

发烟硫酸中 Pd/C 催化甲烷选择氧化制甲醇

魏 新, 叶林敏, 祝明霞, 袁友珠

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建厦门 361005)

摘要: 以 PdCl₂ 为前驱体, 采用浸渍法制备了 Pd/C 催化剂, 并在发烟硫酸中考察了其催化甲烷选择氧化反应的性能, 采用 X 射线粉末衍射、X 射线光电子能谱、高分辨透射电镜和 CO 吸附等方法对催化剂进行了表征. 甲烷选择氧化反应得到的主产物硫酸单甲酯经水解后得到甲醇, 在 5% Pd/C 催化剂、Pd 用量 30 μmol、反应温度 180 °C、反应压力 4.0 MPa、反应时间 4 h 和发烟硫酸中 SO₃ 含量为 50% 的优化工艺条件下, 甲烷转化率为 23.6%、甲醇的选择性和收率分别为 69.5% 和 16.4%, 在一定程度上可实现催化剂的多次重复使用. Pd/C 催化剂上的甲烷选择氧化反应可能遵循亲电取代机理, 催化性能与 Pd 负载量、Pd 粒子尺寸和分散度等有关.

关键词: 钯; 活性炭; 负载型催化剂; 甲烷; 选择氧化; 甲醇; 发烟硫酸

中图分类号: O643/TQ54 文献标识码: A

Selective Oxidation of Methane to Methanol in Oleum over Pd/C Catalyst

WEI Xin, YE Linmin, ZHU Mingxia, YUAN Youzhu*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The selective oxidation of methane to methanol over Pd/C catalysts generated from a PdCl₂ precursor was investigated in oleum. Characterization of the catalysts was performed by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, high-resolution transmission electron microscopy, and CO adsorption. The major product in the oxidation reaction was methyl bisulfate, which was then hydrolyzed into methanol. Methane conversion of 23.6% with methanol selectivity of 69.5% and yield of 16.4% was achieved under the optimum conditions of 5% Pd/C, 30 μmol Pd, reaction temperature 180 °C, methane pressure 4.0 MPa, reaction time 4 h, and 50% sulfur trioxide concentration. After facile separation with the reactants and pretreatment, the catalyst could be reused several times with considerable stability. The selective oxidation of methane catalyzed by Pd/C catalysts in oleum possibly involved an electrophilic substitute mechanism. The catalytic performance was related to the Pd loading, dispersion, and particle size.

Key words: palladium; activated carbon; supported catalyst; methane; selective oxidation; methanol; oleum

甲烷选择氧化制甲醇一直是催化领域中具有重要学术意义和应用背景的热点和难点课题之一, 其研究工作十分活跃. 均相催化体系中甲烷的选择氧化活化已成为多相催化体系的重要补充, 由于不同溶剂中不同催化剂体系对甲烷转化的差别较大, 因

而使其内涵更加丰富. 自 1969 年 Gol'dshleger 等^[1]首次发现二价铂的配合物可以在低温下有效活化甲烷以来, 均相体系中甲烷的直接转化取得了较大的发展^[2~8], 其中比较有代表性的溶剂包括水、三氟乙酸、硫酸和发烟硫酸等. 1987 年, Shilov 等^[9]发

收稿日期: 2008-03-07.

联系人: 袁友珠. Tel: (0592) 2184565; E-mail: yzyuan@xmu.edu.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20473065); 福建省科技重大专项(2005HZ04-3).

现以含氯离子的水溶液为溶剂时 Pd^{II}/Pd^{IV} 体系可成功地将甲烷转化为甲醇。Kao 等^[10]对 Shilov 体系进行了改进,在三氟乙酸中以过氧化氢为氧化剂可以得到 1% 左右的三氟乙酸甲酯。1994 年, Lin 等^[11]采用 RhCl₃ 催化剂,在水溶液中用氧气和一氧化碳将甲烷氧化为乙酸。Yuan 等^[12]发现在过氧化氢为氧化剂、水为溶剂的温和条件下, OsCl₃ 对甲烷选择氧化反应有较好的催化性能,含氧有机总产物的转化频率值(TOF)可达 12 h⁻¹。1993 年,美国 Catalytica 公司的 Periana 等^[13]首次报道了在发烟硫酸中以硫酸汞为催化剂,将甲烷氧化为硫酸单甲酯,单程产率达 43%。继而他们用联啞淀铂配合物替代硫酸汞,使甲烷转化率达到 81%,硫酸单甲酯的选择性达到 90%^[14],这是迄今为止最好的结果。

