

# 形貌调控 TiO<sub>2</sub> 负载 Cu 催化剂对草酸二甲酯选择性加氢制乙醇酸甲酯的影响

张 雨, 张旭妍, 邵旭浩, 艾培培, 黄 伟

(太原理工大学 化学与化工学院 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024)

**摘 要:** 乙醇酸甲酯(MG)作为重要的化工中间体,在医药及精细化学品等领域应用广泛。以合成气为原料,经草酸二甲酯(DMO)加氢制备 MG 的路线,契合绿色发展理念,具有较高的发展潜力。Cu 基催化剂在 DMO 加氢反应中表现出良好的催化性能,但容易导致深度加氢。为实现 DMO 高效转化与 MG 定向合成的协同优化,首先制备了具有不同形貌的 TiO<sub>2</sub> 作为载体,然后采用超声浸渍法制备了一系列 Cu 基催化剂(Cu/TO-N<sub>x</sub>)。通过 SEM、N<sub>2</sub> 物理吸/脱附和 XRD 等对所得载体、催化剂进行了表征,并研究了 Cu/TO-N<sub>x</sub> 在 DMO 加氢制 MG 反应中的催化性能。结果表明,具有纳米片结构的载体(TO-NF)的缺陷程度最高、酸性位点最少,有利于 Cu 物种均匀分散并抑制副反应。Cu/TO-NF 的 Cu<sup>0</sup> 物种占比( $n(\text{Cu}^0)/n(\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)$ )最高(74.80%),其 Cu 物种尺寸为 5.45 nm,且 Cu 物种与 TO-NF 之间存在电子相互作用。在温度为 230 °C、压力为 2.5 MPa、质量空速为 0.7 h<sup>-1</sup> 和  $n(\text{H}_2)/n(\text{DMO}) = 30$  的反应条件下,Cu/TO-NF 的 DMO 转化率、MG 选择性和 MG 产率分别可达到 87.73%、82.38% 和 72.27%。在该反应条件下连续反应 550 h,Cu/TO-NF 的催化性能可基本保持稳定。

**关键词:** Cu 基催化剂; 二氧化钛; 草酸二甲酯加氢; 乙醇酸甲酯; 电子相互作用

中图分类号: TQ426; TQ530.2

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(2026)04-059-11

## Effects of morphology modulation on TiO<sub>2</sub>-supported Cu catalysts for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate

ZHANG Yu, ZHANG Xuyan, SHAO Xuhao, AI Peipei, HUANG Wei

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

**Abstract:** As a crucial chemical intermediate, methyl glycolate (MG) has extensive applications in fields such as pharmaceuticals and fine chemicals. The route for preparing MG through the hydrogenation of dimethyl oxalate (DMO) using syngas as the raw material has green development concept and boasts high growth potential. Cu-based catalysts exhibit good catalytic performance in DMO hydrogenation reaction but tend to induce deep hydrogenation. To achieve the synergistic optimization of efficient DMO conversion and selective MG synthesis, TiO<sub>2</sub> with different morphologies were prepared as the supports firstly, and then a series of Cu-based catalysts (Cu/TO-N<sub>x</sub>) were fabricated via the ultrasonic impregnation method. The obtained supports and catalysts were characterized by SEM, N<sub>2</sub> physical adsorption/desorption, XRD and so on, and the catalytic performances of Cu/TO-N<sub>x</sub> in DMO hydrogenation to MG were investigated. The results demonstrate that support with nanosheet structure (TO-NF) possesses the highest defect degree and the fewest acidic sites, which are conducive to the uniform dispersion of Cu species and the inhibition of side reactions. The Cu/TO-NF catalyst has the highest proportion ( $n(\text{Cu}^0)/n(\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)$ ) of Cu<sup>0</sup> species at 74.80%, with Cu<sup>0</sup> particle size of 5.45 nm, and there exists an electronic interaction between the Cu species and TO-NF. Under the reaction conditions of temperature of 230 °C, pressure of 2.5 MPa, weight hourly space velocity of 0.7 h<sup>-1</sup> and  $n(\text{H}_2)/n(\text{DMO})$  of 30, the DMO conversion rate, MG selectivity and MG yield of Cu/TO-NF can reach 87.73%, 82.38% and 72.27%, respectively. Moreover, the catalytic performance of Cu/TO-NF can remain basically stable after 550 h continuous reaction under the aforementioned conditions.

**Keywords:** Cu-based catalyst; titanium dioxide; dimethyl oxalate hydrogenation; methyl glycolate; electronic interaction

收稿日期: 2025-04-10; 修回日期: 2025-05-12。

基金项目: 国家自然科学基金(22008166); 山西省基础研究项目(202403021211029, 201901D211047)。

第一作者: 张 雨(2000—), 硕士研究生, 研究方向为碳一化学与多相催化, E-mail: zhangyu0739@link.tyut.edu.cn。

通信作者: 艾培培(1986—), 博士, 副教授, 研究方向为碳一化学与多相催化, E-mail: aipeipei@tyut.edu.cn;

黄 伟(1962—), 博士, 教授, 研究方向为碳一化学, E-mail: huangwei@tyut.edu.cn。

乙醇酸甲酯(MG)是一类重要的有机中间体,在纤维素、树脂、橡胶、动物饲料、香料及染料等产品的生产中应用广泛<sup>[1-2]</sup>。随着我国对环境保护要求的不断提升,以及生物降解塑料市场的迅速发展, MG作为制备可生物降解聚乙醇酸(PGA)的核心原料,其高效、绿色制备技术的研发已成为化工行业关注的热点<sup>[3]</sup>。然而,目前MG的制备主要采用氯乙酸水解法,该方法存在环境污染性强、设备腐蚀严重及原材料来源有限等问题<sup>[4]</sup>。因此,发展经济、环保且可持续的MG生产新工艺,是目前迫切需要解决的重要科学问题。从煤基合成气出发,经草酸二甲酯(DMO)加氢合成乙二醇(EG)的技术已成功完成了万吨规模的工业化试验<sup>[5]</sup>,而且已经在我国实现了大规模商业化应用。DMO加氢反应属于连续过程,随着加氢程度的深入,DMO加氢会陆续生成初级加氢产物MG、加氢产物EG及深度加氢产物乙醇(EtOH)。通过对DMO加氢反应过程进行精确调控,可控制该反应停留在生成MG的阶段。基于我国“多煤、缺油、少气”的资源禀赋,充分利用煤炭资源替代油气资源进行化工生产,对我国未来发展具有重要意义<sup>[6]</sup>。因此,以煤基合成气为原料,通过DMO加氢反应制备MG的工艺路径,既是一条经济可行、环境友好的大规模生产路线,又契合我国资源禀赋情况。在此工艺路径中,合理设计并制备具有高DMO转化率、高MG产率且稳定性良好的Cu基催化剂显得尤为重要。

在DMO加氢合成产物方面,研究人员主要聚焦于研究EG和EtOH,以MG作为产物的研究相对较少。这是因为MG是DMO的初级加氢产物,热力学计算结果证实DMO加氢反应体系不易停留在MG产物阶段,而是更易进一步加氢生成EG或EtOH<sup>[7]</sup>。目前,Ag基催化剂已被广泛用于DMO加氢制MG反应。然而,Ag基催化剂面临的关键挑战在于Ag与载体间的金属-载体相互作用(MSI)较弱,通常需要高温预处理才能提高Ag基催化剂的催化性能。然而,高温环境易导致Ag颗粒烧结与晶粒膨胀,进而对催化剂的热稳定性产生不利影响并加速其失活。此外,由于Ag的成本较高,其大规模商业化应用前景存在较高的未知性<sup>[8]</sup>。鉴于此,研究人员已逐渐将研究重点转向Cu基催化剂。尽管现有的Cu基催化剂已经表现出较好的DMO加氢反应催化性能,但其加氢活性过高<sup>[9]</sup>,以至于在DMO加氢制备EG的过程中,仅当Cu基催化剂出现失活时,MG才会作为主要产物出现,且其产率一

般不到80%<sup>[10]</sup>。此外,Cu基催化剂存在DMO转化率与MG选择性的“跷跷板”效应,即当DMO转化率较高时,MG容易转化为深度加氢产物EG和EtOH,从而使MG选择性降低<sup>[11-12]</sup>;而当MG选择性升高时,DMO转化率又会降低<sup>[13]</sup>。因此,本研究聚焦于开发具有高MG产率及良好稳定性的Cu基催化剂,旨在实现DMO高效转化与MG定向合成的协同优化。

