

文章编号: 0253-2409(2015)11-1387-06

Fe₂O₃ 晶型对 Fe 基催化剂的 CO₂ 加氢性能影响

陈红贤, 宁文生*, 陈春华, 张 甜

(浙江工业大学 化学工程学院, 浙江 杭州 310032)

摘要: 以共沉淀法制备 FeAl 母体, 采用浸渍法添加 Zn、K 和 Cu 助剂制成催化剂, 利用低温 N₂ 物理吸附、XRD、H₂-TPR 等手段对 FeAl 母体和催化剂进行表征, 并用固定床反应器考察它们的 CO₂ 加氢反应性能。XRD 结果表明, 加入 Al 助剂, 并采用无水乙醇洗涤沉淀能促进 γ -Fe₂O₃ 晶相生成, 其中, Al₂O₃/Fe₂O₃ 质量比为 10% 的母体具有最强的 γ -Fe₂O₃ 衍射峰; 加入 Al 使得母体中的 α -Fe₂O₃ 晶粒粒径变小, 引起比表面积明显增大; 浸渍助剂过程没有改变上述两种效应。母体比表面积增大提高了助剂 Cu 的分散度, 促进了催化剂还原, 但 γ -Fe₂O₃ 晶相的生成才是催化剂的 CO₂ 加氢反应活性被提高的主要原因。

关键词: Fe 基催化剂; Al 含量; Fe₂O₃ 晶型; CO₂ 加氢

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A

Influence of Fe₂O₃ crystal phase on the performance of Fe-based catalysts for CO₂ hydrogenation

CHEN Hong-xian, NING Wen-sheng*, CHEN Chun-hua, ZHANG Tian

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: FeAl precursors (remarked as P) were prepared by co-precipitation method. Then they were impregnated with promoter Zn, K and Cu into ZnKCu/FeAl catalysts (remarked as C). The precursors and catalysts were characterized by low temperature N₂ adsorption, XRD and H₂-TPR. CO₂ hydrogenation over these catalysts was investigated in a fixed-bed reactor. With the addition of Al, the specific surface area of FeAl precursors and ZnKCu/FeAl catalysts was increased relative to that of Al-free samples. On the contrary, the crystallite size of α -Fe₂O₃ was decreased by the added Al. The dispersed degree of Cu was raised in the catalysts containing Al. It is benefit for the reduction of ZnKCu/FeAl catalysts. However, the specific surface area and α -Fe₂O₃ crystallite size of P-10 and C-10, in which the Al₂O₃/Fe₂O₃ mass ratio is 10%, were similar to those of P-5 and C-5 with 5% Al₂O₃/Fe₂O₃ mass ratio, respectively. The phenomena were resulted from the strong γ -Fe₂O₃ phase in P-10 and C-10. It was evidenced that γ -Fe₂O₃ was formed only in the case of Fe and Al were co-precipitated, and the precipitate was washed by anhydrous ethanol in this study. The catalyst with strong γ -Fe₂O₃ phase was more active in CO₂ hydrogenation than the catalysts with none or weak γ -Fe₂O₃ phase. This correlation was supported by the comparison between two catalysts with the same Al content, but different Fe₂O₃ phases in them.

Key words: Fe-based catalyst; Al content; Fe₂O₃ crystal phase; CO₂ hydrogenation

目前, CO₂ 加氢制烃反应主要使用 Fe 基催化剂, 这是由于 Fe 基催化剂对逆水汽变换反应 (RWGS) 和费托反应 (F-T) 都具有催化效应^[1~4]; 但 Fe 单独作为催化剂有明显缺陷, 主要表现为反应转化率低、容易发生烧结失活、稳定性能差等现象。通过改善制备条件、加入结构助剂和电子助剂等可以增大催化剂的比表面积、机械强度、抗烧结能力和产物选择性。张燕等^[5] 和 Li 等^[6] 对比了水洗和醇洗对催化剂反应性能的影响, 结果发现, 用乙醇洗涤沉淀, 可有效阻止颗粒团聚, 增大催化剂的比表面

