

文章编号: 0253-2409(2013)09-1146-07

固载化 $ZnCl_2$ 催化合成 3-甲基-3-丁烯-1-醇

刘海超^{1,2}, 刘季铨^{1,2}, 郭启文³, 李连地^{1,2}, 李洪广^{1,2}, 闻霞¹,
肖福魁¹, 赵宁¹, 魏伟¹, 孙子罕^{1,4}

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西太原 030001; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 肥城阿斯特德化工有限公司, 山东 肥城 271600; 4. 中国科学院上海高等研究院 低碳能源转化中心, 上海 201203)

摘要: 采用碾磨-活化法制备了 SiO_2-ZnCl_2 (Silzic) 催化剂, 并将其用于异丁烯与甲醛 Prins 缩合合成 3-甲基-3-丁烯-1-醇 (MBOH)。系统研究了温度、物料比、时间和催化剂的组成及用量对该反应的影响。结果表明, 在不同的条件下, 甲醛都保持着 99% 以上的高转化率; 然而, 不同的条件对 MBOH 的选择性和收率的影响程度不同, 其中, 反应温度、催化剂的酸量是影响该反应的关键因素; 物料比和反应时间对 MBOH 的选择性和收率的影响相对较小。实验得到最佳的反应条件为, 反应温度 210 °C、二氧六环 8 g、三聚甲醛 1.5 g, $n(\text{异丁烯})/n(\text{三聚甲醛}) = 7:1$, 30 mg 1 mmol/g Silzic 和反应时间 2 h, 在此条件下 MBOH 的选择性和收率可分别达到 93.8% 和 93.4%。当催化剂循环使用五次时, MBOH 的收率降为 85.2%, 表明该催化剂具有一定的重复使用性。

关键词: Prins 反应; 甲醛; 异丁烯; 3-甲基-3-丁烯-1-醇; SiO_2-ZnCl_2 (Silzic)

中图分类号: TQ223.1 **文献标识码:** A

Synthesis of 3-methyl-3-buten-1-ol catalyzed by immobilized $ZnCl_2$

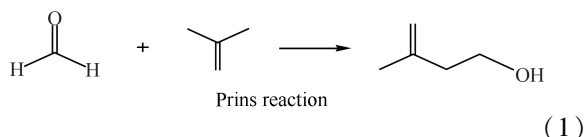
LIU Hai-chao^{1,2}, LIU Ji-quan^{1,2}, GUO Qi-wen³, LI Lian-di^{1,2}, LI Hong-guang^{1,2},
WEN Xia¹, XIAO Fu-kui¹, ZHAO Ning¹, WEI Wei¹, SUN Yu-han^{1,4}

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Feicheng Acid Chemical Co., Ltd, Feicheng 271600, China;
4. Low Carbon Conversion Center, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China)

Abstract: Immobilized $ZnCl_2$ (Silzic) catalyst was prepared and used in the synthesis of 3-methyl-3-buten-1-ol (MBOH) from isobutylene and formaldehyde; the effects of the reaction parameters, such as temperature, molar ratio of isobutene to formaldehyde, reaction time and catalyst content on the reaction behavior were investigated. The results showed that the conversion of formaldehyde is over 99% under various conditions. The reaction temperature as well as the catalyst acidity and the amount of the acid sites are dominant factors in influencing the selectivity to MBOH. Under the optimum reaction conditions, i. e. 210 °C, 8 g 1,4-dioxane, 1.5 g polyoxymethylene, $n(\text{isobutylene})/n(\text{polyoxymethylene})$ ratio of 7, 30 mg Silzic (1 mmol/g), and reaction time of 2 h, the selectivity and yield of MBOH reach 93.8% and 93.4%, respectively. The Silzic catalyst exhibits certain reusability; the yield of MBOH remains 85.2% after reusing the catalyst for 5 times.