在Cu基催化剂中,载体可起到负载和分散Cu物种的作用。载体可通过改变催化剂特性(如Cu物种分散性、电子结构)来影响Cu基催化剂的加氢反应催化活性、产物选择性和稳定性。在催化剂研究领域,载体一直是研究人员密切关注的核心问题之一。在DMO加氢反应中, $\text{SiO}_2$ 是Cu基催化剂的常用载体之一。然而,现有Cu/ $\text{SiO}_2$ 催化剂的催化加氢性能较强,使DMO加氢反应更容易生成EG和EtOH等产物,且存在“硅流失”现象,导致催化剂的稳定性较差<sup>[14]</sup>。为提升DMO加氢反应的MG产率,研究人员尝试利用载体改性和形貌调控两种方式来控制DMO加氢反应程度。如ABBAS等<sup>[15]</sup>以还原氧化石墨烯(RGO)纳米片为载体制备了Cu基催化剂。结果表明,当 $n(\text{Cu}^+)/n(\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)$ 为35%时,所得催化剂的MG选择性较高。其原因在于,一方面RGO纳米片表面有大量缺陷位点可锚定Cu物种,使其不容易聚集失活;另一方面,RGO纳米片载体与Cu物种之间存在电子转移,可使Cu物种价态实现由高到低的转变,从而使低价态Cu物种数量增大。然而,该催化反应体系的氢酯比( $n(\text{H}_2)/n(\text{DMO})$ )高达200,反应能耗较高。NIU等<sup>[16]</sup>以氮掺杂层状碳材料为载体制备了Cu基催化剂。结果表明,层状碳材料经过氮掺杂所得载体的缺陷程度升高,比表面积增大。由于缺陷程度加深,载体会向Cu物种周围转移电子,这可使高价态Cu物种转变为低价态Cu物种,从而提高 $\text{Cu}^0$ 物种占比,进而抑制C=O基团活化。此外,该载体的层状结构易于MG脱附,有利于促进初级加氢产物MG生成。在温度为240 °C、质量空速(WHSV)为0.2 h<sup>-1</sup>和 $n(\text{H}_2)/n(\text{DMO})$ 为80的条件下, MG产率为73.61%。药大卫<sup>[17]</sup>采用水热法合成了具有不同形貌的Cu基催化剂,发现具有纳米管和空心球复合结构的Cu基催化剂(NAHS)具有氢富集性能,可提高Cu活性中心局域氢浓度。在纳米管和空心球复合结构作用下,即使 $n(\text{H}_2)/n(\text{DMO})$ 降至20以下,该催化剂仍表现出较好的催化性能。在WHSV为2.0 h<sup>-1</sup>、压力为2.5 MPa的条件下,NAHS可在300 h内稳定运行。基于以上研究可知,载体

的形貌和缺陷程度对Cu基催化剂的DMO加氢制MG催化性能影响较大。因此,选择适宜的载体,并优化载体上Cu物种的分散性与价态分布,是制备可实现DMO向MG定向转化的Cu基催化剂的重要途径。

二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)是典型的N型半导体,具有环境友好、成本低廉及理化性能稳定等优点<sup>[18]</sup>。此外,TiO<sub>2</sub>形貌可控且易产生丰富的氧空位,可促进金属-载体间的电子相互作用,进而稳定Cu物种,防止其团聚<sup>[19-21]</sup>。ZHANG等<sup>[19]</sup>以预还原后的TiO<sub>2</sub>作为载体负载Cu物种,发现该载体中较多的氧空位与Cu物种可产生较强的电子相互作用,使所得催化剂具有良好的甲醇(MeOH)选择性。ZHANG等<sup>[22]</sup>以钛酸四丁酯(TBOT)为钛源与四氢呋喃(THF)混合,随后经缓慢蒸发形成具有球状形貌的TiO<sub>2</sub>复合单体,再通过水热法在导电玻璃衬底上逐级构筑纳米阵列,最后经焙烧得到UC-TiO<sub>2</sub>-NWs。作者发现通过调节反应时间可调控UC-TiO<sub>2</sub>-NWs的凹形结构(尺寸2~5 nm),并利用其能带弯曲加快界面反应速率,提高空穴收集效率。综上可知,TiO<sub>2</sub>是一种潜在的理想载体,可替代SiO<sub>2</sub>作为载体用于制备DMO加氢合成MG的Cu基催化剂。目前,TiO<sub>2</sub>主要采用模板法制备,该法可实现对样品单一形态的控制,但难以灵活地调节多种形态<sup>[23-24]</sup>。载体形貌可通过影响催化剂表面Cu物种的分散度、晶粒尺寸及价态分布影响其催化活性。研究人员认为可通过在载体制备过程中添加不同类型的溶剂,实现对TiO<sub>2</sub>载体形貌的多样化调控<sup>[25]</sup>。

本研究首先通过添加不同的溶剂(乙醇/甘油)制备不同形貌的TiO<sub>2</sub>作为载体,然后采用超声浸渍法将Cu物种负载在不同形貌的TiO<sub>2</sub>载体上,并将其应用于DMO加氢制MG反应。同时,采用SEM、N<sub>2</sub>物理吸附/脱附、XRD和XPS等表征方法,对所得载体、催化剂进行表征,以期制备高效Cu基催化剂提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

聚氧乙烯聚氧丙烯醚(Pluronic F127),质量分数99%,西格玛奥德里奇贸易有限公司;THF,质量分数99.0%,天津市致远化学试剂有限公司;TBOT,质量分数98.0%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甘油(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>),质量分数99.0%,西陇科学股份有限公司;乙酸(CH<sub>3</sub>COOH),质量分数大于等于99.8%,天津市致远化学试剂有限公司;浓盐酸(HCl),质量分数36%,西陇科学股份有限公司;EtOH,质量分数

99.99%,天津市大茂化学试剂厂;CH<sub>3</sub>OH,质量分数大于等于99.8%,国药集团化学试剂有限公司;草酸二甲酯(CH<sub>3</sub>OOC<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>),质量分数99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;三水硝酸铜(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O),质量分数99%,上海麦克林生化科技股份有限公司;H<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>,体积分数均大于等于99.99%,太原市泰能翔油气技术服务有限公司。

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 TO-N<sub>x</sub>载体

首先将3.0 g Pluronic F127、4.8 g CH<sub>3</sub>COOH和7.0 g HCl溶解于60 mL THF中,剧烈搅拌20 min后,向混合溶液中缓慢滴加6.8 g TBOT,滴毕,加入0.4 g水。随后将所得透明淡黄色溶液置于50 °C恒温干燥箱中静置24 h。向所得淡黄色凝胶中加入40 mL乙醇,剧烈搅拌至体系呈现乳白色,随后缓慢加入40 mL甘油,搅拌20 min后,将混合体系转移到两个容量分别为100 mL的聚四氟乙烯内衬中(两个内衬里面的液体量保持一致),并将内衬置于水热合成反应釜中,在100 °C下热处理10 h。自然冷却至室温,所得样品用乙醇洗涤数次,收集白色物质并放入烘箱中进行干燥处理。在空气气氛下,于350 °C焙烧6 h,所得样品为纳米片载体,记作TO-NF。采用类似的制备方法,在无甘油条件下制得纳米球载体,记作TO-NS;在无乙醇条件下制得纳米块载体,记作TO-NB。所有载体统一记作TO-N<sub>x</sub>。

#### 1.2.2 Cu/TO-N<sub>x</sub>催化剂

采用超声浸渍法制备催化剂。将TO-N<sub>x</sub>置于蒸发皿中,然后将蒸发皿固定在KQ-400KDE型高功率数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)中,取适量(0.7 g左右)浓度为0.414 mol/L的Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O溶液,在超声作用下,将其滴加至蒸发皿中,为了使溶液和载体混合均匀,溶液分2~3次滴完,并且滴加时持续搅拌,混合体系最终呈半干状态。将混合体系在室温下老化3 h,然后移入80 °C真空烘箱中进行干燥,所得样品置于管式炉中,在350 °C、N<sub>2</sub>气氛下焙烧4 h,所得样品为催化剂,记作Cu/TO-N<sub>x</sub>,催化剂的Cu负载量(质量分数)均为10%。

### 1.3 样品表征

样品的表面形貌表征在德国ZEISS公司Gemini 300型扫描电子显微镜上进行。拍摄前,样品经5 min喷金预处理,操作电压为15 kV,二次电子分辨率为0.8 nm。

