

用于合成气制高值产物的 InZrO_x 制备及性能

郭玉静¹, 郑和平^{2*}, 肖大强², 任宇², 冉龙腾³, 唐建华¹

(1. 四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610065; 2. 四川煤炭产业集团有限责任公司, 四川 成都 610091; 3. 攀煤联合焦化有限责任公司, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 以四水合硝酸铟和五水合硝酸锆为原料, 通过共沉淀法和水热法制备了 InZrO_x , 并在最佳制备方法下探究煅烧温度对合成 InZrO_x 晶体结构和催化效果的影响。与 SAPO-34 分子筛结合为双功能催化剂用于合成气催化转化制高值产物。采用 XRD、SEM-EDS、HRTEM、XPS 和 BET 对 InZrO_x 的织构性质、晶体结构、形貌特征及表面元素进行了表征与测试, 并在固定床反应器中研究了空速、原料气 H_2/CO 物质的量比 (简称氢碳比)、 InZrO_x 与分子筛质量比、反应温度及反应压力对催化效果的影响规律。结果表明, 共沉淀法得到的 InZrO_x 在各方面表现均优于水热法, 最佳煅烧温度为 550 °C。在空速为 2000 mL/(g_{cat}·h)、原料气氢碳比为 3 : 1、 $m(\text{InZrO}_x) : m(\text{SAPO-34})=1 : 1$ 、400 °C、3 MPa 的反应条件下, 得到了较高的 CO 转化率 (67.58%)、高值产物选择性 [低碳烯烃 (C_{2-4}) 选择性为 37.74%、液体燃料 (C_{5+}) 烃类选择性为 33.07%] 和 C_{2-4} 收率 (23.98%), 副产物 CO_2 选择性仅为 5.99%。

关键词: 合成气; 轻烯烃; 双功能催化剂; 水热法; 共沉淀法; 催化技术

中图分类号: O643.36; TQ133.53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 09-2003-10

Preparation and performance of InZrO_x on conversion of syngas to high-value products

GUO Yujing¹, ZHENG Heping^{2*}, XIAO Daqiang², REN Yu², RAN Longteng³, TANG Jianhua¹

(1. College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China; 2. Sichuan Coal Industry Group Limited Liability Company, Chengdu 610091, Sichuan, China; 3. Panzhihua Coal United Coking Limited Liability Company, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: InZrO_x was prepared from co-precipitation and hydrothermal reaction of indium nitrate tetrahydrate and zirconium nitrate pentahydrate respectively, and the effect of calcination temperature on the crystal structure and catalytic performance of the synthesized InZrO_x was investigated under the optimal preparation method. The InZrO_x obtained was then combined with SAPO-34 molecular sieve to form a bifunctional catalyst, which was applied in the catalytic conversion of syngas to high-value products. The texture properties, crystal structure, morphology features, and surface elements of the InZrO_x were characterized by XRD, SEM-EDS, HRTEM, XPS and BET. And the catalytic performance influencing factors, including space velocity, mole ratio of H_2 to CO in feed gas (hydrogen carbon ratio), mass ratio of InZrO_x to molecular sieve, reaction temperature, and reaction pressure, were analyzed in a fixed bed reactor. The results showed that the InZrO_x obtained by co-precipitation method exhibited better performance in all aspects in comparison to that from hydrothermal reaction, with the optimum calcination temperature of 550 °C. Under the conditions of space velocity 2000 mL/(g_{cat}·h), hydrogen carbon ratio 3 : 1, $m(\text{InZrO}_x) : m(\text{SAPO-34})=1 : 1$, 400 °C, and 3 MPa, the catalytic reaction displayed high CO conversion rate (67.58%), high-value product selectivity [(The selectivity of light olefins (C_{2-4}) and liquid fuels (C_{5+}) were 37.74% and 33.07%] and C_{2-4} yield (23.98%), and by-product CO_2 selectivity of 5.99%.

Key words: syngas; light olefins; bifunctional catalysts; hydrothermal method; co-precipitation method; catalysis technology

收稿日期: 2022-11-24; 定用日期: 2023-03-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221078

基金项目: 国家自然科学基金 (22178236, 21878194); 横向项目二氧化碳耦合瓦斯气催化制乙烯技术开发 (22H0551)

作者简介: 郭玉静 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: guoyujing990127@163.com。联系人: 郑和平 (1970—), 男, 博士, 高级工程师, E-mail: zhpcd@sina.com。

低碳烯烃 (C_{2-4}) 是合成纤维、塑料以及其他多种化工材料的极其关键的中间体, 也是庞杂的有机化工的重要支柱^[1]; 液体燃料 (C_{5+}) 烃类是石油化工和交通运输行业重要的基础原料^[2]。以上物质的生产方式传统上主要借助石油的裂解和精炼, 消费需求随着国民经济的增长而快速增长^[2-4], 但由于中国资源分布现状为富煤、少油、缺气。因此, 从长远来看, 研发非石油基转化工艺具有重要的战略意义。

JIAO 等^[5]提出了金属氧化物-分子筛双功能催化剂 (OX-ZEO) 的全新概念, 将 OX-ZEO 用于合成气催化转化低碳烯烃 (STO) 的低碳烯烃选择性可达 80%, 收率为 8.02%。双功能催化剂在同一种催化剂上同时实现金属位、固体酸/碱性位两种催化活性中心的耦合, 可使合成气经中间产物 (甲醇或烯酮物质) 一步法直接转化为低碳烯烃^[6]。目前, 双功能催化剂的研究大部分集中在锌基催化剂。 CO_2 是 STO 反应的主要副产物, 氧化铜及铜基氧化物本身对 CO_2 有较强的吸附能力, 这一特性有助于逆水煤气反应的进行, 从而促使反应生成的 CO_2 与 H_2 结合重新生成 CO 参与反应, 大大提高了 CO 的转化率, 同时有助于降低 CO_2 选择性。氧化铜虽然在活化 CO_2 催化脱氢领域^[7-8]应用相对较多, 但整体来看其在双催化领域的研究尚不广泛, 尤其是在 CO 加氢体系中的研究更为少见。SU 等^[9]将 $InZr$ 氧化物与 SAPO-34 分子筛结合, 低碳烯烃选择性为 65.8%, 收率高达 16.34%, 但同类研究均存在低碳烯烃收率较低 (13%~17%)、副产物 CO_2 选择性过高 (30%~40%)、 C_{5+} 烃类选择性较低 (2%~15%)^[9-13] 的问题。

为了进一步提高催化效果, 降低副产物 CO_2 的选择性, 本文在文献^[9]研究基础上, 选取同类文献中常用的共沉淀法和水热法合成 $InZrO_x$, 探究不同合成方法和煅烧温度下 $InZrO_x$ 的结构差异、尝试解释在不同合成方法和煅烧温度下氧化物催化效果差异的原因, 得到适宜催化的 $InZrO_x$ 结构组成。本文分别采用共沉淀法和水热法制备 $InZrO_x$, 并在不同温度下进行煅烧, 优化制备过程。结合自制 SAPO-34 分子筛对合成气进行催化转化实验, 通过优化各项工艺参数得到高收率的催化剂。利用 XRD、SEM-EDS、HRTEM、XPS 和 BET 对 $InZrO_x$ 进行表征与测试, 探究氧化物的结构及构效关系, 以期为开发具有工业价值的高收率催化剂提供理论基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四水合硝酸铜 (质量分数 99.9%)、异丙醇铝,

AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 五水合硝酸钴、碳酸铵、异丙醇, AR, 成都市科隆化学有限公司; 磷酸 (质量分数 85%)、尿素, AR, 金山化学试剂有限公司; 硅溶胶 (质量分数 30%), 成都化玻仪器有限公司; 四乙基氢氧化铵 (TEAOH, 质量分数 25%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; H_2 与 CO 不同物质的量比的合成气 [$n(H_2) : n(CO)=1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1$, 摩尔分数 4% 的氩气作内标], 重庆瑞信气体有限公司。

