

综论

FTO 反应 Fe 基催化剂活化与活性相研究进展

周晨亮¹, 温媛¹, 赫文秀¹, 刘全生²

(1. 内蒙古科技大学 化学与化工学院 内蒙古自治区煤化工与煤炭综合利用重点实验室, 内蒙古 包头 014010; 2. 内蒙古工业大学 化工学院 内蒙古自治区低阶碳质资源高值功能化利用重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要: Fe 基催化剂具有成本低、易得、操作温度范围宽等诸多优点而备受关注。然而, 物相复杂、活性相不确定、反应性能有待提升等诸多缺点也是 Fe 基催化剂现今存在的主要问题。综述了 Fe 基催化剂对合成气一步法制备低碳烯烃反应 (FTO) 的研究进展, 总结了活化过程、辨析了活性相对 FTO 反应性能的影响。指出活化过程与气氛直接相关, 且整体呈现由表相向体相递进反应的趋势。还原气中含 CO 时, 催化剂表相会生成活性物相 Fe_xC , 且随着温度的升高逐渐发生 $\epsilon-Fe_2C \rightarrow \epsilon'-Fe_{2.2}C \rightarrow \chi-Fe_{2.5}C \rightarrow \theta-Fe_3C$ 的反应。

关键词: 低碳烯烃反应; Fe 基催化剂; 活化; 活化过程; 活性相

中图分类号: TQ53; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 01-0017-07

Research progress of iron-based catalysts for FTO reaction on activation manner and active phases

ZHOU Chenliang¹, WEN Yuan¹, HE Wenxiu¹, LIU Quansheng²

(1. Inner Mongolia Key Laboratory of Coal Chemical Industry and Comprehensive Utilization, School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China; 2. Inner Mongolia Key Laboratory of High-Value Function Utilization of Low Rank Carbon Resource, Department of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, Inner Mongolia, China)

Abstract: Fe-based catalysts have attracted much attention due to their advantages such as low cost, easy availability and wide operating temperature range. However, many disadvantages such as complex phase, uncertain active phase and the need to improve the performance of Fe-based catalysts are also the main problems. The research progress of Fe-based catalysts for Fischer-Tropsch to olefins (FTO) from syngas is reviewed. The process of reduction and activation is summarized and the effects of active phase on the FTO reaction properties are discussed. It is pointed out that the activation process is directly related to the atmosphere, and the overall reaction trend is progressive from the surface to the bulk. The active phase Fe_xC is formed on the surface of catalyst, and the reaction of $\epsilon-Fe_2C \rightarrow \epsilon'-Fe_{2.2}C \rightarrow \chi-Fe_{2.5}C \rightarrow \theta-Fe_3C$ gradually occurs with the temperature.

Key words: Fischer-Tropsch to olefins; Fe-based catalysts; activation; activation process; active phases

低碳烯烃 ($C_2 \sim C_4$) 是化学工业中最基本和最重要的原材料。在传统化学工业中, 低碳烯烃主要来源于石油工业的热裂解石脑油工段。中国“富煤、贫油、少气”的能源结构特点, 以及对低碳烯烃需求的持续增长, 决定了中国必须发展非石油路线的低碳烯烃生产路径, 以保障能源安全。将煤转化为

合成气 (CO 和 H_2), 然后将之通过一步法转化为低碳烯烃, 或通过间接法将之转化为甲醇再进而转化为低碳烯烃, 是一条对中国既有实际意义又切实可行的途径。合成气间接法制备低碳烯烃在中国已有广泛的应用。近些年, 由于合成气一步法具有工艺路径短、能耗低等诸多优点而受到广大学者的关注。但

收稿日期: 2021-08-25; 定用日期: 2021-10-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210868

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金项目 (2020MS02024)

作者简介: 周晨亮 (1981—), 男, 副教授, E-mail: 627063044@qq.com。

是, FTO 反应也存在着 CO 转化率低、 $C_2^- \sim C_4^-$ 选择性差, 以及 CO_2 、甲烷、 C_3^- 选择性高和稳定性差等特点。

自德国科学家 FISCHER 和 TROPSCH 在 1923 年发现费托合成方法 (Fischer-Tropsch synthesis, 简称 F-T 合成或费托合成)^[1]以来, 因该法能够将无机碳转化为有机碳而受到研究者的广泛青睐。费托合成是指合成气 (主要组分为 CO 和 H_2 , 一般来自于煤炭或天然气) 在催化剂作用下转化为烃类 ($C_1 \sim C_{50}$) 及有机含氧化合物的化学反应过程^[2]。随着各国对能源和环境要求的不断提高和发展, 发现经费托合成所制备出的超清洁液态燃料能够同时满足人们对能源和环境的各项要求, 因此, 也引起学术界和工业界的广泛关注^[3-5]。

费托合成用催化剂中的活性金属为第 VIII 族元素 (过渡金属), 主要指 Fe、Co、Ni、Ru、Rh 等元素。一般反应活性顺序为 $Ru > Fe > Co > Rh > Ni$ ^[6]。高活性的 Ru 能够有效降低反应温度, 且具有较高的长链烃选择性^[7]。Rh 作为催化剂, 具有适中的加氢性能和 CO 解离能力, 催化剂反应性能稳定^[8]。但是 Rh 与 Ru 均属于贵金属, 不太适合大规模工业化^[1,8]。Ni 基催化剂具有相对较高的活性、较低的成本和广泛的可用性^[9]。然而, 由于 Ni 颗粒在高反应温度下积炭和烧结现象严重, 导致 Ni 基催化剂会逐渐失活^[10]。Co 由于具有较好的还原性、水煤气变换反应活性低、对长链烃具有高活性和高选择性^[11]等优点, 而被认为是相对较理想的 F-T 合成催化剂。但是, Co 基催化剂也存在着链增长能力强、价格较贵的缺陷, 所以, 在 F-T 合成反应中应用较多, 而在 FTO 反应中应用较少。

Fe 基催化剂由于廉价易得、储量大、 $C_2^- \sim C_4^-$ 选择性高、CO 加氢反应活性高、链增长能力相对较弱等优点而被广泛应用于 FTO 反应研究领域^[12]。但是, Fe 基催化剂由于易烧结、 $C_2^- \sim C_4^-$ 收率无法满足

