

文章编号: 0253-2409(2012)09-1103-07

不同载体对负载型 Cu-Fe 催化剂 CO 加氢反应性能的影响

郭强胜, 毛东森, 俞俊, 韩璐蓬

(上海应用技术学院 化学与环境工程学院应用催化研究所, 上海 201418)

摘要: 以不同的氧化物为载体, 采用共浸渍法制备了一系列负载型的 Cu-Fe 催化剂 Cu-Fe/MO_x (MO_x = ZnO、ZrO₂、TiO₂、SiO₂、MgO、Al₂O₃), 并采用 X 射线衍射 (XRD)、N₂ 吸附 (N₂-adsorption)、程序升温还原 (H₂-TPR) 和一氧化碳程序升温脱附 (CO-TPD) 技术对催化剂进行了表征。在温度为 250 °C、压力为 3 MPa 和原料气空速为 6 000 mL/(g·h) 的反应条件下, 在连续流动微型固定床反应装置上考察了其催化 CO 加氢合成低碳醇的反应性能。结果表明, 与其他氧化物为载体的催化剂相比, Cu-Fe/SiO₂ 催化剂表面 CuO 的分散度较高, 在较低的温度下容易被还原, 具有较强的 CO 吸附能力, 从而同时具有较高的活性和低碳醇选择性。

关键词: 载体; Cu-Fe 催化剂; CO 加氢; 低碳醇

中图分类号: O643 文献标识码: A

Effects of different supports on the catalytic performance of supported Cu-Fe catalyst for CO hydrogenation

GUO Qiang-sheng, MAO Dong-sen, YU Jun, HANG Lu-peng

(Research Institute of Applied Catalysis, School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: A series of supported Cu-Fe catalysts with different oxides (ZnO, ZrO₂, TiO₂, SiO₂, MgO, Al₂O₃) as support were prepared by co-impregnation method, and were characterized by XRD, N₂-adsorption, H₂-TPR and CO-TPD. Their catalytic performances for the synthesis of higher alcohols through CO hydrogenation were investigated in a continuous flow fixed bed micro-reactor at 250 °C under 3 MPa with the space velocity of 6 000 mL/(g·h). The results indicated that SiO₂ supported Cu-Fe catalyst (Cu-Fe/SiO₂) possessed high CuO dispersion which could be easily reduced at low temperatures, and had strong capability for CO adsorption, therefore, exhibited both higher CO conversion and higher selectivity to higher alcohols.

Key words: support; Cu-Fe catalyst; hydrogenation of CO; higher alcohol

随着经济的快速发展, 全球对能源的需求量日益增加, 石油的短缺使新能源的开发和研究变得越来越重要。对于中国“缺油、少气、富煤”的资源特点, 由煤气化生产的合成气来制取低碳混合醇 (C₂OH)^[1-3], 作为替代燃料, 具有重要的经济价值和能源战略意义^[4-6]。低碳醇合成催化剂按产物分布大致可分为两大类, 即改性甲醇合成催化剂和改性费托合成催化剂。其中, 后者由于具有良好的 C₂OH 选择性及温和的反应条件而受到了广泛的关注。由法国石油化工研究所最先报道^[7] 的 Cu-Co 基催化剂被认为是最具有工业应用前景的催化体系之一, 但是仍然存在着副产物多、易积炭和稳定性较差等的缺点^[8,9]。

近年来, 除了 Cu-Co 基催化剂以外, Cu-Fe 基催化剂的研究报道也日益增多, 并显示出良好的应用

前景。Xu 等^[10] 研究发现, 在 CuMnZrO₂ 催化剂中添加 Fe 组分后促进了高分散 Cu 和 Fe 之间的相互作用, 有利于合成低碳醇, 促进碳链增长。Zhang 等^[11] 利用等离子体溅射的方法制备了 Cu-Fe/SiO₂ 催化剂, 结果表明, 该制备方法能明显提高 CuO 的分散度, 降低其晶粒大小, 从而显著提高催化剂的反应性能。Su 等^[12] 采用微乳法先制得超细 Fe(OH)₃ 和 Cu(OH)₂ 颗粒, 然后将其负载到活性 Al₂O₃ 上, 得到了超细晶粒的 Fe-Cu/Al₂O₃ 催化剂, CO 加氢反应结果显示, 其 C₂OH 的选择性高达 58%。Lin 等^[13] 考察了不同的还原气 (H₂、CO 和合成气) 对 Cu-Fe 基催化剂反应性能的影响。结果表明, 经过合成气还原的催化剂具有最好的 CO 加氢反应性能, 醇的产率最高。

载体的性质对负载型催化剂的性能影响很

收稿日期: 2011-11-05; 修回日期: 2012-01-19。

基金项目: 上海市科委(08520513600); 上海市教委重点学科建设(J51503)。

联系作者: 毛东森, Tel: 021-60877221, E-mail: dsmao@sit.edu.cn。

大^[14~18]。Shen 等^[14]系统研究了不同载体负载的 Pd 催化剂上的 CO 加氢反应,发现不同载体催化剂的活性相差很大,而且产物中主要成分也不同。此外,负载在不同氧化物载体上的 Cu-Co 催化剂,对 CO 加氢反应的产物完全不同,以 MgO 为载体,产物主要为甲醇;以 TiO₂、CeO₂ 或 La₂O₃ 为载体,产物主要为烃类;而以 ZrO₂ 或 SiO₂ 为载体,则可生成较多的低碳醇^[15,16]。但是关于载体对 Cu-Fe 基催化剂上 CO 加氢反应性能影响的研究文献报道较少。

