

均匀沉淀法制备 Al_2O_3 负载的铜基 催化剂及其催化合成吗啉的研究

任超, 邹昀, 周延, 何瑞宁, 童张法*

(广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004)

摘要:以尿素为沉淀剂,通过均匀沉淀法制备了 Al_2O_3 负载的铜基催化剂。利用 XRD、SEM 和 H_2 -TPR 等手段对催化剂进行表征,并考察活性组分铜镍摩尔比、载体质量分数和尿素摩尔分数对其催化合成吗啉的影响。结果表明,铜镍摩尔比为 3:1、载体质量占催化剂质量的 40%、尿素物质的量占金属硝酸盐物质的量的 5.25 倍时,所制备催化剂具有最高的催化性能。相比于商品催化剂,均匀沉淀法制备的催化剂具有更低的还原温度、更小的平均粒径、疏松的表面结构和优良的稳定性。

关键词:尿素;均匀沉淀;催化剂;吗啉;稳定性

中图分类号:TQ426.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)04-0122-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.04.024

Preparation of copper-based catalyst supported on Al_2O_3 by homogeneous precipitation method and its application in synthesis of morpholine

REN Chao, ZOU Yun, ZHOU Yan, HE Rui-ning, TONG Zhang-fa*

(Guangxi Key Lab of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Copper-based catalyst supported on Al_2O_3 is prepared via homogeneous precipitation method with urea as precipitator, and characterized by means of XRD, SEM and H_2 -TPR. The effects of copper-nickel molar ratio, carrier mass fraction and urea molar fraction on the synthesis of morpholine are investigated. The results show that the catalyst has the highest catalytic performance when the molar ratio of copper-nickel is 3:1, the support accounts for 40% of the total mass of the catalyst, and the amount of urea is 5.25 times that of metal nitrate. Compared with commercial catalyst, the catalyst prepared via homogeneous precipitation method has lower reduction temperature, smaller average particle size, loose surface structure and excellent stability.

Key words: urea; homogeneous precipitation; catalyst; morpholine; stability

吗啉 (Mp) 具有特殊的氧氮杂环结构^[1], 是一种重要的精细化工中间体, 广泛应用于橡胶^[2]、缓蚀剂^[3]、医药^[4]等领域。传统的吗啉生产工艺主要有二乙醇胺强酸脱水法、环氧乙烷催化氨化法、二甘醇催化氨解环化法等^[5], 其中二甘醇 (DEG) 低压氨解环化法因其原料价格低廉、工艺流程简单等优点成为主要的吗啉合成工艺路线。但该法存在催化剂催化活性低、寿命短等不足, 因此, 开发高性能催化剂并改进反应工艺条件对吗啉的生产十分重要。

目前吗啉催化剂主要以活性氧化铝为载体、铜和镍为活性组分^[6], 经过浸渍、沉淀、老化、过滤洗涤、干燥和焙烧等单元操作后制得目的催化剂。其

中每个单元操作都涉及到复杂的物理和化学变化, 严重影响催化剂的活性、选择性和热稳定性。邓红等^[7]采用超声浸渍法制备了 Cu-Ni-Zn-Mg/ Al_2O_3 负载型吗啉催化剂, 相比常规浸渍法, 超声辅助浸渍法制备的催化剂具有更大的比表面积, 其主要活性组分的负载量更高。袁诗剑等^[8]采用乙二醇辅助浸渍法制备了 Cu-NiO@ Al_2O_3 吗啉催化剂, 结果表明乙二醇辅助浸渍法制备的催化剂活性远高于常规浸渍法所制催化剂。不同制备方法对最终催化剂的性能有重要的影响。

尿素水解均匀沉淀法是制备具有一定形貌和组成的无机粒子的重要方法^[9], 尿素在水中的热分解过程能得到稳定的 pH, 以获得更小的晶粒尺寸与更

收稿日期:2023-06-11;修回日期:2024-01-30

基金项目:国家自然科学基金项目(22168004);广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室主任基金项目(2021Z013)

作者简介:任超(1998-),男,硕士生,主要从事吗啉催化剂研究,741970265@qq.com;童张法(1963-),男,博士,教授,主要从事化学工程基础研究和精细化工应用研究,通讯联系人,zftong@gxu.edu.cn。