对于硫酸和发烟硫酸中甲烷活化催化剂及其作用机理已有不少研究报道^[15~20],除上述的催化剂外,还有 Pd 粉^[15]、PdSO₄^[15]、碘化合物^[21]、金属盐^[22]、氧化物^[23]和杂多酸^[24]等。从目前的文献结果来看,硫酸体系除存在反应条件苛刻、高效催化剂昂贵和产物后处理烦琐等问题外,有关催化剂的循环使用结果也尚未见报道。本文以负载型的 Pd/C 为催化剂,在以发烟硫酸为溶剂和氧化剂的体系中,考察了催化剂的催化性能和各种工艺条件对目的产物收率的影响以及催化剂的循环使用效果,运用 X 射线粉末衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、CO 吸附和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)等手段对催化剂进行了表征,并据此探讨了可能的催化反应机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用浸渍法制备不同负载量的 Pd/C 催化剂,操作步骤如下:将活性炭(分析纯,广东汕头市西陇化工厂)在浓硝酸中回流 6 h,用去离子水洗涤至中性,筛选 20~40 目的活性炭颗粒备用;将计量的 PdCl₂(分析纯,上海化学试剂采购供应站分装厂)溶解在少量盐酸中,再将其加入到用蒸馏水润湿的活性炭载体上,调节 pH=4,搅拌过夜,蒸干后于 100 °C 烘干。如未说明,催化剂使用前均用 5% H₂/Ar 混合气于 200 °C 还原 4 h,升温速率 3 °C/min。催化剂样品记为 x Pd/C(x 为质量百分数)。

1.2 甲烷选择氧化反应

甲烷选择氧化反应在 20 ml 的高压釜中进行。

按计量投入催化剂和 50% 发烟硫酸(分析纯),封釜,用 5% Ne/CH₄ 混合气(纯度 ≥99.9%,购自福建新航工业气体有限公司)置换三次,充压至 4 MPa,加热到设定温度进行反应。反应结束后用冰浴冷却至室温,取气相样和液相样分别进行色谱和核磁共振分析;再取部分液相产物置于烧瓶中,加入 20 倍体积的水,于 90 °C 水解 3 h,冷却后取水解样进行色谱分析。

液相产物在 Bruker AVANCE 400 MHz 核磁共振波谱仪上进行定性和定量分析。尾气在岛津 GG-8A 型气相色谱仪上进行分析, TCD 检测器,色谱柱为 5A(3 m)和 Porapak-Q(3 m);液相水解产物在上海海欣 GG-920 型气相色谱仪上进行分析, FID 检测器,色谱柱为 SE-54(50 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。分别以 Ne 和环己酮作为尾气和液相水解产物的内标物进行组分定量。

1.3 催化剂的表征

XRD 分析采用 Philips 公司的 PANalytical X'pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪,测定条件为: Cu K_α(λ= 0.154 18 nm),管电压 40 kV,管电流 30 mA。样品经过干燥、研磨和制片,采用连续扫描步长 0.016 7°/步,扫描范围 10~90°,每步时间 10 s。HRTEM 观测在 Philips 公司的 FEI Tecnai 30 型透射电子显微镜上进行,激发电压 300 kV,线分辨率为 0.1 nm,点分辨率为 0.2 nm,信息分辨率为 0.14 nm。元素分析测定采用热电公司 IRIS INTREPID II XSP RADIAL 型等离子体发射光谱仪(ICP-AES),功率为 1 150 W,雾化器压力为 28 psi,高浓度积分时间 5 s,低浓度积分时间 10 s。CO 吸附测定采用麦克公司 ASAP 2010M+ C 型比表面积和孔隙分析仪,催化剂样品在 200 °C 下用氢气预还原 1 h 后,称量约 0.1 g 置于石英样品管中,于 150 °C 抽真空 3 h,用 CO 作为吸附质,于 30 °C 测定样品的 Pd 分散度。XPS 测定采用 Physical Electronics Quantum-2000 Scanning ESCA Microprobe 型谱仪,以 Mg K_α 为 X 射线辐射源(1 253.7 eV),通过能取 50 eV,以表面污染碳的 C 1s 结合能(E_b= 284.6 eV)为内标。

