[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201607262

www.whxb.pku.edu.cn

载体焙烧温度对Rh-Mn-Li/SBA-15催化CO加氢性能的影响

薛飞^{1,3} 何纪敏⁴ 陈维苗¹ 宋宪根¹ 程显波¹ 丁云杰^{1,2,*}

(¹中国科学院大连化学物理研究所, 洁净能源国家实验室(筹), 辽宁 大连 116023; ²中国科学院大连化学物理研究所, 催化重点国家实验室, 辽宁 大连 116023; ³中国科学院大学, 北京 100049; ⁴浙江树人大学, 杭州 310015)

摘要: SBA-15 分别于 550、700、800 和 900 °C 进行焙烧, 然后以等体积共浸渍法将 Rh、Mn 和 Li 负载其上。催化剂的性能用 CO 加氢反应进行评价。催化剂分别用 N₂ 物理吸附、X 射线衍射、透射电子显微镜、H₂ 化学吸附和傅里叶变换红外光谱进行表征。即使在 900 °C 下进行焙烧, SBA-15 的结构仍得到保持。但是, 当焙烧温度从 550 °C 升高到 900 °C, SBA-15 的比表面积、孔径和总孔容分别从 842.6 m²·g⁻¹、9.57 nm 和 1.18 cm³·g⁻¹ 降到 246.4 m²·g⁻¹、5.62 nm 和 0.34 cm³·g⁻¹。此外, Rh 颗粒的尺寸都在 1.5–4.0 nm 范围内, 并且随着载体的焙烧温度增加而增加。另外, Rh 颗粒更倾向位于高温焙烧载体的介孔内, 这可能是因为经过高温焙烧, 载体微孔下降。所以, H₂ 和 CO 更易与负载在高温焙烧后的载体上的 Rh 颗粒接触。因此, 当载体焙烧温度达到 900 °C 时, Rh-Mn-Li/SBA-15 催化剂有非常高的 C₂₊ 含氧化合物的活性和选择性。

关键词: 铑; 合成气; CO 加氢; C₂₊ 含氧化合物; 焙烧温度; SBA-15

中图分类号: O643

Effect of the Calcination Temperature of the Support on the Performance of Rh-Mn-Li/SBA-15 Catalysts for CO Hydrogenation

XUE Fei^{1,3} HE Ji-Min⁴ CHEN Wei-Miao¹ SONG Xian-Gen¹
CHENG Xian-Bo¹ DING Yun-Jie^{1,2,*}

(¹Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning Province, P. R. China; ²State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning Province, P. R. China; ³University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China; ⁴Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015, P. R. China)

Abstract: Rh, Mn and Li were supported on SBA-15 samples that had been calcined at 550, 700, 800, and 900 °C, using an incipient co-impregnation technique. The catalytic performances of these materials were subsequently evaluated for the hydrogenation of carbon monoxide. The catalysts were characterized by means of N₂ adsorption-desorption, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, H₂ chemisorption, and Fourier transform infrared spectroscopy. The structure of the SBA-15 support remained unchanged even after its calcination at 900 °C. However, the specific surface area, pore size, and total pore volume of SBA-15 decreased from 842.6 m²·g⁻¹, 9.57 nm, and 1.18 cm³·g⁻¹ to 246.4 m²·g⁻¹, 5.62 nm, and 0.34 cm³·g⁻¹, respectively, when the calcination temperature increased from 550 to 900 °C. In addition, the Rh particle size increased in the range of 1.5–4.0 nm with increasing calcination temperature. Furthermore, the Rh particles showed a greater tendency towards the mesopores of support when they were calcined at high temperatures, which could be attributed to the reduced number of micropores. These changes therefore made it easier for H₂ and CO to interact with the Rh particles immobilized on the supports calcined at high temperatures. High levels of activity and selectivity towards C₂₊ oxygenates were therefore obtained on the Rh-Mn-Li/SBA-15 prepared using the SBA-15 calcined

Received: May 26, 2016; Revised: July 26, 2016; Published online: July 26, 2016.

