

Cu-Mn-Al 催化剂的焙烧温度对催化丙二醇单甲醚脱氢反应性能的影响

谭旭¹,朱明¹,陈晓蓉^{1,2},於德伟²,许岩¹,梅华^{1,2*}

(1.南京工业大学化工学院,江苏南京210009;

2.南京(诺盟化工)催化氢化工程技术研究中心,江苏南京210009)

摘要:采用共沉淀法制备了 Cu-Mn-Al 催化剂,研究了 Cu-Mn-Al 催化剂制备过程中焙烧温度对理化性能的影响。采用 TG、BET、XRD、H₂-TPR 和 NH₃-TPD 等技术对催化剂进行表征,并在固定床反应器中考察催化剂对丙二醇单甲醚(MOP)直接脱氢制备甲氧基丙酮(MOA)反应的活性。结果表明,焙烧温度对 Cu-Mn-Al 催化剂理化性能有较大影响。较高的焙烧温度,使催化剂中形成 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 尖晶石,增强 Cu-Mn 相互作用,从而促进 MOA 选择性;而催化剂表面酸量随着焙烧温度的升高先减小后增加,而较多的表面酸量会促进副反应,抑制 MOA 选择。当焙烧温度为 500℃时,Cu-Mn-Al 催化剂的 Cu-Mn 相互作用较强且酸量最低,该催化剂上 MOP 转化率达 61.57%,MOA 选择性达 96.83%。

关键词:丙二醇单甲醚;脱氢;甲氧基丙酮;Cu-Mn-Al 催化剂;焙烧温度

中图分类号:TQ426.8;O643.38

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)10-0104-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.10.023

Effect of calcination temperature of Cu-Mn-Al catalysts on its catalytic performance in dehydrogenation of 1-methoxy-2-propanol

TAN Xu¹, ZHU Ming¹, CHEN Xiao-rong^{1,2}, YU De-wei², XU Yan¹, MEI Hua^{1,2*}

(1.College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China; 2.Catalytic Hydrogenation Engineering Technology Research Center, Jiangsu Nuomeng Chemical Co., Ltd., Nanjing 210009, China)

Abstract: Cu-Mn-Al catalysts are synthesized via co-precipitation method. The effect of calcination temperature on the physicochemical properties of Cu-Mn-Al catalysts is studied. The sample is characterized by TG, BET, XRD, H₂-TPR and NH₃-TPD and its catalytic activity is evaluated through direct dehydrogenation of 1-methoxy-2-propanol (MOP) to make methoxyacetone (MOA) in a fixed bed reactor. The results show that calcination temperature in the preparation of catalysts has great effect on the physicochemical properties of Cu-Mn-Al catalysts. Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ will be formed within catalyst at a higher calcination temperature, which can enhance the interaction between Cu and Mn, and therefore the selectivity of MOA is increased. With the increasing calcination temperature, the surface acidity amount first decreases and then increases. Large surface acidity amount will promote the selectivity of by-products while inhibit the selectivity of MOA. When the calcination temperature is 500℃, the interaction between Cu and Mn in Cu-Mn-Al catalyst is strong and the surface acidity amount of the catalyst reaches the lowest, over which the selectivity of MOA reaches 96.83% and conversion of MOP becomes 61.57%.

Key words: 1-methoxy-2-propanol; dehydrogenation; methoxyacetone; Cu-Mn-Al catalyst; calcination temperature

甲氧基丙酮(MOA)作为一种性能优良的有机溶剂,广泛应用于农药、染料、油漆等行业,同时也是生产低毒除草剂——异丙甲草胺的重要原料^[1-2]。目前,合成甲氧基丙酮的方法包括丙二醇单甲醚(MOP)氧化法^[3-7]和MOP直接脱氢法^[8],由于催化脱氢法的相对选择性高,且能够产生清洁能源H₂,所以常常被应用在工业中。

