

# SBA-15 负载型铜催化剂上草酸二乙酯选择性加氢制乙醇的研究

龙培, 郑鑫磊, 郑建伟, 陈金, 段新平, 袁友珠

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建厦门 361005)

**摘要:**采用蒸氨法制备了以介孔分子筛 SBA-15 和硅胶等为载体的负载型催化剂(25Cu/SBA-15 和 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 等), 并考察它们对草酸二乙酯 (DEO) 制乙醇的催化性能。结果表明: 25Cu/SBA-15 与 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 的催化性能相似, 但前者有更好的耐热性; 在 533 K, 氢气压力 3.0 MPa 和 DEO 液时空速 (weight liquid hourly space velocity, WLHSV) 2.0 h<sup>-1</sup> 的最优反应条件下, DEO 转化率接近 100%, 乙醇选择性 87.3%。表征结果显示: 在催化剂制备过程中, 铜离子与载体表面氧化硅物种的相互作用形成了页硅酸铜物种, 这有利于还原态催化剂中铜纳米粒子的高分散与稳定化, 而 SBA-15 载体的高比表面积和孔道限域效应等特性使这些作用得到了强化, 进而表现出更为优异的催化性能。

**关键词:** 物理化学; 25Cu/SBA-15; 草酸二乙酯; 乙醇; 加氢

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-2850(2015)03-0251-07

## Study on selective hydrogenation of diethyl oxalate to ethanol over SBA-15-supported Cu catalysts

LONG Pei, ZHENG Xinlei, ZHENG Jianwei, CHEN Jin, DUAN Xinping, YUAN Youzhu

(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, Xiamen, Fujian 361005, China)

**Abstract:** 25Cu/SBA-15 and 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol catalysts were prepared by an ammonia-evaporation method for the selective hydrogenation of diethyl oxalate (DEO) to ethanol. The results indicated that 25Cu/SBA-15 and 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol showed similar catalytic performance initially, but Cu/SBA-15 displayed a better thermal-resistant ability. Nearly 100% conversion of DEO and 87.3% selectivity to ethanol could be obtained under the optimized conditions [533 K, 3.0 MPa and 2.0 h<sup>-1</sup> weight liquid hourly space velocity (WLHSV)]. Characterization studies revealed that dispersion and stability of copper nanoparticles were benefited from the formation of copper phyllosilicate species on the surfaces. The high surface area and the pore confinement of SBA-15 support have important contributions to the performance enhancement.

**Key words:** physical chemistry; 25Cu/SBA-15; diethyl oxalate; ethanol; hydrogenation

## 0 引言

乙醇是重要的基础化工原料, 也可作为车用燃料, 目前生产主要有生物发酵法、乙烯水合法、合成

**基金项目:** 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (2011CBA00508); 国家自然科学基金 (21303141, 21173175, 20923004); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20110121130002); 教育部长江学者创新团队 (IRT1036)

**作者简介:** 龙培 (1987—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向: 催化化学

**通信联系人:** 袁友珠, 教授, 主要研究方向: 催化化学. E-mail: yzyuan@xmu.edu.cn

气直接法及合成气间接法等途径<sup>[1-2]</sup>。由于原油价格不断上涨,通过石油裂化催化转化制乙醇的乙烯水合法路线不适合用于大规模生产乙醇。目前,发酵法制乙醇不仅受到原料供应的限制,而且还受限于生物质的组成,因为生物质中多含有大量的五碳戊糖,它们在发酵过程中不能通过微生物完全代谢成乙醇,因此该法制备乙醇成本和能耗均很高<sup>[3-5]</sup>。虽然合成气直接法是一条非常吸引人的简洁路线,但反应过程中C—C键形成速率慢而C2中间体的链增长速率过快,使不论是采用Rh基催化剂、改性F-T催化剂抑或改性CuZnAl制低碳醇催化剂,乙醇选择性和收率与工业化要求均有较大距离<sup>[6-8]</sup>。

另一方面,从合成气出发,由CO与烷基亚硝酸酯偶联合成草酸二酯[草酸二甲酯(DMO)和DEO]的技术已日趋成熟。以DEO为例,2010年DEO的生产能力已经达到10 000 t/年<sup>[9]</sup>。近年来,合成气经草酸二酯加氢制乙醇的研究正引起人们的关注,该路线比合成气直接法制乙醇路线有更高的收率,有可能成为一条具有竞争力的乙醇合成新路线<sup>[10-12]</sup>。

