

固体氧化物催化剂酸碱性质对 1,2-丙二醇转化反应的影响

于政锡^{1,2,3}, 许磊^{1,2}, 张新志^{1,2}, 刘中民^{1,2}¹中国科学院大连化学物理研究所甲醇制烯烃国家工程实验室, 辽宁大连 116023²中国科学院大连化学物理研究所大连洁净能源国家实验室, 辽宁大连 116023³中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 采用 X 射线衍射、热重、NH₃ 程序升温脱附、CO₂ 程序升温脱附等手段研究了 Al₂O₃、MgO、CaO 和 KNO₃ 改性 MgO 催化剂的结构和酸碱性质, 并在固定床反应装置上考察了上述催化剂气相催化转化 1,2-丙二醇反应性能。结果表明, 催化剂表面的酸碱性质对 1,2-丙二醇气相转化反应的产物分布有显著影响。Al₂O₃ 催化剂上的产物以丙醛和丙酮为主; MgO 催化剂上的主要产物为丙酮醇; CaO 催化剂上丙酮和丙烯醇选择性相对较高; KNO₃ 改性 MgO 催化剂上环氧丙烷选择性显著升高。结合不同催化剂酸碱性质及其反应结果, 提出了 1,2-丙二醇气相转化的 6 个主要反应途径, 明确了各反应途径与催化剂酸碱性质的关系。

关键词: 固体酸; 固体碱; 氧化铝; 氧化镁; 氧化钙; 1,2-丙二醇; 环氧丙烷

中图分类号: O643

文献标识码: A

Effects of Acid-Base Properties of Oxide Catalysts on Transformation of 1,2-Propylene Glycol

YU Zhengxi^{1,2,3}, XU Lei^{1,2}, ZHANG Xinzhi^{1,2}, LIU Zhongmin^{1,2,*}¹National Engineering Laboratory for Methanol to Olefin, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China²Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China³Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The structure and surface acid-base properties of Al₂O₃-, CaO-, MgO-, and KNO₃-modified MgO catalysts were characterized by X-ray diffraction, thermogravimetry, NH₃ temperature-programmed desorption, and CO₂ temperature-programmed desorption. The catalysts were applied to catalyze the gas-phase transformation of propylene glycol in a fixed-bed reactor. The results indicated that the catalytic performance of these catalysts significantly depended on the surface acid-base properties. Main products detected were propionaldehyde and acetone on Al₂O₃, acetol on MgO, and acetone and allyl alcohol on CaO. However, the MgO catalyst modified with KNO₃ remarkably enhanced the selectivity for propylene oxide. A six-pathway reaction mechanism was proposed to describe the catalytic transformation of propylene glycol based on the acid-base properties and the reaction results of the catalysts.

Key words: solid acid; solid base; aluminum oxide; magnesium oxide; calcium oxide; 1,2-propylene glycol; propylene oxide

煤、石油和天然气等不可再生化石资源构成了现代社会燃料和化学工业的基础。然而, 化石资源的日益减少及其加工使用过程中造成的环境污染, 已成为制约社会和经济可持续发展的瓶颈。生物质资源因其丰富的储量及可再生性而受到世界各国的高度重视, 相关产业正在迅速发展。生物质可以通

过皂化、水解或酯交换等过程生产多元醇, 例如纤维素水解生成的葡萄糖经加氢转化生产山梨醇(六元醇)^[1~3], 动植物油脂与甲醇酯交换获得生物柴油和甘油^[4]。2004 年, 美国能源部在一份报告中将甘油和山梨醇等多元醇列入未来生物质开发过程中最重要的 12 种“组装”(building block)分子^[5]。预计 2010

年生物柴油的年产量将超过 3 000 万吨, 副产甘油超过 300 万吨^[6]. 因此, 甘油的利用及其下游产品的开发将是生物柴油发展面临的重要课题. 1,2-丙二醇作为甘油的下游衍生物^[7~12], 研究其催化转化制备更高附加值和用途广泛的化工产品将有助于拓宽甘油下游产品的市场范围, 提高生物柴油产业的竞争力.

