Pt/WO₃/ZrO₂ 催化甘油选择性氢解制备 1,3-丙二醇全庆^{a,b} 高强^a 许波连^a 俞磊^{*,a,b,c} 范以宁^{*,a,b}^(a) 介观化学教育部重点实验室 南京大学化学化工学院 南京 210093)^(b) 南京大学扬州化学化工研究院 扬州 211400)^(c) 扬州大学化学化工学院 扬州 225002)

摘要 甘油是产量巨大的生物质. 将之转化为有用化合物的研究, 有重要的工业应用价值. 甘油的氢解可生成一系列的 C-3 醇, 如正丙醇、异丙醇、1,2-丙二醇以及 1,3-丙二醇等. 其中, 1,3-丙二醇是合成聚对苯二甲酸丙二醇酯(PPT)的重要有机中间体. 因此, 选择性氢解甘油合成 1,3-丙二醇, 是一个重要的研究课题. 最近, 在研究 Pt/WO₃/ZrO₂ 催化下的甘油氢解反应时发现, 通过调控催化剂载体中氧化钨含量, 可以调节催化剂的酸碱度, 从而在保持较高 1,3-丙二醇选择性的同时, 显著提高反应的转化率. 这一技术提高了合成效率, 有潜在的工业应用价值.

关键词 甘油; 氢化; 催化; 生物质; 1,3-丙二醇

Pt/WO₃/ZrO₂-Catalyzed Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Produce 1,3-PropanediolTong, Qing^{a,b} Gao, Qiang^a Xu, Bolian^a Yu, Lei^{*,a,b,c} Fan, Yining^{*,a,b}^(a) Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)^(b) Nanjing University-Yangzhou Chemistry and Chemical Engineering Institute, Yangzhou 211400)^(c) School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002)

Abstract Glycerol is an abundantly generated biomass and conversion of this compound into useful chemicals is of significant industrial value. Hydrogenolysis of glycerol produces a series of C-3 alcohols, such as 1-propanol, 2-propanol, 1,2-propanediol and 1,3-propanediol (1,3-PDO). Among these compounds, 1,3-PDO is an important organic intermediate to synthesize poly-trimethylene-terephthalate. Therefore, synthesis of 1,3-PDO through the selective hydrogenolysis of glycerol is a promising subject. Recently, during our investigations on the Pt/WO₃/ZrO₂-catalyzed glycerol hydrolysis, it was found that the acidity of the catalyst could be controlled by tungsten oxide content and the glycerol conversion was largely improved with high 1,3-PDO selectivity. The technology largely improved the synthetic efficiency and is of potential industrial application value.

Keywords glycerol; hydrogenolysis; catalysis; biomass; 1,3-propanediol

甘油是生物柴油生产过程中的副产物, 每生产 9 kg 生物柴油就会伴生 1 kg 甘油^[1]. 最近, 随着生物柴油产业的迅猛发展, 甘油产能过剩. 因此, 将之转化为有用的下游产品, 可维持化工产业链中物料平衡, 有着重要实用价值. 为了实现这一目的, 人们开始研究的各种甘油转化途径, 比如重整、脱水、氢解、氧化、羧化、醚化等^[2-5]. 其中, 选择性氢解反应可生成 1,3-丙二醇. 由

于 1,3-丙二醇是合成市场需求量巨大的聚对苯二甲酸丙二醇酯(PPT)的重要有机中间体, 该反应为将甘油转化为有用的下游产品提供了一个重要途径. 甘油氢解反应通常使用贵金属催化剂, 比如铂^[3]、铑^[4]、铱^[5]. 其中, 铂系催化剂, 尤其是负载于 WO₃/ZrO₂ 上的铂催化剂, 有着较好的化学和热稳定性, 被广泛应用于甘油氢解反应. 早在 2008 年, Sasaki 等^[3a]用不同的载体(TiO₂、HY、

* Corresponding authors. E-mail: yulei@yzu.edu.cn; ynfan@nju.edu.cn

Received October 1, 2016; revised November 16, 2016; published online.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21202141), the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions, and the Key Science & Technology Specific Projects of Yangzhou (No. YZ20122029).

国家自然科学基金(No. 21202141)、江苏省高校优势学科和扬州市自然科学基金重大科技专项(No. YZ20122029)资助项目.