积, 从而提高催化剂反应活性; Wan 等^[7] 在沉淀 Fe 中加入 Al₂O₃, 发现 Fe-Al₂O₃ 间相互作用降低了催化剂的 F-T 反应活性, 但是这种作用在反应过程中也抑制了碳化铁的再次被氧化, 从而提高催化剂的反应稳定性; Jun 等^[8] 的研究表明, Al₂O₃ 的添加促进了 Fe 基催化剂中 Cu、K 助剂的分散; Bukur 等^[9] 和万海军等^[10] 比较了 SiO₂ 和 Al₂O₃ 对 Fe 基催化剂结构、性能的影响, 发现添加 Al₂O₃ 能更好地提高催化剂的稳定性。

本课题组对沉淀铁催化剂进行的研究发现,

Received: 2015-04-24; Revised: 2015-06-05.

* Corresponding author. Tel: 13958138125, Fax: 0571-88924536, E-mail: wenshning@sohu.com.

The project was supported by Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (LY14B030003) and National Ministry of Science and Technology of China (2014BAD02B05).

浙江省自然科学基金(LY14B030003)和国家科技支撑计划(2014BAD02B05)资助项目

Zn、K 和 Cu 助剂能够提高催化剂在 CO_2 加氢反应中的稳定性^[11,12]。因此,实验用共沉淀法和无水乙醇洗涤的方式制备 FeAl 母体,然后对其浸渍 Zn、K 和 Cu 助剂而获得 ZnKCu/FeAl 催化剂,对这些样品进行了表征研究和 CO_2 加氢反应性能测试,以认识催化剂的结构——性能关系,提高 Fe 基催化剂的 CO_2 加氢反应活性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用共沉淀法制备 FeAl 沉淀。分别称取 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR, 国药集团化学试剂有限公司),加水溶解并预热至 $50\text{ }^\circ\text{C}$,得到酸液;称取 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (AR, 国药集团化学试剂有限公司),加水溶解得到碱液;利用两台蠕动泵 (YZ2515x, 保定兰格恒流泵有限公司) 分别将上述酸、碱溶液送入沉淀池中,在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 和 pH 值为 6.5 的条件下剧烈搅拌反应,由 Sartorius pH 计 (PB-10) 实时检测沉淀生成过程的 pH 值和温度;沉淀反应完成后,在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌老化 30 min,再在室温老化 60 min;利用台式离心机 (TDL-5A, 上海菲恰尔分析仪器有限公司) 对沉淀进行脱水处理后,分别用去离子水洗涤一次、无水乙醇洗涤三次,然后离心分离;将滤饼置于鼓风干燥箱 (GZX-9140MBE, 上海博讯实业有限公司医疗设备厂) 中干燥过夜;干燥后沉淀在马弗炉 (SXL-1002, 上海精宏实验设备有限公司) 中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 6 h;然后经压片、破碎,再筛取粒径为 $150\sim 280\text{ }\mu\text{m}$ 的母体颗粒备用,其中, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量比分别为 0%、5%、10% 和 15%,分别命名为 P-0、P-5、P-10 和 P-15。

以等体积浸渍法向母体颗粒中添加 Zn、K 和 Cu 助剂,先将各助剂的硝酸盐 (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 配成溶液,再将 FeAl 母体颗粒倒入溶液中浸渍 24 h;然后在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 12 h,再放入马弗炉中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 6 h 得到催化剂。Zn/ Fe_2O_3 、K/ Fe_2O_3 和 Cu/ Fe_2O_3 的质量比分别为 2%、3% 和 4%,根据催化剂中的 Al 含量,样品分别标记为 C-0、C-5、C-10 和 C-15。

作为参照,对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量比为 10% 的样品,在用共沉淀法获得 FeAl 沉淀后,只用去离子水洗涤沉淀三次,其他操作保持不变,所制备的催化剂样品命名为 WC-10。

