

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201205213

www.whxb.pku.edu.cn

Cu-Fe 基双孔载体催化剂结构和低碳醇合成反应性能

刘建国^{1,2} 定明月¹ 王铁军^{1,*} 马隆龙¹(中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640; ²中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用超声浸渍法制备了 Cu、Fe 双活性组元改性的双孔载体(M)催化剂, 采用 N₂物理吸附、H₂程序升温还原/脱附(H₂-TPR/TPD)、X射线衍射(XRD)等表征手段考察了催化剂中 Cu-Fe 的相互作用, 并在固定床反应器中评价了 Cu/Fe 摩尔比的变化对低碳醇合成反应性能的影响. 结果表明: 小孔硅溶胶浸渍在大孔硅凝胶中可形成具有不同纳米孔径结构的双孔载体, 增加小孔硅溶胶的含量可促使双孔载体中小孔纳米结构尺寸变小. Fe/Cu 摩尔比的增加有利于铜物种在载体表面的分散, 促进了表层 CuO 和 Fe₂O₃ 的还原, 加强了双孔载体内孔道与铜铁氧化物之间的相互作用, 促使了单质铜的分散和铁碳化物的生成. CO 加氢反应活性和低碳醇时空收率随着 Fe/Cu 摩尔比的逐渐增加呈现增加的变化趋势. 当 Fe/Cu 摩尔比增加到 30/20 时, Cu-Fe 基双孔载体催化剂的 CO 转化率增加到 46%, 低碳醇的时空收率增加到 0.21 g·mL⁻¹·h⁻¹, C₂OH/CH₃OH 质量比达到 1.96.

关键词: 低碳混合醇合成; Cu-Fe 基催化剂; 双孔载体; 时空收率; 高级醇选择性
中图分类号: O643

Structure and Performance of Cu-Fe Bimodal Support for Higher Alcohol Syntheses

LIU Jian-Guo^{1,2} DING Ming-Yue¹ WANG Tie-Jun^{1,*} MA Long-Long¹(¹Key Laboratory of Renewable Energy and Natural Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China; ²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

Abstract: Copper-iron modified bimodal support (M) with different mass fractions of Cu and Fe elements were prepared by an ultrasonic impregnation method. The catalytic performance for higher alcohol syntheses (HAS) was investigated in a fixed-bed flow reactor. Several techniques, including N₂ physical adsorption, temperature-programmed reduction/desorption of hydrogen, (H₂-TPR/TPD) and X-ray diffraction (XRD) were used to characterize the catalysts. The results indicated that the bimodal pore support was formed by the addition of small-pore silica sol into the macroporous silica gel. Increased amounts of small pore silica sol caused a decrease in pore size in the bimodal carrier. An increase in the Fe/Cu molar ratio facilitated the dispersion of CuO, promoted the reduction of CuO and Fe₂O₃ on the surface layers, and enhanced the interaction between the copper and iron species as well as the bimodal support inside the large pores. The copper was well-dispersed on the catalyst and the amount of iron carbides formed was high in catalysts with a high Fe/Cu molar ratio. Increasing the Fe/Cu mass ratio promoted the catalytic activity and thus facilitated the synthesis of higher alcohols. When the Fe/Cu molar ratio was increased to 30/20, the CO conversion and the yield of higher alcohols increased to 46% and 0.21 g·mL⁻¹·h⁻¹, respectively. At the same time, the mass ratio of C₂OH/CH₃OH reached 1.96.

Received: March 13, 2012; Revised: May 18, 2012; Published on Web: May 21, 2012.

*Corresponding author. Email: wangtj@ms.giec.ac.cn; Tel: +86-20-87057787; Fax: +86-20-87057739.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51161140331, 51036006) and Special Funds for Major State Basic Research Projects (2011BAD22B06).

国家自然科学基金国际(地区)合作项目(51161140331, 51036006)及国家科技支撑项目(2011BAD22B06)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

Key Words: Higher alcohol synthesis; Cu-Fe based catalyst; Bimodal support; Space-time yield; Selectivity of C₂-OH

1 引言

能源是现代生活赖以生存和发展的基础, 清洁能源的供给能力关系着国民经济的可持续性发展, 是国家战略安全保障的基础之一. 目前我国液体燃料如汽油、柴油、液化石油气(LPG)等主要来自于石油, 随着石油资源的日益枯竭, 液体燃料的供应将面临巨大的威胁. 自从在Fischer-Tropsch (F-T)合成中发现醇合成以来, CO加氢选择性催化合成低碳混合醇(C₁-C₆的醇类混合物)在燃料和化工领域的应用价值日益凸现.^{1,2} 低碳混合醇燃烧比汽、柴油充分, 尾气排放中有害物质较少, 对环境较为友好, 可以作为优质动力燃料; 其次, 低碳混合醇具有很高的辛烷值, 其防爆、抗震性能优越, 可与汽油掺混使用; 此外, 低碳混合醇经分离可得乙、丙、丁、戊、己醇等价格较高的醇类, 还可作为LPG代用品和通用化学溶剂等. 目前许多国家均投入大量的人力、物力, 甚至跨国联合攻关开展此项研究和开发工作.

