

Mo-HMS 的制备及其催化丙烯液相环氧化反应性能

苗永霞*, 杨新丽, 郭丽红

河南工业大学化学化工学院, 河南郑州 450001

摘要: 采用一步水热法合成了 Mo-HMS 催化剂, 并用 X 射线衍射、N₂ 吸附-脱附、透射电镜、激光拉曼光谱和紫外-可见光谱对催化剂的结构及表面钼物种进行了表征. 结果表明, 一步水热法可将 Mo 物种引入 HMS 载体中, 而不破坏分子筛孔道结构, Mo 物种在载体表面呈多种分布状态, 包括单核的钼物种、聚集状态的多聚钼酸根离子 (如 Mo₇O₂₄⁶⁻) 和晶相 MoO₃. 与浸渍法制备的 MoO₃/HMS 及溶胶-凝胶法制备的 MoO₃/SiO₂ 相比, 一步法可以使催化剂中 MoO₃ 晶相的含量分别下降 39% 和 61%, 在丙烯与异丙苯过氧化氢的环氧化反应中, Mo-HMS 表现出最佳的催化性能. 这可归结于 Mo-HMS 中 Mo 物种较高的分散度.

关键词: 钼; HMS 分子筛; 丙烯; 环氧化; 异丙苯过氧化氢

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2011-10-21. 接受日期: 2011-11-15.

*通讯联系人. 电话: (0371)67756718; 传真: (0371)67756728; 电子信箱: renamiao@163.com

基金来源: 国家自然科学基金 (20903035); 河南工业大学博士基金 (2009BS049).

Synthesis of Mo-HMS and Its Catalytic Performance in Liquid Epoxidation of Propylene

MIAO Yongxia*, YANG Xinli, GUO Lihong

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, Henan, China

Abstract: Mo-HMS was synthesized by a one-step hydrothermal method. Its structure and surface molybdenum species were characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption, transmission electron microscopy, laser-Raman spectroscopy, and UV-Vis spectroscopy. The results show that introducing molybdenum species into HMS does not destroy the structure of HMS zeolite. There are three molybdenum species such as the isolated molybdenum species, polymolybdate species, and little crystalline MoO₃ existing in the HMS support. Compared with impregnated MoO₃/HMS and sol-gel MoO₃/SiO₂, the one-step method can lead to the decrease of crystalline MoO₃ content by 39% and 61%, respectively. In the epoxidation of propylene with cumene hydroperoxide, the catalytic performance of Mo-HMS is better than that of MoO₃/HMS and MoO₃/SiO₂, which is due to the higher dispersion of molybdenum species in Mo-HMS.

Key words: molybdenum; HMS zeolite; propylene; epoxidation; cumene hydroperoxide

Received 21 October 2011. Accepted 15 November 2011.

*Corresponding author. Tel: +86-371-67756718; Fax: +86-371-67756728; E-mail: renamiao@163.com

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20903035) and the Special Foundation for Doctor of Henan University of Technology (2009BS049).

在丙烯衍生物中环氧丙烷 (PO) 产量仅次于聚丙烯和丙烯腈. 由于环氧丙烷具有张力很大的氧环, 化学性质活泼, 不仅可以生产聚氨酯泡沫用的聚醚树脂, 而且还可以生产聚氨酯弹性体及用途广泛的丙二醇及非离子表面活性剂、油田破乳剂等. 我国 PO 的需求在下游衍生物强劲拉动下快速增长, 其消

费量从 1991 年仅 5 万吨扩展到 2005 年的 64.8 万吨, 年均增长率高达 20%; 2012 年 PO 总需求量将突破 150 万吨. 目前, 工业上生产 PO 的方法主要有氯醇法和 Halcon 法 (间接氧化法). 1999 年时, 这两种工艺的生产能力基本上各占一半. 由于氯醇法对环境污染严重, 近年来新建生产厂以间接氧化法为

主。传统的间接氧化法工艺主要有异丁烷法(即 PO-TBA 工艺)和乙苯法(通常叫 PO-SM 工艺)。这两种工艺均生成大量的联产品苯乙烯或叔丁醇(其体积是 PO 的 3 倍多),经济效益受到联产品市场的制约。2003 年,日本住友公司开发了异丙苯过氧化氢(CHP)氧化丙烯生产 PO 的工艺^[1]。其中,CHP 由异丙苯氧化而来,环氧化过程中生成的醇在催化剂的作用下还原为异丙苯,构成原料的循环利用,克服了传统间接氧化法工艺受联产品市场制约的不利因素。