工业生产需求、水煤气变换反应活性高 (虽然可用于原位弥补低 H_2/CO 合成气中 H_2 缺乏的不足, 却降低了反应效率、增加了后续分离工艺的负荷) 等诸多缺点, 导致其无法在工业中进行实际应用。鉴于此, 为了克服 Fe 基催化剂在 FTO 反应中的缺陷, 近年来广大学者通过研究反应性能与活化条件、活性相等诸多方面的关系, 以此来进一步提高 $C_2^- \sim C_4^-$ 选择性、CO 加氢反应活性、催化剂稳定性等, 并且发现活性相^[13-14]是影响 FTO 反应性能的重要影响因素之一。

本文通过对近 10 年来 Fe 基催化剂的研究进展进行归纳总结, 分析了 Fe 基催化剂的活化过程和 Fe 物相的转变行为, 辨析了 Fe 基催化剂的活性物相, 明确了 θ - Fe_3C 为 FTO 反应活性相, 指出了产生相悖结论的可能原因, 以期为今后 Fe 基 FTO 反应催化剂的研究和开发提供参考。

1 Fe 基催化剂的还原

通过各种方法合成的 Fe 基催化剂的主要组成物为 α - Fe_2O_3 。然而, 催化剂的反应性能主要取决于活性相, 意味着催化剂在使用前必须经过活化, 才能使之转换为具有 FTO 反应性能的活性相。因此, 催化剂的活化能提供物相种类、分布等多种有用信息。从整体上讲, Fe 基催化剂在活化过程中, α - Fe_2O_3 颗粒其表相和体相会在不同的条件下逐渐转化为 Fe_3O_4 、FeO、 α -Fe、 Fe_xC_y 等物相, 这些物相主要以共存的形式存在, 但在体相和表相中, 各物相含量存在明显差异。影响活化过程的因素有很多, 如还原气组成、还原温度、升温速率、停留时间等。其中, 还原气组成和还原温度是影响物相种类和分布的关键因素。ALAYAT 等^[15]报道了 Fe 基催化剂的反应活性主要取决于还原气组成 (H_2 、CO 或者 H_2+CO 混合物) 和还原温度。还原过程示意图如图 1 所示。

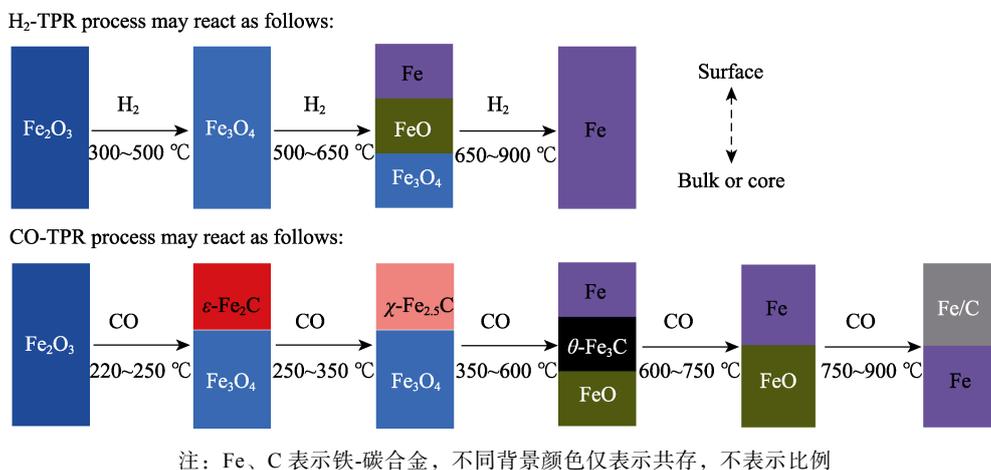


图 1 H_2 或 CO 活化 Fe 基催化剂过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration for the activation process of iron oxides using H_2 or CO

在 H_2 气氛下活化时, Fe 基催化剂主要发生以下还原反应:

(1) 300~500 $^{\circ}C$ 时: $3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O$ (体相和表相)

(2) 500~650 $^{\circ}C$ 时: $Fe_3O_4 + H_2 \rightarrow 3FeO + H_2O$, $FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O$ (三物相共存)

(3) 高于 650 $^{\circ}C$ 时: $Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ (温度越高, 越倾向生成金属 Fe)

H_2 气氛还原过程中, $\alpha-Fe_2O_3$ 颗粒体相和表相会发生不同程度的还原, 这主要受表面 H_2 体积分数、 $\alpha-Fe_2O_3$ 晶粒尺寸、织构等因素的影响。TAHARI 等^[16]通过程序升温还原 (TPR) 和 XRD 对 Fe_2O_3 颗粒分别在 10% 和 20% H_2 体积分数 (N_2 为平衡气) 下进行了研究, 发现提高 H_2 体积分数可以有效降低还原反应发生的温度, 并且在 300~500 $^{\circ}C$ 时体相和表相的赤铁矿 ($\alpha-Fe_2O_3$) 完全转化为磁铁矿 (Fe_3O_4)。然而, 在高于 500 $^{\circ}C$ 时, 由磁铁矿向方铁矿 (FeO) 和由方铁矿向金属铁转化同时发生, 并且由表相向体相逐渐发展。在 500~650 $^{\circ}C$ 时, $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ 为主反应, $FeO \rightarrow Fe$ 为次反应; 在高于 650 $^{\circ}C$ 时, $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ 为次反应, $FeO \rightarrow Fe$ 为主反应。本课题组前期也对 $\alpha-Fe_2O_3/K$ (Fe 与 K 物质的量比为 1:0.04) 的活化过程进行了初步探索^[2,17], 如图 2 (H_2 -TPR) 所示, 也发现 H_2 气氛还原过程符合从表相到体相、独立反应 ($\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$) 和平行顺序反应 ($FeO \rightarrow \alpha-Fe$ 和 $Fe_3O_4 \rightleftharpoons FeO \rightarrow \alpha-Fe$ 平行发生) 同时存在的规律和特点, 并且借助分峰拟合的方法, 提供了一条计算 $\alpha-Fe_2O_3$ 颗粒表相和体相原子比的可能途径。文中还指出, 在低于 500 $^{\circ}C$ 时, 发生 $\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 的独立反应; 在 600 $^{\circ}C$ 左右发生 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ 的主要反应; 但是在 750 $^{\circ}C$ 左右, 则同时发生 $FeO \rightarrow \alpha-Fe$ 和 $Fe_3O_4 \rightleftharpoons FeO \rightarrow \alpha-Fe$ 两个反应, 这主要是由于 FeO 的不稳定性及在无 H_2 存在下易于转化为金属铁和磁铁矿 ($4FeO \rightarrow Fe_3O_4 + \alpha-Fe$) 造成的。

