

三乙醇胺改性 Cu/Zn/Al 类水滑石衍生氧化物催化合成气制备低碳醇

程淑艳^{1,2} 郝艳红² 寇佳伟^{*,1} 高阳艳²

(¹ 太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 太原 030024)

(² 山西大学环境工程系, 太原 030013)

摘要: 采用共沉淀法制备 Cu/Zn/Al 类水滑石前驱体,并用配体三乙醇胺(TEA)对其进行改性。前驱体经焙烧后成功获得 TEA 改性的 Cu/Zn/Al 催化剂。借助 XRD、FTIR、H₂-TPR、CO-TPD 及 SEM 等方法对催化剂进行表征,并将其应用于合成气制备异丁醇的活性评价反应中。结果表明,TEA 的加入能够改变催化剂形貌,使催化剂表面呈松散絮状结构。TEA 可使类水滑石前驱体的结构发生膨胀,其焙烧获得的催化剂中有明显的晶格扭曲和晶格缺陷。TEA 对催化剂结构的改变有利于 Cu/Zn/Al 催化剂中 CuO 组分的氢还原和 CO 在催化剂表面的化学吸附,从而促进异丁醇的合成。当 TEA 的添加比例为 $n_{\text{TEA}}/n_{\text{Zn}}=0.5$ 时,TEA 改性的 Cu/Zn/Al 催化剂的催化效果达到最佳。

关键词: 三乙醇胺; Cu/Zn/Al 类水滑石; 合成气; 异丁醇

中图分类号: O614.121; O614.24¹; O614.3¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)02-0300-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.041

Synthesis of Higher Alcohols from Syngas over Cu/Zn/Al Hydrotalcite-Derived Oxides Modified by Triethanolamine

CHENG Shu-Yan^{1,2} HAO Yan-Hong² KOU Jia-Wei^{*,1} GAO Yang-Yan²

(¹ Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(² Department of Environmental Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030013, China)

Abstract: The Cu/Zn/Al hydrotalcite-like precursor was prepared by co-precipitation method and modified by triethanolamine (TEA), and then the precursor was calcined to obtain TEA-modified Cu/Zn/Al catalysts. The catalysts were characterized by XRD, FTIR, H₂-TPR, CO-TPD and SEM techniques, and their catalytic activities for isobutanol synthesis were evaluated. The results revealed that TEA can change morphology of the catalysts and form flocculent structure on the surface of the catalysts. In addition, TEA can result in structural expansion of hydrotalcite-like precursor and thus lead to structural changes in the Cu/Zn/Al catalysts, which facilitate hydrogen reduction of CuO components and CO chemisorption on the surface of the catalysts. These changes promote isobutanol synthesis. The catalytic performance of the TEA-modified Cu/Zn/Al catalysts was optimal when addition ratio of TEA reached to $n_{\text{TEA}}/n_{\text{Zn}}=0.5$.

Keywords: triethanolamine; Cu/Zn/Al hydrotalcite-like compounds; syngas; isobutanol

异丁醇是一种基本有机化工原料,用于制造抗氧化剂、涂料溶剂、异丁酸异丁酯、乳酸异丁酯、异丁腈合成橡胶和合成药物等^[1]。异丁醇是最好的助

溶剂之一,可与同时生成的甲醇反应制取甲基叔丁基醚(MTBE)汽油添加剂,或异丁烯二聚和加氢制取异辛烷^[2]。在传统工艺中,以丙烯与合成气为原料,

收稿日期:2018-10-11。收修改稿日期:2018-11-30。

国家自然科学基金(No.21707083)资助项目。

*通信联系人。E-mail: koujiawei2015@163.com

经 CO 加成和加氢制得异丁醇。该工艺流程复杂且异丁醇产率低,所得产品的价格较高^[3]。因此,研究通过煤基合成气直接制备异丁醇工艺具有重要的现实意义。

在合成气制备异丁醇的过程中,Cu/Zn/Al 催化剂的反应条件温和,易于工业化且合成原料廉价易得,因而备受人们关注^[4]。但是 Cu/Zn/Al 催化剂常用于甲醇合成,其对异丁醇的选择性较低。因此,Cu/Zn/Al 催化剂需要加入助剂以提高其对异丁醇的选择性,而通常使用碱金属盐作为铜基催化剂的助剂^[5]。近年来,不断有研究报道使用配体改性铜基催化剂。Feng 等^[6]报道配体没食子酸可改善铜基催化剂中活性中心的分布。Liu 等^[7]发现三乙醇胺可提高 Cu 基催化剂碱性,其性能明显优于碱金属助剂。由此可见,配体亦可作为 Cu/Zn/Al 催化剂的高效助剂。

