第 34 卷第 8 期
2018 年 8 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.34 No.8
1477-1482

MOR/SBA-15 复合分子筛的合成、表征及其催化性能评价

韩海波[1,2] 王有和[1] 李 康[2] 雷 杰[2] 刘丹禾[2] 阎子峰*,[1]

([1]中国石油大学重质油国家重点实验室,青岛 266580)

([2]中石化炼化工程集团洛阳技术研发中心,洛阳 471003)

摘要:采用 MOR 纳米晶和正硅酸四乙酯为硅源,P123 三嵌段共聚物为模板剂水热合成 MOR/SBA-15 复合分子筛催化剂。采用 XRD、SEM、TEM 和 EDX 等手段对催化剂进行了表征,在固定床反应器中评价二甲醚制乙醇催化性能。结果表明,通过控制合适的 MOR 纳米晶种及 MOR 纳米晶种在 SBA-15 水热合成体系中的添加量, 可以成功地将 MOR 纳米晶作为 SBA-15 的结构单元嫁接到 SBA-15 的介孔骨架中, 水热合成的 MOR/SBA-15 复合分子筛催化剂同时具有 MOR 和 SBA-15 的 XRD 特征衍射峰,相比于 SBA-15,其比表面积和总孔体积由 756 $m^2\cdot g^{-1}$,1.07 $cm^3\cdot g^{-1}$ 降低至 628 $m^2\cdot g^{-1}$,0.85 $cm^3\cdot g^{-1}$,平均孔径由 8.1 nm 提高到 9.3 nm,Cu 修饰的 MOR/SBA-15 复合分子筛催化剂同时具有 CuMOR 羰基化和 CuSBA-15 加氢的双功能催化性能,其催化剂评价结果显示二甲醚转化率为 43.6%左右,乙醇选择性为 95.3%,CuMOR/SBA-15 复合分子筛催化剂实现了二甲醚到乙醇的一步转化。

关键词:MOR 纳米晶; MOR/SBA-15 复合分子筛; 二甲醚; 双功能催化

中图分类号:O643.36 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-4861(2018)08-1477-06

DOI:10.11862/CJIC.2018.173

Synthesis, Characterization and Catalytic Performance of MOR/SBA-15 Composite Zeolite

HAN Hai-Bo[1,2] WANG You-He[1] LI Kang[2] LEI Jie[2] LIU Dan-He[2] YAN Zi-Feng*,[1]

([1]*State Key Laboratory for Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong* 266580, *China*)

([2]*Luoyang R & D Center of Technology of SINOPEC Engineering (Group) Co., Ltd., Luoyang, Henan* 471003, *China*)

Abstract: The hydrothermal synthesis of MOR/SBA-15 composite zeolite has been achieved by employing MOR nanocrystalline and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silica source, and triblock copolymer P123 as hard template. The catalyst was characterized through an integrated method including XRD, SEM, TEM and EDX, and the corresponding catalytic performance was evaluated in the conversion of diethyl ether (DME) to ethanol in a fixed-bed reactor. The results show that MOR nanocrystalline, a building unit for SBA-15, can be successfully grafted in the mesopore framework of SBA-15 by controlling the addition of MOR nanocrystalline. The obtained composite zeolite possesses both the characteristic diffraction peaks of MOR and SBA-15. The specific surface area and total pore volume, compared with SBA-15, decrease from 756 $m^2\cdot g^{-1}$, 1.07 $m^3\cdot g^{-1}$ to 628 $m^2\cdot g^{-1}$, 0.85 $m^3\cdot g^{-1}$, respectively. And the pore diameter in average raises from 8.1 to 9.3 nm. An extra Cu modification of the composite zeolite allows a bifunctional catalytic performance of carbonylation with CuMOR and hydrogenation with CuSBA-15. The catalyst evaluation tests show that the conversion of DME is 43.6% and the selectivity to ethanol is 95.3%, indicating a one-step transformation from DME to ethanol over CuMOR/SBA-15 composite zeolite.

