

基于负载型骨架镍催化剂的 甲基异丁基甲酮加氢反应的研究

廖涛,何广湘,杨索和,罗国华,徐新,郭晓燕,靳海波*
(北京石油化工学院化学工程学院,北京 102617)

摘要:在固定床反应器中采用负载型骨架镍催化剂对甲基异丁基甲酮(MIBK)催化一步加氢制备甲基异丁基甲醇(MIBC)进行了研究,考察了反应温度、压力、氢酮体积比和液体空速等对加氢反应的影响。实验结果表明,在加氢反应过程中,当反应温度为170℃,反应压力为4 MPa,氢酮体积比为400,空速为0.8 h⁻¹时,甲基异丁基甲酮的转化率达到99.1%,选择性达到99.9%。同时,负载型骨架镍催化剂具有良好的稳定性,经过240 h后,催化剂的反应性能未发生明显变化。

关键词:负载型骨架镍催化剂;固定床;甲基异丁基甲酮;甲基异丁基甲醇

中图分类号:TQ032.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)06-0075-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.017

Study on the catalytic performance of supported skeletal nickel catalyst for hydrogenation of MIBK

LIAO Tao, HE Guang-xiang, YANG Suo-he, LUO Guo-hua, XU Xin, GUO Xiao-yan, JIN Hai-bo*
(School of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: The one step hydrogenation of methyl isobutyl ketone (MIBK) to prepare methyl isobutyl carbinol (MIBC) is studied with the supported skeletal nickel catalyst in fix-bed reactor. The influences of reaction temperature, pressure, molar ratio between hydrogen and MIBK, and liquid space velocity on the hydrogenation reaction are determined. The experimental results show that the supported skeletal nickel catalyst plays a good catalytic role in the hydrogenation process. The conversion of MIBK reaches 99.1% and the selectivity of MIBC is more than 99.9% under the following hydrogenation conditions: 4 MPa of reaction pressure, 170℃ of reaction temperature, 1 h⁻¹ of liquid space velocity and $V(\text{H}_2) : V(\text{MIBK}) = 400 : 1$. In addition, the reaction performance of the catalyst has not changed obviously after 240 h, showing that the supported skeletal nickel catalyst has good stability.

Key words: supported skeletal nickel catalyst; fixed bed; MIBK; MIBC

甲基异丁基甲醇(MIBC, 又称4-甲基-2-戊醇)是一种性能优良的中沸点溶剂,在农药、染料、医药、粘结剂、合成树脂、涂料、选矿等行业应用广泛,如作为一种新型起泡剂,普遍用于矿业浮选过程;作为一种新型润滑油添加剂,在润滑油生产领域广泛使用。工业上,利用丙酮三步法制甲基异丁基甲酮(MIBK)的过程中,会有少量副产物甲基异丁基甲醇的生成。文献[1]中报道,利用异丙叉丙酮(MO)经一步液相催化加氢制备MIBC,但反应发生在小规模间歇反应釜中,无法满足工业上连续大批量生产的要求。

将贵金属催化剂运用于加氢反应中,在室温下就可得到较好的反应效果,转化率和选择性都很高^[2-3],但是因价格昂贵,加氢成本增加。而镍基催化剂因具有廉价、易得、活性高等优点,因此常被用于液相加氢反应中^[4-8]。Niyama等^[9]研究发现,Ni/Al₂O₃催化剂用于乙烯加氢时伴有催化滞后现象。

杨震等^[10]将新型镍系催化剂用于辛醇液相加氢精制反应,结果发现,当还原温度低于650℃时,催化剂的加氢活性、选择性和稳定性最佳。在镍系催化剂中,骨架镍催化剂有良好的催化加氢效果,且对羰基加氢的选择性很高^[9],但也有侧压强度差^[10],易自燃^[11],易失活及难再生^[12]等缺点,限制其进一步应用。而负载型骨架镍催化剂具有高侧压强度,不易燃及稳定性强等优点,能更好地用于固定床连续反应器中。

