

文章编号: 0253-2409(2015)03-0323-08

焙烧温度对 K 改性 Ag-Fe/ZnO-ZrO_2 催化剂结构和 CO 加氢合成低碳混合醇醚性能的影响

冉磊, 华金铭, 魏可镁

(福州大学 石油化工学院化肥催化剂国家工程研究中心, 福建 福州 350002)

摘要: 采用并流共沉淀法在不同焙烧温度下制备 K 改性 Ag-Fe/ZnO-ZrO_2 催化剂, 考察不同焙烧温度对催化剂 CO 加氢合成低碳混合醇醚反应性能的影响。通过 N_2 物理吸附 (N_2 -adsorption)、X 射线衍射 (XRD)、氢气程序升温还原 (H_2 -TPR)、一氧化碳程序升温脱附 (CO-TPD) 等手段对催化剂进行表征。结果表明, 250 °C 焙烧的催化剂, 由于焙烧温度较低, 表面尚未形成足够多的活性位, 未能达到最佳的催化性能; 300 °C 焙烧的催化剂, 其 CO 转化率最高、醇醚选择性较高, 醇醚时空产率达到最大值。随着焙烧温度进一步升高, CO 转化率逐渐降低, 醇选择性先降低后增大, 二甲醚 (DME) 选择性逐渐增大, 醇醚时空产率逐渐降低。催化剂性能主要与其比表面积、还原性能、所含银铁复合物分散度及 CO 吸脱附性能有关, 即比表面积较大、易于被还原、银铁复合物分散度较高以及较多的 CO 吸脱附活性位, 有利于催化剂 CO 加氢转化。催化剂表面活性位对 CO 的非解离吸附强度降低, 有利于醇醚产物的生成; 而对 CO 的解离吸附强度增强, 则不利于烃类产物的生成。

关键词: Ag-Fe 催化剂; 焙烧温度; 一氧化碳加氢; 低碳混合醇醚

中图分类号: O643 文献标识码: A

Effect of calcination temperature on K modified Ag-Fe/ZnO-ZrO_2 catalyst structure and its performance for higher alcohols and DME synthesis from CO hydrogenation

RAN Lei, HUA Jin-ming, WEI Ke-mei

(National Engineering Research Center for Chemical Fertilizer
Catalyst, Petrochemical College, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: A series of K modified Ag-Fe/ZnO-ZrO_2 catalysts were prepared by co-precipitation method under different calcination temperatures. The effect of calcination temperature on the catalytic performance for higher alcohols and dimethyl ether (DME) synthesis from CO hydrogenation was investigated. The catalysts were characterized by nitrogen adsorption, XRD, H_2 -TPR and CO-TPD. The results showed that the catalyst calcined at 250 °C could not reach the optimal performance due to insufficient active sites formed at the lower calcination temperature. The catalyst calcined at 300 °C exhibited highest CO conversion and higher selectivity of higher alcohols and DME and highest space time yield of higher alcohols and DME reached. As the calcination temperature increased further, the CO conversion decreased, while the selectivity of higher alcohols decreased at first and then increased, the selectivity of DME increased. The catalytic performance of the catalyst was mainly related with its specific surface area, reduction capacity, the dispersion of the $\sigma\text{-AgFeO}_2$ species and CO adsorption-desorption properties. It was proved that the catalyst with larger specific surface area, being easily reduced, higher dispersion of $\sigma\text{-AgFeO}_2$ specie and more CO adsorption active sites, would be helpful for CO hydrogenation conversion. The decrease of the non-dissociative adsorption strength for CO on the surface active sites of the catalyst is favorable for the generation of higher alcohols and DME, while the increase of the dissociative adsorption strength for CO is not favorable for the formation of hydrocarbons.

Key words: Ag-Fe catalyst; calcination temperature; CO hydrogenation; higher alcohols and DME

低碳混合醇 ($\text{C}_{1\sim6}$ 的醇类混合物) 的应用十分广泛。首先, 它可以作为优质燃料^[1], 虽然其热值略低于汽、柴油, 但由于醇分子中氧的存在, 其燃烧

要比汽、柴油充分, 且尾气排放中有害物质较少, 是环境友好型燃料; 其次, 低碳混合醇以其高辛烷值、防爆抗震等优越的指标性能可以作为汽油添加剂; 再次,

收稿日期: 2014-10-21; 修回日期: 2014-12-26。

基金项目: 福州大学人才引进项目 (0460-022474)。

联系作者: 华金铭, Tel: 0591-83731234; Fax: 0591-83738808; E-mail: jmHua@fzu.edu.cn。

低碳混合醇作为化学品和大宗化工原料的应用前景广阔,低碳混合醇经分离可得到乙、丙、丁、戊醇等经济价值较高的醇类,相对而言,单独生产这些醇类成本较高;另外,低碳混合醇还可作为煤液化的手段之一,实现煤的烷基化和可溶化以及作为液化石油气(LPG)代用品等。同样,DME也是一种环境友好的化合物,是很好的替代燃料^[2];其次,DME可作为有机中间体,可以用来生产乙酸、乙酸乙酯、硫酸二甲酯等化工产品;同时,其还可以作为抛射剂,在氟利昂被禁用后,二甲醚的用量仅次于液化石油气。

