

DOI:10.20176/j.cnki.nxdz.20260905

Na-Fe/C 催化剂的设计及其 CO 加氢制烯烃性能

张雪建^{1,2}, 王文青^{1,2}, 赵双宏³, 张 帅^{4,5}, 高新华^{1,2}, 赵天生^{1,2}, 张建利^{1,2*}

(1. 宁夏大学 化学化工学院, 宁夏 银川 750021;

2. 宁夏大学 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏 银川 750021;

3. 宁夏计量质量检验检测研究院 国家煤化工产业计量测试中心, 宁夏 银川 750021;

4. 宁夏师范大学 化学化工学院, 宁夏 固原 756099;

5. 宁夏师范大学 宁夏绿色催化材料与技术重点实验室, 宁夏 固原 756099)

摘 要:费托合成是通过非均相催化反应,将合成气转化为清洁液体燃料及高附加值化学品的工艺过程。在费托合成中,合理设计 Fe 基催化剂的结构,可实现合成气向高价值烯烃定向转化。以蔗糖溶液为碳源,制备碳载体;通过热解反应调控碳载体的织构与表面性质;制备 C 负载 Fe 基催化剂,并使用 Na 助剂对催化剂表面进行修饰;探究催化剂表面性质对费托合成性能的影响规律。结果表明,600 °C 为最佳热解反应温度,该温度下制备的 C-600 载体具备丰富含氧基团、高比表面积与适宜孔结构;载体的引入显著促进了金属分散;含氧基团有利于烯烃选择性与碳链增长能力提升;Na 助剂加入后电子转移效应使 Fe 位点电子云密度增加,增强了催化剂对 CO 的吸附与解离能力,促进了催化反应产物碳链增长,抑制了加氢副反应;当 Na 的修饰质量分数为 2% 时,催化剂的催化性能最好,催化反应的 CO 转化率为 86.76%, $C_2\sim C_4$ 选择性达 41.92%,烯烃与烷烃物质的量比(O/P 值)为 5.68,线性 α -烯烃占总烃的选择性达 66.31%,产物分布得到有效优化。研究结果可为高效 Fe 基催化剂的设计提供参考。

关键词:费托合成;Fe/C 催化剂;表面改性;产物分布

分类号:(中图)TQ426.6;O643.36

文献标志码:A

费托合成(Fischer-Tropsch synthesis, FTS)是一种将天然气、煤炭或生物质制得的合成气(CO、H₂)催化转化为清洁液体燃料与高附加值化学品的非均相催化过程^[1]。Fe、Co、Ru 等过渡金属均能催化 FTS 反应,其中,Fe 基催化剂具有成本低廉、合成气的氢碳适配比范围宽、加氢性能适中等优势,被广泛用于合成气制烯烃反应^[2]。线性 α -烯烃(LAOs)是一类碳链为线性且双键位于 α 位的单烯烃,兼具结构规整性和高反应活性,在分子合成与精细化工行业被广泛应用,是重要的基础化工原料。Fe 基催化剂在还原活化过程中,易发生物相转变、活性金属烧结及表面积碳等现象,导致其催化性能衰减^[3]。因此,精准调控 Fe 基催化剂的理化性质,能够促进活性金属分散并稳固活性相,对优化 FTS 反应性能、提高催化剂稳定性至关重要。相较于

本体催化剂,负载 Fe 基催化剂能够提高金属分散度,进而暴露更多活性位点。不同载体(如 SiO₂、Al₂O₃、活性炭、SiC、分子筛等)由于表面性质不同,在 FTS 中展现出不同的催化性能。碳载体因高比表面积、易修饰表面、优异热稳定性及适宜强度的金属-载体相互作用(metal-support interaction, MSI),在提升金属分散度、活性相碳化铁的含量等方面展现出独特优势^[4]。常见碳载体有活性炭、碳纳米管、碳纳米纤维和碳球等^[5]。然而,由于碳载体与活性金属之间存在较弱 MSI,活性金属在反应过程中易在载体表面发生聚集、烧结,导致其催化性能衰减,因此需在碳载体表面引入金属锚定位点。Bai 等^[6]以甘蔗渣为碳源,制备 N 掺杂 C 负载 Fe 基催化剂。研究结果显示,吡咯氮的存在,有效促进了 Fe 分散,调控了 MSI,进而促进了长链烃生成。

收稿日期:2026-04-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22368041);宁东能源化工基地重点支持领域专项计划(2025NDKJXMLX005)

作者简介:张雪建(2001—),男,硕士研究生,主要从事 CO 加氢定向转化研究,(电子信箱)zxj010804@163.com。

* 通信联系人:张建利(1980—),男,博士,研究员,主要从事碳一化学研究,(电子信箱)zhangjl@nxu.edu.cn。

引用格式:张雪建,王文青,赵双宏,等.Na-Fe/C 催化剂的设计及其 CO 加氢制烯烃性能[J].宁夏大学学报(自然科学版中英文),2026,47(5):441-450.

但此类掺杂改性策略工序复杂,不利于简易化制备。蔗糖衍生的碳材料具备高比表面积、可调孔结构和丰富表面含氧官能团,能够促进 Fe 物种分散。同时,该材料表面的羟基、羰基等官能团还可作为 Fe 的锚定位点,增强 MSI,进而稳固活性相碳化铁^[7]。Zhang 等^[1]以葡萄糖溶液为碳源,制备碳球;再通过表面改性策略,制备了表面性质不同的负载 Fe 基催化剂。实验结果显示,在 5Fe/CS-H₂O₂催化下,反应的 C₂~C₄= 选择性达 43.57%;催化剂表面羟基对产物分布有一定调控作用。Na 是 FTS 中 Fe 基催化剂最常用的碱金属助剂,作为典型的给电子助剂,通过电子转移效应增强 Fe 位点电子云密度,进而促进催化剂对 CO 的吸附、解离并抑制 H₂ 的吸附、解离,从而提升催化剂表面碳物种覆盖度,促进活性相碳化铁生成^[8]。另外,Na 助剂还能改变催化剂的表面性质,调控催化剂的二次吸附行为,从而有效抑制初级烯烃的二次吸附和加氢副反应,大幅度提高催化反应的烯烃选择性^[9]。

文中采用水热法制备蔗糖衍生碳载体;通过改变热解反应温度(*t*)调控碳载体的比表面积、孔结构及表面含氧基团;制备 C 负载 Fe 基催化剂,使用 Na 助剂修饰催化剂表面;基于系列表征分析结果,阐述催化剂表面性质(含氧基团和 Na 助剂修饰)对 Fe 基催化剂下 FTS 反应活性及产物分布的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

