

# 新型固定床 Raney 催化剂的制备进展

赵会吉 白 锐 刘晨光

(石油大学化学化工学院重质油国家重点实验室, 中国石油天然气集团公司  
催化重点实验室, 山东 东营 257061)

**摘要:**综述了固定床 Raney 催化剂的多种制备方法, 该类型催化剂主要用于不饱和化合物的加氢反应。Raney 催化剂用于固定床连续使用有多种方法, 可采用粗 Raney 合金颗粒, 控制活化条件仅溶除合金颗粒外层的金属铝; 另外也可将 Raney 合金粉末添加其他物质成型, 或者将适当金属气相沉积于其他材料上, 再经高温焙烧、碱液浸取活化后使用, 其中后者可以获得形状统一、强度较高、催化活性和活性稳定性较好的固定床 Raney 催化剂。

**关键词:** Raney 催化剂; 固定床; 制备方法; 加氢反应

中图分类号: TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)11-0015-04

## Advances in preparation of novel fixed-bed Raney catalysts

ZHAO Hui-ji, BAI Rui, LIU Chen-guang

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Key Laboratory of Catalysis of China National Petroleum Corporation,  
College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Petroleum, Dongying 257061, China)

**Abstract:** Various preparation techniques are reviewed for novel fixed-bed Raney catalysts mainly used for hydrogenation of unsaturated compounds. There are several kinds of methods to apply Raney catalysts to fixed-bed reactor. One is the Raney catalyst in the form of granules, which is prepared by activating granule Raney alloys in a controlled manner such that only the aluminum in the outer layer is removed. Another type of fixed-bed Raney catalysts is prepared by molding Raney alloy powder and other additions, or by vapor deposition of appropriate metals on other materials, and then calcining the extrudates at high temperature, and finally leaching out the aluminum with caustic soda solution. The latter is an excellent method of preparing fixed-bed Raney catalysts of uniform shape, high strength, high catalytic activity, and high catalytic stability.

**Key words:** Raney catalyst; fixed-bed; preparation technique; hydrogenation

传统 Raney 催化剂自 1925 年 Murray Raney 发明至今已发展成一类用途广泛的催化剂, 国内外已有多种文献对其制备方法、加氢活性、物化性质与形态的表征进行了综述<sup>[1-4]</sup>。与负载型催化剂相比, Raney 催化剂具有金属表面积大、加氢活性及低温活性好等优点。但是, 传统粉末 Raney 催化剂一般仅用于浆液床反应器进行小批量生产, 它易于粉化流失, 需要与反应介质相分离, 且不易控制反应停留时间; 另外, 由于催化剂表面大孔结构较少, 使用范围受到限制<sup>[5]</sup>。从 20 世纪七八十年代开始, 对于可应用于固定床的颗粒状 Raney 催化剂, 陆续发表了多项专利技术, 报道了多种工艺流程。在专利技术的基础上, 美国、德国等国的少数几家公司已经有几个系列和牌号的该类型催化剂得到工业生产。

## 1 粒状合金制备固定床 Raney 催化剂

最早将 Raney 催化剂用于连续使用的方法是将

合金进行粗略粉碎后筛分出较大颗粒, 控制烧碱浸取条件, 使得合金表层活化后使用。

美国格雷斯公司(W. R. Grace & Co.)<sup>[6]</sup>筛取直径为 1.2 ~ 10.0 mm 的钴铝合金颗粒, 采用 1% ~ 5% (注: 如无特殊说明, 文中百分数均为质量分数) 的稀 NaOH 溶液, 在 20 ~ 40℃ 下溶除 20% ~ 40% 的金属铝即可得到表层活化的粗颗粒 Raney 钴。该催化剂可用于脂肪族多腈固定床加氢过程, 并可添加 0.5% ~ 5.0% 的 Cr 或 Mo 作为助剂。

