Pd/ZSM-5/MCM-41 催化剂加氢脱硫性能研究

杨晓东^{*,a} 王新苗^a 高善彬^{a,b} 王安杰^c

(^a 中国石油石油化工研究院 大庆 163714)

(^b 中国石油大学理学院重质油加工国家重点实验室 北京 102249)

(^c 大连理工大学精细化工国家重点实验室 大连 116012)

摘要 本工作将三种材料: 全硅 MCM-41 (Si-MCM-41)、通过机械混合 Si-MCM-41 和 HZSM-5 得到的 Z-MCM-41-M、通过在 HZSM-5 外部包覆 Si-MCM-41 制备得到的 Z-MCM-41, 采用 XRD、N₂ 吸附-脱附、NH₃-TPD、Py-IR 手段进行了表征. 分别以这些材料为载体, 制备出负载型贵金属 Pd 催化剂, 以二苯并噻吩(DBT)为模型化合物, 在固定床反应器上进行加氢脱硫(HDS)性能考察. 反应结果表明, 载体的表面积或分散程度并不是影响负载型 Pd 催化剂 HDS 性能的关键性因素, 催化剂的 HDS 性能受到载体的孔尺寸和载体的酸性双重影响. 负载在酸性载体上表现出较好的 HDS 性能和加氢选择性, 与溢流氢有关. 其中, 在三种催化剂中, Pd/Z-MCM-41 催化剂表现出最高的 HDS 活性和优异的加氢活性, 说明在载体的介孔孔道结构中引入微孔的酸中心对提高加氢脱硫活性有重要影响, 仅靠机械混合方式制备的载体不能将介孔的孔道优势与微孔的酸性优势表现出来, 不能产生较好的协同催化作用, 具有介孔孔道结构和适中酸性的 Z-MCM-41 复合材料是潜在的贵金属加氢脱硫催化剂载体.

关键词 MCM-41; ZSM-5; 复合分子筛; Pd; 加氢脱硫

Hydrodesulfurization Performances of Pd Catalysts Supported on ZSM-5/MCM-41 Composite Zeolite

Yang, Xiaodong^{*,a} Wang, Xinmiao^a Gao, Shanbin^{a,b} Wang, Anjie^c

(^a Petrochemical Research Institute, CNPC, Daqing 163714, China)

(^b College of Science, State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum Beijing, Beijing 102249, China)

(^c State Key Laboratory of Fine Chemical, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract Siliceous MCM-41 (Si-MCM-41), two micro-mesoporous materials obtained either by physically mixing Si-MCM-41 with HZSM-5 zeolite (Z-MCM-41-M) or by coating Si-MCM-41 over HZSM-5 zeolite particles (Z-MCM-41), were prepared and characterized by means of XRD, N₂ adsorption-desorption, pyridine adsorbed FT-IR. The hydrodesulfurization (HDS) performances of the supported Pd catalysts thereof, were evaluated with dibenzothiophene (DBT) as the model sulfur-containing molecule. The close relationship between the surface area of the support and the HDS performance for the supported Pd catalysts was not observed. The result indicated that the surface area of the support or the dispersion of the catalyst might not be the key parameter affecting the HDS performance of the supported Pd catalyst. However, the HDS performances of Pd catalysts were significantly influenced by the pore structures and acid properties of the supports. Pd catalysts supported on the acidic supports showed the enhancement of HDS and hydrogenation activities that was thought to be the effect of hydrogen spillover. Among the catalysts studied, Pd/Z-MCM-41 exhibited the highest HDS activity and excellent hydrogenation activities. The results demonstrated that mesoporous materials introducing to microporous zeolite was beneficial to the improvement of HDS activities, but only physically mixing Si-MCM-41 with HZSM-5 zeolite couldn't show the combination advantage of pore of mesoporous materials and acid properties of microporous zeolite, and further generate better synergistic catalytic action. Z-MCM-41 composite material with the regular structure and uniform distribution acidity was potential carriers for precious metal catalysts.

Keywords MCM-41; ZSM-5; composite zeolite; Pd; hydrodesulfurization

1 引言

近些年来随着柴油车不断增加, 对柴油的需求也呈现出不断增长的势头, 然而石油资源作为不可再生资

源, 也在面临着重质化和劣质化问题, 在柴油加工原料中, 二次加工劣质原料尤其是焦化柴油和催化柴油, 其加工比例在不断增加, 同时环保法规日益严格, 柴油的

* E-mail: xiaodongyang1983@126.com

Received January 20, 2017; published February 20, 2017.

