

# 银催化剂研究进展(下)

唐永良<sup>1</sup>, 万惠霖<sup>2</sup>

(1. 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208;

2. 厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:**综述了银催化剂的发展历史、催化作用机理、制备方法、助催化剂、载体研究进展, 并对用于乙烯环氧化反应的银催化剂在不同时期的发展状况、宏观及微观催化作用机理、从原料到催化剂成品的制备过程、数十种金属及非金属助催化剂的助催化作用、载体结构及添加组分的改进等方面的最新研究成果作了阐述。

**关键词:**银催化剂; 催化作用机理; 制备; 助催化剂; 载体

## 4 银催化剂的助催化剂研究进展

银催化剂研制的重要方向是提高生成环氧乙烷的选择性, 助催化剂的添加是实现这一目标的有效手段。助催化剂的添加从开始的单一助催化剂发展到当今的含多种成分的协同助催化剂, 对提高生成环氧乙烷选择性的效果越来越好, 助催化剂已成为银催化剂的重要组成部分。

用于银催化剂的单一助催化剂和协同催化剂中的元素有碱金属、碱土金属、稀土金属、VIB 族金属、铯、铷、铊、镉、镍、铅、铟及卤素、硫、硒、磷和硼。其他多种元素可作为银催化剂的助催化剂的候选元素, 以前列元素助催化效果为佳。

### 4.1 碱金属助催化剂的优化

碱金属锂、钠、钾、铷、铯均可作为银催化剂的助催化剂的成分。铯是研究较多的助催化剂<sup>[42,43]</sup>, 铯具有助催化作用, 原因是多方面的<sup>[44,45]</sup>。银催化剂中的活性银具有催化乙烯环氧化生成环氧乙烷的功能, 也具有催化生成副产物的功能。生成的副产物包括环氧乙烷深度氧化的产物二氧化碳。环氧乙烷深度氧化对生成环氧乙烷的选择性是有害的, 铯原子的电子层结构不同于银原子, 铯元素的加入有利于改善表面银原子的分布状态, 形成有利于吸附氧物种生成的表面结构, 对环氧乙烷深度氧化产生抑制作用; 环氧乙烷异构化生成乙醛, 铯的加入<sup>[46]</sup>可以改善载体表面的化学特性, 减小载体表面的异构化活性, 阻止环氧乙烷异构化及深度氧化。铯开始作为助催

化剂<sup>[47]</sup>, 是单一组分的, 现在研究表明, 铯与另一种碱金属一同添加作为协同助催化剂, 效果更好。锂和钠是早期研究的碱金属助催化剂, 锂、钠的原子量是碱金属族中比较小的, 其最外层电子层结构与铯相似, 但是其原子量相差悬殊, 其助催化作用机理也有所不同。钾、铷原子最外层电子层含一 S 电子, 与锂、钠、铯相似, 其原子量介于钠与铯之间, 助催化作用的机理与锂、钠、铯有所不同。早期的碱金属助催化作用研究侧重于单一组分碱金属助催化作用的研究, 后期主要研究按比例配制的含多种碱金属的协同助催化剂的助催化作用。Carvalho 等研究了助催化剂铯对银催化剂结构和形态的影响<sup>[48]</sup>。张志祥等研究了铯(Cs)对银(Ag)催化剂的助催化作用<sup>[49]</sup>。A. N. Parfenov 等<sup>[50]</sup>研究了添加钾、铷、铯的银催化剂。A. N. Parfenov 等的研究表明: 用银胺溶液浸渍催化剂载体, 所用的溶液含有助催化剂、协同助剂及含氟化合物。助催化剂选用 K、Ru 和 Cs 等碱金属, 协同助催化剂选用 Mg、Ca、Zn、Cd、Al 和 La 等金属盐, 含氟物是碱金属氟化物。将制得的  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  溶解在水中缓慢地加入到单乙醇胺中, 再加  $AgNO_3$ , 用此溶液浸渍  $\alpha-Al_2O_3$ , 干燥后得到的催化剂, 用于乙烯环氧化反应, 表现出良好的选择性和稳定性。K. Nakadai 等<sup>[51,52]</sup>研制的银催化剂加入了至少一种碱金属元素。

