

Cu-Zn/Al 催化甲醇裂解耦合乙酸甲酯原位加氢制乙醇

吴涛¹, 邢源泉¹, 景帅旗¹, 申利敏², 王帅¹, 申曙光^{1*}

(1. 太原理工大学化学工程与技术学院, 山西太原 030024; 2. 首钢长治钢铁有限公司, 山西长治 046031)

摘要:采用共沉淀法制备了不同 Cu/Zn 摩尔比的 Cu-Zn/Al 催化剂, 利用 N₂-吸脱附、XRD、SEM、H₂-TPR 和 NH₃-TPD 等手段对其进行一系列表征, 并评价其催化甲醇裂解为原位氢源再用于乙酸甲酯加氢制乙醇的效果。结果表明, Cu/Zn 摩尔比对催化剂的比表面积、铜物种的分散度和表面酸性起着调控作用; n(Cu):n(Zn) 为 1:2 的 Cu-Zn/Al 催化剂表现出优异的催化活性, 在 280℃、3 MPa、LHSV 为 1 h⁻¹、n(MeOH):n(MA)=3 的条件下, 乙酸甲酯转化率为 91.1%, 乙醇选择性为 83.6%; 经过 200 h 的稳定性测试, 催化剂并没有表现出明显的失活。

关键词:乙醇; 甲醇; 原位氢源; 耦合反应; Cu-Zn/Al 催化剂

中图分类号: O643.38; TQ032.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)S2-0297-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.059

Cu-Zn/Al catalyzed methanol cracking coupling with in-situ hydrogenation of methyl acetate to ethanol

WU Tao¹, XING Yuan-quan¹, JING Shuai-qi¹, SHEN Li-min², WANG Shuai¹, SHEN Shu-guang^{1*}

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Shougang Changzhi Steel & Iron Co., Ltd., Changzhi 046031, China)

Abstract: Cu-Zn/Al catalysts with different Cu/Zn ratios are prepared via co-precipitation method, and characterized by a series of N₂-sorption and desorption, XRD, SEM, H₂-TPR and NH₃-TPD. Their effects are evaluated in catalyzing methanol to crack as an in-situ hydrogen source for the hydrogenation of methyl acetate to ethanol. The results show that Cu/Zn ratio modulates the specific surface area, copper species dispersion and surface acidity of the catalysts. Cu-Zn/Al catalyst with a Cu/Zn ratio of 1/2 exhibits an excellent catalytic activity, over which the conversion of methyl acetate reaches 91.1% and the yield of ethanol reaches 83.6% at 280℃, 3 MPa, LHSV = 1 h⁻¹, n(methanol)/n(methyl acetate) = 3. After 200 h of stability test, the catalyst does not show significant deactivation.

Key words: ethanol; methanol; in-situ hydrogen source; coupling reaction; Cu-Zn/Al catalyst

乙醇作为一种重要的平台化合物, 广泛用于生产乙醛和乙胺等化学品以及油漆和洗涤剂等产品^[1-2], 同时它也是一种清洁的汽油燃料添加剂, 可以显著减少碳氢化合物和 NO_x 的排放^[3], 尤其现在面临着“温室效应”日益严峻的形势, 乙醇汽油发挥着更加重要的作用。目前乙醇主要是通过粮食发酵法和乙烯水合作用生产的^[4]。随着谷物价格的上涨和全球石油储量的减少, 人们迫切希望开发替代传统的乙醇生产技术。虽然煤通过合成气转化为乙醇的研究已经进行了几十年, 但合成气直接转化仍然受到其选择性和贵金属催化剂必要性的限制^[5]。相比之下, 通过合成气经二甲醚(DME)羰基化制乙醇则是一种极具吸引力的替代方法, 因为其效率高, 并且不需要贵金属催化剂^[6]。

传统的酯加氢工艺大都采用氢气作为氢源, 然而氢气存在制备过程复杂、运输和储存不方便、不安

全等弊端, 而且在使用过程中涉及高压以及气体循环, 将不可避免地带来高能耗的问题。此外, 为了获得较高的加氢效率, 研究人员经常使用远超化学计量的氢酯比, 少则为 9^[7], 多的甚至高达 80^[8], 难免会造成氢气的损耗。相比之下, 使用原位氢可以很好地避免上述问题。通常, 小分子酸(甲酸)和醇(甲醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇等)作为氢供体可以有效地强化乙酸甲酯的加氢过程, 但是考虑到后续产物分离问题, 为了不引入其他杂质、降低分离成本, 通常会选用甲醇作为氢供体, 而且甲醇的氢碳比高^[9]、能量密度高^[10], 在室温下储存不需要高压, 使用过程更安全。

