

文章编号: 1001-3555(2019)05-0486-08

CO 加氢制备低碳烯烃 Fe 基和 Co 基催化剂研究进展

唐立平¹, 宋承立^{2*}, 王健³, 贾晶晶¹

(1. 滨州学院 化工与安全学院, 山东 滨州 256603;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

3. 滨州学院 学报编辑部, 山东 滨州 256603)

摘要: CO 加氢制备低碳烯烃是非石油路线获得烯烃的重要反应, 其反应路线有直接法和间接法. 直接法制备低碳烯烃具有反应路线短、能源利用率高、经济高效等优势. 综述了近年来 Fe 基催化剂、Co 基催化剂在 CO 直接制备低碳烯烃中的研究进展. 分析认为: 费托合成过程产物选择性遵循 Anderson-Schulz-Flory (ASF) 分布规律, 助剂和载体的使用一定程度提高 Fe 基、Co 基催化剂的低碳烯烃选择性.

关键词: 费托合成; CO 加氢; Fe 基催化剂; Co 基催化剂; 低碳烯烃

中图分类号: O643.3 **文献标志码:** A

低碳烯烃(C₂~C₄烯烃)是重要的化工原料, 可以用来生成聚乙烯、聚丙烯或者乙二醇等众多有机化合物, 是衡量一个国家化工行业发展水平的重要指标. 目前, 低碳烯烃大部分来源于传统石油的蒸汽裂解, 但是石油短期内不可再生性使得低碳烯烃的生产迟早面临严峻的挑战^[1]. 因此, 合成气(CO+H₂)间接或直接的制备低碳烯烃受到了极大的关注. 合成气制备低碳烯烃主要有以下3种工艺路线^[2]: (1) 合成气经由甲醇裂解或二甲醚制取低碳烯烃; (2) 合成气经由氧化物-分子筛双功能催化剂制备低碳烯烃; (3) 合成气经由费托合成过程(FTS)直接制备低碳烯烃(FTO). 路线(1)是间接制备低碳烯烃, 间接法制备低碳烯烃选择性较高且工业应用已日趋成熟, 但分步反应需要的反应器、催化剂及能耗较多; 路线(2)反应需分两步, 两步反应需要的温度不同, 升高温度虽能提高 C—C 耦合过程效率但会导致 CO 活化效率降低; 合成气通过费托反应直接制取低碳烯烃符合绿色化学的低碳烯烃制备方法, 具有更大的经济效益, 因此由合成气经由费托合成过程直接制备低碳烯烃一直备受关注.

费托合成的原料只有 CO 还 H₂, 但其反应产物却极为复杂, 除了烃类化合物之外, 还有 H₂O、CO₂

以及醇醛酮类等. 费托合成反应的机理虽已研究多年, 但尚未完全阐明, 其中碳化机理是被国内外学者普遍接受的. 根据这一机理, 产物分布遵循 Anderson-Schulz-Flory (ASF) 分布^[3], 如图 1 所示.

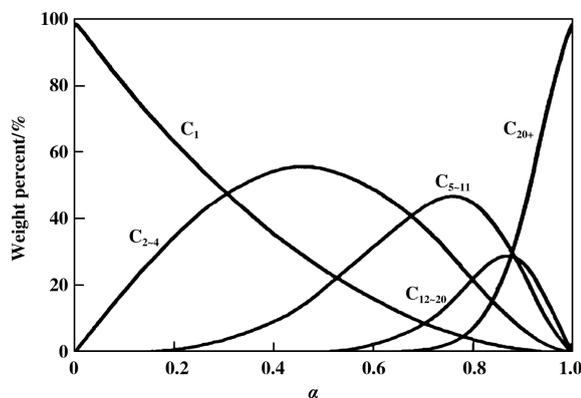


图 1 Anderson-Schulz-Flory (ASF) 产品分布预测图

Fig.1 Anderson-Schulz-Flory (ASF) model for the prediction of product distribution

碳链增长因子 α 值决定了费托合成产物中烃类的碳数分布, 由图 1 可知, 当链增长因子在 0.4~0.5 之间时, C₂~C₄ 烯烃的选择性达到最大值. 工艺条件、催化剂类型以及化学助剂的加入都可影响 α

收稿日期: 2019-07-25; 修回日期: 2019-09-10.

基金项目: 滨州学院博士学位人员及具有硕士学位的高级职称人员科研启动经费项目 (No.2018Y16) (Research start-up fund project for doctoral degree staff and senior professional title staff with master's degree of Binzhou University (No.2018Y16)).

作者简介: 唐立平 (1984-), 男, 博士, 讲师, E-mail: tangliping0702@163.com (Tang Li-ping (1984-), Male, Doctor, Lecturer, E-mail: tangliping0702@163.com).

* 通讯联系人, E-mail: songchl@licp.cas.cn.

的数值. 因此, 调节催化剂的链增长能力, 减少甲烷生成以及选择性地合成低碳烯烃是研究热点. 催化剂的主体活性组分决定了产物的分布, 可用于 FTO 反应的催化剂的活性组分有 Fe、Co、Ni、Ru、Rh 等. 其中, 只有 Fe、Co 具有实际应用性, 研究也较多. 我们主要围绕 Fe、Co 催化剂在 CO 加氢直接制备低碳烯烃反应中的研究展开综述, 评述该反应中催化剂方面研究所取得的进展.

