

M-VPO(M=Te, Nb, Ce)上丙烷氧化的研究

江 桥 赵 静 季伟捷* 张志炳

(南京大学化学化工学院介观化学教育部重点实验室, 南京 210093)

摘要: 应用有机相法制备钒磷复合氧化物, 并通过浸渍法引入 Ce, Te, Nb 添加组分。采用低温氮吸附-脱附、XRD、TPR 等手段进行了表征。结果表明, 采用浸渍法制备的 M-VPO(M=Ce, Te, Nb)其主要晶相为焦磷酸氧钒 $[(VO)_2P_2O_7]$ 。催化剂的性能与添加组分的种类和含量密切相关。不同添加组分及含量明显改变了样品的微观结构及氧化还原能力, 进而影响其催化反应行为。

关键词: 钒磷复合氧化物; 选择氧化; 丙烷; 丙烯酸

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)09-1474-06

Propane Oxidation over M-VPO(M=Nb, Ce, Te) Catalysts

JIANG Qiao ZHAO Jing JI Wei-Jie* ZHANG Zhi-Bing

(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: The VPO catalysts prepared in organic media were doped with Te, Ce and Nb in different loadings via impregnation method. The dopants with higher contents enhanced oxidation ability of the catalyst, especially for the Te doped one. H_2 -TPR results indicate that the reactivity of M-VPO lattice shows the following trend: Ce-VPO~Nb-VPO<Te-VPO. However, the conversion of propane does not simply follow this tendency, suggesting that activation and conversion of propane is closely related to certain lattice oxygen in catalysts. The dispersion of dopants over VPO base varies with dopant content, and consequently, influences the dopant-VPO interaction, which in turn affects the catalytic behavior of the catalyst: (a) Nb dopant significantly increases the reactivity of the catalyst, but notably decreases the selectivity to AA owing to the enhanced deep oxidation; (b) the lattice oxygen associated with Te dopant may involve the oxygen insertion reaction to generate acrylic acid (AA) product, thus increases the AA selectivity; (c) the Ce dopant with high concentration also increases deep oxidation of the catalyst. However, the appropriate amount of Ce dopant($n_{Ce}:n_V=0.02$) shows a promotion effect on AA formation.

Key words: VPO; selective oxidation; propane; acrylic acid

丙烯酸及其酯是重要的有机化工原料, 广泛应用于涂料、化纤、纺织、轻工等行业^[1-3]。目前丙烯酸的生产方法主要是丙烯二步氧化法。丙烷是油田气、天然气和炼厂气中的主要组分, 来源丰富, 与丙烯相比价格便宜。由于正丁烷选择氧化制取顺酐工艺路线的巨大成功, 人们期望能由丙烷直接选择氧化制取丙烯酸。

与丙烯氧化路线相比, 丙烷一步氧化法具有以下困难: 丙烷属饱和烷烃, 分子反应性低, 这要求催化剂在活化丙烷的同时能降低产物的进一步氧化; 反应过程涉及 8 个电子转移, 要求催化剂具有氧化还原性、酸碱性等多种功能配合。对催化剂的活性相、活性位等表体特征以及催化剂的烧结、活性组分的流失等尚需进一步深入研究^[4]。

收稿日期: 2008-04-16。收修改稿日期: 2008-06-20。

国家自然科学基金(No.20673052), 江苏省自然科学基金(No.BK2006112)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jiwj@nju.edu.cn; Tel: 025-83686270

