

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Ce 添加对 Cu-Fe/SiO₂ 催化合成气制低碳醇性能的影响

毛东森* 郭强胜 俞俊 韩璐蓬 卢冠忠

(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 200235)

摘要: 采用共浸渍法制备了添加不同 Ce 含量(相对于 SiO₂ 的摩尔分数为 0–20%)的 Ce-Cu-Fe/SiO₂ 催化剂, 在连续流动微型固定床反应器中考察了其催化 CO 加氢合成低碳醇反应的性能, 并采用 X 射线衍射(XRD)、低温 N₂ 吸附、程序升温还原(H₂-TPR)、CO 吸附傅里叶变换红外光谱(CO-FTIR)和 CO 程序升温脱附(CO-TPD)技术对催化剂进行了表征. 结果表明: 添加适量的 Ce, 一方面降低了 Cu 的晶粒大小, 提高了 Cu 的分散度, 进而提高了对 CO 的吸附能力; 另一方面掺入的 Ce 和 Cu 之间存在相互作用, 提高了 CO 解离和非解离吸附的能力, 从而有利于 CH_x 的生成和 CO 的插入反应. 上述两方面的共同作用同时提高了 Cu-Fe/SiO₂ 催化剂的活性和醇的选择性. 当 Ce 含量为 10% 时, 在压力为 3.0 MPa, 温度为 250 °C, 空速为 6000 mL·g⁻¹·h⁻¹ 和 H₂/CO 摩尔比为 2 的反应条件下, Ce-Cu-Fe/SiO₂ 催化剂上醇的时空产率达到 121.0 g·kg⁻¹·h⁻¹, 比未添加 Ce 的 Cu-Fe/SiO₂ 催化剂的时空产率(58.0 g·kg⁻¹·h⁻¹)提高了一倍以上.

关键词: 铈助剂; Cu-Fe/SiO₂ 催化剂; 合成气; 催化加氢; 低碳醇

中图分类号: O643

Effect of Cerium Addition on the Catalytic Performance of Cu-Fe/SiO₂ for the Synthesis of Lower Alcohols from Syngas

MAO Dong-Sen* GUO Qiang-Sheng YU Jun HAN Lu-Peng LU Guan-Zhong

*(Research Institute of Applied Catalysis, School of Chemical and Environmental Engineering,**Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, P. R. China)*

Abstract: A series of Ce-Cu-Fe/SiO₂ catalysts with different Ce contents (mole fraction relative to SiO₂, 0–20%) were prepared by co-impregnation and their catalytic performances for CO hydrogenation to lower alcohols were investigated using a continuous flow fixed bed micro-reactor. These catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂-adsorption, temperature-programmed reduction of H₂ (H₂-TPR), Fourier transform infrared of CO adsorption (CO-FTIR), and temperature-programmed desorption of CO (CO-TPD). The results showed that the addition of an appropriate amount of Ce decreased the Cu crystal size and promoted the dispersion of Cu, which greatly increased the amount of adsorbed CO. Additionally, the interaction of doped Ce with Cu increased the associative and dissociate adsorption capacity of CO, which is favorable for the formation of CH_x and the insertion reaction of adsorbed CO to CH_x. Both the activity and alcohol selectivity of the Cu-Fe/SiO₂ catalyst increased under the combined effect of the above-mentioned two aspects. At a Ce content of 10%, the space time yield of lower alcohols improved from 58.0 g·kg⁻¹·h⁻¹ over the Cu-Fe/SiO₂ catalyst to 121.0 g·kg⁻¹·h⁻¹ over the Ce-Cu-Fe/SiO₂ catalyst at 250 °C, a pressure of 3.0 MPa, a H₂/CO molar ratio of 2, and gas hourly space velocity of 6000 mL·g⁻¹·h⁻¹.

Received: July 25, 2011; Revised: September 5, 2011; Published on Web: September 13, 2011.

*Corresponding author. Email: dsmao@sit.edu.cn; Tel/Fax: +86-21-60877221.

The project was supported by the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality, China (08520513600), “Shu Guang” Project of Shanghai Municipal Education Commission, China (10GG23), and Leading Academic Discipline Project of Shanghai Municipal Education Committee, China (J51503).

