

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 铁锆氧化物催化剂上苯酚和甲醇气相邻位烷基化反应

徐 磊 吴淑杰 张文祥 贾明君 刘 钢\*

(吉林大学化学学院, 长春 130021)

**摘要:** 采用共沉淀法制备了不同锆含量的铁锆氧化物催化剂, 考察了它们在苯酚和甲醇气相邻位烷基化反应中的催化性能. 结果表明, 铁锆两组分氧化物催化剂具有良好的催化活性和邻位选择性, Zr、Fe 摩尔比为 0.5/100 的催化剂上苯酚的转化率达到 99.2%, 主要产物邻甲酚和 2,6-二甲酚的选择性分别为 22.6% 和 77.0%, 随着反应温度的提高, 2,6-二甲酚的选择性增加. 铁锆氧化物表面存在的相对较强的酸碱中心可能是获得较高苯酚转化率和 2,6-二甲酚选择性的主要原因.

**关键词:** 苯酚; 甲醇; 邻位烷基化; 邻甲酚; 2,6-二甲酚

**中图分类号:** O643

## Vapour Phase *ortho*-Selective Alkylation of Phenol with Methanol over Fe-Zr Oxide Catalysts

XU Lei WU Shu-Jie ZHANG Wen-Xiang JIA Ming-Jun LIU Gang\*

(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, P. R. China)

**Abstract:** Fe-Zr oxides with different Zr/Fe molar ratios were prepared by a co-precipitation method and used as catalysts for the vapor phase *ortho*-selective alkylation of phenol with methanol. Results showed that the Fe-Zr oxide catalysts had relatively high activity and *ortho*-selectivity. Among them, the sample with  $n_{\text{Zr}}/n_{\text{Fe}}=0.5/100$  exhibited the highest activity (99.2% phenol conversion) with a selectivity of 22.6% to *o*-cresol and 77.0% to 2,6-xyleneol. An increase in reaction temperature could further improve selectivity for 2,6-xyleneol. The presence of relatively strong acid-base sites may be responsible for the high phenol conversion and the high 2,6-xyleneol selectivity.

**Key Words:** Phenol; Methanol; *ortho*-Selective alkylation; *o*-Cresol; 2,6-Xyleneol

苯酚和甲醇气相邻位烷基化反应一直受到广泛关注, 它的主要产物邻甲酚和 2,6-二甲酚是生产香料、染料、抗氧化剂、酚醛树脂和聚苯醚树脂等的中间体, 市场需求量很大<sup>[1,2]</sup>. 在这个反应中, 目前已尝试的催化剂体系包括分子筛催化剂、金属氧化物催化剂和水滑石催化剂等<sup>[3-11]</sup>, 然而在大多数催化剂上, 苯酚和甲醇在生成邻位烷基化产物的同时, 也易生成 *O*-烷基化产物及其它副产物, 影响产物的选择性; 另外, 有些催化剂表面易出现积炭和结焦现象, 导致催化剂活性下降<sup>[12-14]</sup>.

近期文献报道<sup>[15-21]</sup>, 一些以铁系元素(Fe、Co、Ni)为主要成分的尖晶石型氧化物催化剂(如  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  和铬酸钴)对苯酚和甲醇气相邻位烷基化反应表现出较高的活性, 邻位烷基化的总选择性(邻甲酚和 2,6-二甲酚选择性之和)可以达到 94% 左右. 此外, 一种以  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  为主体,  $\text{GeO}_2$  或  $\text{SnO}_2$  为助剂的二元氧化物催化剂也表现出较好的邻位烷基化选择性, 与工业上普遍采用的  $\text{MgO}$  体系催化剂相比, 反应温度可降低 100 K 左右<sup>[22]</sup>. 目前, 有关这些铁系催化剂上苯酚和甲醇邻位烷基化反应性能及

Received: August 25, 2008; Revised: November 4, 2008; Published on Web: December 16, 2008.

\*Corresponding author. Email: lgang@jlu.edu.cn; Tel: +86431-85155390.

