

碳纳米管促进的 Co-Mo-K 硫化物基催化剂 用于合成气制低碳混合醇

马晓明, 林国栋, 张鸿斌

(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, 福建厦门 361005)

摘要: 以自行制备的多壁碳纳米管 (CNT) 作为添加剂, 制备共沉淀型 CNT 促进的 Co-Mo-K 硫化物基催化剂. 实验发现, 与未添加 CNT 的催化剂相比, 添加少量 CNT 可显著提高 CO 的加氢转化活性和生成低碳醇的选择性. 在 5.0 MPa, 623 K, $V(\text{CO}) : V(\text{H}_2) : V(\text{N}_2) = 45 : 45 : 10$, $\text{GHSV} = 3\ 600 \text{ ml}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 的反应条件下, $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}\text{-}10\%$ CNT 催化剂上 CO 的转化率达 21.6%, 相应的总醇 (C_{1-4} 醇) 时空产率为 $241.5 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$, 产物中 C_2^+ 醇/ C_1 醇 = 1.39 (C 基选择性比). 添加少量 CNT 并不会导致 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}$ 硫化物基催化剂上 CO 加氢反应表观活化能发生明显变化, 但却导致工作态催化剂表面催化活性 Mo 物种 (Mo^{4+}) 的摩尔百分率有所提高; 另一方面, CNT 促进的催化剂对 H_2 有更强的吸附活化能力, 并能在相当大程度上抑制水煤气变换副反应的发生. 这些因素有利于提高催化剂的活性和选择性.

关键词: 多壁碳纳米管; 助剂; 钴; 钼; 钾; 硫化物基催化剂; 一氧化碳; 加氢; 低碳醇合成

中图分类号: O643 文献标识码: A

Co-Mo-K Sulfide-Based Catalyst Promoted by Multi-walled Carbon Nanotubes for Higher Alcohol Synthesis from Syngas

MA Xiaoming, LIN Guodong, ZHANG Hongbin*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Using home-made multi-walled carbon nanotubes (CNT) as the promoter, sulfurized Co-Mo-K catalysts (denoted as $\text{Co}_i\text{Mo}_j\text{K}_k\text{-}x\%$ CNT) were prepared by the co-precipitation method. Their catalytic performance for higher alcohol synthesis from syngas was evaluated and compared with that of the CNT-free counterpart ($\text{Co}_i\text{Mo}_j\text{K}_k$). Appropriate incorporation of a minor amount of CNT into $\text{Co}_i\text{Mo}_j\text{K}_k$ led to a significant increase in CO conversion and selectivity for the higher alcohols. Under the reaction conditions of 5.0 MPa, 623 K, $V(\text{H}_2) : V(\text{CO}) : V(\text{N}_2) = 60 : 30 : 10$, and $\text{GHSV} = 3\ 600 \text{ ml}/(\text{g} \cdot \text{h})$, the observed space-time-yield of total (C_{1-4}) alcohols reached $241.5 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ with CO conversion of 21.6% over the $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}\text{-}10\%$ CNT catalyst, which was 1.84 times that over $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}$. Ethanol became the dominant product of the CO hydrogenation under the conditions mentioned above. The water-gas-shift (WGS) side reaction was inhibited to a greater extent over the CNT-promoted catalyst. The results of catalyst characterization indicated that the addition of a minor amount of CNT into the $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}$ catalyst did not cause an obvious change in the apparent activation energy for the conversion of CO but led to an increase in the molar percentage of catalytically active Mo-species (Mo^{4+}) in the total Mo amount at the surface of the functioning catalyst. Based on the temperature-programmed desorption results, it could be inferred that, under the conditions of the higher alcohol synthesis, there existed a considerably larger amount of reversibly adsorbed H-species on the CNT-promoted catalyst, which would generate a surface micro-environment with high stationary-state concentration of the adsorbed H-species

收稿日期: 2006-05-08. 第一作者: 马晓明, 女, 1976 年生, 博士研究生.

联系人: 张鸿斌. Tel/Fax: (0592) 2184591; E-mail: hbzhang@xmu.edu.cn.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2005CB221403)和国家自然科学基金(20473063, 20590364)资助项目.

on the catalyst and thus increase the rate of a series of surface hydrogenation reactions. In addition, high stationary-state concentration of adsorbed H species on the surface of catalyst would effectively inhibit the WGS side reaction. These factors contribute considerably to the increase in the main product yield.

Key words: multi-walled carbon nanotube; promoter; cobalt; molybdenum; potassium; sulfide-based catalyst; carbon monoxide; hydrogenation; higher alcohol synthesis

煤基醇醚(包括甲醇、低碳醇和二甲醚)燃料是基于能源化工原料多样化的具有战略意义的燃料化学品。低碳醇已被证实是高辛烷值、低污染的车用燃料添加剂,可与汽油混合配成醇-油混合动力燃料,也可直接单独使用^[1]。近年来由于环保方面的原因,甲基叔丁基醚(MTBE)作为油品添加剂在一些国家和地区(如美国加州)已被禁用,使得低碳醇作为油品添加剂的实用价值倍增。通过煤基合成气生产低碳醇技术的大型化可望大幅度降低其生产成本,使醇燃料或醇-油混合燃料可以同多碳、多用途的汽油烃相竞争甚至更便宜,这将有利于能源化工的可持续发展。然而,现有的低碳醇合成工艺单程转化率及生成醇的选择性均较低,大多数体系合成的主要产物是甲醇而非低碳醇^[2~6],使其商业应用大受限制。高度活泼、尤其对低碳醇合成具有高度选择性的新催化剂的研制及相应高效低碳醇合成过程的开发一直是许多研究工作的目标。

多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, CNT)是一类新奇的碳素纳米材料^[7]。典型的CNT具有由 sp^2 -C组成的类石墨平面,这些平面按一定方式组合而成纳米级管状结构。这类材料具有一些独特的物化性质,诸如高的机械强度、类石墨结构的管壁、 sp^2 -C构成的表面、纳米级的管腔、优良的导电导热性能以及对 H_2 的强吸附能力等。作为一种新型碳素催化剂载体或促进剂,CNT近年来受到国际催化学术界与日俱增的关注^[8,9],涉及的主要领域包括选择加氢^[10]、氢甲酰化^[11]、选择脱氢^[12]、选择氧化^[13]、氨合成^[14]、费托合成^[15]和甲醇合成^[16]等,呈现出令人鼓舞的前景。

