

文章编号: 1001-3555(2015)01-0027-08

Cu-Fe 基催化剂上合成气直接制取低碳烯烃的研究

方传艳¹, 位健¹, 王锐², 葛庆杰^{1*}, 徐恒泳¹

(1. 中国科学院大连化学物理研究所 洁净能源国家实验室, 辽宁 大连 116023;

2. 北京低碳清洁能源研究所 煤化工催化剂中心, 北京 102209)

摘要: 我们采用浸渍法制备了 γ - Al_2O_3 负载的 Cu-Fe 基催化剂, 并结合其反应性能和 XRD、 H_2 -TPR 和 XPS 等表征结果研究了其催化合成气直接制低碳烯烃的反应行为. 结果表明, 合成气直接制低碳烯烃 Cu-Fe 基催化剂的活性组分 Cu 和 Fe 之间存在明显的协同效应, Cu-Fe 基催化剂表现出优异的合成气直接制低碳烯烃反应性能; Cu 基催化剂中引入少量 Fe 组分明显提高了活性组分 Cu 的分散度, 促进了 Cu 活性组分的还原, 进而有利于催化剂反应性能的改进. 初步推断 Cu-Fe 基催化剂上合成气转化生成低碳烯烃的主要反应历程为 CO 加氢生成含氧化合物(醇醚等)后再脱水生成低碳烯烃.

关键词: Cu-Fe 基催化剂; 合成气; 低碳烯烃

中图分类号: O643.3 **文献标志码:** A

乙烯、丙烯等低碳烯烃是石油化工生产的基本原料, 其目前生产仍以烃类蒸汽裂解的石油化工路线为主, 随着石油资源的日益匮乏, 利用煤炭及天然气资源转化制合成气, 再由合成气制取低碳烯烃成为替代传统烯烃生产的新路线. 目前合成气制低碳烯烃主要有合成气经甲醇或二甲醚间接制取低碳烯烃(MTO/MTP)的间接法合成和合成气经费托合成(F-T)直接制低碳烯烃的直接法合成两条路线, 间接法合成工艺相对成熟, 已经工业化; 直接法合成技术因具有流程短、能耗低等优势和良好的工业化前景而备受关注^[1]. 合成气直接制低碳烯烃常用的 F-T 合成催化剂活性金属为 Fe、Co、Ru、Rh 等^[2-3], 其中活性 Fe 催化剂廉价易得、性能稳定、烯烃选择性高^[4-7], 但由于 F-T 合成的烃产物分布受 Anderson-Schultz-Flory 规律的限制, 很难进一步提高低碳烯烃选择性, 尝试开发不同于 F-T 合成的反应路线可能会为合成气直接制低碳烯烃研究提供一个新思路.

前期研究表明, 铜基催化剂上可实现合成气制取醇、醚、饱和烃等燃料^[8-13], 其中铜基复合催化剂上合成气一步制液化石油气反应机理不同于传统 F-T 合成机理, 烃类产物不受 ASF 分布限制, 可同时获得较高的 CO 转化率和液化石油气(LPG)选择

性^[11-13]. 文献报道 Cu-Fe 催化剂上可实现 CO 加氢合成低碳混合醇(C_1 - C_6 的醇类混合物), 催化剂中添加的 Fe 组分有利于催化剂中 Cu 物种分散, 进而促进高级醇和长链烃产物的生成^[14-17]. 因此, 基于上述结果, 我们研究了添加少量 Fe 组分的 Cu-Fe 基催化剂合成气直接制低碳烯烃反应性能, 并考察了催化剂中活性组分铜与铁的相互作用, 以期了解 Cu-Fe 基催化剂上合成气制低碳烯烃的反应行为.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用浸渍法制备催化剂, 制备过程中所用试剂均为分析纯, 由天津科密欧有限公司生产. 催化剂制备的具体步骤如下: 按一定比例配制 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 KNO_3 的混合水溶液, 将上述混合溶液等体积浸渍 γ - Al_2O_3 , 常温浸渍 15 h 后, 120 °C 干燥 15 h, 400 °C 焙烧 4 h 后得到催化剂 Cu-Fe-Mn-K/ γ - Al_2O_3 , 该催化剂标记为 Cu-Fe-Cat. 催化剂的质量百分组成为: 24.3% CuO、1.6% Fe_2O_3 、6% MnO_2 、3.8% K_2O .

为对比, 我们按照上述制备步骤分别制备了不含活性 Fe 组分的 Cu-Mn-K/ γ - Al_2O_3 催化剂和不含活性 Cu 组分的 Fe-Mn-K/ γ - Al_2O_3 催化剂, 分别标

收稿日期: 2014-10-23; 修回日期: 2015-01-25.

基金项目: 神华集团项目(RD12R007).

作者简介: 方传艳(1978-), 女, 硕士, 助理研究员, 主要从事合成气转化方面的研究.