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂上甲烷选择氧化反应

采用 Pd/C 催化剂的甲烷选择氧化反应结束后,其气相产物的组成由色谱分析得到,发现除有未

反应的甲烷和内标物 Ne 外, 还有大量的 CO_2 ; 而在液相产物的 ^1H NMR 谱中观察到明显的可归属为硫酸单甲酯的谱峰 ($\delta = 3.90$), 但难以清晰地分辨出硫酸二甲酯和甲磺酸的信号. 图 1 是经多次累加得到的液相产物的 ^{13}C NMR 谱, 从中可以看到, 除硫酸单甲酯外, 还有微弱的可归属为硫酸二甲酯和 $\text{H}_2\text{C}(\text{OSO}_3\text{H})_2$ 碳谱峰. Michalkiewicz 等^[15] 在已发表的文献中也叙述到, 在硫酸体系中, 甲烷氧化的主要产物是硫酸单甲酯, 并伴随少量的硫酸二甲酯和 $\text{H}_2\text{C}(\text{OSO}_3\text{H})_2$ 的生成. 由于硫酸单甲酯和硫酸二甲酯均可水解得到甲醇, 并且 $\text{H}_2\text{C}(\text{OSO}_3\text{H})_2$ 的生成量非常小, 为减少核磁机时, 在每次反应结束后先取适量液相样品进行水解, 再进行色谱分析, 以生成甲醇的量来计算反应的选择性.

表 1 给出了钯黑(分析纯, 上海试剂一厂)和负载型钯催化剂对甲烷选择氧化的催化性能. 可以看出, 5% Pd/C 催化剂上的甲烷转化率是等量钯黑上的 2 倍多, 虽然钯黑上甲醇的选择性较高, 但是 Pd/C 催化剂上也可获得较高的甲醇收率, 这一结果暗示, 催化性能与钯的分散状况密切相关. 随着钯负载量的增加, 甲烷转化率和甲醇收率均呈现出上升的趋势, 当钯负载量达到 5% 以后, 甲醇收率的上升速度趋缓. 这是因为: 一方面, 对于不同钯负载量的催化剂, 若投入量相等, 体系中的钯量将随负载量的增加而增加, 亦即催化剂的活性物种数量增加, 虽然提高了甲烷的转化率, 但也加快了对产物深度氧化的速率, 造成体系中甲醇选择性随催化剂中钯负载量的增加而下降; 另一方面, 虽然负载量增加, 钯分散度下降, 有利于提高甲醇选择性, 但分散度下

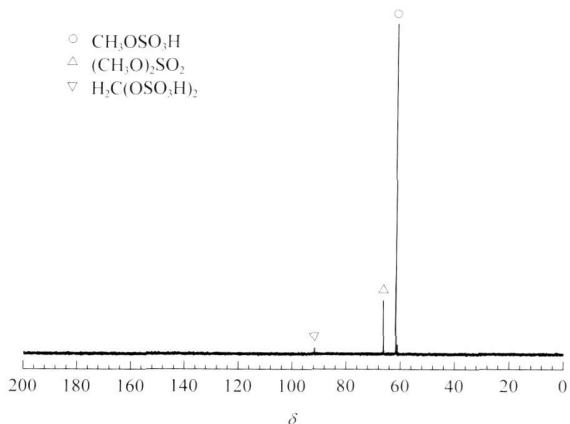


图 1 Pd/C 催化甲烷选择氧化反应液相产物的 ^{13}C NMR 谱
Fig 1 ^{13}C NMR spectrum of the crude reaction mixture of selective oxidation of methane in oleum over Pd/C catalyst

降带来的选择性的提高不足以抵消因钯量增加造成的深度氧化速率的提高, 因此, 综合结果是甲醇收率在催化剂钯负载量大于 5% 以后呈平台趋势. 从催化剂的 TOF 看, 随着钯负载量的增加, TOF 值下降, 但从甲醇收率角度看, 适量的钯负载量有利于获得较为理想的目标产物甲醇. 而用相同质量但未还原的催化剂进行反应时, 得到的甲烷转化率为 9.5%, CO_2 的选择性为 21.9%, 甲醇的选择性和收率分别为 72.0% 和 6.8%, 可见其活性比还原后的催化剂的活性低得多, 其具体原因有待进一步深入研究. 此外, 采用 5% Pd/BaSO₄ 催化剂(分析纯, 阿尔法试剂有限公司), 可以得到更高的甲烷转化率和甲醇选择性, 但在反应结束后, 该催化剂与发烟硫酸和产物难以分离. 因此, 本文选择 Pd/C 催化剂作为研究体系.