我们曾报道了一种CNT促进的Co-Cu氧化物基催化剂^[17],其催化转化合成气($H_2/CO/CO_2$)制低碳醇显示出高的转化活性和异常高的生成 C_2+ 含氧产物的选择性。本文以研发实用新型耐硫催化剂为目的,用自行制备的CNT作为促进剂,制备了共沉淀型CNT促进的Co-Mo-K硫化物基催化剂,其催化CO加氢生成低碳醇兼具高活性和优良的 C_2+ 醇选择性,具有潜在的应用前景。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

CNT按前文^[18]报道的方法制备。制得的CNT粗产物在363 K下经浓硝酸浸渍回流处理8 h,更新浓硝酸液,再次浸渍回流处理8 h,经洗涤及383 K下烘干后备用。CNT促进的Co-Mo-K硫化物基催化剂(记为 $Co_iMo_jK_k-x\%CNT$, $x\%$ 为质量百分数,下同)采用共沉淀和浸渍相结合的方法制备,具体操作如下:在358 K下(水浴加热),将计量的 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (均为AR级)的水溶液等速、并流滴加入装有一定量CNT的玻璃容器中,强烈搅拌并维持溶液的pH=5,4 h后停止加热,继续搅拌4 h,然后停止搅拌让其自然降温,静置过夜;沉淀物经抽滤并用去离子水洗涤至滤液呈中性,于383 K烘干4 h,纯 N_2 气氛下于773 K焙烧4 h,冷至室温后按等容浸渍法用计量的 K_2CO_3 溶液浸渍,经383 K下烘干后于673 K纯 N_2 气氛保护下焙烧4 h,即得CNT促进的Co-Mo-K催化剂的氧化态前驱物;经压片后筛分出40~80目样品作活性评价之用。作为参比的不含CNT的对应催化剂(记为 $Co_iMo_jK_k$)的制备程序同上。

1.2 催化剂的活性评价

合成气制低碳醇反应活性评价在固定床连续流动反应器-GC组合系统上进行,每次试验催化剂用量为0.8 g。反应前将催化剂的氧化态前驱物在常压和 $n(CS_2) : n(H_2) = 5/95$ (摩尔比)的混合气流(流速为30 ml/min)中,按一定程序升温进行原位预还原/硫化处理,硫化温度673 K,历时6 h,然后降至反应温度,导入原料合成气进行反应。低碳醇合成反应在2.0~5.0 MPa,573~623 K, $V(H_2) : V(CO) : V(N_2) = 45 : 45 : 10$,GHSV=2 400~3 600 ml/(g·h)的反应条件下进行。从反应器出口排出的反应尾气立即卸至常压,经保温管道(温度保持在403 K)直送气相色谱仪六通阀进行取样,由GC-950型气相色谱仪(上海海欣色谱仪器公司)联合热导检测器(TCD)和氢焰检测器(FID)进行在线分析。前

者色谱柱填料为 TDX-01 碳分子筛, 柱长 2 m, 用 H_2 作载气, 在室温下工作, 用于分离检测 CO , N_2 (作为内标) 和 CO_2 ; 后者色谱柱填料为 5% Carbowax 20M/Carbopack B, 柱长 60 cm, 用 N_2 作载气, 工作温度保持在 403 K, 用于分离检测低碳烃、低碳醇及其它含氧化合物。CO 转化率和 CO_2 生成选择性由 N_2 内标法测算, 醇、烃等含碳产物的选择性和时空产率由 C 基归一化法计算。

1.3 催化剂物化性能表征

透射电镜 (TEM) 观测在荷兰 Philips 公司产的 Technai F 30 型场发射透射电镜或日本 Hitachi 公司产的 H-600 型透射电镜上进行。X 射线光电子能谱 (XPS) 测试在美国 PHI 公司产的 Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe 能谱仪上进行, 以 Al K (15 kV, 25 W, $h = 1486.6$ eV) 为激发源, C 1s ($E_b = 284.6$ eV) 为内标。N₂-BET 比表面积测量在 Micromeritics Tristar-3000 (Carlo Erba) 型吸附仪上进行。

程序升温还原/程序升温脱附 (H_2 -TPR/TPD) 测试在固定床连续流动反应器-GC 组合系统上进行。 H_2 -TPR 测试所用试样为氧化前驱态催化剂, 每次用量为 10 mg。试样先在 Ar 气流中程序加热至 573 K 以吹扫、净化其表面, 历时 90 min 后降至室温, 切换导入流速为 40 ml/min 的低氢还原气 ($V(H_2) : V(N_2) = 5 : 95$), 然后以 10 K/min 的升温速率在 293 ~ 723 K 温度范围进行 H_2 -TPR 测试。反应器出口处依次置入固体碱 (KOH) 柱和 3A 沸石分子筛柱, 通过其吸收/吸附以除去催化剂金属氧化物组分被氢还原时产生的水汽。程序升温还原过程中 H_2 信号的变化由在线 Shimadzu GC-8A 型气相色谱仪 (TCD 检测器) 跟踪记录。 H_2 -TPD 测试所用试样为经原位预还原/硫化处理的准工作状态催化剂, 每次用量为 50 mg。试样在 Ar 气流中于 573 K 吹扫 30 min, 然后降温至 433 K, 导入高纯 H_2 (纯度 99.999%) 并在 H_2 气流 (流速为 40 ml/min) 中降至室温, 吸附 2 h, 再切换为载气 Ar 进行吹扫, 直至气相色谱仪工作基线平稳, 再以 10 K/min 的升温速率在 293 ~ 823 K 温度范围进行 H_2 -TPD 测试, 脱附尾气由气相色谱仪 TCD 进行在线检测。

2 结果与讨论

2.1 催化剂组成的优化

图 1 示出了 Co/Mo/K 摩尔比固定为 1/1/0.3

时改变 CNT 添加量得到的一系列 $Co_1Mo_1K_{0.3-x}$ % CNT 催化剂上低碳醇合成的反应结果。观测到的含碳产物包括 CO 加氢反应的主产物 C_{1-4} 醇和 C_{1-3} 烃, 以及水煤气变换副反应生成的 CO_2 。可以看出, 当 CNT 添加量为 10% 时, CO 转化率和总醇得率均达最高。在 $Co_1Mo_1K_{0.3-10}$ % CNT 催化剂上, 低碳醇合成总醇得率达 11.0%, 而其它 5 种催化剂上这个值依次为 9.8%, 8.3%, 7.9%, 7.3% 和 6.1%。