* 通讯联系人, 葛庆杰, E-mail: geqj@dicp.ac.cn.

记为 Cu-Cat 和 Fe-Cat.

1.2 催化剂表征

催化剂样品的 BET 比表面积 (m^2/g) 测定在 Quantachrome 公司生产的 NOVA4000 型自动物理吸附仪上进行. 将样品在 110 和 350 $^{\circ}\text{C}$ 下分别进行高真空处理 1 h 和 4 h 后, 以 N_2 为吸附质于 -196 $^{\circ}\text{C}$ 恒温下进行吸附, BET 比表面积由 N_2 吸附等温线结合 BET 方程求得.

催化剂样品的晶相结构采用 X 射线衍射 (XRD) 测试, 样品的晶相结构分析在 Philips 公司的 X'Pert PRO/PANalytical 型自动 X 射线衍射仪上进行, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.1543\text{nm}$) 射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA. 粒子的平均尺寸通过 Scherrer 公式计算得出.

$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta}$$

其中, λ 是对应于 $\text{CuK}\alpha$ 辐射的波长; B 是衍射峰的半峰宽 ($^{\circ}$); θ 是衍射峰的角度 ($^{\circ}$).

催化剂的程序升温还原 (H_2 -TPR) 表征在常压微型石英反应器中进行, 催化剂用量为 80 mg. 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下将含 5% H_2 (体积百分数) 的还原气 (H_2/Ar) 以 30 mL/min 的流速通入反应器中, 待色谱基线平稳后, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 800 $^{\circ}\text{C}$, 色谱热导检测器检测升温过程的耗氢量.

XPS 实验采用 Thermo ESCALAB 250Xi 型光电子能谱仪, 利用 $\text{MgK}\alpha$ 射线为激发源 ($h\nu = 1253.6$ eV), 数据采用碳 1s 的电子结合能 284.8 eV 作校正.

1.3 催化剂活性测试

催化剂的反应性能评价在加压连续固定床反应装置上进行, 催化剂的填装量为 1.0 g. 反应前首先通入 H_2 还原催化剂, 以 1.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 350 $^{\circ}\text{C}$ 后恒定 4 h, H_2 流量为 20 mL/min, 还原结束后切换 N_2 吹扫 0.5 h, 再切换合成气, 调整温度和压力至反应温度和反应压力进行反应, 合成气组分体积比为 $\text{H}_2 : \text{CO} : \text{N}_2 = 48 : 48 : 4$. 反应产物通过气相色谱进行在线分析, TCD 检测器分析 CO , N_2 , CH_4 和 CO_2 , FID 检测器分析烃类及甲醇、二甲醚 (DME) 等含氧化合物.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 催化剂物相结构分析 图 1 显示了 Cu-Fe-

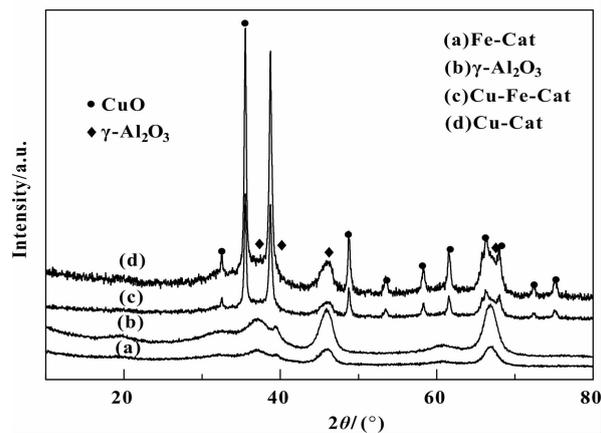


图 1 不同催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of different catalysts

Cat、Cu-Cat 和 Fe-Cat 3 种催化剂和载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图. 从中可看出, Fe-Cat 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图相似, 仅出现了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰, 而 Fe-Cat 的图谱中并未出现 Fe 等其它组分的衍射峰, 这表明 Fe-Cat 组分在催化剂中以微晶状态存在或高分散于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面. 同样, Cu-Fe-Cat 和 Cu-Cat 的 XRD 谱图相似, 仅出现了 CuO 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰. 同 Cu-Cat 相比, Cu-Fe-Cat 谱图的衍射峰强度较弱, 且未出现活性组分 Fe 等的特征衍射峰. 这表明 Cu-Fe-Cat 中的少量 Fe 组分与活性组分 Cu 等发生相互作用, 一方面呈微晶或高分散于催化剂中, 另一方面增加了 Cu 组分在催化剂中的分散度.

