文章编号: 1001-3555(2018)01-0001-07

水热法制备 Cu-HMS 催化剂及其催化草酸二甲酯 加氢性能的研究

李贵贤,曾晓亮,贠宏飞,李 强,李红伟,边 杰

(兰州理工大学石油化工学院,甘肃兰州 730050)

摘要:以十六胺为模板剂,采用水热合成法制备了一系列不同铜负载量的 Cu-HMS 催化剂,并考察了其对草酸二 甲酯加氢制乙二醇反应的催化性能.同时,通过 X 射线粉末衍射(XRD)、N₂低温吸附脱附、红外光谱(FI-IR)、H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)及透射电镜(TEM)等手段对催化剂进行了系统表征.结果表明,铜负载量对催化剂活性 组分的分散性和载体之间的相互作用力影响很大.实验结果表明,以 20%铜负载量制备的 Cu-HMS 催化剂催化性 能优势明显.在反应温度为 205 ℃、压力为 2.0 MPa、氢酯比为 80 mol/mol 及液时空速为 0.4 h⁻¹的条件下,草酸二 甲酯的转化率接近 100%,乙二醇的选择性高达 98.11%.

关键词:水热合成法;铜负载量; Cu-HMS 催化剂; 草酸二甲酯; 乙二醇

中图分类号: 0643.38 文献标志码: A

乙二醇又名甘醇,是非常重要的一种化工基础 原料. 它不仅是用来制备聚酯纤维、聚酯树脂和醇 酸树脂的主要单体,同时还是防冻液、胶黏剂、增 塑剂、表面活性剂等许多化工产品的原材料[1].目 前,乙二醇生产工艺大概分为两种:石油路线和非 石油路线. 石油路线主要以乙烯水合法合成乙二醇 为主^[2],但该工艺存在工艺复杂、反应流程长、能 耗高及乙二醇收率低等不足之处. 而非石油路线即 通过碳一路线制备乙二醇,该方法反应条件温和、 能耗低,且符合对反应有利的热力学条件[3],其合 成路线主要分为两步:首先由合成气氧化偶联制得 草酸二甲酯(DMO): 然后 DMO 催化加氢制得乙二 醇(EG)^[4]. 众所周知, 我国化石能源整体呈现"贫 油、少气、富煤"的现状,因此开发合成气制乙二醇 工艺, 对解决我国乙二醇的需求量大和节约石油资 源具有深远的战略意义. 但该工艺的关键在于高效 催化剂的开发.

近年来, DMO 催化加氢制乙二醇催化剂的研究一直是该领域的研究热点.其中, Cu 基催化剂由 于成本低及羰基加氢活性较高,而广泛地用于酯加 氢反应^[5-8]. Chen 等^[6]采用蒸氨法合成 Cu/SiO₂催 化剂,并将其用于 DMO 加氢制乙二醇反应, DMO 的转化率高达 99.9%,但 EG 的选择性仅为 95.0%. 上述 Cu 基催化剂虽在 DMO 加氢反应中具有较高 的催化活性,但均存在活性组分易团聚、催化剂易 失活、制备流程繁琐等问题,这一直制约着 Cu 基 催化剂的工业化应用^[9-11].

提高催化剂稳定性常用的方法是对催化剂活性 组分或载体进行改性. Wen 等^[12]研究发现, Cu-SiO₂催化剂失活的原因之一是载体发生了变化. 在 DMO 甲醇溶液中, SiO₂反应生成正硅酸甲酯, 导致 催化剂的比表面积减小, 继而催化剂活性降低. 我 们采用水热合成法制备的 Cu-HMS 催化剂能显著提 高 DMO 的催化加氢性能. 对 Cu/SiO₂催化剂, 不同 Cu 负载量对其催化性能有较大的影响^[13]. 因此, 我们研究了不同铜负载量对 DMO 催化加氢性能的 影响, 并通过 XRD, BET, FI-IR, H₂-TPR, TEM 等 手段对该催化剂的结构特性进行了详细表征.

