

聚乙二醇和液体石蜡介质对完全液相法制 Cu-Zn-Al 催化剂结构及 CO 加氢催化性能的影响

吕晓东¹, 闫 杏¹, 王 民¹, 樊金串^{1, 3*}, 黄 伟^{2*}

(1. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024;

3. 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: 催化剂的形成和使用环境对催化剂的结构和性能会产生重要的影响. 我们采用完全液相法, 以 PEG-400 和液体石蜡分别作为热处理介质制备 Cu-Zn-Al 催化剂, 用 X 射线粉末衍射、H₂ 程序升温还原、N₂ 吸附、X 射线光电子能谱对其进行表征, 考察热处理介质对催化剂结构的影响; 以相应的热处理介质作为浆态床反应介质, 考察介质对 CO 加氢催化反应性能的影响. 结果表明, PEG-400 作为热处理介质有助于提高催化剂的比表面积、ZnO 的分散度和表面铜含量, 催化剂中存在难还原的 Cu⁺, 有利于形成 Cu⁺-Cu⁰ 之间的协同作用; 在反应过程中, PEG-400 作为反应介质可以抑制铜晶粒的长大, 有利于乙醇的生成及 C₅ 烃选择性的提高, 但催化剂的结构和表面组成会发生较大的变化.

关键词: 完全液相法; 铜锌铝催化剂; 聚乙二醇; 液体石蜡; 乙醇

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

乙醇不仅可以作为合成多种化工产品、聚合物的原料, 而且是一种很有应用潜力的传统能源替代品, 作为汽车的燃料或汽油添加剂, 它可以提高汽油的辛烷值和燃料的燃烧效率, 但却排放更少的温室气体和其它环境污染物^[1-3], 因此倍受人们关注. 目前, 乙醇生产主要有 3 种途径: 生物质直接发酵法、乙烯水合法和合成气直接合成法. 随着石油资源的日益枯竭和粮食供应的日趋紧张, 研究从合成气直接合成乙醇, 既节约粮食, 又可充分利用我国丰富的煤炭资源, 从而缓解我国粮食的工业消耗和石油资源紧缺的矛盾, 因而具有重要的战略意义^[4]. 我们^[5-7]采用自主创新的完全液相方法制备的 Cu-Zn-Al 催化剂, 用于浆态床 CO 加氢催化反应时显示出了较高的乙醇选择性, 但重现性差. 完全液相方法是针对浆态床催化剂的使用特性, 基于催化材料的形成及成长应该是在与环境的相互作用中完成的理念, 提出的一种新的催化剂制备方法. 浆态床反应通常以液体石蜡作为反应介质, 所以采用完全液相法制备催化剂时首先以液体石蜡作为热处

理介质进行了大量研究, 然而液体介质的性质对催化剂结构及催化性能有较大影响. 程等^[8]将纳米铁基催化剂分散在聚乙二醇 400 (PEG-400) 中进行费托合成 (FTS) 反应, 发现 PEG-400 能有效抑制纳米粒子的聚集长大, 提高催化剂 FTS 低温活性和稳定性. Gao 等^[9]研究了 PEG-400, PEG-600, 乙二醇等极性溶剂中工业铁基催化剂上 F-T 合成的产物分布特点, 发现将反应介质由传统的长链烃改变为极性溶剂, 在间歇反应釜中实现了产物选择性的有效控制, 极性介质有利于长链烃的生成. Chandrasekhar 等^[10]认为 PEG-400 是一种优良的溶剂介质, 能很好的促进官能团催化加氢反应的进行. PEG 是一种廉价易得的水溶性高分子聚合物, 具有化学和热稳定性、分散性等特点, 作为催化剂制备过程中的稳定剂及反应过程中的绿色反应介质, 已经广泛应用于材料制备、催化及合成反应中^[11-13]. Karami 等^[11]将 PEG-400 作为钯催化剂制备中的稳定剂, 极好的控制了钯颗粒的形貌及晶粒尺寸, 提高了催化剂的活性及产物的产率. 吉等^[12]以 PEG 作为造

收稿日期: 2015-01-23; 修回日期: 2015-03-02.

基金项目: 煤转化国家重点实验室开放课题基金资助项目 (J13-14-903); 国家自然科学基金重点项目 (21336006).

作者简介: 吕晓东 (1990-), 男, 硕士生, 催化新材料及多相催化.

* 通讯联系人, 13934149467, 0351-6018073, huangwei@tyut.edu.cn; 13613446460, fanjinchuan@163.com.

孔剂对水化硅酸钙进行改性,发现 PEG 的改性使得水化硅酸钙的粒径减小,结晶度降低,比表面积和孔容积增大. 樊等^[13]考察了 PEG 用量对 Cu-Zn-Al 催化剂性能的影响,发现 PEG 的加入可改善催化剂的结构性质和表面性质,进而提高催化剂活性. 基于上述 PEG 在催化材料制备及反应过程中的应用及取得的较好效果,我们采用 PEG-400 作为热处理及反应介质,并与液体石蜡介质进行比较,考察了两种介质对催化剂结构和催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 19.75 g 已磨细的异丙醇铝 (AR, 天津市光复精细化工研究所) 溶于 60 mL 乙醇中, 搅拌醇解 1 h 后, 加入预先加热至 85 °C 的含有 1 g PVP 的 90 mL 水溶液中, 在 85 °C 水解 1.5 h, 然后升温至 95 °C, 敞口蒸醇 10 min, 加入 1.4 mL 浓硝酸, 回流搅拌 1 h 得铝溶胶; 接着将含有 58.40 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 34.96 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 天津市科密欧化学试剂开发中心) 的乙醇溶液滴加到铝溶胶中, 回流搅拌 6 h, 室温放置老化 7 d, 形成具有三维网状结构的凝胶. 将凝胶分散到 300 mL 液体石蜡或 PEG-400 中搅拌均匀后, 在常压搅拌下采用逐渐升温方式由室温升温至 260 °C (液体石蜡) 或 230 °C (PEG-400), 保持恒温 7 h, 即得到浆状 Cu-Zn-Al 催化剂, 催化剂分别命名为 Cat-LP 和 Cat-PEG.

