

Effect of Various Al₂O₃ Supports on CO Hydrogenation Performance over Supported Iron Catalysts

Zhihua Liu¹, Hongyi Zhou¹, Changchun Yu², Ranjia Li², Chunming Xu²

¹China State Energy Engineering Corp. Ltd., Beijing

²China University of Petroleum (Beijing), Beijing

Email: liuzhuhua@sinomec.com.cn

Received: May 7th, 2017; accepted: May 23rd, 2017; published: May 26th, 2017

Abstract

A series of Fe-based catalysts with different Al₂O₃ supports were prepared by slurry-impregnation method, characterized by BET, XRD, H₂-TPD and CO/CO₂-TPD, and tested under the conditions of T = 320°C, P = 20 bar, GHSV = 1000 h⁻¹. The results indicated that high surface area of catalysts had high dispersion, leading to high catalytic activity for CO hydrogenation performance. The high catalyst basicity enhanced CO adsorption and dissociation, accordingly, increased the catalytic activity of the catalyst and the selectivity of light alkenes.

Keywords

Light Olefins, Supported Iron Catalysts, Al₂O₃ Supports, CO Hydrogenation Performance

不同载体对Fe/Al₂O₃催化剂CO加氢性能的影响

刘治华¹, 周洪义¹, 余长春², 李然家², 徐春明²

¹中国能源工程集团有限公司, 北京

²中国石油大学(北京), 北京

Email: liuzhuhua@sinomec.com.cn

收稿日期: 2017年5月7日; 录用日期: 2017年5月23日; 发布日期: 2017年5月26日

摘要

选用不同Al₂O₃载体, 采用浸渍法制备负载型铁基催化剂, 利用N₂-物理吸附(BET)、X射线衍射(XRD)、

文章引用: 刘治华, 周洪义, 余长春, 李然家, 徐春明. 不同载体对 Fe/Al₂O₃ 催化剂 CO 加氢性能的影响[J]. 化学工程与技术, 2017, 7(3): 108-117. <https://doi.org/10.12677/hjct.2017.73017>

H₂程序升温还原(H₂-TPR)、CO/CO₂程序升温脱附(CO/CO₂-TPD)对催化剂进行表征,在空速为1000 h⁻¹、反应温度为320℃、反应压力为2 MPa条件下,考察了不同Al₂O₃载体对铁基催化剂CO加氢性能的影响。结果表明:比表面积大的催化剂有利于活性组分的分散,提高了催化剂的反应活性。表面碱度高的催化剂,有利于提高CO解离吸附,提高CO的转化率和低碳烯烃的选择性。

关键词

低碳烯烃, 铁基催化剂, Al₂O₃载体, CO加氢性能

Copyright © 2017 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

1. 引言

石油化学工业是我国的支柱产业,低碳烯烃主要指乙烯、丙烯,是石油化学工业的龙头,在国民经济中占有十分重要的地位,也是衡量一个国家经济发展水平的重要标志[1]。随着我国国民经济的快速增长,我国对乙烯、丙烯等低碳烯烃化工原料的消费需求增长越来越快,尽管我国低碳烯烃的生产已经具有一定规模,但是消费自给率仍较低,供需矛盾突出[2] [3]。目前我国低碳烯烃的制备主要采取轻烃裂解的石油化工路线和合成气经甲醇制取低碳烯烃的合成气间接合成路线。由于轻烃裂解路线过渡依赖石脑油等石油资源,而合成气间接合成路线工艺路线较长、投资成本和操作费用较高,发展合成气直接制低碳烯烃的路线对我国来说具有重大的意义[4] [5]。

德国的鲁尔化学公司[6]率先进行了合成气直接制取低碳烯烃的开发研究,并成功开发了 Fe-Mn-Zn-K 四元烧结金属催化剂之后,国内外研究机构、知名企业、学者纷纷开展合成气直接制取低碳烯烃的研究,并取得了一定的成果[7]-[13]。Dow 化学公司和荷兰 Utrecht 大学[10] [11] [12]在铁基催化剂中引入 Na 和 S 助剂,发现改性后催化剂低碳烯烃的选择性均有不同程度的提高,其中 Fe/ α -Al₂O₃ 催化剂体系性能最佳,其中低碳烯烃选择性达到 61%。中科院上海高等研究院与上海科技大学联合科研团队[13]研发出一种在温和条件下高选择性合成气直接制备烯烃的催化剂,甲烷的选择性低至 5%,低碳烯烃选择性可高达 60%,总烯烃选择性可达 80%。而中国科学院大连化学物理研究所团队[14]、浙江大学[15]也分别报道开发了全新的高选择性地一步反应获得低碳烯烃的高效催化剂的报道。由此可知,催化剂是影响合成气直接制低碳烯烃的关键因素,而在催化剂中载体不仅分散活性组分,提高比表面积,并且载体的电性质、酸碱性以及金属和载体间的相互作用都是影响催化剂活性和低碳烯烃选择性的重要因素。所以选择合适的载体,对合成气制低碳烯烃 Fe 基催化剂的开发具有十分重要的意义。本文采用不同氧化铝载体制备负载型 Fe 基催化剂,考察不同载体对催化剂 CO 加氢性能的影响。