在 CO 气氛下活化时, Fe 基催化剂主要发生以下还原反应:

(4) 220~250 $^{\circ}C$ 时: $\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ (体相), $\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow \epsilon-Fe_2C$ (表相, CO 体积分数 > 20%)

(5) 250~350 $^{\circ}C$ 时: $\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ (体相), $\epsilon-Fe_2C + \epsilon'-Fe_{2.2}C \rightarrow \chi-Fe_{2.5}C$ (表相, CO 体积分数 > 20%)

(6) 350~600 $^{\circ}C$ 时: $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ (内体相), $\chi-Fe_{2.5}C \rightarrow \theta-Fe_3C$ (外体相, CO 体积分数 > 20%), $FeO \rightarrow Fe$ (表相)

(7) 600~750 $^{\circ}C$ 时: $\theta-Fe_3C \rightarrow Fe$ (碳化铁还原, 表相, CO 体积分数 > 20%), $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ (内体相)

(8) 高于 750 $^{\circ}C$ 时: $Fe \rightarrow Fe/C$ (铁-碳合金, 表相, CO 体积分数 > 40%), $FeO \rightarrow Fe$ (内体相)

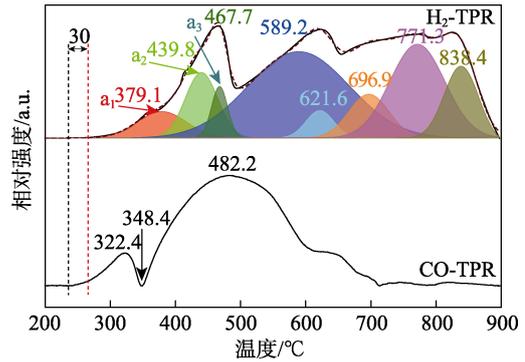


图 2 $\alpha-Fe_2O_3/K$ 的 H_2 -TPR 和 CO-TPR^[17]
Fig. 2 H_2 -TPR and CO-TPR of $\alpha-Fe_2O_3/K$ ^[17]

CO 气氛还原过程中, $\alpha-Fe_2O_3$ 颗粒体相和表相也会发生不同程度的还原, 随着反应温度的升高, 逐渐发生 $\epsilon-Fe_2C \rightarrow \epsilon'-Fe_{2.2}C \rightarrow \chi-Fe_{2.5}C \rightarrow \theta-Fe_3C$ 的反应, 其影响因素与 H_2 气氛还原影响因素相同。SAHARUDDIN 等^[18]研究发现, 在 CO 环境下, Fe_3O_4 转化为 FeO 的还原峰出现在 600 $^{\circ}C$, 而在 XRD 分析中发现, 700 $^{\circ}C$ 后的峰值主要是由于金属铁 (FeO/Fe) 的完全还原, 而将 Fe_2O_3 完全还原为 Fe 需要在 900 $^{\circ}C$ 以上的温度。此外, TAHARI 等^[16,19]通过研究改变还原气中 CO 体积分数对铁氧化物转变发现, CO 体积分数对铁氧化物转变具有重要影响, 提高 CO 体积分数有助于铁氧化物的还原和碳化铁的生成, 且当 CO 体积分数低于 20%、温度在 600~750 $^{\circ}C$ 时, 主要以 Fe_3O_4 、FeO 和 Fe_3C 分别还原为 FeO 和金属 Fe 为主; 当 CO 体积分数高于 20%、温度高于 750 $^{\circ}C$ 时, 主要以 FeO 和 Fe_3C 分别还原为金属 Fe 为主, 且在表相伴随有少量 Fe/C 合金的生成。SMIT 等^[20]研究了体积分数 100% CO 还原 Fe_2O_3 的过程, 发现在约 280 $^{\circ}C$ 时, 除了由 Fe_2O_3 转变为 Fe_3O_4 外, 还在表面生成了碳化铁 (10% $\epsilon-Fe_2C$ 和 90% $\chi-Fe_{2.5}C$); 而当温度略高于 350 $^{\circ}C$ 时, $\chi-Fe_{2.5}C$ 开始向 $\theta-Fe_3C$ 转化, 碳化物中的 Fe 与 C 物质的量比随着温度的升高而发生显著变化; 同时还指出, 碳化物的相变是碳化学势 (μ_C) 的函数, 即低温 (<200 $^{\circ}C$) 和高 CO 分压有利于 $\epsilon-Fe_2C$ 和/或 $\epsilon'-Fe_{2.2}C$ 的形成。然而, 在低温下, 碳的扩散在动力学上是不利的; 在高温下 (>250 $^{\circ}C$) 或 FTO 反应过程中, $\epsilon-Fe_2C$ 和 $\epsilon'-Fe_{2.2}C$ 一般被认为是热力学不稳定的, 会随着温度的升高或时间的延长而逐步转变为 $\chi-Fe_{2.5}C$ 和/或 $\theta-Fe_3C$, 因此, 无论是在活化或者 FTO 反应中, 很难发现 $\epsilon-Fe_2C$ 和/或 $\epsilon'-Fe_{2.2}C$ 的大量存在。

在 H_2 与 CO 混合气氛中还原时, 还原反应除了受混合气中 H_2 和 CO 体积分数影响外, 还受到还原剂还原能力的影响。如图 2 所示, 相同的 Fe_2O_3 分别在 H_2 和 CO 气氛下还原时, CO-TPR 的起始还原温度 (约 240 $^{\circ}C$) 比 H_2 -TPR 的起始还原温度 (约