催化剂活性评价装置为自组装 [反应气体或预处理气体通过质量流量计准确控制, 从固定床管式反应器上端通过催化剂床层 (床层位于管式炉保温区内, 管式炉中部配备热电偶对催化剂床层持续测温), 反应管下部装有三通, 一路通过针阀连接到气相色谱仪上, 另一路排空]; Agilent 8890 气相色谱仪, 美国 Agilent 科技公司; D8 Advance X 射线衍射仪, 美国布鲁克公司; Micromeritics TriStar3000 全自动气体吸附系统, 美国麦克仪器公司; 配备 DS2300 型 EDS 附件的 JSM-7610F 扫描电子显微镜、EM-2100F 高分辨透射电子显微镜, 日本电子株式会社; ESCALAB X 射线光电子能谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司。

1.2 催化剂的制备

共沉淀法制备 $InZrO_x$: 将四水合硝酸铜 9.32 g (0.025 mol) 和五水合硝酸钴 5.37 g (0.0125 mol) 溶解在 100 mL 去离子水中, 得到混合盐溶液; 将无水碳酸铵 3.60 g (0.0375 mol) 溶于 100 mL 去离子水, 得到沉淀剂; 在 70 °C 水浴搅拌下将这两种溶液并流滴加到四口烧瓶中, 控制沉淀剂滴速, 使溶液 pH 保持在 7.0~8.0; 静置老化 2 h 后抽滤, 用去离子水洗涤并放入烘箱中 80 °C 干燥 12 h, 在 550 °C 下煅烧 1 h, 得到的 $InZrO_x$, 标记为 $InZr-C$ 。将所得氧化物 $InZr-C$ 置于玛瑙研钵中研磨 10 min, 压片、破碎、过 40~60 目筛, 备用。在不同煅烧温度 (400、450、500、550、600 °C) 下制得产物分别标记为 $InZr-400$ °C、 $InZr-450$ °C、 $InZr-500$ °C、 $InZr-550$ °C、 $InZr-600$ °C。

水热法合成 $InZrO_x$: 将四水合硝酸铜 9.32 g (0.025 mol)、五水合硝酸钴 5.37 g (0.0125 mol) 和尿素 2.27 g (0.0375 mol) 溶于 200 mL 去离子水中, 常温搅拌至固体溶解得到晶化母液; 将晶化母液放入晶化釜中 120 °C 下晶化 24 h 后得到晶化产品, 后续的抽滤洗涤干燥及煅烧操作过程与 $InZr-550$ °C 相同, 所得的 $InZrO_x$ 标记为 $InZr-H$ 。将 $InZr-H$ 置于玛瑙研钵中研磨 10 min, 压片、破碎、过 40~60 目筛, 备用。

水热法合成 SAPO-34 分子筛: 称取硅溶胶 2.50 g (0.04 mol)、异丙醇铝 10.21 g (0.05 mol)、磷酸 5.76 g (0.06 mol) (3 种原料分别为 Si、Al 和 P 的前驱体)、模板剂四乙基氢氧化铵 (TEAOH) 19.63 g (0.133 mol)、去离子水 29.25 g (1.625 mol), 混合各原料并在 70 °C 下搅拌 2 h 得到晶化母液; 将晶化母液常温陈化 24 h 后在管式炉中 200 °C 晶化 48 h; 过滤, 用去离子水洗涤后, 在 100 °C 下干燥 10 h, 在 550 °C 下煅烧 5 h 得到 SAPO-34 分子筛。将所得 SAPO-34 分子筛置于玛瑙研钵中研磨 10 min, 压片、破碎、过 40~60 目筛, 备用。

双功能催化剂: 将所有合成方法和煅烧温度下制备的 InZrO_x (40~60 目) 各取 0.3 g 分别与 0.3 g SAPO-34 (40~60 目) 物理混合充分, 组合制得用于工艺实验的各双功能催化剂。

1.3 结构表征与性能测试

XRD 测试: 辐射源为 Cu K_α ($\lambda=0.15406$ nm), 扫描范围为 $2\theta=5^\circ\sim 50^\circ$, 工作电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描速率为 8 (°)/min, 扫描步长为 0.02°。SEM-EDS 测试: 测试电压 15 kV。TEM 测试: 测试电压 200 kV。BET 测试: 待检测样品在 350 °C 下干燥脱气至约 0.67 Pa 后保持 4 h, 在 -198 °C 下测定样品的 N₂ 吸附-脱附曲线。XPS 测试: 激发源为 Al K_α ($h\nu=1486.6$ eV), 测试电压 15 kV, 测试电流 10 mA, 以 C 1s=284.8 eV 校准数据。

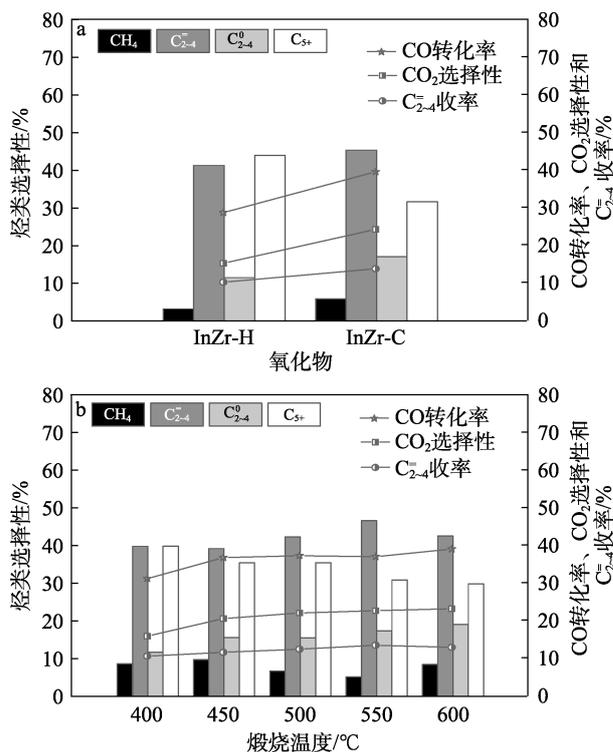
合成气催化转化工艺实验在高温高压固定床管式反应器中进行, 反应管由 316 不锈钢管和内衬石英管 (直径 6 mm) 组成。首先, 将 0.6 g 制备好的待验证的双功能催化剂装填在石英管中部。在 3 MPa、400 °C 下, 用 40 mL/min H₂ 气氛对催化剂进行原位处理, 然后切换合成气 [$n(\text{H}_2): n(\text{CO})=1:1$], 在 3 MPa、400 °C、气体空速 (简称 GHSV) 为 2000 mL/(g_{cat}·h) 下进行反应, 文中非特别说明即均为此反应条件。产物直接通过 GC 在线检测, CO、CO₂ 及 H₂ 通过 TCD 检测器 (检测器温度 250 °C; 色谱柱为 5A 分子筛填充柱; 载气为 He) 进行检测, 烃类物质通过 FID 检测器 (检测器温度 250 °C; 毛细管色谱柱 HP-PLOTQ, 30 m×320 μm×1.0 μm; 载气为 N₂) 进行检测, 进样口温度 200 °C, 定量环体积 1 mL。数据均取自反应平衡后。

2 结果与讨论

2.1 合成方法及煅烧温度对催化性能的影响

为了探究金属氧化物制备过程 (合成方法及煅烧温度) 对催化性能的影响, 对 InZrO_x 和自制

SAPO-34 分子筛进行工艺实验验证, 结果见图 1。



反应条件: 400 °C、 $n(\text{H}_2): n(\text{CO})=1:1$ 、3 MPa、GHSV=2000 mL/(g_{cat}·h)、氧化物与分子筛质量比为 1:1, 不同合成方法的 InZrO_x 煅烧温度均为 550 °C