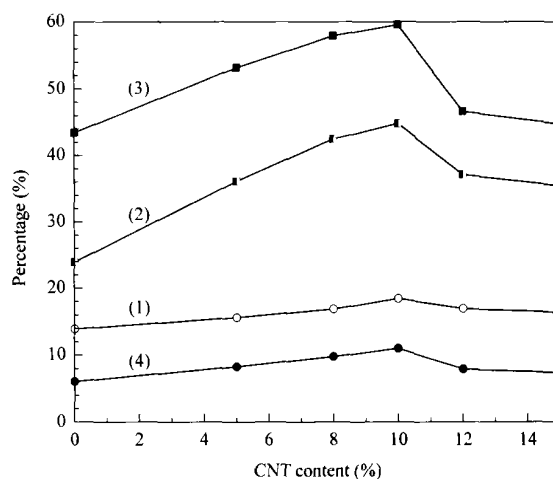


图 1 不同 CNT 添加量的 Co-Mo-K 硫化物基催化剂上低碳醇合成 (HAS) 的反应结果

Fig 1 Results of higher alcohol synthesis (HAS) over sulfurized $Co_1Mo_1K_{0.3-x}$ %CNT catalysts with varying CNT addition

(1) X(CO), (2) S(C₂₊-alc),

(3) S(C₁₋₄-alc), (4) Y(C₁₋₄-alc)

(Reaction conditions: 2.0 MPa, 603 K, $V(H_2) : V(CO) : V(N_2) = 45 : 45 : 10$, GHSV = 2400 ml/(g·h), 18 h.)

现有的碱 (K_2CO_3) 促进的 MoS_2 基催化剂上, CO 加氢的主要产物是甲醇而非低碳醇^[2~6]。Co 的加入有助于提高 CO 的转化活性和生成 C_{2+} 醇的选择性^[19], 但 Co/Mo 摩尔比并非越高越好, 存在着一个 Co 与 Mo 的最佳比例。在优化 CNT 添加量的基础上, 对 Co 和 Mo 的相对含量进行优化。令 CNT 添加量保持在 10%, K/Mo 摩尔比固定为 0.3, 考察了不同 Co/Mo 摩尔比的催化剂上的低碳醇合成反应, 结果示于图 2。由图可知, 催化剂中 Co 和 Mo 的摩尔比为 1 时结果最好, 此时催化剂上低碳醇合成的总醇得率达 11.0%, 而其它 4 种催化剂上这个值依次为 9.8%, 5.9%, 5.4% 和 4.7%。

在优化 CNT 添加量和 Co/Mo 摩尔比的基础上, 对 K 和 Mo 的相对含量进行优化。固定 CNT 添

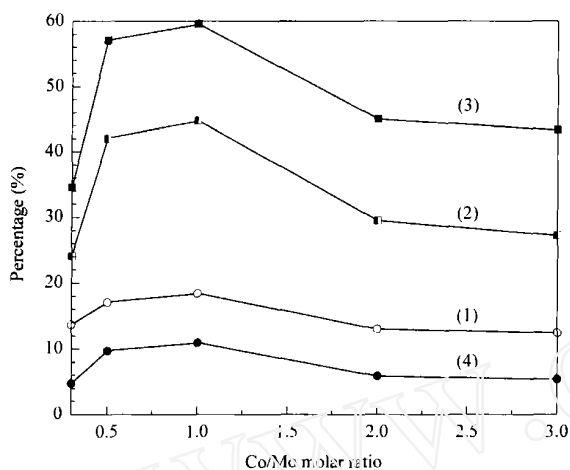


图 2 不同 Co/Mo 摩尔比 CNT 促进的 Co-Mo-K 硫化物基催化剂上低碳醇合成的反应结果

Fig 2 Results of HAS over sulfurized Co_xMo₁K_{0.3}10 %CNT catalysts with varying Co/Mo molar ratio

- (1) X(CO), (2) S(C₂₊-alc),
(3) S(C₁₋₄-alc), (4) Y(C₁₋₄-alc)

(Reaction conditions are the same as in Fig 1.)

加量为 10%，Co/Mo 摩尔比为 1，考察了 K 和 Mo 相对含量的变化对催化剂活性的影响，结果示于图 3。在不含钾的样品上，反应产物主要为烷烃；加入钾组分后，总醇得率随助催化剂钾含量的增加而上升，并在 K/Mo = 0.3 (摩尔比) 时达到极大值；随着钾含量的继续增加，总醇得率转而逐渐下降。因此最佳 K/Mo 摩尔比为 0.3。

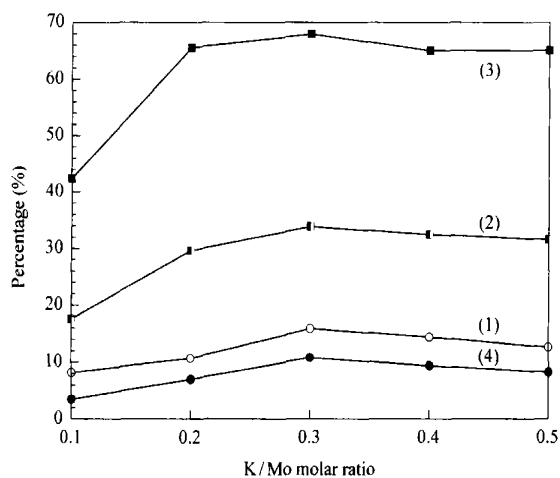


图 3 不同 K/Mo 摩尔比 CNT 促进的 Co-Mo-K 硫化物基催化剂上低碳醇合成的反应结果

Fig 3 Results of HAS over sulfurized Co₁Mo₁K_x10 %CNT catalysts with varying K/Mo molar ratio

- (1) X(CO), (2) S(C₂₊-alc),
(3) S(C₁₋₄-alc), (4) Y(C₁₋₄-alc)

(Reaction conditions: 5.0 MPa, 603 K, V(H₂) V(CO) V(N₂) = 45 45 10, GHSV = 3600 ml/(g·h), 18 h.)