蔗糖(C₁₂H₂₂O₁₁, $w=99.9\%$, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司);九水合硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O, A. R., 国药集团化学试剂有限公司);无水碳酸钠(Na₂CO₃, $w>99.8\%$, 天津市光复科技发展有限公司);氨水(NH₃·H₂O, $\varphi=25.0\%\sim 28.0\%$, 国药集团化学试剂有限公司);石英砂(SiO₂, A. R., 国药集团化学试剂有限公司);去离子水(实验室自制)。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 蔗糖衍生碳载体 向 50 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜中加入 0.75 mol/L 蔗糖水溶液,然后将内衬置于不锈钢高压釜体内,于 190 °C 下水热处理 5 h。用去离子水充分洗涤产物,于 50 °C 下干燥过夜,得到黑色固体,即水热碳。将水热碳置于管式炉中,通入 N₂(40 mL/min)进行热解反应:热解反应温度分别为 500、600、700、800 °C;500 °C 以下升温速率为 1 °C/min,500 °C 以上升温速率为 5 °C/min。所

得碳载体命名为 C-*t*(*t* 代表热解反应温度)。

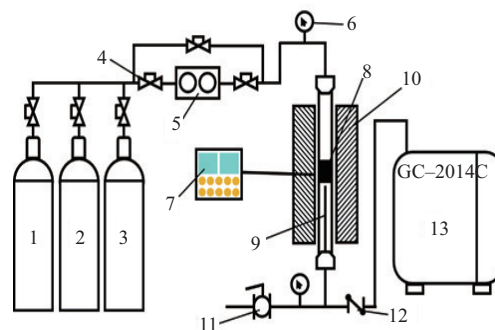
1.2.2 C 负载 Fe 基催化剂 将一定质量的 Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶于去离子水,超声下将其滴加到 C-600 载体上,继续超声 1 h。然后,将所得样品于 50 °C 下干燥过夜。最后,将干燥后样品置于管式炉中,在 N₂ 气氛下保持升温速率为 5 °C/min,于 350 °C 下煅烧 4 h。所得样品记为 Fe/C-600(Fe 负载量(质量分数)为 10 %)。

1.2.3 Na 改性 Fe/C-600 催化剂 将一定质量的无水 Na₂CO₃ 溶于去离子水中,超声下将其滴加到 Fe/C-600 催化剂上,继续超声 1 h。然后,将所得样品于 50 °C 下干燥过夜。最后,将干燥后样品置于管式炉中,在 N₂ 气氛下保持 5 °C/min 的升温速率,于 350 °C 下煅烧 2 h。所得样品记为 *w*Na-Fe/C-600(*w* 代表 Na 的质量分数/%)。

1.2.4 Fe₂O₃ 催化剂 将 10.1 g Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶于 100 mL 去离子水中,室温下滴加氨水调节体系 pH 值为 9.5,继续老化 12 h。将所得红褐色沉淀用去离子水充分洗涤至中性,于 80 °C 下干燥过夜。最后,将干燥后样品置于马弗炉中,于 350 °C 下煅烧 4 h,最终得到 Fe₂O₃ 催化剂。

1.3 催化剂性能评价装置和方法

采用固定床反应器(内径为 4 mm)对催化剂的 FTS 性能进行评价,装置工艺流程见图 1。催化剂装填质量为 0.1 g。反应前,在 320 °C、0.1 MPa、V(H₂):V(CO)=2:1 和质量空速为 1 000 mL/(g·h) 的条件下,将催化剂还原活化 8 h。活化完成后待催化剂床层温度降至 100 °C 以下,调节背压阀,设压力为 1.5 MPa。在 300 °C、V(H₂):V(CO)=2:1 和质量空速为 7 000 mL/(g·h) 的条件下进行催化性能测试。反应结束后待催化剂床层温度降至室



1—合成气(V(H₂):V(CO)=2:1);2—氮气;3—钝化气(V(O₂):V(N₂)=1:99);4—截止阀;5—气体质量流量计;6—压力表;
7—温控仪;8—催化剂床层;9—热电偶;10—电加热炉;11—背压阀;
12—采样针阀;13—气相色谱仪

图 1 催化剂评价装置工艺流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the catalyst evaluation device

温,使用钝化气($V(\text{O}_2):V(\text{N}_2)=1:99$)对催化剂钝化处理4 h,收集反应后催化剂。

使用GC-2014C型气相色谱仪(日本Shimadzu公司)对FTS产物进行全在线分析。实验中保持反应器出口至气相色谱采样管路的温度为180℃,以确保产物均为气态。待反应条件稳定并保持30 min后开始采样,采样间隔时间为2 h,直至检测数据稳定,取稳定阶段的测定数据作为实验结果。 H_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 采用13x分子筛柱和Porapak Q柱分离,并通过热导检测器(TCD)检测;烃类产物采用PONA柱分离,并通过氢火焰离子化检测器(FID)检测,FID和TCD通过 CH_4 关联。烃类产物的选择性按碳基计算(CO_2 除外),具体计算公式如下。

CO转化率($c(\text{CO})$):

$$c(\text{CO}) = \frac{q(\text{CO}_i) - q(\text{CO}_o)}{q(\text{CO}_i)} \times 100\%。$$

CO_2 选择性($s(\text{CO}_2)$):

$$s(\text{CO}_2) = \frac{q(\text{CO}_{2,o})}{q(\text{CO}_i) - q(\text{CO}_o)} \times 100\%。$$

烃类选择性($s(\text{C}_x\text{H}_y)$):

$$s(\text{C}_x\text{H}_y) = \frac{xq(\text{C}_x\text{H}_y)}{q(\text{CO}_i) - q(\text{CO}_o) - q(\text{CO}_{2,o})} \times 100\%。$$

式中: $q(\text{CO}_i)$ 、 $q(\text{CO}_o)$ 分别为进口、出口处CO物质的量流量(mol/h); $q(\text{CO}_{2,o})$ 为出口处 CO_2 物质的量流量(mol/h); x 为烃分子中碳原子数目; $q(\text{C}_x\text{H}_y)$ 为产物中碳氢化合物物质的量流量(mol/h)。

文中 s_1 、 s_2 分别为 $\text{C}_2\sim\text{C}_4^=$ 和 $\text{C}_2\sim\text{C}_4^0$ 的选择性(%);O/P值为 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 产物中烯烃和烷烃物质的量比($n(\text{烯烃}):n(\text{烷烃})$); s_3 为产物中 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 线性 α -烯烃选择性, s_4 为产物中 C_5^+ 线性 α -烯烃选择性, s_5 为总烃产物中线性 α -烯烃选择性,且 $s_3 + s_4 = s_5$ 。

1.4 表征方法

采用ZEISS Sigma 300型场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, 德国Carl Zeiss AG公司),分析样品形貌特征。测试中,将样品直接粘在导电胶上制样。采用Nano Measurer软件统计样品粒径尺寸,采用高斯(Gaussian)正态分布函数进行拟合,最终得到样品平均粒径及其分布曲线。

