

文章编号: 0253-2409(2013)08-0985-06

## 醋酸溶液中 Pd-CuPc/Y 催化甲烷选择氧化制甲醇

朱丽华, 徐 锋, 王 珏, 赵晓鹏

(黑龙江科技大学 安全工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150022)

**摘要:**以氯化铜、钼酸铵、苯酐、氯化铵、尿素和 NaY 分子筛为原料,采用苯酐-尿素法制备了酞菁铜/分子筛复合物 CuPc/Y。采用等体积浸渍法将金属钯担载在 CuPc/Y 上制备了 Pd-CuPc/Y 催化剂,并在醋酸水溶液中考察了其催化甲烷选择氧化合成甲醇反应的性能,结果表明,催化性能与反应温度、溶剂中 CH<sub>3</sub>COOH 与 H<sub>2</sub>O 的混合比例、对苯醌用量、反应时间等因素有关,在 0.5% Pd-0.5% CuPc/Y 添加量 0.5 g、CH<sub>3</sub>COOH 与 H<sub>2</sub>O 体积比 4:1、对苯醌用量 1 000 μmol、反应时间 3 h、反应温度 150 °C 的条件下,甲醇的最佳生成量为 1 840 μmol。Pd-CuPc/Y 催化剂可以多次循环使用,但由于催化剂流失和催化剂表面的钯粒子聚集的原因,循环使用后的催化剂催化活性有所下降。Pd-CuPc/Y 在醋酸溶液中催化甲烷选择氧化合成甲醇是亲电取代反应和活性氧物种氧化共同作用的结果。

**关键词:**酞菁; 钯; 分子筛; 甲烷; 甲醇; 醋酸

**中图分类号:** O643.32 **文献标识码:** A

## Selective oxidation of methane to methanol in acetic acid solvent over Pd-CuPc/Y catalyst

ZHU Li-hua, XU Feng, WANG Jue, ZHAO Xiao-peng

(School of Safety Engineering and Technology, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150022, China)

**Abstract:** The CuPc/Y which is copper phthalocyanine encapsulated inside the supercage of zeolite-Y was prepared with copper dichloride, ammonium molybdate, phthalic anhydride, urea and NaY molecular sieve by means of phthalic anhydride-urea solid state synthesis method. By using CuPc/Y as support, Pd-CuPc/Y composite catalyst was prepared by equivalent-volumetric impregnation method. The catalytic activity of the composite catalyst for selective aerobic oxidation of methane to methanol in acetic acid solvent was investigated. The results showed that the catalytic performance of the composite catalyst was related to reaction temperature, volume ratio of CH<sub>3</sub>COOH to H<sub>2</sub>O in acetic acid solvent, amount of *p*-benzoquinone and reaction time. The optimal yield of methanol was 1 840 μmol under the reaction conditions: 0.5 g of 0.5% Pd-0.5% CuPc/Y, 4 to 1 of volume ratio of CH<sub>3</sub>COOH to H<sub>2</sub>O in acetic acid solvent, 1 000 μmol of *p*-benzoquinone, 3 h of reaction time and 150 °C of reaction temperature. Pd-CuPc/Y catalyst could be reused repeatedly. However, the catalytic activity of reused catalyst decreased by catalyst loss and Pd particle aggregation. The selective oxidation of methane catalyzed by Pd-CuPc/Y catalyst in acetic acid solution possibly involved electrophilic substitute reaction and reactive oxygen species oxidation reaction.

**Key words:** phthalocyanine; palladium; molecular sieve; methane; methanol; acetic acid

甲烷直接催化氧化合成甲醇是催化研究领域中具有挑战性的课题之一<sup>[1]</sup>。甲烷直接转化合成甲醇的方法主要有均相气相氧化、气固多相催化氧化和液相催化氧化三大类。因液相催化氧化反应能使催化剂与反应物实现分子级的直接接触,可在温和的条件下进行,受到研究者的普遍关注<sup>[2~6]</sup>。目前,报道的液相中甲烷活化催化剂主要有 RhCl<sub>3</sub><sup>[7]</sup>、OsCl<sub>3</sub><sup>[8]</sup>、HgSO<sub>4</sub><sup>[9]</sup>、Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>IV</sup><sup>[10]</sup>、Pd 粉<sup>[11]</sup>、Pd/C<sup>[12]</sup>、碘化物<sup>[13]</sup>、杂多酸<sup>[14]</sup>等。金属酞菁类化

