

# 草酸二甲酯加氢制乙二醇催化剂耐硫性能研究

袁 满,何建龙,吕奕明,吴晓冉,郑 蕊,闫 捷\*  
(河南能源集团研究总院有限公司,河南 郑州 473500)

**摘要:**针对草酸二甲酯(DMO)加氢制乙二醇(EG)铜基催化剂易因硫中毒失活的问题,以 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂为研究对象开展耐硫性能评价实验,结合扫描电子显微镜(SEM)、能量色散 X 射线光谱仪(EDS)、N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附、氢气程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)及 X 射线衍射(XRD)等表征手段,系统探究其硫耐受阈值与失活机理。实验结果表明,Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂对羰基硫的耐受阈值为  $7.14 \times 10^{-7}$  mol/L,此浓度下至少 8 h 内可保持活性稳定,DMO 转化率近 100%,EG 选择性超 94%;浓度升至  $1.07 \times 10^{-6}$  mol/L 时,催化剂快速且不可逆失活。表征表明,硫中毒源于硫物种与活性位点 Cu<sup>0</sup>/Cu<sup>+</sup> 结合,堵塞孔道并导致比表面积与介孔数量锐减,且 600℃ 内无法经氢气还原恢复。本研究明确了催化剂硫耐受极限,为工业原料预处理、脱硫控制及催化剂寿命延长提供关键技术参考,助力煤制乙二醇稳定高效运行。

**关键词:**草酸二甲酯;乙二醇;加氢催化剂;Cu/SiO<sub>2</sub>;硫中毒

**中图分类号:** O643

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2026)10-0159-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.10.027

## Study on sulfur tolerance of catalysts for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol

YUAN Man, HE Jian-long, LV Yi-ming, WU Xiao-ran, ZHENG Rui, YAN Jie\*  
(Henan Energy Group Research Institute Co., Ltd., Zhengzhou 473500, China)

**Abstract:** Aiming at the problem that copper-based catalysts for hydrogenation of dimethyl oxalate (DMO) to ethylene glycol (EG) are prone to deactivation due to sulfur poisoning, this paper takes Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst as the research object to carry out sulfur tolerance evaluation experiments. Combined with characterization techniques such as SEM, EDS, N<sub>2</sub> physical adsorption-desorption, H<sub>2</sub>-TPR, and XRD, the sulfur tolerance threshold and deactivation mechanism are systematically investigated. The experimental results show that the tolerance threshold of the Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst to carbonyl sulfide is  $7.14 \times 10^{-7}$  mol·L<sup>-1</sup>. At this concentration, the catalyst can maintain stable activity for at least 8 hours, with DMO conversion rate close to 100% and EG selectivity over 94%. When the concentration increases to  $1.07 \times 10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup>, the catalyst undergoes rapid and irreversible deactivation. Characterization results indicate that sulfur poisoning is caused by the combination of sulfur species with the active sites Cu<sup>0</sup>/Cu<sup>+</sup>, which blocks the pore channels and leads to a sharp decrease in specific surface area and mesopore quantity. Moreover, the deactivated catalyst cannot be regenerated via hydrogen reduction within 600℃. This study clarifies the sulfur tolerance limit of the catalyst, providing key technical references for industrial raw material pretreatment, desulfurization control, and catalyst service life extension, and thus facilitating the stable and efficient operation of coal-to-ethylene glycol process.

**Key words:** dimethyl oxalate; ethylene glycol; hydrogenation catalyst; Cu/SiO<sub>2</sub>; sulfur poisoning

乙二醇(EG)是生产聚酯的重要原材料,同时还广泛应用于防冻液、润滑剂及表面活性剂等化工产品的制备当中<sup>[1-3]</sup>。煤制乙二醇工艺与我国“富煤、贫油、少气”的能源结构特点相契合<sup>[4-5]</sup>,该工艺能有效推动煤炭资源清洁化、高效率的利用,促进我国能源利用方式向多元化方向发展,具有十分深远的意义。

煤制乙二醇工艺主要包括两步反应:首先是一氧化碳和亚硝酸甲酯经羰化反应生成草酸二甲酯

(DMO),然后是草酸二甲酯加氢生成乙二醇。从国内煤制乙二醇企业运行情况来看,第1步草酸酯合成工艺比较成熟,合成催化剂普遍运行寿命超过2年,性能较优的催化剂甚至可以运行5年以上。然而在第2步草酸酯加氢阶段,催化剂的使用寿命普遍在1年左右,远不及草酸酯合成催化剂<sup>[6-7]</sup>。这导致加氢工序需频繁停机更换催化剂,增加了设备检修与催化剂采购的直接成本,影响整体装置的连续运行效率,成为制约煤制乙二醇工艺长期稳定高

