

钾对苯甲酸甲酯加氢催化剂 $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的修饰作用

陈 庚 沈 伟^{*} 徐华龙

(复旦大学化学系 上海 200433)

摘要 采用浸渍法引入不同含量的钾元素对 $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行了改性,在常压固定床反应器上研究了经不同含量修饰的催化剂对苯甲酸甲酯加氢生成苯甲醛反应的影响.通过 XRD, XPS, NH_3 -TPD, BET, IR 等手段对催化剂进行了表征,结果表明:修饰后的催化剂并没有改变锰的价态,引入的钾和 Al_2O_3 发生了作用,形成了新的晶相 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$.改性后的催化剂减弱了催化剂表面的酸强度,并且减少了酸中心数.催化剂表面具有中等强度的 L 酸中心可以有效抑制副产物甲苯和苄基甲醚的生成,显著地提高了苯甲醛的选择性.

关键词 苯甲醛,苯甲酸甲酯,钾,加氢, $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

Effect of Potassium on the $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts for Hydrogenation of Methyl Benzoate

CHEN, Geng SHEN, Wei^{*} XU, Hua-Long

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Elemental potassium was introduced to modify the $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts by impregnating method. The catalytic activities were studied in a continuous flow fixed-bed reactor under atmospheric pressure. The results indicated that the selectivity of benzaldehyde was improved significantly after the catalysts were modified. The optimum potassium loading on the catalysts is about 5 % (wt). By means of XRD, XPS, NH_3 -TPD, BET and IR, the effects of potassium on the catalysts of $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ were characterized. The XRD results reveal that the incorporated potassium acts on the Al_2O_3 to form new crystal $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ and that the valence state of manganese is not changed after the catalyst is modified by potassium, which is also verified by the XPS results. NH_3 -TPD and FT-IR results show that certain amount of the potassium on the catalysts reduces the intensity and amounts of the acidic centers. The modified catalysts effectively inhibit the formation of toluene and benzyl methyl ether.

Key words benzaldehyde, methyl benzoate, potassium, hydrogenation, $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

苯甲醛是一种重要的精细化工产品,广泛应用于医药、农药、香料、树脂添加剂、染料等领域^[1].合成苯甲醛的工艺有很多种,目前传统的生产工艺主要是采用氯化水解的方法.近几年来,国内外研究者加强了对无氯苯甲醛的合成研究,其中以苯甲酸及其衍生物一步催化加氢合成苯甲醛的方法,由于具有环境友好和产物不含氯化物的特点,引起了国内

外研究者的普遍关注.近来,国内外已相继报道了 ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , Y_2O_3 等加氢催化剂的研究成果^[2~7].我们先前的工作研制了负载型的 $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,并对苯甲酸及其酯的催化加氢进行了研究^[6].

负载型 MnO_x 催化剂经常用于氧化物的脱氢反应^[8],促进氮氧化物转化为 NH_3 ^[9,10],这类催化剂还

^{*} E-mail: wshen@fudan.edu.cn

Received December 18, 2001; revised March 1, 2002; accepted May 18, 2002.

应用于一氧化碳的催化氧化及烃类的燃烧反应^[11~14],但是 MnO_x 催化剂用于加氢反应的报道很少. $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂应用于苯甲酸甲酯催化加氢合成苯甲醛,会伴有甲苯、苯和苄基甲醚等副产物的生成,尤其是副产物苄基甲醚,由于它与苯甲醛的沸点非常接近,给产物的纯化带来困难. 据文献报道:在苯甲酸及其衍生物的加氢过程中,副产物甲苯主要是苯甲醇过度加氢的产物^[2,6,15],苯的生成则是苯甲酸及其衍生物和苯甲醛的直接裂解产物^[2,6,15],苄基甲醚则是副产物中的甲醇和苯甲醇在催化剂表面脱水后的生成物^[6]. 但是,对于采用碱金属元素对 $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行改性,有效抑制副反应,消除苄基甲醚和甲苯等副产物的生成尚未见报道.

