[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201405301

www.whxb.pku.edu.cn

微量 Li 助剂对 Co/AC 催化剂合成高碳醇性能的影响

董文达^{1,3} 朱何俊¹ 丁云杰^{1,2,*} 裴彦鹏^{1,3} 杜虹^{1,3} 王涛¹⁽¹⁾中国科学院大连化学物理研究所洁净能源国家实验室, 辽宁 大连 116023; ⁽²⁾中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁 大连 116023; ⁽³⁾中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用等体积浸渍法制备了含微量 Li 的 15Co_xLi/AC 催化剂, 考察了微量 Li 助剂对 15Co/AC 催化剂上 CO 加氢合成高碳醇性能的影响. 采用 X 射线衍射、程序升温还原和程序升温表面反应技术对 15Co_xLi/AC 催化剂进行了表征, 结果表明, 微量 Li 的添加可以提高催化剂上 CO 加氢活性、生成 C₅₊ 烃的选择性、合成醇的选择性以及高碳醇的分布. 这主要是由于微量 Li 助剂与 Co 物种形成了弱相互作用, 促进了催化剂 Co 物种的分散, 形成较小 Co 晶粒, 促进了 Co₂C 的形成.

关键词: 合成气; 混合醇; Co/AC 催化剂; 微量 Li 助剂; 碳化钴物种

中图分类号: O643

Effect of Trace Amounts of Li Doping on Performance of Co/AC Catalysts for Syntheses of Mixed Linear α -Alcohols

DONG Wen-Da^{1,3} ZHU He-Jun¹ DING Yun-Jie^{1,2,*} PEI Yan-Peng^{1,3}
DU Hong^{1,3} WANG Tao¹⁽¹⁾Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning Province, P. R. China; ⁽²⁾State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning Province, P. R. China; ⁽³⁾University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

Abstract: 15Co_xLi/AC catalysts promoted by different trace amounts of Li doping were prepared by incipient-wetness impregnation. The catalysts were investigated by means of CO hydrogenation and characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (H₂-TPR), and temperature-programmed surface reaction (TPSR) techniques. The results show that CO conversion, selectivity towards C₅₊ hydrocarbons, selectivity towards mixed linear α -alcohols and the distribution of higher alcohols (C₆₊OH) in the alcohol products were improved by adding trace amounts of Li to the 15Co/AC catalysts. XRD, H₂-TPR, and TPSR results indicate that the existence of trace amounts of Li promotes weak interaction between Li and Co species, disperses the Co species of the catalysts, decreases the size of metallic Co particles, and promotes the formation of Co₂C species.

Key Words: Syngas; Mixed linear α -alcohols; Co/AC catalyst; Trace amounts of Li doping; Co₂C species

1 引言

高碳伯醇一般是指碳数 ≥ 6 的伯醇(C₆₊高碳醇), 是合成表面活性剂、洗涤剂 and 增塑剂等多种精细化

工产品的重要基础原料, 在国民经济的多个领域中得到了广泛的应用. 近年来全球高碳醇的需求量年均增长率为 3.1%, 全球高碳醇的需求量从 1998 年

Received: March 31, 2014; Revised: May 29, 2014; Published on Web: May 30, 2014.

*Corresponding author. Email: dyj@dicp.ac.cn; Tel: +86-411-84379143.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20973167).

国家自然科学基金(20973167)

的150万吨/年增至2010年的210万吨/年。目前,工业上化学法合成高碳醇的工艺有两种:¹⁻³一是采用三乙基铝催化剂,即乙烯原料经过三乙基铝链增长反应和氧化、水解及精馏等工艺生产洗涤剂醇,但该方法三乙基铝催化剂消耗量大、成本高、生产安全性较差。另一路线是以匀相钴-膦金属有机化合物为催化剂,高碳烯烃、一氧化碳和氢气在该催化剂的作用下生成直链和支链高碳醛,再经加氢生成高碳醇,但该流程复杂,目标产物选择性差。³

由合成气通过费托合成反应直接合成混合醇,具有较高的经济效益和资源利用优势。⁴⁻¹⁷其合成的混合醇的碳数比较低,一般为 $C_{1-6}OH$,可以作为优质燃料、清洁汽油添加剂和化学品及化工原料。我们研究组¹⁸⁻²⁰首次发现活性炭负载钴基催化剂(Co/AC)上合成气制液体燃料联产混合伯醇($C_{2-18}OH$)的催化反应过程。其合成液体产物中烃类产物(主要为石脑油与柴油)与混合伯醇的质量比为1:1左右,高附加值的高碳伯醇(碳数 ≥ 6)在醇类产品的分布达到50%左右。

