

文章编号: 1000-324X(2007)05-0943-06

含 MFI 结构单元的介孔 Ti-HMS-1 的合成、表征及催化氧化性能

马乾志, 郭杨龙, 王艳芹, 郭 耘, 张志刚, 卢冠忠

(结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室, 华东理工大学 工业催化研究所, 上海 200237)

摘 要: 采用 TS-1 前驱体作硅源和钛源, 以十二胺为模板剂, 在中性和室温条件下合成了介孔含钛分子筛 Ti-HMS-1. 采用 XRD、TEM、低温 N₂ 吸附、FT-IR 和 UV-Vis 等方法对合成的分子筛进行了表征; 以苯乙烯的催化氧化反应为模型反应, 考察了合成的 Ti-HMS-1 的催化氧化性能. 结果表明, Ti-HMS-1 具有“worm-like”介孔结构, 但长程有序度较低, 孔壁部分含有 MFI 的次级结构单元, 在 373K 沸水中水煮 50h 后, Ti-HMS-1 仍能较好地保持原有的介孔结构, 表明 Ti-HMS-1 具有较高的水热稳定性. 进入分子筛骨架的钛原子为催化剂的活性中心, 对于苯乙烯氧化反应, 具有较高的催化活性, 对产物的选择性与 Ti-HMS 接近.

关 键 词: Ti-HMS-1 分子筛; 合成; 表征; 苯乙烯氧化

中图分类号: O643 文献标识码: A

Synthesis, Characterization and Catalytic Oxidation Properties of Mesoporous Ti-HMS-1 Containing MFI Structure Unites

MA Qian-Zhi, GUO Yang-Long, WANG Yan-Qin, GUO Yun, ZHANG Zhi-Gang, LU Guan-Zhong

(Lab for Advanced Materials, Research Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Ti-incorporated Ti-HMS-1 mesoporous molecular sieve was synthesized at ambient temperature by the assembly of TS-1 precursors using dodecylamine (DDA) surfactant as template agent, and characterized by XRD, TEM, nitrogen adsorption, FT-IR, UV-Vis diffuse reflectance. The results show that Ti-HMS-1 prepared consists of the mesoporous structure with “worm-like” holes and MFI structure unites, and the Ti atoms are incorporated into the framework. After treated in the boiling water at 373K for 50h, Ti-HMS-1 remains most of the mesoporous structures, which indicates Ti-HMS-1 has higher hydrothermal stability as compared with Ti-HMS. For the oxidation of styrene using H₂O₂ as oxidant, the catalytic performance of Ti-HMS-1 is higher obviously than that of Ti-HMS or TS-1. The selectivity of Ti-HMS-1 to products is similar to that of Ti-HMS.

Key words: Ti-HMS-1 molecular sieve; synthesis; characterization; oxidation of styrene

1 引言

自 1983 年 Taramasso 等人^[1]首次报道合成 TS-1 以来, 钛硅分子筛以其优异的选择性催化氧化、过程环境友好、反应条件温和等优点引起人们极大的兴趣. 但由于 TS-1 的孔径较小 (0.55nm), 限制了它

在大分子有机催化反应中的应用. 1992 年, Mobil 公司的研究人员^[2]合成出介孔分子筛 M41S 后, 介孔钛硅分子筛的研究日趋活跃. 将 Ti、V、Zr、W 等具有氧化还原能力的过渡金属原子引入分子筛骨架, 可制得适用于较大分子的有机化合物选择性氧化反应的催化剂, 用于制备精细化学品和有机

收稿日期: 2006-10-17, 收到修改稿日期: 2006-12-16

基金项目: 国家 973 计划 (2004CB719500); 上海市重大基础研究资助项目 (06DJ14006)

作者简介: 马乾志 (1981-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 卢冠忠, 教授. E-mail: gzhlu@ecust.edu.cn