采用AXS D8型X-射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD, 德国Bruker公司),分析样品晶体结构。实验中,以 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源,管电压与管电流分别为40 kV、40 mA,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率

为 $5^\circ/\text{min}$ 。

采用Tensor-27型傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR, 德国Bruker公司),分析样品表面基团。实验中,将样品与KBr按照质量比为1:200混合,然后充分研磨、压制成透明薄片;扫描范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

采用LabRAM HR Evolution拉曼光谱仪(Raman spectrometer, 法国HORIBA公司),分析样品分子结构和官能团。实验中,激光波长为532 nm,激光功率为8 mW。

采用ASAP 2460型全自动比表面及孔隙度分析仪(automatic specific surface area and porosity analyzer, 美国Micromeritics公司),分析样品的 N_2 物理吸附、脱附性能。测试前样品在200℃下脱气处理8 h。孔径分布采用BJH模型分析,并根据等温脱附分支数据进行计算。

采用TGA/DSC3+型热重-差示扫描量热同步分析仪(simultaneous thermogravimetry-differential scanning calorimetry analyzer, TG-DSC, 瑞士Mettler-Toledo公司),分析样品热分解行为。测试中,样品质量为10 mg,在 N_2 气氛下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度从30℃升至1 000℃,同步记录TG、DSC曲线。

采用Talos F200x型透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM, 美国FEI公司),分析样品形貌及元素分布情况。测试中,样品经乙醇超声分散处理。

采用K-Alpha型X-射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, 美国Thermo Scientific公司),分析样品表面元素组成、化学价态及相对含量。

采用HX 100型全自动程序升温化学吸附仪(北京精微高博仪器有限公司),分析样品还原吸附行为。实验中,样品装填质量为10 mg。氢气程序升温还原(H_2 -TPR)实验:在350℃Ar气氛下吹扫1 h,除去吸附的杂质和水分后降至室温;切换至 $\text{H}_2(\varphi=10\%)$ -Ar气氛,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度从室温升至800℃,同步记录还原曲线。CO程序升温脱附(CO -TPD)实验:在 $\text{H}_2(\varphi=10\%)$ -Ar气氛、320℃下还原2 h,还原反应结束后降至室温;切换至 $\text{CO}(\varphi=10\%)$ -He气氛,吸附1 h至饱和;切换至He气氛,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度从室温升至800℃,同步记录脱附曲线。

2 结果与讨论

2.1 蔗糖衍生碳载体的制备、结构表征

2.1.1 载体的制备及形貌 参照文献^[10]中方法,以蔗糖溶液为原料,制备一系列碳载体(图 2)。

SEM 图像显示,所制备的水热碳载体由直径约为 4 μm 的碳球构成,呈簇状形貌,表面光滑。在经不同热解温度(t)后,水热碳载体仍保持簇状结构,但碳球粒径略有减小。这主要归因于热解反应过程中残余蔗糖分子和有机骨架的脱除和分解。

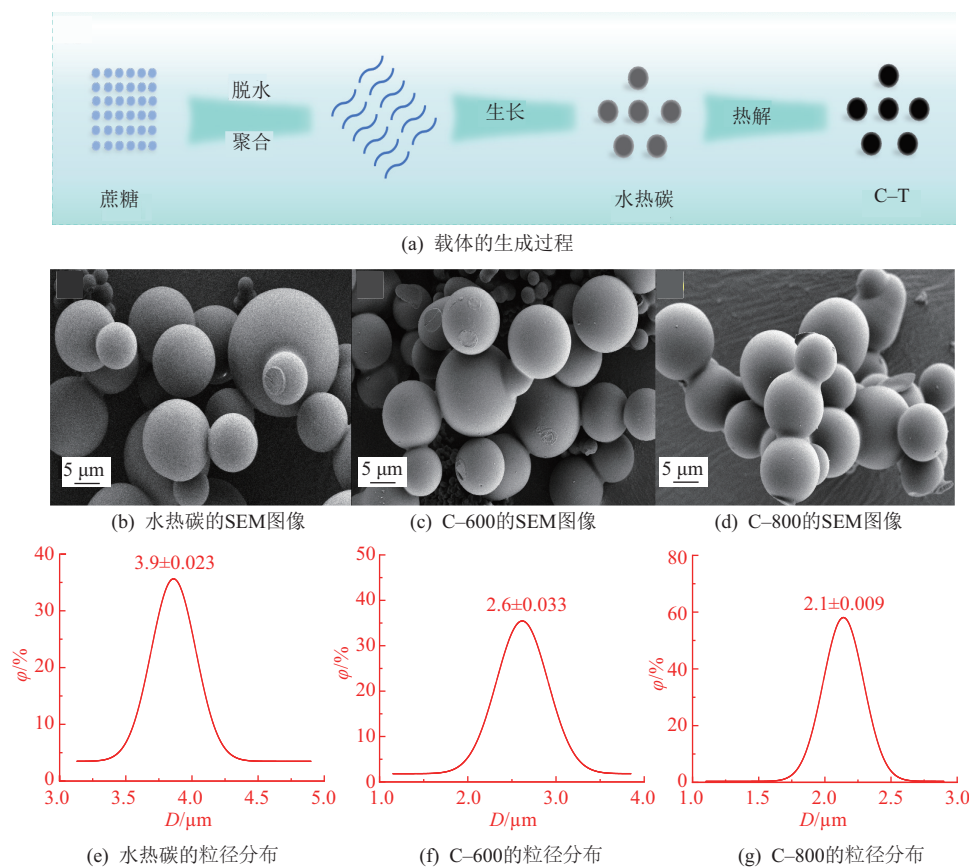


图 2 载体的生成过程、SEM 图像与粒径分布

Fig. 2 Formation process, SEM images and particle size distribution of the support

2.1.2 载体的结构 采用 XRD、Raman 和 FTIR 分析载体结构(图 3)。XRD 光谱显示,所有载体在 $2\theta=25^\circ$ 、 43° 处出现的宽化衍射峰,分别对应石墨碳的(002)、(100)晶面,表明所有载体均为无定形碳结构^[11]。随着 t 升高,(002)面衍射峰强度逐渐增强,(100)面衍射峰变窄且衍射角增大,表明载体中碳原子排列更加规整有序,载体的石墨化程度提高^[12]。Raman 光谱中 D、G 特征峰强度比值(I_D/I_G)是衡量碳材料石墨化程度的核心指标^[13]。实验结果显示,随着 t 升高, I_D/I_G 持续降低,载体的石墨化程度进一步提高。FTIR 光谱显示,水热碳表面存在归属于 C=O($1\,611$ 、 $1\,705\text{ cm}^{-1}$)、C—O($1\,192\text{ cm}^{-1}$)和—OH($3\,406\text{ cm}^{-1}$)的特征峰^[14],且这些峰的强度随着 t 升高逐渐减弱。因此,通过改变 t ,可调控载体表面含氧基团数量;同时,表面基团是影响载体石墨化程度的主要因素。研究结果显示,含

