

Fe-Co-K/ZrO₂ 催化 CO₂ 加氢制低碳烯烃

刘 强, 丁 杰, 纪国敬, 胡娟敏, 顾 浩, 钟 秦

(南京理工大学 化学与化工学院, 南京 210094)

摘 要: 近年来, 随着化石资源的消耗和 CO₂ 的大量排放, 人类面临的能源危机和温室效应问题日益严峻, 而铁基催化剂催化 CO₂ 加氢直接合成烯烃是实现 CO₂ 减排及 CO₂ 转化与利用的最佳途径之一。本研究采用浸渍法制备了氧化锆(ZrO₂)负载铁钴催化剂(Fe-Co/ZrO₂)和 ZrO₂ 负载铁钴钾催化剂(Fe-Co-K/ZrO₂)用于催化 CO₂ 加氢制低碳烯烃(C₂⁻-C₄⁻), 重点考察了 K 含量对催化反应活性的影响。活性测试结果表明, 在 300 °C 和 1.5 MPa 下, 加入 K 使 CO₂ 转化率由 40.8% 提高到 44.8%, 低碳烯烃选择性从 0.23% 增至 68.5%, 并提高了反应性能的稳定性的。表征结果显示, 加入 K 使 Fe 物种的外层电子密度增大, 提高了 Fe 对 CO₂ 的吸附强度, 促进了碳化铁的形成, 并有利于 CO₂ 在 Fe 物种上吸附后发生直接解离, 提升了 CO₂ 加氢制低碳烯烃性能。

关 键 词: CO₂ 加氢; 低碳烯烃; 铁钴催化剂; K 的影响

中图分类号: TQ426; TK91 文献标志码: A

Fe-Co-K/ZrO₂ Catalytic Performance of CO₂ Hydrogenation to Light Olefins

LIU Qiang, DING Jie, JI Guojing, HU Juanmin, GU Hao, ZHONG Qin

(School Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In recent years, with the consumption of fossil resources and the large amount of CO₂ emissions, the energy crisis and the greenhouse question become deeply serious. The direct synthesis of olefins by CO₂ hydrogenation with iron-based catalysts is one of the best ways to achieve CO₂ reduction. In this study, zirconia (ZrO₂)-supported iron-cobalt catalyst (Fe-Co/ZrO₂) and ZrO₂-supported iron-cobalt-potassium catalyst (Fe-Co-K/ZrO₂) were prepared by impregnation method, which were used for CO₂ hydrogenation to light olefins (C₂⁻-C₄⁻), and the effect of K on the catalytic activity were investigated emphatically. At the condition of 300 °C and 1.5 MPa, the activity test show that addition of K increases the CO₂ conversion from 40.8% to 44.8%, improves the selectivity of light olefins from 0.23% to 68.5%, and raises the stability of catalytic performance. The characterization results show that introduction of K improves electron cloud density of the iron species, enhances adsorption strength of the Fe to CO₂, promotes the formation of iron carbide, and facilitates direct dissociation of CO₂ after adsorption on Fe species, thus boosts the performance of CO₂ hydrogenation to light olefins.

Key words: CO₂ hydrogenation; light olefin; iron-cobalt catalyst; effect of K

收稿日期: 2021-01-25; 收到修改稿日期: 2021-03-30; 网络出版日期: 2021-04-25

基金项目: 国家自然科学基金(21908108); 江苏省科技项目(BK20180449); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(30920041108); 江苏高校品牌专业建设工程资助项目
National Natural Science Foundation of China (21908108); Scientific and Technological Project of Jiangsu Province (BK20180449); Fundamental Research Funds for the Central Universities (30920041108); Top-notch Academic Programs Project of Jiangsu Higher Education Institutions

作者简介: 刘 强(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: qiaangliu@163.com

LIU Qiang(1996-), male, Master candidate. E-mail: qiaangliu@163.com

通信作者: 丁 杰, 讲师. E-mail: tonlyjding@njust.edu.cn; 钟 秦, 教授. E-mail: zq304@njust.edu.cn

DING Jie, lecturer. E-mail: tonlyjding@njust.edu.cn; ZHONG Qin, professor. E-mail: zq304@njust.edu.cn

近年来,随着化石资源的大量燃烧和 CO₂ 排放量的增长,温室效应日益严重。为了减少温室效应,科研工作者们围绕 CO₂ 捕集与利用开展了大量研究工作^[1]。低碳烯烃是一种重要的化工原料,被广泛用于合成树脂、合成橡胶和合成纤维的生产。随着石油资源的枯竭和低碳烯烃需求量的增大,传统的低碳烯烃生产方式如石脑油裂解等已无法满足现代工业的发展需求。为此,研究者开展了将 CO₂ 与可再生的 H₂ 相结合制备低碳烯烃的研究工作^[2]。

有文献报道^[3],铁基催化剂在催化 CO₂ 加氢制备低碳烯烃方面有较好的活性。一般认为,铁基催化剂催化 CO₂ 加氢的反应过程是由逆水煤气反应(RWGS)和费托合成反应(FTS)偶联而成^[4]。Satthawong 等^[5-6]发现在铁基催化剂引入少量钴助剂能够促进 RWGS 反应,提高 CO₂ 转化率并有利于碳链的增长。同时加入 K、Mn 等^[4]助剂可进一步提升低碳烯烃的收率。尽管有文献报道^[4,6-7] K 能够改变铁基催化剂对 CO₂ 和 H₂ 的吸附,促进 C-C 键的耦合提高 C₂₊ 产物的收率,从而改变产物的组成,但 K 如何促进铁钴催化剂 CO₂ 加氢制低碳烯烃的机制还缺乏较为系统的研究。

