

涂碳空心铁基催化剂及其费托合成反应性能

高岩, 胡心可, 倪轶哲, 江训导, 霍超, 杨霞珍*
(浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要:采用水热合成一锅法, 制备了涂碳空心微球铁基催化剂, 并将其应用于费托合成反应。采用 X 射线衍射 (XRD)、场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM)、热重分析法 (TG)、程序升温脱附 (TPD)、傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 等手段对催化剂进行表征分析。结果表明, 空心微球催化剂具有较好的碳链增长能力, C_{5+} 烃的选择性高达 94.73%, 同时副产物 CH_4 选择性仅为 2.44%, 但 CO 的转化率相对较低为 16.93%。涂碳空心微球催化剂, CO 转化率大幅度提升至 51.12%, C_{5+} 烃仍保持较高选择性为 87.35%, 同时副产物 CH_4 选择性为 5.11%。

关键词:合成气; 费托合成; 空心; 铁催化剂; 涂碳

中图分类号: TQ426.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S1-0184-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.031

Preparation and performance of carbon-coated hollow microsphere iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis

GAO Yan, HU Xin-ke, NI Yi-zhe, JIANG Xun-dao, HUO Chao, YANG Xia-zhen*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: A hydrothermal one-pot method was used to prepare carbon-coated hollow microsphere iron-based catalysts, which were applied in the Fischer-Tropsch synthesis reaction. The catalysts were characterized and analyzed using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), thermogravimetric analysis (TG), temperature-programmed desorption (TPD), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), among other techniques. The results show that the hollow microsphere catalyst has a good carbon chain growth ability, with the selectivity of C_{5+} hydrocarbons as high as 94.73%, while the selectivity of the by-product CH_4 is only 2.44%, but the conversion rate of CO is relatively low at 16.93%. The coated carbon hollow catalyst significantly increases the CO conversion rate to 51.12%, while maintaining a high selectivity of C_{5+} hydrocarbons at 87.35% and a by-product CH_4 selectivity of 5.11%.

Key words: syngas; Fischer-Tropsch synthesis; hollow; iron-based catalysts; coated with carbon

石油资源有限的储量与日益增长需求之间的矛盾, 以及国家实现“碳达峰、碳中和”目标的需求是控制化石能源消费, 这些都终将制约我国在工业及科技保持迅猛发展的势头, 因此, 建立一条新的切实可行的、绿色低碳、非石油生产路线迫在眉睫。费托合成反应能够将源于煤、天然气、页岩气、可再生生物质等含碳物质生成的合成气在催化剂的作用下转化为清洁燃料和高附加值化学品。费托合成反应生产清洁能源技术经过 100 多年的发展, 相对于其他生产清洁能源技术具有较大竞争力, 这就使得费托合成反应生产清洁能源技术在国家新能源生产方式方面成为首选。该过程的关键是经济、高效催化剂

的开发。

铁基催化剂由于其较低的价格、较宽的可操作温度范围 (220~360°C)、费托合成产物丰富、水煤气变换 (WGS) 活性高、抗毒害能力强等优点, 得到了广泛的应用与研究。但传统的负载型铁基催化剂、熔铁催化剂和沉淀铁催化剂等均存在烧结、相变和氧化等问题^[1-2], 而空心结构催化剂能够使更多的原料气进入催化剂内部空腔, 并将其限制在内进行反应, 从而有效防止其在生成含碳化合物后快速从催化剂表面流失^[3-6], 提高费托合成反应链增长能力以及活性相稳定性。目前, 空心结构催化剂在费托合成中的应用是催化剂研究领域的研究热点之

收稿日期: 2025-12-22; 修回日期: 2026-03-23

基金项目: 浙江工业大学 2024 年教育教学改革“科产教融合专项”项目 (JG20240022); 浙江省高等教育学会 2025 年度高等教育研究课题 (KT2025059)

作者简介: 高岩 (2004-), 女, 本科生, 研究方向为碳—能源催化剂制备及其表征分析, 2909338996@qq.com; 杨霞珍 (1981-), 女, 博士, 实验师, 研究方向为碳—能源催化剂制备及其表征分析, 通讯联系人, yxz@zjut.edu.cn。

一。迄今为止,人们已经利用高温热解法^[7]、诱导溶剂热法^[8]、高温湿化法^[9]、二次合成法^[10]、喷雾干燥法^[11]等不同的方法实现空心结构催化剂在费托合成反应的应用。但是没有修饰的空心微球其比表面积很低,表面孔隙不够发达,因此,导致反应活性较低。而金属-有机骨架(MOFs)是由金属节点和有机连接物通过强配位键结合而成,具有多孔性、超高比表面积和孔隙率、组成以及结构可调等特点。为了开发和设计更高效的费托合成催化剂以满足绿色可持续发展的要求,以及进一步提高铁基催化剂对烃类产物的选择性,本文通过水热合成法制备空心微球 Fe_2O_3 催化剂,再通过以葡萄糖为“粘合”剂及造孔剂将空心微球与MOF-Fe相结合,制备得到涂覆碳空心微球铁基催化剂,将其应用于费托合成反应,该催化剂不仅限域作用优越,同时也有较高转化率^[12],以期能够提高空心结构铁基催化剂的比表面积,并增加其表面活性位点,进而提高其费托合成反应性能^[13-14]。并对其催化剂进行一系列表征,以探究涂碳空心微球铁基催化剂的费托合成反应中的限域效应。

