

· 快 讯 ·

Co 修饰碳纳米管作为低碳醇合成 CoMoK 催化剂的高效促进剂

武小满, 郭岩岩, 李 辉, 林国栋, 张鸿斌*

(厦门大学化学化工学院化学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用化学还原沉积法, 制备一类 Co 修饰的多壁碳纳米管基复合材料(记为 $y\% \text{Co}/\text{MWCNT}$, $y\%$ 为质量分数), 进而用其作为促进剂, 制备共沉淀型 $y\% \text{Co}/\text{MWCNT}$ 促进的 Co-Mo-K 氧化物基催化剂, $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_x$ ($y\% \text{Co}/\text{MWCNT}$) ($x\%$ 为质量分数). 实验发现, Co 对 MWCNT 的预修饰明显地提高了单纯 MWCNT 促进的 Co-Mo-K 催化剂对 CO 加氢制低碳醇的催化活性. 在所制备的 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05-12}\%$ ($4.2\% \text{Co}/\text{MWCNT}$) 催化剂上, 在经优化的两种反应条件 ($5.0 \text{ MPa}, 563 \text{ K}, V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{N}_2) = 60/30/10$, $\text{GHSV} = 8\ 000 \text{ mL}/(\text{h} \cdot \text{g})$) 和 ($5.0 \text{ MPa}, 593 \text{ K}, V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 60/30/5/5$, $\text{GHSV} = 10\ 000 \text{ mL}/(\text{h} \cdot \text{g})$) 下, C_2-9 -醇的时空产率分别达 294 和 628 $\text{mg}/(\text{h} \cdot \text{g})$, 分别是单纯 MWCNT 促进的对应物在其最佳操作条件下这个值 (269 $\text{mg}/(\text{h} \cdot \text{g})$) 的 1.09 和 2.33 倍; 在所制得两种低碳混合醇产物中, C_2-9 -醇的含量分别达 89% 和 96% (质量分数), 并分别以 C_7 -醇和 C_5 -醇为主要醇产物. 本文结果表明, Co 对 MWCNT 的预修饰并辅以原料合成气中添加适量 CO_2 对于 CO 加氢转化率和 C_2-9 -醇时空产率的显著提高起重要作用.

关键词: Co 修饰碳纳米管基复合材料; 碳纳米管基促进剂; Co-Mo-K 氧化物基催化剂; CO 加氢; 低碳醇合成

中图分类号: O 643.3

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2007)04-0445-06

低碳混合醇是指含 2 个或 2 个以上碳原子的一系列醇类, 如乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇等的混合物(简称为 C_2+ -醇). 低碳混合醇已被证实是高辛烷值、低污染的车用燃料添加剂, 可与汽油混和配成油-醇混合动力燃料, 也可直接单独使用^[1]. 在上个世纪七十年代末世界经受二次石油危机冲击后, 由煤(或天然气)基合成气制取低碳混合醇的研究一度受到重视并取得一定进展, 但迄今的低碳醇合成工艺, 其原料合成气单程转化率及生成 C_2+ -醇的选择性均较低, 大多数体系的主要产物仍是甲醇(如在碱掺杂的硫化钼基催化剂上)或低碳烃(如在改性的 FT 合成催化剂上)、而非低碳 (C_2+) 醇^[2-6], 至今国际上尚无大型化生产装置. 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. 低碳醇合成工艺的工业化重新引起燃料化工界的兴趣, 而如何提高催化剂的活性和选择性以提高生产过程的效

率, 成为制约低碳醇合成工艺实用化和工业化的技术瓶颈.

多壁碳纳米管 (MWCNT)^[7] 近十年来引起国际催化化学界的日益注意^[8-10]. 这类新型纳米碳材料具有一些独特的结构和物化性质, 诸如石墨化的管壁、纳米级的管腔、 sp^2 -C 构成的表面、高的导电导热性、中高等级的比表面积、以及对氢的吸附/活化并促进氢溢流的优异性能, 等等这些使 MWCNT 很有希望成为新型的催化剂载体或助催化剂; 而利用适当修饰方法(例如多元醇液相化学还原沉积法^[11]), 选用某些过渡金属对 MWCNT 进行预修饰则可望进一步提高其对某些加氢过程的助催化性能^[12-13].