本课题组前期工作^[8]发现,以 ZrO₂ 为载体的 Fe-Co-K/ZrO₂ 催化剂对催化 CO₂ 加氢有良好的催化活性。本研究制备了 Fe-Co/ZrO₂ 和 Fe-Co-K/ZrO₂ 催化剂,并就 K 对催化 CO₂ 加氢制低碳烯烃性能影响展开研究。

1 实验方法

1.1 催化材料制备

以 ZrOCl₂·8H₂O 为原料在 800 °C 下直接煅烧获得 ZrO₂ 载体,以 Fe(NO₃)₃·9H₂O、Co(NO₃)₃·6H₂O、KNO₃ 分别作为 Fe 源、Co 源、K 源,溶于水后加入适量 ZrO₂ 粉末,在 70 °C 下搅拌蒸发,得到的悬浊液在 110 °C 下烘干,然后在 500 °C 下煅烧 4 h,得到不同 K/Fe(摩尔比)的催化剂,表示为 *x*-FCK/ZrO₂。其中 Fe-Co 的负载量为质量分数 12.2%,Co/(Fe+Co)=0.17^[6] (摩尔比),*x* 表示 K/Fe(摩尔比)。

1.2 表征方法

通过 X 射线衍射仪(Bruker, XRD, D2 PHASER)表征晶相组成;采用场发射透射电镜(FEI Tecnai G2 F20 S-Twin, 200 kV)观察材料的形貌;通过扫描电子显微镜的 X 射线能谱(SEM-EDS, JSM-IT500HR)分析材料表面元素;X 射线光电子能谱(Thermo, XPS, VG Scientific Escalab 250 spectrometer)检测催

化剂表面元素价态;通过 H₂-TPR(Micromeritics, 化学吸附仪, AutoChem II 2092)测试催化剂的还原性能;采用 CO₂-TPD(Micromeritics, 化学吸附仪, AutoChem II 2092)测试催化剂对 CO₂ 的吸附性能;采用原位傅里叶变换漫反射红外光谱(*In-situ* DRIFTS, Nicolet 6700)检测催化反应的中间产物。

1.3 催化性能测试方法

采用高压固定床反应器测试催化剂的 CO₂ 加氢活性。首先向反应管中装入 1 g 催化剂,然后在 400 °C 下以 50 mL/min 的流速通入混合气体(*V*(H₂)/*V*(N₂)=4)对催化剂进行预还原处理 4 h,接着在 270~360 °C, 1.5 MPa, 1500 mL·h⁻¹·g_{cat}⁻¹ 条件下通入反应气体(*V*(H₂)/*V*(CO₂)=4),待反应稳定后采用气相色谱分析产物组分。CO₂ 转化率、低碳烯烃选择性和低碳烯烃时空收率计算方法见补充材料。

2 结果与讨论

2.1 活性测试

实验测试了不同 K 含量催化剂的催化活性,结果见图 1。由图 1(a, b)可知,随着反应温度升高,所有催化剂的 CO₂ 转化率都逐渐升高,而低碳烯烃的收率先升高后降低,并在 300 °C 达到最高。通过改变 K 含量发现,CO₂ 转化率和低碳烯烃选择性随 K/Fe(摩尔比)的增加先升高后降低,并在 *x*=0.3 时达到最大。结果表明,300 °C 下 0.3-FCK/ZrO₂ 的 CO₂ 转化率和低碳烯烃选择性最高,分别为 44.4%和 68.6%。由图 1(c)可知加入 K 使低碳烯烃时空收率(STY)由 0.013 mmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹ 提高到 4.11 mmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹。图 S1 为 0.3-FCK/ZrO₂ 催化 CO₂ 加氢产物的质谱分析结果,从图中可以看出,产物中含有烯烃、烷烃、CO 和 CO₂ 等物质。

0-FCK/ZrO₂ 和 0.3-FCK/ZrO₂ 的催化稳定性测试结果见图 2,由图 2 可知,当反应进行到 85 h 时,0-FCK/ZrO₂ 的 CO₂ 转化率由 40.8%降至 35.6%,低碳烯烃选择性维持在 0.1%以下。而 0.3-FCK/ZrO₂ 的催化活性几乎没有变化,这可能是由于碱金属离子能够促进中间产物 CO 的进一步转换,抑制了催化剂表面生成惰性碳质化合物^[9],从而提高了催化反应稳定性。

2.2 物相分析

采用 TEM 对 0-FCK/ZrO₂ 和 0.3-FCK/ZrO₂ 进行观察,结果如图 3 所示。由图 3 可知,0-FCK/ZrO₂ 和 0.3-FCK/ZrO₂ 呈不规则颗粒状。SEM-EDS 结果(图 S2)显示,0-FCK/ZrO₂ 和 0.3-FCK/ZrO₂ 的表面元

