

# Ru/C 催化生物质基乙酰丙酸合成 $\gamma$ -戊内酯的研究



YAN Zhi-pei

闫智培, 林 鹿\*

(华南理工大学 制浆造纸国家重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘 要:** 将高活性的负载型 Ru/C 催化剂应用到乙酰丙酸的加氢实验中, 对影响 Ru/C 催化下乙酰丙酸加氢反应制备  $\gamma$ -戊内酯的因素进行了讨论, 并利用 X 射线衍射仪 (XRD) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 Ru/C 催化剂在使用前后的变化进行了表征, 探讨了反应的可能路径。得出适宜的反应条件: 温度 130 °C、压力 1.2 MPa、催化剂用量为 5% (质量分数)、溶剂为无水甲醇, 该条件下原料乙

酰丙酸转化率达 92%, 产物  $\gamma$ -戊内酯选择性达 99%, 与 Pd/C、雷尼镍、漆原镍相比, 原料转化率和产物  $\gamma$ -戊内酯的选择性均比较高。

**关键词:** 乙酰丙酸; 加氢;  $\gamma$ -戊内酯; Ru/C

中图分类号: TQ351

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2010)01-0011-06

## Synthesis of $\gamma$ -Valerolactone from Biomass-based Levulinic Acid over Ru/C Catalyst

YAN Zhi-pei, LIN Lu

(South China University of Technology, State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Ru/C, a catalyst of high-activity, was used in the experiments of hydrogenation of levulinic acid, and the variations of the fresh and used catalysts were characterized by XRD and XPS. The reaction pathway for the hydrogenation of levulinic acid was proposed. The suitable conditions of preparing  $\gamma$ -valerolactone (GVL) by hydrogenation of levulinic acid catalyzed by Ru/C were as follows: temperature 130 °C, pressure 1.2 MPa, dosage of catalyst 5.0% (based on the mass fraction of levulinic acid) and solvent was absolute methanol. The conversion rate of levulinic acid was 92%, and the selectivity of  $\gamma$ -valerolactone was 99%. The conversion rate of raw material and the selectivity of  $\gamma$ -valerolactone with Ru/C as catalyst were higher than those of Pd/C, Raney nickel and Urushibara nickel.

**Key words:** levulinic acid; hydrogenation;  $\gamma$ -valerolactone; Ru/C

以植物纤维素、淀粉类物质等为代表的生物质(又称生物量)资源,与煤、石油、天然气等化石资源相比,可再生。在生物质资源中,纤维素原料占地球生物量的 60%~80%<sup>[1]</sup>,淀粉资源是其中更有价值的组分<sup>[2]</sup>。近年来发现,由低品位木质素、纤维素等生物质资源水解得到的乙酰丙酸(LA)是一种潜在的平台化学品<sup>[3]</sup>。从 LA 的分子结构看,它含有羧基、羰基和  $\alpha$ -氢,可进行酯化、氧化、还原、取代等多种化学反应,合成许多有用的化合物,如双酚酸、 $\gamma$ -戊内酯(GVL)、甲基四氢咪喃等。 $\gamma$ -戊内酯具有新鲜的果香、药香、甜香香气,且柔和持久,因而广泛地用于食用香精和烟用香精,同时也可用作溶剂、有机合成中间体、涂料和清洗剂等。该产品在经济发达国家如德国、法国、美国和日本等早有商品问世。我国也有小批量生产,但大多采用了硼氢化钠为还原剂,而硼氢化钠价格较贵、运输困难、供应紧张,导致了产量低、成本高、效益差。GVL 能够由 LA 通过多种途径制备。LA 在酸催化下加热至 160 °C,得到高

收稿日期: 2009-01-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50776035, U0733001); 教育部博士点基金(20070561038); 创新团队研究计划(IRT0552); 国家 863 计划资助(2007AA05Z408); “十一五”国家科技支撑计划资助(2007BAD34B01)

作者简介: 闫智培(1984-), 女, 河北邢台人, 硕士, 主要从事生物质化工研究

\* 通讯作者: 林 鹿, 博士生导师, 研究领域为植物资源化学与生物质转化利用; E-mail: lclulin@scut.edu.cn.