本文采用浸渍法,通过添加不同含量的碱金属元素对 $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行了改性,研究了修饰成分对催化剂加氢活性的影响. 利用 XRD, XPS, BET, IR 和 NH_3 -TPD 等表征手段对催化剂的组成以及修饰元素对催化剂的活性和选择性的影响进行了研究.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

$\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂采用共沉淀法^[6]制备,将硝酸铝和硝酸锰按一定比例混合溶解并加热至 60℃,滴加氨水至沉淀完全,沉淀物经抽滤、洗涤和干燥后于 500℃焙烧 3 h. 以浸渍法对 $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行修饰,在烧杯中加入一定量的硝酸钾,以前面制备的催化剂为母体加入浸渍液中,再加少量蒸馏水使催化剂完全浸没. 催化剂经搅拌后在室温下静置干燥,然后在空气气氛中于 500℃焙烧 3 h. 催化剂在反应前预先在氢气气氛中于 420℃温度下还原活化 5 h. 催化剂的钾元素担载量分别为 1% (wt) ~ 10% (wt),编号依次为 AMK1 ~ AMK10,AM 为未经修饰的 $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂.

1.2 催化剂表征

1.2.1 X射线衍射分析(XRD)

XRD 采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance XRD, X 射线源为 Cu K_1 ,管电流 40 mA,管电压为 40 kV,采用 PSD 检测器,扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度 $3^\circ/\text{min}$.

1.2.2 X射线光电子能谱表面分析(XPS)

XPS 采用 Perkin Elmer PHI 5000C 型 ESCA system,以 Al K_1 (1486.6 eV) X 射线作为激发源,阳

极靶高压 14 kV,功率 250 W,固定分析器通能为 93.9 eV,分析室背景压力为 1.0×10^{-6} Pa.

1.2.3 比表面测定(BET)

BET 测定在 Micromeritics ASAP2000 型物理吸附仪上进行,测量前将催化剂在 1.3×10^{-2} Pa 压力下,350℃处理 2 h,然后在液氮温度下吸附高纯氮.

1.2.4 氨的程序升温脱附(NH_3 -TPD)

催化剂的表面酸性采用 NH_3 -TPD 方法来测量. 样品先在氦气气氛下经 500℃活化 3 h,然后在 120℃

由六通阀切换通入 NH_3 ,直至氨气吸附饱和. 在 120℃吹扫 4 h,去除物理吸附的 NH_3 . 从 120℃开始程序升温,以 $10^\circ/\text{min}$ 的速度升温至 500℃,脱附的化学吸附 NH_3 由色谱仪记录,由外标法计算 NH_3 的总量并以此计算酸中心数. 色谱载气为氦气,流速为 10 mL/min.

1.2.5 红外光谱分析(FT-IR)

采用 Nicolet 公司的 Nexus 470 型傅里叶变换红外光谱仪,催化剂采用本体压片法压片后置于样品管,窗片为 CaF_2 晶体. 在 300℃, 2.664 Pa 条件下净化 3 h,摄谱作为本底. 然后室温吸附吡啶的饱和蒸汽,平衡 10 min,抽去空气中及物理吸附的吡啶,从室温开始程序升温并摄谱,所得谱均扣除前面所得本底,直至吡啶完全脱附.

1.3 催化剂活性测试

催化反应在常压固定床流动反应器中进行,反应管内径为 5 mm,催化剂填装量为 3~4 mL. 苯甲酸甲酯由微量进样泵注入汽化器,原料汽化后和氢气混合进入反应器. 产物经冷凝后接收,产物分析采用 Finnigan Voyager 型 GC-MS 联用仪 (DB-5 石英毛细柱) 和 9790 气相色谱仪 (色谱柱为 SE-54,柱长 30 m).

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

图 1 为样品的 XRD 衍射图谱,从图上可以看出,未经修饰的 AM 催化剂在焙烧后主要物相为 $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$,随着钾元素的添加,锰的结构没有发生变化,仍然以 MnO_2 的形式存在,但是特征峰强度有所减弱. 在 2θ 为 33 和 59 的地方同时有新的衍射峰出现,分析结果表明:添加的钾与载体发生了作用,形成了 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 的新晶相^[16].

