

Pt/MIL-101(Cr)在肉桂醛选择性加氢反应中的催化性能

路宁悦 周帆 范彬彬* 李瑞丰

(太原理工大学精细化工研究所, 太原 030024)

摘要:采用简单易行的浸渍法将Pt纳米粒子负载到MIL-101(Cr)上,制备了Pt/MIL-101(Cr)催化剂,并对其在肉桂醛选择性加氢反应的催化性能进行了研究。XRD、N₂吸附、TEM和催化性能的研究结果表明,Pt的负载量对负载于MIL-101(Cr)上Pt纳米粒子的尺寸及所制备催化剂对肉桂醇的选择性有很大影响。低Pt负载量(1.0%)的Pt/MIL-101(Cr)较其他MOFs和无机材料在肉桂醛选择性加氢反应中表现出了高的催化性能,在优化的反应条件下肉桂醛转化率和对肉桂醇的选择性可分别达96.5%和86.2%。Pt/MIL-101(Cr)催化剂具有良好的稳定性。Pt/MIL-101(Cr)所表现出的优良的催化性能同MIL-101(Cr)载体的孔道结构及其表面性质密切相关。

关键词:非均相催化;选择性加氢;肉桂醛;MIL-101(Cr);Pt纳米颗粒

中图分类号:O641 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2015)12-2324-07

DOI:10.11862/CJIC.2015.314

Pt/MIL-101(Cr) for the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde to Cinnamyl Alcohol

LU Ning-Yue ZHOU Fan FAN Bin-Bin* LI Rui-Feng

(Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: MIL-101(Cr) supported Pt nanoparticles (Pt/MIL-101(Cr)) catalyst was prepared by a facile impregnation method and used as an efficient catalyst for selective hydrogenation of cinnamaldehyde (CAL). The results of XRD, TEM and N₂ adsorption and catalytic evaluation showed that Pt loadings greatly influenced the size of the supported nanoparticles on MIL-101(Cr) and the selectivity to cinnamyl alcohol (COL). Pt/MIL-101(Cr) catalyst with a low Pt loading (1.0%) exhibited much higher catalytic activity and COL selectivity in the selective hydrogenation of CAL as compared with Pt nanoparticles supported on other MOFs or inorganic supports, and its activity and selectivity to COL can reach 96.5% and 86.2% under optimized reaction conditions, respectively. The prepared Pt/MIL-101(Cr) catalyst is stable and can be reused at least five times without significant loss in the activity and selectivity. The excellent catalytic performance of Pt/MIL-101(Cr) is greatly related with the unique structure and surface property of MIL-101(Cr) support.

Key words: heterogeneous catalysis; selective hydrogenation; cinnamaldehyde; MIL-101(Cr); Pt nanoparticles

金属-有机骨架(Metal-organic frameworks, MOFs)材料是一种由含氧或氮的有机桥联配体和无机过渡金属离子配位而形成的新型多孔有机-无机杂化材料。MOFs具有高的比表面积,良好的调控性和高的孔隙率,这些特性使其在气体储存、吸附与

分离、传感器材料和催化等领域展现出良好的应用前景^[1-4]。MIL-101(Cr)是由法国以Férey为首的拉瓦锡研究工作组合成出来的具有独特结构性质的MOFs材料^[5]。MIL-101(Cr)因其具有的独特孔道结构、高的比表面积、规整的介孔结构和均匀分布的