本文在单纯 MWCNT 促进的 Co-Mo-K 氧化物基催化剂^[14]基础上, 利用微波助多元醇液相化学还原沉积法, 制备一类 Co 修饰的 MWCNT 基复合材料(记为 $y\% \text{Co}/\text{MWCNT}$, $y\%$ 为质量分数), 并用其作为促进剂, 制备共沉淀型 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05-x}\%$ ($y\% \text{Co}/\text{MWCNT}$) ($x\%$ 为质量分数) 催化剂, 该类催化剂对合成气加氢转化制低碳混合醇兼具高活性和生成 C_2+ -醇的优良选择性, 在含与不含 CO_2 的两种原料合成气反应条件下可以得到分别以 C_5 -醇和 C_7 -醇为主的两种 C_2-9 -醇产物, 具有重要应用前景.

收稿日期: 2007-04-11

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2005CB221403), 国家自然科学基金项目 (20473063, 20590364) 和福建省科技重大项目 (2005HZ01-3) 共同资助

* 通讯作者: hbzhang@xmu.edu.cn

1 实验

MWCNT 按文献^[15]报道的方法制备. 所制得 MWCNT 粗产物在 363 K 温度下经浓硝酸浸渍回流处理 24 h, 后经洗涤、383 K 温度下烘干, 备用. 金属 Co 修饰 MWCNT 采用自行设计组合的多元醇液相微波化学还原沉积法制备. 具体操作大致如下: 称取适量醋酸钴($\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶于乙二醇中, 待溶解完全后加入纯化过的 MWCNT, 经超声处理 30 min 后将均匀悬浮液放入微波炉中, 加热处理 2~3 min, 冷却后沉淀物经抽滤、去离子水洗涤、383 K 烘干, 即得所欲制备的金属 Co 修饰 MWCNT. 改变 Co 与 MWCNT 的相对含量可制得一系列不同 Co 修饰量的 $y\% \text{Co}/\text{MWCNT}$.

Co 修饰 MWCNT 促进的 Co-Mo-K 氧化物基催化剂由共沉淀法制备. 具体操作大致如下: 在 353 K 温度下, 将含计算量 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (均为 AR 级) 的水溶液等速、并流滴加入装有有一定量 $y\% \text{Co}/\text{MWCNT}$ 的玻璃容器中, 强烈搅拌并调节、维持溶液的 pH 为 5 左右, 4 h 后停止加热让其自然降温, 3 h 后停止搅拌并静置过夜, 沉淀物经抽滤、去离子水洗至滤液呈中性, 经 383 K 烘干 5 h, 纯 N_2 气氛下 773 K 焙烧 6 h, 后按等容浸渍法将含计算量 K_2CO_3 的水溶液浸渍负载于焙烧后的沉淀物上, 经 383 K 烘干、673 K 纯 N_2 气氛中焙烧 4 h, 即得所欲制备的 $y\% \text{Co}/\text{MWCNT}$ 促进的 Co-Mo-K 催化剂(氧化前驱态). 作为参比体系用的不含与含单纯 MWCNT 的对应物的制备, 方法同上.

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在 0.3~1.0 g 范围. 反应前将催化剂的氧化态前驱物在常压、 H_2 气流(流速为 30 mL/min)中按一定升温程序进行原位预还原, 历时 16 h, 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 523~603 K, 2.0 或 5.0 MPa, 原料合成气组成为 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{N}_2) = 60/30/10$ 或 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 30/60/5/5$ 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)的热导检测器(TCD)和氢焰检测器(FID)联合作在线分析. 前者色谱柱填料为 TDX-201 碳分子筛(天津化学试剂有限公司产品), 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 Porapak Q-S (USA 产品), 柱长 2 m, 用 N_2 作载气, 工作温度保持在 403 K, 用于分离检测低碳烃、低碳醇及其它含氧有机物. 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.

