

工业技术

工业草酸二甲酯合成催化剂失活原因分析

赵立红,李怡恩,梁旭*,崔发科,蒋元力

(河南能源集团研究总院有限公司,河南 郑州 450003)

摘要:采用 X 射线衍射、傅里叶红外光谱、物理吸附、透射电镜和 X 射线荧光光谱等对来自 30×10^4 t/a 乙二醇厂使用 18 个月的草酸二甲酯催化剂进行了分析表征,以探究其失活原因。结果表明,经过 18 个月工业使用,催化剂钯晶粒尺寸由 2~3 nm 长大到 4~6 nm,这可能是造成催化剂活性下降的主要原因。

关键词:Pd 催化剂;草酸二甲酯合成;失活原因;乙二醇工业装置

中图分类号:TQ047.6;TQ426.94

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)02-0222-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.039

Analysis on deactivation causes of catalyst for industrial dimethyl oxalate synthesis

ZHAO Li-hong, LI Yi-en, LIANG Xu*, CUI Fa-ke, JIANG Yuan-li

(The Research Institute of Henan Energy Industry Group Co., Ltd., Zhengzhou 450003, China)

Abstract:The catalyst that has been served for dimethyl oxalate synthesis in a 300 000 t/a ethylene glycol plant for 18 months is analyzed and characterized by means of X-ray diffraction, Fourier infrared spectroscopy, physical adsorption, transmission electron microscopy and X-ray fluorescence spectroscopy to explore the cause of its deactivation. It is found that after experiencing 18 months of industrial use, the grain size of the palladium catalyst increased from 2-3 nm to 4-6 nm, which may be the main cause for the decline of catalyst activity.

Key words:Pd catalyst; synthesis of dimethyl oxalate; deactivation cause; ethylene glycol plant

乙二醇(简称 EG)是重要的化工原料和战略物资,主要用于 PET 等聚酯合成,也可用作防冻液、增塑剂、表面活性剂等^[1-4]。2023 年国内乙二醇表观消费量 2 235 万 t,其中进口量 715 万 t,对外依存度长期维持在 32% 以上。自 2009 年我国第一套 20×10^4 t/a 工业示范装置建成投产以来,合成气制乙二醇装置产能增长迅速,截至 2023 年底,国内合成气制乙二醇产能合计超过 $1\ 000\times 10^4$ t/a。合成气制乙二醇路线主要包括 CO 氧化偶联合成草酸二甲酯(DMO)反应和 DMO 加氢制乙二醇反应,催化剂是乙二醇合成的核心技术之一。其中 DMO 合成催化剂为 Pd/ α -Al₂O₃ 催化剂^[5-9],工业装置运行过程中,催化剂活性下降,会造成生产负荷低、乙二醇生产成本高等问题,严重影响企业的经济效益。根据相关报道,导致 Pd/ α -Al₂O₃ 催化剂活性降低的主要原因有主组分 Pd 晶粒长大、有机物积碳或沉积覆盖活性中心、反应气流冲刷造成的 Pd 流失等^[10-12]。从 Pd/ α -Al₂O₃ 催化剂在工业装置使用情况来看,早期工业应用的 DMO 合成催化剂性能差,

使用寿命只有几个月,不能满足装置满负荷生产要求。随着科研院所和乙二醇生产企业催化剂研发工作的不断推进,DMO 合成催化剂寿命明显提高,但是在不同的乙二醇装置上催化剂使用时间仍有较大差别。

导致 DMO 合成催化剂失活的因素较多,但是对失活的具体原因研究比较少。本文中对近期 30×10^4 t/a 合成气制乙二醇装置卸出的使用 18 个月后的 DMO 合成催化剂进行了 XRD、TEM、TGA 等表征分析其结构变化,探究其失活原因,以期改进催化剂生产工艺及优化操作条件提供参考。

