

# 不同载体负载钴金属催化乙酰丙酸加氢制备 $\gamma$ -戊内酯的研究

翟 鹏, 蔡 哲, 马丹丹, 张旭斌, 王富民\*  
(天津大学化工学院, 天津 300350)

**摘要:**通过不同的载体合成钴基催化剂,并将其用于乙酰丙酸制备  $\gamma$ -戊内酯的加氢实验,以探究不同载体对钴金属加氢催化的影响。利用比表面积测试仪、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和  $\text{NH}_3$ -程序升温脱附等表征手段分析各类催化剂。通过加氢实验发现,除使用中性载体的 Co/AC 催化剂外,其余酸性载体的催化剂都展现出极高的转化率,表明钴基催化剂在此反应中的催化活性主要是源于金属钴颗粒与载体上的酸性位点的协同作用。

**关键词:**乙酰丙酸;  $\gamma$ -戊内酯; 酸性位点; 钴; 加氢

**中图分类号:** TQ231.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)11-0153-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.11.033

## Hydrogenation of levulinic acid to $\gamma$ -valerolactone over cobalt catalyst supported by various carriers

ZHAI Peng, CAI Zhe, MA Dan-dan, ZHANG Xu-bin, WANG Fu-min\*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** To explore the effects of different carriers on catalytic performance of cobalt catalysts in hydrogenation, cobalt catalysts supported by various carriers are prepared and evaluated for the hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone.  $\text{N}_2$ -physisorption, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and temperature-programed desorption of ammonia (TPD- $\text{NH}_3$ ) are employed to characterize these catalysts. All catalysts prepared give excellent conversion rate of levulinic acid except Co/AC, indicating that the catalytic activity of cobalt-based catalysts in such reaction is mainly due to the synergistic action between cobalt particles and acid sites on the carriers.

**Key words:** levulinic acid;  $\gamma$ -valerolactone; acidic site; cobalt; hydrogenation

生物燃料作为一种可再生资源,可转化为液体燃料和各类化学品,包括醇、有机酸、单糖、5-羟甲基糠醛、2,5-二甲基呋喃、乙酰丙酸、乙酰丙酸乙酯和  $\gamma$ -戊内酯<sup>[1]</sup>。在这些产品中,乙酰丙酸常被用作加氢生产更高附加值的  $\gamma$ -戊内酯的原料<sup>[2-3]</sup>。有多种金属可被用于乙酰丙酸的加氢反应,如贵金属钌、钨、铂和铱等<sup>[4-10]</sup>。然而,除了贵金属外,价格低廉的非贵金属催化剂也具有一定的催化活性,如非贵金属载体(镍、铜、铁、钨、钴)在羰基加氢中应用广泛<sup>[11-17]</sup>。Ishikawa 等<sup>[18]</sup>通过甲醇和草酸凝胶沉淀法合成了 Cu-ZrO<sub>2</sub> 催化剂,并以水为溶剂对乙酰丙酸加氢制备  $\gamma$ -戊内酯的催化剂活性进行了研究。在 3.5 MPa 的 H<sub>2</sub> 压力和 473 K 的条件下反应 60 min,转化率达到 90%。Zhou 等<sup>[11]</sup>通过用氢气还原 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 制备 Co 颗粒,并将其作为催化剂进行了乙酰丙酸乙酯的加氢反应,主产物  $\gamma$ -戊内酯的收率可达 98%。

笔者选用多种非贵金属如 Ni、Co、Cu 为活性中心,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主要载体,分别制备金属质量分数为 10% 的过渡金属催化剂,并分别探究了各种催化剂对乙酰丙酸催化加氢的催化活性,同时,选用其他 4 种载体材料(活性炭、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub> 和 H- $\beta$  沸石分子筛)探究载体中反应条件和酸性中心对催化效果的影响。

## 1 材料与仪器

### 1.1 试剂

乙酰丙酸(99%)、乙酰丙酸乙酯(99%)、1,4-二氧六环(99.5%)、二氧化钛(P25)、 $\gamma$ -氧化铝,上海阿拉丁生化科技有限公司生产;六水合硝酸钴(99%)、活性炭,百灵威科技有限公司生产;二氧化硅、H- $\beta$  沸石分子筛 [ $n(\text{Si}):n(\text{Al})=25:1$ ],天津南化催化剂有限公司生产;氮气、氢气,天津环宇气体有限公司生产。