2. 实验部分

2.1. 催化剂的制备

首先将三种 Al₂O₃ 载体(工业级)在 80℃用去离子水充分洗涤三次,在 110℃下干燥过夜。然后,将一定量的 Fe(NO₃)₃·9H₂O (分析纯)按一定比例配制成一定浓度的混合液,采用浸渍法浸渍到处理好的三种 Al₂O₃ 载体上,静置一定时间后于 50℃烘箱中烘干 10 h,最后于 550℃焙烧 6 h 制得催化剂。

2.2. 催化剂的表征

1) X 射线衍射

XRD 表征在德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE X 射线粉末衍射仪上进行, 测试条件: Cu K α 射线, Ni 滤波器, 电压 40 kV, 电流 40 mA, LynxEye 阵列探测器, 扫描速度 12°/min, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$, 步长为 0.02°。

2) BET

采用 NOVA-1200 高速气体吸附分析仪, 称取一定量样品放在样品管中, 在 300°C 条件下抽真空 3 h 后进行分析。在 -196°C 条件下, 测量 N₂ 的吸附-脱附等温线, 根据 BET 法得到样品的比表面积及孔分布情况。

3) 程序升温还原反应(H₂-TPR)

程序升温还原 (H₂-TPR) 实验在自制的装置上进行。在 $\Phi 6.0$ mm 的石英管反应器中部装入 0.25 g 催化剂, 200°C 下 Ar (20 ml/min) 气流中吹扫 1 小时, 降至室温后, 气体切换为 (10 vol.%) H₂/Ar 混合气, 流量 20 ml/min, 以 20 °C/min 的速率升温至 900°C, 采用 Pfeiffer 公司的 QMG220 四极质谱仪进行在线多通道检测。

4) 程序升温脱附反应(CO-TPD/CO₂-TPD)

程序升温脱附实验装置同 TPR。首先, 在石英管反应器中部装入 0.4 g 催化剂, 在 450°C 下 (10 vol.%) H₂/Ar 气流中还原 2 h, 还原后降至室温, 通入流量为 20 ml/min Ar 气流进行吹扫, 待基线平稳后, 通入流量为 20 ml/min CO/CO₂ 并保持 1 h, 然后在 20 ml/min Ar 气流下吹扫足够长时间, 待基线平稳后继续在此流量 Ar 气流中以 20°C/min 的速率升温至 600°C 进行升温脱附反应。

5) 程序升温氧化反应

程序升温氧化反应是用来研究催化剂表面积碳的量, 是在程序升温表面反应之后进行检测, 具体步骤如下。程序升温表面反应后, 在 20 ml/min Ar 气流下降温至室温, 切换成 60 ml/min 的 10 v% O₂/He 的气体, 待 O₂ 基线稳定后以 20°C/min 速率升温至 900°C 进行程序升温氧化反应。

2.3. 催化剂的性能评价

反应评价是在加压固定床反应器上进行, 实现了加压反应和产物尾气的在线分析。固定床反应器为内径 9 mm, 高 500 mm 的不锈钢单管反应器, 反应器的中部恒温区装入粒径 20~40 目 1.0 g 催化剂, 反应器上、下部均用二氧化硅作为填料。催化剂还原条件: 纯氢, 空速 2000 h⁻¹, 压力为常压, 温度为 723 K, 还原时间为 2 h; 费托合成反应条件: H₂/CO/N₂ = 12/12/1, 温度为 593 K, 压力为 2 MPa, 空速为 1000 h⁻¹。具体流程: 原料气经减压阀调节、三通球阀后经过稳压进入反应器, 产品从反应器出来后经过冷凝进入产品收集器, 收集液态产品, 反应尾气用气相色谱 GC-920 和 Agilent 1790 共同进行在线分析, 通过色谱工作站采集数据, 可以对 H₂、N₂、CO、CH₄、CO₂ 和 C₄ 以下烃类进行完整分析。

3. 结果与讨论

3.1. 不同 Fe/Al₂O₃ 催化剂的催化性能

由表 1 中数据可知, 不同 Al₂O₃ 载体的催化剂反应活性相差较大。三种载体制备催化剂样品的反应活性高低顺序为: Al₂O₃-I < Al₂O₃-II < Al₂O₃-III。Fe/Al₂O₃-I 催化剂的反应活性很低, CO 转化率只有 4.66%。Fe/Al₂O₃-II 催化剂的反应活性有所提高, CO 转化率为 27.9%。Fe/Al₂O₃-III 催化剂的反应活性最高, CO 转化率达到 73.65%。