*Corresponding author. Email: dyj@dicp.ac.cn; Tel: +86-411-84379143.

The project was supported by the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDA070500, XDB17020400).

中国科学院战略性先导科技专项(XDA070500, XDB17020400)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

at 900 °C.

Key Words: Rhodium; Syngas; CO hydrogenation; C₂₊ oxygenates; Calcination temperature; SBA-15

1 引言

C₂₊含氧化合物是重要的化工原料。对于富煤贫油少气的我国来说, 通过从煤炭、天然气、生物质等非石油资源经合成气制备C₂₊含氧化合物具有重要意义^{1,2}。目前, 用作合成气制备C₂₊含氧化合物的催化剂大致可以归为四类: (1) Rh基催化剂³⁻¹⁰; (2) 改性的甲醇合成催化剂^{11,12}; (3) 改性的Fischer-Tropsch (FT)合成催化剂¹³⁻¹⁵; (4) 改性Mo基催化剂¹⁶。在这些催化剂中, Rh基催化剂被认为是对生成C₂₊含氧化合物的活性和选择性最高的催化剂。这是由于Rh对CO的独特的吸附行为, 即可以同时以解离和非解离的方式吸附CO¹⁷⁻²²。大量的研究表明²³⁻²⁵, 助剂对Rh基催化剂高活性和选择性是必不可少的。最近, 陈维苗等²⁶对Rh基催化剂的常用助剂的作用做了一个很好的综述。Mn、Li、Fe是合成气制C₂₊含氧化合物最有效的助剂之一。Mn通过与Rh相互作用, 促进CO的解离和插入, 从而提高C₂₊含氧化合物的活性和选择性; Fe的引入可以稳定CH₃CO中间体, 提高加氢活性, 从而促进了乙醇的选择性; Li的引入抑制了催化剂加氢作用, 从而降低甲烷的选择性并提高乙醛和乙酸的选择性。

另一方面, CO加氢反应是个结构敏感型反应, 活性金属颗粒尺寸在一定范围内变化对CO加氢性能的影响非常大。对于Rh基催化剂而言, 当Rh颗粒尺寸在2-4 nm范围内, 最有利于C₂₊含氧化合物的生成^{4,17,27}。因此, 控制活性金属的尺寸大小对提高催化剂的活性和选择性至关重要。为了达到这一目的, 选择具有均一孔道结构的载体是有益的。SBA-15具有均匀的六方孔道、高的水热稳定性、大比表面积等特点而被广泛用做多相催化的载体。许多研究者将Co^{28,29}和Fe^{30,31}负载于SBA-15上用作FT合成的催化剂, 得到的催化剂都具有相对窄的尺寸分布, 因此提高了催化剂的活性和选择性。但是较少有研究者将其用作Rh基催化体系的载体, 这可能是由于SBA-15的比表面积比较大, 若要得到合适尺寸大小的Rh颗粒, 需要高负载量的Rh。比如Chen等³²⁻³⁴研究了SBA-15负载的Rh基体系催化剂, 发现当Rh的负载量达到

5.0% (w, 质量分数)时才有较好的转化率。但是, 由于Rh是贵金属, 价格高昂, 如果负载量过高, 实际应用意义不大。文献中报道的SBA-15的制备一般是在550 °C左右焙烧的, 得到的比表面积一般在800 m²·g⁻¹左右。因此, 我们猜想如果适当地提高焙烧温度, 以降低比表面积, 同时保持SBA-15有序、均一的孔道会对Rh基催化剂的性能有促进作用。本工作的目的就是研究载体焙烧温度对SBA-15的结构的影响, 以及随之带来的对Rh基催化剂催化CO加氢性能的影响。

