

CO₂ 绿色化合成低碳烯烃 Fe 基催化剂 研究进展

向航¹, 李静², 曹建新¹, 杨林¹

(1. 贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 贵州理工学院化学工程学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要:综述了 CO₂ 催化加氢合成低碳烯烃反应的研究进展, 具体从总反应机理和 Fe 基催化剂的副活性组分、助剂、载体及制备超细化等方面进行了系统阐述, 并分析各因素与催化活性间的关系。指明当前研究的不足之处, 并展望了今后可行的研究方向。

关键词: CO₂ 加氢; 低碳烯烃; Fe 基催化剂

中图分类号: TQ032

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)02-0027-05

Recent progress in Fe-based catalysts for green synthesis of light olefins from carbon dioxide

XIANG Hang¹, LI Jing², CAO Jian-xin¹, YANG Lin¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. School of Chemical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550025, China)

Abstract: The recent progress of synthesizing light olefins from CO₂ hydrogenation is reviewed. The overall reaction mechanism, secondary active components, the promoters, the supporters and novel methods for preparing of Fe-based catalyst, as well as the relationship between these factors and the activity of catalysts are described in detail. The shortcomings in this field yet to be solved are presented. The significant and predictive trends in the future are proposed as well.

Key words: carbon dioxide hydrogenation; light olefins; Fe-based catalyst

气候恶化已成为全世界关注焦点, 而其中的温室效应更是气候问题的核心。据估算, 若温室气体 CO₂ 继续按照过去 30 年的增长速率排放, 2056 年的 CO₂ 排放总量将达 140 亿 t^[1]。这样迅猛的增长趋势对生态平衡造成的破坏和给人类生存带来的威胁不容小觑, 因此, 解决二氧化碳的综合利用问题刻不容缓, 而将 CO₂ 转化为高价值化工原料无疑是减缓温室效应的最有效途径之一。另一方面, 低碳烯烃(C₂~C₄)是合成聚合物及医药中间体的最基本原料, 在当今工业生产中的需求量极大, 目前, 乙烯、丙烯等低碳烯烃的生产大部分来源于石油烃的裂解。1925 年, Fischer-Tropsch (F-T) 合成的提出为生产低碳烯烃提供了一条新的有效途径, 它是一种以源自煤、天然气及生物质的合成气(CO + H₂)为原料, 生产清洁的碳氢化合物的非均相催化过程。近年来, F-T 合成研究愈渐成熟, 在此基础上, 将温室气体 CO₂ 作为碳源直接加氢合成低碳烯烃的方式也引起了研究人员的广泛兴趣, 这种绿色化学方法无疑解决了温室气体 CO₂ 的有效利用问题, 还有助于减缓化石资源的消耗, 具有环保、能源、经济等

多重意义。同时, 用于该反应的催化剂也以 F-T 合成的传统 Fe 基催化剂为“蓝本”展开研究。但由于 CO₂ 分子自身的化学惰性使之难以被活化并与 H₂ 反应, 因此为得到高活性、高低碳烯烃选择性、高稳定性的催化剂, 研究者们正在往 Fe 基催化剂的改性研究之路上努力迈进。本文中从 CO₂ 加氢制低碳烯烃反应的机理出发, 综述了近年来国内外在该反应 Fe 基催化剂上的研究进展。主要介绍了添加副活性组分、添加助剂、负载载体、制备超细化等催化剂改性手段对催化反应活性的影响。

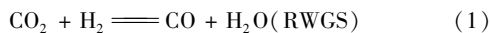
1 CO₂ 加氢合成低碳烯烃的反应机理

研究表明, CO₂ 分子的活化及反应历程和催化剂活性组分 Fe 的物相变化决定了 CO₂ 加氢反应机理, 是该反应顺利进行的重要因素。

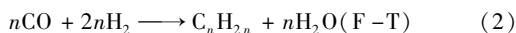
1.1 CO₂ 分子的活化及反应历程

首先 CO₂ 在催化剂的化学吸附作用中夺电子形成 CO₂⁻ 物种, 继而分解为吸附态的 CO 和 O, 最终经过一系列链增长和加氢反应生成目标产物和水。从宏观角度来说, CO₂ 加氢制烃类反应经 2 步进行:

