

文章编号: 2095-0411 (2011) 03-0017-06

SBA-15 为载体制备的铜基催化剂催化 甲醇脱氢制甲酸甲酯^{*}

吴 实, 李 工, 周书喜, 佟惠娟

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 以 SBA-15 为载体, 分别用离子交换法和浸渍法制备铜基催化剂, 考察不同制备方法、催化剂组成和反应条件等对催化剂在甲醇脱氢制甲酸甲酯反应中催化性能的影响, 用 TG、XRD、TPR 等方法对制备的催化剂进行表征。结果表明, 离子交换法制备的催化剂其活性高于浸渍法制备的催化剂。催化剂用量为 0.3 g 时, 铜氨配合物溶液制备的 Cu(am)-SBA-15 催化剂, 在最佳反应温度为 250℃、进料量 40 mL·h⁻¹ 时, 甲醇转化率和甲酸甲酯选择性分别为 18.81% 和 87.41%; 浸渍法制备的 Cu-ZnO-SBA-15 在最佳反应温度为 270℃、进料量为 14 mL·h⁻¹ 时, 转化率和产物选择性分别为 13.41% 和 84.51%。实验还表明 Cu 和 Cu²⁺ 对甲醇脱氢制甲酸甲酯反应均有催化活性, 且前者明显高于后者。

关键词: 铜基催化剂; SBA-15; 制备方法; 甲醇; 甲酸甲酯

中图分类号: TQ 225.24

文献标识码: A

Dehydrogenation of Methanol to Methyl Formate over SBA-15 Supported Copper-Based Catalysts

WU Shi, LI Gong, ZHOU Shu-xi, TONG Hui-juan

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Using SBA-15 as the support, copper-based catalysts were prepared by ion exchange and impregnation methods respectively. Different preparation methods, catalysts composition and reaction conditions were studied for the influence of catalytic performance and the catalysts were characterized by TPR, XRD and TPR. The results showed that the activity of catalyst prepared by ion exchange was higher than the activity of catalyst prepared by impregnations. When the amount of catalyst was 0.3 g, the reaction temperature was 250℃, and the flow rate of methanol was 40 mL·h⁻¹, the conversion of methanol and the selectivity of methyl formate was 18.81% and 87.41% respectively, using the Cu(am)-SBA-15 catalyst prepared by ion exchange. When the reaction temperature was 270℃, flow rate of methanol was 14 mL·h⁻¹, the conversion of methanol and the selectivity of methyl formate were 13.41% and 84.51% respectively, using the Cu-ZnO-SBA-15 catalyst prepared by impregnation. The results also revealed that Cu(0) and Cu²⁺ all had catalytic activity, but the catalytic activity of Cu(0) was obviously higher than that of Cu²⁺.

key words: copper-based catalysts; SBA-15; method of preparation; methanol; methyl formate

* 收稿日期: 2011-05-10

基金项目: 江苏省高校自然科学基金项目资助 (08KJD150013)

作者简介: 吴实 (1984-), 男, 安徽安庆人, 硕士生; 通讯联系人: 李工。

甲酸甲酯是一种重要的 C_1 化学产品,是有机合成的一个重要中间体,能衍生出许多化合物,而这些衍生物覆盖了已知的大多数 C_1 化学产品^[1]。合成甲酸甲酯有多种方法,其中利用甲醇脱氢制甲酸甲酯的生产工艺,其优势是原料丰富、单一、副产的氢气可回收利用等,在未来石油短缺,煤、天然气相对丰富的情况下,开发利用甲醇生产化工产品具有重要的意义。根据国内外文献[2-6]报道,甲醇脱氢制甲酸甲酯的催化剂大多采用铜基催化剂,制备方法一般采用离子交换法和浸渍法,通常使用 SiO_2 和 Al_2O_3 等为载体。对于活性组分,有文献认为活性组分是 $Cu(0)$ ^[7],也有文献认为 $Cu(0)$ 、 $Cu(I)$ 、 $Cu(II)$ 都是活性组分^[8],这取决于催化剂的制备方法和反应温度。目前,有关 SBA-15 分子筛为载体制备的铜基催化剂用于催化甲醇脱氢合成甲酸甲酯的反应,文献报道的较少。本文以具有规则介孔孔道和高比表面积 of SBA-15 分子筛为载体,利用离子交换法和浸渍法制备铜基催化剂,其中离子交换法中分别采用氨、1,2-丙二胺和乙二胺作为铜离子的配体,考察不同方法制备的铜基催化剂对甲醇脱氢生成甲酸甲酯的影响,并探讨铜的价态对催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 主要化学试剂