Daniela Gulková等^[9]研究了ZnO-Cr₂O₃催化剂用于二级醇脱氢生成酮的反应,结果发现,在催化剂

中加入1%的Na能够抑制醇脱水副反应从而提高酮的产率,且进料中加入20%水能够抑制催化剂失活。但其催化剂中含致癌物质Cr₂O₃会造成环境污染,且需要的反应温度高,催化活性也较低。Prakash Balan等^[10]将铜铬催化剂用于亚烷基二醇醚脱氢生成醚酮或者醚醛,并在进料中加入至少5%的水,结果发现,随着进料中水质量分数的增加,产物的选择性随之增加。但其催化剂中也含Cr₂O₃,且催化脱氢活性较低。Landau等^[11]将Zn

收稿日期:2018-02-09;修回日期:2018-08-07

基金项目:国家自然科学基金(21571103)资助

作者简介:谭旭(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为脱氢催化剂,tanxu666@163.com;梅华(1970-),男,博士,教授,研究方向为绿色化工,通讯联系人,meihua@njtech.edu.cn。

改性后的 Cu/Al₂O₃ 催化剂用于 MOP 脱氢反应,能提高 MOA 的选择性。陈涛等^[2,12]将 Cu-Zn-Al 三元催化剂用于 MOP 直接脱氢反应,发现在催化剂中浸渍 Na 有利于提高 MOA 选择性,但其活性仍较差。

Mn 能够促进铜系催化剂的催化脱氢效果,且改变 Cu-Mn 催化剂的制备条件对其脱氢活性有较大影响。陆润侠等^[13]研究了不同过渡金属对 Cu₂O/MgO 催化剂进行改性的效果,发现 Mn 改性后对正己醇脱氢活性最佳。郑洪岩等^[14-15]将 Cu-Mn-Si 催化剂用于环己醇脱氢和 2-甲基咪喃加氢耦合反应,结果发现制备条件对催化剂活性有较大影响。金杏妹等^[16-17]对用于二乙醇胺催化脱氢反应的 Cu-Mn 催化剂的制备条件进行了考察,结果发现不同焙烧温度会对催化脱氢活性有较大影响。目前,还没有关于焙烧温度对 Cu-Mn-Al 催化剂 MOP 脱氢活性的影响的研究。

因此,笔者用共沉淀法制备了系列 Cu-Mn-Al 催化剂,采用 XRD、TG、BET、H₂-TPR、NH₃-TPD 等对催化剂理化性质进行表征,系统地研究了焙烧温度对 Cu-Mn-Al 催化剂物性、结构、氧化还原性、酸性及对 MOP 脱氢制备 MOA 的催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂合成

催化剂制备均采用共沉淀方法。首先按 $n(\text{Cu}) : n(\text{Mn}) : n(\text{Al}) = 2 : 3.5 : 1$ 配置硝酸铜、硝酸锰和硝酸铝的 1 mol/L 金属混合溶液,再配置 1 mol/L 的碳酸钠溶液作沉淀剂,在四口烧瓶中,将混合溶液与沉淀剂同时滴加,将溶液 pH 控制在 7 左右,合成温度控制在 65℃ 左右。沉淀后将沉淀物置于空气环境中 65℃ 老化 12 h,之后对沉淀物进行过滤,并用去离子水洗涤滤饼。将滤饼置于空气氛围 120℃ 下干燥 12 h,再于 (400~600)℃ 焙烧 4 h,制得 Cu-Mn-Al 催化剂。催化剂命名为 CMA_t, t 为不同的焙烧温度。

1.2 催化剂表征

利用德国耐驰生产的 ZETZSCH STA 409PC 型热重分析仪进行 TG 分析,空气氛围下以 10℃/min 从 50℃ 升至 800℃。利用日本 Rigaku 公司生产的 SarmtLab 型 X-射线衍射仪对样品进行 XRD 表征测试, $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$, 扫描范围为 10~80°。利用 Ankersmid 公司生产的 BELSORP II 型吸附仪对催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径进行测定。比表

