

草酸二甲酯选择性加氢非硅基催化体系分析

穆仕芳^{1,2*}, 尚如静¹, 魏灵朝¹, 蒋元力¹

(1. 河南能源化工集团研究院有限公司, 河南 郑州 450046;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001)

摘要:草酸二甲酯加氢制乙二醇是合成气制乙二醇技术路线中的关键步骤之一, 简单介绍了草酸二甲酯选择性加氢分别制乙醇酸甲酯和乙醇; 对国内外非硅基草酸二甲酯选择性加氢制乙醇酸甲酯、乙二醇和乙醇催化体系的研究进展进行总结, 重点分析非硅体系载体种类和助剂以及制备方法的影响, 指出了 DMO 选择性加氢非硅催化体系存在的问题和发展方向。

关键词:草酸二甲酯; 选择性加氢; 乙醇酸甲酯; 乙二醇; 乙醇; 非硅催化体系

中图分类号: TQ047.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)10-0034-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.10.009

Analysis of non-silica catalytic system for selective hydrogenation of dimethyl oxalate

MU Shi-fang^{1,2*}, SHANG Ru-jing¹, WEI Ling-chao¹, JIANG Yuan-li¹

(1. Research Institute of Henan Energy & Chemical Industry Group Co., Ltd., Zhengzhou 450046, China; 2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Hydrogenation of dimethyl oxalate (DMO) to ethylene glycol (EG) is a key step for syngas to EG process. The selective hydrogenation of DMO to methyl glycolate (MG) or ethanol is briefly introduced. The latest progresses in the non-silica catalytic system for the hydrogenation of DMO to MG, EG and ethanol are reviewed. The influence of the types of non-silica carriers, promoters and preparation methods are highlighted. The existing problems in the present research are pointed out. The development trends of non-silica catalytic system for the hydrogenation of DMO in the future are prospected as well.

Key words: dimethyl oxalate; selective hydrogenation; methyl glycolate; ethylene glycol; ethanol; non-silica catalytic system

煤基合成气经草酸二甲酯制乙二醇技术开发已进入工业化阶段, 该技术主要包括 CO 脱氢、CO 氧化偶联制草酸二甲酯 (DMO) 和草酸二甲酯加氢制乙二醇 (EG) 3 个主要过程^[1]。草酸二甲酯加氢制乙二醇作为煤制乙二醇技术路线中的关键步骤, 通过调控催化剂组成和反应条件, 草酸二甲酯选择性加氢生成乙醇酸甲酯 (MG) 和乙醇^[2]。乙醇酸甲酯是最简单的醇酸酯, 又名甘醇酸甲酯或羟基乙酸甲酯, 可以合成一系列高附加值的下游产品, 比如水解制乙醇酸、氨解制甘氨酸、氧化脱氢制乙醛酸甲酯等^[3]。乙醇作为一种重要的清洁能源, 辛烷值高达 120, 可直接用作液体燃料或同汽油混合使用, 由于乙醇含氧量高可以降低汽车尾气中污染物排放, 对我国解决大气污染问题, 实现可持续发展具有重要意义^[4]。

DMO 选择性加氢反应条件较为温和, 作为技术性和经济性较好的技术路线之一, 成为近年来基础

研究和应用开发的热点, 李建辉等^[5]概述了国内外草酸二甲酯选择性加氢反应催化剂的研究进展, 鉴于氧化硅基催化剂在草酸二甲酯加氢反应体系中存在硅流失进而影响催化剂稳定性的问题^[6], 迫切需要开发非硅体系草酸二甲酯选择性加氢催化剂, 目前有关非硅体系草酸酯选择性加氢催化剂的研究报道较少。

本文中综述了近年来非硅体系草酸二甲酯选择性加氢制乙醇酸甲酯、乙二醇、乙醇反应的催化剂研究最新进展, 重点分析非硅体系载体种类和助剂以及制备方法的影响等, 在此基础上探讨了非硅体系 DMO 选择性加氢催化剂研究存在的问题和发展方向。

