

文章编号:0253-2328(2025)03-0292-10

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

张雪建^{1,2}, 王静^{1,2}, 李珂^{1,2}, 张帅^{1,2},
高新华^{1,2}, 张建利^{1,2*}, 赵天生^{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)

摘要:制备 ZIF-8 前驱体, 探究热解温度对载体结构的影响, 使用 K 助剂修饰催化剂, 进一步优化催化剂的性能, 结合系列表征结果分析催化剂的结构特征。结果表明, 制备的 CN 载体含有较高质量分数的 N 元素、具有较高的比表面积; Fe/CN-500 催化剂的性能最佳, 在低负载量($w(\text{Fe})=10\%$)下反应的 CO 转化率为 85.6%, 远高于纯 C 载体催化剂(20.2%); 经 K 助剂修饰, 催化剂的性能显著提升, 这是因为 K 修饰促进了 Fe 物种的还原并增强了催化剂对 CO 的吸附能力。其中, 0.5 K-Fe/CN-500 催化剂的性能最佳, 使反应的 CO 转化率为 61.7%, $\text{C}_2=\sim\text{C}_4=$ 的选择性为 26.2%, O/P 值(产物中烯烃与烷烃的物质的量之比)达 2.9, C_5^+ 的选择性高达 55.2%。0.5 K-Fe/CN-500 催化剂展现出优异的液体燃料选择性, 促使费托合成产物分布得到有效调控。研究结果可为费托合成中催化剂载体的设计提供思路。

关键词:费托合成; ZIF-8; N 掺杂碳; K 助剂

分类号:(中图)TQ423.93; O643.36

文献标志码:A

费托合成(Fischer-Tropsch synthesis, FTS)是将合成气(CO, H₂混合气)在催化剂作用下转化为碳氢化合物和含氧化合物的非均相催化过程, 是有效缓解石油资源短缺的重要技术^[1]。Fe 基催化剂, 具有价格低廉、制备方便、水煤气变换(water gas shift, WGS)反应活性高和烯烃选择性高等优点, 成为 FTS 反应中被重点研究的催化剂之一^[2-3]。然而, FTS 反应遵循 ASF(Anderson-Schulz-Flory)分布, 即反应产物的分布宽泛、调控难度大。因此, 高效催化剂设计是 FTS 反应的核心。负载型 Fe 基催化剂可通过载体的结构效应、表面性质调变及与活性组分 Fe 的协同作用, 实现对产物分布的有效调控, 是目前研究的热点之一^[4-5]。在 FTS 反应体系中, 金属氧化物载体(如 Al₂O₃, SiO₂), 经热处理后容易形成硅酸盐等难还原物种, 降低活性组分的还原度, 从而降低催化剂载体的活性^[6]。碳材料虽然具有较

高比表面积和良好的孔道结构, 但其与金属之间的相互作用较弱, 容易导致金属纳米粒子在反应过程中聚集和烧结长大, 进而降低碳材料催化剂的稳定性^[7]。一般情况下, 通过对碳材料表面功能化的方法(如杂原子掺杂、表面氧化和活化、接枝和磺化等), 来提高碳材料催化剂的稳定性和反应性能^[8-9]。

杂原子掺杂在提供活性金属锚定位点的同时, 可调控活性金属的电子状态。研究结果显示, N 掺杂碳材料, 通过锚定 Fe 颗粒并调节碳材料的电子结构和化学活性, 来提高其在 FTS 反应中的活性^[10]。Bai 等^[11]以甘蔗渣为碳前体, 一步法制备出 N 掺杂生物炭负载 Fe 基催化剂。研究结果显示, 吡咯 N 有效促进 Fe 的分散和 CO 的吸附, 使该催化剂展现出优异的汽油收率。除了对已有的材料进行后 N 掺杂处理外, 大量研究也尝试直接制备含 N 碳材料。Wang 等^[12]制备出以聚苯胺为载体的 Fe 基催化剂,

收稿日期: 2025-05-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22368041)

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-化学研究, (电子信箱)zhangjl@nxu.edu.cn。

引用格式: 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.

其中,含N基团促进了Fe的分散、还原以及碳化。在不添加任何助剂的情况下,负载 $w(\text{Fe})=10\%$ 的催化剂使FTS反应的CO转化率为79%、碳基 $\text{C}_2\sim\text{C}_4=$ 的选择性接近50%。

金属-有机框架(metal-organic framework, MOF)具有开放的孔道结构和超高的比表面积,在热解反应过程中,其中的有机配体部分分解形成多孔碳。通过控制热解反应的条件,在保留前驱体骨架的基础上,可得到具有特定结构和组成的衍生材料^[13-14]。Wang等^[15]通过热解FeM-MOF-74制备多孔碳负载FeM@C催化剂,其中,MOF衍生的多孔碳材料与金属物种之间存在的适度相互作用,使其在FTS反应中显示出优异的热稳定性和化学稳定性。沸石咪唑酯骨架材料-8(zeolitic imidazolate framework-8, ZIF-8),是以 Zn^{2+} 为中心节点、与2-甲基咪唑配体上4个N原子连接形成的金属有机框架,因C、N的质量分数较高,常被用于制备N掺杂碳材料^[16]。Zhao等^[17]使用单斜晶系ZIF-8纳米片合成N掺杂碳纳米片(CNS),CNS表现出较高的石墨化程度和电子效应,显著促进了Fe的碳化过程,进而提升了CNS的本征催化活性。文中以ZIF-8为前驱体,在不同温度下通过热解反应制备N掺杂碳载体,研究热解温度对N掺杂载体结构的影响。进一步,以K助剂修饰催化剂,对催化剂的还原吸附能力进行调控,进而优化催化剂的性能,最终结合系列表征结果,阐明催化剂结构和性能之间的构效关系。

1 实验部分

1.1 试剂

无水甲醇、六水合硝酸锌、九水合硝酸铁、活性炭(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);2-甲基咪唑($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);无水碳酸钾(分析纯,天津市北方天医化学试剂厂);超纯水(艾柯超纯制水机制备)。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 ZIF-8前驱体的制备 将6.3 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于72 mL甲醇,记为溶液A;将13.92 g 2-甲基咪唑溶于72 mL甲醇,记为溶液B。将溶液B迅速倒入溶液A,并在室温下搅拌5 h。得到白色沉淀,用甲醇充分洗涤该沉淀,于60 °C干燥12 h,得到ZIF-8^[18]。

