

• 研究论文 •

类水滑石催化酯交换反应活性、寿命及失活原因研究

王 庶 于琴琴 黄金明 白荣献 李光兴*

(华中科技大学化学系 武汉 430074)

摘要 研究了 5 种不同阳离子组合的类水滑石对碳酸二甲酯与苯酚酯交换反应的催化活性和 ZnAl, MgAl 水滑石的使用寿命。结果显示, 类水滑石的催化性能与组成的阳离子性质有关: 三价阳离子的性质影响类水滑石的催化活性高低, 二价阳离子的性质则影响其使用寿命长短。通过对失活原因的研究发现, 特征的层状结构形式是类水滑石具有活性的关键: 层状结构塌陷, 活性随之消失; 层状结构稳定, 使用寿命长。当苯酚与碳酸二甲酯的摩尔比为 2 : 1, 催化剂的质量分数为原料总质量的 1%, 反应时间 8 h 时, MgAl 水滑石具有最优的催化性能: 碳酸二甲酯转化率 51.8%, 酯交换产物选择性 94.2%, 5 次循环使用后催化活性保持稳定。其催化性能明显优于文献报道的其它相关固体催化剂。

关键词 类水滑石; 催化活性; 寿命; 酯交换反应; 碳酸二甲酯; 碳酸二苯酯

Study on the Catalytic Activity, Life Time and Deactivation of Hydrotalcite-like Catalysts in Transesterification

WANG, Shu YU, Qin-Qin HUANG, Jin-Ming BAI, Rong-Xian LI, Guang-Xing*

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract The catalytic activities of five samples of hydrotalcite-like compounds (HTLC) with different combinations of cation and the life time of ZnAl, MgAl-hydrotalcite catalysts have been investigated for transesterification of DMC and PhOH. The results show that the catalytic performance of HTLC was related to the character of involved cations. While the catalytic activity was influenced by trivalent cations, the life time of catalysts was influenced by divalent cations. From the investigation of the reason for the deactivation of hydrotalcite-like catalysts, it was found that the characteristic layered structure of HTLC was the key factor to their catalytic activities. Once the layered structure collapsed, the activities were lost. When the molar ratio of PhOH to DMC was 2 : 1, the mass fraction of catalyst to the total reaction mass was 1% and the reaction time last 8 h, MgAl-hydrotalcite showed the best catalytic performance: the conversion of DMC reached 51.8%, the selectivity to DPC and MPC reached 94.2%, and the catalytic activity kept unchanged after being used five times. The catalytic performance of MgAl-hydrotalcite was obviously better than the other solid catalysts reported in this transesterification.

Keywords hydrotalcite-like compound; catalytic activity; life time; transesterification; dimethyl carbonate; diphenyl carbonate

类水滑石 (hydrotalcite-like compounds 简称为 HTLC), 也称为阴离子粘土 (anionic clays), 或层柱双金属氢氧化物 (layered double hydroxides 简称为 LDHs),

是一类具有层状结构的材料。近年来, 由于其在功能高分子材料、医药、离子交换、吸附以及催化方面的应用而受到广泛关注^[1]。

* E-mail: ligxabc@public.wh.hb.cn; Fax: 027-87544532.

Received October 29, 2004; revised April 5, 2005; accepted May 8, 2005.

国家科技部 863 计划 (No. 2004AA32G030) 资助项目。

HTLC 的结构与水镁石 $Mg(OH)_2$ 相似, 八面体金属氢氧化物 $M(OH)_6$ 按 CdI_2 型六方晶体方式共边连接, 位于层上的部分二价阳离子被三价阳离子取代而形成带正电的双金属氢氧化物层型结构, 平衡阴离子位于层间形成阴离子插层. 常见的二价和三价阳离子分别有 Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ; Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 等. HTLC 的组成通式, 以水滑石为例, 可表示为: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, 有时也可表示为: $[Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2] \cdot [(CO_3)_{0.125} \cdot 0.5H_2O]$, 以显示其与水镁石结构的关系并突出其层状结构特征.