Key words: Prins reaction; formaldehyde; isobutene; 3-methyl-3-buten-1-ol; SiO_2-ZnCl_2 (Silzic)

3-甲基-3-丁烯-1-醇 (MBOH) 是一种重要的有机中间体, 能够被广泛用作香料香水、医药、农药以及高分子材料的原料或中间体^[1~5], 具有很好的应用前景。MBOH 可以通过 ENE 反应利用甲醛与异丁烯在无催化剂条件下合成, 但是该反应需要在较高温度 (179 ~ 400 °C) 和较高压力 (9 MPa) 条件下进行^[6~9], 这造成了生产的成本增加。因此, 研究者又开发出了以甲醛和异丁烯为原料, 在酸性催化剂条件下缩合合成 3-甲基-3-丁烯-1-醇的路线, 被称作 Prins 反应^[10~12], 见式(1)。



研究表明, 在合适的条件下, 利用路易斯酸 ($SnCl_4$ 、 $ZnCl_2$ 、 BF_3 等) 作为均相催化剂可以以较高的收率得到 3-甲基-3-丁烯-1-醇^[11~13]。但是均相催化剂能够溶于反应体系中, 造成产品的后续分离困难。而非均相催化剂具有诸如催化剂易于分离回收、可重复使用等优点, 吸引了许多研究人员的注

意。Jyothi 等^[11] 和 Ji 等^[12] 分别将 SnCl_4 嫁接到离子液体和 SiO_2 上考察了合成 3-甲基-3-丁烯-1-醇的性能, 结果表明, 上述催化剂对于合成 3-甲基-3-丁烯-1-醇具有优异的催化性能, 但是 SnCl_4 本身具有一定的毒性, 且催化剂的制备过程复杂, 限制了其应用。而利用分子筛催化剂如 ZSM-5、FeZSM-5、MCM-22、FeMCM-22、Fe-Mordenite 和 FeY 等^[10,14,15] 合成 3-甲基-3-丁烯-1-醇的研究结果表明, 虽然甲醛转化率较高, 但是产物的选择性仍较低。因此, 迫切需要开发一种高效的非均相催化体系。

将活性组分直接修饰在无机化合物上操作比较简单, 但是在反应过程中往往伴随活性组分流失^[16,17]。因此, 结合非均相催化剂的优势, 依靠介孔材料作为载体, 将活性组分与其表面基团通过化学键制备非均相催化材料得到了广泛的关注。本实验依靠此原理采用碾磨-活化法制备了 $\text{SiO}_2\text{-ZnCl}_2$ (Silzic) 催化剂, 并将其用于异丁烯与甲醛的 Prins 缩合反应, 系统研究了温度、时间、物料比、催化剂对反应的影响。

L 酸催化甲醛与异丁烯反应机理见图 1。

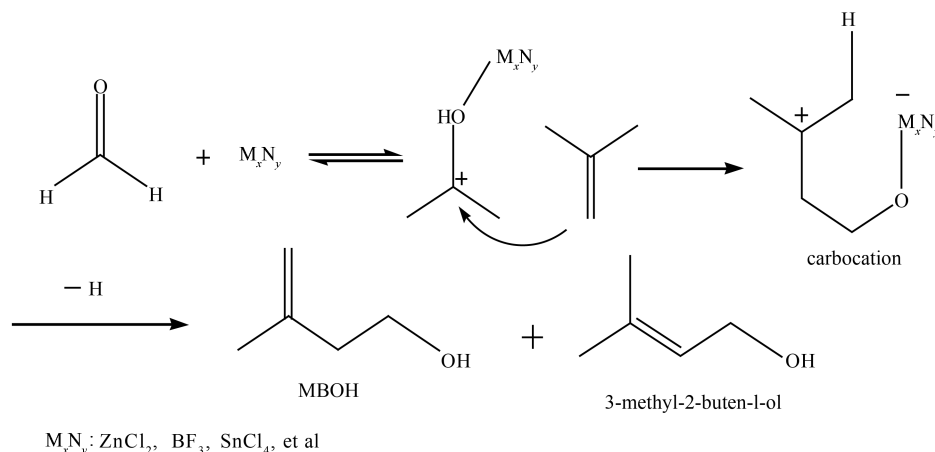


图 1 L 酸催化 Prins 反应机理

Figure 1 Mechanism of Prins reaction catalyzed by Lewis acid

1 实验部分

1.1 实验原料和试剂

异丁烯标准气(体积分数 99.5%): 北京海谱气体有限公司; 1,4-二氧六环: 99.5%, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; ZnCl_2 : 国药集团化学试剂有限公司; SiO_2 : 青岛海洋化工有限公司; 三聚甲醛: 阿拉丁, 99.5%。

