

磺酸型硅基固体酸制备及应用的研究进展

吴 洁 曾丹林 *

(武汉科技大学化学与化工学院,湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室,武汉 430081)

摘 要 随着绿色化学的发展,将磺酸基团负载到固体表面制备磺酸型固体酸代替传统的硫酸催化剂越来越受到了人们的关注。为此,综述了磺酸型硅基固体酸的制备方法及应用,介绍了浸渍、接枝和共缩合 3 种制备方法,探讨了固体酸在酯化、醚化、脱水等反应中的催化活性。

关键词 磺酸固体酸,制备方法,应用

Review on preparation and application of silica-functionalized sulfonic solid acid

Wu Jie Zeng Danlin

(School of Chemical Engineering and Technology, Hubei Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Material, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract With the development of green chemistry, sulfonic acid group loading to solid surface to prepare sulfonate solid acid instead of traditional sulfuric acid catalyst is getting more and more attention. The preparation methods and application of silica-functionalized sulfonic solid acid catalysts were reviewed, and the three methods including impregnation, grafting and co-condensation were presented. The catalytic activity of sulfonate solid acid in the esterification, etherification, dehydration and so on was discussed.

Key words sulfonic solid acid, preparation method, application

随着科学技术的快速发展,人们的环保意识也在不断地增强。液体酸催化剂的毒性高、腐蚀设备和污染环境等缺点使其已不再适应现代社会的发展,固体酸催化剂的出现在一定程度上解决了这些问题^[1-2]。固体酸催化剂是一种环境友好型催化剂,相比于液体酸催化剂有许多优势,如无毒、重复使用率高、成本低廉、易于从体系中分离等,从而可广泛应用在水处理、环境科学、生物学医学工程等众多领域,并且在许多化学反应中有着很强的适应性,尤其是水解^[3]、脱水、酯化、缩合^[4-5]、缩醛酮化、烷基化^[6-7]等反应。

负载型磺酸型固体酸是目前的研究热点,即在载体上(分子筛、氧化铝、二氧化硅等)引入磺酸基团,使之有磺酸的特性,从而取代液体浓硫酸。其中 SiO_2 ^[8] 因具有较大的比表面积和孔结构、较好的热稳定性和机械强度,以及易于调控和修饰等优点,被广泛应用为固体酸的载体。笔者对磺酸

型硅基固体酸的制备及催化剂性能进行综述。

1 固体酸的制备

纳米 SiO_2 较大的孔结构和比表面积,对官能团的负载有着较好的优势,并且其骨架上有多种酸性位点,易于调控和修饰。因此,对硅基材料进行磺酸基改性从而替代浓硫酸引起了人们的极大兴趣,目前已研发出的性能良好的固体酸有磺酸基官能化的 SBA-15^[9-10] 和 MCM-41^[11] 型材料。在硅基材料表面引入磺酸基官能团的方法大致分为浸渍法、接枝法和共缩合法。

1.1 浸渍法

浸渍法是将硅基材料直接浸入适量浓硫酸中,硅基表面的一OH 与硫酸反应,从而在硅基表面引入磺酸基。

本实验室采用浸渍法^[12]制备了 SiO_2 固体酸微

基金项目:国家自然科学基金项目(21473126);湖北省教育科学规划课题(2016GB023)

作者简介:吴洁(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为清洁能源化工。

联系人:曾丹林(1977-),男,博士,教授,主要研究方向为清洁能源化工。

球,在磺化温度为 220℃、磺化时间为 4h、SiO₂ 微球与浓硫酸质量比为 1:10 的条件下,固体酸的总酸量可达到 4.53mmol/g,高于文献中[9]提到的磺酸基官能化 SBA-15 型材料的酸量,对乙酸和乙醇酯化反应的催化率可达到 80.75%。

浸渍法是制备固体酸最为简单的一种方法,反应条件较温和,操作简单,制备的固体酸有着较好的催化性能。但因环境条件限制,接入的磺酸基官能团数量有限,且硅基与磺酸基之间共价键的稳定性不高,导致磺酸基容易脱落,使固体酸催化性能降低。因此,如何将磺酸基较稳定地引入硅基材料表面成为制备磺酸型硅基固体酸的关键。

