

# 甲烷直接转化研究进展

王 华 刘中民\*

(中国科学院大连化学物理研究所天然气化工与应用催化研究室 大连 116023)

**摘 要** 本文对甲烷直接活化转化制化学品进行了综述,详细介绍了甲烷部分氧化制  $C_1$  含氧化合物、甲烷氧化偶联制乙烯和乙烷以及甲烷无氧芳构化的最新研究进展。

**关键词** 甲烷 直接转化 部分氧化 氧化偶联 脱氢芳构化

**中图分类号**: O643.3; TE64 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2004)04-0593-10

## Progress in Direct Conversion of Methane

Wang Hua Liu Zhongmin\*

(Natural Gas Utilization & Applied Catalysis Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

**Abstract** The progress in direct conversion of methane to chemicals is reviewed. The partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde, the oxidative coupling of methane to ethane and ethylene, and the dehydroaromatization of methane under nonoxidative conditions are discussed in detail.

**Key words** methane; direct conversion; partial oxidation; oxidative coupling; dehydroaromatization

自然界蕴藏有丰富的天然气资源。目前,天然气作为化工原料主要用于合成氨、甲醇及其衍生物,其用量仅占天然气消耗量的 5%—7%。可见,作为化工原料它还无法与石油相比。但由于天然气储量远远超过石油储量,从长远发展看,随着石油资源的减少和开采难度加大,天然气对石油相对价格的下跌以及天然气化工技术的进步,天然气有可能在 21 世纪取代石油成为主要能源和化工原料。甲烷是天然气的主要成分,研究开发甲烷的利用技术是当前国际上的热门课题之一。目前,甲烷的化学利用比较成熟的还是间接转化法,即先从甲烷制合成气,再由合成气合成各种化工原料及油品。间接法流程复杂、能耗大、生产成本低,投资也比较大。由于甲烷的直接转化可以一步得到有机化工产品,因此其直接转化利用更有吸引力。然而,由于甲烷堪称结构最稳定的有机分子,它的活化要比其他烃类困难,特别是希望得到的转化产物的化学活性往往比甲烷分子高得多。如何实现甲烷的定向高效转化是一个巨

大的挑战,它吸引众多的科学家进行着大量的研究。本文将从甲烷部分氧化、甲烷氧化偶联以及甲烷无氧芳构化等方面对甲烷直接转化的研究进展进行综述。

### 一、甲烷部分氧化制 $C_1$ 含氧化合物

在众多的甲烷直接转化技术中,甲烷部分氧化制  $C_1$  含氧化合物 (partial oxidation of methane, POM) 被认为是最具工业化潜力的路线<sup>[1]</sup>,也是研究较多的方向<sup>[2-7]</sup>。由于目的产物甲醇和甲醛的氧化速度要比原料甲烷的氧化速度快得多,导致反应选择性的降低。为了抑制 CO 和 CO<sub>2</sub> 的生成,提高反应选择性,各国研究人员在这方面做了大量工作<sup>[8-12]</sup>。

#### 1. 甲烷的多相催化氧化

##### (1) 分子氧为氧化剂的 POM

甲烷的高压氧化<sup>[13-20]</sup>被认为是自由基引发的链式反应,对反应器的材质、形状、物料在反应器内停留时间以及产物是否及时从反应中分离等都对反

收稿: 2003 年 5 月, 收修改稿: 2003 年 7 月

\*通讯联系人 e-mail: liuzm@dicp.ac.cn

应选择性有较大影响。在反应温度 450—500 °C, 反应压力 30—60 bar 的条件下, 可以使甲烷转化率达 5%—10%, 甲醇选择性 30%—40%<sup>[15, 17—20]</sup>。最近, Bjorklund 等人<sup>[21]</sup>报道在专门设计的反应器中, 可以在 477 °C、10 MPa 压力、CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 16 的反应条件下, 使甲烷转化率达 50%, 甲醇收率高达 25%。

在常压反应中, 不同催化剂的催化性能则有较大差异。表 1 中列出一些典型 POM 过程。在大部分过程中, 反应所需温度都在 600 °C 以上, 甲醛的单程收率只有 4% 左右。通过专门设计的循环反应器, 在一定条件下使甲醛收率达到 17%<sup>[22, 23]</sup>。

表 1 部分典型甲烷部分氧化结果

Table 1 Typical results of partial oxidation of methane

catalyst	T/ °C	CH <sub>4</sub> conversion /%	selectivity/%		STY <sup>a</sup> /mol kg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	ref.
			CH <sub>3</sub> OH	HCHO		
SiO <sub>2</sub>	620	4.8	0	24.0	0.2	[24]
MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	650	5.3	0	32.0	3.8	[25]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	650	13.5	0	35.0	25.3	[26]
Fe/SiO <sub>2</sub>	600	-	trace	45.0	9.7	[27]
W/SiO <sub>2</sub>	650	6.9	0	11.9	0.9	[28]
MgBPO/SiO <sub>2</sub>	500	8.1	0	22.0	2.9	[29]
SiLaMo/SiO <sub>2</sub>	630	6.7	0	4.1	6.2	[30]
MoSnP/SiO <sub>2</sub>	675	7.2	trace	64.8	13.3	[31]
SiLaV/SiO <sub>2</sub>	625	13.1	0.9	7.4	31.4	[32]
FePO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	600	10.0	trace	12.0	9.5	[33]
Mn-SBA-1	680	8.1	0	15.5	6.0	[34]
V/MCM-41	626	5.4	0.2	22.0	46.1	[35]
Cu-Fe/ZnO	750	2.5	0	10.0	2.5	[36]
FeNbBO	770	2.2	0	62.0	40.3	[37]
CrVPO	600	0.1	0	5.0	0.06	[38]
MgO	750	0.7	0	60.0	9.0	[39]
TiO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	650	7.5	0	33.0	-	[40]
ZrPO	700	2.0	0	32.0	0.3	[41]
Zr-Fe-Mo	770	18.5	0	21.8	6.6	[42]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	600	6.2	2.5	16.3	45.2	[43]
MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	600	8.2	11.0	35.0	3.8	[44]
FePO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	600	1.6	2.0	88.0	20.3	[45]
Mo/HZSM-5	600	12.1	-	14.8	2.0	[46]

<sup>a</sup> STY: space time yield. The value of STY shown here is the sum that of CH<sub>3</sub>OH and HCHO

1989 年, Amir-Ebrahimi 等人<sup>[48]</sup>报道在 700 °C 的反应温度下, 以负载在 SiO<sub>2</sub> 上的 PCl<sub>3</sub>-MoCl<sub>5</sub>-R<sub>4</sub>Sn 为催化剂, 获得 16% 的甲醛单程收率。这样好的结果自然引起了其他研究人员的兴趣。然而, 在用相同的催化体系对该结果进行验证时, 甲烷转化率只有 7.2%, 而甲醛收率只有 4.7%<sup>[31]</sup>。

磷酸铁是有效的 POM 催化剂, 以 FePO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 为催化剂, 可以分别获得 285 和 11 gkgcat<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> 的甲醛

和甲醇收率<sup>[33, 50]</sup>。在反应体系中引入 H<sub>2</sub>, 对反应速率的提高有所帮助<sup>[6, 49, 51]</sup>。