钼的配合物是一类重要的烯烃环氧化催化材料,已成功应用于 Halcon 法工艺^[2];人们对配合物的合成、配体及催化性能进行了广泛的研究^[3–7];但作为均相催化剂受限于其分离回收不便,因而近年来均相催化剂的固载化成为研究的热点^[8–11]。固载化是将 Mo 配合物通过共价键键合在合适的载体(比如无机材料^[12]、高分子材料^[13]、离子液体^[14,15]、碳材料^[16]等)上,从而实现 Mo 配合物催化剂的有效分离。但由于 Mo 配合物很不稳定,其合成困难、不易保存、且成本昂贵,因而应用受限。因此,本课题组开发了多相的 MoO₃/SiO₂ 催化剂,在 CHP 环氧化丙烯的反应中表现出较高的催化活性^[17,18]。介孔材料具有中孔孔道和较大的比表面积,所以本文采用介孔硅基材料负载 MoO₃ 基催化剂,并用于丙烯与 CHP 环氧化反应中。

Brégeault 课题组^[19,20]研究了含 d^0 过渡金属(包括 Mo, W, Re)的介孔分子筛的合成,指出采用过渡金属过氧合成路线有利于过渡金属进入介孔分子筛,提高它在载体表面的分散度;并将所合成的 Mo-MCM-41 用于环己烯与叔丁基过氧化氢(TBHP)的环氧化反应^[21]。该课题组还研究了含 Mo 的 SBA-15 分子筛的合成中复合模板剂(三嵌段共聚物 P123 和十六烷基三甲基氯化铵 CTMACl)的用量对分子筛中 Mo 的引入量及 SBA-15 结构的影响。结果发现,当 $n(\text{P123})/n(\text{CTMACl}) = 0.5$ 时,Mo 的引入量最多,同时可以保持完整的 SBA-15 介孔结构;并将其应用于环辛烯与 TBHP 的反应^[22]。Melero 等^[23]以非离子表面活性剂为模板剂合成了 Mo-SBA-15,并研究了它在辛烯环氧化反应中的催化性能。在这些研究中,一般选择环辛烯、环己烯、带支链的大分子环烯烃等作为反应底物,这些烯烃

都比较容易插入氧生成环氧物种。其中有些(比如环辛烯)甚至可以被空气氧化生成环氧化物,而很少将这类催化剂用于丙烯液相环氧化反应中。因此,本文选用合成条件温和的 HMS 为载体,采用一步水热法合成 Mo-HMS,并将其应用于丙烯与 CHP 的环氧化反应。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 5.04 g 十二胺, 53.3 ml 蒸馏水, 33.6 ml 乙醇和 2 ml 盐酸溶液(2 mol/L)混合搅拌至澄清,然后快速滴加 23 ml 正硅酸乙酯(TEOS)和 20 ml 乙醇的混合溶液,以及一定量的钼酸铵水溶液(0.2 mol/L),搅拌 15 min 后,室温静置 18 h。白色沉淀经过滤、干燥后,以 2 °C/min 的升温速率升至 550 °C 焙烧 5 h,从而制得不同负载量的催化剂,记作 Mo-HMS(n),其中 n 代表浆料中的 Mo/Si 摩尔比。同法不加钼酸铵水溶液时所制样品即为纯硅 HMS 分子筛。

采用钼酸铵水溶液浸渍制备 4%MoO₃/HMS。参照文献^[17]采用溶胶-凝胶法合成 4%MoO₃/SiO₂。

1.2 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)表征在 Rigaku D/max-2550VB/PC 型 X 射线衍射仪上进行。Cu K_{α} 射线源,电压 40 kV,电流 100 mA。样品经磨细、压片后进行测试。激光拉曼(Laser-Raman)光谱在 Renishaw Raman 型光谱仪上测试,采用 $\lambda = 514 \text{ nm}$ Ar⁺为激发光源。紫外-可见光(UV-Vis)光谱用 Varian Cary 500 型紫外仪进行测试,以 BaSO₄ 为参比,扫描范围 $\lambda = 200\sim 800 \text{ nm}$ 。N₂ 吸附-脱附在 Quantachrome NovaWin2 型吸附仪上进行,样品经高温预处理后在 -196 °C 下测试。比表面积采用 BET 方程进行计算;孔径分布根据脱附曲线采用 BJH 模型计算。样品的形貌在 Joel JEM 2010 型透射电镜(TEM)上测试。催化剂中 Mo 含量采用 TJA IRIS 1000 型电感耦合等离子体发射(ICP)光谱仪进行检测,样品用氢氟酸和盐酸处理。

