

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20180019

MgFeMn-HTLcs 的制备、改性及其 CO 加氢性能

张建利, 王旭, 马丽萍, 于旭飞, 马清祥, 范素兵, 赵天生

(省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室(宁夏大学), 宁夏 银川 750021)

摘要: 采用沉淀-水热法制备了系列不同 Mg/Fe/Mn 配比的 MgFeMn-HTLcs 类水滑石前体, 经焙烧、浸渍法 K 改性用于 CO 加氢制烯烃反应。采用 XRD、SEM、TG、N₂ 吸附-脱附、H₂-TPR、XPS 等手段对催化剂进行了表征。结果表明, 制备的 Mg-Fe-Mn 前体均具有类水滑石层状结构, Mn 的添加使结晶度下降; 焙烧后, Mg-Fe 样品主要生成 MgO, Mg-Fe-Mn 样品生成 Mg₂MnO₄、MgO 和 MgFe₂O₄ 物相; 反应后主要为 MgCO₃ 和 FeCO₃ 混合物相, 伴随 FeO-MnO 和 Fe_xC_y 的生成; 与 K/Mg-Fe 样品相比, Mn 的加入进一步促进了 Fe 的分散, 使得 Fe₂O₃ 到 Fe₃O₄ 还原度增加, 其供电子效应促使 Fe 电子结合能向低偏移。在 CO 加氢反应中, K/Mg-Fe-Mn 催化剂均表现出较高的反应活性和烯烃选择性。其中, K/3Mg-1Fe-2Mn 催化剂的效果较好, CH₄ 含量较低, O/P 值达 5.20, C₂~C₄ 质量分数为 43.03%。

关键词: 费-托合成; 前体; 催化剂; 烃分布; 低碳烯烃; 选择性

中图分类号: O 643

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2018) 05—2073—08

Preparation of modified MgFeMn-HTLcs and catalytic performance in CO hydrogenation

ZHANG Jianli, WANG Xu, MA Liping, YU Xufei, MA Qingxiang, FAN Subing, ZHAO Tiansheng

(State Key Laboratory of High-efficiency Coal Utilization and Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, Ningxia, China)

Abstract: A series of MgFeMn-HTLcs (hydrotalcite-like compounds) precursors with different Mg/Fe/Mn molar ratios were prepared by coprecipitation-hydrothermal method, which were then calcined and modified with K impregnation to be used as catalysts for light olefin synthesis from CO hydrogenation. The catalysts were characterized by XRD, SEM, TG, N₂ adsorption-desorption, H₂-TPR and XPS techniques. The results showed that MgFeMn-HTLcs precursors had typical layered structures of hydrotalcite and reduced crystallinity by Mn addition. After calcination, MgO was only detected from Mg-Fe precursors whereas Mg₂MnO₄, MgO and MgFe₂O₄ were co-existed from Mg-Fe-Mn precursors. After CO hydrogenation, main phases were MgCO₃ and FeCO₃, accompanied by formation of FeO-MnO and little Fe_xC_y. Mn addition further promoted Fe dispersion and increased reduction from Fe₂O₃ to Fe₃O₄, compared to those of K/Mg-Fe catalysts. With Mn increase and its electron donating effect, binding energies of Fe 2p were shifted to lower values. In CO hydrogenation, all prepared K/Mg-Fe-Mn catalysts showed high activity and C₂~C₄ selectivity. O/P value of 5.20 and C₂~C₄ fraction of 43.03% were achieved with low methane selectivity over K/3Mg-1Fe-2Mn catalyst.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis; precursors; catalyst; hydrocarbon distribution; light olefins; selectivity

2018-01-08 收到初稿, 2018-01-28 收到修改稿。

联系人: 赵天生。第一作者: 张建利 (1980—), 男, 博士研究生, 副研究员。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21666030); 宁夏高等学校一流学科建设 (化学工程与技术学科) 项目 (NXYLXK2017A04)。

Received date: 2018-01-08.

Corresponding author: Prof. ZHAO Tiansheng, zhaots@nxu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21666030) and the National First-rate Discipline Construction Project of Ningxia (Chemical Engineering and Technology, NXYLXK2017A04).

引 言

非石油路线制低碳烯烃工艺一直备受关注。其中合成气经费-托合成 (Fischer-Tropsch synthesis, FTS) 直接制烯烃工艺流程短、能耗低, 具有经济优势, 成为研究热点之一^[1]。技术难点在于如何有效控制产物分布以提高低碳烯烃选择性。近年来, 国内外研究取得重要进展^[2-8]。采用费-托 (F-T) 合成路线, De Jong 等^[2]在 0.1 MPa, 350℃, H₂/CO=1 条件下, Fe/CNF 催化剂上, C₂~C₄ 含量 (碳基) 达 61%, 但 CO 转化率<1%; 在 Co 基催化剂上, Sun 等^[3]制备的 Co₂C-Mn 体系, 在温和反应条件下, 获得 CO 转化率 31.8%, 低碳烯烃选择性达 60.8% 的结果, 具有 [1 0 1, 0 2 0] 晶面取向的 Co₂C 有利于低碳烯烃的生成, 但 CO₂ 选择性接近 50%。近期研究集中于双功能活性中心路线, 即 CO 经活化、加氢生成甲醇或含氧中间体, 再经酸性分子筛脱水、偶联生成低碳烯烃。Wang 等^[4]采用双功能 Zr-Zn/SAPO-34 催化体系, 通过 Zr-Zn 催化剂促进 CO 活化、H₂ 解离, SAPO-34 提供碳碳偶联活性位, 在 400℃, 1.0 MPa, H₂/CO=2 的反应条件下, CO 转化率 11%, C₂~C₄ 含量 (碳基) 达 74%。Bao 等^[5]采用部分还原的复合氧化物 (ZnCrO_x) 和介孔 SAPO 分子筛 (Ox-Zeo) 作为催化剂, 同时实现 CO、H₂ 的活化和 C—C 耦联反应的耦合, 在 400℃, 2.5 MPa, H₂/CO 比 1.5, 空速 4800 ml/(h/(g cat)) 反应条件下, CO 的转化率为 17%, C₂~C₄ 含量 (碳基) 达 80%。上述体系均获得了较高烯烃选择性。