由于铜基催化剂对 C=O 有优越的选择性加氢活性^[11], 且价格低廉, 被广泛应用于酯类加氢反应中。目前催化剂的研究主要集中在铜硅系和铜锌系, 虽然 Cu/SiO₂ 催化剂因其环境友好、成本较低而

收稿日期: 2022-03-21; 修回日期: 2022-05-09

作者简介: 吴涛(1996-), 男, 硕士生, 研究方向为能源化工, wutao@tyut.edu.cn; 申曙光(1969-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为能源化工, 通讯联系人, shenshuguang@tyut.edu.cn。

得到了广泛研究,但是 Cu/SiO₂ 在使用过程中不稳定,易失活^[12]。而 Cu-Zn/Al 在合成甲醇、CO₂ 加氢、糠醛加氢等反应中都展现出较高的催化活性和稳定性^[13],因此,Cu-Zn/Al 催化剂在酯加氢反应上更加具有研究价值和工业化前景。

本课题设计了以甲醇作为供氢体用于乙酸甲酯原位加氢制乙醇的新工艺路线,在 Cu-Zn/Al 催化剂的催化作用下,实现了无外源氢气条件下乙酸甲酯加氢制乙醇的过程;初步考察了 Cu/Zn 摩尔比对催化剂结构及对耦合工艺的影响,并筛选出最优 Cu/Zn 比例的催化剂用于耦合工艺。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以碳酸钠为沉淀剂,采用并流共沉淀法制备 Cu-Zn/Al 催化剂。

首先,按照 $n(\text{Cu}) : n(\text{Zn}) : n(\text{Al}) = x : 2 : 1$ ($x = 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5$) 将硝酸铜、硝酸锌、硝酸铝溶解于去离子水中,制备成阳离子总物质的量浓度为 1 mol/L 的混合盐溶液;然后,再配制 1 mol/L 的碳酸钠溶液作为沉淀剂;室温下同时滴加沉淀剂溶液和硝酸盐溶液于三口烧瓶中进行并流共沉淀;沉淀完成后溶液的 pH = 7~8,升温至 85℃,搅拌老化 4 h;老化结束后取出沉淀物并用去离子水进行洗涤抽滤,于 100℃ 的烘箱中干燥 12 h,最后在马弗炉中 450℃ 下焙烧 4 h,即可制得所需催化剂。

1.2 催化剂的表征

采用 JW-BK132F 型比表面积及孔径分析仪进行 N₂ 吸脱附测试,用 BET 公式计算比表面积,由 BJH 方程计算孔容和孔径;采用 LabXRD-6000 型 X 射线衍射仪分析催化剂的物相组成和晶体参数;采用 TP-5080 化学吸附仪进行 H₂-TPR 和 NH₃-TPD 测试,分别测定催化剂的还原能力与表面的酸量分布;采用日本岛津 8400 型傅里叶红外光谱仪对样品进行红外光谱测试;在 50 kV 工作电压的 Philips XL 30 SEM 型扫描电子显微镜上测试催化剂的表面形貌。

1.3 催化剂活性评价

采用固定床反应装置进行催化剂活性评价。将 3 mL 20~40 目的催化剂加入反应管中,在反应前通入 10 mL/min 氢气对其进行还原处理,以 1℃/min 的升温速率升温至 300℃,常压还原 4 h。完成还原后降至反应温度,切换 N₂,气速为 10 mL/min,在进料罐配制一定摩尔比的甲醇和乙酸甲酯混合液,使

用平流泵匀速进料至反应器并在一定压力和温度下反应。整个系统需要稳定 5 h 后收集料液进行分析。通过 GC-7900 气相色谱进行液相产物的定性、定量分析,通过 Gasbodar-3100 气体在线分析仪和 GC-9160 气相色谱测定尾气的气相组分。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