### 4.2 碱土金属助催化剂的优化

碱土金属作为银催化剂的助催化剂, 钙和钡是研究得较多的。碱土金属主要对催化剂的活性

产生作用,但对钙与钡在催化剂中的含量应严格控制,控制在适度的范围内,钙与钡含量过高对催化剂活性有毒性作用。碱土金属作为银催化剂的助催化剂对催化剂的选择性有不利影响,将碱土金属与碱金属共同使用,可取得协同助催化剂的效果。N.里兹卡勒等<sup>[53]</sup>研制的银催化剂含有一种助催化剂组合物,该组合物由碱金属组分、硫组分、碱土金属组分和一种非必需的氟组分组成,所制得的银催化剂基本上不含铯和过渡金属化合物。N.里兹卡勒等研究了含铯的银催化剂<sup>[54]</sup>,他们最近研究的结果表明:由Cs/S/F和铯制备的催化剂在稳定性方面与由铯、硫(如硫酸盐)和氟(如氟化物)制备的标准催化剂相比较具有优势。按此法制备的催化剂,银含量为8%~15%,比表面积为0.5~3.0m<sup>2</sup>/g,载体的形状为片状、球状和环状等,当量直径为4~8mm。采用铯助催化剂制备的银催化剂用于反应中可产生83.3%或更高的选择性并表现出显著改进的稳定性。

#### 4.3 稀土金属助催化剂的优化

稀土金属位于周期表的III B族,包括钪、钇及镧系元素。钪用于银催化剂的助催化剂,在与其他元素组合而成的协同助催化剂中效果较佳,钪对银催化剂的活性及选择性均有助催作用,其用量与钙、钡相似,也必须严格控制在适度的范围内,如果超量,则会对催化剂产生毒性。钇及其他稀土金属也可用于助催化剂中,研究结果表明,它们对催化剂的选择性有助催作用。在催化剂设计时,要提高银催化剂的选择性,可选择在催化剂中添加钪及其他稀土金属作为助催化剂组分。

#### 4.4 VI B族金属助催化剂的优化

VI B族金属包括铬、钼、钨。铬、钼、钨用于银催化剂的助催化剂中,与钪相似,用于协同助催化剂中效果较佳。可与铬、钼、钨组成协同助催化剂的有碱金属和硫、金属铯等,与钼组成协同助催化剂的有碱土金属等。

#### 4.5 其它金属助催化剂的优化

其他金属助催化剂有铯<sup>[55]</sup>、铈、镉、钴、镍、钐、锆、铌。铯在协同助催化剂中效果较佳,用碱金属(如铯)、碱土金属与铯组合成协同助催化剂对银催化剂的选择性有良好的助催作用。与铯组合成协同助催化剂的还有碱金属和硫、碱金属和钼等。铯的助催化作用机理研究表明,银催化剂