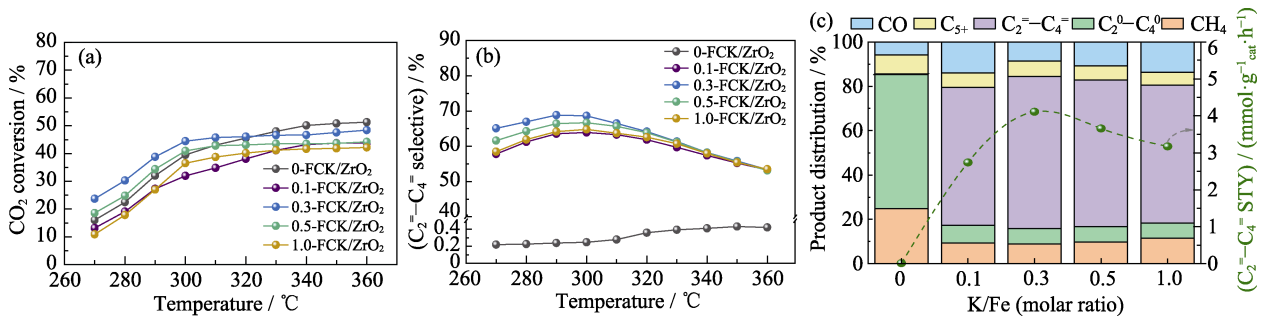


图 1 不同温度下 x-FCK/ZrO₂ 催化 CO₂ 加氢的 CO₂ 转化率(a)和低碳烯烃选择性(b); 300 °C 下 x-FCK/ZrO₂ 催化产物分布(c)
 Fig. 1 CO₂ conversion (a) and light olefins selectivity (b) of CO₂ hydrogenation by x-FCK/ZrO₂ at different temperatures and catalytic production distribution of x-FCK/ZrO₂ at 300 °C (c)
 Colorful images are available on website

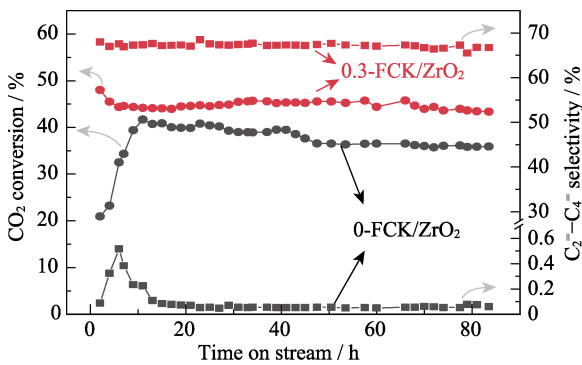


图 2 0-FCK/ZrO₂ 和 0.3-FCK/ZrO₂ 的催化稳定性测试
 Fig. 2 Stability experiments of 0-FCK/ZrO₂ and 0.3-FCK/ZrO₂

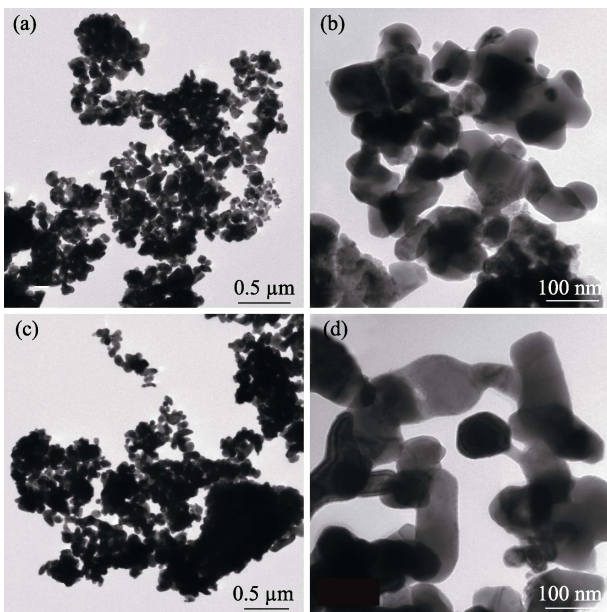


图 3 0-FCK/ZrO₂(a,b)和 0.3-FCK/ZrO₂(c,d)的 TEM 照片
 Fig. 3 TEM images of 0-FCK/ZrO₂ (a,b) and 0.3-FCK/ZrO₂ (c,d)

素分布较为均匀。

图 4 为煅烧后和还原后不同 K 含量催化剂的 XRD 谱图, 结果见图 4。从图 4(a)可看出, 煅烧后的催化剂在 2θ=23.5°处出现了未分解的 KNO₃ 衍射峰,

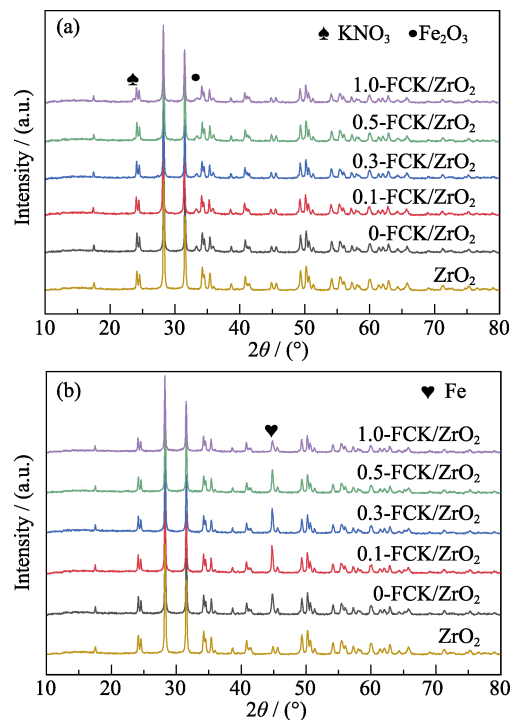
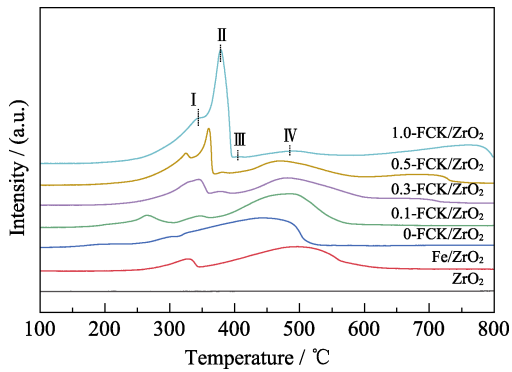


图 4 催化剂煅烧后(a)和还原后(b)的 XRD 谱图
 Fig. 4 XRD patterns of the calcined (a) and reduced (b) catalysts