1 Fe 基催化剂

对于 CO 加氢制备低碳烯烃的反应, Fe 是一种较为理想的活性金属组分. Fe 价格低, 具有较高水煤气变换反应活性, 在高温下铁基催化剂表现出较低碳烯烃选择性和较低 CH₄ 选择性. 影响 Fe 基催化剂生成低碳烯烃的因素有很多, 活性金属的分散度、活性相、粒径、载体、助剂等都可直接影响催化剂的活性和低碳烯烃的选择性.

1.1 Fe 基催化剂活性组分

Fe 基催化剂在反应过程中活性相转化十分复杂. 一般而言, Fe 基催化剂初始大都以 Fe₂O₃ 形式存在, 然而在合成气反应过程中, Fe 基催化剂存在 Fe⁰、Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeO 以及 ε-Fe₂C、ε'-Fe_{2.2}C、χ-Fe₅C₂、θ-Fe₃C、Fe₇C₃ 等众多物相^[4-7], 且各种碳化铁物种在反应过程中会发生转变, 碳化铁也可以被反应中生成的 H₂O 重新氧化为 Fe₃O₄. 这使得催化剂表征和反应过程分析变得十分复杂, 活性相难以确定.

研究发现, Fe_{2.2}C 和 Fe₂C 的生成温度 < 250 °C,

而在 250~350 °C 则更易生成 Fe₅C₂, Fe₃C 的生成则需要高于 350 °C, Fe₇C₃ 生成的条件更为苛刻, 只在 SiO₂ 负载的催化剂中有少许发现^[7]. DE SMIT 等^[8] 运用原位表征手段 (XAFS、XRD 和 RS 等), 结合 DFT 计算, 发现碳化铁的生成不但与还原条件和温度有关, 还与化学势 μ_c 有关, 其研究结果如图 2 所示. FTS 常采用的反应温度在 240~360 °C, 这是生

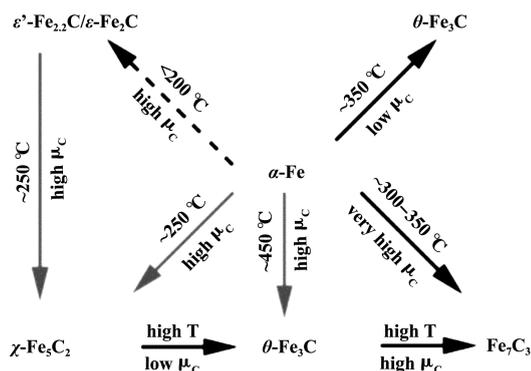


图 2 碳化铁结构原子热力学研究定性解释物相转变^[8]

Fig.2 Qualitative interpretation of the ab initio atomistic thermo dynamics study of the iron carbide structures

成 Fe₅C₂ 理想条件, 因此在众多碳化物中, Fe₅C₂ 被普遍认为是 FTS 反应过程中的主要活性相, 也是低碳烯烃生成的活性相^[7]. 表 1 列出了几种不同碳化物催化剂反应性能, 可以看出 Fe₂C、Fe₃C 以及 Fe₅C₂ 都具有 CO 加氢反应活性, 同时具有一定的 C₂~C₄ 烯烃生成能力, 真正起催化作用以及对生成低碳烯烃有利的活性物质仍存在争议.

表 1 不同碳化铁催化剂反应性能

Table 1 Reaction performance of different iron carbide catalysts

Catalysts	Temperature /°C	Pressure /MPa	H ₂ /CO	CO		Selectivity/%				Reference
				Conversion /%	CO ₂ Selectivity /%	CH ₄	C ₂ ~C ₄	C ₂ =~C ₄ =	C ₅₊	
Fe ₂ C/HCS	340	2.0	1.0	64.5	48.3	23.1	15.2	26.3	32.6	[4]
Fe ₃ C@C	340	1.0	1	73.2	30.4	21.8	26.7	30.6	20.9	[5]
Fe ₅ C ₂ /SiO ₂	270	3.0	2.0	39.0	-	-	12.15	19.0	39	[6]

“-” no specific value given

1.2 催化剂前驱体

活性金属前驱体影响催化剂的 CO 加氢活性及低碳烯烃选择性, 研究表明羰基金属制备的催化剂具有更好的催化性能. Basset 等^[9] 以 Fe₄(CO)₁₃H₂ 为前驱体制备了 Fe/α-Al₂O₃ 催化剂, 在 0.9 MPa,

290 °C, 和 H₂/CO = 0.9 反应条件下发现 C₂~C₄ 烯烃的选择性高达 49%, 但催化剂活性较差. 兰化所胡斌课题组^[10] 分别以 Fe(CO)₅ 与 Fe(NO₃)₃ 为前驱体制备了 Fe-K-Mn/MgO 催化剂, 发现与硝酸铁相比, Fe(CO)₅ 制备的催化剂具有更高低碳烯烃选择性

(55.9%). Commereus 等^[11]将 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 分别负载于 SiO_2 、 MgO 等载体, 催化剂在反应 90 h 后 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 烯烃的选择性仍达到 40% 以上. 羰基铁为活性金属前驱体制备催化剂促进了 Fe 粒子的分散, 同时制备过程中 Fe^0 的存在形式改变了活性金属与载体之间强的相互作用, 使得两者在充分接触的同时又避免了金属化合物的生成, 因此增强了催化剂的活性和促进了低碳烯烃的生成. 但在反应过程中, 铁纳米粒子逐渐聚合降低了烯烃的选择性, 另外羰基金属价格昂贵, 也限制了其进一步应用.