使用共沉淀法制备出不同 Cu/Zn 摩尔比的 Cu-Zn/Al 催化剂,采用一系列表征手段探究铜锌比对催化剂结构的影响。

2.1.1 N₂-吸脱附

不同 Cu/Zn 摩尔比催化剂焙烧后的 N₂-吸脱附等温曲线和孔径分布见图 1。

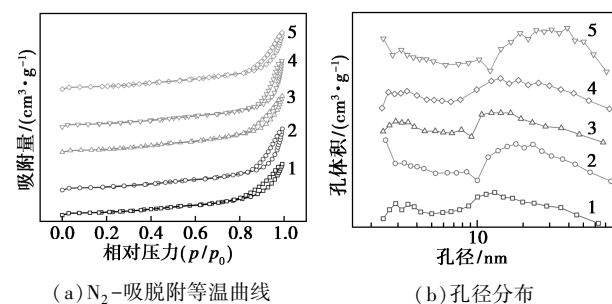


图 1 不同 Cu/Zn 摩尔比催化剂焙烧后的 N₂-吸脱附等温曲线和孔径分布

图 1 不同 Cu/Zn 摩尔比催化剂焙烧后的 N₂-吸脱附等温曲线和孔径分布

从图 1(a) 可知,5 条曲线均为 IV 型吸附等温曲线,且在 $p/p_0 = 0.8 \sim 1.0$ 的高压区内有 H3 型滞后环的出现,说明催化剂的孔结构为层状结构聚集的狭缝孔,具有介孔的特性,且孔道结构相对稳定^[14]。由孔径分布图 1(b) 可知,所有催化剂均呈现出双孔结构,孔结构分布都较宽,这是因为其孔道是由层状结构堆积而成的^[15]。Cu/Zn 摩尔比对可及孔径略有影响,当 Cu/Zn 摩尔比过高时由于铜物种进入到孔道中造成孔道坍塌从而使可及孔径变大。

表 1 为不同 Cu/Zn 摩尔比催化剂的物化参数。由表 1 可知,随着 Cu/Zn 摩尔比的增加,比表面积呈现出先增加后降低的趋势, $n(\text{Cu}) : n(\text{Zn})$ 为 1:2 时达到了 115.73 m²/g,这是因为催化剂前驱体经煅烧后会形成丰富的孔道结构^[16],增大了比表面积,但是随着 Cu/Zn 摩尔比的进一步增加,铜颗粒在煅烧过程中团聚成块使得表面积逐渐下降。 $n(\text{Cu}) : n(\text{Zn})$ 为 1.25:2 和 1.5:2 时,孔容和孔径均有增大的趋势,这可能是由于大量的铜物种进入到孔道中造成孔道坍塌。上述结果进一步表明,合适的铜锌

配比有助于形成规整的孔道和大的比表面积,进而有助于提高反应效率。

表 1 不同 Cu/Zn 摩尔比催化剂的物化参数

$n(\text{Cu}) : n(\text{Zn})$	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}} / \text{nm}$	$d_{\text{Cu}} / \text{nm}$
0.5:2	103.314	0.627	10.698	9.04
0.75:2	107.977	0.650	10.719	7.13
1:2	115.737	0.689	10.213	4.97
1.25:2	110.795	0.692	11.441	6.65
1.5:2	103.584	0.813	13.106	8.40

2.1.2 XRD

为了探究 Cu/Zn 摩尔比对催化剂的物相组成和晶体结构的影响,使用 XRD 表征了煅烧后和还原后两种状态的催化剂,详见图 2。

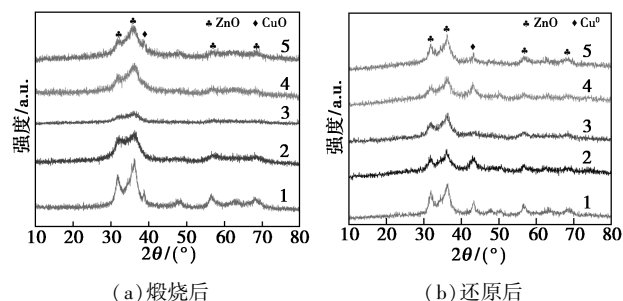


图 2 不同 Cu/Zn 摩尔比催化剂的 XRD 图谱

由图 2(a)可知,随着 Cu/Zn 摩尔比的增加 CuO 和 ZnO 尖锐的衍射峰逐渐消失,而出现了宽泛的铜锌复合氧化物衍射峰,CuO 和 ZnO 通过金属-氧键以固溶体的形式形成了高度分散的复合氧化物,使催化剂的组成更加均匀^[17]。 $n(\text{Cu}) : n(\text{Zn})$ 为 1:2 时,复合氧化物的衍射峰强度最低且峰较为宽泛,说明铜和锌物种在催化剂表面是高度分散的。当铜的含量较低和较高时都出现了明显的 CuO 和 ZnO 的衍射峰,这是因为铜和锌物种没有得到充分的分散,造成铜和锌在高温煅烧后出现团聚。由此可见,Cu/Zn 摩尔比对催化剂表面活性物种的分散度发挥着重要的调节作用。