类水滑石(HTLCs)是一类具有微孔结构的层状阴离子粘土类化合物^[8],其在催化、吸附、环境、医药、纳米材料、功能高分子材料等领域受到广泛重视^[9]。近年来,以类水滑石为前驱体制备高效纳米催化剂的方法在碱催化、氧化还原反应以及加氢反应方面得到广泛应用^[10]。使用类水滑石作为前驱体制备的 Cu/Zn/Al 催化剂具有表面金属元素分布均匀^[11],催化活性高^[12],抗烧结能力强的优点^[13]。因此,将配体助剂与类水滑石前驱体的优势相结合,使用配体改性 Cu/Zn/Al 类水滑石衍生氧化物,则有望制备出性能更加优越的异丁醇合成催化剂。然而,目前鲜有相关研究报道^[14]。

本研究采用共沉淀法制备 Cu/Zn/Al 类水滑石前驱体,用配体三乙醇胺(TEA)对催化剂前驱体进行改性,经焙烧后获得 TEA 改性后的 Cu/Zn/Al 催化剂。通过多种表征手段考察改性后催化剂的结构,并对催化剂的活性进行评价,从而明确 TEA 助剂对 Cu/Zn/Al 催化剂结构和催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)均购于上海超聪化工有限公司。氢氧化钠(NaOH)和碳酸钠(Na_2CO_3)均购于百灵威试剂公司。以上试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

X 射线粉末衍射(XRD)测试使用 D/max-2500 型

X 射线衍射分析仪(日本 Rigaku 公司),Cu 靶 $K\alpha$ 射线(波长 $\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$),靶电压为 40 kV,靶电流为 100 mA,扫描范围为 $5^\circ\sim 85^\circ$ 。氢气程序升温还原(H_2 -TPR)测试使用 ChemBET-3000 型化学吸附分析仪(美国 Quantachrome 公司),还原温度为 700 $^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 和 H_2 混合气的流速为 $30\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,其中 H_2 的体积百分含量为 5%。一氧化碳程序升温脱附(CO -TPD)测试使用 QDS-30 型物理吸附仪(美国 Quantachrome 公司),吸附采用氩气和 CO 的混合气氛,混合气氛中 CO 的体积百分含量为 10%,脱附温度为 700 $^\circ\text{C}$ 。催化评价产物的检测使用 7890B 型气相色谱仪(美国 Agilent 公司),柱温为 210 $^\circ\text{C}$,进样体积为 0.2 μL 。扫描电镜(SEM)分析使用 JSM-6010plus/LV 型扫描电镜(日本 Electron Optics Laboratory 公司),加速电压为 15 kV,灯丝电流为 66 μA ,工作距离为 7.1 mm,测试前样品在 10 Pa 真空度和 15 mA 离子流下镀金 160 s。

1.2 实验过程

1.2.1 Cu/Zn/Al 催化剂的制备

按 $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Zn}}:n_{\text{Al}}=2:1:0.8$ 的比例将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(1.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(1.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3(0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 水溶液混合,在不断地强烈搅拌下,以 $1.0\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度滴加 $\text{NaOH}(0.3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3(0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 混合溶液。滴加过程中混合溶液的 pH 值保持在 5.5~6.2 的范围内。滴加完毕后继续搅拌 0.5 h 并将所得的沉淀与母液置于不锈钢反应釜中,密封后在 110 $^\circ\text{C}$ 下进行水热处理,水热处理时间为 3 h。沉淀物经抽滤、洗涤、80 $^\circ\text{C}$ 下烘干得到 Cu/Zn/Al 催化剂的类水滑石前驱体(CuZnAl-HTLCs)。将 CuZnAl-HTLCs 装入三口烧瓶中,并缓慢滴加配体 TEA,滴加完毕继续搅拌 2 h,然后以同样方法抽滤、洗涤、80 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥获得 TEA 改性的类水滑石前驱体 $\text{CuZnAl-HTLCs-}x\text{TEA}$,其中 x 为 TEA 的添加比例,即 $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Zn}}:n_{\text{Al}}:n_{\text{TEA}}=2:1:0.8:x(x=0.1,0.5,0.8)$ 。将各种前驱体在 320 $^\circ\text{C}$ 下焙烧 3 h,得到的催化剂分别记为 CuZnAl 、 CuZnAl-0.1TEA 、 CuZnAl-0.5TEA 和 CuZnAl-0.8TEA ,造粒后备用(粒度:250~380 μm)。

