

3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌的加氢反应研究

赵久斌¹, 兰 鲲^{1*}, 王 贺¹, 孙 京¹, 王景芸²

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001;
2. 沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:采用固定床和高压反应釜两种不同的方式对3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌加氢生成3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯二酚的反应进行了研究。经过优化,得到两种方法进行加氢反应的最佳条件,反应釜的最佳条件为:以Pd/Al₂O₃为催化剂,温度100℃、氢气压力1.5 MPa、催化剂用量为质量分数4%(以原料质量计)。在此条件下,以二氯甲烷为溶剂,3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌的单程转化率能够达到100%,3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯二酚的选择性高达96.6%。固定床反应器的最佳反应条件为:以Pd/Al₂O₃为催化剂,温度85℃、氢气压力1.5 MPa、质量空速1.6 h⁻¹、氢油比为90。在最优条件下,以二氯甲烷为溶剂,3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌的单程转化率可以达到100%,3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯二酚的选择性可以达到99.2%。并且Pd/Al₂O₃催化剂在固定床反应器中连续反应80 h仍具有较高的活性和选择性。

关键词:3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌; Pd/Al₂O₃; 催化加氢; 固定床反应器; 选择性

中图分类号: TQ243.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)06-0131-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.06.023

Study on hydrogenation of 3,3',5,5'-tetratertbutyl-4,4'-diphenoquinone

ZHAO Jiu-bin¹, LAN Kun^{1*}, WANG He¹, SUN Jing¹, WANG Jing-yun²

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China;

2. College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: The hydrogenation of 3,3',5,5'-tetratertbutyl-4,4'-diphenoquinone to 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-4,4'-biphenol is studied in fixed-bed reactor and high-pressure reactor, respectively. Through continuous optimization, the optimal conditions for hydrogenation reaction are obtained for two reactors respectively. The optimal conditions for the high-pressure reactor are as follows: self-made Pd/Al₂O₃ is served as catalyst, temperature is 100℃, hydrogen pressure is 1.5 MPa, the dosage of catalyst is 4 wt% that of raw material. Under these conditions while using dichloromethane as solvent, the single-pass conversion rate of 3,3',5,5'-tetratertbutyl-4,4'-diphenoquinone reaches 100% and the selectivity of 3,3',5,5'-tetratertbutyl-4,4'-biphenol is as high as 96.6%. The optimal reaction conditions for the fixed-bed reactor are as follows: Pd/Al₂O₃ as catalyst, temperature at 85℃, hydrogen pressure at 1.5 MPa, mass space velocity is 1.6 h⁻¹, and hydrogen-oil ratio is 90. Under these conditions with dichloromethane as solvent, the single-pass conversion rate of 3,3',5,5'-tetratertbutyl-4,4'-diphenoquinone reaches 100%, and the selectivity of 3,3',5,5'-tetratertbutyl-4,4'-biphenol reaches 99.2%. In addition, Pd/Al₂O₃ catalyst still remains high activity and selectivity after it has experienced 80 h of continuous reaction in the fixed-bed reactor.

Key words: 3,3',5,5'-tetratertbutyl-4,4'-diphenoquinone; Pd/Al₂O₃; catalytic hydrogenation; fixed bed reactor; selectivity

4,4'-联苯二酚是一种重要的有机中间体,在医学、农药、高分子材料和橡胶等领域被广泛应用^[1-3]。此外,在合成高聚物方面,由于4,4'-联苯二酚的耐热性极佳,使得它成为聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚砜及环氧树脂等的理想改性单体^[4-6]。随着科技的不断进步和各行业对高性能材料的需求增加,对具有优异性能的工程塑料、复合材料以及液晶聚合物的需求上升,这将直接推动4,4'-联苯二酚的市场需求增加^[7-8]。