研究发现,碱及碱土金属助剂对于催化剂催化CO加氢合成混合醇的性能产生较大影响。²¹叶同奇等²²对Na促进的CuCoMn催化剂催化生物质合成气合成醇进行了研究,发现Na的加入有利于提高合成醇的选择性和Cu、Co活性元素的分散性。朱秋锋等²³发现经共沉淀法制备的CaO改性CuZnAlZr催化剂对CO加氢合成 C_{2+} 醇具有明显的促进作用。Jiao等¹⁹的研究表明,活性炭(AC)负载钴基催化剂添加La助剂促进了 Co_2C 的生成,适量La的加入提高了金属钴的分散度,钴质量负载量为15%(下文称15Co/AC)催化剂的活性和生成 $C_{2-18}OH$ 高碳醇的选择性得到明显提高。La含量为0.5%(质量分数,下同)时,15Co_{0.5}La/AC催化剂对CO加氢生成高碳醇而言具有较好的活性和选择性。裴彦鹏等²⁴考察了碱金属助剂Li含量分别为0.1%、1.0%和2.0%对15Co/AC催化剂体系合成高碳醇性能的影响。研究发现随着Li助剂含量的增加,Co晶粒增加,Co的还原度降低,催化剂中 Co_2C 物种含量增加, C_1-C_4 气态烃选择性降低, C_{5+} 烃和合成醇的选择性得到提高,但是催化剂活性明显下降。催化剂选择性的升高是以催化剂的活性为代价的。Li助剂也被用来促进Rh基催化剂提高CO加氢合成 C_2 含氧化合物的性能。江大好等²⁵优化了RhMnLi/SiO₂催化剂配比,发现Li含量为0.04%低含量时具有较好的CO加氢合成 C_2

含氧化合物的性能。

鉴于Li相对原子量小(为6.941),催化剂中较低的Li质量含量意味着相对较高的摩尔含量,在前期工作²⁴的基础上,本文考察微量Li助剂对Co/AC催化剂结构与性能的影响,重点研究Li在0.1%以下负载量对于催化剂的作用,以期研制出较高活性和较高选择性的合成高碳醇催化剂体系。

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

将 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $LiNO_3$ 加入适量去离子水使其溶解,充分混合,在活性炭载体(唐山联合活性炭有限公司,比表面积 $780\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容 $0.59\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,颗粒40-60目,用去离子水煮沸洗涤,烘干)上进行等体积浸渍,经过静置、阴干和60℃温度下隔夜烘干后,制得催化剂前驱体。随后在石英管反应器中在空速为 500 h^{-1} 的 N_2 气流下120℃干燥4 h,然后在350℃温度下焙烧4 h,并降至室温。制得催化剂,标记为15Co_xLi/AC催化剂,其中 $x=0, 0.01, 0.03, 0.1, 0.3$ 。即催化剂中Co的负载量皆为15%(质量分数),Li的负载量分别为0%, 0.01%, 0.03%, 0.1%和0.3%(质量分数)。

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $LiNO_3$ 均为分析纯,由国药集团上海化学试剂有限公司生产。

2.2 催化剂的评价

催化剂的评价在微型管式固定床反应器中进行,反应器内径为6.0 mm,催化剂装填量为2 mL。反应前在430℃,常压,气体空速(GHSV)= 1000 h^{-1} 的 H_2 气中原位还原6 h。降至室温后,切换合成气(H_2 :CO摩尔比为2),在220℃、3.0 MPa和GHSV= 500 h^{-1} 的条件下进行反应。反应生成的液相产物先用热罐收集其重质组分,再用冷阱收集其轻质组分。反应经过24 h进入稳定态后,液相产物每24 h放样一次,热罐和冷罐收集的产品混合在一起,静置分成油相和水相,用HP-6890气相色谱仪在非极性毛细柱(5% PH ME 毛细管柱)、氢火焰离子化检测器(FID)离线分析,尾气在Agilent Micro3000微型色谱上进行在线分析。油相产物计算采用归一化法,水相产物分析以仲丁醇作内标分析其中的醇含量。

CO的转化率(conversion)和产物的选择性(selectivity)由下式计算:

$$\text{Conversion} = \sum (n_{CO,in} - n_{CO,out}) / n_{CO,in} \times 100\%$$

$$\text{Selectivity} = (n_i \times x_i / \sum (n_i \times x_i)) \times 100\% \quad (\text{以碳摩尔数})$$

计算产物的选择性)

醇分布: $D_i = m_i / \sum m_i \times 100\%$ (以质量计算醇的分布)

其中, $n_{\text{CO},\text{in}}$ 是原料气中CO的摩尔数; $n_{\text{CO},\text{out}}$ 是尾气中CO的摩尔数; m_i 是产物中碳数为*i*的醇的质量; x_i 是碳原子数; n_i 是产物中碳数为*i*的醇或烃的摩尔数.