本实验以不同的氧化物为载体制备了一系列负载型 Cu-Fe 催化剂 Cu-Fe/MO_x (MO_x = ZnO、ZrO₂、TiO₂、SiO₂、MgO、Al₂O₃),采用 XRD、N₂ 吸附、H₂-TPR、CO-TPD 和 CO 加氢微反评价等技术,研究了载体对 Cu-Fe/MO_x 催化剂的结构、织构、还原性、脱附性能以及合成低碳醇性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

SiO₂ 和 Al₂O₃ 分别为青岛海洋化工有限公司和巴斯夫催化剂(上海)有限公司产品,MgO、ZrO₂ 和 TiO₂ 均为国药集团化学试剂有限公司产品。ZnO 采用沉淀法制得,其具体步骤如下,配置 0.5 mol/L 的 Zn(NO₃)₂ 水溶液和 0.5 mol/L 的 Na₂CO₃ 水溶液,在剧烈搅拌下将两者并流滴加到一烧杯中,期间保持 pH 值恒定为 7 左右。滴加完毕后继续搅拌 5 h,然后经抽滤和反复洗涤后,于 110 °C 烘箱中干燥过夜,再在马弗炉中于 400 °C 焙烧 4 h。

催化剂采用共浸渍法制备。按一定的比例配制 Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 Fe(NO₃)₃·9H₂O 的混合水溶液,采用等体积浸渍法得到催化剂的前躯体,然后在 110 °C 烘箱中干燥过夜,再在马弗炉中于 350 °C 下焙烧 4 h 得到不同载体负载的 Cu-Fe 催化剂 Cu-Fe/MO_x,其中,Cu、Fe 相对载体氧化物的物质的量分数均为 10%。

以上所用试剂均为分析纯,由国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 催化剂的表征

催化剂的 XRD 测试在荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert PRO PW3040/60 型 X 射线衍射仪上进行,仪器的操作条件为,Cu Kα 射线源,Ni 滤波片,管电压 40 kV,管电流 40 mA,10° ~ 70° 扫描,扫描速率 4°/min。

催化剂的比表面积、孔体积和孔径在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 M+C 型多功能自动吸脱附仪上采用 N₂ 吸附测得。样品测定前,先在 200 °C 下真空脱气 4 h 以除去样品表面所吸附的杂质。

程序升温还原(H₂-TPR)测试在常压微型石英反应器中进行,催化剂用量为 50 mg。样品首先在 100 °C 的高纯氮气流下处理 1 h,然后切换成 H₂ 含量为 10% 的 H₂/N₂ 混合气(流量为 30 mL/min),待基线平稳后,以 10 °C/min 的速率升温至 600 °C。尾气由浙江温岭福立公司生产的 GC9750 型气相色谱仪的 TCD 检测器检测。

吸附 CO 的程序升温脱附(CO-TPD)测试装置与上述的 H₂-TPR 实验相同。200 mg 样品先在 H₂ 含量为 10% 的 H₂/N₂ 混合气中,以 10 °C/min 的速率升温至 350 °C,并维持 2 h 进行还原。还原结束后冷却到 50 °C,然后吸附高纯的 CO 气体至饱和。氮气吹扫至基线稳定后,以 10 °C/min 的速率升温至 700 °C。气体的变化由浙江温岭福立公司生产的 GC9750 型气相色谱仪的 TCD 检测器检测。

1.3 催化剂的反应性能评价

催化剂活性的评价在内径为 5 mm、长为 350 mm 的固定床不锈钢反应器上进行,催化剂用量为 0.30 g。反应前催化剂于 300 °C 下用 H₂ 含量(体积分数)为 10% 的 H₂/N₂ 混合气还原 3 h 后,冷却至反应温度(250 °C)并稳定后,切换成合成气(H₂/CO 体积比为 2,流量为 30 mL/min),缓慢升压至 3.0 MPa,达到稳态后在线取样,在惠普上海分析仪器有限公司生产的带有气体自动进样阀的 HP 6820 型气相色谱仪上进行分析。CO、CO₂ 和 H₂ 经过 TDX-01 碳分子筛填充柱分离后,用 TCD 检测;烃类和低碳醇经过 PLOT-Q 毛细管柱分离后,用 FID 检测。为防止产物冷凝,用加热带将所有的管路均恒温到 150 °C。

2 结果与讨论

2.1 载体的表征

2.1.1 XRD 表征

图 1 为不同载体的 XRD 谱图,由图 1 可见, SiO₂ 和 Al₂O₃ 仅在相应的位置出现很宽的包峰,表明其处于无定型状态或晶化程度较低。TiO₂ 在 2θ = 25.2° 处出现锐钛矿相的特征衍射峰,表明其为锐钛矿相结构。ZrO₂ 在 2θ = 28.2° 和 31.4° 处出现单斜相的特征衍射峰,表明其为单斜相结构。MgO 和