样品的织构性质表征在美国Quanta chrome公司QDS-30型物理吸附仪上进行。取200 mg样品,

经 10 MPa 压片 1 min 后碾碎,将所得片状样品置于脱气管中,升温至 200 °C,真空脱气 4 h,自然冷却至室温后转移至物理吸附仪中,在液氮(-196.15 °C)温度下进行 N<sub>2</sub> 物理吸/脱附实验。

样品的物相组成表征在日本 Rigaku 公司 Smart Lab 型 X 射线衍射仪上进行。管电流为 40 mA,电压为 40 kV,以 4 (°)/min 的扫描速率在 2θ = 5°~90° 范围内采集数据。

样品的酸性位点表征在天津先权仪器有限公司 TP-5080 型全自动多功能吸附仪上进行。将 100 mg 样品在 150 °C、He 气氛下吹扫 60 min,自然降温至 50 °C 并吸附 NH<sub>3</sub> 至饱和,再用 He 气吹扫脱附。以 10 °C/min 的升温速率升温至 810 °C 解吸 NH<sub>3</sub>,并用吸附仪搭载的质谱仪记录解吸行为。

样品的还原性能表征在天津先权仪器有限公司 TP-5000 型程序升温吸附仪上进行。样品经 10 MPa 压力压制 1 min 后碾碎,取 50 mg 片状样品在 150 °C、N<sub>2</sub> 气氛下吹扫 60 min,随后在 50 °C 下通入 H<sub>2</sub>,加热炉升温至 700 °C (升温速率 10 °C/min),同时用热导探测器(TCD)检测 H<sub>2</sub> 消耗量。

样品的表面元素组成表征在日本岛津公司 AXS SUPRA 型热导原位 X 射线光电子能谱仪上进行。以 Al Kα 为 X 射线源,C 1s 结合能(284.8 eV)校正结合能,分析 Cu、Ti 及 O 等元素组成,同时用所得 Cu LMM 谱图分析不同价态 Cu 物种的占比。

样品的 CO 吸附性能表征在美国赛默飞世尔科技公司 IS10 型红外光谱仪上进行。取 50 mg 样品,在 300 °C 下用 Ar 气吹扫 30 min,降至室温后测定背景光谱。通入 10%CO/90%Ar 混合气体,每隔 5 min 采集一次光谱直至稳定。用 Ar 气吹扫去除未吸附 CO,以 4 cm<sup>-1</sup> 分辨率获得 in-situ DRIFTS 光谱。

#### 1.4 催化剂催化性能评价

催化剂在 DMO 加氢制 MG 反应中的催化性能(简称“催化性能”)在固定床双通道反应器上进行评价。催化性能评价装置主要由汽化器、“上、中、

下”三段反应炉、背压阀、气液分离器及产品收集罐组成,内部设有一根内径为 8 mm 的石英反应管。将 0.2 g 催化剂(40~60 目)装入石英管中,放于反应器内部,并将系统阀门关闭开始憋压,在 H<sub>2</sub> 氛围下通过背压阀调整压力至 2.5 MPa,并以 2 °C/min 的升温速率升温至 230 °C。质量分数为 10% 的 DMO 甲醇溶液经汽化器汽化后作为原料进入反应系统,原料流速为 0.042 mL/min, H<sub>2</sub> 流速为 27.720 mL/min,在该条件下运行 10 h 所得液相产物舍弃,后续反应产物使用气液分离器分离,液相进入产品收集罐,并每隔 2~4 h 收集一次。其中,DMO 加氢主要产物包括 MG、EG、EtOH、甲氧基乙酸甲酯(MM)及乙酸甲酯(MA)。向液相产物中加入内标物(异丙醇),随后用搭载 DB-624 色谱柱(柱温 260 °C)和火焰离子化检测器(FID)的 GC-2014 型气相色谱仪(日本岛津公司)对液相产物(进样量 0.2 μL)进行分析。DMO 转化率、产物 *i* 选择性和 MG 产率的计算方法分别见式(1)~式(3)。

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

$$S_i = \frac{n_i}{n_{\text{DMO, t}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_{\text{MG}} = X_{\text{DMO}} \times S_{\text{MG}} \times 100\% \quad (3)$$

式中,  $X_{\text{DMO}}$  为 DMO 转化率,%;  $n_{\text{DMO, in}}$  和  $n_{\text{DMO, out}}$  分别为原料和反应产物中 DMO 物质的量, mol;  $S_i$  为产物 *i* 选择性,%;  $n_i$  为产物 *i* 物质的量, mol;  $n_{\text{DMO, t}}$  为转化的 DMO 物质的量, mol;  $Y_{\text{MG}}$  为 MG 产率, %。

在温度为 230 °C、压力为 2.5 MPa、WHSV 为 0.7 h<sup>-1</sup> 和  $n(\text{H}_2)/n(\text{DMO})$  为 30 的条件下,采用类似评价催化性能的步骤,每隔 12 h 左右收集样品进行分析,对催化剂的稳定性进行评价。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TO-Nx 表征结果分析

#### 2.1.1 表面形貌分析

TO-NF、TO-NS 和 TO-NB 的 SEM 照片见图 1。

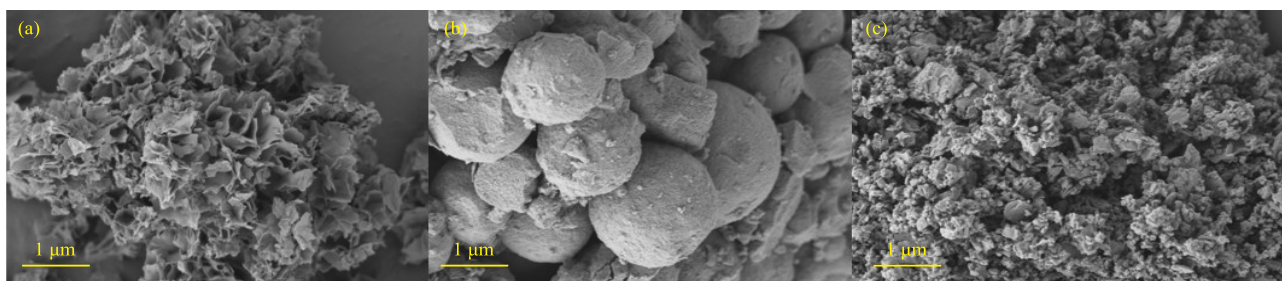


图1 TO-NF (a)、TO-NS (b)和 TO-NB (c)的SEM照片

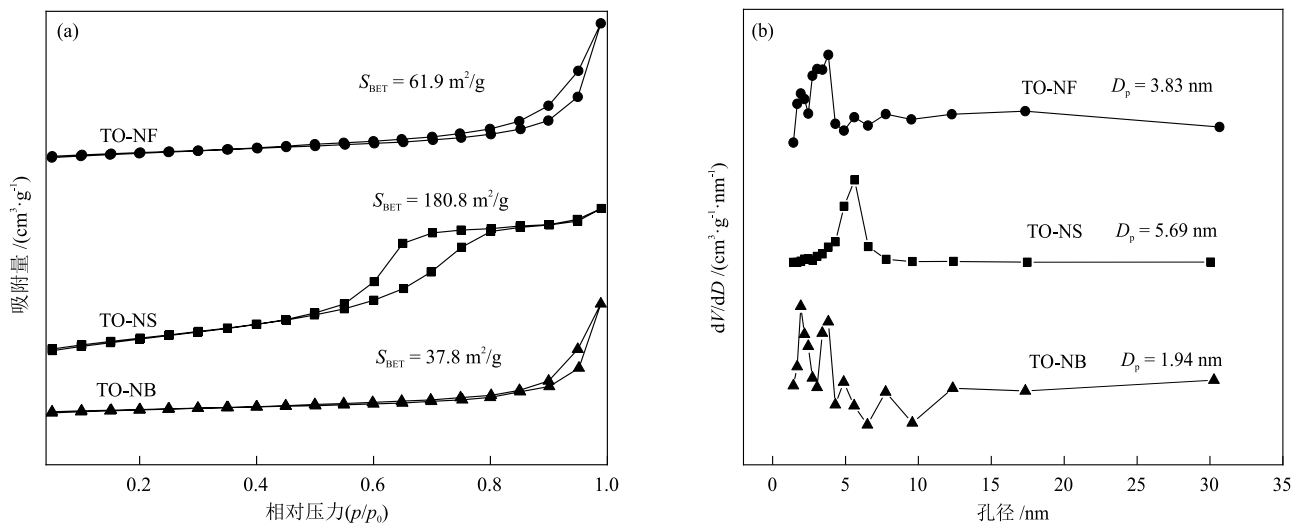
Fig. 1 SEM images of TO-NF (a), TO-NS (b) and TO-NB (c)