2 实验部分

2.1 催化剂载体的制备

SBA-15的制备参考了文献³⁵中的方法并略作改变。首先, 将4 g三嵌段共聚物P123 (平均分子量为5800, Aldrich, 德国)和120 mL水加到250 mL的圆底烧瓶中, 于40 °C下磁力搅拌至其完全溶解; 待P123完全溶解了, 将10 mL浓盐酸加到上述的溶液中; 0.5 h后用恒压分液漏斗滴加正硅酸乙酯(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司)到上述溶液中, 40 °C下反应24 h; 将上述得到的混合物移至高压反应釜中于100 °C静置24 h; 将所得的白色固体进行减压过滤, 并用去离子水洗涤以除去过量的P123和酸。将上述白色固体放到烘箱中于80 °C干燥12 h, 然后移到马弗炉中在特定的温度下焙烧5 h, 升温速率为1 °C·min⁻¹。将得到的载体记为SBA-15-(T) (T为马弗炉的焙烧温度(°C), 其取值为550、700、800、900)。

2.2 催化剂的制备

将SBA-15-(T)浸渍于含有特定量的RhCl₃·3H₂O (分析纯, Johnson Matthey, 英国)、MnCl₂·4H₂O (分析纯, 天津市大茂化学试剂厂)、LiCl·H₂O (分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司)水溶液中。在室温下晾干, 然后在100 °C下干燥12 h, 最后在300 °C下焙烧3 h, 升温速率为3 °C·min⁻¹。所有催化剂中Rh、Mn和Li的负载量分别为1.5%、0.525%和0.05% (w)。将得到的催化剂记为RML/SBA-15-(T)。

2.3 催化剂性能的测试

CO 加氢反应是在固定床微反应器(长为 300 mm, 内径为 9 mm)中进行的, 反应温度、压力和空速(GHSV)分别为 310 °C、5.0 MPa (H_2/CO 摩尔比为 2)和 5000 h^{-1} 。0.95 g 催化剂和 3 g 石英砂混合装到反应器的中央, 并用热电偶来检测温度。催化剂用纯 H_2 在 350 °C 下还原 2 h, 然后将温度降到反应温度, 并将气体切换成合成气。从固定床出来的流出物先通过一个冷凝器收集液体产物并进行离线分析, 然后通过 Agilent 3000A Micro GC 进行在线分析。当反应达到稳定时, 将冷凝器中用去离子水收集的 5 h 的液相产物用 Agilent 7890 GC 进行离线分析。实验误差在 $\pm 5\%$ 之内。

2.4 催化剂的表征

样品的比表面积、孔径和孔容是通过 N_2 在 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下吸附脱附得到的, 所采用的仪器康塔物理吸附仪(Quantachrome, 美国)。在分析前, 样品在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空处理 3 h。

X 射线衍射(XRD)图是在 PANalytical X'Pert-Pro 衍射仪上测试得到的, 所用的工作电压和电流分别为 40 V 和 40 mA, 采用 Ni 过滤的 $Cu\ K_{\alpha}$ 射线($\lambda = 0.15406\text{ nm}$)。

透射电镜(TEM)图是在 JEM-2100 (JEOL, 日本)电子显微镜上得到的, 操作电压为 200 kV。

H_2 脉冲化学吸附是在 AMI-300 U (Altamira, 美国)上操作的。样品的用量在 60 mg 左右。测试前, 对样品进行原位还原 2 h, 所用气体为 10% (ϕ , 体积分数) H_2/Ar , 还原温度为 350 °C。还原后, 用 Ar 在 350 °C 下吹扫 0.5 h, 并在此气氛下降至 50 °C。然后用 526 μL 的 10% (ϕ) H_2/Ar 反复吹扫样品, 直到 H_2 的热导检测器(TCD)信号不变。

CO 的傅里叶变换红外(FTIR)谱图是在 Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific, 美国)上得到的。测

试前, 将样品压成自撑片($ca\ 20\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), 并在原位池中用 H_2 进行还原 2 h, 还原温度为 350 °C。然后用 N_2 在 350 °C 下吹扫 0.5 h, 并在 N_2 下降温至 50 °C。当温度降至 50 °C 时, 扫取一个背景, 光谱的分辨率和扫描次数分别为 4 cm^{-1} 和 32。然后将气体切换成 CO, 保持 0.5 h, 最后再用 N_2 吹扫。

