

热处理条件对完全液相法制 Cu-Zn-Al 催化剂结构及 CO 加氢性能的影响

刘 晶^{1,2}, 任宏伟^{1,2}, 樊金串^{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重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 采用完全液相法制备 Cu-Zn-Al 浆状催化剂, 利用 XRD、H₂ 程序升温还原、N₂ 吸附-脱附、XPS 对催化剂进行表征, 并在浆态床反应器中评价其 CO 加氢性能, 考察了前驱体的热处理条件(常压、中压和密闭高压)对催化剂结构和性能的影响. 结果表明, 常压热处理所制催化剂, 比表面积较大, 活性物种的分散度和表面铜锌比均较高, 有利于反应气体的吸附和扩散, CO 加氢活性较高; 采用加压热处理时, Cu 晶粒较大, 且有尖晶石相的生成, 增强了 Cu、Zn、Al 物种之间的相互作用, 影响了 Cu 物种的还原能力和催化剂的表面酸性, 使催化剂具有一定的生成低碳醇能力.

关键词: Cu-Zn-Al 催化剂; 热处理; 合成气; 加氢

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

随着化石燃料的逐渐匮乏和石油价格的不断上涨, 以及随之带来的环境污染问题, 使得寻找可替代的清洁能源变得极为重要. 以合成气(CO+H₂)为反应原料, 催化转化合成甲醇、二甲醚、低碳醇、低碳烯烃等清洁燃料已经引起了社会各界的广泛关注, 成为了一碳化学领域研究的热点^[1-3]. Cu 基催化剂具有活化氢键的能力以及较弱的 CO 断键和形成 C—C 键的能力, 在催化醇类合成中能得到良好的催化效果且价格低廉, 因而被广泛应用于甲醇和低碳醇的合成^[4-6].

Cu 基催化剂用于 CO 加氢合成低碳醇, 通常都含有碱金属或者 F-T 组元^[7]. 我们^[8]在不添加任何 F-T 组元和碱金属助剂的情况下, 采用完全液相法制备的 CuZnAl 催化剂具有催化 CO 加氢合成乙醇的能力, 但乙醇的选择性和 CO 转化率往往呈负相关^[9]. 完全液相法与传统的催化剂制备方法不同, 它不经过过滤、烘干、焙烧等环节, 而是由原料直接得到催化剂浆液, 其核心是将催化剂前驱体分散在非水介质中进行热处理; 但和传统法相似, 制备

过程中热处理条件对催化剂的结构会有显著影响^[10].

Zhang 等^[11]在研究焙烧对液相甲醇合成 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的影响时, 发现焙烧温度和焙烧时间直接影响前驱体的分解和催化剂 CuO 的结构, 进而影响催化剂的活性和稳定性. Kondrat 等^[12]研究热处理条件对铜锰氧化物相形成的影响时发现, 改变热处理气氛中氧含量和热处理时间都可以调整铜的氧化状态, 从而改变金属盐间的相互作用, 并认为调整铜的氧化状态和相组成是控制催化剂活性的关键. Zhou 等^[13]进行合成气通过中间体二甲醚转化为乙酸甲酯、乙醇、乙烯研究时发现, 在 ZnAl₂O₄/H-MOR/ZnAl₂O₄ 夹层结构的催化剂上主要产物是 C₂H₅OH, 认为 C₂H₅OH 的形成是下层催化剂中的 ZnAl₂O₄ 将 MA 和 AA 氢化所致. 任宏伟等^[14]采用完全液相-溶剂热法制备的 Cu-Zn-Al 催化剂中也有尖晶石(ZnAl₂O₄)的生成, 认为尖晶石的生成与热处理时的压力有关.

收稿日期: 2019-01-15; **修回日期:** 2019-02-20.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(批准号: 21336006)和国家自然科学基金(21776195)资助(Funded by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21336006) and the National Natural Science Foundation of China (21776195)).

作者简介: 刘晶(1996-), 女, 硕士生, 主要从事 C1 化学与多相催化研究, 757605662@qq.com (Liu Jing(1996-), female, master student, mainly engaged in C1 chemistry and heterogeneous catalysis research, 757605662@qq.com).

* 通讯联系人, E-mail: fanjinchuan@163.com; E-mail: huangwei@tyut.edu.cn.

鉴于此,在完全液相法的基础上,借鉴溶剂热法的特点,研究了常压、中压和密闭高压3种热处理条件下所制 CuZnAl 催化剂的结构和 CO 加氢催化性能,以期提高 CO 转化率的同时提高乙醇的选择性.