270 °C) 低 30 °C 左右, 说明在相同的条件下, CO 的还原能力要强于 H₂ 的还原能力^[21]。在 H₂ 与 CO 混合气氛中活化时, 由于同时存在着竞争反应、还原反应等, 所以反应较为复杂, 概括起来 Fe 基催化剂主要发生为式 (4) ~ (8)。如图 3 所示, CANO 等^[22]通过研究在孔道结构 SBA-15 分子筛中负载铁, 对其分别进行 H₂ 和 H₂+CO (H₂ 与 CO 的体积比为 2 : 1) 混合气活化, 研究表明, 在 H₂+CO 混合气氛还原过程中低温下会有 Fe_xC 的生成, 而 H₂ 在同样条件下却没有 Fe_xC 的生成, 说明在混合气氛下, CO 仍然能够促进 Fe_xC 的生成。SMIT 等^[20]研究了

H₂+CO 混合气还原 Fe₂O₃ 的过程, 在温度为 350 °C 时, 用 V(CO) : V(H₂)=1 : 99 还原 Fe₂O₃, 发现 Fe₂O₃ 转化为晶体 θ-Fe₃C (体积分数 75%) 和 α-Fe, 随着 CO 与 H₂ 的体积比的提高, 晶体 θ-Fe₃C 和 α-Fe 所占体积比逐渐减少, χ-Fe_{2.5}C、ε-Fe₃C 所占体积比逐渐增加。TANG 等^[23]通过对比研究 Fe₂O₃ 分别在 H₂、CO 和 H₂+CO 混合气氛下活化, 发现在 H₂+CO 混合气氛下活化有利于生成活性物种 χ-Fe_{2.5}C, 其原因为 H₂ 的存在有利于抑制 χ-Fe_{2.5}C 向 θ-Fe₃C 转变或者有利于 θ-Fe₃C 向 χ-Fe_{2.5}C 转变, 即 H₂+CO 混合气氛下有利于 χ-Fe_{2.5}C 的生成。

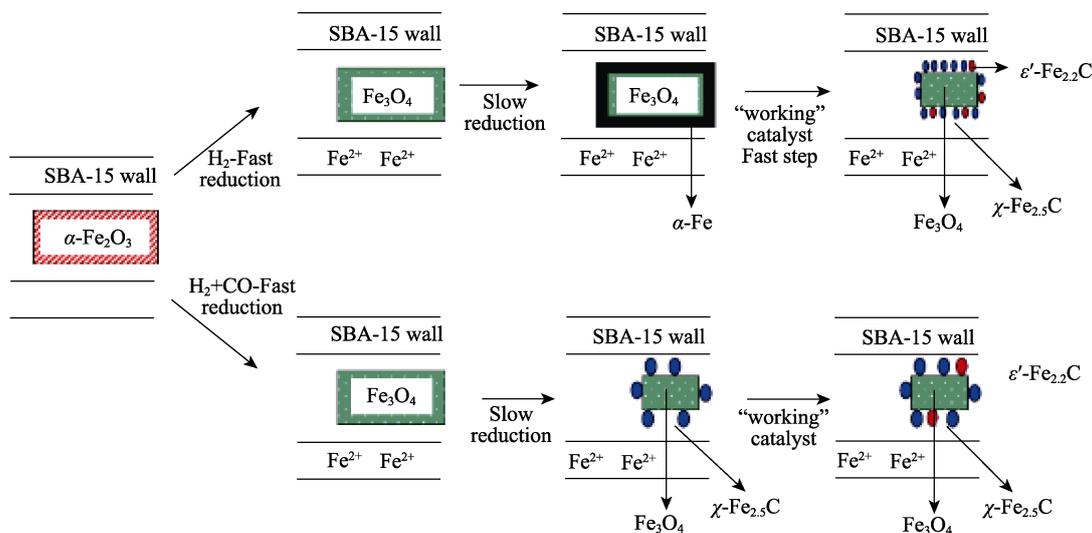


图 3 H₂+CO 混合物活化 Fe 基催化剂过程示意图^[22]

Fig. 3 Schematic illustration for the activation process of iron oxides using H₂+CO mixture^[22]

综上所述, 可将活化过程概括为: (1) 在 H₂ 气氛下活化时, 发生 Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO→Fe 反应, 高温和提高 H₂ 体积分数有利于还原反应的发生, 反应由表相向体相依次进行; (2) 在 CO 气氛下活化时, 发生 α-Fe₂O₃→Fe₃O₄+ε-Fe₂C+ε'-Fe_{2.2}C (CO 体积分数>20%)→Fe₃O₄+χ-Fe_{2.5}C (表相, CO 体积分数>20%)→FeO (内体相)+θ-Fe₃C (外体相, CO 体积分数>20%)→Fe (表相)→Fe/C (铁-碳合金, 表相, CO 体积分数>40%) 反应, 高温有利于还原反应的发生, 提高 CO 体积分数有利于 Fe_xC 的生成 (当 CO 体积分数<20%时, ε-Fe₂C 和/或 ε'-Fe_{2.2}C 含量低于检测下限), 反应由表相向体相依次进行; (3) 在 H₂+CO 气氛下活化时, 反应式与 CO 气氛活化时相同, 高温有利于还原反应的发生, 提高 CO 体积分数有利于 Fe_xC 的生成, 但 H₂ 的存在有利于 χ-Fe_{2.5}C 的生成, 反应同样由表相向体相依次进行。这些表面反应的变化导致了 Fe₂O₃ 演化的差异。一般氧化铁转化为碳化铁是去除氧原子和渗透碳原子的并行过程。活化过程中, 表面氧原子逐渐被去除, 形成裸露的铁活性位, 然后碳原子渗透形成碳化物