碳酸二甲酯(DMC)与苯酚酯交换合成碳酸二苯酯(DPC)是非光气法合成 DPC 的关键反应, 传统催化剂多为均相催化剂, 存在着分离、腐蚀等方面的问题. 近年来, 多相催化剂的研究引起了广泛的兴趣, 但已报道的固体催化剂如 TiO_2/SiO_2 , MoO_3/SiO_2 等^[2-4]的催化活性均远低于均相催化剂如 Sn, Ti 等金属有机化合物的催化活性^[5-7]. 李光兴等^[8]首次将 $Mg/Al-NO_3$ 用于催化酯交换合成 DPC 反应, 得到了令人鼓舞的结果. 为了筛选出催化性能更好的 HTLC 催化剂, 本工作合成了几种不同阳离子置换的 HTLC, 测定了它们对该酯交换反应的催化活性、使用寿命, 并对影响其催化活性和稳定性的因素进行了考察, 特别是对其寿命及失活原因进行了详细的研究.

1 实验

1.1 试剂

碳酸二甲酯: 工业级, 含量 99.5%, 4 Å 分子筛浸泡 24 h 备用. 其它试剂均为分析纯, 使用前未加处理.

1.2 催化剂制备及表征

不同阳离子 HTLC 的制备参照文献^[8]进行. 按摩尔比等于 3 称取一定量的二价硝酸盐和三价硝酸盐, 溶于适量去离子水中配成混合盐溶液. 将上述溶液置于烧杯中, 滴加一定浓度的 NaOH 和 Na_2CO_3 混合溶液并剧烈搅拌. 所得浆液经热晶化处理, 去离子水洗涤, 干燥后研磨过筛.

催化剂的结构分别用 RIGAKU D/Max-3B 粉晶衍射仪($Cu K\alpha=1.5406 \text{ \AA}$, Ni filter), PE UNIX-7 系列热分析仪, Bruker Equinox55 傅立叶红外光谱仪表征.

1.3 酯交换反应程序

将 250 mL 三口烧瓶固定在集热式恒温磁力搅拌器上, 烧瓶两侧接口分别插接温度计和氮气接头, 中间接口装精馏柱, 柱顶接可调回流分馏头收集馏分. 在常压下, 加入一定量的摩尔比为 2 : 1 的苯酚、DMC, 加入催化剂的量为反应物总质量的 1%. 通入氮气排出反应器中空气后, 在强烈搅拌下加热升温反应. 当柱顶有馏分

流出时, 调整加热功率使反应持续沸腾并维持柱顶温度在 65~75 °C. 随着馏分的流出, 反应液中高沸点组分的比例逐渐增大, 反应液温度缓缓上升, 当反应液温度升至 180 °C 时, 馏分基本出完. 维持 180 °C 约 1~2 h 停止反应, 整个反应时间约 8 h.

1.4 分析方法

馏分和反应后的滤液在 Agilent GC-1790 型气相色谱仪上分析. HP-5 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm, 5% phenyl methyl-siloxane), FID 检测器, 外标法定量. 载气为氮气, 柱流量 1 mL/min, 尾吹 20 mL/min, 氢气流量 20 mL/min, 空气流量 300 mL/min. 分流进样, 进样量 0.5 μL, 分流比 100 : 1, 进样器和检测器温度均为 300 °C. 馏分分析采用恒温方法, 柱温 50 °C. 反应液分析采用程序升温方法, 起始柱温 50 °C, 停留 1 min 后以 25 °C/min 的速率升至 250 °C, 保持 5 min.

2 结果与讨论

2.1 不同阳离子组合 HTLC 的催化活性

用共沉淀法制备了五种不同阳离子组合的 HTLC, 并用 XRD 表征其结构, 结果见图 1. 由 XRD 衍射图谱可以看出, 所有合成样品均具有 HTLC 层型结构. 由于具有相同的 M^{2+}/M^{3+} 比和相同的阴离子, 它们具有大致相同的晶胞常数. 根据 $a_0=2d_{110}$ 和 $c_0=3/2(d_{003}+2d_{006})$ 计算得到它们的 a_0 和 c_0 分别在 3.06~3.11 Å 和 22.70~23.50 Å 之间, 与文献报道值吻合^[9].

