• 研究论文 •

12-磷钨杂多酸根柱撑水滑石合成及催化脂肪酸甲酯环氧化

李小磊 蒋平平* 卢 云 张伟杰 董玉明

(江南大学化学与材料工程学院 无锡 214122)

摘要 研究了一种可用于脂肪酸甲酯环氧化的类水滑石催化剂. 采用共沉淀法合成类水滑石 $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{NO}_3^-)_x \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 通过离子交换法制备出一种新的柱撑水滑石 $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x^{2+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 化合物, 并由 XRD, FT-IR, Raman, ICP 和 UV-Vis 进行了表征. 用制备的类水滑石应用于无羧酸环境下的催化脂肪酸甲酯环氧化反应, 结果表明, 柱撑水滑石较插层前转化率和选择性都有了明显的提高. 考察了反应温度、反应时间、催化剂重复使用等因素对环氧化反应的影响, 在 60 °C 时反应 16 h, 转化率和选择性分别达到 56.1% 和 59.4%, 催化剂使用 4 次后重复使用率仍高于 90%. 对催化剂催化环氧化的机理进行了初步的探讨.

关键词 柱撑水滑石; 离子交换法; 环氧化; 脂肪酸甲酯

Synthesis of Hydrotalcite-like Compounds Intercalated by 12-Phosphorus Tungsten Heteropoly Acid and Catalytic Performance on the Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters

Li, Xiaolei Jiang, Pingping* Lu, Yun Zhang, Weijie Dong, Yuming

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu)

Abstract A kind of effective hydrotalcite-like catalysts which can be used in the epoxidation of fatty acid methyl esters were exploited in this work. The hydrotalcite-like compounds were synthesized by using the coprecipitation method, and then a novel pillared-hydrotalcite was obtained through ion-exchange method. Then, the catalyst activity was tested by epoxidation of fatty acid methyl esters without carboxylic acid, and the results indicate that pillared-hydrotalcite shows better catalytic performance. The effects of reaction time, temperature and catalyst reusability on the epoxidation of fatty acid methyl esters were discussed in detail. The conversion and selectivity of epoxy products reach 56.1% and 59.4% respectively at 60 °C for 16 h. After recycling 4 times, the recycle utility rate was still over 90%. Finally, the mechanism of interaction between the catalyst and oxidant was investigated.

Keywords pillared hydrotalcite-like compound; ion-exchange; epoxidation; fatty acid methyl esters

长碳链不饱和有机化合物的环氧化是选择性催化氧化反应的技术难点, 这是因为结构中碳碳双键邻位的长碳链比短链烯烃具有更大的位阻效应, 不利于环氧化反应进行. 脂肪酸酯类的碳链一般在 C_{12-22} 之间, 主要

是 C_{12-18} 的饱和、不饱和脂肪酸甲酯, 是油酸用甲醇酯交换的产物, 或是来自油脂的脂肪酸用甲醇酯化的产物. 脂肪酸甲酯的平均分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$, 其环氧产物是工业上重要的精细化工产品. 目前工业上主要采用哈

* E-mail: ppjiang@jiangnan.edu.cn

Received August 26, 2011; revised November 10, 2011; accepted November 25, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20771046 and 20903048) and the Academy and Research Institutes (BY2010118) in Jiangsu Province of China.

国家自然科学基金(Nos. 20771046, 20903048)和江苏省产学研联合创新基金(No. BY2010118)资助项目.

孔法生产, 催化剂为矿酸、羧酸等, 反应过程中不可避免地会产生大量酸性废水, 由此带来严重的环境问题^[1~3]. 目前研究较多的新型催化剂有: 含金属钨类^[4,5]、金属卟啉^[6]、甲基三氧化铈^[7,8]、分子筛^[9]、含金属铝类^[10,11]等. 这类催化剂虽然具有较高的催化活性和较好的环氧产物选择性, 但普遍存在高价格、制备困难等因素的限制. 类水滑石是一类具有典型层状结构的复合金属氢氧化物, 层板结构和层间距可进行精确的调控^[12]. 作为新型固体催化剂, 类水滑石的原料廉价易得、制备过程简单, 具有很好的应用前景. 天然水滑石的理想分子式为 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[13].

