

CuZnAl/碳纤维复合材料催化合成气制备低碳醇

程淑艳^{1,2} 寇佳伟¹ 高志华¹ 黄伟^{*1}

(¹ 太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室,太原 030024)

(² 山西大学环境工程系,太原 030013)

摘要:采用共沉淀法制备CuZnAl类水滑石,将其担载于活化碳纤维(ACFs)表面,通过焙烧还原合成功能化复合催化剂(CuZnAl/ACFs)。借助XRD、FT-IR及N₂吸附-脱附等方法对该复合物进行表征,并将其应用于合成气制备低碳醇的反应中,进行活性评价。结果表明,复合催化剂中活性组分在碳纤维表面均匀分散,碳纤维表面催化剂的颗粒尺寸减小,比表面积增大。ACFs的导电性加速醇合成过程中的电子传递,促进反应进行,因而CO转化率的提高(最高可达47%)。同时,ACFs提高催化剂表面ZnO的分散度,从而促进Cu与ZnO形成金属氧化物界面。这有利于低碳醇的生成,因而使C₂以上醇的选择性高达39%。

关键词:合成气;低碳醇;CuZnAl催化剂;复合物

中图分类号: O614.121; O614.24⁺¹; O614.3⁺¹ 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)12-2233-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.268

Catalytic Synthesis of Higher Alcohols Form Syngas over Composite Material of CuZnAl/Carbon Fibers

CHENG Shu-Yan^{1,2} KOU Jia-Wei¹ GAO Zhi-Hua¹ HUANG Wei^{*1}

(¹Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry Education and Shanxi Province,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(²Department of Environmental Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030013, China)

Abstract: In this work, CuZnAl hydrotalcite-like compounds were prepared by a co-precipitation method, and the obtained hydrotalcite-like compounds were loaded on the surface of activated carbon fibers (ACFs). The composites consisting of CuZnAl phase and ACFs were prepared by calcination of the hydrotalcite-like compounds with ACFs and then reduction. The composites were characterized by XRD, FTIR and N₂ adsorption-desorption analyses, and catalytic activity of the composites was evaluated for synthesis of higher alcohols form syngas. The results suggest that the active components of the composites are well dispersed on the surface of the ACFs. The particle size of the catalyst decreases and its specific surface area increase with addition of ACFs. The electrical conductivity of ACFs improves electron transfer during alcohol synthesis, which promotes the synthesis reaction and thus increases CO conversion (the highest conversion of 47%). In addition, ACFs enhance dispersity of ZnO and therefore promote formation of metal-oxide interface between Cu and ZnO. This facilities synthesis of higher alcohols, and therefore the selectivity for the alcohols with more than one carbon atoms reached up to 39%.

Keywords: higher alcohol; syngas; CuZnAl catalyst; composite

收稿日期:2017-05-13。收修改稿日期:2017-09-11。

国家自然科学基金重点项目(No.21336006)、山西省自然科学基金(No.2012011046-1)和国家科技部支撑计划项目(No.2013BAC14B04)资助。

*通信联系人。E-mail:huangwei19@126.com

随着环境问题的日益突出,我国对煤炭资源高效洁净利用的关注度逐渐增加,其中由煤基合成气直接合成低碳醇的研究备受关注^[1-3]。低碳醇,又称低碳混合醇,指C1~C5醇类混合物。其用途十分广泛,可作为优质动力燃料,也可用作燃料添加剂,取代对人类健康存在威胁的汽油添加剂。同时,低碳醇还是基本的有机化工原料,可用于橡胶、塑料等的合成^[4-8]。

类水滑石(LDHs)是一类具有层状微孔结构的阴离子粘土类化合物,其在催化、吸附、环境、医药、纳米材料、功能高分子材料等领域受到广泛重视,是一类极具发展潜力的新型无机功能材料^[9]。其层板上羟基八面体中的Mg²⁺、Al³⁺离子可被其它同价金属离子同晶取代,从而影响其催化性能^[10-11]。近年来,含铜类水滑石以其特有的活性在碱催化、氧化还原催化以及加氢反应方面得到广泛应用^[12-13]。因此,CuZnAl类水滑石在催化领域具有广泛的应用前景。

在合成气制备低碳醇的过程中,CuZnAl催化剂由于反应条件温和,产物简单而备受人们青睐^[14-15]。但在产物醇分布中C2以上醇(C₂₊OH)的含量较低,不利于产物工业附加值的提高,因此提高CO转化率和C₂₊OH的选择性成为研究的关键。

