

# 钾改性 CuZnAl 催化醇脱氢生成 甲乙酮反应动力学研究

李鹏<sup>1</sup>, 安咏琪<sup>1</sup>, 周峰<sup>2</sup>, 赵瑛祁<sup>1</sup>, 苑兴洲<sup>1</sup>, 马会霞<sup>2</sup>, 张健<sup>1\*</sup>

(1. 辽宁石油化工大学, 辽宁抚顺 113001;

2. 中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁大连 116041)

**摘要:**以硝酸铜、硝酸锌、硝酸铝为原料, 碳酸钠为沉淀剂, 采用共沉淀法制备 CuZnAl 催化剂, 并通过浸渍法引入钾元素制备钾改性 CuZnAl 催化剂。利用 XRD、XPS 对该催化剂进行表征。结果表明, 钾元素可以成功引入到 CuZnAl 催化剂中, 活性中心 Cu 以 2 种形态表现。将该催化剂用于仲丁醇(SBA)脱氢生成甲乙酮(MEK)的反应中, 在常压、仲丁醇流速为 0.1 mL/min、温度为 220~250℃的条件下, 仲丁醇的转化率为 84%, 甲乙酮的选择性为 95%。运用 matlab 分析软件并采用双曲线及幂函数动力学模型对反应过程进行最小二乘法参数拟合, 通过双曲线动力学模型得出表观活化能为 45.51 kJ/mol; 通过幂函数动力学模型得出该反应的反应级数为 1.37, 表观活化能为 58.36 kJ/mol。

**关键词:**钾; CuZnAl; 仲丁醇; 脱氢; 甲乙酮; 本征动力学

**中图分类号:** TQ031.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2021)09-0129-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.09.026

## Kinetics of catalytic dehydrogenation of secondary butanol to methyl ethyl ketone over potassium modified CuZnAl

LI Peng<sup>1</sup>, AN Yong-qi<sup>1</sup>, ZHOU Feng<sup>2</sup>, ZHAO Ying-qi<sup>1</sup>, YUAN Xing-zhou<sup>1</sup>,  
MA Hui-xia<sup>2</sup>, ZHANG Jian<sup>1\*</sup>

(1. Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China;

2. Sinopec Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Dalian 116041, China)

**Abstract:** CuZnAl catalyst is prepared by coprecipitation method with copper nitrate, zinc nitrate and aluminum nitrate as raw materials, and sodium carbonate as precipitant. The catalyst is characterized by means of XRD and XPS. It is shown that potassium can be successfully added into CuZnAl catalyst, and Cu is expressed in two forms in the active center. The catalyst is applied in the dehydrogenation of secondary butanol to methyl ethyl ketone. The conversion rate of secondary butanol reaches 84%, and the selectivity of methyl ethyl ketone reaches 95% when the flow rate of secondary butanol is 0.1 mL·min<sup>-1</sup> under atmospheric pressure at 220℃-250℃. Matlab analysis software is employed to simulate the reaction process, hyperbolic curve and power function kinetic models are utilized to perform the least square method parameter fitting. It is obtained by hyperbolic kinetic model that the apparent activation energy is 45.51 kJ·mol<sup>-1</sup>. It is found out by power function kinetic model that the reaction order is 1.37 and the apparent activation energy is 58.36 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**Key words:** potassium; CuZnAl; secondary butanol; dehydrogenation; methyl ethyl ketone; intrinsic kinetics

甲乙酮是一种常见的工业溶剂, 具有沸点适宜、溶解性好、稳定性好等优点, 可应用于油漆、洗涤剂、制药、炼油等领域<sup>[1-3]</sup>。甲乙酮的生产工艺主要有多种, 其中仲丁醇脱氢应用最多, 该工艺具有仲丁醇转化率高、甲乙酮选择性高、产率高、产物分离方便等优点<sup>[4-7]</sup>。

目前工业上使用较多的醇脱氢催化剂是铜系催化剂<sup>[8-11]</sup>, 其中应用于仲丁醇脱氢主要是 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂和 CuZnAl 催化剂<sup>[12-13]</sup>, 具有反应温度低、活