笔者在固定床反应器中以非贵金属镍作为催化剂的活性组分用于甲基异丁基甲酮催化加氢反应,考察了反应条件对MIBK加氢反应的影响,并在适宜的反应条件下考查了催化剂的稳定性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将质量比为1:1的镍铝合金粉与拟薄水铝石粉

收稿日期:2016-12-12

基金项目:国家自然科学基金项目(21073020);北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目(CIT&TCD20130325)

作者简介:廖涛(1991-),男,在读硕士研究生,主要从事反应工程的研究,taoliao@bipt.edu.cn;靳海波(1969-),男,工学博士,教授,主要从事多相流反应工程与分离技术的研究,通讯联系人,jinhaibo@bipt.edu.cn。

末混合均匀后,用一定浓度的胶溶剂(硝酸溶液)混捏并通过挤条机挤条成型,将成型的圆柱形小颗粒催化剂在真空干燥箱烘箱中于 120℃ 干燥 2 h 后,放入马弗炉中于 560℃ 焙烧 5 h 后取出,即得到催化剂的前躯体。将前躯体放入氢氧化钠溶液中浸渍 6 h 后,得到负载型骨架镍催化剂。

1.2 主要试剂

甲基异丁基甲酮,分析纯,质量分数为 99.0%,国药集团化学试剂有限公司生产;镍铝合金粉,镍质量分数为 48%,大连通用化工有限公司生产;拟薄水铝石,中铝集团(山东分公司)生产;氢气,纯度大于 99.9%,北京六合宏伟气体有限公司生产;氮气,体积分数大于 99.9%,北京六合宏伟气体有限公司生产。

1.3 产物分析

利用岛津生产的 GC-14C 气相色谱仪对产物进行定量分析,色谱柱为 HP-5(crosslinked 5% PH Me Silonxane)毛细管柱(50 m×0.22 mm×0.33 μm),载气为氮气,采用分流模式,进料量为 0.25 ~ 0.45 μm,进样器温度为 220℃,检测器为 FID,温度为 220℃,色谱采用程序升温;80℃ 下保持 7 min,然后以 30℃/min 升温至 150℃,保持 15 min 后结束。

MIBK 的转化率(X)和 MIBC 的选择性(S)分别为:

$$X = [(\omega_{\text{MIBK}}^0 - \omega_{\text{MIBK}}) / \omega_{\text{MIBK}}^0] \times 100\% \quad (1)$$

$$S = [\omega_{\text{MIBC}} / (\omega_{\text{MIBK}}^0 - \omega_{\text{MIBK}})] \times 100\% \quad (2)$$

式中: ω_{MIBK}^0 为反应原料中 MIBK 的质量分数; ω_{MIBK} 为反应产物中 MIBK 的质量分数; ω_{MIBC} 为反应产物中 MIBC 的质量分数。

1.4 催化剂的表征

1.4.1 程序升温还原(H_2 -TPR)

催化剂的 H_2 -TPR 检测在美国迈克尔公司生产

的 Chemisorb 2750 型脉冲化学吸附仪上进行,放入 40~60 目 0.1 g 左右样品,先在氮气氛围中由室温程序升温到 500℃ 吹扫,保持 20 min 后冷却至室温,再以体积分数为 10% H_2/Ar_2 为还原气体,在流量为 20 mL/min,以 10℃/min 的升温速率从 25℃ 升温至 1 100℃,记录 TCD 信号,得到 H_2 -TPR 的曲线。

1.4.2 XRD 检测

催化剂的晶相分析采用日本岛津公司生产的 XRD-7000 型 X 射线衍射仪,Cu-K α 靶,管电压为 40 kV,管电流为 20 mA,以 4°/min 从 10° 扫描至 90°。样品中物质的晶粒大小由 XRD 分析结果通过席勒公式计算得到。

