



Ứng dụng Al-bentonite làm chất xúc tác cho phản ứng alkyl hóa Friedel-Crafts Application of Al-bentonite as catalyst for Friedel–Crafts alkylation

Nguyễn Lê Mỹ Linh^{1,*}

¹ Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế, 34 Lê Lợi, Thành phố Huế, Việt Nam

* Email: nlmlinh@hueuni.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 28/03/2024

Accepted: 03/08/2024

Published: 30/12/2024

Keywords:

Al-bentonite;

Friedel–Crafts alkylation;

benzyl chloride; *p*-xylene.

ABSTRACT

In the present work, the benzylation of aromatics by benzyl chloride using Al-bentonite as a catalyst was investigated. Al-bentonite material showed both high conversion and high selectivity for the alkylation of aromatics. The present study investigated the influence of different parameters such as the ratio of $n_{OH^-}/n_{Al^{3+}}$ in Al-bentonite synthesis, the amount of the catalyst, and temperature affecting the activity of the catalyst on the benzylation of *p*-xylene was reported. The kinetics of the *p*-xylene benzylation over this catalyst was demonstrated. The activation energy for the *p*-xylene benzylation over Al-bentonite was determined 136,62 kJ/mol.

Giới thiệu chung

Các phản ứng Friedel-Crafts được xem là một trong những phản ứng quan trọng nhất trong tổng hợp hữu cơ, đặc biệt là phản ứng benzyl hóa arene trong tổng hợp các dẫn xuất diarylmethane sử dụng xúc tác axit Lewis và Bronsted đồng thể [1]. Để khắc phục những nhược điểm của xúc tác đồng thể, nhiều loại xúc tác rắn đã được nghiên cứu [2,3]. Choudhary và đồng nghiệp [4] nghiên cứu phản ứng benzyl hóa và benzoyl hóa các hợp chất thơm bằng benzyl chloride và benzoyl chloride trên xúc tác GaAlCl_x-Mont.K-10. Kết quả nghiên cứu động học cho thấy các phản ứng trên xúc tác này tuân theo quy luật động học bậc 1 khi cho dư hợp chất hữu cơ. Nhóm tác giả Choudary [5] nghiên cứu phản ứng benzyl hóa benzene, toluene và các hợp chất thơm khác trên xúc tác khác nhau Fe³⁺-bentonite, FePILC, AlPILC, TiPILC, ZrPILC, CePILC (PILC là viết tắt của từ pillared clay). Kết quả cho thấy FePILC có hoạt tính xúc tác cao nhất do thế khử của cặp Fe³⁺/Fe²⁺ nhỏ. Ngoài ra, nhóm tác giả này nhận thấy nếu khoáng sét chỉ trao đổi ion Fe³⁺ thì hoạt

tính xúc tác yếu hơn khoáng sét chèn các polycation hay oligome Fe. Điều này cho thấy hoạt tính xúc tác cao hay thấp không chỉ quyết định bởi hàm lượng Fe³⁺ có trong khoáng sét mà còn quyết định bởi yếu tố khác như tác nhân chèn và chống khoáng sét là gì và ở dạng nào.

Vật liệu Al-bentonite là sản phẩm của quá trình chèn các polycation aluminium vào bentonite [6–8]. Các polycation này được điều chế thông qua quá trình thủy phân các cation Al³⁺ trong môi trường kiềm. Sự thủy phân cation Al³⁺ trong môi trường kiềm tùy thuộc vào điều kiện thực nghiệm sẽ thu được các cấu tử chính trong dung dịch tạo ra trụ chống: cation monome Al, ion Keggin Al₁₃ và các ion polyme Al khác với thành phần chưa xác định. Nhiều nghiên cứu cho thấy vật liệu Al-bentonite có diện tích bề mặt lớn và chứa nhiều tâm axit Lewis cũng như Bronsted, cho nên chúng có nhiều ứng dụng trong lĩnh vực hấp phụ và xúc tác [7–10]. Trong nghiên cứu này, bentonite Cổ Định được chèn chống bằng ion Keggin Al₁₃ làm chất xúc tác trong phản ứng alkyl hóa các hợp chất thơm bằng benzyl chloride, đặc biệt là phản ứng benzyl hóa *p*-xylene

bằng benzyl chloride. Phản ứng này rất hấp dẫn vì sản phẩm phản ứng diphenylmethane (DPM) được sử dụng nhiều trong tổng hợp dược phẩm và hóa chất tinh khiết.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