合物(MPc)是酞菁与金属结合生成的金属络合物,由于它具有独特的电子结构及能在温和条件下激发氧气和过氧化氢的活性,因而对烃类选择氧化反应具有较好的催化作用<sup>[15,16]</sup>。文献报道<sup>[2]</sup>,将金属酞菁类化合物组装在分子筛超笼内,可提高金属配合物的催化活性和稳定性。樊亚芳等<sup>[2]</sup>将金属酞菁类化合物组装在 Y 型分子筛超笼中,并进一步将贵金属担载在此复合物上,制备了担载贵金属的 MPc/Y 催化剂。本研究借鉴该研究思路,制备了

收稿日期: 2013-05-24; 修回日期: 2013-06-09。

基金项目: 国家自然科学基金(51004045); 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(12511481); 哈尔滨市科技创新人才研究专项资金项目(2013RFQXJ085)。

联系作者: 朱丽华(1979-), 女, 讲师, 硕士, Tel: 15846610605; E-mail: zhulihua79@163.com。

Pd-CuPc/Y 催化剂,并在以醋酸溶液为溶剂、以分子氧为氧化剂的体系中,考察了该催化剂上甲烷选择氧化制甲醇反应的性能,并探讨了甲烷选择氧化制甲醇的催化机理。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

参考文献<sup>[2]</sup>的方法,将圆球 NaY 分子筛研磨破碎,取在 500 °C 条件下焙烧 4 h 的 NaY 分子筛粉末 8 g 置于 400 mL 的 5 mmol/L CuCl<sub>2</sub> 溶液中,室温搅拌 20 h,用去离子水洗涤样品至无 Cl<sup>-</sup> 检出后,在 120 °C 条件下干燥 12 h 得 Cu/Y。

采用文献<sup>[2,17]</sup>介绍的苯酐-尿素法制备 CuPc/Y 催化剂。将按质量比 1:0.1:0.5:1:1 混合的 Cu/Y、钼酸铵、苯酐、氯化铵和尿素研磨均匀,将在 240 °C 搅拌 20 min、220 °C 反应 8 h 得到的样品用索氏提取器以丙酮抽提至溶剂无色后,于 100 °C 条件下干燥 12 h,即得 0.5% CuPc/Y 催化剂。

采用等体积浸渍法制备 Pd/Y 和 Pd-CuPc/Y 催化剂。将一定量的 Y 和 MPc/Y 分别与 Pd(OAc)<sub>2</sub> 溶液混合,在室温下搅拌 10 h 后,在 100 °C 条件下干燥 24 h,得到 0.5% Pd/Y、0.5% Pd-0.5% CuPc/Y 催化剂。

### 1.2 催化剂的表征

CuPc/Y 催化剂溶解在浓硫酸中的紫外-可见(UV-vis)光谱在 Specord S600-212C186 型紫外可见分光光度计上测定,270 ~ 1 000 nm 扫描。CuPc/Y 催化剂的红外光谱图利用 Bruker tensor27 红外光谱仪,室温 KBr 压片法测试。Pd-CuPc/Y 催化剂的 XRD 谱图采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪测定,测定条件为:Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm),管电压 40 kV,管电流 40 mA,10° ~ 90° 扫描。SEM 观测在 MX2600FE 扫描电子显微镜上进行,激发电压 15.00 kV,分辨率 1.5 nm。

### 1.3 甲烷选择氧化反应

甲烷选择氧化反应在 250 mL 的高压釜中进行,将 0.5 g 催化剂和 50 mL CH<sub>3</sub>COOH 水溶液加入反应釜,封釜。用 N<sub>2</sub> 对反应釜吹扫 3 次,然后向反应釜中依次充入 0.4 MPa N<sub>2</sub>、0.4 MPa O<sub>2</sub>、0.4 MPa CO 和 2.5 MPa CH<sub>4</sub>。开始搅拌,并加热至设定温度开始反应,反应结束后,停止加热和搅拌,将釜体取出冷却至室温后,取液样进行色谱分析。产物分析采用 GC9790 型气相色谱仪,毛细柱为 KB-5(50 m  $\times$  0.25  $\mu$ m  $\times$  0.25  $\mu$ m)型,FID 检测器,外标法计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CuPc/Y 催化剂的 UV-vis 和 FT-IR 表征

