

文章编号: 0253-2409(2013)11-1356-05

水热法 Fe-Mn 催化剂制备及其合成气制低碳烯烃催化活性

马利海, 张建利, 范素兵, 赵天生

(宁夏大学 省部共建天然气转化国家重点实验室培育基地, 宁夏 银川 750021)

摘要: 以水热合成法制备了 K 原位改性的 Fe-Mn 催化剂, 考察了其 CO 加氢合成低碳烯烃催化活性。采用 SEM、TEM、XRD、H₂-TPR 和 FT-IR 等手段对催化剂进行了表征。结果表明, 制备的催化剂前驱体呈 50 ~ 70 nm 的球形颗粒, 表面富含羰基和羟基, 物相组成以 Fe₃O₄ 为主, 用于反应后有 Fe₅C₂ 和 MnCO₃ 相生成。与共沉淀法制备催化剂相比, 在设定的反应条件下, 不同 K 含量改性的催化剂均具有较高的活性, 以原料配比 Fe:Mn:C₆:K=3:1:5:0.10 的催化剂性能最佳, CO 转化率达 95.02%, 总低碳烯烃收率为 62.86 g/m³(H₂+CO), CH₄ 和 CO₂ 选择性分别为 13.88% 和 13.98%。

关键词: Fe-Mn 催化剂; 水热法; CO 加氢; 低碳烯烃

中图分类号: O643 文献标识码: A

Preparation of Fe-Mn catalyst by hydrothermal method and its catalytic activity for the synthesis of light olefins from CO hydrogenation

MA Li-hai, ZHANG Jian-li, FAN Su-bing, ZHAO Tian-sheng

(State Key Laboratory Cultivation Base of Natural Gas Conversion, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: A series of potassium modified Fe-Mn catalysts were prepared by hydrothermal method and applied to the catalytic synthesis of light olefins from CO hydrogenation. The catalyst samples were characterized by SEM, TEM, XRD, H₂-TPR and FT-IR techniques. Results showed that the prepared sample particles were spherical with 50 ~ 70 nm size and the carbonyl and hydroxy groups were observed on their surfaces. The bulk composition was mainly Fe₃O₄ before the reaction. Fe₅C₂ and MnCO₃ were formed after the reaction. The prepared samples showed high activity and olefin selectivity under the given reaction conditions. Using the sample S₃(Fe:Mn:C₆:K=3:1:5:0.10), the CO conversion and the olefin productivity reached 95.02% and 62.86 g/m³(H₂+CO), respectively. Compared with the catalyst prepared with co-precipitation method, the S₃ catalyst had lower CH₄ selectivity(13.88%) and CO₂ selectivity(13.98%).

Key words: Fe-Mn catalyst; hydrothermal method; CO hydrogenation; light olefins

低碳烯烃是重要的石化原料, 主要来源于石油裂解过程副产物。随着石油资源的日益减少, 非石油路线制低碳烯烃受到重视。合成气直接制低碳烯烃(STO)是业界关注的路线之一^[1]。但是由于受 Anderson-Scholz-Flory(A-S-F)产物分布的限制, STO产物中低碳烯烃的选择性较低^[2]。Fe-Mn 催化剂对 CO 加氢制低碳烯烃反应具有较高的活性^[3-7], 但是产物中 CO₂ 和 CH₄ 的选择性较高。研究者围绕产物分布控制、提高烯烃选择性、抑制 CO₂、CH₄ 生成开展了持续研究。激光热分解法制备的碳化铁超细粒子显示了较高的催化活性和较好的产物分布^[8], 丙烯在气相产物中的平均物质的量分数为 67.3%。碳负载金属催化剂, 组分分散于碳基体中, 提高了 Fe 的分散度, 可提供限定、择形的环境, 抑制长链碳氢化合物生成, 提高低碳烯烃选择

性, 如 Fe/CNF(carbon nanofiber)催化剂对 CO 加氢生成 C₂⁻ ~ C₄⁻ 选择性达到 52%^[9]; 水热法制备的 Fe_xO_y@C 催化剂, 产物组成中 C₂₋₄ 和 C₅₋₁₂ 的选择性分别达 30% 和 40%, 用于费托合成反应, 产物分布得到了改善^[10]。

糖类水热碳化法合成材料, 产物粒径大小可控、均匀, 但是用于 CO 加氢研究报道较少。本实验以葡萄糖为碳源, 水热法制备了 K 原位改性的碳和金属氧化物复合物 Fe-Mn-K 催化剂, 对其结构以及 CO 加氢合成低碳烯烃催化性能进行了研究, 具有良好的烯烃选择性和稳定性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