日本东和化成工业株式会社(Towa Chemical Industry Co., Ltd.) 和日兴利卡株式会社(Nikko Rica Corporation)<sup>[7-8]</sup>采用急冷法制备的直径为 2 ~ 4 mm 的镍铝合金颗粒, 以 5% ~ 15% 的 NaOH 溶液在 60 ~ 85℃ 下脱除 15% ~ 60% 的金属铝, 所得催化剂用于葡萄糖加氢制取山梨醇, 运转 30 天后产物纯度仍可达到 99%。若金属铝的脱除率达到 70% 以上, 反应 10 天之后葡萄糖转化率开始下降, 并且催化剂颗粒

收稿日期: 2004-04-28; 修回日期: 2004-08-04

作者简介: 赵会吉(1973-), 男, 博士生, 讲师; 刘晨光(1962-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事石油化学及加氢催化剂的研究工作, 0546-8392284, cgliu@hdpu.edu.cn。

易于破碎。

江志东等<sup>[9]</sup>将粒径为 0.4 ~ 0.8 mm 的 Ni-Al-Ti 合金颗粒,采用 4 mol/L 的 NaOH 溶液于 93℃ 浸取 3 h 后,活化层厚度为 100 ~ 120 μm,颗粒经搅拌磨蚀接近球体。

德国巴斯夫公司(BASF AG)<sup>[10]</sup>将粒径 0.5 ~ 10.0 mm 的铜铝合金颗粒,用 5% ~ 30% 的碱液在 25 ~ 95℃ 浸取 10 ~ 30 h,所得固定床 Raney 铜催化剂的活性铜比表面积可达 0.5 ~ 7.0 m<sup>2</sup>/g,适合于各种羰基化合物的固定床加氢反应。

Mellor 等<sup>[11]</sup>将铜铝与铜锌铝合金颗粒,用 7.06 mol/L 的 NaOH 溶液在 50℃ 浸取活化 1.0 ~ 19.5 h,并在碱液中加入锌酸钠,以获得 ZnO 含量不同的 Raney 铜催化剂,在固定床反应器中催化水煤气转化反应。研究发现,含有 ZnO 的 Raney 铜催化剂具有较好的低温活性,且稳定性随 ZnO 助剂含量的增加而大幅度提高。

上述方法虽然已有工业应用<sup>[5]</sup>,但只是传统 Raney 催化剂应用的延伸。为使催化剂颗粒的机械强度不至于太差,其活化程度只能控制在较低水平,但是又会造成催化剂失活速度很快,需要继续浸取才能活化再生,这明显不利于工业应用。

## 2 以惰性物质粘结制备固定床 Raney 催化剂

该方法选用可以高温烧结的惰性物质作为合金粉的粘结剂<sup>[12]</sup>,该惰性物质能够耐受强酸强碱的腐蚀,从而使成型颗粒在碱液浸取过程中不至于粉碎。20 世纪 70 年代初,有人采用熔点较高的玻璃粉料作为合金粉的粘结剂,经 850℃ 以上高温焙烧,可以提高催化剂的机械稳定性。如果玻璃粉料加入比例较高,会将合金包裹其中,造成活化困难,并会阻碍反应物和产物的扩散;加入比例较低,则催化剂颗粒易于崩塌。

日本三井东亚化学株式会社发明了一种催化剂制备方法<sup>[13]</sup>,将由共沉淀法得到的 Ni、Co、Cu 等金属的氧化物与合金粉末混合成型,然后将成型颗粒逐步升温进行水蒸气处理,生成可用作粘结剂的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。由于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可被 NaOH 溶液溶解,造成催化剂颗粒崩塌,说明该方法不适合于制备高活性的固定床 Raney 催化剂。

笔者以拟薄水铝石(一水铝石)制成粘结剂,粘结镍铝合金粉成型,在空气中高温焙烧后,用烧碱溶液充分浸取,制备出一种新型的固定床 Raney 镍催化剂,研究了催化剂制备过程中晶相结构的转化,以

