

一类新的液相催化氢化反应体系

李小年* 项益智

(浙江工业大学资源与环境催化研究所,绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地,杭州 310032)

摘要 基于吸热的水相重整制氢过程与放热的有机物液相催化氢化过程使用相同类型的催化剂,反应温度和压力相近,且都在液相中进行.将醇类含氧碳氢化合物水相重整制氢反应产生的氢原位应用于有机物液相催化氢化反应,实现水相重整制氢和液相催化加氢两个反应的耦合,从而获得一类新的液相催化氢化反应体系.将水相重整产生的活化氢直接应用于有机物的还原,及时将水相重整产生的氢从催化剂活性中心位上移走,达到了提高水相重整制氢反应氢选择性的目的,同时也为提高液相催化氢化反应产物的选择性提供了一种可能.这种耦合消除了传统方法中需要专门的氢气制备、存储和输送等环节,简化了液相催化氢化反应生产工艺,提高了能量利用率和氢气收率.

关键词 新氢化反应 水相重整 液相催化氢化 耦合

美国Wisconsin大学Dumesic教授研究小组 ^[2-8]报 道,在Pt催化剂、Raney-Ni或Sn修饰的Raney-Ni催化剂等作用下,在比较温和的条件(423~530 K)下,含氧碳氢化合物通过水相重整过程(包括水相重整和水汽变换二步反应)一步高选择性地生成氢气和二氧

化碳. 作者也开展了类似的研究工作, 获得了相同的研究结果 ^②. 以甲醇为例, 含氧碳氢化合物水相重整制氢过程的化学反应方程式如式(1)所示:

$$CH_3OH+H_2O \longrightarrow CO_2+3H_2-Q$$
 (1)

但是,在醇类水相重整制氢反应条件下,在催化剂作用下的氢很容易与反应过程中产生的CO, CO₂ 生成甲烷等副产物 [10-13]. 因此,如果能够原位地将水相重整过程中产生的氢及时地从催化剂活性中心上移开,或利用活化氢还原有机物将氢消耗掉,则可以抑制甲烷化等副反应的发生.

作者比较了醇类等含氧碳氢化合物水相重整制 氢过程的化学反应(反应式(1))和在含氧碳氢化合物 (如醇)类溶剂中发生的有机物液相催化加氢反应(反 应式(2))(以硝基苯加氢生成苯胺为例)时发现,吸热 的水相重整制氢过程与放热的有机物液相催化氢化 过程具备很好的耦合条件:它们使用相同类型的催 化剂(Raney-Ni, Sn-Raney-Ni, Pt/Al₂O₃和 Pd/Al₂O₃等), 反应温度和压力相近,且反应都在液相中进行. 另外,"醇类含氧碳氢化合物"和"水"与"氢气"分别是水相重整制氢过程的"两种原料"与"产物",它们恰巧分别是有机物液相氢化反应的"溶剂"和"副产物"与"原料". 因此,本文提出在同一个反应器中,在同一个催化剂的作用下,在相同的反应温度和压力条件下,将醇类含氧碳氢化合物水相重整制氢反应和有机物液相催化氢化反应进行耦合,获得一类新的液相催化氢化反应体系.

以"硝基苯+甲醇+水"为例,这类新的液相催化 氢化反应体系的反应机理如图1和反应式(3)所示.这 种耦合实现了醇类含氧碳氢化合物水相重整过程产 生的活化氢在液相条件下直接将有机物还原成产物, 达到及时地将水相重整产生的氢从催化剂活性中心 位上移走的目的,进一步可以提高水相重整制氢过 程中氢气的选择性;更重要的是利用这类原位氢与 由氢气分子活化得到的氢之间的活性差异为提高液 相催化氢化目标产物的选择性提供了一种可能.

