

原创“纯相 γ -Fe₅C₂碳化铁”催化剂助力高碳效率合成气直接制线性 α -烯烃技术

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/29861.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

原创“纯相 γ -Fe₅C₂碳化铁”催化剂助力高碳效率合成气直接制线性 α -烯烃技术。线性 α -烯烃（LAOs）是生产各种高价值化学品和材料的重要化学中间体。短链LAO（C₂–C₄烯烃）是重要的基础化工原料，通常由乙烷或石脑油的蒸汽裂解或丙烷脱氢产生。含有4个以上碳原子的长链LAO，特别是C₅–C₁₀范围内的LAO，经济价值更高，作为共聚单体用来生产PAO和POE等高分子材料。

到目前为止，只有偶数的C₆、C₈和C₁₀LAO可以在均相催化剂的作用下通过乙烯聚合反应获得。我国尚不掌握聚合级C₈以上长链LAO的生产技术，需要的原材料完全依赖进口，限制了我国高端化学品产业的发展。费托合成（FT）工艺提供了一条替代途径，可直接从天然气、煤炭和生物质等原料中获得的合成气（CO和H₂的混合物）中转化生成LAO，但CO₂选择性较高。

为此，国家能源集团低碳院王鹏、门卓武团队与荷兰TU/e大学Emiel J. M. Hensen团队联合国家能源集团、北京科技大学、荷兰TU Delft大学研发原创纯相 γ -Fe₅C₂碳化铁催化剂，最大限度地提高碳效率，实现了高碳效率、高活性合成气直接制线性 α -烯烃技术—FTLAO（FischerTropschtolinear α -olefins）。

2024年10月16日，相关成果Efficient conversion of syngas to linear α -olefins by phase-pure γ -Fe₅C₂发表在Nature期刊上。论文通讯作者是王鹏博士、门卓武博士和Emiel J. M. Hensen教授，第一作者是王鹏博士。

与传统铁催化剂不同，纯相 γ -Fe₅C₂碳化铁不含氧化铁相，并显示出零本征CO₂选择性的特殊性质。作者提供了一种独特而简洁的相纯 γ -碳化物制备方法，首次合成了100%的纯相 γ -Fe₅C₂碳化铁。该合成方法有效地避免了积碳的形成，因而催化剂活性极高。

催化剂以Raney Fe为前驱体，通过精确控制预处理和碳化条件，在全球首次成功合成100%纯相 γ -Fe₅C₂-碳化物。低碳院与北京科技大学合作，利用环境透射电子显微镜（ETEM）首次观测到纯相 γ -Fe₅C₂的形成全过程。HRTEM图像和相应的反傅立叶变换结果（图1）显示钝化后的Raney Fe最初以结晶 γ -Fe颗粒的形式存在，周围是无定形的氧化铁钝化层。在1200 Pa、350 °C、H₂/CO = 30的条件下， γ -Fe₅C₂逐渐形成。从图1b-I可以看出，这种转变始于Raney Fe的内层，然后扩展到整个区域，直到30分钟后达到最终状态。沿（3-11-）方向成像的是 γ -Fe₅C₂晶粒，其特征晶格间距约为2.7 Å（图II）。原位Mössbauer spectra（图2）也可证明纯相 γ -

Fe₅C₂的形成。 -Fe₅C₂催化剂在高温高压反应条件 (H₂/CO = 1.5 , H₂O分压0.8bar , 总压2.3 MPa , 265 ° C, 12h) 下依然保持稳定。

