

层状 Cu/SiO₂ 催化剂的制备及其 草酸二甲酯加氢性能研究

王 征^{1,2}, 武朦朦^{1,2}, 宋有为^{1,2}, 赵金仙^{1,2*}, 任 军^{1,2}

(1. 太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024;
2. 太原理工大学煤科学与技术教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要:以层状硅酸铜为前驱体制备了不同焙烧温度下的层状 Cu/SiO₂ 催化剂。利用 N₂ 吸脱附、XRD、FT-IR、SEM、TEM、XPS 等手段对催化剂的结构性质进行表征。结果表明, 500℃ 下焙烧得到的催化剂比表面积大、Cu 物种分散度最高、Cu 颗粒尺寸均一, 前驱体中层状硅酸铜的质量分数最高, 还原后 Cu⁺ 相对含量最高。将该催化剂应用于草酸二甲酯(DMO)选择性加氢制乙二醇酸甲酯(MG), 在 2 MPa、200℃、H₂/DMO 物质的量的比为 100 的反应条件下 DMO 的转化率为 98.5%, MG 的选择性为 52.1%, 并且层状 Cu/SiO₂ 催化剂表现出良好的稳定性。

关键词:草酸二甲酯; 层状硅酸铜; 焙烧温度; 选择性加氢; 乙二醇酸甲酯; 层间限域效应

中图分类号: TQ426; O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)03-0157-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.029

Selective hydrogenation of dimethyl oxalate over layered Cu/SiO₂ catalysts

WANG Zheng^{1,2}, WU Meng-meng^{1,2}, SONG You-wei^{1,2}, ZHAO Jin-xian^{1,2*}, REN Jun^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key Laboratory of Coal Science and Technology of the Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Layered Cu/SiO₂ catalysts are prepared at different calcination temperatures using copper phyllosilicate as precursor. The structural properties of the catalysts are characterized by means of N₂ adsorption and desorption, X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the catalysts calcined at 500℃ have large specific surface area, the highest Cu species dispersion, uniform Cu particle size, and the highest content of copper phyllosilicate in the precursor, resulting in the highest content of Cu⁺ after reduction. The conversion of dimethyl oxalate is 98.5% and the selectivity of methyl glycolate is 52.1% when this catalyst is applied to the selective hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate under the conditions of 2 MPa, 200℃ and H₂/DMO = 100. The catalyst exhibits an excellent stability.

Key words: dimethyl oxalate; copper phyllosilicate; calcination temperature; selective hydrogenation; methyl glycolate; interlayer confinement effect

乙二醇酸甲酯(MG)是一种重要的化工中间体,广泛应用于高分子材料、染料、医药、香料等行业^[1]。目前我国工业生产乙二醇酸甲酯主要采用氯乙酸法,但其存在腐蚀强、污染严重等问题^[2]。草酸二甲酯(DMO)选择性加氢制MG工艺反应条件温和、碳资源利用率高,符合我国“富煤、贫油、少气”的能源结构,对发展我国煤炭的清洁高效利用具有重要意义^[3]。

在DMO选择性加氢制MG反应中,加氢能力适中的Ag基催化剂表现出优异的MG选择性^[4]。然而贵金属的高成本使其难以实现工业化。因此,研究者将目光转移到C=O键氢解活性较高的铜基催

化剂,且铜基催化剂价格低廉、制备过程简单,成为当前研究的主流^[5]。但DMO加氢制乙二醇的热力学平衡常数相比于制MG高2个数量级^[6],铜基催化剂上更倾向于生成深度加氢产物乙二醇和乙醇^[7]。

DMO加氢反应中Cu⁰和Cu⁺的协同作用不可或缺:Cu⁰负责解离氢气,Cu⁺能够促进DMO分子解离并稳定甲氧基和酰基等中间体^[8],Cu⁰和Cu⁺的平衡是提高催化活性的关键因素。在DMO加氢反应中,Cu价态对产物的分布有显著影响^[9],高的n(Cu⁺)/n(Cu⁰+Cu⁺)有利于提升MG选择性^[10-11]。因此,控制催化剂表面Cu物种的化学价态对提高

收稿日期:2022-03-18;修回日期:2023-01-07

基金项目:山西省应用基础研究计划(201901D211059)

作者简介:王征(1997-),女,硕士研究生,研究方向为碳一化工,2472662796@qq.com;赵金仙(1987-),女,博士,副教授,研究方向为碳一化工,通讯联系人,zhaojinxian@tyut.edu.cn。

MG 产率具有重要意义。

研究表明, SiO_2 拥有弱酸弱碱性, 且其形貌与织构性质对 Cu 物种的分散度和化学价态的调控有显著影响, 成为 Cu 催化剂的优良载体^[12]。其中, 层状硅酸盐热稳定性优异, 且具有特殊的层状结构, 成为 M/SiO_2 (M 为 Ni、Co、Zn 和 Cu) 催化剂良好的前驱体^[13]。Toupance 等^[14] 研究发现 Cu/SiO_2 制备过程中会形成 2 种类型的铜: 一种是与二氧化硅表面羟基接枝的 Cu^{2+} ; 另一种是层状硅酸铜。在催化剂还原过程中, 层状硅酸铜中的铜被还原为 Cu^+ , 而接枝的 Cu 物种则被还原为 Cu^0 。因此, Cu/SiO_2 催化剂中 Cu 物种的价态分布可以通过调节催化剂前驱体中层状硅酸铜的含量进行调变。

