氧化物 柱撑

Progress of Titanium Dioxide Based Solid Acid Catalyst

Zheng Zhong, Yang Zhuhong, Liu Chang, Feng Xin, Lu Xiaohua*

(Chemical Engineering Institute, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract In titanium dioxide, O has small partial charge while Ti has large electronegativity. So titanium dioxide is evident as a Bronsted acid. Titanium dioxide has multi crystal form which enable it to be the carriers of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, composite oxide and layer pillared material. Based on their structure, the preparation methods, influencing parameters, physical and catalytic properties and applications of the solid acid catalysts were summarized. And the application prospect of layer pillared TiO_2 was stressed.

Keywords Solid acid, TiO_2 , Composite oxide, Layered oxide, Pillared

固体酸催化剂是一种新型催化剂。由于它具有易与产品分离、不腐蚀设备、对环境危害小、可重复利用等优点, 是替代传统的均相液体酸催化剂, 实现环境友好催化过程的最佳选择。固体酸的种类繁多, 大部分为多种物质或基团复合得到的负载型催化剂。上世纪 70 年代, 氧化钛基催化剂已被应用于商业化空气污染治理装置中^[1]。二氧化钛为载体的固体酸催化剂吸引了越来越多研究者的目光。

TiO_2 化学结构稳定、无污染、结构多种多样。在 NO_x 的选择催化还原、煤的液化、CO 的氧化等方面都有应用^[1]。目前常见的这一类催化剂为硫助氧化钛($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$)^[2,3]和二元金属氧化物^[1,4]催化剂。

由于金属氧化物的结构、表面性质以及配位能力在过去的几十年里已经进行了深入的研究^[5], 为金属氧化物催化剂的设计提供坚实的理论基础。 TiO_2 的催化作用主要来自钛的过渡金属性质, 其外层电子结构为 $3d^2 4s^2$ 。Ti 的化合物一般具有 d^0 空轨道。由于 d-s-p 轨道杂化形成的

郑 仲 女, 26 岁, 博士生。*联系人 E-mail: xhlu@njuct.edu.cn.

国家杰出青年科学基金(29925616)、国家自然科学基金(20236010, 20246002)、江苏省科委应用基础研究基金(BJ98060)、江苏省自然科学基金(BS2000013)资助项目

2002-12-09 收稿, 2003-03-10 修回

杂化轨道的方向性比 s-p 杂化形成的轨道的方向性弱, 所以 Ti 和配位体的键能较弱, 催化作用更趋向于离子性。这是钛化合物催化作用的本质^[6]。

对于负载型催化剂, 基体与负载物之间的相互作用一直是广受关注的课题。最早关于金属与载体之间的强作用力(SMSI)的报道就是在贵金属-TiO₂ 催化剂的研究中得到的^[1]。不同形态的 TiO₂ 与负载物的作用方式不同, 所获得的催化剂的性质不同。特别是具有层状结构的氧化钛, 可通过离子交换和插层的方法进行改性, 获得其它方法不易得到的特殊性质^[7]。本文从 TiO₂ 的微观结构出发, 对几种 TiO₂ 基固体酸催化剂分别进行分析评述。

1 基体氧化钛的酸性

同其它氧化物一样, TiO₂ 的酸性主要由表面羟基而来。表面羟基可能是金属-氧键的部分水解形成的端羟基, 也可能是通过 H⁺ 抵消局部过剩电荷而形成的桥式羟基^[8]。

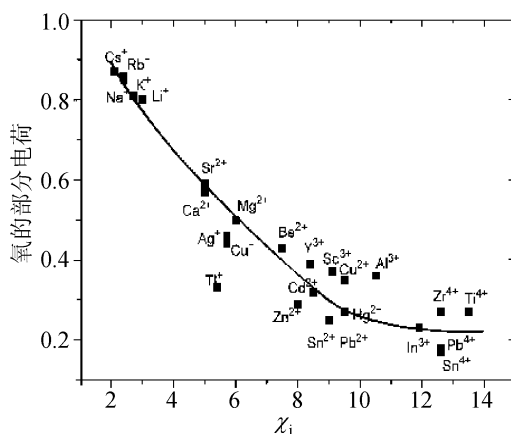
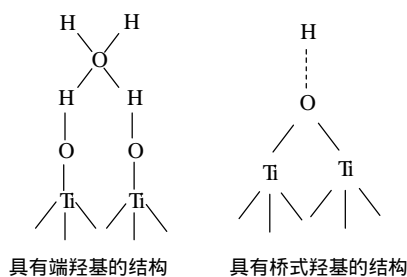


