

文章编号: 1001-3555(2019)02-0159-07

碱助剂对完全液相-热解法 CuZnAl 催化合成 低碳醇性能的影响

李旭平¹, 栾春晖^{1*}, 张文雄¹, 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)

摘要: 采用完全液相技术结合热解方法制备了固定床用 CuZnAl 催化剂, 研究表明, 该方法能保留完全液相技术赋予催化剂的特殊性能, 可以发展成为将完全液相技术拓展于固定床催化剂的通用方法. 在所制催化剂中引入碱助剂同样可以增加 C₂₊ 醇的选择性, 但主要不是异丁醇, 与现行常规方法制备的催化剂不同. 通过对催化剂进行 XRD、H₂-TPR、NH₃-TPD-MS、BET 等表征, 结果表明, 不同碱助剂对催化剂的作用方式和影响程度不同, 使得催化剂中 Cu 物种的存在形式和数量、催化剂表面的酸碱性和量以及孔道结构存在差异, 进而对催化剂性能产生影响.

关键词: 碱助剂; 完全液相法; 热解; 低碳醇

中图分类号: O643 **文献标志码:** A

随着经济建设的高速发展, 我国对一次能源的需求不断增加, 将煤炭转化为液体燃料和基础化工原料是保证我国经济发展的重要举措之一^[1-3], 对我国未来的能源结构优化调整也具有重要意义. 以一氧化碳等为原料选择性加氢制备低碳醇的工艺是上世纪 70 年代石油危机以来一直的研究热点之一, 所用催化剂主要有贵金属 Rh 基催化剂、F-T 组元元素或碱金属改性的 Cu 基催化剂以及 K-Mo 系催化剂^[4-7].

在前期工作中意外发现, 采用我们自主发明的完全液相法制备的 CuZnAl 催化剂, 在无 F-T 组元元素和碱金属存在下就具有较好的乙醇和低碳醇合成能力^[8-10], 后续研究证实了完全液相制备技术赋予了催化剂一些独特的性质, 这些性质使其有别于常规方法制备的催化剂. 为了进一步拓展完全液相制备技术的应用领域, 以及考察这些独特的性质能否在其它床型中得到体现, 我们将完全液相法催化剂经固液分离后应用于固定床, 发现直接使用活性很低, 究其原因是固液分离得到的催化剂表面有一层碳膜, 覆盖了活性位点^[11], 而空气焙烧消碳会导

致其性能回归常规方法催化剂. 基于上述事实, 通过将完全液相催化剂在惰性气氛下热解暴露了活性位, 使催化剂在固定床上评价时的活性有了明显提高, 并表现出了优良的稳定性.

碱金属或碱土金属 (Li、K、Na、Cs、Rb) 作为优良的合成低碳醇催化剂助剂, 可以调变催化剂的酸碱度, 抑制副产物的生成, 提高总醇选择性^[12-15]; 乙醇胺和三乙醇胺作为非金属碱助剂, 已被证实完全液相催化剂浆态床乙醇合成中具有促进作用^[16]. 基于此, 我们以完全液相-热解法制备了一系列碱促进的催化剂, 在固定床上考察了这些碱助剂对催化剂合成低碳醇性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验试剂

硝酸铜, 硝酸锌, 柠檬酸, 乙二醇: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 异丙醇铝: 天津市光复精细化学研究所; K₂CO₃, Cs₂CO₃, TEA, MEA: 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司; 蒸馏水: 太

收稿日期: 2019-01-25; 修回日期: 2019-02-28.

基金项目: 国家自然科学基金项目(21336006); 山西省自然科学基金项目(201601D011021, 201601D202017)资助(The National Natural Science Foundation of China(21336006); Natural Science Foundation of Shanxi Province(201601D011021, 201601D202017)).

作者简介: 李旭平(1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事一碳化学及多相催化相关方面研究; 邮箱: 1191793414@qq.com(Li Xu-ping(1993-), female, master, mainly engaged in the research of carbon chemistry and heterogeneous catalysis, 1191793414@qq.com).

* 通讯联系人, luanchunhui@tyut.edu.cn; huangwei@tyut.edu.cn.

原理工大学中试基地.