Al₂O₃、ZrO₂、AlMCM-41、SiO₂-Al₂O₃)、不同贵金属催化剂(Pt、Pd、Ru、Ir)催化甘油氢解制备 1,3-丙二醇. 其中 Pt/WO₃/ZrO₂ 催化剂性能最优, 并且发现不同的浸渍顺序对催化剂的催化性能也有影响. 他们用 2 wt% Pt/WO₃/ZrO₂ 催化剂, 在 170 °C、氢气压力 8 MPa、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI)为溶剂的反应条件下, 得到甘油转化率为 78.4%、1,3-丙二醇的选择性为 28 %的最佳结果(Table 1, Entry 1). 接着, Ding 等^[3b]研究了 Pt/WO₃/ZrO₂ 催化甘油氢解反应中的溶剂效应, 发现使用质子溶剂(例如乙醇和水)会使 1,3-丙二醇的选择性明显高于非质子溶剂. 此外, 二元溶剂, 例如 DMI-水、乙醇-水和 DMI-乙醇, 可起到协同作用, 使得 1,3-丙二醇的收率大于使用任意一种单一溶剂的反应. 其中, 以 DMI-水组成的混合溶剂效果最优. 在 170 °C、氢气压力 5 MPa 下, 经过 12 h 反应, 甘油转化率为 31.6%, 1,3-丙二醇选择性为 34.9% (Table 1, Entry 2). Chen 等^[3c]也报道了不同反应温度、反应压力及甘油浓度对 Pt/WO₃/ZrO₂ 催化性能的影响. 最后得出在以 3 wt% Pt/WO₃/ZrO₂ 为催化剂, 在 130 °C、氢气压力 4 MPa 的反应条件下进行水相固定床反应效果最佳, 其中甘油转化率为 70.2%, 1,3-丙二醇选择性为 45.6% (Table 1, Entry 3). 早期对 Pt/WO₃/ZrO₂ 催化剂的研究主要是集中在反应条件的摸索以及溶剂的选择上. 2014 年, Zhu 等^[3d]研究了 SiO₂ 掺杂的 Pt/WO₃/ZrO₂ 催化剂催化甘油选择性加氢制备 1,3-丙二醇, 发现加入 SiO₂ 后, Pt 的分散度和催化剂的酸性都有所提高. 当 Pt 的负载量为 5 wt% 时, 1,3-丙二醇的选择性提高到 52.0%, 但甘油的转化率仍然较低, 仅为 54.3% (Table 1, Entry 4). 本课题组致力于有工业应用前景的均相^[6]与非均相^[7]催化技术的研究. 最近, 我们在前人的研究基础上, 往 Pt/WO₃/ZrO₂ 催化剂中添加 Re 助剂, 从而大大提高 Pt 的分散度以及催化剂的酸性, 大幅度提高甘油的转化率^[3e]. 在 175 °C、氢气压力减少到 2.5 MPa 时, 得到甘油转化率为 99.0 %, 但是 1,3-丙二醇的选择性较低, 为 20.4% (Table 1, Entry 5).

从已报道的工作中, 不难发现, WO₃ 作为酸性氧化物, 催化甘油氢解过程的第一步反应——甘油脱水反应. WO₃ 含量与甘油氢解催化剂的活性必然有着密切联系. 因此, 我们研究了不同 WO₃ 负载量对甘油催化氢解反应以及产物分布的影响. 发现在 175 °C、氢气压力 2.5 MPa、WO₃ 负载量 6.0 wt% 时, 甘油转化率最高, 为 87.3%, 而 1,3-丙二醇的选择性也可达到 32.7% (Table 1, Entry 6). 本文将报道这一部分工作.

1 结果与讨论

我们首先考察了反应时间对 Pt/WO₃/ZrO₂ 催化剂

表 1 已有 Pt/WO₃/ZrO₂ 催化甘油选择性氢解方法的对比
Table 1 Comparison of the known Pt/WO₃/ZrO₂-catalyzed glycerolselective hydrogenolysis

Entry	Catalyst	P ^a /MPa	C ^b /%	S ^c /%	Ref.
1	Pt/WO ₃ /ZrO ₂	8	85.8	28	[3a]
2	Pt/WO ₃ /ZrO ₂	5	31.6	34.9	[3b]
3	Pt/WO ₃ /ZrO ₂	4	70.2	45.6	[3c]
4	Pt/WO ₃ /ZrO ₂ /SiO ₂	5	54.3	52.0	[3d]
5	Pt-Re/WO ₃ /ZrO ₂	2.5	99.0	20.4	[3e]
6	Pt/WO ₃ /ZrO ₂	2.5	87.3	32.7	This work

^a H₂ pressure; ^b glycerol conversion; ^c 1,3-PDO selectivity.

