

文章编号: 1004-4353(2013)03-0206-05

基于铜基催化剂的 乙酸乙酯合成反应的研究进展

王丽霞

(延边大学理学院 化学系, 吉林 延吉 133002)

摘要: 乙酸乙酯是一种重要的精细化工产品,广泛用作溶剂和化工原料.近年来,利用乙醇催化脱氢合成乙酸乙酯的方法,因工艺简单和环境友好等特点受到广泛的关注.本文介绍了铜基催化剂上乙醇催化脱氢合成乙酸乙酯反应的研究进展,并总结了文献中有关乙酸乙酯的形成机理.在诸多文献中,虽然对于乙酸乙酯的形成过程还存在争议,但对于多组分铜基催化剂而言,普遍认为:金属铜提供脱氢活性中心,其他金属氧化物提供酸碱活性中心,这几种活性中心协同作用共同完成对该反应的催化过程.

关键词: 乙醇; 乙酸乙酯; 铜基催化剂

中图分类号: O643

文献标识码: A

Research progress on copper-based catalyst for the synthesis of ethyl acetate

WANG Lixia

(*Department of Chemistry, College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China*)

Abstract: Ethyl acetate is an important fine chemical product, extensive application in solvents and chemical raw material. This method is simple and environmentally friendly, so there has been a growing interesting recently in synthesis of ethyl acetate by catalytic dehydrogenation of ethanol. The development of copper-based catalysts for the reaction of direct transformation of ethanol to ethyl acetate is introduced in this article, as well as the mechanism of this reaction. Although there are still some questions and disputes on the formation of ethyl acetate in the literatures, it is widely believed that metal copper can provide dehydrogenation active sites and other metal oxides can provide acid-base active sites for multi-component copper-based catalysts, the co-existence of these species plays a synergic interaction for converting ethanol to ethyl acetate.

Key words: ethanol; ethyl acetate; copper-based catalyst

乙酸乙酯是一种重要的化工原料和良好的有机溶剂,是应用最广泛的脂肪酸酯之一^[1-2].目前,工业上生产乙酸乙酯的方法主要有 4 种:乙醇和乙酸酯化法、乙醛自缩合法、乙烯和乙酸加成法以及乙醇催化脱氢法,其中前 3 种方法都存在一些问题,如乙酸的腐蚀性以及乙醛的毒性^[3]等.乙醇催化脱氢法是由两分子的乙醇在催化剂的作用下

直接反应合成乙酸乙酯的方法,因其具有过程简单、无腐蚀性和较低毒性等特点,被认为是一种生产乙酸乙酯的理想方法^[4].催化剂是乙醇催化脱氢法工业化进程的关键技术,目前用于工业试验或生产的催化剂只有铜基催化剂,如:Cu-Cr-O 和 Cu-Zn-Al-O 催化剂体系.本文详细介绍了铜基催化剂上乙醇催化脱氢合成乙酸乙酯反应的研究进

收稿日期: 2013-05-12

作者简介: 王丽霞(1983—),女,讲师,研究方向为催化化学.

展以及有关反应机理的讨论, 旨为阐明催化剂的作用机理以及为改进催化剂的性能提供启示。

1 Cu-Zn-Al-O 催化剂

Elliott 等^[5]最早报道了铜基催化剂催化醇类直接合成酯类。他们研究了 N_2 或 CO 分别存在时, 在温度为 $285\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力为 $0.1\sim 6.5\text{ MPa}$ 的反应条件下, $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 催化剂上伯醇催化脱氢的反应结果, 发现乙醇、正丙醇、正丁醇可转化为相应的碳数为 $2n$ 的酯和碳数为 $2n$ 及 $2n-1$ 的副产物酮。其中, 在 N_2 条件下, 酯是主要产物, 而在压力为 6.5 MPa 的 CO 条件下, $2n$ 个碳原子的酮为主要产物。Elliott 等认为这种选择性的变化是由于 CO 除去了催化剂表面的晶格氧, 使催化剂表面上形成了氧空位, 即由于改变了催化剂表面结构而造成的。