性好的优点。Zhu 等<sup>[14]</sup>发现 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂上的氧化铜可以被还原, 仲丁醇的脱氢活性稳定。Geravand 等<sup>[15]</sup>采用多种方法合成了 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 并研究了沉淀温度、沉淀阶段铜含量、pH 对甲乙酮选择性的影响, 结果发现沉淀温度是影响反应的有效因素。Keuler 等<sup>[16]</sup>研究了在反应温度为 190℃ 到 280℃ 时, Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂对仲丁醇脱氢反应的本征动力学, 结果发现相对于甲乙酮吸附系数, 仲丁醇和氢的吸附系数可以忽略不计。林武滔等<sup>[17]</sup>研究

收稿日期: 2020-10-19; 修回日期: 2021-07-14

基金项目: 辽宁省自然科学基金(20170540475)

作者简介: 李鹏(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为多相催化, 852763447@qq.com; 张健(1983-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为环境友好催化, 通讯联系人, zhangjian2011@lnpu.edu.cn。

了 CuZnAl 催化剂催化仲丁醇脱氢的最佳反应条件。蒋小川等<sup>[18]</sup>通过幂律型模型对 CuZnAl 催化剂上乙酸乙酯加氢制乙醇的本征动力学进行研究,并得出了反应的本征动力学方程。万宇等<sup>[19]</sup>采用 Langmuir-Hinshelwood 型动力学方程对 CuZnAl 催化剂上甲醇水蒸气重整制氢反应动力学数据进行拟合,得出甲醇水蒸气重整、水汽变换和甲醇分解反应的活化能分别为 93.1、85.1 kJ/mol 和 116.5 kJ/mol。房德仁等<sup>[20]</sup>研究了在 CuZnAl 催化剂上仲丁醇脱氢反应动力学,在反应温度为 210℃ 到 250℃ 的条件下,通过双曲线动力学模型得知仲丁醇的脱氢反应为速率控制步骤,表观活化能为 64.75 kJ/mol,并通过幂函数动力学模型得知,表观活化能为 81.89 kJ/mol。程淑艳等<sup>[21]</sup>采用沉淀法制备 CuZnAl 催化剂并通过浸渍法制得 K 质量分数不同的改性催化剂,结果发现适量的 K 可促进 CuO 的还原。Bai 等<sup>[22]</sup>发现 CuO 是铜基催化剂的活性组分,同时催化剂的催化性能与载体的酸碱性密切相关。碱金属或碱土金属(Li、K、Na、Cs、Rb)作为催化剂助剂,可以调节催化剂的酸碱度<sup>[23-27]</sup>,但因存在配合作用和改变酸性酸量的作用,可能会有促进作用,也可能存在阻碍作用。

笔者通过浸渍法制得负载量为 2% 的 K-CuZnAl 催化剂,应用于仲丁醇脱氢制甲乙酮反应中,并确定了使用 K-CuZnAl 催化剂时仲丁醇脱氢反应本征动力学参数及表观活化能,同时得出反应速率方程。通过动力学的研究,将各种因素影响程度的实验结果归纳为简化且等效的数学模型方程,实现工业反应过程的优化。

## 1 实验部分

### 1.1 药品和仪器

硝酸铜、硝酸锌、硝酸铝、硝酸钾、碳酸钠、仲丁醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;蒸馏水,实验室自制。

磁力搅拌器, HJ-4 型,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司生产;循环水式真空泵, SHZ-D 型,巩义市予华仪器有限公司生产;电子天平, WT-B1003 型,杭州万特衡器有限公司生产;台式干燥箱, 101-1 EBS 型,北京市永光明医疗仪器有限公司生产;恒温水浴锅, DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司生产;气相色谱仪, 6890 plus 型, Agilent 生产;马弗炉, SX2-4-10 型,沈阳市工业电炉厂生产。

### 1.2 催化剂的制备

采用共沉淀法制备基体 CuZnAl 催化剂,具体方法如下:以硝酸铜、硝酸锌和硝酸铝为原料,按一定浓度配成混合盐溶液,以碳酸钠水溶液为沉淀剂,采用并流法在 80℃ 中性条件下进行沉淀。沉淀结束后,将母液陈化 6 h 后过滤并用去离子水洗涤,然后在 100℃ 下干燥 8 h, 500℃ 焙烧 4 h 后,即可得到基体 CuZnAl 催化剂。