氧基团能够起到锚定 Fe 物种、提升活性组分分散度并巩固活性相的作用^[7]。

2.1.3 载体的织构性质 载体的 N_2 物理吸附、脱附曲线和孔径分布曲线见图 4。由图 4 可知,载体的 N_2 物理吸附、脱附曲线呈现典型的 I 型等温线^[15]。当相对压力(p/p_0)小于 0.1 时,吸附量(Q)随着 p/p_0 升高陡增,这对应微孔内单层至多层吸附过程;当 $p/p_0 > 0.1$ 时, Q 增长速率降低;随后 Q 趋于平稳并达到最大。这表明载体中孔隙以微孔为主。孔径分布曲线显示,水热碳的孔结构发育不全;随着 t 升高,载体孔道中有机组分逐渐分解挥发,促进了微孔形成和孔道贯通;当 t 达到 800°C 时,载体中微孔数量较少,介孔显著发育。载体的织构性质见表 1。随着 t 升高,载体的比表面积(S)与孔容(V_p)呈现先增大后减小趋势,这是由于低 t 下载体内未完全反应的前驱体挥发脱除

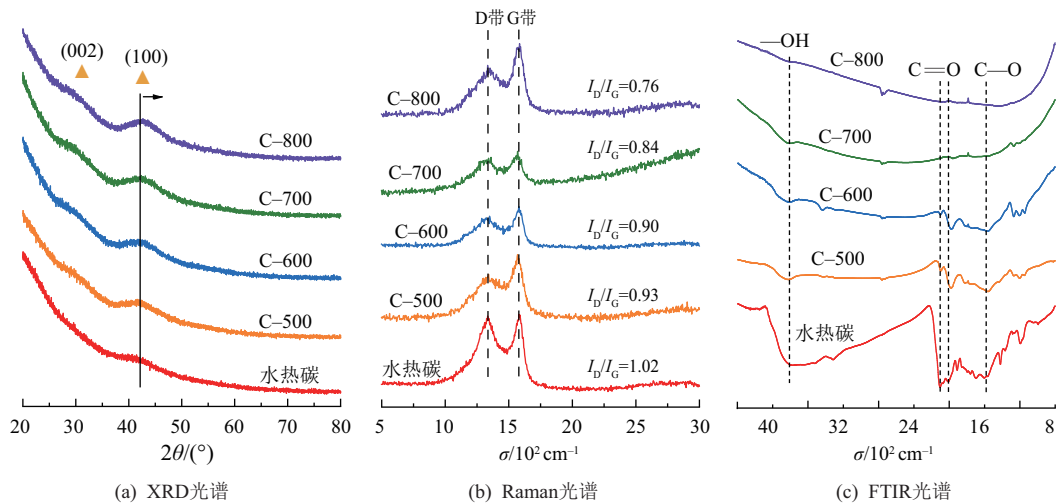


图3 载体的XRD、Raman和FTIR光谱
Fig. 3 XRD, Raman and FTIR spectra of the support

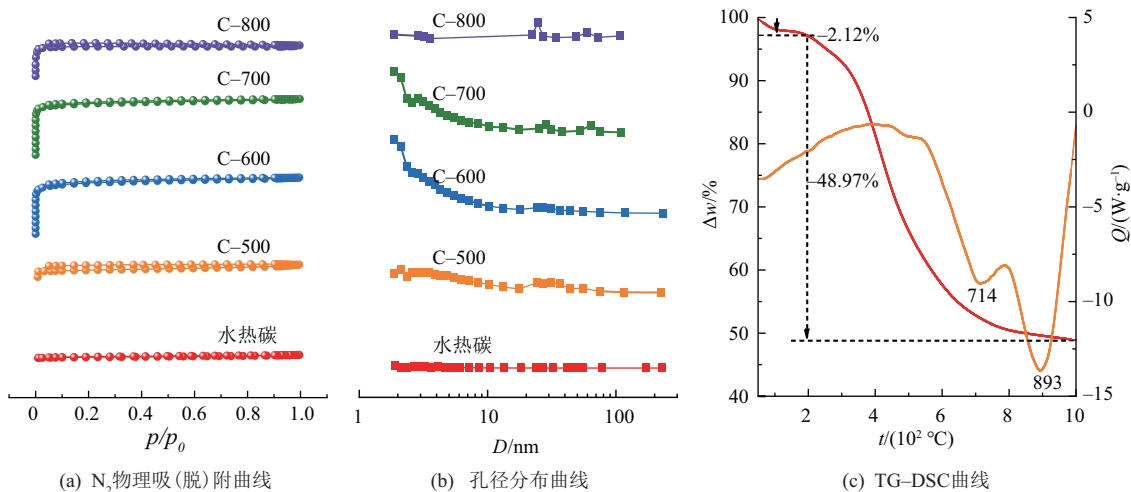


图4 载体的N₂物理吸(脱)附、孔径分布和TG-DSC曲线
Fig. 4 N₂ physical adsorption-desorption, pore size distribution and TG-DSC curves of the support

表1 载体的结构性质

Tab. 1 Textural properties of the support

载体	$S/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_o/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{mi}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{me}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	D_{av}/nm	D_{me}/nm
水热碳	4.02	7.42	0.001	0.014	4.23	3.82
C-500	58.94	26.15	0.024	0.024	2.72	7.53
C-600	523.50	40.35	0.206	0.032	1.73	2.93
C-700	542.84	34.88	0.209	0.028	1.67	3.07
C-800	391.59	5.51	0.135	0.006	1.55	8.24

注: S 、 S_o 分别为载体中微孔比表面积、外表面积; V_{mi} 、 V_{me} 分别为载体中微孔孔容、介孔孔容; D_{av} 、 D_{me} 分别为载体中微孔平均孔径、介孔孔径。

使孔道被充分疏通,进而大幅度提升了其 S 与 V_p ;当 t 过高时,载体中碳骨架发生收缩与重排,使部分微孔结构坍塌、融合并形成介孔,最终导致其 S 与 V_p 下降。

2.2 催化剂的结构及性能

2.2.1 催化剂的物相组成 反应前后催化剂的XRD光谱见图5。由图5可知,Fe₂O₃在 $2\theta=24.1^\circ$ 、 33.2° 、 35.6° 、 40.9° 和 49.5° 处的特征衍射峰分别对