面积由 BET 法求得,孔径和孔容由 BJH 法求得。H₂-TPR 分析在自制 TPD 及脉冲吸附联合装置上进行,先用 Ar 200℃ 预处理,脱除催化剂表面吸附杂质,再降温至 50℃,用 H₂-Ar 混合气以 5℃/min 的升温速率升至 600℃,通过测量耗氢量分析催化剂的氧化-还原性能。NH₃-TPD 分析采用 BEL 公司 BEL-CAT-B-82 型程序升温脱附仪,催化剂先在 250℃ 氢气氛围下还原。通过氨气脱附曲线来表征样品表面的酸性中心强度和数量。

1.3 脱氢性能评价

催化剂的脱氢活性通过 MOP 脱氢制备 MOA 反应来测试。反应器为长度为 600 mm、内径为 14 mm 的管式反应器,装载 12 mL 催化剂,先通入 H₂ 对催化剂进行还原,还原温度为 250℃,还原时间为 3 h。还原后,自下而上通入含 5% 水的 MOP,控制反应温度为 260℃,常压,液时空速为 2.5 h⁻¹,产物经冷凝后进入气液分离器,尾气放空。采用 HOPE 牌 GC-9860 型气相色谱分析液相产物,配置 XE-60 毛细管柱和 FID 检测器,将气化室和检测器温度均设置为 200℃,在 70~150℃ 的范围内进行程序升温。采用面积归一化法定量分析液相产物中各物质质量分数。

2 结果与讨论

2.1 CMA_t 催化剂的表征

2.1.1 CMA_t 催化剂的 BET 表征

不同焙烧温度条件下制得的 CMA_t 催化剂的表面结构分析数据如表 1 所示。

表 1 CMA_t 催化剂的结构分析

催化剂	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{avg}} / \text{nm}$
CMA400	121.1	0.25	3.4
CMA450	100.3	0.25	3.7
CMA500	72.3	0.24	13.8
CMA550	36.6	0.23	12.1
CMA600	25.1	0.22	21.3

由表 1 可以看出,增加焙烧温度使得 CMA_t 催化剂的比表面积减小,平均孔径增大,焙烧温度从 400℃ 升高至 600℃,比表面积减小至原来的 1/5,平均孔径增加至原来的 7 倍左右。

2.1.2 CMA_t 催化剂的热重分析

CMA_t 催化剂焙烧前样品的热重分析图如图 1 所示。

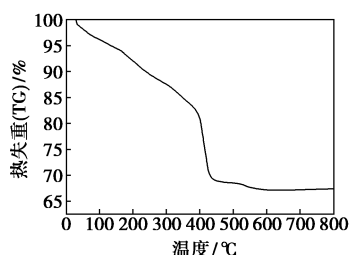


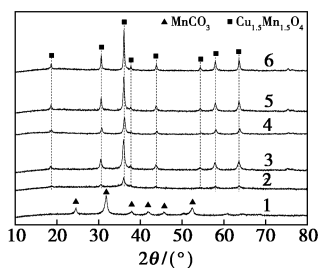
图 1 CMA_t 催化剂焙烧前样品 TG 曲线

由图 1 可以看出, CMA_t 催化剂受热失重主要分为 4 个阶段: 0~120℃, 失重量为 4.5%; 120~390℃, 失重量为 12.8%; 390~500℃, 失重量为 13.9%; 500~800℃, 失重量为 1.6%。由于催化剂制备时要经过 120℃ 干燥, 故认为第 1 阶段的失重为表面吸附水的脱除。根据文献[18-19]中报道, Cu₂(OH)₂CO₃ 和 Al(OH)₃ 的分解温度大约在 200~400℃ 之间, 若两者分别分解成 CuO 和 Al₂O₃, 理论上失重量为 12.7%。而 MnCO₃ 的分解温度大约在 300~400℃ 左右^[18], 若其分解为 MnO₂, 则理论失重应为 14.0%。当煅烧温度升至 550℃, MnO₂ 会转变为 Mn₂O₃^[18]。若所有 Mn 元素均转变成 Mn₂O₃, 则 500~800℃ 处理论失重量应为 4.0%, 明显大于 1.6%, 说明不是所有的 Mn 元素都能转变成 Mn₂O₃。

