

Sr_{1-x}K_xFe_{0.5}Co_yO₃ 催化 CO₂ 加氢制烯烃性能

崔爱心¹, 侯元浩¹, 吴 曼¹, 郭 拓¹, 郭庆杰^{1,2}

(1. 青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042; 2. 宁夏大学 化学化工学院, 宁夏 银川 750021)

摘 要: CO₂ 加氢制备低碳烯烃在缓解温室效应, 提高我国低碳烯烃产品自给率方面具有重要意义。然而, 实现高收率的前提是开发出具有高转化率和高目标产物选择性的催化剂。为了提高低碳烯烃的收率, 采用溶胶凝胶法制备了钙钛矿型 Sr_{1-x}K_xFe_{0.5}Co_yO₃ 催化剂, 其 CO₂ 转化率高达 53.73%, 低碳烯烃选择性为 40.55%, 收率达到 21.79%。催化剂的表征表明, Co 的加入增强了催化剂的中强碱性位点以及氧空位浓度, 促进了 CO₂ 活化, 提高了催化剂的 CO₂ 转化率。K 的掺杂促进了费托合成反应的进行, 提高了低碳烯烃的选择性。K 与 Co 的共掺杂促进了金属活性相的析出以及 C—O 的解离吸附和随后的 C—C 偶联, 从而提高了 CO₂ 转化率和低碳烯烃的选择性。

关键词: 钙钛矿催化剂; CO₂ 加氢; 低碳烯烃; 转化率; 选择性

中图分类号: TQ52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2025)01-0042-09

Catalytic hydrogenation of CO₂ to olefins by Sr_{1-x}K_xFe_{0.5}Co_yO₃

CUI Aixin¹, HOU Yuanhao¹, WU Man¹, GUO Tuo¹, GUO Qingjie^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: The preparation of light olefins by CO₂ hydrogenation is an important way to alleviate greenhouse effect. Meanwhile, this is of great significance in improving the self-sufficiency rate of light olefin in China. However, the catalyst with high conversion rates and selectivity towards target products is a prerequisite for achieving high yields. In order to enhance the yield of light olefins, a perovskite catalyst Sr_{1-x}K_xFe_{0.5}Co_yO₃ was prepared by sol-gel method. This kind of catalyst have notable results with a CO₂ conversion rate of 53.73%, a light olefin selectivity of 40.55%, and a yield of 21.79%. The characterization of catalysts reveal that the medium-strong basic sites and oxygen vacancy concentration are enhanced with addition of Co, which promote the activation of CO₂. As a result, the conversion rate of CO₂ has been improved. The Fischer-Tropsch synthesis reaction has been promoted with the doping of K. Thereby, the selectivity of light olefin has been improved. The precipitation of active metal phases, dissociative adsorption of C-O and facilitated subsequent C-C coupling are all enhanced by the co-doped Co/K. Thereby, CO₂ conversion and light olefin selectivity are increased.

Key words: perovskite catalysts; CO₂ hydrogenation; light olefins; conversion; selectivity

0 引 言

CO₂ 作为一种丰富、清洁、无毒的可再生资源, 其转化利用有助于实现温室气体减排及碳资源的循环利用, 已经引起了众多学者的广泛关注^[1-2]。在 CO₂ 加氢转化利用中, 具有价格低廉、活性较高等特点的铁基催化剂被广泛使用。碱金属 K 可增强催化剂表面碱性, 增强催化剂对 CO₂ 的吸附, 并且

有助于催化剂中 Fe₂O₃ 物相的还原与碳化, 因此通常被用作铁基催化剂的助剂, 以改善产物分布及催化活性^[3-4]。

传统的制备方法制备出的催化剂, 活性组分的分散性不能保证, 通常需引入载体进行负载, 以达到高分散性的特点。钙钛矿材料由于其独特性质, 做催化剂前驱体时可以实现活性物质良好的分散性能。其中过渡金属氧化物 SrFeO_{3-δ} 的 Fe 通常为 +3

收稿日期: 2024-04-11; 策划编辑: 白娅娜; 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.24041101

