

高分散隔离活性位催化剂在低碳烃选择氧化反应中的作用*

王宏宣 赵震**

中国石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249

摘要 阐述了低含量(活性位: 载体原子分数 $f \leq 0.5\%$)、高分散隔离活性位催化剂在低碳烃尤其是甲烷、乙烷和丙烷等选择氧化生成含氧化合物和烯烃环氧化反应中的作用. 对高分散隔离活性位催化剂活性物种的可能结构, 高分散隔离活性物种对催化剂性能的影响等方面做了介绍; 总结了其特殊的物化性质及作用机理. 同时对该类催化剂的制备、表征及其在低碳烃其他反应中的应用作了简要说明.

关键词 高分散 隔离活性位 催化剂 低碳烷烃 选择氧化

低碳烷烃选择氧化是催化研究的热门课题之一^[1,2], 它不仅对烷烃活化具有重大的基础理论意义, 而且在以天然气取代石油为原料的新化工路线方面具有广阔的前景及潜在的经济效益^[3,4]. 在低碳烷烃选择氧化反应中, 由于产物中最弱的C-C键比反应物中最弱的C-H键要弱得多, 因此, 如何提高低碳烷烃选择氧化反应的活性和目的产物的选择性是关键问题. 目前解决这一问题的方法主要有以下4种: 弱氧化剂^[5-7], 晶格氧化^[8,9], 膜分离技术^[10,11]和采用高分散隔离活性位催化剂^[12-22]. 高分散隔离活性位催化剂通过提供适量的催化剂表面活性氧来控制产物的深度氧化, 从而提高了选择氧化反应的选择性. 近年来的研究报道结果^[12-27], 也说明此类催化剂在低碳烃选择氧化等反应中具有良好的催化性能. 一方面, 高分散隔离活性位催化剂对于保持选择氧化所得产物分子的稳定, 防止其深度氧化具有重要作用; 另一方面, 高分散隔离活性位的结构易于确定, 这类催化剂是一类研究烃类选择氧化反应机理最有效的模型化合物. Stefania等^[28]认为钒离子孤立存在于惰性基体中可避免烷烃活化

主要产物的深度氧化. Eell指出了隔离活性位对基础催化研究的重要作用, 并呼吁催化界开展这方面工作^[29].

1 高分散催化剂的制备

催化剂的制备方法都是针对具体体系而言的, 即使是相同的体系, 不同的研究者采用的方法也不尽相同. 文献中高分散的催化剂大多用水溶液浸渍法制备^[17-19,25-27,30-32], 也有的采用溶胶-凝胶法^[25,33]、离子交换法^[26]、气液相移植法^[27]、沉积-沉淀法^[27]等. 由于高分散催化剂的特殊性, 对不同的反应体系, 其制备方法也有所不同. 例如, 李灿等^[23]用离子束注入法和化学嫁接法制备高度隔离杂原子催化剂; 吴世华等^[14]用溶剂化金属原子浸渍法制备了金含量和粒度不同的Au/TiO₂催化剂.

2 催化剂的表征

催化剂的表征可采用多种分析手段, 对高分散原子或离子(团)物种及催化剂本身进行表征. 高分散隔离活性位催化剂的常规表征有: 利用比表面积

2004-11-05 收稿, 2004-12-20 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 20373043)及教育部支持留学归国人员科学研究与实验室建设重点基金资助项目

** 通讯作者, E-mail: zhenzhao@bjpeu.edu.cn

测定仪测定催化剂比表面及孔径分布, X射线衍射(XRD)物相分析^[19,25,27,31,32], Fourier变换红外光谱(FT-IRS)结构分析^[18], X光电子能谱(XPS)表面价态分析^[24,32], 紫外可见光谱(UV-VisS)电子结构分析^[13,18,19,25,30], 紫外 Raman 光谱(UV-RamanS)结构分析^[23]等. 而 UV-VisS 和 UV-RamanS 是表征低含量高分散催化剂的结构最有效的两种手段.

