甲醇脱水制二甲醚的杂多酸/纳米 HZSM-5 复合固体酸催化剂

姜春杰^a 孙胜男^a 王旭阳^a 王祥生^b

郭洪臣^b 郭新闻^b 陈立东^{*,a}

(^a 辽宁师范大学功能材料化学研究所 大连 116029)

(^b 大连理工大学精细化工国家重点实验室 大连 116024)

摘要 开发低温、高活性和良好稳定性的催化剂成为甲醇气相脱水制二甲醚乃至合成气一步法制二甲醚反应的核心。在氧化铝挤条成型的纳米 HZSM-5 沸石上负载 Keggin 结构 12-磷钨酸制备了复合固体酸催化剂, 通过 FT-IR、UV-Raman、³¹P MAS-NMR 和 XRD 对所制备的样品进行表征。以甲醇气相脱水制二甲醚为探针反应的研究结果表明, 在选定的操作条件下连续运转超过 300 h, 甲醇摩尔转化率大于 87%(理论转化率 90.9%), 二甲醚摩尔选择性高于 99.0%, 是目前该反应非常有效的催化剂之一。

关键词 12-磷钨酸; 纳米 HZSM-5 沸石; 甲醇脱水; 二甲醚

Synthesis of Dimethyl Ether from Methanol over Heteropoly Acid/Nanocrystalline HZSM-5 Complex Solid Acidic Catalyst

Jiang, Chunjie^a Sun, Shengnan^a Wang, Xuyang^a Wang, Xiangsheng^b
Guo, Hongchen^b Guo, Xinwen^b Chen, Lidong^{*,a}

(^a Institute of Chemistry for Functionalized Materials, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

(^b State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract Exploiting the catalysts with higher activity and stability for methanol dehydration at low temperature has become the central part of research dimethyl ether from synthesis gas or methanol. The crystal size of HZSM-5 zeolite is 50~100 nm. The nanocrystalline HZSM-5 zeolite is thought to be an ideal material for the encapsulation of heteropoly acid (HPA) molecules having a Keggin or Dawson structure since they have the intergranular secondary pores. A HPA/nanocrystalline HZSM-5 complex solid acidic catalyst was prepared by an impregnation method and characterized by FT-IR, UV-Raman, XRD and ³¹P MAS-NMR. The 12-phosphotungstic acid (HPW) loaded on nanocrystalline HZSM-5 zeolites was prepared by the following steps. The strip (φ 1 mm×2 mm) nanocrystalline HZSM-5 (Si/Al=4.2) catalyst was prepared by the procedure that reported in the literature. 1.00 g HPW was dissolved in 15 mL deionized water. 10.0 g of the strip nanocrystalline HZSM-5 zeolite were added into the solution and steeped the mixture for 12 h. The slurry mixture was calcined at 350 °C for 4 h. This catalyst is denoted HPW-HZSM-5. The FT-IR spectroscopy, UV-Raman spectroscopy and ³¹P MAS-NMR of HPW-HZSM-5 characterization results show that the Dawson type structure was well preserved after calcination of the catalysts. The reaction was carried out in a continuous flow fixed-bed reactor (diameter 10 mm). Reaction conditions are listed as following: temperature 200 °C, WHSV=1.6, F_{RH} (methanol flow rate)=0.08 mL/min; F_{RH} (N₂ flow rate)=8.0 mL/min; catalyst 2.05 g; system pressure 0.8 MPa. The composition of the products was analyzed by a GC-8820 gas chromatograph equipped with FID and a GDX-403 (2 m×4 mm). The reaction performance results, including methanol conversion and dimethyl ether selectivity were subsequently calculated. Under steady state conditions, the catalyst shows good stability, and the conversion of methanol maintains above 87.0 mol% (90.9 mol%) during 300 h, it also shows the selectivity (99.0 mol%) of dimethyl ether under the experimental conditions.

Keywords 12-phosphotungstic acid; nanocrystalline HZSM-5 zeolite; methanol dehydration; dimethyl ether

1 引言

二甲醚是一种用途广泛的洁净燃料, 可以替代汽油、柴油和液化气等^[1]. 制取二甲醚有多条工艺路线, 其中甲醇气相催化脱水法仍是当今世界上主要的二甲醚

厂商普遍采用的制取气雾剂级高纯二甲醚技术路线. 甲醇气相脱水制二甲醚反应是热力学不利反应, 因此, 开发低温、高活性和良好稳定性的催化剂成为甲醇气相脱水制二甲醚反应乃至合成气一步法制二甲醚的核心.