但在图 4(b)未发现, 说明 KNO₃ 还原后可能分解为 K₂O^[4,7]。此外, 2θ=33.2°处出现了 Fe₂O₃ 特征峰(图 4(a)), 使用氢气还原后, Fe₂O₃ 峰消失(图 4(b)), 并在 2θ=44.7°处出现了明显的单质 Fe 特征峰, 说明 Fe₂O₃ 被还原为单质 Fe。Co 的 XPS 分析结果(图 S3)表明还原后催化剂中的 Co 元素主要以 CoO 形式存在。

对不同 K 含量的催化剂进行 H₂-TPR 表征, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 催化剂在还原过程中出现了五个峰。结合 XRD 可推断峰 I、峰 II 为 KNO₃ 的还原峰^[7], 峰 III、峰 IV 分别对应由 Fe₂O₃ 还原的 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄ 还原的单质 Fe^[10]。同时, 随着 K 含量增加, 峰 III、峰 IV 逐渐向高温偏移, 说明 x-FCK/ZrO₂ 的还原性能随着 K 含量增加逐渐降低。

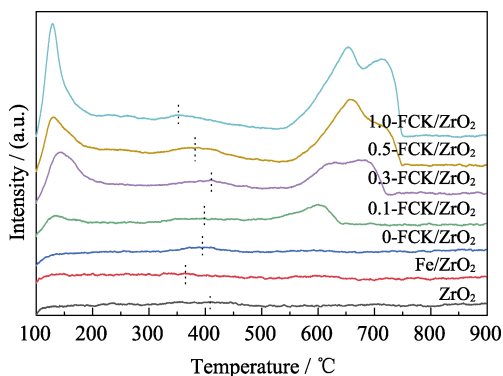
图 5 不同 K 含量催化剂的 H₂-TPR 图谱Fig. 5 H₂-TPR spectra of catalysts with different K contents

这可能是由于 K 提高了 Fe-O 的强度, 从而提高了铁物种的被还原温度^[7]。

2.3 CO₂ 加氢催化机理

CO₂ 在催化剂表面的化学吸附是催化加氢反应的关键步骤之一^[11]。因此, 对不同 K 含量催化剂进行了 CO₂-TPD 测试, 结果见图 6。从结果可知, 500 °C 以下出现了两个宽峰, 其中低温峰(100~200 °C)对应弱吸附的 CO₂, 中温峰(300~500 °C)对应化学吸附的 CO₂。从中温峰的峰面积可以看出, 随着 K 含量增加, CO₂ 的吸附量逐渐增大, 说明加入 K 可以提高催化剂对 CO₂ 的化学吸附。从中温峰的位置可以发现, 随着 K 含量增加, CO₂ 的吸附强度先增强后减弱。在 $x=0.3$ 时, CO₂ 的吸附强度最高。

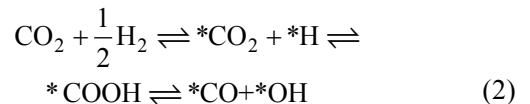
K 作为一种供电子体^[5,7], 加入后可能会影响 Fe 物种的外层电子结构。因此, 对 0-FCK/ZrO₂ 和 0.3-FCK/ZrO₂ 进行 XPS 分析, 结果见图 7。从图 7 可以看出, 加入 K 后, Fe2p 的电子结合能下降, 这是由于 K 的电子转移到 Fe 物种表面, 增大了铁物种的外层电子密度, 增强了 Fe 物种外层电子对 2p 能级的屏蔽效应, 从而减小了 Fe2p 的电子结合能^[12]。外层电子密度增大能够提升 Fe 物种对 CO₂ 的吸附强度, 从而促进 CO₂ 的活化解离^[13], 并有利于烃类

图 6 不同 K 含量催化剂的 CO₂-TPD 图谱Fig. 6 CO₂-TPD spectra of the catalysts with different K contents

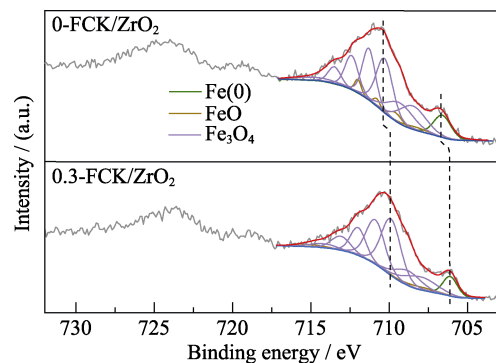
形成。此外, 铁物种外层电子密度增大还可能降低 Fe-O、Fe-C 共价键的极性, 提高 Fe-O、Fe-C 的结合力, 从而增强铁的氧化物及碳化物的稳定性, 促进 Fe₅C₂ 的形成^[7] (图 S4)。

采用原位红外表征 CO₂ 在金属表面的吸附状态, 结果见图 8(a, b)。由图可知, CO₂ 在金属表面发生解离吸附, 生成了线性吸附和桥式吸附的 CO^[14], 分别对应于 2077、2052 和 1931 cm⁻¹ 处的峰^[15]。此外, 在 0.3-FCK/ZrO₂ 原位红外谱图中 1608~1643、1284 和 1332 cm⁻¹ 处检测到 HCO₃⁻、双齿碳酸根 (b-CO₃²⁻)、单齿碳酸根 (m-CO₃²⁻) 对应峰^[16-17]。结合图 6 推断, 加入 K 提高了催化剂的碱性, 从而促进 CO₂ 在弱碱性位点和强碱性位点上分别发生弱吸附和强吸附, 并且形成 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻^[18-19]。随着温度升高, b-CO₃²⁻ 峰逐渐消失, m-CO₃²⁻ 峰开始出现, HCO₃⁻ 峰则可能由于发生热解吸而变得不稳定^[20], 故峰向低波数偏移。

