

非贵金属催化剂用于 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二酮加氢性能的研究

樊志鹏, 郭鲁玉, 张世鹏, 靳海波, 马磊*

(北京石油化工学院新材料与化工学院, 燃料清洁化及高效催化减排技术
北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要:加氢反应是化工生产中的关键过程,其中不饱和羰基化合物的选择性加氢已成为绿色化学与精细化工领域的重要研究方向。2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二酮(TMCD)作为一种重要中间体,广泛用于合成性能优异的聚酯材料。目前TMCD主要通过2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二酮(TMCB)的催化加氢制得,因此开发高效催化剂成为该领域的重点。针对贵金属催化剂成本较高的问题,采用分步沉淀法制备了Cu-Zn-Al非贵金属催化剂,系统探究了金属摩尔比对催化剂结构及其加氢性能的影响,并优化了反应温度、压力和时间等工艺参数。实验结果表明,在Cu:Zn:Al摩尔比为15:7:1、反应温度140℃、氢气压力5 MPa、反应时间0.5 h的条件下,TMCB转化率可达99.83%,TMCD选择性达93.49%。

关键词:2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二酮;Cu-Zn-Al非贵金属催化剂;选择性加氢;摩尔比

中图分类号:TQ225.24

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)06-0201-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.032

Non-noble metal catalysts for the hydrogenation of 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanedione

FAN Zhi-peng, GUO Lu-yu, ZHANG Shi-peng, JIN Hai-bo, MA Lei*

(Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract:Hydrogenation is a crucial process in chemical production, with selective hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds being an important research direction in the fields of green chemistry and fine chemicals. 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutanediol (TMCD) is a significant intermediate widely used in the synthesis of polyester materials with excellent properties. Currently, TMCD is primarily produced through the catalytic hydrogenation of 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanedione (TMCB), making the development of high-efficiency catalysts a key focus in this area. Addressing the high cost of noble metal catalysts, this study prepared a non-noble Cu-Zn-Al catalyst using the stepwise precipitation method. The effects of the metal molar ratios on the catalyst structure and its hydrogenation performance were systematically investigated, and process parameters such as reaction temperature, hydrogen pressure, and time were optimized. The experimental results show that under the conditions of a Cu:Zn:Al molar ratio of 15:7:1, a reaction temperature of 140°C, a hydrogen pressure of 5 MPa, and a reaction time of 0.5 h, the conversion of TMCB reached 99.83%, with a TMCD selectivity of 93.49%.

Key words: 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol; Cu-Zn-Al non-noble metal catalyst; selective hydrogenation; molar ratio

2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二酮(TMCD)是一种重要的脂肪族二醇聚酯单体。它被广泛应用于生产高性能共聚酯材料^[1]。相比传统的聚酯, TMCD的引入显著提升了材料的耐热性能^[2]和耐化学稳定性^[3]和机械强度^[4]。更为重要的是,引入TMCD后形成的聚酯材料在使用过程中几乎不释放有害物质双酚A,因此更加安全环保,属于一种食品级聚酯。

目前主流的TMCD合成方法是通过2,2,4,4-

四甲基-1,3-环丁二酮(TMCB)进行加氢反应来制得,如图1所示。TMCD存在顺反异构体^[5],顺式异构体对共聚酯玻璃化转变温度的改善效果约为反式异构体的两倍^[6-7]。Nash等^[8]研究了TMCD的顺式/反式比例对所合成聚酯性能的影响,发现富含顺式的共聚酯往往是无定形的,具有优异耐热性、热稳定性和冲击强度。因此,提高加氢催化剂对于C=O键的选择性并减少开环反应,同时尽可能提高顺式异构体生成比例是目前TMCB加氢生成TMCD的重

收稿日期:2025-08-29;修回日期:2026-03-31

作者简介:樊志鹏(2000-),男,硕士生,研究方向为工业催化,18006399212@163.com;马磊(1986-),男,博士,副教授,研究方向为化学工程与工艺,通讯联系人, malei@bipt.edu.cn。

要方向。

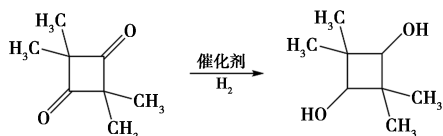


图 1 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二酮加氢生成
2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇

姜阳等^[9]以铜锌为活性组分,采用共沉淀法制备了铜基催化剂 $\text{CuO}-\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 并将其用于 TMCB 催化加氢反应。结果表明,温度升高导致聚合副产物产生,选择性下降。Si 等^[10]在 Ru/AC 催化剂基础上,通过调整煅烧条件改变 Ru 粒径,发现大颗粒 Ru 更有利于生成反式 TMCD,而小颗粒 Ru 则更利于顺式 TMCD。柳艳青等^[11]将质量分数为 5% 的 Ru 负载于 Al_2O_3 载体上制备了贵金属基催化剂,在 120°C 、4 MPa 下的转化率达到 100%,选择性为 74%,取得了较好的效果。Zhen 等^[12]将 Ru 分别与 Ni、Cu、Zn、Sn 负载于 Al_2O_3 , 在 120°C 、4 MPa 条件下四者均可达 100% 转化率, Ru-Sn 的选择性可达 73.5%。Huang 等^[13]通过生物合成策略合成的硝酸改性活性炭载体上的钌催化剂,转化率达 99.4%, TMCD 选择性和产率分别为 73.4% 和 73.0%。改性后催化剂活性显著提高,表明改性增强了活性位点和金属与载体间的相互作用。

