

K-Co-Mo-C 催化剂的制备及其合成低碳醇的性能

李春林, 何艳丽, 刘中民

(中国科学院大连化学物理研究所天然气化工与应用催化研究室, 辽宁大连 116023)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了含碳的 K-Co-Mo-C 催化剂, 通过改变碳前驱体的添加量以获得不同的碳含量, 测试了催化剂上合成气制混合醇的性能。结果表明, 适量的残留碳增加了催化剂中活性相的分散度, 提高了合成醇的收率和选择性, 但过量的碳导致烃的选择性增加而醇的选择性下降, 这是由于随着碳前驱体添加量的增加, 催化剂中的 Mo 物种更容易被还原成金属态。与惰性气氛中焙烧的样品不同, 空气中焙烧的样品中没有碳的存在, 氧化物组分容易生成难以还原的物相, 合成醇活性较低。含碳量为 2.8% 的样品具有最大的比表面积和孔体积, 同时也具有最高的醇收率和选择性。惰性气氛中高温焙烧样品导致其合成醇活性明显降低, 但同时高碳醇的选择性增加。

关键词: 钾; 钴; 钼; 碳; 合成气; 低碳醇

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Preparation of K-Co-Mo-C Catalyst and Its Catalytic Performance for Mixed Alcohol Synthesis

LI Chunlin, HE Yanli, LIU Zhongmin*

(Laboratory of Nature Gas Utilization and Applied Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: A K-Co-Mo-C catalyst with remnant carbon was prepared by the sol-gel method. The carbon content was adjusted by adding different amounts of carbon precursor. Catalytic behavior of mixed alcohols synthesis from syngas was investigated over the catalysts. By combining different characterization techniques, such as X-ray diffraction, thermo-gravimetric analysis, N₂ adsorption isotherms method, and temperature-programmed desorption of hydrogen, it was revealed that the presence of appropriate content of remnant carbon increased the dispersion of active phase and improved the yield and selectivity for alcohol. For the catalysts with superfluous remnant carbon, the selectivity for alcohol decreased and the selectivity for hydrocarbon increased, which might be due to the fact that with the increase of amount of carbon precursors, Mo species was readily reduced to the metallic state. For the sample calcined in air, the metal oxide precursors were easily aggregated to irreducible compound, so the activity for alcohol synthesis was low. The sample with 2.8% carbon had the largest surface area and pore volume, and showed the highest activity for alcohol synthesis. Calcining sample at higher temperature in inert atmosphere also caused the activity for alcohol synthesis to decrease obviously, but the selectivity for C₂₊ alcohols increased markedly.

Key words: potassium; cobalt; molybdenum; carbon; syngas; mixed alcohol

从合成气制混合醇一直受到许多研究者的关注。该过程提供了一种不同于石油的生产汽车燃料和化工产品的路径。许多金属基催化剂,特别是 Mo 基催化剂显示了较好的合成醇活性,已有一系列 Co

和碱金属促进的 MoS₂ 基催化剂的专利^[1,2]。Levy 等^[3]认为 MoC₂ 上合成烃性能比金属 Mo 高; Saito 等^[4]认为金属 Mo 比 Mo 氧化物有更高的烃合成活性; 而 Muramatsu 等^[5]认为 MoO₂ 对醇的合成起主

要作用,同时催化剂中又必须含有适量的金属 Mo. 这表明 Mo 的存在状态对烃和醇的合成至关重要. Co 能够有效促进高级醇的合成,有报道认为,在还原态 K-Mo 负载型催化剂上添加 Co 可以获取较高的醇产率^[6,7],而碱金属特别是 K 总是作为添加剂以促进醇的合成^[8].

Tatsumi 等^[9]报道 Mo 负载在碳块上,即使添加 K_2CO_3 也没有显示合成醇活性. 最近 Bao 等^[10]报道了一种用溶胶-凝胶法制备的 K-Co-Mo/C 催化剂,该催化剂比前人报道的其他催化剂显示出更高的醇产率,特别是更高的 C_2+ 醇选择性,他们认为该类催化剂是一种潜在的合成醇催化剂新材料. 关于该类催化剂用于合成醇还需要更多的研究. 本文采用溶胶-凝胶法,通过改变碳前驱体的添加量制备了不同碳含量的 K-Co-Mo-C 催化剂,测试了该催化剂上合成气制混合醇的反应性能,讨论了碳前驱体添加量对催化剂合成醇性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂采用溶胶-凝胶法制备. 称取一定量的 $Co(NO_3)_2$ (AR) 和 $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (AR), 用适量去离子水分别溶解后混合, 搅拌下先后滴入柠檬酸溶液(柠檬酸/(Co + Mo) 离子摩尔比分别为 0.2, 0.25, 0.3, 0.4 和 0.5) 和 K_2CO_3 溶液, 并用氨水和硝酸溶液调节 pH 值至中等酸性, 然后于 70 °C 水浴中蒸发水分形成凝胶. 凝胶在 120 °C 干燥过夜后在 Ar 气氛中 400 °C 焙烧 4 h. 粉末催化剂压片后筛选出 20~40 目颗粒样品. 所有样品中 K:Co:Mo 原子比为 2:5:10. 在 Ar 气氛中焙烧过的样品按照制备过程中柠檬酸添加量的增加而依次命名为 S1~S5.

