

溶胶凝胶法制备的 Cu/SiO₂ 催化剂及其催化草酸二甲酯加氢反应

林凌, 潘鹏斌, 周张锋, 李兆基, 杨锦霞, 孙明玲, 姚元根*

中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室, 福建福州 350002

LIN Ling, PAN Pengbin, ZHOU Zhangfeng, LI Zhaoji, YANG Jinxia, SUN Minling, YAO Yuangen*

State Key Laboratory of Structural Chemical Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, Fujian, China

- 摘要
- 参考文献
- 相关文章

Download: PDF (1260KB) [HTML](#) (1KB) Export: BibTeX or EndNote (RIS) Supporting Info

摘要 采用溶胶凝胶法制备了用于草酸二甲酯加氢合成乙二醇的 Cu/SiO₂ 催化剂, 在优化的反应条件下, 当催化剂中 Cu 含量为 15%~25% 时, 草酸二甲酯转化率和乙二醇选择性分别达到 99.9% 和 95.0%。通过 N₂ 吸附-脱附、透射电镜、X 射线衍射、氢气程序升温还原、N₂O 滴定法和 X 射线光电子能谱等手段对各 Cu/SiO₂ 催化剂进行了表征。结果表明, 在相同反应条件下, 随着 Cu 含量增加, 硅胶对活性物种的包裹作用和 Cu 物种间的团聚作用对催化剂活性影响较大, 当 Cu 含量 ≤ 10% 时, 硅胶对 Cu 物种的包裹作用强烈, 是影响催化剂活性的主要因素; 当 Cu 含量 >10% 时, 催化剂表面 Cu 物种间的团聚作用变得突出, 成为影响催化剂活性的主要因素, 二者的消长对催化剂表面结构、活性物种的形态和化学环境的影响很大, 并最终影响催化剂的性能。

关键词: 溶胶凝胶法 草酸二甲酯 加氢 铜 二氧化硅 乙二醇 包裹作用 团聚作用

Abstract: A series of Cu/SiO₂ catalysts for the hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol were prepared by the sol-gel method. Under optimized hydrogenation conditions, dimethyl oxalate conversion and ethylene glycol selectivity were found to reach 99.9% and 95.0%, respectively, upon varying the copper loading between 15% and 25%. The prepared catalysts were characterized by N₂-physisorption, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, H₂-temperature-programmed reduction, N₂O titration, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that when the copper loading was increased under the same experimental conditions the factors that mostly affect the activities of the catalysts prepared by the sol-gel method are encapsulation and agglomeration. The encapsulation of silica is strong and it becomes the major factor when w(Cu) ≤ 10% while **agglomeration** among the copper species **on the catalyst surface** becomes more serious and is a major factor when w(Cu) > 10%. These two factors influence the surface structure, the morphology of the copper species, and the chemicals surroundings the catalysts and as a result the performance of the catalysts is affected too.

Keywords: sol-gel method, dimethyl oxalate, hydrogenation, copper, silica, ethylene glycol, encapsulation, agglomeration

收稿日期: 2011-01-10; 出版日期: 2011-06-03





引用本文:

林凌, 潘鹏斌, 周张锋等. 溶胶凝胶法制备的 Cu/SiO₂ 催化剂及其催化草酸二甲酯加氢反应[J] 催化学报, 2011, V32(6): 957-969

LIN Ling, PAN Peng-Bin, ZHOU Zhang-Feng etc. Cu/SiO₂ Catalysts Prepared by the Sol-Gel Method for Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol[J] Chinese Journal of Catalysis, 2011, V32(6): 957-969

链接本文:

[http://www.chxb.cn/CN/10.1016/S1872-2067\(10\)60223-9](http://www.chxb.cn/CN/10.1016/S1872-2067(10)60223-9) 或 <http://www.chxb.cn/CN/Y2011/V32/I6/957>

- [1] ishimura K, Fujii K, Nishihira K, Matshuda M, Uchiyumi S. US 4 229 591. 1980
- [2] artley W J. US 4 628 128. 1986
- [3] irai K, Uda T, Nakamura Y. US 4 614 728. 1986
- [4] iyazaki H, Uda T, Hirai K, Nakamura Y, Ikezawa H, Tsuchie T. US 4 585 890. 1986
- [5] 保伟, 张旭, 许茜, 许根慧. 催化学报 (Wang B W, Zhang X, Xu Q, Xu G H. Chin J Catal), 2008, 29: 275 
- [6] homas D J, Wehrl J T, Wainwright M S, Trimm D L, Cant N W. Appl Catal A, 1992, 86: 101 
- [7] ang B W, Xu Q, Song H, Xu G H. J Nat Gas Chem, 2007, 16: 78 
- [8] hen L F, Guo P J, Qiao M H, Yan Sh R, Li H X, Shen W, Xua H L, Fan K N. J Catal, 2008, 257: 172 