杂多酸根阴离子柱撑水滑石是近几年才开发的一类新型材料. 它是通过水溶液中的离子交换作用, 用杂多酸根阴离子取代水滑石层间的阴离子而制备的^[14]. 由于杂多酸及其盐在催化上的优良性能及杂多阴离子本身的特定结构和高的电荷密度, 把杂多酸根阴离子引入水滑石层间, 可以同时改善水滑石和杂多酸及其盐的催化性能, 并改善杂多酸造价高, 分离回收困难等缺点^[15]. 目前类水滑石作为催化剂应用于环氧化反应报道主要集中在环状烯烃、短链烯烃等^[16~18], 尚未见到用于大位阻的长碳链不饱和有机化合物的环氧化反应.

本文采用共沉淀法合成硝酸根型类水滑石催化剂, 通过离子交换法制备出 12-磷钨杂多酸根阴离子柱撑水滑石, 获得了结构与性能更为优异的新型柱撑水滑石类材料, 并将其应用于在无羧酸环境下脂肪酸甲酯的催化环氧化反应, 为长碳链不饱和有机化合物的清洁催化环氧化提供了一种新思路.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铝、硝酸镁、钨酸钠、磷酸氢二钠、甲醇、叔丁基过氧化氢(TBHP, 65%水溶液)等均为分析纯(AR), 来自国药集团化学试剂有限公司. 脂肪酸甲酯的碘价

118 g/100 g, 由卡特生物能源有限公司提供.

加拿大 ABB BOMEM 公司 FTIR2000-104 傅利叶红外光谱仪; 北京市中西远大科技有限公司 M16525X 射线衍射仪; 北京普析通用仪器有限责任公司 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计; 日本岛津公司 ICPS-7500 高频等离子体发射光谱仪.

1.2 实验过程

1.2.1 硝酸根型类水滑石的制备

称取物质的量的比为 1 : 1.5 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (3.75 g), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3.85 g), 溶解到 50 mL 水(本文所用到的水均为无 CO_2 去离子水)中, 得到混合硝酸盐溶液 A; 适量的氢氧化钠, 同样用预处理过的水溶解得到碱溶液 B(浓度为 1.50 mol/L); 在 N_2 保护下, 向装有 50 mL 水的四口烧瓶中同时滴加溶液 A、B, 强烈搅拌, 控制滴加速度, 使体系 pH 为 9.50 ± 0.01 ; A 溶液滴加完毕即可, 然后在 65 °C 水浴下搅拌陈化 24 h, 最后将反应物洗涤至中性, 过滤后在烘箱中恒温 100 °C 干燥 48 h, 得到白色粉末即为类水滑石 $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^x+$ (NO_3^-)_x · mH₂O (NO_3^- -LDHs) 催化剂.

1.2.2 12-磷钨杂多酸根柱撑水滑石的制备

采用经典的酸化-乙醚萃取法, 制备 12-磷钨杂多酸: 称取一定量的钨酸钠和磷酸氢二钠, 加去离子水溶解, 加入浓盐酸与之进行混合反应, 反应液冷却后加入浓盐酸和乙醚, 静置分层. 分去水层后将油层蒸发干燥, 即可得到产物 12-磷钨杂多酸. 将产品溶解, 并用定量的氢氧化钠中和, 蒸发结晶, 取出晶体进入烘箱干燥, 即可得 $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$. 加水溶解后得到磷钨酸钠水溶液.