2 结果与讨论

我们前已报道^[14], 在单纯 MWCNT 促进的共沉淀型 Co-Mo-K 基催化剂中, 以组成为 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05-12}\%$ MWCNT 的催化剂对合成气制低碳醇的催化活性为佳. 本文以此为基础, 维持 Co、Mo、K 的摩尔比及碳纳米管基促进剂 ($y\% \text{Co}/\text{MWCNT}$) 的总添加量 (12%, 质量分数) 不变, 考察促进剂中 Co 修饰量对 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05-12}\%$ ($y\% \text{Co}/\text{MWCNT}$) 催化剂上低碳醇合成反应性的影响, 结果示于图 1. 可以看出, 为兼获高的 CO 加氢转化率 ($X(\text{CO})$) 及低碳混合醇选择性 ($S(\text{Total alc})$), 以获得高的低碳醇收率 ($\text{Yield} = X(\text{CO}) \times S(\text{Total alc})$), 就 5 种不同 Co 修饰量的 $y\% \text{Co}/\text{MWCNT}$ 作比较而言, 以 4.2% Co/MWCNT 的促进效果为佳. 在 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05-12}\%$ (4.2% Co/MWCNT) 催化剂上, 在图 1 所示的反应条件下, CO 的加氢转化率(即扣除水煤气变换副反应的贡献之后的 CO 转化率)达 28.2%, 相应总醇的收率为 25.4%; 而其他 4 种催化剂上 CO 加氢转化率依次为 24.9%, 23.2%, 22.1%, 16.6%, 相应总醇收率依次为 21.9%, 19.7%, 19.9%, 15.0%.

为了在较高反应度条件下评价催化剂的性能, 低碳醇合成反应在较高压力 (5.0 MPa) 和较高空速

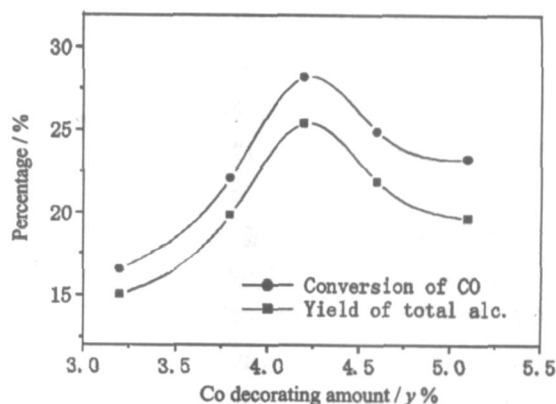


图 1 不同 Co 修饰量的催化剂上低碳醇合成的反应活性

Fig. 1 Reactivity of higher alcohol synthesis (HAS) over $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05-12}\%$ ($y\% \text{Co}/\text{MWCNT}$) catalysts with varying Co-decorating amount; reaction condition: 2.0 MPa, 563 K, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{N}_2) = 60/30/10$, GHSV = 2 400 mL/(h · g)

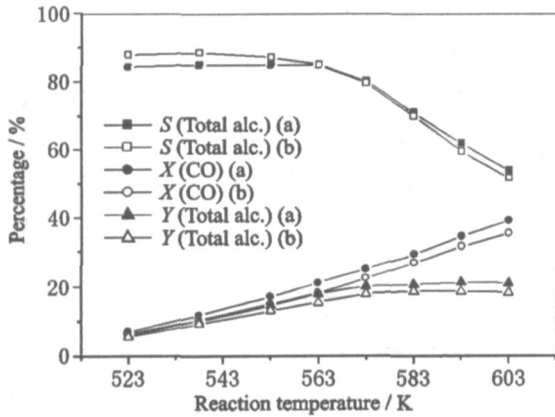


图 2 Co 修饰 MWCNT 促进的催化剂及其参比体系上合成气制低碳醇的反应活性

Fig. 2 Reactivity of HAS over catalysts: (a) $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}\text{-12}\%$ (4.2% Co/ MWCNT); (b) $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}\text{-12}\%$ MWCNT; reaction condition: 5.0 MPa, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{N}_2) = 60/30/10$, GHSV = 8 000 mL/(h · g)

