

焙烧温度对 CuO/ZrO₂ 催化剂 催化草酸酯加氢性能的影响

刘慧敏¹, 王美慧¹, 于戈文^{1,2}, 王亚雄^{1,2}, 丁健^{1,2*}

(1. 内蒙古自治区煤化工与煤炭综合利用重点实验室, 内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010;

2. 内蒙古煤炭绿色开采与绿色利用协同创新中心, 内蒙古 包头 014010)

摘要:采用乙酸络合法一锅制备催化剂前驱体,再经过不同温度焙烧制得 CuO/ZrO₂ 催化剂,用于草酸二甲酯(DMO)加氢制乙二醇(EG)。利用 SEM、XRD 和化学吸附等对催化剂进行表征与活性评价,结果表明,焙烧温度影响催化剂的微观结构和催化活性:低温焙烧所得催化剂表面 CuO 颗粒分布均匀且粒径较小,所以易还原且催化性能较好;而高温焙烧所得催化剂表面颗粒发生团聚且 Cu 物种聚集,使得表面 Cu 质量分数远大于体相浓度且粒径变大,导致催化性能减弱;550℃焙烧所得催化剂的催化性能最好,在液时空速为 0.5 h⁻¹时,DMO 转化率约为 97.7%,EG 选择性高达 95.3%。

关键词:焙烧温度;CuO/ZrO₂ 催化剂;乙酸络合法;草酸酯加氢

中图分类号:O643.38

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)08-0106-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.08.022

Effect of calcination temperature on performance of CuO/ZrO₂ catalyst for oxalates hydrogenation

LIU Hui-min¹, WANG Mei-hui¹, YU Ge-wen^{1,2}, WANG Ya-xiong^{1,2}, DING Jian^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Coal Chemical and Coal Comprehensive Utilization of Inner Mongolia Autonomous Region, School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China;

2. Inner Mongolia Cooperative Innovation Center for Green Coal Mining & Green Utilization, Baotou 014010, China)

Abstract:The precursor is prepared by means of acetic acid complexation method in one pot, and CuO/ZrO₂ catalyst is prepared by roasting the precursor at different temperature, which is used in the hydrogenation of dimethyl oxalate (DMO) to make ethylene glycol (EG). The characterization and activity evaluation of the catalyst are performed by means of scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and chemisorption. It is found that calcination temperature affects the microstructure and catalytic activity of the catalyst. CuO particles on the surface of the catalyst obtained by low-temperature calcination have uniform distribution and small particle size, so the catalyst is easy to reduce and has good catalytic performance. On the other hand, the surface particles of the catalyst obtained by high-temperature calcination agglomerate and Cu species also do, so that the surface Cu content is much larger than the bulk concentration, and the particle size becomes larger, resulting in weakening of the catalytic performance. Among them, the catalyst calcined at 550℃ has the best catalytic performance, over which DMO conversion rate is about 97.7% and EG selectivity is as high as 95.3% when the liquid hourly space velocity is 0.5 h⁻¹.

Key words: calcination temperature; CuO/ZrO₂ catalyst; acetic acid complexation; oxalates hydrogenation

乙二醇(EG)是一种重要的基础化工原料,如制备防冻液、润滑剂和增塑剂等化学品^[1]。为降低传统 EG 合成路线对石油的依赖,开发煤经草酸酯(DMO)加氢制 EG 路线既经济安全又符合我国煤多油少的能源结构现状^[2]。相对于贵金属,Cu 基催化剂具有选择性高、活性高、副产物少和成本低廉等优点,在 DMO 加氢反应中受到较多的关注。研究发现^[3],Cu 与载体之间相互作用的强弱与 Cu 的金属分散度和载体特征等有关。研究人员对 ZnO、ZrO₂、

