

# 壬基酚催化加氢制备壬基环己醇催化剂及工艺研究

王 钊<sup>1</sup>, 钱俊峰<sup>1</sup>, 孙中华<sup>1</sup>, 孙富安<sup>1</sup>, 谢京燕<sup>2</sup>, 何明阳<sup>1\*</sup>, 陈 群<sup>1</sup>

(1. 常州大学石油化工学院, 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213164;

2. 中国石油化工股份有限公司茂名分公司, 广东 茂名 525000)

**摘要:**用 Mn 改性 Ru 基催化剂并将其用于壬基酚加氢反应中, 考察了助剂 Mn 对 Ru/TiO<sub>2</sub> 催化活性的影响, 并通过 BET、XPS、NH<sub>3</sub>-TPD、H<sub>2</sub>-TPD、SEM 表征手段分析了 Mn 的作用。结果表明, Mn 的加入改变了 Ru 的电子特性, 增强了吸氢能力和酸性中心数, 提高了催化活性。在反应温度为 180℃、反应压力为 4 MPa、反应时间为 6 h 的最佳工艺条件下, 反应转化率为 99.53%, 选择性为 99.73%。催化剂重复使用 5 次活性未降低, 具有较好稳定性。

**关键词:**壬基酚; 壬基环己醇; 催化加氢; Mn; Ru

**中图分类号:** TQ612.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)08-0166-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.08.035

## Study on process and catalyst for catalytic hydrogenation of nonylphenol to nonylcyclohexanol

WANG Xing<sup>1</sup>, QIAN Jun-feng<sup>1</sup>, SUN Zhong-hua<sup>1</sup>, SUN Fu-an<sup>1</sup>, XIE Jing-yan<sup>2</sup>,  
HE Ming-yang<sup>1\*</sup>, CHEN Qun<sup>1</sup>

(1. Jiangsu Province Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Sinopec Maoming Company, Maoming 525000, China)

**Abstract:** Ru-based catalyst is modified with Mn and used in the hydrogenation of nonylphenol. The action of Mn is characterized by BET, XPS, NH<sub>3</sub>-TPD, H<sub>2</sub>-TPD and SEM. Results show that the addition of Mn changes the electronic properties of Ru, enhances its absorption capacity to hydrogen, increases the number of acid sites, and improves the catalytic activity. The optimum conditions for the hydrogenation of nonylphenol are as follows: reaction temperature is set at 180℃, reaction pressure is 4 MPa and reaction time is 6 h. The reaction conversion rate can reach 99.53% and the reaction selectivity can achieve 99.73% under the optimal conditions. Furthermore, the activity of the catalyst remains unchanged after 5 times of repeated use, representing a good stability.

**Key words:** nonylphenol; nonylcyclohexanol; catalytic hydrogenation; Mn; Ru

壬基酚(NP)是一种重要的化工中间体,主要用于生产非离子表面活性剂和改性酚醛树脂等,约90%的壬基酚用于生产壬基酚聚氧乙烯醚(NPEOs),NPEOs具有优良的润湿、低温洗涤、乳化、抗氧化、抗硬水、抗酸碱等性能,是仅次于脂肪醇聚氧乙烯醚(APE)的第2大类非离子表面活性剂<sup>[1]</sup>。在NPEOs的使用中,约有60%会进入环境中并降解生成NP<sup>[2]</sup>,NP是一类典型的酚类内分泌干扰物,分子结构与雌激素相似,进入人体后富集并存在生物放大作用<sup>[3]</sup>,对内分泌系统、生殖系统和免疫系统都会产生不良影响<sup>[4]</sup>。联合国环境规划署将NP归为优先控制的持久性有毒化学污染物<sup>[5]</sup>,欧盟颁布水框架指令将NP列入优先控制危险物质名单,并禁止在欧洲销售、使用含有NPEOs的产品<sup>[6]</sup>。日本及美国等都相继对NPEOs及NP进行

