

CrO_x-Y₂O₃ 催化剂中 Cr 物种对氟氯交换反应性能的影响

邢丽琼¹ 钱林¹ 毕庆员¹ 何军¹ 王月娟¹
周黎暘² 陈科峰² 鲁继青¹ 罗孟飞^{1,*}

¹ 浙江师范大学物理化学研究所, 浙江省固体表面反应化学重点实验室, 浙江 金华 321004;

² 浙江衢化氟化学有限公司, 浙江 衢州 324004)

摘要: 用沉积-沉淀法制备了 CrO_x-Y₂O₃ 催化剂, 考察焙烧气氛及温度对 1,1,1-三氟-2-氯乙烷(HCFC-133a)气相氟化合成 1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)催化性能的影响. 采用拉曼光谱、X 射线粉末衍射(XRD)等表征手段观察了催化剂中铬物种价态的变化情况. 结果表明, 先氮气后空气中不同温度(*T*)焙烧的催化剂(NAT), 随着空气中焙烧温度的升高, Cr 物种由 CrO₃ 向 YCrO₄、YCrO₃ 转变. 500 °C 焙烧的 NA500 催化剂虽然活性低于直接在空气中 350 °C 焙烧的催化剂(A350), 然而前者的反应稳定性明显高于后者. 这归因于 YCrO₄ 物种在氟化过程中生成的活性物种既不易流失并且表面不容易结炭.

关键词: CrO_x-Y₂O₃ 催化剂; HFC-134a; 焙烧气氛; 焙烧温度; 氟氯交换反应

中图分类号: O643

Effect of Cr Species in CrO_x-Y₂O₃ Catalyst on Chlorine/Fluorine Exchange Reactions

XING Li-Qiong¹ QIAN Lin¹ BI Qing-Yuan¹ HE Jun¹ WANG Yue-Juan¹
ZHOU Li-Yang² CHEN Ke-Feng² LU Ji-Qing¹ LUO Meng-Fei^{1,*}

¹Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang Province, P. R. China; ²Zhejiang Qu Hua Fluor-Chemistry Company Limited, Quzhou 324004, Zhejiang Province, P. R. China)

Abstract: CrO_x-Y₂O₃ catalysts were prepared by a deposition-precipitation method and tested by fluorinating 2-chloro-1,1,1-trifluoroethane (HCFC-133a) to synthesize 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a). Using Raman spectrum and X-ray powder diffraction (XRD) technique, we found that the atmosphere and the temperature during the calcination process greatly influenced the CrO_x species in the catalysts. When the catalyst was calcined in nitrogen and then in air at different temperatures (*T*) (NAT), the Cr species changed from CrO₃ to YCrO₄ and YCrO₃ with increasing calcination temperature. The NA500 catalyst showed better stability than the catalyst calcined in air at 350 °C (the A350 catalyst), because the YCrO₄ species formed during calcination could transform into an active species during the pre-fluorination process and the coke deposition was inhibited on the catalyst surface during the reaction.

Key Words: CrO_x-Y₂O₃ catalyst; HFC-134a; Calcination atmosphere; Calcination temperature; Chlorine/fluorine exchange reaction

氟代烃(HFCs)的臭氧消耗潜能值(ODP)为 0, 全球变暖潜能值(GWP)较小, 性能与氟氯烃(CFCs)相

Received: March 13, 2009; Revised: June 1, 2009; Published on Web: August 10, 2009.

*Corresponding author. Email: mengfeiluo@zjnu.cn; Tel: +86-579-82283910.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20873125) and Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Y407179).