Project supported by the China National Petroleum Corporation Fund (Nos. 2013E-1502, 2014B-2508).

项目受中国石油天然气股份公司基金项目(Nos. 2013E-1502, 2014B-2508)资助.

生产向着超低硫或无硫方向发展, 2017 年我国车用柴油已全面执行国 V 标准, 硫含量限制在 10 $\mu\text{g/g}$ 以内, 这对于原料油加工技术, 特别是二次加工油加工技术提出更高要求。

在柴油馏分中, 二苯并噻吩(DBT)及其衍生物, 尤其是 4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT), 由于空间位阻原因, 成为柴油馏分中最难脱除的含硫化合物^[1,2]。因此对于此类含硫化合物在苯环外加氢, 使之成为环烷烃, 减少空间位阻, 是行之有效的加氢脱硫途径^[3]。传统的非贵金属催化剂(CoMo、NiMo、NiW)^[4-6]由于加氢能力比较弱, 因此超深度脱硫受到限制。近些年来, 过渡金属氮化物、磷化物和碳化物作为一类新型加氢精制催化材料引起了科研工作者关注^[7-10], 但是这类催化材料由于制备条件苛刻, 同时再生困难, 限制了该类催化剂在工业上的应用。贵金属催化剂由于其具有较高加氢活性, 可以将难脱除的含硫化合物先进行加氢饱和和降低空间位阻后再脱硫, 使之成为潜在深度加氢脱硫催化剂^[11-13]。但是贵金属催化剂在含硫状态下容易转化成含硫化合物, 因此其加氢脱硫活性需要进行研究改进。在本文中期望找到一种高活性和稳定性的贵金属加氢脱硫催化剂, 使柴油深度加氢脱硫成为可能。

提高贵金属催化剂活性和耐硫稳定性的方法有引入第二种金属^[14,15]、做成合金^[16,17]或者优化载体结构。贵金属的耐硫性能^[17,18]和自身的催化剂性能^[19,20]也可以通过负载在酸性载体上得以提高。沸石或包含沸石的载体作为酸性组分已经引起研究者的注意, 然而其孔尺寸较小, 限制了大分子 DBT 和 4,6-DMDBT 进入孔道结构, 不能与活性中心进行反应, 同时沸石由于过强的酸性也会导致加氢裂化活性较高, 降低液体的收率, 活性损失快, 甚至出现焦化现象^[12]。因此, 一个载体具有相对较大孔尺寸同时具有优化的酸性分布可能是合适的贵金属加氢脱硫载体。介孔分子筛^[13,21]、介孔-微孔复合分子筛^[22-24]可能制备出高活性的耐硫贵金属催化剂加氢脱硫催化剂。在前期研究工作中, 一种包覆型的 ZSM-5/MCM-41 介孔-微孔复合分子筛(命名为 Z-MCM-41)被合成出来^[25], 这种材料具有规则的孔道结构, 在这种材料中, 将具有规则孔道结构的 HZSM-5 碎片结构单元均匀分布到 MCM-41 孔道中。为了考察这种载体负载贵金属 Pd 的加氢脱硫性能、选择性, 将全硅 MCM-41 (Si-MCM-41)、HZSM-5 与 Si-MCM-41 机械混合制备的 Z-MCM-41-M 进行了对比考察研究。

2 结果与讨论

2.1 XRD

图 1 示出了 Z-MCM-41 和 Si-MCM-41 的 XRD 表征谱图。图 1 在 2.17° 处的衍射峰为 MCM-41 六方结构的特征衍射峰, 从图 1 中可以看到两种材料在此角度处都

有明显的衍射峰, 说明两种材料保持了较高介孔有序度。在大角度($5^\circ \sim 45^\circ$)处, 都没有出现明显的衍射峰, 尤其是 Z-MCM-41, 说明大的 HZSM-5 颗粒在 Z-MCM-41 中是不存在的, HZSM-5 碎片结构单元均匀分布到 Z-MCM-41 中。