采用双活性中心策略, 可实现高选择性的生成低碳烯烃, 且 CH₄ 选择性较低, 打破产物 Anderson-Schulz-Flory (A-S-F) 分布规律限制, 与典型的费-托合成路线相比, 在产物分布调控方面存在明显优势。但采用双功能催化体系, 反应温度较高, 易受成醇反应过程限制, 且较强的逆水煤气变换活性导致 CO₂ 选择性高 (40%~50%), 总烯烃收率和催化活性偏低 (CO 转化率<20%)。此外, 存在双功能活性中心反应条件的匹配以及如何提高催化剂的稳定性和抑制积炭失活等问题^[1]。考虑到合成气造气成本、总烯烃收率等问题, 上述催化体系仍需进一步提高催化活性, 并降低 CO₂ 的生成。典型的费-托合成路线, 催化体系以 Fe 基为主^[2, 8-12], 活性和烯烃选择性高, 但受 A-S-F 分布限制, 产物组成宽泛, C₂~C₄ 烯烃质量分数一般低于 50%, 同时伴随大量 CH₄

生成。但催化活性和总烯烃收率相对较高。总之, 采用费-托合成路线, 除了有效控制产物分布, 还要关注如何提升副产烃的附加值。

前期作者采用沉淀法制备了系列不同 Mg/Fe/Zn (Al) 配比类水滑石 (hydrotalcite-like compounds, HTLcs) 前体, 经焙烧、K 改性、还原活化等过程用于 CO 加氢反应 (典型费-托合成路线), 表现出高活性 (>80%) 和低碳烯烃选择性 (>46%, 质量分数), 重质烃含量显著减少, 对产物分布具有较好的调变作用^[13-14]。但由于第三组元 Zn、Al 等具有酸碱两性, 酸性中心易导致初级烯烃二次加氢、异构化等反应, 特别是 Al 含量增加, 烯烃选择性下降明显。因此, 第三组元的选择至关重要。Mn 作为改性 Fe 基催化剂的有效助剂, 对于提高烯烃选择性作用明显, 文献研究得较为深入^[9-12, 15-16], 但以 Mg/Fe/Mn 构建的三组元 HTLcs 前体制备的催化剂, 用于 CO 加氢制烯烃反应未见报道。基于此, 本研究以 Mn 助剂改性制备了系列不同 Mg/Fe/Mn 配比类水滑石前体, 经焙烧、K 改性用于 CO 加氢反应, 在产物分布得到改善的同时, 烯烃选择性较 Zn、Al 改性进一步提高。结合对催化剂的系列表征, 探讨了不同 Mg/Fe/Mn 配比 K/Mg-Fe-Mn 催化剂在调控产物分布方面的作用规律。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

按一定 Mg/Fe/Mn 摩尔比 (2/1/1、4/1/1、2/2/1、3/2/1、2/1/2 和 3/1/2), 分别称取 Fe(NO₃)₃·9H₂O、Mg(NO₃)₂·6H₂O 和 Mn(NO₃)₂ (50% 溶液, 质量分数), 配制成一定浓度的混合溶液; NaOH 溶液 (1.0 mol/L) 为沉淀剂; 采用并流沉淀法, 控制滴加速率为 1.0 ml/min, 搅拌速率为 800 r/min, pH 为 11.2, 滴加完毕, 继续搅拌 30 min 后, 将混合溶液装入 TFM 材质样品杯中, 置于不锈钢高压釜, 100℃ 晶化 16 h; 离心洗涤沉淀至滤液 pH 为 7.0, 滤饼于 100℃ 下过夜干燥, 研磨, 得 MgFeMn-HTLcs 前体; 前体经 500℃ 焙烧 4 h 得复合金属氧化物; 称取一定量焙烧样品, 按 Fe/K=30/1 (摩尔比) 浸渍 K₂CO₃ 溶液, 浸渍后样品 100℃ 过夜干燥, 研磨、压片、粉碎至 0.43~0.85 mm, 得催化剂样品。按不同 Mg/Fe/Mn 摩尔比分别记为 K/2Mg-1Fe-1Mn、K/4Mg-1Fe-1Mn、K/2Mg-2Fe-1Mn、K/3Mg-2Fe-1Mn、K/2Mg-1Fe-2Mn、K/3Mg-1Fe-2Mn。共沉淀、

K 浸渍改性 K/3Mg-1Fe 样品用于对比研究。

1.2 催化剂表征

催化剂物相表征在 Rigaku D/MAX2200PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 上进行, $\text{CuK}\alpha$ 射线源, 光源波长 $\lambda=0.154\text{ nm}$, 使用 Ni 滤波片, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, $3^\circ\sim 85^\circ$ 扫描, 扫描速率 $8^\circ/\text{min}$, 步宽 0.02° 。

催化剂 N_2 物理吸附表征采用北京精微高博公司的 JW-BK132F 型比表面及孔径分析仪 (高真空系统) 进行测试。测试前样品在真空度 0.1 Pa 以下 300°C 处理 2 h, 采用静态容量法, 在液氮温度 77 K, 氮气分压 $10^{-8}\sim 10^{-1}$ 范围下进行等温吸附曲线测定。通过 BET (单点、多点) 公式和 Langmuir 方程计算比表面以及 BJH 孔径分布的测定。