笔者通过溶胶-凝胶法制备了层状硅酸铜前驱体, 进一步还原后得到层状 Cu/SiO_2 催化剂, 并将其用于催化草酸二甲酯加氢反应。研究了焙烧温度对催化剂织构性质、铜分散度、纳米粒子尺寸及价态分布的影响, 探究了催化剂与 DMO 加氢制 MG 反应的构效关系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法制备层状 Cu/SiO_2 催化剂。首先将正硅酸四乙酯、乙醇和去离子水按体积比为 9:10:12 的比例混合, 然后将 13.4 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加入到上述混合溶液中。搅拌 2 h 后将溶液密封并在常温下陈化 2d, 蓝色溶液逐渐变为蓝色果冻状胶体。将上述胶体置于 pH 为 11 的氨水中浸泡 10 h 后在 75℃ 下蒸干, 在 100℃ 干燥 12 h 后得到蓝色固体。将固体研磨后用去离子水洗涤 3~5 次, 直到没有硝酸铜残留为止。洗净后的样品在 120℃ 烘干, 分别在 400、500、600℃ 和 700℃ 的温度下焙烧 5 h, 得到层状硅酸铜前驱体, 记为 $\text{CuPS-}x$ (x 代表焙烧温度)。最后将催化剂前驱体在 350℃、40% H_2 -60% Ar 气氛中还原 2 h, 得到层状 Cu/SiO_2 催化剂, 记为 Cu/L-SiO_2-x 。

1.2 催化剂的表征

利用贝士德 3H-2000PS2 型物理吸附仪测定催化剂的 N_2 吸附-脱附曲线。在 p/p_0 为 0~1 范围采用 BET 方法测定比表面积 (S_{BET}); 在 $p/p_0 = 0.99$ 处估算样品的孔体积; 采用 BJH 法测定样品的孔径分布曲线。利用 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪测定催化剂的 XRD 谱图, 以 Cu $\text{K}\alpha$ 为辐射源, 测量范围为 5~85°, 扫描速度为 8°/min, 在 40 kV、100 mA 的

条件下得到样品的 XRD 图谱。利用 Bruker vertex70 光谱仪测定样品的 FT-IR 光谱。取 1~2 mg 样品与 KBr 充分研磨后压片, 扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} 。利用先权 TP-5080 型化学吸附仪进行 H_2 -TPR 程序升温还原测定。取 50 mg 催化剂前驱体装入管中, 通入 Ar 进行预处理 30 min; 随后通入 H_2/Ar 混合气, 升温至 900℃ 进行还原。利用日本株式会社的 JEM 2100F 型透射电镜观察样品的形貌结构及颗粒尺寸。将少量样品超声分散在乙醇中, 滴在铜网上, 待乙醇挥发后置于电镜内进行观测。

H_2 - N_2O 滴定在先权 TP-5080 化学吸附仪上测定。取 50 mg 催化剂前驱体装入管中, 以 10℃/min 升至 350℃, 在 H_2/Ar 混合气下还原样品, 此过程中消耗的 H_2 记为 X 。降温至 50℃, 通入 $\text{N}_2\text{O-Ar}$ 混合气进行氧化。随后再次切换至 H_2/Ar , 升温至 900℃, 对样品进行还原, 此时 H_2 消耗量记为 Y , 铜分散度计算式为:

$$D_{\text{Cu}} = [(2 \times Y)/X] \times 100\% \quad (1)$$

XPS 谱图在 AXIS ULTRA DLD 型 X 射线光电子能谱仪上测定。以 Al $\text{K}\alpha$ 为射线源, 电子结合能采用 C 1s 峰 (284.6 eV) 进行校正, 并采用 XPS PEAK 软件对数据进行分峰拟合分析。

1.3 催化剂活性测试

催化剂对 DMO 加氢制备 MG 的性能评价在固定床反应装置上进行。将 0.3 g 催化剂与 3 g 石英砂均匀混合后装入反应管中。DMO 溶液 (质量分数为 15%) 由 Series III 微量进样泵引入气化室与 H_2 混合, 在 220℃ 下汽化后进入反应管, 在 H_2/DMO 摩尔比为 100、2.0 MPa、200℃ 的条件下进行催化反应。反应产物采用 DB-WAX 毛细管柱和氢火焰离子化检测器分离检测。

DMO 的转化率 (C_{DMO}) 和 MG 的选择性 (S_{MG}) 的计算式分别为:

$$C_{\text{DMO}} = [(N_{\text{DMO, in}} - N_{\text{DMO, out}})/N_{\text{DMO, in}}] \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{MG}} = [N_{\text{MG, out}}/(N_{\text{DMO, in}} - N_{\text{DMO, out}})] \times 100\% \quad (3)$$