由图1可知,使用不同溶剂制备得到的3种载体具有截然不同的表面形貌。其中,TO-NF具有不规则的纳米片层结构,且片层间相互连接;TO-NS为较规则的球状颗粒,平均粒径为1.5 μm左右;TO-NB则具有纳米块状结构,主要由不规则的小纳米块堆叠而成。

### 2.1.2 织构性质分析

为探究不同形貌载体的织构性质差异,采用N<sub>2</sub>物理吸/脱附对其织构性质进行了表征,结果见图2。由图2可知,TO-NS具有H1型回滞环特征的

VI型等温线<sup>[26]</sup>,并且由于TO-NS孔径分布较均匀,其等温线出现了饱和吸附平台;TO-NF和TO-NB均具有IV型等温线,且等温线均存在H3型回滞环,TO-NF和TO-NB的等温线中均不存在明显的饱和平台,说明其孔结构具有不规则性。3种载体均呈现多孔分布特征,并且TO-NS的比表面积最大,TO-NF次之,TO-NB的比表面积最小。载体比表面积越大,越有利于活性物种的分散,而活性物种分散度越高,其暴露的活性位点数量越大,催化剂的催化活性越高。



$S_{\text{BET}}$ 为Brunauer-Emmett-Teller法计算的比表面积; $D_p$ 为Barrett-Joyner-Halenda法计算的最可几孔径。

图2 TO-NF、TO-NS和TO-NB的N<sub>2</sub>物理吸/脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig. 2 N<sub>2</sub> physical adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of TO-NF, TO-NS and TO-NB

### 2.1.3 物相组成及酸性位点分析

TO-NF、TO-NS和TO-NB的XRD谱图和NH<sub>3</sub>-TPD曲线分别见图3(a)和图3(b)。由图3(a)可知,载体

的所有衍射峰均归属于四方相,与锐钛矿型TiO<sub>2</sub>的衍射峰一致,这说明不同形貌的载体的晶相均为锐钛矿型TiO<sub>2</sub>。

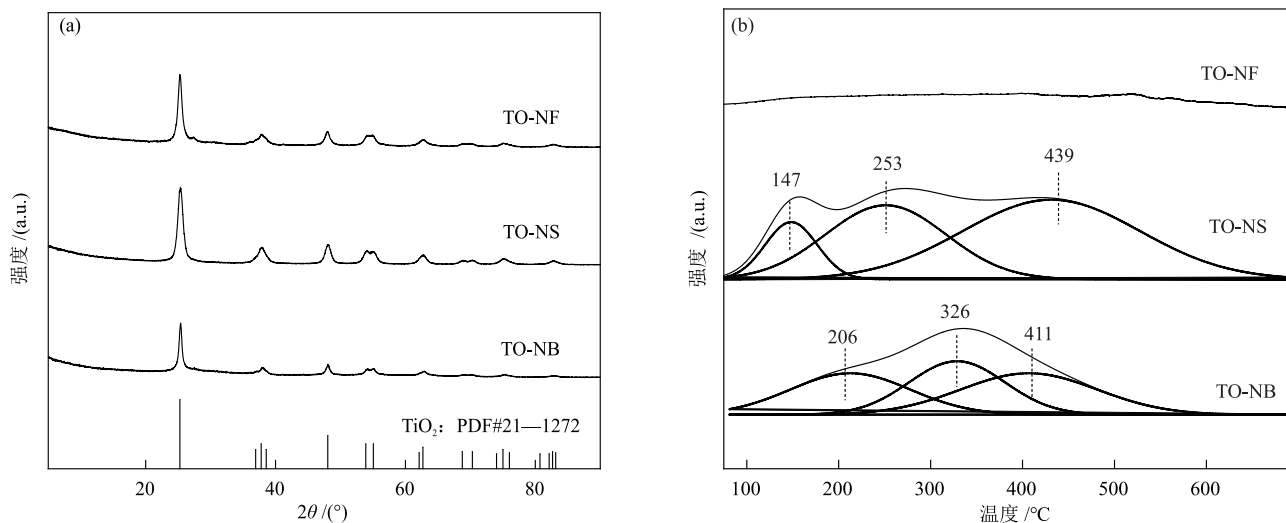


图3 TO-NF、TO-NS和TO-NB的XRD谱图(a)和NH<sub>3</sub>-TPD曲线(b)

Fig. 3 XRD patterns (a) and NH<sub>3</sub>-TPD curves (b) of TO-NF, TO-NS and TO-NB

由图3(b)可知,  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线可以划分为3个酸性强度区间, 其中在  $250\text{ }^\circ\text{C}$  以下的区域归属于弱酸中心,  $250\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$  的区域归属于中强酸中心, 在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  以上的区域归属于强酸中心<sup>[27]</sup>。通过对载体的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线进行分峰拟合可知, TO-NS 和 TO-NB 均表现出3种酸性中心并存的特点, 而 TO-NF 几乎没有显示出明显的酸性中心。进一步比较3种载体的中强酸位点占比, 发现 TO-NS 的中强酸位点占比高达  $88.55\%$ , 明显高于 TO-NB ( $68.45\%$ )。研究人员认为催化剂中较强的酸性位点易导致副反应的发生<sup>[28]</sup>, 因此 TO-NS 和 TO-NB 作载体的 Cu 基催化剂可能更易生成 MM、MA 等副产物。而以 TO-NF 作载体的 Cu 基催化剂由于

酸性位点相对较少, 其副产物生成量也较小。

## 2.2 Cu/TO-Nx 表征结果分析

### 2.2.1 结构性质分析

催化剂的  $\text{N}_2$  物理吸/脱附表征结果见图4。由图4可知, Cu/TO-NS 具有符合 H1 型回滞环特征的 VI 型等温线, Cu/TO-NF 和 Cu/TO-NB 均具有符合 H3 型回滞环特征的 IV 型等温线。值得注意的是, 尽管与相应载体相比, Cu 物种的引入导致催化剂的比表面积均出现了不同程度的减小, 但催化剂的孔隙结构未发生本质改变。Cu/TO-NS 和 Cu/TO-NF 的最可几孔径均较其载体减小, 而 Cu/TO-NB 的最可几孔径较其载体明显增大, 这主要归因于载体的小孔被 Cu 物种选择性堵塞。

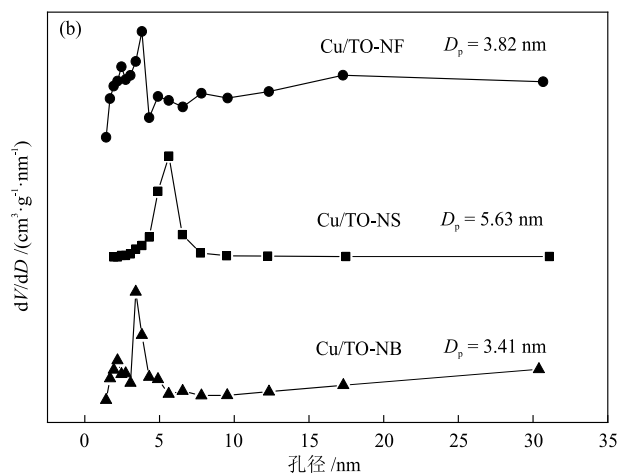
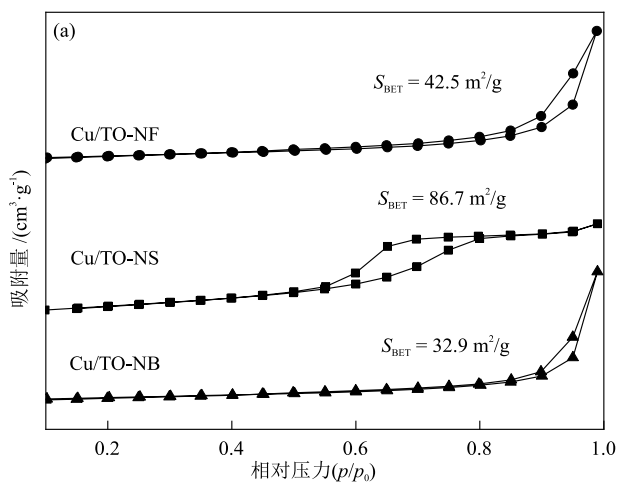