目前该反应主流的催化剂为以 Ru 为活性中心,通过浸渍法或共沉淀法负载到 Al_2O_3 或活性炭 (AC) 等载体上。Ru 基贵金属催化剂对于酮加氢确实具有较高的活性和选择性,但因 Ru 价格比较昂贵导致催化剂成本较高,因此本文开发了铜基非贵金属催化剂并将其用于 TMCB 加氢制备 TMCD 的研究。

本文采用分步沉淀法制备不同组分的 Cu 基催化剂以及不同摩尔比 $\text{Cu}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,分别考察 Cu 基催化剂中不同组分的作用、不同摩尔比下催化剂的活性,以及考察最优 $15\text{Cu}-7\text{Zn}-1\text{Al}$ 催化剂用于 TMCB 加氢合成反应中的 TMCB 转化率以及 TMCD 的选择性。

1 实验部分

1.1 实验试剂

2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二酮(99%) 和四氢呋喃(99.5%) 购于北京迈瑞达科技有限公司;无水碳酸钠(99%) 和九水合硝酸铝(99%) 购于北京伊诺凯科技有限公司;硝酸铜(99.5%) 和六水合硝酸

锌(99.0%) 购于福晨(天津)化学试剂有限公司;高纯氢气(99.99%) 购于北京环宇晶辉精诚气体技术有限公司,实验用水均为去离子水。

1.2 实验仪器

主要仪器: Shimadzu GC-2014C 型气相色谱仪 [氢火焰离子化检测器(FID)]; 合肥科晶材料技术有限公司 GSL-1700X 型管式炉;天津市中环实验电炉有限公司 SX-G07123 型马弗炉;保定市高新区阳光科教仪器厂 DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器;梅特勒托利多国际有限公司 AG204 型分析天平;上海一恒科学仪器有限公司 DHG-9023A 型电热鼓风干燥箱;Parr 仪器公司 4848 型高压反应釜;郑州长城科工贸有限公司 SHB-III 型循环水式多用真空泵。

1.3 催化剂制备

采用共沉淀法制备催化剂。将一定量硝酸铜、硝酸锌溶于去离子水中,混合并转移至恒压滴液漏斗中;再配制一定浓度的碳酸钠溶液移至另一恒压滴液漏斗中。取硝酸铝溶于去离子水中并将其置于三口烧瓶中。将三口烧瓶置于 65°C 的水浴中,控制流速,缓慢滴加恒压滴液漏斗中的碳酸钠溶液,采用恒速电动搅拌机搅拌,滴加至不再有沉淀生成。接着,同时滴加硝酸铜-硝酸锌溶液以及碳酸钠溶液,过程中控制溶液 pH 值约为 8。滴加完毕后保持在 65°C 水浴中恒速搅拌老化 12 h,之后过滤,滤饼用大量去离子水洗涤,滤饼先于 80°C 烘干 5 h,然后在 480°C 下焙烧 4 h 成型。而后将焙烧后的催化剂置于管式炉中以 300°C 、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率、100 mL/min 的 H_2/Ar 体积比为 1:4 气氛下还原 1 h。制得的催化剂中 Cu/Zn/Al 摩尔比为 15:7:1,命名为 $15\text{Cu}-7\text{Zn}-1\text{Al}$ 。以同样方法制得 Cu 、 Zn 、 Al 、 $n\text{Cu}-m\text{Zn}-z\text{Al}$ 等催化剂($n=18,15,12,9,m=11,9,7,5,3,z=0.5,1,1.5,2$)

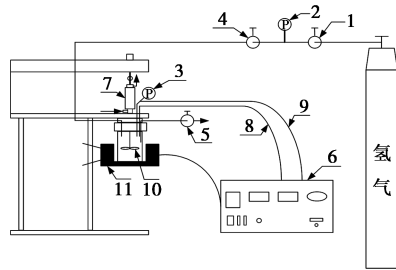
1.4 催化剂表征

X 射线衍射(XRD)在 Rigaku Ultima IV 型 X 射线粉末衍射仪上用 Cu $\text{K}\alpha$ 射线进行($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$),扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $10\sim 90^\circ$ 。采用 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱(XPS)对检测到的衍射峰进行校正,以 Al $\text{K}\alpha$ (1486.6 eV) 为 X 射线辐射源,C 1s 为参考峰(结合能=284.6 eV)。利用 JEOL JEM-F200 透射电子显微镜(TEM)观察催化剂的晶粒尺寸以及元素分布。使用 ZEISS Gemini SEM 300 型扫描电子显微镜(SEM)检测催化剂形貌特征。在 Microtrac BELCat

II 仪器上进行 H_2 程序升温还原 (H_2 -TPR) 测试并通过 N_2O 滴定测量催化剂的铜分散度, 先将催化剂在 10% H_2/Ar 气氛和 450℃ 下还原并记录曲线, 后用 N_2O 氧化, 随后在相同条件再还原并记录曲线。在 Micromeritics ASAP 2460 上记录催化剂的 N_2 等温吸附-脱附曲线, 以表征催化剂的比表面积和孔结构。

1.5 催化剂活性评价

在 100 mL Parr 高压釜中评价催化剂活性与选择性: 加入 40 mL 含 3% TMCB 的四氢呋喃 (THF) 溶液及 0.5 g 催化剂, 密封后依次用氮气置换空气、氢气置换氮气各 2~3 次。充入设定 H_2 压力, 程序升温并搅拌。达到目标温度视为反应开始, 至反应时间结束冷却至室温。排出气体, 过滤分离催化剂与反应液。反应液经 GC 定量分析。相同条件下多次实验, 确保结果误差在 $\pm 3\%$ 以内。装置图如图 2 所示。