取一定量的自制 NO_3^- -LDHs 干燥粉末分散到水中, 在搅拌下缓慢滴加一定量的自制磷钨酸钠水溶液. 滴加完毕后在 60 °C 水浴下搅拌陈化 24 h, 然后将陈化物洗涤至中性, 烘箱中恒温 80 °C 干燥 48 h, 得到白色粉末即为 12-磷钨杂多酸根柱撑水滑石 $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^x+$ $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_{x/3}^{3-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (Q^{3-} -LDHs) 催化剂.

图 1 离子交换法插层类水滑石模拟图

Figure 1 Simulation diagram of ion exchange method

1.2.3 催化脂肪酸甲酯环氧化

在装有温度计的三口烧瓶中, 加入脂肪酸甲酯(10 g), 甲醇(15 mL), 催化剂(0.025 g), 将过量(质量为理论需氧量的 1.5 倍)的过氧化氢叔丁基(TBHP, 7 mL)滴加到反应体系中. 一定温度下恒温并充分搅拌反应, 反应结束后, 通过离心机 4000 r/min 离心 30 min 分离出固体催化剂与液体产物, 催化剂处理后回用, 液体经分液、洗涤、减压蒸馏处理后得到环氧脂肪酸甲酯.

1.2.4 环氧产物分析测定

所得产物环氧脂肪酸甲酯按照 GB1676-1981 测定产物的碘值; 按照 GB1677-1981 测定产物的环氧值; 按照 GB-T1668-2008 测定产物的酸值, 并通过以下公式计算转化率、选择性及产率.

$$\text{转化率} = \frac{\text{原料碘值} - \text{产品碘值}}{\text{原料碘值}} \times 100\%$$

$$\text{选择性} = \frac{\frac{\text{产品环氧值}}{M(O)} \times 100}{\frac{\text{原料碘值} - \text{产品碘值}}{M(I_2)} \times 100} \times 100\%$$

$$M(O)=16, M(I_2)=127 \times 2$$

$$\text{产率} = \text{转化率} \times \text{选择性} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 2 为类水滑石(NO_3^- -LDHs)及不同磷钨杂多酸盐配比的柱撑水滑石(Q^{3-} -LDHs)的 XRD 谱图. 由图 2 可见, 合成的 NO_3^- -LDHs 催化剂在 $2\theta=9.92^\circ$ (003), 19.97° (006), 34.50° (009) 出现水滑石结构的特征衍射峰, 说明前体已具有水滑石结构^[19]. 比较不同配比 12-磷钨杂多酸根柱撑水滑石(Q^{3-} -LDHs)的 XRD 谱图, 随着磷钨杂多酸盐用量的增加, 反映层状结构的三个强度较大的特征衍射峰(003), (006), (009), 逐步向小角度迁移. 这是由于结构中引入杂多酸根阴离子取代层间的 NO_3^- 离子后, 层间距增大所致^[13,14]. 当 $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 与 NO_3^- -LDHs 质量比为 2:1 时, 其(003)峰的 $2\theta=8.88^\circ$, 根据布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$, 计算出其对应的层间距为 1.03 nm, 相比 NO_3^- -LDHs 的层间距 0.92 nm 有所增大, 这证明了磷钨杂多酸根阴离子的成功引入. Q^{3-} -LDHs 的 XRD 谱图在 12° , 18° , 40° 附近新出现的峰, 一般认为是杂多酸根阴离子的副产物所致^[20]. 以下表征和催化环氧化过程所使用的 Q^{3-} -LDHs, 制备过程中

$\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 和 NO_3^- -LDHs 的质量比均为 2.