收稿日期:2025-12-25;修回日期:2026-07-28

作者简介:袁满(1989-),男,博士,工程师,研究方向为工业催化,yuanman\_buct@163.com;闫捷(1981-),男,博士,教授级高级工程师,研究方向为工业催化,通讯联系人,xyyanjie@163.com。

效运行的主要短板。

目前,草酸酯加氢制乙二醇普遍采用铜基催化剂,铜基催化剂在实际生产中会面临硫中毒风险,是工业应用中需重点防控的核心问题之一。极微量的硫元素就可能引发催化剂中毒,硫会与铜活性位点发生强结合,导致催化剂活性在短期内迅速下降,且这种失活通常具有不可逆性。曹发海等<sup>[8]</sup>阐述了甲醇合成铜基催化剂的失活机理,提出铜基催化剂吸硫达到 2.4%~2.5%时,催化剂活性会下降 75%,硫对催化剂是累积的、永久性的中毒。李保东<sup>[9]</sup>提出铜基甲醇合成催化剂通常要求将合成气中的总硫脱出至 $<1\times 10^{-7}$ ,但是 $1\times 10^{-7}$ 的硫化物长期运行的累积效应也很显著。张博等<sup>[10]</sup>的研究中提出了硫中毒是草酸二甲酯加氢制乙二醇 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂失活的主要原因,用含硫的原料反应 90 h,能谱测得催化剂中硫累积质量分数为 1.48%,EG 收率降至 5.67%。目前,铜基催化剂硫中毒的相关研究多集中于甲醇合成体系,而针对草酸酯加氢制乙二醇铜基催化剂的硫中毒研究仍较为匮乏。尤为关键的是,原料中硫含量达到何种阈值会对该催化剂活性产生显著影响,目前尚未见明确的文献报道。

本文以草酸酯加氢制乙二醇铜基催化剂为研究对象,采用固定床反应器开展催化剂性能评价实验。通过在反应体系中引入不同浓度的含硫气体,系统考察该类催化剂对硫的耐受极限,为工业生产中原料预处理和工艺控制提供数据支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

原料与试剂:三水合硝酸铜 [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O]、氨水,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硅溶胶,试剂级,青岛海洋化工有限公司;氢气(99.999%),羰基硫/氮气混合气(羰基硫 $6.69\times 10^{-6}$  mol/L),河南源正特种气体有限公司。

### 1.2 催化剂制备

称取一定质量的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O,置于 1 L 的三口烧瓶中,加入适量的去离子水搅拌溶解,再加入浓度为 25%的氨水配成铜氨混合溶液,搅拌 30 min 后,向溶液中滴加定量的 30%的硅溶胶。将三口烧瓶置于油浴锅中,油浴温度 120℃ 冷凝回流 5 h 蒸去溶液中的氨至 pH=7 左右,离心,洗涤,100℃ 烘干 12 h,置于马弗炉内 400℃ 煅烧 4 h,即可得 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂。

### 1.3 催化剂活性及耐硫性评价

采用定制的固定床反应器对催化剂活性进行评价实验。首先,称取 2.8 g 催化剂,装入反应管,催化剂床层上下铺好石英砂,将催化剂在氢气气氛下 250℃ 还原 4 h,氢气流量 100 mL/min,系统压力 2.7 MPa。还原结束后,将温度降低到 180℃,用高压稳流泵注入质量分数 15%的 DMO/甲醇溶液,泵流量 0.2 mL/min,氢气流量调整为 380 mL/min。借助另一路气体管道,向固定床反应器通入羰基硫/氮气混合气(羰基硫含量 $6.69\times 10^{-6}$  mol/L),使其与氢气共同注入反应器内,再通过调整羰基硫/氮气混合气流量,实现对反应器进料气体含硫量的精准调控。反应后的液相产物经气液分离器后进行收集,每 2 h 取样一次,并用岛津气相色谱 GC-2030 进行分析,分析方法为校正面积归一法,并计算反应过程中草酸二甲酯的转化率( $X_{\text{DMO}}$ )、乙二醇的选择性( $S_{\text{EG}}$ )以及乙醇酸甲酯的选择性( $S_{\text{MG}}$ )。具体计算公式如式(1)~(3)所示。

$$X_{\text{DMO}} = [(n_{\text{DMO},\text{in}} - n_{\text{DMO},\text{out}})/n_{\text{DMO},\text{in}}] \times 100\% \quad (1)$$