2.3 催化剂表征

X射线衍射(XRD)测试采用荷兰PANalytical公司X'Pert PRO型X射线衍射仪. Cu $K_{\alpha 1}$ 光源, 电压40 kV, 电流40 mA, 扫描速率 $10 (^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $2\theta = 5^{\circ} - 70^{\circ}$. 采用以下的Scherrer公式计算 Co_3O_4 、金属Co和 Co_2C 物种的平均晶粒.

$$D_c = k\lambda / (B \cos \theta) \times (180^{\circ} / \pi)$$

其中 D_c 为平均粒径; k 为Scherrer常数, 取0.89; λ 为X射线波长, 为0.1542 nm; B 为Co物种各晶相最强衍射峰的半峰宽; θ 为衍射角. Co_3O_4 、金属Co和 Co_2C 晶相最强衍射峰的衍射角 2θ 分别为 36.7° 、 44.3° 和 42.6° .

假设金属Co皆以球形金属颗粒形式存在, 其原子密度为 $14.6 \text{ atoms} \cdot \text{nm}^{-2}$,²⁶ 则可以使用公式: $D = 96 / D_c(\text{Co})$ 来估算金属Co的分散度, 其中 D 为金属Co的分散度; $D_c(\text{Co})$ 为金属Co的平均粒径, 单位为nm.

H_2 脉冲化学吸附以及 H_2 - O_2 滴定在美国Altamira Instruments公司AMI-300型化学吸附仪上进行. 称取200 mg催化剂置于样品管中, 以纯 H_2 气体进行 430°C 原位还原2 h, 再切换成He, 恒温吹扫0.5 h. 然后在He气流中降至 50°C , 吹扫40 min. 在 50°C 用脉冲进气法定量通入 H_2 至饱和, 记录 H_2 的吸附量. 随后将催化剂在He中升温至 430°C 并保持1 h以脱附 H_2 . 降至 100°C , 脉冲进气法定量通入 O_2 , 记录 O_2 总消耗量. 假设所有Co被氧化为 Co_3O_4 , 并按照Co-H等量吸附, 计算催化剂中钴的分散度.²⁷

H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)在美国Altamira Instruments公司AMI-300型化学吸附仪上进行. 称取

200 mg催化剂置于样品管中, 以 $10\% \text{H}_2$ - $90\% \text{Ar}$ 混合气为还原气, 流量为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 以 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率开始线性升温, 用热导池检测器(TCD)检测氢气的消耗量, 同时用瑞士OminiStar300质谱仪跟踪测定还原过程中的产物.

程序升温表面反应与质谱联用(TPSR-MS)在美国Altamira Instruments公司AMI-300型化学吸附仪上进行. 称取200 mg催化剂置于样品管中. 用He作载气, 流速为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 催化剂样品先在 H_2 流中升温至 430°C , 还原2 h, 再切换成He, 恒温吹扫0.5 h. 然后在He气流中降至 50°C , 吹扫40 min. 用脉冲进气法定量通入CO至饱和, 用He吹扫10 min后切换成 $10\% \text{H}_2$ - $90\% \text{Ar}$ 混合气, 样品由 50°C 线性升温至 900°C , 升温速率为 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 用瑞士OminiStar300质谱仪跟踪记录脱附产物.

3 结果与讨论

3.1 微量Li助剂对催化剂性能的影响

表1为不同含量的微量Li助剂对15Co/AC催化剂合成高碳醇性能的影响. 可以看出, 未添加Li的15Co/AC催化剂上CO的转化率为26.5%, CH_4 选择性为38.9%, C_{2-4} 烃的选择性为23.4%, 生成 C_{5+} 烃的选择性为16.7%, 生成醇的选择性为18.1%, 其中 C_{6+} 高碳醇的分布为45.3% (质量分数, 下同). 在催化剂中添加0.01%的Li时, $15\text{Co}_{0.01}\text{Li}/\text{AC}$ 催化剂的CO转化率增至29.4%, 生成 CH_4 选择性降至31.4%, 生成 C_{5+} 烃的选择性猛增至29.0%, 碳数分布向长链移动, 生成醇的选择性猛增至31.2%, 其中 C_{6+} 高碳醇的分布为56.9%. 可见, 催化剂中添加0.01%微量Li后, 催化剂上合成高碳醇的选择性得到明显提升, 而且催化剂的活性也得到了提高. 相比较于此前文献²⁴报道的Li助剂促进15Co/AC催化剂CO加氢活性下降, 生成醇的选择性提升来说, 0.01%微量Li促进的 $15\text{Co}_{0.01}\text{Li}/\text{AC}$ 催化剂具有优异的合成醇性能.