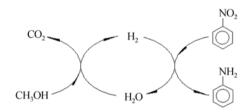


图 1 新氢化反应体系示意图

$$O \longrightarrow NH_2$$

$$+ CH_3OH \longrightarrow O + H_2O + CO_2$$
 (3)

类似的反应还有:苯酚加氢合成环己酮或环己醇、卤代芳香硝基物加氢合成卤代芳胺等.使用氢气进行苯酚加氢合成环己酮和环己醇的化学反应方程

式如式(4)和(5)所示.

$$OH \qquad O$$

$$+2H_2 \qquad OH \qquad OH$$

$$+3H_2 \qquad OH \qquad (5)$$

新的苯酚液相氢化反应体系的化学反应方程式可表示为式(6)和(7).

OH
$$+\frac{2}{3}CH_3OH + \frac{2}{3}H_2O$$
 $+\frac{2}{3}CO_2$ (6)
OH OH $+CH_3OH + H_2O$ $+CO_2$

1 实验部分

1.1 催化剂样品与表征

催化剂为雷尼镍, 其制备方法如下: 在镍铝合金粉中缓慢加入质量浓度为 20%的 NaOH 溶液, 同时逐渐从室温升温至 353 K, 并保持 2~3 h 抽提出镍铝合金中的铝, 直至铝的质量含量少于 6%后出料, 然后静置, 去除溶液, 先用 343~353 K 的去离子水洗涤, 再用常温的去离子水洗至 pH 值 8~9, 即得雷尼镍催化剂. 镍铝合金粉和雷尼镍催化剂的化学组成和物化参数如表 1 和图 2 所示.

1.2 新氢化反应评价

"硝基苯+甲醇+水"或"苯酚+甲醇+水"耦合的新液相催化氢化反应评价在固定床反应器中进行,反应器的内径为 8 mm,在固定床反应器等温区内加入2 g(湿重)雷尼镍催化剂,按照硝基苯:甲醇:水或苯

表 1 雷尼镍催	14.7川川八字	:组成和物理数据

样品	摩尔含量/%		质量	质量含量/%		比表面积/m ² •g ⁻¹	71 % (т1
1十 日日	Al	Ni	Al	Ni	- 颗粒度/nm	比农国农/m·g	孔容/mL·g ⁻¹
雷尼镍	12.0	88.0	5.9	94.1	22.1	131.0	0.204
镍铝合金	64.0	36.0	45.0	55.0	41.2	15.3	0

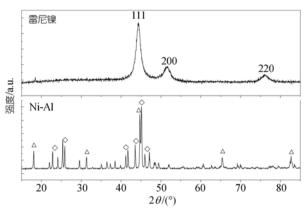


图 2 雷尼镍催化剂及其前体镍铝合金的 XRD 谱 ◇, Ni₃Al; △, Ni₃Al₂

酚:甲醇:水摩尔比为 1:2.5~20:20~80 投料(摩尔比范围的确定必须保证反应物之间能够完全互溶),反应温度为 393~513 K,反应压力为 0.6~4.2 MPa(反应压力与反应温度相对应,保证反应在液相状态下进行),混合液体的时空速率为 0.706~5.3 h⁻¹(液体的时空速率为反应物混合液的体积进料速率与所述催化剂在反应器中的堆积体积的比值),反应器出口的产物经气液分离后分别由在线气相色谱(福立 9790)和离线气质联用仪(Agilent-6890GC-5973MS)检测.

2 结果与讨论

2.1 硝基苯原位氢化反应

由"硝基苯+甲醇+水"耦合形成的新氢化反应体系,在同一个反应器中同步发生甲醇的水相重整制氢反应和硝基苯液相原位加氢反应.在这个新反应体系中,甲醇与水之间发生的水相重整反应产生的

2.68

3.50

6.72

3 53

1.76

7.06

70.7

23.3

38.0

氢可原位地将硝基苯还原成苯胺,不再需要外部供给氢气;使用的雷尼镍催化剂既是甲醇和水发生水相重整反应产氢的催化剂,也是硝基苯加氢还原合成苯胺反应的催化剂,甲醇还是新反应体系的溶剂.

