连续流微反应器中微纤结构化的 Nafion/SiO₂ 固体酸催化苯硝化反应

杨九龙 李剑锋 路 勇*

(华东师范大学化学系, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062)

摘要: 采用溶胶-凝胶组装方法制备了 Nafion/SiO₂ 胶体, 并涂附于烧结的 316L 不锈钢(SS-316L)金属微纤网络, 形成了空隙率为 60%–75%(φ , 体积分数)的整体式微纤结构化的 Nafion/SiO₂ 固体酸催化剂. 使用傅里叶变换红外光谱(FT-IR), 热重分析(TGA), 扫描电子显微镜(SEM)及 NH₃ 吸附法对微纤结构化的 Nafion/SiO₂ 催化剂进行了表征. 结果显示, 溶胶-凝胶组装方法可以明显促进 Nafion 的分散, 导致酸性中心的暴露量显著增加; 结构化的 Nafion/SiO₂ 催化剂以 200–400 nm 颗粒堆积而成的多孔涂层形式存在. 在一种集换热、混合、催化(反应)功能于一体的微反应器中, 考察了整体式微纤结构化的 Nafion/SiO₂ 固体酸催化剂催化苯硝化的反应性能. Nafion 在 SiO₂ 中的组装量为 20%(w , 质量分数), 金属微纤网络上 Nafion/SiO₂ 负载量为 36.3%(w)的优化催化剂上, 75 °C 时苯转化率为 44.7%, 硝基苯选择性可达 99.9%. 相近转化率下, Nafion/SiO₂ 固体酸单位酸中心的催化效能约为硫酸的 600 倍.

关键词: 溶胶-凝胶; 微纤; 微反应器; 全氟磺酸树脂; 固体酸; 苯; 硝化; 硝基苯

中图分类号: O643

Nitration of Benzene in a Continuous-Flow Microreactor Integrated with Microfiber-Structured Nafion/SiO₂ Solid Acid Catalyst

YANG Jiu-Long LI Jian-Feng LU Yong*

(Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, P. R. China)

Abstract: We prepared novel monolithic microfiber-structured Nafion/SiO₂ solid acid catalysts with 60%–75% (φ , volume fraction) void volume by coating Nafion/SiO₂ sol-gel onto a sinter-locked stainless steel (SS-316L) microfibrillar network. We characterized the microstructured Nafion/SiO₂ catalysts using Fourier transform-infrared spectrometry (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), and NH₃-chemisorption. Results show that the sol-gel technology results in highly dispersed Nafion particles which significantly increase the number of accessible acid sites. The Nafion/SiO₂ catalyst coating layer is made up of 200–400 nm particles and looks porous. The catalytic performance of the microstructured Nafion/SiO₂ catalysts was tested using the nitration of benzene in a continuous-flow microreactor that integrated heat-exchange, mixture, and catalytic reactions. The best catalyst had a loading capacity of 36.3% (w , mass fraction) for the Nafion/SiO₂ composite in which the Nafion content was 20% (w). At a reaction temperature of 75 °C, this optimized microstructured solid acid catalyst resulted in a benzene conversion of 44.7% with a nitrobenzene selectivity of 99.9%. At an equivalent conversion level, the activity per acid site of the microstructured Nafion/SiO₂ catalyst is nearly 600 times as that of liquid sulfuric acid.

Key Words: Sol-gel; Microfiber; Microreactor; Nafion; Solid acid; Benzene; Nitration; Nitrobenzene

Received: April 20, 2009; Revised: June 17, 2009; Published on Web: August 3, 2009.

*Corresponding author. Email: ylu@chem.ecnu.edu.cn; Tel: +86-21-62233424.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20590366), National High-Tech Research and Development Program of China (863) (2007AA05Z101), Program for New Century Excellent Talents in Universities of China (NCET-06-0423), Shuguang Project of Education Committee of Shanghai, China (06SG28), and Shanghai Leading Academic Discipline Project, China (B409).