(8 000 mL/(h · g)) 的反应条件下进行. 图 2 示出 4.2%Co/ MWCNT 促进的催化剂及单纯 MWCNT 促进的对应物上合成气制低碳醇反应活性的对比评价结果. 在较低温度下,两种催化剂上 CO 加氢转化率均随反应温度上升而增加,当温度达到 563 K 时总醇的选择性开始明显下降,总醇收率在 573 ~ 593 K 达到峰值. 考虑到总醇收率在 573 ~ 593 K 附近虽保持在较高水平,但相应总醇的选择性已明显下降,为获得较高的原料气利用率,选择 563 K 作为较适宜的反应操作温度. 在 563 K 的反应条件下,在 Co 修饰 MWCNT 促进的 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}$ 催化剂上,CO 加氢转化率达 21.1%,总醇选择性为 85.0%,总醇收率为 17.9%,相应总醇的时空产率达 331.1 mg/(h · g);而在单纯 MWCNT 促进的 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}$ 催化剂上,上述这些值依次为 18.7%,85.0%,15.9%和 285.9 mg/(h · g). 图 3 示出在 Co 修饰 MWCNT 促进的催化剂上低碳醇合成的产物分布; $\text{C}_2\text{-9}$ -醇的选择性达 ~ 80.7 C%,其中 C_7 -醇(即庚醇)成为 CO 加氢的主要产物,其选择性为 17.4 C%.

图 4 示出 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}\text{-12}\%$ (4.2% Co/ MWCNT) 催化剂在 5.0 MPa, 563 K 的反应条件下 200 h 操作稳定性的考察结果.CO 的加氢转化率 $X(\text{CO})$ 一直保持在 19.2 ~ 22.2% 的水平,总醇选择性为 86.6 ~ 83.4 C%,在反应近 200 h 之后,催化剂活性无明显下降.

与先前报道的一些低碳醇合成反应体系^[2-4],包括本课题组研发的单纯 MWCNT 促进的

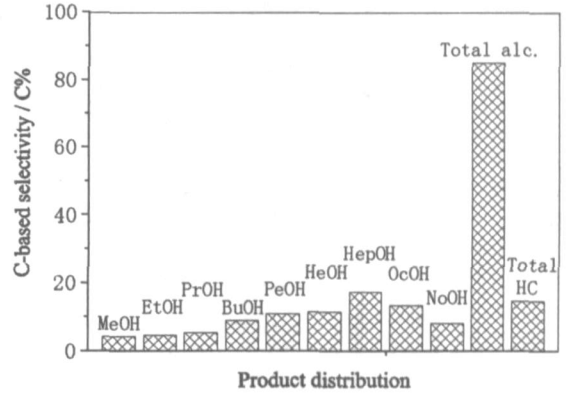


图 3 在 Co 修饰 MWCNT 促进的催化剂上低碳醇合成的产物分布

Fig. 3 Product distribution of HAS over $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}\text{-12}\%$ (4.2% Co/ MWCNT) catalyst; reaction condition: 5.0 MPa, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{N}_2) = 60/30/10$, GHSV = 8 000 mL/(h · g)

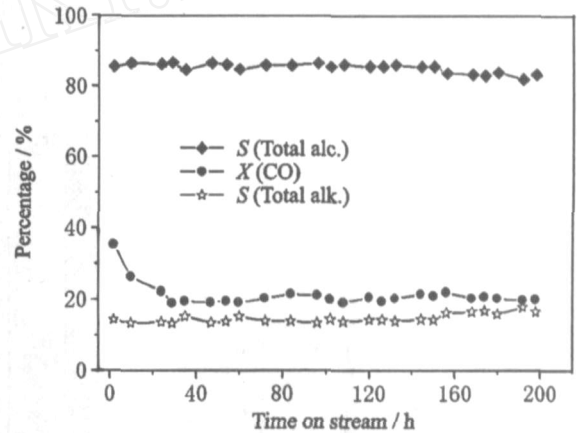


图 4 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}\text{-12}\%$ (4.2% Co/ MWCNT) 催化剂上低碳醇合成 200 h 操作稳定性

Fig. 4 Operation stability of HAS lasting 200 h over $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}\text{-12}\%$ (4.2% Co/ MWCNT) catalyst, at: 5.0 MPa, 563 K, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{N}_2) = 60/30/10$, GHSV = 8 000 mL/(h · g)

$\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}$ 催化剂^[14], 的情形不同,对于 Co 修饰 MWCNT 促进的 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}$ 催化剂上的低碳醇合成反应,在较高的反应温度(583 K)下,原料气中适量 CO_2 的存在非但无害,而且有益. 这样的实验调查结果示于图 5. 在最佳反应温度(593 K)下,在含最佳 CO_2 添加量(5%)的原料合成气气流中,总醇的单程收率达到 26.9%,是相应不含 CO_2 的原料合成气条件下这个值(20.5%)的 1.31 倍.