3 结果与讨论

3.1 载体焙烧温度对 RML/SBA-15-(T) 的 CO 加氢性能的影响

载体焙烧温度对 RML/SBA-15-(T) 的 CO 加氢性能的影响的结果列于表 1。从表中可以看出, 随着 SBA-15 焙烧温度从 550 °C 升高到 900 °C, CO 的转化率从 5.7% 增加到 28.5%, C_{2+} 含氧化合物的选择性从 45.1% 增加到 61.4%。此外, CO_2 和甲醇的选择性都非常小, 均低于 2.0%, 这与文献⁶中的结果是一致的。另一方面, 载体的焙烧温度对甲烷、乙醇和乙酸的选择性影响不太大, 在所研究的焙烧温度范围内, 其选择性分别在 33.0%–41.0%、18.0%–21.0% 和 3.5%–9.0% 之间。

3.2 焙烧温度对 SBA-15 结构的影响

图 1 是不同焙烧温度得到的 SBA-15 的 N_2 吸附脱附图。根据 IUPAC 的分类, 所有的等温吸附曲线都具有 H1 滞后环的 IV 型的特点。这是具有有序排列的圆柱形孔道的介孔材料的特征。图 2 是不同焙烧温度的 SBA-15 的小角 XRD 图。所有的样品都有三个衍射峰, 分别对应于 (100)、(110) 和 (200) 面的衍射。从图中可以看出, 随着焙烧温度的提高, 衍射峰的位置向高角度迁移, 同时衍射峰的强度略有降低。以上结果说明即使焙烧温度达到 900 °C, 材料的有序介孔结构仍得到很好的保持。图 3 是不同焙烧温度下的 SBA-15 的 TEM 图。从

表 1 载体焙烧温度对 RML/SBA-15-(T) 催化剂的 CO 加氢性能的影响

Table 1 Effect of calcination temperature of support on the performance of CO hydrogenation over RML/SBA-15-(T) catalysts

Catalyst	CO conversion/%	Selectivity/%							
		CH_4	CH_{2+}	CO_2	MeOH	HAc	EtOH	HOAc	$C_{2+}\text{Oxy}$
RML/SBA-15-(550)	5.7	37.2	14.8	1.7	1.2	12.2	19.5	3.7	45.1
RML/SBA-15-(700)	9.6	32.7	13.3	1.4	0.6	16.0	18.2	7.9	52.0
RML/SBA-15-(800)	22.7	41.0	3.9	1.4	0.1	22.6	17.8	5.6	53.5
RML/SBA-15-(900)	28.5	34.0	3.3	1.0	0.2	23.8	20.6	8.8	61.4

CH_{2+} : hydrocarbons with more than two carbon atoms; MeOH: methanol; HAc: acetaldehyde; EtOH: ethanol; HOAc: acetic acid;

$C_{2+}\text{Oxy}$: oxygenates with two and more carbon atoms contain ethanol, *n*-propanol, *n*-butanol, acetaldehyde, propionaldehyde, butyraldehyde, acetic acid, and ethyl acetate. RML/SBA-15-(T): loadings of Rh, Mn, Li in the catalyst are 1.5%, 0.525%, 0.05% (w, mass fraction), respectively;

T denotes the calcination temperature (unit in $^{\circ}\text{C}$), the value of T is 550, 700, 800, and 900.

图1 SBA-15-(T)的N₂吸附-脱附等温曲线Fig.1 N₂ adsorption-desorption isotherms of SBA-15-(T)

(a) 550 °C; (b) 700 °C; (c) 800 °C; (d) 900 °C

图2 SBA-15-(T)的小角X射线衍射(XRD)图

Fig.2 Small angle X-ray diffraction (XRD) patterns of SBA-15-(T)

(a) 550 °C; (b) 700 °C; (c) 800 °C; (d) 900 °C

图3 SBA-15-(T)的透射电镜(TEM)图

Fig.3 Transmission electron microscopy (TEM) images of SBA-15-(T)