1.3 助剂

单纯使用 Fe 作为活性金属制备催化剂不仅降低了催化剂的稳定性和活性, 同时也达不到低碳烯烃的选择性要求, 因此助剂的添加是催化设计研究中重要的一步. 在 CO 加氢制备低碳烯烃的研究中, 碱金属和 Mn 是较常用的助剂.

碱金属一般都是电子给予体, 它们的加入可以增加催化剂表面的电子密度, 导致 CO 化学吸附增强和解离速率增快, 抑制了 H_2 的吸附和烯烃的二次吸附, 碱性越强对烯烃的吸附再加氢抑制作用越强^[12]; 在产物上表现为抑制甲烷的生成, 增加烯烃和高碳链产物的选择性, 但是随着碱金属离子半径的增大, 会一定程度上覆盖活性金属, 进而影响其活性^[13].

碱性助剂对产物选择性和催化活性的影响与助剂的浓度、制备方法、反应条件密切相关. 而 K 在 CO 加氢制备低碳烯烃中是最常用的碱金属. Cheng 等^[14]以还原后的石墨烯 (rGO) 为载体, 考察了 0~2% 含量 K 对 Fe 基催化剂的影响, 在 340 °C、2 MPa、 $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ 反应条件下, 1%K 的催化剂长时间反应的稳定最好; 2%K 的催化剂烯烃选择性达到了 68%. Kang 等^[15]分别使用共沉淀法和溶胶凝胶法制备了 Fe-Cu-Al-K 催化剂, 发现在 300 °C、1 MPa、 $\text{H}_2/\text{CO}=2$ 的条件下, 溶胶凝胶法制备的催化剂具有很高的 CO 转化率 (96%), 更高的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 产物选择性 (21%), 其中烯烃的选择性为 (11%). 尽管 K 作为助剂有利于低碳烯烃的生成, 但过量的 K 使得 Fe 在反应过程中发生烧结聚集, CO 转化率大大降低.

在 CO 加氢制备低碳烯烃中, Mn 是一种常用的助剂. 研究表明, Mn 的加入不仅可以增加 CO 转化率, 降低 CH_4 的选择性, 还能增加 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 烯烃及 C_{5+} 的选择性. 研究表明适量 Mn 的加入一是可抑制

反应过程中碳化铁的氧化, 阻止水汽反应的进一步发生; 二是可以提高催化剂表面的碱性, 阻止了烯烃的二次吸附和加氢, 提高了低碳烯烃和 C_{5+} 产物的选择性. 但是 Mn 的作用机理一直不够明确, 有研究表明 Mn 在一定制备方法下还可以影响 Fe 基催化剂中碳化铁的生成种类. Liu 等^[16]制备了 Fe_3O_4 微米球, 并用 MnO_2 修饰其表面, Mn 的加入增加了 Fe_3O_4 向 Fe_3C 的转化, 而 Fe_5C_2 的量减少; 用于 FTO 反应时, 在 320 °C、1.0 MPa、 $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ 条件下, CO 转化率为 41.5%, 低碳烯烃的选择性达到 60.1%, 而甲烷的选择性只有 9.7%. 另外催化剂组成、预处理和反应条件的不同都可影响 Mn 助剂的提升效果. 例如, 催化剂在制备过程中, Fe 与 Mn 生成 $\text{Fe}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_4$ (y 随 Mn 的加入量变化) 类化合物, 抑制了 Fe 的还原及 Fe_xC 的生成, 降低了催化剂的活性^[17].

研究表明, K 和 Mn 助剂的协同作用提高了低碳烯烃选择性和催化活性. Wang 等^[18]使用 KMnO_4 为 K 和 Mn 的来源制备了 Fe/MnK-CNTs 催化剂, 主金属与载体相互作用明显减弱, 催化剂具有更好的分散度; 220 °C 煅烧的催化剂低碳烯烃选择性超过 50% (270 °C, 2 MPa, $\text{H}_2/\text{CO}=1$). Chen 等^[19]制备了 Fe/MnK-CNTs 催化剂, 随着 K 和 Mn 含量的增加, 催化剂的活性受到一定的抑制, 但低碳烯烃的选择性稳步上升, 催化剂 $\text{Fe}/\text{Mn}_{16.5}\text{K}_{1.2}$ -CNTs 展示了最高的低碳烯烃选择性. 可见助剂与活性相之间在制备过程中产生一定的相互作用, 从而改变催化剂催化性能.