1.2 接枝法

接枝法主要分两步:第一步,先将含 S 的官能团前驱体(如 S—H 或 S—S)引入硅基材料;第二步,再用 H₂O₂ 或 HNO₃ 等将其氧化,从而将磺酸基接入到硅基材料中。

Ziarani 等^[13]将 3-巯丙基三甲氧基硅烷(MPTS)加入 SiO₂,在甲苯中回流 24h;然后在 H₂O₂ 和甲醇溶液中室温反应 24h,将巯基氧化成磺酸基团,用水和丙酮洗涤、过滤,烘干即得 SiO₂-Pr-SO₃H 催化剂。Hermida 等^[14]将制得的 SBA-15-SO₃H 用于催化甘油和月桂酸的酯交换反应,并详细地探讨了其

反应的动力学特征。

Das 等^[15]利用接枝法将磺酸基团接入 MCM-41 材料中,大幅度地提高了材料的酸性和催化性能。Diaz 等^[16]研究发现,用甲基替换 HSO₃-丙基-MCM-41 中的丙基,制得的 HSO₃-甲基-MCM-41 催化剂酸性更强,对甘油和月桂酸、油酸的酯化反应有着更显著的催化效果。在此基础上,他们又研究了 HSO₃-甲基-MCM-41、HSO₃-乙基-MCM-41、HSO₃-甲基/乙烯基-MCM-41 固体酸的催化性能,结果表明,烷基链长度对固体酸的催化性能有着一定的影响,当烷基链长度达到一个最佳值时,固体酸的催化活性最高^[17]。

因巯基烷氧基硅烷价格相对昂贵,后续氧化步骤较繁琐,难以实现大规模工业化发展,人们开始探索新的方案来降低原料成本,简化合成工艺。陈静等^[18]先将纯硅 MCM-41 与苯甲醇反应,再加入氯磺酸,通过两步法将苯磺酸接枝到硅材料上,制备了新型磺酸型硅基固体酸,酸量达到 4.2mmol/g。高国华等^[19]先将 3-氨基丙基三乙氧基硅烷和苯甲醛-2-磺酸钠在乙醇溶液中反应,生成含三乙氧基硅烷和磺酸盐组的有机硅烷;再与 MCM-41 在甲苯中回流 24h,用 0.1mol/L 硫酸洗涤,最终制备出磺酸型硅基固体酸(如图 1 所示)。