AlCl₃ (Guang zhou, Trung Quốc, 99%), NaOH (Xilong, Trung Quốc, > 96%), C₇H₇Cl (Merck), C₆H₆ (Merck), C₇H₈ (Merck), *p*-C₈H₁₀ (Merck), C₆H₅Br (Merck), bentonite Cổ Định đã tinh chế có thành phần hóa học SiO₂ 69,1, Al₂O₃ 18,7, Fe₂O₃ 4,4, TiO₂ 0,37, MgO 4,19, CaO 2,93, K₂O 0,25, and Na₂O 0,07 (% về khối lượng)

Tổng hợp vật liệu Al-bentonite [11]

Tổng hợp dung dịch Al-pillaring [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺. Cho từ từ từng giọt *V* mL dung dịch NaOH 0,1M vào 100 mL dung dịch AlCl₃ 0,1M theo tỉ lệ mol $x = n_{OH^-} / n_{Al^{3+}}$, tiến hành khuấy ở 343K trong 7 h, sau đó làm già hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong 24 h; thu được dung dịch 1. Cho 1,0 g bentonite Cổ Định đã tinh chế vào 100 mL nước cất, khuấy mạnh trong 5 h ở nhiệt độ phòng; thu được huyền phù 2. Cho từ từ dung dịch 1 vào huyền phù 2, tiến hành khuấy ở nhiệt độ phòng trong 24 h. Sau đó li tâm, lọc rửa sản phẩm, sấy khô ở 373K trong 5 h. Nghiền và giữ sản phẩm trong chai thủy tinh. Ký hiệu mẫu là xAIB, trong đó x là tỉ lệ mol $n_{OH^-} / n_{Al^{3+}}$. Trong nghiên cứu này, cố định nồng độ huyền phù bentonite 1,0%, thay đổi tỉ lệ mol $n_{OH^-} / n_{Al^{3+}}$ lần lượt 2,4, 2,0 và 1,0.

Phản ứng alkyl hóa các hợp chất thơm bằng benzyl chloride

Phản ứng alkyl hóa các hợp chất thơm khác nhau bằng benzyl chloride được thực hiện trong bình cầu 2 cổ dung tích 250 mL, một cổ được nối vào hệ thống sinh hàn hồi lưu, một cổ được nút kín để dùng lấy lượng sản phẩm. Hệ thống bình cầu được đặt trên máy khuấy từ gia nhiệt. Cho 0,02 g chất xúc tác (Al-bentonite) vào bình cầu 2 cổ, sau đó cho 10 mL hợp chất thơm (benzene 112,5 mmol, *p*-xylene 81,0 mmol, toluene 93,9 mmol, bromobenzene 95,22 mmol) vào. Điều chỉnh nhiệt độ của hệ phản ứng ở 343K, rồi cho tiếp 1,0 mL (14,0 mmol) benzyl chloride vào bình cầu, xem đây là thời gian bắt đầu phản ứng. Độ chuyển hóa của benzyl chloride được xác định bằng phương pháp GC-MS. Độ chuyển hóa của benzyl chloride được tính theo công thức:

$$\text{Độ chuyển hóa (\%)} = \frac{S_o - S_t}{S_o} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó S_o và S_t lần lượt là diện tích peak của benzyl chloride tại thời điểm ban đầu và tại thời điểm *t* phản ứng.