Keywords: MOR nano crystalline; MOR/SBA-15 composite zeolite; MDE; bifunctional catalyst

收稿日期:2018-03-27。收修改稿日期:2018-05-07。

国家自然科学基金(No.21776311)和中央高校基本科研业务费专项资金(No.15CX05030A)资助项目。

*通信联系人。E-mail:zfyancat@upc.edu.cn

0 引 言

2017 年 9 月由国家发展改革委、财政部、国家能源局等十五部委联合发布《关于扩大生物燃料乙醇生产和推广使用车用乙醇汽油的实施方案》,方案要求到 2020 年, 全国范围将推广使用车用乙醇汽油。我国如全面推广乙醇汽油则每年需要乙醇量为 1 198 万吨, 而我国燃料乙醇年产量仅为 250 万吨,市场缺口巨大。鉴于我国“富煤贫油少气”的能源现状,同时靠发酵生产乙醇将可能导致“与人争粮”的局面,亟需开发出大规模以煤为原料生产乙醇的工艺技术,保障我国能源和粮食安全。

目前,合成气直接制乙醇技术采用价格昂贵的铑基催化剂,其 CO 转化率和乙醇选择性较低,均不能满足工业要求。Iglesia[1-2]研究小组首次发现丝光沸石(MOR)在二甲醚(DME)羰基化制取乙酸甲酯(MA)反应中表现出高的反应活性和接近 100%的产物选择性, 为合成气间接制乙醇开辟了新的路径。Corma[3-5]等进一步研究认为,MOR 八元环边袋内的酸性位为 DME 羰基化的活性位, 并将这种催化反应形象比喻成类似于“酶”的“专一性”作用。这一发现为经煤→合成气→甲醇→二甲醚→乙酸甲酯→乙醇制备乙醇的工艺路线[6-8]提供了可能,该工艺是一条新兴的煤制乙醇路线, 具有反应条件温和、原子经济性高、选择性好等优点。该工艺路线仅需要开发高稳定性的 DME 羰基化 MOR 催化剂与高选择性的 MA 加氢制乙醇催化剂。为了提高 MOR 羰基化反应稳定性,通常采用高温水热处理[9]、负载金属离子改性[10-12]、吡啶改性[13]、酸处理脱铝[14-17]或直接合成多级孔 MOR[18-21]等方法选择性修饰 MOR 分子筛催化剂的十二元环孔道结构中的酸量、酸强度或酸分布等参数,以达到优化催化剂性能的目的。MA 加氢制乙醇催化剂主要采用 Cu 基[22-23]催化剂,其载体主要包括 SiO_2[24]、ZnO[25-26]、碳纳米管[27]、SBA-15[28],其中具有较高比表面积、高热稳定性和规整的二维六方孔道结构介孔分子筛 SBA-15 是最具前景的催化剂载体。基于该工艺路线及催化剂特点,李新刚等[29-30]开发了“DME 羰基化制 MA-MA 加氢制乙醇”串联式耦合反应,建立了一个高效、环保的乙醇合成新体系,采用该反应路径后产物中只有乙醇和甲醇, 该体系采用 MOR 分子筛与 Cu/SBA-15 耦合催化剂。目前还未见将 MOR 和 SBA-15 复合在一起的双功能催化剂的报道。

本研究以 MOR 纳米晶种和正硅酸四乙酯为硅源,P123 三嵌段共聚物为模板剂水热合成 MOR/SBA-15 复合分子筛催化剂, 考察了复合分子筛催化剂的骨架结构、孔结构以及二甲醚一步法制乙醇催化反应性能。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

硅溶胶,其 SiO_2 含量为 40.4%(*w*/*w*),由青岛市基亿达硅胶试剂厂提供;$NaAlO_2$ (AR)、NaOH(AR)、TEAH (25% 水溶液)、TEOS (AR)、HCl (AR)、C_2H_6O (AR)、NH_4NO_3(AR)由国药集团化学试剂公司提供;P123 (AR) 由美国 Aldrich 提供;DME (99.0%)、CO (99.99%)、H_2(99.99%)、N_2(99.99%)由洛阳华普气体科技有限公司提供。