图 2(b)为不同 Cu/Zn 摩尔比催化剂还原后的 XRD 图。由图 2(b)可知,经过氢气还原后的催化剂中未观察到 CuO 衍射峰的存在,表明其已全部被还原成 Cu^+ 和 Cu^0 ,仅在 $2\theta = 43.2^\circ$ 处观察到 Cu^0 的衍射峰^[18], Cu^+ 可能在催化剂表面较为弥散导致观察不到其特征峰的存在。根据 Scherrer 公式计算出 Cu^0 的晶粒尺寸如表 1 所示, $n(\text{Cu}) : n(\text{Zn})$ 为 1:2 时 Cu^0 粒径尺寸最小,表明合适的 Cu/Zn 摩尔比有利于更小尺寸的晶粒形成。

2.1.3 SEM 和 Mapping

为进一步观察催化剂表面的形貌,对 $n(\text{Cu}) : n(\text{Zn})$ 为 1:2 的催化剂前驱体以及焙烧后的催化剂进行扫描电镜表征,见图 3。

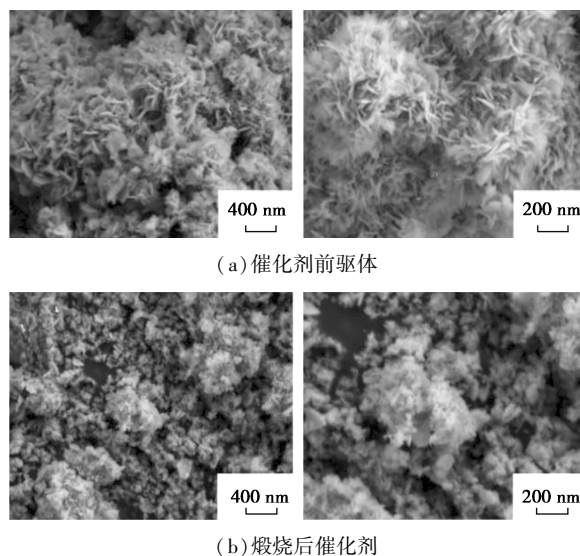


图 3 $n(\text{Cu}) : n(\text{Zn})$ 为 1:2 时催化剂扫描电镜图

从图 3(a)可以清楚地看到,采用共沉淀法可以制备出层状结构较为完整、各组分分散性良好的催化剂前驱体,前驱体的层状结构有效地抑制了煅烧过程中铜物种的团聚^[13]。图 3(b)是催化剂煅烧后的 SEM 图,经过煅烧后层状结构消失留下大量的孔道结构,铜和锌以颗粒形态高度分散。

