

# 合成气直接制低碳烯烃用 Fe/K/Mg-O-Al 催化剂

邢宇, 赵晨曦, 贾高鹏, 田红美, 高玉集, 刘振新\*

(郑州轻工业大学 材料与化学工程学院 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450002)

**摘要:** 传统费托合成着眼于制取蜡/油等长碳链饱和烃, 其催化剂的“金属/酸性氧化物”界面可以极化和稳定反应中间体, 从而促进加氢和 C—C 偶合, 有助于较长链烷烃的生成。为了从合成气直接获取高附加值的低碳烯烃, 催化剂设计理念应该与以制取较长链烷烃为目的的传统费托催化剂取法相异。该文着眼于“弱加氢金属/固体碱性载体”费托合成制低碳烯烃催化剂的基础研究, 采用表面碱性的载体和碱性的钾助剂, 逆转上述传统催化剂中“金属/酸性氧化物”之间界面的状况, 削弱对加氢和 C—C 偶合的促进, 达到抑制加氢、抑制 C—C 偶合的目的。所测 Fe/K/Mg-O-Al 系列催化剂的烯烷比取决于强碱性位点的数量及其占总碱性位点的比值。在 1200 °C 钝化处理条件下, 与简单 MgO 负载的弱碱性催化剂相比, 复合氧化物 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 负载的强碱性催化剂将低碳烯烃 (C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>) 产物分布值显著提高了 84%, 将 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烯烷比显著提高了 266%。

**关键词:** 费托合成; CO 加氢; 低碳烯烃; 铁催化剂; 尖晶石; 催化技术

中图分类号: TQ426.64; TQ221.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2020) 05-0968-08

## Fe/K/Mg-O-Al catalysts for direct production of lower olefins from syngas

XING Yu, ZHAO Chenxi, JIA Gaopeng, TIAN Hongmei, GAO Yuji, LIU Zhenxin\*

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface and Interface Science, School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, Henan, China)

**Abstract:** Traditional Fischer-Tropsch synthesis focuses on the production of long chain saturated hydrocarbons such as wax/oil, whose catalyst's "metal/acidic oxide" interface can polarize and stabilize the reaction intermediates, thus promoting hydrogenation and C—C coupling, and contributing to the formation of longer chain alkanes. In order to obtain high value-added lower olefins directly from syngas, the concept of catalyst design should be different from that of the traditional Fischer-Tropsch method to produce long-chain alkanes. Therefore, the basic research of catalysts for Fischer Tropsch synthesis of low-carbon olefins with "weak hydrogenation metal/solid base support" was carried out. Base support and potassium promoter were adopted to reverse the status of above-mentioned interface between "metal/acid oxide" in the traditional catalysts, weaken the promotion of hydrogenation and C—C coupling, and achieve the purpose of inhibiting hydrogenation and C—C coupling. The ratio of olefin to paraffin (O/P) of Fe/K/Mg-O-Al series catalysts depended on the number of strong basic sites and their ratio to the total basic sites. Under the same passivation treatment at 1200 °C, compared with those in the weak base catalyst supported by simple MgO, the hydrocarbon product distribution value of C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> hydrocarbon was increased by 84% in the strong base catalyst supported by composite oxide MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and the C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> olefin/paraffin ratio was increased by 266%.

**Key words:** Fischer Tropsch synthesis; CO hydrogenation; lower olefins; iron catalyst; spinel; catalysis technology

费托合成 (Fischer-Tropsch) 是指将煤、天然气和生物质等制成的合成气 (CO + H<sub>2</sub>) 在一定的催化剂和反应条件下生成各种含碳氢有机物的过程。依托不同的催化剂和工艺参数, 费托产物类别可以有

收稿日期: 2019-11-04; 定用日期: 2020-02-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20191047

基金项目: 国家自然科学基金 (21571161); 河南省高等学校重点科研项目资助计划 (20A150044); 省属高校基本科研业务费专项资金项目 (19KYYWF0402); 郑州轻工业大学博士科研基金 (2016BSJJ034/CLY20170069/LZX2016)

作者简介: 邢宇 (1976—), 男, 副教授, E-mail: yuxing@zzuli.edu.cn. 联系人: 刘振新 (1974—), 女, 副教授, E-mail: zhenxinliu@zzuli.edu.cn.

很多种,包括各类烷烃、烯烃、含氧有机物、油和蜡等<sup>[1-14]</sup>。费托合成制低碳烯烃(FTO)是指CO催化加氢生成低碳烯烃的过程<sup>[15]</sup>。低碳烯烃( $C_2^-C_4^-$ )是指含有2~4个碳原子的烯烃<sup>[15]</sup>,包括乙烯、丙烯和丁烯,其多元途径生产对于化工产业和国防战略有着极为重要的意义。

目前,直接法CO加氢制低碳烯烃工艺所使用催化剂主要分为3种:金属氧化物/分子筛催化剂<sup>[16-18]</sup>、Co基催化剂<sup>[19]</sup>和Fe基催化剂<sup>[20-21]</sup>。金属氧化物/分子筛催化剂的反应为耦合起来的两个步骤:先由金属氧化物活化CO并将其转化为中间产物,之后分子筛催化中间产物进一步反应生成低碳烯烃<sup>[16-17]</sup>。这种双功能催化剂可以打破ASF分布(Anderson-Schulz-Flory分布)的限制,达到较高的低碳烯烃选择性,但这种串联反应的二元组合式催化剂却制造困难,使用温度过高,其工业化还存在相当高的技术难题<sup>[22]</sup>。Co基催化剂采用的是特殊形貌的碳化钴,其选择性适用于常低压FTO过程,却不适用于较高反应压力下的常规FTO过程<sup>[19,22]</sup>。DE JONG研究组的Na/S改性铁基催化剂性能出色<sup>[20-21]</sup>,但是Na/S助剂的水溶性较高,难以在费托合成的水热环境中工业化应用<sup>[22]</sup>。总之,这3种FTO催化工艺都存在工业化瓶颈<sup>[22]</sup>,亟需相关基础研究工作。

