

Fe₂O₃ 含量对 Cu-Fe/铝土矿水煤气变换催化剂结构和性能的影响

江莉龙* 刘 弦 曹彦宁 曾杰凯 林施团 魏可镁

(福州大学化肥催化剂国家工程研究中心,福州 350002)

摘要:利用具有高比表面积和介孔结构的改性铝土矿为载体,采用并流共沉淀法制备不同 Fe₂O₃ 含量的 Cu-Fe/铝土矿催化剂。以水煤气变换反应为探针反应,考察了催化剂性能。利用 X 射线荧光元素分析(XRF)、X 射线粉末衍射(XRD)、H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)、CO 程序升温脱附(CO-TPD)和 X 射线光电子能谱(XPS)等对催化剂进行了表征。结果表明:负载的 Fe₂O₃ 能显著提高 CuO/改性铝土矿催化剂的水煤气变换活性特别是热稳定性,且随负载的 Fe₂O₃ 含量增加而提高,当负载量为 20%时达到最佳。其原因是负载的 Fe₂O₃ 和 CuO 之间发生了相互作用,形成了类似于 CuFe₂O₄ 复合氧化物,且随负载的 Fe₂O₃ 含量的增加而增强,这种相互作用同时促进了 CuO 和 Fe₂O₃ 的还原,抑制了 CuO 的烧结,进而提高了催化剂的性能。

关键词: 氧化铁含量; 铝土矿; 铜-铁/铝土矿催化剂; 水煤气变换

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)11-2297-08

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.338

Effect of Fe₂O₃ Content on Structure and Catalytic Performance of Cu-Fe/Bauxite for Water Gas Shift Reaction

JIANG Li-Long* LIU Xian CAO Yan-Ning ZENG Jie-Kai LIN Shi-Tuan WEI Ke-Mei

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

Abstract: Using modified bauxite with large surface area and mesoporous structure as the support, a series of Cu-Fe/Bauxite catalysts were synthesized with co-precipitation method. The catalysts were characterized by means of X-ray fluorescence spectrometry (XRF), X-ray diffraction (XRD), S_{BET} , H₂-temperature-programmed reduction (H₂-TPR) and CO temperature-programmed desorption (CO-TPD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Their catalytic activity in water gas shift (WGS) reaction has also been studied. The results indicate that the WGS reaction activity increases markedly with increasing the content of supported Fe₂O₃ and when the content of Fe₂O₃ is to 20%, the catalyst exhibits the highest activity. Because there exists obvious interaction between supported Fe₂O₃ and CuO to form composite oxide like CuFe₂O₄ and it enhances with increase in Fe₂O₃ content. The interaction promotes the reduction of Fe₂O₃ and CuO and restrains the clotting of CuO, and then the catalytic activity increases.

Key words: iron oxide content; bauxite; copper-iron/bauxite catalyst; water gas shift

0 引 言

水煤气变换 (WGS) 反应 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$,

$\Delta H_{298} = -41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G_{298} = -28.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 是利用 CO 的还原性从水获取氢气的经典途径,但反应过程涉及的高效催化剂是关键。在众多的水煤气变换

收稿日期:2013-03-09。收修改稿日期:2013-06-06。

福建省科技厅产学研重大项目(No.2012H6010);福建省自然科学基金(No.2011J01036);福州大学育苗基金(No.2012-XY-5)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jll@fzu.edu.cn, Phone: (0591)83731234-8201

反应催化剂中^[1-4], Cu 是一种同时对 WGS 中的 H₂O 的解离吸附和 CO 氧化具有高活性的金属, 研究者一直没有放弃以 Cu 作为 WGS 催化剂有效成分的探索, 但其热稳定性和抗毒性能存在明显本质缺陷。因此, 如何提高 Cu 基催化剂的热稳定性和抗毒性能是研究的关键。许多研究者主要通过采用添加不同金属助剂以改进 Cu 基催化剂的热稳定性。在众多添加的金属助剂中^[5-10], Fe 是一种有效而又廉价的助剂, 且 Fe 本身也是水煤气变换反应的有效成分。例如, Chen 等^[10]在 Cu/SiO₂ 催化剂中加入 0.3% 的 Fe, 就能明显提高催化剂的耐热稳定性和催化活性, 推测是在 Cu 活性位上释放的氧能很快的通过溢流作用传递到 Fe 的表面, 形成了 Cu-Fe 活性位。Lendzion-Bielun 等^[11]在 Cu/CeO₂ 体系中添加助剂 Fe 制备了 Cu-Fe/CeO₂ 催化剂, 研究发现助剂 Fe 能明显增大 Cu/CeO₂ 催化剂比表面积, 增加幅度达到 40%, 同时, 助剂 Fe 与 Cu 相互作用形成复合氧化物, 能够促进催化剂的分散, 提高催化剂的还原能力, 降低催化剂的还原温度。

此外, 上述这些研究均是通过采用不同制备方法将 Cu 负载于合成物质类载体上来提高热稳定性的。但利用天然物质类经简单改性后作为 Cu 基催化剂载体的研究很少, 天然矿物类载体往往显示出比合成物质类载体更高的活性, 同时还可以达到降低催化剂的成本之目的。我们前期研究中, 利用天然铝土矿经水热改性后作为贵金属基的催化剂载体并应用于水煤气变换反应和 CO 氧化反应中, 取得了一些理想的研究结果^[12-13]。因此, 本文利用改性后的天然铝土矿为载体, 采用并流共沉淀法制备不同 Fe₂O₃ 含量的 Cu-Fe 水煤气变换反应催化剂, 重点考察了不同 Fe₂O₃ 含量对催化剂结构和性能的影响, 发现具有很好的催化性能和热稳定性。