中间体. 目前, 国内外学者已对 Ti-MCM-41 开展了不少的研究^[3-8], 相比之下, 有关含钛介孔分子筛 Ti-HMS 的研究报道相对较少. HMS 是近年来开发的一种新型介孔材料, 其合成条件温和, 通过长链伯胺类表面活性剂的胶束与硅形成的氢键和自组装途径进行合成. 一般来说, 采用长链伯胺类表面活性剂作为模板剂在室温下合成 HMS 具有较厚的孔壁和较大的比表面积. Tanev 等人^[3]于 1994 年首次报道了 Ti-HMS 的合成. Gontier 等人^[4]研究比较了不同链长的伯胺类表面活性剂作模板剂时合成 Ti-HMS 的结构及性质. 罗勇等人^[5]采用无机原料, 以无机络合剂稳定钛酰离子, 在中性室温条件下合成了 Ti-HMS. Jang 等人^[6]考察了不同含 Ti 量的 Ti-HMS 中 Ti 的配位状态及其对催化活性和选择性的影响. Zhang 等人^[7]比较了 Ti-HMS 和其他含 Ti 介孔分子筛的理化性质及其在选择性催化氧化反应中的催化性能.

利用纳米组装的方法合成微孔介孔复合分子筛, 开辟了介孔材料合成的新思路. Liu 等人^[8]以沸石晶种溶液合成出了六方介孔 MSU-S 复合材料. Han 等人^[9]以 TS-1 纳米前驱体, 在非离子表面活性剂 P123 作用下合成出了具有高水热稳定性的含钛介孔分子筛 MTS-9, 在催化氧化大分子有机物时表现出了很高的活性, Wang 等人^[10]则通过阳离子表面活性剂 CTAB 的作用, 利用 TS-1 前驱体合成了具有较高水热稳定性的介孔分子筛 JQW-3. 本工作以十二胺 (DDA) 为模板剂, 通过 TS-1 纳米前驱体的自组装合成了介孔分子筛 Ti-HMS-1, 在对合成样品的结构进行表征的基础上, 考察了 Ti-HMS-1 的水热稳定性及其在苯乙烯氧化中的催化性能.

2 实验部分

2.1 试剂

正硅酸乙酯 (TEOS, AR, 上海凌峰化学试剂有限公司); 钛酸正丁酯 (TBOT, CP, 上海国药集团化学试剂有限公司); 十二胺 (DDA, CP, 上海国药集团化学试剂有限公司); 四丙基氢氧化铵 (TPAOH, CP, 中石化长岭炼化公司催化剂厂); 双氧水 (AR, 上海金鹿化工有限公司), 甲醇 (AR, 上海振兴化工一厂).

2.2 Ti-HMS-1 的合成

TS-1 前驱体按文献^[9]进行合成, 将 TBOT 溶于 6.8g 的 TPAOH 溶液 (22%) 中, 加入一定量的水, 强烈搅拌 20min 后加入 TEOS 继续搅拌, 所形成的母液组成为 SiO_2 : $x\text{TiO}_2$: 0.27TPAOH: 50H₂O

(其中 x 在 0.01~0.033), 微热除醇并补充损失的水, 然后转入带聚四氟乙烯内衬的高压釜中 140°C 下陈化 3h, 得到不同硅钛比的 TS-1 前驱体. 将 0.75g 模板剂 DDA 用 6g 无水乙醇溶解后加入 20g 去离子水搅拌形成均匀溶液, 然后在剧烈搅拌下缓慢滴入 9mL TS-1 前驱体, 在室温下搅拌陈化 14h, 晶化后的产物经抽滤、洗涤和干燥后, 于 600°C 焙烧 4h, 得到 Ti-HMS-1. TS-1 和 Ti-HMS 分别参照文献^[3,11]的方法合成.

2.3 样品的表征

样品的 X 射线粉末衍射 (XRD) 在日本 Rigaku D/max-2550VB/PC 衍射仪上进行, Cu 靶, 电压为 40kV, 电流 100mA. 红外光谱 (FT-IR) 测定在美国 Nicolet Nexus 670 型红外光谱仪上进行, 采用 KBr 压片法. 紫外-可见漫反射光谱 (DR UV-Vis) 在 VARIAN Cary 500 型紫外光谱仪上测定, 扫描波长范围为 200~750nm. N₂ 的吸附-脱附等温曲线及比表面积在美国 MICROMERITICS 公司的 ASAP 2020-M 全自动物理吸附仪上测定 (液氮 77K). TEM 在 PHILIPS 公司的 TECNAI 20 型透射电子显微镜上测定. 用 TJA IRIS advantage 1000 等离子光谱仪测定 Ti-HMS-1 分子筛中 Ti 的含量.