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

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

其中, $n_{\text{DMO},\text{in}}$ 为进入的原料液中 DMO 的物质的量, $n_{\text{DMO},\text{out}}$ 、 $n_{\text{EG},\text{out}}$ 、 $n_{\text{MG},\text{out}}$ 分别为产物中 DMO、EG、MG 的物质的量。

### 1.4 表征与测试

通过 Phenom ProX 台式扫描电子显微镜(SEM)及其配套的能谱仪(EDS)表征催化剂失活前后表面微观形貌及元素分布的变化情况。

采用麦克公司的 ASAP 2020 HD88 仪器进行 N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附测试,根据吸附-脱附等温线的脱附曲线数据,分别采用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)和 Barret-Joyner-Halenda(BJH)法计算催化剂的比表面积、总孔容及孔径分布。

采用 Brucker D6 PHASER 型 X 射线粉末衍射仪对催化剂样品进行 X 射线衍射(XRD)测试。采用 Cu/K $\alpha$  型辐射( $\lambda = 0.15418$  nm),扫描速率 10°/min,扫描范围 10~80°。

使用华璞恒创 CM8320 全自动化学吸附仪对催化剂进行 H<sub>2</sub>-TPR 测定。焙烧后样品测试步骤:取 50 mg 焙烧后催化剂装入 U 型管,氩气吹扫下升温至 120℃,并保温 2 h,待样品冷却至室温后,切换 10% H<sub>2</sub>/Ar 混合气,以 10℃/min 的速率升温至 600℃,使用热导检测器(TCD)收集信号。还原后样品测试步骤:取 50 mg 焙烧后催化剂装入 U 型管,氩

气吹扫下升温至 120℃,并保温 2 h,待样品冷却至室温后,切换 10% H<sub>2</sub>/Ar 混合气,以 10℃/min 的速率升温至 300℃,保温 4 h,待样品冷却至室温后,以 10℃/min 的速率升温至 600℃,使用热导检测器(TCD)收集信号。先还原后硫化样品测试步骤:取 50 mg 焙烧后催化剂装入 U 型管,氩气吹扫下升温至 120℃,并保温 2 h,待样品冷却至室温后,切换 10% H<sub>2</sub>/Ar 混合气,以 10℃/min 的速率升温至 300℃,保温 4 h,切换羰基硫/氮气混合气(羰基硫含量  $6.69 \times 10^{-6}$  mol/L),吹扫 8 h,待样品冷却至室温后,再切换成 10% H<sub>2</sub>/Ar 混合气,以 10℃/min 的速率升温至 600℃,使用热导检测器(TCD)收集信号。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂活性及耐硫性能测试

图 1(a)是对自制的铜基催化剂活性展开评价,这一过程中不通入含硫气体,反应开始 16 h 后,实验数据基本稳定下来,此时 DMO 转化率 100%,EG 选择性 94.66%,MG 选择性 0.33%。反应共进行 62 h,在这一过程中,催化剂活性始终保持稳定,DMO 转化率和 EG 选择性均未出现下降。图 1(b)是对铜基催化剂的耐硫性能展开测试。反应初始阶段(0~18 h)不通入含硫气体,反应 18 h 后数据稳定下来,DMO 转化率 99.87%,EG 选择性 94.46%,MG 选择性 0.34%,与图 1(a)的活性基本一致。此时,开始通入羰基硫/氮气混合气体,通过调节混合气体流量,控制进料气中羰基硫含量为  $3.57 \times 10^{-7}$  mol/L (18~26 h),催化剂加氢活性没有变化。调高混合气体流量,将羰基硫含量提升到  $7.14 \times 10^{-7}$  mol/L (26~34 h),催化剂加氢活性依然保持不变。继续提高羰基硫含量至  $1.07 \times 10^{-6}$  mol/L (34~42 h),在反应进行到 38 h 时,催化剂活性明显开始下降,42 h 时停止通入羰基硫,此时 DMO 转化率下降至 97.28%,EG 选择性下降至 55.71%,MG 选择性增加至 43.68%。在无硫条件下继续反应 8 h (42~50 h),催化剂活性仍持续衰减,但衰减速度变缓。为了尝试恢复催化剂活性,反应 50 h 时停止进料,仅通氢气吹扫 8 h,重新开始进料后催化剂活性略有提升,但随即再次显著下降,直至反应进行 62 h,DMO 转化率下降至 82.11%,EG 选择性下降至 17.97%,MG 选择性升高至 82.03%。上述实验说明了该铜基催化剂可耐受  $7.14 \times 10^{-7}$  mol/L 以下的羰基硫,此浓度范围内可反应 8 h 活性无损失,但硫

