

Effect of Impregnation Sequence on the Performances of CuFe-Based Catalysts for Mixed Alcohol Synthesis

Wei Zhang, Yangfu Jin, Wensheng Ning*

College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou
Email: *wenshning@sohu.com

Received: Sep. 19th, 2014; revised: Oct. 15th, 2014; accepted: Oct. 30th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Adopting SiO₂ as carrier, CuFe-based catalysts were prepared through different impregnation sequences which were impregnated by Cu, Zn and Fe. The activity of CO hydrogenation of these catalysts was tested in fixed-bed reactor. The catalyst impregnated by Cu, Zn and Fe simultaneously has the highest activity, but consecutive impregnation leads to the decrease of activity. The results showed that the co-impregnation makes Cu and Fe distribute uniformly in the catalyst, which forms the most active centers, with the highest reactive performance.

Keywords

CuFe Catalyst, Impregnation Sequence, CO Hydrogenation, Mixed Alcohol Synthesis

浸渍顺序对CuFe基低碳醇合成催化剂性能的影响

张 伟, 金杨福, 宁文生*

浙江工业大学化学工程学院, 杭州
Email: *wenshning@sohu.com

*通讯作者。

收稿日期：2014年9月19日；修回日期：2014年10月15日；录用日期：2014年10月30日

摘要

采用SiO₂作为载体，利用浸渍法负载Cu、Zn和Fe，通过不同的浸渍顺序获得多种CuFe基催化剂，并用固定床反应器测试了这些催化剂的CO加氢反应活性，Cu、Zn和Fe同时浸渍的催化剂活性最高，而分步浸渍导致活性下降。XRD结果说明这是由于共浸渍使得CuFe两种组分相互均匀分布，形成的活性中心最多，反应性能最高。

关键词

CuFe催化剂，浸渍顺序，CO加氢反应，低碳醇合成

1. 引言

从能源贮量来看，我国富煤少油，煤炭资源的高效利用对保障我国能源供应具有重要意义[1]。通过将煤转化成合成气(CO和H₂的混合物)、再利用催化剂合成醇类燃料，是一种有效利用劣质煤的技术手段，其中的低碳醇是指C₁~C₆的醇类混合物，既不含芳香族，也不含硫，可以用作清洁液态燃料和基础化学原料，应用前景十分广阔。

采用浸渍法制备催化剂时，多种活性组分既可共浸渍，也可分次浸渍到载体上，但浸渍方式和浸渍次序都会对催化剂的反应性能产生影响[2]。对于CO加氢反应，李晨等发现对Al₂O₃载体先浸渍Zr、再共浸渍Co和Ru所得到的催化剂具有最好的反应活性和C₅+烃选择性[3]；Chu等人发现共浸渍制备的CuCo/SiO₂催化剂表现出高的总醇产率，醇选择性高达51.5% [4]。对于低碳醇合成反应，C₂+醇的生成需要催化剂表面分子态吸附CO和解离吸附CO的量相匹配[5]-[8]，即两类CO吸附中心要协同作用，才能提高低碳醇合成催化剂的反应性能，这需要对催化剂的制备方法展开细致研究。本文选择SiO₂作为载体，采用不同的浸渍次序负载Cu、Zn和Fe，对所得到的催化剂进行了反应性能测试和表征研究。

2. 方法

2.1. 催化剂制备

采用等体积浸渍法制备催化剂，Cu、Zn和Fe的原料都选用分析纯的硝酸盐(国药集团化学试剂有限公司)。首先将SiO₂(青岛海洋化工厂，150~280 μm)迅速倒入Cu(NO₃)₂·3H₂O溶液中浸渍，并对其超声处理[9]，再在120℃干燥，然后在500℃焙烧；再用上述程序依次浸渍Zn、Fe，得到Cu-Zn-Fe催化剂(简记为：C-Z-F)。按照相同的方法分别制备Cu-Fe-Zn催化剂(C-F-Z)、Zn-Cu-Fe催化剂(Z-C-F)、Zn-Fe-Cu催化剂(Z-F-C)、Fe-Zn-Cu催化剂(F-Z-C)、Fe-Cu-Zn催化剂(F-C-Z)和CuZnFe共同浸渍催化剂(CZF)。其中的Cu、Zn和Fe的负载量分别为25.4、26.2和1.3 wt%。