教育部博士点基金(20040183003)及国家自然科学基金(20773050)资助项目

催化作用机制等问题的研究已引起人们广泛兴趣.

本文采用共沉淀法制备了一系列不同锆含量的铁锆氧化物催化剂,并用于苯酚和甲醇气相邻位烷基化反应,考察了 Zr/Fe 比、质量空速和反应温度对催化剂催化性能的影响,结合 X 射线衍射(XRD)、N<sub>2</sub> 吸附和程序升温脱附(TPD)等手段,对催化剂的结构和表面性质与反应性能之间的关系进行了研究.

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

硝酸铁 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(分析纯);硝酸氧锆 ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(分析纯,辽宁省医药经贸公司试剂厂);氨水 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O(25%,分析纯).

### 1.2 催化剂制备

不同锆含量的铁锆氧化物催化剂采用共沉淀法制备.将一定量的硝酸铁和硝酸氧锆溶于 150 mL 水中,搅拌条件下,采用质量分数为 10% 的稀氨水调节 pH 值至 9.0,继续搅拌 5 h,经过滤、洗涤后于 393 K 烘箱中干燥 12 h,然后在马弗炉中于 723 K 下焙烧 5 h,制得铁锆氧化物催化剂,记为 Fe-Zr-O.所制备样品的 Zr/Fe 摩尔比分别为 0.1/100、0.2/100、0.5/100、1.0/100 和 2.0/100.

### 1.3 催化剂的表征

XRD 分析采用日本 Shimadzu 公司的 Lab 6000 型 X 射线衍射仪, Cu K<sub>α</sub> 靶,管电压为 30 kV,管电流为 40 mA. N<sub>2</sub> 吸附实验在美国 Micromeritics ASAP 2010 型微孔测量仪上进行,573 K 脱气 12 h,液氮温度下吸附;感应耦合等离子体(ICP)测试在美国 PERKIN ELMER 公司的 Emission Spectrometer

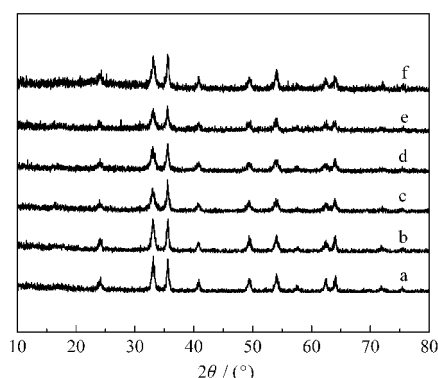


图 1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a)及不同 Zr/Fe 比的 Fe-Zr-O 催化剂(b-f)的粉末 XRD 图

Fig.1 Powder XRD patterns of catalysts Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) and Fe-Zr-O with different Zr/Fe molar ratios (b-f)

*n<sub>Zr</sub>/n<sub>Fe</sub>*: (b) 0.1/100, (c) 0.2/100, (d) 0.5/100, (e) 1.0/100, (f) 2.0/100

上进行; NH<sub>3</sub>-TPD 和 CO<sub>2</sub>-TPD 在自制的装置上测试,以氦气作为载气,热导检测器(TCD)检测;将 100 mg 催化剂在氦气气氛中预处理 1 h,于 323 K 下吸附 NH<sub>3</sub> 气(或 CO<sub>2</sub>)30 min,并在该温度下将物理吸附的 NH<sub>3</sub> 气(或 CO<sub>2</sub>)吹扫干净,在氦气流中以 10 K·min<sup>-1</sup> 的升温速率进行脱附.

