

文章编号: 0253-2409(2015)07-0852-05

不同 Cu 源与 Zn 源对 CuZnAl 催化剂催化合成气制乙醇性能的影响

李超, 陈永恩, 黄伟, 高志华

(太原理工大学 煤科学与技术教育部与山西省共建重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 采用完全液相法以不同的铜源和锌源为原料制备了 CuZnAl 催化剂, 在浆态床反应器中考察了其催化合成气合成乙醇的性能, 并采用 XRD、H₂-TPR、NH₃-TPD-MS 及 BET 技术对催化剂进行表征。结果表明, 以乙酸铜替换硝酸铜, 抑制了热处理过程中 Cu₂O 的还原, 提高了催化剂的比表面积, 为催化剂具有较高的乙醇选择性提供了适宜的酸中心和孔径, 其总醇选择性达 45.6%, 总醇中乙醇所占比例达 28.7%。

关键词: CuZnAl 催化剂; 乙酸铜; 乙酸锌; 合成气; 乙醇

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Effect of the source of Cu and Zn on the ethanol synthesis from syngas over CuZnAl catalyst

LI Chao, CHEN Yong-en, HUANG Wei, GAO Zhi-hua

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

Abstract: CuZnAl catalysts were prepared using different sources of copper and zinc through complete liquid-phase technology. The catalytic performances for the ethanol synthesis from syngas were investigated in a slurry phase reactor. The catalysts were characterized by XRD, H₂-TPR, NH₃-TPD-MS and BET technology. The results suggest that replacing copper nitrate with copper acetate would restrain the reduction of Cu₂O in the heat treatment and raise the surface areas of the catalysts. It also provides suitable acid sites and pore sizes for higher ethanol selectivity. The selectivity of total alcohols reaches 45.6% and the ethanol selectivity accounts for 28.7%.

Key words: CuZnAl catalyst; copper acetate; zinc acetate; syngas; ethanol

伴随着全球石油资源的减少和环境污染的日益严重以及中国富煤贫油少气的现状, 寻找化石燃料替代品已成为世界性的课题。乙醇作为一种可清洁燃烧的燃料及燃料添加剂引起了人们的广泛关注, 其中, 合成气因其易于制取及来源广泛的优点, 成为制备乙醇的主要原料之一。目前, 常用的乙醇合成催化剂主要有 4 类: 铑基催化剂, 铑基催化剂对乙醇的选择性较高, 但由于其储量少价格昂贵而难以实现工业化生产^[1]; 改性甲醇催化剂, 主要包括对高温甲醇催化剂和低温甲醇催化剂的改性^[2-8]。改性高温甲醇催化剂是向高温甲醇催化剂(如 ZnO/Cr₂O₃、ZnO-MnO/Cr₂O₃ 等)中加入碱金属助剂, 这类催化剂操作条件苛刻、乙醇选择性低, 而改性低温甲醇催化剂则为向低温甲醇催化剂(如 Cu/ZnO、Cu/ZnO/Al₂O₃、Cu/ZnO/Cr₂O₃)中添加碱金属或者碱土金属, 单程转化率提高; 改性费托合成催化剂, 将传统费托合成催化剂(Fe、Co、Ni、Ru)负载到

SiO₂ 或 Al₂O₃ 上^[9-13], 此类催化剂的乙醇产率低、烃类副产物多; 钼基催化剂, 其主要代表为 MoS₂ 基催化剂^[8,12], 其产物中总醇的选择性可以达到 75%~90%, 主要生成直链醇, 其中, 乙醇可达 30%, 对 MoS₂ 催化剂的改性研究^[14,15]表明, 过渡金属尤其是 Fe、Co、Ni 的加入, 可提高催化剂活性和乙醇选择性, 但此催化剂所需反应压力较高, 产物中烃类的选择性较高。