1.2 Silzic 催化剂的制备

催化剂的制备分为以下几步, SiO_2 预处理, 将 SiO_2 (60~200 目) 用 1 mol/L HCl 洗涤, 再用去离子水洗涤, 随后用 30% 的 H_2O_2 洗涤, 最后用去离子水清洗。洗涤过的 SiO_2 在 100 °C 下进行真空干燥; 称取 1 mmol ZnCl_2 和预处理的 1g SiO_2 置于玛瑙研钵之中, 室温 (28 °C) 下共磨 30 min。通过彻底的碾磨得到 ZnCl_2 均匀分散在二氧化硅表面的白色粉末; 将得到的样品进一步在真空条件下 150 °C 处理 5 h 得到 1 mmol/g Silzic 催化剂。活化处理可以使 SiO_2 表面-OH 与 ZnCl_2 发生化学反应生成-O-Zn-Cl 键 ($-\text{OH} + \text{ZnCl}_2 \rightarrow -\text{O-Zn-Cl} + \text{HCl}$)^[18], 从而在表面产生一个新的中等强度的酸中心, 并且显著增加了

总酸量^[19]。其他不同 ZnCl_2 含量的催化剂制备方法同上。

1.3 催化剂的表征

催化剂的氮气吸附采用 Tristar 3000 全自动比表面积和孔隙度分析仪测试。

催化剂的 XRD 表征在荷兰帕纳科公司 X'pert PRO 型 X 射线衍射仪上进行。Cu $K\alpha$ 辐射, Ni 滤光片, 管电压 65 kV, 管电流 50 mA。

1.4 催化剂的反应性能评价

由于强极性的非质子性溶剂二氧六环能够促进三聚甲醛的解聚, 提高反应体系中甲醛的溶解度, 有利于碳正离子的形成, 促进 Prins 缩合反应的进行^[20], 所以本研究中选用二氧六环作为溶剂进行反应。

在 75 mL 的间歇反应釜中, 加入三聚甲醛、二氧六环以及 Silzic 催化剂, 密封后通入氮气置换出釜内的空气, 然后通入异丁烯, 打开搅拌装置并逐渐升温到 210 °C 进行反应 (升温速率 4 °C/min), 待反应 2 h 后, 停止搅拌并冷却至室温释放多余的异丁烯气体。所得产物经过滤分离催化剂后用气相色谱

(岛津 CBP20 毛细管柱, 氢火焰检测器和 Propark T 填充柱, 热导检测器) 进行定量定性分析。

2 结果与讨论

表 1 SiO_2 和 Silzic 的结构表征
Table 1 Texture of silica gel and Silzic

Sample	BET surface	Total pore	Average pore
	area $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	volume $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	diameter d/nm
SiO_2	402.4	0.64	6.34
1 mmol/g Silzic	209.2	0.50	9.66

由表 1 可知, Silzic 的比表面积和孔体积相对于载体 SiO_2 都有所减小, 这可能主要归因于 ZnCl_2 覆盖在 SiO_2 表面导致催化剂的比表面积和孔体积减小。

图 2 为 SiO_2 和 1 mmol/g Silzic 的 XRD 谱图, 由图 2 可知, SiO_2 和 1 mmol/g Silzic 的 XRD 谱图基本一致, 未观察到 ZnCl_2 的特征峰。许多盐类在高温处理后可以自发分散到合适的载体表面并具有很高的比表面积, 这可以通过其 X 射线衍射谱图 (XRD) 未检测出这些盐类的晶相得以证明^[21]。这一结果说明, 该催化剂经活化处理后 ZnCl_2 自发分散到 SiO_2 的表面, 并且大部分的 ZnCl_2 与表面硅羟基形成 $-\text{O}-\text{Zn}-\text{Cl}$ 键, 不再呈现 ZnCl_2 结晶相, 这一结果与 Liu 等^[22] 所观察到的一致。