Al₂O₃ 和 SiO₂ 等载体进行研究发现,采用 ZrO₂ 为载体的 Cu 基催化剂具有更高的催化剂活性^[4]。因特殊的物理化学性质和优良的结构稳定性^[5-8],CuO/ZrO₂ 组合是一种极具开发潜力的催化剂。而催化剂的制备方法和制备条件的变化均对其结构性质和催化性能产生影响^[9]。庄会栋等^[10]发现制备方法对 CuO/ZrO₂ 催化剂的物理结构和还原性能有影响。Wang 等^[11]用共沉淀法制备了 Cu/ZrO₂ 催化剂,发现铜锆的配比对 Cu-Zr 混合氧化物的催化性

收稿日期:2020-09-05;修回日期:2021-06-03

基金项目:内蒙古自治区自然科学基金(2018BS02002);国家自然科学基金(22062018);鄂尔多斯市科技重大专项(2019ZD065)

作者简介:刘慧敏(1994-),女,硕士研究生,研究方向为催化剂工程,1173521476@qq.com;丁健(1984-),男,博士,讲师,研究方向为催化反应工程、生物质转化及能源化工,通讯联系人,dingjian@imust.edu.cn。

能有一定的影响。DING 等^[12]也发现,乙酸溶剂络合制备 Cu/ZrO₂ 催化剂时,因溶剂种类的改变,Cu-ZrO₂ 界面应变效应引起载体生长扭曲变形,ZrO₂ 以多种晶型存在,催化剂的表面性质和活性因此差别极大。另外,焙烧温度对于催化剂中活性组分在载体上的分散状态以及活性组分与载体(助剂)之间的相互作用会产生较大的影响,进而影响催化剂的催化性能^[13]。因此,笔者以乙酸络合法并通过改变焙烧温度制备 CuO/ZrO₂ 催化剂,采用多种方法对催化剂进行表征,并对催化剂进行催化活性评价,分析焙烧温度对 CuO/ZrO₂ 催化剂的微观结构和催化性能的影响。

1 实验

1.1 材料

硝酸铜、硝酸锆、乙酸,均为分析纯,国药集团试剂有限公司生产;H₂、N₂、N₂O、Ar 和 He 的纯度均大于 99.99%。

1.2 催化剂的制备

采用乙酸络合法制备催化剂^[14],按铜的负载量为 32% 计算原料配比。称取 4 份等量的混合硝酸盐(硝酸铜和硝酸锆),将乙酸(同时作为溶剂和络合剂)滴加至混合硝酸盐中,搅拌加热使之完全溶解(金属离子与乙酸摩尔比为 1:1.05),在 120℃ 干燥 4 h 之后,将研磨后的前驱体置于马弗炉中并在不同温度(450、550、650℃ 和 750℃)下焙烧,冷却至室温后研磨、筛分。所得催化剂记为 32CZT,其中 C 和 Z 分别代表 CuO 和 ZrO₂,而 T 表示焙烧温度。

1.3 催化剂的表征

在液氮条件下使用 Micromeritics ASAP 2460 比表面与孔隙度分析仪测试样品的织构结构。测量前先将样品在 200℃ 下真空脱气 24 h。通过 Brunauer-Emmett-Teller 方法计算比表面积(S_{BET}), Barrett-Joyner-Halenda 方法推导孔体积(V_{pore})和平均孔径(D_{pore})。

利用 DX-2700 型 X 射线衍射仪(XRD)检测样品的晶相结构。所用辐射源为 Cu K α (波长 0.154 05 nm)、扫描范围为 5~85°、扫描速度为 2°/min、工作电压为 40 kV、工作电流为 30 mA。利用配有能量分散 X 射线光谱仪(EDX)(Bruker, QX200)的热场发射扫描电子显微镜(SEM)获得催化剂的显微图像,工作电压为 10 kV。