2.2. 催化剂活性评价

将催化剂放入固定床反应器，用常压氢气还原后，在280℃、3.0 MPa、V(N₂):V(CO):V(H₂) = 1/8/16和6.0 L/(h·g-cat.)条件下进行活性评价。反应产物中的液态部分由冷阱收集。采用配有热导检测器的GC-9860色谱和TDX-01色谱柱(Φ3 mm × 3 m)在线分析反应尾气中的N₂、CO、CH₄和CO₂的体积分数，使用内标法计算CO转化率及CO₂和CH₄选择性[10]。

2.3. 催化剂表征

利用荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert PRO 仪器分析催化剂的体相结构, 采用 Cu K α 光源($\lambda = 0.154056$ nm); 程序升温还原(H₂-TPR)是在自制设备上进行, 0.1 g 催化剂在流量为 40 ml/min 的氢氩混合气(H₂ 含量 5%)中以 10°C/min 升到 900°C。

3. 结果与讨论

3.1. 不同浸渍顺序对催化剂反应性能影响

表 1 汇总了各催化剂的反应性能, 其中 CZF 催化剂具有最高的 CO 转化率和 CO₂ 选择性。比较以不同次序分浸制备的催化剂, 可以发现 Zn 的负载次序不影响催化剂反应活性(CO 转化率), 说明 Zn 是以结构助剂发挥作用的, 但 Cu 和 Fe 的浸渍顺序明显影响着催化剂活性, 其中先 Fe 后 Cu 的浸渍次序优于先 Cu 后 Fe; F-Z-C 和 F-C-Z 具有最低的 CO₂ 选择性。

3.2. 催化剂的晶相结构

催化剂的晶相结构如图 1 所示, Cu 和 Zn 分别以 CuO(PDF: 45-0937)和 ZnO(PDF: 36-1451)晶型存

Table 1. The influence of impregnation sequence on catalyst activity and selectivity
表 1. 不同浸渍顺序对催化剂活性和选择性的影响

催化剂	CO 转化率(%)	CH ₄ 选择性(%)	CO ₂ 选择性(%)
C-F-Z	5.1	16.2	19.9
C-Z-F	5.1	26.4	15.2
Z-C-F	4.5	21.2	14.6
Z-F-C	7.4	24.3	14.2
F-Z-C	7.1	24.3	7.9
F-C-Z	7.2	24.8	9.5
CZF	13.5	19.8	35.9

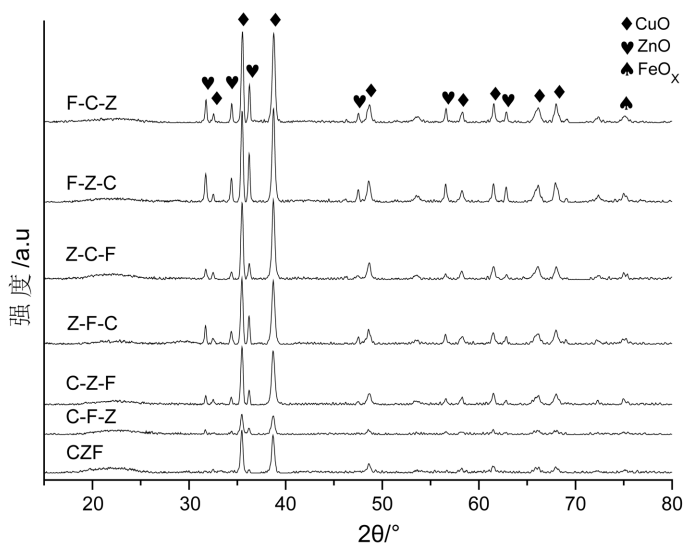


Figure 1. XRD of the catalysts with different impregnation sequence of Cu, Zn and Fe

图 1. 不同 Cu、Zn 和 Fe 浸渍顺序催化剂的 XRD 谱图

在, 由于 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的衍射峰位置相互接近, 而且催化剂中的 Fe 含量很低, 无法准确判断它的晶型, 以 FeO_x 表示。同一个催化剂中的 CuO 衍射峰强度明显高于 ZnO 和 FeO_x 的, 考虑到催化剂中 Cu 和 Zn 含量相近, Zn 在载体上的分散度可能远高于 Cu。CuO、ZnO 和 FeO_x 三种晶体的衍射峰强度都受浸渍方式影响, 其中催化剂 C-F-Z 中的衍射峰强度最弱, 但催化剂 CZF 中只观察到 CuO 衍射峰, 对照表 1 中的催化剂活性数据, Zn 在载体上的分散度越高, 催化剂的反应活性也越高。选择 $2\theta = 38.7^\circ$ 、 32.7° 和 74.9° 衍射峰的半高宽, 利用谢乐公式分别计算各催化剂中的 CuO、ZnO 和 FeO_x 晶粒大小, 结果如表 2 所示。