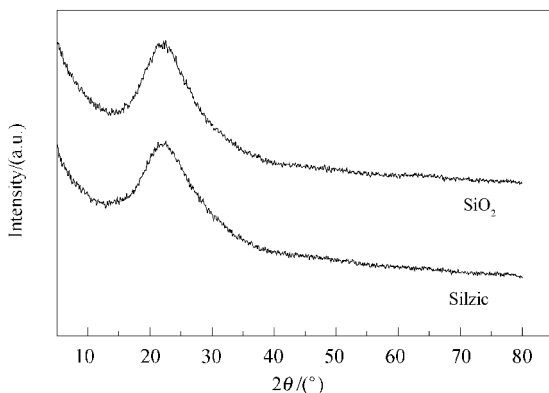


图 2 SiO_2 和 1 mmol/g Silzic 的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of silica and 1 mmol/g Silzic catalyst

2.2 反应温度对 Prins 缩合反应的影响

反应体系中甲醛来源于三聚甲醛的解聚, 由于三聚甲醛在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始分解, 而温度过低会减慢三聚甲醛分解速率, 降低反应的速率。因此, 选择 $200\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $250\text{ }^\circ\text{C}$ 进行研究。在 1.5 g 三聚甲醛、 n (异丁烯)/ n (三聚甲醛) = 7:1、30 mg 1 mmol/g Silzic 和反应时间 2 h 的恒定条件下, 考察了温度对 Prins 反

2.1 催化剂的表征

活性物种在高比表面积载体上有好的分散通常会导致较好的催化活性。实验测得 SiO_2 和 Silzic 的比表面积、孔体积和平均孔径见表 1。

应的影响, 结果见图 3。

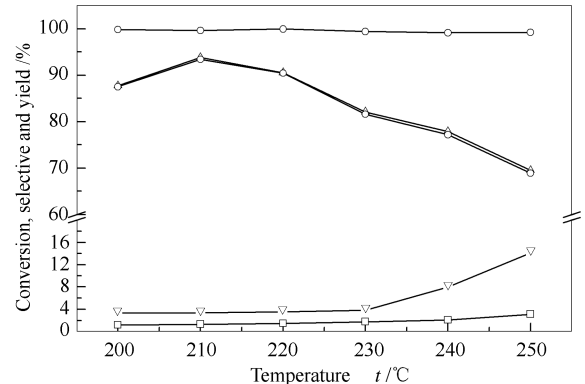


图 3 温度对 Prins 反应的影响

Figure 3 Effect of temperature on the Prins reaction

- : conversion of HCHO; △: selective of MBOH;
- ◇: yield of MBOH;
- ▽: selective of 3,4-dihydro-4-methyl-2H-pyran;
- : selective of 2,4,4-trimethyl-1-pentene

由图 3 可知, 随着反应温度的升高, 甲醛的转化率基本保持在 99% 以上, 目标产物 MBOH 的选择性和收率先增加后降低, 当反应温度为 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 时, MBOH 的选择性和收率分别达到最大值 93.8% 和 93.4%; 此外, 反应温度由 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 对 MBOH 的选择性和收率的影响大于由 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $220\text{ }^\circ\text{C}$; 反应温度从 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 吡喃类化合物 3,4-二氢-4-甲基-二氢吡喃显著增加, 其选择性从 3.85% 增加到 14.16%, 聚异丁烯也出现小幅增加; 温度升高到 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时 MBOH 的选择性和收率显著下降, 分别降到 69.5% 和 68.9%。这可能是由以下三方面引起的: 体系中解聚得到的甲醛, 具有很强的电负性, 容易被 L 酸碳正离子化而参与各种反应, 这是甲醛保持高转化率的主要原因; MBOH 的合成是一个放热反应, 低温有利于反应向生成 MBOH 的方向移动, 当反应温度升高到 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 时, MBOH 的选择性和收率达到最大值; 升高温度也会