首先是按反应式(1)进行的 CO_2 转化为 CO 的逆水煤气(RWGS)反应,其次是按反应式(2)进行的 CO 加氢合成烃类的费托合成(F-T)反应。



$$\Delta H_{298\text{ K}} = 41.19 \text{ kJ/mol}, \Delta G_{298\text{ K}} = 28.62 \text{ kJ/mol} \quad \text{吸热}$$



$$\Delta H_{298\text{ K}} < 0, \Delta G_{298\text{ K}} < 0 \quad \text{放热}$$

从反应前后分子数变化来看,加压有利于 F-T 反应进行。已有研究选取的反应压力在 0.1 ~ 3.0 MPa。从热效应来看,合适的温度有利于反应的有效进行。Torrente-Murciano 等^[2]研究得出反应温度高于 550 K 时, CO_2 加氢反应可顺利进行,若超出 750 K,反应产物更倾向于生成链烃。而已有研究的反应温度范围选择在 520 ~ 770 K。

1.2 催化剂活性组分 Fe 的物相变化

Fe 对 F-T 合成反应和逆水煤气反应均具有高活性,因此常作为 CO_2 加氢合成低碳烯烃反应催化剂的主要活性组分。传统沉淀法、浸渍法制得的 Fe 基催化剂前体以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为主要物相,经 H_2 还原处理后,得到物相组成为 Fe_3O_4 、 FeO 、 $\alpha\text{-Fe}$ 的新鲜 Fe 基催化剂^[3]。随 CO_2 加氢反应的进行,这些 Fe 物相又进一步吸附 C、H、O 转变成更为复杂的物相结构,其中某些形态的铁碳化合物 (Fe_xC_y) 被普遍认为是反应的活性物质,可调控活性位上的 C/H

比,并直接影响低碳烯烃的产率^[4]。研究表明, Fe_3C ^[5]、 $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$ ^[6-7]、 $\chi\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ ^[8] 均是有利于低碳烯烃生成的 Fe_xC_y 物相组成。

1.3 CO_2 加氢反应机理

研究者们使用各种方法和手段测定反应中间产物,提出了多种可能的 CO_2 加氢反应模式。Hu 等^[5]利用 DART MS spectra 技术,对 CO_2 在 FeMnK 催化剂上的加氢反应过程进行了研究,根据观察到的吸附物种的变化,提出图 1 所示的反应机理。并说明 CO_2 加氢反应机理与催化剂中的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{C}$ (或其他形式 Fe_xC_y) 值密切相关。若该值偏大,则反应主要遵循如图 1 的氧化作用机理进行,生成醛、羧酸等含氧化合物;若该值偏小,则反应主要遵循碳化作用机理^[9]进行,产物多为烃类。这与 Smit 等^[10]的研究成果不谋而合。

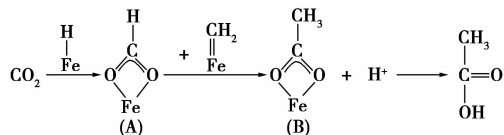


图 1 氧化作用机理

Saeidi 等^[11]认为 CO_2 分子首先被 Fe^{2+} 还原,然后吸附游离氢逐步得到甲酸、 CO 和甲醛,具体步骤如图 2 所示。由图 2 可知, Fe-CH_2 是关键的反应中间物种,可促使烃类物质生成和碳链增长。