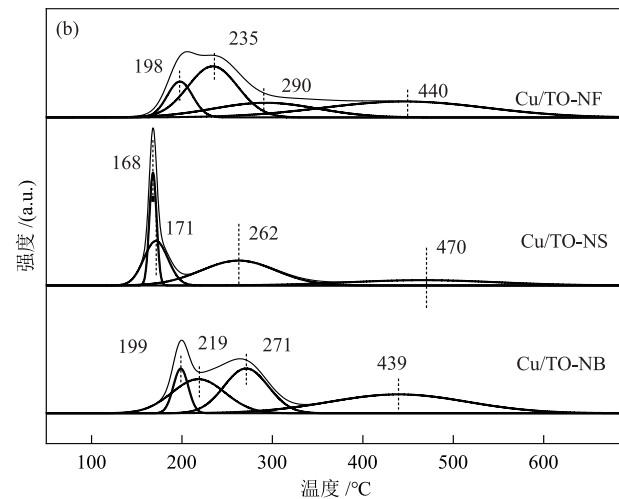
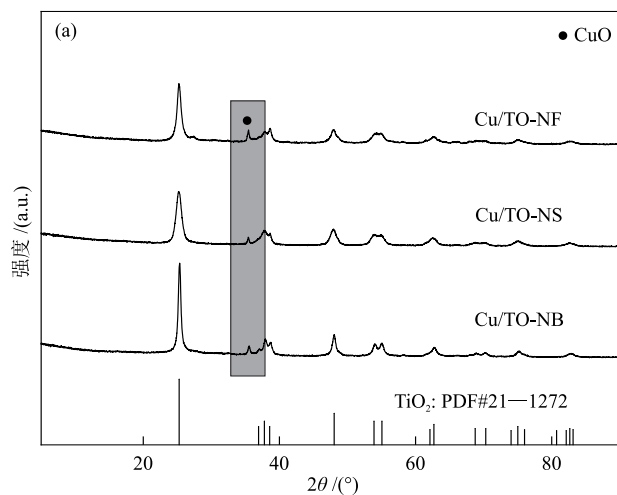
图4 Cu/TO-Nx 的  $\text{N}_2$  物理吸/脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig. 4  $\text{N}_2$  physical adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of Cu/TO-Nx

### 2.2.2 物相组成及还原性能分析

催化剂的 XRD 谱图和  $\text{H}_2$ -TPR 曲线见图5。由

图5(a)可知, 所有催化剂均只在  $2\theta = 35.5^\circ$  处出现微弱的 CuO 衍射峰, 这说明 Cu 物种在催化剂表面分散较均匀。



根据图5(b)中还原峰峰面积计算还原峰占比。

图5 Cu/TO-Nx 的 XRD 谱图(a)和  $\text{H}_2$ -TPR 曲线(b)

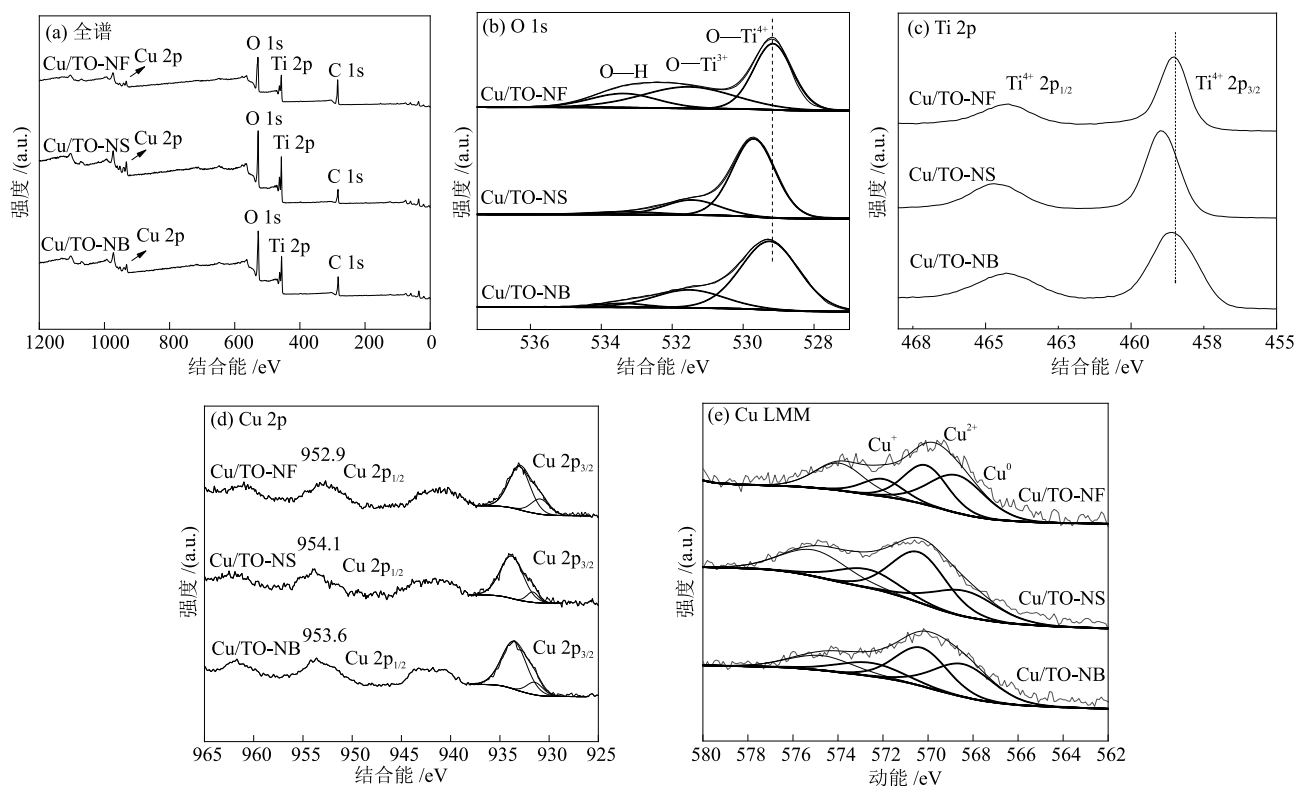
Fig. 5 XRD patterns (a) and  $\text{H}_2$ -TPR curves (b) of Cu/TO-Nx

利用谢乐公式计算了催化剂的Cu物种的尺寸,由大到小依次为Cu/TO-NB(6.30 nm)、Cu/TO-NF(5.45 nm)和Cu/TO-NS(5.20 nm)。Cu物种的尺寸分布与分散性呈负相关关系,即Cu/TO-NS表面的Cu物种分散性最高,Cu/TO-NF次之,Cu/TO-NB最低。由图5(b)可知,催化剂的H<sub>2</sub>-TPR曲线中存在明显的非对称还原峰,说明催化剂均含有多种Cu物种。通过对H<sub>2</sub>-TPR曲线进行分峰拟合处理,确定了4个独立的还原峰。其中,位于300 °C以下的还原峰归属于分散性较好的Cu物种,位于450 °C左右的还原峰归属于大块Cu物种。进一步对比催化剂位于300 °C以下的还原峰占比,由大到小依次为Cu/TO-NS(82.54%)、Cu/TO-NF(65.58%)和Cu/TO-NB(63.08%)。位于300 °C以下的还原峰占比越大,催化剂的Cu物种分散性越好。该结果与XRD分析结果一致,再次说明催化剂的Cu物种分散性由高到低为Cu/TO-NS、Cu/TO-NF和Cu/TO-NB。

### 2.2.3 表面元素组成分析

催化剂的XPS和Cu LMM谱图见图6。由图6(a)可知,Cu/TO-N<sub>x</sub>的组成是一致的,均含有Cu、Ti、O和C这4种元素。由图6(b)可知,催化剂中均存在O—Ti<sup>4+</sup>基团(位于529.9 eV)、O—Ti<sup>3+</sup>基团(位于