SBA-15 载体自制;甲醇(AR 级)为上海振兴化工一厂生产;硝酸铜、硝酸锌、氨水、1,2-丙二胺和乙二胺,均为 AR 级,为国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

用质量分数为 25% 的氨水和 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 配制 $0.1 mol \cdot L^{-1}$ 的铜氨配合物溶液,铜与氨的物质的量比为 0.125。称取一定量的 SBA-15 作为载体,加入过量的铜氨溶液进行离子交换处理,搅拌后放置 24h,抽滤后,在 $50^\circ C$ 下烘干,制备的催化剂标记为 $Cu(am)-SBA-15$ 。用 1,2-丙二胺和 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 配制 $0.2 mol \cdot L^{-1}$ 铜 1,2-丙二胺配合物溶液,铜与 1,2-丙二胺的物质的量比为 5,用该溶液与一定量的 SBA-15 在 $40^\circ C$ 下交换 24h,抽滤后,在 $50^\circ C$ 下烘干,所得样品标记为 $Cu(ipn)-SBA-15$ 。用乙二胺

和 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 配制 $0.2 mol \cdot L^{-1}$ 的铜乙二胺配合物溶液,铜与乙二胺的物质的量比为 2,用该溶液与一定量的 SBA-15 在 $40^\circ C$ 下交换 24h,之后处理方法与前一个样品相同,标记为 $Cu(en)-SBA-15$ 。等离子发射光谱测定表明, $Cu(am)-SBA-15$ 、 $Cu(ipn)-SBA-15$ 和 $Cu(en)-SBA-15$ 中铜的质量分数分别为 5.78%、2.98% 和 0.88%。

配制一定量的硝酸铜溶液,向其加入与浸渍液等体积的 SBA-15,在室温下浸渍 24h,在 $100^\circ C$ 下干燥 6h, $550^\circ C$ 下焙烧 2h,然后在 $300^\circ C$ 下通氢气还原 2h,催化剂标记为 $Cu-SBA-15$,其中,铜的质量分数为 10%—25%。配制一定配比的硝酸铜和硝酸锌的混合溶液,用同样方法制备 $Cu-ZnO-SBA-15$ 催化剂,其中,铜的质量分数为 14%,锌的质量分数为 3.7%—15.0%。

1.3 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)分析采用日本理学 D/max 2500 PC 型 X 射线衍射仪进行表征,测试条件为:管压 40kV,管流 40mA,Cu 靶。比表面及孔结构用 Micromeritics 公司的 ASAP 2010C 型氮气吸附-脱附分析仪测定,以氮气为吸附质,在液氮温度(77K)下测定。热重分析(TGA)用美国 TA 公司 SDT Q600 型 TG-DSC 测定,高纯氮气氮,升温速率为 $10^\circ C \cdot min^{-1}$ 。在自建的装置上进行 H_2-TPR 表征,样品用量 30mg,以 10% H_2 和 90% N_2 混合气为还原气,气体流量 $30 mL \cdot min^{-1}$,升温速率 $10^\circ C \cdot min^{-1}$,尾气经 5A 分子筛干燥后进入 TCD 检测器。