环氧丙烷是丙烯衍生物中仅次于聚丙烯和丙烯腈的第三大有机化工产品, 世界生产能力约 700 万吨^[13], 主要用于生产聚醚多元醇、丙二醇、非离子表面活性剂、油田破乳剂、农药乳化剂和润湿剂等^[14]. 环氧丙烷的传统生产技术通常以丙烯为原料, 极大地受制于石油资源的供应和价格. 因此, 我们提出了以甘油加氢产品 1,2-丙二醇为原料, 通过脱水环化反应制取环氧丙烷的技术路线^[15]. 然而, 环氧丙烷与水共存时极易发生水合反应生成 1,2-丙二醇^[16,17]; 且容易发生异构化反应生成热力学更稳定的丙醛、丙酮和丙烯醇^[18,19]. 因此, 1,2-丙二醇很难通过脱水环化制取环氧丙烷, 相关研究也很少. Fouquet 等^[20]报道了以 1,2-丙二醇或 1,2-丙二醇及其乙酯的混合物为原料生产环氧丙烷的方法, 环氧丙烷收率最高为 15.6%.

在我们前期的 1,2-丙二醇气相选择性转化制取环氧丙烷的研究中, 环氧丙烷选择性达到 70% 以上, 最高收率可达 32%. 同时还发现, 催化剂酸碱性对该反应影响很大^[15]. 因此, 本文系统研究了固体催化剂酸碱性质对 1,2-丙二醇气相转化反应影响规律, 结合 NH_3 程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 和 CO_2 程序升温脱附 (CO_2 -TPD) 等手段明确了各反应途径对催化剂酸碱性的要求. 这对 1,2-丙二醇转化反应催化剂的开发具有一定的指导意义, 并对研究多元醇化合物的选择性转化反应具有一定的借鉴意义.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

Al_2O_3 (抚顺催化剂厂, 比表面积为 $311 \text{ m}^2/\text{g}$) 在使用前于 550°C 焙烧 6 h.

制备 MgO 催化剂时, 在剧烈搅拌下将 100 ml 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司) 溶液 (0.5 mol/L) 加入到 100 ml 的 K_2CO_3 (AR, 沈阳市联邦试剂厂) 溶液 (0.5 mol/L) 中, 持续搅拌

10 min, 然后在 70°C 静止老化 3 h. 得到的白色沉淀物经过滤和去离子水充分洗涤后在 70°C 下烘干, 得到白色碱式碳酸镁粉末, 再经 550°C 焙烧 6 h, 即可得到 MgO 催化剂, 比表面积 $49.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积 $0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$.

制备 KNO_3/MgO 催化剂时, 以上述 MgO 为载体, 硝酸钾溶液为浸渍液, 采用等体积浸渍法制备单位质量 MgO 分别负载 0.375, 0.75 和 1.5 mmol/g 的 KNO_3 催化剂前驱体, 在 120°C 烘干, 然后于 550°C 焙烧 6 h, 即制得相应的催化剂样品, 分别记为 $\text{K}(0.375)\text{MgO}$, $\text{K}(0.75)\text{MgO}$ 和 $\text{K}(1.5)\text{MgO}$.

CaO (中国医药 (集团) 上海化学试剂有限公司, 比表面积 $14.9 \text{ m}^2/\text{g}$) 在使用前于 550°C 焙烧 6 h.

1.2 催化剂的表征

催化剂的 N_2 吸附-脱附实验在 Micromeritics ASAP 2010 型物理吸附仪上进行. 测试前将样品分别于 150 和 350°C 抽真空脱气 3 h 以上, 然后在液氮温度下进行 N_2 吸脱附实验. 样品比表面积由 BET 法获得, 取相对压力 p/p_0 的最大值计算孔体积.

催化剂的物相分析在日本 Rigaku D/max-rb 型 X 射线衍射 (XRD) 仪上进行, Cu 靶, K_α 辐射源 ($\lambda = 0.154 \text{ 32 nm}$), 石墨单色器, 管电压 50 kV , 管电流 50 mA .