本课题组针对浆态床催化剂的使用特性, 提出了一种全新的完全液相制备方法, 其创新理念是不经过传统的干燥和焙烧过程, 将催化剂前驱体直接放置在浆态床用惰性介质液体石蜡中进行热处理, 在液相中形成具有类似固相催化剂相结构、孔结构的浆状催化剂, 由此制备的浆状催化剂可以直接用于浆态床反应器使用^[16]。课题组前期研究中一直致力于利用完全液相法制备 Cu 基催化剂用于合成气制乙醇, 迄今为止对于催化剂前驱体制备时的原

收稿日期: 2014-12-29; 修回日期: 2015-03-09。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21336006); 国家自然科学基金面上项目(21176176); 山西省自然科学基金(2012011046-1)。

联系作者: 高志华, Tel/Fax: 0351-6018466, E-mail: gaozhuhua@tyut.edu.cn。

料加入方式以及助剂对催化性能的影响都进行了考察^[17,18],结果发现,在适宜的制备条件下,利用完全液相法制备的Cu基催化剂表现出较好的乙醇选择性^[18],但其重现性有待于提高。而课题组基于催化剂表征结果的量子化学计算显示,本催化剂体系中乙醇的生成机理可能为,首先由CO和H₂生成甲醇,甲醇再解离吸附生成甲基或次甲基和羟基,生成的甲基或次甲基再与CO和H₂反应生成乙醇。该机理要求催化剂同时具备氧化态Cu物种与还原态Cu物种。前期研究中的催化剂制备铜源一直采用硝酸铜,研究发现,在热处理过程中伴随有CuO大量还原为金属Cu的现象,因此,如何抑制CuO的过度还原是非常重要的。李忠等^[19]研究了以醋酸铜为原料制备Cu₂O/AC催化剂,发现在不同的反应条件下,醋酸铜会分解为Cu、Cu₂O、CuO,因此,研究采用醋酸铜和醋酸锌分别为铜源和锌源,利用完全液相法制备了Cu/Zn/Al催化剂,考察其对CuZnAl催化剂结构以及合成气制乙醇性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

异丙醇铝,分析纯,天津市光复精细化工研究所;硝酸铜,分析纯,天津科密欧化学试剂开发中心;硝酸锌,分析纯,天津科密欧化学试剂开发中心;醋酸铜,分析纯,广东西陇化工厂;醋酸锌,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,≥99.7%,天津市风船化学试剂科技有限公司;硝酸,65%~68%,太化集团公司化工农药厂;去离子水,太原理工大学中试基地;液体石蜡,分析纯,中国前进化学试剂厂;司班80,化学纯,天津市泰兴试剂厂;石油醚,分析纯,天津市光复科技发展有限公司。

1.2 催化剂的制备

采用完全液相法制备CuZnAl催化剂,步骤如下,在500 mL三口烧瓶中加入70 mL去离子水,搅拌加热至60℃。将0.7 g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解于20 mL去离子水中加至上述三口烧瓶中,升温至85℃后,将一定量异丙醇铝(AIP)缓慢加入到上述溶液中,恒温匀速搅拌1.5 h,升温至95℃加入少量浓HNO₃,1 h后迅速加入50 mL含有一定量Cu(NO₃)₂·3H₂O与Zn(NO₃)₂·6H₂O的去离子水溶液,恒温回流搅拌8 h,制得催化剂前驱体,Cu:Zn:Al的物质的量比为2:1:0.8,催化剂命名为

Cat-0。将上述步骤中铜源变换为醋酸铜制得的催化剂命名为Cat-Cu,将锌源变换为醋酸锌制得的催化剂命名为Cat-Zn,将铜源和锌源同时变换为醋酸铜与醋酸锌制得的催化剂命名为Cat-Cu-Zn。变换铜、锌源时,其物质的量不变。催化剂前驱体在室温下老化8 d后分散至300 mL液体石蜡中,用乳化机剪切均匀后,置于1 000 mL三口烧瓶中,同时滴加少量的司班80,匀速搅拌,缓慢升温至220℃,持续8 h,制得浆状催化剂。

1.3 催化剂的表征

由于完全液相法制备的催化剂为浆体状态,而表征所用样品一般为固态,因此,对浆状催化剂进行如下处理以备表征之用:取部分浆状催化剂在索式抽提器中用石油醚抽提3 d或4 d,以去除催化剂表面残存的液体石蜡,在室温下晾干后封存待用。

