

Cr 助剂对 Fe 基催化剂结构和费托合成性能的影响

王虎林^{1,2}, 杨 勇¹, 王 洪^{1,2}, 青 明^{1,2}, 相宏伟¹, 李永旺¹

¹中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西太原 030001

²中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 采用 N₂ 吸附-脱附、X 射线衍射、穆斯堡尔谱、X 射线光电子能谱、程序升温还原和热重分析等技术研究了助剂 Cr 含量对 Fe 基费托合成催化剂的组织性质、还原行为以及物相变化的影响。在 H₂/CO = 2.0, 260~300 °C, 1.5 MPa 和 2 000 ml/(g·h) 条件下, 在固定床反应器中考察了 Cr 含量对 Fe 基催化剂费托合成反应活性和产物烃选择性的影响。结果表明, 在氧化态催化剂中, Cr 助剂与 Fe 物相存在较强的相互作用, 形成固溶体相 α -(Cr_{1-x}Fe_x)₂O₃; 随着 Cr 含量的增加, 逐渐由单一的富 Fe 相 α -(Fe_{1-x}Cr_x)₂O₃ 向富 Fe 相和富 Cr 相 α -(Cr_{1-y}Fe_y)₂O₃ 两相过渡。Fe-Cr 固溶体的生成显著抑制了催化剂的还原, 导致催化剂还原度降低, 因而催化剂活性下降。同时, Cr 的添加提高了甲烷和轻质烃选择性, 但抑制了水煤气变换活性。

关键词: 费托合成; 铁基催化剂; 铬助剂; 固溶体; 固定床反应器

中图分类号: O643

文献标识码: A

Effects of Cr Promoter on Structure and Fischer-Tropsch Synthesis Performance over Fe-Based Catalysts

WANG Hulin^{1,2}, YANG Yong^{1,*}, WANG Hong^{1,2}, QING Ming^{1,2}, XIANG Hongwei¹, LI Yongwang¹

¹State Key Laboratory of Coal Conversion, Shanxi Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences,

Taiyuan 030001, Shanxi, China

²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The effects of promoter Cr content in the Fe-based Fischer-Tropsch synthesis (FTS) catalysts on the textural properties, reduction behavior, and phase transformation of the catalysts during reduction and reaction were investigated by N₂ adsorption, X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, H₂ differential thermogravimetric analysis, and CO temperature-programmed reduction over the coprecipitated Fe-based catalysts. The FTS performance of the Fe-based catalysts promoted with Cr was studied in a fixed-bed reactor under the conditions of H₂/CO = 2.0, 260–300 °C, 1.5 MPa, and 2 000 ml/(g·h). The results showed that the strong interaction existed between Fe and Cr species by the formation of Fe-Cr solid solution, α -(Fe_{1-x}Cr_x)₂O₃. With the increase of promoter Cr content in the Fe-based catalysts, the phases of the catalysts gradually transformed to the Fe-rich phase and Cr-rich phase. Because the Fe-Cr solid solution strongly inhibited the reduction of the catalyst, Cr-promoted Fe-based catalysts exhibited low activity due to its lower extents of both reducibility and carburization. The promoter Cr enhanced the formation of methane and light hydrocarbon products but inhibited the activity of water-gas-shift reaction.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis; iron-based catalyst; chromium promoter; solid solution; fixed-bed reactor

费托合成 (FTS) 是将合成气 (H₂+CO) 转化为不同链长烃类的过程。随着全球范围内的石油短缺日益加剧, FTS 技术受到了广泛的关注^[1,2]。铁基催化剂是常用的 FTS 催化剂之一, 具有价格低廉、活性较高、水煤气变换 (WGS) 反应活性适中等优点, 已

经在南非 Sasol 公司实现了工业化^[3,4]。在典型的铁基催化剂中, 除添加碱性助剂 K 和载体助剂 SiO₂ 外, 还会添加一些过渡金属助剂以进一步改善催化剂的性能。常用的过渡金属助剂包括 Cu, Mn 和 Mo 等。Cu 助剂能够显著降低催化剂的还原温度, 促进

收稿日期: 2009-12-30.

联系人: 杨 勇. Tel/Fax: (0351)7560835; E-mail: yyong@sxicc.ac.cn

基金来源: 国家杰出青年基金 (20625620); 国家自然科学基金重大项目 (20590361).

铁基催化剂的还原^[5]. Mn 的加入可以显著提高催化剂对低碳烯烃的选择性, 同时甲烷选择性降低; Mo 的加入则可以提高催化剂的稳定性^[6,7].

Fe-Cr 体系作为一种有效的高温 WGS 催化剂已得到广泛应用, 其中 Cr 被认为具有稳定催化剂活性相的作用^[8]. 基于此, 在铁基 FTS 催化剂中添加 Cr 可能会改善催化剂在煤基合成气中的催化性能. 目前, 有关助剂 Cr 在 Fe 基 FTS 催化剂中的报道较少. Lohitharn 等^[9,10]研究了 FeCuSi 体系中助剂 Cr 的作用, 认为 Cr 能够促进催化剂的加氢和 WGS 反应活性, 而对催化剂还原度和选择性没有影响. 但 Bromfield 等^[11]发现, Cr 能够提高铁基催化剂对重质烃的选择性. 上述研究对 Cr 助剂作用认识的分歧主要是由于体系太复杂所致, 因为体系中存在多种相互作用 (例如 Fe-Si, Fe-Cu 等^[12]), 它们的存在不仅造成了干扰, 而且可导致重要的催化剂结构信息的缺失. 因此, 本文对目前还未见报道的 Fe-Cr 二元 Fe 基 FTS 催化剂体系进行了较为详细的研究, 从结构方面重点考察了助剂 Cr 的作用, 并在典型的 FTS 条件下探讨 Cr 在催化剂中的作用机理, 以期阐明 Cr 在催化剂中的作用本质.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将硝酸铁和硝酸铬按一定比例配制成混合盐溶液, 以氨水为沉淀剂, 在 80 °C 进行并流连续共沉淀, 控制 pH = 8.2~8.5. 沉淀经洗涤后过滤, 滤饼重新剪切打浆, 喷雾干燥成型, 最后在 550 °C 焙烧 5 h. Fe 基催化剂配比为每 100 g Fe 对应 Cr 含量为 2, 7, 12, 25 和 100 g, 分别标记为 Fe-Cr-2, Fe-Cr-7, Fe-Cr-12, Fe-Cr-25 和 Fe-Cr-100, 压片, 破碎, 筛分至 20~40 目备用.