531.9 eV)和O—H基团(位于533.7 eV和534.0 eV)的特征峰。此外,催化剂分别按照O—Ti<sup>3+</sup>和O—H基团的峰面积由大到小排序,均为Cu/TO-NF、Cu/TO-NB和Cu/TO-NS。这说明Cu/TO-NF中存在更多缺陷和官能团。同时,Cu/TO-NF中O—Ti<sup>4+</sup>基团的特征峰较另外两种催化剂发生了正偏移,进一步说明该催化剂存在更多氧缺陷。由图6(c)可知,催化剂的Ti 2p特征峰分别位于465 eV和459 eV附近,其中Cu/TO-NF的Ti 2p<sub>3/2</sub>特征峰明显向Ti<sup>3+</sup>特征峰处(位于456.8 eV)偏移,说明Cu/TO-NF中存在更强的电子相互作用。由图6(d)可知,催化剂位于933.5 eV处的Cu 2p特征峰具有不对称性,表明Cu<sup>2+</sup>物种并未被完全还原到低价态。通过分解位于933.5 eV处的Cu物种特征峰,可分别得到位于932.8 eV处的Cu<sup>0</sup>物种或Cu<sup>+</sup>物种特征峰,以及位于934.6 eV处的Cu<sup>2+</sup>物种特征峰。对比催化剂的Cu 2p<sub>1/2</sub>特征峰,发现Cu/TO-NS和Cu/TO-NB中该特征峰分别位于954.1 eV和953.6 eV处,而Cu/TO-NF中该特征峰位于952.9 eV处。这是因为Cu/TO-NF中Cu物种得到电子,其结合能会向较低结合能方向移动,说明其周围具有较大的电子密度。



根据图6(e)中积分峰面积计算Cu物种占比( $n(\text{Cu}^0)/n(\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)$ )。

图6 Cu/TO-N<sub>x</sub>的XPS谱图和Cu LMM谱图

Fig. 6 XPS spectra and Cu LMM spectra of Cu/TO-N<sub>x</sub>

由图6(e)可知,催化剂均在结合能为568.5 eV、570.1 eV和572.0 eV附近出现特征峰,这一系列特征峰分别归属于 $\text{Cu}^0$ 物种、 $\text{Cu}^{2+}$ 物种和 $\text{Cu}^+$ 物种。其中, $\text{Cu}^0$ 物种可以促进DMO加氢过程中 $\text{H}_2$ 分子的吸附和解离, $\text{Cu}^+$ 物种可以通过Lewis酸或亲电性方式,高效激活DMO,并稳定DMO中的甲氧基、酰基等<sup>[29]</sup>。催化剂按 $\text{Cu}^0$ 物种占比由大到小排序为Cu/TO-NF(74.80%)、Cu/TO-NB(69.39%)和Cu/TO-NS(60.46%)。综合XPS谱图分析可以推断 $\text{Cu}^0$ 物种占比是受与缺陷程度有关的电子作用影响的。载体的缺陷程度越高,其向Cu物种周围转移的电子就越多,这会使越多的高价态Cu物种转变为低价态Cu物种,从而提高 $\text{Cu}^0$ 物种占比,进而达到抑制C=O基团活化的目的,这有利于促进初级加氢产物MG的生成。研究人员认为在富电子金属表面,DMO的C=O基团(电子供体)显示出较低的活化性能,这有利于不饱和加氢产物MG的形成<sup>[30]</sup>。

#### 2.2.4 CO吸附性能分析

催化剂的CO-DRIFTS分析结果见图7。由图7可知,催化剂在 $2100\text{ cm}^{-1}$ 和 $2170\text{ cm}^{-1}$ 左右均有吸收峰,Cu/TO-NS和Cu/TO-NB在 $2060\text{ cm}^{-1}$ 附近有吸收

峰。在常温下进行CO解吸时,位于 $2170\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰逐渐消失,而位于 $2100\text{ cm}^{-1}$ 和 $2060\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰依然存在。研究人员对于CO在 $\text{Cu}^0$ 物种和 $\text{Cu}^+$ 物种表面的吸附情况已有比较深入的研究<sup>[31-32]</sup>。具体来说,在室温条件下,CO在 $\text{Cu}^0$ 物种表面的吸附( $\text{Cu}^0\text{-CO}$ )主要表现为弱吸附且可逆;而CO与 $\text{Cu}^+$ 物种表面的吸附( $\text{Cu}^+\text{-CO}$ )为线性吸附,具有更高的热稳定性<sup>[33]</sup>。Cu/TO-Nx在 $2100\text{ cm}^{-1}$ 、 $2170\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰分别对应 $\text{Cu}^+\text{-CO}$ 、 $\text{Cu}^0\text{-CO}$ ;Cu/TO-NS、Cu/TO-NB在 $2060\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰则归属于 $\text{Cu}^0\text{-CO}$ <sup>[34-35]</sup>。值得注意的是,与Cu/TO-NS和Cu/TO-NB相比,Cu/TO-NF的CO- $\text{Cu}^+$ 吸收峰红移至 $2091\text{ cm}^{-1}$ 附近,这是因为TO-NF向Cu物种发生了电子转移,说明TO-NF与Cu物种之间存在电子相互作用<sup>[36]</sup>。通过对比吸收峰强度可知,3种催化剂中Cu/TO-NF的 $\text{Cu}^+\text{-CO}$ 吸收峰强度最弱,表明Cu/TO-NF对CO的吸附性能弱于Cu/TO-NS和Cu/TO-NB,从而可推断出Cu/TO-NF的 $\text{Cu}^+$ 物种含量较低。综上可知,Cu/TO-NF的活性位点对CO的吸附作用相对较弱,这在DMO加氢反应中有利于抑制其深度加氢过程,从而使反应停留在MG阶段。

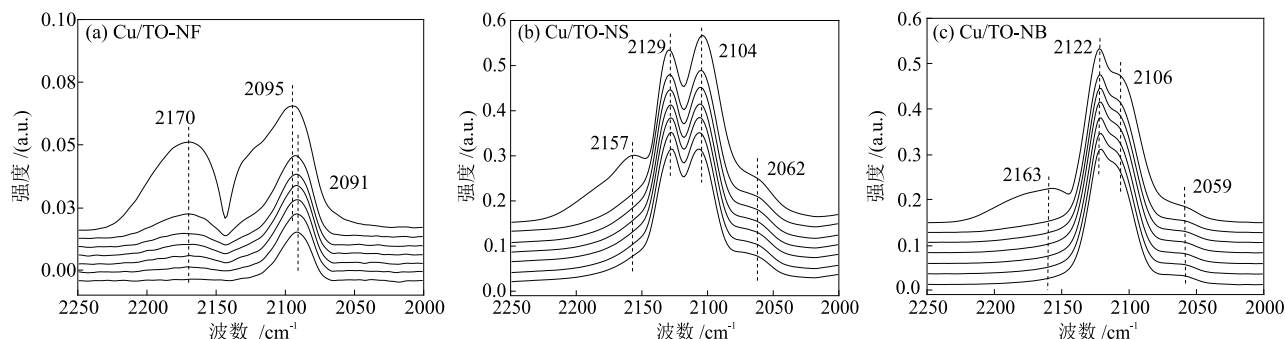


图7 Cu/TO-Nx的CO-DRIFTS分析结果

Fig. 7 CO-DRIFTS analysis results of Cu/TO-Nx

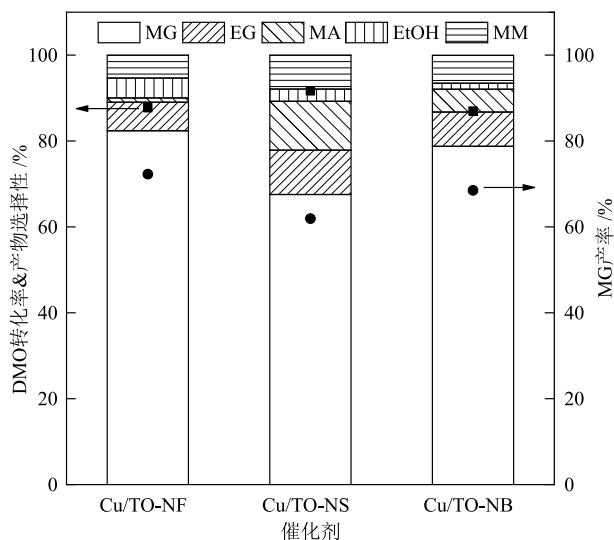
### 2.3 催化性能分析

催化剂的催化性能见图8。由图8可知,催化剂按照DMO转化率由高到低排序为Cu/TO-NS(91.66%)、Cu/TO-NF(87.73%)和Cu/TO-NB(86.98%),Cu/TO-NF的加氢反应催化活性比较适中。值得注意的是,Cu/TO-NF在较高的DMO转化率下仍具有最高的MG选择性(82.38%),而Cu/TO-NS和Cu/TO-NB的DMO转化率与Cu/TO-NF相比相差不大,但MG选择性较低,深度加氢产物更多。由此可见,Cu/TO-NF对DMO深度加氢具有良好的抑制性能,其MG产率最高(72.27%)。与文献<sup>[15-16]</sup>报道相比,该催化剂的反应温度和 $n(\text{H}_2)/n(\text{DMO})$ 都较低,这有利于抑制Cu