国家自然科学基金(20873125)和浙江省自然科学基金(Y407179)资助

是 CFCs 的理想替代物. 目前主要采用气相氟化法合成 HFCs, 该类反应的催化剂广泛采用 Cr 基催化剂, 即 Cr 的氧化物^[1-3], 或以 Al_2O_3 、 AlF_3 、 MgO 、 MgF_2 等氧化物为载体的负载型 Cr 基催化剂^[4-8]. Zr、V、Zn 等助剂的添加^[9,10]能改善 Cr 基催化剂的性能. Quan 等^[11]制备了不同气氛焙烧的 Cr 的氧化物催化剂, 用于 CH_2Cl_2 气相氟化合成 CH_2F_2 , 结果发现高价态的 Cr 物种具有较高的催化活性. 先前我们报道了 $\text{CrO}_x\text{-Y}_2\text{O}_3$ 催化剂对合成 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) 反应的催化性能^[12], 考察了空气气氛下焙烧温度对 $\text{CrO}_x\text{-Y}_2\text{O}_3$ 催化剂的结构以及催化性能的影响, 发现低温焙烧的催化剂中由于 Cr 物种大都以高分散的 Cr^{6+} 形式存在, 从而催化活性高; 高温焙烧的催化剂中出现大量的 Cr^{3+} , 此类 Cr 物种难氟化, 使得催化剂的活性较差. Albonetti 等^[13]研究了 $\text{CrO}_x\text{-Y}_2\text{O}_3$ 催化剂的氧化再生过程, 表明 Cr^{6+} 在氟化过程中会生成 CrO_2F_2 (该物种易流失), 导致 Cr 物种的流失. 铬基催化剂中 Cr^{6+} 的活性高但易流失, 催化稳定性差; Cr^{3+} 不易流失但活性较差. 因此, 如何解决这一矛盾成为制备氟氯交换反应催化剂的关键.

本文采用 $\text{CrO}_x\text{-Y}_2\text{O}_3$ 催化剂, 以 1,1,1-三氟-2-氯乙烷 (HCFC-133a) 为原料制备 HFC-134a, 考察焙烧气氛及焙烧温度对催化剂中 Cr 物种价态的影响. 通过优化催化剂的制备条件, 制得高活性、高稳定性的催化剂.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂采用沉积-沉淀法制备. 按 Cr 含量为 20% (w) 的比例称取 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (A.R., 国药集团化学试剂厂) 溶解后加入 $\text{Y}(\text{OH})_3$ (A.R., 阜宁稀土实业有限公司) 粉末, 混合均匀, 然后在搅拌下滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (A.R., 国药集团化学试剂厂) 溶液至完全沉淀 (pH=8), 沉淀陈化 2 h 后经洗涤、抽滤、 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干过夜, 最后经 N_2 气氛 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h 制得的催化剂标记为 N350, 然后将 N350 催化剂分别在 350 、 500 、 600 、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛中焙烧 4 h, 所得催化剂分别标记为 NA350、NA500、NA600、NA800. 为了比较, 烘干后的样品直接在空气气氛中 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h, 所得催化剂标记为 A350.

1.2 催化剂的活化与反应

催化剂经压片、破碎、过筛后选择 20–40 目颗粒, 取 3 g 颗粒催化剂装入反应器, 先在 N_2 ($30 \text{ mL} \cdot$

min^{-1}) 气氛下分别经 260 和 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 预处理干燥 2.5 h, 降至 $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 后通入 HF- N_2 混合气 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ($V(\text{HF}):V(\text{N}_2)=4/1$), 保温 2.5 h 后升温至 $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 再保温 2.5 h. 反应气组成为 $V(\text{HF}):V(\text{HCFC-133a}):V(\text{N}_2)=20:120:12$ (HCFC-133a 是浙江衢化氟化学有限公司产品, 纯度 > 99.5%), 总流量为 $152 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 反应后气体经水洗、碱洗后用气相色谱 (日本 Shimadzu 公司 GC-14C) 分析.

1.3 催化剂的表征

催化剂的比表面积测定采用 Quantachrome Autosorb-1 型 N_2 物理吸附仪测定, 77 K 温度下 N_2 吸附, 样品比表面积采用 BET 公式计算得到. XRD 表征采用 PANalytical X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源, 管电压 40 kV , 管电流 40 mA , 扫描步长 $0.3 \text{ (}^\circ\text{)} \cdot \text{min}^{-1}$. 拉曼光谱表征采用 Renishaw 公司的 RM1000 型激光共焦显微拉曼光谱仪, 激光波长为 514.5 nm .