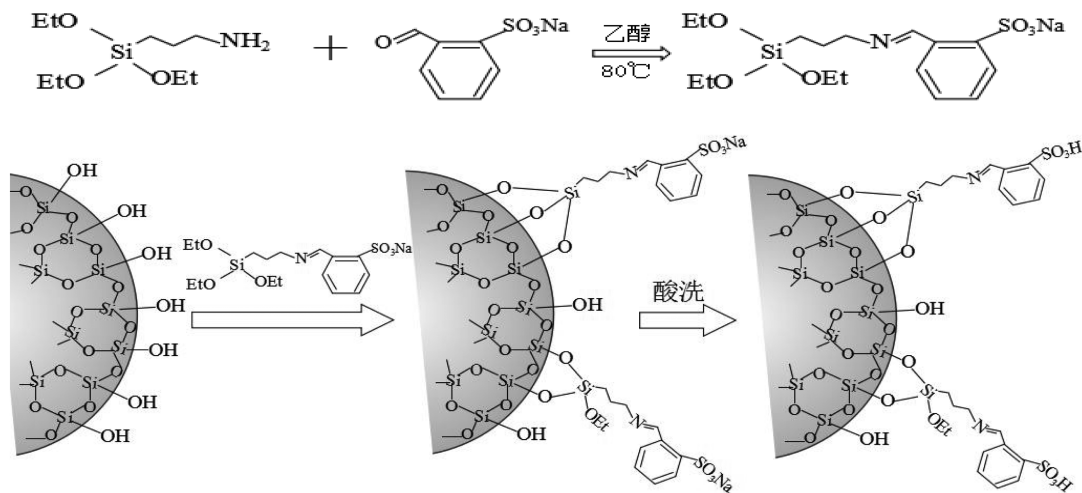


图 1 后合成法制备磺酸型硅基固体酸

采用接枝法对硅基材料进行磺酸基功能化,可以最大限度地保护材料的原始结构,维持材料的有序性和稳定性。但嫁接上的磺酸基团的数量会因为硅基材料表面羟基的数量而受到限制,在反应过程中,烷基的不同会导致硅材料的孔道堵塞,且硅材料表面的羟基也不会全部参与反应,从而导致有机酸性基团不能均匀地接到硅基材料上^[20]。

1.3 共缩合法

共缩合法是将含巯基的烷氧基硅烷和正硅酸四乙酯一起作为硅源进行反应,经过水解缩聚后,再用 H₂O₂ 或 HNO₃ 将巯基氧化,从而制得磺酸型硅基固体酸。

Testa 等^[21]先将正硅酸四乙酯(TEOS)和乙醇混合,然后加入 5mL(pH=5)的乙酸溶液和巯基丙

基三甲氧基硅烷(MPTS);反应结束后,再用 H_2O_2 进行氧化[图 2(a)]。后来又尝试着将 H_2O_2 和 MPTS 同时加入反应体系,升温到 80°C 反应至形

成溶胶,一步合成 $\text{SiO}_2\text{-Pr-SO}_3\text{H}$ [图 2(b)]^[22],实验发现,丙基磺酸类催化剂的活性和稳定性相对较好。

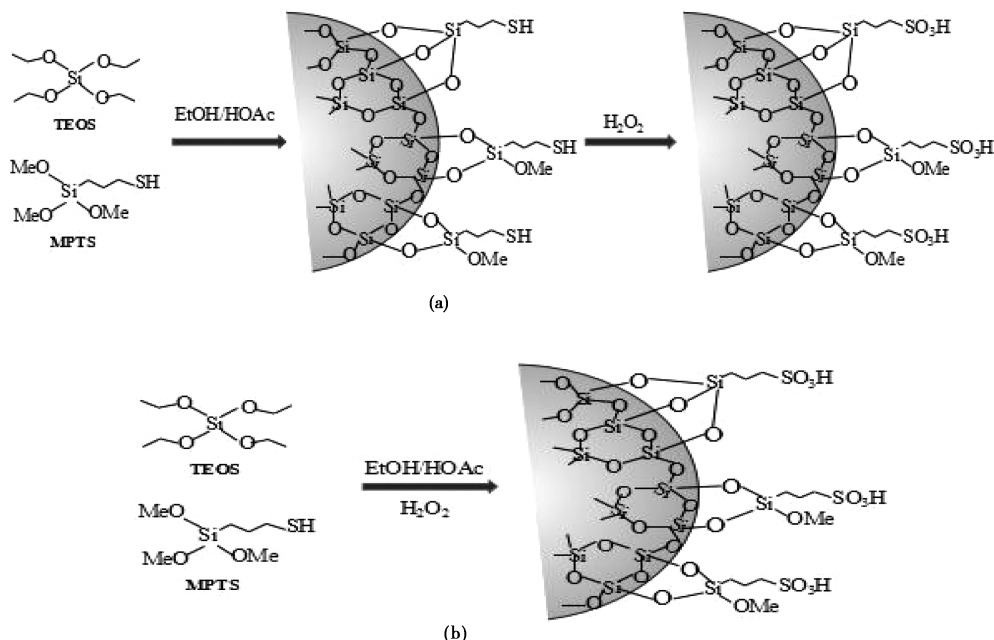


图 2 共缩合法制备磺酸型硅基固体酸

Usai 等^[23]分别将丙磺酸基团和苯磺酸基团引入 SBA-15 中,发现后者的酸量远远高于前者,且对橄榄油与乙酸乙酯的酯交换反应的催化率显著高于前者。Sharifi 等^[24]研究发现,在 MCM-41 上接入磺酸基团的过程中,氧化剂的不同对固体酸上磺酸基的产率有着一定的影响,其中 Br_2 对应的产率最高,高达 98%;而 HNO_3 对应的产率最低,只有 66%。

