

## Zn、Mn 助剂对 CuFe 合成低碳醇催化剂的影响

林明桂<sup>1,2</sup> 房克功<sup>1</sup> 李德宝<sup>1</sup> 孙予罕<sup>1,\*</sup>( <sup>1</sup>中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室,太原 030001; <sup>2</sup>中国科学院研究生院,北京 100049)

**摘要:** 研究了锌、锰助剂对CuFe合成低碳醇催化剂结构及性能的影响. 低温N<sub>2</sub>吸附、X射线衍射(XRD)和H<sub>2</sub>-程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)结果表明, 锌的添加导致催化剂比表面下降, 不利于活性相的分散; 而锰则促进铜铁的分散, 增加了铜铁的接触面积, 有利于二者之间的相互作用. CO吸附的漫反射红外光谱(DRIFT)表明, 锌增强了铁对CO的吸附能力, 这种效应与ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的形成有直接关系; 而锰助剂由于稀释效应, 减弱了铁对CO吸附能力和链增长能力. 催化剂的反应性能测试表明, 与CuFe催化剂相比, CuZnFe催化剂的活性大幅度提高, 但C<sub>2+</sub>醇选择性下降; CuFeMn催化剂的活性却有所下降, C<sub>2+</sub>醇选择性也降低, 但总醇的选择性提高. 双助剂修饰的催化剂表现出明显的协同效应, 改变了催化剂的织构, 降低了Cu的还原温度, 修饰了Fe的还原性能. 更重要的是, Zn和Mn的添加显著增强了CO在催化剂表面的吸附量. 催化剂催化性能总体上优于CuZnFe和CuFeMn催化剂.

**关键词:** 低碳醇合成; CuFe 催化剂; 锌助剂; 锰助剂; 协同效应

**中图分类号:** O643

## Effect of Zn and Mn Promoters on Copper-Iron Based Catalysts for Higher Alcohol Synthesis

LIN Ming-Gui<sup>1,2</sup> FANG Ke-Gong<sup>1</sup> LI De-Bao<sup>1</sup> SUN Yu-Han<sup>1,\*</sup>( <sup>1</sup>State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, P. R. China; <sup>2</sup>Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

**Abstract:** The influences of zinc and manganese promoters on the structure and reaction behavior of CuFe catalyst for higher alcohol synthesis were investigated by N<sub>2</sub> adsorption, X-ray diffraction (XRD), H<sub>2</sub> temperature-programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR), *in situ* diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFT) and CO+H<sub>2</sub> reaction. It was found that the zinc additive suppressed the dispersion of active phases but improved their activation ability towards CO molecule due to the formation of a new spinel phase, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The presence of manganese showed a more favorable effect on the dispersion of active phases and then promoted the synergistic effect between copper and iron although the adsorption tendency towards CO declined due to the dilution effect of manganese. Compared with binary CuFe catalyst, CuZnFe catalyst had a higher activity with the decreasing of C<sub>2+</sub>OH selectivity, and CuFeMn catalyst showed improved total alcohol selectivity although both CO conversion and C<sub>2+</sub>OH selectivity decreased. The results of the doubly promoted CuFe catalyst evidently indicated the existence of synergistic effect between zinc and manganese, which modified the texture parameters, decreased the reduction temperature of Cu and altered the reduction behavior of Fe. More importantly, the abundance of CO adsorption on the CuFe catalyst was greatly increased due to the co-addition of zinc and manganese. Therefore, the overall catalytic performance of doubly promoted CuFe catalyst was superior to that of the single promoted CuFe catalyst.

**Key Words:** Higher alcohol synthesis; CuFe catalyst; Zinc promoter; Manganese promoter; Synergistic effect

Received: November 22, 2007; Revised: January 28, 2008; Published on Web: March 12, 2008.

\*Corresponding author. Email: yhsun@sxicc.ac.cn; Tel: +86351-4121877.