作者立足于“弱加氢金属/固体碱型载体”FTO催化剂的基础研究,采用表面碱性的载体和碱性的钾助剂,尝试逆转传统费托制油蜡催化剂“金属/酸性氧化物”界面不适合本研究的情况,削弱对加氢和C—C耦合的促进,以达到抑制加氢、抑制C—C耦合的目的<sup>[23]</sup>。目前,以镁元素作为促进剂在CO加氢方面的报道较多<sup>[24-25]</sup>,但鲜有以高温钝化含镁尖晶石相为载体的催化剂在费托合成制低碳烯烃方面的报道。1200℃高温钝化一方面可以实现固-固相反应以生成所需的复合氧化物物相,另一方面可以烧除提供表面酸性中心的羟基,使催化剂表面得以呈现适度的碱性<sup>[23]</sup>。因此,本文制备了一系列经1200℃钝化的Mg-O-Al载体并搭载了Fe和K的催化材料,开展了仪器表征和CO加氢性能的探索性研究,借以探讨表面碱性与催化性能之间的构效关系。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、柠檬酸铁铵,分析纯,阿拉丁试剂有限公司;NaHCO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

Panalytical X'Pert Pro型粉末X射线衍射仪,荷兰PANalytical B.V.公司;Elan 9000型电感耦合等离子

体质谱仪,美国Perkin-Elmer公司;NOVA1000型表面积与孔径分析仪、ChemStar™型化学吸附分析仪,美国Quantachrome公司;QUANTA Q400型热场发射电子显微镜,美国FEI公司;GC-6890型气相色谱仪,北京普瑞分析仪器有限公司。

### 1.2 方法

样品制备过程中,各催化剂中的Mg源、Al源、Fe源和K源分别选用Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、柠檬酸铁铵和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。不同催化材料命名以及元素组成(即配料中的元素组成)如表1所示。

表1 催化材料的命名与组成

Table 1 Nomenclature and composition of catalytic materials

编号	催化剂名称组成 (活性金属+助剂+载体)(质量分数)	Al/Mg 原子比	载体 编号
M0	15%Fe+2%K <sub>2</sub> O+83%MgO	0	ZM0
M2	15%Fe+2%K <sub>2</sub> O+83%MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2	ZM2
M4	15%Fe+2%K <sub>2</sub> O+83%(MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4	ZM4
M8	15%Fe+2%K <sub>2</sub> O+83%(MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	8	ZM8

催化剂载体的制备:预制备30g载体。首先,按一定的Al/Mg物质的量比(0:1、2:1、4:1或8:1)称取相应的Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O和Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O于烧杯中,加去离子水搅拌溶解至1000mL;称取沉淀铝镁元素所需当量1.15倍的(即过量15%)沉淀剂(NaHCO<sub>3</sub>)于烧杯中[以Al/Mg物质的量比为2:1为例,Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O和NaHCO<sub>3</sub>的用量分别为54.5974、159.7517和163.7961g],加入去离子水搅拌溶解至1000mL;在40℃和800r/min条件下将上述两种溶液以相同的滴加速率(20滴/min)实施共沉淀,滴加完毕继续在40℃搅拌陈化1h,抽滤后,用总计6000mL去离子水多次充分洗滤,以除去样品中的钠离子。在80℃下将滤饼置于鼓风干燥箱中部分脱水后,称取1.5g田菁胶粉(助挤剂)与半干的滤饼混匀、捏合1h后挤条,自然阴干,再于110℃干燥2h。之后,将所得样品在空气氛中于1200℃下煅烧24h得到载体ZM0~ZM8。

按 $m(\text{Fe}) : m(\text{K}_2\text{O}) : m(\text{载体}) = 15 : 2 : 83$ ,称取适量的柠檬酸铁铵和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,等体积浸渍入载体后,于空气氛下在350℃煅烧4h最终得到催化剂M0~M8。

### 1.3 催化性能测试

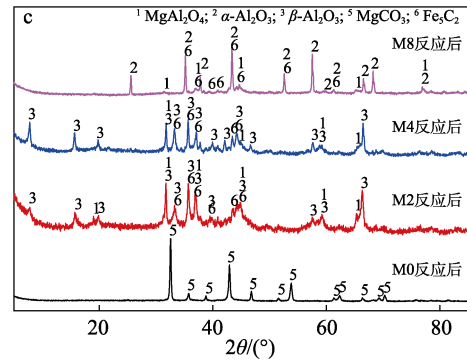
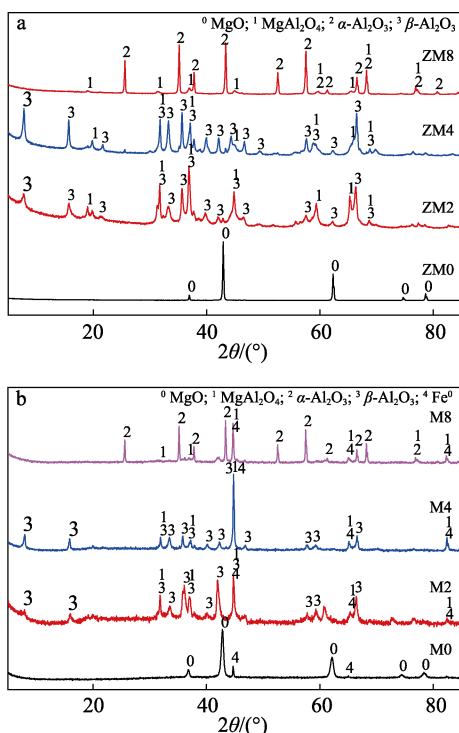
CO催化加氢反应装置使用天大北洋公司生产的固定床费托合成装置。将未还原的催化剂(40~60目,4mL)装入反应器后,先在550℃常压下用50%H<sub>2</sub>/50%He(物质的量比)混合气原位还原6h,继而切换