碳纤维具有比表面积大、电子传导性优良以及热稳定性和吸脱附性能好的优点,是一种优良的催化剂载体和助剂^[16]。经酸活化后,碳纤维表面带负电的含氧官能团可以与金属离子结合,从而促进金属离子在碳纤维表面分散,通过影响催化剂的织构性质,改变醇产物的分布。

本文采用共沉淀法制备CuZnAl类水滑石(CuZnAl-LDHs),将其担载于活化碳纤维(ACFs)表面,通过焙烧还原合成功能化复合催化剂(CuZnAl/ACFs),并将其应用于合成气制备低碳醇中。研究发现复合物中活性组分的高度分散与ACFs的导电性提高了CO的转化率,ACFs加入影响催化剂表面ZnO的分布及催化剂孔径分布,从而大幅提高低碳醇的选择性。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用Cu(NO₃)₂·3H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O和NaOH均为分析纯试剂,碳纤维购自深圳晶之源碳材料有限公司(石墨化碳含量99.95%;直

径:10~15 μm;长度:≤100 μm)。将石墨化碳纤维浸入浓硫酸和浓硝酸的混合溶液中(体积比为1:3),80 ℃下回流3 h。随后滤去混合酸后,用去离子水将酸活化后的碳纤维洗涤至中性,并在80 ℃下干燥24 h后备用。

1.2 催化剂制备

取2 g ACFs(约占催化剂总质量的30%)置于三口烧瓶中,加入一定量0.5 mol·L⁻¹的Al(NO₃)₃溶液,并在室温下搅拌1 h。然后在不断的搅拌下,同时向烧瓶中滴加1.0 mol·L⁻¹Cu(NO₃)₂和1.0 mol·L⁻¹Zn(NO₃)₂的混合溶液以及1.0 mol·L⁻¹NaOH溶液,期间保持混合溶液的pH值在5.5~6.2的范围内。滴加完毕后继续搅拌0.5 h,随后将得到的沉淀与母液置于不锈钢反应釜中,密封后在110 ℃下进行水热处理。然后分别经抽滤、洗涤、烘干(80 ℃)后,得到担载于碳纤维上的CuZnAl类水滑石复合物(CuZnAl-LDHs/ACFs)。将CuZnAl-LDHs/ACFs在氮气氛围下于400 ℃焙烧3 h后,得到担载于碳纤维上的CuZnAl复合催化剂(CuZnAl/ACFs),催化剂造粒后(40~60目)备用。

1.3 性能表征

X射线衍射(XRD)分析采用日本Rigaku公司的D/Max2500型X射线衍射仪,仪器配有Cu靶Kα射线(波长λ=0.154 05 nm)光源和石墨单色器。靶电压和靶电流分别为40 kV和100 mA,扫描速率为8°·min⁻¹,扫描范围为5°~85°,使用闪烁计数器记录强度。红外光谱(FTIR)分析采用Bruker Vertex 70红外光谱仪,波数测定范围为400~4 000 cm⁻¹。电化学阻抗(EIS)分析采用普林斯顿VersaSTAT4电化学工作站,使用的频率范围为0.01~10⁵ Hz。织构性质分析采用美国康塔公司Quantachrome QDS-30吸附仪,测试前先在200 ℃下脱气4 h,冷却至-196 ℃后进行吸附-脱附实验,分别采用BET方法和BJH法计算催化剂比表面积和孔径分布。拉曼光谱(Raman)分析采用Renishaw inVia显微共焦激光拉曼光谱仪。扫描电镜(SEM)分析采用日本Rigaku公司的JSM-6010PLUS/LV扫描电子显微镜。

1.4 催化剂评价

取约3 g催化剂装入内径为8 mm的固定床反应管中。向反应器中通入H₂和N₂的混合气(V_{H₂}:V_{N₂}=1:4),气体流量为100 mL·min⁻¹。以0.5°·min⁻¹的升温速率将反应管加热到320 ℃,在此温度下常压还原2 h后,320 ℃恒温下切换合成气(CO+H₂)进行反

应, 反应压力为 4.0 MPa。气体入口流量为 100 mL·min⁻¹, 反应气流量比为 $V_{H_2}:V_{CO}=2:1$ 。反应后产物进入气液分离器, 定时收集液相, 分离后的气相采用湿式流量计测量尾气流量。