ZnO 在相应的位置处出现很强的特征衍射峰,表明其晶化程度很高。

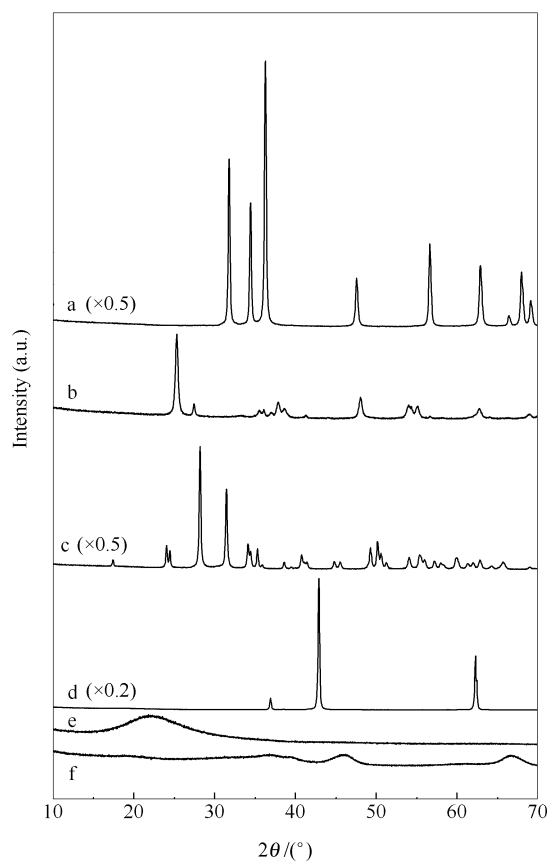


图 1 不同载体的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of the different supports

a: ZnO; b: TiO₂; c: ZrO₂; d: MgO; e: SiO₂; f: Al₂O₃

2.1.2 N₂ 吸附表征

表 1 为不同载体的比表面积、孔体积及平均孔径。由表 1 可见,由于载体的来源、制备条件和本身性质的差异,使得其比表面积、孔体积和孔径差别较大。其中, SiO₂ 具有最高的比表面积和孔容,而 Al₂O₃ 的孔径最小。

表 1 不同载体的结构参数

Table 1 Texture parameters of the different supports

Support	Surface area $A / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume $v / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore diameter d / nm
MgO	28.7	0.110	17.3
ZnO	18.7	0.072	16.9
TiO ₂	87.4	0.022	13.5
ZrO ₂	39.9	0.018	13.6
Al ₂ O ₃	197.2	0.360	6.9
SiO ₂	271.2	0.870	14.1

2.2 催化剂的表征

2.2.1 XRD 表征

图 2 是以不同的氧化物为载体所制备的 Cu-Fe/MO_x 催化剂的 XRD 谱图。由图 2 中各个催化剂的衍射峰可以看出,以 SiO₂ 和 ZnO 为载体的催化剂,在 $2\theta = 35.6^\circ$ 和 38.8° 处出现了明显的晶相 CuO 的特征衍射峰,以 TiO₂ 和 ZrO₂ 为载体的催化剂晶相 CuO 衍射峰较弱,而以 MgO 和 Al₂O₃ 为载体的催化剂则没有出现晶相 CuO 的衍射峰。这可能是由于 CuO 能和相应的氧化物载体产生强相互作用,抑制了 CuO 晶粒的生长,从而使得 CuO 晶粒的尺寸小于 XRD 的检测限。尤其是以 MgO 为载体时,负载 Cu-Fe 后其晶相 MgO 的衍射峰强度明显降低,这说明所负载的 Cu、Fe 与载体 MgO 之间确实存在强烈的相互作用。

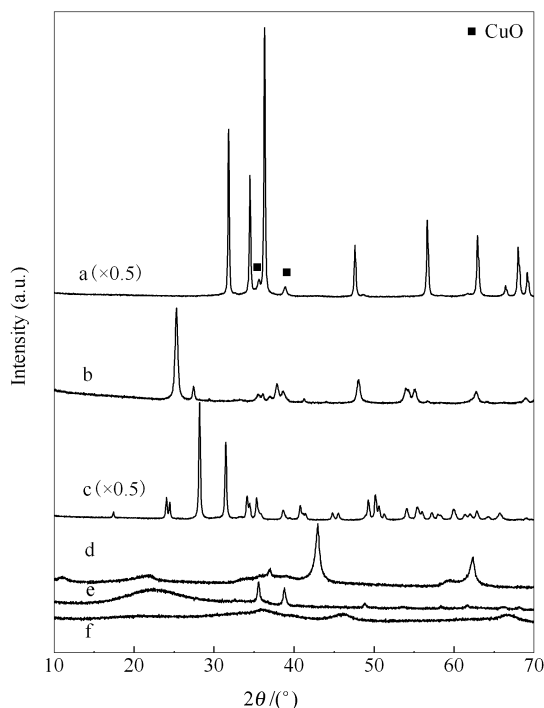


图 2 不同 Cu-Fe/MO_x 催化剂的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of the different Cu-Fe/MO_x catalysts

