



Research
Green Chemical Engineering—Article

钾/锰助剂对氮掺杂碳纳米管负载铁基催化剂在 CO₂ 加氢过程中的影响研究

Praewpilin Kangvansura^a, Ly May Chew^b, Chanapa Kongmark^c, Phatchada Santawaja^d, Holger Ruland^b, Wei Xia^b, Hans Schulz^e, Attera Worayingyong^c, Martin Muhler^{b,*}

^a Scientific Equipment Center, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

^b Laboratory of Industrial Chemistry, Ruhr-University Bochum, Bochum 44780, Germany

^c Department of Materials Science, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

^d Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

^e Engler-Bunte-Institute, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe 76131, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 February 2017

Revised 4 April 2017

Accepted 20 April 2017

Available online 26 May 2017

关键词

CO₂ 加氢
铁基催化剂
n 型碳纳米管
Mn 助剂
K 助剂

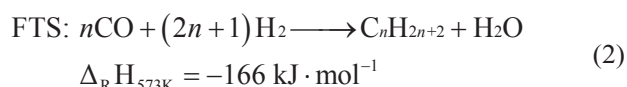
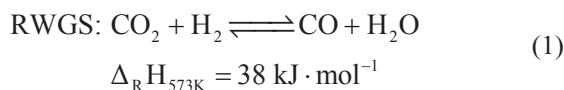
摘要

氮掺杂碳纳米管 (NCNTs) 作为载体负载铁 (Fe) 纳米颗粒, 可应用于 CO₂ 多相催化加氢反应 (633 K 和 25 bar)。当将钾 (K) 和锰 (Mn) 作为助催化剂时, Fe/NCNT 展现出优异的 CO₂ 加氢性能, 在体积空速 (GHSV) 为 3.1 L·(g·h)⁻¹ 时转化率可达 34.9%。当使用 K 作为助催化剂时, 反应对烯烃和短链烷烃具有高的选择性。当 K 和 Mn 同时作为助催化剂时, 其催化活性能够稳定地维持 60 h。助催化剂 Mn 的结构效应通过 X 射线衍射、氢气程序升温还原以及近边 X 射线吸收精细结构进行分析。助催化剂 Mn 不仅能够稳定中间态 FeO, 且能降低程序升温还原的起始温度。通过探针反应 NH₃ 的催化分解来表征助催化剂效应。当 K 和 Mn 作为助催化剂时, Fe/NCNT 具有最好的催化活性。在还原条件下, 当 K 作为助催化剂时, Fe/NCNT 具有最优异的热稳定性。

© 2017 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of the Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

人类活动造成的温室气体排放尤其是二氧化碳(CO₂)的排放近年来不断地增加。CO₂加氢过程被认为是一种可行的将二氧化碳转化为有价值的化学品或燃料的方法。其加氢过程被认为主要是由两步连锁反应组成: ①逆水煤气转换(RWGS)反应; ②费托合成(FTS)过程[1,2]。



在RWGS反应中, H₂与CO₂反应生成水和CO, 工业催化剂主要选取四氧化三铁(Fe₃O₄)。生成的CO作为FTS过程的气体反应物, 在H₂氛围下通过表面加氢-聚合反应生成碳氢化合物。FTS过程主要通过钴、铁、钨等金属催化。铁基催化剂由于具有获得容易、具有高RWGS反应活性、产生较多烯烃和支链碳氢化合物的特点, 被广泛地用于CO₂加氢过程[3–5]。钴基催化剂不适

* Corresponding author.

E-mail address: muhler@techem.rub.de

用于CO₂加氢过程，即使在RWGS反应中加入Mn和K助剂，其转化的CO的分压仍然很低。

Riedel等[6]发现对于FTS和RWGS，在Fe催化剂中加入K助剂之后，催化活性和选择性的变化趋势相似。而RWGS过程的不同的动力学区间要比FTS过程的动力学区间要长。选择性结果显示CO₂加氢反应与CO的费托过程是相伴发生的[7,8]。他们也报道了在RWGS反应生成CO的过程中，碳化铁在铁基催化表面生成[6]。对于铁基催化剂，表面碳化是展现出费托活性的前提[4,9–15]。K助剂被认为是通过提高催化剂碱性来抑制H₂解离吸附作用[6,7,16,17]。通过这样的方式，它提高了烯烃的选择性，同时增加了链增长的概率，抑制了甲烷生成，促进了碳化铁的生成[15,18,19]。然而，铁表面的积碳作用会引起催化剂的失活。Mn助剂作为结构型和电子型助剂，增加了氧化铁在表面的分散程度、降低了合成气还原过程中的碳在催化剂表面的沉积作用。因此，其减小了铁基催化剂在费托合成反应中的失活速率[20–22]。Davis[23]提出甲酸中的含氧结构可能来源于链引发阶段的CO或CO₂。在反应条件下，催化剂由Fe₃O₄组成，其表面覆盖了一层碳化铁，在反应过程中碳化铁结构一直被保留。

碳纳米管(CNTs)作为一种具有前景的催化剂载体[24–27]，具有较大的表面积，可以很好地分散具有催化活性的纳米粒子[28]。其也可以防止烧结现象，因此在提高铁基费托过程催化剂的稳定性和选择性方面具有良好作用[8,17]。碳纳米管中的含氧和含氮的功能基团同时也可以作为金属活性物种的配位点[24,25]。掺氮碳纳米管(NCNTs)可以通过碳纳米管在氨气中的后处理部分氧化制备得到[24,29]。Kundu等[29]发现用氨气在673 K条件下处理后的NCNTs主要含有吡啶型基团，其被认为是活性金属物种的配位点。Chew等[2]发现753 K热处理5 h后得到49%的FeO和51%的Fe组成的铁金属混合物。Fe/NCNT、Fe/OCNT、Fe/SiO₂用于CO₂加氢过程时，Fe/NCNT比Fe/OCNT具有较低的CO选择性。Fe/SiO₂与碳纳米管做支撑材料的催化剂相比，在CO₂加氢过程中不具备优势。基于CO₂加氢反应步骤，在RWGS生成的CO通过加氢作用生成碳氢化合物。Chew等[2]发现CO在Fe/NCNT表面的氢化作用比在Fe/OCNT表面的氢化作用要快，而且在催化反应结束后，其表面均含有碳化层。

NH₃分解反应是一种可以被许多过渡金属表面催化的反应[30,31]。化学吸附原子氮的重组解吸作用是NH₃分解过程中的速率决定步骤[30]。因此，该方法可以用

于表征添加的助剂对催化剂的热稳定性的影响。

本文关注了K和Mn助剂对于掺氮碳纳米管的铁基催化剂活性、产物选择性和热力学稳定性的影响。在NCNTs上的铁基纳米颗粒通过浸渍方法合成。催化剂的相分析通过X射线衍射(XRD)进行。H₂程序升温还原(H₂-TPR)和原位X射线吸收近边结构分析(XANES)被用于研究铁催化剂的可还原性。在K/Mn助剂处理的掺氮碳纳米管下的铁纳米颗粒催化剂的NH₃分解和CO₂加氢被用于评价催化剂性能和研究助剂的影响。近期报道的研究主要关注了助剂对产物分布的影响[32]。

