

不同合成方法对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面性质及乙醇脱水性能的影响

胡焱, 李慧, 赵伟, 吴巧巧, 韩毓旺

(南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 江苏南京 210009)

摘要:在沉淀法合成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的不同阶段引入铁源:原位合成、氧化铝前驱体 $\gamma\text{-AlOOH}$ 浸渍合成、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浸渍合成。不同合成方法对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面、孔容和孔径存在一定的影响,而且使催化剂表面的铁物种和酸量分布产生差异,其中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浸渍法中铁元素主要以易还原的 Fe_2O_3 形式负载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面,拥有最大的中强酸量和酸密度,催化乙醇脱水的性能最好。

关键词:沉淀法;浸渍法; γ -氧化铝;乙醇脱水;乙烯

中图分类号:TQ426.6;TQ221.211

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)08-0039-04

Effects of preparative process for $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst on surface properties and dehydration of ethanol

HU Yi, LI Hui, ZHAO Wei, WU Qiao-qiao, HAN Yu-wang

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Iron is introduced at different synthetic stage of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ by precipitation. Three kinds of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ are prepared; one prepared by an in-situ synthesis, another prepared by the impregnation modification of $\gamma\text{-AlOOH}$, and the last one prepared by the impregnation modification of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectively. The specific surface area, pore volume and pore diameter can be changed appreciably, the distribution of surface acid amount and forms of Fe_2O_3 species on catalyst surface can be changed as well when different processes used. The one prepared by the impregnation modification of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ has the largest medium acid amount and acid density, with the form of easily reduced Fe_2O_3 loaded on the surface of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support, which shows the best catalytic performance on the dehydration of ethanol to ethylene.

Key words: precipitation method; impregnation method; γ -alumina; ethanol dehydration; ethylene

乙烯是重要化工原料,乙醇脱水产乙烯的生物乙烯产业发展备受关注^[1]。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基催化剂是目前乙醇脱水制乙烯工业生产中普遍使用的催化剂,目前研究主要集中于对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行过渡金属改性(例如铁)来提高其催化性能^[2-7],氧化铝不同的改性方法将产生不同的催化性能^[8-9]。在考察了不同合成方法对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面性质及乙醇脱水性能的影响的前期工作基础上^[2],笔者以沉淀法和浸渍法为基础,在合成 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的不同阶段引入铁源,着重研究由此带来的催化剂表面性质的变化,并研究不同方法制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在乙醇脱水反应中催化性能的变化。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

(1) 共沉淀法原位法^[6]。取 0.4 mol/L

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液,加入 0.7 mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,混合液搅拌下加入沉淀剂 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至 pH 为 8~9,室温下搅拌 1 h,所得沉淀经过滤、洗涤、120℃干燥过夜,干燥所得固体研磨后,600℃煅烧 6 h,得到原位合成 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,标记为 1#。

(2) 浸渍法^[4]。以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为沉淀剂,在室温下搅拌加入 0.6 mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,调节 pH 为 8~9,室温下搅拌 1 h,经过滤,洗涤,滤饼在 120℃下干燥过夜得 $\gamma\text{-AlOOH}$;称取一定量 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 浸渍 $\gamma\text{-AlOOH}$,40℃下搅拌 4 h,80℃水浴蒸干,转入 120℃干燥箱烘干 4 h,将所得样品 600℃下煅烧 6 h,得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 标记为 2#。

(3) 将所合成的 $\gamma\text{-AlOOH}$ 600℃煅烧 4 h,得 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;称取一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 浸渍 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,40℃下搅拌 4 h,80℃水浴蒸干,转入 120℃干燥箱烘干 4 h,将所得样品 600℃下煅烧 6 h,得到

收稿日期:2010-04-21

基金项目:国家高技术研究发展计划项目(2006AA020101);江苏省自然科学基金项目(SBK200930396);材料化学工程国家重点实验室资助项目(ZK200815)