1 实验部分

1.1 载体及催化剂的制备

载体制备: 采用福建省漳浦县天然铝土矿, 用高速粉碎机(LK-400A, 浙江温岭市创力药材机械厂) 将其粉碎至粉末, 称取 200 g 粉末置于 1 000 mL 带聚四氟乙烯内衬的高压反应釜内, 加入 500 mL 去离子水。经 170 °C 水热反应 48 h, 冷却, 过滤, 110 °C 干燥 4 h, 冷却至室温后置于马弗炉中, 550 °C 焙烧 2 h 后, 冷却, 得到改性后铝土矿, 标记为 MB。

催化剂制备: 采用并流共沉淀法制备 Cu-Fe/MB

催化剂。将一定比例的 Fe(NO₃)₃·9H₂O(国药集团化学试剂有限公司, AR) 和 Cu(NO₃)₂·3H₂O(天津市福晨试剂厂, AR) 溶解于 250 mL 的去离子水中, 与 0.5 mol·L⁻¹ KOH(国药集团化学试剂有限公司, AR) 溶液一同缓慢滴加到载体溶液中, 载体溶液为 15 g 改性后的铝土矿分散在 300 mL 的去离子水中。用机械搅拌桨搅拌, 反应温度保持在 80 °C, pH ≈ 10, 陈化时间 1 h。抽滤所得的样品并用去离子水洗涤多次至滤液 pH 值为中性。将获得的样品于 110 °C 干燥 8 h, 然后在空气气氛 600 °C 焙烧 2 h。制备 CuO 含量为 15%, Fe₂O₃ 含量分别为 5%、10%、15%、20%、30%(质量分数, 以空白载体为基准) 的 Cu_YFe_X/MB 催化剂, 其中 Y 为氧化铜含量, X 为氧化铁含量, 分别表示为 Cu₀Fe₁₅/MB、Cu₁₅Fe₀/MB、Cu₁₅Fe₅/MB、Cu₁₅Fe₁₀/MB、Cu₁₅Fe₁₅/MB、Cu₁₅Fe₂₀/MB、Cu₁₅Fe₃₀/MB (其中 Cu₀Fe₁₅/MB、Cu₁₅Fe₀/MB 分别为单独负载 15% Fe₂O₃ 和单独负载 15% CuO 的样品)。

1.2 载体及催化剂的表征

采用荷兰 PHILIPS Magix pw2424 X-射线荧光元素分析仪(Rh 靶, X 光管最大功率为 2.4 kW)测定改性铝土矿石中各元素的相对含量。

采用荷兰 Panalytical 公司的 X 射线粉末衍射仪测定样品的物相组成, X 射线源为 Co 靶, K α 入射波长 0.179 0 nm, 管流 40 mA, 管压 40 kV, 扫描步长为 0.02°, 扫描速率为 0.60 s/step。

X 射线光电谱(XPS)实验在美国 Thermo Scientific ESCALAB 250 型能谱仪上进行, 采用 Al K α 射线为激发源。以表面污染的 C1s 峰(结合能为 284.6 eV)作为内标校正电荷效应带来的样品结合能迁移。

采用 Ominisorp 100cx 气体吸附孔径测定仪(Micromeritics 公司)测定催化剂的比表面积和孔结构: 样品(经烘干预处理)用量为 0.10 g, 在 120 °C 抽真空预处理 4 h, 以 N₂ 为吸附质, 在液氮温度下(-196 °C)测得吸脱附曲线。依据吸脱附曲线的吸附支采用 BET 法计算比表面积, 脱附支采用 BJH 法计算孔体积和孔分布。

H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)实验在美国 Micromeritics 公司 AutoChem2910 型自动吸附仪上进行。称取 0.1 g 催化剂(20~40 目, 420~841 μ m), 先用高纯氦气在 200 °C 吹扫 1 h。降至室温, 继续吹扫至基线平稳。然后通入 10% H₂-Ar 混合气(流量 30 mL·min⁻¹), 以 10 °C 从室温升至 800 °C, 尾气经冷阱

脱水,耗氢量用 TCD 检测器跟踪记录。

CO 程序升温脱附 (CO-TPD) 实验在美国 Micromeritics 公司 AutoChem2910 型自动化学吸附仪上进行。以纯 H₂ 程序升温还原至 300 ℃,恒温 1 h 后降至 50 ℃,切换为纯 CO 吹扫 1 h,再用高纯氮气吹扫至基线平稳,在氮气气氛(流量 30 mL·min⁻¹)中进行程序升温脱附,以 10 ℃·min⁻¹ 从室温升至 600 ℃,TCD 检测记录程序升温脱附谱。

1.3 催化剂的评价

催化剂的评价在由北京卫星厂航盾新技术有限公司组装的自动化一氧化碳变换催化剂活性评价装置(CO-CMAT9001)上进行。

反应器为内径 12 mm 的不锈钢管,采用程序升温控制反应温度。催化剂装量 5 mL(20~40 目,420~841 μm)。原料气组成:10% CO,60% H₂,3% CO₂,其

余为 N₂。活性测试前,用原料气对催化剂进行还原,还原条件为:室温升温至 250 ℃,升温速率为 3 ℃·min⁻¹,在 250 ℃恒温 120 min 后,降温至 200 ℃。活性测试条件为:常压,空速 3 000 h⁻¹,水蒸气和干气体积比为 1:1,反应温度范围为 200~400 ℃,升温速率为 3 ℃·min⁻¹,温度间隔 50 ℃,每个测试温度点保持时间为 180 min。反应前后 CO 含量通过 SHIMADZU 公司 GC-8A 气相色谱分析仪检测(色谱柱温度 100 ℃;色谱柱:5A 碳分子筛;载气:H₂;流速:30 mL·min⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 改性铝土矿组成分析