时分别下降到了 72.6% 和 71.9% ;当 ZnCl_2 含量由 2.5 mmol/g 增加到 3.0 mmol/g 时, MBOH 的选择性却基本保持不变, 副产物聚异丁烯和吡喃类化合物 3,4-二氢-4-甲基-二氢吡喃的选择性也呈现出相同的现象。这可能是由于 ZnCl_2 的增加导致了酸性位点的增加, 当超过了目标产物 MBOH 最佳的选择性所需酸量后, 多余酸性位点促进了副反应的发生从而导致 MBOH 的选择性和收率下降。 ZnCl_2 含量由 2.5 mmol/g 增加到 3.0 mmol/g 时, MBOH 的选择性和收率基本不变, 说明此时酸性位点的数量过多, 超过了副反应所需酸性位点数量。因此, 选 $n(\text{ZnCl}_2)/m(\text{SiO}_2) = 1.0 \text{ mmol/g}$ 对该反应最有利。

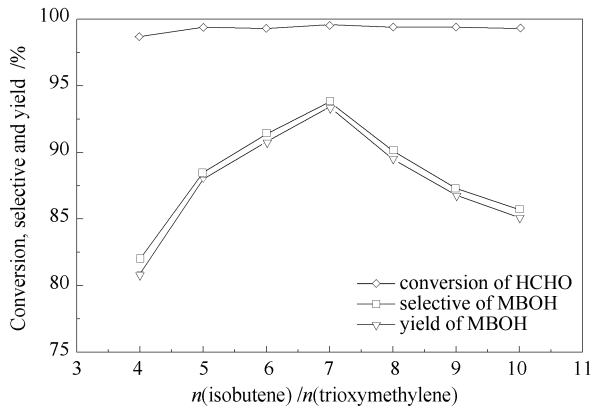


图5 物料比 $n(\text{异丁烯})/n(\text{三聚甲醛})$ 对甲醛转化率、MBOH 的选择性和收率的影响

Figure 5 Effect of $n(\text{isobutene})/n(\text{trioxymethylene})$ on the catalytic performance of Silzic

2.5 催化剂用量对 Prins 缩合反应的影响

在反应温度 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 、1.5 g 三聚甲醛、 $n(\text{异丁烯})/n(\text{三聚甲醛}) = 7:1$ 和反应时间 2 h 的恒定条件下, 考察了 1 mmol/g Silzic 催化剂用量对甲醛转化率、MBOH 的选择性和收率的影响, 反应结果见图 7。

由图 7 可知, 随着催化剂用量的增加, 甲醛的转化率基本保持在 99% 以上, 目标产物 MBOH 的选择性和收率先逐渐增加, 在 $m(\text{Silzic}) = 30 \text{ mg}$ 时, MBOH 的选择性和收率达到最大, 分别为 93.8% 和 93.4%, 随后缓慢下降; 但当催化剂量由 60 mg 增加到 70 mg 时, MBOH 的选择性和收率显著下降; 聚异丁烯和吡喃类化合物 3,4-二氢-4-甲基-二氢吡喃的选择性先随催化剂量增加而平稳上升, 当催化剂量由 60 mg 增加到 70 mg 时, 其选择性显著增加。这可能是由于随催化剂量增多, 增加了酸性位点的数量, 一方面, 这些强酸位点促进了三聚甲醛解聚; 另一方面, 足量的酸性位点也使得甲醛充分形成碳

正离子, 促进反应进行; 当酸性位点的数量过多时, 加剧了副反应的发生, 所以在 $m(\text{Silzic}) = 70 \text{ mg}$ 时, MBOH 的选择性收率和显著下降。因此, 该反应取 30 mg Silzic 最佳。

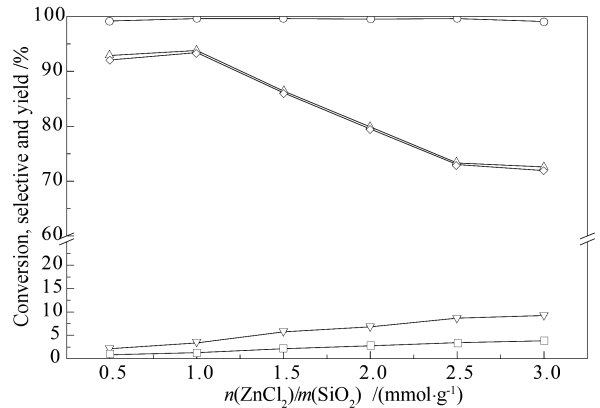


图6 ZnCl_2 含量对 Prins 反应的影响

Figure 6 Effect of $n(\text{ZnCl}_2)/m(\text{SiO}_2)$ on the Prins reaction

- : conversion of HCHO; △: selective of MBOH;
- ◇: yield of MBOH;
- ▽: selective of 3,4-dihydro-4-methyl-2H-pyran;
- : selective of 2,4,4-trimethyl-1-pentene