2 实验结果分析

2.1 催化剂的预还原

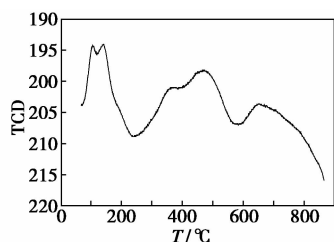
通过 TPR 实验可获得催化剂中金属价态变化,氧化物与载体的相互作用,以及在程序升温还原过程中不同耗氢峰代表着不同物质的特征性质。负载型骨架镍催化剂中的活性组分镍以弥散镍和氧化镍的形式存在^[13],因此在反应前需要利用 H_2 还原。

Ni^{2+} 还原为 Ni^0 过程中,由于没有其他中间价态,所以不同温度段的耗氢峰可归属于不同状态下镍的还原。负载型骨架镍催化剂的 H_2 -TPR 图如图 1 所示。由图 1 可以看出,在 100~200℃ 之间的 2 个耗氢峰归属于骨架镍对氢气的吸附峰,400~500℃ 的还原峰归属于高分散无定形表面 Ni^{2+} 的还原^[14],为八面配体位的 Ni,而在 650℃ 左右的还原峰为 1 种表面 NiO 的还原,他与前者的不同是由于 Ni 与载体之间作用强度的不同引起的,前者氧化镍与载体的作用较为适宜。因此,催化剂可在 400~500℃ 之间进行必要的活化。

(上接第 74 页)

- [8] Paul J. Removal of copper and zinc species from Bayer process liquor by filtration; US, 4414115 [P]. 1983-11-08.
- [9] Malito J T, Rogers Jr G C. Purification of impure Bayer process liquors; US, 4430310 [P]. 1984-02-07.
- [10] Malito J T. Process for removing heavy metals from a caustic fluid stream; US, 6352675 [P]. 2002-03-05.
- [11] 刘保伟,吴海文,彭秋燕,等.一种去除工业铝酸钠溶液中杂质氧化锌的方法; CN, 101913631A [P]. 2010-08-09.
- [12] 胡小莲,陈文汨,曹道锦.高硫铝土矿的物相研究及其在铝土矿溶出过程中除锌的应用[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2009,(2):79-83.
- [13] 何厚华,朱挺健,刘泽,等.二甲基二硫代氨基甲酸钠处理锌冶炼含镉废水[J].化工环保,2015,(3):293-296.

- [14] 相波,刘亚菲,李义久,等.DTC 类重金属捕集剂研究的进展[J].电镀与环保,2003,6:1-4.
- [15] 王凤贺,石文艳,王志良.重金属捕集剂二甲基二硫代氨基甲酸对 6 种重金属螯合固化性能的量子化学研究[J].计算机与应用化学,2012,(6):647-650.
- [16] 罗旭.一种新型重捕剂的合成及其对铜、锌离子捕集能力的研究[J].地球,2016(3):42.
- [17] 张小燕,党西胜,卢荣.螯合絮凝法处理含锌污水[J].西安石油学院学报(自然科学版),2002,(3):39-40+3.
- [18] 王国雄.原子轨道与分子轨道[M].北京:高等教育出版社,1986:328,417-424.
- [19] 杨重愚.轻金属冶金学[M].北京:冶金工业出版社,1991:35-36.
- [20] 常青.絮凝剂研究的新领域——具有重金属捕集功能的高分子絮凝剂[J].环境科学学报,2015,(1):1-11. ■

图1 负载型骨架镍催化剂的H₂-TPR图

2.2 XRD 表征

负载型骨架镍的XRD图谱如图2所示。由图2可以看出,Al₃Ni₂、Ni、α-Al₂O₃的衍射峰较为明显,其中Al₃Ni₂、Ni是生成Ni的原料相,在制备催化剂的合金中主要含有Al₃Ni₂、Al₃Ni这2种晶相,当催化剂前躯体在苛性钠溶液浸渍过程中,Al₃Ni相除铝后含铝量很小,但是Al₃Ni₂除铝后,形成的镍晶体以孪晶相形式出现,从而形成的空洞和缺陷为吸附和活化反应分子提供了良好的环境^[15],并且Al₃Ni₂不易被破坏,留铝量较多。同时,α-Al₂O₃的存在有利于催化剂强度的提高,但又不至于使催化剂活性降低太多^[16],因为催化剂中残留的铝优先被氧化,对镍起保护作用^[17],但铝的丢失过多会引起镍晶的长大,比表面下降,使催化剂活性降低。因此,少量α-Al₂O₃的存在有助于催化剂的稳定提升。