第一作者: 江 桥, 男, 27 岁, 博士生; 研究方向: 催化化学。

丙烷一步氧化制取丙烯酸的有效催化剂大体上分为三类^[3]:(1)钒磷氧类(VPOs),该类催化剂对丁烷选择氧化制顺酐反应非常有效^[5-11];(2)杂多酸及其盐类(HPCs)以及(3)复合金属氧化物类(MMOs)^[12]。Ai, Lin 和 Landi 等^[4,13-17]对 VPO 催化剂上氧化丙烷制丙烯酸开展了相关的研究,国内在应用掺杂 VPO 催化剂方面也有一些探索研究^[19,20]。近期也有一些发展新型 VPO 催化剂的报道^[21-23]。系统地考察添加组分种类以及含量对 VPO 催化剂上丙烷一步氧化性能的影响的研究报道还较少^[24-26]。Wang 等^[24]研究了 Co, Bi, Mo 等组分对 VPO 催化剂性能的影响,发现它们并未促进丙烯酸的生成。Deng 等^[25]发现引入一定量的 Zr 组分提高了丙烯酸的选择性。Ieda^[26]研究了 Sb, Ti, Zr 等对 VPO 催化剂活性和选择性的影响,发现 Sb, Ti 和 Zr 组分有利于丙烯酸的生成,并且认为丙烯酸的选择性与表面的 Lewis 酸性直接相关。本研究采用有机相法制备 VPO 催化剂基体,重点考察 Nb, Te, Ce 元素作为添加组分,研究添加组分种类和载量对催化剂物性以及反应性能的影响,并试图建立结构-性能之间的关联。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

称取 3.2g V_2O_5 ,加入 35 mL 异丁醇和 35 mL 苯甲醇,于 140 °C 下回流反应 5~6 h,按 1.1/1 的 P/V 原子比加入 85% 的磷酸。反应 12 h 得蓝色悬浊液。抽滤,洗涤,按照水:固体的质量比为 9:1 将 VPO 前体在 80 °C 处理 6~10 h,再抽滤、洗涤,于空气中 120 °C 烘干。采用浸渍法引入添加组份:按化学计量比量取一定体积的相应金属离子盐溶液,将 VPO 前体等体积浸渍,于烘箱中 120 °C 烘干。样品再经压片,破碎,筛分,取 20~40 目(841~420 μm)备用。催化剂活化条件为:以 2 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率升至 430 °C,活化 12 h,降温至 400 °C,再活化 0.5 h。

1.2 反应性能评价

反应性能评价是在微反固定床-在线色谱联用装置上进行,反应器为内径 6 mm 的 U 型管,催化剂用量为 0.5 g,空速 1700 h^{-1} ,反应气组成为 $\text{C}_3\text{H}_8\text{:O}_2\text{:He}=1.5\text{:}30.0\text{:}10.5\text{:}58.0$ (体积比)。反应气经质量流量计通入催化剂床层,反应尾气由十通采样阀采样进入上海精密仪器有限公司 GC122 型气相色谱仪和惠普 1490 型气相色谱仪进行分析。其中丙烷及其含氧衍生物用 GC122 气相色谱仪的 FID 检测器分析

(180 °C),分析柱为 HP FFAP 毛细管柱(0.32 mm $\times$ 0.5 $\mu\text{m}\times$ 25 m),分流进样,分流比 $\sim$ 90。不锈钢填充柱(Alltech Heyesap D, 124~150 μm , 3 mm $\times$ 4 m)用来分析 CO_2 、 C_3H_8 和 C_3H_6 (TCD 检测器, 100 °C),载气:氦气,流速:15 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。GC122 色谱采用程序升温方法分析:先在 40 °C 下恒温 5 min,然后以 5 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 140 °C,保持 20 min。 CO 和 O_2 采用惠普 1490 型气相色谱仪的 TCD 分析(180 °C),不锈钢填充柱(5A 分子筛, 150~178 μm , 3 mm $\times$ 2 m),载气:氦气,流速:20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱温 40 °C,恒温分析。