国家自然科学基金重大项目(20590363)资助

合成低碳醇的研究一直是碳一化学领域十分活跃的课题. 最近本课题组所开发的 CuFe 催化剂, 在相当温和的反应条件下表现出优异的催化性能<sup>[1]</sup>. 与 CuCo 双金属簇团催化剂相似, CuFe 之间的相互作用直接影响催化剂对 CO 加氢合成低碳醇的性能<sup>[2]</sup>, 因此, 有必要通过添加各种助剂来调变这种作用, 以改善催化剂的总体性能. 锌助剂在改善合成甲醇催化性能等方面起着不可缺少的作用. 如在 CuZnAl 催化剂中, 尽管 ZnO 的作用仍存在着争议, 但锌的添加提高了催化剂活性<sup>[3]</sup>、防止铜的烧结和中毒<sup>[4]</sup>、稳定催化剂性能<sup>[5]</sup>等的作用是不争的事实. 此外, 锌在铁基费-托合成催化剂中也有明显的促进作用. Li 等<sup>[6]</sup>研究表明锌易与铁形成性能稳定的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 而防止铁在灼烧、还原过程的烧结, 有利于催化剂活性的提高; Ning 等<sup>[7]</sup>发现锌和铜、钾共同作用的铁催化剂上水煤气变换反应活性提高, 延缓了由于水的生成而对活性相的氧化作用; Nam 等<sup>[8]</sup>比较了不同助剂改性的铁催化剂用于 CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 的反应性能, 观察到锌明显提高 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 烯烃的选择性. 同样, 锰助剂对铜、铁基催化剂也有显著的影响. Li 等<sup>[9]</sup>将锰助剂加入 CuZnAl 催化剂中发现铜的分散度大幅度提高, 并且延缓了铜颗粒在反应过程中的烧结. Asakawa 等<sup>[10]</sup>也发现 Mn 能提高 CuZnAl 催化剂的低温活性和寿命. 徐润等<sup>[11]</sup>在考察锰改性的 CuFeZrO<sub>2</sub> 催化剂后发现, 锰提高组分间的相互作用, 影响铜的电子性质, 增加了 CO 在铜上的吸附. 锰对铁的改性作用主要表现为<sup>[12]</sup>, 碱性效应、结构效应、表面富集产生的集团效应和对 Fe<sup>2+</sup> 的稳定作用等. 本文通过 CuFe 催化剂中添加锌、锰助剂, 考察它们对 CuFe 合成低碳醇催化剂结构及性能的影响, 并试图阐述二者作用的差异.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

采用并流共沉淀法制备 CuFe 催化剂. 所用的金属盐原料为 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(50% 的溶液(AR)), 沉淀剂为氨水. 所得的沉淀物经老化、洗涤、120 °C 干燥 12 h 和 450 °C 焙烧 3 h 后, 破碎至 40-60 目. 各组分的原子比为  $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Fe}}:n_{\text{Zn}}:n_{\text{Mn}}=1:1:1:1$ .

### 1.2 催化剂表征

低温 N<sub>2</sub> 吸附在 Micrometrics ASAP2000 型物理吸附仪上测定. XRD 谱在 Burker D8 型 X 射线衍

射仪上测定. 程序升温还原(TPR)在自制的微反应装置上进行, 升温速率 10 °C·min<sup>-1</sup>, 以  $n_{\text{H}_2}:n_{\text{N}_2}=0.05$  的还原气进行还原, 气体流速 50 mL·min<sup>-1</sup>, TCD 检测耗氢量, CuO 作为标样校正耗氢量. 催化剂的漫反射红外光谱(DRIFT)在 Burker Vertex70 型红外光谱仪上进行, 采用 MCT 检测器, Harrick 公司的原位高温高压漫反射池(ZnSe 窗片). 催化剂在真空条件下升温至 300 °C 后, 切换成 Ar 气吹扫 10 min 并冷却至室温 (25 °C) 后进行收集谱图, 扫描 32 次, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>.