上海市科委(08520513600), 上海市教委曙光跟踪计划(10GG23)及上海市教委重点学科建设(J51503)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

Key Words: Cerium promoter; Cu-Fe/SiO₂ catalyst; Syngas; Catalytic hydrogenation; Lower alcohols

1 引言

低碳醇(C₂₊OH)不仅可以作为清洁汽油的添加剂、液体燃料和代油品,还可以作为化学品及化工原料,是能源和化工领域中一种非常重要的基础原料,具有广泛的应用领域和很好的应用前景。¹⁻⁴近年来,随着石油资源的日益枯竭和原油价格的不断攀升,由合成气(CO+H₂)制低碳醇的研究正受到越来越广泛的关注。¹⁻⁴这是因为从近期来看,合成气可从煤或天然气得到,而从长远来看,合成气可从可再生的生物质资源得到。⁵

性能优良的催化剂是合成气制低碳醇技术的关键。在合成低碳醇的催化剂中,含F-T合成活性组分的Cu基催化剂如Cu-Co被认为是最有前途的一类催化剂。¹⁻⁴但Cu-Co催化剂存在长期操作的稳定性较差、醇类选择性较低的缺点。⁶⁻⁹为此,以Fe代替Co的Cu-Fe催化剂也有一定的研究,^{6,7,10-14}但目前文献所报道的Cu-Fe基催化剂仍存在醇类选择性低、烃选择性高和产物含水量大等问题,¹⁴故其性能有待进一步提高。目前,改进Cu-Fe基催化剂的方法主要是添加合适的助剂和改善催化剂的制备方法。^{6,7,11-13}林明桂等^{6,13}研究了锌、锰助剂对共沉淀法制备Cu-Fe催化剂性能的影响。结果表明,Zn的加入使Cu-Fe催化剂的活性大幅度提高,但C₂₊OH的选择性下降;添加Mn使Cu-Fe催化剂的活性有所下降,而且C₂₊OH的选择性也降低,但总醇的选择性提高。而双助剂同时修饰的Cu-Fe-Zn-Mn催化剂表现出明显的协同效应,其催化性能优于Cu-Fe-Zn和Cu-Fe-Mn催化剂。Zhang等¹²将等离子体技术用于Cu-Fe/SiO₂催化剂的制备,发现采用先浸渍活性组分(Cu、Fe)的硝酸盐,然后等离子体处理,最后再高温焙烧所制备催化剂的活性和醇类选择性均最好。

稀土元素Ce因其独特的性能作为助催化剂在合成气制醇类含氧化合物中已经得到一定的应用。Kiennemann¹⁵和Mazzocchia¹⁶等的研究结果均表明,Ce的加入使Rh/SiO₂催化剂上甲烷及总烃类含量大大减少,从而使含氧化合物的含量增加。此外,Ce有促进乙醛加氢生成乙醇的作用,故添加Ce可使产物中乙醛的含量减少而乙醇的含量增多。王亚权¹⁷也发现CeO₂的加入提高了Rh/SiO₂催化剂上甲醇、乙醛和乙醇的选择性,从而使C₂₊含氧化合物的总选择

性明显提高。最近,士丽敏等¹⁸发现Ce的加入能明显改善Cu-Co催化剂的还原性能,增加催化剂的比表面积,并促进合成醇活性位的形成,从而显著改善催化剂的活性与选择性,但未研究Ce含量的影响。

本文采用共浸渍的方法制备了添加不同含量Ce的Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂,考察了Ce含量对Ce-Cu-Fe/SiO₂催化CO加氢制低碳醇反应性能的影响,并将催化剂的催化性能与物理化学表征结果进行了关联,试图阐明Ce改善Cu-Fe/SiO₂催化性能的原因。

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

载体SiO₂由青岛海洋化工有限公司生产。催化剂采用传统的共浸渍法制备,其具体步骤如下:按一定的比例配制Cu(NO₃)₂·3H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O和Ce(NO₃)₃·6H₂O的混合水溶液,采用等体积浸渍法将Cu、Fe和Ce负载在SiO₂上,然后在110℃烘箱中干燥过夜,再在马弗炉中于350℃焙烧4h得到Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂。其中Cu和Fe相对载体SiO₂的摩尔分数均是10%,Ce相对载体SiO₂的摩尔分数分别为0%、2%、5%、10%和20%。为方便起见,所制备的催化剂以Ce(x)-Cu-Fe/SiO₂表示,其中,x代表Ce相对载体SiO₂的摩尔分数。

上述所用试剂均为分析纯,由国药集团上海化学试剂有限公司生产。

2.2 催化剂的表征

样品的晶相结构采用X射线衍射(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,Cu K_α射线,Ni滤波片,电压40 kV,电流40 mA,扫描范围2θ=10°-70°,扫描速率4(°)·min⁻¹。焙烧样品的原位还原过程在奥地利Antor Paar公司生产的HTK 1200 N型高温炉腔内进行,在25℃下通入体积分数为10%的H₂/N₂混合气(流速50 mL·min⁻¹),然后以10℃·min⁻¹的速率升温到300℃,扫描得到300℃还原后的X射线衍射图。根据X射线衍射线宽法并利用Scherrer公式计算粒子的平均粒径。

采用美国麦克公司生产的ASAP 2020 M+C型多功能自动物理化学吸附仪测定样品的比表面

积、孔体积和孔径,样品测定前于 200 °C 真空脱气 4 h,以高纯 N₂ 为吸附质,在液氮温度(-196 °C)下进行测定。

程序升温还原(TPR)表征在常压微型石英反应器中进行,催化剂用量为 50 mg,在 100 °C 下通入体积分数为 10%的 H₂/N₂ 混合气(流速 30 mL·min⁻¹).待基线平稳后,以 10 °C·min⁻¹ 的速率升温至 400 °C.尾气的检测由浙江温岭福立公司生产的 GC 9750 型气相色谱仪的热导池检测器(TCD)完成,检测器的温度为 60 °C.

