

苯直接催化氧化合成苯酚的研究进展

高肖汉¹, 吕雪川¹, 徐杰^{2*}

(1. 辽宁石油化工大学 化学与材料科学学院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 中国科学院大连化学物理研究所 204 组, 辽宁 大连 116023)

关键词: 直接氧化; 催化; 苯; 苯酚

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

苯酚是一种重要的、基本的有机化工原料, 在工业上具有非常广泛的应用. 苯酚可以用来生产酚醛树脂、双酚 A、己内酰胺、水杨醛、苦味酸、烷基酚、苯胺、五氯酚、己二酸和乙酰替己氧基苯胺等化工产品及中间体. 在合成纤维、合成橡胶、塑料、医药、农药、香料、涂料、染料和炼油等工业中, 苯酚都有着重要的用途. 此外, 还可以用作溶剂、实验试剂和消毒剂. 近几年来, 世界苯酚的需求量持续增长, 据统计 2006 年苯酚的需求量达到 800 万吨. 我国苯酚的需求量每年以 9% 以上的速度增长, 2006 年我国苯酚的总需求量达到 78 万吨^[1], 而国内生产能力还不能满足需求, 需要大量的进口.

目前, 苯酚在工业生产上的工艺有异丙苯法、甲苯-苯甲酸法、磺化法等. 其中异丙苯法是苯酚生产中最主要的, 也是比较成熟的方法, 世界上近 90% 的苯酚是通过异丙苯法生产的^[2]. 但该工艺需要三步化学反应, 流程长, 消耗战略性资源—丙烯, 生产成本受副产物丙酮的价格的影响, 且生产过程中有含酚废水排出, 污染环境. 我国有 85% ~ 90% 的苯酚产量是通过异丙苯法生产的^[3], 其余的是通过磺化法生产的, 存在着严重的环境污染等问题. 生产的经济效益和日益严重的环境问题不仅要求我们改进现有的生产工艺, 而且还要积极开发新的合成方法和路线. 直接催化氧化苯合成苯酚是一条绿色的、原子经济性高的合成路线, 受到国内外研究者的广泛关注, 一直是苯酚合成工艺的研发热点^[4].

在热力学上, 苯具有高度的稳定性, 难以进行

加成和氧化, 不利于 [OH] 或 [O] 的亲核反应; 易发生深度反应生成二酚或醌. 因此, 将羟基引入苯环合成苯酚被认为是合成化学中最难解决的问题之一. 解决的方法和思路就是认识苯环上羟基化过程的规律, 探索苯环上 C-H 键活化和氧化的方法, 从而提高反应过程的原子经济性和资源的利用率, 降低和减轻环境污染.

多年来, 国内外致力于研究和探索高选择性地直接催化氧化苯合成苯酚的方法和途径, 并取得很大的进展. 苯选择催化氧化制苯酚的方法主要有直接氧化法、氧化还原法、电解合成法、光催化氧化法和模拟生化法.

1 直接氧化法

直接氧化法是指苯在催化剂的作用下和氧化剂直接反应生产苯酚. 苯在温和条件下极难被氧化, 在高温下虽容易发生反应, 但也容易深度氧化成焦油状物质或完全氧化成 CO₂. 因此, 直接氧化法要研究和开发能显著降低反应温度、高选择性的催化剂. 直接氧化法的氧化剂主要有 N₂O、H₂O₂、O₂ (空气) 等. 其中 O₂ (空气) 来源最广, 价格最低; 而 N₂O 来源较少, 价格最高; H₂O₂ 居中. 因此 O₂ (空气) 是最优选的氧化剂.

1.1 以 N₂O 为氧化剂

以 N₂O 作为氧化剂, 在催化剂作用下, 将苯在气相中直接氧化生成苯酚是在 1983 年由日本学者 Iwamoto M 首先提出的^[5]. 该过程是一条典型的清洁合成路线, 副产物主要是氮气; 而且 N₂O 是生产

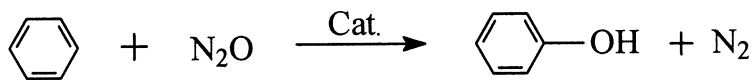
收稿日期: 2007-07-27; 修回日期: 2007-10-12.