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U20A20124); 国家自然科学基金资助项目 (22379079); 山东省自然科学基金资助项目 (ZR2020MB144)

作者简介: 崔爱心 (1998—), 女, 山东禹城人, 硕士研究生。E-mail: cuiaxin1211@163.com

通讯作者: 郭庆杰 (1967—), 男, 山东阳谷人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: qingjie_guo@vip.sina.com

引用格式: 崔爱心, 侯元浩, 吴曼, 等. Sr_{1-x}K_xFe_{0.5}Co_yO₃ 催化 CO₂ 加氢制烯烃性能 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(1): 42-50.

CUI Aixin, HOU Yuanhao, WU Man, et al. Catalytic hydrogenation of CO₂ to olefins by Sr_{1-x}K_xFe_{0.5}Co_yO₃ [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(1): 42-50.



和+4 的混合价态, 其具有诸多优良的物理、化学性质, 引起了人们的广泛关注。基于之前的研究^[5], 钙钛矿型 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{FeO}_3$ 具有高度分散的活性位点并且能够促进逆水煤气反应的进行。 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的可逆反应保证了结构稳定性及活性相的高分散性。因此, 能够通过部分取代钙钛矿型催化剂的 B 位来进一步增强逆水煤气反应和费托合成反应。

Fe-Co 是一种应用广泛且低碳烯烃选择性较高的双金属催化剂体系。由于 Co 的特殊性质, 与 Fe 同时使用可形成 Fe-Co 双金属催化剂, 可有效提高低碳烯烃的选择性, 被广泛用于费托合成反应中^[6]。已有研究表明金属合金相会促进金属向反应活性相转变, 进一步提高催化反应性能。由于催化剂中活性物质的分散性对反应有着较大影响, 因此如何实现活性物质的高度分散成为目前催化剂制备方面的一个问题。钙钛矿型氧化物其 A、B 位各元素均匀排列组合并且高度分散, 可用作 CO_2 加氢合成低碳烯烃的一种催化剂前驱体, 以实现催化剂中活性物质的高分散性。

为了设计一种更稳定、高效的催化剂, 通过增加活性位点来增强 CO_2 加氢制备低碳烯烃的选择性和产率, 本文采用溶胶凝胶法制备了一系列钙钛矿型 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, y = 0, 0.5$) 催化剂。研究表明, Co 和 K 的添加显著提高了铁基催化剂在促进 C—O 活化和随后 C—C 偶联合成低碳烯烃中的作用。结合一系列表征技术, 进一步阐明了催化剂上 CO_2 加氢的结构与性能之间的关系。研究结果为钙钛矿型催化剂 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_y\text{O}_3$ 在 CO_2 加氢制备低碳烯烃中的应用提供了依据。

1 试 验

1.1 催化剂的制备

钙钛矿型 SrFeO_3 、 $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{FeO}_3$ 、 $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 催化剂采用溶胶凝胶法制备而成。将硝酸锶和硝酸铁按照其化学计量比溶解于去离子水中, 在 80 ℃ 水浴下搅拌, 随后加入 1.5 倍于金属离子总摩尔量的柠檬酸与乙二醇作为反应络合剂得到前驱体溶液。搅拌至粘稠状后取出, 放入 80 ℃ 的电热恒温干燥箱中干燥 12 h。然后将干燥后的凝胶在马弗炉中以 3 ℃/min 的升温速率从室温升至 400 ℃, 恒温焙烧 2 h, 再以 8 ℃/min 的升温速率升至 800 ℃, 恒温焙烧 4 h, 待冷却后, 研磨得到所需钙钛矿型催化剂样品 SrFeO_3 记为 SF。 $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{FeO}_3$ 催化剂以硝酸锶、硝酸钾和硝酸铁为起始原料, 采用上述相同的制备方法制备而成, 记为 SKF-64。 $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 催化剂以硝酸锶、硝酸铁和硝酸钴为

起始原料, 采用上述相同的制备方法制备而成, 记为 SFC。 $\text{Sr}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 催化剂以硝酸锶、硝酸钾、硝酸铁和硝酸钴为起始原料, 采用上述相同的制备方法制备而成, 记为 SKFC-82。