(a) 550 °C; (b) 700 °C; (c) 800 °C; (d) 900 °C

TEM图中可以很直观的看到, SBA-15的有序介孔结构在900 °C下仍可以得到很好的保持, 并且孔径随着焙烧温度的提高而有所下降。

载体的焙烧温度对SBA-15的物理结构性质的影响列于表2。随着焙烧温度的提高, SBA-15的比表面积、孔径和孔容逐渐降低。当焙烧从550 °C提高到900 °C, SBA-15的比表面积、孔径和孔容分别从842.6 m²·g⁻¹、9.57 nm和1.18 cm³·g⁻¹降到246.4 m²·g⁻¹、5.62 nm和0.34 cm³·g⁻¹。此外, 随着焙烧温度的增加, SBA-15的壁厚逐渐增加, 在800 °C达到最大, 为3.97 nm, 但是当温度继续增加到900 °C时, 壁厚略有下降(3.40 nm)。这可能

是由于焙烧温度的升高造成了SBA-15的六方孔道的收缩, 从而使得壁厚增加。另外, 温度继续升高, 可以造成硅羟基进一步缩合, 使得材料的结构更为致密, 从而导致当温度达到900 °C时, 壁厚略有下降。

3.3 载体焙烧温度对还原后催化剂的Rh颗粒的影响

图4是还原后催化剂的XRD图。所有样品在2θ = 22°处存在一个宽的衍射峰, 这是无定型的

图4 还原后RML/SBA-15-(T)催化剂的XRD图

Fig.4 XRD patterns of reduced RML/SBA-15-(T)

(a) 550 °C; (b) 700 °C; (c) 800 °C; (d) 900 °C

表2 载体焙烧温度对SBA-15的物理性质的影响

Table 2 Effect of calcination temperature of support on the physical properties of SBA-15

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	D_p/nm	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d_{100}/nm	a_0/nm	t/nm
SBA-15-(550)	842.6	9.57	1.18	9.90	11.43	1.86
SBA-15-(700)	580.3	7.79	0.90	9.20	10.62	2.83
SBA-15-(800)	304.4	5.64	0.45	8.32	9.61	3.97
SBA-15-(900)	246.4	5.62	0.34	7.81	9.02	3.40

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}, D_p: \text{pore diameter}; t: \text{wall thickness}, t = a_0 - D_p$$

图5 还原后的RML/SBA-15-(T)催化剂TEM和粒径分布图

Fig.5 TEM images and particle distributions of reduced RML/SBA-15-(T) catalysts

(a, e) 550 °C; (b, f) 700 °C; (c, g) 800 °C; (d, h) 900 °C

SiO₂的衍射峰。另外,在样品RML/SBA-15-(800)和RML/SBA-15(900)的XRD图中,除了无定型的SiO₂衍射峰,在 $2\theta = 41^\circ$, 47° 处还可以观察到两个非常弱的衍射峰,这可以归属为Rh的衍射峰³⁶。这一结果说明,随着载体焙烧温度的提高,催化剂上的Rh颗粒尺寸是略有增加的。这在还原后的催化剂的TEM图(图5)中也可以看出。TEM图显示,在所有的样品中,Rh颗粒在载体上分散得都非常好,并且随着载体焙烧温度的增加,Rh颗粒的尺寸是略有增加的。

另一方面,我们对催化剂还进行了H₂化学吸附表征,其结果列于表3。从表中可以看到,随着载体焙烧温度的提高,催化剂上H₂的吸附量逐渐增高。据此得到的Rh的分散度逐渐增大,而Rh颗粒尺寸是逐渐下降的。这与上面的XRD和TEM的结果似乎有点矛盾。此外,我们还发现,载体的焙烧温度越高,由TEM得到的Rh颗粒尺寸与由H₂吸附得到的颗粒尺寸越接近。造成化学吸附得到的Rh颗粒尺寸大于由TEM得到的Rh颗粒尺寸的原因可能有多种。文献^{37,38}报道,催化剂颗粒可能