### 1.3 催化剂活性测试

催化剂催化 CO+H<sub>2</sub> 反应性能评价在内径为 8 mm 的不锈钢固定床反应器中进行. 催化剂填充量为 1.5 mL. 反应前, 催化剂用合成气在 300 °C 下还原 12 h, 降温后调整反应条件 ( $p=4.0$  MPa, 空速 GHSV (gas hourly space velocity)=6000 h<sup>-1</sup>), 然后经程序升温至设定温度进行反应, 用热阱分离蜡与其它产物, 冷阱(冰水混合物)将合成产物和尾气分离, 尾气经计量后放空. 为保证定态操作数据的可靠性, 催化剂运行 24 h 后方可开始分析取样.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的织构参数

表 1 列出了催化剂的织构参数. 从表中可以发现 CuZn 催化剂孔结构不发达, 比表面相当低, 属于大颗粒团聚堆积形式. 而 CuMn 催化剂的比表面较大, 而且具有较丰富的孔结构, 这初步说明了 Zn 与 Mn 作为助剂对 Cu 结构影响的差异. 可以说 Zn 对 Cu 的分散几乎没有作用; 而 Mn 显著促进了 Cu 的分散, 这种分散作用可能来自于 CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合氧化物的生成. 相比 CuMn 催化剂, FeMn 催化剂的比表面大幅度增大, 一方面由于 Mn 与 Fe 容易形成 Fe<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> 复合氧化物<sup>[13]</sup>, 对 Fe 有强分散作用, 另一方面 Fe 本身也有一定的自分散能力, 这从 CuFe 催

表 1 新鲜催化剂的织构参数

Table 1 Texture parameters of calcined catalysts

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_p/\text{nm}$	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
CuZn	5.3	34.7	0.046
CuMn	68.6	11.2	0.19
FeMn	204.2	5.1	0.26
CuFe	99.6	6.2	0.16
CuZnFe	66.2	8.6	0.14
CuFeMn	172.6	7.1	0.31
CuZnFeMn	125.9	10.3	0.32

$S_{\text{BET}}$ : BET surface area;  $D_p$ : pore diameter;  $V_p$ : pore volume

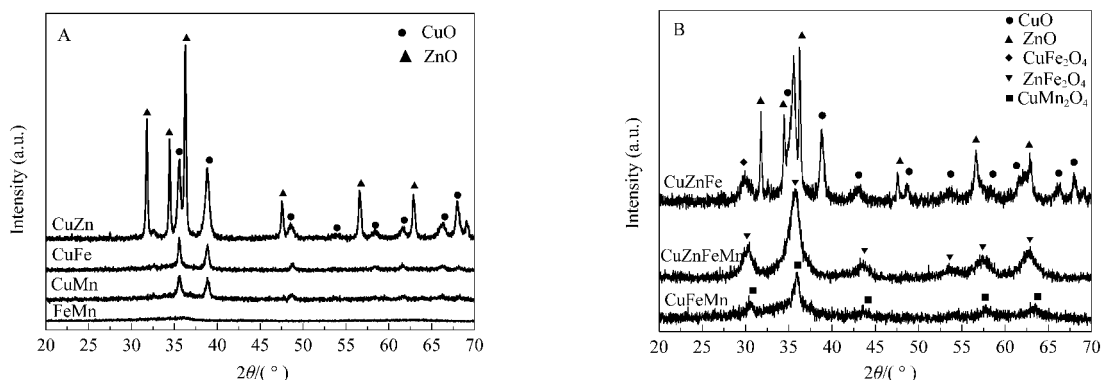


图1 新鲜催化剂 XRD 谱图  
Fig.1 XRD patterns of calcined catalysts  
(A) binary catalysts; (B) ternary and CuZnFeMn catalysts

化剂的织构参数中也可以看出. CuFe 催化剂中 Fe 对 Cu 具有相当强的分散作用, 这种作用比 Mn 对 Cu 的分散还明显, 比表面积可达  $99.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 这种分散作用提高了铜和铁的接触面积, 有利于促进组分间的相互作用. 而与 CuFe 催化剂相比, Zn 的加入显然对 Cu、Fe 的分散不利, 其比表面积反而下降, 孔径也有所增大, 因此对于 CuFe 催化剂来说, 锌不是作为一种有利的结构助剂而存在. CuFeMn 催化剂高的比表面积, 又进一步证实了 Fe、Mn 对 Cu 的分散作用, 而且与 CuFe 催化剂相比, Mn 的添加显然更有利于 Cu 和 Fe 之间的相互作用, 增强了二者间的协同效应. Zn、Mn 共同修饰的催化剂比表面积介于单组分修饰的催化剂之间, 但催化剂的孔结构并不是单组分修饰的催化剂的简单组合, 从表中可观察到催化剂孔径明显增大, 孔容与 CuFeMn 相似, 显示出共同修饰后双助剂之间的协同作用.