1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面积和孔结构在 Micromeritics 2420 型物理吸附仪上测定. 催化剂预先在 350 °C 真空干燥 5 h. 催化剂的还原行为分别用 CO 程序升温还原 (CO-TPR) 和 H₂ 差热分析 (H₂-DTG) 测试. CO-TPR 在 Micromeritics 2920 型化学吸附仪上进行, 催化剂用量 40 mg. H₂-DTG 在 Setaram TGA92 型热分析仪上进行, 样品用量 20 mg. 样品的 X 射线衍射 (XRD) 测试采用 Rigaku D/max-rB 型 X 射

线衍射仪, Cu K α 射线源 ($\lambda = 0.154$ nm), Ni 滤波, 管电流 150 mA, 管电压 40 kV. Mössbauer 谱 (MES) 采用美国 Austin 公司 S-600 型 Mössbauer 谱仪, 用等加速方式室温下测定, 放射源为 25 mCi 的 ⁵⁷Co (Pd).

1.3 催化剂的评价

催化剂评价在固定床反应器 (ϕ 12 mm) 上进行, 催化剂用量 3.5 g. 反应前用 H₂/CO = 2.0 (v/v) 的合成气, 在空速为 1 000 ml/(g·h), 280 或 300 °C 还原 24 h 后, 降温至 200 °C, 然后提高空速至 2 000 ml/(g·h), 再缓慢升压至 1.5 MPa, 调至设定反应温度, 待反应若干时间后, 进行下一个反应温度实验. 对于催化剂 Fe-Cr-2, Fe-Cr-7 和 Fe-Cr-12, 选择 48 h 物料平衡之后进行, 而 Fe-Cr-25 和 Fe-Cr-100 选择 72 h 物料平衡之后进行.

FTS 液相产物 (油和水) 在 Agilent 6890N 型气相色谱仪上进行. 油相产物采用 DB-1 弹性石英毛细管柱, FID 检测; 水相产物以 DB-WAX 弹性石英毛细管柱, FID 检测. 气相产物采用 Agilent 6890N 和 4890N 型气相色谱仪在线分别分析烃类和 CO₂. 尾气中的 H₂, CO 和 CH₄ 用 5A 分子筛毛细管柱分析, TCD 检测; C_{1~8} 以 Al₂O₃ 毛细管柱分析, FID 检测; CO₂ 采用外标法, 以 HayeSep N 填充柱分析, TCD 检测.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的组织性质

表 1 列出了不同 Cr 含量催化剂的组织性质. 由表可见, 催化剂的比表面积均较小. 这是由于催化剂中不含载体, 因而在高温焙烧过程中小孔大量

表 1 氧化态 Fe-Cr 催化剂的组成及组织性质

Table 1 The composition and textural properties of as-prepared Fe-Cr catalysts

Catalyst	Composition (mass ratio)	$A_{\text{BET}}/$ (m ² /g)	$V_{\text{p}}/$ (cm ³ /g)	$D_{\text{p}}/$ nm
Fe ₂ O ₃	100Fe	18	0.14	31.5
Fe-Cr-2	100Fe/1.9Cr	34	0.27	29.1
Fe-Cr-7	100Fe/6.8Cr	31	0.23	27.0
Fe-Cr-12	100Fe/10.6Cr	30	0.19	23.8
Fe-Cr-25	100Fe/25.2Cr	29	0.19	21.8
Fe-Cr-100	100Fe/95.6Cr	22	0.16	22.2
Cr ₂ O ₃	100Cr	12	0.15	19.9

A_{BET} —BET surface area; V_{p} —Pore volume; D_{p} —Average pore size.

烧结所致^[6]. 纯 Fe_2O_3 的比表面积为 $18\text{ m}^2/\text{g}$, 加入少量 Cr 助剂 (Fe-Cr-2) 后, 催化剂比表面积增加至 $34\text{ m}^2/\text{g}$, 说明少量 Cr 的加入能够抑制催化剂在焙烧过程中的烧结, 从而增大了催化剂的比表面积. 进一步增加 Cr 含量 (Fe-Cr-7 到 Fe-Cr-25), 催化剂的比表面积基本维持在 $30\text{ m}^2/\text{g}$, 说明在此范围内 Cr 含量对催化剂织构影响变弱. 继续增加 Cr 含量 (Fe-Cr-100) 时, 催化剂的比表面积减至 $22\text{ m}^2/\text{g}$, 表明 Cr 含量过大时, 可能 Cr 存在自身聚集导致催化剂的比表面积减小, 分散性变弱. 这从纯 Cr_2O_3 的比表面积 ($12\text{ m}^2/\text{g}$) 较小可以看出.

2.2 催化剂的物相分析

2.2.1 氧化态催化剂

采用 XRD 和 MES 分别研究了氧化态催化剂的物相结构. 由于 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 同属刚玉结构, 其 XRD 衍射峰非常相近, 难以区分, 所以对催化剂在 $2\theta = 32^\circ\sim 37^\circ$ 范围内进行了精细扫描 (扫描速率 $0.002^\circ/\text{s}$), 结果示于图 1(a). 由图可见, 随着 Cr 含量的增加, 对应于 $\text{Fe}_2\text{O}_3(104)$ 晶面的最强峰和对应于 (110) 晶面的次强峰逐渐向高角度偏移, 而在 Fe-Cr-100 催化剂中, 这两个衍射峰又发生了分裂. 这表明 Cr 在催化剂中发生了替代^[13]. 由于 Cr^{3+} 离子半径 (0.063 nm) 小于 Fe^{3+} (0.064 nm), 导致 Cr 在 Fe 相中替代后晶胞收缩, 所以衍射峰向高角度方向迁移, 形成了富 Fe 的 Cr 替代的 $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ 固溶

体相. 同时, 随着 Cr 含量增加至 Cr/Fe 接近 1 时, 由于 Cr 在催化剂中的替代逐渐困难, 导致 Cr 在催化剂中与 Fe 发生分相, 分别形成了富 Cr 的 $\alpha\text{-(Cr}_{1-y}\text{Fe}_y)_2\text{O}_3$ 固溶体相和富 Fe 的 $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ 固溶体相, 因此在催化剂 Fe-Cr-100 中出现了衍射峰的分裂.