文献^[21-22]报道的 CO₂ 吸附活化路径主要包含 CO₂ 直接解离路径和羧基路径两种, 分别对应式(1)和式(2)。CO₂ 在 0-FCK/ZrO₂ 和 0.3-FCK/ZrO₂ 表面上形成了桥式吸附和线性吸附的 CO(图 8(a,b)), 说明 0-FCK/ZrO₂ 和 0.3-FCK/ZrO₂ 上均存在直接解离路径。



为了进一步探究 CO₂ 吸附活化的主导路径, 在同时通入 H₂ 和 CO₂ 的条件下, 对 0-FCK/ZrO₂ 和 0.3-FCK/ZrO₂ 进行原位红外表征, 结果如图 8(c, d) 所示。3015 cm⁻¹ 处的尖峰对应于 C-H 的伸缩振动^[8,23]; 2110 和 2176 cm⁻¹ 处的峰对应于表面吸附的 CO^[24]; 1303 cm⁻¹ 处的峰对应于羧基^[13] (-COOH) 的振动, 说明反应路径中存在羧基路径。对比图 8(c, d) 可以

图 7 0-FCK/ZrO₂ 和 0.3-FCK/ZrO₂ 的 XPS-Fe2p 图谱Fig. 7 XPS spectra of Fe2p over 0-FCK/ZrO₂ and 0.3-FCK/ZrO₂

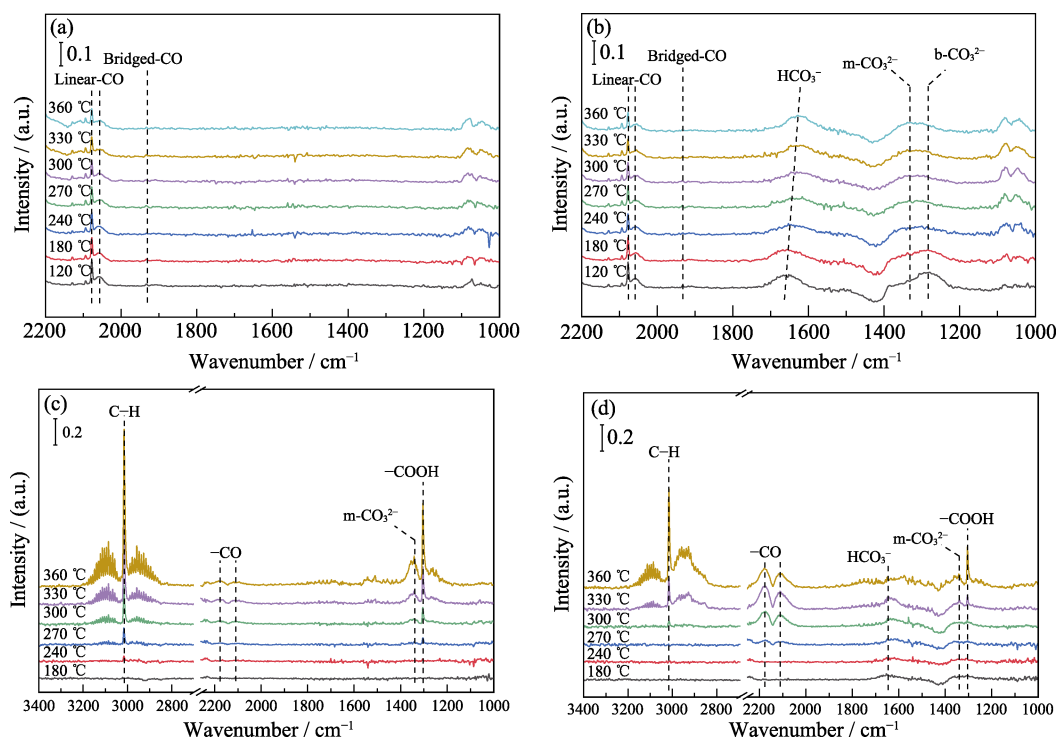


图 8 0-FCK/ZrO₂(a)和 0.3-FCK/ZrO₂(b)的原位红外谱图(仅通入 CO₂); 0-FCK/ZrO₂(c)和 0.3-FCK/ZrO₂(d)的原位红外谱图(通入 CO₂ 和 H₂)

Fig. 8 *In-situ* DRIFTS of 0-FCK/ZrO₂ (a) and 0.3-FCK/ZrO₂ (b) with pure CO₂ introduced, and *in-situ* DRIFTS of 0-FCK/ZrO₂ (c) and 0.3-FCK/ZrO₂ (d) with CO₂ and H₂ introduced

看出, 加入 K 后, 羧基峰强度下降, 说明加入 K 弱化了羧基路径。此外, 加入 K 后催化剂表面吸附的 CO 含量明显增大, 这可能是由于 Fe 物种对 CO₂ 的吸附强度增大, 促进 CO₂ 在催化剂表面直接解离, 使 CO₂ 在 Fe 物种表面易于脱氧解离形成 *CO, 进而促进 Fe 物种的碳化, 形成费托合成 (FTS) 活性相 Fe₅C₂^[4,25] (图 S4)。文献[26]研究发现加入 K 有利于 Fe₅C₂ 催化生成烯烃。

2.4 H₂ 吸附活化研究

不同 K 含量催化剂的 H₂-TPD 测试结果见图 S5。从图中可以看出, 加入 K 后, 削弱了催化剂在反应温度下对 CO₂ 的化学吸附, 减少了催化剂的过量加氢, 抑制了烯烃进一步加氢为烷烃^[10], 从而提高了产物中低碳烯烃的选择性。