2.1.2 催化剂的结构性质 表 1 列出了 Cu-Fe-Cat、Cu-Cat 和 Fe-Cat 3 种催化剂的比表面积、孔体积、平均孔径和 CuO 晶粒粒径尺寸. 从表 1 可知, 与载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比, 3 种催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径均有不同程度的降低, 其大小顺序相同, 即: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe-Cat} > \text{Cu-Cat} > \text{Cu-Fe-Cat}$, 这与载体表面负载的活性金属氧化物组分有关, 且负载金属氧化物组分越多, 影响程度越大. 根据 XRD 谱图 $\text{CuO}(0,0,2)$ 衍射峰和 Scherrer 方程计算的 CuO 晶粒尺寸可知, Cu-Fe-Cat 的 CuO 晶粒尺寸 (47 nm) 比 Cu-Cat 催化剂 CuO 晶粒 (57.6 nm) 减小了 10.6 nm, 这种 CuO 晶粒尺寸降低现象表明, 催化剂中的 Fe 组分与 Cu 组分发生了相互作用, 这种作用有利于保持 CuO 的小晶粒尺寸.

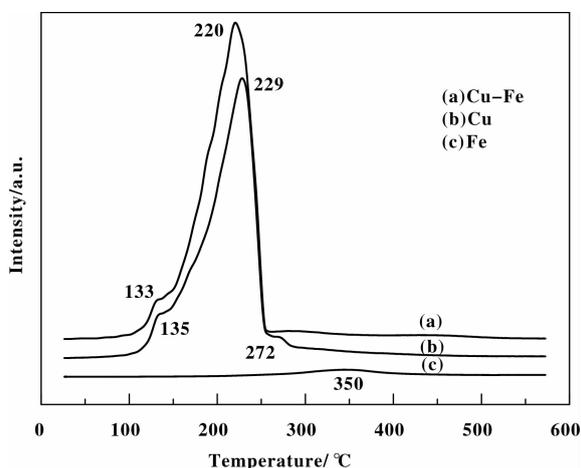
2.1.3 催化剂的 H_2 -TPR 表征 为进一步说明催化剂中活性 Cu 组分与 Fe 的相互作用, 我们对制备

表 1 不同催化剂的结构性质

Table 1 Textural properties of different catalysts

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{p}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_{p}/nm	d_{CuO}/nm
Cu-Fe-Cat	123.2	0.329	10.67	47.0
Cu-Cat	131.5	0.372	11.33	57.6
Fe-Cat	186.2	0.530	11.39	-
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	197.4	0.595	12.06	-

的 Cu-Fe、Cu 和 Fe 3 种模型催化剂进行了 H_2 -TPR 表征, 结果如图 2 所示。

图 2 不同催化剂的 H_2 -TPR 谱图Fig. 2 H_2 -TPR profiles of different catalysts

从图 2 可知, Cu 催化剂的主还原峰峰温为 229 $^{\circ}\text{C}$, Fe 催化剂仅在 350 $^{\circ}\text{C}$ 出现一弱还原峰。而同时含有 Cu 和 Fe 活性组分的 Cu-Fe 催化剂, 其 TPR 谱图与 Cu 催化剂相似, 但主还原峰温度明显降低, 还原峰面积有所增大, 350 $^{\circ}\text{C}$ 并未出现 Fe 氧化物的还原峰, 这可能是 Fe 氧化物的还原峰向低温移动, 与 CuO 还原峰叠加^[15]。Cu-Fe 催化剂中铜和铁活性组分的还原峰温度均向低温移动, 这表明催化剂中铜组分与铁组分发生了相互作用, 且这种相互作用有利于催化剂活性组分的还原。该结果与 XRD 表征结果相一致。

2.1.4 催化剂的 XPS 表征 为进一步考察 Cu-Fe 催化剂中活性组分 Cu 和 Fe 的相互作用, 我们测试 Cu-Fe Cat 和 Cu-Cat 的 Cu $2\text{p}_{3/2}$ 的电子结合能和 Cu LMM 的俄歇能, 结果列于表 2。

由表 2 结果可知, 根据制备催化剂的 Cu $2\text{p}_{3/2}$ 电子结合能和 Cu LMM 的俄歇能, 制备的 Cu-Fe Cat

表 2 反应前不同催化剂的 XPS 结果

Table 2 XPS analysis of different catalysts before reaction

Catalyst	Cu $2\text{p}_{3/2}$ Binding energy/eV	Cu LMM Auger energy/eV
Cu-Fe-Cat	933.25	335.7
Cu-Cat	933.10	335.3

与 Cu Cat 的活性组分铜以 CuO 形式存在^[18~21]。同 Cu-Cat 的 Cu $2\text{p}_{3/2}$ 电子结合能(933.1 eV)相比, 引入少量 Fe 的 Cu-Fe-Cat 的 Cu $2\text{p}_{3/2}$ 电子结合能(933.25 eV)增加, 这说明 Cu-Fe-Cat 表面 CuO 电子结合能力增强, 易被还原, 该结果同前述 H_2 -TPR 表征结果相一致。

