# 铜基催化剂的制备方法及其载体与助剂

来源：网络 作者：雾花翩跹 更新时间：2023-12-27

*木材干馏、粮食发酵等是早期获取醇类的主要途径，产量较小，仅被用作医疗、饮食、香料、染料等日用品的生产原料或溶剂，下面是小编搜集整理的一篇探究铜基催化剂的制备方法的论文范文，欢迎阅读查看。 1923年，德国BASF公司最早开发了以CO和H...*

木材干馏、粮食发酵等是早期获取醇类的主要途径，产量较小，仅被用作医疗、饮食、香料、染料等日用品的生产原料或溶剂，下面是小编搜集整理的一篇探究铜基催化剂的制备方法的论文范文，欢迎阅读查看。

1923年，德国BASF公司最早开发了以CO和H2为原料，在10~30MPa压力和ZnO-CrO3催化体系作用下生产甲醇的工艺技术[1].目前，合成气制甲醇是仅次于合成氨技术的第二大规模催化反应工艺。

1966年，英国ICI公司成功开发CuO-ZnO系催化剂的低压合成法;1970年，德国Lurgi公司成功开发GL-104型CuO-ZnO系催化剂的低压合成法;1972年，英国ICI公司成功开发ICI51-2型CuO-ZnO系催化剂的中压合成法。随后各国还开发了MGC法、BASF法、Topsoe法，以及波兰、前苏联等国的低压法。甲醇的大规模合成，推动了甲醇下游产业的快速发展。在过去的几十年中，甲醇制汽油(MTG,美国ExxonMobil公司)、甲醇制低碳混和烯烃(MTO,中国科学院大连化学物理研究所)、甲醇制丙烯(MTP,德国Lurgi公司)工艺相继开发成功，一定程度上缓解了石油资源紧张的形势，尤其是在中国这样缺油、少气、多煤的国家，其重要性尤为突出。

除甲醇外，乙醇、乙二醇等低碳醇在现代化工过程中也得到了广泛应用，尤其是消耗量较大的燃料生产和聚酯纤维加工行业，对醇类的需求量与日俱增。

低碳醇类作为燃料具有减少温室气体排放、减少有毒物质排放、提高能源效率和降低燃料成本的独特优势[2].以CO、羧酸、脂类等为原料，在催化剂作用下加氢生产低碳醇，引起了广泛关注和研究。羰基加氢反应要求催化剂具有较高的催化活化C=O键和氢键的能力。可以活化氢键的金属包括钴(Co)、镍(Ni)、铷(Rb)、铑(Rh)、钯(Rb)、锇(Os)、铱(Ir)、铂(Pt)、钪(Sc)、钛(Ti)、锆(Zr)、铜(Cu)等[3].Cu基催化剂还具有很弱的C-O断键能力和形成C-C的能力，对生成石蜡的活性较低，因此表现出了较高的醇类产物选择性[4-6].金属催化剂中，金属的晶体结构和电子结构会影响表面反应类型和吸附性能，从而影响催化剂活性和产物选择性。

此外，在催化剂开发过程中，金属的种类、载体的类型、助剂的作用以及金属价态的控制也都将影响到所制备催化剂的性能。

在本文中，笔者着重介绍近年来CO、羧酸或脂类加氢Cu基催化剂的研究进展，系统讨论催化剂的制备方法、载体和助剂的选择对催化剂活性和产物选择性的影响。

1、铜基催化剂的制备方法

1.1沉积法

BASF最早开发的甲醇合成催化剂为Zr-Cr体系，活性较低，因此操作过程需要高温高压(320~420℃，25~35MPa)，生产成本较高。后期ICI和Lurgi公司开发的Cu-Zn-Al催化剂，活性显着提高，同时有效降低了甲醇生产过程的温度和压力(220~280℃,5~10MPa)，推动了甲醇生产长周期、低能耗、低成本运行。目前，大规模甲醇工业生产仍然使用Cu-Zn-Al体系催化剂。生产Cu-Zn-Al催化剂采用的方法通常是沉积法。沉积法是通过将金属盐溶液与沉淀剂混合，在形成金属沉淀物质的过程中实现活性组分与载体结合。在制备过程中影响催化剂性能的主要包括沉淀方式、沉淀剂的选择、沉淀温度、pH值、老化条件、焙烧条件等。