1 实验部分

1.1 试剂

本实验所需试剂如下,草酸二甲酯: EP,上海 中秦化学化学试剂有限公司;甲醇:AR,天津市光 复科技发展有限公司;十六胺:AR,上海中秦化学

收稿日期: 2017-12-11;修回日期: 2018-01-10.

作者简介: 李贵贤(1966-), 男, 教授, 博士生导师, 绿色催化、新型催化材料. E-mail lgxwyf@163.com(Li Gui-xian(1966-), male, Professor, Doctoral tutor, Green catalysis, New catalytic materials. E-mail lgxwyf@163.com).

化学试剂有限公司;硝酸铜:AR,天津市大茂化学 试剂厂;正硅酸乙酯、乙醇酸甲酯:AR,上海中秦 化学化学试剂有限公司;无水乙醇:AR,天津市富 宇精细化工有限公司;异丙醇:AR,天津市鼎盛鑫 化工有限公司;乙二醇:AR,国药集团化学试剂有 限公司.

1.2 催化剂的制备

催化剂采用水热合成法制备.具体步骤如下: 先将适量的十六胺(模板剂)溶于 63.00 g 去离子水 和 32.20 g 乙醇组成的溶液中,在 50 ℃下搅拌形成 A 溶液;再将一定量的 Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶于异丙 醇和正硅酸乙酯(TEOs)组成的混合溶液中,搅拌 溶解,形成 B 溶液.将溶液 B 快速倒入溶液 A 中, 在 50 ℃下搅拌 18 h,所得产物离心分离,并置于 110 ℃下干燥 24 h,后经 450 ℃焙烧 4 h 即可.分别 制得铜负载量(理论铜负载量)在 10%、15%、20% 以及 30% 的 Cu-HMS 催化剂,催化剂记为 *x*-Cu-HMS,其中 *x* 代表不同的铜负载量.制得的催化剂 研磨后采用粉末压片机压片过筛,然后筛分出粒径 0.450~0.280 mm 的催化剂留用.

1.3 催化剂表征

采用日本 Rigaku Ultima IV型 X 射线衍射仪对 催化剂试样进行 XRD 衍射分析,用 Cu(Kα)射线 (波长 λ = 0.154 056 nm)照射催化剂,管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度 4 °/min, 扫描步长 0.02°,2 θ=5°~80°. 样品的比表面积(BET)测定在 美国康塔公司生产的 NOVA4000e 型物理吸脱附仪 上完成. 试样在 300 ℃下真空预处理 3 h, 以 N,为 吸附质,在液氮温度(-196 ℃)下进行吸附,比表 面积采用 BET 方程计算得到. FT-IR 表征是在德国 Bruker 公司生产的带有 DTGS 检测器的 IFS120HR 型红外光谱仪上进行. H,-TPR 实验在 TP5090 全自 动多用吸附仪装置上进行,催化剂用量 20 mg,催 化剂先经 300 ℃、Ar 气预处理 60 min 后降至室温, 再以 5% H₂-95% Ar 为还原气, 流速 20 mL/min, 升 温速率为 10 K/min, 热导检测耗氢量. 采用美国 FEI 公司生产的 TECNAI G² TF20 型场发射透射电 子显微镜观察催化剂的微观形貌.

1.4 活性评价

该催化剂在带有不锈钢管(内径 0.9 cm, 恒温 区长度为 35 cm)的固定床反应装置上进行活性评价. 实验中,将 1.20 g的催化剂(粒径 0.450~0.280 mm)装入反应管中部.常压下,以 100 mL/min 的流 量通入 H₂, 升温至 350 ℃后还原 4 h. 待温度降至 205 ℃时,将压力升至 2.0 MPa,氢酯比保持在 80 mol/mol、DMO 液时空速为 0.4 h⁻¹的条件下,在 此条件下用双柱塞微量进样泵将质量分数为 10% 的 DMO 甲醇溶液注入到反应管中,反应开始计时, 冷凝后取样分析. 产物采用岛津 GC2014c 气相色谱 仪分析结果,检测器为氢火焰检测器(FID). 进样 器温度 250 ℃,检测器温度 260 ℃,柱温采用程序 升温,45 ℃保留 1.5 min,然后以 30 ℃/min 的升温 速率升至 85 ℃,保留 5 min,再以 30 ℃/min 的升 温速率升至 200 ℃,保留 2 min.采用面积归一法 定量.

