

文章编号:1671-6833(2022)04-0097-07

Na 对 Fe-Zn 催化剂结构及 CO₂ 加氢制烯烃的影响

孙超, 张振洲, 陈宝见, 杜春丽, 涂维峰

(郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 二氧化碳加氢制备烯烃是实现二氧化碳转化的有效途径之一, 二氧化碳先后通过逆水煤气反应和费托合成反应生成高附加值产品。铁基催化剂具有很好的逆水煤气以及费托合成活性, 然而 CO₂ 加氢制备烯烃过程中存在多种副反应, 导致烯烃选择性较低。如何提高铁基催化剂性能成为工业化的重要问题。通过定量浸渍法制备一系列不同 Na 含量的 Fe-Zn 催化剂, 采用稳态反应速率测定、原位 X 射线光电子能谱(*In-situ* XPS)、原位 X 射线衍射(*In-situ* XRD)以及原位漫反射红外傅里叶变换光谱(*In-situ* DRIFTS)技术, 探究碱金属 Na 对铁基催化剂结构及 CO₂ 加氢直接合成烯烃活性的影响。研究发现: 在 Fe-Zn 催化剂 CO 还原过程与 CO₂ 加氢反应过程中, 碱金属 Na 的引入导致 Fe₃O₄ 含量降低, Fe₅C₂ 含量提高, 表明碱金属 Na 有利于 Fe₅C₂ 生成, 同时 XPS 结果表明 Na 与 Fe₅C₂ 之间存在电子转移, 导致 Fe₅C₂ 电子云密度增大, 不利于烯烃二次加氢反应, 提高了烯烃与烷烃的比例; 此外 Na 可以调节表面 CH_x^{*} 物种比例, 随着 Na 含量的提高, 表面 CH^{*} 与 CH₂^{*} 之间的比例增大, 导致表面 CH^{*} 物种的相对增加, 有利于提高 C-C 耦合能力; Na 的引入可以提高 Fe-Zn 催化剂催化 CO₂ 加氢合成烯烃的性能, 在温度 593 K 和反应压力 1.5 MPa 时, CO₂ 转化率可达到 35%, 碳氢化合物中烯烃选择性高达 65%, 烯烃比大于 6, 且 CO 选择性较低为 18%。

关键词: 二氧化碳; 烯烃; 碱金属; 铁物种; 加氢

中图分类号: TQ426; TQ221.2

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2022.01.009

0 引言

面对严峻的二氧化碳减排压力^[1], 如何将二氧化碳资源转化成高附加值产品成为当今 C1 化学研究的热点和难点^[2]。发展高效二氧化碳转化和利用技术, 对可持续发展战略和二氧化碳减排任务有重要意义。低碳烯烃是目前许多化工产品的重要原料, 是石化行业的核心产业。传统烯烃的生产方式主要有 3 种工艺路线: 石脑油制烯烃、煤制烯烃和丙烷脱氢制烯烃(PDH)^[3], 都存在不可持续与环境不友好的问题, 因此急需一条新型路线制备烯烃。许多研究学者对二氧化碳加氢制备烯烃进行研究。有相关文献报道铁基催化剂具有很好的二氧化碳加氢制备烯烃的活性^[4]。同时铁来源广、价格便宜, 因此铁基催化剂具有二氧化碳加氢制备烯烃的工业化潜力。Fe 基催化剂可以通过逆水煤气(RWGS)反应和费托合成

(FT)反应使二氧化碳与氢气直接反应生成烯烃^[5], 但由于副产物众多, 导致烯烃的选择性太低。许多研究者试图通过添加其他金属对 Fe 基催化剂进行修饰以影响烯烃和烷烃的生成速率, 从而获得所需的反应产物。有文献报道添加碱金属 Na^[6-7]、K^[8]的铁基催化剂可以抑制甲烷的生成, 提高烯烃的选择性以及产率。添加 Zn^[9]可以提高烯烃活性相的稳定性, 也可以改善铁基催化剂催化二氧化碳加氢制备烯烃的活性。虽然研究人员探索了碱金属对铁基催化剂活性的影响, 但碱金属 Na 对铁基催化剂表界面结构修饰, 以及结构变化对 CO₂ 加氢活化速率和含碳产物分布规律的内在作用机理依然不清楚。

本文通过定量等体积浸渍的方法, 制备一系列不同 Na 含量的 Fe-Zn 催化剂, 研究碱金属 Na 对 Fe-Zn 催化剂催化二氧化碳加氢制备烯烃活性的影响, 以及碱金属 Na 对 Fe-Zn 催化剂结构调整

收稿日期: 2021-05-16; 修订日期: 2021-08-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22078307); 河南省高校科技创新团队支持计划(18IRTSTHN)