2.2 Cu-Fe 基催化剂上合成气制低碳烯烃的反应性能

Cu-Fe 基催化剂的 Cu-Fe 组分既是含氧化合物合成的活性组分^[15~17], 又是水汽变换反应的活性组分, 载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是酸性脱水活性组分^[9,22~23]; 同时负载 Fe 组分又是合成气 F-T 合成低碳烯烃的活性组分^[2~7]。制备的 Cu-Fe 基催化剂上的合成气转化反应性能引起了我们的兴趣, 反应的烃产物是否以烯烃为主, 烯烃产物如何生成, 催化剂中各组分如何对烯烃生成起作用等。基于上述问题, 我们考察了 Cu-Fe-Cat 的合成气转化反应性能, 首先考察了温度、压力和空速等反应条件对其催化性能的影响。

2.2.1 反应温度的影响 压力为 2.0 MPa、空速为 1 000 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的反应条件下, 反应温度对 Cu-Fe-Cat 催化性能的影响示于图 3。

从图 3 可知, CO 转化率在 290 $^{\circ}\text{C}$ 时, 仅为 54.1%, 但其随反应温度增加而迅速增加, 至 310 $^{\circ}\text{C}$ 时增至 85.2%, 而后随温度增加而增加幅度明显减缓, 这表明 Cu-Fe-Cat 催化剂表面 CO 加氢活化的敏感温区为 290 ~ 310 $^{\circ}\text{C}$ 。在考察温度范围

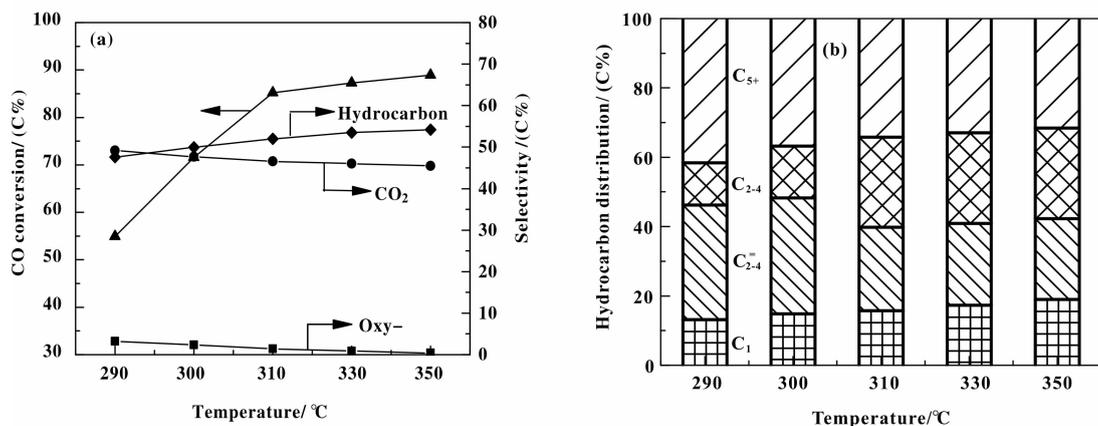


图3 反应温度对催化剂反应性能的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the reaction performance

(290 ~ 350 °C)内, 反应的主产物为烃和 CO₂, 此外还有少量含氧化合物 (oxy-, 主要为甲醇) 生成, 且随反应温度增加, 烃选择性逐渐增加, 含氧化合物选择性逐渐降低, CO₂ 选择性基本保持稳定. 从图 3(b) 显示的烃类产物分布图可知, 290 °C 时, 烃类产品中低碳烃 (C₁ ~ C₄) 占 57.9%, 低碳烃以低碳烯烃为主; 随反应温度升高, 低碳烷烃的含量逐渐

增加, 而低碳烯烃 (C₂ ~ C₄) 和高碳烃 (C₅₊) 的含量逐渐减少, 这是温度升高导致产物烯烃和高碳烃等二次反应的结果.

2.2.2 反应压力的影响 300 °C、1 000 mL · g⁻¹ · h⁻¹ 条件下考察了反应压力对 Cu-Fe-Cat 催化性能的影响, 结果示于图 4.

