

Fe@Si/S-34 催化剂的制备及其合成气制烯烃性能

陈治平^{*,a,b} 孟永乐^a 芦静^a 周文武^{*,a,b} 杨志远^{a,b} 周安宁^{a,b}

(^a 西安科技大学 化学与化工学院 西安 710054)

(^b 西部煤炭绿色安全开发国家重点实验室(筹) 西安 710054)

摘要 合成气经费托合成反应直接制低碳烯烃是极具开发前景的合成气直接制烯烃技术, 其关键是通过产物分布的调控提高低碳烯烃的选择性. 本工作将疏水性 Fe 基费托合成催化剂与 SAPO-34 分子筛进行复合, 制备了一系列不同 SAPO-34 分子筛含量的 Fe@Si/S-34 复合催化剂. 采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、N₂ 吸附-脱附、NH₃ 程序升温脱附和水接触角测量仪考察了 SAPO-34 分子筛含量对催化剂物化性质的影响. 结果表明 SAPO-34 分子筛的含量对催化剂的表面积、孔体积、酸性和疏水性具有显著的影响. 随着 SAPO-34 分子筛含量的增加, 催化剂的比表面积和总孔体积增加, 弱酸和中强酸位点增加, 疏水性减弱. 催化性能评价结果表明, Fe@Si/S-34 复合催化剂明显降低了 C₅₊ 产物选择性, 增加了 C₂~C₄ 烃类的选择性, 适量的 SAPO-34 分子筛能够显著提高 C₂~C₄ 烯烃的选择性. 本研究将 Fe@Si 催化剂的疏水性和 SAPO-34 分子筛对 C₅₊ 烃的裂解活性耦合在一起, 在抑制水煤气变换(WGS)反应, 降低 CO₂ 选择性的同时获得较高的 C₂~C₄ 烯烃选择性, 为费托合成制烯烃催化剂的研制提供了一条新的策略.

关键词 合成气; 低碳烯烃; 费托合成; 疏水催化剂; SAPO-34 分子筛

Preparation of Fe@Si/S-34 Catalysts and Its Catalytic Performance for Syngas to Olefins

Chen, Zhiping^{*,a,b} Meng, Yongle^a Lu, Jing^a Zhou, Wenwu^{*,a,b} Yang, Zhiyuan^{a,b}
Zhou, Anning^{a,b}

(^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

(^b The State Key Laboratory of Green and Safe Coal Development in Western China, Xi'an 710054, China)

Abstract The direct synthesis of light olefins from syngas via Fischer-Tropsch synthesis reaction is a promising technology for direct synthesis of olefins from syngas. The key is to improve the selectivity of light olefins through the regulation of product distribution. In this work, the hydrophobic Fe@Si catalyst was prepared by room temperature solid state method-Stöber-silylation method, and then the catalyst was combined with SAPO-34 molecular sieves with different contents to prepare Fe@Si/S-34 composite catalysts. The effects of SAPO-34 molecular sieve content on the physicochemical properties of the catalysts were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, N₂ adsorption-desorption, NH₃ temperature programmed desorption and water contact angle measurement. The results showed that the content of SAPO-34 molecular sieve has significant influence on the surface area, pore volume, acidity and hydrophobicity of the catalysts. With the increase of SAPO-34 molecular sieve content, the specific surface area and total pore volume of the catalyst increased, the weak acid and medium-strong acid sites increased, and the hydrophobicity weakened. The catalytic performance evaluation results showed that the Fe@Si/S-34 composite catalyst decomposed C₅₊ hydrocarbons into light hydrocarbons, significantly reduced the selectivity of C₅₊ products and increased the selectivity of C₂~C₄ hydrocarbons. Appropriate SAPO-34 molecular sieve could significantly improve the selectivity of C₂~C₄ olefins. When the mass ratio of Fe@Si catalyst to SAPO-34 is 2, the C₂~C₄ olefin selectivity of Fe@Si/S-34 catalyst is the highest, the conversion of CO is 80.0%, the selectivity of CO₂ in the product is 8.9%, and the selectivity of C₂~C₄ olefins is 31.1%. In this study, the hydrophobicity of Fe@Si catalyst and the cracking activity of SAPO-34 molecular sieve for C₅₊ hydrocarbon were coupled together to inhibit the water-gas shift (WGS) reaction, reduce the CO₂ selectivity and obtain higher C₂~C₄ olefin selectivity, which provided a new strategy for the development of catalysts for Fischer-Tropsch synthesis to olefins.

Keywords syngas; light olefins; Fischer-Tropsch synthesis; hydrophobic catalyst; SAPO-34 molecular sieve

* E-mail: cupczp@163.com; Zhww1015@163.com; Tel: 029-85583183

Received July 23, 2022; published December 19, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21908174, 22178283), the Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (No. 2020JM-517), the Excellent Youth Science Foundation in Xi'an University of Science and Technology (2021).

国家自然科学基金(Nos. 21908174, 22178283)、陕西省自然科学基金面上项目(No. 2020JM-517)和西安科技大学 2021 年度优秀青年科学基金资助.

