钨杂多酸/SBA-15 的合成及正十六烷的催化氧化

成云飞^a 陈立芳^{*b} 漆志文^b 贺鹤勇^c

(^a 公安部第三研究所 上海 200031)

(^b 华东理工大学化工学院 化学工程联合国家重点实验室 上海 200237)

(^c 复旦大学化学系 上海 200433)

摘要 将钨杂多酸锚定在 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷(APTS)修饰的 SBA-15 孔道内, 得到了一种新型、高效的钨杂多酸/SBA-15 ($\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$)多相催化材料. 采用 XRD 和 FT-IR 红外光谱对催化剂进行了表征, 并检测了其对于正十六烷氧化的催化性能. 结果表明, 以空气为氧化剂, 在无任何溶剂的条件下, 该催化剂对正十六烷烃氧化成醇类和酮类显示出了优良的催化性能, 并且可多次回收利用.

关键词 烷烃氧化; 锚定; $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}$; 钨杂多酸; 多相催化剂

$\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ as a Heterogeneous Catalyst for *n*-Hexadecane Oxidation

Cheng, Yunfei^a Chen, Lifang^{*b} Qi, Zhiwen^b He, Heyong^c

(^a The Third Research Institute of Ministry of Public Security, Shanghai 200031)

(^b State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(^c Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract $[\text{Pd}_3(\text{H}_2\text{O})_9\text{Bi}_2\text{W}_{22}\text{O}_{76}]^{8-}/\text{SBA-15}$ ($\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$) has been synthesized through $[\text{Pd}_3(\text{H}_2\text{O})_9\text{Bi}_2\text{W}_{22}\text{O}_{76}]^{8-}$ anchored on 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS)-modified mesoporous SBA-15. The catalyst was characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared reflectance (FT-IR) spectroscopy. The results showed that the catalyst exhibits high catalytic performance and reusability for the solvent-free aerobic oxidation of *n*-hexadecane to alcohols and ketones by using air as the oxidant under ambient conditions.

Keywords alkane oxidation; immobilization; SBA-15; $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}$; heterogeneous catalyst

1 引言

自然界中存在着丰富的饱和烷烃资源, 烷烃的活化并可控选择性氧化为含氧化合物, 具有十分重要的科学意义和应用价值^[1]. 但烷烃的化学惰性致使其反应活性低, 近年来, 人们一直在探索改善 C—H 键反应性能的方法, 如采用过渡金属盐、贵金属盐、超强酸、贵金属纳米粒子等作催化剂、使用特殊溶剂等, 并取得一系列进展^[1~10]. 然而, 现有方法往往存在转化效率低、选择性差或对反应条件(温度或压力)要求苛刻等缺点, 在实际应用中, 会导致操作成本的提高, 并带来严重的环境问题. 研究表明, 对于大规模的反应过程, 多相条件更有利于产品的分离和催化剂的循环利用, 减少环境污染^[11]. 因此, 开发可循环利用的新型绿色多相催化剂, 使其在温和的条件下, 以氧气特别是空气为氧化剂实现

C—H 键的活化, 成为催化和反应工程科学领域最具吸引力的研究课题之一^[15,16].

过渡金属特别是贵金属取代的金属杂多酸盐(Polyoxometalates, POMs)是一类由金属元素和氧元素组成的化合物, 由于结构可调, 性能优良, 其在催化、材料科学或医学等领域具有潜在的应用价值^[11~14]. 研究证实, POMs 是一种很好的均相催化剂, 能在传统条件和微波条件下, 以空气为氧化剂氧化饱和或不饱和的烃类分子^[17,18]. 同时, 采用 SiO_2 作载体能有效地提高催化剂的催化活性^[15,16]. 有序介孔 SBA-15 具有较高比表面积($>800 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和较大孔径(6~8 nm), 且孔壁较厚(3~6 nm), 不仅有利于反应底物和产物分子的扩散, 而且具有很好的热力学稳定性^[19], 是用于制备多相催化剂的优良载体.