1.2 催化剂的表征

采用日本理学 Rigaku D-MAX 2 500/PC 型 X 射线衍射分析仪 (X-ray diffraction, XRD) 对 SKFC 催化剂物相进行表征, 测试条件如下: Cu 靶, $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 光源, 温度为 298 K, 管电流 150 mA, 管电压 40 kV, 扫描速率为 0.02 (°)/s, 扫描角 2θ 为 10° ~ 80°。采用 ZEISS Gemini 300 型的扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 对所有样品进行微观形貌分析。样品需要提前在 100 ℃ 的干燥箱中干燥 3 h, 确保样品中不含水分, 然后取微量样品直接粘到导电胶上, 并使用 Oxford Quorum SC7620 溅射镀膜仪喷金 45 s, 喷金为 10 mA, 使其导电性增强, 最后放入仪器中进行观测。采用 Micromeritics Auto Chem II 2920 仪器对所制备的样品进行程序升温还原 (Temperature-Programmed Reduction of H_2 , H_2 -TPR)。测试过程在 10% H_2/Ar 气流中进行, 气体流速为 30 mL/min, 以 10 ℃/min 的升温速度从 100 ℃ 升至 900 ℃, 由热导检测器 (Thermal Conductivity Detector, TCD) 检测出口气流中 H_2 消耗量。采用 Chembet Pulsar 仪器测定了还原催化剂的 (Temperature-Programmed Desorption of adsorbed CO_2 , CO_2 -TPD), 取 0.1 g 样品在惰性气氛下于 400 ℃ 吹扫 1 h 后降温至室温进行 CO_2 吸附, 持续进行 30 min 后, 最后以氦气为载气吹扫 30 min 后, 将反应器从 100 ℃ 加热至 900 ℃, 用 TCD 检测尾气浓度。采用美国赛默飞公司的 250 XI 型 X 射线光电能谱分析仪分析 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 表征催化剂元素价态, 测试时使用的辐射源为单色 Al-K α , 并通过 284.8 eV C1s 标准峰校准每个元素的峰。

1.3 催化剂的活性测试以及产物分析

采用固定床反应器考察了催化剂的 CO_2 加氢制备低碳烯烃性能。取适量催化剂 SKFC (2.0 g, 0.42 ~ 1.80 mm (40 ~ 80 目) 填入反应器中部, 两端装填少量石英棉。反应前用氩气吹扫 30 min 除去管内残存空气, 之后切换为 30% H_2/Ar 在 450 ℃ 还原 2 h。随后断开加热程序, 将反应器降温至 350 ℃ 并恒温, 将气体切换为 $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$ (69%/23%/8%) 的混合气, 进行 CO_2 加氢性能评价。反应温度 350 ℃, 反应压力保持 1.0 MPa, 空速 7 200 mL/(g · h)。待反应至 4 h 时采用气相色谱仪分析反应产物。采用 TCD 在线分析尾气中的 N_2 、CO 和 CO_2 的含

量, 采用氢火焰离子化检测器 (Flame Ionization Detector, FID) 分析产物中 $C_1 \sim C_4$ 的气态烃。CO₂ 的转化率、CO 及各烃类物质选择性公式如下所示, 其中 C_5^+ 的选择性根据碳原子守恒得到。

CO₂ 转化率的计算公式如下:

$$X(\text{CO}_2) = \frac{F_{\text{in}}(\text{CO}_2) - F_{\text{out}}(\text{CO}_2)}{F_{\text{in}}(\text{CO}_2)} \quad (1)$$

各产物选择性的计算公式如下:

$$S(i) = \frac{F_{\text{out}}(i)}{F_{\text{in}}(\text{CO}_2) - F_{\text{out}}(\text{CO}_2)} \quad (2)$$

