

# Mn 助剂对催化胺化制备 四甲基乙二胺催化剂性能的影响

梁胜彪<sup>1</sup>, 钱俊峰<sup>2\*</sup>, 吴 军<sup>2</sup>

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

**摘要:**以 Cu/Ni 为主活性组分,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 球为载体, 考察了 Mn 助剂对 *N,N*-二甲基乙醇胺 (DMEA) 固定床连续催化胺化制备 *N,N,N',N'*-四甲基乙二胺 (TMEDA) 催化剂性能的影响, 并通过 XRD、BET/BJH、H<sub>2</sub>-TPR、H<sub>2</sub>-TPD 等对催化剂结构进行表征, 结果表明, Mn 能够抑制脱氢而促进加氢反应的发生, 随着 Mn 含量的增加, 选择性会提高, 而活性相对会受到抑制, 当  $n(\text{Cu}) : n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) = 4 : 1 : 0.2$  时催化剂性能较佳。采用 4Cu-1Ni-0.2Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 球作为催化胺化催化剂, 在反应温度为 240℃, DMEA 空速为 0.15 h<sup>-1</sup>, 胺醇摩尔比为 1:1, 常压, 氢速为 30 mL/min 时, DMEA 转化率和 TMEDA 选择性分别达到 92% 和 83% 左右。

**关键词:** *N,N*-二甲基乙醇胺; *N,N,N',N'*-四甲基乙二胺; 催化胺化; 助剂; 催化剂

中图分类号: TQ032.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)10-0143-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.034

## Effect of Mn auxiliary on catalyst's performance for TMEDA preparation through catalytic amination reaction

LIANG Sheng-biao<sup>1</sup>, QIAN Jun-feng<sup>2\*</sup>, WU Jun<sup>2</sup>

(1. Sinopec Maoming Petrochemical Company Limited, Maoming 525000, China;

2. Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** With Cu/Ni as main active component,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as carrier, the effect of Mn auxiliary on the performance of the catalysts is investigated in the preparation of TMEDA by continuous catalytic amination of DMEA. The structure of catalysts is characterized by XRD, BET/BJH, H<sub>2</sub>-TPR, H<sub>2</sub>-TPD and so on. It is concluded that Mn auxiliary can inhibit dehydrogenation, but promote hydrogenation reaction. With the increase of Mn content, the selectivity of catalysts will increase while the activity will be inhibited. When  $n(\text{Cu}) : n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) = 4 : 1 : 0.2$ , the catalytic performance is the best. The conversion and selectivity achieve around 92% and 83% respectively, when the reaction temperature is 240℃, DMEA space velocity is 0.15 h<sup>-1</sup>, the molar ratio of amine to alcohol is 1:1, pressure is atmospheric, hydrogen velocity is 30 mL·min<sup>-1</sup>, and 4Cu-1Ni-0.2Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is used as catalyst.

**Key words:** DMEA; TMEDA; catalytic amination; auxiliary; catalyst

*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺 (TMEDA) 为无色透明液体, 略有氨味, 能与水、乙醇等有机溶剂混溶。TMEDA 应用范围较广, 可用于制备球状非离子型水凝胶和氮掺杂薄膜<sup>[1-4]</sup>; 也可用作金属离子的配体<sup>[5-6]</sup>; 同时也是水处理剂、农药、医药的合成原料。

相比于国内目前生产 TMEDA 的二氯乙烷路线, 采用 DMEA 和二甲基胺为原料一步催化胺化合成 TMEDA 工艺具有成本低, 路线简单, 产品收率高和污染少等优点; 在催化胺化反应中, 铜镍催化剂应用较为广泛, 李秋小等<sup>[7-10]</sup>以铜镍为主活性组分, 考察了 Ba、Fe、Mg、Al、Zn、La 等助剂对脂肪醇催化胺化反应的影响, 结果表明, 加入一定量的 Ba、Zn、La 能有效抑制高价态 Ni 的还原, 从而提高选择性。侯潇云等<sup>[8]</sup>在 Cu/Zn/Al/Ni 催化剂中分别加入 Ba、Fe 等助剂, 可以形成协同作用, 使歧化程度明显的减