本工作将钨杂多酸锚定在 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷

* E-mail: lchen@ecust.edu.cn

Received May 27, 2013; published August 14, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21006029), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 222201313007) and the Science and Technology Innovation Action of Shanghai (Nos. 11DZ0503600, 12DZ0503300).

项目受国家自然科学基金(No. 21006029)、中央高校基本科研业务费专项资金(No. 222201313007)和上海市科技创新行动计划(Nos. 11DZ0503600, 12DZ0503300)资助.

(APTS)修饰的 SBA-15 孔道内, 得到了一种新型、高效、实用的钯杂多酸/SBA-15 ($\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$)多相催化材料. 采用这种多相催化材料, 无需另加添加剂或溶剂, 即可实现以空气为氧化剂的正十六烷的高效氧化.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}$ 的晶体结构

钯杂多酸 $\text{Na}_5\text{Pd}_{1.5}[\text{Pd}_3(\text{H}_2\text{O})_9\text{Bi}_2\text{W}_{22}\text{O}_{76}]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}$)由两个独立的阴离子晶体单元构成反向中心, 形成近似的 C_{2h} 对称, 晶体结构如图 1 所示. 两个三缺位 $[\text{B}-\beta\text{-BiW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ Keggin 结构通过两个内部 WO_2 和两个外部 WO_3 单元连接形成 18 电子构型^[20]. CCDC 编号为 710590. 元素分析(ICP)结果表明, $[\text{Pd}_3(\text{H}_2\text{O})_9\text{Bi}_2\text{W}_{22}\text{O}_{76}]^{8-}/\text{SBA-15}$ ($\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$)中钯杂多酸负载量为 5.8%.

图 1 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}$ 的晶体结构

Figure 1 Crystal structure of $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}$

2.2 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 的 XRD 分析

采用小角 XRD 对 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 中钯杂多酸的分布形式进行分析, 结果如图 2 所示. 在锚定了钯杂多酸后, 对应于介孔材料 SBA-15 的两个特征峰(110)和(200)变弱并向高角度位移, 说明 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 保持了 SBA-15 原有的孔道结构, 且 SBA-15 孔道变小, 钯杂多酸分散在表面修饰的 SBA-15 孔道内.

2.3 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 的 FT-IR 表征

采用 FT-IR 技术对 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 进一步分析, 结果如图 3 所示. 谱线 a 中的典型吸收峰位置在 $1000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ (Si-O-Si 不对称伸缩振动), 970 cm^{-1} (Si-O-H 对称伸缩振动), 792 cm^{-1} (Si-O-Si 对称伸缩振动)和 460 cm^{-1} (Si-O-Si 弯曲振动), 均来自 SBA-15 中的氧化硅振动峰^[21]. 谱线 c 和 d 对应于 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}$ 中 Keggin 型的主要伸缩振动模型(472, 644, 735, 768, 832, 858, 945 cm^{-1})^[20]. 谱线 b 表明, 当钯杂多酸锚定在表面修饰的 SBA-15 孔道后, 虽然部分杂多酸的特征峰与 SBA-15 的重叠, 但杂多酸的特征峰保持, 说明杂多酸的结构并未发生变化.

图 2 SBA-15 (a), SBA-APTS (b)和 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ (c)的 XRD 图

Figure 2 XRD patterns of SBA-15 (a), SBA-APTS (b) and $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ (c)

图 3 SBA-15 (a), $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ (b), $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}$ (c)和 Bi_2W_{22} (d)的 FT-IR 图

Figure 3 FT-IR spectra of SBA-15 (a), $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ (b), $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}$ (c) and Bi_2W_{22} (d)

2.4 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 的催化活性

饱和烷烃氧化生成相应的醇和酮对于研究碳氢键活化具有重要的意义. 我们考察了不同温度对 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 催化氧化正十六烷的效率的影响, 结果如图 4 所示. 当反应温度低于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 正十六烷的转化效率极低, 说明碳氢键的活化反应需要采用不小于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度条件. 而研究表明, 随着温度的升高, 醇和酮的稳定性降低, 相应地, 副产物酸的产率增加^[22]. 温度过高可能会降低 C_{16} -酮和 C_{16} -醇的选择性, 从而影响正十六烷的转化效率. 因此, 除特别说明外, 本实验中反应温度均为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