传统的沉淀方式主要有正加法(Sequentialaddition)、反加法(Reversedaddition)、两步法(Twosteps)、并流法(Concurrentflow)和分步沉积法(Fractionalstep)。采用不同沉淀方式所制备的催化剂中Cu的物相和结晶度不同，并最终影响催化性能。

Kim等[7]考察了正加法在Cu基催化剂制备中的应用，通过将沉淀剂(NaOH或Na2CO3溶液)加入Cu、Zn、Al的硝酸盐溶液中制备的具有纳米尺寸的Cu基催化剂，在醋酸、丁酸加氢反应中表现出较高的活性和目标醇类产物选择性。

Nagaraja等[8]使用正加法制备了MgO负载的Cu基催化剂，并用于糠醛加氢制糠醇的反应中。与MgO、CuO直接混合或浸渍法相比，使用沉积法制备的Cu/MgO催化剂Cu粒径较小，分散度更高，具有更高的催化活性和糠醇选择性。

Yuan等[9]使用并流法制备了用于甘油加氢制1,2-丙二醇的Cu0.4/Mg5.6Al2O8.6-CP催化剂体系。

制备该催化剂时，先制备A、B2种溶液，其中A为Cu、Al、Mg的硝酸盐溶液，B为Na2CO3和NaOH的混合溶液;二者在搅拌条件下并流混合后，经老化、洗涤、焙烧、成型等步骤得到催化剂。

所制备样品的Cu分散度明显优于使用浸渍或离子交换制备的样品，在催化甘油加氢反应中表现出优越的催化性能。

国海光等[10]采用沉积法制备Cu基甲醇合成催化剂时，研究了并流、反加、正加以及分步沉淀方法对Cu/Zn/Al2O3催化剂性能的影响，其结果列于表1.结果表明，采用分步沉积法制备的催化剂的活性要比传统并流共沉积法及其他沉积法的高。这主要是由于采用分步沉积法制备的催化剂中，CuO和ZnO具有更高的分散度，因而增强了Cu、Zn之间的协同作用。

李国琨等[11]通过使用两步沉积法生产的XNC-98甲醇合成催化剂目前已推广至多家甲醇生产企业。

在该制备方法中，第一步制备纳米级的Zn-Al尖晶石，以此作为载体，然后将Cu活性相均匀地负载到载体上。所制备的催化剂中Cu晶粒的粒径小、分散度高，活性相和载体间紧密结合，形成更多的固熔体。

XNC-98催化剂在实际应用过程中运行情况良好，催化剂从活性、产物选择性和稳定性方面均表现良好，运行时间超过46个月，未出现明显的结蜡现象。表2为XNC-98催化剂与国内外其他同类催化剂性能的比较。【1】

Wang等[15]开发了原位一步共沉积法制备用于草酸酯加氢制乙二醇反应的Cu/SiO2催化剂。以水和一定量乙醇混合物作溶剂配制铜氨溶液，并将pH值调整至12~13,在缓慢搅拌下，将正硅酸乙酯滴加到铜氨溶液中，在室温(约20℃)下持续搅拌、老化、溶液蒸发，制备成催化剂。与传统两步法(先制备载体，然后通过浸渍或沉积将Cu负载于载体表面)制备的Cu/SiO2催化剂相比，原位一步法制备的样品具有较大的比表面积和多级分布的孔道结构，改善了孔道内的扩散，同时提供了更多的活性位点，因此表现出更高的催化活性和乙二醇选择性。

尿素是草酸酯加氢Cu基催化剂制备过程中常用的沉淀剂[16].