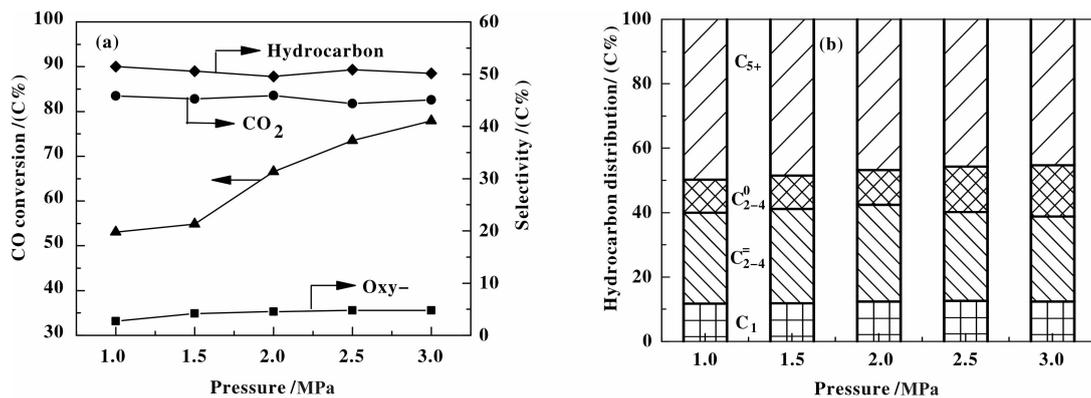


图4 压力对催化剂性能的影响

Fig. 4 Effect of pressure on the reaction performance

从图 4 可看出, 在考察的压力范围 (1.0 ~ 3.0 MPa) 内, 随压力升高, CO 转化率逐渐增加, 产品 (烃、CO₂、含氧化合物) 的选择性基本保持稳定. 合成气转化制烃的反应是分子数减少反应, 增加压力, 有利于反应的正向进行, 进而有利于 CO 转化率的增加. 烃产物分布结果示于图 4(b), 从图中可知, 甲烷含量随压力变化不明显, C₂₋₄⁰ 烷烃含量则

随压力增加而逐渐增加, C₂₋₄⁻ 烯烃和 C₅₊ 烃含量则逐渐减少, 且该变化趋势在压力大于 2.0 MPa 时更为明显. 这是由于高压更有利于产物低碳烯烃发生加氢二次反应生成低碳烷烃的缘故. 当压力为 1.5 ~ 2.0 MPa 时, C₂₋₄⁻ 烯烃含量较高.

2.2.3 原料气空速的影响 图 5 显示了 300 °C、2.0 MPa 的反应条件下原料气空速对 Cu-Fe-Cat 催

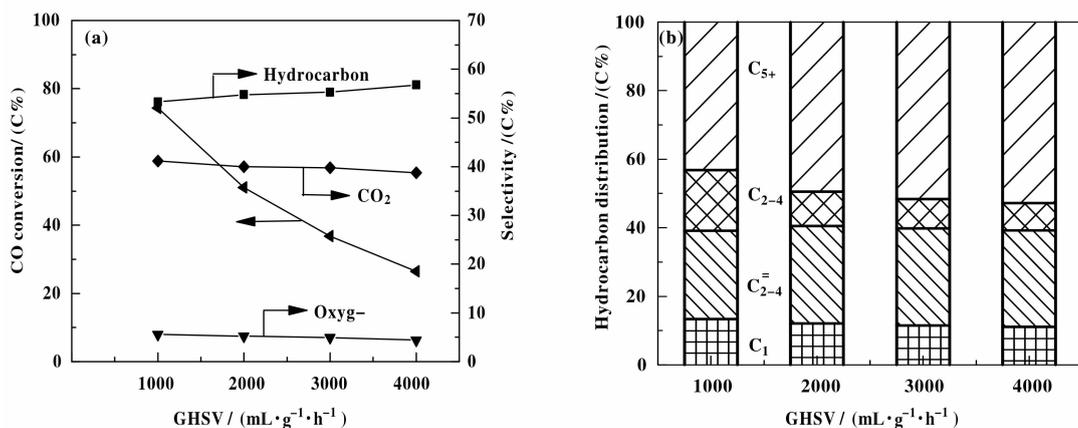


图5 原料气空速对催化剂性能的影响

Fig.5 Effect of space velocity on the reaction performance

化性能的影响. 从中可看出, 在考察的空速(1 000 ~ 4 000 mL · g⁻¹ · h⁻¹) 范围内, 随空速增加, CO 转化率逐渐降低, 这是由于随空速增加原料气与催化剂的接触时间减少所致. 反应产物(烃、CO₂、含氧化合物)的选择性则随空速增加未发生明显变化, 表明在考察空速范围内, 合成气转化反应的产物(烃、CO₂、含氧化合物)选择性主要受热力学平衡控制. 烃类产物的分布结果示于图5(b), 由图可知, 随空速增加, 甲烷含量略微降低, C₂₋₄ 烯烃含量增加, 但在空速 2 000 mL · g⁻¹ · h⁻¹ 时达到最佳, 随后逐渐降低. C₂₋₄ 烷烃含量明显降低, 而 C₅₊ 烃含量明显增加. 随原料气空速增加, 原料气的停留时间降低, 减少了低碳烯烃产物发生二次加氢反应生成低碳烷烃, 有利于低碳烯烃含量的增加; 另一方面, 随原料气的停留时间降低, 产物低碳烯烃从催化剂表面脱附变难, 有利于吸附在催化剂表面烯烃发生聚合反应生成高碳烃. 总之, 随空速变化烃产品分布的变化是催化剂表面烯烃生成和烯烃加氢、聚合等二次反应的综合体现.

