

# 生物基 2,3-丁二醇选择性脱氢制备 3-羟基丁酮反应工艺研究

周峰<sup>1</sup>, 马会霞<sup>1\*</sup>, 欧阳素芳<sup>2</sup>, 张淑梅<sup>1</sup>, 姜睿<sup>1</sup>, 乔凯<sup>1</sup>

(1. 中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁 大连 116045;

2. 中国石油化工股份有限公司, 北京 100728)

**摘要:**采用自主知识产权并已工业化的铜基脱氢催化剂研究了 2,3-丁二醇(BDO)选择性脱氢生产 3-羟基丁酮(3H2B)反应工艺,分别考察了温度、空速、氢醇摩尔比等条件对反应的影响。结果表明,在临氢工况下,反应压力为常压~0.2 MPa,温度为 250~270℃,氢醇摩尔比为 3:1, LHSV 在 2.0~9.0 h<sup>-1</sup>时,2,3-丁二醇转化率≥56%,3H2B 选择性≥97%;在非临氢工况下,反应压力为常压~0.2 MPa,温度为 250~270℃, LHSV 在 2.0~5.0 h<sup>-1</sup>时,BDO 转化率≥60%,3H2B 选择性≥96.0%。催化剂经 1 600 h 稳定性实验后,催化性能保持稳定,BDO 转化率≥65%,3H2B 选择性≥96%。

**关键词:**2,3-丁二醇;生物基;选择性脱氢;3-羟基丁酮;乙偶姻

**中图分类号:**TQ426.94

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2022)07-0110-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.022

## Study on selective dehydrogenation of bio-based 2,3-butanediol to 3-hydroxybutanone

ZHOU Feng<sup>1</sup>, MA Hui-xia<sup>1\*</sup>, OUYANG Su-fang<sup>2</sup>, ZHANG Shu-mei<sup>1</sup>, JIANG Rui<sup>1</sup>, QIAO Kai<sup>1</sup>

(1. Sinopec Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Dalian 116045, China;

2. China Petroleum & Chemical Corporation, Beijing 100728, China)

**Abstract:** A commercial copper-based dehydrogenation catalyst with independent intellectual property rights is used to study the selective dehydrogenation of 2,3-butanediol (BDO) to produce 3-hydroxybutanone (3H2B). The effects of temperature, space velocity and the molar ratio of hydrogen to BDO respectively on the reaction are investigated. The results show that the conversion rate of BDO is not less than 56% and the selectivity of 3H2B is not less than 97% when the reaction is performed under the condition of hydrogen exposure, the pressure is 0.2 MPa, the temperature is 250–270℃, the molar ratio of H<sub>2</sub> to BDO is 3:1, and LHSV is 2.0–9.0 h<sup>-1</sup>. The conversion rate of BDO is not less than 60% and the selectivity of 3H2B is not less than 96.0% when the reaction is performed under the condition of without hydrogen exposure, the pressure is 0.2 MPa, the temperature is 250–270℃, and LHSV is 2.0–5.0 h<sup>-1</sup>. After experiencing 1 600 hours of stability test, the catalytic performance of the catalyst remains stable, the BDO conversion rate is not less than 65%, and the 3H2B selectivity is not less than 96%.

**Key words:** 2,3-butanediol; bio-based; selective dehydrogenation; 3-hydroxybutanone; acetoin

随着“双碳”战略目标的不断推进,由生物质资源为原料生产生物基化学品成为一条有效减碳途径,其中生物基平台化合物更是受到广泛关注<sup>[1-2]</sup>。生物基 2,3-丁二醇(BDO)是以廉价农副产品为原料经微生物发酵制备的一种生物基化学品,是一种潜在的平台化合物,可作为生物基液体燃料,也可作为化工原料生产一系列衍生生物基化学品,主要应用于化工、食品、燃料及航空航天等领域。如 BDO 催化脱水可用于生产生物基 1,3-丁二烯,进而合成生物基橡胶或聚酯,或替代传统石油路线生产的碳四烃,用以生产生物基甲乙酮<sup>[3]</sup>。但是,目前传统路线的甲乙酮或丁二烯的价格不足 BDO 原料的 1/5,因此,以 BDO 为原料生产生物基甲乙酮或丁二