C_5^+ 选择性 ($S(C_5^+)$) 的计算公式如下:

$$S(C_5^+) = 100\% - S(\text{CH}_4) - S(\text{CO}) - S(C_2 - C_4) \quad (3)$$

碳平衡计算公式如下:

$$S(C_i) = \frac{F_{\text{out}}(C_i)}{\sum F_{\text{out}}(C_i)} \quad (4)$$

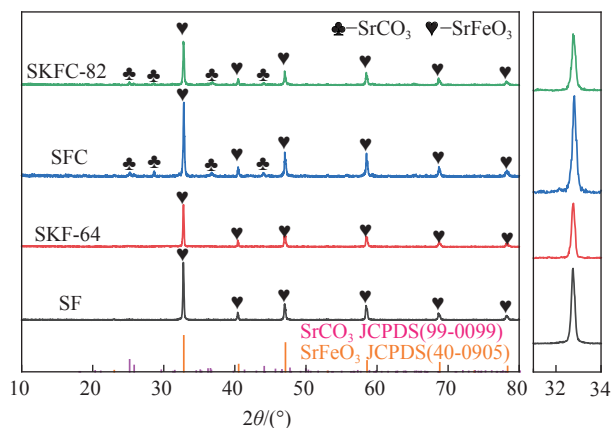
其中, $F_{\text{in}}(\text{CO}_2)$ 为 CO₂ 的输入量; $F_{\text{out}}(\text{CO}_2)$ 为 CO₂ 的输出量; $F_{\text{out}}(i)$ 为 i 组分产物的输出量; $F_{\text{out}}(C_i)$ 为 C_i 组分的碳摩尔数; $\sum F_{\text{out}}(C_i)$ 为总产物的碳摩尔数; $S(\text{CH}_4)$ 为 CH₄ 的选择性; $S(\text{CO})$ 为 CO 的选择性; $S(C_2 - C_4)$ 为低碳烯烃的选择性。计算了各种反应的质量平衡, 所有反应的质量平衡几乎为 95% 的碳摩尔。

2 结果与讨论

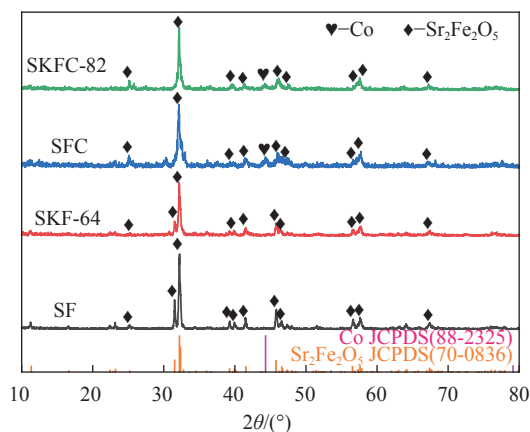
2.1 催化剂的结构和形态特征

为了了解 Co 和 K 的掺杂对 SrFeO₃ 催化剂结构的促进作用, 首先采用 XRD 进行了表征。图 1 显示了新鲜 (图 1a)、还原 (图 1b) 和反应后 (图 1c) 催化剂的 XRD 谱图, 显示了它们的体相组成。在图 1a 中, 所有新鲜催化剂的特征衍射峰都与 SrFeO₃ 一致, 表明 K 和 Co 掺杂没有改变晶体结构。从图 1a 右图可以看出, K 和 Co 的掺杂导致催化剂晶格收缩, 主峰向高处偏移。根据 Jahn-Teller 效应, 这种晶格畸变有利于氧空位的形成^[7]。在所制备的 SFC 和 SKFC-82 催化剂的衍射图中, 检测出了 SrCO₃ 相, 而 SF 和 SKF-64 则没有。这表明, 硝酸钴的掺杂促进了 SrCO₃ 的形成。在催化剂煅烧过程中, 硝酸锶与 CO₂ 反应生成了 SrCO₃^[8]。根据文献 [9], 碱土金属碳酸盐的热稳定性有利于活性相的稳定, 锶与过渡金属阳离子之间的电子相互作用可以提高催化活性。