1 DMO 加氢制 MG 非硅基催化体系分析

目前工业上 MG 生产的主要方法是氯乙酸水解法, 该方法存在 MG 收率低, 环境污染严重等问题,

无法大规模生产^[5]。MG 作为 DMO 加氢反应的第一步产物,早期一般被认为是 DMO 加氢制 EG 的副产物而被抑制^[7],因此 DMO 加氢制 MG 非硅基催化剂研究较少。

厦门大学 Duan 等^[8]制备了碳纳米管(CNT)负载的 Ag 催化剂,考察其在 DMO 加氢制 MG 反应中的性能,结果表明,当 Ag 负载量为质量分数 10% 时,DMO 转化率和 MG 选择性均在 99% 以上,优于其他载体制备的催化剂。复旦大学 Cui 等^[9]采用蒸氨-浸渍法制备活性炭负载的铜基催化剂,与 Cu/SiO₂ 催化剂倾向于生成乙二醇和乙醇不同,Cu/AC 催化剂表现出了高的乙醇酸甲酯选择性,500℃ 焙烧的 Cu/AC 催化剂在反应温度 220℃ 时,DMO 转化率 47%,乙醇酸甲酯选择性大于 99%。

中国科学院山西煤炭化学研究所 Chen 等^[10]采用程序升温还原方法制备 Ni₂P/TiO₂ 催化剂,反应结果表明,反应温度 210℃ 时,DMO 转化率 93.0%,MG 选择性 88.0%。此外,该催化剂表现出了优异的稳定性,反应温度 230℃,反应压力 3.0 MPa,液时空速 0.1 h⁻¹ 反应条件下连续稳定运行 3 600 h。中国科学院山西煤炭化学研究所 Kong 等^[11]考察过滤温度对 Raney Cu 催化剂结构及反应性能的影响,发现过滤温度为 40℃ 时制备的催化剂在反应温度 210℃,体积液时空速 2.0 h⁻¹,压力 2.5 MPa 下,MG 选择性 95.0%,同时讨论了催化剂的失活原因。表 1 给出了非硅体系催化剂 DMO 加氢制 MG 结果,从表 1 中可以看出,该反应活性组分以 Cu、Ni、Ag 为主,非硅载体涉及碳纳米管、活性炭、二氧化钛,Ag/

CNT 催化剂的反应结果优于其他体系。

表 1 非硅体系催化剂 DMO 加氢制 MG 结果

催化剂	反应温度/℃	氢酯比	DMO 转化率/%	MG 选择性/%
Ag/CNT ^[8]	220	80	>99	>99.9
Cu/AC ^[9]	220	120	47	>99
Ni ₂ P/TiO ₂ ^[10]	210	300	93	88
Raney Cu ^[11]	210	—	70	95.0

2 DMO 加氢制 EG 非硅基催化体系分析

DMO 加氢制 EG 催化体系以改性 Cu/SiO₂ 为主,该领域非硅基催化体系的研究主要围绕 Cu-Zn-Al、Cu/TiO₂、Cu/ZrO₂ 催化体系展开。复旦大学戴维林课题组在此方面开展了大量工作,Wen 等^[12]用沉积沉淀法制备了不同比例的 Cu-Zn-Al 催化剂,发现当三者摩尔比为 1:4:5 时,催化剂的活性最佳,该类催化剂连续反应 200 h 催化性能不变。Wen 等^[13-14]进一步以羟基磷灰石为载体,采用蒸氨法制备 Cu 基催化剂,该催化剂表现出了不同于 Cu/SiO₂ 反应性能,在不同反应温度下可以实现乙醇酸甲酯或乙二醇的高选择性合成,反应温度 210℃ 时乙醇酸甲酯选择性 75%,反应温度 240℃ 时乙二醇选择性高于 90%,120 h 评价周期内催化剂保持良好的稳定性。Cui 等^[15-16]以 ZrO₂ 为载体,通过改变载体酸碱性,在不同空速下实现乙二醇甲醚或乙二醇的高选择性合成,在较低液时空速条件下对乙二醇单甲醚收率可达 80%,较高液时空速条件

(上接第 33 页)

[20] Tang B, Bi W, Zhang H, *et al.* Deep Eutectic solvent-based HS-SME coupled with GC for the analysis of bioactive terpenoids in chamaecyparis obtusa leaves [J]. *Chromatographia*, 2014, 77 (3/4): 373-377.