催化剂的这种相态变化可从表 2 中晶胞参数的变化得到进一步验证. 由表 2 可见, 与催化剂富 Fe 的 $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ 相对应的晶胞参数, 由 Fe_2O_3 的 $a = 0.5034\text{ nm}$ 和 $c = 1.375\text{ nm}$ 缓慢降至 Fe-Cr-100 的 $a = 0.5009\text{ nm}$ 和 $c = 1.364\text{ nm}$, 而富 Cr 的 $\alpha\text{-(Cr}_{1-y}\text{Fe}_y)_2\text{O}_3$ 相在 Fe-Cr-100 中的晶胞参数为 $a = 0.4976\text{ nm}$ 和 $c = 1.359\text{ nm}$, 与 Cr_2O_3 的晶胞参数 ($a = 0.4959\text{ nm}$ 和 $c = 1.360\text{ nm}$) 十分接近. 由此可见,

表 2 氧化态 Fe-Cr 催化剂的晶胞参数及晶粒大小
Table 2 Cell parameters (a and c) and crystallite size (d_p) of as-prepared Fe-Cr catalysts

Catalyst	Phase	a/nm	c/nm	d_p^a/nm
Fe_2O_3	—	0.5034	1.375	32.92
Fe-Cr-2	$\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$	0.5031	1.374	26.69
Fe-Cr-7	$\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$	0.5033	1.373	27.79
Fe-Cr-12	$\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$	0.5024	1.370	26.29
Fe-Cr-25	$\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$	0.5020	1.367	22.92
Fe-Cr-100	$\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$	0.5009	1.364	20.62
	$\alpha\text{-(Cr}_{1-y}\text{Fe}_y)_2\text{O}_3$	0.4976	1.359	63.86
Cr_2O_3	—	0.4959	1.360	23.39

^aCalculated from the Debye-Scherrer equation.

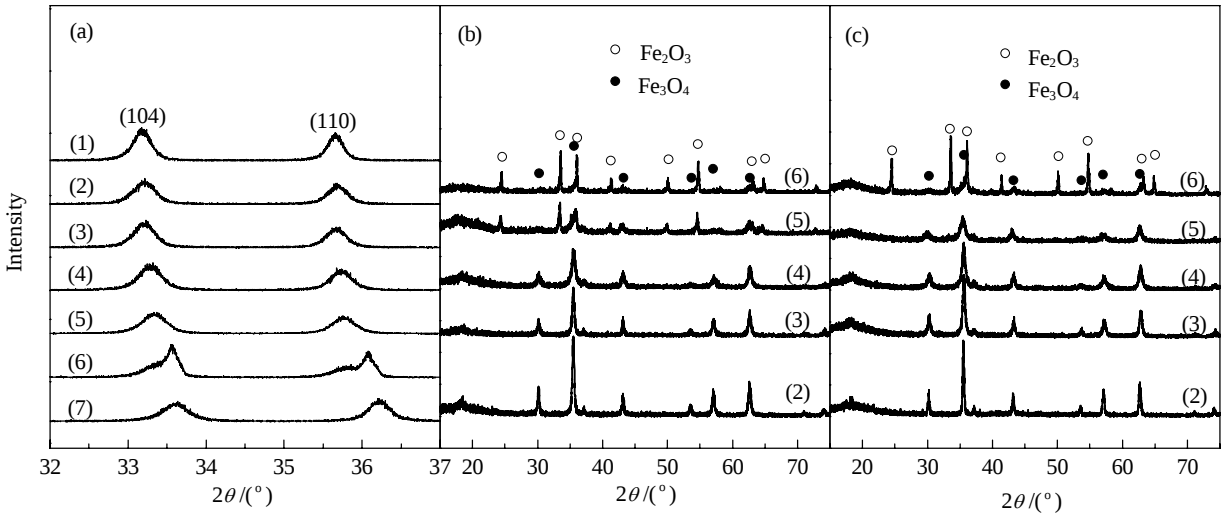


图 1 Fe-Cr 催化剂的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of Fe-Cr catalysts. (a) The as-prepared catalysts; (b) The reduced catalysts (reduction conditions: 0.1 MPa, $\text{H}_2/\text{CO} = 2.0$, $\text{SV} = 1000\text{ ml}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 280°C (300°C for Fe-Cr-25 and Fe-Cr-100)); (c) The used catalysts (reaction conditions: 1.5 MPa, $\text{H}_2/\text{CO} = 2.0$, $\text{SV} = 2000\text{ ml}/(\text{g}\cdot\text{h})$, $260\text{--}300^\circ\text{C}$ ($270\text{--}290^\circ\text{C}$ for Fe-Cr-25 and Fe-Cr-100)). (1) Fe_2O_3 ; (2) Fe-Cr-2; (3) Fe-Cr-7; (4) Fe-Cr-12; (5) Fe-Cr-25; (6) Fe-Cr-100; (7) Cr_2O_3

氧化态 Fe-Cr 催化剂在相态转变过程中晶胞参数随着 Cr 含量的增加逐渐变小。

平均晶粒大小的计算结果表明,随着 Cr 含量的增加,催化剂中富 Fe 相的晶粒逐渐变小(见表 2),由 Fe_2O_3 的 32.92 nm 降为 Fe-Cr-100 的 20.62 nm,说明 Cr 对 Fe 相有一定的分散作用。相比而言,富 Cr 相的晶粒很大(Fe-Cr-100 为 63.9 nm),说明 Cr 含量较高时容易聚集。需要说明的是,纯 Cr_2O_3 晶粒只有 23.39 nm。这可能是由于制备时洗涤不完全而引入了硝酸铵盐所致。因为纯 Cr 沉淀物比 Fe-Cr 共沉淀物洗涤困难得多。

