

# 葡萄糖修饰 Cu/Al-MCM-41 催化剂 用于碳酸乙烯酯加氢反应的研究

赵雯心<sup>1</sup>, 郭豹<sup>1</sup>, 孙道来<sup>1,2</sup>, 刘继东<sup>1,2</sup>, 吕建华<sup>1,2\*</sup>

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130; 2. 天津市本质安全化学技术重点实验室, 天津 300130)

**摘要:**采用沉积沉淀法制备了葡萄糖修饰的 Cu/Al-MCM-41 (G-Cu/Al-MCM-41) 催化剂, 并应用于碳酸乙烯酯加氢反应合成甲醇和乙二醇。通过 XRD、XPS、XRF、H<sub>2</sub>-TPR、N<sub>2</sub> 吸附-脱附等多种表征手段对催化剂进行了详细的表征和分析, 考察了 G-Cu/Al-MCM-41 催化剂在碳酸乙烯酯加氢反应中的表现。研究表明, 当反应温度为 200℃、反应压力为 5 MPa、反应时间为 5 h、催化剂用量为 0.6 g、1,4-二氧六环与碳酸乙烯酯的质量比为 9:1 时, 催化剂表现出最佳的催化活性。最优条件下, 碳酸乙烯酯的转化率达到 99.7%, 乙二醇和甲醇的选择性分别为 98.5% 和 67.9%。进一步研究了催化剂的稳定性, 结果表明, 经葡萄糖修饰后的催化剂循环使用 5 次后, 碳酸乙烯酯的转化率仍可保持在 98.2%, 乙二醇和甲醇的选择性分别为 96.1% 和 61.4%, 说明催化剂在重复使用后仍保持了较高的活性。

**关键词:** Al-MCM-41 分子筛; 碳酸乙烯酯; 加氢反应; 铜基催化剂; 反应釜

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)11-0210-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.035

## Study on glucose-modified Cu/Al-MCM-41 catalyst for hydrogenation of ethylene carbonate

ZHAO Wen-xin<sup>1</sup>, GUO Bao<sup>1</sup>, SUN Dao-lai<sup>1,2</sup>, LIU Ji-dong<sup>1,2</sup>, LV Jian-hua<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. Tianjin Key Laboratory of Intrinsically Safe Chemical Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** Glucose-modified Cu/Al-MCM-41 (G-Cu/Al-MCM-41) catalyst is prepared via the deposition-precipitation method, and applied to the hydrogenation of ethylene carbonate for the production of methanol and ethylene glycol. The catalyst prepared is thoroughly analyzed by means of various characterization techniques, including XRD, XPS, XRF, H<sub>2</sub>-TPR, and nitrogen adsorption-desorption. The performance of G-Cu/Al-MCM-41 catalyst is evaluated in the hydrogenation of ethylene carbonate. It is found that the catalyst exhibits the best catalytic activity when reaction temperature is 200℃, reaction pressure is 5 MPa, reaction time is 5 hours, the dosage of the catalyst is 0.6 g, and the mass ratio of 1,4-dioxane to ethylene carbonate is 9:1. Under these optimal conditions, the conversion rate of ethylene carbonate reaches 99.7%, and the selectivity for ethylene glycol and methanol is 98.5% and 67.9%, respectively. Further study on the catalyst's stability reveals that the glucose modified catalyst after undergoing five cycles of use still presents a ethylene carbonate conversion of 98.2%, as well as selectivity for ethylene glycol and methanol of 96.1% and 61.4%, respectively, indicating that the catalyst retains a high activity after repeated uses.

**Key words:** Al-MCM-41 molecular sieve; ethylene carbonate; hydrogenation reaction; copper-based catalyst; reaction vessel

二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 作为主要温室气体之一, 其催化加氢转化对实现碳减排具有重要意义<sup>[1-3]</sup>。由于 CO<sub>2</sub> 分子具有较高的热力学稳定性和动力学惰性, 直接加氢反应条件苛刻<sup>[4-6]</sup>。相比之下, 间接加氢通过 CO<sub>2</sub> 与环氧乙烷反应生成碳酸乙烯酯 (EC), EC 再催化加氢可高选择性联产乙二醇 (EG) 和甲醇 (MeOH)<sup>[7-8]</sup>。该路径原子经济性高、反应条件温和<sup>[9]</sup>, 但 EC 加氢催化剂活性、稳定性及产物分布仍需优化, 是当前 CO<sub>2</sub> 高值化利用的研究重点。