MO_x: a: ZnO; b: TiO₂; c: ZrO₂;

d: MgO; e: SiO₂; f: Al₂O₃

2.2.2 N₂ 吸附表征

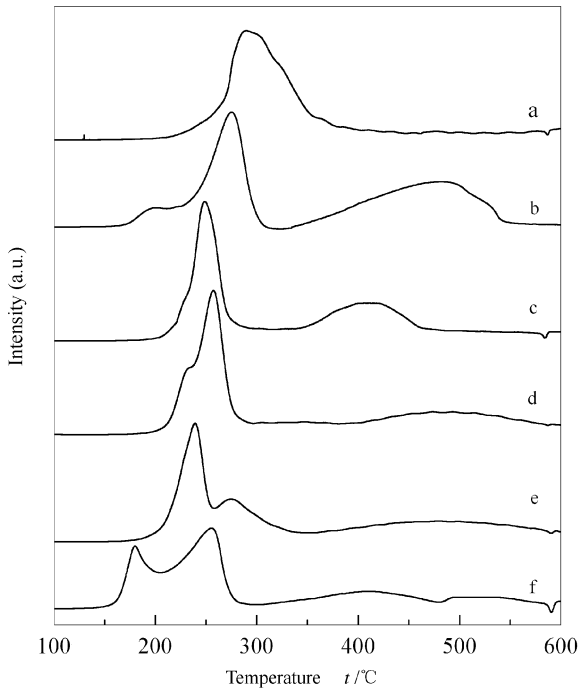
表 2 列出了不同 Cu-Fe/MO_x 催化剂的比表面积、孔体积及平均孔径的测定结果。与表 1 相比可以发现,浸渍 Cu-Fe 后使所有载体的比表面积、孔容和孔径均减小,这是由于所浸渍的硝酸盐在焙烧过程中生成的 CuO 和 Fe₂O₃ 覆盖在载体表面所致。此外,所有催化剂结构参数的大小顺序与载体的相应顺序完全一致。

表2 不同 Cu-Fe/MO_x 催化剂的织构参数Table 2 Texture parameters of the different Cu-Fe/MO_x catalysts

Catalyst	Surface area $A / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume $v / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore diameter d / nm
Cu-Fe/MgO	23.1	0.098	16.9
Cu-Fe/ZnO	13.5	0.055	16.3
Cu-Fe/TiO ₂	50.2	0.017	12.8
Cu-Fe/ZrO ₂	33.1	0.011	11.7
Cu-Fe/Al ₂ O ₃	180.7	0.290	6.5
Cu-Fe/SiO ₂	236.4	0.750	12.1

2.2.3 H₂-TPR 表征

图3 是不同 Cu-Fe/MO_x 催化剂的 H₂-TPR 曲线。

图3 不同 Cu-Fe/MO_x 催化剂的 H₂-TPR 曲线Figure 3 H₂-TPR curves of the different Cu-Fe/MO_x catalysts

MO_x: a: MgO; b: ZrO₂; c: ZnO;
d: Al₂O₃; e: SiO₂; f: TiO₂

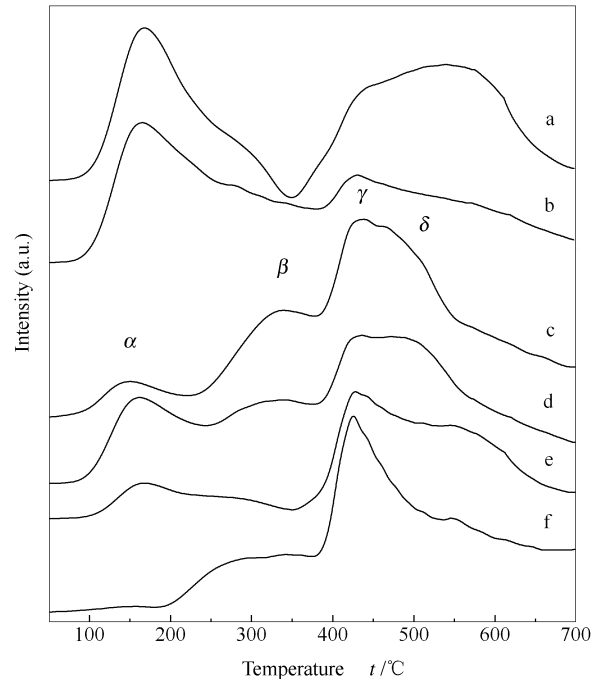
从图3中可以看出,除 Cu-Fe/MgO 外,其他催化剂在低于 350 °C 的温度下,均在低、高温处出现两个耗氢峰,分别对应高分散和体相 CuO 的还原^[11]。其中, Cu-Fe/TiO₂ 和 Cu-Fe/ZrO₂ 催化剂的两个还原峰的温差较大,表明这两个催化剂的表面形成了两种颗粒大小明显不同的 CuO 物种,即 CuO 的颗粒大小分布很不均匀^[19]。此外,以 TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃ 和 ZnO 为载体催化剂的低温峰面积显著小于高温峰的面积,表明在这些催化剂中,以高分散形

