

丙二酸二甲酯加氢制 1,3-丙二醇 CuZn/SiO₂ 催化剂研究

赵多*, 黄乐, 吕宇皓

(中石化(上海)石油化工研究院有限公司, 上海 201208)

摘要:采用蒸氨法制备了不同 Zn 含量的 CuZn/SiO₂ 系列催化剂,用于丙二酸二甲酯(DMM)加氢制 1,3-丙二醇(1,3-PDO)的反应,并通过 XRD、H₂-TPR、N₂ 物理吸附和 XPS 等表征对催化剂构效关系进行了初步研究。引入 Zn 破坏了部分层状硅酸铜结构,促进了 CuO 的生成和分散,提高了 1,3-PDO 的选择性。Zn、Cu 及 Si 之间的相互作用改变了铜物种的电子状态,还原后催化剂上 Cu⁺/(Cu⁺+Cu⁰) 比值关系为 Cu/SiO₂>CuZn1/SiO₂>CuZn2/SiO₂。在反应温度为 170℃、压力为 4.0 MPa、氢酯比为 250、DMM 质量空速为 0.15 g/(g_{cat}·h) 的条件下,CuZn1/SiO₂ 催化剂性能最优,DMM 转化率为 97.9%,1,3-PDO 选择性达 67.4%,适宜的 Cu⁺/(Cu⁺+Cu⁰) 比值有利于酯加氢活性和反应选择性。

关键词:丙二酸二甲酯;1,3-丙二醇;CuZn/SiO₂;加氢

中图分类号:TQ223.162

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)05-0217-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.05.036

Study on CuZn/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl malonate to 1,3-propylenediol

ZHAO Duo*, HUANG Le, LV Yu-hao

(Sinopec (Shanghai) Petrochemical Research Institute Co., Ltd., Shanghai 201208, China)

Abstract: A series of CuZn/SiO₂ catalysts with different Zn contents are prepared via ammonia evaporation method, and used for hydrogenation of dimethyl malonate (DMM) to 1,3-propylenediol (1,3-PDO). The structure-activity relationship of the catalysts is studied by means of XRD, H₂-TPR, N₂-adsorption and XPS characterization. It is found that the addition of Zn destroys the structure of part of the layered copper silicate, promotes the formation and dispersion of CuO, and increases the selectivity for 1,3-PDO. The interaction between Zn, Cu and Si changes the electronic state of copper species. Cu⁺/(Cu⁺+Cu⁰) ratio on the catalyst after H₂ reduction is as follows: Cu/SiO₂>CuZn1/SiO₂>CuZn2/SiO₂. Under reaction temperature of 170℃, pressure of 4.0 MPa, a hydrogen-DMM ratio of 250 and a DMM mass space velocity of 0.15 g/(g_{cat}·h), CuZn1/SiO₂ catalyst exhibits the best performance, delivering a DMM conversion rate of 97.9%, and a 1,3-PDO selectivity of 67.4%. It is indicated that the proper Cu⁺/(Cu⁺+Cu⁰) ratio is beneficial for DMM hydrogenation activity and 1,3-PDO selectivity of the catalyst.

Key words: dimethyl malonate; 1,3-propanediol; CuZn/SiO₂; hydrogenation

1,3-丙二醇(1,3-PDO)是一种重要的有机化工原料,广泛用于增塑剂、洗涤剂、防腐剂、乳化剂、聚酯和聚氨酯的合成,其中最重要的应用是与对苯二甲酸缩聚生产聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)纤维^[1]。PTT纤维因其独特的物理和化学性质,具有柔软性好、抗污性强、拉伸回弹性优、耐磨、轻量化、绿色环保等特点,基于上述特性,1,3-PDO被广泛应用于汽车内饰、织物、医疗卫生、工程热塑性塑料等领域。

