

分析测试

高效液相色谱法分析间二异丙苯的氧化产物

刘 佳, 黄崇品, 徐 帅, 张 傑, 陈标华

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

[摘要] 建立了用高效液相色谱(HPLC)分析间二异丙苯(DIPB)氧化制备间苯二酚反应的中间产物的方法;考察了HPLC条件对分析结果的影响,得到了最佳HPLC条件;同时在该HPLC条件下定性、定量分析了DIPB氧化产物的组成。实验结果表明,标准物DIPB、1,3-二苯醇二异丙苯(DCL)和1,3-二苯乙酮(DAC)的标准工作曲线的线性关系很好,相关系数为0.998 04~0.999 52;最佳HPLC条件为:采用Inertsil SIL-100 A色谱柱(5 μ m $\times$ 4.6 mm $\times$ 250 mm),以V(正己烷)/V(异丙醇)=95/5的混合液为流动相,流动相的流量1.0 mL/min,紫外检测波长257 nm,柱温(30 $\pm$ 2) $^{\circ}$ C,进样量3 μ L;在此条件下,DIPB,DCL,DAC分析结果的平均误差均小于1.00%,相对标准偏差为0.09%~0.25%,回收率为97.41%~103.96%,DIPB氧化产物分离效果好,分析时间短,定性、定量分析结果较为准确。

[关键词] 间二异丙苯;氧化;间苯二酚;1,3-二苯醇二异丙苯;1,3-二苯乙酮;高效液相色谱;分析

[文章编号] 1000-8144(2009)02-0197-05 [中图分类号] TQ 207.4 [文献标识码] A

Analysis of m-Diisopropylbenzene Oxidation Products by
High Performance Liquid Chromatography

Liu Jia, Huang Chongpin, Xu Shuai, Zhang Jie, Chen Biaohua

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

[Abstract] Analytical method for separating and determining the products of m-diisopropylbenzene (DIPB) oxidation in synthesis of resorcinol were established by means of high performance liquid chromatography (HPLC). The main objects of analysis were DIPB, 1-(2-hydroperoxy-2-propyl)-3-(2-hydroxy-2-propyl) benzene, 1,3-di(2-hydroxy-2-propyl) benzene (DCL), 3-(2-hydroperoxy-2-propyl) isopropylbenzene, 3-(2-hydroxy-2-propyl) isopropylbenzene, 3-isopropyl acetophenone, 3-(2-hydroperoxy-2-propyl) acetophenone and 3-(2-hydroxy-2-propyl) acetophenone. The results indicated good linear correlation of standard working curves of DIPB, DCL and 1,3-diacetophenone (DAC). Linear regression coefficients are from 0.998 04 to 0.999 52. Under the conditions of Inertsil SIL-100 A chromatographic column (5 μ m $\times$ 4.6 mm $\times$ 250 mm), hexane-isopropyl alcohol mixture as mobile phase (volume ratio 95/5), flow rate 1.0 mL/min at (30 $\pm$ 2) $^{\circ}$ C, UV detection at wavelength 257 nm, sample capacity 3 μ L, for DIPB, DCL and DAC the recovery rates were in the range of 97% - 104% with relative standard deviations 0.09% - 0.25% and average error less than 1.00%. Under the above conditions the products are separated satisfactorily with relatively short operation time and precise analytical results.

[Keywords] m-diisopropylbenzene; oxidation; resorcinol; 1,3-di(2-hydroxy-2-propyl) benzene; 1,3-diacetophenone; high performance liquid chromatography; analysis

间苯二酚是一种重要的精细化工中间体,广泛用于农业、染料、医药、橡胶等领域^[1]。目前已实现工业化的制备方法有苯磺化碱熔法和间二异丙苯(DIPB)氧化法^[2,3]。其中,苯磺化碱熔法工艺污染严重,收率较低。DIPB氧化法^[4-7]具有成本低、环

境污染小等特点,但在生产过程中会生成多种副产

[收稿日期] 2008-09-17; [修改稿日期] 2008-10-30。

[作者简介] 刘佳(1983—),男,吉林省吉林市人,硕士生,电话 010-64440924,电邮 2006000156@grad.buct.edu.cn。联系人:黄崇品,电话 010-64412054,电邮 huangcp@mail.buct.edu.cn。