收稿日期:2019-01-24;修回日期:2019-09-20

作者简介:翟鹏(1992-),男,硕士,研究方向为非均相催化, zhaipeng1973@126.com;王富民(1970-),男,博士,教授,研究方向为反应工程、多相催化、新材料、电化学,通讯联系人, wangfumin@tju.edu.cn。

## 1.2 仪器

磁力搅拌不锈钢高压釜,烟台松岭化工设备有限公司生产;Bruker D8 X 射线衍射仪,德国 Bruker AXS 公司生产;Quanta 200F 场发射扫描电子显微镜,美国 FEI 公司生产;JEM-2100 透射电子显微镜,日本电子株式会社生产;NOVA 2000 比表面和孔径分析仪,美国康塔仪器公司生产;AutoChem II 化学吸附仪,美国麦克仪器公司生产;GCMS-QP2010 气相色谱-质谱联用仪、2010PLUS 气相色谱仪,岛津公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 催化剂制备

以质量分数为 10% 钴催化剂的制备为例,采用等体积浸渍法,将适量六水合硝酸钴水溶液与载体等体积浸渍后,在室温下保存 2 h 老化,放置于 378 K 烘箱中干燥过夜。以 623 K 为煅烧温度、氮气为载气,在管式炉中煅烧 3 h。最后,将催化剂于 723 K 和 200 mL/min 的氢气流速下,在管式炉中还原 3 h,密封保存。

### 2.2 催化实验

将含有 2 g 乙酰丙酸的 50 mL 的 1,4-二氧六环溶液和 0.2 g 催化剂混合加入不锈钢高压釜中。将高压釜密闭后,向釜内反复 5 次充入 1 MPa 的  $H_2$ ,消除釜内氧气对加氢反应的影响。随后注入 3 MPa 的  $H_2$ ,并放置于加热套中加热至设定温度,保持搅拌速率为 300 r/min,以达到设定温度时作为反应计时的零点。到达设定的反应时间后,用冷却水对高压釜进行快速冷却。收集液相产物,并用气相色谱-质谱联用仪对产物进行检测。转化率和选择性用气相色谱检测仪进行分析计算。

## 3 结果与分析

### 3.1 催化剂的表征

#### 3.1.1 扫描电镜与透射电镜分析

催化剂的扫描电镜和透射电镜图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,钴颗粒(图中的黑点)均匀地分散在载体中。通过测量分析,钴金属颗粒在载体上的粒径约 7~11 nm。

#### 3.1.2 X-射线衍射分析

钴负载催化剂的 XRD 衍射图谱如图 2 所示。由图 2 可以看出,通过与 PDF 卡片(PDF#89-7094)相比,将 41.6、44.4° 和 47.4° 的特征峰标记为钴的(010)、(002)和(011)晶面特征峰。除 Co/AC 样品

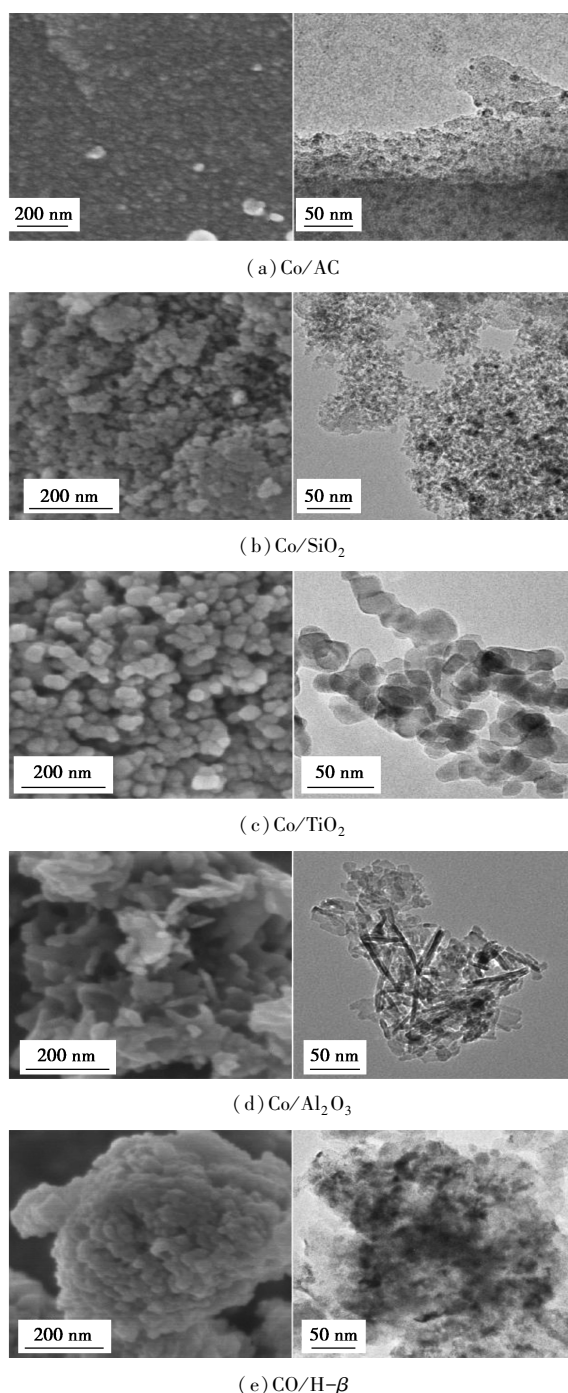
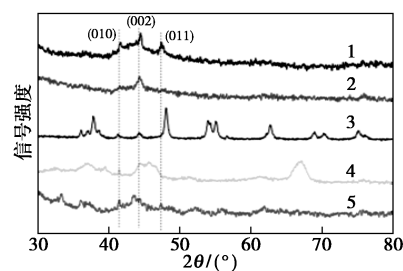