基金项目: 国家高技术研究与发展计划 863 项目 (2004AA32G1020), 国家自然科学基金项目 (20473088).

作者简介: 高肖汉, 男, 生于 1975 年, 博士.

1) 通讯联系人, xujie@dicp.ac.cn.

己内酰胺的副产物,也是变废为宝的合成工艺.

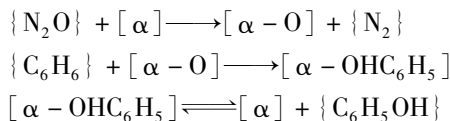


此方法所采用的催化剂主要有两类:金属氧化物催化剂和 ZSM-5 分子筛催化剂.

1.1.1 金属氧化物催化剂 Iwamoto M 等^[5]分别将过渡金属 V, Mo 和 W 的氧化物担载在硅胶、 α - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 、MgO 和 TiO_2 等载体上作为催化剂,在进料的组成比为 $V(\text{C}_6\text{H}_6): V(\text{N}_2\text{O}): V(\text{H}_2\text{O}): V(\text{He}) = 8.2: 20.3: 20.3: 52.5$, 空速 $3\,600\text{ h}^{-1}$ 条件下, 773 K 于常压固定床, 将苯直接氧化成苯酚. 当以 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 作为催化剂时, 苯的转化率 10%, 苯酚的选择性 71%. Iwamoto M 还发现向反应体系中引入适量的水有利于提高苯酚的选择性. 原因可能是加入水后, 加快了苯酚从催化剂上的扩散速度, 同时阻止苯酚的进一步氧化. Ren T 等将 FePO_4 负载于 SiO_2 作为催化剂, 进料组成比为 $n(\text{C}_6\text{H}_6): n(\text{N}_2\text{O}) = 1: 4$, N_2 为载气, 总流速为 30 mL/min , 温度在 723 K 的条件下, 苯的转化率为 6.9%, 苯酚的选择性为 89.1%^[6]. 经研究发现, 具有四面体结构的 FeO_4 在该催化反应中具有重要的作用^[7].

1.1.2 ZSM-5 分子筛催化剂 1988 年, Suzuki E 发现酸性的 ZSM-5 分子筛对 N_2O 氧化苯合成苯酚反应有较高的活性和选择性^[8], 在 573 ~ 673 K 的反应条件下, 苯酚的产率为 8% ~ 16%, 选择性接近 100%. 在相同的条件下, 酸性的 ZSM-5 分子筛引入 Na 后, 苯的转化率显著降低, 甚至完全失去活性. 这些结果说明沸石分子筛催化剂中的酸性位是活性中心.

Kharitonov 等^[9]对该反应进行广泛而深入的研究, 他们采用铁改性的 ZSM-5 分子筛作为催化剂, 固定床反应器, 接触时间为 2 s, 进料比为 $n(\text{C}_6\text{H}_6): n(\text{N}_2\text{O}): n(\text{He}) = 5: 20: 75$, 温度在 673 K 时, 苯的转化率为 50.3%, 苯酚的选择性达到 87.8%. Panov 等认为 N_2O 在活性中心的分解是该反应的控制步骤^[10], 在高温下催化剂可使 N_2O 的氧原子传递到催化剂的一个活性中心上, 将氧原子活化, 接着将氧原子传递到一个苯环上, 生成苯酚, 苯酚从催化剂上逸出, 催化剂的活性中心继续活化氧原子, 形成循环. 该反应的机理如下 ($[\alpha]$ 为活性位).



经研究证明^[11], Fe-ZSM-5 催化剂的活性与铁离子数之间的关系以铁离子浓度为 0% ~ 3% 较适宜, 进一步提高铁离子浓度, 催化剂的氧化活性并没有相应提高, 而且 Si/Al 高的催化剂有较好的活性和相应稳定的催化能力. 同时, 由于高的煅烧温度可以使铁离子渗透到催化剂孔道内, 所以在催化剂的制备过程中, 973 ~ 1 173 K 煅烧可得到较高的氧化催化活性.