物,这些副产物在一定程度上减少甚至制约了间苯二酚的产量,因此对 D IPB 氧化法的反应物系进行跟踪监测,定性、定量分析反应中生成的副产物具有重要意义。

D IPB 氧化制备间苯二酚的反应物系中含有前体 1,3-二过氧化氢二异丙苯 (DHP)和副产物 1-过氧化氢-3-苄醇二异丙苯 (HHP)、1,3-二苄醇二异丙苯 (DCL)、单过氧化氢间二异丙苯 (MHP)、单苄醇间二异丙苯 (MCL)、单乙基酮间二异丙苯 (MKT)、1-过氧化氢-3-乙基酮二异丙苯 (KHP)、1-苄醇-3-乙基酮二异丙苯 (KCL)等。传统的化学分析法^[8]仅能测定过氧基的含量;光谱法^[9]能够同时测定间苯二酚和对苯二酚的含量,但无法分析酮类和卞醇类副产物;气相色谱法^[10]由于分析时过氧化物受热分解,因此不适用。液相色谱法是一种可供选择的方法,周心如等^[11]用高效液相色谱 (HPLC)法分析了对二异丙苯的一氢过氧化物和二氢过氧化物的含量,此方法分析时间短,但流动相组分多,操作复杂,分析组分单一化。

本工作以 HPLC 法为基础^[12~15],通过比较色谱流动相的组成和紫外吸收波长等条件对各组分保留时间、分离度及峰面积的影响,建立了 D IPB 氧化制备间苯二酚反应物系的定性、定量分析方法。采用此方法可快速观测到反应物系中各物质的变化,从而为研究和监控反应工艺过程奠定基础。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

VARIAN PROSTAR 高效液相色谱仪:美国瓦里安公司, Inertsil SL-100 A 色谱柱 (5 μm $\times$ 4.6 mm $\times$ 250 mm),二级管阵列检测器 (紫外光区 220~400 nm);有机相过滤器:北京升河诚信膜科技发展有限公司;超声波脱气仪:上海科导超声仪器有限公司;0.2 μm 的尼龙过滤膜;10 μL 进样器。

正己烷:色谱纯,美国 J T Baker 公司;异丙醇:色谱纯,天津市福晨化学试剂厂;D IPB:分析纯,日本东京化成工业株式会社;1,3-二苯乙酮 (DAC), DCL:分析纯,美国 Sigma-Aldrich 公司。

1.2 溶液的配制

1.2.1 标准溶液的配制

根据 D IPB 氧化产物中的物质种类,选择 3 种物质配制标准溶液: D IPB;苯环上含有羟基和过氧化氢基的物质以 DCL 为标准物;苯环上含有酮基的物质以 DAC 为标准物。

分别准确称取一定质量的 D IPB, DAC, DCL 置于烧瓶中,用异丙醇溶解后移至 25 mL 容量瓶中,并用异丙醇定容。按照上述方法,结合所需浓度配制 4~6 种不同浓度的标准溶液。

1.2.2 实际试样的制备

准确称取一定质量的 D IPB 氧化产物于 25 mL 容量瓶中,用异丙醇定容后摇匀,用 0.2 μm 的尼龙过滤膜过滤后超声脱气,备用。

1.3 HPLC 条件的确定

1.3.1 流动相的选择

HPLC 对于多组分的分析常常采用多元体系的流动相或梯度洗脱程序,但采用多元体系的流动相分析多组分混合物操作复杂,且需要多泵同时运行;采用梯度洗脱程序能提高分析的准确性、减小误差,但延长了分析周期,且浪费流动相。通过实验发现,以正己烷和异丙醇的混合液为流动相,既能改善 D IPB 氧化产物的分离选择性,又可减少分析成本,缩短分析周期。因此,本实验选择正己烷和异丙醇的混合液为流动相。

1.3.2 流动相比及其流量的选择

选择 V (正己烷) V (异丙醇) 分别为 96 4, 95 5, 94 6, 考察流动相比对 D IPB 氧化产物 HPLC 分析结果的影响。实验结果表明,当 V (正己烷) V (异丙醇) = 95 5 时,色谱峰的峰形较好;当 V (正己烷) V (异丙醇) = 94 6 时, KCL 峰和 DCL 峰相离很近,且 DCL 的峰面积较小,不利于产物的分析;当 V (正己烷) V (异丙醇) = 96 4 时,虽然相邻吸收峰的分离度较大,但由于各峰之间间隔较大,延长了分析时间。因此,选择 V (正己烷) V (异丙醇) = 95 5 的混合液为流动相较适宜。经实验还发现,当流动相流量为 1.0 mL /min 时,柱压较稳定,分离度高,单次分析速度快,因此选择流动相的流量为 1.0 mL /min。