通过 N₂O 滴定法测定铜的分散度(D_{Cu})和暴露铜表面积(S_{Cu})^[15-16]。在 VDsorb-91i 仪器(沃德仪

器有限公司生产)上进行 H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)分析,研究 Cu 物种颗粒大小及还原性^[17]。将 20 mg 样品置于样品管中,通入 H₂/Ar (流速为 15 mL/min)混合气。待基线走稳后,以 10℃/min 的升温速率加热至 600℃,通过热导检测器(TCD)监测耗氢量。通过 H₂ 程序升温脱附(H₂-TPD)测量氢气在还原催化剂上的活化性质。在 H₂ 吸附之前,将样品(150 mg)在 H₂/Ar (15 mL/min)气氛中 220℃ 下还原 2 h。然后将样品在 220℃ 下以 Ar (15 mL/min)气吹扫 1 h,并冷却至室温。暴露于 H₂ (15 mL/min)20 min 并达到饱和吸附后,以 15℃/min 的速率将样品加热至 800℃ 并监测解吸的 H₂。

1.4 催化活性试验

采用内径为 9.8 mm、长度为 290 mm 的固定床反应器进行催化剂的活性评价。将 0.5 g 催化剂与石英砂混合,在特定条件下对催化剂进行原位还原。待反应器冷却至室温后,设定反应温度和反应压力。通入含有 15% DMO 的甲醇并在 190℃ 下由预热器汽化。所产生的蒸汽与 H₂ 混合并对液时空速(WLHSV)进行调节。用气相色谱仪分析产物。转化率和选择性计算式分别为:

$$\text{DMO 转化率}(X_{\text{DMO}}) = (R_{\text{DMO}}/T_{\text{DMO}}) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{EG 选择性}(S_{\text{EG}}) = (P_{\text{EG}}/R_{\text{DMO}}) \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{MG 选择性}(S_{\text{MG}}) = (P_{\text{MG}}/R_{\text{DMO}}) \times 100\% \quad (3)$$

其中: R_{DMO} 为参与反应的 DMO 的摩尔数; T_{DMO} 为总的 DMO 的摩尔数; P_{EG} 为生成的 EG 的摩尔数; P_{MG} 为生成的乙醇酸甲酯(MG)的摩尔数。

2 结果与讨论

2.1 理化特性

2.1.1 织构性能分析

32CZT 催化剂的物化性质如表 1 所示。由表 1

表 1 32CZT 的物化性能

催化剂	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot$ $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) ^①	$V_{\text{pore}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot$ $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) ^①	$d_{\text{pore}}/$ nm ^①	$D_{\text{Cu}}/$ % ^②	$S_{\text{Cu}}/$ ($\text{m}^2 \cdot$ $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) ^②	$d_{\text{CuO}}/$ nm ^③	TOF/ h ⁻¹ ^④
32CZ450	4.4	0.024	22.1	8.6	18.6	16.5	95.7
32CZ550	7.8	0.019	9.5	8.2	17.8	18.4	83.6
32CZ650	4.7	0.023	19.4	5.6	12.1	22.5	75.3
32CZ750	3.3	0.014	20.0	5.5	11.9	26.3	44.3

注:① S_{BET} 、 V_{pore} 和 d_{pore} 由在 $P/P_0 > 0.95$ 下吸附的氮气体积计算得出;② D_{Cu} 和 S_{Cu} 由 N₂O 滴定法测定;③基于 XRD 数据的 Scherrer 方程计算出 CuO 的平均粒径;④TOF 值定义为通过 N₂O 氧化确定的一个活性位点上 1 h 内转化的 DMO 分子数。

中可以看到,随着焙烧温度的升高,32CZT 的比表面积呈火山型趋势变化,其中 32CZ550 的比表面积最大。但 Cu 分散度和暴露 Cu 表面积却随焙烧温度的升高而逐渐降低,这是因为较高的焙烧温度导致催化剂表面颗粒聚集、团聚现象加重。

2.1.2 SEM 和 EDX 分析

32CZT 的 SEM 图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,催化剂均为层状结构,但层厚度和表面粒子分布情况却有着极大的差异,可见焙烧温度对催化剂的表观形貌有一定的影响。由图 1(e)、图 1(f)中可以看出,32CZ450 和 32CZ550 具有较小的颗粒且分布均匀;由图 1(g)中可以看出,32CZ650 片层加厚且表面颗粒发生严重团聚现象;由图 1(h)中可以看出,32CZ750 表面颗粒进一步聚集甚至出现大面积的团聚现象,且层状结构向蜂窝状结构转变。