根据 UV-VisS 表征的研究结果^[18], 对于 SiO₂ 负载的钒负载量不同的样品, 330 nm 的吸收带归属于隔离的具有四面体结构的 V⁵⁺ 钒物种. 对于 f_{ZnO} 为 0.05% 和 0.1% 的 ZnO/SiO₂ 样品 UV-Vis 光谱表征^[25], 在 200 nm 锐峰吸收带归属于高分散的 ZnO 物种.

Raman 光谱能够提供催化剂本身以及表面上物种的结构信息^[35], 而 UV-RamanS 有效地解决了催化研究中所遇到的荧光干扰问题而得到了广泛的应用. 由低负载量催化剂的 UV-RamanS 可获取表面物种与载体相互作用的直接信息^[36]. Li 等^[37] 运用 UV-RamanS 成功识别了分子筛框架中和氧化物载体表面上低含量的孤立的过渡金属离子. Xiong 等^[38] 运用 UV-RamanS 表征了 γ -Al₂O₃ 上非常低载量的 Mo(MoO₃ 质量分数 w 为 0.1%), 很好地确认了钼的表面配位结构. 李灿高度评价了 UV-RamanS 在高分散催化剂活性位的表征中的应用.

3 高分散隔离活性物种对催化剂性能的影响

3.1 催化剂表面 Fe 密度对甲烷选择氧化生成甲醛反应的影响

Kobayashi 等^[12-14] 对甲烷选择氧化生成甲醛反应研究发现, 添加非常低载量的 3d 过渡金属离子, 尤其是具有四配位的 Fe³⁺, 可以显著提高 SiO₂ 的催化性能, 有助于甲醛的生成. 并且认为在 SiO₂ 基体上的 Fe 并不是以简单氧化物形式存在, 而是以高分散的离子存在于 SiO₂ 表面上. Fe/SiO₂ 催化剂上甲醛的高收率是 SiO₂ 与其表面上高分散的 Fe³⁺ 协同作用的结果. 图 1 给出了甲烷氧化中甲烷的转化频率(TOF)与 Fe/SiO₂ 催化剂表面 Fe 密度的关系. 在很低的铁离子密度下, 甲烷 TOF 很高.

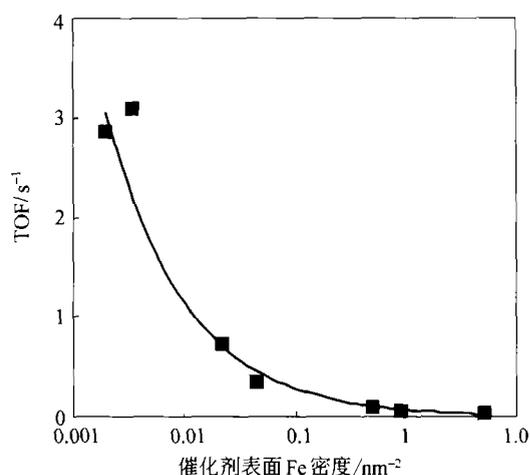


图1 甲烷氧化反应中甲烷转化的 TOF 与 Fe/SiO₂ 催化剂表面 Fe 密度的关系

$V_{CH_4} : V_{O_2} = 95 : 5$, 空速 = $120 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, $T = 873 \text{ K}$

3.2 V, Bi 的负载量及碱金属对乙烷选择氧化生成乙醛和丙烯醛反应的影响

自 20 世纪 90 年代末, Zhao 等^[16-20] 考察了一系列在分子氧作用下, 加入碱金属(M_n)的低负载型(负载过渡金属 M_t)具有高分散隔离活性位结构的催化剂 ($f_{M_t} : f_{M_t} : f_{SiO_2} = 1 : 0.1 : 100$)上乙烷选择氧化催化性能, 对第二组分(M_t)、第三组分(M_n)的作用以及隔离活性位物种结构的确定等作了研究.