2.3 合成气转化制低碳烯烃的反应初探

综合前述研究可知, 控制适当条件, Cu-Fe-Cat 上合成气转化反应, 可控制反应的低碳烃中主要产物为 C₂₋₄ 低碳烯烃. 为进一步探讨 Cu-Fe 基催化剂上合成气直接制低碳烯烃的反应历程, 将 Cu-Fe-Cat 与不含 Fe 组分的 Cu-Cat 和不含 Cu 组分的 Fe-Cat 的合成气转化反应性能进行对比, 表 3 列出了 290 °C、2.0 MPa、1 000 mL · g⁻¹ · h⁻¹ 的反应条件下 3 种催化剂的催化性能. 从中可看出, Cu-Cat 和

Fe-Cat 催化剂几乎未显示 CO 转化活性 (<1% CO 转化率), 而 Cu-Fe-Cat 表现出较高的反应活性, CO 转化率为 54.1%. 这表明 Cu-Fe-Cat 中的 Cu 组分与 Fe 组分间存在协同效应, 正是这种协同效应的存在, 显著提高了 Cu-Fe-Cat 的催化 CO 转化的活性. Cu-Fe 的协同效应也在合成气合成低碳醇的催化体系中得到证明, 少量 Fe 的加入显著改变了 CuMnZrO₂ 催化剂的结构和催化性能^[17].

此外, 从表中的含氧化合物在有机产物的含量 (Oxy/(HCs+Oxy-)) 和烃类产物分布可知, Cu-Cat 上反应的主要有机产物为含氧化合物 (约占 90%, 以甲醇为主, 含有微量乙醇和二甲醚), 烃类产物仅占到有机产物的 ~10%, 且以低碳烷烃为主; Fe-Cat 上反应的产物中仅检测到痕量含氧化合物, 其余几乎全部为烃类产物, 其中以低碳烯烃为主 (约占 C₂-C₄ 烃的 59%). 对比 Cu-Cat 和 Fe-Cat, Cu-Fe-Cat 上反应的产物分布尽管仍以烃为主, 但烃类中甲烷含量明显降低, C₅₊ 含量有所增加, 低碳烯烃约占 C₁-C₄ 烃的 56%, 同时含氧化合物占到有机产物的 8.9% (主要为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和正丁醇等低碳醇). 依据上述结果可初步推断, Cu-Fe-Cat 中含有的少量 Fe 组分明显提高了产物中的烯烃含量, 这与少量 Fe 的加入可改进载体 γ-Al₂O₃ 的酸性脱水功能有关^[23]. Cu-Fe-Cat 上反应产物的分布特点是 Cu 和 Fe 组分发生相互作用, 协同促进的结果, 而不是单一组分功能的简单叠加, 该结论与前文催化剂表征结果得出的结论相一致. 此外, Cu-Fe-Cat 中的 Cu 组分和 Fe 组分的相互作

表3 不同催化剂的合成气制低碳烯烃反应性能

Table 3 Reaction performance of syngas to light olefins over different catalysts

Catalyst	Cu-Cat	Fe-Cat	Cu-Fe-Cat
CO conversion (C%)	0.7	0.5	54.1
Oxy-/(HCs+ Oxy-)(C%)	90.3	trace	8.9
Hydrocarbon distribution (C%)			
C ₁	42.0	28.6	13.0
C ₂ ⁼	0.9	15.8	6.2
C ₂ ⁰	9.8	4.9	5.3
C ₃ ⁼	0.9	22.6	14.5
C ₃ ⁰	10.4	4.3	3.3
C ₄ ⁼	5.1	16.7	11.7
C ₄ ⁰	5.9	0.0	3.7
C ₅₊	24.9	7.1	42.1
C ₂₋₄ ⁼ /C ₁₋₄ (C%)	9.3	59.3	56.1

Note: Oxy-/(HCs+Oxy-) is represented as the percentage of oxygenated compounds in organic products.