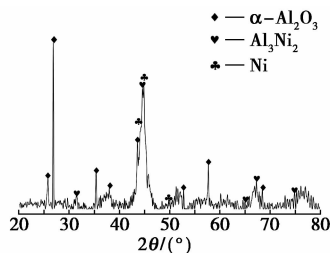
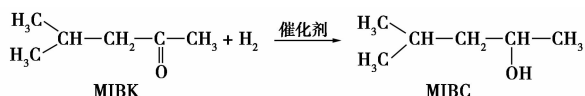


图2 负载型骨架镍的XRD图谱

2.3 反应条件考察

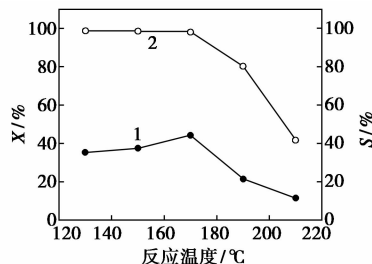
对于该气固相加氢反应来说,H₂先向催化剂表面扩散,H₂分子被催化剂表面的活性组分吸附活化后于催化剂表面发生加氢反应^[18]。在一定温度和压力下,甲基异丁基甲酮在负载型骨架镍催化剂作用下反应生成甲基异丁基甲醇,反应过程如下:



2.3.1 温度对加氢反应的影响

在反应压力为1.0 MPa,液体空速为1.0 h⁻¹和氢酮体积比为100的条件下,考察反应温度对MIBK转化率和MIBC选择性的影响,结果如图3所示。在加氢过程中,温度条件对镍基催化剂的加氢效果影响特别大,随着反应温度的升高,催化剂的活性也

随之升高,MIBK的转化率呈先升高再降低的趋势,MIBC选择性呈逐步减小的趋势,这是由于加氢反应属于放热反应,适当提高反应温度可以加快反应进程,但是过高的反应温度会引起MIBK的聚合和MIBC的氢解,氢解发生时,主要存在C—C键和C—O键的断裂^[19-20],导致副反应的发生,从而影响其转化率和选择性^[21]。综上可得,当反应温度为170°C时,转化率为44.1%,选择性为98.2%。



1—转化率;2—选择性

图3 反应温度对转化率和选择性的影响

2.3.2 反应压力对加氢反应的影响

在反应温度为170°C,液体空速为1.0 h⁻¹和氢酮体积比为100条件下,考察不同压力对MIBK加氢反应的影响,结果如图4所示。由图4可以看出,随着反应压力的增加,MIBK的转化率和MIBC的选择性均随之升高。从动力学上说^[22],由于加氢反应是分子数减小的反应,提高压力有利于反应向产物方向移动,同时,随着氢分压的增加,氢气分子与甲基异丁基甲酮分子接触几率大大增加,从而提高了加氢反应的转化率,且提高反应压力有利于抑制副反应的发生。考虑到反应的安全性和经济型,压力的选择范围在3.0~5.0 MPa之间即可,此时,反应转化率为71.5%,选择性为99.9%。

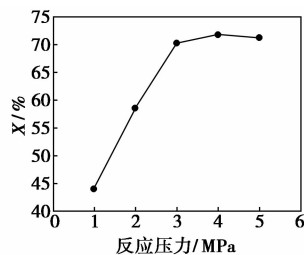


图4 反应压力对加氢反应的影响

2.3.3 氢酮体积比对加氢反应的影响

氢油体积比也是影响催化剂活性和稳定性的关键因素。合适的氢酮体积比有利于MIBK转化率的提高,较高的氢酮体积比表明氢分压的增大,有利于降低催化剂床层温度的升高和抑制积炭的生成,但氢酮体积比如果太大,MIBK在催化剂床层的停留