1.2 催化剂的表征

催化剂样品的热重实验(TGA)在 Perkin-Elmer Pyris 型热重仪上进行. 约 20 mg 催化剂置于铂托盘中, 在气流中加热, 升温程序为: 初始 150 °C, 以 3 °C/min 升温到 300 °C, 保持 30 min 后以 10 °C/min 的速率升温到 900 °C.

氮气等温吸附实验在 Quantachrome Nova 4000 型自动物理吸附仪上进行, 液氮温度下测定. 吸附前样品在 200 °C 下抽真空以除去表面物理吸附物种. 催化剂的比表面积由 BET 方法确定, 平均孔径计算使用 BJH 模型, 孔体积从相对压力接近于 1 时的气体量计算得到.

X 射线衍射(XRD)物相分析在 PANalytical X'Pert Pro 型衍射仪上进行, 使用 $Cu K_\alpha$ 线. 催化剂样品研成精细粉末, 装载在样品池中进行测试.

H_2 程序升温脱附实验(H_2 -TPD)在自制的带有热导池检测器的装置上进行. 将 0.3 g 催化剂在 475 °C 下还原 0.5 h 后用氮气吹扫 0.5 h. H_2 脉冲吸附饱和, 基线稳定后在氮气流中进行 H_2 -TPD 实验. 升温速率 15 °C/min, 测定范围 100~475 °C.

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的合成醇活性在固定床反应器上测定. 为减少反应放热对反应床层温度的影响, 使用石英砂稀释 1.0 g 催化剂到 4 ml 后置于反应器(内径 1 cm)中, 热电偶置于催化剂床层中部. 反应气为 $H_2:CO:Ar$ (体积比 6:3:1)混合气, 经硅胶净化脱水, Ar 为内标气. 催化剂在 475 °C 用氢气还原 5 h, 降到反应温度后经质量流量计将混合气导入反应器中, 通过背压阀调节压力. 反应流出物经冰水冷凝后在高压下分离为气液两相. 活性测量在反应 20 h 后进行. 气体产物通过采样阀导入 HP 4890 型色谱仪分析, 液体产物收集一定时间后注射进样分析. 气体产物中的 CO , CO_2 和 CH_4 以及液体产物中水的含量使用 TDX-01 柱分析, TCD 检测器; 而气体产物中烃的含量和液体产物中醇的分布使用 FFAP 毛细柱分析, FID 检测器, H_2 为载气.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的晶相结构

图 1 为不同催化剂样品的 XRD 谱. 含碳量很少的 S1 样品为 $Co_2Mo_3O_8$ 和 MoO_2 的混合相. 随着碳含量的增加, $Co_2Mo_3O_8$ 的特征峰消失, MoO_2 的特征峰先增强后减弱, 最后消失. 这表明随着碳含量增加, Co 和 Mo 物种之间的相互作用减弱, 分散度增加.

图 2 为 S3 样品经不同条件处理后的 XRD 谱. 与氩气中焙烧的样品相比, 在 475 °C 还原后的样品其 MoO_2 峰强度明显减弱, 而在反应气中稳定反应 300 h 后的样品的 XRD 谱和还原态样品几乎相同, 表明催化剂在反应中有很好的结构稳定性. 在空气中焙烧的样品除了 MoO_3 相的衍射峰外, 还出现了 Co-Mo 和 K-Mo 聚集物相($CoMoO_4$ 和 $K_2Mo_4O_{13}$) 的衍射峰, 这些物相中的 Mo 为 +6 价, 而 Co 呈 +2 价. 这表明在空气中焙烧的样品有利于 Co-Mo 和 K-Mo 作用, 生成难以还原的氧化物复合相, 而残留