及催化剂制备方法对加氢活性的影响。

研究表明,催化剂成型合金在焙烧过程中,合金中富铝合金相(如 Al<sub>3</sub>Ni-Al 和 Al<sub>3</sub>Ni)中的金属铝依次发生氧化,其中在高于 850 ~ 860℃ 焙烧时,金属铝氧化生成  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而富铝合金相则逐渐转变为贫铝合金相(如 Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> 和 AlNi)。粘结剂拟薄水铝石的加入量可高达 20% ~ 30%,成型合金在 860℃ 焙烧 1 ~ 2 h,可获得适当的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成量和较高的机械强度,以 20% 的 NaOH 溶液在 90℃ 浸取 3 ~ 4 h 可得到具有适当机械强度(50 ~ 100 N/cm)和较高加氢活性的固定床 Raney Ni 催化剂。

该新型固定床 Raney Ni 催化剂中加入大量的拟薄水铝石作为粘结剂,因此可以降低镍铝合金的用量,并且由于粘结剂的保护作用,使得合金相在焙烧过程中不会发生过度氧化。苯加氢评价结果表明,该新型固定床 Raney 镍催化剂活性高于传统负载型镍催化剂,也高于参照 BASF 专利方法<sup>[14]</sup>制备的同类型催化剂。该新型催化剂的制备方法正在申请国家发明专利,催化剂活性机理的表征也在进行之中。

## 3 以活性金属与合金制备固定床 Raney 催化剂

该方法以可提供催化活性的 Ni、Fe、Co、Cu 等金属作为合金粉的粘结剂,在较低的焙烧温度下即可获得较高的机械强度。德国德固赛(Degussa)公司<sup>[13,15-18]</sup>、Südzucker 公司<sup>[19]</sup>公开了以活性金属粘结制备固定床 Raney 催化剂的方法与催化剂的应用。

### 3.1 表层活化的块状固定床 Raney 催化剂

将活性金属、合金粉末与有机助挤剂和造孔剂充分捏合并制成块状,在 500 ~ 700℃ 焙烧,然后用 20% 的 NaOH 溶液浸取催化剂并控制浸取深度,即可得到表层活化的块状固定床 Raney 催化剂,而颗粒内部未活化的内核可作为催化剂载体,提供机械强度。

Degussa 公司<sup>[13]</sup>制备该类型催化剂时活性金属加入量一般为合金粉质量的 5% ~ 20%,催化剂成型合金经焙烧后,活性金属在 Raney 合金颗粒之间生成金属桥联接,由此获得较高的机械强度。用作合金成型时的助挤剂和造孔剂的有机物加入量一般为合金粉质量的 2.5% ~ 5.0%。

该方法的优点是催化剂颗粒强度较高(可达 200 ~ 300 N/cm)、焙烧温度较低,可以防止  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生成,且生成的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可被 NaOH 溶液溶解。不足之处在于,催化剂只是部分具有大孔结构,从而

不适于较大分子的加氢反应。催化剂只能浅度活化,否则会降低机械强度,但是浅度活化又不利于催化剂活性的提高。作为粘结剂加入的活性金属组分,对于整体催化活性的贡献有限,而且会导致催化剂价格的提高。另外,未活化的内核导致催化剂堆密度较大,这些都不利于提高催化剂的价格效率比。

Degussa 公司关于该表层活化块状固定床 Raney 钴型催化剂的制备方法已获得中国专利<sup>[15]</sup>;并将该类型催化剂用于异佛乐酮腈的加氢反应,制备异佛乐酮二元胺<sup>[16]</sup>;还在制成的固定床 Raney 镍催化剂上负载 0.45% ~ 6.0% 的金属铈以提高催化剂活性,将其用于马来酸酐和长碳链酯类化合物的加氢反应<sup>[17]</sup>。Südzucker 公司制备了表层活化的固定床 Raney 镍和 Raney 铜型催化剂,并将之应用于糖类化合物的加氢反应<sup>[19]</sup>。

### 3.2 空心球型催化剂

由于表层活化固定床 Raney 催化剂的相对活性较差以及金属利用率不高,因此近来 Degussa 公司将该类型催化剂制备成空心球状<sup>[18]</sup>:先将 Raney 合金粉末、有机或者无机粘结剂、助剂等的混合物制成悬浮液,逐步涂渍在可燃燃烧除去的物质如泡沫聚苯乙烯塑料小球上;然后经焙烧除去有机质并获得稳定的颗粒形状,再经碱液浸取活化即可得到。