吸附 CO 的程序升温脱附(CO-TPD)实验在常压微型石英反应器中进行,催化剂用量为 100 mg,室温下通入 10%的 H₂/N₂ 混合气(流速 50 mL·min⁻¹),以 10 °C·min⁻¹ 的速率升温至 300 °C,并维持 1 h,然后降温至 50 °C.通入纯度为 99.999%的 CO 气体,吸附 CO 至饱和后,切换至纯度为 99.999%的高纯 He 气,待基线平稳后,以 10 °C·min⁻¹ 的速率升温至 500 °C.脱附气体由德国 Pfeiffer 公司生产 Omnistar 200 型质谱检测器检测。

采用美国热电公司生产的 Nicolet 6700 型智能红外光谱仪对催化剂的 CO 吸附进行原位红外漫反射表征.催化剂首先在 10%的 H₂/N₂ 混合气(50 mL·min⁻¹)中于 300 °C 还原 1 h 后降至室温,接着抽真空至系统真空度达到 10⁻³ Pa,并扫描背景.然后通入一定压力的 CO 气体并采集红外图谱.为了排除干扰,使用纯度大于 99.997%的高纯 CO 气体,并且再经过脱水、脱氧装置进一步净化气体.在所有实验中,红外光谱的分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 32 次。

2.3 催化性能的评价

催化剂性能的评价在加压微型固定床流动反应装置上进行,反应器为内径为 5 mm、长为 300 mm 的不锈钢管.催化剂(0.3 g)装入反应器中的恒温区后,先于 300 °C 下用 10%的 H₂/N₂ 混合气(流速 50 mL·min⁻¹)还原 3 h,冷却至反应温度 250 °C 并稳定后,切换成合成气(H₂/CO 摩尔比为 2,流速为 30 mL·min⁻¹),缓慢升至 3.0 MPa,达到稳态后开始取样并用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 型气相色谱仪进行在线分析.为防止产物的冷凝,用加热带将所有的连接管路均保温至 150 °C.产物中的 CO、CO₂ 和 N₂ 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,用氢火焰离子化检测器(FID)检测。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的 XRD 表征

图 1 是添加不同含量 Ce 的 Ce-Cu-Fe/SiO₂ 催化剂经 350 °C 焙烧后的 XRD 谱.由此可见,未添加 Ce 的 Cu-Fe/SiO₂ 催化剂在 2θ=35.6°, 38.8°, 48.8° 处出现了明显的晶相 CuO 的特征衍射峰,但无 Fe₂O₃ 的衍射峰出现.林明桂¹³和 Zhang¹⁹等采用共沉淀法制备的 Cu-Fe 催化剂和 Cu-Fe-Zr 催化剂也无 Fe₂O₃ 的晶相衍射峰,只有 CuO 的衍射峰.此外,在 2θ=34.44°, 35.90°, 61.98° 处并未出现 CuFe₂O₄ 的特征衍射峰,表明催化剂中并未形成 CuFe₂O₄ 化合物.徐杰等²⁰在研究 CuO-Fe₂O₃ 体系的相互作用时发现,对于 CuO 与 Fe₂O₃ 的机械混合物,只有在 800 °C 的高温下焙烧才会形成 CuFe₂O₄ 化合物;而对于采用浸渍法制备的 Fe₂O₃/CuO 样品,也只有在 600 °C 下焙烧才会形成 CuFe₂O₄ 化合物.由此可见,本文的 Cu-Fe/SiO₂ 催化剂中未形成 CuFe₂O₄ 化合物主要是由其焙烧温度较低(350 °C)所致.少量 Ce(2%)的添加,使 Cu-Fe/SiO₂ 催化剂中 CuO 的衍射峰基本消失,且随 Ce 含量的进一步增加,Cu-Fe/SiO₂ 催化剂中 CuO 的衍射峰完全消失,说明 Ce 的添加有效地提高了催化剂中 CuO 的分散度,显著降低了 CuO 的晶粒大小.士丽敏等¹⁸在采用超声辐射下反相共沉淀法制备的 Cu-Co 催化剂中加入质量分数为 3%的 Ce 后,未能检测到明显的 CuO 衍射峰,并认为这是 CuO 物相在 Ce 添加后高度分散所造成的.该结果与本文结果相一致。

此外,由图 1 可见,当 Ce-Cu-Fe/SiO₂ 催化剂中的 Ce 含量≥5%时,在 2θ=29.2°, 33.8°, 48.6°, 57.8° 处分别出现了(111), (200), (220), (311)的四个 CeO₂ 的