得率的当归内酯,其随后降解转化为 GVL<sup>[4-5]</sup>。Schutte 等<sup>[6]</sup>用铂氧化物催化 LA 还原生成 GVL,得率可达到 87%,但是铂氧化物价格昂贵,难以工业化应用。最近的研究热点都聚焦在均相催化还原上。钌(Ru)和铑(Rh)的复合物都能够在低温(60℃)水溶液中催化 LA 还原<sup>[7-8]</sup>。钌配合物能够催化 LA 还原生成 GVL,得率可达到 85%~100%<sup>[9]</sup>。钌-三苯基磷复合物在甲苯溶液中催化 LA 还原能够得到 86% 得率的 GVL<sup>[10]</sup>。均相催化反应选择性较高,副反应较少,但均相催化剂难以分离、回收和再生。Ru 催化剂相对于其他贵金属价格便宜<sup>[11]</sup>。并且 Ru 催化剂催化性能优异,在低温、低压下具有较高的活性,而且抗毒性、稳定性良好,尤其是以活性炭为载体制备的 Ru 催化剂可使活性金属得到充分的分散,废弃催化剂中的活性金属可以回收再利用<sup>[12]</sup>。本文报道一条新的 LA 加氢催化途径,即采用 LA 作为原料,采用催化活性高的负载型 Ru/C 做催化剂,在中低压下催化加氢。该路线具有得率高、成本低及潜在经济效益的良好前景,为生物质资源的高效开发利用提供了新的途径。

## 1 实验

### 1.1 主要原料试剂及设备

原料:乙酰丙酸(LA)、无水甲醇,均为分析纯; $\gamma$ -戊内酯,纯度>98%;钌碳(Ru/C),Ru 负载量 5%;钯碳,钯负载量 5%;雷尼镍,自制,制备方法参考文献[13];漆原镍,自制,制备方法参考文献[14];H<sub>2</sub>,纯度>99.9%。设备:反应釜 1 L,瑞士 Büchi 公司生产。

### 1.2 实验方法

将 12.5 g 的 LA 和 300 mL 甲醇加入反应釜内,同时加入 0.625 g Ru/C 催化剂。密闭反应釜用 H<sub>2</sub> 连续置换空气 3 次。将 H<sub>2</sub> 压力调至反应压力,升温至预定温度,快速搅拌,开始反应。反应过程中控制温度、压力,转速维持恒定,定时取样分析至反应结束。当釜温降至室温时,打开放空阀使釜内压力至常压出料,反应液通过有机滤膜过滤,取少量滤液作分析用,其余滤液经减压蒸馏后得产物。

### 1.3 产物 GC-MS 定性分析条件

GC-MS 分析在 Agilent 5975 惰性气体气质联用仪上进行。色谱柱为毛细管柱 HP INNOWAX, 30 m×250  $\mu$ m×0.25  $\mu$ m;载气为氦气,流速 1.0 mL/min;溶剂延迟 3 min;进样口温度 250℃;色谱柱初始温度 60℃,在此温度保持 1 min;然后开始升温,升温速度为 10℃/min,温度升至 230℃ 时停留 5 min;检测器温度为 270℃;进样量 1.0  $\mu$ L;分流比 50:1;连接线温度 270℃。

### 1.4 产物 GC 定量分析条件

产物的定量分析采用的是气相色谱外标法,色谱仪为 Agilent 的 6820(G1176A)型气相色谱仪,配 QA/QC Certy 网络化系数系统和 FID 检测器;色谱柱为毛细管柱 HP INNOWAX, 30 m×250  $\mu$ m×0.25  $\mu$ m,氮气为载气。采用一阶程序升温:初温 60℃,保持 1 min;升温速率 10℃/min,一阶终温 230℃,保持 5 min。柱前压 0.38 MPa,氮气、氢气的流速分别为 70 和 40 mL/min,气化室和检测器温度分别为 250 和 270℃,不分流进样,进样量 1  $\mu$ L。

### 1.5 Ru/C 的 X 射线衍射(XRD)分析条件

Ru/C 的 XRD 测定采用日本 Rigaku 公司的 X 射线衍射仪,实验条件为 CuK $\alpha$  辐射源,管电压 40 kV,电流 30 mA,扫描范围  $2\theta$  为 10~90°,扫描速率 8(°)/min,步长 0.02°。使用 MDI Jade 5.1 和 PCPDFWIN 1.10 进行物相分析。