2. 实验方法

2.1. 催化剂制备

本文使用柠檬酸铁胺作为铁基催化剂的前驱体，通过浸渍的方式负载于氮掺杂的碳纳米管之上。随后，通过将其在碳酸钾和硝酸锰溶液中浸渍的方法得到含有K和Mn助催化剂的铁基催化剂(K/Fe/NCNT)，具体过程详见参考文献[32]。

2.2. 表征方法

催化组分可通过原子吸收分光光度法(AAS)进行定量分析。XRD方法用于分析催化剂中结晶相。测试设备是荷兰帕纳科公司的多功能粉末衍射仪，同时使用Cu K α radiation ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$)，操作条件为电流40 mA和加速电压45 kV。光谱扫描步长为0.026°，扫描范围 2θ 为20°~80°。结晶相的确定通过使用无机晶体结构数据库(ICSD)确定。H₂-TPR的操作过程为：放入40 mg催化剂，加热升温速率为10 K·min⁻¹，同时保持保护气Ar中含有4.73%的H₂，总流量为84.1 cm³·min⁻¹。加热温度从323 K到1073 K，持续1 h。

催化剂的还原性通过在H₂氛围下的原位XANES表征。时间分辨系统为XAS beamline(BL2.2)[Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Thailand]。能量色散单色仪中的弯曲晶面Si(111)用于对焦多色的X射线束到样品上[35]。X射线穿过样品然后分叉分别到达灵敏探测器(NMOS-linear image sensor)，操作条件：采样时间为250 ms。4.5 mg样品被制备成直径4 mm的圆片。在催化还原过程中使用Fe K-edge原位XANES。操作条件为4 cm³·min⁻¹的H₂流速和80.1 cm³·min⁻¹的Ar流速。从323 K以10 K·min⁻¹的加热速率加热2 h至923 K。铁箔用于矫正Fe K-edge在7112 eV下的吸收峰。线性回归分析

用Athena实现[36]。铁箔、FeO、Fe₃O₄和Fe₂O₃被作为基准进行参考。

2.3. 催化实验方法

NH₃分解作为测试实验用于分析助剂的作用和催化剂的热稳定性。NH₃分解实验在U型石英反应器中进行。10 mg的催化剂和100 mg的SiC的混合物填充于石英棉塞之间。在催化实验前，催化剂在25 cm³·min⁻¹的He气、室温条件下净化30 min。之后还原实验在流量为25 cm³·min⁻¹的H₂条件下，开始于673K以5 K·min⁻¹的升温速率加热1 h。反应结束后，反应器在323 K、流量为25 cm³·min⁻¹的He气中冷却，吹扫体系中的H₂。随后，反应气体(5 cm³·min⁻¹的含有10% NH₃的He、He的流速为45 cm³·min⁻¹)通入反应器约20 min后达到稳态。之后，反应器同样以5 K·min⁻¹的加热速率加热至923 K，随后在923 K的温度下加热1 h。随后，反应器从923 K以5 K·min⁻¹的降温速率冷却至室温。通过将反应后的气体通入非色散红外探测器(BINOS)来检测氨气浓度。

对于CO₂加氢过程，40 mg的催化剂和160 mg的SiC的混合物填充于石英棉塞之间。SiC作为稀释剂减小放热反应过程中产生的热量。在催化实验之前，催化剂在653 K和25 bar压力下，维持50 cm³·min⁻¹的H₂氛围中还原5 h。之后，反应器通过633 K的Ar以30 cm³·min⁻¹的流量冷却，吹扫反应器中的H₂。反应气体(H₂流速为22.5 cm³·min⁻¹、CO₂流速为7.5 cm³·min⁻¹、Ar流速为3.3 cm³·min⁻¹)通过催化剂床层维持空速为50 L·(g·h)⁻¹、温度为633 K、压力为25 bar。产物直接通过热导检测器(TCD)连接在线的气相色谱仪(GC)进行分析，其中，双火焰离子化检测器(FID)使用Ar作为内部标准。具体的实验操作过程在文献[37]中进行了详细的描述。

3. 结果与讨论

通过AAS分析的焙烧后的金属质量分数结果如表1所示[32]。未掺入助剂的Fe/NCNT的XRD图谱和掺入助剂的Fe/NCNT焙烧后的图谱显示，四氧化三铁(Fe₃O₄)是铁催化剂中除了六角形石墨的主要相[32]。

焙烧后的Fe/NCNT、K/Fe/NCNT、Mn/Fe/NCNT和K/Mn/Fe/NCNT的程序升温还原(TPR)结果如图1所示。对于助剂未处理的掺氮碳纳米管的铁基氧化物纳米颗粒[图1(a)]，其在584 K和613 K的两个较小的峰被观测到，这分别是因为氧化铁表面物质发生还原且Fe₂O₃还原为

Fe₃O₄[2]。773 K处的峰由于Fe₃O₄进一步还原成金属铁而减少。根据式(3)和TPR结果，纳米铁氧化物逐步被还原[5,38]:



K/Fe/NCNT的TPR结果朝着高温方向(598 K、636 K和792 K)[图1(b)]漂移表明K助剂使得催化剂还原过程被延缓[30]。与未进行助剂处理或者K助剂处理的铁基催化剂相比，Mn助剂的铁基催化剂(Mn/Fe/NCNT和K/Mn/Fe/NCNT)的开始还原温度从485 K向较低温度420 K漂移[图1(c)、(d)]，同时也没有表面铁氧化而出现较小的峰。这一发现说明铁氧化纳米颗粒在Mn助剂处理后氧化铁颗粒更加分散，从而样品更容易被还原，这一实验结果与Tao等[20]的结果一致。对于Mn/Fe/NCNT催化剂，峰出现在较低温度(615 K)，此时Fe₂O₃被还原成为Fe₃O₄，同时在较高温度(753 K和821 K)下出现双峰是由

表1 催化剂中的金属成分[32]

Sample	Weight content (%)		
	Fe	K	Mn
Fe/NCNT	34.2	—	—
K/Fe/NCNT	31.2	1.3	—
Mn/Fe/NCNT	32.8	—	7.1
K/Mn/Fe/NCNT	22.5	1.0	5.4