物种聚集并降低反应能耗。

催化剂的催化活性和产物选择性受载体的比表面积、酸性及缺陷程度等因素影响。随着载体比表面积增大,Cu物种分散性越来越高,Cu物种尺寸逐渐减小。随着Cu物种尺寸减小,催化剂的加氢反应催化活性逐渐升高。与TO-NS和TO-NB相比,TO-NF的比表面积适中,其Cu物种尺寸(5.45 nm)属于中等尺寸,因此其DMO转化率介于TO-NS和TO-NB之间。通过进一步分析催化剂的产物选择性可知,Cu/TO-NF的产物大部分是MG,而Cu/TO-NS和Cu/TO-NB的产物中副产物MA和MM较多,其原因在于TO-NF几乎没有酸性位点,这有利于抑制

副反应的发生。Cu<sup>0</sup>物种可促进DMO加氢过程中H<sub>2</sub>分子的吸附和解离,Cu<sup>+</sup>物种可通过Lewis酸或亲电性的方式,高效激活DMO,并稳定甲氧基、酰基等<sup>[37]</sup>。Cu<sup>0</sup>物种占比较高,可抑制DMO中C=O基团(电子供体)的活化性能,有利于增大不饱和和加氢产物MG的形成倾向<sup>[38-39]</sup>。Cu/TO-NF具有最高的缺陷程度,因此Cu<sup>0</sup>物种占比最高,凭借其最高的Cu<sup>0</sup>物种占比、适宜的Cu物种尺寸及较弱的酸性,Cu/TO-NF的催化性能最好,其DMO转化率为87.73%,MG选择性为82.38%,MG产率为72.27%。



温度为230 °C、压力为2.5 MPa、WHSV为0.7 h<sup>-1</sup>和n(H<sub>2</sub>)/n(DMO) = 30。

图8 Cu/TO-Nx的催化性能

Fig. 8 Catalytic performances of Cu/TO-Nx

在上述条件下,对催化性能最好的Cu/TO-NF进行了稳定性评价,结果见图9。

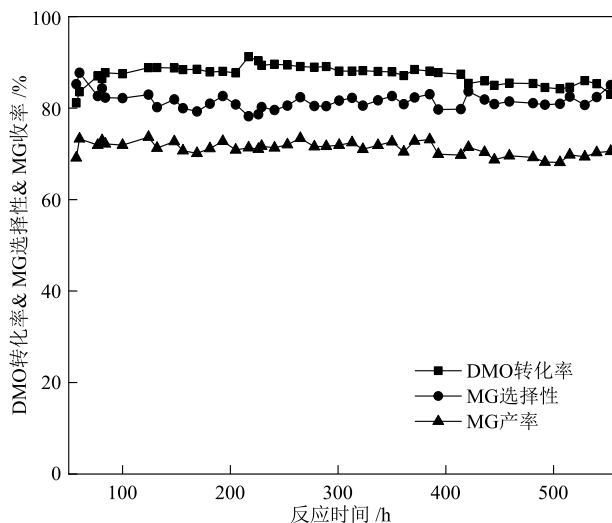


图9 Cu/TO-NF的稳定性测试结果

Fig. 9 Stability test result of Cu/TO-NF

由图9可知,在长达550 h的反应时间内,Cu/TO-NF的催化性能基本保持不变。这种优异的稳定性的主要归因于两方面作用:(1)Cu物种在Cu/TO-NF表面分散性较好,保证了活性位点的均匀分布及高效利用;(2)Cu/TO-NF中Cu物种与TO-NF之间的电子相互作用,在稳定催化剂结构的同时,也促进了催化过程中电子的转移。

### 3 结论

本文成功制备了具有纳米片、纳米球和纳米块3种不同形貌的TiO<sub>2</sub>载体。在此基础上,制备了一系列Cu负载量为10%的Cu基催化剂,并研究了载体和催化剂的结构,以及催化剂在DMO加氢制MG反应中的催化性能,得出如下结论。

(1)TO-NF的比表面积适中、缺陷程度最高且酸性位点最少。TO-NF负载Cu物种后所得催化剂Cu/TO-NF具有适中的Cu物种分散性及Cu物种尺寸(5.45 nm),以及最高的Cu<sup>0</sup>物种占比(74.80%)。

(2)在温度为230 °C、压力为2.5 MPa、WHSV为0.7 h<sup>-1</sup>和n(H<sub>2</sub>)/n(DMO) = 30的条件下,Cu/TO-NF的DMO转化率为87.73%,MG选择性为82.38%,MG产率为72.27%。在该反应条件下连续反应550 h,Cu/TO-NF的催化性能基本保持稳定。

### 参考文献

- 王保伟,田克胜,许根慧.乙醇酸甲酯的合成及应用[J].天然气化工—C1化学与化工,2005,30(4):64-68.  
WANG B W, TIAN K S, XU G H. Synthesis and application of methyl glycolate [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2005, 30(4): 64-68.
- 周佳.乙醇酸甲酯的生产工艺及其用途分析[J].山东工业技术,2014,(22):48.  
ZHOU J. Production process and application analysis of methyl glycolate [J]. Journal of Shandong Industrial Technology, 2014, (22): 48.
- WENG Y J, ZOU M, LIU X Y, et al. Conversion of glucose to methyl glycolate in subcritical methanol [J]. Chemical Communications, 2023, 59(29): 4340-4343.
- 段新平,赵威,叶林敏,等.可生物降解聚酯单体乙醇酸甲酯的催化合成研究进展[J].厦门大学学报(自然科学版),2020,59(5):664-678.  
DUAN X P, ZHAO W, YE L M, et al. Progresses in catalytic synthesis of methyl glycolate as biodegradable polyester monomer [J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2020, 59(5): 664-678.
- 周张峰,李兆基,潘鹏斌.煤制乙二醇技术进展[J].化工进展,2010,29(11):2003-2009.

