

文章编号: 1001-3555(2021)02-0151-07

# 有机酸配合剂对 CuZnAl 催化剂结构和性能的影响

杨登辉<sup>1</sup>, 刘 晶<sup>2</sup>, 弓 洁<sup>1</sup>, 樊金串<sup>1\*</sup>, 黄 伟<sup>2\*</sup>

(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:**以小分子有机酸(柠檬酸、草酸、酒石酸)为配合剂, 乙二醇为胶凝剂, 采用完全液相法制备系列 CuZnAl 催化剂, 在浆态床反应器中进行 CO 加氢性能测试. 利用 XRD、H<sub>2</sub>-TPR、NH<sub>3</sub>-TPD、N<sub>2</sub> 物理吸附等方法对其结构进行表征, 考察有机酸配合剂对催化剂结构性能的影响. 结果表明, 改变小分子有机酸种类及用量可以调变催化剂表面酸量和 Cu<sup>0</sup> 晶粒尺寸, 其中适当增加柠檬酸用量, 有利于提高催化剂结构的稳定性, 而弱酸量和 Cu<sup>0</sup> 晶粒尺寸对低碳醇的生成有重要影响; 反应温度对催化产物分布有显著影响, 250 °C 有利于低碳醇生成, 280 °C 二甲醚选择性明显增加, 且二甲醚和低碳醇选择性呈负相关.

**关键词:** CuZnAl 催化剂; CO 加氢; 柠檬酸; 乙二醇

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A **DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2021.02.006

铜基催化剂具有良好的 CO 加氢性能, 在醇、醚、烃类等化学品的制备上有着广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>. CuZnAl 催化剂是优异的工业甲醇合成催化剂, 通常采用沉淀法制备<sup>[3-4]</sup>. 完全液相法是课题组自主研发的催化剂制备技术, 采用此方法制备的 CuZnAl 催化剂在不添加任何助剂的情况下具有一定的低碳醇生成能力, 因此课题组在此方面展开了大量研究<sup>[5-7]</sup>.

采用完全液相法制备催化剂前驱体时, 金属盐首先与柠檬酸发生配合作用, 形成的配合物再与乙二醇发生聚合反应, 由于限域作用, 金属物种均匀地分散在网络状凝胶中, 避免了在热处理过程中因快速长大而团聚<sup>[8-9]</sup>. Liu 等<sup>[10]</sup>研究了 pH 对完全液相法制 CuZnAl 催化剂性能的影响, 认为较大颗粒的 Cu<sup>0</sup> 和适量的弱酸位有利于 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 的生成. Ranjeh 等<sup>[11]</sup>以 EDTA、酒石酸、邻苯二甲酸、抗坏血酸为配合剂, 以乙二胺、乙二醇为胶凝剂, 得到的复合材料中 CuO 或 Cu<sub>2</sub>O 的晶粒尺寸差异明显且分散均匀. 喻仕瑞等<sup>[12]</sup>以没食子酸、柠檬酸、酒石酸、EDTA 为配合剂, 乙醇为溶剂制备了系列 CuZnAl 催化剂用于 CO 加氢反应, 发现改变配合剂可以调变催化剂的表面酸碱量, 进而影响乙醇选

择性. 由此可知, 酸配合剂可能会对催化剂的金属物种晶粒尺寸及表面酸性位带来一定影响, 进而影响到催化产物的选择性.

综上, 以分子量相近的小分子有机酸(柠檬酸、草酸、酒石酸)为配合剂, 乙二醇为胶凝剂, 采用完全液相法制备了 CuZnAl 催化剂, 进一步考察酸种类、用量对催化剂结构和 CO 加氢性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

异丙醇铝, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 三水硝酸铜、六水硝酸锌、柠檬酸(CA)、草酸(OA)、酒石酸(TA)、液体石蜡、乙二醇, 均为分析纯, 天津市科密欧试剂有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 石油醚, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 失水山梨醇单油脂(Span80), 化学纯, 天津市天达净化材料精细化工厂.

### 1.2 催化剂的制备

取 13.69 g 异丙醇铝, 加入到预先加热至 85 °C 的含 0.4 g PVP 的水溶液中, 水解 1.5 h, 加入 0.6 mL 浓硝酸, 升温至 95 °C, 回流搅拌 1 h, 得到透

收稿日期: 2021-01-19; 修回日期: 2021-02-23.