1,3-PDO的合成路线主要有3种:生物发酵法、丙烯醛水合加氢法和环氧乙烷羰基化法。Du Pont公司最先采用生物发酵法实现1,3-PDO工业

化生产。国内清大智兴采用自主知识产权的生物发酵法生产1,3-PDO。目前生物发酵法是生产1,3-PDO的主流工艺,市场占比超90%^[1]。值得注意的是,生物发酵法的转化率和产率通常较低,工艺流程长。德国Degussa公司开发了由丙烯醛为原料制备1,3-PDO的工艺路线^[2];美国Shell公司建立了7.5万t/a的环氧乙烷氢甲酰化工业装置^[3]。化学法均以石化产品为原料,造成市售1,3-PDO的价格较贵。因此急需开发一条适应国内化工产业的技术路线。我国贫油富煤,以煤化工产品乙酸甲酯、碳酸二甲酯为原料通过Claisen酯缩合反应生成丙二酸二甲酯(DMM),再由DMM加氢制1,3-PDO,成为

收稿日期:2024-08-30;修回日期:2025-03-10

作者简介:赵多(1978-),女,博士,高级工程师,从事加氢催化剂开发工作,通讯联系人,zhaod.sshy@sinopec.com。

一条新的可行技术路线。但遗憾的是,目前该技术路线的反应选择性较低,需继续改进工艺、开发新催化剂,以期获得更高的产率^[4]。

铜催化剂对 C=O 键具有较好加氢选择性,通常将铜负载在载体上以提高活性金属利用率和增强反应稳定性^[5-10]。郑赛男等^[5]开展了铜催化剂载体效应研究,发现以 SiO₂ 为载体时,催化剂性能最优,DMM 转化率为 92.7%,1,3-PDO 的选择性可达 39.5%。吴文滨等^[7]采用溶胶-凝胶法将铜负载在载体 HMS 上,获得 52.8% 的 1,3-PDO 选择性。助剂改性也是调控催化剂结构和性能的重要手段。研究发现,添加 Mn 和 La 可促进铜在 SiO₂ 载体上的分散^[8-9]。巩亚^[10]在 Cu/SiO₂ 催化剂中掺杂 Zn 和 Mn,进一步提升了催化剂的稳定性和选择性。Ag^[11-12]、Zr^[13]、B^[14]、Ce^[15]等助剂的添加,均可在不同程度上改善铜的分散和分布状态,明显提升催化剂的活性和稳定性。

本工作采用蒸氨法制备了不同 Zn 含量的 CuZn 系列催化剂,用于 DMM 加氢制 1,3-PDO 的反应。并结合表征分析,考察助剂 Zn 及其含量对 Cu/SiO₂ 结构和 DMM 加氢制备 1,3-PDO 催化性能的影响,明确影响 Cu/SiO₂ 催化剂活性和选择性的主控因素,为进一步开发 DMM 高选择性转化制 1,3-PDO 催化剂提供设计依据。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

铜基催化剂采用蒸氨法制备,具体过程如下:称取一定量的硝酸铜、硝酸锌,溶于一定量的氨水中,搅拌 1 h 形成均一的溶液后滴入硅溶胶,并继续剧烈搅拌 1 h,随后将悬浮物溶液放进 80℃ 水浴锅中静置 6 h,随着溶液中氨逐渐蒸出,铜前驱体也逐渐沉积在载体 SiO₂ 上;静置结束后,将悬浮液过滤并用去离子水洗至中性;最后,滤饼依次经过干燥、焙烧、压片和破碎后使用分样筛筛分成 10~20 目的催化剂颗粒。根据催化剂中 Zn 含量的不同将催化剂命名为 CuZn_x/SiO₂,其中 *x* 为催化剂的编号,数值越大,催化剂中的 Zn 含量越高。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂活性评价采用固定床反应装置,催化剂装填量为 20 mL,催化剂上下层装填玻璃珠和石英砂。催化剂在 H₂/N₂ 混合气氛中还原得到活性催化剂。原料经过计量泵与经过质量流量计的 H₂