表 2 给出了在雷尼镍催化剂作用下, 甲醇水相重 整产生的氢原位还原硝基苯合成苯胺的实验结果. 表 2 的实验数据表明, 在反应温度 403 K, 压力 0.75 MPa 和液体时空速率 0.706 h^{-1} 的条件下, 硝基苯的转 化速率为 $0.73 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 目标产物苯胺的选 择性达到 96%: 在相同的反应温度和压力下, 在无水 甲醇溶剂中使用氢气还原硝基苯(硝基苯浓度为 0.75 mol/L)得到了完全不同的实验结果: 硝基苯的转化速 率 1.0 mmol·g_{cat}·min⁻¹, 目标产物苯胺的选择性 69.3%, 同时产生了较大量的 N-甲基苯胺(27.6%). 二 条路线产生不同实验结果的原因除了两个反应体系 中氢分压不同和由醇类含氧碳氢化合物水相重整生 成的原位氡与由氡气分子活化得到的氡在活性上存 在区别外, 在较高氢分压条件下, 甲醇裂解中间产物 与苯胺发生烷基化反应也是一个主要因素. 因此, 使 用原位氢作为还原剂可能是提高有机物液相催化氢 化产物选择性的一种新的可能途径.

反应条件是影响新氢化反应体系产物分布的重要因素. 随着反应温度升高, 硝基苯的转化速率提高, 但是目标产物选择性降低, 在 393 K 下硝基苯的转化速率为 $0.36~\mathrm{mmol}\cdot\mathrm{g}_\mathrm{cat}^{-1}\cdot\mathrm{min}^{-1}$, 苯胺选择性 98.4%; 在 423 K 下硝基苯的转化速率为 $1.09~\mathrm{mmol}\cdot\mathrm{g}_\mathrm{cat}^{-1}\cdot\mathrm{min}^{-1}$, 苯胺选择性 48.7%, 偶氮化合物的选择性 19.5%, 氧化 偶氮化合物选择性 30.0%; 而在 $453~\mathrm{K}$ 下硝基苯的转

0

0

0.39

0

5.1

0

 $25.5^{f)}$

 2.00^{f}

反应条件 产物选择性/% NH CH₃ ŅH₂ 硝基苯转 序号 化速率 b) 温度/K 压力/MPa 空速/h⁻¹ 其它 1 393 0.60 0.706 0.36 98.4 0.48 0.30 0.82 0 0 2 403 0.75 0.706 0.73 96.0 4.00 0 0 0 0 3^{c)} 69.3 1.2 403 0.75 0.706 1.00 27.6 1.9 4^{d)} 403 0.706 0.77 45.0 0 0 2.7 1.00^{e)} 0.75 51.3 30.0 0 5 423 1.2 1.76 1.09 48.7 1.80 19.5 0 6 433 1.6 1.76 2.21 52.1 43.8 0.69 1.4 2.01 0

表 2 硝基苯液相原位催化氢化反应实验结果 a)

293

46.1

55.0

0

0

0.21

443

453

473

19

2.3

3.5

7

8

a) 原料中水、甲醇、硝基苯摩尔比为 10:20:1; b) 单位为 mmol·g⁻¹_{cat}·min⁻¹; c) 用氢气还原; d) 无水的情况下甲醇裂解制氢原位还原硝基苯

