

双配体铑-膦体系用于 1-辛烯氢甲酰化制备壬醛的研究

随山红*, 李爽

(中石化(北京)化工研究院有限公司, 北京 100013)

摘要:以乙酰丙酮二羧基铑[$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$]为催化剂前驱体,分别考察了双亚磷酸酯(BOX-800)和三苯基膦(TPP)作为配体以及双配体组合作用于 1-辛烯氢甲酰化反应体系中的催化效果,同时探究了配体浓度、催化剂浓度、反应温度、反应时间等条件对辛烯氢甲酰化反应结果的影响。结果表明,双亚磷酸酯和三苯基膦的双配体组合应用于反应体系中,两者有很好的协同效果,可明显提高产物中壬醛的收率以及直链醛的选择性,通过对各项反应条件进行优化,得到壬醛收率达 81.64%、正异比为 76.9、正构体选择性达 98.72%。

关键词:氢甲酰化;1-辛烯;铑催化剂;双配体组合;壬醛

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)S2-0307-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.061

Study on hydroformylation of 1-octene over rhodium-phosphine catalytic system with dual-ligands

SUI Shan-hong*, LI Shuang

(Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

Abstract: $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ is used as the catalyst precursor, the catalytic effects of bisphosphite (BOX-800) as ligand, triphenylphosphine (TPP) as ligand and the combination of two ligands on the hydroformylation of 1-octene are investigated. The influences of ligands concentration, catalyst concentration, reaction temperature and reaction time on the hydroformylation of 1-octene are also studied. The results show that the combination of bisphosphite and triphenylphosphine has a good synergistic effect, which can significantly improve the yield of nonanal and the selectivity of straight chain aldehyde. Through optimizing various reaction conditions, the yield of nonanal is 81.64%, the N/I is 76.9, and the selectivity of n-isomer is 98.72%.

Key words: hydroformylation; 1-octene; rhodium-based catalyst; dual-ligands combination; nonanal

高碳醇是含有 6 个碳原子以上的一元醇的统称,是重要的化工基础原料,可用于增塑剂、洗涤剂、表面活性剂、稳定剂等多种精细化学品的合成,下游产品也涉及了石油化工、日用化工、食品、医药等各个领域,因其附加值高、产品需求量大而备受关注^[1-2]。

羰基合成技术是制备高碳醇最常用的工艺方法,目前已有多种烯烃羰基化工艺和产物分离技术被研究。铑-膦催化剂体系由于其具有较高的催化活性及选择性、反应温度和压力相对温和而逐渐成为主流催化剂。不同烯烃由于碳链长度及空间结构不同,反应速率及线性醛及支链醛的选择性都会有所不同,因此探索不同的铑-膦催化剂体系、提高高碳烯烃转化率及区域选择性仍然是当前研究的重点^[3-7]。

Yao 等^[8]基于新型膦化聚醚咪唑离子液体反应体系,探究了 1-辛烯氢甲酰化反应的催化转化效果,产物中线性与支链醛比(l/b)在 3 左右。Cardozo 等^[9]使用三苯基膦功能化核心交联胶束为纳米反应器,乙酰丙酮二羧基铑[$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$]作为 1-辛烯双水相氢甲酰化反应的催化剂前体,反应体系具有较高的催化活性,产物中线性与支链醛比(l/b)为 3~6。Selent 等^[10]通过在膦配体引入苯频哪醇,使得正构醛比例达到 99%,但烯烃的转换率较低。有报道^[11-12]合成以氧杂蒽为骨干的双膦配体, Selent 等^[13]合成了两种单氧酰基双亚磷酸酯配体, Yan 等^[14]合成了四齿氮膦-氧膦配体。这些特定结构的新型配体用于辛烯氢甲酰化反应中,均有较好的直链醛选择性,但复杂结构的配体往往意味着严苛的合成条件和更高的生产成本,不利于推广应用。