从图 4 Mapping 中可以看出,铜锌两种组分在

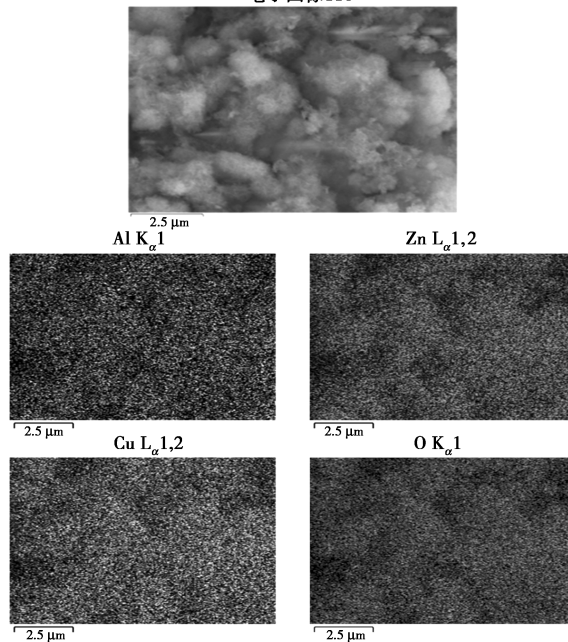


图 4 $n(\text{Cu}) : n(\text{Zn})$ 为 1:2 时催化剂的 SEM Mapping 图

Al₂O₃ 载体上均匀分散, 观察不到活性物质的团聚, 再次说明 $n(\text{Cu}) : n(\text{Zn})$ 为 1:2 是最佳的铜锌配比。

2.1.4 H₂-TPR

采用 H₂-TPR 考察和比较了不同催化剂中金属物种的还原性, 结果如图 5 所示。

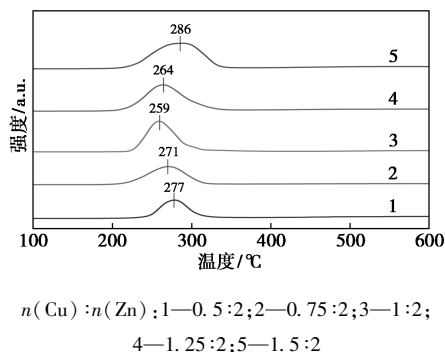


图 5 不同 Cu/Zn 摩尔比催化剂的 H₂-TPR 图

由图 5 可见, 所有催化剂仅在 200~350℃ 范围内出现一个还原峰, 由于 ZnO 和 Al₂O₃ 在 350 之内不会被氢气还原, 故将此还原峰归因于 CuO 的还原^[19-20]。根据文献报道^[21], 低温还原峰对应为催化剂表面暴露的高度分散 CuO 的氢气消耗峰, 以及与 ZnO 相互作用且高度分散 CuO 的还原峰。所有催化剂没有在较高的温度出现还原峰, 说明共沉淀法制备的催化剂前驱体具有层状结构, 对铜组分起到一定的限制作用^[13]。 $n(\text{Cu}) : n(\text{Zn})$ 为 1:2 时还原峰的温度最低, 说明在催化剂制备过程中铜锌比例较为合适, 形成了较为规整的前驱体结构, 在高温煅烧后得到的 CuO 颗粒较为分散, 铜锌物种之间有着合适的相互作用力, 因此, 需要较低的温度就可使 CuO 被还原。表征结果说明, 铜锌配比可以有效调控铜物种与载体和助剂之间的相互作用以及铜物种在催化剂表面的分散度。

2.1.5 NH₃-TPD

乙醇在催化剂酸性位点的催化作用下会脱水生成乙烯等副产物^[22], 为了探究 Cu/Zn 摩尔比与催化剂表面酸性的关系, 采用 NH₃-TPD 来表征催化剂, 结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 催化剂的 NH₃ 吸收峰可以解析出一个弱酸位点和一个中强酸位点, $n(\text{Cu}) : n(\text{Zn})$ 为 1:2 的催化剂酸强度和酸量最低, 这可能是铜和锌物种在催化剂表面均匀分散覆盖了大部分的 Al₂O₃ 酸性位点^[23]。NH₃-TPD 表征说明铜锌配比通过影响铜锌分散度来实现对催化剂表面的酸性调节。

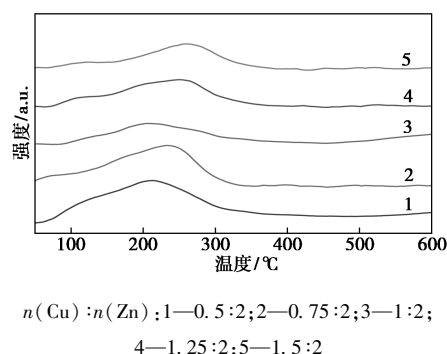


图 6 不同 Cu/Zn 摩尔比催化剂的 NH₃-TPD 图

2.2 性能评价

图 7 是 Cu/Zn 摩尔比对乙酸甲酯原位加氢的影响和对乙醇得率的影响。

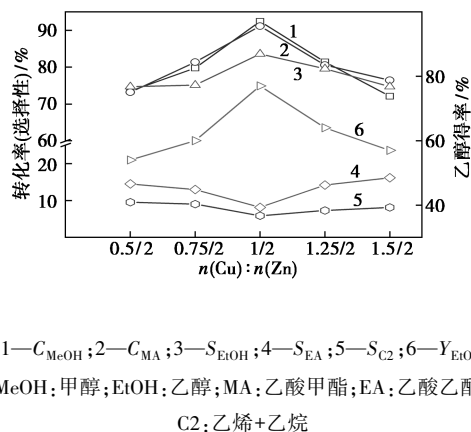


图 7 Cu/Zn 摩尔比对乙酸甲酯原位加氢的影响和对乙醇得率的影响

反应条件: 温度 280℃, 压力 3 MPa, $LHSV = 1 \text{ h}^{-1}$, $n(\text{MeOH}) : n(\text{MA}) = 3$, 下同。

