

费托合成铁基催化剂中 Fe_3O_4 含量对 CO_2 选择性的影响

韩 笑^{1,2}, 青 明³, 王 洪³, 于 欣³, 索海云³,
沈先锋^{1,2}, 杨 勇^{1,3,*}, 李永旺^{1,3}

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中科合成油技术有限公司 国家能源煤基液体燃料研发中心, 北京 101407)

摘 要: 本研究以共沉淀法制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂为前驱体, 通过调变碳化温度和碳化时间制备了不同物相组成的系列催化剂, 采用 XRD、Mössbauer 谱、XPS 和 Raman 光谱等技术考察了催化剂体相和表面物相组成, 在此基础上研究了不同条件下(不同 CO 转化率和 H_2O 分压)催化剂的物相组成与催化性能之间的关系, 重点探究了费托合成条件下 CO_2 生成的活性相。结果表明, 升高碳化温度和延长碳化时间有利于 Fe_3O_4 向碳化铁转变。在典型的费托合成条件下, 催化剂的活性受到碳化铁含量和积炭程度的共同影响。当 H_2O 分压较低时, 动力学因素限制了水煤气变换(WGS)反应的进行, CO_2 选择性仅受 CO 转化率的影响, Fe_3O_4 含量变化对 CO_2 选择性无明显影响; 而在较高的 H_2O 分压下, 随着催化剂中 Fe_3O_4 含量增加, CO_2 选择性也随之增加。本文初步阐明了 Fe_3O_4 是铁基费托合成催化剂中 WGS 反应的主要活性相, 为认识 Fe 基费托合成催化剂 CO_2 生成的活性相提供了新的信息, 为新型低 CO_2 选择性费托合成工业催化剂的设计奠定了基础。

关键词: 费托合成; 铁基催化剂; Fe_3O_4 ; CO_2 选择性; WGS 反应

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

Effect of Fe_3O_4 content on the CO_2 selectivity of iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis

HAN Xiao^{1,2}, QING Ming³, WANG Hong³, YU Xin³, SUO Hai-yun³,
SHEN Xian-feng^{1,2}, YANG Yong^{1,3,*}, LI Yong-wang^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. National Energy Center for Coal to Liquids, Synfuels China Co. Ltd., Beijing 101407, China)

Abstract: In this study, a series of catalysts with different Fe_3O_4 to iron carbide ratios were obtained by carburizing the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ precursor prepared by co-precipitation method, under various carburization conditions. XRD, Mössbauer spectroscopy, XPS, and Raman spectroscopy were used to characterize the bulk and surface phase compositions of the Fe-based catalysts. The results show that increasing the carburization temperature and prolonging the carburization time lead to higher iron carbide concentration. To explore the active phase of CO_2 formation, the catalysts were tested under different reaction conditions by tuning either CO conversion or H_2O partial pressure. It turns out that the catalytic performance of the Fe-based catalyst in the FTS and water-gas shift (WGS) reactions is influenced by both the content of iron carbide and the degree of carbon deposition. Under typical Fischer-Tropsch reaction condition, the CO_2 selectivity is determined by the CO conversion rather than the Fe_3O_4 content in the catalyst, meaning that the WGS reaction is here limited by the kinetic factors. On the contrary, adding H_2O to the reaction gas results in the trend that higher CO_2 selectivity is promoted by higher content of Fe_3O_4 in the Fe-based catalyst. It seems that Fe_3O_4 is the main active phase for the WGS reaction in the iron-based catalyst for FTS. These results provide a new insight into the active phase of CO_2 generation on the Fe-based catalysts, which could be the theoretical basis for the design of new industrial FTS catalysts with low CO_2 selectivity.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis; iron-based catalyst; Fe_3O_4 ; CO_2 selectivity; WGS reaction

费托合成反应(Fischer-Tropsch synthesis, FTS)
是煤炭间接液化技术的核心, 可将以煤为来源的

合成气转化为多种超清洁燃料和高附加值化学
品, 为煤的清洁、高效利用提供了一条现实可行的

Received: 2022-03-07; Revised: 2022-03-25

* Corresponding author. Tel: 18611906663, E-mail: yyong@sxicc.ac.cn.

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)

途径。同时该技术对缓解中国油品短缺、保障国家能源安全具有重要的战略意义^[1]。在费托合成反应中, 高效催化剂的开发是提升该过程技术经济性的关键。Fe 基催化剂因价格低廉、可操作条件范围较宽、产品种类丰富可调节等特点而备受学术界和产业界的关注。CO₂ 是 Fe 基费托合成催化剂的主要副产物之一, 其存在一方面降低了反应器中有效气体的分压从而降低了反应器的生产效率, 同时还增加了尾气脱碳装置的负荷, 最终降低了整个过程的能量利用效率^[2]。在当前“碳达峰、碳中和”的政策背景下, 通过降低费托合成过程的 CO₂ 选择性从而提高能量利用效率, 是实现煤炭间接液化过程节能减排的重要手段, 是响应“双碳”号召的现实、有效途径。

对 CO₂ 生成活性相的深入认识是降低其选择性的前提。一般认为, CO₂ 主要通过水煤气变换反应 (Water Gas Shift reaction, WGS) 产生。关于 WGS 反应的活性相, 目前的研究普遍倾向于认为是 Fe₃O₄, 这主要是因为多种谱学手段证明在 WGS 反应进行的各阶段, 催化剂的物相均为 Fe₃O₄, 没有其他物相如碳化铁的存在^[3-5]。在 Fe 基费托合成条件下, 碳化铁和 Fe₃O₄ 往往同时存在, 难以分辨两者对 WGS 反应的实际贡献。在早期的动力学研究中, 研究者们基于 WGS 反应条件下 Fe₃O₄ 是 CO₂ 生成活性相的认识, 认为在费托合成条件下, WGS 反应发生在 Fe₃O₄ 表面, 费托合成反应发生在碳化铁表面, 由此获得了较好的拟合结果^[6,7]。自此, 后续的研究报道普遍认为 Fe 基费托合成条件下, Fe₃O₄ 是 WGS 反应的活性相, 而碳化铁不具有 WGS 反应活性。然而, 深入分析上述结果可发现, WGS 反应条件下, 碳化铁的生成是必须要避免的 (碳化铁的存在会发生费托合成反应生成烃类堵塞系统), 因此, 往往采用高的水气比 (H₂O/CO>1), 导致 WGS 反应条件下只检测到 Fe₃O₄ 物相, 这并不能说明碳化铁没有 WGS 活性。此外, 在关于动力学的相关研究中, 虽然认为 Fe₃O₄ 是 WGS 的活性相获得了较好的拟合结果, 但缺乏来自物相表征方面的直接证据支持。因此认为, 在实际的 Fe 基费托合成条件下, 现有的研究结果不足以证明 WGS 反应的活性相是哪种物相。这极大地阻碍了降低 Fe 基费托合成催化剂的 CO₂ 选择性。