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

作者简介: 杨登辉(1994-), 男, 硕士生, 主要从事 C1 化学与多相催化研究, 2055019640@qq.com (YangDeng-hui(1994-), male, master student, mainly engaged in C1 chemistry and heterogeneous catalysis research, 2055019640@qq.com).

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

明铝溶胶. 向铝溶胶中滴加含一定量硝酸铜、硝酸锌的乙二醇溶液, 搅拌 30 min 后, 再滴加有机酸水溶液, 并置于烧杯中敞口搅拌, 直至得到均一粘稠凝胶, 室温老化 10 d 得到催化剂前驱体. 向前驱体中加入 0.6 mL Span80 和 300 mL 液体石蜡, 搅拌均匀后, 在  $N_2$  气氛下以  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升至  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , 热处理 7 h, 得到浆状 CuZnAl 催化剂. 催化剂命名为 Cat-有机酸-x, 其中,  $x = n$  (有机酸):  $n$  (Cu+Zn+Al), 有机酸为 CA、OA 和 TA; 催化剂中,  $n(\text{Cu}):n(\text{Zn}):n(\text{Al}) = 2:1:0.8$ .

### 1.3 催化剂的表征

从催化剂浆液中取少量催化剂, 用索氏抽提器在  $85\text{ }^\circ\text{C}$  下用石油醚抽提 1 d 后晾干, 作为催化剂表征用样品. 使用 D/MAX-2500 型衍射仪(日本理学公司)进行 XRD 表征; 使用 TP-5000 型吸附仪(天津先权公司)进行  $H_2$ -TPR 表征, 并用 50 mg  $Ag_2O$  对催化剂还原耗氢量进行外标定量; 采用 TP-5080 型多用吸附仪(天津先权公司)进行  $NH_3$ -TPD-MS 表征;  $N_2$  物理吸附表征在 QDS-30 型  $N_2$  吸附仪(美国康塔公司)上进行.

### 1.4 催化剂的活性评价

将 300 mL 催化剂浆液(含催化剂约 20 g)置于 500 mL 浆态床反应器中进行催化剂的 CO 加氢催化性能评价, 原料气  $n(H_2):n(CO) = 2$ , 反应压力为 4.0 MPa. 首先在  $250\text{ }^\circ\text{C}$  下反应 4 d (96 h), 接着

在  $280\text{ }^\circ\text{C}$  下反应 3 d (72 h) 后停止反应. 反应产物由 GC-9560 型气相色谱(上海华爱)进行检测. 用氢火焰检测器(FID)检测 C1-C5 等烃类物质和甲醇、乙醇等醇类有机物, 热导检测器(TCD)检测  $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  等无机物. 产物经气液分离器分成两相: 气相在线检测; 液相每 24 h 收取一次, 进行离线检测; 采用外标法对各组分进行定量分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的物相

图 1 为 CuZnAl 催化剂反应前(a)和反应后(b)的 XRD 谱图. 可以看出, 反应前后 5 个催化剂均出现较强的  $Cu^0$  衍射峰, 未检测到  $CuO$  或  $Cu_2O$  的衍射峰, 这是由于热处理过程中液体石蜡部分分解促使  $CuO$  的逐级还原<sup>[13]</sup>; 均未显示 Al 物种的衍射峰, 表明 Al 以高度分散或无定型形式存在; 反应前催化剂中均有微弱的 C 峰, 几乎看不到 ZnO 衍射峰, 但反应后, 除 Cat-CA-0.0625 外, 其余催化剂的 C 峰均消失而有微弱的 ZnO 衍射峰出现, 表明新鲜催化剂中 ZnO 以高度分散的形式存在, 但在反应过程中, ZnO 与 Cu、Al 组分间的作用发生了微弱的调整, 结晶度发生了变化; C 峰的变化可能与反应过程中产生的  $CO_2$  和 C 发生了歧化反应有关.