弱。因此, 笔者以铜镍为主活性组分, 结合 XRD、BET/BJH、H<sub>2</sub>-TPR、H<sub>2</sub>-TPD 等表征手段, 研究了 Mn 助剂对 DEMA 催化胺化合成 TMEDA 催化剂性能的影响, 并对反应工艺条件进行了优化。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

试剂: 硝酸盐, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; DMEA, 分析纯, 江苏强盛功能化学股份有限公司生产; 二甲胺, 纯度为 99.5%, 常州市聚丰化工有限公司生产; 氢气, 纯度为 99.99%, 常州申联天辰氢气有限公司生产; 氧化铝球 ( $\phi 1 \sim 2$  mm, 宜兴市宜浦催化剂有限公司生产。

仪器: GC9790 型气相色谱仪, 浙江福立分析仪器有限公司生产; AUY220 电子分析天平, 瑞安市安

收稿日期: 2017-05-02

作者简介: 梁胜彪 (1979-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事化学工程及科技开发相关研究工作, liangshengb.mmsh@sinopec.com; 钱俊峰 (1980-), 博士, 助理研究员, 主要从事工业催化及化工分离方面的研究, 通讯联系人, qianjunfeng@cczu.edu.cn。

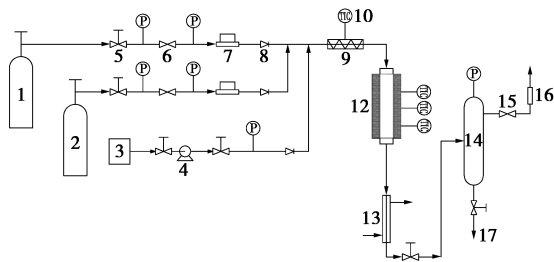
特称重设备有限公司生产;KQ-50B 恒温振荡仪,昆山市超声仪器有限公司生产;DHG-9101-2 电热鼓风干燥箱,常州荣华仪器制造有限公司生产;SX-G04133 节能箱式电炉,常州荣华仪器制造有限公司生产。

## 1.2 催化剂制备

称取摩尔比为 4:1 的硝酸铜和硝酸镍,溶入到一定量的去离子水中,再添加一定比例的助剂 Mn,搅拌均匀,按负载量  $m(\text{CuO}+\text{NiO})/m(\text{载体})=20\%$  量取一定量的上述溶液,慢慢滴加至烘干的  $\gamma$ -氧化铝球载体中,超声振荡 10 min 后,室温下静置 12 h,再 110℃ 烘干,400~600℃ 焙烧 2~8 h,制成催化剂前驱体;然后取 20 mL 前驱体,将其固定于固定床反应器中,以 50 mL/min 通入氢气并在 250℃ 温度下活化 4 h,得到所需催化剂,记为 4Cu-1Ni- $w$ Mn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,其中  $w$  表示 Mn 的摩尔比。

## 1.3 催化剂活性评价

催化剂的活性评价在微型固定床反应器中进行,反应装置如图 1 所示。反应器内径为 25 mm;反应器的加热装置分为上中下 3 段,反应器的上部和下部分别填充石英砂,中间装 20 mL 催化剂,来自于氢气钢瓶、二甲胺钢瓶与 DMEA 储罐的反应原料通过混合预热后从微型固定床反应器顶部进入,在一定的反应温度、压力、氢气流速、胺醇摩尔比、空速等条件下进行反应,每隔一定时间进行采样分析。



1—二甲胺钢瓶;2—氢气钢瓶;3—液体储罐;4—高压计量泵;  
5—截止阀;6—减压阀;7—气体体积流量计;8—单向阀;  
9—混合预热器;10—热电偶;11—反应器;12—加热套;  
13—冷凝器;14—气液分离器;15—背压阀;  
16—湿式气体流量计;17—液体收集