2.2 CNT 促进的催化剂上低碳醇合成的反应特性

为了解 CNT 促进的催化剂上低碳醇合成的反应特性，合成气制低碳醇反应活性评价在较高的压力 (5.0 MPa) 和空速 (3 600 ml/(g·h)) 条件下进行，图 4 示出了 Co₁Mo₁K_{0.3}10 %CNT 催化剂及不含 CNT 的相应催化剂上合成气制低碳醇的对比评价结果。在两种催化剂上合成气的转化化学行为存在一些相似性，原料气 CO 的转化率、产物 C₂₊ 醇和 C₁₋₃ 烃的选择性均随反应温度的上升而增加，甲醇和总醇的选择性则随反应温度上升而下降。但两种催化剂上合成气制低碳醇的反应度则有明显差别：在 623 K 时，在 CNT 促进的催化剂上，CO 的转化率达 21.6%，相应产物总醇和 C₂₊ 醇的选择性分别为 61.5% 和 41.3%，均高于不含 CNT 催化剂上的相应值。

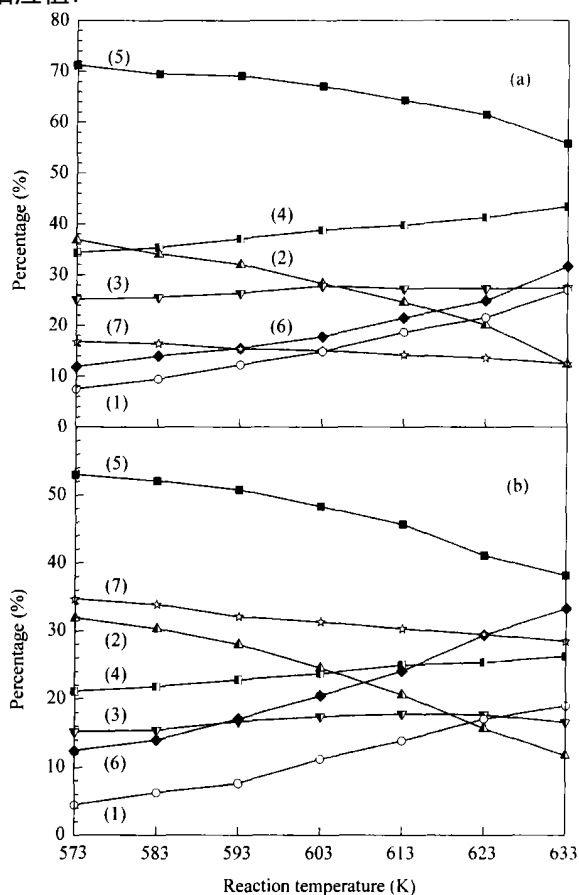


图 4 Co₁Mo₁K_{0.3}10 %CNT 及 Co₁Mo₁K_{0.3} 硫化物基催化剂上合成气制低碳醇的反应结果

Fig 4 Results of HAS over the sulfurized Co₁Mo₁K_{0.3} 10 %CNT (a) and Co₁Mo₁K_{0.3} (b) catalysts

- (1) X(CO), (2) S(MeOH), (3) S(EtOH), (4) S(C₂₊-alc),
(5) S(C₁₋₄-alc), (6) S(C₁₋₃-HC), (7) S(CO₂)

(Reaction conditions are the same as in Fig 3 except the reaction temperature.)

图 5 示出 CNT 促进的催化剂及不含 CNT 的催化剂上低碳醇合成的产物分布. 在 CNT 促进的催化剂上, 5.0 MPa, 623 K 条件下, 总醇和 C₂₊ 醇的 C 选择性分别达 61.5 % 和 41.3 %, 均高于不含

CNT 的催化剂上的相应值 (41.1 % 和 25.4 %). 对于前者, CO 加氢最主要的反应产物是 EtOH (C 选择性达 27.3 %), 而对于后者, CO 加氢最主要的反应产物则是甲烷 (C 选择性为 27.7 %).

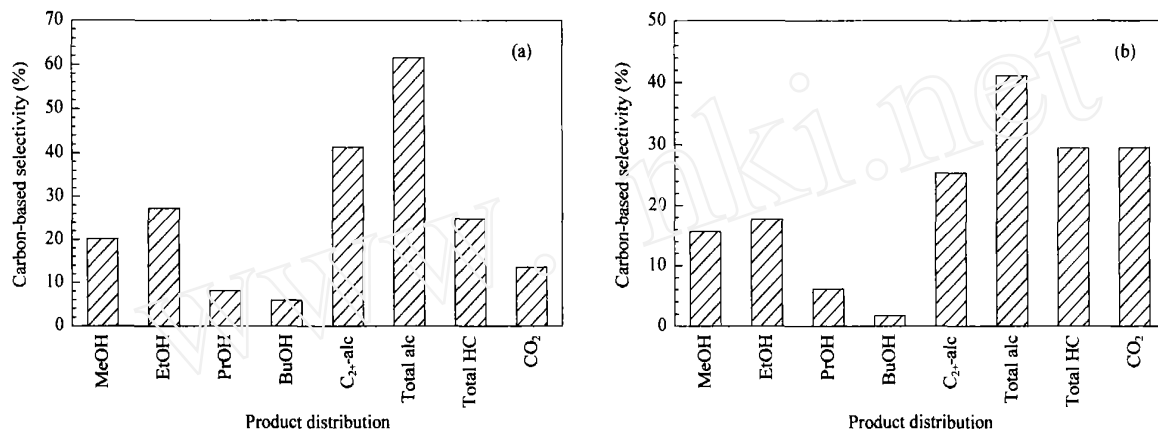


图 5 Co₁Mo₁K_{0.3}-10% CNT 及 Co₁Mo₁K_{0.3} 硫化物基催化剂上合成气制低碳醇的产物分布

Fig 5 Product distribution of HAS over the sulfurized catalysts

(a) Co₁Mo₁K_{0.3}-10% CNT, (b) Co₁Mo₁K_{0.3}

(Reaction conditions are the same as in Fig 3 except $T = 623$ K.)

实验同时揭示, 添加适量 CNT 到 Co₁Mo₁K_{0.3} 基质催化剂中不仅能提高 CO 的转化率和生成低碳醇的选择性, 还能在相当大程度上使水煤气变换副反应 (CO + H₂O = CO₂ + H₂) 受到抑制. 在 573 ~ 633 K 温度范围内, CNT 促进的催化剂上副反应产物 CO₂ 的选择性保持在 16.5 % ~ 12.5 %; 而相同条件下在不含 CNT 的相应催化剂上, CO₂ 的选择性高

达 33.9 % ~ 28.5 %. 前者不及后者的一半.

表 1 示出两种催化剂上低碳醇合成的时空产率. 在 623 K 时, CNT 促进的催化剂上总醇 STY 达 241.5 mg/(g·h), 是不含 CNT 参比体系对应值 (131.0 mg/(g·h)) 的 1.84 倍. 对于前者, 产物中 C₂₊ 醇/C₁ 醇 = 1.39 (C 基选择性比), 作为汽油添加剂或马达代用燃料具有潜在的应用前景.