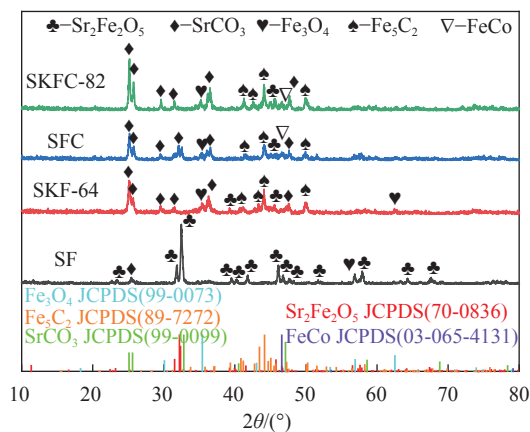
从图 1b 可以看出, 氢气还原后催化剂的衍射峰主要归于 Sr₂Fe₂O₅ 相。Sr₂Fe₂O₅ 是一种典型的缺氧型钙钛矿, 具有褐铁矿钙钛矿结构^[10]。这种缺氧型结构表明催化剂自身晶格氧流失, 表面催化活性增加, 后续更易分解产生反应所需的活性物质。并



(a) 新鲜催化剂



(b) 还原后催化剂



(c) 反应后催化剂

图 1 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of catalysts

且, SFC 和 SKFC-82 催化剂在 $2\theta=44^\circ$ 附近发现 Co 的特征衍射峰, 表明 Co 可以从钙钛矿氧化物的 B 位析出, 为反应后出现 FeCo 合金提供了依据。在图 1c 中, 反应后所有催化剂都检测到了 Fe₃O₄、Sr₂Fe₂O₅、SrCO₃ 相。并且, SKF-64、SFC 和 SKFC-82 催化剂还检测到了 Fe₅C₂ 的特征衍射峰。其中, Fe₃O₄ 和 Fe₅C₂ 分别被认为是逆水煤气 (Reverse Water Gas Synthesis, RWGS) 和费托合成 (Fischer-Tropsch Synthesis, FTS) 反应的活性相^[11-12]。值得注

意的是, SFC 和 SKFC-82 催化剂检测到了 FeCo 合金的特征衍射峰, 说明经过 Co 掺杂的前驱体催化剂分解后, 产生了更多的反应活性物质, 进而促进了反应的进行。

图 2 为催化剂 SF、SKF-64、SFC 和 SKFC-82 在反应前后的 SEM 及其 mapping 图。从图 2a ~ 图 2c 可以看出新鲜 SF、SKF-64 和 SFC 催化剂表面光滑, 颗粒大小分布均匀, 符合钙钛矿的特征形貌。其中 SKF-64 和 SFC 催化剂具有较为丰富的孔道结

构, 在反应过程中可以更好的与气体进行接触, 更快的与气体反应, 加速催化剂前驱体的分解。对于 SKFC-82 催化剂, 从图 2d 可以看出, K 和 Co 的共掺杂使得催化剂表面变粗糙, 这有利于更好的与反应气体接触, 促进 Fe、Co 的析出。从图 2e ~ 图 2h 可以看出, 催化剂参与反应后, 粒径略微增大, 催化剂表面变得粗糙。从图 2i ~ 图 2p 可以看出, SKFC-82 催化剂在参与反应后, 其表面未发生较为明显的烧结或团聚, 各元素均匀分散于催化剂中。