收稿日期:2022-04-07;修回日期:2022-06-20

作者简介:随山红(1993-),女,硕士,工程师,研究方向为烯烃氢甲酰化技术开发与应用,通讯联系人, suishh.bjhy@sinopec.com。

本研究主要通过双亚磷酸酯配体与三苯基膦配体组合使用,明显提高了 1-辛烯氢甲酰化反应生成壬醛的转化率以及线性醛的选择性,并通过对各项反应条件进行优化,进一步提高了壬醛收率及产物中正壬醛的选择性。

1 实验部分

1.1 实验试剂

甲苯(分析纯,西陇化工股份有限公司);1-辛烯(98%)、正癸烷(分析纯)、配体 L2 三苯基膦(分析纯)、正壬醛(98%),北京百灵威科技有限公司;Rh(CO)₂(acac)、配体 L1 双亚磷酸酯(BOX-800),实验室合成。

1.2 实验方法及测试

称取一定量的铑催化剂和配体,置于 300 mL 反应釜内,然后称取 28 g 的 1-辛烯和 10 g 正癸烷(内标物),用甲苯定容至 100 mL,倒入反应釜内与催化剂、配体混合均匀。安装反应釜后,先后通入氮气及合成气置换掉体系中的空气,重复 3~5 次,开启搅拌,设定好反应条件,开始加热,通入合成气后记录反应时间,反应结束后关闭加热,通过冰水浴为反应釜降温,然后泄压,取反应液进行色谱分析。

通过 Agilent-6890 气相色谱微量进样对产物成分进行定性和定量分析。其中:

$$1\text{-辛烯转化率}(\%) =$$

$$\left[\frac{(n_{\text{辛烯添加量}} - n_{\text{辛烯剩余量}})}{n_{\text{辛烯添加量}}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{产物收率}(\%) = \left(\frac{n_{\text{产物生成量}}}{n_{\text{辛烯添加量}}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{正异比} = n_{\text{正壬醛}} / n_{\text{异壬醛}} \quad (3)$$

$$\text{正构体比例}(\%) = \left(\frac{n_{\text{正壬醛}}}{n_{\text{总壬醛}}} \right) \times 100\% \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 配体浓度的影响

2.1.1 L1 浓度的影响

在氢甲酰化反应中,烯烃自身结构对反应的难易程度影响很大,碳链越长、空间位阻越大反应越难进行,副反应也会增多,图 1 为 1-辛烯氢甲酰化反应过程中可能的反应途径及产物情况。

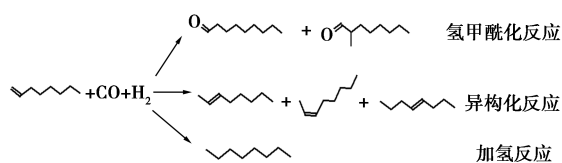
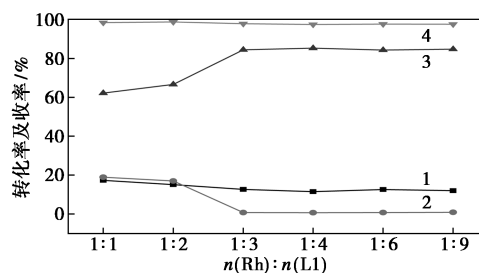


图 1 1-辛烯氢甲酰化反应过程中可能的反应途径

首先探究了 L1 单独作为配体时 1-辛烯氢甲酰化反应体系中辛烯的转化和各产物的收率情况。当 Rh(CO)₂(acac) 为 12 mg、温度为 90℃、 $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}) = 1 : 1$ 、压力为 1 MPa、辛烯质量浓度为 280 g/L、反应时间为 1 h 时,不同 L1 浓度下产物中正壬醛的正异比依次为 0.92、0.89、17.09、16.37、16.64、14.29,详见图 2。