1 引言

低碳烯烃(特别是乙烯、丙烯、丁烯等)是最重要和最基本的有机化工原料,传统的生产工艺严重依赖于石油,根据我国“相对富煤、缺油、少气”的资源状况,以“煤”代“油”生产低碳烯烃,是实现我国煤炭清洁高效利用和保证国家能源安全的重要途径之一^[1-5],开发煤基合成气制取低碳烯烃技术具有重要的战略意义和实际应用价值.煤经合成气可通过间接法或直接法制取低碳烯烃,间接法中合成气经甲醇制低碳烯烃(MTO)技术已实现商业化^[6-8].与间接法相比,合成气直接制低碳烯烃工艺省去了甲醇(或二甲醚)合成这一中间过程,具有工艺流程短、能耗低、投资和运行费用较低,富产高附加值油品等特点,在工艺流程优化、节能降耗和烯烃选择性等方面带来较大创新,市场前景广阔.

合成气直接转化制低碳烯烃方法主要有两种,一是基于费托合成反应直接制烯烃的 FTO (Fischer-Tropsch to Olefins)过程^[9-10],该方法主要通过改性费托合成催化剂(Fe 系、Co 系等)获得较高的烯烃选择性.另一方法是基于反应耦合策略的双功能催化路线,使用金属氧化物(非费托活性金属)对 CO 进行吸附、活化,并使其转化为 C₁ 或 C₂ 中间产物,然后通过分子筛将 C₁ 或 C₂ 中间产物转化为低碳烯烃,即氧化物-分子筛(OX-ZEO)过程^[11-13].与 OX-ZEO 过程相比,FTO 过程具有 CO 转化率高、副产液体燃料等优点,是合成气直接转化制低碳烯烃研究的热点.由于 Fe 基费托合成催化剂具有价格低廉、链增长能力弱、催化剂活性高、助剂效果明显等优点,在 FTO 过程中得到研究者的广泛关注^[9,14-15].

费托合成反应直接制烯烃技术的核心是催化剂选择性的调控,即抑制 C₁ 副产物的生成和提高低碳烯烃的选择性.近年来众多研究者发现调控费托合成催化剂的亲/疏水性能调控费托合成产物的分布,特别是对 Fe 基费托合成催化剂进行疏水改性能够抑制 WGS (Water-Gas Shift)反应,减少 C₁ 副产物的生成,大幅度降低 CO₂ 的排放,显著提高碳原子的利用效率.Fellenz 等^[16]对 Fe/MCM-41 催化剂经硅烷化改性制备得到疏水性催化剂,评价结果表明,疏水官能团的引入可以抑制 WGS 反应,同时 Fe²⁺ 向载体的扩散因水的减少而一定程度上变得缓慢,因此经疏水改性的催化剂具有更高的 CO 转化率和更高的低碳烯烃选择性.Yu 等^[17]使用三甲基氯硅烷对 Fe₂O₃@SiO₂ 催化剂进行疏水改性,评价结果表明,疏水改性后的 Fe₂O₃@SiO₂ 催化剂对 CO₂ 的选择性显著降低.Xu 等^[18]采用三甲基氯硅烷对 Fe₂O₃@SiO₂ 催化剂进行疏水改性,改性后 Fe₂O₃@SiO₂ 催化剂对 CO₂ 的选择性降低到 20.0% 以下, C₂₊ 烯烃的选择性大于 25.0%,采用锰对疏水 Fe₂O₃@SiO₂ 催化剂进一步改性后,催化剂对 CO₂ 的选择性进一步降低, C₂₊ 烯烃选择性明显提高.

尽管疏水改性能够抑制 WGS 反应,减少 C₁ 副产物

的生成,但是对低碳烯烃的选择性有待进一步提高.近年来,酸性沸石分子筛(SAPO、ZSM、HZSM、 β 等)由于其酸性中心有利于长链烃的裂解被广泛地应用于 FTO 反应中^[19].蔡正才^[20]使用喷涂法制备了 FeMnK/SAPO-34 复合催化剂,在费托合成反应中当 CO 转化率为 74.8% 时,低碳烯烃选择性为 42.4%.Qiu 等^[21]通过在 Fe₃C 纳米粒子上合成了具有 SAPO-34 分子筛壳的 Fe/C@Si-SAPO 催化剂,由于核-壳结构的限制效应和分子形状选择性使得该催化剂在合成气转化反应中对低碳烯烃的选择性达到 40.3%.Di 等^[22]将 Fe₂O₃ 催化剂与 SAPO-34 物理混合得到 Fe₂O₃/SAPO-34 复合催化剂,与 Fe₂O₃ 催化剂相比,两种催化剂对 CO 的转化率相当,但是 Fe₂O₃/SAPO-34 复合催化剂具有更高的 C₂~C₄ 烯烃选择性.

综上所述,疏水改性能够抑制 Fe 基费托合成催化剂上的 WGS 反应,减少 C₁ 副产物的生成,而 Fe 基费托合成催化剂与 SAPO-34 分子筛复合能够提高烯烃产物的选择性.基于此,本工作将 Fe@Si 催化剂与 SAPO-34 分子筛复合制备 Fe@Si/SAPO-34(记为 Fe@Si/S-34)复合催化剂,考察 SAPO-34 分子筛用量对 Fe@Si/S-34 催化剂物化性质、FTO 催化性能及产物分布的影响,揭示 Fe 基疏水催化剂与 SAPO-34 分子筛在费托合成制烯烃过程中的耦合作用.

