

文章编号:2095-0411(2017)05-0008-08

## Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的制备及其对邻苯二甲酸酯 催化加氢的工艺研究

曹 芮<sup>1</sup>, 钱俊峰<sup>1</sup>, 梁胜彪<sup>2</sup>, 孙富安<sup>1</sup>, 吴卫忠<sup>1</sup>, 何明阳<sup>1</sup>, 陈 群<sup>1</sup>

(1. 常州大学 精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213164; 2. 中国石油化工股份有限公司茂名分公司, 广东 茂名 525000)

**摘要:**采用浸渍法制备了 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 通过 BET, XRD, SEM 等分析方法对催化剂进行了结构表征, 并且研究了该催化剂对邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)合成环己烷二甲酸二异壬酯(DINCH)的催化加氢性能。测试结果表明:在 Ru 负载量为 3%、活化温度为 120℃、活化时间为 1h 时, 催化剂的催化活性最高。反应压力 4MPa、温度 70℃、时间 4h、DINP 与催化剂质量比为 50:1、溶剂为乙醇时是最优的条件, 此时产物选择性 100%、收率 99.8%。最后对催化剂的稳定性进行分析, 表明该催化剂具有较好的稳定性。

**关键词:** Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 邻苯二甲酸二异壬酯; 环己烷二甲酸二异壬酯; 催化加氢

**中图分类号:** O 643.38

**文献标志码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.2095-0411.2017.05.002

## Preparation of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts and the Hydrogenation Process of Phthalate

CAO Rui<sup>1</sup>, QIAN Junfeng<sup>1</sup>, LIANG Shengbiao<sup>2</sup>, SUN Fu'an<sup>1</sup>,  
WU Weizhong<sup>1</sup>, HE Mingyang<sup>1</sup>, CHEN Qun<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Sinopec Maoming Petrochemical Co. Ltd., Maoming 525000, China)

**Abstract:** Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared by the impregnation method and the catalysts were characterized by BET, XRD, SEM. And the catalytic performance of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for diisononyl phthalate(DINP) to diisononyl cyclohexane dicarboxylate (DINCH) was investigated. The results showed that Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with Ru loading of 3% exhibited excellent catalytic performance when reduced at 120℃ and 1h. Under optimized reaction condition of reaction temperature of 70℃, reaction pressure of 4MPa, reaction time of 4h, mass ratio of DINP to catalyst of 50:1, solvent of ethanol, the product selectivity and yield could reach 100% and 99.8%. And the experimental results showed that

**收稿日期:** 2017-05-24。

**基金项目:** 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2015027-20)。

**作者简介:** 曹芮(1992—), 女, 江苏徐州人, 硕士生。通讯联系人: 何明阳(1962—), E-mail: hmy@cczu.edu.cn

catalysts had a good stability.

**Key words:** Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; diisononyl phthalate; diisononyl cyclohexane dicarboxylate; catalytic hydrogenation

2015年国内首套年产18万吨异壬醇生产线在茂名石化投产运营,目前异壬醇90%以上通过与苯酐酯交换反应用于制备邻苯二甲酸二异壬酯(DINP),DINP属于邻苯二甲酸酯(PAEs)类化合物,是一种广泛应用生产的增塑剂品种<sup>[1-3]</sup>。作为PAEs物质中重要的类型,DINP会通过多种途径进入人体,其毒性研究已经受到学者们广泛关注<sup>[4-6]</sup>。1982年,美国国家癌症研究所对邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)的致癌性进行了生物检定,认为DOP和DEHP可引发啮齿类动物的肝脏癌变<sup>[7]</sup>。2016年1月1日,我国强制实施玩具安全标准GB 6675—2014,标准中增加了DBP,BBP,DEHP,DNOP,DINP,DIDP等6种增塑剂的限定要求。随着全球人们安全卫生观念的不断提高,因此新型环保型增塑剂的开发和应用已成为迫切要求,由DINP加氢制备的环己烷二甲酸二异壬酯(DINCH)具有PAEs类增塑剂相似的结构和性能,其增塑效果极好,可用于医疗器械、食品包装、医疗用品、儿童玩具等增塑剂制品中,更重要的是DINCH安全环保、可生物降解、综合性能优异、具有更高的使用价值<sup>[8-13]</sup>。