1.2 催化剂的制备

催化剂制备步骤:(1) 按照 n_{SiO_2}:$n_{Al_2O_3}$:n_{H_2O}:n_{TEAH}:n_{Na_2O} =25:1:1 150:0.2:4.5 的比例配制合成 MOR 凝胶,其中硅源为硅溶胶,铝源为 $NaAlO_2$,在 180 ℃下晶化 18 h 制备 MOR 纳米晶种, 晶化 48 h 制备 NaMOR;(2) 称取 2.12 g P123 加入到 68 g HCl(2 mol·L^{-1})中,在 40 ℃下进行搅拌,使 P123 充分溶解到 HCl 溶液中;(3) 先向(2)中加入 4.46 g 正硅酸四乙酯(TEOS)并搅拌 45 min,再加入 5.31 g (1)中制备的 MOR 纳米晶种溶液,继续搅拌 24 h;(4) 将(3)的混合物转移到晶化釜中, 在 100 ℃下晶化 24 h,然后过滤洗涤;(5) 采用酸性乙醇萃取的方法将 P123 除掉, 然后再经过 550 ℃焙烧除掉 MOR 纳米晶种中的 TEAH 模板剂得到 NaMOR/SBA-15 复合催化剂。步骤(3)中仅添加 8.12 g 正硅酸四乙酯(TEOS)时得到 SBA-15。

将 0.8 mol·L^{-1} 的 NH_4NO_3 溶液与上述 NaMOR、NaMOR/SBA-15 复合催化剂按照 10:1 的质量比混合,在 80 ℃恒温水浴中搅拌 12 h 后冷却抽滤,重复 2 次后滤饼在 120 ℃下干燥 12 h, 干燥后在 550 ℃下焙烧 6 h, 得到 HMOR、HMOR/SBA-15 复合催化剂。将上述 HMOR、HMOR/SBA-15 复合催化剂、SBA-15 与一定比例的 SB 粉、田菁粉、柠檬酸、硝酸、水混合,混捏挤条成型后在室温下晾干,经过 120 ℃干燥 12 h,550 ℃焙烧 6 h, 焙烧后的条状催化剂粉碎至 20~40 目。然后采用等体积浸渍法引入改性金属元素 Cu 制备出成品催化剂,Cu 的负载量为 5%(*w*/*w*), 得到 CuMOR 羰基化催化剂、CuMOR/

SAB-15 复合分子筛催化剂、CuSBA-15 加氢催化剂。

1.3　催化剂表征

XRD 表征在荷兰 PANalytial X′Pert Powder 型 X 射线衍射仪上进行。采用 Cu $K\alpha$ 为发射源(λ=0.154 1 nm),管电压 40 kV,管电流 40 mA,物相分析扫描角度范围为 5°~50°。

N_2 吸附–脱附表征在美国 Micromeritics ASAP 2020 型物理吸附仪上进行,在 350 ℃的真空环境中除气除水处理 5 h,在温度 77 K(–196 ℃)下用液氮与其充分接触使之达到吸附平衡。根据氮气的总加入量和吸附平衡后的残余量,计算出氮气的吸附量。由 BET 公式计算得到样品的比表面积,用 BJH 法得到孔径分布,总孔体积是在相对压力为 0.998 0 时由氮气的总吸附量测定。

SEM 表征在荷兰 FEI 公司的 Quanta200F 型场发射环境扫描电子显微镜进行的。测试前先将样品进行干燥,然后均匀涂覆在铜片的表面,再对铜片表面进行相应的喷金处理即可,最后把样品放入电镜后,进行分析。

TEM 表征在日本 JEOL 公司的 JEM2100 型透射电子显微镜进行的。先将充分研磨的少量样品溶于乙醇溶液中,并把含样品的乙醇溶液进行超声振荡处理以使样品达到均匀分散程度,之后将溶有样品的乙醇溶液滴加到覆有碳膜的铜网中,待乙醇挥发完毕后放入 60 ℃条件下进行干燥后进行 TEM 测试。