[21] Zhang H, Tang B, Row K H. A green deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted method to extract astaxanthin from shrimp by-products [J]. *Analytical Letters*, 2014, 47 (5): 742-749.

[22] Tang B, Zhang H, Row K H. Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples [J]. *Journal of Separation Science*, 2015, 38 (6): 1053-1064.

[23] Ho K C, Shahbaz K, Rashmi W. Removal of glycerol from palm oil-based biodiesel using new ionic liquids analogues [J]. *Journal of Engineering Science & Technology*, 2015: 98-111.

[24] Jeong K M, Lee M S, Nam M W, *et al.* Tailoring and recycling of deep eutectic solvents as sustainable and efficient extraction media

[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1424: 10-17.

[25] Jeong K M, Zhao J, Jin Y, *et al.* Highly efficient extraction of anthocyanins from grape skin using deep eutectic solvents as green and tunable media [J]. *Archives of Pharmacal Research*, 2015, 38 (12): 2143-2152.

[26] Abdul Hadi N M, Ng M H, Choo Y M, *et al.* Performance of choline-based deep eutectic solvents in the extraction of tocots from crude palm oil [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2015, 92 (11/12): 1709-1716.

[27] Das A K, Sharma M, Mondal D, *et al.* Deep eutectic solvents as efficient solvent system for the extraction of κ -carrageenan from *Kappaphycus alvarezii* [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136: 930-935.

[28] Li J, Han Z, Zou Y, *et al.* Efficient extraction of major catechins in *Camellia sinensis* leaves using green choline chloride-based deep eutectic solvents [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (114): 93937-93944. ■

下对乙二醇收率可达 90%。Wang 等^[17]以商业 TiO₂ P25 为载体,研究 TiO₂ 晶相对 Cu/TiO₂ 结构和反应性能的影响,结果表明,位于锐钛矿与金红石 TiO₂ 界面之间的活性铜物种在加氢反应中发挥重要作用,进一步研究^[18]铜负载量和焙烧温度对催化剂结构和反应性能的影响,结果表明,20% Cu/TiO₂ 在 550℃ 焙烧后具有最佳反应性能,反应温度 220℃ 时 DMO 转化率 100%,乙二醇选择性 99%,在 96 h 评价周期内催化剂反应性能保持稳定。专利^[19]公开了一种草酸二甲酯选择性加氢生成乙醇酸甲酯和乙二醇的催化剂及其制备方法,该催化剂以燃料燃烧促进纳米二氧化钛的生成,通过燃烧一锅法将需负载的铜以及其他助剂金属负载到二氧化钛载体上。通过改变活性测试过程中草酸二甲酯进样的液时空速,实现在草酸二甲酯转化良好的情况下选择性控制加氢产物乙二醇和乙醇酸甲酯的分布,从而达到对于目标产物的可控选择合成。在低空速(0.2 h⁻¹)条件下对乙醇酸甲酯收率可达 70%,高空速(1.0 h⁻¹)条件下对乙二醇收率可达 99%。