表 1 添加 CNT 前后催化剂上低碳醇合成的时空产率

Table 1 STY of HAS over the CNT-promoted CoMoK-sulfide catalyst and the CNT-free counterpart

| Catalyst | T/ K | STY/(mg/(g·h)) | | | | | | | |
|---|------|----------------|-------|------|------|---------------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| | | MeOH | EtOH | PrOH | BuOH | C ₂₊ alc | C ₁₋₄ alc | C ₁₋₃ HC | CO ₂ |
| Co ₁ Mo ₁ K _{0.3} -10% CNT | 613 | 106.3 | 84.8 | 20.4 | 12.4 | 117.6 | 223.8 | 46.2 | 84.6 |
| | 623 | 101.2 | 98.0 | 25.2 | 17.2 | 140.3 | 241.5 | 62.0 | 93.5 |
| | 633 | 77.8 | 123.4 | 37.4 | 23.1 | 183.9 | 261.6 | 98.6 | 107.5 |
| Co ₁ Mo ₁ K _{0.3} | 613 | 66.3 | 41.2 | 11.1 | 3.1 | 55.4 | 121.7 | 38.5 | 133.9 |
| | 623 | 62.0 | 50.2 | 15.0 | 3.8 | 69.0 | 131.0 | 57.9 | 160.2 |
| | 633 | 52.0 | 52.3 | 20.0 | 6.2 | 78.6 | 130.6 | 72.9 | 172.2 |

Reaction conditions are the same as in Fig 3 except the reaction temperature.

图 6 示出 Co₁Mo₁K_{0.3}-10% CNT 催化剂在 5.0 MPa, 623 K 的反应条件下 100 h 操作稳定性的考察结果. 在经历反应初始 24 h 之后, 催化剂达到比较稳定的活性状态, CO 的转化率、总醇及 C₂₊ 醇的选择性分别达到 22.4 %, 69.3 % 和 45.0 %; 在反应 100 h 之后, 催化剂的活性无明显下降, CO 的转化率、总醇及 C₂₊ 醇的选择性仍分别保持为 21.7 %, 69.0 % 和 44.7 %.

对添加 CNT 前后催化剂上 CO 加氢制低碳醇反应的表现活化能进行了测试, 结果示于图 7. 在 Co₁Mo₁K_{0.3}-10% CNT 催化剂上, CO 加氢转化的表现活化能为 74.3 kJ/mol, 与不含 CNT 催化剂上的相应值 (80.2 kJ/mol) 相当接近. 这表明少量 CNT 促进剂的加入并不会引起 CO 加氢反应表现活化能发生明显变化, 意味着反应主要途径的速率决定步骤并不因添加少量 CNT 而有所改变.

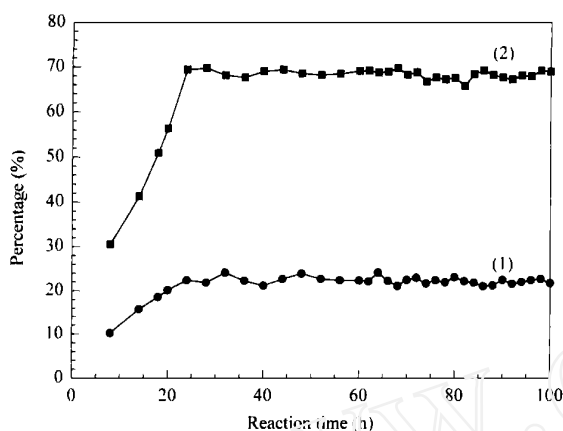


图 6 在硫化 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}$ -10%CNT 催化剂上低碳醇合成反应 169 h 的操作稳定性

Fig 6 Operation stability of HAS over the sulfurized $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}$ -10%CNT catalyst lasting 100 h
(1) $X(\text{CO})$, (2) $S(\text{C}_{1-4}\text{alc})$

(Reaction conditions are the same as in Fig 3 except $T = 623 \text{ K}$.)

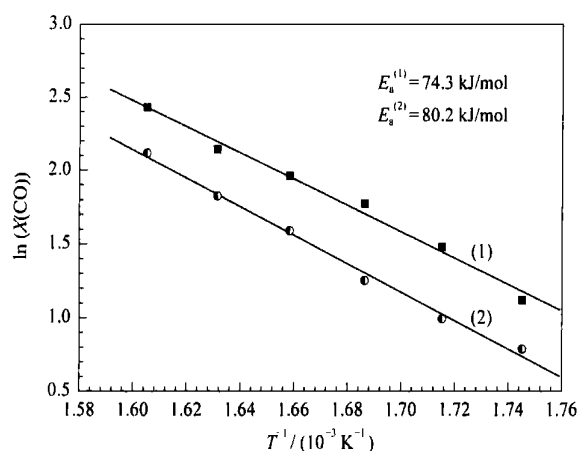


图 7 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}$ -10%CNT 及 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}$ 硫化物基催化剂上低碳醇合成的表观活化能

Fig 7 Arrhenius plots of HAS over the sulfurized catalysts
(1) $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}$ -10%CNT, (2) $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}$
(Reaction conditions: 2.0 MPa, $V(\text{H}_2) : V(\text{CO}) : V(\text{N}_2) = 45 : 45 : 10$, GHSV = 6000 ml/(g·h), 18 h.)

2.3 CNT 促进的催化剂的表征

显然, CNT 促进的催化剂上合成气制低碳醇较高的转化活性和选择性与作为促进剂的 CNT 的结构和性质密切相关. 图 8 (a) 示出该类 CNT 的 TEM 照片. 结合 HRTEM, XRD 和 N_2 吸附-脱附结果可知, 该类 CNT 为多壁碳纳米管 (MWCNT), 外管径为 15 ~ 45 nm, 内管径为 3 ~ 5 nm, 比表面积约为 $140 \text{ m}^2/\text{g}$. 这种 CNT 由一片片具有类石墨片状结构的锥形面沿中空的管轴叠合而成, 管壁纵截面呈所谓“鱼骨形”^[18]. 元素分析和程序升温氧化 (O_2 -TPO) 测试结果表明, 纯化后的 CNT 样品中

碳含量 99%, 石墨状碳含量 > 90%. 程序升温加氢 (H_2 -TPH) 测试结果表明, 该类石墨状碳与高纯 H_2 气发生加氢反应的温度 773 K, 表明这类 CNT 在通常的低碳醇合成反应条件下对 H_2 是稳定的^[17]. 图 8 (b) 示出 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}$ -10%CNT 催化剂 (氧化态) 的 TEM 照片. 由图可见, 经预氧化处理的 CNT 能相当均匀地分散于 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}$ 组分中.