1.4　催化剂活性评价

在高压固定床反应器上评价催化剂性能,反应器为长度 800 mm、内径 12 mm 的不锈钢管。称取 8 g 催化剂填装至反应器中部,反应器上下端均填充惰性载体石英砂,6 MPa 下测试装置的气密性,测试完毕后升温至 450 ℃,H_2 还原 Cu 处理 8 h,N_2 吹扫 4h,随后装置降温至 210 ℃,大量注入 CO 和 H_2 后装置压力调至 4.5MPa,用双柱塞微量泵打入原料 DME,BROOKS 流量计打入 CO 和 H_2,混合原料物质的量之比为 n_{DME}:n_{CO}:n_{H_2}=1:5:4,混合原料空速(以 MOR 含量计)为 3 L·g^{-1}·h^{-1},在此条件下评价 CuMOR、CuMOR/SBA-15 催化剂。在温度 210 ℃,压力 4.5 MPa,MA 进料空速 0.4 h^{-1} 的条件评价 CuSBA-15 的 MA 加氢制乙醇催化剂性能,反应气体产物在线色谱分析,定时取液体产品离线分析。

2　结果与讨论

2.1　XRD 表征产品物相

图 1A 和 1B 分别为所合成的 SBA-15、MOR/SBA-15、MOR 的小角和广角 XRD 图。由图 1A 可见,MOR/SBA-15 小角 XRD 图中出现了 SBA-15 的(100)、(110)和(200)晶面特征衍射峰,说明所合成的 MOR/SBA-15 具有 SBA-15 的 *P6mm* 二维介孔结构,MOR 纳米晶种溶液的加入并没有影响 SBA-15 的介孔结构[31]。另外从广角 XRD 图中(图 1B)可以看出,MOR/SBA-15 具有 MOR 相似的特征衍射峰,这说明 MOR/SBA-15 复合材料具有 MOR 分子筛的特征衍射峰形貌,MOR/SBA-15 图中的 MOR 特征衍射峰峰强度较低,其相对结晶度为 38.6%,这主要由于 MOR/SBA-15 合成过程中添加的 MOR 纳米晶结晶度较低。另外,选择晶化 18 h 的 MOR 纳米晶种作为复合分子筛合成结构单元主要原因在于晶化时间太短时,MOR 纳米晶种结晶度太低,所合成复合分子筛中很难出现 MOR 的特征衍射峰,而晶化时

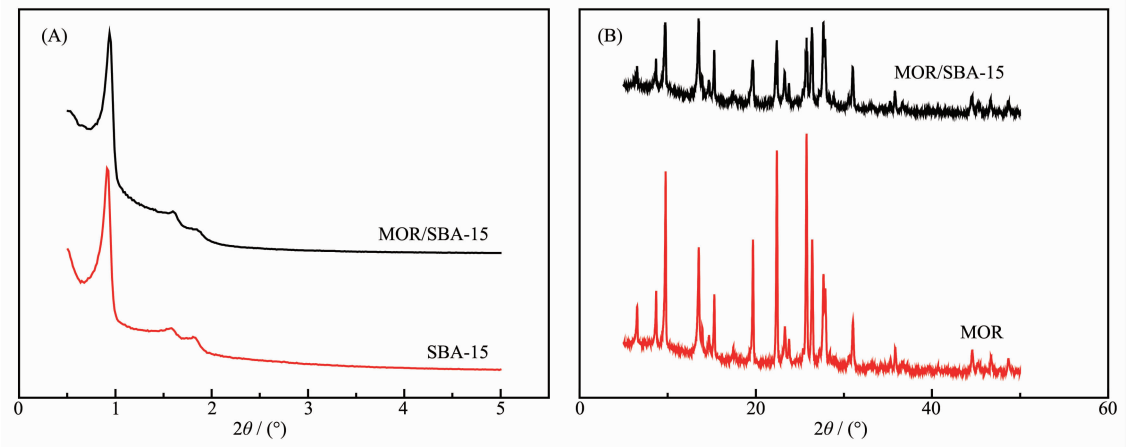


图 1　SBA-15、MOR/SBA-15 和 MOR 分子筛的小角和广角 XRD 图

Fig.1　XRD patterns of SBA-15, MOR/SBA-15 and MOR in the low-angle and the wide-angle

