



连续流动状态下纳米碳管负载镍催化剂催化苯乙炔选择加氢反应

王升华, 罗博文, 于威振, 周志元, 马怡然, 邵立冬, 辛志玲

(上海电力学院环境与化学工程学院, 上海 200090)

摘要: 采用浸渍法, 以纳米碳管 (CNT) 为载体, 制备了 Ni 负载量为 3.91% (质量分数) 的 Ni/CNTs 催化剂。利用 X 射线衍射 (XRD)、拉曼光谱、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 以及透射电镜 (TEM) 等技术对 Ni/CNTs 催化剂进行了表征。在连续流动状态下通过一系列实验考察了温度、压力、氢气量以及流速对 Ni/CNTs 催化苯乙炔选择加氢性能的影响, 利用高效液相色谱仪 HPLC 对产品进行定性和定量分析。实验结果表明, 催化剂 Ni/CNTs 对苯乙炔选择加氢反应具有一定的催化活性; 反应的最佳温度为 20℃; 压力对产品收率影响显著, 微正压对反应有利; 最佳氢气量为 24mL/min; 产品收率随着反应液流速的增加而增大。

关键词: Ni/CNTs 催化剂; 连续流动; 苯乙炔; 选择加氢

中图分类号: O 63

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613(2016)10-3201-06

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2016.10.026

Research on carbon nanotubes supported nickel catalysts for phenylacetylene selective hydrogenation reaction under continuous flow conditions

WANG Shenghua, LUO Bowen, YU Weizhen, ZHOU Zhiyuan, MA Yiran, SHAO Lidong, XIN Zhiling

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract: The 3.91% Ni loaded Ni/CNTs catalyst was prepared with the support of carbon nanotubes by impregnation method. The catalyst was characterized using X-ray diffraction (XRD), Raman spectra, inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and TEM. The effects of temperature, pressure, hydrogen quantity and flow velocity on the Ni/CNTs catalyst for the phenylacetylene selective hydrogenation were studied under continuous flow conditions. The products were analyzed qualitatively and quantitatively by high performance liquid chromatograph (HPLC). The results verified the catalytic activity of Ni/CNTs catalyst. The optimum reaction temperature was 20℃, and the optimal hydrogen flow was 24mL/min, while the yield of product styrene increased with flow velocity but decreased with pressure.

Key words: Ni/CNTs catalyst; continuous flow; phenylacetylene; selective hydrogenation

苯乙烯 (ST) 以及乙烯是聚合工业中的重要单体^[1-2]。然而, 苯乙烯 (ST) 以及乙烯原料中通常含有少量的炔类化合物, 它们不仅会钝化、毒化烯烃聚合催化剂导致催化剂失活, 而且会导致聚烯烃性能变坏, 如变色、降解、变味和释放出气味等^[2-3]。因此, 炔烃选择性加氢制备烯烃在精细化学品和聚

合物的生产中具有十分重要的意义。

收稿日期: 2015-12-30; 修改稿日期: 2016-03-21。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21403137)。

第一作者: 王升华 (1990—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米材料合成与设计、表面催化。联系人: 辛志玲, 博士, 副教授。E-mail: xinzhilin@126.com。

对于炔烃选择性加氢反应的催化剂, 目前研究的贵金属催化剂主要有 Pd、Pt、Rh、Ru 以及 Au^[4-10] 等。考虑到贵金属的成本较高, 近年来非贵金属 Ni 作为炔烃选择加氢催化剂的代表被广泛研究。Ni 基催化剂的研究不仅包括 Ni 单金属催化剂的研究, 还包括 Ni₂Si、NiSi₂、Ni-P 以及 Ni-Cu 等催化剂的研究, 催化剂的载体主要有 SiO₂、Al₂O₃、AlPO₄、活性炭以及天然海泡石等^[11-17]。近年来, 碳纳米管 (CNT) 因其极大的比表面积、独特的空腔结构和吸附性能以及其优良的力学性能和化学稳定性, 被认为是一种优异的载体材料^[18]。DONPHAI 等^[19]制备了 Ni 与纳米碳纤维 CNFs 负载于介孔氧化硅 MS 上的催化剂, 并将其应用于苯乙炔选择加氢的反应; 胡长员等^[20]对纳米碳管负载 Ni 基催化剂在乙炔选择性加氢反应中的应用进行了研究。然而, 碳纳米管负载 Ni 催化剂应用于苯乙炔选择加氢反应的报道较少。