1 实验方法与材料

1.1 主要试剂及原料

六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),分析纯,购自上海阿拉丁生化科技有限公司;无水葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$),分析纯,购自上海泰坦科技股份有限公司;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;柠檬酸钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$),分析纯,购自上海泰坦科技股份有限公司;尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$),分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;石英砂(SiO_2),分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;高纯氮气(N_2),99.99%,购自杭州民星工贸有限公司;高纯氦气(He),99.99%,购自杭州民星工贸有限公司;混合气($\text{H}_2/\text{CO}/\text{N}_2$),57%/38%/5%,购自杭州民星工贸有限公司;去离子水,自制。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 K- Fe_2O_3 催化剂的制备

空心 Fe_2O_3 微球制备方法具体步骤:将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.52 g)、柠檬酸钠(3.02 g)和尿素(0.55 g)溶解于80 mL去离子水中,搅拌30 min,形成均一溶液后,在上述溶液中加入0.8 g聚乙烯吡咯烷酮(PVP,分子量40 000),再连续搅拌1 h;然后将溶液转移到100 mL聚四氟乙烯内衬不锈钢高压反应釜中,于180℃下水热反应12 h,反应结束且冷却至室

温后,用乙醇洗涤2~3次并离心分离沉淀物,然后在80℃下干燥12 h后,即得空心 Fe_2O_3 微球^[15],然后在空气气氛中,于450℃马弗炉中(升温速率1℃/min)焙烧5 h,所得的样品粉末即为K- Fe_2O_3 催化剂(K代表空心)。

1.2.2 MK- Fe_2O_3 催化剂的制备

MK- Fe_2O_3 催化剂的制备步骤如下:分别称取1 g空心 Fe_2O_3 微球和10.8 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,于室温下溶解于16 mL乙醇溶液中,超声15 min后取出,将槽式超声器的水温升至70℃后,在上述溶液中加入对苯二甲酸乙醇溶液(PTA,16 mL,6.64 g)再超声30 min [$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与PTA比例为制备MIL-101(Fe)的配比],取出并且冷却至室温后,使用无水乙醇洗涤2~3次并离心分离沉淀物,然后在80℃下干燥12 h后,取5.4 g上步产物溶于120 mL去离子水中,然后将溶液转移到250 mL聚四氟乙烯内衬不锈钢高压反应釜中,在180℃下水热反应12 h,反应结束且冷却至室温后,用甲醇洗涤2~3次并离心分离沉淀物,然后在80℃下干燥12 h后,所得产物即为MK- Fe_2O_3 催化剂前驱体,之后将产物在空气气氛中,于450℃(升温速率1℃/min)马弗炉中焙烧5 h,所得的样品粉末即为MK- Fe_2O_3 催化剂(未添加葡萄糖进行水热反应)。

1.2.3 KCM- Fe_2O_3 的制备

涂覆碳空心微球 Fe_2O_3 催化剂(KCM- Fe_2O_3)的制备大体与MK- Fe_2O_3 催化剂制备过程一致,区别在于加入了10.8 g葡萄糖与空心 Fe_2O_3 微球、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及PTA进行水热一锅法反应。最终所得样品粉末即为涂覆碳空心 Fe_2O_3 催化剂,记为KCM- Fe_2O_3 (C代表涂覆碳)。

