

抗水性固体酸 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 催化剂的制备及应用

张海荣 林西平* 邬国英 于 艇

(江苏工业学院江苏省精细石油化工重点实验室, 常州 213016)

关键词: 抗水性固体酸; 活性白土; 酸化油; 酯化

中图分类号: O612.6; O614.41*1; O613.72; TQ426.64

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)06-1111-06

Preparation and Catalytic Performance of Hydrophobic $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ Solid Acid Catalyst

ZHANG Hai-Rong LIN Xi-Ping* WU Guo-Ying YU Ting

(Jiangsu Province Key Laboratory of Fine-Petrochemical Technology, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou, Jiangsu 213016)

Abstract: A new solid acid of $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ was supported on activated clay, and was applied to the esterification reaction of fatty acid with methanol. The influence of preparation conditions of the supported $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ on the catalytic performance was studied using the above esterification reaction in a tank reactor. The supported $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2$ exhibited high catalytic activity and stability. The optimized conditions were as follows: reaction temperature 70 °C, $m_{\text{methanol}}:m_{\text{fatty acid}}=0.43:1$, catalyst amount of 5% on weight basis of fatty acid, and reaction time of 8 h. The catalytic activity was almost unchanged after twenty reaction recycles. The catalysts were also characterized by XRD, SEM, TGA/DSC, low temperature nitrogen adsorption-desorption and *in situ* FTIR. The results indicate that $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2$ is finely dispersed on the activated clay and the acidic center is typical of L-acid. These show that the activated clay as support of $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2$ is an efficient hydrophobic solid acid material.

Key words: water-tolerant solid acid; activated clay; fatty acid; esterification

固体酸催化剂以其对设备无腐蚀, 后处理工艺简单, 选择性好和催化剂易回收等优势逐步替代液体酸, 日益受到人们的重视, 特别是抗水性固体酸催化剂^[1-3], 因其有高活性和可回收循环使用的特点, 受到了广泛的关注。

活性白土(Clay)具有良好的化学活性和较大的吸附孔容, 适用于石油加工产品和工业、食用动植物油脱色, 以及在化学工业上用作吸附剂、催化剂载体等。而固体酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2$ 虽然具有非常优异的活性, 但在含水的催化体系中易流失^[4-6]。本工作集中了活性白土以及 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2$ 的优点, 采用溶胶凝胶

法制备了固体酸 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 催化剂, 应用于酸化油(酸值=197(mg KOH)·g⁻¹)和甲醇的酯化反应制备生物柴油。由于 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 固体酸催化剂尚未见报导, 因而 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 固体酸催化剂酯化酸化油是件值得研究的工作。

1 实验部分

1.1 原 料

活性白土选用杭州供应的 CS-1020 系列活性白土, 粒径<74 μm(200 目), 活性度≥40 mmol·kg⁻¹。钛酸四丁酯: 化学纯, 中国医药集团上海化学试剂公

收稿日期: 2007-02-26。收修改稿日期: 2007-04-09。

江苏省高技术研究基金资助项目(No.BG2005325)。

*通讯联系人。E-mail: xplin@jpu.edu.cn

第一作者: 张海荣, 女, 26 岁, 硕士生; 研究方向: 从事新型催化剂在石油化工中的研究。

司。硝基苯:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。酸化油(酸值=197(mg KOH)·g⁻¹,硫含量 22 μg·g⁻¹):乳白色。工业甲醇:纯度≥99.0%。

1.2 催化剂的制备

取无水乙醇 21 g,加入 8.6 g 钛酸四丁酯混匀,再缓慢滴加不同重量的分析纯浓硫酸,得到亮黄色透明液体物,然后将它浸润到新鲜干燥过的活性白土上(投料比为 2 份二氧化钛,2~8 份硫酸,96~90 份活性白土,总计 100 份),在 60 ℃干燥 12 h 后,于马弗炉中在一定温度下焙烧 12 h,得到固体酸催化剂 SO₄²⁻-TiO₂-Clay,置于干燥器中备用。

1.3 酯化反应

在装有温度计、搅拌器、分水器和回流冷凝器的 250 mL 三口烧瓶中,加入 2.5 g 的 SO₄²⁻-TiO₂-Clay 固体酸催化剂、50 g (0.167 mol) 酸化油和 23 g (0.719 mol) 工业甲醇,用恒温槽控制加热回流。反应进行 4 h 后,减压蒸出甲醇和反应生成的水。再加入等量的甲醇进行二次酯化至反应物酸值(按照 GB/T5530-1998 方法测定)小于 5 (mg KOH)·g⁻¹。反应结束后,减压蒸馏,除去系统中甲醇和反应生成的水,停止加热和搅拌,出料,过滤(催化剂回收继续循环使用),滤液即为生物柴油。