3 结论

K 加入 Fe-Co/ZrO₂ 后提升了催化剂的 CO₂ 加氢反应活性。活性测试结果表明, 300 °C 下, 当 K/Fe (摩尔比) 为 0.3 时催化剂的转化率达到 44.4%, 低碳烯烃选择性为 68.6%。表征结果显示, 加入 K 后 Fe 物种的轨道电子云密度增加, 一方面, 增强了 Fe-O 和 Fe-C 结合力, 提升了铁的氧化物和碳化物的稳定性;

另一方面, 使 Fe 物种对 CO₂ 的吸附强度增大, 促进 CO₂ 直接解离, 改变 CO₂ 吸附活化的主导路径, 并促进 Fe₅C₂ 形成, 从而提高了 CO₂ 的转化率和低碳烯烃选择性。此外, 加入 K 抑制了烯烃的过量加氢, 从而促进了低碳烯烃生成。

本研究较为系统地研究了 K 对 FeCo/ZrO₂ 的作用, 为进一步合理地设计铁基催化剂催化 CO₂ 加氢提供了一个基本的思路。

补充材料

与本文相关补充材料可以登录 <https://doi.org/10.15541/jim20210044> 查阅。

参考文献:

- [1] CHEN S Q, LÜ G X. CO₂ methanation over Ru/TiO₂ catalysts under UV irradiation and heating. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(12): 1287–1293.
- [2] JIAO F, LI J J, PAN X L, *et al.* Selective conversion of syngas to light olefins. *Science*, 2016, **351**(6277): 1065–1068.
- [3] TORRES G H, BITTER J H, KHARE C B, *et al.* Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins. *Science*, 2012, **335**(6070): 835–838.
- [4] AMOYAL M, VIDRUK N R, LANDAU M V, *et al.* Effect of potassium on the active phases of Fe catalysts for carbon dioxide

- conversion to liquid fuels through hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 2017, **348**: 29–39.
- [5] LI W H, ZHANG A F, JIANG X, *et al.* The anti-sintering catalysts: Fe-Co-Zr polymetallic fibers for CO₂ hydrogenation to C₂⁼-C₄⁼-rich hydrocarbons. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, **23**: 219–225.
- [6] SATTHAWONG R, KOIZUMI N, SONG C S, *et al.* Bimetallic Fe-Co catalysts for CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons. *Journal of CO₂ Utilization*, 2013, **34**: 102–106.
- [7] NUMPILAI T, CHANLEK N, POO A Y, *et al.* Tuning interactions of surface-adsorbed species over Fe-Co/K-Al₂O₃ catalyst by different K contents: selective CO₂ hydrogenation to light olefins. *ChemCatChem*, 2020, **12(12)**: 3306–3320.
- [8] DING J, HUANG L, GONG W B, *et al.* CO₂ hydrogenation to light olefins with high-performance Fe_{0.30}Co_{0.15}Zr_{0.45}K_{0.10}O_{1.63}. *Journal of Catalysis*, 2019, **377**: 224–232.
- [9] SHAFER W D, JACOBS G, GRAHAM U M, *et al.* Increased CO₂ hydrogenation to liquid products using promoted iron catalysts. *Journal of Catalysis*, 2019, **369**: 239–248.
- [10] NUMPILAI T, WITTON T, CHANLEK N, *et al.* Structure-activity relationships of Fe-Co/K-Al₂O₃ catalysts calcined at different temperatures for CO₂ hydrogenation to light olefins. *Applied Catalysis A: General*, 2017, **547**: 219–229.
- [11] LI X, LIN J, LI L, *et al.* Controlling CO₂ hydrogenation selectivity by metal-supported electron transfer. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59(45)**: 19983–19989.
- [12] BRODEN G, BONZEL H P. Potassium adsorption on Fe(110). *Surface Science*, 1979, **84(1)**: 106–120.
- [13] YAN B, WU Q Y, CEN J J, *et al.* Highly active subnanometer Rh clusters derived from Rh-doped SrTiO₃ for CO₂ reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **237**: 1003–1011.
- [14] SHAO C P, CHEN M S. *In situ* FT-IR study on CO₂ hydrogenation over SiO₂-supported PtM (M=Cr, Mo, W) complex catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, **170(1)**: 245–249.
- [15] WU H C, CHEN T C, WU J H, *et al.* Influence of sodium-modified Ni/SiO₂ catalysts on the tunable selectivity of CO₂ hydrogenation: effect of the CH₄ selectivity, reaction pathway and mechanism on the catalytic reaction. *J. Colloid Interface Sci.*, 2021, **586**: 514–527.
- [16] XU S S, CHANSAI S, XU S J, *et al.* CO poisoning of Ru catalysts in CO₂ hydrogenation under thermal and plasma conditions: a combined kinetic and diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy–mass spectrometry study. *ACS Catalysis*, 2020, **10(21)**: 12828–12840.
- [17] ZHAO F G, FAN L L, XU K J, *et al.* Hierarchical sheet-like Cu/Zn/Al nanocatalysts derived from LDH/MOF composites for CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, **33**: 222–232.
- [18] NOIROJ K, INTARAPONG P, LUENGARUEMITCHAI A, *et al.* A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production *via* transesterification from palm oil. *Renewable Energy*, 2009, **34(4)**: 1145–1150.
- [19] HUYNH H L, ZHU J, ZHANG G H, *et al.* Promoting effect of Fe on supported Ni catalysts in CO₂ methanation by *in situ* DRIFTS and DFT study. *Journal of Catalysis*, 2020, **392**: 266–277.
- [20] WANG F, HE S, CHEN H, *et al.* Active site dependent reaction mechanism over Ru/CeO₂ catalyst toward CO₂ methanation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138(19)**: 6298–6305.
- [21] HAN S J, HWANG S M, PARK H G, *et al.* Identification of active sites for CO₂ hydrogenation in Fe catalysts by first-principles microkinetic modelling. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8(26)**: 13014–13023.
- [22] LIU X L, CAO C X, TIAN P F, *et al.* Resolving CO₂ activation and hydrogenation pathways over iron carbides from DFT investigation. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, **38**: 10–15.
- [23] GU H, DING J, ZHONG Q, *et al.* Promotion of surface oxygen vacancies on the light olefins synthesis from catalytic CO₂ hydrogenation over Fe-K/ZrO₂ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44(23)**: 11808–11816.
- [24] YANG X M, WEI Y, SU Y L, *et al.* Characterization of fused Fe-Cu based catalyst for higher alcohols synthesis and DRIFTS investigation of TPSR. *Fuel Processing Technology*, 2010, **91(9)**: 1168–1173.
- [25] YANG C, ZHAO H, HOU Y, *et al.* Fe₃C₂ nanoparticles: a facile bromide-induced synthesis and as an active phase for Fischer-Tropsch synthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134(38)**: 15814–15821.
- [26] WANG H Z, NIE X W, CHEN Y G, *et al.* Facet effect on CO₂ adsorption, dissociation and hydrogenation over Fe catalysts: insight from DFT. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, **26**: 160–170.