1.3 催化剂的评价

取 10 ml 的 CHP, 20 ml 叔丁醇和 0.2 g 催化剂加入到不锈钢反应釜中,并在 6 °C 下通入丙烯气体,待压力达到 0.6 MPa 后放入油浴中加热至 80 °C,釜

内压力随之升至 2.2 MPa, 在该温度下反应 4 h. 待反应结束后, 将反应釜放到冰水中冷却后开釜, 反应产物经离心分离后进行分析.

液相中 PO 浓度用 PerkinElmer Clarus 500 型气相色谱仪进行分析. 色谱柱固定液 AE.PEG-20M (30 m × 0.32 mm × 0.33 μm), N₂ 为载气 (流速 0.7 ml/min), 进样器温度 180 °C, FID 检测器温度 250 °C, 柱温于 50 °C 维持 8 min 后, 以 20 °C/min 升至 180 °C 恒温. 采用间接碘量法测定 CHP 的浓度.

2 结果与讨论

2.1 Mo-HMS 的结构和形貌

图 1 是一步法合成的 Mo-HMS 样品的小角 XRD 谱. 可以看出, 各样品均在 $2\theta = 2^\circ$ 附近出现了 HMS(100) 晶面的特征衍射峰. 与纯硅 HMS 相比, 该衍射峰均向小角度方向偏移, 且随着原料中 Mo 含量的增加, 峰值呈递减趋势. 这是由于 Mo 的嵌入引起晶面间距扩大所致.

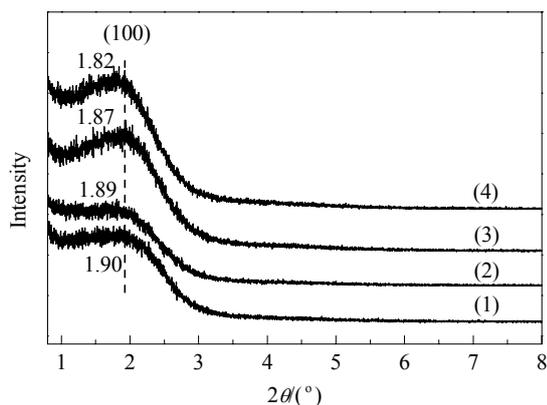


图 1 各 Mo-HMS 样品的小角 XRD 谱

Fig. 1. Small-angle XRD patterns of the Mo-HMS samples. (1) Mo-HMS(0.018); (2) Mo-HMS(0.037); (3) Mo-HMS(0.056); (4) Mo-HMS(0.077). The number after the sample means the Mo/Si ratio in the synthesis solution.

采用 N₂ 吸附-脱附法测量 Mo-HMS 样品的孔结构, 结果表明, 各 Mo-HMS 样品的吸附-脱附等温线相类似. 其中 Mo-HMS(0.077) 的吸附-脱附等温线示于图 2. 可以看出, 在 $p/p_0 = 0.34$ 附近出现拐点, 说明所制样品具有规则的介孔结构.

表 1 为纯硅 HMS 和 Mo-HMS 样品的结构性质. 由表可见, 纯硅 HMS 的比表面积、孔体积和平均孔径分别为 1150 m²/g, 1.0 cm³/g 和 3.8 nm, 掺杂

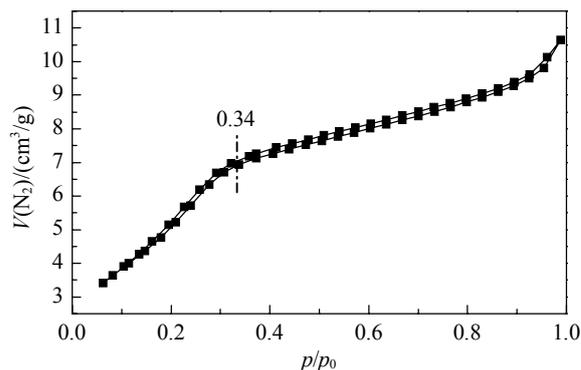


图 2 Mo-HMS(0.077) 的吸附等温线

Fig. 2. N₂ adsorption/desorption isotherms of Mo-HMS(0.077).