苯乙炔选择加氢反应绝大多数是在高压反应釜中进行的。由于在使用反应釜的实际操作中存在一些缺陷, 如外接氢气的不安全性以及三相反应热传递的不均匀性等, 科学家们致力于对苯乙炔加氢反应器的设计进行改进。近年来, 独具优势的连续流动系统的出现为化学研究带来了全新的局面^[21-25]。

文中采用传统的浸渍法合成了碳纳米管负载非贵金属 Ni 催化剂, 使用连续流动氢化反应系统 H-Cube Pro, 考察连续流动状态下温度、压力、氢气量以及流速对 Ni/CNTs 催化苯乙炔选择性加氢性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

原材料碳纳米管购买于美国 Pyrograf Products, Inc。由于碳纳米管的化学惰性, 需要将碳纳米管功能化, 使其有效地负载金属。通常使用浓硝酸功能化碳管, 在纳米碳管的表面引入含氧官能团, 如羧基 (—COOH)、羟基 (—OH) 以及羰基 (—C=O) 等。然后利用表面官能团与阳离子之间的作用力浸渍法负载金属。催化剂合成示意图如图 1 所示。1g 原始 CNTs 加入浓硝酸 (分析纯) 超声 30min。然后在 120℃油浴中搅拌, 冷凝回流 1h。加入 1/3 的超纯水, 待其冷却到室温, 过滤, 并用超纯水洗涤两次至滤液为中性。最后一次过滤得到的滤饼在通风橱中干燥一整夜, 再在 40℃烘箱中干燥 12h, 即得到功能化纳米碳管。

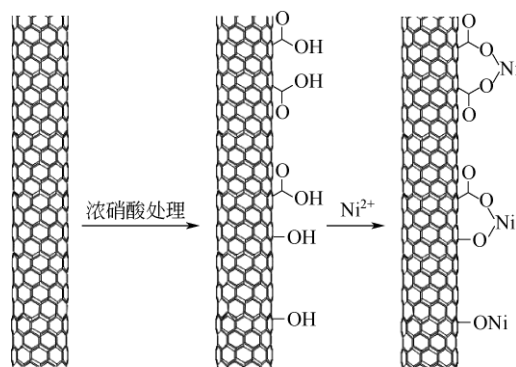


图 1 催化剂合成示意图

取上述功能化纳米碳管 200mg 超声分散在无水乙醇 (优级纯) 中, 然后置于搅拌器上。41.3mg 六水合硝酸镍 (II) (99.999%) 分散在 2.7mL 无水乙醇中, 逐滴加入到上述搅拌的溶液中。混合液搅拌 5min, 超声 5min, 再搅拌 15min, 转移至 45℃恒温磁力搅拌器上搅拌蒸发至溶液蒸干, 最后在 45℃烘箱中干燥 10h。

得到的固体粉末放入瓷舟, 在管式炉里进行还原。样品放入管式炉中, 通入 He 100mL/min 扫炉 10min (氦气流量逐渐增大, 以防流量过大将固体粉末吹走), 然后开启升温程序, 再立即打开氢气阀门, H₂ 流量为 25mL/min。升温程序设定为从室温开始, 以 3℃/min 升温速率升至 410℃, 恒温 2h, 然后以 3℃/min 降温速率降至 40℃左右结束。还原结束即得到理论 Ni 负载量为 4% (质量分数) 的催化剂 Ni/CNTs。