近年来, 许多低碳混合醇催化剂体系相继被开发, 主要包括(1)改性的甲醇合成催化剂; (2)改性的MoS₂基催化剂; (3)改性的Rh基催化剂和(4)改性的F-T合成催化剂等.³⁻⁶ 改性的Rh基催化剂尽管具有较高的活性和高级醇选择性, 但Rh金属高昂的价格和容易毒化失活限制了其工业化的应用. 改性的MoS₂基催化剂具有良好的抗硫性能和水煤气变换(WGS)活性, 但低碳醇合成反应条件极为苛刻. F-T合成组元(如Fe、Co、Ni等)因具有较强的碳链增长能力, 可与甲醇合成活性中心Cu相结合形成碳链较长的醇类化合物, 而成为了低碳醇催化剂研究开发的热点.^{7,8} 目前研究较为广泛的主要有改性的Cu-Co基催化剂和改性的Cu-Fe基催化剂. 相比于改性的Cu-Co基催化剂, 改性的Cu-Fe基催化剂因具有较高的水煤气变换活性, 温和的反应条件, 特别适用煤/生物质基合成气的转化, 受到了越来越多的研究者的关注.^{9,10} Sibillia等¹¹发现在Cu/ZnO甲醇合成催化剂中添加Fe组元可促进长链烃产物的生成. Xu等^{12,13}的研究表明, 在CuMnZrO₂催化剂中添加Fe助剂可加强Cu-Fe之间的协同作用力, 增加高级醇和烃产物的选择性. 然而, 改性的Cu-Fe基催化剂仍存在低碳醇合成活性和高级醇产物选择性偏低的不足.

双孔载体具有大小不同的纳米孔径结构, 其中小孔载体可提供大的比表面积和高的金属分散度, 而大孔结构由于其限域效应可保持活性金属的颗粒尺寸、增加反应物分子的扩散速率、促进目标产物分子的分离, 所有这些特性使双孔载体很有希望成为新型的催化剂载体或促进剂. 至上世纪80年代制得双孔载体以来, 已逐渐将其应用在CO₂甲烷化和F-T合成等领域.¹⁴⁻¹⁷ 在F-T合成反应过程中, 制备的双孔载体中小孔结构提供了高的载体比表面积, 增加了F-T组元的活性位, 促进了CO加氢的反应活性; 大孔结构则有利于H₂和CO等探针分子在孔道中的扩散, 由于其空间效应增加了反应物分子在活性金属表面的吸附, 促进了重质烃产物的生成和分离. 但是, 将双孔载体应用于Cu-Fe基低碳醇合成催化剂的研究却鲜见报道. 基于此, 本文将双孔载体引入Cu-Fe基低碳醇合成催化剂中进行改性, 制备具有不同纳米孔道结构的Cu-Fe基双孔载体催化剂, 考察Cu、Fe双活性组元摩尔含量的变化对催化剂结构和低碳醇合成反应性能的影响规律.

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

采用超声浸渍法制备改性的Cu-Fe基双孔载体催化剂. 具体制备方法如下: 将小孔硅溶胶(SG110)(纳米二氧化硅溶胶XZ-GY25, 合肥翔正化学科技有限公司, 孔径: 3 nm, 固体含量: 30% (w), 水溶性溶液)等体积浸渍在大孔硅凝胶(SG10)(特大孔硅胶SG10, 青岛美高集团有限公司, 比表面积≤90 m²·g⁻¹, 孔径: 0.70-1.10 cm³·g⁻¹, 粒径: 83-350 μm, 孔径: 60 nm)中, 超声浸渍(超声波清洗机, JP-C300, 广州市吉普超声波电子设备有限公司)和干燥后在空气气氛下773 K焙烧3 h得到SiO₂-SiO₂双孔载体(M). 所制备的双孔载体中SG10和SG110的质量比为5, 然后采用等体积浸渍法将Fe(NO₃)₃·9H₂O、Cu(NO₃)₂·3H₂O和KNO₃(分析纯, 天津市福晨化学试剂厂)浸渍于SiO₂-SiO₂双孔载体中, 超声静置后在383 K干燥12 h, 然后在723 K焙烧3 h制得催化剂. 制备的催化剂中Cu、Fe、K和M摩尔比分别为0.45:0.05:0.01:1, 0.4:0.1:0.01:1, 0.3:0.2:0.01:1, 0.2:0.3:0.01:1. 所得催化剂分别标记为Cu₄₅Fe₅KM₁₀₀, Cu₄₀Fe₁₀KM₁₀₀,

$\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{20}\text{KM}_{100}$, $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{30}\text{KM}_{100}$.