1.3 催化剂表征

XRD 物相分析在 Rigaku D-MAX 粉末衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.15418\text{ nm}$);石墨单色器滤波,闪烁计数器记录衍射强度。X 射线管电压为 30 kV,电流 30 mA,分辨率(半高宽) $<0.07^\circ$, 2θ 范围 $10^\circ\sim70^\circ$ 。TPR 测定在自组装的程序升温还原装置上进行。样品量约为 50 mg。还原气为 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 混合气,含 5vol% H_2 ,流速 40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温速度 5 °C $\cdot\text{min}^{-1}$,还原温度范围为室温 $\sim$ 800 °C,并在 800 °C 保持 40 min。催化剂比表面积在 ASAP2020 型吸附仪上测定(BET 法),样品在 He 中 300 °C 恒温抽空处理 4 h。XPS 表征在 VG ESCALAB MK II 电子能谱仪上进行,采用 $\text{Mg K}\alpha$ 射线(1253.6 eV),高压 12 kV,发射电流 20 mA,通能 20 eV。以 C1s 结合能 284.6 eV 为参比校正各元素的电子结合能。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 催化剂物相组成

图 1 为不同种类及不同含量添加组分的 VPO 催化剂的 XRD 图。由图可见,样品的主要晶相是焦磷酸氧钒相 $[(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7]$,对应的 2θ 值为 22.77° , 28.21° , 29.73° , 33.52° , 36.48° 和 43.06° ,相应的 d 值为 0.440、0.360、0.342、0.307、0.284、0.246 nm。其中 $2\theta=22.77^\circ$, 28.21° , 29.73° 的峰分别对应于(200)面, (024)面和(032)面。在 M-VPO 样品的 XRD 图中没有出现添加组分相应氧化物的衍射峰,表明添加组分高分散在 VPO 基体上。对于含不同添加组分的样品,其相对衍射峰强度及半峰宽(尤其是(200)和(024)晶面)有所改变,而且添加组分的载量影响也有所不同(图 1b、1c)。反映出添加组分的种类与含量对 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 物相的微观结构具有不同的影响。掺杂 VPO 催化剂 XRD 衍射峰强度较弱,这可能是由于

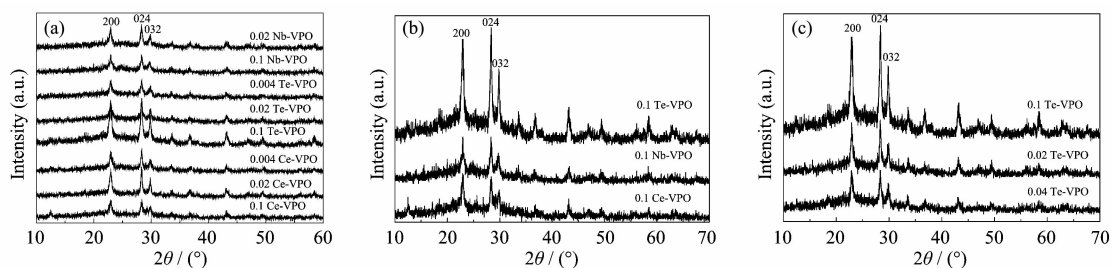


图 1 (a) M-VPO 催化剂的 XRD 图(0.1, 0.02 和 0.004 表示添加元素 Te, Ce, Nb 与 V 的原子比分别为 1:10, 1:50 和 1:250), (b) M-VPO($n_M/n_V=1:10$) 催化剂的 XRD 图, (c) Te-VPO 催化剂的 XRD 图

Fig. 1 (a) XRD patterns of the M-VPO catalysts (0.1, 0.02 and 0.004 denote the atomic ratio of M/V ($M=Te, Ce, \text{ or } Nb$) = 1:10, 1:50, and 1:250, respectively), (b) XRD patterns of M-VPO catalysts ($n_M/n_V=1:10$), (c) XRD patterns of Te-VPO catalysts with different Te contents