### 1.6 Ru/C X 射线光电子能谱(XPS)分析条件

Ru/C 的(XPS)测试在带单色器(AlK $\alpha$ ,  $h\nu$ 1486.6 eV)的英国 Kratos Axis Ultra 型光电子能谱仪上进行,C1s ( $E_b$ 284.6 eV)为内标。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂性能比较研究

在温度 130℃、压力 1.2 MPa、催化剂用量为 5% (以 LA 的质量计,下同),反应时间 160 min 的条件

下,分别考察了 Ru/C、Pd/C、雷尼镍和漆原镍等催化剂对 LA 加氢反应的影响,结果见表 1。

由表 1 可知,Ru/C 催化 LA 加氢合成  $\gamma$ -戊内酯,原料 LA 转化率能达到 92%,产物  $\gamma$ -戊内酯选择性达 98.83%,远高于其他几种催化剂。

LA 加氢还原的反应是气-液-固多相催化反应,催化剂为固体,反应物为流体(液体和气体)。反应在催化剂固体内表面进行。反应物分子必须从流体主体扩散到催化剂的外表面,再从外表面沿催化剂的孔道扩散到催化剂的内表面,在扩散

的同时反应物分子在催化剂表面发生吸附并进行反应,生成的产物分子从催化剂表面脱附,并沿孔道向外扩散到催化剂的外表面,再扩散入流体主体中<sup>[15]</sup>。当两个分子要在一个固体表面发生催化反应时,至少其中一个发生化学吸附反应才能进行。 $H_2$  吸附强度按周期表是从左到右减小,Ru 是催化加氢的活泼金属,在温和的反应条件下就能快速达到高转化率和 high 选择性,是加氢反应的理想的催化剂。

## 2.2 反应条件对 LA 加氢反应的影响

**2.2.1 反应时间** 反应采用压力变化与取样分析相结合的方法来控制反应终点,从而确定反应时间。在 Ru/C 催化剂用量为 5%、温度 130 °C、反应压力 1.2 MPa 的条件下,对 LA 进行加氢反应。图 1(a)为原料 LA 的转化率和产物  $\gamma$ -戊内酯的选择性随时间的变化情况。

由图 1(a)可知,反应初期,随着时间的延长,LA 转化率和  $\gamma$ -戊内酯的选择性均提高很快,反应 80 min 后,其增加速度减缓,反应 160 min 之后随着时间的延长,其几乎不再提高。所以,160 min 为较佳的反应时间。

**2.2.2 反应温度** 以 Ru/C 为催化剂,用量为 5%,在反应压力 1.2 MPa 条件下,对 LA 进行加氢反应,考察不同温度对 LA 加氢反应影响。图 1(b)为不同温度下 LA 转化率和  $\gamma$ -戊内酯选择性变化趋势。

由图 1(b)可知,温度对反应影响较大。随着温度的提高,LA 的转化率不断提高, $\gamma$ -戊内酯的选择性也不断提高,但是当温度达到 130 °C 后, $\gamma$ -戊内酯的选择性有所下降。这是因为升高温度可增加氢气在液相的扩散,迅速更新反应物与催化剂的表面,可以提高 LA 反应的速率。但是加氢反应为可逆放热反应,提高温度虽能加快反应速率,但是对反应平衡不利,当温度增加到一定程度时,这种不利作用占据了主导地位,就会使得  $\gamma$ -戊内酯的选择性下降。综合考虑,反应温度以 130 °C 为宜。

**2.2.3 催化剂用量** 以 Ru/C 为催化剂,在温度 130 °C、压力 1.2 MPa 条件下对乙酰丙酸进行加氢反应,考察催化剂用量为 1%、3%、5% 和 7% 时加氢反应的变化情况。

由图 1(c)可知,催化剂用量对 LA 加氢反应有一定的影响,当催化剂用量从 1% 提高到 3% 时,LA 的转化率迅速从 56% 提高到 88%,之后随催化剂用量增加原料转化率提高很小。当催化剂用量从 1% 提高到 5% 时, $\gamma$ -戊内酯选择性从 82% 提高到了 98%。此后, $\gamma$ -戊内酯选择性几乎不再增加。在催化反应中,催化剂的活性中心要参与反应,增加催化剂的用量,催化剂的活性中心数量增多,有利于 LA 加氢反应的进行。但是当催化剂用量达到一定值后,活性中心数已不是反应进行的限制因素,因此 LA 转化率和  $\gamma$ -戊内酯选择性不再随着催化剂用量的增加而增加。综合考虑,催化剂用量 5% 为宜。