应于 Fe_2O_3 的(012)、(104)、(110)、(113)和(024)晶面,对应标准卡片 PDF#33-0664^[16]。当 Fe 负载至载体后,Fe 物种以 Fe_3O_4 (PDF#19-0629)相存在,这归因于载体对 Fe 的预还原作用^[17]。Na 助剂修饰未改变催化剂的物相结构:反应后催化剂 Fe_2O_3 -spent 中主要为 Fe_3O_4 ; Fe/C-600 -spent 中为 Fe_3O_4 、 Fe_5C_2 (PDF#51-0997) 和 Fe_3C (PDF#35-0772) 的混合相;而 2Na-Fe/C-600 -spent 中主要为 Fe_5C_2 和 Fe_3C 相,未观察到 Fe_3O_4 。因此,Fe 负载

于碳载体表面,有利于 Fe 物种还原与碳化;引入 Na 助剂,促进了 Fe 物种碳化,稳固了活性相碳化铁^[6]。 Fe_3O_4 是水煤气变换反应中的活性相,而碳化铁能够促进催化剂对 CO 的吸附、解离与活化,是 FTS 中核心活性相。同时,碳化铁还能调控催化剂表面吸附行为,抑制二次加氢副反应,从而有效提升催化反应的烯烃选择性。催化剂中物相组成为 CO 加氢制烯烃反应提供了良好的结构基础^[18]。

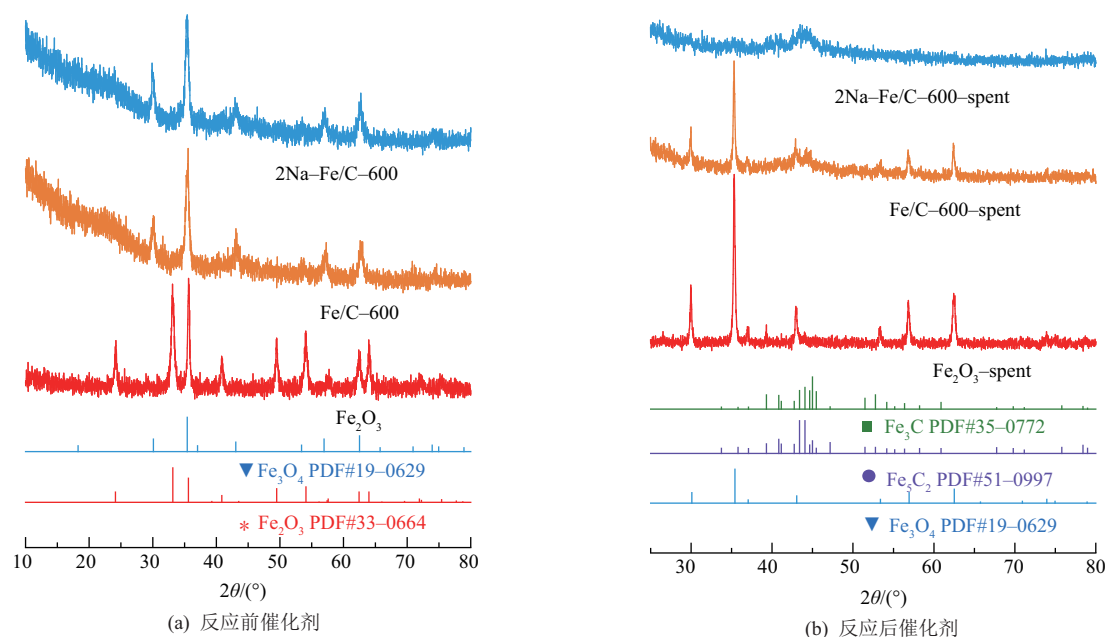


图 5 催化剂反应前后的 XRD 光谱

Fig. 5 XRD patterns of the catalyst before and after reaction

2.2.2 催化剂形貌 采用 TEM 分析催化剂的微观形貌特征(图 6)。由图 6 可知,所有催化剂保持球形形貌;Fe 较均匀分散于载体表面; Fe/C-600 中 Fe 粒径(D)主要集中在 44 nm,引入 Na 助剂后略有减小;催化剂中各元素均匀分布。

2.2.3 催化剂表面元素及价态 通过 XPS 分析催化剂表面相关物种、元素及价态(图 7)。总谱显示,所有催化剂中均有归属于 C、O 和 Fe 的特征峰;在 2Na-Fe/C-600 中还观察到 Na 特征峰。从 C 1s 能谱中拟合得到归属于 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 的 3 个特征峰,从 O 1s 能谱中拟合得到归属于 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 和 O^{2-} 的 3 个特征峰^[7]。 Fe/C-600 、 2Na-Fe/C-600 表面含有较多 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 基团,显示在催化剂表面成功引入了含氧基团。Fe 2p 能谱中存在归属于 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 、 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 的特征峰,对特征峰进行分峰拟合,发现 Fe/C-600 、 2Na-Fe/C-600 中 Fe^{2+} 的比例显著增加,进一步验证了载体对 Fe 的预还原作用。此外,相较于 Fe/C-600 , 2Na-Fe/C-600 中

Fe $2p_{3/2}$ 特征峰的结合能向低场偏移,显示 Na 向 Fe 发生了电子转移。因此,富电子 Fe 位点促进了催化剂对 CO 的吸附、解离,进而促进活性相碳化铁和 CH^* 中间体生成,从而大大提升了催化剂的催化性能^[19]。

2.2.4 催化剂的还原吸附行为 H_2 -TPR 实验结果见图 8。由图 8 可知,所有样品均出现两个明显的 H_2 消耗峰,且分别对应 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (I)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$ (II) 连续还原过程^[20]。Fe 负载至载体后, H_2 消耗峰向低温方向偏移,显示引入的载体促进了还原过程,提高了活性金属的分散度^[21-22]。引入 Na 助剂后,催化剂的还原峰向高温方向偏移;但与 Fe_2O_3 样品相比, 2Na-Fe/C-600 催化剂仍表现出较好还原能力。CO-TPD 实验结果显示,低于 200 °C 的脱附峰对应 CO 的物理吸附 (I); 300~550 °C 的脱附峰归因于 CO 的非解离吸附 (II),与催化剂表面中等强度吸附作用有关; 630~800 °C 的脱附峰对应 CO 的解离、吸附 (III),与催化剂表面强吸附作用有关^[23]。因此, Fe/C-600 催化剂对 CO 的吸附能力提升,且