目前, EC 加氢催化体系主要包括高活性但难分离的均相钌基催化剂<sup>[10]</sup>及成本低廉、易分离的非均相铜基催化剂<sup>[11-12]</sup>。铜基催化剂 (如 Cu/SiO<sub>2</sub>) 通过调控铜分散度及 Cu<sup>0</sup>/Cu<sup>+</sup> 比例可实现高活性与选择性, 但存在稳定性差、易团聚失活等问题<sup>[13-14]</sup>。研究表明, 通过掺杂金属 (Ag, Pt)、改良载体 (Al-MCM-41, SBA-15) 或引入碳源 (葡萄糖、β-环糊精) 进行修饰, 可显著增强金属分散性、稳定性和催化性能, 是未来工业化应用的重要研究方向<sup>[15-18]</sup>。

收稿日期: 2025-02-14; 修回日期: 2025-08-28

作者简介: 赵雯心 (1999-), 女, 硕士生; 吕建华 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为催化反应工程与催化剂研究, 通讯联系人, cstsljh@hebut.edu.cn。

本文中以 Al-MCM-41 分子筛 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ ) 为载体,以葡萄糖作为碳源对催化剂进行改性,采用沉积沉淀法制备了不同葡萄糖掺杂量的 Cu/Al-MCM-41 催化剂,并应用于 EC 加氢反应。研究了葡萄糖掺杂量对 Cu/Al-MCM-41 催化剂物理化学性质及催化活性的影响。通过一系列表征手段,探讨了催化剂的微观结构,考察了其酸碱活性位点的分布。同时,优化了反应条件,并测试了催化剂稳定性。

## 1 实验

### 1.1 原料与试剂

碳酸乙烯酯、1,4-二氧六环、乙二醇、无水乙醇、甲醇、硝酸铜、D(+)-无水葡萄糖、无水碳酸钠,均购自上海麦克林生化科技股份有限公司; Al-MCM-41 分子筛 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ ), 购自南开大学催化剂厂。

### 1.2 催化剂制备

采用沉积沉淀法制备了葡萄糖修饰的 Cu/Al-MCM-41 催化剂。首先,称取一定量的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和 D(+)-无水葡萄糖溶解于去离子水中,随后加入 Al-MCM-41 分子筛,75℃ 搅拌加热 1 h,调节 pH 至 10 并老化 8 h。经洗涤、110℃ 干燥后,在 400℃ 下焙烧 4 h,再在  $\text{H}_2$  气氛下 300℃ 还原 1 h。样品被命名为  $x\text{G}-25\text{Cu}/\text{Al}-\text{MCM}-41$ , 其中  $x$  为 D(+)-无水葡萄糖的掺杂量,铜的负载量固定为质量分数 25%。

### 1.3 催化剂表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线荧光光谱仪 (XRF)、 $\text{N}_2$  等温吸附-脱附测试、氢气程序升温还原 ( $\text{H}_2$ -TPR)、X 射线光电子能谱仪 (XPS) 及俄歇电子能谱 (XAES)、程序升温化学吸附仪 (TPD) 对催化剂进行表征。

### 1.4 催化剂活性评价

EC 加氢合成 EG 和 MeOH 的反应在高温高压反应釜内进行。首先将 EC 和 1,4-二氧六环按照 1/9 的质量比配置原料。向反应釜内依次加入 0.6 g 催化剂和 30 mL 反应液,密封反应釜,检查气密性。用  $\text{N}_2$  吹洗 3 次后,用  $\text{H}_2$  加压至 4 MPa,然后以 3℃/min 的升温速度升温至 200℃,反应 5 h,搅拌速度为 600 r/min。反应结束后待反应釜降至室温,打开釜,取出反应液并置于离心机中分离催化剂和液相产物。采用浙江福立分析仪器公司生产的 GC-9790plus 型气相色谱仪用氢火焰离子化检测器 (FID) 对液相产物进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 催化剂的 XRF 和 $\text{N}_2$ 等温吸附-脱附分析结果

