

Ni 掺杂的 Cu-ZnO 催化剂甘油加氢反应性能

高 强 许波连* 全 庆 范以宁*

(介观化学教育部重点实验室, 江苏省机动车尾气污染控制重点实验室, 江苏省纳米技术重点实验室,
南京大学化学化工学院, 南京 210023)

摘要: 采用浸渍法制备了 Ni 掺杂的 Cu-ZnO 催化剂, 采用多种物理化学手段研究了其化学物理性质及甘油加氢制取 1,2-丙二醇反应催化性能。结果发现, 金属 Ni 助剂的引入可以进一步优化 Ni-Cu-ZnO 催化剂的甘油加氢生成 1, 2-丙二醇的反应活性。少量金属 Ni 的加入, Ni-Cu-ZnO 催化剂的甘油转化率变化不大, 生成 1, 2-丙二醇的选择性明显增加。而进一步增加 Ni 含量到 $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Cu}}=0.5$, Ni 含量过高会导致 Ni-Cu-ZnO 催化剂中实际 Cu 原子的量减少, 从而导致甘油转化率下降。Ni 掺杂的 Cu-ZnO 催化剂甘油加氢性能稳定性较好, 在反应 102 h 后没有明显变化。

关键词: Cu-ZnO; Ni; 甘油; 1,2-丙二醇; 加氢

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)03-0469-06

DOI: 10.11862/CJIC.2016.071

Ni Doped Cu-ZnO Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis

GAO Qiang XU Bo-Lian* TONG Qing FAN Yi-Ning*

(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, Jiangsu Key Laboratory of Vehicle Emissions Control, Jiangsu Key Laboratory of Nanotechnology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210093)

Abstract: Ni doped Cu-ZnO catalysts were prepared by impregnation method. It showed good catalytic properties in glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol (1,2-PDO) reaction. By means of X-Ray Diffraction (XRD), Brunauer-Emmet-Teller method N_2 physical adsorption (BET), H_2 -Temperature-programmed reduction (H_2 -TPR), N_2O chemisorptions and microreaction test, the physical-chemical properties and glycerol hydrogenolysis catalytic properties were studied. It is found that, Ni additives enhanced the catalytic performance in glycerol hydrogenolysis to 1,2-PDO reaction. With small amount Ni additives, the glycerol conversion showed a slight enhancement while a big enhancement for 1,2-PDO selectivity. When Ni content increased to $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Cu}}=0.5$, the glycerol conversion decreased a little while 1,2-PDO remained in a high level. The Ni doped Cu-ZnO catalyst showed a good stability in glycerol hydrogenolysis to 1,2-PDO reaction while the catalytic performance kept over 102 hours.

Keywords: Cu-ZnO; Ni; glycerol; 1,2-PDO; hydrogenolysis

生物柴油技术对经济可持续发展, 推进能源替代减轻环境压力, 控制城市大气污染具有重要的战略意义。生物柴油一个突出的特点就是副产大量的粗甘油, 每生产 9 kg 生物柴油, 得到约 1 kg 粗甘

油。随着世界范围内生物柴油需求量和生产量迅猛增长, 甘油将严重过剩。甘油经加氢可得 1,2-丙二醇或 1,3-丙二醇, 脱水可得丙烯醛, 还可经热裂解制氢。其中, 1,2-丙二醇是一种重要的化工原料, 是生

收稿日期: 2016-01-06。收修改稿日期: 2016-01-31。

国家教育部博士点专项基金(No.2012009111001), 国家自然科学基金(No.21573105)资助项目。

*通信联系人。E-mail: xubolian@nju.edu.cn; ynfan@nju.edu.cn; Fax: 025-89687761; 会员登记号: S06N8035M1406(许波连)。