使用 GC9560 气相色谱仪对产物组成进行分析, 色谱仪配有氢火焰检测器(FID)和热导池检测(TCD), 利用 FID 检测甲醇、二甲醚、低碳醇及烃类, 利用 TCD 检测 H₂、CO、CO₂ 等。根据外标法定量分析各种组分的含量, CO 转化率 X_{CO} 和产物中各种组分的选择性 S_i 使用如下碳平衡公式计算:

$$X_{CO} = \frac{n_{COin} - n_{COout}}{n_{COin}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_i = \frac{n_{Ci}}{\sum n_{Gi}} \times 100\% \quad (2)$$

式中 n_{COin} 和 n_{COout} 分别为进口和出口气体中 CO 的物质的量; n_{Gi} 为某种产物中的碳原子的物质的量。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 CuZnAl-LDHs, CuZnAl-LDHs/ACFs 及 ACFs 的 FTIR 谱图。从图中可以看出, 3 436 cm⁻¹ 附近有一宽谱带, 1 637 cm⁻¹ 处有一个弱峰, 其分别归属于层间水的羟基伸缩振动吸收和弯曲振动吸收^[18]; 如图 1a 和 1b 所示, 在 1 384 cm⁻¹ 附近出现了 NO₃⁻ 的伸缩振动吸收峰, 并且在 400~1 000 cm⁻¹ 范围内出现了与层板上 O-M-O 键相关的振动吸收峰。如图 1c 所示, 在 1 720 cm⁻¹ 处出现-COOH 伸缩振动峰。如图 1b 所示, 复合物在 1 720 cm⁻¹ 处的吸收

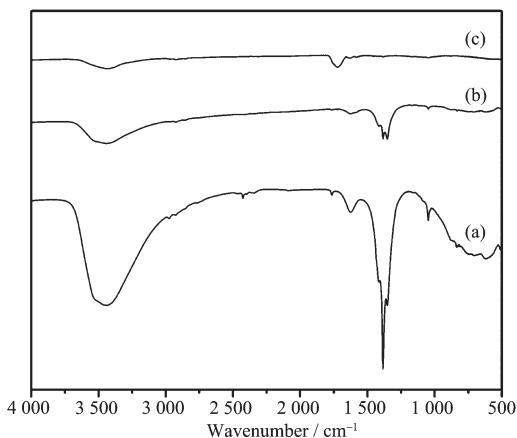


图 1 CuZnAl-LDHs (a), CuZnAl-LDHs/ACFs (b) 及 ACFs (c) 的 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR patterns of (a) CuZnAl-LDHs; (b) CuZnAl-LDHs/ACFs and (c) ACFs

峰消失, 说明-COOH 有利于金属的吸附, 初步判断 CuZnAl-LDHs 在碳纤维表面原位晶化成核生长, 从而得到 CuZnAl-LDHs/ACFs 复合物。

2.2 XRD 分析

图 2 为 CuZnAl-LDHs 和 CuZnAl-LDHs/ACFs 复合物的 XRD 图。从图中可以看出, CuZnAl-LDHs 和 CuZnAl-LDHs/ACFs 复合物均出现了水滑石 (003), (006), (009) 和 (110) 晶面特征衍射峰, 衍射峰的峰型对称性好, 表明活性碳纤维的加入没有影响类水滑石基本结构的形成, 复合物的晶面生长有序, 水滑石生长完整。同时 CuZnAl-LDHs/ACFs 复合物在 26.4° 出现了特征衍射峰, 此特征峰归属于活性碳纤维(002)晶面的特征衍射峰, 除了类水滑石和活性碳纤维的特征峰之外, 没有其他衍射峰, 说明复合物的晶相纯净, 没有杂晶生成。

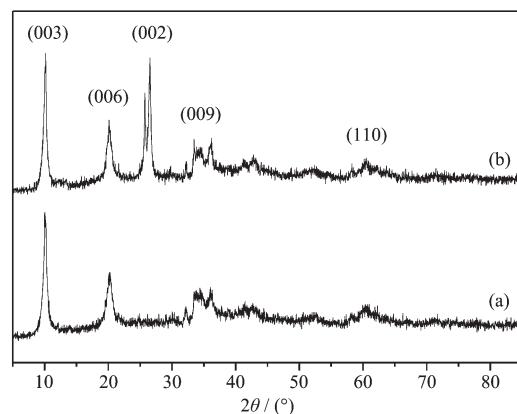


图 2 CuZnAl-LDHs (a) 和 CuZnAl-LDHs/ACFs (b) 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of (a) CuZnAl-LDHs and (b) CuZnAl-LDHs/ACFs