1.2.2 催化性能评价

使用固定床微反应器对所得催化剂的性能进行评价。首先,将样品置于不锈钢管中部,然后将粒度为 425~550 μm 的石英砂填充在管两端。在 320 $^\circ\text{C}$ 下,样品在 N_2 和 H_2 混合气氛中还原 2 h,载气流速为 $100\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 和 H_2 的体积比为 4:1。恒温

320 °C 下,通入合成气($V_{H_2}:V_{CO}=2:1$)使反应器压力升高到 4 MPa,时空速率设为 3 900 h⁻¹。使用气相色谱对所得产物进行检测,其中 TCD 检测器用于在线检测气相产物,FID 检测器用于冷却的液相产物。CO 转化率和产物选择性用如下公式计算:

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

$$S_i = \frac{n_{C,i}}{\sum n_{C,i}} \times 100\% \quad (2)$$

其中 $n_{CO,in}$ 和 $n_{CO,out}$ 分别是进口气和出口气中 CO 的物质的量; $n_{C,i}$ 是某种产品中碳原子的物质的量。

碳平衡值(CB)被用于评价数据的可靠性,碳平衡值($0 \leq CB \leq 1$)越高表明催化评价过程中含碳物质的损失量越少,催化评价结果越准确。碳平衡值的计算方法如下:

$$CB = \frac{\sum n_{g,i} - \sum n_{l,i}}{n_{CO,in}} \quad (3)$$

其中 $n_{g,i}$ 为尾气中某种含碳物质(如烃类、CO₂、二甲醚、残余的 CO 等)的碳的物质的量; $n_{l,i}$ 为液相产物中某种含碳物质(如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等)的碳的物质的量; $n_{CO,in}$ 为进口气中碳元素的总物质的量。

2 结果与讨论

2.1 前驱体和催化剂的表面结构变化

图 1 为催化剂前驱体的 XRD 图。如图所示,所有催化剂均在 2θ 为 11°、22°、35°和 61°处出现衍射峰,其分别归属于类水滑石(003)、(006)、(009)和(110)晶面的特征衍射峰^[15]。衍射峰的峰型对称性良好,且无其他衍射峰出现,说明类水滑石前驱体的结晶度较好,晶体较纯净。但随着 TEA 含量的增加,所有晶面的衍射峰强度均出现明显降低,这可能是由于 TEA 造成了类水滑石层间距扩大或是层板变薄。

TEA 对类水滑石结构的影响可通过表 1 中晶

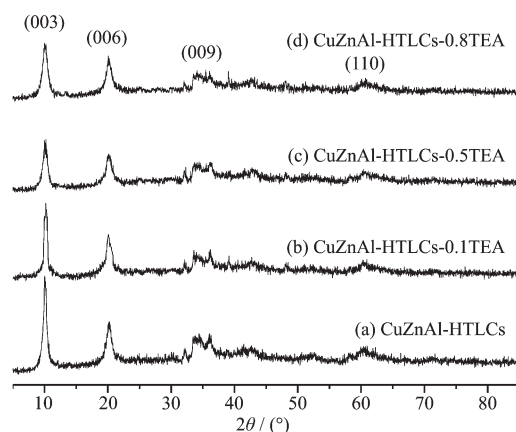


图 1 类水滑石前驱体的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the Cu/Zn/Al hydrotalcite-like precursors