中铯的存在<sup>[56]</sup>,有利于形成较多下表层溶解氧,气体氧分子生成吸附氧分子进而生成吸附氧原子。由于铯的存在,原来吸附于银表面的吸附态氧原子向银表层下扩散,这个过程导致下表层溶解氧的产生,下表层溶解氧是提高环氧乙烷生成选择性的有利氧种。SD公司的R. Nabil等<sup>[57]</sup>研究了不含铯和过渡金属的银催化剂,得到了较高的选择性和稳定性。N.里兹卡拉等<sup>[58]</sup>采用包含由临界量的碱金属组分和硫组分一起组成的促进剂组合制备银催化剂,所制得的银催化剂基本上不含铯和过渡金属组分,并任选包含氟组分。相关的研究结果有助于研究者更深入地了解含铯的银催化剂催化作用机理。铈作为银催化剂的助催化剂,应注意严格控制其用量,与钡、钙、钪相似,超量的铈对银催化剂的选择性有毒性。每一种助催化剂都有其长处和不足之处,对银催化剂的活性、选择性、寿命、稳定性等各项指标,在设计过程中,应采用优化法,使它们得到优化。助催化剂的选择与添加是银催化剂设计的一个重要组成部分。一种助催化剂可能有利于银催化剂一项性能指标的优化,却不利于甚至有害于另一项性能指标的优化,在银催化剂协同助催化剂的设计过程中,应充分研究协同助催化剂中各组分的功能,不仅分析其助催作用,而且分析其毒性作用,优化助催作用,通过各组分的适宜搭配减小协同助催化剂的毒性作用。锰和钴可单独使用作为银催化剂的助催化剂,也可混合使用作为银催化剂的协同助催化剂,锰、钴对银催化剂的活性及其寿命具有助催作用。银催化剂在使用时从投入到银催化剂的活性最高点需要一段时间,锰、钴对催化剂活性的助催作用体现在银催化剂中加入它们后,可以较快到达活性最高点。锰、钴对银催化剂的选择性具有助催作用,添加它们有利于提高乙烯环氧化反应生成环氧乙烷的选择性。含钴的银催化剂比不含钴的银催化剂具有较好的催化效率。金属镍可与铯、硫组合成协同助催化剂,银催化剂的稳定性是其性能的一个重要指标,选择性好、活性高、寿命长的银催化剂还必须要有较高的稳定性,添加镍可以提高它的稳定性。卢立义等<sup>[59,60]</sup>推出了含金属镍的银催化剂制备方法。研究表明:采用 $\alpha$ -氧化铝为载体,在其上负载金属镍、银以及助催化剂的制备方法制得的银催化剂能较好地解决催化剂的选择性和活性容易随使用时间增加

而下降的问题。铈、锆与铈、硫可以组合成协同助催化剂,对银催化剂有协同助催化作用。铈或铈与锆的混合物对银催化剂的活性、选择性、稳定性均有助催化作用,与其他助催化剂相比,铈、锆的特点是对银催化剂的助催化作用比较全面。能同时对催化剂活性与选择性、稳定性起助催化作用的助催化剂是优良的助催化剂品种。铈可与铈、氟组成协同助催化剂,用此协同助催化剂的银催化剂用于乙烯环氧化反应,其选择性和使用寿命均得到优化。

#### 4.6 非金属元素助催化剂的优化

可用于银催化剂的助催化剂的非金属元素有卤素、硫、硒、磷、硼等。卤素用作银催化剂的助催化剂,常见的是氟和氯。氟对银催化剂的选择性、稳定性有助催化作用。氟的助催化机理研究表明,银催化剂中加入它可抑制环氧乙烷的深度氧化,从而使催化剂的选择性提高。氟作为环氧乙烷深度氧化反应的抑制剂,可与多种元素组合成协同助催化剂,抑制乙烯环氧化反应的副反应,提高银催化剂的选择性。氯可与铈、铈组合成协同助催化剂,用于乙烯环氧化银催化剂中,可提高催化剂选择性,延长催化剂使用寿命。卤素也可与碱金属等组合成协同助催化剂,加入银催化剂中。硫可以与铈、铈、铈组合成协同助催化剂,或者与碱金属、碱土金属、铈组合成协同助催化剂,用于银催化剂中,具有良好的助催化效果。硒通常以阴离子形式加入银催化剂中,有助于提高其选择性。磷、硼可与铈等元素组成协同助催化剂,银催化剂用于乙烯环氧化反应,要求有适当的初始选择性,磷、硼加入银催化剂中,对其初始选择性有助催化作用。卤素、硫、硒、磷、硼是常见的银催化剂的非金属助催化剂组分。A. Knyazev 等研究了磷酸盐对银催化剂的助催化作用<sup>[61,62]</sup>。

N. Rizkalla 等研究了含氟和硫组分的银催化剂。他们在银催化剂制备过程中采用 CsOH 溶液(含 8% Cs, wt)、NH<sub>4</sub>F 溶液(含 3% F, wt)、(NH<sub>4</sub>)HS 溶液(含 1% S, wt)配制成助催化剂溶液,含氟和硫组分的助催化剂溶液与含银组分的溶液混合后得到混合浸渍液,用该混合液浸渍载体,可制得含氟和硫组分的银催化剂,所制得的银催化剂具有良好的催化性能<sup>[63]</sup>。N. Rizkalla 等还进一步研究了含硼和硫组分的银催化剂<sup>[64]</sup>以及包含碱金属化合物和硫化物成分助催化剂的