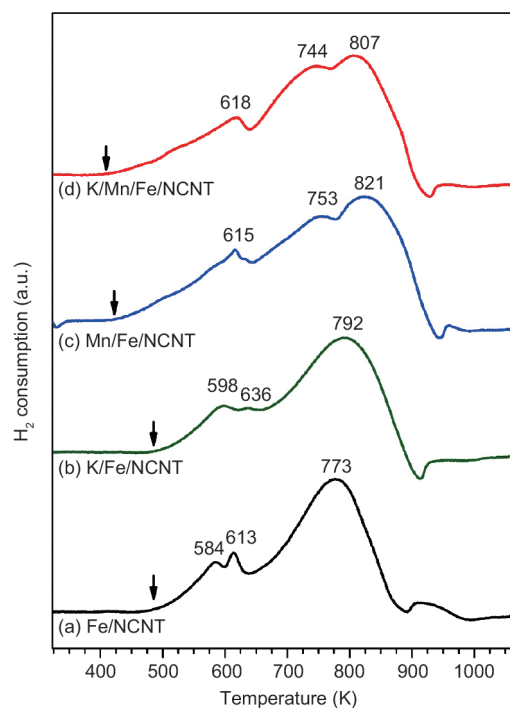


图1. H₂ TPR 焙烧后、反应前的结果: (a) Fe/NCNT; (b) K/Fe/NCNT; (c) Mn/Fe/NCNT; (d) K/Mn/Fe/NCNT。

于 Fe_3O_4 进一步被还原成为Fe[图1(c)]。还原过程中出现双峰的原因可以归因于 Fe_3O_4 被还原成FeO(作为中间产物), 然后被进一步还原成Fe, 而不是 Fe_3O_4 在773 K的温度下被直接一步还原成Fe。Mn助剂的处理使得 Mn^{2+} 进入到FeO晶格中起到稳定FeO晶格的作用[20]。与Mn/Fe/NCNT相同的是, 在K/Mn/Fe/NCNT还原实验中在高温(744 K和 807 K)下仍然发现了两个独立的峰[图1(d)], 且其 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 的还原温度更低, 说明K助剂的加入使得FeO的稳定性降低。Pernicone等[39]指出, FeO更加容易被还原, 与传统的 Fe_3O_4 催化剂相比, 其对于氨合成过程具有更高的活性。因此, 在Mn/Fe/NCNT中, FeO作为中间产物存在于还原过程中, 进一步生产金属Fe纳米颗粒。当Fe/NCNT同时加入K助剂和Mn助剂时, FeO中间体更加被容易还原成为铁纳米颗粒。

原位TPR XANES实验用于进一步揭示在 CO_2 加氢过程前的 H_2 还原过程中, 铁基催化剂(如Fe/NCNT、K/Fe/NCNT、Mn/Fe/NCNT、K/Mn/Fe/NCNT)的结构演变。图2展示了在 H_2 氛围下从323 K加热到 923 K的4种催化剂的Fe K-edge XANES的堆叠光谱。光谱是随着温度的上升而逐渐形成的。XANES的特征变化也揭示物相变化的几个步骤, 如吸收峰边缘向更低的能量方向转移的同时白线逐步消失, 说明有金属铁在逐步生成, 因为其光谱图逐渐变得与单质铁相似。如

图3所示, 线性拟合(LCF)随后被用于分析在铁基催化剂还原过程中的相成分的演化。在所有的测试组中, XANES光谱变化显示了相转化过程存在的三个步骤: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 。不同的只是每种催化剂所带来的不同的反应速率和相转化的比例。这样的实验结果与我们之前未加入助剂情况下的铁基催化剂的结果相一致[2]。在反应刚开始阶段, 除了K/Fe/NCNT主要是由 Fe_2O_3 组成, 焙烧过后的前驱体大部分是由 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 组成。 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 的过程, 对于Fe/NCNT、K/Fe/NCNT、Mn/Fe/NCNT和K/Mn/Fe/NCNT不同种催化剂分别开始于473 K、473 K、613 K、523 K。直到 Fe_2O_3 全部转化为 Fe_3O_4 时, 相转化过程才逐渐开始, 其中, K/Fe/NCNT和K/Mn/Fe/NCNT的转化温度在593 K和623 K。与此不同的是, 对于Fe/NCNT和Mn/Fe/NCNT催化剂, Fe_2O_3 形成的还原物中 Fe_3O_4 和氧化铁可以共存, 其转化温度分别在513 K和773 K。 Fe_3O_4 在生成金属铁的过程中, 先逐步转化为氧化铁, 之后再形成金属铁。需要说明的是, 在Mn助剂处理过的Mn/Fe/NCNT和K/Mn/Fe/NCNT催化剂中, Fe_3O_4 几乎全部转化成氧化铁(大约88%~100%的氧化铁), 然后再转化为金属铁单质。这一现象在其他的催化剂实验组中并未明显出现。在Fe/NCNT、K/Fe/NCNT、Mn/Fe/NCNT和K/Mn/Fe/NCNT 4种催化剂中金属铁单质分别在773 K、773 K、823 K、