了风险评估,我国于2011年将NP列入《中国严格限制进出口的有毒化学品目录》。

壬基环己醇与环氧乙烷反应生成的壬基环己醇聚氧乙烯醚的性能与NPEOs的性能最接近,最有希望成为NPEOs的替代品,市场前景广阔。通过壬基酚加氢生产壬基环己醇是最简单可靠的方法,目前已有学者对烷基酚加氢进行了研究,高远等<sup>[7]</sup>以 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体,Ru为活性元素,W为助剂,在140℃、3 MPa下反应3.5 h,对苯二酚转化率为86.23%,目标产物1,4-环己二醇的选择性为86.54%。Li等<sup>[8]</sup>以Co/TiO<sub>2</sub>为催化剂,在200℃、2 MPa条件下反应2 h,丙基环己醇收率大于99.9%。目前有关壬基酚加氢制备壬基环己醇的研究很少,已有研究反应条件较苛刻,且壬基环己醇收率不能达到99%以上,而产品壬基环己醇与原料壬基酚分离困难,所以开

收稿日期:2018-11-08;修回日期:2019-05-15

作者简介:王钊(1994-),男,硕士研究生,主要从事烷基酚加氢方向的研究,735159519@qq.com;何明阳(1962-),男,博士,教授,主要从事有机化学及清洁化工工艺方向的研究,通讯联系人,hmy@cczu.edu.cn。

发高转化率、高选择性的催化剂及工艺是研究热点<sup>[9-10]</sup>。

笔者以 TiO<sub>2</sub> 为载体,贵金属 Ru 为活性组分, Mn 为助剂,对 Ru/TiO<sub>2</sub> 进行改性,降低了 Ru 负载量,且催化剂反应活性高,产品杂质少,转化率和选择性都可达到 99% 以上。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:壬基酚,江苏凌飞化工有限公司生产;水合三氯化钌,Ru 质量分数为 35%~42%,阿拉丁试剂生产;纳米氧化钛,质量分数为 99.8%,60 nm;硝酸锰,质量分数为 50%,上海新宝精细化工厂生产;氢气,体积分数>99.0%,京华工业气体有限公司生产。

仪器:间歇磁力高压反应釜,自制;MR 磁力搅拌器,德国海道夫生产;GCMS-QP2010 气-质联用仪,日本岛津公司生产;H/DW-150L 电热鼓风干燥箱,江苏菱智电热设备有限公司生产;E204E 分析天平,梅特勒-托利多生产;紫外分光光度计,analytikjena 公司生产;核磁共振波谱仪,德国布鲁克公司生产。

### 1.2 催化剂制备

称量一定量水合三氯化钌和硝酸锰溶解于去离子水中,加入 TiO<sub>2</sub> 搅拌浸渍 2 h 后,停止搅拌,静置 6 h,100℃ 烘干,研磨,焙烧,管式炉中还原,得到 Ru-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂,试样中 Ru、Mn 含量均为该元素的质量分数,试样中 Ru 的质量分数均为 0.5%。

### 1.3 催化剂活性评价

实验采用间歇釜反应工艺,投入 25 g 壬基酚和一定量上述催化剂,加入磁子,拧紧反应釜后进行气密实验和置换,反应釜加热到指定温度后通氢气加压,开始搅拌后计算反应时间。

### 1.4 分析方法

产品转化率在紫外分光光度计上进行测试,以异丙醇为溶剂,检测波长为 279 nm;产品选择性通过羟值滴定测试,用高氯酸-乙酸酐法测试产品羟值,并测试空白样,通过公式计算选择性。

### 1.5 催化剂表征

BET 分析在美国康塔仪器 Autosorb-iQ2-MP 吸附仪上进行,样品于 150℃ 下预处理 2 h,测试 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线并计算比表面积、孔容及孔径等。