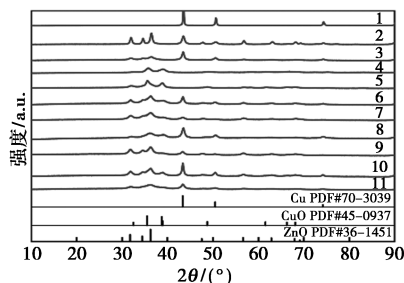
1—减压阀; 2—氢气钢瓶压力表; 3—反应釜压力表;
4—氢气减压阀; 5—排气阀; 6—反应控制器; 7—搅拌机;
8—热电偶; 9—电子测压; 10—高压反应釜; 11—加热套

图 2 催化剂评价装置

2 结果和讨论

2.1 催化剂表征结果

图 3 显示不同催化剂的 XRD 谱图。所有含 Cu

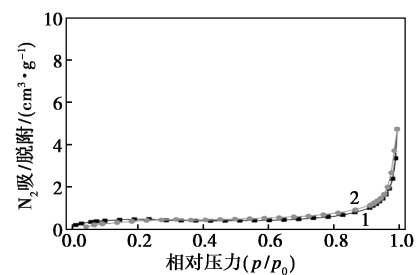


1—Cu; 2—15Cu-7Zn; 3—15Cu-1Al; 4—15Cu-7Zn-1Al;
5—未还原 15Cu-7Zn-1Al; 6—18Cu-7Zn-1Al; 7—9Cu-7Zn-1Al;
8—15Cu-3Zn-1Al; 9—15Cu-11Zn-1Al; 10—15Cu-7Zn-0.5Al;
11—15Cu-7Zn-2Al

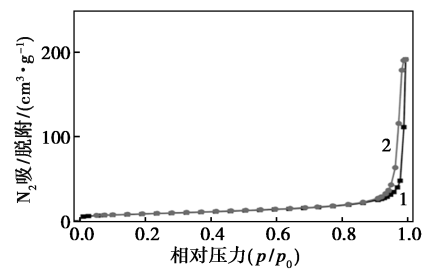
图 3 XRD 图谱

和 Zn 的催化剂均在 43.34、50.47、74.17° [对应 Cu 的 (111)、(200)、(220) 晶面] 及 31.76、34.42、36.25、47.53、56.60、62.86、67.96° [对应 ZnO 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112) 晶面] 处呈现明显特征峰。未观察到明显 Al_2O_3 衍射峰, 可能因其添加量低致峰较弱。未还原 15Cu-7Zn-1Al 的 XRD 谱图中, 在 32.49、35.49、38.73、48.72° 处出现特征峰, 归属为 CuO 的 (-110)、(-111)、(002)、(111) 晶面, 部分 CuO 峰与 ZnO 峰重叠。

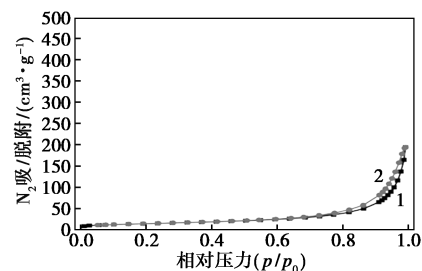
图 4 为不同催化剂的 N_2 等温吸附-脱附曲线



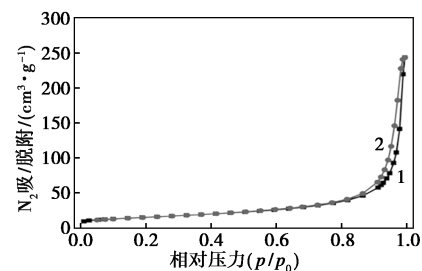
(a) Cu



(b) 15Cu-7Zn



(c) 15Cu-1Al



(d) 15Cu-7Zn-1Al

1—吸附-脱附等温曲线; 2—孔径分布曲线

图 4 N_2 吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线

和孔径分布曲线,其中 Cu 催化剂的吸脱附曲线表现为 III 型等温线,其等温线下凹,且没有拐点。而三金属催化剂的吸脱附曲线则表现为 IV 型等温线,其中间段出现了 H1 型吸附回滞环。孔径分布图可看出催化剂的孔径分布主要在 2~50 nm,说明催化剂中主要存在的是介孔结构。

表 1 列出了不同组分催化剂包括不同摩尔比的 Cu-Zn-Al 的比表面积、Cu 分散度、Cu 比表面积和 Cu 平均粒径。单金属 Cu 催化剂上述参数较低,且 Cu 粒径较大。添加 Zn 或 Al 后比表面积增大,其中 Al 的提升更显著。高温 H₂ 还原后 15Cu-7Zn-1Al 比表面积明显下降。调整各元素摩尔比以确定三金属作用:增加 Cu 摩尔比易导致烧结团聚;增加 ZnO 对催化剂比表面积影响小,但显著改变 Cu 分散度;Al₂O₃ 含量对比表面积和分散度均有较大影响,高比表面积利于暴露活性位点。相比 Cu、15Cu-7Zn、15Cu-1Al,所有三金属催化剂上述参数均提高,归因于 ZnO-Al₂O₃ 基体效应,Al₂O₃ 为织构促进剂,ZnO 为分散剂^[14-16]。Cu 粒径与 Cu 分散度呈负相关。

表 1 不同催化剂的比表面积

催化剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	Cu 的分散度/ %	Cu 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	Cu 的平均粒径/nm
Cu	1.8347	0.04	0.28	2301.23
15Cu-7Zn	28.8473	0.48	3.25	198.90
15Cu-1Al	51.1303	—	—	—
未还原 15Cu-7Zn-1Al	72.5059	—	—	—
15Cu-7Zn-1Al	56.6361	1.82	12.30	52.49
18Cu-7Zn-1Al	46.6361	1.48	6.47	109.84
9Cu-7Zn-1Al	88.7093	1.63	5.88	99.81
15Cu-3Zn-1Al	52.0267	1.16	8.25	92.44
15Cu-11Zn-1Al	68.7987	1.37	6.98	78.24
15Cu-7Zn-0.5Al	54.2235	0.77	12.44	76.79
15Cu-7Zn-2Al	80.7603	1.14	8.40	51.87