### 1.4 催化反应评价

反应在固定床流动反应器上进行(苯酚与甲醇的摩尔比(*n*(phenol):*n*(methanol))为 1:5),催化剂用量为 0.8 g(40-60 目),在一定的质量空速和反应温度下进行反应.反应前在氮气气氛下以 10 K·min<sup>-1</sup> 的升温速率升至反应温度,吹扫 1 h,反应物通过微量进样泵由石英玻璃管反应器(直径为 0.8 cm,长为 40 cm)上端注入,气化后通过催化剂床层反应.反应产物采用日本 Shimadzu 公司的 GC-8A 气相色谱仪分析,HP-5 毛细管柱,火焰离子化检测器(FID)检测,苯酚的转化率、产物选择性及收率以苯酚为基准物,外标并结合归一法进行计算<sup>[14]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 铁锆氧化物催化剂的表征

图 1 为共沉淀法制备的氧化铁和铁锆氧化物催化剂的 XRD 谱图.由图 1 可见,所制备氧化铁样品具有 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征衍射峰<sup>[13]</sup>.加入少量锆后,样品的特征衍射峰没有发生明显变化,这可能是由于引入锆的量相对较低,没有对氧化铁物种的晶相结构产生较大影响.

表 1 列出了氮吸附实验测得的比表面、孔径、孔径和 ICP 测试结果.由表可见,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的比表面积和孔径最小(分别为 55 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 和 0.18 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>);加入少量锆(*n<sub>Zr</sub>/n<sub>Fe</sub>* ≤ 1.0/100),样品的比表面积没有明显变化,孔径略有增大;当锆量增加至 *n<sub>Zr</sub>/n<sub>Fe</sub>* = 2.0/100 时,样品的比表面和孔径显著提高,分别为 102 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 和 0.31 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. ICP 结果显示,焙烧后各样

表 1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及不同 Zr/Fe 比 Fe-Zr-O 催化剂的结构参数  
Table 1 Selected structural data for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe-Zr-O catalyst samples

Sample	<i>n<sub>Zr</sub>/n<sub>Fe</sub></i>	<i>n<sub>Zr</sub>/n<sub>Fe</sub></i> <sup>a</sup>	<i>S<sub>BET</sub></i> /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	<i>V<sub>por</sub></i> /(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	<i>D<sub>por</sub></i> /nm
1	0.0/100	-	55	0.18	14.3
2	0.1/100	1.07×10 <sup>-3</sup>	56	0.24	11.8
3	0.2/100	1.95×10 <sup>-3</sup>	57	0.22	12.5
4	0.5/100	5.30×10 <sup>-3</sup>	57	0.23	9.0
5	1.0/100	1.06×10 <sup>-2</sup>	59	0.24	10.4
6	2.0/100	2.10×10 <sup>-2</sup>	102	0.31	8.0

<sup>a</sup> measured by ICP (inductively coupled plasma) chemical analysis

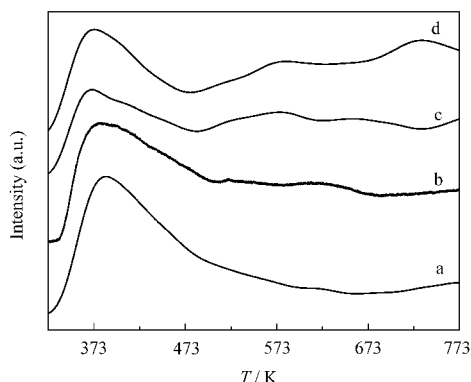


图2  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (a)及不同 Zr/Fe 比的 Fe-Zr-O (b-d)催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图

Fig.2  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of catalysts  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (a) and Fe-Zr-O with different Zr/Fe molar ratios (b-d)

$n_{\text{Zr}}/n_{\text{Fe}}$ : (b) 0.2/100, (c) 0.5/100, (d) 2.0/100

品的锆、铁摩尔比与合成时的投料比相近,表明制备过程中锆、铁元素没有明显流失。

图2为各样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图。可以看出,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  样品仅在中心位于 383 K 左右有一个  $\text{NH}_3$  的脱附峰出现,表明样品表面存在大量的弱酸中心。加入少量 Zr 后,样品除了在 383 K 左右出现的脱附峰外,还在 563 和 643 K 左右出现两个相对较弱的脱附信号,说明样品表面同时存在弱酸中心和一定量的中等强度酸中心;当 Zr 量进一步增加,高温脱附信号增强且略向高温移动,表示样品表面中等强度酸中心的数量增加,强度略有增大;当 Zr 量增加至  $n_{\text{Zr}}/n_{\text{Fe}}=2.0/100$  时,样品在 728 K 附近出现一个较大的脱附峰,说明样品表面存在较强的酸中心。