烯,仅具有环境效益,不具备经济效益,导致下游产品对国内 BDO 的大宗市场消费拉动乏力。

以 BDO 为原料选择性脱氢生产 3-羟基丁酮是目前唯一一条兼具环境效益和经济效益的下游利用路线。3-羟基丁酮是 3-羟基-2-丁酮(3H2B)的简称,又名乙偶姻,自然存在于玉米、葡萄、可可、香蕉、苹果、干酪、肉类等食品中,由于其具有令人愉悦的奶油香味,可用于奶油、乳品、酸奶和草莓型等香料的生产,是我国标准 GB 2760—2014 允许使用的食品香料<sup>[4]</sup>;也可用作合成青霉素等药物的中间体,被美国能源部列为 30 种优先开发利用的平台化合物之一,具有广泛用途和重要价值。

3-羟基丁酮的生产工艺主要分为生物法和化

收稿日期:2022-03-07;修回日期:2022-05-07

基金项目:国家自然科学基金项目(22078311)

作者简介:周峰(1982-),男,博士,高级工程师,研究方向为生物质资源化利用,zhoufeng.fshy@sinopec.com;马会霞(1987-),女,硕士,副研究员,研究方向为生物质资源化利用,通讯联系人,mahuixia.fshy@sinopec.com。

学法。生物法主要分为微生物发酵工艺和酶转化工艺,目前尚不具备工业大规模生产<sup>[5-6]</sup>。化学法主要有2,3-丁二酮部分加氢工艺<sup>[7-8]</sup>、乙酰酮卤化水解工艺<sup>[9-10]</sup>、2,3-丁二醇部分氧化工艺<sup>[11-12]</sup>和乙醛缩合工艺<sup>[13]</sup>。其中,乙醛缩合工艺是目前国内食品添加剂级3-羟基丁酮的主流生产工艺,该工艺为间歇操作,所用催化剂为噻唑盐,在实际反应温度下为液体,较难与产品完全分离,使得3-羟基丁酮产品不可避免含硫、含氮。以生物基2,3-丁二醇为原料选择性脱氢生产乙偶姻,产品不含硫和氮,而且属于生物基来源,更适宜作为食品添加剂。

目前,对于2,3-丁二醇选择性脱氢生产3-羟基丁酮的反应研究较少,多停留在实验室阶段,主要关注催化剂开发。冯涛等<sup>[14]</sup>制备了CuO/凹凸棒土负载型催化剂,2,3-丁二醇转化率为95.2%,3-羟基丁酮选择性为66.8%;倪萍<sup>[15]</sup>制备了系列Cu基催化剂,考察对2,3-丁二醇选择性脱氢的催化性能,其中,以Cu-MCM-41为催化剂时,2,3-丁二醇转化率为53.0%,3-羟基丁酮选择性为98.9%,Zhang等<sup>[16]</sup>制备了Li-CuZnAl催化剂,2,3-丁二醇转化率为72.4%,3-羟基丁酮选择性为95.9%。

笔者采用自主知识产权的工业化脱氢剂对2,3-丁二醇选择性脱氢反应进行工艺研究<sup>[17]</sup>,考察了反应温度、液时空速、原料含水量等对反应的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

市售生物法合成2,3-丁二醇,产品纯度 $\geq 98\%$ 。所用2,3-丁二醇原料组成如表1所示。

表1 2,3-丁二醇原料的组成

组成	2,3-丁二酮	3-羟基丁酮	2,3-丁二醇	水
质量分数/%	—	0.1	98.5	1.4

### 1.2 选择性脱氢催化剂

2,3-丁二醇脱氢所用催化剂为抚顺石油化工研究院自主开发的脱氢催化剂,该催化剂由共沉淀法制成,是以氧化铝粘接成型,改性剂改性的新型还原铜催化剂,外形为 $\Phi 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的圆柱体。

### 1.3 反应评价条件

2,3-丁二醇选择性脱氢反应在内径为20 mm、长度为500 mm的微型固定床反应装置上进行,反应器内有100~150 mm的恒温区,反应器中间置热电偶套管,由电加热炉供热。催化剂使用前以 $\text{H}_2$