1—正壬醛收率;2—异壬醛收率;3—异构化产物收率;
4—1-辛烯转化率

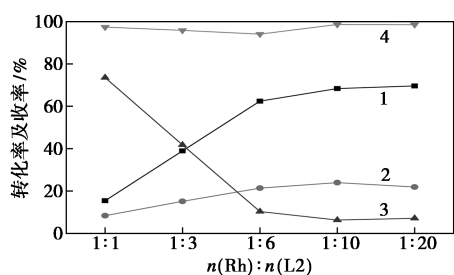
图 2 不同 L1 浓度下正异壬醛及异构化产物的收率

氢甲酰化反应体系中金属络合物的存在形式可能有多种,其中 [RhH(CO)₃P]、[RhH(CO)₂P₂] 具有比较好的催化能力^[15-16],由图 2 可知,反应体系主要发生了氢甲酰化和异构化反应,随着配体 L1 添加量的增加,得到的正异壬醛收率均有所下降,异壬醛收率下降非常明显,产物中正壬醛的正异比得到明显提高,当 $n(\text{Rh}) : n(\text{L1})$ 达到 1:3 后,体系中各产物的收率情况基本保持稳定。由此可见,当配体 L1 浓度较低时,没有足够的配体配位,形成的铑-膦活性中心对反应体系生成壬醛的区域选择性较差;随配体浓度升高,形成的活性中心对反应的区域选择性增强,但当浓度继续增大时过量的配体对反应体系的区域选择性已经没有促进作用,因而体系中各产物收率情况基本保持稳定。

2.1.2 L2 浓度的影响

当 Rh(CO)₂(acac) 为 12 mg、温度为 90℃、 $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}) = 1 : 1$ 、压力为 1 MPa、辛烯质量浓度为 280 g/L、反应时间为 1 h 时,不同 L2 浓度下产物中正壬醛的正异比依次为 1.85、2.57、2.92、2.86、3.18,详见图 3。

由图 3 可知,随着配体 L2 添加量的增加,得到的正异壬醛收率均有明显增加,当 L2 添加量达到 $n(\text{Rh}) : n(\text{L2})$ 为 1:10 后,体系中正异壬醛的收率基本不再提高,这也表明在铑催化剂与 L2 配体组合的催化体系中,配体浓度也存在适当范围,但单独



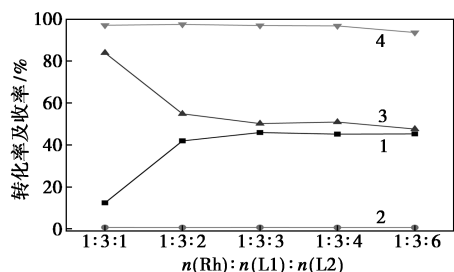
1—正壬醛收率;2—异壬醛收率;3—异构化产物收率;
4—1-辛烯转化率

图3 不同L2浓度下正异壬醛及异构化产物的收率

L2作为配体的反应体系中正异壬醛的比例始终处于较低的状态。

2.1.3 双配体体系中L2浓度的影响

在 $n(\text{Rh}):n(\text{L1})=1:3$ 条件下,探究了双配体体系中L2浓度对体系中1-辛烯转化情况的影响。当 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 为12 mg、 $n(\text{Rh}):n(\text{L1})=1:3$ 、温度为 90°C 、 $n(\text{H}_2):n(\text{CO})=1:1$ 、压力为1 MPa、辛烯质量浓度为280 g/L、反应时间为1 h时,双配体体系中不同L2浓度下产物中壬醛的正异比依次为17.09、17.64、64.55、62.11、66.28、65.31,详见图4。