1.4 催化反应

反应是在连续流动式常压微型反应器上进行,反应器为内径 8cm 的不锈钢管,催化剂用量 0.3g,反应前在一定温度下通入氢气或氮气活化处理 2h,然后调至反应温度,用微量泵将无水甲醇送入反应器,流出物经冰盐水回流冷凝,气体放空,用冰浴条件下的试管收集液体进行气相色谱分析。色谱的分析条件为:氢气为载气,热导检测,电流 120mA,柱温 $50^\circ C$,色谱柱填料为聚乙二醇 400/白色担体,柱长 2m。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析

对制备的样品在氮气流中 300℃ 处理 3h, 在没有用氢气还原之前进行 XRD 测定, 结果如图 1 所示。5 种催化剂在 2θ 为 20—25° 处均出现一个较宽的衍射峰, 为载体 SBA-15 孔壁的无定型特征峰。催化剂 a、b 和 c 上均没有出现其他衍射峰, 而 d 和 e 在 35—40° 之间均出现 CuO 的衍射峰。XRD 结果说明, 离子交换法制备的催化剂, 铜是高度分散的, 而浸渍法制备的催化剂分散度较差, 但催化剂 e 因为加入了助剂 ZnO, 从而对 CuO 起到了一定的隔离作用, 即分散了活性组分 Cu, 所以衍射峰的强度相对减弱。

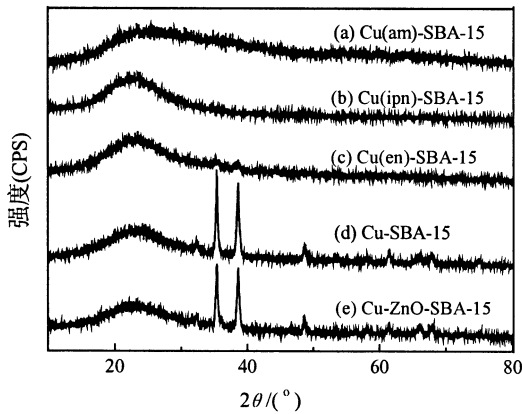


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the catalysts

2.1.2 热重分析

对离子交换法制备的 3 种催化剂样品在氮气的氛围中进行热重分析, 其结果如图 2 所示。图 2a 为 Cu (am) — SBA — 15 的 TG — DTG 曲线, DTG 曲线上有 3 个峰, 第 1 个峰在 69℃, 为样品的脱水峰; 第 2 和第 3 个峰分别在 225℃ 和 275℃, 对应于 Cu (am) — SBA — 15 表面上铜氨配合物的分解, 由图 2a 可知温度大于 300℃ 时, 铜氨配合物完全分解。图 2b 和图 2c 分别为 Cu (ipn) — SBA — 15 和 Cu (en) — SBA — 15 的 TG — DTG 曲线, 由图 2b 和 2c 可知, 铜 1, 2 — 丙二胺配合物的分解温度为 270℃, 铜乙二胺配合物的分解温度为 260℃。显然, 3 种离子交换法制备的催化剂样品中, SBA-15 表面上的铜氨配合物稳定性最高, 铜 1, 2 — 丙二胺配合物次之, 铜乙二胺配合物最不稳定。