产不饱和和聚酯树脂的主要原料,同时也是制造增塑剂、脱水剂、表面活性剂、固化剂、粘结剂等的主要原料。因此,甘油加氢制取 1,2-丙二醇具有十分重要的意义。Dasari 等^[1]发现铜铬催化剂对甘油加氢反应具有良好的催化活性后,众多催化工作者陆续采用铜基催化剂进行甘油加氢制备丙二醇的研究。这些铜基催化剂甘油加氢的报道包括采用不同复合金属氧化物,不同载体以及针对催化剂制备方法改进^[2-5],主要以提高 Cu 分散度增加催化剂表面有效 Cu 原子数为手段来获得更高的甘油加氢催化活性。

金属催化剂中引入第二种金属活性成分形成双金属催化剂,可改变催化剂表面性质结构且双金属组分之间存在着相互作用,显著改善催化剂的催化性能。Cu 基催化剂中添加 Ag 可催化 Cu 在较温和的条件下被原位还原,促进 Cu 的分散,提高催化剂甘油加氢催化活性^[6-7]。Jiang 等^[8]发现 Re-Cu 双金属成分催化剂对甘油加氢反应具有良好的活性,且催化剂在经过 5 次循环使用后反应性能仍然保持不下降。Cu-Ni 之间存在强相互作用,因此 Ni 助剂的引入可以向 Cu 提供电子,在一些反应中导致其催化性能显著提高^[9-10]。本工作在我们前期 Cu-ZnO 催化剂甘油加氢制取 1,2-丙二醇研究基础上,引入 Ni 助剂,制备了 Ni 掺杂的 Cu-ZnO 催化剂,并对其甘油加氢制取 1,2-丙二醇催化反应性能进行了研究,为开发具有优良催化性能的甘油加氢催化剂供了参考信息。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

搅拌下,向 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液中滴加 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液至 $\text{pH}=7$,室温下陈化 2 h,过滤洗涤,经 110°C 干燥 10 h, $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升至 400°C ,恒温 6 h,冷至室温,得 CuO-ZnO 样品(ICP 测定 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Zn}}$ 原子比)。再经 300°C H_2 还原 3 h 制得 Cu-ZnO 催化剂。采用硝酸盐浸渍法负载 NiO 制得 NiO-CuO-ZnO 样品,具体步骤:将 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Zn}}=1.86$ 的 CuO-ZnO 样品浸入 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 95°C 水浴中搅拌蒸干, 110°C 干燥 5 h, $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升至 400°C ,恒温 4 h,冷至室温,得 NiO-CuO-ZnO 样品。再经 300°C 下 H_2 还原 3 h 得 Ni-Cu-ZnO 催化剂。

1.2 催化剂表征

采用 X-射线衍射仪 (XRD, D8 Advance A25, Bruker, Co 靶, Fe 滤光片, $K\alpha \lambda=0.178\ 897 \text{ nm}$) 进行

物相分析。比表面积和孔分布用氮气吸脱附测试仪 (Surfer Gas Adsorption Porosimeter, Thermo Fisher Scientific, 液氮 (77 K)) 测定,比表面积由 BrunauerEmmettTeller(BET)方法得到。 H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)实验步骤:称取计量的样品置于 U 型石英管中,用 H_2/Ar 混合气 (H_2 5%, V/V) 流经 20~40 目颗粒样品,气体流速 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率程序升温,热导池响应耗氢信号得 H_2 -TPR 谱。根据文献^[11]步骤测定 Ni-Cu-ZnO 催化剂表面 Cu^0 的量。操作步骤: NiO-CuO-ZnO 样品经 H_2 气 300°C 还原 3 h 后切换成 Ar 气保持 300°C 继续吹扫 1 h, Ar 气氛冷却至 90°C ,通入 N_2O 气 0.5 h,切换成 H_2/Ar 混合气,进行 H_2 -TPR 实验,用 CuO 对 TPR 谱图中的耗氢峰面积进行标定。