Brunner等<sup>[14]</sup>以邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)在20MPa,80℃下,由负载Ru催化剂加氢制备环己烷羧酸酯化物,反应10h,产物收率达到99.5%;赵开径等<sup>[15]</sup>通过络合法制备Ni基催化剂,当氢压8MPa、温度180℃时加氢选择性可达99.2%;丁云杰等<sup>[16]</sup>选用贵金属Ru,Pt,Pd和Rh为主活性组分,在温度为200℃,氢压为7.0MPa,进行DINP的加氢反应,转化率可达99.9%,选择性98.6%。目前,邻苯二甲酸酯加氢催化剂存在着制备复杂、易失活,加氢工艺条件要求高等问题,本文制备了Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂并对DINP加氢工艺进行了研究,具有反应条件温和、产物收率高、无副产物等特点。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

试剂:水合三氯化钌(萨恩化学技术(上海)有限公司);邻苯二甲酸二异壬酯(>99%,支链异构体混合物,阿拉丁);纳米氧化铝(99.9%,γ相,10nm);无水乙醇(国药集团化学试剂有限公司);碳酸钠(上海凌峰化学试剂有限公司);氢气(江苏天鸿化工有限公司)。

仪器:79-1磁力加热搅拌器(金坛市杰瑞尔电器有限公司);M E204E分析天平(梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司);SHB-III循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);BPG-9156A-M鼓风干燥箱(昆山-恒仪器有限公司);日本岛津GCMS-QP2010型气相色谱质谱联用仪(日本岛津公司);美国Agilent1260高效液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司)。

### 1.2 催化剂制备

用纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>加入到Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>质量比为10:1)溶液中,搅拌3h,110℃烘箱过夜干燥后将其喷洒于一定浓度的RuCl<sub>3</sub>溶液中,搅拌3h,静置6~7h,110℃过夜干燥,后用去离子水洗涤至无Cl<sup>-</sup>,干燥后并于氢气在常压120℃环境下还原,最后得到不同Ru负载量的Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。

### 1.3 催化剂活性评价

在高压反应釜中加入25g DINP,12.5g乙醇,0.5g催化剂,搅拌子,拧紧反应釜,检查其气密性,通入氢气置换3次,开始升温至一定温度后通入氢气加压到一定压力,反应一段时间后,冷却,取样分析产物。

## 1.4 分析方法

采用日本 SHIMADZU(岛津)GCMS-QP2010 型气相色谱质谱联用仪对加氢产物进行定性分析。

采用美国 Agilent1260 高效液相色谱仪对加氢产物进行定量分析。色谱分离条件:色谱柱为 Agilent ZORBAX SB-C18  $5\mu\text{m}$   $4.6\text{mm} \times 150\text{mm}$ ;流动相为 HPLC 甲醇;流速为  $1.2\text{mL}/\text{min}$ ;进样量为  $5\mu\text{L}$ ;柱温为  $30^\circ\text{C}$ ;紫外检测波长为  $207\text{nm}$ 。

## 1.5 催化剂的表征

### 1.5.1 孔容、孔径和比表面积(BET)

采用美国康塔仪器公司的 Autosorb-iQ2-MP 快速全自动比表面和孔径分析仪对催化剂样品进行孔容、孔径和比表面积分析测试。其中以  $\text{N}_2$  为吸附质,对样品进行  $150^\circ\text{C}$ , 2h 预处理。