e) 甲苯; f) N,N-二甲基苯胺

化速率为 3.5 mmol·g_{cat}·min⁻¹, 苯胺选择性 23.3%, N-甲基苯胺的选择性 46.1%, N.N-二甲基苯胺的选择 性 25.5%, 以及 5.1%的环己醇和环己酮. 作者认为产 物中出现的N-甲基苯胺、偶氮化合物、环己胺、环己 酮和环己醇等物质可能是甲醇水相重整制氢需要的 温度较高促进了苯胺进一步和甲醇发生了N-烷基化 反应 [14]: 在不同温度下制氢速率和加氢速率之间差 别的变化, 引起偶氮化合物和环己胺的生成; 以及甲 醇和环己胺之间发生了醇解或水解作用(生成环己醇 和环己酮)[15,16]. 图 3 给出了硝基苯在原位氢作用下 的氢化反应网络图. 在硝基苯原位氢化还原过程中, 硝基苯首先加氢生成中间产物亚硝基和羟胺化合物, 羟胺进一步加氢生成苯胺; 中间产物亚硝基和羟胺 发生脱水反应生成氧化偶氮,氧化偶氮进一步加氢 得到偶氮, 再进一步加氢得到目标产物苯胺, 苯胺进 一步加氢得到副产物环己胺. 且醇类含氧碳氢化合 物也会和目标产物苯胺进一步发生C-烷基化和N-烷 基化反应生成甲基苯胺和N-甲基苯胺. 由于多个反 应过程的耦合, 因此, 合适催化剂和反应条件的优化 选择就显得十分重要.

本文进一步考察了在无外加氢气的情况下,采用无水甲醇和硝基苯形成的体系,在温度 403 K,压力 0.75 MPa 和液体时空速率 0.706 h⁻¹ 的条件下,由硝基苯合成苯胺的反应情况。实验得到硝基苯的转化速率为 0.77 mmol· g_{cat}^{-1} ·min⁻¹,苯胺的选择性为 45%,N-甲基苯胺的选择性为 53%,在产物中还发现

了微量的甲苯,甲苯在含水体系的产物中并没有出现. 由此表明,通过催化甲醇裂解制氢原位还原硝基苯的加氢反应和通过甲醇水相重整反应制氢原位还原硝基苯的加氢反应二者之间存在着显著的差异. 通过对气相产物的分析,发现气相产物中也只出现 CO_2 (产率为: 0.559 μ mol· g_{cat}^{-1} ·min⁻¹),并未检测到CO的存在,这说明在无水条件下,甲醇裂解制氢产生的CO很快地进一步和硝基苯催化加氢反应的副产物 H_2O 发生水汽变换反应转化为氢气 [17.18].

2.2 苯酚原位氢化反应

表3给出了在雷尼镍催化剂作用下,"苯酚+甲醇+水"耦合形成的新氢化反应体系,甲醇水相重整产生的氢原位还原苯酚的实验结果.实验结果表明,在较宽的实验条件下,环己酮和环己醇的总选择性都在99%以上,除了主产物环己酮和环己醇外,仅有极少量的副产物苯、甲基苯酚等;但是,反应条件(温度、空速、原料配比)对产物中环己酮和环己醇选择性影响较大,如何提高环己酮选择性还有待进一步研究.图4给出了苯酚原位氢化的反应网络图;同理,在反应器中同步发生了甲醇与水之间的水相重整制氢反应和苯酚原位加氢合成环己酮和环己醇的反应.在这个新反应体系中,甲醇与水之间发生的水相重整反应产生的氢原位地将苯酚还原成环己酮和环己醇,不再需要外部供给氢气;催化剂既是甲醇和水发生水相重整反应产生氢气的催化剂,也是苯酚加氢

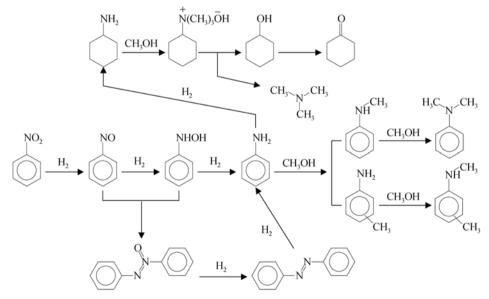


图 3 硝基苯原位氢化反应网络图 氢气来源于甲醇水相重整反应

表 3	本 歌い流 お口	百合保ル与ル	· 反应实验结果
-∧\ 1	ΔΙΣ ΕΙΤΙ 21/2 Λ' Η Ι	兄 11/11年14、今に14	11 11 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1