会部分或全部嵌入到载体内部,这会造成由化学吸附得到的金属颗粒尺寸大于TEM得到金属颗粒尺寸。对于本文的研究而言,载体经过高温焙烧后,孔容下降得非常厉害。因此,我们猜测,低温焙烧的载体存在大量的微孔,负载的Rh会有很大一部分进入到微孔内,而这部分Rh不易与H₂接触。所以造成由化学吸附得到的金属颗粒尺寸大于TEM得到金属颗粒尺寸。另一方面,载体经过高温焙烧后,内部大量的微孔被烧结。所以,对于高温焙烧的载体来说,负载的Rh一般存在于介孔内,这样使得H₂易于接触。从而,使得用H₂化学吸附得到的Rh颗粒尺寸与由TEM得到的Rh颗粒尺寸比较接近。

吸附的CO的FTIR光谱可以用来研究CO和催化剂的相互作用,并可据此确定吸附CO的表面位点。另外,CO吸附峰的强度还可以反映Rh颗粒的分散情况。一般来说,CO吸附峰的强度越高,Rh颗粒分散得越好。图6是CO在RML/SBA-15-(T)吸附的FTIR图。所有样品都存在四个CO吸附峰,可以归属为三类CO吸附。位于~2098和~2028 cm⁻¹的吸附峰是CO在Rh⁺位点上的孪式吸附;位于~2063 cm⁻¹的吸附峰是CO在Rh⁰位点上形成的线型吸附;位于~1880 cm⁻¹的吸附峰是CO在Rh⁰位点上形成的桥式吸附^{39,40}。从CO吸附的红外谱图中,我们可以清楚地看到,随着载体的焙烧温度的提高,CO在催化剂上的吸附强度逐渐增强,说明CO可以接触的Rh位点是逐渐增多的。这一结果与H₂化学吸附的结果一致。因此,随着载体焙烧温度的提高,Rh颗粒的尺寸逐渐增大,并在2-

表3 RML/SBA-15-(T)的H₂化学吸附和Rh颗粒尺寸
Table 3 H₂ uptake and Rh particle size of RML/SBA-15-(T)

Catalyst	Dispersion/%	Uptake		
		($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	H ₂ chemisorption	TEM
RML/SBA-15(550)	16.8	12.2	6.4	1.7
RML/SBA-15(700)	22.2	16.2	4.9	2.1
RML/SBA-15(800)	31.5	23.0	3.6	2.7
RML/SBA-15(900)	51.0	37.2	3.1	3.0

H₂ chemisorption: assuming H/Rh molar ratio = 1; TEM: estimated from TEM micrographs by counting more than 150 particles

图6 CO吸附在RML/SBA-15-(T)催化剂上的傅里叶变换红外光谱图

Fig.6 Fourier transform infrared spectra of chemisorbed CO on RML/SBA-15-(T) catalysts

(a) 550 °C; (b) 700 °C; (c) 800 °C; (d) 900 °C

4 nm 范围内; 同时, H_2 和 CO 也更易与 Rh 接触。所以, 随着载体焙烧温度的提高, 催化剂的活性逐渐增加。

4 结 论

本文研究了载体焙烧温度对 SBA-15 结构的影响以及对 RML/SBA-15 催化剂的 CO 加氢性能的影响。小角 XRD 和 TEM 的结果表明, 在所研究的焙烧温度范围内, SBA-15 的有序均一的六方孔道结构依然得到很好的保持。但是, N_2 物理吸附结果表明 SBA-15 的比表面积、孔容和孔径随着焙烧温度的增加而逐渐下降。另外, 由于载体焙烧温度的增加, 促使 Rh 更易存在于 SBA-15 的介孔内, 使得 H_2 和 CO 更易与 Rh 接触, 所以增加了催化剂的活性。