杂多酸(HPA)以其优异的酸性和氧化还原性质在酸

* E-mail: lidongchm0809@163.com; Tel.: 0411-82156915

Received January 21, 2013; published March 26, 2013.

Project supported by China Postdoctoral Science Foundation (No. 20080441109) and the National Natural Science Foundation of China (No. 21171082).

项目受中国博士后科学基金面上项目(No. 20080441109)和国家自然科学基金(No. 21171082)资助.

催化和氧化催化中存在着广泛的应用^[2~7]. 其应用于甲醇气相脱水反应也见文献报道^[8~10]. 纳米晶沸石特别是纳米 ZSM-5 具有较大的外比表面积和较高的晶内扩散速率, 在提高催化剂的利用率、提高负载金属组分的分散性和负载量、增强大分子转化能力、减少深度反应、提高目的产物选择性和降低结焦失活等方面均表现出了优越的反应性能^[11~13]. 乙苯的烷基化、FCC 汽油加氢改质脱硫和液化气芳构化制高辛烷值汽油等众多工艺都采用纳米 ZSM-5 沸石作为主催化剂, 已实现了工业化, 产生了显著的经济效益^[12,13]. 纳米 HZSM-5 沸石存在晶内孔和纳米粒子堆积的晶间二次孔, 是 Keggin 或者 Dawson 结构 HPA 化合物理想的载体.

近年来, 我们一直致力于多酸基纳米 ZSM-5 复合固体酸催化剂反应性能的研究工作. 镍盐改性的 HPA/纳米 ZSM-5 沸石复合固体酸催化剂在烃类的芳构化和加氢异构的反应中表现出了良好的活性及催化活性的稳定性^[14~17]. 关于 HPA/纳米 ZSM-5 沸石复合固体酸催化剂在甲醇气相催化脱水制二甲醚的反应中未见文献报道. 在以往研究的基础上, 本文在挤条成型的纳米 HZSM-5 沸石上负载 12-磷钨酸(HPW), 以甲醇气相脱水制二甲醚为探针反应评价制备催化剂的反应性能.

2 结果与讨论

2.1 表征催化剂

2.1.1 纳米 ZSM-5 沸石的吸附性能

纳米 HZSM-5 比微米 HZSM-5 能更多的吸附环己烷、2,2,3-三甲基丁烷和 1,2,4-三甲苯等大分子^[14]. 2,2,3-三甲基丁烷和 1,2,4-三甲苯等大分子的吸附显示纳米晶 HZSM-5 存在晶间空隙的二次孔. 这种晶间二次孔是由 HZSM-5 的纳米粒子堆积形成的. 晶内孔和晶间孔的存在使纳米 HZSM-5 沸石相对于微米晶 HZSM-5 是更理想的负载 HPA 的载体.

2.1.2 FT-IR 光谱

图 1 是负载前后样品的 FT-IR 的图谱. Keggin 结构 HPW 是由四个三金属 W-O 簇包围的 P-O 四面体而构成的具有 T_d 对称性的金属氧簇, 存在着四种不同的氧原子. HPW 的 FT-IR 特征振动峰分别为 1079 cm^{-1} (P-Oa), 983 cm^{-1} (W-Od), 893 cm^{-1} (W-Ob-W) 和 798 cm^{-1} (W-Oc-W)^[18,19]. 纳米晶 HZSM-5 在 $1100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 出现了非常强的特征峰, 掩盖了 HPW 的 1079 cm^{-1} (P-Oa) 氧原子的特征振动. 对于 HPW-HZSM-5 催化剂, 798 cm^{-1} 和 893 cm^{-1} 特征峰强度的大幅度降低及 983 cm^{-1} 特征峰的消失, 说明该催化剂中 HPW 可能与载体的碱性非骨架 Al-O 物种之间结合存在着碱解作用, 形成其它结构多阴离子. HPW-ZSM-5 催化剂的 FT-IR 的特征峰与 Keggin 结构或者 Dawson 结构磷钨酸相比存在一定程度的位移, 而且特征峰的强度发生明显改变, 这与机械混合的二者之间的 FT-IR 存在显著区别. 该结果表明,

磷钨酸分子和载体 HZSM-5 的 Al/Si-OH 之间存在强烈的化学作用, 而不是简单的物理吸附作用. 吴越等提出了浸渍法制备负载型 HPA 催化剂的酸-碱反应机理^[20]. 按照这一机理, HPW 与纳米 HZSM-5 沸石之间的作用力模型如下:

这与 Levebyre^[21]报道的采用固体 ^{31}P MAS NMR 证明的 HPW 与载体 SiO_2 相互作用力的模型是一致的.