收稿日期:2015-06-11。收修改稿日期:2015-10-20。

国家自然科学基金(No.20971095, 21576177)和山西省回国留学人员科研资助项目(No.2013-047)资助。

*通讯联系人。E-mail:fanbinbin@tyut.edu.cn

Cr 基催化活性位点等特点,在作为非均相催化剂和催化剂载体方面显示出一定潜在的优越性^[9]。

α,β -不饱和醛的选择性加氢是合成医药中间体、香料以及精细化工产品的重要途径之一。通常情况下,肉桂醛分子中的 C=C 双键和 C=O 双键的加氢产物分别是苯丙醛(HCAL)和肉桂醇(COL),这两种中间产物经过进一步加氢得到最终产品苯丙醇(HCOL)^[7-9]。由于 C=O 双键较 C=C 双键的热力学性质更稳定^[10],因此,设计和制备一种可提高肉桂醇(COL)选择性的加氢催化剂成为研究的难点。在肉桂醛的选择性加氢反应中,均相催化剂表现出了优良的催化性能。然而,均相催化剂存在与产物难以分离和催化剂不易循环使用等缺点,这在很大程度上限制了均相催化剂的发展,因此,非均相催化剂的研究受到广泛关注。在非均相催化剂的设计和研究中,负载型催化剂的制备是一种简单有效的方法。研究发现,负载型纳米 Pt 催化剂在肉桂醛选择性加氢反应中具有较高的 C=O 键加氢选择性^[11-12]。在负载型催化剂中,载体的性质在很大程度上影响催化剂在肉桂醛加氢反应中的催化活性和产物选择性。在目前的研究中,科研工作者主要以金属氧化物、沸石、碳材料等作为肉桂醛加氢负载型金属催化剂的载体^[13-16],尚未有以 MIL-101(Cr)作为催化剂载体用于肉桂醛加氢反应的报道。本文采用简单易行的浸渍法制备了不同 Pt 负载量的 Pt/MIL-101(Cr),考察了其在肉桂醛选择性加氢反应中的催化性能,以期通过以上的研究为 MIL-101(Cr)的催化应用的拓展和新型选择加氢催化剂的开发奠定基础。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

MIL-101(Cr) 的合成参照文献报道方法进行^[5]。具体过程如下:将 3 mmol 对苯二甲酸和 3 mmol Cr(NO₃)₃·9H₂O 加入 20 mL 蒸馏水中,混合均匀后再加入 3 mmol 氢氟酸,搅拌 1 h 后,装入 100 mL 的自生压力反应釜中,并于 220 ℃晶化 8 h,将所得固体置入 80 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中搅拌 1 h,经过滤、乙醇洗涤和干燥后即得所需的 MIL-101(Cr)样品。

采用浸渍法制备 Pt/MIL-101(Cr)。首先将一定量的 H₂PtCl₆·6H₂O 溶解在 20 mL 去离子水中,然后加入 0.5 g MIL-101(Cr),室温下搅拌反应 24 h 后,在 80 ℃下真空干燥除去溶剂。将得到的固体于 H₂ 气

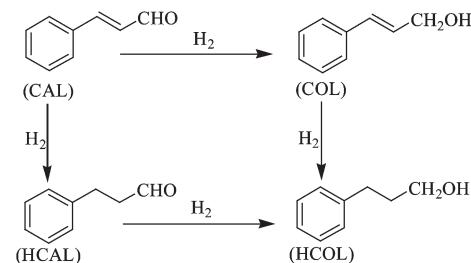
氛中于 200 ℃下还原 5 h,最终得到 Pt/MIL-101(Cr)催化剂。根据不同的 Pt 负载量将制备的催化剂记为 Pt/MIL-101(Cr)(x%),其中 x% 为负载在 MIL-101(Cr)上 Pt 的质量百分数。负载在其它 MOFs 或无机载体上的 Pt 纳米粒子也通过上述类似步骤制备。

1.2 催化剂表征

X 射线衍射(XRD)测试采用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪进行测定。仪器参数如下: Cu K α 靶($\lambda=0.154\text{ nm}$), Ni 滤波, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 石墨单色器, 扫描速度为 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $2^\circ\text{--}70^\circ$ 。 N_2 吸附-脱附测试采用美国康塔公司 (Quantachrome) NOVA1200E 型比表面积和孔径测试仪。测试前样品在 150 ℃真空活化 3 h, 以高纯 N_2 为吸附质, 在 -196 ℃(液氮) 条件下进行吸附-脱附实验。采用 BET 法计算比表面积, 在相对压力为 0.99 时, 计算总的孔体积。通过 TEM 观察催化剂中负载纳米金属活性组分的粒径大小, 所采用的仪器是日本 JEOL 公司生产的 JEM-2100F 场发射高分辨透射电镜, 工作电压为 200 kV。采用美国热电公司生产的 IRIS Intrepid II XSP 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪对样品中的元素含量进行分析测试。