### 1.5.2 X-射线衍射(XRD)

采用日本理学 D/max 2500 PC 型号的 X-光衍射仪对催化剂样品表征。 $\text{CuK}\alpha$  射线,工作电压  $40\text{kV}$ ,电流  $100\text{mA}$ ,衍射角  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 80^\circ$ ,扫描速率  $12(^\circ)/\text{min}$ 。

### 1.5.3 场发射扫描电镜(SEM)

采用德国-蔡司 SUPRA55 型号的场发射扫描电镜观察样品表面形貌结构。电镜分辨率  $5.0\mu\text{m}$ ,加速电压  $5.0\text{kV}$ ,放大倍数 6 万倍。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的 BET 分析

采用 BET 对催化剂样品进行孔容、孔径和比表面积分析测试,结果如表 1。由表 1 可以看出随着载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载的 Ru 含量的增多,其比表面积、孔容和孔径都不断的变小,这可能是因为 Ru 颗粒沉积在载体表面堵塞孔道,从而其比表面积、孔容和孔径会缩小。

表 1 载体及催化剂样品的物理结构性质

催化剂	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	孔径/nm
$\text{Al}_2\text{O}_3$	250.522	0.781	20.404
1% Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	219.021	0.746	19.923
3% Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	174.804	0.704	17.605
5% Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	168.119	0.679	16.059

### 2.2 催化剂的 XRD 分析

如图 1 为不同 Ru 负载量的 Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  和载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 图谱。由图谱可知,样品图谱主要表现为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰,负载前后的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  非常相似,并未观察到 Ru 的衍射峰,这主要是因为活性组分 Ru 的含量较低,并且在载体上分散得很均匀。

### 2.3 催化剂的 SEM 分析

如图 2 为不同 Ru 负载量的 Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 SEM 图谱。由图谱可知,Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂呈球形颗粒状,分布均匀,形貌规整,随着 Ru 负载量的增大催化剂颗粒结构更为紧密,有发生团聚现象,这与 BET

测试结果一致。

## 2.4 催化剂对邻苯二甲酸二异壬酯的催化加氢性能

为了更好的对邻苯二甲酸二异壬酯加氢产物的研究,采用核磁分析对原料 DINP 及其催化加氢产物 DINCH 进行结构表征。

原料 DINP(支链异构体混合物)的核磁表征:<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>); δ 7.72 (m, 2H), 7.53(m, 2H), 4.30(m, 4H), 1.73(m, 4H), 1.28 (m, 14H), 0.86 (m, 16H); <sup>13</sup>C NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>); δ 167.69, 130.90, 65.03, 39.35, 30.06, 22.20。

产物 DINCH(支链异构体混合物)的核磁表征:<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>); δ 4.04 (m, 4H), 2.79(m, 2H), 1.98(m, 2H), 1.27(m, 23H), 0.84(m, 17H); <sup>13</sup>C NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>); δ 173.84, 64.95, 46.73, 38.52, 23.91。