图 1 DMEA 连续催化胺化制备 TMEDA 反应装置图

## 1.4 分析方法

利用福立 GC9790 型气相色谱仪对反应产物进行定量分析,FID 检测器,SBA-1(25 m×0.53 mm×1.00  $\mu\text{m}$ ) 气相毛细管色谱柱,氮气为载气;检测器温度为 200℃,柱箱温度为 150℃,气化室温度为

180℃,保留时间为 10 min;进样量为 0.5  $\mu\text{L}$ ,采用面积归一法计算反应的转化率和选择性。

## 1.5 催化剂的表征

### 1.5.1 程序升温还原测试( $\text{H}_2$ -TPR)

利用美国 Quantachrome 公司生产的 CHEMBET 3000 型仪器进行测试,将样品在 He 20 mL/min 条件下,3 h 内从室温升至 500℃,降至室温;在 He 40 mL/min,  $\text{H}_2$  13 mL/min 条件下,从 90℃ 以 10℃/min 升至 500℃,保持 2 h,观察热导信号变化。

### 1.5.2 程序升温脱附测试( $\text{H}_2$ -TPD)

利用 Micromeritics Auto Chem II 进行测试,取 0.1 g 样品,在氢氦混合气氛下,以 5℃/min 提温到 170℃,保持 60 min,以 10℃/min 降至 50℃,用氮气吹扫 20 min,再以 30℃/min 升至 550℃ 进行氢气的脱附,观察热导信号的变化。

### 1.5.3 比表面积和孔结构(BET/BJH)

利用 TriStar II 的孔径分析仪并通过吸(脱)附等温曲线进行测定,进行单点、多点 BET 比表面积和 Langmuir 比表面积测定;样品预处理的温度为 150℃,处理时间为 4 h。

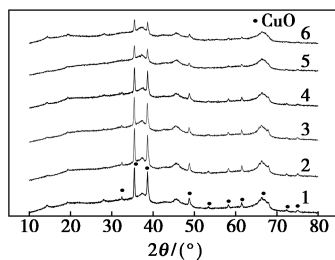
### 1.5.4 X-射线衍射分析(XRD)

利用日本理学生产的 D/max 2500PC 型仪器进行 X-射线衍射分析,  $\text{CuK}\alpha$  射线,工作电压为 40 kV,电流为 100 mA,衍射角  $2\theta$  为 5~80°,扫描速率为 12(°)/min。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 催化剂的 XRD 分析

在负载量为 20%,  $n(\text{Cu}):n(\text{Ni}):n(\text{Mn})=4:1:w$ ,焙烧温度为 400℃,焙烧时间 2 h 条件下,制备的不同 Mn 摩尔比的 4Cu-1Ni- $w$ Mn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,所有特征峰的位置和形状相似,说明 Mn 的加入并没有使载体表面金属的晶形产生改变。在图中没有发现  $\text{MnO}_x$  的特征峰,这是由于  $\text{MnO}_x$  的摩尔比较小或已



1—0;2—0.05;3—0.1;4—0.2;5—0.4;6—0.8

图 2 添加不同摩尔比 Mn 助剂的催化剂的 XRD 谱图

经高度分散在了载体表面;从图 2 中还可以看出,随 Mn 摩尔比的增加,氧化铜的衍射峰强度逐步减弱,说明助剂 Mn 的摩尔比越大,对金属组分的分散越有利。

## 2.2 催化剂的织构性质分析

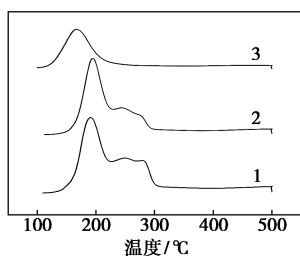
催化剂的比表面积也会随着 Mn 摩尔比的不同而发生变化,如表 1 所示。从表 1 中可以看出,当加入摩尔比为 0.05 的 Mn 时,表面积几乎没有变化,此后随着 Mn 摩尔比的继续增加,比表面积开始逐步下降;而孔径受 Mn 的影响较小。

