Fe、Co组成对Cu-Fe-Co基混合醇催化剂合成性能的影响

郭海军^{1,2} 熊 莲^{1,2} 罗彩容^{1,2} 丁 飞² 陈新德^{1,2,*} 陈 勇³

(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中国科学院广州能源研究所, 广州 510640;

³中国科学院广州分院, 广州 510640)

摘要: 采用共浸渍法制备了一系列不同Fe、Co组成的Cu-Fe-Co基混合醇催化剂, 对其CO加氢合成混合醇反应性能进行了考察, 并采用BET比表面积分析、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)及H₂程序升温还原(H₂-TPR)等手段对其进行了表征. 结果表明: Cu-Fe二元催化剂添加适量的Co可以明显提高催化剂醇的时空收率(STY)、CO转化率, 而总醇选择性不变. 当活性组分Cu、Fe及助剂Co的质量分数分别为25%、22%、3%时, 催化剂醇的时空收率高达205.6 g·kg⁻¹·h⁻¹, CO转化率为56.6%. XRD、XPS和TPR结果表明: 在Cu组分含量不变时, 少量Co组分的引入使催化剂表面形成微量的CuFe₂O₄相, 促进了Cu-Fe组分间相互作用的增强, 改善了催化剂活性组分的分散度, 有利于提高催化剂活性及醇的时空收率; 随Co含量的增大, 催化剂中金属组分间的相互作用发生转变, 形成了Cu-Co尖晶石相, 导致催化剂的醇选择性有所下降.

关键词: Cu-Fe-Co基催化剂; CO加氢; 混合醇; 时空收率; 低碳混合醇选择性

中图分类号: O643

Effect of Fe/Co Mass Ratio on Catalytic Performances of Cu-Fe-Co Based Catalysts for Mixed Alcohols Synthesis

GUO Hai-Jun^{1,2} XIONG Lian^{1,2} LUO Cai-Rong^{1,2} DING Fei²
CHEN Xin-De^{1,2,*} CHEN Yong³

(¹Key Laboratory of Renewable Energy and Natural Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China;

²Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China;

³Guangzhou Branch of Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China)

Abstract: A series of Cu-Fe-Co based catalysts with different mass fractions of Fe and Co were prepared by co-impregnation method. The catalytic performances of the catalysts for mixed alcohols synthesis from carbon monoxide hydrogenation were investigated in a fixed bed flow reactor. The samples were characterized by Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), field-emission scanning electron microscope (FE-SEM), and H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR). The results showed that the addition of a suitable content of Co to the Cu-Fe based catalyst significantly improved the space-time yield (STY) and CO conversion while alcohol selectivity was constant. For the catalyst with a mass fraction of Cu, Fe, and Co of 25%, 22%, and 3%, respectively, a STY of 205.6 g·kg⁻¹·h⁻¹ and CO conversion of 56.6% were obtained. The XRD, XPS, and TPR results showed that when the Cu content was unchanged, the introduction of some Co contributed to the formation of a small quantity of the CuFe₂O₄ phase on the surface of catalysts, which promoted the interaction between Cu and Fe, improved the dispersion of active components and enhanced the catalytic activity and STY of

Received: May 17, 2011; Revised: August 16, 2011; Published on Web: September 5, 2011.

*Corresponding author. Email: cxd_cxd@hotmail.com; Tel: +86-13724081125.

The project was supported by the Science and Technology Program of Guangzhou Municipality, China (2008Zi-D021) and Foundation Program of Key Laboratory of Renewable Energy and Natural Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences (y107jd1001).

广州市科技计划项目(2008Zi-D021)和中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室基金项目(y107jd1001)资助.

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

the mixed alcohols. With an increase of the Co content in the catalyst, the interaction between the metallic components was transformed and the Cu-Co spinel phase was generated, leading to a slight decrease of alcohol selectivity.