图 1 Z-MCM-41 和 Si-MCM-41 的 XRD 谱图

Figure 1 X-ray diffraction patterns of Z-MCM-41 and Si-MCM-41

2.2 HRTEM

图 2 示出了 Z-MCM-41 的 HRTEM 表征。从图 2a 可以看出 Z-MCM-41 具有一维孔道结构, 从图 2b 中可以看出 Z-MCM-41 具有良好六方孔道排列结构, 这也正是 MCM-41 的特征孔道结构。同时, 在 Z-MCM-41 中并没有单独的 HZSM-5 结构, 这与 XRD 表征结构一致, 说明 HZSM-5 和 MCM-41 形成了均一的材料, 这是一种纯 Z-MCM-41 相结构, 因此推断 HZSM-5 分子筛以 HZSM-5 的一级或二级结构单元形式均匀分布在 Z-MCM-41 材料中。

图 2 Z-MCM-41 的 HRTEM 表征

Figure 2 HRTEM images (a and b) of Z-MCM-41

2.3 载体的孔结构

表 1 示出了 Z-MCM-41 和 Si-MCM-41 的孔结构表征结果。从表 1 中可以看出, HZSM-5 引入到 Si-MCM-41 后, Si-MCM-41 的表面积和孔容都有所下降, 孔尺寸相对下降较小。

表1 Z-MCM-41 和 Si-MCM-41 的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of Z-MCM-41 and Si-MCM-41

Sample	Surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore diameter/ nm
Si-MCM-41	1022	0.84	3.4
Z-MCM-41	677	0.72	3.1

2.4 载体酸性表征

2.4.1 NH_3 -TPD

图3示出了Z-MCM-41、Z-MCM-41-M和Si-MCM-41三种材料的 NH_3 -TPD表征结果。如图4所示, Si-MCM-41几乎无酸性。HZSM-5引入到Si-MCM-41后提高了Z-MCM-41和Z-MCM-41-M的整体酸量。Z-MCM-41和Z-MCM-41-M虽然制备方法不同,但是两者却具有相近的酸强度和酸量。

图3 (a) Z-MCM-41、(b) Z-MCM-41-M和(c) Si-MCM-41的 NH_3 -TPD谱图Figure 3 The NH_3 -TPD profiles of (a) Z-MCM-41, (b) Z-MCM-41-M and (c) Si-MCM-41

2.4.2 Py-IR

Z-MCM-41和Si-MCM-41的表面酸性类型是通过Py-IR进行表征,如图4所示。通常,在 $1445 \sim 1465 \text{ cm}^{-1}$ 谱带吸收峰归属于吡啶与表面Lewis酸相互作用的结果,在 $1545 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ 谱带吸收峰归属于吡啶与表面Brönsted酸相互作用的结果,在 $1480 \sim 1495 \text{ cm}^{-1}$ 谱带吸收峰归属于吡啶与表面Brönsted酸和Lewis酸相互作用的结果,在 $1440 \sim 1445 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1585 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 两个区间谱带吸收峰归属于吡啶与表面OH基团^[26,27]相互作用的结果。Si-MCM-41只在 $1440 \sim 1445 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1585 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 两个区间有吸收峰,说明Si-MCM-41几乎没有酸性,Z-MCM-41具有三种谱带吸收峰:Brönsted酸、Lewis酸和OH基团,相比Si-MCM-41,Z-MCM-41具有更高Brönsted酸和Lewis酸酸量,尤其是Brönsted酸酸量较多,说明将HZSM-5引入到Si-MCM-41后,主要提高了Si-MCM-41的B酸酸量。