2.4 催化活性测试

以苯乙烯氧化为模型反应考察催化剂的活性. 按一定配比将苯乙烯、溶剂甲醇、H₂O₂ 和催化剂一次性加入带有磁力搅拌和回流冷凝管的 50mL 烧瓶中, 加热至 333K 后反应 4h. 产物用浙江省温岭福立分析仪器有限公司生产的 GC9790J 毛细管气相色谱仪分析, 以环辛烷为内标进行定量分析, 色谱分析条件为: PE-2 色谱柱 (25m × 0.32mm × 1.0μm); 柱温 353K; 进样器温度 493K; 检测器温度 493K; 载气为纯氮, 0.1MPa; 检测器为氢火焰检测器 (FID).

3 结果和讨论

3.1 X 射线衍射 (XRD)

与 MCM-41 相比, HMS 介孔分子筛的有序程度较低, 体现在 XRD 谱图中衍射峰的强度和解析度都较低, 只有一个宽化的衍射峰. 由图 1 的 XRD 图谱可以看出, Ti-HMS-1 与直接法合成的 Ti-HMS 一样, 均出现与纯硅 HMS 样品相似的 d_{100} 衍射峰, 说明所制备的样品具有典型的介孔结构. Ti-HMS-1 的 (100) 衍射峰的位置 (2θ) 较 Ti-HMS 向低角度移

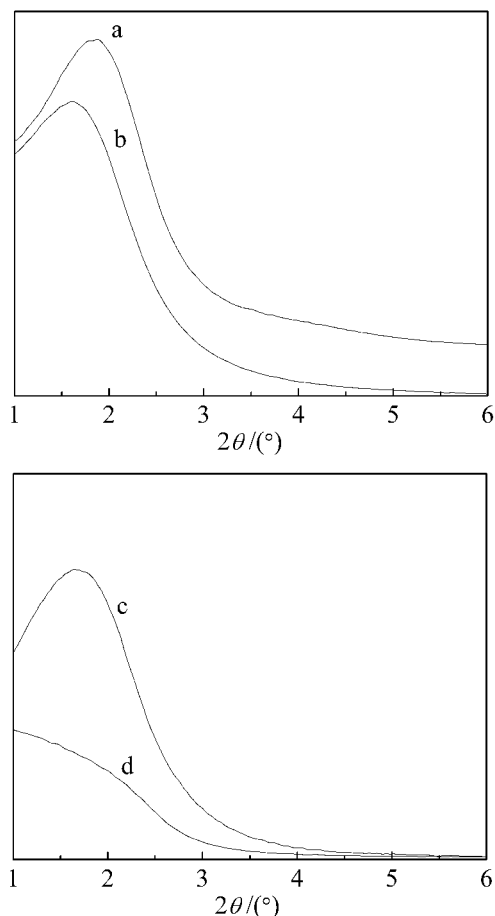


图 1 Ti-HMS-1 和 Ti-HMS 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Ti-HMS (a) and Ti-HMS-1(b), Ti-HMS-1(c) and Ti-HMS (d) treated by boiling water for 50h

动, 表明晶胞参数有所增大. 样品 Ti-HMS-1 在 373K 沸水中水煮 50h 后, 仍保留了大部分的骨架结构 (见图 1c), 而 Ti-HMS 的骨架则几乎完全塌陷 (见图 1d), 说明当介孔分子筛骨架中引入微孔的结构单元后, 其水热稳定性大大提高. Ti-HMS-1 的广角 XRD 谱图中没有出现沸石的特征衍射峰, 说明其孔壁中没有形成完整的微孔晶体结构.

3.2 透射电镜 (TEM)

图 2 为 Ti-HMS-1 样品的透射电镜照片, 从图中可以看出, Ti-HMS-1 与具有规整孔道结构的 MCM-41 相比, 呈现出长程无序性, 而且孔道类似于立体交叉的 “worm-like” 排布, 这将有助于催化反应过程中反应底物和产物分子的扩散, 提高催化性能.