国家自然科学基金(20590366), 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA05Z101), 教育部“新世纪优秀人才支持计划”(NCET-06-0423), 上海市教委“曙光人才计划”(06SG28)及上海市重点学科建设项目(B409)资助

芳烃硝化是生产医药,染料,农药,炸药等重要的工业化学反应^[1].这些硝化过程通常是以浓硫酸为催化剂、浓硝酸为硝化剂的液-液两相混合的快速强放热反应.由于微型反应器具有高的传热/传质效能,诸如苯硝化这类强放热的芳烃硝化反应在微型反应器中可以高效地进行^[2-6].但是,硫酸法芳烃硝化过程中将产生大量废酸,较难再生使用,如果直接排放,将造成严重的环境污染.因此,采用绿色固体酸来取代浓硫酸作为芳烃硝化反应催化剂已成为重要的研究课题^[7].

全氟磺酸树脂(Nafion)是一类具有强酸性基团($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$)的有机固体酸催化材料.作为环境无害绿色固体超强酸催化剂,其在烷基化、酯化、醚化和芳烃硝化等重要的工业化学反应中表现出良好的选择催化性能^[8].但是,普通的Nafion催化剂呈致密无孔状态,比表面积很低,其酸性中心被大量埋没而得不到有效利用.为了增加催化剂酸中心的利用率,研究人员将Nafion分散组装到高比表面载体 SiO_2 中,大大增加了Nafion酸性中心的暴露量,因而使其在化学、化工反应体系中的应用得到大大改善^[9-14].

我们课题组掌握了一种具有三维网络结构的金属纤维材料的制备技术,即采用造纸/后烧结过程将直径2–20 μm 、长度2–10 mm的微纤维制成薄层大面积和/或褶皱结构.这种独特的微纤维结构材料可将大空隙率(10%–99%(φ , 体积分数)任意可调)、开放的微米孔结构、大的面积-体积比、良好的导电-导热性以及独特的形状因子等有利于改善传质/传热和形状可灵活设计等诸多因素一体化.这一新结构为新催化剂、新反应器和新功能材料的创制提供了有效平台.我们已成功地将其用于结构化微米尺度细粒子催化剂,构建的整体结构反应床层综合了固定床结构简单和流化床传质、传热良好的优点,在小型制氢^[15-17]、液-液强放热有机合成^[18]、微型换热器^[19]等方面的应用中展现出优异的过程强化效能.

本文采用溶胶-凝胶组装方法和金属微纤维结构化技术制备大空隙率、整体式微纤维结构化的Nafion/ SiO_2 固体酸催化剂,并对其物理化学性质进行表征.在一种集换热、混合、催化(反应)功能于一体的微反应器中,考察该固体酸催化剂对苯硝化反应的催化效能,并与浓 H_2SO_4 催化剂进行比较.

1 实验部分

1.1 不锈钢微纤维结构化材料的制备

烧结微纤维结构材料通过湿法造纸技术和烧结过程制备^[15].将5 g直径12 μm 、长2–3 mm的SS-316L金属微纤(西部金属材料有限公司,西安)和1.67 g纤维素,加入1 L去离子水中打浆,在纸页成型器(ZCX-A型,长春市小型试验机厂)上抄纸成型,所得薄层滤饼于110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥后,在450 $^{\circ}\text{C}$ 空气气氛中氧化1 h除去起粘结作用的纤维素,然后在 H_2 气氛中1200 $^{\circ}\text{C}$ 烧结1 h,形成具有三维微米孔结构的烧结不锈钢微纤维结构化整体式多孔材料,纤维素在烧结前的预氧化步骤中被完全去除,而不锈钢微纤维的连接处很好地烧结在一起形成牢固的三维微纤维网络和微米级不规则的孔结构.在抄纸过程中加入 SiO_2 颗粒(直径150–250 μm ,比表面积450 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),可制备不锈钢微纤维包结 SiO_2 细粒子整体式多孔材料.