麦景红等^[6]也考察了 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 催化剂对乙醇催化脱氢合成乙酸乙酯反应的催化性能。在温度为 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力为 1.0 MPa 、液体空速为 1.0 h^{-1} 的反应条件下, 乙醇的转化率为 $60\%\sim 65\%$, 乙酸乙酯的选择性为 $85\%\sim 90\%$ 。文中认为乙酸乙酯的形成机理为脱氢-缩合机理, 即:

a) $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$, 乙醇脱氢生成乙醛;

b) $2CH_3CHO \rightarrow CH_3COOCH_2CH_3$, 两分子的乙醛缩合生成乙酸乙酯, 乙醛缩合是反应的控速步骤。

周钢骨^[7-8]采用 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 为催化剂, 考察了反应条件对乙醇合成乙酸乙酯反应的影响。研究显示, 对于无水乙醇, 适宜的反应条件为: 温度 $240\sim 280\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 1.0 MPa 左右、液体空速 1 h^{-1} 左右。乙醇的转化率为 $50\%\sim 66\%$, 乙酸乙酯的选择性为 $79\%\sim 88\%$, 乙酸乙酯的单程收率为 $44\%\sim 54\%$ 。对于工业乙醇, 适宜的反应条件为: 温度 $270\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 $1.5\sim 2.0\text{ MPa}$ 、空速 1 h^{-1} 左右。乙醇的转化率为 $50\%\sim 61\%$, 乙酸乙酯的选择性为 $79\%\sim 90\%$, 乙酸乙酯的单程收率为 $45\%\sim 50\%$ 。肖永红^[9]也采用上述催化剂, 在反应温度为 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力为 1.05 MPa 的条件下合成了乙酸乙酯, 结果显示乙醇的转化率达到 82.4% , 乙酸乙酯的选择性为 89.6% 。

2 Cu-Zn-Al-Zr-O 催化剂

Inui 等^[10]采用 $Cu/ZnO/Al_2O_3/ZrO_2$ 作为催化剂, 在常压下由乙醇脱氢二聚直接合成了乙酸乙酯。他们研究认为: 乙醇脱氢的活性中心为金属 Cu ; 他们向 Cu 催化剂中添加 ZrO_2 、 ZnO 和 Al_2O_3 时发现: ①添加 ZrO_2 可以增加乙酸乙酯的产率, ZrO_2 对于有效合成乙酸乙酯是必不可少的。②由于 Al_2O_3 的加入使 CuO 的粒径减小, 即 Cu 的表面积增加, 从而增加了 Cu 的脱氢能力和乙酸乙酯的产率。然而, 如果催化剂中不含有 ZrO_2 和 ZnO , Al_2O_3 将引起二乙基醚和丁酮的形成。③ ZnO 的添加并未对纯 Cu 催化剂的催化活性有显著的影响。然而, 在与 ZrO_2 共存的情况下, ZnO 可以抑制 Cu 的脱氢能力, 减少副产物丁酮的产率。文献中还考察了 Cu 含量对催化性能的影响: Cu 含量 (mol) 在 $40\%\sim 80\%$ 时, 乙醇的转化率和乙酸乙酯的选择性都比较高, 其中含量为 70% 时为最大; 在温度为 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 、液体空速为 0.5 h^{-1} 的反应条件下, 乙醇的转化率为 66.4% , 乙酸乙酯的选择性为 83.8% 。文中还认为, 要达到较高的乙酸乙酯产率需要脱氢活性中心与酸碱中心达到一个最佳的比例。

Inui 等^[11]还在此催化剂体系下考察了压力对乙醇脱氢二聚直接合成乙酸乙酯反应的影响。在 $0.1\sim 1.0\text{ MPa}$ 范围内, 随着压力的提高, 副产物的生成受到抑制, 乙酸乙酯的选择性提高, 但乙醇的转化率下降。在温度为 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力为 1.0 MPa 的反应条件下, 乙酸乙酯的选择性达到 92.6% , 收率达到 $8\text{ mol}/(\text{h}\cdot\text{kg})$ 。文中同时还提出乙酸乙酯的形成机理以及压力对反应各步骤的影响:

a) 乙醇脱氢生成乙醛, 低压有利于该反应的进行: $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$;

b) 乙醛与乙醇反应生成半缩醛, 高压有利于该反应的进行: $CH_3CHO + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHOHOCH_2CH_3$;

c) 半缩醛进一步脱氢生成乙酸乙酯, 低压有利于该反应的进行: $CH_3CHOHOCH_2CH_3 \rightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + H_2$ 。