催化剂 C-F-Z 和 C-Z-F 具有相近的 CuO 晶粒大小, 并比其它催化剂中的小, 其原因是由于硝酸铜溶液的 pH 值在 2.2 左右, SiO_2 的等电点在 2~3 之间[11]-[13], Cu 与载体发生强吸附作用, 部分形成难还原 CuSi 氧化物, 导致 CuO 的晶粒度小。催化剂 CZF 中只检测到 CuO, 表明 Zn 和 Fe 在其中高度分散, 增加了 Cu、Zn 和 Fe 间的相互接触, 使得它的反应活性远高于其它催化剂[10]。

3.3. 催化剂的还原性能

图 2 是不同催化剂的 H_2 -TPR 结果, 其中低于 500°C 的峰主要是 CuO 还原引起的, 共浸催化剂 CZF 的还原温度区间低于分浸催化剂, 图 1 的结果显示催化剂 CZF 中 Cu、Zn 和 Fe 间的相互接触最充分, 还原后得到的活性中心最多, 因此其活性最高[10]。

分浸制备的催化剂 C-Z-F 和 C-F-Z 的起始还原温度相同, 但前者的还原峰面积远比后者大, C-Z-F 中的 FeO_x 被还原的量更多, 由于 FeO_x 是水汽变换反应活性中心[14], 使得 C-Z-F 的 CO_2 选择性低于 C-F-Z; 金属 Fe 的出现加强了 CO 与 H_2 按费托反应机理发生反应[15], 造成 CH_4 选择性较高。

催化剂 Z-F-C 的耗氢峰起始温度比 Z-C-F 催化剂低, 峰面积比 Z-C-F 催化剂大, 即 Z-F-C 的还原度高于 Z-C-F, 这是由于 Z-F-C 中的 Cu 为最后浸渍, 在催化剂表面分布的 CuO 多, 由 CuO 还原得到的金属 Cu 可以促进 FeO_x 还原[16] [17], 加强了费托反应发生, 引起催化剂 Z-F-C 的反应活性和 CH_4 选择性较高。

催化剂 F-Z-C 的还原情况类似于 F-C-Z, 两个催化剂上的由还原生成的活性中心数相近, 所以它们表现出相似的反应性能。

4. 结论

共浸制备的催化剂反应活性高于分浸制备的催化剂, 这是由于前者的 Cu 和 Fe 接触程度最高和易于还原引起的。对于以不同次序分浸制备的催化剂, Zn 的负载次序不影响催化剂反应活性, 但先 Fe 后 Cu 的浸渍次序优于先 Cu 后 Fe; 催化剂中的 FeO_x 还原度高时, 导致 CH_4 选择性高, 反之加强了 CO_2 选择性。Zn 在载体上的分散度远高于 Cu。

Table 2. The grain size of CuO, ZnO, FeO_x in the catalysts

表 2. 催化剂中的 CuO、ZnO、 FeO_x 晶粒度

催化剂	晶粒大小(nm)		
	CuO	ZnO	FeO_x
C-F-Z	30.1	72.5	16.5
C-Z-F	30.9	67.7	29.9
Z-C-F	32.5	47.2	28.0
Z-F-C	32.4	53.3	33.4
F-Z-C	32.8	44.6	24.7
F-C-Z	32.2	59.0	18.8
CZF	32.5	-	-

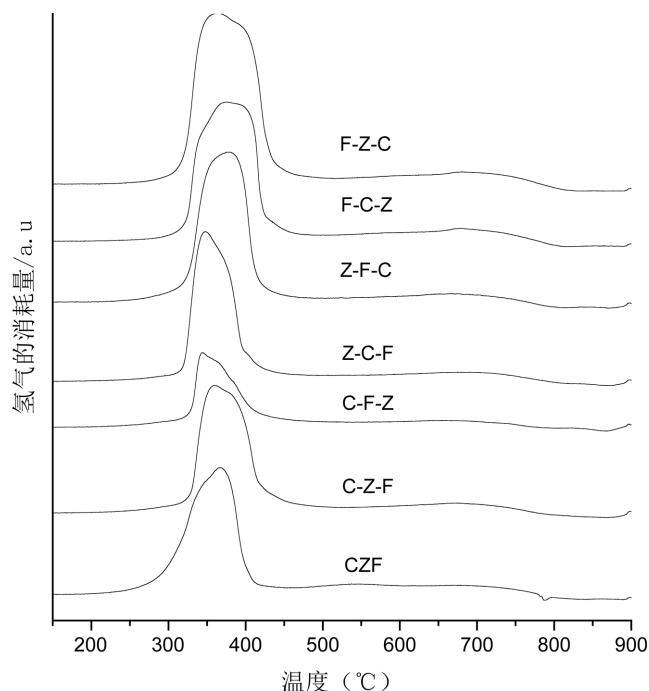


Figure 2. Influence of Cu, Zn and Fe impregnation sequence on the reduction of catalysts