表 1 添加不同摩尔比的 Mn 助剂的催化剂的织构性质

锰的摩尔比	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径/nm
—	218.7	6.4
0.05	218.5	6.3
0.1	217.6	6.3
0.2	216.1	6.3
0.4	215.4	6.3
0.8	214.3	6.2

## 2.3 催化剂的 $\text{H}_2$ -TPR 分析

通过  $\text{H}_2$ -TPR 考察添加不同摩尔比的 Mn 对催化剂还原能力的影响,结果如图 3 所示。从图 3 中谱线 1 可以看出,从左到右的 2 个峰分别对应  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$  和  $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^0$  的还原过程。当 Mn 的摩尔比从 0.05 提升至 0.2 后,2 个还原峰位置没有明显改变,但  $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^0$  还原峰的面积有所减少;当 Mn 摩尔比提升至 0.8 后, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$  还原峰的位置开始向左移动且  $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^0$  的还原峰消失不见。因此,助剂 Mn 能够促进  $\text{Cu}^{2+}$  还原成  $\text{Cu}^{1+}$ ,但抑制了  $\text{Cu}^{1+}$  进一步还原成  $\text{Cu}^0$ 。



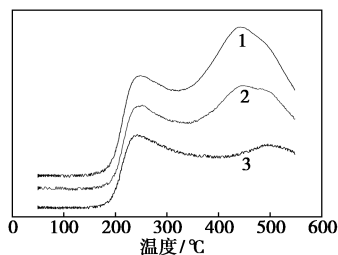
1—4Cu-1Ni-0.05Mn;2—4Cu-1Ni-0.2Mn;3—4Cu-1Ni-0.8Mn

图 3 添加不同摩尔比 Mn 助剂催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图

## 2.4 催化剂的 $\text{H}_2$ -TPD 分析

通过  $\text{H}_2$ -TPD 考察了添加不同摩尔比的 Mn 后对催化剂吸氢能力的影响,结果如图 4 所示。从图 4 中看出,随着 Mn 摩尔比的增大,200~300°C 区域内的峰面积几乎没有变化,而 300~550°C 区域内

的峰面积逐步增大,即催化剂对氢气的吸附能力在不断加强<sup>[11]</sup>,表明 Mn 会促进加氢反应。



1—4Cu-1Ni-0.8Mn;2—4Cu-1Ni-0.2Mn;3—4Cu-1Ni-0.05Mn

图 4 添加不同摩尔比 Mn 助剂催化剂的  $\text{H}_2$ -TPD 谱图

## 2.5 添加不同摩尔比 Mn 助剂对催化剂性能的影响

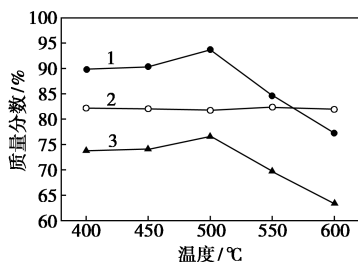
在反应温度为 240°C, DMEA 空速为 0.15  $\text{h}^{-1}$ , 胺醇摩尔比为 1:1, 常压, 氢速为 30  $\text{mL}/\text{min}$  的条件下,考察了添加不同摩尔比 Mn 助剂对催化剂性能的影响,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,随着 Mn 摩尔比的增加,选择性逐渐提升,这与 Mn 能促进反应中催化剂的加氢能力有关。当 Mn 摩尔比不高于 0.2 时,催化剂的转化率变化不大;当 Mn 摩尔比高于 0.2 后,转化率开始逐步下降,这是因为 Mn 进一步抑制了  $\text{Cu}^0$  的生成,从而导致催化剂的脱氢能力受到抑制。从产率可以得出,当 Mn 摩尔比为 0.2 时,催化性能较佳。