2 结果与讨论

2.1 SAPO-34 含量对催化剂物化性质的影响

首先采用 X 射线衍射(XRD)对 Fe@Si 催化剂和 Fe@Si/S-34 催化剂进行了表征,谱图示于图 1.图 1 的 PDF#47-0617 是 SAPO-34 的标准谱,其在 9.5°, 12.9°, 15.9°, 21°, 26°, 31° 处为 SAPO-34 的特征衍射峰;在 24.2°, 33.1°, 35.6°, 40.8°, 49.5°, 54.0°, 57.6°, 62.5° 和 64.0° 处衍射峰为 Fe₂O₃ 催化剂的特征峰.制备的

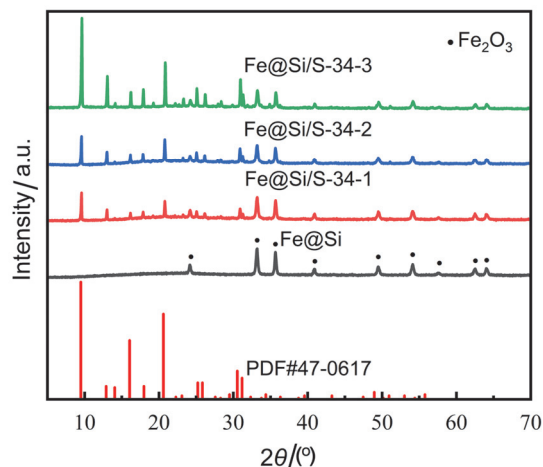


图 1 Fe@Si 和 Fe@Si/S-34 催化剂的 XRD 谱图
Figure 1 XRD patterns of Fe@Si and Fe@Si/S-34 catalysts

Fe@Si/S-34 催化剂的衍射峰由 Fe_2O_3 的衍射峰与 SAPO-34 的衍射峰组成, 表明复合过程并未影响 Fe@Si 催化剂和 SAPO-34 的晶相结构。

图 2 是 Fe@Si 催化剂和 Fe@Si/S-34 催化剂的扫描电子显微镜(SEM)照片. 从图 2(a)可以看出, Fe@Si 催化剂呈纳米棒状堆积. Fe@Si 与 SAPO-34 分子筛复合后, Fe@Si 堆积在 SAPO-34 分子筛周围, 随 SAPO-34 分子筛含量的增加, Fe@Si 分散程度增加. Cheng 和 Liu 等^[23-24]在研究 Zr-Zn/SAPO-34 复合催化剂的合成气制烯烃性能时发现金属组分与分子筛之间适当的紧密度有利于活性组分的提高. SAPO-34 分子筛含量的变化必然会影响到费托合成催化剂金属组分与 SAPO-34 分子筛之间的紧密度, 从而影响催化活性。

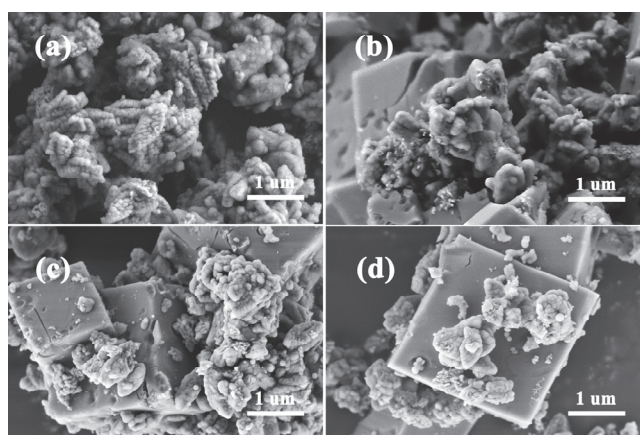


图 2 (a) Fe@Si, (b) Fe@Si/S-34-1, (c) Fe@Si/S-34-2 和 (d) Fe@Si/S-34-3 的 SEM 照片

Figure 2 SEM images of (a) Fe@Si, (b) Fe@Si/S-34-1, (c) Fe@Si/S-34-2 and (d) Fe@Si/S-34-3

图 3 为 Fe@Si 催化剂和 Fe@Si/S-34 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线, 相应孔结构数据列于表 1. 从图 2 可以看出, 所有样品的 N_2 吸附-脱附等温线为 I、IV 混合型吸附等温线, Fe@Si 与 SAPO-34 分子筛复合以后, 在 $p/p_0 < 0.1$ 时吸附量的急剧增加归因于 N_2 在微孔内的填充, 说明 SAPO-34 分子筛具有明显的微孔结构^[25]; 在 $p/p_0 > 0.9$ 时出现的较小的回滞环归因于样品的小颗粒堆积而产生的间隙孔^[26-27]。

从表 1 可以看出, 随着 SAPO-34 含量的增加, Fe@Si/S-34 催化剂的比表面积(S_{BET})、微孔表面积(S_{mic})、总孔体积(V_t)和微孔体积(V_{mic})逐渐增大, 这主要是 SAPO-34 的含量增加导致; 外表面积(S_{ext})和介孔体积(V_{mes})呈先增加后降低的趋势, 这可能是因为随着 SAPO-34 的含量的增加, Fe@Si 与 SAPO-34 分子筛之间因颗粒堆积产生的间隙孔减少导致的。