1.2 催化剂的表征

催化剂的实际组成用美国铂金埃尔默公司的电感耦合等离子体发射光谱 ICP-OES (Optima 8000) 测定。为确定催化剂的晶体结构, 进行了 X 射线衍射 (XRD) 测试。XRD 谱图测试在 Rigaku TTRIII X 射线衍射仪上进行, 工作电压、电流分别为 40kV、200mA。衍射谱图从 5° 扫描到 90°, 步长为 0.02°。拉曼测试在 Horiba Jobin Yvon LabRAM HR 800 拉曼光谱仪上进行, 采用 Ar⁺离子激光器, 光谱分辨率为 2cm⁻¹。为考察颗粒在碳管上的分布情况, 使用透射电镜 JEM-2100F JEOL 进行了 TEM 测试。

1.3 苯乙炔选择加氢反应

苯乙炔选择加氢反应是在连续流动氢化反应系统 H-Cube Pro 上进行, 反应装置图如图 2 所示。用乙醇作溶剂配制 0.02mol/L 的苯乙炔溶液 (Sigma-Aldrich, 98%) 作为反应液。称取 30mg Ni/CNTs 催化剂装入 30mm 的催化柱, 封装好之后

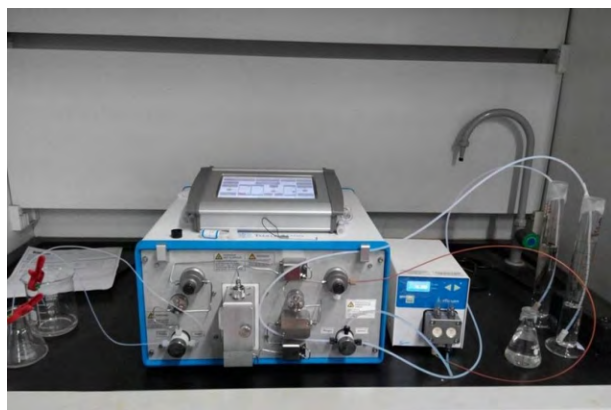


图 2 连续流动氢化反应系统 H-Cube Pro

装入连续流动氢化反应系统 H-Cube Pro 中的 Catcart®处,在 H-Cube Pro 控制面板上选择 Solvent 和 Waste,运行泵以确保流路通畅。然后设定各反应条件:温度、压力、氢气量以及流速,点击 Start,在设定条件下运行反应,系统达到 Stable 后,切换到 Reagent 和 Product,反应开始计时,反应 10min 开始第一次取样,15min、20min 分别取样,每次取样持续 30s。连续流动状态下,3 次取样测得数据的平均值对应为催化剂在该反应条件下催化数据。该反应条件测试结束,在控制面板上立即更改参数,设定下一反应条件,等待仪器在新的条件下达到 Stable,进行同样的取样操作。取得的样品用高效液相色谱仪 HPLC(岛津 LC-20A)进行定性定量分析,其中所用色谱柱为 InertSustain C18 柱(5 μ m 4.6 \times 250mm),流动相为 60%乙腈和 40%水,检测器波长为 210nm,柱温箱温度设定为 30 $^{\circ}$ C。根据苯乙炔的转化率、苯乙烯的选择性以及产品收率综合确定催化剂在一定条件下的催化性能。定义苯乙炔的转化率为 Z_p ; 苯乙烯的选择性为 X_s ; 综合指标产品收率为 Y 。产品收率 Y 的计算公式如式(1)~式(3)。

$$Y = Z_p \times X_s \quad (1)$$

$$Z_p = \frac{\text{反应前的苯乙炔(mol)} - \text{反应后的苯乙炔(mol)}}{\text{反应前的苯乙炔(mol)}} \quad (2)$$

$$X_s = \frac{\text{反应后的苯乙烯(mol)}}{\text{反应前的苯乙炔(mol)} - \text{反应后的苯乙炔(mol)}} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 Ni/CNTs 催化剂表征结果