由核磁表征数据可以看出原料 DINP 上苯环氢不存在,生成 DINCH。

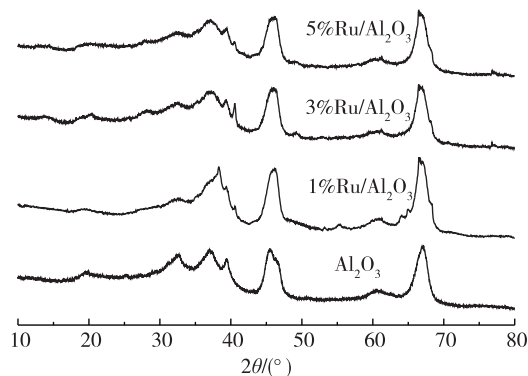


图1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的XRD图谱

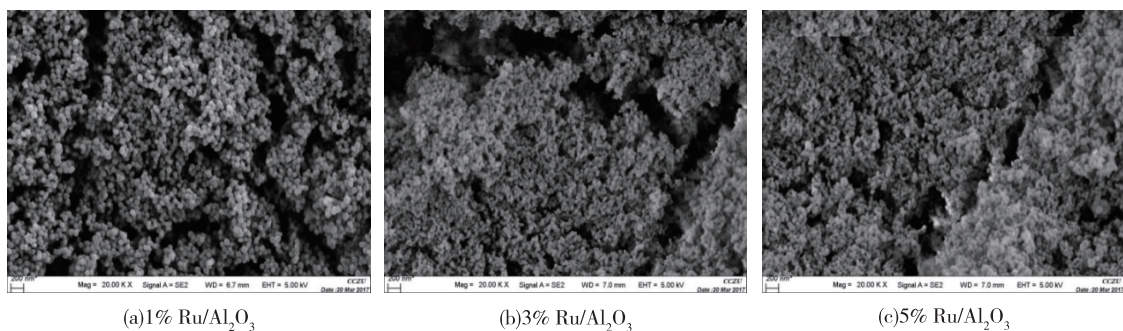


图2 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的SEM图谱

### 2.4.1 Ru 负载量对加氢产物收率的影响

Ru 为活性组分,因此 Ru 的负载量直接影响催化剂的催化活性,因此本实验考察了在 DINP 为 25g、乙醇 12.5g、催化剂 0.5g、反应压力 4MPa、温度 70℃、时间 4h 的反应条件下,DINP 加氢制备 DINCH 的影响。图 3 为 1%~6% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对加氢反应的影响。由图 3 可以发现,随着 Ru 的负载量的增大,产物收率(本实验中产物选择性为 100%)不断提高,在负载量为 3%时,产物收率达到最高为 99.6%,之后,随着负载量的继续增大,产物收率略微下降,综合催化剂的 BET 数据表征分析,这可能是因为 Ru 颗粒的增多堵塞了载体孔道,致使催化剂的活性位减少。所以,Ru 的负载量为 3%最为合适。

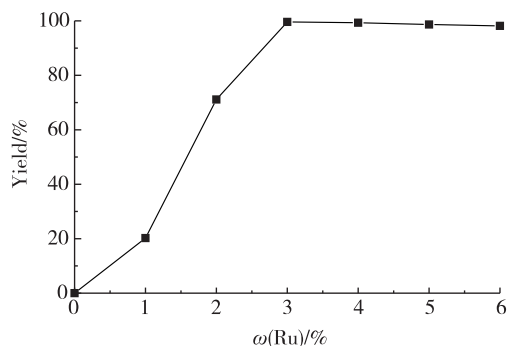


图3 Ru 负载量对加氢反应的影响

### 2.4.2 反应压力对加氢产物收率的影响

体系压力的大小影响反应介质中氢气的量,继而关系到催化剂活性表面的氢气浓度,因此本实验考

察了在 DINP 为 25g、乙醇 12.5g、3% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 0.5g、反应温度 70℃、时间 4h,不同压力条件下,DINP 加氢制备 DINCH 的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着压力的升高,产物收率不断增大,鉴于操作压力对反应设备要求的问题,选择 4MPa 时比较合适,在反应压力为 4MPa 时,收率已达到 99.3%,之后随着压力增大,收率的提高不明显。

#### 2.4.3 反应温度对加氢产物收率的影响

温度的高低对催化加氢的影响很大<sup>[17]</sup>,过低都不利于反应的进行,因此本实验考察了在 DINP 为 25g、乙醇 12.5g、3% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 0.5g、反应压力为 4MPa、时间 4h,不同温度条件下 DINP 加氢制备 DINCH 的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可知,随着温度升高,产物收率增大,在温度为 70℃时最高为 99.7%,之后随着温度的升高又略降低。这可能是由于在温度不是太高时,温度升高会激发催化剂的活化中心,反应速率加快,有利于反应进行,但由于此反应属于放热反应,温度过高不利于加氢反应的进行,因此反应产物收率降低。所以,选择温度为 70℃时比较合适。

