

Fe-Mn 催化剂的 FTO 性能研究

张国超, 孟博, 孙绍晖*

(郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要:采用低温(-10℃)共沉淀技术制备 Fe-Mn 催化剂,研究 Mn 助剂对合成气直接制低碳烯烃(FTO)反应的影响。考察了不同 Mn 摩尔分数对催化剂的结构和性能的影响,结果表明,添加的 Mn 具有显著的几何分散效应和电子效应。构效关系研究发现,催化活性与催化剂的 H₂ 吸附量有关,而与催化剂比表面积和 Fe-Mn 间相互作用关系不大,其中添加摩尔分数 20% 的 Mn 可以使 Fe 基催化剂表面形成最多的吸附活性位,转换频率(TOF)为 $5.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

关键词: Fe-Mn 催化剂;低温共沉淀;构效关系;合成气;低碳烯烃

中图分类号:TQ032.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)04-0133-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.04.029

Study on performance of Fe-Mn catalysts in FTO

ZHANG Guo-chao, MENG Bo, SUN Shao-hui*

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A series of Fe-Mn catalysts are prepared by means of low temperature (-10℃) coprecipitation technique, and the effect of Mn promoter on the performance of the catalysts in direct production of low-carbon olefin (FTO) from syngas is studied. Furthermore, the effects of different molar fractions of Mn on the structure and properties of the catalysts are investigated. Results show that the added Mn has significant geometric dispersion effects and electronic effects. It is found through the structure-activity relationship study that the catalytic activity is related to the adsorption amount of the catalyst to H₂, but has little relationship with the specific surface area of the catalyst and the interaction between Fe and Mn. Adding 20% Mn can form the most active sites on the surface of Fe-based catalyst, and the conversion frequency (TOF) is $5.7 \times 10^{-3} (\text{s}^{-1})$.

Key words: Fe-Mn catalysts; low-temperature co precipitation; structure-activity relationship; syngas; light olefins

乙烯、丙烯等低碳烯烃是现代化学工业重要的基础原料^[1],目前烯烃主要通过石油路线生产,我国具有自主知识产权的煤基合成气经二甲醚生产烯烃(DMTO)已经实现年产千万吨级的生产能力,极大地缓解了对石油的依赖^[2]。

开发高性能催化剂是 FTO 技术路线核心问题,应加强催化剂结构与性能关系等基础理论的研究。Mn 常作为铁基催化剂的助剂用于费托合成油^[10-11],近年来,也有以 Fe-Mn 催化剂为基础用于 FTO 反应的研究,目前,对于 Mn 助剂在 Fe 基催化剂上的作用机制的研究主要集中在 Mn 的掺入增加了催化剂的比表面积,提高了 Fe₂O₃ 的分散并降低了催化剂的晶粒尺寸^[3-4,7];Mn 取代 Fe 氧化物晶体中 Fe 的位置,Fe-Mn 间发生相互作用,形成(Fe_{1-x}Mn_x)₂O₃ 相,该相对形成较小的碳化铁簇有利,并且提高了 CO 加氢活性^[4-6,8]。

尽管 Mn 常用作提高低碳烯烃选择性的有效助剂,但是催化剂比表面积越大和 Fe-Mn 间相互作用越强对提高 FTO 性能是否更有利仍不明确。为了优化设计制备高效 Mn 促进的 Fe 基催化剂,笔者制备了不同摩尔比的 Fe-Mn 催化剂,探究 Mn 助剂对 Fe 基催化剂的调控机制。明确 Fe-Mn 催化剂对于合成气一步法制低碳烯烃的构效关系。

1 实验材料与方法

1.1 催化剂制备

采用低温共沉淀技术制备催化剂^[12]。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在高温高压微型固定床反应装置中进行,还原过程:催化剂以 5℃/min 的升温速率升至 350℃,在 350℃、0.5 MPa 下还原 5 h。还原结束后,切换成合成气,在 280℃、2 MPa、30 000 h⁻¹

收稿日期:2019-06-22;修回日期:2020-02-07

基金项目:国家青年科学基金项目(21606209)

作者简介:张国超(1991-),男,硕士研究生,研究方向为工业催化,623081516@qq.com;孙绍晖(1971-),男,博士,副教授,研究方向为多相催化,通讯联系人,shaohui99@zzu.edu.cn。