SEM 分析在德国-蔡司 SUPRA55 型场发射扫描电镜上进行,电镜分辨率为 5.0 μm,加速电压为

5.0 kV,放大倍数为 1~6 万倍。

H<sub>2</sub>-TPD/NH<sub>3</sub>-TPD 测试在美国麦克仪器公司 AutoChem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪上完成。测试条件:10℃/min 从室温程序升温至 300℃ 干燥预处理,Ar 气流(30~50 mL/min)吹扫 2 h;冷却至 50℃,通入 10% 吸附质/Ar 混合气(30~50 mL/min)1 h 至饱和,切换 Ar 气流(50 mL/min)吹扫 1 h 除去表面弱的物理吸附气体,最后在 Ar 气氛下以 10℃/min 的升温速率升至 700℃ 脱附,用 TCD 检测脱出气体。

XPS 分析在美国热电公司 Thermo escalab 250Xi X 射线光电子能谱仪上进行,激发源为 Al 靶,Kα (hν = 1486.6 eV),功率为 150 W,500 μm 束斑。

原子发射光谱分析(ICP)在美国瓦里安公司生产的 Vista-AX 型电感耦合等离子原子发射光谱仪上完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 助剂种类的影响

催化体系中合适的助剂会与活性组分产生协同作用<sup>[11-12]</sup>,促进反应的进行。选定活性组分 Ru 质量分数为 0.5%,助剂质量分数为 0.5%,考察 Ni、Co、Mn 助剂对壬基酚加氢反应的影响,结果如表 1 所示。

表 1 助剂种类对反应活性的影响

助剂种类	转化率/ %	选择性/ %	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/ nm
—	61.82	99.23	31.2	17.8
镍	52.27	99.55	33.8	17.3
钴	38.47	99.33	33.3	17.1
锰	94.67	99.58	34.1	17.4

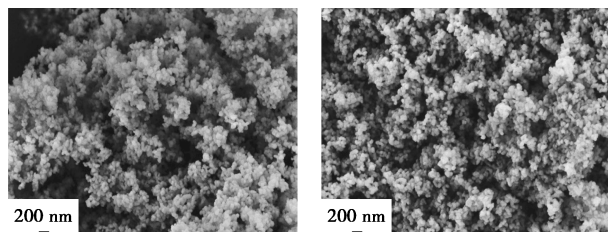
从表 1 中可以看出,加入 Mn 改性后催化剂比表面积增加,孔径减小,说明 Mn 分散在催化剂孔道内,反应活性明显高于 Ru/TiO<sub>2</sub>,而 Ni、Co 助剂抑制了反应活性,所以考虑以 Mn 为助剂。

### 2.2 Mn 质量分数的影响

#### 2.2.1 催化剂 BET 和 SEM 分析

0.5% Ru/TiO<sub>2</sub> 与 0.5% Ru-0.5% Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 SEM 图如图 1 所示,不同 Mn 质量分数 Ru-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 BET 分析结果如表 2 所示。由图 1 可以看出,加入 0.5% Mn 之后催化剂形貌没有变化,表现为大小均一的球形颗粒;但随着 Mn 质量

分数的增加,催化剂孔径减小,这会使壬基酚在孔道内扩散变得困难,同时部分 Ru 可能被 Mn 覆盖,活性中心数较少,催化活性减少。



(a) 0.5% Ru/TiO<sub>2</sub> (b) 0.5% Ru-0.5% Mn/TiO<sub>2</sub>

图 1 0.5% Ru/TiO<sub>2</sub> 与 0.5% Ru-0.5% Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 SEM 图

表 2 不同 Mn 质量分数 Ru-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的

BET 分析

Mn 质量分数/%	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/(mL·g <sup>-1</sup> )	孔径/nm
0	31.2	0.12	17.8
0.1	32.6	0.12	17.7
0.5	34.1	0.11	17.4
1.0	35.7	0.11	17.0