通信作者: 涂维峰(1986—), 男, 四川阆中人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事分子反应动力学研究, E-mail: weifengtu@zzu.edu.cn。

的作用规律与机制。本次实验结果对开发新型铁基催化剂具有指导性意义。

1 实验方案

1.1 催化剂制备

采用共沉淀的方法制备 Fe-Zn 催化剂前驱体,将 8.23 g 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (阿拉丁,质量分数 99%) 和 4.55 g 的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (阿拉丁,质量分数 99.99%) 溶解到 200 mL 超纯水 ($>18.2 \text{ M}\Omega$) 中。随后在 298 K、持续搅拌的条件下,将 200 mL 碳酸钠溶液 (0.2 mol/L) 以 $0.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度逐滴加到铁锌溶液中,沉淀物在 298 K 下,静置 2 h 后进行离心洗涤 ($>18.2 \text{ M}\Omega$, $>15 \text{ dm}^3$), 去除 Na 离子。得到的前驱体在 333 K 烘箱中干燥 12 h 后取出研磨,研磨后的样品放入马弗炉中,以 5 K/min 升温速率从常温升到 673 K,恒温保持 4 h 进行焙烧,最后降至常温,取出催化剂,命名为 Fe-Zn 催化剂。

使用等体积浸渍的方法制备不同 Na 摩尔分数 ($0 \sim 3\%$) 的 Fe-Zn 催化剂。通过等体积浸渍方法将硝酸钠溶液掺杂到 Fe-Zn 催化剂中,静置 2 h,随后在 333 K 烘箱中干燥 12 h,然后取出研磨进行焙烧。焙烧过程中先以 5 K/min 升温速率从常温升到 673 K,然后恒温保持 4 h,最后降至常温,得到 Fe-Zn-1.3Na、Fe-Zn-2Na、Fe-Zn-3Na 催化剂 (记为 Fe-Zn- $x\text{Na}$, x 表示 Na 与 Fe+Zn 的摩尔分数)。

1.2 催化剂表征

现场原位 X 射线衍射 (*In-situ* XRD) 采用德国布鲁克 D8 Advance 型号的 X 射线衍射仪。催化剂粉末装入陶瓷样品架 (直径 10 mm) 中,样品采集使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 加速电压为 40 kV,检测器电流为 40 mA,采集范围 $10^\circ \sim 80^\circ$,步长为 $0.02^\circ/\text{s}$ 。催化剂粉末在体积分数 10% 的 CO 气氛 (50 mL/min , 氩气作为稀释气) 下,从 298 K 升高到 623 K (升温速率 5 K/min), 然后恒温还原 5 h,采集还原后催化剂的 XRD 谱图。将预还原的催化剂样品在流动氩气 (50 mL/min) 中冷却至反应温度 593 K,将其暴露于 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 混合物 ($n(\text{H}_2):n(\text{CO}_2):n(\text{Ar}) = 3:1:4$, 30 mL/min) 中反应 10 h,采集反应后催化剂的 XRD 谱图。

现场原位 X 射线光电子能谱 (*In-situ* XPS) 的 X 射线设置加速度电压 15 kV,辐照功率 80 W。采集的所有 XPS 光谱在 25 eV 的通能和 0.05 eV 的能量分辨率的条件下获得。催化剂被压到一个

干净的不锈钢样品网中 (不锈钢网 2.25 cm^3 、样品 1 cm^3), 然后直接转移到样品制备腔室中,通入流动体积分数 10% CO (50 mL/min , 氩气作为稀释气) 气体,在 623 K、0.5 MPa 的条件下,恒温还原 5 h。将处理后的催化剂在流动的氩气中冷却至室温,然后置于动态真空中,最后转移到 XPS 分析腔室内进行样品采集,分析腔内压力小于 $3.3 \times 10^{-10} \text{ Pa}$ 。通过使用 CasaXPS 软件对光谱进行反卷积分析,所有的电子结合能经 C1s (284.6 eV) 校准。

原位漫反射红外 (*In-situ* DRIFTS) 实验采用赛默飞世尔 iS50 型号的漫反射红外仪。样品采集范围 $600 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数 64 次,分辨率 0.4 cm^{-1} 。催化剂样品被放置在一个陶瓷坩埚 (内径 4.5 mm) 中,通入体积分数 10% CO (50 mL/min , 氩气作为稀释气) 气体,从 298 K 升至 623 K (升温速率 5 K/min), 然后恒温 5 h 进行催化剂还原,还原后的催化剂降温至 623 K, 然后催化剂暴露在 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ (1.5 MPa , 562.5 kPa H_2 , 187.5 kPa CO_2 , $n(\text{H}_2):n(\text{CO}_2) = 3$, 氩气作为平衡气体, 30 mL/min) 中反应 2 h,随后在氩气的气氛下降温至 313 K,采集红外谱图。