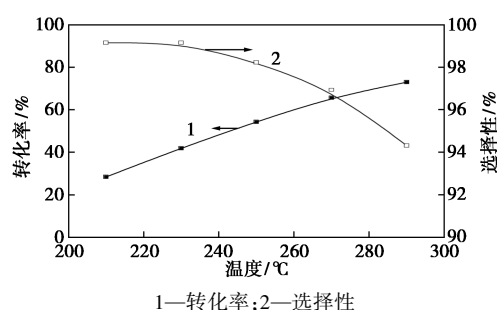
体积分数为10%~20%的 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 混合气进行还原,还原温度为250~300℃。还原产物经冷凝分离器分离,尾气计量后放空。催化剂还原完成后,在 $\text{N}_2$ 氛围下将床层温度调至反应温度,原料经计量后气化进入反应器,与催化剂床层接触后发生选择性脱氢反应,反应器出口物流经冷凝后分离,液相为脱氢产品,气相经尾气排空。液相产物由Agilent 7890A气相色谱仪进行分析,采用INNOWax毛细管柱(30 m),FID检测器,参照QB/T 4234—2011《3-羟基-2-丁酮(乙偶姻)》标准按面积归一法计算原料转化率和产品选择性。

## 2 结果与讨论

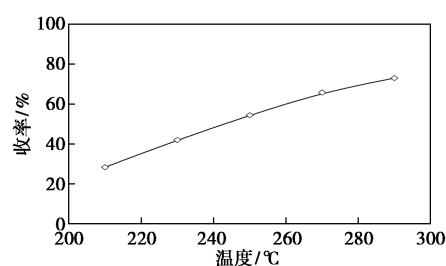
### 2.1 临氢条件下2,3-丁二醇脱氢反应规律

#### 2.1.1 反应温度对选择性脱氢的影响

反应温度对2,3-丁二醇脱氢反应的影响如图1所示。由图1(a)中可以看出,提高反应温度,2,3-丁二醇转化率有明显的提高,而3-羟基丁酮的选择性则有所下降。由图1(b)中可以看出,3-羟基丁酮单程收率在210~290℃的范围内单调增加。维持3-羟基丁酮的选择性大于96%,因此,适宜的反应温度为250~270℃。



(a) 转化率和选择性随反应温度的变化



(b) 3-羟基丁酮收率随反应温度的变化

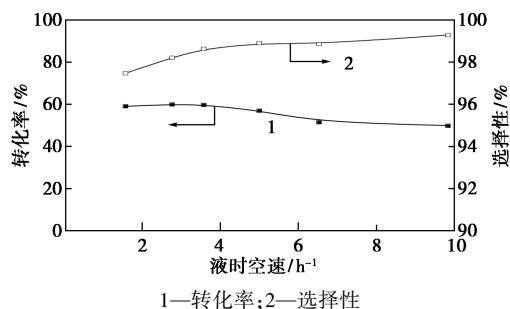
注:反应条件:反应压力为0.2 MPa, LHSV=8.7, 氢醇摩尔比为3。

图1 反应温度对2,3-丁二醇脱氢反应的影响

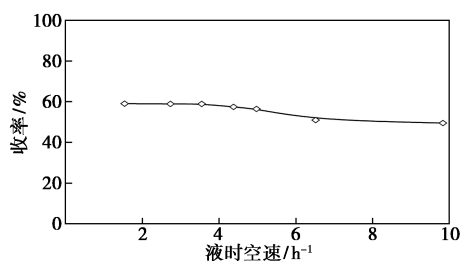
#### 2.1.2 空速的影响

空速对2,3-丁二醇脱氢反应的影响如图2所示。由图2(a)中可以看出,空速由 $1\text{ h}^{-1}$ 增加到

10 h<sup>-1</sup>, 2,3-丁二醇转化率由 60% 下降到 50%, 而 3-羟基丁酮的选择性由 97.5% 升高到 99.3%。由图 2(b) 中可以看出, 3-羟基丁酮单程收率在 1~10 h<sup>-1</sup> 的空速范围内单调降低, 由 59.0% 减低至 49.5%。因此, 适宜的空速为 2~9 h<sup>-1</sup>。