的条件下反应 20 h, 气相产物进入 GC2060 气相色谱仪进行在线检测。根据分析结果计算 CO 转化率、产物的选择性:

$$\begin{aligned} \text{CO conversion} &= (\text{CO}_{\text{inlet}} - \text{CO}_{\text{outlet}}) / \text{CO}_{\text{inlet}} \\ \text{CO}_2 \text{ selectivity} &= \text{CO}_2 \text{ outlet} / (\text{CO}_{\text{inlet}} - \text{CO}_{\text{outlet}}) \\ \text{C}_n\text{H}_m \text{ selectivity} &= n\text{C}_n\text{H}_m \text{ outlet} / (\text{CO}_{\text{inlet}} - \text{CO}_{\text{outlet}}) \end{aligned} \quad (1)$$

其中: CO_{inlet} 、 $\text{CO}_{\text{outlet}}$ 、 $\text{CO}_2 \text{ outlet}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_m \text{ outlet}$ 分别为 CO 进口、出口的物质质量, CO_2 出口的物质质量、烃类产物的出口的物质质量, n 为 1、2、3、4。

Fe 时间收率 (FTY) 是单位时间、单位质量 Fe 上 CO 转化的表观反应速率:

$$\text{FTY} (\text{mol/g}_{\text{Fe}}\text{S}) = Q_{\text{in}} v_{\text{CO}} X_{\text{CO}} / (V_{\text{m}} m_{\text{cat}} \omega) \quad (2)$$

式中: Q_{in} 为进口气流量, mL/min; v_{CO} 为进口气 CO 浓度, mol/L; X_{CO} 为 CO 的转化率, %; V_{m} 为标况下理想气体的摩尔体积; m_{cat} 为催化剂质量, g; ω 为催化剂中 Fe 的质量分数, %。

另外催化剂的烃类产物生成的转化频率值 (TOF) 的计算式为^[13]:

$$\begin{aligned} \text{TOF}_{\text{C}_n\text{H}_m} &= [(V_{\text{CO, in}} - V_{\text{CO, out}}) / (R_{\text{H}_2/\text{Fe}} \times V_{\text{m}})] \times \\ & (m_{\text{cat-TPD}} / m_{\text{cat-Reaction}}) \times (A_{\text{CuO-TPR}} / A_{\text{cat-TPD}}) \times \\ & (M_{\text{CuO}} / m_{\text{CuO-TPR}}) \times S_{\text{C}_n\text{H}_m\%} \end{aligned} \quad (3)$$

其中: $V_{\text{CO, in}}$ 和 $V_{\text{CO, out}}$ 为反应器进口和出口标况下的 CO 流速, mL/s; $R_{\text{H}_2/\text{Fe}}$ 为化学吸附时 $\text{H}_2:\text{Fe}$ 的计量系数, 其值为 2; V_{m} 为标况下 CO 的摩尔体积, 其值为 22 414 mL/mol; $m_{\text{cat-TPD}}$ 为 H_2 -TPD 测试时样品的质量, g; $m_{\text{cat-Reaction}}$ 为反应用催化剂质量, g; $A_{\text{CuO-TPR}}$ 为标准样品 CuO 的 H_2 -TPR 曲线峰面积; $A_{\text{cat-TPD}}$ 为催化剂 H_2 -TPD 曲线的峰面积; M_{CuO} 为 CuO 的摩尔质量, 其值为 79.54 g/mol; $m_{\text{CuO-TPR}}$ 为 H_2 -TPR 测试时 CuO 样品的质量, g; $S_{\text{C}_n\text{H}_m\%}$ 为低碳烯烃类产物的选择性。

1.3 催化剂表征

H_2 -TPR 表征: 将 100 mg 样品置于石英管中, Ar (30 mL/min) 气氛下, 150°C 吹扫 1 h, 降至室温后, 切换至 10% H_2 -Ar 气氛下吹扫 0.5 h 后, 以 10°C/min 升至设定温度。

H_2 -TPD 表征: 将 100 mg 样品置于石英管中, Ar (30 mL/min) 气氛下, 150°C 吹扫 1 h, 降至室温后, 切换至 25% CO -Ar 气氛 (30 mL/min), 以 10°C/min 升至 350°C 还原 5 h, 然后再降至 50°C 后, 切换至 H_2 气氛 (40 mL/min) 下吸附直至饱和, 然后于 Ar (30 mL/min) 气氛下基线走平, 再以 10°C/min