体结构参数的变化得到证实。表 1 中列举了添加不同含量 TEA 前驱体的晶体结构参数,其中晶胞参数 $a(a=2d_{110})$ 与层板中金属离子间距离有关^[16],晶胞参数 c 与层板间距离相关($c=3d_{003}$)^[17]。如表 1 所示,与 CuZnAl-HTLCs 相比,CuZnAl-HTLCs- x TEA 的晶胞参数 a 和 c 均出现增大。特别是当 TEA 的添加比例 x 为 0.5 时,晶胞参数的增大最为明显。而当 x 增大到 0.8 时,晶胞参数并未出现进一步的显著变化。该现象说明 TEA 可增加类水滑石前驱体层板间距和层板中金属离子间距离,即造成前驱体晶体结构的膨胀。当 x 达到 0.5 时,晶体的膨胀基本达到极限。这主要是由于 TEA 与类水滑石表面铜离子结合,部分破坏了层板中金属氢氧化物的结构,从而减弱层间阴离子与层板中铜离子的静电相互作用。通过 Scherrer 公式,可计算前驱体晶体的粒径(D),其计算结果列于表 1 中。与上述晶胞参数的分析结果一致,随 TEA 添加量的增大,晶体粒径逐渐增大。当 x 达到 0.5 时,晶体粒径趋于最大值。该结果进一步支持 TEA 造成前驱体晶体膨胀的结论。

图 2 为 TEA 改性的类水滑石前驱体和相应催

表 1 类水滑石前驱体的结构参数

Table 1 Structural parameters of Cu/Zn/Al hydrotalcite-like precursors

Sample	d_{003} / nm	d_{110} / nm	a / nm	c / nm	D / nm
CuZnAl-HTLCs	0.879 9	0.152 4	0.304 8	2.639 7	5.071 0
CuZnAl-HTLCs-0.1TEA	0.882 4	0.152 7	0.305 4	2.647 2	7.547 2
CuZnAl-HTLCs-0.5TEA	0.886 9	0.153 3	0.306 6	2.660 7	10.233 1
CuZnAl-HTLCs-0.8TEA	0.887 0	0.153 2	0.306 4	2.661 0	10.227 5

d_{110} : distance between (110) lattice planes; d_{003} : distance between (003) lattice planes; D : crystallite sizes in c -direction calculated according to Scherrer equation

化剂的红外光谱图,其中 $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰和 $1\,627\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别由类水滑石层板中羟基的 O-H 伸缩振动和弯曲振动引起^[18]。 $2\,982$ 和 $2\,932\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由烷基的 C-H 伸缩振动引起,该吸收峰出现说明前驱体经 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧后,TEA 分子未被完全氧化分解。 $1\,384\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰由 TEA 的 C-N 伸缩振动和碳酸根的 C-O 伸缩振动引起^[19],因此 C-N 和 C-O 伸缩振动峰的叠加使 CuZnAl-HTLCs-0.5TEA 和 CuZnAl-0.5TEA 在该处的红外吸收峰强度高于 CuZnAl-HTLCs。 $1\,093$ 和 $1\,046\text{ cm}^{-1}$ 处的红外吸收峰由类水滑石层板中 M-OH 的弯曲振动(M 为 Cu、Zn 和 Al)引起^[20]。 518 cm^{-1} 处的红外吸收峰由氧化物的 M-O 伸缩振动引起^[21]。相比于 CuZnAl-HTLCs-0.5TEA, CuZnAl-0.5TEA 的红外光谱中 M-OH 的吸收峰强度减弱而 M-O 的吸收峰出现,说明焙烧后类水滑石前驱体层板中的金属氢氧化物部分转变为金属氧化物。

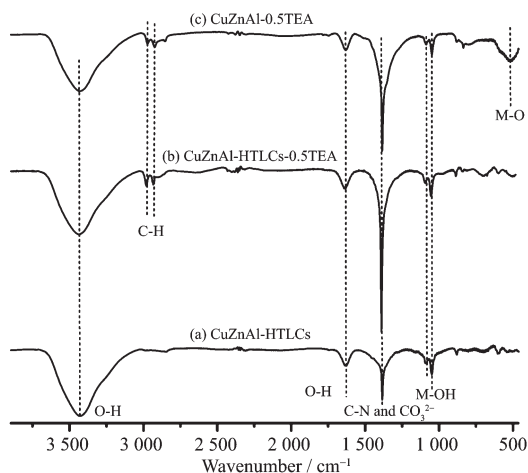


图2 类水滑石前驱体的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectra of Cu/Zn/Al hydrotalcite-like precursors