时间就会缩短,导致其转化率降低;而氢酮体积比过小,则会限制 MIBK 的反应,导致聚合和结焦,催化剂的稳定性会降低,并且过小的氢酮体积比会影响反应过程中的传质传热效率^[23]。在反应温度为 170℃,反应压力为 4.0 MPa,液体空速为 1.0 h⁻¹ 的反应条件下,氢酮体积比对加氢反应的影响如图 5 所示。从图 5 可以看出,当氢酮体积比为 400, MIBK 转化率有最大值, MIBC 选择性为 99.9%, 因此选择氢酮体积比为 400。

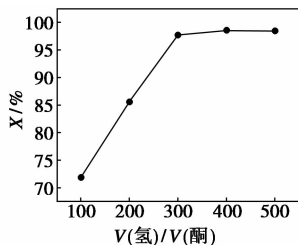


图 5 氢酮体积比对加氢反应的影响

2.3.4 液体空速对加氢反应的影响

在压力为 4.0 MPa,温度为 170℃,氢酮体积比为 400 的反应条件下,考察反应空速对加氢反应的影响,结果如图 6 所示。

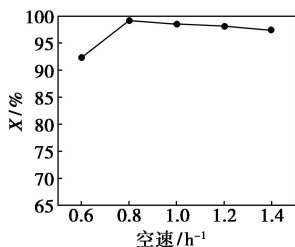


图 6 液体空速对加氢反应的影响

从图 6 可以看出, MIBK 转化率先升高后降低。随着空速的升高,反应物在催化剂床层的停留时间缩短,加氢深度低;但是空速过低, MIBK 的停留时间过长,虽然有利于转化率的提高,但是部分 MIBK 会发生聚合反应,导致反应产物 MIBC 的选择性降低。液体空速的大小一方面反映 MIBK 在固定床中停留的时间,另一方面也反映出反应装置的处理能力^[24]。因此选择液体空速为 0.8 h⁻¹ 将有利于加氢反应的进行。

2.4 催化剂稳定性的考察

在反应温度为 170℃,反应压力为 4.0 MPa, V(氢)/V(酮) = 400,液体空速为 0.8 h⁻¹ 等最佳加氢反应条件下,对催化剂的稳定性进行考察,结果如图 7 所示。

由图 7 可以看出,反应在最适条件下进行 240 h 后, MIBK 的转化率仍在 99.0% 左右, MIBC 选择性为 99.9%, 并无明显下降趋势。因此,负载型骨架

镍催化剂在经过长周期运转后,依然具有较强的加氢活性,说明该催化剂稳定性较强,不易失活,有利于反应的长时间进行。

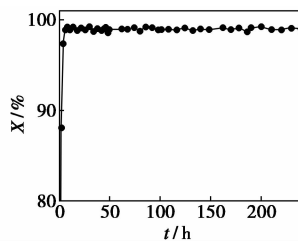


图 7 催化剂加氢稳定性考察

3 结论

(1) 通过对负载型骨架镍催化剂的一系列相关表征可得,该催化剂含有多种可生成活性组分 Ni 的原料相,令催化剂有很好的催化效果,载体氧化铝的存在使催化剂稳定性进一步提高,延长催化剂的使用寿命。

(2) 将催化剂用于甲基异丁基甲酮的加氢实验,得到了适宜的反应工艺条件。当反应温度为 170℃,反应压力为 4.0 MPa,氢酮体积比为 400,液体空速为 0.8 h⁻¹ 时,甲基异丁基甲酮的转化率可达 99.1%,而甲基异丁基甲醇选择性可达到 99.9%。

(3) 在适宜的反应工艺条件下,经 240 h 反应稳定性考查,反应的转化率仍可达到 99.0% 左右,选择性为 99.9%,并且无明显变化趋势,说明该催化剂的稳定性较强,有利于加氢反应的进行。