1.3.3 柱温的选择

实验发现,色谱柱的柱温过高,保留时间缩短,混合物的分离度降低,同时由于流动相中的正己烷的沸点低,柱温过高易产生气泡,引起基线不稳;色谱柱柱温过低,混合物的分离度降低,个别组分会滞留在色谱柱内,检测器灵敏度下降。综合考虑,柱温选择 (30 $\pm$ 2) 较适宜。

1.3.4 检测波长的选择

检测波长直接影响各组分紫外吸收峰的大小和出峰强度,进而影响测定结果的准确性。D IPB 氧化产物多数为多取代苯,其中需要分析的主要物质

均为双取代苯,取代基团同时受电子效应和空间位阻的影响,改变了紫外吸收光谱,很难找到实验所需要的吸收波长,故在实际分析中,只能通过比较不同波长下的紫外吸收,尽可能使目标产物的峰形较好。实验考察了检测波长范围为 220 ~ 400 nm 的间二甲苯氧化产物的 HPLC 色谱图,结果发现,当检测波长为 257 nm 时,最重要的 3 种中间体 DHP, HHP, DCL 的峰形尖且高,同时很容易与其他峰区分开。因此,选择检测波长为 257 nm。

综上所述,得到最佳的 HPLC 条件:以 V (正己烷) V (异丙醇) = 95 : 5 的混合液为流动相,流动相的流量为 1.0 mL / min,紫外检测波长为 257 nm,柱温为 (30 ± 2) °C,进样量为 3 μL。分析时间为 20 min。

1.4 标准工作曲线

在最佳 HPLC 条件下,分析 DIPB, DCL, DAC 标准溶液,以标准溶液的质量浓度 (ρ) 为横坐标、峰面积 (A) 为纵坐标绘制标准工作曲线。回归后 $A = f_0 + f_1 \rho$ 线性方程的参数见表 1。由表 1 可见, DIPB, DCL, DAC 的线性相关系数分别为 0.999 52, 0.998 46, 0.998 04, 表明 3 种组分的质量浓度和峰面积的线性关系良好。

表 1 标准工作曲线回归方程参数

Table 1 Parameters (f_0 , f_1) in regression equations of standard working curves

Compound	f_0	f_1	Correlation coefficients
DIPB	- 65 347. 407 22	376 826 000	0.999 52
DCL	- 95 228 376 04	262 136 000	0.998 46
DAC	- 456 183. 252 77	6 961 190 000	0.998 04

DIPB: m-diisopropylbenzene; DCL: 1, 3-di (2-hydroxy-2-propyl) benzene; DAC: 1, 3-diacetophenone

2 结果与讨论

2.1 氧化产物的定性分析

DIPB 氧化产物的组分多而杂,由于在实际操作中存在机器和人为的误差,以及反应液内多种副产物的影响,导致在每次进样过程中不能保证每种物质的停留时间完全一样,即不具有很好的重复性,因此借助停留时间来定性分析 DIPB 氧化产物的准确度不高。鉴于此,本实验借助紫外 - 可见光检测器进行分析,依据是同种类物质 (即具有相似的官能团) 具有相同或相似的紫外吸收。通过比较不同种类物质在紫外 - 可见光检测器中呈现的峰形差别,可将具有相同紫外吸收的物质归为一类,如羧

酸类、醇类和酮类等,然后根据同种类物质的不同出峰顺序,即可对大部分产物进行分类排序,最终确定各个峰所对应的物质,达到定性的目的。

2.1.1 DHP, HHP, DCL 的确定

采用还原法定性分析 DHP 和 DCL。由于 DIPB 在氧化反应后期会产生较多的 DHP 和 DCL,而在室温下 DHP 很容易被 NaI 或 KI 还原生成 DCL,因此通过 DHP 峰的消失和 DCL 峰的出现,即可确定 DHP 和 DCL 的位置。对于 DHP 和 HHP,由于 DHP 和 HHP 都含有过氧化氢基,所以其出峰顺序取决于另一取代基 —OH,由于 —OOH 的极性小于 —OH 的极性,所以 DHP 在 HHP 之前出峰;同理对于 HHP 和 DCL,由于 HHP 和 DCL 都含有苯醇基,所以出峰顺序取决于另一取代基 —OOH,因此 HHP 在 DCL 之前出峰。由此可见,这 3 种物质的出峰顺序为 DHP 在先、HHP 居中、DCL 在后。