#### 2.4.4 催化剂用量对加氢产物收率的影响

催化剂的用量直接影响反应的活性位数目,因此本实验考察了在 DINP 为 25g、乙醇 12.5g、反应压力为 4MPa、温度 70℃、时间 4h,不同 3% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用量的条件下 DINP 加氢制备 DINCH 的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可知,随着催化剂用量的增多,产物收率急剧增大,之后变化较缓慢。在用量为 0.5g 时,其催化剂活性位数已达到较高值,若继续增大用量,则造成资源浪费。因此,催化剂的合适用量为 0.5g,即催化剂与原料的质量比为 1:50,此时产物收率为 99.4%。

#### 2.4.5 反应时间对加氢产物收率的影响

时间的长短直接影响反应进行的程度,也关系到成本和能耗问题,本实验考察了在 DINP 为 25g、3% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 0.5g、乙醇 12.5g、反应压力为 4MPa、温度 70℃,不同反应时间的条件下 DINP 加氢制备 DINCH 的影响,结果如图 7 所示。由图 7 可知,随着时间的延长,产物收率不断增大,在反应 4h 时,已达到 99.2%,继续延长时间反应收率已提高不多,综合考虑,选择反应 4h 较合适。

#### 2.4.6 溶剂对加氢产物收率的影响

考虑到 DINP 的黏度比较大,因此需要选择合适的溶剂作为反应的介质很重要,这关系到氢气的溶解度、搅拌速率等,对传质速率影响很大。本实验考察了在 DINP 为 25g、3% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 0.5g、溶剂为 12.5g、反应压力为 4MPa、温度 70℃、时间 4h,选用了甲醇、乙醇、环己烷、四氢呋喃、异丙醇作为溶剂的

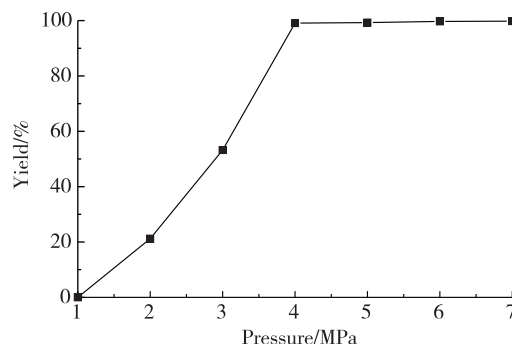


图 4 反应压力对加氢反应的影响

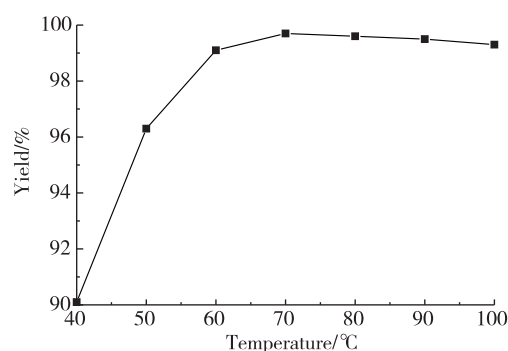


图 5 反应温度对加氢反应的影响

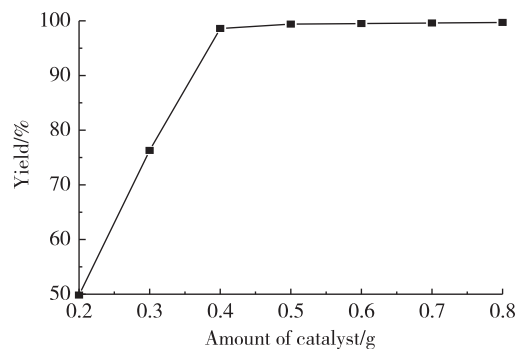


图 6 催化剂用量对加氢反应的影响



条件下,DINP加氢制备DINCH的影响,结果如图8所示。由图8(a)可知,采用乙醇和异丙醇作为溶剂时,其产物收率比较高,其中乙醇最高,达到99.2%,这主要是因为乙醇和异丙醇有较好的溶氢和传氢效果,而采用环己烷和四氢呋喃作为溶剂时,效果最差,抑制了加氢反应。如图8(b)所示,乙醇的用量大小对加氢效果没有明显的影响,但是原料黏度过大,不利于搅拌的进行,而乙醇的成本和毒性较低,所以选择适量的乙醇有利于加氢反应的进行。