VPO 基体经浸渍制备后结晶性有所降低, 在其他 X 射线衍射仪上的测量也获得了同样的结果。

2.1.2 催化剂的还原性质

丙烷在 VPO 催化剂上的氧化反应遵循氧化还原(redox)机理, 因此催化剂的氧化还原性质对催化剂的反应行为具有重要影响。采用程序升温还原技术(TPR)考察了催化剂的还原性质。图 2、图 3 分别为 $n_M/n_V=1:10$ 和 $n_M/n_V=1:50$ 的 M-VPO 催化剂的 H_2 -TPR 曲线。由图可见, M-VPO 催化剂在 400 °C 左右即开始耗氢。Ce-VPO 和 Nb-VPO 催化剂主要还原峰温位于 600、750 °C 左右, 说明催化剂中含有不同的晶格氧物种(也即与金属离子相互作用构成晶格点阵的 O^{2-} 离子)。600、750 °C 左右的还原峰可能对应于催化剂中 V^{5+} 、 V^{4+} 物种的还原。图 4 为 Te-VPO 的 H_2 -TPR 曲线, 从图中可以看出, 0.1Te-VPO 催化剂在 560 °C 有一还原峰, 而此峰在 0.02Te-VPO 催化剂中很弱, 因此可能对应于 Te 组分相关晶格氧的还原。

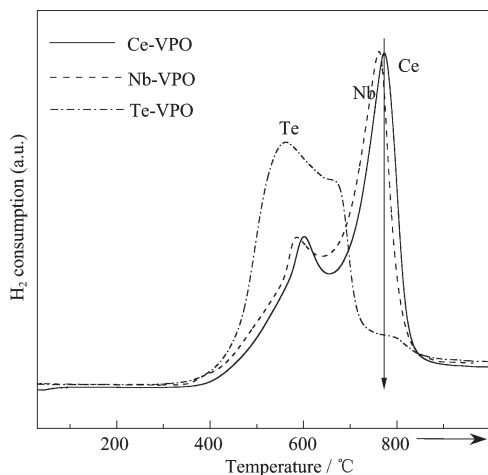


图 2 M-VPO($n_M/n_V=1:10$) 催化剂的 TPR 图
Fig.2 TPR profiles of M-VPO catalysts($n_M/n_V=1:10$)

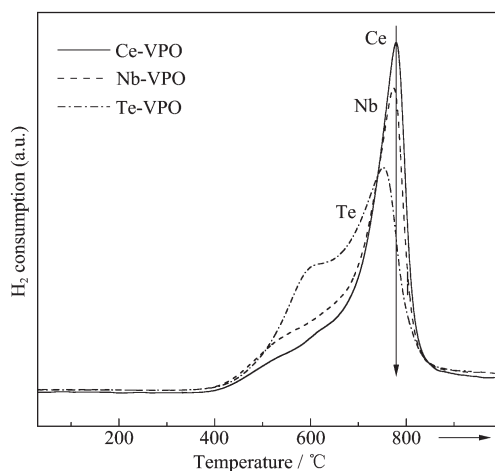


图 3 M-VPO($n_M/n_V=1:50$) 催化剂的 TPR 图
Fig.3 TPR profiles of M-VPO catalysts($n_M/n_V=1:50$)

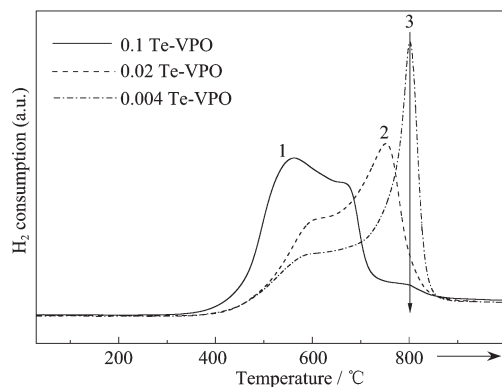


图 4 Te-VPO 催化剂的 TPR 图
Fig.4 TPR profiles of Te-VPO catalysts with different Te contents

0.1Te-VPO 催化剂的 TPR 图中对应于 V^{4+} 物种还原峰明显向低温位移, 说明 Te 物种的引入增加了 V^{4+} 物种的反应性。丙烷催化反应结果显示该催化剂上丙烯酸选择性较低, 表明较高含量的 Te 组分促进了丙烯酸的深度氧化。从还原峰温来看, 不同催化剂