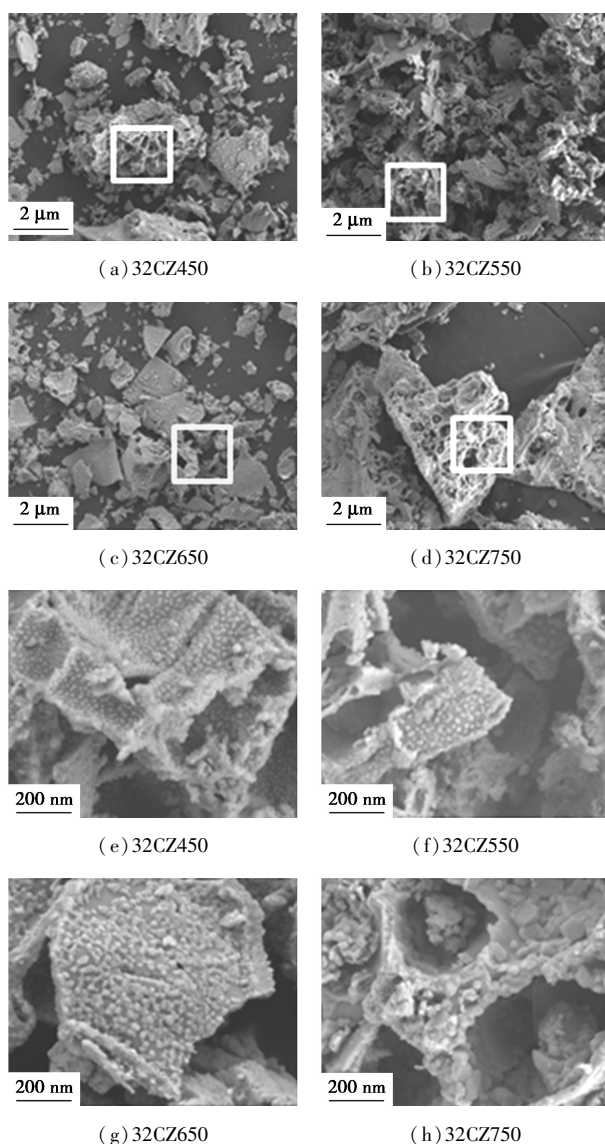


图 1 32CZT 的 SEM 图

32CZT 投料组成与实际组成的比较如表 2 所示。由表 2 中可以看出,随着焙烧温度的升高,32CZT 表面各元素(Cu、Zr 和 O)的质量分数差异较大。说明不同焙烧温度改变了 Cu 物种在催化剂中的分布,引起催化剂表面与体相中的 Cu 质量分数发生较大改变。如 32CZ450 表面的 Cu 质量分数的测量值较低,而 32CZ550 表面的 Cu 质量分数增大且与体相组成相近,32CZ650 表面的 Cu 质量分数进一步增大,32CZ750 的 Cu 质量分数的测量值与本体值相差甚远。由于实验采用一锅络合法,避免了过滤、洗涤等对原料造成的损耗。所以,EDX 结果可以归因于提高焙烧温度导致 Cu 物种向催化剂表面的迁移和富集,加之 CuO 颗粒严重团聚,使得元素在催化剂表面和体相中分布不均匀,与催化剂制备时的投料配比相比出现严重偏离。

表 2 32CZT 投料组成与实际组成的比较 w/%

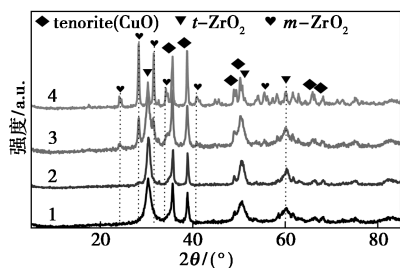
催化剂	投料组成 ^①			实际组成 ^②		
	Cu	Zr	O	Cu	Zr	O
32CZ450				26.2	39.7	34.2
32CZ550	32.0	44.3	23.7	31.6	47.8	20.6
32CZ650				33.0	39.8	27.2
32CZ750				53.4	21.1	25.5

