

## KF/MgO 催化碳酸二甲酯与月桂醇酯交换合成碳酸二月桂酯

范燕平<sup>1,2,3</sup>, 王庆印<sup>1</sup>, 杨先贵<sup>1</sup>, 姚洁<sup>1,2</sup>, 王公应<sup>1,2</sup><sup>1</sup>中国科学院成都有机化学研究所, 四川成都 610041<sup>2</sup>常州化学研究所, 江苏常州 213164<sup>3</sup>中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要:** 研究了 KF/MgO 催化剂对碳酸二甲酯 (DMC) 与月桂醇酯交换反应制备碳酸二月桂酯 (DDC) 的催化性能. 考察了催化剂 KF 负载量及焙烧温度对反应的影响, 并采用 X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱、扫描电镜和 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等对催化剂进行了表征. 结果表明, 催化剂 KF/MgO 在空气中较高温度焙烧后生成新相 K<sub>2</sub>MgF<sub>4</sub> 和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 它们为催化剂的主要活性组分. 催化性能测试结果表明, 该催化剂具有良好的催化活性, KF 的最佳负载量为 30%, 催化剂的最佳焙烧温度为 873 K. 还考察了反应条件对 KF/MgO 催化剂性能的影响. 当在反应物月桂醇:DMC 摩尔比=4, 催化剂用量为反应物总质量的 0.75%, 反应时间为 4 h 的条件下, 反应性能最佳, DMC 转化率和 DDC 收率分别为 86.7% 和 86.2%.

**关键词:** 碳酸二甲酯; 酯交换; 碳酸二月桂酯; 氟化钾; 氧化镁; 负载型催化剂

中图分类号: O643

文献标识码: A

## Transesterification of Dimethyl Carbonate with Dodecanol to Didodecyl Carbonate over KF/MgO Catalyst

FAN Yanping<sup>1,2,3</sup>, WANG Qingyin<sup>1</sup>, YANG Xiangui<sup>1</sup>, YAO Jie<sup>1,2</sup>, WANG Gongying<sup>1,2,\*</sup><sup>1</sup>Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, Sichuan, China<sup>2</sup>Changzhou Institute of Chemistry, Changzhou 213164, Jiangsu, China<sup>3</sup>Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The catalytic activity of KF/MgO for the synthesis of didodecyl carbonate (DDC) by transesterification of dimethyl carbonate (DMC) with dodecanol (DoOH) was studied. The effects of KF loading and calcination temperature were investigated. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and N<sub>2</sub> adsorption-desorption. The results indicated that new phases K<sub>2</sub>MgF<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> were formed when KF/MgO was calcined in air at high temperature. K<sub>2</sub>MgF<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> were the main catalytic sites in this reaction. KF/MgO was an effective catalyst in this transesterification reaction and the optimized KF loading and calcination temperature were 30% and 873 K, respectively. The optimized reaction conditions were as follows: *n*(DoOH):*n*(DMC) = 4, catalyst amount 0.75%, reaction time 4 h. Under these conditions, the conversion of DMC and the yield of DDC were 86.7% and 86.2%, respectively.

**Key words:** dimethyl carbonate; transesterification; didodecyl carbonate; potassium fluoride; magnesium oxide; supported catalyst

长链碳酸酯可广泛应用于润滑油、化妆品、增塑剂和燃油添加剂等领域<sup>[1-3]</sup>. 它们具有较低的倾点和较高的热氧化稳定性, 同时还具有良好的润滑性、耐磨性、自清洁性、耐腐蚀性以及与烃类油很好的可溶性, 这使其与作为润滑油的普通矿物油相比显示了独特的优越性<sup>[4]</sup>. 早在 1960~1970 年代国外就有

将长链烷基碳酸酯作为润滑油基材的应用研究, 并且意大利和日本生产了含这种组分的润滑油, 如内燃机油、冷冻机油和液压油等. 碳酸二烷基酯的传统工业化合成方法主要是光气法<sup>[5]</sup>, 但原料光气是一种剧毒物质, 且副产物 HCl 对设备腐蚀严重, 该方法逐渐被淘汰. 随着人们环保意识的逐渐加强, 非光气