混合后进入反应管与活性催化剂接触。反应产物经冷却后在气液分离罐分离,收集液体样品进行分析。

1.3 催化剂的表征

粉末 X 射线衍射 (XRD) 测试在 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行,采用 Cu K_{α1} 射线源($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$)和石墨单色器,管压为 40 kV,管流为 50 mA,扫描范围为 5°~80°,扫描步长 0.2(°)/s。低温 N₂ 吸附-脱附测试在比表面积和孔隙度分析仪 (Micromeritics ASAP 2020M) 上进行。测试前,样品在 300℃ 脱气处理 4 h。样品的比表面积根据 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型,采用相对压力为 0.05~0.20 范围内的数据计算得到。样品的孔径分布根据 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型计算得到。催化剂的金属还原能力分析采用氢气程序升温还原 (H₂-TPR) 进行分析研究,测试仪器为 Micromeritics AutoChem II 2920 型化学吸附仪,称取 0.1 g 左右新制备的铜基催化剂,先于 200℃ 下用高纯氩吹扫 1 h 以脱除样品中物理吸附水分和杂质,然后在氩气氛围下降到室温,切换气体至体积分数 10% H₂/Ar,并以 10℃/min 升温至 600℃,TCD 检测器收集 H₂ 含量变化。采用美国 PerkinElmer 公司生产的 PHI5000C 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪测定元素。测试条件为 Mg K_α (*hν* 为 1 263.6 eV) X 射线源,高压 14.0 kV,功率 300 W,通能 93.6 eV。所有结合能数值均经过催化剂表面污染碳的 C 1s 结合能 (284.6 eV) 进行样品荷电校正。

1.4 产物分析及计算方法

借助 GC-8890 型安捷伦气相色谱进行产物的定量分析,采用校正面积归一化法确定原料转化率 (*X*) 和产物选择性 (*S*)。

转化率用式 (1) 计算:

$$X_{\text{DMM}} = \frac{[n(\text{原料中 DMM}) - n(\text{反应后 DMM})]}{n(\text{原料中 DMM})} \times 100\% \quad (1)$$

选择性用式 (2)~(5) 计算:

$$S_{1,3\text{-PDO}} = \frac{[n(\text{产物中 1,3-PDO})]}{[n(\text{原料中 DMM}) - n(\text{产物中 DMM})]} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{羟基酯}} = \frac{[n(\text{产物中羟基酯})]}{[n(\text{原料中 DMM}) - n(\text{产物中 DMM})]} \times 100\% \quad (3)$$

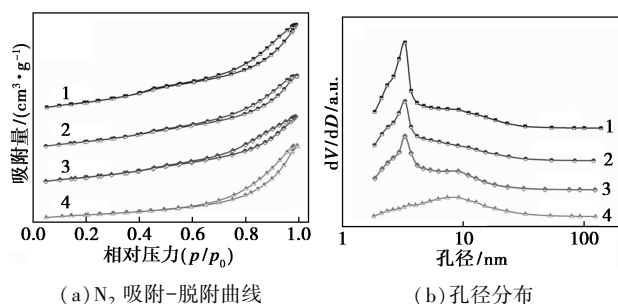
$$S_{\text{丙醇}} = \frac{[n(\text{产物中丙醇})]}{[n(\text{原料中 DMM}) - n(\text{产物中 DMM})]} \times 100\% \quad (4)$$

$$S_{\text{丙酸甲酯}} = \frac{[n(\text{产物中丙酸甲酯})]}{[n(\text{原料中 DMM}) - n(\text{产物中 DMM})]} \times 100\% \quad (5)$$

2 催化剂表征

2.1 N₂ 物理吸附表征

CuZn_x/SiO₂ 的 N₂ 等温吸附-脱附曲线及孔径分布如图 1 所示。所有催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线均为具有 H1 型和 H4 型滞后环的 IV 型等温线。其中, H1 型滞后环代表材料的孔结构为孔径分布均匀的开口柱状形孔, 而 H4 型滞后环没有明显的饱和和吸附平台, 主要是由材料制备过程中原料堆积形成的不规整孔结构所致。这一现象反映出催化剂具有“混合”的孔结构特征, 这一结论与图 1(b) 所示的孔径分布结果一致。Cu/SiO₂ 催化剂的最可几孔径为 3~4 nm, 是典型的层状硅酸铜的孔道结构^[16]。随着 Zn 的引入, 3~4 nm 的孔逐渐减少, 部分层状硅酸铜结构被破坏。当 Zn 含量较高时, CuZn₃/SiO₂ 催化剂的最可积孔径增至 9~10 nm, 较多 Zn 的加入在很大程度上破坏了层状硅酸铜结构, 形成更多颗粒堆积孔, 导致了比面积的显著降低和平均孔径的增大, 结果见表 1。



