

# 响应面法优化己二酸二甲酯 低压催化加氢工艺研究

弓浩宇, 杨幸川, 方鑫, 刘国际, 徐丽\*  
(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**利用 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对己二酸二甲酯催化加氢制 1,6-己二醇低压工艺进行研究。采用单因素实验法探究了反应压力、液时空速、反应温度、氢酯摩尔比对反应的影响。并采用 Box-Behnken Design 对加氢工艺进一步优化。在 3 MPa 条件下,以反应温度、液时空速、氢酯摩尔比为变量,以 1,6-己二醇收率为响应值,建立回归方程。响应面优化后确定的最优工艺条件为:反应温度为 204.2℃、液时空速为 0.206 h<sup>-1</sup>、氢酯摩尔比为 120,该条件下 1,6-己二醇收率可达 97.71%。

**关键词:**铜基催化剂; 1,6-己二醇; 己二酸二甲酯; 低压催化; 响应面

中图分类号: TQ420.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)02-0172-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.02.035

## Optimization of dimethyl adipate low-pressure catalytic hydrogenation process by response surface methodology

GONG Hao-yu, YANG Xing-chuan, FANG Xin, LIU Guo-ji, XU Li\*

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The self-made CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is used to study the catalytic hydrogenation of dimethyl adipate to 1,6-hexanediol under low pressure. The influences of pressure, liquid hourly space velocity, reaction temperature, and the molar ratio between hydrogen and dimethyl adipate on the reaction are investigated via single factor experiment. Based on single factor experiments, Box-Behnken Design software is utilized to optimize the hydrogenation process. A regression equation is established at 3 MPa with reaction temperature, liquid hourly space velocity, and the molar ratio of hydrogen to dimethyl adipate as variables, and 1,6-hexanediol yield as the response value. The optimal process conditions at 3 MPa are finally obtained after response surface optimization that reaction temperature is at 204.2℃, liquid hourly space velocity is 0.206 h<sup>-1</sup>, and the molar ratio of hydrogen to dimethyl adipate is 120. Under these conditions, the yield of 1,6-hexanediol can reach 97.71%.

**Key words:** copper-based catalyst; 1,6-hexanediol; dimethyl adipate; low pressure catalysis; response surface

1,6-己二醇是精细化工领域的一种重要原料,广泛应用于 UV 涂料、聚氨酯、环氧树脂、增塑剂等领域<sup>[1-3]</sup>。随着经济社会的发展,国内对 1,6-己二醇的需求量逐年增长,已经从 20 年前的几千吨增长到现在几万吨的规模,国内对 1,6-己二醇的生产研究起步较晚,生产工艺相对落后,1,6-己二醇产能偏低,对外依存过高,且有逐年递增的趋势<sup>[3-5]</sup>。因此,开发低成本、高安全性的 1,6-己二醇生产工艺具有重要意义。目前,1,6-己二醇的制备方法较多<sup>[6-9]</sup>,较为常见的是己二酸酯类衍生物直接加氢制备 1,6-己二醇。己二酸酯类衍生物直接加氢工艺副产物少、三废少,且产品纯度较高<sup>[9]</sup>。

目前报道的己二酸酯类衍生物直接加氢制 1,6-己二醇的生产工艺普遍存在压力较高的问题<sup>[10-15]</sup>,从而造成设备投资及运行费用相对较高、安全系数较低<sup>[16-17]</sup>。高昂的投资费用限制了 1,6-己二醇的生产规模,因此,开发低压生产工艺具有重要意义。

本课题组前期以己二酸二甲酯为原料进行了 1,6-己二醇生产研究,开发出性能优良的铜基催化剂并取得了一系列研究成果<sup>[14,18-21]</sup>。笔者在前期工作基础上,采用单因素实验法和响应面法探究了较低反应压力下己二酸二甲酯催化加氢制 1,6-己二醇的生产工艺,并对催化加氢工艺条件进行优化。

收稿日期: 2021-09-01; 修回日期: 2021-12-05

基金项目: 河南省科技攻关项目(212102210212)