表 1 不同负载型钯催化剂上甲烷选择氧化反应的结果
Table 1 Results of selective oxidation of methane catalyzed by supported Pd catalysts

Catalyst	Pd dispersion (%)	CH_4 conversion (%)	Selectivity (%)		CH_3OH yield (%)	TOF (h^{-1})
			CH_3OH	CO_2		
Blank	—	0.5	0.0	0.0	0.0	—
Activated carbon	—	0.4	0.0	100	0.0	—
Pd black	0.3	10.3	80.1	9.9	8.3	17
1% Pd/C	42.9	9.6	71.9	21.7	6.9	71
2% Pd/C	25.2	17.3	68.8	22.0	11.9	62
5% Pd/C	21.6	23.6	69.5	20.6	16.4	34
5% PdCl ₂ /C	—	9.5	72.0	21.9	6.8	14
5% Pd/BaSO ₄	—	30.4	72.7	17.3	22.1	46
10% Pd/C	16.9	31.8	57.9	27.8	18.4	19

Reaction conditions: catalyst = 64.5 mg (Pd black = 3.2 mg, $30\mu\text{mol}$), 50% SO_3 oleum = 5 ml, reaction time = 4 h, reaction temperature = $180\text{ }^\circ\text{C}$, methane pressure = 4.0 MPa.

TOF: turnover frequency, in mole of methanol yield per mole of Pd per hour.

为了进一步考察 Pd/C 催化剂中钯粒径的影响, 我们研究了 5% Pd/C 催化剂经不同还原温度处理后的催化性能, 结果列于表 2. 可见, 随着还原温度的升高, 催化剂上钯颗粒的尺寸逐渐增大, 甲烷转化率呈下降趋势, 而产物甲醇的选择性呈上升趋势, 但甲醇收率基本稳定, 这与表 1 的结果相吻合.

表 2 不同还原温度对 5% Pd/C 催化剂的钯粒径及其催化活性的影响

Table 2 Effects of reduction temperature on Pd particle size and catalytic performance of 5% Pd/C catalyst

Reduction temperature (°C)	Particle size (nm)	CH ₄ conversion (%)	Selectivity (%)		CH ₃ OH yield (%)
			CH ₃ OH	CO ₂	
200	5.8	30.0	65.3	24.7	19.6
300	6.6	26.6	70.0	20.0	18.6
400	7.8	25.2	71.5	18.5	18.0

Reaction conditions are the same as in Table 1.

2.2 反应条件对甲烷选择氧化的影响

以 5% Pd/C 作催化剂, 考察了反应温度、甲烷压力和反应时间等工艺条件对反应的影响, 结果见图 2. 图 2(a) 显示, 随着反应温度的升高, 甲烷转化率上升, 而甲醇选择性下降. 图 2(b) 显示, 甲烷转化率随着压力的增大而增加, 而甲醇选择性先增大, 达到约 60% 时趋缓. 这可能是因为压力增大使甲烷在发烟硫酸中的溶解度增加, 因其反应速度快于产物硫酸甲酯的深度氧化速度^[4], 有利于抑制深度氧化, 因而提高了目标产物甲醇的选择性; 而当其溶解度趋于饱和时, 甲醇的选择性将不再增加. 图 2(c) 显示, 延长反应时间, 甲烷转化率提高, 但甲醇选择性呈下降趋势, 反应时间为 5 h 时, 甲醇选择性

降为 47.1%. 这是因为反应时间的延长虽然可以提高反应转化率, 但同时也增加了体系中硫酸甲酯深度氧化的机会, 最终导致甲醇选择性下降. 上述结果表明, 当采用含 50% SO₃ 的发烟硫酸时, 较理想的反应条件是: 钯负载量 5%, 甲烷压力 4 MPa, 反应温度 180 °C, 反应时间 4 h. 在此条件下, 甲烷转化率为 23.6%, 甲醇选择性为 69.5%, 甲醇收率为 16.4% (见表 1).