Service

- ▶ 把本文推荐给朋友
- ▶ 加入我的书架
- ▶ 加入引用管理器
- ▶ Email Alert
- ▶ RSS

作者相关文章

- ▶ 林凌
- ▶ 潘鹏斌
- ▶ 周张锋
- ▶ 李兆基
- ▶ 杨锦霞
- ▶ 孙明玲
- ▶ 姚元根

- [9] heng M F, Zhao T B, Xu W G, Li F Y, Wang Y. *J Mater Sci*, 2007, 42: 8320 [cross](#) [ref](#)
- [10] 李竹霞, 钱志刚, 赵秀阁, 肖文德. 华东理工大学学报 (自然科学版) (Li Zh X, Qian Zh G, Zhao X G, Xiao W D. *J East China Univ Sci Technol (Nat Sci Ed)*), 2004, 30: 613
- [11] Wang Z L, Liu Q Sh, Yu J F, Wu T H, Wang G J. *Appl Catal A*, 2003, 239: 87 [cross](#) [ref](#)
- [12] Matteoli U, Bianchi M, Menchi G, Frediani P, Piaccenti F. *J Mol Catal*, 1985, 29: 269 [cross](#) [ref](#)
- [13] da Silva M G F, Navarro J M F. *J Non-Cryst Solids*, 1988, 100: 447 [cross](#) [ref](#)
- [14] Yan J, Buckley A M, Greenblatt M. *J Non-Cryst Solids*, 1995, 180: 180 [cross](#) [ref](#)
- [15] Fixman E M, Abello M C, Gorris O F, Arrua L A. *Appl Catal A*, 2007, 319: 111 [cross](#) [ref](#)
- [16] Bae B S, Weinberg M C. *J Non-Cryst Solids*, 1994, 168: 223 [cross](#) [ref](#)
- [17] Takahashi R, Sato S, Sodesawa T, Kato M, Yoshida S. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2000, 19: 715 [cross](#) [ref](#)
- [18] 鲁继青, 罗孟飞, 李灿. 催化学报 (Lu J Q, Luo M F, Li C. *Chin J Catal*), 2004, 25: 5
- [19] Lambert S, Cellier C, Ferauche F, Gaigneaux E M, Heinrichs B. *Catal Commun*, 2007, 8: 2032 [cross](#) [ref](#)
- [20] Chen L Y, Horiuchi T, Osaki T, Mori T. *Appl Catal B*, 1999, 23: 259 [cross](#) [ref](#)
- [21] Carniti P, Gervasini A, Modica V H, Ravasio N. *Appl Catal B*, 2000, 28: 175 [cross](#) [ref](#)
- [22] Dow W P, Wang Y P, Huang T. *J Catal*, 1996, 160: 155 [cross](#) [ref](#)
- [23] Yin A Y, Guo X Y, Dai W L, Fan K N. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 11003 [cross](#) [ref](#)
- [24] Kundakovic L, Flytzani-Stephanopoulos M. *Appl Catal A*, 1998, 171: 13 [cross](#) [ref](#)
- [25] Kim S K, Kim K H, Ihm S K. *Chemosphere*, 2007, 68: 287 [cross](#) [ref](#)
- [26] Chary K V R, Seela K K, Sagar G V, Sreedhar B. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 658 [cross](#) [ref](#)
- [27] Zhang R, Sun Y H, Peng S Y. *React Kinet Catal Lett*, 1999, 67: 95 [cross](#) [ref](#)
- [28] Sun K P, Lu W W, Qiu F Y, Liu S W, Xu X L. *Appl Catal A*, 2003, 252: 243 [cross](#) [ref](#)
- [29] 陈宏伟, 尹安远, 戴维林, 范康年. 化学学报 (Chen H W, Yin A Y, Dai W L, Fan K N. *Acta Chim Sin*), 2009, 67: 129
- [30] Kohler M A, Curry-Hyde H E, Hughes A E, Sexton B A, Cant N W. *J Catal*, 1987, 108: 323 [cross](#) [ref](#)
- [31] Liu Z, Amirids M D, Chen Y. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 1251 [cross](#) [ref](#)
- [32] Rodrigues E L, Marchi A J, Apesteguia C R, Bueno J M C. *Appl Catal A*, 2005, 294: 197 [cross](#) [ref](#)
- [33] Yin A Y, Wen C, Dai W L, Fan K N. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 5
- [34] Iimura A, Inoue Y, Yasumo I. *Bull Chem Soc Jpn*, 1983, 56: 2203 [cross](#) [ref](#)
- [35] Rao R, Dandekar A, Baker R T K, Vannice M A. *J Catal*, 1997, 171: 406 [cross](#) [ref](#)
- [36] 李振花, 许根慧, 王海京, 陈洪纺. 催化学报 (Li Zh H, Xu G H, Wang H J, Chen H F. *Chin J Catal*), 1995, 16: 9
- [37] 李竹霞, 钱志刚, 赵秀阁, 肖文德. 华东理工大学学报 (自然科学版) (Li Zh X, Qian Zh G, Zhao X G, Xiao W D. *J East China Univ Sci Technol (Nat Sci Ed)*), 2005, 31: 27
- [38] Yin A Y, Guo X Y, Dai W L, Fan K N. *Catal Commun*, 2011, 12: 412 [cross](#) [ref](#)