银催化剂<sup>[65]</sup>。

可用作银催化剂助催化剂组分的元素包括金属与非金属,总数达数十种。最新推出的银催化剂大部分采用含多种组分的协同助催化剂,使催化剂的总体功能得到改善。协同助催化剂的研究是银催化剂研究的重要组成部分。

## 5 银催化剂载体的研究进展

经过对不同载体的研究表明,氧化铝是银催化剂最佳载体原料。早期氧化铝载体研究及应用,大多采用大孔径、低比表面积的氧化铝载体制备银催化剂,后期采用较大比表面积的氧化铝<sup>[66]</sup>载体制备银催化剂。现在对载体的孔结构与催化剂性能的关系有了较深入的研究,从而使载体成为银催化剂研制的重要组成部分。

氧化铝载体<sup>[67]</sup>制备的一般流程为:选取氧化铝原料、致孔剂及添加剂;混和制备原料;挤出所需尺寸空心长条形;切成所需尺寸的环状形;干燥;高温焙烧,制得成品。

载体的孔结构、比表面积、机械强度、吸水性、载体内的微量元素等指标决定了载体性能的好坏。研究表明,银催化剂的氧化铝载体<sup>[68]</sup>在乙烯环氧化反应中并非完全是惰性的,载体中氟的存在与助催化剂中氟的存在作用是相同的,氟可以抑制环氧乙烷的深度氧化反应;氧化铝对环氧乙烷的异构化反应具有活性。载体孔结构、比表面积与银催化剂的催化性能有直接联系<sup>[69]</sup>。

载体的改进主要包括添加组分、载体结构的改进及控制载体中各种杂质的含量等几个方面。

### 5.1 载体中添加组分的改进

载体中的添加组分有碱金属、碱土金属、锡、锆、硅、卤化物、氟等。富含碱金属的载体对银催化剂用于乙烯环氧化反应的选择性、稳定性具有有利影响,能改善银催化剂的性能。碱土金属、锆及硅可同时加入载体中,用此种载体制备得到的银催化剂,其催化性能有明显改善。锡的化合物可与碱金属化合物共同加入载体中,在锡与碱金属的共同作用下,氧化铝载体性能得到改善,由此种载体制得的银催化剂,用于乙烯环氧化反应,其活性、选择性、稳定性均有改善。卤化物中的氟化铈添加于载体中,有助于提高银催化剂的稳定性。有些有机氟化物添加于载体中,有改善银催化剂性能的功能。氟的主要功能是抑制生成的环氧乙

烷进一步氧化,将含氟载体制备的银催化剂,用于乙烯环氧化反应,其结果是银催化剂的选择性有了提高。M. Shima 等研究了载体中的添加物,他们申请的专利<sup>[70]</sup>推出了最新研究成果:在载体中加入 0.01%~2.00% 的 CaO 和 0.01%~2.00% 的 K<sub>2</sub>O,经干燥后制得的催化剂在初始及 2400h 后均保持较高的活性。M. Shima 等<sup>[71]</sup>研究了加入硅的载体。该载体中除含 94.5% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 1.0% 的 Si 外,还添加了 4.0% 的 Zr 和 0.1% 的碱金属等。用此载体制得的催化剂用于乙烯环氧化反应,在空速 6200h<sup>-1</sup>、压力 2.1MPa、温度 230~270℃ 的反应条件下,最高选择性可达到 82.2%。金积铨等<sup>[72]</sup>研制的载体含有 0.01%~0.48% (质量分数)的锡化合物。M. Shima 等<sup>[73]</sup>研究了用 α-氧化铝加入含量在 1~70 mmols/kg 浓度范围内的碱金属制备载体,将铝化合物、硅化合物、碱金属化合物混合后制成银催化剂载体。M. Shima 等<sup>[74]</sup>研制的载体的主要成分是 α-氧化铝,选取硅和一种金属或一种化合物为添加物,所选化合物包含至少一种元素周期表的 IB 和 IIB 族元素。M. Shima 等<sup>[75]</sup>研究了添加多种添加物的载体,采用 90.0%~98.9% (质量分数)的 α-氧化铝与 0.01%~1.00% (质量分数)的至少含一种金属(包括钾和铁)的化合物(以氧化物计)、0.1%~5.0% (质量分数)的硅化合物(以氧化物计)、1%~5% (质量分数)的锆化合物(以氧化物计)为原料,可以制备性能良好的载体。卢立义等<sup>[76]</sup>在水合氧化铝或过渡相氧化铝中加入含氟化合物,先将其高温焙烧成片状晶体构型的 α-氧化铝粉,再把这种 α-氧化铝粉加入致孔剂、粘结剂,加工成型,焙烧制成氧化铝载体,获得了较好效果。用这种载体制成的银催化剂具有较高的选择性和活性。李应成等为解决以往制备技术中存在的银催化剂随着反应时间的延长,其中的银粒容易聚集,导致银催化剂不够稳定、活性不够高的问题,采用 α-氧化铝为载体,在载体制备之前、同时或之后加入铈或锆的溶胶,然后负载银和助催化剂的制备方案,制得的银催化剂用于乙烯环氧化反应较好地解决了上述问题<sup>[77]</sup>。Thorsteinson 等<sup>[78,79]</sup>对载体的制备方法作了改进,他们选用至少一种碱金属氢氧化物或至少一种碱金属和碱土金属的硅酸盐与 α-氧化铝混合制备载体。