为了研究 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 催化剂对正十六烷氧化的催化效果, 我们考察了不同催化剂样品对正十六烷催化氧化的效率, 结果如表 1 所示. 主要反应产物为 C_{16} -酮类(约 50%)和 C_{16} -醇类(约 28%), 同时反应过程中会产生低碳($\text{C}_6\sim\text{C}_{13}$)羧酸、酮、酯(约 12%)和少于 10

图4 不同温度下, $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 对正十六烷的催化氧化
Figure 4 Oxidation of *n*-hexadecane in air catalyzed by $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ under different temperature

个碳原子的醛、酮和烷烃等微量产物。在无任何催化剂的条件下, 正十六烷的转化率为 3.9%, 说明该反应可能为自氧化反应过程。而在只有催化剂载体 SBA-APTS 或是合成钼杂多酸的前驱体 $\text{Na}_{12}[\text{Bi}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}(\text{OH})_2]$ (Bi_2W_{22}) 时, 正十六烷的转化率均很低, 分别为 5.1% 和 6.3%, 表明载体和钼杂多酸前驱体没有催化功能。当催化剂为 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}$ 时, 正十六烷的转化率为 11.1%, C_{16} -酮类和 C_{16} -醇类的选择性分别为 46.0% 和 29.1%, 反应的 TOF 值仅为 209.8 h^{-1} , 且由于是均相反应, 不利于催化剂的回收利用。因此, 合成多相催化剂和高 TOF 值显得尤为重要。而采用 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 作催化剂时, 正链烷烃的转化率为 28.7%, 酮类的选择性为 62.7%, 醇类的选择性为 21.9%, TOF 高达 9354.7 h^{-1} 。研究表明, 杂多酸在氨基上的负载是通过质子化的氨基与多酸阴离子的静电作用相互结合。带负电荷的多酸离子与质子化氨基的库仑作用力更强, 更容易相互结合^[23,24]。由于钼杂多酸中的 $[\text{Pd}_3(\text{H}_2\text{O})_9\text{Bi}_2\text{W}_{22}\text{O}_{76}]^{8-}$ 阴离子和 SBA-15 孔壁上质子化的氨基之间形成了很强的配位键, 将钼杂多酸分散在表面修饰的 SBA-15 孔道内壁。SBA-15 具有较高的比表面积, 提高了单位质量活性组分钼杂多酸的催化效率。同时, 载体的介孔孔道拥有足够的尺寸, 使反应底物顺利进入, 并与孔道中催化活性中心充分接触, 生成的产物分子可迅速从孔道流出^[25]。由此可见, 用 SBA-15 锚定钼杂多酸可大大改善正链烷烃的转化效率,

表1 不同催化剂对正十六烷的催化活性

Table 1 Different catalysts for *n*-hexadecane oxidation with air

Catalyst	TOF ^a / h^{-1}	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄ conv. ^b /%	Ketones selec. ^c /%	Alcohols selec. ^c /%
Blank	—	3.9	55.0	24.0
SBA-APTS	—	5.1	51.0	29.0
Bi_2W_{22}	121.0	6.3	52.0	22.0
$\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}$	209.8	11.1	46.0	29.1
$\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$	9354.7	28.7	62.7	21.9

^a TOF = mols *n*-hexadecane converted per mole POM and hour. ^b *n*-C₁₆ conv. = reacted *n*-hexadecane/introduced *n*-hexadecane. ^c Product selec. = $n(\text{produced ketones or alcohols})/n(\text{reacted } n\text{-hexadecane})$.