补充材料:

Fe-Co-K/ZrO₂ 催化 CO₂ 加氢制低碳烯烃

刘 强, 丁 杰, 纪国敬, 胡娟敏, 顾 浩, 钟 秦

(南京理工大学 化学与化工学院, 南京 210094)

1 TPD、TPR 测试方法

H₂-TPR: 0.1 g 样品装入 U 型石英管中。先在 300 °C 下采用 He 气预处理 30 min, 降至 100 °C 后通入 5% H₂, 待基线稳定后以 10 °C/min 的升温速率升温至 800 °C, 用热导检测器(TCD)检测并记录信号。

CO₂/H₂-TPD: 0.1 g 样品装入 U 型石英管中, 在 H₂ 气氛下预还原后采用 He 气吹扫 30 min, 接着降至 50 °C 并通入 CO₂/H₂ 吸附 60 min, 然后通入 He 吹扫 30 min, 待基线稳定后以 10 °C/min 的升温速率升温至 900 °C, 用热导检测器(TCD)检测并记录信号。

2 原位红外(*In situ* DRIFTS)测试方法

测试前向原位池中加入一定量的样品, 400 °C 下以 50 mL/min 流率通入 80% H₂/N₂, 预还原 4 h 后降至室温并通入 N₂, 在 1.5 MPa 和不同温度下采集背景, 接着通入反应气体, 待反应稳定后开始采集数据。

3 计算方法

产物通过装有 FID 和 TCD 检测器的气相色谱进行组分分析, CO₂、CO 通过 TCD 检测器分析, C_nH_m 通过 FID 检测器进行分析。

CO₂ 转化率计算方法如下:

$$\text{CO}_2 \text{ Conversion} = \frac{\text{CO}_{2\text{inlet}} - \text{CO}_{2\text{outlet}}}{\text{CO}_{2\text{inlet}}} \times 100\% \quad (\text{S1})$$

其中, CO_{2inlet} 和 CO_{2outlet} 代表 CO₂ 的出口摩尔数和

入口摩尔数

产物选择性计算方法如下:

$$\text{C}_n\text{H}_m \text{ Selective} = \frac{n\text{C}_n\text{H}_m\text{outlet}}{\text{CO}_{\text{outlet}} + \sum_1^n n\text{C}_n\text{H}_m\text{outlet}} \times 100\% \quad (\text{S2})$$

$$\text{CO Selective} = \frac{\text{CO}_{\text{outlet}}}{\text{CO}_{\text{outlet}} + \sum_1^n n\text{C}_n\text{H}_m\text{outlet}} \times 100\% \quad (\text{S3})$$

其中, CO_{outlet}、C_nH_{moutlet} 分别代表 CO、C_nH_m 的摩尔数

低碳烯烃的时空收率(STY, mmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹)计算公式如下:

$$\text{STY} = \frac{X / 100 \cdot S / 100 \cdot \text{GHSV}_{\text{CO}_2}}{22.4} \quad (\text{S4})$$

其中, X 和 S 分别代表 CO₂ 的转化率和低碳烯烃选择性; GHSV_{CO₂} 代表 CO₂ 的空速, 为 300 mL·h⁻¹·g_{cat}⁻¹

4 质谱

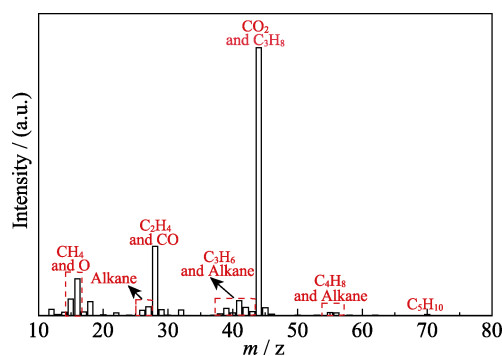


图 S1 0.3-FCK/ZrO₂ 催化反应产物的质谱
Fig. S1 Mass spectra for the 0.3-FCK/ZrO₂ of reactive production

