

聚乙二醇介质对浆态床合成气制乙醇催化性能的影响

田慧辉, 李磊磊, 董伟兵, 刘超波, 高志华*, 黄 伟

(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)

摘要: 采用不同分子量的聚乙二醇(400、600、800 和 1 000)作为浆态床反应介质, 工业甲醇合成催化剂 C302 作为催化剂进行一氧化碳加氢反应, 运用 XRD、H₂-TPR、NH₃-TPD-MS、BET、XPS 等方法对催化剂进行表征, 考察催化剂 C302 在不同浆态床反应介质中进行一氧化碳加氢反应后其结构及性能的变化。结果表明浆态床反应介质对催化剂性能的发挥具有显著的影响, 以聚乙二醇作为浆态床反应介质, C302 用于一氧化碳加氢反应时产物中均出现了乙醇, 同时催化剂表现出良好的稳定性。其中以聚乙二醇 600 作为浆态床反应介质时, 反应后催化剂 C302 中 Cu 晶粒尺寸降低, 存在两种形态的 Cu₂O 且两者数量匹配, 同时其弱酸中心增多, 表面 Zn 富集, 这些为催化剂高选择性合成乙醇提供了适宜结构, 活性评价显示乙醇选择性达到 25.21%。

关键词: 聚乙二醇; 乙醇; 分子量; 浆态床; 合成气

中图分类号: O643

文献标志码: A

乙醇(C₂H₅OH)被广泛地应用于化学品、燃料和聚合物等产品的原料合成, 也被用作商业添加剂和其他应用^[1-6]。同时, 乙醇作为一种优质的液体燃料, 不仅硫分低而且灰分也较低, 特别是对人体的危害较小, 被认为是替代和节约汽油的最佳燃料之一^[7]。合成气(CO+H₂)催化转化乙醇路线是一种有前途的合成工业, 可以创造更多的经济价值^[8-10]。因此, 开发一种高选择性催化剂用于合成气制取乙醇已成为关注的焦点。

目前, 合成乙醇和高级醇的催化体系中, 常用的催化剂主要分为4类: ①铈基催化剂; ②改性的合成甲醇催化剂主要为Cu基催化剂; ③改性的F-T合成催化剂; ④钼基催化剂^[11]。我们针对浆态床使用特性提出了完全液相法, 并利用此法制备了Cu基浆状催化剂用于CO加氢, 结果发现产物中有乙醇生成^[11-13], 但其生成机理尚不明确。

前期工作中完全液相法都是采用液体石蜡作为浆态床反应介质。随着绿色化学的提出, 反应介质的选择也受到进一步的重视。聚乙二醇(PEG)是一种水溶性高分子聚合物, 具有稳定性高、不挥发不可燃、廉价易得、安全无毒等特点。它作为催化剂

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^[14-16]。程晓凡等^[17]将纳米铁基催化剂分散在PEG400中进行费托合成反应, 活性评价显示, Fe纳米催化剂表现出较高的CO转化率, 并且发现PEG400能有效抑制纳米粒子的聚集长大, 提高催化剂费托合成反应的低温活性和稳定性。高志华等^[18]考察PEG600的添加使催化剂在热处理过程中形成稳定的Cu₂O, 且不易被还原, 其晶粒度小, 进而使CO转化率大幅度提高。Gao等^[19]对比了(聚乙二醇400和600, 1,4-丁二醇, 乙二醇)等极性溶剂作为反应介质时费托合成反应的特性, 发现极性介质有利于长链烃的生成, 表明反应环境在非均相催化反应过程中对控制产物选择性有重要的作用。Ma等^[20]研究发现以PEG800, PEG1000和PEG2000为溶剂时, 钯纳米催化剂在烯烃加氢反应中表现出高活性和选择性以及良好的稳定性。Harraz^[21]等考察了不同分子量聚乙二醇(400, 800, 1 000, 2 000, 4 000 和 6 000)对钯纳米催化剂结构的影响, 提出在较低分子量的聚乙二醇中可以更有效的协调Pd²⁺, 即可能抑制还原所需电子的转移,

收稿日期: 2016-01-23; **修回日期:** 2016-03-20。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21336006)和山西省自然科学基金项目(2012011046-1)资助(Project was supported by the Key Program of National Natural Science Foundation of China (21336006) and Natural Science Foundation of Shanxi (2012011046-1))。

作者简介: 田慧辉(1992-), 女, 硕士生, 催化新材料及多相催化(Tian Hui-hui (1992-), Female, Master. Research field: New catalytic materials and heterogeneous catalysis)。

* 通讯联系人, 高志华 Tel/Fax: 0351-6018466, E-mail: gaozhihua@tyut.edu.cn。

而较大的聚乙二醇链长度有利于 Pd^{2+} 的还原。

为了拓展完全液相法的使用领域,我们采用聚乙二醇作为浆态床一氧化碳加氢反应的反应介质,选择具有代表性的工业甲醇合成催化剂 C302 置于 PEG400、PEG600、PEG800 和 PEG1000 反应介质中进行反应,以期考察液体介质性质对催化性能的影响,同时探究合成乙醇的最佳聚乙二醇反应介质。