目前,国内文献报道4,4'-联苯二酚的合成路线主要有以下几种:联苯磺化碱熔法、重氮化法、2,6-二叔丁基苯酚氧化偶联法、电化学合成法、卤代联苯水解法、生物催化法等^[9-11]。其中2,6-二叔丁基苯酚氧化偶联法是目前国际上报道的合成聚合级4,4'-联苯二酚的唯一方法,而4,4'-联苯二酚又是制备热致性芳香族液晶聚合物(TLCP)最主要的商业化单体之一,所以在当前国内液晶材料市场需求越来越大的背景下,2,6-二叔丁基苯酚氧化偶联

收稿日期:2024-09-04;修回日期:2025-04-03

基金项目:辽宁省教育厅项目(LJKZ0375)

作者简介:赵久斌(1998-),男,硕士生,从事有机合成方面的研究,17640622493@163.com;兰鲲(1974-),男,博士,主要从事催化剂的制备和精细有机化学品的绿色合成,通讯联系人,lankun103219@sina.com。

法就显得尤为重要。该方法以 2,6-二叔丁基苯酚为原料,以 O_2 或空气为氧化剂,使用 Cu 配合物或碱为催化剂,以混合酚或芳烃类化合物为溶剂,在压力 ≤ 1 MPa、温度 180~200℃ 下于反应釜中进行反应,反应过程首先得到 3,3',5,5'-四烷基-4,4'-联苯醌,继续加氢得到 3,3',5,5'-四烷基-4,4'-联苯二酚,进一步脱烷基化可顺利得到 4,4'-联苯二酚^[12-13]。在该方法中,最终产物 4,4'-联苯二酚由 3,3',5,5'-四烷基-4,4'-联苯二酚脱烷基化得到,在工业上 3,3',5,5'-四烷基-4,4'-联苯二酚主要由 3,3',5,5'-四烷基-4,4'-二苯醌加氢还原生成^[14-15]。本文分别研究了固定床和高压反应釜两种方式将 3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌还原成 3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯二酚^[16-19]。通过对反应釜加氢的反应温度、氢气压力、催化剂用量等影响因素的研究,筛选出反应釜催化加氢的最优条件,并对 Pd/Al₂O₃ 催化剂在反应釜中的重复使用次数进行了初步测试。相比于釜式反应,固定床可以连续进行反应,并且容易操作,设备和催化剂的损耗更小,更适合进行大规模生产^[20-23]。通过对固定床加氢反应的温度、压力、质量空速、氢油比等条件进行分析研究,得到固定床反应器催化加氢的最优条件,同时也对催化剂 Pd/Al₂O₃ 在固定床反应器中的稳定性进行了探究^[24-27]。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂

2,6-二叔丁基苯酚,纯度 99%,毕得医药生产;Cu(TMEDA) 催化剂,纯度 98%,乐研生产;Pd/Al₂O₃ 催化剂,Pd 质量分数为 0.273%,中石化大连石油化工研究院生产;二氯甲烷,分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产。

1.1.2 仪器

YZPR-100 高压反应釜,上海岩征实验仪器有限公司生产;KMFBR-G4L2-P1-500 固定床,科幕仪器公司生产(设计压力为 10 MPa,主体材质为不锈钢,反应管内径为 10 mm、长度为 420 mm);SHIMADZU LC-20A 高效液相色谱仪,苏州岛津仪器有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 原料 3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌的制备

3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌由 2,6-二

叔丁基苯酚在 Cu(TMEDA) 催化剂作用下进行氧化偶联生成。首先,在三口烧瓶中加入 2,6-二叔丁基苯酚和一定量的 Cu(TMEDA) 催化剂,加入二氯甲烷搅拌溶解,再由空气泵向溶液中鼓泡,边通空气边搅拌,反应 12 h 后,加入适量水萃取 2 次,将有机相旋干,得到红色固体,收率和液相纯度均达到 95% 以上。

1.2.2 反应釜方法

在室温条件下,向高压反应釜中加入 5 g 的 3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌和一定量的 Pd/Al₂O₃ 催化剂,再加入 60 mL 二氯甲烷,通入一定压力的氢气,在所需的温度下反应 3 h。反应结束后,过滤出催化剂,将反应液旋蒸获得 3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯二酚。