由 XPS 测得了不同钾含量的催化剂,其 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 结合能数据列于表 1 (样品以 $\text{C}1s = 284.6$ eV 进行校正). 结果表明:催化剂在钾元素添加前后, Mn 的

$2p_{3/2}$ 的结合能保持在 642.0 eV 左右,所对应的 Mn 的价态为 +4 价,催化剂仍然是以 MnO_2 形式存在,这与 XRD 所得的结果相一致.

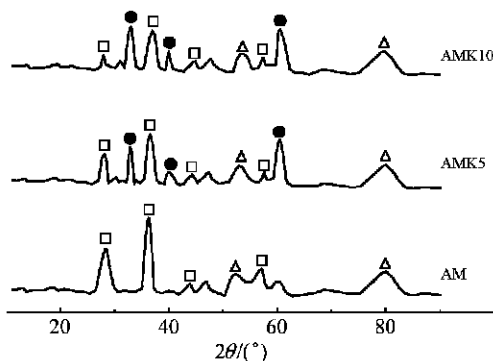


图 1 不同样品的 XRD 图

Figure 1 XRD patterns of different samples
 MnO_2 ; $\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$

表 1 样品的酸中心数、 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 的电子结合能以及比表面

Table 1 The amount of acidic sites, binding energy ($\text{Mn}2p_{3/2}$) and BET results

Catalyst sample	Acidic sites/ [10^{20} 个/(g cat)]	Bind energy/ eV	Surface area/ (m^2/g)
AM	1.992	642.1	163
AMK1	1.436	642.0	160
AMK3	1.225	642.0	160
AMK5	0.969	642.0	135
AMK7	0.791	642.0	123
AMK10	0.434	642.0	68.9

2.2 酸中心数和酸强度的测定

图 2 为 NH_3 -TPD 脱附图谱,所测得的酸量列于表 1.从图 2 可以看出:AM 催化剂的脱附谱上存在两个峰,位置分别在 330 和 470 ,表征催化剂表面存在不同强度的酸性位.随着钾含量的增加,两个峰的位置都向低温方向移动,峰面积同时也在逐渐减小,强酸峰的下降趋势大于弱酸峰,在钾的添加量达到 10 % (wt) 时强酸峰基本消失.从表 1 所列出的酸中心数来看,催化剂表面的总酸量也随钾含量的增加而下降,酸中心数由 AM 催化剂的 1.992×10^{20} 个/(g cat) 下降为 AMK10 催化剂的 0.434×10^{20} 个/(g cat).

图 3 是利用吡啶吸附表征的催化剂表面酸性结果,从 AM, AMK5 和 AMK10 催化剂的红外光谱可以看出,三个样品在室温下吸附吡啶后都存在波数为 1440 cm^{-1} , 1611 cm^{-1} , 1484 cm^{-1} 以及 1586 cm^{-1} 处

的吸收峰,前两个峰位所对应的为 Lewis 酸性位^[5,17], 1484 cm^{-1} 附近为 Brönsted 酸位和 Lewis 酸位共同的吸收峰,由于在 1540 cm^{-1} (Brönsted 酸的特征峰^[23]) 附近没有吸收峰,说明该催化剂没有 B 酸中心.即 1484 cm^{-1} 为 Lewis 酸位所贡献.波数为 1586 cm^{-1} 所对应的是表面 OH ^[5].实验的结果还表明:随着钾含量的增加,吡啶在程序升温过程中脱附完全的温度趋于下降,AM 催化剂为 300 , AMK5 和 AMK10 催化剂分别为 200 和 100 .由此可见,随着修饰元素钾含量的增加,催化剂表面的酸强度明显趋于减弱,这与 NH_3 -TPD 所得到的结果相一致.