随着低碳混合醇醚在燃料和化工等领域应用价值的进一步凸现,相关研究工作也将日益活跃。目前,CO加氢制低碳混合醇醚研究较多的改性F-T合成^[3~5]和改性甲醇催化剂^[6~8]主要集中在铜基催化剂上,而非铜基改性F-T合成和改性甲醇合成催化剂的研究报道较少。金属银和铜同属第IB族,处于相邻的周期,具有许多相似的物化特性,都对CO具有非解离吸附作用,金属银是否可以应用于CO催化加氢制低碳混合醇醚?目前,银基催化剂用于F-T合成和甲醇合成的研究较少,且大多采用单一活性组分。在F-T合成领域,Jacobs等^[9~11]研究了Ag作为助剂对F-T合成Co/Al₂O₃催化剂结构及其性能的影响;Chonco等^[12]研究了Cu和Ag作为助剂对Fe基F-T合成催化剂结构及其性能的影响。在甲醇合成领域,金属银主要应用于CO₂催化加氢制甲醇催化剂的研究,研究表明银催化剂具有很高的甲醇选择性。Sugawa等^[13]研究了负载型银催化剂上CO₂催化加氢合成甲醇的催化性能;Frohlich等^[14~18]研究发现,Ag/ZrO₂也具有较高的甲醇选择性;Slocznski等^[19]研究了复合载体(3ZnO-ZrO₂)负载IB族元素(Cu、Ag、Au)催化剂CO₂催化加氢合成甲醇的催化性能,并对催化剂的形貌、表面组成及元素分布作了系统的研究。负载银催化剂用于CO加氢合成低碳混合醇醚的研究报道极少。

研究在前人研究的基础上,采用ZnO-ZrO₂复合载体、Fe作为第二活性组元,添加碱金属K作为助剂,通过共沉淀法制备K改性的Ag-Fe/ZnO-ZrO₂催化剂,考察不同焙烧温度对其CO加氢合成低碳混合醇醚催化性能的影响。通过N₂-adsorption、XRD、H₂-TPR、CO-TPD等手段对不同焙烧温度制备的催化剂进行表征,深入研究焙烧温度对催化剂的比表面积、孔结构、物相结构、还原性能以及吸附性能的影响,并与催化剂CO转化率、低碳混合醇及二甲醚选择性、醇醚时空产率变化进行关联。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂采用并流共沉淀法制备。将各组分的硝酸盐溶液按 $n(\text{K})/n(\text{Ag})/n(\text{Fe})/n(\text{Zn})/n(\text{Zr})=0.05:0.1:0.2:0.5:1$ 的物质的量比配成混合硝酸盐溶液,5% NH₃·H₂O作为沉淀剂,将装有少量去离子水的烧杯置于70℃的恒温水浴中,搅拌下将混合溶液和沉淀剂并流滴加到上述装有去离子水的烧杯中,调整滴加速率,控制pH值为7.0~8.0,沉淀物经陈化、离心、洗涤、干燥(110℃,12h),分别于250、300、350、400、450℃温度下焙烧4h,记为catal-*t* (*t*=250、300、350、400、450℃),催化剂经破碎、过筛至20~40目,备用。

1.2 催化剂的表征

采用ASAP 2020M型全自动比表面积及微孔孔径分析仪(美国Micrometric公司)测定催化剂的比表面积和孔结构。称取0.10~0.12g的催化剂(20~40目)置于样品管中,抽真空至 1.0×10^{-5} Pa以下,于250℃的温度下预处理3h,以N₂为吸附质,在液氮温度(-196℃)下测定。

采用X'Pert PRO型X射线粉末衍射仪(荷兰PANalytical公司)测定催化剂的XRD谱。管电压和管电流分别为40 kV和100 mA,采用Cu K α 射线,波长0.154 nm,5°~90°扫描,步长0.02°。扫描获得X射线粉末衍射谱图,由XRD谱图分析催化剂的物相。

采用Autochem 2920-Hiden 20型全自动程序升温化学吸附仪-质谱(美国Micrometric公司)测试催化剂的还原性能。称取0.10g左右的催化剂(20~40目)置于U型石英管中,室温升至200℃,用高纯He(40 mL/min)吹扫至热导池基线平稳,同时去除样品表面杂质。然后在He气氛下冷却至室温,切换成还原气(10% H₂-Ar),设定流量30 mL/min,待基线稳定后,开始程序升温还原,升温速率10℃/min,尾气经冷阱脱除水分后进入热导池检测,升温至900℃后终止实验。

CO-TPD测试也在全自动程序升温化学吸附仪-质谱上进行。称取0.10g左右的催化剂(20~40目)置于U型石英管中,在纯H₂气氛中线性升温(5℃/min)至150℃,恒温0.5h,去除样品表面杂质。然后继续升温至300℃还原2h。然后在He气氛下冷却至室温,脉冲吸附CO,待吸附饱和、基线稳定后,开始程序升温脱附(10℃/min)。采用热导池检测器检测尾气,升温至800℃时终止实验。

1.3 催化剂的性能测试

催化剂的活性测试在合成气加氢催化剂加压评价装置(MRT-620型,北京欣航盾公司)上进行。催化剂(20~40目)用量1.00 g,催化剂预先用5% H₂-N₂混合气(高纯,福州新航气体有限公司)在300℃还原10 h,然后切换CO加氢合成气(高纯,福州新航气体有限公司)进行测试。测试条件:GHSV=4 000 h⁻¹,*p*=3.5 MPa,CO/H₂=1。设定程序自动升温至各反应温度进行反应,升温速率5℃/min,温度间隔50℃,每个温度点保持4 h。出口气体中CO含量以及液体产物在日本岛津GC-2014型气相色谱仪上进行在线分析(FID、TCD双