图 1 样品的 FT-IR 图谱

Figure 1 FT-IR spectra of samples

2.1.3 UV-Raman 光谱

UV-Raman 光谱可以有效地解决纳米 HZSM-5 负载 HPW 上多酸物种的归属问题. 纳米 HZSM-5 的 FT-IR 在 $1100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 处有明显特征峰, 掩盖了对应 HPW 中氧原子的特征振动. 而 HZSM-5 催化剂的 UV-Raman 光谱没有表现出特征峰. 因此, 相比较之下, UV-Raman 光谱对于说明负载后催化剂中 HPW 的骨架状态情况是有利的. 图 2 给出了负载后催化剂的 UV-Raman 的图谱. 1009 , 985 , 900 和 552 cm^{-1} 分别对应于 P-Oa, W-Ot, W-Oc-W 和 O-P-O 的特征振动^[9,22,23]. 对于 HPW-

图 2 样品的 UV-Raman 图谱

Figure 2 UV-Raman spectra of samples

HZSM-5 催化剂, 存在着 1008 和 968 cm^{-1} 的特征峰. Matkovic 等^[24]报道了采用原位 Raman 法确定了 1014 和 972 cm^{-1} 对应于 Dawson 结构磷钨酸阴离子 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{40}^{6-}$ 中 W-Ot 双键的伸缩振动. 说明上述催化剂中 Keggin 结构 HPW 的骨架结构可能部分或者完全转化成 Dawson 结构 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{40}^{6-}$ 阴离子.

2.1.4 ^{31}P MAS-NMR 光谱

图 3 是催化剂的 ^{31}P MAS-NMR 光谱图. HPW 样品的 ^{31}P 在 $\delta -15.63$ 的化学位移对应于四个三金属 W-O 簇包围的 P-O 四面体的 P 的原子核的分裂信号^[25]. HPW-HZSM-5 催化剂存在两个化学位移: $\delta -12.99$ 和 $\delta -6.82$. Mastikhin 等^[26]报道了在 $\delta -13.00$ 处的 P 的化学位移是 Dawson 结构中 P-O 畸变四面体的化学位移. 因此, 结合 HPW-HZSM-5 催化剂的 FT-IR 和 UV-Raman 表征结果, 我们推测, 在挤条成型的纳米晶 HZSM-5 上负载 Keggin 结构 HPW, 结合了碱性非骨架 Al-O 物种, 形成 1:9 三缺位型多酸化合物, 进而发生二聚反应形成 2:18 的 Dawson 结构的多阴离子. 另一个化学位移可能形成的是部分分解形成的 HPA, 发生的碱解的过程如式 2(式中 O 原子略去):

形成 PW_{11} 和 P_2W_{17} 等缺位型多酸化合物^[26].

图 3 样品的 ^{31}P MAS NMR 图谱

Figure 3 ^{31}P MAS NMR spectra of the samples

2.1.5 XRD 表征

图 4 是前驱体 HPW 和负载前后纳米 HZSM-5 催化剂的 XRD. Al_2O_3 挤条成型的纳米 HZSM-5 的 XRD 谱中出现了 5 个特征衍射峰, $2\theta=8.6^\circ, 9.5^\circ, 23.7^\circ, 24.7^\circ$ 和 25.1° , 它们分别归属于具有 MFI 骨架结构 ZSM-5 的 (011), (020), (051), (511) 和 (313) 的晶面衍射^[27,28]. 与微米晶相比, 纳米晶 HZSM-5 沸石的衍射峰不同程度加宽, 表明纳米粒子的量子衍射效应在起作用. Scherrer 公式计算结果表明, 纳米 HZSM-5 原粉的粒子尺寸为 18 nm ^[15]. 未处理的 HPW 是典型的 Keggin 结构的 HPA. 把一定质量分数的 HPW 负载在纳米 HZSM-5 沸石上后, 结晶度有所下降, 但仍完整的保留着 MFI 的骨架结构.

同时, 并未产生 HPW 的或者 Dawson 结构磷钨酸的晶体结构. XRD 数据分析表明, HPA 高度分散在母体 HZSM-5 的外表面. 但由于 HZSM-5 的孔径大小为 0.55 nm , 比 Keggin 结构的 HPW(分子大小约为 1.2 nm)^[25] 和 Dawson 结构 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{40}^{6-}$ (分子大小约为 1.8 nm) 的分子直径小, 因此, HPA 分子高度分散在纳米 HZSM-5 形成的晶间二次孔中, 而无法进入到沸石的晶内微孔中.