1 实验部分

1.1 前驱体制备

16.34 g 异丙醇铝(AIP)溶于 27 mL 无水乙醇中,在 75 °C 下预醇解 2 h,放置老化 12 h. 将一定量纳米氧化锌均匀分散于 27 mL 乙醇中,加入 AIP 的预醇解液中;升温至 75 °C,搅拌下再将 40 mL 溶有 48.32 g 硝酸铜,1 g 聚乙二醇 600 的乙醇溶液滴入混合溶液中;升温至 85 °C,向其中加入 180 mL 蒸馏水水解 1 h;再加入 1 mL 浓硝酸,升温至 95 °C,回流搅拌 6 h,再敞口搅拌 2 h,倒出至烧杯中,室温下老化 10 d 得到具有三维网状结构的凝胶,即催化剂前驱体.

1.2 前驱体的热处理

将前驱体均匀分散于含有 0.5 nm LnSpan 80 (司班 80)的液体石蜡中,分别在 3 种条件下对其进行热处理制得催化剂.

(1)常压热处理:在三口烧瓶中, N_2 气氛常压,下程序升温至 280 °C,处理 7 h,命名为 CAT-C;

(2)中压热处理:在高压釜中, N_2 气氛压力 2.0 MPa 下程序升温至 280 °C,处理 7 h,命名为 CAT-L;

(3)密闭高压热处理:在高压釜中,密闭环境下程序升温至 200 °C 保持 24 h (自生压力为 4.5 MPa),冷却到室温后,再将浆液转移到三口烧瓶中,常压 N_2 气氛下,280 °C 处理 3 h,命名为 CAT-M.

1.3 催化剂表征

XRD 分析测试在日本 Rigaku X 射线衍射仪上 (ULTIMAIV)测定,以 Cu $k\alpha$ 为辐射源,扫描范围是 $2\theta = 5^\circ \sim 85^\circ$,扫描速率是 $8^\circ/\text{min}$; ZnO 和 Cu 的晶粒大小由谢乐(Scherer)公式计算得出. NH_3 -TPD-MS 表征采用 TP-5080 型(天津原位红外)吸附装置,称取 100 mg 催化剂,100 °C 下吸附 NH_3 达到饱和,吹扫 30 min 后,从 50 升温至 810 °C ($10^\circ/\text{min}$)脱附 NH_3 ,尾气使用 QIC-20 质谱检测器(英国 Hiden 公司)进行信号检测; H_2 -TPR 表征在 TP-5000 型(天津原位红外仪器有限公司)化学吸附仪

上测定,称取 50 mg 催化剂,还原气为 5% H_2 -95% N_2 ,从 50 升温至 510 °C ($10^\circ/\text{min}$),热导检测耗氢量. N_2 吸附使用 Quantachrome QDS-30 型(美国康塔公司)物理吸附仪,样品比表面积由 BET 方程计算得出,平均孔径和孔容由 BJH 方法计算得出. XPS 表征采用 ESCALAB 250 型(ThermoFisher 公司)X 光电子能谱图仪,以 C 1s ($E_b = 284.6 \text{ eV}$)为内标校正其它元素的结合能,精确度为 $\pm 0.05 \text{ eV}$.

1.4 催化剂活性评价

将 300 mL (含 28.18 g) 催化剂浆液放置于 0.5 L 高压反应釜中,原料气 $n(H_2)/n(CO) = 2$, 150 mL/min 进料量, $P = 4 \text{ MPa}$ (恒压)、 $T = 250^\circ\text{C}$ (280 °C)、 $r = 750 \text{ r/min}$. GC-9560 气相色谱在线分析反应尾气,Ar 做载气,柱炉温度 60~180 °C, H_2 、CO 等无机物由 TCD 检测(TDX-01 为色谱柱,检测器温度 150 °C); 烃类、二甲醚及未冷凝的甲醇、乙醇由 FID 检测(HP-Plot/Q 为色谱柱,检测器温度 220 °C); 每 24 h 收集一次液体产品,其组成由 FID 检测器离线分析. 利用外标法(标准曲线法)定量计算各组分含量,经碳平衡后计算 CO 转化率和各产物的选择性.

2 结果与分析

2.1 催化剂物相和表面组成

图 1 是不同催化剂反应前后的 XRD 谱图,可以看出,热处理条件不同,催化剂的衍射峰及其强度有明显差异. 反应前,3 个催化剂中铜物种都以 Cu^0 为主,在 CAT-L 中还出现了较弱的 Cu_2O 衍射峰,低价态 Cu 的存在是由于液体石蜡在高温条件下具有还原性能所致^[15]; CAT-M 和 CAT-L 催化剂中均出现了明显的 ZnO 衍射峰和较弱的尖晶石衍射峰,而 CAT-C 中仅有较为弥散的 ZnO 的衍射峰;说明常压热处理有利于 Zn 物种的分散,加压热处理有利于促进 Cu、Zn 和 Al 物种间的相互作用,形成了少量的尖晶石相. 反应后,3 个催化剂的 Cu^0 衍射峰均有所增强,说明在反应过程中,分散的 Cu 的氧化物物种被逐渐还原或 Cu 发生聚集现象,致使 Cu^0 的晶型更加完整,衍射峰更加尖锐; CAT-M 和 CAT-L 中 ZnO 和尖晶石的衍射峰强度均有所减小. 反应前后的催化剂中并没有检测到除尖晶石外的其他 Al 物种,根据文献[16]可推测催化剂中的 Al 物种应为以无定型或高度分散状态形式存在的 $AlOOH$.