图3为各样品的  $\text{CO}_2$ -TPD 谱图。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  样品仅在中心位于 388 K 左右有一个  $\text{CO}_2$  的脱附峰出现,表明样品表面存在大量的弱碱中心。加入少量 Zr 后,样品在 533 K 附近出现一个新的脱附信号,表明样品表面同时存在一定量中等强度碱中心;当 Zr 量进一步增加,高温脱附信号增强且向高温移

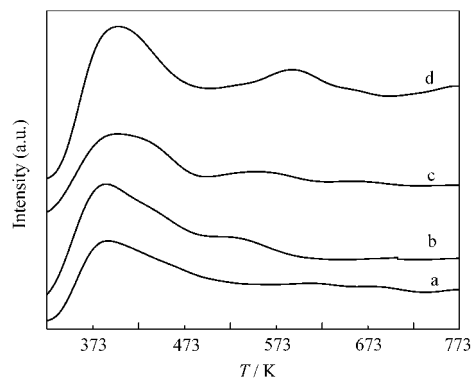


图3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (a)及不同 Zr/Fe 比的 Fe-Zr-O (b-d)催化剂的  $\text{CO}_2$ -TPD 谱图

Fig.3  $\text{CO}_2$ -TPD profiles of catalysts  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (a) and Fe-Zr-O with different Zr/Fe molar ratios (b-d)

$n_{\text{Zr}}/n_{\text{Fe}}$ : (b) 0.2/100, (c) 0.5/100, (d) 2.0/100

动,说明样品表面中等强度碱中心的数量增加,强度增大;当 Zr 量增加至  $n_{\text{Zr}}/n_{\text{Fe}}=2.0/100$  时,高温脱附信号中心移至 583 K,表明样品表面碱中心的强度进一步增大。

以上结果表明,Zr 的引入使样品表面出现相对较强的酸中心和碱中心,这些酸碱中心的数量和强度随 Zr 量的增加而增大。

## 2.2 催化剂的性能

表2列出了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和 Fe-Zr-O 氧化物催化剂上苯酚和甲醇气相邻位烷基化反应结果。在反应温度为 633 K 条件下,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  催化剂上苯酚的转化率为 43.2%,邻甲酚的选择性为 84.3%,2,6-二甲酚选择性为 11.1%;少量 Zr 加入后( $n_{\text{Zr}}/n_{\text{Fe}}=0.1/100$ ),苯酚的转化率迅速增加至 98.2%,邻甲酚的选择性降低至 25.3%,2,6-二甲酚选择性显著提高至 69.2%;当  $n_{\text{Zr}}/n_{\text{Fe}}=0.5/100$  时,苯酚的转化率和 2,6-二甲酚选择性达到最高,分别为 99.2%和 77.0%,邻位烷基化总选择性(邻甲酚和 2,6-二甲酚选择性之和)达到 99.6%,这些指标明显优于文献报道的结果<sup>[15-21]</sup>;Zr 量进一

表2 氧化铁和铁锆氧化物催化剂上苯酚和甲醇的烷基化反应性能

Table 2 Catalytic properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and Fe-Zr-O samples with different Zr/Fe ratios<sup>a</sup>