1 实验部分

1.1 实验原料

PEG400, 分析纯, 天津市方得科技有限公司; PEG600, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; PEG800, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; PEG1000, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所。

1.2 催化剂制备

所选工业甲醇合成催化剂 C302 各组分质量比为 $\text{CuO} : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 = 51\% : 32\% : 4\% : 5\%$ 。首先将 C302 置于马弗炉中, 采用 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 后活化 2 h, 然后与 PEG400、PEG600、PEG800 或 PEG1000 介质进行充分混合形成浆状催化剂。与 PEG400、PEG600、PEG800 和 PEG1000 混合形成的浆状催化剂分别命名为 C-P4、C-P6、C-P8 与 C-P10。方便对比, 新鲜 C302 催化剂命名为 C302-br。

1.3 催化剂表征

由于采用浆态床评价后的催化剂为浆状, 而表征所用的样品一般为固态, 因此, 对反应后浆状催化剂进行如下处理: 首先将浆状催化剂用蒸馏水洗涤五次, 然后在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 下使用乙醇进行索式抽提 3 d, 在室温下晾干后得粉末状样品用于表征。

X 射线衍射 (XRD) 催化剂的 XRD 分析在 DX-2700 X-ray 型衍射仪上进行, $\text{CuK}\alpha$ 辐射源, Ni 为滤片, 管电压 40 kV, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 85^\circ$, 扫描速率为 $8^\circ/\text{min}$, 晶体粒径大小由谢乐公式计算求得。

氢程序升温还原 (H_2 -TPR) 催化剂在 TP-5000 型装置 (天津先权仪器厂) 上进行程序升温吸附, 催化剂用量为 50 mg, 用纯 He 气在 423 K 下恒温吹扫 30 min, 降温至 323 K 后切换 5% H_2 -95 % N_2 为还原气保持 30 min, 从 323 K 升温至 783 K (升温速率 $10\text{ K}/\text{min}$, 流速 $40\text{ mL}/\text{min}$), 热导检测耗氢量, 测定催化剂的 TPR 曲线。

氮程序升温脱附 (NH_3 -TPD-MS) NH_3 -TPD-MS

测试在天津先权生产的 TP-5000 型装置上进行。催化剂用量 100 mg (样品为还原后的催化剂), 样品装好后, 用纯 He 气在 553 K 下恒温吹扫 30 min, 降温至 323 K, 然后脉冲吸附 NH_3 气体至饱和, 323 K 保持 30 min 后, 切换 He 气吹扫 10 min, 然后以 $10\text{ K}/\text{min}$ 的升温速率从 323 K 升温至 1 083 K 脱附 NH_3 , 同时采用英国 Hiden 公司生产的 QIC20 质谱检测信号, 绘制 NH_3 脱附量与温度的曲线。

N_2 物理吸脱附 (BET) 催化剂的比表面积和平均孔径在美国康塔公司 Quantachrome SI 吸附仪进行测定, 采用 BET 和 BJH 公式计算催化剂比表面积和平均孔径。

X 射线光电子能谱 (XPS) XPS 测试采用 Thermo Fisher 公司生产的 ESCALAB250 型 X 光电子能谱仪, 激发源为单色器 Al $\text{K}\alpha$ ($h\nu = 1\,486.6\text{ eV}$), 基础真空度 $7.0 \times 10^{-8}\text{ Pa}$, 以 C 1s ($E_b = 284.6\text{ eV}$) 为标准校正其他元素的结合能。样品测试时, 通过能为 30 eV, 步长 0.1 eV。

1.4 催化剂的评价

催化剂的活性评价在 250 mL 的高压浆态床反应釜中进行。将浆状催化剂装入反应釜, 搅拌釜转速为 500 r/min, 常压升温至 $280\text{ }^\circ\text{C}$, 通入 $\text{N}_2 : \text{H}_2$ 为 4 : 1, 还原 12 h 后, 降至室温。切换 $\text{H}_2 : \text{CO}$ 为 1 : 1 的合成气, 总流量为 $100\text{ mL}/\text{min}$, 升温至 $280\text{ }^\circ\text{C}$, 逐渐升压至 4.3 MPa 进行反应。产物的尾气进入 GC-930 气相色谱进行离线分析。