1.2.2 ZIF-8衍生多孔碳的制备 将2 g ZIF-8置于管式炉,在 N_2 气氛下,以2 °C/min分别升至350, 500, 650 °C并保持4 h。冷却至室温,得到的样品分

别记为CN-350、CN-500、CN-650。对比样为商业活性炭,将对比样预先于500 °C焙烧,以去除其中的杂质。

1.2.3 碳载体负载的Fe基催化剂的制备 将一定质量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于水,在超声辅助下将该溶液滴加到载体上,超声30 min,于100 °C干燥6 h。然后,将其置于管式炉中,于300 °C焙烧2 h。最终得到负载量 $w(\text{Fe})$ 为10%的Fe基催化剂,分别记为Fe/CN-350、Fe/CN-500、Fe/CN-650。采用相同的方法制备对比样Fe/C-500。

1.2.4 K助剂改性Fe基催化剂的制备 将一定质量的 K_2CO_3 溶于水,在超声辅助下将该溶液滴加到催化剂上,超声30 min,于100 °C干燥6 h。制备出负载量 $w(\text{K})$ 分别为0.2%, 0.5%, 1.0%的Fe基催化剂,分别记为0.2K-Fe/CN-500、0.5K-Fe/CN-500、1.0K-Fe/CN-500。

1.3 催化剂的表征

使用D/MAX2200PC X-射线衍射仪(XRD,日本Rigaku公司)对制备出样品的物相组成进行分析,以Cu $K\alpha$ 为辐射源, $U=40$ kV, $I=40$ mA, $2\theta=10^\circ\sim 85^\circ$,扫描步长为0.01 s。

分别使用Sigma 300扫描电子显微镜(德国Carl ZeissAG公司)、Talos F200x透射电子显微镜(美国Thermo Fisher Scientific公司)对制备出的样品进行SEM、TEM分析。

使用ASAP2460物理吸附仪(美国Micromeritics Instrument公司)测定制备出样品的比表面积、孔体积和平均孔径。所有制备样品测试前在350 °C下预处理2 h。

使用SDT Q600 TG-DSC同步热分析仪(美国TA Instruments公司)对制备出的样品进行热重分析。将10 mg样品置于坩埚, N_2 的流速为30 mL/min,以10 °C/min从室温升至800 °C,同步记录失重曲线。

采用Tensor-27红外光谱仪(德国Bruker公司)进行官能团测试。将制备出样品与KBr按照质量比为1:200混合并压片,测定时扫描范围为4 000~400 cm^{-1} 。

使用ESCALAB 250Xi X-射线光电子能谱仪(美国Thermo Fisher Scientific公司)对制备出样品进行XPS分析。以284.80 eV结合能为能量基准,对所有元素进行电荷校正。

在AutoChem II化学吸附仪(美国Micromeritics Instrument公司)上进行 H_2 -TPR测试。操作条件:向U形管中加入50 mg催化剂,在Ar气氛(30

mL/min)下加热至 350 °C 并保持 60 min,以清除表面杂质。降温至 50 °C,切换成 $\varphi(\text{H}_2)=10\%$ 气氛,再以 10 °C/min 从室温升至 800 °C,记录还原曲线。

通过一氧化碳温度程序脱附(CO-TPD)实验分析催化剂的表面吸附行为。将 50 mg 催化剂在还原气氛($\varphi(\text{H}_2)=10\%$)下于 350 °C 还原 2 h。在 He 气氛下冷却至 50 °C,用 $\varphi(\text{CO})=10\%$ 吸附 1 h。再将温度从 50 °C 升至 800 °C,同步记录 CO 脱附曲线。

1.4 催化剂性能评价的装置及方法

采用微型固定床反应器进行催化剂的催化性能评价,反应器内径为 4.0 mm,催化剂装填量为 0.2 mL。将催化剂在 350 °C、0.1 MPa、 $V(\text{H}_2):V(\text{CO})=2:1$ 和气体空速为 1 000 h⁻¹ 条件下还原 8 h。降温至 300 °C,调节背压阀至体系压强为 1.5 MPa,调节气体空速为 5 000 h⁻¹,进行 CO 加氢性能测试。液相产物依次经热阱、冷阱收集,气相产物经背压阀排出。

采用 GC2014C 气相色谱仪(日本 Shimadzu 公司)对气相产物进行全在线分析。达到反应条件后 30 min 开始采样,采样间隔时间为 2 h。实验结果为最终稳定值。

H₂, CO, CO₂, CH₄ 采用 13X 分子筛柱和 Porapak Q 柱进行分离,然后通过热导检测器(thermal conductivity detector, TCD)检测;烃类产物,采用 TG-Bond Q 毛细管柱分离,然后在氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)上检测,载气为 Ar。

碳氢化合物的选择性是以碳为基础计算的,但 CO₂ 除外。CO 转化率($x(\text{CO}), \%$)、CO₂ 选择性($s(\text{CO}_2), \%$)和烃类产物(C_xH_y)选择性

($s(\text{C}_x\text{H}_y), \%$)的计算公式为

$$x(\text{CO}) = \frac{n_i(\text{CO}) - n_o(\text{CO})}{n_i(\text{CO})} \times 100\%, \quad (1)$$

$$s(\text{CO}_2) = \frac{n_o(\text{CO}_2) - n_i(\text{CO}_2)}{n_i(\text{CO}) - n_o(\text{CO})} \times 100\%, \quad (2)$$

$$s(\text{C}_x\text{H}_y) = \frac{n(\text{C}_x\text{H}_y)}{\sum_1^n n(\text{C}_x\text{H}_y)} \times 100\%。 \quad (3)$$

式(1)~(3)中: $n_i(\text{CO}), n_o(\text{CO})$ 分别为反应器进口、出口处 CO 的物质的量(mol); $n_i(\text{CO}_2), n_o(\text{CO}_2)$ 分别为进口、出口处 CO₂的物质的量(mol); $n(\text{C}_x\text{H}_y)$ 为产物中不同碳氢化合物的物质的量(mol)。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