## 5.2 载体结构的改进

致孔剂是影响载体结构的重要因素。通常高温加热后,它从固态变成气态的含碳物活性炭、石油焦等。加热后,致孔剂转变成二氧化碳、水蒸汽等挥发,颗粒占据的空间便形成空洞,进而变成氧化铝载体的孔结构。有研究者采用合成有机聚合物粉末为致孔剂,可克服传统致孔剂遗留杂质的缺点。载体结构也可以用外部条件来改变,其中采用化学方法的较多。根据制备催化剂的要求改变载体的结构,如用酸处理法可形成有利于提高催化剂性能的载体结构。A. Ayame 等<sup>[80]</sup>采用 2~18μm 大小的 α-氧化铝晶体颗粒制成新的纯晶 α-氧化铝载体,用后者可以制得改进的银催化剂。A. Ayame 等的研究表明:用孔径主要分布在 0.5~1.2μm 范围内的 α-氧化铝晶体颗粒制得纯晶 α-氧化铝载体,负载于该载体上的银催化剂对环氧化反应具有最佳的催化性能。用 Cs 和 Re 作为协同助催化剂、负载于纯晶 α-氧化铝载体上的银催化剂,对于乙烯环氧化反应显现出较高的、非常稳定的乙烯转化率和环氧乙烷生成选择性。卢立义等<sup>[81]</sup>为解决以往技术中存在的片状晶体构型的 α-氧化铝载体吸水率大、堆比重小、制成银催化剂用于乙烯环氧化反应时生成环氧乙烷的选择性低的问题,以及虽然载体也具有堆比重小、吸水率小的特点,但其 α-氧化铝粉不具有片状晶体构型的问题,采用在焙烧之前先加入氟化合物和镁化合物,后焙烧,先得到片状晶体构型的 α-氧化铝粉料,然后再加入致孔剂、粘结剂和水,再进行二次焙烧的技术方案,较好地解决了上述问题。

## 5.3 载体中杂质含量的控制

载体改进的另一个方面,是控制其中杂质的含量。载体中的各种杂质会对载体及催化剂的性能产生或大或小的影响。如氧化铝载体中的杂质钠的含量应该控制在一个适度的范围内,这样制备的银催化剂才能具有良好的催化性能。