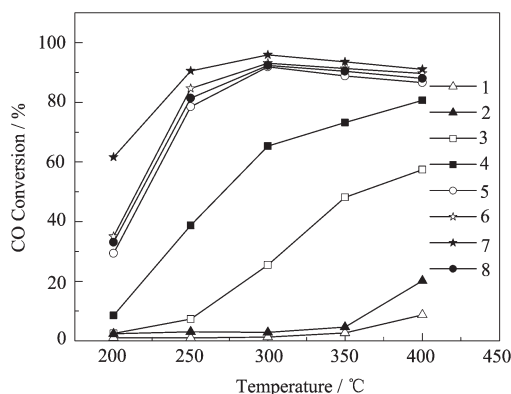
采用 XRF,对改性铝土矿载体的化学组成进行分析,结果如表 1 所示:

表 1 改性铝土矿化学组成(%)分析结果
Table 1 Chemical composition of modified bauxite(%)

Component	$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$\omega(\text{SiO}_2)$	$\omega(\text{TiO}_2)$	$\omega(\text{MnO})$	$\omega(\text{MgO})$
Content	69.51	17.10	12.18	1.72	0.037	0.041

2.2 催化剂的水煤气变换反应活性评价结果

图 1 为改性铝土矿载体和不同 Fe₂O₃ 含量的 Cu-Fe/MB 催化剂水煤气变换性能评价结果。图中可以看出,改性铝土矿载体和样品 Cu₀Fe₁₅/MB 在低于 350 ℃基本没有活性,仅当温度高于 350 ℃时,表现出一定的水煤气变换性能。虽然 Fe₂O₃ 经还原后的



1. Modified Bauxite (MB); 2. Cu₀Fe₁₅/MB; 3. Cu₁₅Fe₀/MB; 4. Cu₁₅Fe₅/MB; 5. Cu₁₅Fe₁₀/MB; 6. Cu₁₅Fe₁₅/MB; 7. Cu₁₅Fe₂₀/MB; 8. Cu₁₅Fe₃₀/MB

图 1 不同 Fe₂O₃ 含量的 Cu-Fe/铝土矿催化剂及铝土矿载体的水煤气变换活性

Fig.1 Catalytic activity of support and Cu-Fe/MB samples with different Fe₂O₃ contents

Fe₃O₄ 是水煤气变换反应的经典催化剂^[4],但实验中采用的还原最高温度仅为 250 ℃,Fe₂O₃ 基本未还原为活性相 Fe₃O₄,应是载体和 Cu₀Fe₁₅/MB 活性很低的主要原因。此外,当测试温度高于 350 ℃时,Fe₂O₃ 在测试过程发生部分还原,因此在 400 ℃活性提高,但提高不明显。表明在最高还原温度为 250 ℃时,无论是载体中的 Fe₂O₃,还是负载的 Fe₂O₃ 对催化剂性能影响不大。对于样品 Cu₁₅Fe₀/MB,活性随温度的升高而升高,但活性提高不明显,反应温度为 400 ℃时,CO 转化率也仅为 58%。但令人奇怪的是,对于 Cu-Fe 复合的催化剂样品,仅仅添加 5% 的 Fe₂O₃,活性提高非常明显,且随温度升高而升高,当反应温度为 400 ℃时,CO 转化率为 90%,是单独负载 15%CuO 的 1.5 倍。且随 Fe₂O₃ 含量的增加而继续显著提高,当添加量为 20%时,催化剂活性在各测试温度点均达到最高,200 ℃时的低温活性为 62%,300 ℃时活性最佳,CO 转化率为 97%,然而继续增加 Fe₂O₃ 含量,催化剂的活性开始下降,尤其是低温活性降低明显,当 Fe₂O₃ 添加量为 30%时,200 ℃时 CO 转化率仅为 34%,这可能是过量 Fe₂O₃ 的加入,覆盖在催化剂的表面,堵塞或覆盖了催化剂的部分孔道和主要活性中心(如 Cu),降低了催化剂的活性。因此,适量

的 Fe_2O_3 能显著提高 Cu 基催化剂的水煤气变换反应性能,其最佳添加量为 20%。

此外,从上述样品的活性评价的结果也可以看出,不同 Fe_2O_3 含量的 Cu-Fe/MB 催化剂的活性显著提高并非是载体、分别单独负载上 CuO 和 Fe_2O_3 组分后的水煤气变换反应催化性能的简单叠加,可以推测负载的 CuO 和 Fe_2O_3 组分之间发生了相互作用,而这金属-载体-金属间的相互作用应是促进催化剂 Cu-Fe/MB 性能显著提高的主要原因,该推测可通过下面的实验进一步的证实。

2.3 XRD 分析

图 2 为改性铝土矿载体和不同新鲜催化剂的 XRD 图。图中可以看出,改性铝土矿和催化剂 $\text{Cu}_0\text{Fe}_{15}/\text{MB}$ 均有明显的 Fe_2O_3 的特征衍射峰, 2θ 分别为 38.7° 、 41.6° 和 63.8° ,其他特征峰不明显。且样品 $\text{Cu}_0\text{Fe}_{15}/\text{MB}$ 中 Fe_2O_3 的特征峰和改性铝土矿的 Fe_2O_3 特征峰相比,衍射强度没有明显变化,表明负载的 Fe_2O_3 高度分散在载体中。单独负载 15%Cu 的样品 $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_0/\text{MB}$,出现了明显的晶相 CuO 特征峰, 2θ 分别为 41.7° 、 45.5° ,与标准 PDF 卡片 03-065-2309 是一致的,其中 41.7° 和 Fe_2O_3 的特征峰基本重叠在一起,且峰强明显增强,表明负载的 CuO 发生明显的烧结,这可能是催化剂活性较低的主要原因。随着 Fe_2O_3 负载量的增加,各样品中 Fe_2O_3 和 CuO 特征峰的位置没有发生明显变化。未负载 Fe_2O_3 和负载量为 5% 的样品中 Fe_2O_3 和 CuO 强度看不出发生明显变化,但当 Fe_2O_3 负载量为 10% 时,衍射角度为 38.7° 的特征峰明显减弱,未和 Fe_2O_3 的特征峰重叠在一起的 45.5° CuO 特征峰强度也明显变弱,且随