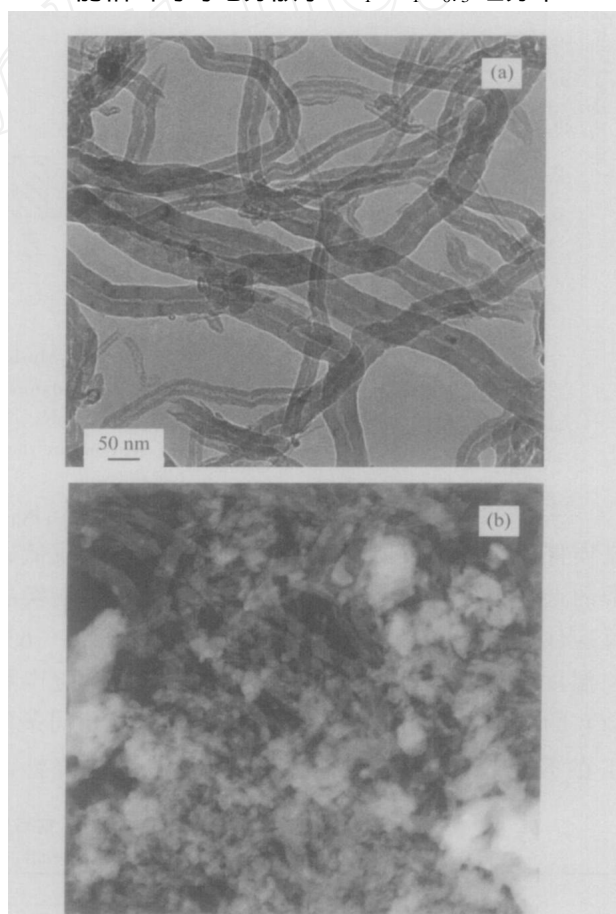


图 8 CNT 和 CNT 促进的催化剂的 TEM 照片

Fig 8 TEM images of the CNT (a) and the $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}$ -10%CNT catalyst (b)

图 9 示出 CNT 促进的催化剂及不含 CNT 的相应催化剂 (均为氧化前驱态) 的 H_2 -TPR 测试结果. 含 CNT 的试样上, H_2 的还原峰从 448 K 开始, 在 623 K 达到峰顶, 还原过程至 708 K 结束. 还原峰峰形较宽且不对称, 很可能包含多个相互部分重叠的子峰, 对应于 CoO_x 和 MoO_y 两种金属氧化物组分连续多步单电子还原的贡献. 对于不含 CNT 的参比样, H_2 的还原峰直到 648 K 才开始 (比含 CNT 的样品高约 200 K), 在 685 K 达到峰顶 (比含 CNT 的样品高约 62 K), 还原过程至 713 K 结束, 整个还原峰的面积只及前者的 27%. 鉴于含 CNT 样品的

Co₁Mo₁K_{0.3} 含量是不含 CNT 样品的 90% (质量分数), 因而可粗略估算出在本文的 H₂-TPR 测试条件下, 含 CNT 样品单位质量 Co₁Mo₁K_{0.3} 的还原“比耗氢量”是不含 CNT 催化剂的 4.1 倍。高的“比耗 H₂ 量”意味着在单位质量 Co₁Mo₁K_{0.3} 中可还原至较低价态的 Co_xMo_y 物种所占份额较高。根据主还原峰温度的高低及“比耗 H₂ 量”的多寡, 容易判断 CNT 促进的 Co-Mo-K 催化剂样品的可还原性比不含 CNT 催化剂样品的可还原性高得多。这意味着工作态催化剂上将会有较多的 Co_xMo_y 物种被还原至具有催化活性的较低价态, 导致 CO 加氢“比反应速率”明显提高。

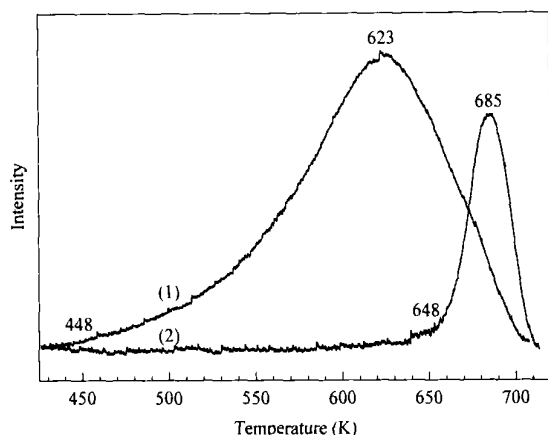


图 9 Co₁Mo₁K_{0.3}/10%CNT 及 Co₁Mo₁K_{0.3} 催化剂氧化态前驱物的 H₂-TPR 谱
 Fig 9 H₂-TPR profiles of the catalysts (oxide-precursor)
 (1) Co₁Mo₁K_{0.3}/10%CNT, (2) Co₁Mo₁K_{0.3}

图 10 示出 CNT 促进的催化剂及不含 CNT 催化剂的工作态试样的 Co 2p 和 Mo 3d 的 XPS 谱。两个试样的 Co 2p 峰的位置及形状无明显差别, Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 峰分别出现在 779.0 和 795.0 eV, 它们的峰面积比约为 2。这是与 Mo 物种发生相互作用并生成 Co-Mo-S 复合硫化物的 Co 物种的特征^[20]。鉴于工作态催化剂表面存在混合价态的 Mo, 在利用计算机解叠多重谱峰时, 为便于与文献报道的有关结果及标准试样的 Mo 3d 结合能作比