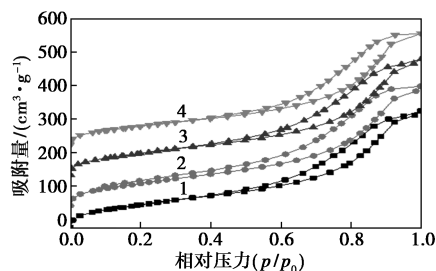
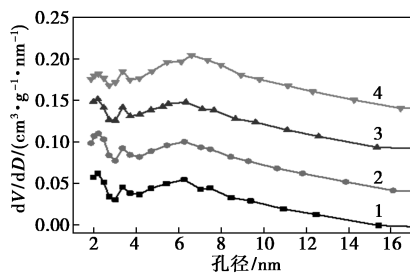
其中: $N_{\text{DMO, in}}$ 、 $N_{\text{DMO, out}}$ 分别为进出口 DMO 物质的量; $N_{\text{MG, out}}$ 为产物中 MG 的物质的量。

2 结果与分析

2.1 BET 分析

Cu/L-SiO_2-x 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 所有催化剂都表现出 H3 型回滞环的 IV 型等温线, 表明催化剂含有一定量的介孔。孔径分布集中在 2.4、3.2 nm 和

6.8 nm 左右处,这与还原后保留的层状结构有关^[15]。Cu/L-SiO₂-*x* 催化剂的织构参数如表 1 所示。从表 1 中可以看出,催化剂的比表面积与焙烧温度呈负相关。当焙烧温度从 400℃ 上升到 700℃ 时,比表面积从 316 m²/g 降低到 258 m²/g,尤其是焙烧温度从 500℃ 上升到 700℃,比表面积迅速下降,这是由于焙烧温度过高破坏了层状硅酸铜结构^[16]。

(a) N₂ 吸附脱附等温线

(b) 孔径分布曲线

1—Cu/L-SiO₂-400; 2—Cu/L-SiO₂-500; 3—Cu/L-SiO₂-600; 4—Cu/L-SiO₂-700

图 1 Cu/L-SiO₂-*x* 的 N₂ 吸附脱附等温线和孔径分布曲线

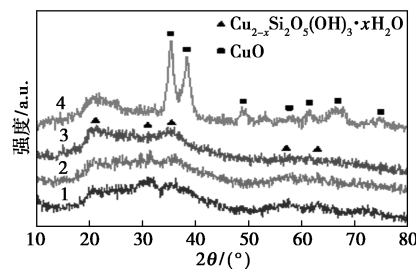
表 1 Cu/L-SiO₂-*x* 催化剂的织构参数

催化剂	Cu 质量 分数/%	Cu 分散 度/%	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	V _{total} / (cm ³ ·g ⁻¹)	D/ nm
Cu/L-SiO ₂ -400	28.1	14.7	316	0.57	7.00
Cu/L-SiO ₂ -500	28.3	15.1	313	0.58	7.14
Cu/L-SiO ₂ -600	28.6	12.9	297	0.54	7.39
Cu/L-SiO ₂ -700	29.0	12.3	258	0.51	8.08

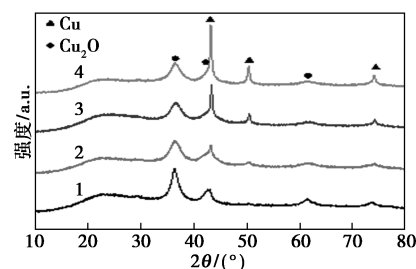
2.2 XRD 分析

CuPS-*x* 和 Cu/L-SiO₂-*x* 催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, CuPS-400 在 21.8、30.8、35.0、57.5° 和 62.4° 处的峰对应于 Cu_{2-x}Si₂O₅(OH)₃·*x*H₂O (JCPDS 27-0188) 的衍射峰。当焙烧温度为 700℃ 时, 35.44、38.7、48.7、61.5、67.9° 和 75.0° 处的衍射峰为 CuO (JCPDS 45-0937), 表明高温焙烧下层状硅酸铜分解为 CuO。从图 2(b) 中可以看出, 还原后的催化剂在 36.6、42.3° 和 61.9°

处均出现明显的 Cu₂O (JCPDS 05-0667) 衍射峰^[17], 在 43.2、50.4° 和 74.1° 处的衍射峰归属于金属铜 (111)、(220) 和 (310) 晶面 (JCPDS 04-0836)^[18]。显然, 与低温焙烧的催化剂相比, 600℃ 和 700℃ 焙烧的催化剂中金属铜衍射峰半峰宽变窄, 表明金属铜的颗粒尺寸随着焙烧温度的升高而增大。



1—CuPS-400; 2—CuPS-500; 3—CuPS-600; 4—CuPS-700
(a) CuPS-*x*

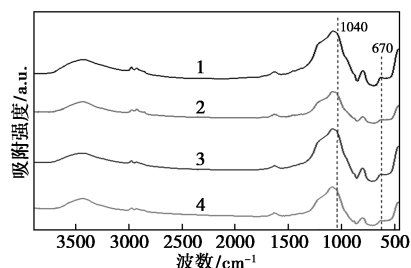


1—Cu/L-SiO₂-400; 2—Cu/L-SiO₂-500; 3—Cu/L-SiO₂-600; 4—Cu/L-SiO₂-700
(b) Cu/L-SiO₂-*x*

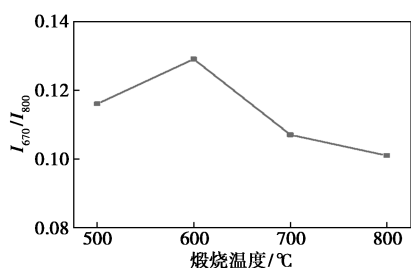
图 2 CuPS-*x* 和 Cu/L-SiO₂-*x* 催化剂的 XRD 谱图