因有机烷氧基硅烷和正硅酸乙酯作为硅源会一起反应,因此在共缩合过程中,不会造成孔道的堵塞,且有机酸性基团在硅材料表面可以均匀分布,其固载量可以由有机烷氧基硅烷的加入量决定。相对于接枝法,共缩合法接入的有机酸性基团量相对较高,但通常不超过 40%(摩尔百分数),同时有机酸性基团的选择也会受到反应条件的限制^[25]。

2 固体酸的应用

2.1 酯化反应

酯化反应一般使用碱或无机酸当作催化剂,但碱催化剂的反应速率相对较慢,而且易发生皂化反应,不利于工业生产;而传统的工业强酸易腐蚀设备、产生有毒废弃物、处理危险、分离产物困难等。因此,绿色经济的催化剂的研发和应用就显得至关重要。

袁兴东等^[26]通过直接法和后合成法制备 SBA-15- SO_3H 固体酸,将其用于十八碳烯酸与甲醇的酯化反应并进行重复实验。结果发现,直接合成固体酸的酸中心多于后合成法,且其稳定性相对更高。张立等^[27]将 SBA-15- SO_3H 固体酸用于乙酸乙酯的合成,实验表明,直接合成的固体酸催化活性要比后合成的高。亢宇等^[28]制得的磺酸基改性材料 SBA-16 孔结构鲜明,比表面积高达 $1028\text{m}^2/\text{g}$,用于乙酸与乙醇的酯化反应时,乙酸转化率可达 97%,乙酸乙酯的选择性为 99%,重复 4 次后,仍然分别保持为 97%和 99%。方少明等^[29]用共缩聚法合成出含有乙烷桥键的硅基磺酸材料和纯硅基磺酸材料,并用于丙酸与乙醇的酯化反应,结果表明,骨架疏水性更强的乙烷桥键硅基磺酸材料的催化活性更高。

磺酸型硅基固体酸的催化活性很大程度上依赖于固体酸的酸强度,而不是酸的数量,其独特结构和适宜的酸强度决定了高效的催化活性^[30]和稳定性,在催化酯化反应中应用很广泛。

2.2 酯交换反应

碱催化剂是目前酯交换反应使用最广泛的催化剂,其反应条件温和、反应速率快、不易腐蚀设备,且价格低廉,但极易与原料中的游离脂肪酸反应,所以碱法对原料油的酸值要求很高,在工业应用中受到一定的限制^[31]。硫酸作催化剂对原料油没有具体

要求,可大大降低原料成本,但其对设备的腐蚀性过大,反应速率低,因此在工业装置中应用较少。而固体酸催化剂易分离、无腐蚀、无污染、对原料油要求不高、反应效果较好,因此研究较为广泛^[32]。

张景玉等^[33]通过溶胶-凝胶法制备 SiO_2 ,再与氯磺酸反应形成 SiO_2 -磺酸固体酸催化剂,用于大豆油与乙醇的酯交换制备生物柴油。实验表明,该固体酸催化剂有着较高的催化活性,在一定条件下,生物柴油的收率可达到 95.6%。任立国等^[34]通过溶胶-凝胶包埋法制备了 SiO_2 负载甲烷磺酸固体酸催化剂,同样用于大豆油与乙醇的酯交换制备生物柴油,实验表明,在一定条件下,生物柴油的收率可高达 98.33%。Zuo 等^[35]一步合成了一系列有机磺酸功能化的 SBA-15 催化剂,微波条件下将其用于大豆油与 1-丁醇的酯交换反应,实验结果表明,该系列硅基酸催化剂有着较好的酯交换反应活性。

在酯交换反应中,原料油和脂肪酸的分子运动因疏水性质会受到催化剂孔径的影响;同时硅基固体酸因表面堆积了有机材料,易堵塞酸位点,导致失活。因此,有学者研究可调控孔径的有序介孔 SiO_2 载体来改善此缺陷,预期在生物柴油方面有广阔的应用前景^[36]。