热重分析 (TGA) 实验在美国 TA 公司 Q600 SDT 型热重分析仪上进行. 测量范围为 $15\sim 900^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

NH_3 -TPD 实验在美国 Micromeritics Autochem 2910 全自动化学吸附分析仪上进行. 催化剂装填量为 0.2 g , 以高纯 He 为载气. 首先程序升温至 550°C , 恒温预处理 60 min 后降温至 100°C , 脉冲进 NH_3 至吸附饱和, 然后经 He 气 (30 ml/min) 吹扫至 TCD 基线平稳, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率进行程序升温脱附, 记录 NH_3 的脱附信号.

CO_2 -TPD 实验装置和样品预处理过程与 NH_3 -TPD 基本相同, 只是预处理结束后降至室温, 再切换为 CO_2 (99.995%), 吸附 1 h 后, 经 He 气 (30 ml/min) 吹扫 90 min 至 TCD 基线平稳, 最后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率进行程序升温脱附, 记录 CO_2 的脱附信号.

1.3 1,2-丙二醇催化转化反应

1,2-丙二醇催化转化反应在固定床不锈钢反应

器 (内径 7 mm) 中进行. 催化剂装填量为 1 g. 反应前, 催化剂在空气 (20 ml/min) 中 550 °C 预处理 2 h. 反应条件: 400 °C, 常压, 载气 N_2 (18 ml/min), 1,2-丙二醇 WHSV = 1.7 h⁻¹. 冷阱冷却收集液体产物, 采用美国 Varian CP3800 型气相色谱仪进行定量分析, FFAP 毛细管柱 (0.53 mm × 50 m), FID 检测. 采用 Agilent 6890-5973N 型气相色谱-质谱联用仪定性分析产物.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构

图 1 为 Al_2O_3 , MgO 和 CaO 的 XRD 谱. 由图可见, Al_2O_3 只在 $2\theta = 37^\circ$, 46° 和 67° 处出现衍射峰, 说明样品为 $\gamma-Al_2O_3$ 相^[21,22]. MgO 样品在 $2\theta = 36.8^\circ$, 42.8° 和 62.2° 处出现强而尖锐的峰, 归属于立方相 MgO 的特征峰^[23,24], 且结晶度较高. CaO 样品在 $2\theta = 32.3^\circ$, 37.5° , 54.0° , 64.2° 和 67.5° 处出现衍射峰, 归属于立方晶相^[23].

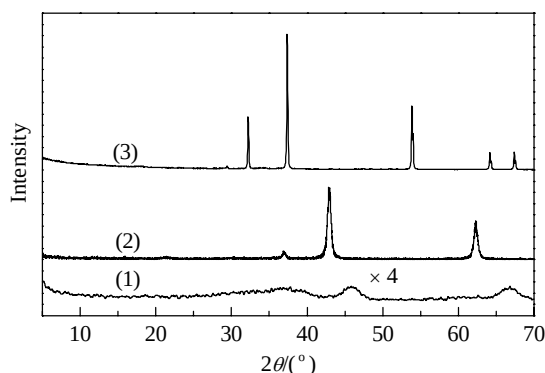


图 1 Al_2O_3 , MgO 和 CaO 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Al_2O_3 (1), MgO (2), and CaO (3).

图 2 为 KNO_3 和 KNO_3/MgO 催化剂的 XRD 谱. 可以看出, $K(0.375)MgO$ 样品只在 $2\theta = 36.8^\circ$, 42.8° 和 62.2° 处出现立方晶相 MgO 特征峰^[23,24], 没有检测到 KNO_3 晶相峰, 说明负载量较少时 KNO_3 可能单层分散于 MgO 表面. 比较后发现, 随着 KNO_3 负载量增加, 相应催化剂在 $2\theta = 23.5^\circ$, 29.3° 和 33.8° 处出现 KNO_3 晶相峰, 但没有检测到 KNO_2 或 K_2O 的晶相峰, 表明 KNO_3 未发生分解. MgO 表面不存在可供 K^+ 嵌入的空位^[25], 与 KNO_3 间的相互作用较弱, 因此当 KNO_3 负载量较大时, KNO_3 在 MgO 载体表面形成聚集, 从而出现 KNO_3 晶相峰.