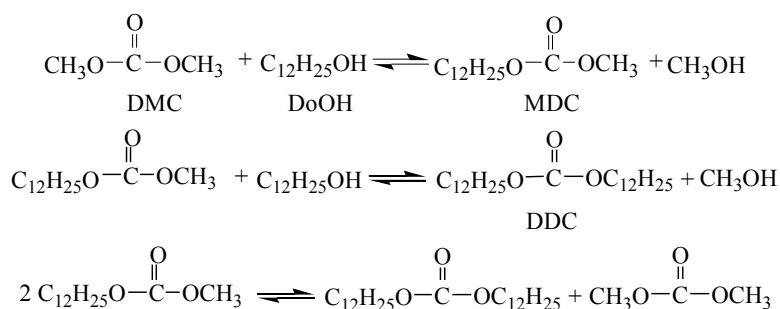
收稿日期: 2009-04-17.

联系人: 王公应. Tel: (028)85215405; Fax: (028)85220713; E-mail: gywang@cioc.ac.cn

法如氧化羰化法<sup>[6]</sup>、尿素醇解法<sup>[7,8]</sup>和酯交换法<sup>[9,10]</sup>等成为研究的热点. 其中氧化羰化法需要贵金属为催化剂, 因而生产成本较高, 且生产过程操作复杂, 安全性差, 不利于工业化生产; 而尿素醇解法合成高碳醇酯的产率较低, 且高温下尿素易分解. 酯交换法采用无毒、无污染的碳酸二甲酯(DMC)与脂肪族醇合成碳酸烷基酯, 从源头上消除污染, 是一种绿色合成工艺. 酯交换法合成长链烷基碳酸酯所采用的多为均相催化剂, 如  $\text{Bu}_2\text{SnO}$ <sup>[10]</sup>、钛酸酯类、甲醇钠<sup>[11]</sup>

和  $\text{K}_2\text{CO}_3$ <sup>[12,13]</sup>, 但存在产物分离困难和催化剂不能重复利用等缺点. 因此, 开发高效的多相催化剂用于酯交换法合成长链烷基碳酸酯更有实际意义.

本文以 KF/MgO 为催化剂, 系统考察了其在 DMC 与月桂醇 (DoOH) 酯交换合成碳酸二月桂酯 (DDC) 中的催化性能. 该反应分两步进行 (图式 1), 首先 DMC 与月桂醇反应生成甲基月桂基碳酸酯 (MDC), 然后 MDC 进一步与月桂醇反应或 MDC 自身发生歧化生成 DDC.



图式 1 碳酸二甲酯 (DMC) 与月桂醇 (DoOH) 酯交换反应

Scheme 1. Transesterification of dimethyl carbonate (DMC) with dodecanol (DoOH).

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

分别称取一定量  $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgO}$  置于烧杯中, 加入适量蒸馏水, 搅拌 5~6 h, 静置过夜. 升温至 353 K 将多余的水蒸除, 然后放入烘箱在 373 K 下烘干, 研成粉末, 在马弗炉中一定温度下煅烧 5 h, 即得 KF/MgO 样品, 置于干燥器中保存备用.

### 1.2 催化剂的表征

X 射线粉末衍射 (XRD) 表征采用飞利浦公司的 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪,  $\text{Cu } K_\alpha$  辐射,  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ , 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 石墨单色滤光片, 采用连续扫描方式, 扫描范围  $1^\circ\sim 70^\circ$ , 扫描步长  $0.02^\circ$ , 扫描速度  $0.2^\circ/\text{s}$ .

傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱测试在 Magna-IR 560 型傅里叶变换红外光谱仪上进行, KBr 压片制样.

样品形貌观察在日本电子公司 (JEOL) 生产的 JSM-6360LA 型扫描电子显微镜 (SEM) 上进行, 主要实验条件为: 高真空, 加速电压 15 kV.

样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附实验采用 ASAP 2010C 型

表面孔径吸附仪, He 为载气, 吸附温度为 77 K.