Key Words: Cu-Fe-Co based catalyst; CO hydrogenation; Mixed alcohol; Space-time yield; Selectivity of mixed alcohols

1 引言

随着石油资源的紧缺和汽油价格的不断上涨,寻找相应的替代燃料显得至关重要. 低碳混合醇(C_2 -OH, 又称低碳醇)辛烷值高,与汽油有良好的掺混性能,可替代甲基叔丁基醚(MTBE)作为汽油添加剂和清洁燃料,具有广泛的应用前景.^[1-4]

目前,低碳醇催化剂主要包括贵金属和过渡金属催化剂.^[5-8] 贵金属催化剂因其价格昂贵,使在工业化过程中受到较大限制;而过渡金属及其氧化物则以低廉的价格和较高的催化活性受到关注. Putanov等^[9]通过向Fe/MgO中添加Cu、Co、K助剂,考察三种助剂对CO加氢合成低碳醇性能的影响. 结果表明,Cu、Co助剂能同时提高催化剂的催化活性. Riedel等^[10]考察了Fe基和Co基催化剂在 H_2/CO 和 H_2/CO_2 合成气中的反应性能,结果表明,两种催化剂虽然反应机理不同,但都具有较高的醇选择性. 因此,可以说金属Cu、Fe及其氧化物在CO加氢方面具有替代贵金属催化剂的能力. 中国科学院山西煤炭化学研究所和郑州大学的研究人员则对Cu-Fe双组分催化剂进行了研究,^[11-15] 结果表明,通过利用Cu-Fe组分间的协同作用,并调配适当的助剂和控制催化剂的制备过程,可使Cu-Fe双组分催化剂具有较高的成醇活性和 C_2 -OH选择性.

过渡金属Co用作活性组分时,所制备的催化剂反应活性高,碳链增长能力强,反应过程中稳定且不易积碳和中毒,产物中含氧化合物少,对水煤气变换反应不敏感,同时与贵金属Ru、Rh等相比价格更低廉,近年来得到了大量的研究,^[16-18] 而Co被用作Cu-Fe双组分低碳醇催化剂助剂却鲜见报道.

除助剂外,催化剂组分含量的变化对其性质和催化行为也有较大的影响. Mahdavi等^[19]在对Cu-Co催化剂的研究表明,随Co含量的增加,Cu的还原温度明显降低,颗粒尺寸减小,而这将直接影响产物的分布和CO转化率. 在Cu-Fe基催化剂中,铜基合成醇活性中心和铁基碳链增长中心的Cu-Fe协同作用是形成高性能低碳醇催化剂的必要前提.^[13] 本文

旨在通过保持催化剂中Cu含量,Fe、Co二组分总含量不变,考察Co含量对Cu-Fe催化剂的结构和反应性能的影响,从而获得用于CO加氢制备低碳混合醇的Cu-Fe-Co基催化剂的最佳组成.

2 实验部分

2.1 催化剂制备

称取 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (分析纯,天津市大茂化学试剂厂)19.6 g,一定量的 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (分析纯,天津市大茂化学试剂厂)和/或 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (分析纯,天津市大茂化学试剂厂), KNO_3 (分析纯,国药集团化学试剂有限公司)1.6 g溶于蒸馏水,加入硅胶(S_{BET} : $350-450 m^2 \cdot g^{-1}$, 30-100目,江苏省江都市海洋化工厂)载体20 g,等体积浸渍4.5 h,于120 °C过夜烘干后分三段式焙烧:第一段以 $5 ^\circ C \cdot min^{-1}$ 的速率由室温(25 °C)升至120 °C恒温30 min;第二段以 $1.5 ^\circ C \cdot min^{-1}$ 的速率由120 °C升至300 °C恒温30 min;第三段以 $1.5 ^\circ C \cdot min^{-1}$ 的速率由300 °C升至400 °C恒温3 h,即制得催化剂样品,样品经破碎过筛至60-80目颗粒备用. 将催化剂按组成不同标记为 $Cu_{25}Fe_xCo_y$ (其中x, y分别代表Fe、Co的质量分数).

2.2 催化剂活性测试

CO加氢反应在内径为8 mm的不锈钢固定床反应器上进行. 量取体积比为1:2的催化剂(3 mL)和石英砂,均匀混合后装填至反应器中. 反应前,催化剂在400 °C、1.5 MPa、 H_2 空速 $2000 h^{-1}$ 下还原10 h,降温至100 °C后,调节 $H_2/CO=2.0$ (体积比)的合成气(纯度为99.99%)压力至5.5 MPa和空速至 $6000 h^{-1}$,最后升温至350 °C进行连续反应. 产物经冷阱气液分离,反应器出口尾气每间隔2 h通过采样阀导入日本岛津公司GC-20B-1型气相色谱仪进行分析;反应结束后,收集液体,采用日本岛津公司GC 2010型气相色谱仪离线分析其组成.