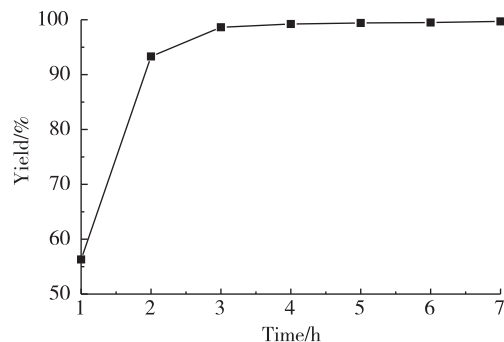


图7 反应时间对加氢反应的影响

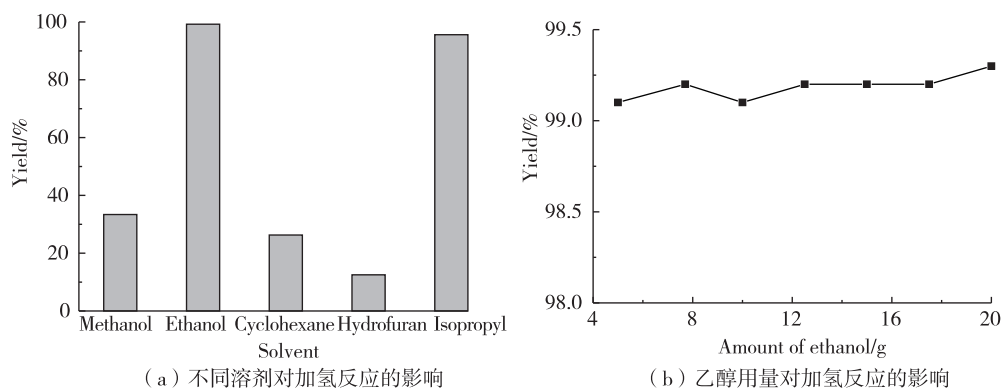


图8 溶剂对加氢反应的影响

#### 2.4.7 催化剂的还原温度和时间对加氢产物收率的影响

催化剂的还原活化情况影响催化剂的活性中心,本实验考察了在DINP为25g、3% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为0.5g、乙醇12.5g、反应压力为4MPa、温度70℃、时间4h,催化剂在不同还原温度和还原时间条件下,DINP加氢制备DINCH的影响,结果如图9所示。由图9(a)可知,随着还原温度的升高,催化剂的加氢能力先提高,在温度为120℃,催化效果最好,其产物收率为99.2%,之后随着温度的升高,催化效果变差。由图9(b)可知,随着还原时间的延长,加氢能力先提高到略微下降。这是因为还原温度和时间影响Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的比表面积和催化活性的大小,而温度过高和时间过长则会造成活性组份Ru的团聚和催化剂比表面积的缺失。因此,选择温度120℃、时间1h比较合适,此时催化加氢产物收率高达99.8%。