Inui 等^[12]还用碱金属碳酸盐溶液对该催化剂进行了处理。结果表明, 用 K_2CO_3 和 Na_2CO_3

处理后的催化剂对此反应表现出了较好的催化性能,且后处理(还原之后再行碳酸盐处理)比预处理(碳酸盐处理之后再行还原)效果好.后处理之后乙醇的转化率达到 66.0%,乙酸乙酯的选择性达到 85%.后处理抑制了丁酮和 2-丁醇的生成,且避免了二乙醚的生成,这是由于后处理中和了催化剂还原后形成的部分酸中心,降低了催化剂的脱水能力.文中认为:乙醇与乙醛偶合生成半缩醛的过程发生在混合金属氧化物表面,金属阳离子提供的 Lewis 酸中心起到了吸附和活化乙醛的作用,而氧负离子提供的 Lewis 碱中心的作用则是吸附和活化乙醇.

杨树武等^[13]也考察了 Cu/ZrO₂/ZnO/Al₂O₃ 催化剂对乙醇催化脱氢合成乙酸乙酯反应的催化性能.研究显示:以 95%乙醇为原料,在常压、温度为 265℃、空速为 1.5 h⁻¹ 的反应条件下,乙醇的转化率为 69.0%,乙酸乙酯的选择性为 70.2%.文中指出:在 Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ 催化剂上,乙醇脱氢为乙醛的主要活性中心为 Cu, ZnO 主要起提高催化剂热稳定性的作用;ZnO 的另一作用可能是与 Al₂O₃ 协同作用,提供 L 酸碱中心(ZnO 提供 O²⁻, Al₂O₃ 提供 Al³⁺),从而有利于乙酸乙酯的生成;ZrO₂ 具有典型的酸碱双功能,可同时提供酸碱中心(Zr⁴⁺ 为酸中心, O²⁻ 为碱中心),可使催化剂酸碱性质更好地匹配,从而更有利于生成乙酸乙酯.文献[14]中指出:ZrO₂ 的存在促进了催化剂的还原;水在此催化剂上存在着强化学吸附以及和乙醇、乙醛的竞争吸附,它的存在可能覆盖了催化剂上的部分成酯活性中心,从而降低了乙酸乙酯的选择性.

文献[15]通过 NH₃-TPD 和 CO₂-TPD 实验证实, Cu/ZrO₂/ZnO/Al₂O₃ 催化剂表面既存在强酸中心与弱酸中心,也存在强碱中心与弱碱中心.文中认为:还原后的 CuO 与 ZnO 共同形成了脱氢活性中心,其中金属 Cu 起主要的作用,而 ZnO 主要起提高催化剂热稳定性的作用;ZrO₂ 的加入提高了活性组分的分散度和催化剂的活性,同时也改善了催化剂的酸碱性,使其更适合酯催化反应.潘伟雄^[16]将 Ce 和 Y 的氧化物添加到了该催化剂中,文献显示:以 95%乙醇为原料,在反应温度为 255℃、重量空速为 2.5 h⁻¹、压力为

0.5 MPa 的条件下,乙酸乙酯的时空收率最高达到 1 kg/(h·L).

3 Cu-Zn-Al-Co-O 催化剂

潘伟雄^[17]采用 Cu/Co/Zn/Al 混合氧化物为催化剂,以 95%乙醇为原料,在反应温度为 300℃、空速为 1.5 h⁻¹、压力为 0.1 MPa 的条件下合成乙酸乙酯,转化率达到 79%,乙酸乙酯的选择性为 52%.文中认为乙醇在此催化剂上合成乙酸乙酯的机理为:

a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$, 乙醇脱氢为乙醛;

b) $2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 乙醛在水的参与下歧化为乙酸和乙醇;

c) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, 乙酸与乙醇酯化生成乙酸乙酯.

文献[17]还指出,脱氢反应的活性物种为 Cu 或 Cu/Co,酯化反应的活性中心来自 Zn/Al 中的强酸中心,而醛歧化的催化活性物种与 Al 元素有关,其原因可能是具有路易斯酸的 Al³⁺ 与碱性的 Cu、Co 或 Zn 组成的某种特定结构提高了催化剂的活性.