1—正壬醛收率;2—异壬醛收率;3—异构化产物收率;
4—1-辛烯转化率

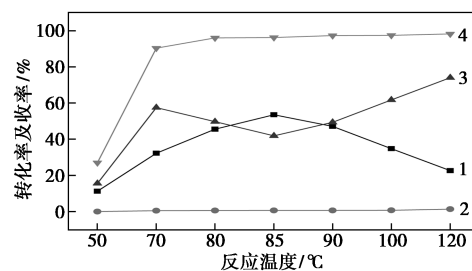
图4 双配体体系中不同L2浓度下正异壬醛及异构化产物的收率

由图4可知,保持L1配体浓度不变,当L2添加量很少[$n(\text{Rh}):n(\text{L1}):n(\text{L2})=1:3:1$]时,对体系中1-辛烯氢甲酰化反应转化结果几乎没有影响,随着L2添加量进一步增加,产物中正壬醛的收率和选择性明显提高,其中壬醛的正异比也明显提高(由17提高到 >60),正构体的比例由 $>94\%$ 提高至 $>98\%$,当 $n(\text{Rh}):n(\text{L1}):n(\text{L2})$ 达到1:3:3后,体系中各产物的收率情况基本保持稳定,这也表明在双配体体系中,L2浓度也存在最佳范围,在该条件下催化活性中心对正壬醛的选择性最好。

通过对比以上单配体及双配体体系的反应结果,尤其是 $n(\text{Rh}):n(\text{L1})=1:3$ 、 $n(\text{Rh}):n(\text{L2})=1:3$ 以及 $n(\text{Rh}):n(\text{L1}):n(\text{L2})=1:3:3$ 的结果可以发现,配体L1和L2在1-辛烯氢甲酰化反应的催化体系中有较为明显的协同效果,两者共同作用于反应体系既可以改善仅有L1作用时壬醛收率很低的情况、又可明显改善仅有L2作用时正构体比例过低的情况,其中对产物中正异比的改善更为明显,说明双配体构成的活性物种对反应生成正壬醛有更佳的区域选择性。

2.2 反应温度的影响

当 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 为12 mg、 $n(\text{H}_2):n(\text{CO})=1:1$ 、压力为1 MPa、反应时间为1 h、 $n(\text{Rh}):n(\text{L1}):n(\text{L2})=1:3:3$ 、1-辛烯浓度为280 g/L时,不同反应温度下产物中壬醛的正异比依次为112.9、55.60、66.69、75.44、62.30、41.95、15.53,详见图5。



1—正壬醛收率;2—异壬醛收率;3—异构化产物收率;
4—1-辛烯转化率

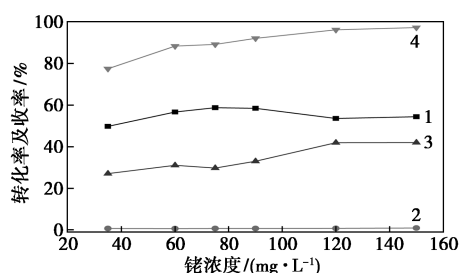
图5 不同反应温度下正异壬醛及异构化产物的收率

由于氢甲酰化反应是吸热反应,在一定范围内随着反应温度的升高催化反应活性提高,因而1-辛烯的转化率和壬醛收率都得到了明显提高,但继续提高反应温度正壬醛收率明显下降,这是由于过高的反应温度会破坏催化剂和配体的稳定性,从而导致了正壬醛收率下降;继续升高反应温度,异构化产物收率明显提高,表明温度升高促进了异构化反应进行,同时,生成壬醛的正异比明显下降,这是由于生成支链醛的活化能比线性醛高,温度升高也更有利于异壬醛的生成^[17]。反应温度为 85°C 时正壬醛收率达到最高,因而选择温度条件为 85°C 来开展接下来的探究实验。

2.3 催化剂浓度的影响

当配体添加量与前面一致、温度为 85°C 、 $n(\text{H}_2):n(\text{CO})=1:1$ 、压力为1 MPa、反应时间为1 h、1-辛烯浓度为280 g/L时,不同催化剂浓度下产物中壬