含有 Raney 合金的混合物涂渍过程适宜于在流化床中完成,可进行一次涂渍或多次涂渍,两次涂渍之间需要进行干燥处理,最后的焙烧温度则控制在 450 ~ 1 300℃。催化剂可以完全活化,也可部分活化,活化后的催化剂颗粒直径 1 ~ 5 mm,活化层厚度 0.1 ~ 1 mm,堆密度 0.3 ~ 1.3 g/mL,孔隙度可达 80% 或更高,并且具有足够的机械强度。

有机粘结剂可采用 0 ~ 10% 的聚乙烯醇或者 0 ~ 3% 的甘油。为了保证空心球体的机械强度,还应加入各种活性金属粉末作粘结剂。对于某些金属的 Raney 型催化剂而言,如 Raney 钴,即使不添加活性金属粘结剂,空心球型钴催化剂也可能具有足够的机械强度。

空心球型 Raney 催化剂具有如下优点:堆密度较低,可节省材料;活性高,可以达到较高的反应转化率和较高的产率;具有一定的抗压强度,活性稳定性好。但是该类型催化剂的制备过程较为烦琐,需要用流化床进行涂渍操作,且活化后的空心球颗粒强度不够高。

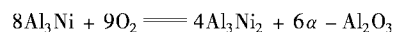
## 4 合金直接成型制备固定床 Raney 催化剂

该法采用有机聚合物作为助挤剂和造孔剂使合

金粉末直接成型, Grace<sup>[5,20-21]</sup>、BASF<sup>[14,22]</sup>、Degussa<sup>[23-24]</sup> 公司制备出了不添加其他无机物质的固定床 Raney 催化剂。

Grace 公司<sup>[5,20-21]</sup>以聚乙烯和矿物油为成型助剂,在 150℃ 下将镍铝合金粉成型之后,先用环己烷抽提出矿物油,然后干燥得到硬度较高的成型颗粒,扫描电镜观察发现细小的合金颗粒由聚乙烯基质联接在一起。成型合金不经过焙烧即用 NaOH 溶液直接浸取活化,可以获得 50 m<sup>2</sup>/g 以上的比表面积,但是由这种聚合物联接的 Raney 催化剂只能在聚合物的软化点温度以下使用。若先在空气中经 900 ~ 1 200℃ 焙烧除去聚合物,然后用 NaOH 溶液浸取未被氧化的金属铝,比表面积也可达到 40 ~ 50 m<sup>2</sup>/g,所得的催化剂不存在使用温度的限制。该方法的缺点是需要加入多达 20% 的矿物油,并且需要用环己烷将矿物油抽提出来;另外在 150℃ 下成型,实际操作起来比较困难,而且会增大过程的能耗。

成型合金经空气中 900℃ 焙烧,物相结构发生明显变化,Al<sub>3</sub>Ni 相减少,Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> 相增多,并出现了 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶相结构,但是没有出现镍氧化物(NiO、NiAlO<sub>2</sub>)的晶相峰,这表明焙烧过程中发生了转化反应:



由于 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不溶于强碱溶液,因此可以作为合金粉粘结剂并提供机械强度。焙烧后的成型合金表面孔径大于 100 nm 的孔约占催化剂总孔容的 50% ~ 80%,而催化剂的微孔结构(2 ~ 5 nm)是在浸取过程中生成的。大孔的存在对于焙烧、浸取活化和催化反应物的扩散都是极为有利的,该方法制备的固定床 Raney 镍催化剂的甲苯加氢活性高于粗颗粒 Raney 镍催化剂,也高于工业使用的负载型镍催化剂。

该催化剂的缺点是成型合金需要在 850℃ 以上高温焙烧,除能耗较高之外,还会产生 1% ~ 42% 的惰性 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会降低整个催化剂体系的活性,并且还会导致合金难以活化、影响反应物和产物的扩散,以及造成废催化剂难以回收。