2.1.3 TPR 结果

催化剂样品的程序升温还原结果见图 3, 由于

SBA-15 的表面含有大量的羟基, 有一 SiOH、

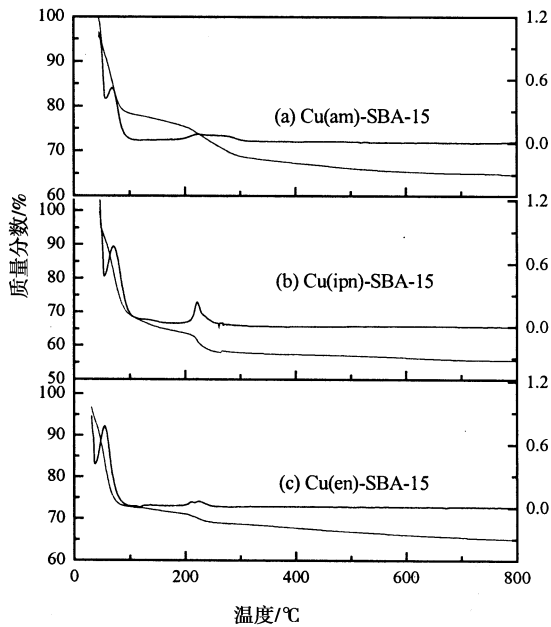


图 2 样品的 TG-DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG profile of samples

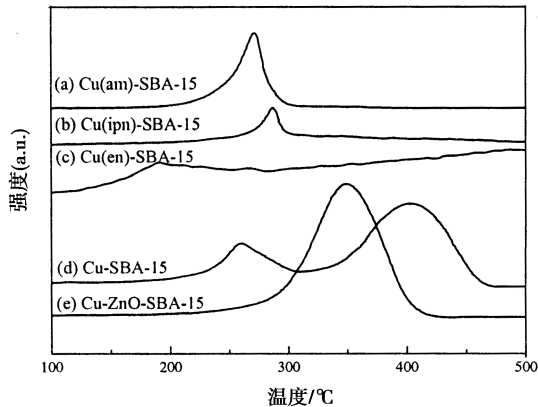


图 3 样品的 TPR 曲线

Fig. 3 TPR profile of samples

—Si (OH)₂ 和 —Si (OH)₃^[9,10] 3 种类型, 与二价铜的配合物离子交换时, 一个二价铜的配合物能与两个氢离子发生交换。由于配合物结构和配合物溶液酸碱度的不同、SBA-15 表面上 3 种羟基数量与分布的不同, 在与二价铜配合物交换时, 存在不同的交换位及交换量。Cu (am) — SBA — 15 在 270℃ 有一个还原峰; Cu (ipn) — SBA — 15 的还原峰在 290℃; 而 Cu (en) — SBA — 15 在 190℃ 有很小的还原峰。还原峰面积的大小说明不同的二价铜配合物与 SBA-15 表面羟基上的氢离子交换程度不同, 对于饱和配位的铜氨配合物溶液, 碱性较强, 交换下来的 H⁺ 易被中和, 从而促进交换的进行。而铜 1, 2 — 丙二胺配合物和铜乙二胺配合物

溶液为不饱和配位, 溶液的碱性较弱, 离子交换度较低。

浸渍法制备的 Cu-SBA-15 在 260℃ 和 400℃ 有 2 个还原峰, 低温的还原峰较小, 高温的还原峰较大, 表明有两种状态的 CuO 分别被还原为零价铜^[11]。对于 Cu-ZnO-SBA-15 由图 3 可看出, 助剂 ZnO 的加入, 只在 348℃ 出现一个还原峰, 这说明助剂 ZnO 与 CuO 之间发生了协同作用, 形成了一种状态的 CuO。

2.1.4 氮吸附脱附和孔径分布

制备的比表面积、催化剂样品的氮吸附-脱附曲线及孔径分布曲线见表 1、图 4 和图 5, 由图 4、图 5 可知离子交换法和浸渍法制备的催化剂样品的氮吸附脱附及孔径分布曲线与 SBA-15 的相差不大, 也呈典型的 IV 型等温线。表 1 说明用离子交换法和浸渍法制备的催化剂与载体 SBA-15 相比, 其 BET 表面积略为减少, 平均孔径略为增大。但浸渍法制备的催化剂其孔体积下降较明显, 主要是负载的 Cu 和 ZnO 堵塞部分孔道造成的。