1.2 催化剂的表征

低温 N_2 物理吸附是在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020 型物理吸附仪上测定的,样品经 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 抽真空脱气处理 2 h,然后在液氮温度下进行 N_2 吸附测定,比表面积由 N_2 吸附等温线结合 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程求得,运用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型计算样品的孔体积和平均孔径。

样品的晶相是由荷兰帕纳科公司的 X'Pert PRO 仪器分析的,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 光源 ($\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$),管电压 45 kV,管电流 40 mA, $10^\circ\sim 80^\circ$ 扫描,扫描速率为 $3\text{ }^\circ/\text{min}$ 。根据 ASTM 标准图谱进行晶相归属。

程序升温还原 (H_2 -TPR) 是在天津市鹏翔科技有限公司的程序升温装置 PX200 仪器上进行。将 20 mg 样品装入 U 形管,在流量为 $30\text{ mL}/\text{min}$ 的 5% H_2/N_2 混合气中,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率由室温升温至 $850\text{ }^\circ\text{C}$,用 TCD 检测尾气中的 H_2 含量。

1.3 催化剂的反应性能评价

催化剂活性测试是在固定床催化剂评价装置 (天津市鹏翔科技有限公司) 中进行,反应管内径为 8 mm。原料气由高压钢瓶气经稳压阀减压、气体质量流量控制器调节流量和背压阀控制催化剂床层压力来提供。催化剂经 $3\ 000\text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{g}\cdot\text{cat.})$ 的 CO 在常压、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 还原 6 h 后,冷却至室温;将 CO 切换成 $\text{H}_2:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 16:8:1$ 的混合气体,空速为 $6\ 000\text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{g}\cdot\text{cat.})$,其中, N_2 为内标气体,并将压力升至 1.6 MPa;用 3 h 将反应器温度由室温升至 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 45 h。反应产物中的液相和固相成分由 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 冷阱收集,反应物和气相产物由 GC-9860 型气相色谱仪 (上海奇阳信息科技有限公司) 在线检测,其中,CO、 CO_2 、 CH_4 和 N_2 由 TDX-01 柱和 TCD 检测器分析,气态烃由 Al_2O_3 毛细管柱和 FID 检测器测量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的宏观结构

表 1 为 FeAl 母体和 ZnKCu/FeAl 催化剂的比表面积和孔结构。样品 P-0 的比表面积为 $19.96\text{ m}^2/\text{g}$,加入 Al 后,样品的比表面积变大,P-15 达到 $97.17\text{ m}^2/\text{g}$,同时孔径变小、孔容扩大,加入的 Al 显著改变了样品的织构。尽管 P-10 中的 Al 含量高于 P-5,但两者的比表面积相近,根据图 1 的结果,这可能是 P-10 的晶相结构明显不同于其他三个样品引起的。相对于母体,浸渍 Zn、K 和 Cu 助剂

后,催化剂比表面积和孔容都有不同程度的降低,但孔径变大,助剂填充或堵塞载体部分孔道^[13],以及浸渍液的溶剂在干燥和焙烧过程中引起孔道坍塌^[6],都能造成样品比表面积减小。但是,催化剂

C-5、C-10 和 C-15 的比表面积仍然大于 C-0,说明添加 Al 增大了催化剂比表面积,将有利于提高其催化反应活性^[14]。

表 1 不同母体和催化剂织构参数

Table 1 Texture of Fe-based precursors and catalysts

Precursor	Surface area	Pore diameter	Pore volume	Catalyst	Surface area	Pore diameter	Pore volume
	$A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	d/nm	$v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$		$A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	d/nm	$v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
P-0	19.96	20.82	0.13	C-0	5.62	63.95	0.09
P-5	51.69	10.62	0.19	C-5	30.41	12.08	0.13
P-10	50.15	14.62	0.23	C-10	31.04	15.46	0.17
P-15	97.17	10.23	0.25	C-15	39.51	18.36	0.18