总体说来, 以分子氧为氧化剂的甲烷催化氧化过程, 虽然可以获得一定量的甲醛, 但甲醇的生成量却非常少。

## (2) NO<sub>x</sub> 存在下的 POM

1984 年, Liu 等人<sup>[52]</sup>将 N<sub>2</sub>O 引入甲烷催化氧化过程中, 在 MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂上, 甲醇选择性有了很大提高。Teng 和 Tabata 等人<sup>[57—59]</sup>对 POM 过程中 NO 和 NO<sub>2</sub> 的影响进行了详细考察: 在没有 NO<sub>x</sub> 存在时, 反应温度近 700 °C, 甲烷的转化率只有 1%; 加入 NO<sub>x</sub>, 不仅降低了反应温度, 而且甲烷转化率有大幅度提高。热力学和动力学研究表明, POM 过程中决定反应速度的是甲烷分子上第一个氢原子的解离。由于 CH<sub>4</sub> + NO<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> + HNO<sub>2</sub> 过程中甲烷上氢原子解离所需要的能量要小于 CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> + HO<sub>2</sub> 过程中解离所需能量, 因此 NO<sub>x</sub> 引入反应体系对降低反应活化能和提高反应选择性都有很大帮助<sup>[53—57, 47]</sup>。最近, 在甲烷直接氧化制备 C<sub>1</sub> 含氧化合物方面取得了突破性进展, 在少量 NO 存在的情况下, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化体系中可以实现甲烷转化率 40%, C<sub>1</sub> 含氧化合物选择性 40% 的结果<sup>[69]</sup>。

在对 POM 过程中 NO<sub>x</sub> 浓度的影响<sup>[57—59]</sup>进行研究时发现, 甲烷与氧的混合气中加入少量 NO 可以很大程度提高甲烷转化率。然而, 在同样的反应温度下, 混合物料中 NO 的浓度超过一定范围时, 甲烷转化率明显降低。反应体系中引入 NO<sub>2</sub>, 存在类似的现象。当 NO<sub>2</sub> 的浓度在 0.25%—1.0%, 甲烷转化率 10% 时, 甲醇的选择性超过了甲醛, 这是首次在常压获得高甲醇选择性的 POM 反应结果<sup>[57]</sup>。

提高反应压力, 则会降低甲烷活化所需的温度<sup>[60]</sup>, 当反应压力从 1.5 bar 增加到 3 bar 时, 甲烷活化温度降低了 40 °C<sup>[61, 62]</sup>。将 NO<sub>x</sub> 引入反应体系中也有同样的效果<sup>[63, 64]</sup>。研究表明<sup>[64]</sup>, 在有 0.5% NO 存在时, 随着反应压力的提高, 甲醇和 CO 的选择性增大, 在 10 bar 左右, 甲醇选择性达到极大值, 随后则略有降低; 甲醛选择性则随着反应压力的增加而下降<sup>[60]</sup>。根据这样的产物变化可以推测, 随着反应压力的增加, 甲醛分解生成甲醇和 CO 的量增大 (2HCHO = CH<sub>3</sub>OH + CO)。

CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 比对反应动力学和产物收率均有较大影响<sup>[60]</sup>。随着氧气浓度的增加, 甲烷转化率增大,

Cl 含氧化合物选择性则降低<sup>[60-62,64,65]</sup>。在  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{NO}$  体系中,当  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  比在 0.5% 至 1.0% 范围变化时,达到 10% 甲烷转化率所需反应温度随  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  比的增加而降低;在  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  比大于 1.0% 时,10% 甲烷转化所需要的温度则随着  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  比的升高而增加,直到  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  比达到 10%;甲醛选择性随  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  比增加而降低,最高的甲醇选择性出现在  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  比为 2—3 时<sup>[58,59]</sup>。

对于空速对甲烷转化率的影响人们有不同的认识。Feng<sup>[65]</sup> 和 Rytz<sup>[66]</sup> 认为在一定范围内增加空速有利于甲烷的转化;在  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{NO}$  体系中也存在同样的规律<sup>[53,55,56]</sup>。然而, Foulds 等人<sup>[13]</sup> 却认为空速对甲烷的转化基本无影响。Takemoto 等人<sup>[67]</sup> 对不同空速下反应器内各点温度进行测量后发现,高空速时的恒温区域要大于小空速时的恒温区域,这可能是导致甲烷转化率变化的原因。

关于空速对反应选择性的影响也有较多研究<sup>[53,55-60,65,66,68]</sup>。Burch 等人<sup>[68]</sup> 的研究表明,在低温 (425 ) ,甲醇选择性随物料在反应器内停留时间的增长而降低;在较高反应温度下 (450 和 475 ) ,空速的降低则会提高甲醇选择性。Omata 等人<sup>[60]</sup> 的研究表明,在 400 、 $4.1 \times 10^6$  Pa 的  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  体系中,进料空速的变化对甲醇选择性没有影响。在  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{NO}$  和  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{NO}_2$  体系中,也获得甲醇选择性与空速无关的结论<sup>[57-59]</sup>。

由于甲醛会被深度氧化成 CO 和  $\text{CO}_2$ , 因此停留时间的增加会降低甲醛选择性,而 CO 的选择性则随着停留时间的增加而增加<sup>[55-59]</sup>。

## 2. 甲烷的匀相催化氧化

甲烷的低温匀相催化氧化是 POM 的一个重要研究方向。早在 1991 年, Kao 等人<sup>[71]</sup> 就成功地以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂实现甲烷液相氧化制备甲醇,虽然收率只有 1%。Periana 等人<sup>[72,73]</sup> 报道甲烷在浓硫酸中被汞盐或双 (2,2'-联吡啶) 氯化钯活化,在 220 下,90% 的甲烷与硫酸作用生成硫酸甲酯 (选择性 81%) ,通过硫酸甲酯的水解可以获得高达 70% 的甲醇<sup>[73]</sup>。使用 Zn 粉和三氟乙酸作为电子和质子供体,以  $\text{EuCl}_3$  为催化剂,甲烷可以被分子氧氧化成甲醇,并以三氟乙酸甲酯的形式存在<sup>[74,75]</sup>。由于在反应体系中  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$  的氧化比较困难,因此有助于甲醇选择性的提高。Muehlhofer 等人<sup>[70]</sup> 报道 *N*-杂环卡宾 (*N*-heterocyclic carbene) 与  $\text{Pd}^{2+}$  形成稳定的络合物,在三氟乙酸中实现甲烷的直接转化制甲醇。

很多种过渡金属化合物被用于甲烷的匀相催化氧化中<sup>[76-80]</sup>。Shilov<sup>[76]</sup> 认为 Pt 对甲烷的催化反应机理主要分三步: (1) Pt ( ) 活化甲烷,形成甲烷-Pt ( ) 化合物; (2) 该化合物被分子氧氧化成 Pt ( ) -甲烷中间体; (3) Pt ( ) -甲烷中间体进行还原消除,生成 Pt ( ) 和甲烷氧化物。通过量子化学的研究,证明溶剂化的  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OSO}_3\text{H})]^+$  对甲烷的亲电进攻<sup>[73,81,82]</sup> 是热力学许可的过程<sup>[83,84]</sup>。

由于反应速度慢,产物收率低,而且催化剂易于中毒,导致匀相催化氧化技术在工业化方面受到一定限制。最近, Johansson<sup>[85]</sup> 实现在 2,2,2-三氟乙酸中 Pt ( ) 二亚胺盐对甲烷的活化,这或许是替代对环境造成负担的浓硫酸方法的一种途径。

另外,杂多酸<sup>[86,87]</sup>、酶<sup>[88,89]</sup> 以及光催化<sup>[90-93]</sup> 等技术均被用于甲烷氧化过程中。在甲烷直接部分氧化制 Cl 含氧化合物方面,我国的科研人员也做了大量工作。清华大学的研究人员在 Mo-V-Cr-Bi-Si 催化体系上获得了甲烷转化率 8%—10%、甲醇 + 甲醛选择性 70%—80% 的好结果<sup>[94-97]</sup>。最近,他们设计开发了专门的反应器用于 POM 的研究,在一定条件下,可以使甲烷转化率达 13%,甲醇选择性 60%<sup>[111]</sup>。北京大学的研究人员对  $\text{NO}_x$  存在下的 POM 过程进行了详细研究<sup>[47,98,99]</sup>。不同类型的反应器<sup>[100,101]</sup> 也被用于 POM 过程的研究。

