

催化剂制备方法对乙醇合成 1,3-丁二烯的影响

田媛,单玉华*,施骏,万宇,冯洋洋,郑一天

(常州大学江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心,江苏常州 213164)

摘要:用湿混法(M)、溶胶凝胶-酸法(A)、溶胶凝胶-碱法(B)分别制备一系列镁硅混合氧化物,用X射线粉末衍射(XRD)、氮气吸附脱附(BET)、场发射扫描电镜(FE-SEM)及程序升温脱附(TPD)对其进行表征。在固定床反应器上比较了用不同方法制备催化剂的性能。考察了反应温度、 N_2 体积空速(GHSV)和乙醇液相空速(LHSV)对乙醇转化率和1,3-丁二烯选择性的影响。结果表明:以溶胶凝胶-酸法(A)制备的镁硅配比为1催化剂(MgSi-A-1)具有高比表面和明显的晶格特征,其催化性能最好。在425℃、 N_2 GHSV为2 000 h^{-1} ,乙醇 LHSV为2.8 h^{-1} 条件下反应,乙醇转化率达44.9%,1,3-丁二烯的选择性为27.7%。溶胶凝胶-酸法(A)制备的催化剂(MgSi-A-1)具有较高的稳定性,在80 h内催化性能没有明显下降。

关键词:乙醇;1,3-丁二烯;催化剂制备方法;镁硅混合氧化物;催化剂评价

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)07-0104-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.07.026

Effect of catalyst preparation method on ethanol to 1,3-butadiene

TIAN Yuan, SHAN Yu-hua*, SHI Jun, WAN Yu, FENG Yang-yang, ZHENG Yi-tian

(Advanced catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A series of mixed oxides of magnesium and silicon are prepared by wet-kneading method (M), sol-gel acid method (A) and sol-gel base method (B), respectively, which are characterized with XRD, BET, FE-SEM and TPD. The performance of catalysts prepared by different methods is compared on a fixed bed reactor. The effects of reaction temperature, N_2 GHSV and ethanol LHSV on ethanol conversion and 1,3-butadiene selectivity are investigated. The results show that the catalyst prepared by the sol-gel acid method (A) with the Mg/Si ratio of 1 has the high specific surface area and clear crystal feature, and exhibits the best catalytic performance. Under the conditions of 425 °C, N_2 GHSV of 2 000 h^{-1} and ethanol LHSV of 2.8 h^{-1} , the ethanol conversion and 1,3-butadiene selectivity are 44.9% and 27.7%, respectively. The catalyst prepared by the sol-gel acid method (A) MgSi-A-1 displays the highest stability and it can be used for 80 hours without noticeable loss of activity.

Key words: ethanol; 1,3-butadiene; catalyst preparation method; mixed oxides of magnesium and silicon; catalyst evaluation

绿色可再生资源替代传统石油资源生产各类化学品成为时代的潮流。由乙醇向工业原料转化在化学应用方面具有很重要的地位,其转化产物中1,3-丁二烯应用广泛,如丁腈橡胶、丁苯橡胶等。目前,1,3-丁二烯主要是由石脑油蒸汽裂解过程中的组分分离得到的^[1]。许江等^[2]2012年研究了石脑油裂解生产丁二烯馏分的工艺条件,但是其生产规模小,合成成本相对高昂,同时受环境污染、不可再生资源的消耗等限制。1926—1928年, Sergey Lebedev首次提出用乙醇一步合成1,3-丁二烯,其反应过程清洁,所用原料乙醇基本来自生物发酵,是一条利用生物质转化合成应用的理想途径,符合“绿色化学”理念。1950年, Corson等^[3]采用金属氧化物催化剂,分别以一步法和两步法考察乙醇合成丁二烯的催化反应,筛选了适合工业使用的Ta-Si氧化物催化剂,