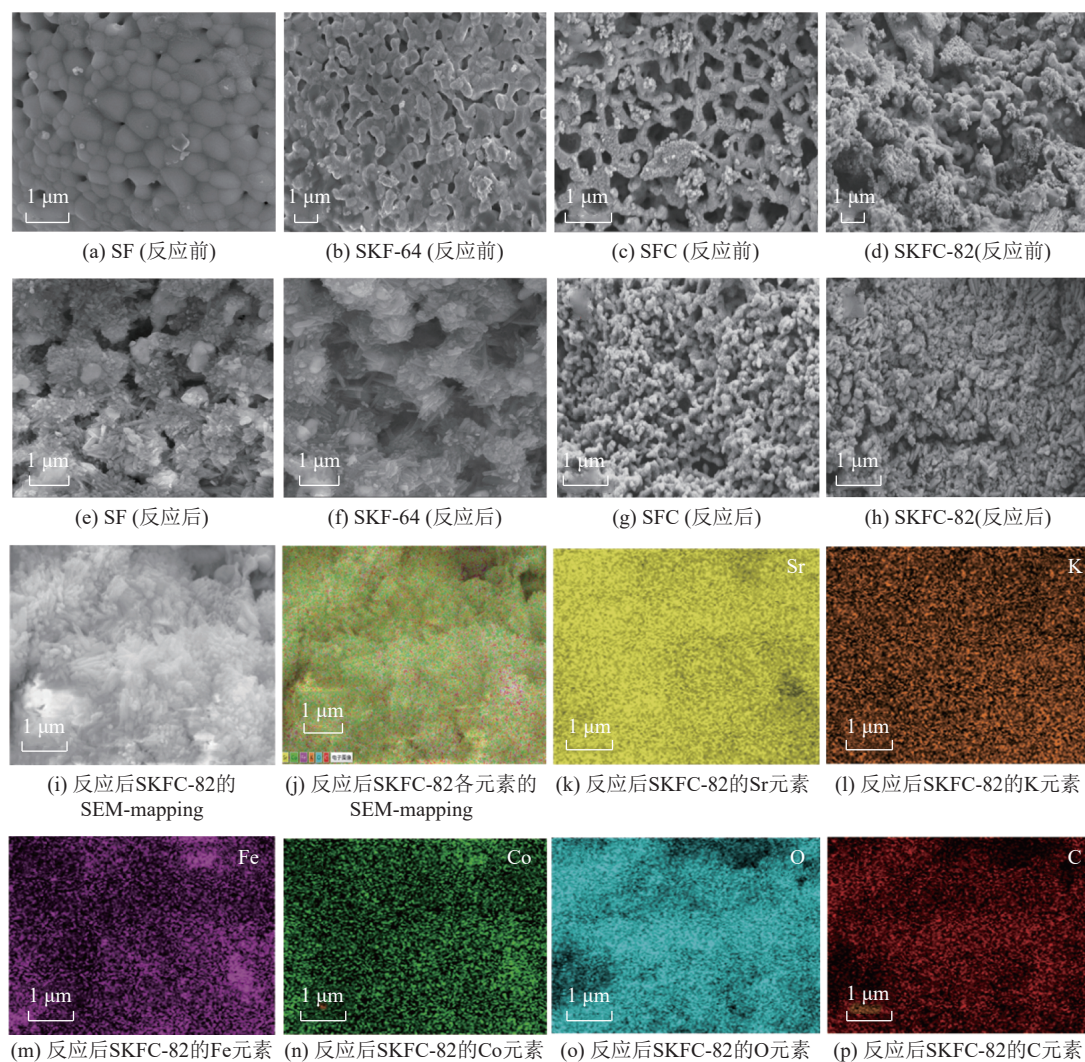


图 2 催化剂的 SEM 图像
Fig. 2 SEM patterns of catalysts

2.2 催化剂的还原与吸附行为

通过 H_2 -TPR 和 CO_2 -TPD 考察了 Co 和 K 在反应过程中对催化剂的还原行为和吸附能力。从 H_2 -TPR 中可以看出 (图 3a), 在 SF 催化剂中掺杂 Co 形成 SFC 催化剂后, SFC 催化剂的初始还原温度降低, 耗氢峰的数量增加, 说明 Co 掺杂促进了 Fe 的还原。SKF-64 催化剂相比 SF 催化剂, 初始还原温度升高, 表明催化剂之间的金属作用力增加, 使得

催化剂更难还原为金属单质。对于 SFC 和 SKFC-82 催化剂, $400 \sim 550^\circ\text{C}$ 对应 Fe^{4+} 到 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Co^{3+} 到 Co^{2+} 的还原。SKFC-82 催化剂在 700°C 左右的消耗峰属于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 还原到更低的价态或 CoFe 合金相^[13]。从图 3a 可以看出, Co 的加入在中温范围内稳定了 Fe 离子, 促进了 Fe 的渗碳, 从而增加了催化反应产物中碳氢化合物的含量。

