

柠檬醛选择性加氢的催化研究进展



YANG Yong-jun

杨拥军, 尹笃林*, 毛丽秋, 左传鹏, 刘贤响, 龚妍

(湖南师范大学化学与化学工程学院精细催化合成研究所, 湖南长沙 410081)

摘 要: 总结了近 5 年来柠檬醛催化加氢的研究进展。重点介绍了催化剂的活性组分、载体和制备方法对柠檬醛选择性加氢催化性能的影响, 探讨了催化选择性合成香叶醇与橙花醇、香茅醛、二氢香茅醛、香茅醇和 3,7-二甲基辛醇等单萜化合物, 以期为进一步研究柠檬醛加氢提供参考。

关键词: 柠檬醛; 选择加氢; 催化

中图分类号: TQ351. 0

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2010)04-0113-06

Progress for Catalytic Selective Hydrogenation of Citral

YANG Yong-jun, YIN Du-lin, MAO Li-qiu, ZUO Chuan-peng, LIU Xian-xiang, GONG Yan

(Institute of Fine Catalysis and Synthesis, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: Citral was used widely since its hydrogenation products were applied in the area of perfume and medicine intermediate production extensively. In this paper, the development of the catalysts for catalytic hydrogenation of citral in the latest five years were summarized, especially in the preparation of catalysts and influences of carrier and active agent on the catalytic performance of citral selective hydrogenation. The selective hydrogenation of citral into various products including geraniol plus nerol, citronellal, dihydrocitronellal, citronellol and 3,7-dimethyloctanol were discussed, which will be useful for further study on selective hydrogenation of citral.

Key words: citral; selective hydrogenation; catalysis

柠檬醛(3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛)具有两种顺反异构体,是一种重要的开链单萜醛。它是山苍子油的主要成分,也可从香草油等精油中提取。柠檬醛是香料和医药中间体等的重要原料,其加氢产物具有更广泛的用途。柠檬醛分子中有 3 个可加氢的双键,加氢反应产物种类比较多,有橙花醇、香叶醇、香茅醇、香茅醛、3,7-二甲基辛醇、二氢香茅醇,这些中间体可以拓展柠檬醛用途。柠檬醛催化加氢的选择性取决于催化剂和相关的工艺条件。催化剂表面对 C=C、羰基的活化能力和对反应物分子的吸附性能直接影响着柠檬醛的选择性^[1],因此对柠檬醛选择加氢一直受到萜类转化和催化工作者的重视,但国内近年对此关注不多^[2-3]。作者着重介绍近 5 年来柠檬醛加氢合成香叶醇、橙花醇、香茅醛、二氢香茅醇、香茅醇、3,7-二甲基辛醇方面的研究进展。

1 柠檬醛催化选择性加氢合成香叶醇和橙花醇

香叶醇、橙花醇互为顺反异构体,是香茅醇的前驱体,为无色至淡黄色液体,具有温和香甜的玫瑰花气味,广泛应用于化妆品、香精、医药等行业。在热力学上 C=O 官能团的键能大于 C=C,不利于羰基的加氢,故该反应需加入高选择性氢化羰基的催化剂。用于柠檬醛选择性加氢生成橙花醇和香叶醇的催化剂可分为两大类:一类为贵金属催化剂,另一类为非贵金属催化剂。

收稿日期:2009-10-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20572021);湖南省自然科学基金资助项目(09JJ5006);湖南省高校创新平台开放基金资助项目(09K027)