图 2 催化剂的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of catalysts

(a) Represents NO_3^- -LDHs, b, c, d represent different mass ratio of $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ to NO_3^- -LDHs, b: 0.5; c: 1; d: 2

图 3 为 $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, NO_3^- -LDHs 及 Q^{3-} -LDHs 的红外光谱图. 由图 3 可见, 自制催化剂 NO_3^- -LDHs 及 Q^{3-} -LDHs 均具有水滑石的红外特征吸收峰, 如 $3450\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 归属为层板羟基和层间结晶水的氢氧键伸缩振动峰, 1640 cm^{-1} 是层间水分子的变形弯曲振动峰, 1384 , 830 和 615 cm^{-1} 归属于 NO_3^- 的特征振动峰(分别为 ν_3 , ν_2 , ν_1 振动模式)^[21], 800 cm^{-1} 以下板层中金属-氧键振动, 而 Q^{3-} -LDHs 的谱图中 1384 cm^{-1} 等归属 NO_3^- 振动峰明显均较 NO_3^- -LDHs 强度弱. 对比 $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 的红外谱图可以看出, 插层的类水滑石 Q^{3-} -LDHs 在 $900\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 W—O 和 W—O—W 的振动峰.

图 3 催化剂的红外光谱图

Figure 3 FT-IR spectra of catalysts

图 4 是 NO_3^- -LDHs 及 Q^{3-} -LDHs 的拉曼光谱图. 由图 4 可以看出, 对于插层前的类水滑石 NO_3^- -LDHs, 在 555 cm^{-1} 处出现了 Mg/Al-OH 的吸收峰, 724 , 1072 和 1385 cm^{-1} 处则是层间的 NO_3^- 对应的吸收峰(分别为 ν_1 , ν_2 , ν_3 振动模式)^[22,23], 这一结果与红外表征相吻合. 而

经过 12-磷钨杂多酸根插层后, 类水滑石层间的部分 NO_3^- 被取代, 所以图 4-b 显示 NO_3^- 吸收峰的相对强度减弱. 另外, 在 $872, 965 \text{ cm}^{-1}$ 处, 出现了新的吸收峰, 这分别对应为引入层间的 12-磷钨杂多酸根内的 $\text{W}=\text{O}$ 键和 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 键的振动吸收峰^[24].

图 4 NO_3^- -LDHs 和 Q^{3-} -LDHs 的拉曼光谱图

Figure 4 Raman spectra of NO_3^- -LDHs and Q^{3-} -LDHs

图 5 给出了 Q^{3-} -LDHs 的紫外光谱图. 从图 5 可以看出, 在 262 nm 处出现了明显的紫外吸收, 这归属为产物结构中层间磷钨酸根离子中从 O 到 W 的荷移跃迁, 是 Keggin 型结构杂多酸的特征吸收谱峰^[25], 而纯的磷钨杂多酸盐是没有明显紫外吸收峰的. 这进一步证明了部分杂多阴离子成功地插层进入了水滑石的层间.

图 5 NO_3^- -LDHs 和 Q^{3-} -LDHs 的紫外光谱图

Figure 5 UV-Visible spectra of NO_3^- -LDHs and Q^{3-} -LDHs

表 1 为 NO_3^- -LDHs 及 Q^{3-} -LDHs 的等离子电感耦合元素分析(ICP)数据. 由表 1 数据可以看出, 插层前 NO_3^- -LDHs 的 Mg 、 Al 百分含量都较低, 这是由于除板层羟基和层间的大量 NO_3^- 外, 层间还结合有大量结晶水. 当插层阴离子引入板层中后, W 的百分含量由 0% 增大为 52.6% , 同时 Mg 、 Al 元素的百分含量降低, 这一结果也能补充证明目标结构的成功合成. 相对于 Al 元素来说, Mg 元素的百分含量降低较多, 从插层前的 9.0%

降低到插层后的 5.9% , 这是由于在插层阴离子引入的过程中, 2 价的 Mg 离子更容易被一些相同价态的过度金属阳离子所置换, 导致部分 Mg 元素的流失.