1 实验部分

1.1 催化剂

某 30×10^4 t/a 煤基合成气制乙二醇装置,催化剂工业运行条件:空速 $4\ 000\ h^{-1}$,反应压力 0.46 MPa,床层热点温度 116℃,DMO 合成催化剂运行约 18 个月,乙二醇日产量下降到 750 t 以下更换催化剂,拆卸下来的催化剂标记为 DMO-dc,新鲜催化剂标记

收稿日期:2024-10-09;修回日期:2024-11-27

基金项目:河南省重大科技专项(豫科计[2011]7号)

作者简介:赵立红(1981-),女,博士,高级工程师,研究方向为 C1 化学、精细化学品合成;梁旭(1981-),男,博士,正高级工程师,研究方向为工业催化、催化材料及膜分离技术研发,通讯联系人,hnccliangxu@126.com。

为 DMO-fc。

1.2 催化剂表征

采用 iCAP RQplus 型电感耦合等离子体质谱仪 (Thermo Fisher Scientific 公司) 表征催化剂钯负载量。准确称取 0.500 g 样品于聚四氟乙烯消解罐中,加入 10 mL 王水超声溶解 60 min,浸泡 24 h,过滤,滤液转移至 500 mL 容量瓶中,用 0.1 mol/L 硝酸溶液定容,摇匀,经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后,用于测定。

采用 ASAP2020PLUS 型全自动比表面和孔径分析仪 (micromeritics 公司) 表征催化剂的比表面积和孔结构。根据 Brunauer-Emmett-Teller 方法计算样品的比表面积,BJH 方法获得样品的孔径分布及孔容。

采用 JEM-2010HR 型高分辨透射电镜 (JEOL 公司) 表征催化剂 Pd 晶粒大小。

采用 D6 型 X 射线衍射仪 (Bruker 公司) 表征催化剂的晶相结构。辐射源为 Cu 靶 Kα 射线 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)。测试条件为:扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$,扫描速率 $2^\circ/\text{min}$ 。

采用 ARL QUANT X 型 X 射线荧光光谱仪 (Thermo Fisher Scientific 公司) 表征催化剂各组分元素含量。

采用 INVENIO-R 型傅里叶红外光谱仪 (Bruker 公司) 表征催化剂的红外漫反射光谱,仪器分辨率是 4 cm^{-1} ,扫描区间为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数是 4 次。

1.3 催化剂评价装置及方法

使用固定床微反对催化剂进行评价,催化剂装填量 3 mL,催化剂上部和下部均装填 3~4 mm 惰性瓷球。反应前催化剂在 180°C 、常压下用 $150 \text{ mL}/\text{min}$ 的 H_2/N_2 (10%) 混合气还原处理 8 h。还原结束后切换氮气吹扫 30 min,然后降温至 120°C ,通入 $150 \text{ mL}/\text{min}$ 亚硝酸甲酯 (MN)、一氧化碳 (CO) 和氮气 (N_2) 混合原料气 [$V(\text{CH}_3\text{NO}_2) : V(\text{CO}) : V(\text{N}_2) = 15 : 30 : 55$] 进行反应。气体的流量由 Brooks 质量流量计调节控制,反应稳定 1 h 后,每隔 1 h 收集产品并计量质量,取平均值。采用安捷伦 8890 色谱分析草酸二甲酯纯度,氢火焰离子化检测器,载气为 N_2 。MN 转化率由式 (1) 计算得出,时空产率由式 (2) 计算得出。

$$X_{\text{MN}} = \frac{(F_{\text{入}} \times C_{\text{MN入}} - F_{\text{出}} \times C_{\text{MN出}})}{(F_{\text{入}} \times C_{\text{MN入}})} \times 100\% \quad (1)$$

$$STY_{\text{DMO}} = (m \times w) / (V \times t) \quad (2)$$

式中, STY 为时空产率, $\text{g}/(\text{L} \cdot \text{h})$; m 为收集样品总质量, g ; w 为草酸二甲酯质量分数, %; V 为催化剂体积, L ; t 为反应时间, h 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂强度测试