图 1 氧化物中氧的部分电荷与金属离子电负性(χ_i)的关系

Fig.1 Relationship of metal oxides' partial charge and the metal's electronegativity^[6]

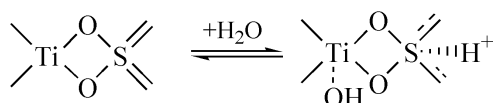
Sanderson^[9]根据电负性均衡原理, 提出用氧化物中氧原子的部分电荷来标度简单氧化物酸性的方法。这一原理指出两个以上具有不同电负性的原子在成键过程中, 电子由电负性较小的原子向电负性较大的原子转移, 使体系内电负性趋向均衡。氧化物中氧原子上的部分电荷(d), 可以用来标度简单氧化物的酸性, d 值愈大, 则表面羟基的 H 愈难离解, 氧化物呈碱性; d 值愈小, H 愈易离解, 氧化物呈酸性。图 1 所示为一系列氧化物中氧的部分电荷与金属离子的电负性值之间的关系。由图 1 很容易看出, Ti 的电负性较大, TiO₂ 中氧的部分电荷较小, 所以 TiO₂

酸性羟基的质子易于脱离, 具有较大的酸性, 有利于催化的进行。

2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 负载型催化剂

1979 年 Hino 等首次合成了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体酸^[10]。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体酸是第一种不含卤素的固体超强酸, 它对烷烃异构化和烷基化反应具有很高的活性, $H_0 < -12.74$, 理论上可以代替 H_2SO_4 、 HF 等液体酸催化剂, 实现环境友好工艺, 一经问世就引起人们的重视。

固体超强酸按其化学本质而言, 就是由一种 B 酸和一种 L 酸复合而成^[11]。由以上分析可知, TiO_2 具有 B 酸性。进一步增强其酸性的方法是选择合适的 L 酸负载在 TiO_2 上。L 酸是电子受体, 对 TiO_2 起到溶剂化作用, 从而大大加强 TiO_2 的释放 H^+ 的能力, 从而得到具有强酸性的固体催化剂。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 型固体酸的表面酸中心的形成主要来源于 SO_4^{2-} 在表面的配位吸附。由红外光谱分析可知, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 无水样品表面主要是 L 酸位, 吸水后转化为 B 酸位^[2]。



由以上结构式可见, SO_4^{2-} 与 TiO_2 形成稳定的双配位螯合结构, 并且 2 个 $\text{S}=\text{O}$ 共价键对 S 原子有电荷诱导作用, 使得 Ti^{4+} 的静电场增大, L 酸性增强, B 酸性也相应增强, 从而使 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 具有较高的酸性^[12]。

2.1 制备方法和影响因素

$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的制备方法通常为: 钛盐在氨水作用下水解, 得到新鲜的无定型 TiO_2 , 将其浸泡于硫酸中, 再经过焙烧, 即得到 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ^[13~15]。

在制备过程中, 很多合成条件都制约着产品的催化活性。一般认为, 形成 TiO_2 沉淀时的 pH 必须控制在 8~10, 有利于形成多孔、高比表面的超细 TiO_2 粉体; 硫酸处理液的浓度不能超过 1mol/L。硫酸浓度过高, 会使 TiO_2 表面形成硫酸盐, 影响催化活性。苏文悦等^[13]认为, 当 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 1.0\text{mol/L}$ 时, 硫酸处理液的浓度越高, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的酸强度越强。张霞等^[16]则由 XPS 研究得出在 H_2SO_4 浓度小于 0.5mol/L 时, S/Ti 随 H_2SO_4 浓度增大而增大; 当 H_2SO_4 浓度大于 0.5mol/L 时, 表面 S/Ti 随 H_2SO_4 浓度增大而减小; 而 H_2SO_4 浓度大于 2mol/L 时, S/Ti 又增大。由此得到结论, H_2SO_4 浓度为 0.5mol/L, 是制备该催化剂的最佳条件。笔者认为, 作为评判一种催化剂性能的重要指标, 比表面积的大小极大地影响了催化剂的性能。上述两个制备过程都没有详细表述所制得的无定型 TiO_2 的比表面积。当两种 TiO_2 的比表面积相差较大时, 很可能有不同的最佳制备条件。另外, 表面含硫量不能完全代表催化剂的活性, 因为表面富集的 S 过多, 有可能覆盖 TiO_2 表面的活性点, 使催化活性降低。