表 1 为催化剂的晶胞参数。从表 1 可以看出, 加入 ACFs 后, 对应的层间距 d_{003} 和晶胞参数 c 均略有升高。晶胞参数 c 为水滑石层板间距离, 晶胞参数 c 的升高可能是由于复合物中层板与碳纤维表面结合, 造成水滑石层间阴离子与层板间的作用力减弱, 从而导致复合物中的层间距增加^[18]。晶胞参数 a 与类水滑石层板中金属离子的距离相关。加入 ACFs 后, 晶胞参数 a 略有变化, 表明 ACFs 的加入改变 CuZnAl-LDHs 层板上阳离子的排列方式或含量。催化剂平均粒径 d 均集中在 13~18 nm, 其中 CuZnAl-LDHs/ACFs 复合物的平均粒径比 CuZnAl-LDHs 有所减小, 说明 ACFs 的加入促进 LDHs 颗粒的分散。

表1 CuZnAl-LDHs 和 CuZnAl-LDHs/ACFs 的 XRD 结构参数
Table 1 Structural data of crystals derived from XRD results

Sample	d_{003} / nm	d_{110} / nm	a^* / nm	c^* / nm	d / nm
CuZnAl-LDHs	0.878 1	0.152 7	0.305 4	2.634 3	17.731
CuZnAl-LDHs/ACFs	0.885 5	0.152 9	0.305 8	2.656 5	14.742

* $a=2d_{110}$; $c=3d_{003}$

图3为CuZnAl和CuZnAl/ACFs复合物的XRD图。从图中可以看出,各催化剂均含有CuO和微弱的ZnO的衍射峰,说明活化碳纤维的加入对催化剂晶相无明显影响。与图3b中CuO衍射峰相比图3a中CuO衍射峰的强度较低,说明ACFs的加入使CuO的晶粒尺寸减小。所有催化剂均没有显示Al₂O₃的衍射峰,说明Al₂O₃以无定型或高分散状态形式存在。同时,在2θ为26.4°处碳的衍射峰不变,说明焙烧过程几乎不影响ACFs的结构。

图4为CuZnAl和CuZnAl/ACFs复合物H₂还

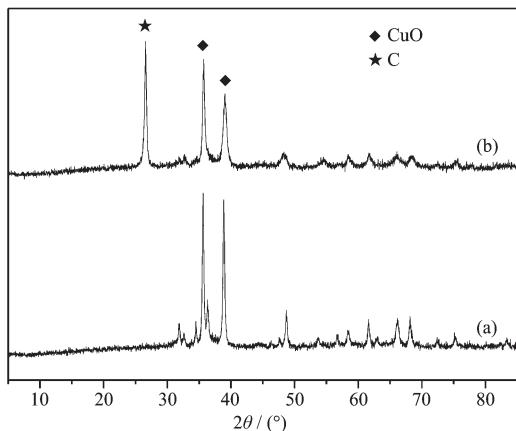


图3 CuZnAl (a)和 CuZnAl/ACFs (b)的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of (a) CuZnAl and (b) CuZnAl/ACFs

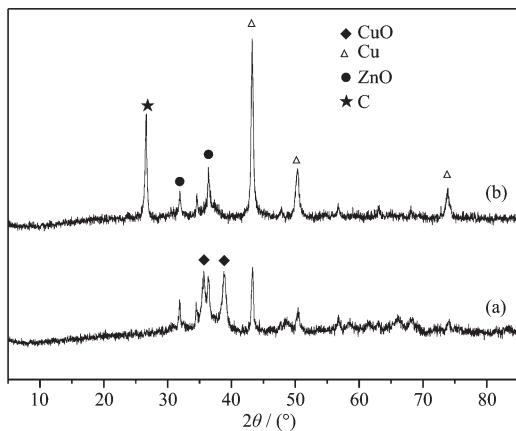


图4 CuZnAl (a)和 CuZnAl/ACFs (b)还原后的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of (a) CuZnAl and (b) CuZnAl/ACFs after reduction

原后的XRD图。从图中可以看出,经过还原后CuZnAl催化剂中不仅含有Cu和ZnO,同时还含有CuO,说明CuO没有被完全还原。这可能是由于催化剂合成过程中存在团聚现象,使得活性组分不能很好分散,影响了其充分还原。复合催化剂CuZnAl/ACFs还原后仅有Cu和ZnO,说明ACFs的加入促进活性组分分散,CuO得到充分还原。同时,在2θ为26.4°的碳的衍射峰不变,说明还原过程中ACFs的结构没有影响。