为研究不同金属组合催化剂的结构形貌,对所有组分及不同摩尔比催化剂进行了 SEM 表征(图 5)。Cu 催化剂发生明显团聚,对应其较低比表面积,说明单金属 Cu 易团聚失活。15Cu-7Zn 呈现均匀球形颗粒,Zn 加入分散 Cu 并抑制团聚,显著增加比表面积。15Cu-1Al 则显示额外放射棘状形态^[14]。15Cu-7Zn-1Al 兼具均匀球形和放射棘状形

态,无明显团聚。该放射棘状形态由 Al 引起,显著增大催化剂比表面积^[17]。

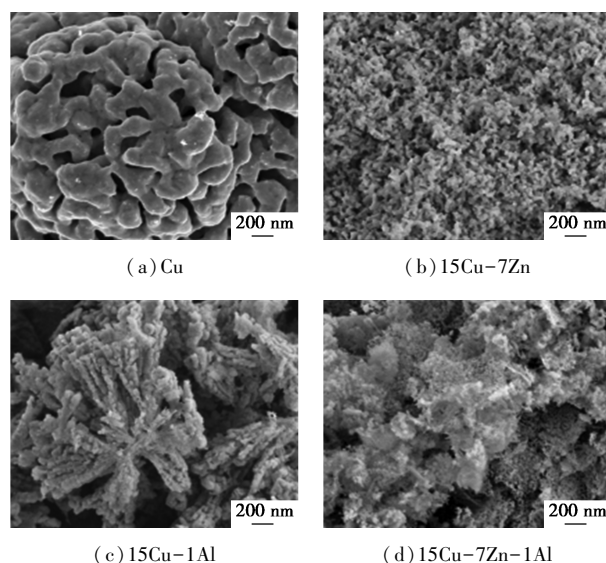


图 5 不同催化剂的 SEM 图

如图 6 所示我们进行了高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)分析,以进一步验证 TMCB 加氢期间催化剂的暴露晶面。通过催化剂的 XRD 分析结果可知,样品主要为 Cu(111) 晶面和 ZnO(101) 晶面,晶面间距分别为 ~0.210 nm 和 ~0.248 nm。此外,还观察到 Cu(200) 晶面间距为 ~0.180 nm, ZnO(100) 晶面间距为 ~0.282 nm^[18-21]。只在未还原 15Cu-7Zn-1Al 催化剂中观察到对应于 CuO 的晶面。在此基础上,我们对 15Cu-7Zn-1Al 催化剂进行了高角度环形暗场扫描透射电镜(HAADF-STEM)和能量色散谱(EDS)元素映射分析,如图 7 所示。EDS 图像显示 Cu、Zn、Al 元素均匀分布在

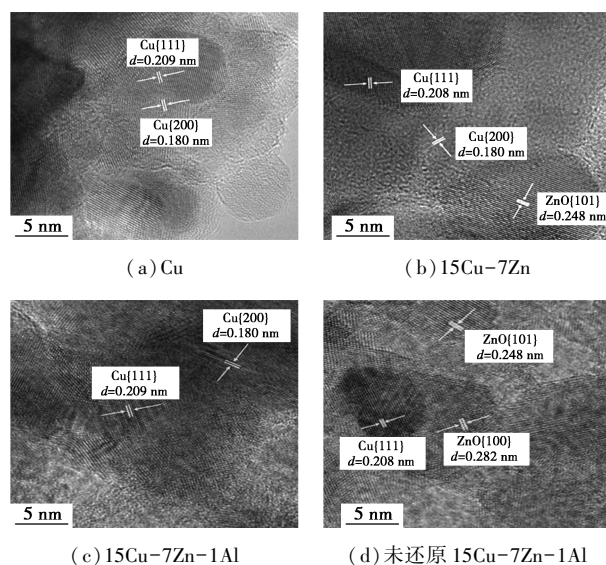


图 6 不同催化剂的 HR-TEM 图像

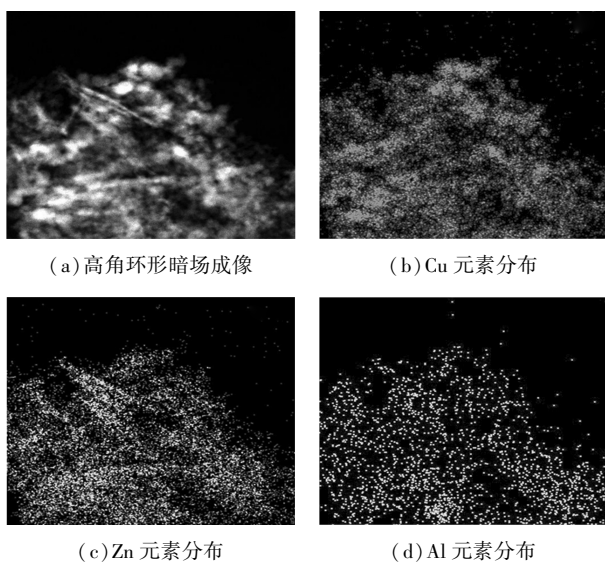
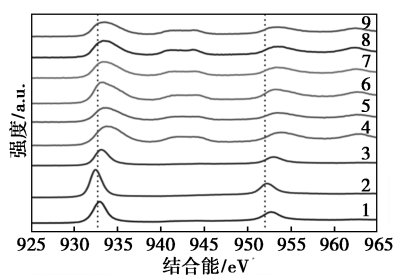