Phương pháp GC-MS dùng để định tính và định lượng sản phẩm phản ứng. Các mẫu được đo trên máy Shimadzu; phần mềm GC2010; detector: FID; cột Equity 5%; tốc độ dòng khí mang 1,05 ml/phút; nhiệt độ buồng mẫu: 1273K; thể tích mẫu 2 μ l.

Phản ứng benzyl hóa *p*-xylene bằng benzyl chloride

Tiến hành thí nghiệm như trên, tuy nhiên, trong nghiên cứu này chúng tôi theo dõi phản ứng theo thời gian, cố định tỉ lệ mol *p*-xylene : benzyl chloride 22:1. Sau những khoảng thời gian phản ứng nhất định, mẫu được lấy ra, ly tâm loại bỏ chất xúc tác. Sản phẩm phản ứng và độ chuyển hóa của benzyl chloride được xác định bằng phương pháp GC-MS.

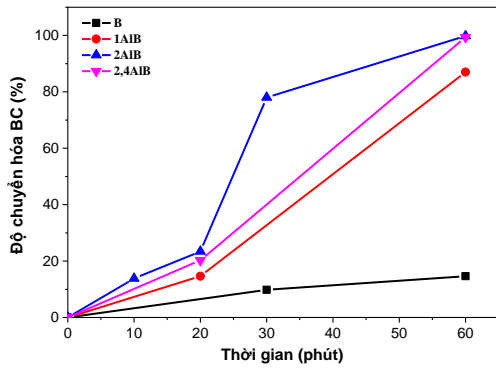
Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng benzyl hóa *p*-xylene bằng benzyl chloride như hàm lượng chất xúc tác (0,01 g, 0,02 g, 0,04 g) và nhiệt độ phản ứng (343K, 353K, 363K).

Kết quả và thảo luận

Các đặc trưng của vật liệu Al-bentonite được trình bày ở một bài báo khác. Khi chèn các cation oligomer Al₁₃ vào giữa khoảng giữa các lớp của bentonite, khoảng cách không gian d_{001} của các mẫu Al-bentonite lớn hơn mẫu B ($d_{001} = 14,4$ Å) và tăng dần theo thứ tự sau: 1AIB ($d_{001} = 16,9$ Å) < 2AIB ($d_{001} = 17,9$ Å) < 2,4AIB ($d_{001} = 17,9$ Å). Diện tích bề mặt tính của bentonite ban đầu và Al-bentonite lần lượt là 114,4 m²/g (B), 152 m²/g (2AIB) và 170,13 m²/g (2,4AIB). Trong bài báo này, chúng tôi tập trung giới thiệu tính chất xúc tác của vật liệu Al-bentonite đã tổng hợp.

Lựa chọn xúc tác

Trong phần thực nghiệm, chúng tôi đã trình bày quá trình tổng hợp các loại vật liệu Al-bentonite ở những tỉ lệ mol OH⁻ / Al³⁺ khác nhau. Ở phần này, chúng tôi sử dụng các vật liệu đã tổng hợp làm xúc tác cho phản ứng alkyl hóa Friedel-Crafts. Hình 1 trình bày độ chuyển hóa của benzyl chloride (BC) theo thời gian trong phản ứng benzyl hóa *p*-xylene trên các xúc tác khác nhau.

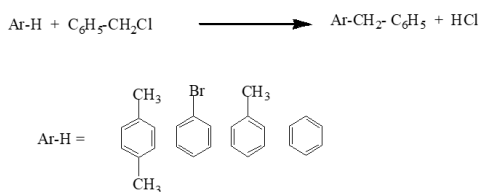


Hình 1: Độ chuyển hóa benzyl chloride theo thời gian trên xúc tác Al-bentonite và bentonite (B) ($T = 343\text{K}$, tỉ lệ mol *p*-xylene: benzyl chloride 22:1, khối lượng xúc tác: 0,02 g (B: 0,2 g)).