S 一直被认为是催化剂中毒的原因之一. 但研究表明, 在 FTO 反应中少量 S 经过煅烧和还原转化为 SO_4^{2-} , 可增加铁的分散度、降低还原温度, 促进碳化铁的生成; 过量的 S 则在催化剂中仍以 S^{2-} 的形式存在, 加速了催化剂的钝化^[20-21]. Xu 等^[21]研究了 S 在 Fe/ α - Al_2O_3 中的作用, 发现 S 的加入抑制了 C_{5+} 产物的选择性, 增加了 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 产物的选择性. Torres Galvis 等^[22-23]使用含有少量 Na 和 S 的柠檬酸为前驱体, 制备了 Fe/CNF、Fe/ α - Al_2O_3 、Fe/Si 和 Fe/ γ - Al_2O_3 一系列负载型催化剂, 在 340 °C、2 MPa、 $\text{H}_2/\text{CO}=1$ 的下, $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 烯烃的选择性达到 53%, 甲烷的选择性则为 11%. S 的加入弱化了 Fe-CO 之间的作用力, 而 S 和 Na 的协同作用减小了 Fe 的颗粒, 增加了 Fe 的分散度, 降低了碳沉积的速率, 提高了催化剂的活性和低碳烯烃的选择, 但

是 S 和 Na 必须在一个合适的比例下才能将协同作用发挥至最大. 其他金属元素 Mg、Ca、Zn、Ag、V

等也被用于催化剂改性中, 表 2 中列举了部分助剂掺杂后催化剂反应性能.

表 2 不同助剂对 Fe 基催化剂反应性能的影响

Table 2 Effect of different promoters on the reaction performance of Fe-based catalysts

Catalysts	Temperature /°C	Pressure /MPa	H ₂ /CO	CO	CO ₂	Selectivity/(Weight percentage)				Reference
				Conversion /%	Selectivity /%	CH ₄	C ₂ ~C ₄	C ₂ =~C ₄ =	C ₅₊	
Fe-K/rGO	340	2.0	1.0	58~64	49~52	26	7.9	62	4.4	[14]
Fe-Mn	250	1.5	2.0	45.1	19.2	12.0	10.5	33.2	44.2	[24]
Fe-Mg/rGO	340	2.0	1.0	58~64	41.1	36.6	34.6	27.7	1.1	[25]
Fe-Ca/rGO	340	2.0	1.0	58~64	43.0	37.0	38.2	23.0	1.8	[25]
Fe-Sr/rGO	340	2.0	1.0	58~64	44.7	38.7	30.8	27.7	2.8	[25]
Fe-Ba/rGO	340	2.0	1.0	58~64	46.0	38.3	43.2	17.3	1.2	[25]
Fe-Ag	280	2.0	1.0	71.4	45.6	14.8	7.5	43.0	34.7	[26]
Fe-MnK/AC	300	2.0	1.0	85.0	48.0	22.7	8.13	39.4	29.7	[27]
Fe-Mg-K/rGO	340	2.0	1.0	58~64	40.8	20.3	6.2	65.0	8.5	[25]
Fe-S/α-Al ₂ O ₃	300	2.0	1.0	39.6	32.2	18.9	20.7	26.5	33.9	[21]
Fe/Na/S-CMK	340	1.0	2.0	14.6	40~50	17.4	6.5	55.5	20.6	[28]
Fe-Zr-Zn-K	340	1.5	2.0	95.9	21.8	21.4	8.5	40.9	29.2	[29]
Fe-Mn-V-K	320	2.0	2.0	94.8	20.7	20.0	39.2	9.9	30.8	[30]

1.4 载体

在 FTO 催化反应中, 载体的使用增加了活性组分的分散度, 使得铁纳米颗粒具有相对窄的尺寸分布和均匀的空间分布, 从而使聚集体的形成最小化. 载体的使用也可影响 CO 和 H₂ 以及产物的吸脱附性能等.

氧化物载体尤其是 SiO₂ 和 Al₂O₃ 是常用的载体. SiO₂ 与 Al₂O₃ 热稳定性好且具有很好的机械强度, 因此在催化领域广泛应用. 但是由于金属与载体之间强的相互作用, 阻碍 Fe 的还原, 进而阻碍碳化铁的形成, 不仅降低了催化剂的活性, 也对低碳烯烃的生成造成了影响, 因此简单使用 SiO₂ 与 Al₂O₃ 作为载体并不能提高低碳烯烃的选择性, 通常通过添加助剂等方式减弱金属与 SiO₂、Al₂O₃ 之间的相互作用. 例如, Qing 等^[31] 使用 ZrO₂ 修饰 Fe/SiO₂ 催化剂, ZrO₂ 的加入明显弱化了 Fe 与 SiO₂ 之间的相互作用, 促进了 Fe 的还原和碳化铁的形成, 提高了低碳烯烃的选择性. Zhou 等^[32] 使用 S 修饰多层结构的 Fe/Al₂O₃ 催化剂, 在 350 °C、1 MPa、H₂/CO=1 条件下, 低碳烯烃的选择性最高达到了 68%. 除了

SiO₂、Al₂O₃ 载体外, MgO、ZrO₂ 等也用于 FTO 反应研究中, 并收到了一定的效果^[33-34].