### 1.3 催化剂的活性评价

将 250 ml 三颈圆底烧瓶固定在集热式恒温加热磁力搅拌器上, 并装上温度计、氮气导管、精馏柱和常压滴液漏斗. 在常压下, 用氮气导管置换反应装置中的空气, 在氮气保护下加入月桂醇和催化剂 (催化剂用量按反应物总质量的质量百分数计), 搅拌升温, 当温度升到 413 K 时开始滴加 DMC, 保持反应温度在 403~423 K, 同时收集蒸出的甲醇和 DMC 所形成的共沸物. 产物用岛津 GC-14B 型色谱仪进行定量分析, 氮气作载气, 氢火焰检测器, 色谱柱为 SUPELCO 的担载 SE-30 的  $30 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}\times 0.25 \mu\text{m}$  毛细管色谱柱, 汽化温度为 573 K, 检测器温度 573 K, 柱温采取程序升温 (起始温度 397 K, 停留 2 min, 以  $30 \text{ K}/\text{min}$  的速率升温至 573 K, 停留 2 min).

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征结果

#### 2.1.1 XRD 结果

图 1 为不同温度焙烧的 30%KF/MgO 样品的 XRD 谱. 由图可见, 当焙烧温度为 573 K 时, 出现了

MgO 和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的特征衍射峰, 但并未出现 KF 的特征衍射峰. 这可能由于在催化剂制备过程中 MgO 与  $\text{H}_2\text{O}$  发生反应生成了  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 而 KF 在载体表面可能呈单分散状态, 这与文献报道类似<sup>[14]</sup>. 当焙烧温度超过 673 K 时, 除 MgO 的特征衍射峰外, 逐渐出现了新的晶相  $\text{K}_2\text{MgF}_4$  的衍射峰. 这表明 KF 与载体 MgO 发生了反应  $4\text{KF} + \text{MgO} \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{K}_2\text{MgF}_4$ , 这与 KF 负载在  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[14]</sup> 和  $\text{SiO}_2$ <sup>[15]</sup> 上的结果类似. 随着焙烧温度的升高,  $\text{K}_2\text{MgF}_4$  衍射峰逐渐增强, 在 873 K 时最强, 进一步升高焙烧温度, 其衍射峰强度降低.

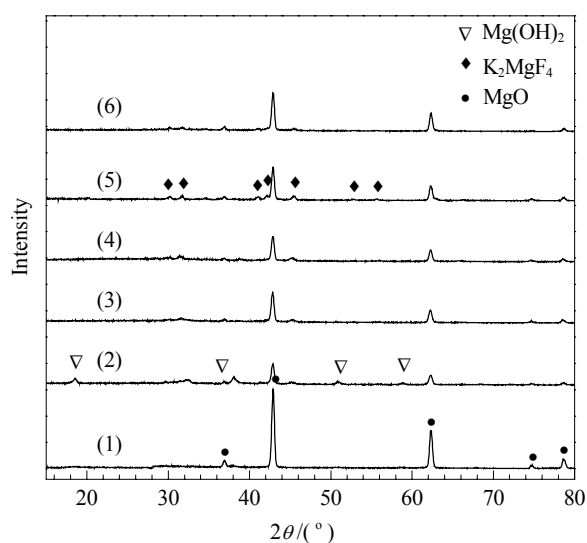


图 1 不同温度焙烧的 KF/MgO 催化剂的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of 30%KF/MgO calcined at different temperatures. (1) MgO; (2) 573 K; (3) 673 K; (4) 773 K; (5) 873 K; (6) 973 K.

不同 KF 负载量的 KF/MgO 催化剂的 XRD 谱见图 2. 可以看出, 不同 KF 负载量的催化剂均出现了 MgO 和  $\text{K}_2\text{MgF}_4$  的特征衍射峰, 且在 KF 负载量为 10%~30% 时,  $\text{K}_2\text{MgF}_4$  的衍射峰强度随 KF 负载量的增加而逐渐增强, 在 40% 时  $\text{K}_2\text{MgF}_4$  的衍射峰强度反而降低.