图 4 样品的 XRD

Figure 4 XRD patterns of samples

2.2 甲醇脱水反应性能评价

2.2.1 反应温度对甲醇脱水反应性能的影响

催化剂的活性通过甲醇脱水制二甲醚反应性能来评价. 图 5 给出了甲醇的转化率和二甲醚选择性随反应温度变化的曲线. 从图中可以看出, 甲醇的转化率在 $180\sim 210^\circ\text{C}$ 之间存在最佳值. 甲醇脱水是热力学不利反应^[29], 说明在反应温度低于 180°C 时是动力学因素占主导地位, 而当反应温度高于 210°C 时, 则受热力学控制. 低于 180°C 反应二甲醚的选择性达到 $100\text{ mol}\%$, 而甲醇的转化率降低明显. 超过 220°C 以上反应则甲

图 5 反应温度对甲醇转化率和二甲醚选择性的影响

Figure 5 Effect of reaction temperature on the conversion of methanol and selectivity of dimethyl ether

$F_{\text{RH}}(\text{N}_2/\text{CH}_3\text{OH})=8.0/0.08\text{ mL/min}$; catalyst 2.05 g ; pressure 0.8 MPa

醇的转化率和二甲醚的选择性均下降. 因此, 为了保持甲醇合适的转化率和目的产物适宜的选择性, 反应温度应介于 180~210 °C 之间.

2.2.2 催化剂长寿命反应性能评价

结合图 5 反应温度对于甲醇转化率和目的产物二甲醚选择性的影响, 选取 200 °C 作为评价的反应温度. 根据热力学平衡常数计算结果, 在 200 °C 时, 甲醇转化为二甲醚时的热力学平衡转化率为 90.9 mol%. 图 6 给出了反应时间(TOS)对于甲醇转化率和二甲醚选择性的影响曲线. 从图中可以看出, 在选定的反应条件下(反应温度 200 °C, N₂ 流速 8.0 mL/min, WSHV=1.6 h⁻¹, 系统压力 0.8 MPa), 催化剂在连续固定床反应器上连续运转超过 300 h, 催化剂活性稳定, 目的产物选择性高, 甲醇摩尔转化率大于 87%(理论转化率 90.9%), 二甲醚摩尔选择性高于 99.0%.

图 6 运转时间对甲醇转化率和二甲醚选择性的影响

Figure 6 Effect of TOS on the conversion of methanol and selectivity of dimethyl ether

$F_{RH}(N_2/CH_3OH)=8.0/0.08$ mL/min; catalyst 2.05 g; pressure 0.8 MPa

目前, 甲醇气相脱水制二甲醚催化剂通常选用 γ -Al₂O₃、SiO₂-Al₂O₃、硅铝酸盐、酸性树脂和沸石等固体酸性材料^[30]. 工业上甲醇气相脱水制二甲醚通常采用以 γ -Al₂O₃ 为催化剂, 反应温度为 270 °C 以上, 甲醇的转化率在 75%~85% 之间, 二甲醚的选择性可达到 95% 以上. 1991 年在日本三井东亚公司已投入工业生产的 γ -Al₂O₃ 催化剂催化甲醇气相脱水, 在反应温度为 280~330 °C 时, 转化率达到 74.2%, 选择性为 99.0%. 最近, 西南化工研究院开发了代号为 CNM-3 的改性 γ -Al₂O₃ 催化剂, 在反应温度为 280 °C 和空速 1.5 h⁻¹ 的反应条件下, 甲醇单程转化率 >80.0%, 二甲醚选择性 >99.0%^[31]. 与工业上广泛使用的 γ -Al₂O₃ 催化剂相比, HPW-HZSM-5 催化剂具有反应温度低, 单程转化率和目的产物二甲醚选择性高等优势, 是非常有效的甲醇气相脱水制二甲醚催化剂.

3 结论

制备了由氧化铝挤条成型的纳米 HZSM-5 沸石负 Keggin 结构磷钨酸的复合固体酸催化剂. 以甲醇脱水制二甲醚为探针反应评价了其反应性能, 探讨了催化剂适宜的使用温度, 并对催化剂的长寿命反应性能进行了评价. 研究表明, 在选定的条件下, 催化剂活性稳定, 目的产物选择性高, 是非常有效的甲醇气相脱水制二甲醚催化剂.