1.2 催化剂的制备

催化剂前驱体以完全液相法制备, 其中 Cu/Zn/Al 的原子比为 2 : 1 : 0.8, 无机碱金属助剂分别以 K_2CO_3 , Cs_2CO_3 为 K 源和 Cs 源, $n(K, Cs)$ 的添加量为 1.64% (摩尔百分比), 有机碱助剂 (TEA、MEA) 的添加量 $n(TEA, MEA) = n(Al)$. 将 19.8 g 的异丙醇铝与 6.4 g 柠檬酸溶解于 90 mL 去离子水中并进行搅拌形成铝溶胶, 搅拌温度为 50 °C 且维持 3 h. 与此同时, 将 58.6 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 、36.15 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 以及助剂溶解于一定量的乙二醇溶液中, 并缓慢加入铝溶胶中, 在 95 °C 下进行搅拌直至形成胶体. 胶体在室温下老化 10 d 后分散于液体石蜡中, 在 N_2 气氛下于 280 °C 搅拌 7 h, 将得到的浆状催化剂用石油醚进行离心、抽提、干燥后放入管式炉中进行热解, 在高纯 N_2 气氛下以 2 °C/min 从室温升至 800 °C 并维持 5 h, 将未添加碱助剂的催化剂命名为 Cat-Al, 其余按照所添加助剂分别命名为 Cat-K、Cat-Cs、Cat-TEA、Cat-MEA.

1.3 催化剂的表征

XRD 表征在 DX-2700 X-ray 型衍射仪 (日本理学公司产品) 上使用连续扫描法进行测定. 其以 $Cu K\alpha$ 为辐射源, Ni 为滤片, 扫描范围是 $2\theta = 5^\circ \sim 85^\circ$, 扫描速率为 8°/min.

H_2 -TPR 表征在 TP-5000 型吸附仪 (天津先权仪器有限公司产品) 上进行.

BET 分析使用 Quantachrome SI N_2 吸附仪 (美国康塔公司产品) 进行测定, 催化剂的比表面积是采用 BET 公式计算、孔容和孔径采用 BJH 公式计算.

NH_3 -TPD-MS 表征在 TP-5080 型吸附仪 (天津先权仪器有限公司产品) 上进行. 催化剂使用量为 0.1 g, 吸附载气是 He, 吸附气是 NH_3 , 先在 280 °C He 气氛下吹扫 30 min, 降温至 50 °C 吸附 NH_3 , 后切换为 He 再吹扫 50 min, 最后以 10 °C/min 的升温速率升温至 810 °C, 尾气由 QIC-20 质谱检测器 (英国 Hiden 公司产品) 进行检测.

1.4 催化剂活性评价

采用四通道平行反应装置 (天津鹏翔有限公司) 对催化剂进行活性评价. 将 3 mL 粒度为粒径 0.450~0.280 mm 催化剂放入反应管后, 通入总流量为 100 mL/min 氢氮混合气对催化剂进行常压还原, 以 0.5 °C/min 升温至 280 °C, 并保持 2 h. 还原过程结束后降至室温, 切换成反应气体 ($H_2 : CO = 1 : 1$), 总流量为 100 mL/min, 在压力为 4 MPa, 反应温度为 280 °C 的实验条件下进行反应. 用气液分离器分离反应产物, 每 24 h 收集一次液相, 利用湿式流量计来计量尾气流量. 反应的气相、液相产物采用 GC-9560 气相色谱进行分析 (上海华爱公司), 经 HP-PLOT/Q 毛细管柱分离后, 通过 FID (检测器温度为 220 °C) 检测醇类、二甲醚、烷烃等有机成分; 经 TDX-01 填充柱分离后, 通过 TCD (热导池温度为 150 °C) 检测 H_2 、CO、 CO_2 等无机成分. 检测气相产物时柱炉温度为 130 °C, 检测液相产物时柱炉温度为 180 °C.

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性评价结果

表 1 为各催化剂反应 96 h 的平均活性评价数据. 由表 1 可知, 添加助剂的催化剂其 CO 转化率

表 1 催化剂的一氧化碳加氢活性评价结果

Table 1 Results of catalytic activity of carbon monoxide hydrogenation

Catalysts	CO Conv. %	Selectivity (C-mol%)				$C_{2+} OH/ROH$ (wt%)	STY _{$C_{2+} OH$} / ($mg \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$)
		ROH	HC	DME	CO_2		
Cat-Al	15.30	49.41	2.98	7.81	39.80	9.70	5.96
Cat-K	9.46	62.91	0.16	3.73	33.20	10.56	5.16
Cat-Cs	9.20	61.70	0.20	3.60	34.50	18.99	9.15
Cat-TEA	6.55	21.68	6.12	33.75	38.45	3.86	0.69
Cat-MEA	9.62	54.98	1.98	20.05	22.99	11.80	6.79

Reaction condition: $t = 96$ h, $T = 280$ °C, $P = 4.0$ MPa, $V(H_2) : V(CO) = 1 : 1$, $GHSV = 2000$ h^{-1} , Each data set was obtained from an average data of 96 h reaction.