1.3 催化剂性能测试

本文采用固定床微分反应器系统来评价负载型 Fe 基催化剂 CO_2 加氢性能。反应原料包括 H_2 (济宁协力特种气体有限公司,体积分数 99.999%)、 CO (济宁协力特种气体有限公司,体积分数 99.99%)、25% CO_2/Ar (济宁协力特种气体有限公司,体积比) 和 Ar (济宁协力特种气体有限公司,体积分数 99.999%)。在线色谱 (上海瑞瑞敏有限科技公司,GC2060) 分析出口处的产物及相关浓度。尾气通过气通阀的两根定量管分成两路,一路进入 HP-PLOT-Q 毛细柱 (安捷伦, 19091P-QO4PT, $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 20.00 \mu\text{m}$) 进行碳氢化合物分离,随后进入氢火焰离子检测器 (FID2,检测温度 473 K); 另外一路进入 TDX-01 填充柱,分离后先后进入热导检测器 (TCD 检测器,检测温度 383 K,桥流设定为 60 mA), 甲烷转化炉和氢火焰离子检测器 (FID1,检测温度 473 K) 检测二氧化碳、一氧化碳和氢气的浓度。

首先通过催化剂进行造粒,并筛选保留 $150 \sim 250 \mu\text{m}$ 的颗粒,然后与石英砂 ($150 \sim 250 \mu\text{m}$) 进行等质量比物理混合,消除床层的浓度和温度梯度,最后催化剂和石英混合物被夹在石英棉 ($4 \sim 10 \mu\text{m}$) 之间。具体实验条件如下:0.1 g 的催化

剂装入反应器后,在 0.5 MPa 的条件下,通入体积分数 10% 的 CO (50 mL/min, 氩气作为稀释气),从常温升温至 623 K (升温速率:5 K/min),还原 5 h,随后切换成纯 Ar (30 mL/min),降温至 593 K,然后升压 (1.5 MPa) 通入反应气 ($n(\text{H}_2):n(\text{CO}_2):n(\text{Ar})=3:1:4$, $GHSV=10\,000\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$),反应 20 h。

通过进出口 CO₂ 的摩尔流量的差值计算 CO₂ 转化率 X_{CO_2} :

$$X_{\text{CO}_2}=\frac{F_{\text{CO}_2,\text{in}}-F_{\text{CO}_2,\text{out}}}{F_{\text{CO}_2,\text{in}}}。$$

(1)

式中: $F_{\text{CO}_2,\text{in}}$ 与 $F_{\text{CO}_2,\text{out}}$ 分别为进口与出口的 CO₂ 摩尔流量。

碳氢化合物中各产物的选择性 D_i (i 代表 CH₄、C₂H₄、C₂H₆ 等) 由反应器出口碳氢化合物的碳摩尔流量与所有碳氢化合物的碳摩尔流量之和的比值来计算:

$$D_i=\frac{\nu_i F_{i,\text{out}}}{\sum F_{i,\text{out}}}。$$

(2)

式中: $F_{i,\text{out}}$ 为出口含碳产物的摩尔流量; ν_i 为含碳产物的含碳数量。

2 分析与讨论

2.1 不同 Na 含量对 Fe-Zn 催化剂催化 CO₂ 加氢反应活性的影响

如图 1 为不同 Na 含量的 Fe-Zn 催化剂在反应温度 593 K、反应压力 1.5 MPa、 $n(\text{H}_2):n(\text{CO}_2):n(\text{Ar})=3:1:4$ 、空速 $10\,000\text{ cm}^3\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 的条件下反应 20 h 后 CO₂ 加氢制烯烃的性能,详细性能列于表 1。结果表明二氧化碳转化率为

(35±2)%,没有明显变化,因此 CO₂ 的转化率对 Na 含量并不敏感,而一氧化碳选择性略有升高。有文献报道铁基催化剂中,二氧化碳在 Fe₃O₄ 活性相中发生逆水煤气反应解离成 CO,随后通过铁碳化合物进行 CO 加氢(费托合成),以 C-C 耦合方式生成碳氢化合物^[5, 10]。由于 CO₂ 转化率不变,一氧化碳的选择性增大,因此 Na 的引入抑制 CO 后续加氢反应,导致一氧化碳选择性升高。而其他含碳产物的分布随 Na 含量的增加而发生显著变化。如图 1 所示,Na 原子分数从 0 增加到 3.0%,烷烃(C₂⁰~C₆₊⁰)与甲烷的选择性急剧降低,而烯烃(C₂⁼~C₆₊⁼)的选择性显著提高,表明 Na 的引入显著促进烯烃(C₂⁼~C₆₊⁼)生成速率,抑制了甲烷化反应以及烷烃的生成,导致烯烃(C₂⁼~C₆₊⁼)与烷烃(C₂⁰~C₆₊⁰)的生成比从 1.3 增加到 7.5。其次 Na 的引入导致链增长因子从 0.42 增长到 0.66,表明 Na 的引入有利于 C-C 耦合,提高高碳产物的含量。