2.2 催化剂表征

催化剂的BET比表面积、孔容及孔径分布采用低温 N_2 物理吸附法在美国Micrometrics公司SI-MP-10/PoreMaster 33型物理吸附仪上测定,测试前催化剂在473 K真空干燥12 h; XRD测试采用荷兰X'Pert Pro MPD(PW3040/60)型X射线衍射仪测定, Cu K_α 辐射源, $\lambda=0.154$ nm, 管电压40 kV, 管电流100 mA, 扫描范围 $15^\circ\text{--}80^\circ$, 扫描速率 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描步长 0.02° .

氢气程序升温还原(H_2 -TPR)测试在美国多功能化学吸附仪ASIQACIV200-2上进行,样品质量为50 mg,还原气为(5%) H_2 /(95%) N_2 ,气体流速为 $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,样品还原前先在 N_2 气氛中623 K下预处理30 min,预处理完成后,通入还原气并以 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升温至1073 K,热导检测器(TCD)检测消耗的氢量.

氢气程序升温脱附(H_2 -TPD)测试在美国多功能化学吸附仪ASIQACIV200-2上进行,样品质量为150 mg,样品先在纯氢气条件下升至573 K并保持10 h,气体流速 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,还原完成后通入纯氮气保持30 min,并在氮气气氛下降至室温,然后切换至纯氢气气氛下吸附30 min,后切换至 N_2 气氛以

$10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至1073 K, TCD检测脱附的氢气体量.

2.3 反应性能评价

催化剂的反应性能评价在内径为8 mm的加压固定床微型反应器中进行.催化剂40–60目1.0 mL与2 mL石英砂混合均匀后装入反应器.催化剂在纯氢气气氛下从室温以 $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至573 K,并在该温度下还原10 h,随后降至473 K后切换为反应原料气($n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=2$),升压至5.0 MPa,以 $1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至593 K,保持16 h,反应条件为压力5.0 MPa,温度593 K,空速 6000 h^{-1} .尾气中的 H_2 、 CO 、 CO_2 、 N_2 、 CH_4 用上海科创GC9800TP型气相色谱仪分析, TDX01填充柱和TCD检测;反应产物中的烃类以及液态醇类产物用上海科创GC9800FP型气相色谱仪分析, Porapak Q柱, 氢火焰离子化检测器(FID)检测.以 CH_4 关联气相产物,以 CH_3OH 关联液相产物进行归一化计算.

3 结果与讨论

3.1 双孔载体的结构性质

由SG10和SG110结合制备的 SiO_2 - SiO_2 双孔载体的结构性质见表1.其中由含有20% (w)的小孔硅胶制备的双孔载体BJH孔径分布见图1.由图1可

表1 不同载体的结构性质

Table 1 Textural properties of different supports

Support	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$d_{\text{pore}}/\text{nm}$	
			small pore	large pore
SG10	95	1.32	–	61
5%(w)SG110-SG10	101	0.84	22	50
20%(w)SG110-SG10(M)	107	0.64	16	60
80%(w)SG110-SG10	127	0.49	8	52
SG0110	737	0.32	3	–