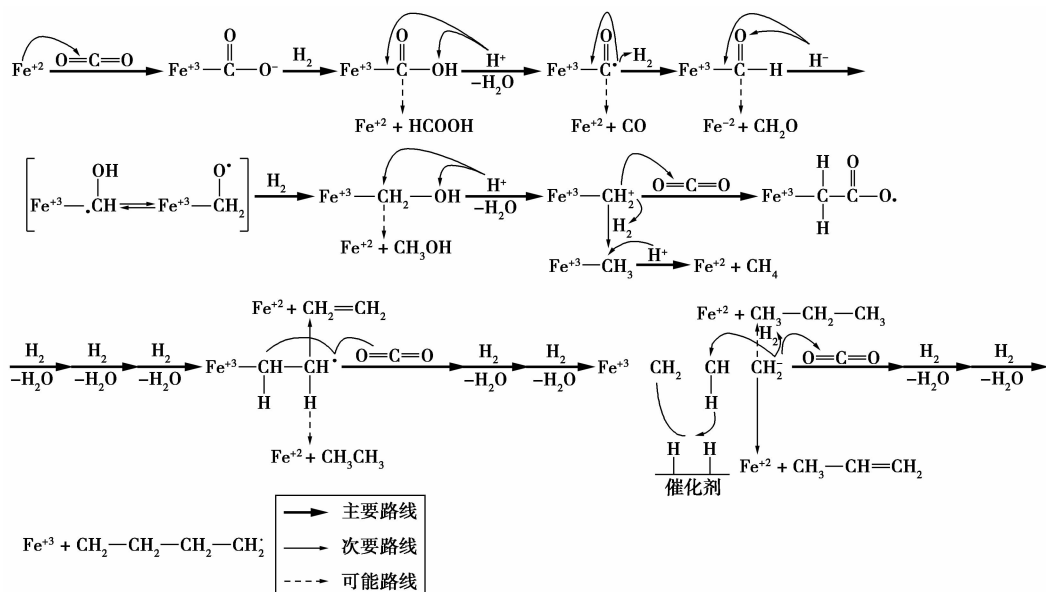


图 2 链增长作用机理

由上述机理可知, CO_2 加氢反应产物复杂多样,因为 H_2 、 CO_2 与不同 Fe 物相相互作用产生了不同吸附形式,从而导致反应以不同的机理进行。为得到目标产物低碳烯烃,除控制好 Fe 基催化剂前体的

还原程度以降低 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_x\text{C}_y$ 之外,还可通过以下 4 种方法对催化剂进行改性:①加入其他活性组分改变催化剂晶型结构,从而产生更易吸附 CO_2 和 H_2 的晶体缺位;②添加助剂降低催化剂逸出功从而更

容易活化 CO₂ 分子;③负载载体以获得更有利于低碳烯烃生成的 CO₂ 吸附态;④将催化剂粒子超细化以暴露更多的反应活性位。

2 Fe 基催化剂研究进展

2.1 副活性组分的研究

Fe 基催化剂是指以 Fe 为主活性组分的一类催化剂,在 CO₂ 加氢制低碳烯烃反应中常添加另一种过渡金属制成双金属催化剂以提高催化性能,如 Fe-Co、Fe-Mn、Fe-Ni 等,这是由于单组分的 Fe 催化剂在选择性和抗中毒性方面稍显不足。

Fe-Co 是应用极广且最具低碳烯烃选择性的双金属催化剂体系。研究表明,Co 具有提高低碳烯烃选择性、抑制甲烷化作用、不易中毒、抗积碳等特点,尤其可弥补 Fe 在链增长反应能力上的不足。李梦青等^[12]研究发现,在 623 K、H₂/CO₂ = 3 的反应条件下,单组分 Fe 催化剂 (Co/Fe = 0) 的低碳烯烃产率为 15.83×10^{-4} ;当 Co/Fe = 1 时,低碳烯烃产率提高到 69.39×10^{-4} 。Sathawong 等^[13]制备了不同 Co/Fe 值的 Fe-CoK/γ-Al₂O₃ 催化剂,发现 CO₂ 的转化率随 Co/Fe 的增大而逐渐提高,但 C₂ ~ C₇ 碳氢化合物产率先增大后减小。Co/Fe = 0.20 时最利于生成低碳烯烃,该条件下 C₂ ~ C₇ 产率达 69%,烯/烷值高达 5.2。

Fe-Mn 是 F-T 合成中最常见的双金属催化剂体系,其具有高催化活性的原因是:①通过共沉淀法制备 Fe-Mn 催化剂前体时产生了赤铁矿 (α-(Fe_{1-x}Mn_x)₂O₃) 的固溶体,不仅有助于减小 Fe 的微晶尺寸,还可抑制低碳烯烃的链增长;②Mn 作为电子供体,它的存在可抑制低碳烯烃发生二次加氢反应^[14]。Dorner 等^[15]通过等体积浸渍法制得不同 Mn 质量分数 (4% ~ 20%) 的 Fe-Mn/γ-Al₂O₃,并控制反应条件为 563 K、1.36 MPa、H₂/CO₂ = 3,发现 Mn 可有效抑制甲烷生成,较之于未添加 Mn 的 Fe/γ-Al₂O₃ 催化剂,CO₂ 转化率提高约 10%、烯/烷提高 1.0。XPS、XRD 等表征手段证实 Mn 附着在 Fe 加氢活性位上,使产物分布偏向于不饱和低碳烃;且 Mn 使载体上呈纳米分散的金属集团粒度变小。任冬梅等^[16]考察了 Fe-Mn-K 复合催化剂的 CO₂ 加氢性能,当 Fe 和 Mn 的质量分数分别为 12% 和 9% 时,催化剂结晶度较好,且性能相对最优,CO₂ 转化率 > 30%、低碳烯烃选择性为 28.35%。