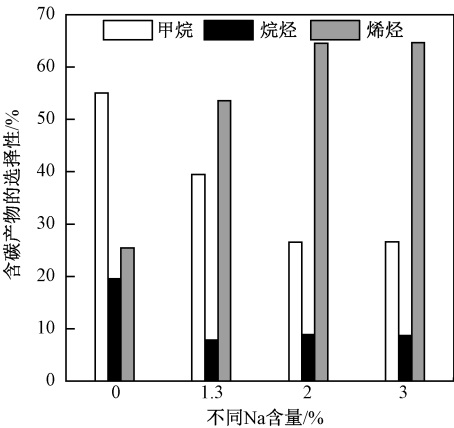


图 1 Fe-Zn-xNa 催化剂催化性能
Figure 1 Catalytic performance of Fe-Zn-xNa catalysts

表 1 不同 Na 含量 Fe-Zn 催化剂的 CO₂ 加氢性能

催化剂	CO ₂ 转化率/%	CO 的选择性/%	碳氢化合物种各含碳物种的选择性/%			烯烷比	链增长因子
			CH ₄	烯烃 C ₂ ⁼ ~C ₆₊ ⁼	烷烃 C ₂ ⁰ ~C ₆₊ ⁰		
Fe-Zn	35.3	12.6	55.0	25.5	19.5	1.3	0.42
Fe-Zn-1.3Na	37.0	16.7	39.5	52.7	7.8	6.8	0.57
Fe-Zn-2Na	36.1	17.8	26.5	64.7	8.8	7.4	0.65
Fe-Zn-3Na	36.5	18.8	26.4	64.9	8.7	7.5	0.66

2.2 碱金属 Na 对 Fe-Zn 催化剂体相结构及表面结构影响

基于碱金属 Na 对 Fe-Zn 催化剂活性的影响,本文利用原位 XRD、原位 XPS 以及原位漫反射红外表征,研究碱金属 Na 对 Fe-Zn 催化剂表界面结构的影响。

图 2 为反应前 Fe-Zn-xNa 催化剂 XRD 谱图。所有的 XRD 谱图中没有检测到 Na 相关的衍射峰,表明 Na 可能高度分散在 Fe-Zn 催化剂表面。图 2 中 Fe-Zn-xNa 催化剂的 XRD 衍射图内,在 2θ=29.9°、35.2°、42.8°、53.1°、56.6°、62.2°处有明显的衍射峰,其归属于 ZnFe₂O₄ (PDF#22-1012)

晶相,说明 Na 对 ZnFe_2O_4 晶相合成没有影响。

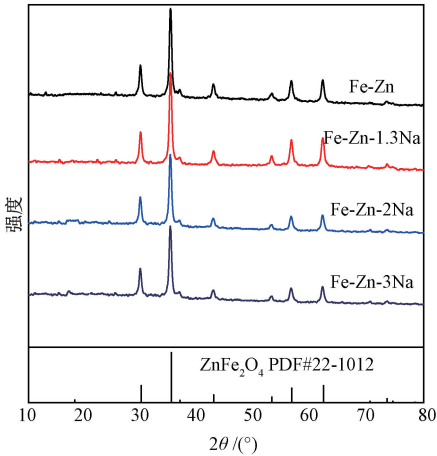


图2 Fe-Zn-xNa 催化剂的 X 射线衍射谱图 (XRD)
Figure 2 X-ray power diffractions (XRD) of fresh Fe-Zn-xNa catalysts

为了探究碱金属 Na 对体相结构的影响。通过原位 XRD 探究了 Na 对催化剂还原后(图3)与反应后(图4)体相结构的影响。图3是 Fe-Zn-xNa 催化剂在 623 K、体积分数 10%CO 的反应工况下还原 5 h 后的 X 射线衍射谱图。还原后所有 XRD 谱图中,可以观察到 ZnO 与 FeO 晶相,表明在还原后 FeO 与 ZnO 共同存在体相中,CO 可以将 ZnFe_2O_4 还原成 ZnO 与 FeO,因此 Zn 与 Fe 物种发生分离且各自团聚成氧化态晶相。但 Fe-Zn-3Na 催化剂中出现了明显的 Fe_5C_2 衍射峰,表明 Na 可以促进铁物种的碳化,形成 Fe_5C_2 晶相。有文献报道, Fe_5C_2 是合成烯烃的活性相^[11],所以 Na 的引入有利于烯烃的生成。还原后的 Fe-Zn-xNa 催化剂进行二氧化碳加氢反应,发现在 $2\theta = 35.42^\circ$ 处出现新的 XRD 衍射峰,归属为 Fe_3O_4 。其次随着 Na 含量的提高, Fe_3O_4 衍射峰强度减弱, Fe_5C_2 的衍射峰强度增强,表明 Na 有利于提高 Fe_5C_2 的稳定性,能提高烯烃的生成。