检测器)。CO的转化率(*x*,%)由N₂-内标法测算,醇醚、烃类、CO₂等各类含碳产物的选择性(*s*,%)以及醇醚时空产率(*y*,g/(mL·h))由碳基归一法计算。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构参数

不同焙烧温度制备的催化剂的结构参数见表1。由表1可知,催化剂的比表面积随着焙烧温度的升高逐渐减小;平均孔径随着焙烧温度的升高大体呈增大趋势;比孔容在考察的焙烧温度范围内变化不大,在0.12~0.16 cm³/g波动。

表1 不同焙烧温度制备的K改性Ag-Fe/ZnO-ZrO₂催化剂的物理性质

Table 1 Physical properties of K modified Ag-Fe/ZnO-ZrO₂ catalysts prepared at different calcination temperatures

Catalyst	BET surface area <i>A</i> /(m ² ·g ⁻¹)	Mean pore diameter <i>d</i> /nm	Pore volume <i>v</i> /(cm ³ ·g ⁻¹)
Catal-250	260	2.51	0.16
Catal-300	210	2.56	0.14
Catal-350	164	2.96	0.12
Catal-400	133	4.45	0.15
Catal-450	119	4.26	0.13

不同焙烧温度制备的催化剂的孔径分布曲线、N₂吸附-脱附曲线分别见图1、图2。

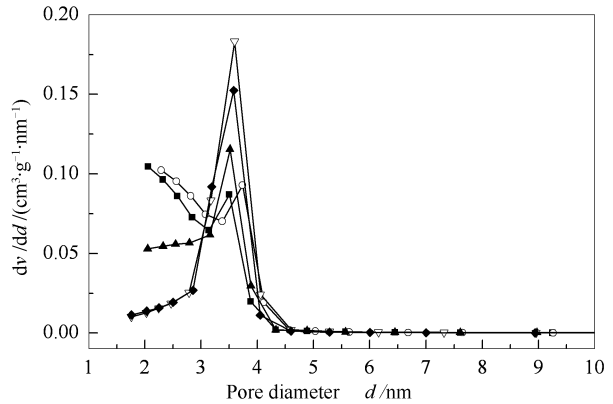


图1 不同焙烧温度制备的K改性Ag-Fe/ZnO-ZrO₂催化剂的孔径分布
Figure 1 Pore size distribution of K modified Ag-Fe/ZnO-ZrO₂ catalysts prepared at different calcination temperatures

■: catal-250; ○: catal-300; ▲: catal-350;
▽: catal-400; ◆: catal-450

由图1可知,所有曲线都呈单峰分布,不同焙烧温度制备的催化剂的孔径大部分落在微孔范围。随着焙烧温度升高,催化剂的最可几孔径逐渐增大;catal-250、catal-300、catal-350在2.00~3.50 nm孔径分布较多,catal-400、catal-450的孔径则大部分落在

3.20~4.50 nm的孔径范围内,这和表1中平均孔径的变化趋势基本一致。由图2可知,各催化剂的吸附回线均为E型吸附回线,吸附支变化缓慢,脱附支在中等大小相对压力处有一陡的变化,它反映孔是带有不同宽度的扩大部分的管形孔或空腔半径不同但孔颈不变的墨水瓶形孔^[20]。

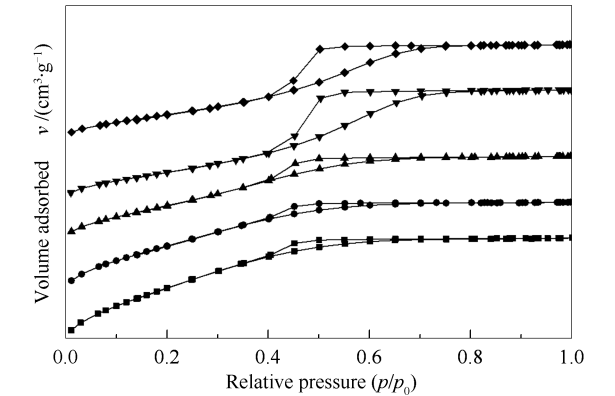


图2 不同焙烧温度制备的K改性Ag-Fe/ZnO-ZrO₂催化剂的N₂吸附-脱附等温线
Figure 2 N₂ absorption-desorption isotherms of K modified Ag-Fe/ZnO-ZrO₂ catalysts prepared at different calcination temperatures
■: catal-250; ●: catal-300; ▲: catal-350;
▼: catal-400; ◆: catal-450

2.2 催化剂的物相结构

图 3 为不同焙烧温度制备的催化剂的 XRD 衍射谱图。由图 3 可知,各催化剂的衍射峰均出现严重的包络和宽化,仅在 $25^{\circ} \sim 45^{\circ}$ 出现一个明显的宽峰。这个宽峰很可能是银铁复合物 (α -AgFeO₂) 的衍射峰^[21,22]。在该焙烧温度条件下,ZnO、ZrO₂ 均呈现非晶态或结构无序的特征^[23],其 XRD 谱图同样呈现出弥散的衍射峰;K 的含量较低,XRD 谱图中也没有发现其衍射峰。随着焙烧温度的升高 ($250 \sim 350^{\circ}\text{C}$),银铁复合物衍射峰强度逐渐降低、宽化程度逐渐增大;焙烧温度进一步升高后,该衍射峰强度呈上升趋势、宽化程度呈减小趋势。说明 $250 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 焙烧温度的升高有利于催化剂表面银铁复合物的分散;焙烧温度进一步升高后,催化剂出现烧结、甚至结晶现象。