经 ICP-OES 测试得到催化剂中金属 Ni 的实际负载量为 3.91% (质量分数),与理论 Ni 负载量 4% 相符合。

催化剂 Ni/CNTs 的 XRD 图如图 3 所示。图 3

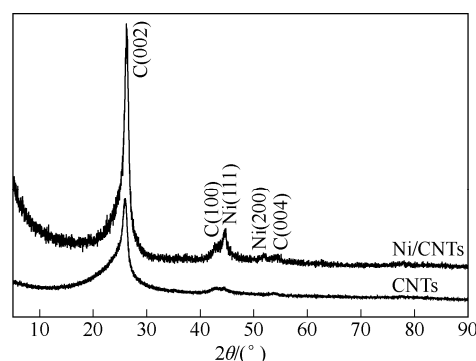


图 3 催化剂 Ni/CNTs 的 XRD 图

中可以看出催化剂 Ni/CNTs 和载体 CNTs 在 26.5 $^{\circ}$ 处有一个强的衍射峰,在 42.4 $^{\circ}$ 、54.3 $^{\circ}$ 处可见小的衍射峰,分别对应为载体 CNTs 的六边石墨结构(002)面、(100)面、(004)面。它表明了 CNTs 具有一个高的石墨结构和良好的导电性^[26]。其中,在 26.5 $^{\circ}$ 处催化剂 Ni/CNTs 的衍射峰比载体 CNTs 的衍射峰强度增加,峰形更尖锐,这说明催化剂 Ni/CNTs 中材料的有序度增加。在催化剂 Ni/CNTs 的 XRD 谱图中,位于 44.7 $^{\circ}$ 和 51.9 $^{\circ}$ 处可以见到明显的衍射峰对应为 Ni(111)以及 Ni(200),代表催化剂中形成了 Ni 的晶体结构。

催化剂 Ni/CNTs 的拉曼图如图 4 所示。拉曼光谱主要用于研究碳材料,确定无定形碳的存在。图 4 中明显可以看到 3 个明显的峰,分别为 D 峰(约 1350 cm^{-1})、G 峰(约 1580 cm^{-1})以及 2D 峰(约 2710 cm^{-1})。其中 D 峰代表小的无定形碎片以及多种缺陷、如类空穴缺陷、 sp^3 缺陷等;G 峰与 C—C sp^2 键的拉伸有关;2D 峰与石墨化程度有关,随着石墨化程度的增加,2D 峰强度增加。 I_D/I_G 常用于评价碳材料中的无序度。图 4 中催化剂 Ni/CNTs 中的 I_D/I_G 为 0.88, I_{2D}/I_G 为 0.33,载体 CNTs 的 I_D/I_G 为 0.93, I_{2D}/I_G 为 0.32。其中,二者的 I_{2D}/I_G 代表同一种 CNTs

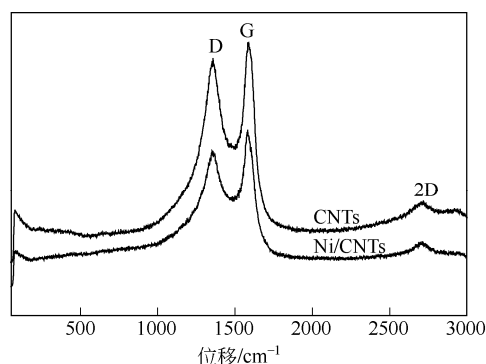


图 4 催化剂 Ni/CNTs 的拉曼光谱图

的石墨化程度,相差不大;比较二者的 I_D/I_G 可以看出,催化剂 Ni/CNTs 的无序度较低,即催化剂 Ni/CNTs 的有序度较高,这与催化剂的 XRD 图相符合。

图 5 是催化剂 Ni/CNTs 的 TEM 照片及颗粒大小分布图。从图 5(a)中可以明显看出,金属粒子均匀分布在纳米碳管的内部和外表面。一方面,酸处理的碳管表面含有大量含氧官能团,这有利于金属颗粒在碳管表面的负载;另一方面,由于纳米碳管独特的管状结构,在浸渍的过程中它能引起毛细作用力。文献[27]中报道表面张力低于 190mN/m 的化合物能有效地浸湿、填充纳米碳管。硝酸镍溶于乙醇且乙醇的表面张力常温下仅为 21.8mN/m,因此,硝酸镍能够浸湿并进入碳管内部。此外,颗粒分布在碳管的内部或者碳管表面还与碳管空腔的尺寸以及颗粒的大小有关。随机选择部分颗粒分析纳米粒子的尺寸得到尺寸分布,如图 5(b)所示,催化剂 Ni/CNTs 的平均粒径为 3.09nm。