但是其成本较高。2015年,高美香等^[4]报道以Mg-Al氧化物和Zr-Al氧化物催化乙醇和乙醛两步法合成1,3-丁二烯,虽然其催化活性较好,但是成本也较大。Tsuchida等^[5-6]于2006—2008年发现羟基磷灰石表面分布着酸性中心和碱性中心,对乙醇合成1,3-丁二烯的选择性达13.8%,虽然具有很好的催化效果,但是副产物较杂较多。近几年, Angelici等^[7-9]认为湿混法能够制备出具有较好反应活性的等摩尔比的Mg-Si氧化物催化剂,1,3-丁二烯的选择性达16%。但有研究表明,溶胶-凝胶法更易形成均匀混合的MgO-SiO₂组分^[10-11]。Makshina等^[12-13]发现,镁硅配比为2时的催化剂配比最佳,碱性组分(MgO)的改变对1,3-丁二烯的收率的影响很小,而改变酸性组分(SiO₂)可以大大改变产物的选择性。乙醇合成1,3-丁二烯的反应过程如图1

收稿日期:2016-01-25

作者简介:田媛(1991-),女,硕士生,研究方向为工业催化,0519-86330360, rosemarysweety@163.com;单玉华(1965-),博士,教授,研究方向为有机合成催化与工艺,通讯联系人,0519-86330360, yshshan@cczu.edu.cn。

所示^[14-17]。

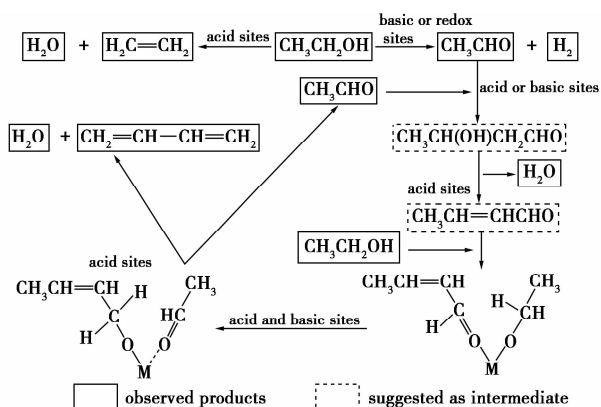


图1 乙醇的转化过程

笔者利用湿混法(M)、溶胶凝胶-酸法(A)、溶胶凝胶-碱法(B)分别制备了一系列镁硅混合氧化物,在固定床反应器上比较了不同方法制备催化剂的性能。结果发现,以溶胶凝胶-酸法(A)制备催化剂(MgSi-A-1)的催化性能最好,且具有较高的稳定性。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

D/Max 2500PC型X射线衍射仪,日本理学生产;ASAP2010C型表面孔径吸附仪,美国Micromeritics公司生产;Shimadzu GCMS-2010型气相色谱-质谱联用仪,日本岛津公司生产;GC-7800气相色谱仪,滕州京鲁伟业科学仪器有限公司生产,30 m × 0.250 mm × 0.25 μm DB-210毛细管柱;SUPRA55型场发射扫描电镜,德国蔡司公司生产;Chembet-3000型化学吸附仪,美国Quantachrome公司生产;SZB-1A双柱塞微量计量泵,北京卫星制造厂生产。

氨水、正硅酸乙酯、硝酸、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),上海凌峰化学试剂有限公司生产;六水合硝酸镁、无水乙醇、N-甲基吡咯烷酮(NMP),国药集团化学试剂有限公司生产。

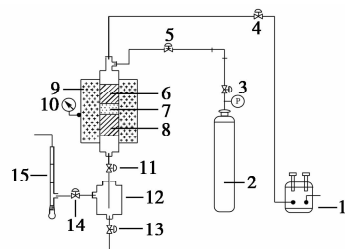
1.2 催化剂的制备

以溶胶凝胶-酸法(A)、碱法(B)制备镁硅催化剂:将硝酸镁和正硅酸乙酯溶解于一定量的乙醇和去离子水中,缓慢滴加5% CTAB溶液,50℃水浴搅拌;逐滴加入硝酸调节其pH ≤ 2(逐滴加入10%稀氨水调节其pH ≥ 10),直至形成凝胶后停止搅拌;120℃干燥,马弗炉中600℃焙烧5 h。改变镁硅配比制备不同型号的催化剂,标记为 MgSi-A(B)-X ,X为镁硅配比。