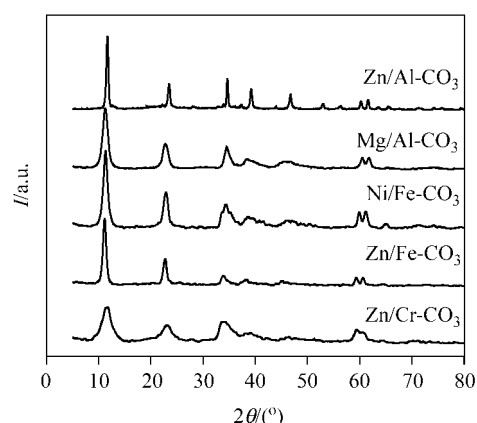


图 1 五种不同阳离子组合 HTLC 的 XRD 图谱

Figure 1 XRD patterns of synthetic HTLC with different cations

用以上不同阳离子组合的 HTLC 为催化剂, 在原料摩尔比为 $n(\text{PhOH}) : n(\text{DMC})=2 : 1$, 催化剂用量为反应物总质量的 1.0%, 反应时间 8 h 的反应条件下, 考察它们对 DMC 与苯酚酯交换反应的催化活性, 结果见表 1.

表 1 不同阳离子组合 HTLC 的催化活性^a**Table 1** Catalytic activities of HTLC with different cations

Entry	Catalyst	Conversion/% DMC	Yield/%		Selectivity/% DPC+MPC
			DPC+MPC ^b	AN ^b	
1	MgAl-CO ₃	51.8	48.8	3	94.2
2	ZnAl-CO ₃	57.7	53.1	4.6	92.0
3	ZnFe-CO ₃	35.4	31.9	3.5	90.1
4	NiFe-CO ₃	37.6	31.3	6.3	83.2
5	ZnCr-CO ₃	11.8	11.8	0	100

^a Experimental conditions: $n(\text{Phenol}) : n(\text{DMC}) = 2 : 1$, $w(\text{cat.}) = 1.0\%$, time = 8 h; ^b MPC: methyl phenyl carbonate; AN: anisole.

由表 1 结果可以看出, 不同阳离子组合的 HTLC 对 DMC 与苯酚酯交换反应均有一定催化活性. 除 ZnCr-CO₃ 外, 其它不同阳离子组合的 HTLC 催化下的 DMC 转化率均超过了 35%, 其中 MgAl-CO₃, ZnAl-CO₃ 表现出优异的催化性能, 不仅转化率高(>51%), 而且选择性好(>92%).

酯交换反应是一个酸碱催化的反应, 不同阳离子组合的 HTLC 具有不同的催化性能可能与其酸碱性不同有关. HTLC 的碱性来源于层间阴离子, 其 Lewis 酸性则主要取决于带正电的双金属氢氧化物层板上三价阳离子的性质. 因此, 在 M^{2+}/M^{3+} 比和层间阴离子相同的情况下, 不同阳离子 HTLC 对 DMC 与苯酚酯交换反应的催化性能应与双金属氢氧化物层板上三价阳离子的性质有关. Busca^[10] 对不同阳离子极化力(PP)与氧化物表面酸性已作了详细研究, 认为阳离子极化力与表面酸性有直接关联, 比较表 1 中不同阳离子组合的 HTLC 催化下的转化率与表 2 中不同阳离子的极化力, 可以看出, DMC 转化率与三价阳离子的极化力之间的确表现出一定相关性: 含 Al³⁺ 水滑石的活性最高, 含 Fe³⁺ 水滑石的活性次之, 含 Cr³⁺ 水滑石的活性最低. 而二价阳离子的极化力与催化活性高低的关系则不明显.

表 2 相关阳离子的极化力^[10]**Table 2** The polarizing powers of involved cations

Cation	Al ³⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
PP	5.6	5.5	4.9	2.8	3.3	2.9

在相同的实验条件下, 进一步选择考察了催化活性较好的 MgAl-CO₃, ZnAl-CO₃ 的煅烧产物 MgAl-LDO (layered double oxide, 简称为 LDO), ZnAl-LDO 和其相应的金属氢氧化物对 DMC 与苯酚酯交换反应的催化活性, 结果见表 3.