表 1 是用 Scherrer 公式计算的催化剂中 Cu(111)

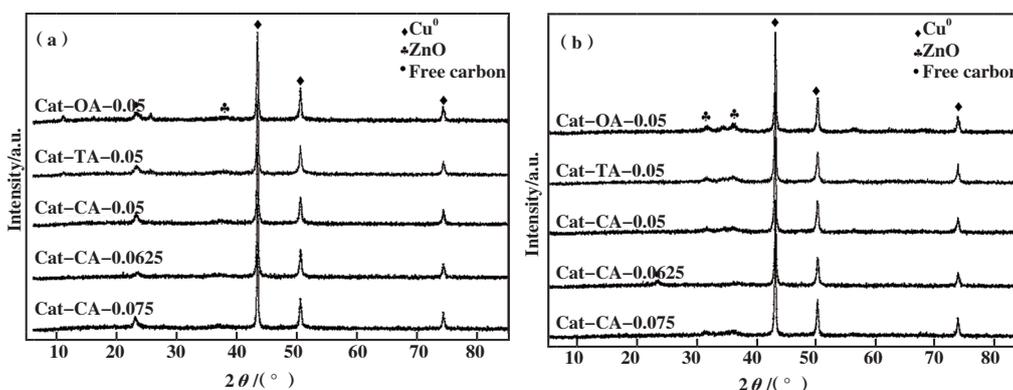


图 1 CuZnAl 催化剂反应前(a)和反应后(b)的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of CuZnAl catalysts before (a) and after (b) reaction

晶粒尺寸. 可以看到, 有机酸配合剂种类和用量对催化剂中的 Cu 晶粒尺寸有明显影响. 反应前, 催化剂中 Cu(111) 晶粒尺寸  $\text{Cat-OA-0.05} > \text{Cat-TA-0.05} > \text{Cat-CA-0.05}$ , 大小顺序与 3 种有机酸对金属离子的配合能力呈反比. 草酸(OA)中含两个羧基, 属

于二齿配体; 酒石酸(TA)含两个羧基和两个羟基, 属于四齿配体; 柠檬酸(CA)含有 3 个羧基和 1 个羟基, 也属于四齿配体. 在酸性条件下羧基配合物稳定性高于羟基, 因此在 3 种有机酸中 CA 配合  $Cu^{2+}$  的能力最强, 在催化剂前驱体的热处理过程

中,  $\text{Cu}^{2+}$  缓慢释放, 因而其  $\text{Cu}(111)$  晶粒尺寸最小. 随着 CA 用量的提高,  $\text{Cu}(111)$  晶粒尺寸呈增加趋势, 这可能是由于在热处理过程中  $\text{Cu}^{2+}$  被逐步还原成  $\text{Cu}^0$ , 而小颗粒的  $\text{Cu}^0$  更容易聚集长大, 最终

使得  $\text{Cu}^0$  晶粒有所增长. 反应后,  $\text{Cu}^0$  晶粒尺寸未出现显著的变化, 这与高度分散的 Al 物种抑制了  $\text{Cu}^0$  颗粒的进一步长大有关<sup>[14]</sup>.

表 1 反应前后 CuZnAl 催化剂中  $\text{Cu}(111)$  晶粒尺寸/nm

Table 1 Crystallite sizes of  $\text{Cu}(111)$  before and after reaction/nm

Catalysts	Before reaction	After reaction
Cat-OA-0.05	33.8	31.9
Cat-TA-0.05	31.6	28.3
Cat-CA-0.05	28.8	29.6
Cat-CA-0.0625	30.9	27.7
Cat-CA-0.075	32.8	34.2

## 2.2 催化剂的酸性及还原性

反应前 CuZnAl 催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD-MS 谱如图 2 所示. 可以看到, 5 个催化剂在 180 °C 附近均有一个脱附峰, 但峰面积大小不同, 表明有机酸自身的酸性及用量会影响催化剂表面的酸量但不影响催化剂表面的酸强度. 在相同有机酸用量下, Cat-OA 表面弱酸位最多, 而 Cat-CA 表面弱酸位最少(见表 2), 这与 3 种有机酸本身的酸性( $\text{CA} < \text{TA} < \text{OA}$ )相一致. 随着 CA 用量的增加, 催化剂表面酸量有增加的趋势. BUSCA<sup>[15]</sup> 认为 Al 物种因脱 -OH 作用, 释放  $\text{Al}^{3+}$ , 使得催化剂表面酸量增多. 综合表征数据, 催化剂表面酸量的差异可能与催化剂前驱体热处理过程中  $\text{H}^+$  和 Al 物种的 -OH 结合发生脱

水作用有关.