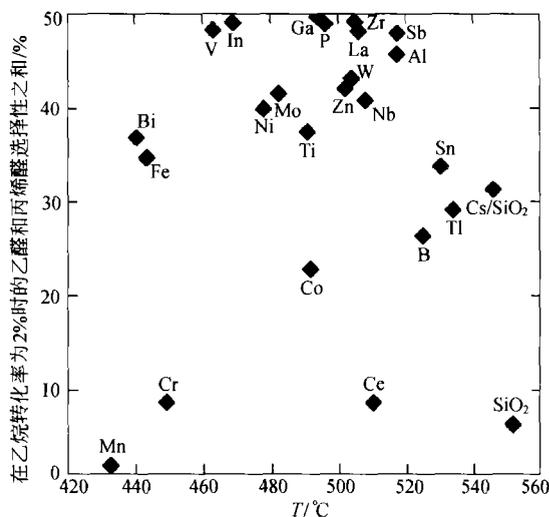


图2 不同 M_t 的 Cs-M_t/SiO₂ ($f_{Cs} : f_{M_t} : f_{Si} = 1 : 0.1 : 100$)

催化剂上乙烷选择氧化反应催化性能比较

$V_{C_2H_6} : V_{O_2} = 3 : 1$; 空速 = $3 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

(选择性以 C2 化合物为准)

Zhao 等^[19]比较了一系列加入铈的非常低载量的不同 M_i 的 $Cs-M_i/SiO_2$ 催化剂上乙烷选择氧化生成醛类反应中的催化性能(见图2)。很明显,与 Cs/SiO_2 和单纯 SiO_2 催化剂相比,添加了 M_i 的 $Cs-M_i/SiO_2$ 催化剂体系上有较好的醛类选择性和较高的乙烷氧化活性。其中,包含了 Bi, Fe 和 V 的 $Cs-Bi/SiO_2$, $Cs-Fe/SiO_2$ 和 $Cs-V/SiO_2$ 催化剂有很高的乙烷氧化活性和相对好的醛类选择性。在包含了 In, Ga, P, Zr, La 或 Sb 的催化剂样品的乙烷转化率达到 2% 时,具有较高的醛类选择性,但比 $Cs-Bi/SiO_2$ 和 $Cs-Fe/SiO_2$ 催化剂需要更高的温度。因此研究 M_i-Fe/SiO_2 , $Cs-V/SiO_2$ 和 $Cs-Bi/SiO_2$ 催化剂的催化性能非常重要。

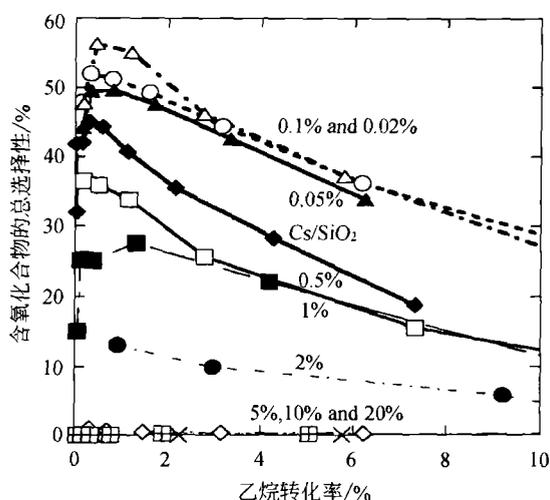


图3 在不同 V 载量的 $Cs-V/SiO_2$ ($f_{Cs} : f_V : f_{Si} = 1 : x : 100$) 催化剂上乙烷选择氧化反应醛类产物的总选择性。

T 为 400–600 °C; 空速 = $3 L \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$; $V_{C_2H_6} : V_{O_2} = 3 : 1$