作者简介: 弓浩宇(1997-),男,硕士研究生,主要从事反应工程与绿色化工研究,13949021629@163.com;徐丽(1982-),女,博士,教授,研究方向为精细化工、材料化工、绿色化工技术,通讯联系人,xuli@zzu.edu.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与装置

试剂: CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 实验室自制; 己二酸二甲酯(DMA), 质量分数为 99%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司生产; 蒸馏水, 实验室自制; 石英砂, 20~40 目, 西亚试剂有限公司生产; 氮气, 体积分数为 99.99%, 郑州泽中科技有限公司生产; 氢气, 体积分数为 99.99%, 郑州泽中科技有限公司生产。

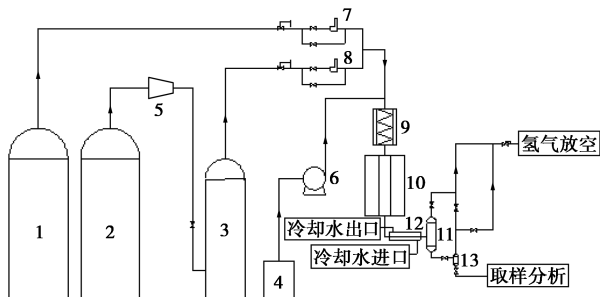
设备: 微型固定床反应器; TP104 空气压缩机, 瑞安市艾特电机有限公司生产; GSB-100-HL 气体增压泵, 济南赛斯特流体系统设备有限公司生产; P230 II 高压恒流泵, 大连依利特分析仪器有限公司生产; GC-2014C 气相色谱仪, 岛津中国有限公司生产。

### 1.2 催化剂的制备

采用共沉淀法制备 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂<sup>[14]</sup>。将一定浓度的盐溶液与沉淀剂混合, 所得沉淀物在马弗炉中 450℃ 条件下焙烧后降温研磨得到催化剂前驱体。之后用压片机对其模压成型后破碎筛分, 取 20~40 目催化剂颗粒备用。

### 1.3 反应装置及工艺流程

己二酸二甲酯催化加氢反应工艺流程如图 1 所示。将 4 g 催化剂(20~40 目)与 12 mL 石英砂(20~40 目)混合后置于反应器中, 将反应器管路连接好后, 用氮气检查装置密封性, 若密封性良好则用氢气置换反应器内氮气。在 1 L/min 流量下用氢气吹扫 30 min, 在 300℃ 条件下还原 3 h 后将温度与压力调整为反应条件, 设定好氢气与己二酸二甲酯流量后开始实验。反应开始后定时取样分析。



1—氮气储罐; 2—氢气储罐; 3—氢气缓冲罐; 4—原料储罐;  
5—气体压缩机; 6—液体高压恒流泵; 7, 8—气体流量计;  
9—预热炉; 10—反应炉; 11—气液分离器; 12—冷凝器;  
13—产品罐

图 1 己二酸二甲酯催化加氢工艺流程

### 1.4 产物分析

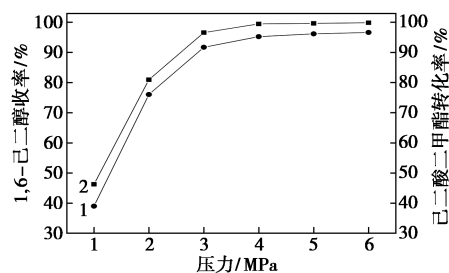
利用 GC-2014C 气相色谱仪对样品进行分析。进样口与氢离子火焰检测器温度都设置为 250℃。色谱柱升温程序为: 初始温度为 50℃, 保持 5 min, 然后以 50℃/min 的升温速率升到 210℃, 保持 20 min。采用面积归一法计算己二酸二甲酯转化率和 1,6-己二醇收率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素实验

#### 2.1.1 反应压力对反应的影响

在反应温度为 230℃、液时空速为 0.478 h<sup>-1</sup>、氢酯摩尔比为 150 条件下, 考察反应压力(1~6 MPa)对反应的影响, 结果如图 2 所示。