含量达到  $1.07 \times 10^{-6}$  mol/L 时,会在短时间内引发催化剂活性快速下降,后续即使停止通硫,活性也难以回到初始水平,硫中毒带来的催化剂失活是不可逆的。

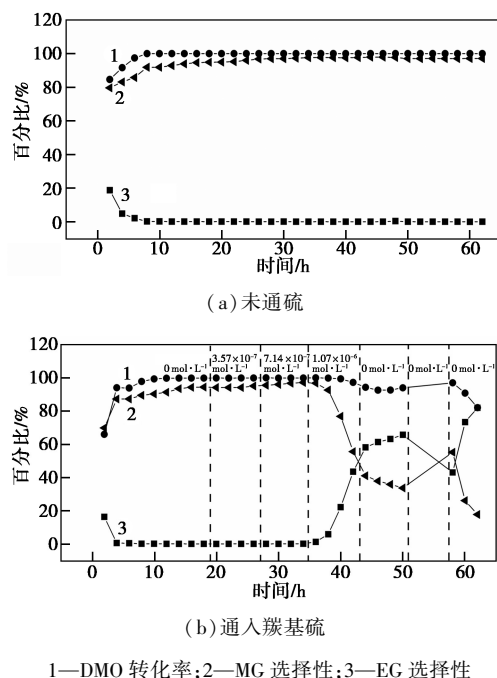
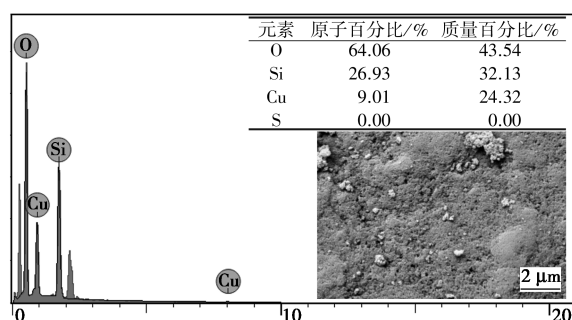


图 1 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂性能随反应时间变化图

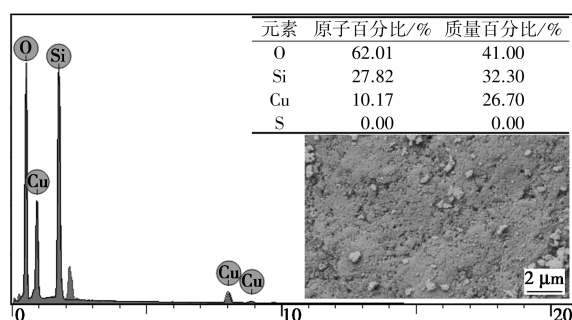
### 2.2 催化剂表征

图 2 是对失活前后的催化剂形貌及元素含量进行表征,由 SEM 图可以看出,焙烧后的催化剂表面可以观察到大量的孔洞结构,经历了加氢反应后,表面的孔洞有所减少,而在通入羰基硫导致催化剂失活后,表面几乎观察不到孔洞结构。图 3 的 N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附特征曲线和孔径分布曲线可以进一步量化的描述这种变化。由图 3(a)可以看出,Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂在加氢反应前后以及通硫失活后,均呈现出典型的 IV 型吸附-脱附曲线,且对应的回滞环为 H3 型,这是介孔结构的典型特征,说明催化剂在加氢反应后以及硫化失活后,均还保留有介孔结构<sup>[11-12]</sup>。从图 3(b)的孔径分布曲线可以看出,焙烧后的催化剂孔道孔径主要集中在 2~3 nm 和 20~30 nm 两个区间,当催化剂参与不含硫的加氢反应后,2~3 nm 的微孔结构数量大幅度减少,而 20~30 nm 的介孔结构仅略有下降。而在通入羰基硫进行加氢反应导致催化剂失活后,微孔结构基本消失,介孔结构也大幅度减少。通过 BET 和 BJH 法计算出的比表面积、总孔容和平均孔径数据列于表 1。未通硫加氢反应后,催化剂比表面积和总孔容略有下降,这主要是由于加氢反应过程中生成的产物和