采用氨气程序升温脱附(NH_3 -TPD)对 Fe@Si 和 Fe@Si/S-34 催化剂的酸性进行了表征, 结果见图 4. 由图 4 可以看出, 在 150 °C 左右的脱附峰为弱酸性位点, Fe@Si 几乎不具有弱酸性位点, 而 SAPO-34 具有大量的

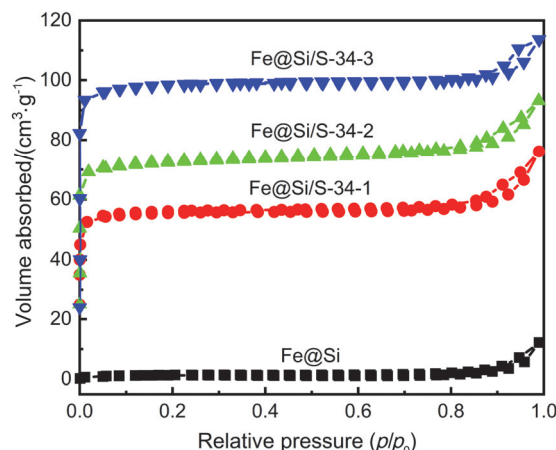


图 3 Fe@Si 和 Fe@Si/S-34 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线

Figure 3 N_2 adsorption-desorption isothermal curves of Fe@Si and Fe@Si/S-34 catalysts

表 1 Fe@Si 和 Fe@Si/S-34 催化剂的孔结构性质

Table 1 The texture properties of Fe@Si and Fe@Si/S-34 catalysts

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_t/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mes}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Fe@Si	4.06	1.75	2.31	0.019	0.001	0.018
Fe@Si/S-34-1	174.11	170.23	3.87	0.118	0.084	0.033
Fe@Si/S-34-2	228.42	214.92	13.49	0.144	0.106	0.038
Fe@Si/S-34-3	308.81	302.64	6.17	0.176	0.149	0.027

弱酸性位点, Fe@Si 与 SAPO-34 复合以后弱酸量明显增加, 且弱酸量随着 SAPO-34 含量的增加而增加. 400~500 °C 的脱附峰为中强酸性位点, Fe@Si 具有少量来源于疏水壳层的中强酸性位点, SAPO-34 具有较多的中强酸性位点, 因此 Fe@Si 与 SAPO-34 复合以后中强酸量明显增加, 且中强酸量随着 SAPO-34 含量的增加而增加. 500 °C 以上的高温脱附峰为强酸性位点, Fe@Si 有较多的强酸性位点, SAPO-34 几乎没有强酸性位点, 与 SAPO-34 复合以后催化剂强酸量明显减少. 适量的弱酸和中强酸位点对 CO 的吸附活化起着重要作用^[28], SAPO-34 与 Fe@Si 的复合明显提高了弱酸量和中强酸量, 这将有利于 CO 的吸附活化。

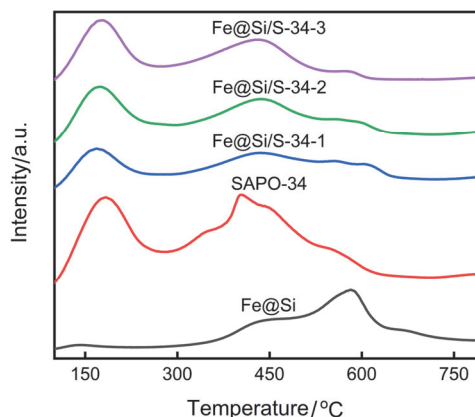


图 4 Fe@Si 和 Fe@Si/S-34 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

Figure 4 NH_3 -TPD spectra of Fe@Si and Fe@Si/S-34 catalysts

采用水接触角测试仪对催化剂的疏水性进行了测试, 结果见图 5. 图 5 显示, Fe@Si 的水接触角为 135.1° , 疏水性较好; Fe@Si 与 SAPO-34 复合后水接触角减小, 这是由于 SAPO-34 分子筛本身具有亲水性^[29-30]. 随着 SAPO-34 分子筛含量的增多, 催化剂的疏水性逐渐减弱, 但在实验范围内接触角测试结果最低为 100° , 表明 Fe@Si/S-34 催化剂仍然具有良好的疏水性.

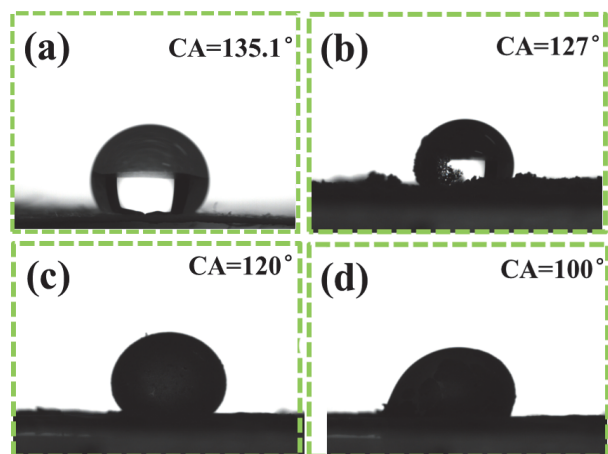


图 5 (a) Fe@Si, (b) Fe@Si/S-34-1, (c) Fe@Si/S-34-2 和 (d) Fe@Si/S-34-3 的水接触角

Figure 5 Water-droplet contact angles of (a) Fe@Si, (b) Fe@Si/S-34-1, (c) Fe@Si/S-34-2 and (d) Fe@Si/S-34-3