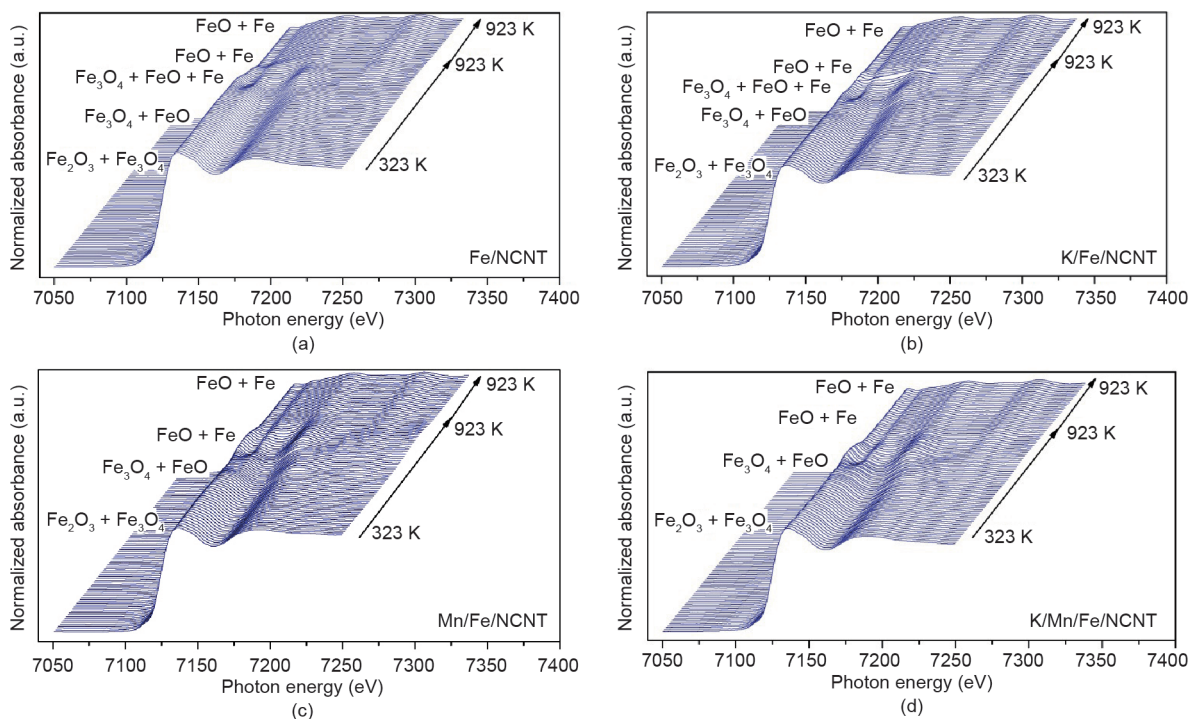


图2. XANES 光谱图。(a) Fe/NCNT; (b) K/Fe/NCNT; (c) Mn/Fe/NCNT; (d) K/Mn/Fe/NCNT。操作条件: 在流量为 $4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 的 H_2 和 $80.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 的Ar的气体氛围下, 从323 K加热至923 K, 升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

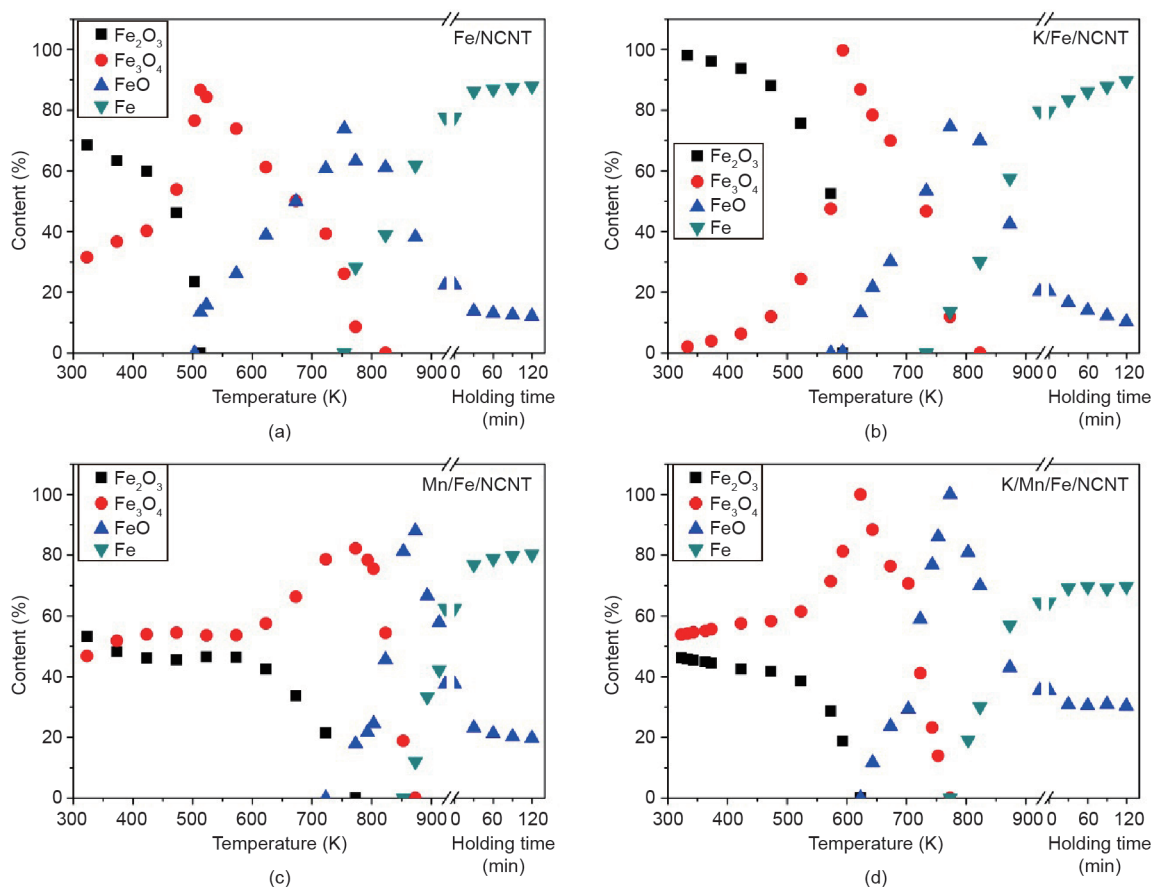
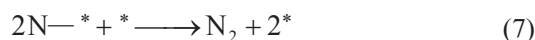
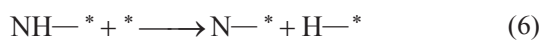
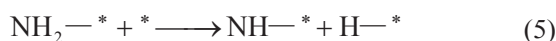
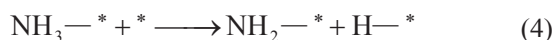


图3. 铁基催化剂的相转化的原位XANES还原结果。操作条件： $4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 的 H_2 和 $80.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 的Ar的气体氛围下，从323 K加热至923 K，升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ，在最终温度停留2 h。(a) Fe/NCNT；(b) K/Fe/NCNT；(c) Mn/Fe/NCNT；(d) K/Mn/Fe/NCNT。

803 K温度下生成。在923 K加热2 h后，每种催化剂均由金属铁单质组成，相伴有少量的氧化铁存在。

NH_3 分解实验用于分析助剂对于催化剂热稳定的影响。图4显示了在用不同方式处理的催化剂下 NH_3 转化率随着温度变化的曲线。在空白对照实验中， NH_3 直到923 K才开始分解，说明在923 K以下 NH_3 并不发生热分解。对于每种催化剂相同的是， NH_3 分解的起始温度几乎都在530 K左右。Fe/NCNT催化剂组的 NH_3 转化率在加热过程中一直增加，在923 K温度下转化率可以达到98%，说明在掺氮碳纳米管下的铁基纳米颗粒对于 NH_3 分解具有活性。当继续在923 K温度下加热1 h， NH_3 转化率从98%下降至87%，说明催化剂在逐渐失活。 NH_3 在金属铁表面的空位处吸附之后，发生 NH_3 分解过程[40]：



式中，*为金属Fe表面的一个空位。

对于K/Fe/NCNT催化剂， NH_3 分解的起始温度为583 K，与Fe/NCNT的起始温度相比来说相对较低。有文献表明，吸附的氮原子组合、脱附[式(7)]是 NH_3 分解的决速步[30]。K助剂使得 $\text{N} - *$ 更加不稳定，因此提高了K/Fe/NCNT催化剂的 NH_3 分解的活性。除此之外，Jedynak等[41]发现K助剂处理的催化剂具有更高的铁基催化剂的分散度。但是 NH_3 的转化率在840 K左右开始下降，这是由于Fe纳米颗粒烧结所造成的。当在923 K加热1 h时，由于K/Fe/NCNT存在明显的钝化作用， NH_3 分解的转化率降至70%。