1—收率; 2—转化率

图 2 压力对反应的影响

由图 2 可以看出, 在 1~6 MPa 范围内, 随着压力的增大, 己二酸二甲酯转化率与 1,6-己二醇收率都呈持续增大趋势。压力为 1~3 MPa 时, 酯转化率与醇收率均随压力增大而大幅增加; 继续增加压力, 酯转化率与醇收率增幅逐渐减小。液时空速为 0.478 h<sup>-1</sup> 条件下, 在压力为 3~6 MPa 范围内, 酯转化率与醇收率变化不大。

在保证产能的同时, 低压工艺可以降低设备投资费用和操作费用, 提高生产安全性。综合分析, 以压力为 3 MPa 进行后续实验。

#### 2.1.2 液时空速对反应的影响

在反应压力为 3 MPa、反应温度为 230℃、氢酯摩尔比为 150 的条件下, 考察液时空速(0.159~0.797 h<sup>-1</sup>)对反应的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 在 0.159~0.797 h<sup>-1</sup> 范围内, 随着液时空速的增大, 己二酸二甲酯转化率呈持续下降趋势, 1,6-己二醇收率呈先升高再降低趋势。液时空速从 0.159 h<sup>-1</sup> 增大到 0.318 h<sup>-1</sup> 时, 酯转化率基本不变, 醇收率从 89.55% 升高到 93.33%。继续升高液时空速后酯转化率和醇收率都呈现明显下降趋

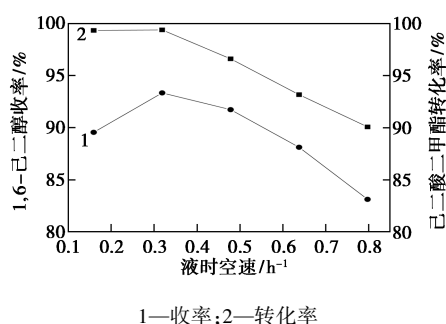


图 3 液时空速对反应的影响

势,液时空速为  $0.797 \text{ h}^{-1}$  时,酯转化率降低到  $90.07\%$ ,醇收率降低到  $83.13\%$ 。液时空速较低时会发生过度反应,液时空速过高时会导致部分原料无法与催化剂接触使得醇收率下降。因此适宜的液时空速为  $0.318 \text{ h}^{-1}$ 。

### 2.1.3 反应温度对反应的影响

在反应压力为  $3 \text{ MPa}$ 、液时空速为  $0.318 \text{ h}^{-1}$ 、氢酯摩尔比为  $150$  的条件下,考察反应温度 ( $190 \sim 240^\circ\text{C}$ ) 对反应的影响,结果如图 4 所示。

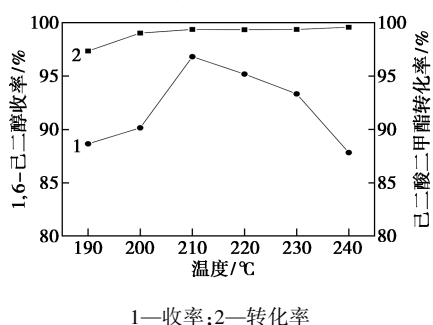


图 4 温度对反应的影响

由图 4 可知,随着反应温度的升高,己二酸二甲酯转化率呈持续增大趋势,1,6-己二醇收率呈先升高再降低趋势。温度从  $190^\circ\text{C}$  升高到  $210^\circ\text{C}$  时,酯转化率从  $97.34\%$  升高到  $99.36\%$ ,醇收率从  $88.65\%$  升高到  $96.81\%$ ;继续升高温度,酯转化率升高,但醇收率下降;到  $240^\circ\text{C}$  时酯转化率提升到  $99.57\%$ ,醇收率降低到  $87.83\%$ 。低温条件下反应速率较慢,温度升高到一定程度后容易发生副反应。因此适宜的温度为  $210^\circ\text{C}$ 。