为了进一步确认氧化态 Fe-Cr 催化剂的物相,对催化剂进行了 MES 测试,相应的 MES 谱和参数见图 2(a) 和表 3。可以看出,除 Fe-Cr-100 外,其它催化剂都可用一套六线谱加以拟合,对应于富 Fe 的 $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ 相。随着 Cr 含量的增加,其同质异能移 (IS) 和四级分裂 (QS) 分别介于 0.38~0.40 和 $-0.17\sim-0.21$ mm/s,几乎没有变化;但磁分裂参数 (Hhf) 却由 Fe-Cr-2 时的 506 kOe 降为 Fe-Cr-100 的 488 kOe。Fe-Cr-100 催化剂的 MES 谱可用两套六线谱加以拟合,其中磁分量为 488 kOe 的六线谱对应于富 Fe 相固溶体,而磁分量为 452 kOe 的六线谱对应于富 Cr 相固溶体。一般说来,Cr 在 Fe 相中发生替代之后,由于稀磁作用的存在,催化剂的超精细场强会向低场方向迁移^[14]。因此,MES 参数的变

表 3 氧化态 Fe-Cr 催化剂的 Mössbauer 参数

Table 3 Mössbauer parameters of as-prepared Fe-Cr catalysts

Catalyst	Phase	Mössbauer parameter			Area (%)
		IS/(mm/s)	QS/(mm/s)	Hhf/(kOe)	
Fe-Cr-2	$\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$	0.40	-0.17	506	100
Fe-Cr-7	$\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$	0.38	-0.18	504	100
Fe-Cr-12	$\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$	0.39	-0.20	504	100
Fe-Cr-25	$\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$	0.40	-0.20	497	100
Fe-Cr-100	$\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$	0.39	-0.21	488	55.9
	$\alpha\text{-(Cr}_{1-y}\text{Fe}_y)_2\text{O}_3$	0.41	-0.04	452	44.1

化进一步证明了 Fe-Cr 固溶体的存在。这与 XRD 结果相符。

Fe-Mn FTS 催化剂由于具有高烯烃选择性而备受关注,其中 Fe-Mn 固溶体被认为是该催化剂的主要物相^[6,15]。与本文 Fe-Cr 催化剂相比,可以发现 Mn^{3+} , Cr^{3+} 与 Fe^{3+} 不仅价态相同,而且离子半径也相差不大(分别为 0.066, 0.063 和 0.064 nm)。这揭示了金属助剂离子在 Fe 基催化剂中发生替代必须具有与 Fe 相近的离子半径和相同的价态,体现出金属助剂与 Fe 之间的一般作用规律。

2.2.2 还原态催化剂

图 1(b) 是还原态催化剂的 XRD 谱。由于含 Cr 催化剂较难还原,所以 Cr 含量较高的催化剂(Fe-Cr-25 和 Fe-Cr-100)在 FTS 反应中活性较低。为了在低温反应条件下具有可比的活性,能够进行产物选择性的分析,催化剂 Fe-Cr-25 和 Fe-Cr-100

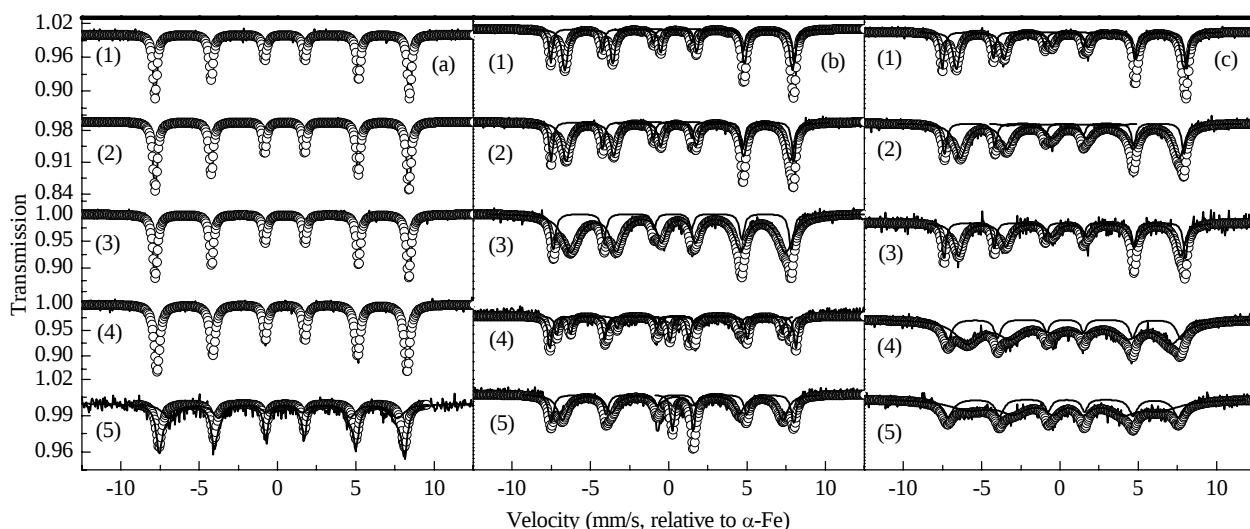


图 2 Fe-Cr 催化剂的 MES 谱

Fig. 2. Mössbauer spectra of Fe-Cr catalysts. (a) The as-prepared catalysts; (b) The reduced catalysts; (c) The used catalysts. (1) Fe-Cr-2; (2) Fe-Cr-7; (3) Fe-Cr-12; (4) Fe-Cr-25; (5) Fe-Cr-100.

在较高的温度 (300 °C) 下还原. 由图可见, 催化剂中 Cr 含量较低 (Fe-Cr-2, Fe-Cr-7 和 Fe-Cr-12) 时, 还原后只存在尖晶石结构的 Fe_3O_4 相, 同时衍射峰强度逐渐变弱, 说明催化剂中 Fe_3O_4 相晶粒逐渐变小. 随着 Cr 含量的增加, 催化剂相态逐渐向刚玉结构的固溶体相转变, 在 Fe-Cr-25 中可以明显看到 $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 相, 而在 Fe-Cr-100 中则几乎只能看到 $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ 相存在, 说明催化剂还原度逐渐下降. 由此可见, Cr 具有明显抑制催化剂还原的作用. 由于 Cr 在 Fe-Cr 催化剂中发生了替代, 所以难以观察到 Cr 的相态.