作者简介:胡焱(1975-),男,博士,副教授,主要研究方向为生物炼制过程中的催化和绿色工艺,huyi@njut.edu.cn。

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 标记为 3[#]。

将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原粉标记为 0[#]。

1.2 催化剂表征

比表面积和孔结构用 N_2 吸附脱附法在美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020M + C 型物理化学吸附仪上进行, 催化剂比表面积计算基于 BET 方程, 孔分布计算基于 BJH 方法。晶相测试采用日本理学公司 DMAX-B 型 X 射线衍射仪。X 射线荧光光谱(XRF)采用瑞士 ARL 公司 ADVANT'XP 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)。采用日本 BEL 公司 CAT-B-82 型程序升温脱附仪对催化剂进行程序升温还原(TPR)检测。

1.3 催化剂性能测试

采用自行设计的固定床反应装置, 石英管反应器内径 8 mm、长 300 mm。将催化剂压片、过筛(30~50 目), 称取 1.5 g 填入固定床反应装置中, 在 N_2 保护下, 加热升温至预设反应温度后, 用恒流泵向反应器中进料, 反应稳定一定时间后取样测试。反应产物采用 Agilent 6890N 气相色谱仪进行定性定量分析, 用 FID 检测器和 HP-PLOT/ Al_2O_3 毛细管柱分析气样(校正因子面积归一法定量分析计算); 用 FID 检测器和 FFAP 毛细管柱分析液样(内标法定量分析计算)。根据反应产物组分的含量, 计算乙醇转化率和乙烯选择性。

2 结果与讨论

2.1 负载铁金属 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的铁含量分析

为了确定 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中铁元素的实际负载量, 采用 XRF 对 3 种催化剂中铁含量进行测试, 其结果如表 1 所示。可看出 3 个阶段引入铁制备的催化剂 Fe_2O_3 含量大致相等, 基本上都能将原料硝酸铁溶液中的铁负载到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中, Fe_2O_3 的实际含量与制备过程中理论计算所得的负载量相符。

表 1 不同催化剂的 XRF 分析结果

催化剂	$w(\text{Fe})/\%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$
1 [#]	0.779	95.90	1.11
2 [#]	0.840	96.18	1.20
3 [#]	0.805	95.91	1.15

2.2 XRD 分析

图 1 是各催化剂和载体的 XRD 谱。各催化剂中都没有氧化铁晶相的衍射峰被检测到, 应该是由

于 Fe_2O_3 含量较低而导致负载组分衍射峰的缺失, 另一方面也可以说明氧化铁的晶粒比较小, 负载氧化铁在载体中的分散度较好。另外, 各种负载铁的催化剂衍射峰与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体衍射峰(No. 29-0063, $2\theta = 37.6^\circ, 45.8^\circ, 66.8^\circ$)吻合得很好, 这表明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体本身的晶型在催化剂制备过程中得以保持。

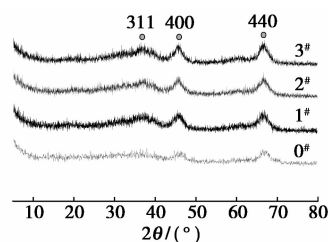


图 1 催化剂的 XRD 图

2.3 N_2 吸附-脱附分析

图 2 为所制备各催化剂的 N_2 吸附脱附等温线和孔径分布曲线, 可见催化剂的吸附等温线都存在迟滞现象, N_2 吸附-脱附等温线均属于 IV 型, 并且两者的滞后环表现为 H2 型, 它反映的孔是带有不同宽度的扩大部分的管形孔或者空腔半径不同但孔径不变的墨水瓶孔。 N_2 脱附曲线得到的各催化剂的孔径分布都呈单峰分布, 孔径分布较窄(2~8 nm)。不同阶段引入铁对比表面、孔容和孔径的影响见表 2, 测试数据表明各催化剂的比表面积变化不大, 但是当引入铁后, 各催化剂的孔容和平均孔径都有所增大。