### 2.1.4 氢酯摩尔比对反应的影响

在反应压力为  $3 \text{ MPa}$ 、液时空速为  $0.318 \text{ h}^{-1}$ 、反应温度为  $210^\circ\text{C}$  的条件下,考察氢酯摩尔比 ( $90 \sim 210$ ) 对反应的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,随着氢酯摩尔比的增大,己二酸二甲酯转化率与 1,6-己二醇收率都呈先升高再略降低的趋势。氢酯摩尔比从  $90$  增大到  $150$  时,酯转

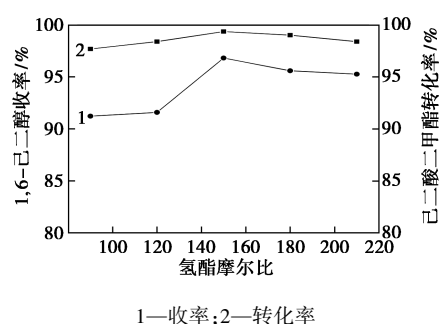


图 5 氢酯摩尔比对反应的影响

化率从  $97.69\%$  升高到  $99.36\%$ ,醇收率从  $91.23\%$  升高到  $96.81\%$ ;氢酯摩尔比大于  $150$  时,酯转化率和醇收率开始下降;氢酯摩尔比提高到  $210$  时,酯转化率降低到  $98.39\%$ ,醇收率降低到  $95.26\%$ 。因此,适宜的氢酯摩尔比为  $150$ 。

## 2.2 响应面法对加氢工艺的优化

### 2.2.1 响应面法实验设计及实验结果

利用 Design—Expert 11 软件进行实验设计和分析,根据 Box—Behnken 设计原理<sup>[22]</sup>,基于单因素实验结果,在  $3 \text{ MPa}$  条件下,以 1,6-己二醇收率 ( $Y, \%$ ) 为指标,选取反应温度 ( $A, ^\circ\text{C}$ )、液时空速 ( $B, \text{h}^{-1}$ )、氢酯摩尔比 ( $C$ ) 为变量来设计实验。实验因素与水平如表 1 所示,实验方案及结果如表 2 所示。

表 1 加氢工艺水平和编码

| 因素                     | 编码 | 水平    |       |       |
|------------------------|----|-------|-------|-------|
|                        |    | -1    | 0     | 1     |
| 反应温度/ $^\circ\text{C}$ | A  | 200   | 210   | 220   |
| 液时空速/ $\text{h}^{-1}$  | B  | 0.159 | 0.318 | 0.477 |
| 氢酯摩尔比                  | C  | 120   | 150   | 180   |

表 2 基于 Box—Behnken 实验方案及结果

| 试验号 | A/ $^\circ\text{C}$ | B/ $\text{h}^{-1}$ | C | Y/%   |       |
|-----|---------------------|--------------------|---|-------|-------|
|     |                     |                    |   | 实验值   | 预测值   |
| 1   | 0                   | 0                  | 0 | 97.31 | 96.93 |
| 2   | -1                  | -1                 | 0 | 97.10 | 97.05 |
| 3   | -1                  | 0                  | 1 | 93.77 | 93.52 |
| 4   | 1                   | 0                  | 1 | 96.86 | 96.98 |
| 5   | 0                   | 0                  | 0 | 96.83 | 96.93 |
| 6   | 0                   | 0                  | 0 | 97.01 | 96.93 |
| 7   | 0                   | 0                  | 0 | 96.32 | 96.93 |
| 8   | 0                   | 0                  | 0 | 97.22 | 96.93 |
| 9   | 1                   | -1                 | 0 | 95.74 | 95.32 |
| 10  | 0                   | -1                 | 1 | 97.01 | 97.31 |

续表

| 试验号 | A/°C | B/h <sup>-1</sup> | C  | Y/%   |       |
|-----|------|-------------------|----|-------|-------|
|     |      |                   |    | 实验值   | 预测值   |
| 11  | 0    | 1                 | 1  | 92.03 | 91.86 |
| 12  | -1   | 0                 | -1 | 96.43 | 96.31 |
| 13  | 0    | -1                | -1 | 97.07 | 97.24 |
| 14  | 1    | 0                 | -1 | 95.93 | 96.18 |
| 15  | -1   | 1                 | 0  | 88.86 | 89.28 |
| 16  | 1    | 1                 | 0  | 94.28 | 94.33 |
| 17  | 0    | 1                 | -1 | 94.21 | 93.91 |