(其中 WO₃ 含量为 15 wt%)催化甘油氢解性能的影响. 实验采用固定床微型催化反应装置. 将催化剂置于管式不锈钢反应器中, 经过 H₂ 预还原后, 将 10 wt% 浓度甘油水溶液通过平流泵以固定流速 2.4 mL/h 打入反应管, 同时以 97 mL/min 的速度通入 H₂. 如表 2 所示, 反应主要生成 1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、正丙醇、异丙醇、丙酮、丙酮醇和少量的丙酸(Table 2, Entries 1~9). 起初, 催化剂活性较高, 可完全转化甘油(Entries 1~3), 但此时的主要产物并非 1,3-丙二醇(1,3-PDO), 而是正丙醇(1-PO). 随着使用时间的延长, 催化剂活性逐步降低, 从而导致甘油转化率下降. 催化剂在使用 14 h 以后趋于稳定, 可以转化 47% 左右的甘油. 但此时, 1,3-丙二醇的选择性显著上升, 达到 30% 左右, 而正丙醇选择性由开始时的 70% 下降到 50% 左右(Entries 4~9).

随后, 我们研究了不同 WO₃ 含量的 Pt/WO₃/ZrO₂ 催化剂催化的甘油加氢反应(Table 3). 选取催化剂稳定时的数据做分析(反应 20 h 时). 研究表明, WO₃ 是催化剂的必需成分, 而使用不含 WO₃ 的 Pt/ZrO₂ 催化剂, 甘油转化率很低, 仅 9.1%, 此时产物中并没有 1,3-丙二醇生成(Entry 1). 添加 1.7 wt% WO₃, 可稍许提高甘油转化率, 但仍然无 1,3-丙二醇生成(Entry 2). 当催化剂中 WO₃ 含量达到 3.4 wt% 时, 产物中开始有 1,3-丙二醇生成, 其选择性为 25.5% (Entry 3). WO₃ 含量的增加可进一步提高甘油转化率与 1,3-丙二醇选择性(Entries 4~5). 但是, 过量的 WO₃ 会导致催化剂活性下降, 从而降低甘油转化率, 但此时 1,3-丙二醇选择性保持稳定(Entries 6~7). 使用 Pt/WO₃ 催化剂, 甘油转化率迅速降低到 8.3%, 表明 ZrO₂ 同样也是催化剂的必需组分(Entry 8)^[8].

因此, 由上表可知, WO₃ 含量为 6.0 wt% 时, 催化剂性能最佳, 可转化高达 87.3% 的甘油, 并且 1,3-丙二醇选择性较高(32.7%). 与前人的工作相比(Table 1, Entries 1~4), 甘油的转化率得到了显著地提高, 从而可提高相关工业产能. 并且, 本方法所使用的氢气压力更低, 从而降低了反应中对设备的需求以及能耗. 与我们先前工作相比较(Table 1, Entry 5), 使用适当 WO₃ 含量的

表 2 反应时间对 Pt/WO₃/ZrO₂(WO₃ 含量为 15 wt%) 催化剂催化甘油加氢的影响^aTable 2 Influence of reaction time to Pt/WO₃/ZrO₂ (contain 15 wt% of WO₃)-catalyzed glycerol hydrogenolysis

Entry	t/h	Glycerol conversion/%	Product selectivity ^b /%							1,3-PDO Yield/%
			1,3-PDO	1,2-PDO	1-PO	2-PO	AT	ATol	PA	
1	6	100	8.9	2.5	74.3	7.2	4.2	1.9	1.0	8.9
2	8	100	9.0	2.9	73.5	6.7	5.8	1.5	0.6	9.0
3	10	100	17.9	5.1	63.4	5.8	6.1	1.0	0.7	17.9
4	12	61.1	27.4	6.8	53.8	5.2	5.5	0.8	0.5	16.7
5	14	47.2	29.9	7.1	51.1	4.8	5.8	0.6	0.7	14.1
6	16	47.0	30.8	7.4	50.0	5.1	5.6	0.4	0.7	14.5
7	18	47.9	30.1	7.1	50.5	4.8	6.1	0.6	0.8	14.4
8	20	49.2	31.2	8.0	50.4	4.4	5.0	0.3	0.7	15.4
9	22	48.3	31.1	8.0	50.6	4.8	4.7	0.2	0.6	15.0

^a Reaction conditions: 175 °C, 2.5 MPa, 2 g of catalyst was used; the aqueous glycerol (10 wt%) was fed at the speed of 2.4 mL/h; hydrogen flow rate was 97 mL/min. ^b Abbreviations: 1,3-PDO = 1,3-propanediol, 1,2-PDO = 1,2-propanediol, 1-PO = 1-propanol, 2-PO = 2-propanol, AT = acetone, ATol = acetol, PA = propionate acid.