$\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 是一种具有良好催化效果的催化剂。

2.5 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 的循环使用

在正十六烷的氧化过程中, $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 表现出优良的催化性能。为了进一步研究 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 的循环使用效果, 我们将催化反应用过的 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 进行过滤, 采用去离子水和乙醇反复洗涤, 并置于 100°C 下干燥 4 h, 将回收的 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 用于正十六烷的催化氧化反应, 结果如图 5 所示。在循环使用 5 次时, $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 依然保持着良好的催化活性, 其对正十六烷的转化效率与新鲜制备的催化剂催化效果相差无几, 且 C_{16} -酮类和 C_{16} -醇类的选择性结果未见明显变化。实验数据表明, $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 不仅催化效果良好, 而且可多次循环使用, 是一种绿色环保的催化材料。

图5 不同循环使用次数下, $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 对正十六烷的催化氧化
Figure 5 Oxidation of *n*-hexadecane in air catalyzed by $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ under different recycling number

3 结论

(1) 合成得到 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$, 催化剂保持原有载体的介孔孔道结构, 钼杂多酸分散在表面修饰的 SBA-15 孔道内。

(2) 以空气作为氧化剂, 在无任何溶剂的条件下, $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$ 对正十六烷氧化成醇类和酮类显示出优良的催化性能, 并且可多次循环使用, 是一种绿色环保的催化材料。

4 实验部分

4.1 材料

钯杂多酸 $\text{Na}_5\text{Pd}_{1.5}[\text{Pd}_3(\text{H}_2\text{O})_9\text{Bi}_2\text{W}_{22}\text{O}_{76}]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}$) 和钯杂多酸前驱体 $\text{Na}_{12}[\text{Bi}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}(\text{OH})_2](\text{Bi}_2\text{W}_{22})$ 由文献所在的课题组提供^[20]. 非离子聚合物 P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, 分子量为 5800)、3-氨丙基-三乙氧基硅烷(APTS)、正硅酸乙酯(TEOS)和正十六烷均由美国 Sigma-Aldrich 公司提供, 使用前未做纯化.

4.2 催化剂的制备

SBA-15 的制备: 取 4.0 g P123 溶于 120 mL 去离子水和 20 mL 浓盐酸的混合溶液中, 搅拌至澄清后, 加入正硅酸乙酯约 9.2 mL, 40 °C 下搅拌反应 24 h, 置于 95 °C 下老化 3 d. 过滤得到固体产物, 真空干燥, 在 550 °C 下煅烧 4 h, 得到 SBA-15.

$[\text{Pd}_3(\text{H}_2\text{O})_9\text{Bi}_2\text{W}_{22}\text{O}_{76}]^{8-}/\text{SBA-15}(\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15})$ 催化剂的制备: 将 1 g SBA-15 置于舒伦克管中, 在 130 °C 的真空条件下加热 5 h, 除去物理吸附的水. 然后, 在 N_2 保护下, 将 30 mL 含质量分数为 1% APTS 的甲苯溶液加入到 SBA-15 中, 搅拌、加热回流 5 h 后, 过滤, 用甲苯反复洗涤, 除去未锚定的 APTS 后, 置于 100 °C 下保持 5 h, 得到氨基改性的 SBA-APTS. 称取 0.5 g SBA-APTS 与 100 mL 水混合, 加入 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl, 调节 pH 值到 2 左右, 加入 0.1 g POMs, 搅拌 8 h. 过滤, 将所得固体用蒸馏水洗涤 3 次, 置于 100 °C 的烘箱中充分干燥, 得到 $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{W}_{22}/\text{SBA-15}$.

4.3 分析与表征方法

XRD 分析在 Siemens D5000 衍射仪上进行, 以 $\text{Cu-K}\alpha 1$ 为辐射源($\lambda=1.5405\text{ \AA}$), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA. ICP 分析在 Varian Vista MPX 上进行. 红外光谱(FT-IR)分析在 Nicolet-Avatar 370 红外光谱仪上进行, 扫描范围是 $400\sim 1500\text{ cm}^{-1}$, 催化剂样品被压成薄片, 催化剂与 KBr 的质量比是 1:100.