作者简介:杨拥军(1982-),男,湖南湘阴人,硕士,主要从事工业催化研究工作

* 通讯作者:尹笃林,博士生导师,主要从事有机催化领域研究工作;E-mail: dulinyin@126.com。

1.1 贵金属催化剂

贵金属铂(Pt)是对柠檬醛催化选择性加氢活性高、性能稳定的催化活性中心,由于Pt价格昂贵,研究者们使用载体和助剂来降低Pt用量,提高催化活性。近年来新型炭材料作为一种载体受到许多研究者的关注,将Pt负载到碳纳米管^[3-4]、多壁碳纳米管^[5]和活性炭布^[6]上对生成香叶醇和橙花醇具有很高的催化活性(见表1)。Chatterjee等^[7]研制的Pt/MCM-41催化剂对溶剂、温度、CO₂压力、反应时间、H₂压力等进行考察,发现使用超临界的CO₂溶剂在一定条件下对柠檬醛的转化率高达99.8%,香叶醇和橙花醇选择性达100%。助剂同样被研究者们重视,向Pt催化剂中加入助剂Sn^[8-9]、Ge^[10-12]、Fe^[13]、Co^[14]即降低了Pt的含量,又增强了Pt对羰基的加氢活性,生成香叶醇和橙花醇选择性(见表1)。载体固有的外形结构和电子效应,与金属之间的相互作用增强了柠檬醛羰基的吸附性能;助剂与Pt之间的金属效应对柠檬醛羰基的极化作用,提高了Pt催化剂对柠檬醛生成香叶醇和橙花醇的催化性能。

表1 多种载体和助剂的Pt催化剂对柠檬醛催化选择性加氢成香叶醇和橙花醇的性能比较

Table 1 Performance comparison on selective hydrogenation of citral to geraniol and nerol over Pt catalyst with a variety of carriers and additives

催化剂 catalysts	溶剂 solvents	温度/℃ temperature	压力/MPa pressure	转化率/% conversion	选择性/% selectivity	文献 references
Pt/CNTs	异丙醇 isopropanol	50	5.0	32	73	[3]
Pt/CNTs	异丙醇 isopropanol	50	5.0	50	62	[4]
Pt/MWNTs	正己烷 <i>n</i> -hexane	80	1.0	54	59	[5]
Pt/ACC		100	0.5	15	80~100	[6]
Pt/MCM-41	超临界 CO ₂ supercriticle CO ₂	70	14	100	100	[7]
Pt-Sn/SiO ₂	异丙醇 isopropanol	70	0.1	95	78	[8]
Pt-Sn/CeO ₂	异丙醇 isopropanol	500	7.0	95	35	[9]
Pt-Sn/C-P	异丙醇 isopropanol			100	75	[10]
Pt-Ge/TiO ₂	异丙醇 isopropanol	70	7.0	81	80	[11]
Pt-Ge/C-PN	异丙醇 isopropanol			90	75	[12]
Pt-Fe/SiO ₂		90	0.83	15	100	[13]
Pt-Co/CF ₄		60		80~90	95	[14]

Alvarez等^[15]将噻吩加入柠檬醛加氢反应中,由于噻吩毒化了Ru的化学吸附性能,使Ru/KL-N催化剂由选择氢化柠檬醛的共轭C=C转移到氢化羰基生成香叶醇和橙花醇,其选择性为45%。Ir在柠檬醛加氢中显示高的加氢活性,负载于Nb₂O₅-SiO₂^[16]和TiO₂/SiO₂^[17]双载体上的Ir催化剂对羰基具有高的选择性,其中Ir/Nb₂O₅-SiO₂对羰基的选择性高达100%,正是因为Ir本身对羰基的极化和Ir与载体对羰基的吸附,提高了Ir催化剂的催化性能。

人们以前认为Au是一种惰性金属,后来发现Au以高度分散的纳米颗粒时具有高活性,对柠檬醛的加氢更倾向于吸附羰基,更容易选择性地合成橙花醇和香叶醇。近期应用溶胶-凝胶法制备的催化剂,具有金属粒子可控、催化活性高等特点,Pascal等^[18]将Ag、Au、Co等制备成多种纳米胶体,其中Ag-Au混合胶体催化剂得到香叶醇和橙花醇的收率高达75%。Martin等^[19]利用SiO₂负载的Ag-In合金催化剂作用于柠檬醛的羰基达76%的选择性。利用离子液体^[20]分散的Ag离子负载到SiO₂上,当柠檬醛的转化率为50%时,香叶醇和橙花醇的选择性为77%,随着柠檬醛的转化率达到100%,其选择性几乎不变。

1.2 非贵金属催化剂

非贵金属催化活性组分主要包括Ni和Co等金属。Chatterjee等^[21]报道的使用超临界CO₂作为溶剂,总压力为20MPa,Ni²⁺作用于柠檬醛的转化率为81.2%,得到香叶醇和橙花醇的选择性为97.9%。Chatterjee等^[22]用MCM-41分子筛负载Ni催化剂,在亚临界CO₂中对柠檬醛加氢得到香叶醇和橙花醇的选择性高达99%。Kouachi等^[23]利用水/油(W/O)乳浊液驱散Co均匀分散在SiO₂上,对香叶醇和橙花醇选择性达到90%,Co粒子大小是高催化活性的关键。Gieck等^[24-25]研究的MgCo₆Ge₆、MgCo₄Ge₆