2.2 反应温度对催化剂 FTO 性能的影响

反应温度对催化剂的催化活性和选择性具有重要的影响, 以 1.0 g Fe@Si/S-34-2 催化剂为研究对象, 在反应条件为: $p=2$ MPa, GHSV (Gas hourly space velocity) $=2400$ h^{-1} , $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=2$, $T=280\sim360$ $^\circ\text{C}$ 的温度范围进行了 FTO 性能评价, 其结果如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 当反应温度为 280 $^\circ\text{C}$ 时, CO 的转化率为 75.0%, 低碳烯烃选择性仅为 18.0%. 随着反应温度的升高, CO 的转化率逐渐升高, 这说明高温有利于 CO 的转化. 随着反应温度的升高, 产物中 CO_2 、 CH_4 、 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烷烃的选择性始终增加, $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃的选择性随反应温度的增加呈先增加后降低的趋势, C_{5+} 的选择性逐渐降低, 这说明升高反应温度, 水煤气反应(WGS)增强, 产物中生成了更多的 CO_2 , 同时高温也促进了烯烃的饱和和 C_{5+} 烃的裂化. 当反应温度为 320 $^\circ\text{C}$ 时, CO 的转化率为 80.0%, 此时 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃的选择性最大, 因此 320 $^\circ\text{C}$ 是该催化剂最适宜的 FTO 反应温度.

2.3 SAPO-34 含量对催化剂 FTO 性能的影响

将 1.0 g 不同 SAPO-34 含量的 Fe@Si/S-34 复合催化剂在 $p=2$ MPa, GHSV $=2400$ h^{-1} , $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=2$, $T=320$ $^\circ\text{C}$ 的反应条件下进行了 FTO 性能评价. 图 7 是 Fe@Si/S-34-2 催化剂稳定性评价结果, 从图中可以看出, 在 120 h 以内该催化剂始终保持着良好的催化活性和选择性, 说明该催化剂体系具有良好的稳定性.

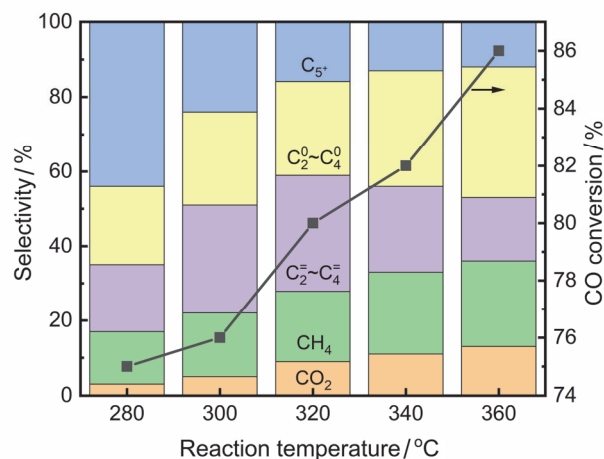


图 6 不同反应温度下 Fe@Si/S-34-2 催化剂的 FTO 性能

Figure 6 FTO performance of Fe@Si/S-34-2 catalyst at different reaction temperatures

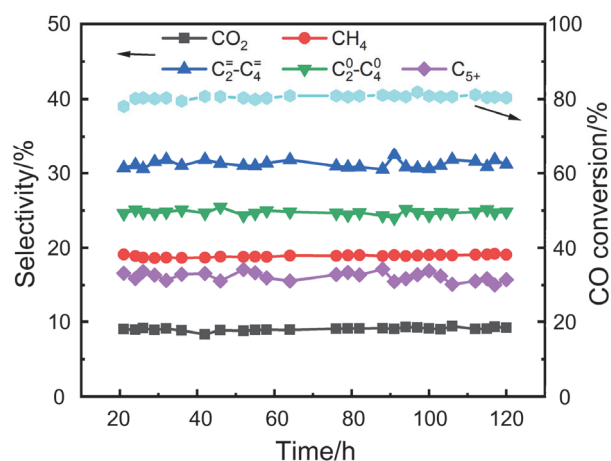


图 7 Fe@Si/S-34-2 催化剂稳定性评价

Figure 7 Stability evaluation of Fe@Si/S-34-2 catalyst

图 8 是不同 SAPO-34 含量催化剂的 FTO 性能评价结果, 从图中可以看出, SAPO-34 与 Fe@Si 催化剂复合后, CO 的转化率降低, 这主要是因为复合催化剂中 Fe_2O_3 含量减少导致费托反应活性降低; 随着 SAPO-34 含量的增加, CO_2 和 CH_4 的选择性呈先降低后增加的趋势, $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烷烃的选择性始终增加, C_{5+} 的选择性始终降低, $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃的选择性先增加后降低. Qiu 等^[21]认为在合成气制烯烃过程中 SAPO-34 分子筛的酸性和微孔结构能够提高 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烃的选择性和降低 C_{6+} 烃的选择性. Di 等^[22]认为在合成气制烯烃过程中 SAPO-34 分子筛具有将费托产物中长链烃裂解成轻烯烃的能力, 从而提高产物对烯烃的选择性. 图 8 的实验结果显示 SAPO-34 含量的增加明显降低了 C_{5+} 的选择性, 这说明 SAPO-34 的酸性和微孔结构的确抑制了 C_{5+} 烃的生成; 当 Fe@Si 催化剂与 SAPO-34 的质量比为 2 时, Fe@Si/S-34-2 催化剂