表 3 MgAl, ZnAl-HT 煅烧产物和其金属氢氧化物的催化活性^a**Table 3** Catalytic activities of calcined MgAl, ZnAl-HT and their solid metal hydroxides

Entry	Catalyst	Conv./% DMC	Yield/%		Selectivity/ %
			DPC+MPC ^b	AN	
1	MgAl-LDO	10.1	8.2	1.9	81.2
2	ZnAl-LDO ^c	9.6	9.6	trace	100
3	Mg(OH) ₂	5.3	4.2	1.1	79.2
4	Zn(OH) ₂	6.5	6.5	trace	100
5	Al(OH) ₃	6.4	6.4	trace	100

^a Experimental conditions: $n(\text{Phenol}) : n(\text{DMC}) = 2 : 1$, $w(\text{cat.}) = 1.0\%$, time = 8 h; ^b MPC: methyl phenyl carbonate; AN: anisole; ^c MgAl-LDO, ZnAl-LDO: calcined in air at 450 °C for 6 h.

结果发现, MgAl-LDO, ZnAl-LDO 和其相应的金属氢氧化物对苯酚与 DMC 酯交换反应的催化活性, 与相应的 HTLC 相比大大降低. 因为 LDO 的表面酸碱性强一般大于相应 LDH 的表面酸碱性强^[1,11], 显然, 表面酸碱性强不是决定 HTLC 催化性能的主要因素.

2.2 ZnAl, MgAl-HT 使用寿命比较

选择催化性能较好的 ZnAl-CO₃, MgAl-CO₃ 分别进行其使用寿命实验. 使用过的催化剂通过过滤与反应液

表 4 ZnAl, MgAl-HT 循环实验结果^a**Table 4** Results of recycle experiment of ZnAl, MgAl-HT

Catalyst	Time used	Catalyst's recovery/%	Conv./% DMC	Corrected Conv. ^b /%	Yield/%			Selectivity/% DPC+MPC
					DPC	MPC	AN.	
ZnAl-CO ₃	1	—	50.0		11.8	34.6	3.6	92.8
	2	87	45.7	52.5	8.6	33.7	3.4	92.5
	3	71	9.8	13.8	2.8	7.0	0.0	100
MgAl-CO ₃	1	—	51.8		13.2	35.6	3.0	94.3
	2	75	38.4	51.2	5.0	31.7	1.7	95.6
	3	64	33.3	52.0	4.3	26.5	2.5	92.6
	4	57	30.8	54.0	5.0	24.5	1.3	95.7
	5	51	28.6	56.1	5.7	21.1	1.8	93.8

^a Experimental conditions: $n(\text{Phenol}) : n(\text{DMC}) = 2 : 1$, $w(\text{cat.}) = 1.0\%$, time = 8 h; ^b corrected conversion: corrected by DMC conversion/recovery.

分离, 经 DMC 洗涤, 80 °C 干燥称重后, 投入下一次再使用, 结果见表 4. 由表 4 数据可以看出, ZnAl-CO₃ 循环 2 次后, 活性明显降低; 但 MgAl-CO₃ 在 5 次循环实验中, 活性一直较好. 因为催化剂颗粒较细, 每次回收过程有一定量的过滤损失, 按催化剂回收重量校正后的 MgAl-CO₃ 的 DMC 本征转化率基本保持稳定, 表现出优异的催化稳定性.

2.3 HTLC 催化活性、稳定性影响因素研究

在 2.1 节中我们对不同阳离子组合的 HTLC 的催化活性差异进行过分析. 为了进一步探讨影响 HTLC 催化活性、稳定性的因素, 及催化剂的失活原因, 我们对使用后的催化剂结构进行了表征. 回收后的催化剂的 XRD 分析见图 2.

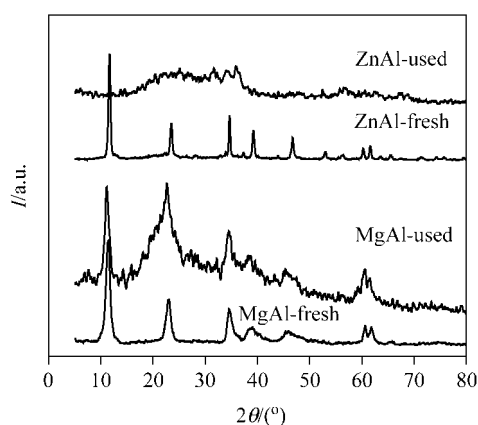


图 2 使用前后 MgAl, ZnAl-HT 的 XRD 图谱比较

Figure 2 Comparison of XRD patterns of fresh and used MgAl, ZnAl-HT

MgAl-used: after being used five times. ZnAl-used: After being used three times.