均低于 Cat-Al; 但 $C_{2+}OH/ROH$ 则均有所提高, 这与碱金属作用的通常认识一致. 值得注意的是, K、Cs 和 MEA 促进的催化剂 Cat-K、Cat-Cs 和 Cat-MEA 总醇选择性达到了 50% 以上, 同时 $C_{2+}OH/ROH$ 比也有较好的指标, 对于 Cat-Cs, $C_{2+}OH/ROH$ 接近 20%, 显示出发展成优良低碳醇合成催化剂的潜力. 一般而言, 低碳醇合成中总醇选择性大于 50%、 $C_{2+}OH/ROH$ 大于 50% 是经济可接受的指标, 而通

常总醇选择性大于 50% 较难实现. 我们所用催化剂由于没有 F-T 组元元素, 烃的生成受到了明显抑制, $C_{2+}OH$ 中也主要不是异丁醇, 而是乙醇占了相当的量, 这也有别于碱促进的常规法 Cu 基催化剂. 显然, 通过完全液相结合热解方法制备的 CuZnAl 催化剂其完全液相法赋予特殊性质在固定床使用时得以保存.

图 1 反映了各催化剂在一氧化碳加氢反应过程

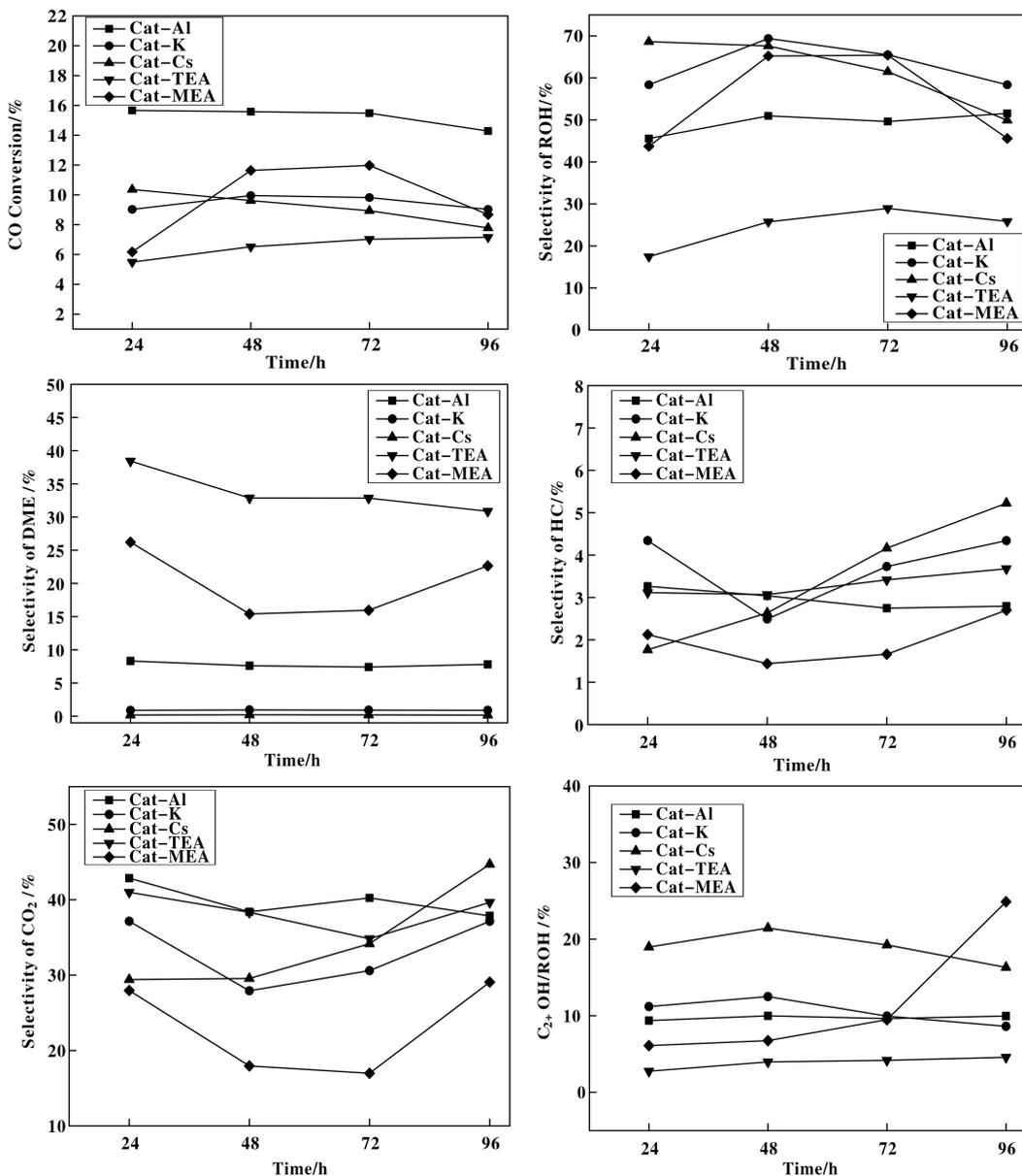


图 1 各催化剂稳定性试验结果
Fig.1 The stability of different catalysts

中活性及产物选择性随反应时间的变化趋势. 从图中可以看出, 添加碱助剂的催化剂与 Cat-Al 相比活

性相对较低, 但反应均较为稳定, 除 Cat-MEA 的活性呈先增大后减小的趋势外其他催化剂的活性无明