图7 15Cu-7Zn-1Al 催化剂元素分布图

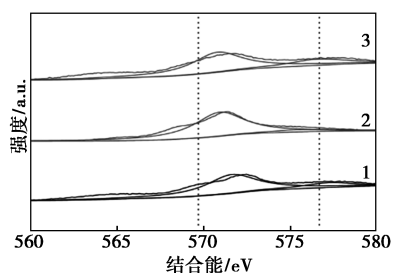
15Cu-7Zn-1Al 催化剂上。

XPS 分析确定催化剂化学态及表面铜物种分布。图8(a)显示所有催化剂在932 eV 和952 eV 出现特征峰,归属为还原态 Cu 物种 (Cu^0/Cu^+) 的 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2} 结合能^[21-25],表明 Cu⁺ 与 Cu⁰ 共存。ZnO 摩尔量>7 时,两峰均向高结合能位移,说明 ZnO 加入量可改变 Cu 化学态。Cu LMM 俄歇谱[图8(b)~(c)]进一步确认还原催化剂中 Cu 价态主要为 Cu⁰。俄歇谱可解卷积为两峰:570 eV 峰 (Cu⁰ 特征) 和 575 eV 峰 (Cu⁺ 特征)^[26-28]。



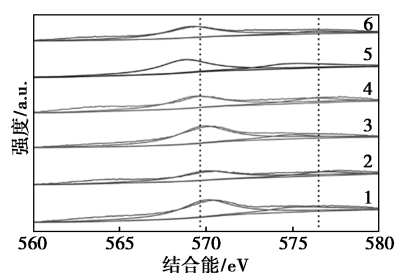
1—Cu; 2—15Cu-7Zn; 3—15Cu-7Zn-1Al; 4—18Cu-7Zn-1Al;
5—9Cu-7Zn-1Al; 6—15Cu-3Zn-1Al; 7—15Cu-11Zn-1Al;
8—15Cu-7Zn-0.5Al; 9—15Cu-7Zn-2Al

(a) Cu 2p



1—Cu; 2—15Cu-7Zn; 3—15Cu-7Zn-1Al

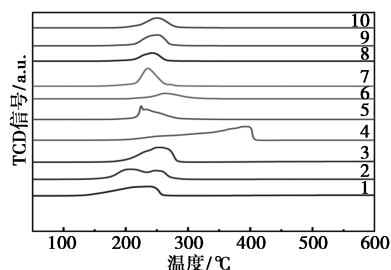
(b) Cu LMM



1—18Cu-7Zn-1Al; 2—9Cu-7Zn-1Al; 3—15Cu-3Zn-1Al;
4—15Cu-11Zn-1Al; 5—15Cu-7Zn-0.5Al; 6—15Cu-7Zn-2Al
(c) Cu LMM

图8 不同组分和摩尔比的催化剂的 Cu 2p 及 Cu LMM 谱图

因 TMCB 加氢制备 TMCD 属还原反应,铜基催化剂的还原性能影响显著。通过 H₂-TPR 研究不同金属加入的影响。图9显示所有催化剂在150~450℃均呈双还原峰:低温峰对应 Cu²⁺→Cu⁺,高温峰归属 Cu⁺→Cu⁰。相较 Cu,15Cu-7Zn 与 15Cu-1Al 的还原峰向低温偏移,证实 Zn、Al 增强铜还原能力,更低还原温度亦代表更强氢气吸附能力。15Cu-7Zn-1Al 还原性能优于 15Cu-7Zn 或 15Cu-1Al,归因于 Cu 与 ZnO 间强金属-载体相互作用(SMSI)使 CuO 高度分散于 ZnO 载体,Al₂O₃ 作为间隔剂进一步强化该效应^[14-16]。



1—15Cu-7Zn-1Al; 2—15Cu-1Al; 3—15Cu-7Zn; 4—Cu;
5—18Cu-7Zn-1Al; 6—9Cu-7Zn-1Al; 7—15Cu-3Zn-1Al;
8—15Cu-11Zn-1Al; 9—15Cu-7Zn-0.5Al; 10—15Cu-7Zn-2Al

图9 不同催化剂的 TPR 谱图

2.2 实验条件考察

2.2.1 不同组分催化剂加氢效果对比

表2展示了140℃、0.5 h、5 MPa H₂ 条件下,Cu、15Cu-7Zn、15Cu-1Al 及 15Cu-7Zn-1Al 催化剂的性能。纯 Cu 催化剂因缺少间隔剂导致严重团聚,比表面积低、吸附能力弱且还原性差,故对 TMCB 加氢制备 TMCD 无活性。引入 ZnO 后的 15Cu-7Zn 催化剂,强金属-载体相互作用(SMSI)有效分散 Cu,显著提升氢气吸附能力和还原性,实现高转化率和较好选择。加入 Al₂O₃ 后的 15Cu-1Al

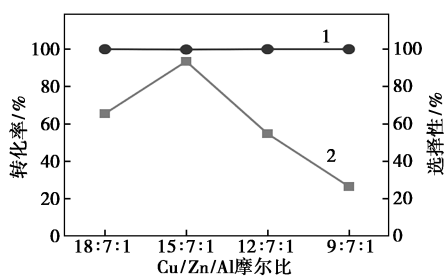
催化剂同样提升活性。ZnO 与 Al₂O₃ 共存的 15Cu-7Zn-1Al 催化剂性能最佳,比表面积和还原性进一步提升,获得高转化率和最高选择性。未还原的 15Cu-7Zn-1Al 虽转化率达 100% 且比表面积更高,但因未预还原,活性 Cu 位点不足,导致选择性极低。