由焙烧前样品 (CMA_{pre}) 和不同温度焙烧后样品的 XRD 分析 (图 2) 可知, 焙烧前样品表面存在 MnCO₃ 晶体。经焙烧后, MnCO₃ 消失, 形成 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 尖晶石。说明 MnCO₃ 在 400℃ 左右煅烧时与 CuO 结合形成了 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 尖晶石。再结合热重分析可知, 未与 Cu 结合的 Mn 应形成了 MnO₂, 这部分 MnO₂ 在 550℃ 焙烧时转变成了 Mn₂O₃, 进一步证明了不是所有的 Mn 元素都转变成 Mn₂O₃ 这个观点。

2.1.3 CMA_t 催化剂的 XRD 表征

不同焙烧温度制备的 CMA_t 催化剂和其焙烧前样品 (CMA_{pre}) 的 XRD 图如图 2 所示。



1—CMA_{pre}; 2—CMA400; 3—CMA450; 4—CMA500; 5—CMA550; 6—CMA600

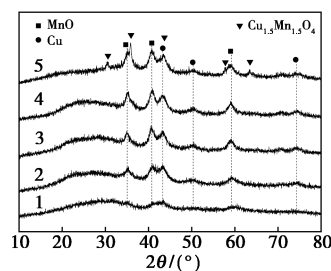
图 2 CMA_t 催化剂和其焙烧前样品的 XRD 图

从图 2 中可以看出, 焙烧前样品在 24.5、31.8、37.8、41.9° 等处出现了衍射峰, 表明存在 MnCO₃, 未发现 Cu₂(OH)₂CO₃ 和 Al(OH)₃ 的衍射峰, 这是因为 Mn 元素易于在表面富集, 使得表面 Cu、Al 元素较少。Morales 等^[20] 通过 XPS 表征发现, 增大 Cu-Mn 催化剂制备过程中的老化时间, 使得 Mn 在表面富集程度增加, 当老化时间为 18 h 时, 实际 Mn/Cu 物质量比为理论 Mn/Cu 物质量比的 4.2 倍。400℃ 焙烧时, MnCO₃ 的衍射峰消失, 在 2θ 为 18.4、30.4、36.0、37.5° 等处开始出现衍射峰, 表明形成了 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 尖晶石, 说明此时 Cu 和 Mn 结合形成了 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄。催化剂表面未出现 MnO_x 衍射峰, 这是因为 MnO_x 以非晶相形式存在。利用图 2 中 2θ=37.8° 处的 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 的衍射峰, 通过谢乐公式计算其晶体粒径, 结果如表 2 所示。随着焙烧温度的升高, 焙烧后样品中的 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 粒径逐渐增大, 这说明高温会导致晶体发生团聚。

表 2 CMA_t 催化剂的颗粒尺寸

催化剂	粒径 D/nm	
	Cu _{1.5} Mn _{1.5} O ₄	Cu
CMA400	18.1	—
CMA450	19.4	11.0
CMA500	20.7	11.7
CMA550	24.3	11.8
CMA600	32.4	14.4