2.3 醚化反应

醚化反应一般使用的催化剂^[37]有碱催化剂和酸催化剂,其中碱催化剂会活化醇,反应中易形成多醚;传统酸催化剂(如 BF_3 、浓硫酸)反应中单醚的选择性虽然更高,但易形成有毒物质。所以,为了提高反应的选择性和产率,需要开发新型的催化剂来替代传统催化剂。

史立杰等^[38]通过溶胶-凝胶法将全氟磺酸树脂负载在 SiO_2 上,用于催化甲醇气相脱水制二甲醚,结果表明,甲醇转化率达到 92.0%,二甲醚选择性达到 99.9%;在 350h 实验测试后,催化剂活性和稳定性几乎不变,大大改善了全氟磺酸树脂比表面积低、内部酸性中心利用低、成本昂贵等缺陷。González 等^[39]发现,采用微波加热对 SBA-15 进行磺酸基功能化,得到的催化剂磺酸基官能团数量比传统加热方式的更多;在叔丁醇与甘油的醚化反应中,产物甘油二醚和三醚的选择性也得到了提高。Sow 等^[40]将一系列磺酸型硅基催化剂用于 1-丁醇直接生成二丁基醚,实验表明,该系列催化剂催化活性较好,转化率较高,1-丁醇的转化率最高可达到 80%。磺酸型硅基固体酸催化剂因催化效果好、绿色环保、成本低廉等,有着较高的工业应用价值,值

得更深入的研究。

2.4 脱水反应

果糖脱水转化为 5-羟甲基糠醛(HMF)是碳水化合物化学中一个重要的模型反应,在磺酸型硅基固体酸的作用下,果糖可以进行选择性脱水^[41]。Graaff 等^[42]对 SBA-15 和混合有机硅材料进行磺酸改性,并对催化剂在果糖脱水中的催化活性进行了研究讨论,实验结果表明,混合有机硅催化剂对果糖脱水的催化效率更高。Karimi 等^[43]研究了磺酸型硅基固体酸表面疏水性对果糖脱水反应的影响,结果发现,在介孔硅基固体酸中,表面疏水性和相对酸度较低的固体酸对生成 HMF 的选择性和催化效率较高。

SBA-15- SO_3H 固体酸在果糖、葡萄糖脱水有着较好的催化效果。在此基础上,Shi 等^[44]对 SBA-15- SO_3H 固体酸催化剂的失活与再生进行了相关研究,研究发现,再生催化剂保持了 SBA-15 的介孔结构,催化活性也有一定的保持。SBA-15- SO_3H 固体酸因其独特的介孔结构及良好的稳定性,在醇脱水制烯或醚、酰胺脱水制饱和腈(或氢氰酸)等反应中也有着较广泛的应用。

2.5 其他反应

磺酸型硅基固体酸无毒、易分离、易再生、稳定性和催化活性较好,在许多化学反应中有着较好的催化效果。除了上述反应外,还包括氧化、烷基化、缩醛酮化、乙酰化等反应。

胡建等^[45]将磺酸化介孔 SiO_2 用于催化苯甲醛和乙二醇的加成反应,苯甲醛的转化率比原先提高了 26%,且经过 10 次重复使用后,催化剂的活性基本不变。Daryoush 等^[46]将磺酸型硅基固体酸应用于催化六甲基二硅氮烷与醇或酚的三甲基硅烷基化反应,并与其他催化剂进行比较,结果表明,从适宜的反应时间、温和的反应材料、较少的副产物和易回收等方面考虑,SBA-15-Ph-Pr- SO_3H 是最好的选择。

3 结语

液体酸催化剂在工业上的应用,推动了整个时代的快速发展,但已不再适应绿色经济的现代工业。固体酸催化剂的出现大大的改善了液体酸强毒、强腐蚀性和强污染性等问题,同时因易分离回收、成本低廉等特点在工业上得到了广泛的应用。