由图 7 可知, 随铜锌配比的增加乙酸甲酯的转化率和乙醇的选择性呈现出先增加后降低的火山型变化趋势。当铜锌摩尔比达到 1/2 时, 乙酸甲酯的转化率与乙醇的选择性都出现了最大值, 分别为 91.1% 和 83.6%; 同时, 副产物乙酸乙酯和 C₂ 的选择性也是最低的。据报道^[24], 铜基催化剂中颗粒尺寸效应(即催化剂的比表面积、铜的晶粒尺寸、铜物种分散度等因素)对催化活性起着决定性作用。相对较小的铜颗粒表面能够暴露出更多的不饱和位点和缺陷位点, 增大活性位点的分布, 从而增强铜活性物种对反应物、中间体的吸附与锚定, 进而提高催化性能。结合催化剂的表征分析, Cu/Zn 摩尔比为 1/2 时, 催化剂的比表面积最大, 铜晶粒尺寸最小, 铜物种分散得更均匀使催化剂有更多的活性位点, 从而使得催化剂有更好的反应活性。C₂ 产物的选择性在铜锌摩尔比达到 1/2 时最低, 与 NH₃-TPD

表征的酸性相吻合。

使用 Cu/Zn 摩尔比为 1/2 的催化剂测试甲醇和氢气两种氢源对乙酸甲酯加氢的性能影响,结果见图 8。

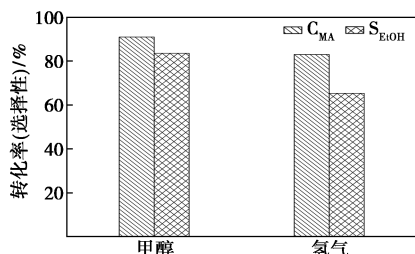
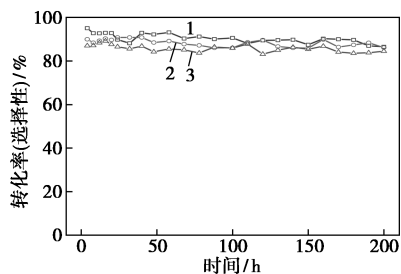


图 8 氢源对乙酸甲酯加氢制乙醇的影响

由图 8 可知,甲醇作氢源时乙酸甲酯的转化率为 91.1%,乙醇的选择性为 83.6%;而氢气作氢源时,乙酸甲酯的转化率却只有 83.1%,乙醇的选择性为 65.3%。由此可见,以甲醇为原位氢源在乙酸甲酯加氢制乙醇工艺中能够实现高效加氢。

2.3 稳定性测试

稳定性是衡量催化剂性能的一个重要指标,在最佳的反应条件下对 Cu/Zn 摩尔比为 1/2 的催化剂进行了 200 h 的稳定性测试,结果如图 9 所示。



1—甲醇转化率;2—乙酸甲酯转化率;3—乙醇选择性

图 9 Cu/Zn 摩尔比为 1/2 催化剂的稳定性测试

由图 9 可知,经过 200 h 稳定性测试之后,乙酸甲酯的转化率由反应初期的 89.9% 下降至 86.0%,乙醇的选择性由反应初期的 86.9% 下降至 84.4%,催化活性一直维持在较高的水平,并未发生明显的失活,说明 Cu/Zn 摩尔比为 1/2 的 Cu-Zn/Al 催化剂结构稳定,铜和锌之间存在合适的相互作用力,铜组分在催化剂表面高度分散,经过长时间的使用铜物种也并未表现出明显的失活。

3 结论

(1) 采用共沉淀法制备出一系列不同 Cu/Zn 摩尔比的催化剂,表征和性能评价结果表明,Cu/Zn 比例对孔道构建、活性组分的分散、铜与助剂和载体之

间的相互作用力以及催化剂表面酸性起着调节作用,其中 Cu/Zn 摩尔比为 1/2 的催化剂结构性能优越、催化性能最佳。

(2) 本项工作验证了甲醇裂解用于耦合乙酸甲酯加氢工艺的可行性,与传统加氢相比实现了在无外源氢的条件下乙酸甲酯的高效加氢。在 280℃、3 MPa、 $LHSV=1\text{ h}^{-1}$ 、 $n(\text{MeOH}):n(\text{MA})=3$ 的反应条件下,甲醇转化率为 92.4%,乙酸甲酯转化率为 91.1%,乙醇选择性为 83.6%。Cu/Zn 摩尔比为 1/2 的催化剂在经过 200 h 的稳定性测试后,催化活性仍保持较高水平。以甲醇为原位氢源解决了传统乙酸甲酯加氢工艺中存在反应条件苛刻以及氢气成本高、不安全等问题,强化了加氢工艺,为今后的工业加氢工艺奠定了实验基础。