**2.2.4 反应压力** 以 Ru/C 为催化剂,用量为 5%、温度 130 °C,对 LA 进行加氢反应,考察不同压力对加氢反应的影响。图 1(d)为 LA 转化率和  $\gamma$ -戊内酯选择性随压力的变化趋势。图 2 为不同压力下, $\gamma$ -戊内酯得率的变化情况。

由图 1(d)可知,压力对反应影响很大,随着压力升高,LA 转化率不断提高, $\gamma$ -戊内酯的选择性也大幅提高。但是压力达到 1.2 MPa 以后,随着压力的提高, $\gamma$ -戊内酯的选择性反而有所回落。这可能是由于  $\gamma$ -羟基戊酸脱水生成  $\gamma$ -戊内酯的反应是吸热反应,压力的提高对其平衡不利。

表 1 不同的催化剂对乙酰丙酸加氢反应的影响

Table 1 Effect of different catalysts on hydrogenation of levulinic acid

| 催化剂<br>catalysts | LA 转化率/%<br>LA conversion rate | $\gamma$ -戊内酯选择性/%<br>GVL selectivity |
|------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| Ru/C             | 92.36                          | 98.83                                 |
| Pd/C             | 17.89                          | 40.22                                 |
| 雷尼镍 Raney Ni     | 18.88                          | 31.93                                 |
| 漆原镍 U-Ni-A(S)    | 46.58                          | 8.07                                  |

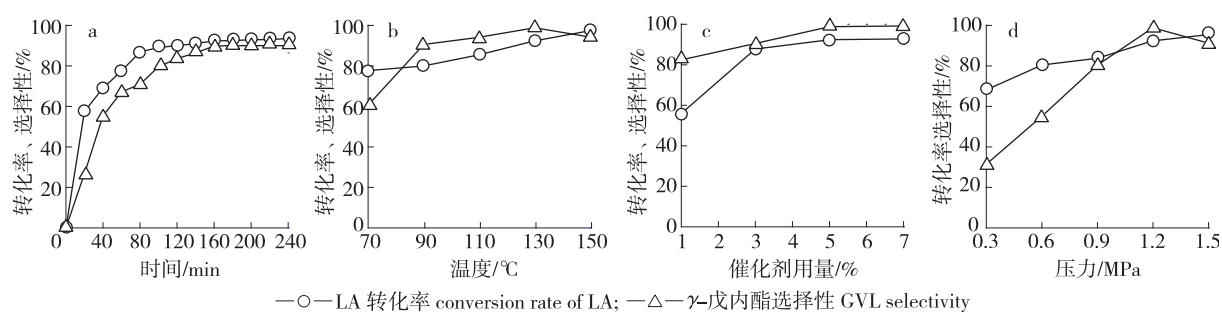


图1 不同反应条件对 LA 加氢反应的影响

Fig. 1 Effects of different reaction conditions on LA hydrogenation

另外,反应压力对反应的速率影响也很大,由图2可知,随着压力的增大,加氢反应速率不断提高。在加氢体系中  $H_2$  在催化剂上的吸附速率大于原料。所以反应开始时催化剂表面的活性位很多,增加压力,气体的溶解度变大,可增加  $H_2$  在催化剂表面的吸附,进而提高反应的速率。但是压力为 1.2 和 1.5 MPa 时的反应, $\gamma$ -戊内酯得率相差不大。而增大压力,不仅要消耗更多的氢气,而且压力越高对设备要求越高。因而氢气的压力选择 1.2 MPa 为宜。

**2.2.5 溶剂的影响** 溶剂和溶质分子之间的相互作用可以对反应过程产生重大的影响,有时甚至能主宰反应过程。研究以 Ru/C 为催化剂,用量为 5%,在温度 130 °C、压力 1.2 MPa 条件下对 LA 进行加氢反应,分别考察了溶剂无水甲醇、1-丁醇、苯甲醚、二甲基亚砜、1,4-二氧杂环己烷对加氢反应的影响,结果见表 2。

LA 的加氢反应在无水甲醇中快速进行,并且得率很高。但是在 1-丁醇、苯甲醚和 DMSO 中均不反应,在 1,4-二氧杂环己烷中也只反应了很小一部分。然而,现在人们对溶剂效应的理解仍然很有限,对液态物质的详细结构,甚至对纯净物质的结构,也知之甚少,要讨论溶质分子附近的超微结构就更为困难了。