SiO_2 的结构特性使其在负载官能团方面有着一定的优势,目前将磺酸基团负载在硅基材料上取

代浓硫酸成为研究的热点。磺酸型硅基固体酸具有大孔径、高比表面积、高热稳定性、高酸度、高机械强度等特点,是一种可回收、绿色、高效的固体酸催化剂,在多种用途领域有着广泛的应用前景。

参考文献

- [1] Yan X M, Lei J H, Liu D et al. Synthesis and catalytic properties of mesoporous phosphotungstic acid/SiO₂ in a self-generated acidic environment by evaporation-induced self-assembly [J]. Materials Research Bulletin, 2007, 42(11): 1905-1913.
- [2] Zhen B, Jiao Q Z, Zhang Y P, et al. Acidic ionic liquid immobilized on magnetic mesoporous silica: preparation and catalytic performance in esterification [J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 445-446(47): 239-245.
- [3] Karimi B, Zareyee D. A high loading sulfonic acid-functionalized ordered nanoporous silica as an efficient and recyclable catalyst for chemoselective deprotection of tert-butyl dimethylsilyl ethers [J]. Cheminform, 2005, 46(27): 4661-4665.
- [4] Ken-ichi Shimizu, Eidai Hayashi, Tsuyoshi Hatamachi et al. Acidic properties of sulfonic acid-functionalized FSM-16 mesoporous silica and its catalytic efficiency for acetalization of carbonyl compounds [J]. Journal of Catalysis, 2005, 231(1): 131-138.
- [5] Landge S M, Berryman M, Török B. Microwave-assisted solid acid-catalyzed one-pot synthesis of isobenzofuran-1(3H)-ones [J]. Cheminform, 2008, 49(29-30): 4505-4508.
- [6] Daryoush Zareyee, Babak Karimi. A novel and highly efficient method for the silylation of alcohols with hexamethyldisilazane (HMDS) catalyzed by recyclable sulfonic acid-functionalized ordered nanoporous silica [J]. Tetrahedron Letters, 2007, 38(19): 1277-1280.
- [7] Nishita Lucas, Ankur Bordoloi, Amol P, et al. A comparative study on liquid phase alkylation of 2-methylnaphthalene with long chain olefins using different solid acid catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 352(1-2): 74-80.
- [8] 胡明华. 硅胶负载型催化剂催化下含氮杂环化合物的合成 [D]. 苏州: 苏州大学, 2014.
- [9] 高登征, 王力, 刘丽华, 等. 直接法合成疏水介孔分子筛 SBA-15-SO₃H 固体酸及其催化性能 [J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2010, 29(1): 77-80.
- [10] 常玥, 移永杰, 刘婷, 等. 疏水性 SBA-15-SO₃H 介孔固体酸催化合成偏苯三酸三辛酯 [J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2017, 53(2): 65-69.
- [11] 薛来奇. Cu-Al/MCM-41 催化剂的改性及在环己醇脱水制环己烯中的应用 [J]. 石河子大学学报(自然版), 2017, 35(1): 34-38.
- [12] 吴洁, 曾丹林, 裴阳, 等. SiO₂ 固体酸微球制备及催化性能研究 [J]. 化工新型材料, 2017(10): 148-150.
- [13] Ziarani G M, Badiei A, Abbasi A, et al. Cross-aldol condensation of cycloalkanones and aromatic aldehydes in the presence of nanoporous silica-based sulfonic acid (SiO₂-Pr-SO₃H) under solvent free conditions [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2009, 27(8): 1537-1542.
- [14] Hermida Lilis, Ahmad Zuhairi Abdullah, Abdul Rahman Mohamed. Synthesis of monoglyceride through glycerol esterification with lauric acid over propyl sulfonic acid post-synthesis functionalized SBA-15 mesoporous catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 174(2-3): 668-676.
- [15] Das D, Lee J F, Cheng S. Sulfonic acid functionalized mesoporous MCM-41 silica as a convenient catalyst for bisphenol-A synthesis [J]. Chemical Communications, 2001, 21: 2178-2179.
- [16] Diaz I, Pariente E, Sastre. Synthesis of MCM-41 materials functionalised with dialkylsilane groups and their catalytic activity in the esterification of glycerol with fatty acids [J]. Appl Catal A: Gen, 2003, 242(1): 161-169.
- [17] Diaz I, Mohino F, Blasco T, et al. Influence of the alkyl chain length of HSO₃-R-MCM-41 on the esterification of glycerol with fatty acids [J]. Micropor Mesopor Mater, 2005, 80(1/2/3): 33-42.
- [18] 陈静, 韩梅, 孙蕊, 等. 苄基磺酸接枝 MCM-41 介孔分子筛的合成与表征 [J]. 无机化学学报, 2006, 22(9): 1568-1572.
- [19] 高国华, 周文娟, 何鸣元. 磺酸基功能化 MCM-41 有机-无机杂化材料的合成与表征 [J]. 催化学报, 2005, 26(5): 357-359.
- [20] 曾昌凤, 陈军, 张利雄, 等. 磺酸型固体酸催化剂的制备与应用研究进展 [J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2009, 31(6): 104-110.
- [21] Testa M L, Parola V L, Venezia A M. Esterification of acetic acid with butanol over sulfonic acid-functionalized hybrid silicas [J]. Catalysis Today, 2010, 158(1-2): 109-113.
- [22] Testa M L, Parola V L, Venezia A M. Transesterification of short chain esters using sulfonic acid-functionalized hybrid silicas: effect of silica morphology [J]. Catalysis Today, 2014, 223(223): 115-121.
- [23] Usai E M, Sini M F, Meloni D, et al. Sulfonic acid-functionalized mesoporous silicas: microcalorimetric characterization and catalytic performance toward biodiesel synthesis [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 179(17): 54-62.
- [24] Sharifi M, Schneide J, Wark M. Investigation on the optimal oxidation agent for a maximum yield of sulfonic acid groups in MCM-41 [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 151(11): 506-510.
- [25] Gong S, Epasinghe D J, Zhang W, et al. Synthesis of antimicrobial silsesquioxane-silica hybrids by hydrolytic co-condensation of alkoxysilanes [J]. Polymer Chemistry, 2013, 5(2): 454-462.
- [26] 袁兴东, 沈健, 李国辉, 等. 表面含磺酸基的介孔分子筛催化剂