SG10: large pore silica gel; SG110: small pore silica gel

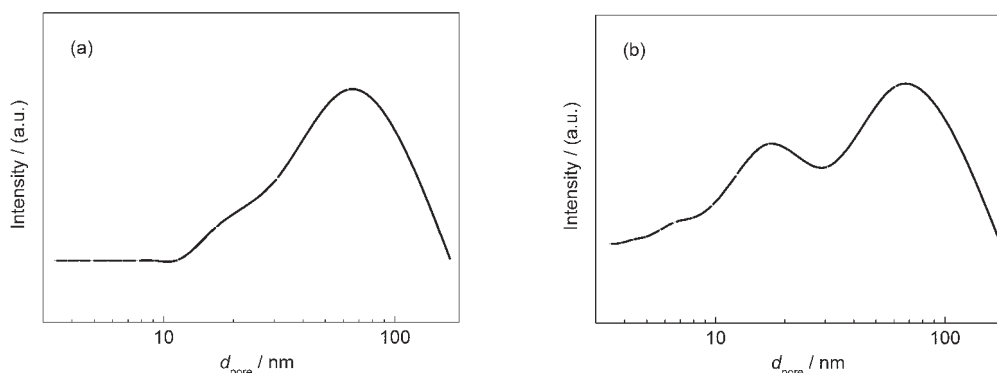


图1 不同载体的BJH孔径(d_{pore})分布

Fig.1 BJH pore size (d_{pore}) distribution with different supports

(a) SG10; (b) bimodal support

知,大孔硅凝胶在60 nm左右具有明显的大孔径结构.将20% (w)的小孔硅溶胶浸渍到大孔硅凝胶中所得的双孔载体则在16和60 nm区域形成了明显的双孔结构,其中60 nm的孔径结构来自于大孔硅凝胶的原始孔分布,而新形成的16 nm小孔则由小孔硅溶胶进入大孔硅凝胶所致.由表1可知,大孔硅凝胶的比表面积为 $95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,添加20%的小孔硅溶胶形成的双孔载体的比表面积增加到 $107 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,这表明小孔硅溶胶已在大孔硅凝胶的孔道中形成小孔结构,从而增大了载体的比表面积.从表1中还可以发现双孔载体的孔容从大孔硅凝胶的 $1.32 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 下降为 $0.64 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,这进一步证实了双孔载体的形成.如果小孔硅溶胶没有进入到大孔硅凝胶的孔道中,则载体孔容不会发生明显变化.此外,随着双孔载体中小孔硅溶胶含量的逐渐增加,载体的比表面积呈现增加的变化趋势,而孔容和孔径则呈现逐渐减小的变化趋势.当小孔硅溶胶含量从5% (w)增加到80% (w),双孔载体中小孔径从22 nm逐渐降低到8 nm,说明通过调节小孔硅溶胶的含量可以改变双孔载体大孔结构中的小孔载体孔径大小.

3.2 催化剂的还原和吸附行为

改性的Cu-Fe基双孔载体催化剂的 H_2 -TPR和 H_2 -TPD谱图分别见图2和图3,催化剂的还原度,分散度和粒径大小列于表2中.由图2可见, $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_5\text{KM}$ 催化剂在550–700 K和800–900 K区间内显示出一个主还原峰和一个尾峰,其中在550–700 K区间内大的主还原峰可归属为Cu-Fe-O固溶体中 $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 的还原,⁸而800–900 K区间内的尾峰可归属为 Fe_3O_4 的还原.¹⁸随着催化剂中Cu组元含量的降低和Fe组元含量的增加,CuO和 Fe_2O_3 的还原峰温度逐渐向低温方向偏移,而 Fe_3O_4 的还原峰向高温方向偏移,说明催化剂

中Fe/Cu比(摩尔比,下同)的增加促进了CuO和 Fe_2O_3 的还原,而抑制了 Fe_3O_4 的还原.这可能是由于在Cu物种含量逐渐减少的情况下,Fe物种含量的逐渐增加促进了载体表面氧化铜的分散,而分散的铜物种加强了 H_2 的化学吸附能力,进而促进了表层CuO和 Fe_2O_3 的还原.¹⁹当Fe/Cu比增加到30/20时,在低温区则出现了明显分开的CuO和 Fe_2O_3 的还原峰.另一方面,从表2中可以看出,随着Fe/Cu比的逐渐增加,催化剂中氧化铜的分散度呈现逐渐增加的变化趋势.当Fe/Cu比从5/45增加到30/20时,载体表面的Cu氧化物的分散度增加了11.9%,这进一步证实了铁物种对铜物种分散的促进作用.此外,从图2中还可以看出,铜铁氧化物的还原衍射峰面积随着Fe/Cu质量比的增加呈现逐渐下降的变化趋势,表明Cu、Fe物种的还原度随Fe/Cu比的增加而逐渐下降.从催化剂的实际还原度可知(见表2),当Fe/Cu比从5/45增加到30/20时,Cu、Fe物种的还原度分别从78.1%和74.5%下降到42.0%和68.0%.由前面研究结果可知,Fe/Cu比的增加有利于催化剂表层铜铁氧化物的还原,因而Cu、Fe物种的还原度的下降可归因于Cu、Fe物种主要负载在双孔载体大孔道内部,随着双孔载体比表面积的增加促进了金属-载体之间的作用力,从而限制了铜铁氧化物的还原.