后续利用原位 X 射线光电子能谱(In-situ XPS)进一步研究了不同 Na 含量对 Fe-Zn-xNa 催化剂表面化学状态的影响。图5记录了 Fe-Zn-xNa 催化剂在 623 K 的 CO 还原 5 h 后的 Fe 2p 区域的 XPS 谱图及其反卷积结果。结果揭示了 707.3、709.4 和 711.4 eV 的 Fe $2p_{3/2}$ 信号及 720.3、722.4 和 724.4 eV 的 Fe $2p_{1/2}$ 信号(Fe $2p_{1/2}$)。两个轨道信号的前者($2p_{3/2}$:707.3 eV 和 $2p_{1/2}$:720.3 eV)归为表面 Fe_5C_2 物种^[12];两个轨道信号的后者($2p_{3/2}$:709.4 eV 和 $2p_{1/2}$:722.4 eV)来源于 Fe^{2+} 物种;剩余的信号($2p_{3/2}$:711.4 eV 和

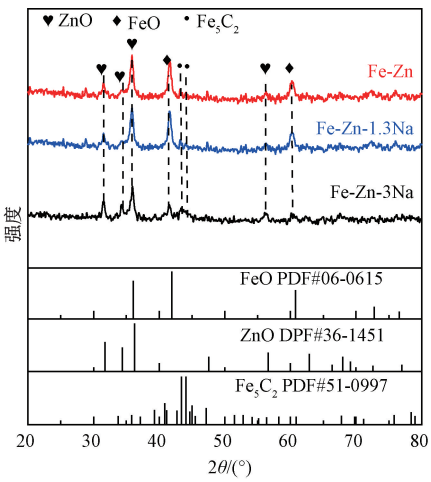


图3 Fe-Zn-xNa 催化剂一氧化碳还原后的原位 XRD 谱图
Figure 3 In-situ XRD patterns of the fresh Fe-Zn-xNa catalysts after CO reduction

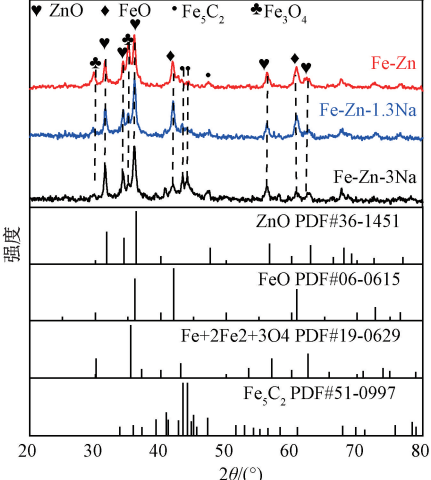


图4 Fe-Zn-xNa 催化剂反应后的原位 XRD 谱图
Figure 4 In-situ XRD patterns of Fe-Zn-xNa catalysts after CO_2 hydrogenation reaction

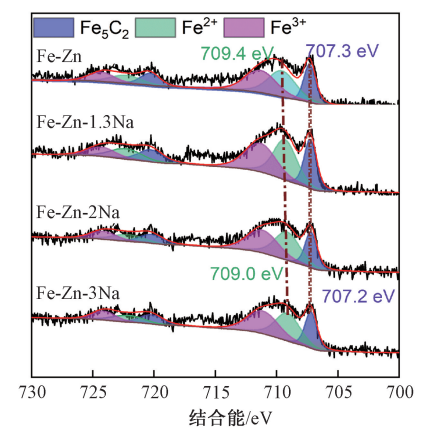


图5 Fe-Zn-xNa 催化剂 CO 还原后的原位 XPS 谱图
Figure 5 In-situ XPS spectrum of Fe-Zn-xNa catalysts after CO reduction

$2p_{1/2}$:722.4 eV)被分配给 Fe^{3+} 物种^[13]。因此,Fe-Zn-xNa 催化剂表面在 593 K 的 CO_2

加氢过程中同时存在 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Fe_5C_2 。但是 Fe^{2+} 与 Fe_5C_2 往低能量偏移,表明 Na 向 Fe^{2+} 与 Fe_5C_2 物种提供电子,使得 Fe^{2+} 与 Fe_5C_2 电子云密度增大。电子结构的改变是影响材料性能的关键因素^[14-16]。有文献报道,铁物种电子云密度提高不利于烯烃的二次加氢反应,而有利于烯烃脱附^[17],因此 Na 的引入可以向铁物种提供电子,抑制烯烃的二次加氢反应,提高烯烃与烷烃的比例,这与其活性表现一致。