1—Cu/SiO₂; 2—CuZn1/SiO₂; 3—CuZn2/SiO₂; 4—CuZn3/SiO₂

图 1 CuZn_x/SiO₂ 的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布

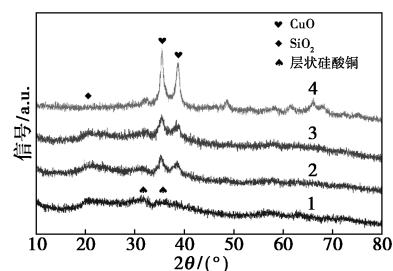
以层状硅酸铜结构为主的 Cu/SiO₂ 催化剂表现出最大的比表面积和较大的孔体积, 随 Zn 含量增加, 催化剂比表面积和孔容逐步减小, CuZn₃/SiO₂ 的比表面积由 443 m²/g 减小至 214 m²/g, 孔容由 0.9 cm³/g 降至 0.70 cm³/g, 这可能是因为生成的 CuO 和引入的 ZnO 占据了 SiO₂ 表面, 且部分进入载体的孔道之中^[17]。

表 1 CuZn_x/SiO₂ 催化剂的结构性性质

催化剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
Cu/SiO ₂	443	0.90	7.9
CuZn1/SiO ₂	361	0.76	8.2
CuZn2/SiO ₂	341	0.72	9.0
CuZn3/SiO ₂	214	0.70	13.2

2.2 XRD 表征

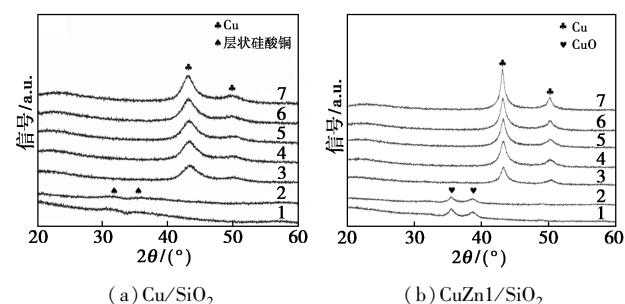
CuZn_x/SiO₂ 催化剂焙烧后的 XRD 谱图如图 2 所示。在 2θ 为 22.0° 附近出现的较宽较弱衍射峰归属于无定形 SiO₂ 载体。2θ 在 35.6°、38.5° 处出现的较强衍射峰归属于 CuO 的衍射峰 (JCPDS No.45-0937)^[18]。Cu/SiO₂ 催化剂上未观察到明显的 CuO 衍射峰, 而在 30.8°、35.0° 处出现了层状硅酸铜结构的特征峰 (JCPDS No. 27-0188)^[16], 表明在没有添加 Zn 时, 铜物种主要以层状硅酸铜的结构存在, 或催化剂中 CuO 颗粒较小, 低于 XRD 检测限。而引入 Zn 后, 催化剂中均出现明显的 CuO 衍射峰, 层状硅酸铜结构被破坏, 与 N₂ 物理吸附结果一致, 部分铜物种以 CuO 的形式分散在载体 SiO₂ 中, 但仍能观察到较弱的层状硅酸铜衍射峰, 催化剂同时具有层状硅酸铜和 CuO 两种组分。CuZn₃/SiO₂ 中 CuO 衍射峰最强, 意味着较高 Zn 含量会导致铜颗粒的团聚变大。所有催化剂中均未观察到 ZnO 的衍射峰, 适量 ZnO 在催化剂上呈高度分散状态。



1—Cu/SiO₂; 2—CuZn1/SiO₂; 3—CuZn2/SiO₂; 4—CuZn3/SiO₂

图 2 CuZn_x/SiO₂ 的 XRD 谱图

图 3 为不同温度下 Cu/SiO₂ 和 CuZn1/SiO₂ 的原位 H₂-XRD 谱图。在 2θ 为 43.5°、50.4° 和 74.0° 处的衍射峰归属于 Cu⁰ (JCPDS No. 04-0836)。可以看出, 当温度升至 250℃ 时, 两个催化剂上均出现明显的 Cu⁰ 特征衍射峰, 前者峰形弥散, 后者更加尖锐, 表明添加 Zn 后, 催化剂上铜晶粒变大, 与图 2 的