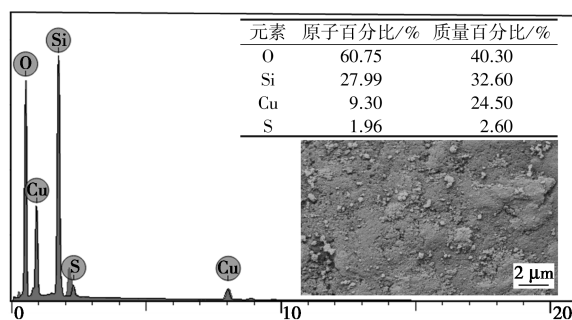
副产物造成孔道部分堵塞,尤其是微孔因孔径较小更容易被堵塞,但从催化剂活性评测结果来看,其活性并未下降,这主要是因为乙二醇催化剂的活性主要与介孔结构相关,结合孔径分布曲线可以看出,加氢反应后介孔结构只是略微减少<sup>[13-14]</sup>。但是,在通入羰基硫加氢反应失活后,催化剂的比表面积、总孔容以及介孔结构均出现了大幅度的下降,这是由于羰基硫与铜反应生成的金属硫化物会堵塞孔道,从而导致催化剂的活性明显降低。



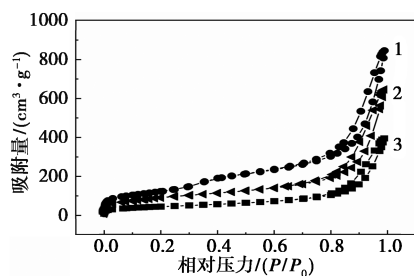
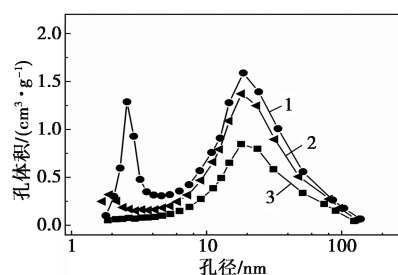
(a) 焙烧后



(b) 未通硫反应后



(c) 通入羰基硫反应失活后

图2 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 SEM 图及 EDS 谱图(a) N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附曲线

(b) 孔径分布曲线

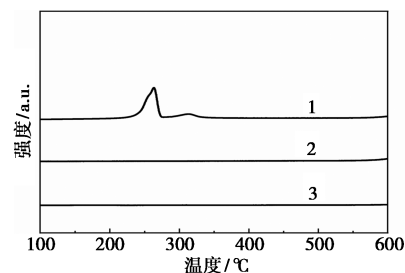
1—焙烧后;2—未通硫反应后;3—通入羰基硫反应失活后

图3 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附曲线和孔径分布曲线

表1 催化剂的结构性质

| 催化剂        | 比表面积/<br>(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 孔容/<br>(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 平均孔径/<br>nm |
|------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------|
| 焙烧后        | 450.78                                      | 1.32                                       | 9.09        |
| 未通硫反应后     | 322.89                                      | 1.01                                       | 11.29       |
| 通入羰基硫反应失活后 | 153.18                                      | 0.61                                       | 14.50       |

从 EDS 能谱的结果中可以看出,硫中毒失活后的催化剂检测到明显的硫元素峰,硫的质量分数达到 2.6%,这与文献中报道过的失活后的铜基催化剂中的硫含量相吻合<sup>[10,15]</sup>。催化剂活性评测时,在催化剂硫中毒性能衰减后,停止通入原料液和羰基硫,希望通过氢气的吹扫和还原,恢复催化剂的活性。结果是经过 8 h 的氢气吹扫,重新开始进料后催化剂活性略有提升,但随即再次显著下降。为了进一步探究硫中毒后的催化剂能否被氢气还原,我们进行了 H<sub>2</sub>-TPR 表征。如图 4 所示,首先是焙烧后的催化剂,在 264℃ 出现的不对称还原峰,归属于催化剂上的层状硅酸铜的还原峰<sup>[16-17]</sup>。而硫中毒后的催化剂样品,即使温度升高到 600℃,仍然未出现任何还原峰,说明至少在 600℃ 以内,硫中毒后的催化剂是无法被氢气还原的。为了防止催化剂在空气中被氧化,从而影响到实验结果,这里使用的还原