催化剂对柠檬醛氢化羰基具有较好的催化性能。Hlukhyy 等^[26]考察了 SrNi_4Sn_2 、 Ni_3Sn_2 、 Ni_3Sn 等催化氢化柠檬醛生成香叶醇和橙花醇,其中 Ni_3Sn 对柠檬醛的转化率为 37.5%,获得香叶醇和橙花醇的选择性为 50%。Claus 等^[27]研制的 Mg_2Sn 催化剂香叶醇和橙花醇选择性为 61%。无载体的合金催化剂对柠檬醛催化加氢成香叶醇和橙花醇表现出良好的选择性。不同的制备方法得到活性组分的颗粒大小和在载体上的分布情况不一,使用 W/O 乳浊液驱散的活性组分和纳米溶胶法,得到可控的纳米粒子,增强了催化剂的活性。

贵金属催化剂具有负载量低、反应条件较温和、催化活性高等特点,非贵金属催化剂虽然有高的选择性,但是反应条件苛刻、催化活性较低。值得注意的是,单离的香叶醇或橙花醇的价值高得多,而将这一对顺反异构体的分离技术难度很高,曾经有人通过精馏分离制备出橙花醇,但效率很低。如果能在催化剂的分子工程上实现香叶醇或橙花醇的选择加氢,必将促进柠檬醛选择催化加氢技术的更大进步。

2 柠檬醛催化选择性加氢合成香茅醛

香茅醛为无色或浅黄色液体,具有柠檬、百合、玫瑰香气,用于食用香精,配制柑橘和樱桃类香精。同时可以合成异胡薄荷醇、薄荷醇、香茅醇和羟基二氢香茅醛。

柠檬醛选择氢化共轭的 $\text{C}=\text{C}$ 合成香茅醛,从热力学上 $\text{C}=\text{C}$ 比 $\text{C}=\text{O}$ 更容易加氢,但制备既要选择氢化共轭 $\text{C}=\text{C}$,又要保持产物稳定性的催化剂比较困难,加氢制备香茅醛的活性组分主要为 Pd、Ru 和 Ni 等。其中 Pd 对共轭 $\text{C}=\text{C}$ 的加氢特别明显,Selehattin 等^[28]将 Pd 负载到天然沸石分子筛上,在保证柠檬醛转化完全的基础上香茅醛的选择性高达 90%,天然沸石分子筛作为一种载体并没有影响 Pd 对共轭 $\text{C}=\text{C}$ 的吸附和还原。Arras 等^[29]利用离子液体分散的 Pd 纳米催化剂获得香茅醛的选择性大于 99%,颗粒大小直接影响催化活性。Liu 等^[30]制备的 Pd、Ru、Ni/磷酸三甲苯酯(TPP)的化合物,使用超临界 CO_2 为溶剂,在保证转化率 100% 的情况下,Pd/TPP 选择合成香茅醛约为 80%,溶剂在氢化柠檬醛反应中同样举足轻重。

Jyri 等^[31]对 Pt/活性碳酸钙(ACC)和 Pt/三氯化铝离子液体(IL)/ACC 催化剂进行比较,温度、压力影响较大,Pt/IL/ACC 催化剂对香茅醇有较高的选择性。Alvare 等^[32]将 Cu 添加到 Ru/KL 分子筛催化剂中,当 Ru/Cu 为 2:3 时,香茅醛选择性高达 84%,随着 Cu 的含量增加,金属效应增强,导致 $\text{C}=\text{C}$ 的吸附性能加大,从而提高了选择性。Lopez 等^[33]制备的 Ir/TPP 化合物,在氢气压力为 34 个大气压,温度为 373 K 时,可以得到香茅醛的选择性 100%。