使用 XRD 对制备出的 ZIF-8 进行物相分析(图 1)。ZIF-8 的谱图与文献报道一致(图 1(a)), $2\alpha = 7.37^\circ, 10.42^\circ, 12.77^\circ, 18.07^\circ$ 处的特征衍射峰分别对应 ZIF-8 的(110), (200), (211), (222) 晶面^[19]。低温($t < 650^\circ\text{C}$)热解反应未改变 ZIF-8 的物相结构,但是高温($t \geq 650^\circ\text{C}$)下热解反应破坏了 ZIF-8 的物相结构,使其转变为无定形碳^[20]。不同温度下热解反应制备的碳载体,在负载 Fe 后主要表现为无定形碳物相(图 1(b)),在 $2\theta = 30^\circ \sim 40^\circ$ 观察到微弱的 Fe₃O₄ 特征衍射峰,显示碳载体对 Fe 物种起到还原作用,Fe 物种在碳载体表面高度分散^[21]。在 Fe/CN-650 谱图中,观察到 ZnFe₂O₄ 的特征衍射峰,这是因为高温热解反应使 ZIF-8 骨架中的 Zn 熔出并与 Fe 形成 ZnFe₂O₄ 相。经 K 助剂修饰后,催化剂的物相结构未发生明显改变。

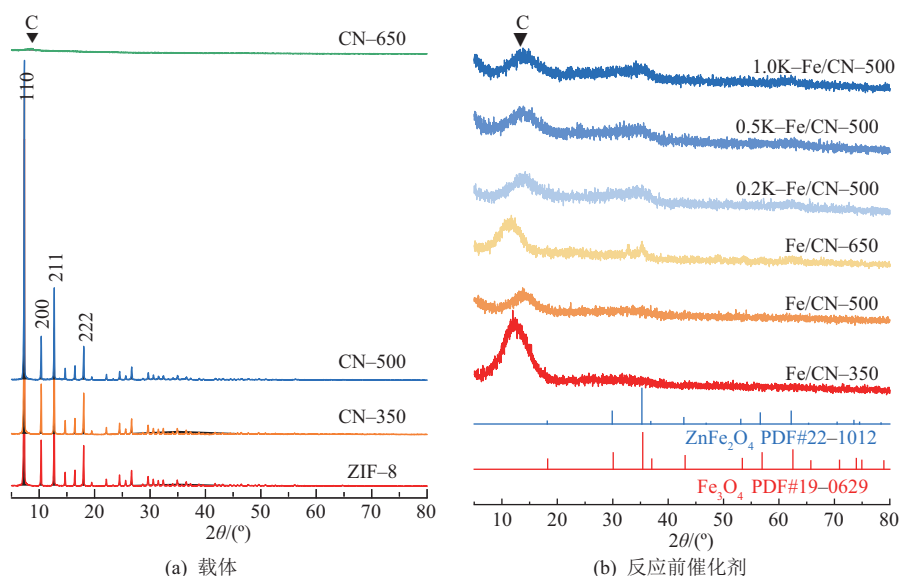
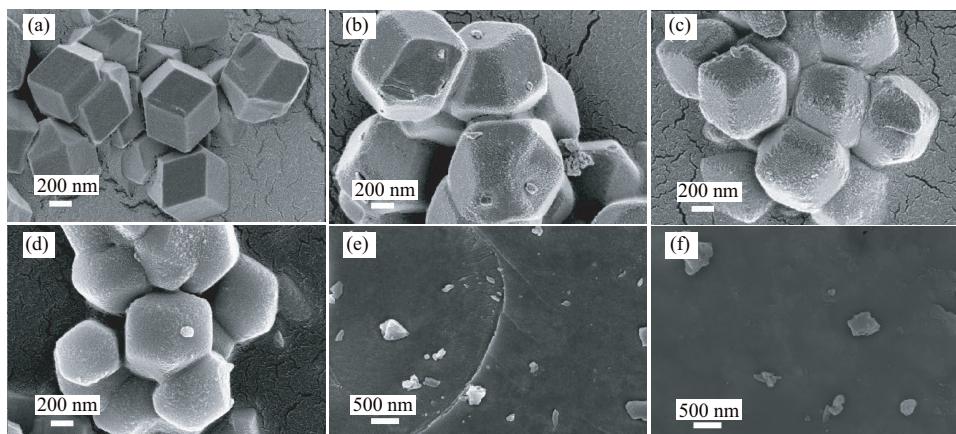


图 1 载体与反应前催化剂的 XRD 谱图

2.2 形貌分析

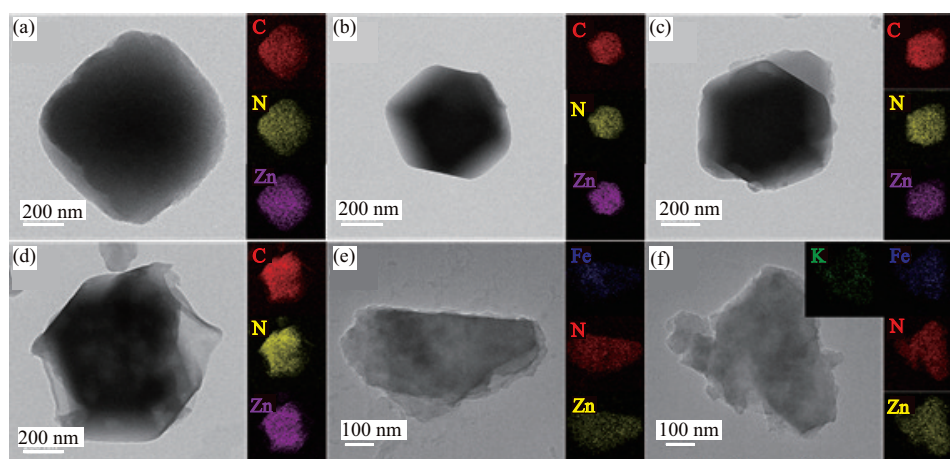
通过SEM、TEM对制备出的前驱体、载体及催化剂的形貌以及元素分布进行分析(图2~图3)。ZIF-8呈现典型的菱形十二面体,表面光滑,棱角分明,平均粒径在700 nm左右(图2(a))^[22]。

随着热解反应温度(t)升高,ZIF-8中咪唑配体部分分解,表面粗糙化,晶体轮廓仍保留但边缘模糊,整体结构未塌陷。在Fe/CN-500、0.5K-Fe/CN-500的TEM图像中,可观察到各元素均匀分布。