- SBA-15-SO₃H 的制备及其催化性能[J].高等学校化学学报, 2002, 23(12): 2332-2335.
- [27] 张立, 袁兴东, 亓玉台, 等. 含磺酸基的介孔分子筛 SBA-15-SO₃H 催化合成乙酸乙酯[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2003, 23(2): 20-23.
- [28] 亢宇, 谢伦嘉, 王彦强, 等. 高比表面磺酸基改性介孔材料 SBA-16 的合成与催化活性[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(11): 1859-1863.
- [29] 方少明, 康华魁, 王培远, 等. 磺酸功能化介孔材料的合成及催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2014(8): 43-45.
- [30] Zhou F, Tang J, Fei Z, et al. Efficient cyclohexyl acrylate production by direct addition of acrylic acid and cyclohexene over SBA-15-SO₃H[J]. Journal of Porous Materials, 2014, 21(2): 149-155.
- [31] 刘汝宽, 杨喜平, 王瑞霞, 等. 制备生物柴油的催化剂研究进展[J]. 中国粮油学报, 2006, 21(3): 273-276.
- [32] 李飞云, 熊开峰, 王哲, 等. 固体酸催化剂在生物柴油制备中的应用研究进展[J]. 齐鲁工业大学学报, 2017, 31(1): 38-44.
- [33] 张景玉, 任立国. 二氧化硅-磺酸催化棉籽油酯交换制备生物柴油[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2009, 29(3): 41-43.
- [34] 任立国, 张晓丽, 高文艺. 二氧化硅负载甲烷磺酸催化酯交换制备生物柴油[J]. 工业催化, 2009, 17(10): 40-44.
- [35] Zuo D, Lane J, Dan C, et al. Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 catalysts for biodiesel production[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2013, 129(3): 342-350.
- [36] Tucker M H, Crisci A J, Wigington B N, et al. Acid-functionalized SBA-15-type periodic mesoporous organosilicas and their use in the continuous production of 5-hydroxymethylfurfural[J]. ACS Catalysis, 2012, 2(9): 1865-1876.
- [37] 蒋成君, 尹红, 陈志荣. 醚化反应法合成乙二醇醚催化剂研究进展[J]. 工业催化, 2004, 12(6): 20-24.
- [38] 史立杰, 李晨佳, 常俊石. 甲醇制二甲醚用全氟磺酸树脂催化的研究[J]. 化工进展, 2014, 33(8): 2066-2071.
- [39] González M D, Cesteros Y, Llorca J, et al. Boosted selectivity toward high glycerol tertiary butyl ethers by microwave-assisted sulfonic acid-functionalization of SBA-15 and beta zeolite [J]. Journal of Catalysis, 2012, 290(6): 202-209.
- [40] Sow B, Hamoudi S, Zahedi-Niaki M H, et al. 1-Butanol etherification over sulfonated mesostructured silica and organo-silica[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2005, 79(1-3): 129-136.
- [41] Tucker M H, Crisci A J, Wigington B N, et al. Acid-functionalized SBA-15-type periodic mesoporous organosilicas and their use in the continuous production of 5-hydroxymethylfurfural[J]. ACS Catalysis, 2012, 2(9): 1865-1876.
- [42] Graaff W N P V D, Olvera K G, Pidko E A, et al. Stability and catalytic properties of porous acidic (organo)silica materials for conversion of carbohydrates[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2014, 388-389(s388-389): 81-89.
- [43] Karimi B, Mirzaei H. The influence of hydrophobic/hydrophilic balance of the mesoporous solid acid catalysts in the selective dehydration of fructose into HMF[J]. RSC Advances, 2013, 3(43): 20655-20661.
- [44] Shi X, Wu Y, Yi H, et al. Selective preparation of furfural from xylose over sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 materials[J]. Energies, 2011, 4(4): 669-684.
- [45] 胡建, 夏成波, 彭静, 等. 磺酸化介孔二氧化硅的合成及催化苯甲醛和乙二醇的加成反应[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(5): 34-37.
- [46] Daryoush, Zareyee, Rezvaneh, et al. Silylation of alcohols and phenols with hexamethyldisilazane over highly reusable propyl sulfonic acid functionalized nanostructured SBA-15[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(12): 1864-1868.