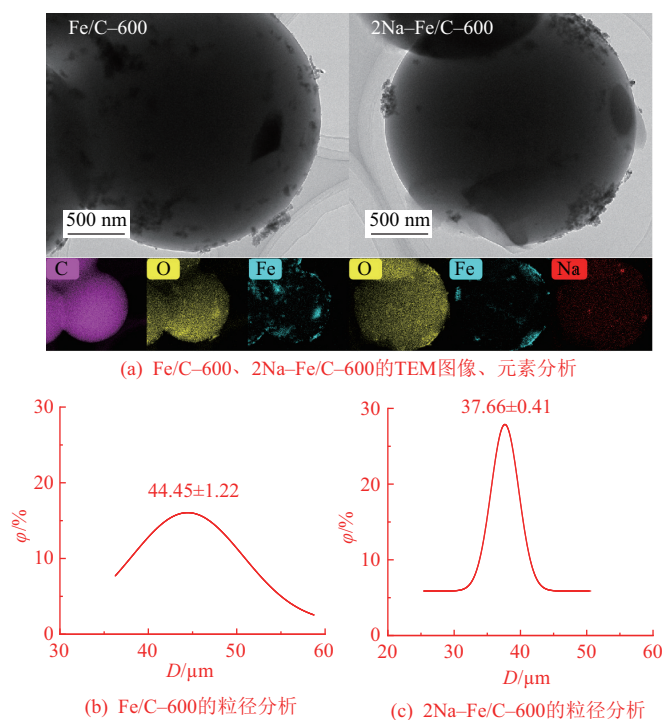


图6 催化剂的TEM图像、元素分布和粒径统计

Fig. 6 TEM images, elemental distribution and particle size statistics of the catalyst

在引入Na助剂后进一步增强。CO的有效吸附可促进其活化过程,进而促进碳化铁和 CH^* 生成^[24-26]。研究结果显示,CO与 H_2 在催化剂表面存在竞争吸附,CO的有效吸附,可抑制 H_2 吸附,弱化催化剂的加氢能力,从而提高催化反应的烯烃选择性^[27-28]。

2.2.5 催化剂结构与性能之间的构效关系 催化剂的催化性能见图9。 Fe_2O_3 催化剂表现出较高的 $c(\text{CO})$,但反应产物以饱和烷烃为主,烯烃选择性较低,即 $s_1=28.63\%$,O/P值为1.22, $s_5=28.48\%$ 。引入碳载体后,碳载体调控了Fe物种的微环境,使催化反应产物分布发生明显变化,即 $c(\text{CO})=80.88\%$, $s_1=38.31\%$,O/P值提升至2.7, $s_5=47.92\%$ 。相较于 Fe_2O_3 ,Fe/C-600催化反应的产物碳链增长能力增强,碳链增长因子(α)由0.54提升至0.56, $s_4=28.64\%$ 。经Na助剂修饰后,催化剂的催化性能显著提升。随着Na助剂质量分数(w)增加,烯烃选择性呈现火山型分布,且在 $w=2\%$ 时催化剂的催化性能最好。2Na-Fe/C-600在保持催化反应的 $c(\text{CO})=86.76\%$ 同时,仍保持较高烯烃选择性,即 $s_1=41.92\%$,O/P值达5.68, $s_5=66.31\%$;催化反应产物的碳链增长能力进一步增强($\alpha=0.60$), $s_4=41.92\%$;在连续运行48 h内,2Na-Fe/C-600的催化性能保持稳定。

分析结果显示,引入碳载体能够有效分散活性

金属,表面含氧基团改变了催化剂表面微环境,从而促进了催化剂对CO的吸附和碳化反应。经Na助剂修饰后,电子转移效应使Fe位点电子云密度增加,提高了催化剂对CO的吸附能力,促进了活性相碳化铁和 CH^* 中间体生成,并有效稳固了碳化铁。同时,含氧基团和Na助剂的协同作用,改变了催化剂表面微环境,提高了催化剂的催化活性与反应的烯烃选择性。

3 结论

1)制得的水热碳载体呈现簇状球形形貌,表面富含氧官能团。改变热解温度,能够有效调控碳载体的表面基团、比表面积与孔结构。在最优热解温度(600℃)下,制得的碳载体具备富含氧官能团、适宜的比表面积和孔结构。

2)碳载体的引入促进了活性金属分散,表面含氧基团改变了催化剂表面微环境,从而提升了催化反应的烯烃选择性与产物的碳链增长能力。其中,在Fe/C-600催化下,反应的 $c(\text{CO})=80.88\%$,产物中 $\text{C}_2\sim\text{C}_4=$ 选择性(s_1)为38.31%,O/P值由1.22提升至2.7,总烃产物中线性 α -烯烃选择性(s_5)为47.92%。