1.3 催化剂评价

肉桂醛的选择性加氢反应(示图 1)在 50 mL 的高压反应釜中进行。将一定量的催化剂加入高压反应釜中,再加入一定量的肉桂醛和异丙醇,最后用 H_2 置换数次,充入 H_2 到所设定的压力,在设定温度下反应一定时间。反应完成后冷却至室温,离心分离除去催化剂。定性反应产物使用 GC/MS-QP2010 SE, He 作为载气。定量反应产物使用日本岛津 GC-2014C 型气相色谱仪, 色谱柱为 RTX-1 毛细管柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$), FID 检测器, 柱温为 150 ℃, 进样口温度为 260 ℃, 检测器温度为 280 ℃, 分流进样, 分流比为 50:1, 以 N_2 作为载气, 载气的流速



图式 1 肉桂醛加氢的反应路径

Scheme 1 Reaction path for the hydrogenation of CAL

为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 联苯作为内标物。 (n_f, n_i) 分别为反应产物和内标的物质的量, G_f, G_i 分别为反应产物和内标的响应因子, k_f 为反应产物的矫正因子)

$$n_f = k_f \cdot G_f \cdot \frac{n_i}{G_i}$$

2 结果与讨论

2.1 MIL-101(Cr)和不同 Pt 负载量的 Pt/MIL-101(Cr)的 XRD 表征

MIL-101(Cr)及不同负载量的 Pt/MIL-101(Cr)催化剂的 XRD 图如图 1 所示。从图中可以看出,MIL-101(Cr)显示出与文献中报道的 MIL-101(Cr)样品一致的特征衍射峰^[5], 证明合成出高度结晶的纯相 MIL-101(Cr)。负载 Pt 后的 Pt/MIL-101(Cr)的特征衍射峰与 MIL-101(Cr)的特征衍射峰一致, 这说明在催化剂制备的过程中, 其晶体结构没有遭到破坏。此外, Pt/MIL-101(Cr)催化剂的 XRD 图没有显示出 Pt

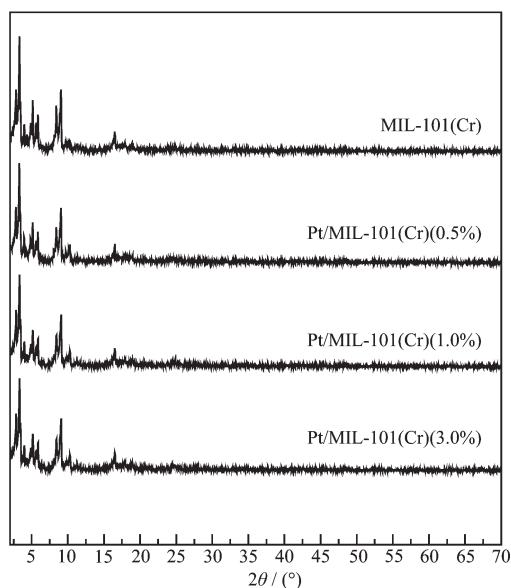


图 1 MIL-101(Cr)和 Pt/MIL-101(Cr) 催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the parent MIL-101(Cr) and Pt/MIL-101(Cr) catalysts

表 1 MIL-101(Cr)和不同 Pt/MIL-101(Cr)样品的织构性质
Table 1 Textural properties of MIL-101(Cr) and Pt/MIL-101(Cr) catalysts

Sample	Pt loading ^a / wt%	$S_{\text{BET}}^{\text{b}}$ / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{pore}}^{\text{b}}$ / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{pore}}^{\text{b}}$ / nm
MIL-101(Cr)	—	2 133	1.09	2.11
Pt/MIL-101(Cr) (0.5%)	0.47	1 901	1.01	2.04
Pt/MIL-101(Cr) (1.0%)	0.98	1 778	0.95	2.01
Pt/MIL-101(Cr) (3.0%)	2.97	1 706	0.93	1.92

^a Determined by ICP; ^b Determined by N₂ adsorption.