碳材料一般具有较高的比表面积、独特的孔道与表面结构、良好的化学及水热稳定性. 更重要的是碳材料作为一种惰性载体, 相较于氧化物载体, 碳材料减弱了金属-载体之间强的相互作用. 活性炭 (AC)、碳纳米管 (CNT)、石墨烯 (GO) 等常被用来作为 FTO 催化剂的载体材料. Tian 等^[27] 使用 KMnO₄ 对活性炭 (AC) 表面进行预处理, 增加了活性炭上氧化基团, 制备的 Fe-MnK/AC 催化剂中 Fe 分散度增加、颗粒度减小; 在 320 °C、2 MPa、H₂/CO=1、GHSV=3000 h⁻¹ 反应条件下 CO 的转化率高达 85.0%, 低碳烯烃的选择性则为 39.4%. Chen 等^[35] 将 Fe 负载于 CNTs 内部, 不仅增加了催化剂的稳定性, 在 0.5 MPa、320 °C、H₂/CO=2 反应条件下, 低碳烯烃的选择性达到了 45%. Schulte 等^[36] 使用 HNO₃ 和氨水对 CNTs 进行功能化, 得到了 O-CNTs 和 N-CNTs 载体, 制备的 Fe 基催化剂具有很高的 C₃-C₆ 烯烃选择性 (S_{C₃-C₆}>85%), 认为使用 O 或 N 掺杂后, 为 Fe 颗粒的负载提供了更多的位点

同时促进了 Fe_5C_2 的生成. Lu 等^[37] 使用吡啶为前驱体采用化学沉积的方法, 制备了 N 掺杂的碳纳米管 (NCNTs), N 的掺杂增加了载体的碱性, 提高了 CO 的解离吸附和烯烃的脱附, 促进了 Fe 的还原和活性组分 Fe_5C_2 的生成, 催化剂 Fe/NCNTs 的低碳烯烃选择性达到了 46.7%, 活性和稳定性也得到了很大的提高. 石墨烯是一种二维结构的碳材料, 具有较大的表面积和良好的导电导热性能. Cheng 等^[14] 制备了 FeK/rGO 催化剂, 在 340 °C、2 MPa、 $\text{H}_2/\text{CO}=1$ 反应条件下 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃选择性达 68%, 而此时的 CO 转化率约为 60%. Cheng 等^[25] 在 FeK/rGO 中加入 Mg 制得 FeMgK/rGO 催化剂, 低碳烯烃选择性仍达到了 65.0%, 且 CO_2 的选择性大大降低.

碳材料减弱了金属与载体之间的相互作用, 极大的提高了铁的活性, 促进了铁和化学促进剂之间的密切接触, 但这种表面与铁纳米粒子之间的弱物理结合极易造成 Fe 纳米颗粒的流失. 壳核结构载体不仅提高了催化剂的稳定性, 还有有效的阻止了金属粒子烧结, 同时通过调变孔径结构对产物选择性也可产生影响. Ni 等^[38] 以聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 和四乙基原硅酸盐 (TEOS) 等为原料, 采用水热沉积法制备了 Fe@ SiO_2 -GC 催化剂, 催化剂中 Fe 粒子具有很高分散度和较好的还原性, 壳核结构还进一步限制了 Fe 颗粒的烧结, 使得催化剂具有很高的活性, 同时壳核结构的空间作用限制了碳链的增长, 极大的促进低碳烯烃的生成. Di 等^[39] 使用沉淀的方式制备了 FeMn 催化剂并采用水热合成方法制备了 SAPO-34 分子筛, 采用物理粘合法制备了 SAPO-34 分子筛包裹的 FeMn@SAPO 催化剂 (图 3), 低碳烯烃的选择性达到 52.0%, 远高于 FeMn 和 FeMn/SAPO-34 催化剂, 可见壳核结构在限制

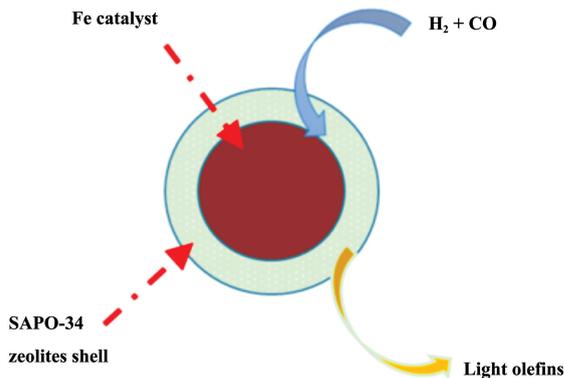


图 3 FeMn@SAPO-34 壳核结构催化剂^[39]

Fig.3 FeMn@SAPO-34 shell core catalyst

低碳烯烃的二次加氢方面具有十分重要的作用.

2 Co 基催化剂

在 CO 加氢中, Co 催化剂在反应过程中所需要的温度和压力远低于 Fe 基催化剂, 催化剂也具有更好的稳定性, Co 基催化剂主要侧重于长链烃的生成, 因此单纯使用 Co 作为催化剂制备低碳烯烃并不能达到理想的效果. 通过添加助剂改性等方法增加 Co 基催化剂的低碳烯烃选择性仍得到了广泛的关注和研究.

