用于合成气制烯烃的疏水性FeMn@Si催化剂

徐艳飞, 定明月*

武汉大学动力与机械学院, 武汉 430072

* 联系人, E-mail: dingmy@whu.edu.cn

A hydrophobic FeMn@Si catalyst for syngas to olefins

Yanfei Xu & Mingyue Ding*

School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China

* Corresponding author, E-mail: dingmy@whu.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2021-0230

烯烃在能源化工领域是一类非常重要的基础化工原料, 可用其合成橡胶、塑料、纤维、润滑油等大宗产品, 在国民经济中占有十分重要的地位. 近年来, 随着烯烃需求量的日益增加和石油资源的逐渐枯竭, 开发非石油基生产烯烃的路线备受关注. 基于我国“富煤、贫油”的能源格局, 发展煤制烯烃技术逐渐成为了能源化工界的主流. 费-托(F-T)合成反应可将煤炭资源经合成气(CO和H₂)转化为液体燃料和高碳化学品, 该技术已主导煤化工领域近百年. 然而该过程中通常发生水煤气变换反应(WGS), 产生大量的CO₂, 导致后续能耗大幅增加. 另外, F-T合成是强放热反应, 容易导致CH₄的生成, 降低高碳产品的收率. 在F-T合成过程中, 约50%的CO转化成了CO₂(约40%)和CH₄等C1副产物, 碳原子利用效率低下, 严重降低了能源效益和经济效益. 如何高效降低F-T合成过程中C1副产物的生成, 提高特定烃类产品的选择性一直是国际能源化工界的巨大挑战之一. 近期, 本课题组^[1]报道了一种疏水性FeMn@Si-c催化剂, 可以有效抑制合成气制烯烃过程中C1副产物的生成, 并揭示了碳化铁活性相与疏水基团的高效协同对于抑制WGS反应、降低CO₂排放量至关重要, 该研究成果发表于*Science*.

通过Stöber法在氧化铁纳米颗粒表面均匀包覆了一层无定形氧化硅, 进一步的表面功能化修饰将氧化硅壳层上的亲水性基团(-OH)替换成疏水性基团(-CH₃). 有机官能团修饰使得催化剂由亲水性转变为疏水性(图1(a)), 有效抑制了水分子在催化剂上的吸附与滞留. 通过分析反应后催化剂的物相组成, 本研究发现催化剂表面亲水、疏水性质的改变可有效调控F-T合成反应中含铁物相的转变行为. 新鲜亲水性Fe@Si和疏水性Fe@Si-c催化剂均以Fe₂O₃相为主, 在预处理过程中可进一步转变为Fe_xC相. 在反应过程中水的作用下, 亲水性

Fe@Si催化剂中部分Fe_xC氧化为Fe₃O₄, 最终形成了Fe₃O₄和Fe_xC的混合物相(图1(b)), 这与传统Fe基催化剂相一致. 疏水性Fe@Si-c催化剂在反应过程中保持Fe_xC相不变、没有Fe₃O₄相生成(图1(c)), 说明疏水性氧化硅壳层可以有效抑制水分子在催化剂上的吸附与滞留, 进而抑制水对核层Fe_xC的氧化. Fe_xC被广泛认为是F-T合成反应的活性相, 进一步说明疏水性Fe@Si-c催化剂可保持Fe_xC活性相在反应过程中处于良好的稳定状态.

进一步, 我们研究了催化剂表面亲水、疏水性质的调变对F-T合成反应过程中CO₂选择性的影响. 疏水性氧化硅壳层可以抑制反应过程中水分子在催化剂上的吸附与滞留, 降低核层铁物种附近的局部水分压, 进而抑制了水与CO进一步通过WGS反应生成CO₂. 因此, 在CO₂选择性-CO转化率关系图中, 疏水性Fe@Si-c催化剂上的CO₂的选择性显著低于亲水性Fe@Si催化剂(图1(d)). 在此基础上, 通过Mn助剂进一步调节F-T合成反应的产物分布(图1(e)). 研究表明, 适量Mn助剂的添加并不破坏催化剂的织构性质. Mn金属向Fe活性金属界面的电子转移有利于CO的吸附、抑制H₂的吸附, 显著提高了烯烃产物的选择性, 并抑制了副产物CH₄的生成, 同时保持较低的CO₂选择性. 然而, 添加过量Mn助剂阻碍了疏水壳与内部铁物种之间的有效接触, 导致Fe_xC被部分氧化为Fe₃O₄. Fe₃O₄被认为是含铁物相中对WGS反应活性最高的物相, 在F-T合成反应过程中, Fe_xC向Fe₃O₄的转变则明显促使了WGS反应的发生, 从而导致CO₂选择性的显著增加. 与其他合成气制烯烃的催化体系^[2-6]相比(图1(f)), FeMn@Si-c催化剂实现了在较高转化率水平下对C1副产物的有效抑制.

核层碳化铁活性相与壳层疏水基团的高效协同, 可以拓展出一系列新型的复合催化剂, 通过抑制高耗能的水煤气变

图1 (网络版彩色)(a) 催化剂的水滴接触角测试。反应后Fe@Si(b)和Fe@Si-c(c)的穆斯堡尔谱。(d) CO₂选择性-CO转化率关系图。(e) Mn含量对催化剂产物分布的影响。(f) 与其他催化剂的反应性能对比

Figure 1 (Color online) (a) Water-droplet contact angle tests. Mössbauer spectra of the spent Fe@Si (b) and Fe@Si-c (c). (d) CO₂ selectivity-CO conversion curve. (e) Effect of Mn content on the products distribution of catalysts. (f) Comparison of products distribution with other catalysts

换反应，大幅度降低合成气转化过程中的二氧化碳排放，显著提高碳原子利用效率，有望实现用合成气更高效、更经济地制取烯烃、汽油、芳烃、航油等各种高附加值化学品。荷兰格罗宁根大学Jingxiu Xie教授受邀在*Science*上撰写了题为

“Designing the right protection”的亮点评论文章,认为“这种疏水性界面催化剂的构建非常巧妙,为其他类型需要避免水作用的相关反应提供了一个新思路”^[47]。该研究成果对于实现“碳中和”目标提供了新的解决方案。

推荐阅读文献

- 1 Xu Y, Li X, Gao J, et al. A hydrophobic FeMn@Si catalyst increases olefins from syngas by suppressing C1 by-products. [Science](#), 2021, 371: 610–613
- 2 Jiao F, Li J, Pan X, et al. Selective conversion of syngas to light olefins. [Science](#), 2016, 351: 1065–1068
- 3 Torres Galvis H M, Bitter J H, Khare C B, et al. Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins. [Science](#), 2012, 335: 835–838
- 4 Zhong L, Yu F, An Y, et al. Cobalt carbide nanoprisms for direct production of lower olefins from syngas. [Nature](#), 2016, 538: 84–87
- 5 Xie J, Paalanan P P, van Deelen T W, et al. Promoted cobalt metal catalysts suitable for the production of lower olefins from natural gas. [Nat Commun](#), 2019, 10: 167
- 6 Wang P, Chen W, Chiang F K, et al. Synthesis of stable and low-CO₂ selective ϵ -iron carbide Fischer-Tropsch catalysts. [Sci Adv](#), 2018, 4: eaau2947
- 7 Xie J. Designing the right protection. [Science](#), 2021, 371: 577