1.5 产物分析及数据处理

利用气相色谱 GC-930 分析原料和反应尾气组成, 氢火焰离子检测器 (FID) 检测产物中的烃类、甲醇、乙醇等有机物, 热导池检测器 (TCD) 检测 CO 、 H_2 、 CH_4 等。采用内标法分析各物质含量, 并根据碳平衡计算 CO 转化率 x_{co} 和各物质选择性 S_i , 计算公式如下:

$$X_{\text{CO}} = \frac{\sum_i v_i y_i}{y_{\text{CO}} + \sum_i v_i y_i} \times 100\%$$

$$S_i = \frac{v_i y_i}{\sum_i v_i y_i} \times 100\%$$

式中, X_{CO} 代表 CO 转化率, S 代表选择性, y 代表产物中尾气各物质的摩尔量, i 代表不同的产物组分, 包括烃类、二甲醚 (DME)、甲醇 (MeOH)、乙醇 (EtOH) 等。 v 代表各物质组分 i 分子内的碳原子数目。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性评价

利用铜基催化剂 C302 合成高纯度的甲醇在工业上已经得到很好的应用,它具有活性好,单程转化率高,选择性高,产品杂质含量少等特点^[22-23].我们引入聚乙二醇为反应介质,将 C302 用于浆态床一氧化碳加氢反应时,产物中均出现了乙醇(见表 1),而且催化剂性能稳定,经过 120 h 的活性评价没有发现失活的迹象.为了证实实验数据的真实性,研究过程中设计了在反应条件下,不加 C302 催化剂进行空白实验,结果表明乙醇的产生与聚乙二醇的分解无关. Zhang 等^[24-27]认为乙醇生成的路线为 $\text{CO} + 3\text{H} \rightarrow \text{CHO} + 2\text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}$, $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{O}$,再将 CHO 插入 CH_3 中形成 CH_3CHO , CH_3CHO 进一步加氢反应最终生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.由此可见 CH_3O 是合成甲醇和乙醇的共同中间体, CH_3O 能够顺利解离为 CH_3 是合成乙醇的关键步骤.本研究中催化剂 C302 在聚乙二醇介质中可能引起其结构上的变化,从而有利于 CH_3O 的解离,使得产物中出现了乙醇.

由表 1 可知,聚乙二醇的分子量大小对催化性能产生显著影响.采用 PEG400 为反应介质时, C-P4 催化剂的 CO 转化率仅为 7.22%,产物中乙醇选择性为 13.07%,而 CO_2 选择性高达 64.11%,可见 C-P4 催化剂具有较强的水煤气变换能力;随着聚乙二醇分子量进一步增大至 600,催化剂 C-P6 的 CO 转化率和乙醇选择性大幅度提高,其中 CO 转化率为 28.31%,乙醇选择性达 25.21%,而 CO_2 选择性明显降低至 24.46%,表明 C-P6 催化剂具有较强的 CH_3O 解离能力,同时可以抑制水煤气变换反应;当进一步增加聚乙二醇的分子量时,与 C-P6 相比,催化剂 C-P8 和 C-P10 的 CO 转化率和乙醇选择性明显降低,但其产物中二氧化碳和烃类选择性呈现增加趋势.由活性数据可以推测不同分子量的聚乙二醇作为反应介质对催化剂 C302 结构的影响是不同的.合成乙醇是一个结构敏感性反应^[6, 28],本研究 2.2 ~ 2.6 的表征揭示 C-P6 催化剂中 Cu 晶粒尺寸小,存在两种形态的 Cu_2O 且两者数量匹配,同时其弱酸中心增多,表面 Zn 富集,这些为催化剂 C-P6 高选择性合成乙醇提供了适宜结构.

表 1 催化剂活性评价结果
Table 1 Catalytic performance of C-P4, C-P6, C-P8 and C-P10

Catalysts	CO conversion /%	Selectivity/%					
		CH_4	C_2H_6	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CO_2	HC
C-P4	7.22	0.35	4.32	14.74	13.04	64.11	8.07
C-P6	28.31	0.39	7.30	41.05	25.21	24.46	11.53
C-P8	7.51	1.05	13.36	18.71	10.23	49.97	20.97
C-P10	4.47	2.40	19.47	19.47	9.96	42.83	27.64

Reaction conditions: T=553 K, P = 4.3 MPa, $\text{H}_2/\text{CO} = 1$, feed gas flow rate = 100 mL/min, HC for hydrocarbons

2.2 XRD 表征

图 1 为各催化剂的 XRD 谱图.反应后的 4 个催化剂中只出现了 Cu^0 和 ZnO 的衍射峰,且其衍射峰强度不同.其中较为明显的是反应前(未还原)工业催化剂(C302-br)中 ZnO 的衍射峰峰形弥散,说明催化剂中 ZnO 分散性高,但反应后 ZnO 的衍射峰变得尖锐.利用谢乐方程计算 Cu^0 和 ZnO 的晶粒尺寸,结果见表 2.由表 2 可知, Cu^0 晶粒尺寸由大到小顺序为: C-P4>C-P8>C-P10>C-P6, ZnO 晶粒尺寸排序为 C-P10>C-P8>C-P6>C-P4>C302,可见