图 1 合成方法 (a) 和煅烧温度 (b) 对双功能催化剂催化效果的影响

Fig. 1 Effects of synthesis method (a) and calcination temperature (b) on catalytic performance of bifunctional catalysts

从图 1a 可以看出, 共沉淀法制得的 InZr-C 的 CO 转化率和低碳烯烃选择性较高, 低碳烯烃的收率更高, 催化效果更好。因此, 共沉淀法更有利于提升 InZrO_x 的催化效果。在共沉淀法制备 InZrO_x 过程中, 探究了煅烧温度对催化剂催化效果的影响, 结果见图 1b。由图 1b 可知, 随着煅烧温度的升高, 低碳烷烃 (C₂₋₄⁰) 的选择性不断增加, C₅₊ 烃类的选择性不断降低, 低碳烯烃选择性先增加后降低。推测随着煅烧温度的升高, 催化剂的活性相组分含量逐渐增加, CO 转化率不断提升; 继续升高煅烧温度, 活性相反而有所分解^[14]。此外, 不同的煅烧温度下制得的氧化物晶粒粒径不同也会对催化效果产生影响。因此, 煅烧温度为 550 °C 制得的共沉淀法 InZr-C 催化效果较好。

2.2 催化剂表征

为探究合成方法及煅烧温度对 InZrO_x 晶体结构的影响、构效关系及机理, 对共沉淀法不同煅烧温度下制备的 InZr-C 和水热法制备的 InZr-H 进行了表征。其中, 不同合成方法制备的 InZrO_x 的实验条件

同 1.2 节。

2.2.1 XRD 分析

使用 XRD 分析 InZrO_x 的晶相结构, 探究合成方法以及煅烧温度对氧化物晶粒结晶度及粒径的影响, 不同合成方法和煅烧温度下制得 InZrO_x 的 XRD 谱图见图 2。由图 2 可知, 纯 In_2O_3 样品在 $2\theta=21.5^\circ$ 、 30.5° 和 35.5° 处的衍射峰分别归属于体心立方 (*bcc*)- In_2O_3 晶体的(211)、(222)和(400)晶面。从图 2 可以看到, InZrO_x 的主衍射峰与纯 In_2O_3 的主衍射峰基本相同。其中, 在 $2\theta=21.6^\circ$ 处的(211)晶面能够明显区分 In_2O_3 晶体与 ZrO_2 晶体。因此, 可以推测出无论是哪种合成方法得到的 InZrO_x , In/Zr 物质的量比为 2 : 1 的 InZrO_x 均为 Zr 掺杂的 *bcc*- In_2O_3 。

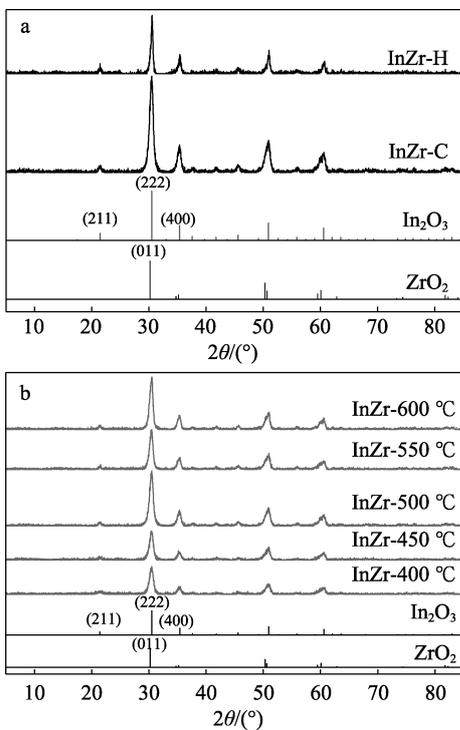


图 2 不同合成方法 (a) 和煅烧温度 (b) 下制得 InZrO_x 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of InZrO_x prepared at different synthesis methods (a) and calcination temperatures (b)

由图 2a 还可以看出, 共沉淀法合成的 InZr-C 衍射峰较高, 说明共沉淀法合成的 InZr-C 结晶度较高。图 2b 为共沉淀法不同煅烧温度下制得的 InZrO_x 的 XRD 谱图。从图 2b 可以看出, 煅烧温度较高的 $\text{InZr-500}^\circ\text{C}$ 、 $\text{InZr-550}^\circ\text{C}$ 和 $\text{InZr-600}^\circ\text{C}$ 的衍射峰较高, 说明随着煅烧温度的升高, 氧化物的结晶度不断提高。通过 Debye-Scherrer 公式计算氧化物的晶粒粒径, 结果见表 1。

计算可知水热法合成的 InZr-H 的晶粒粒径为 21.6 nm, 几乎是共沉淀法合成的 InZr-C 晶粒粒径 (11.7 nm) 的两倍。这可能是因为在水热法制备过程中晶粒处于静止状态, 初始晶体分散不均匀, 产

生的轻微团聚导致粒径较大; 而在共沉淀法制备过程中, 晶粒在匀速搅拌下分散良好, 晶粒粒径更小, 更有利于催化效果的提升。从表 1 可以看出, 煅烧温度提高, InZrO_x 晶粒粒径也随之增加。推测是在煅烧过程中, 纳米颗粒之间距离较小, 导致颗粒表面的原子扩散到相邻颗粒表面, 并与其对应的原子键合形成稳定的化学键, 从而导致小颗粒团聚生成较大颗粒, 导致 InZrO_x 颗粒团聚、长大。因此, 为了避免 InZrO_x 颗粒二次长大, 煅烧温度应该选定在 550°C 。在此温度下前驱物得以完全分解, 生成结晶性良好的纳米颗粒。

表 1 不同煅烧温度下制得 InZr-C 的晶粒尺寸

Table 1 Grain size of InZr-C prepared at different calcination temperature

	煅烧温度/ $^\circ\text{C}$				
	400	450	500	550	600
晶粒粒径/nm	10.6	10.4	10.9	11.7	12.3

2.2.2 SEM-EDS 分析

通过 SEM-EDS 对 InZrO_x 进行形貌表征和能谱分析, 结果见图 3; InZrO_x 的 EDS 元素分布情况见表 2。

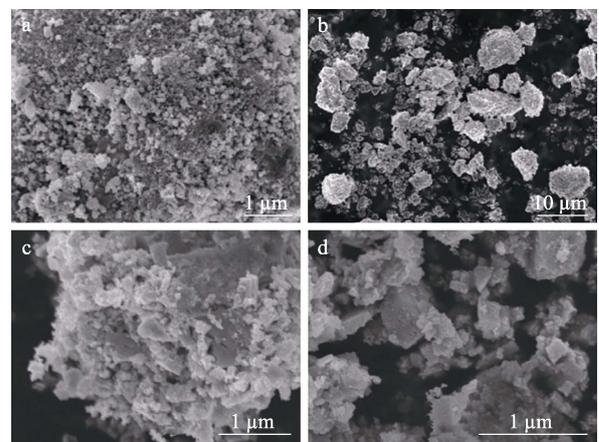


图 3 不同放大倍数下 $\text{InZr-550}^\circ\text{C}$ (a, b) 和 InZr-H (c, d) 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of $\text{InZr-550}^\circ\text{C}$ (a, b) and InZr-H (c, d) at different magnifications

表 2 InZrO_x 的 EDS 元素分布
Table 2 EDS element distribution of InZrO_x

InZrO_x	质量分数/%				$n(\text{In}) : n(\text{Zr})$
	In	Zr	O	C	
$\text{InZr-550}^\circ\text{C}$	44.6	22.3	20.9	12.1	2.000 : 1
InZr-H	51.8	20.7	20.6	6.9	2.502 : 1