醛的正异比依次为 73.91、90.77、87.25、86.63、75.44、61.07, 详见图 6。



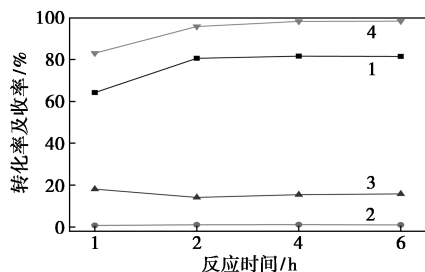
1—正壬醛收率; 2—异壬醛收率; 3—异构化产物收率;
4—1-辛烯转化率

图 6 不同催化剂浓度下正异壬醛及异构化产物的收率

由图 6 可知, 在所测定的浓度范围内, 随着铈浓度的升高 1-辛烯的总体转化率逐渐提高, 但壬醛的收率以及正异比先升高后降低。在铈催化剂浓度为 75 mg/L 时得到了最优实验结果, 1-辛烯转化率为 89.1%, 壬醛收率为 59.39%, 正异比为 87.25。当铈催化剂浓度为 60、75、90 mg/L 时的正壬醛选择性非常接近, 综合经济因素, 选择 60 mg/L 作为最佳催化剂浓度进行下一步实验探究, 此时催化剂与配体的摩尔比 $n(\text{Rh}) : n(\text{L1}) : n(\text{L2}) = 1 : 6 : 6$ 。

2.4 反应时间的影响

当 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 为 6 mg、配体添加量与前面一致、温度为 85℃、 $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}) = 1 : 1$ 、压力为 1 MPa、1-辛烯浓度为 280 g/L 时, 在升温前即通入合成气并开始记录反应时间, 不同反应时间下产物中正异壬醛比例依次为 85.57、76.90、71.01、83.73, 详见图 7。



1—正壬醛收率; 2—异壬醛收率; 3—异构化产物收率;
4—1-辛烯转化率

图 7 不同反应时间下正异壬醛及异构化产物的收率

从图 7 可知, 随着反应时间延长 1-辛烯氢甲酰化反应继续进行, 正异壬醛的收率得到了提高, 但正构体的比例基本保持一致, 同时可以发现, 在反应时

间达 2 h 后, 反应体系已经基本达到平衡, 过长的反应时间对 1-辛烯氢甲酰化反应中壬醛收率影响不大。

3 结论

以 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 为催化剂, 通过双亚磷酸酯和三苯基膦为配体组合使用, 在 1-辛烯氢甲酰化反应体系中, 两者有很好的协同效果, 既可以改善仅有双亚磷酸酯配体作用时正壬醛收率低, 又可避免仅有三苯基膦作用时直链醛选择性低的情况。通过对配体浓度、反应温度、时间等条件进行探究和优化, 在 1-辛烯浓度为 280 g/L、反应温度为 85℃、 $n(\text{H}_2) : n(\text{CO})$ 比例为 1 : 1、催化剂质量浓度为 60 mg/L、 $n(\text{Rh}) : n(\text{L1}) : n(\text{L2}) = 1 : 6 : 6$ 、反应压力为 1 MPa、反应时间为 2 h 下, 1-辛烯转化率达到 95.8%、壬醛收率为 81.64%、正异比为 76.9、正构体比例为 98.72%。