实验^[12]还发现含有铁的酸性 ZSM-5 沸石催化剂用 773 ~ 1 173 K 水蒸气处理 2 h 后, 可极大地提高苯酚的产率, 抑制了苯与 N_2O 的燃烧反应, 延缓催化剂的失活时间. 通过吡啶原位吸附表征认为, 铝从骨架脱除形成路易斯酸中心, 布朗斯特酸中心转化为路易斯酸中心, 提高了催化剂活性. 并且经高温水蒸气处理, 不会破坏沸石的分子筛结构. 但处理时间过长, 可能引起活性中心胶结, 导致活性反而下降.

该工艺已经在美国建立了工业生产的实验装置, 由于目前中试取得的结果表明催化剂的连续运转周期较差, 以 N_2O 计苯酚选择性较低, 实现工业化仍存在一些尚待改进的问题.

1.2 以 H_2O_2 为氧化剂

H_2O_2 作为氧化剂完成氧化反应后, 转变为可直接排放的水, 因而被认为是对环境无害的绿色氧化剂, 在烷烃的选择性氧化中受到广泛重视. 在苯部分氧化制苯酚的研究中, H_2O_2 主要应用于芬顿试剂进行的羟基化反应和以分子筛与负载型氧化物为催化剂的催化氧化反应.

1.2.1 芬顿试剂 芬顿试剂是指由 Fe^{2+} 与 H_2O_2 组成的混合溶液, 它能产生羟基自由基进攻芳环, 从而实现芳烃的羟基化. 其反应过程主要是在 Fe^{2+} 的作用下, 使 H_2O_2 分解释放出羟基自由基, 活化的羟基自由基很容易加成到苯环上从而发生羟基化反应. Karakhanov 等^[13]将含有聚乙烯氧化物或者聚乙烯-丙烯氧化物的单丁醚与儿茶酚或 β -环糊精合成出一种大分子的配体, 并与铁离子配合得到一种

可溶于水的相转移催化剂. 在反应过程, 催化剂将苯转移到水相中并与 H_2O_2 反应后转化为苯酚, 生成的苯酚重新转移到有机相中. 使用该催化剂, 在均相反应, 苯酚的收率为 69%; 在多相反应中, 苯酚的收率 30%, 选择性为 80% ~ 90%. 该研究反应还可以解决了催化剂与产物的分离问题.

1.2.2 分子筛催化剂 自从具有独特的拓扑结构的钛硅分子筛催化剂(TS-1)合成以来, TS-1 在有机化合物的选择氧化反应中的催化作用得到广泛的研究. 在苯与过氧化氢选择氧化制备苯酚的反应中, TS-1 表现了较好的催化活性和很高的选择性. Lasszlo 等报道了在以 Si-Al-Ti 分子筛为催化剂上, 在常温的丙酮溶液中, 反应 24 h 后, 苯的转化率为 92%, 苯酚的选择性达 97%^[14]. 这是目前苯转化率最高的合成方法. 进一步的研究表明, 将 TS-1 分子筛催化剂用于三相反应(固体催化剂 + 有机底物相 + H_2O_2 水相)^[15], 在无溶剂条件下, H_2O_2 与苯进行羟基化反应时, 该体系的活性比传统的采用共溶剂的两相(固体催化剂 + 液相)体系高, 没有诱导时间, 反应速率加快, 苯转化为苯酚的选择性最高可达 96%.

苯在不同的沸石分子筛上羟基化反应的研究结果表明: H_2O_2 转化成为羟基苯的选择性按以下顺序递减: TS-1 > Fe-TS-1 > Al-TS-1 > Fe-ZSM-5 (含 Al) > Al-ZSM-5 (Fe, Al 均在骨架位), 而苯酚的选择性恰恰相反^[16]. 在酸性较强的 Fe-ZSM-5 和 Al-ZSM-5 分子筛上, 苯酚是唯一的产物, 而在前面三个分子筛上, 生成一定量的苯醌, 原因可能是苯酚在酸性的分子筛上的质子化作用, 抑制了进一步的反应.