1.2 催化剂的表征

XRD 采用日本理学 (Rigaku) D/max-2500 型 X 射线衍射仪测定, Cu K_α 辐射源 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 管电流 100 mA, 管电压 40 kV, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 $4^\circ/\text{min}$, Cu 晶粒大小采用谢乐 (Scherer) 方程计算. H_2 -TPR 测试在 TP-5000 型装置 (天津先权仪器厂) 上进行, 催化剂用量 100 mg, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 以 5% H_2 -95% N_2 为还原气, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率从 50 °C 升温至 500 °C, 热导检测耗氢量. N_2 吸附测试在美国康塔公司生产的 Quanta chrome QDS-30 物理吸附仪上进行, 用 BET 方程和 BJH 公式计算催化剂比表面积, 孔容和平均孔径. XPS 测试采用 Thermo Fisher 公司生产的 ESCALAB 250 型 X 光电子能谱仪, 以单色化 Al K_α 为辐射源 ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$), 基础真空度

$7.0 \times 10^{-8} \text{ Pa}$. 样品测试时, 通过能为 30 eV, 步长 0.1 eV, 采用 $\text{Zn } 2\text{p}_{3/2}$ ($E_b = 1021.8 \text{ eV}$) 对样品进行荷电校正.

1.3 催化剂的活性评价

在 0.5 L 高压反应釜中进行. 以体积分数为 20% H_2 -80% N_2 的混合气体将催化剂在 250 °C 下常压还原 4 h, 降温后切换为合成气进行反应. 合成气 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2$, 入口气体流速 150 mL/min, 反应压力 4 MPa, 搅拌速率 750 r/min, 反应温度 250 °C, 气体产物在上海华爱 GC-9560 型气相色谱仪上在线分析, 液体产物由针型阀减压后进入常压气液分离器定时收集离线进行液相组成分析, 采用外标法定量分析各组分的含量, 经过碳平衡后计算 CO 转化率和各产物选择性.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的催化性能

图 1 和表 1 分别为催化剂上 CO 加氢反应性能随反应时间的变化曲线及产物中醇和烃的分布. 由图中可以看出, 两个催化剂的 CO 转化率和对各产物的选择性显著不同. Cat-PEG 催化剂上的 CO 转化率明显高于 Cat-LP 催化剂, 但转化率均较低. Cat-LP 催化剂对总醇和 DME 的选择性明显高于 Cat-PEG, 对 CO_2 和烃类物质的选择性明显较低; 而 Cat-PEG 催化剂对乙醇具有较高的选择性, Cat-LP 催化剂上几乎没有乙醇生成. 随着反应的进行, 两个催化剂对总醇的选择性在开始阶段快速升高, 3 d 之后基本平稳, 对 CO_2 的选择性开始快速降低随后缓慢减小, 反应过程中, 醇和 CO_2 生成呈负相关; Cat-PEG 催化剂对乙醇的选择性开始快速增加随后缓慢降低, 第 3 天达到最大值 25.8%. 总体来看, 相对于液体石蜡, 在 PEG-400 中制备 Cu-Zn-Al 催化剂并在其中反应, 有利于提高催化剂的活性和乙醇的选择性, 但同时也提高了烃及 CO_2 的选择性. 从表 1 可以看出, 两个催化剂上 CO 加氢催化反应产物中的醇及烃的分布截然不同. Cat-LP 催化剂为典型的甲醇合成催化剂, 甲醇在总醇中约占 99.3%, 乙醇和 C_3+ OH 不到 1%; 烃类产物中, 随着反应的进行, C_5 烃的含量逐渐降低, 而 C_1 - C_4 烃的含量逐渐增加, 反应平稳后, 甲烷为主要烃类产物. 在 Cat-PEG 催化剂上, 随反应的进行, 在醇产物中, 乙醇所占的比例逐渐减少, 而甲醇逐渐增加, 反应平稳后, 乙醇和甲醇各占约 43%, C_3+ OH