表 2 添加不同摩尔比 Mn 助剂对催化性能的影响

锰的摩尔比	选择性/%	转化率/%	产率/%
—	77.4	90.0	69.7
0.05	78.3	90.0	70.5
0.1	80.0	89.9	72.0
0.2	82.2	89.8	73.8
0.4	82.3	87.8	72.3
0.8	82.7	85.5	70.7

## 2.6 焙烧温度和时间对催化剂性能的影响

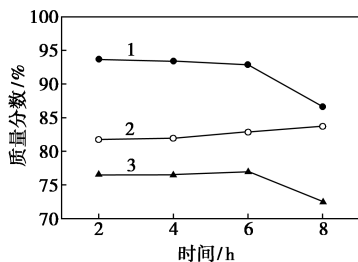
将 4Cu-1Ni-0.2Mn/ $\gamma$ -氧化铝球催化剂在 400、450、500、550、600°C 下分别焙烧 2 h,并在反应温度为 240°C, DMEA 空速为 0.15  $\text{h}^{-1}$ , 胺醇摩尔比为 1:1, 常压, 氢速为 30  $\text{mL}/\text{min}$  的条件下,考察焙烧温度对催化剂性能的影响,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,随着焙烧温度的上升,转化率随之提升,500°C 时,到达最高点,随后开始逐渐下降;而选择性随着温度的改变几乎没有变化。因此,最佳焙烧温度为 500°C。



1—转化率;2—选择性;3—收率

图 5 焙烧温度对催化性能的影响

同时,在焙烧温度为 500°C 下分别考察焙烧时间为 2、4、6、8 h 对催化剂性能的影响,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看到,焙烧 6 h 内转化率变化不大,但当达到 8 h 时,开始出现较大幅度的下降,这是因为焙烧时间过长导致催化剂的结构出现了坍塌;而选择性随焙烧时间的增加逐渐上升;通过收率得出,最佳焙烧时间为 6 h。



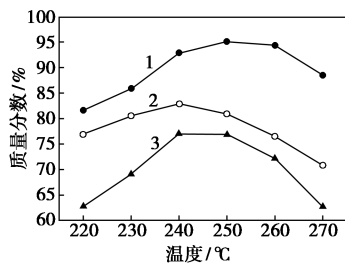
1—转化率;2—选择性;3—收率

图 6 焙烧时间对催化性能的影响

### 3 反应工艺条件的考察

#### 3.1 反应温度的影响

选用 4Cu-1Ni-0.2Mn/ $\gamma$ -氧化铝球作催化剂,在二甲基乙醇胺空速为 0.15 h<sup>-1</sup>,胺醇摩尔比为 1:1,常压,氢速为 30 mL/min 的条件下,考察反应温度对 DMEA 固定床连续催化胺化制备 TMEDA 反应的影响,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,当温



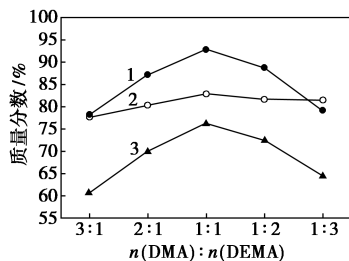
1—转化率;2—选择性;3—收率

图 7 反应温度对 DMEA 连续催化胺化制备 TMEDA 的影响

度低于 250°C 时,转化率随温度的上升而升高,超过 250°C 后,转化率开始降低,这是因为温度过高使二甲胺歧化速率过快;当温度低于 240°C 时,选择性随温度的提升而逐步提高,高于 240°C 后,选择性开始逐步下降。综合收率得出,较佳的反应温度为 240°C。