金属酞菁类分子具有平面正方形的 D<sub>4h</sub> 构型,酞菁配体环上的  $\pi$  电子跃迁使得金属酞菁配合物在 300 ~ 900 nm 的紫外-可见区内有两个较强的吸收峰,即 B 带(或称 Soret 谱带)和 Q 带<sup>[18]</sup>。图 1 为自制催化剂 CuPc/Y 溶解在浓硫酸中的 UV-vis 吸收光谱图。由图 1 可知,测试样品在 300 ~ 900 nm 有金属酞菁类分子的特征 B 吸收带和 Q 吸收带,表明样品中含 CuPc。由于酞菁环上的 N 和浓硫酸形成氢键,Q 带产生红移,这与文献<sup>[2]</sup>的研究结果是一致的。

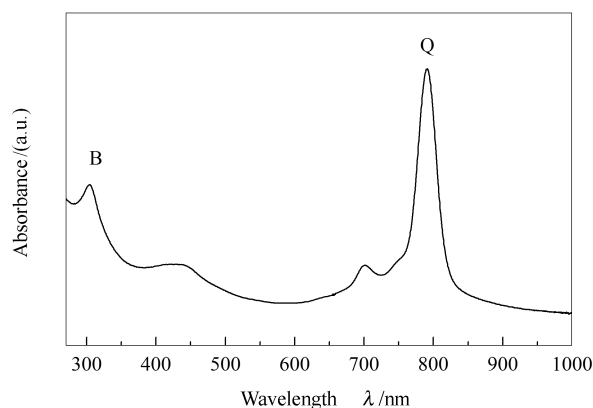


图 1 CuPc/Y 溶解在浓硫酸中的 UV-vis 谱图  
Figure 1 UV-vis absorption spectrum of CuPc/Y in sulfuric acid

金属酞菁在 2 900 ~ 3 500 cm<sup>-1</sup> 有 C-H 伸缩振动特征吸收峰,在 1 600 ~ 1 615 cm<sup>-1</sup> 和 1 520 ~ 1 535 cm<sup>-1</sup> 有 C-C 和 C-N 伸缩振动特征吸收峰。CuPc/Y 催化剂的红外光谱图见图 2。

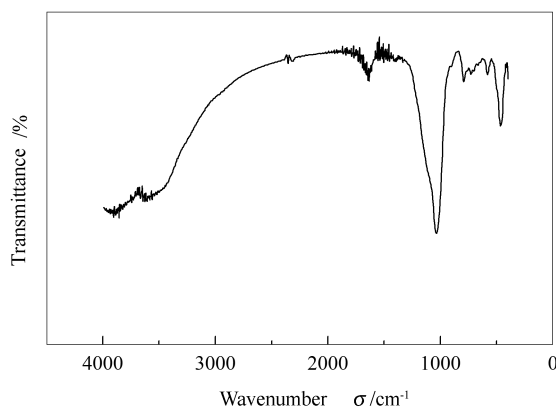


图 2 CuPc/Y 催化剂的 FT-IR 谱图  
Figure 2 FT-IR spectrum of CuPc/Y catalyst

由图 2 可知,催化剂具有金属酞菁的特征吸收峰,表明其中有 CuPc 的存在。本实验的结果与文

献[19]一致,更进一步证明 CuPc 被封装在 Y 型分子筛超笼中。

## 2.2 不同催化剂对甲烷选择氧化反应的影响

以甲醇生成量为指标,考察了 Pd(OAc)<sub>2</sub>、0.5% Pd/Y、0.5% CuPc/Y 和 0.5% Pd-0.5% CuPc/Y 四种催化剂对甲烷选择性氧化的催化性能,结果见表 1。

表 1 不同催化剂上的甲烷选择氧化反应

Table 1 Selective oxidation of methane catalyzed by different catalysts

No.	Catalyst	Catalyst amount <i>m/g</i>	CH <sub>3</sub> OH yield <i>w/μmol</i>
1	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.022 4	1 650
2	0.5% Pd/Y	0.500 0	600
3	0.5% CuPc/Y	0.500 0	434
4	0.5% Pd-0.5% CuPc/Y	0.500 0	1 400

reaction conditions: CH<sub>4</sub>: 2.5 MPa; O<sub>2</sub>: 0.4 MPa; N<sub>2</sub>: 0.4 MPa; CO: 0.4 MPa; *p*-benzoquinone: 1 000 μmol; CH<sub>3</sub>COOH: 40 mL; H<sub>2</sub>O: 10 mL; 130 °C; 3 h