具有以下趋势:Ce-VPO>Nb-VPO>Te-VPO。

2.1.3 催化剂的 XPS 表征

X 射线光电子能谱结果表明(表 1),不同浸渍量的 Te-VPO 催化剂的表面 $V2p_{3/2}$ 电子结合能分别为 516.9、516.8 和 516.9 eV,接近于 $(VO)_2P_2O_7$ 的 $V2p_{3/2}$ 电子结合能^[21,23],但低于 V_2O_5 及 $VOPO_4$ 的 $V2p_{3/2}$ 电

子结合能^[21,23],因此催化剂表面钒物种的氧化态主要为 4+, 而且 Te 组分含量的变化并未明显影响催化剂表面 V^{5+} 物种含量。催化剂 P2p 电子结合能为 133.8~133.9 eV,P/V 原子比在 1.4~1.5 之间,P 元素在催化剂表面有所富集,这对 VPO 催化剂是常见的现象^[21~23]。

表 1 不同浸渍量 Te-VPO 催化剂的 XPS 结果
Table 1 XPS results of Te-VPO catalysts with different Te contents

Sample	$V2p_{3/2}$ / eV	$P2p$ / eV	$O1s$ / eV	$Te3d$ / eV	Surface composition / mol%				P / V
					V	P	O	Te	
0.1Te-VPO	516.9	133.9	531.3	576.6	11.0	15.5	72.9	0.6	1.4
0.02Te-VPO	516.8	133.9	531.4	/	10.0	15.4	74.6	/	1.5
0.004Te-VPO	516.9	133.8	531.3	/	11.5	15.9	72.6	/	1.4

2.1.4 催化剂的比表面积

表 2 中所列为不含添加组分和 0.1Te-VPO 催化剂的比表面积,总体上说比表面积不大,且与文献报道的常规 VPO 样品的比表面积相若。添加组分的引入并没有明显改变样品的比表面积。与前体未经过水处理的样品相比,水处理会使样品的比表面积有所减小(下降了 17%)。这是因为催化剂前体在热水处理过程中粒子会有所聚结,同时 V^{5+} 物种含量会有所降低^[16]。由于添加组分的引入会影响催化剂的形貌与结构(XRD 结果),因此对催化剂的比表面积有一定影响。

表 2 不同 VPO 催化剂的比表面积
Table 2 BET specific surface areas of the VPO catalysts

Catalyst	BET surface area / ($m^2 \cdot g^{-1}$)
Without water treatment VPO	23
Water treated VPO	19
0.1Te-VPO	24

2.2 丙烷氧化反应性能

2.2.1 不同添加组分的影响

图 5a 为 M-VPO 催化剂上($n_M/n_V=1:10$)丙烷转化率与反应温度的关系。随着反应温度的升高,丙烷的转化率逐渐上升,在 400 °C 时的转化率约为 360 °C 时转化率的 2~3 倍,其中以 Nb-VPO 催化剂上丙烷转化率的提高最为明显。在 >380 °C 的反应温度下,不同添加组分的 M-VPO 上丙烷转化率为:Nb-VPO>Ce-VPO>Te-VPO。在 400 °C 时,Nb-VPO 上丙烷转化率达 75%,表明 Nb 组分的添加显著提高了催化剂的反应性。看起来与 Te 组分相关的晶格氧虽容易被 H_2 还原(TPR 结果),但未必能有效地活化丙烷。图 5b 为 M-VPO 上($n_M/n_V=1:10$)AA(Acrylic acid,丙烯酸)