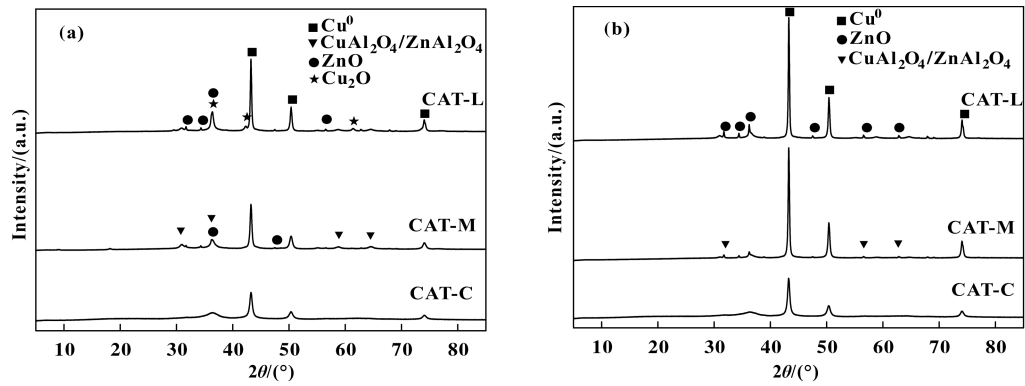


图 1 催化剂反应前(a)和反应后(b)的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of catalyst before reaction (a) and after reaction(b)

表 1 为催化剂中 Cu(111) 和 ZnO(101) 的晶粒尺寸. 表中数据反映出, 反应前, 3 个催化剂中,

表 1 催化剂 ZnO(101) 和 Cu(111) 和晶粒大小
Table 1 The crystal size (nm) of ZnO(101) and Cu(111) of catalysts

Catalysts	Before reaction		After reaction	
	Cu	ZnO	Cu	ZnO
CAT-C	17.2	—	19.2	—
CAT-M	24.3	12.6	33.0	11.9
CAT-L	34.7	16.5	38.1	12.5

CAT-L 的 Cu 晶粒最大, CAT-C 的 Cu 晶粒最小, 且 Cu 与 ZnO 的晶粒大小呈负相关, 表明在催化剂的形成过程中 Cu 和 ZnO 存在一定的竞争作用. 反应后, Cu 晶粒尺寸均变大, 其中 CAT-M 的增幅最大 (35.8%), CAT-C 和 CAT-L 的增幅均较小, 这可能是因为 在 200 ℃ 密闭和 280 ℃ 常压热处理条件下得到的催化剂中存在亚稳态的组分, 在之后的反应过程中, 亚稳组分发生明显变化致使 Cu 晶粒显著长大. 催化剂 CAT-M 和 CAT-L 中的铜晶粒尺寸均大于 CAT-C, 这是由于在加压气氛下有利于晶体的成核和生长^[14].

图 2-图 5 为催化剂反应前的 Cu 2p-XPS, Zn 2p-XPS, Al 2p-XPS 和 O 1s-XPS 谱图. 由图 2 可以看出各催化剂在 932.4 eV 附近出现锐峰, 在 940.0~945.0 eV 之间没有明显的峰出现, 表明催化剂表面的铜物种主要为低价态^[17]; 催化剂 CAT-C 的峰形对称性较好, 而 CAT-L 和 CAT-M 峰形宽化且不对称, E_b = 934.8 eV 处有一较弱肩峰出现, 结合 XRD 物相分析认为这可能与 CuAl₂O₄ 的存在有关. 由图 3-图 5