## 2.2 催化剂的物相结构

图 1 为新鲜催化剂的 XRD 谱图. 从图中可以看出, XRD 结果与织构参数基本相符, FeMn 催化剂高度分散, 因此没有出现明显的衍射峰. CuMn 催化剂仅出现 CuO 的衍射峰, 但不能排除  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  复合氧化物的存在, 因为根据组分中 Cu 和 Mn 的组成  $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Mn}}=1:1$ , 即使有复合氧化物的形成, 也存在独立的 CuO 相. CuFe 催化剂的衍射峰与 CuMn 相差不多, 仅出现 CuO 衍射峰, 显示了 Fe 和 Mn 对 Cu 起着同样的分散作用. 而对于 CuZn 催化剂, CuO、ZnO 衍射峰相当明显, 尤其是 ZnO 相, 为明显结晶化的衍射峰. 对于三元模型催化剂,  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  复合氧化物为 CuFeMn 催化剂唯一出现的物相, 证实了 CuMn 催化剂可能存在复合氧化物的假设. CuZnFe 催化剂的结晶化程度明显比 CuFeMn 催化剂强, 出

现了如 CuO、ZnO、 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  等物相的衍射峰, 这些氧化物物种的出现说明了 Zn 对 CuFe 催化剂的结构修饰作用与 Mn 助剂的差异. 双助剂共同修饰的催化剂衍射峰介于两种单助剂之间,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  物种是唯一可检测到的组分.

## 2.3 催化剂的还原性能

图 2 列出了模型催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 曲线, 其相应的拟合数据及其归属列于表 2. CuZn、FeMn 模型催化剂的 TPR 结果与文献相符<sup>[14,15]</sup>. CuZn 催化剂低于  $240^\circ\text{C}$  的耗氢峰为 CuO 的还原, 根据理论计算的耗氢量 ( $0.311 \text{ mmol}$ ) 与实验值 ( $0.321 \text{ mmol}$ ) 基本一致; 此外高温区  $475^\circ\text{C}$  的耗氢峰可归属于 ZnO 表层和/或次表层的还原<sup>[16]</sup>. FeMn 催化剂低于  $415^\circ\text{C}$  的还

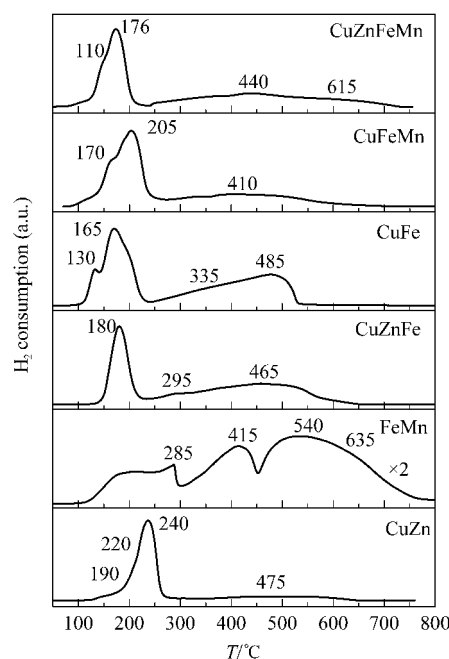


图2 催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR  
Fig.2  $\text{H}_2$ -TPR curves of catalysts

表 2  $H_2$ -TPR 谱图的拟合结果  
Table 2 Quantitative analysis of  $H_2$ -TPR curves

Catalyst	$T/^\circ\text{C}$	$H_2$ consumption	
		$M_1/\text{mmol}$	$M_2/\text{mmol}$
CuZn	190, 220, 240	0.321 (Cu)	
	475		0.098 (Zn)
FeMn	285, 415	0.245 (Fe+Mn)	
	540, 635		0.321 (Fe)
CuZnFe	180	0.196 (Cu)	
	295, 465		0.359 (Fe+Zn)
CuFe	130, 165, 335	0.339 (Cu+Fe)	
	485		0.374 (Fe)
CuFeMn	170, 205	0.362 (Cu+Mn+Fe)	
	410		0.289 (Fe)
CuZnFeMn	110, 176	0.283 (Cu+Mn)	
	440, 615		0.280 (Fe)