## 二、甲烷氧化偶联

在甲烷的直接活化转化中,另一种研究较多的技术是甲烷氧化偶联反应 (oxidative coupling of methane, OCM)。1982 年,联合碳化物公司<sup>[102]</sup> 首先提出在  $\text{MnOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上,在 800 的温度下进行反应,可以达到 14% 甲烷转化率和 5% 的  $\text{C}_2$  选择性,由此开辟了甲烷直接转化利用的一个新途径。

Hinsen 等人<sup>[103]</sup> 在  $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (PdO 负载量 36%) 催化剂上,于 740 下进行反应,在甲烷转化率 5.1% 时,  $\text{C}_2$  选择性 57.7%。对 Li/MgO 催化体系的研究表明<sup>[104]</sup>: 在纯 MgO 上,720 时只有 1% 的  $\text{C}_2$  收率;而在 7% Li/MgO 催化上,  $\text{C}_2$  收率则达到 14% (甲烷转化率 27.8%、 $\text{C}_2$  选择性 50.3%)。作者认为是  $\text{Li}^+$  对 MgO 中  $\text{Mg}^{2+}$  的取代形成新的活性位,进而促进了反应的进行。Warren 等人<sup>[105]</sup> 发现体系中引入 Cl 离子不仅对反应有很好的促进作用,而且可以抑制  $\text{CO}_2$  的生成,提高  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$  比。

经过世界上 40 多家实验室对数百种催化剂的

筛选,大多数碱金属、碱土金属、过渡金属以及稀土金属被用于 OCM 过程中。这些工作已经有综述进行总结<sup>[106,107]</sup>。

目前,性能较好的催化剂是 SrO/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[108-112]</sup>和 Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub><sup>[113,114]</sup>。1995 年,Lunsford 等人<sup>[140]</sup>就在 Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 体系中获得甲烷转化率 20%、C<sub>2</sub> 选择性 80% 的好结果。在对固定床反应与电化学供氧两种反应方式于 Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 体系中的对比研究表明<sup>[141]</sup>:电化学供氧可以提高反应选择性和 C<sub>2</sub> 烃类的收率,在一定反应条件下 C<sub>2</sub> 选择性达到 86%、收率 4%。目前的研究结果,甲烷转化率 20%—40%,C<sub>2</sub> 选择性 50%—80%,C<sub>2</sub> 烃类收率 14%—25%,还没有突破性进展。总体说来,降低 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 比,可以提高甲烷转化率,然而反应的选择性则会降低。为了提高 C<sub>2</sub> 选择性,需要对稀乙烯进行分离,以循环利用甲烷,这势必会增加分离费用。为了提高该过程的经济可行性,膜反应/分离系统<sup>[115-117]</sup>、分布式进氧(distributed oxygen feed)<sup>[118]</sup>、电催化反应分离系统<sup>[119]</sup>以及层析分离法(chromatographic effluent separation)<sup>[120]</sup>等方法均被用于 OCM 过程中。

由于可以获得高的 C<sub>2</sub> 选择性和收率,膜分离技术是研究较多的方法。这方面的工作可以分为两类:一类是使用混合导体透氧膜反应器,即氧气通过吸附经体相扩散达到反应侧,在膜表面与甲烷发生反应<sup>[121-123]</sup>。由于氧是以氧离子的形式透过透氧膜的,在透氧膜表面存在多种氧物种(O<sup>-</sup>、O<sub>2</sub><sup>-</sup>、O<sup>2-</sup>和 O<sub>2</sub><sup>2-</sup>),而这些氧物种对 C<sub>2</sub> 的形成很有利。一般这样的反应器可以使 C<sub>2</sub> 选择性达到 65%—90%,但 C<sub>2</sub> 的单程收率只有 1%—30%;另一类是将 OCM 催化剂担载在多孔的膜反应器上<sup>[124,125]</sup>。

Jiang(江义)与合作者<sup>[126]</sup>使用一种电化学反应器及原位分离 C<sub>2</sub> 烯烃技术,将生成的乙烯在常温吸附在 5 A 分子筛上,甲烷气进行循环,吸附了乙烯的分子筛在 400 °C 下处理以脱附乙烯,这样可以使乙烯收率达到 85%。通过将乙烯转化成苯及甲苯,并在线冷阱将其从体系中分离的方法,也可以使产物收率超过 70%<sup>[127]</sup>。

像 POM 过程一样,不仅分子氧被用于甲烷的氧化偶联,NO<sub>x</sub> 也被用于 OCM 过程。Yamamoto 等人<sup>[128]</sup>发现在 Li/MgO 催化剂上 NO 是有效的 OCM 氧化剂。一般认为反应是通过甲烷在催化剂表面生成甲基自由基,而后甲基自由基扩散到气相并偶合成

乙烷<sup>[129,130]</sup>。除发生偶合反应外,甲基自由基也可以参与链式反应生成 CO,进而深度氧化生成 CO<sub>2</sub>。同位素标识实验表明,在低甲烷转化时,CO<sub>2</sub> 主要来源于甲烷的氧化;而高甲烷转化时,则主要来源于乙烯的氧化<sup>[114]</sup>。对于 OCM 反应的一些基本问题已经达成共识:高温和碱性金属氧化物催化剂有利于甲基自由基的形成,从而有利于反应选择性的提高。

在甲烷氧化偶联方面,国内科研人员开展了大量工作,并取得了一些好结果。中科院兰州化物所的研究人员以 Mn(2 wt %)/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>(5 wt %)/SiO<sub>2</sub> 为催化剂,在 800 °C 的反应温度下,实现甲烷转化率 37%,烃类选择性 65%<sup>[113,131]</sup>。用 SnO<sub>2</sub> 对该催化剂进行改性<sup>[132]</sup>,可以使甲烷转化率在 33%时,烃类选择性达到 73.1%,其中 C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub> 选择性分别为 36.8、14.2 和 22.1%。由于 SnO<sub>2</sub> 的加入,导致 Na、W 和 Mn 向催化剂表面迁移,从而增加了催化剂的储氧能力,最终导致 C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub> 选择性的增加。该 Mn-W 体系在加压条件下依然可以获得很好的结果<sup>[133]</sup>。

厦门大学从 1987 年在 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BaCO<sub>3</sub> 和 K<sup>+</sup>/BaCO<sub>3</sub> 体系上研究 OCM 开始<sup>[134]</sup>,十几年来取得丰硕成果,并且有专门的综述介绍<sup>[135]</sup>。浙江大学的研究人员利用人工神经网络(artificial neural network)进行催化剂设计<sup>[136]</sup>,在一定条件下,可使甲烷转化率和 C<sub>2</sub> 选择性分别达到 37.8%和 73.5%<sup>[137]</sup>。

由于 OCM 的目的产物乙烯、乙烷的活性远高于原料甲烷的活性,要获得高的 C<sub>2</sub> 选择性,除了寻找更有效的催化体系外,更主要的工作是设计新的反应器,及时取走反应热(OCM 是强放热过程,催化剂床层温度要比反应器外温度高 150—300 °C<sup>[138,139]</sup>),降低产品分离费用或开发无分离循环过程,降低纯氧价格(如采用膜分离氧代替空分氧),以达到工业化的经济可行性。