Shu 研究组^[34-36]比较了 Ni、Ni-B/SiO₂ 催化剂,发现在 30 °C 时 Ni-B/SiO₂ 具有更高的选择性,香茅醛收率达 84%。比较了 NiB、CoB、CoNiB 和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)-CoNiB、NiB 和 PVP-NiB、NiB 和对胺基甲酸甲酯(MC)-NiB 催化剂,发现 PVP-CoNiB、PVP-NiB、MC-NiB 具有更好的催化性能,随着时间的延长,柠檬醛的转化率升高,香茅醛选择性略降低,香茅醇选择性增大。其中用环己胺作溶剂时,使用不同方法制备的 NiB、CoB 催化剂选择性生成香茅醛收率达到 85%。Asedegbega 等^[37]对 Ru-Cu 和 Ni-Cu, Ni 和 Ni-Cu 负载在石墨上进行比较发现单金属 Ni 对香茅醛的选择性更稳定,Cu 的加入并没有改变选择性。Alarcon 等^[38]利用不同的 Ni 前躯体,使用不同还原剂将其负载到石墨上,其中使用醋酸镍为前躯体时,在 400 °C 下 H_2 还原制备的 Ni/高表面积石墨催化剂对香茅醛选择性达到 93%,催化剂的制备工艺条件、活性组分和载体影响着催化剂的催化性能。

3 柠檬醛催化选择性加氢合成二氢香茅醛

二氢香茅醛是一种萜类化合物,本身可以用作食品工业杀菌剂,自从昆虫保幼激素的结构被确定以来,它的应用价值得到了进一步提高。

Pd 是合成二氢香茅醛的主要活性组分,它能够选择性氢化柠檬醛的共轭 $\text{C}=\text{C}$ 和孤立 $\text{C}=\text{C}$ 。Jyri 等^[39]利用离子液体和 Pd 离子溶解于丙酮中负载于活性炭布上,在保证柠檬醛的转化率 100% 时,二氢香茅醛的选择性高达 88%,随着反应时间的延长获得二氢香茅醛的选择性较稳定。Arras 等^[29]将离子

液体涂于负载的 Pd/SiO₂ 催化剂上,氢化柠檬醛成二氢香茅醛的选择性高达 99%。Malhari 等^[40]利用可重复使用的 Fe/EDTA 催化剂在反应时间一定时,选择得到二氢香茅醇为 82%,当反应时间延长获得 3,7-二甲基辛醇的选择性增大至 82%。Pascal 等^[41]利用临界 CO₂ 作溶剂,在 95 × 10⁵ Pa 的压力下,发现表面活性剂的加入使 Pd 粒子能够分散均匀,增强了加氢性能,获得二氢香茅醛的选择性为 79%,催化剂的制备方法能够影响金属活性组分的分布,直接影响催化剂的活性和选择性。

4 柠檬醛催化选择性加氢合成香茅醇

香茅醇为无色透明液体,具有甜玫瑰香味及香叶气息,香气平和稳定,可用于配制各种花香型香精和室内清新剂等,还用于抑制金黄色葡萄杆菌及伤寒杆菌活性,是一种重要的萜类化合物。比香叶醇和橙花醇稳定,脱氢或氧化生成香茅醛,进一步加氢可获得 3,7-二甲基辛醇。

香茅醇通过氢化柠檬醛共轭的 C=C 和 C=O 而得。Alvarez 等^[42]使用不同前驱体制备的 Ni/聚醚型有机胺盐(KL)分子筛催化剂,随着 Cu 加入,香茅醇的选择性达 90%。可能是 Cu 抑制了 Ni 的催化活性,改变了表面催化剂的吸附性能,促使反应向香茅醇转化。Kouachi 等^[43]用 Al₂O₃、TiO₂ 和高低表面积的 SiO₂ 作为载体,负载了不同含量的 Co 催化剂,其中使用 30% Co/SiO₂ HS 催化剂(HS 高表面积)时,当柠檬醛的转化率为 100% 时,选择生成香茅醇接近 100%。由于前驱体的性质,载体的微孔体积、表面积、酸性、电子和几何性能的差异,因此前驱体和载体对柠檬醛催化加氢合成柠檬醇具有重要的研究意义。

5 结语

柠檬醛的加氢产物和它本身都具有重要的应用价值,由于柠檬醛加氢产物的复杂多样性,因此寻找高选择性的催化剂,才有可能获得单一的产物,许多研究者为了获得更高的选择性来控制反应温度、时间等工艺条件。作者通过对近期柠檬醛催化选择性加氢研究进展现状的介绍,认为要获得稳定的加氢产物,选择最佳的活性组分、载体和制备方法是研究的重点。

参考文献:

- [1] AVELIMO C, SARA I, ALEXANDRA V. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals[J]. Chem Rev, 2007, 107: 2411-2502.
- [2] 念保义, 徐刚, 吴坚平, 等. 离子液体中柠檬醛选择性催化加氢合成薄荷醇的研究[J]. 浙江大学学报理学版, 2007, 34(5): 556-559.
- [3] 张耀君, 李聚源, 李文震, 等. 碳纳米管负载的铂催化剂对柠檬醛选择加氢及 CO 微分吸附热研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(7): 1345-1347.
- [4] ASEDEGBGA N E, GUERRERO R A, RODRIGUEZ R I. Modification of the stereoselectivity in the citral hydrogenation by application of carbon nanotubes as support of the Pt particles[J]. Carbon, 2006, 44(4): 804-806.
- [5] QIN F, SHEN W, WANG C C, et al. Selective hydrogenation of citral over a novel platinum /MWNTs nanocomposites[J]. Catal Commun, 2008, 9: 2095-2098.
- [6] JEANNETTE A, SUSANNA O, JYRI P M, et al. Novel woven active carbon fiber catalyst in the hydrogenation of citral[J]. Catal Today, 2005, (102/103): 128-132.
- [7] CHATTERJEE M, IKUSHIMA Y, YOKOYAMA T, et al. Density dependent formation of the pure trans-isomer of the unsaturated alcohol by selective hydrogenation of citral in supercritical carbon dioxide[J]. Adv Synth Catal, 2008, 350: 624-632.
- [8] VILELLA I M, BORBATH I, MARITFALVI J L, et al. Pt-Sn /SiO₂ catalysts prepared by controlled surface reactions for citral hydrogenation in liquid phase[J]. Appl Catal A: General, 2007, 326(1): 37-47.
- [9] SERRANO R J C, SEPULVEDA E A, RODRIGUEZ R F, et al. Pt-Sn catalysts supported on highly dispersed ceria on carbon, application to citral hydrogenation[J]. J Mol Catal A: Chem, 2007, 268: 227-234.
- [10] IRENE M J V, SERGIO R M, OSVALDO A S. Pt, PtSn and Pt-Ge catalysts supported on granular carbon for fine chemistry hydrogenation reactions[J]. J Mol Catal A: Chem, 2008, 284: 161-171.
- [11] EKOU T, VICENTE A, LAFAYE G, et al. Bimetallic Rh-Ge and Pt-Ge catalysts supported on TiO₂ for citral hydrogenation[J]. Appl Catal A: General, 2006, 314(1): 73-80.