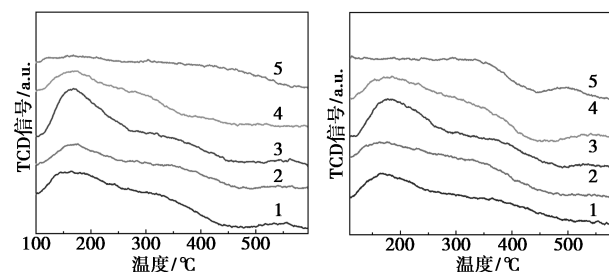
对  $x\text{G}-25\text{Cu}/\text{Al}-\text{MCM}-41$  催化剂样品进行 XRF 分析,结果见表 1。从表 1 可以看出,铜负载量的实际值与理论值偏差不到 5%。未改性催化剂比表面积为 309  $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容为 0.51  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。以葡萄糖为碳源前驱体,通过可控热解过程在催化剂表面构建均匀碳层修饰。实验结果表明,当葡萄糖掺杂量为质量分数 7% 时,催化剂织构性质最优:比表面积提升至 357  $\text{m}^2/\text{g}$ ;孔容增至 0.61  $\text{cm}^3/\text{g}$ ;平均孔径为 5.68 nm,显著促进反应物分子的传质与扩散。过量掺杂则因残碳堵塞孔道导致各项参数下降。

表 1 催化剂的结构参数

催化剂	Cu 负载量 (质量 分数)/%	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均 孔径/ nm
Cu/Al-MCM-41	24.09	309	0.51	5.64
5.5G-25Cu/Al-MCM-41	24.41	335	0.55	6.55
7G-25Cu/Al-MCM-41	24.10	357	0.61	5.68
9.5G-25Cu/Al-MCM-41	23.90	316	0.54	5.16
13.5G-25Cu/Al-MCM-41	23.77	315	0.53	5.17

#### 2.1.2 催化剂的 $\text{CO}_2$ -TPD、 $\text{NH}_3$ -TPD 分析

采用  $\text{NH}_3$ -TPD 和  $\text{CO}_2$ -TPD 对  $x\text{G}-25\text{Cu}/\text{Al}-\text{MCM}-41$  催化剂的酸碱强度与数量进行分析,结果如图 1 和表 2 所示。随着葡萄糖掺杂量的增加,酸性和碱性中心的强度呈现出先增加后减小的趋势。总酸量和总碱量在葡萄糖掺杂量为质量分数 7% 时达到最大值。适量葡萄糖的掺杂促进铜颗粒分散,使 Al-MCM-41 分子筛中更多的孔道暴露,增加酸



(a) 催化剂的  $\text{CO}_2$ -TPD

(b) 催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD

1—Cu/Al-MCM-41; 2—5.5G-25Cu/Al-MCM-41;

3—7G-25Cu/Al-MCM-41; 4—9.5G-25Cu/Al-MCM-41;

5—13.5G-25Cu/Al-MCM-41

图 1 不同葡萄糖掺杂量下催化剂的  $\text{CO}_2$ -TPD 和  $\text{NH}_3$ -TPD

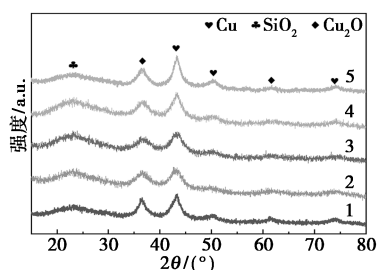
表 2 催化剂的酸碱性质

催化剂	碱性位点/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	酸性位点/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )
25Cu/Al-MCM-41	11.09	10.64
5.5G-25Cu/Al-MCM-41	10.25	10.29
7G-25Cu/Al-MCM-41	15.81	16.02
9.5G-25Cu/Al-MCM-41	11.25	12.29
13.5G-25Cu/Al-MCM-41	5.69	7.17

碱位点数量。热解残碳与载体表面的硅羟基作用形成 Bronsted 酸位,与铜形成 Cu-C 界面产生新 Lewis 碱位<sup>[19]</sup>。然而,过量葡萄糖堵塞孔道,会削弱酸碱性质。

### 2.1.3 催化剂的 XRD 分析

对  $x\text{G}-25\text{Cu}/\text{Al-MCM-41}$  催化剂进行 XRD 表征,结果如图 2 所示。从图中可以看出,所有催化剂在  $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$  处均出现一个弱且宽的衍射峰,这是 Al-MCM-41 载体的典型特征。在  $2\theta$  为  $36.5^\circ$ 、 $61.5^\circ$  检测到  $\text{Cu}_2\text{O}$  的衍射峰,在  $2\theta$  为  $43.2^\circ$ 、 $50.3^\circ$ 、 $74.1^\circ$  检测到 Cu 的衍射峰<sup>[14]</sup>。随着葡萄糖掺杂量的增加,Cu 和  $\text{Cu}_2\text{O}$  的衍射峰强度有所降低,这是由于掺杂葡萄糖后,铜颗粒的分散性得到改善。当葡萄糖掺杂量增加到质量分数 13.5% 时,二者的衍射峰强度均有所增加,过量葡萄糖导致铜颗粒发生聚集现象。