本研究以 α -Fe₂O₃ 为催化剂前驱体, 通过控制预处理条件调变了催化剂的物相组成, 采用 XRD、

Mössbauer 谱、XPS、Raman 等手段对不同物相组成催化剂的体相、表面结构进行了系统考查。在此基础上, 研究了上述催化剂的 CO₂ 选择性与 CO 转化率、H₂O 分压之间的关系, 重点探究了催化剂的物相组成 (Fe₃O₄ 和碳化铁的相对含量) 与上述反应行为之间的关联。本研究为理解 Fe 基费托合成条件下 CO₂ 生成的活性相提供了新的认识, 为开发新型低 CO₂ 选择性工业催化剂奠定了基础。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

本研究所用催化剂采用沉淀法制备, 首先将 Fe(NO₃)₃ 溶液与 NH₄OH 溶液在 pH 值为 8.2–8.5、(80 ± 1) °C 的条件下并流沉淀, 得到的沉淀浆料经过洗涤、过滤后得到滤饼, 再经过高速剪切打浆、喷雾干燥后, 在 350 °C 下焙烧 5 h 获得 α -Fe₂O₃。随后在 5% CO 气氛、WHSV = 36000 mL/(h·g_{cat}) 的条件下通过控制不同的碳化温度和时间得到不同 Fe₃O₄-Fe_xC 组成的催化剂, 分别为 Fe-270-1、Fe-270-4、Fe-290-4 和 Fe-310-4。碳化完成的样品用无水乙醇保护后进行后续各项表征。具体催化剂命名和碳化条件如表 1 所示。

表 1 Fe 催化剂的碳化条件

Table 1 Conditions for the carburization of the Fe-based catalysts

Catalyst	Carburization temp. <i>t</i> /°C	Time <i>t</i> /h
Fe-270 ^a -1 ^b	270	1
Fe-270-4	270	4
Fe-290-4	290	4
Fe-310-4	310	4

^a: carburization temperature (°C); ^b: carburization time (h)

1.2 催化剂的表征

催化剂的物相组成采用 XRD 与 Mössbauer 谱 (MES) 进行。XRD 测试在德国 Bruker 公司的 AX-D8 型 X 射线衍射仪上进行, X 射线源采用 Co 靶 ($\lambda = 0.179$ nm), 管电压为 40 kV, 管电流为 35 mA, 扫描步长 0.04°, 停留时间 0.4 s, 扫描 20°–80°。Mössbauer 谱 (MES) 采用德国 FAST 公司的 MR-351 型穆斯堡尔谱仪, 放射源为 ⁵⁷Co, 以等加速模式运行, 使用 α -Fe 箔 (15 μ m) 进行速度校正, 所得数据采用最小二乘法进行拟合, 根据不同物相的吸收峰面积确定相对含量。

催化剂的表面组成采用 Thermo Escalab 250Xi

型 X 射线光电子能谱仪 (Al K α 射线, 多通道检测仪) 进行分析, 元素谱通能为 40 eV, 通过 C 1s 结合能 (284.8 eV) 对峰位移进行校准。预处理后或反应后催化剂使用惰性气体保护, 送入手套箱内制样后直接进行 XPS 表征, 以保证表面碳化铁物种不被氧化。

Raman 光谱分析采用法国 Horiba Jobin-Yvon 公司的 LabRAM-HR800 型激光拉曼光谱仪, 功率为 20 mW, 激发波长为 325 和 532 nm, 扫描 200–2000 cm⁻¹。

H₂O 程序升温脱附实验在 Micromeritics ASAP 2920 化学吸附仪测定。取 100 mg 催化剂(α -Fe₂O₃) 装填于 U 型管中, 以表 1 的条件进行原位预处理, 处理完成后降至 60 °C 并保持恒定, 以 5 min/次的速率脉冲通入 H₂O, 共脉冲 30 次, 脉冲完成后在惰性气体中吹扫 60 min, 随后以 10 °C/min 的速率升至 600 °C, 在此过程中采用质谱 (Pfeiffer Omnistar) 检测 H₂O 信号 ($m/z = 17$)。

1.3 费托合成评价

催化剂的费托合成反应评价在自建的固定床微分反应器上进行。将 60–80 目 α -Fe₂O₃ 颗粒与石英砂混合稀释后填装至反应器恒温段, 原位预处理后进行费托合成反应。反应在 270 °C, 2 MPa 条件下进行, 原料气采用 H₂:CO:Ar 为 2:1:7 的合成气。当需要向原料气中添加 H₂O 时, 将上述合成气在 2 MPa 条件下通过 86 °C 鼓泡器, 获得含 H₂O 量约为 3% 的原料气。反应产物采用 Agilent 7890B 气相色谱仪进行在线分析。反应后催化剂采用无水乙醇保护或在手套箱内进行封装后进行后续各项表征。

本研究中, 费托合成产物采用内标法计算, 以 Ar 作为内标气, CO 转化率可用下式计算。

$$\text{CO conv.} = \frac{n_{\text{CO, in}}/n_{\text{Ar, in}} - n_{\text{CO, out}}/n_{\text{Ar, out}}}{n_{\text{CO, in}}/n_{\text{Ar, in}}} \quad (1)$$

CO₂ 选择性采用下式计算:

$$\text{CO}_2 \text{ sel.} = \frac{n_{\text{CO}_2, \text{out}}/n_{\text{Ar, out}}}{n_{\text{CO, in}}/n_{\text{Ar, in}} - n_{\text{CO, out}}/n_{\text{Ar, out}}} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 预处理后催化剂的结构表征

图 1 所示为不同预处理条件处理后所得催化剂的 XRD 谱图。从图 1 中可以看出, 在 270 °C 下碳化 1 h 后, 所得到的催化剂在 $2\theta = 35^\circ$ 、 41° 、 50° 、 67° 、 74° 处均出现明显的归属于 Fe₃O₄ 的衍射

峰, 未发现代表 α -Fe₂O₃、 χ -Fe₅C₂ 的衍射峰, 这说明前驱体 α -Fe₂O₃ 在该条件下已完全转变为 Fe₃O₄。随着碳化时间的延长以及碳化温度的升高, 所得催化剂 (Fe-270-4、Fe-290-4) 的 XRD 谱图中代表 Fe₃O₄ 的衍射峰逐渐减弱。当在 310 °C 下碳化 4 h 后, 催化剂 (Fe-310-4) 中归属于 Fe₃O₄ 的衍射峰完全消失, 同时在 $2\theta = 48^\circ$ 、 51° 、 68° 处出现以 χ -Fe₅C₂ 为代表的 Fe_xC 物种的衍射峰, 以上结果说明, 在碳化过程中前驱体 α -Fe₂O₃ 首先转变为 Fe₃O₄, 然后随着碳化温度的升高和碳化时间的延长, Fe₃O₄ 逐渐转变为 Fe_xC^[8,9]。