从图3中可以看出, $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_5\text{KM}_{100}$ 催化剂在555 K和853 K区间内出现了两个脱附峰,分别对应于催化剂中Cu物种和Fe物种表面的吸附氢.^{20,21}随着Fe含量的增加,催化剂表面逐渐出现三个氢脱附峰,其中500–600 K的氢脱附峰对应于Cu表面的吸附氢,700–800 K和900–1050 K的氢脱附峰可能分别对应于双孔载体外表面和孔道内铁物种表面的氢脱附峰.随着Fe/Cu比的逐渐增加,催化剂表面Cu

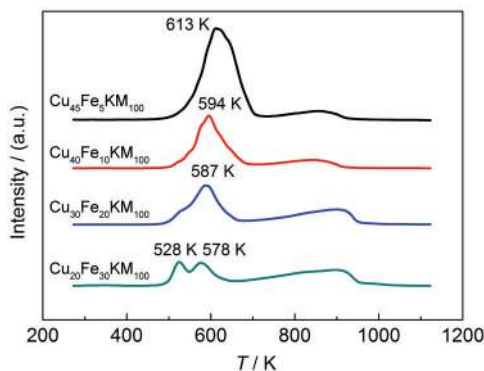


图2 不同催化剂的 H_2 -TPR谱图

Fig.2 H_2 -TPR profiles of different catalysts

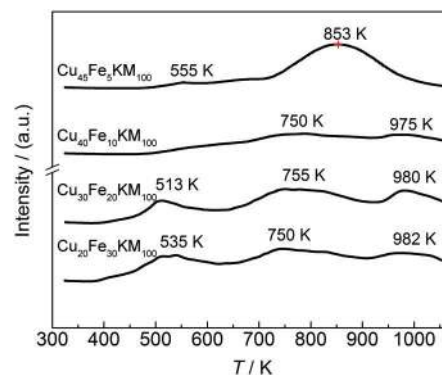


图3 不同催化剂的 H_2 -TPD谱图

Fig.3 H_2 -TPD profiles of different catalysts

表2 Cu-Fe基双孔载体催化剂的还原度(R)^a, 分散度(D)^b和粒径(d)Table 2 Reduction degree (R)^a, dispersion (D)^b and particle size (d) of the Cu-Fe based bimodal support catalysts

Catalyst	$R_{Cu}/\%$	$R_{Fe}/\%$	$D_{Cu}/\%$	$D_{Fe}/\%$	d_{Cu}/nm^c	d_{Fe}/nm^c	d_{Cu}/nm^d	d_{Fe}/nm^d
Cu ₄₅ Fe ₅ KM ₁₀₀	78.1	74.5	23.7	51.4	22.3	13.8	25.3	13.4
Cu ₄₀ Fe ₁₀ KM ₁₀₀	61.4	74.4	24.9	49.3	22.7	14.4	24.9	14.5
Cu ₃₀ Fe ₂₀ KM ₁₀₀	43.6	70.2	25.1	41.0	21.4	17.3	24.0	16.2
Cu ₂₀ Fe ₃₀ KM ₁₀₀	42.0	68.0	35.6	37.6	20.9	18.9	23.7	19.4

^a based on H₂ consumption in TPR; ^b based on H₂ consumption in TPD; ^c calculated by TPD; ^d calculated by XRD

的氢脱附峰强度呈现缓慢增加的变化趋势, 这表明催化剂表面分散的Cu含量随Fe含量的增加而逐渐增加, 这与前面的结果相一致, 进一步说明了催化剂中Fe组元的逐渐加入有利于双孔载体表面Cu物种的分散, 增加了表面还原态Cu的数量, 从而促进了氢气在Cu表面的吸附。

3.3 催化剂物相结构分析

新鲜Cu-Fe基双孔载体催化剂的XRD谱图见图4。从图4中可以看出, 所有催化剂在35.5°、38.7°、48.7°、58.2°、61.5°、68.1°和33.3°、35.6°处分别显示出CuO (JCPDS card No. 48-1548)和 α -Fe₂O₃ (JCPDS card No. 33-0664)衍射峰, 说明Cu-Fe基双孔载体催化剂主要由CuO和 α -Fe₂O₃物相结构组成。随着Cu、Fe物种含量的变化, 催化剂的物相结构也相应发生改变。随着Fe/Cu比的逐渐增加, CuO的衍射峰强度逐渐降低, 说明催化剂中铁含量的增加有利于CuO的分散, 降低了Cu物种的衍射峰强度, 这与H₂-TPR/TPD结果相一致。从Cu物种的颗粒尺寸也可以看出(表2), 当催化剂中Fe/Cu比逐渐从5/45增加到30/20时, CuO的粒径则从22.3 nm逐渐降低到20 nm。Cu物种的粒径要略大于双孔载体中小孔载体的孔径(16 nm), 意味着大量Cu物种可能负载在小孔载体表面或大孔载体孔道中。此外, 随着铁含量的逐渐增加, Fe₂O₃物相的衍射峰强度缓慢增加, 意味着铁含量的增加有利于氧化铁晶粒的形成。当铁