3.3 N₂ 吸附 - 脱附曲线

图 3 为纳米组装法合成的 Ti-HMS-1 样品的 N₂ 吸附 - 脱附等温线, 在 p/p_0 为 0.40~0.60 范围内出现明显的上升台阶, 这是 N₂ 分子经单层和多层吸

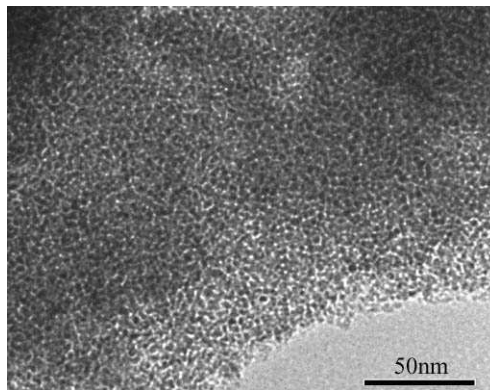


图 2 Ti-HMS-1 的透射电镜照片

Fig. 2 TEM image of Ti-HMS-1

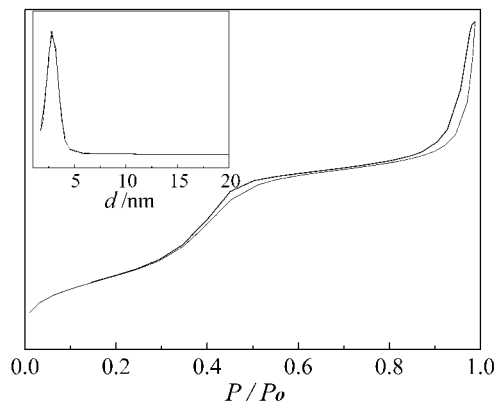
图 3 Ti-HMS-1 的 N₂ 吸附 - 脱附等温线和 BJH 孔径分布图

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherm and BJH pore distribution of Ti-HMS-1

附至介孔分子筛孔道中毛细管凝聚所引起的, 这与文献报道结果较为一致^[3]. 与具有规整孔道结构的 MCM-41 相比, 由于采用长链伯胺类表面活性剂作为模板剂, Ti-HMS-1 的 N₂ 吸附 - 脱附等温线在 $p/p_0 > 0.8$ 时回滞环较大, 这可能与晶粒之间空隙产生的毛细管凝聚有关. 图 3 中的插图给出了 Ti-HMS-1 的孔径分布情况, 其最可几孔径在 2.8nm 左右.

由表 1 的结果可知, Ti-HMS-1 的孔壁比 Ti-HMS 的要厚, 且孔径增大, 这是由于 TS-1 导向剂中的微结构单元与普通的硅源水解产生的硅物种相比体积更大, 在相互交联时需要更大的空间, 导致形成的分子筛的晶胞参数有不同程度的增大. 由于一定量微孔结构的存在, 使得比表面积和孔容有所下降. Ti-HMS-1 孔壁含部分 MFI 沸石结构单元, 与富含大量表面硅羟基的 Ti-HMS 相比, 经沸水处理 50h 后仍能保持相对稳定的结构.

表 1 Ti-HMS 和 Ti-HMS-1 的孔结构参数
Table 1 Pore structure parameters of Ti-HMS and Ti-HMS-1

Sample	BET surface area/m ² ·g ⁻¹	Pore size, δ_d /nm	Wall thickness, δ_{wt} /nm	Pore volume/cm ³ ·g ⁻¹
Ti-HMS	990	2.8	2.1	1.36
Ti-HMS-1	792	2.8	4.7	1.15
Ti-HMS-1(treated)	647	2.9	4.2	0.98
Ti-HMS (treated)	75	-	-	-

Si/Ti (mol ratio) in gel=50; Treated by boiling water for 50h; $\delta_{wt}=2d_{100}/\sqrt{3}-\delta_d$

3.4 红外光谱 (FT-IR)

样品的红外光谱如图 4 所示. 各样品在 1090cm⁻¹ 处均存在强的吸收峰, 对应于硅氧四面体的反对称伸缩振动峰, 在 810 和 450cm⁻¹ 附近存在两个中等强度的吸收峰, 分别对应于 Si-O-Si 的对称伸缩振动和弯曲振动吸收峰. 在 960cm⁻¹ 处有一明显的吸收峰, 该峰曾被认为是杂原子 Ti 进入分子筛骨架的证据, 但对于 MCM-41 分子筛, 即使骨架中不含杂原子, 在 IR 图谱上也会在该处出现红外吸收峰^[12]. Solbery 等人^[13] 认为该峰源于 Si-OR 基团中 Si-O 键伸缩振动 (R 为 H 或者金属离子). Maria 等^[14] 认为 Ti 含量的增加将导致 960cm⁻¹ 处的 Si-O-Si 振动吸收峰增强. 我们的研究表明^[5], Ti 进入骨架后, 诱发硅氧四面体发生进一步畸变, 增加骨架局部的不对称性, 使得 960cm⁻¹ 处的吸收峰增强. 图 4 的结果表明, 960cm⁻¹ 处的红外吸收峰随着 Ti 含量的增加而明显增强. 由于采用了 TS-1 前驱体作分子筛的硅源和钛源, 在 550cm⁻¹ 处有一明显的吸收峰, 对应于 TS-1 的 MFI 五元环结构的振动吸收峰^[15], 说明在合成的 Ti-HMS-1 骨

架中引入了 TS-1 沸石的 MFI 结构单元, 从而提高了分子筛的水热稳定性.