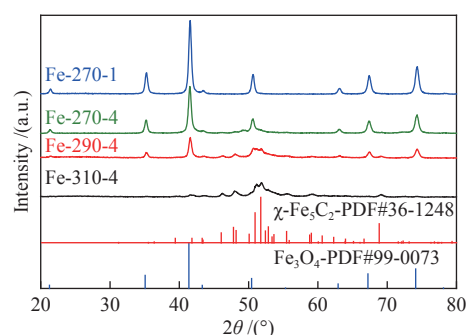


图1 不同条件碳化后 Fe 催化剂的 XRD 谱图
Figure 1 XRD pattern of the Fe-based catalysts pretreated under different carburization conditions

Mössbauer 谱是表征 Fe 物种化学环境和相对含量的有力手段。本研究中不同条件处理后催化剂的 Mössbauer 谱如图 2 所示, 从图 2 可以看出, 所有催化剂都呈现出典型的六线谱, 为了确认各六线谱所代表的 Fe 物种类型和相对含量, 对它们进行了详细拟合, 所得到的结果列于表 2。根据超精细参数可知, 所有催化剂都由不同比例的 Fe₃O₄ 和碳化铁组成^[10,11], 具体地说, Fe-270-1、Fe-270-4、Fe-290-4 和 Fe-310-4 四个催化剂的 Fe₃O₄ 含量分别为 87.79%、68.51%、39.76% 和 6.28%, 相应的碳化铁含量分别为 12.21%、31.48%、60.24% 和 93.72%, 进一步证明了随着碳化温度的升高和碳化时间的延长, 催化剂的碳化程度越高, 相应的 Fe₃O₄ 含量越低。

上述 XRD 和 MES 所得物相组成均为体相信息, 为了获取不同条件处理后催化剂的表面结构信息, 对催化剂进行了 XPS 测试, 相关结果如图 3 所示, 图 3 中 Fe 2p 结合能位于 710.4 eV 左右的峰归属于 Fe₃O₄ 中的 Fe 物种^[12], 而 Fe 2p 结合能位于 707.0 eV 左右的峰归属于碳化铁中的 Fe 物种^[13]。从图 3 中还可以发现, 随着碳化温度的升高和碳

化时间的延长, 催化剂表面代表 Fe_3O_4 的 $\text{Fe } 2p$ 信号逐渐减弱, 相应的代表碳化铁的 $\text{Fe } 2p$ 信号逐渐增强, 意味着催化剂表面的 Fe_3O_4 含量逐渐降低而碳化铁含量逐渐增加, 这与体相中的物相组成变化规律一致。

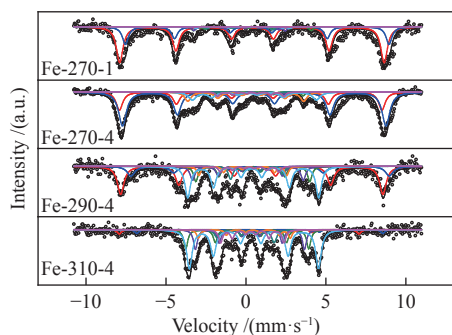


图 2 不同条件碳化后 Fe 催化剂的 Mössbauer 谱图
Figure 2 Mössbauer spectra of the Fe-based catalysts pretreated under different carburization conditions

表 2 不同条件碳化后 Fe 催化剂的物相组成及其含量
Table 2 Iron phase composition and content of Fe-based catalysts pretreated under different carburization conditions

Catalyst	Phase composition / %		
	Fe_3O_4	Fe_xC	
		$\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$
Fe-270-1	87.79	9.55	2.66
Fe-270-4	68.51	6.75	24.73
Fe-290-4	39.76	25.27	34.97
Fe-310-4	6.28	37.03	56.69

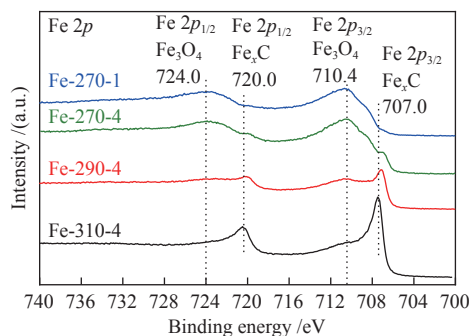


图 3 不同条件碳化后催化剂的 Fe 2p XPS 谱图
Figure 3 Fe 2p XPS spectra of Fe-based catalysts pretreated under different carburization conditions

不同催化剂的 Raman 结果如图 4 所示。随着碳化温度升高和碳化时间的延长, 位于 320 、 540 、 660 cm^{-1} 处可归属为 Fe_3O_4 的峰逐渐减弱^[14], 说明催化剂中 Fe_3O_4 含量不断减少, 这与前述 XRD、MES 和 XPS 表征结果一致。在 1360 、 1580 cm^{-1} 处代表表面碳物种的振动峰逐渐增强, 说明升高碳化温度和延长碳化时间在增加催化剂碳化程度的同

时, 也使得催化剂表面的积炭程度不断增加。由 Fe-290-4、Fe-310-4 催化剂的 Raman 谱图还可以发现, 位于 1580 cm^{-1} 处代表石墨碳的 G 峰强度较弱且具有明显的展宽, 这说明表面碳物种的石墨化程度较低, 积炭类型主要为无定形碳^[15]。

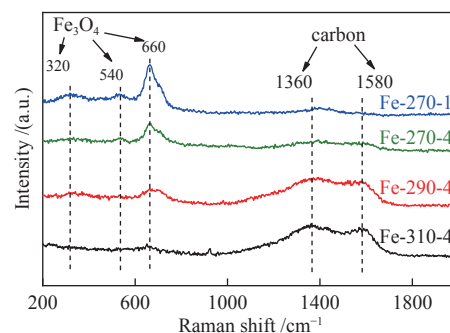


图 4 不同条件碳化后 Fe 催化剂 Raman 谱图
Figure 4 Raman spectra of various carburized Fe-based catalysts

综合上述体相和表面结构信息可知, 以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为前驱体, 通过控制不同的碳化处理条件(碳化温度和碳化时间), 得到了不同 Fe_3O_4 和碳化铁比例的系列催化剂, 为后续研究催化剂物相组成与催化剂性能特别是 CO_2 选择性的关系奠定了基础。

2.2 无 H_2O 添加条件下的费托合成评价

2.2.1 反应性能

在 270°C 、 2 MPa 、 $\text{WHSV} = 18000 \text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}})$ 的条件下, 对不同碳化程度的催化剂进行费托合成反应性能评价, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 各催化剂在反应初期 (50 min) 的活性较低, 且比较接近, 除 Fe-310-4 催化剂的 CO 转化率为 16.56% 外, 其他催化剂的 CO 转化率均为 25.00% 左右。随着反应时间延长, 各催化剂的 CO 转化率与 CO_2 选择性均不断上升, 约 400 min 后达到稳定。当反应达到稳态后, 对不同催化剂的性能进行详细对比可以发现, 随着催化剂中 Fe_3O_4 含量降低, 催化剂的 CO 转化率与 CO_2 选择性均呈现先增加后降低的趋势。以反应时间为 800 min 为例, Fe_3O_4 含量最高 (87.79%) 的催化剂 Fe-270-1 具有最低的 CO 转化率 (34.83%) 和 CO_2 选择性 (23.67%), 当 Fe_3O_4 含量减少至 39.76% (Fe-290-4 催化剂) 时, CO 转化率与 CO_2 选择性达到最高值, 分别为 58.58% 和 36.18% , 当 Fe_3O_4 含量进一步减少至 6.28% (Fe-310-4 催化剂) 时, CO 转化率降低至 52.81% , CO_2 选择性降低至 34.58% 。