BASF 公司<sup>[22]</sup>研究表明,以低摩尔质量的有机聚合物,如 3 ~ 6 kg/mol 的聚乙烯醇作造孔剂制备固定床 Raney 催化剂,表面生成的大孔结构较少;而若采用高聚合度的聚乙烯醇(摩尔质量 85 ~ 146 kg/mol)<sup>[14]</sup>,则制备的新型固定床 Raney 钴催化剂表面可具有 80% 的大孔结构,并且据称可将 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生成量降低至 1% 以下。

Degussa 公司<sup>[23]</sup>以乙烯基二聚硬脂酰胺作粘结剂,制备了固定床 Raney 镍催化剂,应用于硝基苯和丙酮的加氢反应;以甲醛-丁二醇共聚物作粘结剂<sup>[24]</sup>,制备了固定床 Raney 钴催化剂,应用于异佛乐酮腈加氢反应。试验结果表明,在相同焙烧和浸取条件下,催化剂的堆密度明显低于以活性金属粉末粘结制备的相应催化剂,孔容和活化层厚度则明显较高,从而加氢活性高于采用活性金属粘结制备的表层活化固定床 Raney 催化剂。

赵会吉等以高分子质量的聚乙烯醇为粘结剂,以合金直接成型法制备出了固定床 Raney 镍催化剂<sup>[25]</sup>。实验结果表明,该方法制得的催化剂的比活性较高,并可以适用于较高的进料空速。但是也发现合金粉不易成型,焙烧生成的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  数量较高。

## 5 薄膜型固定床 Raney 催化剂

将 Raney 合金涂覆到固体织物上,也可制成固定床 Raney 催化剂。Haake 等<sup>[26-27]</sup>发明了基于 Raney 合金的薄膜型催化剂,并称该类型催化剂在具有高氢化活性的同时,还具有极高的耐磨性。

催化剂一般采用条、薄膜、织物或编织物的形式,载体最好使用不锈钢、铁、镍或铜等金属材料。金属具有较好的机械性能,并且可在涂覆前进行粗糙化处理以控制催化剂的活性。某些无机材料或介电材料,甚至有机塑料也可用作载体,非金属材料的使用方式类似于金属材料。

在载体上涂覆 Raney 合金可采用加热、电子束气化、溅射等方法或这些方法的结合,一般优选采用电子束气化的方法。由于涂覆的 Raney 合金层非常薄,可以节约活性金属的用量。涂覆后的催化剂条一般需要先在惰性气氛下热处理,并可采用机械方式转换成任何需要的形状,用低浓度碱液在低温下短时间浸取活化即可。由于其优良的耐磨损性能,特别适合黏稠液体的加氢和脱氢反应,如通过加氢反应改善多羟基醇的比色指数。

## 6 固定床 Raney 催化剂的工业化生产

固定床 Raney 催化剂在德国、美国已实现工业化生产,主要生产厂商包括 Degussa、哈-西·斯塔克(H. C. Starck)和 Grace 公司。Degussa 公司以活性金属粘结制备,已有 2 代(块状表层活化催化剂和空心球状催化剂)和 2 个系列(Metalyst<sup>TM</sup> alpha-Ni 型和 Metalyst<sup>TM</sup> beta-Co 型)催化剂问世。H. C. Starck 公司采用德国专利技术,有 2 个牌号的 Ni 催化剂生

产。Grace 公司有 2 种类型催化剂,包括不含助剂和加入助剂的共 6 个牌号的催化剂生产。

Degussa 公司的第一代块状表层活化固定床 Raney 催化剂,外观为 4 mm × 4 mm 的柱状颗粒,表层活化深度为 0.05 ~ 1.00 mm,抗压强度可达 300 N/cm 以上,堆密度可达 1.6 ~ 2.2 kg/L。为改善第一代催化剂的缺点,第二代催化剂改为空心球状,催化剂可完全活化,堆密度可降低为 0.7 kg/L 左右,但是颗粒强度也同时降低为 35 ~ 90 N/cm。