含量从5%增加到30%时, 铁物种粒径大小从13.8 nm增加到18.9 nm, 这与小孔载体孔径比较接近, 表明有部分铁物种可能已进入到小孔载体孔径中。

图5为Cu-Fe基双孔载体催化剂反应后的XRD谱图。催化剂的物相结构在低碳醇反应过程中也发生了明显的改变。从图5中可以看出, 当Fe含量较低时(5%和10%), 催化剂在反应后主要出现了单质Cu和Fe₃O₄的衍射峰。随着铁含量的继续增加, 除了单质Cu和Fe₃O₄的衍射峰外还在43°附近出现了铁碳化物(Fe_xC)的衍射峰。随着Fe/Cu比的逐渐增加, 单质Cu的衍射峰强度逐渐降低, 这可能由于在高的Fe/Cu比条件下Cu物种较为分散在双孔载体表面, 从而导致了在反应过程中生成的单质Cu分散在催化剂表面。另外, Fe_xC的衍射峰强度随铁含量的增加呈现缓慢增加的变化趋势, 说明在高铁含量情况下催化剂在反应过程中形成了更多的铁碳化物。

3.4 催化剂的低碳醇合成性能

Cu-Fe基双孔载体催化剂的反应性能评价结果列于表3。从表3中可以看出, 随着Fe/Cu比的增加, CO转化率逐渐增加, 总醇时空产率也呈现增加的变化趋势。当Fe/Cu比增加到30/20时, 催化剂的CO转化率增加到46%, 而总醇时空产率达到0.21 g·mL⁻¹·h⁻¹。这表明Fe/Cu比的增加促进了低碳醇合成反应活性和高级醇产物的生成。一般来说, Cu组元可促进甲醇的生成, 而F-T组元Fe则加强碳链增长

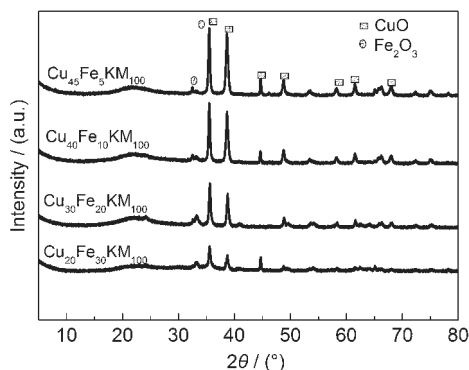


图4 新鲜催化剂的XRD谱图

Fig.4 XRD patterns of the fresh catalysts

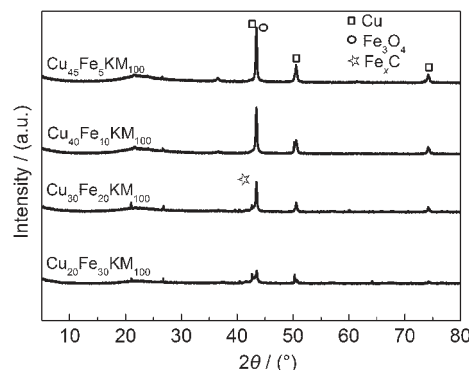


图5 反应后催化剂的XRD谱图

Fig.5 XRD patterns of catalysts after reaction

表3 不同Cu、Fe组成的双孔载体催化剂上低碳醇合成性能
Table 3 HAS performances of the bimodal pore catalysts with different Cu, Fe molar ratios

Catalyst	CO conversion/%	Selectivity/%			ROH STY/(g·mL ⁻¹ ·h ⁻¹)	m(C ₂₊ OH)/m(CH ₃ OH)
		ROH	CO ₂	HC		
Cu ₄₅ Fe ₅ KM ₁₀₀	23	60	25	15	0.09	1.42
Cu ₄₀ Fe ₁₀ KM ₁₀₀	32	59	28	13	0.12	1.33
Cu ₃₀ Fe ₂₀ KM ₁₀₀	42	53	33	14	0.19	1.46
Cu ₂₀ Fe ₃₀ KM ₁₀₀	46	53	33	14	0.21	1.96

$V(\text{H}_2)/V(\text{CO})=2$, $T=593\text{ K}$, $p=5.0\text{ MPa}$, gas hourly space velocity(GHSV)=6000 h⁻¹. STY: space-time yield