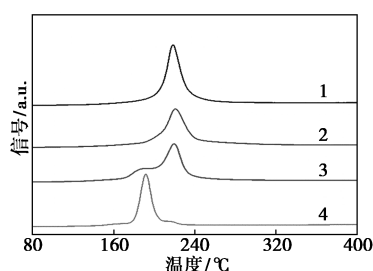
1—30℃; 2—150℃; 3—250℃; 4—350℃; 5—400℃; 6—500℃; 7—600℃

图 3 不同温度下催化剂的原位 H₂-XRD 谱图

XRD 结果一致。同时还可看到,随着温度升高, CuZn1/SiO₂ 上的 Cu⁰ 衍射峰逐渐增强,意味着催化剂上铜颗粒发生团聚,热稳定性较差;而 Cu/SiO₂ 上铜晶粒则表现出较好的热稳定性,这可归因于层状硅酸铜结构中铜与 SiO₂ 间较强的作用力。所有催化剂的 XRD 谱图中均未出现归属于 Cu₂O 或 CuO 的特征衍射峰,表明高温还原过程中 CuO 均可被还原为低价态的铜物种。

2.3 H₂-TPR 表征

通过 H₂-TPR 分析了催化剂上铜物种的分布状态,如图 4 所示。Cu/SiO₂ 催化剂在 190~250℃ 范围内出现均匀对称的单一还原峰,可归属于其上层状硅酸铜的还原^[19]。CuZn1/SiO₂ 催化剂的还原峰向高温偏移,且明显出现两个还原峰,对应于催化剂中层状硅酸铜和高分散态 CuO 的还原^[16],这部分高分散的 CuO 与载体作用依然较强,随着 Zn 含量进一步增加,还原峰反而向低温偏移,这可能是与载体相互作用较弱的大颗粒 CuO 的还原。CuZn3/SiO₂ 催化剂在 175~210℃ 范围内出现明显对称的低温还原峰,层状硅酸铜的还原峰几乎消失。TPR 结果再次表明,Zn 的引入导致催化剂上 Si-O-Cu 的结构被破坏,更多的 CuO 随之形成,铜与载体作用变弱,在高温焙烧及还原过程中易发生团聚长大,与 N₂ 物理吸附和 XRD 结果一致。



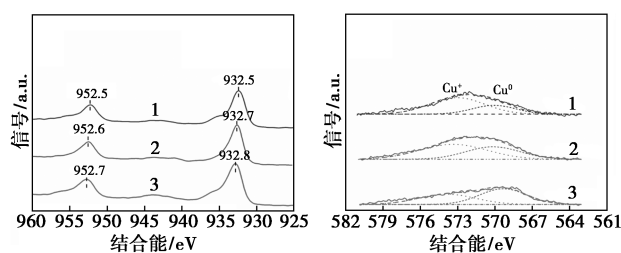
1—Cu/SiO₂; 2—CuZn1/SiO₂; 3—CuZn2/SiO₂; 4—CuZn3/SiO₂

图 4 CuZn_x/SiO₂ 的 H₂-TPR 谱图

2.4 XPS 表征

催化剂金属表面价态和活性组分的电子结构是影响催化剂活性和选择性的重要因素。为深入探讨 Zn 的引入对于 Cu/SiO₂ 催化剂结构和性质的影响,选择 Cu/SiO₂、CuZn1/SiO₂ 及 CuZn2/SiO₂ 进行了原位 H₂ 还原后催化剂的 XPS 和俄歇电子能谱(XAES)研究,如图 5 所示。

图 5(a)位于 932.5~932.7 eV 和 952.5~952.8 eV 处的峰分别属于 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2}^[19],说明催化剂中 Cu²⁺ 物种大部分被还原为较低价态的铜物种,



(a) XPS 谱图 (b) Cu LMM XAES 谱图

1—Cu/SiO₂; 2—CuZn1/SiO₂; 3—CuZn2/SiO₂

图 5 催化剂的 Cu 2p XPS 谱图和 Cu LMM XAES 谱图

即 Cu⁺ 或 Cu⁰。在约 935.6 eV 和 943.2 eV 处有肩峰和卫星峰,意味着还原后催化剂中依然存在少量 Cu²⁺ 物种。可以发现,随着 Zn 的加入及含量增加,催化剂的 XPS 谱图上肩峰和卫星峰逐渐减弱甚至消失,Cu 2p_{3/2} 特征峰的峰位向高结合能方向移动,表明 Cu 和 Zn 之间发生了电子传递,Zn 的添加促进了催化剂还原过程中 Cu²⁺ 被还原为低价态铜物种。