由回收催化剂的 XRD 图谱可以清楚看出, 使用 3 次后的 ZnAl-HT 已完全失去了层状结构特征, 使用 5 次后的 MgAl-HT 仍保持着明显的层状结构特征. 比较图 2 和表 4 数据, 层型结构的塌陷导致了催化活性的迅速丧失. 这个结果支持了 2.1 节的数据分析和讨论: HTLC 的表面 Lewis 酸强度对其催化活性有影响, 但不是决定 HTLC 催化性能的主要因素, HTLC 的层状结构形式是其在 DMC 与苯酚酯交换反应中具有优秀催化活性的决定性因素, HTLC 在反应条件下的结构稳定性决定了它们的催化稳定性.

HTLC 的结构稳定性取决于带正电的双金属氢氧化物层板结构的稳定性, 而电正性层板的稳定性取决于层板上数量居多的二价阳离子配位八面体的稳定性. 配位八面体中心阳离子 M²⁺ 的极化力增强, 导致 M—O 键的共价成分增加, 稳定的配位数下降. 如表 2 所示, Mg²⁺

的极化力(2.8)明显小于 Zn²⁺ 的极化力(3.3), 所以 Mg²⁺ 的固体通常是六配位的, 而 Zn²⁺ 的稳定化合物通常是四配位的, 这可能是 MgAl-HT 的结构稳定性好于 ZnAl-HT 的原因. 由此可见, 二价阳离子的性质对催化剂结构稳定性有着明显的影响.

催化剂的 TG-DTA 分析数据证实了回收催化剂的 XRD 测定结果和我们的分析. ZnAl, MgAl-HT 的 TG-DTA 分析结果分别见图 3, 图 4. 根据热分析结果, 可以清楚地看出 ZnAl, MgAl-HT 在结构稳定性上的差异.

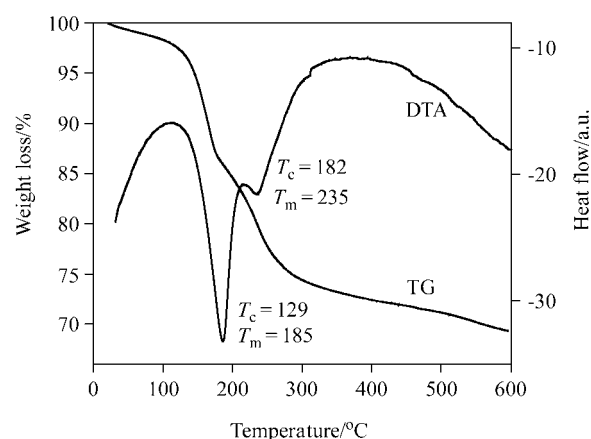


图 3 ZnAl-HT 的 TG-DTA 分析结果

Figure 3 Result of TG-DTA analysis of ZnAl-HT

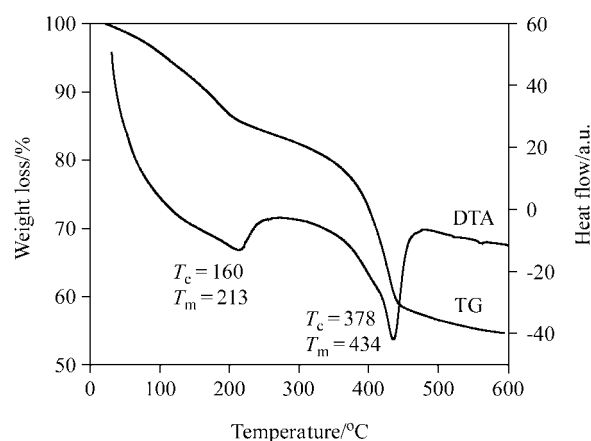


图 4 MgAl-HT 的 TG-DTA 分析结果

Figure 4 Result of TG-DTA analysis of MgAl-HT

HTLC 的热分解已进行了广泛的研究^[12]. 一般认为其分解过程经历二个典型的阶段: 失去层间水但层型结构仍保持, 脱除层板羟基和层间阴离子并伴随着层板结构的塌陷. 在本研究中, MgAl-HT 和 ZnAl-HT 的 TG-DTA 热分析结果均观察到二个明显的失重区, 但二者的二个失重区的位置和范围有较大的差异. 由图 3 的 DTA 曲线可以看出, ZnAl-HT 失去层间水过程开始于