表 1 催化剂的 ICP 数据

Table 1 ICP data for catalysts

Catalyst	The content of metallic element/%		
	Mg	Al	W
NO_3^- -LDHs	9.0	6.7	0
Q^{3-} -LDHs	5.9	6.6	52.6

2.2 催化环氧化反应

2.2.1 催化剂改性前后环氧化效果的比较

表 2 为插层前后类水滑石催化脂肪酸甲酯环氧化的结果对比情况. 结果表明, 以插层后的柱撑水滑石为催化剂, 较插层前, 脂肪酸甲酯的转化率、环氧产物选择性均提高至 50% 以上. 而在此过程中可能引入的杂质相 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 直接用作催化剂时, 相同条件下的环氧产物产率远小于柱撑水滑石催化体系的产率, 影响可以忽略不计. 因此, 在类水滑石 NO_3^- -LDHs 中插层杂多酸根阴离子能有效的改善类水滑石催化剂的催化环氧化活性, 这是由于柱撑水滑石增大了层间距的同时, 插层的阴离子也提供了更多其它种类的反应活性中心, 这将在机理研究部分进一步探讨.

表 2 催化剂环氧化脂肪酸甲酯情况

Table 2 Epoxidation of fatty acid methyl esters with different catalysts

Catalyst	Conversion/%	Selectivity/%	Yield/%
Q^{3-} -LDHs	56.1	59.4	33.3
NO_3^- -LDHs	21.4	52.9	11.3
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	3.6	15.9	0.6
$\text{Al}(\text{OH})_3$	4.3	13.2	0.6
$\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	17.9	38.1	6.8

Reaction conditions: 10 g fatty acid methyl esters; 7 mL TBHP; 0.025 g catalyst; 15 mL CH_3OH ; reaction temperature, 60°C ; reaction time, 16 h.

2.2.2 反应温度对环氧化反应的影响

表 3 是以插层后类水滑石为催化剂, 在不同反应温度条件下催化脂肪酸甲酯环氧化的情况. 由表 3 可知, 环氧化反应的转化率随着反应温度升高而提高: 当温度低于 50°C 时, 环氧化效果不理想, 这主要是由于温度较低时不能克服过氧活性中间体形成所需的能垒, 催化剂不能充分发挥作用; 而温度过高时, 选择性又会下降, 这主要是由于高温时容易发生环氧化产物开环等副反应, 生成邻二双醇副产物, 所以在 70°C 时, 转化率达到 61.1% , 但是选择性仅有 43.8% . 因此, 柱撑水滑石 Q^{3-} -LDHs 为催化剂催化脂肪酸甲酯环氧化的反应温度

选择 50~60 °C 较为理想, 该温度下转化率和选择性均可保持在 50% 以上。

表 3 温度对环氧化反应的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on epoxidation of fatty acid methyl esters

Temperature/°C	Conversion/%	Selectivity/%	Yield/%
30	5.3	3.6	0.2
40	13.0	7.3	0.9
50	53.0	56.0	29.7
60	56.1	59.4	33.3
70	61.1	43.8	26.8

Reaction conditions: 10 g fatty acid methyl esters; 7 mL TBHP; 0.025 g catalyst; 15 mL CH₃OH; reaction time, 16 h.

2.2.3 反应时间对环氧化反应的影响

表 4 是以柱撑水滑石为催化剂, 在不同反应时间下催化脂肪酸甲酯环氧化的情况。由表 4 可以看出, 10 h 以前, 脂肪酸甲酯中的双键没有充分的作用时间, 转化率较低; 反应时间过长时, 环氧化产物在水中的水解、开环反应也会增强, 形成的副产物较多, 降低了环氧产物选择性。所以, 在该催化体系下, 反应时间选择 16 h 较为理想, 选择性和转化率可保持在 50% 以上。

表 4 反应时间对环氧化反应的影响

Table 4 Effect of reaction time on epoxidation of fatty acid methyl esters

Time/h	Conversion/%	Selectivity/%	Yield/%
6	13.5	6.8	0.9
10	24.8	9.2	2.3
16	56.1	59.4	33.3
20	59.6	48.8	29.1
24	60.9	47.1	28.7

Reaction conditions: 10 g fatty acid methyl esters; 7 mL TBHP; 0.025 g catalyst; 15 mL CH₃OH; reaction temperature, 60 °C.