催化反应转化率和选择性计算方法如下(以下 公式皆是摩尔比). DMO 的转化率:

 $X = \frac{\text{The amount of DMO converted}}{\text{The amount of DMO material entering the reactor}} \times 100\%$

EG 的选择性:

 $S = \frac{\text{The amount of EG generated}}{\text{The amount of DMO converted}} \times 100\%$

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 表征结果

图 1、2 分别为不同铜含量的 Cu-HMS 催化剂 还原前后的 XRD 图谱. 由图可知, 还原前后都具有 SiO₂(2θ=23°附近)的特征衍射峰, 而还原前铜物 种以CuO物相(2θ=35.5°、38°和48°等处)的形式



图 1 不同铜负载量的 Cu-HMS 催化剂还原前的 XRD 图谱 Fig.1 XRD patterns of Cu-HMS catalysts of different copper loadings before reduction a. 10-Cu-HMS; b. 15-Cu-HMS; c. 20-Cu-HMS;

d. 30-Cu-HMS



copper loadings after reduction

a. 10-Cu-HMS; b. 15-Cu-HMS; c. 20-Cu-HMS; d. 30-Cu-HMS

存在,还原后在 2θ=43°、51°及 74°附近出现金属 Cu 物相的特征衍射峰,且随着铜负载量的增加, CuO 和 Cu 的晶相峰均有一个缓慢变大的趋势,表 明 Cu 负载量过大会导致活性组分在催化剂表面出 现团聚现象.同时,在还原后的 XRD 图中未观察到 Cu⁺的特征峰,说明影响 DMO 催化加氢制 EG 反应 活性的是催化剂表面的零价 Cu.另外,由 Debye-Scherrer 公式计算得到还原后 Cu 粒径大小在表 1 中可以看到,随着铜负载量的增加,铜颗粒的平均 粒径先变小后增大,但总体上变化不明显,说明在 一定程度上尺寸效应对该催化反应有一定的影响.

2.2 催化剂的 BET 表征结果

表1显示了载体及不同铜负载量催化剂的理化 参数.从表1可以看出,载体 HMS 的比表面积、孔 体积及平均孔径都比催化剂的高.随着铜负载量的

表1载体及不同铜负	载量 Cu-HMS	催化剂的理化参数
-----------	-----------	----------

Table 1 Physicochemical parameters of the carrier and Cu-HMS of different copper loading Catalyst

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\rm pore} / ({\rm cm}^3\cdot{\rm g}^{-1})$	$d_{ m pore}/ m nm$	D_{Cu}^{a}/nm
HMS	1 041.8	1.20	4.63	_
10-Cu-HMS	745.3	0.74	3.98	17.37
15-Cu-HMS	764.8	0.68	3.55	17.32
20-Cu-HMS	785.1	0.64	3.25	17.29
30-Cu-HMS	569.7	0.51	3.45	17.31

a. Cu crystallite size from the XRD data by the Debye-Scherrer formula.

增加,催化剂的比表面积先增加后减小,同时介孔体积及平均孔径总体呈现下降的趋势.这可能是由于铜负载量较高使金属 Cu 发生了某种积聚作用,或者是 SiO₂骨架发生了崩解及重组;也可能是在制备过程中,产生了含有大量小孔的特殊结构页硅酸铜^[14].当 Cu 负载量在 30%时,催化剂比表面积明显降低仅有 569.7 m² · g⁻¹,远低于 20-Cu-HMS 催化剂的比表面积(785.1 m² · g⁻¹),这是因为 Cu 负载量较高导致 Cu 粒子堵塞了载体孔道.