与Fe/NCNT和K/Fe/NCNT催化剂不同的是， NH_3 转化率在Mn/Fe/NCNT催化剂作用下达到最高的水平，几乎在99%水平维持稳定。说明在温度维持在923 K时，Mn稳定了金属Fe纳米粒子。K/Mn/Fe/NCNT催化剂对于 NH_3 分解反应展现出最优的性能，当温度达到760 K时转化率达到最大值并在该温度下具有良好的稳定性。这样的结果说明K助剂作为电子助剂，使得 $\text{N} - *$ 更加不稳定，因此提高了 NH_3 转化的活性，而Mn助剂作为结

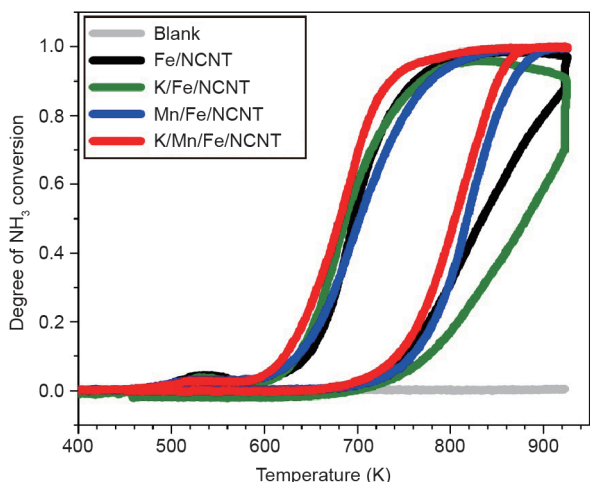


图4. 不同方式处理的催化剂下 NH_3 转化率随温度变化的曲线。

构性助剂，有效阻止了Fe催化剂的严重的结焦问题。

催化剂在降温过程中的 NH_3 分解转化率与加热过程相比较低，这是因为催化剂活性在923 K下恶化。这样的现象在4种催化剂中均出现。对比降温过程的4种催化剂，K/Mn/Fe/NCNT仍然显示出最高的转化率。催化剂在降温过程中的催化活性为：在860 K下，K/Mn/Fe/NCNT仍然维持在99%的转化率；Mn/Fe/NCNT转化率为90%；K/Fe/NCNT转化率为45%；Fe/NCNT转化率为65%。显然，Mn助剂加强了铁金属纳米颗粒的分散性，同时有效阻止了结焦过程[42]。

所用催化剂被用于在633 K和25 bar下的 CO_2 加氢过程，反应时间为60 h。在反应结束之后，催化剂通过XRD表征，如图5所示。对于Fe/NCNT催化剂[图5(a)]，衍射峰出现在 40.9° 、 43.5° 和 44.2° 位置，表明存在 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 。而在 30.4° 和 35.8° 的衍射峰说明存在 Fe_3O_4 。在 CO_2 加氢过程中，被还原的铁相之后被转化为碳化铁，其费托反应过程具有催化活性，然而FTS过程产生的水会使部分Fe氧化生成 Fe_3O_4 。另外，即使是在60 h的反应过后，K/Fe/NCNT催化剂[图5(b)]仍然保持了 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 为其主体相。Mn/Fe/NCNT的衍射图谱[图5(c)]表明，衍射峰出现在 40.9° 、 43.5° 和 44.2° 的位置，显示物质仍然为 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ ，除此之外还存在 24.3° 、 31.4° 、 51.8° 位置的 MnCO_3 的衍射峰。K/Mn/Fe/NCNT催化剂[图5(d)]中的 MnCO_3 衍射峰也明显存在。Grzybek等[43]指出，Mn/Fe氧化物催化剂的表面存在着大量Mn元素，其大量的附着阻止了Fe元素氧化生成 Fe_3O_4 [43]。Mn元素仍然可以延缓在反应过程中氧化铁类型的纳米颗粒的聚集现象[42]。在60 h反应之后，K/Mn/Fe/NCNT催化剂通过

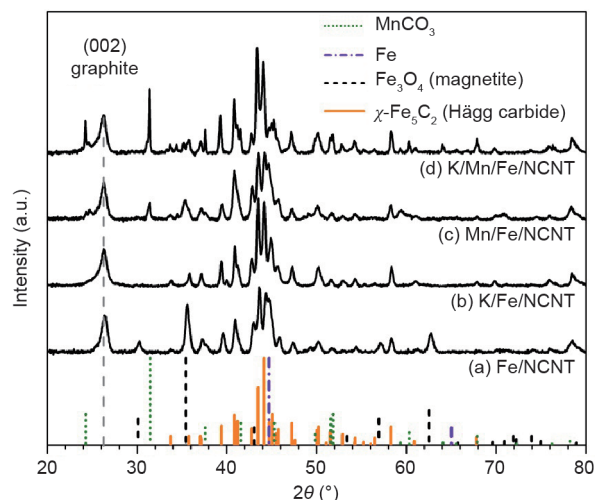


图5. 在633 K和25 bar下操作60 h后 CO_2 加氢XRD图谱。(a) Fe/NCNT；(b) K/Fe/NCNT；(c) Mn/Fe/NCNT；(d) K/Mn/Fe/NCNT。

XRD图谱表征，仍然显示催化剂表面具有大量的反应活性组分 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ ，没有可检测到的 Fe_3O_4 的特征峰。

图6显示了不同的催化剂Fe/NCNT、K/Fe/NCNT、Mn/Fe/NCNT和K/Mn/Fe/NCNT对于 CO_2 转化率随着运行时间的影响，操作温度为633 K。Fe/NCNT催化的反应在最开始具有38%的 CO_2 转化率，随着运行时间时间的增长，反应活性持续地降低。催化剂的活性降低是由于铁颗粒在高温和较长运行时间下的结焦。Mn助剂的铁基催化剂在最开始表现出较低的转化率，只有约30%，但是其催化活性的稳定性要比未加入助剂的铁基催化剂要好。Grzybek等[43]指出在反应过后催化剂表面具有大量的Mn元素。说明在反应过程中，催化剂表面大量的Mn元素覆盖了在反应中的Fe的活性位点[42]，但是碳原子仍然能够通过扩散的方式，通过富有Mn元素的覆盖层，形成具有加氢活性的碳化铁[43]。因此Mn助剂是结构性助剂，可以稳定铁相的反应活性，如我们之前的TPR分析和氨分解实验，因此在60 h的运行时间仍然具有稳定的 CO_2 加氢的催化活性。K助剂处理的铁基催化剂均展现出高的 CO_2 加氢转化率，其超过30%。通过双助剂处理的K/Mn/Fe/NCNT催化剂展现出相对较低的转化率，为30%，但是 CO_2 加氢性能更为稳定。很显然，K助剂提升了 CO_2 的加氢转化率，而Mn助剂从结构上加强了活性碳化铁纳米颗粒的稳定性。