理论上,1 mol DEO经选择性加氢可得到3 mol乙醇,反应产物无须分离,展示了良好的原子经济性和操作效率,因此,为避免DMO加氢产物中乙醇-甲醇的分离步骤,这里选择DEO为加氢反应的底物。考虑到SBA-15具有较高比表面积、规则孔道结构及孔径易于控制、热稳定性和水热稳定性较好等特点,这里以SBA-15和SiO<sub>2</sub>等为载体,采用蒸氨法制备负载型铜基催化剂,考察它们对DEO加氢制乙醇的催化性能,进而结合催化剂的结构表征研究,深化对催化剂构效关系的认识。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

硝酸铜、正硅酸四乙酯、盐酸和氨水等购自国药集团化学试剂有限公司,分析纯;DEO,聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物P123和40% (质量分数)硅溶胶购自Sigma-Aldrich,其中P123纯度为99%;氢气(99.999%),氮气(99.999%)和5%氢气-95%氮气等购自林德气体(厦门)有限公司。

### 1.2 催化剂制备

SBA-15载体根据文献<sup>[13]~[14]</sup>方法采用水热合成法。负载型铜基催化剂采用蒸氨法制备。称取计量的Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O溶解于100 mL去离子水中,在搅拌状态下滴加25 mL 28% (质量分数)氨水溶液,得到透明深蓝色铜氨络合物溶液,继续搅拌30 min后,加入载体(SBA-15, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等),调节温度为358 K继续搅拌蒸去氨水,直到溶液pH < 7。获得的悬浊液经过离心,乙醇洗涤2次,在333 K干燥整晚后,于空气中焙烧2 h,即得到Cu含量为25% (质量分数)的催化剂氧化物前体,记为25Cu/SBA-15, 25Cu/TiO<sub>2</sub>, 25Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和25Cu/SiO<sub>2</sub>。作为对比,以40% (质量分数)硅溶胶为硅源,制得25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol催化剂。

### 1.3 催化剂活性评价

称取上述焙烧后的催化剂200 mg装入反应管中,在常压5%氢气-95%氮气气氛下,以2 K/min的升温速率升至623 K还原4 h后降至反应温度,切入高纯氢气,通过质流量计调节氢气流速,使用背压阀控制氢气压力为3.0 MPa,控制DEO WLVSV为2.0 h<sup>-1</sup>。产物采用Agilent 7890A气相色谱在线分析,每隔30 min采样一次。

催化剂的热稳定性采用耐热法进行考察,具体方法如下:首先催化剂在优化条件下进行DEO加氢反应,并连续运行一段时间,测定其DEO转化率、乙醇选择性或乙醇收率;然后停止泵入原料DEO,以

50 mL/min 流速通入氮气保护, 并以 2 K/min 升温至 623 K 保持 24 h; 降温至之前的优化条件, 继续运行一段时间, 测定对应条件下的 DEO 转化率、乙醇选择性或收率。

#### 1.4 催化剂表征

催化剂样品的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)实验(粉末)在日本 Rigaku 公司的 D/max-Ultima IV 型 XRD (粉末) 仪上进行, 辐射源为 Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ ). 广角 XRD 测试中, 连续扫描步长为 0.01 ( $^\circ$ )/步, 扫描范围为 10~90 $^\circ$ , 每步时间为 10 s. 原位 XRD 实验所使用的仪器与常规 XRD 相同。将催化剂样品放入加有铍窗的原位池中, 以 50 mL/min 的流速通入 5%氢气-95%氮气混合气, 以 10 K/min 的升温速率从室温升至 523, 573, 623, 673, 723, 773, 823, 873, 973, 1 173K, 在目标温度稳定 30 min 后采集一次谱图, 扫描步长 0.01 ( $^\circ$ )/步, 扫描范围 10~90 $^\circ$ , 每步时间 30 s.