碳原子。随着氧原子的去除和碳原子的渗透, 裸露的铁活性位与碳原子结合, 形成碳化铁物相。碳化物碳原子的来源较为广泛, 一般认为主要来源于碳原子、CO、CO₂、甲烷和含碳化合物 (脂肪烃、含氧化合物等)。在 220~350 °C 时, 可能来源于吸附的 CO、CO₂ 和 CH₄ 等分子发生分解反应所生成的吸附碳原子、ε-Fe₂C 和 ε'-Fe_{2.2}C 向 χ-Fe_{2.5}C 和 θ-Fe₃C 转化时析出的碳原子、吸附分解含碳化合物所得到的碳原子^[24]; 在高于 350 °C 时, 可能来源于 Boudouard 反应 (2CO→C+CO₂) 和含碳化合物吸附分解所得到的碳原子^[25]。GAO 等^[26]和 LIU 等^[27]对 Fe 基催化剂的碳渗透进行了详细研究, 发现在渗碳过程中, 碳原子不仅可以使 Fe 团聚体表面发生扭曲, 还能引发表面区域的重构, 最终导致表面相变。这些新的表面相与块状碳化铁物相具有很强的相关性, 因为块状 χ-Fe_{2.5}C 和 θ-Fe₃C 中的 Fe 原子都具有扭曲的六方最紧密堆积 (HCP)。

除前述的传统还原活化方法外, 近些年关于 Fe 基催化剂还原活化的策略、技术和理论也在逐步完善和发展, 这些发展和完善为 Fe 基催化剂的应用和

发展提供了更好的技术支持。如热解还原活化^[28-29]可利用模板剂在高温热解环境下将 Fe_2O_3 还原活化为 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$, 低还原剂浓度高温还原法^[30]可将更多的 Fe_2O_3 还原活化为高分散度的金属 Fe。

2 Fe 基催化剂活性相的辨析

碳化铁的特征是进行活性相辨析的首要因素。常见的碳化铁表征手段分为非原位 (*ex-situ*) 技术和原位技术 (*in-situ*)^[27]。非原位表征技术主要包括: TEM、MES (穆斯堡尔光谱)、XRD、XPS、XANES (X 射线吸收近边结构光谱)、EXAFS (X 射线吸收精细结构光谱) 等。X 射线技术虽然能够提供动态碳化铁的晶相信息, 但是, MES 由于能够提供碳化铁分布的定量信息而被更广泛应用于研究中。由于非原位技术无法排除空气 (尤其是氧气) 在样品转移过程中对碳化铁的影响程度, 因此, 近些年原位表征技术应用越来越多。原位表征技术主要包括: XRD、XAS (X 射线吸收光谱)、MES、Roman、FTIR、HRTEM 等。随着表征技术的发展, 发现在 FTO 反应过程中, 碳化铁物相主要以 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ 、 $\varepsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ 、 Fe_7C_3 、 $\chi\text{-Fe}_{2.5}\text{C}$ 和 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 形式存在^[31-32]。

关于 FTO 反应过程中活性相的辨析与制备一直是本研究领域的重点工作。通过前文可知, 在活化 (H_2 、 CO 或其混合物) 过程中, 随着还原反应和渗碳作用的进行^[24], Fe 基催化剂表面成分复杂, 同时包含 Fe_3O_4 、 FeO 、金属 Fe 和碳化铁 ($\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ 、 $\varepsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ 、 $\chi\text{-Fe}_{2.5}\text{C}$ 、 Fe_7C_3 和 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$)^[20,24] 等多种物相, 部分 Fe_xC (x 为 2、2.5 和 3) 结构示意图如图 4 所示。这些物相以 Fe_3O_4 为核心, 表面由 FeO 、Fe 和碳化铁共同组成, 构成了 Fe 基催化剂的“工作状态”, 这种工作状态已经被 SUN 等^[33]和 SHROFF 等^[34]通过 TEM 进行了证明。此外, 这些物种不仅会影响催化剂的表面组成, 同时还会影响 Fe 基催化剂的反应性能。因此, 在 Fe 基催化剂 FTO 反应研究中, 辨析各组分的作用显得尤为重要。迄今为止, 关于各组分在 FTO 反应中的作用已有较多报道, 将其总结于图 5。

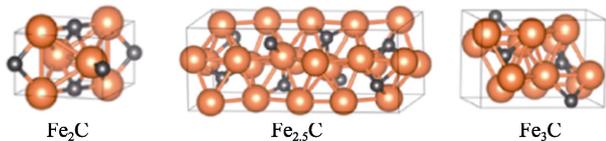
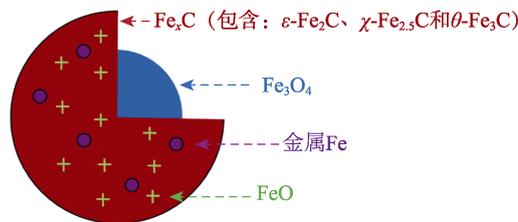


图 4 不同碳原子含量 Fe_xC 结构示意图^[27]

Fig. 4 Structures of Fe_xC at different carbon atomic content^[27]

通常, 在 FTO 反应中, 之前都认为 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ 、 $\varepsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ 和 $\chi\text{-Fe}_{2.5}\text{C}$ 是活性相^[35-40], $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 是低活性

相或失活相^[13,41-43]。其中, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ 和 $\varepsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ 中的 C 原子位于八面体间隙中, 因此常被称为 O-碳化物; 而 $\chi\text{-Fe}_{2.5}\text{C}$ 和 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 中的 C 原子位于三角棱柱间隙中, 因此常被称为 TP-碳化物。O-碳化物易于在高碳化学势环境中生成, 即低温 ($<200\text{ }^\circ\text{C}$) 和高 CO 分压有利于 O-碳化物生成。与此相反, TP-碳化物由于受到动力学因素 (晶格变形、碳扩散) 的限制, 不利于在低温下生成。因此, 导致了提高温度时, O-碳化物很容易演变成 TP-碳化物, 并在此过程中析出单质 C 原子。前人报道表明, Fe_3O_4 ^[44-45] 具有水煤气变换反应活性; FeO ^[46] 同时具有水煤气变换反应 (WGS) 活性和生成含氧化合物 (如羧酸化合物等) 反应活性; 金属 Fe^[45]、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ ^[47] 和 $\chi\text{-Fe}_{2.5}\text{C}$ ^[46,48-49] 具有 CO 分解和加氢活性。XU 等^[44] 通过对亲水型 Fe@Si 催化剂进行三甲基氯硅烷修饰, 发现修饰后的 Fe@Si-c 催化剂表面具有显著的疏水性, 疏水表面能够有效保护 Fe_xC 、降低 WGS 和促进 C—C 键耦合, 进而抑制 CO_2 和 CH_4 生成, 提高低碳烯烃选择性。YANG 等^[50] 发现, $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$ 是 FTS Fe 基催化剂的活性相, 是 FTS 反应中碳氢化合物产生高活性的原因。GAO 等^[51] 发现在光辐照条件下, $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$ 催化剂表面的 O 原子发生变化, 显著地改变 $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$ 催化剂的产品选择性, 使烯烃/烷烃体积比值为 10.9, CO 转化率为 49%, CO_2 的选择性为 18.9%, 保证了碳原子的高利用率, 使催化剂具有良好的稳定性。