其次, Zhao 等^[18]通过研究发现,在相同的乙烷转化率下,不同 V 载量的 $Cs-V/SiO_2$ ($f_{Cs} : f_V : f_{Si} = 1 : x : 100$) 上乙烷选择氧化反应醛类产物的总选择性差异很大(见图3)。负载了非常低载量 V (f_V 分别为 0.02%, 0.05% 和 0.1%) 的 $Cs-V/SiO_2$ 催化剂上表现出了相似的醛类选择性,明显高于不负载 V 和较高 V 负载量 ($0.5\% \leq f_V < 5\%$) 的 $Cs-V/SiO_2$ 催化剂上的选择性,而高 V 载量 ($f_V \geq 5\%$) 的催化剂上几乎检测不到醛类产物的生成。说明低载量高分散隔离活性位催化剂对含氧化合物生成的重要作用。

再次, Zhao 等^[17–19]研究发现,乙烷选择氧化反应中 $Cs-Bi/SiO_2$ 催化剂的活性很大程度上依赖于 Bi 负载量。 $Cs-Bi/SiO_2$ ($f_{Bi} : f_{Si} = x : 100$) 上不同 Bi 负载量对醛类(甲醛、乙醛和丙烯醛)的总选择性和乙烷的转化率具有重要影响。Bi 的负载量越低,醛的选择性越高。另外, Zhao 等^[18]还研究了在乙烷选择氧化反应中第三组分碱金属的加入对催化性能的影响。碱金属 Cs 的存在,不仅控制产物的选择性及产物分布,还使低载量高分散的 $Cs-V/SiO_2$ 催化剂 ($f_V : f_{Si} = 0.1 : 100$) 的乙烷转化活性大大提高(乙烷转化的 TOF 大约提高 50 倍)。

3.3 Fe 的负载量对丙烷选择氧化反应的影响

Teng 等^[21,22]研究发现,在负载了低载量 Fe 的 SiO_2 催化剂上丙烷选择氧化生成了含氧化合物,碱金属的加入提高了反应活性及丙烯醛和丙酮的选择性。考察了不同负载量的 Fe 的 SiO_2 催化剂上丙烷选择氧化反应(结果如表1),只要 Fe 的负载量相对

表1 丙烷在 Fe/SiO_2 催化剂上的氧化

催化剂	Fe, Si 或 $K : Fe : Si$ (原子比)	T/K	C_3H_8 转化 率/%	选择性/%							
				共计	$C1^{a)}$	$C2^{b)}$	$C3a^{c)}$	$C3b^{d)}$	$C4^{e)}$	烯烃 ^{f)}	CO_x
Fe/SiO_2	0.03/100	748	3.5	41.5	4.3	11.4	20.6	5.2	0.0	4.3	54.3
	0.05/100	748	3.0	45.6	8.6	13.7	16.7	6.4	0	4.7	48.7
	1.0/100	748	1.3	21.1	8.1	1.5	10.7	0.8	0	2.7	76.3
	5.0/100	748	5.4	1.2	0	0.1	1.1	0	0	31.2	67.6
$K/Fe/SiO_2$	0.6/0.05/100	723	5.5	53	4.0	10.0	21.0	13.0	4.0	2.0	45.0
	0.6/0.05/100	748	10	48	3.0	9.0	22.0	10.0	4.0	4.0	48.0

a) C1: 甲醛; b) C2: 乙醛; c) C3a: 丙烯醛; d) C3b: 丙酮; e) C4: 3-丁烯-2-酮和 2, 3-二氢呋喃; f) 烯烃: 丙烯和乙烯

于 Si 保持在 $f_{Fe} < 0.1\%$ 以下, 就会生成一定量的含氧化合物. 具有四配位的高分散的 Fe^{3+} 可能起关键作用, 助剂 K^+ 大大提高对丙烯醛的选择性, K^+ 和 Fe^{3+} 在 SiO_2 上的同时存在对于丙烷氧化反应的高转化率和含氧化合物的高收率是必不可少的.