采用浸渍法制备 K 元素改性的 CuZnAl 催化剂,具体方法如下:配置一定浓度硝酸钾溶液,滴加到基体 CuZnAl 催化剂上,室温下搅拌 12 h 后于 100℃ 下干燥 8 h, 500℃ 下焙烧 4 h 后,即可得到 K 元素改性的 CuZnAl 催化剂。

### 1.3 催化剂表征

利用日本岛津公司生产的 XRD-7000 型 X 射线衍射仪对样品进行晶相结构测定分析;利用日本 UIVAC-PHI 公司生产的 PHI 5000 VersaProbe 型电子能谱仪进行 XPS 表征。

### 1.4 催化剂评价

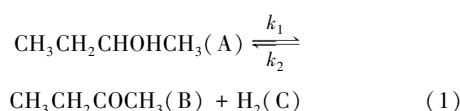
在连续流动的固定床反应器中对催化剂进行仲丁醇脱氢反应性能评价。反应器内径为 10 mm 的不锈钢微型反应器。称取 1 g 待评价催化剂(20~40 目)加 2 g 石英砂(20~40 目)于反应器的恒温区,催化剂床层上、下两段均由石英砂(20~40 目)填充。催化剂在评价前需要进行还原,过程如下:以 5℃/min 的速率将反应管由室温升温至 260℃,在氢气(10%)和氮气(90%)的混合气氛下还原 4 h,然后继续通入氮气冷却至反应温度。以恒流泵将原料仲丁醇注入到反应器中,在每个温度点稳定 3 h 放空后开始收集样品,利用安捷伦 7890A 气相色谱仪对样品进行分析,毛细管色谱柱, FID 检测器,分析升温程序:60℃ 保持 6 min,以 10℃/min 升温至 220℃,保持 10 min。以仲丁醇的转化率和甲乙酮的选择性来表征催化剂的性能。

在上述评价条件下进行动力学研究,反应条件为:温度在 220~250℃ 之间,仲丁醇进料流速在 0.7~1.9 mL/min 之间,压力为常压。

### 1.5 仲丁醇脱氢反应动力学数据处理方法

#### 1.5.1 各组分分压计算

仲丁醇脱氢反应式为:



按纯仲丁醇进行计算,反应压力为常压,各组分

的相对分压分别为:

$$\begin{aligned} P_A &= P_0[(1-X)/(1+X)] \\ P_B &= P_C = P_0[X/(1+X)] \end{aligned} \quad (2)$$

式中: $k_1$ 、 $k_2$  分别为正、逆反应速率常数; $P_A$ 、 $P_B$ 、 $P_C$  为各组分分压,MPa; $P_0$  为常压,MPa; $X$  为仲丁醇转化率,%。

### 1.5.2 各反应点反应速率的计算

采用固定床积分反应器,取催化剂床层为一微元做物料衡算,则

$$-rdm = F_A dm \quad (3)$$

$$-r = dX/[d(m/F_A)] \quad (4)$$

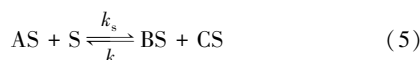
式中: $r$  为反应速率, mol/(g·min); $m$  为催化剂质量,g; $F_A$  为仲丁醇进料摩尔流量, mol/min。

以转化率  $X$  对  $m/F_A$  作图可得到各个温度下的  $X-m/F_A$  曲线,曲线的斜率为该反应点的反应速率;并以曲线为基础,采用内插法对反应速率  $r$  与仲丁醇分压  $P_A$  作图。

### 1.5.3 双曲线型本征动力学模型的建立

通过文献[20]可得,采用双曲线动力学模型研究仲丁醇脱氢反应时,仲丁醇在催化剂表面的脱氢反应为速率控制步骤。

仲丁醇在催化剂表面的脱氢反应的机理为:



当假设仲丁醇在催化剂表面的脱氢反应为速率控制步骤,且氢的吸附极弱,简化后可得:

$$r = (k_s K_A P_A)/(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2 \quad (6)$$

式中: $K_A$ 、 $K_B$  分别为各组分吸附平衡常数。

### 1.5.4 幂函数型本征动力学模型的建立

幂函数型本征动力学模型常用于均相以及非理想吸附的气固催化反应,对于可逆反应(1)可对反应组分 A 列出净反应速率方程:

$$-r = (dC_A)/dt = k_1 C_A^\alpha - k_2 C_B^\beta C_C^\gamma \quad (7)$$

由于反应过程中 B、C 等量,所以可简化为:

$$-r = (dC_A)/dt = k_1 C_A^\alpha - k_2 C_B^\gamma \quad (8)$$

考虑反应为恒压变容条件,则

$$C_A = C_{A0}[(1-X)/(1+X)] \quad (9)$$

$$C_B = C_{A0}[X/(1+X)] \quad (10)$$

式中: $C_{A0}$  为仲丁醇起始浓度; $C_A$ 、 $C_B$  分别为反应平衡时仲丁醇和甲乙酮的浓度; $t$  为反应时间,s; $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  分别为仲丁醇、甲乙酮、氢气反应级数。

由初步数据拟合得到反应速率常数  $k_2$  接近于 0,则反应动力学方程可简化为:

$$-r = (dC_A)/dt = k_1 C_A^\alpha \quad (11)$$

其中: $t$  为仲丁醇通过催化剂床层时间。

### 1.5.5 表观活化能计算

将不同温度下的  $k$  值代入阿伦尼乌斯方程中,并通过对阿伦尼乌斯方程取对数后得到方程:

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT \quad (12)$$

用  $\ln k$  对  $1/T$  作图,根据斜率可计算表观活化能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征结果

#### 2.1.1 XRD 表征

K-CuZnAl 催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,K-CuZnAl 催化剂在  $2\theta$  为  $35.5^\circ$ 、 $38.7^\circ$ 、 $48.8^\circ$  处均出现 CuO 的特征衍射峰;在  $2\theta$  为  $36.52^\circ$  和  $61.46^\circ$  处出现了  $Cu_2O$  的特征衍射峰;在  $2\theta$  为  $32.8^\circ$ 、 $34.3^\circ$ 、 $36.1^\circ$  处出现 ZnO 的特征衍射峰;谱图中没有出现  $Al_2O_3$  和  $K_2O$  的特征衍射峰,说明二者是以非晶态形式高度分散的。其中,ZnO 具有分散 Cu 物种并与 Cu 形成特殊的固溶体的作用<sup>[28]</sup>,不但能增加活性中心的分散度,并且可以降低载体表面的酸性,从而在一定程度上抑制了副反应的发生; $Al_2O_3$  具有良好的机械性和稳定性,并与活性组分的亲和力极强<sup>[29]</sup>,将其作为催化剂载体,可很好地稳定并分散活性物种。同时,在  $67^\circ$  附近出现了尖晶石型  $CuAl_2O_4$  纳米晶的特征衍射峰,其对提高 CuZnAl 催化剂的耐热性有至关重要的作用。

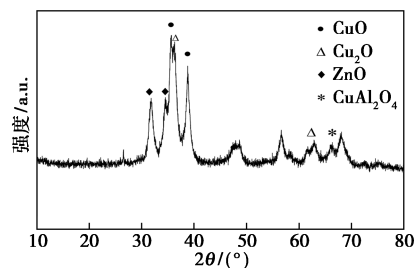


图 1 K-CuZnAl 催化剂的 XRD 图谱

#### 2.1.2 XPS 表征

K-CuZnAl 催化剂的 XPS 图谱如图 2 所示。从图 2(a) 可知,该催化剂中存在 Al、K、Cu、Zn 等元素,说明 K 成功引入到了 CuZnAl 催化剂中。其中  $Al^{3+}$  对应结合能为  $76.5 \text{ eV}$ ;  $K^+$  对应结合能为  $284.3 \text{ eV}$ ;  $Zn^{2+}$  对应结合能为  $1020.1 \text{ eV}$ 。而 K-CuZnAl 催化剂表面的 Cu 物种存在 2 种价态。从图 2(d) 可知,高结合能  $934.0 \text{ eV}$  对应的为  $Cu^{2+}$ ,可将其归属于  $CuO$ ;而低结合能  $931.5 \text{ eV}$  对应低价态的  $Cu^+$ ,可将其归属于  $Cu_2O$ <sup>[30]</sup>。