$M_1$ : mole of metal reduced in low-temperature region;

$M_2$ : mole of metal reduced in high-temperature region

原峰可归属于  $Fe_xMn_{2-x}O_3$  复合氧化物中  $Fe_2O_3$  和  $MnO_2$  的还原, 高于  $540^\circ\text{C}$  的还原峰归属于独立相  $Fe_2O_3$  的还原<sup>[5]</sup>. CuFe 催化剂中 Cu 的还原温度与 CuZn 相比降低约  $75^\circ\text{C}$ , 说明 Fe 对 Cu 的分散作用有利于 CuO 的还原, 而 Fe 的还原温度与 FeMn 相比也明显下降, 说明 Cu 对 Fe 还原的促进作用. 另外计算表明, 低于  $165^\circ\text{C}$  的低温还原峰耗氢量 ( $0.339\text{ mmol}$ ) 明显高于 CuO 还原所需的氢量 (理论值  $0.302\text{ mmol}$ ), 因此低温还原峰还应包括  $Fe_2O_3$  的部分还原 (可能是与 CuO 紧密接触的 Fe 相). CuFe 催化剂的  $H_2$ -TPR 曲线随着 Zn 的加入而发生明显的变化, 首先是 CuO 的还原峰向高温移动  $15^\circ\text{C}$  左右, 而且还原峰合二为一, 是 Cu 分散度下降的结果, 计算结果也表明实验值与理论值基本相符 ( $0.196\text{ mmol}$  为实验值,  $0.195\text{ mmol}$  为理论值), 说明低温还原区没有  $Fe_2O_3$  的还原; 其次与 CuFe 催化剂相比, CuZnFe 中  $Fe_2O_3$  的还原峰变得既宽又矮, 这种变化可能是由于难还原的复合氧化物  $ZnFe_2O_4$  的形成, 这与 XRD 结果是一致的; 通过计算表明理论的  $Fe_2O_3$  耗氢量应为  $0.223\text{ mmol}$ , 这明显低于实验值, 说明高温还原区还包括了 ZnO 的部分还原, 这与 CuZn 催化剂中 ZnO 的还原类似. 与 CuFe 相比, CuFeMn 催化剂 Cu 还原向高温移动, 但峰型基本不变, 是  $CuMn_2O_4$  复合氧化物形成的结果, 根据 CuO 还原的理论耗氢量  $0.201\text{ mmol}$ , 可以推断低温还原峰还包括了  $Fe_2O_3$  和  $MnO_2$  的还原; 而对于 Fe 的还原, 峰型与 CuZnFe 类似, 变得既宽又矮, 是由于 Mn 原子进入  $Fe_2O_3$  晶格中使  $Fe^{3+}$  还原变得困难 ( $Fe_xMn_{2-x}O_3$  复合氧化物的形

成)<sup>[15,17]</sup>. 因此, 从模型催化剂的  $H_2$ -TPR 来看, 其结果与 XRD 基本一致. Zn、Mn 助剂对 CuFe 催化剂的结构修饰作用有明显的差异, Zn 主要在于  $ZnFe_2O_4$  的形成而改变了 Fe 的微观结构, 影响了  $Fe_2O_3$  的还原性能; Mn 助剂除了与 Fe 形成  $Fe_xMn_{2-x}O_3$  复合氧化物外, 更重要的是,  $CuMn_2O_4$  复合氧化物的形成有利于提高铜的分散度, 增强了与 Fe 的相互作用, 这将有利于 CuFe 催化剂中低碳醇的形成和链的增长. CuZnFeMn 催化剂中 Cu 的还原温度均比 CuZnFe、CuFeMn 催化剂有所下降 (但仍比 CuFe 催化剂稍高); 而且从高温还原峰实际的耗氢量 ( $0.280\text{ mmol}$ ) 与理论值 ( $0.278\text{ mmol}$ ) 来判断, 可以认为  $440^\circ\text{C}$  和  $615^\circ\text{C}$  的耗氢峰为 Fe 的还原过程, 而非 Zn 的还原过程, 这与 CuZnFe 催化剂不同, 说明 Mn 添加后与 Zn 存在着一定的相互作用, 表现出双助剂之间的协同效应, 这与上述表征是一致的.