表 2 在反应温度 140℃、反应时间 0.5 h、H₂ 压力 5 MPa 下不同组分催化剂催化效果

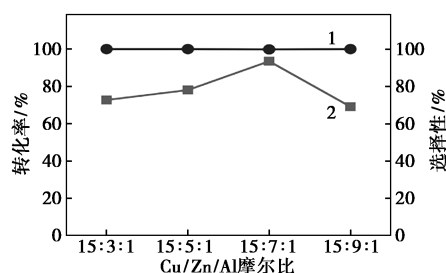
催化剂	转化率/%	选择性/%	顺反比
Cu	0	0	—
15Cu-7Zn	9.65	72.98	2.54250
15Cu-1Al	100.00	72.83	2.64930
15Cu-7Zn-1Al	99.83	93.49	2.27938
未还原 15Cu-7Zn-1Al	100.00	49.93	—

2.2.2 Cu/Zn/Al 不同摩尔比对反应的影响

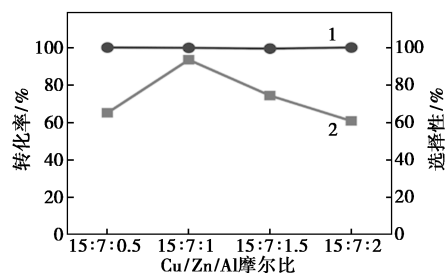
为考察各元素作用,本文研究了 Cu/Zn/Al 摩尔比对 TMCB 加氢制 TMCD 的影响。如图 10 所示,在 140℃、0.5 h、5 MPa H₂ 条件下,仅改变 Cu 量时并保持 Zn/Al 比不变,增加 Cu 使摩尔比达 18:7:1 时,转化率不变但选择性显著降低。过量 Cu 易致催化剂团聚、堵塞孔道,降低活性位点。减少 Cu 量时,转化率仍无显著变化,但选择性随 Cu 量减少而显著降低。Cu 过少虽不易团聚,但同样导致活性位点减少。确定 Cu 添加量后,考察 Zn 在 Cu-Zn-Al 催化剂中的作用。在固定 Cu/Al 摩尔比(15:1)下仅改变 Zn 量。增加 Zn 量大幅降低选择性,过量 Zn 占据表面遮盖 Cu 活性位点,降低活性;减少 Zn 量则表面轻微团聚、比表面积降低,活性亦降低。Zn 作为金属氧化物添加,通过与 Cu 产生强金属间相互作用(SMSI),促进 Cu 在催化剂中分散。确定合适 Cu/Zn 比后,探索 Al 添加对催化剂活性的影响。随 Al 添加量增加,催化剂活性逐渐下降,因过量 Al₂O₃ 覆盖 Cu 导致活性位点减少;而减少 Al 添加量亦降低活性,因 Al₂O₃ 起分散剂和载体作用,其量减少导致比表面积减小。



(a) 仅改变 Cu



(b) 仅改变 Zn



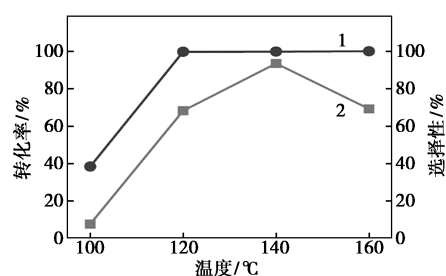
(c) 仅改变 Al

1—转化率;2—选择性

图 10 反应温度 140℃、反应时间 0.5 h、H₂ 压力 5 MPa 下仅改变 Cu、Zn、Al 添加量的催化剂在催化效果

2.2.3 15Cu-7Zn-1Al 加氢反应条件考察

图 11 显示不同反应条件对 15Cu-7Zn-1Al 催化 TMCB 加氢的影响。100℃ 时 TMCB 转化率及 TMCD 选择性均较低,因低温下 C=O 吸附弱。120℃ 时转化率近 100%,且随温度升高选择性上升,140℃ 时达最高,为 86%。温度继续升高则选择性下降,因加氢反应放热,过高温易导致多点吸附并引发 C=C 双键吸附加氢^[29],生成开环副产物。故 140℃ 为最适温度,且更高温易致铜基催化剂热烧结失活^[17]。0.5 h 时 TMCB 转化率已近 100%,延长反应时间对转化率影响不大。但随反应时间增加,TMCD 选择性下降(0.5 h 时最高为 86%),而开环产物 TMPD 选择性增加,故 0.5 h 为最佳反应时间。随压力升高,TMCB 转化率均为 100%,而 TMCD 选择性增大,因高压利于 H₂ 与反应物充分接触促进 TMCD 生成。但压力超过 5 MPa 会引发 TMCB 开环。