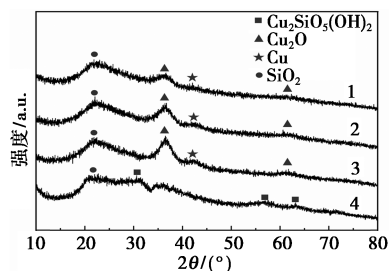


1—焙烧后样品;2—还原样品;3—先还原后硫化样品

图4 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

后催化剂和硫中毒催化剂均是在化学吸附仪中原位制备的(具体制备过程参照 1.3 表征与测试)。

图 5 展示了催化剂还原前后以及加氢过程中是否通硫的 X 射线衍射谱图。焙烧后的催化剂, 21.8° 处的衍射峰对应于无定型二氧化硅。30.8、57.5、63.4° 处的峰对应于层状硅酸铜结构<sup>[18-19]</sup>。催化剂还原后, 36.4、61.4° 处的峰对应于 Cu<sub>2</sub>O 的特征衍射峰, 43.4° 处是 Cu 的衍射峰<sup>[20-21]</sup>, 说明还原后的催化剂样品中的铜物种为 Cu<sup>0</sup> 和 Cu<sup>+</sup> 共存状态, 根据文献报道, 在 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂中, Cu<sup>0</sup> 负责 H<sub>2</sub> 的解离吸附, Cu<sup>+</sup> 负责 DMO 的解离吸附, 二者协同作用是催化 DMO 加氢制备 EG 的关键<sup>[22-23]</sup>。催化剂经加氢反应后, Cu<sup>0</sup> 和 Cu<sup>+</sup> 的特征峰仅略有减弱, 但硫化失活后, Cu<sup>0</sup> 和 Cu<sup>+</sup> 的特征峰明显减弱, Cu<sup>0</sup> 的特征峰更是几乎消失, 这也是导致催化剂活性骤降的主要原因。



1—硫化失活样品; 2—未硫化样品; 3—还原后样品;  
4—焙烧后样品

图 5 催化剂的 XRD 谱图

通过对催化剂结构的分析表征, 硫中毒会使得催化剂活性位点(Cu<sup>0</sup>/Cu<sup>+</sup>)被硫物种强结合而丧失功能, 同时造成孔道结构堵塞、比表面积下降, 最终导致催化剂发生不可逆失活。在实际生产中, 催化剂硫中毒是影响煤制乙二醇装置长周期稳定运行的关键因素。尽管铜基催化剂对硫化物极为敏感, 但本研究发现, 其在实际工况下仍具备一定的缓冲区间: 在羰基硫浓度不高于  $7.14 \times 10^{-7}$  mol/L 的条件下, 催化剂可维持至少 8 h 的活性稳定。这一耐受区间为生产操作提供了重要的调控窗口。当在线监测系统检测到原料气中硫含量出现异常波动时, 操作人员可据此及时调整净化单元负荷或启动备用脱硫设施, 避免催化剂快速失活。

### 3 结论

本文系统探究了草酸二甲酯加氢制乙二醇 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂对硫中毒的耐受性能与失活机理, 主要研究结论如下。

(1) 明确了 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂对羰基硫的耐受阈值, 当原料气中羰基硫浓度不高于  $7.14 \times 10^{-7}$  mol/L 时, 催化剂可维持至少 8 h 的稳定活性, 而当羰基硫浓度进一步升高时, 催化剂活性会在短时间内发生不可逆失活。

(2) 揭示了催化剂硫中毒的微观失活机制。EDS 显示的失活后催化剂中硫的质量分数达 2.6%, 硫物种与催化剂活性位点 Cu<sup>0</sup>/Cu<sup>+</sup> 发生强相互作用, 同时造成催化剂比表面积和介孔结构大幅减少, 进一步加剧催化活性衰减。H<sub>2</sub>-TPR 表征证实, 600℃ 以内硫中毒后的催化剂无法被氢气还原, 验证了失活的不可逆性。