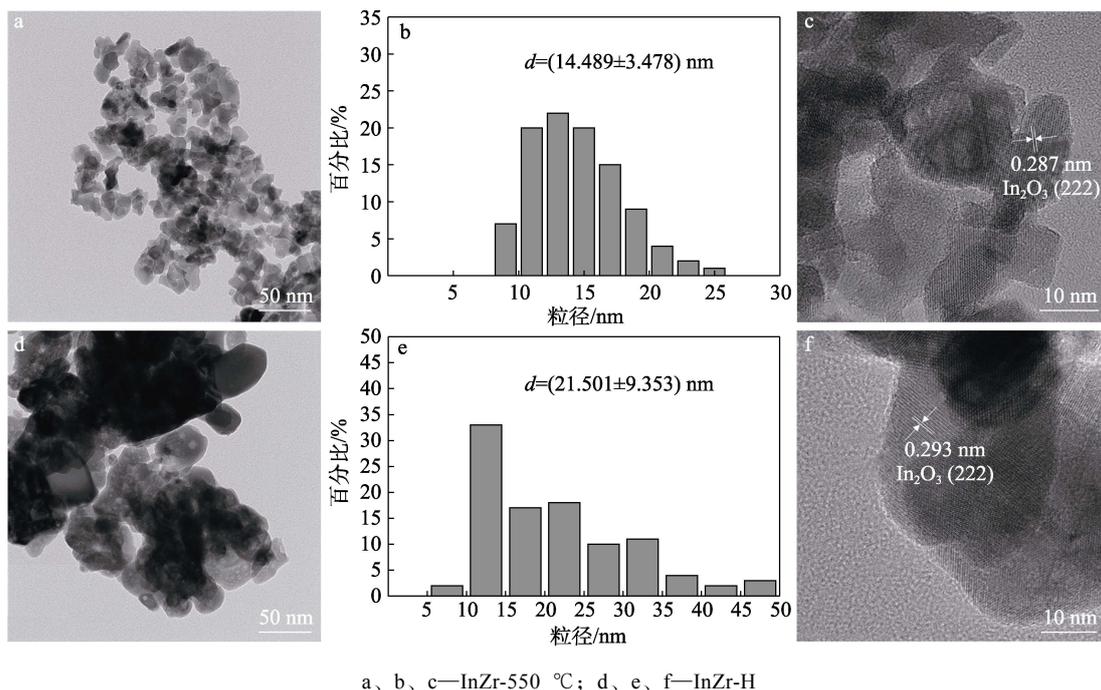
由图 3 可知, 共沉淀法合成的 $\text{InZr-550}^\circ\text{C}$ 晶体表面孔道结构丰富、疏松, 有益于催化传质过程, 不同煅烧温度下制得 InZrO_x 的 SEM 图相差不大; 水热法合成的氧化物 InZr-H 晶体的表面孔道

分布明显但稍显稀疏, 氧化物 InZr-H 整体的晶粒尺寸较大, 并且部分出现正方体结构。通过 EDS 能谱数据计算可得, 共沉淀法合成的 InZr-550 °C 的 In/Zr 物质的量比为 2.000 : 1, 水热法合成的 InZr-H 的 In/Zr 物质的量比为 2.502 : 1, 说明水热法合成的 InZr-H 表面的 In 元素含量更高, 氧化物内外 In、Zr 元素分布不均匀, 从而导致水热法合成的 InZr-H 的催化效果较差。

2.2.3 HRTEM 分析

对不同合成方法和煅烧温度下制得的 InZrO_x 的

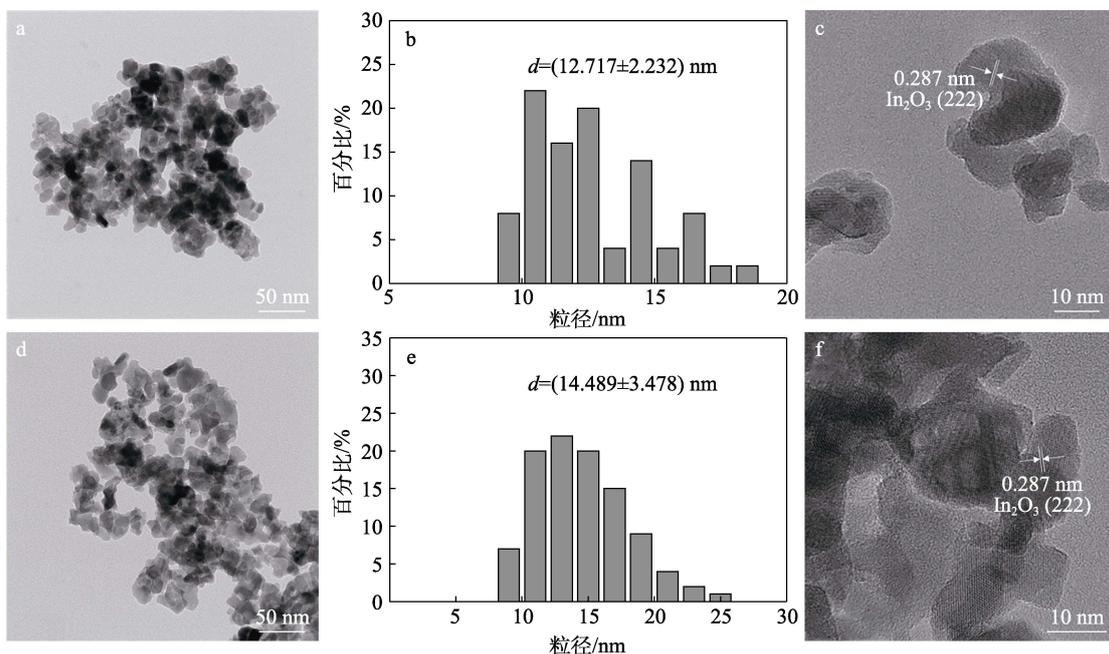
TEM、HRTEM 图及利用 ImageJ 软件统计的晶粒粒径见图 4、5。由图 4 可以看出, 经过无水乙醇分散后, 共沉淀法合成的 InZr-550 °C 分散更为均匀, 晶粒轮廓清晰, 晶粒粒径在 15 nm 左右, 而水热法合成的 InZr-H 结构紧密, 晶粒粒径在 25 nm 左右, 两种方法制得的氧化物粒径相差较大。由图 5 可见, 随着煅烧温度的提高, 共沉淀法合成的 InZr-550 °C 的晶粒粒径逐渐增加。TEM 测量结果与 XRD 估算结果接近且规律相同。

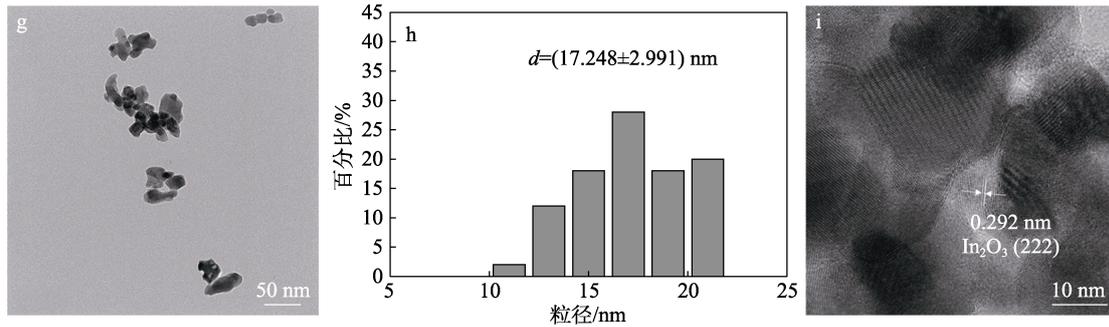


a、b、c—InZr-550 °C；d、e、f—InZr-H

图 4 不同合成方法下制得样品的 TEM 图 (a、d)、粒径分布 (b、e) 及 HRTEM 图 (c、f)