催化剂的形貌表征在 JEOL-JSM-7500F 场发射扫描电镜 (SEM) 上进行, 测试前对催化剂进行喷金处理, 工作电压为 3.0 kV。

催化剂热重分析在美国 TA 仪器公司 SDT Q600 上进行, 10 mg 样品置于耐热坩埚内。测试条件: 流速 30 ml/min 的氮气气氛、温度 $35\sim 700^\circ\text{C}$ 、升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

H_2 -TPR 在 TP-5000 多用吸附仪上进行。将 50 mg 催化剂样品置于石英管中, He 气 (30 ml/min) 气氛下 350°C 吹扫 40 min, 降至室温, 切换至 5% H_2 - N_2 气氛 (30 ml/min), 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至设定温度, 同步记录还原曲线。

催化剂的能谱分析 (XPS) 在赛默飞世尔科技公司的 ESCALAB 250 型光谱仪 (XPS) 上进行, 使用 $\text{AlK}\alpha$ X 射线源, 分析室本底真空 $2\times 10^{-7}\text{ Pa}$, 用 C1s 284.8 eV 为基准来进行峰位校正, 仪器校正是根据 Cu2p3/2 , 3p 峰来进行的, 测试管电压 15 kV, 管电流 10 mA。

1.3 催化剂评价

CO 加氢活性测试在内径为 8 mm 的小型固定床反应器上进行。催化剂装填量 2 ml, 在线还原条件: $\text{H}_2/\text{CO}=2$, 1000 h^{-1} , 0.1 MPa, 300°C 还原 4 h; 反应条件: $\text{H}_2/\text{CO}=2$, 320°C , 1.5 MPa, 1000 h^{-1} 。气相产物经 GC-9560-I 色谱仪在线分析, 分别采用长 2 m 的 TDX-01 柱和长 50 m 的 Al_2O_3 毛细管柱分析 C_1 和 $\text{C}_{1\sim 5}$ 烃组分; 液相产物经 GC-9560-II 色谱仪离线分析, 分别采用长 2 m 的 GDX-401 柱和长 30 m 毛细管 SE-30 柱分析水相和油相产物。气相产物采用外标法定量, 液相产物采用面积归一法定量。

2 结果与讨论

2.1 物相表征

类水滑石前体的 XRD 谱图见图 1。由图 1 可知, 样品在 2θ 值为 11.2° (0 0 3)、 22.8° (0 0 6)、 34.0° (0 1 2)、 38.6° (0 1 5)、 46.1° (0 1 8)、 59.4° (1 1 0) 和 60.8° (1 1 3) 处均出现类水滑石结构的特征衍射峰^[17]。3Mg-1Fe 样品的 XRD 谱图基线低平、峰形尖锐, 无杂峰, 表明合成的样品结晶度高、晶形相对完整。与 3Mg-1Fe 样品以及 Mg-Fe-Zn 体系^[13]和 Mg-Fe-Al 体系^[14]相比, Mg-Fe-Mn 系列样品衍射峰强度明显降低, 原因可能是离子尺寸较大的 Mn^{2+} (离子半径为 0.080 nm) 取代 Mg^{2+} (离子半径为 0.065 nm) 使得类水滑石层板结构发生一定程度扭曲, 导致结晶度下降, 且 (0 0 3) 晶面衍射峰向低角度偏移, 表明晶面间距离略有增加。

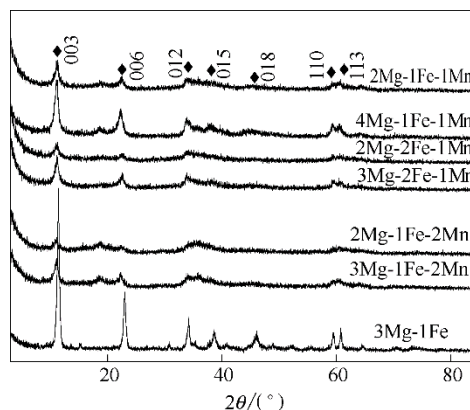


图1 催化剂前体的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of catalyst precursors

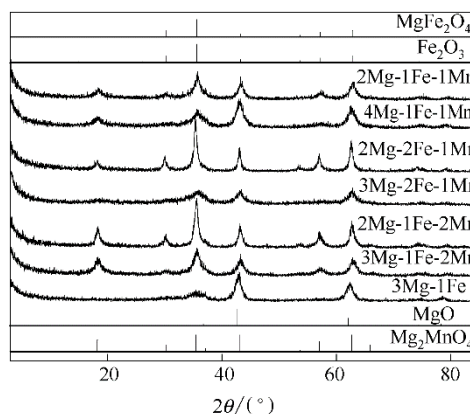


图2 催化剂前体焙烧后的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of catalyst samples after calcination

图 2 为前体经 500°C 焙烧后的 XRD 谱图。由图 2 可知, 焙烧后所有样品类水滑石特征峰消失, 生成金属氧化物。对照标准谱图, 3Mg-1Fe 样品主要

生成 MgO 相, 未检测到 Fe 物相; 不同配比 Mg-Fe-Mn 样品, 主要生成 Mg_2MnO_4 和 MgO 物相, 伴随 MgFe_2O_4 物相生成; 未检测到 Fe、Mn 氧化物及其复合氧化物生成, 表明 MgFeMn-HTLcs 前体经焙烧后, Fe、Mn 主要与 Mg 形成复合物相。与图 1 对比发现, 类水滑石前体相对结晶程度越高, 焙烧后谱峰出现宽化越明显, 晶化程度降低。