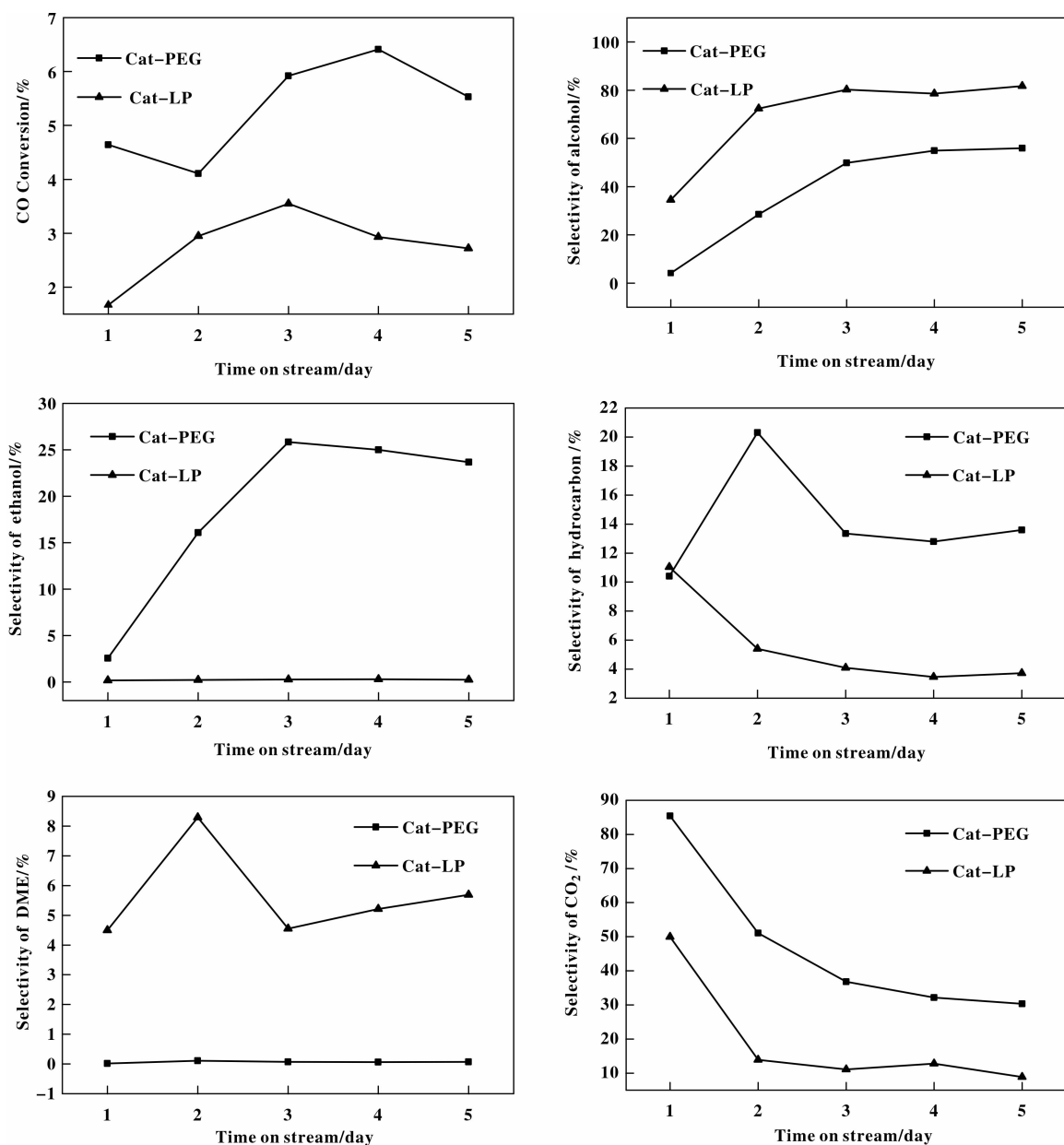


图 1 不同催化剂上 CO 加氢反应性能随反应时间的变化

Fig. 1 Catalytic performance of different catalysts for CO hydrogenation with the change of the reaction time
(Reaction conditions: $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2$, $p = 4.0 \text{ MPa}$, $T = 250^\circ\text{C}$)

约有 13%，乙醇和 C_{3+}OH 的选择性显著高于 Cat-LP 催化剂；在烃类产物中， C_5 烃为主产物，约占 63%，甲烷含量很少，仅占 1.5% 左右。因此可认为，PEG-400 作为热处理及反应介质，催化剂有助于碳链增长，从而提高了乙醇的选择性，利于 C_5 烃的生成，这与文献^[8]的结果一致。总之，Cat-LP 催化剂上的主要产物为甲醇，烃与 CO_2 之间有一定的匹配度，即烃的生成与 CO_2 的生成提供了 H_2O 。Cat-PEG 催化剂上主要生成了混合醇和 C_{2+} 烃；

C_{2+}OH 的选择性高于甲醇， C_{2+}OH 中以乙醇为主， C_{2+} 烃中 C_5 烃为主，醇和烃的生成与 CO_2 之间不匹配，即该催化剂体系不利于水煤气变换反应的进行。显然，在极性截然不同的两种介质中制备并反应的同一组成的 Cu-Zn-Al 催化剂，其反应机理是完全不同的。Zhang 等^[14]认为，铜基催化剂上甲醇、甲烷的生成与乙醇中间体 CH_2CO 的生成处于竞争关系，因此甲醇乙醇的生成属于两种不同生成路线。甲醇生成路线为 $\text{CO} \rightarrow \text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ ，

表 1 不同反应时间下产物中醇和烃的分布
Table 1 The total alcohol and hydrocarbon distribution under different reaction time

Catalyst	t/d	Alcohol distribution/%			Hydrocarbons distribution/%		
		MeOH	EtOH	C ₃₊ OH	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅
Cat-LP	1	99.4	0.5	0.1	14.8	14.6	70.6
	2	99.2	0.3	0.5	28.7	24.8	46.5
	3	99.4	0.3	0.3	28.8	26.1	45.1
	4	99.4	0.4	0.3	40.5	27.5	32.1
	5	99.5	0.3	0.2	44.0	28.2	27.9
Cat-PEG	1	35.4	62.2	2.4	2.1	28.1	69.8
	2	35.6	56.4	8.0	1.5	32.0	66.6
	3	36.1	51.9	12.1	1.5	35.3	63.2
	4	40.6	45.5	13.9	1.5	35.0	63.5
	5	43.9	42.3	13.8	1.6	35.3	63.1