- ZHOU Z F, LI Z J, PAN P B. Advances in coal to ethylene glycol technology [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010, 29(11): 2003-2009.
- [6] 张胜利, 焦洪桥, 杨靖华, 等. 碳中和背景下现代煤化工产业生态链布局和创新路径[J]. *中国煤炭*, 2022, 48(8): 7-13.
- ZHANG S L, JIAO H Q, YANG J H, et al. Ecological chain layout and innovative development path of modern coalchemical industry under the background of carbon neutrality [J]. *China Coal*, 2022, 48(8): 7-13.
- [7] YAN W Q, ZHANG J B, XIAO L, et al. Toward rational catalyst design for partial hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate: A descriptor-based microkinetic analysis [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(20): 5763-5773.
- [8] WANG X, QIN S Q, ZHANG H Q, et al. Effect of Ce addition to Ag/ZrO<sub>2</sub> catalyst on the hydrogenation of DMO to MG [J]. *ChemistrySelect*, 2023, 8(11): e202300192.
- [9] YAN W Q, ZHOU R J, JING L J, et al. Computer-aided bimetallic catalyst screening for ester selective hydrogenation [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(9): 2761-2765.
- [10] HUANG H J, WANG B, WANG Y, et al. Partial hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst modified by sodium silicate [J]. *Catalysis Today*, 2020, 358: 68-73.
- [11] ZHENG J W, ZHOU J F, LIN H Q, et al. CO mediated deactivation mechanism of SiO<sub>2</sub>-supported copper catalysts during dimethyl oxalate hydrogenation to ethylene glycol [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(24): 13758-13766.
- [12] ZHENG X L, LIN H Q, ZHENG J W, et al. Lanthanum oxide-modified Cu/SiO<sub>2</sub> as a high-performance catalyst for chemoselective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(12): 2738-2749.
- [13] ZHAO Y J, KONG L X, XU Y X, et al. Deactivation mechanism of Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts in the synthesis of ethylene glycol via methyl glycolate hydrogenation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(27): 12381-12388.
- [14] CUI Y Y, WANG B, WEN C, et al. Investigation of activated-carbon-supported copper catalysts with unique catalytic performance in the hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate [J]. *ChemCatChem*, 2015, 8(3): 527-531.
- [15] ABBAS M, CHEN Z, CHEN J G. Shape and size controlled synthesis of Cu nanoparticles wrapped on RGO nanosheet catalyst and their outstanding stability and catalytic performance in the hydrogenation reaction of dimethyl oxalate [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(39): 19133-19142.
- [16] NIU J C, AI P P, GUO Q W, et al. The effect of nitrogen doping on hydrogenation capability and stability of Cu-based catalyst in ester hydrogenation to methyl glycolate [J]. *Fuel*, 2023: 128866.
- [17] 药大卫. 草酸酯加氢铜基催化剂多尺度结构设计与其构效关系研究[D]. 天津: 天津大学, 2019.
- YAO D W. Multi-scale design and structure effect of Cu-based catalysts for dimethyl oxalate hydrogenation [D]. Tianjin: Tianjin University, 2019.
- [18] YEN H, SEO Y, KALIAGUINE S, et al. Role of metal-support interactions, particle size, and metal-metal synergy in CuNi nanocatalysts for H<sub>2</sub> generation [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(9): 5505-5511.
- [19] ZHANG C C, WANG L T, ETIM U J, et al. Oxygen vacancies in Cu/TiO<sub>2</sub> boost strong metal-support interaction and CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 413: 284-296.
- [20] 郝国栋, 孙轩, 李聪. 载体空心微珠Ag掺杂TiO<sub>2</sub>光催化剂性能及第一性原理分析[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2025, 45(2): 38-45.
- HAO G D, SUN X, LI C. Performance of carrier hollow microsphere silver doped titanium dioxide photocatalyst and first-principles analysis [J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University*, 2025, 45(2): 38-45.
- [21] 余志超, 汤振国, 张楠, 等. CdS量子点修饰TiO<sub>2</sub>纳米管及光解水产氢性能研究[J]. *石油化工高等学校学报*, 2022, 35(4): 38-45.
- YU Z C, TANG Z G, ZHANG N, et al. TiO<sub>2</sub> nanotubes modified by CdS quantum dots and performance of photocatalytic water splitting for hydrogen [J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2022, 35(4): 38-45.
- [22] ZHANG P F, TIAN Z L, KANG Y K, et al. Sub-10 nm corrugated TiO<sub>2</sub> nanowire arrays by monomicelle-directed assembly for efficient hole extraction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(45): 20964-20974.
- [23] GONG H Y, WANG L, ZHOU K C, et al. Improved photocatalytic performance of gradient reduced TiO<sub>2</sub> ceramics with aligned pore channels [J]. *Advanced Powder Materials*, 2022, 1(3): 100025.
- [24] LIU J L, LUO Z Y, MAO X C, et al. Recent advances in self-supported semiconductor heterojunction nanoarrays as efficient photoanodes for photoelectrochemical water splitting [J]. *Small*, 2022, 18(48): 2204553.
- [25] LAN K, LIU Y, ZHANG W, et al. Uniform ordered two-dimensional Mesoporous TiO<sub>2</sub> nanosheets from hydrothermal-induced solvent-confined monomicelle assembly [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(11): 4135-4143.
- [26] LIU Y, CHE R C, CHEN G, et al. Radially oriented

- mesoporous TiO<sub>2</sub> microspheres with single-crystal-like anatase walls for high-efficiency optoelectronic devices [J]. *Science Advances*, 2015, 1(4): e1500166.
- [27] 吴晗. 氧化钛负载Ru基催化剂上癸二酸加氢脱氧反应性能[D]. 天津: 河北工业大学, 2022.  
WU H. Hydrodeoxygenation of sebacic acid catalyzed by titania-supported ruthenium [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2022.
- [28] LI Z, MA Z, LI Y H, et al. Tuning the product selectivity of dimethyl oxalate hydrogenation over WO modified Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 97: 128-138.
- [29] THAKUR A K, KURTYKA K, MAJUMDER M, et al. Recent advances in boron and nitrogen doped carbon based materials and their various applications [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(11): 2101964.
- [30] CHEN H M, TAN J J, CUI J L, et al. Promoting effect of boron oxide on Ag/SiO<sub>2</sub> catalyst for the hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate [J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 433: 346-353.
- [31] SMITH M L, KUMAR N, SPIVEY J J. CO adsorption behavior of Cu/SiO<sub>2</sub>, Co/SiO<sub>2</sub>, and CuCo/SiO<sub>2</sub> catalysts studied by in situ DRIFTS [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(14): 7931-7939.
- [32] SU J J, ZHANG Z P, FU D L, et al. Higher alcohols synthesis from syngas over CoCu/SiO<sub>2</sub> catalysts: Dynamic structure and the role of Cu [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 336: 94-106.
- [33] BIN F, WEI X L, LI B, et al. Self-sustained combustion of carbon monoxide promoted by the Cu-Ce/ZSM-5 catalyst in CO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmosphere [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 162: 282-288.
- [34] HADJIIVANOV K I, KANTCHEVA M M, KLISSURSKI D G. IR study of CO adsorption on Cu-ZSM-5 and CuOSiO<sub>2</sub> catalysts  $\sigma$  and  $\pi$  components of the Cu—CO bond [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1996, 92(22): 4595-4600.
- [35] WU G J, GUAN N J, LI L D. Low temperature CO oxidation on Cu-Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by photodeposition [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2011, 1(4): 601-608.
- [36] DU Z N, LI Z, WANG S Y, et al. Stable ethanol synthesis via dimethyl oxalate hydrogenation over the bifunctional rhenium-copper nanostructures: Influence of support [J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 407: 241-252.
- [37] YE R P, LIN L, WANG L C, et al. Perspectives on the active sites and catalyst design for the hydrogenation of dimethyl oxalate [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(8): 4465-4490.
- [38] FANG X L, LI B, ZHENG J W, et al. Ruthenium complexes with N-functionalized secondary amino ligands: A new class of catalysts toward efficient hydrogenation of esters [J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(7): 2290-2294.
- [39] ZHENG H Y, XUE Y F, NIU Y L, et al. Synthesis of methyl glycolate via low-temperature hydrogenation of dimethyl oxalate over an efficient and stable Ru/activated carbon catalyst [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2022, 97(9): 2572-2580.

(上接第58页)

- [68] 刘军晓, 杨运信, 张丽斌. 合成醋酸烯丙酯催化剂的制备方法: 103878022B [P]. 2016-05-18.  
LIU J X, YANG Y X, ZHANG L B. Preparation method for synthesizing allyl acetate catalyst: 103878022B [P]. 2016-05-18.
- [69] 查晓钟, 杨运信, 张丽斌. 醋酸烯丙酯催化剂的制备方法: 104437625A [P]. 2015-03-25.  
ZHA X Z, YANG Y X, ZHANG L B. Preparation method of allyl acetate catalyst: 104437625A [P]. 2015-03-25.
- [70] 杨志超, 王雷雷, 曹传宗, 等. 一种乙酰氧化催化剂、其制备方法及其制备醋酸烯酯的方法: 114345369B [P]. 2023-05-30.  
YANG Z C, WANG L L, CAO C Z, et al. Acetyl oxidation catalyst, preparation method thereof and method for preparing alkenyl acetate: 114345369B [P]. 2023-05-30.
- [71] 许庆峰, 杨志超, 卜令军, 等. 一种醋酸烯丙酯催化剂及其制备方法和应用: 115445658B [P]. 2024-06-28.  
XU Q F, YANG Z C, BO L J, et al. A method for preparing and applying a type of vinyl acetate catalyst: 115445658B [P]. 2024-06-28.
- [72] 许庆峰, 贺常全, 杨太宝, 等. 一种核壳结构醋酸烯丙酯催化剂及其制备方法和应用: 116139903A [P]. 2023-05-23.  
XU Q F, HE C Q, YANG T B, et al. A core-shell structure vinyl acetate catalyst, its preparation method and application: 116139903A [P]. 2023-05-23.
- [73] 许庆峰, 尹力, 孔德彬, 等. 一种氧酰化催化剂及其制备方法和应用: 117943052A [P]. 2024-04-30.  
XU Q F, YIN L, KONG D B, et al. A type of oxoacid catalytic agent and its preparation method and application: 117943052A [P]. 2024-04-30.
- [74] 杨志超, 曹传宗, 许庆峰, 等. 一种催化剂及其制备方法和应用: 114054044A [P]. 2022-02-18.  
YANG Z C, CAO C Z, XU Q F, et al. A type of catalyst and its preparation method and application: 114054044A [P]. 2022-02-18.