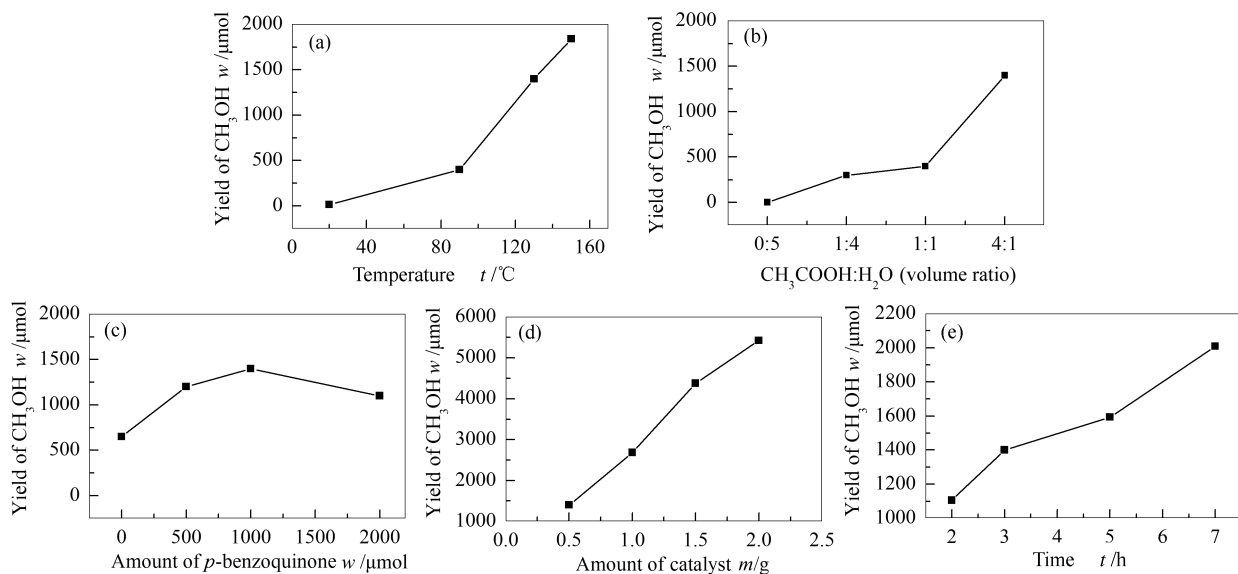


图 3 反应条件对 0.5% Pd-0.5% CuPc/Y 催化剂上甲烷选择氧化反应的影响

Figure 3 Effects of reaction conditions on selective oxidation of methane over 0.5% Pd-0.5% CuPc/Y catalyst

CH<sub>4</sub>: 2.5 MPa; O<sub>2</sub>: 0.4 MPa; N<sub>2</sub>: 0.4 MPa; CO: 0.4 MPa

由图 3(c)可知,甲醇的生成量随着对苯醌用量的增加先增大后减小,在本实验体系中,对苯醌的最佳用量为 1 000 μmol,对苯醌可以促进甲醇生成量增加的原因可能是对苯醌能够促使反应体系产生不稳定的有机中间体 CH<sub>3</sub>-Pd<sup>2+</sup>-CuPc/Y 以及具有高氧化活性的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,进而利于甲烷转化成目标产物甲醇,但对于对苯醌添加量超过 1 000 μmol 时,甲醇的生成量反而下降的原因尚不清楚。由图 3(d)可

由表 1 可知,四种催化剂对甲烷选择氧化反应均有催化活性,但催化性能差别较大。按单位量活性物质进行比较,四种催化剂对甲烷选择氧化的催化效率顺序为 0.5% Pd-0.5% CuPc/Y>0.5% Pd/Y>Pd(OAc)<sub>2</sub>>0.5% CuPc/Y。因此,选用 0.5% Pd-0.5% CuPc/Y 作为甲烷直接催化氧化合成甲醇的催化剂。

## 2.3 反应条件对甲烷选择氧化反应的影响

以 0.5% Pd-0.5% CuPc/Y 为催化剂,考察了反应温度、溶剂中 CH<sub>3</sub>COOH 与 H<sub>2</sub>O 的混合比例、对苯醌用量、催化剂添加量和反应时间对甲烷选择氧化反应的影响,结果见图 3。由图 3(a)可知,在实验温度范围内,随着反应温度的升高,甲醇的生成量增加。由图 3(b)可知,目标产物甲醇的生成量依赖于反应溶剂的酸性,溶剂中 CH<sub>3</sub>COOH 含量越高,产物甲醇的生成量越大,这可能是由于酸性的增强可以为反应提供更好的反应环境。