还原态 CMA_t 催化剂的 XRD 图如图 3 所示。



1—CMA400; 2—CMA450; 3—CMA500; 4—CMA550; 5—CMA600

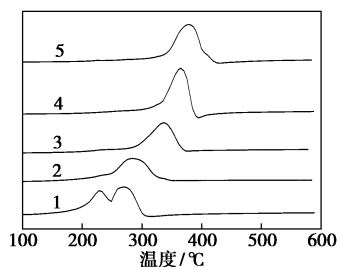
图 3 还原态 CMA_t 催化剂的 XRD 图

由图 3 可以看出, 经还原处理后, CMA_t 催化剂在 2θ 为 43.3、50.4、74.1° 处出现衍射峰, 表明其存在 Cu 单质; 在 34.9、40.5、58.7° 处出现衍射峰, 表明存在 MnO 晶体。400℃ 焙烧样品还原后, 表面出现馒头峰, 说明 Cu 和 MnO 在催化剂表面高度分散。600℃ 焙烧样品还原后, 其表面出现 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 的衍射峰。这是因为当焙烧温度过高时, 会使催化剂

出现烧结,比表面积减小,使还原变难。利用图3中 $2\theta=43.3^\circ$ 处的Cu的衍射峰,计算得到Cu晶体粒径,如表2所示。400℃焙烧样品由于还原后其表面的Cu高度分散,无法计算其粒径,故未列出。由表2可以看出,增大催化剂制备过程中的焙烧温度,还原态CMA t 催化剂表面的Cu粒径随之增大。

2.1.4 CMA t 催化剂的 H₂-TPR 表征

不同焙烧温度的CMA t 催化剂的H₂-TPR图如图4所示。



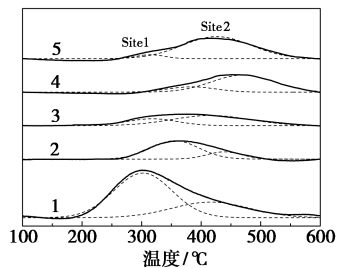
1—CMA400;2—CMA450;3—CMA500;4—CMA550;5—CMA600

图4 CMA t 催化剂的 H₂-TPR 图

从图4中可以看出,400℃焙烧样品有2个还原峰,结合之前表征可知,400℃焙烧时,催化剂表面的MnCO₃尚未分解完全,且表面已形成部分Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄尖晶石,此时,Cu-Mn的相互作用较弱,所以催化剂出现2个还原峰。Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄尖晶石还原温度较高,故推测400℃焙烧样品的低温还原峰是CuO和MnCO₃的还原,高温还原峰为Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄的还原。随着焙烧温度的升高,CuO和MnCO₃全部转化为Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄晶体,Cu-Mn的相互作用随之增强,使得还原峰逐渐变为1个,还原温度也随之增加。进一步升高焙烧温度,催化剂晶体粒径增大,比表面积减小,使得还原峰温度增加。

2.1.5 CMA t 催化剂的 NH₃-TPD 表征

不同焙烧温度制备的CMA t 催化剂还原后的NH₃-TPD图如图5所示,具体的NH₃脱附量如表3所示。



1—CMA400;2—CMA450;3—CMA500;4—CMA550;5—CMA600

图5 还原态CMA t 催化剂的 NH₃-TPD 图

表3 CMA t 催化剂的表面酸性

催化剂	酸强度/($\mu\text{molNH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$)		
	Site1	Site2	Total
CMA400	52	24	76
CMA450	17	5	22
CMA500	6	15	21
CMA550	5	21	27
CMA600	2	30	33

按脱附温度将脱附峰划分为2个区间:100~350℃和350~550℃,分别对应弱酸中心(Site1)和强酸中心(Site2)。由图5可以看出,随着焙烧温度的增加,催化剂表面的酸强度逐渐增强。而从酸量来看,当催化剂的焙烧温度为400℃时,催化剂拥有最多弱酸中心和总酸量。随着焙烧温度的增加,催化剂表面弱酸中心数量急剧减小,而总酸中心数量则先减小后增加,500℃焙烧样品拥有最少的总酸量。