H₂-TPR在天津先权仪器有限公司生产的TP-5000上进行,样品使用量为50 mg,在He气氛下,以10℃/min的速率升温至150℃,吹扫30 min,然后降温至50℃,切换为含5% H₂和95% N₂的混合气,恒温30 min后以10℃/min的速度升温至510℃;NH₃-TPD表征在天津先权仪器有限公司生产的TP-5000型装置上进行。样品用量为100 mg,在He吹扫下,以10℃/min的速率升温至280℃,切换为含5% H₂(其余为N₂)的混合气,30 min后,切换回He继续吹扫30 min,以去除管路中残留的H₂,降温至50℃,用纯氮进行脉冲,及至饱和,吹扫30 min后升温至810℃,升温速率为10℃/min。为去除样品中石蜡分解的影响,采用质谱(QIC-20)检测NH₃信号;催化剂的XRD表征采用日本岛津公司的XRD-6000型X射线衍射分析仪。辐射源为Cu Kα,使用滤片为Ni,5°~85°扫描,扫描速率为4(°)/min,步长0.01°;BET表征测试在美国康塔公司生产的Quantachrome QDS-30物理吸附仪上进行。用BET方程和BJH方法计算催化剂比表面积和孔径分布。

1.4 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在500 mL的浆态床高压反应器中进行。将催化剂装釜后,调节搅拌转速为800 r/min,常压下升温至280℃后,通入75 mL/min的20% H₂+N₂还原12 h,切换为总流量为150 mL/min且H₂:CO为2:1的合成气,温度降至250℃,逐渐升压至4.5 MPa进行反应。产物的尾气采用GC-950气相色谱进行在线分析。液相产物经由冷凝器冷凝后采集分析。

1.5 产物分析及数据处理

利用气相色谱 GC-950 分析尾气组成,用 FID 检测产物中的烃类、甲醇、乙醇等有机物, TCD 检测 CO、H₂、CO₂ 以及水等无机物。用内标法分析各物质含量,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:

$$x_{CO} = \frac{\sum v_i y_i}{y_{CO} + \sum v_i y_i} \quad (1)$$

$$s_i = \frac{v_i y_i}{\sum v_i y_i} \quad (2)$$

式中, x_{CO} 代表 CO 转化率, s 代表选择性, y 代表尾气各物质的摩尔量, v 代表各物质分子含的碳原子数, i 代表不同的产物组分, 烃类、二甲醚、甲醇、乙醇、正丙醇等醇类。

表 1 各催化剂活性评价

Table 1 Catalytic performance of Cat-0, Cat-Cu, Cat-Zn and Cat-Cu-Zn

Catalyst	CO conversion $x/\%$	ROH selectivity $s_{mol}/\%$	Alcohol distribution $w/\%$			HC selectivity $s_{mol}/\%$
			CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	n -C ₃ H ₇ OH	
Cat-0	13.6	52.9	95.7	3.0	0.1	36.8
Cat-Cu	15.4	45.6	35.5	28.7	35.7	46.8
Cat-Zn	10.5	14.5	82.8	17.2	0.0	29.4
Cat-Cu-Zn	11.4	32.2	66.8	9.9	23.3	48.6

reaction conditions: $t=250\text{ }^\circ\text{C}$, $p=4.5\text{ MPa}$, $H_2/CO=2$, feed gas flow rate=150 mL/min, ROH for total alcohols and HC for hydrocarbons