至预混合的合成气 [  $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}) : n(\text{Ar}) = 45 : 45 : 10$  ] 并缓慢升至 2.0 MPa, 温度缓慢升至所需反应温度实施费托合成反应, 空速为 1500 mL/(g cat·h)。反应后降至室温和常压, 用高纯氩气吹扫后拆除催化剂。产物用气相色谱仪分析。氩气作为合成气的内标组分用于气相色谱分析。CO、CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 检测分析使用配有 TDX-01 填充柱 (长度 3 m) 的 TCD 检测器气相色谱仪。烃类分析使用配有 PLOT Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/S (50 m × 0.53 mm × 25 μm) 毛细管柱的 FID 检测器气相色谱仪。转化率、选择性和产物分布的数据处理均基于碳原子的物质的量。CO 转化率指 CO 转化量占引入的 CO 总量的百分数。CO<sub>2</sub> 选择性指 CO 转化为 CO<sub>2</sub> 的量占 CO 总转化量的百分数。烃产物分布 (即 CH 选择性, 也称为烃类选择性) 代表 C<sub>1</sub> (即甲烷)、C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>、C<sub>5+</sub> 等产物分别在全部烃类产物中所占的碳基 (即基于 C 元素) 摩尔分数。例如, C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 的烃产物分布即为 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 中的烯烃总和 (包括乙烯、丙烯、丁烯) 在全部烃类产物中所占的碳基物质的量的百分数。C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烯烷比代表了 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 产物中烯烃的碳基物质的量总和与烷烃的碳基物质的量总和之间的比值。FTY 表示单位质量的 Fe 每秒将 CO 转化为烃类产物的碳基物质的量, 量纲通常采用 10<sup>-5</sup> mol<sub>CO</sub>/(g<sub>Fe</sub>·s)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

催化剂载体、新鲜还原态催化剂以及 CO 加氢反应后被拆除催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。



a—催化剂载体; b—新鲜还原催化剂; c—CO 加氢反应后拆除的催化剂

图 1 样品的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 XRD patterns of samples

载体的 XRD 谱图如图 1a 所示。载体 ZM0 的结晶相为 MgO 相 (JCPDS:45-0946)。载体 ZM2 在 2θ 位于 5°~20° 低衍射角区域具有强度较弱的 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相主要衍射峰, 而在 2θ 位于 59.5° 左右则具有较强的 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相衍射峰, 说明其结晶相主要为 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相 (JCPDS:21-1152), 同时含有少量 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相 (JCPDS:10-0414)。载体 ZM4 的结晶相中 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主要物相, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为次要物相。载体 ZM8 的结晶相中 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相 (JCPDS:05-0712) 为主要物相, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为次要物相。

经过 ICP-OES 测试, 载体 ZM2 的残留钠 (Na) 质量分数为 2.69%, 载体 ZM4 的残留钠质量分数为 2.85%, 而载体 ZM0 和 ZM8 的残留钠的质量分数分别为 0.0019% 和 0.047%。该残留钠元素均源自沉淀剂 NaHCO<sub>3</sub> 的残留物。这 4 种载体制备过程中, 滤饼的抽滤和洗涤流程完全一致, 其含钠量的差别说明不同组成的沉淀物滤饼对钠离子的吸附能力不同。β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是由铝氧尖晶石基块和钠氧导电层交迭组成的层状结构。在高温处理下, 较大的阳离子如 Na<sup>+</sup>、Ba<sup>2+</sup> 等可以掺杂容纳于 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的导电层中<sup>[26-27]</sup>。这是载体 ZM2 和 ZM4 在 1200 °C 煅烧下形成 Na-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的原因。载体 ZM8 的含钠量很低, 不足以生成 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 因其在 1200 °C 高温煅烧时生成了 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相。铵盐 (例如 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) 没有被选为沉淀剂, 是由于铵盐易与金属离子生成水溶性络合物而导致金属元素在洗滤步骤流失。NaHCO<sub>3</sub> 被选为沉淀剂, 一方面是由于它不会与金属离子生成水溶性络合物; 另一方面, 是由于钠本身的助剂效应远远弱于钾, 钠需要硫的协同作用才能成为强效助剂<sup>[20-21]</sup>。因此, 选用 NaHCO<sub>3</sub> 为沉淀剂, 一方面可以避免金属元素的流失, 另一方面可以避免其对催化反应造成显著的影响<sup>[23]</sup>。

新鲜还原催化剂的 XRD 谱图如图 1b 所示。各图谱中均观察到 Fe<sup>0</sup> 相 (JCPDS: 06-0696)。由于钾元素在催化剂中含量较低, 因此, 并未在图谱中观

察到碳酸钾的相应热分解物相 (K<sub>2</sub>O) 的衍射峰。

在 CO 加氢反应后, 从反应器中拆除的催化剂的 XRD 谱图如图 1c 所示。反应后催化剂 M0 的结晶相是 MgCO<sub>3</sub> 相 (JCPDS: 08-0479), 说明新鲜催化剂中 MgO 相在 CO 加氢反应中是不稳定的, 会与费托产物之一的 CO<sub>2</sub> 发生化合反应生成 MgCO<sub>3</sub> 相。反应后催化剂 M0 中的铁物种是 X 射线无定形的。反应后催化剂 M2 和 M4 的结晶相包括 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相和 Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 相 (JCPDS: 51-0997), 说明这两种催化剂中的 Fe<sup>0</sup> 相在费托反应过程中碳化生成了碳化铁活性相。反应后催化剂 M8 的结晶相包括 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相和 Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 相。在 CO 加氢反应后的所有催化剂中均没有观察到 MgO 相的衍射峰, 说明催化剂 M2、M4、M8 中的 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相在反应过程中没有发生分解。综上, 在 CO 加氢反应后,

各催化剂中 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相、β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的结构均保持稳定。

所用 Fe/K/Mg—O—Al 催化剂的组成中, 载体相是 Mg—O—Al, 活性组分是铁, 助剂是钾。碳化铁 (Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) 是铁基费托催化剂中铁物种的最常见活性态<sup>[28]</sup>。X 射线粉末衍射 (XRD) 是鉴定物相的权威方法。以反应性能最显著的催化剂 M2 (因其具有最高的 C<sub>2</sub><sup>-</sup>~C<sub>4</sub><sup>-</sup>烃产物分布值) 为例, XRD 结果表明, 其新鲜还原态中铁的价态为 0, 即呈金属 Fe<sup>0</sup> 态; 其在 CO 加氢反应后铁的价态为 1.6, 即呈碳化铁 Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 态。穆斯堡尔谱文献表明, Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 中的铁具有 3 种状态。因此, 铁具有混合价态<sup>[28]</sup>。