图 6 示出在 $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}\text{-12}\%$ (4.2% Co/ MWCNT) 催化剂上,在含 5% CO_2 的原料合成气气流中低碳醇合成反应性的评价结果. 在最佳反应温度(593 K)的反应条件下,CO 的加氢转化率达 34.5%,总醇

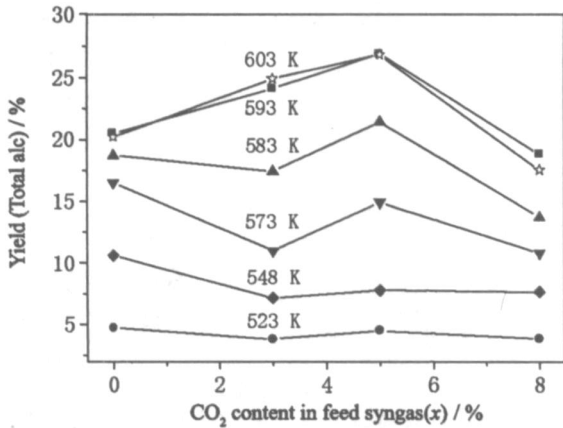


图 5 原料合成气中 CO₂ 含量对低碳醇合成反应性的影响

Fig. 5 Effect of CO₂ content in the feed syngas on the reactivity of HAS over Co₁Mo₁K_{0.05}-12 % (4.2 % Co/MWCNT) catalyst; reaction condition: 5.0 MPa, V(H₂)/V(CO)/V(CO₂)/V(N₂) = 60/30/x/(10-x), GHSV = 10 000 mL/(h·g)

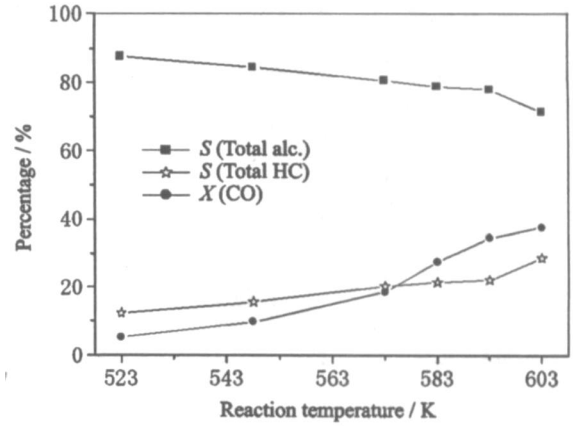


图 6 Co 修饰 MWCNT 促进的催化剂上含适量 CO₂ 的合成气制低碳醇的反应性

Fig. 6 Reactivity of HAS over Co₁Mo₁K_{0.05}-12 % (4.2 % Co/MWCNT) catalyst fed with CO₂-containing syngas V(H₂)/V(CO)/V(CO₂)/V(N₂) = 60/30/5/5, at: 5.0 MPa, 593 K and GHSV = 10 000 mL/(h·g)

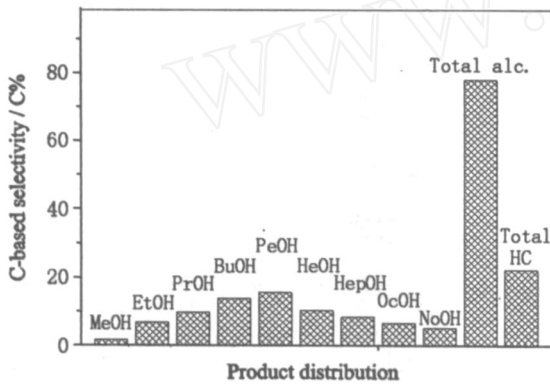


图 7 Co 修饰 MWCNT 促进的催化剂上含 CO₂ 合成气制低碳醇的产物分布

Fig. 7 Product distribution of HAS over Co₁Mo₁K_{0.05}-12 % (4.2 %Co/MWCNT) catalyst fed with CO₂-containing syngas V(H₂)/V(CO)/V(CO₂)/V(N₂) = 60/30/5/5, at: 5.0 MPa, 593 K and GHSV = 10 000 mL/(h·g)