2.2 XRD 表征

图 1 为新鲜催化剂的 XRD 谱图。

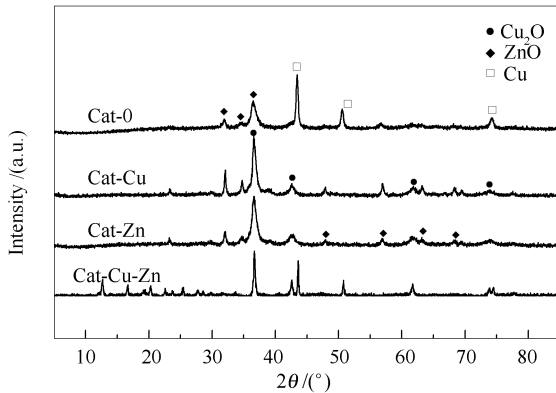


图 1 反应前催化剂的 XRD 表征

Figure 1 XRD patterns of Cat-0, Cat-Cu, Cat-Zn and Cat-Cu-Zn before reaction

图 1 中 36.5° 、 42.4° 、 61.7° 处的衍射峰可归属为 Cu₂O 的衍射峰; 位于 43.6° 、 51.0° 、 74.5° 的峰可归属为 Cu⁰ 的衍射峰; 位于 32.1° 、 34.6° 、 47.9° 、 56.8° 的衍射峰可归属为 ZnO 的衍射峰。由图 1 可

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价结果见表 1。由表 1 可以看出, Cat-0 催化剂产物中甲醇占总醇的 95.7%, 乙醇只有 3.0%; 单独置换铜源后制得的 Cat-Cu 催化剂的 CO 转化率提高, 且在总醇中乙醇占 28.7%, 明显高于其余催化剂, 同时其正丙醇占 35.7%, 也明显优于其余 3 个催化剂; 而单独置换锌源制得的 Cat-Zn 催化剂虽然甲醇占总醇比例较 Cat-0 有所下降, 乙醇所占比例提高到 17.2%, 但是其总醇选择性显著降低到 14.5%; 同时置换铜源和锌源制得的 Cat-Cu-Zn 催化剂效果也不及 Cat-Cu。可见单独置换铜源对催化剂催化合成气合成乙醇的影响最为显著。

知, Cat-0 中存在着 ZnO 与 Cu⁰ 物相; Cat-Cu-Zn 存在着 Cu₂O 与 Cu⁰ 物相, 并未出现 ZnO 的衍射峰, 可能由于 ZnO 分散度较高或以无定型形式存在^[20]; 而催化剂 Cat-Cu 与 Cat-Zn 中均出现 ZnO 与 Cu₂O 的衍射峰, 并未出现 Cu⁰ 的衍射峰。由此可知, 单独置换 Cu 源或 Zn 源时, 在热处理过程中, Cu²⁺ 被还原为 Cu₂O, 并没有被完全还原为单质 Cu。由活性评价数据可知, Cat-Cu 的乙醇选择性最高, Cat-Zn 次之, 由此表明乙醇选择性与 Cu₂O 物相的存在密切相关。

2.3 H₂-TPR 表征

图 2 为催化剂的 H₂-TPR 谱图。由图 2 可知, 4 种催化剂都只有一个还原峰, 结合 XRD 表征结果将其归属为 Cu₂O→Cu 的还原峰, 其中, Cat-0 的还原峰温度最低, 为 300 °C; Cat-Zn 的还原温度略有上升, Cat-Cu 的还原温度升高到 319 °C, 而 Cat-Cu-Zn 催化剂的还原峰温度最高为 327 °C, 使其变得稳定不易被还原^[21], 表明改变铜源或/和锌源后增强了催化剂中 Cu₂O 与其他组分的相互作用。