5 SEM-EDS

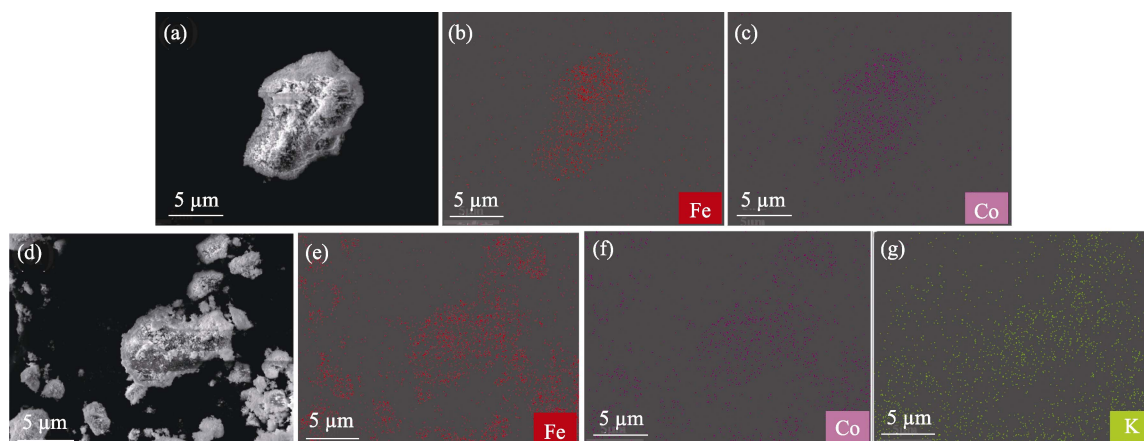


图 S2 0-FCK/ZrO₂(a~c)和 0.3-FCK/ZrO₂(d~g)的 SEM-EDS 表征
Fig. S2 SEM-EDS analyses of 0-FCK/ZrO₂ (a-c) and 0.3-FCK/ZrO₂ (d-g)

6 XPS-Co2p

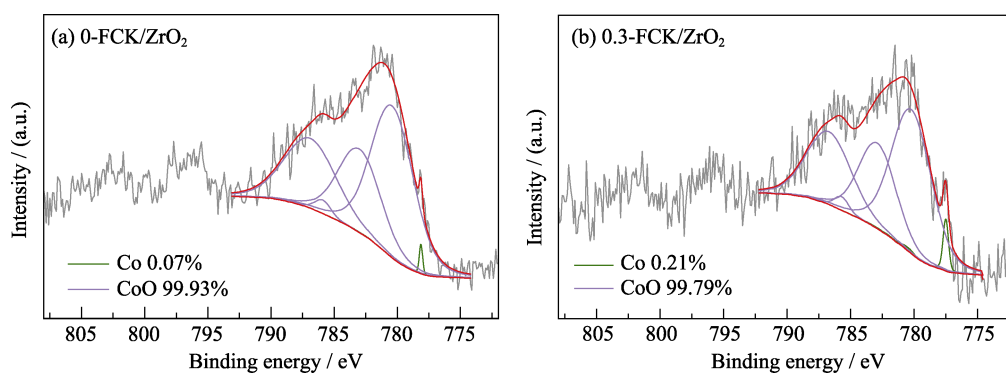


图 S3 0-FCK/ZrO₂(a)和 0.3-FCK/ZrO₂(b)的 XPS-Co2p 谱图
Fig. S3 XPS spectra of Co2p over 0-FCK/ZrO₂ (a) and 0.3-FCK/ZrO₂ (b)

7 XRD

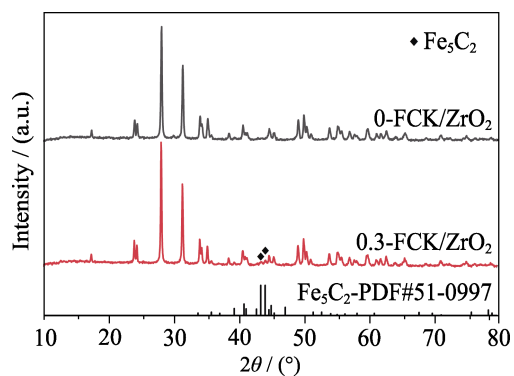


图 S4 反应 85 h 后催化剂的 XRD 谱图
Fig. S4 XRD patterns of the catalysts after reaction for 85 h

8 H₂-TPD

对不同 K 含量的催化剂进行了 H₂-TPD 测试, 测

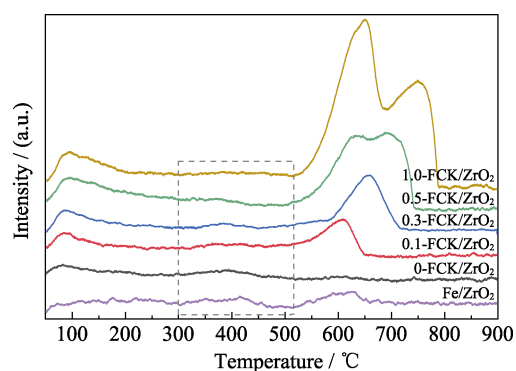


图 S5 x-FCK/ZrO₂ 的 H₂-TPD 图谱
Fig. S5 H₂-TPD spectra for x-FCK/ZrO₂

试结果如图 S5 所示。图中出现了三类脱附峰, 100~250 °C 处的弱吸附峰是由于物理吸附的 H₂ 在脱附过程中产生, 中等强度的吸附峰反映了反应温度下的 H₂ 吸附状况, 550 °C 以上高温峰为强化学吸附峰。对比方框内不同催化剂的峰面积可以发现, 引入 K 在一定程度上弱化了铁钴双金属催化剂对 H₂

的吸附, 降低了催化剂的加氢能力^[1]。

参考文献:

- [1] XIE T Z, WANG J Y, DING F S, *et al.* CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over alumina-supported iron catalyst: effect of support pore size. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, **19**: 202–208.