反应后催化剂样品 XRD 谱图见图 3。由图 3 可知, 反应后 MgO (PDF#74-1225)、 Mg_2MnO_4 (PDF#19-0773) 和 MgFe_2O_4 (PDF#73-2211) 特征

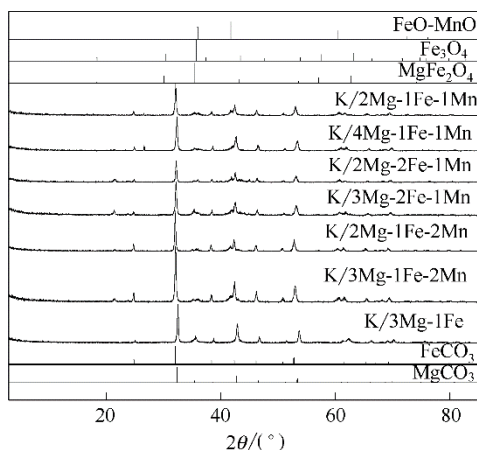


图 3 反应后催化剂的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of used catalyst samples

衍射峰消失; 二组元 3Mg-1Fe 样品主要生成 MgCO_3 物相; 不同配比 K/Mg-Fe-Mn 样品主要物相为 MgCO_3 (PDF#88-1806) 和 FeCO_3 (PDF#29-0696) 的混合物相, 同时生成 FeO-MnO 和少量 Fe_xC_y 物相。

2.2 形貌特征

焙烧前后 2Mg-1Fe-2Mn、4Mg-1Fe-1Mn 样品的 SEM 照片如图 4 所示。由图 4 可知, 焙烧前样品[图 4(a)、(c)]形貌为约 500 nm 的片层堆积而成, 分散性较好; 经 500℃焙烧后[图 4(b)、(d)], 颗粒尺寸减小, 层片与层片之间紧密堆积, 仍具有一定层状形貌。

2.3 热重分析

焙烧前样品 2Mg-1Fe-2Mn 的热重分析谱图如图 5 所示。样品热分解过程可分为两个阶段。第一阶段, 表面吸附水和层间结晶水的脱除, 对应于 30~210℃温度范围内的失重, 样品层状结构保留; 第二阶段, 层板上的羟基和层板间的碳酸根离子脱除, 对应于 210~450℃温度范围内的失重, 最终分解生成复合金属氧化物^[18-19] (图 2); 500℃以上样品可实现完全分解。对比前期研究样品 2Mg-1Fe-1Zn、1.5Mg-0.2Fe-0.8Al 的热重谱图, 样品 2Mg-1Fe-2Mn 的两个阶段失重温度均向低温偏移, 表明

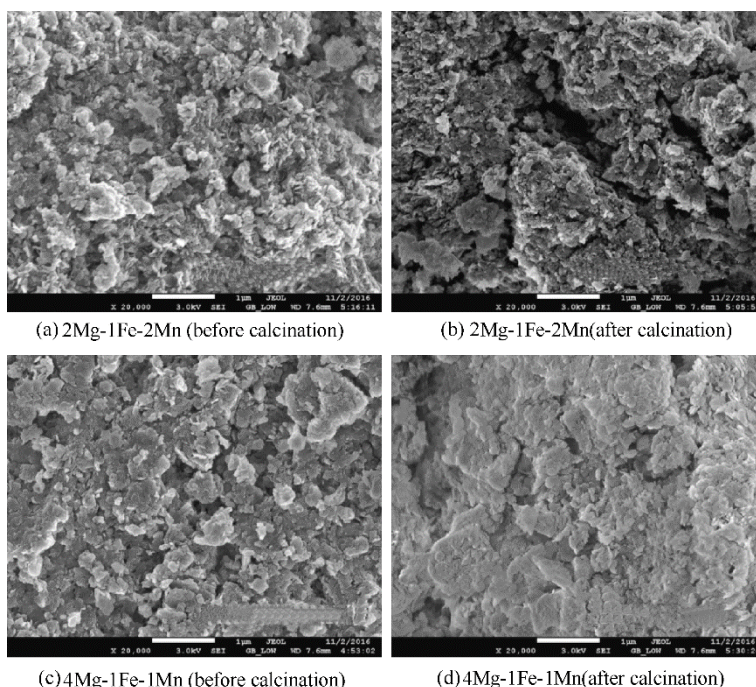


图 4 焙烧前后样品的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of the samples before and after calcination

MgFeMn-HTLcs 体系稳定性低于 MgFeZn(Al)-HTLcs 体系, 对应于相对较低的结晶度, 与 XRD 结果分析一致 (图 1)。

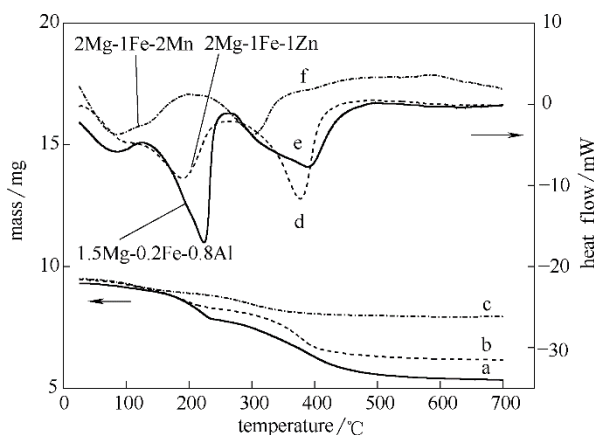


图 5 样品 Mg-Fe-Mn(Al,Zn) 的热重谱图对比

Fig.5 Thermo gravimetric spectra of Mg-Fe-Mn(Al,Zn) samples

a,e—1.5 Mg-0.2 Fe-0.8 Al; b,d—2 Mg-1 Fe-1 Zn;
c,f—2 Mg-1 Fe-2 Mn

2.4 N₂ 物理吸附

催化剂的比表面积和孔径数据见表 1。由表 1 可知, 前体具有较大的比表面积和相对较大的总孔体积; 与 3Mg-1Fe-2Mn 样品相比, 经高温焙烧、K 改性, 比表面积和总孔体积明显下降。与 K/3Mg-1Fe 样品相比, Mn 的添加使样品比表面积和孔体积减小, 平均孔径增大; 随 Mg 含量增加, 比表面积增大, 但孔体积和平均孔径呈减小趋势。催化剂的孔径分布表明 (图 6), 前体 3Mg-1Fe-2Mn 的孔径分布较宽; 经焙烧、K 改性后, 2~5 nm 的介孔相对集中。