Fig. 4 TEM images (a, d), particle size distribution (b, e) and HRTEM images (c, f) of products prepared by different synthesis methods





a、b、c—InZr-500 °C；d、e、f—InZr-550 °C；g、h、i—InZr-600 °C

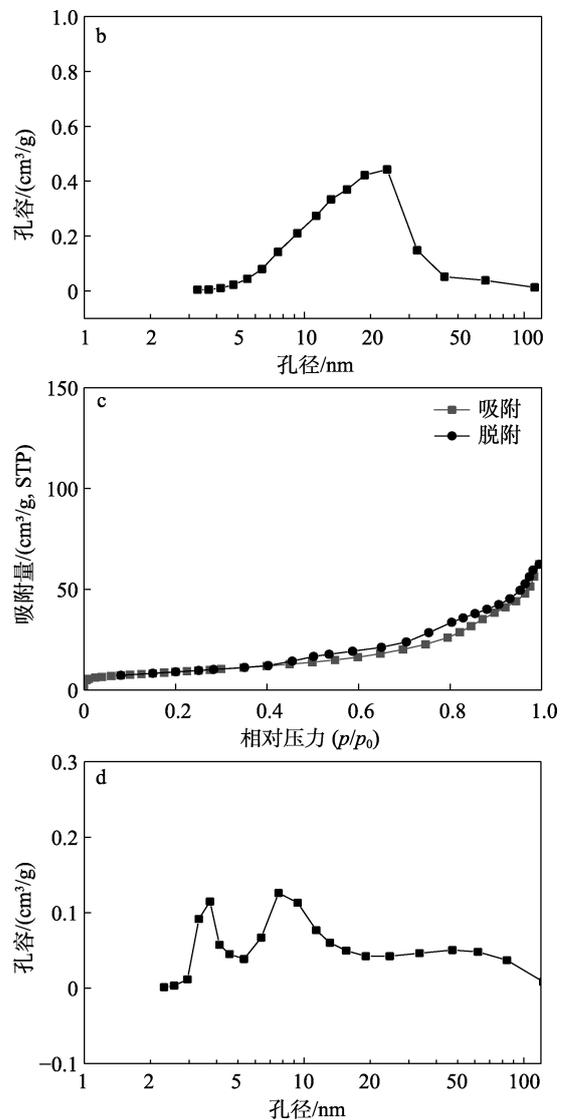
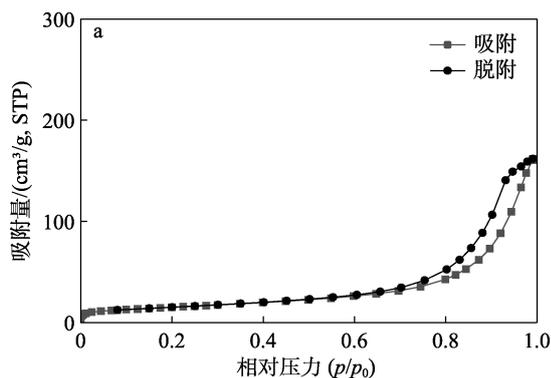
图 5 不同煅烧温度下制得样品的 TEM 图 (a、d、g)、粒径分布 (b、e、h) 及 HRTEM 图 (c、f、i)

Fig. 5 TEM images (a, d, g), particle size distribution (b, e, h) and HRTEM images (c, f, i) of products prepared at different calcination temperatures

相对于纯 In_2O_3 的(222)晶面(晶面间距 $d=0.292$ nm)^[15], 水热法制得的 InZr-H 晶面间距与纯 In_2O_3 相差不大, 而共沉淀法制得的 InZr-550 °C 晶面间距略微减小, 晶面间距减小是 Zr 原子穿透 In_2O_3 引起晶格膨胀所导致的。由图 2 可知, 两种方法制备的产物都存在 Zr 原子穿透 In_2O_3 的现象。但水热法制得的 InZr-H 晶面间距与纯 In_2O_3 相同, 导致该现象产生的原因一部分是软件统计误差, 另一部分可能是水热法合成的 InZr-H 中只有少部分 Zr 掺杂进 In_2O_3 中, 导致 InZr-H 的(222)晶面的间距变化并没有 InZr-550 °C 明显。这也能解释为什么水热法合成的 InZr-H 催化效果不佳(图 1)。共沉淀法制备产物中的 Zr 基本以 Zr^{4+} 的形式掺杂到 In_2O_3 内部, 形成了较完整的 InZrO_x 固溶体, 因此在 Zr 掺杂附近生成的有助于催化转化的氧空位更多, 更有利于催化转化的进行。同样地, 煅烧温度为 500 和 550 °C 的氧化物晶面间距也有所减小, 说明 Zr 以期望的 Zr^{4+} 的形式掺杂, 从而能够达到较好的催化效果(图 1b); 而煅烧温度为 600 °C 的氧化物晶面间距与纯 In_2O_3 相同, 这可能是因为煅烧温度过高导致活性相分解, 从而导致较差的催化效果(图 1b)。

2.2.4 BET 分析

对 InZrO_x 进行了 N_2 吸附-脱附等温线测试, 结果见图 6、7。



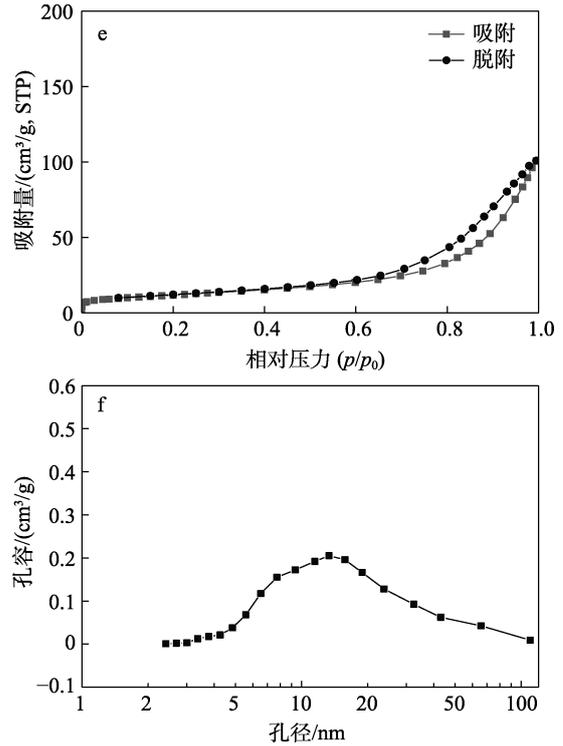
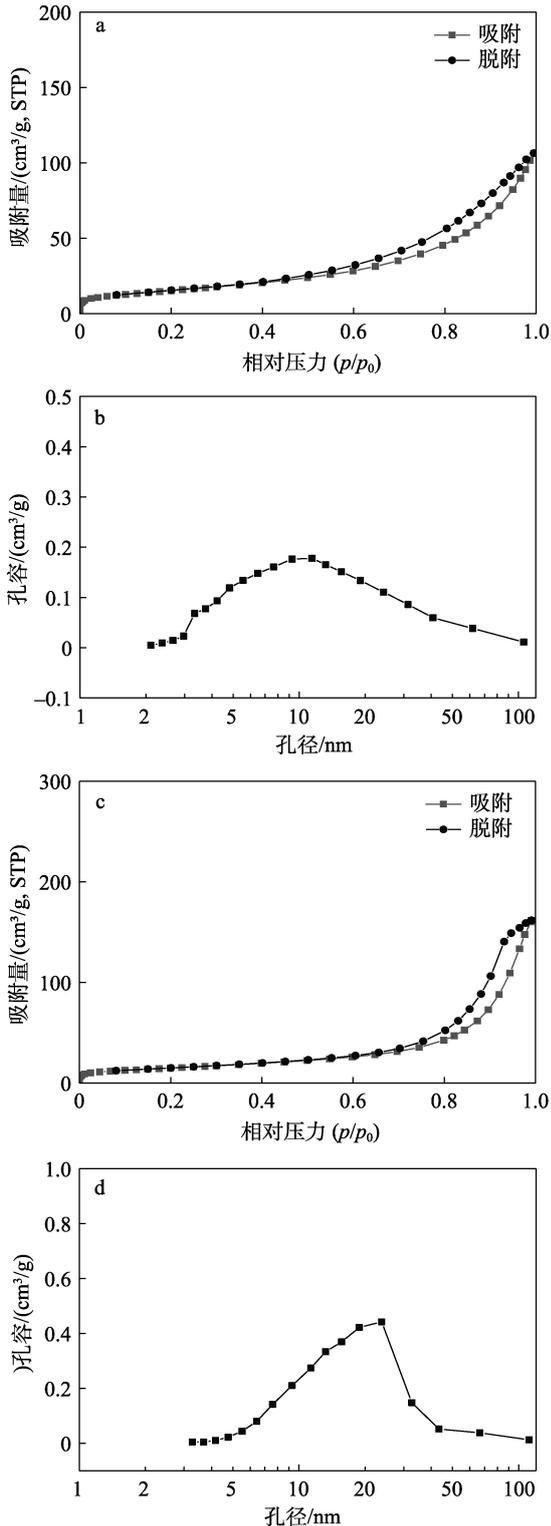
a、b—InZr-550 °C；c、d—InZr-H