Với các mẫu Al-bentonite tổng hợp ở các tỉ lệ mol $n_{OH^-}/n_{Al^{3+}}$ khác nhau, độ chuyển hóa benzyl chloride giảm theo thứ tự 2AIB ~ 2,4AIB > 1AIB. Tuy nhiên, độ chuyển hóa benzyl chloride đạt 100% sau 60 phút phản ứng đối với xúc tác 2AIB và 2,4AIB. Bentonite tinh chế (B) có các tâm axit Lewis nên cũng có khả năng xúc tác cho phản ứng benzyl hóa *p*-xylen, tuy nhiên hoạt tính xúc tác thấp có thể là do số lượng tâm xúc tác không nhiều. Bentonite biến tính, với sự có mặt của ion Keggin Al_{13} hay các dạng cation aluminium khác trong vật liệu, có diện tích bề mặt lớn hơn nên khả năng xúc tác cao hơn. Nghiên cứu của B.M. Choudary và cộng sự [4] chỉ ra rằng trong phản ứng benzyl hóa toluene, hoạt tính của chất xúc tác cao không chỉ do hàm lượng các cation cao mà còn do dạng tồn tại của tác nhân chống bentonite là các oligomer. Sự giải thích này là phù hợp cho nghiên cứu của chúng tôi. Sản phẩm phản ứng thu được chỉ có 1-benzyl-2,4-dimethylbenzene (BDMB). Từ nghiên cứu này, chúng tôi chọn mẫu 2AIB cho những nghiên cứu tiếp theo.

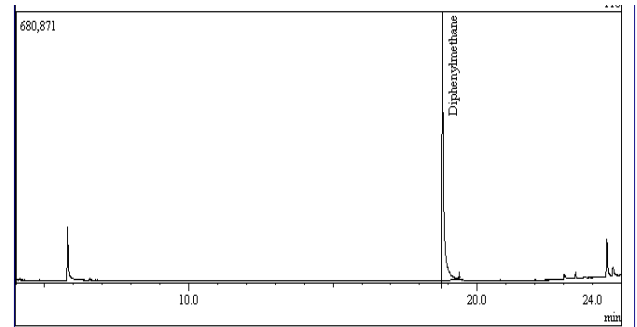
Phản ứng benzyl hóa với các hợp chất thơm khác nhau

Để khảo sát ảnh hưởng của các nhóm thế đính vào nhân thơm đến phản ứng alkyl hóa Friedel-Crafts, chúng tôi sử dụng các hợp chất thơm khác nhau trên xúc tác 2AIB theo sơ đồ 1.

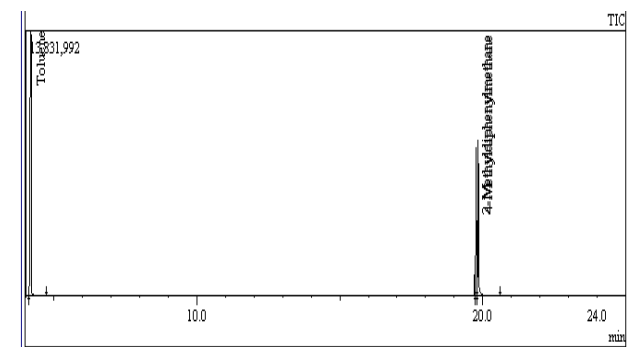


Sơ đồ 1: Phản ứng benzyl hóa hợp chất thơm trên xúc tác 2AIB.

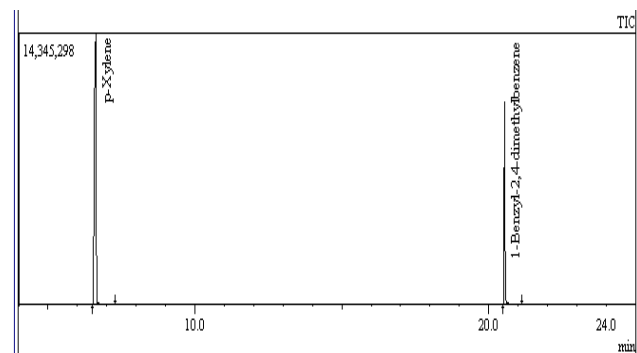
Hình 2 là giản đồ GC-MS của các phản ứng giữa benzyl chloride với các hợp chất thơm khác nhau trên xúc tác 2AIB. Sản phẩm phản ứng được trình bày ở bảng 1.