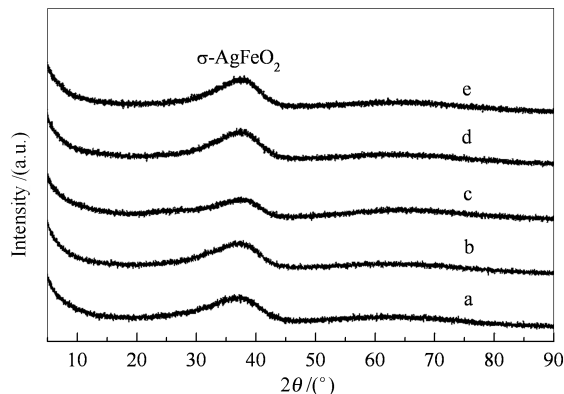


图 3 不同焙烧温度制备的
K 改性 Ag-Fe/ZnO-ZrO₂ 催化剂的 XRD 谱图
Figure 3 XRD patterns of K modified
Ag-Fe/ZnO-ZrO₂ catalysts
prepared at different calcination temperatures
a: catal-250; b: catal-300;
c: catal-350; d: catal-400; e: catal-450

2.3 催化剂的还原性能

图 4 为不同焙烧温度制备的催化剂的 H₂-TPR 谱图。各催化剂的谱图主要由一个低温还原峰 (α 峰) 和两个高温还原峰 (β 峰、 γ 峰) 构成。研究考察催化剂的低温活性,因此,着重分析低温 α 峰的变化情况。

Morooka 等^[24]曾报道了 Ag 与氧的结合力很弱,易脱出,随着焙烧温度升高,大部分氧化态的 Ag 分解生成金属态的 Ag。陈敏等^[25]在研究 Ag-Fe 复合氧化物结构及还原性能时发现单组分 Ag 催化剂、Fe 催化剂的 H₂-TPR 谱图在低温区均未出现还原峰,而双组分 Ag-Fe 催化剂则在低温区出现 σ -

AgFeO₂ 物种的还原峰,且催化剂的还原能力与 σ -AgFeO₂ 复合物的生成情况相关。因此, α 峰可归属为 σ -AgFeO₂ 物种的还原峰 ($2\text{AgFeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$)。由图 4 可知,低温 α 峰的峰温随着焙烧温度的升高出现向低温方向偏移的趋势。峰温反映催化剂还原的难易程度,峰温越低说明催化剂越容易被还原。随着焙烧温度的升高 ($300 \sim 450^{\circ}\text{C}$),峰强度逐渐减小。峰强度反映催化剂中耗氢物种含量,峰强度逐渐减小说明耗氢物种含量也逐渐减少。催化剂 catal-250 虽然具有更大的比表面积,但其峰强度要比 catal-300 小,这可能是由于 250°C 的焙烧温度较低,催化剂表面尚未生成足够多的 σ -AgFeO₂ 物种。催化剂 catal-300 的 α 峰峰温较低、峰强度最大,说明其最易被还原、生成的耗氢物种 σ -AgFeO₂ 最多。

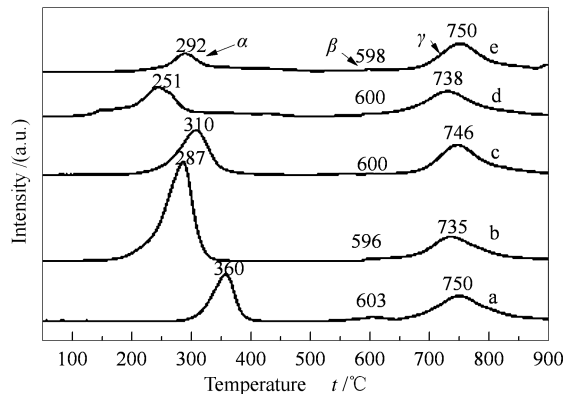


图 4 不同焙烧温度制备的
K 改性 Ag-Fe/ZnO-ZrO₂ 催化剂的 H₂-TPR 谱图
Figure 4 H₂-TPR profiles of K modified
Ag-Fe/ZnO-ZrO₂ catalysts
prepared at different calcination temperatures
a: catal-250; b: catal-300; c: catal-350;
d: catal-400; e: catal-450

另外,高温区的 β 峰、 γ 峰的峰温随着焙烧温度的升高变化不大,分别出现在 600°C 、 750°C 左右。 β 峰可以归属为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, 峰强度都很小,说明 Fe_2O_3 还原为 Fe_3O_4 的数量很少。 γ 峰可能是 ZrO_2 的耗氢峰,但纯 ZrO_2 耗氢峰出现的位置在温度高于 800°C 的位置。阮春晓等^[26]在研究 Cu/ZrO₂ 催化剂时发现,CuO 与 ZrO_2 之间有较强的相互作用,使得还原峰向低温方向偏移很多;叶丽萍等^[27]对 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂的还原性能也进行了专门研究,发现 ZrO_2 能显著提高催化剂的还原性能;同时,石秋杰等^[28]研究发现,ZnO-ZrO₂ 载体在 800°C 以下不会被还原。不同焙烧温度制备的催化剂中 ZrO_2