表 1 催化剂的类型和性质

Table 1 Types and characteristics of the catalysts		
催化剂类型	比表面/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
SBA-15	617	4.0-7.0
Cu(am)-SBA-15	601	5.0-7.5
Cu(ipn)-SBA-15	580	5.5-7.5
Cu(en)-SBA-15	550	5.5-7.5
Cu-SBA-15	544	5.0-8.0
Cu-ZnO-SBA-15	531	5.5-7.8

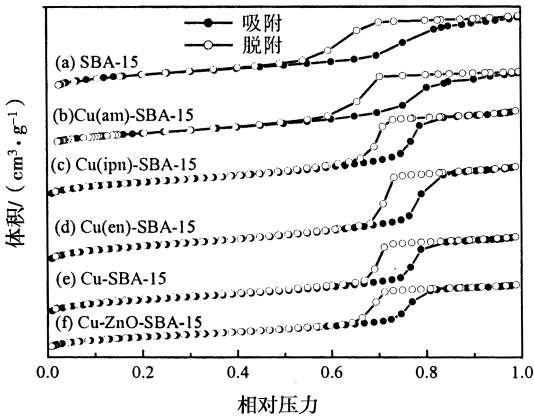


图 4 样品的氮吸附脱附图

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of samples

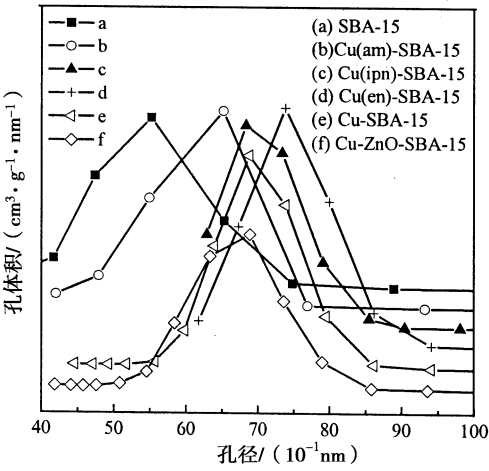


图 5 样品的孔分布

Fig. 5 Pore size distribution curves of samples

2.2 甲醇生成甲酸甲酯的反应性能

2.2.1 对催化剂活性的影响

分别选择氨水、1, 2-丙二胺和乙二胺为铜的配体, 与 SBA-15 离子交换制备铜基催化剂, 实验表明, 铜与氨的物质的量比等于或大于 0.25, 即不饱和和配位时, 会产生沉淀, 不能配制成溶液; 铜与氨物质的量比分别为 0.167 或 0.125 时, 铜与氨形成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 配合物, 为饱和配位。催化活性考察显示, 用饱和配位的铜氨配合物溶液制备的催化剂, 其催化活性较高, 且与氨过量多少关系不大。而配体为 1, 2-丙二胺或乙二胺时, 分别配制不同物质的量比的配合物溶液与 SBA-15 离子交换制备催化剂, 反应前在 300℃ 通氢气活化 2h 后进行反应, 结果见表 2, 铜与 1, 2-丙二胺的物质的量比为 5 和铜与乙二胺的物质的量比为 2 时, 甲醇转化率和甲酸甲酯选择性较高, 此时铜与配体为不饱和配位, 而饱和配位时, 催化活性很差, 与铜氨配合物完全不同, 这和文献 [12] 用活性碳纤维为载体时的结果相似。实验表明, 二价铜的配体不同, 对制备催化剂的活性影响很大, 当铜与氨的物质的量比小于 0.17、铜与 1, 2-丙二胺的物质的量比等于 5、铜与乙二胺的物质的量比等于 2 时, 其配合物溶液与 SBA-15 离子交换制备的铜基催化剂活性最高。按铜与配体最佳配比制备 Cu(am)-SBA-15、Cu(ipn)-SBA-15 和 Cu(en)-SBA-15 催化剂, 在不同温度和最佳流量条件下考察催化剂的活性, 其结果见表 3, 可以看出 3 种催化剂的最佳反应温度均为 250℃, 其中 Cu(am)-SBA-15 和 Cu(ipn)-SBA-15 的