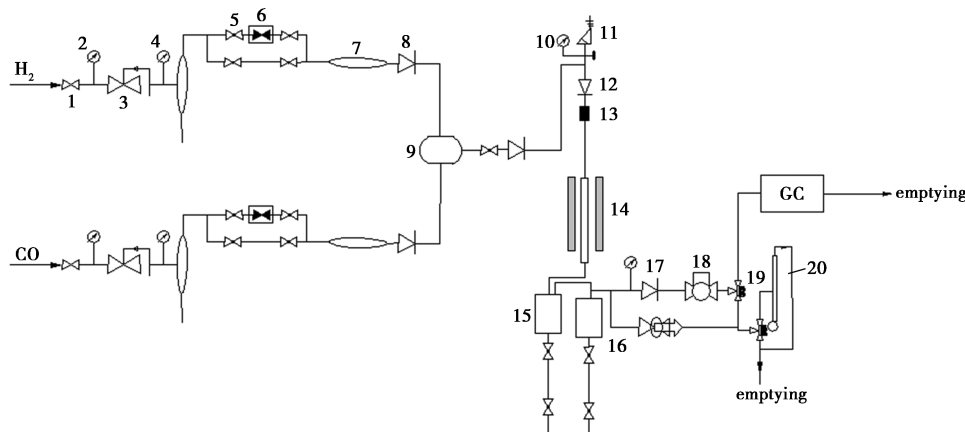
1.3 催化剂的表征

采用Thermo公司ARL SCINTAG X'TRA型X射线衍射分析仪(XRD)、Hitachi公司的S-4700(II)型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),同时运用Thermo公司NORAN型能谱仪(EDS)。采用Netzsch公司STA 409型热重分析仪对样品进行热重-微商热重(联用)分析(TG-DTG)表征。采用Micromeritics公司ASAP2010型测试仪测定样品比表面积及孔径分布。采用美国Micromeritics公司Autochem 2910型自动化学吸附表征仪进行一氧化碳程序升温脱附测试(CO-TPD)。采用美国热电尼高力公司NEXUS型的红外光谱仪进行红外测定及分析。

1.4 催化剂的性能评价

费托合成反应性能评价在天津鹏翔科技有限公司生产的单管三气固定床反应器中进行,反应器内径为 13 mm。称取 60~100 目催化剂 0.5 mL 与 5.5 mL 相同目数的石英砂均匀混合后装入固定床反应器的等温区内,添加石英砂是由于费托合成反应为放热反应,为了降低费托合成反应过程中放热过程产生的热量。首先对催化剂进行还原,在 25 mL/min 的 H_2 氛围下,400℃ 下常压还原 12 h,待还原结束且温

度降低至 100℃ 以下时,将 H_2 切换成 $H_2/CO/N_2$ (体积比)=57:38:5 的混合气,其中 N_2 为内标气体,调节空速为 $3\ 000\ h^{-1}$,调节背压阀将压力升至 1 MPa,以 3℃/min 的升温速率将反应温度升至指定温度,在该温度下反应 24 h。反应中所生成的产物首先经过热阱冷凝(160℃,收集高沸点的油和蜡),再经过冷阱(0℃ 以下,收集低沸点的水和油),之后尾气进入气相色谱(GC-2014 型)在线检测气相产物组成。催化剂评价装置流程见图 1。



1—减压阀;2 压力表;3—稳压阀;4—压力表;5—球阀;6—质量流量计;7—缓冲罐;8—单向阀;9—混合罐;
10—压力表;11—安全阀;12—压力探测器;13—净化器;14—反应器;15—热阱;16—冷阱;17—压力表;
18—背压阀;19—三通阀;20—皂沫流量计

图 1 催化剂评价装置流程图

气体产物的瞬时数据由岛津 GC-2014 型气相色谱仪在线采集并检测分析。热导池检测器(TCD)配置 TDX-01 色谱柱,分离反应后气体产物中的 CH_4 、 CO 、 CO_2 和内标气体 N_2 ;氢火焰离子检测器(FID)配置 Al_2O_3 色谱柱分离 $C_1 \sim C_5$ 的烃类产物。通过 TCD 和 FID 检测结果,可以准确测定产物中 CH_4 的含量,并基于此计算出其他气态烃的选择性。

以 N_2 为内标,采用以下简化的公式进行相关计算。催化剂活性和产物选择性计算如式(1)~式(5):

$$X_{CO} = [(A_{CO,in} - A_{CO,out})/A_{CO,in}] \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{CO_2} = \{ (f_{CO_2} A_{CO_2}) / [f_{CO} (A_{CO,in} - A_{CO,out})] \} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{CH_4} = \{ (f_{CH_4} A_{CH_4}) / [f_{CO} (A_{CO,in} - A_{CO,out})] \} \times 100\% \quad (3)$$

$$S_{C_n} = [(S_{CH_4} A_{CH_4}) / A_{CH_4}] \times 100\% \quad (4)$$

$$S_{C_{5+}} = 100\% - \sum_{n=1}^4 S_{C_n} \quad (5)$$

式中, A_{CO} 、 A_{CO_2} 、 A_{CH_4} 和 A_{C_n} 分别代表 CO 、 CO_2 、 CH_4 和特定烃类产物的峰面积;下标 in 和 out 分别代表原料气和出口尾气; f_{CO} 、 f_{CO_2} 和 f_{CH_4} 分别代表气相色谱中 CO 、 CO_2 和 CH_4 的校正因子。

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂的费托合成反应性能

表 1 是不同结构催化剂的费托合成反应活性和烃类分布。由表 1 可以看出,空心微球 Fe_2O_3 催化剂在费托合成反应中,副产物甲烷在烃类分布中仅占 2.44%,虽然 C_{5+} 烃的分布高达占比 94.73%,但是其 CO 转化率较低为 16.93%。为进一步提高其转化率,在其表面进行了修饰,分别是 MOF-Fe 和涂覆碳 MOF-Fe 修饰两种方式,从活性评价结果可以看出,MOF-Fe 和涂碳同时修饰(KCM- Fe_2O_3)可