透射电镜 (transmission electron microscope, TEM) 测试采用 Phillips FEI Tecnai 30 型 TEM 进行, 加速电压为 300 kV. 测试前, 样品的乙醇溶液经超声分散后, 用喷有碳膜的铜网捞取悬浮液。红外灯下待乙醇蒸干后, 将样品送入分析腔中测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的 DEO 加氢性能

DEO 气相加氢过程与 DMO 加氢过程类似, 由几个连续的反应构成 (如图 1 所示), 包括 DEO 加氢生成乙醇酸乙酯 (MPEG), MPEG 加氢生成乙二醇 (EG), EG 继续加氢得到乙醇。此外, 当 EG 与乙醇发生脱水反应时, 将生成副产物 1, 2-丁二醇 (1, 2-BDO)。

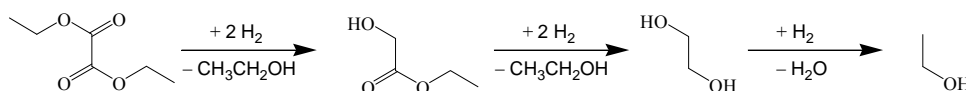


图 1 DEO 气相加氢制乙醇的反应路线

Fig. 1 Reaction pathway for the hydrogenation of DEO to ethanol

#### 2.1.1 载体对 Cu 基催化剂加氢性能的影响

负载型催化剂载体对催化剂活性有显著影响, 合适的载体能使催化剂活性组分得到良好的分散, 有时载体还会与活性组分发生相互作用, 产生新的物相, 从而影响催化剂的性能, 同时载体本身的孔道结构和酸性等性质对催化剂乃至反应物也有影响。表 1 列出了在较高的 DEO WLHSV (WLHSV<sub>DEO</sub> = 2.0 h<sup>-1</sup>) 条件下, 分别以 TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 球, 硅溶胶和 SBA-15 为载体负载的 Cu 基催化剂上 DEO 加氢反应的催化性能。当反应温度为 473 K 时, 25Cu/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 DEO 转化率为 36.4%, 乙醇的收率仅有 22.8%, 反应中存在大量的副产物 MPEG (33.1%), 25 Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 DEO 转化率升高至 51.5%, 但乙醇的收率仍然只有 32.8%, 且反应中产生了大量醚类。而以硅为载体的 Cu 基催化剂显示了较好的催化活性, 表 1 中 25Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 DEO 转化率 (70.2%) 和乙醇的收率 (48.9%) 均比上述 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体的催化剂高, 且产物中出现了二步加氢中间产物 EG, 说明该催化剂具有较好的加氢性能。当载体为硅溶胶和 SBA-15 时, 催化剂的 DEO 转化率均达到 100%, 且中间产物 MPEG 均已经转化完全。其中, 以 SBA-15 为载体的 25Cu/SBA-15 催化剂显示了最优异的催化活性 (乙醇产率 70.4%)。

表1 不同载体上Cu基催化剂的DEO加氢制乙醇的性能比较

Tab. 1 Performances of vapor-phase hydrogenation of DEO to ethanol over Cu-based catalysts

催化剂	转化率/%	选择性/%				乙醇收率/%
		乙醇	MPEG	EG	其他	
25Cu/TiO <sub>2</sub>	36.4	62.5	33.1	0	4.4	22.8
25Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51.5	63.7	14.9	0	21.4	32.8
25Cu/SiO <sub>2</sub>	70.2	69.6	18.4	8.1	3.9	48.9
25Cu/SiO <sub>2</sub> -sol	100	70.1	0	29.2	0.7	70.1
25Cu/SBA-15	100	70.4	0	29.0	0.6	70.4

注：反应温度为473 K；WLHSV<sub>DEO</sub>为2.0 h<sup>-1</sup>；氢气压力为3.0 MPa；H<sub>2</sub>/DEO物质的量比为80

### 2.1.2 反应条件对催化剂加氢性能的影响

为考察反应条件对催化剂DEO加氢性能的影响，25Cu/SBA-15催化剂分别在不同反应温度和WLHSV条件下进行性能评价。如图2a所示，在反应压力为3.0 MPa，WLHSV<sub>DEO</sub>为2.0 h<sup>-1</sup>，H<sub>2</sub>/DEO（物质的量比）=80条件下，随着反应温度的升高，DEO的转化率随之增加，当温度仅为443 K时，DEO的转化率就达到了99.5%，之后一直维持在99.9%以上，说明该催化剂具有较好的加氢能力。由图2a可以看出：中间产物MPEG的选择性随温度的升高而降低，EG的选择性呈现先增加后降低的趋势，而乙醇的选择性则先随温度的升高而升高，并在533 K时达到最优选择性87.3%，随着温度继续升高至553 K，乙醇的选择性则降至84.7%。上述结果表明：合适的反应温度不仅有利于DEO转化率的提高，而且能促进中间产物MPEG和EG向目标产物乙醇进行转化。