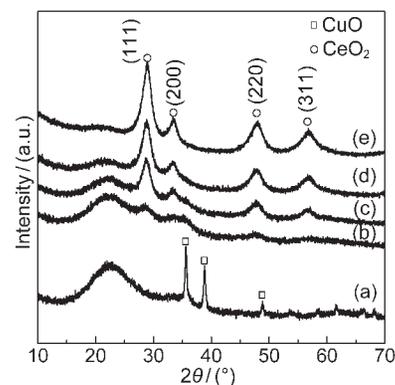


图 1 不同 Ce 含量(x)的 Ce-Cu-Fe/SiO₂ 催化剂的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of Ce-Cu-Fe/SiO₂ catalysts with different Ce contents (x)

x(mole fraction of Ce relative to SiO₂): (a) 0, (b) 2%, (c) 5%, (d) 10%, (e) 20%

特征衍射峰,²¹且其强度随着Ce含量的不断升高而逐渐增强.

图2是Cu-Fe/SiO₂及不同Ce含量的Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂经原位还原后的XRD谱.由此可见,Cu-Fe/SiO₂催化剂在 $2\theta=43.1^\circ$, 50.2° 处出现了较强的金属铜(Cu⁰)的特征衍射峰,²²而在 $2\theta=35.6^\circ$, 38.8° , 48.8° 处的晶相CuO的特征衍射峰彻底消失,表明催化剂中的CuO已被完全还原成Cu⁰.与Cu-Fe/SiO₂催化剂相比,Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂仅在 $2\theta=43.1^\circ$ 处出现一个Cu⁰的最强特征衍射峰,且随着催化剂中Ce含量的不断升高,其强度逐渐减弱、峰形逐渐变宽,表明催化剂中Cu的晶粒逐渐减小.表1中Cu晶粒大小的计算结果证明了这一点.上述结果表明添加Ce对Cu-Fe/SiO₂催化剂中Cu晶粒的生长具有一定的抑制作用,而且这种抑制作用随Ce含量的增加而逐渐增强.

3.2 催化剂的N₂吸附/脱附表征

表1列出了所有Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂的比表面积、孔体积及平均孔径的测定结果.由此可见,少量Ce(2%)的加入使Cu-Fe/SiO₂催化剂的比表面积由 $236.4\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 明显增大至 $261.9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$;随着Ce含量的进一步提高,Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂的比表面积又逐渐减小.Ce添加对Cu-Fe/SiO₂催化剂比表面积的影响存在两种相反的作用:一方面,Ce有抑制活性组分晶粒(CuO)生长的作用,前述的XRD结果证明了这一点.随着Ce含量的增加,这种抑制作用增强,所以,催化剂的比表面积增大.另一方面,所添加的CeO₂覆盖在催化剂的表面或堵塞部分孔道(孔容和孔径的测定结果证明了这点),从而导致催化剂

表1 Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂的比表面积(S_{BET})、孔容(V_p)、孔径(D_p)和Cu的晶粒大小(d_{Cu})

Table 1 Specific surface area (S_{BET}), pore volume (V_p), pore diameter (D_p), and Cu crystallite size (d_{Cu}) of the Ce-Cu-Fe/SiO₂ catalysts

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	D_p/nm	d_{Cu}/nm
Cu-Fe/SiO ₂	236.4	0.75	12.1	16.4
Ce(2%)-Cu-Fe/SiO ₂	261.9	0.68	10.4	9.5
Ce(5%)-Cu-Fe/SiO ₂	257.6	0.66	10.2	6.7
Ce(10%)-Cu-Fe/SiO ₂	232.4	0.56	9.6	5.9
Ce(20%)-Cu-Fe/SiO ₂	195.5	0.45	9.2	4.3

的比表面积降低.由上述结果可知,当Ce含量 $\leq 5\%$ 时,前一种作用占主导地位,故Ce的加入使Cu-Fe/SiO₂催化剂的比表面积增大;而当Ce含量 $\geq 10\%$ 时,后一种作用占主导地位,故Ce的加入反而使Cu-Fe/SiO₂催化剂的比表面积减小.

此外,Ce的添加使Cu-Fe/SiO₂催化剂的孔体积和孔径均减小,而且随着Ce含量的不断增加呈现出逐渐减小的趋势,这是由所添加的CeO₂覆盖在SiO₂载体的表面和堵塞部分孔道而造成的.