2 结果与讨论

2.1 焙烧气氛对催化剂中 Cr 物种和催化性能的影响

图 1 为经不同气氛焙烧制得的 $\text{CrO}_x\text{-Y}_2\text{O}_3$ 催化剂的拉曼图谱. 图中没有观测到归属于 Y_2O_3 的 376 cm^{-1} 振动峰, 这是由于样品中 Y_2O_3 呈无定形的缘故. A350 催化剂在 360 和 884 cm^{-1} 处有两个较强的拉曼振动峰, 这两个峰分别归属于 CrO_3 的伸缩和弯曲振动^[13]. 然而 NA350 催化剂的主强峰偏移到 848 cm^{-1} , 表明催化剂中 Cr 的形态发生了明显的改变, 对应的物相变化将在以下部分讨论. N350 催化剂的

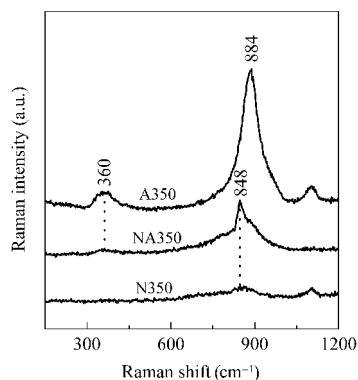


图 1 不同气氛焙烧催化剂的拉曼谱图

Fig.1 Raman spectra of $\text{CrO}_x\text{-Y}_2\text{O}_3$ catalysts under different calcination atmospheres

“N” denotes catalyst being calcinated in N_2 atmosphere, “A” denotes catalyst being calcinated in air, “350” denotes being calcinated at $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

表 1 不同气氛焙烧催化剂的比表面积、水溶性和 HCFC-133a 转化率

Table 1 Surface area, water-solubility and HCFC-133a conversion for catalysts under different calcination atmospheres

Catalyst	S/(m ² ·g ⁻¹)	Water-solubility(w, %) ^a	Conversion of HCFC-133a(%) ^b
A350	33	6.2	20.8
NA350	20	5.1	14.4
N350	15	1.1	3.5

^aRelative percentage of water-soluble Cr in the solution was detected by inductively coupled plasma technique, by dipping catalysts in deionized water for 4 h. ^bReaction temperature is 320 °C.

拉曼峰明显减小, 这与 CrO₃ 物种以非晶相的形式存在有关. 表 1 为不同焙烧气氛制得催化剂的比表面积、水溶性和催化活性数据. 从表 1 中的比表面积数据可以看出, A350 催化剂的比表面积(33 m²·g⁻¹) 大于 NA350(20 m²·g⁻¹) 以及 N350(15 m²·g⁻¹) 催化剂的, 这是由于不同气氛焙烧的催化剂中铬物种不同, 从而导致催化剂的比表面积不同.