(a) 转化率和选择性随空速的变化情况



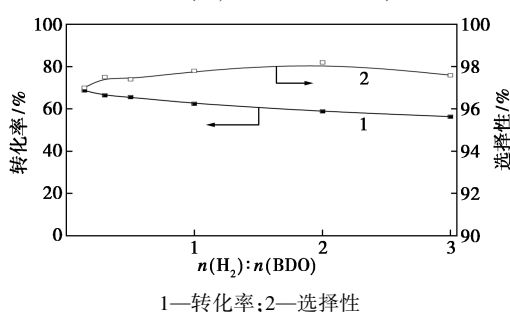
(b) 3-羟基丁酮收率随空速的变化情况

注: 反应条件: 反应温度为 250℃, 反应压力为 0.2 MPa, 氢醇摩尔比为 3。

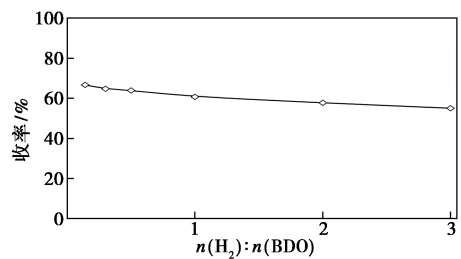
图 2 空速对 2,3-丁二醇脱氢反应的影响

### 2.1.3 氢醇摩尔比的影响

氢醇摩尔比对 2,3-丁二醇脱氢反应的影响如图 3 所示。由图 3(a) 中可以看出, 氢醇摩尔比由



(a) 转化率和选择性随氢醇摩尔比的变化情况



(b) 3-羟基丁酮收率随氢醇比的变化

注: 反应条件: 反应温度为 250℃、反应压力为 0.2 MPa, LHSV=8.7。

图 3 氢醇比对 2,3-丁二醇脱氢反应的影响

0.14 增加到 3, 2,3-丁二醇转化率由 68.8% 下降到 56.4%, 而 3-羟基丁酮的选择性由 96.9% 升高到 98.6%。由图 3(b) 中可以看出, 氢醇摩尔比由 0.14 增加到 3 时, 3-羟基丁酮单程收率由 66.7% 降低到 55.0%。

综上所述, 在临氢条件下, 较适宜的反应条件为: 压力为常压~0.2 MPa、温度为 250~270℃、H<sub>2</sub>/醇摩尔比为 3:1、LHSV 为 2.0~9.0 h<sup>-1</sup>。在上述反应条件下, 2,3-丁二醇转化率为 56%~60%, 3-羟基丁酮选择性>97%。

## 2.2 非临氢条件下 2,3-丁二醇脱氢反应规律研究

### 2.2.1 非临氢条件下反应条件考察

在非临氢条件下, 2,3-丁二醇直接脱氢反应评价结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出, 在相同的反应温度和空速下, 氢醇摩尔比由 3 降低到 0, 2,3-丁二醇转化率由 58.4% 提高到 62.5%, 而 3-羟基丁酮选择性仅由 98.4% 降低到 96.9%, 3-羟基丁酮收率由 57.5% 提高到 60.5%。因此, 在实际生产过程中, 可采用非临氢反应工艺, 以降低过程的生产成本。

表 2 非临氢条件下 2,3-丁二醇脱氢反应评价结果

序号	反应条件 <sup>①</sup>			反应结果		
	温度/ ℃	LHSV/ h <sup>-1</sup>	氢醇 摩尔比	转化率/ %	选择性/ %	收率/ %
1	250	1.50	0	71.6	95.8	68.6
2	250	1.75	0	71.8	95.9	68.8
3	250	2.90	0	70.5	96.1	67.8
4	270	2.90	0	78.8	93.9	74.0
5	250	4.60	0	62.5	96.9	60.5
6	250	4.60	3	58.4	98.4	57.5

注: ①反应压力 0.2 MPa。

2,3-丁二醇直接脱氢工艺的适宜反应条件为: 压力为常压~0.2 MPa、温度为 250~270℃、LHSV 为 2.0~5.0 h<sup>-1</sup>。在上述反应条件下, 2,3-丁二醇转化率>60%, 3-羟基丁酮选择性≥96.0%。