选择性为 77.9 %。图 7 示出相应低碳醇合成的产物分布。C₅-醇(即戊醇)成为 CO 加氢的主要产物,其选择性达 15.5 %

图 8 为 Co₁Mo₁K_{0.05}-12 % (4.2 % Co/MWCNT) 催化剂在 5.0 MPa, 593 K, 含 5 %CO₂ 的原料合成气流中近 200 h 低碳醇合成反应操作稳定性的评价结果;CO 的加氢转化率 X(CO)大体上保持在 35.8 ~ 33.5 的水平,相应的总醇选择性(S(Total alc))在 75 ~ 82 C %之间,在反应近 200 h 之后,催化剂的活性仍无下降迹象。

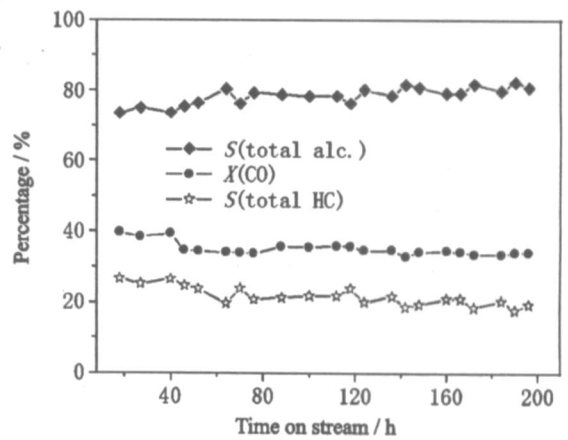


图 8 Co₁Mo₁K_{0.05}-12 % (4.2 % Co/MWCNT) 催化剂上含 CO₂ 合成气制低碳醇的操作稳定性

Fig. 8 Operation stability of HAS lasting 200 h over Co₁Mo₁K_{0.05}-12 % (4.2 %Co/MWCNT) catalyst fed with CO₂-containing syngas V(H₂)/V(CO)/V(CO₂)/V(N₂) = 60/30/5/5, at: 5.0 MPa, 593 K, and GHSV = 10 000 mL/(h·g)

表 1 综合示出在 Co 修饰 MWCNT 促进的 Co-Mo K 催化剂上与在单纯 MWCNT 促进的 CoMo K 催化剂上和不含 MWCNT 的非促进 CoMo K 催化剂上,含与不含 CO₂ 的原料合成气制低碳醇反应性能的比较。从表 1 可见,Co 对 MWCNT 的预修饰明显地提高单纯 MWCNT 促进的 CoMo K 催化剂对合成气加氢转化制低碳醇的催化活性;在 5.0 MPa, 563 K, V(H₂)/V(CO)/V(N₂) = 60/30/10, GHSV = 8 000 mL/(h·g) 的反应条件下,Co 修饰 MWCNT 促进的

表 1 Co 修饰 MWCNT 促进的 CoMo K 催化剂及其参比体系上低碳醇合成反应性的比较

Tab. 1 Comparison of reactivity of HAS over the Co₁Mo₁K_{0.05}-12 % (4.2 %Co/ CNT) catalyst vs. that of MWCNT-containing and MWCNT-free counterparts

催化剂	原料合成气	反应温度 (K)	加氢转化率 (CO %)	水煤气变换转化率 (CO %)	加氢产物选择性 (C %)			
					C ₁₋₉ -alc.	Total HC	C ₂₋₉ -alc.	Main alc.
Co ₁ Mo ₁ K _{0.05} -12 % (4.2 %Co/ MWCNT)	CO ₂ -containing *	593	34.5	22.5	77.9	22.1	76.3	15.5 (C ₅)
	CO ₂ -free **	563	21.1	11.4	85.0	14.6	80.7	17.4 (C ₇)
Co ₁ Mo ₁ K _{0.05} -12 %MWCNT ^[14]	CO ₂ -free **	563	18.1	8.7	85.0	14.2	82.6	33.4 (C ₈)
Co ₁ Mo ₁ K _{0.05} ^[14]	CO ₂ -free **	563	13.0	8.9	82.5	16.3	81.6	34.8 (C ₈)

反应条件:5.0 MPa, * $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 60/30/5/5$, GHSV = 10 000 mL/(h · g); 或

** $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{N}_2) = 60/30/10$, GHSV = 8 000 mL/(h · g).

表 2 Co 修饰 MWCNT 促进的 CoMo K 催化剂及其参比体系上低碳醇合成的时空产率

Tab. 2 Comparison of STY of HAS over the Co₁Mo₁K_{0.05}-12 % (4.2 %Co/ CNT) catalyst vs. that of MWCNT-containing and MWCNT-free counterparts