图4 Z-MCM-41和Si-MCM-41的Py-IR谱图

Figure 4 Py-IR spectra of Z-MCM-41 and Si-MCM-41

2.5 加氢脱硫性能评价

图5示出了负载Pd催化剂的HDS转化率、HYC转化率、HYD路径和DDS路径选择性随反应时间变化关系。在三种负载型Pd催化剂中,HDS转化率的递增顺序为 $\text{Pd/Si-MCM-41} < \text{Pd/Z-MCM-41-M} < \text{Pd/Z-MCM-41}$ 。虽然Si-MCM-41具有较高的表面积(如表1),但是在三种催化剂中,Pd/Si-MCM-41却表现出最低的加氢脱硫活性,说明在负载型Pd催化剂上,载体的表面积与加氢脱硫的活性关系可能并没有直接关联性,反应结果进一步表明,载体的比表面积或催化剂的分散程度并不是影响负载型Pd催化剂加氢脱硫活性的关键性因素,从另一方面也说明Si-MCM-41并不是负载贵金属进行加氢脱硫的良好载体。Corma^[18]也报道了类似的结果,发现纯硅MCM-41负载Pt催化剂进行加氢脱硫活性不高。相比较Pd/Si-MCM-41催化剂,Pd在酸性载体(Z-MCM-41和Z-MCM-41-M)上却表现出较好的加氢脱硫活性和较高的加氢路径选择性,结果说明提高载体酸性可以显著提高加氢路径的选择性,进而间接提高加氢脱硫活性。但是伴随载体酸性的增强,负载型Pd催化剂的加氢裂化转化率也在增加,在三种催化剂中,加氢裂化转化率递减的顺序为: $\text{Pd/Z-MCM-41-M} > \text{Pd/Z-MCM-41} > \text{Pd/Si-MCM-41}$ 。相比较Z-MCM-41复合分子筛负载Pd,采用物理混合方法制备的Z-MCM-41-M载体负载Pd后,表现出更高的加氢裂化转化率和较低加氢脱硫活性,因此可以说明Z-MCM-41-M载体更多的是表现出HZSM-5酸性载体的特点,因此其加氢裂化活性最强。相反,Pd/Z-MCM-41在三种催化剂中却表现出最高的HDS活性和适中的加氢裂化活性,但是Pd/Z-MCM-41-M却没有表现出同样高的加氢脱硫活性,说明在负载型Pd催化剂上,载体的介孔孔道结构中引入酸中心可能是提高加氢脱硫活性的重要因素,仅机械混合方式制备的载体不能将介孔的孔道优势与微孔的酸性优势表现出来,不能产生较好的协同催化作用。

图5 负载Pd催化剂的HDS转化率、HYC转化率、HYD和DDS路径选择性随反应时间变化关系

Figure 5 The time course of HDS conversion (x_{HDS}), HYC conversion (x_{HYC}) and the selectivities to HYD and DDS pathways in DBT HDS on supported Pd catalysts. Reaction conditions: $P=6.0$ MPa, $T=300$ °C, WHLV=27 h⁻¹

薛伟等^[28]采用环己烯水合催化剂 HZSM-5 对苯选择性加氢反应的影响时发现,在催化剂中加入酸性 HZSM-5 显著提高苯加氢生成环己烷的转化率。Wang 等^[29,30]采用固定床反应器研究 Pt/Al₂O₃ 催化苯加氢时发现,在催化剂中引入酸性稀释剂可以显著提高苯加氢的活性, Ribeiro 等^[31]发现将 HUSY 或 HBEA 与 Pt/Al₂O₃ 机械混合有利于甲苯加氢反应活性的提高, Simon 等^[32]

在 Pt/发光沸石上也得到类似的现象,他们认为是溢流氢的存在造成的,在苯加氢反应中存在两条并行的反应路径,一条是金属活性中心催化的苯加氢反应,另一条是吸附在酸性中心上的苯与来自金属活性中心的溢流氢作用得到环己烷,在 Pt 催化剂中加入酸性稀释剂后,上述两条路径同时存在,从而使得苯加氢的反应速率加快。

根据以上分析,贵金属 Pd 催化剂对二苯并噻吩进行加氢脱硫主要是通过 HYD 路径完成的,在酸性载体 (Z-MCM-41 和 Z-MCM-41-M) 负载 Pd 催化剂较基本无酸性 Si-MCM-41 载体负载 Pd 催化剂有较大地 HDS 活性提高,说明在 Pd 催化剂中引入酸性 HZSM-5 可以有助于 HYD 路径选择性的提高,究其原因可能是溢流氢作用的结果,氢气在 Pd 活性中心上解离得到溢流氢(形式可以是 H⁺、H⁻ 和 H_{so}⁺),如图 6 所示,二苯并噻吩在酸性载体负载 Pd 催化剂上 HYD 路径可能是通过两个途径完成,一条路径是通过贵金属 Pd 直接进行加氢生成 TH-DBT 和 HH-DBT,另一条路径是吸附在 HZSM-5 酸性中心的二苯并噻吩与来自贵金属 Pd 活性中心的溢流氢作用得到 TH-DBT 和 HH-DBT,降低空间位阻后实现脱硫。