Zhang 等^[20]以层状 Cu-Zn-Al 水滑石为前体制备高分散催化剂,在 220℃ 下 EG 收率可达 94.7%,DMO 接近完全转化。所得催化剂中 Cu 高度分散,载体的比表面积较大,催化剂中的 Al₂O₃ 可抑制 Cu 的烧结。中国科学院山西煤炭化学研究所 Kong 等^[21]采用草酸共沉淀法制备 CoCu/ZnO 催化剂并应用于草酸酯加氢反应中,在反应温度 220℃,体积液时空速 2.0 h⁻¹,压力 3 MPa 下,DMO 转化率 100%,EG 选择性 93%。北京化工大学 Hu 等^[22]采用均匀沉淀法制备 Cu/Al-ZrO₂ 催化剂并将其应用于草酸酯加氢制乙二醇反应中,发现铝添加以后增加了催化剂比表面积,减小了铜粒子尺寸,表征结果表明,铝物种进入 ZrO₂ 晶相结构中形成四面体 Al³⁺,提高了金属分散度,使表面形成了更多的路易斯酸位点,Al/(Cu+Zr+Al)摩尔比为 0.1 的催化剂在 2.5 MPa,220℃,氢酯比 120,质量空速 0.8 h⁻¹ 的反应条件下 DMO 转化率 100%,EG 选择性 97.1%。不同于之前报道的 Cu⁺/Cu⁰ 活性中心说,作者认为高分散单质铜和强路易斯酸性位协同作用有效促进了反应的进行。

复旦大学 Zhang 等^[23]以铜纤维为载体,负载 0.5% Au 和 0.1% Pd 后在草酸二甲酯加氢制乙二醇反应中表现出优异反应性能,反应温度 270℃,反应压力 2.5 MPa,液时空速 5.3 h⁻¹,DMO 转化率 99%,EG 选择性 93%,但是反应温度明显偏高。

3 DMO 加氢制乙醇非硅基催化体系分析

天津大学 Yue 等^[24]合成了核-鞘状页硅酸铜纳米管负载纳米铜催化剂,以此得到高比表面积的 Cu 活性中心,且 Cu⁺/Cu⁰ 比例合适且较稳定,催化剂具有较好的 DMO 加氢选择性,乙醇收率可达 91%。

中国科学院山西煤炭化学研究所 Zhu 等^[25]考察草酸酯加氢用铜基催化剂载体种类和反应原料用溶剂的影响,结果发现,以传统的甲醇为溶剂时,Cu/SiO₂ 催化剂乙二醇选择性最高,反应温度 240℃ 时,Cu/Al₂O₃ 催化剂乙二醇甲醚选择性 53.5%;以 1,4-二氧六环为溶剂时,反应温度 270℃ 时,Cu/Al₂O₃ 催化剂乙醇选择性 95.5%。Zhu 等^[26]进一步对 Cu/Al₂O₃ 催化剂进行设计,将 Cu 纳米粒子嵌于介孔 Al₂O₃ 载体上,解决活性组分的烧结问题,有效提高催化剂稳定性,15Cu85Al 催化剂在反应温度 270℃,反应压力 4 MPa,体积液时空速 0.2 h⁻¹,氢酯比 200 的反应条件下稳定运行 200 h,乙醇收率保持在 94.9%。同时研究了 Cu 纳米粒子尺寸效应,作者认为主要是由于金属-酸性界面作用变化,表面 Cu⁰-Cu⁺ 价态平衡等引起的。Zhu 等^[27]更进一步对 Cu/ZrO₂/Al₂O₃ 催化剂的制备条件进行优化,发现 750℃ 焙烧的催化剂在反应温度 270℃,反应压力 4 MPa,体积液时空速 0.2 h⁻¹,氢酯比 150 的反应条件下稳定运行 200 h,乙醇收率高达 97.4%,作者认为这是由于铜活性位与更多的 Cu⁺,以及高温焙烧产生的 ZrO₂ 晶相和更多的酸性位协同作用的结果。

表 2 给出了非硅体系催化剂 DMO 加氢制乙醇结果,从表 2 中可以看出该反应所需反应温度均较高,一般均在 270℃ 以上。温度过高易导致 DMO 过度加氢生成其他副产物,进一步加剧 Cu 组分的团聚和流失,对催化剂稳定性提出了更高的要求。