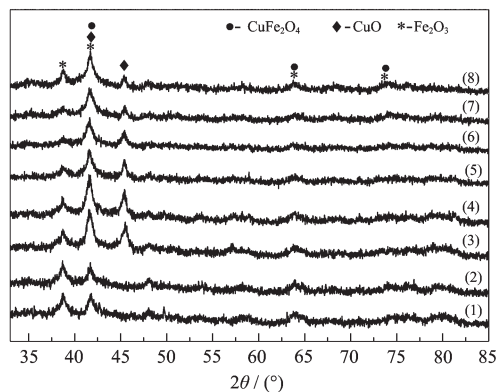
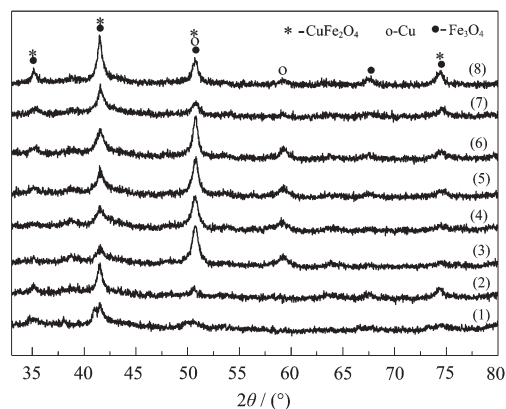


图 2 不同 Fe_2O_3 含量的 Cu-Fe/铝土矿催化剂及铝土矿载体的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of support and Cu-Fe/MB samples with different Fe_2O_3 contents

Fe_2O_3 含量的增加,减弱趋势明显。文献^[14-21]认为,将 CuO 或其氧化物作为活性金属并负载到具有还原性能的 Fe 基载体上,所制得的 Cu-Fe 双金属催化剂中,易形成不同种类的 Cu-O-Fe 复合氧化物(如: CuFeO_2 、 CuFe_2O_4)。因此,其原因应是 Fe_2O_3 和 CuO 发生相互作用,形成了 Cu-O-Fe 非晶态的复合氧化物,抑制了 CuO 的烧结,促进了催化剂的分散。

图 3 为不同样品经还原使用后的 XRD 图。和图 2 相比,各样品的 XRD 图发生明显变化。改性铝土矿中和样品 $\text{Cu}_0\text{Fe}_{15}/\text{MB}$ 有少量的 Fe_2O_3 特征峰,和出现了明显 Fe_3O_4 特征峰,表明载体中的 Fe_2O_3 和负载的 Fe_2O_3 在测试过程部分被还原成 Fe_3O_4 。这应是改性铝土矿和样品 $\text{Cu}_0\text{Fe}_{15}/\text{MB}$ 在反应温度为 400°C 时体现出一定的水煤气变换反应性能的主要原因。其中,样品 $\text{Cu}_0\text{Fe}_{15}/\text{MB}$ 中的 Fe_3O_4 特征峰的强度大于改性铝土矿,表明样品 $\text{Cu}_0\text{Fe}_{15}/\text{MB}$ 中有更多的 Fe_2O_3 发生还原,这和活性表征结果是一致的,即样品 $\text{Cu}_0\text{Fe}_{15}/\text{MB}$ 在 400°C 的水煤气变换反应性能优于改性铝土矿。



(1) Modified Bauxite (MB); (2) $\text{Cu}_0\text{Fe}_{15}/\text{MB}$; (3) $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_0/\text{MB}$; (4) $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_5/\text{MB}$; (5) $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{10}/\text{MB}$; (6) $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{15}/\text{MB}$; (7) $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{20}/\text{MB}$; (8) $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{30}/\text{MB}$

图 3 不同 Fe_2O_3 含量的 Cu-Fe/铝土矿催化剂及铝土矿载体经还原后的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of support and Cu-Fe/MB samples with different Fe_2O_3 contents after reduction

单独负载 15%CuO 的样品 $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_0/\text{MB}$,经还原和使用后,在 $2\theta=50.7^\circ$ 、 59.7° 出现了明显的单质 Cu 特征峰和在 $2\theta=35.2^\circ$ 、 41.5° 、 50.6° 和 74.3° 出现了明显的 Fe_3O_4 特征峰。值得注意的是, Fe_3O_4 特征峰强度(如 $2\theta=41.5^\circ$)和还原使用后的样品 $\text{Cu}_0\text{Fe}_{15}/\text{MB}$ 中的 Fe_3O_4 特征峰强度(如 $2\theta=41.5^\circ$)相比,明显减弱。

我们通过对复合氧化物 CuFe_2O_4 的标准 PDF 卡片 01-077-0010 发现,其特征峰分别为 $2\theta=35.2^\circ$ 、 41.5° 、 50.6° 和 74.4° ,和图中 Fe_3O_4 特征峰基本是重叠的。

因此,我们进一步推测负载的 CuO 和载体中的 Fe_2O_3 发生相互作用,主要形成了类似于 CuFe_2O_4 非晶态的复合氧化物。随着 Fe_2O_3 负载量的增加,但 Fe_3O_4 特征峰未明显增强,表明形成的类似于 CuFe_2O_4 非晶态的复合氧化物量增加。当 Fe_2O_3 负载量为 30%时, $2\theta=41.5^\circ$ 的 Fe_3O_4 特征峰强度明显变强,表明负载的 Fe_2O_3 已经过量,且 CuO 负载量是一定的,形成的类似于 CuFe_2O_4 非晶态的复合氧化物量达到饱和。