催化活性很高, 而 Cu(en)-SBA-15 的催化活性较差, 表明以 SBA-15 为载体, 离子交换法制备铜基催化剂时, 选择氨或 1, 2-丙二胺为二价铜的配体可获得较高的催化活性。

表 2 铜与配体的物质的量比对催化活性的影响

Table 2 Effect of Cu/ligand mole ratio on catalytic activity

催化剂	n (铜) :	甲醇转化 率/%	甲酸甲酯 选择性/%
	n (配体)		
Cu(ipn)-SBA-15	10.0	6.72	38.16
	5.0	16.33	60.05
	1.0	7.74	31.81
	0.5	微量	微量
Cu(en)-SBA-15	5.0	10.38	41.01
	2.0	14.71	55.81
	1.0	9.01	39.86
	0.5	微量	微量

表 3 反应温度对催化活性的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on catalytic activity

催化剂	温度/℃	流量/ mL · h ⁻¹	甲醇转 化率/%	甲酸甲酯 选择性/%
Cu(am)-SBA-15	230	30	19.92	50.34
	250	40	18.81	87.41
	270	50	19.22	63.40
	300	60	21.28	50.40
Cu(ipn)-SBA-15	230	20	12.15	65.45
	250	30	13.71	91.68
	270	40	17.06	78.90
	300	60	24.33	52.00
Cu(en)-SBA-15	230	6	14.98	43.45
	250	12	9.22	65.23
	270	16	13.34	54.71
	300	20	16.71	49.61

2.2.2 浸渍法制备的催化剂对催化活性的影响

用浸渍法制备 Cu 与 SBA-15 不同质量比的

表 4 不同组成对催化剂活性的影响

Table 4 Catalytic performances of catalysts with different composition

催化剂组成比例	m (Cu) : m (SBA-15)				m (Cu) : m (ZnO) : m (SBA-15)			
	0.111	0.176	0.205	0.333	4 : 1 : 21.67	3 : 1 : 16.00	2 : 1 : 10.33	1 : 1 : 4.67
温度/℃	250	270	270	300	270	270	270	270
流量/(mL · h ⁻¹)	12	24	28	10	10	16	14	12
甲醇转化率/%	10.01	22.25	20.13	12.41	15.12	11.61	13.41	9.10
甲酸甲酯选择性/%	62.12	58.52	53.32	63.54	68.96	73.48	84.51	76.13

较(见表 5)。反应前催化剂的颜色呈绿色, 在氮气活化条件下, 反应后的颜色基本没有变化, 而在氢气活化条件下, 反应后催化剂的颜色呈棕褐色。由样品的热分析和 TPR 结果可知, 在 180℃ 的活化或反应化条件下, 二价铜的配合物不会分解, 且二价铜也不会被氢气还原为零价铜; 而在 300℃ 的活化或反应化条件下, 二价铜的配合物能分解, 且二价铜能被氢气还原为零价铜。由表 4 可知在 180℃ 通入氢气活化后进行反应的催化活性与通入

Cu-SBA-15 催化剂, 在 210-300℃ 下考察催化剂的活性, 催化剂在不同温度和相应最佳进料量条件下的反应结果见表 4, 可知 Cu 与 SBA-15 质量比为 0.176 时, Cu-SBA-15 催化剂在反应温度为 270℃, 进料量为 24mL · h⁻¹ 时, 催化活性最高, 甲醇的转化率和甲酸甲酯的选择性分别为 22.25% 和 58.52%。虽然 Cu-SBA-15 的转化率较高, 但选择性却低于离子交换法制备的催化剂, 为了提高其选择性, 加入不同量的助催化剂 ZnO, 其中 Cu 与 SBA-15 的质量比保持为 0.176, 反应温度为 270℃, 在最佳进料量时的反应结果见表 4, 可以看出加入 ZnO 后, 转化率下降, 而选择性显著提高。当 m (Cu) : m (ZnO) : m (SBA-15) = 2 : 1 : 10.33 时, Cu-ZnO-SBA-15 对甲醇的转化率和甲酸甲酯的选择性最佳, 分别为 13.41% 和 84.51%。表明助剂 ZnO 不仅可以对主催化剂 Cu 起到了一定的隔离作用, 分散活性组分, 防止其发生集聚, 改善 Cu 的稳定性^[13], 也影响催化反应机理, 降低了副反应的发生, 但对主反应也有一定的抑制作用。