3)引入Na助剂后,电子转移效应调控了Fe位点电子云密度,提高了催化剂对CO的吸附能力,这

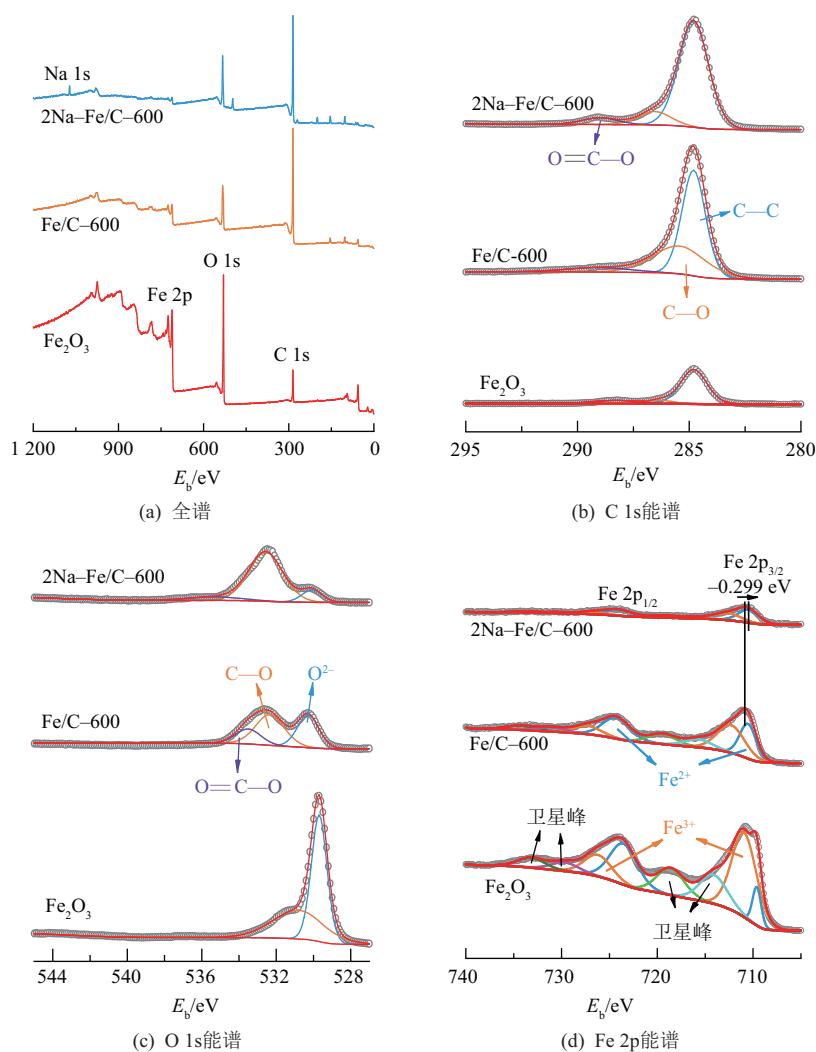
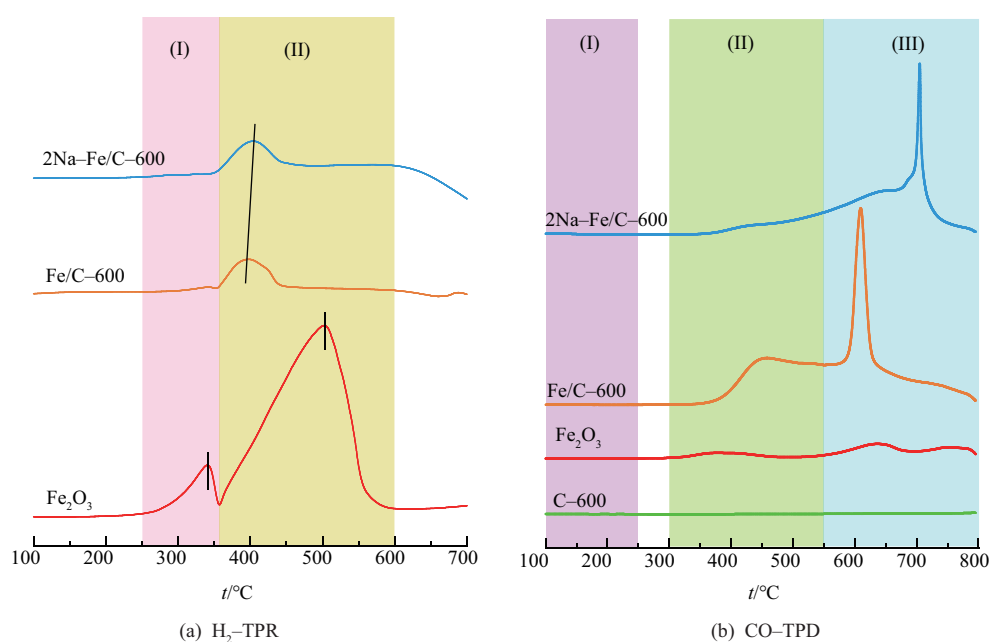


图7 催化剂的XPS光谱

Fig. 7 XPS spectra of the catalysts

图8 催化剂的 H_2 -TPR、CO-TPD曲线Fig. 8 H_2 -TPR and CO-TPD curves of the catalysts

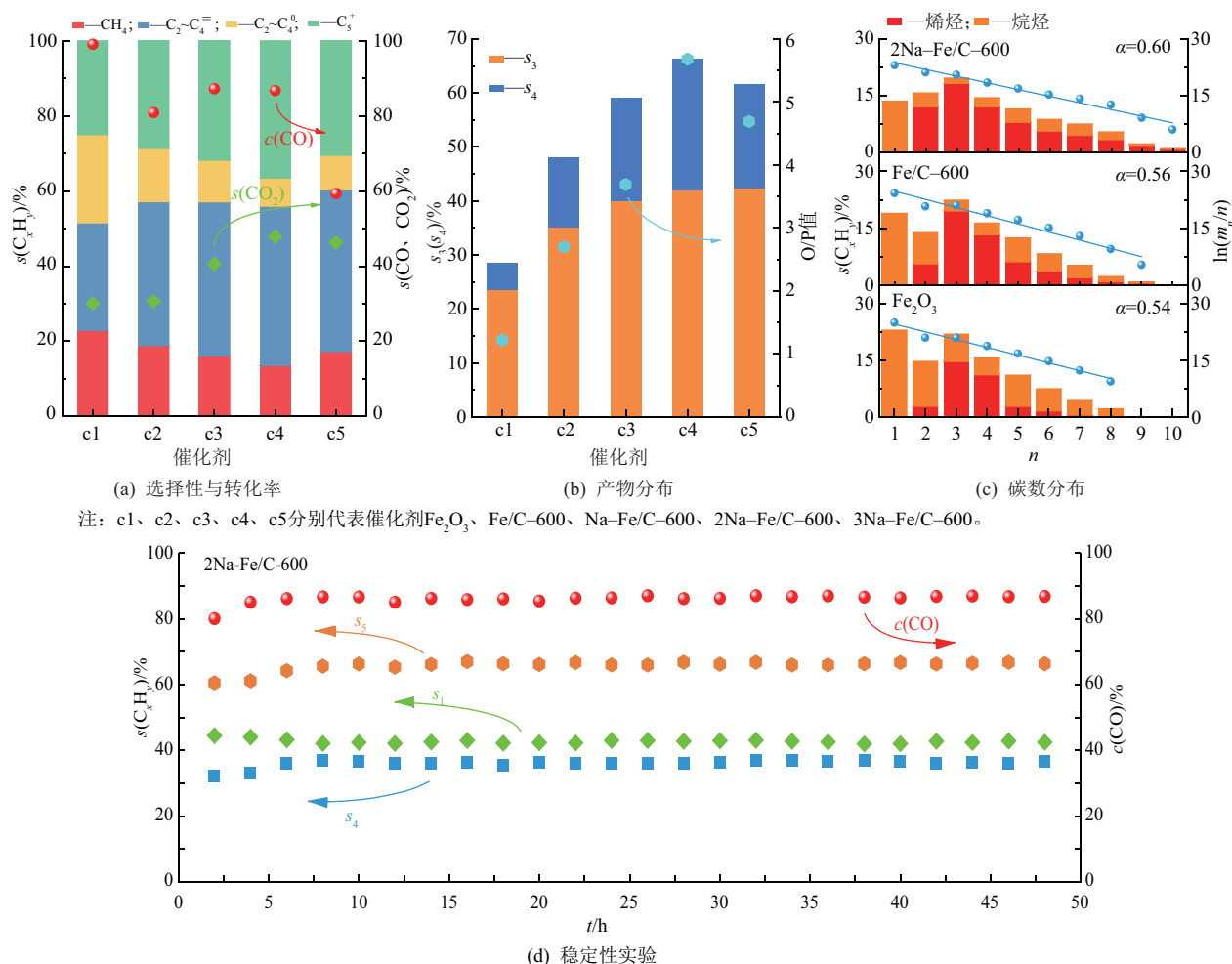


图 9 催化剂的催化性能与稳定性

Fig. 9 Catalytic performance and stability of the catalysts

不仅利于活性相碳化铁的形成与稳定,还促进了产物的碳链增长,并削弱了催化剂的加氢活性。当 Na 的修饰质量分数为 2% 时,催化剂的性能最好,即反应的 $c(\text{CO}) = 86.76\%$, $s_1 = 41.92\%$, O/P 值为 5.68, $s_5 = 66.31\%$;同时,在连续运行 48 h 内,催化剂的催化性能无明显衰减。