2.3 FT-IR 分析

CuPS-*x* 的 FT-IR 吸收谱图及谱带强度如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出, 1 100 cm⁻¹ 和 1 225 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于二氧化硅中 Si-O-Si 的不对称伸缩振动, 800 cm⁻¹ 和 1 640 cm⁻¹ 处的吸收峰分别归属于 Si-O-Si 对称伸缩振动和吸附水中—OH 基团的弯曲振动^[19]。670 cm⁻¹ 和 1 040 cm⁻¹ 处的吸收峰分别归属于层状硅酸铜中的 δ_{OH} 振动峰和 ν_{SiO} 振动峰, 表明催化剂前驱体中存在层状硅酸铜^[20]。通过对比 CuPS-*x* 样品在 670 cm⁻¹ 和 800 cm⁻¹ 处的谱带强度即 I₆₇₀/I₈₀₀, 可以定性计算出不同焙烧温度下 CuPS-*x*



1—CuPS-400; 2—CuPS-500; 3—CuPS-600; 4—CuPS-700
(a) FT-IR 图谱



(b) 谱带强度

图 3 CuPS-*x* 的 FT-IR 图谱及谱带强度

样品中层状硅酸铜的相对含量^[21]。由图 3(b)可知,随着焙烧温度的升高, I_{670}/I_{800} 呈现先升高后降低的趋势,其中 CuPS-500 中层状硅酸铜相对质量分数最高。

2.4 SEM 和 TEM 分析

CuPS-*x* 和 Cu/L-SiO₂-*x* 催化剂的 SEM 图如图 4 所示。从图 4(a)~图 4(d)中可以看出,催化

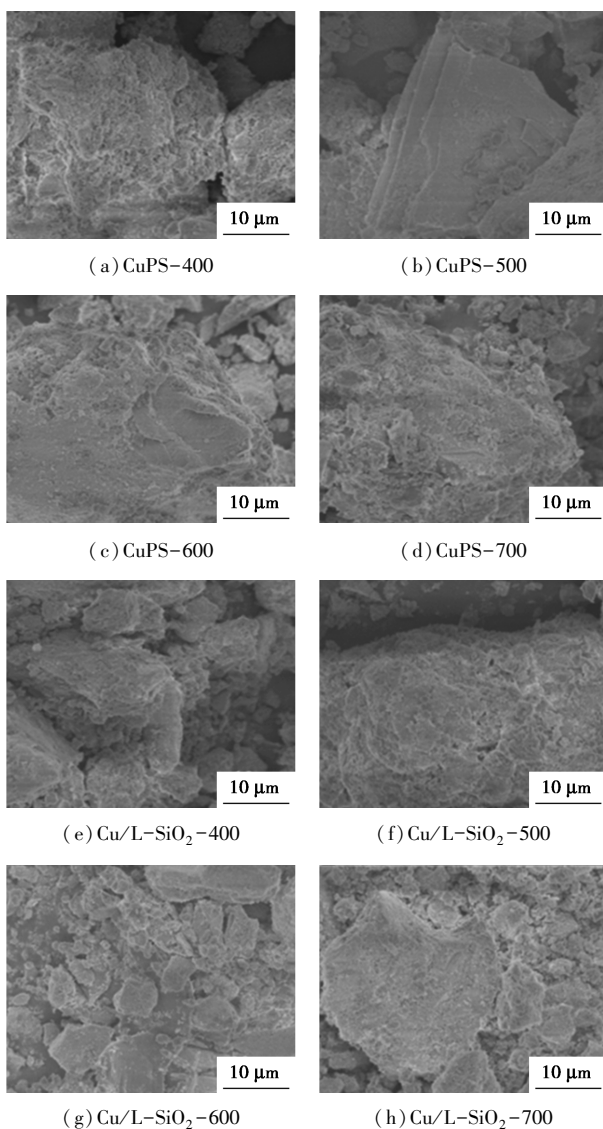


图 4 CuPS-*x* 和 Cu/L-SiO₂-*x* 催化剂的 SEM 图

剂前驱体 CuPS-*x* 均呈现明显的层状堆叠结构。其中, CuPS-500 的层状结构最为明显,这主要是由于 CuPS-500 中层状硅酸铜质量分数最高。从图 4(e)~图 4(g)中可以明显看出,还原后的催化剂仍保持了良好的层状结构。但当焙烧温度升高到 700°C 后,催化剂的层状结构被破坏并发生严重的聚集[如图 4(d)和图 4(h)所示],表明焙烧温度过高不利于层状硅酸铜的形成。

Cu/L-SiO₂-*x* 的 TEM 图如图 5 所示。由图 5 可知,铜物种分布均匀,平均粒径分别为 5.07、5.14、6.73、7.93 nm(如图 5 中插图所示)。随着焙烧温度的升高,Cu 物种的颗粒尺寸逐渐增大。Cu