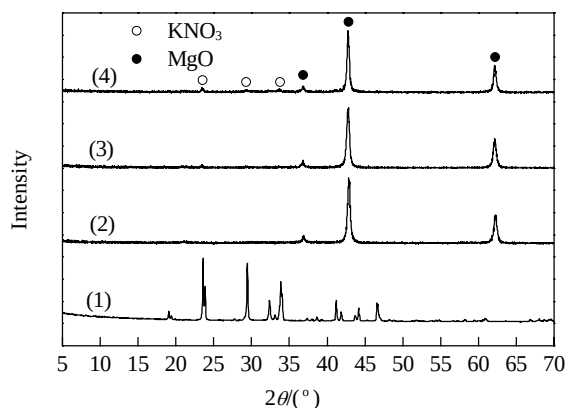


图 2 KNO_3 和 KNO_3/MgO 催化剂的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of KNO_3 and KNO_3/MgO catalyst samples with KNO_3 contents of 0.375, 0.75, and 1.5 mmol/g. (1) KNO_3 ; (2) $K(0.375)MgO$, (3) $K(0.75)MgO$; (4) $K(1.5)MgO$.

图 3 为焙烧前 KNO_3/MgO 催化剂的 TG-DTG 曲线. 可以看出, 样品主要存在两个失重区间: 第一个位于 260~380 °C, 失重 26% 左右, 归属为催化剂制备过程中载体 MgO 与水反应生成的 $Mg(OH)_2$ 分解所致; 第二个区间为 550~850 °C, 并且失重量随 KNO_3 负载量的增加而增加, 归属为 KNO_3 的分解所致. 这说明在 550 °C 之前 KNO_3 基本未发生分解. 这与 XRD 结果一致.

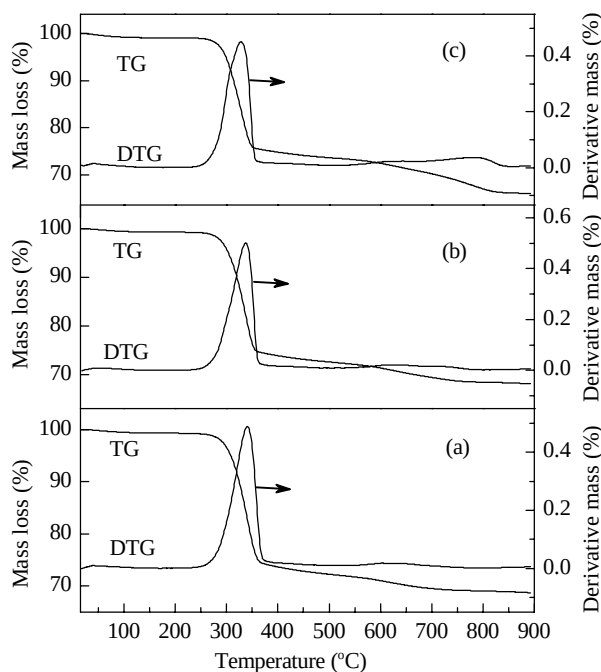


图 3 焙烧前 KNO_3/MgO 催化剂的热重曲线

Fig. 3 TG-DTG curves of $K(0.375)MgO$ (a), $K(0.75)MgO$ (b), and $K(1.5)MgO$ (c) samples without calcination.

2.2 催化剂的酸碱性质

2.2.1 Al_2O_3 , MgO 和 CaO 催化剂

NH_3 -TPD 是表征催化剂表面酸性的常用方法. 谱图中位于 20~200, 200~350 和 350~550 °C 三处 NH_3 脱附峰分别对应于催化剂表面的弱酸位、中强酸位和强酸位^[26,27]. 图 4(a) 为 Al_2O_3 的 NH_3 -TPD 谱. 可以看出, Al_2O_3 分别在 160 和 290 °C 附近出现两个脱附峰, 表明 Al_2O_3 表面同时具有弱酸位 (160 °C) 和中强酸位 (290 °C).