对催化剂耐硫性能的研究可以为工业生产提供技术参考, 实际生产中可依据该阈值优化脱硫单元设计, 将原料气中总硫含量严格控制在耐受极限以下; 当在线监测发现硫含量异常波动时, 可及时调整净化负荷或启动备用脱硫设施, 避免催化剂快速失活。这一研究结果有助于延长草酸酯加氢催化剂的使用寿命, 减少设备停机检修频率, 降低生产成本, 为煤制乙二醇工艺的长期稳定高效运行提供技术支撑。

### 参考文献

- [1] Ye R, Huang Y, Chen C, *et al.* Emerging catalysts for the ambient synthesis of ethylene glycol from CO<sub>2</sub> and its derivatives[J]. Chemical Communications, 2023, 59(19): 2711-2725.
- [2] Chen K, Wang H, Luo X, *et al.* Recent advances in high-performance Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Chemical Engineering Science, 2025, 313: 121761.
- [3] Wu L, Guo M, Xu X, *et al.* Analysis of the catalytic effects of silver and copper in the hydrogenation of dimethyl oxalate from a product perspective[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(3): 113037.
- [4] 张永. 对当前合成气制乙二醇的探讨[J]. 化工管理, 2015, (28): 215.
- [5] 张丽君. 煤制乙二醇技术经济性分析研究[J]. 能源化工, 2016, 37(2): 1-6.
- [6] 王鑫. 草酸酯法煤制乙二醇工艺技术探讨[J]. 山西化工, 2022, 42(5): 23-24.
- [7] 杨帅龙. 煤制乙二醇进展及问题分析[J]. 河南化工, 2016, 33(1): 7-9.
- [8] 曹发海, 房鼎业. 甲醇合成铜基催化剂中毒失活评述[J]. 中氮肥, 1993, (5): 1-5.
- [9] 李保东. 甲醇合成铜基催化剂催化活性及失活研究[J]. 上海化工, 2011, 36(10): 26-30.
- [10] 张博, 计扬, 骆念军, 等. 草酸二甲酯加氢制乙二醇催化剂失活研究: 硫中毒[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2012, 37(3): 39-43.

(下转第 170 页)