由图和表 1 中数据可知, 三种载体催化剂的产物的分布影响显著。采用 Al₂O₃-I 作为催化剂载体时,

产物主要是以甲烷为主, 甲烷选择性达到 86.23%, 几乎无重烃(C_4^+)生成, 轻烃(C_2-C_3)产物中以烷烃为主, 烯烷比非常低。采用 Al_2O_3 -II 作为载体催化剂时, 甲烷选择性明显下降, 降至 19.58%, 轻烃(C_2-C_3)选择性明显增加, 且烯烃含量也明显增加, 烯烷比增加至 0.36, 同时重烃(C_4^+)选择性明显增加。采用 Al_2O_3 -III 作为催化剂载体, 与 Al_2O_3 -II 载体催化剂相比, 甲烷选择性继续下降至 12.05%, 轻烃(C_2-C_3)选择性有所下降, 但产物中烯烃含量增加明显, 烯烷比继续增加至 0.62, 产物中重烃(C_4^+)选择性也继续增加至 49.47%。

3.2. 不同 Fe/Al_2O_3 催化剂的 BET 表征

不同 Al_2O_3 负载铁催化剂的 N_2 物理吸附表征结果见表 2。

由表 2 数据可知, Fe/Al_2O_3 -II 和 Fe/Al_2O_3 -III 的比表面积、孔容均远远高于 Fe/Al_2O_3 -I。 Fe/Al_2O_3 -III 催化剂的比表面积、孔容、孔径均大于 Fe/Al_2O_3 -II 催化剂。随着比表面积的增加, 活性组分在催化剂表面分散程度越高, 参与反应的活性中心越多, 催化剂的反应活性越高, 这很好地解释了三种催化剂的不同反应活性。

3.3. 不同 Fe/Al_2O_3 催化剂的 XRD 表征

不同 Al_2O_3 载体和 Fe/Al_2O_3 催化剂的 XRD 图谱见图 1。

Table 1. Catalytic performance of different Fe/Al_2O_3 catalysts

表 1. 不同 Fe/Al_2O_3 催化剂的催化性能

Catalysts	Fe/Al_2O_3 -I	Fe/Al_2O_3 -II	Fe/Al_2O_3 -III
Fe Loading (wt %)	10	10	10
CO conversion (mol %)	4.66	27.9	73.65
Product distribution (%)			
C_1	86.23	19.58	12.05
$C_2^=$	0.21	1.24	2.73
C_2^0	7.54	15.47	12.25
$C_3^=$	0.90	9.51	12.00
C_3^0	5.12	14.71	11.50
C_2-C_3	13.77	40.93	38.48
C_4^+	0.00	39.49	49.47
O/P			
$(C_2^= - C_3^=)/(C_2^0 - C_3^0)$	0.09	0.36	0.62
$C_2^=/C_2^0$	0.03	0.08	0.22
$C_3^=/C_3^0$	0.18	0.65	1.04

Table 2. The calculated textural properties of Fe catalysts on various Al_2O_3 supports

表 2. 不同氧化铝载体的结构性质

Catalysts	BET Surface Area (m^2/g)	Pore width (nm)	Pore Volume (cm^3/g)
Fe/Al_2O_3 -I	112.46	14.35	0.40
Fe/Al_2O_3 -II	202.13	8.27	0.42
Fe/Al_2O_3 -III	220.08	9.88	0.49