图 6 不同合成方法制得样品的 N_2 吸附-脱附等温线 (a、c) 及孔径分布 (b、d)

Fig. 6 N_2 adsorption-desorption isotherms (a, c) and pore size distribution (b, d)

由图 6、7 可知, 不同合成方法和煅烧温度下制得的 InZrO_x 的吸附等温线均呈下凹型, 不存在

拐点, 在相对压力较低时几乎不发生吸附, 而随着分压的增加, 吸附量逐渐增加, 属于 III 型等温吸附线。说明样品中的微孔 (<2 nm) 数量较少。样品的回滞环在相对压力接近于 1.0 时没有达到平衡, 表明样品中松散颗粒形成狭缝孔状, 符合 IUPAC 分类的 H3 型回滞环。样品为介孔结构, 有利于气固催化反应中对反应气体分子的吸附活化。



a、b—InZr-500 °C；c、d—InZr-550 °C；e、f—InZr-600 °C
图 7 不同煅烧温度下制得产物的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a、c、e) 及孔径分布 (b、d、f)

Fig. 7 N₂ adsorption-desorption isotherms (a, c, e) and pore size distribution (b, d, f) of products prepared at different calcination temperatures

通过全自动气体吸附系统测定了 InZrO_x 的结构性质, 结果见表 3、4。

表 3 不同合成方法制得样品的结构性质

Table 3 Texture properties of samples prepared by different synthesis methods

样品	S _{BET} /(m ² /g)	孔容/(cm ³ /g)		D _{pore} /nm
		V _{micro}	V _{meso}	
InZr-550 °C	53.83	0.0008	0.2496	15.39
InZr-H	32.44	0.0007	0.0958	9.55

注: S_{BET} 为通过 BET 比表面积法测试出的样品比表面积; V_{micro} 为微孔孔容; V_{meso} 为介孔孔容; D_{pore} 为基于 BJH 方法对脱附曲线计算出的平均孔径。

表 4 不同煅烧温度下制得样品的结构性质

Table 4 Texture properties of samples prepared at different calcination temperatures

样品	S _{BET} /(m ² /g)	孔容/(cm ³ /g)		D _{pore} /nm
		V _{micro}	V _{meso}	
InZr-500 °C	55.95	0.0001	0.1647	9.79
InZr-550 °C	53.83	0.0008	0.2496	15.39
InZr-600 °C	42.05	0.0005	0.1554	13.00

由表 3、4 可知, 共沉淀法合成的 InZr-C 比表面积、介孔孔容及平均孔径明显大于水热法合成的 InZr-H。随着煅烧温度的升高, 产物的比表面积逐渐减小, 但煅烧温度 500 和 550 °C 的氧化物比表面积相差不大; 而煅烧温度为 550 °C 的氧化物的介孔

孔容及平均孔径明显更大。更大的比表面积带来更多的 CO 活化位点, 而孔容越大说明样品中介孔越丰富, 有利于气固催化反应的进行^[16]。因此, 煅烧温度 550 °C 下共沉淀法合成的 InZr-C 织构性质更佳。

2.2.5 XPS 分析

InZrO_x 的 In 3d XPS 谱图如图 8a、b 所示。由图 8a 可知, In 元素在结合能 451.7 和 444.2 eV 处有两个峰, 分别对应 In 3d_{3/2} 和 In 3d_{5/2}, 而 In 3d_{5/2} 轨道只存在一个结合能为 444.7 eV 左右的拟合峰, 说明 InZrO_x 表面只存在 In³⁺[7]。共沉淀法合成的氧化物 InZr-C (InZr-550 °C) 的 In³⁺ 3d_{5/2} 核心能级为 444.2 eV, 水热法合成的氧化物 InZr-H 的 In³⁺ 3d_{5/2} 核心能级为 444.1 eV, 说明共沉淀法合成的氧化物 InZr-C 的 In—O 化学键强度更强。共沉淀法合成的氧化物 InZr-C 中 In 的峰强度与水热法合成的氧化物 InZr-H 相比较弱, 说明共沉淀法合成的氧化物 InZr-C 表面 In 元素浓度较小, 与表 2 的 EDS 结果相符。由图 8b 可知, 在不同煅烧温度下制得的 InZrO_x 样品中, 煅烧温度为 550 °C 制得 InZrO_x 的结合能最高, 说明其中的 In—O 化学键强度最强, 因此其催化效果更好。

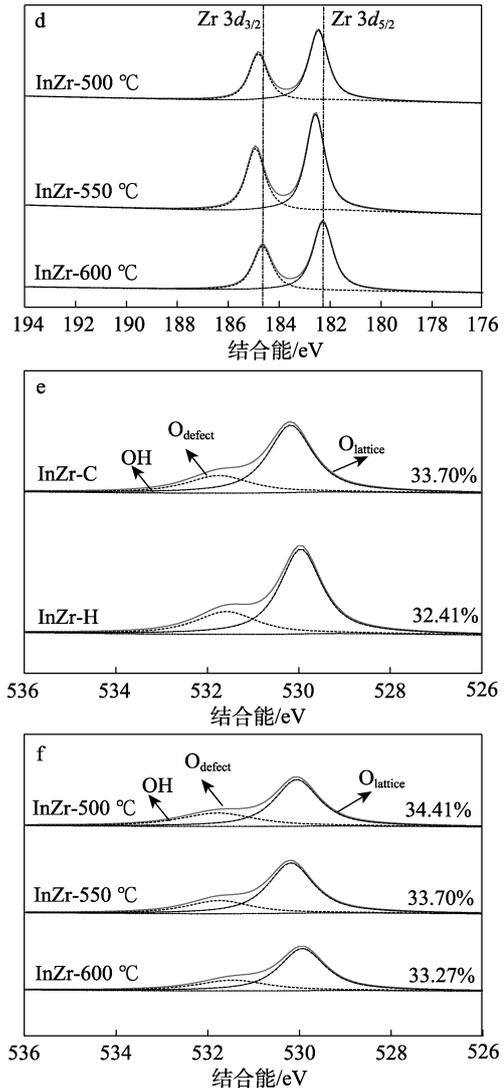
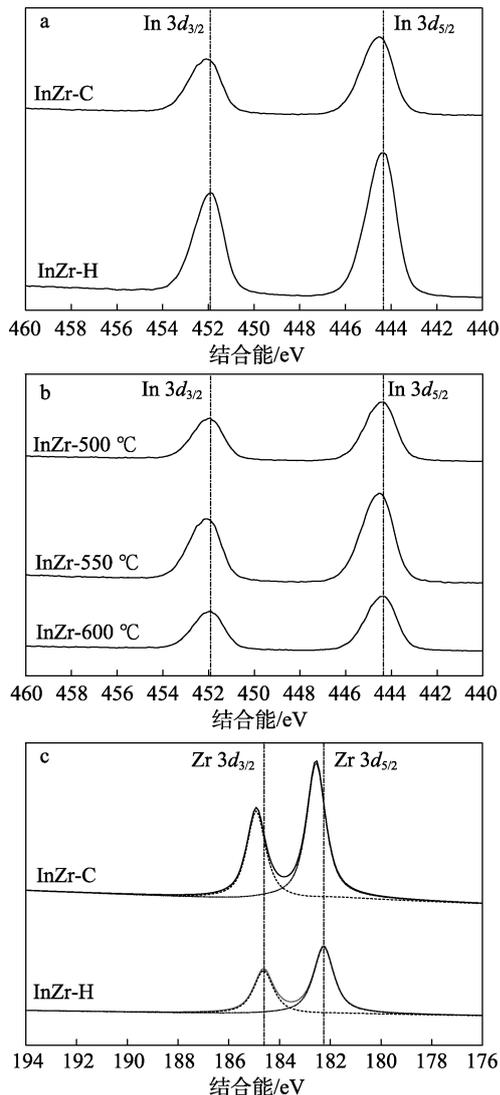