2.2 母体和催化剂的晶相结构

母体的晶相结构见图 1,四个样品中都没有检测到含 Al 物种的衍射峰。样品 P-0 只检测到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF:33-0664) 晶相,且结晶良好;而 P-5、P-10 和 P-15 同时出现了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF:25-1402) 两种晶相的衍射峰,其中,P-10 中的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 峰最强。对于 Fe_2O_3 晶体, α 相比 γ 相稳定,即 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是热力学亚稳定晶体,在高温条件下要转变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,张丽华等^[15]发现,掺杂的 Al^{3+} 加宽了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 稳定存在的温度区间,这可能是 P-5、P-10 和 P-15 中存在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相的原因,在研究中,10% 的 Al_2O_3 添加量更有利于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形成。

图 2 为 ZnKCu/FeAl 催化剂的 XRD 谱图。由图 2 可知,添加 Zn、K 和 Cu 助剂没有影响催化剂中的铁物种晶相结构。C-0 和 C-5 两个样品都在 38.71° 出现 CuO (PDF:48-1548) 衍射峰,但在 C-10 和 C-15 中没有观察到 CuO 晶体,说明 Cu 在 C-10 和 C-15 上高度分散。助剂 Zn 和 K 都以无定形状态存在,没有发现与它们相关的衍射峰。

表 2 为各母体和催化剂中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (104) 衍射峰位置,以及根据该衍射峰和谢勒公式 ($d=K\lambda/B\cos\theta$, B 为半峰宽,形状因子 K 取 0.89) 计算的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒粒径,随着 Al 含量增加,母体和催化剂中的 (104) 晶面衍射角都变大。

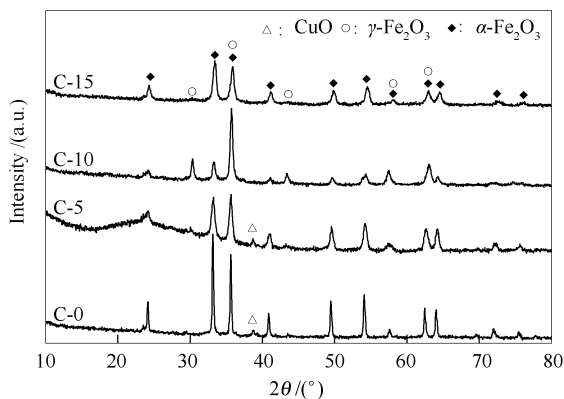


图 2 Fe 基催化剂晶相

Figure 2 XRD patterns of Fe-based catalysts

由图 1 和图 2 还可知,其他晶面的衍射峰位置也发生了相同方向的偏移,根据 X 射线衍射的布拉格方程 ($2D\sin\theta = n\lambda$) 可知,这是 (104) 晶面间距变小所导致的。由于 Al^{3+} 的离子半径为 0.05 nm, Fe^{3+} 的离子半径为 0.064 nm,当半径较小的 Al^{3+} 离子以替位缺陷形式进入 Fe_2O_3 晶格中,必然引起晶面间距变小。添加助剂 Al 后, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒粒径明显变小,这是 Al 提高了 Fe_2O_3 的晶核生长活化能,不利于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒粒径生长导致的^[16], Fe_2O_3 晶粒粒径变小引起催化剂比表面积增加。母体 P-0 浸渍 Zn、K 和 Cu 助剂后,晶粒粒径由 72.7 nm 增长到 74.7 nm,但是 P-5、P-10 和 P-15 在浸渍助剂后晶粒粒径反而有所降低,这可能是浸渍助剂的再焙烧处理使得一部分 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相,

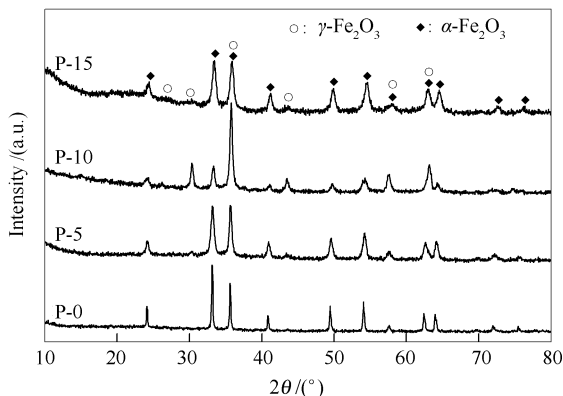


图 1 母体的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of catalyst precursors