图 1 不同载体的钴基催化剂的 SEM 和 TEM 图



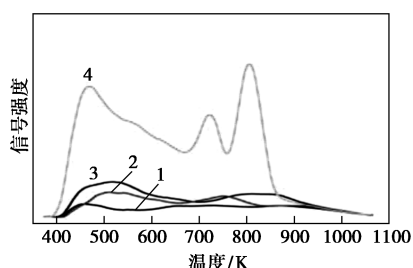
1—Co/H- $\beta$ ; 2—Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3—Co/TiO<sub>2</sub>; 4—Co/SiO<sub>2</sub>; 5—Co/AC

图 2 钴基催化剂的 XRD 衍射图谱

检测到明显的3个晶面外,其余样品只检测出部分晶面的特征峰,这是由于不同载体的结晶度不同,且钴金属的特征峰会被高结晶度的载体峰掩盖。

### 3.1.3 氨气程序升温脱附测试

各种钴基催化剂的 $\text{NH}_3$ -TPD图谱如图3所示。由图3可以看出,460 K左右的宽峰是路易斯酸(Lewis酸)的酸性位点,在高温区的峰是布朗斯特酸的酸性位点。在本实验中测试的4个酸性载体中,弱酸位点(Lewis酸)和强酸位点(Brønsted酸)的酸量都存在以下规律: $\text{Co}/\text{H}-\beta > \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Co}/\text{TiO}_2 > \text{Co}/\text{SiO}_2$ 。



1—Co/H- $\beta$ ; 2—Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3—Co/TiO<sub>2</sub>; 4—Co/SiO<sub>2</sub>

图3 钴基催化剂的 $\text{NH}_3$ -TPD图谱

### 3.1.4 氨气吸脱附实验

5种催化剂的比表面积、总孔体积和平均孔径参数如表1所示。由表1可以看出,5种不同载体的钴金属催化剂的比表面积从大小分别为 $\text{Co}/\text{AC}$  ( $531 \text{ m}^2/\text{g}$ ) $>$  $\text{Co}/\text{H}-\beta$  ( $344 \text{ m}^2/\text{g}$ ) $>$  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  ( $268 \text{ m}^2/\text{g}$ ) $>$  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $102 \text{ m}^2/\text{g}$ ) $>$  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  ( $27.7 \text{ m}^2/\text{g}$ )。

表1 钴基催化剂的结构性能表

样品	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	总孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm
Co/AC	531	0.31	2.34
Co/SiO <sub>2</sub>	268	0.75	11.20
Co/TiO <sub>2</sub>	27.7	0.37	53.42
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102	0.73	28.62
Co/H- $\beta$	344	0.63	7.32

## 3.2 催化活性

### 3.2.1 钴金属催化剂催化乙酰丙酸的加氢反应

不同金属的氧化铝和不同载体的钴基催化剂的催化反应结果如表2所示。由表2可以看出,无金属负载的氧化铝对此反应没有催化活性。在氧化铝载体上负载3种金属的催化活性的大小分别为: $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu}$ 。