表 3 不同 WO₃ 含量的 Pt/WO₃/ZrO₂ 催化剂催化甘油加氢的研究^aTable 3 Investigations on the glycerol hydrogenolysis catalyzed by Pt/WO₃/ZrO₂ catalysts with different WO₃ content

Entry	WO ₃ /wt%	Glycerol conversion/%	Product Selectivity ^b /%							1,3-PDO Yield/%
			1,3-PDO	1,2-PDO	1-PO	2-PO	AT	ATol	PA	
1	0 (Pt/ZrO ₂)	9.1	0	75.7	4.7	0	0	1.0	0	0
2	1.7	11.7	0	79.5	5.2	0	0	1.3	0	0
3	3.4	22.3	25.5	46.2	17.8	6.4	0	0.5	0.3	5.7
4	4.7	61.6	33.6	14.2	43.0	6.0	2.5	0.2	0.5	20.7
5	6.0	87.3	32.7	10.1	50.1	5.7	1.4	0.1	0.2	28.5
6	10.0	62.2	31.7	7.2	49.1	6.3	5.0	0.2	0.5	19.7
7	15	49.2	31.2	8.0	50.4	4.4	5.0	0.3	0.7	15.4
8	Pt/WO ₃	8.3	35.0	8.7	40.3	5.0	7.9	2.9	0.2	2.9

^a Reaction conditions: 175 °C, 2.5 MPa, 2 g of catalyst was used, the aqueous glycerol (10 wt%) was fed at the speed of 2.4 mL/h; hydrogen flow rate was 97 mL/min. ^b Abbreviations: 1,3-PDO = 1,3-propanediol, 1,2-PDO = 1,2-propanediol, 1-PO = 1-propanol, 2-PO = 2-propanol, AT = acetone, ATol = acetol, PA = propionate acid.

催化剂, 可在无需额外添加剂的情况下, 显著提高 1,3-丙二醇选择性, 并且甘油转化率也可保持较高水平。

基于前述实验结果, 我们提出了可能的反应机理。首先, 在铂催化下, 氢分子被活化, 其中一部分发生了氢溢出反应, 被催化剂吸附, 形成了酸性的钨酸物种 (图 1)^[9]。在酸催化下, 甘油首选发生了脱水反应。随着脱水位置的不同, 产物亦不相同。其中, 中间羟基脱水, 可生成 β -羟基丙醛中间体, 其进一步氢化, 可得产物 1,3-丙二醇(1,3-PDO), 而重排则得丙酸(PA) (Scheme 1)。甘油的末端羟基脱水, 则生成丙酮醇中间体(acetol), 进一步氢化可得 1,2-丙二醇(1,2-PDO) (Scheme 1)。1,3-丙二醇进一步脱水加氢, 得正丙醇(Scheme 1)。而 1,2-丙二醇不同位置的羟基脱水加氢, 可分别得正丙醇或异丙醇 (Scheme 1)。结合机理, 表 3 的结果表明, WO₃ 含量的增

图 1 氢溢流产生 H_xWO₃ 示意图Figure 1 Generation of H_xWO₃ by hydrogen spillover

加, 有利于提高催化剂酸性, 从而更加有利于中间羟基的脱水反应, 生成 1,3-丙二醇^[3i,3n,10]。而随着 WO₃ 含量的增加到 6 wt%, 催化剂酸性达到最大稳定值。因此, 后续 1,3-丙二醇选择性保持稳定, 但由于增加 WO₃ 含量

图式 1 反应机理
Scheme 1 Mechanisms

导致了铂分散度的下降,使得催化剂活性下降,从而降低了甘油转化率^[35]。

2 结论

检验了 WO_3 含量对 $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂在甘油加氢反应中性能的影响。研究表明,添加适量的 WO_3 ,可提高催化剂酸性,从而有利于 1,3-丙二醇的生成,提高甘油转化率。我们发现,当 WO_3 含量为 6.0 wt% 时效果最佳,甘油转化率可提高到 87.3%,超过前人报道的工作,而 1,3-丙二醇选择性可保持 30% 以上,从而大大改进了先前所报道的方法。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