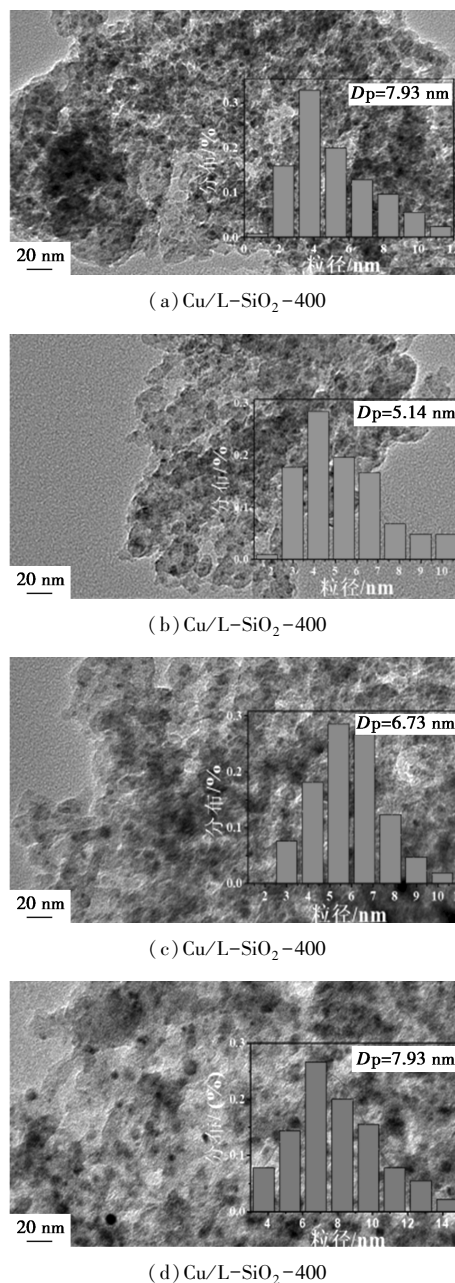
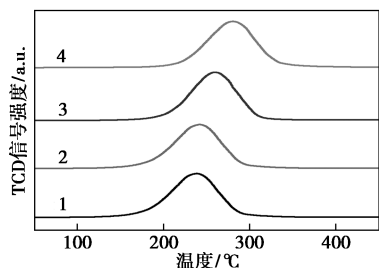


图 5 Cu/L-SiO₂-*x* 催化剂的 TEM 图

物种分散度结果(表1)显示,当焙烧温度升高至500℃时,Cu分散度达到最高(15.1%),这是由于层状结构产生的层间限域效应限制了Cu颗粒的迁移和长大。而随着焙烧温度进一步升高,Cu分散度逐渐降低。

2.5 H₂-TPR 分析

CuPS-*x* 的 H₂-TPR 分析结果如图6所示。从图6中可以看出,CuPS-*x* 样品在200~300℃范围内出现了1个还原峰。Zhang等^[22]发现Cu—O—Si结构中的Cu²⁺还原为Cu⁺的峰与高度分散的CuO至Cu⁰的还原峰高度重叠。随着焙烧温度升高,还原峰逐渐向更高的温度移动。这是由于随着焙烧温度的升高,Cu物种粒径增大,还原难度增加^[17],这与TEM和XRD的分析结果一致。

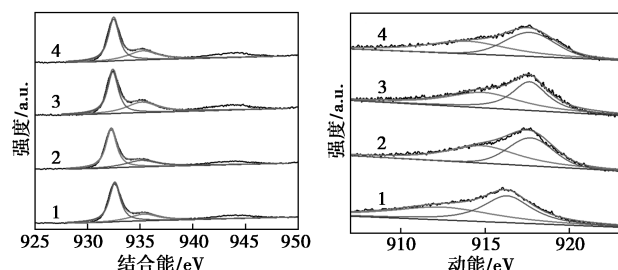


1—CuPS-400;2—CuPS-500;3—CuPS-600;4—CuPS-700

图6 CuPS-*x* 的 H₂-TPR 图谱

2.6 XPS 分析

利用XPS分析Cu/L-SiO₂-*x*催化剂表面铜物种的化学态,结果如图7所示。从图7(a)中可以看出,935.3 eV的Cu 2p峰和944.5 eV的卫星峰证实所有催化剂中均存在少量Cu²⁺,这是由于催化剂不完全还原导致。932.5 eV处的峰归属于(Cu⁰+Cu⁺)^[23]。为了区分催化剂表面Cu⁺和Cu⁰,对Cu LMM Auger谱图进行分峰处理,结果如图7(b)所示。



(a) Cu 2p_{3/2} 谱图

(b) Cu LMM Auger 谱图

1—Cu/L-SiO₂-400;2—Cu/L-SiO₂-500;
3—Cu/L-SiO₂-600;4—Cu/L-SiO₂-700

图7 还原后不同焙烧温度催化剂的Cu 2p_{3/2}谱图和Cu LMM Auger谱图

912.5 eV和916.3 eV处的2个宽峰分别对应于Cu⁺和Cu⁰物种的特征峰^[12]。Cu/L-SiO₂-*x*表面铜物种定量分析结果如表2所示。从表2中可以看出,Cu⁺/Cu_{total}比值随着焙烧温度的升高先增加后降低。当焙烧温度为500℃时,Cu⁺/Cu_{total}达到最大值36.4%。