Sample	$n_{\text{Zr}}/n_{\text{Fe}}$	Phenol conversion (%)	Product selectivity (%)				Yield (%)	
			<i>o</i> -cresol	2,6-xyleneol	anisole	others <sup>b</sup>	<i>o</i> -cresol	2,6-xyleneol
1	0.0/100	43.2	84.3	11.1	0.1	4.5	36.4	4.8
2	0.1/100	98.2	25.3	69.2	0.1	5.4	24.8	67.9
3	0.2/100	98.5	23.0	73.1	0.1	3.8	22.7	72.0
4	0.5/100	99.2	22.6	77.0	0.1	0.3	22.4	76.4
5	1.0/100	98.9	30.3	65.1	0.1	4.5	30.0	64.4
6	2.0/100	96.3	35.6	61.2	0.1	3.1	34.3	56.9

<sup>a</sup>reaction conditions:  $m_{\text{cat}}=0.8$  g;  $n(\text{phenol})/n(\text{methanol})=1/5$ ; WHSV (weight hourly space velocity)= $0.336$  h<sup>-1</sup>; reaction temperature: 633 K; nitrogen flow rate:  $3.2$  mL·min<sup>-1</sup>; reaction time: 9–10 h. <sup>b</sup>Other side products include alkyl phenols.

表 3 不同反应温度下铁锆氧化物催化剂的反应性能

Table 3 Catalytic properties of Fe-Zr-O sample at different reaction temperatures<sup>a</sup>

T/K	Phenol conversion (%)	Product selectivity (%)				Yield (%)	
		<i>o</i> -cresol	2,6-xyleneol	anisole	others <sup>b</sup>	<i>o</i> -cresol	2,6-xyleneol
633	99.2	22.6	77.0	0.1	0.3	22.4	76.4
653	99.4	17.3	77.8	0.1	4.8	17.2	77.3
673	99.7	15.7	80.6	0.0	3.7	15.7	80.4

<sup>a</sup> $n_{Zr}/n_{Fe}=0.5/100$ ; reaction conditions:  $m_{cat}=0.8$  g;  $n(\text{phenol})/n(\text{methanol})=1/5$ ;  $WHSV=0.336$  h<sup>-1</sup>; nitrogen flow rate: 3.2 mL·min<sup>-1</sup>; reaction time: 9–10 h; <sup>b</sup>Other side products include alkyl phenols.

步增加, 苯酚的转化率和 2,6-二甲酚选择性略有降低. 以上结果说明, 少量锆的引入有利于提高催化剂活性和 2,6-二甲酚选择性.

表 3 给出了 Zr/Fe 摩尔比为 0.5/100 的 Fe-Zr-O 样品上反应温度对催化剂性能的影响. 随着反应温度的升高, 苯酚的转化率仍保持在 99% 以上, 邻甲酚的选择性降低, 2,6-二甲酚的选择性增加; 当反应温度为 673 K 时, 邻甲酚的选择性为 15.7%, 2,6-二甲酚的选择性增加到 80.6%. 由此可见, 较高的反应温度更有利于 2,6-二甲酚的生成.

图 4 给出了质量空速对苯酚和甲醇气相邻位烷基化反应性能的影响. 随着质量空速的增加, 苯酚的转化率略有降低, 邻甲酚的选择性明显增加, 而 2,6-二甲酚的选择性降低, 主要副产物苯甲醚的选择性保持较低水平. 由此可知, 降低质量空速有利于提高苯酚的转化率和 2,6-二甲酚的选择性, 降低邻甲酚的选择性. 根据产物选择性随转化率变化的趋势可以推测, 2,6-二甲酚主要是由邻甲酚进行连续反应获得的, 这与文献结果<sup>[14]</sup>以及我们前期工作的结果<sup>[21,23]</sup>相一致. 在反应考察的 42 h 内(见图 5),

苯酚的转化率均保持在 98% 以上; 主要产物邻甲酚和 2,6-二甲酚的总选择性在 96% 以上, 显示出较高的活性和稳定性.