2.2 CMA t 催化剂的脱氢性能

不同焙烧温度制备的CMA t 催化剂的MOP脱氢活性结果如表4所示。

表4 CMA t 催化剂脱氢活性

催化剂	MOP 转化率/%	选择性/%				MOA 产率/%
		MOA	丙酮	甲醇	其他	
CMA400	68.82	86.75	7.24	1.15	4.86	59.70
CMA450	62.82	93.11	2.82	0.57	3.50	58.49
CMA500	61.57	96.83	1.20	0.31	1.66	59.62
CMA550	60.78	94.97	2.02	0.49	2.52	57.72
CMA600	60.63	94.12	2.79	0.54	2.55	57.06

由表4可以看出,随着焙烧温度的升高,CMA t 催化剂上MOP转化率逐渐下降,而MOA选择性则是先增加后减小。一般而言,铜系催化剂的MOP脱氢活性中心是Cu。由之前表征分析可知,低温焙烧时,催化剂表面有较多易于还原的CuO,而较难还原的Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄尖晶石较少;升高焙烧温度,CuO全转变为Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄,并且Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄尖晶石的晶体粒径随焙烧温度的升高而增大,并发生团聚,使得催化剂比表面积减小,还原温度升高,且还原后的Cu粒径也随之增大,从而导致MOP转化率逐渐下降。

催化剂表面酸性会对脱氢反应的选择性产生较大影响^[21]。结合表征分析结果推测,CMA t 催化剂

上的 MOA 选择性主要受两方面因素影响:较强的 Cu-Mn 相互作用促进 MOA 选择性的提高;较多的表面酸量抑制 MOA 选择性的提高。400℃ 焙烧时,催化剂表面仍存在 MnCO_3 、 CuO ,此时,表面形成的 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 较少,Cu-Mn 相互作用较弱,且表面酸量多,使得 MOA 选择性低;450~500℃ 焙烧时,催化剂表面的 CuO 逐渐转变为 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,使得 Cu-Mn 相互作用增强,同时,催化剂表面酸量减少,使得 MOA 选择性增加;550~600℃ 焙烧时,催化剂表面组成变化较小,Cu-Mn 相互作用几乎不变,而催化剂表面酸量增加,使得 MOA 选择性减少。由于 500℃ 焙烧样品拥有较强的 Cu-Mn 相互作用和较低的表面酸性,使得其拥有最高的 MOA 选择性。综合考虑催化剂脱氢活性发现,催化剂焙烧温度选择 500℃ 较为合适。

3 结论

(1) Cu-Mn-Al 催化剂的 MOP 脱氢活性中心是 Cu,高的焙烧温度会使催化剂的表面晶体发生团聚,比表面积减少,还原温度升高,Cu 粒径增大,从而使得催化剂的 MOP 转化率下降。

(2) 焙烧温度会对催化剂表面组成产生较大影响:400℃ 焙烧时,催化剂组成主要为 MnCO_3 、 CuO 和 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$;焙烧温度升高至 500℃ 时,组成变为 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 MnO_2 ;焙烧温度为 600℃ 时,催化剂的主要组成变为 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 Mn_2O_3 。而 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 尖晶石的形成会使得催化剂中 Cu-Mn 相互作用增强,从而提高 MOA 选择性。

(3) 催化剂表面总酸量随焙烧温度的升高先减小后增加,在 500℃ 达到最小;表面酸性促进副反应,抑制 MOA 选择性。综合考虑 MOP 脱氢活性,500℃ 焙烧的 Cu-Mn-Al 催化剂拥有最高的 MOA 选择性和较高的 MOA 收率。