注:①投料组成是基于配料组成;②实际组成是从图 1 中矩形区域的 EDX 分析中获得。

2.1.3 XRD 分析

32CZT 催化剂的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 中可以看出,所有催化剂都在 2θ 为 35.5° 和 38.7° 处出现与具有黑铜矿结构的结晶 CuO 相对应的峰(PDF#48-1548)。金属负载催化剂的热处理通常会改变颗粒形貌和大小,特别是在铜基催化剂上,金属颗粒的团聚尤为显著^[18]。随着焙烧温度的升高,32CZT 的 CuO 衍射峰强度逐渐增大,CuO 粒径越来越大(见表 1),这也与 SEM 的表征结果相似。不断增大的 CuO 粒径和不断变差的分散性导致 32CZT 的加氢活性相对降低。因 ZrO_2 组分以非晶相、四方相($t-$)或单斜相($m-$)存在,32CZT 虽都出现了 ZrO_2 的强衍射峰,但不同的焙烧温度导致其晶型不同。如 4 种催化剂均在 2θ 为 30.3° 和 60.2° 处出现 $t-ZrO_2$ 相的衍射峰(PDF#50-1089),然而 32CZ650 和 32CZ750 出现与 $m-ZrO_2$ 相对应的峰(PDF#37-1484),这是由于随着焙烧温度的升高, ZrO_2 的粒径逐渐增大并且形成完整的晶型,更重要的是晶型发

生了由四方相向单斜相的转变^[19]。

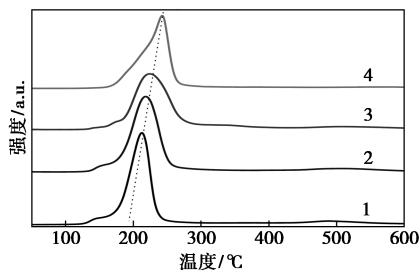


1—32CZ450; 2—32CZ550; 3—32CZ650; 4—32CZ750

图2 32CZT的XRD图谱

2.1.4 H₂-TPR 分析

32CZT的H₂-TPR图谱如图3所示。还原峰温度的高低与CuO的尺寸和分散性有关,还原峰温度越低,CuO粒径越小、分散度越高,CuO也越容易还原^[20]。由图3中可以看到,所有催化剂都显示了1个耗氢峰,表明以Cu²⁺还原为Cu⁰为主。显然,由还原峰的位置可知,32CZ450和32CZ550的还原温度较低,说明CuO的粒径小、分散度高,所以易被还原;而32CZ750的还原温度较高,说明催化剂中CuO颗粒尺寸逐渐变大,Cu分散度减小,导致其还原难度变大。随着焙烧温度的升高,催化剂在H₂-TPR图谱中的还原峰向高温方向逐渐偏移,说明提高焙烧温度使得Cu物种发生聚集的几率增大,Cu物种的还原难度也越来越大,这与XRD和SEM等的结论相同。



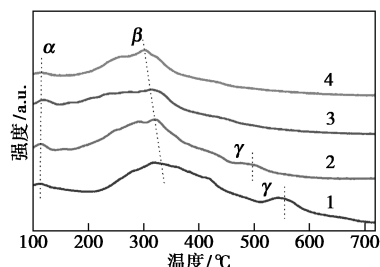
1—32CZ450; 2—32CZ550; 3—32CZ650; 4—32CZ750

图3 32CZT的H₂-TPR曲线

2.1.5 H₂-TPD 分析

32CZT的H₂-TPD图谱如图4所示。由文献^[21]可知,低温脱附峰(α峰)归因于高度分散的金属Cu上缔合吸附的H₂,中温脱附峰(β峰)为吸附于活性金属上的氢,高温脱附峰(γ峰)产生于表面活性中心上分裂H—H,有助于形成CuH_x物种。表面CuH_x物种在DMO加氢反应中起着关键作用。由图4可知,32CZ450和32CZ550催化剂出现明显的γ峰,且32CZ450和32CZ550的β和γ峰面积明