的烯烃选择性最高, 与 Fe_2O_3 催化剂相比, CO_2 的选择性从 40.0% 降低到 8.9%, $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃的选择性从 16.0% 提高到 31.1%, 这说明 Fe 基疏水催化剂与 SAPO-34 分子筛耦合后显著降低了 CO_2 的选择性, 提高了 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃选择性。

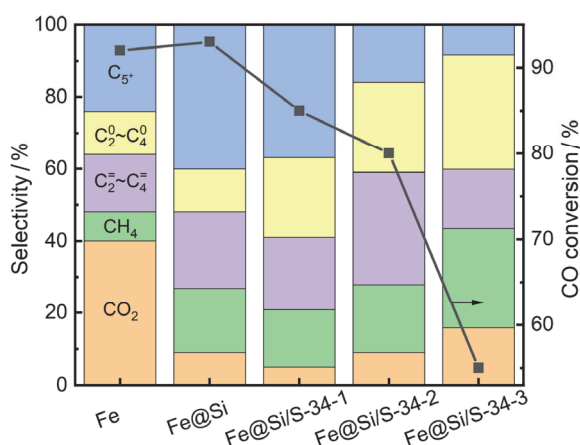


图 8 不同 SAPO-34 含量 Fe@Si/S-34 催化剂的 FTO 性能
Figure 8 Catalytic performances of the Fe@Si/S-34 catalysts with different SAPO-34 content in FTO reaction

表 2 比较了 Fe@Si/S-34-2 与文献报道相似催化剂的催化性能。从表中可以看出, 本工作制备的疏水性 Fe@Si/S-34-2 催化剂对 CO_2 的选择性显著低于文献报道的未疏水改性的催化剂, 这进一步说明疏水改性的确抑制了 WGS 反应, 减少了 CO_2 的生成, 使更多的 CO 转化为烃类产物, 提高了 CO 的利用效率; 从 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃选择性来看, Fe@Si/S-34-2 催化剂对 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃的选择性明显高于文献[20], 略低于文献[22,31-32]报道的金属改性催化剂, 但从 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃收率来看, Fe@Si/S-34-2 催化剂的收率明显更高。总体来看, Fe@Si/S-34-2 催化剂对 CO 转化率较高, 对 CO_2 的选择性最低, 对 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃的选择性较高, 该催化剂优异的催化性能主要归因于 Fe@Si 催化剂的疏水性抑制 WGS 反应和 SAPO-34 分子筛的裂解活性的协同耦合作用。

表 2 Fe@Si/S-34-2 催化性能与文献报道工作的比较

Table 2 Comparison of the catalytic performance of Fe@Si/S-34-2 with the works reported in the literatures

催化剂	CO 转化率/%	CO_2 选择性/%	烃分布/%				$\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 收率/%
			CH_4	$\text{C}_2\sim\text{C}_4$	$\text{C}_2^0\sim\text{C}_4^0$	C_{5+}	
FeMnK/S-34 ^a [20]	86.3	28.1	14.9	23.8	5.8	55.5	14.8
FeMnNa ^b [22]	64.3	54.8	40.1	35.0	13.4	11.5	10.2
FeMnNa/S-34 ^b [22]	64.1	45.1	33.1	40.3	11.2	15.4	14.2
FeZnNa/S-34 ^c [31]	92.6	54.6	15.9	38.6	9.2	36.3	17.8
FeKS/S-34 ^d [32]	45.8	48.7	14.0	39.1	7.7	36.3	17.9
Fe@Si/S-34-2 ^e	80.0	7.2	20.7	34.2	27.6	17.5	24.9

^a 反应条件: 催化剂 4.0 g, $p=1.0$ MPa, $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=3.5$, GHSV=1000 h^{-1} , $T=325$ °C. ^b 反应条件: 催化剂 1.0 g, $p=1.0$ MPa, $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=1$, GHSV=4500 h^{-1} , $T=325$ °C. ^c 反应条件: 催化剂 0.5~2.0 g, $p=2.0$ MPa, $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=1$, GHSV=2400 h^{-1} , $T=330$ °C. ^d 反应条件: 催化剂 0.2 g, $p=1.0$ MPa, $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=1$, GHSV=27000 h^{-1} , $T=340$ °C. ^e 反应条件: 催化剂 1.0 g, $p=2.0$ MPa, $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=2$, GHSV=2400 h^{-1} , $T=320$ °C.