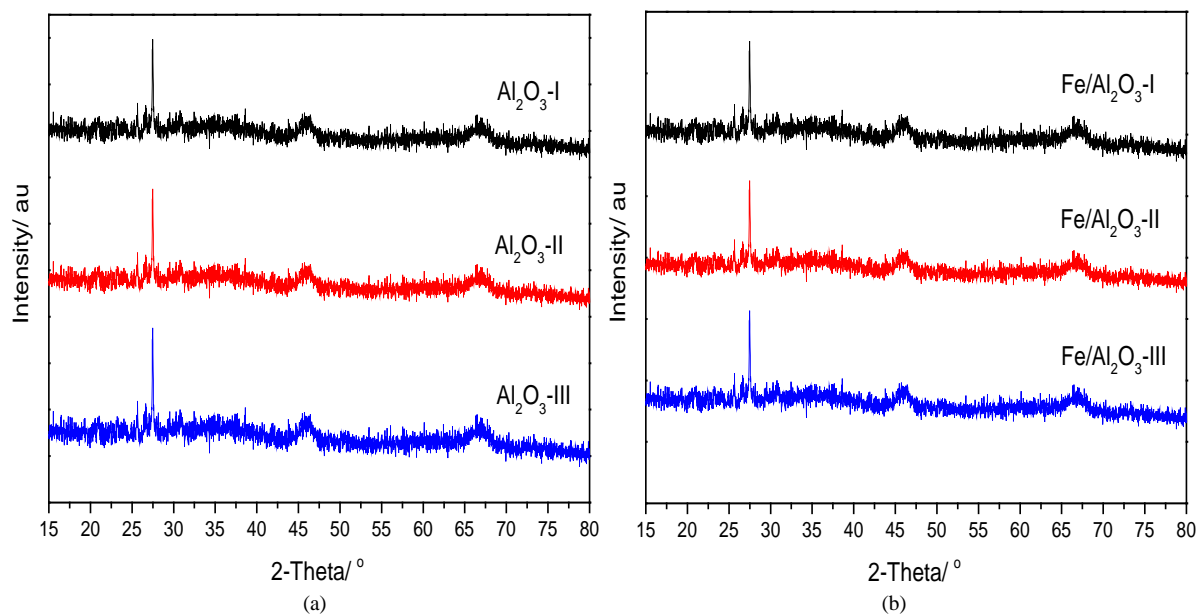


Figure 1. XRD patterns of Al_2O_3 supports and $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts

图 1. 不同 Al_2O_3 载体(a)和 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂(b)的 XRD 图

图 1(a)显示了三种载体的 XRD 谱图。从图中可知, 三种载体在 27.453° 、 26.436° 、 31.972° 、 45.843° 、 66.844° 等附近出现特征衍射峰, 经过谱库对比发现, 31.972° 、 45.843° 、 66.844° 衍射峰归属于 Al_2O_3 (PDF 对应 77-0396)的特征峰, 27.453° 、 26.436° 处衍射峰主要是 KAISi_3O_8 (PDF 对应 76-0918)的特征。从图中还可以看出, 三种载体的特征峰的位置和强度相差不大, 这说明三种载体的主要成分基本相同。

三种载体负载铁催化剂(负载量为 10%)的 XRD 谱图见图 1(b)。从图中可以看出, 与纯载体 XRD 谱图对比, 谱图中除了归属于载体的特征峰之外, 并未发现任何归属于氧化铁或其他与铁相关的晶相峰, 这说明金属组分在三种载体中均得到了很好地分散。

3.4. 不同 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 H_2 -TPR 结果

图 2 是三种载体浸渍 Fe 催化剂样品的 H_2 -TPR 曲线, 表 3 是三种铁基催化剂在 H_2 还原气氛下的还原度。从 H_2 -TPR 谱图中可知看到, 三种还原曲线都是由一个 $350^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ 还原峰和若干个高于 550°C 的还原峰组成。根据文献可知, $350^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ 主要是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 还原成 Fe_3O_4 的过程, 而高于 550°C 先是由 Fe_3O_4 还原成 FeO , 但 FeO 一般不稳定存在, 容易进一步被还原成 Fe , 由于反应过程复杂, 还原峰较宽, 导致高于 550°C 之后的还原峰并不特别明显。由于 $350^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ 是最主要的还原峰, 而且本实验还原温度设定在 450°C , 因此我们主要研究 $350^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ 的还原峰。从还原峰的最高温度看, 三种催化剂还原峰值均出现在 450°C , 这说明铁氧化物与三种载体之间的相互作用是一样的, 并无明显差异。

通过脉冲实验以及还原曲线的积分面积, 推算出三种载体催化剂的还原度, 计算结果如表所示。从表中数据不难看出, 三种载体的催化剂还原度明显不同, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$ 负载的铁基催化剂还原度最低, 只有 13.08%; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-II}$ 负载的铁基催化剂还原度明显增加, 达到 21.68%; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-III}$ 负载的铁基催化剂还原度最高, 达到 62.25%。因此, 在相同负载情况下, 经过同样的 H_2 还原处理后, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-III}$ 负载的铁基催化剂上形成的活性中心的数目明显高于其他两种, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$ 负载的铁基催化剂活性中心数目最少, 这是三种载体不同比表面积以及不同孔径分布的结果, 与 BET 结果吻合, 也很好地解释了三种载体催化剂反应活性的差异。

3.5. 不同 Fe/Al₂O₃ 催化剂的 CO₂-TPD 结果

众所周知, 催化剂表面的碱度对 CO 加氢性能有显著的影响, 而 CO₂-TPD 常用来研究催化剂的表面碱度。本文采用 CO₂-TPD 研究三种载体对铁基催化剂表面碱度的影响, 结果如图 3 所示。从图中可知, 三种载体催化剂的 CO₂ 脱附显著不同, 这也说明三种载体的表面碱度有明显差异。三种载体催化剂的 CO₂ 脱附峰基本都位于 50°C~300°C 之间。采用 Al₂O₃-I 为载体时, 脱附峰最高值出现在 125°C, 但脱附峰面积