#### 2.4 吸附态的 CO 红外光谱

为了进一步研究 Zn、Mn 助剂对 CuFe 催化剂的影响, 利用 CO 作为探针分子考察吸附态的 CO 红外光谱. 图 3 为催化剂的漫反射红外光谱. 从图中可以看出, FeMn 催化剂上没有明显的分子态 CO 吸附<sup>[8]</sup>. CuZn 催化剂上只出现波数为  $2103\text{ cm}^{-1}$  的 CO 弱吸附, 可归属于铜上的 CO 线式吸附. 众所周知<sup>[9]</sup>, 室温下 CO 只吸附在  $Cu^+$  上而几乎不吸附在  $Cu^{2+}$  或  $Cu^0$  上, 说明实验条件下铜被还原成 +1 价. CuMn 催化剂上锰通过增加铜的分散度而使铜的吸附量增加, 在  $2107\text{ cm}^{-1}$  有明显的吸收峰, 对应于 CO 在铜上的线式吸附. CuFe 催化剂上出现了  $2107\text{ cm}^{-1}$  的强吸收峰和  $1965\text{ cm}^{-1}$  的弱吸收峰. 由于 Fe 对 CO 强吸附作用, 在 CuFe 催化剂上, CO 优先吸附在铁上, 可将  $2107\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于 CO 在  $Fe^{2+}$  上的吸附<sup>[20]</sup>, 而且从  $1965\text{ cm}^{-1}$  的 CO 在 Fe 上的桥式吸附说

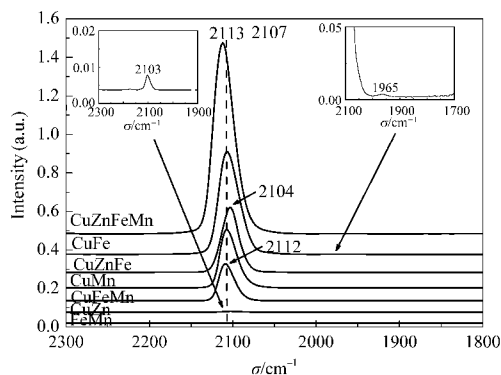


图 3 CO 在催化剂上吸附的漫反射红外光谱  
Fig.3 DRIFT spectra of CO adsorbed on catalysts

明有部分铁在实验过程中被还原. CuZnFe 催化剂上 CO 的吸附量与 CuFe 相比有所降低, 是由于 Zn 的添加导致比表面积降低使表面活性位浓度下降的结果. 另外, CO 吸收峰的位置明显红移, 说明锌的加入增强了铁对 CO 的吸附能力, 加强了电子从铁到 CO  $2\pi$  轨道的  $d-\pi$  反馈作用, 使 C $\equiv$ O 键受到削弱, 这种变化可能是由于 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的生成所引起的. 与 CuZnFe 催化剂相比, CO 在 CuFeMn 催化剂上的吸收量有所减弱, 而且 CO 吸收峰位置蓝移至 2112 cm<sup>-1</sup>, 说明锰作为结构助剂对铁起着稀释作用, 导致铁对 CO 的吸附能力减弱. 另外从图中可以观察到添加双助剂后二者之间的协同效应. 在 2113 cm<sup>-1</sup> 出现分子态 CO 的吸附峰, 与 CuFeMn 催化剂相比基本不变; 同时, 也出现类似 CuZnFe 催化剂中在 1965 cm<sup>-1</sup> 的 CO 桥式吸附 (图未给出). 值得注意的是, CO 在 CuZnFeMn 催化剂表面吸附量远远强于单助剂修饰的催化剂.