表2 不同溶剂对 LA 加氢反应的影响

Table 2 Effect of different solvents on LA hydrogenation

| 溶剂<br>solvents         | 乙酰丙酸转化率/%<br>LA conversion rate | $\gamma$ -戊内酯选择性/%<br>GVL selectivity |
|------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| 无水甲醇 absolute methanol | 92                              | 99                                    |
| 正丁醇 <i>n</i> -butanol  | 0                               | 0                                     |
| 苯甲醚 benzaldehyde       | 0                               | 0                                     |
| 二甲基亚砜 DMSO             | 0                               | 0                                     |
| 1,4-二氧杂环己烷 1,4-dioxane | 4.3                             | 0                                     |

### 2.3 催化剂使用前后的变化表征

图 3(a)为 Ru/C 催化剂反应前后的 XRD 谱图对比。反应前后的 XRD 谱图在 25.7°左右和 43.2°左右都有明显的衍射峰,这是载体碳的特征峰,看不到 Ru 的衍射峰,这表明在负载型催化剂中 Ru 的含量很低,而且 Ru 的颗粒很小,分散比较好。甚至在反应后的催化剂上也未检测到 Ru 的特征峰。这说明催化剂使用后,Ru 晶粒也没有显著的长大,催化剂仍然具有良好的分散性。

由于 C1s 的电子结合能位置与 Ru 的最强峰 Ru3d3/2 非常接近,所以采用 Ru3p 峰位来比较使用前后的催化剂中 Ru 的变化。图 3(b)为 Ru/C 催化剂使用前后 Ru3p 的 XPS 谱。它表明 Ru/C 催化剂表面

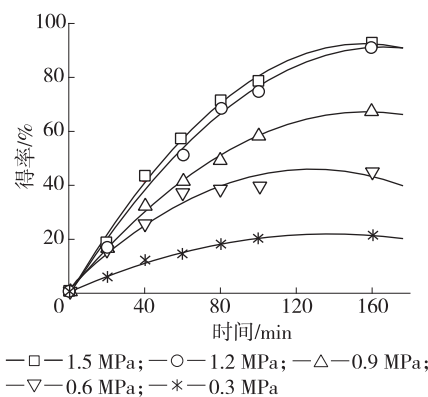


图2 反应压力对加氢反应速率的影响

Fig. 2 Effect of reaction pressure on the speed of LA hydrogenation

有 Ru 存在,并且使用后催化剂中的 Ru 有一部分流失。

对使用前催化剂中 Ru3p 和 C1s 的谱峰面积(分别为  $A_C$ 、 $A_{Ru}$ )进行积分,求得使用前  $A_C:A_{Ru}$  约为 37:1,说明催化剂中的 C 原子个数  $n_C$  和 Ru 原子个数  $n_{Ru}$  的比值约为 37:1;使用后  $A_C:A_{Ru}$  约为 49:1,说明催化剂中的 C 原子个数  $n_C$  和 Ru 原子个数  $n_{Ru}$  的比值约为 49:1。这表明使用后,催化剂中的 Ru 流失了约 24%,催化活性降级。

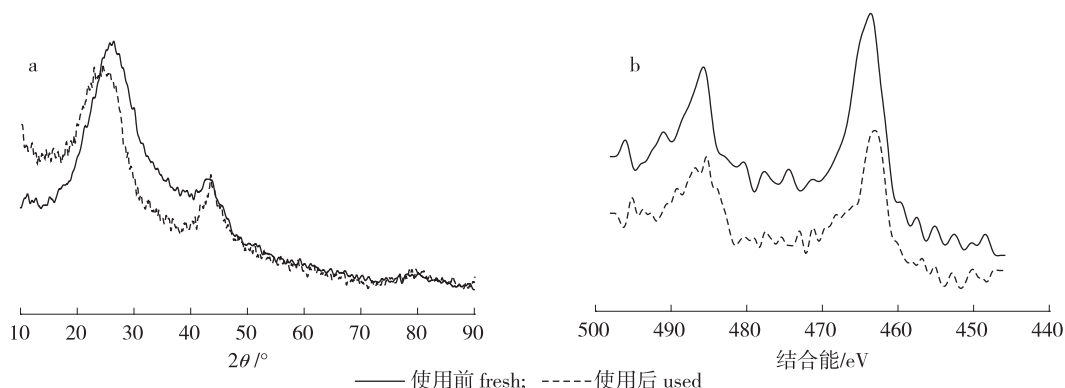


图 3 Ru/C 催化剂使用前后的 XRD 谱 (a) 和其中 Ru3p 的 XPS 谱 (b)