应用于 Co 基催化剂的助剂与 Fe 基催化剂类似, 有 Mn、碱金属、Zn、Ce 以及 S 等, 其中 Mn 是应用最为广泛且效果较好的助剂. Pedersen 等^[40] 使用不同的负载顺序制备了 CoMn/ γ - Al_2O_3 催化剂, Mn 助剂的加入降低了 CH_4 的选择性, 提高了 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃和 C_{5+} 产物的选择性, 同时催化剂的活性也得到提高; 理论计算表明 Mn 的加入可以改变 Co 结合能, 加速了 CO 的解离吸附, 并且阻止了 CH_2 -的进一步加氢, 减少了 CH_3 -和 CH_4 的形成. Co 和 Mn 的比例也可产生重要的影响, Dinse 等^[41] 研究了 SiO_2 负载的 CoMn 催化剂, 发现当 Mn:Co 的比例高于 0.05 时, Mn 的促进作用不再明显. Johnson 等^[42] 则进一步研究发现, 当 Mn:Co 比例高于 0.1 时, Mn 则会集中于 SiO_2 表面, 对催化作用完全起不到任何作用. 在负载型催化剂中, 尽管有研究可以将 Mn:Co 提高到 0.45, 这需要催化剂具有合适的制备方法, 否则 Mn 的过度加入只能起到负面的效应^[43].

除了 Mn 以外, Zn、S 等也被用于 Co 催化剂的助剂并收到了不错的效果. Feyzi 等^[44] 制备了 Zn 提升的 Co/ TiO_2 催化剂, 发现 Zn 的加入在一定程度上能提升催化剂的活性和低碳烯烃的选择性. Barrientos 等^[45] 具体考察了 S 的含量对 Pt 提升的 Co/ γ - Al_2O_3 催化剂在 CO 加氢方面的影响, 发现 S 的加入可以阻碍烯烃的二次加氢, 并减少长链烃的生成.

S+Na 协同作用在 Co 基催化剂中也可抑制 1-烯烃的异构化, 提高低碳烯烃的选择性, Xie 等^[46] 制备了 Co/Mn/Na/S 催化剂, 评价结果显示, 在 240 °C、0.1 MPa 条件下, 催化剂 $\text{Co}_1\text{Mn}_3\text{-Na}_2\text{S}$ 与 CoMn 催化剂比较, 甲烷的选择性大幅度降低, $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃选择性增加 (54%), 当压力提高到 1 MPa, 烯烃选择性仍为 30%. 可见, Na 和 S 的协同作用不仅对于 Fe 基催化剂有效果, 对于 Co 基催化剂也具有同

样的效果。

3 结论与展望

经由 FTS 过程直接制备低碳烯烃仍存在很多问题: CO 具有很高的转化率, 催化剂中低碳烯烃的选择性较低; 催化剂尽管具有很高的低碳烯烃选择性, 但 CO 转化率过低, 提高反应温度后 CH_4 和 C_{5+} 选择性增加, 低碳烯烃产率降低; 催化剂水煤气变换反应转化活性较高, CO_2 选择性过高致使催化剂碳利用率降低; 在 FTO 反应催化剂中, 不仅面临活性金属流失、金属与载体强的相互作用等问题, 同时也要面对催化剂表面积炭致使反应器发生堵塞、催化剂活性覆盖等问题。

对于以上问题, 需要从以下几个方面加强对催化剂及其反应体系的研究。一是加强机理的研究, 尤其是加入助剂在催化剂表明的作用机理; 二是增加对主金属及助剂协同作用的研究, 单一的助剂不能满足低碳烯烃的选择性, 需要多种助剂与主金属相互配合使用, 精确各个组分含量, 构建有效的催化剂反应体系; 三是增加新型载体的研发, 避免催化剂在反应过程中出现烧结、金属流失、过度加氢等问题。

参考文献:

[1] Wang Ye(王野), Kang Jin-can(康金灿), Zhang Qing-hong(张庆红). Research advance in catalysts for Fischer-Tropsch synthesis(费托合成催化剂的研究进展)[J]. *Petro Technol*(石油化工), 2009, **38**(12): 1255-1263.

[2] Ren Cheng(任诚). Production technology & industry for eground about the production of light olefins with non-oil route(非石油路线制取低碳烯烃的生产技术及产业前景)[J]. *Fine Chem Inter*(精细化工中间体), 2007, **37**(5): 6-9.

[3] Henrici-Olivé G, Olivé S. The Fischer-Tropsch synthesis: Molecular weight distribution of primary products and reaction mechanism[J]. *Angew Chem Inter Edit*, 1976, **15**(3): 136-141.

[4] Teng X S, Huang S Y, Wang J, et al. Fabrication of Fe_2C embedded in hollow carbon spheres: a high-performance and stable catalyst for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Chem Cat Chem*, 2018, **10**(17): 3883-3891.