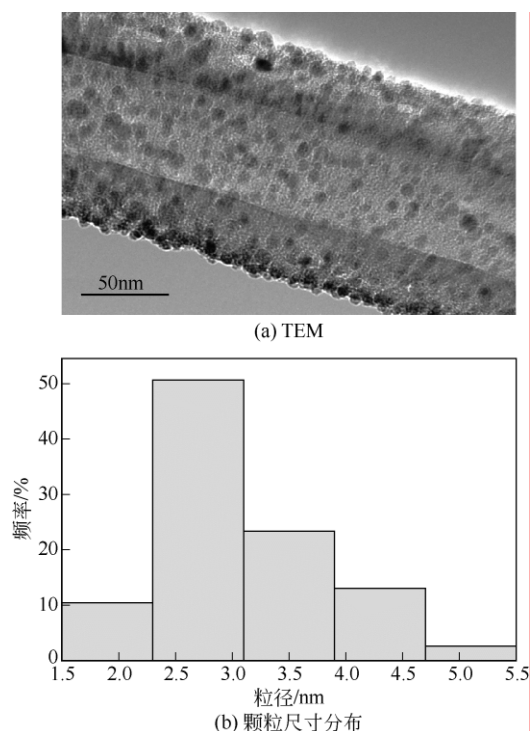


图 5 催化剂 Ni/CNTs 的 TEM 照片和颗粒尺寸分布图

2.2 探究各因素对催化剂催化性能的影响

2.2.1 温度对 Ni/CNTs 催化剂催化性能的影响

温度是化学反应的一个重要影响因素,在压力(表压,下同)为 10bar (1bar=10⁵Pa),氢气量为 12mL/min,流速为 0.6mL/min 的条件下,分别考察了温度为 10℃, 20℃, 30℃, 40℃, 50℃, 60℃,

70℃的情况下,催化剂 Ni/CNTs 催化苯乙炔选择加氢反应的性能。不同温度下的实验结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出,较低的温度有利于苯乙炔的选择加氢反应。当其他反应条件一定时,温度升高,苯乙炔的转化率升高现象不明显,而生成苯乙烯的选择性显著降低。分析原因可能有以下几点:①苯乙炔加氢反应是一放热反应,从热力学的角度分析,较低的温度有利;②对于催化反应,从化学反应动力学角度分析,升高温度,化学反应速率会增大;③在该反应条件下,升高温度苯乙烯加氢速率的增加远大于苯乙炔加氢速率的增加^[28],导致产品收率不断降低,因此高温条件对反应结果不利。综合考虑苯乙炔的转化率、苯乙烯的选择性以及产品收率,可以看出反应的最佳温度为 20℃。

2.2.2 压力对 Ni/CNTs 催化剂催化性能的影响

在温度为 20℃、氢气量为 12mL/min,流速为 0.6mL/min 的条件下考察了压力对催化剂 Ni/CNTs 催化苯乙炔选择性加氢反应的影响。分别研究了催化剂在表压为 0, 10bar, 20bar, 30bar, 40bar, 50bar (1bar=10⁵Pa) 条件下对苯乙炔选择加氢生成苯乙烯的影响,实验结果如图 7 所示。