升至设定温度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂前驱体的结构

2.1.1 催化剂前驱体微观形貌

为了解低温共沉淀过程中催化剂前驱体的结构变化, 对不同摩尔比 Fe-Mn 催化剂的前驱体沉淀液进行 TEM 表征, 结果如图 1 所示。

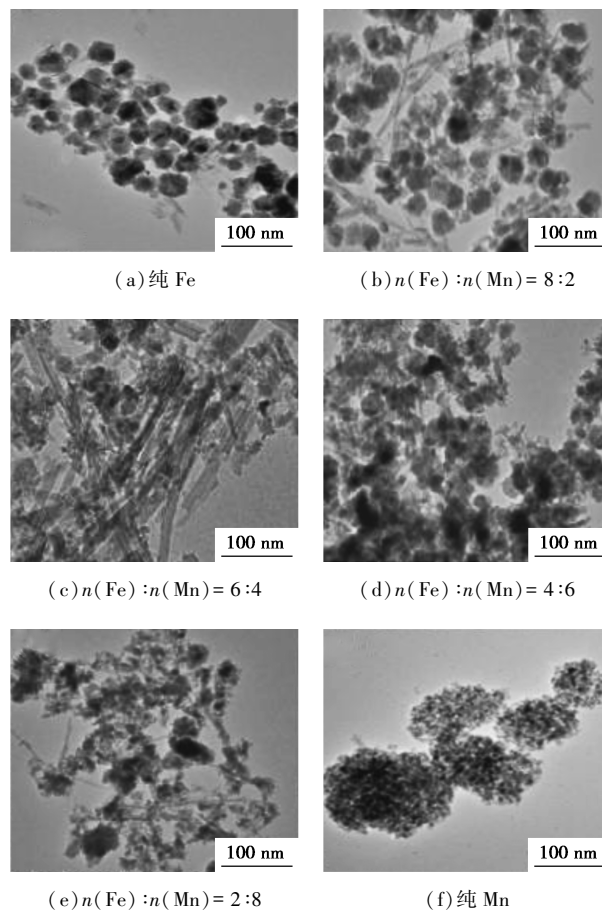
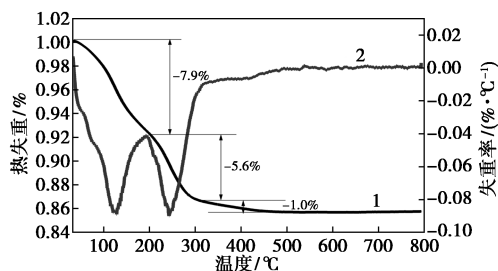


图 1 不同摩尔比 Fe-Mn 催化剂前驱体的 TEM 图

从图 1(a) 中可以看出, 纯铁催化剂的微观形貌呈实心紧密球形, 结晶度较好。随着 Mn 的添加。从图 1(b)~图 1(e) 中可以看出, $n(\text{Fe}):n(\text{Mn})$ 为 8:2 时局部开始出现纳米棒状结构; 当 $n(\text{Fe}):n(\text{Mn})$ 为 6:4 时纳米棒状结构最多, 随着 Mn 的进一步增加, 纳米棒状结构逐渐减少, 催化剂结晶度显著降低, 形貌更加不规则。从图 1(f) 中可以看出, 纯 Mn 催化剂的微观形貌为蓬松结构的球状, 具有丰富的孔道结构。从 TEM 表征结果初步推测 Mn 的掺入破坏 Fe 氧化物的晶体结构, 起到分散活性相的作用。

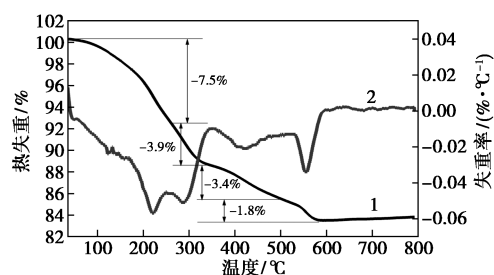
2.1.2 催化剂前驱体物相的定量

为了确定催化剂前驱体物相的定量组成, 选用



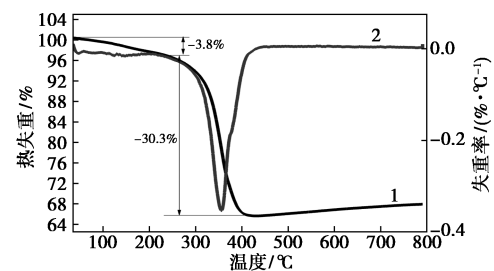
1—TG; 2—DTG

(a) 纯 Fe 前驱体热分析曲线(TG/DTG)