### 2.2.2 原料中水质量分数的影响

原料含水质量分数对 2,3-丁二醇直接脱氢反应的影响如表 3 所示。所用市售 2,3-丁二醇原料自身含水质量分数为 1.4%, 将 2,3-丁二醇原料含水量补至 8.3%。由表 3 中可以看出, 原料含水质量分数对 2,3-丁二醇脱氢反应的影响不明显。仅从反应工段来考虑, 无需对原料进行脱水处理。但从

分离工段来考虑,原料中水质量分数增加会导致后续分离成本增加。

表3 原料水质量分数对2,3-丁二醇脱氢反应的影响

序号	反应条件 <sup>①</sup>			反应结果		
	水质量分数/%	温度/℃	LHSV <sup>②</sup> /h <sup>-1</sup>	转化率/%	选择性/%	收率/%
1	1.4	250	4.6	62.5	96.9	60.5
2	8.3	250	4.6	62.6	97.3	60.8

注:①反应压力0.2 MPa;②2,3-丁二醇的空速。

### 2.3 脱氢反应工艺优化

2,3-丁二醇脱氢制备3-羟基丁酮的反应工段几种工况如表4所示。

表4 脱氢工艺操作工况

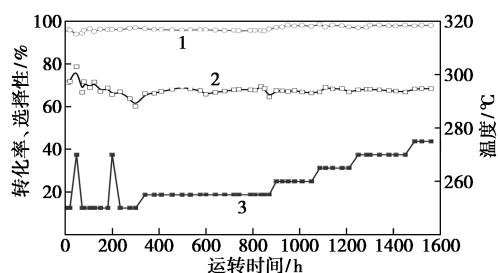
工况	催化剂还原条件	反应氛围	2,3-丁二醇转化率/%	3-羟基丁酮选择性/%
1	氢气还原	临氢反应	62.5	97.5
2	氢气还原	非临氢反应	65.0	96.0

工况1适合于氢气资源供应非常充足条件下选用,催化剂采用常规的氢气还原方法,反应在临氢条件下操作。在该工况下,2,3-丁二醇转化率不低于62.5%,3-羟基丁酮选择性不低于97.5%。

工况2为本研究中优选的反应操作工况,仅需在催化剂还原过程中使用氢气,可使用管网氢气,也可采用气瓶氢气对催化剂进行还原。反应在非临氢条件下操作,反应过程不耗氢。在该工况下,2,3-丁二醇转化率不低于65%,3-羟基丁酮选择性不低于96%。

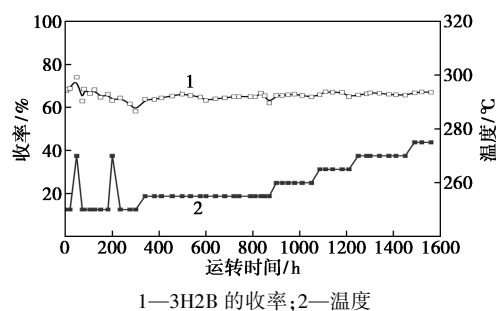
### 2.4 催化剂稳定性评价

催化剂的稳定性评价结果如图4所示。催化剂采用常规氢气还原方法,反应过程采用非临氢操作(工况2)。由图4中可以看出,本研究中所用的脱氢催化剂在接近1600 h的评价时间内,保持了优越的稳定性。在温度250~275℃、压力为常压~0.2 MPa、



1—3H2B的选择性;2—BDO的转化率;3—温度

(a) 转化率和选择性随反应时间的变化情况



1—3H2B的收率;2—温度

(b) 3-羟基丁酮收率随反应时间的变化情况

注:反应条件:反应温度为250~275℃、常压~0.2 MPa,LHSV为2~5 h<sup>-1</sup>。

图4 催化剂的稳定性评价

LHSV为2~5 h<sup>-1</sup>的反应条件下,2,3-丁二醇转化率不低于65%,3-羟基丁酮选择性不低于96%,3-羟基丁酮单程收率不低于60%。

## 3 结论

(1) 临氢工况下,BDO脱氢的较佳反应工艺条件为:反应温度为250~270℃、反应压力为常压力~0.2 MPa、H<sub>2</sub>/醇摩尔比为3:1、LHSV为2~9 h<sup>-1</sup>,在此条件范围内,BDO转化率≥56%,3H2B选择性≥97%。