2.2.2 催化剂 XPS 分析

对 Ru-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂进行 XPS 分析,结果如图 2 所示。Ru-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂 XPS 数据如表 3 所示。催化剂中存在 Mn、O、Ti、Ru 元素。由图 2 可以看出,催化剂中 Mn 元素以 Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup> 形式存在,且以 Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>4+</sup> 为主。由表 3 可以看出,催化剂上 Ru 主要以 Ru<sup>0</sup> 的形式存在(Ru<sup>0</sup> 标准结合能为 280.00 eV)<sup>[13]</sup>, Ru-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂中 Ru 3d<sub>5/2</sub> 结合能向低能移动。这主要归因于 Mn 具有供电子特性,将部分电子转移到 Ru 上,增强了 Ru 的富电子效应,这种富电子效应增强了催化剂对 H<sub>2</sub> 分子的活化能力,有利于催化活性提高<sup>[14-15]</sup>。

表 3 0.5% Ru-0.5% Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂 XPS 数据

样品	Ru 3d <sub>5/2</sub> 结合能/eV
0.5% Ru/TiO <sub>2</sub>	279.84
0.5% Ru-0.5% Mn/TiO <sub>2</sub>	275.94

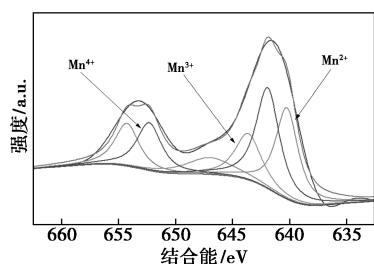
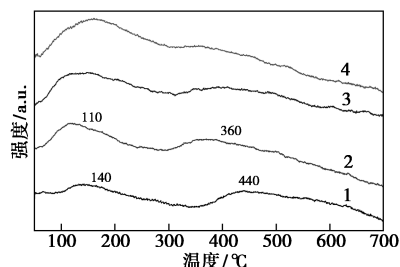


图 2 Ru-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 Mn2p XPS 谱图

2.2.3 催化剂 H<sub>2</sub>-TPD 分析

Ru-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPD 测试结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,Ru/TiO<sub>2</sub> 催化剂在 140℃ 存在 1 个低温脱附峰,在 440℃ 存在 1 个高温脱附峰,加入 Mn 后,脱附峰面积明显变大,催化剂对 H<sub>2</sub> 的吸附能力增强,有利于加氢反应的进行;同时高温脱附峰向低温移动,催化剂与 H<sub>2</sub> 之间的结合能力下降,结合 XPS 分析可以将这一现象归因于 Mn 的供电子能力,改善了 Ru 的电子环境,从而减小了催化剂对 H<sub>2</sub> 的吸附强度,催化剂对反应物分子较弱且快速的吸附可以增加反应速率,提高反应活性。

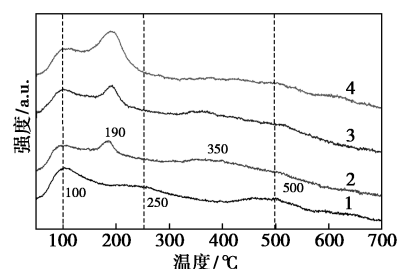


1—0.5% Ru/TiO<sub>2</sub>; 2—0.5% Ru-0.1% Mn/TiO<sub>2</sub>; 3—0.5% Ru-0.5% Mn/TiO<sub>2</sub>; 4—0.5% Ru-1.0% Mn/TiO<sub>2</sub>

图 3 不同 Mn 质量分数的 Ru-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPD 图

2.2.4 催化剂 NH<sub>3</sub>-TPD 分析

不同 Mn 质量分数的 Ru-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 图如图 4 所示。



1—0.5% Ru/TiO<sub>2</sub>; 2—0.5% Ru-0.1% Mn/TiO<sub>2</sub>; 3—0.5% Ru-0.5% Mn/TiO<sub>2</sub>; 4—0.5% Ru-1.0% Mn/TiO<sub>2</sub>