1.2 催化剂的制备

固体酸催化剂Nafion/ SiO_2 通过溶胶-凝胶法制得.Nafion/ SiO_2 固体酸中Nafion组装量为20%(w)的催化剂的制备方法如下:在20 mL正硅酸乙酯($\geq 28.4\%(w)$,以 SiO_2 计)中,加入10 mL去离子水和10 mL 0.004 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液,再加入20 mL无水乙醇($\geq 99.7\%(w)$)后,搅拌下滴加33.5 mL DE520溶液(Nafion含量5%(w),Du Pont公司),并继续搅拌直至澄清.通过改变正硅酸乙酯和Nafion溶液的用量可制得Nafion含量不同的一系列Nafion/ SiO_2 固体酸溶胶.将上述溶胶滴入到烧结好的SS-316L金属微纤中,95 $^{\circ}\text{C}$ 下空气中干燥24 h后再于95 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥过夜,即得金属微纤维结构化Nafion/ SiO_2 颗粒整体式固体酸催化剂.通过改变溶胶的滴入量可改变纤维中Nafion/ SiO_2 固体酸颗粒催化剂的担载量.

用于对比,用DE520溶液等体积浸渍包结了 SiO_2 颗粒的不锈钢微纤,95 $^{\circ}\text{C}$ 下空气中干燥24 h后再于95 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥过夜,得负载型Nafion/ SiO_2 固体酸催化剂.

1.3 催化剂的表征

将Nafion/ SiO_2 固体酸催化剂颗粒从烧结不锈钢微纤维网络中取出进行表征.FT-IR分析在美国Nicolet公司生产的NEXUS 670型红外光谱仪上进行,扫描步频为4 cm^{-1} .热重分析(TGA)在瑞士Mettler公司生产的851e型热重-差热分析仪(TGA-SDTA)上进行,在高纯 N_2 气流中(30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)以10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从25 $^{\circ}\text{C}$ 升到800 $^{\circ}\text{C}$.形貌和微结构在日立S-4800型场发射扫描电子显微镜(SEM)上进行表征.固体酸酸量采用 NH_3 吸附法在瑞

士 Mettler 公司生产的 851e 型 TGA-SDTA 分析仪上进行测定,具体方法为: 通入 30 mL·min⁻¹ 的高纯 N₂ 载气, 升温速率为 10 °C·min⁻¹, 从 25 °C 升至 200 °C 进行脱水. 待质量稳定后, 在 200 °C 下保持高纯 N₂ 载气气流不变, 从进样口通入 10% NH₃/He 混合气 (5 mL·min⁻¹) 吸收至恒重, 从而可测得单位质量 Nafion/SiO₂ 固体酸催化剂上的酸量.

1.4 微型反应器的结构及实验流程

微型反应器结构单元由依次叠加的换热流体进出口盖板(聚四氟乙烯)、换热通道板(聚四氟乙烯)、中间换热片(316L 不锈钢)、微混合反应通道板(聚四氟乙烯)和反应流体进出口盖板(聚四氟乙烯)组成, 通过四周的螺栓紧固密封. 在换热和微混合反应通道板的流道(宽 10.0 mm, 高 53.7 mm, 深 1.0 mm)内, 分别装填大空隙率的烧结不锈钢微纤结构化整体式多孔薄片和微纤结构化 Nafion/SiO₂ 颗粒整体式固体酸催化剂. 混合-反应区体积 0.412 mL, 中间换热片厚度 0.1 mm, 微反应器单元总外形尺寸为宽 26 mm、长 72.8 mm 和厚 22.1 mm. 微型反应器具体结构示意图详见文献[18]. 微型反应器单元数可以通过增加叠加的通道板数量以及在通道板内增加反应和换热流道的数量来放大, 结构简单, 容易放大, 放大后的微型反应器体积并不因单元数的增加而线性增大.