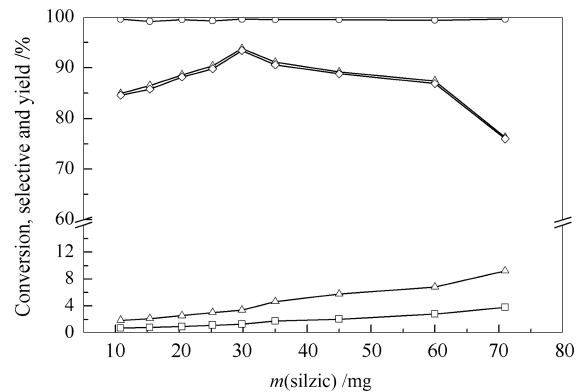


图7 催化剂用量对 Prins 反应的影响

Figure 7 Effect of $m(\text{Silzic})$ on the Prins reaction

- : conversion of HCHO; △: selective of MBOH;
- ◇: yield of MBOH;
- ▽: selective of 3,4-dihydro-4-methyl-2H-pyran;
- : selective of 2,4,4-trimethyl-1-pentene

2.6 反应时间对 Prins 缩合反应的影响

在反应温度 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 、1.5 g 三聚甲醛、 $n(\text{异丁烯})/n(\text{三聚甲醛}) = 7:1$ 和 30 mg 1 mmol/g Silzic 的恒定条件下, 考察了反应时间对甲醛转化率、MBOH 的选择性和收率的影响, 反应结果见图 8。

由图 8 可知, 随着反应时间的延长, 甲醛的转化率基本保持在 99% 以上, 目标产物 MBOH 的选择性和收率随时间延长先增加后下降最终趋于恒定, 最佳反应的时间为 2 h。如果时间太短, 则三聚甲醛

解聚太少,分解所得的甲醛气体与异丁烯接触时间也短,反应不能彻底进行,产物收率较低;而时间过长会导致副产物的生成。此外,反应 5 h 之后反应体系趋于平衡,MBOH 的选择性和收率基本保持不变。

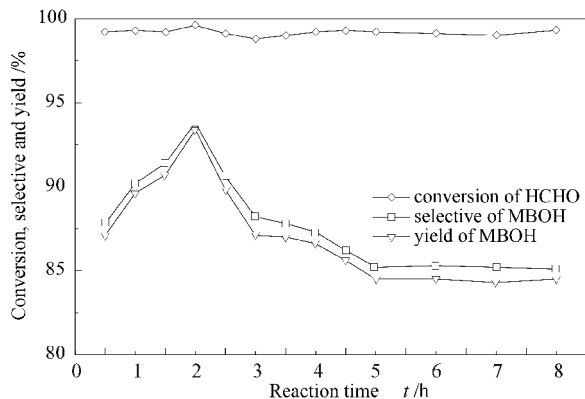


图 8 反应时间对甲醛转化率、MBOH 的选择性和收率的影响

Figure 8 Effect of reaction time on the catalytic performance of Silzic

2.4 催化剂的稳定性

相同反应条件下,催化剂的稳定性实验结果见图 9。

由图 9 可知,Silzic 催化剂具有良好的活性、选择性和一定的重复使用性能。在最优的反应条件下,新鲜 Silzic 催化剂上 MBOH 的选择性为 93.8%,MBOH 的收率为 93.4%。随催化剂使用次数的增加,MBOH 的选择性和收率呈缓慢下降趋势。当催化剂循环使用 5 次时,MBOH 的收率降为 85.2%,表明该催化剂具有一定的重复使用性。