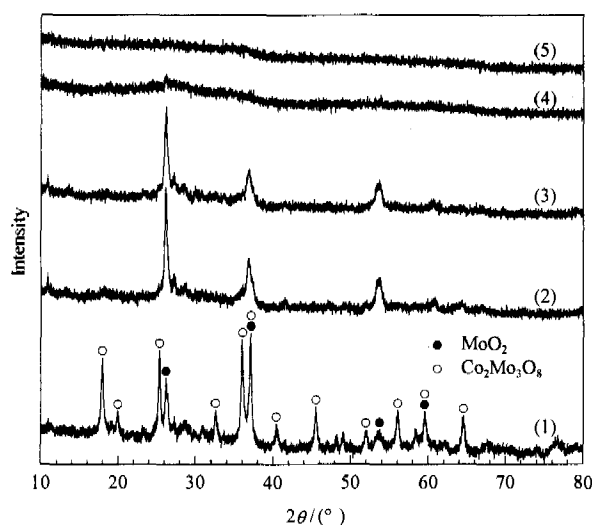


图 1 不同催化剂样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of different catalysts prepared with various citric acid/(Co+Mo) molar ratios

(1) S1, (2) S2, (3) S3, (4) S4, (5) S5

(S1-S5 are K-Co-Mo-C catalysts with $n(\text{citric acid})/n(\text{Co} + \text{Mo})$ of 0.2, 0.25, 0.3, 0.4 and 0.5, respectively.)

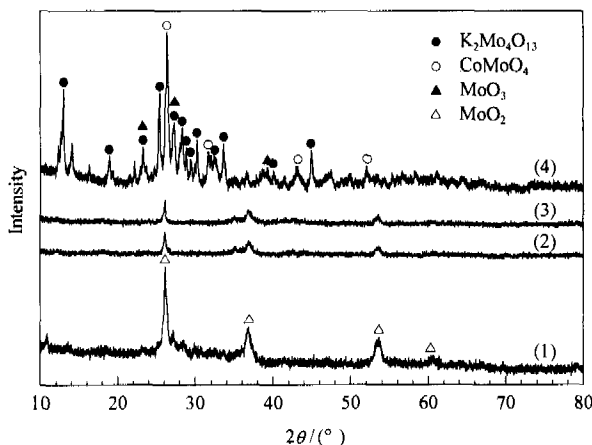


图 2 S3 样品经不同条件处理后的 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of S3 treated under different conditions

(1) Calcined in argon for 4 h at 400 °C

(2) Reduced in H₂ for 5 h at 475 °C

(3) Steady reaction in feed for 300 h at 330 °C

(4) Calcined in air for 4 h at 400 °C

的碳能够抑制氧化物组分间的相互作用。

2.2 TGA 和 N₂ 吸附测试结果

柠檬酸在惰性气氛中分解时,由于本身缺乏足够的氧,无法完全分解为 CO₂ 和 H₂O,它可能从金属氧化物中抽取氧,从而使部分金属氧化物发生还原或直接分解。图 3 为 S4 催化剂在空气气氛中的 TGA 曲线。可以看出,在 300 °C 以下有一增重。XRD 结果表明,在 400 °C 下 Mo 物种能够被氧化为 Mo⁶⁺,而 Co 不能被氧化为 Co³⁺,且金属 Co 细颗粒

在室温下容易被氧化,因此该增重应该归属为低价 Mo 物种(如 MoO₂ 和金属 Mo)的氧化。在一定程度上该增重和催化剂的还原度有关(见表 1)。在 320~410 °C 的失重应归属为无定形碳的氧化^[11]。在 700 °C 以上有一持续失重,归属为高温下 Mo 物种的升华^[12]。

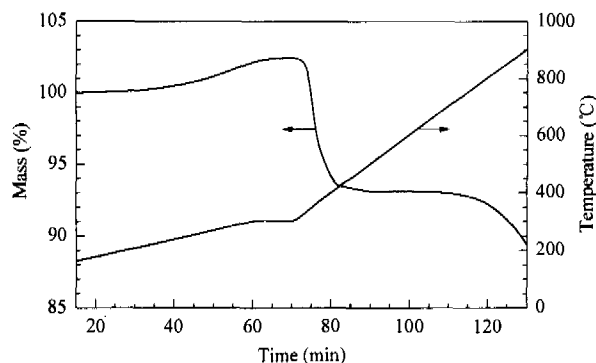


图 3 S4 样品的 TGA 曲线

Fig 3 TGA curve of S4 sample

从表 1 可以看出,随着柠檬酸/(Co+Mo)离子摩尔比增加,催化剂中残留的碳含量增加,同时催化剂的还原度也增加。而催化剂的比表面积和孔体积先增大后减小,碳含量为 2.8% 时样品具有最佳的比表面积和孔体积。此外,含碳样品催化剂上有大孔结构形成,随着碳含量增加,平均孔径从 194 nm 降到 152 nm。