表 1 不同结构催化剂的费托合成反应活性及烃分布

| 催化剂 | $X(CO)/\%$ | $S(CO_2)/\%$ | 烃分布/ $\%$ | | | |
|----------------|------------|--------------|-----------|----------------|--------------------|----------|
| | | | CH_4 | $C_2 \sim C_4$ | $C_2^0 \sim C_4^0$ | C_{5+} |
| K- Fe_2O_3 | 16.93 | 31.50 | 2.44 | 2.50 | 0.32 | 94.73 |
| MK- Fe_2O_3 | 9.41 | 65.98 | 38.48 | 21.02 | 29.96 | 10.54 |
| KCM- Fe_2O_3 | 51.12 | 36.05 | 5.11 | 6.32 | 1.21 | 87.36 |

注: H_2/CO (体积比) = 1.5, $T = 280^\circ C$, 1 MPa, $GHSV$ (空速) = $3\ 000\ h^{-1}$, 催化剂命名: K 代表空心、C 代表涂覆碳、M 代表只有 MOF-Fe 修饰。

以显著增加 CO 转化率^[15],同时 C_{5+} 烃分布占比 87.36%,甲烷为占比 5.11%。说明 MOF-Fe 的修饰需要碳作为粘合剂,促进 MOF-Fe 对空心微球的修饰,提高两者间的相互作用。为进一步探究其性能的差异,进行了一系列催化剂的表面特性表征。

2.2 扫描电子显微镜(SEM)分析

图 2 是不同氧化态催化剂的 SEM 谱图。其中,图 2(a)为空心氧化铁催化剂,表面比较紧实,空心较小,壳层较厚;图 2(b)为在没有涂碳的情况下的 MOF-Fe 修饰得到催化剂。可以看出,没有空心微球表面涂覆修饰,只是单纯的混合,而且空心结构被破坏;图 2(c)以及 2(d)是涂碳 MOF-Fe 修饰 Fe_2O_3 空心微球,可以看出,KCM- Fe_2O_3 催化剂维持了空心 Fe_2O_3 微球的结构^[16],而且表面松散多孔,壳层变薄,有利于反应气体的进入空心^[17],增加活性表面,同时利用空心结构的限域作用,增加 C_{5+} 烃含量的同时增加 CO 转化率^[18-19]。

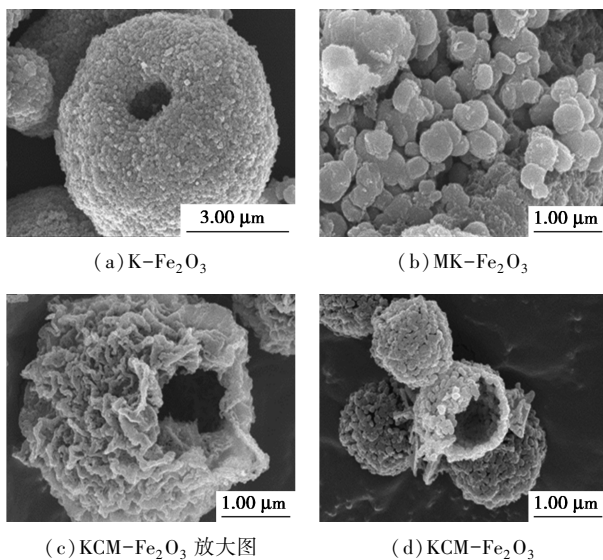


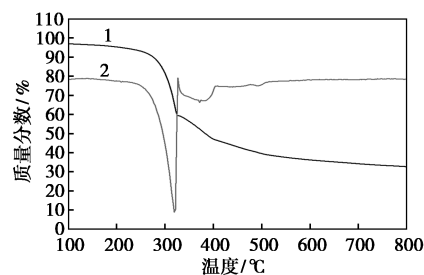
图 2 氧化态催化剂的 SEM 谱图

2.3 热重(TG-DTG)分析

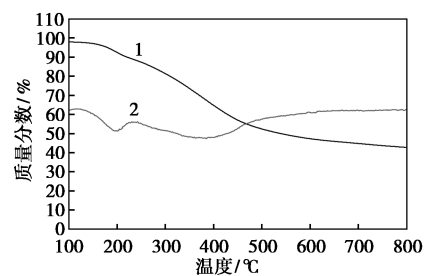
图 3(a)为空心 Fe_2O_3 涂覆碳催化剂的热重分析曲线。由热重(TG)曲线可以看出催化剂主要有 3 个失重阶段:第 1 阶段(300℃之前)为空心 Fe_2O_3 涂覆碳催化剂失去吸附水和部分葡萄糖表面形成的羟基,该阶段失重比例最小。第 2 阶段(300~400℃)空心 Fe_2O_3 涂覆碳催化剂外层由葡萄糖水热所形成的无定形碳层逐渐发生分解,该阶段失重比例较大,且存在一个失重变化速率最快的温度点。第 3 阶段(400℃之后)失重比例较小,可能是微量未分解的无定形碳层发生分解。