表1 不同含量的微量Li助剂对于15Co/AC催化剂合成醇性能的影响

Table 1 Effect of different trace amounts of Li loadings on the catalytic performances of 15Co/AC catalysts for alcohol synthesis

$w(\text{Li})/\%$	Conversion/%		Selectivity/%				Alcohol distribution/%		
	CO	CH_4	CO_2	HC_{2-4}	C_{5+}	ROH	MeOH	C_{2-5}OH	C_{6+}OH
0	26.5	38.9	2.9	23.4	16.7	18.1	13.6	41.1	45.3
0.01	29.4	31.4	1.1	7.2	29.0	31.2	4.9	38.2	56.9
0.03	25.7	37.0	3.7	13.2	18.2	27.9	11.9	40.9	47.2
0.1	20.7	39.8	4.1	14.7	15.7	25.7	14.5	39.5	46.0
0.3	15.9	42.0	4.7	17.0	10.4	25.9	15.5	44.0	40.5

HC_{2-4} : hydrocarbons with carbon numbers of 2–4; C_{5+} : hydrocarbons with carbon numbers more than 4. reaction conditions: $T=220^{\circ}\text{C}$, $p=3.0 \text{ MPa}$, gas hourly space velocity (GHSV)= 500 h^{-1} , the data were taken after 24 h reaction, when a stationary activity of 24 h was reached.

随着Li含量的不断增加,催化剂合成高碳醇的性能开始表现出逐渐下降的趋势.当Li含量增加至0.03%时,催化剂上CO转化率略有下降,生成 C_5+ 烃的选择性和生成合成醇的选择性也有所降低, CH_4 选择性明显增加.但是,其各个指标仍高于未添加Li助剂的15Co/AC催化剂上的合成高碳醇性能.Li含量进一步增加至0.1%时,催化剂的活性和选择性进一步下降,与文献报道的数据²⁴基本一致.Li负载量达到0.3%时,催化剂性能下降的趋势更为明显.但其合成醇的选择性仍高于15Co/AC催化剂合成醇的选择性.

3.2 催化剂的XRD谱

图1是添加不同微量Li助剂的15Co_xLi/AC催化剂的XRD谱.在N₂气流中焙烧后的催化剂XRD谱见图1a.各样品在焙烧后的Co物种均为氧化态的Co₃O₄.添加0.01%微量Li之后,Co₃O₄晶相衍射峰强度明显变弱,表明添加0.01%微量Li促进了Co物种的分散,使得Co₃O₄晶相尺寸变小.以Scherrer公式计算Co₃O₄物种的平均粒径,结果见表2.可见,添加0.01%微量Li使得Co₃O₄的平均粒径从27 nm降至22 nm.随着Li负载量的增加,Co₃O₄晶相衍射峰强度表现出减弱的趋势,Co₃O₄的平均粒径呈现减小的趋势.Li含量达到0.3%时,Co₃O₄的平均粒径降至10 nm.

图1b为经过还原和1%O₂/Ar混合气钝化的15Co_xLi/AC催化剂XRD谱.可见,还原后各样品的XRD谱上仅有归属于金属Co的 $2\theta=44.3^\circ$ 强衍射峰,说明还原后各样品只存在金属Co.随着Li含量的逐渐增加,金属Co的衍射峰逐渐减弱.还原后样品金属Co的平均粒径列于表2.可见,微量Li的添加以及Li含量的增加使得金属Co晶粒粒径不断减小.这与以上焙烧后样品Co₃O₄平均粒径随Li含量的变化趋势相一致.

15Co_xLi/AC催化剂反应后的XRD谱见图1c.反应后的15Co/AC催化剂XRD谱上出现了 $2\theta=44.3^\circ$ 的金属Co强衍射峰.此外,还有归属于碳化钴(Co₂C)的 $2\theta=37.0^\circ, 41.3^\circ, 42.6^\circ$ 和 45.7° 的弱衍射峰.说明15Co/AC催化剂反应后的Co物种以金属Co为主,还存在少量的Co₂C,也表明Co₂C是在反应过程中由金属Co原位碳化生成的,这之前研究结果^{19,28}相一致.添加0.01%微量Li之后,其XRD谱中金属Co的衍射峰减弱,而Co₂C的衍射峰增强,两者峰强度基本接近.各反应后样品XRD谱中Co₂C与Co衍

图1 添加不同微量Li助剂的15Co_xLi/AC催化剂XRD谱

Fig.1 XRD patterns of the 15Co_xLi/AC samples with different trace amounts of Li loadings

(a) the calcined samples; (b) the reduced samples; (c) the spent samples. 15 in 15Co_xLi/AC means that Co loading is 15% (mass fraction), x refers to Li loading amount.