1—TG; 2—DTG

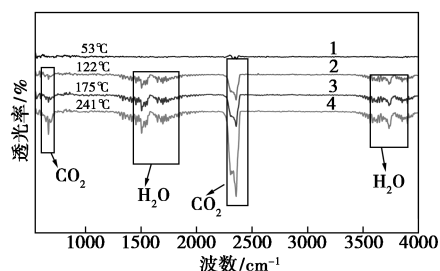
(c) $n(\text{Fe}) : n(\text{Mn}) = 6 : 4$ 前驱体(TG/DTG)



1—TG; 2—DTG

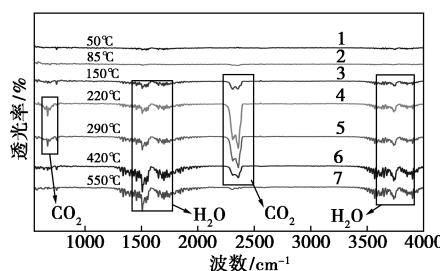
(e) 纯 Mn 前驱体热分析曲线(TG/DTG)

纯 Fe、 $n(\text{Fe}) : n(\text{Mn})$ 为 6:4、纯 Mn 催化剂前驱体进行 TG-IR 表征, 结果如图 2 所示。



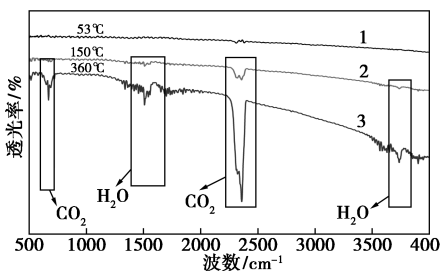
1—53°C; 2—122°C; 3—175°C; 4—241°C

(b) 纯 Fe 前驱体热分解产物红外光谱图



1—50°C; 2—85°C; 3—150°C; 4—220°C; 5—290°C; 6—420°C; 7—550°C

(d) $n(\text{Fe}) : n(\text{Mn}) = 6 : 4$ 前驱体红外光谱图



1—53°C; 2—150°C; 3—360°C

(f) 纯 Mn 前驱体分解产物红外光谱图

图 2 催化剂前驱体热分析曲线(TG/DTG)和热分解产物红外光谱图

从图 2 中可以看出, 纯 Fe 催化剂前驱体的失重率为 13.2%, 纯 Mn 的失重率为 34.1%, 而 $n(\text{Fe}) : n(\text{Mn})$ 为 6:4 催化剂前驱体的失重率为 16.6%, 其结果并不是简单的所占摩尔比的代数加和。从侧面证明 Fe-Mn 间存在相互作用。

从图 2 中还可以看出, 3 种催化剂随着分解温度升高, 分解产物中检测到 H_2O 、 CO_2 的红外特征吸收峰, 证明催化剂前驱体存在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 FeCO_3 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 物种。对比 3 种催化剂前驱体的 DTG 曲线, 纯 Mn 催化剂前驱体的 DTG 曲线仅在 360°C 附近有 1 个峰, 而纯 Fe 催化剂前驱体的 DTG 曲线则有 3 个峰, 对应脱水峰、氢氧化物和碳酸盐的分解峰。 $n(\text{Fe}) : n(\text{Mn})$ 为 6:4 催化剂前驱体的 DTG 曲线有 4 个峰, 其中碳酸盐的分解在 150~420°C 温度

区间, 550°C 的 DTG 峰主要为氢氧根物种的分解。对比纯 Fe 催化剂前驱体的 DTG 曲线, $n(\text{Fe}) : n(\text{Mn})$ 为 6:4 催化剂前驱体的 DTG 曲线峰位置明显向高温方向移动, 表明添加 Mn 与 Fe 共沉淀后, 两者之间发生了相互作用。Li 等^[15] 研究发现, Mn 作为一种结构助剂, 由于 Fe-Mn 相互作用, 可以稳定催化剂并提高低碳烯烃的选择性。

2.2 催化剂焙烧后结构

2.2.1 焙烧后催化剂形貌

利用高分辨场扫描电子显微镜表征了焙烧后的不同摩尔比 Fe-Mn 催化剂的形貌, 如图 3 所示。由图 3 可以看出, 表面光滑的纯 Mn 微球颗粒抑制了铁氧化物的团聚, 使铁氧化物更加分散。Mn 助剂表现为其显著的几何分散效应。