4 实验部分

4.1 试剂与仪器

Al₂O₃ 挤条成型的纳米 HZSM-5 (Si/Al 摩尔比 4.2) 按文献方法合成^[32], 其比表面积和孔体积分别为 401.0 m²/g, 0.393 mL/g^[14]. 所有试剂均采购于中国医药集团上海试剂公司, 分析纯.

4.2 实验过程

采用浸渍法在 Al₂O₃ 挤条成型的纳米 HZSM-5 上负载 10 wt% 的 HPW. 催化剂经过 350 °C 焙烧 3 h, 未经水洗直接做表征和活性测试. 紫外-拉曼光谱(UV-Raman)在 DL-2 UV-Raman 光谱仪上测定. ³¹P MAS-NMR 在 Varian Infinity-plus 400 spectrometer 上完成, ³¹P 的磁场强度为 161.9 MHz, 以 85 wt% 的磷酸作为外标; 红外光谱分析(FT-IR)使用 ENSOR FT-IR 红外光谱仪, KBr 压片法, 波数测量范围 4000~400 cm⁻¹; X 射线粉末衍射(XRD)使用 Rigaku D/max-2500/PC X-射线衍射仪, Cu/K α 靶, 石墨单色器, 工作电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描速率 4 (°)/min, 扫描范围 5°~40°; HZSM-5 的晶体尺寸测定及 SEM 和 TEM 照片见参考文献[14, 15], 它的晶粒尺寸为 50~100 nm.

甲醇脱水在固定床连续反应器上进行. 反应条件如下: 甲醇, 0.08 mL/min; WSHV, 1.6 h⁻¹; 催化剂活化温度 300 °C; N₂, 8.0 mL/min; 系统压力 0.8 MPa; 催化剂装填量 2.05 g. 产品组分使用 GC-8820 气相色谱仪在线分析, FID 检测器, 色谱柱为 GDX-403 (2 m $\times$ 4 mm)填充柱, 用面积归一化法定量. 采用甲醇摩尔转化率和二甲醚的摩尔选择性衡量催化剂的反应性能^[33].

致谢

感谢大连理工大学张维萍教授在 ³¹P MAS NMR 测试中提供的指导和帮助.

References

- [1] Gao, Z.-H.; Huang, W.; Li, J.-F.; Yin, L.-H.; Xie, K.-C. *Chem. J. Chin. Univ.* **2009**, 30, 534. (高志华, 黄伟, 李俊芳, 阴丽华, 谢克昌, 高等学校化学学报, **2009**, 30, 534.)
- [2] Feng, S.-J.; Zhang, L.; Ren, Y.-H.; Yue, B.; Ye, L.; Wang, Y.; Chen, X.-Y.; He, H.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 2316. (冯素皎, 张丽, 任远航, 岳斌, 叶林, 汪玉, 陈雪莹, 贺鹤勇, 化学学报, **2012**, 70, 2316.)