图3为添加不同含量 TEA 的催化剂焙烧后的 XRD 图。所有催化剂均在 2θ 为 35.7° 、 38.9° 和 48.3° 处分别出现 CuO 的 $(\bar{1}11)$ 、 (111) 和 $(\bar{2}02)$ 晶面的特征衍射峰,但图中未出现 ZnO 和 Al_2O_3 的特征衍射峰。这说明前驱体焙烧过程中,层板中的金属氢氧化物失水转化为晶态的 CuO,而生成的 ZnO 和 Al_2O_3 则以无定形或高分散的形式存在。此外,随着配体 TEA 添加量的增加,催化剂的特征衍射峰逐渐变宽且峰形的对称性逐渐降低,说明 TEA 对前驱体的改性导致催化剂中 CuO 晶体表面出现扭曲和缺陷晶格的数量明显增加^[22],这可能是 TEA 导致前驱体晶

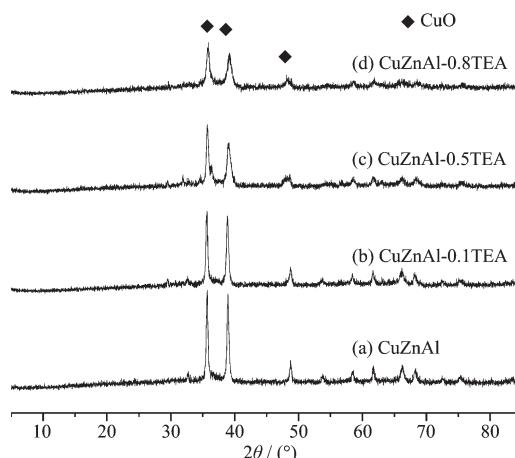


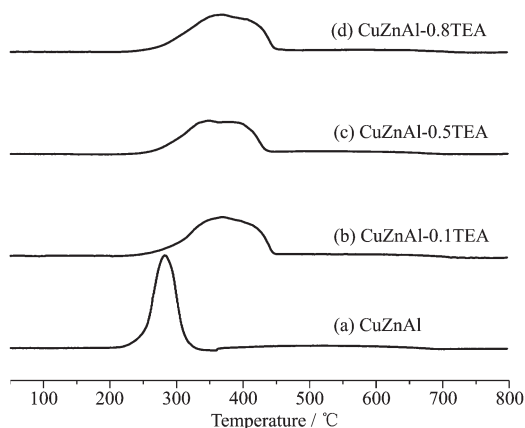
图3 Cu/Zn/Al 催化剂的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of Cu/Zn/Al catalysts

体膨胀引起的。

2.2 催化剂的氢气还原特性

催化剂中的 CuO 组分需经氢气还原后方可显示催化活性。因此,催化剂的氢气还原特性对其发挥催化效果有极其重要的作用。图4为催化剂的 H_2 -TPR 图谱,图中 CuZnAl 样品的氢气还原曲线出现单峰,其峰宽较窄且峰形对称。而经 TEA 改性后 CuZnAl- x TEA 的 H_2 -TPR 曲线中出现峰形扁平的宽峰,这说明 TEA 对 Cu/Zn/Al 催化剂的氢气还原特性产生显著影响。通常 CuO 的还原过程可分为 2 个阶段:第一阶段 $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$;第二阶段 $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ ^[23]。在氢气气氛中,亚稳态的 Cu_2O 极易被还原为 Cu。一般条件下,上述 2 个阶段很难被区分,因此 CuZnAl 还原过程中出现峰形对称的单峰。而 TEA 与催化剂表面的 Cu 形成的配合物可能在一定程度上抑制了氢气由环境向催化剂表面的扩散,从而使

图4 Cu/Zn/Al 催化剂的 H_2 -TPR 曲线Fig.4 H_2 -TPR profiles of Cu/Zn/Al catalysts

Cu_2O 未被迅速还原。因此, $\text{CuZnAl-}x\text{TEA}$ 的还原过程可被区分为上述 2 个过程, 其所形成的还原峰相互重叠形成扁平的宽峰。

表 2 中列出了各种催化剂的还原温度和耗氢量。如表 2 所示, 随 TEA 的添加比例逐渐增加, 催化剂的还原温度逐渐升高。当 TEA 添加比例达 0.5 时 (CuZnAl-0.5TEA), 催化剂的还原温度达最大值。该现象进一步证明催化剂表面的 Cu(II)-TEA 配合物可阻碍氢气扩散, 从而造成还原温度升高。此外, 随 TEA 的添加比例逐渐增加, 催化剂的耗氢量也明显增加。这说明 TEA 可促进催化剂中 CuO 组分的还原。在催化剂中, Cu^{2+} 应通过 O^{2-} 和 CO_3^{2-} 桥联于 Zn/Al 基体, 因此 CuO 组分在被还原前必须与 Zn/Al 基体分离^[24]。如前所述, TEA 造成了晶格扭曲和晶格缺陷的增加, 这可能有损于削弱 Cu^{2+} 离子与 Zn/Al 基体间的相互作用, 有利于 CuO 组分的分离, 从而促进 CuO 组分的还原。