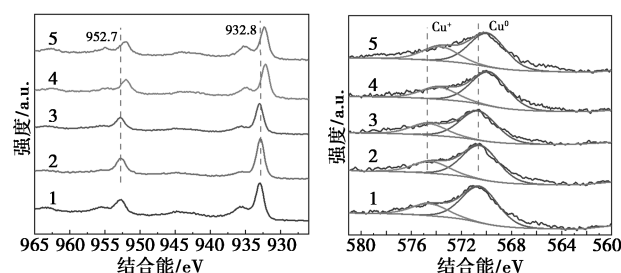
1—Cu/Al-MCM-41;2—5.5G-25Cu/Al-MCM-41;  
3—7G-25Cu/Al-MCM-41;4—9.5G-25Cu/Al-MCM-41;  
5—13.5G-25Cu/Al-MCM-41

图 2 不同葡萄糖掺杂量下催化剂的 XRD 谱图

### 2.1.4 催化剂的 XPS 分析

$x\text{G}-25\text{Cu}/\text{Al-MCM-41}$  催化剂的 XPS 表征结果如图 3 所示。由图 3(a) 可以看出,所有催化剂的 Cu 2p XPS 光谱在约 952.7、932.8 eV 处出现 2 个明显的峰,分别归属于  $\text{Cu}^0$  和  $\text{Cu}^+$  物种的  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  和  $\text{Cu } 2p_{1/2}$  特征峰<sup>[20-21]</sup>。由于 Cu 2p XPS 光谱中  $\text{Cu}^0$  和  $\text{Cu}^+$  物种的结合能极为接近,因此难以在 Cu 2p 谱图中进行区分,故进一步通过 Cu LMM 俄歇电子能谱进行分析<sup>[22]</sup>。结果如图 3(b) 所示,图中出现一组不对称的宽峰,通过分峰拟合得出,570.6 eV

处的峰归属于  $\text{Cu}^0$ ,574.7 eV 处的峰归属于  $\text{Cu}^+$ 。根据 570.6、574.7 eV 2 处的峰强度,计算得出  $\text{Cu}^+ / (\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)$  的比例,分别为 24.76%、25.84%、26.40%、28.34%、30.12%,对应于 Cu/Al-MCM-41、5.5G-25Cu/Al-MCM-41、7G-25Cu/Al-MCM-41、9.5G-25Cu/Al-MCM-41 和 13.5G-25Cu/Al-MCM-41。葡萄糖的掺杂显著影响了催化剂表面  $\text{Cu}^0$  和  $\text{Cu}^+$  物种的分布,随着葡萄糖掺杂量的增加, $\text{Cu}^+ / (\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)$  比例逐渐增高,这可能是由于铜与葡萄糖生成的残碳之间存在强相互作用所致<sup>[23]</sup>。



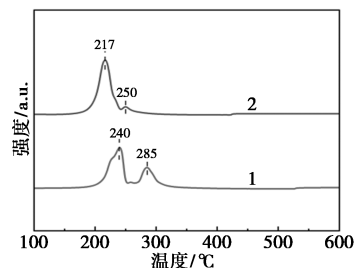
(a) 催化剂还原后的 Cu 2p XPS 谱图 (b) Cu LMM XAES 谱图

1—Cu/Al-MCM-41;2—5.5G-25Cu/Al-MCM-41;  
3—7G-25Cu/Al-MCM-41;4—9.5G-25Cu/Al-MCM-41;  
5—13.5G-25Cu/Al-MCM-41

图 3 不同葡萄糖掺杂量下催化剂的 Cu 2p XPS 和 Cu LMM XAES 谱图

### 2.1.5 催化剂的 $\text{H}_2$ -TPR 分析

进一步通过  $\text{H}_2$ -TPR 分析研究了掺杂葡萄糖前后催化剂的还原性,结果如图 4 所示。25Cu/Al-MCM-41 催化剂在  $240^\circ\text{C}$  附近出现了一个宽而高的还原峰,归属于催化剂中分散良好的硅酸铜和氧化铜物种的还原。此外,在  $295^\circ\text{C}$  的高温区域出现的还原峰则归属于大颗粒铜物种的还原。与之相比,掺杂葡萄糖后的催化剂的还原温度向低温区域偏移,并且高温区域的还原峰强度减弱。该现象表明,适量的葡萄糖引入有效促进了 7G-25Cu/Al-MCM-41 催化剂中铜物种的还原,减少了铜颗粒的团聚,