表 1 HMS 和 Mo-HMS 样品的结构性质

Table 1 Physico-chemical parameters of HMS and Mo-HMS samples

Sample	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore diameter (nm)
HMS	1150	1.0	3.8
Mo-HMS(0.018)	1060	0.8	3.8
Mo-HMS(0.037)	984	0.9	3.8
Mo-HMS(0.056)	972	0.8	3.3
Mo-HMS(0.077)	871	0.7	3.6

Mo 后, 样品的比表面积、孔体积和孔径均有所减小, 且随着合成浆料中 Mo 加入量的增加, 所得样品比表面积和孔体积逐渐减小; 而样品孔径的变化没有明显规律, 总体变化不大. Mo-HMS(0.077) 的孔径比 Mo-HMS(0.056) 的大, 说明在 Mo-HMS 催化剂中 Mo 物种不是简单地负载于分子筛孔道内表面上, 而是部分包埋于分子筛孔壁.

图 3 是 Mo-HMS(0.077) 样品的 TEM 照片. 可以看出, 样品具有 HMS 典型的蠕虫状孔道结构, 说明采用一步法掺杂 Mo 物种后没有破坏 HMS 分子

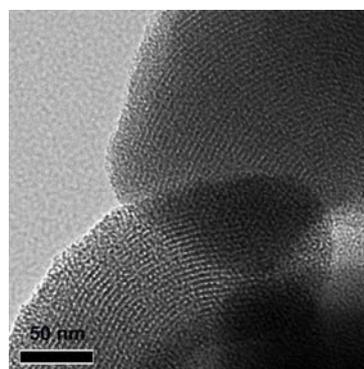


图 3 Mo-HMS(0.077) 的 TEM 照片

Fig. 3. TEM image of Mo-HMS(0.077) sample.

筛固有的孔道结构,并且在样品表面没有发现聚集的 MoO_3 颗粒,说明 Mo 物种在 HMS 载体上是均匀分散的.

2.2 Mo-HMS 中 Mo 物种的表征

分别采用 XRD, Laser-Raman 和 UV-Vis 对 Mo-HMS 样品中的 Mo 物种进行了表征. 在广角 XRD 谱中, Mo-HMS 样品均未出现 MoO_3 晶相的特征衍射峰 ($2\theta = 12.7^\circ, 23.3^\circ, 25.6^\circ, 27.2^\circ$ 和 38.9°), 说明 Mo 物种在 HMS 中高度分散, 没有形成聚集的 MoO_3 晶粒, 或者是由于 MoO_3 晶粒太小超出了 XRD 的检测极限. 尽管不同聚集状态存在的 Mo 物种在 Raman 谱上对应不同的特征吸收峰 (其中 950 和 875 cm^{-1} 附近的宽吸收峰为 Mo 的聚阴离子的特征吸收, $992, 820$ 和 666 cm^{-1} 处的强吸收为 $\alpha\text{-MoO}_3$ 中 $\text{Mo}=\text{O}$ 键的特征吸收, 851 和 781 cm^{-1} 处的吸收为 $\beta\text{-MoO}_3$ 的特征峰^[24]), Mo-HMS 样品在 $200\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 范围内也未出现任何 Mo 物种的特征峰. 这进一步说明 Mo 物种高度分散在 HMS 载体上.

样品 Mo-HMS(0.077) 的 UV-Vis 谱如图 4 所示. 经拟合后, 可得到位于 215 (α), 250 (β) 和 320 nm (γ) 三个吸收峰. 一般情况下, 在 250 nm 以下的吸收峰可归属为四面体配位的 $\text{Mo}=\text{O}$ 的电子转移, 表明 Mo^{6+} 以四配位形式存在, 即单分散的 MoO_4^{2-} ^[25,26]. $250\sim 300 \text{ nm}$ 范围内的吸收峰归属为八面体配位的特征峰, 意味着 MoO_4^{2-} 团聚生成聚钼酸阴离子如 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, 且峰会随着聚合程度的不同而发生蓝移或红移, 聚合度越高, 红移越明显^[26,27]. 320 nm 以上的吸收峰归属为 MoO_3 晶相中的电子转移^[28]. 因此, 图 4 中样品位于 $215, 250$ 和 320 nm 处的吸收峰