以湿混法(M)制备镁硅催化剂:①配制硝酸镁水溶液,用10%稀氨水调节其pH ≥ 10,静置陈化2 h;②配制正硅酸乙酯醇溶液,用硝酸调节其pH ≤ 2,静置陈化2 h,再逐滴加入10%稀氨水,直至pH ≥ 10停止;混合①和②,并搅拌4 h;真空抽滤并洗涤至pH ≈ 7;120℃干燥,马弗炉中600℃焙烧5 h。改变镁硅配比制备不同型号的催化剂,标记为 MgSi-M-X ,X为镁硅配比。

1.3 催化剂的性能评价

在固定床反应器中进行催化性能评价,反应装置如图2所示。在催化剂床层中加入2.5 mL 20~40目的催化剂,在反应开始前,先通氮气让催化剂在500℃下预热活化1 h,之后原位降温至300℃。调节氮气空速(如2 000 h⁻¹),通过微量计量泵将乙醇泵入反应器(如5 mL/h)。通过冰冷阱用N-甲基吡咯烷酮(NMP)吸收法收集产物。用GC-MS对产物进行定性分析,用GC(FID)对产物进行定量分析。



1—进料泵;2—氮气钢瓶;3—钢瓶减压阀;4—进料阀;
5—进气阀;6—预热段(石英砂);7—催化剂床层;
8—支撑段(石英砂);9—加热炉;10—控温仪;11—出气阀;
12—冰水冷阱NMP吸收器;13—出料(采样)阀;
14—尾气调节针阀;15—皂沫流量计

图2 乙醇合成1,3-丁二烯反应装置

原料转化率和产物选择性计算方法分别为:

$$C_{\text{乙醇}} = (a/b) \times 100\%$$

$$S_{\text{丁二烯}} = (c/d) \times 100\%$$

式中, $C_{\text{乙醇}}$ 为乙醇的转化率,%; $S_{\text{丁二烯}}$ 为丁二烯对乙醇的选择性,%; a 为反应掉的乙醇的物质的量,mol; b 为乙醇总的进料物质的量,mol; c 为反应转化为丁二烯的乙醇的物质的量,mol; d 为反应掉的乙醇物质的量,mol。

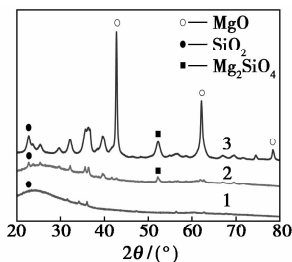
$S_{\text{乙烯}}$ 、 $S_{\text{丁烯醇}}$ 、 $S_{\text{正丁醇}}$ 、 $S_{\text{2-戊醇}}$ 、 $S_{\text{2-戊醇}}$ 等的计算方法同上。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

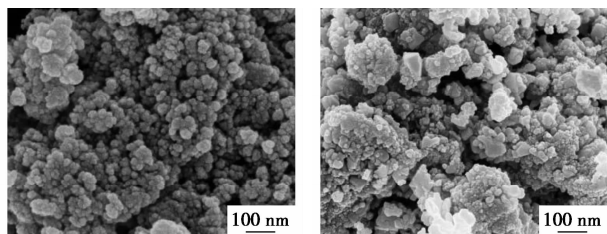
催化剂样品的XRD谱图如图3所示。由图3

可以看出,在 $2\theta = 42^\circ$ 、 62° 和 78° 处具有明显的 MgO 衍射峰,在 $2\theta = 22.5^\circ$ 处具有明显的 SiO_2 衍射峰,在 $2\theta = 52.5^\circ$ 处具有明显的 Mg_2SiO_4 衍射峰,除了形成了 SiO_2 衍射峰之外,并未形成 MgO 衍射峰。表明以溶胶凝胶-酸法(A)制备的催化剂 MgSi-A-1 形成了良好的混合晶型结构。