乙醇可能的生成路线为 $\text{CO} \rightarrow \text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 生成乙醇需要两个重要中间体, 即 CH_2OH 与 CH_2 , 其中 CH_2OH 的生成与合成甲醇中间体 CH_3O 的生成相互竞争, CH_2 的生成与 CH_2OH 加氢生成 CH_3 竞争, 即 CO 插入 CH_2 生成 CH_2CO 与 CH_3 加氢生成 CH_4 相互竞争, 因此反应过程中促进 CH_2 的生成, 抑制 CH_3 及 CH_3OH 的生成有利于乙醇选择性的提高. 结合产物分布数据可以认为, Cat-LP 催化剂上反应沿甲醇合成路线进行, 不具有碳链增长能力. Cat-PEG 催化剂上主要沿乙醇合成路线进行, 即 Cat-PEG 催化剂有利于 CH_2OH 中 C-O 键断裂形成 CH_2 , 及 CO 插入形成 CH_2CO , 有助于碳链的增长, 提高 C_{2+}OH 及 C_{2+}H 的选择性.

2.2 XRD 表征

图 2 为催化剂反应前后的 XRD 谱图, 可以看出, 两个催化剂的物相在反应前差别较大, 但反应后基本相同, 均主要为 Cu 和 ZnO; 反应前后均未发现任何形式的 Al 氧化物的衍射峰, 说明 Al 组分以无定形或高度分散的形式存在^[15]. 反应前 Cat-LP 催化剂物相主要为 Cu 和 ZnO, 没有发现 CuO 和(或) Cu_2O 的衍射峰, 表明在催化剂制备过程中铜氧化物已被还原成金属 Cu, 这是由于完全液相制备方法所致^[5-7]. 反应前 Cat-PEG 催化剂物相主要为 Cu 和未确定的物质, 没有发现 ZnO 特征衍射峰, 说明 ZnO 以高度分散的形式存在; 反应后出现了 ZnO 的衍射峰, 说明随着反应的进行, 催化剂中各组分间的相互作用在发生变化, 降低了 ZnO 的分散度.

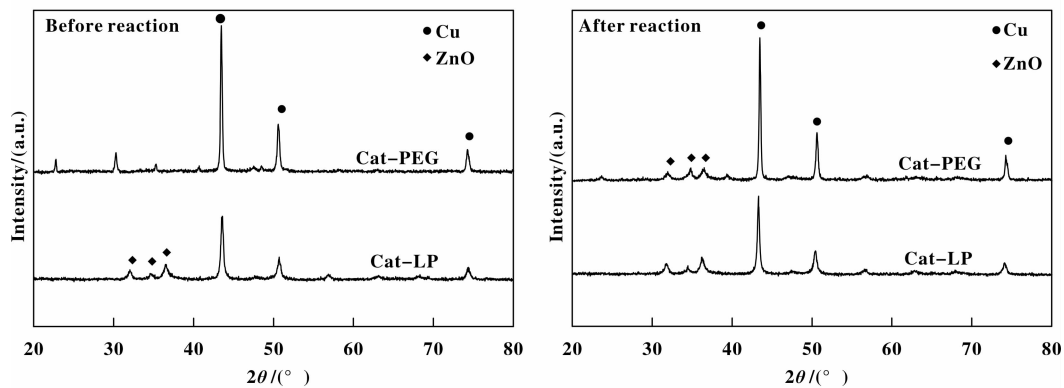


图 2 反应前后催化剂的 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of catalysts before and after reaction

表 2 为用谢乐公式计算的催化剂中 Cu 的晶粒尺寸. 可以看出, Cat-LP 催化剂中 Cu 的晶粒尺寸明显小于 Cat-PEG 催化剂; 反应后 Cu 晶粒均增大, 但 Cat-LP 催化剂中 Cu 晶粒增幅较大, 约为 16%, 而 Cat-PEG 催化剂增幅约为 6%. 以 PEG-400 作为热处理介质制备的催化剂中 Cu 晶粒较大, 这是因为在受热情况下 PEG-400 的还原能力明显大于液体石蜡所致; 而在反应过程中 Cu 晶粒尺寸变化较小, 说明 PEG-400 作为反应介质可以抑制 Cu 晶粒的长大, 与文献报道一致^[8].

表 2 催化剂中 Cu 晶粒尺寸		
Table 2 The crystallite size of Cu in catalysts (nm)		
Catalyst	Before reaction	After reaction
Cat-LP	22.0	25.5
Cat-PEG	33.8	36.0

2.3 H₂-TPR 表征

图 3 为反应前催化剂的 H₂-TPR 谱图. 由图可知, Cat-LP 催化剂只有一个还原峰, 还原峰顶温度为 255 ℃, 对应于 Cu₂O→Cu⁰ 的还原; 而 Cat-PEG 催化剂有 3 个还原峰, 还原峰顶温度分别为 222、