结合图 3(b)葡萄糖碳球的热重分析曲线(葡萄

糖碳球制备方法参考文献[20])可以看出:在 300~400℃葡萄糖碳球失重曲线斜率较大,葡萄糖碳球质量变化较大;400~600℃葡萄糖碳球失重曲线斜率较小,葡萄糖碳球质量变化较小,与空心 Fe_2O_3 涂覆碳催化剂热重曲线的变化规律相符合,说明空心 Fe_2O_3 涂覆碳催化剂在 400℃之后的质量变化是由于微量未分解的无定形碳层发生分解导致的。



(a)空心 Fe_2O_3 涂覆碳催化剂 TG-DTG 曲线



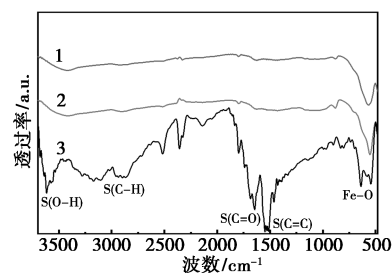
(b)葡萄糖碳球 TG-DTG 曲线

1—TG;2—DTG

图 3 TG-DTG 曲线

2.4 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

图 4 是不同结构氧化态催化剂的红外分析曲线。由 FT-IR 谱图可以看出,3 种催化剂在 544 cm^{-1} 左右处的吸收峰是典型 Fe—O 的振动峰,证明了 3 种催化剂中 Fe_2O_3 的存在,这与 XRD 分析一致。同时,KCM- Fe_2O_3 催化剂在 $3\ 616\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应的是 O—H 键的伸缩振动峰,在 $2\ 899\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 739\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应着 C—H 和 C=O 的伸缩振动, $1\ 645\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应着 C=C 的伸缩振动峰,对比未添加葡萄糖催化剂的红外分析



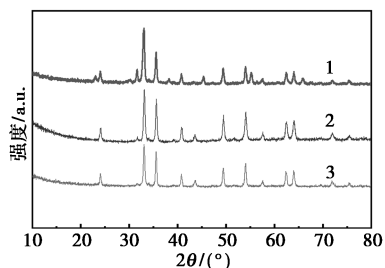
1—K- Fe_2O_3 ;2—MK- Fe_2O_3 ;3—KCM- Fe_2O_3

图 4 氧化态催化剂红外分析曲线

曲线可以看出,这些吸收峰的存在说明了葡萄糖水热制备的空心 Fe₂O₃ 涂覆碳催化剂表面被修饰了丰富的功能性基团,这与文献分析基本一致^[20]。

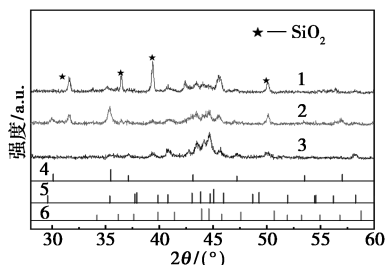
2.5 X 射线衍射 (XRD) 分析

图 5 和图 6 分别是氧化态催化剂和费托合成反应后催化剂的 XRD 谱图。从 XRD 谱图上可以看出氧化态催化剂在 30~40° 之间出现了典型的衍射峰,晶型比较规整且结晶度较高,而费托合成反应后的催化剂在 30~40° 处的最强峰发生了减弱和位移,且在 40~50° 之间出现了馒头峰,说明催化剂的晶型趋向于无定形态,结晶度较低。催化剂的活性与催化剂中碳化铁物相组成密切相关^[21]。如图 6 所示, K-Fe₂O₃ 主要是以 Fe₅C₂ 为主,含有少量 Fe₃C, MK-Fe₂O₃ 主要是 Fe₃O₄ 和 Fe₃C 物相为主,含有少量 Fe₅C₂, KCM-Fe₂O₃ 是 Fe₅C₂ 和 Fe₃C 的含量相当。在图 5 所示的 3 条谱图中,仅 KCM-Fe₂O₃ 的谱图存在最强峰(40° 附近);而 K-Fe₂O₃ 的谱图不存在衍射峰,结晶度最低,更加趋向于无定形态。对于催化剂而言,无定形结构更容易形成缺陷位,这些缺陷位大多数都能成为催化反应的活性点位,具有较高的表面积,有利于提高催化剂的催化活性和选择性。可以得出催化剂中 Fe₅C₂ 为主时催化剂的催化活性较高的结论^[22]。