水热合成: 按设定组成配比, 分别称取所需量 Fe(NO₃)₃·9H₂O、Mn(NO₃)₂(50%)溶液、葡萄糖

收稿日期: 2013-02-28; 修回日期: 2013-04-14。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973 计划, 2012CB723106)。

联系作者: 赵天生, E-mail: zhaots@nxu.edu.cn; 张建利, E-mail: zhangjl@nxu.edu.cn; Fax: 0951-2062323。

和 K_2CO_3 原料, 配成浓度为 2 mol/L 溶液, 转入 500 mL 带聚四氟乙烯内衬的水热釜中, 于 180 °C 晶化 4 h, 室温冷却至 80 °C 干燥 4 h、120 °C 干燥 8 h, 20 ~ 40 目造粒。按组成配比 $Fe:Mn:C_6:K=3:1:5:n$ ($n=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.25$), 分别记为 S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 和 S_5 。

共沉淀: 按照配比, 称取 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 37.6 g, $Mn(NO_3)_2$ 溶液 (50%) 11.1 g, 量取 $NH_3 \cdot H_2O$ (25%, 质量分数) 溶液 50 mL, 分别配制成 200 mL 溶液, 并流沉淀, 控制 pH 值为 11, 搅拌 4 h, 静置 12 h, 过滤、洗涤, 于 120 °C 干燥 12 h, 450 °C 焙烧 1.5 h; 按催化剂组成配比 $Fe:Mn:K=3:1:0.10$, 称取一定量 K_2CO_3 浸渍, 20 ~ 40 目造粒。记为 S_6 。

1.2 催化剂的表征

SEM 表征在 JEOL-JSM-7500F 场发射扫描电镜上进行, 电压 3.0 kV; TEM 表征在 HITACHI H-7650 型透射电镜上进行, 采用无水乙醇为溶剂, 对样品进行超声振荡, 使其颗粒分散均匀, 置于经过处理的铜光栅上观察, 加速电压 80 kV。

IR 表征在 Bruker Tensor-27 型光谱仪上进行, KBr 压片, 样品与 KBr 比例 = 1:100, 30 MPa 压片, 400 ~ 4 000 cm^{-1} 扫描。

XRD 测试在 Rigaku D/MAX2200PC X 射线衍射仪上进行, $Cu K\alpha$ 特征线, 光源波长 $\lambda=0.154$ nm, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, Ni 滤光片, 5° ~ 85° 扫描, 扫描速率 8°/min, 步宽 0.02°。

H_2 -TPR 在 TP-5080 多用吸附仪上进行。50 mg 催化剂置于石英管中, He (30 mL/min) 气氛下 350 °C 吹扫 1 h, 降至室温, 切换至 5% H_2-N_2 气氛 (30 mL/min), 以 10 °C/min 的升温速率升至设定温度, 同步记录还原曲线。

1.3 催化剂的评价

采用小型固定床反应器。催化剂首先 H_2/CO 比为 2、500 h^{-1} 气氛下, 于 0.1 MPa、280 °C 还原 12 h。然后在设定的反应条件 320 °C、1.5 MPa 下进行反应 170 h。气相产物组成采用在线色谱 (GC-9560-I) 分析, 分别采用 TDX-01 柱 (2 m) 和毛细管 Al_2O_3 柱 (50 m) 分析 C_1 组分和 C_{1-5} 烃; 液相产物每 24 h 进行收集, 采用离线色谱 (GC-9560-II) 分析, 分别采用 GDX-401 柱 (2 m) 和毛细管 SE-30 柱 (30 m) 分析水相和油相产物。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

图 1 为 S_3 的 SEM 照片, 制备的催化剂颗粒堆积成团。本实验采用葡萄糖作为催化剂制备原料, 随着炭化步骤的进行, 催化剂中的羟基官能团不断发生脱水并缩聚, 形成的胶体碳球表面显负电性, 通过静电作用不断吸附 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 等原料阳离子, 葡萄糖分子在酸性、金属盐作用下, 炭化加剧, 产物出现交联、堆积^[11]。