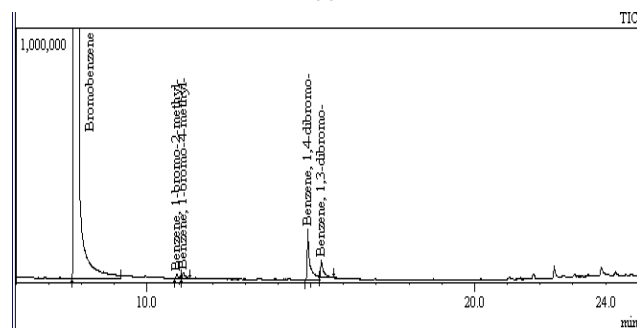
(a)



(b)



(c)



(d)

Hình 2: Giản đồ GC-MS của phản ứng giữa benzyl chloride với các hợp chất thơm khác nhau:

- (a) BC + Benzene, (b) BC + Toluene,
- (c) BC + *p*-Xylene, (d) BC + Bromobenzene

Độ chuyển hóa benzyl chloride và sản phẩm phản ứng được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: Phản ứng alkyl hóa với các hợp chất thơm khác nhau.

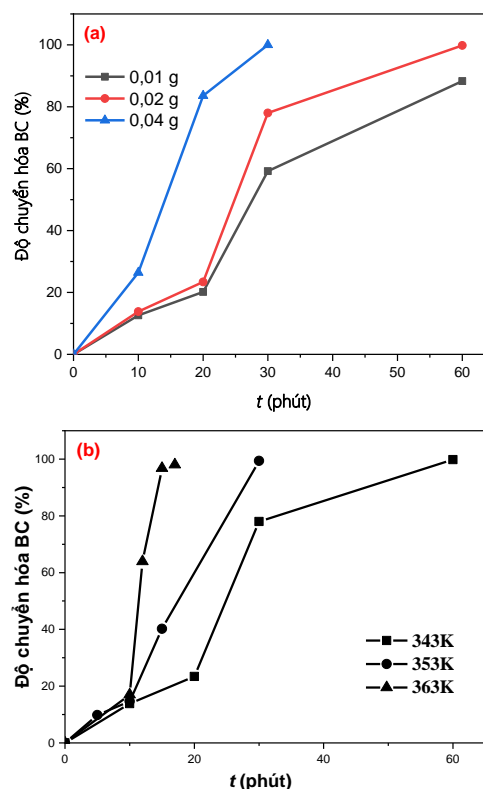
Hợp chất thơm	Độ chuyển hóa benzyl chloride (%)	Sản phẩm phản ứng
Benzene	100	DPM (100%)
Toluene	100	2-MDPM (43,78%) 4-MDPM (56,22%)
<i>p</i> -Xylene	100	BDMB (100%)
Bromo benzene	Không phản ứng	

Điều kiện phản ứng: hợp chất thơm: 10 mL, benzyl chloride: 1 mL, xúc tác: 20 mg, nhiệt độ: 343K, thời gian: 90 phút. DMP: diphenylmethane, MDPM: methyldiphenylmethane, BDMB: benzyl-2,4-dimethylbenzene.