DMO-fc 催化剂为直径 3~5 mm 的球状颗粒,载体为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,主要活性组分为钯金属。采用 DL III 型颗粒抗压强度测定仪 (大连鹏辉科技公司) 测定单粒催化剂强度。按照国标 HG/T 2728—2011 方法,每种样品均采用四分法随机选取 25 颗进行测试,对测试结果取平均值获得该条件下样品的强度,催化剂强度范围 70~110 N/粒,运行 18 个月的催化剂样品强度变化不大。

2.2 ICPMS 表征

对 DMO-fc 和 DMO-dc 进行 ICP-MS 测定,结果如表 1 所示。可以看出,工业生产装置使用前后的催化剂 Pd 元素含量变化不大,表明催化剂在使用过程中未出现明显的 Pd 流失现象。文献 [12] 报道 $20 \times 10^4 \text{ t/a}$ 煤制乙二醇装置上 Pd 流失的主要原因是由于循环气中夹带的饱和甲醇和水对催化剂产生一定的冲刷,且夹带水中的硝酸与活性组分发生反应也会造成 Pd 流失,这与该煤制乙二醇生产工艺有关。该工艺 DMO 合成器反应尾气经循环压缩机压缩后进入酯化塔,在酯化塔中 NO 与 O_2 、甲醇反应生成亚硝酸甲酯,经低温甲醇洗等步骤后进入预热器预热,预热后的原料气进入 DMO 合成塔。在预热器前设置分液包,脱除原料气中的液相组分,分析其中硝酸质量分数在 0.3% 左右。硝酸会造成反应器内上部装填催化剂 Pd 流失。催化剂上铁元素含量由 0.120% 增加到 0.201%,可能是原料气中的 CO 腐蚀管道,形成 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 带入催化剂床层,受热分解后形成铁物种沉积在催化剂上 [13]。Gao 等 [14]、贺黎明等 [15] 开发了 Pd-Fe/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂用于 CO 氧化偶联生成草酸二乙酯反应,具有较好的反应活性和草酸二乙酯选择性,铁元素对 CO 偶联反应没有毒害作用。大多数化工生产装置运行过程中都存在管道腐蚀现象,从而造成物料中含有铁元素,但是大量铁元素沉积在催化剂上可能会覆盖 Pd 活性中心,影响催化剂性能,需要进一步研究。

表 1 催化剂样品组分分析结果 (质量分数) %

样品	Pd	Fe	S	P
DMO-fc	0.241	0.120	0.050	0.010
DMO-dc	0.235	0.201	0.060	0.020

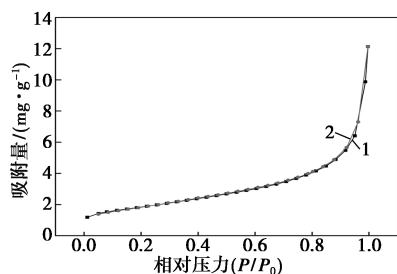
2.3 BET 表征

从表 2 可以看出,与新鲜催化剂相比,使用后的催化剂比表面积和孔容有所下降,平均孔径变化不大,可能是活性组分钯和助剂发生团聚或者是管道腐蚀产生的铁沉积在催化剂表面造成的。

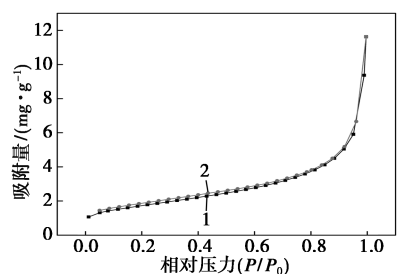
表 2 催化剂样品的结构性质

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/nm	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)
DMO-fc	6.501	7.225	0.011
DMO-dc	5.142	7.214	0.009