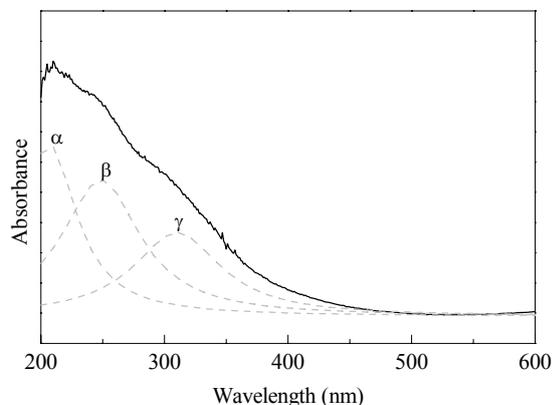


图 4 Mo-HMS(0.077) 样品的 UV-Vis 光谱

Fig. 4. UV-Vis spectrum of Mo-HMS(0.077) sample.

可分别归属于单核的 Mo 物种 (MoO_4^{2-})、聚合态的聚钼酸阴离子 (如 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) 和 MoO_3 晶相, 与文献 [23] 类似. 可见, 一步法合成的 Mo-HMS 催化剂中 Mo 物种以多种状态存在. 结合上文可推测, 即使催化剂中存在 MoO_3 晶相, 但其粒径也非常小.

2.3 Mo-HMS 的催化性能

表 2 为 Mo 负载量对 Mo-HMS 催化剂上丙烯液相环氧化反应性能的影响. 可以看出, 纯硅 HMS 没有活性, 而 Mo 的引入使得样品活性明显升高, 且随着 Mo 含量的增加, CHP 转化率和 PO 选择性明显提高; 但继续增加 Mo 含量, 规律不是很明显.

表 2 Mo 负载量对 Mo-HMS 催化丙烯环氧化反应性能的影响

Table 2 The effects of Mo loading on the catalytic performance of Mo-HMS for epoxidation of propylene

Sample	$X_{\text{CHP}}/\%$	$S_{\text{PO}}/\%$	$Y_{\text{PO}}/\%$
HMS	—	—	—
$\text{MoO}_3\text{-HMS}(0.018)$	26.3	57.0	15.0
$\text{MoO}_3\text{-HMS}(0.037)$	59.2	85.1	50.4
$\text{MoO}_3\text{-HMS}(0.056)$	53.2	65.6	34.9
$\text{MoO}_3\text{-HMS}(0.077)$	57.9	85.5	49.5

CHP—cumene hydroperoxide; PO—propylene oxide.

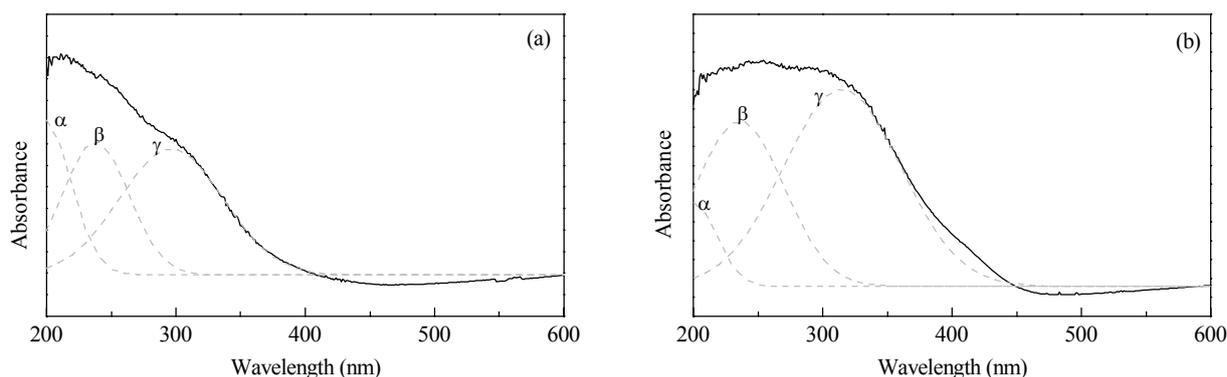
ICP 结果表明, Mo-HMS 样品中的 Mo/Si 比要远小于投料比, 如 Mo-HMS(0.077) 中的 Mo/Si 比是 0.008, Mo-HMS(0.037) 中的为 0.006. 表明原料中只有很少一部分 Mo 负载于分子筛上. 造成这种现象的原因之一是由于 Mo^{6+} 自身的几何效应使其很难进入到分子筛骨架占据硅原子的位置. Melero 等^[23] 合成 Mo-SBA-15 时也发现, 优化合成条件后最高的 Mo 载入率仅为 36.7%. 另一方面, Mo-HMS 是在接近中性的条件下合成, 此时 Mo 主要以聚集态形式 (如 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 等) 存在, 从而不利于其进入到分子筛中.