(a) 反应温度的影响

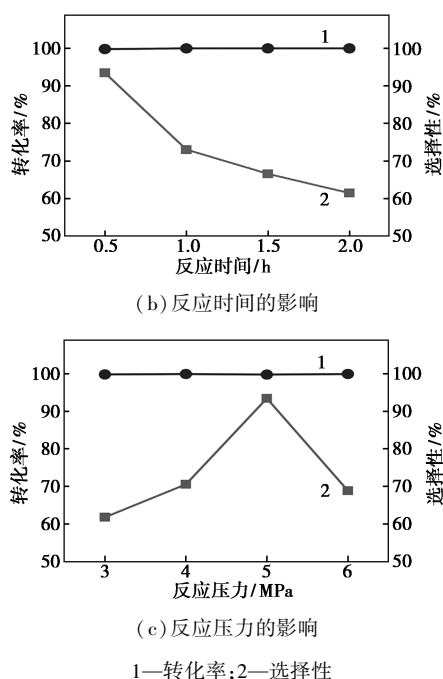


图 11 反应条件对 15Cu-7Zn-1Al 催化剂催化效果的影响

3 结论

通过 XRD、XPS、SEM、TEM、TPR、 N_2 等温吸附-脱附、 N_2O 脉冲滴定表征方法对不同组分、不同摩尔比的三金属催化剂测试以及对选择性加氢条件的考察我们得到如下结论: Al_2O_3 用作织构促进剂或间隔剂可显著提高催化剂比表面积和 Cu 分散度, ZnO 可用作分散剂。ZnO 和 Al_2O_3 组分能增强铜的还原能力且还原性越强的催化剂在该加氢反应中显示出更好的活性。过强烈的反应条件会带来开环副产物的增多影响 TMCD 的选择性过温和的反应条件不足以推动加氢反应进行, 最后确定最优催化剂 15Cu-7Zn-1Al, 且其在最优条件 (140℃、5 MPa、0.5 h) 时, TMCB 的转化率为 99.83%, TMCD 的选择性为 93.49%。

参考文献

[1] 杨磊, 成有为, 时强. 一种 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇的生产方法: CN 202010834382.3 [P]. 2020-12-08.

[2] Moskala E. A history of copolyester development at Eastman Chemical Company [C]. Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, 2009; 1534-1538.

[3] Ullah A, Pirzada M, Jahan S, *et al.* Bisphenol A and its analogs bisphenol B, bisphenol F, and bisphenol S: Comparative in vitro and in vivo studies on the sperms and testicular tissues of rats [J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 508-516.

[4] Shahni R K, Mabin M, Wang Z, *et al.* Synthesis and characterization of BPA-free polyesters by incorporating a semi-rigid cyclobutanediol monomer [J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(37): 6081-6090.

[5] Hasek R H, Clark R D, Chaudet J H. Chemistry of dimethylketene dimer. II. Dehydration of trans-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1961, 26(9): 3130-3133.

[6] 程光剑, 姜阳. 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇的合成技术及应用现状 [J]. *石化技术与应用*, 2013, 31(4): 342-346.

[7] Chen Y, Wu L, Li B G. Poly 1,5-pentylene-co-2,2,4,4-tetramethyl cyclobutylene terephthalate copolyesters with high Tg and improved ductility and thermal stability [J]. *Polymer*, 2021, 232: 124152.

[8] Nash Y, Nash T L, Henderson B, *et al.* Study of the structure-property relationships in a high impact and shape memory polyester by the stereoisomer selection of the cyclobutane diol monomer [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(24): 8588-8595.

[9] 姜阳, 张元礼, 石鸣彦, 等. 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二酮催化合成 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇的工艺研究 [J]. *石化技术与应用*, 2015, 33(5): 405-407, 419.

[10] Si Y, Yang L, Yao S, *et al.* Effect of Ru particle size on cis/trans ratio of products in the hydrogenation of 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanedione to 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2023, 650: 118968.

[11] 柳艳青, 王贤山, 杨金生, 等. Ru 基负载型催化剂对 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二酮加氢效果的影响 [J]. *石油化工*, 2024, 53(3): 314-322.

[12] Zhen H, Zhou X, Yang J, *et al.* Characteristics and catalytic behavior of Ru-Sn bimetallic catalysts for TMCB hydrogenation to CBDO [J]. *RSC Advances*, 2024, 14(4): 2850-2861.

[13] Huang Y, Ma Y, Cheng Y, *et al.* Biosynthesis of ruthenium nanoparticles supported on nitric acid modified activated carbon for liquid-phase hydrogenation of 2,2,4,4-tetramethylcyclobutane-1,3-dione [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 72: 20-23.

[14] Figueiredo R T, Andrade H M C, Fierro J L G. Influence of the preparation methods and redox properties of Cu/ZnO/ Al_2O_3 catalysts for the water gas shift reaction [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 318(1/2): 15-20.

[15] Lima A A G, Nele M, Moreno E L, *et al.* Composition effects on the activity of Cu-ZnO- Al_2O_3 based catalysts for the water gas shift reaction: A statistical approach [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 171(1): 31-43.

[16] Fujitani T, Saito M, Kanai Y, *et al.* The role of metal oxides in promoting a copper catalyst for methanol synthesis [J]. *Catalysis Letters*, 1994, 25(3): 271-276.

[17] Ahn S Y, Kim K J, Kim B J, *et al.* Unravelling the active sites and structure-activity relationship on Cu-ZnO- Al_2O_3 based catalysts for water-gas shift reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 325: 122320.

[18] Cui Z, Song S, Liu H, *et al.* Synergistic effect of Cu^+ single atoms and Cu nanoparticles supported on alumina boosting water-gas shift reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 313: 121468.

(下转第 216 页)

