

学校编号: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520130153871

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

理论结合实验研究碱金属助剂促进的
Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上合成气制备低碳混合醇

**A combined theoretical and experimental study on higher
alcohol synthesis over Alkali-promoted Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts**

孙杰

指导老师: 王 勇 教授

梅东海 教授

专 业: 物理化学

提交日期: 2016 年 8 月 日

答辩日期: 2016 年 月 日

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 8 月

A Dissertation Submitted to Xiamen University for Doctorate of Science

**A combined theoretical and experimental study on higher
alcohol synthesis over Alkali-promoted Cu/ZnO/Al₂O₃
catalysts**

Jie Sun

Supervisor: Yong Wang

Donghai Mei

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces,
National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of
Alcohols-Ethers-Esters,
College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

August, 2016

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的科研成果。本人在论文写作中参考其他个人或者集体已经发表的研究成果，均在文章中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）课题（组）的研究成果，获得（）课题（组）经费或实验室的资助，在（）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人及实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印、或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定过的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要.....	I
Abstract.....	IV
第一章 绪论	1
1.1 合成气制备混合醇的现实意义及工业前景.....	1
1.2 合成气制备 C ₂₊ OH 的研究进展	4
1.2.1 改进型 Cu-基催化剂	5
1.2.2 贵金属 Rh-基催化剂	18
1.2.3 改进型 F-T 催化剂	23
1.2.4 Mo/MoS ₂ -基催化剂	29
1.3 本文的研究目标和思路	32
参考文献	35
第二章 实验部分	50
2.1 实验所用药品	50
2.2 实验所用气体	50
2.3 催化剂的制备	51
2.4 催化剂的表征	52
2.4.1 H ₂ -TPR.....	52
2.4.2 低温 N ₂ 物理吸附.....	53
2.4.3 N ₂ O 化学吸附-H ₂ 脉冲还原法测定 Cu 分散度	54
2.4.4 TEM 测试.....	55

2.4.5 XRD	55
2.4.6 XPS	55
2.5 催化剂评价	56
2.6 产物分析计算	58
参考文献	60
第三章 碱金属助剂修饰的 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上合成气制备甲醇 及 C_2+OH	61
3.1 温度对 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性的影响	61
3.2 碱金属助剂对 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性的影响	63
3.2.1 碱金属助剂的用量	63
3.2.2 碱金属助剂对副产物烷烃及 CO_2 的影响	67
3.3 空速的影响	71
3.4 原料气中添加 CO_2 的影响	74
3.5 催化剂稳定性测试	82
3.6 碳资源利用率	83
3.7 本章小结	88
参考文献	90
第四章 碱金属助剂修饰的 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的表征	93
4.1 H_2 -TPR 表征结果	93
4.2 催化剂的理化性质	95
4.3 XPS 表征结果	96
4.4 XRD 表征结果	97

4.5 TEM 表征结果	99
4.6 本章小结	100
参考文献	102
第五章 碱金属助剂 Cs ₂ O 对 C ₂₊ OH 生成的促进作用	103
5.1 引言	103
5.2 研究方法	105
5.2.1 链增长因子计算方法	105
5.2.2 DFT 计算方法	107
5.2.3 催化剂模型构建	107
5.3 实验结果分析与讨论	110
5.3.1 Cs ₂ O 对 C ₂₊ OH、甲醇以及烷烃生成的影响	110
5.3.2 Cs ₂ O 助剂对碳链增长因子的影响	113
5.3.3 反应温度及空速对起始碳链增长因子的影响	116
5.4 使用 DFT 计算 Cs ₂ O 助剂对起始 C-C 键生成的影响	120
5.4.1 反应物及主要中间产物在模型催化剂表面的吸附	122
5.4.2 Cs ₂ O 对起始 C-C 键生成的促进作用	125
5.4.3 基于理论研究结果的起始链增长因子计算	135
5.4.4 Bader 电荷分析	138
5.5 本章小结	141
参考文献	142
第六章 全文总结和展望	148
6.1 全文总结	148

6.1.1 碱金属修饰的 Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ 催化剂上合成气制备甲醇及 C ₂₊ OH.....	148
6.1.2 碱金属助剂 Cs ₂ O 对 C ₂₊ OH 生成的促进作用机理研究	149
6.2 展望	151
博士期间发表论文目录	152
致谢.....	153