3.5 紫外 - 可见光漫反射 (UV-Vis)

紫外 - 可见光漫反射光谱是表征钛在分子筛中存在状态的有效方法, 从而可以了解钛的配位状态以及骨架外钛物种的存在. 图 5 是 Ti-HMS-1 和 Ti-HMS 的 UV-Vis 谱图, 可以看出, 当 Ti 含量较低时, 样品 Ti-HMS-1 仅在 215nm 处出现较强的吸收峰, 可归属为骨架氧的成键 2p 轨道向四配位骨架钛空 3d 轨道的电子跃迁, 是 Ti 进入骨架的重要证据, 表明 Ti 已处于与 TS-1 中骨架 Ti 类似的四配位状态. 随着 Ti 含量的增加 (即 Si/Ti 比的降低), 该峰逐渐增强, 表明进入骨架的钛含量逐渐增多, 但同时谱峰稍变宽. 在 260~280nm 间没有出现明显的吸收峰, 说明合成的样品中骨架钛全部处于四配位状态. 在 330nm 处没有吸收峰存在, 说明分子筛中没有非骨架的锐钛矿存在. 用直接法合成的 Ti-HMS 在 240nm 处出现一个较宽的吸收峰, 这是由于 Ti-HMS 的孔壁是无定形的, Ti 处于多种形式的畸变四面体环境中, 并可能有部分的 Ti 物种发生聚合, 其配位状态逐渐向六配位的

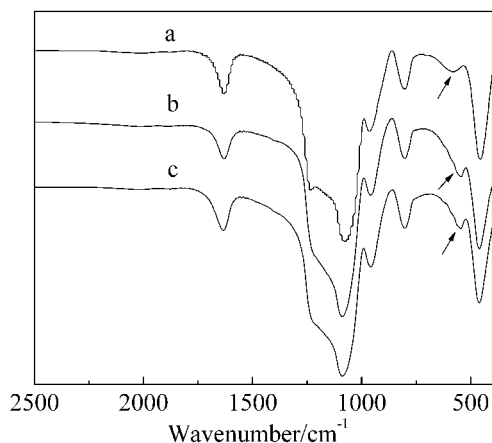


图 4 Ti-HMS-1 的红外光谱图

Fig. 4 IR spectra of Ti-HMS-1 with different Si/Ti (mol ratio)
(a) 100; (b) 50; (c) 30

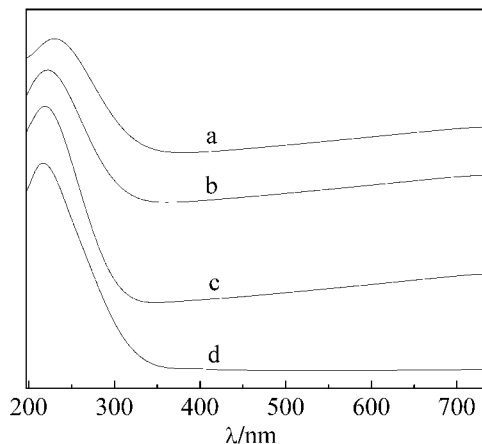


图 5 Ti-HMS 和 Ti-HMS-1 的 UV-Vis 谱图

Fig. 5 UV-Vis spectra of Ti-HMS (a) and Ti-HMS-1 with Si/Ti (mol ratio)=30 (b), 50 (c) and 100 (d)

表 2 Ti-HMS-1 对苯乙烯氧化反应的催化性能

Table 2 Catalytic performance of Ti-HMS-1 for the oxidation of styrene

Catalyst	Si/Ti (mol ratio)		X styrene /%	Distribution of products/%			
	Gel	Solid		PhAA	BzA	SO	Others
Blank			3.0	5.1	81.2	10.9	2.8
Ti-HMS-1	100	102	29.8	3.2	32.9	61.0	2.9
Ti-HMS-1	50	51	34.0	2.1	33.6	55.4	8.9
Ti-HMS-1	30	30	39.3	1.8	36.5	58.3	3.6