表 2 Cu/Zn/Al 催化剂的还原温度与耗氢量

Table 2 Reduction temperatures and hydrogen consumptions of Cu/Zn/Al catalysts

Catalyst	Reduction temperature / $^{\circ}\text{C}$	H_2 consumption / mol
CuZnAl	210~343	2.03×10^{-2}
CuZnAl-0.1TEA	215~450	2.14×10^{-2}
CuZnAl-0.5TEA	220~445	2.44×10^{-2}
CuZnAl-0.8TEA	220~440	2.47×10^{-2}

2.3 CO 的吸附特性

图 5 为催化剂的 CO-TPD 图。在图 5 中所有催化剂存在 2 种类型的脱附峰, 即位于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的弱脱附峰(标记为 α)和位于 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的强脱附峰

(标记为 β)。 α 峰归因于 CO 的物理吸附, β 峰归因于 CO 的化学吸附。在反应温度 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 物理吸附的 CO 将完全脱附。因此, 只有化学吸附的 CO 才能参与醇的合成反应。由图 5 还可看到, 随 TEA 添加比例的增加, 峰 β 的面积逐渐增大, 说明 TEA 可促进 CO 的化学吸附。 CO 在活性中心表面的吸附是醇合成过程中碳链增长的关键因素, 因此添加 TEA 可能有利于低碳醇合成。

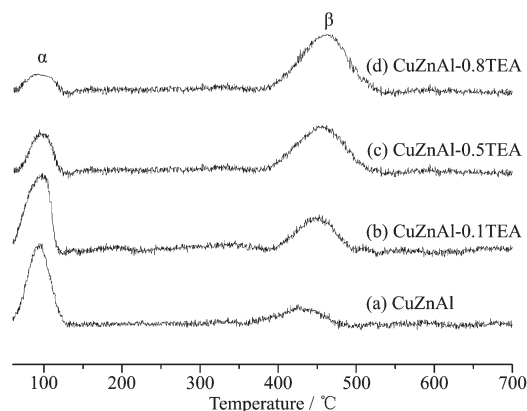


图 5 Cu/Zn/Al 催化剂的 CO-TPD 曲线

Fig.5 CO-TPD profiles of Cu/Zn/Al catalysts

2.4 催化剂的形貌特征

图 6 为典型催化剂的 SEM 图像。如图所示, 类水滑石前驱体经焙烧后, CuZnAl 催化剂颗粒呈近似立方体的形状特征, 且有清晰的边界轮廓。 CuZnAl 催化剂颗粒表面基本保留类水滑石的层状结构, 但也有些微小的晶粒存在, 说明焙烧对类水滑石的层板结构产生一定破坏。然而, 加入 TEA 后催化剂 CuZnAl-0.5TEA 的形状变得不规则, 颗粒边界变得模糊。颗粒表面被大量絮状物所覆盖, 说明 TEA 对催化剂表面规则的晶体结构造成严重破坏。