浓硝酸(65%–68%)和苯按一定比例被分别泵入微反应器的反应腔体, 进行混合和反应, 出口处用冷水稀释及冷却以终止反应. 收集的反应产物经碱洗、水洗、干燥后称重, 产物组成用 HP6850 气相色谱仪内标(甲苯)法分析, 氢火焰离子化检测器(FID)检测, VF-5ms 毛细管色谱柱分离. 换热通道底部泵入热水与反应通道进行错流换热, 通过控制热水的温度和流量来调节反应床层温度为 75 °C.

2 结果与讨论

2.1 Nafion/SiO₂ 固体酸催化剂的表征

图 1 是溶胶-凝胶法制得的 Nafion/SiO₂ 颗粒、DE520 溶液和载体 SiO₂ 颗粒的 FT-IR 谱图. 可以看出, 前者的 FT-IR 谱图相当于后二者谱图的叠加. 在 1100 至 1350 cm⁻¹ 间的吸收由 CF₂ 和 CF₃ 的伸缩振动引起. 1050 cm⁻¹ 则是 SO₃ 中 S—O 的对称伸缩振动, 而对应的反对称伸缩振动吸收 1200 及 1300 cm⁻¹ 与 CF₂ 和 CF₃ 的伸缩振动吸收谱带重叠. 1640 cm⁻¹ 附近吸收峰表明催化剂中含有吸附水. 上述结果表

图 1 Nafion/SiO₂ 催化剂(a), DE520 (b)和 SiO₂ (c)的 FT-IR 谱图

Fig.1 FT-IR spectra of Nafion/SiO₂ catalyst (a), DE520 (b), and SiO₂ (c)

DE520 is a mixture consisting of 5% (w) Nafion and 95% (w) ethanol. 明, Nafion/SiO₂ 颗粒中 Nafion 负载于 SiO₂ 颗粒表面.

图 2 是 Nafion/SiO₂ 催化剂颗粒的 TGA-DTG 曲线. 可以看出, 催化剂主要在 150 °C 以下、150–350 °C 和 350–550 °C 出现三个明显的失重过程. 350–550 °C 之间的失重最大, 其余两个失重较小. 150 °C 以下的失重归属为催化剂上残留水分的脱除; 150–350 °C 之间的失重归属为催化剂中 Nafion 磺酸基的分解; 350–550 °C 之间的失重归属为 Nafion 的 C—F 骨架分解. 这说明, 溶胶-凝胶法所得 Nafion/SiO₂ 催化剂的热稳定性没有下降, 其热稳定性仍由 Nafion 的热稳定性来决定, 这与文献报道^[9]一致. 另外, 从热重数据分析可知, 催化剂中 Nafion 的含量与理论计算量基本一致, 这表明通过溶胶-凝胶技术, Nafion 完全负载在多孔性氧化硅上.

表 1 是具有不同 Nafion 组装量的 Nafion/SiO₂ 固体酸催化剂的 NH₃ 吸附法酸量测定结果. 可以看出, 随着 Nafion 组装量的增加, 实测酸量逐渐增加,

图 2 Nafion/SiO₂ 催化剂的 TGA-DTG 曲线
Fig.2 Thermogravimetric analysis-derivative thermogravimetry (TGA-DTG) profiles of Nafion/SiO₂ catalyst

表 1 不同 Nafion 组装量的催化剂酸量
Table 1 Acid capacity of catalysts with different Nafion contents

$w(\text{Nafion})(\%)$	Acid capacity ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)		Nafion dispersion(%)
	theoretical	experimental ^a	
13.0	0.120	0.111	92.5
17.0	0.150	0.139	92.7
20.0	0.180	0.166	92.2
25.0	0.225	0.142	63.1
30.0	0.270	0.133	49.3

^ameasured by NH_3 chemisorption at 200 °C

并于 Nafion 组装量增至 20%(w) 时达到最大($0.166 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 相当于约 92% 的 Nafion 分散度)。但继续增加 Nafion 组装量, 导致 Nafion 分散度急剧下降, 同时实测酸量也明显降低。这可能是由于组装量高于 20%(w) 时, Nafion 难以有效分散所致。