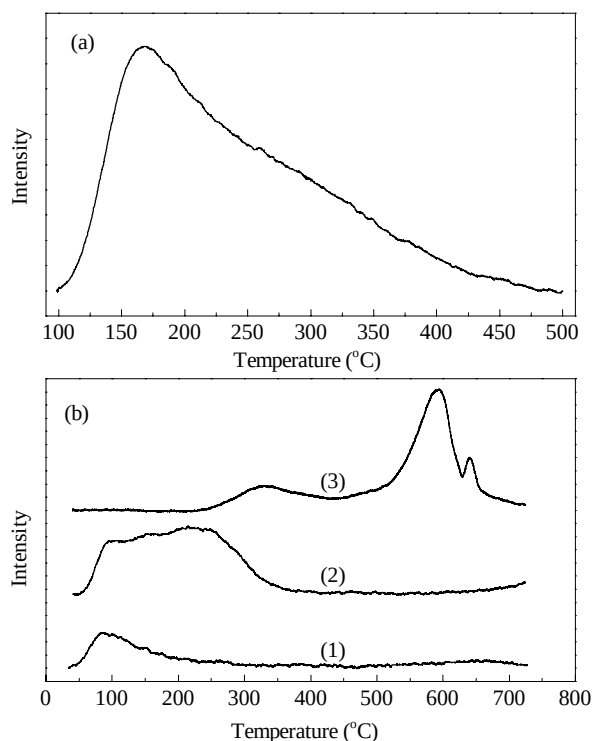


图 4 Al_2O_3 的 NH_3 -TPD 谱和 Al_2O_3 , MgO 和 CaO 样品的 CO_2 -TPD 曲线

Fig. 4. NH_3 -TPD profile of Al_2O_3 (a) and CO_2 -TPD profiles of different samples (b). (1) Al_2O_3 ; (2) MgO ; (3) CaO .

CO_2 -TPD 是表征催化剂表面碱性的常用方法. 图 4(b) 为 Al_2O_3 , MgO 和 CaO 的 CO_2 -TPD 谱. 可以看出, Al_2O_3 上只在 90 °C 出现 CO_2 弱脱附峰. 可见, Al_2O_3 表面不但具有大量的酸性位, 还具有很少量的弱碱位. MgO 在 90, 140 和 220 °C 附近出现三个脱附峰, 表明 MgO 同时具有弱碱位 (90 和 140 °C) 和中强碱位 (220 °C). CaO 在 330, 590 和 640 °C 附近出现三个脱附峰, 表明 CaO 表面主要具有中强碱位 (330 °C) 和强碱位 (590 和 640 °C). 这与文献^[28,29]的结果一致.

2.2.2 KNO_3/MgO 催化剂

采用 CO_2 -TPD 法表征了负载 KNO_3 前后 MgO 表面碱性质的变化, 结果如图 5 所示. 可以看出, $\text{K}(0.375)\text{MgO}$ 样品在中温区 220 和 270 °C (肩峰) 处出现了 CO_2 脱附峰, 并且随着 KNO_3 负载量逐渐增至 1.5 mmol/g 时, 低温脱附峰移动至 195 °C 附近, 说明弱碱位有所增加; 高温脱附峰移动至 305 °C 附近, 且脱附峰强度逐渐降低, 说明中强碱位有所减少. 另外, KNO_3/MgO 催化剂样品在高温区 (> 350 °C) 出现 CO_2 的脱附峰, 并且随着 KNO_3 负载量从 0.375 增至 1.5 mmol/g, 高温区脱附峰逐渐由 365 °C 移动至 450 °C, 表明 KNO_3/MgO 催化剂表面出现了一定数量的强碱位, 且其强度随 KNO_3 负载量的增加而增强.

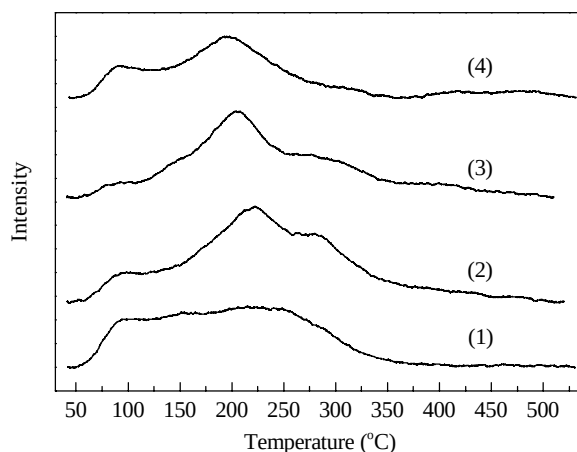


图 5 MgO 和 KNO_3/MgO 催化剂样品的 CO_2 -TPD 曲线
Fig. 5. CO_2 -TPD profiles of MgO (1), $\text{K}(0.375)\text{MgO}$ (2), $\text{K}(0.75)\text{MgO}$ (3), and $\text{K}(1.5)\text{MgO}$ (4).