#### 3.2 胺醇摩尔比的影响

在反应温度为 240°C,二甲基乙醇胺空速为 0.15 h<sup>-1</sup>,常压,氢速为 30 mL/min 条件下,测试了二甲胺(DMA)与二甲基乙醇胺(DEMA)摩尔比对 DMEA 固定床连续催化胺化制备 TMEDA 反应的影响,结果如图 8 所示。从图 8 中可以看到,当胺醇摩尔比从 1:3 提高至 1:1 时,催化剂的转化率快速的上升,超过 1:1 后,又开始迅速的下降,原因是原料中二甲胺摩尔比较低时,反应中一部分二甲基乙醇胺无法与二甲胺接触,导致转化率较低;当二甲胺摩尔比过高,导致二甲胺气体流速过快,使得反应中原料与催化剂接触时间过短,从而使转化率快速下降;从图 8 中也可以看到,高胺醇摩尔比下的选择性也是如此,但当胺醇摩尔比低于 1:1 后,选择性开始趋于平稳。综合收率得出,较佳胺醇摩尔比为 1:1。

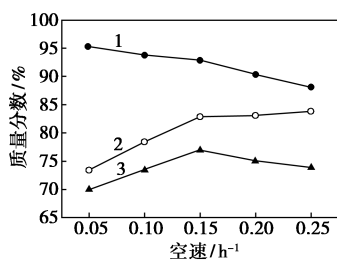


1—转化率;2—选择性;3—收率

图 8 胺醇摩尔比对 DMEA 连续催化胺化制备 TMEDA 的影响

#### 3.3 二甲基乙醇胺空速的影响

在反应温度为 240°C,胺醇摩尔比为 1:1,常压,氢速为 30 mL/min 时,测试了二甲基乙醇胺空速对 DMEA 固定床连续催化胺化制备 TMEDA 反应的影响,结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,随着二甲基乙醇胺空速的逐步加大,转化率逐步下降,选择性逐步上升,当空速高于 0.15 h<sup>-1</sup>后,选择性上升的趋势开始趋于平稳。这是因为空速过大会造成原料二甲基乙醇胺与催化剂接触时间变短,不能充分反应;与之相反,空速过小,会致使副产物增多。综合收率得出,较佳的空速为 0.15 h<sup>-1</sup>。

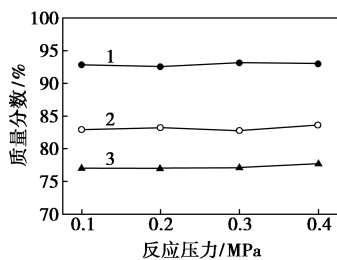


1—转化率;2—选择性;3—收率

图9 空速对 DMEA 连续催化胺化制备 TMEDA 的影响

### 3.4 反应压力的影响

在反应温度为 240℃, 二甲基乙醇胺空速为 0.15 h<sup>-1</sup>, 胺醇摩尔比为 1:1, 氢速为 30 mL/min 条件下, 测试了反应压力对 DMEA 固定床连续催化胺化制备 TMEDA 反应的影响, 结果如图 10 所示。从图 10 中可以看出, 反应压力对反应的转化率和选择性几乎没有影响, 所以, 选择常压为最佳反应压力。

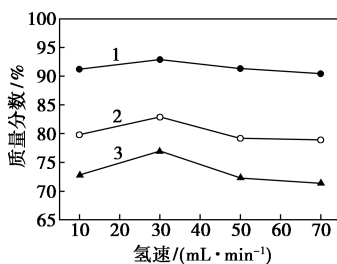


1—转化率;2—选择性;3—收率

图10 反应压力对 DMEA 连续催化胺化制备 TMEDA 的影响

### 3.5 氢速的影响

在反应温度为 240℃, 二甲基乙醇胺空速为 0.15 h<sup>-1</sup>, 胺醇摩尔比 1:1, 常压条件下, 测试了氢速对 DMEA 固定床连续催化胺化制备 TMEDA 反应的影响, 结果如图 11 所示。从图 11 中可以看出, 当氢速从 10 mL/min 提升至 30 mL/min 时, 催化剂的选择性和转化率上升, 超过 30 mL/min 后, 转化率和选择性开始略微下降。原因是氢气量过少时, 阻碍了