Table 3. H₂ reduction degree for Fe/Al₂O₃ catalysts
表 3. 不同 Fe/Al₂O₃ 催化剂的还原度

Catalysts	Reducibility of Fe ³⁺ (%) 200°C - 900°C
Fe/Al ₂ O ₃ -I	13.08
Fe/Al ₂ O ₃ -II	21.68
Fe/Al ₂ O ₃ -III	62.25

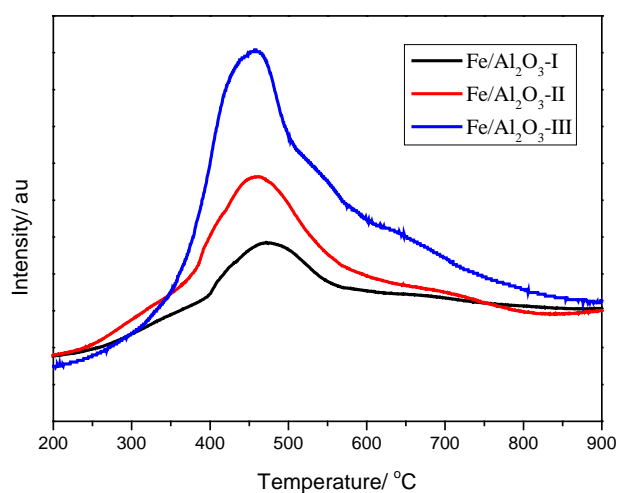


Figure 2. The H₂-TPR profiles for different Fe/Al₂O₃ catalysts
图 2. 不同 Fe/Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 谱图

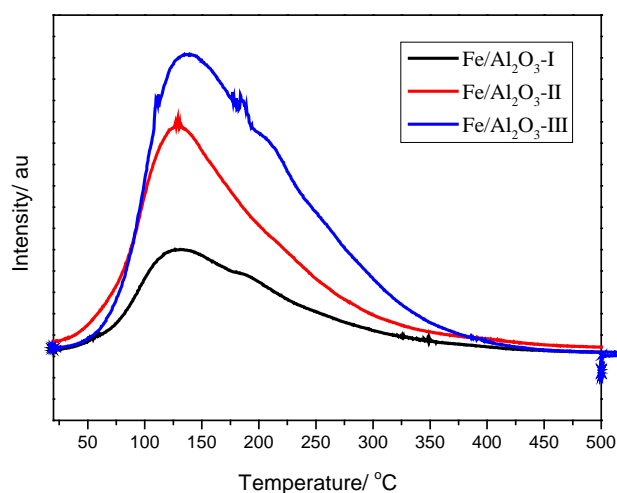


Figure 3. The CO₂-TPD profiles for different Fe/Al₂O₃ catalysts
图 3. 不同 Fe/Al₂O₃ 催化剂的 CO₂-TPD 谱图

最小。采用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-II}$ 为载体时，脱附峰最高值未发生改变，仍位于 125°C ，但脱附峰面积明显增加。采用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-III}$ 作为载体是，脱附峰最高值向高温区移动，出现在 150°C ，且脱附峰的面积也比 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-II}$ 明显增加。从 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ 谱图可以分析三种载体表面碱度不同，其中 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-III}$ 的表面碱度最强， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-II}$ 次之， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$ 最弱。

许多学者[8] [9]都研究过铁基催化剂表面碱度的影响。研究结论基本可总结如下，催化剂表面碱度的增加，有利促进 CO 解离吸附，抑制 H_2 的解离吸附，从而有利于提高 CO 的转化率，也有利于生成烯烃和链增长。这就可以解释本试验中表面碱度最强的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-III}$ 载体催化剂可获得最高的反应活性，最高的烯烷比和最高的重烃选择性。而表面碱度最低的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$ 载体催化剂的反应活性最差， CH_4 选择性过高，烯烷比和其他烃类选择性均较低。

3.6. 不同 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 CO-TPD 结果

为了更好地研究三种载体催化剂上 CO 吸附特性，采用 CO-TPD 测试手段，结果如图 4 所示。从图中可以看出，总共有四种类型的 CO 脱附峰类型，分别位于 $50^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ ， $150^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ ， $250^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 和 $400^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 。根据文献研究可知，这四种峰分别对应着 CO 分子吸附脱附峰、弱 CO 解离吸附脱附峰、中等 CO 解离吸附脱附峰和强 CO 解离吸附脱附峰。此外，国内外学者一致认为只有 CO 解离吸附脱附峰才会对费托反应性能有显著影响，而 CO 分子吸附脱附峰属于物理吸附，易脱附，对费托反应影响不大。