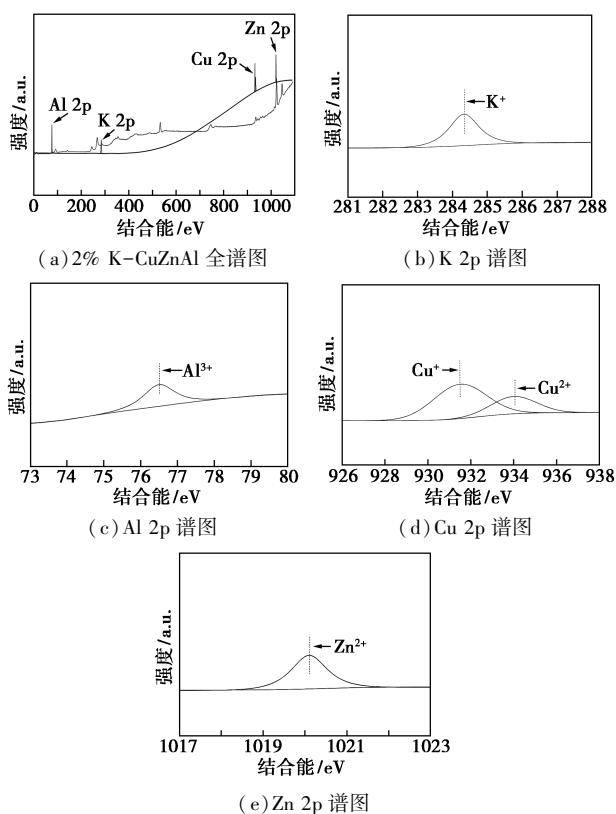
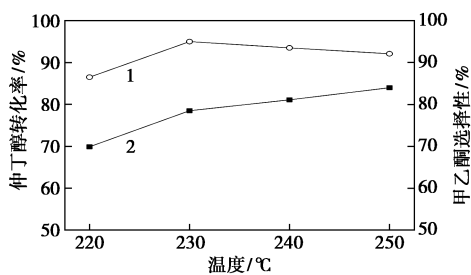


图 2 K-CuZnAl 催化剂的 XPS 图谱

### 2.2 K-CuZnAl 催化剂脱氢性能

在常压、仲丁醇流速为 0.1 mL/min、温度为 220~250℃ 的条件下, K-CuZnAl 催化剂脱氢性能如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 转化率均随温度的升高而升高, 在 250℃ 条件下, 仲丁醇的最高转化率为 84%; 而乙酰酮选择性表现出不同的趋势, 在 230℃ 时表现出最高选择性, 为 95%。



1—仲丁醇转化率; 2—乙酰酮选择性

图 3 K-CuZnAl 脱氢性能

### 2.3 反应动力学分析

#### 2.3.1 实验数据

实验所得数据如表 1 所示。通过表 1 得出转化率  $X$  与  $m/F_{A0}$  关系如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 同一温度条件下,  $X$  随  $m/F_{A0}$  的增加而增加。根据图 4 为基础, 采用内插法对反应速率  $r$  与仲丁醇分压  $P_A$  作图, 结果如图 5 所示。从图 5 中可以看