然而,某些组分的加入会覆盖部分 Fe 活性位,使催化生成低碳烯烃的活性降低。刘歆颖等^[17]考

察了常压下不同 Ni/Fe 的 Fe-Ni 催化剂对 CO₂ 加氢性能的影响。随着 Ni 质量分数增加 (> 1%),CO₂ 转化率明显提高,但是产物中碳氢化合物组成明显朝甲烷化发展,低碳烯烃选择性减小。Pandey 等^[18]也证实 Ni 使 CO₂ 加氢反应朝甲烷化方向进行,通过 XRD 表征得出 Ni 和 Fe 的协同作用有助于催化剂表面某碳化物的生成,此碳化物可促进 CO₂ 转化为 CH₄。

2.2 助剂的研究

助剂作用有 3 种:①中和催化剂表面部分酸中心,调变其酸碱性,提高催化剂的抗积碳能力,从而改善催化剂稳定性;②作为电子型助剂以调变主催化剂的电子结构,提高反应分子的化学吸附能力和反应活化能;③作为结构型助剂改变催化剂的几何结构以改善催化反应场所^[19]。在 CO₂ 加氢反应的催化剂中,以上 3 种作用均有体现。已研究的助剂有碱金属助剂、稀土金属助剂、过渡金属助剂和某些类金属助剂。

碱金属助剂可大幅度提高催化剂活性和稳定性,研究表明,它还有助于抑制积碳和氧化反应,是该领域最常用的助剂。Prasad 等^[20]用碱金属离子 (Li、Na、K、Rb) 对 Fe 基催化剂的载体 Y 型沸石进行离子交换改性,发现这些助剂使 CO₂ 在 Fe 基催化剂上吸附量增加的顺序为 Li < Na < K < Rb。Fe/NaY 使得 CO₂ 转化率 (20.8%) 最高,而 Fe/RbY 使 C₂ ~ C₄ 烯烃选择性 (21.4%) 最高。Wang 等^[6]在 Fe/ZrO₂ 中添加 Na⁺、K⁺、Cs⁺,发现 CO₂ 转化率和烯烃选择性大大提高,其中 K⁺ (质量分数 0.1% ~ 5.0%) 使催化效果提升最为明显,通过 XRD 检测出碱金属助剂促进了活性物质 χ-Fe₅C₂ 的生成。Choi 等^[21]发现添加 K 后,CO₂ 在 Fe/Al₂O₃ 催化剂上的吸附量增大,但 H₂ 吸附量却呈相反趋势。其原因是 K 为 Fe 空轨道提供电子而促进其对碳物种的吸附,但 K 传递电子给 Fe 的同时削弱了 Fe-H 键键能而抑制氢物种的吸附。总的来说,K 助剂是通过调控催化剂活性位上的 C/H 比的途径来抑制甲烷生成、提高低碳烯烃产率。

稀土金属因其具有未充满电子的 4f 轨道和镧系收缩等特征,在催化反应中表现出独特的化学性能^[22]。邓国才等^[23]以 La、Ce、Pr、Nd 作为 Fe/海泡石催化剂的助剂,发现稀土金属助剂的加入影响了产物分布并在一定程度上提高了二氧化碳转化率,合成低碳烯烃的活性顺序为 Nd > La > Pr > Ce。Dorner 等^[24]考虑到 CeO₂ 晶格良好的储氢能力^[25],

用其改性 Fe-Mn-K 催化剂,使 CO₂ 转化率提高了 20%,低碳烯烃的产率提高了 5%。Nam 等^[26]用 La 改性氧化铝载体,并负载 FeK,发现随 La 含量的增加,催化剂的比表面积和 CO₂ 化学吸附量均有了一定程度的提高,La/Al₂O₃ = 4/96 时,催化效果最好,C₂ ~ C₄ 烯烃选择性达 40.2%。