还原态 Fe-Cr 催化剂的 MES 谱和参数分别见图 2(b) 和表 4. 可以看出, 对于 Cr 含量较低的 Fe-Cr-2 和 Fe-Cr-7 催化剂, 还原后物相几乎完全是尖晶石结构的 Fe_3O_4 相, 还有含量不超过 2% 的 Fe_5C_2 相. 催化剂 Fe-Cr-12 完全是 Fe_3O_4 相, 而对于 Cr 含量较高的 Fe-Cr-25 和 Fe-Cr-100 催化剂, 物相中不仅有约 14% 的超顺磁态的 Fe^{2+} , 还存在氧化态物相, 含量分别为 40% 和 86% 左右, 其中 Fe-Cr-25 中还存在 46% 左右的 Fe_3O_4 相. 随着 Cr 含量的增加, 催化剂物相还原经历了由易到难的变化, 说明 Cr 对 Fe-Cr 催化剂的还原有明显的抑制作用. MES 的物相分析结果与 XRD 相符. 由于 Fe_5C_2 相含量太低, 其在 XRD 中难以检测到.

由表 4 还可以看出, 与 Fe_3O_4 相对应的八面体

B 位和四面体 A 位, 其 Hhf 值不仅明显向低场方向迁移, 而且二者的比值在 Cr 含量较低的催化剂 (Fe-Cr-2, Fe-Cr-7 和 Fe-Cr-12) 中逐渐升高, 皆高于标准 Fe_3O_4 的理论比值 (2.0). 这种差异主要是由于 Cr^{3+} 占据 Fe_3O_4 相中 A 位的结果. 因此, Cr 在还原后的 Fe-Cr 催化剂中仍然以替代的方式存在, 并未发生相态的分离, 相态可以表述为 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_3\text{O}_4$.

2.2.3 反应后的催化剂

图 1(c) 为反应后 Fe-Cr 催化剂的 XRD 谱. 由图可见, 除 Fe-Cr-100 外, 所有催化剂均呈现出典型的 Fe_3O_4 衍射峰, 并随着 Cr 含量的增加而逐渐变弱, 说明对应的晶粒逐渐变小. Fe-Cr-100 的衍射峰与氧化态催化剂非常相似, $2\theta = 35.6^\circ$ 处较弱衍射峰的存在表明含少量的 Fe_3O_4 相. 与还原态催化剂相比, Fe-Cr-25 催化剂在反应后被进一步还原, 其它催化剂在反应后的变化不很明显.

反应后 Fe-Cr 催化剂的 MES 谱和参数分别见图 2(c) 和表 5. 可以看出, 除 Fe-Cr-100 外, 反应后其它催化剂物相几乎完全是尖晶石结构的 Fe_3O_4 相; Cr 含量较低时, 催化剂中 Fe_5C_2 含量低于 6%. 反应后 Fe-Cr-100 催化剂物相基本与还原态的一致, 存在大量氧化态物相. 相态分析表明, Cr 助剂对催化剂的物相具有较好的稳定作用. 这与 XRD 结果一致, 由于 Fe_5C_2 相含量过低难以在 XRD 中检测到.

与还原态 Fe-Cr 催化剂一样, Fe_3O_4 相对应的八

表 4 还原态 Fe-Cr 催化剂的 Mössbauer 参数
Table 4 Mössbauer parameters of reduced Fe-Cr catalysts

Catalyst	Phase	Mössbauer parameter			Area (%)	
		IS	QS	Hhf		
		(mm/s)	(mm/s)	(kOe)		
Fe-Cr-2	(Fe _{1-x} Cr _x) ₃ O ₄	A	0.24	-0.01	484	32.7
		B	0.63	0.00	453	65.4
	Fe ₅ C ₂	I	0.26	0.07	214	1.9
Fe-Cr-7	(Fe _{1-x} Cr _x) ₃ O ₄	A	0.24	-0.01	482	31.4
		B	0.61	-0.03	445	67.1
	Fe ₅ C ₂	I	0.26	0.07	215	1.4
Fe-Cr-12	(Fe _{1-x} Cr _x) ₃ O ₄	A	0.25	-0.03	473	21.9
		B	0.61	-0.03	427	78.1
Fe-Cr-25	(Fe _{1-x} Cr _x) ₂ O ₃		0.37	-0.20	489	39.9
	(Fe _{1-x} Cr _x) ₃ O ₄	A	0.37	-0.15	463	23.8
		B	0.55	-0.12	420	21.7
		Fe ²⁺ (spm)		0.69	1.21	
Fe-Cr-100	(Fe _{1-x} Cr _x) ₂ O ₃		0.36	-0.25	483	30.6
	(Cr _{1-y} Fe _y) ₂ O ₃		0.34	-0.18	438	55.2
	Fe ²⁺ (spm)		0.91	1.32		14.0

表 5 反应后 Fe-Cr 催化剂的 Mössbauer 参数
Table 5 Mössbauer parameters of the used Fe-Cr catalysts

Catalyst	Phase	Mössbauer parameter				Area (%)
		IS	QS	Hhf		
		(mm/s)	(mm/s)	(kOe)		
Fe-Cr-2	(Fe _{1-x} Cr _x) ₃ O ₄	A	0.28	0.01	485	37.2
		B	0.65	0.00	453	61.2
	Fe ₅ C ₂	I	0.20	0.09	222	0.4
		II	0.20	0.17	181	1.2
Fe-Cr-7	(Fe _{1-x} Cr _x) ₃ O ₄	A	0.29	0.04	480	32.2
		B	0.63	-0.03	442	66.6
	Fe ₅ C ₂	I	0.20	0.00	220	1.2
Fe-Cr-12	(Fe _{1-x} Cr _x) ₃ O ₄	A	0.28	0.00	476	24.6
		B	0.63	-0.03	434	69.5
	Fe ₅ C ₂	I	0.20	0.00	222	5.9
Fe-Cr-25	(Fe _{1-x} Cr _x) ₃ O ₄	A	0.30	-0.05	461	20.8
		B	0.65	0.09	401	79.2
Fe-Cr-100	(Fe _{1-x} Cr _x) ₂ O ₃		0.31	-0.21	460	34.8
	(Fe _{1-x} Cr _x) ₃ O ₄		0.32	-0.25	377	65.2