2.3 碱金属 Na 对 Fe-Zn 催化剂表面特性的影响

为了了解反应状态下,催化剂表面物种的状态及规律,进行了原位反应条件下的漫反射红外实验。图6是一氧化碳还原后的 Fe-Zn-xNa 催化剂在 593 K 的二氧化碳与氢气气氛中反应 1 h 的红外光谱图。Fe-Zn-xNa 催化剂在 $2\,966\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,890\text{ cm}^{-1}$ 处都出现了相同的吸附特征峰,这些特征峰分别与 CH_3^* 、 CH_2^* 和 CH^* 的 C—H 伸缩振动有关^[5]。碳氢键吸附曲线的反卷积分析揭示了二氧化碳加氢过程中 Fe-Zn-xNa 催化剂表面存在 CH_3^* 、 CH_2^* 和 CH^* 。随着 Na 含量从 0 增加到 2.0%, Fe-Zn-xNa 催化剂中 CH^* 红外吸收峰强度相对于 CH_2^* 红外吸收峰强度逐渐增大,表明 CH^* 与 CH_2^* 相对浓度比逐渐增大。有文献报道,通过 DFT 研究,提出了在 Fe(100) 表面上形成甲烷、烯烃和烷烃的动力学反应的基元步骤^[18]。两个 CH^* 物种 ($\text{CH}^* + \text{CH}^* \rightarrow \text{CH}^* + ^*$) 通过 C-C 耦合形成表面 $\text{CH}-\text{CH}^*$ 中间体是 Fe(100) 表面形成烯烃的动力学相关步骤^[18], CH_2^* 物种逐级加氢 ($\text{CH}_2^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_3^* + ^*$ 和 $\text{CH}_3^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_4^* + ^*$) 和 C_2H_4^* 物种进一步加氢 ($\text{C}_2\text{H}_4^* + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^* + ^*$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5^* + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 2^*$) 分别是形成甲烷和烷烃的相关基元步骤^[18]。因此,碱金属 Na 可以调节表面 CH_2^* 和 CH^* 的相对浓度,提高 C-C 耦合能力,抑制甲烷生成。

2.4 碱金属 Na 调控 CO₂ 加氢制备烯烃内在机制

近年来,铁基催化剂催化 CO₂ 加氢制备烯烃得到广泛研究。在本文中,碱金属 Na 调控 Fe-Zn 催化剂表面结构与催化剂活性有密切关系。图7是总结了碱金属 Na 对 Fe-Zn 催化剂结构调控以及由此调节二氧化碳加氢制备烯烃的示意图。碱金属 Na 的引入提高了 Fe_5C_2 的含量,提供

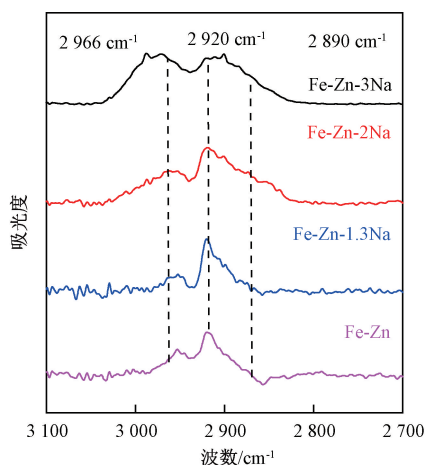


图6 Fe-Zn-xNa 催化剂反应 1 h 后的漫反射红外光谱解析
Figure 6 DRIFT spectrum of Fe-Zn-xNa catalyst after 1 h reaction

生成烯烃活性相,同时 Na 调节催化剂表面 CH^* 物种的比例,促进 C-C 耦合能力;其次 Na 与表面 Fe 物种存在电子转移,铁物种电子云密度增大,可以抑制烯烃二次加氢反应,因此最终导致烯烃选择性增大。

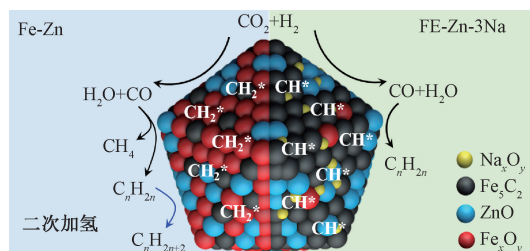


图7 Na 对 Fe-Zn 催化剂二氧化碳加氢制备烯烃的调节机制

Figure 7 Regulation mechanism of Na on hydrogenation of CO₂ to olefins over Fe-Zn catalysts

3 结论

本文通过定量浸渍的方式合成一系列不同 Na 含量的 Fe-Zn 催化剂,研究碱金属 Na 对 Fe-Zn 催化剂催化二氧化碳加氢制备烯烃活性的影响,以及碱金属 Na 对 Fe-Zn 催化剂结构调整的作用规律与机制。主要结论如下。