由于 Cu⁰ 和 Cu⁺ 的 Cu 2p_{3/2} 结合能十分接近,在 XPS 图谱中较难辨认,为了辨别催化剂表面铜物种的价态和相对含量,使用 XAES 进行区分。对图 5 (b) 催化剂的 Cu LMM 谱图进行高斯拟合可知,位于 573.0~574.0 eV 和 569.0~570.0 eV 处的特征峰分别对应于 Cu⁺ 和 Cu⁰ 物种^[5,20],对获得的峰面积进行计算可获得催化剂表面 Cu⁺/(Cu⁺+Cu⁰) 含量的比值,结果见表 2。Cu⁺/(Cu⁺+Cu⁰) 比值关系如下:Cu/SiO₂>CuZn1/SiO₂>CuZn2/SiO₂,即随着 Zn 含量增加,催化剂上 Cu⁰ 比例增加。如上述 N₂ 物理吸附、TPR 等结果所表明的,Zn 的引入导致催化剂上 Si-O-Cu 的结构被破坏,更多 CuO 随之形成,其更易被还原为 Cu⁰。此外,Zn 加入使 Cu⁺ 的特征峰向高结合能处偏移,铜电子密度降低。可以推断,Zn 与 Cu 之间的相互作用有助于还原性气氛下稳定 Cu⁺。综合现有的研究报道^[10,12-13],适宜的 Cu⁺/(Cu⁺+Cu⁰) 比可能是提升催化剂的加氢活性和反应选择性的关键。

表 2 还原后催化剂中铜物种的电子状态参数

催化剂	XPS 结合能/eV		XAES 结合能/eV		Cu ⁺ / (Cu ⁺ +Cu ⁰)
	Cu 2p _{3/2}	Cu 2p _{1/2}	Cu ⁺	Cu ⁰	
Cu/SiO ₂	932.5	952.5	573.0	570.0	0.70
CuZn1/SiO ₂	932.6	952.6	573.3	570.0	0.60
CuZn2/SiO ₂	932.7	952.7	573.8	569.3	0.44

3 催化剂加氢活性测试

以 DMM 为原料 [$V(\text{DMM}) : V(\text{MeOH}) = 1 : 4$], 在反应温度为 170℃、压力为 4.0 MPa、氢酯比为 250、DMM 质量空速为 0.15 g/(g_{cat}·h) 的条件下, 考察了 Zn 及其含量对 Cu/SiO₂ 催化 DMM 加氢性能的影响, 结果如表 3 所示。

表 3 CuZn_x/SiO₂ 催化剂的加氢反应评价结果

催化剂	转化率/%	羟基酯选择性/%	1,3-PDO选择性/%	丙酸甲酯选择性/%	丙醇选择性/%
Cu/SiO ₂	99.1	22.9	42.1	23.1	9.1
CuZn1/SiO ₂	97.9	3.1	67.4	4.5	22.4
CuZn2/SiO ₂	86.4	14.6	54.4	7.6	17.5
CuZn3/SiO ₂	58.0	48.6	23.4	16.5	4.9

由表 3 可以看出, Cu/SiO₂ 催化剂上 DMM 转化率最高, 为 99.1%, 脱水产物丙酸甲酯 (MP) 和丙醇 (NPA) 的生成量较多。而 CuZn1/SiO₂ 催化剂表现出更好的活性和选择性, DMM 转化率为 97.9%, 1,3-PDO 选择性达 67.4%。随着 Zn 含量进一步增加, 催化剂活性和选择性均呈下降趋势, CuZn3/SiO₂ 催化剂上 DMM 转化率和 1,3-PDO 选择性分别降至 58.0% 和 23.4%, 中间产物羟基丙酸酯 (1-HPM) 增多。