参考文献

- [1] 董华章. 甲基异丁基甲醇的液相加氢合成[J]. 有色金属, 1998, 50(2): 48-50.
- [2] 刘建良, 李辉, 李和兴. Pd-Ce-B/水滑石催化液相苯酚选择性加氢制环己酮[J]. 催化学报, 2007, 28(4): 312-316.
- [3] 王鸿静, 项益智, 徐铁勇, 等. Ba 修饰的 Pd/Al₂O₃ 对苯酚液相原位加氢制环己酮反应的催化性能[J]. 催化学报, 2009, 30(9): 933-938.
- [4] Rautanen P A, Aittamaa J R, Krause A O I. Liquid phase hydrogenation of tetralin on Ni/Al₂O₃ [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(4): 1247-1254.
- [5] Suh D J, T J P, S H L, et al. Nickel-alumina composite aerogels as liquid-phase hydrogenation catalysts[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 285(1): 309-316.
- [6] Liu Y, Wei Z, Zhang J, et al. Effects of the preparation methods on the properties of Ni-La₂O₃-SiO₂ catalysts for *m*-dinitrobenzene hydrogenation[J]. Reaction Kinetics & Catalysis Letters, 2007, 92(1): 121-127.
- [7] Cabrera M I, Grau R J. Liquid-phase hydrogenation of methyl oleate on a Ni/α-Al₂O₃ catalyst: A study based on kinetic models describing extreme and intermediate adsorption regimes[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2006, 260(1/2): 269-279.

(下转第 80 页)

利用水热晶化法合成 ZSM-5 分子筛,原料硅铝比和产物硅铝比存在差异。不同批次的合成原料(硅源或铝源),其氧化铝的有效质量分数存在差异,在给定合成 ZSM-5 分子筛的条件下,原料会影响合成 ZSM-5 分子筛的结构和催化性能。此外,在 ZSM-5 分子筛催化剂成型过程中,成型剂(氧化硅或氧化铝)改变催化剂的硅铝比和孔结构,进而影响其 MTP 催化性能。采用拟薄水铝石、氧化铝或其他含铝原料为成型剂,减小 ZSM-5 分子筛的硅铝比;采用氧化硅、硅溶胶等含硅原料为成型剂,增大 ZSM-5 分子筛的硅铝比。特别是原料硅铝比还会影响分子筛的晶粒大小和形貌^[29-30],进而影响其 MTP 催化性能。因此,笔者考察了原料硅铝比对 ZSM-5 分子筛结构和催化性能的影响,确定具有优异 MTP 催化性能的原料硅铝比范围,为 ZSM-5 分子筛工业放大和催化剂成型奠定基础。

1 实验部分

1.1 ZSM-5 分子筛合成

固定晶化条件(晶化温度和晶化时间),以偏铝酸钠、正硅酸乙酯、氢氧化钠和四丙基氢氧化铵为原料,分别考察了 OH^-/SiO_2 和 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 物质的量

比对 ZSM-5 分子筛结构和性质的影响。其中, OH^-/SiO_2 物质的量比只考虑氢氧化钠提供的 OH^- (不考虑合成体系中四丙基氢氧化铵提供的 OH^-)。 OH^-/SiO_2 物质的量比分别为 0.05、0.1、0.2、0.3 和 0.4,其合成样品编号依次记为 B-1、B-2、B-3、B-4 和 B-5。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 物质的量比指的是原料硅铝比,其比值分别为 100、200、280、320、360 和 420,其合成样品编号依次记为 R-1、R-2、R-3、R-4、R-5 和 R-6。

1.2 仪器及表征条件

产物的表征条件和 MTP 催化反应的评价条件见文献[31]。在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP-2000 自动物理吸附仪上测定 ZSM-5 分子筛的比表面积、孔容和孔径分布。用 BET 公式计算总比表面积,用 BJH 模型计算孔分布, t -plot 测定微孔孔容及比表面积。