Reaction conditions: methanol as solvent, styrene/H₂O₂=3/1(mol ratio), catalyst/styrene=5wt%, at 333K for 4h. PhAA-Phenylacetaldehyde, BzA-Benzaldehyde, SO-Styrene epoxide

状态转变^[16], 故其紫外吸收峰位置与 Ti-HMS-1 有差别。

3.6 Ti-HMS-1 的催化氧化性能

以 30wt% 的双氧水为氧化剂, 以甲醇为溶剂, 考察了不同含钛量的 Ti-HMS-1 分子筛对苯乙烯氧化反应的催化性能, 并与相同含钛量的 Ti-HMS 和 TS-1 的催化性能进行了比较。由表 2 可以看出, 合成的 Ti-HMS-1 对苯乙烯氧化反应具有良好的催化氧化性能, 且随着含钛量的增加, 苯乙烯的转化率也随之提高, 但对产物的选择性影响不大, 这表明 Ti-HMS-1 分子筛骨架中的四配位状态的钛是催化剂的活性中心。空白反应中的主产物苯甲醛是由于苯乙烯的烯烃双键断裂形成的。

表 3 给出了对比实验的结果, 在 343K 反应 4h 的条件下, 使用 TS-1 催化剂时, 苯乙烯的转化率最低 (20.5%), 产物中苯乙醛的选择性最高 (41.0%), 环氧苯乙烷的选择性为 40.9%; 采用纳米组装法合

成的 Ti-HMS-1 为催化剂时, 苯乙烯转化率最高 (34.0%), 产物中以苯甲醛和环氧苯乙烷为主, 分别为 33.6% 和 55.4%; 以 Ti-HMS 为催化剂时, 产物的分布与使用 Ti-HMS-1 催化剂时的较相似, 但苯乙烯的转化率只有 23.3%。上述结果表明, Ti-HMS-1 对苯乙烯的氧化反应具有较高的催化活性, 而且产物的分布与使用 Ti-HMS 催化剂时相接近。

造成催化剂选择性差异的原因与分子筛孔道结构有关。钛硅分子筛中骨架 Ti 极易与 H₂O₂ 结合, 生成五元环活性物种^[17], 然后与苯乙烯反应生成环氧苯乙烷 (图 5)。由于氢键的离域作用, 在钛过氧化氢的五元环物种上会形成一定酸性位^[18], 而反应生成的环氧苯乙烷不稳定, 在酸性位的催化下易开环重排生成苯乙醛, 少部分也会裂化生成苯甲醛。同时底物分子在活性位上易形成“羟基-氢过氧化物苯乙烷” (hydroxyl-hydroperoxystyrene) 中间体^[19], 该中间体也可以直接由环氧苯乙烷生成, 然后该中间体分解为苯甲醛、甲醛和水, 在形成该中间体过程中需占用较大的空间。

微孔的 TS-1 分子筛受孔道扩散限制, 环氧苯乙烷不易快速离开孔道, 在酸催化下进一步重排生成苯乙醛, 使得苯乙醛的选择性要远高于苯甲醛。而介孔分子筛 (Ti-HMS、Ti-HMS-1) 的孔径较大 (平均孔径 2.8nm), 能为大分子的过渡态生成物提供足够的反应空间, Ti-HMS-1 的孔道呈立体交叉的“worm-like”排布, 产物的扩散阻力较小, 且在孔道表面存在大量羟基, 相对于疏水性的 TS-1 孔壁, 更易吸附 H₂O₂, 能大大促进苯甲醛过渡态的生成, 使得在反应产物中苯甲醛的选择性较高。

表 3 钛硅分子筛对苯乙烯氧化反应的催化性能

Table 3 Catalytic performance of titanium silicalites for the oxidation of styrene

Catalyst	X styrene/%	Distribution of products/%			
		PhAA	BzA	SO	Others
TS-1	20.5	41.0	16.2	40.9	1.9
Ti-HMS	23.3	1.2	38.1	51.5	9.2
Ti-HMS-1	34.0	2.1	33.6	55.4	8.9