式存在的 CuO 的数量明显要少于体相 CuO 的数量。而以 SiO₂ 为载体催化剂的低温峰面积却显著大于高温峰的面积,说明该催化剂中以高分散形式存在的 CuO 的数量要明显多于体相 CuO 的数量。

图3中 350 ~ 600 °C 的宽化的耗氢峰对应的是 Fe₂O₃-Fe₃O₄-FeO-Fe 的还原过程^[20],这可能是因为每步还原之间没有明显的阶段而形成了一个宽化的峰,这与文献^[11]所报道的结果基本一致。另外, Cu-Fe/MgO 催化剂在 200 ~ 600 °C 只有一个很宽的耗氢峰,而没有明显的 CuO 和 Fe₂O₃ 的还原峰,这进一步证明了载体 MgO 与 CuO 和 Fe₂O₃ 之间存在很强的相互作用,在 350 °C 焙烧时形成了类似于固溶体的非晶态物质,从而只表现出一个还原峰。

2.2.4 CO-TPD 表征

催化剂表面不同的吸附中心对 CO 有不同的吸附强度和吸附量,在 CO-TPD 中就会有不同的脱附曲线。

图4 不同 Cu-Fe/MO_x 催化剂的 CO-TPD 曲线Figure 4 CO-TPD curves of the different Cu-Fe/MO_x catalysts

MO_x: a: MgO; b: Al₂O₃; c: SiO₂;
d: ZrO₂; e: TiO₂; f: ZnO

如图4所示,负载在 SiO₂、ZrO₂、TiO₂ 和 ZnO 上的 Cu-Fe 催化剂均出现了四个 CO 脱附峰,分别标记为 α 、 β 、 γ 和 δ 。其中, α 峰可能是物理吸附的 CO 的脱附峰, β 峰对应于非解离(分子态)吸附的 CO, γ 和 δ 峰分别是两种不同的解离(原子态)吸附

的 CO(线式和桥式)的脱附峰^[21,22]。林明桂等^[23]报道了 CuZn 催化剂表面只有 CO 的弱吸附,并将其归属于铜上的 CO 线式吸附。

由图 4 可见,以 ZnO 为载体的 Cu-Fe 催化剂几乎没有 δ 位的 CO 脱附峰出现,这暗示着 δ 位的 CO 脱附峰是 Cu 表面的桥式吸附,属于强吸附,这与文献^[11]所报道的结果相吻合。以 Al_2O_3 为载体的催化剂在高于反应温度(250 °C)下只有很弱的 CO 脱附峰,表明其所吸附的 CO 中大部分为弱吸附的 CO。而 MgO 负载的催化剂,在低温和高温分别拥有两个面积较大的 CO 脱附峰。另外,以 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 和 ZnO 为载体的催化剂,在 250 °C 以上也拥有相对较强的 CO 脱附峰。

2.3 催化剂的反应性能

表 3 中列出了 Cu 和 Fe 共同负载在不同载体上制备得到的 Cu-Fe/ MO_x 催化剂的活性测试结果。由表 3 中数据可以看出,以 MgO 和 Al_2O_3 为载体制备的催化剂,其 CO 转化率很小,分别仅为 1.1% 和 1.0%,表明两者的催化活性均很低。Razzaghi 等^[24]发现,在 Fe、Cu 质量分数分别为 5% 和 2% 的

Fe-Cu/ SiO_2 催化剂中添加过量的 Mg 使其 CO 转化率从 4.4% 显著降低至 0.4%,这与本实验 Cu-Fe/MgO 催化剂活性较差的结果相一致。此外,Cu-Fe/ Al_2O_3 和 Cu-Fe/MgO 的产物分布也基本相同,只是后者的 C_2^+OH 在醇中所占的比例较高,分别为 24.1% 和 38.4%。以 TiO_2 和 ZrO_2 为载体制备的催化剂上 CO 的转化率分别为 7.8% 和 7.2%,表明两者的活性相近且较 Cu-Fe/MgO 和 Cu-Fe/ Al_2O_3 催化剂有了较大的提高。此外,Cu-Fe/ ZrO_2 催化剂上醇的选择性明显高于 Cu-Fe/ TiO_2 催化剂,从而使其具有更高的醇的时空产率(STY),两者分别为 39.8 和 46.6 g/(kg·h)。另外,以 ZnO 为载体的催化剂虽然具有最好的活性,CO 的转化率高达 46.1%,但所生成的产物中大部分是 CO_2 ,醇的选择性明显低于其他催化剂(仅为 7.6%)。以 ZnO 为载体的 Co-Cu 催化剂用于 CO 加氢反应时也曾发现产物中 CO_2 的选择性很高^[25],这与本实验的结果相似。与其他氧化物相比,以 SiO_2 为载体的 Cu-Fe 催化剂同时具有较高的催化活性和醇的选择性,从而使醇的 STY 达到 56.8 g/(kg·h)。

表 3 不同 Cu-Fe/ MO_x 催化剂的 CO 加氢反应性能

Table 3 Catalytic performance of the different Cu-Fe/ MO_x catalysts for CO hydrogenation