参考文献

- [1] Zhang F, Chen Z, Fang X, *et al.* Catalytic activity of Cu/ZnO catalysts mediated by MgO promoter in hydrogenation of methyl acetate to ethanol[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 61: 203-209.
- [2] Goldemberg J. Ethanol for a sustainable energy future[J]. *Science*, 2007, 315(5813): 808-810.
- [3] Gan C, Wang Y, Ye C, *et al.* Effect of aging methods on CuZnAl catalysts for methyl acetate hydrogenation[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2019, 72(6): 417-424.
- [4] Du C, Hondo E, Chizema L G, *et al.* An efficient microcapsule catalyst for one-step ethanol synthesis from dimethyl ether and syngas[J]. *Fuel*, 2021, 283: 118971.
- [5] Cheung P, Bhan A, Sunley G J, *et al.* Selective carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate catalyzed by acidic zeolites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(10): 1617-1620.
- [6] Liu J, Xue H, Huang X, *et al.* Dimethyl ether carbonylation to methyl acetate over HZSM-35[J]. *Catalysis Letters*, 2010, 139(1): 33-37.
- [7] 杨天宇, 曹祖宾, 韩冬云, 等. 乙酸甲酯催化加氢制乙醇工艺[J]. *化工进展*, 2015, 34(7): 1872-1876, 1904.
- [8] Xi Y, Wang Y, Yao D, *et al.* Impact of the oxygen vacancies on copper electronic state and activity of Cu-based catalysts in the hydrogenation of methyl acetate to ethanol[J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(11): 2607-2614.
- [9] Palo D R, Dagle R A, Holladay J D. Methanol steam reforming for hydrogen production[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(10): 3992-4021.
- [10] Ghasemzadeh K, Harasi J N, Amiri T Y, *et al.* Methanol steam reforming for hydrogen generation: A comparative modeling study between silica and Pd-based membrane reactors by CFD method[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 199: 106273.

(下转第 306 页)

- Angewandte Chemie, 2015, 127(17):5268–5271.
- [14] Ning H, Wang X, Wang W, *et al.* Cubic Cu₂O on nitrogen-doped carbon shells for electrocatalytic CO₂ reduction to C₂H₄ [J]. Carbon, 2019, 146:218–223.
- [15] Chen X, Henckel D A, Nwabara U O, *et al.* Controlling speciation during CO₂ reduction on Cu-alloy electrodes [J]. ACS Catalysis, 2019, 10(1):672–682.
- [16] Feng Y, Li Z, Liu H, *et al.* Laser-prepared CuZn alloy catalyst for selective electrochemical reduction of CO₂ to ethylene [J]. Langmuir, 2018, 34(45):13544–13549.
- [17] Li F, Li Y C, Wang Z, *et al.* Cooperative CO₂-to-ethanol conversion via enriched intermediates at molecule-metal catalyst interfaces [J]. Nature Catalysis, 2020, 3(1):75–82.
- [18] Lee S, Park G, Lee J. Importance of Ag-Cu biphasic boundaries for selective electrochemical reduction of CO₂ to ethanol [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(12):8594–8604.
- [19] Xu Y, Li F, Xu A, *et al.* Low coordination number copper catalysts for electrochemical CO₂ methanation in a membrane electrode assembly [J]. Nature Communications, 2021, 12(1):1–7.
- [20] Dattila F, García-Muelas R, López N R. Active and selective ensembles in oxide-derived copper catalysts for CO₂ reduction [J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(10):3176–3184.
- [21] Wu Y, Cao S, Hou J, *et al.* Rational design of nanocatalysts with nonmetal species modification for electrochemical CO₂ reduction [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(29):1–31.
- [22] Ma T, Fan Q, Tao H, *et al.* Heterogeneous electrochemical CO₂ reduction using nonmetallic carbon-based catalysts: Current status and future challenges [J]. Nanotechnology, 2017, 28(47):472001.
- [23] Yan X, Chen C, Wu Y, *et al.* Boosting CO₂ electroreduction to C₂ products on fluorine-doped copper [J]. Green Chemistry, 2022, 24(5):1989–1994.
- [24] Altaf N, Liang S, Iqbal R, *et al.* Cu-CuO_x/rGO catalyst derived from hybrid LDH/GO with enhanced C₂H₄ selectivity by CO₂ electrochemical reduction [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2020, 40:101205.
- [25] Tan Z, Peng T, Tan X, *et al.* Controllable synthesis of leaf-like CuO nanosheets for selective CO₂ electroreduction to ethylene [J]. Chem-ElectroChem, 2020, 7(9):2020–2025.
- [26] Chu S, Yan X, Choi C, *et al.* Stabilization of Cu⁺ by tuning a CuO-CeO₂ interface for selective electrochemical CO₂ reduction to ethylene [J]. Green Chemistry, 2020, 22(19):6540–6546.
- [27] Tan D, Zhang J, Yao L, *et al.* Multi-shelled CuO microboxes for carbon dioxide reduction to ethylene [J]. Nano Research, 2020, 13(3):768–774.
- [28] Lee S Y, Jung H, Kim N K, *et al.* Mixed copper states in anodized Cu electrocatalyst for stable and selective ethylene production from CO₂ reduction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(28):8681–8689.
- [29] Zhang W, Huang C, Xiao Q, *et al.* A typical oxygen-bearing copper boosts ethylene selectivity toward electrocatalytic CO₂ reduction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(26):11417–11427.
- [30] Kim J, Choi W, Park J W, *et al.* Branched copper oxide nanoparticles induce highly selective ethylene production by electrochemical carbon dioxide reduction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(17):6986–6994. ■