图 8 不同合成方法 (a、c、e) 及煅烧温度 (b、d、f) 下制得产物的 In 3d (a、b)、Zr 3d (c、d)、O 1s (e、f) 的 XPS 谱图
Fig. 8 In 3d (a, b), Zr 3d (c, d), O 1s (e, f) XPS spectra of products by different synthesis methods (a, c, e) and at calcination temperatures (b, d, f)

InZrO_x 的 Zr 3d XPS 谱图如图 8c、d 所示。Zr 3d_{5/2} 和 Zr 3d_{3/2} 两个特征峰结合能分别为 182.5 和 184.8 eV, 证明 Zr 元素以 Zr⁴⁺ 的形式存在于氧化物中。共沉淀法合成的氧化物 InZr-C (InZr-550 °C) 结合能和 Zr 峰强度更高, 说明共沉淀法合成的氧化物 InZr-C 中 Zr—O 化学键强度更强, 氧化物 InZr-C 表面 Zr 浓度更高; 煅烧温度 550 °C 下制得的 InZrO_x 结合能更高, Zr—O 化学键强度更强, 说明 Zr 大部分都以 Zr⁴⁺ 形式进行掺杂, InZrO_x 固溶体结构更完整, 催化效果更好。

InZrO_x 的 O 1s XPS 谱图如图 8e、f 所示。由图 8e、f 可知, InZrO_x 表面存在缺陷氧 (O_{defect}) 和晶格氧 (O_{lattice})^[17]。共沉淀法合成的氧化物 InZr-C (InZr-550 °C) 缺陷氧的含量更高, 氧空位含量更

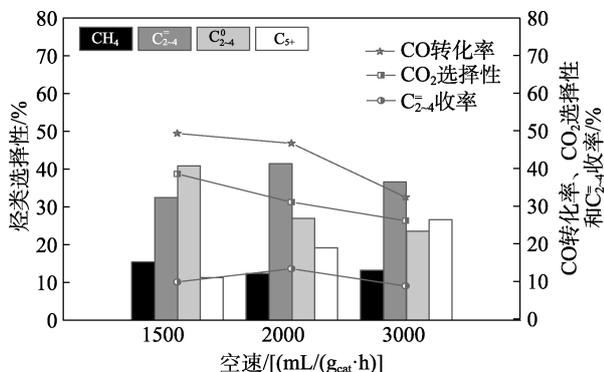
丰富。随着煅烧温度的增加, 缺陷氧含量逐渐减小。这是因为氧化物颗粒越小, 氧空位越丰富。这个结果与晶体粒径 (表 1) 变化规律相符合。但从整体上来看, 煅烧温度对缺陷氧含量的影响不大。

2.3 反应条件优化

双功能催化剂一步法反应需要金属氧化物和分子筛协同作用。在此耦合体系下, 两种催化剂所需的最佳反应条件有所不同。为达到最佳催化效果, 本工作探究了不同反应条件下煅烧温度 550 °C 的共沉淀法产物 (InZr-500 °C) 与自制 SAPO-34 分子筛耦合的催化效果。

2.3.1 反应空速

探究了反应空速对催化效果的影响, 结果见图 9。



反应条件: 3 MPa、400 °C、 $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}) = 1 : 1$ 、氧化物与分子筛质量比为 1 : 1

图 9 空速对催化效果的影响

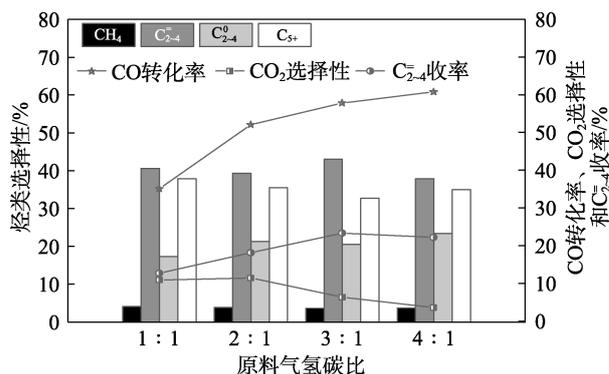
Fig. 9 Effect of space velocity on catalytic performance

由图 9 可知, 随着空速的增加, 催化剂达到稳定催化效果的速度加快, CO 的转化率逐渐降低, CO₂ 和低碳烷烃的选择性降低, 甲烷的选择性先降低后略有增加, 而低碳烯烃的选择性先增加后降低, 高值产物 (C₅₊ 烃类) 的选择性逐渐增加, 低碳烯烃的收率呈先增加后降低的趋势。在空速为 2000 mL/(g_{cat}·h) 时, 低碳烯烃的收率可达 13.33%。这是因为较长的接触时间有利于合成气转化, 但是接触时间过长会导致反应系统中合成气的量减少, 对目标产物选择性产生负面影响, 从而影响目标产物的收率^[18]。接触时间增加可以显著提高低碳烯烃的选择性, 但当接触时间继续增加时, 导致低碳烯烃的选择性受到加氢作用的影响而有所下降, 低碳烷烃的选择性有所增加。因此, 选择最合适的空速为 2000 mL/(g_{cat}·h)。

2.3.2 原料气 H₂/CO 物质的量比 (简称为氢碳比)

探究了原料气氢碳比对催化效果的影响, 结果见图 10。由图 10 可知, 随着原料气氢碳比的增加, CO 转化率逐渐增加, 低碳烯烃的选择性先降低后增加至 43.05%, C₅₊ 烃类的选择性逐渐降低, 低碳烯

烃的收率逐渐增加至 23.31%; 当原料气氢碳比增加到 4 : 1 时, 虽然 CO 转化率仍在增加, 但由于 H₂ 比例增加, 低碳烯烃的选择性有所下降, 低碳烷烃的选择性和 C₅₊ 烃类的选择性有所增加, 因此低碳烯烃的收率稍有下降。同时随着原料气氢碳比的增加, 副产物 CO₂ 选择性略有增加后降低至 3.59%。这是因为在高氢碳比下, 大量的 H₂ 有利于逆水煤气的进行, 体系中的 CO₂ 被 H₂ 还原为 CO 继续反应, 大大降低了 CO₂ 的选择性。因此, 选择最佳原料气氢碳比为 3 : 1。