当采用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$ 为载体时，谱图中只在 $50^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 和 $150^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 位置出现 CO 脱附峰。当采用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-II}$ 为载体时，与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$ 为载体相似， CO 脱附峰也只出现在 $50^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 和 $150^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 位置，但 $50^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 脱附峰强度变弱，而 $150^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 脱附峰强度增强。当采用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-III}$ 为载体时，与其他两种载体相比， $50^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 附近的脱附峰并不明显， $150^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 仍然存在，除此之外，在 $250^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 和 $400^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 出现两个新的 CO 脱附峰。通过与 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ 结果分析可知，两者规律基本保持一致，说明 CO 主要吸附在催化剂的碱性活性位上。而不同 CO 脱附峰也意味着不同的 CO 吸附方式，脱附峰温度越高，代表 CO 解离吸附越强，催化剂的表面碱度越高，这也与 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ 的结果吻合，很好地解释三种催化剂反应活性的差距。

3.7. 不同 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 TPO 结果

TPO 实验主要用来检测反应后催化剂表面生成的不同碳物种，以及碳物种的稳定性。本文 TPO 实验

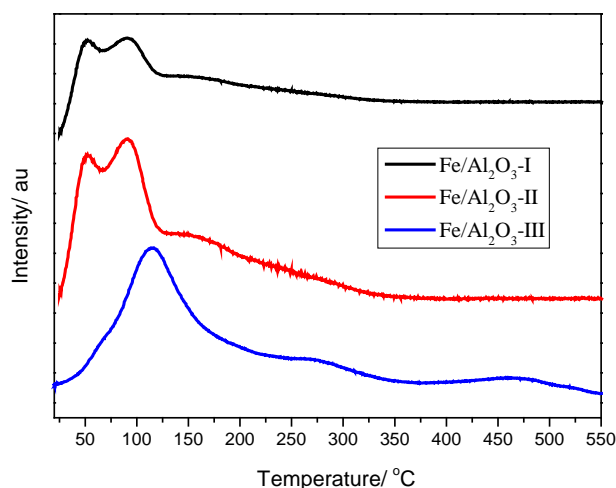


Figure 4. CO-TPD profiles for different $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts

图 4. 不同 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 CO-TPD 谱图

的结果如图 5 所示。从图中可知，三种载体催化剂的 TPO 实验结果相差明显。对于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$ 载体催化剂而言， CO_2 只在 550°C 生成，且峰面积很小，说明该种碳物种含量较低。采用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-II}$ 作为铁基催化剂的载体， CO_2 除了在 550°C 出现外，在 430°C 也出现新的相对较弱的 CO_2 生成峰。与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$ 载体催化剂相比， 550°C 生成峰强度和面积明显增加，说着该碳物种的含量明显增加。采用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-III}$ 作为催化剂载体，与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-II}$ 载体催化剂类似， CO_2 也分别出现在 430°C 和 550°C 。与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-II}$ 除了载体催化剂相比， 550°C 生成峰强度和面积明显增加之外，最显著的变化是 430°C 的 CO_2 生成峰的面积增加显著且峰变得尖锐，这说明 430°C 对应的碳活性物种含量非常高。

对于铁基催化剂 TPO 实验而言，先前研究结果表明不同 CO_2 的生成位置代表形成不同的碳物种，在高温形成的 CO_2 更倾向于来自结构稳定的碳化铁，在低温形成的 CO_2 倾向来自石墨或无定形碳。对于 CO 加氢反应过程来说，催化剂表面反应真实过程一直受到广泛关注，但也一直存在争议和困惑。针对催化剂的活性组分来说，大部分学者认为催化剂的活性与催化剂碳化程度有关，催化剂中碳化铁是催化剂的主要活性中心，其含量越高，反应活性越高[16] [17]。

为了研究三种载体催化剂反应后表面碳物种，将反应后催化剂进行 XRD 表征，结果如图 6 所示。从 XRD 谱图可知，三种载体催化剂反应后的 XRD 未检测出碳化铁衍射峰，也没检测出铁氧化物的特征峰。与其他两种催化剂不同，在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-III}$ 催化剂 XRD 谱图中在 26.611° 左右出现衍射峰，经谱库对比，该特征峰归属于石墨，这间接可说明试验中 430°C 出现的 CO_2 生成峰对应碳物种为石墨，而对于 550°C 的 CO_2 生成峰对应碳物种为碳化铁物种。因此这可以很好地解释三种催化剂反应活性的差异，碳化铁含量最高的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-III}$ 催化剂反应活性最高，碳化铁含量最低的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$ 催化剂反应活性最低。从 TPO 数据中还可以看出， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-III}$ 催化剂的石墨含量过高，这说明该催化剂在反应过程中有利于非活性的碳物种生成，从而造成表面碳沉积，导致催化剂表面上部分活性中心的阻塞，最终导致催化剂反应活性随着反应时间的增加而下降。