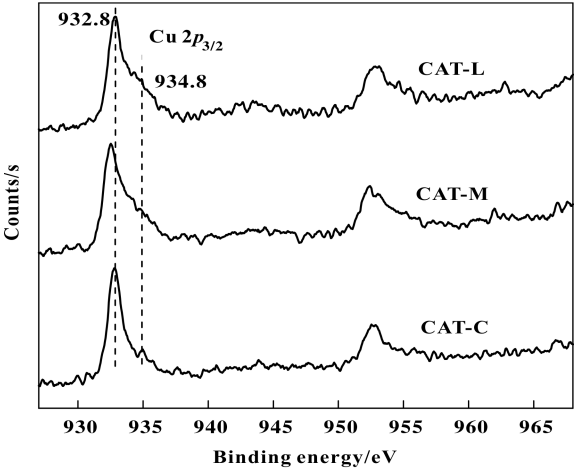


图 2 不同催化剂的 Cu 2p-XPS 谱图
Fig.2 Cu 2p-XPS profiles of different catalysts

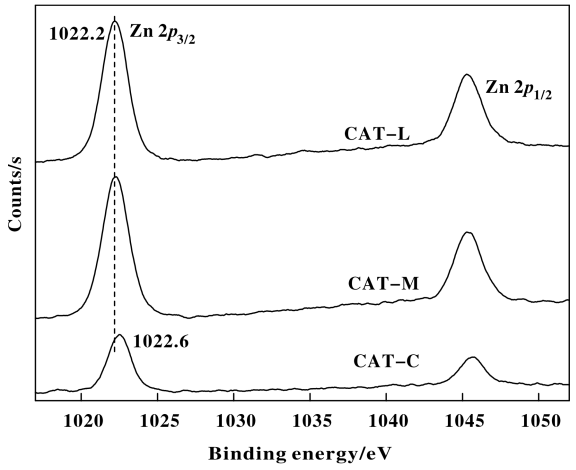


图 3 不同催化剂的 Zn 2p-XPS 谱图
Fig.3 Zn 2p-XPS profiles of different catalysts

看到, CAT-C 中, Zn 2p_{3/2} 结合能为 1022.6 eV, 对应

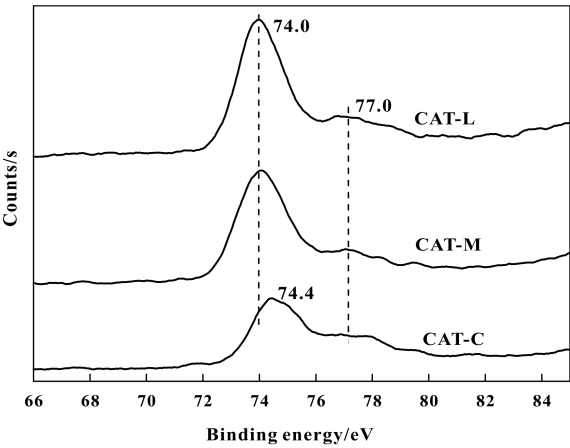


图4 不同催化剂的 Al 2p-XPS 谱图
Fig.4 Al 2p-XPS profiles of different catalysts

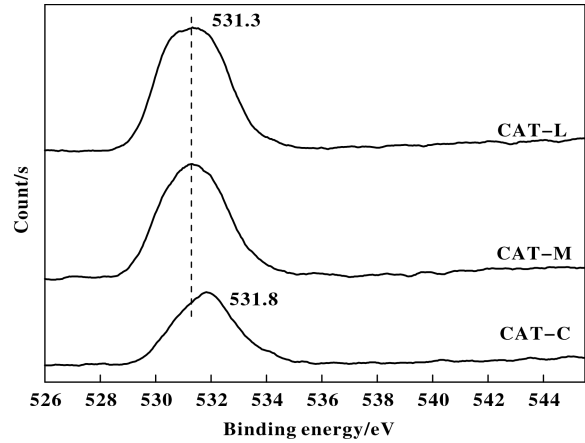


图5 不同催化剂的 O 1s-XPS 谱图
Fig.5 O 1s-XPS profiles of different catalysts

于 ZnO 物种, Al 2p 的结合能为 74.4 eV, O 1s 的结合能为 531.8 eV, Al 物种以 AlOOH 形式存在;而催化剂 CAT-L 和 CAT-M 的 XPS 谱峰值均向低结合能端偏移,表明其中的 Zn、Al、O 组分所处的化学环境相对于 CAT-C 发生了明显变化^[18],这可能与少量 ZnAl₂O₄和 CuAl₂O₄的存在有关;在 3 个催化剂的 Al 2p 谱图中结合能为 77.0 eV 处均有肩峰存在,该峰对应于 Cu 3p_{1/2},可归属于 Cu₂O^[19],由此也可证明催化剂中均含有 Cu⁺,相比较而言,CAT-L 中 Cu⁺最多。