对于 HCFC-133a 氟氯交换反应合成的 HFC-134a, 由于催化剂对 HFC-134a 的选择性高于 98%, 因此只给出了 HCFC-133a 的转化率. 由表 1 可以看出, 焙烧气氛对催化剂的活性有着明显的影响, A350 催化剂的活性明显高于 NA350 催化剂, 只经过 N₂ 焙烧的 N350 催化剂的活性明显低于经空气处理的催化剂(A350、NA350). 320 °C 反应时, A350 催化剂的转化率为 20.8%, 而 NA350 催化剂的转化率为 14.4%, N350 催化剂的转化率仅为 3.5%. 这是由于直接在空气中焙烧的 A350 催化剂中的铬物种大部分以 CrO₃ 形式存在, 而高价态的铬物种有利于卤素交换反应^[11,12]. 由于 CrO₃ 是可溶于水的, 因此催化剂在水中可溶解 Cr 的量反映了催化剂中 CrO₃ 的含量. 从表 1 中的水溶性数据可以看出, 经过 N₂ 气氛焙烧的催化剂(N350)中可溶解 Cr 的量明显低于空气中直接焙烧的样品(A350), 这说明 N₂ 气氛下焙烧有利于低价态铬的生成, 是水溶性下降的直接原因. N₂ 气氛焙烧的样品经空气焙烧后水溶性增大表明, 氧化气氛中低价态的 Cr 氧化成可溶性的 CrO₃. 可见 N₂ 预焙烧有利于减少铬在水中的溶解量. 有文献报道^[13], Cr⁶⁺ 在氟化过程中会形成 CrO₂F₂ 物种, 而 CrO₂F₂ 容易流失. 因此, CrO₃ 物种既能转化为活性中心, 也是 Cr 流失导致催化剂失活的主要因素. 由于 N₂ 预焙烧使得形成低价态的 Cr 物种, 可以减少催化剂在 HF 预处理和反应过程中 Cr 的流失. 然而

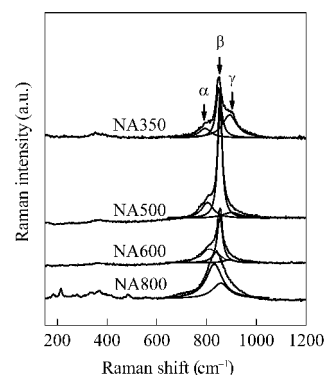


图 2 不同温度焙烧催化剂的拉曼谱图
Fig.2 Raman spectra of catalysts calcined at different temperatures

催化剂中 CrO₃ 含量减少, 催化剂活性有所下降, 进一步说明 Cr⁶⁺ 是活性物种. 因此, 如何解决这一矛盾, 成为提高催化剂稳定性的关键. 催化剂经过氮气焙烧后, 由于形成难溶于水的低价态的 Cr 物种, 应该有利于提高催化剂的稳定性.

2.2 焙烧温度对催化剂的 Cr 物种和催化性能的影响

图 2 为 N₂ 气氛 350 °C 焙烧的 N350 催化剂再经空气气氛不同温度焙烧后的拉曼图谱. 对于 NA350 催化剂, 前面已经表明 884 cm⁻¹ (γ 峰) 是 CrO₃ 的拉曼振动峰, 同时伴有 800 cm⁻¹ (α 峰) 和 848 cm⁻¹ (β 峰) 的拉曼振动峰. NA500 和 NA600 催化剂的峰形与 NA350 催化剂相近, 只是峰强度有明显的变化. NA800 催化剂分别在 220 和 488 cm⁻¹ 等低波数处出现新的拉曼振动峰, 前者归属于重铬酸盐的 Cr—O—Cr 键振动^[15], 后者为晶相 Cr₂O₃ 的拉曼振动峰. 表 2 是通过 α、β、γ 三个峰归一化处理, 得到的峰面积的相对比例. 从表 2 可以看出, 焙烧温度为 500 °C 时, β 峰的含量最高, 达到 64%, 然而, 随着焙烧温度进一步提高, α 峰比例增加, 而 β、γ 峰下降.

图 3 是 N350 催化剂经空气气氛下不同温度中焙烧的 XRD 图谱. 350 °C 焙烧的 NA350 催化剂是无定形结构, 说明此时 Cr 物种是以高分散的形式存

表 2 不同温度焙烧的催化剂中 α、β、γ 峰的相对比率
Table 2 Relative percentage of α, β, and γ peaks for catalysts calcined at different temperatures

Catalyst	α (%)	β (%)	γ (%)
NA350	20	38	42
NA500	23	64	13
NA600	44	49	7
NA800	69	31	0