因为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶胞体积 (1.74028 nm^3) 大于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶胞 (0.30193 nm^3), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 时的晶胞体积收缩能够引起晶粒粒径进一步减小。根据 30.27° 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相衍射峰进行计算, P-10 和

C-10 中的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒粒径分别为 22.8 nm 和 23.4 nm , 其大小没有明显变化; 由于 C-5 和 C-15 中的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 衍射峰很弱, 没有对这两个样品的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒粒径进行计算。

表2 母体及催化剂中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒粒径
Table 2 Crystallite size of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in precursors and catalysts

Precursor	Peak position $2\theta/(\circ)$	Crystallite size d/nm	Catalyst	Peak position $2\theta/(\circ)$	Crystallite size d/nm
P-0	33.11	72.7	C-0	33.12	74.7
P-5	33.16	18.7	C-5	33.18	17.9
P-10	33.20	26.2	C-10	33.23	18.5
P-15	33.39	16.2	C-15	33.39	14.8

2.3 催化剂的还原性能

图3为 ZnKCu/FeAl 催化剂的 H_2 -TPR 谱图。由图3可知, C-0 和 C-5 在低于 350°C 之前有两个弱的耗氢峰, 对应着晶相 CuO 还原成金属 Cu 的过程^[17], 420°C 左右的耗氢峰为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 还原, 580°C 耗氢峰对应着 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 还原过程^[18]。C-10 和 C-15 只出现两个耗氢峰, 低温耗氢峰源于表面高度分散的 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 还原, 高温耗氢峰为 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 的还原, C-10 和 C-15 都没有出现独立的 CuO 还原峰, 可能是助剂 Cu 在这两个催化剂上高度分散(图2中没有检测到 CuO 晶体), 它对 Fe_2O_3 还原的促进作用更强^[19], 造成 C-10 和 C-15 的 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 还原峰向低温方向移动, 并与 CuO 的还原峰相互重叠; 而且 P-15 的比表面积大, 更有利于助剂 Cu 的分散, 进一步促进了 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 还原。C-15 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ 还原峰面积比其他三个催化剂的都小, 反映了助剂 Al 对铁氧化物还原的阻碍作用^[7,20]。

2.4 CO_2 加氢反应性能

表3为催化剂的 CO_2 加氢反应性能。由表3可知, 含 Al 催化剂的 CO_2 转化率都比 C-0 的高, 其

中, C-10 的活性最高, 同时它具有最低的 CO 选择性和最高的 C_{5+} 烃类选择性, 这三项指标说明 C-10 是实验所研究的 CO_2 加氢制烃催化剂中最好的。综合考虑四个催化剂的比表面积、晶相、晶粒粒径和还原性能等结果, C-10 的最佳 CO_2 加氢反应性能主要来自于母体中较强的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相。在所研究的四个催化剂中, 虽然 C-10 的比表面积不是最大的, 但根据图3, 它易于被还原, 还原度最高, 有研究^[21,22]认为, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 还原后形成的活性中心数较多。

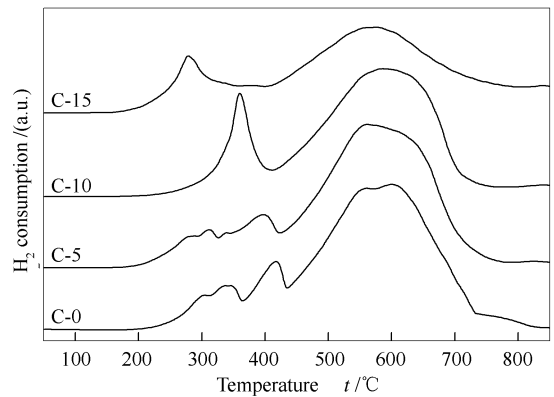


图3 Fe 基催化剂的 H_2 -TPR 谱图
Figure 3 H_2 -TPR profiles of Fe-based catalysts

表3 Fe 基催化剂 CO_2 加氢反应性能
Table 3 Performance of Fe-based catalysts in CO_2 hydrogenation