表 2 为催化剂表面部分元素的组成及摩尔比,由表可以看出热处理条件对催化剂表面元素组成有显著影响.就铜锌铝 3 种元素在催化剂表面的占比而言,相较于投料比来看,锌组分和铝组分的富集现象更明显,这可能主要是由于 ZnO 和 AlOOH 的晶格能大于 Cu 和 Cu₂O 的晶格能^[20],对比 $n(\text{Cu})/n(\text{Al})$ 和 $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})$ 可以看出,铝组分更容易在催化剂表面富集. CAT-C 催化剂表面 $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})$ 和 $n(\text{Cu})/n(\text{Al})$ 最高,这可能是由于常压热处理的催化剂更有利于铜组分在催化剂表面分配,此外,与 CAT-C 相比, CAT-M 和 CAT-L 的表面碳含量有所降低,这是其表面锌铝富集现象更明显所致.但无论是加压热处理还是常压热处理,催化剂表面碳含量均较高。

2.2 催化剂还原性质和表面酸性

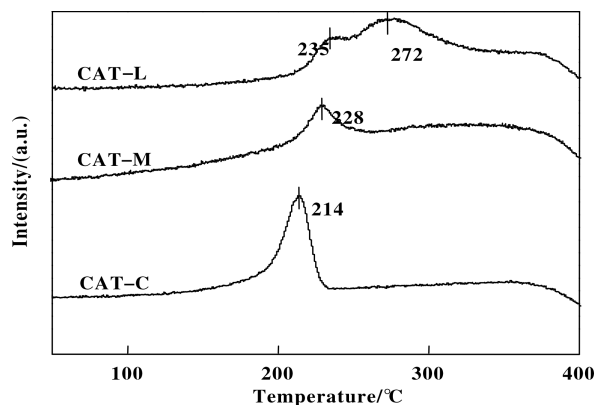
图 6 为催化剂反应前的 H₂-TPR 谱图,由图可以看到,催化剂的峰面积和还原峰顶温度有较大不

表 2 不同催化剂的 XPS 数据
Table 2 XPS data of different catalysts

Catalysts	Surface composition(At.%)				Molar Ratio		
	$x(\text{Cu})$	$x(\text{Zn})$	$x(\text{Al})$	$x(\text{C})$	$n(\text{Cu})/n(\text{Zn})$	$n(\text{Cu})/n(\text{Al})$	$n(\text{Cu+Zn})/n(\text{Al})$
CAT-C	1.30	3.08	6.14	72.29	0.42	0.21	0.71
CAT-M	1.44	7.26	9.11	55.04	0.20	0.16	0.95
CAT-L	1.28	6.44	9.55	55.40	0.20	0.13	0.81

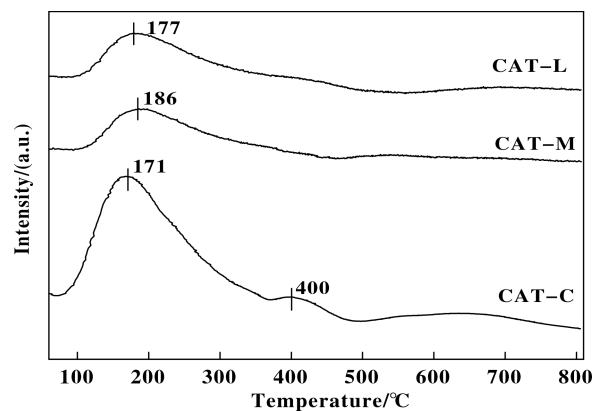
同. 催化剂 CAT-C 和 CAT-M 均有一个还原峰,还原峰顶温度分别为 214 和 228 ℃,而 CAT-L 催化剂分别在 235 和 272 ℃ 出现两个还原峰. 由 XRD 和 XPS 分析结果可知,催化剂 CAT-L 和 CAT-M 中有少量 CuAl₂O₄存在,关于 CuAl₂O₄的还原性能, Han 等^[21]

在考察 Cu-Fe 基类水滑石负载的催化剂生成低碳醇的研究中认为,低温还原峰(522 K)对应 CuO→Cu 的还原,而高温还原峰(578 K)则归因于将 CuFe₂O₄或 CuAl₂O₄还原为金属 Cu 和 Fe₃O₄或 Al₂O₃; Li等^[22]在研究Cu-Al氧化物催化剂的制备及其在合

图 6 催化剂 H_2 -TPR 谱图Fig.6 H_2 -TPR profiles of catalysts

成气直接合成乙醇认为, $CuAl_2O_4$ 尖晶石在 773 K 左右才可以还原; 因此认为催化剂中的少量尖晶石没有被还原, 还原峰主要归因于 $Cu^+ \rightarrow Cu^0$ 的还原^[23-24], 低温还原峰归属于高度分散的 Cu^+ 的还原, CAT-L 中高温还原峰可归属于 $CuAl_2O_4$ 表面 Cu 物种的还原^[25], 也有可能是与 Al 或 Zn 物种有较强相互作用 Cu^+ 的还原^[26]. 加压热处理的还原峰顶温度较常压制催化剂的高, 很可能是因为高压气氛下形成的 Cu_2O 与 Al 或 Zn 物种结合紧密, 致使 Cu_2O 更难被还原.