苯酚和甲醇气相邻位烷基化反应属于酸碱催化反应, 催化剂表面酸碱性质是影响反应性能的重要因素. 从 NH<sub>3</sub>-TPD 和 CO<sub>2</sub>-TPD 结果看, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上只存在弱酸和弱碱中心, 而 Fe-Zr-O 表面同时存在一定量的中等强度的酸中心和碱中心. 从反应结果来看, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的主要产物是邻甲酚, 2,6-二甲酚的选择性相对较低; 而 Fe-Zr-O 催化剂上苯酚的转化率和 2,6-二甲酚的选择性显著提高, 邻甲酚的选择性明显降低. 文献[15,16,19]研究表明, 铁系氧化物催化剂(如 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)上, 苯酚主要以立式方式与 L 酸中心结合形成酚盐负离子, 甲醇与苯酚邻近的碱性位上的质子相结合形成碳正离子, 进攻苯酚的邻位. 综合这些结果, 我们认为弱酸弱碱中心是苯酚邻位烷基化生成邻甲酚的主要活性中心; 而 Fe-Zr-O 催化剂上相对较强的酸碱中心更利于苯酚的活化和 2,6-二甲酚的选择性的提高.

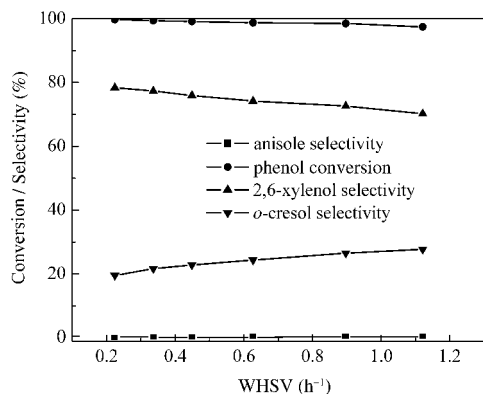


图 4 质量空速对 Fe-Zr-O 催化剂性能的影响

Fig.4 Effect of WHSV on phenol conversion and product selectivity over Fe-Zr-O sample

$n_{Zr}/n_{Fe}=0.5/100$ ; reaction conditions:  $m_{cat}=0.8$  g;  $n(\text{phenol})/n(\text{methanol})=1/5$ ; reaction temperature: 633 K; nitrogen flow rate: 3.2 mL·min<sup>-1</sup>; reaction time: 9–10 h

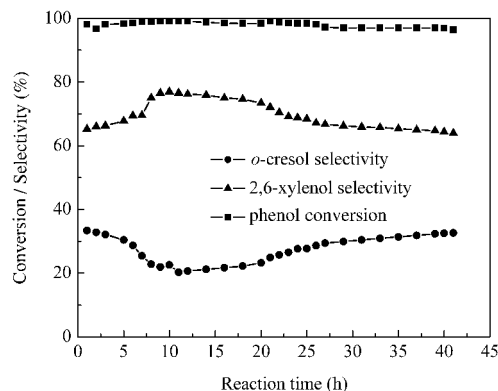


图 5 反应时间对 Fe-Zr-O 催化剂性能的影响

Fig.5 Effect of reaction time on phenol conversion and product selectivity over Fe-Zr-O sample

$n_{Zr}/n_{Fe}=0.5/100$ ; reaction conditions:  $m_{cat}=0.8$  g;  $n(\text{phenol})/n(\text{methanol})=1/5$ ;  $WHSV=0.336$  h<sup>-1</sup>; reaction temperature: 633 K; nitrogen flow rate: 3.2 mL·min<sup>-1</sup>

### 3 结 论

采用共沉淀法制备的铁铬氧化物催化剂在苯酚和甲醇气相邻位烷基化反应中表现出良好的催化性能, 苯酚的转化率最高可达 99.2%, 邻位总选择性在 95% 以上, 其中 2,6-二甲酚的选择性较高, 这可能与铁铬氧化物表面存在相对较强的酸碱中心有关。