### 2.5 催化剂的反应性能

催化剂的 CO+H<sub>2</sub> 反应性能见表 3. 从表中可以发现 CuZn 是典型合成甲醇的催化剂. 类似于 CuZn 催化剂, CuMn 催化剂也呈现出成醇的特性, 而且生成了相当量的 C<sub>2+</sub> 醇, 说明锰本身具有一定的链增长能力, 同时也观察到催化剂具有一定的成烃能力. 相反, FeMn 催化剂表现出成烃的特性, 是催化剂成烃的活性中心. 此外, 从 FeMn 催化剂产物分布中可以发现铁是链增长中心. CuFe 催化剂显示出较好的成醇性能, 但由于铁对 CO 的过度解离, 因此烃的选择性也是相当高的. 从产物分布来看, C<sub>2+</sub> 醇的选择性大幅度提高, 说明 Cu-Fe 之间存在着明显的协同作用. Zn 的添加明显改变了 CuFe 催化剂的反应性能, 催化剂活性大幅度增加, 总醇的选择性有所提高, 结

表 3 催化剂的 CO 加氢反应性能

Table 3 Catalytic performance of catalysts for CO hydrogenation

Catalyst	X <sub>CO</sub> (%)	Selectivity (w, %) <sup>a</sup>		ROH yield (g·mL <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Alcohol distribution (w, %)	
		ROH	HC		C <sub>1</sub>	C <sub>2+</sub>
CuZn	3.0	97.7	2.3	0.012	98.6	1.4
CuMn <sup>b</sup>	2.7	59.4	40.6	0.016	57.7	42.3
FeMn <sup>c</sup>	7.7	15.5	84.5	0.027	38.7	61.3
CuFe	28.6	16.9	83.1	0.047	19.3	80.7
CuZnFe	50.3	29.3	70.7	0.130	21.9	78.1
CuFeMn	25.0	32.1	67.9	0.062	29.1	70.9
CuZnFeMn	44.6	36.4	63.6	0.204	47.1	52.9

T=240 °C, p=4.0 MPa, GHSV=6000 h<sup>-1</sup>; feed gas: n<sub>H<sub>2</sub></sub>/n<sub>CO</sub>=2.0;

a) based on CO<sub>2</sub>-free, b) T=300 °C, c) T=220 °C

合上述表征, 可以认为这种性能的变化是由于 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的形成, 导致催化剂 CO 吸附能力增强; C<sub>2+</sub> 醇的选择性有所降低, 是由于催化剂比表面积下降导致铜铁之间的协同作用减弱, 不利于催化剂的链增长. 相反, CuFeMn 催化剂由于锰对铁的稀释作用导致 CO 的转化率远远低于 CuZnFe 催化剂, 甚至略低于 CuFe 催化剂; 同时高的比表面积和良好的分散性能促进了铜铁之间的协同作用, 总醇的选择性有所提高, 但同样由于稀释效应减弱了铁的链增长能力而使 C<sub>2+</sub> 醇选择性下降. 因此锌、锰助剂显示出不同的效应, 锌主要表现为电子效应, 而锰主要作为结构助剂. 有趣的是, CuZnFeMn 催化剂催化性能并不是两种催化剂的简单叠加, 总醇的活性和选择性均明显优于 CuZnFe 和 CuFeMn 催化剂, 同时 C<sub>2+</sub> 醇的选择性降低, 这些结果说明共同修饰的催化剂表现出助剂间的协同效应, 催化性能的改变来源于双助剂对催化剂结构的修饰作用.