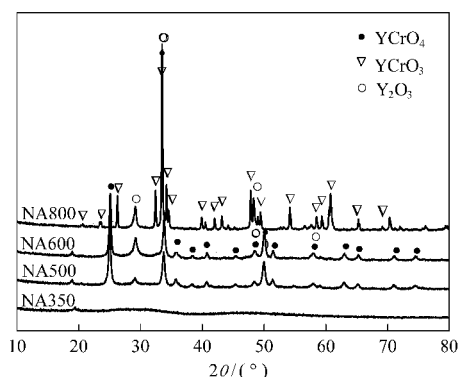


图3 不同温度焙烧催化剂的 XRD 谱图
Fig.3 XRD patterns of catalysts calcined at different temperatures

在的. 当焙烧温度升高到 500 °C 时, NA500 催化剂中开始出现 YCrO_4 和载体 Y_2O_3 的特征衍射峰, 这说明此时催化剂中含有部分 Cr^{5+} . 在 NA600 催化剂中, YCrO_4 和 Y_2O_3 的特征衍射峰峰强变强. 当焙烧温度进一步升高到 800 °C 时, YCrO_4 全部转变为 YCrO_3 , 同时载体 Y_2O_3 的特征衍射峰依然存在. 随着焙烧温度升高, 催化剂中 Cr 物相由无定形向 YCrO_4 、 YCrO_3 转变, 在这个过程中, Cr 物种是由高价向低价转变的. 与图 2 结果相比较, 我们不难发现, 800 °C 焙烧样品主要拉曼峰为 α 峰, 因此, α 峰可能是 YCrO_3 物种的拉曼振动峰. 500 °C 焙烧样品主要是 YCrO_4 物种, 对应拉曼峰以 β 峰为主, 因此 β 峰可能是 YCrO_4 产生的. 最后把 γ 峰归属于 CrO_3 的拉曼振动峰, 而图 1 中直接空气焙烧的 A350 催化剂以 CrO_3 为主. 众所周知, XRD 是体相的结果, 由于样品对光的吸收, 拉曼光谱是一种表面分析技术^[5]. 800 °C 焙烧的催化剂(NA800)虽然 XRD 只检测到 YCrO_3 , 然而拉曼光谱中观测到 β 峰(YCrO_4), 因此可以认为经过 800 °C 焙烧的催化剂表面还存在 YCrO_4 物种.

表 3 是焙烧温度对催化剂的比表面积、Cr 的水

表 3 不同温度焙烧催化剂的比表面积、水溶性和 HCFC-133a 转化率

Table 3 Surface area, water-soluble, and conversion of HCFC-133a for catalysts calcined at different temperatures

Catalyst	$S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Water-solubility (%)	Conversion of HCFC-133a (%)
NA350	20	5.1	14.4
NA500	26	2.6	17.0
NA600	18	1.3	9.7
NA800	11	0.8	3.3

溶性和活性的影响. 焙烧温度对催化剂的活性有着明显影响, 随着空气中焙烧温度的升高, 活性是先升高后降低. NA500 催化剂的活性最高, 320 °C 反应时催化剂对 HCFC-133a 的转化率达到 17%, 而 NA800 催化剂对 HCFC-133a 的转化率却不到 4%. BET 比表面积也有相似的变化规律. 由四种催化剂水溶性数据可以看出, 随着焙烧温度的升高, 催化剂中所含可溶性铬物种的比例减少, 可溶性下降是由于随着焙烧温度升高, Cr 物种从 CrO_3 向 YCrO_4 、 YCrO_3 转变. Cr^{3+} 为难溶物种, 由拉曼及 XRD 结果可以看出, Cr^{3+} 含量的增加是使可溶性铬物种比例减少的主要原因. 而 Cr^{3+} 是难氟化的铬物种, 因此高温焙烧的催化剂活性较低. 500 °C 焙烧的 NA500 催化剂活性最高, 可能是 YCrO_4 在氟化过程中不易流失, 同时也容易形成活性物种的结果.