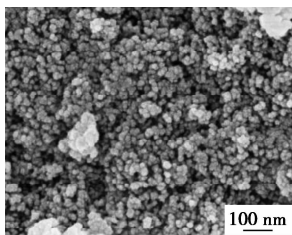
1—MgSi-M-1; 2—MgSi-B-1; 3—MgSi-A-1

图 3 催化剂样品的 XRD 谱图



(a) MgSi-M-1

(b) MgSi-B-1



(c) MgSi-A-1

图 4 催化剂样品的 FE-SEM 照片

催化剂样品的 FE-SEM 照片如图 4 所示。从图 4 中可以看出, MgSi-M-1 催化剂颗粒分布均匀, 平均粒径在 50 nm 左右; MgSi-B-1 催化剂有明显的片状的氧化镁形貌; MgSi-A-1 催化剂的颗粒较细, 有少量片状纳米氧化镁, 具有较好的形貌, 平均粒径在 20 nm 左右。

由 TPD 和 BET 测得的催化剂的酸、碱度和微观结构参数如表 1 所示。从表 1 中可以得出: MgSi-A-X 型催化剂的表面酸度明显高于其他方法制备的催化剂, 碱度也较强。用溶胶-凝胶法制备的催化剂的比表面积明显高于湿混法制备的催化剂。与文献[12]中的报道相比可以看出, 添加表面活性剂对比表面的改变较明显, 尤其是 MgSi-A-1 催化剂比表面积最高达 $374.9 \text{ m}^2/\text{g}$, 是湿混法制备的催化

剂的 4 倍左右, 是溶胶凝胶-碱法 2 倍左右。但 MgSi-M-X 型催化剂的孔容最大, MgSi-A-X 型催化剂的孔容也与其相差不大。而孔径则依然是 MgSi-A-1 最大, 为 8.9 nm。

表 1 催化剂的酸、碱度及微观结构参数

催化剂	酸度/ ($10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$)	碱度/ ($10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$)	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_p/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$D_p/$ nm
MgSi-M-0.5	2.2	1.0	98.2	0.14	8.6
MgSi-M-1	2.3	1.2	97.1	0.14	8.7
MgSi-M-3	2.1	2.1	88.3	0.10	6.5
MgSi-M-5	2.0	3.1	79.5	0.08	6.1
MgSi-A-0.5	5.9	2.9	374.7	0.54	8.8
MgSi-A-1	5.8	3.2	374.9	0.54	8.9
MgSi-A-3	5.6	3.6	344.4	0.31	5.4
MgSi-A-5	5.5	3.9	286.5	0.19	4.0
MgSi-B-0.5	2.2	2.9	202.4	0.27	8.3
MgSi-B-1	2.2	3.1	202.2	0.27	8.2
MgSi-B-3	2.1	3.4	175.6	0.22	7.5
MgSi-B-5	1.9	4.4	144.5	0.14	5.8

2.2 不同方法制备催化剂性能的比较

不同方法制备的具有不同镁硅配比的催化剂催化乙醇合成 1,3-丁二烯的反应结果如表 2 所示。由表 2 可以看出, 随着镁硅配比的增大, 催化剂活性和选择性都下降, 与文献[10]中报道的结果一致。以溶胶-凝胶法制备的催化剂性能较好。MgSi-A-X 型和 MgSi-B-X 型催化剂中, MgSi-A-X 型催化

表 2 不同催化剂催化乙醇合成 1,3-丁二烯的反应结果

催化剂	乙醇		选择性/%					
	转化 率/%	1,3- 丁二烯	乙 烯	2-丁 烯醇	1-丁 烯醇	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	Heaviest
MgSi-M-0.5	13.8	20.6	12.6	6.5	22.3	7.8	7.1	23.1
MgSi-M-1	14.1	21.9	13.2	6.3	21.5	7.4	7.5	22.2
MgSi-M-3	7.6	20.2	11.7	8.4	24.1	9.3	9.2	17.1
MgSi-M-5	3.8	15.2	7.8	10.1	27.6	11.4	11.3	16.6
MgSi-A-0.5	40.7	24.9	13.2	12.8	14.1	12.2	12.1	10.7
MgSi-A-1	44.9	27.7	15.6	11.6	13.7	11.9	11.8	7.7
MgSi-A-3	32.2	24.4	13.1	12.5	14.4	11.8	11.9	11.9
MgSi-A-5	21.9	22.8	10.9	13.2	14.5	12.1	12.4	14.1
MgSi-B-0.5	19.5	22.5	10.4	9.5	13.3	9.7	9.6	25.0
MgSi-B-1	19.7	23.3	11.5	8.8	10.6	8.7	8.6	28.5
MgSi-B-3	19.6	21.4	10.6	9.2	13.4	9.4	9.5	26.5
MgSi-B-5	18.7	19.7	9.8	9.8	14.8	9.9	9.7	26.3