4 机理分析

由反应结果可推测, DMM 加氢遵循的主要反应路径如图 6 所示。

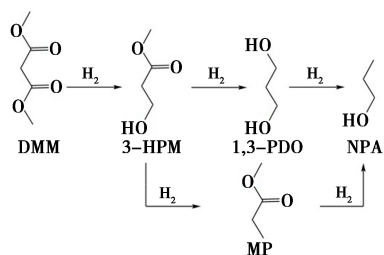


图 6 DMM 加氢制 1,3-PDO 反应路线

DMM 加氢制 1,3-PDO 是串联催化反应, 第一步是将 DMM 加氢为 3-羟基丙酸甲酯 (3-HPM), 第二步是将 3-HPM 加氢为 1,3-PDO, 两步反应中的关键都在于对反应物的酯基进行活化加氢。在副反应中, 中间产物 3-HPM 易发生脱水生成 MP, 从而进一步过加氢为 NPA, 1,3-PDO 也会加氢生成 NPA, 且原料会发生部分自分解反应。通常认为,

Cu⁰ 起到活化 H₂ 的作用, 而 Cu⁺ 在加氢反应中可以提供亲电子位或 Lewis 酸位^[21], 选择性活化 C=O 键, 达到提高酯基反应活性的目的。结合催化剂的表征分析结果可以看出, 以硅酸铜结构为主的 Cu/SiO₂ 催化剂活性组分颗粒小、分散好, Cu⁺/(Cu⁺+Cu⁰) 比值高, 表现出较高的 DMM 转化率, 但产物中 3-HPM 及其脱水产物 MP 含量高。添加适量 Zn 的 CuZn1/SiO₂ 在保留一定量层状硅酸铜结构的同时还促进了 CuO 的生成和分散, 催化剂还原后不仅具有较高的 Cu⁺/(Cu⁺+Cu⁰) 比, 还可提供较多 Cu⁰ 活性位点, 使得原料转化率和反应选择性得以大幅提升; 但当 Zn 含量过高时, 层状硅酸铜结构消失, CuO 颗粒变大, 活性表面积变小, 同时 Cu⁺/(Cu⁺+Cu⁰) 比值也随之降低, 导致 CuZn3/SiO₂ 催化剂上酯转化率和 1,3-PDO 的选择性均显著下降。由此可见, 由于铜物种状态对反应物的吸附活化存在差异, 催化剂中活性中心数量以及 Cu⁺/(Cu⁺+Cu⁰) 的比值是影响催化剂活性和产物选择性的关键。

5 结论

(1) 采用蒸氨法制备了 CuZn/SiO₂ 系列催化剂, 催化剂表征结果显示, Zn 的加入改变了铜和载体间的相互作用, 使以层状硅酸铜为主的催化剂结构转变为高分散 CuO 和层状硅酸铜共存的状态, 但当 Zn 含量过高时, 层状硅酸铜结构消失, CuO 颗粒变大。

(2) 引入 Zn, CuZn1/SiO₂ 催化剂上 Cu⁺ 电子结合能增加, Cu⁺/(Cu⁺+Cu⁰) 比值减小, 显著提升了 1,3-PDO 选择性。

(3) 随 Zn 含量的增加, 1,3-丙二醇收率呈火山型曲线。兼具活性组分高分散性及适宜 Cu⁺/(Cu⁺+Cu⁰) 比值的 CuZn1/SiO₂ 催化剂性能最优, DMM 转化率为 97.9%, 1,3-PDO 选择性达 67.4%。可见, 适量 Zn 的加入可有效改善 Cu/SiO₂ 催化剂的选择性, 在 DMM 加氢合成 1,3-PDO 的反应中显现出优异性。

参考文献

- [1] 王本雷, 李晨, 张新富, 等. 1,3-丙二醇合成研究进展[J]. 现代化工, 2023, 43(6): 92-97.
- [2] Amtz D, Wiegand N. Method of preparing 1, 3-propanediol: US 5015789[P]. 1991.
- [3] Haas T, Jaeger B, Sauer J, et al. Two-stage process for the produc-