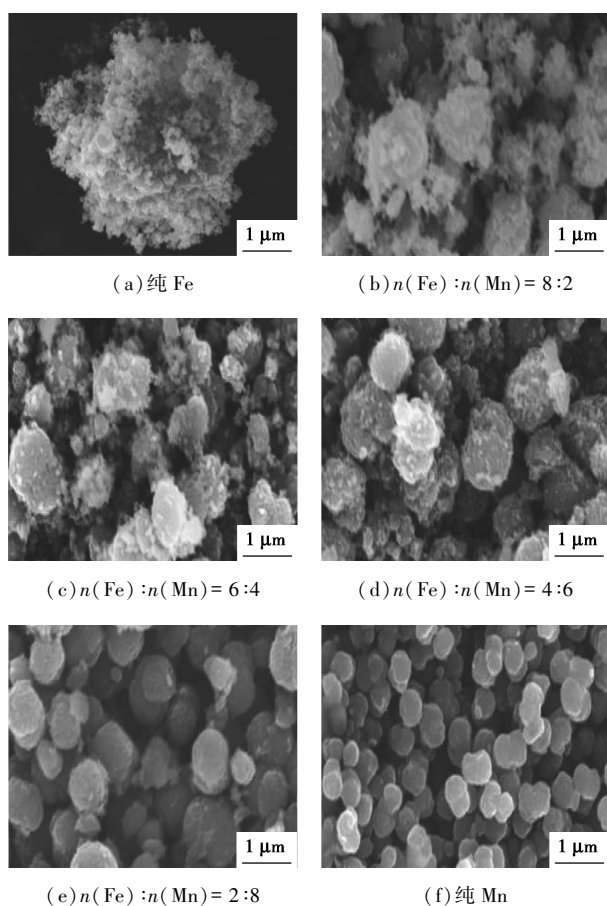
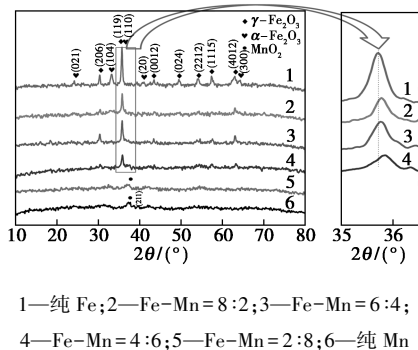


图 3 不同摩尔比 Fe-Mn 催化剂的 SEM 图

2.2.2 焙烧后催化剂物相

焙烧后不同摩尔比的 Fe-Mn 催化剂的 XRD 谱图如图 4 所示。结果表明 Mn 发挥了其电子效应,部分进入 Fe₂O₃ 的晶格,形成了 (Fe_{1-x}Mn_x)₂O₃ 相,引起了 Fe 的晶格收缩,导致 γ-Fe₂O₃(119) 面的衍射峰向高 Bragg 角方向发生微小偏移。



1—纯 Fe; 2—Fe-Mn=8:2; 3—Fe-Mn=6:4; 4—Fe-Mn=4:6; 5—Fe-Mn=2:8; 6—纯 Mn

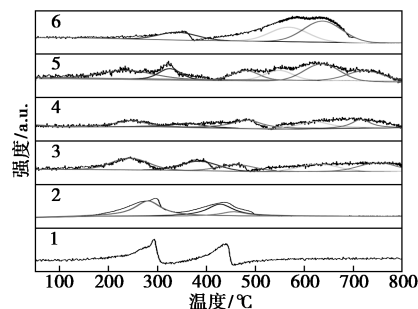
图 4 不同摩尔比例 Fe-Mn 催化剂焙烧后的 XRD 图

从图 4 及其局部放大图中可以看出,样品衍射峰向高 Bragg 角方向的微小偏移是由于 Mn⁴⁺ (0.53 Å) 的离子半径小于 Fe³⁺ (0.64 Å)^[14]。当 Mn

摩尔分数逐渐增加,γ-Fe₂O₃ 的衍射峰逐渐宽化,并逐渐向高 Bragg 角偏移,证明催化剂的无序度增加,晶粒尺寸逐渐减小,Fe-Mn 间的相互作用随 Mn 摩尔分数的增加而增大。

2.3 催化剂在 H₂ 中的活化

不同摩尔比 Fe-Mn 催化剂的 H₂-TPR 图谱如图 5 所示。由图 5 可以看出,Fe-Mn 相互作用随着 Mn 的添加逐渐增强,并且在 H₂ 还原过程中 Fe-Mn 强相互作用使 Fe²⁺ 离子变得稳定。添加少量 Mn 的主要作用是通过抑制 Fe₂O₃ 的团聚并降低 Fe₂O₃ 的晶粒尺寸,从而促进还原。然而,随着 Mn 助剂的进一步加入,Fe-Mn 相互作用逐渐增强,在 H₂ 还原过程中形成混合氧化物 [(Fe_{1-y}Mn_y)₃O₄、(Fe_{1-z}Mn_z)O],使 Fe²⁺ 更稳定,难以进一步还原。