不同分子量聚乙二醇对 Cu^0 和 ZnO 晶粒尺寸影响规律不同,其对 Cu^0 晶粒尺寸大小影响没有规律可循,但是 ZnO 在聚乙二醇介质中发生了不同程度的团聚,而且聚乙二醇分子量越大, ZnO 聚集程度越高.文献[21]报道,长链结构的聚乙二醇用于钯纳米颗粒的制备介质时,可以为其提供良好的稳定性和分散效果并防止聚集;但文献[29]报道,当 PEG400 作为反应介质时, CuZnAl 催化剂反应前 ZnO 以高度分散的形式存在,而反应后出现了 ZnO 衍射峰,说明随着反应的进行,催化剂中各组分间

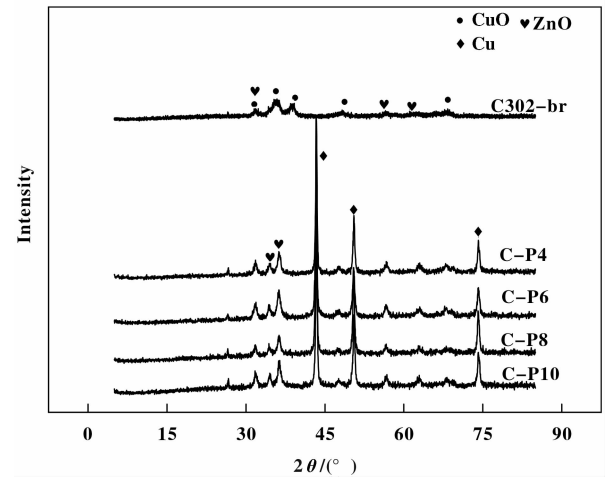


图 1 各催化剂的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of different catalysts

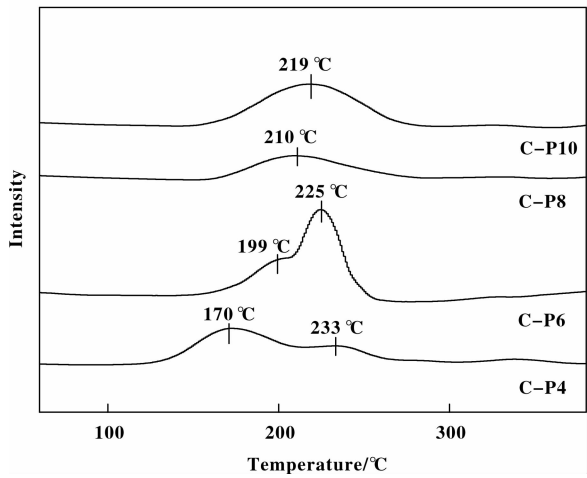


图 2 各催化剂的 TPR 谱图
Fig. 2 TPR profiles of different catalysts

表 2 催化剂中 Cu ⁰ 与 ZnO 的平均晶粒大小		
Table 2 Average Cu ⁰ and ZnO crystal sizes of catalysts		
Catalysts	Crystal size /nm	
	Cu ⁰	ZnO
C302-br	—	10.0
C-P4	28.1	16.2
C-P6	23.3	17.0
C-P8	27.4	23.3
C-P10	26.1	23.7

及其与反应介质的相互作用在发生变化,降低了 ZnO 的分散度. 由此推测聚乙二醇作为催化剂制备过程介质或作为反应介质,对催化剂组分尺度大小的影响规律不是单一的,它与催化剂组分有密切的关系.

Cu 和 ZnO 晶粒度有利于乙醇选择性的提高,这方面的研究在以后的工作中需要深入开展.

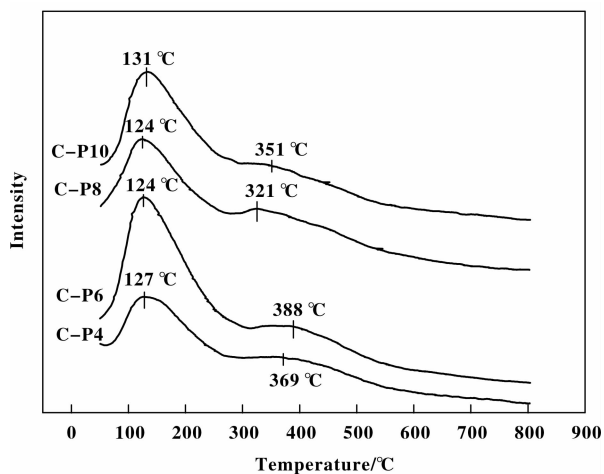
2.3 H₂-TPR 表征

图 2 给出了反应后催化剂的 TPR 谱图. 由图可知,反应后催化剂 C-P4 中有两个独立的还原峰,峰顶温度分别为 170 和 233 °C,且低温还原峰峰面积明显大于高温还原峰面积;而催化剂 C-P6 在 225 °C 有 1 个还原峰,同时在 199 °C 还出现 1 个肩峰,与 C-P4 相比,其低温还原峰向高温方向移动,而高温还原峰向低温方向移动,另外峰面积也发生变化,低温还原峰峰面积小于高温还原峰面积. 与 C-P4 和 C-P6 明显不同的是,反应后催化剂 C-P8 和