结合 XRD 和 TGA 结果可知, KNO_3/MgO 催化剂经 550 °C 活化后, KNO_3 并未发生显著分解; 而 KNO_3 作为一种钾盐, 其碱性较弱. 因此, 随着 KNO_3 负载量增加, MgO 表面弱碱位逐渐增加, 中强碱位逐渐减少. 此外, KNO_3/MgO 表面强碱位的出现可能归因于 KNO_3 分解产生的少量 K_2O ^[17]; 并且负载量较多时, 可能形成含钾化合物的多层结构, 从而使其碱性逐渐增强^[30].

2.3 1,2-丙二醇催化转化反应性能

Al_2O_3 , CaO , MgO 和 KNO_3/MgO 样品上 1,2-丙二醇气相转化反应结果列于表 1. 由表可见, 在 Al_2O_3 催化剂上, 主要产物是丙醛、丙酮和丙烯醇, 选

表 1 不同催化剂上 1,2-丙二醇的气相转化反应性能
Table 1 The gas-phase transformation of propylene glycol over different catalyst samples

Sample	Propylene glycol conversion (%)	Selectivity (%)						
		Propylene oxide	Propionaldehyde	Acetone	Allyl alcohol	Acetol	Dipropylene glycol	Others
Al ₂ O ₃	97.3	—	57.5	36.4	6.1	—	—	—
CaO	80.6	—	—	33.2	7.2	14.2	—	45.5
MgO	24.6	2.3	3.4	3.8	—	90.6	—	—
K(0.375)MgO	13.0	43.9	7.5	12.5	2.7	30.8	2.6	—
K(0.75)MgO	16.5	44.8	7.3	15.6	3.3	20.6	8.4	—
K(1.5)MgO	23.4	44.9	7.5	19.9	5.1	10.9	11.8	—

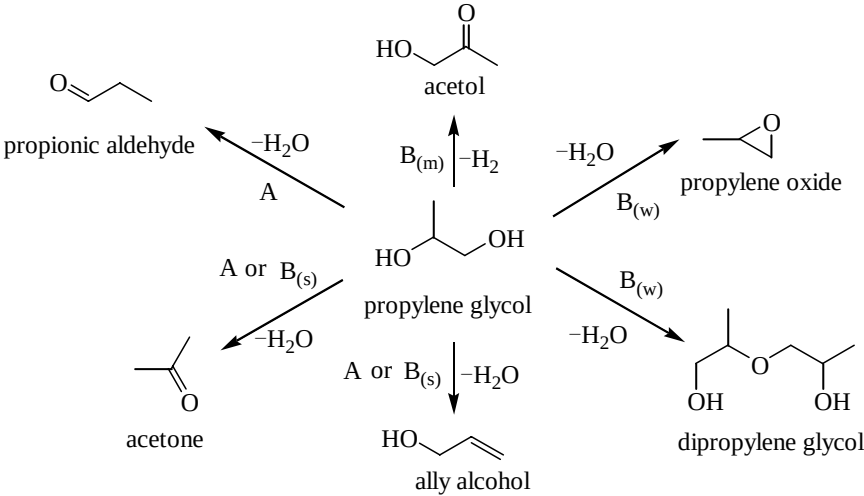
Reaction conditions: WHSV = 1.7 h⁻¹, N₂ 18 ml/min, catalyst 1 g, 400 °C, 3 h.