### 三、甲烷无氧芳构化

不论是甲烷部分氧化制 C<sub>1</sub> 含氧化合物还是甲烷氧化偶联反应都需要在反应体系中引入氧,这一方面有利于降低反应活化能,提高反应活性;但另一方面,由于氧的引入,不仅会使甲烷和目的产物发生深度氧化,降低反应选择性,而且由于使用空分氧,势必会增加设备投资和生产成本,进而降低该流程产品的市场竞争能力。

热力学数据表明,烷烃向芳烃转化随着烷烃链长的增加而有利,生成芳烃比生成烯烃有利<sup>[142]</sup>。甲

烷是饱和烃类家族中最小、最不活泼的成员,甲烷的活化要比其同系物的活化困难得多。甲烷在非氧条件下直接合成苯需要很高的温度才能进行,热力学上达到  $G^{\circ} = 0$  的反应温度为 1 075 。Koerts 等人<sup>[143]</sup>从反应机理上设计了由甲烷两步转化为乙烷、丙烷、丁烷和戊烷的催化反应体系:第一步是甲烷在过渡金属催化剂上解离吸附生成表面碳物种和氢,所需温度为 400 左右;第二步为碳物种加氢生成小分子烷烃,所需温度为 100 。他们用 Ru 催化剂,烷烃最大收率达 13%。Belgued 等人<sup>[144]</sup>在担载型 Pt 催化剂上成功实现了甲烷低温直接转化成长链烃类化合物。这表明,如能设计出分两步或两步以上进行的催化反应体系,热力学上受温度限制的甲烷直接转化成 C<sub>2</sub> 以上烃类的反应是在较低的温度下进行的。1993 年,大连化学物理研究所的研究人员<sup>[145]</sup>用 Mo/HZSM-5 双功能催化剂在连续流动微型反应装置上和非氧气氛中实现了甲烷高选择性地转化成苯,这对开发甲烷转化的新催化过程,加深对甲烷在催化剂上脱氢偶联机理的认识都有重大意义。本节将对甲烷无氧芳构化反应进展作一介绍。

### 1. 催化剂的选择和改性

为了获得高活性、高选择性、稳定的甲烷无氧芳构化催化剂,很多研究人员做了大量的工作。Lin (林励吾)和 Xu (徐奕德)等人<sup>[145-148]</sup>使用在线色谱对产物进行分析,发现浸渍法制备的 Mo/HZSM-5 是较好的甲烷无氧芳构化催化剂,然而由于忽略了甲烷在催化剂上的积碳,使得对产物分布的计算上存在一定的偏差。随后,Lunsford<sup>[149,150]</sup>和 Ichikawa<sup>[151,152]</sup>研究小组使用惰性气体作为内标对萘和积碳进行定量分析,从而解决了对产物分布的定量计算问题,他们使用的方法已经成为通用的甲烷芳构化分析方法。

Solymsi 等人<sup>[153-156]</sup>考察了不同载体、不同钼源制备的催化剂的反应性能,发现 HZSM-5 是最好的甲烷无氧芳构化催化剂载体,不同的钼源对催化剂性能有很大的影响。Lunsford 研究小组<sup>[157]</sup>考察不同的过渡金属、制备和处理方法对反应的影响发现,过渡金属催化剂的活性顺序为 Mo > W > Fe > V > Cr。他们指出,与固态离子交换法相比,用浸渍法制备的催化剂具有更高的活性,担载的金属离子主要存在于分子筛载体的外表面,其中只有很少一部分进入了分子筛孔道。

Lin(林励吾)等人<sup>[158]</sup>对不同分子筛担载的 Mo

催化剂的催化性能进行考察,得出各种催化剂的活性顺序为 Mo/HZSM-11 > Mo/HZSM-5 > Mo/HZSM-8 > Mo/H > Mo/HMCM-41 > Mo/HSAPO-34 > Mo/HM Mo/HX > Mo/HY > Mo/HSAPO-5 > Mo/HSAPO-11。通过对催化性能和分子筛结构的关联,认为具有二维孔道结构,而且孔道尺寸接近于苯分子的动力学半径的硅铝分子筛是较好的甲烷无氧芳构化催化剂载体。

最近,Shu(舒玉英)等人报道称 Mo/HZRP-1 分子筛<sup>[159]</sup>是较好的甲烷无氧芳构化催化剂。随后又报道了 Mo/HMCM-22<sup>[160-162]</sup>优异的甲烷无氧芳构化性能。在 700 时,以 6% Mo/HMCM-22 为催化剂,甲烷转化率 10%,芳烃选择性达到 80%。与 Mo/HZSM-5 催化剂相比,以 MCM-22 为载体时具有更高的苯选择性。通过对两种分子筛结构的比较,作者认为由于 MCM-22 的孔口尺寸较 ZSM-5 小,限制了其它动力学半径更大的芳烃的形成,有利于苯选择性的提高<sup>[163]</sup>。通过对 MCM-22 进行脱铝处理,减少了载体上强酸中心数量,降低了碳在催化剂上的沉积,可以显著提高 Mo/HMCM-22 催化剂的稳定性和苯生成选择性:以 6% Mo/HMCM-22 为催化剂,在 750 、0.3 MPa 反应压力下,甲烷空速为 2 700 ml/(g·h)时,苯的生成速率为 1 500 nmol/(g·cat·s)<sup>[164]</sup>。在对 Mo/HMCM-22 催化剂上的碳物种进行研究发<sup>[165]</sup>现,除与 Mo 形成碳化钼的碳物种外,在该催化剂上存在两种碳:一种存在于 B 酸中心上,使得催化剂活性降低;另一种存在于 Mo 物种上,可以与 H<sub>2</sub> 反应生成乙烯和苯。利用多种程序升温技术对 Mo/HMCM-22 催化剂上的积碳进行分析获得类似的结论<sup>[166]</sup>。

在 Mo/HZSM-5 中加入第二种金属组分对催化性能有较大影响。在催化剂中加入 W 或者 Zr 可以提高甲烷转化率和芳烃选择性,加入 V 则有相反的效果<sup>[167,168]</sup>。加入 Li 或者 P<sup>[146]</sup>,也会降低反应活性,而且 Li 的加入导致苯选择性的降低,却增加了乙烯选择性。Fe 或者 Co 改性的 Mo/HZSM-5 催化剂表现出较好的抗积碳性能和较高的芳烃选择性<sup>[152]</sup>。Pt 的加入则减少了碳物种在催化剂上的沉积,增加了催化剂的稳定性<sup>[169]</sup>。用 Ru 改性的 Mo/HZSM-5 催化剂对提高甲烷转化率和芳烃选择性都有很好的促进作用<sup>[170]</sup>。在催化剂中加入 Zn 则会降低催化剂酸性,对反应有促进作用<sup>[191]</sup>。Ga 的加入有利于 MoO<sub>3</sub> 的还原,减少了催化剂上的积碳<sup>[192]</sup>。

## 2. 金属与载体间相互作用

很多研究者对金属与载体间的相互作用进行了细致的考察。Xu(徐奕德)等人<sup>[147]</sup>用 XRD 和 BET 技术对 Mo/HZSM-5 催化剂进行研究发现,由于钼物种与分子筛间的相互作用,导致钼物种高度分散在分子筛的孔道中。利用 FT-IR 以及程序升温方法对焙烧温度的影响进行研究发现:在较低的温度(如 500 )对催化剂进行焙烧时,钼物种与酸中心(主要是 B 酸中心)作用,并部分进入分子筛孔道;在高温(700 )焙烧时,钼物种与分子筛的骨架铝发生强作用形成  $Al_2(MoO_4)_3$ ,导致催化剂活性的降低<sup>[171]</sup>。利用  $NH_4OH$  抽提法以及 XRD、BET、TPD、TPR 等技术<sup>[172]</sup>和固体 NMR 技术<sup>[173]</sup>对催化剂研究都表明钼物种与骨架铝间存在强的相互作用,而且这种作用会导致分子筛骨架脱铝,随着 Mo 负载量的增加和焙烧温度的升高,这种脱铝作用增强。而用水蒸汽进行脱铝后的 Mo/HZSM-5 催化剂则表现出卓越的芳烃选择性和抗积碳性能<sup>[188, 189]</sup>。