Trong 4 hợp chất khảo sát, brom benzene không tương tác với benzyl chloride trên xúc tác sử dụng. Điều này phù hợp với lý thuyết cho rằng phản ứng alkyl hóa không xảy ra trên vòng benzene có nhóm hút electron. Trong phản ứng alkyl hóa với benzene, toluene, *p*-xylene, độ chuyển hóa benzyl chloride đạt 100%, độ chọn lọc sản phẩm DPM, BDMB 100%. Riêng với trường hợp toluene, độ chọn lọc 4-MDPM cao hơn so với 2-MDPM. Thông thường phản ứng alkyl hóa rất khó dừng ở đơn alkyl hóa vì nhóm alkyl là nhóm tăng hoạt hóa nhân thơm làm cho nhân thơm có thể nhận thêm nhiều nhóm alkyl nữa, dẫn đến sự đa alkyl hóa. Để tránh sự đa alkyl hóa, thường người ta dùng dư hợp chất thơm. Theo nghiên cứu của S. Sebti và cộng sự [11], mặc dù sử dụng dư hợp chất thơm nhưng sản phẩm dialkyl thu được cũng chiếm hàm lượng khá lớn trên các xúc tác HAP, ZnCl₂/HAP, NiCl₂/HAP, CuCl₂/HAP. Để kiểm chứng xem phản ứng benzyl hóa các hợp chất thơm có kèm theo các sản phẩm phụ dialkyl hay không, chúng tôi đã tiến hành kéo dài thời gian phản ứng đến 5 h và kết quả thu được rất khả quan. Phổ đồ GC-MS cho thấy không có bất cứ một sản phẩm phụ nào ngoài các sản phẩm đã trình bày ở Bảng 1. Đây là điểm nổi bật của xúc tác Al-bentonite. Kết quả này mở ra một triển vọng trong việc sử dụng vật liệu Al-bentonite xúc tác cho phản ứng alkyl hóa các hợp chất thơm.

Ảnh hưởng của lượng chất xúc tác đến phản ứng benzyl hóa *p*-xylene bằng benzyl chloride

Trong thí nghiệm này, khối lượng chất xúc tác thay đổi từ 0,01 đến 0,04 g, tỉ lệ mol *p*-xylene : benzyl chloride 22:1, nhiệt độ 343K. Kết quả khảo sát sự phụ thuộc của độ chuyển hóa benzyl chloride theo thời gian trên xúc tác 2AIB với lượng chất xúc tác khác nhau trình bày ở Hình 3a.



Hình 3: Độ chuyển hóa benzyl chloride theo thời gian trên xúc tác 2AIB với lượng chất xúc tác khác nhau (a) và với nhiệt độ khác nhau (b).

Khi tăng hàm lượng chất xúc tác, độ chuyển hóa benzyl chloride tăng, sản phẩm thu được vẫn là monoalkyl. Khối lượng chất xúc tác 0,04 g thì độ chuyển hóa BC đạt 100% sau 30 phút. Khối lượng chất xúc tác 0,01 g và 0,02 g thì độ chuyển hóa BC đạt 88,3% và 99,8% sau 60 phút. Khi tăng hàm lượng chất xúc tác, số tâm xúc tác tăng nên tương tác giữa các chất phản ứng với các tâm hấp phụ nhiều hơn, do đó độ chuyển hóa BC tăng.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng benzyl hóa *p*-xylene bằng benzyl chloride. Động học phản ứng

Hình 3b trình bày độ chuyển hóa của benzyl chloride theo thời gian trên xúc tác 2AIB ở các nhiệt độ khác nhau với tỉ lệ mol *p*-xylene : benzyl chloride 22:1, khối lượng xúc tác 0,02 g. Từ Hình 3b nhận thấy độ chuyển hóa benzyl chloride tăng khi tăng nhiệt độ từ 343K đến 363K. Sản phẩm dialkyl cũng không thấy xuất hiện trên phổ GC-MS.

Động học phản ứng

Tại một nhiệt độ đã cho, tốc độ của phản ứng benzyl hóa *p*-xylene là hàm số phụ thuộc vào nồng độ của các chất tham gia phản ứng, lượng xúc tác và thời gian phản ứng. Tuy nhiên, trong điều kiện khảo sát, động học xem như chỉ phụ thuộc vào nồng độ benzyl chloride. Các dữ kiện thực nghiệm cho thấy phản ứng