1—KCM-Fe₂O₃; 2—MK-Fe₂O₃; 3—K-Fe₂O₃

图 5 氧化态催化剂 XRD 谱图



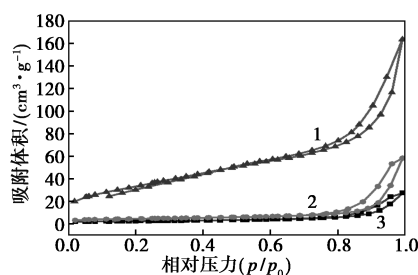
1—KCM-Fe₂O₃; 2—M-Fe₂O₃; 3—K-Fe₂O₃; 4—Fe₃O₄;
5—Fe₃C; 6—Fe₅C₂

图 6 费托合成反应后催化剂 XRD 谱图

2.6 比表面积 (BET) 分析

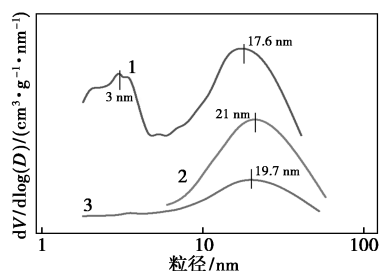
图 7 是氧化态催化剂低温氮气吸脱附等温线,

从图中可以看出 3 个催化剂样品都呈现出 H3 型回滞环,在相对压力为 0.8~1.0 范围内,催化剂发生了 N₂ 的毛细冷凝, N₂ 吸脱附,等温线曲线没有显示出饱和吸附平台,说明这 3 个催化剂均具有不规则的孔结构^[16]。图 8 是氧化态催化剂孔径分布图,从图中可以发现 K-Fe₂O₃ 和 MK-Fe₂O₃ 催化剂的孔径相较于 KCM-Fe₂O₃ 的更大一些,而 KC-Fe₂O₃ 催化剂的孔径分布出现了双峰分布,较小孔径为 2~4 nm,对应为催化剂表面 Fe₂O₃ 纳米颗粒内部的孔径,在 17~20 nm 处出现的大孔径可能是 Fe₂O₃ 纳米颗粒之间的空隙^[23]。



1—KCM-Fe₂O₃; 2—MK-Fe₂O₃; 3—K-Fe₂O₃

图 7 氧化态催化剂低温氮气吸脱附曲线



1—KCM-Fe₂O₃; 2—MK-Fe₂O₃; 3—K-Fe₂O₃

图 8 氧化态催化剂孔径分布图

表 2 催化剂的物理结构参数

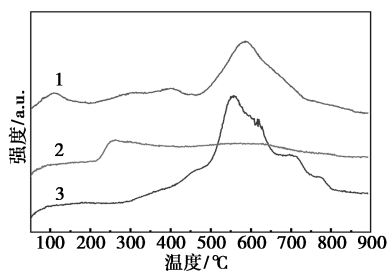
| 催化剂 | 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹) | 孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹) | 平均孔径/ nm |
|------------------------------------|---|--|-------------|
| K-Fe ₂ O ₃ | 8.28 | 0.04 | 20.36 |
| MK-Fe ₂ O ₃ | 15.54 | 0.09 | 23.19 |
| KCM-Fe ₂ O ₃ | 123.62 | 0.25 | 8.18 |

表 2 是催化剂的物理结构参数,从表中可以看出, KCM-Fe₂O₃ 有最大的孔容和比表面积,平均孔径较小,说明 KCM-Fe₂O₃ 的孔隙分布密集且孔隙较小,利于反应物在催化剂孔内部的扩散和吸附,反应效率和选择性也会更好^[24]。K-Fe₂O₃ 和 MK-Fe₂O₃ 的比表面积较 KCM-Fe₂O₃ 相对小一些,可能的原因是 K-Fe₂O₃ 只是简单的空心结构,表面比较

光滑,孔隙不够发达。MK-Fe₂O₃ 比表面积较低可能是由于 MOF-Fe 催化剂前体为碳骨架结构,在没有葡萄糖加入时,MOF-Fe 没有起到很好的修饰作用,MOF-Fe 在表面堆积形成的孔经过空气焙烧之后,大量的碳源与空气中氧气反应从而被带离催化剂结构,导致催化剂结构坍塌。KCM-Fe₂O₃ 的孔径较大,平均孔径较小,说明 KCM-Fe₂O₃ 的孔隙分布密集且孔隙较小,孔径较大也反映了反应物在催化剂内部的扩散速度会更快,反应效率和选择性也会更好。

2.7 不同催化剂的化学吸附性能分析

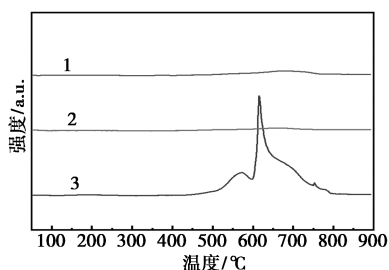
图9是H₂-TPD曲线,从H₂-TPD图可以看出,在没有添加葡萄糖时,催化剂表面只有弱吸附的氢气峰,空心微球表面有少量低温峰,还有较大的强吸附氢气峰,添加了葡萄糖后形成的涂覆型复合催化剂表面增加了氢气弱吸附量,同时也保持较多的强吸附峰存在,提高了活性的同时,C₅₊选择性也较高,CH₄选择性较低。