曾金龙等^[18]采用经浸渍法制备的添加钛的 Cu-Co-Zn/Al₂O₃ 作为催化剂,考察了不同钛含量的该催化剂对乙醇催化脱氢一步合成乙酸乙酯反应的催化性能.研究表明,钛的最佳负载量为 3%,在常压、温度为 300℃、空速为 2.0 h⁻¹ 的反应条件下,乙醇的转化率为 83.0%,乙酸乙酯的选择性为 57.4%.文中认为,钛的引入增加了表面活性组分的分散度,有效促进了 Cu²⁺ 的还原,并调节了催化剂的酸性.曾金龙等^[19]还将 La、Ce、Sm、Pr 稀土氧化物添加到 Cu-Co-Zn/Al₂O₃ 催化剂上,结果表明只有 La₂O₃ 起正的添加作用,这可能与稀土元素的价电子层结构有关.在相同的反应条件下,乙醇的转化率为 76.87%,乙酸乙酯的选择性为 49.45%.

4 Cu-Zn-Al-Ni-O 催化剂

郑荣辉等^[20]采用浸渍法制备的 Cu-ZnO-NiO/Al₂O₃ 为催化剂,以 95%乙醇为原料,在常

压、反应温度为 300 ℃、空速为 2.0 h⁻¹ 的反应条件下合成乙酸乙酯, 转化率达到 85.5%, 乙酸乙酯的选择性为 61.3%, 乙酸乙酯的收率为 52.4%。

5 Cu-Cr-O 催化剂

Colley 等^[21]报道了 Cu/Cr₂O₃ 催化剂对乙醇催化脱氢合成乙酸乙酯反应的催化性能。研究显示, 在温度为 220 ℃、压力为 1.5 MPa 的反应条件下, 乙酸乙酯的选择性大于 95%, 但文献中并未报道该催化剂上乙醇的转化率。文献认为乙醇在 Cu/Cr₂O₃ 催化剂上合成乙酸乙酯的机理是:

a) 乙醇在 Cu 中心上脱氢形成吸附态的乙氧基物种: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{Cu} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{吸附态}) + \text{H}(\text{吸附态})$ 。

b) 吸附态的乙氧基物种进一步脱氢形成吸附态的乙酰基物种: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{吸附态}) + \text{Cu} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}(\text{吸附态}) + \text{H}(\text{吸附态})$; $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{吸附态}) + \text{Cu} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}(\text{吸附态}) + \text{H}(\text{吸附态})$ 。

c) 吸附态的乙氧基与乙酰基物种在 Cu 中心上反应生成吸附态的乙酸乙酯: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{吸附态}) + \text{CH}_3\text{CO}(\text{吸附态}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_3(\text{吸附态})$ 。

d) 吸附态的乙酸乙酯从 Cu 中心溢流到 Cr₂O₃ 的 B 酸中心, 然后从 Cr₂O₃ 的 B 酸中心上脱附; 认为乙酸乙酯的脱附是反应的控速步骤: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_3(\text{吸附态}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_3(\text{气态})$ 。

智凯敏等^[22]应用 Monte Carlo 模拟方法研究了 CH₃CO、CH₃CH₂OH、CH₃CH₂COOCH₃、CH₃CHO、CH₃CH₂O、H₂ 和 H 物种在铜催化剂上的吸附量。结果表明, 同一温度下乙酸乙酯的吸附量最大, 而氢气和氢的吸附量较小, 这说明乙酸乙酯的脱附过程可能是整个反应的控速步骤, 这与文献[21]中提到的观点一致。Zhang 等^[23]研究了采用共沉淀法制备的 Cu-Cr-O 催化剂的结构与催化反应性能之间的关系。表征结果表明: 还原后的 Cu-Cr-O 催化剂由 Cu⁰、Cr₂O₃ 和 CuCr₂O₄ 组成; 乙醇脱氢生成乙醛的反应发生在 Cu⁰ 物种上, 但 Cu⁰ 物种并未对乙酸乙酯的选择性产生显著的影响; Cr₂O₃ 上的 Lewis 酸中心对乙酸乙酯的生成起到关键作用。