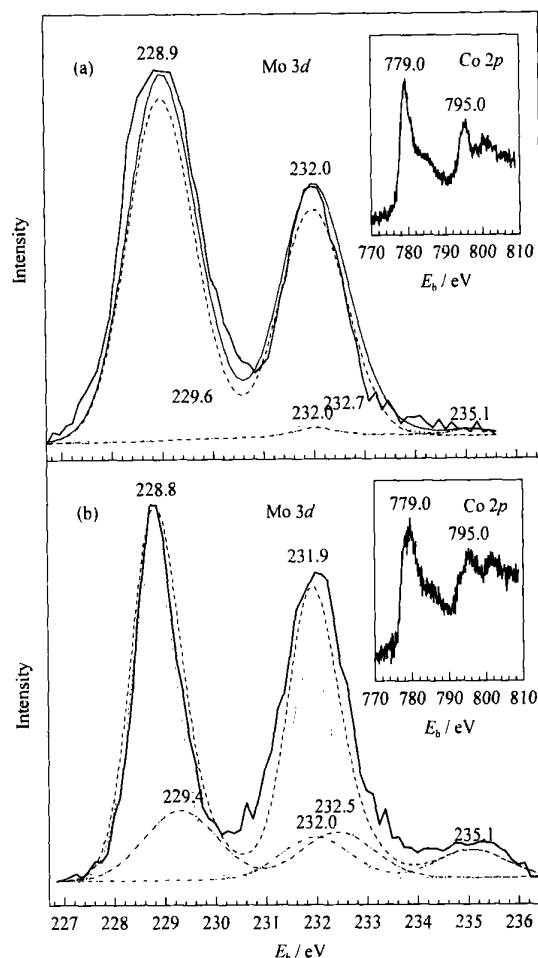


图 10 工作态催化剂的 XPS 谱
 Fig 10 XPS spectra of the functioning catalysts
 (a) Co₁Mo₁K_{0.3}/10%CNT, (b) Co₁Mo₁K_{0.3}

较, 参照文献[21], 假设对于 Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ 和 Mo⁴⁺ 等 Mo 物种, 其 E_b = E_b(Mo 3d_{3/2}) - E_b(Mo 3d_{5/2}) - 3.1 eV, 同一价态 Moⁿ⁺ 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 二谱峰的相对峰面积比约为 1.5。解谱结果表明, 在还原性反应气氛 (H₂, CO 等) 的作用下, 大部分 Moⁿ⁺ 均被还原至较低价态, 工作态催化剂表面 Mo 物种主要是 Mo⁴⁺, 其次是 Mo⁵⁺, Mo⁶⁺ 相对含量甚少。这与文献[22]报道的相关体系中 Mo⁴⁺ (占主体量) 和 Mo⁵⁺ 共存的情形相似。从计算机辅助拟合所得谱峰相对面积强度可估算出两种催化剂表面不

表 2 工作态催化剂表面不同价态 Mo 物种的 XPS 结合能及相对含量

Table 2 Binding energies and relative contents (molar percentage) of the Moⁿ⁺ species with different valence states at the surface of the functioning catalysts

| Catalyst | E _b of Mo 3d _{5/2} (eV) | | | Relative content (%) | | |
|--|---|------------------|------------------|----------------------|------------------|------------------|
| | Mo ⁴⁺ | Mo ⁵⁺ | Mo ⁶⁺ | Mo ⁴⁺ | Mo ⁵⁺ | Mo ⁶⁺ |
| Co ₁ Mo ₁ K _{0.3} /10%CNT | 228.9 | 229.6 | 232.0 | 88.1 | 9.3 | 2.6 |
| Co ₁ Mo ₁ K _{0.3} | 228.8 | 229.4 | 232.0 | 77.3 | 15.5 | 7.2 |

同价态 Mo 物种的相对含量,结果见表 2. 可以看出, CNT 促进的催化剂表面 Mo^{4+} 物种的摩尔分数是不含 CNT 催化剂相应值的 1.14 倍.

一般认为 Co-Mo 基催化剂表面低价 Mo^{n+} 物种 (主要是 Mo^{4+}) 是 CO 吸附活化、解离生成金属卡宾并后续 CO 插入以及碳链增长的活性中心^[23], 工作状态催化剂表面 Mo^{4+} 物种的浓度越大, 催化剂活性越高. 与不含 CNT 的 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}$ 基质催化剂相比, 含 CNT 的催化剂较高的低价表面 Mo^{n+} 物种 (主要是 Mo^{4+}) 浓度是其可还原性较高的必然结果, 这使得其催化 CO 加氢转化活性显著提高.

2.4 工作状态催化剂的 H_2 -TPD 表征及 CNT 促进剂的作用本质

近年来, 利用纳米碳材料 (尤其是纳米碳管、碳纤维和机械研磨过的石墨) 作为 H_2 的吸附剂在实验上和理论上相当引人注目. Ishikawa 等^[24]证实, 石墨化的炭黑表面能够快速交换/平衡 H_2/D_2 混合物, 在常温常压下测得其解离速率为 $4.2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{s} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{ASA}))$ (式中的 ASA 代表活性表面积, 不论所研究碳材料的性状, 其 ASA 是指位于石墨底平面边沿的那些暴露的 C 原子的总表面积, 其值系通过 O_2 在那些表面位上的化学吸附量来测定). 先前的 H_2 -TPD 结果^[25]显示, H_2 在 CNT 上的吸附在常温常压下就能发生, 绝大部分 (约 99%) H_2 在 CNT 上的吸附是可逆的, 在低于 723 K 的温度下, H_2/CNT 吸附体系的脱附产物几乎全为 H_2 气; 773 K 以上高温下的脱附产物不仅含有 H_2 , 也含有 CH_4 , C_2H_4 和 C_2H_2 等 C_1/C_2 烃混合物. 这暗示 H_2 在 CNT 上的吸附兼具非解离和解离两种吸附态, 这从先前对 H_2/CNT 吸附体系的 Raman 表征研究^[26]也可获得佐证.

图 11 示出两种催化剂上的 H_2 -TPD 谱. 可以看出, 每条谱线都包含 1 个低温峰 (峰 I) 和 1 个高温峰 (峰 II). 低温峰源于弱吸附氢物种 (可能主要为分子态吸附氢) 的脱附, 高温峰可归属于强吸附氢物种 (主要为解离化学吸附氢) 的脱附. 表 3 给出了这些峰 I 和峰 II 的相对面积强度. 可以想象, 在本文的低碳醇合成反应温度范围 (573 ~ 633 K) 内, 与峰 I 相关的那类氢吸附物种的表面浓度相当低, 工作状态催化剂表面绝大多数的氢吸附物种是峰 II 相关的那类氢吸附物种. 由表可知, 两种催化剂的峰 I 的相对面积强度比为 100/22. 这个大小顺序恰好

与这两种催化剂上低碳醇合成反应活性的实验观测顺序相一致, 因此我们推测峰 I 对应的强吸附氢物种与低碳醇合成反应活性密切相关.