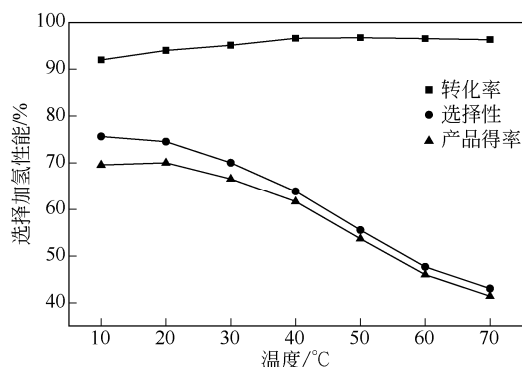


图 6 反应温度对苯乙炔选择加氢性能的影响

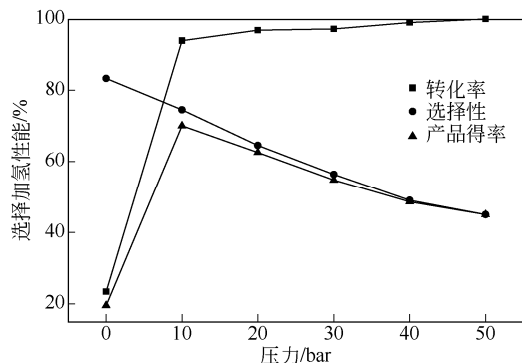


图 7 反应压力对苯乙炔选择加氢性能的影响 (1bar=10⁵Pa)

苯乙炔和苯乙烯加氢反应是一减分子数的反应, 加压对反应有利, 因此较低压时随着反应压力的增加产品收率迅速上升, 如图 7 所示, 压力分别为 0 和 10bar 时, 苯乙炔的转化率分别为 23.47% 和 93.95%, 产品苯乙烯的收率分别为 19.56% 和 70.04%。而从图 7 明显可以看出, 随着压力的继续增加, 苯乙炔的转化率变化不明显, 而生成苯乙烯的选择性逐渐降低, 产品收率不断降低, 例如, 压力增加至 50bar 时, 生成苯乙烯的选择性仅为 45.04%。由此可以看出压力对生成苯乙烯选择性影响显著, 要保证较好的产品收率, 反应压力不宜过高, 微正压对该反应有利, 这与肖剑等^[28]的研究结果相同。

2.2.3 氢气量对 Ni/CNTs 催化剂催化性能的影响

对于加氢反应, 氢气量是一个重要的影响因素。在温度为 20℃, 压力为 10bar, 流速为 0.6mL/min 的条件下, 考察氢气量对催化剂催化性能的影响, 实验结果见图 8。

对于苯乙炔加氢生成苯乙烯, 增加氢气量有利于反应的进行, 因而苯乙炔的转化率逐渐升高。然而, 由于苯乙炔加氢反应为串连反应, 加氢生成的苯乙烯在氢气量充足的情况下会生成乙苯, 因而随着氢气量的增加, 生成苯乙烯的选择性逐渐降低。综合考虑目标产物苯乙烯的收率可得试验范围内的最佳氢气量为 24mL/min。

2.2.4 流速对 Ni/CNTs 催化剂催化性能的影响

反应温度为 20℃, 压力为 10bar, 氢气量为 24mL/min 时反应液的流速对反应的影响如图 9 所示。从图 9 可以看出, 流速对苯乙炔选择加氢生成苯乙烯的反应影响比较明显。随着流速的增加, 苯乙炔的转化率缓慢降低但生成苯乙烯的选择性逐渐升高, 总体的产品收率呈现出先快速增长后平缓增长的趋势。在连续流动状态下, 流量较低时苯乙炔