1—25Cu/Al-MCM-41;2—7G-25Cu/Al-MCM-41

图 4 掺杂葡萄糖前后催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图

并优化了铜颗粒的分散状态。这一结论与 XRD 和  $N_2$  吸附-脱附等温线分析结果一致。

## 2.2 催化活性评价

通过调节催化剂中葡萄糖的掺杂量,研究了其对 EC 加氢反应性能的影响。反应条件为  $200^\circ\text{C}$ 、5 MPa,反应时间 5 h。结果如图 5 所示,随着葡萄糖掺杂量的增加,EG 选择性未出现明显变化,而 EC 转化率和 MeOH 选择性则呈现出典型的火山型变化趋势。当葡萄糖掺杂量为质量分数 7% 时,7G-25Cu/Al-MCM-41 催化剂的催化活性达到最佳水平,此时 EC 转化率高达 99.7%,较未掺杂葡萄糖的催化剂提高了 2.2%,EG 选择性也提升至 98.5%,显著增强了对目标产物的选择性。

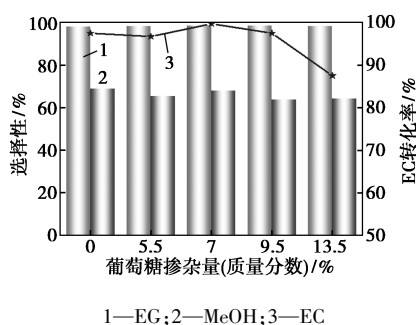


图 5 不同葡萄糖掺杂量对催化剂性能的影响

## 2.3 反应条件的优化

### 2.3.1 反应温度的影响

反应温度对 EC 加氢反应的影响如图 6 所示。随着反应温度的升高,EC 转化率和 MeOH 选择性均呈上升趋势,并在  $200^\circ\text{C}$  时达到最大值。然而,随着温度的进一步升高,EC 转化率以及 MeOH 和 EG 的选择性开始下降。这一现象可归因于高温引发的副反应,如 EC 的脱羰基、脱羧基以及水合作用等<sup>[24]</sup>。

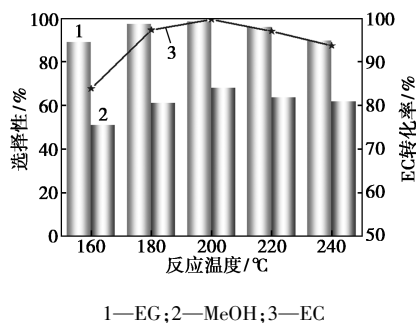
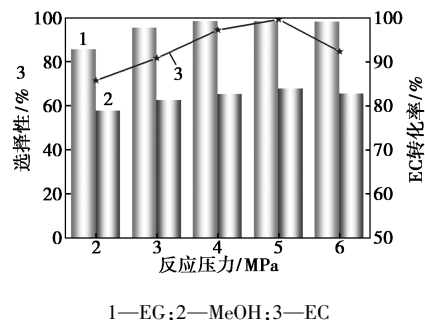


图 6 反应温度对催化性能的影响

### 2.3.2 反应压力的影响

反应压力对 EC 加氢反应的影响如图 7 所示。从图中可以看出,当反应压力从 2 MPa 升至 5 MPa 时,EC 转化率显著提高,同时 EG 和 MeOH 的选择

性也有所增加。这一现象可归因于  $H_2$  作为反应物之一,系统压力的升高增加了反应物  $H_2$  的浓度,从而促进了反应的进行<sup>[25]</sup>,当反应压力升高至 6 MPa 时,EC 转化率和 MeOH 选择性开始下降。过高的反应压力促使 EC 脱羰副反应加剧,从而导致催化活性下降。

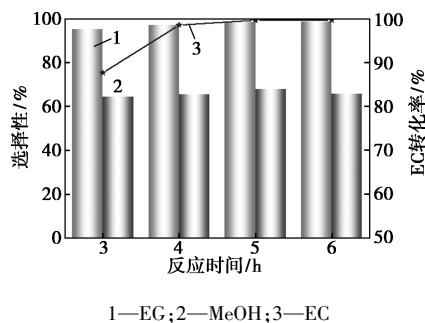


1—EG;2—MeOH;3—EC

图 7 反应压力对催化剂性能的影响

### 2.3.3 反应时间的影响

反应时间对 EC 加氢反应的影响如图 8 所示。从图中可以看出,EC 转化率随着反应时间的延长逐渐上升,并趋近于 100%。当反应时间达到 5 h 时,转化率和选择性均达到最大值。然而,若继续延长反应时间,EG 和 MeOH 的选择性会出现轻微下降。这可能是因为随着反应时间的持续增加, $H_2$  供应不足,EC 加氢反应不充分,从而诱发脱羰基、脱羧基等不完全副反应<sup>[26]</sup>。