4. 结论

采用浸渍方法，制备了不含助剂纯铁负载催化剂，研究了不同 Al_2O_3 载体、金属负载量、工艺条件对催化剂结构、还原性能以及 FTS 合成性能的影响。对于负载型纯铁催化剂来说，载体对催化剂的影响很大。载体比表面积越高，金属活性组分的分散性越高，催化剂的还原度越高，反应活性越高。催化剂的表面碱度越高， CO 解离吸附能力越强，有利于提高催化剂的反应活性，也有利于链增长反应和低碳烯

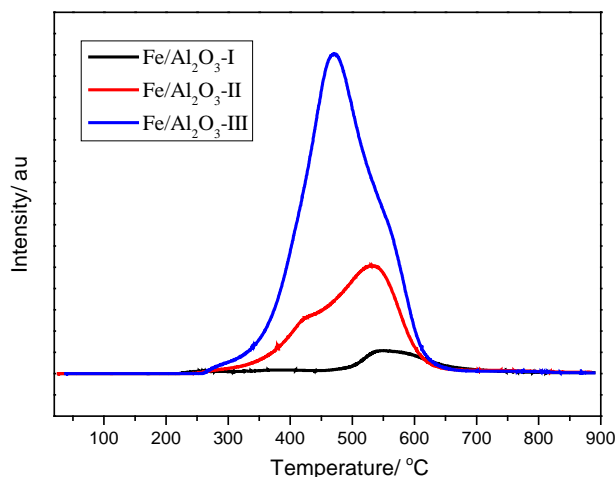


Figure 5. The TPO profiles for different $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts
图 5. 不同 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 TPO 谱图

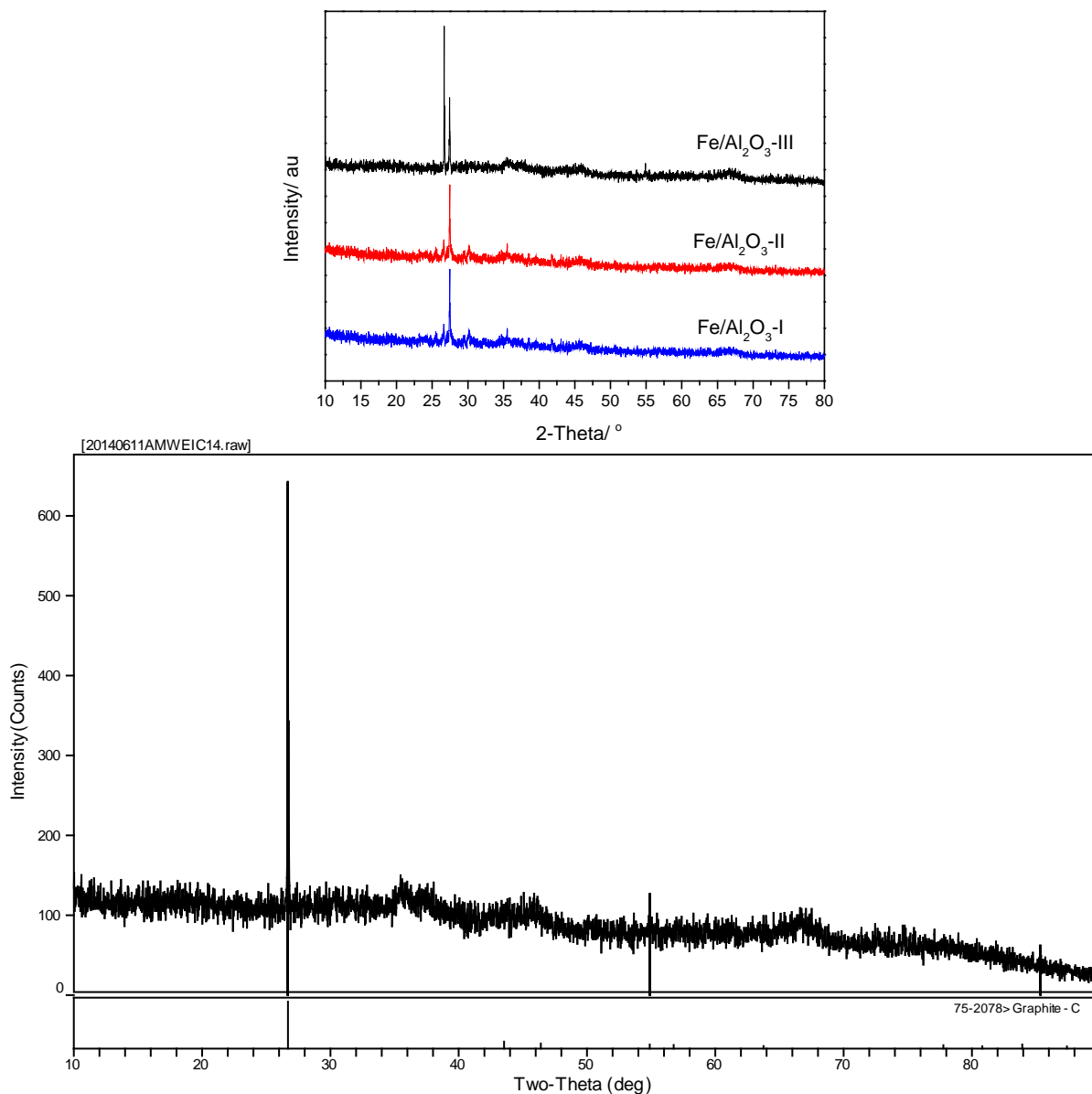


Figure 6. XRD patterns of Fe catalysts on various Al_2O_3 supports after reaction