3.3 催化剂的H₂-TPR表征

图3是添加不同含量Ce的Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂的H₂-TPR曲线.由图可见,未添加Ce的Cu-Fe/SiO₂催化剂分别在约240和275 $^\circ\text{C}$ 处存在2个还原峰,由于Fe₂O₃和CeO₂在此温度下不能被还原,故其均归属于催化剂中CuO的还原.¹⁸Ce的添加使Cu-Fe/SiO₂催化剂的高温还原峰完全消失,仅在约225 $^\circ\text{C}$ 处出现一个主还原峰,而且在低温处均伴随一个肩峰.此外,当Ce含量 $\leq 10\%$ 时,随着Ce含量的增加,Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂的还原峰逐渐向低温方

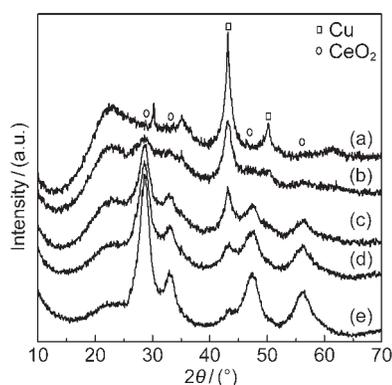


图2 不同Ce含量的Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂原位还原后的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of Ce-Cu-Fe/SiO₂ catalysts with different Ce contents after *in situ* reduction

x: (a) 0, (b) 2%, (c) 5%, (d) 10%, (e) 20%

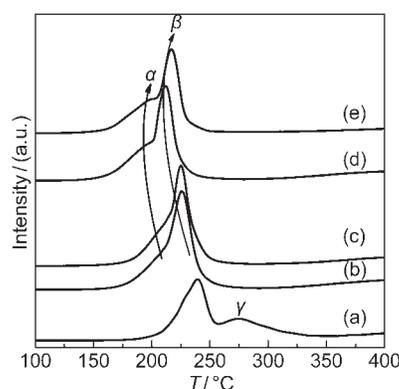


图3 不同Ce含量的Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂的H₂-TPR曲线
Fig.3 H₂-TPR curves of Ce-Cu-Fe/SiO₂ catalysts with different Ce contents

x: (a) 0, (b) 2%, (c) 5%, (d) 10%, (e) 20%

向移动,但当Ce过量(20%)时,还原峰又向高温方向偏移。

一般认为,负载型催化剂中CuO的存在方式有三种,即高分散的CuO、小颗粒(XRD无法检测)的晶相CuO和大颗粒(XRD能够检测)的晶相CuO,而且,随着CuO颗粒的不断增大,其还原峰的温度逐渐升高。^{18,19,23} 据此并结合前述的XRD表征结果,我们认为本文Cu-Fe/SiO₂催化剂中的 α 峰应归属于SiO₂表面高度分散CuO的还原, β 峰应归属于样品表面较小颗粒CuO的还原, γ 峰应归属于样品表面较大颗粒CuO的还原。即在Cu-Fe/SiO₂催化剂中同时存在三种不同的Cu物种,而在Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂中仅存在高分散和小颗粒晶相CuO两种Cu物种。而且,随着Ce含量的不断增加,呈高度分散的CuO量逐渐增多,而晶相CuO的量逐渐减少,且晶相CuO的晶粒逐渐减小。该结果与前述的XRD测试结果完全一致。然而,当Ce含量过高时,CeO₂会覆盖在CuO的表面,这在一定程度上抑制了CuO的还原,从而导致其还原峰的温度升高、峰面积减小。²⁴

3.4 催化剂的CO-IR表征

图4为经原位还原后的Cu-Fe/SiO₂及不同Ce含量的Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂吸附CO后的红外光谱。由图可见,Cu-Fe/SiO₂催化剂在2117 cm⁻¹处出现一个很弱的吸收峰,对应CO在Cu⁺上的线式吸附。^{11,25} 对于Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂,随着Ce含量的增加,CO吸收峰的强度不断增强,并逐渐向高波数方向位移,尤其是当Ce含量 $\geq 5\%$ 时,CO吸收峰的强度显著增强,峰位置也明显偏移至2123 cm⁻¹。造成上述CO吸附峰变化的原因可能有两个:一方面,Ce的引

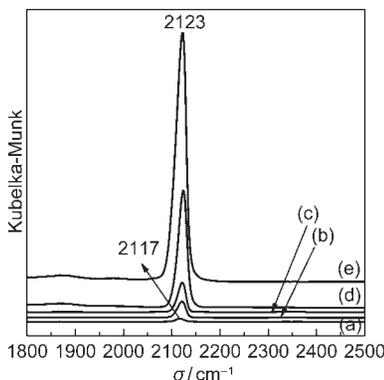


图4 CO在不同Ce含量的Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂上吸附的FT-IR谱

Fig.4 FT-IR spectra of CO adsorbed on Ce-Cu-Fe/SiO₂ catalysts with different Ce contents

x: (a) 0, (b) 2%, (c) 5%, (d) 10%, (e) 20%

入增加了催化剂表面活性组分的分散度(前述的XRD和H₂-TPR表征结果已经证明了这点),使表面吸附中心增多,从而使吸附峰的强度增强;另一方面,Ce与Cu之间存在一定的相互作用,使Cu的电子云密度降低,使得Cu-CO键的强度减弱,从而使吸附峰向高波数移动。^{11,24,26}