## 7 结语

开发具有介孔及大孔结构的高活性新型固定床 Raney 催化剂,有明显的工业现实意义。理想的固定床 Raney 催化剂在具有较高机械强度和加氢活性的同时,应尽量降低粘结剂的用量或惰性物质  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的生成量,同时简化制备工艺过程。固定床 Raney 催化剂可应用于几乎所有不饱和化合物的加氢过程,特别适用于精细化学品如腈类、糖类、硝基类化合物的加氢过程,某些专利技术中所强调的也是其在精细化学品,尤其是对于大分子化合物的加氢,可以克服传统粉末 Raney 催化剂孔径较小的缺点。

## 参考文献

- [1] Fouilloux P. [J]. Applied Catalysis, 1983, 8(1): 1-42.
- [2] 江志东,陈瑞芳,王金渠. [J]. 化学工业与工程, 1997, 14(2): 23-32.
- [3] 赵纯洁,夏少武. [J]. 齐鲁石油化工, 2002, 30(1): 43-47.
- [4] 夏少武,刘红天,赵纯洁. [J]. 工业催化, 2003, 11(2): 36-41.
- [5] Cheng Wucheng, Czarnecki L J, Pereira C J. [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989, 28(12): 1764-1767.
- [6] W R Grace & Co. Synthesis of aliphatic polyamines [P]. US 4721811, 1988-01-26.
- [7] Towa Chemical Industry Co Ltd, Nikko Rica Corporation. Raney catalyst, process for producing it and process for producing a sugar-alcohol using the same [P]. US 6414201, 2002-07-02.
- [8] 东和化成工业株式会社,日兴利卡株式会社. 阮内催化剂,其制备方法和使用该催化剂生产糖醇的方法 [P]. CN 1086155C, 2002-06-12.
- [9] 江志东,陈瑞芳,吴平东. [J]. 日用化学工业, 1998, 6: 6-13.
- [10] BASF AG. Method for the hydrogenation of carbonyl compounds [P]. US 6207865, 2001-03-27.
- [11] Mellor J R, Conville N J, Sofianos A C, et al. [J]. Applied Catalysis A, 1997, 164(1-2): 171-183.
- [12] 三井东洋化学株式会社. 触媒の结合法 [P]. JP 特开昭 50-99987, 1975-08-08.
- [13] Degussa AG. Catalyst precursor for an activated Raney metal fixed-bed catalyst [P]. US 5536694, 1996-07-16.

(下转第 23 页)

药物。其市场需求量日益加大,蕴含有巨大的商业潜力。但与此同时,由于生产困难,其生物法生产技术基本被日本垄断,仅韩国有少量生产,从而造成核苷酸的价格太高。我国的核苷酸产业到目前为止尚未能大规模生产高质量的核苷酸,仅限于核苷类物质的生产。大量产品依赖进口,不但需要大量外汇,而且由于价格因素,严重限制了相应衍生物产品的研究开发工作。目前,核苷酸的生产,特别是生物转化生产技术已经成为国内外糖化学进一步产业化和高附加值核苷酸产业化的瓶颈所在。该技术的研究对于推动我国核苷酸研究及商业生产、糖化学和糖生物学研究,以及核苷酸相关医药产品的研发具有十分重要的经济意义和社会意义。