图 4 不同 Mn 质量分数的 Ru-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 图

由图 4 可以看出,Ru/TiO<sub>2</sub> 催化剂在 100、250、500℃ 附近存在解吸峰,催化剂分别存在 1 个弱酸中心、1 个中强酸中心和 1 个强酸中心。加入 Mn 后 190℃ 和 350℃ 出现新的解吸峰,出现新的中强酸中心。且随着 Mn 质量分数的增加,190℃ 峰面积增加明显,证明 Mn 的加入明显增加了催化剂的中

强酸量。

### 2.2.5 催化剂活性考察

Ru 质量分数为 0.5% 保持不变, Mn 质量分数和催化活性的关系如图 5 所示。

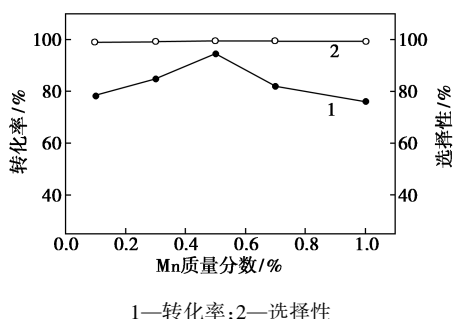


图 5 Mn 质量分数对反应活性的影响

从图 5 中可以看出,随着 Mn 质量分数的增加,反应的转化率增加,当 Mn 质量分数为 0.5% 时,转化率达到最大值 94.67%。继续增加 Mn 质量分数,转化率下降,当 Mn 质量分数为 1% 时,转化率为 76.15%。

从不同 Mn 质量分数的 Ru-Mn/TiO<sub>2</sub> 的 H<sub>2</sub>-TPD、NH<sub>3</sub>-TPD 表征分析可以看出, Mn 的加入提高了催化剂的吸氢能力和中强酸量,促进了反应的进行。但当 Mn 质量分数增加时孔径减小,反应物扩散变慢, NP 转化率不高,因此选择 Mn 质量分数为 0.5% 最为合适。

## 2.3 反应工艺优化

### 2.3.1 反应温度的影响

提高反应温度能提高反应原料的扩散速率,从而提高反应速率。但过高的反应温度会导致催化剂烧结等,影响催化剂活性,同时过高的反应温度会使壬基环己醇中羟基加氢脱水,降低反应的选择性。考察了反应温度对壬基酚加氢反应的影响,结果如图 6 所示。

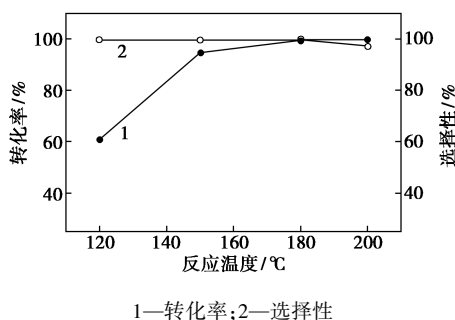


图 6 反应温度对反应活性的影响

由图 6 可以看出,反应转化率随着反应温度的升高而升高,反应温度 180°C 时转化率和选择性分

别为 99.53%、99.73%, NP 基本转化为壬基环己醇。继续增加反应温度,选择性下降,当反应温度为 200°C 时转化率为 99.68%,选择性降低为 97.29%,选择性降低。这主要归因于高温下催化剂可利用的活性中心数增多,反应活性增加,使生成的壬基环己醇进一步加氢生成壬基环己烷等副产物,导致选择性下降,因此选择反应温度 180°C 最为合适。

### 2.3.2 反应压力的影响

反应压力同样对反应活性具有很大影响,反应压力主要影响反应体系中氢气浓度。Zhang 等<sup>[16]</sup>认为苯环加氢遵循逐步加氢原理,增加氢气浓度有利于反应的加速,但反应速率较高时,体系中高浓度的氢容易使反应产物过度加氢,影响反应选择性。因此考察了反应压力对反应活性的影响,结果如图 7 所示。