耗氢峰整体向较低温度偏移,这可能是由于多组分催化剂中ZrO₂与其他组分发生相互作用的结果。

2.4 催化剂的吸脱附性能

图5为不同焙烧温度制备的催化剂的CO-TPD谱图。由图5可知,各催化剂样品均出现两个CO脱附峰(α峰、β峰)。α峰归于非解离(分子态)吸附CO的脱附峰,β峰则归于解离吸附(原子态)CO的脱附峰^[4]。非解离吸附的CO参与醇醚的生成(直接与H₂反应生成甲醇、二甲醚或使烷基链含氧化生成醇);解离吸附的CO一部分直接生成烃类产品;另一部分则生成烷基链,进一步与非解离吸附的CO相互作用以使烷基链含氧化生成醇^[29]。由于α、β峰的峰宽较大且峰温相距较近,均出现不同程度的重叠,重叠程度随着焙烧温度的升高逐渐降低(α峰的峰温向低温方向偏移,β峰的峰温向高温方向偏移)。α、β峰的峰面积随着焙烧温度的升高逐渐减小。峰温反映活性位对吸附物种的吸附强度,峰面积则对应催化剂的表面吸附位的数量^[30,31]。α峰的峰温随着焙烧温度的升高出现向低温方向偏移的趋势,说明非解离吸附位对CO的吸附强度降低,分子态CO易脱附、醇醚产物选择性提高;β峰的峰温随着焙烧温度的升高出现向高温方向偏移的趋势,说明解离吸附位对CO的吸附强度增强,原子态CO不易脱附、烃类产品选择性降低。α峰、β峰的

峰面积均随焙烧温度的升高逐渐减小,说明焙烧温度的升高导致催化剂表面CO非解离吸附位及解离吸附位的数量均逐渐,不利于CO加氢转化、其转化率随之逐渐降低。

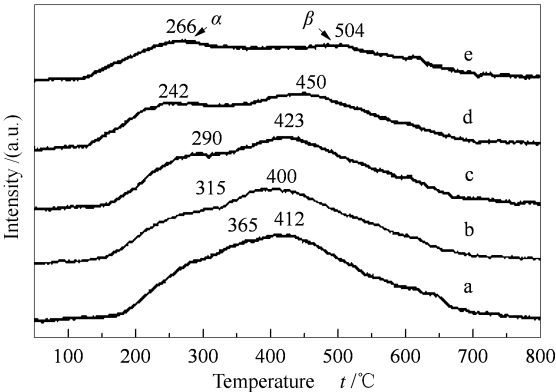


图5 不同焙烧温度制备的K改性Ag-Fe/ZnO-ZrO₂催化剂的CO-TPD谱图
Figure 5 CO-TPD profiles of K modified Ag-Fe/ZnO-ZrO₂ catalysts prepared at different calcination temperatures
a: catal-250; b: catal-300; c: catal-350; d: catal-400; e: catal-450

2.5 催化剂的催化性能

不同焙烧温度制备的催化剂CO加氢合成低碳混合醇醚的性能见表2。

表2 不同焙烧温度制备K改性Ag-Fe/ZnO-ZrO₂催化剂的催化性能
Table 2 Catalytic performance of K modified Ag-Fe/ZnO-ZrO₂ catalysts prepared at different calcination temperatures

Catalyst	x(CO)/%	Selectivity s/%				w/(g·mL ⁻¹ ·h ⁻¹)
		ROH	DME	CH _x	CO ₂	
Catal-250	11.74	13.09	6.74	49.49	31.67	34.34
Catal-300	13.49	15.49	6.75	49.02	28.29	45.20
Catal-350	12.77	12.35	7.74	48.45	31.47	33.66
Catal-400	8.16	14.91	8.81	45.49	30.80	25.05
Catal-450	5.02	18.48	10.16	37.87	33.48	20.35

reaction conditions: p=3.5 MPa, GHSV=4 000 h⁻¹, t_R=350 °C, H₂/CO=1

由表2可知,在相同的反应条件下,催化剂CO转化率随着焙烧温度的升高有所提高(250~300 °C),焙烧温度进一步升高后,CO转化率逐渐降低,catal-300的CO转化率最大(13.49%);低碳混合醇的选择性随焙烧温度的升高呈波动变化,在250~350 °C的焙烧温度先增大后减小,焙烧温度进一步升高后,再次出现增大趋势;DME的选择性随焙烧温度的升高而增大;烃类产物的选择性随着焙烧温度的升高逐渐减小;CO₂的选择性随焙烧温度

的升高没有明显的变化趋势,300 °C焙烧时出现一个极小值28.29%;醇醚的时空产率随焙烧温度的升高与CO转化率具有相同的变化趋势,catal-300的醇醚的时空产率最大为45.20 g/(mL·h)。

图6为不同焙烧温度制备K改性Ag-Fe/ZnO-ZrO₂催化剂的低碳混合醇产物分布图,其中,w%为醇类产物中甲醇、C₂₋₆醇、C₆₊醇所占百分比。由图6可知,对于不同焙烧温度制备的催化剂,所生成的醇类产物主要都是甲醇。随着焙烧温度的升高,甲醇