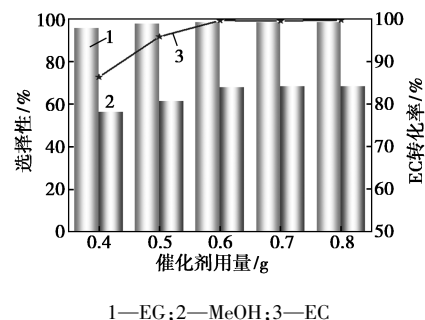


1—EG;2—MeOH;3—EC

图 8 反应时间对催化剂性能的影响

### 2.3.4 催化剂用量的影响

图 9 清晰展示了催化剂用量对 EC 加氢反应的



1—EG;2—MeOH;3—EC

图 9 不同催化剂用量对催化剂性能的影响

影响。从图中可以看出,随着催化剂用量的增加,EC 转化率和 MeOH 选择性稳步上升。当催化剂用量达到 0.6 g 时,EC 转化率和 MeOH 选择性达到最大值。此后,尽管催化剂用量继续增加,二者保持稳定,未出现显著变化。

### 2.3.5 稳定性测试

催化剂的稳定性测试如图 10 所示。由图可见,催化剂在循环使用 5 次后,EC 转化率从初始的 99.7% 下降至 98.2%,EG 选择性从 98.5% 下降至 96.1%,MeOH 选择性从 67.9% 下降至 61.4%,仍然保持良好的催化性能。下降的主要原因是,有机物逐渐吸附并聚集在催化剂表面,堵塞了催化剂孔道,导致传质效率显著下降,进而影响了催化反应效果。

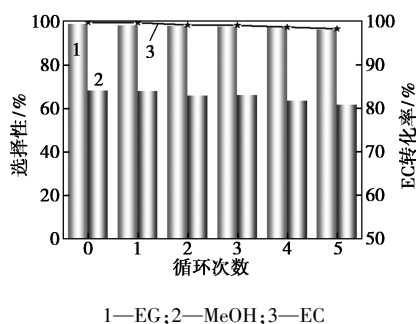


图 10 7G-25Cu/Al-MCM-41 催化剂的循环再生评价结果

## 3 结论

成功研发了一种葡萄糖修饰的 G-Cu/Al-MCM-41 催化剂,并应用于 EC 加氢反应合成 EG 和 MeOH 体系。通过 XRD、XPS 等多种表征手段对催化剂进行了分析。结果表明,当葡萄糖掺杂量为质量分数 7% 时,催化剂的比表面积达到最大值,为催化反应提供了丰富的活性位点。在最佳反应条件下,EC 转化率高达 99.7%,EG 选择性为 98.3%,MeOH 选择性为 67.9%。在稳定性测试中,该催化剂也表现出了良好的催化活性,进一步验证了其在 EC 加氢反应中的应用潜力。