- [3] Liang, L.-P.; Zhu, Q.; Zhao, Y.-X.; Liu, D.-S. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1881. (梁丽萍, 朱晴, 赵永祥, 刘滇生, 化学学报, **2011**, *69*, 1881.)
- [4] Dingwall, L. D.; Lee, A. F.; Lynam, J. M.; Wilson, K.; Olivi, L.; Deeley, J. M. S.; Gaemers, S.; Sunley, G. J. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 136.
- [5] Xu, Q. Q.; Yang, C. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 392. (许倩倩, 杨春, 化学学报, **2012**, *70*, 392.)
- [6] Wang, G.-J.; Liu, G.-Q.; Yang, Z.-X.; Xu, M.-X.; Wang, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, *29*, 1039. (王广健, 刘广卿, 杨振兴, 徐明霞, 王磊, 有机化学, **2009**, *29*, 1039.)
- [7] Purnima, K. V.; Sreenu, D.; Bhasker, N.; Nagaiah, K.; Lingaiah, N.; Subba Reddy, B. V.; Yadav, J. S. *Chin. J. Chem.* **2013**, *31*, 534.
- [8] Matachowski, L.; Zieba, A.; Zembala, M.; Drelinkiewicz, A. *Catal. Lett.* **2009**, *133*, 49.
- [9] Ivanova, S.; Nitsch, X.; Romero-Sarria, F.; Louis, B.; Centeno, M. A.; Roger, A. C.; Odriozola, J. A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2010**, *175*, 601.
- [10] Juan-Alcañiz, J.; Ramos-Fernandez, E. V.; Lafont, U.; Gascon, J.; Kapteijn, F. *J. Catal.* **2010**, *269*, 229.
- [11] Song, W.; Justice, R. E.; Jones, C. A.; Grassian, V. H.; Larsen, S. C. *Langmuir* **2004**, *20*, 8301.
- [12] Guo, H. C.; Wang, B. Y.; Wang, X. S. *CN101455978*, **2009**. [*Chem. Abstr.* **2009**, *151*, 747459].
- [13] Wang, W. S.; Guo, H. C.; Liu, H. O.; Wang, X. S. *Energ. Fuel* **2008**, *22*, 2902.
- [14] Chen, L. D.; Wang, X. S.; Guo, H. C.; Guo, X. W.; Wang, Y. N.; Liu, H. O.; Li, G. M. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 416.
- [15] Chen, L. D.; Wang, X. S.; Guo, X. W.; Guo, H. C.; Liu, H. O.; Chen, Y. Y. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 4469.
- [16] Wang, X. S.; Guo, X. W.; Chen, L. D. *CN 101767032A*, **2010** [*Chem. Abstr.* **2010**, *153*, 863117].
- [17] Wang, X. S.; Chen, L. D.; Guo, X. W.; Liu, M.; Yang, Y. H. *CN 101214451*, **2008** [*Chem. Abstr.* **2008**, *1149*, 844549].
- [18] Ramos-Fernandez, E. V.; Pieters, C.; van der Linden, B.; Juan-Alcañiz, J.; Serra-Crespo, P.; Verhoeven, M. W.; Niemant-sverdriet, H.; Gascon, J.; Kapteijn, F. *J. Catal.* **2012**, *289*, 42.
- [19] Kim, Y. S.; Wang, F.; Hickner, M.; Zawodzinski, T. A.; McGrath, J. E. *J. Membr. Sci.* **2003**, *212*, 263.
- [20] Wu, Y.; Ye, X.-K.; Yang, X.-G.; Wang, X.-P.; Chu, W.-L.; Hu, Y.-C. *J. Mol. Catal. (China)* **1996**, *10*, 299. (吴越, 叶兴凯, 杨向光, 王新平, 楚文玲, 胡玉才, 分子催化, **1996**, *10*, 299.)
- [21] Levebyre, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 756.
- [22] Caliman, E.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Prado, A. C. S. *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 816.
- [23] Chai, S. H.; Wang, H. P.; Liang, Y.; Xu, B. Q. *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, *353*, 213.
- [24] Matkovic, S. R.; Briand, L. E.; Bañares, M. Á. *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46*, 1946.
- [25] Zhu, K. K.; Hu, J. Z.; She, X. Y.; Liu, J.; Nie, Z. M.; Wang, Y.; Peden, C. H. F.; Kwak, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9715.
- [26] Mastikhin, V. M.; Kullkov, S. M.; Nosov, A. V.; Kozhevnikov, I. V.; Mudrakovsky, I. L.; Timofeeva, M. N. *J. Mol. Catal.* **1990**, *60*, 65.
- [27] Argauer, R. J.; Landolt, G. R. *US 3702886*, **1972**.
- [28] Ji, Y.-J.; Zhang, B.; Zhang, K.; Xu, L.; Peng, H.-G.; Wu, P. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 371. (纪永军, 张斌, 张坤, 徐乐, 彭洪根, 吴鹏, 化学学报, **2013**, *71*, 371.)
- [29] Katiyar, N.; Kumar, S.; Kumar, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 1363.
- [30] Hosseini, Z.; Taghizadeh, M.; Yaripour, F. *J. Nat. Gas Chem.* **2011**, *20*, 128.
- [31] Zhu, X.-X.; Liu, P.; Ye, Q.-Y.; Li, N.-X.; Zheng, M.; Wang, H. *Nat. Gas Chem. Ind.* **2011**, *35*, 1. (朱小学, 刘芑, 叶秋云, 李楠梓, 郑敏, 王华, 天然气化工. C1 化学与化工, **2011**, *35*, 1.)
- [32] Wang, X. S.; Wang, X. Q.; Guo, X. W. *CN 1240193*, **2000**. [*Chem. Abstr.* **2000**, *133*, 595649].
- [33] Sofianos, A. C.; Scurrall, M. S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 2372.

(Cheng, B.; Lu, Z.)