(2) 非临氢工况下,BDO脱氢的较佳反应工艺条件为:反应温度为250~270℃、反应压力为常压~0.2 MPa、LHSV为2~5 h<sup>-1</sup>,在此条件范围内,BDO转化率≥60%,3H2B选择性≥96%;

(3) 在非临氢工况下,催化剂经过1600 h稳定性评价,BDO转化率≥65%,3H2B选择性≥96%,3H2B单程收率≥60%。

(4) 原料含水量对选择性脱氢反应无影响,但会影响后续分离能耗。

## 参考文献

- [1] Azadi P, Carrasquilloflores R, Pagántorres Y J, et al. Catalytic conversion of biomass using solvents derived from lignin [J]. Green Chem, 2012, 14(6): 1573-1576.
- [2] Liu Hui, Cheng Tao, Xian Mo, et al. Fatty acid from the renewable sources: A promising feedstock for the production of biofuels and biobased chemicals [J]. Biotechnol Adv, 2014, 32(2): 382-389.
- [3] Song D. Kinetic model development for dehydration of 2, 3-butanediol to 1,3-butadiene and methyl ethyl ketone over an amorphous calcium phosphate catalyst [J]. Ind Eng Chem Res, 2016, 55(45): 11664-11671.
- [4] GB 2760—2014, 食品安全国家标准, 食品添加剂使用标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014-12-04.

(下转第119页)