3.5 催化剂的CO-TPD表征

图5是不同Ce含量的Ce-Fe-Cu/SiO₂催化剂的CO-TPD曲线。其中图(A)和(B)分别是饱和和吸附CO后,质谱检测器检测到的CO和CO₂的程序升温脱附曲线。

从图5(A)可以看出,在约100 °C处存在一个较强的CO脱附峰,对应催化剂表面未解离吸附CO的脱附。添加Ce后,CO的脱附峰略向低温方向偏移,说明Cu-CO键合能力减弱,CO能更容易从催化剂表面脱附出来,这与前述的CO-IR表征结果相吻合。

从图5(B)可以看出,分别在200 °C (α 峰)、320 °C (β 峰)、390 °C (γ 峰)和450 °C (δ 峰)附近出现四个CO₂的脱附峰,表明催化剂表面存在四种不同的CO解离吸附的活性中心。CO₂脱附峰的出现说明

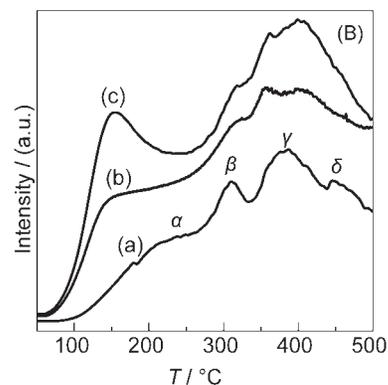
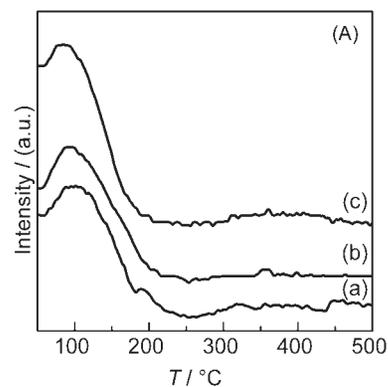


图5 不同Ce含量的Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂的CO-TPD曲线

Fig.5 CO-TPD curves of the Ce-Cu-Fe/SiO₂ catalysts with different Ce contents

(A) CO, (B) CO₂; x: (a) 0, (b) 10%, (c) 20%

吸附在催化剂表面的CO在高温条件下可能进行了下列反应:¹⁶



此外,从图5(B)可以看出,Ce的加入并未引起Fe-Cu/SiO₂催化剂吸附中心类型的明显变化,但脱附峰尤其是 α 峰向低温方向移动且脱附峰的峰面积增加,表明吸附中心的强度减弱,吸附活性位增多.¹⁸

3.6 催化剂的CO加氢反应性能

表2列出了CO在不同Ce含量的Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂上加氢反应的活性测试结果.由表中数据可以看出,Ce的添加对Cu-Fe/SiO₂催化剂的反应性能产生了明显的影响.当Ce含量 $\leq 10\%$ 时,随着Ce含量的增加,Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂上CO的转化率和醇的选择性均逐渐增大,从而使醇的时空产率也逐渐增大.然而当Ce含量 $\geq 10\%$ 时,Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂上CO的转化率和醇的选择性均随Ce含量的进一步增加而减小,尤其是CO的转化率更是急剧降低,仅为4.9%,从而使醇的时空产率也从121.0 g·kg⁻¹·h⁻¹显著减小至40.0 g·kg⁻¹·h⁻¹,甚至明显低于未添加Ce的Cu-Fe/SiO₂催化剂(58.0 g·kg⁻¹·h⁻¹).由此可见,当Ce的添加量为10%时,Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂的活性、醇的选择性和醇的时空产率均最高,比未添加Ce的Cu-Fe/SiO₂催化剂的时空产率提高了一倍以上.

有关Ce对Cu基催化剂合成低碳醇性能的研究已有报道.士丽敏等¹⁸发现在压力为4 MPa、反应温度为300 °C、空速(GHSV)为10588 mL·g⁻¹·h⁻¹和H₂/CO体积比为1.6的反应条件下,添加质量分数为3%的Ce,使采用共沉淀法制备Cu-Co催化剂的CO转化率由12.4%降低至9.5%,但醇的时空产率由92.4 g·kg⁻¹·h⁻¹显著提高至169.1 g·kg⁻¹·h⁻¹;而且在醇类产物中乙醇的选择性由27.7%提高至34.1%,甲

醇的选择性则由52.6%降低至48.6%.Slaa等²⁴的研究结果表明,采用浸渍法加入的Ce使Cu/ZnO/Al₂O₃催化剂的甲醇选择性显著降低,而甲烷和CO₂的选择性显著升高,但Ce的添加量(相对(Cu+Zn+Al)的摩尔分数为0.35%,3.46%和6.92%)对催化剂的活性及产物的选择性均无影响.上述Ce对Cu基催化剂合成低碳醇性能产生的不同影响可能是由催化剂的组成和制备方法不同所引起的.