2.1.2 MHP 和 MCL 的确定

MHP 和 MCL 的定性分析也采用还原法。由于 DIPB 在氧化反应初期会产生大量的 MHP 和 MCL,而在室温下 MHP 很容易被 NaI 或 KI 还原生成 MCL,因而可以根据 HPLC 谱图中 MHP 和 MCL 峰的偏移、峰高的变化来确定两者的位置。

2.1.3 酮类物质的确定

实验研究发现,在 DIPB 氧化反应过程中会生成一定量的酮类物质,主要有 MKT, KHP, KCL。通过紫外 - 可见光检测器检测发现,含有酮基的物质紫外吸收具有一定的共性,它们和过氧化氢、醇类的紫外吸收有一定的差别。在 MKT, KHP, KCL 中, MKT 属于单酮,在色谱柱中由于异丙基的极性较弱,故出峰时间较早,而 KHP 和 KCL 都含有一个乙酰酮基,其极性的大小取决于 —OOH 和 —OH,由于 —OOH 的极性小于 —OH 的极性,所以 KHP 在 KCL 之前出峰。

2.1.4 其他物质的确定

在 DIPB 氧化产物中还会含有少量 DIPB,它可采用标准物对照法 (即将未知试样的保留时间与标准试样的保留时间进行比较来判定未知物) 或内标法 (将已知标准物加入到未知试样中,观察其峰高是否发生变化,从而判定未知物) 进行定性。由于 DIPB 较稳定,因此,采用外标法进行定性。

根据以上的分析能够确定 DIPB 氧化产物中各种物质在 HPLC 谱图中的位置。DIPB 氧化产物的典型 HPLC 谱图见图 1。

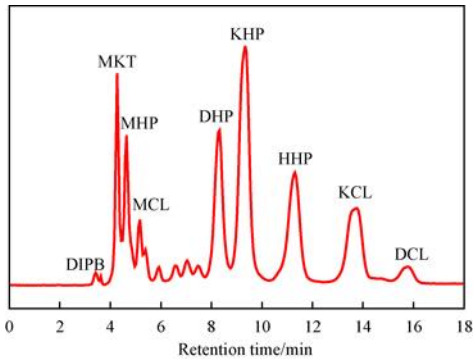


图 1 典型 D IPB 氧化产物的 HPLC 谱图

Fig 1 Typical HPLC chromatogram of m-diisopropylbenzene oxidation products

M KT: 3-isopropyl acetophenone; MHP: 3-(2-hydroperoxy-2-propyl) isopropylbenzene; MCL: 3-(2-hydroxy-2-propyl) isopropylbenzene; DHP: 1,3-dihydroperoxide diisopropylbenzene; KHP: 3-(2-hydroperoxy-2-propyl) acetophenone; HHP: 1-(2-hydroperoxy-2-propyl)-3-(2-hydroxy-2-propyl) benzene; KCL: 3-(2-hydroxy-2-propyl) acetophenone

2.2 氧化产物的定量分析

D IPB 氧化产物的定量分析采用外标法进行,即

表 2 方法的精密度和准确度实验 (n=6)

Table 2 Precision and accuracy experiments of the method (n=6)

Sample	$\rho /(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$								A verage error, %	Standard deviation	Relative standard deviation, %
	A ctual	M easured									
		1	2	3	4	5	6	A verage			
D IPB	0.661 2	0.660 8	0.658 0	0.662 1	0.659 2	0.661 8	0.661 9	0.660 6	0.99	0.17	0.25
DCL	1.020 8	1.020 4	1.018 6	1.021 4	1.019 5	1.022 3	1.021 6	1.020 6	0.11	0.16	0.15
DAC	1.240 9	1.240 6	1.238 8	1.241 7	1.239 7	1.240 9	1.241 1	1.240 5	0.08	0.12	0.09

2.2.2 回收率实验

分别量取一定量的 D IPB, DCL, DAC 标准溶液进行混合,混合液在最佳 HPLC 条件下进行 6 次加标回收实验,实验结果见表 3。由表 3 可见, D IPB