大的比表面积^[10]。基于此,笔者以活性氧化铝为载体、Cu 和 Ni 为活性组分,采用尿素水解均匀沉淀法制备吗啉催化剂并优化其工艺条件。通过 XRD、SEM、H₂-TPR 表征手段对所制催化剂进行表征,考察尿素作为沉淀剂对催化剂结构、形貌等方面的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

试剂:三水合硝酸铜[Cu(NO₃)₂·3H₂O,分析纯]、六水合硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O,分析纯]、尿素[CO(NH₂)₂,分析纯]、甲醇(CH₃OH,色谱纯)、吗啉(C₄H₉NO,色谱纯),广东光华化学厂有限公司生产;活性氧化铝(Al₂O₃)、二甘醇(DEG,分析纯),国药集团化学试剂有限公司生产;液氨(NH₃,99.9%)、混合气(10% H₂/N₂),广东华特气体股份有限公司生产;氢气(H₂,99.9%)、氮气(N₂,99.9%),广西瑞达化工科技有限公司生产;三叶草形铜镍合金(CuO/NiO),四川鸿鹏新材料有限公司生产。

仪器:集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S),巩义市予华仪器有限公司生产;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9040A),上海恒一科学仪器有限公司生产;箱式电热马弗炉(L3/11/P320),德国纳博热公司生产;粉末压片机(PC-24),天津精拓仪器科技有限公司生产;气相色谱仪(GC 7820A),美国 Agilent Technologies 公司生产;固定床反应器(自组装),天津先权公司生产;双柱塞微量计量泵(2ZB-1L10A),北京星达科技有限公司生产;质量流量计(D07-11C),北京七星华创电子股份有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

将商品活性氧化铝破碎过筛后在马弗炉中700℃煅烧3 h,冷却后得到预处理的载体。称取摩尔比为 $x:1$ (x 为 1,2,3,4,5) 的 Cu(NO₃)₂·3H₂O 与 Ni(NO₃)₂·6H₂O,与去离子水配置成一定浓度的金属硝酸盐混合溶液,加入适量尿素与经预处理的载体粉末,90℃搅拌回流24 h,洗涤、抽滤后置于105℃烘箱中干燥4 h,在马弗炉中550℃焙烧6 h后得到目的催化剂 CuO/NiO@Al₂O₃,造粒筛取40~80目备用,记为 HP-cat。作为对照样,将商品催化剂记为 CO-cat。

1.3 催化剂的表征

利用捷克 Tescan MIRA LMS 型扫描电子显微镜

(SEM)对催化剂样品的外观形貌进行分析,测试前对其喷金以增强导电性。利用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对催化剂的物相以及结晶度进行分析测定,CuKα 射线,扫描速度为 10°/min,扫描范围为 5~80°。利用美国 Micromeritics AutoChem II 2920 型程序升温化学吸附仪对催化剂的还原性能进行分析,样品以 350℃干燥预处理后,在 10% H₂/Ar 气流中以 10℃/min 的升温速率升至 500℃脱附,用热导池检测还原气体。

1.4 催化剂性能评价

催化剂性能评价在自组装的不锈钢高压固定床反应器中进行,反应管管径为 10 mm、管长为 400 mm。称取 2 g 催化剂用石英棉支撑固定在不锈钢反应管的恒温区,连接反应管并检查系统气密性。首先在氮气氛围下升温至 300℃,随后在常压下通过质量流量计调节 10% H₂/N₂ 混合气流量为 60 mL/min 还原催化剂 4 h。还原结束后降温至反应温度,通过氢气减压阀与系统背压阀调节系统压力。反应氢气流量由质量流量计控制,液体进料由双柱塞微量泵控制,液氨与二甘醇混合后进入汽化器汽化并进入反应段,产品经过冷凝器后气液分离,每隔 0.5 h 取液体产物。

产物的分析在安捷伦 Agilent GC 7820A 型气相色谱仪上进行,色谱柱为 HP-5 弱极性毛细管柱(30 m×0.320 mm×0.25 μm),FID 氢火焰离子化检测器。气相色谱条件为^[11]:进样口温度为 270℃,检测器温度为 280℃,进样量为 1 μL,分流比为 50:1,柱箱升温程序 100℃保持 5 min,以 10℃/min 的速率升至 270℃保持 3 min。反应产物溶于色谱纯甲醇并按一定比例稀释后,用气相色谱仪进行检测,使用标样定性,面积归一法定量。