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	IV
Chapter 1 General Introduction	1
1.1 Practical significance of mixed alcohols from syngas	1
1.2 Advances in C₂₊OH synthesis	4
1.2.1 Modified Cu-based catalysts.....	5
1.2.2 Rh-based catalysts	18
1.2.3 Modified F-T catalysts	23
1.2.4 Mo/MoS ₂ -based catalysts	29
1.3 Objective of this work	32
References	35
Chapter 2 Experimental	50
2.1 Chemicals	50
2.2 Gas used in this work	50
2.3 Preparation of catalysts	51
2.4 Characterizations of catalysts	52
2.4.1 H ₂ -TPR.....	52
2.4.2 Low-temperature N ₂ physical adsorption	53
2.4.3 N ₂ O chemisorption-H ₂ pulse reduction	54
2.4.4 TEM	55
2.4.5 XRD	55

2.4.6 XPS	55
2.5 Evaluation of catalytic performance	56
2.6 Calculation method of products	58
References	60
Chapter 3 Methanol and C₂₊OH synthesis over alkali-promoted Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts	61
3.1 Influence of reaction temperature.....	61
3.2 Effects of different alkali promoters on C₂₊OH synthesis	63
3.2.1 Loading of alkali promoters.....	63
3.2.2 Influence of alkali promoters on byproduct formation.....	67
3.3 Influence of GHSV	71
3.4 Influence of CO₂ in the feed gas	74
3.5 Stability test.....	82
3.6 Calculation of the carbon utilization efficiency	83
3.7 Brief summary.....	88
References	90
Chapter 4 Characterization of promoted Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts ...	93
4.1 H₂-TPR results	93
4.2 Physicochemical properties of catalysts	95
4.3 XPS results.....	96
4.4 XRD results	97
4.5 TEM results	99

4.6 Brief summary	100
References	102
Chapter 5 The promotional effects of Cs₂O promoters on C₂+OH synthesis	103
5.1 Introduction	103
5.2 Calculation methods	105
5.2.1 Calculation methods of CGPs.....	105
5.2.2 Calculation methods of DFT.....	107
5.2.3 Model catalysts.....	107
5.3 Discussion of experimental results	110
5.3.1 Influence of Cs ₂ O on C ₂ +OH, methanol and alkane production.....	110
5.3.2 Influence of Cs ₂ O on CGPs.....	113
5.3.3 A combined influence of temperature and GHSV on CGPs.....	116
5.4 DFT study on the influence of Cs₂O on the initial C–C formation	120
5.4.1 Adsorption of reactants and key intermediates.....	122
5.4.2 The influence of Cs ₂ O on the initial C–C formation.....	125
5.4.3 The initial CGPs based on DFT results.....	135
5.4.4 Bader charge analysis.....	138
5.5 Brief summary	141

References	142
Chapter 6 General conclusions and prospects	148
6.1 General conclusions	148
6.1.1 Methanol and C ₂₊ OH synthesis over alkali-promoted Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ catalysts	148
6.1.2 The promotional effects of Cs ₂ O on C ₂₊ OH synthesis	149
6.2 Prospects	151
List of publications	152
Acknowledgements	153

摘要

在合成气制备低碳混合醇 ($C_{2+}OH$) 领域, 一系列不同类型的催化剂相继被开发出来, 但是 $C_{2+}OH$ 的工业生产仍旧面临着很大的困难与挑战。比如, 对于目前所开发的催化剂, $C_{2+}OH$ 的选择性较低、副产物过多, 从而导致碳资源利用率太低等等。本文的研究目标是提高合成气转化过程的碳资源利用率, 因此本工作不仅需要考虑产物中 $C_{2+}OH$ 的选择性, 同时还要兼顾副产物(比如, 低碳烷烃以及 CO_2 等)的生成。

本文首先考察了反应温度、两种常用的碱金属助剂 K_2O 以及 Cs_2O 的用量、反应空速以及原料气中 CO_2 的浓度等一系列的反应参数对 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 催化剂上 $C_{2+}OH$ 合成的影响, 筛选出最佳的反应温度、碱金属助剂的用量、最佳空速, 并优化了原料气中 CO_2 的含量。通过对比 K_2O 与 Cs_2O 助剂, 研究发现在同等的反应条件下, Cs_2O 助剂修饰的 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 催化剂, 无论是在 $C_{2+}OH$ 的收率还是综合碳资源利用率上都要优于 K_2O 助剂修饰的 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 催化剂。当 Cs_2O 助剂的用量为 1.64 mol% (以 Cs 计) 时, 在 563 K, 1875 $mL \cdot g^{-1}_{cat} \cdot h^{-1}$, 5.4 MPa 反应条件下, $Cs_2O-Cu/ZnO/Al_2O_3$ 催化剂上 $C_{2+}OH$ 的选择性可以达到 24.9%, 对应的 CO 转化率为 41.6%。研究表明, 原料气中引入一定量的 CO_2 时, 可以很好地抑制副产物 CO_2 的生成。当原料气中 CO_2 的浓度为 2.5 mol% 时, 不仅可以明显降低副产物 CO_2 的生成, 而且几乎不改变 $C_{2+}OH$ 的时空产率。如果继续增