图 7 为催化剂反应前 NH_3 -TPD-MS 谱图, 由图可以看到, 3 个催化剂均在弱酸性位点 (180 °C 左

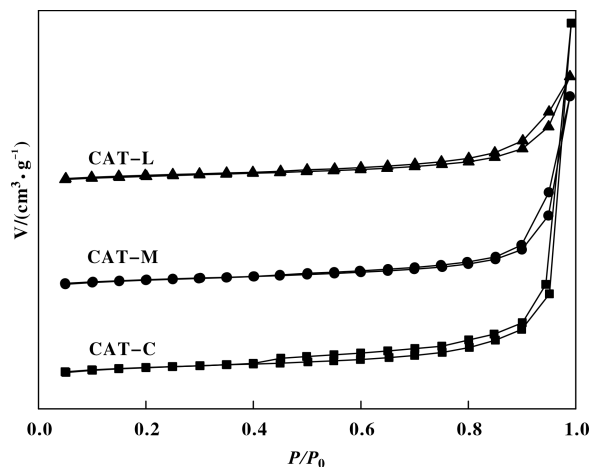
图 7 催化剂 NH_3 -TPD-MS 谱图Fig.7 NH_3 -TPD-MS profiles of catalysts

右) 出现一个脱附峰, CAT-L 和 CAT-M 的峰面积显著小于 CAT-C 催化剂, 可能是由于加压热处理条件下活性物种与锌或铝物种相互作用增强改变了铝组分的存在形态形成了少量尖晶石 (XRD 结果), 从

而使得弱酸量减少. CAT-C 催化剂表面除了较多的弱酸位外, 在 400 °C 左右还有一个小的脱附峰, 对应于中强酸酸性位点.

2.3 催化剂织构性质

图 8 为催化剂反应前的吸脱附等温线. 由图可知, 各催化剂的吸脱附等温线均属于 IV 型, 伴有 H3

图 8 催化剂 N_2 吸脱附等温线Fig.8 N_2 - adsorption and desorption isotherms of catalysts

型滞后环, 这表明其主要是由片状粒子堆积而成的狭缝孔. CAT-C 催化剂在 p/p_0 接近 1 处出现明显的上升趋势, 说明该催化剂有大孔存在.

表 3 为催化剂反应前后织构性质, 由表可知, 催化剂的比表面积与热处理时系统的压力成反比, 压力越大比表面积越小; CAT-C 和 CAT-M 催化剂的比表面积在反应后均减小, 而 CAT-L 催化剂的比表面积略微增大, 催化剂孔容基本保持不变, 综合来看 CAT-L 催化剂的织构较稳定.

2.4 催化剂的加氢活性

表 4 是不同催化剂的 CO 加氢性能. 由表可知, 250 °C 反应时, 催化剂 CAT-C 的 CO 转化率显著高于 CAT-M 和 CAT-L, 这可能与其比表面积最大, 有利于反应气体的吸附和扩散, 催化剂表面铜锌比和铜物种分散度较高相关; 从对产物的选择性来看, 相较于其他两个催化剂, CAT-C 对总醇的选择性相对较高, 而对烃的选择性较低; 从醇分布 (见表 5) 看, CAT-C 上主要是以甲醇为主, 仅有极少量的 $C_{2+}OH$, 说明该催化剂的碳链增长能力较弱; 而 CAT-M 和 CAT-L 上有相对较高的 $C_{2+}OH$ 生成, 且 $C_{2+}OH$ 以乙醇为主, 这可能是由于加压热处理后各物相晶型更为完整, 结晶度变高, 出现了尖晶石相,

表 3 催化剂反应前后织构参数

Table 3 Texture parameters of catalysts before reaction and after reaction

Catalysts	Before reaction		After reaction	
	$A/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_p/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$A/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_p/(cm^3 \cdot g^{-1})$
CAT-C	110.1	0.75	62.0	0.90
CAT-L	52.1	0.26	61.8	0.28
CAT-M	35.7	0.46	21.7	0.14

表 4 催化剂活性评价结果

Table 4 Activity evaluation results of catalysts

Catalysts	Temper /℃	$X(CO)$ /%	Selectivity/C-mol%				$C_{2+}OH/ROH$ /wt%
			ROH	DME	CO ₂	HC	
CAT-C	250	21.00	89.32	6.95	1.46	2.57	1.51
CAT-M	250	2.35	75.58	7.69	3.71	13.02	3.58
	280	8.17	76.54	4.68	2.94	15.84	5.83
CAT-L	250	3.51	73.34	2.92	4.53	19.05	10.21
	280	7.72	74.11	3.71	2.11	20.06	6.51