References

- (1) Subramani, V.; Gangwal, S. K. *Energy Fuels* **2008**, *22* (2), 814. doi: 10.1021/ef700411x
- (2) Spivey, J. J.; Egbibi, A. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1514. doi: 10.1039/B414039G
- (3) Xue, F.; Chen, W. M.; Song, X. G.; Cheng, X. B.; Ding, Y. J. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 35348. doi: 10.1039/C5RA28075C
- (4) Xue, F.; Ding, Y. J.; Chen, W. M.; Song, X. G.; Cheng, X. B. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2015**, *115* (2), 625. doi: 10.1007/s11144-015-0863-y
- (5) Liu, W. G.; Wang, S.; Sun, T. J.; Wang, S. D. *Catal. Lett.* **2015**, *145* (9), 1741. doi: 10.1007/s10562-015-1577-5
- (6) Huang, Y. L.; Deng, W. H.; Guo, E.; Chung, P. W.; Chen, S. N.; Trewyn, B. G.; Brown, R. C.; Lin, V. S. Y. *ChemCatChem* **2012**, *4* (5), 674. doi: 10.1002/cctc.201100460
- (7) Song, X. G.; Ding, Y. J.; Chen, W. M.; Dong, W. D.; Pei, Y. P.; Zang, J.; Yan, L.; Lu, Y. *Catal. Commun.* **2012**, *19*, 100.

- doi: 10.1016/j.catcom.2011.12.015
- (8) Chen, W. M.; Ding, Y. J.; Song, X. G.; Wang, T.; Luo, H. Y. *Appl. Catal. A* **2011**, *407* (1–2), 231. doi: 10.1016/j.apcata.2011.08.044
 - (9) Wang, S. R.; Guo, W. W.; Wang, H. X.; Zhu, L. J.; Qiu, K. Z. *Catal. Lett.* **2014**, *144* (7), 1305. doi: 10.1007/s10562-014-1248-y
 - (10) Gao, J.; Mo, X. H.; Goodwin, J. G., Jr. *J. Catal.* **2009**, *268* (1), 142. doi: 10.1016/j.jcat.2009.09.012
 - (11) Nunan, J. G.; Bogdan, C. E.; Klier, K.; Smith, K. J.; Young, C. W.; Herman, R. G. *J. Catal.* **1988**, *113* (2), 410. doi: 10.1016/0021-9517(88)90268-0
 - (12) Beiramar, J. M.; Constant, A. G.; Khodakov, A. Y. *ChemCatChem* **2014**, *6* (6), 1788. doi: 10.1002/cctc.201402037
 - (13) Matsuzaki, T.; Takeuchi, K.; Hanaoka, T. A.; Arawaka, H.; Sugi, Y. *Appl. Catal. A* **1993**, *105* (2), 159. doi: 10.1016/0926-860X(93)80246-M
 - (14) Christensen, J. M.; Medford, A. J.; Studt, F.; Jensen, A. D. *Catal. Lett.* **2014**, *144* (5), 777. doi: 10.1007/s10562-014-1220-x
 - (15) Cao, A.; Liu, G. L.; Yue, Y. Z.; Zhang, L. H.; Liu, Y. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 58804. doi: 10.1039/C5RA05190H
 - (16) Liu, Y. Y.; Murata, K.; Inaba, M. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2014**, *113* (1), 187. doi: 10.1007/s11144-014-0725-z
 - (17) Hanaoka, T.; Arakawa, H.; Matsuzaki, T.; Sugi, Y.; Kanno, K.; Abe, Y. *Catal. Today* **2000**, *58* (4), 271. doi: 10.1016/S0920-5861(00)00261-3
 - (18) Van der Lee, G.; Schuller, B.; Post, H.; Favre, T. L. F.; Ponce, V. *J. Catal.* **1986**, *98* (2), 522. doi: 10.1016/0021-9517(86)90340-4
 - (19) Gao, J.; Mo, X. H.; Chien, A. C.; Torres, W.; Goodwin, J. G., Jr. *J. Catal.* **2009**, *262* (1), 119. doi: 10.1016/j.jcat.2008.12.006
 - (20) Li, C. M.; Liu, J. M.; Gao, W.; Zhao, Y. F.; Wei, M. *Catal. Lett.* **2013**, *143* (11), 1247. doi: 10.1007/s10562-013-1100-9
 - (21) Basu, P.; Panayotov, D.; Yates, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (7), 2074. doi: 10.1021/ja00215a010
 - (22) Solymosi, F.; Tombácz, I.; Kocsis, M. *J. Catal.* **1982**, *75* (1), 78. doi: 10.1016/0021-9517(82)90123-3
 - (23) Liu, J. J.; Guo, Z.; Childers, D.; Schweitzer, N.; Marshall, C. L.; Klie, R. F.; Miller, J. T.; Meyer, R. J. *J. Catal.* **2014**, *313*, 149. doi: 10.1016/j.jcat.2014.03.002
 - (24) Luo, H. Y.; Zhang, W.; Zhou, H. W.; Huang, S. Y.; Lin, P. Z.; Ding, Y. J.; Lin, L. W. *Appl. Catal. A* **2001**, *214* (2), 161. doi: 10.1016/S0926-860X(00)00878-4
 - (25) Han, L. P.; Mao, D. S.; Yu, J.; Guo, Q. S.; Lu, G. Z. *Appl. Catal. A* **2013**, *454*, 81. doi: 10.1016/j.apcata.2013.01.008
 - (26) Chen, W. M.; Ding, Y. J.; Xue, F.; Song, X. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2015**, *31* (1), 1. [陈维苗, 丁云杰, 薛飞, 宋宪根. 物理化学学报, **2015**, *31* (1), 1.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201411054
 - (27) Arakawa, H.; Takeuchi, K.; Matsuzaki, T.; Sugi, Y. *Chem. Lett.* **1984**, *13* (9), 1607.
 - (28) Cho, J. M.; Ahn, C. I.; Pang, C.; Bae, J. W. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (7), 3525. doi: 10.1039/C5CY00385G