间过长时,MOR 纳米晶种太大,很难作为结构单元组装介孔 SBA-15 的孔壁,难以合成 SBA-15 分子筛催化剂。以上分析结果表明,所合成的 MOR/SBA-15 复合分子筛催化剂既具有 SBA-15 介孔分子筛的结构,同时又具有 MOR 微孔分子筛的结构。

2.2 N_2 吸附–脱附表征产品孔道结构

图 2A 和 2B 分别列出了 MOR/SBA-15 和 SBA-15 的 N_2 吸附–脱附等温线和相应的孔径分布曲线。从图中可以看出，所有测试材料的吸附–脱附等温线均呈典型Ⅳ型等温线，存在 H1 型滞后环，在 P/P_0=0.6~0.8 范围内表现出毛细凝聚现象，说明合成的 MOR/SBA-15 复合分子筛介孔有序度高且孔径分布均一。对比 MOR/SBA-15 和 SBA-15 滞后环的位置和高度并没有发现明显的差别,说明水热合成的 MOR/SBA-15 复合分子筛与 SBA-15 介孔分子筛具有相似的孔道结构。MOR 分子筛的 N_2 吸附–脱附等温线为典型的微孔分子筛Ⅰ型等温线,在介孔孔径范围内没有明显的滞后环出现,MOR 分子筛没有介孔尺度的孔。MOR/SBA-15 和 SBA-15 的比表面积、孔体积和孔径等结果见表 1。从中可以得出,MOR/SBA-15 具有较高的比表面积(628 $m^2\cdot g^{-1}$)和较大的平均孔径(9.3 nm),与 MOR/SBA-15 相比,SBA-15 的比表面积更大(756 $m^2\cdot g^{-1}$),但是孔径较小(8.1 nm)，这可能是由于 MOR/SBA-15 复合分子筛介孔孔壁中包裹进了一定量的 MOR 沸石微晶或前驱体结构单元所致。以上结果进一步说明所合成的 MOR/SBA-15 复合分子筛催化剂具有有序规整的介孔孔道。

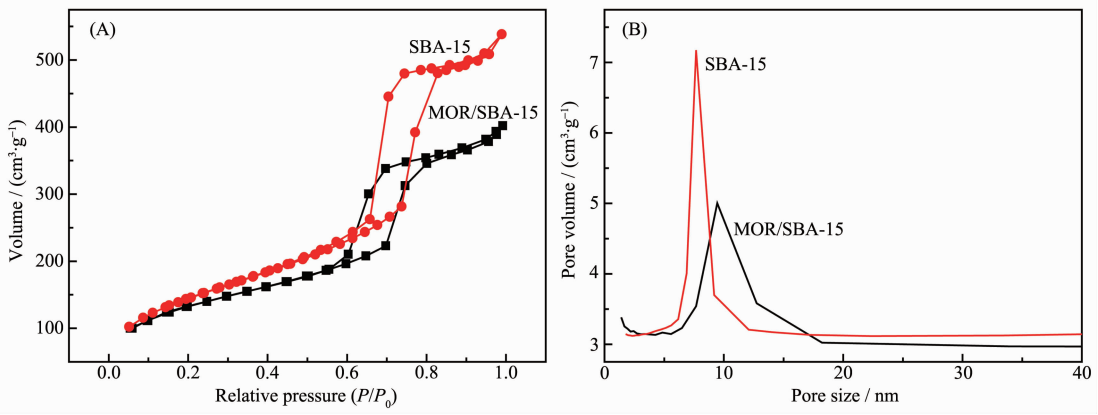


图 2 SBA-15、MOR/SBA-15 分子筛的 N_2 吸附–脱附等温线 (A)和孔径分布 (B)图

Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distribution(B) of SBA-15 and MOR/SBA-15