Fe/NCNT、K/Fe/NCNT、Mn/Fe/NCNT和K/Mn/Fe/NCNT的产物选择性如图6(b)和表2所示。所有催化剂转化生成的CO的结果与Lee等的结果相同[44]。Wang等[1]也报道了K助剂有利于 CO_2 的吸附过程，产生了更多 CO_2 分解成CO的活性位点。有报道指出，FTS反应速率

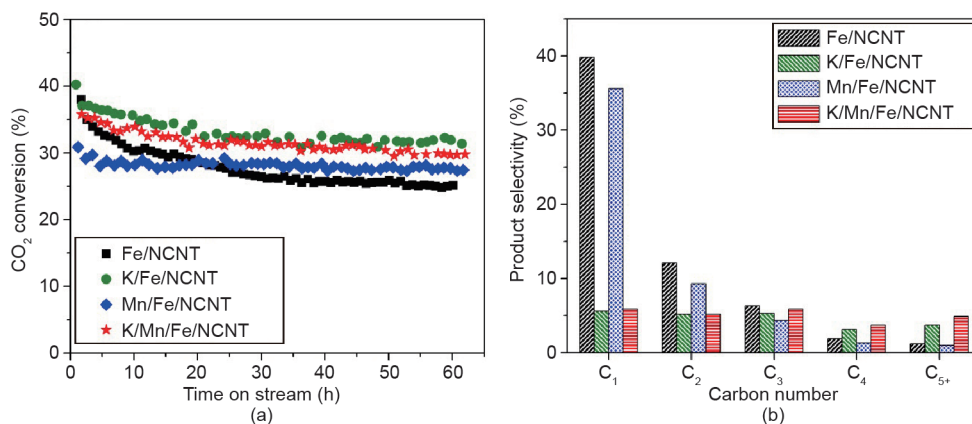


图 6. (a) CO_2 转化率随着运行时间的变化关系; (b) 产物选择性。

表 2 产物选择性、 $\text{C}_2\text{-C}_5$ 范围内的烯烃选择性、支链增长概率(α)和 CO_2 转化率(X_{CO_2})在不同催化剂处理下运行 60 h 后的结果

Catalyst	Product selectivity (%)							$\text{C}_2=\text{C}_5/\text{C}_2\text{-C}_5$	α	X_{CO_2} (%)
	CO	C_1	C_2	C_3	C_4	C_{5+}	Alcohol			
Fe/NCNT	38.4	39.8	12.1	6.3	1.9	1.2	0.2	0.09	0.29	25.4
K/Fe/NCNT	74.6	5.6	5.2	5.3	3.1	3.7	2.0	0.87	0.44	31.8
Mn/Fe/NCNT	48.5	35.6	9.3	4.3	1.3	1.0	0.1	0.11	0.34	27.6
K/Mn/Fe/NCNT	72.1	5.9	5.2	5.9	3.7	4.9	2.4	0.89	0.45	30.1

Reaction conditions: 633 K, 25 bar, GHSV of $50 \text{ L}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$.

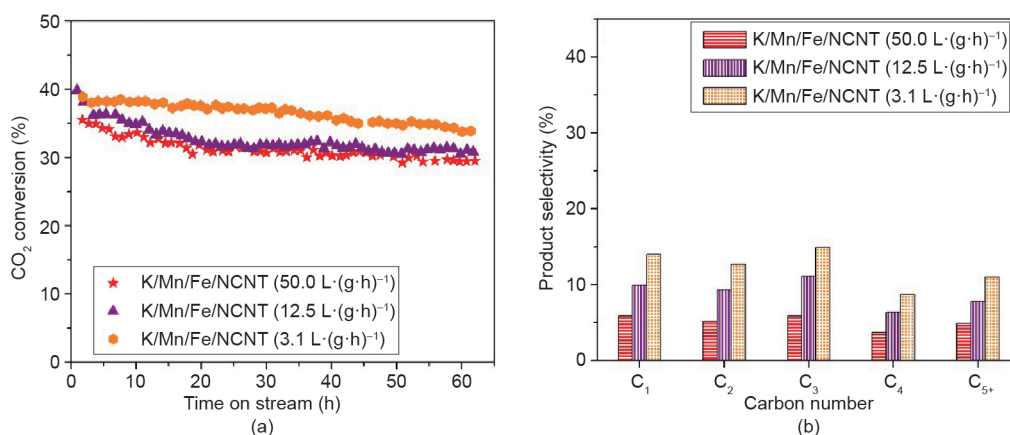


图 7. (a) CO_2 转化率随着运行时间变化的曲线; (b) 不同停留时间下 K/Mn/Fe/NCNT 处理的 CO_2 加氢反应下的产物选择性。

与 RWGS 反应速率相比相对较低[43], 这抑制了甲烷生成而提高了长链碳氢化合物的选择性。Mn 助剂处理的 Fe/NCNT 与未用 Mn 处理的 Fe/NCNT 具有相似的产物选择性。除此之外, 并没有发现经 Mn/Fe/NCNT 处理的含氧碳氢化合物的形成。

我们对 K/Mn/Fe/NCNT 的催化性能进行了更细致的研究, 通过增加催化剂的量的方法, 增加了在反应区间的停留时间。图 7 和表 3 显示了高的 CO_2 转化率和加氢选择性、较低的 CO 选择性和较高的烯烃和乙醇选择性。

通过 K 助剂处理的催化剂可实现 CO_2 加氢过程高的烯烃和乙醇选择性。FTS 过程生成碳氢化合物的机理是

在活性 Fe 表面吸附的 CO 被还原生成 $\text{CH}_2\text{-}^*$, 之后进一步生成 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}^*$ 。如果催化剂的表面为极性, 存在 K^+ , 其可以吸取 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}^*$ 中的氢离子, 从而生成 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 。因此 K 助剂处理的催化剂将带来较高的烯烃选择性, 但是 K/Fe/NCNT 催化剂较容易结焦, 在较长的运行时间内表现出活性不稳定。K 助剂处理的催化剂可能会吸附水, 使得部分亚甲基氧化形成羟基, 双助剂处理得到的 K/Mn/Fe/NCNT 作为除此之外的结构化助剂显示出更加稳定的性能。我们之后的工作将集中于优化 K/Mn 助剂的用量。这些研究将包括 S 作为新加入的助剂, 其可以非常有效地结合 Na 元素。

表3 60 h运行时间后的产物分布: (a) 40 mg、(b) 160 mg、(c) 640 mg

Catalyst	Product selectivity (%)							C_{2-5}/C_{2-5}	α	X_{CO_2} (%)
	CO	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅₊	Alcohol			
K/Mn/Fe/NCNT ^a	72.1	5.9	5.2	5.9	3.7	4.9	2.4	0.89	0.45	30.1
K/Mn/Fe/NCNT ^b	50.5	9.9	9.3	11.1	6.4	7.8	4.9	0.90	0.45	31.0
K/Mn/Fe/NCNT ^c	29.5	14.0	12.7	14.9	8.7	11.0	8.4	0.90	0.47	34.9

^a The catalyst mass is 40 mg and the GHSV is 50.0 L·(g·h)⁻¹.