注:(a)~(f)依次为ZIF-8、CN-350、CN-500、CN-650、Fe/CN-500、0.5K-Fe/CN-500。

图2 前驱体、载体和催化剂的SEM图像



注:(a)~(f)依次为ZIF-8、CN-350、CN-500、CN-650、Fe/CN-500、0.5K-Fe/CN-500。

图3 前驱体、载体和催化剂的TEM图像

2.3 结构性质

ZIF-8、CN-350、CN-500、CN-650的 N_2 吸脱附曲线和孔径分布见图4。所有载体的等温吸脱附曲线均归属I型曲线(4(a)),显示它们具有微孔结构;孔径分布显示载体中存在少量介孔和大孔^[23]。ZIF-8的比表面积(A)高达 $1\,950\text{ m}^2/\text{g}$,但孔体积(V_p)较小,仅为 $0.68\text{ cm}^3/\text{g}$ (表1)。随着温度(t)升高, A 、 V_p 先增加后减小,这是因为低 t 下热解,载体中孔道内的有机溶剂挥发。当 t 持续升高,载体的 A 、 V_p 大幅度减小,这是因为有机配体大量分解导致载体部分塌陷。通过热解反应制备的载体均具有较大的 A ,有利于活性物种分散,进而提高了催化剂的性能^[24]。

表1 前驱体与载体的结构

前驱体与载体	$A/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	d_a/nm
ZIF-8	1 950	0.68	1.5
CN-350	2 016	0.70	1.6
CN-500	1 917	0.63	1.6
CN-650	781	0.23	1.7

注: d_a 为平均孔径。

2.4 热重及表面基团分析

对ZIF-8前驱体进行热重分析(图5),发现质量损失主要分为两个阶段: $t < 600\text{ }^\circ\text{C}$ 的质量损失,归属孔道内甲醇和水分子的蒸发以及微量有机配体的分解,质量损失(Δw)约为6.43%; $t > 600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,质量损失明显,这是因为在高温下有机配体大量分解以及Zn流失^[25]。

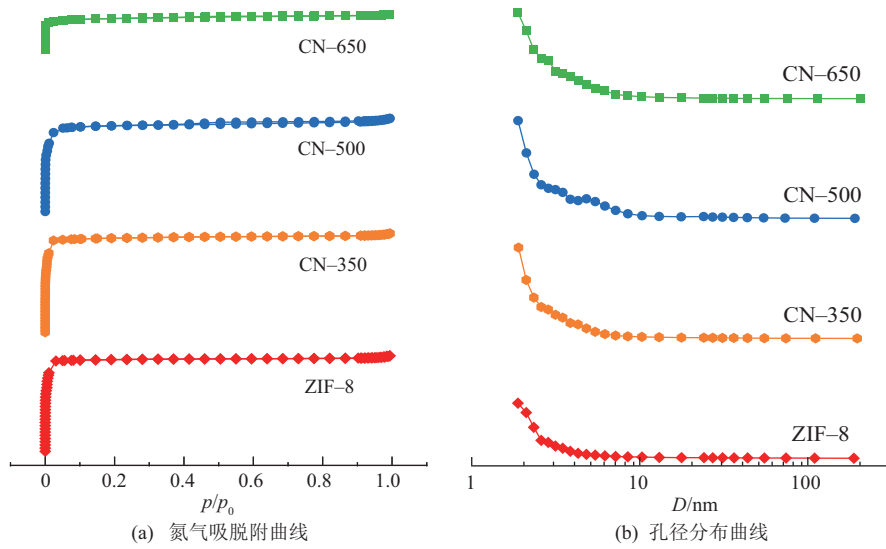


图 4 前驱体、载体的 N_2 吸脱附和孔径分布曲线

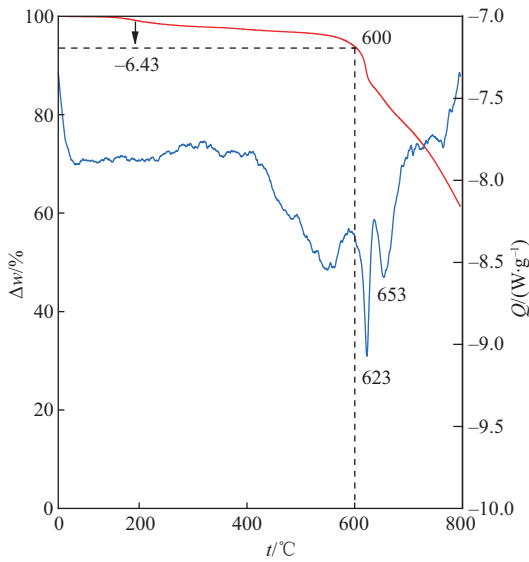


图 5 ZIF-8 的热重曲线

通过红外光谱分析对前驱体、载体及催化剂进行,表面基团变化分析(图 6)。在 ZIF-8 的红外光谱图中, $3\ 118\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属咪唑环上的 C—N 键的伸缩振动, $1\ 584\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属 C=N 键的拉伸振动, $600\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属咪唑环的伸缩振动^[26]。低温下,热解反应制得的载体对应的特征吸收峰强度没有明显减弱,显示低温下载体表面含 N 基团没有发生明显损失。而在过高的热解温度下,有机配体大量分解并导致含 N 基团损失。负载 Fe 及经 K 助剂修饰后,催化剂中相应的特征吸收峰仍存在,显示负载金属不影响含 N 基团。反应后催化剂中相应特征峰依然存在,显示含 N 基团在反应过程中具有较好的稳定性。