的能力. Cu-Fe之间相互作用关系的有效调节可显著改变CO加氢反应活性和烃、醇产物的分布. Xu等¹³的研究表明,在Cu/ZrO₂甲醇合成催化剂中添加F-T组元Fe有利于催化剂中Cu物种的分散,促进了高级醇和长链烃产物的生成.由本文前面表征结果可知,铁含量的增加有利于Cu物种在双孔载体表面的分散,并且促进了表面CuO和Fe₂O₃的还原(图2和表2).另一方面,在高的Fe/Cu比条件下单质Cu较好地分散在载体表面,碳链增长活性相铁碳化物的数量也显著的增加,这显著增加了催化剂表层双活性金属的数量,因而促进了CO加氢反应的活性.由于Cu、Fe物种粒径与双孔载体大孔道中的小孔载体孔径相当,可以认为大量的Cu、Fe氧化物在双孔

载体大孔结构中形成.随着Fe含量的逐渐增加,在孔道限域效应作用下Cu-Fe双活性中心之间的协同作用力得到加强,这有利于高级醇的生成,从而增加了低碳醇产物的时空产率.

催化剂的醇产物和烃产物分布显示在图6和表3中.当催化剂中铁含量较少时(5%),总醇选择性较高(60%),但C₂₊OH选择性较低,这说明在铁含量较低条件下催化剂主要促进了甲醇产品的生成.这可能由于在含有少量Fe含量的Cu-Fe基双孔载体催化剂中CuO-Fe₂O₃之间作用力较低,抑制了反应过程中Cu-Fe间的协同效应.因此,在单质Cu表面生成的甲醇则不容易在少量的Fe活性位上继续进行碳链增长反应.随着双孔载体催化剂中Fe含量的逐渐增加,甲醇选择性逐渐降低而高级醇产物的选择性逐渐增大.当Fe含量增加到30%时,C₂₊OH/CH₃OH质量比增加到了1.96.由本文表征结果可知,在高的Fe/Cu比条件下,甲醇活性中心单质Cu较好地分散在双孔载体孔道表面上,而碳链增长活性位(Fe,C)的数量得到增加,在双孔载体孔道限域效应作用下Cu-Fe之间的协同作用力得到加强,因而增加了高级醇产物的选择性.从图6(b)中可以看出,铁含量的增加促进了长链烃产物的生成.由于Fe助剂是F-T合成反应的活性中心,铁含量的逐渐增加导致了F-T合成反应活性位的增加,从而促进了长链烃产物的生成.²²

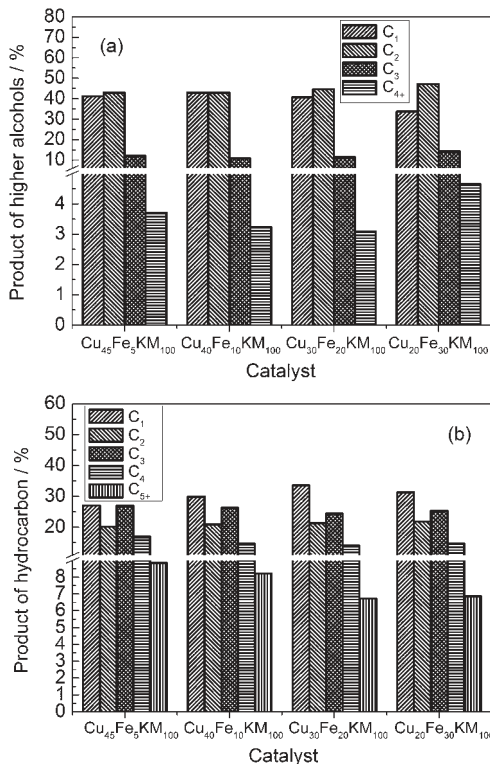


图6 催化剂反应产物分布图

Fig.6 Product distribution of the catalysts

(a) higher alcohol product distribution; (b) hydrocarbon product distribution

4 结论

改变Cu、Fe双活性组元的含量对Cu-Fe基双孔载体催化剂的结构和低碳醇合成反应性能有着显著的影响.在大孔硅凝胶中浸渍小孔硅溶胶可形成具有不同纳米孔径结构的双孔载体.小孔硅溶胶含量的增加导致了双孔载体中小孔载体纳米孔径的减小. Fe/Cu比的增加有利于铜物种在双孔载体表面的分散,促进了表层CuO和Fe₂O₃的还原,加强了大孔结构中Cu-Fe-载体间的相互作用.催化剂中高

的Fe/Cu比有利于单质铜的分散和铁碳化物的生成. 在低碳醇反应过程中, CO加氢反应活性和低碳醇时空产率随着Fe/Cu比的逐渐增加呈现增加的变化趋势, 这可归因于在高的Fe/Cu比条件下双孔载体的孔道限域效应促进了易于生成的铁碳化物和分散的单质铜之间的协同作用力, 促使了高级醇产物的生成. 在Fe/Cu比为30/20的条件下, CO转化率为46%, 低碳醇的时空收率达到 $0.21 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $\text{C}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$ 质量比达到1.96.