面体 B 位与四面体 A 位的比值在 Cr 含量较低的催化剂 (Fe-Cr-2, Fe-Cr-7 和 Fe-Cr-12) 中也逐渐升高, 同时 Hhf 值明显向低场方向迁移, 证明反应后催化剂中 Cr 仍然以替代方式存在。需要注意的是, 对于高 Cr 含量的催化剂 (Fe-Cr-25 和 Fe-Cr-100), 由于 Cr 替代所带来的宽化影响, MES 拟合结果仅具有参考意义, 较难反映真实催化剂在反应后的物相信息。

2.3 催化剂的还原性能

采用 H_2 -DTG 和 CO-TPR 分别考察了在 H_2 和 CO 气氛下 Cr 助剂对 Fe-Cr 催化剂还原性能的影响, 其 H_2 -DTG 谱示于图 3。可以看出, 所有催化剂均出现两个失重峰, 其中低温失重峰随着 Cr 含量的增加逐渐向高温方向偏移, 同时峰面积逐渐变小。而高温失重峰较宽, 并随着 Cr 含量的增加逐渐向高温方向移动。

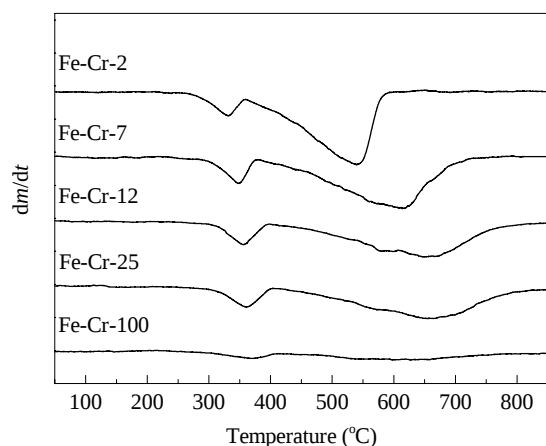


图 3 氧化态 Fe-Cr 催化剂的 H_2 -DTG 曲线

Fig. 3. H_2 -DTG curves of as-prepared Fe-Cr catalysts.

表 6 列出了 Fe-Cr 催化剂的实际和理论失重率, 以推测还原过程中的物相转变。计算结果表明, 低温峰对应于 $\alpha-(Fe_{1-x}Cr_x)_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 和 $FeCr_2O_4$ 的还原。随着 Cr 含量的增加, $\alpha-(Fe_{1-x}Cr_x)_2O_3$ 固溶体中

表 6 氧化态 Fe-Cr 催化剂的失重率

Table 6 Mass loss of as-prepared Fe-Cr catalysts (the data in parentheses are calculated values)

Catalyst	Mass loss (%)		Phase	
	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2
Fe-Cr-2	4.28(3.34)	29.77(29.27)	Fe_3O_4 , $FeCr_2O_4$	Fe, $FeCr_2O_4$
Fe-Cr-7	4.50(3.35)	28.30(27.43)	Fe_3O_4 , $FeCr_2O_4$	Fe, $FeCr_2O_4$
Fe-Cr-12	4.30(3.36)	26.14(26.07)	Fe_3O_4 , $FeCr_2O_4$	Fe, $FeCr_2O_4$
Fe-Cr-25	3.11(3.38)	21.55(21.75)	Fe_3O_4 , $FeCr_2O_4$	Fe, $FeCr_2O_4$
Fe-Cr-100	2.19(3.42)	9.77(9.98)	Fe_3O_4 , $FeCr_2O_4$	Fe, $FeCr_2O_4$

的 Fe 含量不断减少, 导致峰面积不断减小。还原终态时, 催化剂物相为 Fe 和 $FeCr_2O_4$, 对应高温还原过程。这说明 $FeCr_2O_4$ 相非常稳定, 难以被还原。

图 4 为 Fe-Cr 催化剂的 CO-TPR 谱。与 H_2 不同, 催化剂在 CO 气氛下出现 3 个还原峰。其中, 低温还原峰极弱, 并随着 Cr 含量的增加逐渐向高温方向迁移, 从 Fe-Cr-2 时的 169 °C 升高至 Fe-Cr-100 时的 185 °C, 峰面积变化不大, 低温还原峰归属于 $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ 的还原^[16]。同样地, 中温还原峰和高温还原峰也在逐渐向高温方向移动, 但峰面积都逐渐变小。由于在 CO 气氛下催化剂的还原比较复杂, 不仅包含催化剂的还原和碳化, 而且还存在 CO 歧化。所以对于峰位的确认比较困难, 但是类比于 H_2 -DTG, 催化剂的这两步还原很可能分别对应于 $\alpha-(Fe_{1-x}Cr_x)_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 和 $FeCr_2O_4$ 的还原, 以及其后的进一步还原、碳化和 CO 歧化。

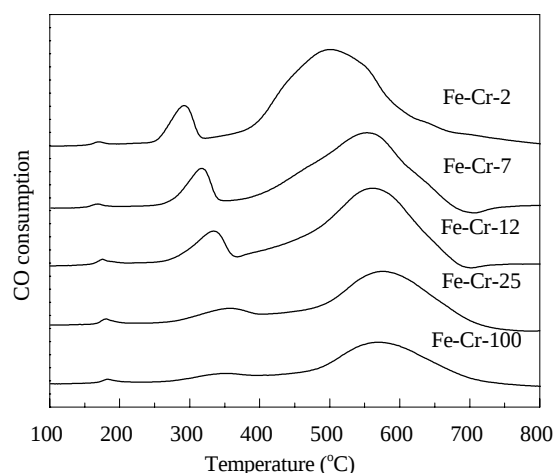


图 4 氧化态 Fe-Cr 催化剂的 CO-TPR 谱

Fig. 4. CO-TPR profiles of as-prepared Fe-Cr catalysts.