3 结论

将疏水性 Fe 基费托合成催化剂与 SAPO-34 分子筛进行复合, 制备了一系列不同 SAPO-34 分子筛含量的 Fe@Si/S-34 复合催化剂。通过改变 SAPO-34 分子筛的含量可以提高催化剂的表面积和孔体积, 增加利于 CO 吸附活化的弱酸和中强酸位点, 减弱催化剂的疏水性。FTO 性能评价结果表明, SAPO-34 分子筛的含量对催化活性和选择性具有显著的影响, SAPO-34 分子筛提高了 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烃的选择性和降低 C_{5+} 烃的选择性, 适量的 SAPO-34 分子筛能够使 C_{5+} 长链烃裂解成 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃, 提高催化剂对 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃的选择性。当 Fe@Si 催化剂与 SAPO-34 的质量比为 2 时, Fe@Si/S-34 催化剂的烯烃选择性最高, 此时 CO 的转化率为 80.0%, 产物中 CO_2 的选择性为 8.9%、 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃的选择性为 31.1%。本工作将 Fe 基费托催化剂进行疏水改性抑制 WGS 反应, 减少 CO_2 的生成和 SAPO-34 分子筛促进费托产物中 C_{5+} 长链烃裂解进行耦合, 既降低了产物中 CO_2 的选择性, 又能提高费托产物中 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃的选择性, 这为利用 Fe 基催化剂进行费托合成制烯烃提供了新的策略。

4 实验部分

4.1 Fe@Si 催化剂的制备

采用室温固相法-Stöber-硅烷化法制备 Fe@Si 疏水催化剂。首先将 8.08 g 九水合硝酸铁与 3.79 g 二水合草酸放入研钵研磨 30~40 min, 在 110 °C 烘箱中干燥过夜得到草酸铁, 然后 550 °C 煅烧 2 h 得到纯相的 Fe_2O_3 (记为 Fe 催化剂)。将 0.5 g Fe_2O_3 分散于 250 mL 乙醇中, 超声 20 min, 搅拌的状态下加入 2.5 mL 硅酸四乙酯 (TEOS) 搅拌 4 h, 加入 5 mL 氨水 ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), 20 mL 去离子水, 继续搅拌 4 h, 离心, 洗涤到中性, 60 °C 干燥过夜得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{SiO}_2$ 。将 5 g $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{SiO}_2$ 分散于 40 mL 75% 的乙醇水溶液中, 每克催化剂加入 0.1 mL 十六烷基三甲氧基硅烷 (HDTMS), 70 °C 搅拌 3 h, 离心, 干燥得到疏水改性的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{SiO}_2\text{-HDTMS}$ 催化剂 (记为 Fe@Si 催化剂)。

4.2 Fe@Si/S-34 催化剂的制备

将Fe@Si催化剂与SAPO-34分子筛按照质量比1:1, 1:2和1:3混合, 分散于40 mL乙醇中, 超声30 min后离心, 并在60 °C下干燥12 h, 将得到的样品进行压片、破碎、筛分处理, 保留20~40目的颗粒备用. 不同比例制得的催化剂分别记为Fe@Si/S-34-1、Fe@Si/S-34-2和Fe@Si/S-34-3.

4.3 催化剂的表征

催化剂样品的X射线衍射(XRD)采用德国Bruker D8 Advance型X射线衍射仪测定; 催化剂形貌采用德国蔡司(ZEISS)公司生产的Zeiss Sigma300台式扫描电子显微镜测定; N₂吸附-脱附采用美国Micromeritics公司的ASAP 2020物理吸附仪测定; NH₃程序升温脱附(NH₃-TPD)采用美国Micromeritics公司的AutoChem 2920化学吸附仪测定; 催化剂的水接触角采用上海中晨的JC2000C1型接触角测量仪测定.

4.4 催化剂性能评价

在高压固定床微型反应器上进行催化剂的FTO性能评价. 称1.0 g 20~40目的催化剂放在反应管的恒温区, 首先对催化剂进行预处理, 预处理条件为: 压力(*p*)=2 MPa, CO流量为80 mL/min, 温度(*T*)=350 °C, 时间(*t*)=4 h^[33]. 预处理结束后, 将实验参数调整为反应条件, 待催化剂活性稳定后取样分析.

反应产物用北分SP-3420A型气相色谱仪进行检测, CO的转化率、产物的选择性及碳平衡使用内标法计算^[34-35].