[5] Zhao X, Lv S A, Li W G, et al. Comparison of preparation methods of iron-based catalysts for enhancing Fischer-Tropsch synthesis performance[J]. *Mol Catal*, 2018, **449**: 99-105.

[6] Yang C, Zhao H B, Hou Y L, et al. Fe_5C_2 Nanoparticles: A Facile bromide-induced synthesis and as an active phase for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(38): 15814-15821.

[7] Chang Q, Zhang C H, Liu C W, et al. Relationship between iron carbide phases ($\#-\text{Fe}_2\text{C}$, Fe_7C_3 , and $\#-\text{Fe}_5\text{C}_2$) and catalytic performances of Fe/ SiO_2 Fischer-Tropsch catalyst[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(4): 3304-3316.

[8] deSmit 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]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(42): 14928-14941.

[9] Basset J, Chauvin Y, Commereuc D, et al. FR Patent 2391978[P], 1977.

[10] Tang L P, Song C L, Li M L, et al. Study of K/Mn-MgO supported Fe catalysts with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ as precursors for CO hydrogenation to light alkenes [J]. *Chin J Chem*, 2013, **31**(10): 1263-1268.

[11] Commereuc D, Chauvin Y. Catalytic synthesis of low molecular weight olefins from CO and H_2 with $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, and $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ supported on inorganic oxides [J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1980, **1980**(4): 154-155.

[12] Ribeiro M C, Jacobs G, Davis B H, et al. Fischer-Tropsch synthesis: An in-situ TPR-EXAFS/XANES investigation of the influence of group I alkali promoters on the local atomic and electronic structure of carburized iron/silica catalysts [J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(17): 7895-7903.

[13] Ngantsoue-Hoc W, Zhang Y Q, O'Brien R J, et al. Fischer-Tropsch synthesis: activity and selectivity for group I alkali promoted iron-based catalysts [J]. *Appl Catal A Gener*, 2002, **236**(1/2): 77-89.

[14] Cheng Y, Lin J, Xu K, et al. Fischer-Tropsch synthesis to lower olefins over potassium-promoted reduced graphene oxide supported iron catalysts [J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(1): 389-399.

[15] Kang S H, Bae J W, Prasad P S S, et al. Effect of preparation method of Fe-based Fischer-Tropsch catalyst on their light olefin production [J]. *Cata Lett*, 2009, **130**(3/4): 630-636.

[16] Liu Y, Chen J F, Bao J, et al. Manganese-modified Fe_3O_4 microsphere catalyst with effective active phase of forming light olefins from syngas [J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(6): 3905-3909.

[17] Xu J D, Zhu K Y, Weng X F, et al. Carbon nanotube-supported Fe-Mn nanoparticles: A model catalyst for di-