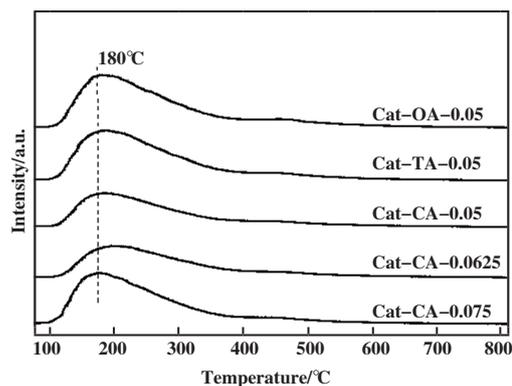


图 2 CuZnAl 催化剂反应前的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图

Fig.2  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of CuZnAl catalysts before reaction

表 2 CuZnAl 催化剂反应前的表面酸量和耗氢量

Table 2 Acidity and consumption of  $\text{H}_2$  of CuZnAl catalysts before reaction

Catalysts	Acidity / ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Consumption of $\text{H}_2$ / ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )
Cat-OA-0.05	0.360	0.152
Cat-TA-0.05	0.355	0.168
Cat-CA-0.05	0.230	0.183
Cat-CA-0.0625	0.225	0.121
Cat-CA-0.075	0.351	0.129

图 3 是反应前 CuZnAl 催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图. 由图知 5 个催化剂均在 210~260 °C 间有一个明显的还原峰, 归属于  $\text{Cu}^+$  的还原<sup>[16]</sup>. 而在 XRD 表征结果中未检测到  $\text{Cu}^+$  物种的存在, 这与该物种含量较低且高度分散有关. Cat-OA-0.05 还原峰顶温度为

230 °C, 而 Cat-TA-0.05 和 Cat-CA-0.05 峰顶温度有所升高, 表明有机酸自身的酸性影响催化剂中 Cu 物种被还原的能力, 即影响催化剂中 Cu 物种与 Zn 或 Al 物种间相互作用的强弱<sup>[17]</sup>. 随着 CA 用量的增加, 催化剂的还原峰顶温度和耗氢量均有

降低趋势。

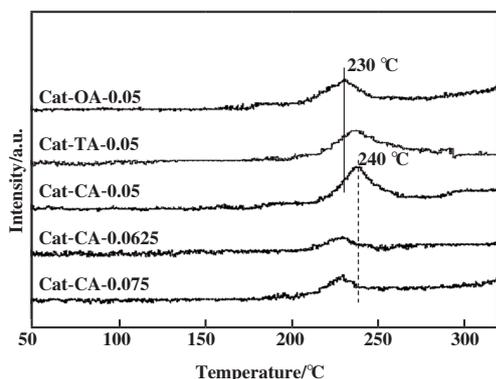


图 3 反应前不同催化剂的  $H_2$ -TPR 谱图

Fig.3  $H_2$ -TPR profiles of different catalysts before reaction

### 2.3 催化剂的织构

图 4 为 5 个催化剂反应前(a)后(b)的吸脱

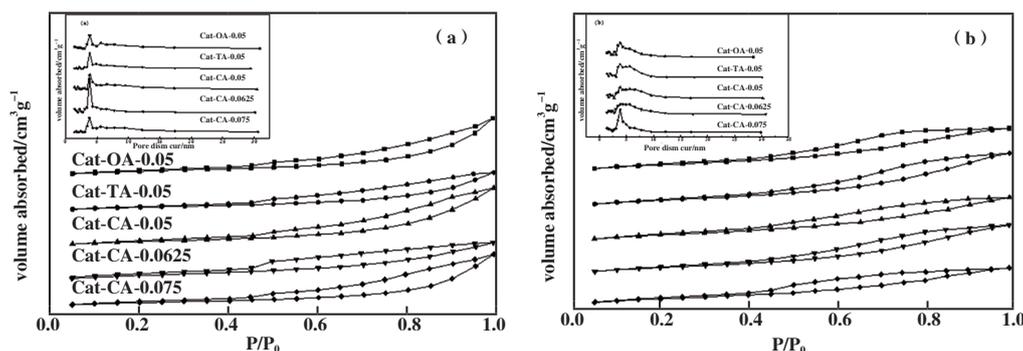


图 4 CuZnAl 催化剂反应前(a)后(b)的吸脱附曲线及孔径分布曲线

Fig.4  $N_2$  adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of CuZnAl catalysts before (a) and after (b) reaction