表 3 为不同方法制得的 Mo-HMS, Mo/HMS 和 Mo/SiO₂ 催化剂上丙烯环氧化反应性能. 可以发现,

表 3 不同方法制备的 Mo 基催化剂催化丙烯环氧化反应性能比较

Table 3 The catalytic performance of Mo-based catalysts prepared by different methods for epoxidation of propylene

Catalyst	CHP/Mo ratio	$X_{\text{CHP}}/\%$	$S_{\text{PO}}/\%$	$Y_{\text{PO}}/\%$
Mo-HMS(0.077)	1061	57.9	85.5	49.5
4% $\text{MoO}_3\text{/HMS}$	1010	35.0	78.1	27.3
4% $\text{MoO}_3\text{/SiO}_2$	1010	33.1	76.4	25.3

图 5 4%MoO₃/HMS 和 4%MoO₃/SiO₂ 催化剂的 UV-Vis 光谱Fig. 5. UV-Vis spectra of 4%MoO₃/HMS (a) and 4%MoO₃/SiO₂ (b) catalysts.

一步法合成的 Mo-HMS(0.077) 样品的催化性能最好, CHP 转化率和 PO 选择性分别达 57.9% 和 85.5%, 4%MoO₃/HMS 和 4%MoO₃/SiO₂ 的催化性能依次降低, CHP 转化率分别为 35.0% 和 33.1%; PO 选择性分别为 78.1% 和 76.4%.

使用 UV-Vis 光谱对 4%MoO₃/HMS 和 4%MoO₃/SiO₂ 上的 Mo 物种进行表征, 结果示于图 5. 与图 4 中 Mo-HMS(0.077) 相比, 这两个图中 γ 峰明显增大, 说明这两种催化剂上 Mo 物种的分散度下降, 有大量晶相 MoO₃ 生成, 尤以 4%MoO₃/SiO₂ 催化剂为甚.

由 UV-Vis 谱拟合所得谱峰面积算得 3 个拟合峰百分比, 结果列于表 4. Mo-HMS(0.077), 4%MoO₃/HMS 和 4%MoO₃/SiO₂ 催化剂上晶相 MoO₃ 所占的比例分别为 26.5%, 43.7% 和 68.7%, 依次升高, 说明一步法可使催化剂上晶相 MoO₃ 含量分别下降 39% 和 61%, 从而提高了 Mo 物种的分散度. 尽管受到结构限制, Mo 不可能替代分子筛骨架中 Si 的位置^[23], 但分子筛合成过程中, 模板剂对 Mo 物种的络合作用可以把它带入到分子筛骨架的缺陷部位而使其包埋于孔道中, 形成与浸渍法制备

样品性能不同的材料^[29]. 将催化剂中 Mo 物种的分散度和催化性能进行关联, 可以发现, Mo 物种的分散度下降, 催化性能也下降. Mo-HMS 催化剂中模板剂对 Mo 物种的络合作用使 Mo 保持较高的分散度, 因而催化性能较好.

3 结论

采用一步水热法可将 Mo 物种掺杂到 HMS 中而不破坏其孔道结构, 同时还有助于降低催化剂中晶相 MoO₃ 的含量; 但实际引入的 Mo 含量相对较低. 所制的 Mo-HMS 样品在丙烯与 CHP 的环氧化反应中表现出较好的催化性能, 明显优于负载量接近的由浸渍法制备的 MoO₃/HMS 催化剂和溶胶-凝胶法制备的 MoO₃/SiO₂ 催化剂. 催化剂中 Mo 物种的分散度和催化性能呈现出很好的对应关系, 在低负载量的情况下, 提高 Mo 物种的分散度有利于改善其催化性能.

致谢 感谢华东理工大学卢冠忠教授给予的帮助和指导.