择性分别为 57.5%、36.4% 和 6.1%。CaO 催化剂上产物较多, 其中丙酮、丙烯醇和丙酮醇选择性分别为 33.2%、7.2% 和 14.2%。MgO 催化剂上脱氢产物丙酮醇选择性高达 90.6%, 并且出现少量的环氧丙烷和丙醛, 而丙酮和丙烯醇选择性较低。MgO 负载少量 KNO₃ (0.375 mmol/g) 后, 产物分布发生了显著变化, 环氧丙烷选择性由 2.3% 迅速提高至 43.9%; 丙醛、丙酮和丙烯醇的选择性也有所提高, 并且出现了少量的分子间脱水产物二丙二醇, 而丙酮醇选择性则由 90.6% 迅速降至 30.8%。随着 KNO₃ 负载量的增加至 1.5 mmol/g, 丙酮和丙烯醇选择性分别由 12.5% 和 2.7% 增加至 19.9% 和 5.1%, 并且环氧丙烷和二丙二醇选择性分别由 43.9% 和 2.6% 逐渐提高到 44.9% 和 11.8%, 而丙酮醇选择性则由 30.8% 逐渐降低至 10.9%。

上述结果表明, 在 Al₂O₃ 催化剂表面酸性位的作用下, 1,2-丙二醇主要通过片呐醇重排反应生成丙

醛和丙酮, 并且通过 1,2-消去反应生成少量的丙烯醇^[31,32]。固体碱 MgO 表面主要存在中强碱位, 使得 1,2-丙二醇主要通过脱氢反应生成丙酮醇。与 MgO 相比, 固体碱 CaO 表面主要存在中、强碱位, 并且强碱位占有优势; 相应地, 丙酮和丙烯醇选择性提高, 而环氧丙烷、丙醛和丙酮醇选择性降低, 说明强碱位有利于丙酮和丙烯醇的生成。MgO 负载 KNO₃ 后, 丙酮和丙烯醇选择性逐渐升高可归因于催化剂表面逐渐增强的强碱位; 中强碱位的减少使得 KNO₃/MgO 上丙酮醇选择性显著降低。此外, KNO₃/MgO 表面产生了一定数量的弱碱位, 且其比例随 KNO₃ 负载量的增加而增加, 这可能是醚类产物环氧丙烷和二丙二醇选择性逐渐升高的原因。

结合催化剂酸碱性质及其催化反应结果, 列出了 1,2-丙二醇转化反应体系中主要存在的 6 个平行反应, 每一个反应要求特定的活性中心, 如图式 1 示。在酸性位的作用下, 1,2-丙二醇主要通过片呐醇



图式 1 1,2-丙二醇转化反应路径

Scheme 1. The reaction pathways of 1,2-propylene glycol transformation. A: acid sites. B: base sites. w, m, and s denote weak, medium, and strong, respectively.

重排和 1,2-消去反应生成丙醛、丙酮和丙烯醇。以固体碱为催化剂时,弱碱位是生成环氧丙烷等醚类化合物的活性中心,中强碱位是发生脱氢反应生成丙酮醇的活性位,而强碱位则有利于 1,2-丙二醇发生 1,2-消去反应生成丙酮和丙烯醇。可见,通过调变催化剂的酸碱性,可以加强或削弱某些反应,提高目的产物选择性。

3 结论

Al_2O_3 , CaO , MgO 和 KNO_3/MgO 催化剂的酸碱性质和催化 1,2-丙二醇反应结果表明,不同反应产物与催化剂的酸碱性质密切相关。在固体酸催化剂上,1,2-丙二醇主要通过片呐醇重排反应生成丙醛和丙酮,并通过 1,2-消去反应生成少量丙烯醇。在固体碱催化剂上,弱碱位是 1,2-丙二醇脱水制取环氧丙烷等醚类产物的活性中心,中强碱位是 1,2-丙二醇脱氢反应制取丙酮醇的活性中心,而强碱位则有利于发生 1,2-消去反应生成丙酮和丙烯醇。这对 1,2-丙二醇气相转化反应体系中催化剂的选择和改性具有指导意义。