文献^[22]采用差热-热重分析方法在还原气氛下分析了 CuFe_2O_4 形成氧缺位体过程中的失氧机理,证实了该复合氧化物还原主要是由 $\text{Cu(II)}\rightarrow\text{Cu(I)}$ 引起的失氧占主导,即 Cu-Fe-O 体系中发生的主要反应为 Cu^{2+} 被还原成 Cu^+ 。因此,经还原后的 Cu-Fe/MB 催化剂中, Cu^+ 是另一主要活性物种。根据上述分析,催化剂主要的活性物种组成应为 Cu、 Cu^+ 和部分还原态的 Fe_3O_4 。

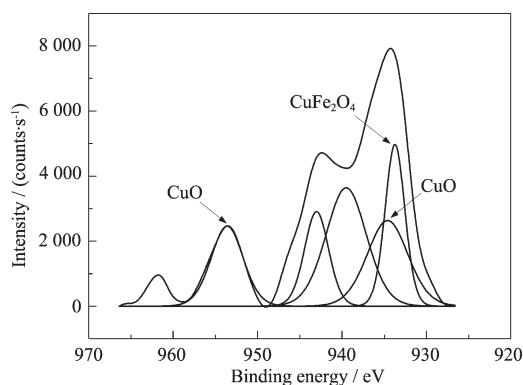


图 4 $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{20}/\text{MB}$ 催化剂中 Cu 元素的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of Cu element in $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{20}/\text{MB}$

2.3 XPS 结果

图 4 为 $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{20}/\text{MB}$ 催化剂中 Cu 元素的 XPS 谱图。图中表明, $\text{Cu}2p_{1/2}$ 的结合能为 953.6 eV, $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的结合能为 934.5 eV,与 CuO 的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 结合能标准值 933.4 eV 相近,且在 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的结合能 943 eV 附近出现了明显的卫星伴峰^[23],因此,可认为催化剂表面存在明显的 CuO^[24-25]。文献^[26]通过表征 Cu-O 键和量化计算分子轨道波函数的结果,将 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的结合能 933.7 eV 归属为 CuFe_2O_4 。该结果表明催化剂表面的 Cu 物种主要以 CuO 和 CuFe_2O_4 存在,这与 XRD 表征结果是一致的。

2.4 催化剂的表面结构

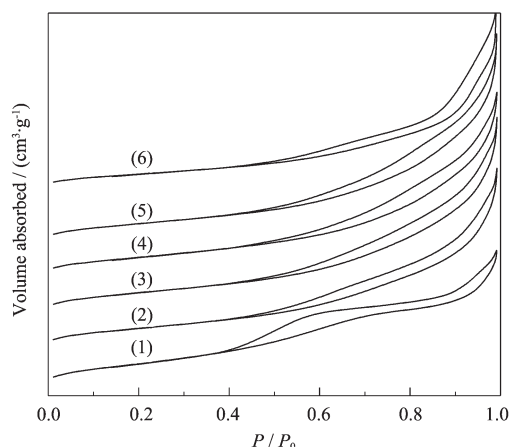
表 2 不同 Fe_2O_3 含量的 Cu-Fe/MB 催化剂样品的表面结构参数分析结果。数据表明,不同 Fe_2O_3 含量的催化剂与载体相比,比表面积有所下降,应主要是由于负载引起。不同 Fe_2O_3 含量的催化剂的平均孔径随着 Fe_2O_3 负载量的增加而逐渐增大,孔容变化不明显,表明部分负载的 Fe_2O_3 和 CuO 进入了载体的微孔,堵塞了一些特别小的孔,而使平均孔径增大。图 5 可以看出, $\text{Cu}_x\text{Fe}_x/\text{MB}$ 系列催化剂和改性后铝土矿的吸脱附曲线均具有明显的滞后环,等温线均属 IUPAC 分类中的 IV 型,滞后环为 H3 型^[27],其吸脱附曲线的高压端吸附量大,表明改性铝土矿载体和催化剂样品均属于介孔范畴。改性铝土矿的脱附等温线在 $P/P_0=0.6$ 处,出现了明显的台阶,说明孔是两端开口的管状毛细孔,这种结构有各种形状的横截面,瓶颈宽而短的墨水瓶孔或槽形孔等,而负载 Fe_2O_3 和 CuO 后的催化剂的吸脱附等温曲线平滑,在 $P/P_0=0.6$ 处,脱附台阶消失,进一步表明负载上活性组分后进入了一些特别小的孔,并堵塞了这些小孔。

此外,负载后的催化剂 $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_3/\text{MB}$ 比 $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{30}/\text{MB}$ 比表面积大 $27 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,但后者的低温催化活性

表 2 不同 Fe_2O_3 含量的 Cu-Fe/铝土矿催化剂的结构性质

Table 2 Textural parameters of Cu-Fe/MB samples with different Fe_2O_3 contents

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Pore volume / $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Average pore diameter / nm
MB	123	0.24	5.6
$\text{Cu}_{15}\text{Fe}_5/\text{MB}$	106	0.31	9.1
$\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{10}/\text{MB}$	105	0.33	9.8
$\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{15}/\text{MB}$	104	0.31	9.4
$\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{20}/\text{MB}$	100	0.35	10.6
$\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{30}/\text{MB}$	79	0.32	12.4



Modified Bauxite (MB); (2) $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_5/\text{MB}$; (3) $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{10}/\text{MB}$; (4) $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{15}/\text{MB}$; (5) $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{20}/\text{MB}$; (6) $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{30}/\text{MB}$