一些过渡金属也常作为助剂添加到 Fe 基催化剂中来改善其活性。Prasad 等^[20]发现 Cr、Mn、Zn 可促进 Fe_xC_y 生成,从而提高 C₂⁻-C₄⁻ 的选择性,活性顺序为 Cr < Mn < Zn。郑斌等^[27]将过渡金属 Cd、Cu 分别加入 FeK/γ-Al₂O₃ 中以考察其对反应活性的影响。Cd、Cu 组分的添加都使 CO₂ 转化率提高,但 Cu 促使反应生成低碳烯烃,而 Cd 更有利于生成 C₅⁺ 长碳链。

You 等^[7]首次将类金属 B 作为助剂添加到 FeK 催化剂中,发现适量的 B 增大了催化剂的比表面积和 CO₂ 化学吸附量,在一定程度上抑制了烷烃的生成并使低碳烯烃选择性提高了 18%。通过比较 B 加入前后的新鲜催化剂 XRD 谱图,发现含 B 的催化剂中 Fe₃O₄、α-Fe 特征衍射峰更加弥散,说明 B 可使 Fe 物相颗粒更小,在载体上分散更为均匀。

2.3 载体的研究

载体对催化剂性能起着极其重要的作用,不仅在结构上对催化剂起支撑作用,并且可与活性组分发生相互作用而改变催化剂结构、颗粒大小和分散度进而影响催化剂的反应活性、稳定性和抗积碳性能。已研究的载体有氧化物载体、分子筛以及复合载体。

基于 γ-Al₂O₃、SiO₂、TiO₂ 等氧化物载体负载的 Fe 基催化剂在 F-T 合成反应中的研究日趋成熟,人们也顺势将此类负载型催化剂运用到 CO₂ 加氢反应中。Wang 等^[6]将 FeK 负载在多种氧化物、介孔炭(Meso-C)和碳纳米管(CNT)上,发现催化生成低碳烯烃的活性顺序为 ZrO₂ > γ-Al₂O₃ > CNT > Meso-C > TiO₂ > SiO₂,其中 ZrO₂ 能使活性铁碳化合物高度分散,从而增加活性表面、防止活性组分烧结,并使低碳烯烃产率高达 12%。李梦青等^[28]将 FeCoMnK 负载在 γ-Al₂O₃、SiO₂、活性炭和 BeO 上,发现相比于 γ-Al₂O₃ 和活性炭,BeO 负载的催化剂使 CO₂ 转化率高出约 10%,低碳烯烃产率高出约 0.6%,而 SiO₂ 负载的催化剂几乎没有活性。

分子筛以其高比表面积和强化学吸附能力在金属催化剂载体的研究中占据重要地位,如 ZSM-5、SBA-15 等在 F-T 合成中也均有报道。郑斌^[27]分

别选择了 HY、H-ZSM-5、S-1 型分子筛为载体负载 FeK 催化剂,其中 HY 和 H-ZSM-5 负载的催化剂显现出良好的活性。相比较而言,HY 使催化剂活性更高,CO₂ 转化率和 C₂⁻-C₄⁻ 选择性分别达 50.7% 和 23.2%。Hu^[5]将氧化锰八面体分子筛(K-OMS-2)作为载体负载 Fe 基催化剂,研究发现,K-OMS-2 比表面积大,能将催化位点均匀分散开,并可有效移走反应位点上的热量,而避免纳米级的催化剂发生团聚现象,使催化剂的高活性得以保持。此分子筛负载的催化剂使 CO₂ 转化率达 45%、C₂ ~ C₆ 烯烃选择性达 51%。

除采用单组分作为载体之外,一些多组分的复合型载体也被应用于该反应中。苏春彦等^[29]用硝酸镁溶液处理弱酸性的 ZSM-5 分子筛,经过滤、洗涤、干燥、焙烧后得到复合载体 MgO-ZSM-5,然后用浸渍法制成负载型 Fe 基催化剂。与单组分 ZSM-5 负载的 Fe 基催化剂相比,CO₂ 转化率提高了 7.67%,低碳烯烃选择性提高了 1.34%。说明载体的酸碱性和催化活性有影响,以碱性金属 Mg 改性后得到的弱碱性复合型载体具有更好的性能。

2.4 催化剂制备超细化

超细金属材料是由颗粒尺寸为 1 ~ 100 nm 的金属粒子以及它们之间的分界面构成的。超细金属粒子因其具有高比表面积、高热稳定性、多表面活性位点等优点,呈现出优于一般金属粒子的催化活性,因而成为本领域催化剂改性的新方向。