除了 TS-1 分子筛和 ZSM-5 分子筛外, 其它类型的分子筛^[17] 也可用于苯羟基化反应. 中孔结构 V-MCM-41 分子筛及 V-MCM-48 分子筛对由苯氧化制苯酚的液相反应也表现出较高的活性. 实验结果表明, 温度为 333 K 时, V-MCM-41 分子筛活性最高; 增加酸性和升高温度, 催化剂的活性均有所提高; 微孔结构的含 V 分子筛的活性比中孔结构分子筛的活性高.

1.2.3 负载型催化剂 Stockmann 等^[18] 采用溶胶-凝胶法制备了无定形微孔金属氧化物催化剂 AMM (amorphous microporous mixed), 用于催化 H_2O_2 氧化苯的反应. 发现用以铁原子为活性中心时, 催化剂的催化活性最高. 以乙腈为溶剂, H_2O_2 的质量浓度为 30%, 反应温度为 303 ~ 333 K 条件下, 苯的

转化率底于 20%, 苯酚的选择性在 70% 左右. Xu J 等^[19] 开发了以改性天然红色黏土为载体、金属氧化物(钒、锰、铜等的氧化物)作为活性组分的催化剂, 以 H_2O_2 作为氧化剂用于苯羟基化制苯酚, 结果发现钒氧化物是活性最高的活性组分. 催化剂的表征表明: 由于钒氧化物与粘土的相互作用, 在催化剂中形成的新的桥键 V-O-Al 和 V-O-Si, 是反应的活性中心. 在优化的反应条件下, 苯的转化率 14.1%, 苯酚的选择性 94%.

此类反应的关键是羟基自由基的生成, 因此设计 H_2O_2 氧化苯制苯酚的催化剂的关键是要选用超强酸或 L 酸使 H_2O_2 产生亲电的自由基, 进攻苯环生成苯酚. 由于目前 H_2O_2 的价格仍较昂贵, 苯酚生产的原料成本将是对该路线工业化提出的最大挑战. 但是, 随着 H_2O_2 新的生产技术的不断发展和原位生成 H_2O_2 技术的出现, 成本会逐渐降低, 这条路线有希望成为合成苯酚的新工艺.

1.3 以 O_2 为氧化剂

从经济成本核算的角度讲, O_2 (空气) 是最便宜的氧化剂, 而且来源广泛, 不会产生环境污染等问题. 所以, 以 O_2 (空气) 为氧化剂直接氧化苯制苯酚是具有开发价值和应用前景的途径, 也是国内外研究开发的主要趋势. 所采用的催化剂主要是以过渡金属为活性组分为主的催化剂, 但是苯酚的收率都很低. 目前, O_2 (空气) 氧化苯制苯酚的研究方法主要有气相法和液相法.

1.3.1 气相法 气相法是高温反应, 反应过程中存在着明显的问题, 如催化剂易失活、副产物生成和产物深度氧化等. Yamanaka I 等以含 V 和 Mo 的催化剂(钒钼氧化物/ SiO_2) 用于这类反应^[20], 单独用 O_2 直接氧化苯, 苯酚的收率显著提高, 在以 $\text{V}_4\text{Mo}_8\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 和 $\text{V}_8\text{Mo}_4\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 为催化剂, 833 K、水蒸气压力大于 10 kPa 条件下, 苯酚收率为 4.3%, 选择性为 40%. Yamanaka 等^[21] 以铜改性的 ZSM-5 为催化剂, $n(\text{N}_2): n(\text{O}_2): n(\text{C}_6\text{H}_6) = 20: 5: 1.2$, 673 K, 苯酚的收率为 1.6%. 研究发现 Si/Al 大的 ZSM-5 载体可以提高苯酚选择性, Cu^+ 在反应中起至关重要的作用.

1.3.2 液相法 液相法的反应温度比较低, 可得到较高的选择性, 但是转化率低. 关键在于要设计使氧分子活化的催化剂. 催化剂的活性组分一般为贵金属.