3.4 高度隔离的 Ti 中心对烯烃环氧化反应的影响

李灿等^[23]认为当过渡金属离子高度隔离在无氧化还原性能 SiO_2 等基体时, 其催化性能与其本体氧化物相差很大, 说明通过这种基体隔离方法可以调变甚至彻底改变过渡金属氧化物的催化性能. 杂原子分子筛催化剂高活性和高选择性的关键是高度隔离的杂原子活性中心.

具有高度隔离过渡金属离子的非分子筛催化剂在烯烃环氧化反应中显示较好的活性和选择性. 其中在离子束注入法制得的 Ti/SiO_2 催化剂上, 在室温下苯乙烯几乎 100% 转化为环氧产物, 其高度隔离的 Ti 中心显示出类似于甚至优于 TS-1 分子筛中骨架 Ti 中心的催化性能.

4 高分散隔离活性位物种的结构

高分散隔离活性位物种结构对反应性能有很大的影响, 此结构有效地控制了活性物种的催化作用, 尤其在低碳烷烃选择氧化中表现突出.

4.1 高度隔离的 Ti 物种结构

李灿等^[23]用离子注入法和化学嫁接法制得具有高度隔离过渡金属离子的非分子筛催化剂. 在 SiO_2 表面引入含 Ti 物种, 通过控制 SiO_2 表面的 OH 浓度和引入的 $TiCl_4$ 气流的浓度保证在样品表面形成高度隔离的 Ti 物种(见图 4). Ti 进入 SiO_2 晶格中, 形成 Ti-O 单键四配位(TiO_4)结构.

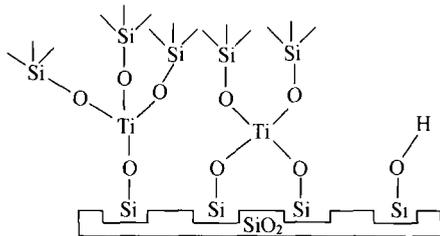


图 4 $Si/Ti/SiO_2$ 催化剂高度隔离的 Ti 物种结构

4.2 高分散隔离活性位钒物种结构

Zhao 等^[18]对负载于 SiO_2 上的钒催化剂上乙烷选择氧化反应研究发现, 乙烷选择氧化反应显示出 3 种不同的催化性能: 醛类生成、氧化脱氢和深度氧化, 它依赖于钒的载量 and 有无铯的加入. 并认为在非常低载量的 V/SiO_2 和 $Cs-V/SiO_2$ 物系中是具有四面体配位的孤立的钒物种, 孤立的高分散隔离活性位的可能结构如图 5(a), (b) 所示. 钒和氧在隔离活性位催化剂中究竟是全部以单键还是以双键结合或是两种结合方式都存在, 还需要做进一步的研究.

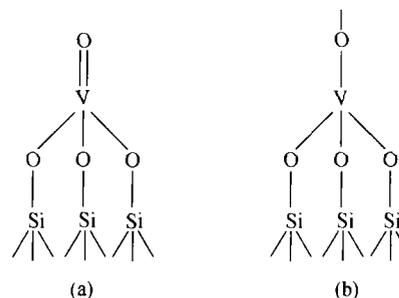


图 5 钒物种的可能结构

4.3 高分散隔离活性位 SiO_2-Fe 四面体结构

Kobayashi 等^[14]研究了 SiO_2 负载隔离活性位催化剂作用下低碳烷烃选择氧化生成醛反应, 认为隔离的 SiO_2-Fe 四面体结构对提高醛产率是非常重要的, 而当聚合的 FeO_x 八面体配位将引起甲烷的深度氧化. 其可能的隔离及聚合的 FeO_x 物种结构见图 6 所示.

5 高分散隔离活性位催化剂特殊的物化性质

酸碱性和氧化还原特性是影响金属氧化物催化剂性能的两个重要特征, 这两个因素在烃类催化氧化中经常被单独考虑. 在更多情况下, 氧化还原特性与催化剂的活性密切相关, 而酸碱性与产物的选择性联系紧密.