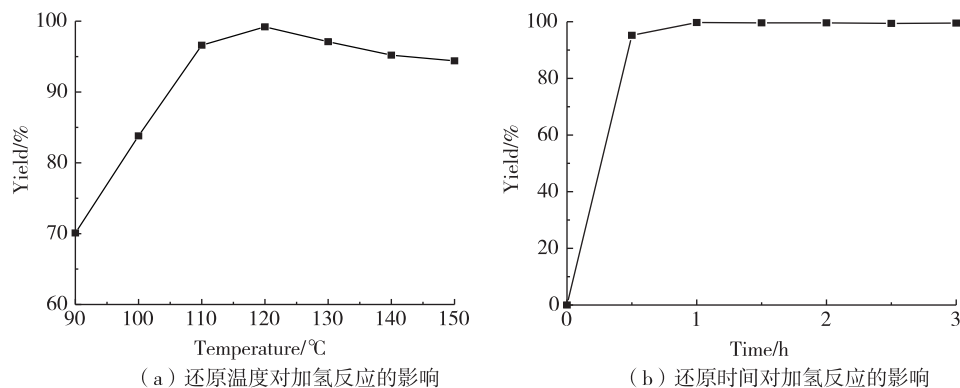


图9 还原温度和时间对加氢反应的影响

## 2.5 催化剂的稳定性分析

催化剂能否应用到实际工业生产中很大取决于催化剂的稳定性能,本实验对 3% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 循环使用效果进行考察。每次催化反应结束后,将反应液用溶剂乙醇洗涤过滤后得到的催化剂烘干,添加相同量的 DINP、乙醇,在反应压力 4MPa、温度 70℃、时间 4h,对其进行重复实验,结果如图 10 所示。由图 10 可知,在前 5 次的重复实验中,催化剂依然保持很高的活性,产物收率均高达

99.3%,在第 6 次实验中,产物收率略降低,可能是由于催化剂的不断损耗原因,而第 7 次之后产物收率下降明显,这可能源于催化剂活性组分流失、团聚和孔道堵塞而导致催化剂失活的原因。

图 11 为 3% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂反应前后的 SEM 图谱,从图中可以看出,与新鲜催化剂相比,反应 7 次后的催化剂紧密性很高,颗粒发生团聚、结块现象,由此催化剂失活。

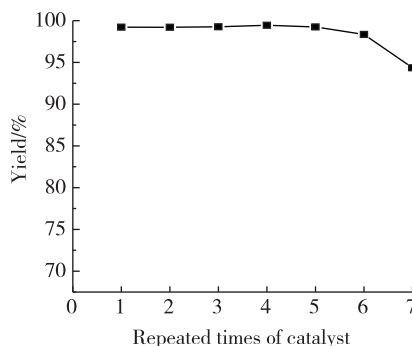


图 10 催化剂的重复使用次数

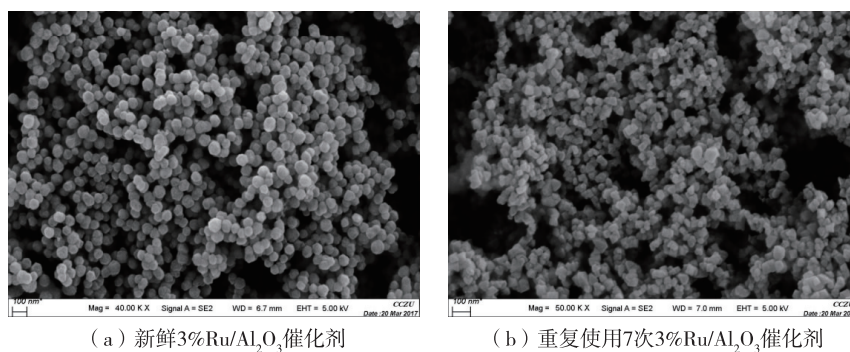


图 11 3% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂反应前后的 SEM 图谱

## 3 结 论

1) 采用浸渍法制备的 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对 DINP 合成 DINCH 具有较高的活性,通过考察得到在 Ru 负载量为 3%、活化温度为 120℃、活化时间为 1h 时其催化剂的催化活性最高,并对 DINP 加氢工艺条件进行了优化,得到的最佳条件为:反应压力 4MPa、温度 70℃、时间 4h, DINP 与催化剂质量比为 50:1,溶剂为乙醇,此时产物选择性 100%、收率 99.8%。