- [10] Zhang M, Li P, Tian Z, *et al.* Clarification of active sites at interfaces between silica support and nickel active components for carbon monoxide methanation [J]. *Catalysts*, 2018, 8(7): 293.
- [11] 刘文洁, 穆福军, 隋宝宽, 等. 基于助剂改性的水热处理对加氢处理催化剂及其反应性能的影响 [J]. *当代化工*, 2024, 53(2): 294–299.
- [12] Brito J L, Laine J, Pratt K C. Temperature-programmed reduction of Ni-Mo oxides [J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24(2): 425–431.
- [13] Fan Y, Xiao H, Shi G, *et al.* A novel approach for modulating the morphology of supported metal nanoparticles in hydrodesulfurization catalysts [J]. *Energy and Environmental Science*, 2011, 4(2): 572–582.
- [14] 肖寒, 于海斌, 张玉婷, 等. 乙二醇处理对 Ni-W/Al₂O₃ 催化剂加氢性能的影响 [J]. *石油炼制与化工*, 2015, 46(6): 57–62.
- [15] Scheffer B, Molhoek P, Moulijn J A. Temperature-programmed reduction of NiWO₃/Al₂O₃ Hydrodesulfurization catalysts [J]. *Applied Catalysis*, 1989, 46(1): 11–30.
- [16] 聂红, 龙湘云, 刘清河, 等. 柠檬酸对 NiW/Al₂O₃ 加氢脱硫催化剂硫化行为的影响 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2010, 26(3): 329–335.
- [17] Laredous G C, Altamirano E, Deloseyes J. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Part 2 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 243(2): 207–214.
- [18] Mueller B, Van Langeveld A D, Moulijn J A, *et al.* Characterization of sulfided molybdenum/alumina catalysts by temperature-programmed reduction and low-temperature Fourier transform infrared spectroscopy of adsorbed carbon monoxide [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(35): 9028–9033.
- [19] Zhang C, Brorson M, Li P, *et al.* CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared by tailoring the surface properties of alumina for highly selective hydrodesulfurization of FCC gasoline [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 570: 84–95.
- [20] 韩璐, 周亚松, 魏强, 等. NiW/Al₂O₃ 催化剂酸性与加氢活性的调变及对重油加氢脱氮性能的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(10): 1233–1239.
- [21] 张强, 丁巍, 王鼎聪, 等. 分步预硫化 Mo-Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂的制备、表征及加氢催化性能 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2017, 33(1): 32–41.
- [22] 耿新国, 穆福军, 隋宝宽, 等. 活性金属分布状态对加氢催化剂及其反应性能的影响 [J]. *当代化工*, 2023, 52(5): 1038–1042.
- [23] 马兵, 吕永安, 刘淑芬, 等. 原位红外光谱研究 Ni/Al₂O₃ 催化剂上 CO 的吸附态 I. CO 的倒式吸附态 [J]. *催化学报*, 1993, 14(3): 225–228.
- [24] Duchet J C, Lavalley J C, Ouafi D, *et al.* Search for surface brnsted acidity over sulphided Ni-W/Al₂O₃ hydrotreating catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1988, 4(1): 97–116.
- [25] 左东华, Françoise M, 聂红, 等. 硫化态 NiW/Al₂O₃ 催化剂加氢脱硫活性相的研究 III. 低温 CO 吸附-原位红外光谱表征 [J]. *催化学报*, 2004, 25(5): 377–383.
- [26] 隋宝宽, 刘文洁, 王刚, 等. Ni 和 Co 物种对渣油加氢脱金属催化剂性能的影响 [J]. *石油化工*, 2022, 51(10): 1161–1166.
- [27] 彭卫星, 王继锋, 杨占林, 等. 磷对 MoNi/γ-Al₂O₃ 加氢处理催化剂性能的影响 [J]. *工业催化*, 2012, 20(10): 47–51.
- [28] 李雪婧, 穆福军, 隋宝宽, 等. 焙烧温度对加氢处理催化剂表面活性金属微区分布及其加氢反应性能的影响 [J]. *石油化工*, 2023, 52(10): 1354–1360.
- [29] 朱慧红, 刘璐, 刘鹏, 等. 劣质渣油加氢催化剂构筑及其催化性能提升机制 [J]. *化工进展*, 2025, 44(5): 3009–3016. ■

(上接第 207 页)

- [19] Dong X, Wang Z, Yuan Y, *et al.* Synergistic catalysis of Cu⁺/Cu⁰ for efficient and selective *N*-methylation of nitroarenes with para-formaldehyde [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 375: 304–313.
- [20] Jia P, Liu Y, Yang R, *et al.* Insight into the structural sensitivity of CuZnAl catalysts for CO hydrogenation to alcohols [J]. *Fuel*, 2022, 323: 124265.
- [21] Wang X, Ma K, Guo L, *et al.* Cu/ZnO/SiO₂ catalyst synthesized by reduction of ZnO-modified copper phyllosilicate for dimethyl ether steam reforming [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 540: 37–46.
- [22] Shim J O, Na H S, Jha A, *et al.* Effect of preparation method on the oxygen vacancy concentration of CeO₂-promoted Cu/γ-Al₂O₃ catalysts for HTS reactions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 908–915.
- [23] Zhu S, Gao X, Zhu Y, *et al.* A highly efficient and robust Cu/SiO₂ catalyst prepared by the ammonia evaporation hydrothermal method for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol [J]. *Catalysis Science and Technology*, 2015, 5(2): 1169–1180.
- [24] Zheng X, Lin H, Zheng J, *et al.* Lanthanum oxide-modified Cu/SiO₂ as a high-performance catalyst for chemoselective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(12): 2738–2749.
- [25] He Z, Lin H, He P, *et al.* Effect of boric oxide doping on the stability and activity of a Cu-SiO₂ catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. 2011, 277(1): 54–63.
- [26] Ahn S Y, Park K, Choi D, *et al.* A study on the transition of copper oxide by the incorporation of nitrogen [J]. *Electronics*, 2019, 8(10): 1099.
- [27] Holse C, Elkjær C F, Nierhoff A, *et al.* Dynamic behavior of CuZn nanoparticles under oxidizing and reducing conditions [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(5): 2804–2812.
- [28] Poulouse A C, Veerananarayanan S, Mohamed M S, *et al.* Multifunctional Cu_{2-x}Te nanocubes mediated combination therapy for multi-drug resistant MDA MB 453 [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 35961.
- [29] Deng M Y, Wang D S, Li Y D. Rational design of catalysts for heterogeneous selective hydrogenation of unsaturated aldehydes/ketones: From nanoparticles to single atoms [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2023, 666: 119423. ■