表 3 反应前后 CuZnAl 催化剂的织构性质

Table 3 Textural properties of different catalysts before and after reaction

Catalysts	$S_{BET} / (m^2 \cdot g^{-1})$		$V_{total} / (cm^3 \cdot g^{-1})$		Average pore diameter d/nm	
	Before	After	Before	After	Before	After
Cat-OA-0.05	37.7	64.6	0.124	0.104	13.16	6.40
Cat-TA-0.05	32.8	68.3	0.085	0.127	10.42	7.44
Cat-CA-0.05	37.4	63.7	0.126	0.115	13.43	6.60
Cat-CA-0.0625	44.9	63.2	0.086	0.072	7.65	7.30
Cat-CA-0.075	33.4	55.0	0.113	0.088	13.57	6.37

### 2.4 催化剂的 CO 加氢性能

催化剂在浆态床反应器中的 CO 加氢催化性能列于表 4 中, 其中的数据为去除催化剂在第 1 d 的活化期数据后, 在对应温度下反应 6 d (72 h) 得到的平均值。由表中数据可以看到, 有机酸种类和

附曲线。可以看出 5 个催化剂吸附等温线均为 IV 型, 表明催化剂为介孔结构, 最可能孔径集中在 4 nm 左右。从图 4 (a) 中可以看出, 反应前催化剂 Cat-TA-0.05 和 Cat-CA-0.0625 的迟滞环均为 H4 型, 孔型主要是狭窄的裂缝孔, 其余催化剂反应前均为 H3 型回滞环, 孔型为片状堆积的缝型孔; 由图 4 (b) 知, 反应后均为 H4 型<sup>[18]</sup>。表明在反应过程中, 催化剂的织构有一定的变化。从表 3 催化剂的织构性质可以看到, 反应前除催化剂 Cat-CA-0.0625 具有相对较大的比表面积和较小的平均孔径外, 其余催化剂的比表面积较小、平均孔径较大且较为接近。反应后催化剂比表面积均明显增加, 孔容(除 Cat-TA-0.05)和孔径减小, 但 Cat-CA-0.0625 的孔容和孔径变化幅度都较小, 表明该催化剂具有相对稳定的孔结构。

酸用量对催化剂的 CO 加氢性能有明显影响, 反应温度对催化产物的选择性有显著影响。250 °C 反应时, 添加 CA 制备的催化剂具有较高的 CO 转化率和总醇选择性, 醇产物以甲醇为主, 其中 Cat-CA-0.0625 催化剂上  $C_{2+}OH$  占比为 8.57%; 结合催化

剂的表征结果可认为, 相对大的比表面和稳定的孔径有利于催化剂活性的提高, 适量的弱酸有利于  $C_{2+}OH$  的形成, 而过量的弱酸有利于甲醇的生成<sup>[17]</sup>. 反应温度由 250 升至 280 °C, 总醇选择性和  $C_{2+}OH$  占比均降低, 二甲醚和烃的选择性增加, 且总醇与二甲醚选择性呈负相关. 不同催化剂催化性能随反应温度的影响程度不同, 其中, Cat-OA-0.05 催化剂除 CO 转化率明显提高外, 各产物的选择

性变化不大; 而 Cat-CA-0.0625 催化剂在 CO 转化率明显提高的同时, 有大量的二甲醚生成, 产物分布发生了显著变化, 总醇中甲醇占 97.08%. 一般认为, 催化剂表面的酸性能促使甲醇脱水生成二甲醚<sup>[19]</sup>, 而  $NH_3$ -TPD 表征结果是 Cat-OA-0.05 催化剂表面的酸性位远大于 Cat-CA-0.0625 催化剂, 显然本研究结果具有一定的特殊性, 还有待进一步研究.