实验结果表明^[20], V/SiO_2 和 $Cs-V/SiO_2$ 两类催化剂的酸强度随钒载量的增加而增加, 这表明钒物种提供弱的酸性位, 铯的氧化物起着碱性作用.

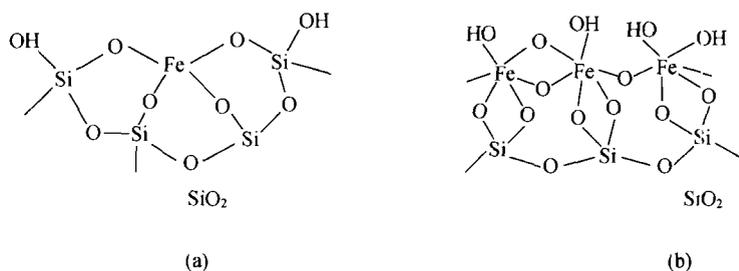


图6 在SiO₂晶格中隔离的Fe³⁺四面体配位(a)和聚合的FeO₆八面体配位(b)

类似地，这两类催化剂的还原性都会随着钒负载量的增加而增加，还原程度也会随钒负载量的增加而增加，铈的存在提高了催化剂的还原程度。Kobayashi等^[14]认为分散物种在SiO₂结构中通常显示出四面体配位结构，这种配位不饱和键常常表现为活性位。另一方面，活性物种的氧化还原产物在宽带能垒较大的氧化物SiO₂上的高分散状态，可能使其氧化还原性受到限制。

Zhao等^[20]认为钒物种结构对它们的还原性有很大的影响，负载型催化剂的还原性不仅和它们的反应活性有关，而且在某些情况下控制着产物分布和选择性。还原性遵从以下顺序：孤立的钒物种小于聚合的钒物种(包括微晶态V₂O₅)。在具有低载钒量($f_V < 1.0\%$)的催化剂样品中，它们的还原性很低，而且基本相近，因此，除了还原性以外的其他因素(诸如碱性和酸性)是控制催化剂反应活性的主要因素。还原性很低的低载量高分散隔离活性位催化剂，有利于乙烷选择氧化生成含氧化合物和氧化脱氢。

6 总结

由于高分散隔离活性位催化剂活性组分很低($f \leq 0.5\%$)，对于很多常见反应活性低，所以长期以来被忽视。但是，对于低碳烷烃选择氧化反应这类催化剂已表现出良好的催化性能，更重要的是，这类催化剂是一类用于研究、探讨和总结低碳烷烃选择氧化催化剂的设计规律及反应机理的模型催化剂。

目前，研究者对四个系列催化剂Cs-Fe/SiO₂，Cs-V/SiO₂，Cs-Bi/SiO₂和TiO₂/SiO₂进行了较为深入的研究，并提出了可能的活性位结构及其与催化剂反应性能的关系。高分散隔离活性位催化剂有效地隔离了催化剂的活性位，控制活性氧的供给，防止目的产物获得额外的氧被深度氧化，保持选择氧

化所得产物分子稳定；高分散隔离活性位结构易于确定，活性位之间距离较远，相互影响可以忽略，有利于研究反应物分子与催化剂活性位相互作用；对烷烃选择氧化具有很高的TOF等优点，但高分散隔离活性位催化剂尚存在着对烷烃分子活化活性低、对第三组分的作用值得深入研究等问题，需要进一步解决。高分散隔离活性位催化剂在低碳烷烃选择氧化反应中的应用已引起了广大研究者的注意，它必将影响到催化化学研究和应用的其他领域。