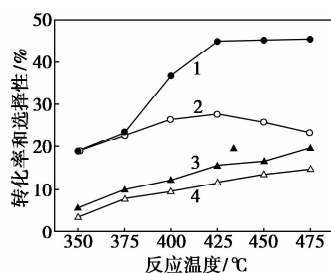
注: 反应条件为 425°C , N_2 GHSV 为 2000 h^{-1} , 催化剂的量为 2.5 mL , 乙醇 LHSV 为 2.8 h^{-1} 。

剂的反应性能更好,乙醇的转化率最高达到44.9%,对1,3-丁二烯的选择性达27.7%。伴随镁硅配比的增大,乙醇转化率和对1,3-丁二烯的选择都在降低,结合表1中TPD分析结果,说明催化剂的酸度对乙醇转化率影响较大,碱度对生成丁二烯的选择性很重要。生成的副产物较多,由于副产物中乙烯的挥发未能完全收集,GC测出的产物并未在GC-MS谱图中检出。

2.3 反应条件的影响

2.3.1 反应温度的影响

MgSi-A-1催化下,反应温度对乙醇合成1,3-丁二烯反应的影响如图5所示。由图5可以看出,温度由350℃升高到425℃左右,乙醇的转化率明显提高了58%,在425℃时达到44.9%,1,3-丁二烯的选择性也在425℃达到峰值27.7%。从425℃开始,乙醇的转化率有增加趋势,但是增加的非常缓慢。随着温度再逐渐升高,1,3-丁二烯的选择性开始逐渐降低,温度的升高使得脱水、缩合等一系列复杂反应进一步发生,碳链也随之增长,副产物选择性逐渐增大。结果表明:温度控制在425℃,催化反应效果最佳。



1—乙醇转化率;2—1,3-丁二烯的选择性;
3—乙烯的选择性;4—2-丁烯醇的选择性

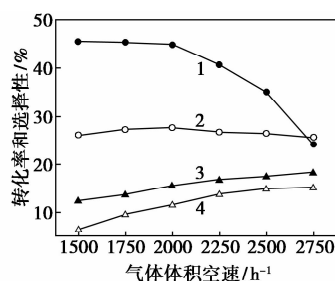
反应条件: N_2 GHSV 为 $2\ 000\ h^{-1}$;催化剂的量为 $2.5\ mL$;乙醇的 LHSV 为 $2.8\ h^{-1}$ 。

图5 MgSi-A-1催化下反应温度的影响

2.3.2 N_2 体积空速的影响

N_2 体积空速(GHSV)对MgSi-A-1催化乙醇合成1,3-丁二烯反应的影响如图6所示。

由图6可以看出,随着 N_2 GHSV由 $1\ 500\ h^{-1}$ 增加到 $2\ 000\ h^{-1}$,乙醇的转化率几乎维持不变,继续增加到 $2\ 750\ h^{-1}$,乙醇的转化率降低了46%; N_2 体积空速对1,3-丁二烯的选择性影响并不明显,但总体呈下降趋势;副产物选择性相对较低,总体呈增长趋势。这说明 N_2 GHSV若是过大,反应载气在催化剂表面停留时间过短,反应不能得到充分的催化,导致乙醇的转化率降低。结果表明, N_2 GHSV控制在 $2\ 000\ h^{-1}$ 最为合适。



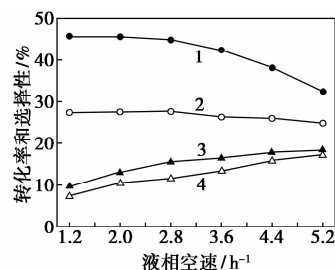
1—乙醇转化率;2—1,3-丁二烯的选择性;
3—乙烯的选择性;4—2-丁烯醇的选择性