2.3 催化剂表征

催化剂的BET比表面积、孔容及孔径分布在美

国 Micrometrics 公司 ASAP 2020 型化学吸附仪上进行测试, 测试前, 催化剂在 300 °C 脱气 3 h. XRD 分析在荷兰帕纳科公司 X'pert Pro 型 X 射线衍射仪上进行, Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.15418$ nm) 靶, 石墨单色器, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 室温常规角度扫描, 扫描范围 $2\theta=20^\circ-80^\circ$, 扫描步长为 $0.02^\circ \cdot \text{step}^{-1}$. 催化剂的形貌在日本 Hitachi 公司 S-4800 型 FE-SEM 上观察, 工作电压 2.0 kV, 工作电流 9.8 μA . XPS 测试在英国 Kratos 公司 Axis Ultra DLD 型能谱仪上进行, 以 Al $K\alpha$ 为 X 射线辐射源, 以表面污染碳的 C 1s (结合能为 284.6 eV) 为标准进行能量校正. H_2 -TPR 在美国 Micrometrics 公司 AutoChem II 2920 型化学吸附仪上进行, 催化剂(60–80 目)用量为 150 mg, 还原气为 10%(体积分数) H_2/Ar , 流速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 以 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 从室温升至 800 °C, 热导检测器(TCD)检测耗氢量.

3 结果与讨论

3.1 催化剂的织构参数

表 1 列出了不同 Fe、Co 组成的 Cu-Fe-Co 基催化剂的比表面积和孔容. 从表中可以看出, 维持 Fe、Co 总质量分数不变, 减少 Fe、增加 Co 的含量提高了催化剂的比表面积, 孔容则几乎不变. 然而, 催化剂 $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{15}\text{Co}_{10}$ 的比表面积是个例外, 它并没有介于催化剂 $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}\text{Co}_{15}$ 和 $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{20}\text{Co}_5$ 之间, 而是所有负载 Fe 的催化剂中最小的, 这可能是由于催化剂表面形成了大量的不规则结晶, 堵塞了催化剂的一部分小孔所引起.

图 1 显示了催化剂的 BJH 孔径分布. 从图中可以看出, 催化剂的孔径分布变化趋势正好与催化剂的比表面积变化趋势相反, 与文献报道结果一致.²⁰ 催化剂 $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}\text{Co}_{15}$ 拥有最窄的孔径分布, 这和其独特的孔道结构及最大比表面积有关.

表 1 催化剂的织构参数

Table 1 Texture parameters of catalysts

Catalyst	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_{\text{XRD}} / \text{nm}$
$\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$	155.4	0.6	44.8
$\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{22}\text{Co}_3$	159.3	0.5	40.8
$\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{20}\text{Co}_5$	163.7	0.5	38.6
$\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{15}\text{Co}_{10}$	151.9	0.6	36.4
$\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}\text{Co}_{15}$	172.0	0.6	31.4
$\text{Cu}_{25}\text{Co}_{25}$	120.5	0.5	21.3

S_{BET} : BET surface area, V_{pore} : pore volume, d_{XRD} : CuO particle size calculated from the (111) plane using the Sherrer equation

图 1 催化剂的 BJH 孔径(d_{pore})分布图

Fig.1 BJH pore size (d_{pore}) distribution of catalysts

3.2 催化剂的物相分析

图 2 为新鲜催化剂的 XRD 谱图. 根据物相分析可知, 随着 Fe、Co 组分含量的变化, 催化剂的 XRD 衍射谱图明显不同. 当 Co 负载量为 3% (w) 时, 催化剂谱图中显示了微弱的 CuFe_2O_4 (JCPDS-77-0010) 相的特征衍射峰, CuFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 (JCPDS-22-1086) 具有相似的结构, XRD 谱图也较为相似, 但 CoFe_2O_4 的晶胞参数 ($a=0.8391$ nm) 稍大于 CuFe_2O_4 的晶胞参数 ($a=0.8370$ nm), 而本文催化剂 $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{22}\text{Co}_3$ 中该相的晶胞参数为 0.8373 nm, 更接近于 CuFe_2O_4 相, 这与 Yang 等²¹ 的研究结果一致, 因此可以认为少量 Co 的添加促进了 Cu-Fe 间相互作用的增强, 谱图中还显示了 Fe_2O_3 相, 且其衍射峰峰位向低衍射角方向略有偏移, 可归因于 Cu-Fe 间相互作用的增强; 催化剂 $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{20}\text{Co}_5$ 谱图中的 CuFe_2O_4 相的衍射峰已消失, 这可能是由于该催化剂较大的比表面积促进了 CuFe_2O_4 相的分散, 而无法检测出; 另外, 在所有 Co 负载量 (w, 下同) $< 10\%$ 的催化剂谱图中还显示了微弱的 Co_3O_4 (JCPDS-84-0311) 衍射峰,