Wang等[17]在制备用于草酸酯加氢Cu/SiO2催化剂的过程中，还考察了尿素沉淀剂对所制备样品催化性能的影响。借助于尿素在溶液中的缓慢水解，所制备的催化剂样品比表面积大，活性组分Cu粒径较小，而且分散均匀。此外，以尿素为沉淀剂制备草酸酯合成催化剂的过程中，杨亚玲等[18]、梁方毅等[19]系统考察并优化了焙烧温度、Cu盐溶液浓度等条件，在优选条件下制备的样品催化性能优异。

沉积法还被应用于CO2制高碳醇[20]、甘油加氢制1,2-丙二醇[21]、合成气制低碳混合醇[22]、合成气制乙醇或高碳醇[23]等反应的Cu基催化剂的制备，是一种最常见的金属催化剂制备方法。

1.2浸渍法

浸渍法是固体催化剂制备方法之一。它是将一种或几种活性组分通过溶液浸渍负载于载体上的方法。活性组分通常来源于金属盐类溶液，浸渍过程中盐溶液进入载体的毛细管中，除去过剩的溶液，再经干燥、焙烧和活化制备成催化剂。浸渍的方式可分为等体积浸渍和过量浸渍。通过浸渍法制备的催化剂活性组分分散在载体表面，具有利用率高、成本低、生产方法简单易行、生产能力高等优点。

Yang等[24]以Al2O3为载体浸渍硝酸铜和硝酸锌溶液，制备了Cu-Zn-Al体系甲醇合成催化剂，考察了焙烧温度、还原温度、Cu负载量、Cu/Zn摩尔比等因素对所制备催化剂性能的影响。结果表明，Cu负载量为5%(质量分数)，Cu/Zn摩尔比为1的样品经过适度的焙烧、还原和钝化后，在催化低温甲醇合成反应中表现出较高的催化活性和稳定性。

在催化肉桂醛加氢制肉桂醇的反应过程中，Chambers等[25]考察了浸渍法制备的Cu/SiO2催化剂的性能。结果表明，制备方法会影响催化剂中Cu粒径的大小和价态，并最终影响催化肉桂醛转化活性和肉桂醇的选择性。

Weiner等[26]使用浸渍法制备了Cu基催化剂，并应用于醋酸加氢制乙醇研究中。在反应温度为125~350℃、反应压力为10~3000kPa、H2/醋酸摩尔比为4的条件下，以质量分数为5%~40%的粗醋酸为原料，醋酸转化率高达90%,乙醇选择性在60%以上。1.3蒸氨法==蒸氨法是通过将Cu的盐溶液和氨水混合形成铜氨溶液，然后加入载体，经老化后直接升温干燥，蒸除水分，同时使样品中的氨分解，最后经还原得到催化剂的制备过程。该方法最早由Miyazaki等[27]应用于草酸酯加氢制乙二醇的Cu基催化剂的制备。

Yue等[28]使用蒸氨法制备了Cu基催化剂，并应用于草酸酯加氢反应。研究表明，采用蒸氨法制备的催化剂内活性组分Cu的分散度较高，在温度200℃、压力2.5MPa、空速16h-1、氢/酯摩尔比为80的条件下，草酸二甲酯完全转化，产物中的乙二醇选择性可达95%.

Yin等[29]和Chen等[30]也采用蒸氨法制备了用于草酸酯加氢的Cu基催化剂，考察了沉淀温度和蒸氨温度对Cu/SiO2催化剂结构、孔道分布、Cu分散度以及催化性能的影响。研究表明，提高初始沉积温度可以有效增加催化剂的比表面积。作者认为，这是由于形成了层状的硅酸盐(CuSi2O5(OH)2)，为Cu的负载提供了更多表面的结果。蒸氨温度偏低会导致Cu沉积不完全，较高的蒸氨温度可以提高Cu的负载量。在一定程度上，随着蒸氨温度的提高，催化剂较大的介孔(18.3nm)数量减少，尺寸为3.0和11.1nm的2种介孔孔容增加，同时催化剂比表面积增大，催化活性和乙二醇选择性均得以提高。