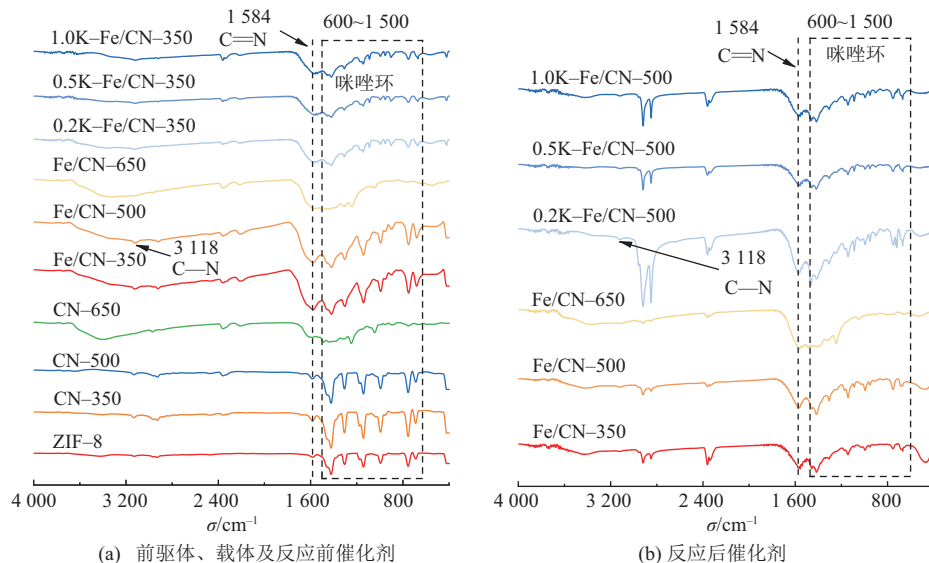


图 6 前驱体、载体及反应前后催化剂的红外光谱

2.5 XPS分析

采用XPS技术深入研究催化剂表面的化学状态、电子结构以及元素价态(图7)。前驱体、载体及催化剂的全谱(图7(a))上有Zn, O, N, C峰,且经热解反应制备的碳载体含有较高质量分数的N。结合能(E_b)为711, 724 eV处的特征峰分别对应Fe 2p_{3/2}, Fe 2p_{1/2}(图7(b))。Fe 2p_{3/2}、Fe 2p_{1/2}的特征峰, 719 eV处的卫星峰,显示Fe₃O₄存在,这与XRD的分析结果一致^[27]。在Zn 2p谱图(图7(c))中, $E_b=1\ 021.7, 1\ 044.6$ eV处的特征峰分别归属

Zn 2p_{3/2}, Zn 2p_{1/2},显示Zn在样品中以二价的形式存在^[28]。在N 1s谱图(图7(d))中, $E_b=398.4, 398.9, 400.5$ eV处的特征峰分别对应吡啶N(pyridine-N)、吡咯N(pyrrole-N)和石墨N(graphite-N)构型^[29]。吡啶型N原子连接两个C原子形成的sp²杂化结构,可将电子提供给活性组分,有效锚定Fe活性相,这对催化反应有较大的影响^[1]。在C 1s谱图(图7(e))中, $E_b=284.8$ eV处的C 1s峰与石墨表面上sp²杂化C原子对应, $E_b=285.8$ eV处的特征峰与C—N键相关,而 $E_b=286.6$ eV处的特征峰对应C—O键^[30]。

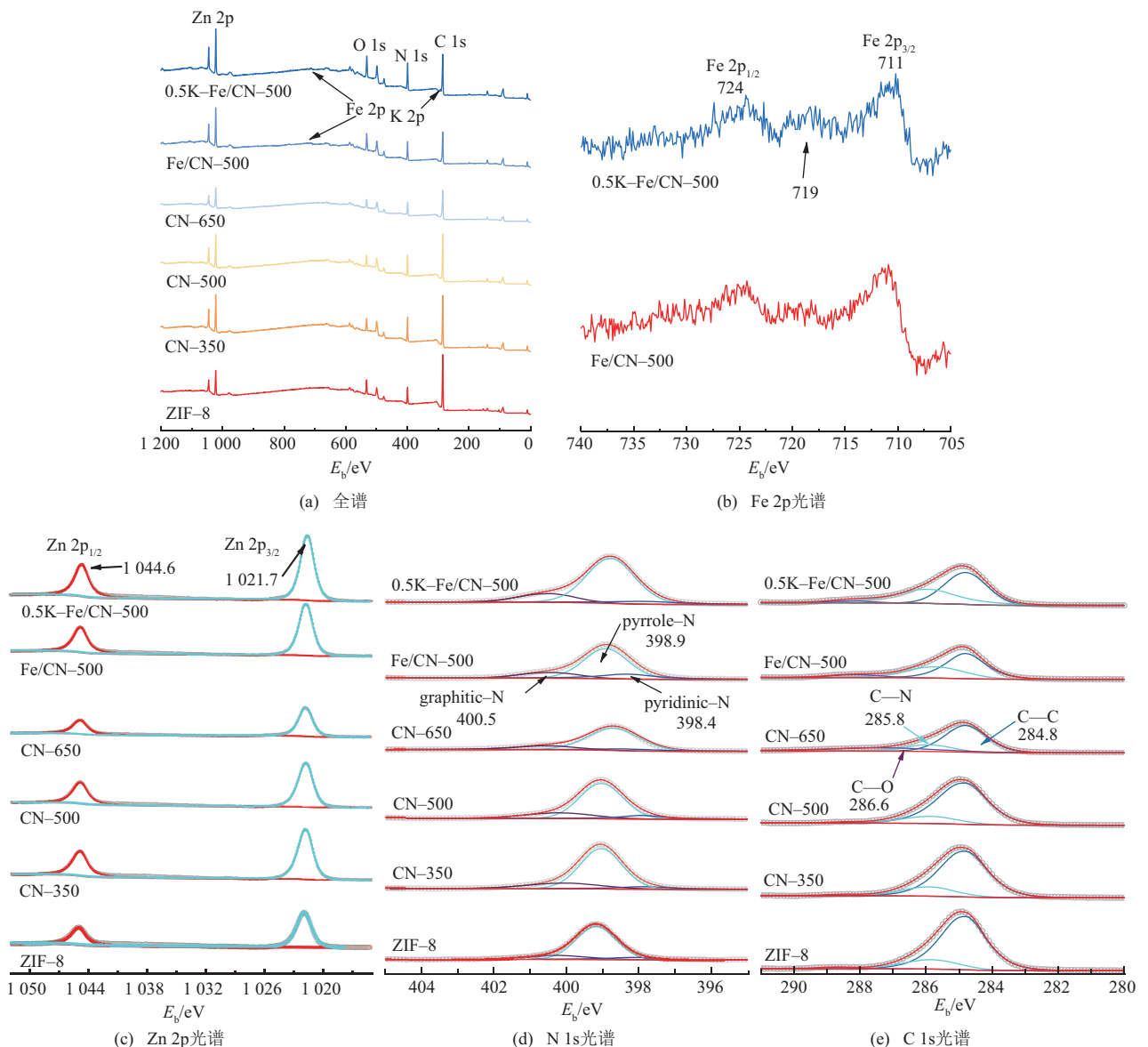


图7 前驱体、载体及催化剂的XPS谱图

2.6 还原吸附行为分析

为探究催化剂的还原行为,对催化剂进行H₂-TPR分析(图8(a))。在100~700 °C可观察到3个H₂消耗峰:250~400 °C的还原峰,归属Fe₂O₃还原为Fe₃O₄;400~700 °C的还原峰,归属Fe₃O₄→FeO→Fe