知,甲醇的生成量与催化剂的添加量存在正相关关系,这是因为催化剂用量的增加,相当于增加了反应体系中的反应活性中心,利于甲烷向目标产物的转化。由图 3(e)可知,延长反应时间,可以增加目标产物甲醇的生成量。上述实验结果表明,采用 0.5% Pd-0.5% CuPc/Y 为催化剂时,溶剂中 CH<sub>3</sub>COOH 与 H<sub>2</sub>O 体积比越大越利于反应的进行,反应体系中较理想的对苯醌用量为 1 000 μmol。在 0.5% Pd-

0.5% CuPc/Y 添加量0.5 g、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  体积比4:1、对苯醌用量1 000  $\mu\text{mol}$ 、反应时间3 h、反应温度150  $^\circ\text{C}$  条件下,甲醇的生成量为1 840  $\mu\text{mol}$ 。

## 2.4 催化剂的循环使用

反应结束后,将反应液进行过滤,经热水洗涤、干燥处理后得到0.5% Pd-0.5% CuPc/Y 催化剂,可将其再次用于催化甲烷选择氧化反应。图4为0.5% Pd-0.5% CuPc/Y 催化剂在 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 水溶液体系中循环使用的实验结果。

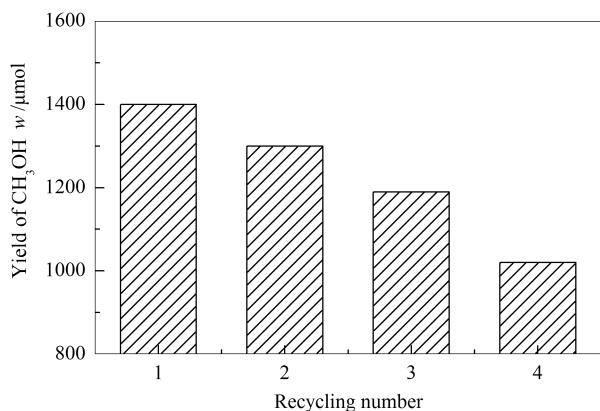


图4 0.5% Pd-0.5% CuPc/Y 催化剂在醋酸溶液中的循环使用

Figure 4 Recycle of 0.5% Pd-CuPc/Y catalyst in acetic acid solution (reaction conditions are the same as in Table 1)

由图4可知,0.5% Pd-0.5% CuPc/Y 催化剂经多次循环使用,对甲烷的转化仍有一定的催化活性,但随着循环使用次数的增加,甲醇的生成量逐渐降

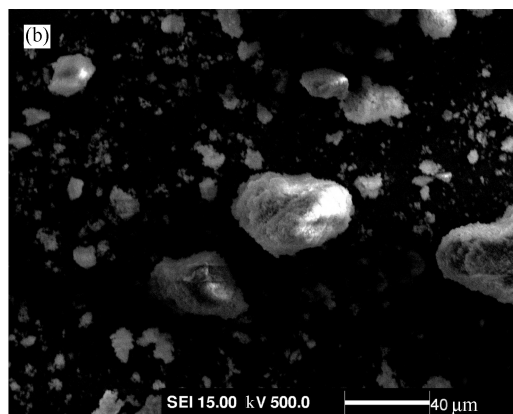
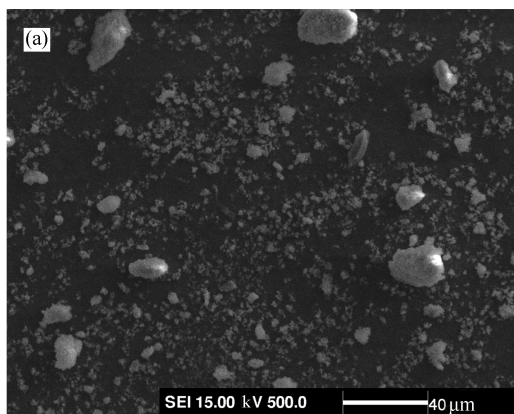


图6 反应前后0.5% Pd-0.5% CuPc/Y 催化剂的电镜照片

Figure 6 SEM images of 0.5% Pd-0.5% CuPc/Y catalyst before and after reaction (a): before reaction; (b): after four recycles