- community dynamics in microbial electrolysis cells-influence of acetate and propionate concentration [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2017, 8:1371.
- [11] Guo M X, Guo M, Wang Y, *et al.* The influencing mechanism of AD-MEC domesticated sludge to alleviates propionate accumulation and enhances methanogenesis [J]. *Bioresource Technology*, 2024, 393: 129996.
- [12] Feng D, Xia A, Wang C, *et al.* External voltage promoting electro-fermentation of propionate wastewater in high concentration [J]. *Energy*, 2024, 313: 134048.
- [13] Feng D, Xia A, Huang Y, *et al.* Continuous electromethanogenesis of propionate wastewater: Effect of external voltage and hydraulic retention time [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140267.
- [14] Xu X J, Wang W Q, Chen C, *et al.* The effect of PBS on methane production in combined MEC-AD system fed with alkaline pretreated sewage sludge [J]. *Renewable Energy*, 2020, 152: 229–236.
- [15] Zhang L, Ban Q, Li J, *et al.* Response of syntrophic propionate degradation to pH decrease and microbial community shifts in an UASB reactor [J]. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2016, 26(8): 1409–1419.
- [16] Han Y, Green H, Tao W D. Reversibility of propionic acid inhibition to anaerobic digestion: Inhibition kinetics and microbial mechanism [J]. *Chemosphere*, 2020, 255: 126840.
- [17] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 4044–4064.
- [18] Wu D, Li L, Peng Y, *et al.* State indicators of anaerobic digestion: A critical review on process monitoring and diagnosis [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2021, 148: 111260.
- [19] Yamada C, Kato S, Ueno Y, *et al.* Conductive iron oxides accelerate thermophilic methanogenesis from acetate and propionate [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2014, 119(6): 678–682.
- [20] Shi Z J, Zhang C, Sun M C, *et al.* Syntrophic propionate degradation in anaerobic digestion facilitated by hydrochar: Microbial insights as revealed by genome-centric metatranscriptomics [J]. *Environmental Research*, 2024, 261: 119717.
- [21] Siegert M, Yates M D, Spormann A M, *et al.* *Methanobacterium* dominates biocathodic archaeal communities in methanogenic microbial electrolysis cells [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(7): 1668–1676.
- [22] Chen S Y, Liu X L, Dong X Z. *Syntrophobacter sulfatireducens* sp. nov., a novel syntrophic, propionate-oxidizing bacterium isolated from UASB reactors [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2005, 55: 1319–1324.
- [23] Li Q, Liu Y, Yang X, *et al.* Kinetic and thermodynamic effects of temperature on methanogenic degradation of acetate, propionate, butyrate and valerate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125366.
- [24] Wang Q, Kuninobu M, Ogawa H I, *et al.* Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion [J]. *Biomass & Bioenergy*, 1999, 16(6): 407–416.
- [25] Demirel B, Scherer P. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: A review [J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2008, 7: 173–190.
- [26] Rotaru A E, Shrestha P M, Liu F, *et al.* Direct interspecies electron transfer between *Geobacter metallireducens* and *Methanosarcina barkeri* [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2014, 80(15): 4599–4605.
- [27] Guo M, Wei S J, Guo M X, *et al.* Potential mechanisms of propionate degradation and methanogenesis in anaerobic digestion coupled with microbial electrolysis cell system: Importance of biocathode [J]. *Bioresource Technology*, 2024, 400: 130695.
- [28] Jin X, Guo F, Liu Z, *et al.* Enhancing the electricity generation and nitrate removal of microbial fuel cells with a novel denitrifying exoelectrogenic strain EB-1 [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2018, 9: 2633.
- [29] Wu B, Lin R, Kang X, *et al.* Graphene addition to digestion of thin stillage can alleviate acidic shock and improve biomethane production [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(35): 13248–13260.
- [30] Im S, Yun Y M, Song Y C, *et al.* Enhanced anaerobic digestion of glycerol by promoting DIET reaction [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2019, 142: 18–26. ■
- .....
- (上接第163页)
- [11] Qing S, Hou X, Li L, *et al.* Deactivation feature of Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst in methanol decomposition [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(31): 16667–16674.
- [12] Ye R, Zhang C, Zhang P, *et al.* Facile preparation of efficient Cu-SiO<sub>2</sub> catalysts using a polyhydroxy molecular template to regulate surface copper species for dimethyl oxalate hydrogenation [J]. *Catalysis Communications*, 2023, 174: 106586.
- [13] 石乾龙, 杨孝智, 贺婷婷, 等. 煤制乙二醇加氢催化剂的影响因素 [J]. *内蒙古科技与经济*, 2023, (20): 126–129.
- [14] 周琳, 叶斌, 孙心怡, 等. 介孔碳负载 Ni 催化剂催化顺酐加氢反应研究 [J]. *化工学报*, 2024, 75(11): 4264–4273.
- [15] 何刚. 铜系甲醇催化剂失活前后杂质组成和晶粒结构变化 [J]. *材料工程*, 2010, (1): 69–73.
- [16] Zhao Y, Zhang H, Xu Y, *et al.* Interface tuning of Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> by zirconia for dimethyl oxalate hydrogenation to ethylene glycol over Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 49: 248–256.
- [17] Li T, Lin L, Chen C, *et al.* Insights into a new formation mechanism of robust Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature dimethyl oxalate hydrogenation induced by a chelating ligand of EDTA [J]. *Catalysts*, 2022, 12(3): 320.
- [18] 赵丽娜, 张慧丹, 赵金仙, 等. Zr 助剂含量对 Cu/SiO<sub>2</sub> 纳米管催化草酸二甲酯加氢制乙二醇反应性能的影响 [J]. *低碳化学与化工*, 2025, 50(2): 61–68.
- [19] 王英斌, 王康军, 刘蛭蛭, 等. 不同方法制备的 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂对己二酸二甲酯加氢制 1,6-己二醇的影响 [J]. *沈阳化工大学学报*, 2023, 37(3): 208–217.
- [20] 张传明, 李伟杰, 康金灿, 等. 铜改性 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的乙酸甲酯高效加氢催化性能研究 [J]. *燃料化学学报 (中英文)*, 2024, 52(2): 131–139.
- [21] 王征, 武朦朦, 宋有为, 等. 层状 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的制备及其草酸二甲酯加氢性能研究 [J]. *现代化工*, 2023, 43(3): 157–162, 170.
- [22] Li S, Wang Y, Zhang J, *et al.* Kinetics study of hydrogenation of dimethyl oxalate over Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(4): 1243–1250.
- [23] Zhao Y, Li S, Wang Y, *et al.* Efficient tuning of surface copper species of Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 759–768. ■