2.3 催化剂的循环使用结果

反应结束后, 将反应液进行水解和过滤可分离出 Pd/C 催化剂, 再经洗涤、干燥和预处理等步骤, 可将催化剂再次用于催化反应. 图 3 为 5% Pd/C 催化剂在发烟硫酸体系中循环使用的实验结果. 可见, 5% Pd/C 催化剂在多次重复使用过程中, 甲烷的转化率和甲醇的收率均有一定的稳定性. 但是由于第一次投入的新鲜催化剂用量仅为 64.5 mg, 在第 4 次使用时虽然额外加入了 5 mg 新鲜催化剂, 但甲烷转化率和甲醇收率仍较前 3 次的结果低, 因此, 除了在多次循环回收过程中有部分催化剂损失造成反应结果呈下降趋势外, 钯在反应过程中的流失应该是活性下降的另一个重要原因.

将每次循环反应的液体产物进行水解, 配制成一定浓度的溶液后用 ICP-AES 测定钯含量. 结果表明, 在第 1 次反应中, 流失于液相中的钯为 1.1% (0.035 mg Pd), 随后 3 次反应中钯的流失维持在 0.1% ~ 0.2%. 为了考察溶解钯物种对催化反应的贡献, 称取 1 mg 的 PdSO₄·2H₂O (其钯含量约为第一次反应溶液中钯流失量的 13 倍) 作为催化剂, 按表 1 的反应条件进行甲烷选择氧化反应, 反应

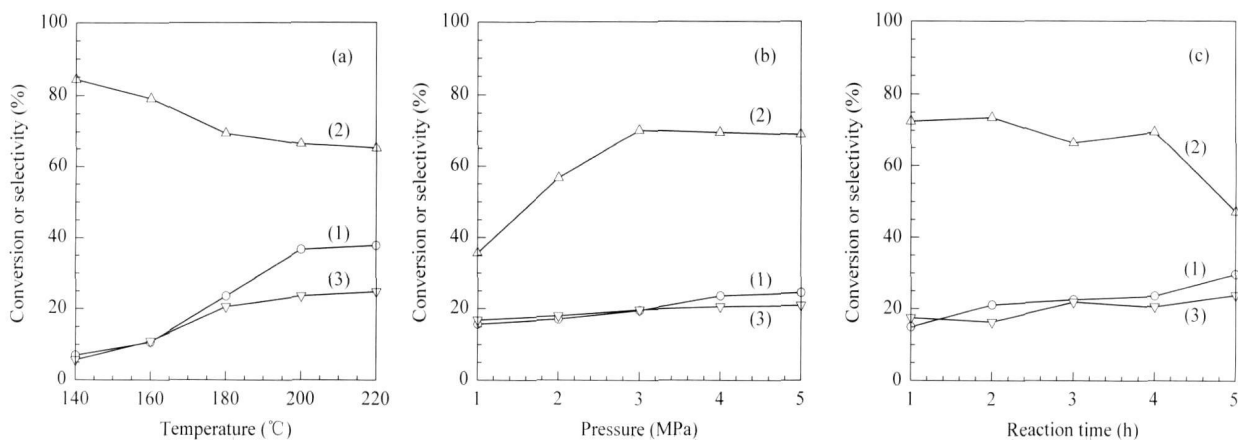


图 2 反应温度、甲烷压力和反应时间对 5% Pd/C 催化剂上甲烷选择氧化反应的影响

Fig 2 Effects of reaction temperature (a), methane pressure (b), and reaction time (c) on selective oxidation of methane over 5% Pd/C catalyst (1) Conversion, (2) Methanol selectivity, (3) CO₂ selectivity

(Reaction conditions are the same as in Table 1.)

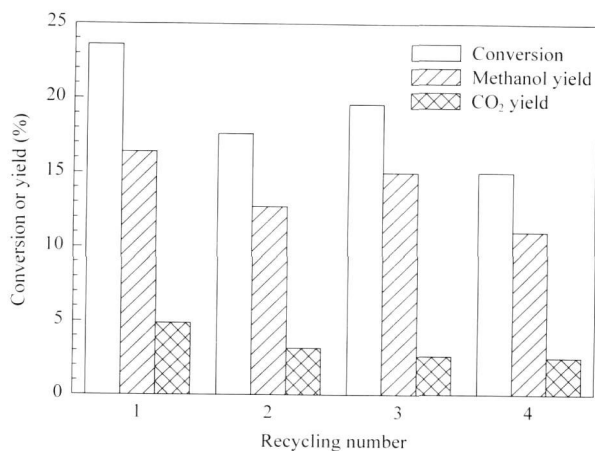


图 3 5% Pd/C 催化剂在发烟硫酸体系甲烷选择氧化反应的循环使用

Fig 3 Recycle of 5% Pd/C catalyst in selective oxidation of methane to methanol in oleum

(Reaction conditions are the same as in Table 1.)