- tion of 1,3-propanediol by catalytic hydrogenation of 3-hydroxypropanal; CA 2339503A1 [P]. 2000.
- [4] 刘凯鹏, 张大洲, 卢文新. 1,3-丙二醇产业现状及研究进展 [J]. 化肥设计, 2022, 60(5): 25-30.
- [5] 郑赛男, 孙建磊, 李伟, 等. 丙二酸二甲酯加氢制备 1,3-丙二醇铜催化剂载体效应研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 2018, 34(2): 104-112, 119.
- [6] 尹安远. 新型纳米铜基催化材料的构筑及其在草酸二甲酯气相加氢反应中的应用研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2011.
- [7] 吴文滨, 丁同梅, 田恒水. Cu/HMS 催化剂上丙二酸二乙酯催化加氢制备 1,3-丙二醇 [J]. 化工进展, 2016, 35(11): 3524-3528.
- [8] 冯看卡. 3-羟基丙酸甲酯加氢制 1,3-丙二醇研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2008.
- [9] 吕志果, 冯看卡, 郭振美. 3-羟基丙酸甲酯加氢制 1,3-丙二醇的纳米铜基催化剂研究 [J]. 精细化工, 2008, 25(4): 362-365, 412.
- [10] 巩亚. 3-羟基丙酸甲酯催化加氢制备 1,3-丙二醇研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2012.
- [11] Li H, Cui Y, Liu Y, *et al.* Highly efficient Ag-modified copper phyllosilicate nanotube; Preparation by co-ammonia evaporation hydrothermal method and application in the selective hydrogenation of carbonate [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 47: 29-37.
- [12] 薛婧, 武朦朦, 宋有为, 等. Ag 改性层状硅酸铜催化剂的草酸二甲酯加氢合成乙醇酸甲酯性能研究 [J]. 燃料化学学报, 2022, 50(8): 1014-1022.
- [13] 李伟杰, 康金灿, 张传明, 等. 钴改性 Cu/SiO₂ 催化剂催化 3-羟基丙酸甲酯选择性加氢 [J]. 化工进展, 2024, 43(3): 1328-1341.
- [14] Dai F, Muhammad Y, Gong X, *et al.* Low-temperature and low-pressure fuel hydrodesulfurization by solid catalyst coupling with ionic liquids [J]. Fuel, 2014, 134: 74-80.
- [15] Ye C L, Guo C L, Zhang J L. Highly active and stable CeO₂-SiO₂ supported Cu catalysts for the hydrogenation of methyl acetate to ethanol [J]. Fuel Processing Technology, 2016, 143: 219-224.
- [16] Guo X, Mao D, Lu G, *et al.* The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO₂ for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 345(1/2): 60-68.
- [17] Chen L F, Guo P J, Qiao M H, *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.
- [18] 李锋. 草酸二甲酯气相加氢制备乙二醇铜基催化剂的制备及应用 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.
- [19] 王新雷, 马奎, 郭丽红, 等. 蒸氨法制备铜硅催化剂的二甲醚水蒸气重整制氢性能 [J]. 物理化学学报, 2017, 33(8): 1699-1708.
- [20] Zhao Y, Shan B, Wang Y, *et al.* An effective CuZn-SiO₂ bimetallic catalyst prepared by hydrolysis precipitation method for the hydrogenation of methyl acetate to ethanol [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(13): 4526-4534.
- [21] Wang Y, Shen Y, Zhao Y, *et al.* Insight into the balancing effect of active Cu species for hydrogenation of carbon-oxygen bonds [J]. ACS Catalysis, 2015, 5(10): 6200-6208. ■

风神轮胎菲律宾仓储中心落成

近日, 中国化工橡胶有限公司旗下风神轮胎在菲律宾马尼拉成功举办吕宋岛仓储中心启动仪式及轻卡轮胎产品发布会, 吸引来自菲律宾各地 150 余名核心车队负责人、行业合作伙伴及媒体代表参加。

吕宋岛仓储中心的落成, 是风神轮胎“渠道下沉”战略的重要落地成果, 不仅标志着其经销商网络的进一步深化, 还将显著提升风神轮胎在菲律宾北部区域市场的覆盖能力和服务响应效率。

发布会上, 风神轮胎同步推出全新轻卡轮胎系列产品。该系列产品凭借高承载、长寿命及强适应性的技术优势, 精准匹配菲律宾物流运输行业需求, 为当地市场提供高效、可靠的解决方案。

发布会同步发布橡胶公司旗下 PTN 新一代本地定制化产品开发计划。该计划将以客户需求为导向, 紧密围绕菲律宾复杂地形与高负荷运营场景, 推动定制化产品与市场的深度融合, 持续为客户创造更大价值。 (崔长乐)