(1) Na 可以促进 Fe-Zn 催化剂在 CO 还原与 CO₂ 加氢反应中形成烯烃活性相 (Fe_5C_2)。

(2) Na 与表面铁物种存在电子转移,提高铁物种周围的电子云密度,导致烯烃更容易脱附,不利于二次加氢反应,从而提高烯烃与烷烃的比例。

(3) Na 可以调节催化剂表面 CH_x^* 物种的比例,促进 C-C 耦合能力,提高高碳产物。

Na 对 Fe-Zn 催化剂表面结构的调控,最终导

致碳氢化合物中烯烃选择性增大。其中 Fe-Zn-3Na 催化剂表现出最佳性能,二氧化碳转化率 35%, CO 选择性 18%, 碳氢化合物中烯烃选择性高达 65%

参考文献:

- [1] 魏冉. 基于 LSDV 估计法的中国主要品种能源消费影响碳排放强度效应分析[J]. 郑州大学学报(工学版), 2019, 40(2): 87-91.
WEI R. The impact evaluation of the consumption of main types of energy in China on carbon emission intensity based on LSDV estimation [J]. Journal of Zhengzhou university (engineering science), 2019, 40(2): 87-91.
- [2] 巩金龙. CO₂ 化学转化研究进展概述[J]. 化工学报, 2017, 68(4): 1282-1285.
GONG J L. A brief overview on recent progress on chemical conversion of CO₂ [J]. CIESC journal, 2017, 68(4): 1282-1285.
- [3] 刘洋洋, 孙超, SINGH M H, 等. 载体对铁基催化剂结构及 CO₂ 加氢制烯烃反应性能的影响特性[J]. 化工学报, 2020, 71(10): 4652-4662.
LIU Y Y, SUN C, SINGH M H, et al. Effects of identities of supports on Fe-based catalyst and their consequences on activities of CO₂ hydrogenation to olefins [J]. CIESC journal, 2020, 71(10): 4652-4662.
- [4] 张玉龙, 邵光印, 张征滢, 等. 活化气氛对 CO₂ 加氢制取低碳烯烃 Fe-K 催化剂构-效关系[J]. 化工学报, 2018, 69(2): 690-698.
ZHANG Y L, SHAO G Y, ZHANG Z P, et al. Activation atmospheres on structure-performance relationship of K-promoted Fe catalysts for lower olefin synthesis from CO₂ hydrogenation [J]. CIESC journal, 2018, 69(2): 690-698.
- [5] ZHU J, ZHANG G H, LI W H, et al. Deconvolution of the particle size effect on CO₂ hydrogenation over iron-based catalysts [J]. ACS catalysis, 2020, 10(13): 7424-7433.
- [6] 尹浩人. 碱金属和过渡金属修饰的 Fe 基催化剂用于 CO₂ 加氢制烯烃的研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2020.
YIN H R. Study on alkali metal and transition metal modified Fe based catalysts for CO₂ hydrogenation to olefins [D]. Xiamen: Xiamen University, 2020.
- [7] 贺德华, 朱起明, 徐强, 等. Cu-Fe 混合氧化物催化剂上碱金属 Na 对 CO₂ 加氢反应的影响 [J]. 天然气化工, 1997, 22(6): 1-5.
HE D H, ZHU Q M, XU Q, et al. Effect of Na in a Cu Fe mixed oxide catalyst on CO₂ hydrogenation [J]. Natural gas chemical industry, 1997, 22(6): 1-5.
- [8] DORNER R W, HARDY D R, WILLIAMS F W, et al. K and Mn doped iron-based CO₂ hydrogenation catalysts: detection of KAlH₄ as part of the catalyst's active phase [J]. Applied catalysis A: general, 2010, 373(1/2): 112-121.
- [9] ZHANG C, CAO C X, ZHANG Y L, et al. Unraveling the role of zinc on bimetallic Fe₅C₂-ZnO catalysts for highly selective carbon dioxide hydrogenation to high carbon α -olefins [J]. ACS catalysis, 2021, 11(4): 2121-2133.
- [10] HAN Y, FANG C Y, JI X W, et al. Interfacing with carbonaceous potassium promoters boosts catalytic CO₂ hydrogenation of iron [J]. ACS catalysis, 2020, 10(20): 12098-12108.
- [11] YANG S, CHUN H J, LEE S, et al. Comparative study of olefin production from CO and CO₂ using Na- and K-promoted zinc ferrite [J]. ACS catalysis, 2020, 10(18): 10742-10759.
- [12] RAMIREZ A, GEVERS L, BAVYKINA A, et al. Metal organic framework-derived iron catalysts for the direct hydrogenation of CO₂ to short chain olefins [J]. ACS catalysis, 2018, 8(10): 9174-9182.
- [13] YAMASHITA T, HAYES P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials [J]. Applied surface science, 2008, 254(8): 2441-2449.
- [14] TIAN H L, FAN H Q, MA J W, et al. Pt-decorated zinc oxide nanorod arrays with graphitic carbon nitride nanosheets for highly efficient dual-functional gas sensing [J]. Journal of hazardous materials, 2018, 341: 102-111.
- [15] MA L T, FAN H Q, FU K, et al. Protonation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for an electrostatically self-assembling carbon @ g-C₃N₄ core-shell nanostructure toward high hydrogen evolution [J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2017, 5(8): 7093-7103.
- [16] FANG J W, FAN H Q, LI M M, et al. Nitrogen self-doped graphitic carbon nitride as efficient visible light photocatalyst for hydrogen evolution [J]. Journal of materials chemistry A, 2015, 3(26): 13819-13826.
- [17] ZHAI P, XU C, GAO R, et al. Highly tunable selectivity for syngas-derived alkenes over zinc and sodium-modulated Fe₅C₂ catalyst [J]. Angewandte Chemie international edition, 2016, 55(34): 9902-9907.
- [18] NIE X W, WANG H Z, JANIK M J, et al. Mechanistic insight into C-C coupling over Fe-Cu bimetallic catalysts in CO₂ hydrogenation [J]. The journal of physical chemistry C, 2017, 121(24): 13164-13174.