### 参考文献

- [1] Jeffrey L, Ong M Y, Nomanbhay S, *et al.* Greenhouse gases utilization: A review[J]. *Fuel*, 2021, 301: 121017.
- [2] Wong T E. Lasting coastal hazards from past greenhouse gas emissions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 116(47): 23373-23375.
- [3] Duffy P B, Field C B, Duffenbaugh N S, *et al.* Strengthened scientific support for the Endangerment Finding for atmospheric greenhouse gases[J]. *Science*, 2019, 363(6427): eaat5982.
- [4] Mora C, Spirandelli D, Franklin E C, *et al.* Broad threat to humanity from cumulative climate hazards intensified by greenhouse gas emissions[J]. *Nature Climate Change*, 2018, 8(12): 1062-1071.
- [5] Zhu L. Some thoughts on application of the polluter pays principle for controlling marine greenhouse gas emissions[J]. *Marine Policy*, 2023, 158: 105877.
- [6] Chersich M F, Brink N, Craig M H, *et al.* A WHO-led global strategy to control greenhouse gas emissions: A call for action[J]. *Globalization and Health*, 2024, 20(1): 4.
- [7] Poormohammadian S J, Bahadoran F, Vakili-Nezhaad G R. Recent progress in homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2023, 39(5): 783-805.
- [8] Braga A H, Vidinha P, Rossi L M. Hydrogenation of carbon dioxide: From waste to value[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2020, 26: 100386.
- [9] 刘佳驹, 贺鹏, 王利国, 等. 碳酸乙烯酯选择加氢合成甲醇与乙二醇高效稳定 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂研究[J]. *催化学报*, 2018, 39(8): 1283-1290.
- [10] Han Z, Rong L, Wu J, *et al.* Catalytic hydrogenation of cyclic carbonates: A practical approach from CO<sub>2</sub> and epoxides to methanol and diols[J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2012, 51(52): 13041-13045.
- [11] Liu K, Qin R, Zheng N. Insights into the interfacial effects in heterogeneous metal nanocatalysts toward selective hydrogenation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(12): 4483-4499.
- [12] Zhong J, Yang X, Wu Z, *et al.* State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(5): 1385-1413.
- [13] Cui Y, Chen X, Dai W L. Continuous heterogeneous hydrogenation of CO<sub>2</sub>-derived dimethyl carbonate to methanol over a Cu-based catalyst[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(73): 69530-69539.
- [14] Li F, Wang L, Han X, *et al.* Selective hydrogenation of ethylene carbonate to methanol and ethylene glycol over Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by ammonia evaporation method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(4): 2144-2156.
- [15] 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.
- [16] Li F, Wang L, Han X, *et al.* Influence of support on the performance of copper catalysts for the effective hydrogenation of ethylene carbonate to synthesize ethylene glycol and methanol[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(51): 45894-45906.
- [17] Zhang C, Wang L, Liu J, *et al.* Facile fabrication of ultrasmall copper species confined in mesoporous silica for chemo-selective and stable hydrogenation ethylene carbonate derived from CO<sub>2</sub> [J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(20): 4617-4628.
- [18] Chen W, Song T, Tian J, *et al.* An efficient Cu-based catalyst for the hydrogenation of ethylene carbonate to ethylene glycol and methanol[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(23): 6749-6759.

(下转第 219 页)

定该醇解产物化学结构,结果如图 10 所示。由图 10 可知,峰 d( $\delta=8.10\times 10^{-6}$ )为 BHET 中苯环上的氢对应的质子峰,峰 a( $\delta=4.94\times 10^{-6}$ )为 BHET 中羟基上的氢原子对应的质子峰,峰 c( $\delta=4.28\times 10^{-6}$ )为与氧原子相连的 2 个亚甲基上 4 个氢原子的质子峰,峰 b( $\delta=3.70\times 10^{-6}$ )为与羟基相连的—CH<sub>2</sub>—上的氢原子;峰  $\delta=3.29\times 10^{-6}$  为 BHET 中水的特征峰,峰  $\delta=2.47\times 10^{-6}$  为 DMSO 的溶剂峰。各特征峰面积比,即原子个数比也符合 BHET 结构中各化学环境氢原子的比例,由此可以推断 PET 乙二醇醇解产物为 BHET。

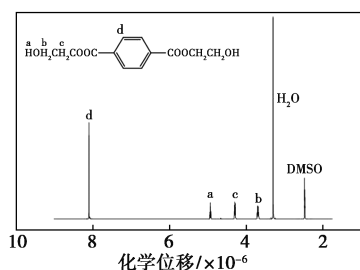


图 10 醇解产物核磁共振波谱

### 3 结论

制备了一系列 [BMIM]Cl-ZnCl<sub>2</sub> 离子液体,用催化乙二醇醇解 PET 反应,得出以下结论。

(1) 合成出 [BMIM]Cl-ZnCl<sub>2</sub> 中 ZnCl<sub>2</sub> 摩尔分数为 2.0 的离子液体催化剂,在 PET 乙二醇醇解反应中具有较好的催化性能,是一种 PET 醇解的理想催化剂。

(2) [BMIM]Cl-ZnCl<sub>2</sub> 离子液体催化 PET 醇解的最佳条件是:反应温度 205℃、反应时间 3.5 h、反应物投料比 EG:PET 为 2.0、催化剂为 PET 质量的 0.2%,醇解效果最优,PET 转化率达 99.10%,BHET 产率为 62.18%。

(上接第 214 页)

[19] 陈新伟.CO<sub>2</sub> 经碳酸乙烯酯加氢制备甲醇和乙二醇铜基催化体系与绿色工艺研究[D].北京:北京化工大学,2020.