- (29) Prieto, G.; Martínez, A.; Murciano, R.; Arribas, M. A. *Appl. Catal. A* **2009**, 367 (1–2), 146. doi: 10.1016/j.apcata.2009.08.003
- (30) Pérez De Berti, I. O.; Bengoa, J. F.; Stewart, S. J.; Cagnoli, M. V.; Pecchi, G.; Marchetti, S. G. *J. Catal.* **2016**, 335, 36. doi: 10.1016/j.jcat.2015.12.004
- (31) Cano, L. A.; Cagnoli, M. V.; Bengoa, J. F.; Alvarez, A. M.; Marchetti, S. G. *J. Catal.* **2011**, 278 (2), 310. doi: 10.1016/j.jcat.2010.12.017
- (32) Chen, G.; Zhang, X.; Guo, C.; Yuan, G. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2010**, 84 (13), 2247. doi: 10.1134/S0036024410130078
- (33) Chen, G.; Guo, C. Y.; Zhang, X.; Huang, Z.; Yuan, G. *Fuel Process. Technol.* **2011**, 92 (3), 456. doi: 10.1016/j.fuproc.2010.10.012
- (34) Chen, G.; Guo, C. Y.; Huang, Z.; Yuan, G. *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, 89 (3), 249. doi: 10.1016/j.cherd.2010.07.014
- (35) Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, 279 (5350), 548. doi: 10.1126/science.279.5350.548
- (36) Bruss, A. J.; Gelesky, M. A.; Machado, G.; Dupont, J. J. *Mol. Catal. A* **2006**, 252 (1–2), 212. doi: 10.1016/j.molcata.2006.02.063
- (37) Kishida, M.; Ichiki, K. I.; Hanaoka, T.; Nagata, H.; Wakabayashi, K. *Catal. Today* **1998**, 45 (1–4), 203. doi: 10.1016/S0920-5861(98)00216-8
- (38) Fan, Z. L.; Chen, W.; Pan, X. L.; Bao, X. H. *Catal. Today* **2009**, 147 (2), 86. doi: 10.1016/j.cattod.2009.03.004
- (39) Chuang, S. S. C.; Stevens, R. W.; Khatri, R. *Top. Catal.* **2005**, 32 (3–4), 225. doi: 10.1007/s11244-005-2897-2
- (40) Haider, M. A.; Gogate, M. R.; Davis, R. J. *J. Catal.* **2009**, 261 (1), 9. doi: 10.1016/j.jcat.2008.10.013