2.2 应用与不足

$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 酸性较强, 对很多反应都有催化作用, 如烷烃骨架异构^[2,17]、酰基化反应^[18]、NO 的还原^[19]、烯烃双键异构、烷基化^[20]等。Su 等^[21,22]将 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 用于溴代甲烷的光催化降解, 亦取得了较好的效果, 拓宽了它的使用范围。

然而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体酸催化剂有其固有的缺点: (1) 为了得到较大比表面积 TiO_2 , 需要将氨水缓慢加入钛盐(TiCl_4 或 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) 溶液中, 使钛盐水解, 得到 $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。不仅操

作麻烦,而且价格较高,不适于工业化生产;(2) SO_4^{2-} 在较高温度下容易转化为 SO_x 流失^[4]。XPS 研究证明表面结炭不是导致活性中心减少的主要因素;表面含硫量的持续减小造成了催化剂的失活^[16]。而且由于 SO_4^{2-} 还起到了支撑结构的作用, SO_4^{2-} 的减少导致比表面积的降低。催化剂的不可逆失活大大提高了的工艺成本。同时,流失的 SO_x 污染了环境,也限制了这一类固体酸催化剂的工业应用。

3 复合氧化物催化剂

由于氧化物催化剂无“三废”、耐高温,因此逐步受到越来越多研究者的重视。很多简单氧化物,如 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Nb_2O_5 等,虽具有一定的催化能力,但它们的酸性不是很高。但由这些简单氧化物混合得到的复合氧化物往往具有非常优异的性能。虽然复合氧化物中各种简单氧化物之间的协同作用的本质目前还不明确,但酸性的提高可能与产生了新的缺陷或保持阳离子电荷平衡而产生的强质子酸有关^[8]。如上所述,具有 B 酸性质的 TiO_2 的表面羟基具有较强的释放质子的能力,所复合的作为 L 酸的氧化物,其金属离子应具有较强的吸电子能力。这一论点得到大多数研究者的认同。而且与采用单一氧化物相比,复合氧化物具有孔结构可控的优点。目前已有的以 TiO_2 为载体的固体酸催化剂有: CuO/TiO_2 、 WO_3/TiO_2 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 等。其中 WO_3/TiO_2 的酸度达到 $\text{H}_0 < -13.0$, 是一种超强酸。在 CO 气体的处理中, CuO/TiO_2 催化剂作用突出。 TiO_2 载体对 SO_x 表现出化学惰性,在 200°C 以上, TiO_2 与 SO_2 不发生反应,因此, TiO_2 基复合氧化物催化剂特别适用于含硫气氛,尤其是汽车尾气中 CO 的处理^[1]。这是其它氧化物载体没有的优点。

3.1 制备方法和影响因素

$\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ 一般通过浸渍法^[23]、机械混合法、共沉淀法^[24]、溶胶-凝胶法^[25]制备。浸渍法与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的制备方法相似,这里不予累述。机械混合法是最早使用的制备方法,但由于这种方法不容易使负载物与 TiO_2 混合均匀,所以不能充分发挥复合氧化物的优势,目前较少使用这种方法。下面分别举例简要介绍共沉淀法和溶胶-凝胶法的制备过程。

共沉淀法制备 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$: 将 Eu_2O_3 、稀 H_2SO_4 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液混合,在搅拌的同时加入氨水使铕和钛沉淀下来,洗涤,干燥,并焙烧,制备成 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ^[24]。

溶胶-凝胶法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$: 以异丙醇钛、硅酸乙酯、丁醇铝为有机前驱体,将它们以合适的浓度溶于乙醚中,搅拌 1h。然后将这一混合液逐滴加入一定量的水中,得到胶体。将其老化、干燥、焙烧,得到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂^[25]。

与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 型固体酸一样, TiO_2 载体的制备方法、相应金属前驱体的选择和用量以及焙烧温度对固体酸的活性有很大影响。

最初有研究认为,只有无定型的氧化物能够做这种催化剂的载体。这是该类催化剂工业化过程中最大阻力之一。但近年来有文献报道以晶态的氧化物为载体成功地制备了复合氧化物催化剂。Gerster 等^[22]对锐钛矿型 TiO_2 通过浸渍法成功制得了 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 。在其它混合氧化物型固体酸催化剂的研究中,也出现过晶态氧化物用作固体酸载体的情况^[26]。无定型氧化物之所以适于作载体,与它们具有较高的表面能,较大的比表面积有关。如果这些氧化物在形成晶态后在表面能和比表面积上保持这种优势,理论上仍有可能成为负载型催化剂的良好载体。