图 2 催化剂的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of catalysts

(a) $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$, (b) $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{22}\text{Co}_3$, (c) $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{20}\text{Co}_5$, (d) $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{15}\text{Co}_{10}$, (e) $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}\text{Co}_{15}$, (f) $\text{Cu}_{25}\text{Co}_{25}$

图3 不同新鲜催化剂表面上Cu 2p、Fe 2p、Co 2p的XPS谱图

Fig.3 XPS spectra of Cu 2p, Fe 2p, Co 2p on different fresh catalysts

(a) $\text{Cu}_{25}\text{Co}_{25}$, (b) $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}\text{Co}_{15}$, (c) $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{15}\text{Co}_{10}$, (d) $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{20}\text{Co}_5$, (e) $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{22}\text{Co}_3$, (f) $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$

且峰强度随Co负载量的减小而降低。当Co负载量 $\geq 10\%$ 时,谱图中除较强的 Co_3O_4 衍射峰外,还显示了明显的Cu-Co尖晶石(JCPDS-37-0878,主要以 $\text{Cu}_{0.92}\text{Co}_{2.08}\text{O}_4$ 的形式存在²³)衍射峰,且 Fe_2O_3 相的衍射峰并未发生峰位偏移,说明催化剂中组分间的相互作用发生了转变,Cu-Co间相互作用增强,而Cu-Fe间相互作用减弱。从谱图中还可看出,Fe负载量越大,催化剂结晶越好,相应物相的衍射峰越尖锐,XRD谱图背底也越低。²³此外,采用Sherrer公式根据CuO(111)晶面对其进行颗粒尺寸计算,结果见表1。随Fe含量的减少,Co含量的增加,CuO粒径逐渐减小,这可能是由于Cu-Co间相互作用增强导致CuO相的分散度增大而引起的。

采用XPS手段测试了新鲜催化剂表面Cu、Fe、Co三种元素的化学价态变化,结果见图3。可以看出,在Cu 2p区域内,催化剂(b)→(e)样品中的Cu 2p_{3/2}高结合能端有明显的震激(shake-up)峰,标志有Cu²⁺存在;²⁴⁻²⁶但其峰形较宽,具有明显的不对称性,说明催化剂表面Cu物种的存在形态比较复杂。²⁷对Cu 2p_{3/2}的分峰结果表明,(b)→(e)样品表面均存在两种形态的Cu物种,分别是位于高结合能的Cu²⁺和位于低结合能的低价态Cu物种。随Co含量的减少,Fe含量的增加,(b)→(d)样品的Cu 2p_{3/2}峰位均有轻微的增大(933.6 eV→933.7 eV→933.9 eV),说明催化剂表面的Fe与Co之间或与表面的其他金属元素之间相互作用增强;当Co含量为3%、Fe含量为22%时,催化剂中Cu-Fe组分间的协同作用达到最佳,Cu 2p_{3/2}的结合能(933.4 eV)与不含Co组分的催化剂Cu₂₅Fe₂₅的结合能(933.9 eV)相比反而有所下降,结合XRD结果,催化剂表面的CuFe₂O₄有助于增强Cu与Fe之间的协同作用,提高催化剂C₂+OH选择性。催化剂Cu₂₅Co₂₅和Cu₂₅Fe₂₅样品的Cu 2p_{3/2}峰形较窄,且对称性好,高结合能端无震激峰。