气相色谱仪:产物定量分析所使用的仪器为 GC-5890 型气相色谱仪;色谱条件为: FID 检测器, PEG-20M 毛细管柱(膜厚 0.5 μm , 内径 0.32 mm, 柱长 30 m); 使用纯度为 99.99% 的氮气作为载气, 纯度为 99.96% 的氢气作为燃气, 空气作为助燃气, 且三种气体的流速分别为 30、30 和 350 mL/min; 柱温采用多段式程序升温: 初温 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率至 200 $^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min; 进样器温度为 290 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度为 290 $^{\circ}\text{C}$, 柱温 50 $^{\circ}\text{C}$; 采用 N2000 色谱工作站处理数据。

$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司, 分析

纯), 钨酸铵 $\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 氯铂酸溶液 H_2PtCl_6 (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 丙三醇 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)。

3.2 实验方法

3.2.1 $m\text{-ZrO}_2$ 制备

本实验采用 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 为锆源, 氨水为沉淀剂制备单斜 $m\text{-ZrO}_2$ 。制备过程如下: 将 25 g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 250 mL 去离子水中, 逐滴加入浓氨水, 调节 pH 值 9~10, 继续搅拌 0.5 h 后室温陈化 4 h, 过滤洗涤至滤液 pH 值为 7, 经 110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 5 h。研磨后的样品置于管式炉中, 以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 500 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 2 h, 自然冷至室温, 得单斜晶相 $m\text{-ZrO}_2$ 。

3.2.2 $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂的制备

将计量的钨酸铵 $\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 与草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 按质量比为 1:1 溶解于一定量去离子水。溶液中 W 原子浓度为 0.08 mol/L。

称取计量的 ZrO_2 粉末浸入一定体积的上述钨酸铵溶液, 95 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中搅拌蒸干, 110 $^{\circ}\text{C}$ 空气干燥 5 h。样品研磨后置于管式炉中, 以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 500 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 2 h, 冷至室温, 得 WO_3/ZrO_2 样品。随 WO_3 含量增加, WO_3/ZrO_2 粉末样品颜色从白色向黄色逐渐加深。

用移液管准确量取 H_2PtCl_6 溶液(0.13 mol/L), 称取

计量的 WO_3/ZrO_2 样品浸入其中, 95 °C 水浴中搅拌蒸干, 110 °C 空气干燥 5 h. 样品研磨置于管式炉中经 450 °C 焙烧 2 h, 并经过水蒸气脱氯处理得到 $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 样品. Pt 的负载量以 $m(\text{Pt})/[m(\text{WO}_3)+m(\text{ZrO}_2)] \times 100\%$ 计, 恒定为 2 wt%; WO_3 的负载量以 $m(\text{WO}_3)/m(\text{ZrO}_2) \times 100\%$ 计, 从 0~15 wt% 变化.

3.2.3 甘油加氢反应性能评价

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. 将催化剂置于管式不锈钢反应器(高 45 cm, 外径 22 mm, 内径 11 mm)中. 催化剂经 H_2 预还原后, 调节至反应所需压力和温度, 将 10 wt% 浓度甘油水溶液经过平流泵以固定流速 2.4 mL/h 打入反应管, 通入足量 H_2 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. 反应条件: 催化剂 2 g, 经 250 °C 下 H_2 还原 3 h 后, 反应温度调节为 175 °C, $p(\text{H}_2)=2.5$ MPa, H_2 流速 97 mL/min, 甘油水溶液浓度 10 wt%, 流速 2.4 mL/h.