1.3 催化剂测试

在固定床微型催化反应装置中考察催化剂甘油加氢反应性能。催化剂经 H_2 预还原后,调节至反应所需压力和温度,将一定浓度甘油水溶液经过平流泵以固定流速打入反应管,通入足量氢气提供物料流动推动力。反应从开始向反应体系泵入液相反应物开始计时,每 2 h 收集液相产物留待气相色谱分析。Cu-ZnO 催化剂反应条件:20~40 目 CuO-ZnO 样品 0.9 g,经 300°C 下 H_2 还原 3 h,反应温度 250°C , $p_{\text{H}_2}=2 \text{ MPa}$, H_2 流速 $97 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,甘油水溶液浓度 40%(w/w),流速 $6 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Ni-Cu-ZnO 催化剂反应条件:20~40 目 NiO-CuO-ZnO 样品 1.8 g,经 300°C H_2 还原 3 h,反应温度 250°C , $p_{\text{H}_2}=2 \text{ MPa}$, H_2 流速 $195 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,甘油水溶液浓度 40%(w/w),流速 $12 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

甘油加氢液相产物经 GC-MS 分析鉴定,含丙酮醇 (acetol),1,2-丙二醇 (1,2-PDO),正丙醇 (1-propanol),以 2,4-二甲基-1,3-二氧戊烷基-2-甲醇(丙酮醇和 1,2-PDO 缩合而得)为代表的缩聚产物和包括乙二醇(EG),甲醇和乙醇在内的裂解产物。

2 结果与讨论

表 1 为不同组成 Cu-ZnO 催化剂稳态时 (反应 12 h)甘油加氢反应性能。从表中可见,单纯 ZnO 对甘油转化几乎无催化作用,而单纯 Cu^0 的甘油转化率也较低,仅为 9.8%,但在反应产物中可以检测到丙酮醇和 1,2-PDO 产物。这说明 Cu^0 同时具有催化甘油脱水和加氢的双功能。Sato 等^[11]研究铜基催化剂催化甘油脱水反应时发现甘油分子中 -OH 可发生

表 1 Cu/Zn 原子比对 Cu-ZnO 催化剂甘油加氢性能影响

Table 1 Effect of Cu/Zn ratio on the glycerol hydrogenolysis activity of Cu-ZnO catalysts

$n_{\text{Cu}} / n_{\text{Zn}}$	Glycerol conversion / % (molar ratio)	Selectivity / % (molar ratio)						
		1,2-PDO	acetol	1-PO	EG	Et-OH	Me-OH	Condensation
ZnO	/	/	/	/	/	/	/	/
0.39	15.8	42.3	51.2	0.1	1.7	0.3	0.3	4.1
1.08	25.2	41.8	49.1	0.1	2.3	0.2	0.3	6.2
1.86	47.9	50.4	29.8	0.1	2.3	0.6	0.5	16.3
3.01	43.1	53	29.1	0.3	5.7	0.9	0.7	10.3
4.03	41.9	57.8	28	0.2	4.5	0.7	0.7	8.1
4.88	33.1	67.6	17.9	0.2	5.3	0.5	0.6	7.9
CuO	9.8	40.5	52.7	/	3.3	0.5	0.6	2.4

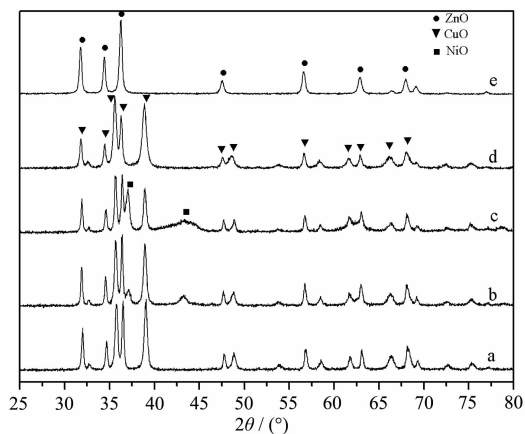
均裂,与表面 Cu 原子形成醇盐,再经重排形成丙酮醇。我们的实验结果与之相符,即 Cu^0 具有催化甘油脱水生成丙酮醇和丙酮醇加氢生成 1,2-PDO 的功能。除此之外,产物中还检测到少量的甲醇、乙醇、乙二醇等裂解产物和部分缩聚产物(主要由丙酮醇和丙二醇缩聚而得)。