表 1 氮气等温吸附和 TGA 表征结果

Table 1 N₂ adsorption and TGA characteristic results of the catalysts

Catalyst	A_{BET} m ² /g	d_p nm	V_p ml/g	Carbon content (%)	Weight gain by Mo oxidation (%)
S1	8	991	0.02	0	0.2
S2	18	194	0.09	1.4	1.4
S3	25	166	0.10	2.8	1.8
S4	21	167	0.09	8.9	2.4
S5	15	152	0.06	12.3	3.3

2.3 H₂-TPD 结果

催化剂的 H₂-TPD 结果示于图 4。可以看出,碳含量较低的样品只有一个低温脱附峰,该峰归属为吸附在氧化态吸附位和还原态 Co 物种上的氢的脱附。随着碳含量增加,该峰向高温方向移动,并且强度增加,当碳含量为 2.8% 时出现最强峰。碳含量进一步增大时则峰强度减弱,同时在 466 °C 处出现了一个新峰。由于从金属到碳的溢流氢的脱附温度可能更高,因此 466 °C 的峰应该归属为吸附在金属 Mo 上的氢的脱附。含碳量较少的样品上没有该峰

可能是因为样品的吸附位较少. 这表明随着碳含量增加, 氢的吸附似乎从主要在氧化态吸附位上的弱吸附转变为在金属位上的强吸附, 并且残留碳增加了活性物种的分散度, 但是过量的碳则导致活性物种发生深度还原.

2.4 合成醇活性评价结果

不同碳含量的催化剂上合成气制混合醇反应性能数据列于表 2. S1 样品没有合成醇活性, 其主要产物为 CH_4 和 CO_2 . 随着碳含量增加, CO 转化率、醇产率和选择性均先增加后减少, 含碳量为 2.8% 的 S3 样品显示出最好的合成醇性能. 含碳量最高的 S5 样品上 CO 转化率低, 可能与过量的碳覆盖了催化剂表面的活性位有关. 另外, 烃的选择性随着碳含量的增加而增加, 导致液体产物中水含量增加.

和其他 Mo 基催化剂一样, 本研究中所有催化剂均显示出较高的水煤气变换反应性能, 大约一半的 CO 转化为 CO_2 . 产物中各醇的相对选择性以其质量分布来表示, 结果如图 5 所示. 虽然有多种醇产物生成, 但大多数含量都很低, 可以忽略, 所以只考虑 C1~C5 醇. 从图中可以看出, 随着催化剂中碳含量的增加, 甲醇的质量分布先增加后减少, 而 $n\text{-C}_2+$ 醇中除乙醇外刚好相反, 乙醇和异丁醇的分布没有明显变化, 异丙醇的质量分布则略有增加.

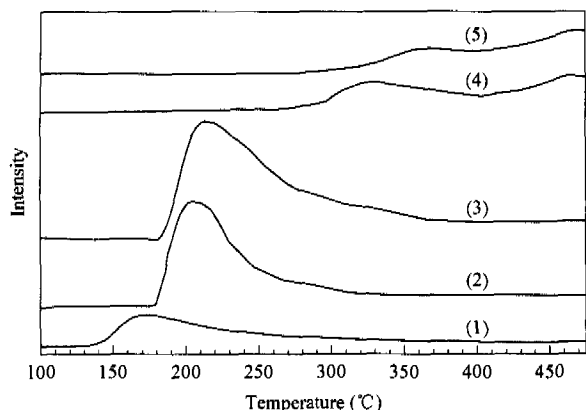


图 4 不同催化剂的 H_2 -TPD 曲线
Fig 4 H_2 -TPD profiles of different catalysts
(1) S1, (2) S2, (3) S3, (4) S4, (5) S5

表 2 催化剂上合成醇反应性能

Table 2 Performance of alcohol syntheses over the catalysts

Catalyst	CO conversion (%)	Selectivity (%)				Yield of alcohol (g/(kg·h))	H_2O content (%)	Molar ratio	
		CH_4	C_2+H	CO_2	Alcohol			Alcohol/HC	$\text{C}_2+\text{OH}/\text{MeOH}$
S1	5.7	24.5	4.9	70.6	—	—	—	—	—
S2	10.2	14.2	12.9	56.6	16.4	27.3	9.2	0.6	3.2
S3	17.1	14.9	16.8	46.5	21.8	74.3	9.4	0.7	2.4
S4	17.3	16.0	20.3	46.2	17.5	59.8	12.2	0.5	2.2
S5	11.8	18.8	19.6	46.8	14.8	33.3	15.3	0.4	4.2

HC—Hydrocarbon, C_2+OH — C_2+ alcohol, C_2+H — C_2+ hydrocarbon.
Reaction conditions: $\theta = 310\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 4\text{ MPa}$, $\text{GHSV} = 0.4\text{ mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$.