纳米粒子的特征衍射峰, 表明 Pt 纳米粒子高度分散于 MIL-101 (Cr) 的骨架中或由于相对低的 Pt 负载量, 检测不到其信号值。

2.2 MIL-101(Cr)和不同 Pt 负载量的 Pt/MIL-101(Cr)的氮吸附表征

采用氮吸附对 MIL-101(Cr) 及不同 Pt 负载量的 Pt/MIL-101(Cr) 样品的比表面和孔结构进行了表征。表 1 为 MIL-101(Cr) 及 Pt/MIL-101(Cr) 样品的织构性质, 从表中可看到, 所制备不同 Pt 负载量的 Pt/MIL-101(Cr) 催化剂的比表面积和孔体积均低于 MIL-101(Cr), 这表明部分的 Pt 纳米粒子高度分散于 MIL-101(Cr) 的骨架中。MIL-101(Cr) 和 Pt/MIL-101(Cr)(1.0%) 的孔径分布曲线如图 2 所示, 从图中可以看出, 在 0.5~3.5 nm 的范围内显示出两种不同的孔径尺寸, 表明 MIL-101(Cr) 和 Pt/MIL-101(Cr)(1.0%) 中存在两种不同类型的介孔孔笼。由表 1 可看出, Pt/MIL-101(Cr)(1.0%) 的平均孔径低于 MIL-101(Cr), 说明 Pt 纳米粒子被封装于 MIL-101(Cr) 的孔笼中。此外, 与 Pt/MIL-101(Cr)(1.0%) 相比, Pt/MIL-101(Cr)

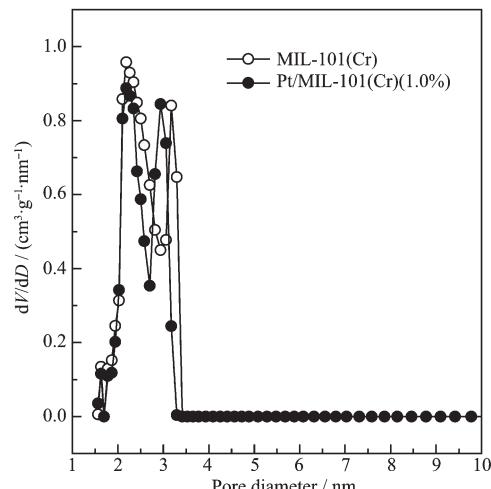


图 2 MIL-101(Cr) 和 Pt/MIL-101(Cr) (1.0%) 的孔径分布曲线

Fig.2 Pore size distribution curves of MIL-101(Cr) and Pt/MIL-101(Cr) (1.0%)

(3.0%)的比表面积和孔体积没有明显降低,表明被封装于孔笼中的Pt纳米粒子的量未随Pt负载量的增加而增加。这一判断可通过随后的TEM结果得到进一步的印证。

2.3 不同Pt负载量的Pt/MIL-101(Cr)的TEM表征

采用TEM对不同Pt负载量的Pt/MIL-101(Cr)

中Pt纳米粒子的尺寸进行了表征。图3为不同Pt负载量的Pt/MIL-101(Cr)的TEM图。从图中可以看出,Pt/MIL-101(Cr)(0.5%)和Pt/MIL-101(Cr)(1.0%)催化剂的大部分的Pt粒子均匀分布于MIL-101(Cr),Pt粒子粒径约为1.0~2.0 nm,足以被封装在MIL-101(Cr)的孔笼中。然而,Pt/MIL-101(Cr)(3.0%)中除了具有粒径为1.0~2.0 nm的Pt粒子外,可看到有大