1.4 催化剂的表征

(1) 物相分析用 D/Max-2500-PC 型 X 射线衍射仪(Rigaku, Japan)(40 kV, 100.0 mA, Cu Kα, Ni 滤波片, λ=0.154 18 nm),扫描范围 2θ=20°~80°。

(2) SEM 在 JSM-6360LA 型(日本)扫描电子显微镜上完成,加速电压 15 kV,标尺 0.5 μm。

(3) 催化剂的 BET 比表面积、孔体积与孔径分布测试于液氮温度下在 ASAP-2010C 型吸附仪(美国, Micromeritics)上完成, N₂ 为吸附气体。测定前在氮气流中于 250 ℃对样品进行预处理 1 h。

(4) 热重-差热分析用 Q600-TGA/DSC 型热分析仪(美国, TA 仪器公司)。测试在空气气氛下进行,升温速率 150 ℃·min⁻¹,差热量程±100 μV,终点温度 1 000 ℃。

(5) 指示剂蒸汽法 将试样在马弗炉中 150 ℃下活化 2 h 后,取出放入真空干燥器中,抽真空,吸入硝基苯(pK_a=-12.14)指示剂溶液,然后将干燥器放入温度为 60 ℃的恒温水浴中温热,使器内充满指示剂蒸汽,通过观察试样表面的颜色变化来确定其酸强度。

1.5 原位红外光谱测定催化剂酸性

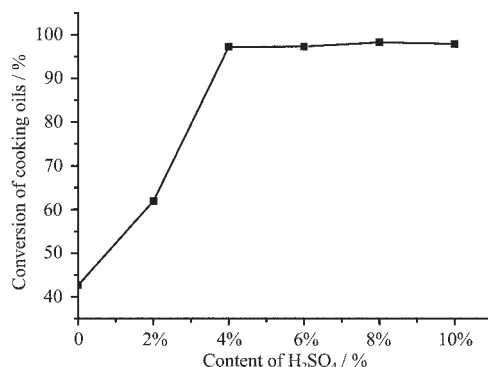
在德国 Bruker 公司的 Tensor27 FTIR 光谱仪上

测定(谱图分辨率 1 cm⁻¹,扫描 16 次)。催化剂吸附氮气前先在氮气氛(流速 30 mL·min⁻¹)中升温至 105 ℃,抽真空恒温处理 0.5 h,并摄催化剂背景图,待降温至 80 ℃,氮气切换为氨气(流速 30 mL·min⁻¹),抽真空吸附 0.5 h,降至室温,切换为氮气(流速 30 mL·min⁻¹)吹扫,并摄谱。

2 结果与讨论

2.1 硫酸的负载量对 SO₄²⁻-TiO₂-Clay 催化性能的影响

将抗水性固体酸 SO₄²⁻-TiO₂-Clay 催化剂用于酸化油和甲醇的酯化反应,考察了硫酸的负载量对催化剂活性的影响,其结果见图 1。可以看出,未负载硫酸时,酸化油的转化率为 42.6%;当硫酸的负载量由 2wt% 提高到 8wt% 时,酸化油的转化率由 61.9% 提高至 98.3%,当硫酸的负载量进一步增加时,酸化油的转化率趋于平稳并稍有降低。因此硫酸的最佳负载量为 8wt%。

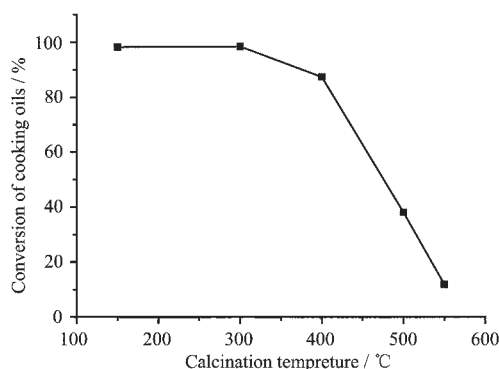


(Reaction conditions: SO₄²⁻-TiO₂-Clay 0.25 g, fatty acid 0.167 mol, methanol 0.719 mol, 70 ℃, 8h. Preparation conditions of SO₄²⁻-TiO₂-Clay: dried at 150 ℃)