1—KCM-Fe₂O₃; 2—MK-Fe₂O₃; 3—K-Fe₂O₃

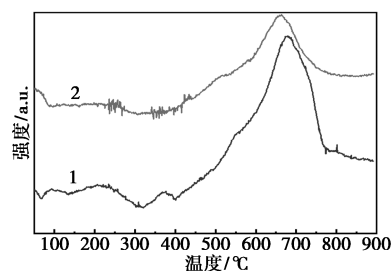
图9 反应前催化剂的H₂-TPD图

图10显示了3种催化剂的CO程序升温脱附曲线。从图中,可以看出3种催化剂对于CO的解吸在600~650°C均存在明显的解吸峰,为解离吸附且为强吸附。MK-Fe₂O₃ 曲线和KCM-Fe₂O₃ 曲线包围的面积相对更大一些,对CO的吸附量较大,且含有多个峰,存在多种类型的吸附位,在活性和选择性方面优于无葡萄糖加入的催化剂。



1—KCM-Fe₂O₃; 2—MK-Fe₂O₃; 3—K-Fe₂O₃

(a)原始图

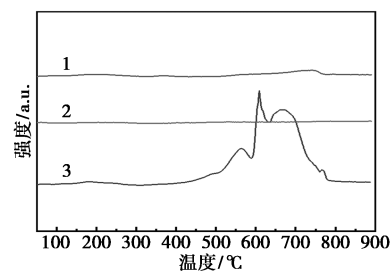


1—KCM-Fe₂O₃; 2—MK-Fe₂O₃

(b)局部放大图

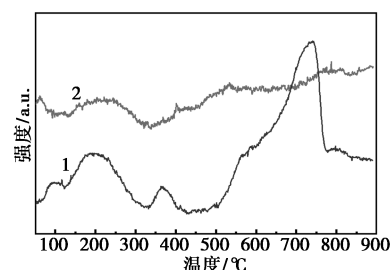
图10 反应前催化剂的CO-TPD图

对反应前催化剂进行二氧化碳程序升温脱附测试得到CO₂-TPD曲线见图11。从图中可以看出,K-Fe₂O₃ 曲线和KCM-Fe₂O₃ 曲线在600~750°C有明显的脱附峰,且酸强度较大。KCM-Fe₂O₃ 曲线和MK-Fe₂O₃ 曲线在150~300°C存在属于弱酸中心的脱附峰,酸浓度均大于K-Fe₂O₃。与另外两种催化剂相比,KCM-Fe₂O₃ 含有多个峰,活性点位更多,活性与选择性优于其他两种催化剂。



1—KCM-Fe₂O₃; 2—MK-Fe₂O₃; 3—K-Fe₂O₃

(a)原始图



1—KCM-Fe₂O₃; 2—MK-Fe₂O₃

(b)局部放大图

图11 反应前催化剂的CO₂-TPD图

2.8 KCM-Fe₂O₃ 催化剂的形成过程探讨

结合各种表征分析以及不同结构催化剂活性评价数据,可以大致推断空心Fe₂O₃ 涂覆碳催化剂的形成过程(图12):以空心Fe₂O₃ 微球为模板,在水热过程中FeCl₃·6H₂O、PTA、葡萄糖与空心Fe₂O₃ 微球发生化学反应,形成空心结构^[25]。从不同结构催化剂的表面织构性质可知,添加FeCl₃·6H₂O、PTA

以及葡萄糖与空心 Fe_2O_3 微球共同水热所制备的空心 Fe_2O_3 涂覆碳催化剂,具有最大的比表面积,说明金属有机骨架结构能够有效提高催化剂比表面积。由不同结构催化剂的扫描 SEM 图像可知,空心 Fe_2O_3 涂覆碳催化剂在保持原有空心结构的基础之上,催化剂表面具有更多的孔道结构,主要是由于加入了葡萄糖进行共同水热,之后经过高温焙烧,大量的葡萄糖所形成的碳层结构消失,从而留下孔道结构^[26]。

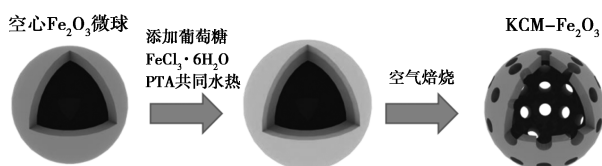


图 12 空心 Fe_2O_3 涂覆碳催化剂形成过程

3 结论

本文先后制备了空心 Fe_2O_3 催化剂($\text{K-Fe}_2\text{O}_3$)、MOF-Fe 修饰的空心 Fe_2O_3 催化剂($\text{MK-Fe}_2\text{O}_3$)、涂覆碳 MOF-Fe 修饰的空心 Fe_2O_3 催化剂($\text{KCM-Fe}_2\text{O}_3$),都是在空心微球 Fe_2O_3 的基础上分别利用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、PTA(对苯二甲酸)和葡萄糖进行改性而得到的。并通过 X 射线衍射分析仪、FE-SEM、EDS 对催化剂进行形貌和元素分析,运用 TG-DTG, CO-TPD, FT-IR 等表征方法进行分析,探究了催化剂的结构在表面形貌及织构性能,及其费托合成反应活性及产物选择性的影响并得到如下结论。