二甘醇转化率、吗啉选择性与收率的计算式分别为:

$$X_{\text{DEC}} = [(C_{\text{DEC}} - C'_{\text{DEC}})/C_{\text{DEC}}] \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{Mp}} = [C_{\text{Mp}}/(C_{\text{DEC}} - C'_{\text{DEC}})] \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_{\text{Mp}} = (X_{\text{DEC}} S_{\text{Mp}}) \times 100\% \quad (3)$$

式中: X_{DEC} 为二甘醇的转化率; C_{DEC} 和 C'_{DEC} 分别为反应前后二甘醇的浓度; C_{Mp} 为收集产物物料液中 Mp 的浓度; S_{Mp} 和 Y_{Mp} 分别为吗啉的选择性和产率。

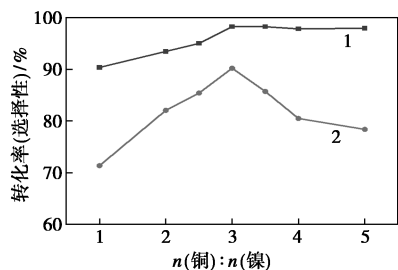
2 结果与分析

2.1 制备条件对催化剂性能的影响

2.1.1 铜镍摩尔比对催化剂性能的影响

双金属催化剂具有优异的催化性能,广泛应用

于催化领域。Cu 和 Ni 可以形成铜镍二元合金固溶体,与单金属相比,Cu 和 Ni 的双金属催化剂表现出很好的催化活性^[12]。以均匀沉淀法制备活性氧化铝负载的铜镍双金属催化剂,在 $T=230^{\circ}\text{C}$ 、 $p=1.7\text{ MPa}$ 、二甘醇进料空速 ($LVSH$) 为 $0.5\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 、 $n(\text{NH}_3)/n(\text{DEG})=10:1$ 条件下,考察活性组分铜镍摩尔比对催化剂性能的影响,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,当铜镍摩尔比为 3:1 时,二甘醇转化率与吗啉选择性最大,继续增大铜镍摩尔比吗啉选择性迅速下降,这是因为过高的铜镍摩尔比会降低活性组分 Cu 在催化剂中的分散度,进而影响吗啉的选择性^[13],因此选择铜镍摩尔比 3:1 为后续制备最优条件。

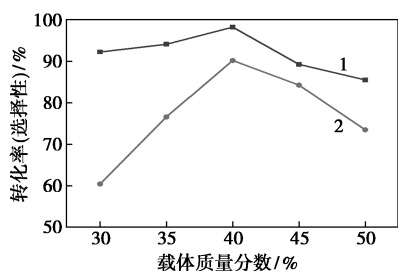


1—二甘醇转化率;2—吗啉选择性

图 1 铜镍摩尔比对均匀沉淀法催化剂性能的影响

2.1.2 载体质量分数对催化剂性能的影响

活性氧化铝作为催化剂载体具有适宜的比表面积和孔结构,同时可为催化剂提供良好的机械性能^[14]。以预处理后的活性氧化铝为载体,载体质量分数对催化剂性能的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出,载体质量占催化剂质量 40% 时,目标产物吗啉收率最大。原因是较少的载体为催化剂提供的比表面积和孔结构有限,导致催化剂颗粒堆积、活性位点减少、催化活性低,而过高的载体质量分数时,催化剂中的有效活性组分质量分数会随之下降,将影响催化剂的性能,因此,选择最佳载体质量分数(占催化剂质量)为 40%。

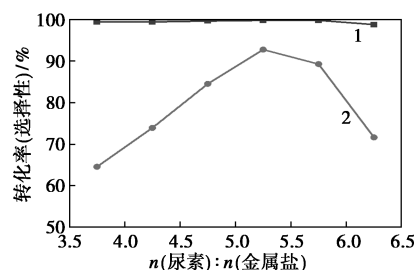


1—二甘醇转化率;2—吗啉选择性

图 2 载体质量分数对均匀沉淀法催化剂性能的影响

2.1.3 尿素用量对催化剂性能的影响

在限定的反应时间内,当尿素摩尔分数较低时,水解释放出少量的羟基离子参与反应,沉淀的成核速率低,晶核长大导致大颗粒沉淀的形成。尿素摩尔分数增大,沉淀成核速率随之增加,有利于细颗粒沉淀的形成。当尿素摩尔分数进一步增大时,尿素水解释放出过量的氨会与铜离子形成铜氨络合物^[15],使得大团簇活性组分颗粒的生成。尿素摩尔分数对催化剂活性的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随着尿素摩尔分数的增大,二甘醇的转化率变化不大,而吗啉的选择性则呈先增大后减小的趋势,当尿素物质的量为金属硝酸盐物质的量的 5.25 倍时,所制备催化剂有最高的吗啉收率。