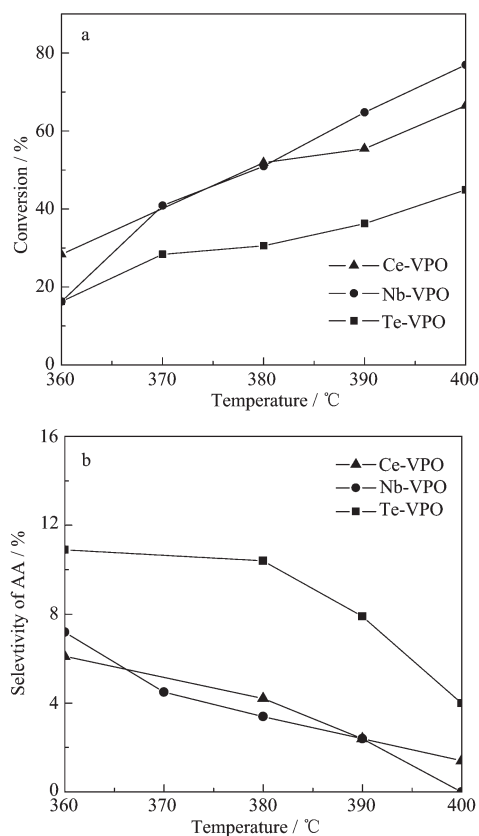


图 5 M-VPO($n_M/n_V=1:10$)催化剂上:(a) 丙烷转化率, (b) AA 选择性-温度变化关系

Fig.5 Temperature dependence of (a) propane conversion, and (b) AA selectivity over the M-VPO catalysts

选择性的比较。随着温度的升高,AA 选择性逐渐降低。其中 Te-VPO 和 Ce-VPO 在 380 °C 得到最高的 AA 收率,而 Nb-VPO 在 370 °C 得到最高的 AA 收率。在 Te-VPO 上的 AA 选择性相对最高,而 Nb-

VPO 上 AA 选择性最低。结果表明 Te-VPO 具有较好的 AA 选择性,而 Nb-VPO、Ce-VPO($n_{\text{Nb}}/n_{\text{V}}$, $n_{\text{Ce}}/n_{\text{V}}=1:10$)虽然反应性很高,但生成丙烯酸的选择性低,完全氧化能力过强。结合 TPR 表征结果,可以认为与 Te 组分相关的晶格氧可能参与了后续的氧插入反应,从而改善了 AA 选择性。

图 6 显示不同添加组分的含量对催化剂性能的影响。可以发现,添加组分的含量不仅影响丙烷转化率,而且也改变了催化剂的相对活性次序。当 $n_{\text{M}}/n_{\text{V}}=1:50$ 时,总体上各催化剂活性下降,其中 Ce-VPO 催化剂上丙烷转化率降低最多,且 Te-VPO 的活性高于 Ce-VPO(与 $n_{\text{M}}/n_{\text{V}}=1:10$ 的情形不同)。另一方面,催化剂的 AA 选择性次序也发生了改变,其中 Ce-VPO 的选择性最高,这与 $n_{\text{M}}/n_{\text{V}}=1:10$ 的情形也不同。表明随着各添加组分含量的变化,它们在 VPO 基体上的分散状态有所不同, M-VPO 之间的相互作用也有较大的变化,从而导致催化剂的反应性能发生明显的改变(图 2 和图 3 的 TPR 结果也清楚地反映出这一趋向)。