的连续还原过程^[27]。所有催化剂在250~400 °C的还原峰均较弱,这是因为催化剂中的Fe主要以Fe₃O₄形式存在。Fe/CN-650在400~700 °C处的还原峰向高温偏移,这是因为生成了难以还原的ZnFe₂O₄物相。微量K助剂修饰,显著促进了Fe物

种还原,这可能是K促进了Fe分散,进而显著促进了催化剂中活性组分的还原^[31]。

催化剂的H₂-TPR、CO-TPD分析结果见图8。400~600℃的脱附峰归属CO的中等强度吸附,600~800℃的脱附峰归属CO的强吸附作

用^[32]。随着 t 升高,CO脱附峰面积逐渐减小,这与含N基团的损失以及载体部分塌陷有关。微量K助剂修饰,提高了载体对CO的吸附,且CO的有效吸附有利于CO活化和活性相碳化铁生成。

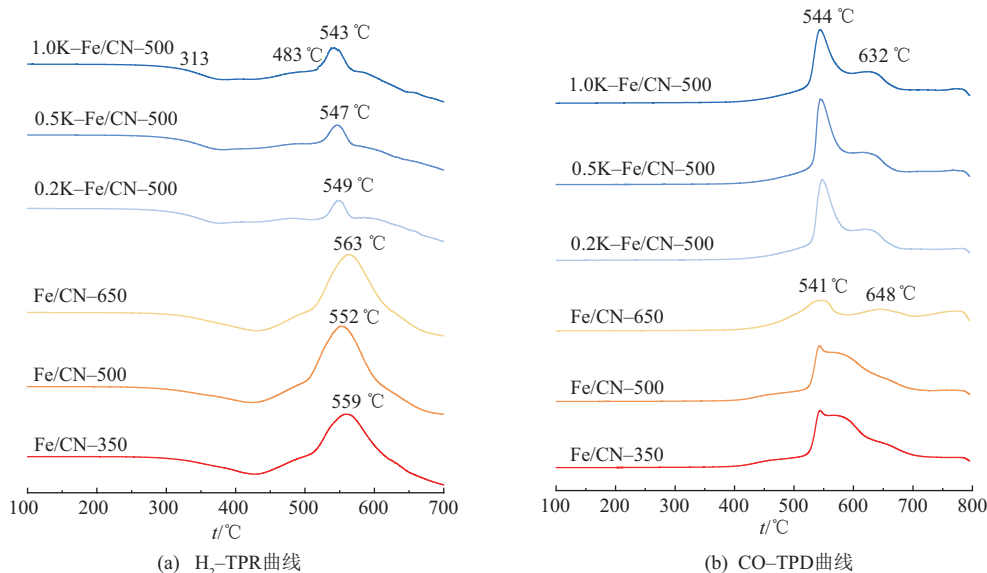


图 8 催化剂的H₂-TPR, CO-TPD曲线

2.7 催化性能分析

催化剂的催化性能分析见图9。在FTS反应中,不同 t 下制备的CN载体,在Fe的负载量 $w(\text{Fe})$ 仅为10%的情况下,可保持反应具有较高的CO转化率(>80%),

远高于纯C载体催化剂(20.2%),这是因为N物种可以促进CO吸附解离,从而显著提高催化剂的活性^[33]。Fe/CN-500展现出较好的催化性能,使反应的C₂⁼~C₄⁼选择性为24.2%,O/P值为1.2,C₅⁺选择性为36.2%。

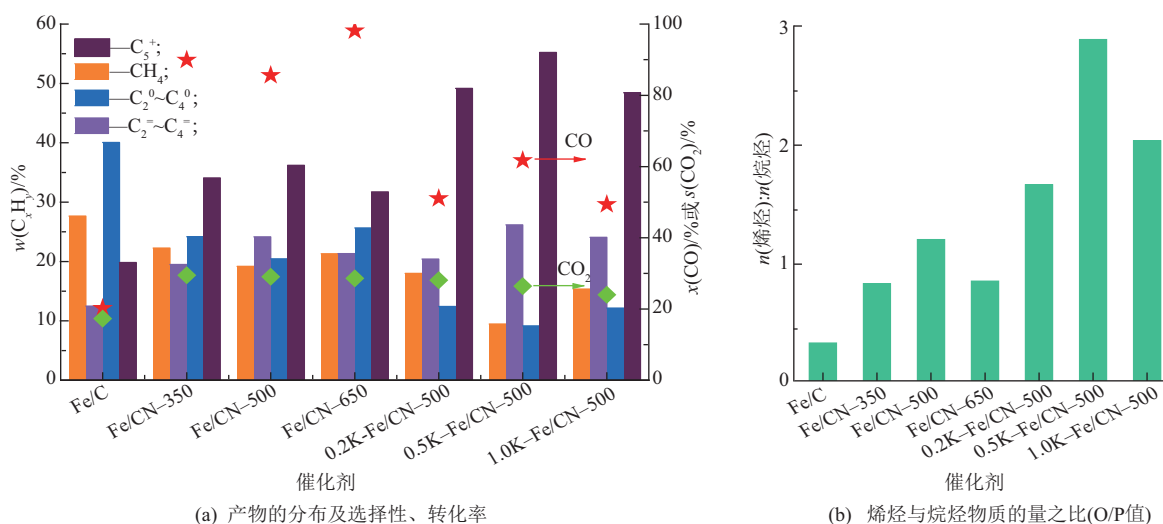


图 9 产物分布及其O/P值分析

碱金属助剂K的引入,为活性金属提供了额外电子,增加其电子云密度,有助于CO在活性金属上的吸附、解离,这对催化剂的性能具有显著影响,使反应得到较高的CO转化率和产物(C₅⁺和C₂⁼~C₄⁼)选择性。针对CO转化率的变化,推测引入K助剂后,高碳产物选择性增加,C₅⁺产物附着并覆盖活性