表 2 非硅体系催化剂 DMO 加氢制乙醇结果

催化剂	反应温度/℃	氢酯比	DMO 转化率/%	乙醇选择性/%
Cu@CuPSNT ^[24]	280	200	>99.9	>91.7
Cu/Al ₂ O ₃ ^[25]	270	150	100	95.5
NPCu/Al ₂ O ₃ ^[26]	270	200	100	94.9
Cu/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ ^[27]	270	150	100	97.4

4 结语

DMO 选择性加氢分别制 MG、EG 和乙醇反应催

化体系的研究,作为非油基能源利用中的一个典型反应,目前已成为基础研究和应用开发的热点之一。氧化硅基 DMO 选择性加氢反应的研究已较为深入,非硅体系的研究刚刚起步。在非硅基 DMO 选择性加氢催化体系的研究方面,DMO 制 EG 催化体系的研究比较深入,DMO 加氢制 MG 或乙醇催化体系的研究正逐步引起人们的重视。与氧化硅基催化体系相比,非硅体系 DMO 选择性加氢目前还存在反应温度偏高等一系列问题,需要在基础研究方面进一步开展工作。

参考文献

- [1] 穆仕芳,尚如静,穆仕留,等. 草酸二甲酯加氢制乙二醇铜基催化剂失活原因分析[J]. 工业催化,2015,23(2):98-102.
- [2] 赵玉军,赵硕,王博,等. 草酸酯加氢铜基催化剂关键技术与理论研究进展[J]. 化工进展,2013,32(4):721-731.
- [3] Yin Anyuan, Wen Chao, Guo Xiaoyang, *et al.* Influence of Ni species on the structural evolution of Cu/SiO₂ catalyst for the chemoselective hydrogenation of dimethyl oxalate[J]. J Catal, 2011, 280(1):77-88.
- [4] 黄守莹,王悦,吕静,等. 合成气经二甲醚/乙酸甲酯制无水乙醇的研究进展[J]. 化工学报,2016,67(1):240-247.
- [5] 李建辉,段新平,林海强,等. 草酸二甲酯选择性加氢催化剂的研究进展[J]. 石油化工,2014,43(9):985-994.
- [6] Wen Chao, Cui Yuanyuan, Dai Weilin, *et al.* Solvent feed-stock effect: The insights into the deactivation mechanism of Cu/SiO₂ catalysts for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Chem Commun, 2013, 49(45):5195-5197.
- [7] 廖湘磊,卢磊,宁春利,等. 草酸二甲酯加氢制乙醇酸甲酯催化剂的研究进展[J]. 化工进展,2014,30(11):2349-2356.
- [8] Duan Xiping, Zhou Junfu, Li Siyuan, *et al.* High activity and selectivity of carbon nanotube supported Ag catalysts for hydrogenation of dimethyl oxalate[C]//EuropaCat X Congress: Catalysis-Across the Disciplines GlasgowScotland, 2011.
- [9] Cui Yuanyuan, Wang Bin, Wen Chao, *et al.* Investigation of activated-carbon-supported copper catalysts with unique catalytic performance in the hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate[J]. Chem Cat Chem, DOI:10.1002/cctc.201501055.
- [10] Chen Hongmei, Tan Jingjing, Zhu Yulei, *et al.* An effective and stable Ni₂P/TiO₂ catalyst for the hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate[J]. Catal Commun, 2016, 73:46-49.
- [11] Kong Xiangpeng, Ma Cailian, Zhang Juan, *et al.* Effect of leaching temperature on structure and performance of Raney Cu catalysts for hydrogenation of dimethyl oxalate[J]. Appl Catal A: Gen, 2016, 509:153-160.
- [12] Wen Chao, Li Fanqi, Cui Yuanyuan, *et al.* Investigation of the structural evolution and catalytic performance of the CuZnAl catalysts in the hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Catal Today, 2014, 233:117-126.
- [13] Wen Chao, Cui Yuanyuan, Chen Xi, *et al.* Reaction temperature controlled selective hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate and ethylene glycol over copper-hydroxyapatite catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 162:483-493.