1.2.3 固定床方法

在反应管中加入 5 g 的 Pd/Al₂O₃ 催化剂,并在反应管底端加入一定量的直径为 2.5 mm 的玻璃珠确保催化剂装填位置处于加热区,并在反应管两端加入适量 5~10 μm 的石英棉,防止反应管内物料沟流。设置好反应温度,通入氮气检查装置气密性,保持 30 min 压力无变化,排出氮气,通入氢气并设置好氢气流速,待反应器达到预定温度,将 3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌按照 1 g 原料、100 mL 二氯甲烷的比例配成反应液通过计量泵进入到预热箱,与氢气混合后进入反应器进行反应。

1.3 产品分析

产物的定性定量分析采用高效液相色谱仪,液相方法参数为:甲醇作为流动相,流速为 0.5 mL/min,波长为 254 nm,柱温箱温度为 30℃,结果采用面积归一化法进行处理。

2 结果与讨论

2.1 反应釜反应条件对加氢效果的影响

2.1.1 温度的影响

原料投料 5 g、氢气压力 1.5 MPa、催化剂用量为 0.2 g,考察不同温度下的反应结果,如表 1 所示。

表 1 不同反应温度对反应釜加氢效果的影响

温度/℃	选择性/%	转化率/%
40	75.4	88.3
70	95.5	100
100	96.6	100
130	96.6	100

由表 1 可以看出,温度对苯酚的选择性和苯醌

的转化率有较大影响。当温度为 40℃ 时,转化率仅有 88.3%;随着温度的升高,转化率也随之增大,当温度大于 70℃ 时,转化率达到 100%。这是因为温度升高可以提高反应速率,进而提高选择性和转化率。继续升高温度,选择性只是略微增加,当温度超过 100℃ 时,选择性不再升高,这是因为达到了反应极限。所以最优温度选择 100℃。

2.1.2 压力的影响

原料投料 5 g、催化剂用量为 0.2 g,在最优温度下,选取不同的氢气压力,反应结果如表 2 所示。

表 2 不同压力对反应釜加氢效果的影响

压力/MPa	选择性/%	转化率/%
1.0	95.6	100
1.5	96.6	100
2.0	96.6	100
2.5	96.6	100

由表 2 可知,当压力为 1 MPa 时,转化率就能达到 100%,而随着压力的升高,3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯二酚的选择性增大,当压力达到 1.5 MPa 时,选择性达到最高,继续增加压力选择性和转化率都保持不变。这是因为压力增加会促进加氢反应正向移动,从而提高转化率和选择性,而当压力增加到一定程度后反应达到平衡,使选择性趋于稳定。为了降低成本,选择 1.5 MPa 压力进行后续实验。

2.1.3 催化剂用量的影响

原料投料 5 g,在最优温度和最优压力下,研究了质量分数 2%、4%、10%、15% (以原料质量计,下同)催化剂对反应效果的影响,结果如表 3 所示。

表 3 不同催化剂用量对反应釜加氢效果的影响

催化剂用量/g	选择性/%	转化率/%
0.10	77.4	79.5
0.20	96.6	100
0.50	96.6	100
0.75	96.6	100

由表 3 可知,当催化剂用量增加时,会加快反应速率,同时提供更多的活性位点,使转化率和选择性增加,当催化剂用量为质量分数 4% 即 0.2 g 时,就可以完全催化该反应,此时选择性和转化率都达到了最高。因此,催化剂用量选择质量分数 4%。

2.1.4 催化剂使用寿命测试

为测试反应釜加氢的催化剂 Pd/Al₂O₃ 使用寿命,在温度 100℃、氢气压力 1.5 MPa、催化剂质量分

数 4% 条件下,反应结束后,将使用过的催化剂过滤回收,投入到下一次反应,以此循环,每次反应的产物采用液相色谱分析纯度,测试结果如表 4 所示。

表 4 催化剂使用次数对反应釜加氢效果的影响

使用次数	选择性/%	转化率/%
1	96.6	100
2	96.6	99.5
3	96.6	98.7
4	64.0	84.0

由表 4 可以看出,选择性和转化率在催化剂第 4 次使用时显著降低,这是由于催化剂多次使用导致结构被破坏,催化效果大大降低,进而导致选择性和转化率随之降低。由此可以看出,使用反应釜进行加氢反应,催化剂的利用率很低。