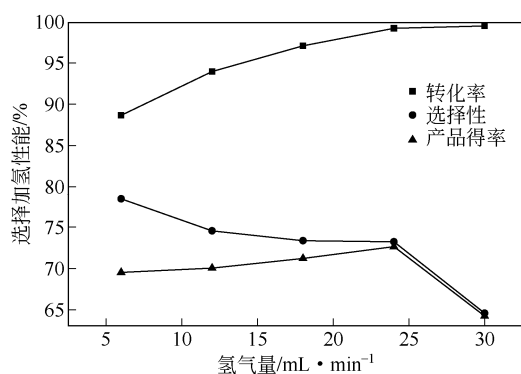


图 8 氢气量对苯乙炔选择加氢性能的影响

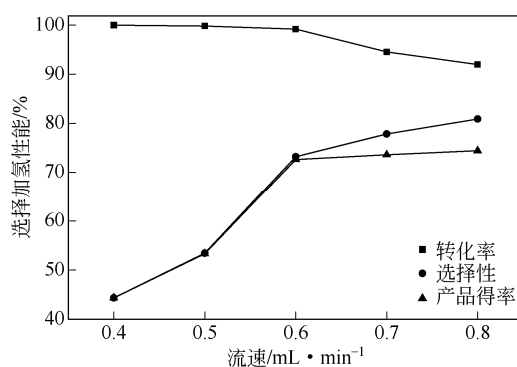


图 9 反应流速对苯乙炔选择加氢性能的影响

的转化率较高, 同时生成的苯乙烯又会进一步加氢生成乙苯, 即生成苯乙烯的选择性较低, 因此产品的收率较低。随着流速的增加, 苯乙炔的转化率依然可以维持较高水平, 由于苯乙炔加氢反应为连串反应, 在较高流速下只有少量生成的苯乙烯会进一步生成乙苯, 因此生成苯乙烯的选择性逐渐增加, 产品收率升高。当流速继续增加时, 由于气液固三相接触, 反应停留时间短, 苯乙炔加氢反应进行不彻底, 此时苯乙炔转化率逐渐降低, 但生成苯乙烯的选择性高, 因此产品收率增长缓慢。由此可以看出: 反应液的流速对连续流动加氢反应影响显著, 为保证较好的产品收率, 反应液的流速不宜太低。

3 结 论

采用浸渍法制备了金属颗粒均匀负载于碳管内壁的催化剂 Ni/CNTs, 颗粒平均尺寸 6.7nm。以连续流动加氢反应器 H-Cube Pro 为测试平台对催化剂 Ni/CNTs 催化苯乙炔选择加氢反应进行了研究, 实验结果表明: 连续流动状态下催化剂 Ni/CNTs 对苯乙炔选择加氢生成苯乙烯的反应过程具有一定的催化作用; 对于催化剂 Ni/CNTs 催化苯乙炔选择加氢反应, 反应温度不宜过高, 最佳温度为 20℃; 反应压力对催化剂 Ni/CNTs 催化苯乙炔选择加氢反应影响显著, 苯乙炔选择加氢生成目标产物苯乙烯较适于在微正压条件下进行; 氢气量是影响加氢反应的重要因素, 适宜的加氢量为 24mL/min; 流速对连续流动反应体系具有显著影响, 产品收率随着流速的增加而不断提高, 反应液流速不应太低。

参 考 文 献

- [1] 李涛. 从裂解汽油中分离回收苯乙烯技术评述[J]. 化工进展, 2004, 23 (5): 492-495.
- [2] 肖剑, 陈秀宏, 陈伟华, 等. 苯乙炔选择性加氢催化剂的研究进展[J]. 河南化工, 2004, (1): 1-4.