You^[7]在 Fe 基催化剂前体的制备过程中,将柠檬酸铁铵代替常用的硝酸铁作为提供 Fe³⁺ 的母体,改进沉淀法制备非负载型的 FeK 催化剂。研究表明,以有机铁盐为母体的催化剂具有更大的比表面积,且平均粒径缩小到 11.1 nm,显示出很高的活性和低碳烯烃选择性。郑斌等^[30]以尿素为沉淀剂、γ-Al₂O₃ 为载体,K 为助剂,改进传统沉淀法而制备出纳米尺寸的 Fe 基催化剂,并与浸渍法进行对比,发现纳米尺寸的 Fe 基催化剂比表面积大、表面能高,具有很强的加氢活性;对 CO₂ 加氢反应的测试结果显示,在 300℃、3 MPa、H₂/CO₂ = 3 的反应条件下,改进方法制得的 Fe 基催化剂使 CO₂ 转化率高达 54.3%,低碳烯烃选择性高达 30.6%,活性明显高于相同条件下浸渍法制备的催化剂。

3 结语

CO₂ 催化加氢制低碳烯烃,是一项意义重大的环境友好型绿色化学反应。经过近几十年的努力,

该反应的研究已经在原理和控制工艺方面取得了一定进展,但由于热力学平衡、CO₂分子自身惰性等诸多因素的限制,该技术仍存在 CO₂ 转化率低、易积碳、产物甲烷化严重等问题,因此需要对 Fe 基催化剂进行更深入的研究。今后的研究工作应集中在以下几方面。

(1) 新型、多功能载体的探索。随着各种新技术和新材料的出现,Fe 基催化剂的载体将有更多选择空间,如一些多功能分子筛和多孔的天然矿物。且还需明确载体的酸性及孔道结构对产物分布的影响,对于酸性较强的载体,可考虑用碱性助剂进行改性。

(2) 优良助剂的选择。试验更加有效的助剂,并明确助剂、活性组分、载体三者之间的相互作用机理,使助剂与活性组分之间的协同作用更有利于加氢反应的进行。

(3) 新颖制备方法的开发。传统沉淀法和浸渍法已满足不了该领域对于高低碳烯烃产率的追求,改进制备方法可从源头上控制催化剂的合成从而改善催化剂性能。其中,将催化剂制成超细粒子或纳米粒子是目前最为行之有效的改进方法之一。此外,还可尝试改变催化剂的晶态金属结构以制得高活性非晶态合金催化剂。

本课题组也正致力于开发一种高活性的双组分 FeCo 催化剂,且考察载体、助剂及反应条件的影响,并将通过原位 FT-IR 技术继续对 CO₂ 加氢制低碳烯烃反应机理进行深入探索。

参考文献

[1] Socolow R H, Pacala S W. A plan to keep carbon in check[J]. Scientific American, 2006, 295(3): 50-57.

[2] Torrente-Murciano L, Mattia D, Jones M D, et al. Formation of hydrocarbons via CO₂ hydrogenation—A thermodynamic study[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2014, 6: 34-39.

[3] 王维佳, 李金林, 罗明生. 硅对铁基费-托合成催化剂的影响[J]. 催化学报, 2007, 28(10): 925-930.

[4] 定明月, 杨勇, 相宏伟, 等. 费托合成 Fe 基催化剂中铁物相与活性的关系[J]. 催化学报, 2010, 31(9): 1145-1150.

[5] Hu B, Frueh S, Garces H F, et al. Selective hydrogenation of CO₂ and CO to useful light olefins over octahedral molecular sieve manganese oxide supported iron catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 132: 54-61.

[6] Wang J, You Z, Zhang Q, et al. Synthesis of lower olefins by hydrogenation of carbon dioxide over supported iron catalysts[J]. Catalysis Today, 2013, 215: 186-193.

[7] You Z, Deng W, Zhang Q, et al. Hydrogenation of carbon dioxide to

light olefins over non-supported iron catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(5): 956-963.

[8] Ando H, Matsumura Y, Souma Y. A comparative study on hydrogenation of carbon dioxide and carbon monoxide over iron catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 154(1): 23-29.