[20] Silvester L,Ramos F,Thuriot-Roukos J,et al.Fully integrated high-throughput methodology for the study of Ni- and Cu-supported catalysts for glucose hydrogenation[J].Catalysis Today,2019,338:72-80.

[21] Liu H,Huang Z,Han Z,et al.Efficient production of methanol and diols via the hydrogenation of cyclic carbonates using copper-silica nanocomposite catalysts[J].Green Chemistry,2015,17(8):4281-4290.

[22] Deng F,Li N,Tang S,et al.Evolution of active sites and catalytic consequences of mesoporous MCM-41 supported copper catalysts for the hydrogenation of ethylene carbonate[J].Chemical Engineering Journal,2018,334:1943-1953.

(3) 研究为技术的应用奠定了理论技术和实验室数据,有助于绿色环保工艺技术开发,为废旧资源利用提供有效途径。

### 参考文献

- [1] Kusumocahyo S P,Ambani S K,Kusumadewi S,et al.Utilization of used polyethylene terephthalate (PET) bottles for the development of ultrafiltration membrane[J].Journal of Environmental Chemical Engineering,2020,8(6):104381.
- [2] 程海东,陈双俊.功能化离子液体在聚酯 PET 降解与合成中的应用[J].化学进展,2017,29(4):443-449.
- [3] 王红秋,付凯妹.新形势下我国废塑料回收利用产业现状与思考[J].塑料工业,2022,50(6):38-42.
- [4] 廖张斌,郭立颖,石开宇,等.双酸型咪唑离子液体的制备及催化降解瓶级聚酯的应用[J].塑料工业,2022,50(2):43-46.
- [5] 姜杉,苏婷婷,王战勇.聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)生物降解进展[J].塑料,2021,50(4):90-95.
- [6] 姚浩余.PET 醇解协同催化体系的构建及反应机理研究[D].北京:中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所),2021.
- [7] 李志斌,唐辉,罗大伟,等.废弃 PET 化学回收及制备不饱和聚酯树脂的研究进展[J].化工进展,2022,41(6):3279-3292.
- [8] 石开宇,郭立颖,王逸蓉,等.PET 降解方法及离子液体催化剂的研究进展[J].塑料,2019,48(3):42-45,104.
- [9] 王婵,宋修艳,刘福胜.基于离子液体的聚合物材料化学解聚研究进展[J].高分子材料科学与工程,2017,33(1):186-190.
- [10] 陈希胜,徐俊丽,吕兴梅,等.双咪唑阳离子乙酸锌低共熔溶剂催化醇解 PET[J].中国科学:化学,2022,52(5):768-778.
- [11] 郑煦,张瑞琦,方鹏涛,等.离子液体催化聚对苯二甲酸乙二醇酯降解研究进展[J].中国科学:化学,2021,51(10):1330-1342.
- [12] 夏道宏,段尊斌,周文博,等.[BMIM]Cl-AlCl<sub>3</sub> 离子液体酸性调变对催化正戊烷异构化性能的影响[J].现代化工,2019,39(3):78-81,83.
- [13] 胡园超,张宙,石教学,等.乙二醇解聚废旧聚酯及其产物分析[J].合成纤维,2018,47(10):1-5.
- [14] 杨洁,赵地顺.离子液体催化有机反应研究进展[J].河北化工,2010,33(8):29-31.
- [15] 王敬娴,吴芹,黎汉生,等.酸性离子液体及其在催化反应中的应用研究进展[J].化工进展,2008,27(10):1574-1580,1592.■
- [23] He Z,Lin H,He P,et al.Effect of boric oxide doping on the stability and activity of a Cu-SiO<sub>2</sub> catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J].Journal of Catalysis,2011,277(1):54-63.
- [24] Kute A D,Gaikwad R P,Warkad I R,et al.A review on the synthesis and applications of sustainable copper-based nanomaterials[J].Green Chemistry,2022,24(9):3502-3573.
- [25] Yang Y,Zhang M,Fayisa B A,et al.Towards understanding the reaction network in the hydrogenation of CO<sub>2</sub>-derived ethylene carbonate[J].Chemical Engineering Science,2024,287:119701.
- [26] Asif A U,Beathard A K,Bercaw R M,et al.Le Chatelier's principle observed in real-time: A classroom demonstration using digital probeware[J].Journal of Chemical Education,2023,101(1):227-231.■