(上接第 301 页)

- [11] 王悦, 吕静, 赵玉军, 等. 酯加氢制乙二醇/乙醇高效铜基催化剂的构筑 [J]. 中国科学: 化学, 2020, 50(2):183–191.
- [12] Ren Z, Younis M N, Zhao H, *et al.* Silver modified Cu/SiO₂ catalyst for the hydrogenation of methyl acetate to ethanol [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28(6):1612–1622.
- [13] 甘长娜. 铜基催化剂在醋酸甲酯加氢制乙醇反应中的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2019.
- [14] 王竞荣. Cu 物种晶粒尺寸对 CuZnAl 催化剂结构与性能的影响 [D]. 太原: 太原理工大学, 2021.
- [15] Zhang S, Liu Q, Fan G, *et al.* Highly-dispersed copper-based catalysts from Cu-Zn-Al layered double hydroxide precursor for gas-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. Catalysis Letters, 2012, 142(9):1121–1127.
- [16] 刘雯雯. 醋酸甲酯催化加氢制乙醇研究 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2017.
- [17] 房德仁, 刘中民, 张慧敏, 等. 沉淀温度对 CuO/ZnO/Al₂O₃ 系催化剂前驱体性质的影响 [J]. 天然气化工, 2004, (4):28–32.
- [18] Yang D, Ye R, Lin L, *et al.* Boron modified bifunctional Cu/SiO₂ catalysts with enhanced metal dispersion and surface acid sites for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol and ethanol [J]. Nanomaterials, 2021, 11(12):3236.
- [19] Peng Y, Zhong L, Zhang W, *et al.* Cu-Zn/Al₂O₃ catalyst for the hydrogenation of esters to alcohols [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, 31(7):769–775.
- [20] Kwak B K, Park D S, Yun Y S, *et al.* Preparation and characterization of nanocrystalline CuAl₂O₄ spinel catalysts by sol-gel method for the hydrogenolysis of glycerol [J]. Catalysis Communications, 2012, 24:90–95.
- [21] Abbas I, Kim H, Shin C H, *et al.* Differences in bifunctionality of ZnO and ZrO₂ in Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts in hydrogenation of carbon oxides for methanol synthesis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 258:117971.
- [22] 李慧, 胡焱, 苏国东, 等. 合成方法对 γ -Al₂O₃ 催化剂乙醇脱水性能的影响 [J]. 石油化工, 2009, 38(4):373–378.
- [23] 赵岩. 高选择性高稳定性合成对二甲苯催化剂的研制 [D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [24] Van Helden P, Ciobîcă I M, Coetzer R L J. The size-dependent site composition of FCC cobalt nanocrystals [J]. Catalysis Today, 2016, 261:48–59. ■