表2 Cu/L-SiO₂-*x* 表面铜物种占比

Catalysts	Cu 2p _{3/2} / %		峰位置/ eV		相对质量 分数/%		Cu ⁺ / Cu _{total} 物质的量 的比/%
	Cu ²⁺	Cu ⁰ + Cu ⁺	Cu ⁺	Cu ⁰	Cu ⁺	Cu ⁰	
	Cu/L-SiO ₂ -400	31.5	68.5	912.3	916.3	49.9	
Cu/L-SiO ₂ -500	29.9	70.1	912.5	916.3	51.9	48.1	36.4
Cu/L-SiO ₂ -600	35.7	64.3	912.9	916.3	51.4	48.6	33.1
Cu/L-SiO ₂ -700	41.5	58.5	912.3	916.6	51.2	48.8	30.0

2.7 催化剂活性评价结果

将Cu/L-SiO₂-*x*催化剂应用于DMO气相加氢反应中,在相同反应条件下,Cu/L-SiO₂-*x*催化剂上的DMO转化率和产物分布如表3所示。从表3中可以看出,随着焙烧温度的升高,DMO的转化率和MG的选择性均先升高后降低。乙二醇和乙醇的选择性则呈现相反的趋势。Cu/L-SiO₂-500催化剂在DMO加氢制MG中的性能最佳,DMO转化率为98.5%,MG选择性为52.1%。

表3 催化剂的活性反应评价结果

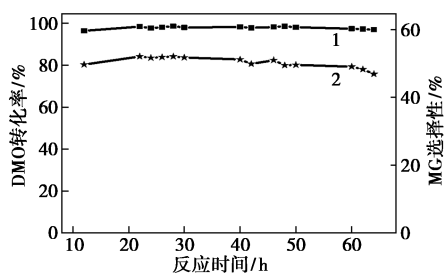
催化剂	DMO 转化率/ %	MG 选择性/ %	乙二醇 选择性/ %	EtOH 选择性/ %	其他物 质的选 择性/%
Cu/L-SiO ₂ -400	96.6	40.3	47.3	9.6	2.8
Cu/L-SiO ₂ -500	98.5	51.1	42.1	4.2	2.6
Cu/L-SiO ₂ -600	94.1	46.2	39.7	10.4	3.7
Cu/L-SiO ₂ -700	95.9	31.4	40.6	15.7	12.3

注:反应条件:*p* = 2.0 MPa, *T* = 200℃, H₂/DMO物质的量的比为100。

结合上述表征,焙烧温度对Cu催化剂的微观结构、理化性质和分散度有很大影响。尽管Cu/L-SiO₂-500与Cu/L-SiO₂-400中活性铜物种的分散度几乎相同,但Cu/L-SiO₂-500对DMO加氢制MG表现出更好的催化性能。FI-TR分析结果表明,CuPS-500样品中的层状硅酸铜质量分数最高,使得还原后催化剂中Cu⁺物种质量分数最高。Cu⁺的

存在有利于提高 MG 的选择性^[10]。因此,适宜的焙烧温度有利于层状硅酸铜的形成,进而提高催化剂中 Cu^+ 含量,提升 MG 的选择性和产率,但焙烧温度过高则会破坏层状硅酸铜结构,从而降低催化活性。

对 Cu/L-SiO_2-500 催化剂进行了稳定性测试,结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,DMO 转化率和 MG 选择性在 64 h 内基本保持不变,表明 Cu/L-SiO_2-500 表现出良好的稳定性。



1—DMO 转化率;2—MG 选择性

图 8 Cu/L-SiO_2-500 催化剂稳定性评价

注:反应条件: $p=2.0\text{ MPa}$, $T=200^\circ\text{C}$, H_2/DMO 物质的量的比为 100。

3 结论

通过溶胶-凝胶法在不同温度下焙烧合成了层状硅酸铜前驱体,经还原后得到层状 Cu/SiO_2 催化剂。表征和实验分析结果发现,焙烧温度会影响层状硅酸铜的形成以及 Cu/L-SiO_2-x 的催化活性。当焙烧温度为 500°C 时, Cu/L-SiO_2-500 表现出最佳的催化活性,DMO 转化率为 98.5%,MG 选择性为 52.1%。适宜的焙烧温度有利于层状硅酸铜的形成,有利于增强 Cu 物种的分散,提高 Cu^+ 的相对质量分数,从而提高催化活性。