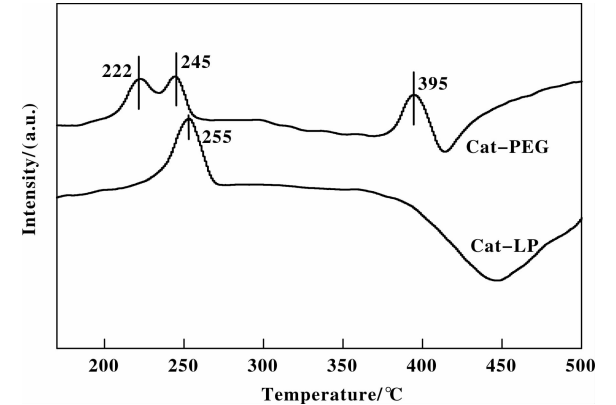


图 3 反应前催化剂的 H₂-TPR 谱图
Fig. 3 H₂-TPR profiles of catalysts before reaction

245 和 395 ℃, 说明该催化剂中氧化态的铜物种所处环境较为复杂, 通常认为 395 ℃还原峰应为与载体结合能力较强的 Cu₂O 的还原^[6], 表明该催化剂中含有难还原的 Cu₂O, 即在催化剂中容易形成 Cu⁺和 Cu⁰ 共存的状态. 但两个催化剂 XRD 谱图中均未观察到 Cu₂O 的衍射峰, 说明催化剂中 Cu₂O 的含量低于其以结晶态存在的量, 不足以表现出衍射峰, 或者以高度分散的形式存在. Zuo 等^[16]认为合成乙醇需要 Cu⁺和 Cu⁰ 两种活性中心共同作用, Cu⁰ 易于发生 CO 解离吸附, Cu⁺发生非解离吸附, 这两种活性中心的协同作用可使得碳链增长. 结合活性评价数据认为, Cat-PEG 催化剂中形成了 Cu⁺和 Cu⁰ 的协同作用, 它们共同促进醇碳链的增长, 提高了乙醇的选择性, 与文献结果一致^[6-7, 16-17]. Cu-Zn-Al 催化剂上 CO 加氢合成乙醇需要 Cu⁺和 Cu⁰ 同时存在, 但合成乙醇所需 Cu⁺/Cu⁰ 的比例目前还没有文献报道.

2.4 BET 表征

表 3 为催化剂反应前后的结构性质, 可以看出 Cat-PEG 催化剂比表面积、孔容明显高于 Cat-LP 催化剂, 但平均孔径则相对较小. 反应后, Cat-PEG 催化剂比表面积、孔容和平均孔径均增大, 这可能是由于该催化剂在制备时的热处理温度较低 (230 ℃), 还没有形成稳定的结构, 在还原和反应过程中 (250 ℃), 具有极性的 PEG 介质和催化剂组分间继续作用; 温度升高, PEG 介质的粘度减小, 更有利于 PEG 分子和催化剂间的充分作用, 致使催化剂经历一系列复杂的微结构变化. 而 Cat-LP 催化剂的比表面积, 孔容和平均孔径略有减小. 冉等^[18]认为较大的孔体积有利于反应物分子在活性中心表面上的扩散, 有助于促进长链醇 (C₂₊ OH) 在大孔内生成. Cat-PEG 催化剂具有较高的 C₂₊ OH 和 C₂₊H 选择性, 可能与其具有较大的孔容和孔径有关.

表 3 催化剂反应前后的结构性质						
Table 3 Textural properties of different catalyst before and after reaction						
Catalyst	Specific surface area /(m ² · g ⁻¹)		Pore volume/(cm ³ · g ⁻¹)		Average pore diameter /nm	
	Before reaction	After reaction	Before reaction	After reaction	Before reaction	After reaction
Cat-LP	16.8	16.1	0.070	0.061	16.7	15.1
Cat-PEG	60.3	74.2	0.147	0.324	9.8	17.5

图4为反应前后催化剂的吸脱附曲线和孔径分布曲线,由图可知,两个催化剂的吸脱附等温线均为IV类,滞后环为B型,说明催化剂中存在平行板结构的狭缝孔,与热处理介质无关. Cat-LP 催化剂反应前后的孔径分布几乎未变,最可几孔径为3.8 nm; Cat-PEG 催化剂反应前存在双孔结构,最

可几孔径分别为3.8 nm 和 5.6 nm,反应后孔径变大,分布不均匀,大孔应为催化剂颗粒之间堆积形成的孔,而非催化剂颗粒内部的孔. 由此表明,在反应过程中, Cat-LP 催化剂的孔结构相对稳定,而 Cat-PEG 催化剂的结构变化较大,这与催化剂制备时的热处理温度和反应介质有关.

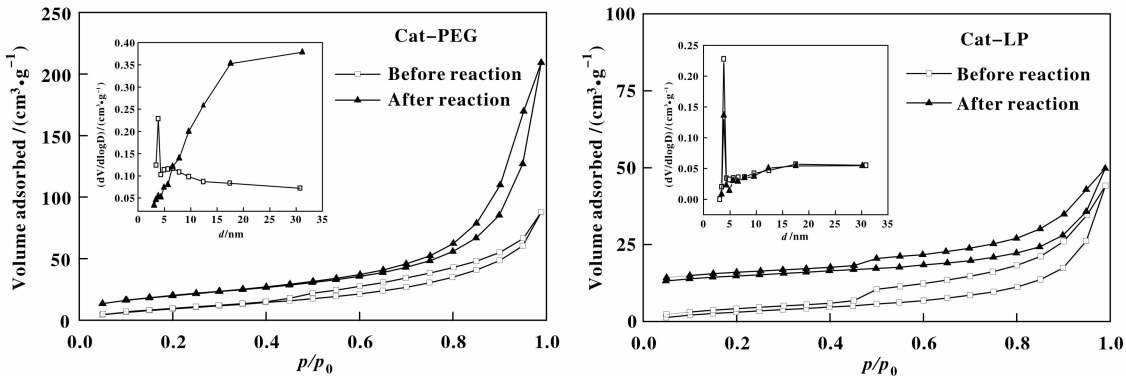


图4 反应前后催化剂的吸脱附曲线及孔径分布曲线

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of different catalysts before and after reaction