2) 通过该催化剂的稳定性分析,连续使用 5 次后其催化剂仍具有较高的催化活性,产物收率高达 99.3%,这表明催化剂的稳定性较好。

## 参考文献:

- [1] 马萍, 李金泉, 晏彪, 等. 增塑剂邻苯二甲酸二异壬酯致小鼠肺细胞氧化损伤作用的研究[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 702-707.
- [2] 毛伟峰, 刘飒娜, 刘兆平, 等. 中国居民邻苯二甲酸二异壬酯膳食摄入水平及其风险评估[J]. 卫生研究, 2015, 44(5): 822-826.
- [3] 武阳, 晏彪, 焦铭, 等. 邻苯二甲酸二异壬酯致小鼠肾组织氧化损伤的研究[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(3): 268-275.

- [4]JAMETON A, PIERCE J. Environment and health: 8. Sustainable health care and emerging ethical responsibilities [J]. Canadian Medical Association Journal, 2001, 164(3):365-369.
- [5]FROMME H, BOLTE G, KOCH H M, et al. Occurrence and daily variation of phthalate metabolites in the urine of an adult population[J]. International Journal of Hygiene & Environmental Health, 2007, 210(1):21.
- [6]AGAZZI A, SOBOTKA V, GOFF R L, et al. Uniform cooling and part warpage reduction in injection molding thanks to the design of an effective cooling system [J]. Key Engineering Materials, 2013, 554/555/556/557: 1611-1618.
- [7]MELNICK R L. Is peroxisome proliferation an obligatory precursor step in the carcinogenicity of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)? [J]. Environmental Health Perspectives, 2001, 109(5):437-442.
- [8]WADEY B L. An innovative plasticizer for sensitive applications[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2003, 9 (4):172-176.
- [9]GOSSE C, LARSON T M, LEGRAND P J P, et al. Plasticized polyvinyl chloride: US7297738[P]. 2007-11-20.
- [10]BHASKARAN N C S, VIDYA R, ASHALATHA P M. Hexamoll DINCH plasticised PVC containers for the storage of platelets[J]. Asian Journal of Transfusion Science, 2011, 5(1):18-22.
- [11]DUMONT L J, BAKER S, DUMONT D F, et al. Exploratory in vitro study of red blood cell storage containers formulated with an alternative plasticizer[J]. Transfusion, 2011, 52(7):1439-1445.
- [12]SCHUTZE A, PALMKE C, ANGERER J, et al. Quantification of biomarkers of environmental exposure to di (isononyl)cyclohexane-1,2-dicarboxylate (DINCH) in urine via HPLC-MS/MS[J]. Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical & Life Sciences, 2012, 895/896(5):123-130.
- [13]程顺国, 姚宁, 郜丽红, 等. 环己烷-1,2-二羧酸二异壬酯的合成工艺研究[J]. 广州化工, 2012, 40(19):33-34.
- [14]BRUNNER M, BOTTCHE A, BREITSCHIEDL B, et al. Method for hydrogenating benzene polycarboxylic acids or derivatives thereof by using a catalyst containing macropores: US6284917[P]. 2001-09-04.
- [15]赵开径, 朱跃辉, 冯海强, 等. 邻苯二甲酸二辛酯加氢工艺研究[J]. 山东化工, 2012, 41(7):31-33.
- [16]丁云杰, 刁成际, 林培滋, 等. 一种制 1,2-环己烷二甲酸二元酯的催化剂: 101406840 A[P]. 2009-04-15.
- [17]PINILLA J L, GARCIA A B, PHILIPPOT K, et al. Carbon-supported Pd nanoparticles as catalysts for anthracene hydrogenation[J]. Fuel, 2014, 116(1):729-735.

(责任编辑:殷丽莉)