显波动. 添加无机碱金属的催化剂 Cat-K 和 Cat-Cs 的总醇选择性相对较高, 但 Cat-Cs 的活性和总醇选择性随着反应时间的延长出现缓慢下降的趋势, 通过 ICP-AES 测试发现反应前后 Cs 含量并未减少 (反应前后均为 0.18 mmol/g), 说明该催化剂结构

不稳定不是 Cs 流失造成的.

2.2 催化剂的表征

2.2.1 XRD 表征 图 2 为各催化剂反应前后的 XRD 谱图. 由图 2(a) 可知, Cat-Al 未出现 ZnO 的特征衍射峰, 可能其在催化剂中以无定形或微晶状态

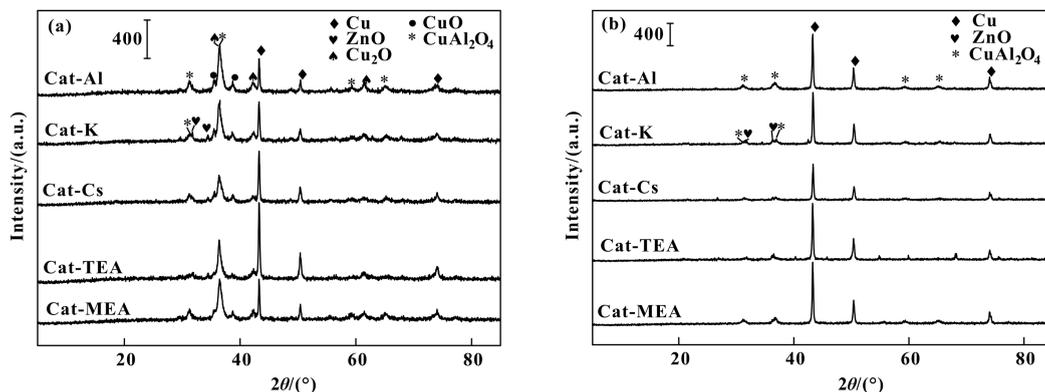


图 2 催化剂的 XRD 谱图 (a) 反应前 (b) 反应后

Fig.2 XRD partens of different catalysts (a) before reaction (b) after reaction

存在, 这是完全液相法特殊制备工艺所致. 而添加助剂后各催化剂均出现不同强度的 ZnO 特征衍射峰, 而 Cu、Cu₂O、CuAl₂O₄ 的特征衍射峰强度均有所减弱. ChinChen 等^[17] 认为 CuZnAl 催化剂中 ZnO 的主要作用在于分散 Cu 物种, 说明助剂的加入改变了催化剂原有金属存在的物相状态, 有助于促进 ZnO 晶相的生成进而分散 Cu 物种. 反应后各催化剂中没有检测到任何 Cu 的氧化物晶相, Cu 单质的特征衍射峰变得尖锐, 说明在反应过程中 Cu 物种在持续地被还原成单质 Cu.