利用 Design—Expert 11 软件对实验结果进行二次线性回归拟合后得到以反应温度(A)、液时空速(B)、氢酯摩尔比(C)为变量,1,6-己二醇收率(Y)为响应值的回归方程为  $Y = 96.93 + 0.83A - 2.19B - 0.49C + 1.69AB + 0.89AC - 0.53BC - 1.14A^2 - 1.80B^2 - 0.05C^2$ 。

### 2.2.2 模型的方差分析及可信度分析

对得到的模型进行方差分析与可行性分析,结果如表 3 所示。

表 3 模型的方差分析

| 方差来源           | 平方和    | 自由度            | 均方差                  | F 值    | P 值     | 显著性 |
|----------------|--------|----------------|----------------------|--------|---------|-----|
| 模型             | 82.1   | 9              | 9.12                 | 47.46  | <0.0001 | **  |
| A              | 5.53   | 1              | 5.53                 | 28.76  | 0.0010  | **  |
| B              | 38.49  | 1              | 38.49                | 200.25 | <0.0001 | **  |
| C              | 1.96   | 1              | 1.96                 | 10.19  | 0.0152  | *   |
| AB             | 11.49  | 1              | 11.49                | 59.78  | 0.0001  | **  |
| AC             | 3.22   | 1              | 3.22                 | 16.77  | 0.0046  | **  |
| BC             | 1.11   | 1              | 1.11                 | 5.8    | 0.0469  | *   |
| A <sup>2</sup> | 5.43   | 1              | 5.43                 | 28.26  | 0.0011  | **  |
| B <sup>2</sup> | 13.7   | 1              | 13.7                 | 71.29  | <0.0001 | **  |
| C <sup>2</sup> | 0.0107 | 1              | 0.0107               | 0.0556 | 0.8203  |     |
| 残差             | 1.35   | 7              | 0.1922               |        |         |     |
| 失拟项            | 0.7358 | 3              | 0.2453               | 1.61   | 0.3207  |     |
| 误差             | 0.6097 | 4              | 0.1524               |        |         |     |
| 总和             | 83.44  | 16             |                      |        |         |     |
|                |        | $R^2 = 0.9839$ | $R^2_{adj} = 0.9631$ |        |         |     |

注: \*\* 为影响极为显著( $P < 0.01$ ); \* 为影响显著( $P < 0.05$ )。

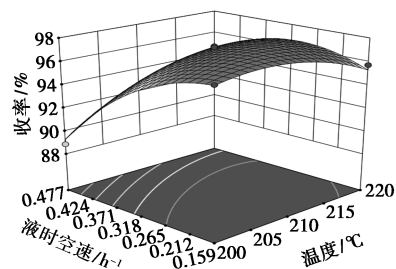
由表 3 中可以看出,模型 P 值 < 0.000 1, 达到了极显著水平,说明此方程具有统计学意义,可以很好地描述 1,6-己二醇收率与各反应条件之间的关系。失拟项用来表示模型与实验值不相符的程度,失拟

项  $P = 0.320 7 > 0.05$ , 说明模型与实验值之间差异性不明显。模型决定系数  $R^2$  为 0.983 9, 模型矫正决定系数  $R^2_{adj}$  为 0.963 1, 变异系数 CV 为 0.459% < 10%, 说明此模型拟合程度较高,可以解释 96.31% 的响应值变化,实验的可信度与准确度较高<sup>[23]</sup>。

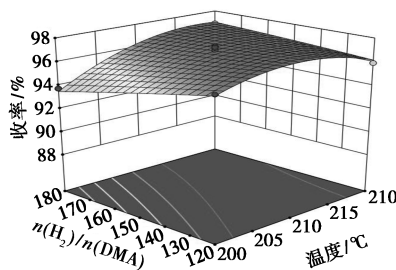
P 值越小,因素的显著性水平越高<sup>[24]</sup>,从方差分析结果来看,各因素对 1,6-己二醇收率影响顺序为:液时空速>反应温度>氢酯摩尔比。交互作用影响顺序为:反应温度与液时空速>反应温度与氢酯摩尔比>液时空速与氢酯摩尔比。