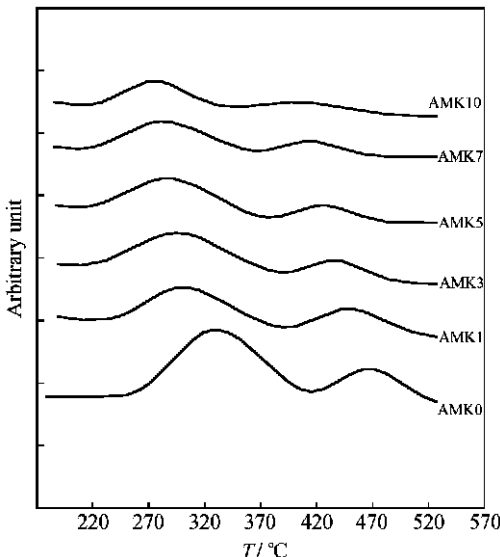


图 2 不同样品的 NH_3 -TPD 谱图

Figure 2 NH_3 -TPD spectra of different catalysts

2.3 催化剂比表面的测定

由表 1 可以看出:经过钾修饰后的催化剂比表面有所下降,在钾的修饰量小于 5 % (wt) 时,催化剂比表面变化很小,但是当钾元素的修饰量大于 5 % (wt) 以后,催化剂比表面下降显著.当钾担载量为 10 % (wt) 的时, $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的比表面已降至 $68.9\text{ m}^2/\text{g}$.这可能是 AM10 中钾与载体形成的 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 晶相堵塞了部分孔道所致.

2.4 催化剂活性的测定

表 2 反映了 AM 催化剂以及经钾元素修饰后催化剂对苯甲酸甲酯加氢活性的影响.实验结果表明:在一定的反应温度下,催化剂随着钾修饰量的提高,苯甲酸甲酯的转化率略有下降,但是苯甲醛的选择性得到显著提高,尤其当反应温度为 400 时,添加 5 % (wt) 钾的 $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂可以使苯甲醛的选择性由 79.29 % 上升至 91.36 %.

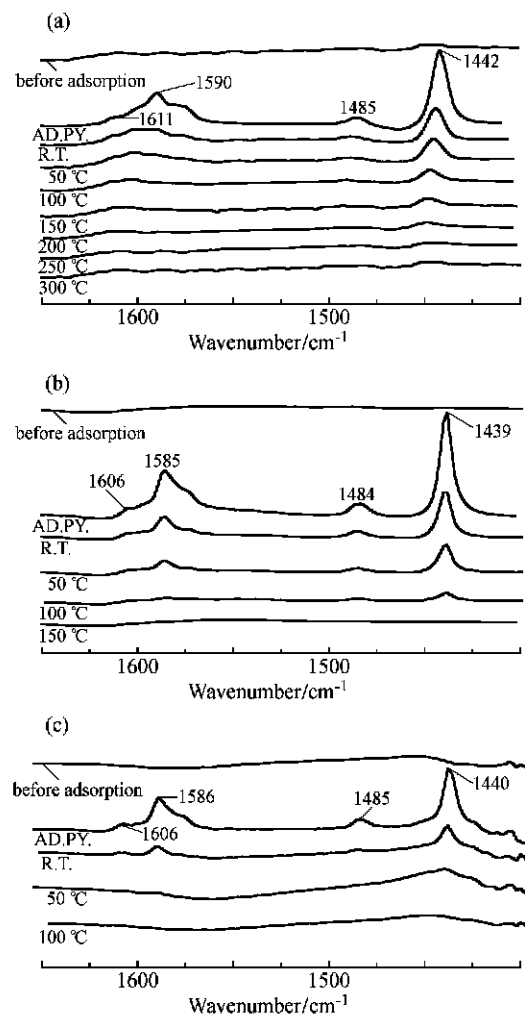


图3 不同样品的吡啶吸附-脱附红外谱图对比
(a)—AM, (b)—AMK5, (c)—AMK10, AD. PY. —室温吸附吡啶平衡; R. T. —室温下脱附
Figure 3 Adsorption & desorption IR spectra of pyridine on different catalysts
AD. PY. —Saturated adsorption of pyridine at room temperature; R. T. —desorption at room temperature

图4表征了催化剂在反应温度为400℃时副产物的选择性与钾元素修饰量的关系. 实验结果表明: 钾的添加对副产物中的苯、苯甲醇和高沸物(主要是二苯醚)的选择性影响不大, 但是对于副产物苄基甲醚和甲苯生成有显著的抑制作用. 对于AM催化剂苄基甲醚的选择性为3.93%, 当催化剂中钾的添加量为2%(wt)时, 其选择性降为0.17%, 当钾的添加量大于3%(wt)后苄基甲醚完全消失. 对于甲苯的生成, 当反应温度为400℃时, 添加5%(wt)钾的催化剂甲苯的选择性由6.81%下降至0.58%.