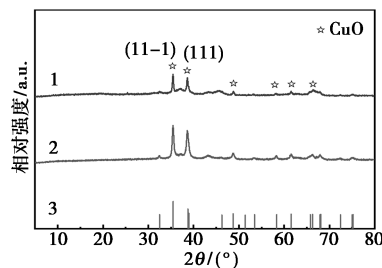
1—二甘醇转化率;2—吗啉选择性

图 3 尿素摩尔分数对均匀沉淀法催化剂性能的影响

2.2 催化剂表征分析

2.2.1 催化剂的 XRD 分析

2 种催化剂的 XRD 谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,CO-cat 和 HP-cat 的 XRD 谱图相似,均在 2θ 为 35.5° 和 38.7° 处出现特征衍射峰,与 CuO 标准卡片 (PDF#45-0937) 相对应。此外,并未检测出镍及其氧化物的特征衍射峰,这归因于氧化镍在催化剂中高度分散或其结晶度低于检测限^[16]。



1—CO-cat;2—HP-cat;3—PDF#45-0937

图 4 CO-cat 和 HP-cat 的 XRD 谱图

与 CO-cat 相比,HP-cat 的 CuO 衍射峰明显变宽,由 Scherrer 公式计算 2 种催化剂中 CuO 的平均粒径,结果如表 1 所示。

表 1 不同催化剂中 CuO 的平均粒径

催化剂样品	CuO 平均粒径/nm	
	(11-1)面	(111)面
CO-cat	28.03	19.90
HP-cat	19.00	13.82

尿素水解均匀沉淀法制备的催化剂 HP-cat 中, CuO 的(11-1)面与(111)面对应的峰所计算出的平均粒径均小于商品催化剂 CO-cat。这是由于尿素在一定温度下的水解过程较为缓慢, 氨逐渐释放, 沉淀过程中溶液没有浓度梯度, 沉淀产生的速率可控, 使得活性组分的分散更加均匀、平均粒径更小^[17]。

2.2.2 催化剂的 SEM 分析

催化剂 CO-cat 和 HP-cat 的表面形貌 SEM 图如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 相较于商品催化剂, 以尿素作为沉淀剂的均匀沉淀法所制备的催化剂表面具有多孔的疏松结构, 其形态更加均匀、粒径更小, 可用于反应物与催化剂接触的活性位点更多, 这与 XRD 谱图所表征结果相一致。

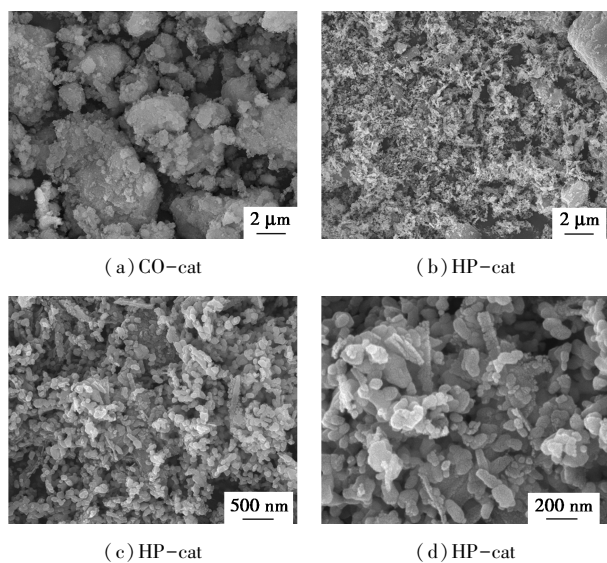
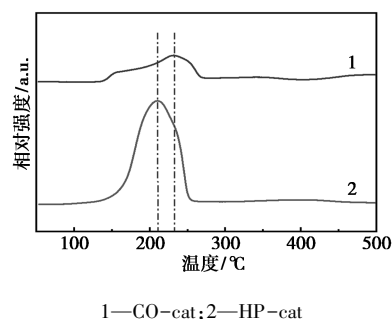