### 2.1.2 FT-IR 结果

为进一步考察 KF/MgO 催化剂的结构, 对其进行了 FT-IR 测试. 不同温度焙烧的 KF/MgO 催化剂的 FT-IR 谱见图 3. 由图可见, 当焙烧温度为 573 K 时, 催化剂在  $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$  处出现强的吸收峰, 归属于  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  中的  $\nu(\text{OH})$  伸缩振动, 随着焙烧温度的升高, 该吸收峰消失, 这进一步表明在催化剂制备过程中 MgO 与  $\text{H}_2\text{O}$  生成了  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 且在较高的温度下,

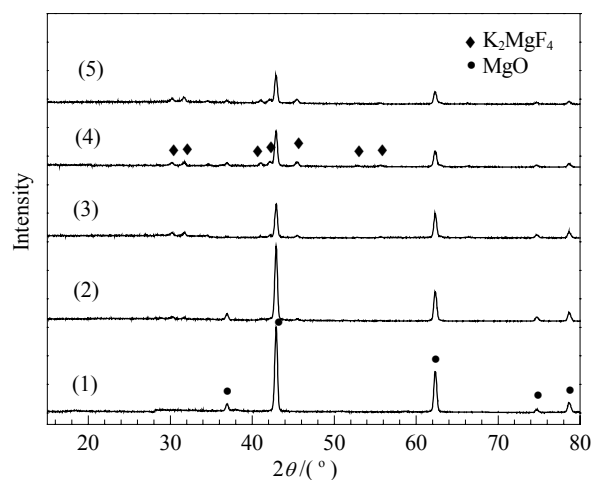


图 2 不同 KF 负载量的 KF/MgO 催化剂的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of KF/MgO with different KF loadings calcined at 873 K. (1) 0%; (2) 10%; (3) 20%; (4) 30%; (5) 40%.

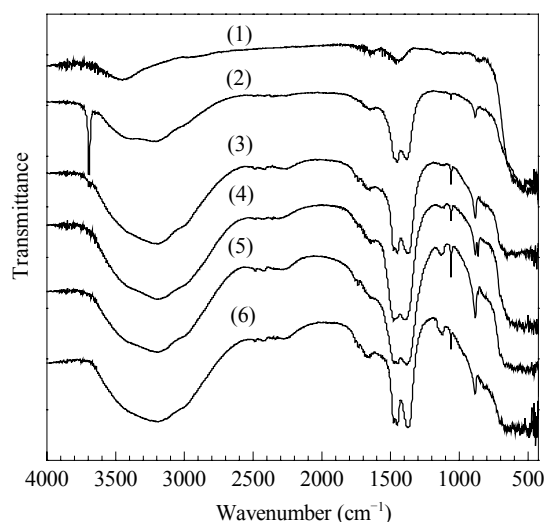


图 3 不同温度焙烧的 KF/MgO 催化剂的 FT-IR 谱

Fig. 3. FT-IR spectra of KF/MgO after being calcined at different temperatures. (1) MgO; (2) 573 K; (3) 673 K; (4) 773 K; (5) 873 K; (6) 973 K.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  逐渐转化为 MgO, 这与 XRD 结果一致. 样品在  $1\ 400$  和  $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$  处出现了  $\text{CO}_3^{2-}$  的特征吸收峰, 这表明在空气气氛中焙烧时, 有  $\text{K}_2\text{CO}_3$  生成 ( $\text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3$ ).

不同 KF 负载量的 KF/MgO 催化剂的 FT-IR 光谱如图 4 所示. 由图可见, 不同 KF 负载量的催化剂在  $1\ 400$  和  $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$  处均出现了  $\text{CO}_3^{2-}$  的特征吸收峰, 说明催化剂在空气气氛中焙烧后均有  $\text{K}_2\text{CO}_3$  生成, 随着 KF 负载量增加  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的吸收峰逐渐增强.

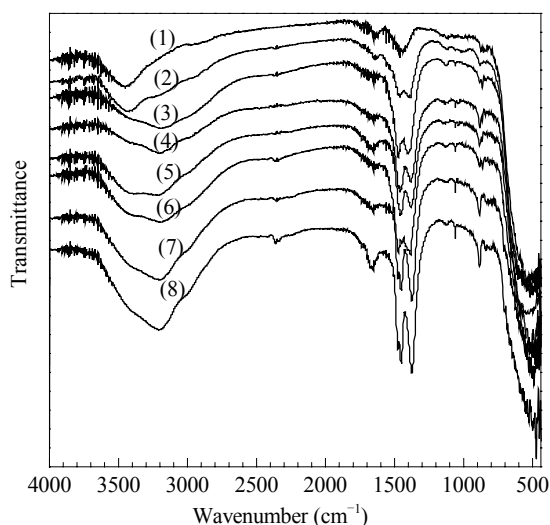


图 4 不同 KF 负载量的 KF/MgO 催化剂的 FT-IR 谱

Fig. 4. FT-IR spectra of KF/MgO with different KF loadings calcined at 873 K. (1) 0%; (2) 10%; (3) 15%; (4) 20%; (5) 25%; (6) 30%; (7) 35%; (8) 40%.