Passoni 等^[22] 采用 Pd 负载于杂多酸, 用

$V(\text{HOAc}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2$ 的溶液作为溶剂, 氧气为氧源, 403 K, 60 bar (约 59 个大气压) 条件下, 反应 4 h, 苯的转化率为 15%, 苯酚的选择性为 70%, 该反应的 TON 为 800. Liu 等^[23] 以 TMSP (过渡金属取代的多金属氧酸盐 transition metal substituted polyoxometalate) 为催化剂, 在 323 K 温度下, 反应 12 h, 苯的转化率达到 9.2%, 苯酚的选择性为 91.8%, TON 为 25.8. 金属离子对苯的转化率的影响为 $\text{Cu} > \text{V} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Ti} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn}$, 氧气压力的升高有利于苯的转化率, 这是由于增加了苯在溶剂的溶解度引起的. 溶剂中加入环丁矾后, 苯酚的选择性得到了很大提高, 但使得苯的转化率下降了. 在以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和金属改性的 ZrO_2 为催化剂, 以乙酸作为溶剂, 直接氧化苯合成苯酚的研究^[24] 中发现了同样的现象. 在这一催化剂体系中, 只有钒对于苯酚的生成是有效的, 载体的影响为 $\text{V}/\text{ZrO}_2 > \text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{V}/\text{SiO}_2$, 在 V/ZrO_2 (钒的负载量为 0.5%) 催化剂上, 苯酚得到最高的收率. Xu J 等^[25] 研究发现四价的钒是苯与氧气合成苯酚反应的活性中心, 四价的钒通过“reductive activation”的方式还原活化分子氧以产生活性氧, 活性氧进攻苯环得到产物苯酚.

从原子经济性和绿色化学的角度出发, O_2 直接氧化制苯酚的工艺开发意义重大. 其优点是 O_2 的价格低廉, 缺点是苯酚的收率太低, 需要极大地提高催化剂的效率, 距工业化应用的要求还有很大的距离.

2 氧化还原法

在上面提及的以 O_2 为氧化剂的气相法氧化过程中, 在气相中添加一些还原性原料, 如: H_2 、 CO 、乙烯等, 控制苯酚的进一步氧化, 从而使反应的选择性得以显著的提高, 这种方法称为氧化还原法. 其中 H_2 、 CO 不仅价廉, 而且氧化产物分别是 H_2O 和 CO_2 , 不会造成环境污染.

Kunai 等^[26] 采用 $\text{Cu-Pd}/\text{SiO}_2$ 为催化剂, 在 333 ~ 413 K 反应条件下, 用 H_2 和 O_2 直接羟基化苯得到苯酚. 其机理为: 在铜离子的催化作用下, H_2 和 O_2 混合气体先生成 H_2O_2 , H_2O_2 随后分解为 2 个羟基自由基, 其中一个进攻苯环生成苯酚, 另一个生成水. Niwa 等^[27] 采用 Pd 膜装置, 将 O_2 和 H_2 分别通入膜的两侧, 在催化剂作用下原位产生 H_2O_2 氧化苯生成苯酚, 523 K 下, 苯转化率 2% ~ 16%, 苯

酚选择性 80% ~ 97%, 且大大减少了 O_2 和 H_2 直接混合发生爆炸的可能性.

氧化还原法由于无污染, 优点比较突出, 一直是研究的热点. 其重点是制备合适的催化剂和制造适合的反应器. Niwa 采用的 Pd 膜装置已经建立了工业化放大实验装置, 但结果不理想.

3 电解合成法

电解合成法是以金属离子 (通常是 Cu^+) 作为中间介质, 在 H_2 - O_2 燃料电池中, 通过电解过程将苯一步氧化生成苯酚的方法. Otsuka K 和 Yamanka I 利用电池合成出了苯酚, 以硫酸铜作为电解液, 反应温度为 300 K, 反应 3 h 后, 苯酚的收率为 0.02%, 选择性小于 70%^[28]. Cai R 等^[29] 以 PEM-FC (质子交换膜电池 Proton Exchange Membrane Fuel Cell) 作为反应器, 使 O_2 和 H_2 原位生成 H_2O_2 直接氧化苯合成苯酚, 产物只有苯酚. 在 353 K, 电流密度为 100 mA/cm^2 条件下, 苯酚的收率为 0.35%.