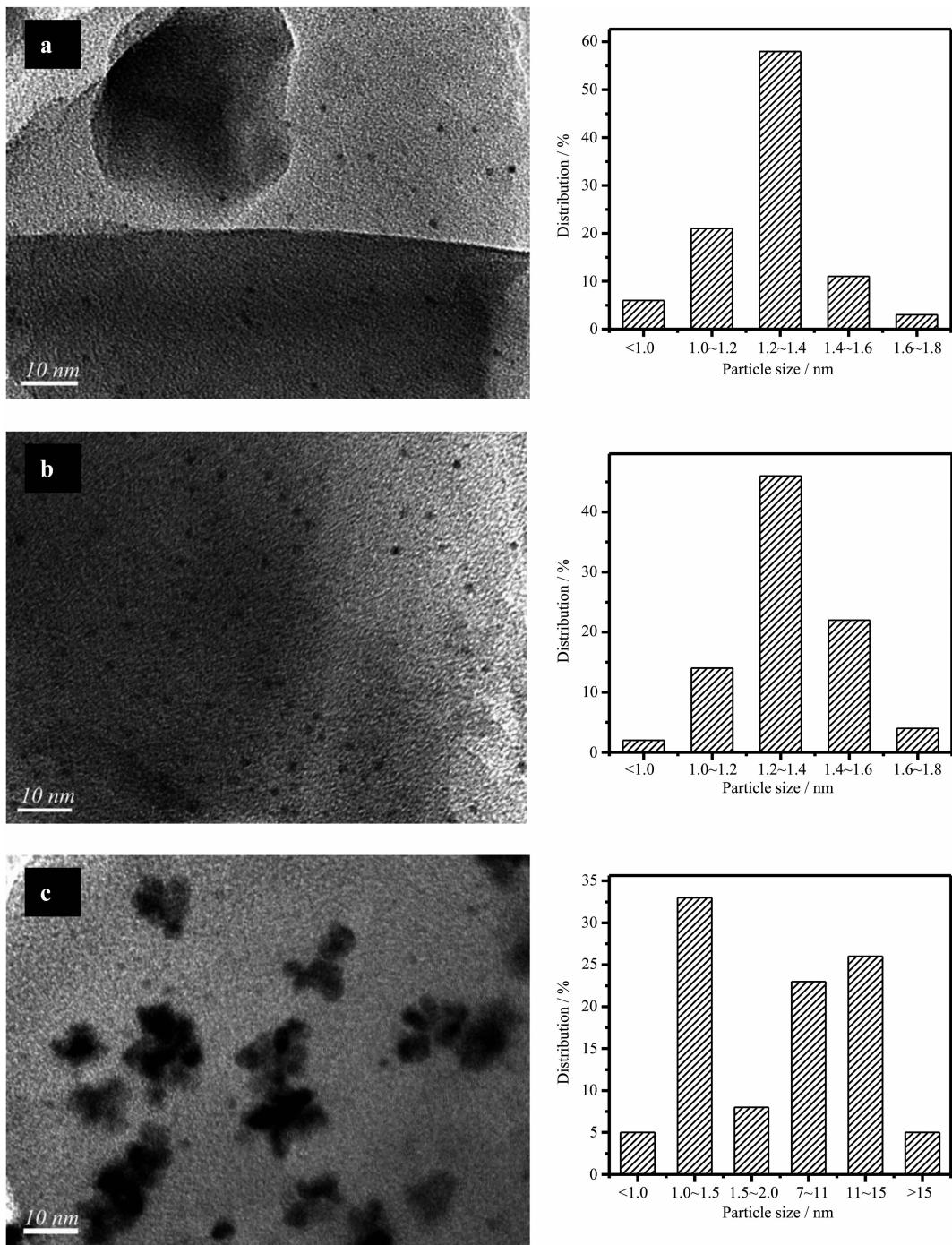


图3 不同Pt负载量的Pt/MIL-101(Cr)TEM图

Fig.3 TEM images of Pt/MIL-101(Cr)(0.5%) (a), Pt/MIL-101(Cr)(1.0%) (b) and Pt/MIL-101(Cr)(3.0%) (c)

量较大粒径的 Pt 纳米颗粒，粒径大小约为 7~15 nm。这些大的 Pt 纳米颗粒的粒径比 MIL-101(Cr)的孔笼尺寸大得多，因此，可推断在 Pt/MIL-101(Cr) (3.0%) 中较多的 Pt 纳米颗粒分布于 MIL-101(Cr) 的外表面上，这一结果同 N₂ 吸附结果相一致。