图 3 是微纤结构化 Nafion/SiO₂ 催化剂颗粒的 SEM 照片。可以看出, 纤维表面覆盖了一层由 200–400 nm 的 Nafion/SiO₂ 催化剂堆积而成的多孔涂层, 这有利于 Nafion 的酸性中心的暴露和可接近性, 从而提高 Nafion 活性中心的利用率。

2.2 Nafion/SiO₂ 纳米颗粒中 Nafion 组装量对反应性能的影响

固定 Nafion/SiO₂ 纳米颗粒在 SS-316L 金属微纤上的负载量为 36.3%(w) (最优负载量, 见 2.3 节) 的条件下, 考察了 Nafion 在固体酸催化剂颗粒中的组装量对催化苯硝化反应的影响, 结果见表 2。结合表 1 和表 2 结果可以看出: 随着 Nafion 组装量的增加, 暴露的酸中心数量增加, 导致苯的转化率上升; 但当 Nafion 组装量超过 20%(w) 后, 苯转化率开始下降, 这与 NH_3 吸附法测得的催化剂酸量(表 1) 结果相一致。

2.3 整体结构催化剂中 Nafion/SiO₂ 颗粒的负载量对反应的影响

在反应温度 75 °C、硝酸与苯摩尔比 3.1、反应停留时间 72 s、Nafion 组装量 20%(w) 的条件下, 考察了

图 3 12- μm SS-316L 微纤结构化 Nafion/SiO₂ 催化剂颗粒涂层的 SEM 图

Fig.3 SEM images of monolithic microfibrous structure using 12- μm SS-316L fibers with Nafion/SiO₂ catalyst coats

表 2 Nafion/SiO₂ 固体酸中 Nafion 组装量对反应的影响
Table 2 Effect of Nafion content in Nafion/SiO₂ composite on the reaction of benzene nitration

$w(\text{Nafion})(\%)$	Benzene conversion (%)	Nitrobenzene selectivity (%)
13.0	36.9	99.9
17.0	43.1	99.9
20.0	44.7	99.9
25.0	42.3	99.9
30.0	40.6	99.9

reaction conditions: reaction temperature (T_1): 75 °C; $n(\text{nitric acid})/n(\text{benzene})=3.1$; residence time (t_{res}): 72 s; Nafion/SiO₂ loading on the SS-316L fibers is at a constant of 36.3% (w).

整体结构催化剂中 Nafion/SiO₂ 颗粒的负载量对反应性能的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可见, 随着催化剂中 Nafion/SiO₂ 颗粒负载量的增加, 苯转化率先增加后降低。在负载量增加至 36.3%(w) 时, 苯转化率达到最大值(44.7%)。SEM 分析(未附图)表明: 当 Nafion/SiO₂ 在纤维上的负载量达到 36.3%(w) 之前, 均能较好地涂散在纤维表面; 但当其负载量超过 36.3%(w) 之后, Nafion/SiO₂ 颗粒发生明显团聚。这可能造成酸中心的包埋和 Nafion 的凝聚, 导致暴露的酸中心数量减少、苯转化率降低。另外, 在本文条件下 Nafion/SiO₂ 负载量对产物硝基苯的选择性无明显影响, 均达到 99.9%。

2.4 负载方式对催化性能的影响

在 Nafion/SiO₂ 颗粒负载量(36.1%–36.3%(w)) 和 Nafion/SiO₂ 颗粒 Nafion 含量(20%(w)) 均相当的条件下, 比较了溶胶-凝胶法制备的微纤结构化 Nafion/SiO₂ 固体酸催化剂与传统浸渍法制备的催化剂催化苯硝化反应性能。在反应温度 75 °C、硝酸与苯摩尔比 3.1、反应停留时间 72 s 的条件下, 苯的转化率前者(44.7%) 比后者(31.5%) 约高十三个百分点, 同时硝基苯的选择性前者(99.9%) 也略高于后者