1—纯 Mn; 2—n(Fe):n(Mn)=2:8; 3—n(Fe):n(Mn)=4:6; 4—n(Fe):n(Mn)=6:4; 5—n(Fe):n(Mn)=8:2; 6—纯 Fe

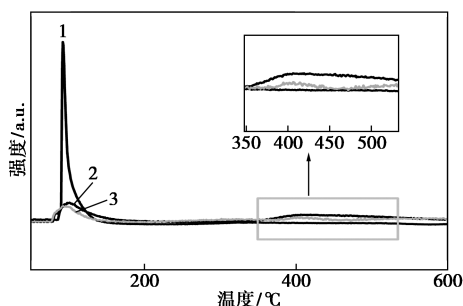
图 5 不同摩尔比 Fe-Mn 催化剂的 H₂-TPR 图谱

由图 5 中还可以看出,在纯铁催化剂中有 3 个还原峰,位于 350°C 的还原峰归属于 Fe₂O₃ 还原为 Fe₃O₄,590°C 的还原峰归属于 Fe₃O₄ 还原为 FeO,640°C 度的还原峰归属于 FeO 还原为 α-Fe。

用少量 Mn (n(Fe):n(Mn)=8:2) 促进的催化剂的 TPR 曲线显示出与纯 Fe 样品有差异的还原峰,纯 Fe 催化剂位于 590°C Fe₃O₄ 还原为 FeO 的高温还原峰偏移至 540°C,但是在热力学上,维氏体 (FeO) 相在 590°C 以下是不稳定的^[16],这是由于 Mn 的添加导致 Fe-Mn 相互作用所致,Fe-Mn 相互作用改善了 Mn²⁺ 离子结合到 FeO 晶格中并稳定了方铁矿相^[16-17]。随着 Mn 摩尔分数的进一步增加,对于催化剂 n(Fe):n(Mn)=6:4, n(Fe):n(Mn)=4:6 和 n(Fe):n(Mn)=2:8, Fe-Mn 相互作用 (Fe³⁺ 和 Mn³⁺ 离子在其氧化物晶格中的掺入) 大大增强,使第二还原峰向高温移动,与 (Fe_{1-y}Mn_y)₃O₄ 的还原峰逐渐结合在一起。最终稳定了 (Fe_{1-z}Mn_z)O 相。

2.4 催化剂 H₂ 吸附性能评价

以 H₂ 分子为探针,测量 CO 气氛下活化后,催化剂表面 H₂ 的吸附位点数^[13],CO 还原后催化剂的 H₂-TPD 曲线如图 6 所示。由图 6 可以看出,添加摩尔分数 20% 的 Mn 可以增加催化剂表面 H₂ 的吸附位点数,抑制 H₂ 在 CO 还原预处理催化剂表面上的弱吸附。文献[19]中报道,渗碳铁基催化剂在高温处的 H₂ 解吸峰似乎是由表面 CH 物质的分解和表面 OH 物质的裂解的产生。



1—纯 Fe;2— $n(\text{Fe}):n(\text{Mn})=8:2$;3— $n(\text{Fe}):n(\text{Mn})=6:4$

图 6 不同催化剂 CO 还原后的 H₂-TPD 谱图

2.5 催化剂性能评价

不同摩尔比的 Fe-Mn 催化剂在 CO 气氛中活化后 CO 加氢反应的活性结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,催化活性随着 Mn 的添加呈现火山型状变化,其中添加摩尔分数 20% 的 Mn 的催化活性 $FTY(10^{-6}\text{mol}/\text{g}_{\text{Fe}}\cdot\text{s})$ 最高为 132.5,低碳烯烃类产物生成的转化频率值(TOF)为 $5.7\times 10^{-3}\text{s}^{-1}$, O/P 值为 3.21。