References

- (1) Herman, R. G. *Catal. Today* **2000**, *55*, 233. doi: 10.1016/S0920-5861(99)00246-1
- (2) He, D. P.; Ding, Y. J.; Luo, H. Y.; Li, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *208*, 267. doi: 10.1016/S1381-1169(03)00542-9
- (3) Tronconi, E.; Lietti, L.; Forzatti, P.; Pasquon, I. *Appl. Catal.* **1989**, *47*, 317. doi: 10.1016/S0166-9834(00)83237-6
- (4) Mahdavi, V.; Peyrovi, M. H. *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 542. doi: 10.1016/j.catcom.2006.01.012
- (5) Xiao, H. C.; Li, D. B.; Li, W. H.; Sun, Y. H. *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 383. doi: 10.1016/j.fuproc.2009.07.004
- (6) Courty, P.; Durand, D.; Freund, E.; Sugier, A. *J. Mol. Catal.* **1982**, *17*, 241. doi: 10.1016/0304-5102(82)85035-9
- (7) Subramanian, N. D.; Balaji, G.; Kumar, C. S. S. R.; Spivey, J. J. *Catal. Today* **2009**, *147*, 100. doi: 10.1016/j.cattod.2009.02.027
- (8) Boz, I.; Sahibzada, M.; Metcalfe, I. S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 2021. doi: 10.1021/ie00033a001
- (9) Pour, A. N.; Zamani, Y.; Tavasoli, A.; Shahri, S. M. K.; Taheri, S. A. *Fuel* **2008**, *87*, 2004. doi: 10.1016/j.fuel.2007.10.014
- (10) Bukur, D. B.; Lang, X. S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 3270. doi: 10.1021/ie990028n
- (11) Sibillia, J. A.; Dominguez, J. M.; Herman, R. G.; Klier, K. *Prepr. Div. Fuel Chem. ACS* **1984**, *29*, 261.
- (12) Xu, R.; Yang, C.; Wei, W.; Li, W. H.; Sun, Y. H.; Hu, T. D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *221*, 51. doi: 10.1016/j.molcata.2004.07.003
- (13) Xu, R.; Ma, Z. Y.; Yang, C.; Wei, W.; Sun, Y. H. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2004**, *81*, 91. doi: 10.1023/B:REAC.0000016521.91502.5f
- (14) Zhang, Y.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N. *Chem. Commun.* **2002**, 1216.
- (15) Zhang, Y.; Koike, M.; Yang, R. Q.; Hinchiranan, S.; Vitidsant, T.; Tsubaki, N. *Appl. Catal. A* **2005**, *292*, 252. doi: 10.1016/j.apcata.2005.06.004
- (16) Xu, B. L.; Fan, Y. N.; Zhang, Y.; Tsubaki, N. *AIChE Journal* **2005**, *51*, 2068. doi: 10.1002/aic.10469
- (17) Inui, T.; Funabiki, M.; Suehiro, M.; Sezume, T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1979**, *75*, 787.
- (18) Yang, Y.; Tao, Z. C.; Zhang, C. H.; Wang, H.; Tian, L.; Xu, Y. Y.; Xiang, H. W.; Li, Y. W. *J. Fuel Chem. Technol.* **2004**, *32*, 717. [杨勇, 陶智超, 张成华, 王洪, 田磊, 徐元源, 相宏伟, 李永旺. 燃料化学学报, **2004**, *32*, 717.]
- (19) Zhang, Y.; Zhang, C. M.; Lu, F.; Li, Y. W.; Sun, Y. H.; Zhong, B. *J. Fuel Chem. Technol.* **2000**, *28*, 244. [张业, 张池明, 陆凡, 李永旺, 孙子罕, 钟炳. 燃料化学学报, **2000**, *28*, 244.]
- (20) Burch, R.; Chappell, R. J. *Appl. Catal.* **1988**, *45*, 131. doi: 10.1016/S0166-9834(00)82398-2
- (21) Burch, R.; Golunski, S. E.; Spencer, M. S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 2683. doi: 10.1039/ft9908602683
- (22) Ding, M. Y.; Yang, Y.; Xu, J.; Tao, Z. C.; Wang, H. L.; Wang, H.; Xiang, H. W.; Li, Y. W. *Appl. Catal. A* **2008**, *345*, 176. doi: 10.1016/j.apcata.2008.04.036