Fig. 3 XRD patterns (a) and Ru 3p XPS spectra (b) of the fresh and used Ru/C catalysts

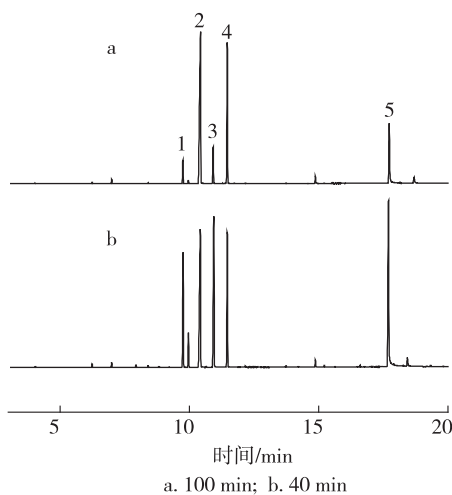
Ru/C 催化剂中 Ru 流失的主要原因与制造过程中 Ru 晶粒集中在活性炭表面深浅度有关,渗入较浅容易造成 Ru 流失<sup>[16]</sup>。为了保证加氢反应速率满足生产需要,金属 Ru 微晶一般分布在活性炭靠近表面的微孔内,因此,随着使用时间的增长,催化剂的表面被物料不断冲刷,活性组分 Ru 会逐渐损失。另外,催化剂颗粒间的磨擦,反应压力的波动造成催化剂破碎等,产生细小的活性炭颗粒,也造成活性组分金属 Ru 流失。

#### 2.4 LA 加氢反应的可能路径探讨

降低贵金属流失可以通过改善液态反应媒介中氢的供应,例如选择合适的溶剂、增加氢分压、使用特殊的反应器如循环反应器等;或者在反应中使用少量的催化剂,减少催化剂中贵金属的含量,例如催化剂中贵金属质量分数从 5% 降低到了 3%。上述方法使 Ru 晶粒上氢的供应更充足,从而使金属在金属态或氢化态时更加稳定,避免了 Ru 流失,保持了负载 Ru 的催化活性。在催化剂制备方面,应选择足够强度和耐磨性能的活性炭作为载体改善催化剂的强度与耐磨性能;另外,对催化剂进行特殊的表面处理炭可得到低粉尘型催化剂,使 Ru 磨损损失更少,寿命更长。在操作方面,对反应器系统的操作要慎重,反应器压力的控制要平稳;在催化剂储运和装填过程中应尽量避免颗粒直接摩擦产生炭粉细粒。

除了 Ru 流失以外,引起 Ru 催化剂活性降级、失活的主要原因还有:Ru 晶粒长大、积炭、中毒等。这些还有待进一步研究和探讨。

图 4 为 LA 加氢反应在反应时间分别为 40 和 100 min 时产物的 GC-MS 图谱。由 GC-MS 分析可知,9.7 min 出峰的为 LA 与溶剂甲醇发生酯化反应的产物——乙酰丙酸甲酯,这不是期望的产物,但是随着反应的进行,LA 含量逐渐减少,乙酰丙酸甲酯又发生水解反应,释放出 LA,所以该副反应对主反应影响不大。10.4 min 出峰的为产物  $\gamma$ -戊内酯,由谱图可以看出,随着时间的延长,其含



a. 100 min; b. 40 min  
1. 乙酰丙酸甲酯 methyl levulinate; 2.  $\gamma$ -戊内酯  $\gamma$ -valerolactone; 3. 假乙酰丙酸 false levulinic acid; 4.  $\gamma$ -羟基戊酸  $\gamma$ -hydroxy valeric acid; 5. 乙酰丙酸 levulinic acid

图 4 LA 加氢反应产物的 GC-MS 图谱

Fig. 4 GC-MS spectra of LA hydrogenation products

量增加。10.9 min 出峰的为乙酰丙酸的同分异构物——假 LA,它与 LA 同时存在,相互转化<sup>[17]</sup>,其含量随着反应的进行大幅减少。11.5 min 出峰的为 LA 加氢直接产物  $\gamma$ -羟基戊酸,它不稳定,很快释放出水而转化为  $\gamma$ -戊内酯。所以,它的量随反应时间的延长变化不大。17.7 min 出峰的为原料 LA,它的含量随反应进行大幅减少。综上所述,可以得出结论,LA 转化为  $\gamma$ -戊内酯是通过先加氢生成  $\gamma$ -羟基戊酸,再脱水两步实现的。