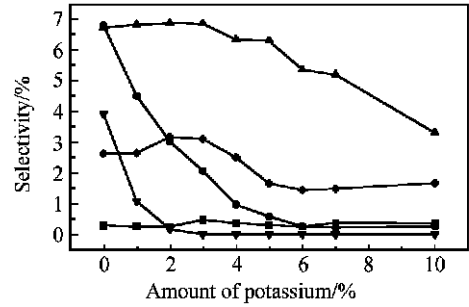


图4 钾含量与副产物选择性的关系
反应温度: 400℃; $n(\text{氢气}) : n(\text{苯甲酸甲酯}) = 40 : 1$; GHSV = 700 h^{-1}
Figure 4 The effect of potassium loading on the selectivity of by-products
Reaction temperature: 400℃; $n(\text{H}_2) : n(\text{methyl benzoate}) = 40 : 1$; GHSV = 700 h^{-1}
—Benzyl alcohol; ▼—benzyl methyl ether; —toluene; —benzene; —high boil

表2 温度和钾含量对催化活性的影响
Table 2 The effect of reaction temperature and potassium loading on the catalytic activity

Catalysts	Conversion/ %		
	360	400	440
AM	35.41	93.73	98.07
AMK1	32.40	93.44	98.18
AMK2	30.58	94.87	97.84
AMK3	26.99	92.48	97.80
AMK4	24.34	92.65	97.32
AMK5	22.72	91.12	96.65
AMK6	18.51	88.03	97.48
AMK7	17.03	87.26	97.04
AMK10	9.29	54.60	70.53

Catalysts	Selectivity to benzaldehyde/ %		
	360	400	440
AM	93.70	79.29	64.99
AMK1	94.54	81.36	70.84
AMK2	94.98	85.50	74.39
AMK3	95.10	86.48	78.13
AMK4	94.58	89.80	80.13
AMK5	94.90	91.36	81.59
AMK6	93.48	91.68	80.80
AMK7	96.78	93.70	80.52
AMK10	98.16	95.40	77.67

Reaction condition: $n(\text{H}_2) : n(\text{methyl benzoate}) = 40 : 1$; GHSV = 700 h^{-1}

碱金属元素常常作为催化剂添加剂, 加入适量的碱金属元素可有效减少副反应的发生, 提高反应的选择性^[18~25]. 对于碱金属元素的修饰作用主要

表现在以下几个方面:碱金属元素可以中和催化剂表面的部分酸中心,使其酸性降低,导致催化剂结构的变化,从而改变反应物分子和产物分子在催化剂表面的吸附状况^[19,21~25];碱金属元素还可以作为电子性助催化剂,促使催化剂体系电子云发生流动改变化学键的强弱影响催化剂的选择性^[20]。

催化剂表面的酸中心常常是反应的活性位,酸中心数和酸强度会直接影响催化剂的催化活性,Yokoyama 等^[2]指出,适宜的酸中心对芳香酸催化加氢是有利的,酸性过强或者过弱都会导致苯甲醛的选择性降低.Saadi 等^[15]研究结果表明:苯甲醛加氢过程中,酸性载体有利于甲苯的生成。