2 结果与讨论

2.1 OH^-/SiO_2 物质的量比对 ZSM-5 分子筛结晶度和产率的影响

碱度影响 ZSM-5 分子筛的晶化速率、晶粒大小和形貌。提高合成体系的碱度,有利于增加硅源和

(上接第 78 页)

[8] Liu Yingxin, Wei Zuojun, Chen Jixiang, *et al.* Effects of preparation methods of support on the properties of nickel catalyst for hydrogenation of *m*-dinitrobenzene[J]. *J Chem Eng of Chinese Univ*, 2006, 20(5): 723-727.

[9] Niiyama H, Imai T. Hysteresis of catalytic activity in hydrogenation of ethylene on Ni/Al₂O₃ [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2007, 19(3/4/5/6): 531-536.

[10] 杨霞,程玉春,尹长学,等.新型镍系液相加氢催化剂[J].石油化工,2004,33(3):231-235.

[11] Ma L, He D, Ma L, *et al.* Influence of catalyst pretreatment on catalytic properties and performances of Ru-Re/SiO₂, in glycerol hydrogenolysis to propanediols [J]. *Catalysis Today*, 2010, 149(1): 148-156.

[12] Yu X, Li H, Deng J F. Selective hydrogenation of adiponitrile over a skeletal Ni-P amorphous catalyst (Raney Ni-P) at 1 atm pressure [J]. *Applied Catalysis A General*, 2000, 199(2): 191-198.

[13] Petr6 J, B6ta A, L6szl6 K, *et al.* A new alumina-supported, not pyrophoric Raney-type Ni-catalyst [J]. *Applied Catalysis A General*, 2000, 190(1/2): 73-86.

[14] Mikkola J P, Vainio H, Salmi T, *et al.* Deactivation kinetics of Mo-supported Raney Ni catalyst in the hydrogenation of xylose to xylitol [J]. *Applied Catalysis A General*, 2000, 196(1): 143-155.

[15] 夏贾贾,罗国华,徐新,等.镍基催化剂催化双环戊二烯加氢反应的研究[J].现代化工,2014,34(1):106-110.

[16] Scheffer B, Arnoldy P, Moulijn J A. Sulfidability and hydrodesulfurization activity of Mo catalysts supported on alumina, silica, and carbon [J]. *Journal of Catalysis*, 1988, 112(2): 516-527.

[17] 李平,刘金廷,王伟. Pd/C 和 Raney Ni 催化剂的制备及其催化活性比较[J].合成化学,2010,18(2):254-258.

[18] 赵会吉,白锐,商红岩,等.新型固定床 Raney Ni 制备过程中晶相结构的转化[J].无机化学学报,2004,20(12):1413-1420.

[19] Fouilloux P, Fouilloux P. The nature of raney nickel, its adsorbed hydrogen and its catalytic activity for hydrogenation reactions (review) [J]. *Applied Catalysis*, 1983, 8(1): 1-42.

[20] Mao J, Zhi Bin. Study of treat of pollution water containing P-Nitrophenol with pulsed arc discharge plasma [J]. *Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology*, 2006.

[21] 李绍芬.反应工程[M].第2版.北京:化学工业出版社,2006:158-183.

[22] Yang J, Cui L L, Deng J F. Catalytic properties of nanosize Ni-B amorphous alloy [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese Edition*, 1994, 15: 1850-1850.

[23] 童孟良,王罗强,陈东旭,等.异丙叉丙酮气相催化加氢制备甲基异丁基甲醇[J].石油炼制与化工,2010,41(11):66-70.

[24] 吴指南编.基本有机化工工艺学[J].第2版.北京:化学工业出版社,1990:145-151.

[25] Deng J F, Li H, Wang W. Progress in design of new amorphous alloy catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1999, 51(1): 113-125.

[26] 崔民利,叶文源.氢/油比的作用与选择[J].石油炼制与化工,1993(6):17-21. ■