## 2.5 反应机理

基于以上实验结果,结合 Shilov 等<sup>[20]</sup>提出的亲电取代机理和水煤气变换反应,推测 Pd-CuPc/Y 在醋酸溶液中催化甲烷选择氧化反应可能遵循如下反

低。催化剂多次循环回收过程中的损失可能是导致甲醇生成量下降的一个原因。

图5为0.5% Pd-0.5% CuPc/Y 催化剂循环使用四次前后的XRD谱图。由图5可知,催化剂经四次循环使用后,仍可观测到金属钯的特征衍射峰,而且衍射峰的强度较使用前有所增强。图6为0.5% Pd-0.5% CuPc/Y 催化剂循环使用四次前后的SEM照片。由图6可知,循环使用过的催化剂钯颗粒粒径变大,且分散度变差。XRD和SEM分析结果说明,催化剂经循环使用后,表面的钯颗粒聚集,粒径变大。据此推断,催化剂多次循环后钯颗粒聚集、分散度变差可能是导致甲醇生成量下降的另一个原因。

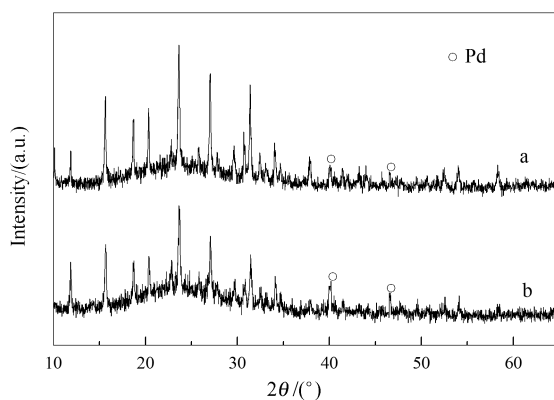


图5 反应前后0.5% Pd-0.5% CuPc/Y 催化剂的XRD谱图  
Figure 5 XRD patterns of 0.5% Pd-0.5% CuPc/Y catalyst before and after reaction  
a: before reaction; b: after four recycles

应机理,一方面,Pd-CuPc/Y 催化剂表面的  $\text{Pd}^0$  可能在对苯醌和  $\text{H}^+$  的作用下生成  $\text{Pd}^{2+}$ ,进而与甲烷发生亲电取代反应,形成不稳定的有机中间体  $\text{CH}_3\text{-Pd}^{2+}\text{-CuPc/Y}$ ,然后,该有机中间体与  $\text{CH}_3\text{COOH}$  反应生

成  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ , 而  $\text{Pd}^{2+}$  被还原成  $\text{Pd}^0$ ; 另一方面,  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  在  $\text{Pd-CuPc/Y}$  催化剂  $\text{Pd}^0$  表面发生水煤气变换反应, 生成  $\text{H}_2$ , 新生态的  $\text{H}_2$  与对苯醌及  $\text{O}_2$  作用形成活性氧化物种  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 进而氧化  $\text{CH}_4$  生成  $\text{CH}_3\text{OH}$ 。可能的反应机理见图 7。

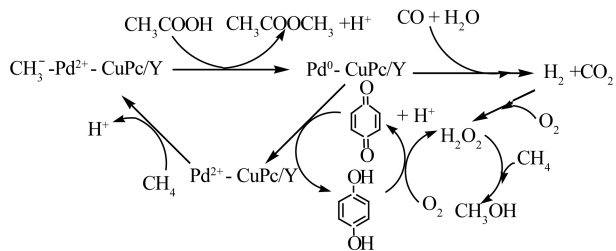


图 7 Pd-CuPc/Y 在醋酸溶液中催化甲烷选择氧化反应的机理

Figure 7 Mechanism for selective oxidation of methane catalyzed by Pd-CuPc/Y in acetic acid solution