图 1 硫酸的负载量对 SO₄²⁻-TiO₂-Clay 催化性能的影响
Fig.1 Effects of H₂SO₄ loading on the catalytic activity of SO₄²⁻-TiO₂-Clay in esterification of fatty acid with methanol

2.2 焙烧温度对 SO₄²⁻-TiO₂-Clay 催化性能的影响

焙烧温度对 SO₄²⁻-TiO₂-Clay 催化活性的影响如图 2 所示。可以看出,当温度由 150℃ 升高至 300℃ 时, SO₄²⁻-TiO₂-Clay 催化剂的催化活性基本不变,酸化油转化率分别为 98.3% 和 98.5%,当焙烧温度在 300, 400 和 500 ℃ 时,酸化油转化率急剧下降为 87.4%, 38.1% 和 11.9%,原因可能是随着催化剂活化温度的提高,少量已与载体成键的硫酸根部分脱离引起的。因此 150 ℃ 和 300 ℃ 是抗水性固体酸 SO₄²⁻



(Reaction conditions are the same as ones in Fig.1. Preparation conditions of $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$: H_2SO_4 loading 8wt%)

图 2 焙烧温度对 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 催化性能的影响

Fig.2 Effects of calcination temperature on the catalytic activity of $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ in esterification of cooking oils with methanol

$\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 催化剂的最佳处理温度。考虑到能耗,所以选择 150 °C 为催化剂的焙烧温度。

表 1 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$ 抗水性的比较

Table 1 Comparison of the hydrophobicity of $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ with $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$

Sample	Conversion of fatty acid / %										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$	98.2	98.2	97.7	97.6	96.4	96.0	95.9	95.7	95.2	95.7	95.2
$\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$	98.3	98.3	97.8	97.9	97.7	97.8	97.9	97.5	97.5	98.0	97.1

Sample	Conversion of fatty acid / %										
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
$\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$	95.7	93.5	92.6								
$\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$	97.2	97.1	96.6	96.9	95.1	95.1	95.1	94.2	94.1	91.8	

Reaction conditions are the same as ones in Fig.1.

2.4 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 催化剂的表面酸性

2.4.1 指示剂法

用硝基苯($H_0=-12.14$)为指示剂进行酸强度的测定,实验结果发现原料活性白土没有变色,而 $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 催化剂颜色均带有黄色,说明 $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 催化剂的酸强度 $H_0<-12.14$,属于超强酸。

2.4.2 原位红外光谱法

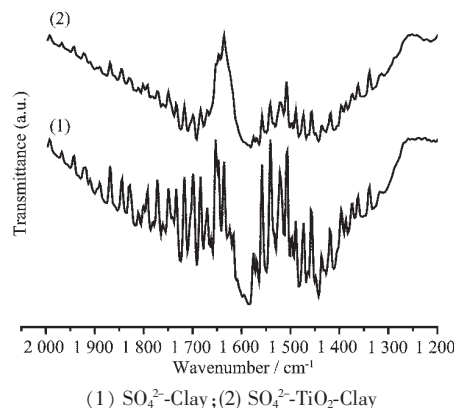
为了观察催化剂 $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 的酸性变化,将其在 80°C 原位吸附氨后进行红外测试,研究催化剂的表面酸性,结果见图 3。

由图 3 所得数据及其酸类型归属如表 2。由图 3 可知, $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 催化剂在 1483、1585(1582)和 1708 cm^{-1} 位置出现了 3 个吸收峰。通过与文献比较,1708 cm^{-1} 处的吸收峰属于 B 酸,

2.3 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 的抗水性

以活性白土(Clay)为载体,负载 8wt% 的硫酸和 2wt% 的 TiO_2 后于 150 °C 焙烧制备 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 催化剂;同时再做一批不含 TiO_2 ,其他条件同上的 $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$ 催化剂,用于酸化油和甲醇的酯化反应,反应结束后抽滤回收催化剂,不需任何处理,直接重复使用, $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$ 催化剂可以重复使用 12 次,而 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 催化剂可以重复使用 20 次,其催化活性与重复使用次数的关系如表 1。由表 1 可知,抗水性固体酸 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 催化剂重复使用 20 次后,酸化油的转化率仍保持在 94% 以上,比未负载的相同用量的 $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$ 催化剂重复使用 12 次后的催化活性相当。这表明固体酸 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 催化剂在有水生成的反应体系中具有很好的抗水性,催化活性组分不易流失,产品的硫含量分析为 23 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,与原料的硫含量 22 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 基本相同,说明催化剂不存在硫的流失,化学稳定性高,可实现催化剂的回收和循环使用。