2.5 XPS 表征

图5和图6为反应前后催化剂的 Cu 2p 的 XPS 和

CuL₃VV 的 XAES 谱. 反应前, 两个催化剂的 Cu 2p_{3/2} 结合能相同,反应后, Cat-PEG 催化剂的 Cu 2p_{3/2} 峰向

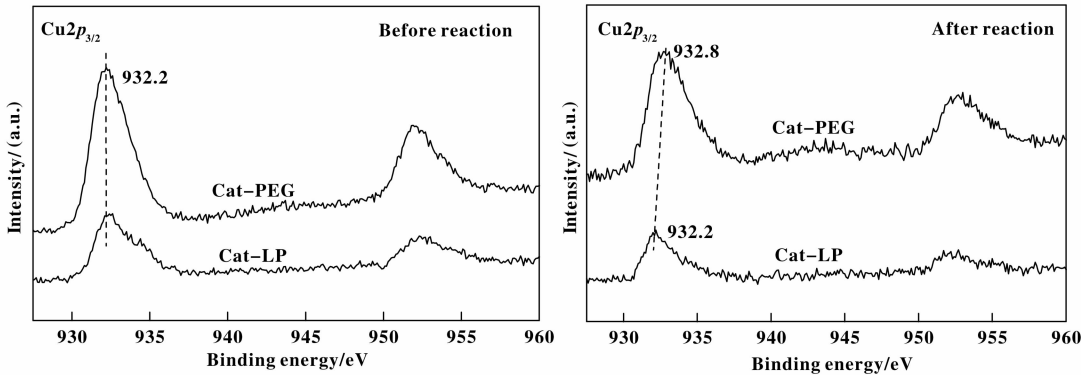


图5 反应前后催化剂的 Cu 2p 的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of Cu2p of different catalysts before and after reaction

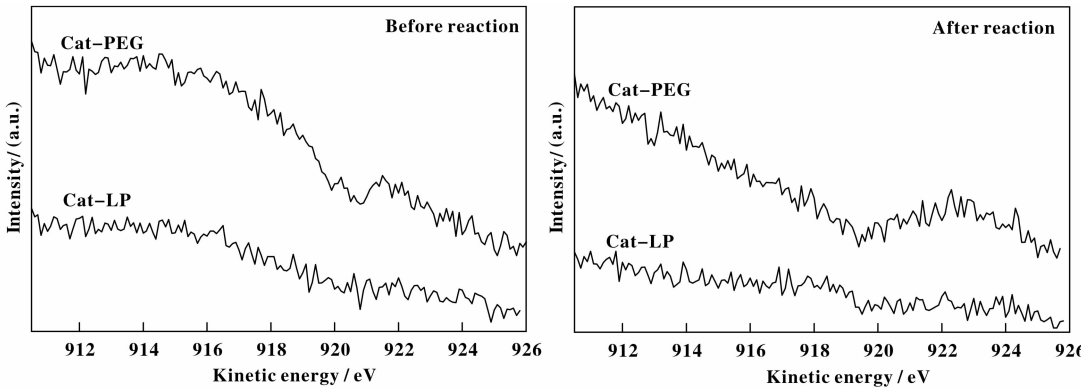


图6 反应前后催化剂的 CuL₃VV 的 XAES 谱图

Fig. 6 XAES spectra of CuL₃VV of different catalysts before and after reaction

高结合能位移约 0.6 eV, 表明该催化剂中铜物种所处环境发生了较大的变化. 从 Cu2p 的 XPS 谱图上没有发现标志 Cu²⁺ 存在的伴峰 ($E_b = 940 \sim 945$ eV)^[19], 表明催化剂表面的铜物种主要以低价态的 Cu⁰ 和(或)Cu⁺存在. 由 XAES 谱图可知, 反应前催化剂的 CuL₃VV 动能约为 916.4 eV, 说明催化剂表面主要以 Cu⁺形式存在^[20]; 由于催化剂表面铜含量较低, CuL₃VV 峰均较弱; 但总体来看, Cat-PEG 催化剂表面具有更多的 Cu⁺, 更有利于 Cu⁺和 Cu⁰之间形成协同作用, 与 H₂-TPR 结果一致, 这也是该

催化剂具有较高乙醇合成能力的原因之一.

图 7 为反应前后催化剂的 ZnL₃M₄₅M₄₅ 的 XAES 谱, 可以看出, 反应前两催化剂的动能值分别为 986.7 和 987.3 eV 左右, 而反应后均约为 987.1 eV, 说明反应前催化剂表面 Zn 物种的存在形态略有不同, 但反应后都以 ZnO 形式存在, 与 XRD 分析结果完全一致. Cat-PEG 催化剂的动能值在反应后向高动能端位移了 0.4 eV, 表明该催化剂在反应过程中 Zn 物种的存在环境和能量状态发生了改变^[21].

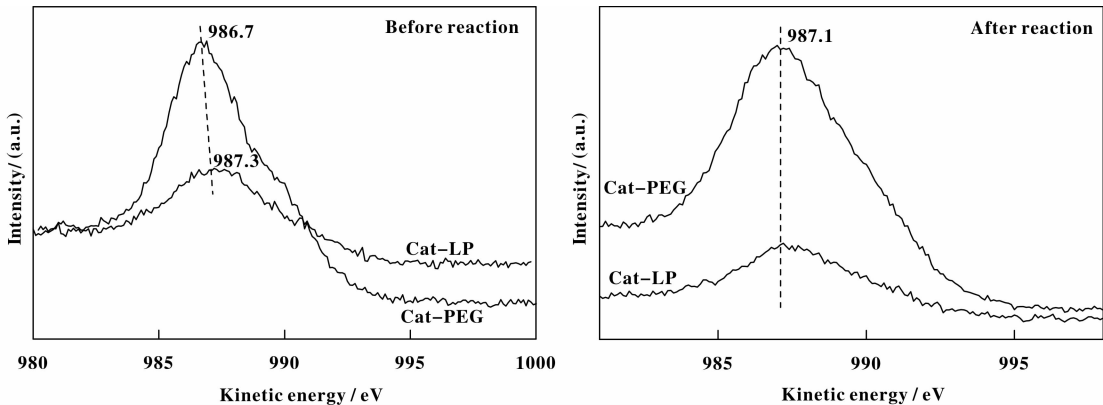


图 7 反应前后催化剂的 Zn L₃M₄₅M₄₅ 的 XAES 谱图

Fig. 7 XAES spectra of Zn L₃M₄₅M₄₅ of different catalyst before and after reaction