图 4 整体结构 Nafion/SiO₂ 固体酸催化剂中 Nafion/SiO₂ 颗粒的负载量(w) 对苯硝化反应性能的影响

Fig.4 Effect of Nafion/SiO₂ loading capacity (w) in the monolithic microfibrous-structured Nafion/SiO₂ solid acid catalyst on the reaction of benzene nitration

表 3 75 °C 时 H₂SO₄ 和微纤结构化 Nafion/SiO₂ 催化剂催化苯硝化反应的性能比较

Table 3 Comparison of microfibrillar-structured Nafion/SiO₂ catalyst with H₂SO₄ liquid acid catalyst for nitration of benzene at reaction temperature of 75 °C

Catalyst	TOF (h ⁻¹)	Benzene	Nitrobenzene
		conversion (%)	selectivity (%)
H ₂ SO ₄ ^a	0.15	99.6	98.0
H ₂ SO ₄ ^b	0.15	47.1	99.9
Nafion/SiO ₂ ^c	90.9	44.7	99.9

^{a, b, c} $n(\text{nitric acid})/n(\text{benzene})=3.1$; ^a $n(\text{nitric acid})/n(\text{sulfuric acid})=0.95$, $t_{\text{re}}=46$ s; ^b $n(\text{nitric acid})/n(\text{sulfuric acid})=1.97$; $t_{\text{re}}=57$ s; ^c $t_{\text{re}}=72$ s; Nafion content in Nafion/SiO₂ composite is 20% (w); Nafion/SiO₂ loading on the SS-316L fibers is 36.3% (w). TOF: turnover frequency

(99.6%). 这是因为传统浸渍法制备 Nafion/SiO₂ 固体酸催化剂酸性中心难以有效地得到暴露^[20], 且 Nafion 与载体 SiO₂ 结合较差, 易流失; 而通过溶胶-凝胶组装, 大大增加了 Nafion 活性中心的暴露量, 提高了酸性中心的利用率, 且 Nafion 分布较为均匀, 未产生团聚现象。

在溶胶-凝胶法制备的微纤结构化 Nafion/SiO₂ 固体酸催化剂上进行了 10 h 的反应测试, 苯转化率略有降低, 从初始的 44.7% 降低至 42.9%, 但硝基苯选择性一直保持在 99.9%。此外, 反应后的催化剂也未观察到 Nafion/SiO₂ 固体酸涂层的剥落。这表明该催化剂具有良好的反应稳定性和结构稳定性。

2.5 与 H₂SO₄ 催化剂的比较

表 3 比较了微纤结构化 Nafion/SiO₂ 固体酸催化剂与浓硫酸催化剂对苯硝化反应的催化性能。可以看出: 以浓 H₂SO₄ 为催化剂, 当硫酸用量较大时苯转化率可以超过 99%; 但硫酸的大量使用, 不仅处理麻烦、存在严重的污染问题, 而且产物硝基苯的选择性也仅有 98.0%。然而, 以 Nafion/SiO₂ 固体酸为催化剂时, 在催化剂用量极小的情况下可获得 44.7% 的苯转化率, 硝基苯选择性也可高达 99.9%。为了对比二者的本征催化活性, 控制苯转化率比较接近的条件下, 计算了单位时间单位酸性中心上苯的转化数, 即 TOF 值:

$$\text{TOF}=\omega\chi/\lambda$$

其中, ω 为每小时泵入苯的摩尔数, χ 为苯的转化率, λ 为催化剂的总酸量(mol)。TOF 计算结果列于表 3, 可以看出, Nafion/SiO₂ 固体酸催化剂单位酸中心的催化效能约为浓硫酸的 600 倍。