### 2.1.3 SEM 结果

图 5 为不同温度焙烧的 KF/MgO 催化剂的 SEM 照片。可以看出,随着焙烧温度的升高,催化剂颗粒粒径逐渐增大。在 573 K 焙烧时在催化剂表面有细小的颗粒,当焙烧温度为 873 K 时,催化剂变为大小较为均匀的颗粒状,平均粒径约为  $1\ \mu\text{m}$ 。继续升高焙

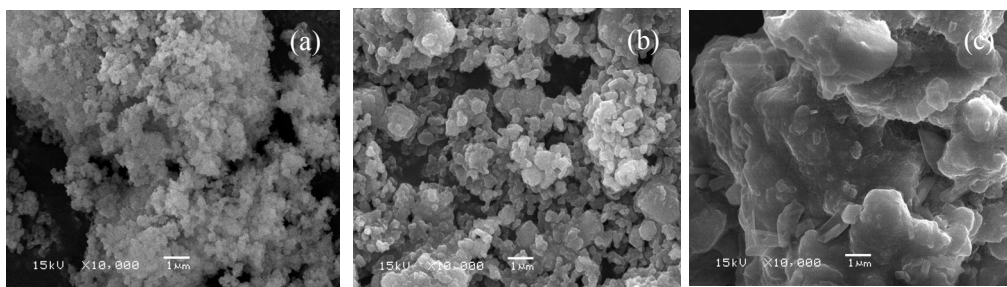


图 5 不同温度焙烧的 KF/MgO 催化剂的 SEM 照片

Fig. 5. SEM images of KF/MgO calcined at different temperatures. (a) 573 K; (b) 873 K; (c) 973 K.

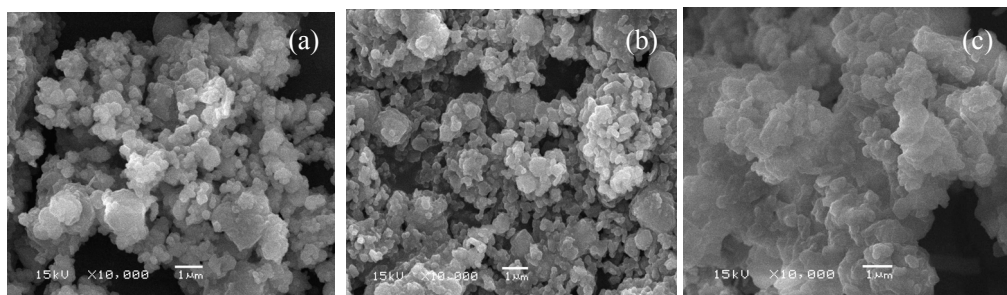


图 6 不同 KF 负载量的 KF/MgO 催化剂的 SEM 照片

Fig. 6. SEM images of KF/MgO with different KF loadings. (a) 10%; (b) 30%; (c) 40%.

烧温度至 973 K 时,催化剂已出现明显的烧结现象,团聚成较大的块状,直径远远大于  $1\ \mu\text{m}$ 。

不同 KF 负载量 KF/MgO 催化剂的 SEM 照片见图 6。当 KF 负载量从 10% 增加至 30% 时,催化剂的形貌变化不大,颗粒大小分布较为均匀,颗粒直径均在  $1\ \mu\text{m}$  以下。但 KF 负载量为 40% 时,催化剂形貌发生了明显的变化,颗粒发生了团聚,粒径明显变大。

### 2.1.4 比表面积结果

由  $\text{N}_2$  吸附脱附实验测得,在 573, 873 和 973 K 下焙烧的催化剂的 BET 比表面积分别为 19.2, 4.8 和  $4.1\ \text{m}^2/\text{g}$ 。KF 负载量为 30% 和 40% 的催化剂 BET 比表面积分别为 4.8 和  $3.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 。这与 SEM 表征结果一致,表明 KF/MgO 催化剂在 973 K 焙烧和 KF 负载量为 40% 时均出现烧结,比表面积下降。