射峰强度比(即Co₂C与金属Co主衍射峰的峰强度之比)列于表2.由表可见,添加0.01%微量Li后催化剂Co₂C/Co衍射峰强度比由0.2猛增至0.9.随着Li含量的增加,金属Co的衍射峰不断减弱,Co₂C的衍射峰不断增强,说明Li助剂的存在明显促进了Co₂C的形成.当Li助剂含量达到0.1%时,催化剂中Co物种主要是以Co₂C形式存在,其Co₂C/Co衍射峰强度比达到4.4.Li含量达到0.3%时,其Co₂C/Co衍射峰强度比进一步增至6.1.

结合反应数据可以得出,催化剂中Co₂C/Co衍

表2 15Co_xLi/AC催化剂的Co₂C/Co衍射峰强度比、钴物种平均粒径以及钴分散度Table 2 Co₂C/Co XRD intensity ratio, average crystallite diameter of cobalt species, and dispersion of metallic cobalt for 15Co_xLi/AC samples

w(Li)/%	Co ₂ C/Co XRD intensity ratio	$D_c(\text{XRD})/\text{nm}^a$				Co dispersion ^c /%	
		Co ₃ O ₄ ^b	Co ^c	Co ^d	Co ₂ C ^d	XRD	H ₂ chemisorption and H ₂ -O ₂ titration
0	0.2	27	42	32	11	2.3	3.2
0.01	0.9	22	32	25	16	3.0	3.8
0.03	1.3	22	29	23	25	3.3	4.4
0.1	4.4	13	25	21	32	3.8	5.0
0.3	6.1	10	20	16	36	4.8	5.2

^a average crystallite diameter of cobalt species calculated from Scherrer formula; ^b the calcined samples; ^c the reduced samples; ^d the spent samples

射峰强度比过高或过低不利于其CO加氢合成醇的进行, 只有当Co₂C/Co衍射峰强度比接近1时, 催化剂CO加氢合成醇的活性和选择性达到最高. 这可能主要是由于Co为CO解离吸附的活化中心, Co₂C为CO线性插入活性中心,^{19,29,30} Co₂C/Co衍射峰强度比接近1意味着催化剂的CO解离活性位与CO线性插入活性位数量大致相当, 有利于催化剂催化CO加氢合成醇反应的进行.

15Co_xLi/AC催化剂反应后的金属Co和Co₂C的平均粒径列于表2. 由表可见, 随着Li助剂含量的增加, 金属Co的平均粒径不断减小, Co₂C的平均粒径逐渐增大. 表2还给出了15Co_xLi/AC催化剂上金属钴的分散度. 通过XRD计算得到的分散度数据, 以及通过H₂脉冲化学吸附和H₂-O₂滴定得到的分散度数据都显示, 随着Li的添加以及Li含量的不断增加, 15Co_xLi/AC催化剂上金属Co的分散度不断增加. 表明添加Li助剂促进了催化剂上Co物种的分散.

3.3 15Co_xLi/AC催化剂的还原性能

图2为15Co_xLi/AC催化剂的H₂-TPR谱. 从图中可以看出, 15Co/AC催化剂分别在211、314以及482 °C处出现3个耗氢峰, 第一个耗氢峰归属于Co₃O₄到CoO的还原, 第二个耗氢峰归属于CoO到Co的还原, 最后一个宽峰对应于活性炭载体表面官能团以及炭载体本身的加氢.^{28,31} 添加Li助剂的各样品均出现3个耗氢峰. 添加0.01%微量Li后, 第一个耗氢峰面积略有增加, 而第二个耗氢峰面积略有减少, 且第二个耗氢峰向高峰方向稍有位移. 表明, 添加0.01%微量Li之后, Li和Co物种形成了弱相互作用. 与SiO₂、Al₂O₃等载体相比, 活性炭载体与钴物种之间的作用较弱, 这样使得添加的Li助剂与Co之间形成了相对较强的Li-Co相互作用, 但是由于上述耗氢峰峰面积和峰位置变化很小, 这种相互作用仍属弱相互作用. 随着Li含量的增加, 第一个耗氢峰面积持续增加, 第二个耗氢峰面积继续减少且向

高峰方向位移. 并且, 在第一处低温还原峰处出现肩峰且该峰随着Li含量的不断增加而增强. 结合第二个耗氢峰向高峰方向位移的现象, 第一个耗氢峰的肩峰应归属为Li₂O邻近的Co₃O₄还原为CoO的还原峰. 以上结果表明, 随着Li含量的增加, Li与Co物种之间的相互作用逐渐增强. 综合15Co_xLi/AC催化剂的H₂-TPR谱和XRD谱, 可以得出, 可能是由于催化剂中Li和Co物种形成了相互作用, 促进了Co物种的分散, 使得Co晶粒粒径减小.