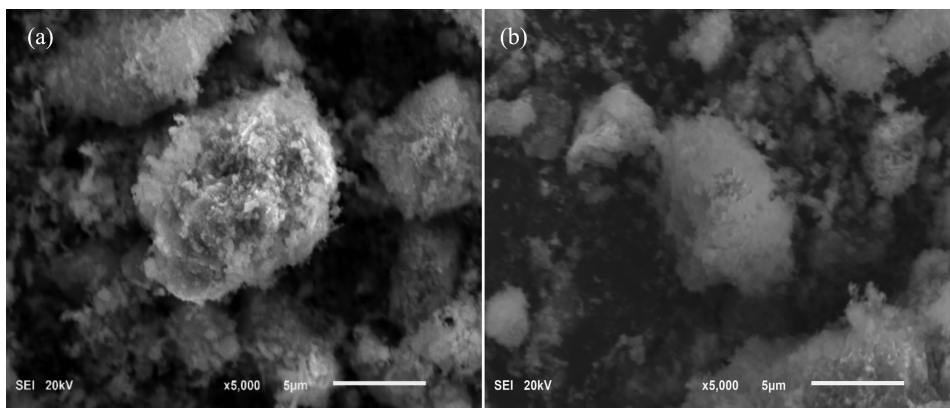


图 6 催化剂 CuZnAl (a) 和 CuZnAl-0.5TEA (b) 的 SEM 图像

Fig.6 SEM images of CuZnAl (a) and CuZnAl-0.5TEA (b) catalysts

2.5 催化活性评价

表 3 中列出各种催化剂的催化评价结果。所有催化剂的碳平衡值(CB)均达到 0.95 以上,表明催化评价数据的可靠性。在相同反应条件下,所有催化剂的 CO 转化率(X_{CO})及低碳醇的总产率(Y)均呈现如下顺序: CuZnAl-0.8TEA $\approx$ CuZnAl-0.5TEA > CuZnAl-0.1TEA > CuZnAl。考虑到实验误差的影响,可认为 CuZnAl-0.8TEA 和 CuZnAl-0.5TEA 表现出相似的低碳醇产率。表 4 中各种醇产物的分布表明 TEA 改性对异丁醇的影响尤为明显,随 TEA 添加比例逐渐增加,醇产物中异丁醇的百分含量逐渐增大,以致异丁醇逐渐成为最主要的低碳醇,直到 TEA 添加比例达到 0.5 时,异丁醇的含量达到最大值。如表 3 所示,随 TEA 添加比增加,活性含 Cu 组分的含量(C_{Cu} ,即单位质量催化剂含 Cu 组分的物质的量)呈现逐渐递减的趋势,而 CuZnAl-0.5TEA 和 CuZnAl-

0.8TEA 的催化表现基本一致。这说明当 TEA 添加比例达 0.5 后,更多地添加 TEA 会造成活性组分的过度减少,因而无法使催化剂活性进一步显著提高。因此,TEA 的最佳添加比例应为 0.5。

通常使用 K 助剂可使 Cu/Zn/Al 催化剂的低碳醇选择性提高到 10% 左右^[25]。经推算,TEA 作为一种弱碱却使 CuZnAl-0.5TEA 的低碳醇选择性达到 30% 左右。由此可见,TEA 的弱碱性并非促使 Cu/Zn/Al 催化剂的异丁醇选择性大幅提高的关键因素^[26],TEA 对 Cu/Zn/Al 催化剂结构的影响应发挥主要作用。如前所述,TEA 可造成较多的晶格扭曲和晶格缺陷,而研究表明晶格扭曲和晶格缺陷是提高 Cu 基催化剂活性的关键因素^[27-28]。此外,TEA 对表面晶体结构的破坏可促进催化剂中 CuO 组分的还原和 CO 的化学吸附,两者分别对增加 Cu 活性位数量和醇合成过程中的碳链增长发挥促进作用。

表 3 不同 Cu/Zn/Al 催化剂的催化评价结果

Table 3 Catalytic performance for different Cu/Zn/Al catalysts

Catalyst	$X_{CO} / \%$	$S_i / \%$				CB	$Y / \%$	$C_{Cu} / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$
		ROH	CH_x	DME	CO_2			
CuZnAl	18.63	81.69	10.14	0.72	7.45	0.981	1.79	6.20
CuZnAl-0.1TEA	21.11	81.98	9.73	1.08	7.21	0.975	2.64	5.80
CuZnAl-0.5TEA	32.02	86.40	6.85	0.11	6.64	0.990	10.30	4.89
CuZnAl-0.8TEA	31.98	86.79	6.54	0.92	5.70	0.968	10.62	4.37

ROH: alcohols; CH_x : alkanes; DME: dimethyl ether; CB: carbon balance; Y : total yield of higher alcohols; X_{CO} : CO conversion; S_i : selectivity for different products; C_{Cu} : contents of Cu element in the catalysts

表 4 异丁醇合成反应产物中醇的分布

Table 4 Distributions of alcohols in products of isobutanol synthesis

Catalyst	Alcohol distribution / %					
	MeOH	EtOH	<i>i</i> -PrOH	<i>n</i> -PrOH	<i>i</i> -BuOH	<i>n</i> -BuOH
CuZnAl	88.23	2.11	1.04	1.23	6.45	0.94
CuZnAl-0.1TEA	84.77	3.14	1.33	2.42	7.55	0.99
CuZnAl-0.5TEA	62.60	10.17	0.24	6.83	18.76	1.40
CuZnAl-0.8TEA	61.75	10.58	0.97	6.41	18.71	1.58