在 $T=443\text{ K}$ ， $P(\text{H}_2)=0.6\text{ MPa}$ ， $\text{H}_2/\text{DEO}$ （物质的量比）=80的条件下，WLHSV对催化剂DEO加氢性能的影响结果如图2b所示。随着WLHSV由2.0 h<sup>-1</sup>增加到6.0 h<sup>-1</sup>，25Cu/SBA-15催化剂上DEO转化率由99.5%降低到31.4%，乙醇选择性维持在65.0%左右。WLHSV增加时，DEO转化率和EG选择性明显下降，MPEG选择性明显升高，这是由于WLHSV过高时，单位时间通过催化剂床层的DEO含量增加，而催化剂的加氢速率有限，反应进行不充分，从而导致部分DEO未加氢或加氢不足，使一步加氢中间产物MPEG增多，二步加氢产物EG减少。

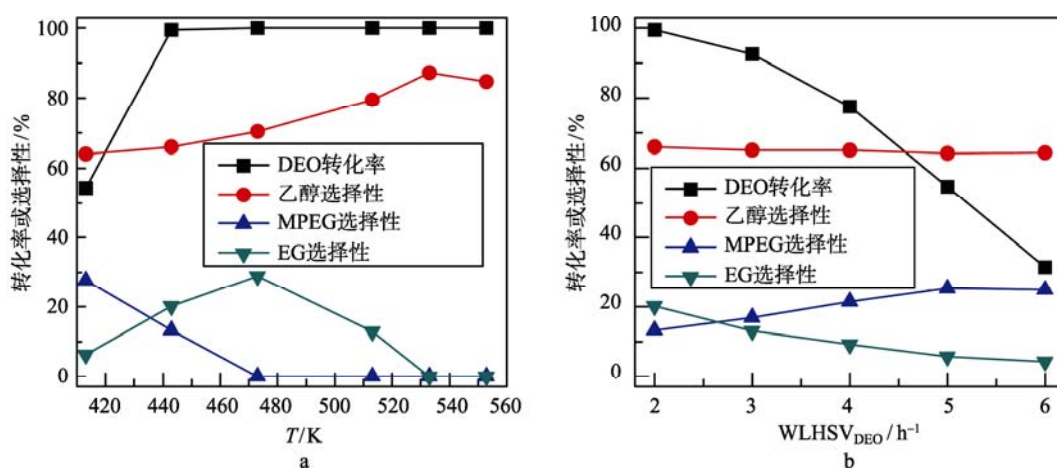


图2 反应条件对25Cu/SBA-15催化剂DEO加氢制乙醇性能的影响

Fig. 2 Effects of reaction conditions on the hydrogenation of DEO to ethanol over 25Cu/SBA-15 catalyst

a—温度的影响；b—WLHSV<sub>DEO</sub>的影响a-Effect of reaction temperature; b-Effect of WLHSV<sub>DEO</sub>

综上所述, 反应温度和 WLHSV 对 DEO 加氢反应性能有显著影响。对于 25Cu/SBA-15 催化剂, 当反应温度为 533 K, 氢气压力为 3.0 MPa, WLHSV 为  $2.0 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{DEO}$  物质的量比为 80 时, 催化性能最优。

## 2.2 催化剂的稳定性

在筛选出的最优反应条件下, 对 25Cu/SBA-15 和 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 这 2 种催化剂进行了热稳定性考察, 结果如图 3 所示。可见, 在  $T=533 \text{ K}$ ,  $P(\text{H}_2)=3.0 \text{ MPa}$ ,  $\text{WLHSV}_{\text{DEO}}=2.0 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{DEO}$  (物质的量比)=80 的反应条件下, 经过 60 h 的连续反应, 25Cu/SBA-15 和 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 催化剂上的乙醇收率未发生明显降低, 其中 25Cu/SBA-15 催化剂的乙醇收率平均值约为 87%, 而 25Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的乙醇平均收率约为 85%。经过 24 h 热处理后, 25Cu/SBA-15 催化剂的乙醇收率由 87% 降为约 77%, 且再连续反应约 70 h 后, 仍能保持较好的稳定性。与之相比, 热处理之后 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 催化剂上的乙醇收率由 85% 降至约 66%, 再连续反应约 20 h 后催化剂活性迅速下降, 有很明显的失活现象。因此, 以具有规整孔道结构的介孔分子筛 SBA-15 为载体制备的催化剂可获得较优的 DEO 加氢性能, 表现为较高的乙醇收率和较高的耐热性。