表 1 动力学原始数据

$T/^\circ\text{C}$	$X/\%$	$V/$ ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$m/F_{A0}/$ ( $\text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$C_A/$ ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$C_B/$ ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
220	58.1	0.7	68.947	6.543	9.082
	48.0	1.0	48.263	8.694	8.015
	39.6	1.3	37.125	10.684	7.010
	35.2	1.6	30.164	11.853	6.434
	32.2	1.9	25.402	12.682	6.019
230	72.1	0.7	72.081	3.921	10.148
	58.2	1.0	50.457	6.399	8.911
	50.9	1.3	38.813	7.880	8.170
	44.4	1.6	31.536	9.318	7.448
	38.7	1.9	26.556	10.702	6.758
240	78.0	0.7	75.215	2.937	10.407
	68.7	1.0	52.651	4.406	9.672
	58.4	1.3	40.500	6.230	8.756
	52.2	1.6	32.907	7.458	8.146
	47.6	1.9	27.711	8.425	7.659
250	81.3	0.7	78.349	2.407	10.447
	72.4	1.0	54.844	3.734	9.783
	66.9	1.3	42.188	4.622	9.338
	60.4	1.6	34.278	5.752	8.772
	55.3	1.9	28.865	6.711	8.295

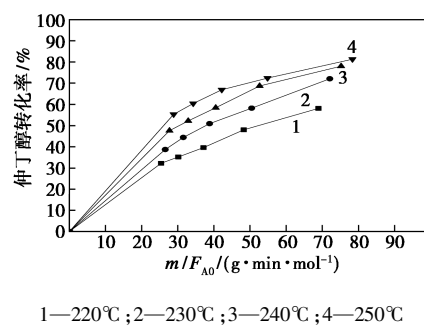


图 4 动力学实验中转化率  $X$  与  $m/F_{A0}$  的关系

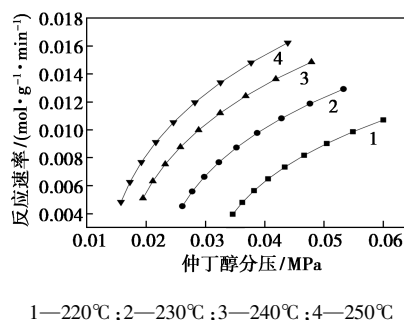


图 5 动力学实验中反应速率与仲丁醇分压的关系

出,在同一温度条件下,随着  $P_A$  的增加,反应速率  $r$  增大。

### 2.3.2 双曲线型本征动力学模型

运用 matlab 软件,根据图 5 数据并采取仲丁醇在催化剂表面的脱氢反应为速率控制步骤,对双曲线动力学模型进行非线性最小二乘法参数拟合,求出控制步骤中各个动力学参数  $k_s$ 、 $K_A$ 、 $K_B$ ,结果如表 2 所示。根据表中数据将  $k_s$  取对数后对  $1/T$  作图,结果如图 6 所示。通过阿伦尼乌斯方程得到反应的表现活化能为 45.51 kJ/mol。

表 2 仲丁醇在催化剂表面的脱氢反应为速率控制步骤的拟合结果

$T/^\circ\text{C}$	$k_s$	$K_A$	$K_B$
220	12.2490	1.665	1.102
230	16.0871	1.801	0.930
240	20.3018	1.910	0.740
250	22.9485	2.052	0.568

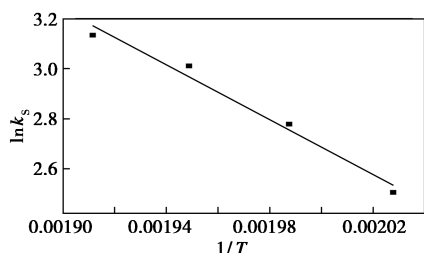


图 6 双曲线动力学模型中  $\ln k_s$  与  $1/T$  的关系

### 2.3.3 双曲线型本征动力学模型

通过表 2 中的数据并运用 matlab 软件对幂函数动力学模型进行非线性最小二乘法参数拟合,初次拟合得出反应速率常数  $k$ 、指数  $\alpha$  如表 3 所示,然后将  $\alpha$  的平均值带入拟合公式中再次拟合,得到最终参数  $k$ ,如表 4 所示。从二次拟合结果可看出,  $k$  值随温度的升高而升高,证明仲丁醇脱氢的反应的速率随温度的升高而升高。将  $k$  取对数后对  $1/T$  作图,结果如图 7 所示,通过阿伦尼乌斯方程得到反应的表现活化能为 58.36 kJ/mol。