Catalyst	CO_2 conversion $x/\%$	Carbon distribution in products $s/\%$			
		CO	CH_4	C_{2-4}	C_{5+}
C-0	8.1	44.6	11.2	19.0	25.1
C-5	9.4	46.6	12.6	20.1	20.6
C-10	12.9	29.1	11.9	23.2	35.7
C-15	10.7	42.0	11.3	18.2	28.5

reaction conditions: H_2/CO_2 (volume ratio) = 2.0, $6000\text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{g}\cdot\text{cat.})$, 1.6 MPa

2.5 α -Fe₂O₃ 和 γ -Fe₂O₃ 晶体的 CO₂ 加氢反应性能比较

由表 3 可知,具有较多 γ -Fe₂O₃ 晶相的 C-10 反应性能最好,但这四个催化剂之间还存在着 Al 含量不相同的差别,为了准确认识催化剂的 Fe₂O₃ 晶相与其反应性能间的关系,制备了与 C-10 有相同 Al 含量的 WC-10 催化剂。图 4 为 C-10 和 WC-10 的 XRD 结果,WC-10 中的含铁物种只有 α -Fe₂O₃,根据 (104) 晶面衍射峰计算得到的晶粒粒径为 36.2 nm,比 C-10 中的 α -Fe₂O₃ 晶粒大,但小于 C-0 的晶粒粒径。所以,在催化剂的 Al 含量相同时, α -Fe₂O₃ 和 γ -Fe₂O₃ 晶相的共存进一步阻止了晶粒生长。虽然 WC-10 的比表面积(41.88 m²/g)大于 C-10(见表 1),但 WC-10 中观察到较强的 CuO 衍射峰,所以,催化剂比表面积增大没有促使 Cu 在 WC-10 表面分散,而 γ -Fe₂O₃ 晶相的存在可能才有助于 Cu 在催化剂上高度分散。比较 C-0、C-10 和 WC-10 三个催化剂的制备方法,可知在所述的催化剂制备过程中,添加 Al 和采用乙醇洗涤 FeAl 沉淀

是获得 γ -Fe₂O₃ 晶相的两个必要条件。

表 4 为 WC-10 和 C-10 催化剂的 CO₂ 加氢反应性能。由表 4 可知,C-10 的 CO₂ 转化率和 C₅₊ 烃产物选择性明显高于 WC-10,通过 C-10 和 WC-10 催化剂性能的对比,可进一步确定 γ -Fe₂O₃ 晶相的存在能够提高催化剂反应性能和 C₅₊ 烃的选择性。

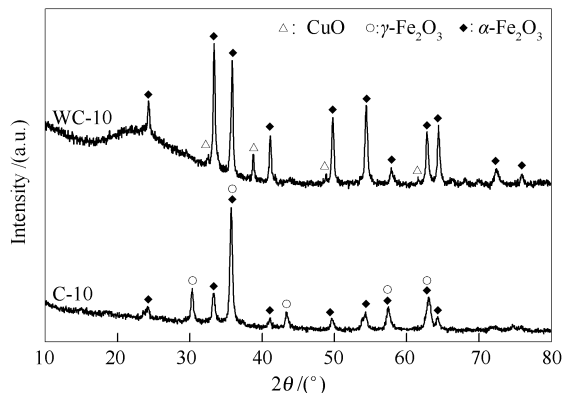


图 4 WC-10 和 C-10 催化剂的 XRD 谱图
Figure 4 XRD patterns of catalyst WC-10 and C-10

表 4 WC-10 和 C-10 的 CO₂ 加氢反应性能

Table 4 Performance of WC-10 and C-10 in CO₂ hydrogenation

Catalyst	CO ₂ conversion <i>x</i> / %	Carbon distribution in products <i>s</i> / %			
		CO	CH ₄	C ₂₋₄	C ₅₊
WC-10	8.4	57.4	12.6	16.7	13.2
C-10	12.9	29.1	11.9	23.2	35.7

reaction conditions: H₂/CO₂(volume ratio)= 2.0, 6 000 mL/(h·g-cat.), 1.6 MPa

3 结论

通过对 Al 含量不同的 Fe 基催化剂结构和性能研究,发现 Al³⁺ 进入 Fe₂O₃ 晶格中,抑制了晶粒生长,并明显增大催化剂比表面积,提高了 Cu 在催化剂上的分散,促进了催化剂的还原性能,但 Al 含量