电解合成法受介质的影响很大: $\text{pH} < 3$ 时主要生成苯酚, 选择性高达 90%, 只有微量的对苯二酚和邻苯二酚; $\text{pH} > 3$ 时, 主要生成对苯二酚.

此方法可以通过外线路的稳压器控制反应的速率和提高产物的选择性, 而且反应体系中使用无机离子, 不存在催化剂的制备、老化问题. 是一条值得开发路线. 关键问题是要提高电解合成效率和降低电能消耗.

4 光催化氧化法

光催化反应是指某一些在吸收了光的能量后, 能够发生电子跃迁或者能级跃迁材料在光的照射下引起或促进化学反应的一类反应. 这些通常是半导体材料, 如: SnO 、 ZnO 、 TiO_2 等对光敏感的材料. 光催化反应在有机合成中有着重要的地位.

Fujishima K 等^[30] 将 Ru 的二吡啶 (bipyridine) 化合物嫁接在 FSM-16 分子筛上, 在紫外灯 (100 W, 250 ~ 600 nm) 的照射下, 室温下使苯与过氧化氢反应一步合成苯酚, 苯酚的选择性为 98%, 反应的 TON 为 430. 他们认为催化剂在光的作用下活化 H_2O_2 使之产生羟基自由基后进攻苯环, 类似于芬顿试剂的原理. Park H 等^[31] 以表面修饰的 TiO_2 作为光催化剂, 以 400 W 的氙灯作为光源. 其中以 POM (多金属氧酸盐 polyoxometalate) 修饰的 TiO_2 催化剂可使苯酚的收率达到 11%, 选择性为 70%.

光催化氧化法合成苯酚反应条件温和,而且节省能源,是一条绿色的合成路线.关键在于制备出具有高效,高选择性的光催化剂,其次还存在很多问题,如光源等,需要深入的研究.

5 模拟生化法

根据生物体内的一种氧化酶群—单加氧酶的原理,设计并合成出与其结构类似的有机化合物作为催化剂,则可能实现在常温常压下催化苯直接合成苯酚的设想.现已成功合成出了新型的氟化卟啉铁配合物—全氟四苯基卟啉铁,它对氧化剂非常稳定,可以用它在常温常压下将苯和过氧化氢一步合成苯酚.将卟啉铁胶囊化在聚甲基丙烯酸酯或负载于Al-MCM-41分子筛上^[32],在303 K,反应20 h,可得到苯酚的收率为30%,该反应的TON为1000.

此类催化剂的选择性很高,但催化剂制备比较困难,其作用机理需要进一步研究,而且很多生产技术上的问题还没有解决,工业化仍存在不少困难.

6 结 论

直接催化氧化苯合成苯酚是一条绿色的、原子经济性高的合成路线,是可持续发展战略.上面所提到的各种氧化反应过程各有其优缺点.它们的共同优点在于都选用了绿色氧化剂,副产物主要对环境无害的 N_2 , H_2O 等,且反应的原子经济性很高,反应条件一般较为温和,但实现工业应用还有许多问题有待解决.

6.1 以 N_2O 为氧化剂的合成工艺的转化率和选择性优于其它类型的氧化剂,但反应温度高,而且 N_2O 没有充足的来源,其工业应用受到限制.

6.2 以 H_2O_2 为氧化剂的合成工艺具有反应条件温和,环境友好,操作简单等优点,但是苯酚的收率低, H_2O_2 消耗大,需要开发出新型催化剂,以提高苯的转化率和 H_2O_2 的利用率.

6.3 以 O_2 (空气)为氧化剂直接氧化苯制苯酚具有原料来源广泛,成本低,环境友好等优势,也是国内外研究开发的主要趋势.但收率太低,距工业化应用的要求还有很大的距离.