图 2. Cu、Zn 和 Fe 浸渍顺序对催化剂还原性能的影响

致 谢

感谢浙江省自然科学基金(LY14B030003)和国家科技支撑计划(2014BAD02B05)对本工作的支持。

参考文献 (References)

- [1] 吴秀章 (2008) 中国煤炭转化的发展与机遇. *洁净煤技术*, **1**, 5-8.
- [2] 张继光 (2004) 催化剂制备过程技术. 中国石化出版社, 北京.
- [3] 李晨, 应卫勇, 房鼎业 (2008) 浸渍次序对钴基催化剂 F-T 合成催化性能的影响. *河南化工*, **2**, 16-19.
- [4] Deng, S., Chu, W., Xu, H., Shi, L. and Huang, L. (2008) Effects of impregnation sequence on the microstructure and performances of Cu-Co based catalysts for the synthesis of higher alcohols. *Journal of Natural Gas Chemistry*, **17**, 369-373.
- [5] 陈维苗, 丁云杰, 江大好, 焦桂萍, 朱何俊, 潘振栋, 罗洪原 (2007) 改善 Rh 基催化剂上 CO 加氢生成 C2 含氧化物性能的本质及途径. *催化学报*, **11**, 999-1004.
- [6] Fang, K., Li, D., Lin, M., Xiang, M., Wei, W. and Sun, Y. (2009) A short review of heterogeneous catalytic process for mixed alcohols synthesis via syngas. *Catalysis Today*, **147**, 133-138.
- [7] Yang, X., Zhu, X., Hou, R., Zhou, L. and Su, Y. (2011) The promotion effects of Pd on Fe-Cu-Co based catalyst for higher alcohols synthesis. *Fuel Processing Technology*, **92**, 1876-1880.
- [8] Lu, Y., Yu, F., Hu, J. and Liu, J. (2012) Catalytic conversion of syngas to mixed alcohols over Zn-Mn promoted Cu-Fe based catalyst. *Applied Catalysis A: General*, **429**, 48-58.
- [9] 刘建国, 定明月, 王铁军, 马隆龙 (2012) Cu-Fe 基双孔载体催化剂结构和低碳醇合成反应性能. *物理化学学报*, **8**, 026.
- [10] 宁文生, 张伟, 金杨福, 陈枫, 赵原, 张为 (2013) 用于低碳混合醇合成的 Fe/CuZnSi 催化剂研究. *现代化工*, **10**, 66-69.
- [11] Laven, J. and Stein, H.N. (2001) The electroviscous behavior of aqueous dispersions of amorphous silica (Ludox). *Journal of Colloid and Interface Science*, **238**, 8-15.

- [12] Han, J. and Kumacheva, E. (2001) Monodispersed silica-titanyl sulfate microspheres. *Langmuir*, **17**, 7912-7917.
- [13] Sonnefeld, J., Löbbus, M. and Vogelsberger, W. (2001) Determination of electric double layer parameters for spherical silica particles under application of the triple layer model using surface charge density data and results of electrokinetic sonic amplitude measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **195**, 215-225.
- [14] Van den Berg, F.R., Crajé, M.W.J., Kooyman, P.J., Van der Kraan, A.M. and Geus, J.W. (2002) Synthesis of highly dispersed zirconia-supported iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, **235**, 217-224.
- [15] Niemantsverdriet, J.W. and Van der Kraan, A.M. (1981) On the time-dependent behavior of iron catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis*, **72**, 385-388.
- [16] Ning, W., Yang, X. and Yamada, M. (2012) Influence of palladium on the hydrocarbon distribution of Fischer-Tropsch reaction over precipitated iron catalyst. *Current Catalysis*, **1**, 88-92.
- [17] Ning, W., Yang, S., Chen, H. and Yamada, M. (2013) Influences of K and Cu on coprecipitated FeZn catalysts for Fischer-Tropsch reaction. *Catalysis Communications*, **39**, 74-77.