用谢乐公式计算的 Cat-Al、Cat-K、Cat-Cs、Cat-TEA、Cat-MEA 反应前的 Cu(111) 晶粒尺寸分别为: 48.0、41.4、41.1、38.4 和 49.9 nm. 可以发现, 除 Cat-MEA 的 Cu 晶粒变大外, 另外 3 种添加了助剂的催化剂其 Cu 晶粒均变小, 一般认为, Cu 的晶粒越小说明 Cu 越分散. 结合活性评价数据发现 Cat-Al 的 CO 转化率最高, 说明 Cu 的晶粒大小与催化剂活性之间存在某种联系, 但不是简单的线性关系.

2.2.2 H₂-TPR 表征 图 3 为不同催化剂反应前的 H₂-TPR 谱图. 由图 3 可知, 各催化剂的还原峰在 220~280 °C 之间, 峰型均较为宽泛. 添加碱性助剂后催化剂的还原温度向高温方向偏移, 其中 Cat-K、Cat-Cs 出现双峰且还原温度相差 50 °C, 低温峰面积大于高温峰面积. 一般认为, CuO 可直接还原为

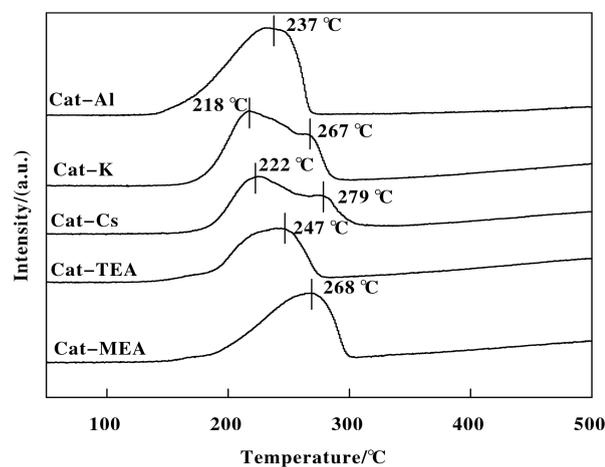


图 3 不同催化剂的 H₂-TPR 谱图

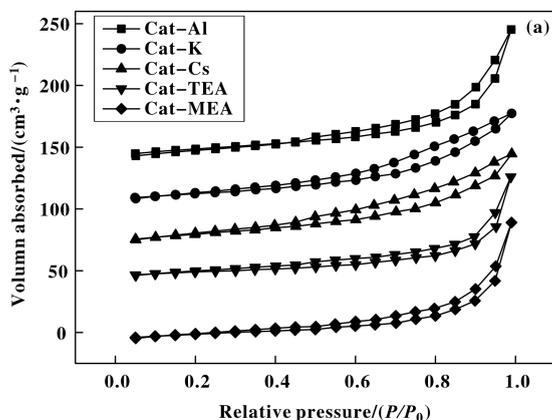
Fig.3 H₂-TPR curves of different catalysts

Cu⁰ 而不经中间态, 且比 Cu₂O 的还原更加容易^[18-19]. 由此, 结合 XRD 谱图可以认为, 在 220 °C 左右归属于 CuO→Cu⁰ 的还原, 而 280 °C 归属于 Cu₂O→Cu⁰ 的还原. 说明添加碱金属助剂促进了 CuO 向 Cu₂O 的还原^[20]. Cat-TEA 和 Cat-MEA 的还原峰峰型与 Cat-Al 大致相同但还原温度有所提高, 耗氢量有所降低 (见表 2). 可能是有机碱助剂与 Cu 元素的配合作用或增强了 Cu 与载体的结合能力导致难于还原的结果.