参考文献:

- [1] 张庆旭,王康洲,李财虎,等. 表面改性 Fe/CS 调控 CO 加氢产物分布研究[J]. 低碳化学与化工, 2024, 49(8): 18-27.
- [2] Zhai Peng, Xu Cong, Gao Rui, et al. Highly tunable selectivity for syngas-derived alkenes over zinc and sodium-modulated Fe_5C_2 catalyst [J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2016, 55(34): 9902-9907.
- [3] Zhang Juan, Abbas M, Chen Jiangang. The evolution of Fe phases for fused iron catalysts during the reduction

and Fischer-Tropsch synthesis [J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 16: 3626-3636.

- [4] 张雪建,王静,李珂,等. K 助剂修饰 ZIF-8 衍生碳负载 Fe 基催化剂调控费托合成产物分布[J]. 宁夏大学学报(自然科学版中英文), 2025, 46(3): 292-301.
- [5] Chen Yanping, Wei Jiatong, Duyar M S, et al. Carbon-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. Chemical Society Reviews, 2021, 4(50): 2337-2366.
- [6] Bai Jingyang, Qin Chuan, Xu Yanfei, et al. Preparation of nitrogen doped biochar-based iron catalyst for enhancing gasoline-range hydrocarbons production [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(40): 45516-45525.
- [7] Zhang Xuejian, Zhang Shuai, Liang Jie, et al. Surface modification of Fe-based catalysts for promoting highly selective linear α -olefin formation in Fischer-Tropsch synthesis [J]. Applied Catalysis A: General, 2025, 707: 120504.
- [8] Chen Mingqiang, Shen Xuemei, Li Chang, et al.

- Sodium promotion in hydrothermal carbon-derived Fe/Fe₃C catalysts enables reversal of olefin-paraffin selectivity in Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 525: 170711.
- [9] Wang Ruifeng, Chen Yusen, Shang Xin, et al. Reversing the selectivity of alkanes and alkenes in iron-based Fischer-Tropsch Synthesis: The precise control and fundamental role of sodium promotor [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(14): 11121-11130.
- [10] Chen Fuqiang, Shang Hua, Hai Guangtong, et al. Sub-Ångstrom pore engineering in carbon molecular sieves realizes diffusion-gated kinetic sieving of alkenes from alkanes [J/OL]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2025, 64(36): e202513448. <https://doi.org/10.1002/anie.202513448>.
- [11] Liu Guoguo, Chen Qingjun, Erdenebatar O, et al. Nitrogen-rich mesoporous carbon supported iron catalyst with superior activity for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Carbon*, 2018, 130: 304-314.
- [12] Li Zhuangnan, Gadipelli S, Li Hucheng, et al. Tuning the interlayer spacing of graphene laminate films for efficient pore utilization towards compact capacitive energy storage [J]. *Nature Energy*, 2020, 5: 160-168.
- [13] 吴有林,王海余,靳治良. 水热一锅共轭法合成石墨炔的研究与应用[J]. *宁夏大学学报(自然科学版中英文)*, 2024, 45(4): 361-371.
- [14] Zhang Yuxi, Guo Xinyu, Liu Bo, et al. Cellulose modified iron catalysts for enhanced light olefins and linear C₅⁺ α -olefins from CO hydrogenation [J]. *Fuel*, 2021, 294: 120504.
- [15] 李虹,王骏邳,傅亚杰,等. LSPR效应对 Au/ZnO 催化剂光热催化 CH₄氧化制 CH₃OH 性能的影响[J]. *宁夏大学学报(自然科学版中英文)*, 2025, 46(3): 248-255.
- [16] Zhang Xuejian, Wang Yongjie, Zhao Shuanghong, et al. Precise tuning of N configurations on Fe/CN catalysts achieves high selectivity for linear α -olefins in Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 534: 175082.
- [17] Zhu Rui, Wang Kangzhou, Xing Yaqing, et al. Preparation of Fe-based catalysts from waste biomass as a carbon carrier and its catalytic performance in CO₂ hydrogenation [J]. *New Journal of Chemistry*, 2024, 48: 9920-9930.
- [18] Liang Jie, Gao Xinhua, Zhang Xuejian, et al. Highly selective linear α -olefins production from syngas over alkali free Fe_xC_y@MnO_x catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2026, 457: 116791.
- [19] Zhang Wenxia, Zhang Hongtao, Abbas M, et al. Eco-friendly solid-state synthesis of Na-promoted Mn-Fe/ZrO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Fuel*, 2024, 363: 131013.
- [20] 张雪建,王舜,张帅,等. PFTS 改性 Fe₃O₄@SiO₂ 催化剂对费托合成产物分布的影响[J]. *低碳化学与化工*, 2025, 50(5): 93-100.
- [21] Wu Jianghong, Wang Liancheng, Yang Xi, et al. Support effect of the Fe/BN catalyst on Fischer-Tropsch performances: Role of the surface B-O defect [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57: 2805-2810.
- [22] Zhao Qiao, Han Xiaoxue, Liang Haoting, et al. Activating nitrogen-doped carbon nanosheets by KOH treatment to promote the Fischer-Tropsch synthesis performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140810.
- [23] 李柳柳,张明伟,汪颖军,等. Fe/SAPO-34 催化剂制备及其 CO 加氢制低碳烯烃性能研究 [J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2025, 53(4): 504-514.
- [24] 李长霄,李杰,路七超,等. 含铁锰的有机凝胶原位还原和碳化及其费托合成反应性能[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2024, 52(9): 1256-1265.
- [25] Zhang Shuai, Wang Kangzhou, He Fugui, et al. H₂O derivatives mediate CO activation in Fischer-Tropsch synthesis: A review [J]. *Molecules*, 2023, 28(14): 5521.
- [26] He Fugui, Kong Xiangbin, Zhang Tong, et al. Mechanistic insight into accelerating of light olefin products by surface OH⁺ group on the Fe₅C₂ catalyst [J]. *Fuel*, 2025, 381: 133635.
- [27] Guo Xinyu, Liu Bo, Gao Xinhua, et al. Improved olefin selectivity during CO hydrogenation on hydrophilic Fe/HAP catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2023, 410: 193-204.
- [28] Zhang Chenghua, Zhao Guoyan, Liu Kangkai, 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: 35-43.

(下转第 457 页)