表 1 MOR/SBA-15 催化剂的孔结构性质

Table 1 Texture properties of MOR/SBA-15 zeolites

Catalyst	S_{BET} / ($m^2\cdot g^{-1}$)	V_t / ($m^3\cdot g^{-1}$)	d_{BJH} / nm
MOR/SBA-15	628	0.85	9.3
SBA-15	756	1.07	8.1

2.3 SEM 和 TEM 表征产品形貌

图 3 列出了 MOR/SBA-15 和 SBA-15 的 SEM 和 TEM 图,用来表征合成分子筛的形貌。如图 3A、3B 所示,MOR/SBA-15(A)复合分子筛催化剂具有与 SBA-15(B)类似的棒状颗粒形貌特点,并且 MOR/SBA-15 复合分子筛催化剂表面上几乎没有 MOR 的纳米晶颗粒，这表明大多数的 MOR 纳米晶都被包裹在 MOR/SBA-15 复合分子筛催化剂内部。由图 3C 可以看出,制备的 MOR/SBA-15 复合分子筛催化剂具有高度有序的二维介孔结构,并且在其晶体内部具有明显的 MOR 纳米晶结构，该区域并没有出现明显的介孔,符合 MOR 分子筛微孔结构特点,由图 3D 可以看出,所合成 SBA-15 分子筛具有均匀的介孔分布,介孔孔径平均大小为 8.1 nm,与 N_2 低温物理吸附–脱附表征结果基本一致。

图 4 列出了 MOR/SBA-15 复合分子筛催化剂的 EDX 元素面扫描分布图,从 Al 的 EDX 元素面扫描分布图 4A 证实了 Al 物种在 MOR/SBA-15 复合分子筛催化剂骨架中均匀分布,但并没有像 Si 物种(图 4B)密集分布,主要原因在于 MOR 纳米晶是组装 SBA-15 的孔壁的一部分，并不是连续的结构单元,仅在存在 MOR 纳米晶的地方会出现 Al。在酸性