综合分析本研究的表征数据可以看出,碱金属元素钾的加入没有改变催化剂中活性组分锰的价态和晶体结构,钾的添加中和了催化剂表面的部分酸中心,不仅降低了表面总酸量,而且更多的是降低了强酸性位。催化剂在改性前表面的 L 酸中心数和强度有利于深度加氢副产物甲苯的生成,此时副产物中甲苯选择性较高。在 $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂添加钾元素后,载体与之作用生成了 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$,导致催化剂表面的酸强度的下降和酸中心数的减少,从而有效抑制了甲苯的生成。活性表征结果同样证实了这一结论。苄基甲醚是甲醇和苯甲醇脱水所得,催化剂的酸性有利于醇的脱水^[26],从 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 结果可以看出:钾的加入使得催化剂的表面强酸中心减少,使苯甲醇和甲醇的脱水反应得以抑制,最终消除了苄基甲醚的生成。

3 结论

采用浸渍法对 $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行了改性,碱金属元素钾的加入没有改变催化剂中活性组分锰的价态和晶体结构,钾与载体作用生成了 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 新晶相,改性后的 $\text{MnO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,减弱了其酸强度并且导致酸中心数的下降,有效抑制了副产物甲苯和苄基甲醚的生成,从而显著地提高了苯甲醛的选择性。

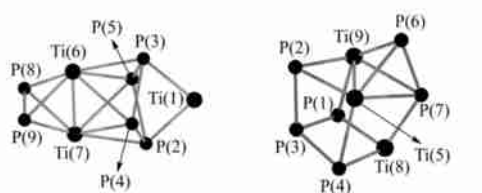
References

- 1 Zhang, S.-G. *Technical Manual of Fine Organic Compounds*, Science Press, Beijing, **1991**, p. 247 (in Chinese).
(章思规,精细有机化学品技术手册,科学出版社,北

- 京, **1991**, p. 247.)
- 2 Yokoyama, T.; Setoyama, T.; Fujita, N.; Nakajima, M.; Maki, T. *Appl. Catal. A* **1992**, 88, 149.
- 3 Maki, T.; Yokoyama, T. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1991**, 49, 159.
- 4 Sakata, Y.; Ponec, V. *Appl. Catal. A* **1998**, 166, 173.
- 5 Hölderich, W. F.; Tjoe, J. *Appl. Catal. A* **1999**, 184, 257.
- 6 Yang, Y.-T. *M. S. Thesis*, Fudan University, Shanghai, **1999** (in Chinese).
(杨永泰, 硕士论文, 复旦大学, 上海, **1999**.)
- 7 King, S. T.; Strojny, E. J. *J. Catal.* **1982**, 76, 274.
- 8 Craciun, R.; Dulamita, N. *Catal. Lett.* **1997**, 46, 229.
- 9 Yamashita, T.; Vannice, A. *J. Catal.* **1996**, 163, 158.
- 10 Kijlstra, W. S.; Brands, D. S.; Poels, E. K.; Blik, A. *Catal. Today* **1999**, 50, 133.
- 11 Wang, X.; Xie, Y.-C. *Catal. Lett.* **2001**, 73, 51.
- 12 Liu, Y.; Luo, M.-F.; Wei, Z.-B.; Xin, Q.; Ying, P.-L.; Li, C. *Appl. Catal. B* **2001**, 29, 61.
- 13 Luo, M.-F.; Yan, X.-X.; Zheng, X.-M. *Appl. Catal. A* **1998**, 175, 65.
- 14 Baldi, M.; Eseribano, V. S.; Amores, J. M. G.; Milella, F.; Busca, G. *Appl. Catal. B* **1998**, 17, 175.
- 15 Saadi, A.; Rassoul, Z.; Bettahar, M. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 146, 205.
- 16 International Center for Diffraction Data, *Powder Diffraction File*, Pennsylvania, **1992**, card number 45-851.
- 17 Parry, E. P. *J. Catal.* **1963**, 2, 371.
- 18 Parida, K.; Mishra, H. K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 139, 73.
- 19 Davis, R. J.; Daskocil, E. J.; Bordawekar, S. *Catal. Today* **2000**, 62, 241.
- 20 Arena, F.; Frusteri, F.; Parmaliana, A. *Appl. Catal. A* **1999**, 187, 127.
- 21 Bosch, H.; Bongens, A.; Enoch, G.; Snel, R.; Ross, J. R. H. *Catal. Today* **1989**, 4, 139.
- 22 Ermini, V.; Finocchio, E.; Sechi, S.; Busca, G.; Rossini, S. *Appl. Catal. A* **2000**, 198, 67.
- 23 Chen, J.-P.; Yang, R.-T. *J. Catal.* **1990**, 125, 411.
- 24 Lietti, L.; Forzatti, P.; Ramis, G.; Busca, G.; Bregani, F. *Appl. Catal. B* **1993**, 3, 13.
- 25 Kamata, H.; Takahashi, K.; Odenbrand, C. U. I. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 139, 189.
- 26 Liu, Z.-J.; Liao, J.-J.; Tan, J.-P.; Li, D.-D. *Petro. Tech.* **1999**, 28(4), 236 (in Chinese).
(刘志坚, 廖建军, 谭经品, 李大东, 石油化工, **1999**, 28(4), 236.)