2.2 孔结构特征

代表性催化剂 M2 的氮气物理吸附结果, 如图 2 所示。

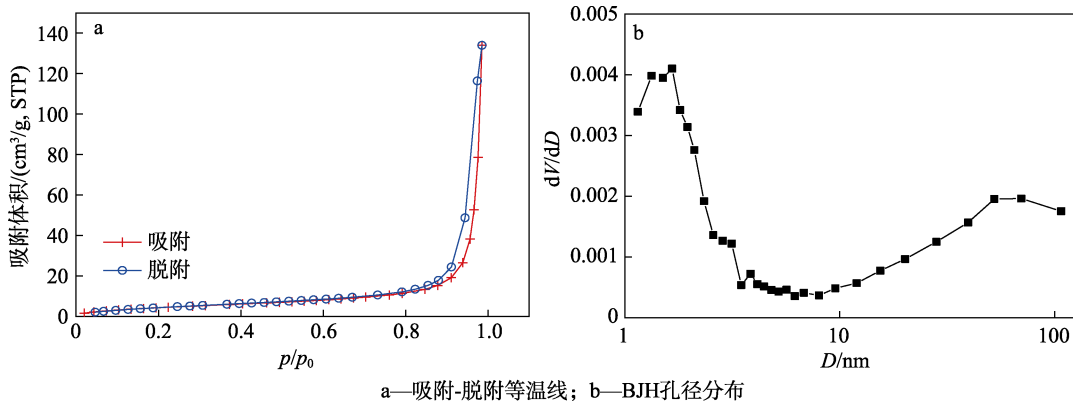


图 2 新鲜还原态催化剂 M2 的氮气物理吸附结果  
Fig. 2 N<sub>2</sub> sorption measurements of freshly reduced catalyst M2

如图 2 所示, 用氮气吸附-脱附实验测定了代表性催化剂 M2 (新鲜还原态) 的孔结构特征。催化剂 M2 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线为 IUPAC 分类的第 IV 型等温线, 表明该催化剂属于介孔吸附剂<sup>[29]</sup>。其滞后环类似于 IUPAC 分类的第 H3 型, 表明催化剂 M2 的介孔是由片/板状颗粒聚集而成的狭缝形孔隙<sup>[29]</sup>。催化

剂 M2 的主孔径尺寸为 1.7 nm, 平均孔直径 (4V/A) 为 46.2 nm, BJH 比表面积为 29.0 m<sup>2</sup>/g, 总体积为 0.21 cm<sup>3</sup>/g。

2.3 扫描电子显微镜测试

场发射电子显微镜用于观察代表性催化剂 M2 (新鲜还原态) 的微观形貌, 结果如图 3 所示。

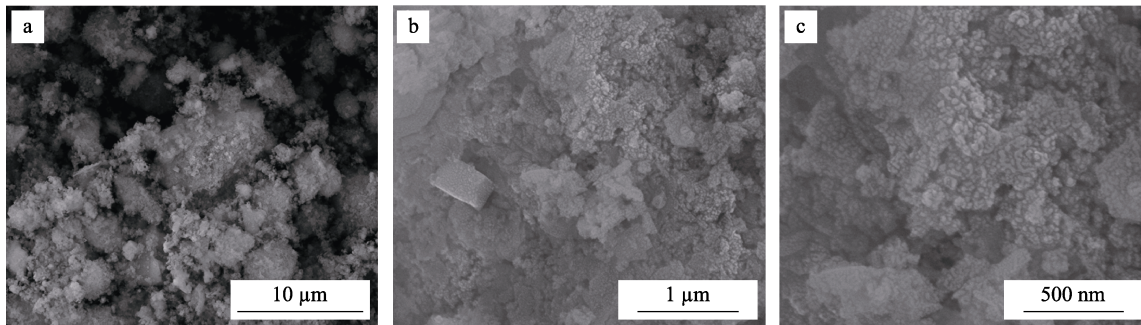


图 3 新鲜还原态催化剂 M2 在不同放大倍数下的 FESEM 图像  
Fig. 3 FESEM images of freshly reduced catalyst M2 at different magnification

图 3 为喷金处理后的高清晰度 FESEM 图像。由图 3a 可见, 催化剂 M2 由两种构造组成, 一种为呈



片层状的主体构造,另一种为呈长方体状的非主体构造。图 3c 表明,片层状的构造实际上是由众多不规则形状的一次颗粒(粒径约 30 nm)团聚而成的二次颗粒,可能是  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  相。图 3b 表明,呈长方体状的构造属于单晶体,其长、宽、高的尺寸分别可达 420、300、200 nm,可能是  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  相。由图 3b 和图 3c 可见,催化剂 M2 的孔隙主要位于片层状的构造中,既有介孔也有大孔。而 2.2 节通过氮气物理吸附法测得的 1.7 nm 主孔径,则难以用电子显微方法观察到。

## 2.4 表面碱度测试

$\text{CO}_2\text{-TPD}$  主要用于测试催化剂的表面碱度。经原位还原的催化剂的  $\text{CO}_2\text{-TPD}$  曲线见图 4, 相应的

积分数据列于表 2。

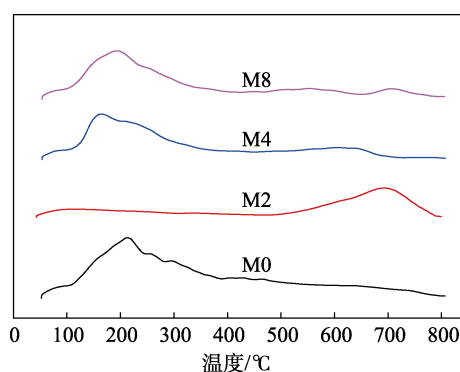


图 4 新鲜还原态催化剂的  $\text{CO}_2$  程序升温脱附 ( $\text{CO}_2\text{-TPD}$ ) 曲线  
Fig. 4  $\text{CO}_2$  temperature-programmed desorption ( $\text{CO}_2\text{-TPD}$ ) of freshly reduced catalysts

表 2  $\text{CO}_2\text{-TPD}$  的积分数据表  
Table 2 Integral data of  $\text{CO}_2\text{-TPD}$

样品 编号	低温脱附峰			中温脱附峰			高温脱附峰			积分 总面积 ( $A_{\text{total}}$ )	高温脱附 峰面积 ( $A_{\text{high}}$ )	$I_{\text{high}}/I_{\text{low}}^{\text{①}}$
	温度/ °C	峰面积/ %	峰强度 ( $I_{\text{low}}$ )	温度/ °C	峰面积/ %	峰强度 ( $I_{\text{medium}}$ )	温度/ °C	峰面积/ %	峰强度 ( $I_{\text{high}}$ )			
M0	212	100	10.2	— <sup>②</sup>	—	—	—	—	—	22524	—	0
M2	120	35.3	1.7	—	—	—	692	64.7	5.5	9048	5854	3.3
M4	164	74.7	8.6	—	—	—	603	25.3	2.4	16685	4221	0.3
M8	194	72.5	9.8	553	17.7	2.4	707	9.8	2.3	18753	1838	0.2