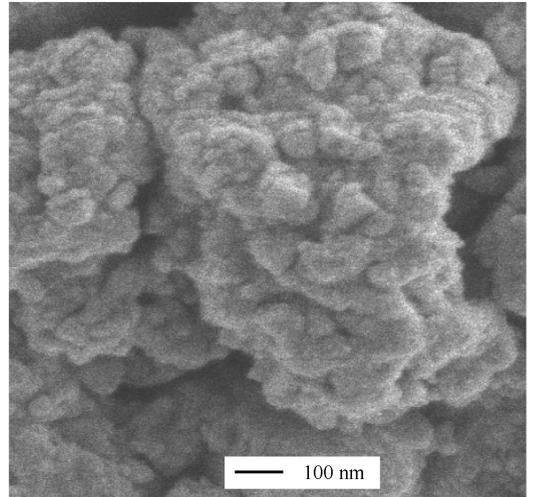


图 1 催化剂 S_3 的 SEM 照片
Figure 1 SEM image of the catalyst S_3

图 2 为样品 S_3 的 TEM 照片。由图 2 可知, 制备的样品经过分散后, 颗粒大小均匀, 呈椭球形, 粒径在 50 ~ 70 nm, 呈碳包覆金属氧化物结构^[12]。

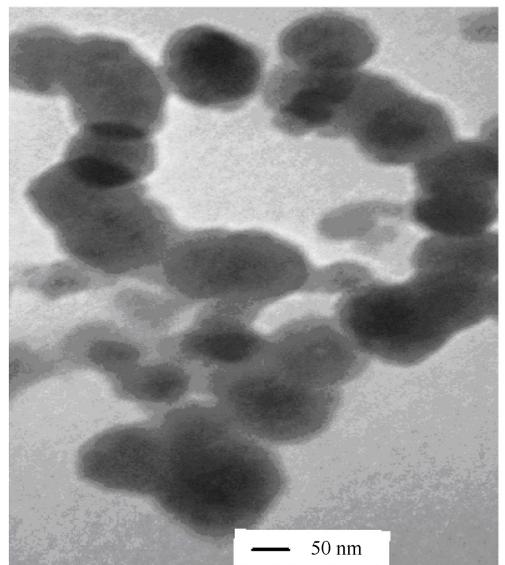


图 2 催化剂 S_3 的 TEM 照片
Figure 2 TEM image of the catalyst S_3

2.2 FT-IR 表征

图3为不同催化剂的FT-IR谱图。由图3可以看出,波数为3300、1027 cm^{-1} 对应的吸收峰归属于羟基,波数为1700 cm^{-1} 处的吸收峰归属于羰基(C=O)的振动吸收峰,1300 cm^{-1} 吸收峰对应于共轭烯烃骨架振动。随着制备催化剂中K含量的增加,羟基振动吸收峰宽化。表明制备的微球样品表面保留了葡萄糖分子的部分官能团,如羟基等。同时由于水热制备过程中,葡萄糖分子之间发生脱水、聚合、交联,经炭化形成富碳多聚糖类产物,形成碳碳单键和双键^[13]。

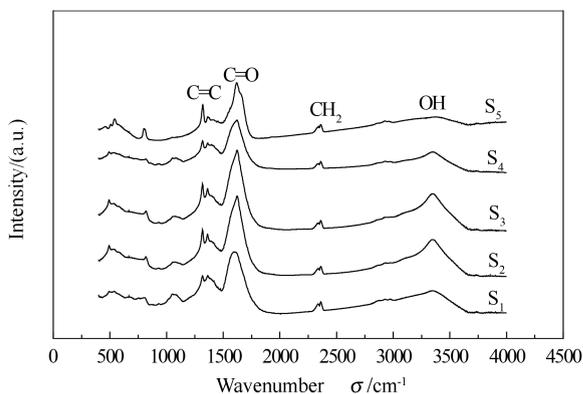


图3 催化剂的红外光谱图

Figure 3 FT-IR spectra of the catalysts

2.3 物相表征

反应前制备催化剂的XRD谱图见图4。由图4可知,不同K含量改性的催化剂,均有 Fe_3O_4 物相生成,在 22.4° 出现了碳的衍射峰^[12], S_3 相对其他催化剂碳衍射峰较弱。