为了探究催化剂使用前后的结构变化,对样品进行 N₂ 吸脱附试验,结果如图 1 和表 2 所示。从 N₂ 吸脱附等温线可以看出,2 个样品等温线为 IV 型等温线^[16],滞后回环为 H3 型,属于典型的介孔材料,样品在低压区吸附量比较低,表明样品含有较少微孔。大孔与介孔可能是 α-Al₂O₃ 载体成型过程中颗粒堆积形成的。与新鲜催化剂相比,工业使用 18 个月以后的催化剂平均孔径变小,可能是因为孔道中的助剂和活性组分发生团聚造成孔道变窄造成的。Pd²⁺ 与烷氧基络合具有较大的空间位阻,大孔有利于该物种扩散^[6]。



(a) DM-fc



(b) DM-dc

1—吸附;2—脱附

图 1 DM-fc 和 DM-dc 样品的氮气吸/脱附等温线

2.4 热重分析

对 DMO-dc 样品进行热重分析,装样量 62.154 mg,温度测试区间 30~900℃,升温速率 10℃/min。从图 2 可以看出,DMO-dc 样品没有明显失重,表明催化剂上无明显有机物、杂质或积碳生成。

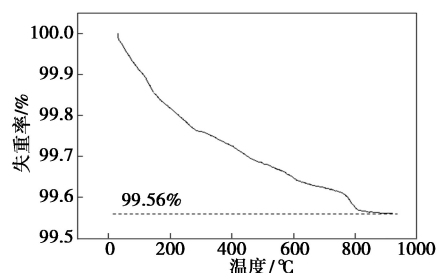
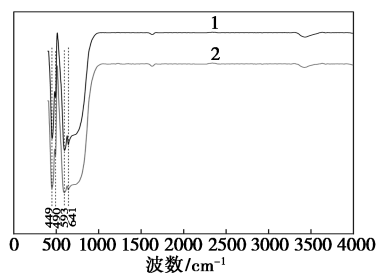


图 2 DM-dc 样品 TGA 图

2.5 红外表征

图 3 为 DMO-fc 和 DMO-dc 样品红外谱图,可以看出,2 个样品在 641、593、490、449 cm⁻¹ 均有吸收峰,且谱图形状基本相同,为 α-Al₂O₃ 的特征吸收峰^[17]。在 3 422 cm⁻¹ 附近的吸收峰为样品吸附水的对称伸缩振动吸收峰,1 629 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰为水的变形振动吸收峰。在红外谱图上未观察到明显的其他物种的吸收峰,表明工业使用过程中催化剂对原料气或生成的有机物种没有明显的吸附现象。

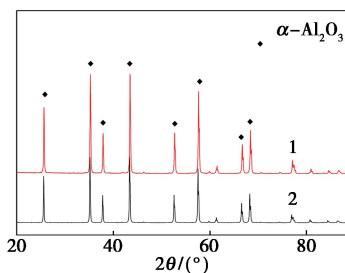


1—DMO-fc;2—DMO-dc

图 3 催化剂样品红外谱图

2.6 催化剂的晶型与形貌

图 4 为 DMO-fc 和 DMO-dc 催化剂的 XRD 谱图,通过和 α-Al₂O₃ 的 XRD 标准谱图比较,2 个样品的 XRD 谱图只出现 α-Al₂O₃ 的衍射峰,未见 Pd、PdO、助剂金属及管道腐蚀产生的铁物种的衍射峰,说明负载的 Pd 和助剂活性组分晶粒较小或为无定形,可能是因为 Pd、助剂和铁物种含量较低,分散度



1—DMO-fc;2—DMO-dc

图 4 DM-fc 和 DM-dc 催化剂样品的 XRD 谱图

好,这和文献报道一致^[15]。

DMO-fc 和 DMO-dc 2 个样品的 TEM 照片如图 5 所示。从图中可以看出,DMO-fc 催化剂的 Pd 粒度在 2~3 nm,且分散性较好。使用后 DM-dc 催化剂 Pd 粒度增大到 4~6 nm,说明催化剂在使用过程中发生了 Pd 的聚集长大,这可能是造成催化剂活性下降的主要原因,但是在 XRD 谱图中未观察到明显的 Pd 物种的特征峰。