注: ①  $I_{\text{high}}$  和  $I_{\text{low}}$  分别表示  $\text{CO}_2\text{-TPD}$  曲线高温峰和低温峰的积分峰强度; ② 表示无该项数据。

图 4 中, 催化剂 M0、M4、M8 的  $\text{CO}_2\text{-TPD}$  曲线在形态上都是左高右低(每个  $I_{\text{high}}/I_{\text{low}}$  值均显著低于 1.0), 而催化剂 M2 的  $\text{CO}_2\text{-TPD}$  曲线在形态上则是左低右高 ( $I_{\text{high}}/I_{\text{low}}$  值高达 3.3)。这表明催化剂 M0、M4、M8 的表面碱性吸附位在数量上以弱碱位为主, 以强碱位为辅; 而催化剂 M2 的表面碱性吸附位在数量上则以强碱位为主, 以弱碱位为辅。这也说明 Al/Mg 原子比对于催化剂的表面碱度分布具有显著影响。

催化剂 M8 有 3 个  $\text{CO}_2$  脱附峰: 位于 194 °C 的低温脱附峰, 位于 553 °C 的中温脱附峰, 以及位于 707 °C 的高温脱附峰。 $\text{CO}_2$  脱附峰对应温度越高, 说明  $\text{CO}_2$  分子在其上的吸附越牢固(即越难以脱附), 证明该吸附位的催化剂表面碱性越强。峰面积越大表示该种碱性位数量越多; 峰面积越小则代表该种碱性位数量越少。催化剂 M8 的低温峰面积百分比达到 72.5%, 表明其弱碱位明显多于较强的两种碱性位。催化剂 M8 的中温峰和高温峰面积百分比分别为 17.7% 和 9.8%, 表明其最强碱性位的数量少于次强碱性位的数量。催化剂 M0、M2、M4 的  $\text{CO}_2\text{-TPD}$  曲线分析同上。

综合 XRD 结构分析和  $\text{CO}_2\text{-TPD}$  数据来看, 催化剂 M2 的 692 °C 脱附峰很可能来源于该样品中丰

富的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  相。催化剂 M4 的 603 °C 脱附峰和 M8 的 553 °C 脱附峰, 很可能也是来源于这两个样品中的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  相。催化剂 M8 的 707 °C 脱附峰则很可能来源于该样品中的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相。催化剂 M0、M4、M8 在 212、164、194 °C 的低温脱附峰很可能来源于  $\text{Fe}^0$  相和  $\text{K}_2\text{O}$  相的共同作用。催化剂 M2 在 120 °C 的低温脱附峰面积明显低于催化剂 M0、M4、M8 的低温脱附峰面积, 表明  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  相占据主体成分时可以显著抑制  $\text{Fe}^0$  相和  $\text{K}_2\text{O}$  相所共同生成的弱碱性位, 从而彰显  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  相所主导生成的强碱性位。在 4 个催化剂中, 催化剂 M2 的  $\text{CO}_2\text{-TPD}$  曲线总积分面积虽然最小, 但其高温峰的峰面积却是高温峰积分面积最大的, 这一特征导致催化剂 M2 具有所测样品中最高的  $\text{C}_2\sim\text{C}_4$  烯烷比和  $\text{C}_2^-\sim\text{C}_4^-$  烃产物分布值。

## 2.5 催化性能测试

### 2.5.1 催化剂活性

如图 5 所示, CO 转化率和 FTY (铁时间产量) 数据均可以用来比较催化剂的活性。

图 5 中, 在 340 °C 下, 根据 CO 转化率得到的催化剂活性次序从高到低为  $\text{M8} > \text{M2} > \text{M0} > \text{M4}$ , 根据 FTY 数据得到的催化剂活性次序从高到低也是  $\text{M8} > \text{M2} > \text{M0} > \text{M4}$ 。这说明不同的 Al/Mg 原子比