2.3 催化剂的 FI-IR 表征结果

图 3 是不同铜负载量的 Cu-HMS 样品及载体 HMS 的 FT-IR 谱图.其中 462、805 和 1 078 cm⁻¹附 近的特征峰分别是载体中 Si—O—Si 键的不同振动 模式.在 3 430 cm⁻¹附近出现宽吸收峰是由于吸附 水和硅烷醇-OH 振动峰的重叠导致的,该峰变宽与 邻近-OH的氢键度有关^[15].而1 635 cm⁻¹处的特征



图 3 载体和不同铜负载量 Cu-HMS 催化剂的 FT-IR 图谱 Fig.3 FT-IR spectra of Cu-HMS catalyst with different copper loadings and carrier

a. HMS; b. 10-Cu-HMS; c. 15-Cu-HMS; d. 20-Cu-HMS; e. 30-Cu-HMS 峰与吸附水的-OH弯曲振动峰相对应^[16].此外,在 1 050 cm⁻¹附近出现一个 Cu—O—Si 的特征峰,且 随着铜负载量的增加,该特征峰逐渐增强而 1 078 cm⁻¹处的 Si—O—Si 特征峰逐渐减弱并消失,同时 这两个特征峰发生重叠.1 078 cm⁻¹附近的特征峰 迁移到 1 050 cm⁻¹处,是由于大量的 Cu 与 SiO₂相结 合,从而导致它们之间的相互作用变强^[17].当持续 增加铜负载量时,1 078 cm⁻¹处的 Si—O—Si 特征峰 消失,这可能是过量的 Cu 覆盖了载体 HMS,且导 致催化剂比表面积及孔体积大幅度降低,这与表 1 中 30-Cu-HMS 的数据相吻合.

2.4 催化剂的 H₂-TPR 表征结果

图 4 是不同铜负载量的 Cu-HMS 催化剂的 H₂-TPR 图谱. 从图 4 中可以发现不同的 Cu-HMS 催化 剂均在 200 ℃附近出现了一个还原峰,这与该催化 剂上高分散 CuO 的还原峰相对应. 随着铜负载量的 增加,催化剂中 CuO 的还原峰温度由 190 逐渐升高 到 205 ℃,且还原峰的对称性越来越差,说明该催 化剂的分散状态逐渐变差,且活性组分分散良好有 利于催化剂的还原^[18].由图 4 观察到 20-Cu-HMS、 30-Cu-HMS 这两个催化剂都出现了两个还原峰,说 明该催化剂还存在另外一种形式的铜物种,可能是 在还原过程中生成了页硅酸铜,这与从 BET 中得出 的结论相符合.查阅文献可知^[19],出现低温还原峰



图 4 不同铜负载量的 Cu-HMS 催化剂的 H₂-TPR 图谱 Fig.4 H₂-TPR spectra of Cu-HMS catalysts with different copper loadings

a. 10-Cu-HMS; b. 15-Cu-HMS; c. 20-Cu-HMS; d. 30-Cu-HMS

是铜物种分散较好的原因,且铜物种与 SiO₂间的相 互作用力较弱;高温还原峰的出现是由于铜负载量 过大而引起铜物种团聚,导致铜物种与 SiO₂间的相 互作用力变大.这表明铜负载量对 Cu 与 SiO₂间的 相互作用有很大的影响.

2.5 催化剂的 TEM 表征结果

图 5 展示了不同铜负载量的 Cu-HMS 样品在还 原后的代表性TEM图像.由图a-d可以明显看到铜



图 5 还原后不同铜负载量的 Cu-HMS 催化剂 TEM 图像 Fig.5 TEM images of Cu-HMS catalysts with different copper loadings after reduction a. 10-Cu-HMS; b. 15-Cu-HMS; c. 20-Cu-HMS; d. 30-Cu-HMS 粒子的分散情况,并通过观察 Cu 颗粒的大小及数量可得知铜负载量逐渐增加.同时,出现了典型地 虫孔结构,这可能是由于在制备过程中 TEOS 的自 组装效应导致的.图 5c 是还原后的 20-Cu-HMS 样 品的 TEM 图,可以看到浅灰色 SiO₂颗粒与黑色的 Cu 颗粒,且铜粒子大小均一、分散良好.还原后 30-Cu-HMS 样品的 TEM 图(图 5d),表明随着铜负 载量的不断增加,HMS 骨架中铜粒子明显聚集且 介孔结构恶化,从而导致催化剂比表面积降低,这 与相应的 XRD、BET 数据相符.