- [14] 戴维林,温超,范康年. 合成乙醇酸甲酯和乙二醇的铜-羟基磷灰石催化剂及其制备方法:CN, 102989490A[P]. 2013-03-27.
- [15] Cui Yuanyuan, Wen Chao, Chen Xi, *et al.* Highly selective one-pot continuous synthesis of 2-methoxyethanol via hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu/ZrO₂ catalysts with balanced acid sites[J]. RSC Advances, 2014, 4(59):31162-31165.
- [16] 戴维林,崔园园,温超. 由草酸二甲酯加氢制乙二醇及乙二醇单甲醚的铜基催化剂及其制备方法:CN, 103566949A[P]. 2014-02-12.
- [17] Wang Bin, Wen Chao, Cui Yuanyuan, *et al.* Remarkable crystal phase effect of Cu/TiO₂ catalysts on the selective hydrogenation of dimethyl oxalate[J]. RSC Advances, 2015, 5:29040-29047.
- [18] Wang Bin, Cui Yuanyuan, Wen Chao, *et al.* Role of copper content and calcination temperature in the structural evolution and catalytic performance of Cu/P25 catalysts in the selective hydrogenation of dimethyl oxalate[J]. Appl Catal A: Gen, 2016, 509:66-74.
- [19] 戴维林,王滨,温超,等. 一种用于草酸二甲酯气相催化加氢合成乙二醇及乙醇酸甲酯的催化剂及其制备方法:CN, 104492445A[P]. 2015-04-08.
- [20] Zhang Shaoyan, Liu Quanyao, Fan Guoli, *et al.* Highly-dispersed copper-based catalysts from Cu-Zn-Al layered double hydroxide precursor for gas-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Catal Lett, 2012, 142(9):1121-1127.
- [21] Kong Xiangpeng, Zhang Xiaochao, Chen Jiangang. Highly active and selective CoCu/ZnO catalysts prepared by mild oxalic acid coprecipitation method in dimethyl oxalate hydrogenation[J]. Catal Commun, 2015, 65:46-50.
- [22] Hu Qi, Fan Guoli, Yang Lan, *et al.* Aluminum-doped zirconia-supported copper nanocatalysts: surface synergistic catalytic effects in the gas-phase hydrogenation of esters[J]. Chem Cat Chem, 2014, 6:3501-3510.
- [23] Zhang Li, Han Lupeng, Zhao Guofeng, *et al.* Structured Pd-Au/Cu-fiber catalyst for gas-phase hydrogenolysis of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Chem Commun, 2015, 51:10547-10550.
- [24] Yue Hairong, Zhao Yujun, Zhao Shuo, *et al.* A copper-phyllsilicate core-sheath nanoreactor for carbon-oxygen hydrogenolysis reactions[J]. Nat Commun, 2013, 4:2339-2346.
- [25] Zhu Yifeng, Zhu Yulei, Ding Guoqiang, *et al.* Highly selective synthesis of ethylene glycol and ethanol via hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu catalysts: Influence of supports[J]. Appl Catal A: Gen, 2013, 468:296-304.
- [26] Zhu Yifeng, Kong Xiao, Li Xianqing, *et al.* Cu nanoparticles inlaid mesoporous Al₂O₃ as a high-performance bifunctional catalyst for ethanol synthesis via dimethyl oxalate hydrogenation[J]. ACS Catal, 2014, 4:3612-3620.
- [27] Zhu Yifeng, Kong Xiao, Zhu Shanhuai, *et al.* Construction of Cu/ZrO₂/Al₂O₃ composites for ethanol synthesis: Synergies of ternary sites for cascade reaction[J]. Appl Catal B: Environ, 2015, 166/167:551-559. ■