图 5 不同 Fe_2O_3 含量的 Cu-Fe/铝土矿催化剂和铝土矿载体的低温 N_2 物理吸脱附曲线

Fig.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of support and Cu-Fe/MB samples with different Fe_2O_3 contents

明显高于前者。结合活性表征结果,表明表面织构的变化不是影响 Cu-Fe/MB 催化剂催化性能的主要因素。

2.5 H_2 -TPR 图

图 6 为各样品的 H_2 -TPR 图。图中表明,改性铝土矿载体 MB 具有 2 个较明显的宽大的耗氢峰,分别为 450 和 707 $^{\circ}\text{C}$ 。铝土矿中主要成分为 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Fe_2O_3 ,能被 H_2 还原的成分主要是 Fe_2O_3 。一般认为^[28-29], Fe_2O_3 的还原是分步进行的: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 。因此 450 $^{\circ}\text{C}$ 左右的耗氢峰可归属为 Fe_2O_3 还原为 Fe_3O_4 ,而 707 $^{\circ}\text{C}$ 时归属为 Fe_3O_4 进一步还原

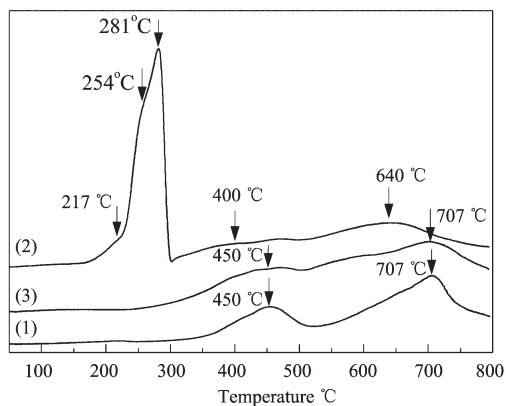


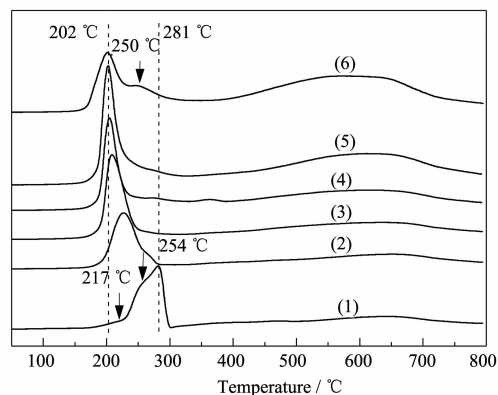
图 6 铝土矿载体, $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_0/\text{铝土矿}$ 和 $\text{Cu}_0\text{Fe}_{15}/\text{铝土矿}$ 的 H_2 -TPR 图

Fig.6 H_2 -TPR profiles of (1) MB, (2) $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_0/\text{MB}$, (3) $\text{Cu}_0\text{Fe}_{15}/\text{MB}$

为 FeO 和 Fe 的过程。单独负载 15% Fe_2O_3 的样品 $\text{Cu}_0\text{Fe}_{15}/\text{MB}$,其还原过程和改性铝土矿载体基本一致。

样品 $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_0/\text{MB}$ 出现了 5 个耗氢峰,分别为耗氢肩峰 (217、254 $^{\circ}\text{C}$), 1 个非对称的大耗氢峰 (281 $^{\circ}\text{C}$), 以及 2 个宽的耗氢峰 (400、640 $^{\circ}\text{C}$)。和改性铝土矿中 Fe_2O_3 还原峰相比, $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_0/\text{MB}$ 中的 Fe_2O_3 还原发生明显变化,还原峰温均向低温方向移动,还原峰温变为 400 和 640 $^{\circ}\text{C}$,且耗氢量明显变小。表明负载的 CuO 促进了载体中 Fe_2O_3 的还原,且和部分 Fe_2O_3 发生了相互作用。文献^[30]认为负载的氧化铜还原主要以两种形式存在: Cu^{2+} 簇和游离的 Cu^{2+} 。在 TPR 还原过程中^[31], Cu^{2+} 簇的还原峰温度较低,对应: $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$,游离的 Cu^{2+} 的还原温度较高,对应: $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ 或 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 。结合 XRD 的分析结果,217 $^{\circ}\text{C}$ 小的还原肩峰可归属为晶相 CuO 和 Cu^{2+} 簇中氧物种的还原。而 254 $^{\circ}\text{C}$ 可归为游离的 Cu^{2+} 氧物种的还原。而 281 $^{\circ}\text{C}$ 的还原峰可归属为 CuO 和 Fe_2O_3 发生相互作用后形成的类似于 CuFe_2O_4 复合氧化物中氧物种的还原。

图 7 为不同 Fe_2O_3 含量的 Cu-Fe/MB 催化剂 H_2 -TPR 图。和 $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_0/\text{MB}$ 样品相比,高温区 640 $^{\circ}\text{C}$ 左右 Fe_2O_3 的还原并没有发生明显的变化。但对于不同形式 Cu 的还原,随着 Fe 含量的增加而发生明显变化, $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_0/\text{MB}$ 样品中 217 $^{\circ}\text{C}$ 的晶相 CuO 和 Cu^{2+} 簇还原肩峰、254 $^{\circ}\text{C}$ 的游离的 Cu^{2+} 和 281 $^{\circ}\text{C}$ Cu-O-Fe 中氧的还原峰均消失,形成了一个大大而对称的还原峰,还原峰温为 240 $^{\circ}\text{C}$,且随 Fe 含量的增加,该还原



(1) $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_0/\text{MB}$; (2) $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_5/\text{MB}$; (3) $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{10}/\text{MB}$; (4) $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{15}/\text{MB}$; (5) $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{20}/\text{MB}$; (6) $\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{30}/\text{MB}$