2.3 TPR 分析

图5为催化剂的H₂-TPR谱图,从图中可以看出,a为石墨化碳纤维原样,未出现H₂吸附还原峰。b图为CuZnAl催化剂,在281 °C处出现H₂吸附还原峰,归属于大颗粒的CuO的还原。加入ACFs后,复合物仍然只有一个还原峰,其还原峰均向低温方向偏移,基本在242 °C左右,说明加入ACFs有利于Cu物种的还原。

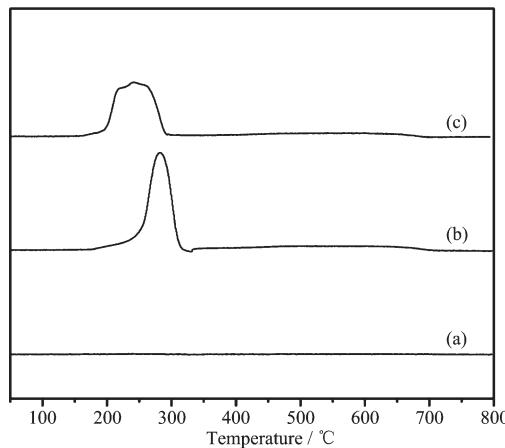


图5 ACFs (a)、CuZnAl (b)及 CuZnAl/ACFs (c)的 H₂-TPR 谱图

Fig.5 H₂-TPR patterns of (a) ACFs; (b) CuZnAl; (c) CuZnAl/ACFs

2.4 EIS 分析

图6为阻抗波特图,表示从电阻转变为频率的电容行为。从图6中可以看出,ACFs的电阻为2.47 Ω,电阻几乎接近于零,可认为ACFs是良导体。这

是由于 ACFs 具有中空结构和更广泛的孔隙分布, 从而降低电子转移电阻。CuZnAl 电阻为 $55 \text{ k}\Omega$, 其电阻较大, 说明其电子传递阻力大。CuZnAl/ACFs 电阻为 7.85Ω , 说明 CuZnAl/ACFs 的电阻介于 ACFs 和 CuZnAl 之间, 说明活性碳纤维的加入, 加快催化剂中电子的传递能力, 电子传递能力的增强其有利于合成反应的进行。

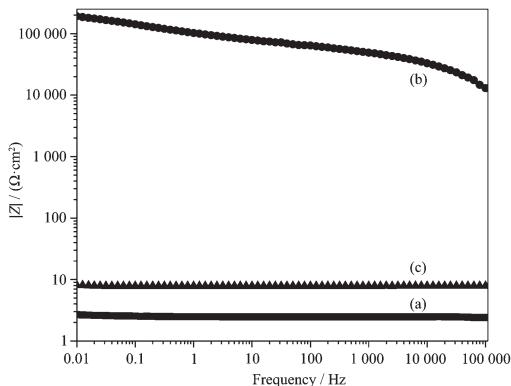


图 6 ACFs (a)、CuZnAl (b) 及 CuZnAl/ACFs (c) 的阻抗波特图

Fig.6 Bode plots of (a) ACFs; (b) CuZnAl; (c) CuZnAl/ACFs

2.5 Raman 分析

图 7 表示不同催化剂的拉曼谱图。从图中可以看出, 图 7b 和 7c 在 290 和 621 cm^{-1} 处均出现 CuO 的特征吸收峰, 但未见 Al_2O_3 的特征吸收峰。在 338 和 1124 cm^{-1} 出现 ZnO 的特征吸收峰, 前者归属于 ZnO 的散射, 属于一个不对称的峰, 由 2 个对称振