过高时,则表现出对氧化铁还原的抑制作用。添加 Al 和无水乙醇洗涤 FeAl 沉淀是制备出 γ -Fe₂O₃ 晶相的两个必要条件。由于催化剂中的 γ -Fe₂O₃ 晶粒粒径小,还原后产生的活性中心多,在 CO₂ 加氢反应中具有更高的 CO₂ 转化率和 C₅₊ 烃选择性。

参考文献

- [1] LEE M D, LEE J F, CHANG C S. Hydrogenation of carbon-dioxide on unpromoted and potassium-promoted iron catalysts[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1989, **62**(8): 2756-2758.
- [2] NOZAKI F, SODESAWA T, SATHOH S, KIMURA K. Hydrogenation of carbon dioxide into light hydrocarbons at atmospheric pressure over Rh/Nb₂O₅ or Cu/SiO₂-Rh/Nb₂O₅ catalyst[J]. J Catal, 1987, **104**(2): 339-346.
- [3] SCHILD C, WOKAUM A, KOPPEL R A, BAIKER A. CO₂ hydrogenation over nickel/zirconia catalysts from amorphous precursors: On the mechanism of methane formation[J]. J Phys Chem, 1991, **95**(16): 6341-6346.
- [4] WILLIAMS K J, BOFFA A B, SALMERON M, BELL A T, SOMORJAI G A. The kinetics of CO₂ hydrogenation on a Rh foil promoted by titania overlayers[J]. Catal Lett, 1991, **9**(5/6): 415-426.
- [5] 张燕, 卢晗锋, 黄海凤, 刘华彦, 陈银飞. 高热稳定性 Cu-Mn-O 催化燃烧催化剂的制备[J]. 分子催化, 2008, **22**(6): 503-506. (ZHANG Yan, LU Han-feng, HUANG Hai-feng, LIU Hua-yan, CHEN Yin-fei. Preparation of the high thermal stable Cu-Mn-O catalysts for VOCs catalytic combustion[J]. J Mol Catal (China), 2008, **22**(6): 503-506.)
- [6] LI S Z, KRISHNAMOORTHY S, LI A W, MEITNER G D, IGLESIA E. Promoted Iron-Based catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis: Design, synthesis, site densities, and catalytic properties[J]. J Catal, 2002, **206**: 202-217.
- [7] WAN H J, WU B S, ZHANG C H, XIANG H W, LI Y W, XU B F, YI F. Study on Fe-Al₂O₃ interaction over precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Catal Commun, 2007, **8**(10): 1538-1545.
- [8] JUN K W, ROH H S, KIM K S, LEE K W. Catalytic investigation for Fischer-Tropsch synthesis from biomass derived syngas[J]. Appl Catal