表 1 催化剂的织构性质

Table 1 Textural properties of catalysts

Catalyst	BET surface area, $A / (m^2/g)$	Pore volume, $v / (cm^3/g)$	Average pore size, d / nm
3Mg-1Fe-2Mn	121.66	0.31	10.15
K/3Mg-1Fe-2Mn	77.11	0.21	11.00
K/4Mg-1Fe-1Mn	157.91	0.20	5.14
K/2Mg-2Fe-1Mn	67.52	0.19	11.38
K/3Mg-2Fe-1Mn	154.03	0.22	5.63
K/2Mg-1Fe-2Mn	59.64	0.22	14.91
K/3Mg-1Fe	89.85	0.24	10.71

2.5 还原行为

焙烧、K 改性催化剂样品的 H₂-TPR 谱图见图 7。由图 7 可知, K/Mg-Fe-Mn 催化剂的还原曲线分

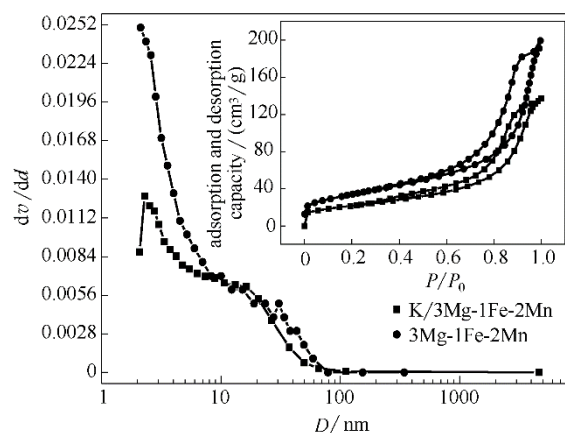


图 6 催化剂样品的孔径分布

Fig. 6 Pore size distribution of catalyst samples

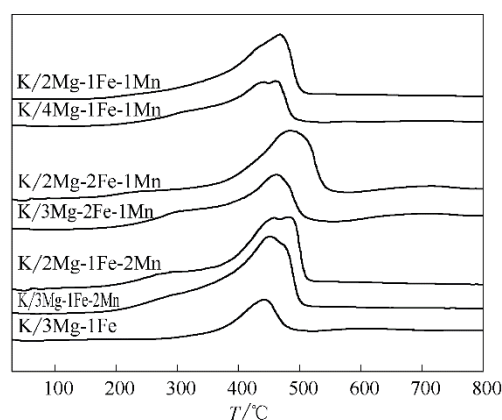


图 7 催化剂的 H₂-TPR 谱图

Fig. 7 H₂-TPR profiles of catalyst samples

两个阶段, 第一阶段对应于 Fe₂O₃ 到 Fe₃O₄ 还原, 温度范围在 260~600°C 之间; 第二阶段对应于 Fe₃O₄ 还原为 α -Fe, 温度范围在 560~800°C 之间^[20-22]。随 Mg 含量增加, 第一阶段还原峰向低温偏移, 但峰面积减小, 表明 Mg 含量增加, 一定程度上降低了 Fe 的还原温度, 还原程度降低可能与 MgFe₂O₄ 物相生成有关。对比样品 K/3Mg-1Fe, Mn 添加后, Fe₂O₃ 到 Fe₃O₄ 还原度明显增加, 表明 Mn 提高了 Fe 的分散, 同时降低了样品结晶度, 促进了第一步还原; 对于 K/4Mg-1Fe-1Mn 和 K/2Mg-1Fe-2Mn 样品, 在 400~550°C 区间可区分两个明显的还原峰, 表明存在两种不同粒径分布的 Fe 颗粒或不同的 Fe 物相^[23-24]。按照两步还原峰面积理论耗氢量之比 (1:8)^[23], Fe₃O₄ 到 α -Fe 的还原 (560~800°C) 受到明显抑制。