References

- [1] Zhao, S.; Li, H.; Wang, B.; Yang, X.; Peng, Y.; Du, H.; Zhang, Y.; Han, D.; Li, Z. *Fuel* **2022**, 321, 124124.
- [2] Qi, Z.; Gao, F.; Zhou, C.; Zeng, Y.; Wu, Q.; Yang, L.; Wang, X.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2022**, 80, 1100 (in Chinese). (齐志豪, 高福杰, 周常楷, 曾誉, 吴强, 杨立军, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2022**, 80, 1100.)
- [3] Liu, Z.; Ni, Y.; Hu, Z.; Fu, Y.; Fang, X.; Jiang, Q.; Chen, Z.; Zhu, W.; Liu, Z. *Chinese J. Catal.* **2022**, 43, 877.
- [4] Chen, Z.; Zhang, Z.; Zhou, W.; Yang, Z.; Zhou, A. *J. Fuel Chem. Technol.* **2022**, 50, 1381 (in Chinese). (陈治平, 张智, 周文武, 杨志远, 周安宁, 燃料化学学报, **2022**, 50, 1381.)
- [5] Sun, D.; Sun, B.; Pei, Y.; Yan, S.; Fan, K.; Qiao, M.; Zhang, X.; Zong, B. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 771 (in Chinese). (孙冬, 孙博, 裴燕, 闫世润, 范康年, 乔明华, 张晓昕, 宗保宁, 化学学报, **2021**, 79, 771.)
- [6] Cheng, K.; Kang, J.; King, D.; Subramanian, V.; Zhou, C.; Zhang, Q.; Wang, Y. *Adv. Catal.* **2017**, 60, 125.
- [7] Li, Y.; Zhang, X.; Wei, M. *Chinese J. Catal.* **2018**, 39, 1329.
- [8] Hondo, E.; Lu, P.; Zhang, P.; Li, J.; Tsubaki, N. *Jpn. Petrol. Inst.* **2020**, 63, 239.
- [9] Zhai, P.; Li, Y.; Wang, M.; Liu, J.; Cao, Z.; Zhang, J.; Xu, Y.; Liu, X.; Li, Y.; Zhu, Q.; Xiao, D.; Wen, X.; Ma, D. *Chem* **2021**, 7, 3027.
- [10] Wang, D.; Chen, B.; Duan, X.; Chen, D.; Zhou, X. *J. Energy Chem.* **2016**, 25, 911.
- [11] Masudi, A.; Jusoh, N.; Muraza, O. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 10, 1582.
- [12] Jiao, F.; Li, J.; Pan, X.; Xiao, J.; Li, H.; Ma, H.; Wei, M.; Pan, Y.; Zhou, Z.; Li, M.; Miao, S.; Li, J.; Zhu, Y.; Xiao, D.; He, T.; Yang, J.; Qi, F.; Fu, Q.; Bao, X. *Science* **2016**, 351, 1065.
- [13] Liu, Z. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2016**, 32, 803 (in Chinese). (刘忠范, 物理化学学报, **2016**, 32, 803.)
- [14] Liu, J.; Song, Y.; Guo, X.; Song, C.; Guo, X. *Chinese J. Catal.* **2022**, 43, 731.
- [15] Yang, X.; Guo, X.; Zhang, C.; Wang, X.; Yang, Y.; Li, Y. *Acta Chim. Sinica* **2017**, 75, 360 (in Chinese). (杨向平, 郭晓雪, 张成华, 王小萍, 杨勇, 李永旺, 化学学报, **2017**, 75, 360.)
- [16] Fellenz, N.; Bengoa, J.; Cagnoli, M.; Marchetti, S. *J. Porous Mat.* **2017**, 24, 1025.
- [17] Yu, X.; Zhang, J.; Wang, X.; Ma, Q.; Gao, X.; Xia, H.; Lai, X.; Fan, S.; Zhao, T. *Appl. Catal. B-Environ.* **2018**, 232, 420.
- [18] Xu, Y.; Li, X.; Gao, J.; Wang, J.; Ma, G.; Wen, X.; Yang, Y.; Li, Y.; Ding, M. *Science* **2021**, 371, 610.
- [19] Karre, A.; Dadyburjor, D. *Chem. Eng. Commun.* **2022**, 209, 967.
- [20] Cai, Z. *M.S. Thesis*, Zhejiang university, Hangzhou, **2017** (in Chinese). (蔡正才, 硕士论文, 浙江大学, 杭州, **2017**.)
- [21] Qiu, T.; Wang, L.; Lv, S.; Sun, B.; Zhang, Y.; Liu, Z.; Yang, W.; Li, J. *Fuel* **2017**, 203, 811.
- [22] Di, Z.; Zhao, T.; Feng, X.; Luo, M. *Catal. Lett.* **2019**, 149, 441.
- [23] Cheng, K.; Gu, B.; Liu, X.; Kang, J.; Zhang, Q.; Wang, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4725.
- [24] Liu, X.; Zhou, W.; Yang, Y.; Cheng, K.; Kang, J.; Zhang, L.; Zhang, G.; Min, X.; Zhang, Q.; Wang, Y. *Chem. Sci.* **2018**, 9, 4708.
- [25] Zhang, S.; Wen, Z.; Yang, L.; Duan, C.; Lu, X.; Song, Y.; Ge, Q.; Fang, Y. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2019**, 274, 220.
- [26] Yang, M.; Tian, P.; Wang, C.; Yuan, Y.; Yang, Y.; Xu, S.; He, Y.; Liu, Z. *ChemComm* **2014**, 50, 1845.
- [27] Tong, M.; Chizema, L.; Chang, X.; Hondo, E.; Dai, L.; Zeng, Y.; Zeng, C.; Ahmad, H.; Yang, R.; Lu, P. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2021**, 320, 111105.
- [28] Shi, L.; Li, D.; Hou, B.; Sun, Y. *Chinese J. Catal.* **2007**, 28, 999.
- [29] Vatanpour, V.; Esmacili, M.; Chahvari, S.; Masteri, M. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, 9, 105900.
- [30] Junaidi, M.; Leo, C.; Ahmad, A.; Ahmad, N. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2015**, 206, 23.
- [31] Hou, Y. *M.S. Thesis*, Shaanxi Normal University, Xi'an, **2020** (in Chinese). (侯屹峰, 硕士论文, 陕西师范大学, 西安, **2020**.)
- [32] Wang, H. *Ph.D. Dissertation*, Tianjin university, Tianjin, **2019** (in Chinese). (王洪宇, 博士论文, 天津大学, 天津, **2019**.)
- [33] Tong, A.; Dan, D.; Yi, C. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2017**, 33, 672.
- [34] Li, J.; Pan, X.; Bao, X. *Chinese J. Catal.* **2015**, 36, 1131.
- [35] Tan, L.; Wang, F.; Zhang, P.; Suzuki, Y.; Wu, Y.; Chen, J.; Yang, G.; Tsubaki, N. *Chem. Sci.* **2020**, 11, 4097.

(Cheng, B.)