Reaction conditions: 4.0 MPa, $n(CO) : n(H_2) = 1 : 2$, feed flow rate=150 mL/min

表 5 催化剂醇分布结果

Table 5 Product distributions of alcohols and hydrogenation of catalysts

Catalysts	Temper /℃	ROH distribution/wt%			
		MeOH	EtOH	PrOH	BuOH
CAT-C	250	98.49	1.32	0.11	0.08
CAT-M	250	96.42	3.31	0.15	0.08
	280	94.17	5.09	0.61	0.07
CAT-L	250	89.79	9.37	0.57	0.28
	280	93.49	5.06	0.88	0.57

位于 CuAl₂O₄ 表面 Cu 物种的还原促进了 Cu⁺-Cu⁰ 之间的协同作用, 从而促进了低碳醇的生成. 由于 CAT-M 和 CAT-L 两个催化剂在 250 ℃ 的反应活性较低, 因此将其反应温度提高到 280 ℃, 活性有明显上升, 但烃的选择性显著增加, 这是由于升高温度后较容易形成甲烷和乙醇共中间体 CH_x, 但乙醇形成速率远低于甲烷化的形成速率, 所以烃类选择性提高明显, 高乙醇选择性较难实现^[27].

3 结论

不同热处理条件下制备的催化剂其 CO 加氢性

能有明显不同, 常压热处理制催化剂的 CO 转化率较高, 与其铜晶粒尺寸小、活性组分分散性好、比表面积大相对应; 加压热处理的催化剂, 其 CO 转化率均较低, 但都有一定的乙醇生成能力, 这可能与催化剂中尖晶石相的形成有关, 具体原因还有待进一步研究.

参考文献:

[1] Liu Zhong-fan(刘忠范). Direct conversion of syngas to lower olefins(合成气定向转化制低碳烯烃)[J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 2016, 32(4): 803–

- 804.
- [2] Xiao Kang, Bao Zheng-hong, Qi Xing-zhen, *et al.* Advances in bifunctional catalysis for higher alcohol synthesis from syngas[J]. *Chin J Catal*, 2013, **34**(1): 116–129.
- [3] Luk H T, Mondelli C, Ferré D C, *et al.* Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, **46**(5): 1358–1426.
- [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] 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.
- [6] Liu H, Chen T, Wang G. Effect of preparation method on the structure and catalytic performance of CuZnO catalyst for low temperature syngas hydrogenation in liquid phase[J]. *Catal Lett*, 2018, **148**(5): 1462–1471.
- [7] Wang P, Zhang J F, Bai Y X, *et al.* Ternary copper-cobalt-cerium catalyst for the production of ethanol and higher alcohols through CO hydrogenation[J]. *Appl Catal Gener*, 2016, **514**: 14–23.
- [8] Liu Y J, Deng X, Huang W. Effect of non-metal promoters on higher alcohols synthesis from syngas over Cu-based catalyst[J]. *J Ener Ins*, 2017, **91**(6): 1136–1142.
- [9] 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.
- [10] Zhang Yi-ceng(张一层), Gao Zhi-hua(高志华), Huang Wei(黄伟). The effect of heat treatment pressure on the structure and properties of the prepared CuZnAl catalyst in the complete liquid phase method(完全液相法中热处理压力对所制备的 CuZnAl 催化剂结构和性能的影响)[J]. *Acta Petro Sin(Petro Proce Sec)*石油学报(石油加工), 2016, **32**(2): 270–276.
- [11] Zhang G Q, Li Z, Zheng H, *et al.* Influence of the surface oxygenated groups of activated carbon on preparation of a nano Cu/AC catalyst and heterogeneous catalysis in the oxidative carbonylation of methanol[J]. *Appl Catal B Environ*, 2015, **179**: 95–105.
- [12] Kondrat S A, Davies T E, Zu Z, *et al.* The effect of heat treatment on phase formation of copper manganese oxide: Influence on catalytic activity for ambient temperature carbon monoxide oxidation[J]. *J Catal*, 2011, **281**(2): 279–289.
- [13] Wei Z, Kang J K, Cheng K, *et al.* Direct conversion of syngas into methyl acetate, ethanol and ethylene by relay catalysis via the intermediate dimethyl ether[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2018, **57**: 12012–12016.
- [14] Ren Hong-wei(任宏伟), Huang Li(黄利), Fan Jin-chuan(樊金串), *et al.* Effect of precursor crystallinity on catalyst structure and properties of Cu-Zn-Al catalyst prepared by complete liquid phase-solvothermal method(完全液相-溶剂热法制备 Cu-Zn-Al 催化剂时前驱体结晶度对催化剂结构和性能的影响)[J]. *Nat Gas Chem Indus(天然气化工)*, 2018, **43**(5): 37–42.
- [15] Fan Jin-chuan(樊金串), Yang Rui-qing(杨瑞卿), Huang Wei(黄伟), *et al.* Chemical changes of copper-containing substances in liquid paraffin systems(液体石蜡体系中含铜物质的化学变化)[J]. *Chin J Appl Chem(应用化学)*, 2013, **30**(1): 67–72.
- [16] 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.
- [17] Huang Li(黄利). Study on precursor preparation technology and performance of CuZnAl catalyst for CO hydrogenation(CuZnAl 催化剂的前驱体制备工艺及其 CO 加氢性能研究)[D]. Taiyuan University of Technology(太原理工大学), 2018.
- [18] Sun K, Zhang X, Zhang L, *et al.* Influence of acidic and alkaline silica sols on the performance of Cu/Zn/Al slurry catalysts[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2015, **43**(10): 1221–1229.
- [19] Fan Jin-chuan(樊金串), Huang Wei(黄伟). Comparison of catalytic performance of one-step synthesis of dimethyl ether from slurry bed by complete liquid phase method and sol-gel method for Cu-Zn-Al bifunctional catalyst(完全液相法与溶胶-凝胶法制备 Cu-Zn-Al 双功能催化剂对浆态床一步法合成二甲醚的催化性能比较)[J]. *Chem J Chin Univer(高等学校化学学报)*, 2011, **32**(6): 1360–1365.
- [20] Sun K, Lu W, Qiu F, *et al.* Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: Surface properties and catalytic performance[J]. *Appl Catal Gener*, 2003, **252**(2): 243–249.
- [21] Han X, Fang K, Zhou J, *et al.* Synthesis of higher alcohols over highly dispersed Cu-Fe based catalysts derived