表2 催化剂的 H_2 -TPR 耗氢量

Table 1 Hydrogen consumption of catalysts

Catalysts	Hydrogen consumption/($mmol \cdot g_{cat}^{-1}$)
Cat-Al	0.42
Cat-K	0.36
Cat-Cs	0.28
Cat-TEA	0.24
Cat-MEA	0.32



2.2.3 BET 表征 图4为催化剂反应前后 N_2 吸脱附曲线和孔径分布图. 从图4(a)可知, 所有催化剂反应前均归属于IV型等温线, H_3 迟滞类型, 说明孔结构为平行板集聚的狭缝孔, 但孔的细微结构不完全一致, 其中 Cat-K 和 Cat-Cs 回滞环相似, Cat-TEA 与 Cat-MEA 相似, 这说明有机和无机碱助剂对催化剂的作用方式不同, 这导致了孔结构有细微变化. 表3是催化剂反应前后的织构性质. 由表3可知, 无机碱金属的添加使得反应前催化剂的比表面积、

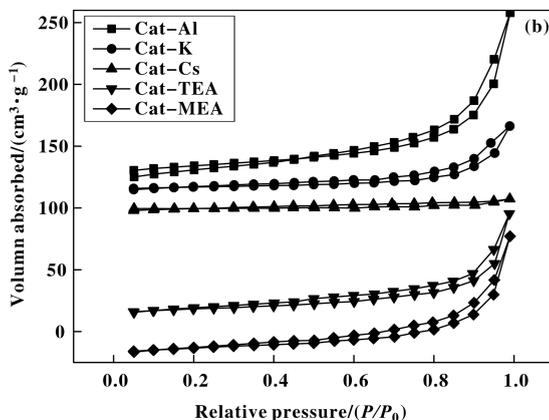


图4 催化剂的吸脱附曲线(a)反应前 (b)反应后

Fig.4 Nitrogen adsorption desorption isotherms of different catalysts (a) before reaction (b) after reaction

表3 催化剂反应前后的织构性质

Table 3 Texture properties of catalysts before and after reaction

Catalysts	Before reaction			After reaction		
	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	d/nm	$V_p/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	d/nm	$V_p/(cm^3 \cdot g^{-1})$
Cat-Al	61.2	11.6	0.13	50.1	17.0	0.16
Cat-K	50.1	9.8	0.11	11.3	28.6	0.06
Cat-Cs	59.8	8.5	0.11	1.6	31.6	0.01
Cat-TEA	92.5	9.1	0.13	24.2	21.4	0.08
Cat-MEA	65.5	9.2	0.12	25.3	23.6	0.10

孔径和孔容均有所降低, 而添加有机碱助剂则比表面积有不同程度的增大, 这与有机和无机碱对催化剂作用的方式不同一致. 反应后, 无论是无机助剂还是有机助剂催化剂比表面均大幅下降, 但孔径平均尺寸大幅增加, 这是导致催化剂比表面积大幅下降的原因. 其中的原由还需要进一步探讨.

2.2.4 NH_3 -TPD-MS 表征 图5为各催化剂反应前的 NH_3 -TPD-MS 谱图. 由图4可知, 催化剂均只有一种酸性位点, 脱附峰温在 $200^\circ C$ 附近, 归属为弱酸中心. 同时也发现, 添加助剂的催化剂其 NH_3 脱

附温度向低温方向偏移, 脱附峰面积大小顺序为 $Cat-TEA > Cat-MEA > Cat-Al > Cat-Cs = Cat-K$. 再一次证实了添加无机碱金属助剂与有机碱助剂对催化剂的作用方式不同. K、Cs 等碱金属可以中和催化剂的酸中心, 提供碱性位; 而 TEA、MEA 由于存在羟基基团, 可配合活性金属, 也可为催化剂提供较多弱酸位点. Heracleous 等^[21]报道, 降低催化剂酸性有利于醛类缩合反应的进行, 进而促进低碳醇的生成; RungraveePhienluphon 等^[22]认为催化剂在酸性条件下有利于甲醇脱水生成二甲醚. 从活性评价结