Theoretical Studies on the Structures of Ti_3P_6^+ Cluster

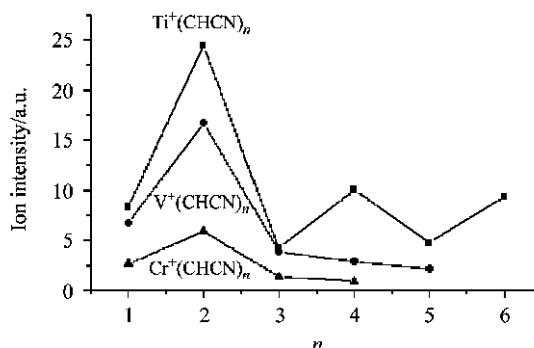
PAN, Ge-Bo; FENG, Ji-Kang; REN, Ai-Min;
HAN, Chun-Ying; GAO, Zhen
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(9), 1586



The possible geometrical structures and relative stability of Ti_3P_6^+ cluster are explored by DFT calculations. The most stable structure of Ti_3P_6^+ belongs to the C_s point group. The properties of Ti_3P_6^+ is in good agreement with the experimental results.

Reactions of Transition Metals with Acetonitrile Clusters

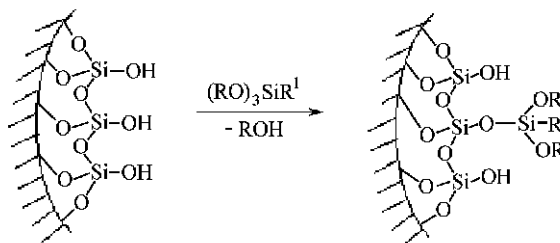
WANG, Jin; WANG, Juan; GAO, Hui;
ZHANG, Yun-Wu; SHENG, Liu-Si
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(9), 1591



Reactions of transition metals with acetonitrile clusters in the gas phase are studied using laser ablation-molecule beam technique. Differently sized cluster ions for different transition metals are observed in reflectron time-of-flight mass spectrum.

Characterization of Surface Functionalised Mesoporous Molecular Sieve SBA-3

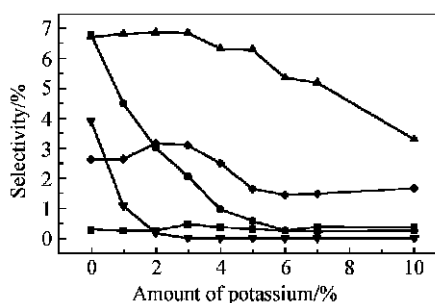
JIA, Xue-Ping; YANG, Chun
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(9), 1596



The functionalised mesoporous molecular sieves were prepared by using 3-aminopropyltriethoxysilane to react with pure siliceous SBA-3. By means of XRD, TEM, N_2 adsorption-desorption isotherms, FTIR and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy of adsorbed Reichardt's dye, the structure, the pore properties and the polarity on surface of the functionalised samples were characterized.

Effect of Potassium on the $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts for Hydrogenation of Methyl Benzoate

CHEN, Geng; SHEN, Wei; XU, Hua-Long
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(9), 1601



The $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts modified by potassium effectively inhibit the formation of toluene and benzyl methylether, the selectivity of benzaldehyde is significantly improved.