2.6 铜负载量对 DMO 加氢性能的影响

表 2 列出了在 2.0 MPa、205 ℃、氢酯比为 80 mol/mol、DMO 的液时空速为 0.4 h⁻¹的反应条件下,不同 Cu 负载量的催化剂对应的 DMO 转化率和

产物选择性数据. 从表 2 中可以看到, DMO 催化加 氢反应的产物主要有乙二醇(EG)、乙醇(EtOH)、 乙醇酸甲酯(MG)及其它副产物如 1,2-丙二醇(1, 2-BDO)等. 从而得出 DMO 催化加氢制 EG 是多重 连续反应:首先 DMO 与 H₂ 反应生成中间产物 MG, MG 继续与 H₂反应得到目标产物 EG,但 EG 进一步 反应会生成副产物 EtOH、1,2-BDO 等^[20].由表 2 可知,在一定的反应条件下,随着铜负载量的增 加,DMO 的转化率和 EG 的选择性都表现出先增大 后减小的趋势,当 Cu 负载量在 20%时, Cu-HMS 催 化剂的催化性能最优,DMO 的转化率接近 100%, 而 EG 的选择性高达 98.11%;此外,MG 的选择性 先降低再升高,表明催化剂的催化加氢性能先增强 后变弱.

Table 2	Effect o	f different	copper	loading	for	DMO	hydrogenat	ion perf	ormance
---------	----------	-------------	--------	---------	-----	-----	------------	----------	---------

Catalyst	DMO conversion	Selectivity/%				EG yield
	/%	EtOH	MG	EG	Others	/%
10-Cu-HMS	98.71	6.86	3.01	89.45	0.68	88.30
15-Cu-HMS	99.45	4.31	1.71	93.63	0.35	93.11
20-Cu-HMS	100	1.04	0.67	98.11	0.18	98.11
30-Cu-HMS	97.55	5.38	3.09	90.76	0.77	88.53

Reaction conditions: p = 2.0 MPa, t = 205 °C, $n(H_2)/n(DMO) = 80$, $LHSV_{DMO} = 0.4$ h⁻¹, a reaction time of 4 h.

3 结论

实验结果表明,采用水热合成法制备的 20-Cu-HMS 催化剂,具有较高的比表面积、加氢能力较 强、铜颗粒分散良好、粒径均一且反应条件较温和 的优势.该催化剂在催化 DMO 加氢制乙二醇的反 应中表现出优异的催化性能,在压力为 2.0 MPa、 温度为 205 ℃、氢酯比为 80 mol/mol、DMO 的液时 空速为 0.4 h⁻¹的反应条件下,反应 4 h 后 EG 的收 率高达 98.11%.通过一系列表征手段,发现铜负载 量对该催化剂中铜颗粒的分散和 Cu 与 SiO₂间的相 互作用有较大的影响.

参考文献:

[1] Zhang Hai-song(张海松). Technical advance on the indirect method to synthesis ethylene glycol by syngas(合成 气间接制乙二醇技术的进展)[J]. Chem Engineer Des Commun(化工设计通讯), 2009, 35(4): 37-40.