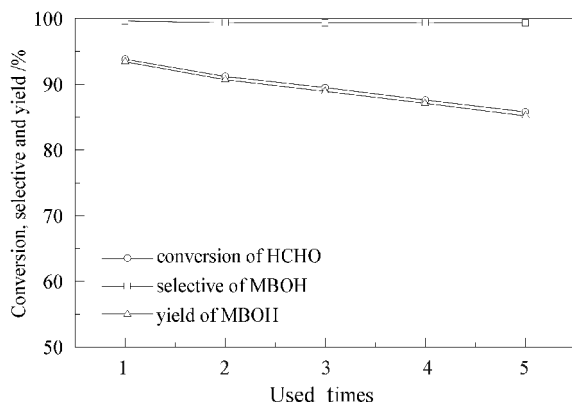


图 9 Silzic 催化剂的稳定性

Figure 9 Stability of the Silzic catalyst

3 结论

采用碾磨-活化法制备了 Silzic 催化剂,该催化剂对甲醛和异丁烯 Prins 缩合反应具有较好的活性和选择性,且该催化剂有较好的重复利用性。

在不同的反应条件下,甲醛都保持着 99% 以上的高转化率;而反应条件对 MBOH 的选择性和收率却有不同程度的影响,其中,温度、催化剂的酸量是关键因素。MBOH 的选择性和收率随反应温度升高呈现出先增加后显著降低的趋势;增加催化剂用量和使用高 ZnCl₂ 的含量催化剂(两者均增加催化剂的酸量)导致 MBOH 的选择性和收率先增加后显著降低;物料比和反应时间对 MBOH 的选择性和收率的影响相对较小。

最佳反应条件为,反应温度 210 °C、8 g 二氧六环、1.5 g 三聚甲醛、 $n(\text{异丁烯})/n(\text{三聚甲醛}) = 7:1$ 、30 mg 1 mmol/g Silzic 和反应时间 2 h,在此条件下 MBOH 的选择性和收率可分别达到 93.8% 和 93.4%。

参考文献

- [1] HOELDERICH W F. Environmentally benign manufacturing of fine and intermediate chemicals[J]. Catal Today, 2000, **62**(1): 155-130.
- [2] MUELLER H, STUEBINGER A. 3-methyl-3-butene-1, 3-diol for perfumery form 3-methyl-3-butene-1-ol: DE, 2029560[P]. 1971-12-30.
- [3] CHARIOT J, MANE J, PLESSIS C. New pyran derivatives used in composition e. g. cosmetic, food, pharmaceutical: EP, 2112114[P]. 2009-10-28.
- [4] KOGAN S B, KALIYA M, FROUMIN N. Liquid phase isomerization of isoprenol into prenol in hydrogen environment[J]. Appl Catal A: Gen, 2006, **297**(2): 231-236.
- [5] JOHNSON M, KUPER D. Dehydration of 3-methyl-3-buten-1-ol: US, 3809727[P]. 1974-05-07.
- [6] HOFFMANN H M R. The ene reaction[J]. Angew Chem Int Ed, 1969, **8**(8): 556-557.
- [7] MUELLER H, OVERWEIN H, POMMER H. Brked pastry products containing a jellied food filling: GB, 1275049[P]. 1968-08-15.
- [8] RITTER JOHN J. Process for producing unsaturated alcohols: US, 2335027[P]. 1943-11-23.
- [9] 刘季铨, 李连地, 闻霞, 彭伟才, 肖福魁, 魏伟, 孙予罕. 甲醛异丁烯热缩合合成 3-甲基-3-丁烯-1-醇[J]. 精细化工, 2011, **28**(3): 293-295.
- (LIU Ji-quan, LI Lian-di, WEN Xia, PENG Wei-cai, XIAO Fu-kui, WEI Wei, SUN Yu-han. Synthesis of 3-methyl-3-buten-1-ol via thermal formaldehyde-isobutene condensation[J]. Fine Chemicals, 2011, **28**(3): 293-295.)
- [10] YASHIMA T, KATO H, KOMATSU T. Synthesis of 3-methyl-3-butene-1-ol from isobutene and formaldehyde on FeMCM-22 zeolites[J]. Stud Surf Sci Catal, 1999, **125**: 507-514.
- [11] JYOTHI T M, KALIYA M L, HERSKOWITZ M, LANDAU M V. A comparative study of an MCM-41 anchored quaternary ammonium