## 2.2 催化剂的催化活性

### 2.2.1 焙烧温度的影响

不同温度焙烧的 KF/MgO 催化剂性能见图 7。由图可见,随着催化剂焙烧温度的升高,DMC 转化率和 DDC 选择性均先增加后降低。当焙烧温度为 873 K 时,DMC 转化率和 DDC 选择性最高,分别为 84.2% 和 95.5%。在更高的焙烧温度下,催化剂发生了烧结,粒径明显增加,从而导致催化剂活性下降。

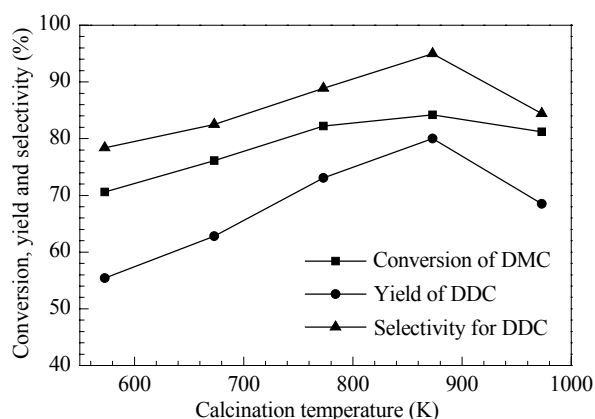


图 7 不同温度焙烧的 KF/MgO 催化剂的酯交换反应结果

Fig. 7. Catalytic activity of KF/MgO catalysts calcined at different temperatures for the transesterification of dimethyl carbonate (DMC) with dodecanol to didodecyl carbonate (DDC). Reaction conditions: KF loading 30%, catalyst 1.0%,  $n(\text{DoOH})/n(\text{DMC}) = 4$ , 4 h

### 2.2.2 KF 负载量的影响

不同 KF 负载量的 KF/MgO 催化剂的酯交换性能如表 1 所示. 由表可见, KF/MgO 催化剂活性明显高于单独的 KF 或 MgO, DMC 转化率均在 84% 以上, 而 DDC 收率和选择性则随 KF 负载量的增加而先升高后降低. 这表明 KF/MgO 催化剂在制备过程中生成的  $\text{K}_2\text{MgF}_4$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  对该反应起主要作用, 但过高的 KF 负载量又导致了催化剂发生团聚, 不利于提高 DDC 选择性. 当 KF 负载量为 30% 时, DDC 选择性和收率达到最大值, 分别为 95.0% 和 80.0%. 从 DDC 收率考虑, KF 负载量最佳值为 30%.

### 2.2.3 催化剂活性组分分析

为了进一步分析催化剂中活性组分的作用, 比

表 1 不同 KF 负载量的 KF/MgO 催化剂上的酯交换反应结果

Table 1 Catalytic activity of KF/MgO catalysts with different KF loadings

Catalyst	KF loading (%)	Conversion of DMC (%)	Yield of DDC (%)	Selectivity for DDC (%)
KF	100	70.2	56.2	80.0
MgO	0	34.8	22.8	65.5
KF/MgO	10	87.8	63.1	71.9
KF/MgO	15	88.2	70.8	80.2
KF/MgO	20	89.2	76.0	85.1
KF/MgO	25	85.9	77.6	90.3
KF/MgO	30	84.2	80.0	95.0
KF/MgO	35	91.6	68.5	74.7
KF/MgO	40	94.2	69.1	73.3

Reaction conditions:  $n(\text{DoOH})/n(\text{DMC}) = 4$ , catalyst 1.0%, catalyst calcined at 873 K, 4 h.