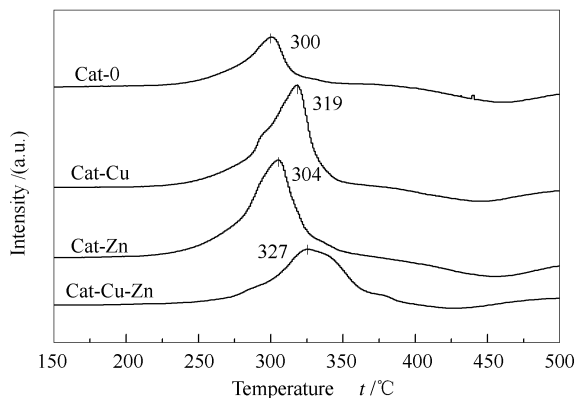
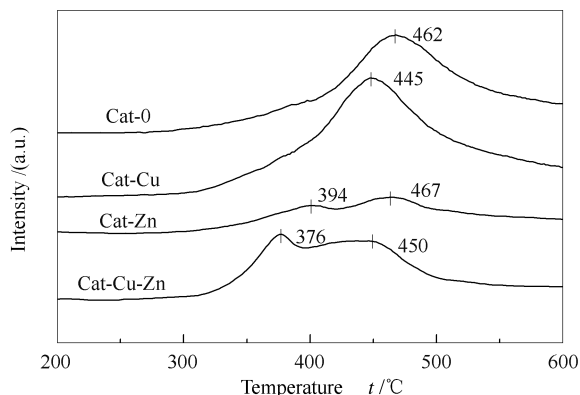
图2 反应前催化剂的 H_2 -TPR谱图Figure 2 H_2 -TPR profiles of Cat-0, Cat-Cu, Cat-Zn and Cat-Cu-Zn

表2为催化剂耗氢量的计算结果。由表2可以看出,引入乙酸铜后制得的Cat-Cu-Zn和Cat-Cu催化剂的耗氢量都有了不同程度的提高,而单独引入乙酸锌后,Cat-Zn催化剂的耗氢量也增加了且增加量最多,表明引入乙酸铜或/和乙酸锌后均有利于 Cu_2O 的生成,可避免其进一步还原为Cu。根据

表2 反应前催化剂的耗氢量比表面积及孔径

Table 2 H_2 consumption, surface area and pore size of Cat-0, Cat-Cu, Cat-Zn and Cat-Cu-Zn before reaction

Catalyst	H_2 consumption $m/(mmol \cdot g_{cat}^{-1})$	BET surface area $A/(m^2 \cdot g_{cat}^{-1})$	Pore size d/nm
Cat-0	1.82	10.2	14.7
Cat-Cu	4.44	44.4	9.1
Cat-Zn	5.00	22.7	11.6
Cat-Cu-Zn	3.94	36.9	3.5

图3 反应前催化剂的 NH_3 -TPD谱图Figure 3 NH_3 -TPD profiles of Cat-0, Cat-Cu, Cat-Zn and Cat-Cu-Zn before reaction

2.5 BET 表征

催化剂的比表面积及孔径见表2。由表2可知,替换催化剂的铜源和锌源均能增大催化剂的比表面积和减小其平均孔径。其中,Cat-Cu比表面积

上述现象推测, Cu_2O 的增多与乙酸根离子的存在直接有关,可能是完全液相法热处理过程中液体石蜡与乙酸根两者热分解形成的还原性产物产生交互作用导致的。

2.4 NH_3 -TPD-MS 表征

图3为催化剂的 NH_3 -TPD-MS谱图。由图3可知,催化剂Cat-0呈现出一个脱附峰,脱附峰温度为 $462^\circ C$,表明其中存在强酸中心;而引入乙酸铜制得的Cat-Cu催化剂脱附峰略低于Cat-0且其脱附峰面积变化不大,表明乙酸铜的引入对催化剂酸强度可以起到微调的作用,但是对酸量的影响不显著。但是在催化剂制备中引入乙酸锌制得的Cat-Zn和Cat-Cu-Zn催化剂均对应两个脱附峰(Cat-Zn为 $394^\circ C$ 和 $467^\circ C$,Cat-Cu-Zn为 $376^\circ C$ 和 $450^\circ C$),表明乙酸锌的引入使催化剂产生了中强酸中心^[22,23],而且两者的酸量出现降低趋势,其中,Cat-Zn的酸量显著降低。结合催化剂活性评价结果表明酸量降低导致总醇选择性降低,而乙醇的合成需要特定的酸中心数量及酸强度。

最大,而其转化率和乙醇选择性也最高,说明大的比表面积有利于提高活性。在本系列催化剂中,乙醇选择性最好的催化剂Cat-Cu的平均孔径为 9.1 nm ,Cat-Cu-Zn与Cat-Zn的平均孔径分别为 3.5 和 11.6 nm ,说明乙醇合成是结构敏感性反应,只有在孔径合适时,乙醇选择性才会显著提高。