Fe_3O_4 : 水煤气变换反应 (WGS)
 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ 和 $\chi\text{-Fe}_{2.5}\text{C}$: 链增长、CO 分解和加氢反应
 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$: 无活性或低活性
 FeO : 水煤气变换反应和生成含氧化合物, 如羧酸盐等
 金属 Fe: CO 分解和加氢反应

图 5 已报道的各组分 FTO 反应中的作用示意图
 Fig. 5 Diagram of the reported role of each component in the FTO reaction

虽然前人已经对各组分的作用进行了较为详细的研究, 但是关于 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 是否属于失活相, 目前还存在争议。传统研究认为, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 属于 FTO 反应的失活相或低活性相^[13], 但最近研究发现, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 在 FTO 反应中有很好的反应性能, 属于活性相^[14,52-53], 如图 6 所示。

SMIT 等^[20]和 LIAO 等^[54]采用自旋极化密度泛函理论确定 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 低指数 Miller 表面更有利于

CO 的分解,一些暴露的 θ -Fe₃C 表面比金属 α -Fe 和 χ -Fe_{2.5}C 中的 Fe 具有更低的 CO 解离势。WANG 等^[55]通过 DFT(密度泛函理论)计算发现, θ -Fe₃C(031)晶面具有较高的有效能垒差 $\Delta E_{\text{eff}}=1.30$ eV (CH₄ 生成有效能垒 2.29 eV, 链增长有效能垒 0.99 eV), χ -Fe_{2.5}C(010) 和 χ -Fe_{2.5}C(510) 有效能垒差分别为 -0.05 和 0.73 eV, θ -Fe₃C(031) 较高的有效能垒差表明更有利于链增长反应,以此达到调控选择性的目的。造成这种相悖结论的原因可能为:在传统研究中,催化剂在活化和反应过程中,表面会生成大量的含碳物种(包括反应生成的含碳化合物、Boudouard 反应生成的 C 原子及 ε -Fe₂C 和 ε' -Fe_{2.2}C 向 χ -Fe_{2.5}C 和 θ -Fe₃C 转化时析出的碳原子),这些含碳物种会覆盖在 θ -Fe₃C 表面,使得 θ -Fe₃C 被包裹或与反应物隔离,导致误认为 θ -Fe₃C 为非活性相或低活性相。而最近的研究是以准确直接合成 θ -Fe₃C 和理论计算为主,因此避免了含碳物种在 θ -Fe₃C 表面的覆盖或包裹。因此,随着研究的不断深入,无论从实验催化还是理论计算催化,都证明了 θ -Fe₃C 是 FTO 反应中活性较高的物相,且主要生成低碳烯烃。

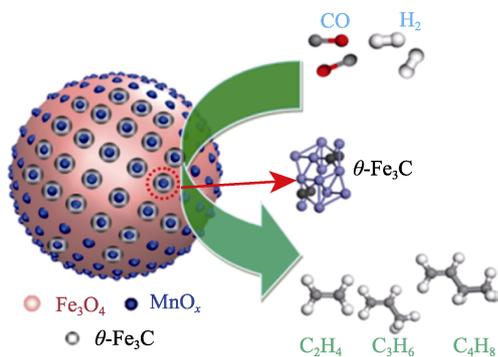


图 6 Mn/Fe₃O₄ 催化剂中活性相 θ -Fe₃C 反应过程示意图^[53]
Fig. 6 Schematic diagram of the reactive phase θ -Fe₃C in Mn/Fe₃O₄ catalyst^[53]

3 结束语与展望

Fe 基催化剂因成本低、储量大、反应温度范围广等诸多优点而广受关注。在活化过程中,Fe 颗粒呈现多种物相共存的状态,且反应由表相向体相逐渐发生。还原气中含 CO 时,Fe 颗粒表面会生成活性物相 Fe_xC,且随着温度和反应的进行逐渐发生 ε -Fe₂C \rightarrow ε' -Fe_{2.2}C \rightarrow χ -Fe_{2.5}C \rightarrow θ -Fe₃C 的反应,并伴随积炭生成。 ε -Fe₂C、 ε' -Fe_{2.2}C、 χ -Fe_{2.5}C 和 θ -Fe₃C 是 FTO 反应的活性相,具有 CO 分解、加氢和链增长作用;金属 Fe 具有 CO 分解和加氢作用;FeO 具有 WGS 和生成含氧化合物作用;Fe₃O₄ 具有 WGS 作用。

虽然 Fe 基 FTO 反应催化剂研究较多,且反应性能也在逐步提高,但对于工业化应用及契合“碳

达峰、碳中和”的战略目标来说,Fe 基催化剂仍然面临着诸多技术难点亟需攻破,主要包括:(1)CO 转化率和低碳烯烃选择性低。因此,需要进一步研究催化剂组成和结构与反应性能之间的内在关系,通过降低积炭生成和提高活性相表面覆盖率的途径,达到提高 CO 转化率和低碳烯烃选择性的目的。(2)CO₂ 和 CH₄ 选择性高。因此,需要进一步研究催化剂结构与性能之间的构效关系,如增加催化剂表面疏水性和 C—C 键耦合能力,以期达到降低 CO₂ 和 CH₄ 选择性的目的。(3)C₂⁺选择性高。这一问题主要是由于 C—C 键过度耦合和生成含氧化合物造成的,因此,需要进一步深入研究催化剂组成与反应性能之间的作用关系及 FTO 反应机理。