反应条件:反应温度为 $425\ ^\circ C$;催化剂用量为 $2.5\ mL$;乙醇 LHSV 为 $2.8\ h^{-1}$ 。

图6 MgSi-A-1催化下 N_2 体积空速对反应结果的影响

2.3.3 乙醇液相空速的影响

乙醇液相空速(LHSV)对MgSi-A-1催化乙醇合成1,3-丁二烯反应的影响如图7所示。由图7可以看出,随着乙醇液相空速由 $1.2\ h^{-1}$ 增加到 $5.2\ h^{-1}$,乙醇的转化率在逐渐降低。在 $1.2\ h^{-1}$ 到 $2.8\ h^{-1}$ 时,乙醇转化率降低了1.8%,较缓慢,1,3-丁二烯的选择性略有降低,基本维持不变;当乙醇液相空速从 $2.8\ h^{-1}$ 继续增加,乙醇的转化率有明显下降趋势,1,3-丁二烯的选择性也在逐渐降低,而副产物选择性总体维持上升趋势。结果表明,当乙醇液相空速为 $2.8\ h^{-1}$ 时,催化反应效率最高。乙醇转化率为44.9%,1,3-丁二烯的选择性为27.7%。



1—乙醇转化率;2—1,3-丁二烯的选择性;
3—乙烯的选择性;4—2-丁烯醇的选择性

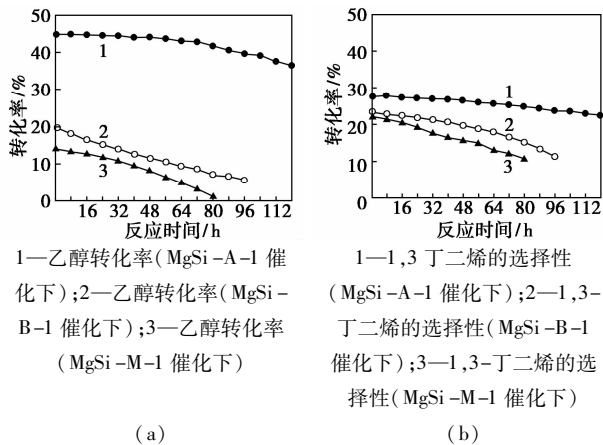
反应条件:反应温度为 $425\ ^\circ C$; N_2 GHSV 为 $2\ 000\ h^{-1}$;催化剂用量为 $2.5\ mL$ 。

图7 MgSi-A-1催化下乙醇液相空速对反应结果的影响

2.4 催化剂稳定性考察与性能比较

MgSi-A-1、MgSi-B-1和MgSi-M-1催化乙醇合成1,3-丁二烯的连续固定床反应的对比考察结果如图8所示。其中考察时间为5 d,每8 h取样进行液相和气相分析。从图8中可以看出,MgSi-A-1催化剂在80 h内的反应活性依旧很好,乙醇的转化

率没有明显的下降,之后 40 h 内,乙醇的转化率降低了 12.7%,1,3-丁二烯的选择性在 48 h 之内基本没有变化,48 h 之后开始缓慢降低,1,3-丁二烯的选择性总体呈下降趋势,降低了约 19.1%。而 MgSi-B-1 和 MgSi-M-1 催化剂在第 4 d 几乎失活;MgSi-M-1 催化剂在 3 d 后就基本失活。3 种催化剂的连续固定床反应结果证实制备的高比表面的 MgSi-A-1 催化剂不易失活,具有较高的催化反应活性和稳定性。



反应条件:反应温度为 425℃;N₂ GHSV 为 2 000 h⁻¹;催化剂用量为 2.5 mL;乙醇 LHSV 为 2.8 h⁻¹。

图 8 3 种催化剂催化乙醇合成 1,3-丁二烯的连续固定床反应性能

3 结论

(1) 催化剂的制备方法对比表面积、晶体形态和酸碱度有很大的影响。以溶胶凝胶-酸法制备的镁硅配比为 1 镁硅催化剂 MgSi-A-1 具有高比表面,明显的晶格特征,酸碱度较高。镁硅配比对催化剂的酸、碱度有明显影响。