Solymsi<sup>[153-156]</sup>和 Lunsford<sup>[149, 150]</sup>的研究小组利用 XPS、ISS 以及 FT-IR 方法对 Mo/HZSM-5 催化剂进行研究发现:在 130 对催化剂进行焙烧时,钼物种主要是以钼酸胺晶粒(30—50 Å)的形式存在;在 500—700 焙烧处理后,钼物种高度分散在分子筛的外表面,在焙烧时水蒸汽的存在促进了钼物种的扩散,在制备和处理过程中,一部分钼物种进入分子筛孔道,这种钼物种在焙烧过程中的迁移已经被 FT-IR 和 NMR 技术所证实<sup>[174]</sup>;如果焙烧温度达到 750 ,催化剂活性明显下降,而且乙烯成为主要产物<sup>[190]</sup>。

Bao(包信和)研究组利用原位 NMR 技术研究了 Mo 与 HZSM-5<sup>[175-178]</sup>、HZRP-1<sup>[179]</sup>以及 HMCM-22<sup>[180]</sup>间的相互作用。他们首次用<sup>1</sup>H MAS NMR 原位表征在甲烷无氧芳构化过程中 B 酸中心的变化以及水和芳烃的生成。刚开始反应时,代表 B 酸中心  $\nu = 4.1$  的峰强度迅速减小,随着反应的进行,代表水和芳环氢原子的峰( $\nu = 6.8$  和  $7.9$ )明显呈现<sup>[178]</sup>。该技术生动地表述了反应过程中催化剂表面发生的变化。随后,他们又利用<sup>13</sup>C NMR 技术对 Mo/HZSM-5 以及 W/HZSM-5 催化的甲烷无氧芳构化反应进行了研究<sup>[185]</sup>。

Iglesia 等人<sup>[181-184]</sup>利用 XRD、XAS、TPO、原位 Raman 光谱和元素分析对物理混合的  $MoO_3$  和 HZSM-5 样品中钼物种的结构和酸性中心进行分析。将样品在 350 焙烧后,发现  $MoO_x$  物种迁移到分子筛的外表面;焙烧温度升至 500—700 ,钼物种进入分子

筛孔道,并与 B 酸中心作用,同时有水生成。同位素示踪实验表明,每个 Mo 原子取代一个 H 原子。在甲烷无氧芳构化反应过程中,形成的  $(Mo_2O_5)^{2+}$  物种被还原碳化形成  $MoC_x$  活性位,同时分子筛上的桥 OH 再生,释放出酸性中心。

## 3. 活性位与反应机理

甲烷无氧芳构化催化剂(Mo/HZSM-5)上的活性位和芳构化反应的机理一直是研究的热点。利用 XPS 技术,Solymsi 等人<sup>[153, 154]</sup>发现在反应后的催化剂上形成  $Mo_2C$ ,并将其归结为反应进行的关键所在,而且乙烯是反应的中间产物。通过进一步的研究,他们认为除了  $Mo_2C$ 、 $MoO_2$  的存在对甲烷的转化也有一定的促进作用<sup>[155, 156]</sup>。

Lunsford 等人<sup>[149, 150]</sup>的研究表明在反应的诱导期, $Mo^{6+}$  被甲烷还原碳化生成  $Mo_2C$ ,同时在催化剂表面形成积碳。将 Mo/HZSM-5 催化剂于 700 在  $CH_4/H_2$  混合气中进行预处理,将  $Mo^{6+}$  转变成  $Mo_2C$ ,可以消除反应的诱导期,可见生成的  $Mo_2C$  是反应活性中心;如果在预处理时只生成  $Mo_2C$ ,而没有在催化剂上形成积碳,则不能完全消除诱导期。所以他们认为,有积碳生成的  $Mo_2C$  是甲烷无氧转化的活性中心。

我国的研究人员在这方面也做了大量的工作<sup>[170, 185-187, 193-195]</sup>。他们的研究表明实现甲烷的无氧芳构化要有两种活性位:一是能够连续不断地活化甲烷的  $Mo_2C$ ,尽管在其表面形成多层碳沉积;一是能够将形成的乙烯中间体不断转化成芳烃的具有合适 B 酸中心和孔道结构的分子筛。

最近, Ichikawa 的研究组<sup>[196, 197]</sup>对 Re/HZSM-5 催化的甲烷无氧芳构化反应进行了研究。与 Mo/HZSM-5 催化剂上  $Mo_2C$  是活化甲烷的活性中心不同的是,在 Re/HZSM-5 催化剂上金属 Re 的生成是使反应进行的关键所在。

其他的研究人员<sup>[198-200]</sup>利用不同的手段对反应机理和催化剂上的活性位进行研究。有趣的是, Men(门立杰)等人<sup>[201]</sup>利用激光检测技术在反应诱导期发现常规法无法检测的痕量苯的存在,这对深入认识反应的机理有所帮助。

## 四、结束语

上世纪 60 年代石油炼制工业的蓬勃发展,为乙烯、丙烯等替代乙炔为基本原料的庞大的石油化学工业的兴起奠定了基础。由于石油资源的大量消

耗,特别是其储量并不丰富,煤炭、天然气等其它化石为原料的化工路线受到人们越来越多的关注。特别是两次石油危机的冲击,推进了非石油制化工原料技术的研究开发工作,形成 C<sub>1</sub> 化学热潮。

甲烷的直接活化转化制化工原料避免了间接法流程复杂、能耗大、生产成本低和投资大的缺点,但由于甲烷的高稳定性,其直接转化是催化科学所面临的一个挑战。该过程的研究不仅具有科学意义,而且具有战略意义。我们应该看到,经过各国科研人员的不懈努力,在甲烷的直接活化转化方面已经取得一定成绩,但离工业化还有很长一段距离。我国的科研人员在这方面也开展了大量工作,不仅首先发现甲烷的无氧芳构化,而且一直在这一领域进行较深入的研究。理论上讲,甲烷的直接转化可能会成为今后一段时间获得基本化工原料的一个重要途径。