## 2.3 催化剂的表征

图 4 给出了具有较好催化活性的 25Cu/SBA-15 和 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 催化剂的氧化态 XRD 谱图。可以看出: 2 种氧化态催化剂均显示出了非晶态结构特征, 在  $2\theta$  为 31.0, 34.8, 57.2, 63.3° 处均出现了较弱而宽化的归属于页硅酸铜的特征衍射峰 (JCPDS 00-003-0219) [15], 且没有观察到其他铜物种的衍射峰, 说明采用蒸氨法制备的 25Cu/SBA-15 和 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 催化剂具有较好的分散性。

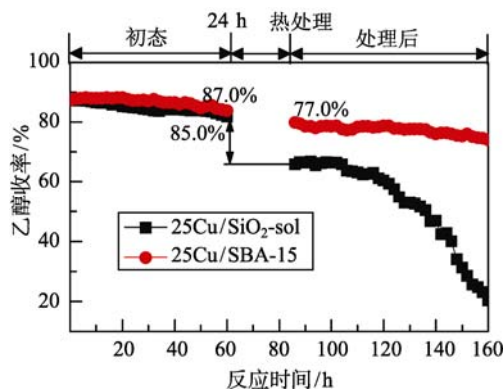


图 3 25Cu/SBA-15 和 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 催化剂的稳定性  
Fig. 3 DEO hydrogenation over 25Cu/SBA-15 and 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol

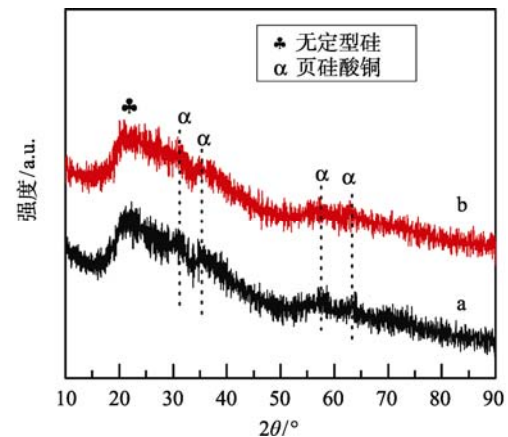


图 4 焙烧后 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol (a) 和 25Cu/SBA-15 (b) 的 XRD 谱图 (粉末)  
Fig. 4 XRD (powder) patterns of the as-calcined catalysts: 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol(a) and 25Cu/SBA-15(b)

为进一步认识 25Cu/SBA-15 和 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 催化剂的结构, 对其进行了原位 XRD 表征。图 5 给出了 25Cu/SBA-15 和 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 催化剂在 5% 氢气-95% 氮气气氛下升温还原的原位 XRD 表征结果。当还原温度升高至 523 K 时, 在  $2\theta$  为 43.2° 处出现了归属为 Cu(111) (JCPDS 04-0836) 的特征衍射峰, 说明催化剂中部分  $\text{Cu}^{2+}$  物种逐渐开始被还原。当还原温度低于 973 K 时, 25Cu/SBA-15 的 Cu(111) 特征衍射峰很宽, 且没有观察到明显的其他晶面的衍射峰, 说明 Cu 粒子高度分散在 SBA-15 的表面。随还原温度的进一步提高, 金属 Cu 的衍射峰强度逐渐增强, 但在相同温度下, 25Cu/SBA-15 的 XRD 衍射峰较 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 催化剂更为宽化。通过 Scherrer 公式计算可知, 随还原温度由 523 K 升至 1 173 K,



25Cu/SBA-15 催化剂的金属 Cu 纳米粒子粒径由 3.1 nm 增大至 11.3 nm，而 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 催化剂的金属 Cu 纳米粒子粒径则由 3.5 nm 增大至 14.9 nm，这暗示具有规整六边形孔道结构的 SBA-15 能有效阻止高温下 Cu 粒子的聚集和烧结。