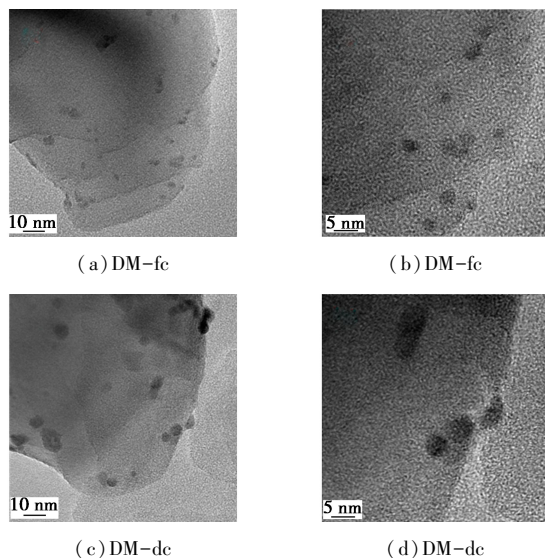


图 5 催化剂样品的 TEM 照片

2.7 催化剂评价

DM-fc 和 DM-dc 经还原处理后评价其催化性能,数据见表 3。由表中可知,DM-fc 催化剂具有较高的 MN 转化率,DMO 时空产率达 841.6 g/(L·h);工业使用 18 个月后的 DM-dc 催化剂上 MN 转化率 65.38%,DMO 时空产率 722.0 g/(L·h),使用后的催化剂上 DMO 选择性降低 1% 左右,主要副产物是碳酸二甲酯(DMC)和甲酸甲酯(MF),可能是由于催化剂表面沉积的铁物种造成的,还需要进一步的研究。

表 3 DM-fc 和 DM-dc 催化剂上 CO 氧化偶联合成 DMO 催化性能

催化剂	MN 转化率/ %	产物选择性/%			DMO 时空产率/ (g·L ⁻¹ ·h ⁻¹)
		MF	DMC	DMO	
DMO-fc	76.3	1.2	3.5	95.3	841.6
DMO-dc	65.4	1.0	4.6	94.4	722.0

3 结论

30×10⁴ t/a 合成气制乙二醇工业装置上 DMO 合成催化剂使用 18 个月后活性降低,不能满足满负

荷生产要求,产物 DMO 选择性降低 1% 左右。对 DM-fc 和 DM-dc 样品进行了 XRD、TGA、TEM 等一系列表征,探究了导致催化剂活性降低的原因,得出如下主要结论。

(1) 催化剂使用过程中催化剂表面发生铁物种富集,铁元素质量分数由 0.12% 升高到 0.20%,可能是设备管道腐蚀造成的,可能会造成 DMC 等副产物生成。

(2) 催化剂在工业使用 18 个月以后 Pd 晶粒出现了比较明显的长大,由 2~3 nm 长大到 4~6 nm,钯分散度降低,活性位点减少,这可能是造成催化剂活性下降的主要原因。

(3) 目前 DMO 合成催化剂的研发生产已经相对成熟,河南能源集团研究总院研发的 DMO 合成催化剂在贵州黔希化工有限公司已经使用近 5 年。近年来,随着国家“双碳”政策的实施,以工业尾气为原料生产乙二醇可以变废为宝,生产高附加值乙二醇产品,对于企业具有重要的经济意义和社会效益。但是工业尾气具有负荷不稳定、杂质控制不稳等问题,对催化剂要求更加苛刻,适用的催化剂体系成为研究热点。