由前述 Raman 结果可知, 经过预处理后, 催化

剂碳化程度增加的同时, 表面的积炭程度也不断增加。在反应初期 (50 min), 一方面碳化程度增加使催化剂中费托合成的活性相 Fe_xC 增加^[16], 使得 CO 转化率上升; 而另一方面积炭覆盖了活性位点导致催化剂的活性受到抑制^[17], 这两个因素的共同作用使此时各催化剂的活性接近。随着反应的进行, 催化剂活性逐渐上升, 在 H_2 和 H_2O 的作用下, 预处理阶段在催化剂表面形成的积炭逐渐被除去^[18], 从而暴露出更多的活性位点, 使得各催化剂的 CO 转化率在 0–400 min 不断上升。当反应达到稳态后 (400–800 min), 随 Fe_3O_4 含量减少, 费托合成的活性相 Fe_xC 含量增加, 因此, 催化剂在反应稳态时的 CO 转化率增加, 然而当 Fe_3O_4 减少至 6.28% 时 (Fe-310-4 催化剂), 由于碳化温度较高以及碳化时间较长, 催化剂的晶粒烧结现象变得严重, 同时, 难以在反应初期除去的石墨化积炭增加覆盖了活性位点, 从而造成催化剂活性下降。本研究中, 随 Fe_3O_4 含量降低, CO_2 选择性呈现先增加后降低的趋势, 与 CO 转化率的变化趋势一致。

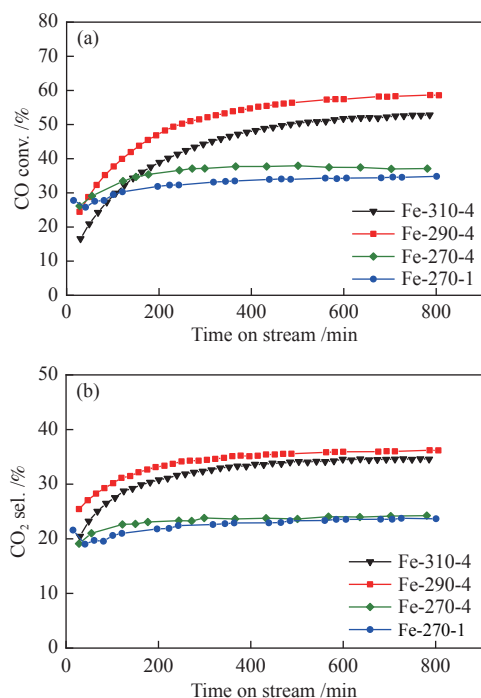


图5 Fe 催化剂在费托合成评价中的 CO 转化率(a)与 CO_2 选择性(b)

Figure 5 CO conversion (a) and CO_2 selectivity (b) of FTS over various Fe-based catalysts

2.2.2 反应后催化剂结构

众所周知, 在费托合成反应过程中, Fe 基催化剂会经历不同程度的物相转变, 造成反应前后催化剂的物相组成发生改变^[19–21]。为了获取反应后

催化剂的物相组成, 对上述反应后催化剂进行了 XRD 测试, 结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 反应后催化剂的物相组成仍由 Fe_3O_4 与 Fe_xC 组成, 随着碳化条件的强化 (升高温度、延长时间), 反应后催化剂在 $2\theta = 35^\circ$ 、 41° 、 50° 、 67° 、 74° 代表 Fe_3O_4 的衍射峰逐渐减弱直至消失, 在 $2\theta = 48^\circ$ 、 51° 、 68° 处代表 Fe_xC 物种的峰不断增强, 体现出与反应前类似的规律。

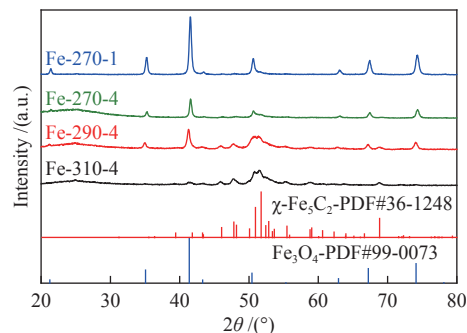


图6 反应后催化剂的 XRD 谱图
Figure 6 XRD patterns of various spent catalysts after the FTS reaction test

为了得到定量的物相组成, 采用 Mössbauer 谱对反应后的催化剂进行了表征, 结果如图 7 所示, 相关拟合结果列于表 3。从拟合结果可知反应后 Fe-270-1、Fe-270-4、Fe-290-4 和 Fe-310-4 催化剂中 Fe_3O_4 含量分别为 75.84%、65.10%、28.19% 和 11.95%。结合反应前相关催化剂的物相组成可知, 在本研究的费托合成反应过程中, 催化剂没有发生显著的物相组成变化, 整体结构较为稳定。

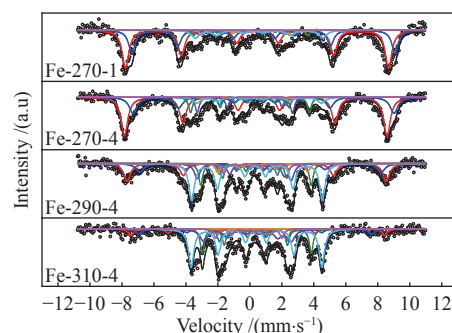


图7 反应后催化剂的 Mössbauer 谱图
Figure 7 Mössbauer spectra of various spent catalysts after the FTS reaction test

反应后催化剂的 XPS 谱图如图 8 所示。由图 8 可知, 与反应前各催化剂的 XPS 结果类似, 所有催化剂的表面都同时呈现出 Fe_3O_4 (710.4 eV) 和碳化铁 (707.0 eV) 的特征 Fe 2p 峰, 说明反应后的催化剂表面同时存在 Fe_3O_4 和碳化铁物相。此外, 可以发现各催化剂中归属于碳化铁的 Fe 2p 峰强度顺

序为: Fe-270-1 < Fe-270-4 < Fe-290-4 < Fe-310-4, 意味着反应后催化剂表面碳化铁的含量趋势与反应前一致, 反应过程没有对催化剂的表面结构造成显著的改变。一般认为, 费托合成条件下生成的 H_2O 会对催化剂表面的碳化铁造成氧化, 从而形成典型的以碳化铁为内核、 Fe_3O_4 为壳层的 core-shell 结构^[22,23]。而在本研究中, 所有催化剂反应后的表面都保持了碳化铁结构, 尤其是 Fe-290-4 和 Fe-310-4 催化剂, 表面碳化铁未发生明显的氧化现象, 这可能与本研究所采用的反应空速较高有关, 高的反应空速减小了 H_2O 在活性相碳化铁表面的停留时间, 一定程度上减缓了碳化铁的氧化。另外, 本研究中所有催化剂的 CO_2 选择性均较高, 尤其是 Fe-290-4 和 Fe-310-4 催化剂, CO_2 选择性接近 35%, 说明 WGS 反应进行程度高, 费托合成过程生成的 H_2O 被 WGS 反应所消耗, 这也减弱了 H_2O 对碳化铁的氧化作用。