图6 Pd/Z-MCM-41 催化剂通过 HYD 路径对 DBT 的加氢脱硫反应示意图

Figure 6 Schematic of HDS DBT on Pd/Z-MCM-41 catalyst by HYD pathway

3 结论

载体的性质会显著影响负载型 Pd 催化剂的加氢脱硫性能。载体的表面积或分散程度并不是影响负载型 Pd 催化剂的关键性因素。酸性载体负载 Pd 制备的催化剂表现出较好加氢脱硫活性和加氢路径选择性,与溢流氢有关。在三种催化剂中, Pd/Z-MCM-41 催化剂表现出最高的加氢脱硫活性,这都源于其优异的加氢活性。Pd/Z-MCM-41 催化剂较 Pd/Z-MCM-41-M 表现出较高的加氢脱硫活性和加氢路径选择性,说明在负载型 Pd 催化剂上,载体的介孔孔道结构中引入微孔的酸中心对提高加氢脱硫活性有重要影响,仅靠机械混合方式制备的载体不能将介孔的孔道优势与微孔的酸性优势表现出来,不能产生较好的协同催化作用,说明具有介孔孔道

结构和适中酸性的 Z-MCM-41 复合材料是潜在的贵金属加氢脱硫催化剂载体。

4 实验部分

4.1 载体材料及催化剂制备

Si-MCM-41 按照文献[33]方法制备; ZSM-5 分子筛购自南开大学催化剂厂, 为钠型分子筛, 经过铵交换和焙烧后得到氢型分子筛, 命名为 HZSM-5. 复合分子筛 Z-MCM-41 是将介孔 Si-MCM-41 分子筛包覆在 HZSM-5 分子筛上, 合成方法按照文献[25]方法合成, 将 HZSM-5 粉末加入到 Na_2SiO_3 水溶液中, 在 50 °C 下搅拌 40 min, 得到均质溶胶, 向溶胶中快速加入 CTAB 得到混合物, 然后将混合物在冰浴中冷却, 用 H_2SO_4 调节混合物的 pH 值为 11, 所得到的混合物转移至带有聚四氟内衬的不锈钢釜中, 在 120 °C 晶化 48 h, 固体产品经过洗涤、过滤、550 °C 焙烧处理得到复合分子筛 Z-MCM-41.

作为对比, 将 HZSM-5 和 Si-MCM-41 分子筛按照复合分子筛 Z-MCM-41 中 HZSM-5 分子筛所占相同比例进行机械混合制备得到 Z-MCM-41-M.

将 PdCl_2 配成浸渍溶液, 采用等体积浸渍方法, 浸渍到 Si-MCM-41、Z-MCM-41 和 Z-MCM-41-M 上, 室温润湿 8 h, 120 °C 干燥 8 h, 500 °C 空气气氛下, 焙烧 5 h, 制备得到 Pd 的担载量为 0.5% 的 Pd/Si-MCM-41、Pd/Z-MCM-41 和 Pd/Z-MCM-41-M 催化剂.

4.2 催化剂表征

粉末 X 射线衍射(XRD)采用 Rigaku D/max-2500 仪器、Cu 靶($\lambda=1.542 \text{ \AA}$)、管电压 40 kV 和管电流为 100 mA; N_2 吸附-脱附采用 Micrometrics Tristar-3000 吸附仪, 样品吸附之前在 200 °C 真空脱附 4 h; 傅立叶红外(FT-IR)以吡啶作为吸附剂, 即为 Py-IR, 在吡啶吸附之前, 在 450 °C 下真空脱附 4 h, 吡啶冰浴中吸附至饱和, 样品在 300 °C 脱附处理吡啶, 进行红外光谱检测.

4.3 加氢脱硫(HDS)反应评价

加氢脱硫(HDS)反应在 10 mL 固定床反应中进行. 催化剂样品筛分成 12~24 目, 采用石英砂作为稀释剂, 以 DBT 为模型化合物, 十氢萘为溶剂, DBT 在模型原料中质量分数为 0.8%. 催化剂在 320 °C 氢气气氛下还原 6 h, 加氢反应工艺条件为: 反应温度 300 °C、氢分压为 6.0 MPa、氢油体积比为 850 (V/V)、体积空速为 27 h^{-1} . 产品经过高压分离器和低压分离器气液分离后, 通过 Agilent-7890A 气相色谱进行原料和液体产品分析.