参考文献

- [1] Zhao Y, Zhang H, Xu Y, *et al.* Interface tuning of Cu⁺/Cu⁰ by zirconia for dimethyl oxalate hydrogenation to ethylene glycol over Cu/SiO₂ catalyst[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 49: 248-256.
- [2] Wei J, Li M, Wang M, *et al.* Review hydroformylation of formaldehyde to glycolaldehyde: An alternative synthetic route for ethylene glycol[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 35: 3-16.
- [3] 王洪波, 王国忠, 傅送保, 等. 合成气法乙二醇质量指标波动原因及对聚酯生产的影响[J]. *天然气化工: C1 化学与化工*, 2016, (41): 98-102.
- [4] Yang Q, Zhu S, Yang Q, *et al.* Comparative techno-economic analysis of oil-based and coal-based ethylene glycol processes[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 198: 111814-111817.
- [5] 刘秀芳, 计扬, 李伟, 等. 蛋壳型 Pd/α-Al₂O₃ 催化剂的制备及活性[J]. *催化学报*, 2009, 30(3): 213-217.
- [6] 沈普霖, 罗漫, 肖文德. 低负载大孔 Pd/α-Al₂O₃ 活性组分分布对 CO 偶联反应的影响. *天然气化工: C1 化学与化工*, 2015, 40(3): 1-3.
- [7] Peng S Y, Xu Z N, Chen Q S, *et al.* Enhanced stability of Pd/ZnO catalyst for CO oxidation coupling to dimethyl oxalate: Effect of Mg²⁺ doping[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5: 4410-4417.
- [8] Lim Q, Ji Y, Jiang Z D, *et al.* Effects of precursors on preparation of Pd/α-alumina catalyst for synthesis of dimethyl oxalate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46 (24): 7950-7954.

(下转第 231 页)

节省的。高温热泵干燥工艺相比传统干燥工艺多利用了1 944 kW的热量和多消耗了370 kW的电能, TOC占ATC的83.2%,其中蒸汽和电能占TOC的65.2%和34.8%,蒸汽操作费相对传统干燥工艺节省了62.5%。

5 结论

针对聚氯乙烯气流干燥的高能耗特点,本研究把机械蒸汽再压缩(MVR)热泵、溴化锂吸收式热泵和高温热泵等节能技术应用于本干燥过程,并进行了节能分析和模拟优化,得到如下研究结论:①为防止干燥尾气直接排入大气造成的白羽烟现象,通过模型计算确定了该尾气的排烟温度为27℃。②传统干燥工艺中,通过尾气余热新鲜空气,可节约约43.2%的能耗,但仍有约29.8%的低温余热未被利用。③与传统干燥工艺相比,MVR耦合溴化锂吸收式热泵干燥工艺能耗和ATC分别下降了27.9%和15.7%,但仍有约12.1%的低温余热未被利用。④采用以R718为循环工质的高温热泵干燥工艺,要比传统干燥工艺节能52.6%,节省ATC约40%。⑤就以上2种热泵干燥工艺相比,高温热泵干燥系统的COP要比MVR耦合溴化锂吸收式热泵系统的COP高出4.4,且无论是能耗,还是综合经济效益,前者均优于后者。