表 1 不同催化剂的 FTO 催化性能

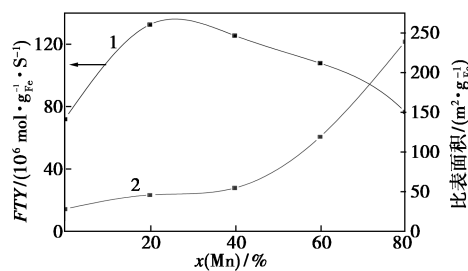
样品	Mn0	Mn2	Mn4	Mn6	Mn8	Mn10
CO 转化率/%	21.3	33.6	22.8	15.1	10.8	0
$TOF_{C_nH_m}/10^3\text{s}^{-1}$	1.6	5.7	4.5	—	—	0
$FTY/(10^{-6}\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{Fe}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	71.9	132.5	125.5	107.8	76.6	0
CO ₂ 的选择性/%	11.3	13.9	15.4	17.9	25.4	0
产物的选择性/%						
CH ₄	24.4	21.4	22.9	20.1	16.8	0
C ₂ ⁻ -C ₄ ⁻	14.9	36.3	31.6	30.0	28.7	0
C ₂ ⁰ -C ₄ ⁰	25.8	11.3	13.5	14.1	12.6	0
C ₅₊	23.6	17.1	16.6	17.9	16.5	0
O/P	0.58	3.21	2.34	2.13	2.27	0

对于产物分布方面,随着 Mn 摩尔分数的增加,CO₂ 的选择性逐步增加(从 11.3%增大到 25.4%),

CH₄ 的选择性从 24.4%减小到 16.8%,添加摩尔分数 20% 的 Mn 的催化剂与纯 Fe 催化剂相比,C₂⁻~C₄⁻ 烯烃的选择性从 14.9%提高到 36.3%。在 FTO 反应温度范围内,CO₂ 的产生来自水煤气变换(WGS)反应,表明 Mn 的添加可以提高水气变换反应的活性^[20-21]。研究表明,Mn 助剂促进了 FTO 催化剂还原和渗碳,抑制 H₂ 的弱吸附,从而提高低碳烯烃的选择性。

2.6 Mn 助剂对 FTO 性能的调控机制

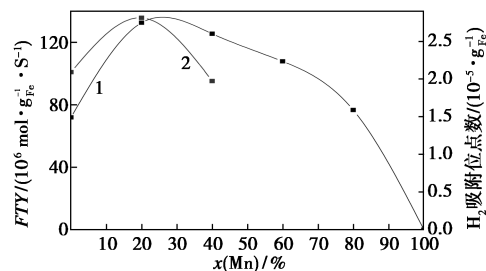
不同摩尔分数 Mn 催化剂的催化活性 $FTY(10^{-6}\text{mol}/\text{g}_{\text{Fe}}\cdot\text{s})$ 与其每克 Fe 的比表面积的对比如图 7 所示。由图 7 中可以看出,催化剂的催化活性 $FTY(10^{-6}\text{mol}/\text{g}_{\text{Fe}}\cdot\text{s})$ 随着 Mn 摩尔分数的增多呈现“火山型”状,催化剂的催化活性与催化剂活性组分的比表面积并不是正相关的关系。



1— FTY ;2—比表面积

图 7 催化剂活性与比表面对比

催化剂的催化活性 $FTY(10^{-6}\text{mol}/\text{g}_{\text{Fe}}\cdot\text{s})$ 与其每克 Fe 的 H₂ 的吸附活性位数的对比如图 8 所示,其中每克 Fe 的 H₂ 的吸附活性位点数通过 H₂-TPD 定量计算得来。



1— FTY ;2—H₂ 吸附位点数

图 8 催化剂活性与 H₂ 的吸附位点对比

从图 8 中可以看出,每克 Fe 的 H₂ 的吸附位点随着 Mn 的摩尔分数的变化趋势与催化剂的催化活性表现速率 $FTY(10^{-6}\text{mol}/\text{g}_{\text{Fe}}\cdot\text{s})$ 的变化趋势相同,都呈现出“火山型曲线”。研究发现,适量添加 Mn 可以通过增加每克 Fe 的吸附活性位点数来调控催

化活性。

3 结论

(1) 添加的 Mn 具有显著的几何分散效应和电子效应。部分进入 Fe 氧化物的晶格,在焙烧阶段形成 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_3$ 复合氧化物结构,发挥其电子效应。没有进入 Fe 氧化物的晶格的 Mn 在焙烧阶段形成了 MnO_2 相,抑制了 Fe 相在焙烧过程中的团聚,发挥其几何分散效应。

(2) Mn 的摩尔分数对 CO 加氢反应的调控机制为:催化剂的催化活性与催化剂活性组分的比表面积和 Fe-Mn 间相互作用并不是正相关的关系。适量添加 Mn 可以通过增加每克 Fe 的吸附活性位点数来调控催化活性。Mn 助剂的摩尔分数大于 20% 时,虽然催化剂的比表面升高,氧化铁的粒径减小,但是,由于 Mn 氧化物的表面能低易于在催化剂表面富集;另一方面,由于 Fe 活性组分的减少,导致吸附活性位点的减少。以上原因共同导致形成 Fe-Mn 催化剂催化性能的火山型曲线。