C-P10 均只有 1 个还原峰,峰顶温度分别为 210 和 219 °C,接近于 C-P4 和 C-P6 的第 2 个还原峰温度,意味着 C-P8 和 C-P10 中的低温还原峰消失. 可见随着聚乙二醇反应介质分子量的提高,催化剂中可还原铜物种的形态及其数量有所改变. 文献[30]报道,铜基催化剂中存在两个还原峰时,低温还原峰归属于高分散铜物种的还原,而高温还原峰是由于可还原物种与载体间相互作用强引起的. Yuan 等^[31] 也认为,若可还原物种与其他物相之间有强的相互作用,则该物种的还原峰将会向高温方向移动. 结合文献与 XRD 表征结果,我们将 C-P4 中 170 °C 和 C-P6 中 199 °C 的低温还原峰归属为高分散 Cu₂O 的还原峰,根据峰面积可以看出 C-P4 中高分散 Cu₂O 占可还原铜物种的比例较大. 而其余出现在 210 °C 以上的高温还原峰归属于与锌铝组分紧密结合的 Cu₂O 的还原峰. 由此可见聚乙二醇分子量的增大有助于提高 Cu₂O 与其他组分的相互作用,从而减少了高分散 Cu₂O 的量. 结合活性评价结果,可以推测高乙醇选择性的催化剂应同时拥有高分散 Cu₂O 以及与锌铝组分紧密结合的 Cu₂O,且高分散 Cu₂O 不能过多,这样两种不同形态的 Cu₂O 才能在反应中发挥协同作用,有助于 CH₃O 的生成和顺利解离,从而提高产物中乙醇选择性.

2.4 NH₃-TPD-MS 表征

图 3 是催化剂的 NH₃-TPD-MS 谱图. 由图 3 可知反应后催化剂均出现两个脱附峰,表明其存在两种不同强度的酸中心,低温脱附峰对应弱酸中心,高温脱附峰对应强酸中心,但是主要以弱酸中心为

图3 各催化剂的 NH_3 -TPD-MS 谱图Fig. 3 NH_3 -TPD-MS profiles of different catalysts

主。其中引入 PEG600 时, 催化剂 C-P6 弱酸中心的脱附峰面积明显大于其他三者, 表明 PEG600 的引入可以增加催化剂弱酸量。课题组前期研究发现, 采用完全液相法制备的 Cu-Zn-Al 催化剂用于浆态床合成气制乙醇时, 较多的弱酸量有利于提高乙醇选择性^[32]。在研究中弱酸量最大的 C-P6 表现出最

高的乙醇选择性, 这再一次证实乙醇的生成与弱酸中心的数量直接相关。

2.5 BET 表征

图4为催化剂 N_2 吸脱附曲线, 由图可知, 新鲜催化剂 C302-br 的吸脱附等温线均为 IV 类, 滞后环为 H_1 型, 说明催化剂中存在圆筒状孔。而反应后所有催化剂吸脱附等温线亦为 IV 类, 但滞后环变为 H_3 型, 表明反应后催化剂孔结构变为狭缝孔。同时由表3可以看出新鲜催化剂 C302-br 的最可几孔径为 5.6 nm, 而反应后所有催化剂孔径变大, 孔容增大, 比表面积均出现不同程度的减小。由此可见, 聚乙二醇作为浆态床反应介质对 C302 催化剂的孔结构产生显著影响。前面活性评价中所有催化剂产物中均出现乙醇, 结合 BET 表征, 可以推测大孔结构有利于 H_2 和 CO 等反应分子在孔道中扩散, 并促进长链醇 ($\text{C}_2^+ \text{OH}$) 在大孔内生成, 这与文献报道结果一致^[33]。其中, C-P6 表现出最高的乙醇选择性, 这可能是由于不同分子量的聚乙二醇其粘度不同, 随分子量增大粘度增加, 而适宜的粘度更有利于极性的 PEG 介质和催化剂组分间的相互作用。

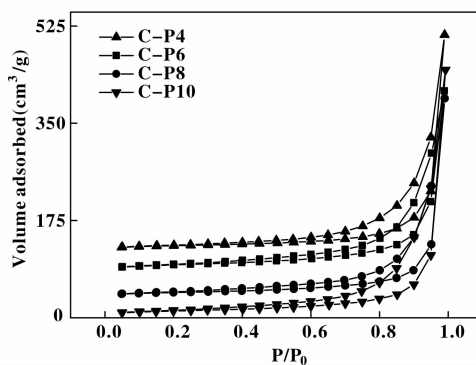
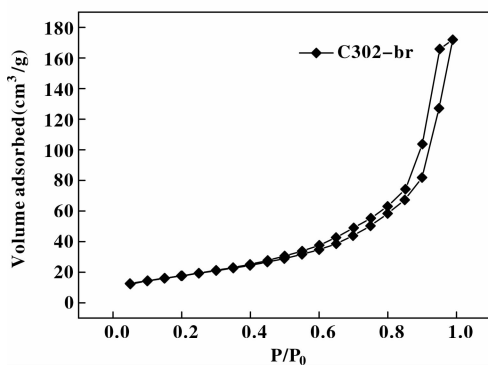
图4 各催化剂反应前后的 N_2 吸脱附曲线Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms of different catalysts before and after reaction