2.2.4 催化剂的重复使用情况

表 5 是在优化后的反应条件下, 考察 Q³⁻-LDHs 催化剂在反应结束后从反应物中离心分离出, 并进行洗涤、分离等简单处理后的重复使用性能情况。由表 5 可见, 催化剂重复使用 4 次后, 环氧脂肪酸甲酯的产率从 33.3% 逐渐降至 30.5%, 可能是催化剂在处理过程中的损耗导致。结果表明, 12-磷钨杂多酸根柱撑水滑石 Q³⁻-LDHs 作为环氧化催化剂分离简单, 重复使用率高于 90%。此类催化剂优良的重复使用效果, 在一定程度上解决了杂多酸类均相催化剂造价高昂、难分离、不可回收利用的缺点。

2.3 环氧化反应机理研究

由催化环氧化实验结果结合催化剂的结构表征, 分

表 5 催化剂的重复使用性能

Table 5 Effect of catalyst reuse on epoxidation of fatty acid methyl esters

Recycle time	Yield/%	Recycle utility rate/%
1 (fresh)	33.3	100
2	32.4	97.1
3	31.1	93.4
4	30.5	91.6

Reaction conditions: 10 g fatty acid methyl esters; 7 mL TBHP; 0.025 g catalyst; 15 mL CH₃OH; reaction temperature, 60 °C; reaction time, 16 h.

析认为, 采用 12-磷钨杂多酸根柱撑水滑石作为环氧化催化剂, 其催化活性中心有两个, 一个是位于板层上的金属羟基, 一个是处于层间的杂多酸根阴离子。

图 6 板层金属元素催化环氧化机理

Figure 6 Mechanism of epoxidation by Al-OH

图 6 为板层金属羟基催化环氧化机理。在合适的溶剂存在的条件下, 类水滑石表层的铝羟基首先与氧源(过氧化氢叔丁基)作用, 获得其一个氧原子, 形成负电荷富余的过氧羟基中间体, 随后中间体将多余的氧原子提供给碳碳双键, 形成环氧产物, 自身则还原为金属铝羟基结构^[26]。

图 7 为层间杂多酸根阴离子催化环氧化机理。在反应过程中, 反应体系在水与甲醇存在的条件下, 杂多酸根阴离子会发生水解, 产物与过量的叔丁基过氧化氢反应, 形成过氧负离子, 即为体系中使链烯烃环氧化的催化活性物种 {PO₄[WO(O₂)₂]₄}³⁻, 这是最具典型的活性过氧化配合物^[27], 其结构相比于 Keggin 型 [PW₁₂O₄₀]³⁻ 结构更加稳定, 在重复使用过程中不易降解^[28]。图 7(a) 是形成过氧负离子的过程, 图 7(b) 是催化环氧化的过程。这一机理解释了插层后的柱撑水滑石的催化环氧化效果具有明显提高的现象, 而前文的催化结果也验证了该机理解释的合理性。

根据上述机理推测, 12-磷钨杂多酸根柱撑水滑石在参与环氧反应的过程中, 其层间杂多酸根的形态事实上已经发生了变化。为了研究磷钨物种是否会流失, 我们将反应过后的催化剂经过分离、乙醚洗、水洗、真空干燥等处理后回收, 进行红外表征(图 8)。由图 8 可以看出, 回收的催化剂整体结构基本保持不变, 但在 950 cm⁻¹ 处 W—O—W 键的吸收峰有所减弱, 而 880 cm⁻¹