表 3 反应后催化剂的物相组成及其含量

Table 3 Iron phase composition of various spent catalysts after the FTS reaction test

Catalyst	Phase composition /%		
	Fe_3O_4	Fe_xC	
		$\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$
Fe-270-1	75.84	9.50	14.67
Fe-270-4	65.10	25.80	9.08
Fe-290-4	28.19	32.03	39.78
Fe-310-4	11.95	43.67	44.38

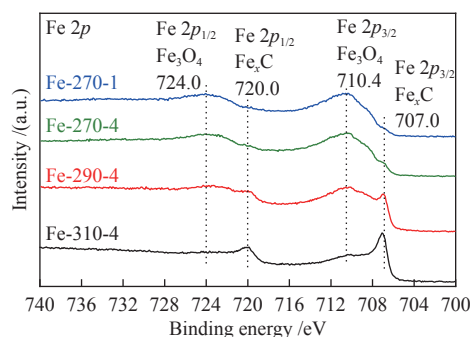


图 8 反应后催化剂的 Fe 2p XPS 谱图

Figure 8 Fe 2p XPS spectra of various spent catalysts after the FTS reaction test

2.2.3 CO 转化率和 CO_2 选择性的关系

为了深入理解 Fe_3O_4 含量、 CO 转化率和 CO_2 选择性之间的关系, 将反应后的催化剂中 Fe_3O_4 含量与活性达到稳定时 (800 min) 的反应结果进行了关联。以不同 Fe_3O_4 含量催化剂的 CO 转化率为横坐标, CO_2 选择性为纵坐标作图, 如图 9 所示。由

图 9 可以明显看出, 不同催化剂的 CO_2 选择性- CO 转化率基本分布在同一条直线上, 这说明 CO_2 选择性与 CO 转化率基本线性相关, 并未体现出 Fe_3O_4 含量对 CO_2 选择性的影响。为了进一步验证 CO 转化率对 CO_2 选择性的影响, 通过改变空速的方式, 将不同催化剂的 CO 转化率控制在相近的水平下, 在此基础上对比 CO_2 选择性的区别, 结果如图 10 所示。由图 10 可以看出, 当不同 Fe_3O_4 含量的催化剂在 CO 转化率为 45%–48% 变化时, CO_2 选择性均为 28% 左右, 可认为具有相同的 CO_2 选择性。

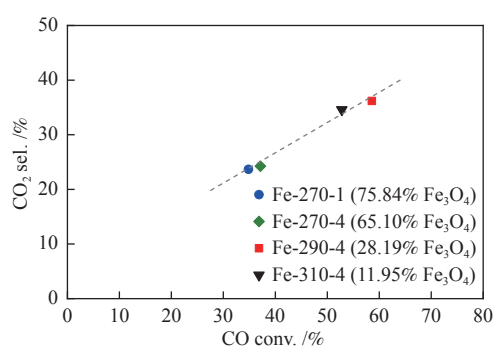


图 9 不同 Fe_3O_4 含量催化剂的 CO_2 选择性- CO 转化率坐标分布位置 (TOS = 800 min)

Figure 9 Relationship between the CO_2 selectivity and CO conversion for FTS over various Fe-based catalysts with different Fe_3O_4 contents (TOS = 800 min)

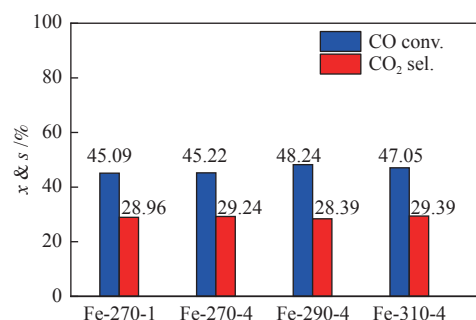


图 10 CO 转化率水平下的 CO_2 选择性

Figure 10 CO_2 selectivity at same CO conversion for FTS over various Fe-based catalysts

以上结果说明, 在典型的费托合成条件下, CO_2 选择性基本受 CO 转化率决定, 与催化剂的物相组成关联不大, 这种现象在文献中也多次被报道^[24,25], 但没有给出明确的解释。认为可能的原因, 在较低的 CO 转化率水平下, WGS 反应远离平衡, 主要受动力学因素控制, CO 转化率增加时, 费托合成生成的 H_2O 随之增加, 反应气氛中 H_2O 分压上升促进了 WGS 反应, 从而造成 CO_2 选择性上升^[26]。

2.3 添加 H_2O 条件下的费托合成评价

由前述分析可知, 在本研究所采用的反应条件下, 费托合成生成的 H_2O 较少, 不同催化剂中物相组成虽有差异, 由于 H_2O 量较低不足以使所有 WGS 活性位都得到充分利用, 因此, CO_2 选择性主要由 CO 转化率(H_2O 分压)决定, 与催化剂的物相组成关系不大。

为了验证以上推测, 通过向反应原料气中添加一定比例的 H_2O , 考察在高 H_2O 分压条件下, CO_2 选择性与催化剂物相组成的关联。 CO 转化率和 CO_2 选择性分别如图 11(a) 和图 11(b) 所示。由图 11 可以看出, 原料气中添加 H_2O 对不同物相组成的催化剂会造成不同的影响。除 Fe-310-4 催

化剂外, 其余催化剂在 600 min 的评价时间内均有明显的失活现象。具体说来, Fe-270-1 催化剂在反应初期(0–100 min)发生了明显的失活, CO 转化率由 12.76% 降低至 4.35%, 随后活性始终保持在较低水平(约 3.00%)。Fe-270-4 催化剂在 0–600 min 缓慢失活, CO 转化率从最初的 38.11%(15 min)降低至 16.46%(600 min)。Fe-290-4 催化剂的活性在反应初期明显增加, CO 转化率从 43.99%(25 min)增加至 77.08%(250 min), 随后开始缓慢下降, 600 min 时降低至 68.08%。与上述几个催化剂的反应行为不同, Fe-310-4 催化剂的 CO 转化率首先缓慢增加, 至 400 min 后达到稳定, 维持在 83.00% 左右, 没有发现明显的失活现象。