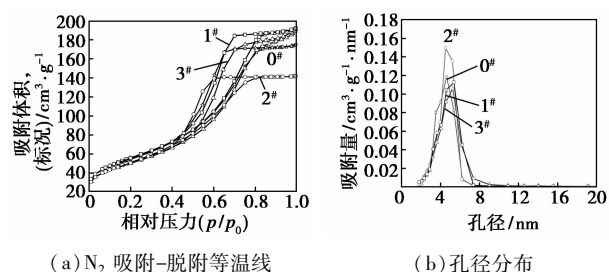


图 2 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布

表 2 催化剂的孔结构和比表面积

催化剂	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/nm
0 [#]	198.2	0.27	5.41
1 [#]	202.1	0.29	5.81
2 [#]	206.7	0.31	5.96
3 [#]	183.9	0.29	6.24

2.4 H_2 -TPR 分析

通过程序升温还原表征催化剂的还原性能,进一步研究铁元素在载体上的存在物种与催化剂制备过程的关系,其结果见图3。载体上的氧化铁以 Fe_2O_3 晶相形式存在时,其一般的还原阶段为: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^{[10]}$, 在 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 的温度区间出现的还原峰,类似于 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 体系的还原^[11], 通常它被归属为 Fe_3O_4 或其他中间化合物的后继还原。 $3^\#$ 还原曲线中 460 、 560°C 出现的还原峰,可分别归属为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, 在 700°C 的还原峰为 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, 故 $3^\#$ 中铁存在物种主要以易还原的氧化铁为主,而 $2^\#$ 曲线的还原峰向高温偏移,说明样品中铁物种与载体的相互作用较强。 $1^\#$ 曲线在 460 、 560°C 还原峰的耗氢量较另外 2 种催化剂明显减小,说明载体表面 Fe_2O_3 只有少部分被还原为 Fe_3O_4 和 FeO , 在 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 之间还有还原峰,说明原位合成的催化剂存在难还原的铁物种。

通过共沉淀法原位合成得到的 $1^\#$, 铁物种比较均匀地分散在整个体相,表面上的铁物种相对较少, $2^\#$ 催化剂中铁物种较多地分布在表面,而 $3^\#$ 样品中铁物种更多地分布在载体表面。处于表面的铁物种更容易被还原,而处于体相中铁物种则相对难还原,需要较高的还原温度。图3中3种不同方法制备的催化剂的 H_2 -TPR 图谱与上述分析基本吻合。

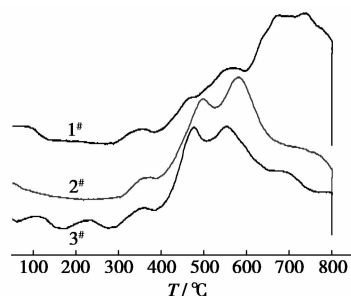


图3 催化剂的 H_2 -TPR 曲线

2.5 NH_3 -TPD 分析

NH_3 脱附峰的温度可表示酸强度^[12], 而该温度下的脱附峰面积表示该强度的酸量。由表3可知, 浸渍改性得到的 $2^\#$ 和 $3^\#$ 的总酸量和酸密度较未引入铁的 $0^\#$ 都明显增大, 但原位合成得到的 $1^\#$ 的总酸量和酸密度却略有减小。各催化剂的中强酸变化规律如下: $3^\# > 2^\# > 0^\# > 1^\#$, 而弱酸和强酸的变化则没有规律。研究表明, 采用氨水为沉淀剂共沉淀法合成的 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的弱酸和中强酸中心对烷

烃异构化有较高的活性^[13]; 而催化剂的中强酸中心对催化醇脱水有相对较高的活性, 弱酸则没有活性^[12]。

表3 催化剂的酸量分布

催化剂	酸量/ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$			总酸量/ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	酸密度/ $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$
	弱酸	中酸	强酸		
$0^\#$	205.6	432.3	106.6	744.5	3.75
$1^\#$	284.9	341.3	113.6	739.8	3.66
$2^\#$	306.3	440.8	133.5	880.6	4.26
$3^\#$	270.3	455.7	108.8	834.8	4.54

注:弱酸, $100 \sim 200^\circ\text{C}$; 中酸, $200 \sim 400^\circ\text{C}$; 强酸, $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 。