		反应条件			ÓН		产物选择性/%			
序号	水:甲醇:苯酚 (摩尔比)	温度/K	压力/MPa	空速/h ⁻¹	转化率/%		OH		ОН	
1	80:20:1	493	3.5	3.53	53.1	0.22	79.15	20.53	0.1	
2	80:20:1	473	2.4	3.53	10.4	0	58.23	41.77	0	
3 ^{a)}	0:100:1	493	3.5	3.53	82.27	0	54.1	32.6	13.3	
4	40:20:1	433	0.9	3.53	4.41	4.2	59.54	36.26	0	
5	40:20:1	513	5.0	3.53	78.55	0	78.69	20.69	0.61	
6	40:20:1	493	3.5	0.706	80.40	0	85.49	14.51	0	
7	40:20:1	493	3.5	5.29	8.29	4.28	38.83	56.92	0	
8	20:5:1	493	3.5	1.76	31.66	0.65	69.84	29.52	0	
9	40:10:1	493	3.5	3.53	49.40	0.22	72.54	26.50	0.73	
10	80:10:1	493	3.5	3.53	63.72	0.225	83.33	16.36	0.075	
11	40:5:2	493	3.5	3.53	83.32	1.97	81.62	16.4	0	
12	80:5:0.5	493	3.5	3.53	57.84	0.379	79.95	19.67	0	
13	40:10:0.5	493	3.5	3.53	54.60	0.24	85.32	14.44	0	
14	20:10:2	493	3.5	3.53	28.25	4.61	61.42	31.4	2.56	
15	20:20:0.5	493	3.5	3.53	58.73	0.355	80.68	18.23	0.736	
16	20:5:1	493	3.5	3.53	31.66	0.65	69.84	29.52	0	

a) 用氢气还原

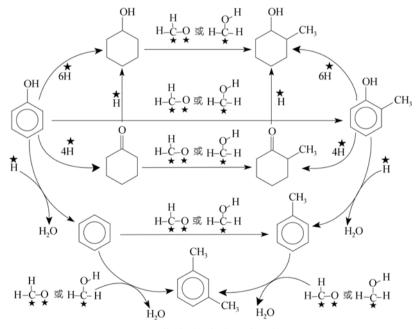


图 4 苯酚原位氢化反应网络图 氢气来源于甲醇水相重整反应

合成环己酮和环己醇反应的催化剂,甲醇还作为反应的溶剂.

同样实验还考察了在无水的情况下,通过催化甲醇裂解制氢原位还原苯酚合成环己酮和环己醇的反应情况. 当苯酚和甲醇摩尔比为1:100,反应温度为493 K,反应压力为3.5 MPa 和苯酚和甲醇混合液

体的时空速率为 3.53 h^{-1} 的条件下, 苯酚的转化率为 $15.12\%(2.44 \text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$, 环己酮的选择性为 17.91%, 环己醇 42.54%, 甲苯 14.98%, 间二甲苯 12.07%, 邻甲酚 12.50%. 这说明, 在无水的条件下, 甲醇通过裂解制氢, 其中间活性物种容易与苯环发生 C-烷基化反应, 生成甲苯、二甲苯、邻甲苯酚等烷