表2 不同催化剂催化乙酰丙酸加氢制备 $\gamma$ -戊内酯<sup>①</sup>

序号	催化剂	时间/ h	温度/ K	转化 率/%	收率/%			
					GVL	MTHF	PO	PA+PE
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	423	<1	<1	0	0	0
2	Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	423	41.2	39.5	0.5	0	0
3	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	423	82.1	76.1	0.2	0	0
4	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	423	100	97.1	1.0	0	0
5	Co/AC	2	423	2.1	1.9	0	0	0
6	Co/TiO <sub>2</sub>	2	423	98.9	96.6	1.0	0.1	0
7	Co/SiO <sub>2</sub>	2	423	100	97.6	0.3	0	0
8	Co/H- $\beta$	2	423	100	69.1	0.3	0.2	23.8

注:①反应条件:2 g 乙酰丙酸,50 mL 1,4-二氧六环,0.2 g 催化剂,3 MPa H<sub>2</sub>。

不同载体的钴基催化剂的催化反应结果中,除使用中性载体的Co/AC外,其他催化剂均使乙酰丙酸完全转化,表明钴基催化剂在乙酰丙酸的加氢反应中需要有酸性位点才能体现催化活性。当使用弱酸性载体负载钴金属后,此反应的主产物为 $\gamma$ -戊内酯,副产物为2-甲基四氢呋喃。用强酸性的H- $\beta$ 载体负载钴金属后,其主产物依旧为 $\gamma$ -戊内酯,但收率降至69.1%。这是由于主产物 $\gamma$ -戊内酯在Co/H- $\beta$ 的催化环境下发生了进一步的加氢过程,生成了戊酸和戊酸酯,且其总收率为23.8%。关于 $\gamma$ -戊内酯不同方式的加氢路线和深度加氢路线如图4所示<sup>[19-20]</sup>,当含有大量B酸位点的载体负载钴金属后,其主产物倾向于发生此类反应<sup>[21]</sup>。同时,从其产物分布也可以推断出,1,4-二氧六环在强酸性条件下并不稳定,会分解为乙醇等副产物。戊酸酯是戊酸与1,4-二氧六环分解得到的醇类发生酯化反应的产物。

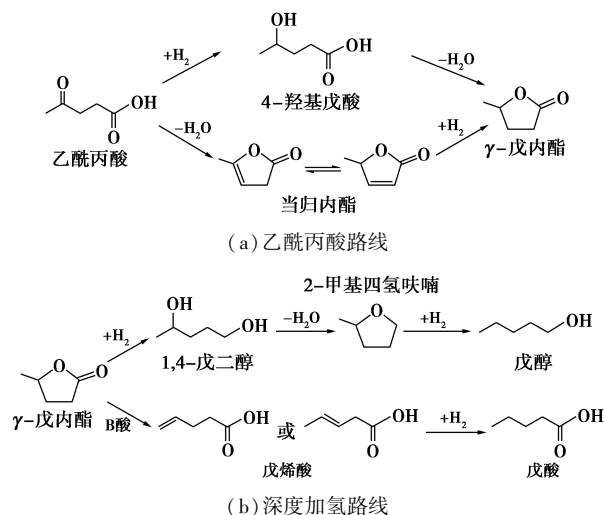


图4  $\gamma$ -戊内酯深度加氢路线

综上所述,在乙酰丙酸的加氢反应中,钴金属只有负载在酸性载体上才能表现出卓越的催化性能,中性载体无法提供酸性位点。钴基催化剂的加氢催化性能源于金属中心和酸性位点的协同作用。

### 3.2.2 反应温度和反应时间的影响

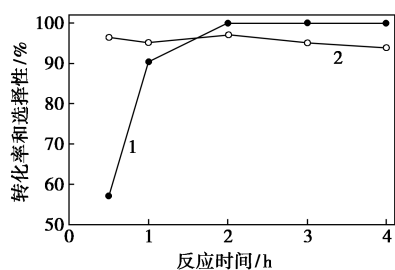
以质量分数为 10% 的  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  为催化剂,考察反应时间、反应温度对乙酰丙酸加氢制备  $\gamma$ -戊内酯的影响,结果如表 3 所示。