李竹霞等[31]对比了蒸氨法和沉积法制备的Cu基催化剂的性能。实验表明，在沉积法制备Cu基催化剂的过程中，加入沉淀剂碳酸铵即生成淡蓝色的碳酸铜沉淀，硅胶溶液则先生成溶胶，随后才形成沉淀，两相得不到充分接触的机会，导致活性相Cu在载体内分散不均匀，在干燥和焙烧过程中Cu颗粒容易烧结聚集，分散度较差;使用蒸氨法制备催化剂时，氨水、硝酸铜、硅溶胶形成的混合溶液中先形成铜氨络合物，在搅拌和蒸氨过程中可以与硅胶充分混合，形成的CuO均匀地分散在硅溶胶中，从而得到高分散的Cu基催化剂。

1.4离子交换法

离子交换法是借助于液相中离子和固相中离子间所进行的一种可逆化学反应，通过离子交换的形式将一种离子负载到载体中的方法，在水的纯化、负载型固体催化剂制备方面应用广泛。

Yang等[32]使用离子交换法制备了Cu改性的丝光沸石，结合Cu/ZnO催化剂构成双催化剂床层体系，用于以二甲醚和合成气为原料的乙醇合成反应中。

Cu的引入改善了分子筛内的酸强度、孔道结构，促进了二甲醚羰基化反应的进行(见表3)，从而提高了乙醇的收率和选择性。

用于草酸酯加氢反应的Cu/SiO2催化剂失活一直是该领域的难题。

Thomas等[33]采用具有较大比表面积的SiO2作为载体，使用离子交换法制备了Cu/SiO2催化剂，在温度240℃、压力0.6MPa条件下催化草酸酯加氢反应，草酸二甲酯转化率约为99%,乙二醇选择性高于85%,整个反应过程中催化剂性能稳定。

Seo等[34]以Y分子筛为载体，在硝酸铜溶液中通过离子交换制备负载的Cu基催化剂，并用于催化糠醛加氢制糠醇的反应。研究表明，所制备的催化剂对呋喃环的吸附能力随Cu负载量的增加而提高，具有较高的催化糠醛转化的活性和糠醇选择性。【2】

2、Cu基催化剂的载体

载体是负载型催化剂的组成部分，主要为活性组分提供分散场所，使催化剂具有特定的物理性状，而载体本身一般不具有催化活性。

用于羰基加氢反应的Cu基催化剂所使用的载体多为金属氧化物(MetallicOxide)、非金属氧化物(Non-metallicOxide)和一些多孔材料(Hierarchicalporousmaterials)，使用较多的金属氧化物包括Cr2O3、Al2O3、ZrO、TiO2等。合适的氧化物载体可以与活性组分协同作用，降低生产过程中的操作压力和操作温度，从而降低能耗和生产成本。例如，甲醇合成催化剂的发展方向是降低操作压力，而目前中、低压甲醇合成工艺均采用Cu基催化剂，其活性组分都是CuO、ZnO,主要区别在于载体的不同。现有的Cu-Zn系催化剂种类繁多，包括Cu-Zn-Cr系(CuO-ZnO-Cr2O3)、Cu-Zn-Al系(CuO-ZnO-Al2O3)、Cu-Zn-Si系(CuO-ZnO-SiO2)、Cu-Zn-Zr系(CuO-ZnO-ZrO)等。采用不同的载体主要是希望通过借助载体提高活性组分的分散度，探索载体与活性组分之间的协同作用对操作工艺条件的影响。

在此基础上，英国ICI和德国Lurgi公司先后成功开发了Al2O3为载体的Cu-Zn系催化剂，与早期开发的ZnO-Cr2O3催化剂相比，显着降低了反应压力。目前，除ICI和Lurgi外，德国BASF、SdChemie、国内的南化集团、西南化工研究院以及西北化工研究院所开发的甲醇催化剂均采用Al2O3载体。丹麦托普索曾开发过Cr负载的Cu-Zn系甲醇合成催化剂，但由于该催化剂低温活性相对较差，同时存在Cr污染，已被淘汰。托普索新开发的MK121系甲醇合成催化剂是目前世界上最优良的低压甲醇合成催化剂之一，也采用Al2O3作为载体。