2.2 固定床反应条件对加氢效果的影响

2.2.1 温度的影响

在氢气压力 1.5 MPa、氢气流速 30 mL/min、进液速度 2 mL/min、质量空速为 3.2 h⁻¹ 条件下,考察不同反应温度对加氢反应的影响,结果如表 5 所示。

表 5 不同反应温度对固定床加氢效果的影响

温度/℃	选择性/%	转化率/%
25	86.7	82
45	91.8	96
65	93.7	100
85	97.6	100
100	96.2	100
120	95.5	100
150	83.7	100

由表 5 可以看出,温度对苯酚的选择性和苯醌的转化率有较大影响。当温度为 25℃ 时,转化率仅有 82%,随着温度的升高,转化率增大,当温度为 65℃ 时,转化率达到 100%。主要产物 3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯二酚的选择性随温度的增加先升高后降低,当温度达到 85℃ 时选择性最高。这是因为提高反应温度会加快反应速率,改善反应物和产物在固定床中的传质和传热过程,使反应更加充分和均匀,进而提高选择性和转化率。而当温度过高时,副产物的反应速率加快,从而降低了 3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯二酚的选择性,同时温度过高会使反应更剧烈,放热过多,使床层局部温度过高,导致反应的传质和传热过程阻力变大,使产物选

择性降低。综合考虑选择性和转化率,最佳反应温度选择 85℃。

2.2.2 压力的影响

在最佳温度下,选取 5 个不同的压力,探究其对 3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌催化加氢效果的影响,结果如表 6 所示。

表 6 不同反应压力对加氢效果的影响

压力/MPa	选择性/%	转化率/%
0.5	89.6	98
1.0	95.5	100
1.5	97.6	100
2.0	97.6	100
2.5	97.6	100

由表 6 可知,当压力为 1 MPa 时,转化率达到 100%。随着压力的升高,3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯二酚的选择性逐渐增大,当压力达到 1.5 MPa 时,选择性达到最高,继续增加压力选择性和转化率都保持不变。这是因为压力增加会促进加氢反应正向移动,从而提高转化率和选择性,而当压力增加到一定程度后会影响到反应物和产物在固定床内的传质过程,使反应速率不再随压力的增加而提高。为了降低成本,选择 1.5 MPa 进行后续实验。

2.2.3 质量空速的影响

质量空速是指单位时间内进入反应器的反应液质量流量与反应器内催化剂的质量之比。它的大小直接影响到反应物与催化剂的接触时间,与工业生产效率有直接关系,进而影响到产量。表 7 为空速对加氢效果的影响。

表 7 不同质量空速对加氢效果的影响

泵速/(mL·min ⁻¹)	质量空速/h ⁻¹	转化率/%	选择性/%
0.5	0.8	100	98.6
1.0	1.6	100	98.4
1.5	2.4	100	97.8
2.0	3.2	100	97.6
3.0	4.8	99	97.2

由表 7 可知,苯醌的转化率和联苯酚的选择性都随质量空速的增大而降低,这种结果是因为空速变大导致原料液和催化剂的接触时间变少,使原料反应不充分,转化率随之降低,中间副产物增多,导致选择性降低。采用质量空速 1.6 h⁻¹,即泵速 1 mL/min 进行后续实验。

2.2.4 氢油比的影响

氢油比是指在加氢反应过程中,氢气的体积与原料液的体积比值。它能够促进加氢反应的进行,影响反应进程,还能控制反应床的床层温度,合适的氢油比可以带走更多的热量,防止催化剂因温度过高而结焦,进而延长催化剂的使用寿命,但是氢油比过高会导致动力消耗过大,增加生产成本,还要考虑设备承受能力等问题。探究了不同氢油比对加氢反应的影响,结果如表 8 所示。