3.4 15Co_xLi/AC催化剂的程序升温表面反应性能

催化剂吸附CO的程序加氢表面反应对于研究催化剂的CO活化能力是一种有效的手段. 图3a给出了15Co_xLi/AC催化剂吸附CO加氢生成CH₄的TPSR-MS谱图. 可以看出, 15Co/AC催化剂在202 °C处出现一个弱峰, 500–600 °C处出现一个强峰. 前者为吸附的CO加氢生成的CH₄峰. 后者归属于活性炭表面基团及炭载体本身加氢生成的CH₄峰, 这与上述催化剂的H₂-TPR结果相一致. 添加0.01%微量的Li后, 202 °C处甲烷生成峰的面积达到最大, 说明添加0.01%微量Li使得催化剂CO解离吸附的性能明显提高, 反应活性得到提升. 随着催化剂中Li

图2 添加不同微量Li助剂的15Co_xLi/AC催化剂的H₂-TPR谱

Fig.2 H₂-TPR profile of 15Co_xLi/AC samples with different trace amounts of Li loadings

含量的增加, 甲烷峰面积开始减小, 表明催化剂吸附CO的解离性能减弱, 反应活性降低. 这一变化趋势与催化剂反应活性变化趋势基本一致. 除了甲烷峰, 在催化剂吸附CO的TPSR过程中还检测到了C₂H₅OH的信号, 图3b为15Co_xLi/AC催化剂吸附CO加氢生成C₂H₅OH的TPSR-MS谱图. 对于15Co/AC催化剂, 在202 °C处未检测到明显的C₂H₅OH信号, 表明该催化剂生成醇的活性和选择性较低, 与表1中数据相一致. 添加0.01%微量Li之后, 在202 °C处检测到了明显的C₂H₅OH的信号, 并且15Co_{0.01}Li/AC催化剂在202 °C处生成C₂H₅OH峰的信号最强, 表明15Co_{0.01}Li/AC催化剂具有最强的CO线性插入生成醇的性能, 这与其CO加氢反应合成醇性能相一致. 添加0.03%Li的15Co_{0.03}Li/AC催化剂在202 °C处C₂H₅OH峰的信号有所减弱. 随着催化剂中Li添加量增至0.1%, 及进一步增至0.3%, 未检测到202 °C处C₂H₅OH峰. 这可能是由于催化剂生成C₂H₅OH的TPSR-MS谱图信号整体上较弱, 而添加较高含量Li (0.1%, 0.3%)的催化剂上CO加氢生成醇的活性相对

图3 添加不同微量Li助剂的15Co_xLi/AC催化剂的TPSR-MS谱图

Fig.3 Temperature-programmed surface reaction-mass spectrometry (TPSR-MS) spectra of 15Co_xLi/AC samples with different trace amounts of Li loadings
(a) CH₄ signal; (b) C₂H₅OH signal

图4 添加微量Li助剂的15Co_xLi/AC催化剂合成高碳醇机理示意图

Fig.4 Scheme for synthesis of alcohols on the 15Co_xLi/AC catalyst with trace amounts of Li loadings

而言较低(表1反应数据), 就很难检测到其生成C₂H₅OH的信号.

以上各样品TPSR谱CH₄和C₂H₅OH生成峰在202 °C同时出现, 说明两者有可能来源于同一活性中心上形成的同一中间物种. 根据这一结果以及上述催化剂反应性能与XRD和TPR表征结果, 给出了添加微量Li助剂的15Co_xLi/AC催化剂上CO加氢合成高碳醇机理示意图, 见图4. 添加微量Li促进了催化剂上部分金属Co炭化为Co₂C. 金属Co活性位进行CO解离吸附, 生成C原子和O原子, 并将生成的表面C原子加氢, 生成CH_x中间物种, 部分CH_x中间物种在金属Co上进一步加氢生成CH₄. Co₂C为非解离吸附CO的活性中心, 部分CH_x中间物种迁移至金属Co和Co₂C的界面上, 非解离吸附的CO线性插入CH_x中间物种, 再经加氢生成了C₂H₅OH. 金属Co还是碳链增长的活性中心, 生成C_nH_x中间物种, 与CH_x物种反应历程一样, 部分C_nH_x中间物种加氢生成C_nH_{2n}和C_nH_{2n+2}, 部分C_nH_x通过CO线性插入反应及加氢反应生成C_{n+1}H_{2n+3}OH. 此外, 生成CH₃OH产物的机理可能是: Co₂C上部分非解离吸附活化的CO分子经过加氢生成CHO中间物种, 再经加氢生成CH₃OH.