将小于 1600 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 L 酸。由表 2 可知 $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 催化剂表面都存在 L



(1) $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$; (2) $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$

图 3 吸附氨的固体酸的原位红外光谱

Fig.3 *In situ* IR reflection spectra of ammonia adsorption for different solid acids

表 2 L 酸、B 酸红外光谱的波数归属

Table 2 Assignment of IR wave numbers(cm^{-1}) to Lewis and Brönsted acids

Sample	Lewis acid	Brönsted acid	c.f.
Zr (SO_4)/AC	1 521	1 695	[7]
CZ/CNT	1 519	1 696	[1]
ZnCl ₂ /Montmorillonite	1 440,1 582	1 637,1 537	[8]
ZnCl ₂ /Montmorillonite	1 452,1 612	1 637,1 537	[8]
SO_4^{2-} -Clay	1 483,1 585	1 708	observed
SO_4^{2-} - TiO_2 -Clay	1 483,1 582	1 708	observed

酸和 B 酸,主要以 L 酸为主,且 SO_4^{2-} - TiO_2 -Clay 的吸收峰面积比 SO_4^{2-} -Clay 大,即 SO_4^{2-} - TiO_2 -Clay 的酸量高于 SO_4^{2-} -Clay,实际上 SO_4^{2-} - TiO_2 -Clay 的催化活性也高于 SO_4^{2-} -Clay。

2.5 SO_4^{2-} - TiO_2 -Clay 催化剂和活性白土的比表面积、孔体积和孔径分析

以活性白土 (Clay) 为载体负载 8wt% 硫酸和 2wt% TiO_2 (以钛酸四丁酯形式存在) 制备固体酸

表 3 固体酸催化剂的结构特征

Table 3 Structure and characteristics of solid acid catalysts

Sample	Surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)				Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)			Pore diameter / nm	
	Single point	BET	Micropore	BJH	Single point	Micropore	BJH	BET	BJH
Clay	130.3	134.3	15.3	109.5	0.16650	0.005871	0.15631	49.5	57.1
SO_4^{2-} -Clay	38.7	40.1	3.2	48.6	0.07657	0.001083	0.08714	76.5	71.6
SO_4^{2-} - TiO_2 -Clay	28.0	29.0	2.5	37.9	0.06767	0.000861	0.07702	93.3	81.2

2.6 SO_4^{2-} - TiO_2 -Clay 催化剂的 XRD 结果分析

抗水性固体酸 SO_4^{2-} - TiO_2 -Clay 催化剂的 XRD 图(如图 4(3))与 SO_4^{2-} -Clay、Clay(图 4(2),(1))非常相似,主要是由晶体 SiO_2 构成,且未观察到 TiO_2 的特征衍射峰,结合原位红外和指示剂法所得的结论,推

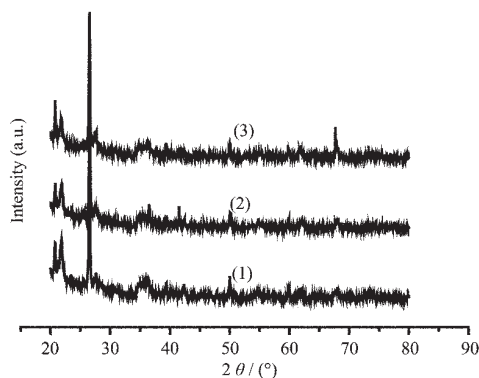
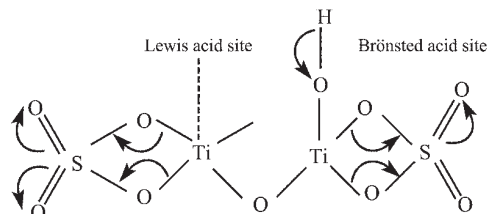
(1) Clay, (2) SO_4^{2-} -Clay, (3) SO_4^{2-} - TiO_2 -Clay

图 4 不同催化剂的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of different catalysts