N. Rizkalla 等<sup>[82]</sup>研究了除去氧化铝载体中钠组分的方法。他们的研究表明:经过处理的氧化铝载体,至少 25% 的表面钠离子可以被除去,取代被除去钠离子的是浓度大于 10 ppm 的锂离子。

## 5.4 载体制备方法的改进

Rizkalla 等<sup>[83]</sup>在氧化铝载体的制备过程中用

碱性溶液对其进行处理,在处理过程中,溶液的 pH 值始终保持在 8 以上。制得的载体可用于制备银催化剂,制得的银催化剂在乙烯环氧化反应制备环氧乙烷实验中评价其催化性能。N. Rizkalla 等的研究表明:用较高 pH 值溶液处理过的氧化铝载体具有较高的稳定性。张志祥等<sup>[84]</sup>研究了用于乙烯氧化生产环氧乙烷的银催化剂的氧化铝载体及其制备方法以及由该载体制得的银催化剂。李金兵等<sup>[85]</sup>在载体制备过程中,不使用造孔剂。高政等<sup>[86]</sup>在研究中采用了比例搭配合适的三水  $\alpha$ -氧化铝。卢立义等<sup>[68]</sup>为解决以往载体制得的银催化剂活性还不够高的缺陷,通过将  $\alpha$ -氧化铝载体用碱性物质进行碱处理对载体进行改进,较好地解决了该问题。碱处理包括溶液或气体两种方式,碱性物质用量以载体重量百分比计为 0.01% ~ 500.00%,处理温度为 30 ~ 800℃,处理时间为 1~30h,碱处理后的载体用水洗涤至流出液为中性,干燥。用这种载体制成的银催化剂用于生产环氧乙烷,具有反应温度低、反应活性高的优点,同时保持催化剂的高选择性。A. Shobu 等将氧化铝在 500~2000℃ 温度下进行热处理,然后用氢氟酸处理,进一步加热到 1000~2000℃ 温度进行热处理可制得改进的载体<sup>[87]</sup>。

### 5.5 载体的预处理

T. Iwakura 等在银催化剂的制备过程中,对载体进行了预处理,改善了载体的性能。他们用包含锂化合物和铯化合物的溶液对多孔载体进行预处理,将负载于经过预处理的载体上的银催化剂用于乙烯环氧化反应,具有良好的选择性<sup>[88]</sup>。

Schmitz 等将载体原料浸入搅拌的浓度为 0.1M 的  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液中 20h 后,将溶液移去,使载体与溶液分离,载体用脱离子水冲洗,再用同样浓度的  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液处理 6h,移去溶液,用脱离子水冲洗载体,在 150℃ 温度下干燥,然后在 700℃ 温度下煅烧 6h,煅烧后的载体冷却后再浸入同样浓度的  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液中 20h,然后冲洗,在 150℃ 温度下干燥,可制得性能优良的载体,以上步骤重复进行可使载体性能进一步优化<sup>[89]</sup>。

A. 施米茨等在银催化剂制备过程中在载体上沉积银之前对载体进行水处理<sup>[90]</sup>。

## 6 结 语

银催化剂经过七十余年的发展,有了很大进

步,在催化剂的制备方法、助催化剂的添加、载体的改进诸方面研究均有进展<sup>[91,92]</sup>。用环氧乙烷作原料制备乙二醇有催化水合法<sup>[93]</sup>和碳酸亚乙酯法<sup>[94]</sup>,环氧乙烷催化法合成乙二醇使用多种类型的催化剂<sup>[95-97]</sup>。全世界聚酯<sup>[98-101]</sup>纤维的生产每年需要大量的乙二醇<sup>[102]</sup>。作为乙烯环氧化反应制备环氧乙烷的唯一催化剂,银催化剂受到世界上多家公司的重视。英荷 Shell 公司、美国 UCC 公司、美国 SD 公司、日本触媒株式会社 (NSKK)、中国石油化工股份有限公司燕山分公司等是银催化剂的主要研究和生产公司。提高银催化剂的选择性是传统均匀型银催化剂的一个重要研究方向,W. Evans<sup>[103]</sup>等研究了在高选择性银催化剂上乙烯的环氧化反应。要提高银催化剂的选择性、活性、寿命、稳定性各项指标,必须提升银催化剂的整体性能,从基础研究入手,对银催化剂研制的各个步骤进行优化,使银催化剂不断向前发展。