Catalyst	$x_{\text{CO}}/\%$	Product selectivity $s/\%$				STY of ROH /g·(kg·h) ⁻¹	Alcohol distribution/ $\%$	
		CO_2	CH_4	$\text{C}_2^+(\text{HC})$	ROH		CH_3OH	C_2^+OH
Cu-Fe/ SiO_2	10.6	8.4	8.2	58.3	25.2	56.8	67.1	32.9
Cu-Fe/ TiO_2	7.8	3.1	7.7	66.0	23.1	39.8	83.3	16.7
Cu-Fe/ ZrO_2	7.2	3.6	7.3	61.0	28.1	46.6	87.5	12.5
Cu-Fe/ZnO	46.1	53.3	4.2	34.9	7.6	62.4	27.4	72.6
Cu-Fe/ Al_2O_3	1.0	0.0	10.4	59.4	30.2	6.4	75.9	24.1
Cu-Fe/MgO	1.1	0.0	12.6	56.6	30.8	7.0	61.6	38.4

reaction conditions: catalyst: 0.30 g, $p=3.0$ MPa, flow rate = 30 mL/min ($\text{H}_2/\text{CO}=2$, volume ratio), $t=250$ °C

2.4 影响催化剂反应性能的因素

活性测试结果表明,以 Al_2O_3 和 MgO 为载体的 Cu-Fe 催化剂的活性很差,其 CO 的转化率仅为 1% 左右,而以 ZnO、 ZrO_2 、 TiO_2 和 SiO_2 为载体的催化剂具有较高的活性。CO-TPD 表征结果(图 4)表明,Cu-Fe/ Al_2O_3 催化剂上所吸附的 CO 大部分属于弱吸附的 CO,属于强吸附的 CO 量很少。而强吸附的 CO 是 CO 插入和生成 CH_x 的前驱体^[11],即醇的合成与弱吸附的 CO 无关,而与中等及强吸附的 CO 紧密相关^[26]。因此,Cu-Fe/ Al_2O_3 催化剂活性差的原因是其活性中心的数量太少。此外,Cu-Fe/ Al_2O_3 催化剂因为孔径太小(表 2),导致内扩散作用减弱,从而降低了催化剂的活性^[27]。Cu-Fe/MgO

催化剂上虽然存在大量的强吸附的 CO,但其强度显著大于以 ZnO、 ZrO_2 、 TiO_2 和 SiO_2 为载体的催化剂,由于吸附太强的 CO 不利于活化^[28],从而导致其活性也很低。此外,由 H_2 -TPR 结果(图 3)可以看出,Cu-Fe/MgO 催化剂的可还原性较差,因此,在本实验所采用的还原温度(300 °C)下,可能会有一部分 CuO 未被还原,这可能也是导致其催化活性较低的一个重要原因^[27]。与 Cu-Fe/ Al_2O_3 和 Cu-Fe/MgO 催化剂相比,以 ZrO_2 、 TiO_2 和 SiO_2 为载体的催化剂,不仅具有较多的属于强吸附的 CO,而且吸附的强度也较适中,有利于 CO 的吸附活化,从而具有相对较高的活性。此外,与 TiO_2 和 ZrO_2 相比,以 SiO_2 为载体催化剂表面的 CuO 更易还原(图

3),而且太强吸附的CO量较少(图4),从而表现出更好的CO转化率和低碳醇产率。另外,Cu-Fe/SiO₂催化剂具有最大的孔体积(表2),而较大的孔体积有利于反应物分子在活性中心表面的扩散并可有效地利用催化剂的内表面,这也是该催化剂同时具有较高活性和醇选择性的重要原因。冉宏峰等^[29]在研究Cu/Fe组成对CuFe基低碳醇催化剂反应性能的影响时也发现,较大孔体积的催化剂具有较高的CO转化率和醇的时空产率。

此外,以ZnO为载体的Cu-Fe催化剂虽然具有很高的活性,但产物中大部分为CO₂。H₂-TPR结果(图3)显示该催化剂在较低的温度(350~450℃)

下存在一个明显的归属于氧化铁还原的耗氢峰,这有可能是氧化铁与ZnO之间存在较强的相互作用,从而使得氧化铁更容易被H₂还原成Fe,而Fe具有较好的催化水煤气变换反应(CO+H₂O→CO₂+H₂)的活性^[30,31],因此,在反应中生成了较多的CO₂。

3 结论

载体的类型显著影响负载型Cu-Fe催化剂上CO加氢反应的性能。与其他氧化物相比,SiO₂具有较大的比表面积和孔体积,故以SiO₂为载体的Cu-Fe催化剂,其表面CuO的分散程度较高,易于被还原,且具有较强的CO吸附能力,从而同时具有较高的CO转化率、低碳醇选择性和低碳醇产率。