- chloride/SnCl₄ catalyst and its silica gel analogue[J]. Chem Commun, 2001, (11): 992-993.
- [12] JI M, LI X F, WANG J H, ZHU J M, ZHOU L M. Grafting SnCl₄ catalyst as a novel solid acid for the synthesis of 3-methylbut-3-en-1-ol [J]. Catal Today, 2011, **173**(1): 28-31.
- [13] ARUNDALE E, MIKESKA L A. THE olefin aldehyde condensation-the prins reaction[J]. Chem Rev, 1952, **51**(3): 505-555.
- [14] CHANG C D, MOGAN N J. Manufacture of alcohol product; JP, 55113732[P]. 1980-01-05.
- [15] FUJIWARA H, SHINOHARA H, YOSHIDA T. Preparation of unsaturated alcohol; JP, 8164534[P]. 1983-03-26.
- [16] BASTOCK T W, CLARK J H. In speciality chemicals[M]. London: Elsevier, 1992.
- [17] DRAGO R S, PETROSIUS S C, KAUFMAN P B. Alkylation, isomerization and cracking activity of a novel solid acid, AlCl₂(SG)_n[J]. J Mol Catal, 1984, **89**(3): 317-328.
- [18] CHOUDHARY V R, MANTRI K. Thermal activation of a clayzic catalyst useful for Friedel-Crafts reactions; HCl evolved with creation of active sites in different thermal treatments to ZnCl₂/Mont-K10[J]. Catal Lett, 2002, **81**(3/4): 163-168.
- [19] 王婷婷, 张恒, 李言信, 赵斌高. 高岭土负载 ZnCl₂ 催化 Friedel-Crafts 烷基化反应[J]. 化学试剂, 2012, **34**(1): 51-54. (WANG Ting-ting, ZHANG Heng, LI Yan-xin, ZHAO Bin, Friedel-Crafts alkylation reaction catalyzed by kaolinite supported ZnCl₂ [J]. Chemical Reagents, 2012, **34**(1): 51-54.)
- [20] 李雪峰, 纪敏, 朱建民, 刘兆滨, 周立明, 蔡天锡. 固载化 SnCl₄ 催化合成 3-甲基-3-丁烯-1-醇[J]. 石油化工, 2010, **39**(8): 909-912. (LI Xue-feng, JI Min, ZHU Jian-min, LIU Zhao-bin, ZHOU Li-ming, CAI Tian-xi. Synthesis of 3-methyl-3-en-1-ol over Immobilized SnCl₄ catalyst[J]. Petrochemical Technology, 2010, **39**(8): 909-912.)
- [21] XIE Y C, TANG Y Q. Spontaneous monolayer dispersion of oxides and salts onto surfaces of supports: Applications to heterogeneous catalysis[J]. Adv Catal, 1990, **37**(1): 1-43.
- [22] LIU J, YIN D, YIN D, FUB Z, LI Q, LUA G. ZnCl₂ supported on NaY zeolite by solid-state interaction under microwave irradiation and used as heterogeneous catalysts for high regioselective Diels-Alder reaction of myrcene and acrolein[J]. J Mol Catal A, 2004, **209**(1/2): 171-177.
- [23] 徐泽辉, 房鼎业. 异丁烯二聚反应[J]. 化学进展, 2007, **19**(9): 1413-1418. (XU Ze-hui, FANG Ding-ye, Dimerization reaction of isobutene[J]. Progress In Chemistry, 2007, **19**(9): 1413-1418.)
- [24] 马田昭, 安宅由晴, 田中成佳, 内藤一树, 峰浩二. 吡喃化合物的制备方法: 中国, 1590384[P]. 2005-03-09. (AKIRA UMADA, YOSHIHARU ATAKA, SHIGEYOSHI TANAKA, KAZUKI NAITO, KOJI MINE. Process for producing a pyran compound; CN, 1590384[P]. 2005-03-09.)