所占比例呈上升趋势; C_{2-6} 醇所占比例随着焙烧温度的升高呈下降趋势; C_{6+} 醇含量较低,随焙烧温度的升高变化不大。

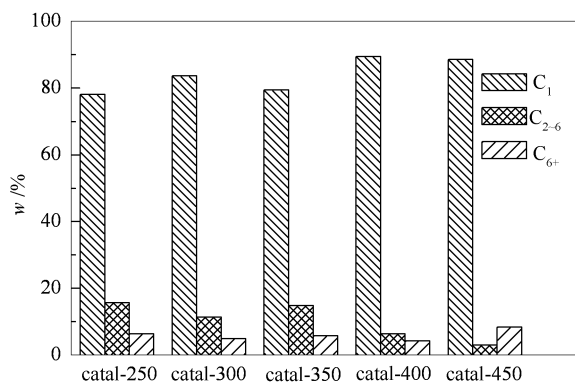


图 6 不同焙烧温度制备 K 的改性 Ag-Fe/ZnO-ZrO₂ 催化剂的低碳混合醇产物分布图
Figure 6 Product higher alcohol distribution of K modified Ag-Fe/ZnO-ZrO₂ catalysts prepared at different calcination temperatures

综合上述表征结果以及不同焙烧温度制备的催化剂的活性测试结果,对焙烧温度影响催化性能的原因进行具体分析。

在较低焙烧温度下制备的催化剂催化性能较好,这是因为其具有较大比表面积。对于 catal-250,虽然比 catal-300 具有更大的比表面积,但其催化活性要低于 catal-300,这可能是由于 250 °C 的焙烧温度较低,催化剂表面尚未形成足够多的活性位。催化剂 catal-250 和 catal-300 中银铁复合物(σ -AgFeO₂)的分散程度以及 CO 吸脱附性能均相差微小,但 catal-300 样品具有更好的还原性能。这说明不同焙烧温度制备的催化剂性能不仅取决于其比表面积,还与其还原性能有关。随着焙烧温度进一步提高,catal-350 所含银铁复合物(σ -AgFeO₂)的分散程度明显提高,catal-400、catal-450 发生烧结现象、银铁复合物(σ -AgFeO₂)的分散程度降低;catal-350、catal-400、catal-450 样品还原性能急剧下降,非解离吸附位对 CO 的吸附强度逐渐降低,解离吸附位对 CO 的吸附强度逐渐增强。catal-350 样品具有较好的催化性能,而 catal-400、catal-450 样品的催化性能较低。这表明,不同焙烧温度制备的催化剂性

能不仅与其比表面积、还原性能有关,还与其银铁复合物(σ -AgFeO₂)的分散程度以及催化剂表面活性位对 CO 的吸附强度有关。催化剂中银铁复合物(σ -AgFeO₂)的分散程度提高,有利于 CO 催化加氢转化。催化剂表面活性位对 CO 的非解离吸附强度随着焙烧温度的升高而降低,而解离吸附位对 CO 的吸附强度随着焙烧温度的升高逐渐增强,催化剂表面 CO 非解离吸附位及解离吸附位的数量均随着焙烧温度的升高而减少;催化剂 CO 转化率随着焙烧温度的升高而降低,催化剂 catal-400、catal-450 醇醚选择性随着焙烧温度升高而增大、烃类产物选择性降低。这说明 CO 加氢转化主要与催化剂表面 CO 吸附活性位(包括非解离、解离吸附)数量有关,而醇醚产物的生成主要与 CO 非解离吸附有关、烃类产物的生成则主要与 CO 解离吸附有关;催化剂表面活性位对 CO 的非解离吸附强度降低,有利于低碳醇、二甲醚产物的生成;催化剂表面活性位对 CO 的解离吸附强度增强,不利于烃类产物的生成。而且,解离吸附的 CO 大部分与 H₂ 反应生成烃类,只有较少部分生成烷基链进一步与非解离吸附 CO 反应生成 C₂₊醇,产物中 C₂₊醇所占比例较低。

3 结 论

焙烧温度对 K 改性 Ag-Fe/ZnO-ZrO₂ 催化剂的结构和催化性能具有较大的影响。250 °C 焙烧制备的催化剂由于焙烧温度较低,具有较大的比表面积,但表面尚未形成足够多的活性位,未能达到最佳的催化性能;300 °C 焙烧的催化剂比表面积较大,具有最佳的还原性能以及较多的 CO 吸附活性位,其 CO 转化率最高、醇醚选择性较高,醇醚时空产率达到最大值;350 °C 焙烧的催化剂样品由于其所含银铁复合物(σ -AgFeO₂)的分散程度明显提高,因而仍具有较高的 CO 转化率;随着焙烧温度进一步升高,催化剂比表面积逐渐减小,还原性能逐渐降低及 CO 吸附活性位数量逐渐减少,其 CO 转化率逐渐降低;但随着催化剂表面活性位对 CO 的非解离吸附强度降低,有利于醇醚产物的生成;催化剂表面活性位对 CO 的解离吸附强度增强,不利于烃类产物的生成。

参考文献

- [1] SURISRTTY V R, DALAI A K, KOZINSKI J. Alcohols as alternative fuels: An overview[J]. Appl Catal A: Gen, 2011, **404**(1/2): 1-11.
- [2] ZHANG L, HUANG Z. Life cycle study of coal-based dimethyl ether as vehicle fuel for urban bus in China[J]. Energy, 2007, **32**(10): 1896-1904.
- [3] 徐慧远, 储伟, 士丽敏, 张辉, 周俊. 射频等离子体技术制备合成低碳醇用铜钴基催化剂[J]. 物理化学学报, 2008, **24**(6): 1085-1089. (XU Hui-yuan, CHU Wei, SHI Li-min, ZHANG Hui, ZHOU Jun. Preparation of copper-cobalt catalyst by glow discharge plasma for lower alcohol synthesis[J]. Acta Phys-Chem Sin, 2008, **24**(6): 1085-1089.)