氧化物载体的类型还会影响产物的选择性。通过费-托反应合成混合醇类的过程中，产物中除了含氧化合物外，还可能会生成不含氧的烃类产物，因此产物的选择性是一项重要指标。

Yeon等[35]分别以ZnO、活性炭和TiO2为载体，采用浸渍法制备了Cu基催化剂，并用于合成气制低碳混合醇的反应中。结果表明，以ZnO为载体的Cu基催化剂催化该反应所得反应产物主要是醇类，而活性炭和TiO2浸渍制备的Cu基催化剂所得反应产物中除了混合醇类外，还有部分烃类物质，约占产物的25%.3种催化剂相比，TiO2浸渍Cu基催化剂的反应产物中乙醇的选择性最高。在苯甲醛加氢制苄醇的反应中[36],以TiO2为载体的Cu基催化剂催化所得苄醇的选择性达到83%;相同反应条件下，氧化铈负载的Cu基催化剂催化所得产物中只有少量苄醇，而以TiO2、ZrO2、Al2O3为载体的Cu基催化剂催化所得反应产物中未检测到苄醇。【3】

活性组分Cu的分散度会影响催化剂的活性和稳定性。多孔材料自身具有较大的比表面积，可为活性组分Cu的负载提供更多的空间，从而有利于分散度的提高。活性炭具有比表面积大、吸附能力强、原料廉价易得等优点，近年来被广泛应用于吸附剂或催化剂载体。

Rao等[37]以活性炭为载体，采用湿法浸渍制备了Cu质量分数为5%的催化剂。活性炭较大的比表面积(S=800m2/g)为Cu的负载提供了更多的表面，与石墨纤维(S=6m2/g)和金刚石粉(S=25m2/g)载体相比，活性炭载体上活性组分Cu的分散度更高，因此在催化糠醛加氢制糠醇的过程中表现出更高的催化活性和稳定性。具有多孔结构的分子筛材料也具有较大的比表面积，尤其是比较典型的MCM-41分子筛，其比表面积可达到1000m2/g左右。

Ma等[38]制备了MCM-41负载的Cu基催化剂，并用于草酸酯加氢制乙二醇反应，同样由于MCM-41较大的比表面积为Cu负载提供了更多的表面，活性组分Cu的分散度高、晶粒小，所制备的催化剂表现出较高的催化草酸酯转化的活性和乙二醇产率。堇青石(Iolite)是一种硅酸盐矿物。蜂窝状堇青石也可以为催化活性组分的负载提供较大的表面，通常被用作催化剂载体[39-41].Yue等[28]以单层堇青石为载体制备草酸酯加氢Cu基催化剂，降低了催化剂成本，所制备的催化剂活性高，催化性能稳定。这主要是由于具有单层多孔结构的堇青石内扩散路径短，内扩散阻力小。

载体除了可以提高活性组分Cu的分散以外，其本身的孔结构、酸碱性以及载体与活性中心的相互作用均会影响到催化剂的加氢催化性能。在新催化剂开发过程中，应通过经验判断以及实验筛选优化来选择合适的载体。

3、Cu基催化剂的助剂

助剂是催化剂中可以提高主催化剂活性、选择性、抗烧结、抗毒、机械强度或寿命的组分，按照其功能划分，通常可以分为4种。(1)结构助剂(Structurepromoter)，能够使活性物质粒度变小、表面积增加，防止或延缓烧结引起的活性降低;(2)电子助剂(Electronpromoter)，其作用是改变主催化剂电子状态，提高催化性能;(3)晶格缺陷助剂(Latticeimperfectionpromoter)，许多氧化物催化剂的活性中心分布在靠近表面的晶格缺陷处，少量杂质的加入可以增加缺陷的数目，从而提高催化剂活性，这种杂质就可以称为晶格缺陷助剂;(4)选择性助剂(selectivitypromoter)，其作用是限制副反应，提高目标产物的选择性。【4】