- [2] Li Y C, Yan S R, Yue B, et al. Selective catalytic hydration of ethylene oxide over niobium oxide supported on α-alumina [J]. Appl Catal A: Gener, 2004, 272 (1/2): 305-310.
- [3] Yin An-yuan(尹安远), Dai Wei-lin(戴维林), Fan Kang-nian(范康年). Thermodynamics of Ethylene Glycol Synthesis via Hydrogenation of Dimethyl Oxalate(草酸二甲酯催化加氢合成乙二醇过程的热力学计算与分析). Petrochem Technol(石油化工). 2008, 37: 62-66.
- [4] Yin A Y, Guo X Y, Dai W L, et al. Highly active and selective copper-containing HMS catalyst in the hydrogenation of dimethy loxalate to ethylene glycol [J]. Appl Catal A: Gener, 2008, 349(1/2): 91-99.
- [5] Zhao S, Yue H, Zhao Y, et al. Chemoselective synthesis of ethanol via hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu/SiO₂: Enhanced stability with boron dopant[J]. J Catal, 2013, 297(1): 142-150.
- $[\,6\,]$ $\,$ Chen L F, Guo P J, Qiao M H, et al. Cu/SiO_2 catalysts

prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. *J Catal*, 2008, **257**: 172–180.

- [7] Zhu Y M, Li S. Zn promoted Cu-Al catalyst for hydrogenation of ethyl acetate to alcohol [J]. J Ind Eng Chem, 2014, 20(4): 2341–2347.
- [8] Zhu Y M, Wang X, Shi L. Hydrogenation of ethyl acetate to ethanol over bimetallic Cu-Zn/SiO₂ catalysts prepared by means of coprecipitation [J]. Bull Korean Chem Soc, 2014, 35(1): 141-146.
- [9] a. Lin J D, Zhao X Q, Cui Y H, et al. Effect of feedstock solvent on the stability of Cu/SiO₂ catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Chem Commun, 2012, 48(8): 1177-1179.

b. Wang Xiao-xiao(王潇潇), Liu Zhen-min(刘振民), Guo Shao-qing(郭少青), *et al.* Study on methylation of naphthalene with methanol over SAPO-11 zeolites modified by Cu (Cu 改性 SAPO-11 分子筛催化萘和甲醇甲 基化反应的研究) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催 化), 2016, **30**(5): 435-443.

c. Sun Pei-yong (孙培永), Luo Xue-qing (罗学清), Zhang Sheng-hong (张胜红), *et al.* Deactivation and regeneration of Cu/B/Ca/Al₂O₃ catalysts for the hydrogenation of sec-butyl acetate (醋酸仲丁酯加氢反应中 Cu/B/ Ca/Al₂O₃ 催化剂的失活及再生) [J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2016, **30**(3): 226-233.

- d. Di Yan-bing(狄艳冰), Xiao Zi-hui(肖子辉), Di Xin (邸鑫), et al. Hydrogenolysis of glucose to value-added C2-C4 compounds over bimetallic NiCu/MgO catalysts (双金属 NiCu/MgO 催化剂上葡萄糖氢解 制备高附加 值 C2-C4 化学品) [J]. J Mol Catal(China)(分子催 化), 2016, **30**(4): 324-337.
- e. Lu Peng(吕 鹏), Xu Ding(徐 钉), Shen Dong-ming (申东明), *et al.* Preparation of Cu-based catalyst by solid-phase grinding method with citric acid assisting and performance research in methanol synthesis reaction from CO₂ hydrogenation(柠檬酸辅助固相研磨法制备铜基催 化剂及在 CO₂加氢合成甲醇反应中的性能研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2017, **31**(2): 141– 151.
- [10] Wen C, Li F, Cui Y, et al. Investigation of the structural evolution and catalytic performance of the CuZnAl catalysts in the hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Catal Today, 2014, 233: 117-126.
- [11] Huang H, Cao G, Fan C, et al. Effect of water on Cu/Zn catalyst for hydrogenation of fatty methyl ester to fatty al-

cohol [J]. Korean J Chem Engineer, 2009, **26**(6): 1574–1579.