催化剂	原料合成气	反应温度 (K)	时空产率 (mg/(h · g))			
			C ₁₋₉ -alc.	Total HC	C ₂₋₉ -alc.	Main alc.
Co ₁ Mo ₁ K _{0.05} -12 % (4.2 %Co/ MWCNT)	CO ₂ -containing *	593	655.2	161.9	628.3	126.0 (C ₅)
	CO ₂ -free **	563	331.1	88.2	294.3	65.2 (C ₇)
Co ₁ Mo ₁ K _{0.05} -12 %MWCNT ^[14]	CO ₂ -free **	563	285.9	42.9	269.0	105.3 (C ₈)
Co ₁ Mo ₁ K _{0.05} ^[14]	CO ₂ -free **	563	196.7	35.0	191.3	78.9 (C ₈)

反应条件:5.0 MPa, * $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 60/30/5/5$, GHSV = 10 000 mL/(h · g); 或

** $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{N}_2) = 60/30/10$, GHSV = 8 000 mL/(h · g).

催化剂上 CO 加氢转化率 (21.1 %) 比单纯 MWCNT 促进的对应物上这个值 (18.1 %) 提高 16.5 %。两种催化剂上总醇 (C₁₋₉-醇) 选择性持平, 但 Co 对 MWCNT 的预修饰导致 C₂₋₉-醇的选择性略微下降, 总烃和甲醇的选择性略有增加, DME 则基本消失; 低碳醇产物碳数分布的极大点从原先的 C₈-醇移至 C₇-醇, 但不同碳数醇产物的选择性的差别缩小。

原料合成气中添加适量 CO₂ 并辅以适当提高反应温度导致合成气转化率大幅度提高。在 5.0 MPa, 593 K, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 60/30/5/5$ 和 GHSV = 10 000 mL/(h · g) 的反应条件下, CO 的加氢转化率达到 34.5 %, 是在不含 CO₂ 的原料合成气中, 563 K 的反应条件下这个值 (21.1 %) 的 1.63 倍; 尽管在其 CO 加氢产物中, 总烃的选择性有所上升, 总醇和 C₂₊-醇的选择性相应有所下降, 但由于 CO 转化率增幅大, 总醇和 C₂₊-醇的得率仍得以大幅度提升 (从 17.9 % 和 17.0 % 分别上升至 26.9 % 和 26.3 %, 增幅分别达 50.3 % 和 54.7 %); 低碳醇产物碳数分布的极大点进一步下移至 C₅-醇。

表 2 示出在 Co 修饰 MWCNT 促进的 CoMo K 催化剂及其参比体系上低碳醇合成的时空产率。在

Co₁Mo₁K_{0.05}-12 % (4.2 %Co/ CNT) 催化剂上, 在经优化的两种反应条件 (即不含 CO₂ 的原料气、563 K 和含 CO₂ 的原料气、593 K) 下, C₂₋₉-醇的时空产率分别达 294 和 628 mg/(h · g), 分别是单纯 MWCNT 促进的对应物在其最佳操作条件下 (即不含 CO₂ 的原料气、563 K) 的相应值 (269 mg/(h · g)) 的 1.09 和 2.33 倍; 在所制得的两种低碳混合醇产物中, C₂₋₉-醇的含量分别达 89 % 和 96 % (质量分数), 并分别以 C₇-醇和 C₅-醇为主要醇产物, 展示其作为动力燃料油品添加剂的重要应用前景。

上述催化剂体系的表征工作在进展中, 结果将另行报道。

参考文献:

- [1] Chianelli R R, Lyons J E, Mills G A. Catalysts for liquid transportation fuels from petroleum, coal, residual oil, and biomass[J]. Catal Today, 1994, 22(2): 361 - 396.
- [2] Herman R G. Classical and nonclassical routes for alcohol synthesis[J]. Stud Surf Sci Catal, 1991, 64: 266 - 349.
- [3] Forzatti P, Tronconi E, Pasquon I. Higher alcohol synthesis[J]. Catal Rev-Sci Eng, 1991, 33(1/2): 109 - 168.
- [4] Stiles A B, Chen F, Harrison J B, et al. Catalytic conver-