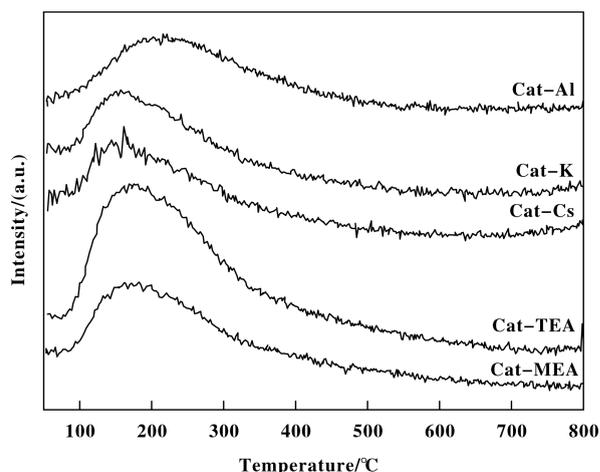


图5 不同催化剂的NH₃-TPD-MS谱图

Fig.5 NH₃-TPD-MS curves of different catalysts

果看, Cat-Cs 低碳醇选择性最高; 弱酸量最高的 Cat-TEA DME 选择性最高, 这与前人认识一致。

3 结论

完全液相技术结合热解方法制备的 CuZnAl 催化剂能保留完全液相技术赋予催化剂特殊性能, 这些特殊性能在所制催化剂应用于固定床中时也能充分体现, 表明完全液相-热解方法可以发展成为完全液相技术拓展于固定床催化剂的制备方法, 并是现行常规方法所不能替代的。无机碱金属助剂的引入同样可以增加 C₂₊ 醇的选择性, 但主要不是异丁醇, 与现行常规方法制备的催化剂不同; 有机碱助剂由于存在配合作用和改变酸性酸量的作用, 呈两极分化, 有促进有促阻, 其中原因还需进一步探讨。

参考文献:

- [1] Xiao Kang, Bao Zhengong, Qi Xingzhen, *et al.* Structural evolution of CuFe bimetallic nanoparticles for higher alcohol synthesis [J]. *J Mol Catal: Chem*, 2013, **378** (11): 319-325.
- [2] Ho Ting Luk, Cecilia Mondelli, Daniel Curulla Ferré, *et al.* Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas [J]. *Chem Soc Rev*, 2017, **46**(5): 1358-1426.
- [3] Ge Qing-jie (葛庆杰), Xu Heng-yong (徐恒泳), Li wen-zhao (李文钊), *et al.* The key technology of producing liquid fuel from coalbed methane by syngas (煤层气经合成气制液体燃料的关键技术) [J]. *Chem Pro* (化工进展), 2009, **28**(6): 917-921.
- [4] a. Zaman S F, Smith K J. Synthesis gas conversion over a

Rh-K-MoP/SiO₂ catalyst [J]. *Catal Today*, 2011, **171** (1): 266-274.

b. Lu Peng (吕鹏), Xu Ding (徐钉), Shen Dong-ming (申东明), *et al.* Preparation of Cu-based catalyst by solid-phase grinding method with citric acid assisting and performance research in methanol synthesis reaction from CO₂ hydrogenation (柠檬酸辅助固相研磨法制备铜基催化剂及在 CO₂ 加氢合成甲醇反应中的性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(2): 141-151.

- [5] Zhengong Bao, Kang Xiao, Xingzhen Qi, *et al.* Higher alcohol synthesis over Cu-Fe composite oxides with high selectivity to C₂₊ OH [J]. *J Ener Chem*, 2013, **22**(1): 107-113.
- [6] 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: Gener*, 2013, **455**: 145-154.
- [7] Debao Li, Cheng Yang, Ning Zhao, *et al.* The performances of higher alcohol synthesis over nickel modified K₂CO₃/MoS₂ catalyst [J]. *Fuel Proce Technol*, 2007, **88** (2): 125-127.
- [8] Yongjun Liu, Chaobo Liu, Xuan Deng, *et al.* A study on deactivation of Cu-Zn-Al catalyst for higher alcohols synthesis [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(12): 9923-9927.
- [9] Yongjun Liu, Zhi-jun Zuo, Chao Li, *et al.* Effect of preparation method on CuZnAl catalysts for ethanol synthesis from syngas [J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **356**: 124-127.
- [10] Tian Hui-hui (田慧辉), Li Lei-lei (李磊磊), Dong Wei-bing (董伟兵), *et al.* Effect of the polyethylene glycols medium on catalytic performance for the ethanol synthesis from syngas in slurry reactor (聚乙二醇介质对浆态床合成气制乙醇催化性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(3): 235-242.
- [11] Chunhui Luan, Anrong Zhang, Xiaodong Wang, *et al.* Catalytic activity of liquid phase prepared Cu-Zn-Al catalyst for CO hydrogenation in a fixed bed reactor [J]. *Indi J Chem*, 2012, **51**: 1663-1668.
- [12] de la Peña O Shea V A, Menéndez N N, Tornero J D, *et al.* Unusually high selectivity to C₂₊ alcohols on bimetallic CoFe catalysts during CO hydrogenation [J]. *Catal Lett*, 2003, **3/4**(88): 123-128.
- [13] Nguyen Tien-Thao, Hassan Zahedi-Niaki M, Houshang Alamdari, *et al.* Effect of alkali additives over nanocrystalline Co-Cu-based perovskites as catalysts for higher-alcohol synthesis [J]. *J Catal*, 2007, **245**(2): 348-357.