- A: Gen, 2004, **259**(2): 221-226.
- [9] BUKUR D B, SIVARAJ C. Supported iron catalysts for slurry phase Fischer-Tropsch synthesis[J]. Appl Catal A: Gen, 2002, **231**(1/2): 201-214.
- [10] 万海军, 吴宝山, 李廷镇, 陶智超, 安霞, 相宏伟, 李永旺. 结构助剂 SiO_2 、 Al_2O_3 对铁基催化剂浆态床 F-T 合成性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2007, **35**(5): 589-594.
(WAN Hai-jun, WU Bao-shan, LI Yao-zhen, TAO Zhi-chao, AN Xia, XIANG Hong-wei, LI Yong-wang. Effects of SiO_2 and Al_2O_3 on performance of iron-based catalysts for slurry Fischer-Tropsch synthesis[J]. J Fuel Chem Technol, 2007, **35**(5): 589-594.)
- [11] NING W S, KOIZUMI N, YAMADA M. Researching Fe catalyst suitable for CO_2 -containing syngas for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Energy Fuels, 2009, **23**: 4696-4700.
- [12] NING W S, YAMADA M. To synthesize liquid fuels on precipitated Fe catalyst with CO_2 -containing syngas gasified from biomass[C]. Lee J. Advanced Biofuels and Bioproducts. New York: Springer Science+Business Media, 2013, 225-243.
- [13] 胡亮华, 王小琴, 宁文生, 刘化章. 干燥温度对 Co/ SiO_2 费托合成催化剂结构和性能的影响[J]. 工业催化, 2011, **19**(10): 14-18.
(HU Liang-hua, WANG Xiao-qin, NING Wen-sheng, LIU Hua-zhang. Effects of dry temperature on the structure and properties of Co/ SiO_2 catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Ind Catal, 2011, **19**(10): 14-18.)
- [14] 李志远, 姜斌, 张吕鸿, 陈霭蕃, 罗瑞贤. 纳米氧化铁的制备及其掺杂效应[J]. 化学工业与工程, 2003, **20**(6): 498-502.
(LI Zhi-yuan, JIANG Bin, ZHANG Lü-hong, CHEN Ai-fan, LUO Rui-xian. Preparation of iron oxide nanoparticles and its doping effect [J]. Chem Ind Eng, 2003, **20**(6): 498-502.)
- [15] 张丽华, 王子忱, 荆维杰, 赵慕愚. 掺杂 Al^{3+} 对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶性能的影响[J]. 吉林大学自然科学学报, 1998, (1): 94-96.
(ZHANG Li-hua, WANG Zi-chen, JIN Wei-jie, ZHAO Mu-yu. Effect of doped with Al^{3+} on the properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystalline[J]. Acta Sci Nat Univ Jilin, 1998, (1): 94-96.)
- [16] 刘海峰, 彭同江, 孙红娟, 马国华. Cu 掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体的掺杂量分析与 X 射线衍射研究[J]. 分析测试学报, 2009, **28**(1): 7-11.
(LIU Hai-feng, PENG Tong-jiang, SUN Hong-juan, MA Guo-hua. Analysis of Cu-doping amount and study on X-ray diffraction for Cu-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nano-power[J]. J Instrum Anal, 2009, **28**(1): 7-11.)
- [17] ZHANG C 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.
- [18] 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.
- [19] LI S Z, DING W P, MEITZNEI G D, IGLESIA E. Spectroscopic and transient kinetic studies of site requirements in iron-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis[J]. J Phys Chem B, 2002, **106**(1): 85-91.
- [20] WAN H J, WU B S, AN X, LI T Z, TAO Z C, XIANG H W, LI Y W. Effect of Al_2O_3 binder on the precipitated Iron-Based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. J Nat Gas Chem, 2007, **16**(2): 130-138.
- [21] 倪军, 王榕, 郑瑛, 林建新, 魏可镁. 纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 载体的制备及 Ru-K/ Fe_2O_3 催化剂的氨合成催化剂评价[J]. 催化学报, 2007, **28**(1): 62-66.
(NI Jun, WANG Rong, ZHENG Ying, LIN Jian-xin, WEI Ke-mei. Preparation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ support and evaluation of catalytic activity of Ru-K/ Fe_2O_3 catalyst for ammonia synthesis[J]. Chin J Catal, 2007, **28**(1): 62-66.)
- [22] 董跃, 赵玉琼, 张永发. CO 催化变换制氢反应机理及传统变换催化剂研究进展[J]. 山西能源与节能, 2009, (2): 67-75.
(DONG Yue, ZHAO Yu-qiong, ZHANG Yong-fa. Reaction mechanism of RWGS and development of traditional shift catalyst[J]. Shanxi Energy Conserv, 2009, (2): 67-75.)