结果为: 甲烷转化率 3.4%, 产物中 CO₂ 选择性 20.0%、甲醇选择性 61.0%, 甲醇收率 2.1%。这一结果远远低于 5% Pd/C 催化剂的初始活性, 说明在反应中起决定性催化作用的是存在于载体表面的高分散钯, 而非溶解在发烟硫酸中的钯物种。

2.4 催化剂的表征结果

图 4 是 5% Pd/C 催化剂在重复使用 4 次前后的 XRD 谱。可见, 经 4 次重复使用并经还原后, 仍可观测到金属钯的 4 个特征衍射峰, 但其强度弥散化。图 5 是 5% Pd/C 催化剂在重复使用 4 次前后的 HRTEM 照片。反应前, 催化剂中金属钯的粒径主要集中在 4~7 nm, 分布较为均匀; 而重复使用 4 次后, 金属钯的粒径明显增大, 集中在 20~70 nm。

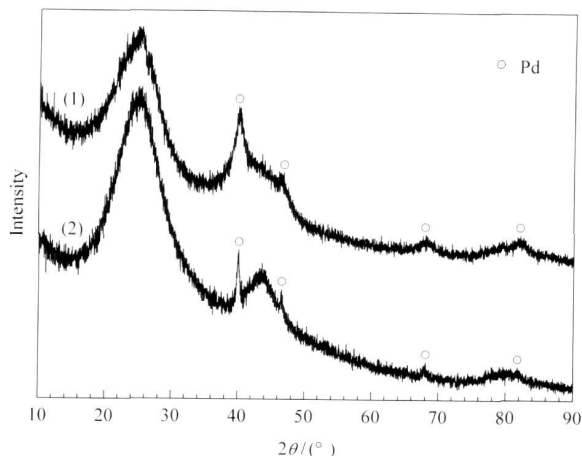
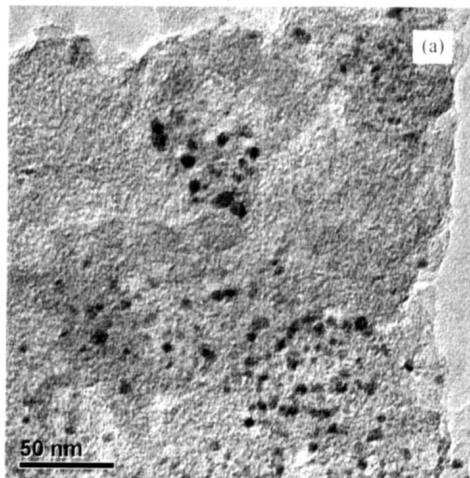


图 4 反应前后 5% Pd/C 催化剂的 XRD 谱

Fig 4 XRD patterns of 5% Pd/C catalyst before and after reaction (1) Before reaction, (2) After four recycles

这些结果说明, 经多次催化反应并经还原预处理, 将使载体表面的金属钯颗粒聚集, 粒径增大。因此, Pd/C 催化剂在多次循环使用过程中的钯粒子逐渐长大可能是催化活性下降的一个因素。

图 6 为 5% Pd/C 催化剂在反应前后的 XPS 谱。据文献报道, 结合能为 334.7 和 340.2 eV 的特征峰分别归属于 Pd⁰ 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 电子的贡献, 而结合能为 337.0 和 342.0 eV 的特征峰可分别归属于 Pd²⁺ 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 轨道电子的贡献。可见, 反应前工作态催化剂上基本没有归属为 Pd²⁺ 的特征峰, 说明此时催化剂表面的钯多半呈还原态; 在反应后的催化剂中, 除可观察到微弱的 Pd⁰ 3d_{5/2} 的特征峰, 还有明显的 Pd²⁺ 的特征结合能信号, 即反应后催化剂表面的钯以 Pd⁰/Pd²⁺ 形式共存。