3 结论

替换催化剂的铜源和锌源均对催化剂的乙醇选择性和CO转化率产生影响,其中,单独用乙酸铜替换硝酸铜制得的催化剂乙醇选择性最高,用乙酸铜和乙酸锌为原料制作的催化剂,其乙醇选择性并不高。研究表明,单独置换铜源促进了 Cu_2O 的生成,增强了 Cu_2O 和其他组分的相互作用,提高了催化剂的比表面积,为催化剂具有较高的乙醇选择性提供了适宜的酸中心和孔径。通过研究发现,完全液相法制备的CuZnAl催化剂用于合成乙醇是一个结构非常敏感的反应,对催化剂的微观结构要求比较

复杂。

参考文献

- [1] HERACLEOUS E, LIAKAKOU E T, LAPPAS A A, LEMONIDOU A A. 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.
- [2] ROSTRUP-NIELSEN J R. Fuels and energy for the future: The role of catalysis[J]. *Catal Rev Sci Eng*, 2004, **46**(3/4): 247-270.
- [3] HUBER G W, IBORRA S, CORMA A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering[J]. *Chem Rev*, 2006, **106**(9): 4044-4098.
- [4] JACKSON G R, MAHAJAN D. Method for production of mixed alcohols from synthesis gas: US, 6248796[P]. 2001-06-19.
- [5] VELU S, SANTOSH K G. A review of recent literature to search for an efficient catalytic process for the conversion of syngas to ethanol[J]. *Energy Fuels*, 2008, **22**(2): 814-839.
- [6] KIENNEMANN A, IDRIS H, KIEFFER, CHAUMETTE P, DURAND D. Study of the mechanism of higher alcohol synthesis on copper-zinc oxide-aluminum oxide catalysts by catalytic tests, probe molecules, and temperature programmed desorption studies[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1991, **30**(6): 1130-1138.
- [7] EGBEBI A, SCHWARTZ V, OVERBURY S H, SPIVEY J J. Effect of Li promoter on titania-supported Rh catalyst for ethanol formation from CO hydrogenation[J]. *Catal Today*, 2010, **149**(1/2): 91-97.
- [8] EHWALD H, EWALD H, GUTSCHIEK D, HERMANN M, MIESSNER H, OEHLMANN G, SCHIERHORN E. A bicomponent catalyst for the selective formation of ethanol from synthesis gas[J]. *Appl Catal*, 1991, **76**(2): 153-169.
- [9] 徐杰, 王文祥, 苏运来. 沉淀法制备 Fe-Ti 系合成醇催化剂[J]. *催化学报*, 1994, **15**(6): 432-437.
(XU Jie, WANG Wen-xiang, SU Yun-lai. Studies on the precipitated Fe-Ti catalyst for alcohol synthesis[J]. *Chin J Catal*, 1994, **15**(6): 432-437.)
- [10] HINDERMANN J P, RAZZAGHI A, BREAUULT R, KIEFFER R, KIENNEMANN A. Orientation towards alcohols in carbon monoxide, hydrogen reactions on some iron catalysts[J]. *React Kinet Catal Lett*, 1984, **26**(3/4): 221-226.
- [11] BARRAULT J, CHAFIK A. Conversion of carbon oxide(s) on carbon-supported, nickel-rare earth catalysts[J]. *Appl Catal*, 1991, **67**(2): 257-268.
- [12] ARAKAWA H, TAKEUCHI K, MATSUZAKI T, SUGI Y. Effect of metal dispersion on the activity and selectivity of Rh/SiO₂ catalyst for high pressure CO hydrogenation[J]. *Chem Lett*, 1984, (9): 1607-1610.
- [13] 陈维苗. CO 加氢合成 C₂ 含氧化物 Rh 基催化剂的研究[D]. 大连: 中国科学院研究生院(大连化学物理研究所), 2005.
(CHEN Wei-miao. Studies on Rh-based catalysts for CO hydrogenation to C₂-oxygenates[D]. Dalian: Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2005.)