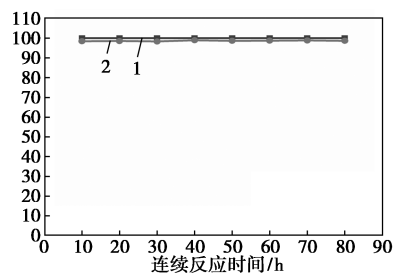
表 8 不同氢油比对加氢效果的影响

氢气流速/(mL·min ⁻¹)	氢油比	转化率/%	选择性/%
10	10	99.9	98.2
30	30	100	98.4
50	50	100	98.6
70	70	100	98.9
90	90	100	99.2
110	110	100	99.2

由表 8 可知,转化率随着氢油比的增加略有增加,当氢气流速为 30 mL/min 时,反应的转化率达到 100%,说明当氢油比为 30 时,原料就已经可以均匀分布,充分反应,并能将反应热带走。3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯二酚的选择性随着氢油比的增加而略微增大,当氢油比为 90 时,选择性达到最高。综上所述,选择氢油比为 90,即氢气流速为 90 mL/min 为最优条件。

2.2.5 催化剂使用稳定性测试

固定床反应器对催化剂稳定性有很高的要求,因为固定床催化加氢是一个连续反应,它可以通过将反应液重复地通入反应器来实现循环,达到更好的反应效果,所以对催化剂的使用寿命要求很严格。为考察催化剂 Pd/Al₂O₃ 的稳定性,在温度 85℃、氢气压力 1.5 MPa、质量空速 1.6 h⁻¹、氢气流速 30 mL/min,氢油比为 30 条件下,每 10 h 取样一次用液相色谱分析纯度,结果如图 1 所示。



1—转化率;2—选择性

图 1 催化剂使用寿命

从图1可以看出,连续反应80 h后,3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯二酚的选择性几乎没有改变,始终保持在99%左右,3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌的转化率始终没有改变,保持在100%,说明催化剂Pd/Al₂O₃可保持较高的稳定性和活性,使用寿命良好。

3 结论

(1)对3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌在两种不同反应器中加氢生成3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯二酚的反应进行了研究,并对2种反应器的反应条件进行了优化筛选。

(2)反应釜最优的反应条件为:温度100℃、氢气压力1.5 MPa、催化剂用量为质量分数4%。在此条件下,以二氯甲烷为溶剂,3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌的单程转化率能够达到100%,3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯二酚的选择性达到96.6%。

(3)固定床反应器的最优条件为:温度85℃、氢气压力1.5 MPa、质量空速1.6 h⁻¹、氢油比为90。在此最优条件下,以二氯甲烷为溶剂,3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌的单程转化率能够达到100%,3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯二酚的选择性高达99.2%。并且Pd/Al₂O₃催化剂在固定床反应器中连续反应80 h仍具有较高活性和选择性。

(4)以Pd/Al₂O₃为催化剂,3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌在固定床反应器中进行加氢反应与在高压反应釜中进行加氢反应相比,虽然原料的转化率都能达到100%,但固定床的目标产物选择性更高,同时还具有更高的产能和更高的催化剂利用率,因此更适合工业生产,具有很好的应用前景。但目前仍存在溶剂对原料的溶解性不高的情况,导致生产效率偏低,因此还需要进一步研究,以达到量化生产的标准。

参考文献

[1] 张萍,钱清华,李传颂,等.超声合成3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚[J].连云港职业技术学院学报,2008,21(2):13-14.
 [2] 蒋忠良,周煜磊,汪正发,等.4,4'-联苯二酚的合成研究[J].同济大学学报(自然科学版),2002,30(7):904-906.
 [3] 张应鹏,谭伟,杨云裳.4,4'-二羟基联苯合成新方法研究[J].当代化工,2015,44(10):2277-2279,2282.
 [4] Magdalena M, Agnieszka P, Joanna L M, et al. Green chemistry metrics for etherification of 4,4'-biphenol[J]. Przemysł Chemiczny, 2019,98(4):551-555.
 [5] 张士磊,周浩,王丹,等.四苯基联苯二酚双磷酸酯的合成研究[J].当代化工,2010,39(6):641-643,647.