参 考 文 献

- 1 Perrard A, Gallezot P, Joly J P, Durand R, Baljou C, Coq B, Trens P. *Appl Catal A*, 2007, **331**: 100
- 2 Acosta D, Ramirez N, Erdmann E, Destefanis H, Gonzo E. *Catal Today*, 2008, **133-135**: 49
- 3 Fukuoka A, Dhepe P L. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**: 5161
- 4 Behr A, Eilting J, Irawadi K, Leschinski J, Lindner F. *Green Chem*, 2008, **10**: 13
- 5 Ritter S K. *Chem Eng News*, 2004, **82**: 31
- 6 Chiu C W, Dasari M A, Sutterlin W R, Suppes G J. *Ind Eng Chem Res*, 2006, **45**: 791
- 7 Yin A Y, Guo X Y, Dai W L, Fan K N. *Green Chem*, 2009, **11**: 1514
- 8 Balaraju M, Rekha V, Sai Prasad P S, Devi B L A P, Prasad R B N, Lingaiah N. *Appl Catal A*, 2009, **354**: 82
- 9 D'Hondt E, Van de Vyver S, Sels B F, Jacobs P A. *Chem Commun*, 2008: 6011
- 10 Wang S, Liu H C. *Catal Lett*, 2007, **117**: 62
- 11 Furikado I, Miyazawa T, Koso S, Shima A, Kunimori K, Tomishige K. *Green Chem*, 2007, **9**: 582
- 12 Miyazawa T, Koso S, Kunimori K, Tomishige K. *Appl Catal A*, 2007, **329**: 30
- 13 Tullo A H, Short P L. *Chem Eng News*, 2006, **84**: 22
- 14 Eissen M, Metzger J O, Schmidt E, Schneidewind U. *Angew Chem, Int Ed*, 2002, **41**: 414
- 15 Yu Z X, Xu L, Wei Y X, Wang Y L, He Y L, Xia Q H, Zhang X Z, Liu Z M. *Chem Commun*, 2009: 3934
- 16 Best R D, Collier J A, Keen B T, Robson J H. US 4 982 021. 1991
- 17 Bassler P, Goebbel H G, Teles J H, Rudolf P. US 7 084 310. 2006
- 18 Dubnikova F, Lifshitz A. *J Phys Chem A*, 2000, **104**: 4489
- 19 Faraj M K. US 5 455 215. 1995
- 20 Fouquet G, Merger F, Baer K. DE 2 709 440. 1995
- 21 Zhu J H, Wang Y, Chun Y, Wang X S. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1998, **94**: 1163
- 22 Boumaza A, Favaro L, Ledion J, Sattonnay G, Brubach J B, Berthet P, Huntz A M, Roy P, Tetot R. *J Solid State Chem*, 2009, **182**: 1171
- 23 Albuquerque M C G, Azevedo D C S, Cavalcante C L Jr, Santamaria-Gonzalez J, Merida-Robles J M, Moreno-Tost R, Rodriguez-Castellon E, Jimenez-Lopez A, Maireles-Torres P. *J Mol Catal A*, 2009, **300**: 19
- 24 孟明, 林培琰, 伏羲路. 催化学报 (Meng M, Lin P Y, Fu Y L. *Chin J Catal*), 2000, **21**: 286
- 25 孙林兵, 吴正颖, 寇佳慧, 淳远, 王英, 朱建华, 邹志刚. 催化学报 (Sun L B, Wu Zh Y, Kou J H, Chun Y, Wang Y, Zhu J H, Zou Zh G. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 725
- 26 Berteau P, Delmon B. *Catal Today*, 1989, **5**: 121
- 27 Lewandowski M, Sarbak Z. *Fuel*, 2000, **79**: 487
- 28 Fujita S I, Bhanage B M, Kanamaru H, Arai M. *J Mol Catal A*, 2005, **230**: 43
- 29 Zhang W, Wang H, Wei W, Sun Y. *J Mol Catal A*, 2005, **231**: 83
- 30 朱建华, 王英, 淳远, 胡玉海. 化学物理学报 (Zhu J H, Wang Y, Chun Y, Hu Y H. *Chin J Chem Phys*), 1998, **11**: 178
- 31 Bucsi I, Molnar A, Bartok M, Olah G A. *Tetrahedron*, 1995, **51**: 3319
- 32 Torok B, Bucsi I, Beregszaszi T, Kapocsi I, Molnar A. *J Mol Catal A*, 1996, **107**: 305