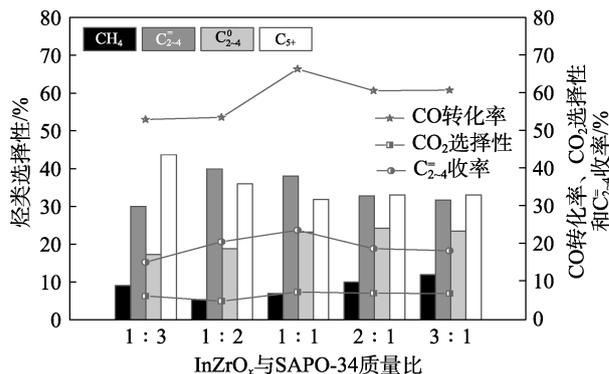
反应条件: 3 MPa、400 °C、GHSV=2000 mL/(g_{cat}·h)、氧化物与分子筛质量比 1 : 1

图 10 原料气氢碳比对催化效果的影响

Fig. 10 Effect of hydrogen-carbon ratio of syngas on catalytic performance

2.3.3 氧化物与分子筛质量比

探究了氧化物与分子筛质量比对催化效果的影响, 结果见图 11。



反应条件: 3 MPa、400 °C、 $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}) = 3 : 1$ 、GHSV=2000 mL/(g_{cat}·h)

图 11 氧化物与分子筛质量比对催化效果的影响

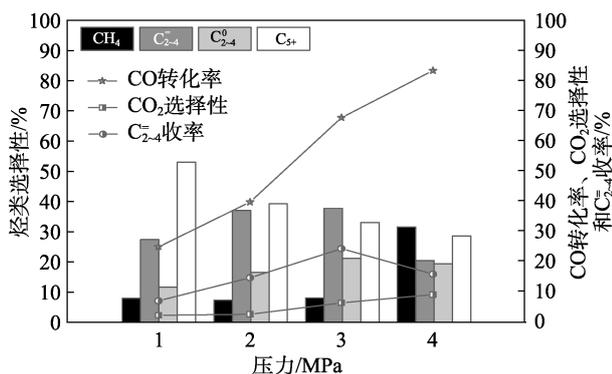
Fig. 11 Effect of InZrO_x to SAPO-34 of mass ratio on catalytic performance

由图 11 可知, 随着氧化物占比的增加, CO 转化率先增加后有所下降。当氧化物与分子筛质量比为 1 : 1 时, 氧化物的转化能力已经达到了极限值, CO 转化率高达 66.29%; 继续提高氧化物占比, CO 转化率反而因为分子筛的占比减小, 已生成的中间

产物远大于分子筛的最大处理量而引起中间产物聚集, 低碳烯烃选择性下降, 导致低碳烯烃的收率从 23.43% (氧化物与分子筛质量比为 1 : 1) 下降至 17.96% (氧化物与分子筛质量比为 3 : 1)。而当金属氧化物上的中间产物远小于分子筛的最大处理量时, 只有少数分子筛能够参加化学反应, 从而造成分子筛的浪费^[18]。因此, 选择氧化物与分子筛的最佳质量比为 1 : 1。

2.3.4 反应压力

探究了反应压力对催化效果的影响, 结果见图 12。



反应条件: 400 °C、 $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}) = 3 : 1$ 、GHSV=2000 mL/(g_{cat}·h)、氧化物与分子筛质量比为 1 : 1

图 12 反应压力对催化效果的影响

Fig. 12 Effect of reaction pressure on catalytic performance

由图 12 可知, 随着反应压力的增加, 分子间的碰撞几率增加, CO 转化率逐渐增加, 在 4 MPa 时 CO 转化率达到 83.24%; CO₂ 选择性、甲烷选择性随着反应压力的增加而逐渐增加, C₅₊ 烃类的选择性呈现出逐渐降低的趋势。但反应压力过大会导致反应生成的烯烃发生二次加氢。此外, 反应气在催化剂表面的浓度增大会导致局部温升, 从而使低碳烯烃的选择性先增加至 37.74% (3 MPa) 后降低至 20.43% (4 MPa), 低碳烯烃的收率先增加至 23.98% (3 MPa) 后急剧下降。因此, 选择最佳反应压力为 3 MPa。

因此, 在最佳工艺条件[400 °C、3 MPa、 $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}) = 3 : 1$ 、GHSV=2000 mL/(g_{cat}·h)、氧化物与分子筛质量比为 1 : 1] 下, InZr-550 °C/SAPO-34 用于合成气催化转化的 CO 转化率为 67.58%, 低碳烯烃选择性为 37.74%, C₅₊ 烃类选择性为 33.07%, 低碳烯烃收率高达 23.98%, 副产物 CO₂ 选择性仅为 5.99%。

2.3.5 稳定性

本文所使用的双功能催化剂在反应到达稳定 20 h 后 CO 转化率有所下降, 低碳烯烃和 C₅₊ 烃类的选择性无明显变化, 导致低碳烯烃的收率下降至最高收率的 85%, 收率降至 20.34%, 稳定性较好。

3 结论

(1) 共沉淀法制备的 InZr-C 相对于水热法制备的 InZr-H 来说晶粒粒径更小、结晶度更高, In 在晶体内外部的分布更为均匀, 比表面积、介孔孔径及平均孔径更大、介孔丰富, 同时 In—O、Zr—O 化学键强度更强, 使其具有更高的 CO 转化率、低碳烯烃选择性和低碳烯烃收率;

(2) InZr-550 °C 晶粒粒径适中、结晶度良好, 氧化物中的 Zr 以 Zr⁴⁺ 的形式掺杂进入 In₂O₃ 晶体内形成较完整的 InZrO_x 固溶体, 有效用于催化转化的部分更多;

(3) 同类研究的低碳烯烃收率为 13%~17%, CO₂ 选择性为 30%~40%, C₅₊ 烃类选择性为 2%~15%; 本文在获得比其他同类研究更高的低碳烯烃收率 (23.98%) 前提下, InZrO_x/SAPO-34 双功能催化剂具有更低的副产物 CO₂ 选择性 (5.99%), 更高的 C₅₊ 烃类选择性 (33.07%);

(4) 本研究中的 InZrO_x/SAPO-34 双功能催化剂能够显著提高 CO 的转化率、降低副产物 CO₂ 选择性, 但仍存在催化产物中低碳烯烃选择性/低碳烷烃选择性之比不高的问题。因此, 下一步的研究重点可以尝试加入碱金属元素 (如 K、Na 等) 降低低碳烷烃的选择性, 进一步提高双功能催化剂的低碳烯烃选择性和收率。

参考文献:

- [1] REN J (任健), LI D P (李大鹏), WANG N B (王宁波), *et al.* Advances in synthesis technologies of low-carbon olefins based C1 chemistry[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2018, 38(8): 58-62.
- [2] LIU S S (刘赛赛), YAO J G (姚金刚), CHEN G Y (陈冠益), *et al.* One-step catalyst for the preparation of light olefins and liquid fuels from syngas[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报), 2022, 51: 1-19.
- [3] CORMA A, MELO F V, SAUVANAUD L, *et al.* Light cracked naphtha processing: Controlling chemistry for maximum propylene production[J]. Catalysis Today, 2005, 107/108: 699-706.
- [4] CHENG K, VIRGINIE M, ORDOMSKYO V V, *et al.* Pore size effects in high-temperature Fischer-Tropsch synthesis over supported iron catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2015, 328: 139-150.
- [5] JIAO F, LI J J, PAN X L, *et al.* Selective conversion of syngas to light olefins[J]. Science, 2016, 351(6277): 1065-1068.
- [6] SHI Y Y (史永永), JIANG D H (蒋东海), YANG C L (杨春亮), *et al.* Research progress of bifunctional catalyst for one-step conversion from syngas to light olefins[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2021, 50(4): 1060-1063.
- [7] XU Z Q (徐哲琦). Study on novel indium oxide based catalysts for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology (太原理工大学), 2021.
- [8] CHEN M (陈森). Dehydrogenation of propane to propylene in the presence of carbon dioxide over novel gallium and indium oxide based catalysts[D]. Shanghai: Fudan University (复旦大学), 2012.