- from layered double hydroxides[J]. *Coll Inter Sci*, 2016, **470**(6): 162–171.
- [22] Li X, Zhang Q, Xie H, *et al.* Facile preparation of Cu-Al oxide catalysts and their application in the direct synthesis of ethanol from syngas[J]. *Chem Select*, 2017, **2**(32): 10365–10370.
- [23] Liu Y J, Zuo Z J, Liu C B, *et al.* Higher alcohols synthesis via CO hydrogenation on Cu/Zn/Al/Zr catalysts without alkalis and F-T elements[J]. *Fuel Process Technol*, 2016, **144**: 186–190.
- [24] Deng X, Liu Y J, Huang W. Higher alcohols synthesis from syngas over lanthanum-promoted CuZnAl catalyst[J]. *J Ener Chem*, 2018, **27**: 319–325.
- [25] Guo Rui(郭瑞). Preparation of CuAl_2O_4 spinel and its application in steam reforming of dimethyl ether(CuAl_2O_4 尖晶石的制备及其在二甲醚水蒸气重整反应中的应用)[D]. Shanxi Normal University(陕西师范大学), 2012.
- [26] Zuo Z J, Wang L, Liu Y J, *et al.* The effect of $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ catalyst structure on the ethanol synthesis from syngas[J]. *Catal Commun*, 2013, **34**(13): 69–72.
- [27] Van Santen R A, Markvoort A J, Filot I A, *et al.* Mechanism and microkinetics of the Fischer-Tropsch reaction[J]. *Phys Chemis Chem Phys*, 2013, **15**(40): 17038–17063.

Effects of Heat Treatment Methods on the Structure of Cu-Zn-Al Catalyst Prepared by Liquid Phase Method and the Catalytic Performance of CO Hydrogenation

LIU Jing^{1,2}, REN Hong-wei^{1,2}, FAN Jin-chuan^{1*}, 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;)

Abstract: The Cu-Zn-Al slurry catalyst was prepared by the complete liquid phase method, and it was characterized by XRD, H_2 temperature-programmed reduction, N_2 adsorption-desorption and XPS. The CO hydrogenation performance was evaluated in a slurry bed reactor. The effects of the heat treatment conditions (normal pressure, medium pressure and closed high pressure) of the precursor on the structure and properties of the catalyst were investigated. The results show that the catalyst prepared by atmospheric pressure heat treatment has larger specific surface area, higher dispersion of active species and higher ratio of copper to zinc on the surface, which is beneficial to the adsorption and diffusion of reaction gases, CO hydrogenation activity is higher; When using pressurized heat treatment, Cu crystal grains are larger and spinel phase is formed, which enhances the interaction between Cu, Zn and Al species, affects the reduction ability of Cu species and the surface acidity of the catalyst, and makes the catalyst has a certain ability to produce ethanol.

Key words: Cu-Zn-Al catalyst; heat treatment; synthesis gas; hydrogenation