^b The catalyst mass is 160 mg and the GHSV is 12.5 L·(g·h)⁻¹.

^c The catalyst mass is 640 mg and the GHSV is 3.1 L·(g·h)⁻¹.

4. 结论

本文研究了在25 bar压力下CO₂加氢过程中K助剂和Mn助剂对于Fe/NCNT催化剂的影响。焙烧阶段催化剂主要为Fe₃O₄, 而在CO₂加氢过程中其全部转化为了 χ -Fe₅C₂。双助剂处理后的催化剂K/Mn/Fe/NCNT在反应过后, 除了主要铁相 χ -Fe₅C₂之外, 还存在一些MnCO₃。TPR和原位 XANES显示, K助剂降低了催化剂的还原性。Mn助剂稳定了FeO, 降低了TPR分析的起始温度。NH₃分解被用于探针反应, 发现双助剂处理的催化剂K/Mn/Fe/NCNT发挥了最高的催化活性和热稳定性。同时K/Mn/Fe/NCNT显示出很好的费托过程活性, 表现为具有较高的CO₂转化率、较低的烃类选择性、较高的短链烯烃选择性。在CO₂转化率为34.9%的同时具有较高的烯烃/烷烃比率, 同时在体积空速为3.1 L·(g·h)⁻¹时, CO的选择性可达29.5%。实验结果清楚地显示了K助剂作为电子助剂在铁基纳米颗粒表面化学改性中的作用, 而Mn助剂作为结构助剂抑制了烧结现象, 提高了催化剂的稳定性。

Acknowledgements

This work is supported by the Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Thailand (GS-54-D01) and the Commission on Higher Education, Ministry of Education, Thailand, and was performed under the project “Sustainable Chemical Synthesis (SusChemSys),” which is co-financed by the European Regional Development Fund (ERDF) and the state of North Rhine-Westphalia, Germany, under the Operational Programme “Regional Competitiveness and Employment” 2007–2013.

Compliance with ethics guidelines

Praewpilin Kangvansura, Ly May Chew, Chanapa Kongmak, Phatchada Santawaja, Holger Ruland, Wei Xia, Hans Schulz, Attera Worayingyong, and Martin Muhler declare

that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Wang W, Wang S, Ma X, Gong J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem Soc Rev* 2011;40(7):3703–27.
- [2] Chew LM, Kangvansura P, Ruland H, Schulte HJ, Somsen C, Xia W, et al. Effect of nitrogen doping on the reducibility, activity and selectivity of carbon nanotube-supported iron catalysts applied in CO₂ hydrogenation. *Appl Catal A Gen* 2014;482:163–70.
- [3] Schulz H, Riedel T, Schaub G. Fischer-Tropsch principles of co-hydrogenation on iron catalysts. *Top Catal* 2005;32:117–24.
- [4] Schulz H. Comparing Fischer-Tropsch synthesis on iron- and cobalt catalysts: The dynamics of structure and function. *Stud Surf Sci Catal* 2007;163:177–99.
- [5] Abbaslou RMM, Tavassoli A, Soltan J, Dalai AK. Iron catalysts supported on carbon nanotubes for Fischer-Tropsch synthesis: Effect of catalytic site position. *Appl Catal A Gen* 2009;367(1–2):47–52.
- [6] Riedel T, Schulz H, Schaub G, Jun KW, Hwang JS, Lee KW. Fischer-Tropsch on iron with H₂/CO and H₂/CO₂ as synthesis gases: The episodes of formation of the Fischer-Tropsch regime and construction of the catalyst. *Top Catal* 2003;26(1):41–54.
- [7] Riedel T, Claeys M, Schulz H, Schaub G, Nam SS, Jun KW, et al. Comparative study of Fischer-Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts. *Appl Catal A Gen* 1999;186(1–2):201–13.
- [8] Srinivas S, Malik RK, Mahajani SM. Fischer-Tropsch synthesis using bio-syngas and CO₂. *Energy Sustain Dev* 2007;11(4):66–71.
- [9] Chen W, Fan Z, Pan X, Bao X. Effect of confinement in carbon nanotubes on the activity of Fischer-Tropsch iron catalyst. *J Am Chem Soc* 2008;130(29):9414–9.
- [10] de Smit E, Beale AM, Nikitenko S, Weckhuysen BM. Local and long range order in promoted iron-based Fischer-Tropsch catalysts: A combined *in situ* X-ray absorption spectroscopy/wide angle X-ray scattering study. *J Catal* 2009;262:244–56.
- [11] Pour AN, Housaindokht MR, Tayyari SF, Zarkesh J. Fischer-Tropsch synthesis by nano-structured iron catalyst. *J Nat Gas Chem* 2010;19(3):284–92.
- [12] Pour AN, Housaindokht MR, Tayyari SF, Zarkesh J. Deactivation studies of nano-structured iron catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. *J Nat Gas Chem* 2010;19(3):333–40.
- [13] de Smit E, Cinquini F, Beale AM, Safonova OV, van Beek W, Sautet P, et al. Stability and reactivity of ϵ - χ - θ iron carbide catalyst phases in Fischer-Tropsch synthesis: Controlling μ . *J Am Chem Soc* 2010;132(42):14928–41.
- [14] Xiong H, Moyo M, Motchelaho MA, Jewell LL, Coville NJ. Fischer-Tropsch synthesis over model iron catalysts supported on carbon spheres: The effect of iron precursor, support pretreatment, catalyst preparation method and promoters. *Appl Catal A Gen* 2010;388(1–2):168–78.
- [15] Yu G, Sun B, Pei Y, Xie S, Yan S, Qiao M, et al. Fe₃O₄@C spheres as an excellent catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *J Am Chem Soc* 2010;132(3):935–7.
- [16] Dorner RW, Hardy DR, Williams FW, Willauer HD. Heterogeneous catalytic CO₂ conversion to value-added hydrocarbons. *Energy Environ Sci* 2010;3(7):884–90.
- [17] Dorner RW, Hardy DR, Williams FW, Willauer HD. K and Mn doped iron-based CO₂ hydrogenation catalysts: Detection of KAlH₄ as part of the catalyst's active phase. *Appl Catal A Gen* 2010;373(1–2):112–21.
- [18] Bahome MC, Jewell LL, Hildebrandt D, Glasser D, Coville NJ. Fischer-Tropsch synthesis over iron catalysts supported on carbon nanotubes. *Appl Catal A Gen* 2005;287(1):60–7.
- [19] Ribeiro MC, Jacobs G, Davis BH, Cronauer DC, Kropf AJ, Marshall CL. Fischer-Tropsch synthesis: An *in situ* TPR-EXAFS/XANES investigation of the influence of group I alkali promoters on the local atomic and electronic structure of carburized iron/silica catalysts. *J Phys Chem C* 2010;114(17):7895–903.
- [20] Tao Z, Yang Y, Wan H, Li T, An X, Xiang H, et al. Effect of manganese on a potassium-promoted iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst. *Catal Lett* 2007;114(3):161–8.