- [3] MOLNAR A, SARKANY A, VARGA M. Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: chemo, regio-and stereo-selectivity[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 173 (1): 185-221.
- [4] HU J W, ZHOU Z M, ZHANG R, et al. Selective hydrogenation of phenylacetylene over a nano-Pd/ α - Al_2O_3 catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 381 (1): 61-69.
- [5] TIENGCHAD N, MEKASUWANDUMRONG O, CHIANGMAI C N. Geometrical confinement effect in the liquid-phase semihydrogenation of phenylacetylene over mesostructured silica supported Pd catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12 (10): 910-916.
- [6] 朱警, 戴伟, 穆玮, 等. 选择加氢催化剂载体氧化铝的改性及其工业应用 (1) [J]. *化工进展*, 2004, 23 (2): 192-194.
- [7] WILHITE B A, MCCREADY M J, VARMA A. Kinetics of phenylacetylene hydrogenation over Pt/ γ - Al_2O_3 catalyst[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002, 41 (14): 3345-3350.
- [8] QUEK X Y, GUAN Y J, HENSEN E J M. Structure sensitivity in the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons over Rh nanoparticles[J]. *Catalysis Today*, 2012, 183 (1): 72-78.
- [9] LI C, SHAO Z F, PANG M, et al. Carbon nanotubes supported mono- and bimetallic Pt and Ru catalysts for selective hydrogenation of phenylacetylene[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, 51 (13): 4934-4941.
- [10] SHAO L D, HUANG X, TESCHNER D, et al. Gold supported on graphene oxide: an active and selective catalyst for phenylacetylene hydrogenations at low temperatures[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4 (7): 2369-2373.
- [11] YANG K X, CHEN X, GUAN J C, et al. Nickel silicides prepared from organometallic polymer as efficient catalyst towards hydrogenation of phenylacetylene[J]. *Catalysis Today*, 2015, 246: 176-183.
- [12] 唐忠. 非晶态合金催化剂对不饱和化合物加氢研究进展[J]. *化工进展*, 2001, 20 (2): 24-26.
- [13] BAUTISTA F M, CAMPELO J M, GARCIA A, et al. Influence of surface support properties on the liquid-phase selective hydrogenation of phenylacetylene on supported nickel catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 1998, 52 (3/4): 205-213.
- [14] EROKHIN A V, LOKTEVA E S, GOLUBINA E V, et al. Nickel-supported metal-carbon nanocomposites: new catalysts of hydrogenation of phenylacetylene[J]. *Chemical Kinetics and Catalysis*, 2014, 88 (1): 16-21.
- [15] EROKHIN A V, LOKTEVA E S, YERMAKOV A Y, et al. Phenylacetylene hydrogenation on Fe@C and Ni@C core-shell nanoparticles: about intrinsic activity of graphene-like carbon layer in H_2 activation[J]. *Carbon*, 2014, 74: 291-301.
- [16] CHEN X, Li M, GUAN J C, et al. Nickel-silicon intermetallics with enhanced selectivity in hydrogenation reactions of cinnamaldehyde and phenylacetylene[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, 51 (9): 3604-3611.
- [17] CHEN X, ZHAO A Q, SHAO Z F, et al. Synthesis and catalytic properties for phenylacetylene hydrogenation of silicide modified nickel catalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114 (39): 16525-16533.
- [18] 曾青华, 董新法. 碳纳米管金属催化剂在加氢脱氢反应中的应用 [J]. *高分子通报*, 2011 (6): 83-87.
- [19] DONPHAI W, KAMEGAWA T, CHAREONPANICH M, et al. Reactivity of Ni-carbon nanofibers/mesocellular silica composite catalyst for phenylacetylene hydrogenation[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, 53 (24): 10105-10111.
- [20] 胡长员, 段武茂, 李凤仪, 等. 碳纳米管负载镍基催化剂上乙炔选择性加氢[J]. *现代化工*, 2007, 27 (8): 34-37.
- [21] ANDERSON N G. Practical use of continuous processing in developing and scaling up laboratory processes[J]. *Organic Process Research and Development*, 2001, 5 (6): 613-621.
- [22] MASON B P, PRICE K E, STEINBACHER J L, et al. Greener approaches to organic synthesis using microreactor technology[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107 (6): 2300-2318.
- [23] KULKARNI A A, NIVANGUNE N T, KALYANI V S, et al. Continuous flow nitration of salicylic acid[J]. *Organic Process Research and Development*, 2008, 12 (5): 995-1000.
- [24] KULKARNI A A, KALYANI V S, JOSHI R A, et al. Continuous flow nitration of benzaldehyde[J]. *Organic Process Research and Development*, 2009, 13 (5): 999-1002.
- [25] HUANG W Y, LIU J H C, ALAYOGLU P, et al. Highly active heterogeneous palladium nanoparticle catalysts for homogeneous electrophilic reactions in solution and the utilization of a continuous flow reactor[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132 (47): 16771-16773.
- [26] WINJOBI O, ZHANG Z Y, LIANG C H, et al. Carbon nanotube supported platinum-palladium nanoparticles for formic acid oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55 (13): 4217-4221.
- [27] TESSONNIER J P, PESANT L, EHRET G, et al. Pd nanoparticles introduced inside multi-walled carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 288 (1/2): 203-210.
- [28] 肖剑, 杨伟, 陈华, 等. 苯乙烯存在下苯乙炔选择性加氢过程的研究[J]. *工业催化*, 2004, 12 (7): 7-11.