图 6. 不同 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体催化剂反应后的 XRD 图

烃的生成。

参考文献 (References)

- [1] Lei, Y. (2007) The Progress and Trend of World Propylene and Its Derivatives. *Petroleum & Petrochemical*, **15**, 38-44.
- [2] Olah, G.A., Goepfert, A. and Prakash, G.K.S. (2006) Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. Wiley VCH, Weinheim, Germany, 27.
- [3] Plotkin, J.S. (2005) The Changing Dynamics of Olefin Supply/Demand. *Catalysis Today*, **106**, 10-14.
- [4] Chang, C.D. (1984) Methanol Conversion to Light Olefins. *Catalysis Reviews*, **26**, 323-345.
<https://doi.org/10.1080/01614948408064716>
- [5] Chen, J.Q., Bozzano, A., Glover, B., Fuglerud, T. and Kvisle, S. (2005) Recent Advancements in Ethylene and Pro-

- pylene Production Using the UOP/Hydro MTO Process. *Catalysis Today*, **106**, 103-107.
- [6] Rao, V.U.S. and Gormley, R.J. (1980) Make Olefins from Syngas. *Hydrocarbon Processing*, 139-142.
- [7] 徐龙伢, 陈国权, 蔡光宇, 等. 合成气直接合成低碳烯烃概述[J]. 天然气化工, 1990(2): 46-51.
- [8] Wang, G., Zhang, K., Liu, P., Hui, H. and Tan, Y. (2013) Synthesis of Light Olefins from Syngas over Fe-Mn-V-K Catalysts in the Slurry Phase. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **19**, 961-965.
- [9] Xu, J.-D., Zhu, K.-T., Weng, X.-F., Weng, W.-Z., Huang, C.-J. and Wan, H.-L. (2013) Carbon Nanotube-Supported Fe-Mn Nanoparticles: A Model Catalyst for Direct Conversion of Syngas to Lower Olefins. *Catalysis Today*, **215**, 86-94.
- [10] Galvis, H.M.T., Koeken, A.C.J., Bitter, J.H., Davidian, T., Ruitenbeek, M., Dugulan, A.I. and de Jong, K.P. (2013) Effect of Precursor on the Catalytic Performance of Supported Iron Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis of Lower Olefins. *Catalysis Today*, **215**, 95-102.
- [11] Galvis, H.M.T., Bitter, H.H., Khare, C.B., *et al.* (2012) Supported Iron Nanoparticles as Catalysts for Sustainable Production of Lower Olefins. *Science*, **335**, 835-838. <https://doi.org/10.1126/science.1215614>
- [12] Galvis, H.M.T., Koeken, A.C.J., Bitter, J.H. and Davidian, T. (2013) Effects of Sodium and Sulfur on Catalytic Performance of Supported Iron Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis of Lower Olefins. *Journal of Catalysis*, **303**, 22-30.
- [13] 王熙庭. 我国开发出合成气直接制烯烃新型催化剂[J]. 天然气化工, 2016, 41(5): 14.
- [14] Jiao, F., Li, J., Pan, X., Bao, X., *et al.* (2016) Selective Conversion of Syngas to Light Olefins. *Science*, **351**, 1065-1068. <https://doi.org/10.1126/science.aaf1835>
- [15] 陈丰秋, 等. 核壳结构催化剂及由合成气一步法制取低碳烯烃的方法[P]. 中国专利, 103071528. 2013-05-01.
- [16] Raupp, G.B. and Delgass, W.N. (1979) Mössbauer Investigation of Supported Fe Catalysts: III. *In Situ* Kinetics and Spectroscopy during Fischer-Tropsch Synthesis. *Journal of Catalysis*, **58**, 361-369.
- [17] Niemantsverdriet, J.W., Van der Kraan, A.M., Van Dijk, W.L. and Van der Baan, H.S. (1980) Behavior of Metallic Iron Catalysts during Fischer-Tropsch Synthesis Studied with Moessbauer Spectroscopy, X-Ray Diffraction, Carbon Content Determination, and Reaction Kinetic Measurements. *The Journal of Physical Chemistry*, **84**, 3363-3370. <https://doi.org/10.1021/j100462a011>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjctet@hanspub.org