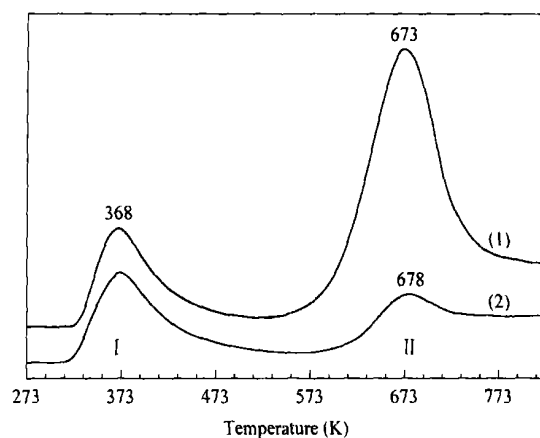


图 11 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}/10\% \text{CNT}$ 及 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}$ 催化剂的 H_2 -TPD 谱

Fig 11 H_2 -TPD profiles of the catalysts

(1) $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}/10\% \text{CNT}$, (2) $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}$

表 3 催化剂 H_2 -TPD 谱中峰 I 和峰 II 的相对面积强度

Table 3 Relative area intensity of peaks I and II in H_2 -TPD profiles for the catalysts

| Catalyst | Relative area intensity | |
|--|-------------------------|---------|
| | Peak I | Peak II |
| $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}/10\% \text{CNT}$ | 36 | 100 |
| $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.3}$ | 33 | 22 |

基于上述结果, 本文认为, 与不含 CNT 的参比体系相比, 在含 CNT 促进剂的工作状态催化剂上存在较大数量的可逆吸附氢物种, 营造出具有较高活泼氢稳态浓度的表面氛围. 这些活泼氢吸附物种通过氢溢流作用容易传输到催化活性位, 从而提高低碳醇合成过程中一系列表面加氢反应的速率. 这同先前报道的 CNT 促进的 $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 和 Co-Cu 催化剂上合成气分别制甲醇和低碳醇的情形十分相似^[16,17]. 另一方面, 催化剂表面高稳态浓度的吸附氢物种在相当程度上使水煤气变换副反应受到抑制, 这对低碳醇合成产率的提高也有相当贡献.

3 结论

多壁碳纳米管可作为合成气制低碳醇 Co-Mo-K 硫化物基催化剂的优良促进剂. 适当组合少量 CNT 到 Co-Mo-K 硫化物基催化剂中能显著提高 CO 加氢转化活性和低碳醇的生成选择性. 多壁碳纳米管对氢吸附和活化的优异性能在促进催化剂活性和选择性的提高, 以及抑制水煤气变换副反应等

方面可能都起重要作用. 为了弄清 CNT 助催化剂促进低碳醇合成选择性提高的作用机理, 进一步的研究工作, 尤其是对低碳醇合成反应条件下催化剂表面产生的中间物种进行原位表征, 是很有必要的.

参 考 文 献

- 1 Chianelli R R, Lyons J E, Mills G A. *Catal Today*, 1994, **22**(2): 361
- 2 Herman R G. *Stud Surf Sci Catal*, 1991, **64**: 265
- 3 Forzatti P, Tronconi E, Pasquon I. *Catal Rev-Sci Eng*, 1991, **33**(1-2): 109
- 4 Stiles A B, Chen F, Harrison J B, Hu X D, Storm D A, Yang H X. *Ind Eng Chem, Res*, 1991, **30**(5): 811
- 5 Slaa J C, Van Ommen J G, Ross J R H. *Catal Today*, 1992, **15**(1): 129
- 6 Verkerk K A N, Jaeger B, Finkeldei C H, Keim W. *Appl Catal A*, 1999, **186**(1-2): 407
- 7 Iijima S. *Nature*, 1991, **354**(6348): 56
- 8 Serp P, Corrias M, Kalck P. *Appl Catal A*, 2003, **253**(2): 337
- 9 Zhang H B, Lin G D, Yuan Y Zh. *Curr Top Catal*, 2005, **4**: 1
- 10 Planeix J M, Coustel N, Coq B, Brotons V, Kumbhar P S, Dutartre R, Geneste P, Bernier P, Ajayan P M. *J Am Chem Soc*, 1994, **116**(17): 7935
- 11 Zhang Y, Zhang H B, Lin G D, Chen P, Yuan Y Zh, Tsai K R. *Appl Catal A*, 1999, **187**(2): 213
- 12 Liu Z J, Xu Z, Yuan Zh Y, Lu D, Chen W, Zhou W. *Catal Lett*, 2001, **72**(3-4): 203
- 13 Li Ch B, Pan W X, Wong W K, Li J L, Qiu X Q, Chen X P. *J Mol Catal A*, 2003, **193**(1-2): 71
- 14 Chen H B, Lin J D, Cai Y, Wang X Y, Yi J, Wang J, Wei G, Lin Y Zh, Liao D W. *Appl Surf Sci*, 2001, **180**(3-4): 328
- 15 Van Steen E, Prinsloo F F. *Catal Today*, 2002, **71**(3-4): 327
- 16 Dong X, Zhang H B, Lin G D, Yuan Y Zh, Tsai K R. *Catal Lett*, 2003, **85**(3-4): 237
- 17 Zhang H B, Dong X, Lin G D, Liang X L, Li H Y. *Chem Commun*, 2005, **40**: 5094
- 18 Chen P, Zhang H B, Lin G D, Hong Q, Tsai K R. *Carbon*, 1997, **35**(10-11): 1495
- 19 Li Zh R, Fu Y L, Bao J, Jiang M, Hu T D, Liu T, Xie Y N. *Appl Catal A*, 2001, **220**(1-2): 21
- 20 Okamoto Y, Ochiai K, Kawano M, Kobayashi K, Kubota T. *Appl Catal A*, 2002, **226**(1-2): 115
- 21 Abart J, Delgado E, Ertl G, Jeziorowshi H, Knözinger H, Thiele N, Wang X Zh, Taglauer E. *Appl Catal*, 1982, **2**(3): 155
- 22 Venezia A M. *Catal Today*, 2003, **77**(4): 359
- 23 Muramatsu A, Tatsumi T, Tominaga H. *J Phys Chem*, 1992, **96**(3): 1334
- 24 Ishikawa Y, Austin L G, Brown D E, Walker P L Jr. In: Walker P L Jr, Thrower P A eds. *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol 12. New York: Marcel Dekker, 1975. 39
- 25 周振华, 武小满, 王毅, 林国栋, 张鸿斌. 物理化学学报 (Zhou Zh H, Wu X M, Wang Y, Lin G D, Zhang H B. *Acta Phys-Chim Sin*), 2002, **18**(8): 692
- 26 Zhang H B, Lin G D, Zhou Zh H, Dong X, Chen T. *Carbon*, 2002, **40**(13): 2429

(Ed XYQ; Pr L YX)