- [12] VILELLA I M, BORBATH I, SOMODI F, et al. The influence of the preparation method on the behaviour of Pt-Ge catalysts supported on activated carbon in citral hydrogenation[J]. *Catal Lett*, 2008, 125: 254–263.
- [13] REYES P, ROJAS H. Hydrogenation of citral over Pt and Pt-Fe/SiO₂ catalysts[J]. *React Kinet Catal Lett*, 2006, 88(2): 363–369.
- [14] CENTOMO P, ZECCA M, LORAB S, et al. Novel Pt⁰ catalysts supported on functional resins for the chemoselective hydrogenation of citral to the α,β -unsaturated alcohols geraniol and nerol[J]. *J Catal*, 2005, 229: 283–297.
- [15] ALVAREZ R J, GUERRERO R A, ARCOYA A, et al. Thiophene as internal promoter of selectivity for the liquid phase hydrogenation of citral over Ru/KL catalysts[J]. *Catal Lett*, 2009, 129: 376–382.
- [16] GLORIA B, HUGO R, JULIE M, et al. Hydrogenation of citral on Ir/SiO₂ catalysts. Effect of the addition of Nb₂O₅ on surface and catalytic properties[J]. *React Kinet Catal Lett*, 2007, 92(2): 369–376.
- [17] ROJAS H, BORDA G, REYES P, et al. Citral hydrogenation over Ir/TiO₂ and Ir/TiO₂/SiO₂ catalysts[J]. *Catal Today*, 2008, (133/135): 699–705.
- [18] PASCAL G N M, PIETER V, YE X P, et al. Recyclable Au⁰, Ag⁰ and Au⁰-Ag⁰ nanocolloids for the chemoselective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes and ketones to allylic alcohols[J]. *Appl Catal A: General*, 2009, 355: 176–183.
- [19] MARTIN S, MARTIN L, ARMIN B, et al. Selective hydrogenation of citral in an organic solvent, in a ionic liquid, and in substance[J]. *Chem Eng Technol*, 2007, 30(4): 481–486.
- [20] ATEFFAN M, JAKOB A, CLAUS P, et al. Silica supported silver nanoparticles from a silver(I) carboxylate: Highly active catalyst for regioselective hydrogenation[J]. *Catal Commun*, 2009(10): 437–441.
- [21] CHATTERJEE M, CHATTERJEE A, RAVEENDRAN P, et al. Hydrogenation of citral in supercritical CO₂ using a heterogeneous Ni(II) catalyst[J]. *Green Chem*, 2006(8): 445–449.
- [22] CHATTERJEE M. Preparation of unsaturated alcohols by hydrogenation of citral in subcritical or supercritical carbon dioxide; JP, 289875 [P]. 2005–10–20.
- [23] KOUACHI K, LAFAYE G, ESPECEL C, et al. Preparation of silica supported cobalt catalysts from water-in-oil microemulsion for selective hydrogenation of citral[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2009, 308(1/2): 142–149.
- [24] GIECK C, SCHREYER M, FAESSLER T F, et al. Synthesis, crystal structure, and catalytic properties of MgCo₆Ge₆ [J]. *Chem Eur J*, 2006, 12(7): 1924–1930.
- [25] GIECK C, SCHREYER M, FAESSLER T F, et al. Crystal structure and properties of MgCo₄Ge₆ [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2006(17): 3482–3488.
- [26] HLUKHY V, RAIF F, CLANS P, et al. Polar intermetallic compounds as catalysts for hydrogenation reactions: Synthesis, structures, bonding, and catalytic properties of Ca_{1-x}Sr_xNi₄Sn₂ (x = 0.0, 0.5, 1.0) and catalytic properties of Ni₃Sn and Ni₃Sn₂ [J]. *Chem Eur J*, 2008, 14: 3737–3744.
- [27] CLAUS P, RAIF F, CAVET S, et al. From molecule to material: Mg-Sn as hydrogenation catalyst[J]. *Catal Commun*, 2006, 7(9): 618–622.
- [28] SELAHATTIN Y, SULE U, LEVENT A, et al. The kinetics of citral hydrogenation over Pd supported on clinoptilolite rich natural zeolite[J]. *Appl Catal A: General*, 2005, 287: 261–266.
- [29] ARRAS J, STEFFAN M, SHAYEGHI Y, et al. The promoting effect of a dicyanamide based ionic liquid in the selective hydrogenation of citral [J]. *Chem Commun*, 2008, 34: 4058–4060.
- [30] LIU R X, FENGYU Z, SHIN I F, et al. Selective hydrogenation of citral with transition metal complexes in supercritical carbon dioxide [J]. *Appl Catal A: General*, 2007, 316: 127–133.
- [31] JYRI P M, JEANNETTE A, DMITRY Y. Structured but not over-structured: Woven active carbon fibre matt catalyst [J]. *Catal Today*, 2005, 105: 325–330.
- [32] ALVAREZ R J, GUERRERO R A, RODRIGUEZ R I, et al. Changes in the selective hydrogenation of citral induced by copper addition to Ru/KL catalysts [J]. *Micro Meso Mater*, 2008, 110: 186–196.
- [33] LOPEZ L F, FUENTES A, TENIA R, et al. Hydrogenation of α,β -unsaturated substrates by tris-(2-pyridyl) amine (tpN) or tris-(2-pyridyl) phosphine (tpP)/[Ir(COE)₂Cl]₂ catalyst systems [J]. *React Kinet Catal Lett*, 2007, 92(2): 285–292.
- [34] SHU J C, CHAO H Y, YIN Z C, et al. High active nickel catalyst of NiB/SiO₂ for citral hydrogenation at low temperature [J]. *Appl Catal A: General*, 2007, 326: 180–188.
- [35] BIING J L, SHU J C, SHIH W C, et al. Preparation and catalysis of amorphous CoNiB and polymer stabilized CoNiB catalysts for hydrogenation of unsaturated aldehydes [J]. *Appl Catal A: General*, 2008, 346: 179–188.
- [36] SHU J C, BIING J L, YIN Z C. Preparation of NiB nanoparticles in water-in-oil microemulsions and their catalysis during hydrogenation of carbonyl and olefinic groups [J]. *Appl Catal A: General*, 2007, 319: 144–152.
- [37] ASEDEGBEGA N E, BACHILLER B B, GUERRERO R A, et al. Modification of catalytic properties over carbon supported Ru-Cu and Ni-Cu bimetallics (I). Functional selectivities in citral and cinnamaldehyde hydrogenation [J]. *Appl Catal A: General*, 2006, 300: 120–129.