参考文献

- [1] Pereira S P, Fernandes M A S, Martins J D, *et al.* Toxicity assessment of the herbicide metolachlor comparative effects on bacterial and mitochondrial model systems [J]. *Toxicology in Vitro*, 2009, 23(8): 1585-1590.
- [2] 陈涛,宁斌科,武宗凯,等.一种醇脱氢合成甲氧基丙酮的催化剂、制备方法及其应用:中国,104399474A[P].2015-03-11.
- [3] Hayashi H, Kikawa K, Murai Y, *et al.* Competitive oxidation of 1- and 2-propanol catalyzed by titanium silicalite-1 and the application for selective oxidation of 1-methoxy-2-propanol to 1-methoxy-2-propanone [J]. *Catal Lett*, 1996, 36(1): 99-102.
- [4] Mallat T, Baiker A, Botz L. Liquid-phase oxidation of 1-methoxy-2-propanol with air III: Chemical deactivation and oxygen poisoning of platinum catalysts [J]. *Appl Catal A-Gen*, 1992, 86(2): 147-163.
- [5] 张琪,李倩,赵芳,等.钒基催化剂催化氧化 1-甲氧基-2-丙醇合成甲氧基丙酮[J]. *辽宁化工*, 2015, (9): 1058-1061.
- [6] 曾碧照,季云娣,李楠,等.1-甲氧基-2-丙醇催化氧化合成甲氧基丙酮[J]. *上海化工*, 2010, (7): 10-13.
- [7] 李洪国,孙强,邵秀英.甲氧基丙酮的合成方法:中国,105384616A[P].2016-03-09.
- [8] 陈明,乔凯,苏杰,等.1-甲氧基-2-丙醇催化脱氢制备甲氧基丙酮[J]. *当代化工*, 2005, (4): 238-239.
- [9] Balan P. Dehydrogenation of alkylene glycol ethers to ether ketones and aldehydes; US, 6376718[P]. 2002-04-23.
- [10] Gulkova D, Kraus M. Preparation of substituted carbonyl compounds by catalytic dehydrogenation of substituted alcohols [J]. *J Chem Technol Biot*, 1994, 61(3): 197-200.
- [11] Landau M V, Kogan S B, Herskowitz M. Dehydrogenation of methoxyisopropanol to methoxyacetone on supported bimetallic Cu-Zn catalysts [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, 108(4): 407-414.
- [12] 陈涛,宁斌科,林双政,等.丙二醇甲醚气固相催化合成甲氧基丙酮[J]. *化学试剂*, 2017, (3): 293-296.
- [13] 陆润侠.正己醇脱氢制备正己酸及催化剂 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MgO}$ 的研究[D].西安:西北大学,2015.
- [14] 郑洪岩,朱玉雷,黄龙,等. Cu-Mn-Si 催化剂在环己醇脱氢和糠醛加氢耦合反应中的研究:沉淀 pH 值和焙烧温度的影响[J]. *燃料化学学报*, 2008, (5): 631-636.
- [15] Zheng H Y, Zhu Y L, Huang L, *et al.* Study on Cu-Mn-Si catalysts for synthesis of cyclohexanone and 2-methylfuran through the coupling process [J]. *Catal Commun*, 2008, 9(3): 342-348.
- [16] 温健麟,金杏妹.沉淀方式对二乙醇胺催化脱氢铜锰催化剂性能的影响[J]. *工业催化*, 2010, (4): 36-38.
- [17] 刘玉娟,金杏妹.用于二乙醇胺脱氢反应的铜锰系催化剂制备条件的研究[J]. *工业催化*, 2008, (10): 165-168.
- [18] 顾欧韵,廖永涛,陈锐杰,等.铜锰复合氧化物催化剂上甲苯的催化燃烧[J]. *化工学报*, 2016, 67(7): 2832-2840.
- [19] Lwin Y, Yarmo M A, Yaakob Z, *et al.* Synthesis and characterization of Cu-Al layered double hydroxides [J]. *Mater Res Bull*, 2001, 36(1): 193-198.
- [20] Morales M R, Barbero B P, Cadús L E. Total oxidation of ethanol and propane over Mn-Cu mixed oxide catalysts [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2006, 67(3-4): 229-236.
- [21] 王际东,赵娟,屈一新,等.钾对 Pt-Sn/ Al_2O_3 催化剂表面酸性及异丁烷脱氢性能的影响[J]. *现代化工*, 2011, 31(S1): 205-207, 209. ■