4.4 催化活性测试

将 10 mg 催化剂和 5 mL 正十六烷加入装有冷凝器的三口圆底烧瓶中, 加热至 150 °C, 以 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒定速度连续通入空气, 搅拌 6 h, 待反应完成后, 冷却至室温. 所得样品在气相色谱-质谱(GC-MS)仪上进行

分析. 气相色谱分析以氦气作为载气, 使用 HP-FFAP 柱在 Varian 3900 GC 上用氢火焰离子化检测器完成. 分析结果显示, 由于反应过程中底物挥发导致底物损失, 但是损失低于 5%.

References

- [1] Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Nature* **2002**, *417*, 507.
- [2] Johnson, K. R. D.; Hayes P. G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1947.
- [3] Lane B. S.; Burgess K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2457.
- [4] Punniyamurthy, T.; Velusamy, S.; Iqbal, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2329.
- [5] Wang, C. H.; Chen, L. F.; Qi, Z. W. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1123.
- [6] Neumann, R.; Dahan, M. *Nature* **1997**, *388*, 353.
- [7] Hayashi, T.; Kishida, A.; Mizuno, N. *Chem. Commun.* **2000**, (5), 381.
- [8] Ma, Y.-Y.; Li, W.; Yu, B. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 541. (马玉勇, 李微, 俞飏, 化学学报, **2013**, *71*, 541.)
- [9] Wang, S.; Li, Y.; Liu, H.-C. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1897. (王帅, 李洋, 刘海超, 化学学报, **2012**, *70*, 1897.)
- [10] Pan, F.; Shi, Z.-J. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1679. (潘菲, 施章杰, 化学学报, **2012**, *70*, 1679.)
- [11] Borràs-Almenar, J. J.; Coronado, E.; Müller, A. *Polyoxometalate Molecular Science*, Dordrecht, Kluwer, **2004**.
- [12] Feng, S.-J.; Zhang, L.; Ren, Y.-H.; Yue, B.; Ye, L.; Wang, Y.; Chen, X.-Y.; He, H.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 2316. (冯素姣, 张丽, 任远航, 岳斌, 叶林, 汪玉, 陈雪莹, 贺鹤勇, 化学学报, **2012**, *70*, 2316.)
- [13] Liang, L.-P.; Zhu, Q.; Zhao, Y.-X.; Liu, D.-S. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1881. (梁丽萍, 朱晴, 赵永祥, 刘滇生, 化学学报, **2011**, *69*, 1881.)
- [14] Luo, X.-J.; Yang, C.; Chen, Y. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1. (罗秀娟, 杨春, 陈煜, 化学学报, **2011**, *69*, 1.)
- [15] Chen, L.; Hu, J.; Sankar, S.; Kortz, U.; Jaensch, H.; Mathys, G.; Richards, R. M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7490.
- [16] Chen, L.; Zhu, K.; Bi, L.; Suchopar, A.; Reicke, M.; Mathys, G.; Jaensch, H.; Kortz, U.; Richards, R. M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8457.
- [17] Bonchio, M.; Carraro, M.; Scorrano, G.; Kortz, U. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1909.
- [18] Bonchio, M.; Carraro, M.; Farinazzo, A.; Sartorel, A.; Scorrano, G.; Kortz, U. *J. Mol. Catal. A* **2007**, *262*, 36.
- [19] Zhao, D. Y.; Feng, J. F.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548.
- [20] Bi, L. H.; Michael, H.; Kortz, U. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 965.
- [21] Li, N.; Wang, X.-Y.; Li, S.-S.; Yang, S.-Y.; Wu, W. *J. Chem. Ind. Eng.* **2008**, *59*, 3150. (李娜, 王先友, 李双双, 杨顺毅, 武文, 化工学报, **2008**, *59*, 3150.)
- [22] Cavani, F.; Mezzogori, R.; Pigamo, A.; Trifiro, F. *Chem. Eng. J.* **2001**, *82*, 33.
- [23] Zhu, K.-K. *Ph.D. Dissertation*, Fudan University, Shanghai, **2003**. (朱卡克, 博士论文, 上海, **2003**.)
- [24] Yamaguchi, K.; Yoshida, C.; Uchida, S.; Mizuno, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 530.
- [25] Chen, L.; Hu, J.; Richards, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 914.

(Zhao, C.)