表 4 CuZnAl 催化剂的活性评价结果

Table 4 The activity evaluation results of CuZnAl catalysts

T/°C	Catalysts	X (CO) / %	Selectivity (C- % (Mole fraction))				$C_{2+}OH/ROH$ / % (Mass fraction)
			ROH	DME	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	
250	Cat-OA-0.05	4.74	79.70	11.89	7.11	1.30	6.46
	Cat-TA-0.05	5.66	77.01	12.00	10.51	0.49	3.92
	Cat-CA-0.05	7.58	85.00	6.25	8.12	0.63	5.55
	Cat-CA-0.0625	5.88	83.15	8.80	5.12	2.93	8.57
	Cat-CA-0.075	5.48	85.36	8.73	5.55	0.38	4.39
280	Cat-OA-0.05	7.97	75.01	12.48	6.60	5.91	2.92
	Cat-TA-0.05	3.72	44.40	33.95	13.56	8.10	1.83
	Cat-CA-0.05	6.51	70.50	15.20	10.18	4.12	2.77
	Cat-CA-0.0625	10.05	36.45	52.48	3.11	7.96	2.92
	Cat-CA-0.075	6.44	74.43	17.80	4.30	3.46	1.22

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

### 3 结论

**3.1** 小分子有机酸配合剂种类明显影响催化剂的比表面积和表面酸量, 其中以柠檬酸为配合剂, 更利于催化剂比表面积的提高; 适当增加柠檬酸用量, 会促使催化剂表面弱酸位的形成及增加  $Cu^0$  晶粒尺寸; 弱酸量和  $Cu^0$  晶粒尺寸对低碳醇的生成有重要影响.

**3.2** 反应温度对催化产物选择性的影响较大, 250 °C 有利于低碳醇的生成, 280 °C 时二甲醚和烃的选择性增加, 并且二甲醚与低碳醇的选择性呈负相关.

#### 参考文献:

- [1] Ye R P, Lin L, Li Q H, *et al.* Recent progress in improving the stability of copper-based catalysts for hydrogenation of carbon - oxygen bonds[J]. *Catal Sci Technol*, 2018, **8**(14): 3428-3449.
- [2] a. Khan W U, Baharudin L, Choi J, *et al.* Recent progress in CO hydrogenation over bimetallic catalysts for higher alcohol synthesis[J]. *ChemCatChem*, 2021, **13**(1): 1-1.  
b. Li Di(李迪), Du Min-chen(杜旻辰), Bu Chao(卜超), *et al.* Three-component reactions of propargyl alcohols, secondary amines and CO<sub>2</sub> catalyzed by CuCl<sub>2</sub>/ionic liquids (CuCl<sub>2</sub>/离子液体催化炔丙醇、仲胺与 CO<sub>2</sub> 的三组分反应)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(6): 542-550.  
c. Niu Can(牛璨), Yang Chun-liu(杨春柳), Han Jin-bao(韩金保), *et al.* Structure and catalytic activity study of CuFe-SAPO-34 zeolites(CuFe-SAPO-34 分子筛的结构和催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(3): 229-236.
- [3] Jeong C, Park J, Kim J, *et al.* Effects of Al<sup>3+</sup> precipitation onto primitive amorphous Cu-Zn precipitate on methanol synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *Korean J Chem Eng*, 2019, **36**(2): 191-196.
- [4] Nielsen N D, Jensen A D, Christensen J M. The roles of