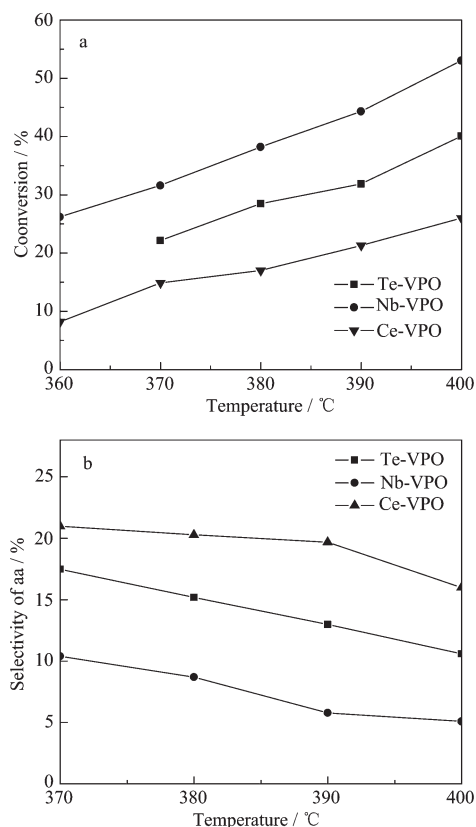


图 6 M-VPO ($n_{\text{M}}/n_{\text{V}}=1:50$) 催化剂上: (a) 丙烷转化率, (b) AA 选择性与温度变化关系

Fig.6 Temperature dependence of propane conversion and AA selectivity over the M-VPO catalysts

2.2.2 同一添加组分不同含量的影响

图 7a 为不同 Ce 含量的 Ce-VPO 催化剂上丙烷转化率-温度关系。可以看出,当 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{V}}=1:10$ 时,丙烷转化率最高;当 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{V}}=1:50$ 和 $1:250$ 时,丙烷转化率比较接近。这说明 Ce 的添加能有效地提高丙烷的转化率(尤其是 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{V}}>1:50$ 时)。图 7b 显示 Ce-VPO 催化剂上不同的 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{V}}$ 比对 AA 选择性的影响。随着 Ce 含量的降低,AA 选择性显著提高,AA 收率增加。对于 0.004Ce-VPO,获得最高 AA 收率的温度高于 400 °C,而对于 0.02Ce-VPO 和 0.1Ce-VPO,获得最高 AA 收率的温度分别在 390 °C 和 380 °C。很显然,不同 Ce 含量的添加组分改变了 Ce-VPO 的氧化还原能力,较高含量的 Ce 物种增强了催化剂的氧化性,深度氧化明显,从而降低了 AA 的选择性。

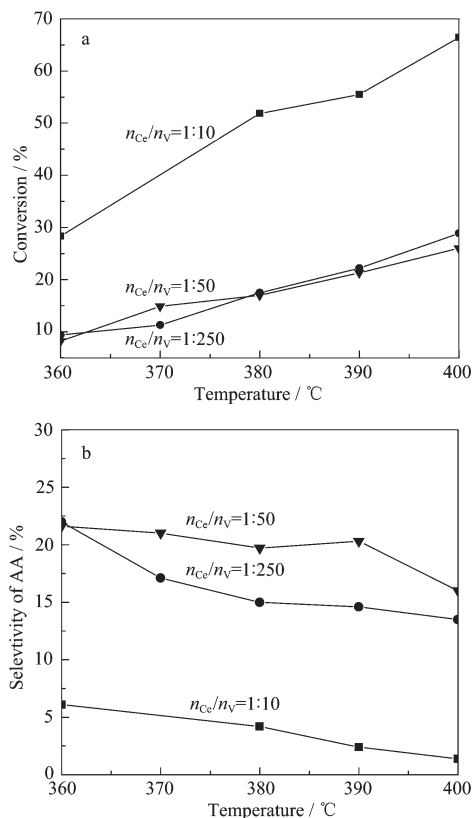


图 7 Ce-VPO($n_{\text{Ce}}/n_{\text{V}}=1:250, 1:50, 1:10$)催化剂上: (a) 丙烷转化率, (b) AA 选择性与温度关系

Fig.7 Temperature dependence of propane conversion and AA selectivity over the Ce-VPO catalysts with different Ce contents

3 结 论

(1) 在有机相中制备 VPO 前体,并用浸渍法引入 Te、Ce 和 Nb 添加组分。添加组分的种类和含量

对 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 物相的微观结构具有不同的影响。

(2) 高含量添加组分提高了催化剂的氧化性,其中以添加 Te 组分最为明显。 H_2 -TPR 结果显示不同 M-VPO 的晶格氧反应性具有以下趋势: $\text{Ce-VPO} \sim \text{Nb-VPO} < \text{Te-VPO}$, 但与丙烷的转化并无直接关联,显示丙烷的转化与晶格氧种类密切相关。