从表 1 中还可看出,随 Cu 含量增加,甘油转化率先逐渐增加后又逐渐减小,在 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Zn}}=1.86$ 时出现最大值;丙酮醇选择性逐渐降低,目标产物 1,2-PDO 选择性相应地增加。因此,对于 Cu-ZnO 催化剂而言,优选的催化剂是 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Zn}}=1.86$ 的催化剂。

我们采用浸渍法制备了 Ni 掺杂的 Cu-ZnO($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Zn}}=1.86$) 催化剂,不同组成 NiO-CuO-ZnO 样品还原前的 XRD 谱图,见图 1。与 CuO-ZnO 相比较,NiO-

CuO-ZnO 样品中出现 NiO 特征衍射峰,随着 Ni 含量的增加 NiO 衍射峰逐渐增强,且未见除 CuO、ZnO、NiO 以外的晶相衍射峰。这说明负载法制备的不同组成 NiO-CuO-ZnO 样品中未产生新的固溶体晶相。

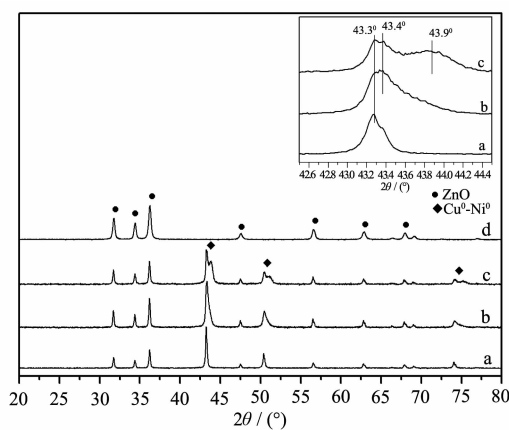
图 2 为不同组成 NiO-CuO-ZnO 样品经 300 °C 氢还原后样品 XRD 图。还原后 CuO 和 NiO 特征衍射峰消失,这说明 Ni 和 Cu 都被还原以单质形式存在。Ni-Cu-ZnO 催化剂在 43.4° 处出现衍射峰,比 Cu^0 的特征衍射峰高出 0.1°, 这对应着 NiO 被还原后与 Cu^0 形成高 Cu 含量的 Cu-Ni 合金; $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Cu}}=0.50$ 时, Ni-Cu-ZnO 催化剂在 43.9° 处出现新衍射峰,这说明此时催化剂中同时存在高 Ni 含量的 Cu-Ni 合金和高 Cu 含量的 Cu-Ni 合金^[9-10]。不同组成 Ni-Cu-ZnO



(a) CuO-ZnO; (b) NiO-CuO-ZnO ($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Cu}}=0.25$); (c) NiO-CuO-ZnO ($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Cu}}=0.5$); (d) CuO; (e) ZnO

图 1 NiO-CuO-ZnO 样品还原前 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of NiO-CuO-ZnO samples before reduction



(a) Cu-ZnO; (b) NiO-CuO-ZnO ($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Cu}}=0.25$); (c) NiO-CuO-ZnO ($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Cu}}=0.5$); (d) ZnO

图 2 Ni-Cu-ZnO 样品还原后 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Ni-Cu-ZnO catalysts after reduction

催化剂在 43.3°处仍有较强的 Cu^0 特征衍射峰,这说明 CuO 与 ZnO 之间的强相互作用,催化剂中的 Cu 有相当一部分仍然以单质 Cu 的形式存在,仅有部分 Cu 形成了 Cu-Ni 合金。