- [14] Shi Xue-min(史雪敏), Yang Xu-zhuang(杨绪壮), Bai Feng-hua(白凤华) *et al.* Progress in additives of molybdenum based catalysts for higher alcohol synthesis from syngas(合成气制低碳醇钼基催化剂助剂的研究进展)[J]. *Chem Indus Engineer Pro*(化工进展), 2010, **29**(12): 2291-2297.
- [15] Fu Yi-lu(伏羲路), Bao jun(鲍 骏), Bian Guo-zhu(卞国柱), *et al.* Catalytic properties and structure of K-Co-Mo catalysts prepared by sol-gel method for mixed alcohol synthesis—effect of k content(溶胶—凝胶法制备 K—Co—Mo 催化剂的结构及其合成低碳醇性能研究——钾含量的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 1999, **13**(5): 357-361.
- [16] Yongjun Liu, Chaobo Liu, Chao Li, *et al.* CO hydrogenation to higher alcohols over Cu/Zn/Al catalysts without alkalis or fischer-tropsch elements: The effect of triethanolamine content[J]. *Catal Commun*, 2016, **76**: 29-32.
- [17] Chinchin G, Mansfied K, Spencer M. Methanol Synthesis[J]. *Chemtech*, 1990, **11**: 693-699.
- [18] Wei Jun-yi(魏琨瑄), Gao Zhi-hua(高志华), Huang Wei(黄伟). Effect of structural ordering on the performance of mesoporous carbon supported CuCoCe catalyst in the synthesis of higher alcohols from syngas(介孔碳有序度对其负载的 CuCoCe 催化剂催化合成气制低碳醇性能的影响)[J]. *Chem J Chin Univer*(高等学校化学学报), 2018, **39**(8): 1741-1749.
- [19] Polster C S, Nair H, Baertsch C D. Study of active sites and mechanism responsible for highly selective CO oxidation in H₂ rich atmospheres on a mixed Cu and Ce oxide catalyst[J]. *J Catal*, 2009, **266**(2): 308-319.
- [20] Sun Jie, Cai Qiu-xia, Wan Yan, *et al.* Promotional effects of cesium promoter on higher alcohol synthesis from syngas over cesium-promoted Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(9): 5771-5785.
- [21] Liakakou E T, Heracleous E, Triantafyllidis K S, *et al.* K-promoted NiMo catalysts supported on activated carbon for the hydrogenation reaction of CO to higher alcohols: Effect of support and active metal[J]. *Appl Catal: Environ*, 2015, **165**: 296-305.
- [22] Rungravee Phienluphon, Kitima Pinkaew, Guohui Yang, *et al.* Designing core (Cu/ZnO/Al₂O₃)-shell (SAPO-11) zeolite capsule catalyst with a facile physical way for dimethyl ether direct synthesis from syngas [J]. *Chem Engineer J*, 2015, **270**: 605-611.

Effect of Alkali Promoters on the Catalytic Performance of CuZnAl Catalysts by Complete Liquid Phase-Pyrolysis Method for the Synthesis of Higher Alcohols from Syngas

LI Xu-ping¹, LUAN Chun-hui¹, ZHANG Wen-xiong¹, 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 Education Ministry and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: CuZnAl catalysts for a fixed bed reactor were prepared by the complete liquid phase technology combined with pyrolysis method. The results showed that this method could retain the special properties of the catalysts entrusted by the complete liquid phase technology, and could be developed into a general method of extending the complete liquid phase technology to fixed bed catalyst preparation. The selectivity of C₂₊ alcohols can also be increased when introducing alkali promoters were added into the prepared catalysts, but C₂₊ alcohols was mainly not isobutanol, which was different from the catalysts prepared by conventional methods. XRD, H₂-TPR, NH₃-TPD-MS and BET measurement results showed that different alkali promoters had different action way and effects over the catalysts, which resulted in difference of active metals existing forms and amount, the catalyst surface acidic and basic strength and amount as well as pore structure, thus affecting the performance of the catalysts.

Key words: alkali promoter; the complete liquid phase method; pyrolysis; higher alcohol