图 7 不同 Fe_2O_3 含量的 Cu-Fe/铝土矿催化剂 H_2 -TPR 图

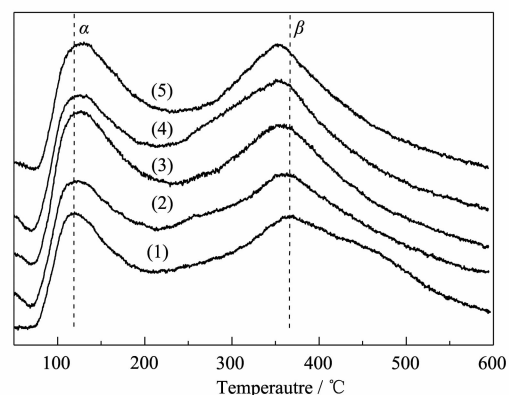
Fig.7 H_2 -TPR profiles of catalysts with different Fe_2O_3 contents

峰向低温方向移动,进一步证实了 Fe₂O₃ 和 CuO 之间发生了相互作用。一般认为,金属的失去电子的能力可用它们的功函数来表示,Cu 和 Fe 功函数的大小顺序为 Cu(4.65 eV)>Fe(4.5 eV)^[32],它们的给电子能力的顺序为 Fe>Cu,因此在催化剂中较高功函数的是一种电子受体,Fe₂O₃ 和 CuO 之间发生了相互作用后,Fe₂O₃ 可以通过氧桥将电子传给 Cu,增加了 Cu 的电子密度,随着 Fe₂O₃ 含量的增加,通过氧桥传递的电子更多,大大增强了 Cu 活化 H₂ 的能力^[33],从而促进 Fe₂O₃ 和 CuO 的还原,使还原峰向低温方向移动。

当负载量为 15%时,还原峰温降为 202 ℃,当进一步增加 Fe₂O₃ 含量时,还原峰温不再发生变化。当负载量为 30%时,还原峰变的宽而大,且在 250 ℃左右出现了还原肩峰,高温区 Fe₂O₃ 在 640 ℃左右的还原峰明显增强,表明负载过量的 Fe₂O₃ 覆盖在催化剂表面,抑制了不同形式 Cu 物种中氧的还原。

2.6 CO-TPD 图

图 8 为不同 Fe₂O₃ 含量的 Cu-Fe/MB 催化剂的 CO-TPD 图。表 3 为图 8 中不同 Fe₂O₃ 含量 Cu-Fe/MB 催化剂各 CO 脱附峰的脱附峰面积计算数据。从图 8 可以看出,催化剂 Cu₁₅Fe₃/MB 出现 2 个明显的非对称的 CO 脱附峰,分别为 120 ℃左右的 α 峰和 360 ℃左右的 β 峰,不同 Fe₂O₃ 含量样品的 CO 脱附峰的相似。文献^[34]报道,Cu 物种主要有 Cu⁰、Cu⁺和 Cu²⁺ 3 种状态,其中 CO 很容易从 Cu⁰ 及 Cu²⁺ 上脱附,但 CO 能化学吸附在 Cu⁺ 上形成 Cu⁺-CO(羰基)物种。因此,结合前面 XRD、TPR 的分析结果, α 峰可



Cu₁₅Fe₃/MB; (2) Cu₁₅Fe₁₀/MB; (3) Cu₁₅Fe₁₅/MB; (4) Cu₁₅Fe₂₀/MB; (5) Cu₁₅Fe₃₀/MB

图 8 不同 Fe₂O₃ 含量的 Cu-Fe/铝土矿催化剂的 CO-TPD 图

Fig.8 CO-TPD profiles of catalysts with different Fe₂O₃ contents

归属为还原后 Cu⁰ 或载体对 CO 弱的化学吸附或物理吸附^[35], β 峰可归属为 Cu⁺和 Fe₃O₄ 对 CO 强化学吸附的脱附峰。

从表 3 可以看出,随着 Fe₂O₃ 含量的增加,脱附峰面积逐渐增大,但当 Fe₂O₃ 负载量为 30%时,脱附峰面积减小。结合活性测试、XRD 和 H₂-TPR 的表征结果,进一步表明随着 Fe₂O₃ 含量的增加,负载的 CuO 和 Fe₂O₃ 之间发生相互作用形成的 Cu-Fe-O 固溶体的量也增加, α 峰和 β 峰的脱附峰面积均增大,而表现为活性和热稳定性提高。但当 Fe₂O₃ 负载量过大时,部分 Cu⁰ 或者 Cu⁺被覆盖,使 CO 吸附量下降,脱附峰面积减小,而表现为活性下降。这和活性评价结果是一致的。

表 3 不同 Fe₂O₃ 含量的 Cu-Fe/铝土矿催化剂 CO-TPD 脱附峰面积

Table 3 Desorption peak area for CO-TPD of catalysts with different Fe₂O₃ contents

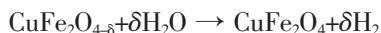
Samples	$S_{\alpha} / (\mu V \cdot s^{-1})$	$S_{\beta} / (\mu V \cdot s^{-1})$	$S_{\alpha}+S_{\beta} / (\mu V \cdot s^{-1})$
Cu ₁₅ Fe ₃ /MB	367	617	984
Cu ₁₅ Fe ₁₀ /MB	409	655	1064
Cu ₁₅ Fe ₁₅ /MB	521	680	1201
Cu ₁₅ Fe ₂₀ /MB	545	745	1290
Cu ₁₅ Fe ₃₀ /MB	440	656	1096

S_{α} : area of peak α ; S_{β} : area of peak β ; $S_{\alpha}+S_{\beta}$: the sum of S_{α} and S_{β}

综上所述,结合 XRD、TPR、TPD 和 XPS 的分析结果,添加的 Fe₂O₃ 与负载的 CuO 发生了明显的相互作用形成了 CuFe₂O₄,是提高 Cu 基催化剂热稳定性能的主要原因。