在Fe 2p区域内,催化剂(b)→(f)分别在712.0和724.6 eV附近出现Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}的特征双峰,此双峰对应于Fe₂O₃中的Fe³⁺,²⁸随Fe负载量的增大,Co负载量减小,双峰的峰面积相应地增加,而峰位则向低结合能方向移动,说明少量的Co促进了组分间相互作用的增强。在Co 2p区域内,催化剂(a)→(e)分别在780.0和796.0 eV附近出现Co 2p_{3/2}和Co 2p_{1/2}的特征双峰(Co³⁺和Co²⁺的XPS主峰产生了较大程度的重叠),同时在大于特征双峰约6 eV附近出现了强度微弱的一对卫星(satellite)峰,该对卫星峰的出现表明了催化剂中含有少量Co²⁺,²⁹与XRD结果一致。另外,随Co负载量的减小,双峰的峰面积相应地减小,Co 2p_{1/2}峰位略向高结合能方向移动,Co 2p_{3/2}峰位则几乎不变。

3.3 催化剂的形貌

为了进一步确定Fe、Co组分含量的改变对催化剂的影响,对催化剂样品进行了FE-SEM观察,如图4所示。组分含量的变化导致催化剂的形貌存在较大差别,催化剂Cu₂₅Fe₂₅团聚现象较明显,不利于活性组分的分散;引入少量的Co($\leq 5\%$)后,金属组分间产生了有效的协同作用,催化剂Cu₂₅Fe₂₂Co₃和Cu₂₅Fe₂₀Co₅表面上逐渐形成了规整均匀的晶体结构,促进了催化剂比表面积的增加;当Co含量增大为10%时,催化剂组分间的相互作用开始发生转变,多面体的晶体结构变得不够规整均匀,并形成了大量的聚集,对催化剂的孔道结构形成堵塞,使其比表面积有所减小,同时还发现有少量的球形颗粒开始形成;当Co含量增大到15%时,催化剂Cu₂₅Fe₁₀Co₁₅显现了分布均匀的球形晶体颗粒,其上布满了大量的小孔,从而使催化剂具有较大的比表面积;当Co负载量达到25%,而不含Fe组分时,催化剂表面的球形颗粒发生烧结现象,部分孔道被堵塞,不利于CO的吸附活化。这说明,Co组分的引入

图4 催化剂的FE-SEM图像

Fig.4 FE-SEM images of catalysts

(a) $\text{Cu}_{25}\text{Co}_{25}$, (b) $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}\text{Co}_{15}$, (c) $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{15}\text{Co}_{10}$, (d) $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{20}\text{Co}_5$, (e) $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{22}\text{Co}_3$, (f) $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$

促进了催化剂中组分间相互作用的增强,但过多含量的Co会导致催化剂中物相发生转变,产生不利于醇类合成的物相。结合XRD、BET结果,表明催化剂的比表面积大小对金属活性组分的分散影响不大,特别是在比表面积相差较小的情况下,而催化剂的孔道结构和组分间的相互协同作用对活性组分的分散起到决定性作用。

3.4 催化剂的还原行为

图5给出了催化剂的 H_2 -TPR曲线。当Co负载量 $<10\%$ 时,三种催化剂 $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{20}\text{Co}_5$ 、 $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{22}\text{Co}_3$ 和 $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$ 的低温还原峰峰位和峰面积大小均相似,这可能是因为催化剂中Cu组分的负载量相同,而少量的Co组分对催化剂的还原性能影响不大;当Co负载量 $\geq 10\%$ 时,催化剂 $\text{Cu}_{25}\text{Co}_{25}$ 、 $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}\text{Co}_{15}$ 和

$\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{15}\text{Co}_{10}$ 在 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 左右可观察到与 $250\text{--}280\text{ }^\circ\text{C}$ 间的低温强吸附峰相重叠的一肩峰,徐慧远等³⁰将这一肩峰归结为高度分散在催化剂表面上的CuO颗粒或铜簇的还原,但本工作中的该峰峰形显得更为平缓,这可能是由于催化剂制备过程中加入了少量的K,抑制了催化剂的还原,³¹三种催化剂上分别位于 275 、 256 和 $258\text{ }^\circ\text{C}$ 的耗氢峰则被认为对应着Cu-Co尖晶石的还原。