### References

- 1 Wang, Y. L.; Zhang, W. X.; Zhu, X. M.; Zheng, Y. C.; Jia, M. J.; Jiang, D. Z. *J. Natural Sci. Heilongjiang Univ.*, **2006**, **23**(2): 150 [王艳力, 张文祥, 朱小梅, 郑艳春, 贾明君, 蒋大振. 黑龙江大学自然科学学报, **2006**, **23**(2): 150]
- 2 Liu, Z. L.; Wang, X. G. *Chemical Technology Market*, **1999**, **10**: 10 [刘智凌, 王晓光. 化工科技市场, **1999**, **10**: 10]
- 3 Tanabe, K.; Hattori, H.; Sumiyoshi, T.; Tamaru, K.; Kondo, T. *J. Catal.*, **1978**, **53**: 1
- 4 Bhattacharyya, K. G.; Talukdar, A. K.; Das, P.; Sivasanker, S. *J. Mol. Catal. A*, **2003**, **197**: 255
- 5 Sato, S.; Koizumi, K.; Nozaki, F. *Appl. Catal. A*, **1995**, **133**: L7
- 6 Sato, S.; Koizumi, K.; Nozaki, F. *J. Catal.*, **1998**, **178**: 264
- 7 Gandhe, A. R.; Fernandes, J. B.; Varma, S.; Gupta, N. M. *J. Mol. Catal. A*, **2005**, **238**: 63
- 8 Velu, S.; Swamy, C. S. *Appl. Catal. A*, **1994**, **119**: 241
- 9 Velu, S.; Swamy, C. S. *Appl. Catal. A*, **1996**, **145**: 141
- 10 Choi, W. C.; Kim, J. S.; Lee, T. H.; Woo, S. I. *Catal. Today*, **2000**, **63**: 229
- 11 Jansang, B.; Nanok, T.; Limtrakul, J. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**: 540
- 12 Santacesaria, E.; Grasso, D.; Gelosa, D. *Appl. Catal.*, **1990**, **64**: 83
- 13 Chantal, P. D.; Kaliaguine, S.; Grandmaison, J. L. *Appl. Catal.*, **1985**, **18**: 133
- 14 Sad, M. E.; Padro, C. L.; Apesteguia, C. R. *Catal. Today*, **2008**, **133-135**: 720
- 15 Sreekumar, K.; Sugunan, S. *Appl. Catal. A*, **2002**, **230**: 245
- 16 Sreekumar, K.; Sugunan, S. *J. Mol. Catal. A*, **2002**, **185**: 259
- 17 Mathew, T.; Tope, B. B.; Shiju, N. R.; Hegde, S. G.; Rao, B. S.; Gopinath, C. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, **4**: 4260
- 18 Mathew, T.; Shylesh, S.; Devassy, B. M.; Vijayaraj, M.; Satyanarayana, C. V. V.; Rao, B. S.; Gopinath, C. S. *Appl. Catal. A*, **2004**, **273**: 35
- 19 Mathew, T.; Vijayaraj, M.; Pai, S.; Tope, B. B.; Hegde, S. G.; Rao, B. S.; Gopinath, C. S. *J. Catal.*, **2004**, **227**: 175
- 20 Lazar, K.; Mathew, T.; Koppary, Z.; Megyen, J.; Samuel, V.; Mirajkar, S. P.; Rao, B. S.; Gucci, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, **4**: 3530
- 21 Wang, Y.; Zhou, Z.; Jia, M.; Zhu, X.; Zhang, W.; Jiang, D. *Catal. Lett.*, **2005**, **104**: 67
- 22 Zhang, H. S.; Xie, G. G.; Qian, M.; Zheng, S. A. *J. Fudan Univ. (Natural Science)*, **1992**, **31**(4): 456 [张红昇, 谢关根, 钱敏, 郑绳安. 复旦学报(自然科学版), **1992**, **31**(4): 456]
- 23 Wang, Y. L.; Liu, G.; Jia, M. J.; Zhu, X. M.; Zou, X. J.; Zhang, W. X.; Jiang, D. Z. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2006**, **27**(12): 2376 [王艳力, 刘钢, 贾明君, 朱小梅, 邹秀晶, 张文祥, 蒋大振. 高等学校化学学报, **2006**, **27**(12): 2376]