3.1结构助剂

在Cu基催化剂的制备和还原过程中，Cu2+一般很难被直接还原成Cu0,所以催化剂中往往同时存在3种价态的Cu,即Cu2+、Cu+和Cu0.在催化含有羰基的物质加氢制备醇的反应过程中，具体哪种价态的Cu作为活性中心目前还存在着争议。一种观点认为，Cu0是加氢唯一的活性中心;另一种观点认为，Cu+是唯一的活性中心;还有一种观点认为，Cu0和Cu+共同发挥催化作用。

Cu的熔点在1000℃以上，但金属的烧结温度通常是熔点的1/7~1/4[42],Cu0的烧结温度约为174℃,而Cu2O的烧结温度高达869.3℃.在实际的实验研究和生产过程中也发现，随着加氢反应的进行，部分Cu+被还原成Cu0,催化剂烧结程度增加，从而导致催化剂的失活。在合成气催化转化制备甲醇的反应中，一般认为活性中心存在于被还原的Cu-CuO界面上[43].但合成气中的H2和CO都可以将CuO还原，从而形成易烧结的Cu0.然而，在Cu基催化剂中加入少量Al2O3就可减缓CuO的还原，Al2O3作为结构助剂起阻碍Cu颗粒烧结的作用[44].Zn也可作为Cu催化剂的结构助剂，稳定活性中心Cu+,Zn的引入还可促进Cu的分散，从而提高了催化剂的活性[45].

Wang等[46]考察了Au助剂对草酸酯加氢Cu/SiO2催化剂的影响。研究表明，Au和Cu可以形成Cu-Au纳米颗粒，减缓Cu物种的聚集和烧结，稳定表面的Cu0和Cu+,从而提高催化剂的稳定性。助剂种类和加入方式选择不当，会对催化剂原有结构带来不利影响。李竹霞等[47]采用蒸氨法制备Cu/SiO2催化剂时，考察了Zn的加入对催化剂性能的影响。

Cu和Zn的硝酸盐溶液混合后加入氨水和硅胶，然而在蒸除氨并焙烧的过程中，Zn的存在破坏了氧化硅前体结构，使得孔径变大，表面积变小，从而减少了Cu的负载表面。

3.2电子助剂

Luo等[48]在制备甲醇合成的Cu-Zn-Al催化剂时加入Zr.研究表明，Zr的引入可以调变催化剂中Cu+/Cu0的比例，在催化剂中起到给电子作用，增强CO的吸附能力，发挥电子助剂的作用。刘志坚等[49]在使用Cu/ZnO催化CO2加氢制甲醇反应中发现，催化剂经K2O改性后，可增加金属Cu上的电子密度，即增加了它向产物CO反键轨道提供电子的能力，一定程度上会加速积炭的形成，但CuO与K2O的强相互作用提高了Cu的抗还原能力，可一定程度上减缓催化剂的烧结。在开发用于草酸酯加氢制乙二醇的Cu/SiO2催化剂过程中，He等[16]考察了硼(B)助剂的影响。研究表明，B较强的亲电子作用可以稳定催化剂中的Cu+,从而提高Cu/SiO2催化草酸酯加氢过程中的稳定性。此外，B的负载量、B的加入方式以及B源种类均会影响所制备催化剂的性能[50].在用于甲醇合成的Cu/ZnO催化剂中，Klier[51]认为起主要催化作用的是Cu+,而ZnO和金属Cu作用的过程中可以从金属Cu中获取一个电子，将Cu氧化成Cu+.如果向Cu-Zn-Al催化剂中加入与Zn2+离子半径相近的三价阳离子Sc3+,催化剂中Cu+的量明显增加，对CO的吸附量及催化生成乙醇的活性均明显提高[52].黄利宏等[53]考察了Zr助剂对低温液相合成甲醇用Cu-Cr-Si催化剂性能的影响。结果表明，存在于催化剂中的Zr4+与Cu之间的电子交换使表面的Cu2+和Cu+很难被还原。易平贵等[54]在研究用于甲醇合成的CuO-ZnO-Al2O3催化剂的过程中引入V,结果表明，V3+具有很强的离子极化能力，从而使ZnO更易形成有利于活性体Cu+稳定的正离子空位，同时也可以形成钒酸盐，从而提高催化剂的稳定性。