3 结 论

通过共沉淀法得到 Cu/Zn/Al 催化剂的类水滑石前驱体,并用 TEA 对前驱体进行成功改性,焙烧得到 TEA 改性的 Cu/Zn/Al 催化剂。通过考察不同 TEA 添加比对催化剂结构和活性的影响,发现 TEA 可明显改变 Cu/Zn/Al 催化剂的表现形貌,并破坏催化剂的表面晶体结构,使其产生较多的晶格扭曲和晶格缺陷。TEA 对催化剂结构的改变可促进催化

中 CuO 组分的还原和 CO 在 Cu 活性位表面的化学吸附。上述 TEA 对 Cu/Zn/Al 催化剂结构和特性的影响均有利于异丁醇的合成。当 TEA 的添加比例达 0.5 时,其对异丁醇合成的促进作用达到最佳效果。

参考文献:

- [1] Wu Y, Xie H, Tian S, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2015**, **396**:254-260

- [2] Uyttebroek M, Van Hecke W, Vanbroekhoven K. *Catal. Today*, **2015**,**239**:7-10
- [3] Lan E I, Liao J C. *Bioresour. Technol.*, **2013**,**135**:339-349
- [4] Lu T, Wu W, Yang M, et al. *Fuel Process. Technol.*, **2016**,**148**:372-379
- [5] Herman R G. *Catal. Today*, **2000**,**55**:233-245
- [6] Feng W, Wang Q W, Jiang B, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**,**50**:11067-11072
- [7] Liu Y, Liu C, Li C, et al. *Catal. Commun.*, **2016**,**76**:29-32
- [8] NI Zhe-Ming(倪哲明), PAN Guo-Xiang(潘国祥), WANG Li-Geng(王力耕), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**,**22**(1):91-95
- [9] CHENG Shu-Yan(程淑艳), XIE Xian-Mei(谢鲜梅), LIAO Jia-You(廖家友), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(12):2220-2224
- [10] XIE Xian-Mei(谢鲜梅), YAN Kai(严凯), HU Qiu-Xia(胡秋霞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**,**24**(1):32-36
- [11] Jing F, Zhang Y, Luo S, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2010**,**48**:203-207
- [12] GE Yun-Hong(葛云红), LU Wei-Min(陆维敏), MAO Jian-Xin(毛建新). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2002**,**18**(11):1143-1146
- [13] Ginés M J L, Apesteguía C R. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **1997**,**50**:745-756
- [14] DANG Rui(党睿), MA Xiang-Rong(马向荣), BAI Yan-Xia(白艳霞), et al. *New Chemical Materials*(化工新型材料), **2017**,**45**(7):196-199
- [15] Song J, Leng M, Fu X, et al. *J. Alloys Compd.*, **2012**,**543**:142-146
- [16] Crivello M, Pérez C, Fernández J, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2007**,**317**:11-19
- [17] Kannan S, Rives V, Knzinger H. *J. Solid State Chem.*, **2004**,**177**:319-311
- [18] Klopogge J T, Frost R L. *J. Solid State Chem.*, **1999**,**146**:506-515
- [19] Klopogge J T, Hickey L, Frost R L. *J. Raman Spectrosc.*, **2004**,**35**:967-974
- [20] Chimento R J, Abelló S, Medina F, et al. *J. Catal.*, **2007**,**252**:249-257
- [21] Zhao S, Yi H, Tang X, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2012**,**56**:84-89
- [22] Warren B E. *X-ray Diffraction*. New York: Dover Publications Inc., **1990**:251-312
- [23] Kúhl S, Tarasov A, Zander S, et al. *Chem. Eur. J.*, **2014**,**20**:3782-3792
- [24] Fierro G, Lo Jacono M, Inversi M, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1996**,**137**:327-348
- [25] Heracleous E, Liakakou E T, Lappas A A, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2013**,**455**:145-154
- [26] Kasatkin I, Kurr P, Kniep B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**46**:7324-7327
- [27] Günter M M, Ressler T, Bems B, et al. *Catal. Lett.*, **2001**,**71**:37-44
- [28] Behrens M, Studt F, Kasatkin I, et al. *Science*, **2012**,**336**:893-897