表3 催化剂反应前后的结构性质

Table 3 Textural properties of catalysts

Catalysts	BET surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore diameter/nm
C302-br	66.0	0.14	5.6
C-P4	29.7	0.60	9.6
C-P6	41.0	0.50	17.5
C-P8	28.0	0.55	17.6
C-P10	32.5	0.38	17.4

2.6 XPS 表征

图5为反应前后催化剂的Cu 2p的XPS谱图。图5(a)新鲜催化剂C302的Cu 2p_{3/2}结合能为933.1 eV,且在941~943 eV间有卫星峰,可见催化剂表面有CuO存在^[4]。反应后4种催化剂的

Cu 2p_{3/2}峰均向低结合能位移约0.9 eV(见图5(b)),在941~943 eV没有发现标志Cu²⁺存在的伴峰,表明催化剂表面的铜物种主要以低价态的Cu⁰和(或)Cu⁺存在^[34]。

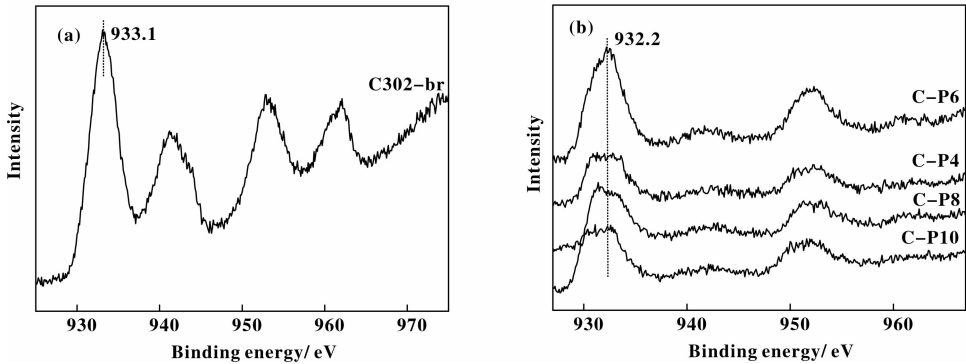


图5 反应前后催化剂的Cu 2p的XPS谱图
Fig.5 XPS spectra of Cu2p of different catalysts before and after reaction

图6为催化剂的Zn L₃M₄₅M₄₅的XAES谱图。由于Zn 2p_{3/2}光电子结合能对元素的化合态不敏感,因此借助于激发电子能谱研究Zn的化合态。由图6(a)可知,新鲜催化剂C302的动能值为988.3 eV左右,反应后催化剂C-P4、C-P8和

C-P10的动能不变(见图6(b)),而催化剂C-P6在反应后向高能端位移了0.5 eV,约为988.8 eV,说明反应后C-P6催化剂表面Zn物种虽然仍以ZnO形式存在,但是其存在的环境和能量状态发生了改变^[35]。

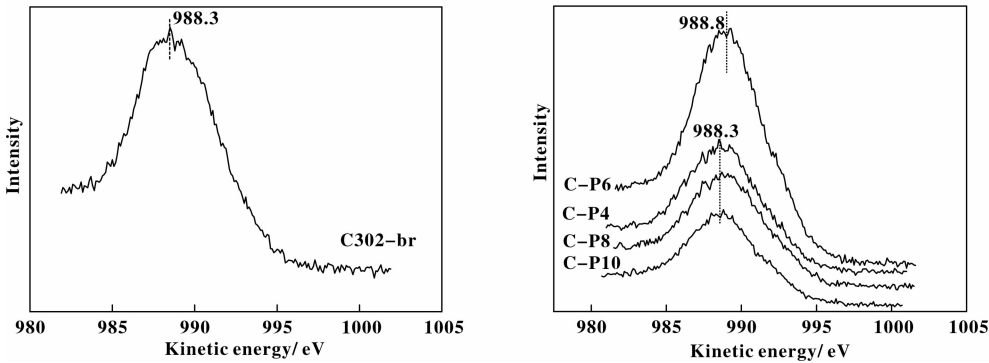


图6 反应前后催化剂的Zn L₃M₄₅M₄₅的XAES谱图
Fig.6 XAES spectra of Zn L₃M₄₅M₄₅ of different catalysts before and after reaction

表4为催化剂反应前后的表面元素组成。从Cu, Zn, Al元素的摩尔比可以看出,反应后所有催化剂的Cu/Zn比显著减小,Cu/Al比有所降低,表明Zn和Al在催化剂表面富集,其中Zn的富集程度更大,说明反应过程中聚乙二醇作为浆态床反应介质影响催化剂表面组成。从表4可知,反应后