- [21] Campos A, Lohitharn N, Roy A, Lotero E, Goodwin JG, Spivey JJ. An activity and XANES study of Mn-promoted, Fe-based Fischer-Tropsch catalysts. *Appl Catal A Gen* 2010;375(1):12–6.
- [22] Ribeiro MC, Jacobs G, Pendyala R, Davis BH, Cronauer DC, Kropf AJ, et al. Fischer-Tropsch synthesis: Influence of Mn on the carburization rates and activities of Fe-based catalysts by TPR-EXAFS/XANES and catalyst testing. *J Phys Chem C* 2011;115:4783–92.
- [23] Davis BH. Fischer-Tropsch synthesis: Reaction mechanisms for iron catalysts. *Catal Today* 2009;141(1–2):25–33.
- [24] Torres Galvis HM, Bitter JH, Khare CB, Ruitenbeek M, Dugulan AI, de Jong KP. Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins. *Science* 2012;335(6070):835–8.
- [25] Tavasoli A, Sadagiani K, Khorashe F, Seifkordi A, Rohani A, Nakhaeipour A. Cobalt supported on carbon nanotubes—A promising novel Fischer-Tropsch synthesis catalyst. *Fuel Process Technol* 2008;89(5):491–8.
- [26] van Steen E, Prinsloo FF. Comparison of preparation methods for carbon nanotubes supported iron Fischer-Tropsch catalysts. *Catal Today* 2002;71(3–4):327–34.
- [27] Schulte HJ, Graf B, Xia W, Muhler M. Nitrogen- and oxygen-functionalized multiwalled carbon nanotubes used as support in iron-catalyzed, high-temperature Fischer-Tropsch synthesis. *ChemCatChem* 2012;4(3):350–5.
- [28] Dorner RW, Hardy DR, Williams FW, Willauer HD. Catalytic CO₂ hydrogenation to feedstock chemicals for jet fuel synthesis using multi-walled carbon nanotubes as support. In: Hu YH, editor *Advances in CO₂ conversion and utilization*. Washington DC: American Chemical Society; 2010. p. 125–39.
- [29] Kundu S, Xia W, Busser W, Becker M, Schmidt DA, Havenith M, et al. The formation of nitrogen-containing functional groups on carbon nanotube surfaces: A quantitative XPS and TPD study. *Phys Chem Chem Phys* 2010;12(17):4351–9.
- [30] Kowalczyk Z, Sentek J, Jodzis S, Muhler M, Hinrichsen O. Effect of potassium on the kinetics of ammonia synthesis and decomposition over fused iron catalyst at atmospheric pressure. *J Catal* 1997;169(2):407–14.
- [31] Arabczyk W, Zamylny J. Study of the ammonia decomposition over iron catalysts. *Catal Lett* 1999;60(3):167–71.
- [32] Kangvansura P, Chew LM, Saengsui W, Santawaja P, Poo-arporn Y, Muhler M, et al. Product distribution of CO₂ hydrogenation by K- and Mn-promoted Fe catalysts supported on N-functionalized carbon nanotubes. *Catal Today* 2016;275:59–65.
- [33] Xia W, Jin C, Kundu S, Muhler M. A highly efficient gas-phase route for the oxygen functionalization of carbon nanotubes based on nitric acid vapor. *Carbon* 2009;47(3):919–22.
- [34] Boot LA, van Dillen AJ, Geus JW, van Buren FR. Iron-based dehydrogenation catalysts supported on zirconia. I. Preparation and characterization. *J Catal* 1996;163(1):186–94.
- [35] Poo-arporn Y, Chirawatkul P, Saengsui W, Chotiwan S, Kityakarn S, Klinkhieo S, et al. Time-resolved XAS (Bonn-SUT-SLRI) beamline at SLRI. *J Synchrotron Radiat* 2012;19(6):937–43.
- [36] Ravel B, Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J Synchrotron Radiat* 2005;12(4):537–41.
- [37] Chew LM, Ruland H, Schulte HJ, Xia W, Muhler M. CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over iron nanoparticles supported on oxygen-functionalized carbon nanotubes. *J Chem Sci* 2014;126(2):481–6.
- [38] Wimmers OJ, Arnoldy P, Mouljin JA. Determination of the reduction mechanism by temperature-programmed reduction: Application to small iron oxide (Fe₂O₃) particles. *J Phys Chem C* 1986;90(7):1331–7.
- [39] Pernicone N, Ferrero F, Rossetti I, Forni L, Canton P, Riello P, et al. Wüstite as a new precursor of industrial ammonia synthesis catalysts. *Appl Catal A Gen* 2003;251(1):121–9.
- [40] Yeo SC, Han SS, Lee HM. Mechanistic investigation of the catalytic decomposition of ammonia (NH₃) on an Fe(100) surface: A DFT study. *J Phys Chem C* 2014;118(10):5309–16.
- [41] Jedynak A, Kowalczyk Z, Szmigiel D, Rarog W, Zielinski J. Ammonia decomposition over the carbon-based iron catalyst promoted with potassium. *Appl Catal A Gen* 2002;237(1–2):223–6.
- [42] Dad M, Fredriksson H, van de Loosdrecht J, Thuene P, Niemantsverdriet J. Stabilization of iron by manganese promoters in uniform bimetallic FeMn Fischer-Tropsch model catalysts prepared from colloidal nanoparticles. *Catal Struct React* 2015;1(2):101–9.
- [43] Grzybek T, Klinik J, Papp H, Baerns M. Characterization of Cu and K containing Fe/Mn oxide catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Chem Eng Technol* 1990;14(1):156–61.
- [44] Lee JF, Chern WS, Lee MD. Hydrogenation of carbon dioxide on iron catalysts doubly promoted with manganese and potassium. *Can J Chem Eng* 1992;70(3):511–5.