会引起催化剂活性的差异, 但是催化剂活性与催化剂中 Al/Mg 原子比之间没有简单的正方向或反方向关系。

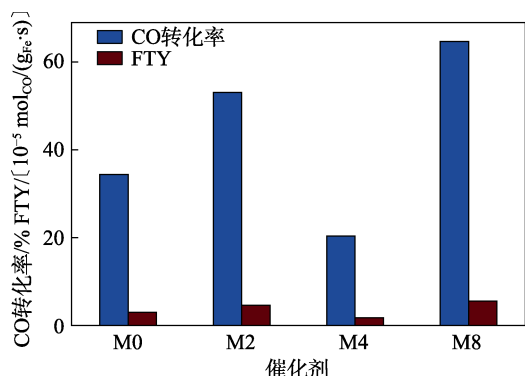


图 5 还原态催化剂在反应温度 340 °C 时的 CO 转化率和 FTY 数据

Fig. 5 CO conversion and FTY data of reduced catalysts at 340 °C

### 2.5.2 CO<sub>2</sub> 选择性

产物 CO<sub>2</sub> 的选择性数据, 如图 6 所示。

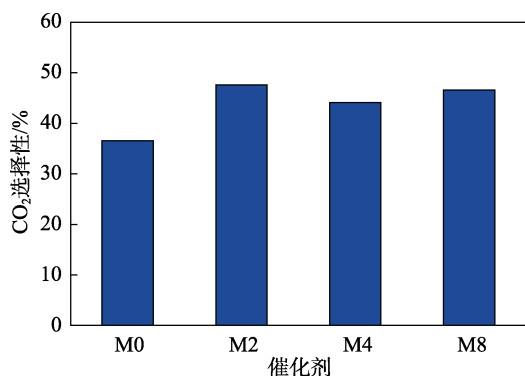


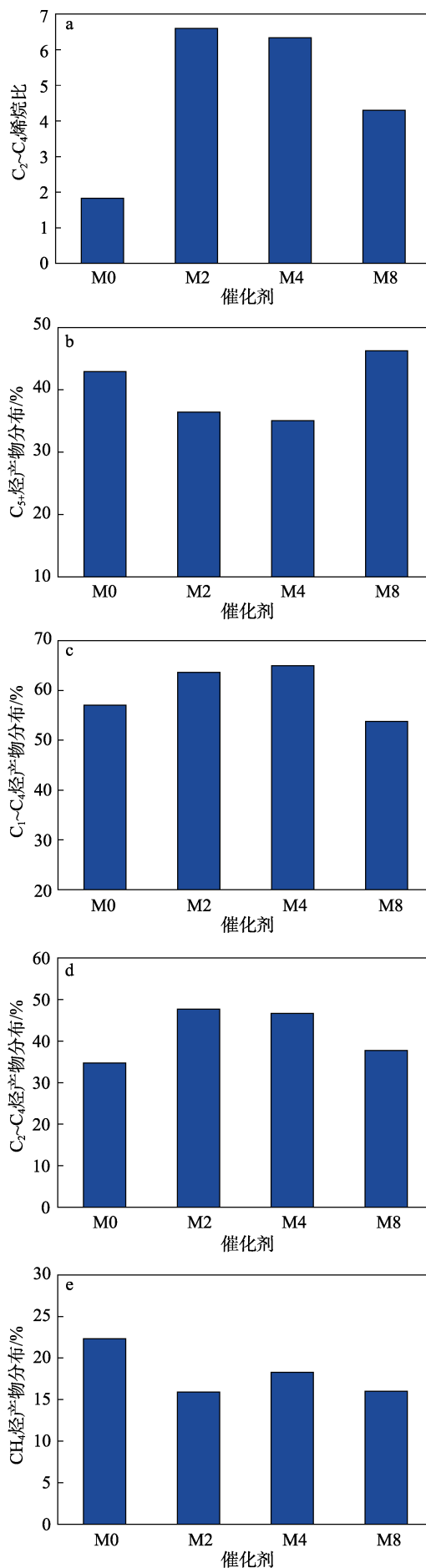
图 6 还原态催化剂在反应温度 340 °C 时的 CO<sub>2</sub> 选择性

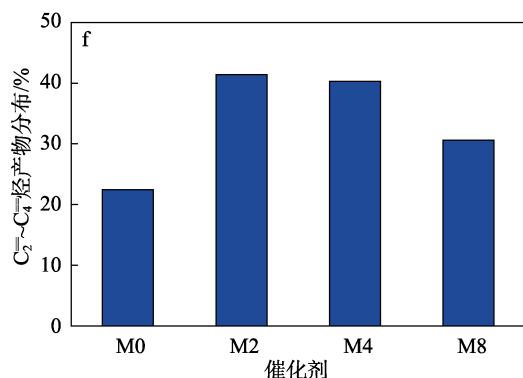
Fig. 6 CO<sub>2</sub> selectivity of reduced catalysts at 340 °C

CO 加氢的费托反应中, CO<sub>2</sub> 是一种必然产物, 其选择性一般应不高于 50%。由图 6 可知, 不含 Al 的催化剂 M0 具有最低的 CO<sub>2</sub> 选择性 (36.6%), 而含 Al 的 3 种催化剂 (M2、M4、M8) 的 CO<sub>2</sub> 选择性处于 44.1%~47.6% 的窄范围内, 均在 45% 左右, 位于 CO<sub>2</sub> 选择性的正常范围。这些数据表明, Al 元素可能有增大 CO<sub>2</sub> 选择性的潜在作用, 而 Mg 元素则可能有减小 CO<sub>2</sub> 选择性的潜在作用。这使得 Mg 元素在某些种类的费托过程中有应用潜力, 因为一旦 CO<sub>2</sub> 选择性得以显著降低, 则总烃选择性必然会显著上升。

### 2.5.3 烃产物分布和烯烷比

烃产物分布及烯烷比数据与催化剂之间的关系见图 7。





a—C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烯烷比; b—C<sub>5+</sub> 烃产物分布; c—C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 烃产物分布; d—C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烃产物分布; e—C<sub>1</sub> 烃(即 CH<sub>4</sub>) 产物分布; f—C<sub>2</sub><sup>-</sup>~C<sub>4</sub><sup>-</sup> 烃产物分布

图 7 还原态催化剂在反应温度 340 °C 时的烃类选择性和烯烷比

Fig. 7 Hydrocarbon selectivity and olefin/paraffin ratio of reduced catalysts at 340 °C

如图 7a 所示, C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烯烷比从高到低的次序为 M2 (6.6) > M4 (6.3) > M8 (4.3) > M0 (1.8)。表 2 的 CO<sub>2</sub>-TPD 高温峰面积次序为: M2 (5854) > M4 (4221) > M8 (1838) > M0 (0, 即无高温峰)。两个次序一致表明, CO<sub>2</sub>-TPD 曲线高温峰面积的大小即催化剂表面强碱位的数量决定了 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烯烷比的高低。CO<sub>2</sub>-TPD 高温峰面积越大, 即催化剂表面强碱位的数量越多, 则抑制加氢的能力越强, 导致 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烯烷比越高, 这是一个重要的构效关系。在 1200 °C 钝化处理条件下, 与简单氧化物 MgO 承载的弱碱性催化剂 (M0) 的 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烯烷比 (1.8) 相比, 复合氧化物 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 承载的强碱性催化剂 (M2) 将 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烯烷比显著提高了 266%。

MAITLIS 和 ZANOTTI 的费托机理理论<sup>[30-31]</sup>认为, “金属/酸性氧化物” (例如 Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等) 之间的界面可以极化和稳定反应中间体, 从而促进加氢和 C—C 偶合, 有助于较长链烷烃的生成。低碳烯烃是不饱和短链烃, 因此, 低碳烯烃催化剂应该与以制取较长链烷烃为目的的传统费托催化剂取法相异的设计理念。作者着眼于“弱加氢金属/固体碱性载体”催化剂的基础研究, 采用表面碱性的载体和碱性的钾助剂, 尝试逆转上述传统催化剂中“金属/酸性氧化物”之间界面的状况, 削弱对加氢和 C—C 偶合的促进, 以达到抑制加氢、抑制 C—C 偶合的目的。钾助剂是费托合成反应最常用的助剂, 可以向 Fe 推送电子, 增强 Fe—C 键, 促进 CO 的吸附, 增大费托反应速率; 同时钾助剂可以降低 H<sub>2</sub> 吸附热, 减少 H<sub>2</sub> 化学吸附的表面覆盖程度, 起到抑制加氢、增高烯烷比的作用<sup>[32]</sup>。