2.6 XPS 表征

反应前后样品表面组成见表 2。由表可知, Mg/Fe/Mn 配比不同, 前体经焙烧出现不同物相结构, 导致样品表面 Mg/Fe、Fe/Mn、Fe/K 配比与投

表 2 不同样品的表面组成

Table 2 Surface composition of used and samples

Sample	Surface atom content ^① /%(mol)								
	Mg	Fe	Mn	K	O	C	Mg/Fe	Fe/Mn	Fe/K
K/2Mg-1Fe-1Mn ^②	24.06	4.41	3.11	0.26	53.29	14.88	5.46	1.42	16.96
K/4Mg-1Fe-1Mn ^②	25.94	3.35	1.94	0.11	54.09	14.57	7.74	1.73	30.45
K/2Mg-2Fe-1Mn ^②	18.53	9.17	4.99	1.47	50.95	14.89	2.02	1.84	6.24
K/3Mg-2Fe-1Mn ^②	23.13	5.35	1.93	0.19	52.86	16.54	4.32	2.77	28.16
K/2Mg-1Fe-2Mn ^②	12.81	5.04	11.60	1.18	49.32	20.04	2.54	0.43	4.27
K/3Mg-1Fe-2Mn ^②	21.08	4.59	6.08	0.48	50.44	17.33	4.59	0.75	9.56
K/3Mg-1Fe ^②	24.83	8.94	—	0.39	51.39	14.46	2.78	—	22.92
K/2Mg-1Fe-1Mn ^③	4.55	2.78	1.69	0.70	37.86	52.42	1.64	1.64	3.97
K/4Mg-1Fe-1Mn ^③	5.15	1.55	1.23	0.67	32.47	58.93	3.32	1.26	2.31
K/2Mg-2Fe-1Mn ^③	1.01	0.38	0.69	1.13	11.70	85.08	2.66	0.55	0.34
K/3Mg-2Fe-1Mn ^③	0.73	0.42	0.44	0.31	9.85	88.26	1.74	0.95	1.35
K/2Mg-1Fe-2Mn ^③	1.16	0.51	1.32	0.45	15.40	81.17	2.27	0.39	1.13
K/3Mg-1Fe-2Mn ^③	0.87	0.40	0.81	0.19	10.70	87.04	2.18	0.49	2.11
K/3Mg-1Fe ^③	11.31	14.92	—	2.79	47.79	23.19	0.76	—	5.35

① Calculated from peak area of XPS spectra. ② Fresh samples. ③ Used samples.

料配比差异较大。与新鲜催化剂样品相比,反应后样品表面 Fe、Mn、K 等元素富集,且催化剂表面大量积炭。

反应前后样品的 Fe(2p) XPS 谱图见图 8。结合 Fe(2p)峰形及结合能分析可知,新鲜催化剂中的铁物种以 Fe³⁺形式存在^[25]。反应前后,助剂 Mn 的供电子效应均促使 Fe 电子结合能向低结合能方向偏移,其中 K/2Mg-1Fe-2Mn 与 K/3Mg-1Fe 样品相比降低明显,与碱性助剂 K 的电子效应相似^[26-27]。随 Mg 含量相对增加(K/4Mg-1Fe-1Mn 与 K/2Mg-1Fe-1Mn 样品相比),Fe 电子结合能向高结合能方向偏移,Mg、Fe 间相互作用增强,可能与 MgFe₂O₄ 相生成有关。反应后[图 8(b)]催化剂表面积炭(表 2),降低了 Fe(2p)信号强度。

2.7 反应行为

催化剂 CO 加氢反应活性数据见表 3。由表 3 可知,在给定反应条件下,催化剂均表现出较高的反应活性。与 K/3Mg-1Fe 相比,K/Mg-Fe-Mn 催化活性略有降低,但 C₂⁼~C₄⁼ 质量分数明显增加;Fe 含量相对增加,C₅⁺含量明显升高。Mg 组元在一定程度上增强了表面碱性,进而促进了 CO 解离吸附^[28-29],抑制了二次加氢反应的发生^[30],提高了烯烃选择性;同时 Mg 助剂有利于降低水煤气变换活性,抑制 CO₂ 的生成^[31]。助剂 Mn 的添加进一步使 Fe 活性中心呈小集团分布,减小了活性组分 Fe 颗粒的尺寸,提高了活性组分分散度,抑制了烯烃产物二次加氢,起到抑制作用,烯烃选择性提高。

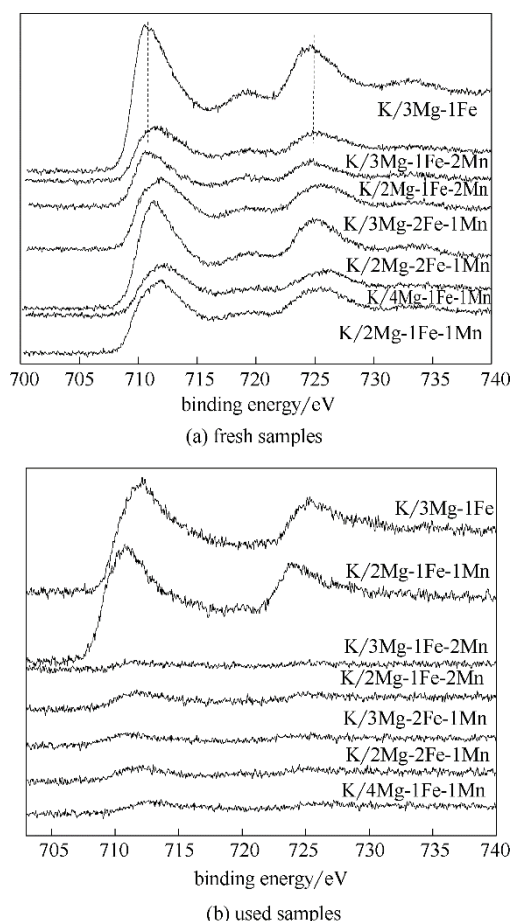


图 8 催化剂的 XPS 谱图

Fig. 8 XPS spectra of catalyst samples

K/3Mg-1Fe-2Mn 催化剂的效果较好,O/P 值达 5.20, C₂⁼~C₄⁼ 质量分数为 43.03%; 催化剂经 132 h 运行

表3 催化剂反应活性

Table 3 Catalytic performance of catalysts

Catalyst ^①	CO conversion/%	Selectivity/%		Product/%				O/P
		CH ₄	CO ₂	CH ₄	C ₂ ⁻ -C ₄ ⁻	C ₂ ⁰ -C ₄ ⁰	C ₅₊	
K/2Mg-1Fe-1Mn	91.27	16.55	27.22	25.31	37.86	13.94	22.89	2.72
K/4Mg-1Fe-1Mn	83.28	16.07	24.65	24.01	39.57	13.72	22.70	2.89
K/2Mg-2Fe-1Mn	88.06	12.68	22.44	18.48	36.92	6.89	37.71	5.36
K/3Mg-2Fe-1Mn	92.06	10.35	28.92	16.61	36.04	6.91	40.44	5.21
K/2Mg-1Fe-2Mn	82.29	12.16	31.98	20.16	39.81	8.43	31.60	4.72
K/3Mg-1Fe-2Mn	80.24	15.10	21.50	21.60	43.03	8.28	27.08	5.20
K/3Mg-1Fe	96.82	14.20	29.53	22.46	26.85	19.55	31.14	1.37

① Reduction conditions: H₂/CO=2, 0.1 MPa, 1000 h⁻¹, 300°C for 4 h.