C-P6催化剂的Zn/Al和(Cu+Zn)/Al增大幅度最多,表明Zn物种与PEG600在反应过程中发生了强相互作用,导致其向表面迁移。结合活性评价结果可见,Zn在催化剂表面富集,可以提高Cu、Zn、Al 3组分协同作用,促进了乙醇的生成。

表 4 不同催化剂的表面组成
Table 4 The surface composition of different catalysts

Catalysts	$n(\text{Cu}) : n(\text{Zn})$	$n(\text{Cu}) : n(\text{Al})$	$n(\text{Zn}) : n(\text{Al})$	$n(\text{Cu+Zn}) : n(\text{Al})$
C302-br	0.95	0.21	0.22	0.43
C-P4	0.18	0.13	0.74	0.88
C-P6	0.16	0.15	0.91	1.07
C-P8	0.27	0.11	0.39	0.50
C-P10	0.13	0.13	0.60	0.74

3 结论

以不同分子量的聚乙二醇作为浆态床反应介质，工业合成甲醇催化剂 C302 作为催化剂进行一氧化碳加氢反应，产物中均有乙醇生成。研究表明聚乙二醇作为反应介质影响催化剂的结构及性能，其中，PEG600 为浆态床反应介质时，催化剂中存在两种比例适宜的不同形态的 Cu₂O 且 Cu 晶粒较小，具有较多的弱酸中心和较大的孔容孔径，同时催化剂表面 Zn 大量富集，这些为催化剂高选择性合成乙醇提供了适宜结构，在所有产物中乙醇选择性达到 25.21%，同时催化剂表现出良好的稳定性。

参考文献：

[1] Herman R G. Advances in catalytic synthesis and utilization of higher alcohols[J]. *Catal Today*, 2000, **55**(3): 233-245.

[2] Subramani V S, Gangwal, S K. A review of recent literature to search for an efficient catalytic process for the conversion of syngas to ethanol[J]. *Energy Fuel*, 2008, **22**(2): 814-839.

[3] Spivey J J, Egbebi, A. Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas [J]. *Chem Soc Rev*, 2007, **36**(9): 1514-1528.

[4] 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**(6): 641-656.

[5] Goldemberg J. Ethanol for a sustainable energy future [J]. *Science*, 2007, **315**(5813): 808-810.

[6] Gong J L, Yue H R, Zhao Y J, *et al.* Synthesis of ethanol via syngas on Cu/SiO₂ catalysts with balanced Cu⁰-Cu⁺ sites[J]. *Am Chem Soc*, 2012, **134**(34): 13922-13925.

[7] a. Li Dong(李 东), Yuan Zhen-hong(袁振宏), Wang

Zhong-ming(王忠铭), *et al.* Research progress in bio-mass producer gas to ethanol technology (生物质合成气发酵生产乙醇技术的研究进展) [J]. *Renewable Energy*(可再生能源), 2006, **2**: 57-61.

b. Fang Chuan-yan(方传艳), Wei Jian(位 健), Wang Rui(王 锐), *et al.* Catalytic conversion of syngas to light olefins over Cu-Fe based catalyst (Cu-Fe 基催化剂上合成气直接制取低碳烯烃的研究) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2015, **29**(1): 27-34.

c. Yang Guang(杨 光), Chen Yong(陈 勇), Li Chen-zhi(李臣芝), *et al.* Effect of preparation conditions on catalytic performance of Cu-MnO_x for low-temperature methanol synthesis (制备条件对 Cu-MnO_x 低温液相甲醇合成性能影响) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2015, **29**(2): 143-151.

[8] Choi Y M, Liu P. Mechanism of ethanol synthesis from syngas on Rh (111) [J]. *Am Chem Soc*, 2009, **131**(36): 13054-13061.

[9] Subramanian N D, Balaji G, Kumar C S S R, *et al.* Development of cobalt-copper nanoparticles as catalysts for higher alcohol synthesis from syngas [J]. *Catal Today*, 2009, **147**(2): 100-106.

[10] Haider M A, Gogate M R, Davis R J J. Fe-promotion of supported Rh catalysts for direct conversion of syngas to ethanol [J]. *J Catal*, 2009, **261**(1): 9-16.

[11] 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.

[12] 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**(13): 69-72.