(3) 随着添加组分含量的变化,它们在 VPO 基体上的分散状态有所不同,M-VPO 之间的相互作用也有较大的变化:(a)Nb 组分的添加显著提高了催化剂的反应性,但生成丙烯酸的选择性很低,完全氧化能力过强;(b)与 Te 组分相关的晶格氧可能直接参与了氧插入反应,提高了目标产物选择性;(c)高含量 Ce 物种增强了催化剂的深度氧化,降低了 AA 的选择性。

参考文献:

- [1] Abon M, Bere K E, Tuel A, et al. *J. Catal.*, **1995**,**156**:28~36
- [2] YANG Xian-Gui(杨先贵), LIU Zhao-Tie(刘昭铁), ZHANG Jia-Qi(张家琪). *Natural Gas Chemical Industry(Tianranqi Huagong)*, **1998**,**23**(4):43~47
- [3] LI Xiu-Kai(李秀凯), ZHAO Jing(赵 静), JI Wei-Jie(季伟捷), et al. *Natural Gas Chemical Industry(Tianranqi Huagong)*, **2003**,**28**(5):40~45
- [4] Ai M. *J. Catal.*, **1986**,**101**:389~395
- [5] Centi G, Trifirò F, Ebner J R, et al. *Chem. Rev.*, **1988**,**88**:55~80
- [6] Coulston G W, Bare S R, Kung H, et al. *Science*, **1997**,**275**:191~193
- [7] Hutchings G J, Desmartin C, Olier A R, et al. *C. Nature*, **1994**,**368**:41~45
- [8] Conte M, Budroni G, Bartley J K, et al. *Science*, **2006**,**313**:1270~1273
- [9] Nilsson R, Lindblad T, Andersson A. *J. Catal.*, **1994**,**148**:501~513
- [10] Hiyoishi N, Yamamoto N, Ryumon N, et al. *J. Catal.*, **2004**,**221**:225~233
- [11] Herrmann J M, Vernoux P, Bere K S, et al. *J. Catal.*, **1997**,**167**:106~117
- [12] Yang X J, Feng R M, Ji W J, et al. *J. Catal.*, **2008**,**253**:57~65
- [13] Lin M M. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**,**207**:1~10
- [14] Li W, Oshihara K, Ueda W. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1999**,**182**:357~363
- [15] Lin M M. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**,**207**:1~16
- [16] Landi G, Lisi L, Volta J. C. *Catal. Today.*, **2004**,**275**:91~92
- [17] Landi G, Lisi L, Volta J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**,**222**:175~181
- [18] WANG Xiao-Shu(王晓书), JI Wei-Jie(季伟捷), XU Li-Jun(许利军), et al. *Journal of Fuel Chemistry and Technology(Ranliao Huaxue Xuebao)*, **2001**,**29**:144~147
- [19] Zeng L, Jiang H C, Niu J F. *J. Mol. Catal A: Chem.*, **2005**,**232**:119~122
- [20] CHEN Hua(程 桦), HAN Yi-Fan(韩一帆), WANG Huai-Ming(王怀明). *Petrochemical Technology(Shiyou Huagong)*, **1999**,**12**:803~807
- [21] Li X K, Ji W J, Zhao J, et al. *J. Catal.*, **2006**,**238**:232~241
- [22] Li X K, Ji W J, Zhao J, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2006**,**306**:8~16
- [23] Feng R M, Yang X J, Ji W J, et al. *J. Catal.*, **2007**,**246**:166~176
- [24] WANG Zong-Xiang(王宗祥), WU Wei(吴 日韦), LIU Guang-Shun(刘广舜), et al. *Acta Petroleum Sinica(Shiyou Xuebao)*, **1998**,**14**:21~26
- [25] Han Y, Wang H, Cheng H, et al. *Chem. Commun.*, **1999**,**6**:521~522
- [26] Ieda S, Phiyanalinmat S, Komai S I, et al. *J. Catal.*, **2005**,**236**:304~312