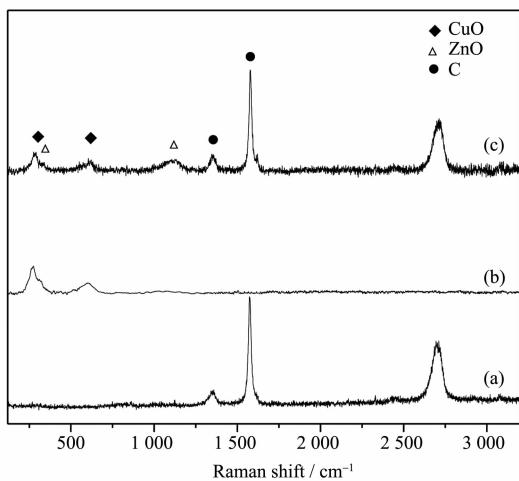


图 7 ACFs (a), CuZnAl (b) 和 CuZnAl/ACFs (c) 的拉曼谱图

Fig.7 Raman pattern of (a) ACFs; (b) CuZnAl; (c) CuZnAl/ACFs

动峰耦合而成, 后者是由表面物质引起的 ZnO 特征峰, 说明活化碳纤维的加入对表面金属氧化物的分散有影响。同时, CuZnAl/ACFs 在 1356 cm^{-1} 处出现了碳的 D 峰, 在 1577 cm^{-1} 处出现了碳的 G 峰, 与 ACFs (图 7a) 相比峰强度变化不大。ACFs 和 CuZnAl/ACFs 的 R 值 ($R = I_D/I_G$) 分别为 0.117 和 0.158。CuZnAl/ACFs 复合物与 ACFs 相比, R 值变大, 这说明 CuZnAl/ACFs 复合物的石墨化程度有所降低, 这是由于金属氧化物覆盖在活化碳纤维表面从而降低复合物的石墨化程度。

2.6 织构性质分析

图 8 为不同催化剂的 N_2 吸附脱附结果。从图 8 可以看出, ACFs、CuZnAl 催化剂和 CuZnAl/ACFs 复合催化剂均呈现出 IV型迟滞回线, 表明其属于平板狭缝孔。ACFs 最可几孔径为 12 nm 。随着 ACFs 的加入, 催化剂孔分布变得相对集中, 其中 CuZnAl/ACFs 孔径分布最为集中, 最可几孔径为 3.8 nm , 属于介孔。这可能是由于碳纤维管表面被水滑石覆盖, 碳纤维表面变得粗糙。比较加入 ACFs 前后催化剂的孔径分布, 可以发现相比于 CuZnAl 催化剂, 复合物的孔径分布偏向微孔, 这说明碳纤维和 CuZnAl 催化剂共同决定复合物的孔径分布。图 8 为还原后催化剂的 N_2 吸附脱附结果。从图 9 可以看出, 孔的形状未发生变化, 为平板狭缝孔。但 CuZnAl 催化剂还原后最可几孔径由 5.6 nm 变为 2.7 nm , 复合催化剂 CuZnAl/ACFs 还原后最可几孔径由 3.8 nm 变为 5.1 nm 。这是由于 CuZnAl 催化剂

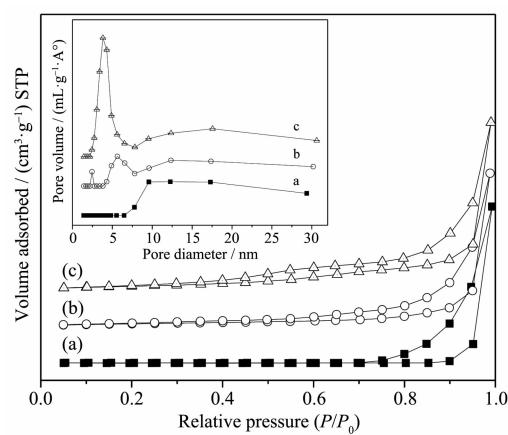


图 8 ACFs (a), CuZnAl (b) 和 CuZnAl/ACFs (c) 的吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

Fig.8 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of (a) ACFs, (b) CuZnAl and (c) CuZnAl/ACFs

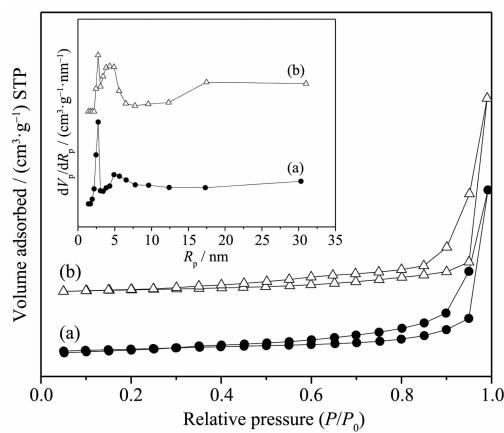


图 9 还原后 ACFs (a), CuZnAl (b) 和 CuZnAl/ACFs (c) 的吸脱附等温线和孔径分布曲线

Fig.9 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of (a) ACFs, (b) CuZnAl and (c) CuZnAl/ACFs after reduction