参考文献

- [1] 李德宝, 马玉刚, 齐会杰, 李文怀, 孙予罕, 钟炳. CO加氢合成低碳混合醇催化体系研究新进展[J]. 化学进展, 2004, **16**(4): 584-592.
(LI De-bao, MA Yu-gang, QI Hui-jie, LI Wen-huai, SUN Yu-han, ZHONG Bing. Progress in synthesis of mixed alcohols from CO hydrogenation [J]. Progress in Chemistry, 2004, **16**(4): 584-592.)
- [2] 士丽敏, 储伟, 刘增超. 合成气制低碳醇用催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2011, **30**(1):162-166.
(SHI Li-min, CHU Wei, LIU Zeng-chao. Research progress of catalysts for higher-alcohol synthesis from syngas [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, **30**(1): 162-166.)
- [3] TIEN-THAO N, ZAHEDI-NIAKI M H, ALAMDARI H, KALIAGUINE S. Effect of alkali additives over nanocrystalline Co-Cu-based perovskites as catalysts for higher-alcohol synthesis [J]. J Catal, 2007, **245**(2): 348-357.
- [4] CHU W, KIEGGER R, KIENEMANN A, HINDERMANN J P. Conversion of syngas to C₁-C₆ alcohol mixtures on promoted CuLa₂Zr₂O₇ catalysts [J]. Appl Catal A, 1995, **121**(1): 95-111.
- [5] MAHDAVI V, PEYROVI M H. Synthesis of C₁-C₆ alcohols over copper/cobalt catalysts: Investigation of the influence of preparative procedures on the activity and selectivity of Cu-Co₂O₃/ZnO, Al₂O₃ catalyst [J]. Catal Commun, 2006, **7**(8): 542-549.
- [6] MAHDAVI V, PEYROVI M H, ISLAMI M, MEHR J Y. Synthesis of higher alcohols from syngas over Cu-Co₂O₃/ZnO, Al₂O₃ catalyst [J]. Appl Catal A, 2005, **281**(1/2): 259-265.
- [7] STELMACHOWSKI M, NOWICJI L. Fuel from the synthesis gas-the role of process engineering [J]. Appl Energy, 2003, **74**(1/2): 85-93.
- [8] XU X, DOESBURG E B M, SCHOLTEN J J F. Synthesis of higher alcohols from syngas-recently patented catalysts and tentative ideas on the mechanism [J]. Catal Today, 1987, **2**(1): 125-170.
- [9] TIEN-THAO N, ZAHEDI-NIAKI M H, ALAMDARI H, KALIAGUINE S. Conversion of syngas to higher alcohols over nanosized LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O₃ perovskite precursors [J]. Appl Catal A, 2007, **326**(2): 152-163.
- [10] XU R, YANG C, WEI W, LI W-H, SUN Y-H, HU T-D. Fe-modified CuMnZrO₂ catalysts for higher alcohols synthesis from syngas [J]. J Mol Catal A, 2004, **221**(1/2): 51-58.
- [11] ZHANG H, CHU W, XU H Y, ZHOU J. Plasma-assisted preparation of Fe-Cu bimetal catalyst for higher alcohols synthesis from carbon monoxide hydrogenation [J]. Fuel, 2010, **89**(10): 3127-3131.
- [12] SU Y L, WANG Y L, LIU Z M. Preparation and characterization of ultrafine Fe-Cu-based catalysts for CO hydrogenation [J]. J Nat Gas Chem, 2008, **17**(4): 327-331.
- [13] LIN M G, FANG K G, LI D B, SUN Y H. CO hydrogenation to mixed alcohols over co-precipitated Cu-Fe catalysts [J]. Catal Commun, 2008, **9**(9): 1869-1973.
- [14] SHEN W J, OKUMURA M, MATSUMURA Y, HARUTA M. The influence of the support on the activity and selectivity of Pd in CO hydrogenation [J]. Appl Cata A, 2001, **213**(2): 225-232.
- [15] MOUADDIB N, PERRICHON V, PRIMET M. Bulk and surface characterization of supported cobalt-copper catalysts active in CO hydrocondensation [J]. J Chem Soc, Faraday Trans 1, 1989, **85**(10): 3413-3424.
- [16] MOUADDIB N, PERRICHON V, MARTIN G A. Characterization of copper-cobalt catalysts for alcohol synthesis from syngas [J]. Appl Catal A, 1994, **118**(1): 63-72.
- [17] 马中义, 杨成, 周玮, 张德胜, 李正, 魏伟, 孙予罕. 载体的表面性质对Cu/ZrO₂催化剂CO加氢反应行为的影响[J]. 燃料化学学报, 2009, **37**(2): 217-221.
(MA Zhong-yi, YANG Cheng, ZHOU Wei, ZHANG De-sheng, LI Zheng, WEI Wei, SUN Yu-han. Effect of zirconia surface properties on the catalytic performance of Cu/ZrO₂ for CO hydrogenation [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, **37**(2): 217-221.)
- [18] 徐杰, 魏音, 郑林, 周焕文, 杜宝石. 载体表面修饰对Cu-Co-Fe/Al₂O₃合成醇催化剂性质的影响[J]. 催化学报, 2001, **22**(5): 419-422.
(XU Jie, WEI Yin, ZHENG Lin, ZHOU Huan-wen, DU Bao-shi. Effect of surface modification of support on properties of Cu-Co-Fe/Al₂O₃ catalyst for alcohol synthesis [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2001, **22**(5): 419-422.)