3 结 论

通过溶胶-凝胶和涂层组装的方法, 制备了整体

结构烧结 316L 不锈钢纤维载持的 Nafion/SiO₂ 固体酸催化剂。催化剂中, 200–400 nm Nafion/SiO₂ 固体酸颗粒在纤维表面堆积形成多孔涂层, 明显促进了 Nafion 的分散, 导致酸性中心的暴露量显著增加; 相比传统浸渍法制备的 Nafion/SiO₂ 催化剂, 其在催化苯硝化反应中苯的转化率可提高近十三个百分点。另外, 三维金属微纤网络结构具有强化传质/传热的效能, 有利于提高反应的转化率和选择性。在 Nafion 组装量为 20% (w), 金属微纤网络上 Nafion/SiO₂ 催化剂担载量为 36.3% (w) 的优化条件下, 苯转化率为 44.7%, 硝基苯选择性高达 99.9%。相近转化率下, 微纤结构化的 Nafion/SiO₂ 固体酸的单位酸中心的催化效能约为硫酸的 600 倍。

References

- Halder, R.; Lawal, A.; Damavarapu, R. *Catal. Today*, **2007**, *125*, 74
- Burns, J. R.; Ramshaw, C. *Chem. Eng. Res. Des.*, **1999**, *77*, 206
- Dummann, G.; Quittmann, U.; Grosche, L.; Agar, D. W.; Worz, O.; Morgenschweis, K. *Catal. Today*, **2003**, *79*, 433
- Ducry, L.; Roberge, D. M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 7972
- Antes, J.; Boskovic, D.; Krause, H.; Loebbecke, S.; Lutz, N.; Tuercke, T.; Schweikert, W. *Chem. Eng. Res. Des.*, **2003**, *81*, 760
- Henke, L.; Winterbauer, H. *Chem. Eng. Technol.*, **2005**, *28*, 749
- Mei, G. Q.; Tao, Q.; Xu, Z. Y.; Xiong, Z. X.; Zheng, S. R. *Chem. Ind. Eng. Progr.*, **2007**, *26*, 481 [梅光泉, 陶 琪, 许昭怡, 熊知行, 郑寿荣. 化工进展, **2007**, *26*, 481]
- Olah, G. A.; Iyer, P. S.; Prakash, G. K. S. *Synthesis*, **1986**, 513
- Harmer, M. A.; Farneth, W. E.; Sun, Q. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 7708
- Sun, Q.; Harmer, M. A.; Farneth, W. E. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*, 5541
- Heidekum, A.; Harmer, M. A.; Hoelderich, W. F. *J. Catal.*, **1999**, *188*, 230
- Hinze, R.; Laufer, M. C.; Hölderich, W. F.; Bonrath, W.; Netscher, T. *Catal. Today*, **2009**, *140*, 105
- Sun, Q.; Farneth, W. E.; Harmer, M. A. *J. Catal.*, **1996**, *164*, 62
- Heidekum, A.; Harmer, M. A.; Hoelderich, W. F. *J. Catal.*, **1999**, *188*, 230
- Lu, Y.; Wang, H.; Liu, Y.; Xue, Q. S.; Chen, L.; He, M. Y. *Lab Chip*, **2007**, *7*, 133
- Liu, Y.; Wang, H.; Li, J. F.; Lu, Y.; Xue, Q. S.; Chen, L. *AIChE J.*, **2007**, *53*, 1845
- Liu, Y.; Wang, H.; Li, J. F.; Lu, Y.; Wu, H. H.; Xue, Q. S.; Chen, L. *Appl. Catal. A*, **2007**, *328*, 77
- Li, J. F.; Yang, J. L.; Wang, M. M.; Lu, Y.; He, M. Y. *Chin. J. Catal.*, **2007**, *28*, 931 [李剑锋, 杨九龙, 王苗苗, 路 勇, 何鸣元. 催化学报, **2007**, *28*, 931]
- Li, J. F.; Lu, Y.; He, M. Y. *Petrochem. Technol.*, **2007**, *36*, 1239 [李剑锋, 路 勇, 何鸣元. 石油化工, **2007**, *36*, 1239]
- Torok, B.; Kiricsi, I.; Molnar, A.; Olah, G. A. *J. Catal.*, **2000**, *193*, 132