值得注意的是, 在 CO-TPR 谱中可观察到 $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ 的还原, 而在 H_2 -DTG 中却未观察到。这是由于 Cr^{6+} 含量极低而导致的实验误差。为了进一步确认, 本文对催化剂 Fe-Cr-25 进行了 XPS 实验, 结果示于图 5。由图可见, Fe-Cr-25 催化剂 XPS 谱中 Cr $2p_{3/2}$ 出现了两个明显的跃迁峰, 分别位于 576.5 和 579.2 eV, 对应于 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 。这说明催化剂表面有 Cr^{6+} 存在^[17]。由于其含量较低, 所以在氧化态 Fe-Cr 催化剂中难以检测到。

综上所述, 含 Cr 催化剂的还原温度明显升高, 表明 Fe-Cr 固溶体的生成显著抑制了催化剂的还原,

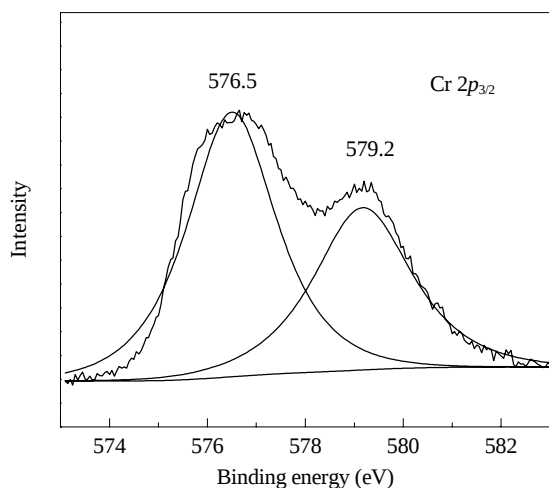


图 5 氧化态催化剂 Fe-Cr-25 的 XPS 谱

Fig 5. XPS spectra of as-prepared catalyst Fe-Cr-25.

影响了催化剂的还原和碳化过程. 有关固溶体对催化剂还原的抑制现象在类似的 Fe-Mn 体系中也有报道^[15].

2.4 催化剂上 FTS 反应性能

由于添加 Cr 助剂的 Fe-Cr 催化剂较难还原, 为了兼顾催化剂活性和选择性, 催化剂 FTS 评价实验在不同温度下进行. 图 6 为 Fe-Cr 催化剂上的 FTS 反应活性. 由图可见, 催化剂活性随着反应温度的升高而逐渐升高, 相同还原温度下催化剂活性随着 Cr 含量的增加而逐渐降低, 较高的还原温度可以提高催化剂活性 (Fe-Cr-25 与 Fe-Cr-12 或 Fe-Cr-7 相比).

目前普遍认为, 铁碳化物是 FTS 铁基催化剂的主要活性相^[18,19]. FTS 反应活性只与表面上活性 Fe 位的数量和碳化程度有关, 而与体相关系不大. 对还原和反应后的 Fe-Cr 催化剂物相分析可知, 其主要物相为 Fe-Cr 尖晶石相, 铁碳化物含量很低. 我们推测高 Cr 含量的 Fe-Cr 催化剂在还原和反应过程中在催化剂表面形成的少量铁碳化物高度分散于 Fe₃O₄ 表面, 形成蛋壳型结构, 用 MES 和 XRD 难以检测, 但仍可表现出一定的 FTS 反应活性.

尽管从物相表征上较难解释 Fe-Cr 催化剂上 FTS 反应活性的变化, 但可推测出催化剂活性的变化. 由 TPR 结果可知, Fe-Cr 固溶体的生成明显抑制了催化剂的还原和碳化, 且这种抑制作用随着 Cr 含量的增加而增强, 导致催化剂活性随着 Cr 含量的

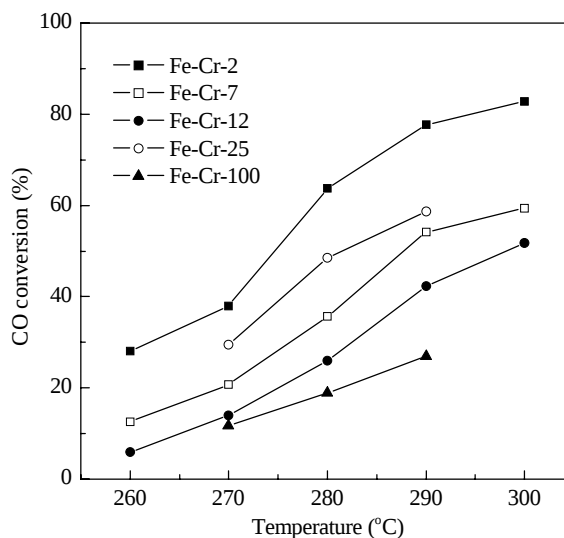


图 6 Fe-Cr 催化剂上的 FTS 反应活性

Fig. 6. Fischer-Tropsch synthesis (FTS) activity over Fe-Cr catalysts. Reduction conditions: 0.1 MPa, H₂/CO = 2.0, SV = 1000 ml/(g·h), 280 °C (300 °C for Fe-Cr-25 and Fe-Cr-100). Reaction conditions: 1.5 MPa H₂/CO = 2.0, SV = 2000 ml/(g·h), 260–300 °C (270–290 °C for Fe-Cr-25 and Fe-Cr-100).

增加而逐渐降低, 导致对高 Cr 含量的催化剂需要提高还原温度来提高其活性.

表 7 为 Fe-Cr 催化剂上的 FTS 反应活性和产物选择性. 由表可见, 催化剂上甲烷选择性都较高 (25.2%~43.2%), 重质烃 (C₅₊) 选择性较低 (13.5%~30.8%). 这是由于未添加碱助剂 K 的缘故^[6]. Huo 等^[20]研究了各种铁碳化物表面碳加氢生成甲烷的机理, 发现铁碳化物表面缺位结构可以明显降低 CO 的解离能, 容易生成甲烷. 由于 Cr 助剂在 Fe-Cr 催化剂中能形成 Fe-Cr 固溶体, 导致其在还原碳化与反应过程中形成的铁碳化物极其有限, Cr 对活性相铁碳化物起着明显的抑制与分割作用, 可能使得铁碳化物表面缺位突出, 因而造成 Fe-Cr 催化剂具有明显的生成甲烷与轻质烃的特征, 但还需进行进一步研究.

还可以看出, Fe-Cr 催化剂的 WGS 活性 (K_p) 随着反应温度的升高而逐渐升高; 随着 Cr 含量的增加, WGS 反应活性逐渐降低. 这说明 Cr 的添加抑制了催化剂的 WGS 活性. Fe₃O₄ 一般被认为是 WGS 反应活性相, Cr 助剂的添加主要是用来稳定 WGS 反应的活性相 Fe₃O₄ 结构^[8]; 过多的 Cr 反而造成有效活性相 Fe₃O₄ 降低, 因而 WGS 活性下降.