参考文献

- [1] Dong Guilin, Cao Yueqiang, Zheng Sainan, *et al.* Catalyst consisting of Ag nanoparticles anchored on amine-derivatized mesoporous silica nanospheres for the selective hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate [J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 391: 155-162.
- [2] 段新平, 赵威, 叶林敏, 等. 可生物降解聚酯单体乙醇酸甲酯的催化合成研究进展[J]. *厦门大学学报*, 2020, 59(5): 664-678.
- [3] Dong Guilin, Luo Zuwei, Cao Yueqiang, *et al.* Understanding size-dependent hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate over Ag catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 401: 252-261.
- [4] Ouyang Mengyao, Wang Jian, Peng Bo, *et al.* Effect of Ti on Ag catalyst supported on spherical fibrous silica for partial hydrogenation of dimethyl oxalate [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 466: 592-600.
- [5] 李祥祥, 朱贻安, 周静红, 等. 银和铜催化草酸二甲酯加氢制乙醇酸甲酯反应机理的理论研究[J]. *天然气化工—C1 化学与化工*, 2018, 43(6): 17-23.
- [6] Sun Jian, Yu Jiafeng, Ma Qingxiang, *et al.* Freezing copper as a noble metal-like catalyst for preliminary hydrogenation [J]. *Science Advances*, 2018, 4(12): 1-10.
- [7] 马俊国, 葛庆杰, 徐恒泳. 铜含量对草酸二甲酯加氢制乙二醇 Cu/SiO_2 催化剂性能的影响 [J]. *天然气化工—C1 化学与化工*, 2016, 41(6): 10-15.
- [8] An Jiangwei, Wang Xuhui, Zhao Jinxian, *et al.* Density-functional theory study on hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate over copper catalyst; Effect of copper valence state [J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 482: 110667.
- [9] Abbas Mohamed, Chen Zheng, Chen Jiangang. Shape- and size-controlled synthesis of Cu nanoparticles wrapped on RGO nanosheet catalyst and their outstanding stability and catalytic performance in the hydrogenation reaction of dimethyl oxalate [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(39): 19133-19142.
- [10] Abbas Mohamed, Chen Zheng, Zhang Juan, *et al.* Highly dispersed, ultra-small and noble metal-free Cu nanodots supported on porous SiO_2 and their excellent catalytic hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(12): 10290-10299.
- [11] Wang Denghao, Zhang Chuancai, Zhu Mingyuan, *et al.* Highly active and stable $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ -supported Cu-catalysts for the hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate [J]. *Chemistry Select*, 2017, 2(17): 4823-4829.
- [12] Li Bolong, Li Lulu, Sun Hao, *et al.* Selective deoxygenation of aqueous furfural to 2-methylfuran over $\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ sites via a copper phyllosilicate precursor without extraneous gas [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(9): 12096-12103.
- [13] Bian Zhufeng, Kawi Sibudjing. Preparation, characterization and catalytic application of phyllosilicate: A review [J]. *Catalysis Today*, 2020, 339: 3-23.
- [14] Toupance Thierry, Kermarec Maggy, Lambert Jean-francois, *et al.* Conditions of formation of copper phyllosilicates in silica-supported copper catalysts prepared by selective adsorption [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(9): 2277-2286.
- [15] Jiang Jiawei, Tu Chengchih, Chen Cchaohuang, *et al.* Highly selective silica-supported copper catalysts derived from copper phyllosilicates in the hydrogenation of adipic acid to 1,6-hexanediol [J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(23): 5449-5458.
- [16] Kong Xiangpeng, Wu Yuehuan, Yuan Peihong, *et al.* Effect of calcination temperature on the textural properties and catalytic behavior of the Al_2O_3 doped mesoporous monometallic Cu catalysts in dimethyl oxalate hydrogenation [J]. *Catalysis Letters*, 2021, 151(7): 2107-2115.
- [17] 高敏静, 陈绍云, 李桂民, 等. 助剂对二氧化碳加氢合成甲醇催化剂性能的影响 [J]. *现代化工*, 2011, (7): 50-52, 54.
- [18] 邓天舒, 茆福林, 周小平. Cu-ZnO 催化剂用于乳酸乙酯气相加氢制 1,2-丙二醇的研究 [J]. *现代化工*, 2011, 31(5): 79-82.

(下转第 170 页)