4 结论

添加微量Li时, Li和Co物种形成了弱相互作用, 促进了催化剂Co物种的分散, 形成较小Co晶粒, 从而提高了催化剂的活性. 添加微量Li还促进了Co₂C的形成, 增加了催化剂上CO线性插入活性位的数量, 使得催化剂上CO加氢合成醇的选择性增加. 添加0.01%微量Li的15Co_{0.01}Li/AC催化剂不仅具有较小的Co粒径, 而且其Co₂C/Co衍射峰强度

比接近1, CO解离活性位与CO线性插入活性位数量大致相当, 使得CO加氢活性和生成醇的选择性达到最佳。15Co₂/Li/AC催化剂上CO加氢生成烃与生成醇来源于金属Co活性中心上形成的同一C_nH_x中间物种, 部分C_nH_x在金属Co活性中心上经加氢反应生成烃, 部分C_nH_x在Co₂C活性位上CO线性插入反应再经加氢生成醇。

References

- (1) Jiang, S. L.; Zhang, W. *Hebei Chem. Technol.* **1994**, 2, 31. [姜淑兰, 张 威. 河北化工, **1994**, 2, 31.]
- (2) Zhao, J. M. *Chem. Tech. Market* **2001**, 8, 9. [赵建民. 化工科技市场, **2001**, 8, 9.]
- (3) Betts, M. J.; Dry, M. E.; Geertsema, A.; Rall, G. J. H. Process for Producing Oxygenated Products. US Pat. 6756411. 2004-1-29.
- (4) Wang, F. Y.; Zhang, H.; Xin, Q.; Wu, S. H.; Huang, W. P.; Dai, L. Z.; Lu, D. X.; Peng, S. Y. *Chin. J. Catal.* **1994**, 15, 79. [王峰云, 张 慧, 辛 勤, 吴世华, 黄维平, 戴丽珍, 陆大勋, 彭少逸. 催化学报, **1994**, 15, 79.]
- (5) Li, X. G.; Feng, L. J.; Liu, Z. Y.; Zhong, B.; Dadyburjor, D. B.; Kugler, E. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 3853. doi: 10.1021/ie980136u
- (6) Bian, G. Z.; Fu, Y. L.; Ma, Y. S. *Catal. Today* **1999**, 51, 187. doi: 10.1016/S0920-5861(99)00021-8
- (7) Zhang, Y.; Sun, Y. H.; Zhong, B. *Catal. Lett.* **2001**, 76, 249. doi: 10.1023/A:1012292427168
- (8) Sun, Z. H.; Fu, Y. L.; Bao, J. *Chin. J. Mol. Catal.* **2004**, 18, 430. [孙中海, 伏羲路, 鲍 骏. 分子催化, **2004**, 18, 430.]
- (9) Zhang, H. B.; Dong, X.; Lin, G. D.; Liang, X. L.; Li, H. Y. *Chem. Commun.* **2005**, 5094.
- (10) Xiang, M. L.; Li, D. D.; Li, W. H.; Sun, Y. H. *Catal. Commun.* **2007**, 8, 503. doi: 10.1016/j.catcom.2006.07.029
- (11) Chen, W. M.; Ding, Y. J.; Song, X. G.; Zhu, H. J.; Yan, L.; Wang, T. *Chin. J. Catal.* **2012**, 33, 1007. [陈维苗, 丁云杰, 宋宪根, 朱何俊, 严 丽, 王 涛. 催化学报, **2012**, 33, 1007.]
- (12) Xiao, K.; Bao, Z. H.; Qi, X. Z.; Wang, X. X.; Zhong, L. S.; Fang, K. G.; Lin, M. G.; Sun, Y. H. *Chin. J. Catal.* **2013**, 34, 116. [肖 康, 鲍正洪, 齐行振, 王新星, 钟良枢, 房克功, 林明桂, 孙予罕. 催化学报, **2013**, 34, 116.] doi: 10.1016/S1872-2067(11)60496-8
- (13) Xu, H. Y.; Chu, W.; Deng, S. Y.; Shi, L. M.; Zhang, H.; Zhou, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, 24, 1085. [徐慧远, 储 伟, 邓思玉, 士丽敏, 张 辉, 周 俊. 物理化学学报, **2008**, 24, 1085.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20080630
- (14) Xu, H. Y.; Chu, W.; Deng, S. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26, 345. [徐慧远, 储 伟, 邓思玉. 物理化学学报, **2010**, 26, 345.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100228
- (15) Mao, D. S.; Guo, S. Q.; Yu, J.; Han, L. P.; Lu, G. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, 27, 2639. [毛东森, 郭强胜, 俞 俊, 韩璐蓬, 卢冠忠. 物理化学学报, **2011**, 27, 2639.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20111125