1—转化率;2—选择性;3—收率

图11 氢速对 DMEA 连续催化胺化制备 TMEDA 的影响

加氢反应的发生;当氢速过高后, 会减少原料与催化剂的接触时长, 选择较佳氢速为 30 mL/min, 此时, 转化率和选择性分别达到 92% 和 83% 左右。

## 4 结论

(1) 以 Cu/Ni 为主活性组分,  $\gamma$ -氧化铝球为载体, 考察了助剂 Mn 对 DMEA 固定床连续催化胺化制备 TMEDA 催化剂性能的影响。研究发现, 随着助剂 Mn 摩尔比的增加, 选择性会相应提高, 活性相对受到抑制; 当添加助剂 Mn 的摩尔比为 0.2 时催化剂性能较佳。同时得出, 4Cu-1Ni-0.2Mn/ $\gamma$ -氧化铝球催化剂较佳的焙烧温度为 500℃, 焙烧时间为 6 h。

(2) 考察了反应温度、空速、胺醇摩尔比、反应压力、氢速等反应工艺条件对催化胺化反应的影响, 结果表明, 在反应温度为 240℃, 二甲基乙醇胺空速为 0.15 h<sup>-1</sup>, 进料胺醇摩尔比为 1:1, 常压, 氢速为 30 mL/min 条件下, 转化率和选择性分别达到 92% 和 83% 左右。

## 参考文献

- [1] Lin C G, Fura G D, Long Y, et al. Polyoxometalate-based supramolecular hydrogels constructed through host-guest interactions [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2017, 4: 789-794.
- [2] Chang J, Tao Y, Wang B, et al. Evaluation of a redox-initiated in situ hydrogel as vitreous substitute [J]. Polymer, 2014, 55 (18): 4627-4633.
- [3] Powell M J, Dunnill C W, Parkin I P. N-doped TiO<sub>2</sub> visible light photocatalyst films via a sol-gel route using TMEDA as the nitrogen source [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2014, 281: 27-34.
- [4] Breeson A C, Sankar G, Goh G K L, et al. Rutile to anatase phase transition induced by N doping in highly oriented TiO<sub>2</sub> films [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18 (35): 24722-24728.
- [5] 岳冬梅, 沈曾民, 徐瑞清, 等. 新型双金属双配体催化剂对 NBR 加氢的影响 [J]. 化工学报, 2006, 57(1): 41-47.
- [6] Zhao N, Liu L, Wang F, et al. Copper/N, N', N'-Tetramethylethylenediamine-catalyzed synthesis of N-substituted benzoheterocycles via CS cross-coupling at ambient temperature in water [J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2014, 356(11/12): 2575-2579.
- [7] 谭平, 李秋小. 脂肪醇胺化制叔胺催化剂 Cu-Ni-Ba 的研究 [J]. 精细石油化工, 2004(1): 11-13.
- [8] 侯潇云, 芦晓芳, 张天宝, 等. Ba, Fe 和 Mg 对二甲胺胺化催化剂歧化性能的影响 [J]. 工业催化, 2004, 12(5): 45-47.
- [9] 李秋小, 张高勇, 彭少逸. Cu-Ni-Zn 三元脂肪醇胺化催化剂的研究 [C]// 全国催化学术会议, 2000.
- [10] 谭平, 李秋小. 用于脂肪醇胺化的三元催化剂 Cu-Ni-La 的研究 [J]. 化学世界, 2004, 45(5): 227-229.
- [11] Lin B, Wang R, Yu X, et al. Physicochemical characterization and H<sub>2</sub>-TPD study of alumina supported ruthenium catalysts [J]. Catalysis Letters, 2008, 124(3/4): 178-184. ■