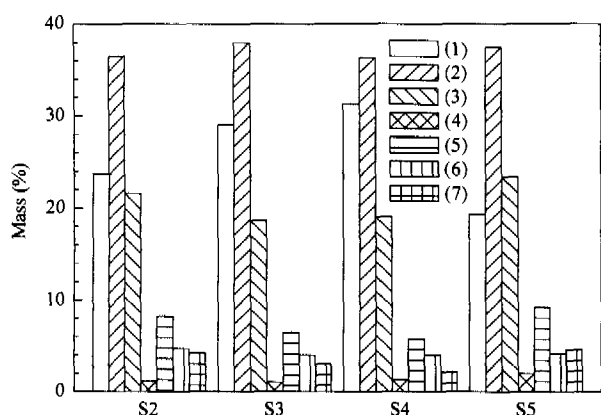


图 5 不同催化剂上合成产物中各醇的质量分布
Fig 5 Alcohol mass distribution over different catalysts
(1) CH_3OH , (2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, (3) $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, (4) $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$,
(5) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, (6) $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, (7) $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$

以 S3 为例考察了焙烧条件对催化剂合成醇性

能的影响, 结果列于表 3. 可以看出, 在惰性气氛中焙烧的样品比在空气气氛中焙烧的样品具有更高的 CO 转化率、醇产率和选择性. XRD 结果表明, 在惰性气氛焙烧的样品中, 残留碳的存在能够提高活性物种的分散度, 从而有利于醇的合成, 而空气气氛焙烧的样品中活性组分容易聚集, 所以活性较低.

从表中还可以看出, 焙烧气氛相同时, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的 S3 样品比 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的样品显示出更高的 CO 转化率、醇产率和稍高的醇选择性, 但后者具有更高的 C_2+ 产物选择性和 CO_2 选择性. 这表明较高温度焙烧的样品促进了反应产物碳链的增长和水煤气变换反应, 但同时催化剂的活性下降. 结构研究表明, 在较高温度焙烧的样品中活性组分容易聚集, 从而使催化剂难以还原, 这可能是高温焙烧的样品合成醇活性较低的原因.

表 3 焙烧条件对催化剂合成醇反应性能的影响

Table 3 Influence of calcination conditions on the performance of S3 for alcohol syntheses

Calcination condition		CO conversion (%)	Selectivity (%)				Yield of alcohol (g/(kg·h))	$n(C_2+OH)$ $n(MeOH)$
Atmosphere	Temperature		CH ₄	C ₂ +H	CO ₂	Alcohol		
Ar*	400	17.1	14.9	16.8	46.5	21.8	74.3	2.4
N ₂ *	400	14.8	14.8	15.7	47.4	22.1	65.0	2.5
Air	400	12.8	10.6	24.7	52.0	12.7	27.0	7.4
Ar	400	23.4	13.2	22.3	43.3	21.2	111.6	2.6
Ar	600	11.2	10.4	22.0	48.3	19.3	41.8	6.6

Reaction conditions: $\theta = 330\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 4\text{ MPa}$, $GHSV = 0.4\text{ mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$; * $\theta = 310\text{ }^\circ\text{C}$.

反应条件对 S3 催化剂合成醇反应性能的影响列于表 4。反应压力和空速一定时,随着反应温度升高,CO 转化率、烃选择性和水含量均逐渐增加;醇的选择性逐渐降低,而醇产率先增加后降低,在 350 °C 达到最大值;CO₂ 选择性没有明显变化。反应温度和空速一定时,随着反应压力增加,CO 转化率、醇产率和选择性逐渐增加,而烃和 CO₂ 的选择性降

低;液体产物中水含量并没有因烃选择性降低而减少,这可能与水煤气变换反应性能降低有关。随着反应空速增加,CO 转化率减小,醇产率和选择性增加,醇和烃的 C₂+ 产物有所降低,CO₂ 选择性没有明显变化,而液体产物中水含量有所减少。在表 4 中,相同反应条件下有些数据稍有不同,这是由于所使用的混合气中各气体组分含量稍有不同。

表 4 反应条件对合成醇反应性能的影响

Table 4 Influence of reaction conditions on the performance of S3 for alcohol syntheses