含Fe催化剂的低温还原峰峰形较 $\text{Cu}_{25}\text{Co}_{25}$ 更加尖锐,且峰位也更低,说明Fe对Cu的还原起到一定的促进作用。值得注意的是,催化剂 $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{22}\text{Co}_3$ 在 $275\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现明显分峰,这是由于 CuFe_2O_4 相发生还原,并与CuO相的还原峰发生重叠所引起的。³²另外,含Fe的催化剂在 $350\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ 间还出现了一宽化的高温还原峰,且随Co负载量的增大而向低温方向发生不同程度的移动,峰面积逐渐减小说明Co可促进Fe物种的还原。文献将这一区间的峰归结为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 的还原,²¹从而形成了更多的低价态Fe物种,证实了XPS的表征结果。报道称,CO的非解离活化发生在金属离子位和金属Cu上,而CO解离为C*和O*物种则发生在金属Fe和金属Co上。^{33,34}CO的解离活化与C-C链增长机理密切相关,而非解离活化则由CO插入机理所决定。因此,确保CO活化的这两种机理的平衡对于合成低碳醇催化剂的活性和选择性至关重要。³⁵由此看来,添加少量Co,且Fe含量适当的催化剂 $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{22}\text{Co}_3$ 的

图5 催化剂的 H_2 -TPR谱图Fig.5 H_2 -TPR profiles of catalysts

表2 Cu₂₅Fe_xCo_y系列催化剂的低碳醇合成反应性能
Table 2 Catalytic performances of Cu₂₅Fe_xCo_y based catalysts for synthesis of lower alcohols

Catalyst	CO conversion/%	Selectivity (w, %)				STY/(g·kg ⁻¹ ·h ⁻¹)	Alcohol distribution, carbon based (w, %)		
		CH ₄	CO ₂	ROH	HC		C ₁ OH	C ₂₊ OH	C ₃₊ OH
Cu ₂₅ Fe ₂₅	45.6	8.4	36.0	21.6	34.0	141.0	22.0	78.0	28.6
Cu ₂₅ Fe ₂₂ Co ₃	56.6	10.3	36.8	21.2	31.7	205.6	22.5	77.5	17.6
Cu ₂₅ Fe ₂₀ Co ₅	51.6	16.8	36.1	19.7	27.4	165.8	23.9	76.1	17.8
Cu ₂₅ Fe ₁₅ Co ₁₀	57.7	20.8	33.6	18.7	26.9	158.3	24.2	75.8	12.6
Cu ₂₅ Fe ₁₀ Co ₁₅	51.3	25.0	28.5	13.5	33.0	136.5	25.6	74.4	7.9
Cu ₂₅ Co ₂₅	24.1	17.1	51.9	5.3	25.7	35.4	41.8	58.2	11.8

T=623 K, p=5.5 MPa, gas hourly space velocity (GHSV): 6000 h⁻¹, V(H₂)/V(CO)=2.0, t=8 h. STY: space-time yield

还原行为将有助于平衡 CO 活化的两种机理, 从而促进低碳醇的合成.

3.5 催化剂的CO加氢反应性能

表2列出了活性组分Cu负载量为25%时, 不同Fe、Co组分负载量的催化剂的CO加氢反应结果. 可以看出, 催化剂Cu₂₅Co₂₅具有较高的C₁OH选择性(~42%), 但其CO转化率、醇的时空收率和C₂₊OH醇的选择性均较低, 不宜作为混合醇催化剂. 在Cu-Fe二元催化剂中添加Co助剂, 随Co的引入, 组分间相互作用增强使CO转化率有了显著的提高, 催化剂Cu₂₅Fe₁₅Co₁₀物相复杂, 尽管其比表面积最小, 却具有最高的CO转化率, 这主要是由于其较大的孔径有利于CO的吸附活化. 在CuFeCo基三元催化剂中, Cu作为成醇中心, Fe作为链增长中心, Co作为助剂用于调节组分间的协同作用. 随着Co含量的增加, 活性组分的良好分散和金属组分间相互作用的转变导致了催化剂的总醇选择性、C₂₊OH和C₃₊OH的选择性均随Co含量的增加略有下降, 而醇的甲烷化效应随Co含量的增加而增加, 水煤气变换反应得到了有效抑制. 对于Cu₂₅Fe₂₂Co₃催化剂, 其CO转化率达到约56.6%, 醇选择性与Cu₂₅Fe₂₅相当, 醇时空收率高达205.6 g·kg⁻¹·h⁻¹. 因此, 在Cu-Fe二元催化剂体系中添加适量的Co进行改性, 可以明显提高CO加氢合成混合醇催化性能.