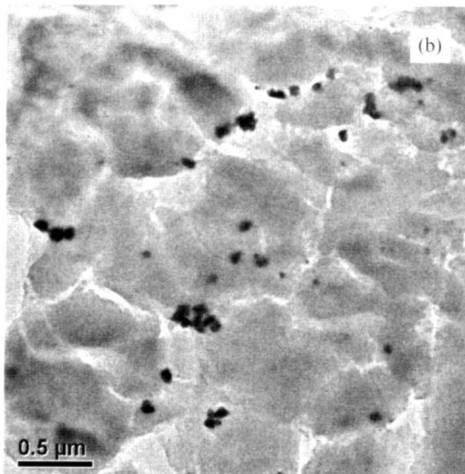


图 5 反应前后 5% Pd/C 催化剂的电镜照片

Fig 5 HRTEM images of 5% Pd/C catalyst before and after reaction

(a) Before reaction, (b) After four recycles

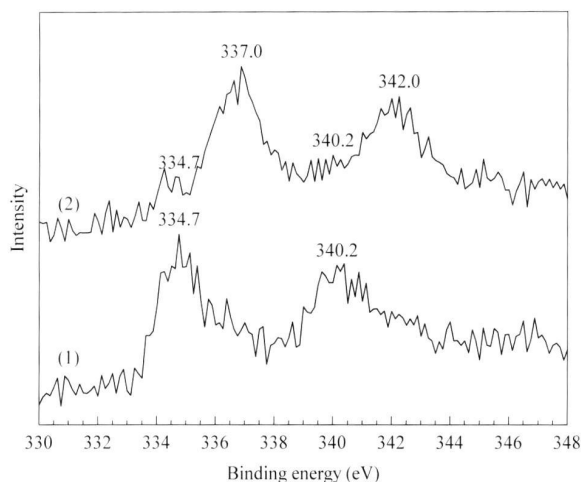


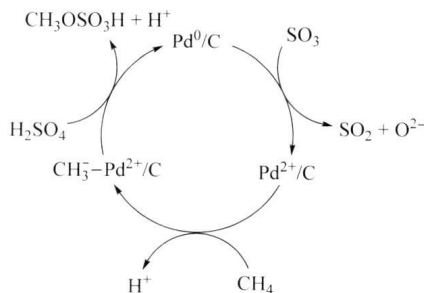
图 6 反应前后 5% Pd/C 催化剂的 Pd 3d XPS 谱

Fig 6 Pd 3d XPS spectra of 5% Pd/C catalyst before and after reaction

(1) Before reaction, (2) After four recycles

2.5 反应机理推测

根据以上实验结果, 结合 Shilov 等^[2]提出的亲电取代机理和 Michalkiewicz 等^[15]提出的发烟硫酸中钯催化甲烷选择氧化的机理, 我们认为在反应过程中 Pd/C 催化剂表面的 Pd⁰ 物种可能先被发烟硫酸中的 SO₃ 氧化成 Pd²⁺, 进而与甲烷发生亲电取代反应, 在催化剂表面生成不稳定的金属有机配合物物种 CH₃-Pd²⁺. 随后该表面物种和 H₂SO₄ 反应, 甲基被氧化得到 CH₃OSO₃H, 而 Pd²⁺ 被还原为 Pd⁰. 也就是说, Pd/C 催化剂上甲烷选择氧化反应可能遵循亲电取代机理, 可能的反应机理如图式 1 所示. 从机理可知, 担载于活性炭载体的表面 Pd⁰ 在反应过程中将易于被 SO₃ 氧化成 Pd²⁺, 但是体系中若仅有 Pd/C 催化剂而没有游离的 SO₃, 反应将难以发生.



图式 1 Pd/C 在发烟硫酸中催化甲烷选择氧化反应的可能机理

Scheme 1 A possible mechanism for selective oxidation of methane catalyzed by Pd/C in oleum

3 结论

发烟硫酸中 Pd/C 催化剂对甲烷选择氧化经硫酸甲酯制甲醇有较好的催化性能, 其催化性能与钯的负载量、分散性和粒径等密切相关. 负载量为 5% 的 Pd/C 催化剂在优化条件下, 甲烷转化率达 23.6%, 甲醇收率为 16.4%. 发烟硫酸中 Pd/C 催化剂对甲烷的选择氧化反应可能遵循亲电取代机理. 催化剂在循环使用过程中, 虽有少量钯流失造成活性下降, 但可多次使用. 这是迄今为止此类反应体系中催化剂循环使用的第一例实验结果.