Reaction condition			CO conversion (%)	Selectivity (%)				Yield of alcohol (g/(kg·h))	H ₂ O content (%)	Molar ratio		
θ / °C	p / MPa	GHSV / (mol/(g·h))		CH ₄	C ₂ +H	CO ₂	Alcohol			Alcohol / HC	C_2+OH / MeOH	C ₂ +H / CH ₄
310	4	0.4	17.3	12.8	17.7	44.8	24.7	63.0	12.0	0.8	2.3	1.4
320	4	0.4	19.8	12.7	20.3	44.2	22.8	85.9	11.7	0.7	2.5	1.6
330	4	0.4	25.4	13.2	22.3	43.3	21.2	111.6	14.3	0.6	2.8	1.7
340	4	0.4	30.6	13.9	24.4	44.4	17.4	112.1	20.7	0.5	2.7	1.7
350	4	0.4	33.8	14.6	25.2	44.4	15.9	130.7	24.9	0.4	3.0	1.7
360	4	0.4	43.2	16.1	28.5	43.8	11.6	105.1	36.4	0.3	3.3	1.8
330	3	0.4	19.0	12.2	24.1	46.8	16.9	75.9	12.8	0.5	3.4	2.0
330	4	0.4	23.4	11.4	22.3	43.8	22.5	124.9	11.0	0.7	2.9	2.0
330	5	0.4	27.6	11.2	21.6	43.3	23.9	151.6	11.2	0.7	2.8	1.9
330	6	0.4	33.6	10.9	20.5	42.4	26.2	211.2	10.9	0.8	2.7	1.9
330	7	0.4	40.6	10.9	20.4	41.6	27.1	245.0	11.3	0.9	2.6	1.8
330	5	0.2	46.2	11.7	23.2	43.1	22.0	118.4	15.4	0.6	3.0	2.0
330	5	0.4	27.6	11.1	21.0	43.4	24.5	151.6	11.2	0.8	2.8	1.9
330	5	0.6	21.5	11.0	20.9	42.3	25.8	185.8	10.0	0.8	2.7	1.9
330	5	0.8	19.4	11.1	19.7	42.4	26.7	194.8	9.7	0.9	2.6	1.8
330	5	1.0	16.2	11.1	19.1	42.1	27.7	206.4	10.0	0.9	2.6	1.7

反应条件对液体产物中各醇的质量分布的影响示于图 6。随反应温度升高(图 6(a)),各醇的质量分布变化有所不同:甲醇和戊醇分布减少;丙醇和丁醇分布增加;乙醇分布先增加后减少,在 330 °C 时分布最高;异构醇分布逐渐增加。随反应压力增加(图 6(b)),C₂+ 醇分布减少而甲醇分布增加。随空速增加(图 6(c)),甲醇和乙醇的分布同时增加,而 C₃+ 醇分布减少,这种分布有利于在高空速下选择性地生成甲醇和乙醇。超过 300 h 的稳定性测试结果表明,S3 催化剂的反应性能非常稳定,没有发

现任何失活现象(图 7)。

图 8 为不同反应条件下的 Anderson-Schulz-Flory 分布。可以看出,甲醇分布总是远偏离平衡值,这表明偏差不是热力学原因引起的。不同反应条件下的链增长可能性 α 值如图 9 所示。反应温度低于 330 °C 时, α 值没有明显变化,但高于 330 °C 时 α 值随温度的升高明显增大。随空速增加, α 值减小,但 α 值基本不随反应压力的变化而变化,维持在 0.65 左右,这表明 CO 的插入并不是高级醇合成的决速步骤。实际上,甲醇是唯一不涉及 CO 的 C-O 键裂