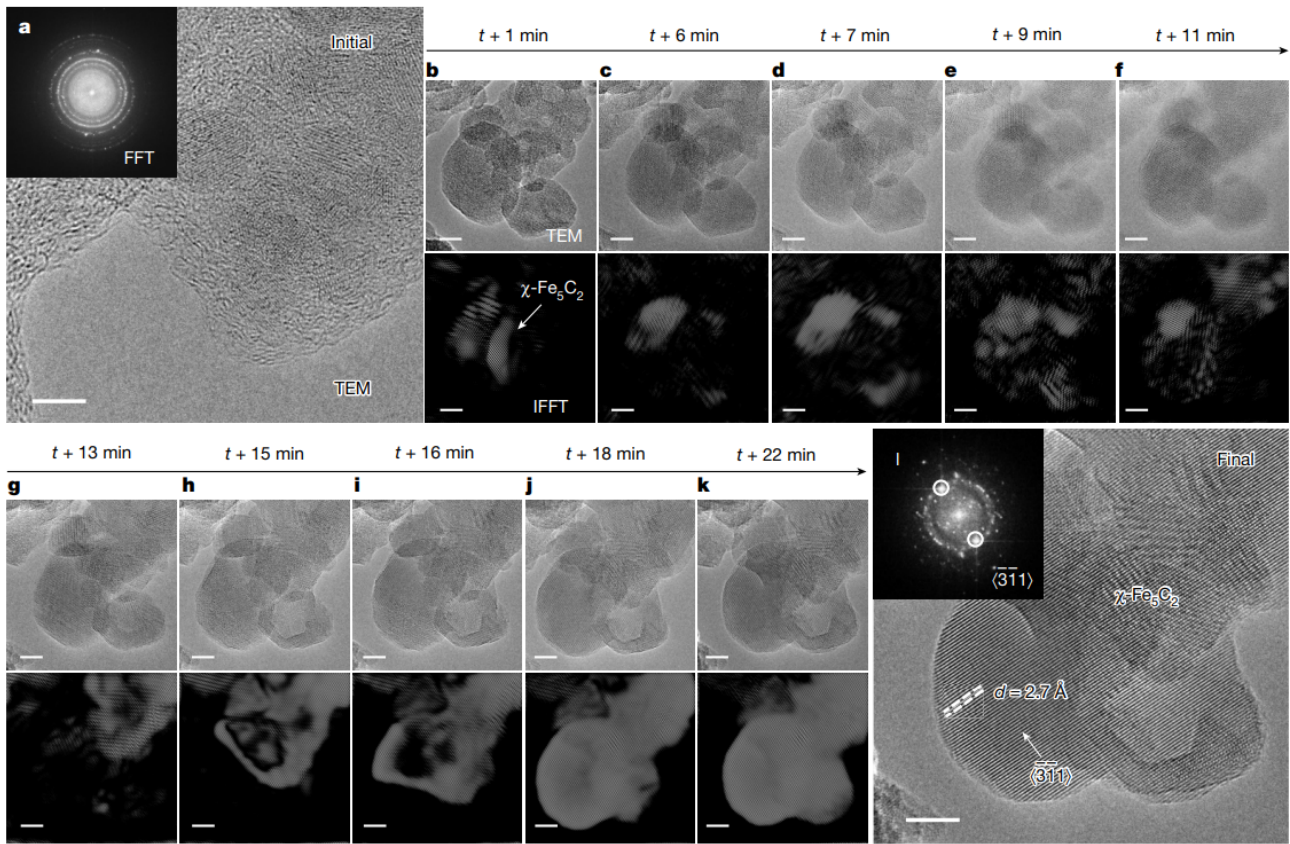


图1：环境透射电子显微镜下纯相 -Fe₅C₂的形成过程。

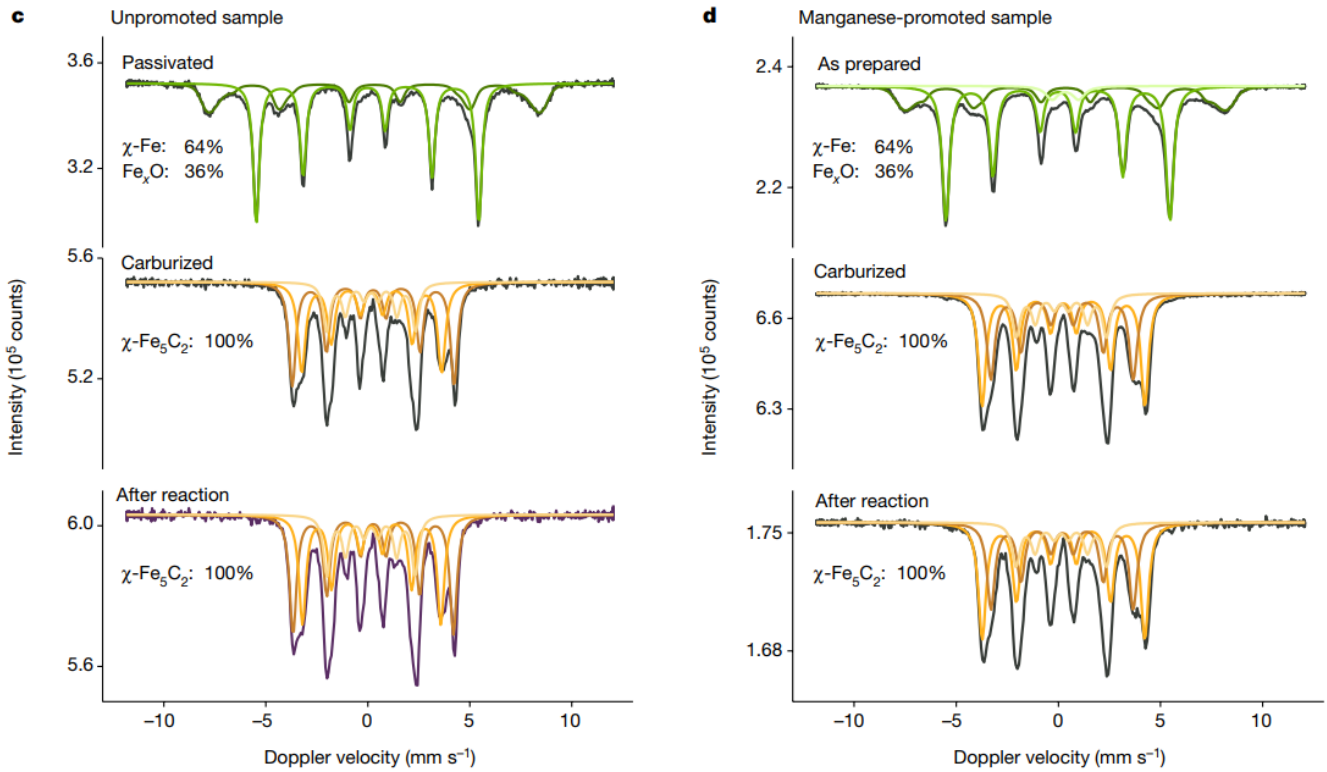


图2：样品在碳化和FT反应条件下的Mössbauer spectra图。

在 χ -Fe₅C₂ 催化剂中添加锰 (Mn) 助剂可提高催化剂的LAOs选择性。Mn通过抑制烯烃的再吸附以及随后的加氢和异构化反应，减少烷烃和异构烯烃等副产物的生成，从而提高对LAOs的整体选择性。Mn的引入不会影响纯相 χ -Fe₅C₂ 的生成，如图2所示。

目前，商业化的高温FT合成和正在开发的FTO工艺都能将合成气直接转化为LAOs，但也会产生大量CO₂副产物，导致碳利用率低下。与来自王鹏等人实现合成的100%纯相 χ -碳化铁类似，纯相 χ -碳化铁显示出零本征CO₂碳选择性。虽然二氧化碳选择性因WGS反应而大大降低，但在二次CO₂仍未完全消除的情况下，碳效率依然得到了显著提高。如图3所示，在工业相关条件下（H₂/CO=1.5，SV=5000 ml gcat⁻¹ h⁻¹，总压2.3MPa，250 °C），Mn/ χ -Fe₅C₂催化剂能够以51%的碳基选择性产生所需的C₂–C₁₀LAOs，同时只产生9%的CO₂。在290 °C下，该催化剂的活性比传统FT催化剂高出1–2个数量级，且在200小时内保持稳定。这种较高的催化性能可在较宽的温度范围（250–320 °C）内持续存在，这表明该系统具有开发实用技术的潜力。

该文中研究人员设计并合成了一类新型纯相 χ -Fe₅C₂ 催化材料，为实现合成气直接制线性 α -烯烃提供了一条首创的高碳效率、低CO₂选择性和高活性的新技术路线FTLAO，是C₁化学领域的重大进展，开创了从合成气中直接生产高端化学品的高碳效率时代。该技术依托国家十四五重点专项，并将在未来工作中实现中试与工业示范。