参考文献:

- [1] SCHULZ H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 186(1/2): 3-12.
- [2] XING Y (邢宇), ZHAO C X (赵晨曦), JIA G P (贾高鹏), et al. Fe/K/Mg-O-Al catalysts for direct production of lower olefins from syngas[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(5): 968-975.
- [3] AHN C I, KOO H M, JO J M, et al. Stabilized ordered-mesoporous Co₃O₄ structures using Al pillar for the superior CO hydrogenation activity to hydrocarbons[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 180: 139-149.
- [4] CAI J, JIANG F, LIU X H. Exploring pretreatment effects in Co/SiO₂ Fischer-Tropsch catalysts: Different oxidizing gases applied to oxidation-reduction process[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 210: 1-13.
- [5] GAVRILOVIĆ L, BRANDIN J, HOLMEN A, et al. Fischer-Tropsch synthesis—Investigation of the deactivation of a Co catalyst by exposure to aerosol particles of potassium salt[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 230: 203-209.
- [6] GUAL A, GODARD C, CASTILLÓN S, et al. Colloidal Ru, Co and Fe-nanoparticles. Synthesis and application as nanocatalysts in the Fischer-Tropsch process[J]. Catalysis Today, 2012, 183 (1): 154-171.
- [7] KASIMOV A A, KARIMOVA U, KONDRATENKO V A, et al. Methane conversion into synthesis gas over supported well-defined Pt, Rh or Ru nanoparticles: Effects of metal and support[J]. Applied Catalysis A General, 2021, 619: 118143.
- [8] WEI X N (魏晓娜), LI W S (李文双), WANG C (王闯), et al. Research progress of Rh-based catalysts in the synthesis of ethanol from syngas[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2020, 49(9): 2388-2392.
- [9] JABBOUR K. Tuning combined steam and dry reforming of methane for “metgas” production: A thermodynamic approach and state-of-the-art catalysts[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 48: 54-91.
- [10] SONG S S (宋爽爽), JIANG L H (蒋丽红), WANG Y M (王亚明), et al. Preparation of nano Ni-B/TiO₂-ZrO₂ catalyst and its performance for rosin hydrogenation[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(11): 2234-2242.
- [11] GUO S P, NIU C C, MA Z Y, et al. A novel and facile strategy to decorate Al₂O₃ as an effective support for Co-based catalyst in Fischer-Tropsch synthesis[J]. Fuel, 2021, 289(17/18): 119780.
- [12] DUAN J G (段建国), WANG Y X (王亚雄), LIU Q S (刘全生), et al. Effects of K/Zr promoters on iron-based catalyst for CO hydrogenation[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(4): 631-637.
- [13] HERRANZ T, ROJAS S, PÉREZ-ALONSO F J, et al. Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas[J]. Journal of Catalysis, 2006, 243(1): 199-211.
- [14] MA C P, ZHANG W, CHANG Q, et al. θ -Fe₃C dominated Fe@C core-shell catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: Roles of θ -Fe₃C and carbon shell[J]. Journal of Catalysis, 2021, 393: 238-246.
- [15] ALAYAT A, MCLLOYD N, MCDONALD A G. Effect of synthesis and activation methods on the catalytic properties of iron nanospring (NS)-supported iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Fuel