### 3 结论

醋酸水溶液中 Pd-CuPc/Y 催化剂对甲烷选择氧化合成甲醇有较好的催化性能, 其催化性能与反应温度、溶剂中  $\text{CH}_3\text{COOH}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的混合比例、对苯醌用量、反应时间等因素有关。其中, 适宜的对苯醌用量为  $1\ 000\ \mu\text{mol}$ , 溶剂中  $\text{CH}_3\text{COOH}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  体积比越大越利于反应的进行。在  $0.5\% \text{Pd}-0.5\% \text{CuPc/Y}$  添加量  $0.5\ \text{g}$ 、反应时间  $3\ \text{h}$ 、反应温度  $150\ ^\circ\text{C}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  体积比为  $4:1$ 、对苯醌添加量为  $1\ 000\ \mu\text{mol}$  时, 甲醇的生成量为  $1\ 840\ \mu\text{mol}$ 。Pd-CuPc/Y 催化剂可以多次循环使用, 但随着循环使用次数的增加, 催化活性逐渐下降, 这主要是催化剂损失和催化剂表面的钯颗粒聚集造成的。Pd-CuPc/Y 在醋酸溶液中催化甲烷选择氧化合成甲醇是亲电取代反应和活性氧化物种氧化共同作用的结果。

### 参考文献

- [1] 张昕, 贺德华, 张启俊, 朱起明. 甲烷气相均相选择氧化合成甲醇[J]. 石油化工, 2003, **32**(3): 195-199. (ZHANG Xin, HE De-hua, ZHANG Qi-jian, ZHU Qi-ming. Studies on gas-phase homogeneous selective oxidation of methane to methanol [J]. Petrochemical Technology, 2003, **32**(3): 195-199.)
- [2] 樊亚芳, 王春雷, 马丁, 包信和. 室温下钯-金属酞菁/分子筛复合催化剂催化甲烷选择氧化制甲醇[J]. 催化学报, 2010, **31**(3): 302-306. (FAN Ya-fang, WANG Chun-lei, MA Ding, BAO Xin-he. Selective oxidation of methane to methanol over palladium-metallophthalocyanine composite catalysts at room temperature[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, **31**(3): 302-306.)
- [3] 徐锋, 朱丽华, 侯凤才, 沈斌. 醋酸溶液中  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -对苯醌-CO 催化甲烷选择氧化制甲醇[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(9): 1098-1102. (XU Feng, ZHU Li-hua, HOU Feng-cai, SHEN Bin. Selective oxidation of methane to methanol over  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -*p*-benzoquinone-CO catalyst system in acetic acid solvent[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, **40**(9): 1098-1102.)
- [4] 徐锋, 朱丽华. 甲烷液相部分氧化制甲醇的动力学影响因素[J]. 石油化工, 2012, **41**(10): 1137-1142. (XU Feng, ZHU Li-hua. Kinetic influencing factors for partial oxidation of methane to methanol in liquid phase [J]. Petrochemical Technology, 2012, **41**(10): 1137-1142.)
- [5] XU F, ZHU L H, BI Y W, HOU F C. Research on reaction mechanism of mine gas partial oxidation into methanol in acetic acid[J]. Res J Chem Environ, 2012, **16**(s1): 122-126.
- [6] 陈立宇, 杨伯伦, 张秀成. 甲烷直接液相转化合成甲醇的研究进展[J]. 石油化工, 2002, **31**(11): 938-942. (CHEN Li-yu, YANG Bo-lun, ZHANG Xiu-cheng. Progress in direct conversion of methane to methanol in liquid phase[J]. Petrochemical Technology, 2002, **31**(11): 938-942.)
- [7] LIN M R, SEN A. Direct catalytic conversion of methane to acetic acid in an aqueous medium[J]. Nature, 1994, **368**(6472): 613-615.
- [8] YUAN Q, DENG W P, ZHANG Q H, WANG Y. Osmium-catalyzed selective oxidations of methane and ethane with hydrogen peroxide in aqueous medium[J]. Adv Synth Catal, 2007, **349**(7): 1199-1209.
- [9] PERIANA R A, TAUBE D J, EVITT E R, LOFFLER D G, WENTRCEK P R, VOSS G, MASUDA T. A mercury-catalyzed, high-yield system for the oxidation of methane to methanol[J]. Science, 1993, **259**(5093): 340-343.
- [10] SHILOV A E, SHULPIN G B. Activation of C-H bonds by metal complexes[J]. Chem Rev, 1997, **97**(8): 2879-2932.
- [11] MICHALKIEWICZ B, KALUCKI K, SOSNICKI J G. Catalytic system containing metallic palladium in the process of methane partial oxidation[J]. J Catal, 2003, **215**(1): 14-19.
- [12] 魏新, 叶林敏, 祝明霞, 袁友珠. 发烟硫酸中 Pd/C 催化甲烷选择氧化制甲醇[J]. 催化学报, 2008, **29**(8): 720-726. (Wei Xin, YE Lin-min, ZHU Ming-xia, YUAN You-zhu. Selective oxidation of methane to methanol in oleum over Pd/C catalyst [J]. Chin J Catal, 2008, **29**(8): 720-726.)
- [13] PERIANA R A, MIRINOV O, TAUBE D J, GAMBLE S. High yield conversion of methane to methyl bisulfate catalyzed by iodine cations [J]. Chem Commun, 2002, (20): 2376-2377.
- [14] CHEN L Y, YANG B L, ZHANG X C, DONG W, ZHANG X P. Methane partial oxidation in liquid phase using vanadium-containing heteropolyacid catalysts in oleum[J]. Chin J Catal, 2006, **27**(6): 462-463.
- [15] TRYNDAL L. Complexes of iron, cobalt and copper tetrasulfonated phthalocyanines with apomyoglobin[J]. Inorg Chim Acta, 1983, **78**(5): 229-237.