表 3 一次拟合结果

$T/^\circ\text{C}$	$k$	$\alpha$
220	2.7073	1.6109
230	9.2990	1.1700
240	8.9574	1.2835
250	6.3981	1.5177

表 4 二次拟合结果

$T/^\circ\text{C}$	$k$	$\alpha$
220	3.9708	1.37
230	5.5505	1.37
240	7.2522	1.37
250	8.9801	1.37

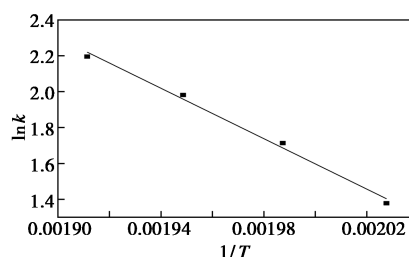


图 7 幂函数动力学模型中  $\ln k$  与  $1/T$  的关系

## 3 结论

(1)通过 XRD、XPS 表征发现,K 元素可以成功地引入到 CuZnAl 催化剂中,活性物种 Cu 表现出  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  2 种形态,同时发现有尖晶石  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  晶型特征,该晶型的存在可提高催化剂的耐热稳定性。

(2)考察了在常压、仲丁醇流速为 0.1 mL/min、反应温度为 220~250 $^\circ\text{C}$  的条件下,使用 K 负载量为 2% 的 CuZnAl 催化剂的醇脱氢活性。结果发现,在 250 $^\circ\text{C}$  时仲丁醇转化率最高,为 84%;在 230 $^\circ\text{C}$  时甲乙酮选择性最高,为 95%

(3)在使用 K-CuZnAl 催化剂的前提下,采用双曲线型动力学模型,以仲丁醇在催化剂表面的脱氢反应为速率控制步骤,研究仲丁醇脱氢反应,反应的表现活化能为 45.51 kJ/mol;采用幂函数动力学模型研究仲丁醇脱氢反应得知,反应速率方程为  $r = kC_A^{1.37}$ ,反应级数为 1.37,表现活化能为 58.36 kJ/mol。

## 参考文献

- [1] Hu Y F, Jiang G S, Cai J, et al. Dehydrogenation of sec-butanol to methyl ethyl ketone over Cu-ZnO catalysts prepared by different methods: Coprecipitation and physical mixing [J]. Advanced Materials Research, 2013, 750-752; 1778-1781.
- [2] Deng J, Liu Y, Zhang H S. Role of ZnO in Cu-ZnO catalyst for dehydrogenation of sec-butanol [J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 556-562; 19-22.
- [3] Jiang G S, Hu Y F, Cai J, et al. Research of Cu-ZnO catalysts for