位点,导致CO转化率降低。当 $w(\text{K})$ 由0.2%增加至1.0%时,反应的CO转化率呈现火山状变化,碳基C₂⁼~C₄⁼、C₅⁺的选择性也呈现相同的变化趋势。其中,0.5K-Fe/CN-500的催化性能最优,该催化剂展现出优异的液体燃料选择性,使反应的C₂⁼~C₄⁼、C₅⁺选择性分别为26.2%,55.3%;使反应的CH₄、

$C_2^0 \sim C_4^0$ 选择性分别降低至9.4%,9.1%;使反应的O/P值为2.9(为未修饰催化剂的2.4倍)。对比已

报道的催化剂,文中制备的催化剂可在较低温度和压力下实现高CO转化率和 C_5^+ 选择性(表2)。

表2 催化性能对比

样品	$t/$ °C	$p/$ MPa	气体 空速	$V(H_2):$ $V(CO)$	$x(CO)/$ %	$s(CO_2)/$ %	$s(CH_4)/$ %	$s(C_2^= \sim C_4^=)/$ %	$s(C_2^0 \sim C_4^0)/$ %	$s(C_5^+)/$ %	文献
文中	300	1.50	5 000 ^a	2	61.7	26.4	9.5	26.2	9.2	55.2	—
FeMn@C	340	2.50	5 000 ^b	1	73.0	40.0	18.0	17.1	13.9	51.0	[15]
Fe/CNS(1000)	340	1.00	9 000 ^b	1	45.9	29.4	22.4	20.5	16.9	39.2	[17]
DOE2	280	4.13	2 000 ^a	1	60.7	71.2	27.1	51.2	13.4	8.3	[34]
DOE5	280	4.13	2 000 ^a	1	29.2	36.4	3.2	2.9	0.8	93.1	[34]
Fe@C-700	300	2.00	36 ^c	1	23.2	20.7	3.4	5.6	6.2	84.9	[35]

注:表中标注a, b, c数据的单位分别为 h^{-1} 、 $mL/(g \cdot h)$ 、 $L/(g \cdot h)$ 。

3 结论

1)所制备的ZIF-8为菱形十二面体,具有较大的比表面积,随着热解反应温度升高,其中的部分有机配体分解,导致ZIF-8的比表面积略有降低。过高的热解反应温度导致ZIF-8的结构被破坏,使其转变为无定形碳,且生成难还原的 $ZnFe_2O_4$ 相。热解反应制备的碳载体,含有较高质量分数的N,且其中的含N基团,显著促进了Fe分散,在催化反应中具有较好的稳定性。

2)K助剂修饰催化剂,未改变催化剂的物相结构,但显著促进了Fe物种的还原和催化剂对CO的吸附。同时,CO的有效吸附,有利于CO的活化和活性相碳化铁生成。

3)不同温度下热解反应制备的CN载体,在负载 $w(Fe)=10\%$ 后展现出较高的催化活性($>80\%$)。其中,Fe/CN-500的催化性能最优,使FTS反应的 $C_2^= \sim C_4^=$ 选择性为24.2%, C_5^+ 选择性为36.2%,O/P值(产物中烯烃与烷烃的物质的量之比)为1.2。经K助剂修饰后,催化剂的性能显著提升,其中,经 $w(K)=0.5\%$ 助剂修饰的0.5K-Fe/CN-500催化剂,展现出最优的催化性能,使FTS反应的 $C_2^= \sim C_4^=$ 选择性为26.2%,O/P值为2.9, C_5^+ 选择性达55.2%。K修饰后催化剂展现出优异的液体燃料选择性。

ZIF-8衍生碳材料有望成为下一代FTS反应中催化剂的核心载体,并在低温、高选择性、合成长链烃(如喷气燃料、石蜡)领域展现出广阔的应用前景。

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_3C_2 catalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(34): 9902-9907.
- [3] 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.
- [4] 李华勇,邢小芳,林世源,等.热催化 CO_2 加氢制烯烃催化剂研究进展[J].低碳化学与化工,2025,50(2):1-14.
- [5] 苏俊超,刘勒,郝庆兰,等.费托合成反应机理研究进展[J].燃料化学学报(中英文),2023,51(11):1565-1575.
- [6] ZHANG Shuai, ZHANG Xuejian, WANG Kangzhou, et al. N-doped carbon supported Fe-based catalysts for highly selective formation of olefins in CO hydrogenation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(3): 116334. DOI: 10.1016/j.jece.2025.116334.
- [7] CHEN Yanping, WEI Jiatog, DUYAR MELIS S, et al. Carbon-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(4): 2337-2366.
- [8] LI Bing, GAO Xinhua, WANG Kangzhou, et al. Effect of additive modification on the product distribution in CO hydrogenation catalyzed by Fe/g- C_3N_4 [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2024, 137: 3113-3128.
- [9] LI Bing, WANG Kangzhou, LI Caihu, et al.