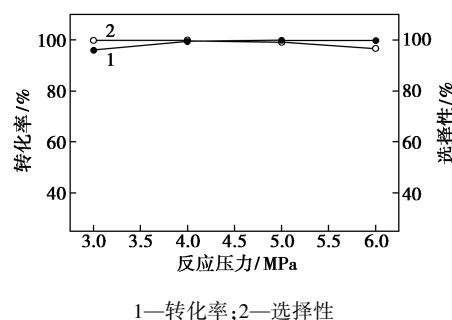


图 7 反应压力对反应活性的影响

由图 7 可以看出,反应转化率随着反应压力的增加而增加,反应选择性随着压力的增加而减小,在 4 MPa 时转化率和选择性分别为 99.53%、99.73%,反应压力为 6 MPa 时,选择性降低,因此选择反应压力 4 MPa 最为合适。

### 2.3.3 反应时间的影响

反应时间对反应活性的影响如图 8 所示。

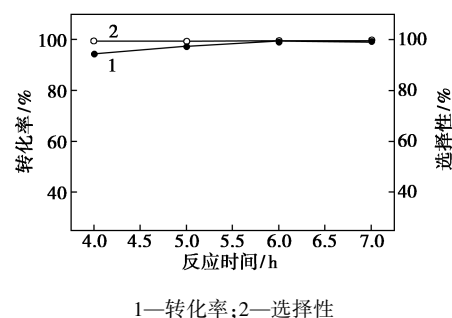


图 8 反应时间对反应活性的影响

从图 8 中可以看出,壬基酚的选择性没有很大变化,转化率随着反应时间的增加而增加,反应 6 h 时转化率和选择性分别为 99.53%、99.73%。

反应时间的增加提高了壬基酚的转化率,在 6 h 时基本转化为壬基环己醇,因此选择 6 h 为反应时间最为合适。

#### 2.4 催化剂稳定性

每次反应后向反应釜中加入异丙醇溶剂,离心后得到催化剂固体,继续用异丙醇洗涤离心,反复 3 次,最后放入烘箱 60℃ 低温烘干重复使用,结果如图 9 所示。由图 9 可以看出,催化剂重复使用 5 次后反应活性没有明显下降。重复使用 7 次时,转化率降低为 92.31%,催化剂表现出较好的稳定性。

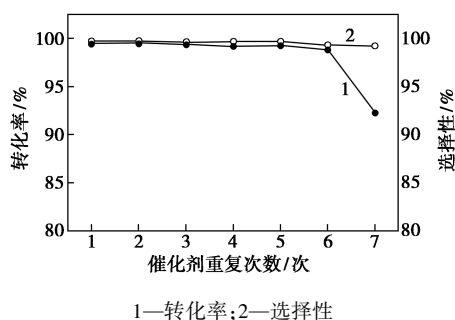


图 9 催化剂的稳定性测试

0.5% Ru-0.5% Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂反应前后 BET 分析和 ICP 分析结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出,重复 7 次后催化剂的比表面积减小,孔径增加,反应 7 次后 Ru 的质量分数下降了 0.04%,Mn 的质量分数下降了 0.10%,表明催化剂的反复使用和溶剂多次洗涤后造成负载组分的流失,是导致催化剂活性下降的主要原因。

表 4 0.5% Ru-0.5% Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂反应前后 BET 分析和 ICP 分析

	Ru 质量 分数/%	Mn 质量 分数/%	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/ nm
新鲜催化剂	0.45	0.44	34.1	17.4
重复 7 次后	0.41	0.34	33.7	17.6

### 3 结论

(1) 通过 XPS、H<sub>2</sub>-TPD、NH<sub>3</sub>-TPD 等表征表明助剂 Mn 与活性组分 Ru 之间存在相互作用,Mn 的加入提高了催化剂吸氢能力和中强酸中心数,结果发现在 Mn 质量分数为 0.5% 时,反应转化率和选择性最高。