4 结 论

(1) 浸渍法制备Cu-Fe二元催化剂过程中, 在Cu组分含量不变时, 少量Co组分的引入使催化剂表面形成微量的CuFe₂O₄相, 促进了Cu-Fe组分间相互作用的增强, 改善了催化剂活性组分的分散度, 有利于提高催化剂活性及醇的时空收率; 随Co含量的增大, 催化剂中金属组分间的相互作用发生转变, 形成了Cu-Co尖晶石相, 导致催化剂的醇选择性

有所下降. 因此, 在CO加氢制备混合醇的过程中, 催化剂活性组分的分散及组分间的相互协同作用对于催化剂的反应性能至关重要.

(2) CO加氢合成低碳醇活性反应结果表明, Cu、Fe、Co三组分的质量分数比存在一最佳值, 25/22/3, 在此比例下, 醇的时空收率高达205.6 g·kg⁻¹·h⁻¹, CO转化率约为56.6%, 醇选择性与Cu₂₅Fe₂₅相当, 同时甲烷化效应得到了有效的抑制, 这与该比率下催化剂良好的组分间协同作用有关. 因此, 在Cu-Fe二元催化剂体系中添加适量的Co进行改性, 可以明显提高CO加氢合成混合醇催化性能.

References

(1) Lucero, A. J.; Klepper, R. E.; Keefe, W. M.; Sethi, V. K. *Div. Fuel Chem. Preprints* **2001**, *46*, 413.
(2) Li, D. B.; Ma, Y. G.; Qi, H. J.; Li, W. H.; Sun, Y. H.; Zhong, B. *Prog. Chem.* **2004**, *16*, 584. [李德宝, 王玉刚, 齐会杰, 李文怀, 孙予罕, 钟 炳. 化学进展, **2004**, *16*, 584.]
(3) Mahdavi, V.; Peyrovi, M. H.; Islami, M.; Mehr, J. Y. *Appl. Catal. A-Gen.* **2005**, *281*, 259.
(4) Stelmachowski, M.; Nowicki, L. *Appl. Energy* **2003**, *74*, 85.
(5) Subramani, V.; Gangwal, S. K. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 814.
(6) Zhang, W.; Luo, H. Y.; Zhou, H. W.; Wu, Z. H.; Huang, S. Y.; Liu, C. Z.; Chu, H. P.; Lin, P. Z.; Lin, L. W. *Chin. J. Catal.* **1999**, *14*, 259. [张 伟, 罗洪原, 周焕文, 吴治华, 黄世煜, 刘崇早, 初惠萍, 林培滋, 林励吾. 催化学报, **1999**, *14*, 259.]
(7) Okabe, K.; Murata, K.; Nakanishi, M.; Ogi, T.; Nurunnabi, M.; Liu, Y. Y. *Catal. Lett.* **2009**, *128*, 171.
(8) Nowicki, L. *Chem. Eng. Process.* **2005**, *44*, 383.
(9) Putanov, P.; Boskovic, G.; Vlajnic, G.; Kis, E. J. *Mol. Catal.* **1992**, *71*, 81.
(10) Riedel, T.; Claeys, M.; Schulz, H.; Schaub, G.; Nam, S. S.; Jun, K. W.; Choi, M. J.; Kishan, G.; Lee, K. W. *Appl. Catal. A-Gen.* **1999**, *186*, 201.
(11) Lin, M. G.; Fang, K. G.; Li, D. B.; Sun, Y. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 833. [林明桂, 房克功, 李德宝, 孙予罕. 物理化