显大于其他2个催化剂。而32CZ650和32CZ750催化剂由于较高的焙烧温度,β峰面积显著降低且γ峰不明显。因此,具有较大γ峰的32CZ450和32CZ550更加有助于DMO加氢反应。



1—32CZ450; 2—32CZ550; 3—32CZ650; 4—32CZ750

图4 32CZT的H₂-TPD曲线

2.2 催化剂对乙二醇合成的催化性能

不同液时空速下32CZT的催化性能如表3所示。一般DMO加氢首先生成MG, MG进一步加氢生成EG, EG过渡加氢后生成乙醇^[22]。催化剂制备过程中焙烧温度对DMO转化率和EG选择性具有显著影响。由表3可以看到,在2.2 MPa、220°C、 $n(\text{H}_2)/n(\text{DMO}) = 80$ 、 $WLHSV = 0.5 \text{ h}^{-1}$ 的反应条件下,32CZ450催化剂的DMO转化率约为100%,转换频率(TOF)高达95.7 h⁻¹(表1)。但因有MG生成,EG选择性较低(约为77.7%),而32CZ550催化剂却鲜有MG生成,DMO转化率虽降至97.7%、转换频率为83.6 h⁻¹,但EG选择性却高达95.3%。在其他反应条件相同,提高WLHSV至1.0 h⁻¹时,32CZ450和32CZ550催化剂没有MG生成,DMO转化率分别降为87.5%和86.3%,EG选择性为88.9%和92.6%。在不同空速条件下,由于焙烧温度的进一步升高,所得32CZ650和32CZ750DMO的转化率和EG选择性均逐渐降低,而MG的选择性逐渐升高。对32CZ750来说,TOF降至44.3 h⁻¹,MG的选择性甚至高于EG的选择性。

表3 不同液时空速下32CZT的催化性能

催化剂	WLHSV=0.5 h ⁻¹			WLHSV=1 h ⁻¹		
	DMO 转化率/ %	EG 选择性/ %	MG 选择性/ %	DMO 转化率/ %	EG 选择性/ %	MG 选择性/ %
32CZ450	100	77.40	15.7	87.5	88.9	0
32CZ550	97.7	95.31	0	86.3	92.6	0
32CZ650	88.5	65.80	28.2	53.6	53.6	40.3
32CZ750	64.4	52.00	38.9	41.9	41.9	48.0

3 结论

焙烧温度对催化剂的结构、形貌和催化性能有较大的影响。

(1) 焙烧温度对催化剂的比表面积尤其是分散度影响较大。较高的焙烧温度不利于活性组分在催化剂表面的分散,降低了暴露 Cu 表面积;低的焙烧温度赋予催化剂中较高的 Cu 分散性和较多表面 Cu⁰ 活性位,使其显现出优异的催化活性。

(2) 高温焙烧导致催化剂表面的 CuO 颗粒大量发生团聚且 Cu 物种向表面迁移、富集。

(3) 总体来看,32CZ550 的催化性能最好,在 $WLHSV=0.5 \text{ h}^{-1}$ 时,DMO 转化率约为 97.7%,EG 选择性高达 95.3%;提高 $WLHSV$ 至 1.0 h^{-1} 时,DMO 转化率虽降为 86.3%,但 EG 选择性仍能达到 92.6%。