DBT 的加氢脱硫反应是通过两个并行的反应路径完成, 一条是加氢路径(HYD), 这是一条间接脱硫路径, 另一条是直接脱硫路径(DDS). 联苯(BP)是 DDS 路径的直接产物. HYD 路径先通过减少空间位阻生成中间产物四氢二苯并噻吩(TH-DBT)和六氢二苯并噻吩

(HH-DBT), 然后再进行脱硫, 脱硫产物有苯基环己烷(CHB)和联环己烷(BCH). 在酸性催化剂下, CHB 和 BCH 通过加氢裂化反应(HYC)会有苯生成, 同时还会有环己烷和其它少于 6 个碳的碳氢化合物.

在 DBT 的 HDS 反应中, 因为 BP 转化生成 CHB 的反应几乎可以忽略不计, 因此 BP 的选择性通常是用来表示 DBT 的 DDS 路径选择性, 那么 $1-S_{\text{BP}}$ 则代表 HYD 路径的选择性^[34]. 在负载 Pd 催化剂的酸性载体上进行 DBT 的 HDS 反应是一个复杂的反应过程, 包括 DBT 的加氢中间体、脱硫产物和加氢裂化产物, HDS 的转化率(x_{HDS})和 HYC 转化率(x_{HYC})是用来代表 Pd 催化剂的加氢脱硫活性和加氢裂化活性, 它们的计算表达式为:

$$x_{\text{HDS}} = \frac{C_0 - C_{\text{DBT}} - C_{\text{TH}} - C_{\text{HH}}}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$x_{\text{HYC}} = \frac{C_0 - C_{\text{DBT}} - C_{\text{TH}} - C_{\text{HH}} - C_{\text{BP}} - C_{\text{CHB}} - C_{\text{BCH}}}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

C_0 和 C_{DBT} 分别代表 DBT 在原料中和产品中的浓度, C_{TH} , C_{HH} , C_{BP} , C_{CHB} 和 C_{BCH} 分别代表 TH-DBT、HH-DBT、BP、CHB 和 BCH 的浓度.

References

- [1] Song, C. S. *Catal. Today* **2003**, *86*, 211.
- [2] Bej, S. K.; Maity, S. K.; Turaga, U. T. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 1227.
- [3] Kunisada, N.; Choi, K. H.; Korai, Y.; Mochida, I.; Nakano, K. *Appl. Catal. A* **2004**, *269*(1-2), 43.
- [4] Liu, B.; Liu, L.; Wang, Z.; Chai, Y. M.; Liu, H.; Yin, C. L.; Liu, C. G. *Catal. Today* **2017**, *282*, 214.
- [5] Zhang, M. H.; Fan, J. Y.; Chi, K. B.; Duan, A. J.; Zhao, Z.; Meng, X. L. *Fuel Process. Technol.* **2017**, *156*, 446.
- [6] Olivas, A.; Luque, P. A.; Gómez-Gutiérrez, C. M.; Flores, D. L.; Valdez, R. *Catal. Commun.* **2017**, *91*, 67.
- [7] Liu, W. Q.; Zhou, H.; Lei, W. N.; Shang, T. M.; Zhang, Q.; Sun, G. D. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1622 (in Chinese). (刘维桥, 周虎, 雷卫宁, 尚通明, 张强, 孙桂大, 化学学报, **2011**, *69*, 1622.)
- [8] Guo, Y. N.; Zeng, P. H.; Ji, S. F.; Wei, N.; Liu, H.; Li, C. B. *Chin. J. Catal.* **2010**, *31*, 329.
- [9] Zhang, L.; Fu, W. Q.; Yu, Q. Y.; Tang, T. D.; Zhao, Y. C.; Zhao, H. W.; Li, Y. D. *J. Catal.* **2016**, *338*, 210.
- [10] Da Costa, P.; Potvin, C.; Manoli, J. M. *J. Mol. Catal. A* **2002**, *184*(1-2), 323.
- [11] Niquille-Röthlisberger, A.; Prins, R. *J. Catal.* **2006**, *242*(1), 207.
- [12] Guo, H. L.; Sun, Y. Y.; Prins, R. *Catal. Today* **2008**, *130*(1), 249.
- [13] Sun, Y. Y.; Prins, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8478.
- [14] Fujikawa, T.; Idei, K.; Ebihara, T.; Mizuguchi, H.; Usui, K. *Appl. Catal. A* **2000**, *192*, 253.
- [15] Barrio, V. L.; Arias, P. L.; Cambra, J. F.; Güemez, M. B.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 173.
- [16] Yoshimura, Y.; Toda, M.; Matsui, T.; Harada, M.; Ichihashi, Y.; Bando, K. K.; Yasuda, H.; Ishihara, H.; Morita, Y.; Kameoka, T. *Appl. Catal. A* **2007**, *322*, 152.
- [17] Yashnik, S. A.; Chesalov, Y. A.; Ishchenko, A. V.; Kaichev, V. V.; Ismagilov, Z. R. *Appl. Catal. B* **2017**, *204*, 89.
- [18] Corma, A.; Martínez, A.; Martínez-Soria, V. *J. Catal.* **1997**, *169*(2), 480.
- [19] Bai, X. L.; Sachtler, W. M. H. *J. Catal.* **1991**, *129*(1), 121.
- [20] Yao, J.; Yao, Y. F. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*(33), 14747.
- [21] Tang, T. D.; Yin, C. Y.; Wang, L. F.; Ji, Y. Y.; Xiao, F. S. *J. Catal.* **2007**, *249*(1), 111.
- [22] Ji, C. C.; Zhang, L.; Li, L.; Xiao, F. K.; Zhao, N.; Wei, W.; Chen, Y. J.; Wu, F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*(29), 7853.
- [23] Hartmann, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5880.