3 催化剂的反应稳定性比较

图 4 是 A350 和 NA500 两种催化剂的稳定性曲线. 首先考察了两种催化剂在 320 °C 时的稳定性, 发现催化剂在 65 h 内转化率都保持不变. 因此, 为了更有效地考察催化剂的稳定性, 采用强化实验, 反应在 380 °C 下进行. 从图 4 中可以看出, NA500 催化剂反应 65 h 后, 转化率保持不变, 一直稳定在 30%, 而 A350 催化剂开始反应时转化率为 35%, 10 h 后活性开始下降, 65 h 后转化率只有 15%. 可见催化剂经过氮气焙烧后, 稳定性增强, 随后改变空气中

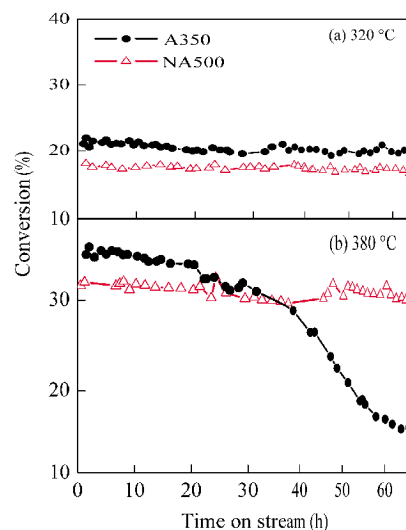


图 4 A350 和 NA500 催化剂在 320 °C (a) 和 380 °C (b) 反应温度下的稳定性

Fig.4 Stabilities of A350 and NA500 catalysts at 320 °C (a) and 380 °C (b)

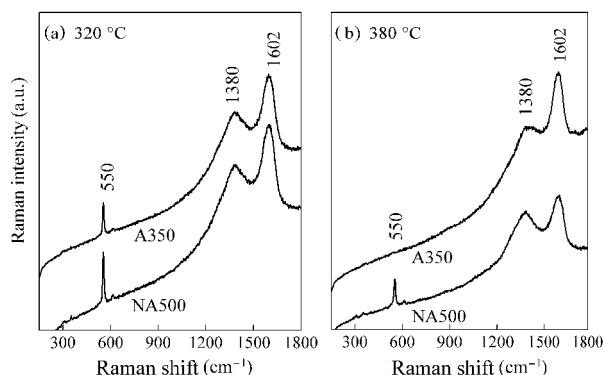


图5 320 °C (a)和 380 °C (b)反应温度下稳定性测试后的催化剂的拉曼图谱

Fig.5 Raman spectra of catalysts after stability tests at 320 °C (a) and 380 °C (b)

焙烧的温度,可提高催化剂的活性.

以上研究可以发现,先氮气后空气焙烧的催化剂使得Cr的价态下降,从而导致铬物种难溶于水,因此在反应过程中不易流失,虽然活性有所下降,但是明显提高催化剂的稳定性.因此,通过选择合适的条件,把催化剂物相控制在 YCrO_4 ,这样可以得到既保持较高的活性,又具有较高稳定性的催化剂.

图5是A350和NA500两种催化剂分别在320 °C和380 °C稳定性测试后样品的拉曼图谱.从图中可以看出,两种催化剂在反应一段时间后,都分别在1380和1602 cm^{-1} 处出现拉曼振动峰,这两个峰都是由于催化剂结炭引起的^[16],这说明催化剂在反应一段时间后都有不同程度的结炭.图中550和1380 cm^{-1} 处的峰又可归属于晶相 Cr_2O_3 的拉曼振动峰^[17].A350催化剂380 °C稳定性测试后的样品的拉曼图谱与其他图谱相比较,550 cm^{-1} 处的峰消失,1380 cm^{-1} 处峰的峰面积减少,这可能是该样品的结炭量增加,覆盖了全部铬物种.这些样品的XRD结果表明,A350催化剂380 °C稳定性测试后的样品的XRD图谱中,除了检测到 YF_3 的衍射峰以外,还检测到 $\text{CrF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰. CrF_3 是Cr物种在氟化和反应过程形成的主要物质.由此可见,A350催化剂表面容易结炭可能也是活性下降的另一个因素.