参 考 文 献

- 1 Gof dshleger N F, Tyabin M B, Shilov A E, Shteinman A A. *Zh Fiz Khim*, 1969, **43**(8): 2174
- 2 Shilov A E, Shul' pin G B. *Chem Rev*, 1997, **97**(8): 2879
- 3 Sen A. *Acc Chem Res*, 1998, **31**(9): 550
- 4 Labinger J A, Bercaw J E. *Nature*, 2002, **417**(6888): 507
- 5 Michalkiewicz B, Kalucki K. *Chem Pap*, 2003, **57**(6): 393
- 6 Periana R A, Bhalla G, Tenn III W J, Young K J H, Liu X Y, Mironov O, Jones C J, Ziatdinov V R. *J Mol Catal A*, 2004, **220**(1): 7
- 7 Michalkiewicz B. *Chem Pap*, 2006, **60**(5): 371
- 8 Conley B L, Tenn III W J, Young K J H, Ganesh S K, Meier S K, Ziatdinov V R, Mironov O, Oxgaard J, Gonzales J, Goddard III W A, Periana R A. *J Mol Catal A*, 2006, **251**(1-2): 8
- 9 Shilov A E, Shul' pin G B. *Russ Chem Rev*, 1987, **56**(5): 442
- 10 Kao L C, Hutson A C, Sen A. *J Am Chem Soc*, 1991, **113**(2): 700
- 11 Lin M R, Sen A. *Nature*, 1994, **368**(6472): 613
- 12 Yuan Q, Deng W P, Zhang Q H, Wang Y. *Adv Synth Catal*, 2007, **349**(7): 1199
- 13 Periana R A, Taube D J, Evitt E R, Loffler D G, Wentrock P R, Voss G, Masuda T. *Science*, 1993, **259**: 340
- 14 Periana R A, Taube D J, Gamble S, Taube H, Satoh T, Fuji H. *Science*, 1998, **280**: 560
- 15 Michalkiewicz B, Kalucki K, Sosnicki J G. *J Catal*, 2003, **215**(1): 14
- 16 Jones C J, Taube D, Ziatdinov V R, Periana R A, Nielsen R J, Oxgaard J, Goddard III W A. *Angew Chem Int Ed*, 2004, **43**(35): 4626

- 17 Mukhopadhyay S, Zerella M, Bell A T. *Adv Synth Catal*, 2005, **347**(9): 1203
- 18 邹鸣, 颜宁, 侯思聪, 肖超贤, 寇元. 催化学报(Zou M, Yan N, Hou S C, Xiao Ch X, Kou Y. *Chin J Catal*), 2005, **26**(8): 669
- 19 Kua J, Xu X, Periana R A, Goddard III W A. *Organometallics*, 2002, **21**(3): 511
- 20 Mukhopadhyay S, Bell A T. *Chem Commun*, 2003, (13): 1590
- 21 Periana R A, Mirinov O, Taube D J, Gamble S. *Chem Commun*, 2002, (20): 2376
- 22 尹国川, 奚祖威, 曹国英, 张秀峰, 李萌. 催化学报(Yin G Ch, Xi Z W, Cao G Y, Zhang X F, Li M. *Chin J Catal*), 1997, **18**(5): 402
- 23 张秀成, 曹凯, 陈立宇, 韩玉英. 石油化工(Zhang X Ch, Cao K, Chen L Y, Han Y Y. *Petrol Technol*), 2004, **33**(9): 813
- 24 陈立宇, 杨伯伦, 张秀成, 董武, 张小平. 催化学报(Chen L Y, Yang B L, Zhang X Ch, Dong W, Zhang X P. *Chin J Catal*), 2006, **27**(6): 462

更正说明

因编辑工作失误,本刊2008, **29**(7): 592~ 594发表的文章“微波合成 a&b 取向的 T 型分子筛膜及其在渗透汽化耦合酯化反应中的应用”(作者:周汉,李砚硕,朱广奇,刘杰,林励吾,杨维慎)中图 2(d) 的标尺有误,正确的图 2(d) 标尺应同图 2(a)~ (c). 特此更正及致歉.

《催化学报》编辑部