- Processing Technology, 2018, 169: 132-141.
- [16] TAHARI M N A, SALLEH F, SAHARUDDIN T S T, *et al.* Influence of hydrogen and carbon monoxide on reduction behavior of iron oxide at high temperature: Effect on reduction gas concentrations[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46: 24791-24805.
- [17] MA Z X, ZHOU C L, WANG D M, *et al.* Co-precipitated Fe-Zr catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of low olefins ($C_2^O \sim C_4^O$): Synergistic effects of Fe and Zr[J]. Journal of Catalysis, 2019, 378: 209-219.
- [18] SAHARUDDIN T S T, SAMSURI A, SALLEH F, *et al.* Studies on reduction of chromium doped iron oxide catalyst using hydrogen and various concentration of carbon monoxide[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42: 9077-9086.
- [19] TAHARI M N A, SALLEH F, SAHARUDDIN T S T, *et al.* Influence of hydrogen and various carbon monoxide concentrations on reduction behavior of iron oxide at low temperature[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44: 20751-20759.
- [20] SMIT D 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.
- [21] HE R X, JIANG H Q, WU F, *et al.* Effect of doping rare earth oxide on performance of copper-manganese catalysts for water-gas shift reaction[J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(4): 298-305.
- [22] CANO L A, CAGNOLI M V, BENGIO J F, *et al.* Effect of the activation atmosphere on the activity of Fe catalysts supported on SBA-15 in the Fischer-Tropsch synthesis[J]. Journal of Catalysis, 2011, 278: 310-320.
- [23] TANG L, HE L, WANG Y, *et al.* Selective fabrication of χ -Fe₃C₂ by interfering surface reactions as a highly efficient and stable Fischer-Tropsch synthesis catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 284: 119753.
- [24] DING M Y, YANG Y, WU B S, *et al.* Transformation of carbonaceous species and its influence on catalytic performance for iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 351: 165-173.
- [25] JIN Y M, DATYE A K. Phase transformations in iron Fischer-Tropsch catalysts during temperature-programmed reduction[J]. Journal of Catalysis, 2000, 196(1): 8-17.
- [26] GAO R, LIU X C, CAO Z, *et al.* Carbon permeation: The prerequisite elementary step in iron-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis[J]. Catalysis Letters, 2019, 149: 645-664.
- [27] LIU Q Y, SHANG C, LIU Z P. *In situ* active site for CO activation in Fe-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis form machine learning[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143: 11109-11120.
- [28] ZHANG F X, CHEN Y, LIU Y, *et al.* Template-assisted polymerization- pyrolysis derived mesoporous carbon anchored with Fe/Fe₃C and Fe-N_x species as efficient oxygen reduction catalysts for Zn-air battery[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(76): 37895-37906.
- [29] CAO Y J, PENG H Y, CHU S Q, *et al.* Molten-salt-assisted thermal emitting method to transform bulk Fe₂O₃ into Fe single atom catalysts for oxygen reduction reaction in Zn-air battery[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420(7):129713.
- [30] WANG H R, LI X C, ZHU M M, *et al.* Preparation and evaluation of catalysts of highly dispersed zerovalent iron (Fe⁰) supported on activated carbon for NO reduction[J]. Fuel, 2021, 303: 121252.
- [31] QTUN K O, YAO Y L, LIU X Y, *et al.* Synthesis, structure, and performance of carbide phases in Fischer-Tropsch synthesis: A critical review[J]. Fuel, 2021, 296: 120689.
- [32] LU F X, CHEN X, LEI Z G, *et al.* Revealing the activity of different iron carbides for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 281: 119521.
- [33] SUN J Q, CHEN Y L, CHEN J G. Towards stable Fe-based catalysts with suitable active phase for Fischer-Tropsch synthesis to lower olefins[J]. Catalysis Communications, 2017, 91: 34-37.
- [34] SHROFF M D, KALAKKAD D S, COULTER K E, *et al.* Activation of precipitated iron Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1995, 156(2): 185-207.
- [35] YANG C, ZHAO H B, HOU Y L, *et al.* Fe₃C₂ nanoparticles: A facile bromide-induced synthesis and as an active phase for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 15814-15821.
- [36] LEI T, DONG X L, WEI X, *et al.* Iron-based catalysts encapsulated by nitrogen-doped graphitic carbon for selective synthesis of liquid fuels through the Fischer-Tropsch process[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39: 1971-1979.
- [37] PHAM T H, QI Y Y, YANG J, *et al.* Insights into Hägg iron-carbide-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis: Suppression of CH₄ formation and enhancement of C—C coupling on χ -Fe₃C₂ (510)[J]. ACS Catalysis, 2015, 5: 2203-2208.
- [38] CHEN B X, WANG D, DUAN X Z, *et al.* Charge-tuned CO activation over a χ -Fe₃C₂ Fischer-Tropsch catalyst[J]. ACS Catalysis, 2018, 8: 2709-2714.
- [39] ZHAI P, XU C, GAO R, *et al.* Highly tunable selectivity for syngas-derived alkenes over zinc and sodium-modulated Fe₃C₂ catalyst[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55: 9902-9907.
- [40] ZHAO B, ZHAI P, WANG P F, *et al.* Direct transformation of syngas to aromatics over Na-Zn-Fe₃C₂ and hierarchical HZSM-5 tandem catalysts[J]. Chem, 2017, 3(1): 323-333.
- [41] BENGIO J F, ALVAREZ A M, CAGNOLI M V, *et al.* Influence of intermediate iron reduced species in Fischer-Tropsch synthesis using Fe/C catalysts[J]. Applied Catalysis A General, 2007, 325: 68-75.
- [42] RIEDEL T, SCHULZ H, SCHAUB G, *et al.* Fischer-Tropsch on iron with H₂/CO and H₂/CO₂ as synthesis gases: The episodes of formation of the Fischer-Tropsch regime and construction of the catalyst[J]. Topics in Catalysis, 2003, 26: 41-54.
- [43] XU J, BARTHOLOMEW C H. Temperature-programmed hydrogenation (TPH) and *in situ* Mössbauer spectroscopy studies of carbonaceous species on silica-supported iron Fischer-Tropsch catalysts[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109: 2392-2403.
- [44] XU Y F, LI X Y, GAO J H, *et al.* A hydrophobic FeMn@Si catalyst increases olefins from syngas by suppressing C1 by-products[J]. Science, 2021, 371: 610-613.
- [45] KHAN M K, BUTOLIA P, JO H, *et al.* Selective conversion of carbon dioxide into liquid hydrocarbons and long-chain α -olefins over Fe-amorphous AlO_x bifunctional catalyst[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(18): 10325-10338.
- [46] PENA D, COGNIGNI A, NEUMAYER T, *et al.* Identification of carbon species on iron-based catalysts during Fischer-Tropsch synthesis[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 554: 10-23.
- [47] XU K, SUN B, LIN J, *et al.* ϵ -Iron carbide as a low-temperature Fischer-Tropsch synthesis catalyst[J]. Nature Communications, 2014, 5: 5783.
- [48] WANG D, CHEN B X, DUAN X Z, *et al.* Iron-based Fischer-Tropsch synthesis of lower olefins: The nature of χ -Fe₃C₂, catalyst and why and how to introduce promoters[J]. Journal of Energy Chemistry, 2016, 25(6): 911-916.
- [49] ZHAO S, LIU X W, HUO C F, *et al.* Morphology control of K₂O promoter on Hägg carbide (χ -Fe₃C₂) under Fischer-Tropsch synthesis condition[J]. Catalysis Today, 2016, 261: 93-100.
- [50] YANG C, ZHAO B, GAO R, *et al.* Construction of synergistic Fe₃C₂/Co heterostructured nanoparticles as an enhanced low temperature Fischer-Tropsch synthesis catalyst[J]. ACS Catalysis, 2017, 7: 5661-5667.
- [51] GAO W, GAO R, ZHAO Y F, *et al.* Photo-driven syngas conversion to lower olefins over oxygen-decorated Fe₃C₂ catalyst[J]. Chem, 2018, 4(12): 2917-2918.
- [52] QIU T, WANG L, LV S, *et al.* SAPO-34 zeolite encapsulated Fe₃C nanoparticles as highly selective Fischer-Tropsch catalysts for the production of light olefins[J]. Fuel, 2017, 203: 811-816.
- [53] LIU Y, CHEN J F, BAO J, *et al.* Manganese-modified Fe₃O₄ microsphere catalyst with effective active phase of forming light olefins from syngas[J]. ACS Catalysis, 2015, 5: 3905-3909.
- [54] LIAO X Y, CAO D B, WANG S G, *et al.* Density functional theory study of CO adsorption on the (100), (001) and (010) surfaces of Fe₃C[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 269(1/2): 14-20.
- [55] WANG Y F, LI Y, HUANG S Y, *et al.* Insight into CH₄ formation and chain growth mechanism of Fischer-Tropsch synthesis on θ -Fe₃C(031) [J]. Chemical Physics Letters, 2017, 682: 115-121.