[9] Kummer J, Dewitt T, Emmett P. Some mechanism studies on the Fischer-Tropsch synthesis using C14[J]. Journal of the American Chemical Society, 1948, 70(11): 3632-3643.

[10] Smit De E, Cinquini F, Beale A M, et al. Stability and reactivity of ϵ - χ - θ iron carbide catalyst phases in fischer-tropsch synthesis: Controlling μ_C [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(42): 14928-14941.

[11] Saeidi S, Amin N a S, Rahimpour M R. Hydrogenation of CO₂ to value-added products—A review and potential future developments [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2014, 5: 66-81.

[12] 李梦青, 邓国才. FeCoK 催化剂上二氧化碳加氢合成低碳烯烃的研究[J]. 河北工业大学学报, 2000, 29(2): 39-43.

[13] Satthawong R, Koizumi N, Song C, et al. Bimetallic Fe-Co catalysts for CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2013, 3/4: 102-106.

[14] Li T, Yang Y, Zhang C, et al. Effect of manganese on an iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst prepared from ferrous sulfate [J]. Fuel, 2007, 86(7): 921-928.

[15] Dorner R W, Hardy D R, Williams F W, et al. K and Mn doped iron-based CO₂ hydrogenation catalysts: Detection of KAlH₄ as part of the catalyst's active phase [J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 373(1): 112-121.

[16] 任冬梅, 周亚松. 铁含量对 Fe-Mn-K 催化剂上 CO₂ 加氢反应性能的影响[J]. 工业催化, 2004, 12(7): 32-35.

[17] 刘歆颖, 邓国才. 铁镍双金属催化剂用于二氧化碳加氢合成低碳烯烃的研究[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(5): 447-450.

[18] Pandey D, Deo G. Promotional effects in alumina and silica supported bimetallic Ni-Fe catalysts during CO₂ hydrogenation [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, 382: 23-30.

[19] Tang Q, Chen Y, Zhou C J, et al. Statistical modelling and analysis of the aerobic oxidation of benzyl alcohol over K-Mn/C catalysts [J]. Catalysis Letters, 2009, 128(1/2): 210-220.

[20] Prasad P S, Bae J W, Jun K-W, et al. Fischer-Tropsch synthesis by carbon dioxide hydrogenation on Fe-based catalysts [J]. Catalysis Surveys from Asia, 2008, 12(3): 170-183.

[21] Choi P H, Jun K-W, Lee S-J, et al. Hydrogenation of carbon dioxide over alumina supported Fe-K catalysts [J]. Catalysis Letters, 1996, 40(1/2): 115-118.

[22] 赵卓. 稀土催化材料在环境保护中的应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 25-47.

[23] 邓国才, 李梦青. 稀土对二氧化碳加氢合成低碳烯烃催化剂活性的影响 [J]. 中国稀土学报, 1997, 15(3): 278-280.

[24] Dorner R W, Hardy D R, Williams F W, et al. C₂-C₅ + olefin production from CO₂ hydrogenation using ceria modified Fe/Mn/K catalysts [J]. Catalysis Communications, 2011, 15(1): 88-92.

括热解、冷凝、油水混合物的分离和不凝气体的吸附4个过程。其工艺流程图如图1所示。首先将污泥与催化剂共同填料装入干馏装置,采用间歇式反应器,通入惰性气体吹扫以杜绝空气,随后进行升温热解,反应后剩余的固体残渣即为生物炭,热解得到的蒸气经过冷凝,其中可凝气体转化为油水混合物,经过分离可得到油和水;不凝气体含有少量的酸性气体硫化物和氮氧化物以及少量的微量重金属等其他有害物质,经过吸附洗涤处理使所排放的气体中有害物质降低,以达到国家气体排放标准。

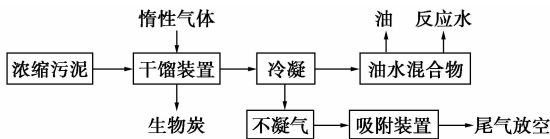


图1 污泥热解制备燃料油及生物炭流程图

研究表明,热解产生的油具有较高的热值,可以直接作为燃料油使用;产生的生物炭通过改性可以实现多种用途,具有较高的经济价值。由于该工艺在无氧条件下进行反应,热解产生的有害氧化物极少,并且过程中不仅减少二噁英的产生,也将大部分的重金属固定在生物炭中,减轻了对环境的危害和烟气治理的压力。