- International Edition, 2020, 59(44): 19503–19509.
- [10] Wu P, Cao Y, Zhao L, *et al.* Formation of PdO on Au-Pd bimetallic catalysts and the effect on benzyl alcohol oxidation [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 375: 32–43.
- [11] 畅通, 马瑞婧, 宋昌. 载体对 Au/BN 催化剂苯甲醇选择性氧化性能的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2022, 50(1): 109–113.
- [12] JamJam N M, Yap Y H T, Muhamad E N, *et al.* Free solvent oxidation of molecular benzyl alcohol by newly synthesized AuPd/titania catalysts [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2019, 107: 107471–107478.
- [13] Cánepa A L, Elías V R, Vaschetti V M, *et al.* Selective oxidation of benzyl alcohol through eco-friendly processes using mesoporous V-MCM-41, Fe-MCM-41 and Co-MCM-41 materials [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 545: 72–78.
- [14] Liu J, Zou S, Wu J, *et al.* Green catalytic oxidation of benzyl alcohol over Pt/ZnO in base-free aqueous medium at room temperature [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(6): 1081–1089.
- [15] Marelli M, Jouve A, Villa A, *et al.* Hybrid Au/CuO nanoparticles: Effect of structural features for selective benzyl alcohol oxidation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(5): 2864–2871.
- [16] Wang Z, Song Y, Zou J, *et al.* The cooperation effect in the Au-Pd/LDH for promoting photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(1): 268–275.
- [17] Huang Y, Yang R, Anandhababu G, *et al.* Cobalt/iron (oxides) heterostructures for efficient oxygen evolution and benzyl alcohol oxidation reactions [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(8): 1854–1860.
- [18] Yuan M, Tian F, Li G, *et al.* Fe(III)-modified BiOBr architectures for improved photocatalytic benzyl alcohol oxidation and organic pollutants degradation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(20): 5935–5943.
- [19] Choudhary V R, Chaudhari P A, Narkhede V S. Solvent-free liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by molecular oxygen using non-noble transition metal containing hydrotalcite-like solid catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2003, 4(4): 171–175.
- [20] 杜建亮, 刘丹, 桂建舟, 等. Cu/SBA-15 催化苯甲醇氧化制苯甲醛 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2006, 19(1): 16–19.
- [21] 徐杰, 周慧, 宋广亮, 等. Cu/TS-1 催化苯甲醇选择性氧化制苯甲醛 [J]. *应用化工*, 2018, 47(7): 1331–1335.
- [22] 贾丽华, 张森, 宋贺, 等. 铁改性 HMS 催化氧化苯甲醇合成苯甲醛 [J]. *化工学报*, 2009, 9(9): 2210–2210.
- [23] 孙琪, 吕丹阳. 溶液燃烧法制备  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$  及其催化苯甲醇制苯甲醛 [J]. *辽宁师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 43(1): 62–68.
- [24] 汤清虎, 黄晓娜, 赵培正. 铅锰复合氧化物催化苯甲醇液相氧化制苯甲醛 [J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 48(6): 50–56.
- [25] 刘钢, 张秀艳, 徐跃, 等. 纳米孔炭负载  $\text{MnO}_x$  催化剂上苯甲醇氧化反应性能 [J]. *催化学报*, 2010, 31(8): 1025–1030.
- [26] Ma C Y, Mu Z, Li J J, *et al.* Mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and Au/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalysts for low-temperature oxidation of trace ethylene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(8): 2608–2613.
- [27] 王俊生, 王保峰, 曹杰, 等.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  修饰  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的制备及电化学性能研究 [J]. *电源技术*, 2015, 39(11): 2362–2364.
- [28] 孙静, 董一霖, 李法齐, 等.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  改性 USY 分子筛吸附和催化氧化甲苯特性研究 [J]. *化工学报*, 2021, 72(6): 3306–3315.
- [29] Liu W, Liu R, Zhang H, *et al.* Fabrication of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanospheres and their catalytic performances for toluene oxidation; The distinct effects of morphology and oxygen species [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 597: 117539–117547. ■
- (上接第 113 页)
- [5] Duan H, Sun D, Yamada Y, *et al.* Dehydration of 2, 3-butanediol into 3-buten-2-ol catalyzed by  $\text{ZrO}_2$  [J]. *Catal Commun*, 2014, 48: 1–4.
- [6] Zhang L, Singh R, Sivakumar D, *et al.* Artificial synthetic pathway for acetoin, 2, 3-butanediol, and 2-butanol production from ethanol using cell free multi-enzyme catalysis [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(1): 230–242.
- [7] Faveri D D, Torre P, Molinari F, *et al.* Carbon material balances and bioenergetics of 2, 3-butanediol bio-oxidation by *Acetobacter Hansenii* [J]. *Enzyme Microb Technol*, 2003, 33(5): 708–719.
- [8] Romano A, Gandolf R, Nitti P. Acetic acid bacteria as enantioselective biocatalysts [J]. *J Mol Catal B*, 2002, 17(6): 235–240.
- [9] Xiao Z, Xu P. Acetoin metabolism in bacteria [J]. *Critical Reviews in Microbiology*, 2007, 33(2): 127–140.
- [10] Gu Y, Duan X, Yang L, *et al.* Direct C—H cyanoalkylation of heteroaromatic n-oxides and quinones via C—C bond cleavage of cyclobutanone oximes [J]. *Org Lett*, 2017, 19(21): 5908–5911.
- [11] Jónsdóttir R, Ólafsdóttir G, Chanie E, *et al.* Volatile compounds suitable for rapid detection as quality indicators of cold smoked salmon (*salmo salar*) [J]. *Food Chemistry*, 2008, 19(1): 184–195.
- [12] David C, Robacker CR, He X. Volatiles production and attractiveness to the mexican fruit fly *Openterobacter agglomerans* isolated from apple maggot and mexican fruit flies [J]. *Journal of Chemical Ecology*, 2004, 30(7): 1329–1347.
- [13] 王之建, 贾卫民, 李喜彦. 乙醛催化制备乙偶姻 [C]. 2004 年中国香料香精学术研讨会论文集, 2004: 157–159.
- [14] 冯涛, 姜霆, 黄娣, 等. CuO/凹凸棒土负载型催化剂的合成及其催化 2,3-丁二醇的脱氢反应 [J]. 2017, 46(8): 979–984.
- [15] 倪萍. 2,3-丁二醇选择性脱氢高效 Cu 基催化剂研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2019.
- [16] Zhang B, Zhou F, Ma H, *et al.* Dehydrogenation of 2, 3-butanediol to 3-hydroxybutanone over CuZnAl catalysts: Effect of lithium cation as promoter [J]. *Topics in Catalysis*, 2020, 63: 866–874.
- [17] 苏杰, 乔凯, 周峰, 等. 一种仲丁醇脱氢催化剂及其制备方法: CN105709752 [P]. 2018-06-19. ■