图 5 CO-cat、HP-cat 的 SEM 图

2.2.3 催化剂的 H₂-TPR 分析

利用氢气程序升温技术研究了催化剂 CO-cat 与 HP-cat 的还原性能, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 在测试温度下, CO-cat 与 HP-cat 都显示出了 1 个还原峰, 该峰为催化剂中 CuO 的还原峰, 其中催化剂 HP-cat 的还原峰温度为 210.5℃, 低于催化剂 CO-cat。HP-cat 具有一个还原温度较低且更为集中的还原峰, 表明分散在催化剂表面的 CuO 颗粒更容易被还原、粒径更小、分散性更好^[18]。同

时催化剂 HP-cat 的还原峰峰面积更大, 为 CO-cat 峰面积的 3.6 倍, 还原耗氢量更高, 说明催化剂负载的活性组分更多^[19], 这是其催化活性更好的原因之一。

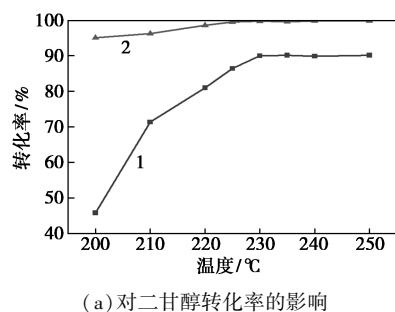
图 6 CO-cat 和 HP-cat 的 H₂-TPR 谱图

2.3 反应条件对催化剂性能的影响

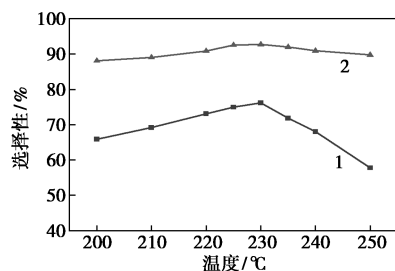
对商品催化剂和均匀沉淀法制备的催化剂在催化合成吗啉的性能方面进行了研究对比, 考察了反应温度、反应压力、进料空速对最终目标产物收率的影响。

2.3.1 反应温度对催化剂催化性能的影响

在反应压力为 1.7 MPa、二甘醇空速为 0.5 mL/(g·h)、氨醇摩尔比为 10:1 的反应条件下, 探究反应温度对催化剂性能的影响, 结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 最佳反应温度为 230℃, 原因是二甘醇催化氨解环化合成吗啉属于放热反应^[20], 随着温度的升高, 分子运动加快, 单位时间内有效碰撞增多, 反应速率增加, 但反应平衡向左移动, 同时过



(a) 对二甘醇转化率的影响



(b) 对吗啉选择性的影响

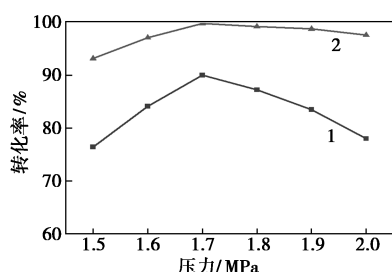
1—CO-cat; 2—HP-cat

图 7 反应温度对催化性能的影响

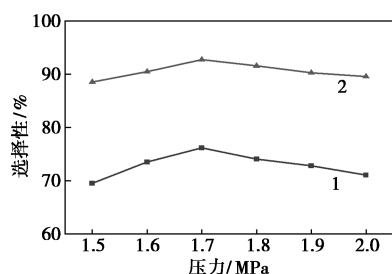
高的温度会加剧二甘醇的裂解,使得副反应增加,影响吗啉选择性。在所探究温度范围内,相比催化剂 CO-cat, HP-cat 始终保持较高的转化率与选择性,这归因于 HP-cat 具有较小的活性组分平均粒径与更好的还原性能。

2.3.2 压力对催化剂催化性能的影响

在反应温度为 230℃、二甘醇空速为 0.5 mL/(g·h)、氨醇摩尔比为 10:1 的反应条件下,反应压力对 2 种催化剂催化性能的影响如图 8 所示。从图 8 中可以看出,压力较低时影响原料吸附,不利于二甘醇的转化以及中间体的进一步反应;而压力过高则不利于产物脱附,从而导致转化率降低,因此,最佳反应压力为 1.7 MPa。