不同组成 Ni-Cu-ZnO 催化剂稳态时(反应 14 h)甘油加氢反应性能,见表 2。与 Cu-ZnO 催化剂相比, Ni-Cu-ZnO 催化剂甘油加氢产物具有类似的产物的分布,包括丙酮醇、1, 2-PDO、正丙醇,甘油加氢裂解产生的乙二醇、乙醇和甲醇,以及以 2, 4-二甲基-1, 3-二氧戊烷基-2-甲醇为主的缩聚产物。从 Ni-Cu-ZnO 催化剂甘油加氢反应数据可知: Cu-ZnO 催化剂中引入 Ni ,甘油转化率略有上升,缩聚产物选择性降为 4.8%,1,2-PDO 和丙酮醇选择性显著提高。这说明 Ni 助剂的引入可抑制缩聚产物的产生,提高 1,2-PDO 选择性。继续增加 Ni 含量到 $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Cu}} = 0.5$,1,2-PDO 选择性基本不变,而甘油转化率明显下降,说明 Ni 含量过高会抑制甘油加氢反应的进行,导致转化率下降。

为了进一步讨论 Ni 助剂掺杂以后对催化剂结构和性能的影响,以及 NiO 与 CuO 、 ZnO 之间相互作用,我们测试了催化剂的比表面积和金属 Cu 的表面积,结果如表 3 所示。

从表 3 可见,催化剂在进行 Ni 掺杂之后,比表面积略有下降,随着 Ni 掺杂量的增加,表面积进一步下降。但根据下降程度来看,主要是由于 Ni 的掺杂量比较大,造成催化剂中载体组分含量降低造成的。表面 Cu^0 测试结果也表明, Ni 的引入导致单位催化剂中表面 Cu^0 含量的降低,但同时催化剂中 Cu

含量也降低了,而根据催化剂中实际 Cu 含量计算的表面 Cu 的分散度却是差不多的。也就是说, Ni 助剂的引入,尽管改变了 Cu 存在的形式,甚至形成了合金,但却没有大幅度改变催化剂中 Cu 颗粒度的大小。

为了进一步了解 NiO 与 CuO 、 ZnO 之间相互作用,采用程序升温还原的方法考察了不同 Ni 负载量 NiO-CuO-ZnO 样品的可还原性,结果如图 3 所示。 NiO-ZnO 样品在 429 °C 处的还原峰对应着 NiO 的还原, CuO-ZnO 样品中 CuO 的还原峰位于 310 °C, NiO 比 CuO 更难还原。 NiO-CuO-ZnO 样品中, CuO 的还原峰顶温度向高温方向有所偏移,这说明 NiO 和 CuO 之间存在着一定的相互作用。文献^[12-13]认为当 CuO 与 NiO 在催化剂表面共存时,部分 NiO 可与 CuO 形成复合氧化物 $\text{CuO} \cdot \gamma \text{NiO}$,另一部分 NiO 单独存在,形成复合氧化物的 NiO 与 CuO 在相对低温处一起被还原,单独存在的 NiO 相对较难还原。与 CuO-ZnO 相比, Ni 负载量较低($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Cu}}=0.25$) 时 TPR 耗氢峰出现了拖尾,这是由于负载的 NiO 在相对高温时被还原所造成的。继续提高 Ni 的负载量($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Cu}}=0.5$),其耗氢峰在 385 °C 处出现拐点,从 385 °C 到 415 °C 处出现短暂平台然后继续下降,这是由部分没被还原完全的 CuO 及 NiO 的还原共同造成的。415 °C 处的还原峰对应着 NiO 的还原。与 NiO-ZnO 中的 NiO 在 430 °C 还原峰相比, NiO-CuO-ZnO 中的 NiO 更容易被还原,这说明 Cu 促进了 NiO 的还原^[9,14-15]。文献^[16-17]认为 CuO 的存在可以促进 NiO 在载体表面的高度分散从而导致 NiO 还原峰向低温

表 2 Ni-Cu-ZnO 催化剂甘油加氢反应性能(14 h)