通过 D IPB, DCL, DAC 3 种物质的标准工作曲线,求出相应试样的质量浓度。需要说明的是在绘制标准工作曲线时, D IPB 作为一类;将苯环上含有羟基和过氧化氢基的物质作为一类 (包括 DHP, HHP, DCL, MHP, MCL), 它们的标准工作曲线与 DCL 的标准工作曲线相同;将苯环上含有酮基的物质作为一类 (包括 M KT, KHP, KCL), 它们的标准工作曲线与 DAC 的标准工作曲线相同。这是因为同种官能团或相似基团在化学性质和紫外吸收上十分相近,其质量浓度和峰面积均呈线性关系,为了便于计算,将它们进行归类整理。

2.2.1 精密度和准确度实验

在最佳 HPLC 条件下,实际试样经过 6 次平行测定,实验结果见表 2。由表 2 可见, D IPB, DCL, DAC 的标准偏差分别为 0.17, 0.16, 0.12;相对标准偏差分别为 0.25%, 0.15%, 0.09%,表明该方法的精密度高。同时 6 次测定的平均值与实际值差别很小,表明该方法的准确度高。

的回收率为 98.01% ~ 103.96%, DCL 的回收率为 99.15% ~ 101.59%, DAC 的回收率为 97.41% ~ 102.48%。由此可见,3 种物质的回收率均较高,定量分析结果准确。

表 3 D IPB, DCL, DAC 的加标回收实验 (n=6)

Table 3 Recovery rates of D IPB, DCL and DAC with standard additions (n=6)

No	D IPB			DCL			DAC		
	Addition mass/mg	Recovery mass/mg	Recovery, %	Addition mass/mg	Recovery mass/mg	Recovery, %	Addition mass/mg	Recovery mass/mg	Recovery, %
1	1.01	1.05	103.96	1.51	1.50	99.34	2.02	2.07	102.48
2	2.02	2.00	99.01	2.52	2.56	101.59	3.02	3.01	99.67
3	3.02	2.96	98.01	3.52	3.49	99.15	4.01	4.04	100.75
4	4.01	3.98	99.25	4.51	4.48	99.33	5.01	4.88	97.41
5	5.02	5.03	100.20	5.51	5.50	99.82	6.02	6.01	99.83
6	6.01	6.03	100.33	6.52	6.53	100.15	7.01	6.90	98.43

3 结论

(1)建立了 HPLC 定性和定量分析 D IPB 氧化

产物的方法。最佳的 HPLC 条件为:以 V (正己烷) V (异丙醇) = 95 : 5 的混合液为流动相,流动相的流量 1.0 mL / min,紫外检测波长 257 nm,柱温

(30 ± 2), 进样量 3 μL。

(2) 根据 D IPB 氧化产物中各物质含有的基团不同, 将它们分为 D IPB, DCL, DAC 3 类。在最佳 HPLC 条件下, 标准物 D IPB, DAC, DCL 的标准工作曲线的线性关系很好, 相关系数为 0.998 04 ~ 0.999 52; D IPB, DAC, DCL 的平均误差均小于 1.00%, 相对标准偏差为 0.09% ~ 0.25%, 回收率为 97.41% ~ 103.96%。

(3) 采用该方法, D IPB 氧化产物分离效果好, 分析时间短, 定性、定量分析结果较为准确。

参 考 文 献

- 1 魏文德主编. 有机化工原料大全 (下卷). 北京: 化学工业出版社, 1999. 318 ~ 330
- 2 Wu Koppers Co Inc. Process for Preparation of Resorcinol. Eur Pat Appl, EP 32245. 1989
- 3 Wu Koppers Co Inc. Oxidation of Diisopropylbenzene Hydroperoxide and Subsequent Decomposition of the Dihydroperoxide in the Preparation of Resorcinol. Eur Pat Appl, EP 32246. 1989
- 4 Stanicarbon B V. Process for the Preparation of Resorcinol or Alkylsubstituted Derivatives. US Pat Appl, US 4154965. 1979
- 5 Mitsui Petrochemical Industries Ltd. Process for the Preparing of Resorcin. US Pat Appl, US 4283570. 1981
- 6 Catalytica Associates. Process for Manufacture of Resorcin. US Pat Appl, US 4861921. 1989
- 7 Mitsui Petrochemical Industries Ltd. Process for Producing Resorcinol. US Pat Appl, US 4339615. 1980
- 8 北京大学化学系分析化学教学组编. 基础分析化学实验. 第 2 版. 北京: 北京大学出版社, 1998. 193
- 9 刘萍, 苏跃增. 比值导数光谱法同时测定苯酚间苯二酚对苯二酚. 理化检验 - 化学分册, 1999, 35(5): 199 ~ 203
- 10 陈丹, 孙伟振, 攀怡等. 色谱组合法分析对二甲苯氧化产物. 石油化工, 2006, 35(11): 1105 ~ 1109
- 11 周心如, 柯以侃, 叶茹等. 用 HPLC 法测定对二异丙苯的一氢过氧化物和二氢过氧化物. 分析测试, 1993, 22(10): 684 ~ 687
- 12 徐海波, 王勤波, 李希. 对二甲苯氧化产物的色谱分析. 聚酯工业, 2006, 19(1): 19 ~ 24
- 13 平德来. 高效液相色谱法测定对苯二甲酸中的 4-羧基苯甲酸和对甲基苯甲酸. 石油化工, 1995, 24(7): 493 ~ 497
- 14 董国君, 苏玉. 间羟基苯甲酸的高效液相色谱分析. 化学工程师, 2000, 81(6): 57 ~ 58
- 15 张莉, 成有为, 牛俊峰等. 对二甲苯液相氧化体系分析方法进展. 聚酯工业, 2003, 16(2): 6 ~ 10