(a) 对二甘醇转化率的影响



(b) 对吗啉选择性的影响

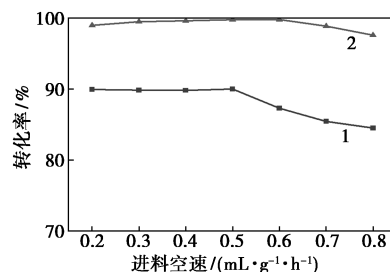
1—CO-cat; 2—HP-cat

图 8 压力对催化性能的影响

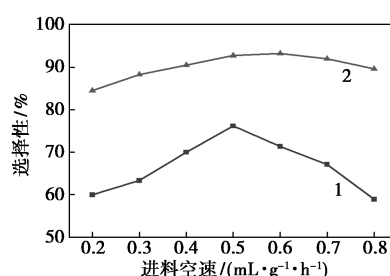
2.3.3 二甘醇进料空速对催化剂催化性能的影响

在反应温度为 230℃、反应压力为 1.7 MPa、氨醇摩尔比 10:1 的反应条件下,二甘醇进料空速对催化剂性能的影响如图 9 所示。从图 9 中可以看出,二甘醇空速为 0.6 mL/(g·h) 时,HP-cat 催化反应的吗啉选择性最大,原因是空速较低时反应生成的吗啉不能及时离开催化剂床层并与新的二甘醇反应生成单吗啉基二甘醇、双吗啉基二甘醇等副产物,导致吗啉选择性变低;而高空速时,原料二甘醇与催化剂接触时间太短,使得二甘醇转化率下降,同时该反应的中间产物二甘醇胺也随之迅速吹出,不能完全反应为目标产物吗啉,导致吗啉选择性迅速降低。催化剂 HP-cat 的活性组分负载量大、反

应活性位点更多,故其在高空速条件下的吗啉收率更高。因此,选择二甘醇空速 0.6 mL/(g·h) 为最佳进料空速。



(a) 对二甘醇转化率的影响



(b) 对吗啉选择性的影响

1—CO-cat; 2—HP-cat

图 9 二甘醇进料空速对催化性能的影响

2.4 催化剂稳定性

催化剂在实际工业使用中会遇到飞温的情况,导致催化剂床层局部温度高于预设值。因此,研究了 2 种催化剂的热稳定性,催化剂还原后首先在 290℃ 高温下进料反应 5 h,再降温至 230℃,考察经高温反应后催化剂性能的变化情况,结果如表 2 所示。

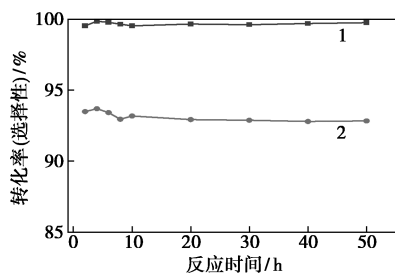
表 2 催化剂的热稳定性实验

催化剂样品	收率/%	
	290℃ 反应前	290℃ 反应后
CO-cat	62.27	46.16
HP-cat	93.00	88.70

由表 2 可知,经过 290℃ 高温反应后,HP-cat 催化合成吗啉的收率由 93.00% 降至 88.70%,仍具有较高的催化活性,相比于 CO-cat 活性损失更小,表明该催化剂具有良好的热稳定性。

在工业生产中,除催化性能外,催化剂连续反应的稳定性将直接影响工厂的经济效益。在所述最优反应条件下连续进料反应 50 h,测定催化剂 HP-cat 的稳定性,结果如图 10 所示。从图 10 中可以看出,连续进料反应 50 h 后,HP-cat 的二甘醇转化率未发生明显变化,吗啉选择性相较于初始时下降不到

1%,表明以均匀沉淀法制备的催化剂 HP-cat 具有良好的稳定性。这是因为催化剂 HP-cat 表面具有疏松均匀的结构,在长时运行或高温下能够一定程度上抑制烧结团聚,从而保持较高的催化活性。



1—二甘醇转化率;2—吗啡选择性

图 10 催化剂的稳定性实验

3 结论

以尿素为沉淀剂,采用均匀沉淀法制备了活性氧化铝负载的铜基催化剂并用于催化合成吗啉。催化剂 HP-cat 具有更高的活性组分负载量、较小的 CuO 平均粒径以及更优的分散度,表现出更高的催化性能。研究表明,催化剂 HP-cat 在优化的反应条件下,二甘醇转化率达到 99.77%,吗啉收率达到 93.00%,与商品催化剂 CO-cat 相比分别提高了 12.48%和 30.73%。同时 HP-cat 具有优良的稳定性,经 290℃ 高温反应后吗啉收率仅下降 5.30%,且 230℃ 下连续反应 50 h 后催化活性未见明显下降。以尿素作为沉淀剂的均匀沉淀法制备过程无需洗涤,即不会产生大量含离子废水,属于环境友好型制备方法。

参考文献

[1] Amin H, Wakode S, Tonk R K. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of morpholine mannich base derivatives[J]. International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 2018, 9(7): 2760-2766.