### 3 结论

研究结果表明, 对于本文的 CuFe 催化剂来说, 锌不是作为有效的结构助剂而存在, CO 吸附的漫反射红外光谱(DRIFT)表明锌主要表现为电子效应, 即增强了铁对 CO 的吸附能力, 这种效应与 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的形成有直接的关系; 催化剂的反应性能测试表明, 锌的存在导致催化剂的活性提高, 但减弱铜铁之间的协同作用, C<sub>2+</sub> 醇选择性下降. 而锰助剂主要显示出结构助剂的作用, 提高催化剂比表面积, 促进铜铁的分散, 增加了铜铁的接触面积, 有利于二者之间的协同效应, 总醇的选择性提高; 同时由于锰对铁的稀释作用导致铁对 CO 吸附能力和链增长能力下降, 不利于 CO 的转化和 C<sub>2+</sub> 醇的生成. 双助剂共同修饰的 CuFe 催化剂表现出明显的协同效应. 孔径和孔容增大, 改变活性相的还原性能, 更重要的是, 显著增强了 CO 在催化剂表面的吸附量. 催化剂催化性能总体上优于 CuZnFe 和 CuFeMn 催化剂.

### References

- Lin, M. G.; Fang, K. G.; Sun, Y. H. *Journal of Molecular Catalyst*, **2007**, *21*(suppl.): 255 [林明桂, 房克功, 孙予罕. 分子催化, **2007**, *21*(增刊): 255]
- Xu, R.; Yang, C.; Wei, W.; Li, W. H.; Sun, Y. H.; Hu, T. D. *J. Mol. Catal. A*, **2004**, *221*(1): 51
- Chinchen, G. C.; Waugh, K. C.; Whan, D. A. *Appl. Catal.*, **1986**, *25*(1-2): 101

- 4 Spencer, M. S. *Top. Catal.*, **1999**, *8*(3-4): 259
- 5 Spencer, M. S. *Catal. Lett.*, **1998**, *50*(1-2): 37
- 6 Li, S.; Li, A.; Krishnamoorthy, S.; Iglesia, E. *Catal. Lett.*, **2001**, *77*(4): 197
- 7 Ning, W.; Koizumi, N.; Chang, H.; Mochizuki, T.; Itoh, T.; Yamada, M. *Appl. Catal. A*, **2006**, *312*: 35
- 8 Nam, S. S.; Lee, S. J.; Kim, H.; Jun, K. W.; Choi, M. J.; Lee, K. W. *Energy Convers. Mgmt.*, **1997**, *38*(suppl.): 397
- 9 Li, J. T.; Zhang, W. D.; Gao, L. Z.; Gu, P. Y.; Sha, K. Q.; Wan, H. L. *Appl. Catal. A*, **1997**, *165*(1-2): 411
- 10 Asakawa, K.; Yamamoto, Y.; Ebata, S.; Nakamura, T. Process for preparing a catalyst composition containing oxides of copper zinc and aluminum. U. K. Patent, GB2047556. 1980
- 11 Xu, R.; Ma, Z. Y.; Yang, C.; Wei, W.; Sun, Y. H. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2003**, *19*(5): 423 [徐润, 马中义, 杨成, 魏伟, 孙予罕. 物理化学学报, **2003**, *19*(5): 423]
- 12 Zhang, B. J. The coal-based synthetic fuel. Taiyuan: Shanxi Science and Technology Publishing House, 1993: 375-451 [张碧江. 煤基合成液体燃料. 太原: 山西科学技术出版社, 1993: 375-451]
- 13 Jaggi, N. K.; Schwartz, L. H.; Butt, J. B.; Papp, H.; Baerns, M. *Appl. Catal.*, **1985**, *13*(2): 347
- 14 Fierro, G.; Lo Jacono, M.; Inversi, M.; Porta, P.; Cioci, F.; Lavecchia, R. *Appl. Catal. A*, **1996**, *137*(2): 327
- 15 Leith, I. R.; Howden, M. G. *Appl. Catal.*, **1988**, *37*: 75
- 16 Arena, F.; Barbera, K.; Italiano, G.; Bonura, G.; Spadaro, L.; Frusteri, F. *J. Catal.*, **2007**, *249*(2): 183
- 17 Maiti, G. C.; Malessa, R.; Baerns, M. *Appl. Catal.*, **1983**, *5*(2): 151
- 18 Jiang, M.; Koizumi, N.; Yamada, M. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*(32): 7636
- 19 Neophytides, S. G.; Marchi, A. J.; Froment, G. F. *Appl. Catal. A*, **1992**, *86*(1): 45
- 20 Benziger, J. B.; Larson, L. R. *J. Catal.*, **1982**, *77*(2): 550