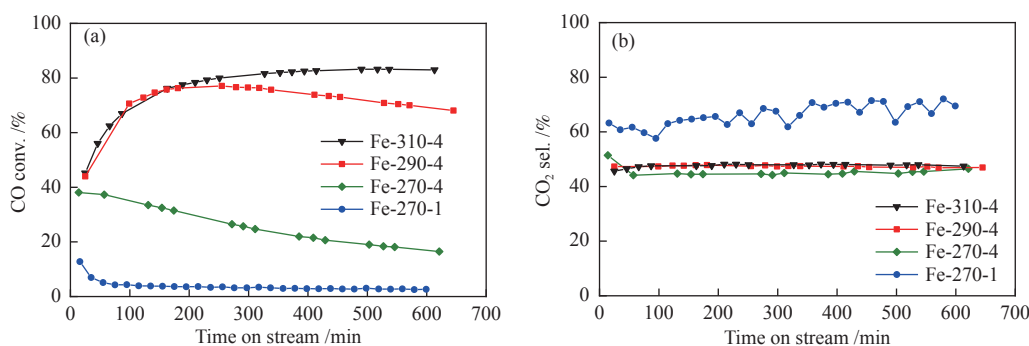


图 11 添加 3% H_2O 条件下 Fe 催化剂在费托合成评价中的 CO 转化率(a)与 CO_2 选择性(b)

Figure 11 CO conversion (a) and CO_2 selectivity (b) of various Fe-based catalysts during the FTS reaction with the addition of 3% H_2O in the feed

催化剂的性能与结构密切相关, 为了深入理解上述反应行为, 采用 Mössbauer 谱对反应后催化剂的物相组成进行了表征, 物相组成显示(表 4), Fe-270-4、Fe-290-4 催化剂在反应过程中发生了明显的氧化, Fe_3O_4 含量分别增加 20.11% 和 13.14% (绝对值), 因此, 可将这两个催化剂失活的主要原因归结为碳化铁的氧化。而 Fe-270-1、Fe-310-4 催化剂未发生明显氧化, Fe_3O_4 含量分别增加 2.82% 和 1.27% (绝对值)。对于 Fe-270-1 催化剂, 虽然反应过程中碳化铁的氧化现象不显著(Fe_3O_4 含量仅增加 2.82%), 但鉴于该催化剂反应前碳化铁含量最低(12.21%), 意味着费托合成的活性相含量最低, H_2O 添加造成了碳化铁含量的进一步减少, 从而导致该催化剂具有最低的 CO 转化率。对于 Fe-310-4 催化剂来说, 前述 Raman 结果显示, 该催化剂表面积炭程度较高。表面积炭的保护作用是氧化不明显的主要原因。有关研究表明, 催化剂的碳化程度较高时, 一般积炭也较为明显, 这些沉积炭可抑制 H_2O 在催化剂表面的吸附, 从而增强碳

化铁的抗氧化能力^[27]。这也可能是本研究条件下 H_2O 添加未对 Fe-310-4 催化剂的物相组成造成显著影响的原因, 即该催化剂在 H_2O 添加的费托合成条件下, 仍然能够保持相对稳定的物相组成, 最终使得该催化剂在稳态时 CO 转化率保持稳定, 没有发生明显的失活现象。

将本节的反应结果与前述不添加 H_2O 时的反应结果对比可知, H_2O 添加对催化剂的反应行为产生了复杂的影响, 这种影响与催化剂的物相组成相关。对于高碳化程度的催化剂(Fe-310-4、Fe-290-4 催化剂), H_2O 添加时使得它们的 CO 转化率明显上升, 以反应至 600 min 时的结果为例, 未添加 H_2O 时, Fe-290-4 和 Fe-310-4 催化剂的 CO 转化率分别为 57.42% 和 51.75%, 有 H_2O 存在时, CO 转化率分别增加至 68.08% 和 83.00%。这种现象在本课题组前期的研究结果中也多次被观察到。如郭天雨等^[28] 在研究 H_2O 对碳化铁物相转变行为时, 发现 H_2O 的加入导致碳化铁的 CO 转化率明显升高。这可能是由于 H_2O 存在条件下, 碳化铁

表面的沉积炭更容易被除去,从而使高碳化程度的催化剂暴露出更多活性位点,从而使得 CO 转化率增加。因此,当有 H₂O 存在条件下,在反应开始后,Fe-290-4 和 Fe-310-4 催化剂活性迅速上升,约 250 min 后达到最高值(图 11(a)),而未添加 H₂O 条件下这一过程需要约 400 min(图 5(a))。此外,有研究表明,H₂O 氧化使 Fe_xC 物相晶粒尺寸减小,这也可能造成催化剂的活性增加^[28,29]。而对于低碳化程度的催化剂 Fe-270-1 和 Fe-270-4 而言,H₂O 添加使得反应活性明显下降。Fe-270-1 和 Fe-270-4 催化剂的稳态 CO 转化率由 34.34% 和 37.44% 分别降低至 2.64% 和 14.46%。对于低碳化程度催化剂 Fe-270-1 和 Fe-270-4 而言,出现上述现象的原因主要是添加 H₂O 使催化剂中碳化铁被氧化(前述反应后物相组成结果证实),造成费托合成活性相含量减少,导致了催化剂的失活。

表 4 添加 3% H₂O 反应后催化剂的物相组成及其含量

Table 4 Iron phase composition of various spent catalysts after FTS upon adding 3% H₂O in the feed

Catalyst	Phase composition /%		
	Fe ₃ O ₄	Fe _x C	
		χ-Fe ₅ C ₂	ε-Fe ₂ C
Fe-270-1	90.61	1.00	8.40
Fe-270-4	88.62	6.32	5.06
Fe-290-4	52.90	35.67	11.43
Fe-310-4	7.55	70.30	22.14

图 11(b)所示为添加 H₂O 条件下各催化剂的 CO₂ 选择性。可以看出,各催化剂的 CO₂ 选择性在反应过程中均保持恒定,处于 45%–50%(其中,Fe-270-1 催化剂由于 CO 转化率过低,所得 CO₂ 选择性计算误差较大),未表现出与无 H₂O 添加时相似的现象(CO₂ 选择性随 CO 转化率增加而线性增加)。这说明,向原料气中添加 H₂O 时,H₂O 含量充分,不存在动力学限制,WGS 反应能够接近平衡,使得 CO₂ 选择性也接近费托合成条件下的平衡选择性 50%,不再受 CO 转化率(H₂O 分压)的影响。

为了进一步排除 CO 转化率对 CO₂ 选择性的影响,与前文类似,通过调节空速将不同催化剂的 CO 转化率控制在相近水平,在此基础上研究催化剂物相组成与 CO₂ 选择性的关系,结果如图 12 所示。图 12(a)为调整空速后不同催化剂的 CO 转化率,可以看出,不同催化剂的转化率均控制在 15%–20%,处于相近水平。图 12(b)为不同催化剂的 CO₂ 选择性,可以发现,在 800 min 的费托合成反