Note: Reaction conditions: H₂/CO=2, GHSV=1000 h⁻¹, t=320°C, p=1.5 MPa.

后, 催化活性保持稳定(图9)。上述分析表明, 以 Mg/Fe/Mn 三元类水滑石为前体, 经焙烧、K 改性制备的催化剂, 用于 CO 加氢反应, 具有较高的催化活性和低碳烯烃选择性。但与 K/Mg-Fe-Zn 体系相比^[13], 仍具有较高的 C₅₊选择性, 需要进一步抑制。

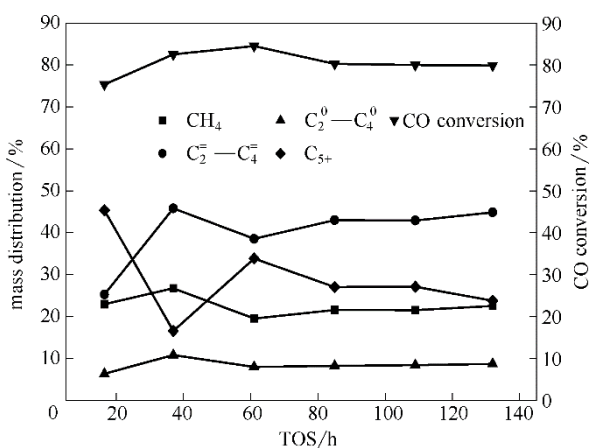


图9 K/3Mg-1Fe-2Mn CO 加氢活性随反应时间的变化

Fig. 9 CO hydrogenation over K/3Mg-1Fe-2Mn with time on stream (Reaction conditions: H₂/CO = 2, 320°C, 1.5 MPa and 1000 h⁻¹)

3 结 论

以 MgFeMn-HTLcs 前体制备的 K/Mg-Fe-Mn 催化剂在 CO 加氢反应中具有较好的成烯烃性能, 结合催化剂表征, 获得主要结论如下。

(1) 沉淀-水热法制备的 MgFeMn-HTLcs 前体热稳定性低于 MgFeZn(Al)-HTLcs 体系, 对应于相对较低的结晶度。

(2) 前体经焙烧后, Fe、Mn 以 MgFe₂O₄、Mg₂MnO₄ 复合物相存在, 且前体相对结晶程度越高, 焙烧后谱峰宽化越明显, 3Mg-1Fe 样品主要生成 MgO 相; 反应后, 二组元 K/3Mg-1Fe 样品主要

生成 MgCO₃ 物相; 不同配比 K/Mg-Fe-Mn 样品主要物相为 MgCO₃ 和 FeCO₃ 的混合物相, 同时生成 FeO-MnO 和少量 Fe_xC_y 物相。

(3) 复合物相的生成促使 Mg、Fe 间相互作用增强, 抑制了 Fe 的还原; Mn 添加促进了 Fe₂O₃ 到 Fe₃O₄ 的还原, 且 Mn、Fe 间存在明显的电子效应。

(4) 在 CO 加氢反应中, 烯烃二次加氢反应受到抑制, K/Mg-Fe-Mn 催化剂烯烃选择性明显高于 K/Mg-Fe 催化剂, 但 C₅₊选择性需要进一步抑制。

References

- [1] 于飞, 李正甲, 安芸蕾, 等. 合成气催化转化直接制备低碳烯烃研究进展[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(7): 801-814.
YU F, LI Z J, AN Y L, *et al.* Research progress in the direct conversion of syngas to lower olefins[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 44(7): 801-814.
- [2] TORRES GALVIS H M, BITTER J H, KHARE C B, *et al.* Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins[J]. Science, 2012, 335(6070): 835-838.
- [3] ZHONG L S, YU F, AN Y L, *et al.* Cobalt carbide nanoprisms for direct production of lower olefins from syngas[J]. Nature, 2016, 538(7623): 84-87.
- [4] CHENG K, GU B, LIU X L, *et al.* Direct and highly selective conversion of synthesis gas into lower olefins: design of a bifunctional catalyst combining methanol synthesis and carbon-carbon coupling[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(15): 4725-4728.
- [5] JIAO F, LI J J, PAN X L, *et al.* Selective conversion of syngas to light olefins[J]. Science, 2016, 351(6277): 1065-1068.
- [6] PENG X, CHENG K, KANG J, *et al.* Impact of hydrogenolysis on the selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: diesel fuel production over mesoporous zeolite-Y-supported cobalt nanoparticles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(15): 4553-4556.
- [7] CHENG K, KANG J, KING D L, *et al.* Advances in catalysis for syngas conversion to hydrocarbons[J]. Advances in Catalysis, 2017, 60: 125-208.
- [8] GAO X H, ZHANG J L, CHEN N, *et al.* Effects of zinc on Fe-based catalysts during the synthesis of light olefins from the Fischer-Tropsch process[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(4): 510-516.