较了  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ , KF/MgO(空气中焙烧) 以及 KF/MgO( $\text{N}_2$  保护下焙烧) 的催化活性, 结果列于表 2. 可以看出, 以  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$  为催化剂时, DMC 转化率和 DDC 选择性均高于单独使用  $\text{K}_2\text{CO}_3$  作催化剂, 但低于 KF/MgO 催化剂, 这表明  $\text{K}_2\text{MgF}_4$  在该反应中起重要的催化作用, 特别是明显提高了 DMC 的转化率. 此外, 以 KF/MgO ( $\text{N}_2$  保护下焙烧) 为催化剂时, DMC 转化率为 83.9%, DDC 选择性为 89.2%, 而以 KF/MgO(空气中焙烧) 为催化剂时, DMC 转化率仅提高了 0.3%, 而 DDC 选择性则从 89.2% 提高到 95.0%.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  对 DMC 与月桂醇的酯交换反应具有一定的活性<sup>[12,13]</sup>, 且具有较高的 DDC 选择性, 因此, 我们认为, KF/MgO 催化剂在空气中焙烧时的高性能与  $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{MgF}_4$  两相的协同作用有关. 有关这两相对反应的催化机理及其协同作用的研究正在进行中.

表 2 不同催化剂催化活性比较

Table 2 Catalytic activity comparison of different catalysts

Catalyst	Conversion of DMC (%)	Yield of DDC (%)	Selectivity for DDC (%)
$\text{K}_2\text{CO}_3$ <sup>[12]</sup>	59.4	55.3	93.0
$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$	70.6	69.3	98.1
KF/MgO(calcined in air)	84.2	80.0	95.0
KF/MgO(calcined in $\text{N}_2$ )	83.9	74.8	89.2

### 2.2.4 原料比对酯交换反应的影响

表 3 为原料月桂醇与 DMC 的摩尔比对酯交换反应性能的影响. 可以看出, 增加月桂醇用量有利于 DDC 的生成, 尤其在  $n(\text{DoOH}):n(\text{DMC})$  在 2~4 范围内更为明显, 当摩尔比超过 4 时, DDC 产率增加趋于平缓, 可见, 适当增加原料月桂醇的比例有利于 DDC 收率的提高, 但过量的月桂醇会给产物的分离增加困难, 因此考虑到原料的回收与产物的分离, 原料的配比选为  $n(\text{DoOH}):n(\text{DMC}) = 4$ .

表 3 月桂醇与 DMC 摩尔比对酯交换反应的影响

Table 3 Effect of molar ratio of DoOH to DMC on the transesterification of DMC with dodecanol

$n(\text{DoOH}):n(\text{DMC})$	Conversion of DMC (%)	Yield of DDC (%)	Selectivity for DDC (%)
2	78.7	58.1	73.8
3	85.0	67.6	79.5
4	84.2	80.0	95.0
5	86.1	83.2	96.6

Reaction conditions: KF loading 30%, catalyst 1.0%, 4 h.

### 2.2.5 催化剂用量对酯交换反应的影响

KF/MgO 催化剂用量对酯交换反应的影响见图 8. 由图可见, 当催化剂用量从 0.25% 增加至 0.75% 时, DMC 转化率和 DDC 收率增加, 这可能由于随着催化剂用量的增加, 反应体系中活性组分也随之增多, 有利于 DMC 的转化. 进一步增加催化剂用量, DMC 转化率和 DDC 收率反而下降. 因此, 当催化剂用量为 0.75% 时, 催化剂活性最高, DMC 转化率和 DDC 收率分别为 86.7% 和 86.2%.

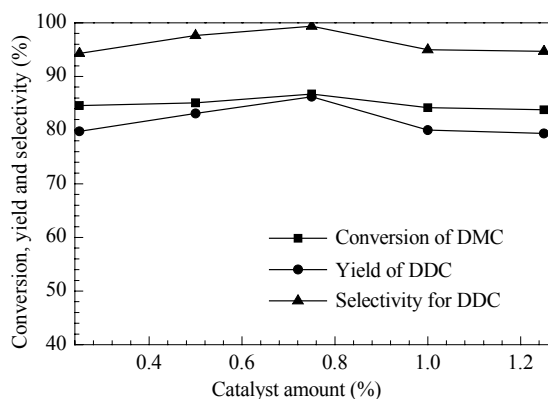


图 8 催化剂用量对酯交换反应的影响

Fig. 8. Effect of catalyst amount on the transesterification of DMC with dodecanol. Reaction conditions: KF loading 30%,  $n(\text{DoOH})/n(\text{DMC}) = 4.0$ , 4 h.