2.3 催化性能

从图 4 可看到，Pt 负载量对肉桂醛加氢反应的催化活性和产物的选择性有很大影响。Pt/MIL-101(Cr) 催化剂的 TOF 值随 Pt 负载量的增加而下降，这是由于随负载量的增加在 MIL-101(Cr) 外表面生成大颗粒的 Pt 纳米粒子所致。然而，当 Pt 负载量从 1% 增加到 3% 时，肉桂醇的选择性却从 78.5% 下降到 60.1%，结合 N₂ 吸附和 TEM 表征的结果，我们认为对肉桂醇选择性的差异与 Pt 纳米粒子在 MIL-101(Cr) 上分布位置密切相关。对于 Pt 负载量在 1% 以下的催化剂，大多数的 Pt 纳米粒子被封装在 MIL-101(Cr) 的孔笼内，由于 MIL-101(Cr) 骨架中 1.2 nm 的五边形和 1.6 nm 六边形孔口的空间限制效应，位于肉桂醛末端的 C=O 比 C=C 更容易吸附到 Pt 的表面发生加氢反应^[17]。因此，Pt 负载量较低的 Pt/MIL-101(Cr) 催化剂对肉桂醇具有更高选择性。据文献报道较大的 Pt 纳米粒子可增强 Pt 表面与底物的接触，更有利于肉桂醛选择性加氢形成肉桂醇^[18]，而 Pt/MIL-101(Cr)(3.0%) 上有大量较大的 Pt 纳米颗粒(7~15 nm) 位于 MIL-101(Cr) 的外表面上，但其对肉桂醇选择性低于 Pt/MIL-101(Cr)(0.5%) 和 Pt/MIL-101(Cr)(1.0%)，这由于外表面的 Pt 纳米粒子使得肉桂醇进一步加氢生成完全加氢产物 HCOL。为了进一步证实 Pt 纳米粒子分布的影响，考察了两种不同 Pt 负载量的催化剂对肉桂醇加氢反应的影响。从表 2 可看到，在肉桂醇的加氢反应中，不同于在肉桂醛加氢反应中的催化结果，Pt/MIL-101(Cr)(3.0%) 的 TOF 比 Pt/MIL-101(Cr)(1.0%) 高得多，这是由于 MIL-101(Cr) 载体对位于其笼中的 Pt 纳米粒子具有空间限制作用，不利于肉桂醇进一步进行加氢反应所

致。因此，对于 Pt/MIL-101(Cr) 催化剂来说，其催化性能随负载量的变化同 Pt 纳米粒子的尺寸大小和分布密切相关，位于 MIL-101(Cr) 中的 Pt 纳米粒子由于受到 MIL-101(Cr) 载体所赋予的空间限制作用更有利肉桂醇的选择生成。

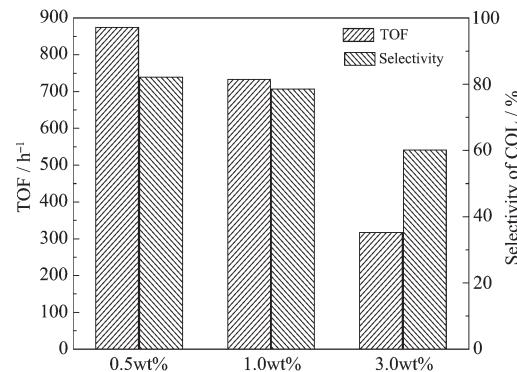


图 4 不同 Pt 负载量对肉桂醛选择性加氢反应的影响

Fig.4 Influence of Pt loadings on the selective hydrogenation of CAL over Pt/MIL-101(Cr) catalysts (Reaction conditions: catalyst 0.05 g, CAL 2 mmol, isopropanol 10 mL, H₂ pressure 4.0 MPa, 80 °C, 0.5 h)

为了进一步揭示 MIL-101(Cr) 的载体效应，采用浸渍法将 Pt 纳米粒子负载到不同的载体上，制备了具有相同 Pt 负载量的催化剂，对不同载体对肉桂醛加氢反应的催化性能进行了考察。从表 3 可看到，当 MIL-101(Cr) 负载 Pt 纳米粒子后，肉桂醛的转化率由 23.8% 增加到 96.5%，与所制备的其它负载型 Pt 催化剂相比，无论是在肉桂醛的转化率还是对肉桂醇的选择性方面，Pt/MIL-101(Cr) 均表现出一定的优越性。这是由于 MIL-101(Cr) 中不饱和的 Cr 活性位作为 Lewis 酸性位点，通过极性 C=O 键可更好的吸附肉桂醛并增大肉桂醇的选择性^[19]，同时 Cr 还可提高 Pt 纳米粒子的分散度^[20]，有利于肉桂醛的转化。

为了更好地考察 Pt/MIL-101(Cr)(1.0%) 催化剂在肉桂醛选择性加氢反应中的催化性能，我们对其

表 2 不同 Pt 负载量对肉桂醇加氢反应的影响

Table 2 Hydrogenation of COL over the different Pt/MIL-101(Cr) catalysts

Catalyst	Conversion / %	TOF / h ⁻¹	Selectivity / %	
			HCOL	Others
Pt/MIL-101(Cr) (1.0%)	11.6	23	98.7	1.3
Pt/MIL-101(Cr) (3.0%)	72.4	47	99.1	0.9

Reaction conditions: catalyst 0.05 g, COL 2 mmol, isopropanol 10 mL, H₂ pressure 4.0 MPa, 80 °C, 4 h.