- [12] Wen C, Cui Y Y, Dai W L, et al. Solvent feedstock effect: the insights into the deactivation mechanism of Cu/SiO₂ catalysts for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. Chem Commun, 2013, 49 (45): 5195-5197.
- [13] Ma Jun-guo(马俊国), Ge Qing-jie(葛庆杰), Xu Heng-yong(徐恒泳). Effect of copper content on the performance of Cu/SiO₂ catalyst for dimethyl oxalate hydrogenation to ethylene glycol(铜含量对草酸二甲酯加 氢制乙二醇 Cu/SiO₂催化剂性能的影响)[J]. Nat Gas Chem Ind(天然气化工), 2016, 41(06): 10-14.
- [14] Grift C J G V D, Elberse P A, Mulder A, et al. Preparation of silica-supported copper catalysts by means of deposition-precipitation [J]. Appl Catal, 1990, 59: 275– 289.
- [15] Chaminand J, Djakovitch L A, Gallezot P, et al. Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts [J]. Green Chem, 2004, 6(8): 359-361.
- [16] Henrist C, Traina K, Hubert C, et al. Study of the morphology of copper hydroxynitrate nanoplatelets obtained by controlled double jet precipitation and urea hydrolysis [J]. J Crys Grow, 2003, 254(1): 176-187.
- [17] Zhang B, Hui S G, Zhang S H, et al. Effect of copper loading on texture, structure and catalytic performance of Cu/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. J Nat Gas Chem, 2012, 21: 563– 570.
- [18] Cong Yu(丛昱), Bao Xin-he(包信和), Zhang Tao(张涛), et al. Characterization of ultrafine Cu-ZnO-ZrO₂ catalysts for methanol synthesis via CO₂ hydrogenation (CO₂加氢合成甲醇的超细 CuZnO-ZrO₂ 催化剂的表征)[J]. Chin J Catal (催化学报), 2000, 21(4): 314-318.
- [19] Robinson W R A M, Mol J C. Support effects in methanol synthesis over copper-containing catalysts [J]. Appl Catal, 1991, 76(1): 117-129.
- [20] Gong J L, Yue H R, Zhao Y J, et al. Synthesis of ethanol via syngas on Cu/SiO₂ catalysts with balanced Cu⁰-Cu⁺ sites [J]. J Am Chem Soc, 2012, 134: 13922 – 13925.

Preparation of Cu-HMS Catalysts by Hydrothermal Method and Study on Catalytic Hydrogenation Performance of Dimethyl Oxalate

LI Gui-xian, ZENG Xiao-liang, Yun Hong-fei, LI Qiang, LI Hong-wei, BIAN Jie (College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: A series of Cu-HMS catalysts with different copper loadings were prepared by hydrothermal synthesis method using hexadecylamine as template, the catalytic performance of the Cu-HMS catalyst for the hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol was investigated. At the same time, the catalysts were systematically characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ cryogenic adsorption and desorption, fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), H₂ temperature program reduction (H₂-TPR) and transmission electron microscopy (TEM) and other means. The results show that copper loading has a great influence on the dispersibility of active components and the interaction force between supports. The experimental results show that the catalytic performance of Cu-HMS catalyst prepared at 20% copper loading is obvious advantages. At the reaction temperature of 205 °C, the pressure of 2.0 MPa, the molar ratio of hydrogen to ester of 80 mol/mol and the liquid hourly space velocity of 0.4 h⁻¹. The conversion of dimethyl oxalate was close to 100% and the selectivity to ethylene glycol was up to 98.11%.

Key words: hydrothermal synthesis method; copper loading; Cu-HMS catalyst; dimethyl oxalate; ethylene glycol

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内 外公开发行的学术刊物.主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果.辟有学术论文、研究简报、研 究快报及进展评述等栏目.内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反 应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等.工业催化过程中均相催化剂、 固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与 表征等方面的稿件,本刊也很欢迎.读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研 究生、高等院校化学系和化工系师生.欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价30.00元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/06. 邮发代号: 54-69. E-mail 信 箱: FZCH@ licp.cas.cn 网址: www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址:甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部 邮政编码:730000;电话:(0931)4968226;传真:(0931)8277088.