由于负载物在载体上的分散程度在很大程度上决定了复合氧化物的催化能力, 高分辨电子显微镜和原子力显微镜对这类催化剂的研究有很大帮助, 可以测定负载物的粒径、颗粒形态和结构缺陷等。另外, 穆斯堡尔谱可以得到催化剂的氧化态和局部配位数^[24], 也是复合氧化物催化剂的重要结构表征手段。

3.2 应用

美国专利^[27]公开了一种能有效分解 NO_x 的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂。这种催化剂具有较大的比表面积($100\sim 250\text{m}^2/\text{g}$), 而且即便待处理的废气中含有可以使一般催化剂中毒的水汽、 SO_x 等, 它也不受影响, 可以在 170°C 甚至更低的温度下将 NO_x 分解。

烷烃异构化、烷基化等反应是生产高辛烷值烷基化汽油的重要过程。一般采用的 H_2SO_4 和 HF 催化剂对环境危害很大。二元或多元氧化物既有较高的酸性, 而且性能稳定, 吸引人们在这一领域研究它的应用^[28]。另外 TiO_2 基复合氧化物催化剂对醇脱水^[4]、乳酸乙酯氧化制丙酮酸乙酯^[29]、由烯烃生产环氧乙烷^[30]、石油加工中的加氢脱砷^[31]等反应都有较好的催化性能。

4 层状氧化钛基催化剂

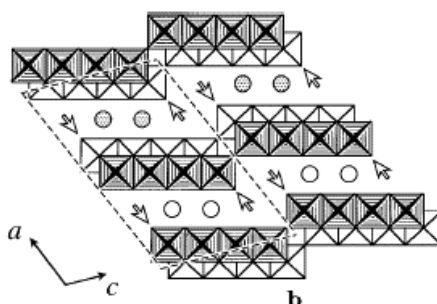


图2 层状 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 的晶体结构图

Fig.2 Schematic representation of crystal structures for the layered protonic oxides $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$

诸多形态的 TiO_2 中, 层状 TiO_2 纤维是非常独特的一种。以 TiO_2 和无水 K_2CO_3 为原料, 经烧结得到 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纤维, 再在酸性条件下脱去钾离子, 得到的水合 TiO_2 是一种具有再现性离子交换能力的层状金属氧化物, 其结构如图 2 所示^[32,33]。

该晶体主结构为 TiO_6 八面体骨架层, 宏观尺寸为微米数量级。层间为金属离子或 H_3O^+ 并具有离子交换能力。由此可以在层间嵌入适合的阳离子、构筑半导体和贵金属柱撑结构, 或引入其它大分子基团和络合物。从而通过控制层间离子交换, 就可以达到控制材料结构的目的, 因而它具有很强的应用前景^[7]。

4.1 制备及特点

层状水合氧化钛骨架上电荷密度较高, 在水溶液环境中层结构不易溶胀, 通常采用两步法完成层间无机氧化物的柱撑。首先用有机胺溶与之进行酸碱反应, 形成有机胺离子预支撑的材料, 然后再与无机柱化液反应, 经过焙烧形成层柱复合氧化物^[34]。

以 Sasaki 等制备 Al_2O_3 插层 TiO_2 的层状材料^[35,36] 为例, 制备方法为: Cs_2CO_3 和 TiO_2 通过固相合成和水溶液中的离子交换, 得到具有层状结构的前驱体 $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_2\text{O}_4$ 。用己胺溶液浸泡该前驱

体, 洗涤干燥。己胺进入层内, 使前驱体的层间距增大。再将前驱体浸泡于 AlCl_3 溶液的碱性水解产物 $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 中, 焙烧, 制得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 。以上方法获得的柱撑层状 TiO_2 用 BET 法检测, 比表面积为 $181\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为 0.15mL Nitrogen/g 。由 FT-IR 图谱, 经过插层柱撑后的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比前驱体具有更多的质子酸位。

类似于上述方法, 侯文华等^[37]采用己胺等有机物溶解硅烷, 再通过水解和焙烧使有机硅转变为 SiO_2 , 柱撑在层状钛酸盐 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 层间。

柱撑层状氧化钛的优点在于载体材料制备简单, 具有适合工业应用的形态^[7]。层状氧化钛纤维制备的整个过程均为传统化工过程, 如搅拌、烧结等, 成本较低; 离子交换过程则可以方便地通过离子选择性电极进行检测, 准确快捷^[38]。