3.3晶格缺陷助剂

在制备Cu-Zn-Al催化剂时，加入的Al2O3被包裹在主要成分Cu中，使Cu内产生缺陷，增加了CO吸附位的数量，更有利于CO的活化[55].因此，Al2O3在Cu-Zn-Al甲醇合成催化剂中还起到晶格缺陷助剂的作用。张定国等[56]考察了Co助剂对用于糠醛加氢制糠醇Cu-Zn/-Al2O3催化剂的影响，当Co含量相对较低时，催化剂催化糠醛转化的活性和稳定性随着Co含量的增加而增加，这主要是由于Co的引入在-Al2O3形成了阳离子缺陷，从而形成了更多的活性中心。

3.4选择性助剂

助剂的种类和加入方式会影响催化剂的选择性。

Yin等[57]分别采用蒸氨法和化学还原沉积法制备了含有Ni的Cu基催化剂CuxNi/HMS和CuxNiy/HMS.在CuxNi/HMS样品中，Ni以NiO的形式存在，其催化草酸酯加氢反应的乙二醇的选择性高达98%;在样品CuxNiy/HMS中，Cu和Ni形成Cu-Ni合金，反应产物中近96%的产物为乙醇酸甲酯。

Calverley等[58]考察了K2CO3助剂对用于混合醇合成Cu/ZnO/Cr2O3催化剂的影响，K2CO3助剂可显着提高产物中高碳醇的选择性。在高碳醇合成的Cu/ZnO/M2O3催化剂中加入助剂Cs可限制反应过程中二甲醚的形成[59].随着Cs助剂负载量的增加，Cu/ZnO催化剂催化合成气转化产物中乙醇的选择性逐渐降低，而丙醇的选择性先增加后减少，在Cs负载量为0.34%摩尔分数时，产物中丙醇选择性达到最高值[60].

在催化剂制备过程中，虽然助剂的用量较少，但助剂却在维持主催化剂稳定性、提高催化活性中心性能、改善产物分布方面发挥着重要作用。因此在催化剂开发过程中，助剂的选择非常重要。

4、结束语

羰基类化合物加氢生产醇类拓宽了醇类生产原料的来源，降低了生产成本。但目前只有合成气制甲醇和草酸酯加氢制乙二醇实现了产业化，而且后者在生产过程中Cu基催化剂的表现仍不够理想，例如催化剂中含有Cr,催化剂寿命和产品纯度不达标。可以预期，未来醇类化合物作为燃料或燃料调和组分需求量必然会大幅增加，醋酸或醋酸酯加氢制乙醇仍没有突破性的进展，高碳醇制备也只是处于研究阶段。

Cu基催化剂在制备方面应重点考虑3方面的因素，(1)催化剂制备方法方面，总体来说，沉积法和蒸氨法在实际应用过程中使用较为广泛，主要是由于这2种方法制备的Cu基催化剂分散度较好，在高温焙烧时仍具有较好的稳定性，在催化剂活化还原的过程中烧结程度较低，从而制备的催化剂具有较高的加氢活性，在具体制备过程中要根据实际情况选择合适的制备方法;(2)Cu在载体上良好的分散有利于提高催化剂的活性和稳定性，具有较大比表面积的活性炭、分子筛等载体近年来受到广泛关注，但目前还仅处于实验室研究阶段，在实际应用中仍然有一些技术难题需要克服;(3)用于醇类合成的Cu基催化剂助剂的主要用途是提高目标产物选择性和抑制Cu的烧结，Cr、V、Zr等金属助剂已在工业生产中被广泛应用，但选择助剂时需考虑一些重金属或有毒试剂在使用和回收过程中对环境造成污染的问题。

本DOCX文档由 www.zciku.com/中词库网 生成，海量范文文档任你选，，为你的工作锦上添花,祝你一臂之力！