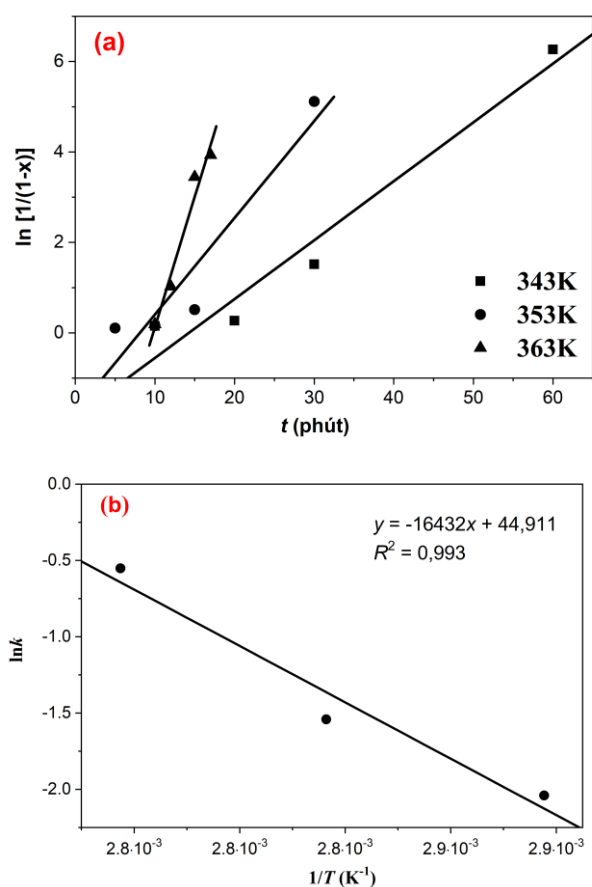
<https://doi.org/10.62239/jca.2024.071>

benzyl hóa *p*-xylene khi cho dư *p*-xylene phù hợp với mô hình động học bậc nhất:

$$\ln\left(\frac{1}{1-x}\right) = k \cdot (t - t_0) \quad (2)$$

Trong đó, k (phút⁻¹) là hằng số tốc độ của phản ứng bậc 1, x là độ chuyển hóa của benzyl chloride, t là thời gian phản ứng (phút), t_0 là thời gian cảm ứng (phút).

Hình 4a là đồ thị mô hình động học bậc nhất của phản ứng benzyl hóa *p*-xylene ở các nhiệt độ khác nhau trên xúc tác khảo sát.



Hình 4: Đồ thị mô hình động học bậc 1 của phản ứng benzyl hóa *p*-xylene trên xúc tác 2AIB ở các nhiệt độ khác nhau (a) và sự phụ thuộc $\ln k$ vào $1/T$ (b).

Các tham số thu được từ phương trình động học bậc 1 được tóm tắt ở Bảng 2.

Từ bảng 2 nhận thấy nhiệt độ càng cao, thời gian bán phản ứng càng ngắn, cụ thể $\tau_{1/2}$ (phút) giảm theo nhiệt độ 343K ($\tau_{1/2} = 21,8$ phút) > 353K (16,1 phút) > 363K (11,1 phút). Trong khi đó, hằng số tốc độ càng tăng theo nhiệt độ, cụ thể k (phút⁻¹) tăng theo thứ tự 343K ($k = 0,047$ phút⁻¹) > 353K (0,22 phút⁻¹) > 363K (0,656 phút⁻¹). So với kết quả công bố của các nghiên cứu khác trên các xúc tác khác nhau ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-5a}$: $k = 0,153$ phút⁻¹

ở 353K [12], Fe-HMS-50: $k = 0,016$ phút⁻¹ ở 348K [13], Cu-HMS-50: $k = 0,018$ phút⁻¹ ở 348K [14]), vật liệu 2AIB có hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng benzyl hóa *p*-xylene.

Bảng 2: Các tham số thu được từ phương trình động học bậc 1 benzyl hóa *p*-xylene trên xúc tác 2AIB.