- CO and CO<sub>2</sub> in high pressure methanol synthesis over Cu-based catalysts[J]. *J Catal*, 2021, **393**: 324–334.
- [ 5 ] Cheng S Y, Kou J W, Gao Z H, *et al.* Preparation of complexant-modified Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts via hydrotalcite-like precursors and its highly efficient application in direct synthesis of isobutanol and ethanol from syngas[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2018, **556**: 113–120.
- [ 6 ] Li Xu-ping (李旭平), Luan Chun-hui (栾春晖), Zhang Wen-xiong (张文雄), *et al.* Effect of alkali promoters on the catalytic performance CuZnAl catalysts by complete liquid phase-pyrolysis method for the synthesis of higher alcohols from syngas(碱助剂对完全液相-热解法Cu-ZnAl催化合成低碳醇性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2019, **33**(2): 159–165.
- [ 7 ] Liu J, Liu Y, Yan W, *et al.* Effect of zinc source on the ethanol synthesis from syngas over a slurry CuZnAl catalyst [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, **45**(43): 22469–22479.
- [ 8 ] Danks A E, Hall S R, Schnepf Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis[J]. *Mater Horizons*, 2016, **3**(2): 91–112.
- [ 9 ] Yerlikaya C, Ullah N, Kamali A R, *et al.* Size-controllable synthesis of lithium niobate nanocrystals using modified Pechini polymeric precursor method[J]. *Therm Anal Calorim*, 2016, **125**(1): 17–22.
- [ 10 ] Liu Y J, Deng X, Han P, *et al.* CO hydrogenation to higher alcohols over CuZnAl catalysts without promoters: Effect of pH value in catalyst preparation[J]. *Fuel Process Technol*, 2017, **167**: 575–581.
- [ 11 ] Ranjeh M, Beshkar F, Amiri O, *et al.* Pechini sol-gel synthesis of Cu<sub>2</sub>O/Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> and CuO/Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> nanocomposites for visible light-driven photocatalytic degradation of dye pollutant[J]. *J Alloy Compd*, 2020, **815**: 152451.
- [ 12 ] Yu Shi-rui(喻仕瑞), Huang Wei(黄伟). Preparation of Cu-based catalysts by complexation complete liquid-phase technology and their catalytic performances(Cu催化剂的配合完全液相制备及催化性能研究)[J]. *Nat Gas Chem Indus*(天然气化工), 2018, **43**(4): 1–6.
- [ 13 ] Fan Jin-chuan(樊金串), Yang Rui-qing(杨瑞卿), Huang Wei(黄伟), *et al.* Chemical changes of copper species in liquid paraffin(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.
- [ 14 ] Li S Z, Guo L M, Ishihara T. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over Cu/AlCeO catalyst[J]. *Catal Today*, 2020, **339**: 352–361.
- [ 15 ] Busca G. The surface of transitional aluminas: A critical review[J]. *Catal Today*, 2014, **226**: 2–13.
- [ 16 ] Liu Y J, Deng X, Huang W. Effect of non-metal promoters on higher alcohols synthesis from syngas over Cu-based catalyst[J]. *J Energy Inst*, 2018, **91**(6): 1136–1142.
- [ 17 ] Behrens M, Kasatkin I, Kuhl S, *et al.* Phase-Pure Cu, Zn, Alhydrotalcite-like materials as precursors for copper rich Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts[J]. *Chem Mater*, 2010, **22**(2): 386–397.
- [ 18 ] Klimov O V, Leonova K A, Koryakina G I, *et al.* Supported on alumina Co-Mo hydrotreating catalysts: Dependence of catalytic and strength characteristics on the initial AlOOH particle morphology[J]. *Catal Today*, 2014, **220/222**: 66–77.
- [ 19 ] Saravanan K, Ham H, Tsubaki N, *et al.* Recent progress for direct synthesis of dimethyl ether from syngas on the heterogeneous bifunctional hybrid catalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **217**: 494–522.

## Effect of Organic Acid Complexing Agents on the Structure and Performance of CuZnAl Catalysts

YANG Deng-hui<sup>1</sup>, LIU Jing<sup>2</sup>, GONG Jie<sup>1</sup>, FAN Jin-chuan<sup>1</sup>, HUANG Wei<sup>2</sup>

( 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:** A series of CuZnAl catalysts were prepared by complete liquid-phase technology with small molecular organic acids ( citric acid, oxalic acid, tartaric acid ) as complexing agents and ethylene glycol as a gelling agent. The catalysts were tested for performance of CO hydrogenation in slurry bed reactor and characterized by XRD, H<sub>2</sub>-TPR, NH<sub>3</sub>-TPD, N<sub>2</sub> physical adsorption techniques, with the aim of investigating the influence of organic acid complexing agents on the structure and performance of the catalysts. Results showed that the Cu<sup>0</sup> crystallite size and the amount of surface acids of catalysts could be adjusted by changing the type and amount of acids, and the stability of catalysts could be improved by adding the amount of citric acid appropriately. The amount of weak acid and Cu<sup>0</sup> crystallite size had important effect on the formation of higher alcohol. Activity results indicated that reaction temperature had obvious effects on product distribution, they favored to the formation of higher alcohols at 250 °C , while the selectivity of dimethyl ether were higher at 280 °C , and there was a negative correlation between dimethyl ether and higher alcohols on the catalyst selectivity.

**Key words:** CuZnAl catalysts; CO hydrogenation; citric acid; ethylene glycol