用也可从图6的3种催化剂反应的有机产物中含氧化化合物的含量随温度变化关系图中看出。

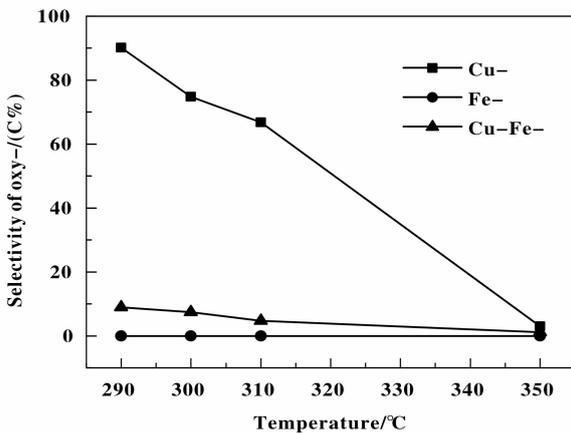


图6 含氧化化合物的含量随温度变化图

Fig. 6 Effect of temperature on Oxy- selectivity

根据前述研究结果,初步推断,Cu-Fe-Cat中Cu-Fe组分是合成气转化制含氧化物的活性组分,而载体 γ -Al₂O₃是含氧化合物脱水制低碳烯烃的活性组分.Cu-Fe-Cat中的少量Fe组分不仅与Cu组分发生协同效应,促进CO加氢的活化,同时改进了 γ -Al₂O₃的酸性脱水功能,提高了产物低碳烯烃选择性.据此,我们初步认为,Cu-Fe-Cat上合成气制低碳烯烃的主要反应历程为:CO首先在Cu-Fe

活性组分上加氢转化生成含氧化合物(醇醚等),生成的含氧化合物在 γ -Al₂O₃上进一步脱水生成低碳烯烃.

3 结论

与Cu-Cat和Fe-Cat相比,Cu-Fe-Cat在合成气制低碳烯烃反应中,表现出优异的催化活性和低碳烯烃选择性.Cu-Fe-Cat中的Cu组分和Fe组分存在较强的协同效应,这种协同效应促使催化剂具有较高的CO加氢活性,同时少量Fe组分的添加,也增加了Cu-Cat的CO加氢反应的产品低碳烯烃选择性.初步推断Cu-Fe-Cat上合成气转化制低碳烯烃的主要反应历程是CO首先在Cu-Fe活性组分上加氢转化生成含氧化合物(醇醚等),生成的含氧化合物在 γ -Al₂O₃上进一步脱水生成低碳烯烃.

致谢:感谢李文钊研究员对本工作的有益讨论,同时王锐感谢神华集团项目(RD12R007)的支持!

参考文献:

- [1] Yang Xue-ping(杨学萍), Dong Li(董丽). Technical progress and economical analysis on the direct production of light olefins from syngas(合成气直接制低碳烯烃技术进展与经济性分析)[J]. *Chem Ind Engin Pro*(化工进