CuFe₂O₄ 可以在较低的还原温度和还原气氛下形成高活性的氧缺位体,形成新的活性中心 Cu⁺,对 CO 具有强的化学吸附,然后从 H₂O 夺取氧恢复原状态并释放氢气,其主要发生的催化作用的循环可

用如下方程式表示:



3 结 论

(1) 通过向 CuO/铝土矿催化剂中添加 Fe_2O_3 , 并经高温焙烧, 显著提高了 CuO/改性铝土矿催化剂的水煤气变换活性和热稳定性能, 当 Fe_2O_3 负载量为 20% 时最佳。

(2) 催化剂主要的活性物种组成为 Cu、 Cu^+ 和部分还原态的 Fe_3O_4 , 催化剂表面织构的变化不是影响催化剂性能的主要因素。

(3) 负载的 Fe_2O_3 和 CuO 之间发生了相互作用, 形成了类似于 CuFe_2O_4 复合氧化物, 有效抑制了 CuO 的高温烧结, 促进了 CuO 和 Fe_2O_3 的还原, CuFe_2O_4 经还原后形成了对 CO 具有强化学吸附的活性中心 Cu^+ , 提高了催化剂的活性和热稳定性能。

参考文献:

- [1] JIANG Li-Long(江莉龙), YE Bing-Huo(叶炳火), WEI Ke-Mei(魏可镁). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(10):1733-1737
- [2] FENG Shu-Bo(冯树波), LIANG Rui-E(梁瑞娥), DONG-Xian-Deng(董献登), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **1996**, **17**:391-393
- [3] Li Y, Fu Q, Flytzani-Stephanopoulos M. *Appl. Catal. B*, **2000**, **27**:179-191
- [4] ZHENG Qi(郑起), XU Jian-Ben(徐建本), WEI Ke-Mei(魏可镁), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **1999**, **01**: 21-24
- [5] Zhang H M, Wu S Y, Zhang Z H. *Condens. Matter. Phys.*, **2011**, **14**:1-6
- [6] Sagar G V, Rao P V R, Srikanth C S, et al. *J. of Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:13881-13888
- [7] Chen C S, You J H., Lin J H, et al. *Catal. Commun.*, **2008**, **9**:1230-1234
- [8] Tanaka Y. *J. Catal.*, **2003**, **215**:271-278
- [9] Shishido T, Yamamoto M, Atake I, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, **253**:270-278
- [10] Chen C S, Cheng W H, Lin S S. *Appl. Catal., A*, **2004**, **257**: 97-106
- [11] Lenzion-Bielun Z, Bettahar M M, Monteverdi S. *Catal. Commun.*, **2010**, **11**:1137-1142
- [12] JIANG Li-Long(江莉龙), Ma Yong-De(马永德), CAO Yan-Ning(曹彦宁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(6):1157-1164
- [13] JIANG Li-Long(江莉龙), Ma Yong-De(马永德), CAO Yan-Ning(曹彦宁), et al. *Acta Phys.-Chin. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(03):674-680
- [14] Faungnawakij K, Shimoda N, Fukunaga T, et al. *Appl. Catal., B*, **2009**, **92**:341-350
- [15] Yang X M, Wei Y, Su Y L, et al. *Fuel Process. Technol.*, **2010**, **91**:1168-1173
- [16] Gingasu D, Mindru I, Patron L, et al. *J. Alloys Compd.*, **2008**, **460**:627-631
- [17] Ristic M, Hannoyer B, Popovic S, et al. *Mater. Sci. Eng., B*, **2000**, **77**:73-82
- [18] Khan A, Smiriotis P G. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**, **280**: 43-51
- [19] Estrella M, Barrio L, Zhou G, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:14411-14417
- [20] Mahajan R P, Patankar K K, Kothale M B, et al. *Bull. Mater. Sci.*, **2000**, **23**:273-279
- [21] Liu Y C, Fu Y P. *Ceram. Int.*, **2010**, **36**:1597-1601
- [22] ZHANG Ping(张平), YU Bo(于波), ZHANG Lei(张磊). *Sci. China B: Chem. (Zhongguo Kexue B)*, **2008**, **38**(7):624-630
- [23] Parmigiani F, Pacchioni G, Illas F, et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1992**, **59**:255-269
- [24] Jolley J G, Geesey G, Haukins M R, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **1989**, **37**:469-480
- [25] Nakamura T, Tomizuka H, Takahashi M, et al. *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **1995**, **16**:515-521
- [26] McIntyre N S, Cook M G. *Anal. Chem.*, **1975**, **47**:2208-2213
- [27] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. *Pure Appl. Chem.*, **1985**, **57**:603-619
- [28] Venugopal A, Aluha J, Scurrrell M S, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**, **45**:149-158
- [29] Jozwiak W K, Kaczmarek E, Maniecki T P, et al. *Appl. Catal. A*, **2007**, **326**:17-27
- [30] Delahay G, Coq B, Broussous L. *Appl. Catal. B*, **1997**, **12**: 49-59
- [31] YE Qing(叶青), YAN Li-Na(闫立娜), HUO Fei-Fei(霍飞飞), et al. *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2011**, **69**(13): 1524-1532
- [32] Charles Kittel, Ryosei Uno(宇野良清). *Introduction to Solid State Physics*(固体物理学入门). Japan: Maruzen, **1988**.
- [33] Lohitharn N, Goodwin J G, Lotero E. *J. Catal.*, **2008**, **255**: 104-113
- [34] Lee H C, Kim D H. *Catal. Today*, **2008**, **132**:109-113
- [35] Pan Z Y, Dong M H, Meng X K, et al. *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, **62**(10):2712-2715