如图 7b 所示, CO<sub>2</sub>-TPD 高温峰面积较大的催化

剂 M2 和 M4, 其 C<sub>5+</sub> 烃产物分布值明显低于 CO<sub>2</sub>-TPD 高温峰面积较小的催化剂 M0 和 M8, 说明较长碳链化合物的生成确实能够被强碱位催化剂表面所抑制。催化剂 M2 的 CO<sub>2</sub>-TPD 高温峰面积 (5854) 高于催化剂 M4 (4221), 而催化剂 M2 的 C<sub>5+</sub> 烃产物分布值却高于 M4, 这表明强碱位虽然是抑制 C—C 偶合的主导因素, 但是其他碱性位 (如次强碱位、弱碱位) 也对抑制 C—C 偶合起作用。

图 7a 与图 7b 的形态近似呈中心原点对称的关系, 这表明碳链增长过程离不开加氢过程的协同, 如果催化剂的加氢能力受到有效抑制的话, 则其 C—C 偶合能力也会受到有效的抑制。因此, 抑制加氢很可能是选择生成低碳烯烃的重要思路和抓手式切入点, 不仅可以增高烯烷比, 还可以抑制碳链增长。

图 7c 显示了 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 烃产物分布与催化剂中 Al/Mg 原子比之间的关系。C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 烃产物分布在数值上等于 100%—C<sub>5+</sub> 烃产物分布, 其曲线形态与 C<sub>5+</sub> 烃产物分布的曲线形态呈简单的水平线对称, 因此不再赘述。图 7d 显示了 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烃产物分布与催化剂中 Al/Mg 原子比之间的关系。C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烃产物分布是 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 烃产物分布的主要组成部分, 其曲线形态与 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 烃产物分布的曲线形态近似。

图 7e 显示了 C<sub>1</sub> 烃 (即 CH<sub>4</sub>) 产物分布与催化剂中 Al/Mg 原子比之间的关系。CH<sub>4</sub> 是个完全加氢的最短碳链分子, 其数量不仅受到催化剂 C—C 偶合能力的影响, 也同时受到催化剂加氢能力的影响。例如, CH<sub>4</sub> 烃产物分布的形态与图 7c 中的 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 烃产物分布形态之间, 最大的差异处在 M0 催化剂, M0 催化剂的 CH<sub>4</sub> 烃产物分布值本来不应该超过其他三个催化剂, 但是由于 M0 催化剂抑制加氢的能力太弱, 亦即容易导致过度加氢, 从而使得甲烷的烃产物分布值显著高于其他催化剂。

图 7f 显示了 C<sub>2</sub><sup>-</sup>~C<sub>4</sub><sup>-</sup> 烃产物分布与催化剂中 Al/Mg 原子比之间的关系。C<sub>2</sub><sup>-</sup>~C<sub>4</sub><sup>-</sup> 烃产物分布是 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烃产物分布当中的烯烃部分, 其数值与 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烃产物分布、C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烯烷比均直接相关。催化剂 M2 的 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烃产物分布与 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烯烷比的数值均是 4 个催化剂中的最高值, 因此催化剂 M2 的 C<sub>2</sub><sup>-</sup>~C<sub>4</sub><sup>-</sup> 烃产物分布值 (41.4%) 也是 4 个催化剂中最高的。在相同的 1200 °C 钝化处理条件下, 与简单氧化物 MgO 承载的弱碱性催化剂 (M0) 的 C<sub>2</sub><sup>-</sup>~C<sub>4</sub><sup>-</sup> 烃产物分布值 (22.5%) 相比, 复合氧化物 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 承载的强碱性催化剂 (M2) 将 C<sub>2</sub><sup>-</sup>~C<sub>4</sub><sup>-</sup> 烃产物分布值显著提高了 84%。这样近乎翻番的大幅度选择性提高, 说明采用钝化型复合氧化物载体来构筑固体碱性型低碳烯烃催化剂的思路是有研究前景的。

### 3 结论

本文探索了采用钝化型 Mg—O—Al 复合氧化物载体来构筑强固体碱型催化剂,用于合成气直接转化制取低碳烯烃,活性组分均为铁,助剂均为钾。不同的 Al/Mg 原子比会引起催化剂活性的差异,但是催化剂活性与催化剂中 Al/Mg 原子比之间没有简单的正方向或反方向关系。Al 元素可能有增大 CO<sub>2</sub> 选择性的潜在作用,而 Mg 元素则可能有减小 CO<sub>2</sub> 选择性的潜在作用。Al/Mg 原子比对于催化剂的表面碱度分布具有显著影响。CO<sub>2</sub>-TPD 高温峰面积越大,即催化剂表面强碱位的数量越多,则抑制加氢的能力越显著,使得 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烯烃比越高。表面强碱位是抑制 C—C 耦合的主导因素,其他碱性位(如次强碱位、弱碱位)也能够对抑制 C—C 耦合起到次要作用。在相同钝化处理条件下,与简单氧化物 MgO 承载的弱碱性催化剂(M0)相比,复合氧化物 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 承载的强碱性催化剂(M2)将 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烯烃比显著提高了 266%,将 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烃产物分布值显著提高了 84%。