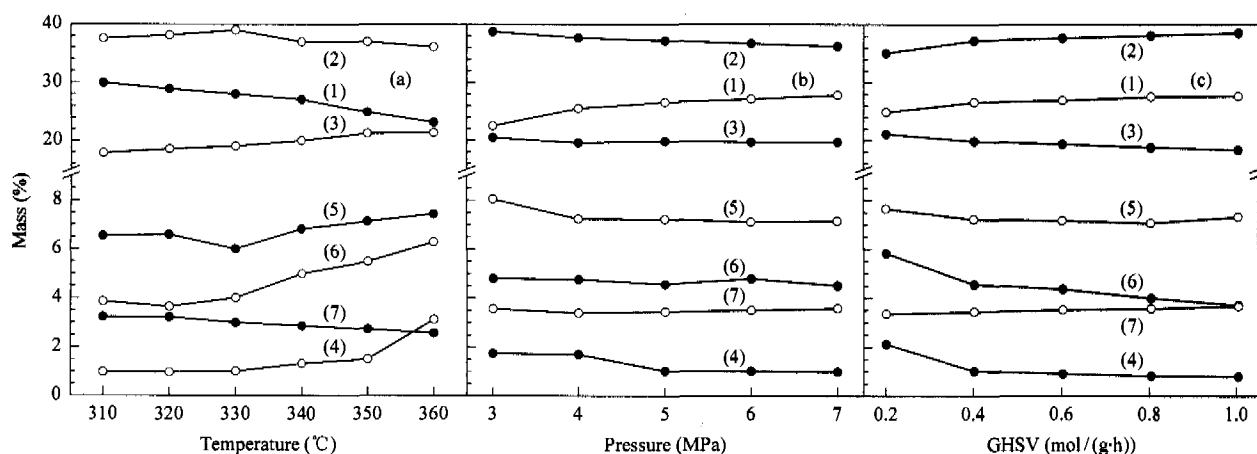


图 6 反应条件对液体产物中各醇质量分布的影响

Fig 6 Influence of reaction temperature (a), pressure (b), and GHSV (c) on alcohol mass distribution over S3 catalyst
(1) CH₃OH, (2) C₂H₅OH, (3) n-C₃H₇OH, (4) i-C₃H₇OH, (5) n-C₄H₉OH, (6) i-C₄H₉OH, (7) n-C₅H₁₁OH

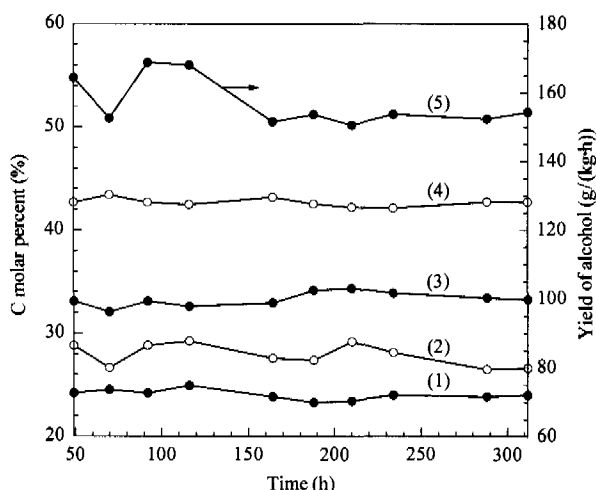


图 7 S3 样品上合成醇反应稳定性测试

Fig 7 Reaction stability for alcohols syntheses on S3 catalyst
(1) Alcohol selectivity, (2) CO conversion, (3) Hydrocarbon selectivity, (4) CO₂ selectivity, (5) Alcohol yield
($\theta = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5\text{ MPa}$, $\text{GHSV} = 0.4\text{ mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$.)

解的产物,因此甲醇的这种偏差可能归因于甲醇的生成机制与其他醇不同^[5,9].

Saito 等研究发现,金属 Mo 比氧化态 Mo 更容易催化生成烃,并且合成烃的活性随 Mo 物种还原度的增加而增加^[4]. Muramatsu 等^[5]认为,还原态 Mo 催化剂上醇的合成需要两种 Mo 物种(金属 Mo 和 MoO₂)存在,而烃的合成只在金属 Mo 上进行.在催化剂制备过程中,当样品在惰性气氛中焙烧时,柠檬酸是一种还原剂,可以还原 Mo 物种到低价态甚至是金属态,并且柠檬酸添加量越多,样品中 Mo 物种的还原度越高,导致烃的选择性增加,同时柠檬酸分解生成碳. XRD 和 H₂-TPD 结果表明,适量碳的存在可以抑制催化剂不同组分间的相互作用,阻止难以还原的 Co-Mo 或 K-Mo 物种的生成,使活性组分分散度增加.而活性物种的分散度与合成醇的选择性密切相关,分散度高有利于获得高的合成醇