[6] Amaraporn K, Nattee A, Duanchai B, et al. Production of bio-hydrogenated diesel from palm oil using Rh/HZSM-5 in a continuous mini fixed-bed reactor[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2021, 168:108586.
 [7] Gesmanee S, Koo-Amornpattana W. Catalytic hydrogenation of CO₂ for methanol production in fixed-bed reactor using Cu-Zn supported on gamma-Al₂O₃[J]. Energy Procedia, 2017, 138:739-744.
 [8] Dai C, Liu F, Zhang W, et al. Deactivation study of Pd/Al₂O₃ catalyst for hydrogenation of benzonitrile in fixed-bed reactor[J]. Applied Catalysis A, General, 2017, 538:199-206.
 [9] Jenis T, Manisha G, Anshul Y, et al. Metal-organic framework MIL-101(Cr): An efficient catalyst for the synthesis of biphenyls and biphenyl diols[J]. Research on Chemical Intermediates, 2024, 50(4):1645-1660.
 [10] 由明革.2,5-二叔丁基对苯二酚脱烷基化及叔丁基占位合成酚类衍生物的研究[D].广州:暨南大学,2005.
 [11] 曾涛.4,4'-二羟基联苯合成工艺研究[D].南宁:广西大学,2015.
 [12] Shayani-Jam H. Electrochemical study of adsorption and electrooxidation of 4,4'-biphenol on the glassy carbon electrode; Determination of the orientation of adsorbed molecules[J]. Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly, 2019, 150(2):183-192.
 [13] 贾华强.可见光/热促进联苯二酚衍生物的合成[D].大连:大连理工大学,2022.
 [14] 吴良文.对苯醌在钨催化作用下催化加氢合成对苯二酚[D].武汉:武汉工程大学,2014.
 [15] 袁果园.对苯醌制备对苯二酚的环境安全现状分析与绿色催化合成研究[D].重庆:重庆科技学院,2015.
 [16] 吕一珉.CO₂加氢制甲醇铜基催化剂的研究[D].太原:山西大学,2023.
 [17] 曹凯,张秀成,陈立宇,等.苯胺加氢固定床反应器的优化设计与操作[J].西北大学学报(自然科学版),2004,34(5):558-562.
 [18] 郝久清.PLC在固定床反应器加氢试验中的应用[J].辽宁石油化工大学学报,2005,25(2):83-85.
 [19] 王雨新,李明,王佳楠.固定床反应器催化剂装剂方法与展望[J].石油化工设备技术,2023,44(4):62-66.
 [20] 潘学祥,王芳,黄德奇,等.一种由对苯醌合成对苯二酚的工艺研究[J].广州化工,2022,50(20):82-84.
 [21] 袁果园,周慧君,刘德蓉,等.负载型钨催化剂催化对苯醌制对苯二酚的研究[J].化学研究与应用,2015,27(5):624-628.
 [22] 宋威,张晓彤,张翻,等.高效液相色谱法测定硝基苯催化加氢的反应产物[J].石油化工高等学校学报,2010,23(2):47-49.
 [23] 杜雪霏,卢婷婷,王梓旭,等.4-氯硝基苯在固定床反应器中的选择性加氢研究[J].染料与染色,2023,60(1):36-39,60.
 [24] 吕英杰.固定床反应器催化氧化合成过氧化甲乙酮研究[J].上海化工,2022,47(6):19-22.
 [25] 唐宇佳,金平,李欣,等.固定床加氢反应器内构件技术的研究与发展[J].当代化工,2023,52(10):2481-2486.
 [26] 贺友,迟姚玲,董浩,等.Ni基催化剂对苯乙酮选择加氢性能的影响[J].现代化工,2024,44(7):135-138,144.
 [27] 贾云刚,张铁珍,邓旭亮,等.钨前驱体对生物柴油加氢异构催化性能的影响[J].现代化工,2023,43(4):194-197,204. ■