收稿日期: 2018-03-15

(上接第 250 页)

- [17] 张静元, 郭学永, 张朴, 等. 球形超细 ϵ -HNIW 的球磨制备工艺[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(6): 837-841.
- [18] Gao H, Liu J, Hao G Z, et al. Study on preparation, characterization and comminution mechanism of nano-sized CL-20[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2015, 38(2): 46-49.
- [19] 王保国, 陈亚芳, 张景林, 等. 亚微米级 ϵ 型 CL-20 的制备、表征与性能[J]. 爆炸与冲击, 2009, 29(5): 550-554.
- [20] 尚菲菲, 张景林, 张小连, 等. 超临界流体增强溶液扩散技术制备纳米 CL-20 及表征[J]. 火炸药学报, 2012, 35(6): 37-40.
- [21] 朱康, 李国平, 罗运军. 超临界 CO₂ 反溶剂法制备 CL-20 超细微粒[J]. 含能材料, 2012, 20(4): 445-449.
- [22] Sivabalan R, Gore G M, Nair U R, et al. Study on ultrasound assisted precipitation of CL-20 and its effect on morphology and sensitivity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, A139: 199-203.
- [23] Yang Z J, Li J S, H B, et al. Preparation and properties study of core-shell CL-20/TATB composites[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2014, 39, 51-58.
- [24] 王保国, 陈亚芳, 张景林, 等. 超细 CL-20/Cr₂O₃ 复合物的制备、表征与性能[J]. 火工品, 2013, 3, 26-29.
- [25] 姜夏冰, 焦清介, 任慧, 等. 高聚物粘结 ϵ -HNIW 混合炸药的制备及其感度[J]. 火炸药学报, 2011, 34(3): 21-24.

收稿日期: 2018-03-13