- [19] 赵建义, 王大祥, 康慧敏, 李春虎, 赵久生. 用沉积沉淀法制备负载型铜基合成低碳混合醇催化剂 [J]. 分子催化, 1995, **9**(5): 347-352.
(ZHAO Jian-yi, WANG Da-xiang, KANG Hui-min, LI Chun-hu, ZHAO Jiu-sheng. Preparation of supported Cu catalysts for the synthesis of lower alcohols by deposition-precipitation method [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 1995, **9**(5): 347-352.)
- [20] ZHANG C H, YANG Y, TENG B T, LI T Z, ZHENG H Y, XIANG H W, LI Y W. Study of an iron-manganese Fischer-Tropsch synthesis catalyst promoted with copper [J]. J Catal, 2006, **237**(2): 405-415.
- [21] DALAI A K, BAKHSHI N N, ESMAIL M N. Conversion of syngas to hydrocarbons in a tube-wall reactor using Co-Fe plasma-sprayed catalyst; Experimental and modeling studies [J]. Fuel Process Technol, 1997, **51**(3): 219-238.
- [22] 徐慧远, 储伟, 士丽敏, 张辉, 邓思玉. 射频等离子体对合成低碳醇用 CuCoAl 催化剂的改性作用 [J]. 燃料化学学报, 2009, **37**(2): 212-216.
(XU Hui-yuan, CHU Wei, SHI Li-min, ZHANG Hui, DENG Si-yu. Effect of glow discharge plasma on copper-cobalt-aluminum catalysts for higher alcohol synthesis [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, **37**(2): 212-216.)
- [23] 林明桂, 房克功, 李德宝, 孙予罕. Zn、Mn 助剂对 CuFe 合成低碳醇催化剂的影响 [J]. 物理化学学报, 2008, **24**(5): 833-838.
(LIN Ming-gui, FANG Ke-gong, LI De-bao, SUN Yu-han. Effect of Zn and Mn promoters on copper-iron based catalysts for higher alcohol synthesis [J]. Acta Physico-Chimic Sinica, 2008, **24**(5): 833-838.)
- [24] RAZZAGHI A, HINDERMANN J P, KIENNEMANN A. Synthesis of C₁ to C₅ alcohols by CO+H₂ reaction on some modified iron-catalysts [J]. Appl Catal, 1984, **13**(1): 193-209.
- [25] GUPTA M, SMITH M L, SPIVEY J J. Heterogeneous catalytic conversion of dry syngas to ethanol and higher alcohols on Cu-based catalysts [J]. ACS Catal, 2011, **1**(6): 641-656.
- [26] SHI L M, CHU W, DENG S Y. Catalytic properties of Cu-Co catalysts supported on HNO₃-pretreated CNTs for higher-alcohol synthesis [J]. J Nat Gas Chem, 2011, **20**(1): 48-52.
- [27] 李怀峰, 杨成, 魏伟, 孙予罕, 董满祥. 沉淀方法对 FeMnCu/ZnO 合成低碳醇催化剂性能的影响 [J]. 燃料化学学报, 2007, **35**(2): 198-202.
(LI Huai-feng, YANG Cheng, WEI Wei, SUN Yu-han, DONG Man-xiang. Effect of precipitation methods on FeMnCu/ZnO catalysts for synthesis of higher alcohols [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, **35**(2): 198-202.)
- [28] 士丽敏, 储伟, 徐慧远, 邓思玉. 稀土 Ce 对 CuCo 氧化物催化剂结构与性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009, **38**(8): 1382-1385.
(SHI Li-min, CHU Wei, XU Hui-yuan, DENG Si-yu. Effect of Ce addition on the structure and properties of CuCo oxide catalyst [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, **38**(8): 1382-1385.)
- [29] 冉宏峰, 房克功, 林明桂, 孙予罕. Cu/Fe 组成对 CuFe 基低碳醇催化剂的反应性能的影响 [J]. 天然气化工, 2010, **35**(4): 1-5, 11.
(RAN Hong-feng, FANG Ke-gong, LIN Ming-gui, SUN Yu-han. Effect of Cu/Fe ratios on catalytic performances of co-precipitated Cu-Fe based catalysts for higher alcohols synthesis [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2010, **35**(4): 1-5, 11.)
- [30] 刘全生, 赵福军, 牟占军, 唐伟, 冷庆海, 陈超, 金恒芳. 铁系高温变换催化剂上水煤气变换反应本征动力学的研究 [J]. 燃料化学学报, 2004, **32**(2): 191-194.
(LIU Quan-sheng, ZHAO Fu-jun, MOU Zhan-jun, TANG Wei, LENG Qing-hai, CHEN Chao, JIN Heng-fang. Microkinetics of water-gas shift reaction on an environmental friendly iron-based shift catalyst [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, **32**(2): 191-194.)
- [31] 宋海燕, 杨平, 华南平, 杜玉扣. 负载型无铬超细铁基变换催化剂的制备和催化性能 [J]. 催化学报, 2003, **24**(5): 374-378.
(SONG Hai-yan, YANG Ping, HUA Nan-ping, DU Yu-kou. Preparation and performance of supported Cr-free ultrafine iron-based catalysts for water-gas shift reaction [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003, **24**(5): 374-378.)