- 7 Chen, M.; Jiang, P.-P.; Ye, X.; Shi, S.-Q.; Lu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2009**, 67(13), 1412 (in Chinese).
(陈旻, 蒋平平, 叶夏, 施赛全, 卢云, 化学学报, **2009**, 67(13), 1412.)
- 8 Jiang, P.-P.; Chen, M.; Dong, Y.-M.; Lu, Y.; Ye, X.; Zhang, W.-J. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2010**, 87, 83.
- 9 Damia'n, M.; Norma, G. G.; Jose, F. B.; Ana, M. C.; Sandra, G. C.; Eduardo, R. H.; Sergio, G. M. *Catal. Today* **2008**, 133~135, 632.
- 10 Kiyotomi, K.; Kazuya, Y.; Kohsuke, M.; Tomoo, M.; Kohki, E. *Catal. Surv. Jap.* **2000**, 4(1), 31.
- 11 Sepulveda, J.; Teixeira, S.; Schuchardt, U. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, 318, 213.
- 12 Liu, Y.-H.; Guo, Y.-H.; Wu, J.-Y.; Liu, L.-Y.; He, J.; Chen, B.-H.; Pu, M. *Chem. J. Chin. Univ.* **2008**, 29(6), 1171 (in Chinese).
(刘亚辉, 郭玉华, 吴静怡, 刘灵燕, 何静, 陈标华, 蒲敏, 高等学校化学学报, **2008**, 29(6), 1171.)
- 13 Duan, X.; Evans, D.-G. *Layered Double Hydroxides*, Berlin, New York, **2006**, p. 1.
- 14 Liu, P.; Wang, C.-H.; Li, C. *J. Catal.* **2009**, 262, 159.
- 15 Chen, Y.-Y.; Han, X.-W. *Prog. Chem.* **2006**, 18, 399 (in Chinese).
(陈杨英, 韩秀文, 化学进展, **2006**, 18, 399.)
- 16 Bhattacharjee, S.; Anderson, J. A. *Catal. Lett.* **2004**, 95(3-4), 119.
- 17 Angelescu, E.; Pavel, O. D.; Bîrjega, R.; Florea, M.; Zăvoianu, R. *Appl. Catal., A* **2008**, 341, 50.
- 18 Palomeque, J.; Figueras, F.; Gelbard, G. *Appl. Catal., A* **2006**, 300(2), 100.
- 19 Vaysse, C.; Guerlou, D. L.; Demourgues, A.; Delmas, C. *J. Solid State Chem.* **2002**, 167(1), 59.
- 20 Mou, Z. *M.S. Thesis*, Shandong University, Jinan, **2005**, p. 8 (in Chinese).
(牟真, 硕士论文, 山东大学, 济南, **2005**, p. 8.)
- 21 Guo, J.; Ge, K.; He, S.-Y.; Li, J.-Q.; Liu, X. *J. Jishou Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, **2005**, 26(4), 45 (in Chinese).
(郭军, 葛科, 贺深阳, 李家其, 刘鑫, 吉首大学学报(自然科学版), **2005**, 26(4), 45.)
- 22 Tamás, B.; Ágnes, P.; Zoltán, G.; Imre, D. *Appl. Clay Sci.* **2009**, 44, 75.
- 23 Andrey, T.; Abdelhamid, S. *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 1830.
- 24 de Araujo, C. C.; Strojek, W.; Zhang, L.; Eckert, H.; Poirier, G.; Ribeiro, S. J. L.; Messaddeq, Y. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 3277.
- 25 Wang, E.-B.; Hu, C.-W.; Xu, L. *An Introductory Guide to Polyacid Chemistry*, Chemical Industry Press, Beijing, **1998**, p. 4 (in Chinese).
(王恩波, 胡长文, 许林, 多酸化学导论, 化学工业出版社, 北京, **1998**, p. 4.)
- 26 Kazuya, Y.; Kohki, E.; Kiyotomi, K. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2966.
- 27 Csanyi, L. J.; Jaky, K. *J. Mol. Catal.* **1990**, 1(61), 75.
- 28 Dean, C. D.; R. Carlisle, C.; Eric, H.; Craig, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 681.

(A1108261 Sun, H.; Qin, X.)