129 °C, 最大失重在 185 °C; 脱除层板羟基的过程开始于 182 °C, 最大失重在 235 °C. 二个失重区部分重叠在一起, 形成一个连续的失重过程, 表现在 TG 曲线上近似为一个失重台阶. 在酯交换反应的适宜温度范围内 (180~185 °C), ZnAl-HT 即开始脱除其层板羟基, 并逐渐失去其层状结构. 而 MgAl-HT 的二个失重区, 由图 4 的 DTA 曲线可以看出, 是独立存在的, 对应的 TG 曲线也有二个明显的失重台阶. 脱除层板羟基的过程开始于 378 °C, 远远高于酯交换反应的反应温度区间.

由图 2 中回收 MgAl-HT 的 XRD 图谱可以看出, 衍射指标 c 较大的衍射峰均出现了宽化现象, 如衍射峰 (006) 的峰底明显向低角度位移. 我们认为这个现象提示在反应过程中可能存在阴离子交换行为, 使得部分层间距出现变化. 为了考察这个情况, 我们对 MgAl-HT 使用前后进行了红外光谱测定, 见图 5.

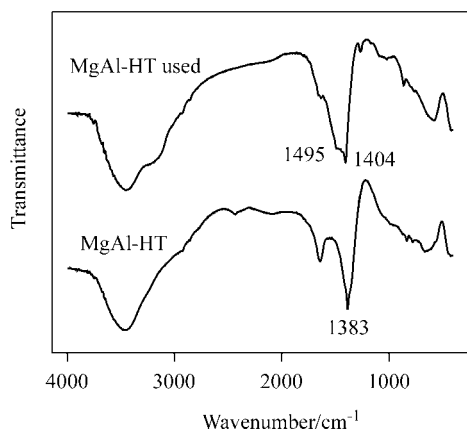


图 5 MgAl-HT 和回收 MgAl-HT 的红外光谱图
Figure 5 IR spectra of MgAl-HT and used MgAl-HT

比较使用前后 MgAl-HT 的红外光谱图可以发现: CO_3^{2-} ν_3 振动峰在使用后明显向高波数位移 (1383 → 1404 cm^{-1}); 使用前此峰为一较为对称的单峰, 而使用后有在 1495 cm^{-1} 处有一明显肩峰. 表明在使用后的 MgAl-HT 中, 层间 CO_3^{2-} 的排列对称性降低, 与层板间的结合力减弱, 并处于一个相对无序和自由的状态. 我们认为, 这与在反应过程中苯酚能进入层间, 并部分的以酚氧负离子形式停留在层间, 导致部分层间距增大有关. 回收 MgAl-HT 的红外光谱图上没有观察到苯环的特征吸收峰, 这可能是因为苯酚在催化剂的回收后处理过程中容易被重新洗脱所致.

2.4 MgAl-HT 与其它催化剂的比较

表 5 列出了 MgAl-HT 与近期文献报道催化效果较好的均相催化剂 (Entries 1, 2) 和固体催化剂 (Entries 3~5) 在酯交换合成 DPC 反应中催化性能的比较, 所有采用数据均为相关文献在其最优条件下的活性数据. 由表 5

可以看出, 在已报道的固体催化剂里 $\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 具有最好的 DPC 产率, 但它也存在着选择性太低, 寿命短等缺点. MgAl-HT 催化剂在催化活性、酯交换产物选择性二方面均与文献报道的均相催化剂^[6,7]接近, 明显好于 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的报道结果. 而与均相催化剂相比, MgAl-HT 则在分离和循环使用方面具有明显优势.