应时间内,催化剂中 Fe₃O₄ 含量增加时,其 CO₂ 选择性也随之增加。Fe-310-4 催化剂 CO₂ 选择性最低,约为 32.00%,Fe-290-4 催化剂其次,CO₂ 选择性约为 35.00%,随着 Fe₃O₄ 含量进一步增加,Fe-270-4 催化剂 CO₂ 选择性增加至约 40.00%,Fe₃O₄ 含量最高的 Fe-270-1 催化剂具有最高的 CO₂ 选择性,约为 51%,达到了 CO₂ 的平衡选择性。上述结果表明,在高 H₂O 分压条件下,费托合成中 WGS 反应程度较高,充分利用了催化剂中的活性位点,体现出物相组成对 CO₂ 选择性的显著影响。在此条件下,催化剂中 Fe₃O₄ 含量越高,其费托合成中的 CO₂ 选择性越高。这表明费托合成过程中,Fe₃O₄ 是 WGS 反应发生的主要活性相。

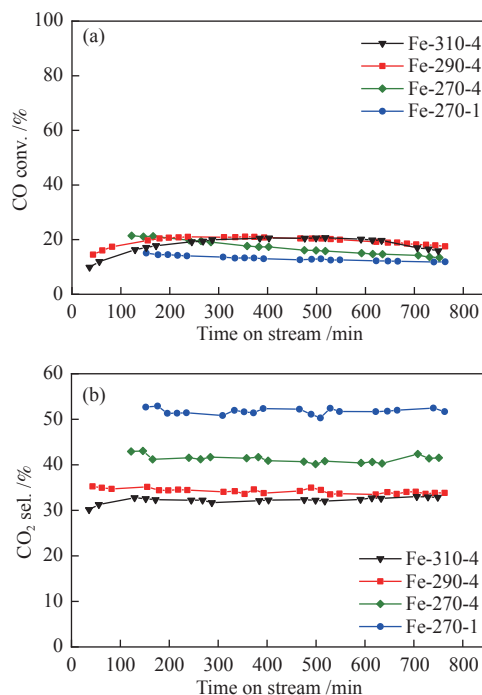


图 12 添加 3% H₂O 条件下(调整空速后)Fe 催化剂在费托合成评价中的 CO 转化率(a)与 CO₂ 选择性(b)

Figure 12 CO conversion (a) and CO₂ selectivity (b) of various Fe-based catalysts during the FTS reaction with the addition of 3% H₂O in the feed; the CO conversion over different catalysts was controlled at a similar level (15%–20%) by adjusting the space velocity

为了进一步理解上述结果,选取 CO₂ 选择性差异较大的 Fe-270-1、Fe-270-4 和 Fe-310-4 催化剂,进行 H₂O-TPD 分析,结果如图 13 所示。可以看出,当催化剂中 Fe₃O₄ 含量增加时,在 100–300 °C 脱附的 H₂O 量明显增加,意味着催化剂对 H₂O 的吸附能力增强。这说明 Fe₃O₄ 对 H₂O 的吸附能力高于 Fe_xC,费托合成中当两种物相共存时,H₂O 将优先吸附于 Fe₃O₄ 表面,继而发生 WGS 反应生成

CO_2 , 这进一步说明 Fe_3O_4 是费托合成过程中催化 WGS 反应发生的主要活性物相。

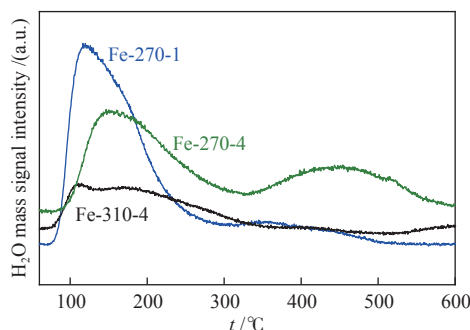


图 13 不同 Fe_3O_4 含量 Fe 催化剂的 H_2O -TPD 谱图
Figure 13 H_2O -TPD profiles of Fe-based catalysts with different Fe_3O_4 content

3 结 论

本研究以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂作为前驱体, 采用 XRD、Mössbauer 谱、XPS 和 Raman 光谱等手段, 系统考查了碳化温度和碳化时间对催化剂体相结构和表面结构的影响规律。在此基础上, 研究了不同条件下(不同 CO 转化率、不同 H_2O 分压)催化剂的物相组成与催化剂性能之间的关联, 重点阐述了费托合成条件下 CO_2 生成的活性相问题。主要得到结论如下。

升高碳化温度和延长碳化时间有利于 Fe_3O_4

向碳化铁转变, 导致催化剂中 Fe_3O_4 含量降低, 碳化铁含量相应增加(体相和表面结果都呈现出类似的规律), 同时催化剂表面的沉积炭含量也相应增加。

费托合成反应结果显示, 在反应开始初期, 与催化剂的物相组成无关, 所有催化剂的 CO 转化率随反应的进行逐渐升高, 达到稳态时, 催化剂的 CO 转化率受碳化铁的含量和积炭程度共同影响。当 H_2O 添加时, H_2O 的存在有利于消除高碳化程度催化剂表面的积炭, 暴露出更多的活性位, 从而缩短了反应诱导期、同时使得催化剂的稳态活性显著增加。而 H_2O 的存在对低碳化程度催化剂中的碳化铁造成了明显的氧化, 导致这些催化剂呈现出明显的失活现象。

在低 H_2O 分压条件下, CO_2 选择性主要受 CO 转化率控制, 与催化剂的物相组成没有明显关联。当 H_2O 分压较高时, CO_2 选择性与催化剂中的 Fe_3O_4 含量高度相关, 初步证明了 Fe_3O_4 是 Fe 基费托合成催化剂 CO_2 生成的主要活性相。