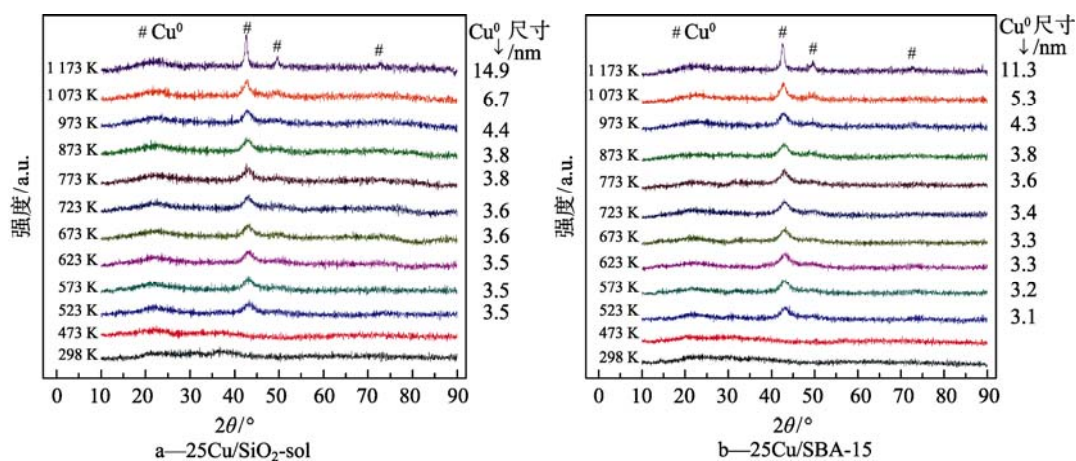


图5 催化剂在5%氢气-95%氮气气氛下程序升温还原的原位XRD谱图

Fig. 5 *In-situ* XRD patterns of catalysts under a flow of 5%H<sub>2</sub>-95%N<sub>2</sub> as a function of reduction temperature

稳定性评价前后 25Cu/SBA-15 和 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 催化剂的 TEM 结果如图 6 所示。反应前 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 催化剂（如图 6a 所示）上 Cu 粒子均匀分散在载体表面，但经过较长时间的连续反应和高温处理，再经一段时间反应后，25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 催化剂（如图 6b 所示）上出现了明显的黑色颗粒，认为反应过程中 Cu 颗粒发生了聚集，这可能是 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 催化剂失活的原因之一。对于 25Cu/SBA-15 催化剂，反应前后（如图 6c 和图 6d 所示）均能观察到清晰的孔道结构的存在，尽管金属 Cu 负载量高达 25%（质量分数），但在反应前后的电镜图上归属为铜纳米粒子的黑色颗粒依然呈较好的分散，没有明显的团聚现象产生。结合 XRD 的表征结果，认为 25Cu/SBA-15 催化剂具有较好的结构稳定性，并且 SBA-15 能有效促进 Cu 物种的分散，其规整的孔道结构还能在高温下有效抑制 Cu 粒子的烧结，避免催化剂的失活，因而该催化剂具有比 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 催化剂更加优异的催化活性及稳定性。

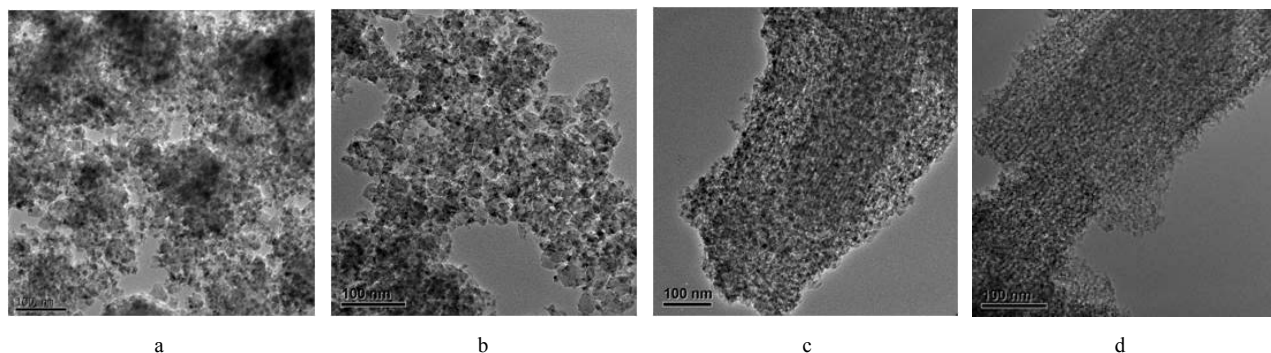


图6 稳定性评价前后 25Cu/SBA-15 和 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 催化剂的 TEM 图