参考文献

- [1] 石博文, 刘素丽, 袁华, 等. 羰基合成高碳醇工艺进展及费托烯烃产品氢甲酰化[J]. 化工科技, 2020, 28(1): 59-64.
- [2] 曾天宇. 混合辛烯制备正壬醇的工艺研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2016.
- [3] 王永兴, 吴青, 毕娇娇, 等. 烯烃氢甲酰化反应研究进展[J]. 辽宁化工, 2020, 49(1): 65-69.
- [4] 蔡力宏, 梁雪美. 高碳醇的市场应用及煤基费托合成高碳醇的生产工艺[J]. 合成材料老化与应用, 2017, 46(6): 123-127.
- [5] 王恒生, 王志会, 聂涛, 等. 羰基化反应研究与应用[J]. 化工科技, 2011, 19(2): 49-54.
- [6] 高李杰, 孟凯, 姜伟丽, 等. 负载固相的铈基催化剂应用于烯烃氢甲酰化反应的研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(4): 1433-1441.
- [7] 何璇, 贺友, 赵明, 等. 烯烃氢甲酰化研究进展[J]. 现代化工, 2022, 42(1): 80-84.
- [8] Yao J, Ma Q, Jin X. Application of a novel phosphonic-functionalized polyether imidazolium ionic liquid in hydroformylation of 1-octene[J]. Journal of Physics Conference Series, 2021, 1732: 12124.
- [9] Cardozo A F, Julcour C, Barthe L, et al. Aqueous phase homogeneous catalysis using core-shell nanoreactors: Application to rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-octene[J]. Journal of Catalysis, 2015, 324: 1-8.
- [10] Selent D, Franke R, Kubis C, et al. A new diphosphite promoting highly regioselective rhodium-catalyzed hydroformylation[J]. Organometallics, 2011, 30(17): 4509-4514.

(下转第 314 页)

3 讨论

(1) 实验结果表明,餐厨垃圾堆肥中添加 0.2% 嗜热菌能够有效提高堆肥发酵效率,堆肥温度升高,加速水分蒸发速率,处理组温度在第 5 d 达到最高,同时含水率在 1~5 d 下降最快。

(2) 嗜热菌作为堆肥添加剂可以加快堆肥进程,处理组发酵第 7 d 达到国家标准中一次发酵 55℃ 以上维持时间不少于 7 d 的要求。

(3) 堆肥过程中施用嗜热菌可以有效提高堆肥腐熟度。嗜热菌处理后堆肥腐熟度分级均优于对照组。处理组种子发芽指数发酵 14 d 达到 116.4%,明显高于对照组。

(4) 发酵第 9 d 时,处理组种子发芽指数为 82.15%,符合国标中堆肥产物种子发芽指数 $\geq 70\%$ 的安全标准。

参考文献

- [1] 刘艳梅.外加生物质协同强化餐厨垃圾生物蒸发处理的机制研究[D].云南:昆明理工大学,2021.
- [2] 程昕晖,董子水,马伟芳,等.基于微生物发酵技术的餐厨垃圾资源化研究进展[J].环境科技,2021,34(6):67-70.
- [3] Xu F, Li Y, Ge X, et al. Anaerobic digestion of food waste—challenges and opportunities [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 1047-1058.
- [4] 靳晨曦,孙士强,马亚东,等.中国厨余垃圾处理技术及资源化方案选择[J].中国环境科学,2022,41(3):1240-1251.
- [5] 胡菊,秦莉,陈仪,等.VT 菌剂对鸡粪堆肥的微生物指标变化的影响[J].农业环境科学学报,2006,25(S1):214-218.
- [6] 石文军,杨朝辉,肖勇,等.全程高温好氧堆肥快速降解城市生活垃圾[J].环境科学学报,2009,29(10):2126-2133.
- [7] 张羽鑫,刘闯,傅金祥,等.超高温菌好氧堆肥技术对人粪便的

处理效果[J].江苏农业科学,2021,49(4):179-185.