通过离子交换等方法引入大的无机离子基团(如 Keggin 离子)到层结构中, 在高温焙烧时无机离子基团转变为对应的氧化物柱撑在层间, 形成复合氧化物形式, 大大提高催化剂酸性; 同时使二维的层状结构转变为三维的孔道结构, 不仅提高了比表面积, 还对大产物分子具有选择性。它提供了一种制备化学性质可控的微孔或中孔材料的方法。这种材料所具有的规则隧道状孔材料很难通过直接方法合成^[39]。

除了复合氧化物催化剂适用的各种结构表征手段外, 多晶 X 射线衍射谱(XRD)在层状材料的研究中有重要的应用。通过 XRD 谱图上特定峰位置的移动, 可以计算 TiO_2 层间距, 进一步可以得到层间柱撑物的高度, 对催化剂的分子设计有特殊意义。原子力显微镜(SPM)在研究层状 TiO_2 特有的纤维形状亦有特殊意义。它可以实现在 Z 向上 0.01nm 的分辨率, 得到其表面的 Z 向的轮廓图, 这是 SEM 和 TEM 不具有的^[40]。

4.2 应用与不足

层柱氧化物的层间是催化反应的主要场所, 反应物分子或离子在层间同活性中心接触并发生反应^[34]。层状氧化钛在柱撑后所获得的较高的比表面积, 不仅使催化反应获得广阔空间, 而且通过变换层间柱撑物质可以调变催化材料的功能, 适应不同催化反应的需要。

很多研究者报道了氧化硅柱撑层状水合氧化钛的研究。在进一步负载各种金属之后, 这类催化剂成功地应用在了茈和正己烯-1 的加氢反应中^[41]。另外, 作为重要的半导体光催化剂, 柱撑层状水合氧化钛在光催化领域也有很多应用。Sato^[42]和 Uchida^[43]分别将 Fe_2O_3 和 TiO_2 柱撑到水合氧化钛层中, 制得适用于光解水反应的催化剂。

目前, 世界上轻油的需求量剧增, 据 1997 年美国石油炼制者协会年报报道, 重油催化裂化已占催化裂化的 25%。裂化催化剂的开发要求较高, 既要适应重油的大分子结构, 又要抗 Ni、V、Na、N 等污染, 还要有良好的气提性能和水热稳定性。柱撑层状氧化物催化剂具有高比表面积、大孔容, 并且孔分布合理, 适应重油裂化催化剂的要求; 孔径大小可以调整的材料, 则有益于防止镍、钒等重金属在催化剂表面的沉积; 高温下 TiO_2 可以转化为稳定的锐钛矿或金红石结构, 以适应不同的水热条件。所以从长远目标来看, 层柱氧化物催化剂不失为合适的催化裂化催化剂。

但是目前它距工业应用还有一段距离, 主要原因在于目前所使用的插层方法, 使用了价格较高的有机试剂。改进预柱撑试剂成为完善这类催化剂的当务之急。已有的实验证明, 层状水

合 TiO_2 具有较大的比表面积和表面能, 在接受表面修饰方面, 与无定型 TiO_2 活性接近^[44]。因此现有的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型和复合氧化物型等固体酸的改性方法, 不仅适用于无定型 TiO_2 , 同样也可能适用于层状水合 TiO_2 。这些改进方法将大大缩短层状氧化钛基催化剂的工业化进程。

5 结语

几种 TiO_2 基固体酸催化剂各具特点, 各有优势。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型和复合氧化物型固体酸改性方法简单, 研究成熟, 但是载体材料要求高; 而层状氧化钛基催化剂载体制备容易, 结构可控, 适于重油催化裂化和有机大分子的制备过程, 但是改性过程繁琐。因此, 合理利用 TiO_2 的多种形态, 尤其是层状 TiO_2 的独特结构, 结合 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型和复合氧化物型固体酸的成熟改性方式, 是制备高性能低成本 TiO_2 基固体酸催化剂的有效途径。