参 考 文 献

表 4 不同方法制备的 Mo 基催化剂 UV-Vis 谱中 3 个拟合峰的面积百分含量

Table 4 Area percent of peaks α , β , and γ in UV-Vis spectra of the catalysts prepared by different methods

Catalyst	Peak area (%)		
	α	β	γ
Mo-HMS(0.077)	34.6	38.9	26.5
4%MoO ₃ /HMS	26.8	29.5	43.7
4%MoO ₃ /SiO ₂	3.5	27.8	68.7

- 1 Seo T, Tsuji J. US 6 646 139. 2003
- 2 Kollar J. US 3 351 635. 1967
- 3 Kühn F E, Santos A M, Herrmann W A. *Dalton Trans*, 2005: 2483
- 4 Maiti S K, Dinda S, Bhattacharyya R. *Tetrahedron Lett*, 2008, **49**: 6205
- 5 Bruno S M, Balula S S, Valente A A, Almeida Paz F A, Pillinger M, Sousa C, Klinowski J, Freire C, Ribeiro-Claro P, Gonçalves I S. *J Mol Catal A*, 2007, **270**: 185
- 6 Günyar A, Betz D, Drees M, Herdtweck E, Kühn F E. *J*

- Mol Catal A*, 2010, **331**: 117
- 7 Herbert M, Montilla F, Galindo A. *J Mol Catal A*, 2011, **338**: 111
 - 8 Maiti S K, Dinda S, Nandi M, Bhaumik A, Bhattacharyya R. *J Mol Catal A*, 2008, **287**: 135
 - 9 Herbert M, Galindo A, Montilla F. *Catal Commun*, 2007, **8**: 987
 - 10 Afsharpour M, Mahjoub A R, Amini M M. *Appl Catal A*, 2007, **327**: 205
 - 11 Jia M, Seifert A, Thiel W R. *J Catal*, 2004, **221**: 319
 - 12 Fernandes C I, Silva N U, Vaz P D, Nunes T G, Nunes C D. *Appl Catal A*, 2010, **384**: 84
 - 13 Li Y D, Fu X K, Gong B W, Zou X C, Tu X B, Chen J X. *J Mol Catal A*, 2010, **322**: 55
 - 14 Brito J A, Ladeira S, Teuma E, Royo B, Gómez M. *Appl Catal A*, 2011, **398**: 88
 - 15 Gago S, Balula S S, Figueiredo S, Lopes A D, Valente A A, Pillinger M, Gonçalves I S. *Appl Catal A*, 2010, **372**: 67
 - 16 Moghadam M, Tangestaninejad S, Mirkhani V, Mohammadpoor-Baltork I, Mirjafari A, Mirbagheri N S. *J Mol Catal A*, 2010, **329**: 44
 - 17 Miao Y X, Lu G Z, Liu X H, Guo Y L, Wang Y Q, Guo Y. *J Mol Catal A*, 2009, **306**: 17
 - 18 Miao Y X, Lu G Z, Liu X H, Guo Y L, Wang Y Q, Guo Y. *J Ind Eng Chem*, 2010, **16**: 45
 - 19 Piquemal J Y, Briot E, Vennat M, Brégeault J M, Chottard G, Manoli J M. *Chem Commun*, 1999: 1195
 - 20 Piquemal J Y, Briot E, Chottard G, Tougne P, Manoli J M, Brégeault J M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2003, **58**: 279
 - 21 Bakala P C, Briot E, Salles L, Brégeault J M. *Appl Catal A*, 2006, **300**: 91
 - 22 Briot E, Piquemal J Y, Brégeault J M. *New J Chem*, 2002, **26**: 1443
 - 23 Melero J A, Iglesias J, Arsuaga J M, Sainz-Pardo J, de Frutos P, Blazquez S. *Appl Catal A*, 2007, **331**: 84
 - 24 Mestl G, Srinivasan T K K. *Catal Rev-Sci Eng*, 1998, **40**: 451
 - 25 Jurapatrakorn J, Coles M P, Tilley T D. *Chem Mater*, 2005, **17**: 1818
 - 26 Cheng M, Kumata F, Saito T, Komatsu T, Yashima T. *Appl Catal A*, 1999, **183**: 199
 - 27 Duan A J, Wan G F, Zhao Z, Xu C M, Zheng Y Y, Zhang Y, Dou T, Bao X J, Chung K. *Catal Today*, 2007, **119**: 13
 - 28 Liu Z, Chen Y. *J Catal*, 1998, **177**: 314
 - 29 Gao R H, Dai W L, Yang X L, Li H X, Fan K N. *Appl Catal A*, 2007, **332**: 138