4 结论

直接在空气气氛下焙烧的A350催化剂Cr物

种以 CrO_3 为主.先氮气后空气焙烧的催化剂,随着空气中焙烧温度的升高,Cr物种从 CrO_3 向 YCrO_4 、 YCrO_3 转变.由于Cr物种价态的下降,催化剂的水溶性下降,在反应过程中不易流失,有利于提高催化剂的稳定性.500 °C焙烧的NA500催化剂虽然活性低于直接在空气中焙烧的A350催化剂,然而前者的反应稳定性明显高于后者.此外,A350催化剂表面容易结炭可能也是活性下降的另一个因素.

References

- 1 Ünveren, E.; Kemnitz, E.; Lippitz, A.; Unger, W. E. S. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*: 1903
- 2 Steven, C. Y.; David, F. C. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*: 5182
- 3 Lü, J.; Shi, L.; Ren, J. G.; Chen, S. K.; Geng, J. C.; Li, H. L.; Peng, S. Y. *Chin. J. Catal.*, **1997**, *18*(1): 28 [吕剑, 石磊, 任建纲, 陈蜀康, 耿寄仓, 李惠黎, 彭少逸. 催化学报, **1997**, *18*(1): 28]
- 4 Rao, J. M.; Sivaprasad, A.; Rao, P. S.; Narayan, B.; Reddy, S. N.; Vijayakumar, V.; Manorama, S. V.; Krishna, K. L.; Srinivas, K.; Krishnan, K. R.; Badrinarayanan, S. *J. Catal.*, **1999**, *184*: 105
- 5 Alonso, C.; Morato, A.; Medina, F.; Cesteros, Y.; Salagre, P.; Sueiras, J. E. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2003**, *40*: 259
- 6 Sekiya, A.; Quan, H. D.; Tamura, M.; Gao, R. X.; Murata, J. *J. Fluorine Chem.*, **2001**, *112*: 145
- 7 Cho, D. H.; Kim, Y. G.; Chung, M. J.; Chung, M. J.; Chung, J. S. *Appl. Catal. B-Environ.*, **1998**, *18*: 251
- 8 Lee, H.; Kim, H. S.; Kim, H.; Jeong, W. S.; Seo, I. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **1998**, *136*: 85
- 9 Zhu, Y.; Fiedler, K.; Rüdiger, S.; Kemnitz, E. *J. Catal.*, **2003**, *219*: 8
- 10 Bozorgzadeh, H.; Kemnitz, E.; Nickkho-Amiry, M.; Skapin, T.; Winfield, J. M. *J. Fluorine Chem.*, **2003**, *121*: 83
- 11 Quan, H. D.; Tamura, M.; Matsukawa, Y.; Mizukado, J.; Abe, T.; Sekiya, A. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2004**, *219*: 79
- 12 He, J.; Xie, G. Q.; Lu, J. Q.; Qian, L.; Zhang, X. L.; Fang, P.; Pu, Z. Y.; Luo, M. F. *J. Catal.*, **2008**, *253*: 1
- 13 Albonetti, S.; Forni, L.; Cuzzato, P.; Alberani, P.; Zappoli, S.; Trifirò, F. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2007**, *326*: 48
- 14 Vuurman, M. A.; Stufkens, D. J.; Oskam, A. *J. Mol. Catal.*, **1990**, *60*: 83
- 15 Pu, Z. Y.; Lu, J. Q.; Luo, M. F.; Xie, Y. L. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*: 18695
- 16 Escribano, R.; Sloan, J. J.; Siddique, N.; Sze, N.; Dudev, T. *Vib. Spectrosc.*, **2001**, *26*: 179
- 17 Barshilia, H. C.; Rajam, K. S. *Applied Surface Science*, **2008**, *255*: 2925