致 谢

特别感谢中科合成油技术有限公司在设备和资金方面给予本研究工作的鼎力支持。

参考文献

- [1] 相宏伟, 杨勇, 李永旺. 煤炭间接液化: 从基础到工业化[J]. 中国科学: 化学, 2014, **44**(12): 1876–1892.
(XIANG Hong-wei, YANG Yong, LI Yong-wang. Indirect coal-to-liquids technology from fundamental research to commercialization[J]. Sci China Chem, 2014, **44**(12): 1876–1892.)
- [2] WANG P, CHEN W, CHIANG F K, DUGULAN A, SONG Y, PESTMAN R, ZHANG K, YAO J, FENG B, MIAO P, XU W, HENSEN E. Synthesis of stable and low- CO_2 selective ϵ -iron carbide Fischer-Tropsch catalysts[J]. Sci Adv, 2018, **4**(10): eaau2947.
- [3] TOPSØE H, BOUDART M. Mössbauer spectroscopy of CO shift catalysts promoted with lead[J]. J Catal, 1973, **31**(3): 346–359.
- [4] RETHWISCH D G, PHILLIPS J, CHEN Y, HAYDEN T F, DUMESIC J A. Water-gas shift over magnetite particles supported on graphite: Effects of treatments in CO/CO_2 and $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ gas mixtures[J]. J Catal, 1985, **91**(1): 167–180.
- [5] KETURAKIS C J, ZHU M, GIBSON E K, DATURI M, TAO F, FRENKEL A I, WACHS I E. Dynamics of $\text{CrO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalysts during the high-temperature water-gas shift reaction: Molecular structures and reactivity[J]. ACS Catal, 2016, **6**(7): 4786–4798.
- [6] OKI S, MEZAKI R. Identification of rate-controlling steps for the water-gas shift reaction over an iron oxide catalyst[J]. J Phys Chem, 1973, **77**: 447–452.
- [7] LOX E S, FROMENT G F. Kinetics of the Fischer-Tropsch reaction on a precipitated promoted iron catalyst. 2. Kinetic modeling[J]. Ind Eng Chem Res, 1993, **32**(1): 71–82.
- [8] DING M, YANG Y, XU J, TAO Z, WANG H, XIANG H W, LI Y W. Effect of reduction pressure on precipitated potassium promoted iron-manganese catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Appl Catal A: Gen, 2008, **345**: 176–184.
- [9] WANG H, YANG Y, WU B S, XU J, DING M, WANG H L, FAN W H, XIANG H W, LI Y W. Hydrogen reduction kinetics modeling of a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst[J]. J Mol Catal A: Chem, 2009, **308**: 96–107.
- [10] PAALANEN P P, VAN VREESWIJK S H, DUGULAN A I, WECKHUYSEN B M. Identification of Iron Carbides in $\text{Fe}(\text{-Na-S})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Fischer-Tropsch synthesis catalysts with X-ray powder diffractometry and Mössbauer absorption spectroscopy[J]. ChemCatChem, 2020, **12**(20): 5121–5139.
- [11] YUAN X, ZHOU Y W, HUO C F, GUO W, YANG Y, LI Y, WEN X D. Crystal structure prediction approach to explore the iron carbide phases: Novel crystal structures and unexpected magnetic properties[J]. J Phys Chem C, 2020, **124**(31): 17244–17254.
- [12] LU F, CHEN X, LEI Z, WEN L, ZHANG Y. Revealing the activity of different iron carbides for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Appl Catal B: Environ, 2021, **281**: 119521.
- [13] 张昱. 铁基 FT 合成催化剂助剂效应(SiO_2 , Mn)研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2020.

- (ZHANG Yu. Study on the promoter effect of Fe-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts: the case of SiO_2 and Mn[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020.)
- [14] FU D, DAI W, XU X, MAO W, SU J, ZHANG Z, SHI B, SMITH J, LI P P, XU P J. Probing the structure evolution of iron-based Fischer-Tropsch to produce olefins by operando Raman spectroscopy[J]. *ChemCatChem*, 2015, **7**(5): 752–756.
- [15] TAN P, ZHANG S L, YUE K T, HUANG F, SHI Z, ZHOU X, GU Z. Comparative Raman study of carbon nanotubes prepared by D. C. Arc discharge and catalytic methods[J]. *J Raman Spectr*, 1997, **28**(5): 369–372.
- [16] 定明月, 杨勇, 相宏伟, 李永旺. 费托合成Fe基催化剂中铁物相与活性的关系[J]. *催化学报*, 2010, **31**(9): 1145–1150.
(DING Ming-yue, YANG Yong, XIANG Hong-wei, LI Yong-wang. Relationship between iron phase and activity of iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst[J]. *Chin J Catal*, 2010, **31**(9): 1145–1150.)
- [17] DING M, YANG Y, WU B, WANG T, MA L, XIANG H, LI Y. Transformation of carbonaceous species and its influence on catalytic performance for iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2011, **351**: 165–173.
- [18] NING W, KOIZUMI N, CHANG H, MOCHIZUKI T, ITOH T, YAMADA M. Phase transformation of unpromoted and promoted Fe catalysts and the formation of carbonaceous compounds during Fischer-Tropsch synthesis reaction[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2006, **312**: 35–44.
- [19] BUTT J B. Carbide phases on iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts part II: Some reaction studies[J]. *Catal Lett*, 1990, **7**(1): 83–105.
- [20] DING M, YANG Y, WU B, XU J, ZHANG C, XIANG H, LI Y. Study of phase transformation and catalytic performance on precipitated iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2009, **303**(1): 65–71.
- [21] PÉREZ-ALONSO F J, HERRANZ T, ROJAS S, OJEDA M, GRANADOS M L, TERREROS P, FIERRO J L G, GRACIA M, GANCEDO J R. Evolution of the bulk structure and surface species on Fe-Ce catalysts during the Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Green Chem*, 2007, **9**(6): 663–670.
- [22] SHROFF M D, KALAKKAD D S, COULTER K E, KOHLER S D, HARRINGTON M S, JACKSON N B, SAULT A G, DATYE A K. Activation of precipitated iron Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. *J Catal*, 1995, **156**(2): 185–207.
- [23] THÜNE P, MOODLEY P, SCHEIJEN F, FREDRIKSSON H, LANCEE R, KROPF J, MILLER J, NIEMANTSVERDIET J W. The effect of water on the stability of iron oxide and iron carbide nanoparticles in hydrogen and syngas followed by in Situ X-ray absorption spectroscopy[J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(13): 7367–7373.
- [24] KRISHNAMOORTHY S, LI A, IGLESIA E. Pathways for CO_2 formation and conversion during Fischer-Tropsch synthesis on iron-based catalysts[J]. *Catal Lett*, 2002, **80**(1): 77–86.
- [25] OJEDA M, NABAR R, NILEKAR A U, ISHIKAWA A, MAVRIKAKIS M, IGLESIA E. CO activation pathways and the mechanism of Fischer-Tropsch synthesis[J]. *J Catal*, 2010, **272**(2): 287–297.
- [26] BUKUR D B, TODIC B, ELBASHIR N. Role of water-gas-shift reaction in Fischer-Tropsch synthesis on iron catalysts: A review[J]. *Catal Today*, 2016, **275**: 66–75.
- [27] 王珏, 杨勇, 青明, 白云坡, 王洪, 胡彩霞, 相宏伟, 岳仁亮. 助剂对铁基费托合成催化剂氧化行为的影响: H_2O 作用的解读[J]. *燃料化学学报*, 2020, **48**(1): 63–74.
(WANG Jue, YANG Yong, QING Ming, BAI Yun-po, WANG Hong, HU Cai-xia, XIANG Hong-wei, YUE Ren-liang. Effect of the promoters on oxidation behavior of Fe-based Fischer-Tropsch catalyst: Deciphering the role of H_2O [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2020, **48**(1): 63–74.)
- [28] 郭天雨, 刘粟饶, 青明, 冯景丽, 吕振刚, 王洪, 杨勇. 原位XRD反应装置下 H_2O 对 Fe_3C_2 的物相及F-T反应性能影响的研究[J]. *燃料化学学报*, 2020, **48**(1): 75–82.
(GUO Tian-yu, LIU Su-yao, QING Ming, FENG Jing-li, LV Zhen-gang, WANG Hong, YANG Yong. In situ XRD study of the effect of H_2O on Fe_3C_2 phase and Fischer-Tropsch performance[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2020, **48**(1): 75–82.)
- [29] GALVIS H M T, BITTER J H, DAVIDIAN T, RUITENBEEK M, JONG K P D. Iron particle size effects for direct production of lower olefins from synthesis gas[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(39): 16207–16215.