- sec-butanol dehydrogenation to methyl ethyl ketone [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(2): 352-358.
- [4] Perez-Lopez O W, Farias A C, Marcilio N R, *et al.* The catalytic behavior of zinc oxide prepared from various precursors and by different methods [J]. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40(12): 2089-2099.
- [5] Minachev K M, Usachev N Y, Atal'Yan O K. Catalytic properties of systems based on zeolite NaY with applied metal compounds in the transformation of 2-butanol [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1986, 35(9): 1772-1778.
- [6] Geravand E, Shariatinia Z, Yari pour F, *et al.* Copper-based nanocatalysts for 2-butanol dehydrogenation; Screening and optimization of preparation parameters by response surface methodology [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, 32(12): 2418-2428.
- [7] Wang Z L, Wu T H, Yang P P, *et al.* Dehydrogenation of 2-butanol over supported copper catalysts [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2004, 25(9): 1723-1726.
- [8] Zaccheria F, Ravasio N, Psaro R, *et al.* Synthetic scope of alcohol transfer dehydrogenation catalyzed by Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A new metallic catalyst with unusual selectivity [J]. *ChemInform*, 2006, 37(50): 6426-6431.
- [9] Lu W D, Wang Q N, He L, *et al.* Copper supported on hybrid C@SiO<sub>2</sub> hollow submicron spheres as active ethanol dehydrogenation catalyst [J]. *Chem Nano Mat*, 2018, 4(5): 1-6.
- [10] Wang Z L, Liu Q S, Yu J F, *et al.* Surface structure and catalytic behavior of silica-supported copper catalysts prepared by impregnation and sol-gel methods [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 239(1-2): 87-94.
- [11] Wang Z L, Ma H C, Zhu W C, *et al.* The Dehydrogenation of 2-butanol on Cu-ZnO nano-catalyst [J]. *Chemical Research In Chinese Universities*, 2002, 23(11): 2163-2165.
- [12] Fang D R, Ren W Z, Liu Z M, *et al.* Synthesis and applications of mesoporous Cu-Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for dehydrogenation of 2-butanol [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2009, 18(2): 179-182.
- [13] 蔡俊, 胡云峰, 姜广申, 等. 甲乙酮生产工艺及其催化剂制备工艺进展 [J]. *化学工业与工程技术*, 2013, 34(4): 12-15.
- [14] Zhu W, Wang L, Liu S, *et al.* Characterization and catalytic behavior of silica-supported copper catalysts prepared by impregnation and ion-exchange methods [J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2008, 93(1): 93-99.
- [15] Geravand E, Shariatinia Z, Yari pour F, *et al.* Synthesis of copper-silica nanosized catalysts for 2-butanol dehydrogenation and optimization of preparation parameters by response surface method [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 96: 63-77.
- [16] Keuler J N, Lorenzen L, Miachon S. The dehydrogenation of 2-butanol over copper-based catalysts; Optimising catalyst composition and determining kinetic parameters [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 218(1-2): 171-180.
- [17] 林武滔, 李增富, 邱凡. Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化仲丁醇制备甲乙酮 [J]. *三明学院学报*, 2007, 24(4): 420-424.
- [18] 蒋小川, 王振刚, 李春喜. Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上乙酸乙酯加氢制乙醇的本征动力学研究 [J]. *北京化工大学学报*, 2014, 41(2): 36-40.
- [19] 万宇. 用于甲醇水蒸气重整制氢的 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的制备、结构-性能关系及反应动力学研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- [20] 房德仁, 姜雪梅, 王知园, 等. Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上仲丁醇脱氢反应动力学研究 [J]. *石油化工*, 2011, 40(1): 49-54.
- [21] 程淑艳, 寇佳伟, 黄伟. 钾助剂对 CuZnAl 催化剂合成气制异丁醇反应的影响 [J]. *天然气化工*, 2018, 43(2): 14-18.
- [22] Bai G, Wang Y, Li F, *et al.* Influence of acid-Base properties of the support on copper-based catalysts for catalytic dehydrogenation of 2-butanol [J]. *Catalysis Letters*, 2013, 143(1): 101-107.
- [23] Park J I, Jung J S, Noh Y S, *et al.* Studies on the synthesis of higher alcohol over modified Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44(6): 3813-3822.
- [24] Platonov E A, Naumkin A V, Volkov I O, *et al.* Dehydrogenation of isopropyl alcohol on modified cobalt catalyst [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 88(5): 768-773.
- [25] Platonov E A, Galimova N A, Pskhu Z V, *et al.* Dehydrogenation of isopropanol on a modified copper catalyst [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry*, 2012, 86(2): 205-209.
- [26] Tu Y J, Chen Y W. Effects of alkali metal oxide additives on Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst in the dehydrogenation of ethanol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(25): 5889-5893.
- [27] 喻仕瑞, 高志华, 栾春晖, 等. 液相合成甲醇催化剂稳定性的改进 [J]. *天然气化工*, 2013, 38(4): 15-18.
- [28] Cheng S Y, Kou J W, Gao Z H, *et al.* Preparation of complexant-modified Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts via hydrotalcite-like precursors and its highly efficient application in direct synthesis of isobutanol and ethanol from syngas [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 556: 113-120.
- [29] Paramsothy M, Nguyen Q B, Tun K S, *et al.* Mechanical property retention in remelted microparticle to nanoparticle AZ31/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 506: 600-606.
- [30] Liu Y J, Deng X, Jia L, *et al.* Investigation of copper precursors in the synthesis of higher alcohols from syngas over CuZnAl catalysts without promoters [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(27): 18790-18799. ■