2.2.3 Cu 的不同价态对催化活性的影响

为了考察不同价态铜的催化活性, 对于离子交换法和浸渍法制备的 Cu(am)-SBA-15、Cu(ipn)-SBA-15 和 Cu(en)-SBA-15 和 Cu-ZnO-SBA-15, 分别在 180℃ 和 300℃ 通入氮气活化后并在 180℃ 和 300℃ 通入甲醇进行反应, 并与在相同温度下通入氢气活化后进行反应的结果比

氮气的催化活性差别不大, 前者略高于后者, 证明 Cu^[2+] 具有催化活性, 文献 [8] 也证实一定条件下, Cu²⁺ 具有催化活性。在 300℃ 通入氢气活化后进行反应的催化活性与通入氮气的催化活性差别较大, 前者明显高于后者, 其原因是 300℃ 通入氢气活化, 能使二价铜完全还原为零价铜, 零价铜具有较高的催化活性; 而通入氮气活化, 仅能使二价铜的配合物分解, 不能把二价铜还原, 但在甲醇脱氢反应中可由副产物 H₂ 和 CO 把二价铜还原为零

价铜，可能由于还原不完全等原因，其催化活性低于通氢气活化后的催化剂。实验结果证明，在甲醇脱氢制甲酸甲酯反应中，Cu 和 Cu²⁺ 均有催化活性，但 Cu 的催化活性明显高于 Cu²⁺ 的催化活性。

表 5 不同活化条件对催化活性的影响

Table 5 Different activation conditions on the influence of catalytic activity

催化剂	温度/℃	活化条件	甲醇转化率/%	甲酸甲酯选择性/%
Cu (am) —SBA—15	300	H ₂	23.12	50.40
		N ₂	21.28	49.16
	180	H ₂	9.51	40.88
		N ₂	8.95	39.91
Cu (ipn) —SBA—15	300	H ₂	24.33	52.00
		N ₂	17.31	57.53
	180	H ₂	6.64	43.21
		N ₂	5.91	40.71
Cu (ipn) —SBA—15	300	H ₂	24.33	52.00
		N ₂	17.31	57.53
	180	H ₂	6.64	43.21
		N ₂	5.91	40.71
Cu (en) —SBA—15	300	H ₂	18.71	46.61
		N ₂	16.14	43.81
	180	H ₂	4.23	21.21
		N ₂	3.87	19.21
Cu—ZnO—SBA—15	300	H ₂	20.56	56.72
		N ₂	13.43	39.56
	180	H ₂	5.52	32.78
		N ₂	4.44	30.21

3 结 论

(1) XRD 结果显示离子交换法制备的催化剂中铜是高度分散的；氮吸附脱附及孔径分布曲线表明，与载体 SBA—15 相比，离子交换法和浸渍法制备的催化剂其比表面积略有降低，孔径略有增大，浸渍法制备的催化剂其孔体积明显降低；热重结果表明，Cu (am) —SBA—15、Cu (ipn) —SBA—15 和 Cu (en) —SBA—15 表面上铜配合物的分解温度分别为 300℃、270℃ 和 260℃；TPR 结果表明离子交换法和浸渍法制备的样品分别在 220—300℃ 和 230—450℃，二价铜可被还原为零价铜。