- (16) Liu, J. G.; Ding, M. Y.; Wang, T. J.; Ma, L. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28, 1964. [刘建国, 定明月, 王铁军, 马隆龙. 物理化学学报, **2012**, 28, 1964.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201205213
- (17) Liu, S. C.; Su, Y. L.; Chen, S. Y. *Chin. J. Catal.* **1999**, 20, 445. [刘寿长, 苏运来, 陈诵英. 催化学报, **1999**, 20, 445.]
- (18) Ding, Y. J.; Zhu, H. J.; Wang, T.; Jiao, G. P.; Lu, Y. Activated Carbon Supported Cobalt Based Catalyst for Directly Converting of Synthesis Gas to Mixed Linear Alpha-Alcohols and Paraffins. US Pat. 7670985. 2007-8-9.
- (19) Jiao, G. P.; Ding, Y. J.; Zhu, H. J.; Li, X. M.; Li, J. W.; Lin, R. H.; Dong, W. D.; Gong, L. F.; Pei, Y. P.; Lu, Y. *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, 364, 137. doi: 10.1016/j.apcata.2009.05.040
- (20) Jiao, G. P.; Ding, Y. J.; Zhu, H. J.; Li, X. M.; Li, J. W.; Dong, W. D. *Chin. J. Catal.* **2009**, 30, 825. [焦桂萍, 丁云杰, 朱何俊, 李显明, 李经伟, 董文达. 催化学报, **2009**, 30, 825.]
- (21) Subramani, V.; Gangwal, S. K. *Energy & Fuels* **2008**, 22, 814. doi: 10.1021/ef700411x
- (22) Ye, T. Q.; Zhang, Z. X.; Xu, Y.; Yan, S. Z.; Zhu, J. F.; Liu, Y.; Li, Q. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, 27, 1493. [叶同奇, 张朝霞, 徐 勇, 颜世志, 朱九方, 刘 勇, 李全新. 物理化学学报, **2011**, 27, 1493.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110610
- (23) Zhu, Q. F.; Zhang, R. J.; He, D. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28, 1461. [朱秋锋, 张荣俊, 贺德华. 物理化学学报, **2012**, 28, 1461.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201203302
- (24) Pei, Y. P.; Ding, Y. J.; Zang, J.; Song, X. G.; Dong, W. D.; Zhu, H. J.; Wang, T.; Chen, W. M. *Chin. J. Catal.* **2012**, 33, 808. [裴彦鹏, 丁云杰, 臧 娟, 宋宪根, 董文达, 朱何俊, 王 涛, 陈维苗. 催化学报, **2012**, 33, 808.]
- (25) Jiang, D. H.; Ding, Y. J.; Lü, Y.; Zhu, H. J.; Chen, W. M.; Wang, T.; Yan, L.; Luo, H. Y. *Chin. J. Catal.* **2009**, 30, 697. [江大好, 丁云杰, 吕 元, 朱何俊, 陈维苗, 王 涛, 严 丽, 罗洪原. 催化学报, **2009**, 30, 697.]
- (26) Jones, R. D.; Bartholomew, C. H. *Appl. Catal.* **1988**, 39, 77. doi: 10.1016/S0166-9834(00)80940-9
- (27) Xiong, H. F.; Motchelaho M. A. M.; Moyo, M.; Jewell, L. L.; Coville, N. J. *Catal. Today* **2013**, 214, 50. doi: 10.1016/j.cattod.2012.10.018
- (28) Lü, Z. P.; Tang, H. D.; Liu, C. L.; Liu, H. Z. *Chin. J. Catal.* **2011**, 32, 1250. [吕兆坡, 唐浩东, 刘采来, 刘化章. 催化学报, **2011**, 32, 1250.]
- (29) Volkova, G. G.; Yuriva, T. M.; Plyasova, L. M.; Naumova, M. I.; Zaikovskii, V. I. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 158, 389. doi: 10.1016/S1381-1169(00)00110-2
- (30) Lebarbier, V. M.; Mei, D. H.; Kim, D. H.; Andersen, A.; Male, J. L.; Holladay, J. E.; Rousseau, R.; Wang, Y. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 17440. doi: 10.1021/jp204003q
- (31) Qian, W. X.; Zhuang, X. J.; Zhang, H. T.; Ying, W. Y.; Fang, D. Y. *Petrochem Technology* **2011**, 40, 358. [钱炜鑫, 庄绪军, 张海涛, 应卫勇, 房鼎业. 石油化工, **2011**, 40, 358.]