6 Cu-Zr-O 催化剂

文献[24]对 Cu/ZrO₂ 催化剂上乙醇催化脱氢合成乙酸乙酯反应进行了研究。结果显示: 在常压、温度为 270 ℃、空速为 1 h⁻¹、无水乙醇为原料的条件下, 共沉淀法制备的 Cu/ZrO₂ 催化剂上乙醇的转化率为 70.9%, 乙酸乙酯的选择性为 78.8%。还原温度是影响 Cu⁰ 物种粒径大小和分散程度的重要因素。随着预还原温度的升高, 催化剂表面 Cu⁰ 物种的粒径逐渐变大, 但催化剂表面的酸中心并未发生明显变化; 随着 Cu⁰ 粒径的逐渐变大, 乙醇的转化率以及乙酸乙酯的选择性都逐渐降低, 而乙醛的选择性逐渐升高。Cu⁰ 粒径变大后, 催化剂的脱氢能力降低, 这使得乙醇的转化率降低, 但在表面酸中心未发生变化的条件下, 乙酸乙酯的选择性下降, 中间产物乙醛的选择性升高。由此说明 Cu⁰ 不但参与了乙醇脱氢生成乙醛的反应过程, 同时也参与了从中间产物乙醛生成乙酸乙酯的反应过程, 所以文献认为从中间产物乙醛生成乙酸乙酯的过程发生在 Cu⁰ 与 ZrO₂ 的界面上。文献[25]显示, 随着催化剂中 Cu⁺ 物种含量的逐渐增加, 乙酸乙酯的选择性也在不断增加, 并且 Cu⁺ 物种含量最多的催化剂上乙酸乙酯的选择性最高, 但乙醇的转化率并未随着 Cu⁺ 物种含量的增加而产生明显的变化。因此, 作者认为催化剂中的 Cu⁰ 和 Cu⁺ 物种在反应的过程中存在协同作用, 而且这种协同作用更有利于乙酸乙酯的形成。其原因可能是由于催化剂上存在的 Cu⁺ 提供的 Lewis 酸中心参与了中间产物的吸附和活化, 从而进一步提高了催化剂上乙酸乙酯的选择性。

7 Cu-Cr-Zr-Mn-O 催化剂

对于铜基催化剂来说, 反应过程中铜粒径的不断增大是催化剂失活的重要原因之一。为此, 文献[26]在 Cu-Cr-Zr-O 催化剂中添加了 Mn, 并比较了 Mn 添加前后催化剂的热稳定性。实验结果表明, 热稳定实验后 Cu-Cr-Zr-O 催化剂上乙醇的转化率下降了 14.06%, 而 Cu-Cr-Zr-Mn-O 催化剂上乙醇的转化率只下降了 7.08%, 这说明 Mn

的添加改善了催化剂的热稳定性. 140 h 的寿命实验表明, Cu-Cr-Zr-Mn-O 催化剂上乙醇的转化率始终保持在 40% 左右, 乙酸乙酯的选择性只是略微的降低. 文献[26]的表征表明, Mn 与 CuO 发生相互作用, 改善了催化剂表面 Cu^0 的分散度, 从而增加了催化剂的热稳定性.

8 结论和展望

乙醇催化脱氢法合成乙酸乙酯具有成本低、工艺过程简单、尾气易于回收利用、环境友好等特点. 我国吉林燃料乙醇公司和山东海化集团有限公司已经引进国外技术建成了工业生产装置. 关于脱氢法的学术研究和工业化试验我国都曾走在世界前列, 但由于种种原因, 现在国内依靠自己的技术建立的工业装置很少, 因此, 国内应加大科研投入, 大力推进脱氢法合成乙酸乙酯在工业上的应用进程.

参考文献:

- [1] 王俊, 蒋庆智, 车燕娜, 等. 乙醇一步合成乙酸乙酯催化剂的制备和表征[J]. 大庆石油学院学报, 2000, 24(4): 81-83.
- [2] 钟良秀. 乙醇脱氢制乙酸乙酯反应尾气中微量有机组分的气相色谱分析[J]. 天然气化工, 1995, 20(4): 50-52.
- [3] 张晓丽, 刘淑芝, 冯辉. 合成乙酸乙酯催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2004, 23(10): 1058-1061.
- [4] 苑静, 杨树武, 周卓华. 负载型铜基催化剂上乙醇脱氢直接合成乙酸乙酯[J]. 辽宁师范大学学报: 自然科学版, 2002, 25(1): 46-49.
- [5] Elliott D J, Pennella F. The formation of ketones in the presence of carbon monoxide over CuO/ZnO/ Al_2O_3 [J]. J Catal, 1989, 119(2): 359-367.
- [6] 麦景红, 王晓东, 雍永祜. 乙醇催化脱氢制乙酸乙酯的反应特征[J]. 精细化工, 1995, 12(6): 25-30.
- [7] 周钢骨. CNY-102 型乙醇脱氢制取乙酸乙酯催化剂研究[J]. 天然气化工, 1998, 23(2): 34-38.
- [8] 周钢骨, 王晓东, 罗鸿举, 等. CNY-102 型乙醇脱氢制取乙酸乙酯催化剂研究[J]. 天然气化工, 1996, 21(3): 16-20.
- [9] 肖永红. 铜基催化剂用于乙醇脱氢合成乙酸乙酯[J]. 化学工程与装备, 2012(7): 23-26.
- [10] Inui K, Kurabayashi T, Sato S. Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst[J]. Appl Catal A, 2002, 237(1-2): 53-61.
- [11] Inui K, Kurabayashi T, Sato S. Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol carried out under pressure[J]. J Catal, 2002, 212(2): 207-215.
- [12] Inui K, Kurabayashi T, Sato S, et al. Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst[J]. J Mol Catal A: Chem, 2004, 216(1): 147-156.
- [13] 杨树武, 周卓华. Cu/ZnO/ Al_2O_3 /ZrO₂ 催化剂上乙醇脱氢合成乙酸乙酯 I: 催化反应性能及机理[J]. 催化学报, 1996, 17(1): 5-9.
- [14] 杨树武, 周卓华. Cu/ZnO/ Al_2O_3 /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, 17(1): 10-15.
- [15] 温涛, 潘伟雄, 孙旭辉. 醇脱氢制酯 Cu/Zn/Al/Zr 催化剂的表征[J]. 催化学报, 1998, 19(1): 77-80.
- [16] 潘伟雄. 用于单由乙醇合成乙酸乙酯的催化剂[P]. 中国专利: 92100590. 3, 1992-07-01.
- [17] 潘伟雄. 乙醇脱氢歧化酯化一步合成乙酸乙酯[J]. 石油化工, 1991, 20(5): 330-337.
- [18] 曾金龙, 傅锦坤, 郑荣辉, 等. 钛的添加对 Cu-Co-Zn/ Al_2O_3 乙醇一步合成乙酸乙酯催化剂性能的影响[J]. 工业催化, 1998(3): 52-55.
- [19] 曾金龙, 傅锦坤, 郑荣辉, 等. 稀土氧化物对乙醇一步合成乙酸乙酯混合氧化物催化剂性能的影响[J]. 稀土, 1998, 19(3): 22-25.
- [20] 郑荣辉, 曾金龙, 傅锦坤. 乙醇一步合成乙酸乙酯 Cu/ZnO/NiO/ Al_2O_3 催化剂的催化性能及其表征[J]. 化学研究与应用, 1997, 9(4): 401-405.
- [21] Colley S W, Tabatabaei J, Waugh K C, et al. The detailed kinetics and mechanism of ethyl ethanoate synthesis over a Cu/Cr₂O₃ catalyst[J]. J Catal, 2005, 236(1): 21-33.
- [22] 智凯敏, 董秀芹, 张敏华. 乙醇一步法制备乙酸乙酯的铜基催化剂模拟研究[J]. 计算机与应用化学, 2011, 28(1): 88-90.
- [23] Zhang M H, Li G M, Jiang H X, et al. Investigation on process mechanism on Cu-Cr catalysts for ethanol dehydrogenation to ethyl acetate[J]. Catal Lett, 2011, 141: 1104-1110.
- [24] 王丽霞. 过渡金属基催化剂在乙醇合成乙酸乙酯反应中催化性能的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2010.
- [25] Wang L X, Zheng D F, Zhu W C, et al. Direct transformation of ethanol to ethyl acetate on Cu/ZrO₂ catalyst[J]. React Kinet Mech Cat, 2010, 101: 365-375.
- [26] Li X F, Jiang H X, Li G M, et al. Investigation of Cu-based catalyst for direct synthesis of ethyl acetate from ethanol: improvement of thermal stability of Cu-Cr-Zr composite oxide catalyst by addition of Mn promoter[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51: 8974-8978.