- rect conversion of syngas to lower olefins [J]. *Catal Today*, 2013, **215**(15): 86–94.
- [18] Wang D, Ji J, Chen B X, *et al.* Novel Fe/MnK-CNTs nanocomposites as catalysts for direct production of lower olefins from syngas [J]. *AI Ch E J*, 2017, **63**(1): 154–161.
- [19] Chen B X, Zhang X X, Chen W Y, *et al.* Tailoring of Fe/MnK-CNTs composite catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of lower olefins from syngas [J]. *Indus Eng Chem Res*, 2018, **57**(34): 11554–11560.
- [20] Wu B S, Bai L, Xiang H W, *et al.* An active iron catalyst containing sulfur for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Fuel*, 2004, **83**(2): 205–212.
- [21] Xu J D, Chang Z Y, Zhu K T, *et al.* Effect of sulfur on α -Al₂O₃-supported iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Appl Catal A Gen*, 2016, **514**(25): 103–113.
- [22] Torres Galvis H M, 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.
- [23] Torres Galvis H M, 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.
- [24] Li T Z, Wang H L, Yang Y, *et al.* Effect of manganese on the catalytic performance of an iron-manganese bimetallic catalyst for light olefin synthesis [J]. *J Energ Chem*, 2013, **22**(4): 624–632.
- [25] Cheng Y, Lin J, Wu T J, *et al.* Mg and K dual-decorated Fe-on-reduced graphene oxide for selective catalyzing CO hydrogenation to light olefins with mitigated CO₂ emission and enhanced activity [J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, **204**(5): 475–485.
- [26] Zhang Y L, Ma L L, Wang T J, *et al.* Synthesis of Ag promoted porous Fe₃O₄ microspheres with tunable pore size as catalysts for Fischer-Tropsch production of lower olefins [J]. *Catal Commun*, 2015, **64**: 32–36.
- [27] Tian Z P, Wang C G, Si Z, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis to light olefins over iron-based catalysts supported on KMnO₄ modified activated carbon by a facile method [J]. *Appl Catal A Gen*, 2017, **541**: 50–59.
- [28] Oschatz M, Hofmann J P, van Deelen T W, *et al.* Effects of the functionalization of the ordered mesoporous carbon support surface on iron catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of lower olefins [J]. *Chem Catal Chem*, 2017, **9**(4): 620–628.
- [29] Gao X H, Zhang J L, Chen N, *et al.* Effects of zinc on Fe-based catalysts during the synthesis of light olefins from the Fischer-Tropsch process [J]. *Chin J Catal*, 2016, **37**(4): 510–516.
- [30] Wang G C, Zhang K, Liu P, *et al.* Synthesis of light olefins from syngas over Fe-Mn-V-K catalysts in the slurry phase [J]. *J Ind Eng Chem*, 2013, **19**(3): 961–965.
- [31] Qing M, Yang Y, Wu B S, *et al.* Modification of Fe-SiO₂ interaction with zirconia for iron-based Fischer-Tropsch catalysts [J]. *J Catal*, 2011, **279**(1): 111–122.
- [32] Zhou X P, Ji J, Wang D, *et al.* Hierarchical structured α -Al₂O₃ supported S-promoted Fe catalysts for direct conversion of syngas to lower olefins [J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(42): 8853–8856.
- [33] Lødeng R, Lunder O, Lein J E, *et al.* Synthesis of light olefins and alkanes on supported iron oxide catalysts [J]. *Catal Today*, 2018, **299**: 47–59.
- [34] Zhang H, Chen W, Zhou J, *et al.* React. Effects of potassium on MgO-supported Fe-Mn catalysts for the hydrogenation of carbon monoxide to light alkenes [J]. *React Kinet Catal Lett*, 2008, **94**(1): 139–147.
- [35] Chen X Q, Deng D H, Pan X L, *et al.* Iron catalyst encapsulated in carbon nanotubes for CO hydrogenation to light olefins [J]. *Chin J Catal*, 2015, **36**(9): 1631–1637.
- [36] Schulte H J, Graf B, Xia W, *et al.* Nitrogen- and oxygen-functionalized multiwalled carbon nanotubes used as support in iron-catalyzed, high-temperature Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Chem Catal Chem*, 2012, **4**(3): 350–355.
- [37] Lu J Z, Yang L J, Xu B L, *et al.* Promotion effects of nitrogen doping into carbon nanotubes on supported iron Fischer-Tropsch catalysts for lower olefins [J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(2): 613–621.
- [38] Ni Z J, Qin H F, Kang S F, *et al.* Effect of graphitic carbon modification on the catalytic performance of Fe@SiO₂-GC catalysts for forming lower olefins via Fischer-Tropsch synthesis [J]. *J Coll Interf Sci*, 2018, **516**: 16–22.
- [39] Di Z X, Zhao T J, Feng X L, *et al.* A newly designed core-shell-like zeolite capsule catalyst for synthesis of light olefins from syngas via Fischer-Tropsch synthesis reaction [J]. *Catal Lett*, 2019, **149**(2): 441–448.
- [40] Pedersen E Ø, Svenumb I H, Blekkan E A. Mn promoted Co catalysts for Fischer-Tropsch production of light olefins—An experimental and theoretical study [J]. *J Catal*, 2018, **361**: 23–32.

- [41] Dinse A, Aigner M, Ulbrich M, *et al.* Effects of Mn promotion on the activity and selectivity of Co/SiO₂ for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *J Catal*, 2012, **288**: 101–114.
- [42] Johnson G R, Bell A T. Effects of lewis acidity of metal oxide promoters on the activity and selectivity of Co-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. *J Catal*, 2016, **338**: 250–264.
- [43] Morales F, Smit E D, Groot F M F D, *et al.*, Effects of manganese oxide promoter on the CO and H₂ adsorption properties of titania-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts[J]. *J Catal*, 2007, **246**: 91–99.
- [44] Feyzi M, Khodaei M M, Shahmoradi J. Effect of preparation and operation conditions on the catalytic performance of cobalt-based catalysts for light olefins production[J]. *Fuel Process Technol*, 2012, **93**(1): 90–98.
- [45] Barrientosa J, Montesb V, Boutonneta M, *et al.* Further insights into the effect of sulfur on the activity and selectivity of cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts[J]. *Catal Today*, 2016, **275**: 119–126.
- [46] Xie J X, Paalanen P P, Deelen T W V, *et al.* Promoted cobalt metal catalysts suitable for the production of lower olefins from natural gas[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**: 167–177.

Recent Advances in The Development of Fe-based and Co-based Catalysts for CO Hydrogenation to Light Olefins

TANG Li-ping¹, SONG Cheng-li^{2*}, WANG Jian³, JIA Jing-jing¹

(1. *Department of Chemical Engineering and Safety, Binzhou University, Binzhou 256603, China;*

2. *The State Key Laboratory of Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*

3. *Editorial Department of Journal, Binzhou University, 256603, China)*

Abstract: CO hydrogenation to light olefins is an important non-petroleum route to obtain olefins and the reaction routes include direct and indirect methods. Direct synthesis progress of light olefins has the advantages of short reaction route, high energy utilization and high economic efficiency. This paper reviews the recent research progress of Fe-based catalysts and Co-based catalysts. The products in Fischer-Tropsch synthesis follows Anderson-Schulz-Flory (ASF) distribution law and the selectivity of light olefins can be improved by using suitable promoters and carriers in the Fe-based and Co-based catalysts.

Key words: fischer-tropsch synthesis; CO hydrogenation; Fe-based catalyst; Co-based catalyst; light olefin