参考文献

- [1] Torres Galvis H M, de Jong K P. Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: A review [J]. ACS Catalysis, 2013, 3(9): 2130-2149.
- [2] Xiang D, Peng L, Yang S, et al. A review of oil-based and coal-based processes for olefins production [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(5): 959-970.
- [3] 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 Catalysis, 2015, 5(6): 3905-3909.
- [4] Li T, Yang Y, Zhang C, et al. Effect of manganese incorporation manner on an iron-based catalyst for fischer-tropsch synthesis [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2007, 16(3): 244-251.
- [5] Campos A, Lohitharn N, Spivey J, et al. An activity and XANES study of Mn-promoted, Fe-based Fischer-Tropsch catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 375(1): 12-16.
- [6] Zhang Y, Wang T, Li X, et al. Promotional effects of Mn on SiO_2 -encapsulated iron-based spindles for catalytic production of liquid hydrocarbons [J]. Journal of Catalysis, 2017, 350: 41-47.
- [7] Tao Z, Yang Y, Li Y, et al. Study of manganese promoter on a precipitated iron-based catalyst for fischer-tropsch synthesis [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2007, 16(3): 278-285.
- [8] Zhang Y, Ma L, Wang T, et al. MnO_2 coated Fe_2O_3 spindles designed for production of C^{5+} hydrocarbons in fischer-tropsch synthesis [J]. Fuel, 2016, 177: 197-205.
- [9] Xu J D, Zhu K T, Wan H L, et al. Carbon nanotube-supported Fe-Mn nanoparticles: A model catalyst for direct conversion of syngas to lower olefins [J]. Catalysis Today, 2013, 215: 86-94.
- [10] 孙艳平. 费托合成催化剂研究进展 [J]. 化学工程与装备, 2010, (8): 149-150.
- [11] Meng B, Li Y, Qiu J, et al. Low-temperature synthesis of Mn-based mixed metal oxides with novel fluffy structures as efficient catalysts for selective reduction of nitrogen oxides by ammonia [J]. Chemical Communications, 2014, 50(82): 12396-9.
- [12] 吉媛媛, 相宏伟, 李永旺等. 沉淀型 Fe-Mn 工业催化剂的 F-T 反应性能 [J]. 化工学报, 2004, 55(10): 1644-1649.
- [13] Jia C M, Gao J J, Su F B, et al. Nickel catalysts supported on calcium titanate for enhanced CO methanation [J]. Catalysis Science & Technology, 2013, 3(2): 490-499.
- [14] Das D, Ravichandran G, Chakrabarty D. K. Conversion of syngas to light olefins over silicalite-1 supported iron and cobalt catalysts: Effect of manganese addition [J]. Catalysis Today, 1997, 36(3): 285-293.
- [15] Tao Z, Yang Y, Li Y, et al. Study of manganese promoter on a precipitated iron-based catalyst for fischer-tropsch synthesis [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2007, 16(3): 278-285.
- [16] Maiti G C, Malessa R, Baerns M. Iron/manganese oxide catalysts for fischer-tropsch synthesis: Part I: Structural and textural changes by calcination, reduction and synthesis [J]. Applied Catalysis, 1983, 5(2): 151-170.
- [17] Tao Z C, Yang Y, Li Y W, et al. Effect of manganese on a potassium-promoted iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst [J]. Catalysis Letters, 2007, 114(3-4): 161-168.
- [18] Jensen K B, Massoth F E. Studies on iron-manganese oxide carbon monoxide catalysts. I. Structure of reduced catalyst [J]. Journal of Catalysis, 1985, 92(1): 98-108.
- [19] Zhang C, Zhao G, Li Y, et al. Adsorption and reaction of CO and hydrogen on iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2010, 328(1): 35-43.
- [20] Kreitman K M, Baerns M, Butt J B. Manganese-oxide-supported iron fischer-tropsch synthesis catalysts: Physical and catalytic characterization [J]. Journal of Catalysis, 1987, 105(2): 319-334.
- [21] Ting Z, Hu L, Xiang Y W, et al. Effect of manganese on the catalytic performance of an iron-manganese bimetallic catalyst for light olefin synthesis [J]. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22(4): 624-632. ■