2.6 乙醇脱水反应催化性能测试

高的反应温度有利于乙醇分子内脱水形成乙烯, 低温下发生分子间脱水形成乙醚, 故低温下不仅乙醇转化率不高, 且由于转化为乙醚而使得乙烯选择性下降^[2-3]。在液时空速 (LHSV) = 0.6 h^{-1} , 乙醇质量分数为 92.4%, 载气 (N_2) 气速为 $15 \text{ mL}/\text{min}$ 的条件下, 分别考察了不同方法制备的催化剂在不同温度下的催化性能, 结果如图4。4种催化剂随着温度的升高其乙醇转化率、乙烯选择性都升高, 而乙醚选择性却相反, 与文献报道一致^[2-3]。当温度升高到一定程度 (如 400°C) 时, 4种催化剂的乙醇转化率几乎都达到 100%, 当温度高于 300°C 时, 几种催化剂的乙烯选择性差异并不大。各催化剂的催化性能高低依次为: $3^\# > 2^\# > 0^\# > 1^\#$, 这与前面中强酸和酸密度的变化规律一致。结合 H_2 -TPR 分析可以推测随着催化剂表面上铁物种的增多, 催化剂相应的中强酸位和酸密度也明显增加, 有利于催化性能的提高。本文结果与文献[14]报道乙醇脱水性能主要依赖于催化剂的表面酸性, 随催化剂表面酸性的降低, 乙醇在酸性位点的吸附能力减弱, 从而形成化学键 $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O}$ 的作用增强, 导致分子间脱水反应增强、乙醚产量增加、乙烯生成量减少相符。也与 Berteau 等^[12] 报道的改性氧化铝催化剂的中强酸中心是决定其催化醇脱水活性的关键因素相一致。Hussein^[15] 和 El-Katatny^[5] 等认为, 乙醇脱水生成产物, 主要取决于表面羟基, 形成乙烯是单分子机理, 而形成乙醚是双分子机理, 添加铁物种抑制了双分子机理形成所需的表面环境, 故负载铁能够提高乙醇脱水制乙烯的性能。另外, $1^\#$ 的活性低于 $0^\#$ 的活性较难理解, 可能是原位合成的催化剂中的铁物种的存在状态与结构环境和 $2^\#$ 和 $3^\#$ 有比较明显的差异, 导致催化剂表面酸性和酸量分布产生差异, 因而

并未显示出助促进作用,更明确的机理尚待进一步研究。

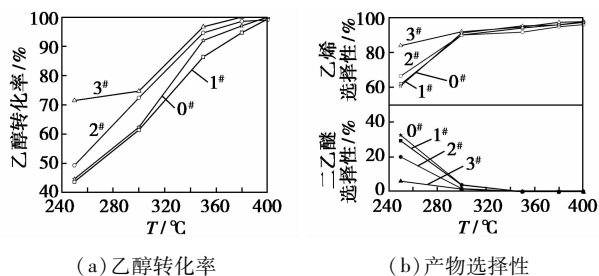


图4 反应温度对乙醇转化率和产物选择性的影响

3 结语

以沉淀法和浸渍法为基础,在合成 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的不同阶段引入铁源,将对催化剂比表面、孔容和孔径产生一定影响,而且使催化剂表面铁的存在物种、表面酸性和酸量分布产生差异,其中浸渍 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 得到的 3# 催化剂的铁元素主要以易还原的氧化铁形式存在载体表面,拥有最大的中强酸量和酸密度。

参考文献

- [1] 胡铁刚,程可可,王永刚,等. 生物乙醇催化制备乙烯的研究进展[J]. 现代化工,2007,27(S2):96-99.
- [2] 李慧,胡焱,苏国东,等. 合成方法对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂乙醇脱水性能的影响[J]. 石油化工,2009,38:374.
- [3] Chen G W, Li S L, Jiao F J. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts in microchannel reactors [J]. Catal Today,2007,125:111.
- [4] El-shobaky G A, Doheim M M, Esmail S A, et al. Effect of gamma-

irradiation on surface and catalytic properties of nanocrystalline CuO , NiO and Fe_2O_3 supported on alumina [J]. J Radioanal Nucl Chem,2008,275:487.