- [24] Coriolano, A. C. F.; Silva, C. G. C.; Costa, M. J. F.; Pergher, S. B. C.; Calderia, V. P. S.; Araujo, A. S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *172*, 206.
- [25] Wang, L. Y.; Wang, A. J.; Li, X.; Zhou, F.; Hu, Y. K. *Acta Petrol. Sin. (Petrol. Proc. Sec.)* **2012**, *28*(3), 380 (in Chinese). (王林英, 王安杰, 李翔, 周峰, 胡永康, 石油学报(石油加工), **2012**, *28*(3), 380.)
- [26] Chakraborty, B.; Viswanathan, B. *Catal. Today* **1999**, *49*(1-3), 253.
- [27] Long, Y. C.; Xu, T. M.; Dong, W. Y.; Sun, Y. J. *Acta Chim. Sinica* **1999**, *57*, 1014 (in Chinese). (龙英才, 许太明, 董维阳, 孙尧俊, 化学学报, **1999**, *57*, 1014.)
- [28] Xue, W.; Wang, D. D.; Wang, Y. J.; Liu, Y.; Wei, J. F. *Acta Petrol. Sin. (Petrol. Proc. Sec.)* **2008**, *B10*, 73 (in Chinese). (薛伟, 王冬冬, 王延吉, 刘媛, 魏珺芳, 石油学报(石油加工), **2008**, *B10*, 73.)
- [29] Wang, J.; Huang, L. M.; Li, Q. Z. *Appl. Catal. A* **1998**, *175*, 191.
- [30] Wang, J.; Li, Q. Z.; Yao, J. D. *Appl. Catal. A* **1999**, *184*(2), 181.
- [31] Mendes, P. S. F.; Gregório, A. F. C.; Daudin, A.; Bouchy, C.; Silva, J. M.; Ribeiro, M. F. *Catal. Commun.* **2017**, *89*, 152.
- [32] Simon, L. J.; Ommen, V. J. G.; Jentys, A.; Lercher, J. A. *Catal. Today* **2002**, *73*(1-2), 105.
- [33] Wang, A. J.; Kabe, T. *Chem. Commun.* **1999**, (20), 2067.
- [34] Ren, J.; Wang, A. J.; Li, X.; Chen, Y. Y.; Liu, H. O.; Hu, Y. K. *Appl. Catal. A* **2008**, *344*(1-2), 175.

(Cheng, B.; Lu, Z.)