2 干馏法处理污泥制备生物炭

2.1 污泥制备生物炭的发展

早期,人们对污泥的处理大多数只是直接干化处理制备各种材料,污泥制备生物炭来源于 Beekman 等^[3]在一篇题为《城市污水处理厂污泥的热解产物及可能的应用》中提出的在某种条件下城市污水处理厂污泥可以转化为一种有用的含碳吸附剂。在国外,对污泥制备生物炭研究起步较早,美国、日本、澳大利亚等发达国家已经形成小规模生产实验。日本学者 Hossain 等^[4-5]在国际上较早对城市污泥制备生物炭进行了研究,通过检测分析得到制备的生物炭呈碱性,且产物中的重金属含量低于相关的

标准。澳大利亚学者 Glaser 等^[6]和 Preston 等^[7]研究了温度对得到生物炭的性质和重金属含量的影响,研究表明,不同温度得到的生物炭中重金属的含量呈现不同的趋势,但均低于相关的标准。到目前为止,美国 EnerTech 公司应用低温热解技术在加州 Rialto 建设了日处理能力达到 675 t 脱水污泥的低温炭化厂,该工艺具有处理速率快、占地少、安全环保等特点。Yoshida 等^[8]采用快速碳化的方法,开展了快速制备污泥生物炭的实验。在国内,污泥制备生物炭的研究起步晚,基本处于实验阶段。袁浩然等^[9]研究了温度对市政污泥制备生物炭的转化率以及生物炭中重金属和营养元素的含量的影响。卢再亮等^[10]采用厌氧热解法处理生活污水污泥制备生物炭,研究了生物炭对酸性红壤改良的效果,并探讨了生物炭在红壤地区农用的可行性。南洋理工大学 Tay 等^[11]从比表面积、孔容积、含碳量等方面对污泥制备活性炭做了分析。在工业化方面,国内报道较少,只是在污泥的低温炭化方面建设了一些示范性工程^[12]。

2.2 影响污泥制备生物炭性质的因素

污泥制备生物炭的过程中,催化剂的种类及用量、干馏的温度、停留时间、升温速率等都会对生物炭的性质产生重要的影响。①通过文献调研可知,使用较多的催化剂是 KOH、ZnCl₂、H₂SO₄、H₃PO₄ 等,其中 KOH 活化效率最高,通过与炭化阶段产物中炭反应消耗碳原子促使孔隙发展,使生物炭形成大量的微孔以达到扩孔的目的。催化剂的浓度增加有利于生物炭扩孔,但对于生物炭而言存在一个反应的最佳活性点,超过活性点会使生物炭的产率下降。而且,催化剂本身具有酸碱性,它的使用会改变生物炭 pH,不利于其在农业中的应用。②温度主要影响生物炭的比表面积、pH、表面化学性质、持水性等特性。孔隙度决定着生物炭的比表面积,温度影响着生物炭的孔隙结构。研究表明,随着热解温度的升高,孔隙结构及复杂性降低,其表面积增大^[13]。

连:大连理工大学,2012:28-62.

(上接第31页)

- [25] Pettigrew D, Trimm D, Cant N. The effects of rare earth oxides on the reverse water-gas shift reaction on palladium/alumina[J]. Catalysis Letters, 1994, 28(2/3/4): 313-319.
- [26] Nam S S, Kishan G, Lee M W, et al. Effect of lanthanum loading in Fe-K/La-Al₂O₃ catalysts for CO₂ hydrogenation to hydrocarbons[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2000, 14(12): 794-798.
- [27] 郑斌. 二氧化碳加氢制烃类铁基催化剂的制备及性能[D]. 大

- [28] 李梦青, 邓国才, 陈荣伟, 等. FeCoMnK/BeO 催化剂上二氧化碳加氢合成低碳烯烃的反应性能和原位 FT-IR 研究[J]. 催化学报, 2000, 21(1): 71-74.
- [29] 苏春彦, 檀建群, 王承学. 铁基催化剂上二氧化碳加氢合成低碳烯烃的研究[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2013, 38(3): 34-38.
- [30] 郑斌, 张安峰, 刘民, 等. 纳米铁基催化剂在 CO₂ 加氢制烃中的性能[J]. 物理化学学报, 2012, 28(8): 1943-1950. ■