参考文献

- [1] S Matsuda, A Kato. Appl. Catal., 1983, 8: 149~165.
- [2] 高 滋, 陈健民. 高等学校化学学报, 1994, 15(6): 873~877.
- [3] 杨霄微, 张武阳. 吉林大学自然科学学报, 1996, 3: 102~104.
- [4] 毛东森, 卢冠中, 陈庆龄 等. 化学通报, 2001, (5): 278~284.
- [5] 廖代伟, 龚文华 等. 厦门大学学报(自然科学版), 1994, 33: 190~197.
- [6] 尾崎萃 等. 《催化剂手册》翻译小组译. 北京: 化学工业出版社, 1982: 994.
- [7] N Z Bao, X Feng, XH Lu et al. J. Mater. Sci., 2002, 37: 3035~3043.
- [8] 吴 越. 化学进展, 1998, 10(2): 158~171.
- [9] R T Sanderson. Chemical Bonds and Bond Energy, 2nd., Acad. Press, New York, 1976.
- [10] 于世淘, 高根之 等. 化工学报, 1995, 9: 16~19.
- [11] 吴 越. 工业催化, 1994, (4): 3~21.
- [12] 王燕茗, 陈长章, 罗军华 等. 结构化学, 1999, 18(3): 175~182.
- [13] 苏文悦, 陈亦琳, 付贤智 等. 催化学报, 2001, 22(2): 175~176.
- [14] S M Jung, P Grange. Catal. Lett., 2001, 76(1-2): 27~30.
- [15] J J Guo, T S Jin et al. Green Chem., 2001, 3(4): 193.
- [16] 张 霞, 钟 炳 等. 燃料化学学报, 1997, 25(2): 180~184.
- [17] K Arata. Appl. Catal. A-Gen, 1996, 146 (1): 3~32.
- [18] K Arata, H Nakamura, M Shouji. Appl. Catal. A-Gen, 2000, 197 (2): 213~219.
- [19] S M Jung, P Grange. Catal. Today, 2000, 59(3-4): 305~312.
- [20] K Satoh, H Matsuhashi, K Arata. Appl. Catal. A-Gen., 1999, 189(1): 35~43.
- [21] 苏文悦, 付贤智, 魏可镁. 物理化学学报, 2001, 17(1): 28~32.
- [22] D S Muggli, L F Ding. Appl. Catal. B-Env, 2001, 32 (3): 181~194.
- [23] F Gerser, S Pietrzyk. Chem. Eng. Sci., 1999, 54(20): 4315~4325.
- [24] 沈俭一, 关 冰, 夏元复 等. 无机化学学报, 1995, 11(4): 429~433.
- [25] N Economidis, R F Coil, P G Smirnotis. Catal. Today, 1998, 40(1): 27~37.
- [26] Y Y Huang, B Y Zhao, Y C Xie. Appl. Catal. A-Gen, 1998, 172(2): 327~331.
- [27] Ikeyama, Nobuhide, Iwanaga et al. USP: 5,696,049, 1997.
- [28] G Fitzsimons, J K A Clarke, M R Smith et al. Catal. Lett., 1998, 52: 69~72.
- [29] 李 康, 葛 欣 等. 无机化学学报, 1999, 15(6): 826~830.
- [30] Tsuji, Junpei, Uchida, Kenshi, Ishino, asaru. USP: 6,187,934, 2001.
- [31] 沈炳龙, 麦 健, 贾德宽 等. DE: 1212992, 1999.
- [32] T Sasaki, F Izumi, M Watanabe. Chem. Mater., 1996, 8: 777~782.
- [33] N Z Bao, XH Lu, X Y Ji et al. Fluid Phase Equilibria, 2002, 193(1-2): 229~243.
- [34] 郭宪吉, 侯文华, 颜其洁 等. 科学通报, 2002, 47(22): 1681~1689.
- [35] F Kooli, F Sasaki, M Watanabe. Langmuir, 1999, 15(4): 1090.
- [36] F Kooli, F Sasaki, M Watanabe. Micropor. Mecropor. Mat., 1999, 28(3): 495~503.
- [37] 侯文华, 颜其洁. 高等学校化学学报, 1994, 15(4): 490~491.

- [38] 陆小华, 吉小燕, 陈栋梁 等. 化工学报, 2002, 53(3): 358~362.
- [39] S Cheng. Catal. Today, 1999, 49(1~3): 303~312.
- [40] 谢敬伟, 暴宁钟, 陆小华. 化学通报, 2002, (7): 445~451.
- [41] S Udomsak, R G Anthony. Catal. Today, 1994, 21(1): 197~209.
- [42] M Y Anagisawas, T Sato. Solid State Ionics, 2001, 141: 571~78.
- [43] S Uchida, Y Yamamoto, Y Fujishiro et al. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1997, 93(17): 3229~3234.
- [44] 杨祝红, 暴宁钟, 郑 仲 等. 催化学报, 2002, 23(6): 539~542.