- 展), 2012, **31**(8): 1726-1731.
- [2] Ning W S, Koizumi N, Yamada M. Improvement of promoters on the Fischer-tropsch activity of mechanically mixed Fe catalysts [J]. *Catal Comm*, 2007, **8**: 275-278.
- [3] Torres Galvis H M, Bitter J H, Khare C B, *et al.* Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins [J]. *Sci*, 2012, **335**: 835-838.
- [4] Zhang Jin-chang(张敬畅), Li Gen(李根), Cao Wei-liang(曹维良). CN [P], 101480614(中国专利), 2009.
- [5] Wang Tao-tao(王涛涛), Wei Xian-yong(魏贤勇), Qi Hang-zhen(齐行振), *et al.* The modification of iron-based catalyst on syngas conversion to light olefins(合成气直接制备低碳烯烃的铁基催化剂的改性) [J]. *Chem Times*(化工时刊), 2011, **25**(7): 16-18, 30.
- [6] Shen Xing(沈兴), Wang Lei(王蕾), Zhang Yong-feng(张永锋), *et al.* Preparation and performance of supported Iron-based catalysts for conversion of synthesis gas to light olefins(合成气直接制取低碳烯烃的铁基负载型催化剂的制备与性能) [J]. *J Proc Engin*(过程工程学报) 2009, **9**(6): 1178-1185.
- [7] Tang L P, Zhang H T, Li M L, *et al.* Combination-type MgO/CNTs composites as effective supports for CO hydrogenation to light olefin. [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2012, **26**(5): 391-398.
- [8] Luan You-shun(栾友顺), Ge Qing-jie(葛庆杰), Xu Heng-yong(徐恒泳). New advances in the research on Cu-based catalyst for methanol synthesis from syngas(合成气制甲醇铜基催化剂的研究新进展) [J]. *Nat Gas Chem Ind*(天然气化工), 2006, **31**(2): 72-76.
- [9] Ma Jun-guo(马俊国), Ge Qing-jie(葛庆杰), Ma Xian-gang(马现刚), *et al.* DME synthesis from biomass-derived syngas in a slurry-bed reactor(浆态床反应器中生物质合成气合成二甲醚的研究) [J]. *J Fuel Chem Technol*(燃料化学学报), 2012, **40**(7): 843-847.
- [10] Ge Q J, Yu L, Yuan X D, *et al.* High performance Cu-ZnO/Pd- β catalysts for syngas to LPG [J]. *Catal Comm*, 2008, **9**(2): 256-261.
- [11] Ma X G, Ge Q J, Fang C Y, *et al.* Direct synthesis of LPG from syngas derived from air-POM [J]. *Fuel*, 2011, **90**(5): 2051-2054.
- [12] Ma X G, Ge Q J, Ma J G, *et al.* Synthesis of LPG via DME from syngas in two-stage reaction system [J]. *Fuel Proce Technol*, 2013, **109**(5): 1-6.
- [13] Ma Xian-gan(马现刚), Ge Qing-jie(葛庆杰), Fang Chuan-yan(方传艳), *et al.* Hybrid catalysts for liquefied petroleum gas synthesis from syngas(合成气制液化石油气复合催化剂的性能) [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2010, **31**(12): 1501-1506.
- [14] Xu R, Yang, C, Wei W, *et al.* Fe-modified CuMnZrO₂ catalysts for higher alcohol synthesis from syngas [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, **221**: 5-58.
- [15] Lin Ming-gui(林明桂), Fang Ke-gong(房克功), Li De-bao(李德宝), *et al.* Effect of Zn and Mn promoters on copper-iron based catalysts for higher alcohol synthesis (Zn, Mn 助剂对 CuFe 合成低碳醇催化剂的影响) [J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 2008, **24**(5): 833-838.
- [16] Liu Jian-guo(刘建国), Ding Ming-yue(定明月), Wang Tie-jun(王铁军), *et al.* Structure and performance of Cu-Fe bimodal support for higher alcohol syntheses (Cu-Fe 基双孔载体催化剂结构和低碳醇合成反应性能) [J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 2012, **28**(8): 1964-1970.
- [17] Xu R, Ma Z Y, Yang C, *et al.* Influence of promoter on catalytic properties of Cu-Mn-Fe/ZrO₂ catalysts for alcohols synthesis [J]. *React Kinet Catal Lett*, 2004, **81**(1): 91-98.
- [18] Haber J, Machej T, Ungier L, *et al.* ESCA studies of copper oxides and copper molybdates [J]. *J Sol State Chem*, 1978, **25**: 207-218.
- [19] Schofield P F, Henderson C M B, Redfern S A T, *et al.* Cup absorption spectroscopy as a probe for the site occupancy of (Zn_xCu_{1-x})WO₄ solid solution [J]. *Phys Chem Miner*, 1993, **20**: 375-381.
- [20] Zhang Ya-jing(张雅静), Li De-bao(李德豹), Jiang Dan(姜丹), *et al.* Effect of Mn promoter on structure and properties of Mn modified CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 catalysts for synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation(助剂 Mn 对 CO₂ 加氢制二甲醚 CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 催化剂的结构和性能影响) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2014, **28**(4): 344-350.
- [21] Wu Zheng-long(吴正龙). Application of x-ray induced auger electron spectroscopy(XAES)(X射线诱导俄歇电子能谱(XAES)的应用) [J]. *Mod Inst*(现代仪器), 2009, **15**(1): 58-61.
- [22] Zuo Yi-zuo(左宜赞), Zhang Qiang(张强), An Xin(安欣), *et al.* Single-step dimethyl ether synthesis on a Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ + γ -Al₂O₃ bifunctional catalyst in slurry reactor(浆态床中 Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ + γ -Al₂O₃ 双功能催化剂一步法合成二甲醚) [J]. *J Fuel Chem Technol*(燃料化学学报), 2010, **38**(1): 102-107.
- [23] Liu Ming(刘铭), Chu Xu-ming(初旭明), Li Hui(李

慧), *et al.* Catalytic dehydration of ethanol to ethylene over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化乙醇脱水制

乙烯)[J]. *Petrochem Technol*(石油化工), 2010, **39** (8): 861–865.

Catalytic Conversion of Syngas to Light Olefins over Cu-Fe based Catalyst

FANG Chuan-yan¹, WEI Jian¹, WANG Rui², GE Qing-jie^{1*}, XU Heng-yong¹

(1. *Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;*

2. *Coal Chemical Catalysis Center, National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102209, China*)

Abstract: In this paper, a Cu-Fe based catalyst was prepared by impregnation method with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support. Combined with characterization of XRD, $\text{H}_2\text{-TPR}$ and XPS, catalytic behaviors of prepared Cu-Fe based catalysts for syngas to light olefins have been studied. The results show that Cu-Fe-Cat exhibits better reaction performance of syngas to olefins than Cu-Cat and Fe-Cat, which indicates that a synergistic effect between Cu and Fe exists in Cu-Fe-Cat, and such synergistic effect between Cu and Fe in Cu-Fe-Cat largely promotes CO conversion. The reaction path of syngas to light olefins over Cu-Fe-Cat has also been discussed, and the main reaction path over Cu-Fe-Cat is proposed that syngas conversion to light olefins via oxygenates.

Key words: Cu-Fe based catalyst; syngas; light olefins