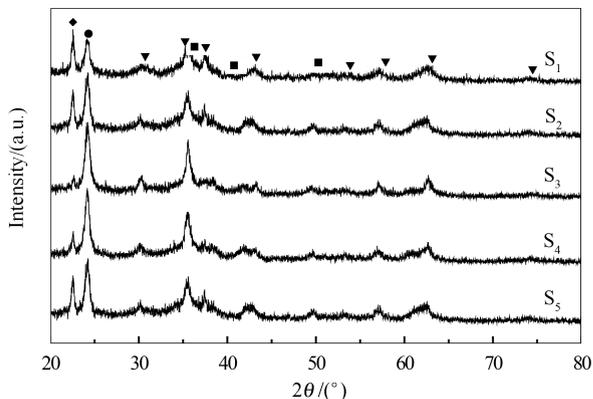


图4 反应前催化剂的XRD谱图

Figure 4 XRD patterns of the catalysts before reaction

▼: Fe_3O_4 ; ■: FeO-MnO ; ◆: C; ●: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

还原以及反应后催化剂的XRD谱图见图5。由图5可知, Fe_3O_4 相的衍射峰强度增强,伴有 Fe_5C_2 晶相生成^[14],Mn以 FeO-MnO 物相和

MnCO_3 相存在。 MnCO_3 物相的生成,可分散Fe活性中心,抑制碳链增长和烯烃进一步加氢^[15]。

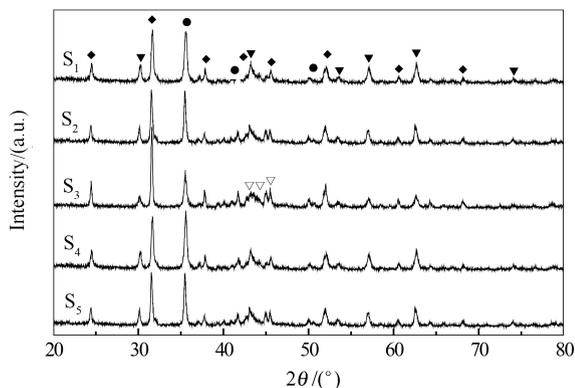


图5 反应后催化剂的XRD谱图

Figure 5 XRD patterns of the catalysts after reaction

▼: Fe_3O_4 ; ●: FeO-MnO ; ◆: MnCO_3 ; ▽: Fe_5C_2

2.4 H_2 -TPR 表征

图6为不同制备方法制得催化剂的 H_2 -TPR谱图。

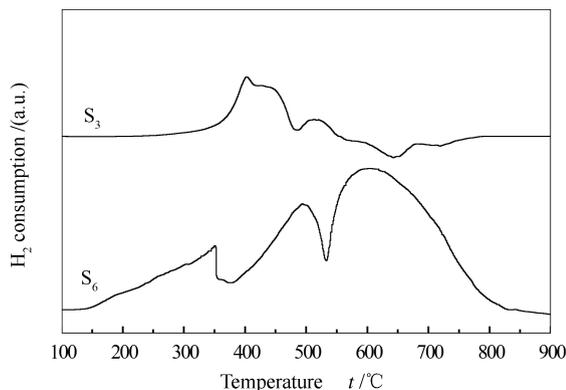


图6 催化剂的 H_2 -TPR谱图

Figure 6 H_2 -TPR profiles of the catalysts

由图6可知,还原曲线存在显著差别。共沉淀催化剂(S_6)存在三个还原峰, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 受热力学限制很难一步还原为 MnO ,在 350°C 出现 Mn_3O_4 还原峰,在 495°C 左右出现了 $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ 还原为铁酸盐的耗 H_2 峰,在 600°C 左右的还原峰归属于立方 FeMnO_3 还原为铁酸盐的耗 H_2 峰^[16];水热合成法制得的催化剂受碳组分的影响,在 400°C $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 相渗入到 Fe_3O_4 相形成了 $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 固溶体,第一还原峰($400\sim 450^\circ\text{C}$)是 Mn_2O_3 和 Fe_3O_4 固溶体的还原,第二还原峰(520°C 左右)是 Fe_3O_4 还原为 FeO 的还原峰,在 645°C 出现了负峰,与未完全炭化的有机体在高温下分解有关。 S_3 催化剂在高温区的还原温度低于 S_6 催化剂,表明无机碳的生成使活

性组分分散度增强,降低了还原温度。

2.5 CO 加氢性能

表 1 为不同催化剂 CO 加氢反应的催化活性结果。其中, S_1 (K 未修饰)、 S_2 、 S_3 、 S_4 和 S_5 为水热法合成催化剂, S_6 为共沉淀法合成催化剂。两种方法制备的催化剂在给定反应条件下均具有较高的活性,且 K 改性后显著提高了低碳烯烃选择性,降低了 CH_4 选择性, C_3^+ 的含量增加。以原料配比为 Fe:Mn:C₆:K=3:1:5:0.10 制备的催化剂(S_3), 烯烃选