参 考 文 献

- 1 Baerns M, Buyevskaya O. Simple chemical processes based on low molecular-mass alkanes as chemical feedstocks. *Catalysis Today*, 1998, 45: 13-22
- 2 Grasselli R K. Advances and future trends in selective oxidation and ammoxidation catalysis. *Catalysis Today*, 1999, 49: 141-153
- 3 Manhua Mandy Lin. Complex metal-oxide catalysts for selective oxidation of propane and derivatives I Catalysts preparation and application in propane selective oxidation to acrylic acid. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 250: 305-318
- 4 Vitry D, Morikawa Y, Dubois J L, et al. Mo-V-T-(Nb)-O mixed metal oxides prepared by hydrothermal synthesis for catalytic selective oxidations of propane and propene to acrylic acid. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 251: 411-424
- 5 Erdöhelyi A, Solymosi F. Oxidation of ethane over silica-supported alkali metal vanadate catalysts. *Journal of Catalysis*, 1991, 129: 497-510
- 6 András Erdöhelyi, Frigyes Solymosi. Partial oxidation of ethane over supported vanadium pentoxide catalysts. *Journal of Catalysis*, 1990, 213: 31-42
- 7 Leonardo M, Lunsford H. Partial oxidation of ethane to ethylene and acetaldehyde over a supported molybdenum catalyst. *Journal of Catalysis*, 1985, 94: 37-50
- 8 王 鉴, 赵如松, 徐铸德. 丙烷晶格氧选择氧化制丙烯酸和乙酸. *石油化工*, 2000, 29(6): 409-412