### 2.2.3 响应面分析

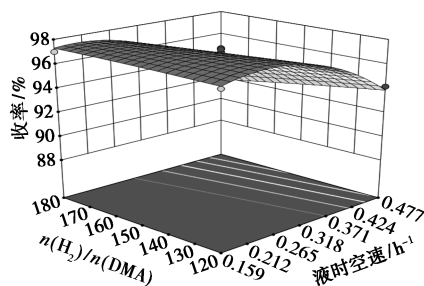
各因素对 1,6-己二醇收率影响的响应面图如图 6 所示。三维曲线越陡峭说明因素对醇收率影响越显著,越平缓说明因素对醇收率影响越小<sup>[24-25]</sup>。从图 6 中可以看出,液时空速影响最显著,反应温度影响次之,氢酯摩尔比影响最小,该结论与方差分析结果中显著性水平一致。



(a) 反应温度和液时空速



(b) 反应温度与氢酯摩尔比



(c) 液时空速与氢酯摩尔比

图 6 液时空速、反应温度与氢酯摩尔比对 1,6-己二醇收率的响应曲面

### 2.2.4 工艺条件优化及验证

通过响应面优化法预测 3 MPa 条件下最优工艺条件为:反应温度为 204.248℃、液时空速为 0.201 h<sup>-1</sup>、氢酯摩尔比为 120。该条件下预测 1,6-己二醇收率为 98.01%。在实验仪器精度水平下将条件设定为:反应温度为 204.2℃、液时空速为 0.206 h<sup>-1</sup>、氢酯摩尔比为 120,该条件下进行 3 组重复实验,所得结果如表 4 所示。由表 4 中可以看出,1,6-己二醇的实际收率均值为 97.71%,通过方程预测 1,6-己二醇收率值为 98.01%,二者相对误差仅为 0.3%,因此所得到的回归模型是可靠的。

表 4 验证实验结果及分析

| 实验值 | 反应温度/<br>℃ | 液时空速/<br>h <sup>-1</sup> | 氢酯<br>摩尔比 | 1,6-己二醇<br>收率/% |
|-----|------------|--------------------------|-----------|-----------------|
| 1   | 204.2      | 0.206                    | 120       | 97.85           |
| 2   | 204.2      | 0.206                    | 120       | 97.72           |
| 3   | 204.2      | 0.206                    | 120       | 97.57           |
| 平均值 |            |                          |           | 97.71           |

## 3 结论

(1)通过单因素实验与响应面优化实验,确定 3 MPa 下最佳工艺条件为:反应温度为 204.2℃、液时空速为 0.206 h<sup>-1</sup>、氢酯摩尔比为 120。该条件下 1,6-己二醇的收率可达到 97.71%,与模型预测值接近,误差仅为 0.3%。

(2)对模型进行方差分析得到各反应条件对 1,6-己二醇收率影响顺序为:液时空速>反应温度>氢酯摩尔比。交互作用影响顺序为:反应温度与液时空速>反应温度与氢酯摩尔比>液时空速与氢酯摩尔比。

### 参考文献

[1] 鲁华,高伟.1,6-己二醇的产业现状及应用[J].精细与专用化学品,2013,21(7):9-11.

[2] Silva A M, Morales M A, Baggio-Saitovitch E M, et al. Selective hydrogenation of dimethyl adipate on titania-supported RuSn catalysts [J]. Applied Catalysis A General, 2009, 353(1): 101-106.

[3] 吕国辉.1,6-己二醇国内产业情况及其应用[J].河南化工, 2018, 35(8): 12-14.

[4] 伊帆,周春兵,魏浩.我国 1,6-己二醇的产业化现状与发展建议[J].山西化工, 2019, 39(6): 21-22.