- [4] 郭强胜, 毛东森, 俞俊, 韩璐蓬. 不同载体对负载型Cu-Fe催化剂CO加氢反应性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(9): 1103-1109.
(GUO Qiang-sheng, MAO Dong-sen, YU Jun, HAN Lu-peng. Effects of different supports on the catalytic performance of supported Cu-Fe catalyst for CO hydrogenation[J]. J Fuel Chem Technol, 2012, **40**(9): 1103-1109.)
- [5] 罗彩容, 熊莲, 郭海军, 丁飞, 陈新德, 陈勇. 碱金属对CO加氢制备低碳醇Cu-Fe-Co基催化剂的影响[J]. 高校化学工程学报, 2012, **26**(5): 823-828.
(LUO Cai-rong, XIONG Lian, GUO Hai-jun, DING Fei, CHEN Xin-de, CHEN Yong. Effect of alkali metal addition on Cu-Fe-Co based catalyst for lower alcohols synthesis by CO hydrogenation[J]. J Chem Eng Chin Univ, 2012, **26**(5): 823-828.)
- [6] XU R, YANG C, WEI W, LI W H, SUN Y H, HU T D. Fe modified CuMnZrO₂ catalysts for higher alcohols synthesis from syngas[J]. J Mol Catal A: Chem, 2004, **221**(1/2): 51-58.
- [7] XU R, WEI W, LI W H, HU T D, SUN Y H. Fe modified CuMnZrO₂ catalysts for higher alcohols synthesis from syngas: Effect of calcination temperature[J]. J Mol Catal A: Chem, 2005, **234**(1/2): 75-83.
- [8] HERACLEOUS E, LIAKAKOU E T, LAPPAS A A, LEMONIDOU A A. Investigation of K-promoted Cu-Zn-Al, Cu-X-Al and Cu-Zn-X (X = Cr, Mn) catalysts for carbon monoxide hydrogenation to higher alcohols[J]. Appl Catal A: Gen, 2013, **455**: 145-154.
- [9] JACOBS G, RIBEIRO M C, MA W P, JI Y Y, KHALID S, SUMODJO P T A, DAVIS B H. Group 11 (Cu, Ag, Au) promotion of 15% Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. Appl Catal A: Gen, 2009, **361**(1/2): 137-151.
- [10] THANI J, JACOBS G, MAW P, WILSON D S, MUTHU K G, GAO P, BOONYARACH K, DAVIS B H, JENNIFER L S K, YEN C H, CRONAUER D C, JEREMY K A, MARSHALL C L. Fischer-Tropsch synthesis: Comparisons between Pt and Ag promoted Co/Al₂O₃ catalysts for reducibility, local atomic structure, catalytic activity, and oxidation-reduction (OR) cycles[J]. Appl Catal A: Gen, 2013, **464-465**: 165-180.
- [11] THANI J, JACOBS G, SHAFER W D, PENDYALA V R R, MA W P, GNANAMANI M K, HOPPS S, THOMAS G A, KITTYANAN B, KHALID S, DAVIS B H. Fischer-Tropsch synthesis: TPR and XANES analysis of the impact of simulated regeneration cycles on the reducibility of Co/alumina catalysts with different promoters (Pt, Ru, Re, Ag, Au, Rh, Ir)[J]. Catal Today, 2014, **228**: 15-21.
- [12] CHONCO Z H, FERREIRA A, LODYA L, CLAEYS M, STEEN E V. Comparing silver and copper as promoters in Fe-based Fischer-Tropsch catalysts using delafossite as a model compound[J]. J Catal, 2013, **307**: 283-294.
- [13] SUGAWA S, SAYAMA K, OKABE K, ARAKAWA H. Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over silver catalyst[J]. Energy Convers, 1995, **36**(6/9): 665-668.
- [14] FROHLICH C, KOPPEL R H, BAIKER A, WOKAUN A. Hydrogenation of carbon dioxide over silver promoted copper-zirconia catalysts[J]. Appl Catal A: Gen, 1993, **106**(2): 275-293.
- [15] BAIKER A, KILO M, MACIEJEWSKI M, MENZI S, WOKAUN A. Hydrogenation of CO₂ over copper, silver and gold/zirconia catalysts: Comparative study of catalyst properties and reaction pathways[J]. Stud Surf Sci Catal, 1993, **75**: 1257-1272.
- [16] WOKAUN A, WEIGEL J, KILO M, BAIKER A. Metal/zirconia catalysts for the synthesis of methanol: Characterization by vibrational spectroscopy[J]. Fresenius J Anal Chem, 1994, **349**(1/3): 71-75.
- [17] WEIGEL J, FROHLICH C, BAIKER A, WOKAUN A. Vibrational spectroscopic study of IB metal/zirconia catalysts for the synthesis of methanol[J]. Appl Catal A: Gen, 1996, **140**(1): 29-45.
- [18] KOPPEL R A, STOCKER C, BAIKER A. Copper and silver-zirconia aerogels: Preparation, structural properties and catalytic behavior in methanol synthesis from carbon dioxide[J]. J Catal, 1998, **179**(2): 515-527.
- [19] SLOCZYNSKI J, GRABOWSKI R, KOZLOWSKA A, OLSZEWSKI P, STOCH J, SKRZPEK J, LACHOWSKA M. Catalytic activity of the M/(3ZnO-ZrO₂) system (M = Cu, Ag, Au) in the hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. Appl Catal A: Gen, 2004, **278**(1): 11-23.
- [20] 高中正. 实用催化[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996, 232.
(GAO Zhong-zheng. Practical catalysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996, 232.)
- [21] 赵宁, 杨成, 魏伟, 王太英, 孙予罕, 张静, 谢亚宁, 胡天斗. 焙烧温度对合成低碳醇用Cu/Mn/Ni/ZrO₂催化剂性能的影响[J]. 催化学报, 2002, **23**(6): 571-574.
(ZHAO Ning, YANG Cheng, WEI Wei, WANG Tai-ying, SUN Yu-han, ZHANG Jing, XIE Ya-ning, HU Tian-dou. Effect of calcination temperature on Cu/Mn/Ni/ZrO₂ catalyst for synthesis of higher alcohols[J]. Chin J Catal, 2002, **23**(6): 571-574.)
- [22] 陈敏, 郑小明, 谢玉群. Ag-Fe复合氧化物催化剂上CO的氧化性能[J]. 石油化工, 2000, **29**(12): 914-916.
(CHEN Min, ZHENG Xiao-ming, XIE Yu-qun. Study of catalytic activity for CO on Ag-Fe composite oxides catalysts[J]. Petrochem Technol, 2000, **29**(12): 914-916.)
- [23] 从昱, 包信和, 张涛, 孙孝英, 梁东白, 田金忠, 黄宇表. 超细Cu-ZnO-ZrO₂催化剂上甲醇合成的TPSR和TPD研究[J]. 燃料化学学报, 2000, **28**(3): 238-243.
(CONG Yu, BAO Xin-he, ZHANG Tao, SUN Xiao-ying, LIANG Dong-bai, TIAN Jin-zhong, HUANG Ning-biao. TPSR and TPD studies of ultrafine Cu-ZnO-ZrO₂ catalysis for methanol synthesis[J]. J Fuel Chem Technol, 2000, **28**(3): 238-243.)
- [24] MOROOKA Y, OZAKI A. Regularities in catalytic properties of metal oxides in propylene oxidation[J]. J Catal, 1966, **5**(1): 116-124.
- [25] 陈敏, 罗孟飞, 郑小明. Ag-Fe复合氧化物催化剂的结构及还原性能[J]. 应用化学, 1999, **19**(1): 50-53.
(CHEN Min, LUO Meng-fei, ZHENG Xiao-ming. Structure and reductive characteristics of Ag-Fe complex oxide catalysts[J]. Chin J Appl Chem, 1999, **19**(1): 50-53.)
- [26] 阮春晓, 陈崇启, 张燕杰, 林性怡, 詹瑛瑛, 郑起. 低温水煤气变换催化剂Cu/ZrO₂的制备、表征与性能[J]. 催化学报, 2012, **33**(5): 842-849.
(RUAN Chun-xiao, CHEN Chong-qi, ZHANG Yan-jie, LIN Xing-yi, ZHAN Ying-ying, ZHENG Qi. Cu/ZrO₂ catalyst for low-temperature water-gas shift reaction: Preparation, characterization and performance[J]. Chin J Catal, 2012, **33**(5): 842-849.)