表 7 Fe-Cr 催化剂上的 FTS 反应活性和产物选择性
Table 7 FTS reactivity and product selectivity over Fe-Cr catalysts

Catalyst	$\theta/^{\circ}\text{C}$	t/h	Conversion (%)		H_2/CO (in tail gas)	K_p	Selectivity (%)			
			CO	CO + H_2			CO_2	CH_4	$\text{C}_2\text{--C}_4$	C_{5+}
Fe-Cr-2	270	161	38.0	30.6	2.4	1.7	33.4	25.2	49.4	25.4
	280	208	63.8	45.2	3.5	4.6	39.4	30.9	50.5	18.6
	290	257	77.7	54.4	5.1	9.8	43.0	35.7	49.8	14.5
Fe-Cr-7	270	116	20.8	16.2	2.3	1.4	30.9	28.0	45.5	26.4
	280	164	35.7	26.7	2.5	2.9	33.9	32.2	46.7	21.1
	290	212	54.2	38.3	3.1	5.0	41.6	37.7	46.9	15.4
Fe-Cr-12	270	112	14.0	11.2	2.2	1.2	30.9	33.6	43.6	22.8
	280	159	25.9	20.2	2.3	2.0	37.4	38.0	44.8	17.2
	290	208	42.3	30.7	2.7	3.4	39.5	41.9	45.3	12.8
Fe-Cr-25	270	107	29.5	26.8	2.2	0.8	20.1	31.3	45.1	23.6
	280	179	48.5	37.4	2.7	2.6	36.6	39.5	47.1	13.5
	290	251	58.7	43.3	3.2	3.9	38.6	43.2	46.0	10.8
Fe-Cr-100	270	116	11.8	9.8	2.2	0.9	28.1	28.4	40.8	30.8
	280	190	19.0	15.4	2.3	1.1	32.0	32.8	44.8	22.4
	290	259	27.0	21.4	2.4	1.6	34.7	33.5	44.6	21.9

Reduction conditions: 0.1 MPa, $\text{H}_2/\text{CO} = 2.0$, $\text{SV} = 1000 \text{ ml}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 280 $^{\circ}\text{C}$ (300 $^{\circ}\text{C}$ for Fe-Cr-25 and Fe-Cr-100).

Reaction conditions: 1.5 MPa, $\text{H}_2/\text{CO} = 2.0$, $\text{SV} = 2000 \text{ ml}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 260–300 $^{\circ}\text{C}$ (270–290 $^{\circ}\text{C}$ for Fe-Cr-25 and Fe-Cr-100).

$K_p = (p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2^2)) / (p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2\text{O}))$, meaning water-gas-shift (WGS) reactivity.

3 结论

在 Fe-Cr FTS 催化剂中, Cr 助剂与 Fe 物相具有强的相互作用, 可形成固溶体 $\alpha\text{-(Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 相, 随着 Cr 助剂含量的增加, 可进一步形成固溶体 $\alpha\text{-(Cr}_{1-y}\text{Fe}_y)_2\text{O}_3$ 相. Cr 助剂能强烈抑制催化剂的还原和碳化, 降低 Fe 基催化剂上 FTS 反应活性, 同时形成的有限的活性相铁碳化物主要在 Fe_3O_4 表面, Cr 助剂起分割铁碳化物的作用, 可使铁碳化物表面缺位突出, 导致 FTS 产物主要以甲烷与轻质烃为主. 进一步研究添加碱性助剂对 Fe-Cr 催化剂物相结构与产物分布的影响将有助于揭示 Cr 助剂的作用.

致谢 本论文得到中科合成油技术有限公司在设备和资金上的支持, 特此鸣谢.

参 考 文 献

- Dry M E. *Appl Catal A*, 1996, **138**: 319
- 相宏伟, 唐宏青, 李永旺. 燃料化学学报(Xiang H W, Tang H Q, Li Y W. *J Fuel Chem Technol*), 2001, **29**: 289
- Bukur D B, Lang X. *Ind Eng Chem Res*, 1999, **38**: 3270
- 吴宝山, 白亮, 张志新, 相宏伟, 李永旺, 易凡, 徐斌富. 催化学报(Wu B Sh, Bai L, Zhang Zh X, Xiang H W, Li Y W, Yi F, Xu B F. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 371
- Jin Y M, Datye A K. *J Catal*, 2000, **196**: 8
- Yang Y, Xiang H W, Xu Y Y, Bai L, Li Y W. *Appl Catal A*, 2004, **266**: 181
- Qin S D, Zhang C H, Xu J, Wu B S, Xiang H W, Li Y W. *J Mol Catal A*, 2009, **304**: 128
- Martos C, Dufour J, Ruiz A. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, **34**: 4475
- Lohitharn N, Goodwin J G Jr, Lotero E. *J Catal*, 2008, **255**: 104
- Lohitharn N, Goodwin J G Jr. *J Catal*, 2008, **257**: 142
- Bromfield T C, Visagie R. WO 049 765, 2005
- Zhang C H, Yang Y, Teng B T, Li T Z, Zheng H Y, Xiang H W, Li Y W. *J Catal*, 2006, **237**: 405
- Saraswat I P, Vajpei A C. *J Mater Sci*, 1980, **15**: 1326
- Lee M D, Lee J F, Chang C S, Dong T Y. *Appl Catal*, 1991, **72**: 267
- 杨勇, 陶智超, 张成华, 王洪, 田磊, 徐元源, 相宏伟, 李永旺. 燃料化学学报(Yang Y, Tao Zh Ch, Zhang Ch H, Wang H, Tian L, Xu Y Y, Xiang H W, Li Y W. *J Fuel Chem Technol*), 2004, **32**: 717
- Gaspar A B, Dieguez L C. *Appl Catal A*, 2002, **227**: 241
- Donik C, Kocijan A, Grant J T, Jenko M, Drenik A, Pihlar B. *Corrosion Sci*, 2009, **51**: 827
- Ding M Y, Yang Y, Xu J, Tao Z C, Wang H L, Wang H, Xiang H W, Li Y W. *Appl Catal A*, 2008, **345**: 176
- Li S, Meitzner G D, Iglesia E. *J Phys Chem B*, 2001, **105**: 5743
- Huo C F, Li Y W, Wang J G, Jiao H J. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 14713