- [9] 戴薇薇, 刘达, 付东龙, 等. MnO_x 助剂对 Fe/SiO_2 催化剂费-托合成制低碳烯烃动力学的影响[J]. 化工学报, 2015, **66**(9): 3444-3455.
DAI W W, LIU D, FU D L, *et al.* Kinetics study of Fischer-Tropsch reaction to lower olefins over MnO_x -promoted Fe/SiO_2 catalysts[J]. CIESC Journal, 2015, **66**(9): 3444-3455.
- [10] LI T Z, WANG H L, YANG Y, *et al.* Effect of manganese on the catalytic performance of an iron-manganese bimetallic catalyst for light olefin synthesis[J]. Journal of Energy Chemistry, 2013, **22**: 624-632.
- [11] WANG G, ZHANG K, LIU P, *et al.* Synthesis of light olefins from syngas over Fe-Mn-V-K catalysts in the slurry phase[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, **19**(3): 961-965.
- [12] LI J, MA H, ZHANG H, *et al.* Direct production of light olefins from syngas over potassium modified Fe-Mn catalyst[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2014, **112**(2): 409-423.
- [13] 马丽萍, 张建利, 马清祥, 等. K/MgFeZn-HTLcs 催化 CO 加氢制低碳烯烃性能研究[J]. 燃料化学学报, 2016, **44**(4): 449-456.
MA L P, ZHANG J L, MA Q X, *et al.* Direct synthesis of light olefins from CO hydrogenation over K/MgFeZn-HTLcs catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, **44**(4): 449-456.
- [14] ZHANG J L, WANG X, MA L P, *et al.* Preparation of layered K/Mg-Fe-Al catalysts and its catalytic performances in CO hydrogenation[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, **45**(12): 1489-1498.
- [15] ZHANG J L, MA L H, FAN S B, *et al.* Synthesis of light olefins from CO hydrogenation over Fe-Mn catalysts: effect of carburization pretreatment[J]. Fuel, 2013, **109**: 116-123.
- [16] ZHU Y F, PAN X L, JIAO F, *et al.* Role of manganese oxide in syngas conversion to light olefins[J]. ACS Catalysis, 2017, (7): 2800-2804.
- [17] 高鹏, 李枫, 赵宁, 等. 以类水滑石为前驱体的 Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) 催化剂制备及其催化 CO_2 加氢合成甲醇的性能[J]. 物理化学学报, 2014, **30**(6): 1155-1162.
GAO P, LI F, ZHAO N, *et al.* Preparation of Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) catalysts from hydrotalcite-like precursors and their catalytic performance for the hydrogenation of CO_2 to Methanol[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, **30**(6): 1155-1162.
- [18] VALENTE J S, PRINCE J, MAUBERT A M, *et al.* Physicochemical study of nanocapsular layered double hydroxides evolution[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, **113**(14): 5547-5555.
- [19] ZHAO M Q, ZHANG Q, ZHANG W, *et al.* Embedded high density metal nanoparticles with extraordinary thermal stability derived from guest-host mediated layered double hydroxides[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, **132**(42): 14739-14741.
- [20] JOZWIAK W K, KACZMAREK E, MANIECKI T P, *et al.* Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, **326**(1): 17-27.
- [21] LI S, LI A, KRISHNAMOORTHY S, *et al.* Effects of Zn, Cu, and K promoters on the structure and on the reduction, carburization, and catalytic behavior of iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. Catalysis Letters, 2001, **77**(4): 197-205.
- [22] SUO H, WANG S, ZHANG C, *et al.* Chemical and structural effects of silica in iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2012, **286**(2): 111-123.
- [23] GAO X, SHEN J, HSIA Y, *et al.* Reduction of supported iron oxide studied by temperature-programmed reduction combined with Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1993, **89**(7): 1079-1084.
- [24] CHEN K, FAN Y, HU Z, *et al.* Carbon monoxide hydrogenation on $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ catalysts[J]. Catalysis Letters, 1996, **36**(3/4): 139-144.
- [25] BALTRUS J P, DIEHL J R, MCDONALD M A, *et al.* Effects of pretreatment on the surface properties of iron Fischer-Tropsch catalysts[J]. Applied Catalysis, 1989, **48**(1): 199-213.
- [26] HUO C F, WU B S, GAO P, *et al.* The mechanism of potassium promoter: enhancing the stability of active surfaces[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, **50**(32): 7403-7406.
- [27] SMIT E D, WECKHUYSEN B M. The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behavior[J]. Chemical Society Reviews, 2008, **37**(12): 2758-2781.
- [28] 张俊, 张征湃, 苏俊杰, 等. 载体碱性对 Fe 基催化剂费-托合成反应的影响[J]. 化工学报, 2016, **67**(2): 549-556.
ZHANG J, ZHANG Z P, SU J J, *et al.* Effect of support basicity on iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. CIESC Journal, 2016, **67**(2): 549-556.
- [29] LI J F, CHENG X F, ZHANG C H, *et al.* Effects of alkali on iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: CO chemisorptions study[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, **396**: 174-180.
- [30] 徐龙伢, 王清遐, 杨力, 等. 碱土金属氧化物负载 Fe-MnO 催化剂的 CO 加氢反应制低碳烯烃性能[J]. 燃料化学学报, 1995, **23**: 125-130.
XU L Y, WANG Q X, YANG L, *et al.* Performance of IIA metal oxide supported Fe-MnO catalyst for production of light alkanes via syngas[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1995, **23**: 125-130.
- [31] CHENG Y, LIN J, WU T J, *et al.* Mg and K dual-decorated Fe-on-reduced graphene oxide for selective catalyzing CO hydrogenation to light olefins with mitigated CO_2 emission and enhanced activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, **204**: 475-485.