- Improved olefin selectivity on surface modified Fe/g-C₃N₄ in CO hydrogenation [J]. *Molecular Catalysis*, 2024,569:114650. DOI:10.1016/j.mcat.2024.114650.
- [10] WANG Hong, SHAO Yue, MEI Shilin, et al. Polymer-derived heteroatom-doped porous carbon materials [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120 (17) : 9363-9419.
- [11] 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.
- [12] GU Bang, HE Shun, ZHOU Wei, et al. Polyaniline-supported iron catalyst for selective synthesis of lower olefins from syngas[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(4): 608-615.
- [13] SANTOS V P, WEZENDONK T A, JAÉN J J D, et al. Metal organic framework-mediated synthesis of highly active and stable Fischer-Tropsch catalysts[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6451. DOI: 10.1038/ncomms7451.
- [14] 管信毅,魏小娟,郭丹,等. 采用理想吸附溶液理论和维里方程对MAF stu-1(Zn/Cd)吸附CO₂的计算研究[J]. *宁夏大学学报(自然科学版)*, 2024, 45(4): 372-378.
- [15] WANG Aimei, LUO Mingsheng, LÜ Baozhong, et al. MOF-Derived porous carbon-supported bimetallic Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61 (11) : 3941-3951.
- [16] HUANG Lingqi, LUO Zhiyong, HAN Wenjie, et al. Direct transformation of ZIF-8 into hollow porous carbons and hollow carbon composites [J]. *Nano Research*, 2022, 15: 5769-5774.
- [17] ZHAO Qiao, HUANG Shouying, HAN Xiaoxue, et al. Highly active and controllable MOF-derived carbon nanosheets supported iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Carbon*, 2021, 173: 364-375.
- [18] CHEN Yuzhen, WANG Chengming, WU Zhenyu, et al. From bimetallic metal-organic framework to porous carbon: High surface area and multicomponent active dopants for excellent electrocatalysis [J]. *Advanced Materials*, 2015,27(34):5010-5016.
- [19] YANG Yong, MA Xinxin, LI Zifen, et al. ZIF-8 and humic acid modified magnetic corn stalk biochar: An efficient, magnetically stable, and eco-friendly adsorbent for imidacloprid and thiamethoxam removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465: 142788. DOI:10.1016/j.cej.2023.142788.
- [20] 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)*, 2024,45(4):361-371.
- [21] ZHU Rui, WANG Kangzhou, XING Yaqin, et al. Preparation of Fe-based catalysts from waste biomass as carbon carrier and its catalytic performance in CO₂ hydrogenation[J]. *New Journal of Chemistry*, 2024, 48(22): 9920-9930.
- [22] 陈敏,吴嗣怡,钟豪杰,等. 基于MOFs的新型催化剂光催化转化CO₂制备甲酸[J]. *分子催化(中英文)*, 2025, 39(2):120-128.
- [23] CHEN Fangge, LI Yanhong, HUANG Aisheng. Hydrophilicity reversal by post-modification: Hydrophobic zeolite FAU and LTA coatings on stainless-steel-net for oil/water separation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 601: 124936. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.124936.
- [24] WANG Kangzhou, LI Ziqin, LIU Tong, et al. Boosting long-chain linear α -olefins synthesis from CO₂ hydrogenation over K-FeMn catalyst via stabilizing active sites[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14 (23) : 17469-17479.
- [25] 熊元媛,何静,赵强. ZIF-8低温碳化改性及其吸附性能研究[J]. *化学研究与应用*, 2023,35(10):2449-2458.
- [26] CHEN Zhihong, SUN Peng, FAN Bing, et al. Textural and electronic structure engineering of carbon nitride via doping with π -deficient aromatic pyridine ring for improving photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2015, 170-171:10-16.
- [27] 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. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120504.
- [28] SASIKUMAR B, BIAHT S, ARTHANA-REESWARAN G, et al. Performance of polysulfone hollow fiber membranes encompassing ZIF-8, SiO₂/ZIF-8, and amine-modified SiO₂/ZIF-8 nanofillers for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ gas separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 264:118471. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118471.
- [29] TANG Lei, DONG Xiaoling, XU Wei, et al. Iron-based catalysts encapsulated by nitrogen-doped graphitic carbon for selective synthesis of liquid fuels through the Fischer-Tropsch process [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2018, 39(12): 1971-1979.
- [30] 虎雅荣,李三秀,彭娟. 海参状Cu₂O/Cu@N-C的制备及电化学还原CO₂制甲酸盐[J]. *宁夏大学学报(自然科学版)*, 2024,45(4):379-388.
- [31] 侯文娟,吴宝山,安霞,等. 浆态床F-T合成Fe/Cu/K/SiO₂催化剂中K助剂作用的研究[J]. *燃料化学学*

- 报,2008,36(2):186-191.
- [32] 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.
- [33] XIONG Haifeng, MOYO M, MOTCHELAHO M A, et al. Fischer-Tropsch synthesis: Iron catalysts supported on N-doped carbon spheres prepared by chemical vapor deposition and hydrothermal approaches [J]. Journal of Catalysis, 2014, 311: 80-87.
- [34] YAHAZADEH A, SERAJ S, BOAHENE P, et al. Formulation of KMoFe/CNTs catalyst for production of light olefins and liquid hydrocarbons via Fischer-Tropsch synthesis: Fixed-bed reactor simulation [J]. Chemical Engineering Science, 2023, 282: 119300. DOI:10.1016/j.ces.2023.119300.
- [35] NISA M U, CHEN Yao, LI Xin, et al. Modulating C_5^+ selectivity for Fischer-Tropsch synthesis by tuning pyrolysis temperature of MOFs derived Fe-based catalyst [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2022, 131: 104170. DOI: 10.1016/j.jtice.2021.104170.

K-Modified ZIF-8-Derived Carbon-Supported Fe-Based Catalysts for Tuning Product Distribution in Fischer-Tropsch Synthesis

ZHANG Xuejian^{1,2}, WANG Jing^{1,2}, LI Ke^{1,2}, ZHANG Shuai^{1,2},
GAO Xinhua^{1,2}, ZHANG Jianli^{1,2*}, ZHAO Tiansheng^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China;

2. State Key Laboratory of High-Efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: In this study, ZIF-8 precursors were prepared to investigate the effect of pyrolysis temperature on the structure of supports. Catalysts were modified with K promoters to further optimize their performance, and the structural characteristics of the catalysts were elucidated through a series of characterizations. The prepared CN supports exhibit high nitrogen content and BET surface area. The Fe/CN-500 catalyst demonstrates the optimal performance: with a low loading of 10%, the CO conversion reaches 85.6%, which is significantly higher than that of the pure C support (20.2%). After modification with K promoters, the catalytic performance was significantly enhanced. K modification facilitated the reduction of Fe species and strengthened the adsorption capacity for CO. The 0.5% K-Fe/CN-500 catalyst exhibited the optimal performance, with a CO conversion of 61.7%, a C_2-C_4 olefin selectivity ($C_2=C_4$) of 26.2%, an O/P value of 2.9, and a remarkably high C_5^+ selectivity of 55.2%. These results demonstrate excellent selectivity toward liquid fuels and effective regulation of product distribution. This study provides insights into the design of catalyst supports for Fischer-Tropsch synthesis.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis; ZIF-8; Nitrogen-doped carbon; K promoter

(责任编辑 高继红)