[2] Pang J Y, Du S J, Chang R T, et al. Rheological properties of SBS-modified asphalt in the presence of dithiodimorpholine and tetraethyl thiuram disulfide[J]. Polymer Composites, 2016, 37(3): 943-948.

[3] Nnaji N J N, Ujam O T, Ibisi N E, et al. Morpholine and piperazine based carboxamide derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in HCl medium[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 230: 652-661.

[4] Angeliki P K, Dimitrios X, Ariadni T. Morpholine as a privileged structure: A review on the medicinal chemistry and pharmacological activity of morpholine containing bioactive molecules[J]. Medicinal Research Reviews, 2020, 40(2): 709-752.

[5] Vitalii A P, Valentyn A C. Recent progress in the synthesis of morpholines[J]. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2019, 55(4/5): 324-332.

[6] 纪红兵,何运兵,黄丽泉,等.镍与铜的相互作用对于苯甲醇催化氧化性能的影响[J].化工学报,2008,59(1):84-89.

[7] 邓红,韦藤幼,童张法.超声浸渍法制备吗啉催化剂及其催化性能[J].化工进展,2015,34(2):425-429,446.

[8] 袁宝剑,童张法,赵祯霞,等.乙二醇辅助浸渍法制备 Cu-NiO@ Al_2O_3 吗啉催化剂及其催化性能[J].广西科学,2016,23(3):261-265.

[9] 胡小龙,孙青,徐春宏,等.纳米 TiO_2 /沸石复合材料光催化降解苯酚的性能[J].化工进展,2016,35(5):1519-1523.

[10] Sharma P K, Saxena N, Bhatt A, et al. Synthesis of mesoporous bimetallic Ni-Cu catalysts supported over ZrO_2 by a homogenous urea coprecipitation method for catalytic steam reforming of ethanol[J]. Catalysis Science & Technology, 2013, 3(4): 1017-1026.

[11] Matt J H, Rick J, Wesley M. Development and validation of a standardized method for the determination of morpholine residues in fruit commodities by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(17): 3697-3701.

[12] Khzouz M, Gkanas E I, Du S, et al. Catalytic performance of Ni-Cu/ Al_2O_3 for effective syngas production by methanol steam reforming [J]. Fuel, 2018, 232: 672-683.

[13] 王登豪,张传彩,朱明远,等.高效稳定的铜镍催化剂在草酸二甲酯加氢中的应用[J].化工学报,2017,68(7):2739-2745,2957.

[14] Le T A, Kim T W, Lee S H, et al. CO and CO_2 methanation over Ni catalysts supported on alumina with different crystalline phases[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2017, 34(12): 3085-3091.

[15] Wei Y H, Li S Y, Jing J, et al. Synthesis of Cu-Co catalysts for methanol decomposition to hydrogen production via deposition-precipitation with urea method[J]. Catalysis Letters, 2019, 149(10): 2671-2682.

[16] R P, Vi T, Liu Y, et al. Highly active Fischer-Tropsch synthesis Co/ SiO_2 catalysts prepared from microwave irradiation [J]. Catalysis Communications, 2007, 8(3): 375-378.

[17] Othman M R, Helwani Z, Martunus, et al. Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: A review[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2009, 23(9): 335-346.

[18] Wang L C, Liu Y M, Chen M, et al. Production of hydrogen by steam reforming of methanol over Cu/ZnO catalysts prepared via a practical soft reactive grinding route based on dry oxalate-precursor synthesis[J]. Journal of Catalysis, 2007, 246(1): 193-204.

[19] Yoshida H, Iwasa N, Akamatsu H, et al. Stable and selective hydrogen production through steam reforming of dimethyl ether with an Al_2O_3 and PdZn composite catalyst[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(16): 5624-5627.

[20] 赵全忠,赵祯霞,邹响,等. Cu-Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂上二甘醇催化氨化合成吗啉的本征动力学研究[J]. 高校化学工程学报, 2018, 32(6): 1353-1358. ■