- [14] IRANMAHBOOB J, HILL D O, TOGHIANI H. K₂CO₃/Co-MoS₂/clay catalyst for synthesis of alcohol: Influence of potassium and cobalt[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2002, **231**(1/2): 99-108.
- [15] LI D B, YANG C, QI H J, ZHANG H R, LI W H, SUN Y H, ZHONG B. Higher alcohol synthesis over a La promoted Ni/K₂CO₃/MoS₂ catalyst[J]. *Catal Commun*, 2004, **5**(10): 605-609.
- [16] GAO Z H, HAO L F, HUANG W, XIE K C. A novel liquid-phase technology for the preparation of slurry catalysts[J]. *Catal Lett*, 2005, **102**(3/4): 139-141.
- [17] ZUO Z J, WANG L, LIU Y J, HUANG W. The effect of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst structure on the ethanol synthesis from syngas[J]. *Catal Commun*, 2013, **34**: 69-72.
- [18] YU S R, CHEN Y E, GAO S S, WANG X D, HUANG W. Ethanol synthesis from synthesis gas over complexing agent modified Cu-ZnO/Al₂O₃ prepared by complete liquid-phase technology[J]. *Energy Source Part A*, 2013, **35**(10): 955-961.
- [19] 李忠, 文春梅, 王瑞玉, 郑华艳, 谢克昌. 醋酸铜热解制备无氯 Cu₂O/AC 催化剂及其催化氧化羰基化[J]. *高等学校化学学报*, 2009, **30**(10): 2024-2031.
(LI Zhong, WEN Chun-mei, WANG Rui-yu, ZHENG Hua-yan, XIE Ke-chang. Chloride-free Cu₂O/AC catalyst prepared by pyrolysis of copper acetate and catalytic oxycarbonylation[J]. *Chem J Chin Univ*, 2009, **30**(10): 2024-2031.)
- [20] 李志红, 黄伟, 左志军, 宋雅君, 谢克昌. 用 XPS 研究不同方法制备的 CuZnAl 一步法二甲醚合成催化剂[J]. *催化学报*, 2009, **30**(2): 171-177.
(LI Zhi-hong, HUANG Wei, ZUO Zhi-jun, SONG Ya-jun, XIE Ke-chang. XPS study on CuZnAl catalysts prepared by different methods for direct synthesis of dimethyl ether[J]. *Chin J Catal*, 2009, **30**(2): 171-177.)
- [21] 高志华, 贾钦, 程凯, 阴丽华, 黄伟. 添加聚乙二醇对 CuZnAl 浆状催化剂结构和性能的影响[J]. *化学学报*, 2012, **70**(3): 325-330.
(GAO Zhi-hua, JIA Qin, CHENG Kai, YIN Li-hua, HUANG Wei. Effect of polyethylene glycol on structure and performance of CuZnAl slurry catalyst[J]. *Acta Chim Sin*, 2012, **70**(3): 325-330.)
- [22] 吉鹏, 黄伟, 樊金串, 黄涛, 高仲良, 赵金珍. CS₂ 对完全液相法制备的 Cu-Zn-Al 催化剂上合成气制 DME 反应性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2012, **40**(4): 447-451.
(JI Peng, HUANG Wei, FAN Jin-chuan, HUANG Tao, GAO Zhong-liang, ZHAO Jin-zhen. Effect of CS₂ on the performance of Cu-Zn-Al catalyst prepared for DME synthesis by complete liquid-phase technology[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2012, **40**(4): 447-451.)
- [23] 郝顺利, 彭伟才, 赵宁, 肖福魁, 魏伟, 孙予罕, 李海. 不同载体负载 Cu 催化剂上甘油氢解制 1,2-丙二醇催化性能的研究[J]. *燃料化学学报*, 2012, **40**(5): 594-600.
(HAO Shun-li, PENG Wei-cai, ZHAO Ning, XIAO Fu-kui, WEI Wei, SUN Yu-han, LI Hai. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over various supported Cu catalysts[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2012, **40**(5): 594-600.)