### 参考文献:

- [42] Podgornov E A, Prosvirin I P, Bukhtiyarov V I. Cs-O Complexes on silver [J]. J Mol Catal A, 2000, 158(1): 337-343.
- [43] Epling W S, Hoflund G B, Minahan D M. Cs-Promoted catalysts[J]. J Catal, 1997, 171(2): 490-497.
- [44] Bukhtiyarov V I, Prosvirin I P, Kvon R I, et al. Cs-O Complexes on Ag Surfaces [J]. Appl Surf Sci, 1997, 115(2): 135-143.
- [45] Minahan D M, Hoflund G B, Epling W S, et al. Cs-Promoted Catalysts(3)[J]. J Catal, 1997, 168(2): 393-399.
- [46] Hoflund G B, Minahan D M. Cs-Promoted Catalysts(2) [J]. J Catal, 1996, 162(1): 48-53.
- [47] Minahan D M, Hoflund G B. Cs-promoted Catalysts(1) [J]. J Catal, 1996, 158(1): 109-115.
- [48] Carvalho, M C N A, Perez C A, Simno R A, et al. The promoting effect of cesium [J]. Anais Da Academia Brasileira de Ciencias, 2004, 76(1): 19-27.
- [49] 张志祥, 李金兵. 绝对银催化剂的助催化作用[J], 石化技术, 2004, 11(2): 59-61.
- [50] Parfenov A N, Parfenov V V, Sololov V S, et al. Silver-based catalyst [P]. RU 2177829, 2002-01-20.
- [51] Nakadai K. Catalyst preparation method [P]. JP2002126526, 2002-05-08.
- [52] Nakadai. Method for preparing catalyst [P]. JP2002126527, 2002-05-08.
- [53] 里兹卡拉 N, 帕克 S, 施米茨 A D. 环氧乙烷催化剂 [P]. CN1383915, 2002-12-11.
- [54] 里兹卡拉 N, 帕克 S, 施米茨 A D. 环氧乙烷催化剂 [P].