通过 H_2 将 CuO 还原为 Cu , 同时有水蒸气生成, 水蒸气会起到造孔的作用, 由于 CuZnAl 催化存在团聚现象, 仅有部分 CuO 还原为 Cu , 使得更多微孔的生成, 使得最可几孔径变小。还原后的复合催化剂 $\text{CuZnAl}/\text{ACFs}$ 由于 ACFs 促进活性组分分散, CuO 几乎完全还原为 Cu , 分散均匀使得水蒸气扩散速率一致, 最可几孔径变大。

从表 2 可以看出, 相比于 CuZnAl 催化剂的表面积 ($44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 复合催化剂 $\text{CuZnAl}/\text{ACFs}$ 的比表面积 ($72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 有所增大, 还原后 CuZnAl 催化剂的表面积增大, 这是由于还原后微孔增多, 表面积变大。还原后复合催化剂 $\text{CuZnAl}/\text{ACFs}$ 的比表面积减小, 这是由于还原后孔径变大, 表面积相对减小。相比较两种催化剂还原前后孔容变化不大。

表 2 催化剂的织构性质

Table 2 Physical properties of the samples

Catalyst	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$		$V_{\text{BJH}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$		Pore diameter / nm	
	Before reduction	After reduction	Before reduction	After reduction	Before reduction	After reduction
ACFs	90	—	0.41	—	12	—
CuZnAl	44	64	0.38	0.35	5.6	2.7
$\text{CuZnAl}/\text{ACFs}$	72	51	0.44	0.42	3.8	5.1

2.6 SEM 分析

图 10 为催化剂形貌表征的 SEM 图。由图 10a 可见, 碳纤维为中空的管状纤维, 其表面光滑。由图 10b 可见, CuZnAl 催化剂仍保留一定层状结构, 但

团聚现象严重。由图 10c 可见, $\text{CuZnAl}/\text{ACFs}$ 复合物是在管状碳纤维表面附着晶体尺寸比较均一的小颗粒, 说明 ACFs 促进 CuZnAl 催化剂的分散。

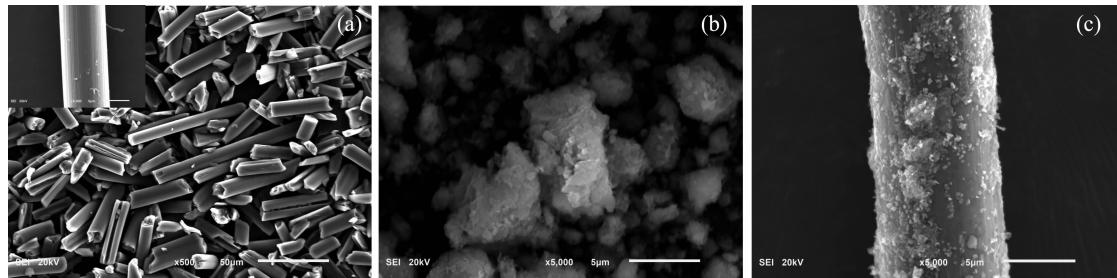


图 10 ACFs (a), CuZnAl (b) 和 CuZnAl/ACFs (c) 的 SEM 图

Fig.10 SEM images of (a) ACFs; (b) CuZnAl, (c) CuZnAl/ACFs

2.7 催化活性评价

表 3 和表 4 为不同催化剂催化合成气制备低碳醇的评价结果。从表 3 和表 4 可以看到, 与复合催化剂 $\text{CuZnAl}/\text{ACFs}$ 相比, CuZnAl 催化剂的 CO 转化率有很大提高, 这是由于活性组分在碳纤维表面

分散均匀, 颗粒尺寸减小, 表面积增大, 这有利于 CO 的转化。从产物选择性看, CuZnAl 催化合成产物主要以甲醇为主, 乙醇、丙醇和丁醇含量较低, C_{2+}OH 含量仅为 16%, 其 TOF 值为 $3.5 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。其中, 甲醇和 C_{2+}OH 的反应路径不同, 合成气在催

表 3 催化剂的催化评价结果
Table 3 Catalytic performance with different catalysts

Catalyst	CO conversion / %	Selectivity / %				C ₂₊ OH/ROH / %
		ROH	HC	DME	CO ₂	
CuZnAl	25	82	7.5	0.5	10	16
CuZnAl/ACFs	47	79	12	0.3	8.7	39

Notes: Reaction condition : $T=320\ ^\circ\text{C}$, $P=4\ \text{MPa}$, $V_{\text{H}_2}:V_{\text{CO}}=2:1$