参考文献

- [1] 杨秀斌.煤制乙二醇生产技术现状及产业化进展[J].当代化工研究,2019,(5):1-2.
- [2] Cui G, Meng X, Zhang X, *et al.* Low-temperature hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol via ternary synergistic catalysis of Cu and acidbase sites[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2019, 248:394-404.
- [3] 张燕杰. CuO/ZrO₂ 水煤气变换催化剂:制备及构效关系研究[D].福州:福州大学,2014.
- [4] 高佳,宋夫交,程文强,等. Pd-Cu/ZrO₂ 催化 CO₂ 加氢制甲醇的性能[J].应用化学,2020,37(2):160-167.
- [5] Kauppi E I, Honkala K, Krause A O I, *et al.* ZrO₂ Acting as a redox catalyst[J]. Topics in Catalysis, 2016, 59(8):823-832.
- [6] 张燕杰,陈崇启,詹瑛瑛,等. CuO/ZrO₂ 催化水煤气变换反应制氢:ZrO₂ 载体焙烧温度的影响[J].燃料化学学报,2019,47(4):464-473.
- [7] Wang L C, Liu Q, Chen M, *et al.* Structural evolution and catalytic properties of nanostructured Cu/ZrO₂ catalysts prepared by oxalate gel-coprecipitation technique[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(44):16549-16557.
- [8] Guo Q, Wu M, Wang K, *et al.* Catalytic hydrodeoxygenation of algae bio-oil over bimetallic Ni-Cu/ZrO₂ catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(3):890-899.
- [9] Yao L, Shen X, Pan Y, *et al.* Synergy between active sites of Cu-In-Zr-O catalyst in CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Journal of Catalysis, 2019, 372:74-85.
- [10] 庄会栋,白绍芬,刘欣梅,等. Cu/ZrO₂ 催化剂的结构及其 CO₂ 加氢合成甲醇催化反应性能[J].燃料化学学报,2010,38(4):462-467.
- [11] Wang L, Zhu W, Zheng D, *et al.* Direct transformation of ethanol to ethyl acetate on Cu/ZrO₂ catalyst [J]. Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis, 2010, 101(2):365-375.
- [12] Ding J, Liu H, Fan H, *et al.* Effective "exfoliation" of Cu/ZrO₂ by varying Cu content as high performance catalysts for dimethyl oxalate hydrogenation to ethylene glycol[J]. Catalysis Communications, 2018, 121:62-67.
- [13] 武成全,解红娟,寇永利,等.焙烧温度对 K-Cu/Zn/La/ZrO₂ 催化剂上异丁醇合成的影响[J].燃料化学学报,2013,41(7):868-874.
- [14] Ding J, Liu Y, Zhang J, *et al.* Synergetic effect of Cu and pentacoordinate Al³⁺ sites: Direct synthesis of ethyl ethoxyacetate via hydrogenation of diethyl oxalate [J]. Catalysis Communications, 2017, 89:106-110.
- [15] Ding J, Zhang J, Zhang C, *et al.* Hydrogenation of diethyl oxalate over Cu/SiO₂ catalyst with enhanced activity and stability: Contribution of the spatial restriction by varied pores of support [J]. Applied Catalysis A General, 2015, 508:68-79.
- [16] Ding J, Chen J G. Synthesis of Cu-Zn-Zr-Al-O catalysts via a citrate complex route modified by different solvents and their dehydrogenation/hydrogenation performance [J]. RSC Advances, 2015, 5(101):82822-82833.
- [17] Boer H, Boersma W J, Wagstaff N. Automatic apparatus for catalyst characterization by temperature-programmed reduction/desorption/oxidation [J]. Review of Scientific Instruments, 1982, 53(3):349-361.
- [18] Cargnello M, Doan-nguyen V V T, Gordon T R, *et al.* Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts [J]. Science, 2013, 341(6147):771-773.
- [19] 杨靖,李淋钰,赵亚梅,等.溶胶-凝胶法制备 ZrO₂ 材料的微观结构与热稳定性研究[J].化工新型材料,2018,46(9):167-170,175.
- [20] Priyanka, Subbaramaiah V, Srivastava V C, *et al.* Catalytic oxidation of nitrobenzene by copper loaded activated carbon [J]. Separation & Purification Technology, 2014, 125:284-290.
- [21] Ahlers J A, Grasser J A, Loveless B T, *et al.* Room-temperature oxidation of reduced Cu/ZnO surfaces by lattice oxygen diffusion [J]. Catalysis Letters, 2007, 114(3-4):185-191.
- [22] Chen L, Guo P, Qiao M, *et al.* Cu/SiO₂ catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. Journal of Catalysis, 2008, 257(1):172-180. ■