表 3 不同反应条件的乙酰丙酸加氢制备  $\gamma$ -戊内酯

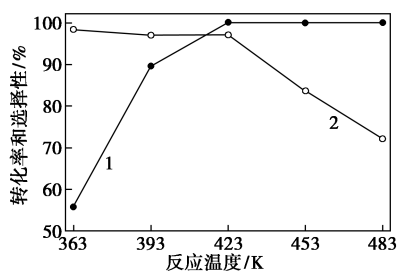
序号	催化剂	时间/ h	温度/ K	转化 率/%	收率/%			
					GVL	MTHF	PO	PA+PE
1	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.5	423	57.1	55.1	0.4	0	0
2	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1	423	90.4	86.0	0.7	0	0
3	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2	423	100	97.1	1.0	0	0
4	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3	423	100	95.1	2.6	0	0
5	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4	423	100	93.9	3.0	0	0
6	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2	363	55.8	54.9	0	0	0
7	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2	393	89.6	86.9	0	0	0
8	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2	453	100	83.6	10.6	2.3	0.6
9	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2	210	100	72.1	10.5	4.4	3.1

注:反应条件:乙酰丙酸质量为 2 g, 1,4-二氧六环用量为 50 mL,  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  质量为 0.2 g,  $\text{H}_2$  压力为 3 MPa。

反应时间和反应温度对  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  加氢时原料转化率与  $\gamma$ -戊内酯选择性的影响趋势图如图 5 所示。



(a) 反应时间的影响



(b) 反应温度的影响

1—转化率;2— $\gamma$ -戊内酯的选择性

图 5 反应时间对转化率和选择性的影响

从图 5(a)中可以看出,随着反应时间的不断延长,原料的转化率逐渐升高,在 2 h 处完全转化, $\gamma$ -戊内酯的选择性基本不变,但收率在逐渐上升,在反应 2 h 后逐渐降低是由于发生了深度加氢,生成了其他副产物。从图 5(b)中可以看出,在初始温度 363 K 时,催化剂显示出较低的催化活性,其主产物  $\gamma$ -戊内酯的收率低于 54.9%,主产物  $\gamma$ -戊内酯没有深度加氢产物的生成。当反应温度升高,转化率逐渐上升并在温度达到 423 K 后趋于完全转化随后保持不变,而  $\gamma$ -戊内酯的选择性则随着温度的升高在高温区迅速降低。选择性的这种变化主要是由于随着温度的升高, $\gamma$ -戊内酯逐渐开始加氢生成副产物 2-甲基四氢咪喃、戊醇、戊酸和戊酸酯等。综上所述,最优的反应条件应为:反应温度为 423 K 和反应时间为 2 h,此反应条件下的原料转化率达到 100%,主产物  $\gamma$ -戊内酯选择性达到 97.1%。

## 4 结论

对于乙酰丙酸加氢制备  $\gamma$ -戊内酯的反应,在镍、铜和钴 3 种金属中,钴负载的弱酸性载体上的催化活性最高,且当钴金属负载在不同酸性载体如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{H}-\beta$  上均能展现出催化活性,而在中性载体活性炭上钴金属无法展现其催化活性。当反应温度和反应时间增加时, $\gamma$ -戊内酯会发生深层加氢反应生成 2-甲基四氢咪喃和戊醇。最优条件为:反应时间为 2 h,反应温度为 423 K。此外,使用强酸性载体  $\text{H}-\beta$  时,由于强 Brønsted 酸性位点的存在, $\gamma$ -戊内酯更容易从另一条路线进一步加氢生成戊酸和戊酸酯而不是 2-甲基四氢咪喃和戊醇。不同酸性的载体对钴金属催化加氢制备  $\gamma$ -戊内酯的影响的研究结果对未来进行此类反应时的载体选择有一定的指导意义。

## 参考文献

- [1] Besson M, Gallezot P, Pinel C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 114(3): 1827-1870.
- [2] Girisuta B, Janssen L P B M, Heeres H J A. A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid [J]. *Green Chemistry*, 2006, 8(8): 701-709.
- [3] Alonso D M, Wettstein S G, Dumesic J A. Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(3): 584-595.
- [4] Upare P P, Lee J M, Dong W H, et al. Selective hydrogenation of le-

- valinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2011, 17(2):287-292.
- [5] Li W, Xie J H, Lin H, *et al.* Highly efficient hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone catalyzed by iridium pincer complexes[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(9):2388-2390.
- [6] Luo W, Deka U, Beale A M, *et al.* Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: Influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 301(5):175-186.
- [7] Touchy A S, Siddiki S M A H, Kon K, *et al.* Heterogeneous Pt Catalysts for Reductive Amination of Levulinic Acid to Pyrrolidones[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 2014(9):3045-3050.
- [8] Tan J, Cui J, Ding G, *et al.* Efficient aqueous hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over a highly active and stable ruthenium catalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(5):1469-1475.
- [9] Mamun O, Walker E, Faheem M, *et al.* Theoretical investigation of the hydrodeoxygenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over Ru(0001)[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(1):215-228.
- [10] Kai Y, Lafleur T, Wu G, *et al.* Highly selective production of value-added  $\gamma$ -valerolactone from biomass-derived levulinic acid using the robust Pd nanoparticles[J]. *Applied Catalysis A General*, 2013, 468:52-58.
- [11] Huacong Z, Jinliang S, Honglei F, *et al.* Cobalt catalysts: Very efficient for hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate to  $\gamma$ -valerolactone under mild conditions[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(8):3870-3875.
- [12] Mai E F, Machado M A, Davies T E, *et al.* Molybdenum carbide nanoparticles within carbon nanotubes as superior catalysts for  $\gamma$ -valerolactone production via levulinic acid hydrogenation[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(9):4092-4097.
- [13] Mohan V, Venkateshwarlu V, Pramod C V, *et al.* Vapour phase hydrocyclisation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over supported Ni catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(5):1253-1259.
- [14] Gustavo M, Burtoloso A C B. Conversion of levulinic acid into  $\gamma$ -valerolactone using  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ : Mimicking a biorefinery setting by exploiting crude liquors from biomass acid hydrolysis[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(75):14199-14202.
- [15] Jones D R, Iqbal S, Ishikawa S, *et al.* The conversion of levulinic acid into  $\gamma$ -valerolactone using Cu-ZrO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(15):6022-6030.
- [16] Xu Q, Li X L, Pan T, *et al.* Supported copper catalysts for highly efficient hydrogenation of biomass-derived levulinic acid and  $\gamma$ -valerolactone[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(5):1287-1294.
- [17] Kondeboina M, Enumula S S, Gurram V R B, *et al.* Selective hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate to  $\gamma$ -valerolactone over supported Co catalysts in continuous process at atmospheric pressure[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 61:227-235.
- [18] Ishikawa S, Jones D R, Iqbal S, *et al.* Identification of the catalytically active component of Cu-Zr-O catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(1):225-236.
- [19] Kumar V V, Naresh G, Sudhakar M, *et al.* Role of Brønsted and Lewis acid sites on Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid: Kinetic and mechanistic study[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 505:217-223.
- [20] Putrakumar B, Nagaraju N, Kumar V P, *et al.* Hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over copper catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Catalysis Today*, 2015, 250:209-217.
- [21] Mohan V, Raghavendra C, Pramod C V, *et al.* Ni/H-ZSM-5 as a promising catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid at atmospheric pressure[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(19):9660-9668. ■

(上接第 152 页)

- [13] Gao X, Wang F, Li H, *et al.* Heat-integrated reactive distillation process for TAME synthesis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 132:468-478.
- [14] Hu S, Zhang B J, Hou X Q, *et al.* Design and simulation of an entrainer-enhanced ethyl acetate reactive distillation process[J]. *Chemical Engineering & Processing Process Intensification*, 2011, 50(11-12):1252-1265.
- [15] Huang Z X, Lin Y X, *et al.* Optimization and control of a reactive distillation process for the synthesis of dimethyl carbonate[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, 25(8):1079-1090.
- [16] Lv B, Liu G, Dong X, *et al.* Novel reactive distillation-pervaporation coupled process for ethyl acetate production with water removal from reboiler and acetic acid recycle[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(23):8079-8086.
- [17] Ando T, Clark J H, Cork D G, *et al.* Surface analysis of MF-aluminas and related supported reagents by scanning electron microscopy[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1986, 59(10):3281-3282.
- [18] 朱建华, 须沁华. KF 负载制备固体强碱的研究[J]. *化学学报*, 1997, 55(5):474-479.
- [19] Ando T, Brown S J, Clark J H, *et al.* ChemInform abstract: Alumina-supported fluoride reagents for organic synthesis: Optimisation of reagent preparation and elucidation of the active species[J]. *Chemischer Informationsdienst*, 1986, 17(48):1133-1139. ■