(1)相较于 $\text{K-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂和 $\text{MK-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂, $\text{KCM-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的孔结构更加发达,孔径更小,在比表面积、孔容和平均孔径(分别为 $123.62 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.25 \text{ m}^3/\text{g}$ 和 8.18 nm)方面均呈现出优于 $\text{K-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂和 $\text{MK-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的情况。

(2)相较于 $\text{K-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂和 $\text{MK-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂, $\text{KCM-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂有较高的费托反应活性。经 MOF-Fe 和涂碳修饰过的 $\text{KCM-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂存在多个活性位点,且酸浓度也更高,更有利于反应的进行。

(3)在产物选择性分析中,仅有 MOF-Fe 修饰的 $\text{MK-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂在原料转化率和目标产物选择性方面都低于没有 MOF-Fe 修饰的 $\text{K-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂,MOF-Fe 的修饰需要碳作为粘合剂,以提高 MOF-Fe 对催化剂的修饰作用。有 MOF-Fe 和涂碳同时修饰的 $\text{KCM-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂 CO 转化率达 51.12% , C_{5+} 的选择性高达 87.36% 。

参考文献

- [1] Wang H, Wang J, Yuan Y, *et al.* Shape-selective $\text{FeMnK}/\text{Al}_2\text{O}_3@$ Silicalite-2 core-shell catalyst for Fischer-Tropsch synthesis to lower olefins[J]. *Catalysis Today*, 2018, 314: 101-106.
- [2] Ji S, Li C, Zhang Z, *et al.* Hollow $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@$ Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) versus $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@$ $\text{SiO}_2@$ Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) core-shell structures for highly effective microwave absorption[J]. *Synthetic Metals*, 2018, 239: 59-65.
- [3] Bao J, He J, Zhang Y, *et al.* A core/shell catalyst produces a spatially confined effect and shape selectivity in a consecutive reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(2): 353-356.
- [4] Yang J, Zhang F, Lu H, *et al.* Hollow Zn/Co ZIF particles derived from core-shell ZIF-67@ZIF-8 as selective catalyst for the semi-hydrogenation of acetylene[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(37): 10889-10893.
- [5] Hu P, Morabito J V, Tsung C K. Core-shell catalysts of metal nanoparticle core and metal organic framework shell[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(12): 4409-4419.
- [6] 杨霞珍, 张红, 霍超, 等. Fe-M ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$) 熔铁催化剂的费托合成反应性能研究[J]. *高校化学工程学报*, 2018, 32(6): 1359-1364.
- [7] 王爱梅. MOF 衍生多孔碳负载铁基费托合成催化剂的制备与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [8] 赵俏. 费托合成纳米铁基催化剂制备调控效关系解析[D]. 天津: 天津大学, 2020.
- [9] Gao W, Zhu Q, Ma D. Nanostructured catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2018, 36(9): 798-808.
- [10] Dlamini M W, Phaahlamohlaka T N, Kumi D O, *et al.* Post doped nitrogen-decorated hollow carbon spheres as a support for Co Fischer-Tropsch catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2020, 342: 99-110.
- [11] 赵铁剑, 刘琰, 马丽萍, 等. 喷雾干燥法制备铁基费托催化剂微球及其性能评价[J]. *合成材料老化与应用*, 2025, 54(2): 15-17.
- [12] 艾心燕. 碳负载原子级分散的铁基催化剂及其费托合成反应性能研究[D]. 武汉: 中南民族大学, 2022.
- [13] 向员力, 余成龙, 张煜华, 等. 碳修饰氧化铝制备钴基费托合成催化剂[J]. *当代化工研究*, 2023, (5): 65-67.
- [14] Pitayachinchot H, Reubroycharoen P, Prasassarakich P, *et al.* Enhancing CO_2 hydrogenation to light olefins over Fe-Zr catalysts derived from MOF-808; Effect of thermal treatment conditions[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2025, 38: 104162.
- [15] Li C, Hu Q, Li Y, *et al.* Hierarchical hollow $\text{Fe}_2\text{O}_3@$ MIL-101(Fe)/C derived from metal organic frameworks for superior sodium storage[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 25556.
- [16] Zhang J, Abbas M, Chen J. The evolution of Fe phases of a fused iron catalyst during reduction and Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(16): 3626-3636.

(下转第 199 页)