- CN1383915, 2002-12-11.
- [55] Yang J, Den J F, Yuan X H, et al. Rhenium as a Promoter[J]. Appl Catal A, 1992, 92(2):73-80.
- [56] Deng J F, Yang J, Zhang Sh, et al. Promoting Effects of Re and Cs [J]. J Catal, 1992, 138(1):395-399.
- [57] Nabil R, Pak S, Andrew D S. A silver catalyst [P]. US0107410, 2002-08-08.
- [58] 里兹卡拉 N, 帕克 S, 施米茨 A D. 环氧乙烷催化剂[P]. CN1438920, 2003-08-27.
- [59] 卢立义, 顾国耀, 程远琳等. 银催化剂[P]. CN1400053, 2003-03-05.
- [60] 卢立义, 顾国耀, 翁漪等. 含金属镍银催化剂[P]. CN1400054, 2003-03-05.
- [61] Knyazev A, Boronin A, Vodyankina O, et al. Promotion of silver catalysts(1) [J]. Kinetics and Catalysis, 2005, 46(1):144-150.
- [62] Knyazev A, Magave O, Vodyankina O, et al. Promotion of silver catalysts(2) [J]. Kinetics and Catalysis, 2005, 46(1):151-156.
- [63] Rizkalla N, Pak S, Schmitz A. Ethylene oxide catalyst[P]. US20020107410, 2002-08-08.
- [64] Rizkalla N. Ethylene oxide catalyst [P]. US20040215026, 2004-10-28.
- [65] Rizkalla N. Ethylene oxide catalyst [P]. MXPA02010245, 2003-05-23.
- [66] Mao C F, Vinnice M A. High Surface Area Aluminas(3)[J]. Appl Catal A, 1995, 122(1):61-76.
- [67] Hoflund G B, Minahan D M. Ion-Beam Alumina-supported silver catalysts [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 1996, 118(1-4):517-521.
- [68] 卢立义, 顾国耀, 程远琳等. 生产环氧乙烷银催化剂载体的制备方法[P]. CN1467022, 2004-01-14.
- [69] Goncharova S N, Paulshtis E A, Bal'zhinimaev B S. Support and Cs promoter[J]. Appl Catal A, 1995, 126(1):67-84.
- [70] Shima M, Takada H. Vapor-phase oxidation [P]. JP47851, 2003-02-18.
- [71] Shima M, Takada H. Catalyst and process [P]. EP1308442, 2002-02-11.
- [72] 金积铨, 张志祥, 高政等. 催化剂载体[P]. CN1361105, 2002-07-31.
- [73] Shima M, Takada H. Carrier for catalyst [P]. US20020103390, 2002-08-01.
- [74] Shima M, Takada J. Silver catalyst [P]. JP2005052838, 2005-03-03.
- [75] Shima M, Takada H. Catalyst for production of ethylene oxide [P]. US20030092922, 2003-5-15.
- [76] 卢立义, 顾国耀, 程远琳等. 银催化剂载体 [P]. CN1340381, 2002-03-20.
- [77] 李应成, 卢立义, 顾国耀. 负载型银催化剂 [P]. CN1400048, 2003-03-05.
- [78] Thorsteinson E M. Modified alumina carriers[P]. WO2005023417, 2005-03-17.
- [79] Thorsteinson E M, Bhasin M M, Liu A, et al. Improved alumina carriers[P]. WO2005023418, 2005-03-17.
- [80] Ayame A, Uchida Y, Ono H, et al. Epoxidation of Ethylene [J]. Appl Catal A, 2003, 244(1):59-70.
- [81] 卢立义, 顾国耀. 银催化剂载体[P]. CN1351902, 2002-06-05.
- [82] Rizkalla N. Ethylene oxide catalyst [P]. US 20030191019, 2004-10-28.
- [83] Rizkalla N. Ethylene oxide catalyst [P]. US 20040214719, 2004-10-28.
- [84] 张志祥, 陈建设, 金积铨等. 银催化剂的载体 [P]. CN1511632, 2004-7-14.
- [85] 李金兵, 张志祥, 金积铨等. 银催化剂的载体 [P]. CN1634652, 2005-07-06.
- [86] 高政, 金积铨, 张志祥等. 银催化剂的载体 [P]. CN 1511633, 2004-7-14.
- [87] Shobu A, Shima M, Takada J. Carrier of catalyst [P]. JP2002136868, 2002-05-14.
- [88] Iwakura T, Imamoto T, Nakashiro K. Catalyst for production of ethylene oxide [P]. EP1529565, 2005-05-11.
- [89] Schmitz A D. Ethylene oxide catalyst carrier preparation [P]. US20030171215, 2003-09-11.
- [90] 施米茨 A. 环氧乙烷催化剂载体[P]. CN1638862, 2005-07-13.
- [91] 苗静, 王延吉. 银催化剂 [J]. 工业催化, 2005, 13(4):44-47.
- [92] 金积铨. 银催化剂 [J]. 石化技术, 1999, 6(2):65-68.
- [93] 李应成, 何文军. 环氧乙烷催化水合 [J]. 工业催化, 2002, 10(2):38-45.
- [94] 李应成, 何文军, 陈永福. 合成乙二醇 [J]. 工业催化, 2002, 10(4):40-44(29+).
- [95] 唐永良. 合成乙二醇 [J]. 合成纤维, 2005, 34(11):23-27.
- [96] Li Y Ch, Yan Sh R, Yang W M, et al. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis A, 2005, 226(2):285-290.
- [97] Li Y Ch, Yan Sh R, Yue B, et al. Hydration [J]. Applied Catalysis A, 2004, 272(1-2):305-310.
- [98] Cannon K C, Seshadri S R, Dirks R R. Polyester polycondensation [P]. US6380348, 2002.
- [99] Dowling C M, Chen B, Seshadri S R. Polyester polycondensation [P]. US6372879, 2002.
- [100] Wiegner J P, Eckert R, Voerckel V, et al. Catalyst systems [P]. US6828272, 2004.
- [101] Ban D M, Wang Y Z, Yang B, et al. A novel non-dripping oligomeric flame retardant [J]. European Polymer Journal, 2004, 40(8):1909-1913.
- [102] 沈菊华. 乙二醇生产 [J]. 化工科技市场, 2003, 26(6):12-15.
- [103] Vans W, Chipman P. Epoxidation of ethylene [P]. US20030139633, 2003-07-24.