重复利用性进行测试。反应后的 Pt/MIL-101(Cr) (1.0%) 催化剂经过离心分离, 用乙醇洗涤干燥后, 在相同的反应条件下用于肉桂醛加氢反应的循环实验。图 5 为 Pt/MIL-101(Cr)(1.0%) 催化剂在肉桂醛加

氢反应中的循环使用情况。重复利用 5 次后的 Pt/MIL-101(Cr)(1.0%) 的 XRD 图(图 5(a))表明该催化剂的晶体结构未发生改变, 由 TEM 图(图 5(b))可看出 Pt/MIL-101(Cr)(1.0%) 重复利用 5 次后, Pt 纳米颗粒

表 3 载体对肉桂醛选择性加氢反应的影响

Table 3 Catalytic performances of the different catalysts in the selective hydrogenation of CAL

Catalyst*	Conversion / %	Selectivity / %		
		COL	HCAL	HCOL
MIL-101(Cr)	23.8	82.2	2.3	15.5
Pt/MIL-101(Cr)	96.5	86.2	1.0	12.8
Pt/MIL-53(Al)	81.6	81.6	1.8	8.6
Pt/ZIF-8	3.0	79.7	9.9	3.4
Pt/C	61.8	77.4	1.3	21.3
Pt/SiO ₂	98.5	60.1	2.7	37.2
Pt/Al ₂ O ₃	87.8	66.1	1.7	32.2

* Pt loading in all catalyst is 1%; Reaction condition: catalyst 0.05 g, CAL 2 mmol, isopropanol 10 mL, H₂ pressure 4.0 MPa, 80 °C, 4 h.