#### 参考文献

- [1] Lunsford J H. *Catal. Today*, 2000, 63(2/4): 165—174
- [2] Gesser H D, Hunter N R, Prakash C B. *Chem. Rev.*, 1985, 85(4): 235—244
- [3] Tabata K, Teng Y, Takemoto T, et al. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 2002, 44(1): 1—58
- [4] Mackie J C. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1991, 33(1/2): 169—240
- [5] Takemoto T, He D, Teng Y, et al. *Appl. Catal. A*, 2002, 225(1/2): 177—184
- [6] Wang Y, Otsuka K. *J. Catal.*, 1995, 155(2): 256—267
- [7] Shiota Y, Yoshizawa K. *J. Chem. Phys.*, 2003, 118(13): 5872—5879
- [8] Pitchai R, Klier K. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1986, 28(1): 13—88
- [9] McCormick R L, Al-Sahali M B, Alptekin G O. *Appl. Catal. A*, 2002, 226(1/2): 129—138
- [10] Takemoto T, He D, Teng Y, et al. *J. Mol. Catal. A*, 2002, 179(1/2): 279—286
- [11] Zhang Q, He D, Li J, et al. *Appl. Catal. A*, 2002, 224(1/2): 201—207
- [12] Faraldos M, Banares M A, Anderson J A, et al. *J. Catal.*, 1996, 160(2): 214—221
- [13] Foulds G A, Gray B F. *Fuel Proc. Technol.*, 1995, 42(2/3): 129—150
- [14] Gesser H D, Hunter N R. *Catal. Today*, 1998, 42(3): 183—189
- [15] Walker G S, Lapszewicz J A, Foulds G A. *Catal. Today*, 1994, 21(2/3): 519—526
- [16] Hunter N R, Gesser H D, Morron L A, et al. *Appl. Catal.*, 1990, 57(1): 45—54
- [17] Chun J-W, Anthony R G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32(2): 259—263
- [18] Chun J-W, Anthony R G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32(5): 788—795
- [19] Chun J-W, Anthony R G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32(6): 796—799
- [20] Casey P S, McAllister T, Foger K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 33(5): 1120—1125
- [21] Bjorklund M C, Carr R W. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41(25): 6528—6536
- [22] Parmaliana A, Frusteri F, Arena F, et al. *Catal. Today*, 1998, 46(2/3): 117—125
- [23] Frusteri F, Arena F, Martra G, et al. *Catal. Today*, 2001, 64(1/2): 97—102
- [24] Kastanas G N, Tsigdinos G A, Schwank J. *Appl. Catal.*, 1988, 44(1/2): 33—51
- [25] Spencer N D. *J. Catal.*, 1988, 109(1): 187—197
- [26] Parmaliana A, Frusteri F, Mezzapica A, et al. *Chem. Commun.*, 1993, (9): 751—753
- [27] Kobayashi T, Nakagawa K, Tabata K, et al. *Chem. Commun.*, 1994, (13): 1609—1610
- [28] Lucas A, Valverde J L, Canizares P, et al. *Appl. Catal. A*, 1999, 184(1): 143—152
- [29] Otsuka K, Hatano M. *Chem. Lett.*, 1992, (12): 2397—2400
- [30] Sun Q, Di Cosimo J I, Herman R G, et al. *Catal. Lett.*, 1992, 15(4): 371—376
- [31] Weng T, Wolf E E. *Appl. Catal. A*, 1993, 96(2): 383—396
- [32] Shi C, Sun Q, Hu H, et al. *Chem. Commun.*, 1996, (5): 663—664
- [33] Alptekin G O, Herring A M, Williamson D L, et al. *J. Catal.*, 1999, 181(1): 104—112
- [34] Dai L, Teng Y, Tabata K, et al. *Chem. Lett.*, 2000, (7): 794—795
- [35] Berndt H, Martin A, Brückner A, et al. *J. Catal.*, 2000, 191(2): 384—400
- [36] Sojka Z, Herman R G, Klier K. *Chem. Commun.*, 1991, (3): 185—186
- [37] Otsuka K, Komatsu T, Jinno K, et al. *Proc. 9th Int. Cong. Catal.*, Vol. 2. Ottawa: The Chemical Institute of Canada, 1988. 915—922
- [38] McCormick R L, Alptekin G O, Herring A M, et al. *J. Catal.*, 1997, 172(1): 160—169
- [39] Hargreaves J S J, Hutchings G J, Joyner R W. *Nature*, 1990, 348(6300): 428—429
- [40] Baldwin T R, Burch R, Squire G D, et al. *Appl. Catal.*, 1991, 75(1): 153—178
- [41] Sinev M Y, Setiadi S, Otsuka K. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, 82: 357—365
- [42] Otsuka K, Wang Y, Yamanaka I, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, 81: 503
- [43] Herman R G, Sun Q, Shi C, et al. *Catal. Today*, 1997, 37(1): 1—14
- [44] Aoki K, Ohmæ M, Nanba T, et al. *Catal. Today*, 1998, 45(1/4): 29—33

- [45] McCormick R L, Alptekin G O. *Catal. Today*, 2000, 55 (5) : 269—280
- [46] Antinolo A, Canizares P, Carrillo-Hermosilla F, et al. *Appl. Catal. A*, 2000, 193(1/2) : 139—146
- [47] Yan Z, Xiao C X, Kou Y. *Catal. Lett.*, 2003, 85 (1) : 129—133
- [48] Amir-Ebrahimi V, Rooney J J. *J. Mol. Catal.*, 1989, 50 (3) : L17—L22
- [49] Otsuka K, Wang Y. *Appl. Catal. A*, 2001, 222 (1/2) : 145—161
- [50] McCormick R L, Alptekin G O, Williamson D L, et al. *Top. Catal.*, 2000, 10 : 115
- [51] Wang Y, Otsuka K. *J. Catal.*, 1997, 171 (1) : 106—114
- [52] Liu R F, Liu R S, Liew K Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106(15) : 4117—4121
- [53] Irusta S, Lombardo E A, Miró E E. *Catal. Lett.*, 1994, 29 (3/4) : 339—348
- [54] Han L, Tsubota S, Haruta M. *Chem. Lett.*, 1995, (10) : 931—932
- [55] Otsuka K, Takahashi R, Amakawa K, et al. *Catal. Today*, 1998, 45(1/4) : 23—28
- [56] Otsuka K, Takahashi R, Yamanaka I. *J. Catal.*, 1999, 185 (1) : 182—191
- [57] Tabata K, Teng Y, Yamaguchi Y, et al. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104(12) : 2648—2654
- [58] Teng Y, Ouyang F, Dai L, et al. *Chem. Lett.*, 1999, (9) : 991—992
- [59] Teng Y, Sakurai H, Tabata K, et al. *Appl. Catal. A*, 2000, 190 (1/2) : 283—289
- [60] Omata K, Fukuoaka N, Fujimoto K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 33(4) : 784—789
- [61] Arutyunov V S, Basevich V Y, Vedenev V I. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34(12) : 4238—4243
- [62] Vedenev V I, Arutyunov V S, Basevich V Y, et al. *Catal. Today*, 1994, 21 (2/3) : 527—532
- [63] Slack M W, Grillo A R. *Combust. Flame*, 1981, 40(2) : 155—172
- [64] Takemoto T, Tabata K, Teng Y, et al. *Appl. Catal. A*, 2001, 205(1/2) : 51—59
- [65] Feng W, Knopf F C, Dooley K M. *Energy Fuels*, 1994, 8(4) : 815—822
- [66] Rytz D W, Baiker A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, 30(10) : 2287—2292
- [67] Takemoto T, Tabata K, Teng Y, et al. *Energy Fuels*, 2001, 15 (1) : 44—51
- [68] Burch R, Squire G D, Tsang S C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1989, 85(10) : 3561—3568
- [69] Barbero J A, Alvarez M C, Banares M A, et al. *Chem. Commun.*, 2002, (11) : 1184—1185
- [70] Muehlhofer M, Strassner T, Herrmann W A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41(10) : 1745—1747
- [71] Kao L-C, Hutson A C, Sen A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113 (2) : 700—701
- [72] Periana R A, Taube D J, Evitt E R, et al. *Science*, 1993, 259 (5093) : 340—343
- [73] Periana R A, Taube D J, Gamble S, et al. *Science*, 1998, 280 (5363) : 560—564
- [74] Yamanaka I, Soma M, Otsuka K. *Chem. Commun.*, 1995, (21) : 2235—2236
- [75] Yamanaka I, Soma M, Otsuka K. *Kinet. Catal.*, 1999, 40(3) : 414—417
- [76] Shilov A E, Shul'pin G B. *Chem. Rev.*, 1997, 97(8) : 2879—2932
- [77] Sen A. *Acc. Chem. Res.*, 1988, 21(11) : 421—428
- [78] Waltz K M, Hartwig J F. *Science*, 1997, 277(5323) : 211—213
- [79] Wick D D, Goldberg K I. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119(42) : 10235—10236
- [80] Bromberg S E, Yang H, Asplund M C, et al. *Science*, 1997, 278(5336) : 260—263
- [81] Luinstra G A, Wang L, Stahl S S, et al. *J. Organomet. Chem.*, 1995, 504(1/2) : 75—91
- [82] Stahl S S, Labinger J A, Bercaw J E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37(16) : 2180—2192
- [83] Mylvaganam K, Bacskey G B, Hush N S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121(19) : 4633—4639
- [84] Mylvaganam K, Bacskey G B, Hush N S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(9) : 2041—2052
- [85] Johansson L, Ryan O B, Tilset M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121(9) : 1974—1975
- [86] Mizuno N, Seki Y, Nishiyama Y, et al. *J. Catal.*, 1999, 184 (2) : 550—552
- [87] Fish R H, Konings M S, Oberhausen K J, et al. *Inorg. Chem.*, 1991, 30(15) : 3002—3006
- [88] Leising R A, Kim J, Pérez M A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115(21) : 9524—9530
- [89] Crabtree R H. *Chem. Rev.*, 1995, 95(4) : 987—1007
- [90] Wada K, Yoshida K, Watanabe Y, et al. *Chem. Commun.*, 1991, (10) : 726—727
- [91] Wada K, Yoshida K, Watanabe Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1995, 91(11) : 1647—1654
- [92] Chen X, Li S. *Chem. Lett.*, 2000, (4) : 314—315
- [93] Taylor C E, Noceti R P. *Catal. Today*, 2000, 55(3) : 259—267
- [94] Han Z S, Pan W, Qiu X Q, et al. *Proc. 6th China-Japan Symp. Coal Cl Chem.*, 1998, 292
- [95] Han Z S, Pan W, Pan W X, et al. *Korean J. Chem. Eng.*, 1998, 15(5) : 496
- [96] Han Z S, Pan W, Li J L, et al. *Tsinghua Sci. Technol.*, 1996, 1(4) : 420
- [97] Zhang Q J, He D H, Han Z S, et al. *Fuel*, 2002, 81(11/12) : 1599—1603
- [98] Yan Z, Xiao C X, Kou Y A. *Catal. Lett.*, 2003, 85 (3/4) : 135—138
- [99] Yan Z, Kou Y A. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2002, 18(11) : 1048—1051
- [100] Yang C, Xu N P, Shi J. *Ind. Eng. Chem. Soc.*, 1998, 37(7) : 2601—2610