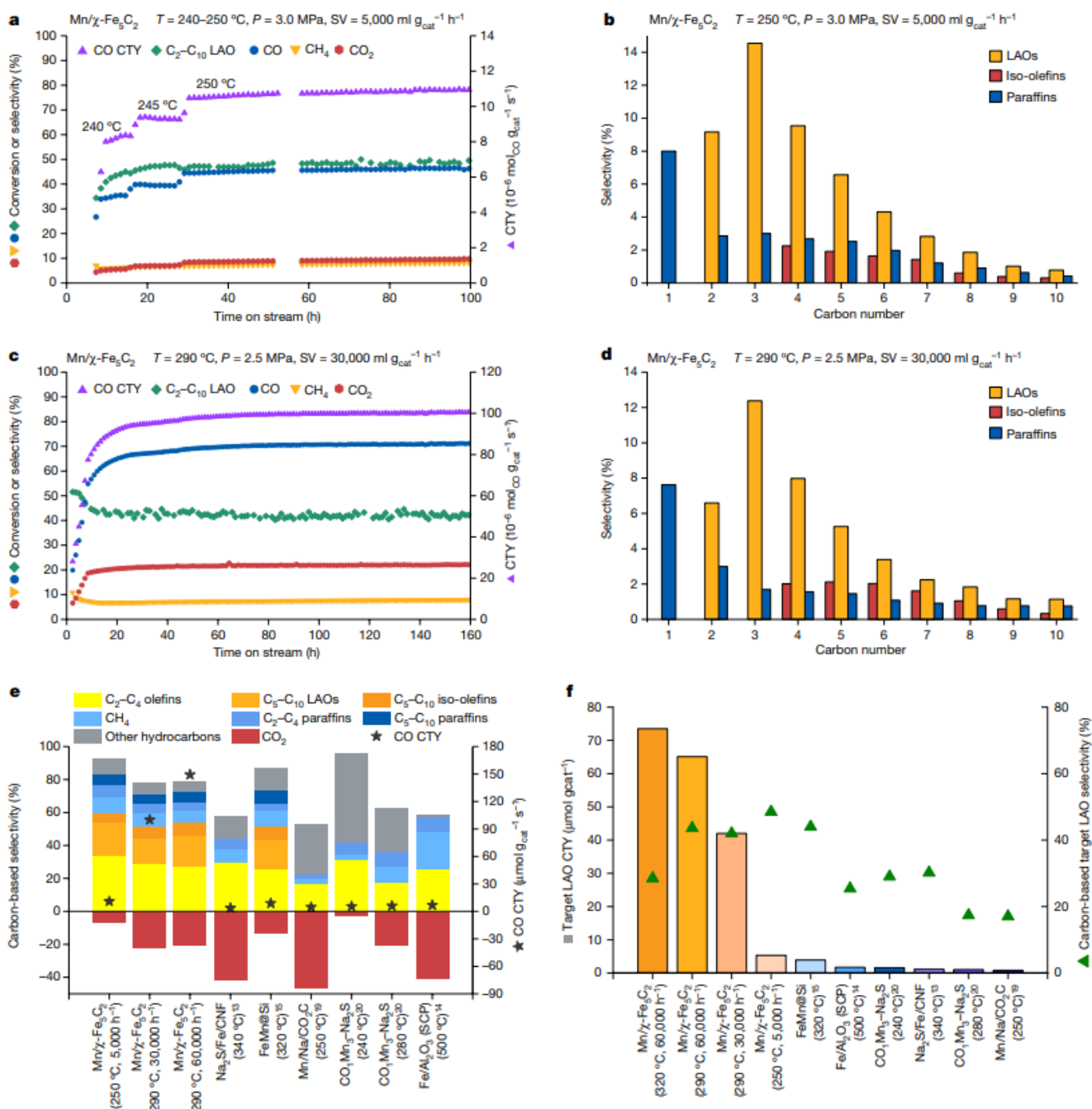


图3：Mn/ γ -Fe₅C₂催化剂在不同反应条件下的FT活性和选择性展示。

相纯 γ -Fe₅C₂催化剂从活性相设计层面上根本提高了催化活性和碳效率，并提供了一条全新的全碳数LAOs合成技术路线。该新型技术的研发成果对于引领当前线性 α -烯烃产业链向高端跃升具有重要的战略和现实意义。研究人员还可以最大限度地发挥这种催化剂在其他C1化学应用中的潜力，例如生产高碳醇、芳烃或其他类型的烯烃。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41586-024-08078-5>

作者：王鹏等 来源：《自然》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发