(2) 对于 MgSi-A-1 催化乙醇合成 1,3-丁二烯的过程,由于催化剂的酸、碱度较为平衡,发挥出很好的酸、碱协同催化作用,使催化剂活性和选择性较高,且具有较好的稳定性,能在 80 h 内催化活性没有明显下降。

(3) 以溶胶凝胶-酸法制备的镁硅配比为 1 镁硅催化剂,在反应温度为 425℃,N₂ 体积空速为 2 000 h⁻¹,催化剂体积为 2.5 mL,乙醇液相空速为 2.8 h⁻¹ 条件下,乙醇转化率为 44.8%,1,3-丁二烯的选择性为 27.7%。

参考文献

[1] White W C. Butadiene production process overview[J]. Chem Biol

Interact,2007,166(1/2/3):10-14.

- [2] 许江,宋帮勇,杨利斌,等. 多产丁二烯的裂解原料及工艺条件优选研究[J]. 现代化工,2012,32(11):91-95.
- [3] Corson B B, Jones H E, Welling C E, *et al.* Butadiene from ethyl alcohol. catalysis in the one-and two-stop processes [J]. Ind Eng Chem, 1950, 42(2):359-373.
- [4] 高美香,刘宗章,姜锡铭,等. 由乙醇合成 1,3-丁二烯的新型催化剂[J]. 石油化工,2015,44(10):1157-1161.
- [5] Tsuchida T, Sakuma S, Takeguchi T, *et al.* Direct synthesis of *n*-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(25):8634-8642.
- [6] Tsuchida T, Kubo J, Yoshioka T, *et al.* Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst [J]. Journal of Catalysis, 2008, 259(2):183-189.
- [7] Angelici C, Weckhuysen B M, Bruijninx P C A. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals [J]. Chem Sus Chem, 2013, 6(9):1595-1614.
- [8] Angelici C, Velthoen M E Z, Weckhuysen B M. *et al.* Effect of preparation method and CuO promotion in the conversion of ethanol into 1,3-butadiene over SiO₂-MgO catalysts [J]. Chem Sus Chem, 2014, 7(9):2505-2515.
- [9] Angelici C, Velthoen M E Z, Weckhuysen B M, *et al.* Influence of acid-base properties on the Lebedev ethanol-to-butadiene process catalyzed by SiO₂-MgO materials [J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(5):2869-2879.
- [10] Brambilla R, Radtke C, Dos Santos J H Z, *et al.* Silica-magnesia mixed oxides prepared by a modified Stöber route: Structural and textural aspects [J]. Powder Technology, 2010, 198(3):337-346.
- [11] Ciesielczyk F, Przybysz M, Zdzarta J, *et al.* The sol-gel approach as a method of synthesis of *x*MgO·*y*SiO₂ powder with defined physicochemical properties including crystalline structure [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2014, 71(3):501-513.
- [12] Makshina E V, Janssens W, Sels B F, *et al.* Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene [J]. Catalysis Today, 2012, 198(1):338-344.
- [13] Makshina E V, Dusselier M, Janssens W, *et al.* Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(22):7917-7953.
- [14] Kvisle S, Aguero A, Sneed R P A. Transformation of ethanol into 1,3-butadiene over magnesium oxide/silica catalysts [J]. Applied Catalysis, 1988, 43(1):117-131.
- [15] Niyama H, Morii S, Echigoya E. Butadiene formation from ethanol over silica-magnesia catalysts [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1972, 45(3):655-659.
- [16] Quattlebaum W M, Toussaint W J, Dunn J T. Deoxygenation of certain aldehydes and ketones; Preparation of butadiene and styrene [J]. J Am Chem Soc, 1947, 69(3):593-599.
- [17] Jones M D, Keir C G, Iulio C D, *et al.* Investigations into the conversion of ethanol into 1,3-butadiene [J]. Catalysis Science & Technology, 2011, 1(2):267-272. ■