表 4 为催化剂样品的表面元素组成数据, 可以看出, 两个催化剂的表面元素组成截然不同. Cat-LP 催化剂的表面碳含量较高, 导致 Cu, Zn, Al 在催化剂表面的相对量较低. 从 Cu, Zn, Al 元素的摩尔比来看, 表面元素组成与催化剂制备时的投料比 (Cu/Zn/Al=2/1/0.8) 显著偏离, Zn, Al 在催化剂表面富集, Al 的富集程度更大些, 而 Cu 在催化剂表面的含量远低于理论值. 两个催化剂表面元素的摩尔比在反应前较为接近, 但反应后差别较大, 表明热处

理介质对催化剂表面元素摩尔比影响不大, 但在催化剂使用过程中反应介质对催化剂的表面组成有较大影响. 反应后, Cat-PEG 催化剂表面的 Cu/Zn 比降低, 而 (Cu+Zn)/Al 比明显增大, 表明 Zn 物种在反应过程中与反应介质发生了强相互作用, 导致其向表面迁移, 这与 Zn 物种的存在环境和能量状态逐步进行调整相对应; Cat-LP 催化剂表面的 Cu/Zn 比和 (Cu+Zn)/Al 比均减小, 但变化幅度低于 Cat-PEG 催化剂, 与其结构相对稳定相一致.

表 4 反应前后催化剂的表面元素组成

Table 4 The surface atom of different catalysts before and after reaction

Catalyst	Before reaction							After reaction						
	Cu	Zn	Al	C	O	Cu/Zn	(Cu+Zn)/Al	Cu	Zn	Al	C	O	Cu/Zn	(Cu+Zn)/Al
Cat-LP	0.94	1.72	8.57	76.83	11.94	0.55	0.31	0.54	1.65	7.53	78.3	11.98	0.33	0.29
Cat-PEG	1.82	3.65	17.23	46.82	30.48	0.50	0.32	1.31	5.93	15.89	38.09	38.78	0.22	0.45

3 结论

采用完全液相法制备 Cu-Zn-Al 催化剂, 以 PEG-400 和液体石蜡分别作为热处理及反应介质, 其催化剂的结构和性能有显著不同. PEG-400 作为热处理介质有助于提高催化剂的比表面积, 降低催化剂表面碳含量, 提高表面铜含量, 且催化剂中存在难还原的 Cu^+ , 有利于形成 $\text{Cu}^+ \cdot \text{Cu}^0$ 之间的协同作用. 在 CO 加氢催化反应中, 以 PEG-400 和液体石蜡分别作为反应介质, 其产物分布截然不同. 在 PEG-400 介质中反应, 更有利于生成乙醇和 C_5 烃, 而在液体石蜡中反应, 主要产物是甲醇. Cu-Zn-Al 催化剂上 CO 加氢合成乙醇需要 Cu^+ 和 Cu^0 的协同作用, 催化剂具有较大的孔容和孔径有利于乙醇的生成.

参考文献:

- [1] a. Heracleous E, Liakakou E T, Lappas A A, *et al.* Investigation of K-promoted Cu-Zn-Al, Cu-X-Al and Cu-Zn-X ($X = \text{Cr}, \text{Mn}$) catalysts for carbon monoxide hydrogenation to higher alcohols[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2013, **455**: 145-154.
b. Wang LL, Wang Y, Liao W P, *et al.* Ethanol electrocatalytic oxidation performance of carbon black-supported Fe-Sn bimetallic catalysts[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 35-44.
c. Wang P, Hui H L, Ke L, *et al.* Influence of promoters on Rh-Nd-V/SiO₂ catalysts for CO hydrogenation to C₂-oxygenates[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 148-156.
- [2] Herman R G. Advances in catalytic synthesis and utilization of higher alcohols [J]. *Catal Today*, 2000, **55**: 233-245.
- [3] Zhu Y M, Li S. Zn promoted Cu-Al catalyst for hydrogenation of ethyl acetate to alcohol [J]. *J Indus Engin Chem*, 2014, **20**: 2341-2347.
- [4] Chen Wei-miao (陈维苗), Ding Yun-jie (丁云杰), Song Xian-gen (宋宪根), *et al.* Performance of promoted Rh-Fe/Al₂O₃ catalysts for CO hydrogenation to ethanol (助剂促进的 Rh-Fe/Al₂O₃ 催化剂上 CO 加氢制乙醇反应性能) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2012, **33**(6): 1007-1013.
- [5] Huang W, Yu L M, Li W H, *et al.* Synthesis of methanol and ethanol over CuZnAl slurry catalyst prepared by complete liquid-phase technology [J]. *Fron Chem Engin Chin*, 2010, **4**(4): 472-475.
- [6] Zuo Z J, Wang L, Liu Y J, *et al.* The effect of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst structure on the ethanol synthesis from syngas [J]. *Catal Commun*, 2013, **34**: 69-72.
- [7] Yu S R, Chen Y E, Gao S S, *et al.* Ethanol synthesis from synthesis gas over complexing agent modified Cu/ZnO/Al₂O₃ prepared by complete liquid-phase technology [J]. *Ener Sour*, 2013, **10**(35): 955-961.
- [8] Cheng Xiao-fan (程晓凡), Wu Bao-shan (吴宝山), Xiang Hong-wei (相宏伟), *et al.* Polyethylene glycol-phase fischer-tropsch synthesis over an iron-based nanocatalyst (聚乙二醇介质中纳米铁基催化剂上的费托合成) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2010, **31**(5): 579-585.
- [9] Gao J H, Wu B S, Zhou L P, *et al.* Product distribution of fischer-tropsch synthesis in polar liquids [J]. *Chin J Catal*, 2011, **32**: 1790-1802.
- [10] Chandrasekhar S, Prakash S J, Rao C L. Poly(ethylene glycol) (400) as superior solvent medium against ionic liquids for catalytic hydrogenations with PtO₂ [J]. *J Org Chem*, 2006, **71**: 2196-2199.
- [11] a. Karami K, Moghadam Z K. Polyethylene glycol-supported recyclable NC palladacycle catalyst for heck cross-coupling reactions [J]. *Catal Commun*, 2014, **43**: 25-28.
b. Liu P F, Luo X R, He K, *et al.* Effect of surfactants on the structure and catalytic performance of Fe-Mn/ZSM-5/CC monolithic honeycomb catalyst [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 227-233.
- [12] Ji Fang-ying (吉芳英), Guan Wei (关伟), Pei Lin (裴琳), *et al.* Effect of microstructure and solubility of calcium silicate hydrate modified by polyethyleneglycol (聚乙二醇改性对水化硅酸钙的微观结构及溶解性能的影响) [J]. *J Fun Mater* (功能材料), 2014, **45**(1): 89-94.
- [13] Fan Jin-chuan (樊金串), Huang Wei (黄伟), Wu Shi-jian (吴世建). Preparation of Cu-Zn-Al Bifunctional catalyst by sol-gel method with the assistance of PEG and its catalytic performance (聚乙二醇辅助溶胶-凝胶法制备 Cu-Zn-Al 双功能催化剂的结构和催化性能) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2011, **32**(1): 139-143.
- [14] Zhang R G, Sun X C, Wang B J. Insight into the preference mechanism of CH_x ($x = 1-3$) and C-C chain formation involved in C₂ oxygenate formation from syngas on the Cu(110) surface [J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**: 6594-6606.
- [15] Chu Z, Chen H B, Yu Y, *et al.* Surfactant-assisted

- preparation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from syngas [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2013, **366**: 48–53.
- [16] Zuo Z J, Wang L, Yu L M, *et al.* Experimental and theoretical studies of ethanol synthesis from syngas over CuZnAl catalysts without other promoters [J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**: 12890–12898.
- [17] Gupta M, Smith M L, Spivey J J. Heterogeneous catalytic conversion of dry syngas to ethanol and higher alcohols on Cu-based catalysts [J]. *ACS Catal*, 2011, **1**: 641–656.
- [18] Ran Hong-feng(冉宏峰), Fang Ke-gong(房克功), Lin Ming-gui(林明桂), *et al.* Effect of Cu/Fe ratios on catalytic performances of co-precipitated Cu-Fe based catalysts for higher alcohols synthesis (Cu/Fe 组成对 CuFe 基低碳醇催化剂的反应性能的影响) [J]. *Nat Gas Chem Ind* (天然气化工), 2010, **35**(4): 1–5.
- [19] Kong Xiu-qin(孔秀琴), Tang Xing-jiang(唐兴江), Xu Shan(许珊), *et al.* Preparation of Cu-ZnO/Al₂O₃ by sol-gel auto-combustion method and its catalytic property for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation(溶胶-凝胶自燃烧法制备的 CuO-ZnO/Al₂O₃ 及催化二氧化碳加氢制甲醇的性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 159–165.
- [20] He Z, Lin H Q, 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]. *J Catal*, 2011, **277**: 54–63.
- [21] Sun K P, Lu W W, Qiu F Y, *et al.* Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: surface properties and catalytic performance [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2003, **252**: 243–249.

Effect of PEG and Liquid Paraffin as Medium on the Structure and CO Hydrogenation Performance of Cu-Zn-Al Catalyst Prepared by Complete Liquid Phase Technology

LV Xiao-dong¹, YAN Xing¹, WANG Min¹, FAN Jin-chuan^{1, 3*}, HUANG Wei^{2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

3. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: The formation and use environment will have a major impact on the structure and properties of catalysts. The Cu-Zn-Al catalyst prepared by complete liquid-method technology with PEG-400 and liquid paraffin as heat treatment medium, and characterized by X-ray diffraction, H₂ temperature-programmed reduction, N₂ adsorption and X-ray photoelectron spectroscopy, the effect of heat treatment medium on the catalyst structure was evaluated. The effect of reaction medium on the CO hydrogenation performance of catalyst was investigated with the corresponding heat treatment medium as slurry bed reaction medium. The results showed that PEG-400 as heat medium was helpful to improve the specific surface area of catalysts, the dispersion of ZnO and the surface copper content, the existence of anti-reducibility Cu⁺ in the catalyst was conducive to form the synergy between Cu⁺ and Cu⁰, PEG-400 as reaction medium could inhibit the grain size of copper growth in the reaction, improved the selectivity of ethanol and C₅ hydrocarbon, but structure and surface composition of catalyst had great changes.

Key words: complete liquid phase technology; Cu-Zn-Al catalyst; PEG; liquid paraffin; ethanol