- [101] Yu L, Yuan S, Wu Z, et al. *Appl. Catal. A*, 1998, 171(2): L171—L175
- [102] Keller G E, Bhasin M M. *J. Catal.*, 1982, 73(1): 9—19
- [103] Hinsin W, Bytyn W, Baerns M. *Proc. 8th Int. Cong. Catal.* Berlin: Verlag Chemie, 1984, Vol. 3, 581—592
- [104] Ito T, Lunsford J H. *Nature*, 1985, 314(6013): 721—722
- [105] Warren B K. *Catal. Today*, 1992, 13(2/3): 311—320
- [106] Krylov O V. *Catal. Today*, 1993, 18(3): 209—302
- [107] Choudhary T V, Aksoylu E, Godman D W. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 2003, 45(1): 151—203
- [108] Deboy J M, Hicks R F. *J. Catal.*, 1988, 113(2): 517—524
- [109] Deboy J M, Hicks R F. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, 27(9): 1577—1582
- [110] Mimoun H, Robine A, Bonnardet S, et al. *Chem. Commun.*, 1988, (14): 982—984
- [111] Lacombe S, Geantet C, Mirodatos C. *J. Catal.*, 1995, 151(2): 439—452
- [112] Borchert H, Baerns M. *J. Catal.*, 1997, 168(2): 315—320
- [113] 方学平(Fang X), 李树本(Li S), 林景治(Lin J)等. 分子催化(*J. Mol. Catal.*), 1992, 6(6): 427—433
- [114] Pak S, Qiu P, Lunsford J H. *J. Catal.*, 1998, 179(1): 222—230
- [115] Lin Y S, Zeng Y. *J. Catal.*, 1996, 164(1): 220—231
- [116] Zeng Y, Lin Y S. *J. Catal.*, 2000, 193(1): 58—64
- [117] Lu Y, Dixon A G, Moser W R, et al. *Catal. Today*, 2000, 56(1/3): 297—305
- [118] Santamaria J, Menéndez M, Peña J A, et al. *Catal. Today*, 1992, 13(2/3): 353—360
- [119] Yentakakis I V, Makri M, Jian Y, et al. *Prepr.-ACS Div. Petrol. Chem.*, 1996, 41(1): 119—122
- [120] Tonkovich A L, Carr R W, Aris R. *Science*, 1993, 262(5131): 221—223
- [121] Nozaki T, Yamazaki O, Omata K, et al. *Chem. Eng. Sci.*, 1992, 47(9/11): 2945—2950
- [122] Nozaki T, Hashimoto S, Omata K, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32(6): 1174—1179
- [123] Tenelshof J E, Bouwmeester H J M, Verweij H. *Appl. Catal. A*, 1995, 130(2): 195—212
- [124] Lafarga D, Santamaria J, Menéndez M. *Chem. Eng. Sci.*, 1994, 49(12): 2005—2013
- [125] Coronas J, Menéndez M, Santamaria J. *Chem. Eng. Sci.*, 1994, 49(12): 2015—2025
- [126] Jiang Y, Yentakakis I V, Vayenas C G. *Science*, 1994, 264(5165): 1563—1566
- [127] Qiu P, Lunsford J H, Rosynek M P. *Catal. Lett.*, 1997, 48(1/2): 11—15
- [128] Yamamoto H, Chu H Y, Xu M, Shi C, Lunsford J H. *J. Catal.*, 1993, 142(1): 325—336
- [129] Driscoll D J, Martin W, Wang J X, Lunsford J H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107(1): 58—63
- [130] Buyevskaya O V, Rothaemel M, Zanthoff H W, Baerns M. *J. Catal.*, 1994, 146(2): 346—357
- [131] Jiang Z C, Yu C J, Fang X P, et al. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97: 12870—12875
- [132] Chou L, Cai Y, Zhang B, et al. *Appl. Catal. A*, 2003, 238: 185—191
- [133] Liu Y, Liu X X, Hou R L, et al. *Appl. Catal. A*, 1999, 179(1/2): L1—L4
- [134] Zhang Z L, Au C T, Tsai K R. *Appl. Catal.*, 1990, 62: L29
- [135] Tsai K R, Chen D A, Wan H L, et al. *Catal. Today*, 1999, 51: 3—23
- [136] Huang K, Chen F Q, Lu D W. *Appl. Catal. A*, 2001, 219(1/2): 61—68
- [137] Huang K, Zhan X L, Chen F Q, et al. *Chem. Eng. Sci.*, 2003, 58(1): 81—87
- [138] Schweer D, Mleczko L, Baerns M. *Catal. Today*, 1994, 21(2/3): 357—369
- [139] Pak S, Lunsford J H. *Appl. Catal. A*, 1998, 168(1): 131—137
- [140] Wang D, Rosynek M P, Lunsford J H. *J. Catal.*, 1995, 155(2): 390—402
- [141] Lapena-Rey N, Middleton P H. *Appl. Catal. A*, 2003, 240(1/2): 207—222
- [142] Seddon D. *Catal. Today*, 1990, 6(3): 351—372
- [143] Koerts T, Deelen M J A G, van Santen R A. *J. Catal.*, 1992, 138(1): 101—114
- [144] Belgued M, Pareja P, Amarglio A, et al. *Nature*, 1991, 352(6338): 789—790
- [145] Wang L, Tao L, Xie M, Xu G, Huang J, Xu Y. *Catal. Lett.*, 1993, 21(1/2): 35—41
- [146] Chen L, Lin L, Xu Z, Li X, Zhang T. *J. Catal.*, 1995, 157(1): 190—200
- [147] Xu Y, Liu S, Wang L, Xie M, Guo X. *Catal. Lett.*, 1995, 30(1/4): 135—149
- [148] Xu Y, Wong S, Liu W, Wang L, Guo X. *Appl. Catal. A*, 1996, 136(1): 7—17
- [149] Wang D, Lunsford J H, Rosynek M P. *Top. Catal.*, 1996, 3(3/4): 289—297
- [150] Wang D, Lunsford J H, Rosynek M P. *J. Catal.*, 1997, 169(1): 347—358
- [151] Liu S, Dong Q, Ohnishi R, Ichikawa M. *Chem. Commun.*, 1997, (15): 1455—1456
- [152] Liu S, Wang L, Ohnishi R, Ichikawa M. *J. Catal.*, 1999, 181(2): 175—188
- [153] Solymosi F, Erdohelyi A, Szöke A. *Catal. Lett.*, 1995, 32(1/2): 43—53
- [154] Solymosi F, Szöke A. *Appl. Catal. A*, 1996, 142(2): 361—374
- [155] Solymosi F, Szöke A, Cserényi J. *Catal. Lett.*, 1996, 39(3/4): 157—161
- [156] Solymosi F, Cserényi J, Szöke A, et al. *J. Catal.*, 1997, 165(2): 150—161
- [157] Weckhuysen B M, Wang D, Rosynek M P, Lunsford J H. *J. Catal.*, 1998, 175(2): 338—346
- [158] Zhang C, Li S, Yuan Y, Zhang W, Wu T, Lin L. *Catal. Lett.*, 1998, 56(4): 207—213