[5] 马要耀,邬一凡.国内外 1,5-戊二醇和 1,6-己二醇市场分析 [J].精细与专用化学品, 2016, 24(12): 5-10.

[6] Xiao B, Zheng M, Li X, et al. Synthesis of 1,6-hexanediol from HMF over double-layered catalysts of Pd/SiO<sub>2</sub>+Ir-ReO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> in a fixed-bed reactor[J]. Green Chemistry, 2015, 18(7): 2175-2184.

[7] Nagendra G, Madhu C, Vishwanatha T M, et al. An expedient route for the reduction of carboxylic acids to alcohols employing 1-propa-nephosphonic acid cyclic anhydride as acid activator [J]. Tetrahedron Letters, 2012, 53(38): 5059-5063.

[8] 程光剑,史君,张元礼,等.己二酸二甲酯加氢制备 1,6-己二醇工艺研究[J].精细化工中间体, 2006, 36(5): 67-69.

[9] 王新龙,王晓东,雷小楠,等.1,6-己二醇制备工艺进展[J].石油化工, 2019, 48(5): 513-521.

[10] 魏晓霞,霍稳周,陈明,等.己二酸酯化加氢生产 1,6-己二醇工艺研究[C]//中国化学学会 2010 年石油化学学术年会.中国化工学会, 2010.

[11] 程光剑,黄集钺,石鸣彦,等.用于生产 1,6-己二醇的加氢催化剂制备及评价[J].石化技术与应用, 2008, 26(2): 136-139.

[12] Peng Y, Liu Z, Hu T, et al. Highly efficient Cu-Zn-Al catalyst for the hydrogenation of dimethyl adipate to 1,6-hexanediol: Influence of calcination temperature[J]. Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis, 2010, 100(2): 427-439.

[13] 王东辉,王保明.己二酸二甲酯加氢制 1,6-己二醇催化剂成型及性能研究[J].化工生产与技术, 2013, 20(1): 17-20.

[14] 杨幸川.己二酸二甲酯加氢催化剂的制备及加氢工艺研究[D].郑州:郑州大学, 2015.

[15] Jiang H B, Jiang H J, Su K, et al. A Ru-Sn-Co/AlO(OH) as a highly efficient catalyst for hydrogenation of dimethyl adipate to 1,6-hexanediol in aqueous phase[J]. Applied Catalysis A General, 2012, 447-448(none): 164-170.

[16] 张彦军,李梅.关于原油加氢裂化装置反应压力的探讨[J].榆林学院学报, 2008, (6): 65-68.

[17] 郑桂桂.反应压力对加氢裂化产品质量和装置投资的影响[J].炼油技术与工程, 2003, 33(5): 11-14.

[18] 尚开龙.己二酸二甲酯加氢合成 1,6-己二醇铜基催化剂的研究[D].郑州:郑州大学, 2014.

[19] 杨帅.己二酸二甲酯加氢铜基催化剂制备的放大工艺研究[D].郑州:郑州大学, 2018.

[20] 邹宗鹏.己二酸二甲酯加氢制备 1,6-己二醇铜基催化剂模压成型与控制[D].郑州:郑州大学, 2020.

[21] 方鑫,杨幸川,刘国际,等.己二酸二甲酯加氢催化剂的放大制备及加氢工艺研究[J].现代化工, 2018, 38(12): 203-205.

[22] Lucas J M. Discussion of "Response surface design evaluation and comparison" by christine anderson-cook, connie horror and douglas montgomery [J]. Journal of Statistical Planning and Inference, 2009, 139(2): 660-661.

[23] 代喜梅,李海普,杨兆光.响应面法优化纳米零价铁改性棕榈生物炭的制备工艺[J].辽宁化工, 2021, 50(3): 301-305.

[24] 杨杜,弓小星,王雅杰,等.响应面法优化西兰花种子中异硫氰酸酯的酶解制备工艺[J].食品工业科技, 2021, 42(10): 146-152.

[25] 何海霞,万亚萌,陈欢哲,等.响应面法优化含锰钛白废水制备碳酸锰的工艺[J].化工进展, 2019, 38(6): 2649-2657. ■