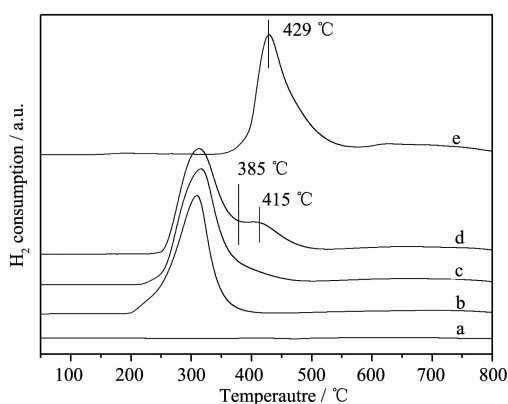
Table 2 Glycerol hydrogenolysis activity of Ni-Cu-ZnO catalysts (14 h)

$n_{\text{Ni}} / n_{\text{Cu}}$	Glycerol Conversion / % (molar ratio)	Selectivity / % (molar ratio)						
		1,2-PDO	Acetol	1-PO	EG	Et-OH	Me-OH	Condensation
0 (Cu-ZnO)	45.1	48.2	24.4	0.2	2.2	0.3	0.4	24.3
0.25	47.3	57.8	34.6	0.1	2	0.4	0.3	4.8
0.5	39.7	58	24.7	0.3	2.5	0.5	0.4	13.6

表 3 Ni-Cu-ZnO 催化剂比表面积、表面 Cu^0 量和 Cu^0 分散度

Table 3 BET surface area, surface Cu^0 amount and Cu^0 dispersion of Ni-Cu-ZnO catalysts

$n_{\text{Ni}} / n_{\text{Cu}}$	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		Surface Cu^0 / ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ cat}$)		Cu^0 dispersion / %	
	Before reaction	After reaction	Before reaction	After reaction	Before reaction	After reaction
0 (Cu-ZnO)	23	14	560.2	390.5	6.02	4.20
0.25	21	17	500.7	348.3	6.12	4.26
0.5	21	16	443.6	308.6	6.07	4.22



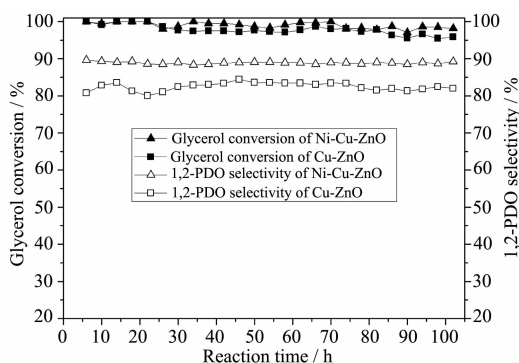
(a) ZnO; (b) CuO-ZnO; (c) NiO-CuO-ZnO($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Cu}}=0.25$); (d) NiO-CuO-ZnO($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Cu}}=0.5$); (e) NiO-ZnO

图3 NiO-CuO-ZnO样品 H_2 -TPR 图

Fig.3 H_2 -TPR profiles of NiO-CuO-ZnO samples

方向移动,此外被还原出来的 Cu^0 也可以催化 NiO 的还原从而使得 NiO 更易还原^[18]。

$n_{\text{Ni}}/n_{\text{Cu}}=0.25$ 时, Ni-Cu-ZnO 催化剂表面存在着 Cu^0 以及富 Cu 含量的 Cu-Ni 合金,镍的引入可以给 Cu 的金属晶格额外增加了电子,增加了 Cu-Ni 键中电荷密度, Cu-Ni 之间的相互作用随着 Cu/Ni 原子比的增加而增强^[9]。我们认为正是由于 Cu-Ni 之间的相互作用, Ni 的给电子作用影响了原先 Cu^0 金属晶格的表面性质,使得 Cu 表面碱性增强,酸性变弱,抑制了酸中心催化产生的缩聚产物,从而提高 1,2-PDO 的选择性。继续增加 Ni 含量到 $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Cu}}=0.5$, Ni 含量过高导致 Ni-Cu-ZnO 催化剂中实际 Cu 原子的量减少,从而导致甘油转化率下降。