- [1] 马建超, 刘帅, 范小鹏, 杜小宝, 闫喜龙, 陈立功. $\text{Cu}_{30}\text{Cr}_5$ /碱性氧化铝催化 2,2,6,6-四甲基哌啶酮加氢[J]. 催化学报, 2012,33(4): 605-609
- [2] 陈亮, 沈俭一. 间苯二酚-甲醛树脂凝胶对 Co/SiO_2 催化剂费-托性能的影响[J]. 催化学报, 2012,33(4): 621-628
- [3] 杜治平, 周彬, 黄丽明, 黄晨, 吴元欣, 王存文, 孙炜. $\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}_2$ 催化甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯[J]. 催化学报, 2012,33(4): 736-742
- [4] 孙海杰, 潘雅洁, 王红霞, 董英英, 刘仲毅, 刘寿长. 二乙醇胺作添加剂 Ru-Zn 催化剂上苯选择加氢制环己烯[J]. 催化学报, 2012,33(4): 610-620
- [5] 杨祝红, 李力成, 王艳芳, 刘金龙, 冯新, 陆小华. 磷化镍/介孔 TiO_2 催化剂的制备及其催化加氢脱硫性能[J]. 催化学报, 2012,33(3): 508-517
- [6] 亓雪, 石秋杰, 谌伟庆, 张荣斌. Mo 对非晶态合金 Ni-B/薄水铝石催化剂上噻吩加氢脱硫性能的影响[J]. 催化学报, 2012,33(3): 543-549
- [7] 方星, 陈崇启, 林性贻*, 俞育生, 詹瑛瑛, 郑起. La_2O_3 对 CuO/CeO_2 水煤气变换反应催化剂微观结构及催化性能的影响[J]. 催化学报, 2012,33(3): 425-431
- [8] 曹婷, 孙立婷, 石玉, 华丽, 张然, 郭立, 朱闻闻, 侯震山. 无机氧化物载体对催化 CO_2 与环氧化物合成环状碳酸酯的促进作用[J]. 催化学报, 2012,33(3): 416-424
- [9] 张岩, 黄翠英, 王俊芳, 孙琪, 王长生. Ti/SiO_2 催化 H_2O_2 氧化苯甲醇制苯甲醛反应机理的理论研究[J]. 催化学报, 2012,33(2): 360-366
- [10] 朱琳, 鲁继青, 谢冠群, 陈萍, 罗孟飞. 还原温度对 Ir/ZrO_2 催化剂上巴豆醛选择性加氢的影响[J]. 催化学报, 2012,33(2): 348-353
- [11] 王威燕, 张小哲, 杨运泉, 杨彦松, 彭会左, 刘文英. 生物油中酚类化合物加氢脱氧催化剂研究进展[J]. 催化学报, 2012,33(2): 215-221
- [12] 任利敏, 张一波, 曾尚景, 朱龙凤, 孙琦, 张海燕, 杨承广, 孟祥举, 杨向光, 肖丰收. 由新型铜胺络合物模板剂设计合成活性优异的 Cu-SSZ-13 分子筛[J]. 催化学报, 2012,33(1): 92-105
- [13] 王晟, 高艳龙, 王驹, 王栋良, 丁源维, 许学飞, 张晓龙, 江国华. 紫外光还原法制备铂填充硅钛复合纳米管及其光催化性能[J]. 催化学报, 2011,32(9): 1513-1518

王丹君, 陶芙蓉, 赵华华, 宋焕玲, 丑凌军. CO_2 辅助老化制备的 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 CO_2 加氢制甲醇[J]. 催化学报, 2011, 32(9): 1452-1456

[15] 陈文静, 娄文勇, 王晓婷, 宗敏华. 有机溶剂/缓冲液双相体系中绿豆环氧化物水解酶催化环氧苯乙烯不对称水解反应[J]. 催化学报, 2011, 32(9): 1557-1563