[13] 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 technolo-

- gy[J]. *Ener Sour*, 2013, **10**(35): 955-961
- [14] Karami K a, Moghadam Z K. Polyethylene glycol-supported recyclable NC palladacycle catalyst for Heck cross-coupling reactions[J]. *Catal Commun*, 2014, **43**(2): 25-28.
- [15] 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 Func Mater*(功能材料), 2014, **45**(1): 89-94.
- [16] 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.
- [17] Cheng Xiao-fan(程晓凡), Wu Bao-shan(吴宝山), Xiang Hong-wei(相宏伟). Polyethylene glycolphase 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.
- [18] Gao Zhi-hua(高志华), Jia Qin(贾钦), Cheng Kai(程凯), et al. Effect of polyethylene glycol on structure and performance of CuZnAl slurry catalyst (添加聚乙二醇对 CuZnAl 浆状催化剂结构和性能的影响)[J]. *Acta Chim Sin*(化学学报), 2012, **70**(3): 325-330.
- [19] Gao J H, Wu B S, Zhou L P. Product distribution of fischer-tropsch synthesis in polar liquids[J]. *Chin J Catal*, 2011, **32**(11/12): 1790-1802.
- [20] Ma X M, Jiang T, Han B X, et al. Palladium nanoparticles in polyethylene glycols: Efficient and recyclable catalyst system for hydrogenation of olefins[J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(1): 70-74.
- [21] Harraz F A, El-Hout S E, Killa H M, et al. Palladium nanoparticles stabilized by polyethylene glycol: Efficient, recyclable catalyst for hydrogenation of styrene and nitrobenzene[J]. *J Catal*, 2012, **286**(2): 184-192.
- [22] Sun Huan-hong(孙焕红), Li Xia(李霞). Research situation analysis of methanol synthesis catalyst(甲醇合成催化剂的研究概况分析)[J]. *Indus&Sci Trib*(产业与科技论坛), 2014, **13**(18): 50-52.
- [23] Jiang Xiao-chuan(蒋小川), Li Jian-wei(李建伟), Li Cheng-yue(李成岳). Reaction kinetics of methanol synthesis over Cu-based catalyst C302 II industrial application test of kinetics models(C302 铜基催化剂上甲醇合成的动力学研究 II. 动力学模型的工业检验)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2000, **21**(6): 556-560.
- [24] 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 C_2 oxygenate formation from syngas on the Cu(110) surface[J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(13): 6594-6606.
- [25] Zhang R G, Wang G R, Wang B J. Insights into the mechanism of ethanol formation from syngas on Cu and an expanded prediction of improved Cu-based catalyst[J]. *J Catal*, 2013, **305**(9): 238-255.
- [26] Zhang R G, Wang G R, Wang B J. Insight into the effect of promoter mn on ethanol formation from syngas on a Mn-promoted MnCu(211) surface: A comparison with a Cu(211) surface[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(10): 5243-5254.
- [27] Zheng H Y, Zhang R G, Li Z, et al. Insight into the mechanism and possibility of ethanol formation from syngas on Cu(100) surface[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2015, **404**: 115-130.
- [28] Yu Shi-rui(喻仕瑞). Doctoral dissertation of Taiyuan University of Technology (太原理工大学博士学位论文)(D). 2008.
- [29] Lv Xiao-dong(吕晓东), Yan Xin(闫杏), Wang Min(王民), et al. 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 (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)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(2): 164-172.
- [30] Gao P, Li F, Zhan H J, et al. Influence of Zr on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. *J Catal*, 2013, **298**(1): 51-60.
- [31] Yuan Z L, Wang J H, Wan L N, et al. Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1, 2-propanediol on Cu/MgO catalysts[J]. *Biore Technol*, 2010, **101**(18): 7088-7092.
- [32] Liu Y J, Zuo Z J, Li C, et al. Effect of preparation method on CuZnAl catalysts for ethanol synthesis from syngas[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **356**: 124-127.
- [33] 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.

- [34] 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 = Cr, Mn) catalysts for carbon monoxide hydrogenation to higher alcohols [J]. *Appl Catal A- Gen*, 2013,

455: 145–154.

- [35] 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**(2) : 243–249.

Effect of the Polyethylene Glycols Medium on Catalytic Performance for the Ethanol Synthesis from Syngas in Slurry Reactor

TIAN Hui-hui, LI Lei-lei, DONG Wei-bing, LIU Chao-bo, GAO Zhi-hua^{*}, HUANG Wei

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Polyethylene glycol (PEG) with different molecular weight (400, 600, 800 and 1 000) was used as reaction medium. CO hydrogenation reaction was carried out over the industrial methanol synthesis catalyst C302 in slurry reactor. The catalysts were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR), temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD), N₂ adsorption and X-ray photoelectron spectroscopy. The effect of reaction medium on catalyst structure and performance was investigated. Results showed that the slurry bed reaction medium had a significant effect on the catalytic performances. When PEG was adopted as the slurry bed reaction medium, ethanol was an unexpected product over the C302 catalyst, which exhibited the outstanding stability. Using PEG600 as reaction medium, Cu average grain size reduced after reaction and there were two forms of Cu₂O with the favorable ratio. What's more, the weak acid sites increased and the Zn was enriched on the surface, which provided suitable structure for high ethanol selectivity. The activity tests showed that ethanol selectivity reached up to 25.21%.

Key words: polyethylene glycol; ethanol; molecular weight; slurry reactor; syngas