### 参考文献:

- [1] BAE J S, HONG S Y, PARK J C, *et al.* Eco-friendly prepared iron-ore-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 244: 576-582.
- [2] SALAZAR-CONTRERAS H G, MARTINEZ-HERNANDEZ A, BOIX A A, *et al.* Effect of Mn on Co/HMS-Mn and Co/SiO<sub>2</sub>-Mn catalysts for the Fischer-Tropsch reaction[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 244: 414-426.
- [3] LUO Q X, GUO L P, YAO S Y, *et al.* Cobalt nanoparticles confined in carbon matrix for probing the size dependence in Fischer-Tropsch synthesis[J]. *J Catal*, 2019, 369: 143-156.
- [4] CHO J M, KASIPANDI S, PARK Y M, *et al.* Spatially confined cobalt nanoparticles on zirconium phosphate-modified KIT-6 for an enhanced stability of CO hydrogenation to hydrocarbons[J]. *Fuel*, 2019, 239: 547-558.
- [5] GUPTA M, SMITH M L, SPIVEY J J. Heterogeneous catalytic conversion of dry syngas to ethanol and higher alcohols on Cu-based catalysts[J]. *ACS Catal*, 2011, 1(6): 641-656.
- [6] ELBASHIR N O, DUTTA P, MANIVANNAN A. Impact of cobalt-based catalyst characteristics on the performance of conventional gas-phase and supercritical-phase Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2005, 285(1): 169-180.
- [7] LIU Z X, YU X, XUE Y Y, *et al.* Synthesis, characterization, and Fischer-Tropsch performance of cobalt/zinc aluminate nanocomposites via a facile and corrosion-free coprecipitation route[J]. *J Nanopart Res*, 2015, 17(2): 1-11.
- [8] XING Y, LIU Z X, XUE Y Y, *et al.* Variation trends of CO hydrogenation performance of (Al)-O-(Zn) supported cobalt nanocomposites: Effects of gradual doping with Zn-O Lewis base[J]. *Catal Lett*, 2016, 146: 682-691.
- [9] LIU Z Y, WU D P, XING Y, *et al.* Effect of in-situ sulfur poisoning on zinc-containing spinel-supported cobalt CO hydrogenation catalyst [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 514: 164-172.
- [10] PENDYALA V R R, GRAHAM U M, JACOBS G, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis: Morphology, phase transformation, and carbon-layer growth of iron-based catalysts[J]. *ChemCatChem*, 2014, 6(7): 1952-1960.
- [11] DUAN J G (段建国), WANG Y X (王亚雄), LIU Q S (刘全生). Effects of K/Zr promoter on iron-based catalyst for CO hydrogenation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(4): 631-637.
- [12] XING Y (邢宇), LIU Z X (刘振新), XUE Y Y (薛莹莹), *et al.* Effects of support type to the CO hydrogenation performance and activation energy of cobalt-based catalytic materials[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2016, 47(5): 73-77.
- [13] LAAN G P V D, BEENACKERS A C M. Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: A literature review[J]. *Catal Rev*, 2011, 41(3-4): 255-318.
- [14] JONGSOMJIT B, PANPRANOT J, JR J G G. Co-support compound formation in alumina-supported cobalt catalysts[J]. *J Catal*, 2001, 204(1): 98-109.
- [15] GALVIS H M T, DE JONG K P. Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: A review[J]. *ACS Catal*, 2013, 3(9): 2130-2149.
- [16] JIAO F, LI J J, PAN X L, *et al.* Selective conversion of syngas to light olefins[J]. *Science*, 2016, 351(6277): 1065-1068.
- [17] CHENG K, GU B, LIU X L, *et al.* Direct and highly selective conversion of synthesis gas into lower olefins: Design of a bifunctional catalyst combining methanol synthesis and carbon-carbon coupling[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(15): 4725-4728.
- [18] YU Y Y, XU Y M, CHENG D G, *et al.* Transformation of syngas to light hydrocarbons over bifunctional CuO-ZnO/SAPO-34 catalysts: The effect of preparation methods[J]. *React Kinet Mech Catal*, 2014, 112(2): 489-497.
- [19] ZHONG L S, YU F, AN Y L, *et al.* Cobalt carbide nanoprisms for direct production of lower olefins from syngas[J]. *Nature*, 2016, 538(7623): 84-87.
- [20] GALVIS H M T, BITTER J H, KHARE C B, *et al.* Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins [J]. *Science*, 2012, 335(6070): 835-838.
- [21] GALVIS H M T, KOEKEN A C J, BITTER J H, *et al.* Effects of sodium and sulfur on catalytic performance of supported iron catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of lower olefins[J]. *J Catal*, 2013, 303: 22-30.
- [22] XING Y, ZHAO C X, JIA G P, *et al.* Coprecipitated Fe/K/spinel nanocomposites for Fischer-Tropsch to lower olefins[J]. *J Nanopart Res*, 2018, 20(7): 1-10.
- [23] XING Y, JIA G P, LIU Z X, *et al.* Development of highly selective support for CO hydrogenation to light olefins with partially passivated iron catalysts[J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(14): 3187-3199.
- [24] FORGIONNY A, FIERRO J L G, MONDRAGON F, *et al.* Effect of Mg/Al ratio on catalytic behavior of Fischer-Tropsch cobalt-based catalysts obtained from hydrotalcites precursors[J]. *Top Catal*, 2016, 59(2-4): 230-240.
- [25] ZHANG J (张俊), ZHANG Z P (张征湃), SU J J (苏俊杰), *et al.* Effect of support basicity on iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2016, 67(2): 549-556.
- [26] IYI N, TAKEKAWA S, KIMURA S. Crystal chemistry of hexaaluminates:  $\beta$ -alumina and magnetoplumbite structures[J]. *J Solid State Chem*, 1989, 83(1): 8-19.
- [27] KANG H K, PARK H C, KIM K H. Preparation of beta-alumina powder from kaolin-derived aluminium sulphate solution[J]. *J Mater Sci-Mater El*, 1996, 7(6): 385-389.
- [28] NIEMANTSVERDIET J W, VAN DER KRAAN A M, VAN DIJK W L, *et al.* Behavior of metallic iron catalysts during Fischer-Tropsch synthesis studied with Moessbauer spectroscopy, X-ray diffraction, carbon content determination, and reaction kinetic measurements[J]. *J Phys Chem*, 1980, 84: 3363-3370.
- [29] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) [J]. *Pure & Appl Chem*, 1985, 57: 603-619.
- [30] MAITLIS P M, ZANOTTI V. The role of electrophilic species in the Fischer-Tropsch reaction[J]. *Chem Commun*, 2009, 1619-1634.
- [31] MAITLIS P M, ZANOTTI V. Organometallic Models for Metal Surface Reactions: Chain growth involving electrophilic methylidyne in the Fischer-Tropsch reaction[J]. *Catal Lett*, 2008, 122: 80-83.
- [32] DRY M E, SHINGLES T, BOSHOFF L J, *et al.* Heats of chemisorption on promoted iron surfaces and the role of alkali in Fischer-Tropsch synthesis[J]. *J Catal*, 1969, 15: 190-199.