择性较高, O/P 值为 3.06, 总烯烃收率达 62.86 g/[m³(CO+H₂)], CH_4 及 CO_2 选择性分别为 13.88% 和 13.98%, 与经相同 K 含量改性的 S_6 相比, $C_2^- \sim C_4^-$ 烯烃含量从 34.70% 提高到 37.31%。表明水热合成制备的催化剂中, 金属氧化物被含碳物质隔离开, 在高温高压下保持纳米颗粒不过度长大, 同时碳热反应还原氧化铁, 提高活性相组分^[8], 有利于烯烃的生成。

表 1 制备催化剂的 CO 加氢反应催化活性

Table 1 Catalytic performance comparison of the prepared catalysts

Sample	CO conversion <i>x</i> /%	Product w/%				O/P	Carbon Sel. <i>s</i> /%		Productivity (g/(m ³ _{CO+H₂}))	
		CH ₄	C ₂ ⁻ ~ C ₄ ⁻	C ₂ ⁰ ~ C ₄ ⁰	C ₅ ⁺		CO ₂	CH ₄	C ₂ ⁻ ~ C ₄ ⁻	C ₅ ⁺
S_1	95.23	34.35	23.68	31.26	10.70	0.76	26.33	23.19	33.76	15.26
S_2	96.23	18.45	34.34	11.87	35.34	2.89	13.76	13.65	58.10	59.80
S_3	95.02	18.76	37.31	12.21	31.71	3.06	13.88	13.98	62.86	53.41
S_4	96.49	19.14	34.83	12.46	33.57	2.80	12.14	14.71	61.31	59.09
S_5	95.04	17.95	31.73	11.96	38.35	2.65	13.43	13.37	53.29	57.61
S_6	92.44	24.09	34.70	15.97	25.73	2.17	21.93	16.91	55.28	40.19

reaction conditions: H₂/CO=2, GHSV=500 h⁻¹, *t*=320 °C, *p*=1.5 MPa; O/P: C₂⁻ ~ C₄⁻/C₂⁰ ~ C₄⁰

3 结 论

水热法制备的 Fe-Mn 催化剂, 具有较高的 CO 加氢活性, 经 K 改性后, 产物烯烃比和 C₂⁻ ~ C₄⁻ 烯烃收率显著提高, CO₂ 和 CH₄ 选择性较低, 较共沉淀催化剂在产物分布方面有显著改善。碳热反应过程

促进了氧化铁还原为 Fe₃O₄, 反应后 Fe₃O₄ 衍射峰强度增强, 伴有 Fe₅C₂、FeO-MnO 和 MnCO₃ 物相生成; 同时无机碳的生成使活性组分分散度增强, 降低了还原温度, 提高了催化剂的催化活性和稳定性。

参考文献

- [1] 董丽, 杨学萍. 合成气直接制低碳烯烃技术发展前景[J]. 石油化工, 2012, 4(10): 1201-1206. (DONG Li, YANG Xue-ping. New advances in direct production of light olefins from syngas[J]. Petrochemical Technology, 2012, 4(10): 1201-1206.)
- [2] ZHANG Q H, KANG J C, WANG Y. Development of novel catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: Tuning the product selectivity[J]. ChemCatChem, 2010, 2(9): 1030-1058.
- [3] RAJE A P, DAVIS B H. Fischer-Tropsch synthesis over iron-based catalysts in a slurry reactor reaction rates, selectivities and implications for improving hydrocarbon productivity[J]. Catal Today, 1997, 36(6): 335-345.
- [4] YANG Y, XIANG H W, ZHANG Y L. A highly active and stable Fe-Mn catalyst for slurry Fischer-Tropsch synthesis[J]. Catal Today, 2005, 106(12): 170-175.
- [5] ZHOU J, CHU W, ZHANG H, XU H, ZHANG T. Effect of Fe content on FeMn catalysts for light alkenes synthesis[J]. Nat Gas Chem Ind, 2008, 2(3): 315-318.
- [6] YANG Y, XIANG H W, XU Y Y, LI Y W. Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Appl Catal A: Gen, 2004, 266(2): 181-194.
- [7] NING W S, KOIZUMI N, YAMADA M. Improvement of promoters on the Fischer Tropsch activity of mechanically mixed Fe catalysts[J]. Catal Commun, 2007, 8(3): 275-278.
- [8] 张敬畅, 曹维良, 单伟力, 李梦波. 激光热解法制备铁基超微粒子催化剂及催化性能评价[J]. 催化学报, 1998, 19(1): 63-66. (ZHANG Jing-chang, CAO Wei-liang, SHAN Wei-li, LI Meng-bo. Preparation and characterization of Fe/AC catalysts for synthesis of light olefins via carbon monoxide hydrogenation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 1998, 19(1): 63-66.)
- [9] GALVIS H M T, BITTER J H, KHARE C B, RUITENBEEK M, DUGULAN A L, JONG K P. Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins[J]. Science, 2012, 335(2): 835-838.
- [10] 禹国宾. 新型催化材料的制备及其在费托合成中的应用[D]. 复旦大学, 2009. (Yu Guo-bin. The preparation of a new catalytic material applying for F-T Synthesis[D]. Fudan University, 2009.)
- [11] XU L, DU J, LI P, QIAN Y. In situ synthesis, magnetic property, and formation mechanism of Fe₃O₄ particles encapsulated in ID Bamboo-Shaped carbon microtubes[J]. J Phys Chem B, 2006, 110(5): 3871-3875.
- [12] 付伯承. 碳包覆纳米四氧化三铁颗粒的合成与结构研究[D]. 北京化工大学, 2010.