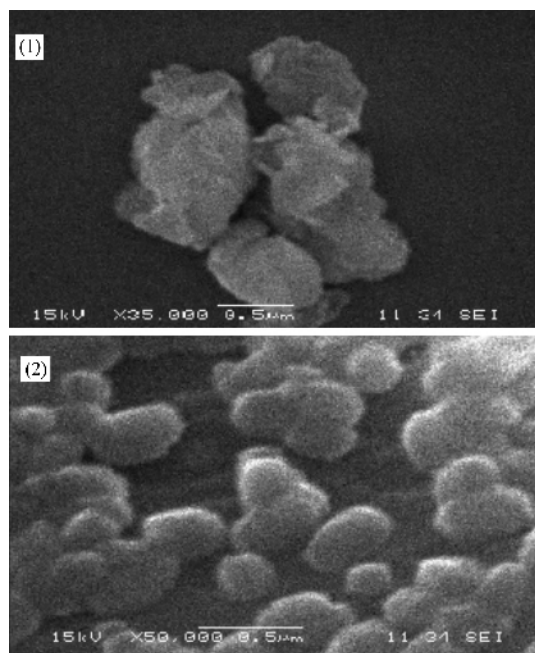
SO_4^{2-} - TiO_2 -Clay 催化剂,同时再做一批不含 TiO_2 ,其他条件同上的 SO_4^{2-} -Clay 催化剂,进行比表面测试,结果见表 3。可以清楚地看出,比表面和孔体积的关系是: $\text{Clay} > \text{SO}_4^{2-}\text{-Clay} > \text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$; 而孔径则 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay} > \text{SO}_4^{2-}\text{-Clay} > \text{Clay}$,其中 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 的孔径约是 Clay 的 2 倍。这可能是因为硫酸、 TiO_2 进入到活性白土的孔内,从而引起 Clay 的比表面和孔体积变小,孔径增大。文献报道,催化剂较大的孔径有利于传质过程^[9]。依据这一观点,本文制得的催化剂经 Ti 改性后形成介孔结构,可能是其催化活性高于其它微孔催化剂的原因之一。结合催化剂的催化活性数据,可以得出:催化剂的比表面和孔体积越小,孔径越大,催化长链酸化油酯化反应的效果越好,催化剂的抗水性就越好,原因可能是催化剂的比表面和孔体积越小,活性组分越不易流失所致。这与产品的硫含量分析 ($23 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 原料的硫含量 $22 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)得出的结论相一致。

出 TiO_2 可能以非晶态形式与 SO_4^{2-} 结合生成了如图 5 所示的 SO_4^{2-} - TiO_2 型固体超强酸,高度分散到活性白土的表面,增加了催化剂的酸量,提高了催化活性^[10]。

图 5 TiO_2 改性后催化剂表面酸中心示意图Fig.5 Schematic diagram of the acidic sites on the catalysts modified by TiO_2

2.7 SO_4^{2-} - TiO_2 -Clay 催化剂的 SEM 分析

催化剂 SEM 观察的结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, SO_4^{2-} -Clay 颗粒比较大, 粒径平均 700~900 nm, 而 SO_4^{2-} - TiO_2 -Clay 表面细化、较均匀, 粒径平均 200~400 nm。这表明 TiO_2 的添加可能起着使



magnification of 35 000 $\times$ and (2) magnification of 50 000 $\times$
(1) $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$, (2) $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$

图6 $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 的 SEM 照片

Fig. 6 SEM pictures of $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$ and $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$

催化剂表面的纹理结构趋于细化的作用,使活性组分得到充分利用,从而增加了催化剂活性。

2.8 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 催化剂的 TG 分析

未负载 TiO_2 的 $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$ 试样和负载 2wt% TiO_2 的 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 固体酸催化剂的 TG 曲线见图 7。由图 7 可见,两条曲线在温度低于 200 $^{\circ}\text{C}$ 时均有失重,是由物理吸附的水分蒸发所致;在 200~500 $^{\circ}\text{C}$ 内的失重是由结晶水和化学结构水蒸发,以及可挥发性低分子有机物如醇盐分解等所致^[1];500~850 $^{\circ}\text{C}$ 内的失重是由 SO_4^{2-} 分解引起^[12]。这与将催化剂在空气氛中加热,发现催化剂在大于 500 $^{\circ}\text{C}$ 后,甲