(编辑 李明辉)

· 最新专利文摘 ·

用于乙酯和丁烯直接酯化制备乙酸仲丁酯的复合催化剂

该专利涉及一种用于乙酯和丁烯直接酯化制备乙酸仲丁酯的复合催化剂。该催化剂以杂多酸为活性组分、多孔载体为分散剂, 杂多酸与多孔载体的质量比为 0.01 ~ 10。其中杂多酸为 Keggin 结构的杂多酸, 包括磷钨酸、硅钨酸、锆钨酸、砷钨酸、磷钼酸、硅钼酸、锆钼酸或砷钼酸。多孔载体为多孔 SiO_2 、 Al_2O_3 、SBA-15、MCM-41、白炭黑、多孔 SiC、珊瑚石、红柱石、堇青石、海泡石、凹凸棒石或高岭土。该专利解决了杂多酸从反应体系中析出所造成的催化效率降低的问题。/CN 101293210, 2008-10-29

用于合成聚异丁烯的催化剂及其制备方法

该专利涉及一种用于合成聚异丁烯的络合物离子对催化剂及其制备方法。该催化剂以 AlCl_3 或 TiCl_4 为主催化剂成分, 以卤代烷类物质为内给电子体, 在有机溶剂中形成络合物离子对。该催化剂具有活性高、反应速率快、催化效率高、聚异丁烯的收率和质量较高等特点。该催化剂的制备方法为: (1) 将溶剂加入到反应容器中, 匀速加热到 35 ~ 47 °C; (2) 向反应容器中加入 AlCl_3 或 TiCl_4 , 反应时间为 20 ~ 40 min; (3) 缓慢加入二氯甲烷或二氯乙烷, 控制温度为 30 ~ 50 °C, 压力在 0.15 MPa 以下。/CN 101293935, 2008-10-29

一种催化氧化醇类化合物制备醛类或酮类化合物的方法

该专利涉及一种催化氧化醇类化合物制备醛类或酮类化合物的方法。将高活性的负载型钨催化剂、水与有机溶剂的混合溶剂和醇类化合物放入反应器中, 通入氧气或空气, 在常压、30 ~ 100 °C 的条件下反应 1 ~ 12 h, 反应结束后静置, 水油两相自动分层, 催化剂在水相, 分离出上层有机相, 得到醛类或酮类化合物。醇类化合物的转化率为 10% ~ 100%, 醛类或酮类产物的选择性达 100%。该方法具有工艺简单、生产成本低、环境友好、催化剂易于分离和循环使用等特点。/CN 101293799, 2008-10-29

一种甲烷燃烧催化剂的制备方法

该专利涉及一种甲烷燃烧催化剂的制备方法。将锡粉溶于硝酸中, 然后加入到柠檬酸溶液中, 于 90 ~ 100 °C 下搅拌回流; 称取 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 配制成金属离子柠檬酸络合溶液, 将此络合溶液加入到上述含锡柠檬酸的溶液中, 继续搅拌回流; 将溶液转移至烧杯中, 在 70 °C 的恒温水浴下蒸发得到湿凝胶, 将湿凝胶置于红外干燥箱中干燥形成干凝胶; 干凝胶经研磨、分解、焙烧, 即得 $\text{LaMn}_8\text{O}_3/\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 催化剂。该制备方法工艺简单, 所得的催化剂具有结构新颖、稳定、成本低、甲烷起燃温度与完全转化温度低等特点。/CN 101293201, 2008-10-29