- [38] ALARCON M C, BAEZA B B, RUIZ A G, et al. Effect of the reduction preparation method on the surface states and catalytic properties of supported nickel particles[J]. J Mol Catal A: Chem, 2006, 258: 221-230.
- [39] JYRI P T M, PASI P V, KRISZRION K, et al. SILCA supported ionic liquid catalysts for fine chemical[J]. Appl Catal A: General, 2007, 328: 68-76.
- [40] MALHARI D B, ANIL G P, SACHIN R J, et al. Hydrogenation of α, β -unsaturated carbonyl compounds using recyclable water soluble Fe(II)/EDTA complex catalyst[J]. Catal Lett, 2008, 124: 157-164.
- [41] PASCAL M, KAI M K Y, ADAM T S K, et al. Pressure dependent product distribution of citral hydrogenation over micelle hosted Pd and Ru nanoparticles in supercritical carbon dioxide[J]. J Catal, 2006, 237: 330-336.
- [42] ALVAREZ R J, CERRO A M, GUERRERO R A, et al. Effect of nickel precursor and the copper addition on the surface properties of Ni/KL supported catalysts for selective hydrogenation of citral[J]. Appl Catal A: General, 2008, 348: 241-250.
- [43] KOUACHI K, LAFAYE G, ESPECEL C, et al. Effects of support and metal loading on the characteristics of Co based catalysts for selective hydrogenation of citral[J]. J Mol Catal A: Chem, 2008, 280: 52-60.

美国《化学文摘》收录期刊

“中文科技期刊数据库”收录期刊

“中国期刊全文数据库”收录期刊

“万方数据——数字化期刊群”收录期刊

《CAJ-CD 规范》执行优秀期刊

“中国学术期刊综合评价数据库”统计刊源期刊

《中国农业核心期刊概览 2006》收录期刊

“CEPS 中文电子期刊服务”收录期刊

《生物质化学工程》征订启事

《生物质化学工程》是由国家林业局主管、中国林科院林产化学工业研究所主办的,由原《林产化工通讯》杂志改版的、面向国内外公开发行的全国生物质化工行业的技术类刊物。主编蒋剑春,名誉主编宋湛谦,编辑部主任王艳。期刊的其他参数为:双月刊,A4开本,56页,期订价6.00元,邮发代号28-205,国内刊号CN 32-1768/S,ISSN 1673-5854。更名后的《生物质化学工程》将继续突出技术类期刊的特点,注重稿件的时效性。

办刊宗旨 认真执行国家的有关方针政策,为经济建设服务、为促进我国生物质化工产业的发展服务。

办刊方针 理论与实践相结合,普及和提高相结合,引导技术潮流,促进行业发展。

主要栏目 研究报告、综述评论、专题讲座,国内简讯、科技天地、市场行情等。

报道内容 可再生的木质和非木质生物质资源的化学加工与利用,包括生物质资源的热转化、热化学转化和活性炭,木材化学和制浆造纸,生物质原料水解,松脂及松香、松节油,植物多酚,林产香料、油脂、药物和生物活性物质,木工胶黏剂,树木寄生产物以及其他森林天然产物等方面的最新研究成果。

主要栏目 研究报告、综述评论、专题讲座、技改园地、国内简讯等。

读者对象 适于从事生物质化学工业、林产化学工业、林业、农业、森工、能源、轻工、化工、环保、医药、食品、土产、商检、外贸等行业从事科研、教学、生产、经营、设计工作等相关人士阅读。

《生物质化学工程》愿成为

生物质化工行业学术交流的理想园地!

生物质化工产品、技术推广的最佳媒介!

生物质化工界人士的良好益友!

欢迎赐稿! 欢迎刊登广告!

欢迎订阅! 欢迎免费索取样刊!

地址:210042 南京市锁金五村16号 林产化工研究所内

电话:025-85482492

传真:025-85482493

E-mail:bec@vip.163.com

http://www.bce.ac.cn