(2) 以 0.5% Mn-0.5% Ru/TiO<sub>2</sub> 为催化剂,考察得到该催化剂用于壬基酚加氢反应的最优工艺条件:反应温度为 180℃、反应压力为 4 MPa、反应时间

为 6 h,此时反应转化率为 99.53%,选择性为 99.73%。

(3) 同时考察了 0.5% Mn-0.5% Ru/TiO<sub>2</sub> 催化剂的稳定性,结果发现重复使用 5 次,催化活性没有明显下降,具有较好的稳定性,分析失活原因为负载组分的流失。

#### 参考文献

- [1] Shiho Y, Keisuke M, Yu N K, *et al.* Emulsification, solubilization, and detergency behaviors of homogeneous polyoxypropylene-polyoxyethylene alkyl ether type nonionic surfactants [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2019, 564(5): 51-58.
- [2] 吴天伟,孙艺,崔蓉,等.内分泌干扰物壬基酚与辛基酚的污染现状与毒性的研究进展[J].*环境化学*, 2017, 36(5): 951-959.
- [3] 王磊,安乐生,余光明,等.壬基酚在环境中的分布与迁移研究进展[J].*能源环境保护*, 2018, 32(1): 1-6.
- [4] 谢明勇,刘晓珍,陈泱杰.壬基酚在食品中的污染现状及其生物毒性概述[J].*食品科学技术学报*, 2014, 32(1): 1-7.
- [5] Ji S C, Li H J, Wang M X. Discussion of nonylphenol multi-medium environmental goal [J]. *Environmental Impact Assessment*, 2016, 38(5): 66-68.
- [6] 吴伟,瞿建宏,陈家长,等.壬基酚聚氧乙烯醚及其降解产物对水生生物的毒理效应[J].*广东海洋大学学报*, 2003, 23(6): 39-44.
- [7] 李贵贤,高远,孙烈东,等. Ru-B/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 非晶态催化剂的制备及其对苯二酚加氢催化性能的研究[J].*现代化工*, 2017, 37(5): 115-119.
- [8] Li C, Xu G, Zhai Y, *et al.* Hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate into γ-valerolactone by activated carbon supported bimetallic Ni and Fe catalysts [J]. *Fuel*, 2017, 203(1): 23-31.
- [9] 邱志刚,雍成松.一种由对壬基苯酚加氢制备对壬基环己醇的方法; CN103435449A [P]. 2013-12-11.
- [10] 何明阳,袁升,钱俊峰,等.壬基酚催化加氢连续制备壬基环己醇的方法; CN104151134A [P]. 2014-11-19.
- [11] Schwartz V, Campos A, Egbibi A, *et al.* EXAFS and FT-IR characterization of Mn and Li promoted titania-supported Rh catalysts for CO hydrogenation [J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(10): 1298-1306.
- [12] Liu Y, Murata K, Inaba M, *et al.* Synthesis of ethanol from syngas over Rh/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2011, 164(1): 308-314.
- [13] Baer Y, Hedén P F, Hedman J, *et al.* Band structure of transition metals studied by ESCA [J]. *Physica Scripta*, 2007, 1(1): 55-56.
- [14] 陈萍,范彬彬,宋明纲,等.取代基对 Ru-Schiff 碱配合物/Y 催化剂加氢性能的影响[J].*石油化工*, 2006, 35(8): 740-744.
- [15] Cagnola E A, Quiroga M E, Liprandi D A, *et al.* Immobilized Rh, Ru, Pd and Ni complexes as catalysts in the hydrogenation of cyclohexene [J]. *Applied Catalysis A General*, 2004, 274(1): 205-212.
- [16] Zhang P, Wu T, Jiang T, *et al.* Ru-Zn supported on hydroxyapatite as an effective catalyst for partial hydrogenation of benzene [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(1): 152-159. ■