Nhiệt độ (K)	Thời gian cảm ứng (phút)	Thời gian bán phản ứng, $\tau_{1/2}$ (phút)	k (phút ⁻¹)	R^2
343	7,0	21,8	0,047	0,906
353	12,9	16,1	0,220	0,909
363	10,0	11,1	0,656	0,985

Năng lượng hoạt hóa

Từ bảng 2 nhận thấy khi tăng nhiệt độ, hằng số tốc độ k tăng. Do đó, dựa vào phương trình Arrhenius, ta tính được năng lượng hoạt hóa của phản ứng theo biểu

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3)$$

Trong đó E_a là năng lượng hoạt hóa; k là hằng số tốc độ phản ứng, A là thừa số tần số.

Từ Hình 4b, năng lượng hoạt hóa của phản ứng trên xúc tác 2AIB tính được là 136,62 kJ/mol. Giá trị năng lượng hoạt hóa này gần bằng với công bố của Lin T. và cộng sự [15], 132,6 kJ/mol trên xúc tác 8-FeZ và 140,2 kJ/mol trên xúc tác 2.5-FeZ.

Kết luận

Vật liệu Al-bentonite là chất xúc tác tốt cho phản ứng giữa benzyl chloride với các hợp chất thơm khác nhau với độ chọn lọc và độ chuyển hóa cao, không có sản phẩm phụ. Độ chuyển hóa benzyl chloride đạt 100% sau 60 phút đối với các mẫu Al-bentonite tổng hợp với tỉ lệ mol $n_{\text{OH}^-}/n_{\text{Al}^{3+}}$ 2,0 và 2,4. Động học phản ứng benzyl hóa *p*-xylene khi cho dư *p*-xylene tuân theo mô hình động học bậc 1. Tốc độ phản ứng này tăng theo nhiệt độ và năng lượng hoạt hóa của phản ứng xác định được là 136,62 kJ/mol.

Tài liệu tham khảo

- Ch. R. Kumar, K.T. Venkateswara Rao, P.S. Sai Prasad, N. Lingaiah, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 337(1-2) (2011) 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.01.008>

2. X. Pu, Y. Su, *Chemical Engineering Science* 184 (2018) 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.03.049>
3. Wang Y., Song J., Baxter N.C., Kuo G.-T., Wang S., *Journal of Catalysis* 349 (2017) 53–65. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.03.005>
4. V.R.Choudhary, Jha R., *Catalysis Communications* 9 (2008) 110–1105. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.059>
5. Choudary B. M., Kantam M. L., Sateesh M., Rao K. K., Santhi P. L., *Applied Catalysis A: General* 149 (1997) 257–264. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00310-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00310-9).
6. Altunlu M., Yapar S., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 306 (2007) 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.10.071>
7. Bertella F. , Sibebe B.C. P., *Microporous and Mesoporous Materials* 201 (2015) 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.013>
8. Shin Y-S. , Oh S-G. , Ha B-H., *Korean Journal of Chemical Engineering* 20(1) (2003) 77-82. <https://doi.org/10.1007/bf02697188>
9. P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, M. Žunić, V. Dondur, D. Jovanović, *Applied Clay Science* 58 (2012) 73–78. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.01.015>
10. Jalil M. E. R. J., Vieira R. S., Azevedo D., Baschini M., Sapag K., *Applied Clay Science* 71 (2013) 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.11.005>
11. Sebti S. , Tahir R. , Nazid R. , Boulaajaj S., *Applied Catalysis A: General* 218 (2001) 25–30. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00599-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00599-3)
12. Choudhary V. R. , Jana S. K., *Applied Catalysis A: General* 224 (2002) 51–62. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00821-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00821-3)
13. Bachari K., Millet J. M. M., Cherifi B., Cherifi O., *Journal of Catalysis* 221 1 (2004) 55–61. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00295-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00295-1)
14. Bachari K., Cherifi O., *Catalysis Communications* 7(12) (2006) 926–930. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.03.014>
15. Lin T., Lang X, Li R, Bai T., Yang S., *Chinese Chemical Letters* 22 (2011) 639–642. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2010.12.034>