- 9 李然家,余长春,代小平,等.以晶格氧为氧源的甲烷部分氧化制合成气.催化学报,2002,23(4),381—387
- 10 Espro C,Frusteri F,Arena F, et al. Selective oxidation of propane on a Nafion-based catalytic membrane mediated by $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-H}_2\text{O}_2$ Fenton system. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 159, 359—364
- 11 Zhu B C,Li H B L, Yang W S. AgBiVMo oxide catalytic membrane for selective oxidation of propane to acrolein. Catalysis Today, 2003, 82: 91—98
- 12 Tesuhiko Kobayashi, Koji Nakagawa, Kenji Tabata, et al. Partial oxidation of methane over silica catalysts promoted by 3d transition metal ions. Journal of the Chemistry Society and Chemical Communication, 1994: 1609—1610
- 13 Tetsuhiko Kobayashi, Nolven Guihaume, Jun Miki, et al. Oxidation of methane to formaldehyde over Fe/SiO₂ and Sn-W mixed oxides. Catalysis Today, 1996, 32: 171—175
- 14 Tetsuhiko Kobayashi. Selective oxidation of light alkanes to aldehydes over silica catalysts supporting mononuclear active sites—acrolein formation from ethane, Catalysis Today, 2001, 71(1—2): 69—76
- 15 Kiyoharu Nakagawa, Teng Y H, Zhao Z, et al. Acrolein formation in the oxidation of ethane over silica catalysts supporting iron and cesium. Catalysis Letters, 1999, 63: 79—82
- 16 Zhao Z,Yusuke Yamada, Atsushi Ueda, et al. Effects of vanadyl structure and Cs addition on the partial oxidation of ethane over V/SiO₂. Catalysts&Catalysis(Shokubai), 1999, 41: 435—437
- 17 Zhao Z,Yusuke Yamada, Atsushi Ueda, et al. Oxidation of ethane into acetaldehyde and acrolein over silica containing cesium and a very small amount of additives. Applied Catalysis A: General, 2000, 196(1): 37—42
- 18 Zhao Z,Yusuke Yamada, Teng Y H, et al. Selective oxidation of ethane to acetaldehyde and acrolein over silica-supported vanadium catalysts using oxygen as oxidant. Journal of Catalysis, 2000, 190(2): 215—227
- 19 Zhao Z,Tetsuhiko Kobayashi. Partial oxidation of ethane into acetaldehyde and acrolein by oxygen over silica-supported bismuth catalysts. Applied Catalysis A: General, 2001, 207(1—2): 139—149
- 20 Zhao Z, Yusuke Yamada, Atsushi Ueda, et al. The roles of redox and acid-base properties of silica-supported vanadia catalysts in the selective oxidation of ethane. Catalysis Today, 2004, 93—95: 163—171
- 21 Teng Y H,Tetsuhiko Kobayashi. Reaction pathways for the oxygenates formation from propane and oxygen potassium-modified Fe/SiO₂ catalysts. Catalysis Letters, 1998, 55(1): 33—38
- 22 Teng Y H, Tetsuhiko Kobayashi. Formation of oxygenates in the propane oxidation over K⁺ modified Fe/SiO₂ catalyst. Chemistry Letters, 1998: 327—328
- 23 李 灿. 高度隔离过渡金属催化剂及其催化烯烃环氧化反应. 催化学报, 2001, 22(5): 479—483
- 24 范彬彬, 马静红,李瑞丰,等. 微量钨对高分散 K-Fe/硅沸石催化剂的作用. 太原工业大学学报, 1994, 25(3): 31—35
- 25 Hisao Yoshida,Takashi Shimizu, Chizu Murata, et al. Highly dispersed zinc oxide species on silica as active sites for photooxidation of propene by molecular oxygen. Journal of Catalysis, 2003, 220(1): 226—232
- 26 Hironi Yamashita,Yo Fujii, Yuichi Ichihashi, et al. Selective formation of CH₃OH in the photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides highly dispersed within zeolites and mesoporous molecular sieves. Catalysis Today, 1998, 45(1—4): 221—227
- 27 Mitsutaka Okumura, Tomoki Akita, Masatake Haruta. Hydrogenation of 1, 3-butadiene and of crotonaldehyde over highly dispersed Au catalysts. Catalysis Today, 2002, 74(3-4): 265—269
- 28 Stefania Albonetti, Fabrizio Cavani, Ferruccio Trifiro. Key aspects of catalyst design for the selective oxidation of paraffins. Catalysis Review-Science and Engineering, 1996, 38(4): 413—438
- 29 Bell Alexis T. Defining the structural and compositional requirements of catalytically active centers. 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis. Dalian, China, 2003. Dalian, 2003, 1—1
- 30 Wong S T, Liu W, Shu Y Y, et al. Methane conversion over Mo/HZSM-5 catalyst without adding O₂—a reaction on remotely separated active site. Journal of Natural Gas Chemistry, 1999, 8(4): 267—279
- 31 van den Berg F R, Crajé M W J, Kooyman P J, et al. Synthesis of highly dispersed zirconia-supported iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. Applied Catalysis A: General, 2002, 235(1—2): 217—224
- 32 Jordi Llorca, Narcis Homs, Oriol Rossell, et al. Highly dispersed cobalt in CuCo/SiO₂ cluster-derived catalyst. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 149(1—2): 225—232
- 33 张玉红,许 苓,盛世善,等. 溶胶-凝胶法制备甲烷部分氧化制合成气用催化剂. 催化学报, 1998, 19(6): 550—553
- 34 吴世华,黄唯平,张守民,等. 溶剂化金属原子浸渍法制备高分散 AuTiO₂ 低温 CO 氧化催化剂. 催化学报, 2000, 21(5): 419—421
- 35 李 灿,李美俊.拉曼光谱在催化研究中应用的进展. 分子催化, 2003, 17(3): 213—239
- 36 熊 光,李 灿.紫外拉曼光谱及其在催化研究中的应用. 光散射学报, 2000, 12(2): 71—76
- 37 Li Can. Identifying the isolated transition metal ions/oxides in molecular sieves and on oxide supports by UV resonance Raman spectroscopy. Journal of Catalysis, 2003, 216: 203—212
- 38 Xiong G,Li C, Feng Z C, et al. Surface coordination structure of molybdate with extremely low loading on γ -alumina characterized by UV resonance Raman spectroscopy. Journal of Catalysis, 1999, 186: 234—237