Reaction conditions: methanol as solvent, styrene/H₂O₂=3/1(mol ratio), catalyst/styrene=5wt%, at 333K for 4h. PhAA-Phenylacetaldehyde, BzA-Benzaldehyde, SO-Styrene epoxide

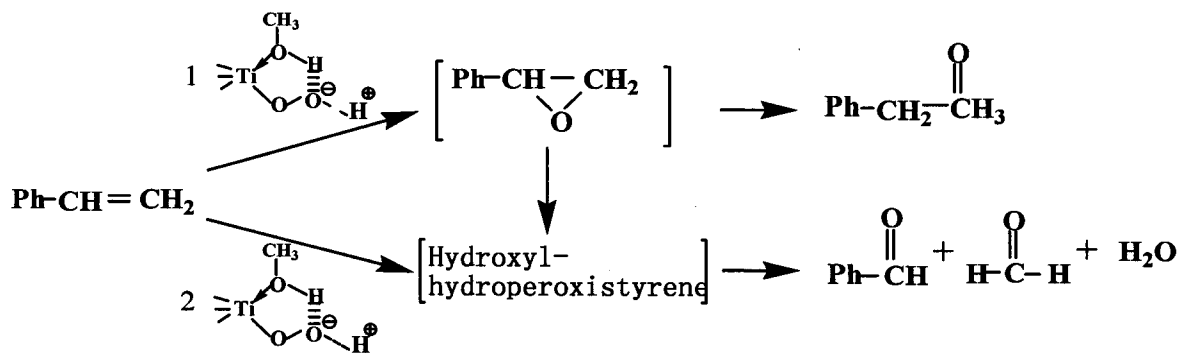


图 6 苯乙烯氧化反应历程

Fig. 6 Scheme of the styrene oxidation over the titanium silicalite catalyst

4 结论

利用 TS-1 前驱体纳米组装合成了介孔分子筛 Ti-HMS-1, 孔壁中引入了 MFI 结构单元, 孔壁厚度明显增大, 经较长时间水热处理后仍保留大部分的孔道结构. 杂原子全部进入了分子筛骨架, 成为苯乙烯环氧化的活性中心, 在 Si/Ti 低至 30 时合成的样品中也没有观察到非骨架氧化钛物种的存在. 立体交叉的“worm-like”介孔孔道使得 Ti-HMS-1 对苯乙烯氧化反应的催化活性明显高于 TS-1, 而反应产物的分布类似于 Ti-HMS, 主要产物为环氧苯乙烯和苯甲醛.

参考文献

- [1] Taramasso M, Perego G, Notari B. US 4 410 501, 1983.
- [2] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, 1992, **359**: 710–712.
- [3] Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. *Nature*, 1994, **368** (24): 321–323.
- [4] Gontier S, Tuel A. *Zeolites*, 1995, **15**: 601–610.
- [5] 罗 勇, 卢冠忠, 郭杨龙, 等. 华东理工大学学报, 2002, **28** (5): 529–532.

- [6] Jang S H, Kim M J, Ko J R, et al. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2005, **26** (8): 1214–1218.
- [7] Zhang W Z, Michael F, Wang J L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118** (38): 9164–9171.
- [8] Liu Y, Zhang W, Pinnavaia T J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122** (36): 8791–8792.
- [9] Han Y, Xiao F S, Wu S, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105** (33): 7963–7966.
- [10] Wang R W, Hu L, Chu B, et al. *Catal. Commun.*, 2005, **6**: 485–490.
- [11] Thangaraj A, Sivasanker S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 123–124.
- [12] Blasco T, Corma A, Navarro M T, et al. *J. Catal.*, 1995, **156**: 65–74.
- [13] Solbery S M, Kumar D, Landry C C. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109** (51): 24331–24337.
- [14] Maria D A, Luan Z H, Klinowski J. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100** (6): 2178–2182.
- [15] Ravishanker R, Kirschhock C, Schoeman B J, et al. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102** (15): 2633–2639.
- [16] Blasco T, Cambor M A, Corma A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**: 11806–11813.
- [17] Cambor M A, Costantini M, Corma A, et al. *Chem. Commun.*, 1996, 1339–1340.
- [18] Laha S C, Kumar R. *J. Catal.*, 2001, **204**: 64–70.
- [19] Hulea V, Dumitriu E. *Appl. Catal. A*, 2004, **277**: 99–106.