由CO加氢生成醇类及烃类的反应机理可知,吸附的CO首先解离成C,然后加氢生成醇类和烃类的共同中间体CH_x.该中间体直接加氢可得到甲烷;若插入CO可生成醇类的前驱体CH_xCO,再加氢得到醇类;如果在中间体CH_x中再插入CH_x则发生碳链的增长,进一步加氢得到高碳烃类.由此可见,催化剂表面具有较高的CO浓度或较多的CO插入活性位是提高催化剂反应活性和醇类选择性的关键.^{27,28}此外,对于Cu-Fe基催化剂,一般认为CO的解离吸附在Fe上进行,而CO的非解离吸附在Cu上进行,²⁹但不排除在Cu上也会进行CO的解离吸附.³⁰

将上述不同Ce含量的Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂的表征结果与其催化性能相关联可知,掺入适量的Ce主要起两方面的作用:一方面,Ce能够有效地抑制催化剂制备过程中焙烧阶段CuO的聚合,抑制CuO晶粒的生长(图1),使得CuO更容易被还原(图3),从而提高了活性组分Cu的分散度(图2和表1).此外,Cu分散度的提高,增加了Cu与CO的接触面积,进而有利于更多的CO吸附在催化剂的表面(图4和图5).另一方面,Ce能够与Cu产生较强的相互作用,这种相互作用不仅有利于CO的非解离脱附,提高催化剂表面CO的浓度(图5(A)),而且能够促进CO在高温条件下的解离(图5(B)).在上述两方面的共同作用下,使催化剂表面同时存在较多的未解离的

表2 不同Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂的CO加氢反应性能

Table 2 Performance of different Ce-Cu-Fe/SiO₂ catalysts for CO hydrogenation reaction

Catalyst	CO conversion/%	Selectivity/%			STY _{ROH} /(g·kg ⁻¹ ·h ⁻¹) ^c	Alcohol distribution/%	
		CO ₂	CH _x ^a	ROH ^b		CH ₃ OH	C ₂ -OH
Cu-Fe/SiO ₂	9.9	9.9	62.6	27.6	58.0	72.2	27.8
Ce(2%)-Cu-Fe/SiO ₂	11.0	7.2	57.6	35.2	81.3	61.8	38.2
Ce(5%)-Cu-Fe/SiO ₂	11.8	8.3	54.3	38.0	95.6	66.1	33.9
Ce(10%)-Cu-Fe/SiO ₂	15.0	8.9	53.7	40.2	121.0	71.3	28.7
Ce(20%)-Cu-Fe/SiO ₂	4.9	7.2	56.2	36.6	40.0	81.0	19.0

reaction conditions: $m(\text{catalyst})=0.30 \text{ g}$, $m(\text{SiO}_2)=0.6 \text{ g}$, $p=3.0 \text{ MPa}$, flow rate=30 mL·min⁻¹ ($V(\text{H}_2)/V(\text{CO})=2$), $T=250 \text{ }^\circ\text{C}$;

^aCH_x represents hydrocarbons; ^bROH represents alcohols; ^cSTY_{ROH} represents space time yield of alcohols.

CO和解离的C, 不仅促进了CH_x的生成, 而且有利于CH_x中插入CO的反应, 从而同时提高了反应的活性和醇的选择性. 此外, 通过对Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂组成和制备方法的改进, 有望进一步提高其催化CO加氢合成低碳醇反应的活性和醇的选择性.

4 结 论

添加适量的Ce可显著提高Cu-Fe/SiO₂催化CO加氢合成低碳醇反应的活性和选择性. Ce含量对Ce-Cu-Fe/SiO₂催化剂的催化性能有显著的影响, 当Ce含量为10%时, 催化剂的活性、醇的选择性和醇的时空产率均达到最佳值. Ce的添加提高了Cu-Fe/SiO₂催化性能的原因, 主要归结于Ce能够提高Cu的分散度, 有利于CO的吸附; 同时Ce与Cu之间的相互作用有利于CO的解离和非解离吸附, 促进了中间体CH_x的生成和吸附CO在CH_x中的插入反应.