### 参考文献

- [1] 汪余勤.[J].国外医学(卫生学分册),1999,26(5):257-260.
- [2] 徐燧.5'-核苷酸制备工艺的研究[D].南京:南京工业大学,2002.
- [3] 武田药品工业株式会社.5'-核苷酸的生产方法[P].CN 1086219A,1994-05-04.
- [4] 成都国嘉制药有限公司.核苷酸的生产方法[P].CN 1304939A,2001-07-25.
- [5] 宋荣钊,王春林,梁峰.[J].微生物学报,1991,18(4):211-214.
- [6] 王普行,许惟治,厉雪君,等.[J].上海调味品,1990,(1):19-23.
- [7] 房兴利.[J].中国调味品,1993,(10):1-4.
- [8] Olmedo F, Lurbe F, Gomez-Hernandez J.[J].World Journal of Microbiology and Biotechnology,1994,10(1):36-40.
- [9] 袁中一,刘树煌,汪静英,等.[J].科学通报,1980,14:654-657.
- [10] 中国科学院大连化学物理研究所.一种由核糖核酸连续酶水解制5'-核苷酸的方法[P].CN 1121112A,1996-04-24.
- [11] 蔡显鹏,储炬,庄英萍,等.[J].中国生物工程杂志,2002,22(5):9-14.
- [12] 乔宾福.[J].工业微生物,1998,28(1):22-27.
- [13] Momose H, Nishikawa H, Katsuya N.[J].Journal of General and Applied Microbiology,1964,10:343-349.
- [14] Nara T, Misawa M, Kinoshita S.[J].Biotechnology and Bioengineering,1968,10:277-289.
- [15] Nara T, Misawa M, Kinoshita S.[J].Agricultural and Biological Chemistry,1968,32(5):561-567.
- [16] Nara T, Misawa M, Kinoshita S.[J].Agricultural and Biological Chemistry,1968,32(9):1153-1161.
- [17] Misawa M, Nara T, Kinoshita S.[J].Agricultural and Biological Chemistry,1969,33(3):370-376.
- [18] Nakayama K, Tanaka H.[J].Agricultural and Biological Chemistry,1971,35(4):518-525.
- [19] Fujio T, Furuya A.[J].Journal of Fermentation Technology,1983,61(3):261-267.
- [20] Fujio T, Kotani Y, Furuya A.[J].Journal of Fermentation Technology,1984,62(2):131-137.
- [21] Fujio T, Maruyama A.[J].Bioscience, Biotechnology and Biochemistry,1997,61(6):956-959.
- [22] Tabata K, Koizumi S, Endo T, et al.[J].Biotechnology Letters,2000,22(6):479-483.
- [23] Endo T, Koizumi S, Tabata K, et al.[J].Applied Microbiology and Biotechnology,2000,53(3):257-261.
- [24] Endo T, Koizumi S, Tabata K, et al.[J].Carbohydrate Research,2001,330(4):439-443.
- [25] Maruyama A, Fujio T.[J].Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry,2001,65(3):644-650.
- [26] Nahálka J, Liu Ziyue, Gemeiner P, et al.[J].Biotechnology Letters,2002,24(11):925-930. ■
- [14] BASF AG. Fixed-bed Raney metal catalyst, its preparation and the hydrogenation of polymers using this catalyst[P]. US 6121188, 2000-09-19.
- [15] 底古萨股份公司.活化的阮内金属固定床催化剂及其制备方法[P].CN 1083736C,2002-05-01.
- [16] Degussa AG. Process for the production of 3-aminoethyl-3, 5, 5-trimethylcyclohexyl amine[P]. US 5679860, 1997-10-21.
- [17] Degussa AG. Fixed bed catalysts[P]. US 6489521, 2002-12-03.
- [18] Degussa AG. Method for producing alcohols by hydrogenation of carbonyl compounds[P]. US 6486366, 2002-11-26.
- [19] Südzucker AG. Process for the hydrogenation of sugars using a shell catalyst[P]. US 5936081, 1999-08-10.
- [20] W R Grace & Co Conn. Shaped catalyst and process for making it[P]. US 4826799, 1989-05-02.
- [21] 格雷斯公司.成型的催化剂和制备方法[P].CN 1037283A, 1989-11-22.
- [22] BASF AG. Process for the production of a hydrogenation catalyst[P]. US 5733838, 1998-03-31.
- [23] Degussa-Huls AG. Shaped, activated metal, fixed-bed catalyst[P]. US 6262307, 2001-07-17.
- [24] Degussa AG. Shaped metal fixed-bed catalyst, a process for its preparation and its use[P]. US 6337300, 2002-01-08.
- [25] 赵会占,白锐,刘晨光.[J].石油大学学报(自然科学版),2004,28(3):90-92.
- [26] Haake M, Dorsam G, Boos H. Thin layer catalysts based on Raney alloys, and method for the production thereof[P]. US Application 2003/0004059A, 2003-01-02.
- [27] 巴斯福股份公司.基于阮内合金的薄膜催化剂及其制备[P].CN 1413128A, 2003-04-23. ■

(上接第18页)