- [159] Shu Y, Ma D, Bao X, Xu Y. *Catal. Lett.*, 2000, 66 (3) : 161—167
- [160] Shu Y, Ma D, Xu L, Xu Y, Bao X. *Catal. Lett.*, 2000, 70(1/2) : 67—73
- [161] Shu Y, Ma D, Su L, Xu L, Xu Y, Bao X. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2001, 136: 27—32
- [162] Shu Y, Ohnishi R, Ichikawa M. *Chem. Lett.*, 2002, (3) : 418—419
- [163] Shu Y, Ichikawa M. *Catal. Today*, 2001, 71(1/2) : 55—67
- [164] Shu Y, Ohnishi R, Ichikawa M. *Catal. Lett.*, 2002, 81(1/2) : 9—17
- [165] Liu H, Su L, Wang H, Shen W, Bao X, Xu Y. *Appl. Catal. A*, 2002, 236(1/2) : 263—280
- [166] Ma D, Wang D, Su L, Shu Y, Xu Y, Bao X. *J. Catal.*, 2002, 208(2) : 260—269
- [167] Wang L, Xu Y, Xie M, Liu S, Tao L, Xu G. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1995, 94: 495—500
- [168] Xu Y, Wang L, Wong S, Cui W, Guo X. *Appl. Catal. A*, 1997, 152(2) : 173—182
- [169] Chen L, Lin L, Xu Z, et al. *Catal. Lett.*, 1996, 39(3/4) : 169—172
- [170] Shu Y, Xu Y, Wong S, Wang L, Guo X. *J. Catal.*, 1997, 170(1) : 11—19
- [171] Xu Y, Shu Y, Liu S, Huang J, Guo X. *Catal. Lett.*, 1995, 35(3/4) : 233—243
- [172] Xu Y, Liu W, Wong S, Wang L, Guo X. *Catal. Lett.*, 1996, 40(3/4) : 207—214
- [173] Liu W, Xu Y, Wong S, Wang L, Qiu J, Yang N. *J. Mol. Catal. A*, 1997, 120(1/3) : 257—265
- [174] Zhang J, Long M A, Howe R F. *Catal. Today*, 1998, 44(1/4) : 293—300
- [175] Zhang W, Ma D, Han X, Liu X, Bao X, Guo X, Wang X. *J. Catal.*, 1999, 188(2) : 392—402
- [176] Zhang W, Bao X, Guo X, Wang X. *Catal. Lett.*, 1999, 60(1) : 89—94
- [177] Zhang W, Ma D, Liu X, Liu X, Bao X. *Chem. Commun.*, 1999, (12) : 1091—1092
- [178] Ma D, Shu Y, Zhang W, Han X, Xu Y, Bao X. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39(16) : 2928—2931
- [179] Shu Y, Ma D, Liu X, Han X, Xu Y, Bao X. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104(34) : 8245—8249
- [180] Ma D, Shu Y, Han X, Liu X, Xu Y, Bao X. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105(9) : 1786—1793
- [181] Borry R W, Kim Y H, Huffsmith A, Reimer J A, Iglesia E. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103(28) : 5787—5796
- [182] Kim Y H, Borry R W, Iglesia E. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2000, 35/36: 495—509
- [183] Li W, Meitzner G D, Borry R W, Iglesia E. *J. Catal.*, 2000, 191(2) : 373—383
- [184] Ding W, Li S, Meitzner G D, Iglesia E. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105(2) : 506—513
- [185] Yang J, Ma D, Deng F, Luo Q, Zhang M, Bao X, Ye C. *Chem. Commun.*, 2002, (24) : 3046—3047
- [186] Zhou D, Ma D, Liu X, Bao X. *J. Mol. Catal. A*, 2001, 168(1/2) : 225—232
- [187] Ma D, Shu Y, Han X, Liu X, Xu Y, Bao X. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105(9) : 1786—1793
- [188] Lu Y, Ma D, Xu Z, Tian Z, Bao X, Lin L. *Chem. Commun.*, 2001, 2048—2049
- [189] Ma D, Lu Y, Su L, Xu Z, Tian Z, Xu Y, Lin L, Bao X. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(34) : 8524—8530
- [190] Tan P, Leung Y, Lai S, Au C. *Appl. Catal. A*, 2002, 228(1/2) : 115—125
- [191] Zhang Y, Wang D, Fei J, Zheng X. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2001, 74(1) : 151—161
- [192] Liu B, Yang Y, Sayari A. *Appl. Catal. A*, 2001, 214(1) : 95—102
- [193] Wong S, Xu Y, Wang L, Liu S, Li G, Xie M, Guo X. *Catal. Lett.*, 1996, 38(1/2) : 39—43
- [194] Ma D, Shu Y, Cheng M, Xu Y, Bao X. *J. Catal.*, 2000, 194(1) : 105—114
- [195] Ma D, Shu Y, Bao X, Xu Y. *J. Catal.*, 2000, 189(2) : 314—325
- [196] Wang L, Ohnishi R, Ichikawa M. *Catal. Lett.*, 1999, 62(1) : 29—33
- [197] Wang L, Ohnishi R, Ichikawa M. *J. Catal.*, 2000, 190(2) : 276—283
- [198] Xu X, Faglioni F, Goddard W A. *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106(31) : 7171—7176
- [199] Ha V T T, Tiep L V, Meriaudeau P, Naccache C. *J. Mol. Catal. A*, 2002, 181(1/2) : 283—290
- [200] Oshikawa K, Nagai M, Omi S. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105(38) : 9124—9131
- [201] Men L, Zhang L, Xie Y, et al. *Chem. Commun.*, 2001, 1750—1751