### 2.2.6 反应时间对酯交换反应的影响

本文进一步考察了反应时间对酯交换反应的影响, 结果如图 9 所示. 由图可知, 反应时间对 DMC 转化率影响不大, 当反应时间从 2 h 增至 6 h, DMC 转化率仅增加约 7%, 说明该反应比较容易进行. 在反应

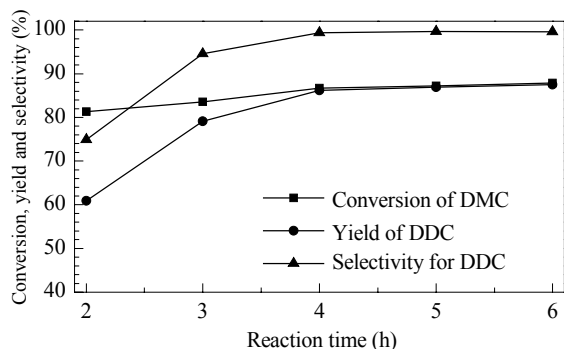


图 9 反应时间对酯交换反应的影响

Fig. 9. Effect of reaction time on the transesterification of DMC with dodecanol. Reaction conditions: KF loading 30%,  $n(\text{DoOH})/n(\text{DMC}) = 4.0$ , catalyst amount 0.75%.

时间少于 4 h 时, DDC 收率和选择性逐渐升高, 反应 2 h 时 DDC 收率和选择性分别为 60.9% 和 74.9%, 当反应进行到 4 h 时, DDC 收率和选择性分别为 86.2% 和 99.4%. 这可能由于随着反应时间的加长, 部分 DMC 发生歧化, 因而 DDC 增加. 当反应超过 4 h, 酯交换反应已达平衡, 继续延长时间对 DDC 收率和选择性影响不大. 由此可见, 适宜反应时间为 4 h.

## 3 结论

KF/MgO 催化剂在 DMC 与月桂醇的酯交换合成 DDC 中表现出优异的催化性能. 催化剂最佳焙烧温度为 873 K, KF 最佳负载量为 30%. 当在原料配比  $n(\text{DoOH}):n(\text{DMC}) = 4$ , 催化剂用量为反应物总质量的 0.75%, 反应时间为 4 h 的条件下, DDC 收率和选择性最高, 分别为 86.2% 和 99.4%. 催化剂的高性能是由于在制备过程中生成的新相  $\text{K}_2\text{MgF}_4$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  共同作用的结果.

## 参 考 文 献

- 1 Shaikh A A G, Sivaram S. *Chem Rev*, 1996, **96**: 951
- 2 Stefan B, Achim A, Helga G. US 0 234 563. 2004
- 3 Achim A, Ulrich I, Bruening S, Bettina J. WO 03 005 981. 2003
- 4 Gryglewicz S, Oko F A, Gryglewicz G. *Ind Eng Chem, Res*, 2003, **42**: 5007
- 5 Choppin A R, Rogers J W. *J Am Chem Soc*, 1948, **70**: 2967
- 6 Cavinato G, Toniolo L. *J Organometal Chem*, 1993, **444**: C65
- 7 Doya M, Kimizuka K I, Kanbara Y. US 5 489 702. 1996
- 8 王臣, 王越, 姚洁, 王公应, 薛援, 李石新. 应用化学 (Wang Ch, Wang Y, Yao J, Wang G Y, Xue Y, Li Sh X. *Chin J Appl Chem*), 2003, **20**: 879
- 9 Shaikh A A G, Sivaram S. *Ind Eng Chem, Res*, 1992, **31**: 1167
- 10 Kenar J A, Knothe G H, Copes A L. *J Am Oil Chem Soc*, 2004, **81**: 285
- 11 Koch P, Romano U. EP 0 089 709. 1983
- 12 钱锦华, 王庆印, 王公应, 索继栓. 精细化工 (Qian J H, Wang Q Y, Wang G Y, Suo J Sh. *Fine Chem*), 2006, **23**: 403
- 13 武金琪, 田恒水, 朱云峰. 广东化工 (Wu J Q, Tian H Sh, Zhu Y F. *Guangdong Chem Ind*), 2007, **34**(7): 12
- 14 Ando T, Brown S J, Clark J H, Cork D G, Hanafusa T, Ichihara J, Miller J M, Robertson M S. *J Chem Soc, Perkin Trans II*, 1986, **8**: 1133
- 15 Zhu J H, Chun Y, Qin Y, Xu Q H. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **24**: 19