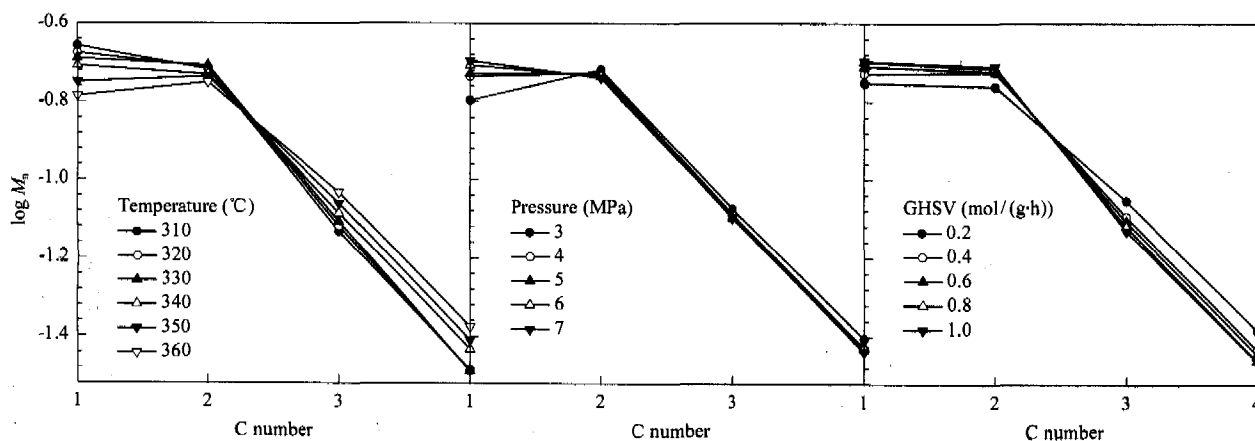


图 8 反应条件对 Anderson-Schulz-Flory 分布的影响

Fig 8 Anderson-Schulz-Flory plots for alcohol synthesis under different reaction conditions over S3 catalyst
($M_n = \text{C atom percent}/\text{C number}$)

选择性,而分散度低只能获得高的烃选择性^[13],所以适量残留碳的存在能提高合成醇的性能.但是过

量的残留碳并不利于醇的合成,这与含较多碳的催化剂上活性物种深度还原有关.

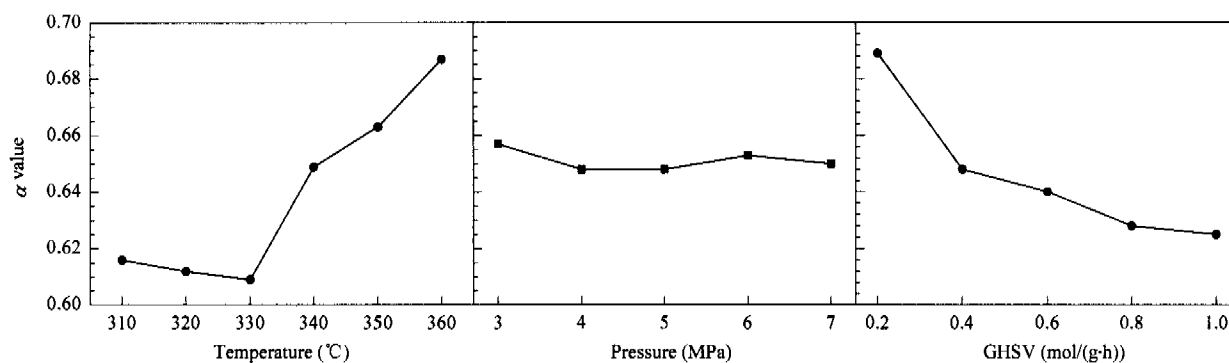


图 9 反应条件对 α 值的影响

Fig 9 Influence of reaction conditions on the probability of chain growth (α)

3 结论

适量的残留碳增加了催化剂中活性相的分散度,提高了合成醇的收率和选择性,但随着催化剂制备过程中柠檬酸添加量的增加,残留碳含量增加,催化剂中较多的 Mo 被还原成金属态,导致烃的选择性增加而醇选择性下降.对于在空气气氛中焙烧的样品,其氧化物组分容易聚集而生成难以还原的复合相,使其合成醇活性较低.因此优化催化剂中的碳含量对于提高合成醇的选择性有重要意义.反应条件对合成醇反应性能影响不同,选择合适的反应条件可以获得较高的醇收率和 C_2+ 醇选择性.

参 考 文 献

- 1 Kinkade N E. EP 149 256. 1985
- 2 Stevens R R. US 4 882 360. 1989
- 3 Levy R B, Boudart M. *Science*, 1973, **181**(4099): 547
- 4 Saito M, Anderson R B. *J Catal*, 1980, **63**(2): 438
- 5 Muramatsu A, Tatsumi T, Tominaga H O. *J Phys Chem*, 1992, **96**(3): 1334
- 6 Storm D A. *Topics Catal*, 1995, **2**(1-4): 91
- 7 Fujimoto K, Oba T. *Appl Catal*, 1985, **13**(2): 289
- 8 Calafat A, Vivas F, Brito J L. *Appl Catal A*, 1998, **172**(2): 217
- 9 Tatsumi T, Muramatsu A, Tominaga H. *Appl Catal*, 1987, **34**: 77
- 10 Bao J, Fu Y L, Sun Z H, Gao C. *Chem Commun*, 2003, (6): 746
- 11 Luxembourg D, Flamant G, Laplaze D. *Carbon*, 2005, **43**(11): 2302
- 12 Arnoldy P, Franken M C, Scheffer B, Moulijn J A. *J Catal*, 1985, **96**(2): 381
- 13 Underwood R P, Bell A T. *Appl Catal*, 1987, **34**(1): 289

(Ed ChRH)