辅助材料(Supporting Information) $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂甘油加氢反应产物的 GC 色谱图和质谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Suppes, G. J.; Dasari, M. A.; Doskocil, E. J.; Mankidy, P. J.; Goff, M. J. *Appl. Catal., A* **2004**, 257, 213.
(b) Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4044.
- [2] (a) Behr, A.; Eilting, J.; Irawadi, K.; Leschinski, J.; Lindner, F. *Green Chem.* **2008**, 10, 13.
(b) Alhanash, A.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V. *Appl. Catal., A* **2010**, 378, 11.
(c) King, D. L.; Zhang, L.; Xia, G.; Karim, A. M.; Heldebrant, D. J.; Wang, X.-Q.; Peterson, T.; Wang, Y. *Appl. Catal., B* **2010**, 99, 206.
- [3] (a) Kurosaka, T.; Maruyama, H.; Naribayashi, I.; Sasaki, Y. *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1360.
(b) Gong, L.-F.; Lü, Y.; Ding, Y.-J.; Lin, R.-H.; Li, J.-W.; Dong, W.-D.; Wang, T.; Chen, W.-M. *Chin. J. Catal.* **2009**, 30, 1189.
(c) Qin, L.-Z.; Song, M.-J.; Chen, C.-L. *Green Chem.* **2010**, 12, 1466.
(d) Zhu, S.-H.; Gao, X.-Q.; Zhu, Y.-L.; Cui, J.-L.; Zheng, H.-Y.; Li, Y.-W. *Appl. Catal., B* **2014**, 158, 391.
(e) Tong, Q.; Zong, A.-Y.; Gong, W.; Yu, L.; Fan, Y.-N. *RSC Adv.* **2016**, 6, 86663.
(f) Gong, L.-F.; Lu, Y.; Ding, Y.-J.; Lin, R.-H.; Li, J.; Dong, W.-D.; Wang, T.; Chen, W.-M. *Appl. Catal., A* **2010**, 390, 119.
(g) Daniel, O. M.; DeLaRiva, A.; Kunkes, E. L.; Datye, A. K.; Dumesic, J. A.; Davis, R. J. *ChemCatChem* **2010**, 2, 1107.
(h) Gandarias, I.; Arias, P.; Requies, J.; Güemez, M.; Fierro, J. *Appl. Catal., B* **2010**, 97, 248.
(i) Liu, L.-J.; Zhang, Y.-H.; Wang, A.-Q.; Zhang, T. *Chin. J. Catal.* **2012**, 33, 1257.
(j) Zhu, S.-H.; Zhu, Y.-L.; Hao, S.-L.; Chen, L.-G.; Zhang, B.; Li, Y.-W. *Catal. Lett.* **2012**, 142, 267.
(k) Arundhathi, R.; Mizugaki, T.; Mitsudome, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. *ChemSusChem* **2013**, 6, 1345.
- [4] (l) Dam, J. ten; Djanashvili, K.; Kapteijn, F.; Hanefeld, U. *Chem-CatChem* **2013**, 5, 497.
(m) Zhang, Y.-H.; Zhao, X.-C.; Wang, Y.; Zhou, L.-K.; Zhang, J.-Y.; Wang, J.; Wang, A.-Q.; Zhang, T. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 3724.
(n) Zhu, S.-H.; Gao, X.-Q.; Zhu, Y.-L.; Zhu, Y.-F.; Xiang, X.-M.; Hu, C.-X.; Li, Y.-W. *Appl. Catal., B* **2013**, 140, 60.
(o) Zhu, S.-H.; Qiu, Y.-N.; Zhu, Y.-L.; Hao, S.-L.; Zheng, H.-Y.; Li, Y.-W. *Catal. Today* **2013**, 212, 120.
(p) Deng, C.-H.; Duan, X.-Z.; Zhou, J.-H.; Chen, D.; Zhou, X.-G.; Yuan, W.-K. *Catal. Today* **2014**, 234, 208.
(q) Priya, S. S.; Kumar, V. P.; Kantam, M. L.; Bhargava, S. K.; Chary, K. V. *RSC Adv.* **2014**, 4, 51893.
(r) García-Fernández, S.; Gandarias, I.; Requies, J.; Güemez, M. B.; Bennici, S.; Auroux, A.; Arias, P. L. *J. Catal.* **2015**, 323, 65.
(s) Zhu, S.-H.; Gao, X.-Q.; Zhu, Y.-L.; Li, Y.-W. *J. Mol. Catal., A* **2015**, 398, 391.
- [5] (a) Furikado, I.; Miyazawa, T.; Koso, S.; Shima, A.; Kunimori, K.; Tomishige, K. *Green Chem.* **2007**, 9, 582.
(b) Shima, A.; Koso, S.; Ueda, N.; Shinmi, Y.; Furikado, I.; Tomishige, K. *Chem. Lett.* **2009**, 38, 540.