Fig. 6 TEM images of 25Cu/SBA-15 and 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol before or after stability evaluation

a—还原后的 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol; b—反应后的 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol; c—还原后的 25Cu/SBA-15; d—反应后的 25Cu/SBA-15  
a-As-reduced 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol; b-Spent 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol; c-As-reduced 25Cu/SBA-15; d-Spent 25Cu/SBA-15

### 3 结论

结果表明, 通过蒸氨法制备的  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  球, 硅溶胶和 SBA-15 为载体负载型 Cu 基催化剂对 DEO 加氢反应的催化性能和以介孔分子筛 SBA-15 为载体制备的 25Cu/SBA-15 催化剂显示了良好的 DEO 加氢活性和稳定性, 在优化条件下乙醇收率可达 87.3%, 且经过热处理和长时间的连续反应后, 催化剂的 DEO 选择性仍维持在 100%, 乙醇的收率维持在 77.0% 左右, 而硅溶胶为载体制备的 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 催化剂初始活性相近, 但经过热处理后失活现象明显。结合 XRD 和 TEM 等表征结果认为, 氧化态 25Cu/SBA-15 和 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 均有明显的页硅酸铜相生成, 有利于获得较好的分散性铜纳米粒子, 而 SBA-15 规整的六边形孔道结构和高的比表面积, 可有效地阻止高温下 Cu 粒子的烧结, 使 25Cu/SBA-15 催化剂显示了优于 25Cu/SiO<sub>2</sub>-sol 催化剂的加氢活性和稳定性。

#### [参考文献] (References)

- [1] GOLDEMBERG J. Ethanol for a sustainable energy future[J]. *Science*, 2007, 315(5813): 808-810.
- [2] VLACHOS D G, CARATZOULAS S. The roles of catalysis and reaction engineering in overcoming the energy and the environment crisis[J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65(1): 18-29.
- [3] GRAY K A, ZHAO L S, EMPTAGE M. Bioethanol[J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2006, 10(2): 141-146.
- [4] SPATH P L, DAYTON D C. Preliminary screening-technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas[R]. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2003.
- [5] ROSTRUP-NIELSEN J R. Making fuels from biomass[J]. *Science*, 2005, 308(5727): 1421-1422.
- [6] van KASTEREN J M N, DIZDAREVIC D, van der WAALL W R, et al. Bio-ethanol from syngas[R]. Eindhoven: Eindhoven University of Technology, 2005.
- [7] SPIVEY J J, EQBEBI A. Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas[J]. *Chemical Society Reviews*, 2007, 36(9): 1514-1528.
- [8] SUBRAMANI V, GANGWAL S K. 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.
- [9] GAO X C, ZHAO Y J, WANG S P, et al. A Pd-Fe/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /cordierite monolithic catalyst for CO coupling to oxalate[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(15): 3513-3522.
- [10] GONG J L, YUE H R, ZHAO Y J, et al. Synthesis of ethanol via syngas on Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts with balanced Cu<sup>0</sup>-Cu<sup>+</sup> sites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(34): 13922-13925.
- [11] YUE H R, ZHAO Y J, ZHAO S, et al. A copper-phyllsilicate core-sheath nanoreactor for carbon-oxygen hydrogenolysis reactions[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1-7.
- [12] ZHAO S, YUE H R, ZHAO Y J, et al. Chemoselective synthesis of ethanol via hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu/SiO<sub>2</sub>: enhanced stability with boron dopant[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 297(1): 142-150.
- [13] ZHAO D Y, HUO Q S, FENG J L, et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(24): 6024-6036.
- [14] ZHANG L X, HUA Z L, DONG X P, et al. Preparation of highly ordered Fe-SBA-15 by physical-vapor-infiltration and their application to liquid phase selective oxidation of styrene[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 268(1-2): 155-162.
- [15] TOUPANCE T, KERMAREC M, LAMBERT J F, et al. Conditions of formation of copper phyllosilicates in silica-supported copper catalysts prepared by selective adsorption[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(9): 2277-2286.