### 3 结论

**3.1** 将 Ru/C 应用于乙酰丙酸(LA)的加氢反应,其催化下原料转化率和产物  $\gamma$ -戊内酯的选择性均高于 Pd/C、雷尼镍、漆原镍,是理想的 LA 加氢合成  $\gamma$ -戊内酯的催化剂。

**3.2** 对影响 Ru/C 催化下 LA 加氢反应制备  $\gamma$ -戊内酯的因素,如催化剂种类和用量、反应时间、反应压力、温度和溶剂等进行了讨论,得出适宜的反应条件:温度 130 °C,反应压力 1.2 MPa,催化剂用量 5.0 %,溶剂无水甲醇。该条件下原料乙酰丙酸转化率达 92 %,产物  $\gamma$ -戊内酯选择性 99 %。

**3.3** 对使用前后催化剂 Ru/C 的变化进行了 X 射线衍射和 X 射线光电子能谱研究。另外,本研究探讨并提出了 LA 加氢反应的可能的路径。

#### 参考文献:

- [1] 陈洪章,李佐虎. 纤维素原料微生物与生物量全利用[J]. 生物技术通报,2002(2):26-34.
- [2] 唐联坤. 薯类淀粉生产技术的发展趋势[J]. 粮食与饲料工业,1994(5):27-32.
- [3] BOELL J J, MOENS L, ELLIOTT C, et al. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products[J]. Resource, Conservation and Recycling, 2000, 28(3/4):227-239.
- [4] THOMAS J J, BARILE R G. Conversion of cellulose hydrolysis products to fuels and chemical feedstocks[J]. Energy Biomass Wastes, 1984(8):1461-1494.
- [5] LEONARD R H. Method of converting levulinic acid into alpha angelica lactone; US, 2809203[P]. 1957-10-08.
- [6] SCHUTTE H A, THOMAS R W. Normal valerolactone(III). Its preparation by the catalytic reduction of levulinic acid with hydrogen in the presence of platinum oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1930(52):3010-3012.
- [7] JOO'F, TO'TH Z, BECK M T. Homogeneous hydrogenation in aqueous solutions catalyzed by transition metal phosphine complexes[J]. Inorganica Chimica Acta, 1977(25):161-162.
- [8] JOO'F, SOMSA'K L, BECK M T. Peculiar kinetics of hydrogenations catalyzed by chlorotris-(sulphonated triphenylphosphine) rhodium(I) in aqueous solutions[J]. Journal of Molecular Catalysis, 1984(24):71-75.
- [9] BRACCA G, RASPOLLI-GALLETTI A M, SBRANA G. Anionic ruthenium iodocarbonyl complexes as selective dehydroxylation catalysts in aqueous solution[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1991(417):41-49.
- [10] OSAKADA K, IKARIYA T, YOSHIKAWA A. Preparation and properties of hydride triphenylphosphine ruthenium complexes with 3-formyl(oracyl) propionate[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1982(231):79-90.
- [11] 吴松,熊晓东,王胜国. 钌催化剂在有机合成中的应用[J]. 稀有金属, 2007, 31(2):237-242.
- [12] 傅武俊,郑晓玲,刘广臻,等. 活性炭载体对钌催化剂制备及其活性的影响[J]. 工业催化, 2003, 11(7):45-48.
- [13] 有机化学实验技术编写组. 有机化学实验技术[M]. 北京:科学出版社, 1978:294-295.
- [14] 陈晓冬,叶志文. 漆原镍催化加氢制备间甲苯胺[J]. 精细石油化工, 2007, 24(4):18-21.
- [15] 陈诵英,陈平,李永旺,等. 催化反应动力学[M]. 北京:化学工业出版社, 2007:71-72.
- [16] 曾宪春,王昱. 工业生产中 Pd/C 催化剂失活原因研究[J]. 工业催化, 2001, 9(5):17-21.
- [17] 南京林产工业学院. 林产化学工业手册(上)[M]. 北京:中国林业出版社, 1980:1080-1081.