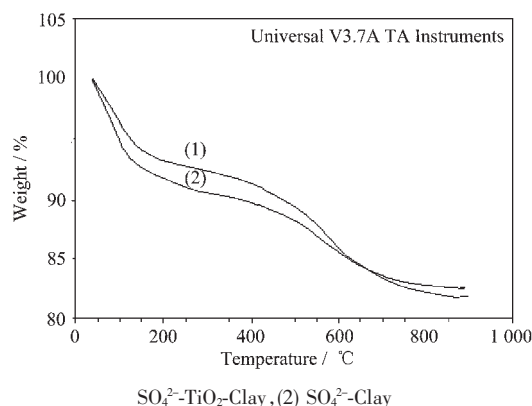


图7 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ (1)和 $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$ (2)的 TG 曲线

Fig.7 TG results curves of $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ and $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$

基橙指示剂明显变色相一致。比较图 7 中的 2 条曲线可知,在 0~200 $^{\circ}\text{C}$, $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 试样中失重为 5.5%,比 $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$ 试样失重 8.5%低 3.0%,说明 TiO_2 的引入可以增强催化剂的抗吸水能力,即抗水性增强; $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$ 试样中 SO_4^{2-} 从 570 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解,到 830 $^{\circ}\text{C}$ 左右结束,失重为 4.2%; $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 试样中 SO_4^{2-} 从 580 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解,到 830 $^{\circ}\text{C}$ 左右结束,失重为 3.8%。说明加入 TiO_2 能够稳定催化剂上负载的硫,使其分解温度升高。

3 结 论

(1) 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 催化剂用于酸化油和甲醇酯化反应制备生物柴油,酸化油转化率达到 98%以上。催化剂重复使用 20 次(累计使用 160 h),催化剂的活性仍保持在 94%以上,说明催化剂具有很好的抗水性和催化活性。

(2) $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 负载型固体酸催化剂的最佳条件为:硫酸的负载量为 8wt%,150 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧。采用 X 射线衍射(XRD)、原位红外光谱(FIR)、指示剂法及 SEM 测试结果表明 TiO_2 以非晶态形式与 SO_4^{2-} 结合生成了 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2$ 型固体超强酸,高度分散到活性白土的表面,增加了催化剂的酸量,提高了催化活性,催化剂表面主要呈 L 酸中心特征。TGA/DSC 和 BET 法比表面分析表明 TiO_2 的引入增强了催化剂的抗水性能以及起到稳定催化剂表面负载的硫的作用;负载型抗水性固体酸 $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2\text{-Clay}$ 催化剂的酸强度、酸量、催化活性和抗水性能均高于 $\text{SO}_4^{2-}\text{-Clay}$ 和活性白土。

致谢:本文的仪器分析由院测试中心完成,FTIR 结果由李永昕教授提供,在此表示衷心的感谢。

参考文献:

- [1] LUO He-Kuan, YANG Hai-Yan, JIE Tan-Xiang. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**,**261**(1):112~119
- [2] Sreeprasanth P S, Srivastava R, Srinivas D, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2006**,**314**(2):148~159
- [3] ZHANG Zheng-Bo, ZHOU San-Yi, NIE Jin. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,**265**(9):9~14
- [4] Moghaddam M, Gholami M R. *Mater. Lett.*, **2006**,**60** (6): 715~719
- [5] MIU Chang-Chun(缪长喜), HUA Wei-Ming(华伟明), CHEN Jian-Min(陈建民), et al. *Zhongguo Kexue(Science in China)*,

- 1996,23(3):275~281**
- [6] CHEN Li(陈 里), DING Lai-Xin(丁来欣), CUI Li-Yan(崔立燕). *Huaxue Wuli Xuebao(Chinese Journal of Chemical Physics)*, **1997,10(1):84~88**
- [7] ZHANG Jing-Chang(张敬畅), MENG Xiu-Juan(孟秀娟), CAO Wei-Liang(曹维良). *Cuihua Xuebao(Chinese Journal of Catalysis)*, **2006,27(2):135~138**
- [8] LUO Xi-Ping(罗锡平). *Thesis for the Master of Zhengjiang University of Technology(浙江工业大学硕士论文)*. **2001**.
- [9] WEI Ji-Ying(尉继英), ZHU Yue-Xiang(朱月香), XIE You-Chang(谢有畅). *Cuihua Xuebao(Chinese Journal of Catalysis)*, **2003,24(2):137~142**
- [10] LIU Yue-Hui(刘粤惠), LIU Ping-An(刘平安). *Analytical Principle and Application of X-ray Diffraction (X 射线衍射分析原理与应用)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.
- [11] LIU Hai-Yan, MA Zhuo, CHU Ying, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2006, 287(1~3):10~15**
- [12] YANG Hua, LU Rong, ZHAO Jing-Zhe, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2003,80(1):68~72**