- 学学报, **2008**, 24, 833.]
- (12) Lin, M. G.; Fang, K. G.; Li, D. B.; Sun, Y. H. *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1869.
- (13) Ran, H. F.; Fang, K. G.; Lin, M. G.; Sun, Y. H. *Natur. Gas Chem. Ind.* **2010**, 35, 1. [冉宏峰, 房克功, 林明桂, 孙予罕. 天然气化工, **2010**, 35, 1.]
- (14) Su, Y. L.; Guo, Y. Q.; Wang, X. Y.; Wang, W. X.; Zhang, Y. Z.; Guan, X. X. Synthesis of Alcohol Catalyst and Its Preparation Method. CN Patent, CN 1481934, 2004-03-17. [苏运来, 郭益群, 王向宇, 王文祥, 张元珍, 关新新. 合成低碳醇催化剂及其制备方法: 中国, CN1481934[P], 2004-03-17.]
- (15) Su, Y. L.; Ye, C. M.; Sun, J. W.; Wang, X. Y.; Guo, Y. Q. *Petrochem. Technol.* **2002**, 8, 612. [苏运来, 叶长明, 孙建伟, 王向宇, 郭益群. 石油化工, **2002**, 8, 612.]
- (16) Sun, Y. H.; Chen, J. G.; Wang, J. G.; Jia, L. T.; Hou, B.; Li, D. B.; Zhang, J. *Chin. J. Catal.* **2010**, 31, 919. [孙予罕, 陈建刚, 王俊刚, 贾丽涛, 侯博, 李德宝, 张娟. 催化学报, **2010**, 31, 919.]
- (17) Ding, N.; Zeng, S. H.; Su, H. Q.; Yang, H. L. *Prog. Chem.* **2009**, 28, 14. [丁宁, 曾尚红, 苏海全, 杨海龙. 化工进展, **2009**, 28, 14.]
- (18) Ma, Z. Y.; Yang, C.; Dong, Q. N.; Wei, W.; Chen, J. G.; Li, W. H.; Sun, Y. H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2005**, 26, 902. [马中义, 杨成, 董庆年, 魏伟, 陈建刚, 李文怀, 孙予罕. 高等学校化学学报, **2005**, 26, 902.]
- (19) Mahdavi, V.; Peyrovi, M. H.; Islami, M.; Mehr, J. Y. *Appl. Catal. A-Gen.* **2005**, 281, 259.
- (20) Ma, X. D.; Sun, Q. W.; Ying, W. Y.; Fang, D. Y. *J. Natur. Gas Chem.* **2009**, 18, 354.
- (21) Yang, X. M.; Zhu, X. F.; Hou, R. R.; Zhou, L. P.; Su, Y. L. *Fuel Process. Technol.* **2011**, 92, 1876.
- (22) Huang, L. H. Study on Novel Catalysts for Lower Alcohols Synthesis from CO Hydrogenation. Ph. D. Dissertation, Sichuan University, Chengdu, 2006. [黄利宏. 合成气催化转化制低碳醇用新型催化剂研究[D]. 成都: 四川大学, 2006.]
- (23) Xu, J.; Yang, S. W.; Li, C.; Xin, Q. *J. Natur. Gas Chem.* **2000**, 4, 304.
- (24) Figueiredo, R. T.; Martinez-Arias, A.; Lopez, G. M.; Fierro, J. L. G. *J. Catal.* **1998**, 178, 146.
- (25) Velu, S.; Suzuki, K.; Vijayaraj, M.; Barman, S.; Gopinath, S. C. *Appl. Catal. B-Environ.* **2005**, 55, 287.
- (26) Chusuei, C. C.; Brookshier, M. A.; Goodman, D. W. *Langmuir* **1999**, 15, 2806.
- (27) Li, Z. H.; Huang, W.; Zuo, Z. J.; Song, Y. J.; Xie, K. C. *Chin. J. Catal.* **2009**, 30, 171. [李志红, 黄伟, 左志军, 宋雅君, 谢克昌. 催化学报, **2009**, 30, 171.]
- (28) Kuivila, C. S.; Butt, J. B.; Stair, P. C. *Appl. Surf. Sci.* **1988**, 32, 99.
- (29) Fierro, G.; Lo, J. M.; Inversi, M.; Dragone, R.; Porta, P. *Top Catal.* **2000**, 10, 39.
- (30) Xu, H. Y.; Chu, W.; Zhou, J. *Ind. Catal.* **2008**, 16, 105. [徐慧远, 储伟, 周俊. 工业催化, **2008**, 16, 105.]
- (31) Dalmon, J. A.; Chaumette, P.; Mirodatos, C. *Catal. Today* **1992**, 15, 101.
- (32) Faungnawakij, K.; Tanaka, Y.; Shimoda, N.; Fukunaga, T.; Kikuchi, R.; Eguchi, K. *Appl. Catal. B-Environ.* **2007**, 74, 144.
- (33) Bian, G.; Oonuki, A.; Kobayashi, Y.; Koizumi, N.; Yamada, M. *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, 219, 13.
- (34) Lglesia, E. *Appl. Catal. A-Gen.* **1997**, 161, 59.
- (35) Schulz, H. *Appl. Catal. A-Gen.* **1999**, 186, 3.