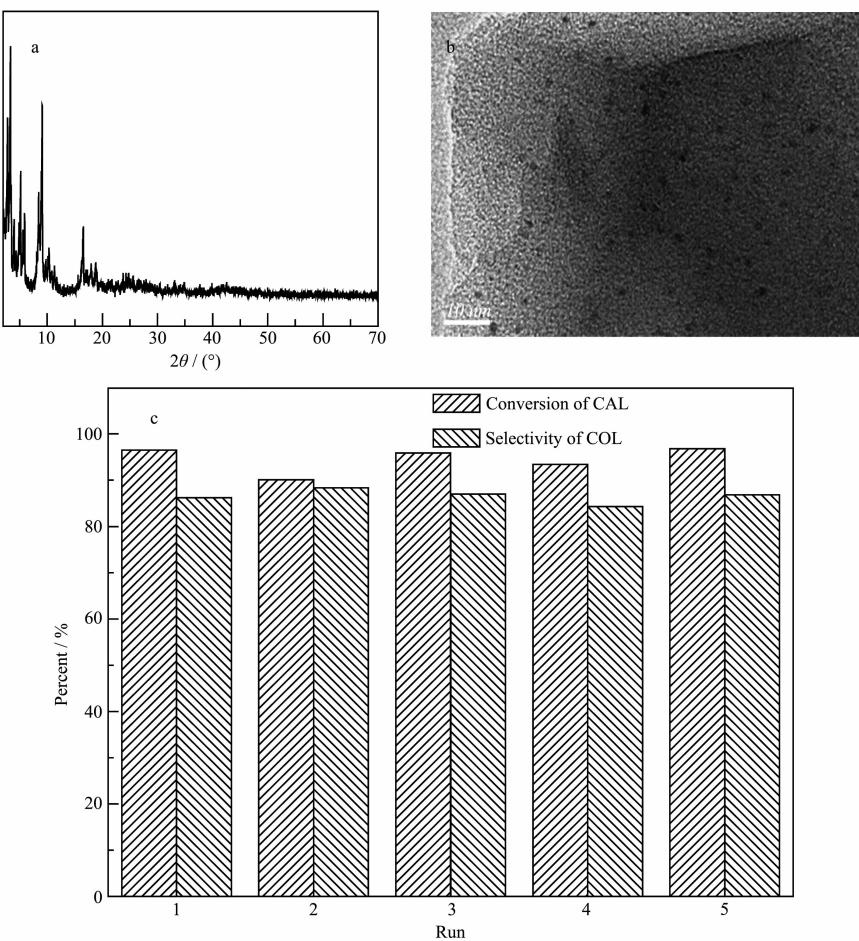


图 5 Pt/MIL-101(Cr)(1.0%) 在肉桂醛选择性加氢反应中的循环使用

Fig.5 XRD pattern of the used Pt/MIL-101(Cr)(1.0%) (a), TEM image of the used Pt/MIL-101(Cr) (1.0%) (b) and Recycling of Pt/MIL-101(Cr) (1.0%) for the selective hydrogenation of CAL (Reaction conditions: catalyst 0.05 g, CAL 2 mmol, isopropanol 10 mL, H₂ pressure 4.0 MPa, 80 °C, 4 h) (c)

没有发生聚集现象。由图5(c)所示,催化剂重复使用5次的后仍然保留了其原始活性,肉桂醇选择性基本上保持不变。重复使用5次后的Pt/MIL-101(Cr)(1.0%)进一步通过ICP检测其Pt负载量为0.96wt%,这表明,负载于MIL-101(Cr)上Pt纳米颗粒具有良好稳定性,其良好的稳定性可能由于负载的Pt纳米颗粒均匀分布在MIL-101(Cr)骨架中,使其在反应过程中仅发生少量的流失所致。

3 结 论

采用简单易行的浸渍法制备了不同Pt负载量的Pt/MIL-101(Cr)催化剂。Pt的负载量对负载于MIL-101(Cr)上Pt纳米粒子的尺寸及所制备催化剂对肉桂醇的选择性有很大影响。负载量1.0% Pt的Pt/MIL-101(Cr),在优化的反应条件下肉桂醛转化率和对肉桂醇的选择性可分别达96.5%和86.2%。Pt/MIL-101(Cr)催化剂具有良好的稳定性。

参考文献:

- [1] Ma S, Zhou H C. *Chem. Commun.*, **2010**, **46**(1):44-53
- [2] Li J R, Sculley J, Zhou H C. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**(2):869-932
- [3] Dhakshinamoorthy A, Garcia H. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, **41**(15):5262-5284
- [4] ZHAO Can(赵灿), ZHANG You(张优), XIE Meng-Lin(谢梦琳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(4):781-788
- [5] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, et al. *Science*, **2005**, **309**(5743):2040-2042
- [6] Farrusseng D, Aguado S, Pinel C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, **48**(41):7502-7513
- [7] Neri G, Bonaccorsi L, Mercadante L, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, **36**(9):3554-3562
- [8] Gallezot P, Richard D. *Chem. Rev.*, **1998**, **40**(1/2):81-126
- [9] Machado B F, Morales-Torres S, Pérez-Cadenas A F, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2012**, **425-426**:161-169
- [10] Mahata N, Gonçalves F, Pereira M F R, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2008**, **339**(1):159-168
- [11] Raspolli Galletti A M, Toniolo L, Antonetti C, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2012**, **447-448**:49-59
- [12] YU Jian-Yan(余建雁), SONG Shao-Fei(宋绍飞), YE Su-Fang(叶素芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(2):271-276
- [13] Han X X, Zhou R X, Yue B H, et al. *Catal. Lett.*, **2006**, **109**(3/4):157-161
- [14] Li Y, Zhu P F, Zhou R X. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, **254**(9):2609-2614
- [15] Zhang B, Zhang X B, Xu L Y, et al. *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **2013**, **110**(1):207-214
- [16] Shi J J, Nie R F, Chen P, et al. *Chem. Commun.*, **2013**, **41**:101-105
- [17] Guo Z Y, Xiao C X, Maligal-Ganesh R V, et al. *ACS Catal.*, **2014**, **4**(5):1340-1348
- [18] Galvagno S, Capannelli G, Neri G, et al. *J. Mol. Catal.*, **1991**, **64**(2):237-246
- [19] Handjani S, Marceau E, Blanchard J, et al. *J. Catal.*, **2011**, **282**(1):228-236
- [20] Ramos-Fernández E V, Ferreira A F P, Sepúlveda-Escribano A, et al. *J. Catal.*, **2008**, **258**(1):52-60