Reaction conditions: metal oxide sample weight: 1.8 g; reaction temperature: 250 °C; H_2 pressure: 2 MPa; H_2 flow rate 185 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; glycerol (40%(w/w) in water) flow rate: 6 $\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$

图4 Ni-Cu-ZnO 和 Cu-ZnO 催化剂甘油加氢反应稳定性

Fig.4 Long-time reactivity of Ni-Cu-ZnO and Cu-ZnO catalysts for glycerol hydrogenolysis

我们考察了 Ni 掺杂前后 Cu-ZnO 催化剂甘油加氢反应稳定性,见图 4。从中可知,反应 102 h 后, Ni-Cu-ZnO 催化剂甘油转化率 98.2%,目标产物 1,2-PDO 选择性 89.2%,均明显优于未掺杂 Ni 的 Cu-ZnO 催化剂。这表明掺杂 Ni 可显著提高 Cu-ZnO 催化剂甘油加氢反应性能,且催化剂活性稳定。这使得本工作更具有面向实际工业化生产的现实意义。

3 结 论

金属 Ni 助剂的引入可以进一步优化 Cu-Ni-ZnO 催化剂的甘油加氢生成 1, 2-丙二醇的反应性能。少量金属 Ni 的加入, Ni-Cu-ZnO 催化剂的甘油转化率变化不大,生成 1, 2-丙二醇的选择性明显增加。这是由于 Cu-Ni 之间的相互作用, Ni 的给电子作用影响了原先 Cu^0 金属晶格的表面性质,抑制了缩聚产物的产生,从而提高了 1,2-PDO 的选择性。而进一步增加 Ni 含量到 $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Cu}}=0.5$, Ni 含量过高会导致 Ni-Cu-ZnO 催化剂中实际 Cu 原子的量减少,从而导致甘油转化率下降。Ni 掺杂的 Cu-ZnO 催化剂甘油加氢性能稳定性较好,在反应 102 h 后没有明显变化。

参考文献:

- [1] Dasari M A, Kiatsimkul P P, Sutterlin W R, et al. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2005**, **281**:225-231
- [2] Bienholz A, Schwab F, Claus P. *Green Chem.*, **2010**, **12**:290-295
- [3] Huang Z W, Cui F, Kang H X, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**:5090-5099
- [4] Liu Y, Pasupulety N, Gunda K, et al. *Topics in Catal.*, **2014**, **57**:1454-1462
- [5] Guo L Y, Zhou J X, Mao J B, et al. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2009**, **367**:93-98
- [6] Zhou J X, Guo L Y, Guo X W, et al. *Green Chem.*, **2010**, **12**:1835-1843
- [7] Sun D, Yamada Y, Sato S. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2014**, **475**:63-68
- [8] Jiang T, Zhou Y X, Liang S G, et al. *Green Chem.*, **2009**, **11**:1000-1006
- [9] Wang Y Q, Gao T Y. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2000**, **70**:91-96
- [10] Lazaro M J, Echegoyen Y, Suelves I, et al. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2007**, **329**:22-29
- [11] Sato S, Akiyama M, Takahashi R, et al. *Appl. Catal. A-Gen.*,

- 2008,347**:186-191
- [12]WANG Ai-Ju(王爱菊), ZHONG Shun-He(钟顺和). *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2004,25**(2) 101-106
- [13]ZHONG Shun-He(钟顺和), LI Han-Sheng(黎汉生), WANG Jian-Wei(王建伟). *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化), **2000,14**(1):37-40
- [14]Naghash A R, Etsell T H, Xu S. *Chem. Mater.*, **2006,18**: 2480-2488
- [15]Perez-Ramirez J, Bridier B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010,132**: 4321-4327
- [16]ZHANG Bao-Cai(张保才), LI Yong(李勇), CAI Wei-Jie(蔡伟杰), et al. *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2006,27**(7): 567-572
- [17]Li Y D, Chen J L, Chang L, et al. *J. Catal.*, **1998,178**:76-83
- [18]Dai W L, Yin A Y, Wen C, et al. *J. Catal.*, **2011,280**:77-88