(2) SBA—15 为载体，离子交换法制备的催化剂中，Cu (am) —SBA—15 的催化活性最高，在最佳反应温度为 250℃、催化剂 0.3g 和进料量为 40mL·h⁻¹ 的条件下，甲醇的转化率和甲酸甲酯的选择性分别为 18.81% 和 87.41%。对于浸渍法制备的铜基催化剂，ZnO 的加入能抑制副反应，

明显提高催化剂的选择性，当 $m\text{ (Cu)} : m\text{ (ZnO)} : m\text{ (SBA-15)} = 2 : 1 : 10.33$ 时，Cu—ZnO—SBA—15 催化活性和选择性最高，在最佳反应温度为 270℃、催化剂 0.3g 和进料量为 14mL·h⁻¹ 时，甲醇的转化率和甲酸甲酯的选择性分别为 13.41% 和 84.51%。Cu (am) —SBA—15 与 Cu—ZnO—SBA—15 相比，前者的催化活性和效率明显高于后者。

(4) 对于离子交换法和浸渍法制备的催化剂，Cu 和 Cu²⁺ 对甲醇脱氢制甲酸甲酯反应均有催化活性，且前者明显高于后者。

参考文献：

[1] 银董红, 李文怀, 钟炳, 等. 甲醇脱氢制甲酸甲酯催化研究进展 [J]. 石油化工, 2000, 29 (5): 373—377.

[2] Jae S Lee, Kim J C, Kim Y G. Methyl formate as a new building block in C₁ chemistry [J]. Appl Catal, 1990, 12 (8): 1—30.

[3] 周寿祖. 甲酸甲酯的生产技术和应用前景 [J]. 化工科技市场, 2003, 26 (2): 13—14.

[4] 张荣, 孙予罕, 彭少逸. Cu/SiO₂ 表面性质对甲醇脱氢反应性能的影响 [J]. 物理化学学报, 1999, 15 (7): 652—656.

[5] 孙晓宇, 谢关根, 张红升, 等. 以 Cu—ZnO/SiO₂ 作催化剂在甲醇脱氢制甲酸甲酯反应中 ZnO 的助催化作用 [J]. 复旦学报 (自然科学版), 1995, 34 (2): 214—222.

[6] 刘昭铁, 陆大勋, 郭志英. 在涂层 TiO₂ 改性铜催化剂上甲醇脱氢制甲酸甲酯 [J]. 催化学报, 1994, 15 (1): 8—12.

[7] 汪海滨, 吴静, 耿彩军, 等. CuO/SiO₂ 甲醇脱氢制甲酸甲酯催化剂的研究 [J]. 天然气化工, 2006 (3): 9—13.

[8] Minyukova T P, Khasin A V, Shtertser N V, et al. Dehydrogenation of methanol over copper—containing catalysts [J]. Appl Catal A, 2002, 237 (12): 171—180.

[9] 石磊, 邹雁, 庄继华, 等. 介孔分子筛 SBA—15 中表面羟基及模板剂去除的¹H 核磁共振的研究 [J]. 复旦学报 (自然科学版), 2002, 41 (3): 313—316.

[10] 申晓毅, 翟玉春. 二氧化硅脱羟基的动力学研究 [J]. 分子科学学报, 2008, 24 (1): 32—36.

[11] 杨树武, 周卓华. Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ 催化剂上乙醇脱氢合成乙酸乙酯 (II): 催化剂的表征 [J]. 催化学报, 1996, 16 (1): 10—15.

[12] Fei-lung Wang, Chun-ming Lu. Effect of coordinated ligands on catalytic properties of activated—carbon fibers—supported copper (II) complexes for the dehydrocoupling of methanol to methyl formate [J]. Catal Commun, 2006, 7 (9): 709—712.

[13] 徐华龙, 沈伟, 甄胜艳, 等. 甲醇脱氢催化剂的研究 [J]. 石油化工, 1995, 24 (9): 610—615.