- (FU Bo-cheng. Preparation and structure of carbon-encapsulated Fe_3O_4 nanoparticles [D]. Beijing University of Chemical Technology, 2010.)
- [13] SUN X M, LIU J F, LI Y D. Use of carbonaceous polysaccharide microspheres as templates for fabricating metal oxide hollow spheres[J]. Chem Eur J, 2006, **12**(7): 2039-2047.
- [14] BUKUR D B, LANG X S, DING Y J. Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst in a slurry reactor[J]. Appl Catal A: Gen, 1999, **186**(1/2): 255-275.
- [15] 李先国, 王琴, 钟炳, 彭少逸, 马玉刚, 吴东. 铁基超细粒子催化剂的 F-T 反应性能研究 I. Fe-Mn 催化剂的反应性能、活性相结构及锰的作用[J]. 燃料化学学报, 1993, **21**(4): 344-349.
(LI Xian-guo, WANG Qin, ZHONG Bing, PENG Shao-yi, MA Yu-gang, WU Dong. Studies on the F-T performance of iron based ultrafine catalysts I: Performance of Fe-Mn catalyst, active phases and role of Mn[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1993, **21**(4): 344-349.)
- [16] LEITH I R, HOWDEN M G. Temperature-programmed reduction of mixed iron-manganese oxide catalysts in hydrogen and carbon monoxide [J]. Appl Catal, 1988, **27**(2): 75-92.

《燃料化学学报》征稿简则

《燃料化学学报》是由中国科学院主管、中国化学会和中国科学院山西煤炭化学研究所主办。刊载国内外燃料化学基础研究及其相关领域的最新研究成果和进展,涵盖煤炭、石油、油页岩、天然气、生物质,以及与此相关的环境保护和催化等方面的内容。

栏目设置

- 研究论文** 报道学术价值显著、实验数据完整的研究成果,全文一般不超过 6000 字;
研究快报 迅速报道学术价值显著的最新进展,全文一般不超过 4000 字;
研究简报 报道研究工作中的部分或阶段性的研究成果,全文一般不超过 4000 字;
综合评述 一般为预约稿(不超过 8000 字)。

投 稿

1. 本刊热忱欢迎国内外学者投稿,中英文稿件均可,请登陆本刊网站(<http://rlhxxb.sxicc.ac.cn>)注册投稿;
2. 来稿请邮寄单位推荐信,说明文稿无泄密和一稿多投等内容。

稿件及出版

- (1) 审理结果一般在 3 个月内通知作者,对不宜采用的稿件会尽快通知。不刊用的稿件恕不退还;
- (2) 刊出的稿件通知作者交论文发表费和审稿费。期刊印出后酌致稿酬,并赠期刊 2 份和分装本 10 份;
- (3) 从 2000 年起本刊已入编中国学术期刊光盘版、网络版,均不再另外通知和另付稿酬。凡不愿加入者,请投稿时说明。

联系方式:

通讯地址: 山西省太原市桃园南路 27 号《燃料化学学报》编辑部 邮编: 030001
联系电话: 0351- 2025214 4066044 传真: 0351- 2025214
E-mail: rlhx@sxicc.ac.cn