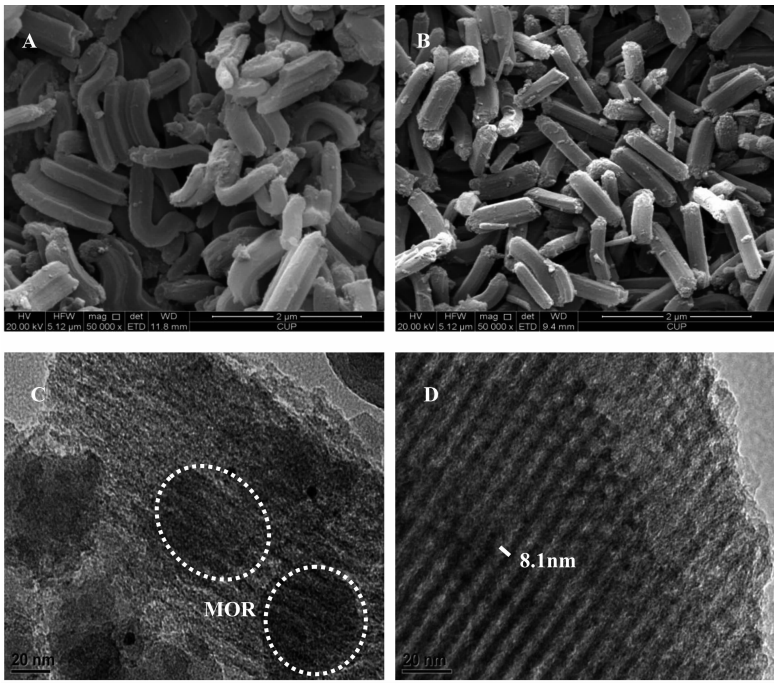


图 3　MOR/SBA-15 和 SBA-15 催化剂的 SEM 和 TEM 图

Fig.3　SEM and TEM images of MOR/SBA-15 and SBA-15

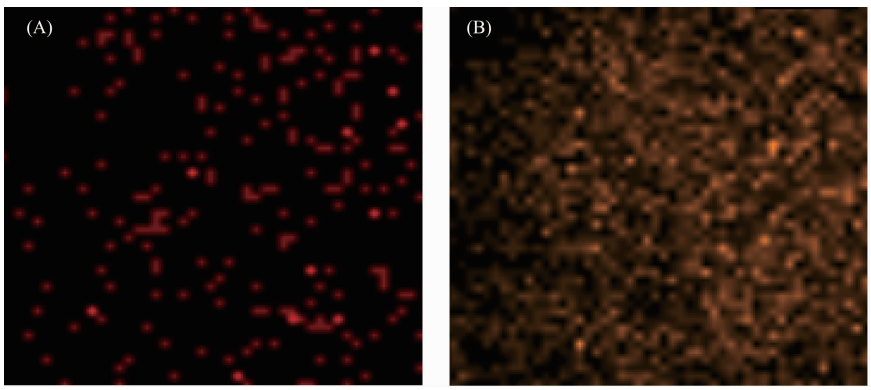


图 4　MOR/SBA-15 分子筛催化剂的 EDX 元素面扫描 Al (A)和 Si (B)分布图

Fig.4　EDX mapping images of elemental Al (A) and Si (B) of MOR/SBA-15

条件下,Al 物种一般很难进入 SBA-15 介孔二氧化硅骨架中,这说明 MOR/SBA-15 复合分子筛催化剂中的 Al 物种来源于 MOR 纳米晶种,进一步证明了 MOR 纳米晶种作为 MOR/SBA-15 复合分子筛催化剂的结构单元参与了水热合成组装 SBA-15 分子筛的过程。

2.4　分子筛催化反应性能评价

图 5 为 CuMOR、CuMOR/SBA-15 分子筛催化剂的失活曲线，体现了 DME 转化率在催化剂上随时间变化的情况,二甲醚转化率随着反应的进行经历了上升期、平稳期及快速失活期。二甲醚转化率的上升期和二甲醚反应的诱导期有关系,当催化剂具有一定积炭含量时，其二甲醚转化率进入了平稳期。Cu 修饰的水热合成 MOR 分子筛催化剂表现出较好的 DME 转化率,平稳期 DME 转化率为 45.2%左右,所考察反应时间内目标产物 MA 选择性大于 98.4%。Cu 修饰的水热合成 MOR/SBA-15 复合分子筛催化剂 DME 转化率较 CuMOR 催化剂较低,平稳期转化率为 43.6%左右,乙醇选择性为 95.3%左右,较 CuMOR 催化剂相比具有较长的催化剂平稳期和较短的诱导期。MOR/SBA-15 复合分子筛催化剂表现出较好的 MOR 羰基化催化性能及 SBA-15 的加氢双功能催化剂性能。另外,我们进一步考察了 Cu 修饰的水热合成 SBA-15 分子筛催化剂的 MA 加氢

性能，在 200 h 的考察周期内，MA 转化率为 96.5%左右，乙醇选择性为 95.8%左右，表现出了较好的 MA 加氢性能。

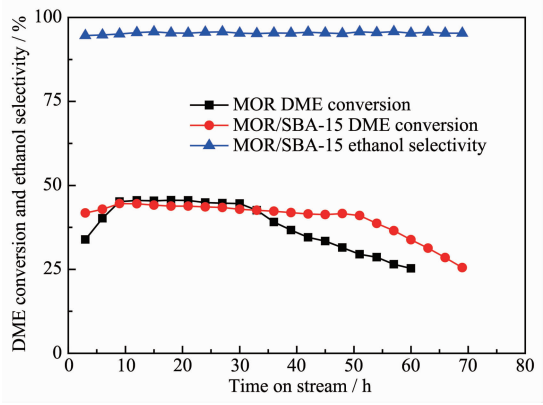


图 5 CuMOR 和 CuMOR/SBA-15 催化剂失活曲线

Fig.5 Inactivation curves of CuMOR and CuMOR/SBA-15 zeolites

3 结 论

(1) 合适的 MOR 纳米晶种做硅源可以成功地合成 MOR/SBA-15 复合分子筛催化剂，MOR 纳米晶种作为 SBA-15 的结构单元参与水热合成组装其介孔孔壁的过程。