- [27] 叶丽萍, 詹俊荣, 张荣, 孙蕴婕, 李建龙, 吴向阳, 罗勇. CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂的还原性能及其低温 CO 催化氧化性能[J]. 精细化工, 2012, **29**(11): 1066-1071.
(YE Li-ping, ZHAN Jun-rong, ZHANG Rong, SUN Yun-jie, LI Jian-long, WU Xiang-yang, LUO Yong. Reducibility of CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst and its catalytic performance in carbon monoxide oxidation at low temperature[J]. Fine Chem, 2012, **29**(11): 1066-1071.)
- [28] 石秋杰, 杨静, 李包友. Co、Mo 掺杂对 Ni/ZnO-ZrO₂ 催化剂催化噻吩加氢脱硫性能的影响[J]. 分子催化, 2009, **23**(2): 130-134.
(SHI Qiu-jie, YANG Jing, LI Bao-you. Effect of Co and Mo dopant on the properties of Ni/ZnO-ZrO₂ for hydrodesulfurization of thiophene [J]. J Mol Catal (China), 2009, **23**(2): 130-134.)
- [29] XIAO K, BAO Z H, QI X Z, WANG X X, ZHONG L H, FANG K G, LIN M G, SUN Y H. Advances in bifunctional catalysis for higher alcohol synthesis from syngas[J]. Chin J Catal, 2013, **34**(1): 116-129.
- [30] CHEN C S, CHENG W H, LIN S S. Study of reverse water gas shift reaction by TPD,TPR and CO₂ hydrogenation over potassium-promoted Cu/SiO₂ catalyst[J]. Appl Catal A: Gen, 2003, **238**(1): 55-67.
- [31] CARVALHO N A, PASSOS F B, SCHMAL M. Quantification of metallic area of high dispersed copper on ZSM-5 catalyst by TPD of H₂ [J]. Catal Commun, 2002, **3**(11): 503-509.