表 5 MgAl- CO_3 与其它催化剂的催化性能比较

Table 5 Comparison of catalytic performances between MgAl- CO_3 and some reported catalysts

Entry	Catalyst	Yield/%			Selectivity/% DPC+MPC	Times used	Ref.
		DPC	MPC	AN			
1	$\text{Sm}(\text{OTf})_3$	31.1	2.1	1.2	96.5	NA ^a	6
2	$\text{Bu}_2\text{SnO} + p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	20.8	39.4	Trace	~100	NA	7
3	$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	0.2	17.1	0.0	100	2	2
4	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	0.6	31.7	3.3	86.8	NA	3
5	$\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$	45.6	0.0	—	72	1	4
6	MgAl- CO_3	13.2	35.6	3.0	94.3	5	

^a NA: not available.

3 结论

用共沉淀法合成了 5 种不同阳离子组合的 HTLC, 测量了它们对 DMC 与苯酚酯交换反应的催化活性、使用寿命, 发现 MgAl- CO_3 不仅催化活性高、选择性好, 而且使用寿命长, 其催化性能明显优于文献报道的用于该酯交换反应的其它固体催化剂.

HTLC 的催化性能与组成的阳离子性质有关. 通过比较不同阳离子组合 HTLC 催化下的 DMC 转化率与不同阳离子的极化力, 发现 DMC 转化率与三价阳离子的极化力大小存在一定相关性; 二价阳离子的性质则对催化剂结构稳定性有着明显的影响, 进而影响到催化剂的使用寿命. 我们认为这是因为三价阳离子的性质影响 HTLC 层板的表面 Lewis 酸强度, 强 Lewis 酸性有利于促进酯交换反应; 二价阳离子的性质影响电正性层板上配位八面体的稳定性, 而 HTLC 的结构稳定性则取决于层板结构的稳定性.

通过对 ZnAl, MgAl-HT 使用前后的 XRD, TG-DTA 和 IR 分析, 发现催化剂失活的原因是因为其层状结构特征的丧失. 因此, 我们认为 HTLC 的层状结构形式是其具有高催化活性的关键因素, 在反应条件下的结构稳定性决定了它们的使用寿命.

References

- Du, Y.-B.; Evans, D. G.; Sun, P.; Duan, X. *Chemistry* **2000**, (5), 20 (in Chinese).

- (杜以波, Evans, D. G., 孙鹏, 段雪, 化学通报, **2000**, (5), 20.)
- 2 Fu, Z.-H.; Ono, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *118*, 293.
- 3 Kim, W. B.; Lee, J. S. *Catal. Lett.* **1999**, *59*, 83.
- 4 Zhou, W.-Q.; Zhao, X.-Q.; Wang, Y.-J.; Zhang, J.-Y. *Appl. Catal. A: General* **2004**, *260*, 19.
- 5 Fukuoka, S.; Tojo, M.; Kawamura, M. *US 5210268*, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *118*, P101661b].
- 6 Mei, F.-M.; Li, G.-X.; Nie, J.; Xu, H.-B. *J. Mol. Catal.* **2002**, *184*, 465.
- 7 Lee, H.; Kim, S. J.; Ahn, B. S.; Lee, W. K.; Kim, H. S. *Catal. Today* **2003**, *87*, 139.
- 8 Mei, F.-M.; Pei, Z.; Li, G.-X. *Org. Process Res. Dev.* **2004**, *8*(3), 372.
- 9 Frevel, L. K.; Rinn, H. W. *Anal. Chem.* **1953**, *25*(11), 1697.
- 10 Busca, G. *Catal. Today* **1998**, *41*, 191.
- 11 Feng, Y.-J.; Li, D.-Q.; Li, C.-X.; Wang, Z.-H.; Evans, D. G.; Duan, X. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*(1), 78 (in Chinese). (冯拥军, 李殿卿, 李春喜, 王子镐, Evans, D. G., 段雪, 化学学报, **2003**, *61*(1), 78.)
- 12 Li, L.; Zhang, C.-Y.; Jiao, Q.-Z.; Duan, X. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2001**, *17*(1), 113 (in Chinese). (李蕾, 张春英, 矫庆泽, 段雪, 无机化学学报, **2001**, *17*(1), 113.)

(A0410292 LU, Y. J.; FAN, Y. Y.)