参考文献

- [1] Bilal M, Ashraf S S, Barcelo D, *et al.* Biocatalytic degradation/redefining "removal" fate of pharmaceutically active compounds and antibiotics in the aquatic environment[J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 691: 1190–1211.
- [2] 黄圣琳, 何势, 魏欣, 等. 污水处理厂中四环素类抗生素残留及其抗性基因污染特征研究进展[J]. *化工进展*, 2015, 34(6): 1779–1785.
- [3] Ahmed M J. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2017, 50: 1–10.
- [4] 刘昔, 王智, 王学雷, 等. 我国典型区域地表水环境中抗生素污染现状及其生态风险评价[J]. *环境科学*, 2019, 40(5): 2094–2100.
- [5] 方旭旭. 改性 TiO₂ 光催化剂的制备及其对诺氟沙星降解的研究[D]. 信阳: 信阳师范学院, 2017.
- [6] 张玲, 王文文, 常红玉, 等. 抗生素废水处理方法的研究进展[J]. *广州化工*, 2020, 48(5): 30–33.
- [7] Manjunath S V, Singh Baghel R, Kumar M. Antagonistic and synergistic analysis of antibiotic adsorption on *Prosopis juliflora* activated carbon in multicomponent systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122713.
- [8] Zhang T, He G, Dong F, *et al.* Chlorination of enoxacin (ENO) in the drinking water distribution system; Degradation, byproducts, and toxicity[J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 676: 31–39.
- [9] Wang Y, Liu J, Kang D, *et al.* Removal of pharmaceuticals and personal care products from wastewater using algae-based technologies: A review[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2017, 16(4): 717–735.
- [10] 钟雪晴, 朱雅莉, 王玉娇, 等. 含抗生素废水的微生物处理技术及其进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(4): 2308–2317.
- [11] 毕军, 吴艳波, 魏斌斌, 等. 钙钛矿型 LaCoO₃ 的制备及其光催化性能[J]. *大连交通大学学报*, 2014, 35(4): 78–81.
- [12] 王永刚. 钙钛矿氧化物纳米结构的水热合成、表征及性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
- [13] 李敏. 钙钛矿型铁基复合氧化物的水热合成与性质研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011.
- [14] 余丽. 钙钛矿型复合氧化物的制备、表征及性质研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2011.
- [15] 高祥. 钙钛矿型 LaCoO₃ 纳米管制备方法及性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [16] 高雯雯, 弓莹, 闫龙, 等. LaCoO₃ 钙钛矿型催化剂非均相 Fenton 处理兰炭废水[J]. *工业催化*, 2017, 25(3): 71–75.
- [17] 李江, 卫芝贤, 陈志敏. LaCoO₃ 光催化降解孔雀绿染料的研究[J]. *应用化学*, 2007, 36(10): 986–988.
- [18] 朱俊武, 王艳萍, 汪信, 等. 纳米 LaCoO₃ 的制备及其对高氯酸铋分解的催化性能[J]. *中国稀土学报*, 2007, 25(3): 364–367.
- [19] 吴维维, 张虹, 常思思, 等. 可见光下钙钛矿 LaCoO₃ 光催化杀菌性能的应用研究[J]. *化工时刊*, 2009, 23(7): 25–28.
- [20] 吴亦帆, 吴亚兰, 黄芒莉, 等. 盐酸四环素遗传毒性的研究[J]. *中国医院药学杂志*, 1983, 3(5): 5–8.
- [21] 张刚, 王小平. 黄芩废渣生物质炭对盐酸四环素的吸附性能研究[J]. *乐山师范学院学报*, 2020, 35(12): 19–26.
- [22] 陈宇溪, 罗力莎, 时峥, 等. Ag 掺杂型 TiO₂ 粉末光催化降解盐酸四环素类抗生素废水[J]. *科技创新与应用*, 2018, 13: 30–31.
- [23] 高亚峰. 宽带隙 ZrO₂ 和 LaCoO₃ 纳米粉体的可控合成及其可见光催化性能[D]. 杭州: 中国计量大学, 2017.
- [24] 叶林静, 安小英, 姜韵婕, 等. ZnO/CdS 复合光催化剂的制备及降解四环素类抗生素[J]. *化工进展*, 2015, 34(11): 3944–3950.
- [25] 杨丽萍. 钙钛矿型复合氧化物的合成与光催化性能研究[D]. 太原: 山西大学, 2010.
- [26] 王珊. LaCoO₃ 钙钛矿制备过程分析及催化 CO 和 NO 消除性能[D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2019.
- [27] Tang C W, Wang C B, Chien S H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS[J]. *Thermochim Acta*, 2008, 473: 68–73.
- [28] Nakamoto K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. part A: Theory and applications in Inorganic chemistry (Sixth Edition) [M]. Hoboken, New Jersey: A John Wiley & Sons, INC. publication, 2009: 419.
- [29] 陈阳, 余高奇, 付霞, 等. 超细钙钛矿型 LaCoO₃ 的制备、表征及光催化性能研究[J]. *材料导报*, 25(17): 84–87.
- [30] 肖秀珍, 卢冠忠, 毛东森. LaCoO₃ 催化剂的制备及其在甲烷催化燃烧反应中的催化活性[J]. *上海应用技术学院学报(自然科学版)*, 2014, 14(1): 1–5.
- [31] 孙德华, 杨汉培, 崔素珍, 等. LaCoO₃ 晶格结构内外 Mg 的同步改性及其光催化性能[J]. *无机化学学报*, 2016, 32(10): 1705–1712.
- [32] Kucharczyk B, Tylus W. Effect of Pd or Ag additive on the activity and stability of monolithic LaCoO₃ perovskites for catalytic combustion of methane[J]. *Catal Today*, 2004, 90: 121–126.
- [33] Dudric, Vladescu A, Rednic V, *et al.* XPS study on La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}Co_xO₃ compounds[J]. *J Mol Struct*, 2014, 1073: 66–70.
- [34] 汪山, 李倩, 顾文秀, 等. AgI-BiOCl 复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. *应用化工*, 2021, (7): 1–9.
- [35] 李会亮. 钙钛矿型复合金属氧化物制备及光催化还原 CO₂ 为有机酯的性能研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2012.
- [36] 张春秋. 钴酸镧基纳米粉体的制备及其光催化性能[D]. 成都: 电子科技大学, 2012. ■
- (上接第 162 页)
- [19] Ren Zhiheng, Younis Muhammad Naeem, Wu Hui, *et al.* Design and synthesis of La-modified copper phyllosilicate nanotubes for hydrogenation of methyl acetate to ethanol[J]. *Catalysis Letters*, 2021, 151(10): 3089–3102.
- [20] Chen Liangfeng, Guo Pingjun, Qiao Minghua, *et al.* Cu/SiO₂ catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 257(1): 172–180.
- [21] Huang Huijiang, Wang Bo, Wang Yue, *et al.* Partial hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu/SiO₂ catalyst modified by sodium silicate[J]. *Catalysis Today*, 2020, 358: 68–73.
- [22] Zhang Bo, Hui Shengguo, Zhang Suhua, *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]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2012, 21(5): 563–570.
- [23] Zhao Yujun, Guo Ziyuan, Zhang Haojie, *et al.* Hydrogenation of diesters on copper catalyst anchored on ordered hierarchical porous silica: Pore size effect[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 357: 223–237. ■