- [5] El-Katatny E A, Halawy S A, Mohamed M A, et al. Recovery of ethene-selective $\text{FeOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ethanol dehydration catalyst from industrial chemical wastes [J]. Appl Catal A,2000,199:83.
- [6] El-Sharkawy E A, El-Hakam S A, Samra S E. Effect of thermal treatment on the various properties of iron(III)-aluminum(III) coprecipitated hydroxide system [J]. Mater Lett,2000,42:331.
- [7] 刘琰,孙德智,李磊. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备表征及其催化活性的研究 [J]. 材料工程,2007(5):19.
- [8] 蔡小海,任志国,谢有畅,等. 氧化镍在活性氧化铝上的表面分散和体相分散:制备方法对镍铝分散体系的分散态和结构的影响 [J]. 北京同步辐射装置年报,1998(1):107.
- [9] 季伟捷,沈师孔,李树本,等. 氧化铁在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的分散状态及对反应性能的影响 [J]. 分子催化,1992(6):81.
- [10] Kishan G, Lee M W, Choi M J, et al. The catalytic conversion of CO_2 to hydrocarbons over Fe-K supported on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ mixed oxides [J]. Catal Lett,1998,56:215.
- [11] Unmuth E E, Schwartz L H, Butt J B. Iron alloy Fischer-Tropsch catalysts: I. Oxidation-reduction studies of the Fe-Ni system [J]. J Catal,1980,61:242.
- [12] Berteau P, Delmon B. Modified aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by $\text{NH}_3\text{-TPD}$ [J]. Catal Today,1989,5:121.
- [13] Rodenas E, Yamaguchi T, Hattori H, et al. Surface and catalytic properties of $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. J Catal,1981,69:434.
- [14] Zaki T. Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts [J]. J Colloid Interf Sci,2005,284:606.
- [15] Hussein G A M, Sheppard N, Zaki M I. Infrared spectroscopic studies of the reactions of alcohols over group IVB metal oxide catalysts: Part 3. Ethanol over TiO_2 , ZrO_2 and HfO_2 , and general conclusions from parts 1 to 3 [J]. J Chem Soc, Faraday Trans, 1991, 87: 2661. ■

阿克苏诺贝尔加强包装涂料产品组合

阿克苏诺贝尔 (AkzoNobel) 公司日前宣布收购瑞典 Lindgens 金属装饰涂料及油墨 (Lindgens Metal Decorating Coatings and Inks) 公司的全球资产,包括其在土耳其合资公司 Server Boya 的多数股份。具体财务数据没有披露。

这次收购将加强阿克苏诺贝尔自身包装涂料业务的技术和专长,尤其是在两片金属包装外侧的油墨印刷市场上。

阿克苏诺贝尔负责高性能涂料业务的董事会成员德亨纳 (Leif Darner) 表示:“这桩绝佳的收购提升了我们的实力,并且完全符合我们的增长战略。这将加强我们在金属包装装饰领域的地位,并将扩大诸如俄罗斯、土耳其和澳大利亚等重点市场的业务”。

阿克苏诺贝尔工业涂料业务部总经理 Conrad Keijzer 表示:“这笔交易不仅加强了我们在金属包装领域的地位,

还将使我们能够提供一系列独特的技术,并为支持我们的客户提供全方位的油墨和涂料产品组合”。

与员工代表的协商将于适当时候举行。该交易预计将在今年第三季度完成。

Lindgens 集团董事长 Peter Koivula 说:“随着我们市场的日益全球化,这个战略性的收购将有助于确保世界各地所有 Lindgens 和 Server Boya 的客户在当前与未来继续获益于良好的产品、技术与服务支持”。

Lindgens 成立于 2005 年,2009 年的销售额约 2 500 万欧元,它制造和销售用于金属包装行业的全套涂料和油墨系统解决方案。

阿克苏诺贝尔公司的包装涂料业务部是内部和外部包装涂料的全球领先供应商,产品应用于啤酒和饮料罐、食品罐、瓶盖和封盖及普通罐。(刘仲)