反应条件			气相总碳产率/μmo	1 • a ⁻¹ • min ⁻¹	复层进技料 a)/0/		
温度/K	压力/MPa 空速/h ⁻¹		(相心峽) 华/µmo	1 g _{cat} IIIII	氢气选择性 ^{a)} /%		
			水+甲醇+苯酚 b)	水+甲醇 c)	水+甲醇+苯酚 b)	水+甲醇 c)	
453	1.8	3.53	6.12	5.52	59.5	51.9	
473	2.4	3.53	23.19	22.5	56.0	36.5	
493	3.5	3.53	69.2	67.4	49.3	45.4	
513	5.0	3.53	179.8	135.8	65.3	43.8	
			水+甲醇+硝基苯 d)	水+甲醇 🖰	水+甲醇+硝基苯 d)	水+甲醇 e)	
403	0.75	0.706	0.56	-	100	_	
433	1.6	1.76	18.37	1.63	93.7	26.7	
443	1.85	3.53	22.49	3.72	95.9	25.6	
473	3.5	7.06	98.60	19.24	81.6	20.5	

表 4 甲醇水相重整制氢和新液相催化氢化反应体系气相分析数据

a) 氢气的选择性定义见文献 [2], 其中氢气的量为理论产氢量; b) 水、甲醇、苯酚摩尔比为 80:20:1; c) 水、甲醇摩尔比为 80:20; d)水、甲醇、硝基苯摩尔比为 10:20:1; e) 水、甲醇摩尔比为 10:20

基化副产物. 而在相同条件下,在水、甲醇、苯酚摩尔比为 80:20:1 的原料进行反应时,苯酚的转化速率有明显的提高,且环己酮和环己醇的总选择性达到99%以上(见表 3). 对无水情况下的气相产物进行分析,发现气相各组分的产率分别为: H_2 : 53, CH_4 : 11.5 和 CO: 41.8 μ mol· g_{cat}^{-1} ·min⁻¹,未检测到 CO₂ 存在.这个结果进一步表明在有水存在下 CO 与 H_2 O 发生水汽变换反应生成 CO₂ 和 H_2 . 但在无水的反应体系中,氢气仅来源于甲醇裂解反应. 在所提出的新氢化反应体系中,醇类水相重整反应和有机物的液相催化加氢反应的耦合与醇类裂解制氢反应和有机物的液相催化加氢反应耦合对比实验表明,对于液相催化氢化产物的选择性上具有明显的不同.

2.3 新氢化反应体系和水相重整制氢反应

醇类含氧碳氢化合物水相重整制氢反应产生的 氢原位地应用于有机物的液相催化加氢反应,吸附 在催化剂表面的活性氢原子被及时地转移到有机物 中,这有效地抑制了水相重整制氢反应中烷基化副 反应的发生,大大提高了水相重整制氢反应氢气的 选择性. 表 4 给出了"甲醇+水"体系中的甲醇水相重 整制氢反应和"硝基苯+甲醇+水"与"苯酚+甲醇+水" 反应体系中的甲醇水相重整制氢反应的气相组分实 验数据. 从表 4 实验数据可以发现,甲醇水相重整反 应与硝基苯或苯酚加氢还原反应耦合形成新的液相 催化氢化体系后,甲醇水相重整制氢反应过程中氢 气的选择性明显提高,同时气相中的总碳量也明显 的提高,这说明甲醇水相重整制氢反应的转化率也 得到了提高;且未检测到 CO 的存在. 因此,通过两 类反应的耦合, 醇类含氧碳氢化合物的水相重整制 氢反应的活性和选择性均进一步得到改善.

3 结论

本文提出了将吸热的水相重整制氡过程和放热 的液相催化氢化过程耦合, 实现制氢和加氢在同一 个反应器中进行,得到了一类新的液相催化氢化反 应体系, 该反应体系将水相重整产生的氢原位应用 于有机物的还原,及时将水相重整产生的氡从催化 剂的活性中心位上移走,提高了水相重整制氡反应 的氢选择性;同时,也为提高液相催化氢化反应产物 的选择性提供了一种可能. 与现有氢气还原法相比, 本文提出的新的液相催化氢化反应体系不需要外部 提供氢气, 而是利用反应体系的溶剂(甲醇等含氧碳 氢化合物)和水之间发生的催化水相重整反应产生的 氢原位地将有机物还原成产物,消除了已有方法中 需要专门的氢气制备、存储和输送等环节, 简化了生 产工艺. 在"硝基苯+甲醇+水"或"苯酚+甲醇+水"等 耦合反应体系中, 获得了较好的转化率和选择性. 当 然,由于在新反应体系中同时发生多个反应,包括醇 类的水相重整制氡反应和有机物的液相加氡反应等. 为了更好地实现两类反应的匹配,有必要深入开展 对催化剂的研究和反应条件的优化.