表 4 产物中醇分布结果
Table 4 Distribution of alcohols in products

Catalyst	Alcohol distribution / %					
	MeOH	EtOH	i-PrOH	n-PrOH	i-BuOH	n-BuOH
CuZnAl	84	2.9	1.0	2.7	7.7	1.7
CuZnAl/ACFs	61	9.3	2.7	5.2	19	2.8

化剂表面形成类似甲醇的中间体,该中间体加氢得到甲醇,通过 CO 的 α 插入形成乙醇, β 插入形成正丙醇,由于空间位阻,使得 CO 进一步插入变得困难, β 插入形成异丁醇^[19],异丁醇选择性达到 7.7%。复合催化剂 CuZnAl/ACFs 的 C₂₊OH 选择性高达 39%,其 TOF 值为 10 mol·g⁻¹·h。其中,乙醇(9.3%)、正丙醇(5.2%)和异丁醇(19%)均有很大提高。因此,ACFs 的加入有利于 C₂₊OH 的提高。这是由于 ACFs 能够使得可还原铜物种易于还原,同时,在拉曼谱图中可以看到 ACFs 能够促进催化剂表面的 ZnO 分散,从而促进 Cu 与 ZnO 形成金属氧化物界面。催化合成过程中,Cu 作为催化活性中心,ZnO 作为结构助剂,且有一定的储氢能力^[20]。Cu 和 ZnO 相间的均匀分散有利于低碳醇的生成。同时,复合催化剂的平均孔径减小将影响产物的扩散速度,有利于低碳醇合成过程中 CO 的进一步插入,从而促进碳链增长和 C₂₊OH 的生成。

3 结 论

本文采用共沉淀法制备 CuZnAl 类水滑石,将其担载于活化碳纤维(ACFs)表面,通过焙烧还原合成复合催化剂 CuZnAl/ACFs,催化剂各组分结构稳定。ACFs 的加入有利于活性组分在其表面均匀分散,减小 CuZnAl 催化剂颗粒尺寸,增大 CuZnAl 催化剂的比表面积。ACFs 的导电性,加速电子传递,促进醇合成反应进行,因而导致 CO 转化率的提高。同时,ACFs 促进催化剂表面 ZnO 的分散,从而促进 Cu 与 ZnO 形成的金属氧化物界面,有利于低碳醇的生成。

参 考 文 献:

- Gonalves A L, Simões M. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2017**,**77**:580-589
- Wang P, Chen S Y, Bai Y X, et al. *Fuel*, **2017**,**195**:69-81
- Wang L F, Cao A, Liu G L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**,**360**:77-85
- Tian S P, Tan L, Wu Y Q, et al. *Appl. Catal. A*, **2017**,**536**:57-66
- Ding M Y, Ma L L, Zhang Q, et al. *Fuel Process. Technol.*, **2017**,**159**:436-441
- Liu G L, Niu T, Cao A, et al. *Fuel*, **2016**,**176**:1-10
- Han X Y, Fang K G, Zhou J, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**,**470**:162-171
- Liu Y J, Zuo Z J, Huang W, et al. *Fuel Process. Technol.*, **2016**,**144**:186-190
- LI Xun(李勋). *Fine Spec. Chem.(精细与专用化学品)*, **2001**, **6**:21
- Cavani F, Trifiró F, Vaccari A. *Catal. Today*, **1991**,**11**:173-301
- Resini C, Montanari T, Barattini L, et al. *Appl. Catal. A*, **2009**,**355**:83-93
- Kishore D, Rodrigues A E. *Appl. Catal. A*, **2008**,**345**:104-111
- Kawamura Y, Ishida T, Tezuka W, et al. *Chem. Eng. Sci.*, **2008**,**63**:5042-5047
- Liu Y J, Zuo Z J, Huang W, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, **356**:124-127
- Lu T L, Wu W T, Yang M M, et al. *Fuel Process. Technol.*, **2016**,**148**:372-379
- De Jong K P, Geus J W. *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, **2000**,**42**:481-510

- [17]ZHANG Xiang-Zheng(张祥征), LI Dian-Qing(李殿卿), DUAN Xue(段雪), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2004**,**20**:267-272
- [18]Evans D G, Slade R C T. *Struct. Bond.*, **2006**,**119**:1-89
- [19]Wang P, Zhang J F, Bai Y X, et al. *Appl. Catal. A*, **2016**, **514**:14-23
- [20]Kattel S, Ramirez P J, Chen J G, et al. *Science*, **2017**,**355**: 1296-1299