References

- (1) 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, 马玉刚, 齐会杰, 李文怀, 孙予罕, 钟炳. 化学进展, **2004**, *16*, 584.]
- (2) Fang, K. G.; Li, D. B.; Lin, M. G.; Xiang, M. L.; Wei, W.; Sun, Y. H. *Catal. Today* **2009**, *147*, 133.
- (3) Shi, L. M.; Chu, W.; Liu, Z. C. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2011**, *30*, 162. [士丽敏, 储伟, 刘增超. 化工进展, **2011**, *30*, 162.]
- (4) Gupta, M.; Smith, M. L.; Spivey, J. J. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 641.
- (5) Ye, T. Q.; Zhang, Z. X.; Xu, Y.; Yan, S. Z.; Zhu, J. F.; Liu, Y.; Li, Q. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 1493. [叶同奇, 张朝霞, 徐勇, 颜世志, 朱九方, 刘勇, 李全新. 物理化学学报, **2011**, *27*, 1493.]
- (6) Lin, M. G.; Fang, K. G.; Li, D. B.; Sun, Y. H. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1869.
- (7) Yang, X. M.; Wei, Y.; Su, Y. L.; Zhou, L. P. *Fuel Process. Tech.* **2010**, *91*, 1168.
- (8) Shi, L. M.; Chu, W.; Deng, S. Y.; Xu, H. Y. *J. Nat. Gas Chem.* **2008**, *17*, 397.
- (9) Li, J.; Wang, J. C.; Dou, B. S.; Wu, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **1997**, *13*, 278. [李静, 汪景春, 窦伯生, 吴越. 物理化学学报, **1997**, *13*, 278.]
- (10) Ran, H. F.; Fang, K. G.; Lin, M. G.; Sun, Y. H. *Nat. 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.]
- (11) Xu, R.; Ma, Z. Y.; Yang, C.; Wei, W.; Sun, Y. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2003**, *19*, 423. [徐润, 马中义, 杨成, 魏伟, 孙予罕. 物理化学学报, **2003**, *19*, 423.]
- (12) Zhang, H.; Chu, W.; Xu, H. Y.; Zhou, J. *Fuel* **2010**, *89*, 3127.
- (13) 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.]
- (14) Xu, R.; Chen, X. P.; Sun, Y. H. *Nat. Gas Chem. Ind.* **2001**, *26*, 5. [徐润, 陈小平, 孙予罕. 天然气化工, **2001**, *26*, 5.]
- (15) Kiennemann, A.; Breault, R.; Hindermann, J. P.; Laurin, M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 2119.
- (16) Mazzocchia, C.; Gronchi, P.; Kaddouri, A.; Tempesti, E.; Zanderighi, L.; Kiennemann, A. *J. Mol. Catal. A* **2001**, *165*, 219.
- (17) Wang, Y. Q. *Chin. J. Catal.* **1999**, *20*, 103. [王亚权. 催化学报, **1999**, *20*, 103.]
- (18) Shi, L. M.; Chu, W.; Xu, H. Y.; Deng, S. Y. *Rare Metal Mater. Eng.* **2009**, *38*, 1382. [士丽敏, 储伟, 徐慧远, 邓思玉. 稀有金属材料与工程, **2009**, *38*, 1382.]
- (19) Zhang, H. T.; Yang, X. M.; Zhou, L. P.; Su, Y. L.; Liu, Z. M. *J. Nat. Gas Chem.* **2009**, *18*, 337.
- (20) Xu, J.; Wang, W. X. *Chin. J. Catal.* **1992**, *13*, 420. [徐杰, 王文祥. 催化学报, **1992**, *13*, 420.]
- (21) Yang, Z. Q.; Mao, D. S.; Guo, Q. S.; Gu, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 3278. [杨志强, 毛东森, 郭强胜, 顾蕾. 物理化学学报, **2010**, *26*, 3278.]
- (22) Xu, H. Y.; Chu, W.; Deng, S. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 345. [徐慧远, 储伟, 邓思玉. 物理化学学报, **2010**, *26*, 345.]
- (23) Yang, Z. Q.; Mao, D. S.; Wu, R. C.; Yu, J.; Wang, Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 1163. [杨志强, 毛东森, 吴仁春, 俞俊, 王倩. 物理化学学报, **2011**, *27*, 1163.]
- (24) Slaa, J. C.; van Ommen, J. G.; Ross, J. R. H. *Top. Catal.* **1995**, *2*, 79.
- (25) Xu, R.; Wei, W.; Dong, Q. N.; Sun, Y. H. *Spectr. Spectr. Anal.* **2003**, *23*, 1093. [徐润, 魏伟, 董庆年, 孙予罕. 光谱学与光谱分析, **2003**, *23*, 1093.]
- (26) Xu, R.; Ma, Z. Y.; Yang, C.; Wei, W.; Sun, Y. H. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2004**, *81*, 91.
- (27) Xu, H. Y.; Chu, W.; Shi, L. M.; Zhang, H.; Deng, S. Y. *J. Fuel Chem. Technol.* **2009**, *37*, 212. [徐慧远, 储伟, 士丽敏, 张辉, 邓思玉. 燃料化学学报, **2009**, *37*, 212.]
- (28) Chu, W.; Kieffer, R.; Kiennemann, A.; Hindermann, J. P. *Appl. Catal. A* **1995**, *121*, 95.
- (29) Chen, X. P.; Zhao, N.; Sun, Y. H.; Ren, J.; Wang, X. Z.; Zhong, B. *Coal Conversion* **1998**, *21*, 22. [陈小平, 赵宁, 孙予罕, 任杰, 王秀芝, 钟炳. 煤炭转化, **1998**, *21*, 22.]
- (30) Xu, R.; Yang, C.; Wei, W.; Li, W. H.; Sun, Y. H.; Hu, T. D. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *221*, 51.