参 考 文 献

- 1 Rylander P N. Hydrogenation Methods. New York: Academic Press, 1985
- 2 Cortright R D, Davda R R, Dumesic J A. Hyderogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrogcarbons in liquid water. Nature, 2002, 418: 964—967[DOI]
- 3 Davada R R, Dumesic J A. Renewable hydrogen by aqueous-phase

- reforming of glucose. Chem Commun, 2004, 1: 36—37[DOI]
- 4 Davada R R, Dumesic J A. Catalytic reforming of oxygenated hydrocarbons for hydrogen with low levels of carbon monoxide. Angew Chem, 2003, 42: 4068—4071[DOI]
- 5 Davda R R, Shabaker J W, Huber G W, Cortright R D, Dumesic J A. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. Appl Catal B, 2005, 56(1-2): 171—186[DOI]
- 6 Shabaker J W, Huber G W, Dumesic J A. Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. J Catal, 2004, 222 (1): 180—191[DOI]
- 7 Huber G W, Shabaker J W, Dumesic J A. Raney Ni-Sn catalyst for H₂ production from biomass-derived hydrocarbons. Science, 2003, 300: 2075—2077[DOI]
- 8 Huber G W, Shabaker J W, Evans S T, Dumesic J A. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported Pt and Pd bimetallic catalysts. Appl Catal B, 2006, 62: 226—235[DOI]
- 9 白赢, 卢春山, 马磊, 陈萍, 郑遗凡, 李小年. Ce 和 Mg 改性 γ-Al₂O₃ 负载 Pt 催化剂乙二醇水相重整制氢. 催化学报, 2006, 27(3): 275—280
- 10 Huber G W, Chheda J N, Barrett C J, Dumesic J A. Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbonhydrates. Science, 2005, 308: 1446—1450 [DOI]
- 11 Huber G W, Cortright R D, Dumesic J A. Renewable alkanes by

- aqueous-phase reforming of biomass-oxygenates. Angew Chem, 2004, 43: 1549—1551[DOI]
- 12 Kellner C S, Bell A T. The kinetics and mechanism of carbon monoxide hydrogenation over alumina-supported ruthenium. J Catal, 1981, 70: 418—432[DOI]
- 13 Vannice M A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals V. The catalytic behaviour of silica-supported metals. J Catal, 1977, 50: 228—236
- 14 Rice R G, Kohn E J. Raney Nickel catalyzed N-alkylation of aniline and benzidine with alcohols. Contribution from the Naval Research Laboratory, 1955, 77: 4052—4054
- 15 Zhou X J, Wu Z W, Lin L, Wang G J, Li J P. Selective synthesis of N-monoalkyi aryl-amines from nitro aromatic compounds by reduction-alkylation. Dyes and Pigments, 1998, 36(4): 365—371[DOI]
- 16 Zhou X J, Wu Z W, Lin L, Wang G J. Studies on the selective synthesis of *N*-monoalkyl aromatic amines. Dyes and Pigments, 1999, 40: 205—209[DOI]
- 17 Kim W B, Voitl T, Rodriguez-Rivera G J, Dumesic J A. Powering fuel cells with CO via aqueous polyoxometalates and gold catalysts. Science, 2004, 305: 1280—1283[DOI]
- 18 Hilaire S,Wang X, Luo T, Gorte R J, Wagner J. A comparative study of water-gas shift reaction over ceria supported metallic catalysts. Appl Catal A, 2001, 215: 271—278[DOI]