Effects of Na on Structure of Fe-Zn Catalysts and Their Consequences for Olefins Formation during CO₂ Hydrogenation

SUN Chao, ZHANG Zhenzhou, CHEN Baojian, DU Chunli, TU Weifeng

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

Abstract: Formation of olefins directly from CO₂ hydrogenation is one of the effective and valuable routes for utilization. Formation of high value-added products directly from CO₂-H₂ mixtures may occur via a combination of reverse water-gas-shift (RWGS) reaction and Fisher-Tropsch (FT) synthesis over Fe based catalysts. This route produces by-products, which leads to a complex reaction system and low olefins selectivity. In this study, a series of Fe-Zn catalysts with Na were synthesized to get a deep insight into the effects of Na on the catalytic hydrogenation of CO₂ and the structures of Fe-Zn catalyst at working state, by steady-state rate measurements, *In-situ* X-ray diffraction (*In-situ* XRD), *In-situ* X-ray photoelectron spectroscopy (*In-situ* XPS), *In-situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (*In-situ* DRIFTS). Decorating with Na facilitated the formation of Fe₅C₂. Electron transfer occurred between Na and Fe₅C₂, resulting in the increase of electron density of Fe sites, which was not conducive to the secondary hydrogenation of olefin and improved the ratio of olefin to alkane. Decorating with Na facilitated C-C coupling by regulating the proportion of surface CH* species. The results showed that the Na exhibited the best catalytic performance for CO₂ hydrogenation to olefins at 593 K and 1.5 MPa. the selectivity of olefins in hydrocarbons was as high as 65%, the O/P ratio was up to 6, and the CO selectivity was below 18%.

Keywords: carbon dioxide; olefins; alkali metal; iron species; hydrogenation

(上接第 96 页)

Study on the Optimization of Coagulation Effect and Mechanism by Response Surface Methodology

PENG Zhaoxu, JIANG Kun, LOU Tianyu, NIU Ningqi, Wang Ju, LI Lei

(College of Water Conservancy Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to investigate the comprehensive effects of pH value, coagulant and coagulant aid dosage, stirring strength, and flocculation time on the coagulation process, aluminum sulfate was used as coagulant and PAM as coagulant aid to treat kaolin raw water. Turbidity, average particle size and dimension of flocs were used as response values. The response surface method was used to optimize the coagulation conditions and analyze the coagulation mechanism. Finally, the regression model equation including all parameters was established. The results showed that when the turbidity of raw water was 95.47 NTU, the turbidity removal rate was 87.42% under the conditions of pH value of 8.00, aluminum sulfate dosage of 21.47 mg/L, PAM dosage of 5.75 mg/L, stirring intensity of 31.41 r/min and flocculation time of 19.37 min. It is found that the dosage (coagulant and coagulant aid) and pH value had the most significant influence on the coagulation effect, and played a decisive role in the morphology and structure of flocs. The stirring strength and flocculation time affected the formation rate and final morphology of flocs, whose influence was less than the former. Three parallel experiments were carried out under the optimal conditions, and the relative error between the actual turbidity and the predicted value is 2.66%, which indicated that the model had guiding significance for optimizing the working conditions and enhancing the coagulation effect in practical engineering.

Keywords: aluminum sulfate; coagulation optimization; response surface method; turbidity; fractal dimension