- sion of synthesis gas to methanol and other oxygenated products[J]. Ind Eng Chem Res, 1991, 30(5): 811 - 821.
- [5] Dalmon J A, Chaumette P, Mirodatos C. Higher alcohols synthesis on cobalt based model catalysts[J]. Catal Today, 1992, 15(1): 101 - 127.
- [6] Chaumette P, Courty P, Kiennemann A, et al. Evolution of alcohol synthesis catalysts under synthesis[J]. Ind Eng Chem Res, 1994, 33(6): 460 - 467.
- [7] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56 - 58.
- [8] De Jong K P, Geus J W. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications[J]. Catal Rev-Sci Eng, 2000, 42(4): 481 - 510.
- [9] Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis[J]. Appl Catal A- General, 2003, 253(2): 337 - 358.
- [10] Zhang H B, Lin G D, Yuan Y Z. Multiwalled carbon nanotubes as novel support or promoter of catalysts[J]. Curr Topics Catal, 2005, 4: 1 - 21.
- [11] Fievet F, Lagier J P, Blin B. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles[J]. Solid State Ionics, 1989, 32/33 (Part 1): 198 - 205.
- [12] 沈炳顺, 武小满, 张鸿斌, 等. Ni 修饰碳纳米管促进合成气高效制甲醇 Cu 基催化剂研究[J]. 化学学报, 2004, 62(18): 1721 - 1728.
- [13] Ma X M, Lin G D, Zhang H B. Co-decorated carbon nanotube-supported Co-Mo-K sulfide catalyst for higher alcohol synthesis[J]. Catal Lett, 2006, 111(3/4): 141 - 151.
- [14] 郭岩岩, 武小满, 林国栋, 等. 碳纳米管作为低碳醇合成 CoMo-基催化剂的高效促进剂[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2006, 45(4): 445 - 449.
- [15] Chen P, Zhang H B, Lin G D, et al. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ or CO on a Ni-MgO catalyst[J]. Carbon, 1997, 35(10/11): 1495 - 1501.

Co-decorated MWCNTs as a Promoter of Co-Mo-K Catalyst for Synthesis of Higher Alcohols from Syngas

WU Xiao-man, GUO Yan-yan, LI Hui, LIN Guo-dong, ZHANG Hong-bin*

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering,

State Key Laboratory of Physical Chemistry for Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract : Using chemical reduction-deposition method, a type of metallic cobalt-decorated multi-walled carbon nanotubes, noted as y % (mass percentage) Co/MWCNT, was prepared. Using the y %Co/MWCNT as promoter, a type of promoted Co-Mo-K oxide-based catalysts, noted as Co_iMo_jK_k- x % (y %Co/MWCNT), for higher alcohol synthesis (HAS) was developed. It was experimentally shown that the Co-decorated MWCNT promoted catalyst displayed high activity for CO hydrogenation-conversion and excellent selectivity for formation of C₂₋₉-alcohols. Over a Co₁Mo₁K_{0.05}-12 % (4.2 %Co/MWCNT) catalyst, under the two types of reaction conditions, i. e., 5.0 MPa, 563 K, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{N}_2) = 60/30/10$, GHSV = 8 000 mL/(h · g) and 5.0 MPa, 593 K, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 60/30/5/5$, GHSV = 10 000 mL/(h · g), the observed STY of C₂₋₉-alcohols reached 294 and 628 mg/(h · g), respectively; these were 1.05 and 2.33 times that (269 mg/(h · g)) of the sole MWCNT promoted counterpart, respectively, under its optimized reaction condition. The mass % of C₂₋₉-alcohols reached 89 % and 96 % in the obtained two sorts of oxygenated products, with C₇ and C₅ alcohol as the main alcohol product, respectively, a good prospect for such oxygenated products to be used as gasoline additives. The results of the present work indicated that the Co-decorated MWCNTs could serve as an excellent promoter of the Co-Mo-K catalyst for HAS from syngas, and that the modification of Co to MWCNTs in combination of addition of a proper amount of CO₂ into the feed syngas played an important role in promoting the enhancement of activity of CO hydrogenation-conversion and the improvement of the selectivity of higher alcohol synthesis.

Key words : Co-decorated multi-walled carbon nanotubes; Co_iMo_jK_k- x % (y %Co/MWCNT) catalyst; CO hydrogenation; higher alcohol synthesis