(c) Guan, J.; Chen, X.-F.; Peng, G.-M.; Wang, X.-C.; Cao, Q.; Lan, Z.-G.; Mu, X.-D. *Chin. J. Catal.* **2013**, 34, 1656.
- [6] (a) Amada, Y.; Shinmi, Y.; Koso, S.; Kubota, T.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *Appl. Catal., B* **2011**, 105, 117.
(b) Auneau, F.; Noël, S.; Aubert, G.; Besson, M.; Djakovitch, L.; Pinel, C. *Catal. Commun.* **2011**, 16, 144.
(c) Nakagawa, Y.; Ning, X.; Amada, Y.; Tomishige, K. *Appl. Catal., A* **2012**, 433, 128.
(d) Tamura, M.; Amada, Y.; Liu, S.-B.; Yuan, Z.-L.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *J. Mol. Catal., A* **2014**, 388, 177.
- [7] (a) Yu, L.; Chen, F.-L.; Ding, Y.-H. *ChemCatChem* **2016**, 8, 1033.
(b) Yu, L.; Bai, Z.-B.; Zhang, X.; Zhang, X.-H.; Ding, Y.-H.; Xu, Q. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 1804.
(c) Zhang, X.; Sun, J.-J.; Ding, Y.-H.; Yu, L. *Org. Lett.* **2015**, 17, 5840.
(d) Yu, L.; Ye, J.-Q.; Zhang, X.; Ding, Y.-H.; Xu, Q. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 4830.
(e) Zhang, X.; Ye, J.-Q.; Yu, L.; Shi, X.-K.; Zhang, M.; Xu, Q.; Lautens, M. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 955.
(f) Yu, L.; Li, H.-Y.; Zhang, X.; Ye, J.-Q.; Liu, J.-P.; Xu, Q.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2014**, 16, 1346.
(g) Yu, L.; Wang, J.; Cao, H.-E.; Ding, K.-H.; Xu, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 1986 (in Chinese).
(俞磊, 王俊, 曹洪恩, 丁克鸿, 徐清, 有机化学, **2014**, 34, 1986.)
(h) Yu, L.; Wang, J.; Chen, T.; Ding, K.-H.; Pan, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 1096 (in Chinese).
(俞磊, 王俊, 陈天, 丁克鸿, 潘毅, 有机化学, **2013**, 33, 1096.)
- [8] (a) Deng, S.-C.; Meng, T.-T.; Xu, B.-L.; Gao, F.; Ding, Y.-H.; Yu, L.; Fan, Y.-N. *ACS Catal.* **2016**, 6, 5807.
(b) Wang, Y.-G.; Yu, L.-H.; Zhu, B.-C.; Yu, L. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 10828.
(c) Xu, L.; Wang, F.; Huang, J.-J.; Xu, Q.; Yu, L.; Fan, Y.-N. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, 36, 2232 (in Chinese).
(徐林, 王芳, 黄杰军, 徐清, 俞磊, 范以宁, 有机化学, **2016**, 36, 2232.)
(d) Deng, S.-C.; Zhuang, K.; Xu, B.-L.; Ding, Y.-H.; Yu, L.; Fan, Y.-N. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 1772.
(e) Zhou, H.-L.; Gong, J.-J.; Xu, B.-L.; Yu, L.; Fan, Y.-N. *Appl. Catal., A* **2016**, 527, 30.

- (f) Yu, L.; Han, Z. *Mater. Lett.* **2016**, *184*, 312.
- (g) Yu, L.; Huang, Y.-P.; Wei, Z.; Ding, Y.-H.; Su, C.-L.; Xu, Q. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8677.
- (h) Fan, L.; Yi, R.; Yu, L.; Wu, Y.-L.; Chen, T.; Guo, R. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1136.
- [8] (a) Scheithauer, M.; Grasselli, R. K.; Knözinger, H. *Langmuir* **1998**, *14*, 3019.
- (b) Sohn, J. R.; Park, M. Y. *Langmuir* **1998**, *14*, 6140.
- [9] (a) Schott, F. J. P.; Balle, P.; Adler, J.; Kureti, S. *Appl. Catal., B* **2009**, *87*, 18.
- (b) Triwahyono, S.; Jalil, A. A.; Hattori, H. *J. Nat. Gas Chem.* **2007**, *16*, 252.
- [10] Balaraju, M.; Rekha, V.; Prasad, P. S. S.; Devi, B. L. A. P.; Prasad, R. B. N.; Lingaiah, N. *Appl. Catal., A* **2009**, *354*, 82.
- (Zhao, X.)