加原料气中 CO_2 的浓度，则会进一步抑制副产物 CO_2 的生成，但此时会大幅地降低 C_{2+}OH 的时空产率，可能是因为 CO_2 的引入会在一定程度上削弱催化剂表面 Cs_2O 提供的碱性位。当综合考虑 C_{2+}OH 与副产物的生成时，则原料气中 CO_2 的最佳浓度为 8 mol%，此时合成气制备 C_{2+}OH 的碳损失仅为 21.4%，碳资源利用率高达 78.6%。

随后，本文使用密度泛函理论（DFT）结合实验研究了碱金属助剂（以 Cs_2O 为例）对 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 C_{2+}OH 生成的促进作用。在 Cs_2O 助剂的促进作用下，583 K 时 C_{2+}OH 的时空产率可以从 $77.1 \text{ g}\cdot\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 增加到 $157.3 \text{ g}\cdot\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。使用链增长因子（CGPs）分析产物中甲醇、乙醇、1-丙醇、异丁醇等 C_{2+}OH 的分布规律发现，在 543-583 K 温度范围内，起始 C-C 键的生成一直是 C_{2+}OH 合成的速率控制步骤。虽然 Cs_2O 助剂的引入可以增加异丁醇的时空产率，但是基本不会改变产物中 C_3^* 到 2-甲基- C_3^* 中间产物的链增长因子。583 K 时，在 Cs_2O 助剂的作用下，起始链增长因子（ C_1^* 到 C_2^* ）从 0.13 增加到了 0.25，几乎增加了一倍，与 C_{2+}OH 时空产率的变化趋势基本一致。DFT 计算结果表明，在 ZnCu (211) 表面，起始 C-C 的生成主要来自于两分子 HCO 中间产物之间的偶联。在 ZnCu (211) 表面修饰 Cs_2O 助剂，不仅可以帮助稳定 HCO 与 H_2CO 等含氧中间产物在表面的吸附，并且可以降低两分子 HCO 之间偶联反应的活化能垒，从而促进 HCO 与 $\text{HCO}/\text{H}_2\text{CO}$ 之间的偶联生成起始 C-C 键。此外，Bader 电荷分析表明， Cs_2O 助剂虽然不能显著改变 ZnCu (211) 表面的电荷分布，但是该助剂可以通过降低 H_2CO 中间产物上的电荷

来促进 HCO 对 H₂CO 的亲核进攻反应，从而有利于起始 C-C 键的生成。

关键字：合成气，低碳混合醇，C₂₊OH，Cu/ZnO/Al₂O₃，链增长因子
CGPs，Cs₂O，DFT

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

A variety of catalysts for higher alcohol ($C_{2+}OH$) synthesis from syngas have been under development for potential commercial application, which are still facing challenges, including poor carbon efficiency due to low selectivity to desired products. In this contribution, we systematically studied the effects of temperature, loading of K_2O and Cs_2O , space velocity, and CO_2 addition on the alkali-promoted $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalysts in order to achieve a high yield of desired $C_{2+}OH$ products. Our particular focus was to maximize the carbon efficiency by restricting the amount of undesired byproducts, such as lower alkanes and CO_2 that could be formed. Among K_2O and Cs_2O promoted $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalysts, Cs_2O -promoted $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalysts exhibit better performance to $C_{2+}OH$ and higher carbon efficiency than K_2O -promoted counterparts under similar conditions studied. 1.64 mol% Cs_2O -promoted $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalyst achieves the highest selectivity to $C_{2+}OH$ (24.9%) at a CO conversion of 41.6% under 563 K, $1875 \text{ mL g}^{-1}_{\text{cat}} \text{ h}^{-1}$, 5.4 MPa. The presence of a small amount of CO_2 of 2.5 mol% in the feed has negligible effect on the productivity of $C_{2+}OH$ but significantly suppresses the formation of CO_2 byproduct. With the further increase of CO_2 in the feed, the formation of CO_2 can be further suppressed but at the expense of productivity loss of $C_{2+}OH$, which is probably due to the neutralization of surface Cs_2O sites.

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.