参考文献

- [1] Rodrigues Tacidelli A, Tavernard Pereira Neto A, Pereira Brito R, et al. Modeling and simulation of industrial PVC drying in fluidized beds with internal heat source [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2012, 35(12): 2107-2119.
- [2] Dorfeshan M, Mehrzad S, Hajidavalloo E. Experimental and numerical investigation of specific energy consumption of the two-stage pneumatic-fluidized bed drying of suspension-grade polyvinyl chloride [J]. *Drying Technology*, 2020, 40(2): 371-386.
- [3] Aubin A, Ansart R, Hemati M, et al. Modeling and simulation of drying operations in PVC powder production line: Experimental and theoretical study of drying kinetics on particle scale [J]. *Powder Technology*, 2014, 255: 120-133.
- [4] 李光英, 赵钦新, 邓世丰, 等. 燃煤电站烟羽消除计算方法及实验验证 [J]. *动力工程学报*, 2022, 42(6): 544-551.
- [5] 张焯, 张雷, 王永威. 聚氯乙烯气流干燥过程的仿真研究 [J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(6): 78-82.
- [6] Dong X, Zhao H, Kong F, et al. Parameter optimization of multistage closed series heat pump drying system [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2022, 216: 119124.
- [7] Li Z, Xue S, Hu D, et al. Performance analysis of an absorption heat pump system for waste heat and moisture cascade recovery from flue gas [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(28): 24596-24605.
- [8] Liu C, Han W, Xue X. Experimental investigation of a high-temperature heat pump for industrial steam production [J]. *Applied Energy*, 2022, 312: 118719.
- [9] Kim S T, Hegner R, Özüylasi G, et al. Performance analysis of multistage high-temperature heat pump cycle [J]. *Energy Science & Engineering*, 2023, 11(10): 3500-3511.
- [10] Li Y, Ding Y, Cao M. Optimization of energy-saving distillation system of absorption heat pump based on intermediate heat exchange [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2022, 213: 118721.
- [11] Wl L. Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone-methanol separation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(8): 2696-2707.
- [12] Cui C, Li X, Guo D, et al. Towards energy efficient styrene distillation scheme: From grassroots design to retrofit [J]. *Energy*, 2017, 134: 193-205.
- [13] Wu D, Jiang J, Hu B, et al. Experimental investigation on the performance of a very high temperature heat pump with water refrigerant [J]. *Energy*, 2020, 190: 116427.
- [14] Yang D, Wan D, Yun Y, et al. Energy-saving distillation process for mixed trichlorobenzene based on ORC coupled MVR heat pump technology [J]. *Energy*, 2023, 262: 125565.
- [15] 赵翔. 二分法求解无视觉白烟临界扩散点 [J]. *机械工程与自动化*, 2021, (3): 81-82.
- [16] 冯殿义, 高源. 烟气白烟羽治理排烟温度预测 [J]. *辽宁工业大学学报: 自然科学版*, 2019, 39(2): 104-106.
- [17] Zhang X, Xu H. Experimental performance of moderately high temperature heat pump with working fluid R1234ze(Z) [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 144(4): 1535-1545.
- [18] Frate G F, Ferrari L, Desideri U. Analysis of suitability ranges of high temperature heat pump working fluids [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 150: 628-640. ■
- [9] Xu Z N, Sun J, Lin C S, et al. High-performance and long-lived Pd nanocatalyst directed by shape effect for CO oxidative coupling to dimethyl oxalate [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(2): 118-122.
- [10] 计杨. CO催化偶联制草酸二甲酯反应机理、催化剂和动力学的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
- [11] 房金刚. 一氧化碳偶联反应催化过程研究 [D]. 天津: 天津大学, 2003.
- [12] 闫新磊. 浅析CO催化偶联合成草酸二甲酯工艺中的化学反应及催化剂失活原因 [J]. *化工技术与开发*, 2021, 50(12): 41-43.
- [13] 李宾, 李季, 惠武卫. 某60万t/a甲醇装置废合成催化剂分析和失活原因探讨 [J]. *天然气化工: C1化学与化工*, 2018, 43(5): 119-121.
- [14] Gao X, Zhao Y, Wang S, et al. A Pd-Fe/ α -Al₂O₃/cordierite monolithic catalyst for CO coupling to oxalate [J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66: 3513-3522.
- [15] 贺黎明. CO经草酸二乙酯合成乙二醇催化剂研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- [16] 衣启松. 高度多孔性氧化铝材料的制备及其二氧化碳吸附性能 [D]. 青岛: 中国石油大学, 2020.
- [17] 古堂生, 林光明. 非晶态和晶态纳米氧化铝粉的相变与红外光谱 [J]. *无机材料学报*, 1997, 12(6): 840-844. ■

(上接第225页)