- [8] 唐璐,曹晓晓,和苗苗,等.好氧堆肥过程中含碳有机物演化特征研究进展[J].杭州师范大学学报(自然科学版),2015,14(2):217-224.
- [9] 王敦球,潘盛.模糊综合评分法在评价堆肥腐熟度中的应用[J].农业环境科学学报,2005,24(Z1):212-215.
- [10] 郑欢,黄文久,黄凯,等.城市污泥好氧堆肥腐熟度评价指标的建立与综合评价方法[J].轻工科技,2014,30(6):124-125,155.
- [11] 岳林芳,李蕴华,薛占岭,等.不同复合菌剂对羊粪堆肥发酵处理影响比较研究[J].畜牧与饲料科学,2021,42(5):66-72.
- [12] Geoffrey D R.嗜热菌与堆肥:老技术的新见解(英文)[J].菌物研究,2015,13(4):239-243.
- [13] Tallur P N, Megadi V B, Ninnekar H Z. Biodegradation of cypermethrin by *Micrococcus* sp. strain CPN 1 [J]. *Biodegradation*, 2012, 19(1):77-82.
- [14] Liu N, Zhou J L, Han L J, et al. Role and multi-scale characterization of bamboo biochar during poultry manure aerobic composting [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 190-199.
- [15] Zhang Y H P, Himmel M E, Mielenz J R. Outlook for cellulase improvement: Screening and selection strategies [J]. *Biotechnology Advance*, 2006, 24(5):452-481.
- [16] 王艳琴,刘月娥,赵晨曦,等.初始 pH 对餐厨垃圾高温高含固率厌氧发酵产酸的影响[J].桂林理工大学学报,2016,36(3):562-566.
- [17] 何明浩,徐超,石志华,等.通风量对餐厨垃圾堆肥中氮素转化及 N_2O 释放的影响[J].宁波大学学报(理工版),2021,34(6):114-120.
- [18] 薛文涛,孙昊,刘善江,等.有机酸添加剂对低碳氮比条件堆肥氮素损失控制效果研究[J].农业环境科学学报,2022,41(5):1086-1096.
- [19] 王国英,袁京,李国学,等.堆肥种子发芽指数测定方法与敏感性种子筛选[J].农业工程学报,2021,37(19):220-227.
- [20] Zucconi F, Monaco A, Debertoldi M. Biological evaluation of compost maturity [J]. *Biocycle*, 1981, 22(4):27-29. ■

(上接第 310 页)

- [11] Van Der Veen L A, Kamer P C J, Van Leeuwen P W N M. New phosphacyclic diphosphines for rhodium-catalyzed hydroformylation [J]. *Organometallics*, 1999, 18(23):4765-4777.
- [12] Van Der Vlugt J I, Van Duren R, Batema G D, et al. Platinum complexes of rigid bidentate phosphine ligands in the hydroformylation of 1-octene [J]. *Organometallics*, 2005, 24(22):5377-5382.
- [13] Selent D, Hess D, Wiese K D, et al. New phosphorus ligands for the rhodium-catalyzed isomerization/hydroformylation of internal octenes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(9):1696-1698.
- [14] Yan Y J, Zhang X W, Zhang X M. A tetraphosphorus ligand for highly regioselective isomerization-hydroformylation of internal olefins [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(50):16058-16061.
- [15] Min M, Yi T, Zheng C Y, et al. Highly regioselective and active rho-

dium/bisphosphite catalytic system for isomerization-hydroformylation of 2-butene [J]. *Catalysis Letters*. 2012, 142(2):238-242.

- [16] 武陈.羰基合成反应中催化体系稳定性的研究进展[J].石油化工,2013,42(10):1179-1184.
- [17] 高国华,特木勒,殷元骥.高分子化学键联铑配合物催化剂及其均相对对应 1-己烯、乙炔氢甲酰化的对比研究[J].分子催化,1990,4(3):200-207.
- [18] 王鹏飞,胡远明,李晨,等.均相铑催化体系下 1-癸烯氢甲酰化反应研究[J].无机盐工业,2021,53(3):102-105.
- [19] 胡嵩霜,郑明芳.铑催化剂在 1-辛烯氢甲酰化反应中的应用[J].现代化工,2018,38(7):172-175.
- [20] Mi T, Li H, Wang L. Highly efficient Rh(I)/tris-H8-binaphthyl monophosphite catalysts for hydroformylation of dicyclopentadiene to dialdehydes [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(10):1646-1652. ■