参考文献:

[1] Qian Bo-zhang (钱伯章), Zhu Jian-fang (朱建芳). *Chem. Technol Market* (化工科技市场) [J], 2005, **28**

(5): 9~14

- [2] Schmidt R J. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2005, **280**: 89~103
- [3] Qian Bo-zhang (钱伯章), Zhu Jian-fang (朱建芳). *Chem. Technol. Market* (化工科技市场) [J], 2005, **28**(6): 5~8
- [4] Luo Q(罗茜), Dong L(董亮), Wang J(王金月), *et al. J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2007, **21**(2): 128~131
- [5] Iwanoto M, Hiratu J I, Kazuto M, *et al. J. Phy. Chem.* [J], 1983, **87**(6): 903~905
- [6] Ren T, Yan L, Zhang X, *et al. Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2003, **244**: 11~17
- [7] Ren Tong(任通), Yan Liang(闫亮), Zhang H(张汉鹏), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2003, **17**(5): 342~346
- [8] Suzuski E, Nakashiro K, Ono Y. *Chem. Let t.* [J], 1988, **197**: 953~956
- [9] Kharitonov A S, Sheveleva G A, Panov G I, *et al. Appl. Catal. A: Gen.* [J], 1993, **98**: 33~42
- [10] Ivanov A A, Chernyavsky V S, Gross M J, *et al. Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2003, **249**(2): 327~343
- [11] Wacław A, Nowinska K, Schwieger W. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2004, **270**(1): 151~156
- [12] Pirutko L V, Chernyavsky V S, Uriarte A K, *et al. Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2002, **227**(1~2): 143~157
- [13] Karakhanov E A, Tilippova F Y, Martynova S A, *et al. Catal. Today* [J], 1998, **44**(1~4): 189~198
- [14] Neneth L, Hyatt E, Malloy T. US 5 233 097 [P], 1993
- [15] Kumar R, Mukherjee P, Bhaumik A. *Catal Today* [J], 1999, **49**: 185~191
- [16] Dai Yan-feng (戴延凤), Liu Xi-yao (刘希尧), Sa Xue-li (萨学理). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 1998, **12**(1): 48~52
- [17] Lee C W, Lee W J, Park Y K, *et al. Catal. Today* [J], 2000, **61**(1~4): 137~141
- [18] Stockmann M, Konietzki F, Notheis J U, *et al. Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2001, **208**: 343~358
- [19] Gao X, Xu J. *Appl. Clay Sci.* [J], 2006, **33**(1): 1~6
- [20] Yamanaka I, Katagiri S, Takenaka S, *et al. Stud. Surf. Sci. Catal.* [J], 2000, **130**: 809~814
- [21] Yamannaka H, Hamada R, Nibuta H, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2002, **178**: 89~95
- [22] Passoni L C, Cruz A T, Buffon R, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1997, **120**(1~3): 117~123
- [23] Liu Y, Murata K, Inaba M. *Catal. Commun* [J], 2005, **6**: 679~683

- [24] Murata K, Yanyong R, Inaba M. *Catal. Lett*[J], 2005, **102**(3~4): 143~147
- [25] Gao X, Xu J. *Catal. Lett*[J], 2006, **111**: 203~205
- [26] Kunai A, Wani T, Uehara Y, *et al.* *Bull Chem. Soc. Jpn*[J], 1989, **62**: 2 613~2 617
- [27] Niwa S, Eswaramoorthy M, Nair J, *et al.* *Science*[J], 2002, **295**(5 552): 105~107
- [28] Otsuka K, Yamanaka I. *Catal. Today*[J], 2000, **57**: 71~86
- [29] Cai R, Song S, Ji B, *et al.* *Appl. Catal. B: Environ* [J], 2005, **61**: 184~191
- [30] Fujishima K, Fukuoka A, Yamagishi A, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2001, **166**: 211~218
- [31] Park H, Choi W. *Catal. Today*[J], 2005, **101**: 291~297
- [32] Nur H, Hamid H, Endud S, *et al.* *Mater Chem. Phys.* [J], 2006, **96**: 337~342

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综合述评等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生；用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容，本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊，每逢双月末出版，大16开本，约16万字，每册定价18.00元。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。

欢迎订阅，欢迎来稿。