- [16] RATNASAMY P, SRINIVASA D. Selective oxidations over zeolite and mesoporous silica-based catalysts: Selected examples [J]. Catal Today, 2009, **141**(1/2): 3-11.
- [17] METZ J, SCHNEIDER O, HANACK M. Synthesis and properties of substituted(phthalocyaninato)-iron and-cobalt compounds and their pyridine adducts[J]. Inorg Chem, 1984, **23**(8): 1065-1071.
- [18] 夏雪伟, 徐庆锋, 路建美, 姚社春, 王丽华, 陈飞, 朱秀林. 金属酞菁配合物的合成及其三阶非线性光学性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2007, **2**(1): 131-135.  
(XIA Xue-wei, XU Qing-feng, LU Jian-Mei, YAO She-chun, WANG Li-hua, CHEN Fei, ZHU Xiu-lin. Third-order nonlinear optical properties of metal phthalocyanine complex: Effect of central metal ions[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2007, **2**(1): 131-135.)
- [19] 范彬彬, 李瑞丰, 樊卫斌, 曹景慧, 钟炳. CuPc/Y 分子筛制备与性能的研究[J]. 石油学报(石油加工), 2000, **16**(1): 12-16.  
(FAN Bin-bin, LI Rui-feng, FAN Wei-bin, CAO Jing-hui, ZHONG Bing. Studies on preparation and characteristics of CuPc/Y zeolites[J]. Acta Petrolei sinica (Petroleum Processing Section), 2000, **16**(1): 12-16.)
- [20] SHILOV A E, SHULPIN G B. Activation of C-H bonds by metal complex[J]. Chem Rev, 1997, **97**(8): 2879-2932.

## 《燃料化学学报》征稿简则

《燃料化学学报》是由中国科学院主管、中国化学会和中国科学院山西煤炭化学研究所主办。刊载国内外燃料化学基础研究及其相关领域的最新研究成果和进展, 涵盖煤炭、石油、油页岩、天然气、生物质, 以及与此相关的环境保护和应用催化等方面的内容。

### 栏目设置

- 研究论文** 报道学术价值显著、实验数据完整的研究成果, 全文一般不超过 6000 字;  
**研究快报** 迅速报道学术价值显著的最新进展, 全文一般不超过 4000 字;  
**研究简报** 报道研究工作中的部分或阶段性的研究成果, 全文一般不超过 4000 字;  
**综合评述** 一般为预约稿(不超过 8000 字)。

### 投 稿

1. 本刊热忱欢迎国内外学者投稿, 中英文稿件均可, 请登陆本刊网站(<http://rlhxxb.sxicc.ac.cn>)注册投稿;
2. 来稿请邮寄单位推荐信, 说明文稿无泄密和一稿多投等内容。

### 稿件及出版

- (1) 审理结果一般在 3 个月内通知作者, 对不宜采用的稿件会尽快通知。不刊用的稿件恕不退还;
- (2) 刊出的稿件通知作者交论文发表费和审稿费。期刊印出后酌致稿酬, 并赠期刊 2 份和分装本 10 份;
- (3) 从 2000 年起本刊已入编中国学术期刊光盘版、网络版, 均不再另外通知和另付稿酬。凡不愿加入者, 请投稿时说明。

### 联系方式:

通讯地址: 山西省太原市桃园南路 27 号《燃料化学学报》编辑部 邮编: 030001  
联系电话: 0351-2025214 4066044 传真: 0351-2025214  
E-mail: rlhx@sxicc.ac.cn