(2) MOR/SBA-15 复合分子筛催化剂具有 SBA-15 高度有序的二维介孔结构。

(3) MOR/SBA-15 复合分子筛催化剂表现出较好的 MOR 羰基化催化性能及 SBA-15 的加氢双功能催化剂性能，其 DME 转化率为 43.6%，乙醇选择性为 95.3%。

参考文献：

[1] Bhan A, Allan A D, Sunley G J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**(16):4919-4924

[2] Bhan A, Iglesia E. *Acc. Chem. Res.*, **2008**,**41**(4):559-567

[3] Boronat M, Martinez-sanchez C, Law D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(48):16316-16323

[4] Boronat M, Martinez-sanchez C, Corma A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**,**13**(7):2603-2612

[5] Blasco T, Boronat M, Concepcon P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**,**46**(21):3938-3941

[6] Cheung P, Bhan A, Sunley G J, et al. *J. Catal.*, **2007**,**245**(1):110-123

[7] Cheung P, Bhan A, Sunley G J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**(10):1617-1620

[8] Liu J, Xue H, Huang X, et al. *Catal. Lett.*, **2010**,**139**(1/2):33-37

[9] Hui X, Huang X M, Shen W J, et al. *Catal. Commun.*, **2013**,**37**:75-79

[10]Yang G H, San X G, Jiang N, et al. *Catal. Today*, **2011**,**164**(1):425-428

[11]Li X G, San X G, Zhang Y, et al. *ChemSusChem*, **2010**,**3**(10):1192-1199

[12]ZHAO Na(赵娜), LI Xin-Gang(李新刚), MA Xin-Bin(马新宾), et al. *CIESC Journal*(化工学报), **2015**,**66**(9):3504-3510

[13]Liu J L, Xue H F, Huang X M, et al. *Chin. J. Catal.*, **2010**,**31**(7):729-738

[14]Nagabhatla V, Manoj K. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**,**92**:31-37

[15]Sandeep K S, Nagabhatla V. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**392**:384-390

[16]Adrin C, Jong K P. *J. Catal.*, **2010**,**276**:170-180

[17]Chung K H. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**,**11**:544-550

[18]McQueen D, Chiche B H, Fajula F, et al. *J. Catal.*, **1996**,**161**(2):587-596

[19]Kerr G T. *J. Phys. Chem.*, **1967**,**71**(12):4155-4156

[20]Coster D, Blumenfeld A L, Fripiat J J. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98**(24):6201-6211

[21]Boveri M, Marquez-alvarez C. *Catal. Today*, **2006**,**114**(2/3):217-225

[22]Claus P, Lucas M, Luche B. *Appl. Catal. A*, **1991**,**79**(1):1-18

[23]Kenvin J C, White M G. *J. Catal.*, **1992**,**135**(1):81-91

[24]QIU Kun-Zan(邱坤赞), WANG Shu-Rong(王树荣). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2015**,**31**(6):1129-1136

[25]HAO Ai-Xiang(郝爱香), MAO Chun-Peng(毛春鹏), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2013**,**29**(9):2047-2055

[26]Zhu Y M, Li S. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**,**20**:2341-2347

[27]Ding W, Guo Y, Ma Q, et al. *ACS Catal.*, **2012**,**2**(9):1958-1966

[28]Wang S R, Guo W W, Wang H X, et al. *New J. Chem.*, **2017**,**38**(7):2792-2800

[29]Li X G, San X G, Zhang Y, et al. *ChemSusChem*, **2010**,**3**(10):1192-1199

[30]Yang G H, San X G, Jiang N, et al. *Catal. Today*, **2011**,**164**(1):425-428

[31]Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. *Science*, **1998**,**279**(5350):548-552