CO_2 的表面吸附在加氢过程中起着重要作用,

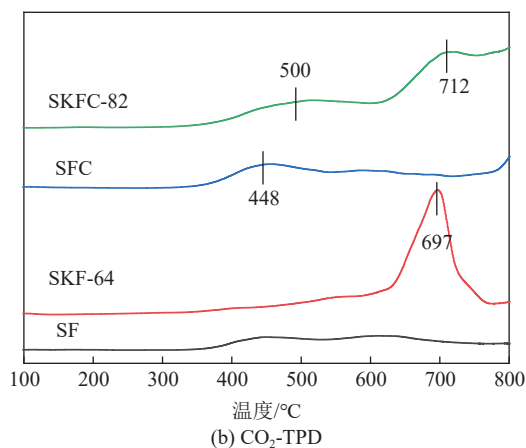
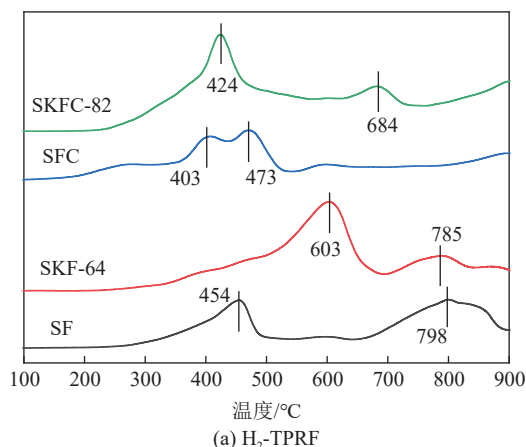


图 3 催化剂的还原、吸附行为

Fig. 3 Reduction, adsorption behavior analysis of catalysts

如图 3b 显示了不同还原后样品的 CO_2 -TPD 谱图。在所分析的温度范围内, SF 解吸非常低的 CO_2 , 表明其 CO_2 化学吸附能力较差。SKF-64 催化剂在 697 °C 左右有强碱性位点, 对 CO_2 分子有较强的吸附能力。这表明相比 SF 催化剂, SKF-64 催化剂在提高 CO_2 转化率方面具有一定潜力。在 SFC 和 SKFC-82 催化剂中, 随着氧空位的增加, 中强碱性位点的 CO_2 解吸增强。根据文献, 中强碱性位点可能是 CO_2 缔合吸附的最佳活性位点, 较弱的碱性位

点没有足够驱动力促进小分子气体吸附^[14]。从图 3b 中可以看出, SKFC-82 催化剂具有更多的 CO_2 结合位点, 并且其 CO_2 解吸温度也高于其他催化剂, 表明 SKFC-82 催化剂具有更强的 CO_2 活化能力。Co 与 K 的共掺杂使得催化剂的中强碱性位点以及强碱性位点增强, 中强或强碱性位点对 CO_2 吸附的增强能对 Fe—C 键的形成起主导作用, Fe—C 键强度的增加促进了 C—C 偶联^[15]。这表明 Co 与 K 的共存不仅增强了 CO_2 的吸附, 还提高了产物中烯烃的选择性。

2.3 催化剂的化学状态及表面分析

为了确定催化剂在性能评价前后表面物质的化学状态, 我们对所研究的新鲜催化剂、还原后催化剂以及加氢反应后的催化剂进行了 XPS 分析。如图 4 所示, 催化剂上存在 3 种不同形式的氧。结合能 (Binding Energy, BE) 为 528.4 ~ 529.1 eV 的峰为晶格氧 (O_I), 结合能为 530.0 ~ 532.0 eV 的峰为化学吸附氧 (O_{II}), 而结合能高于 532.0 eV 的为羟基或表面碳酸盐物质 (O_{III})^[16-17]。如图 4a 以及表 1 所示, 3 种改性样品的 O_{II} 均高于 SF。其中, SFC 与 SKFC-82 催化剂的 O_{II} 含量接近, 这是由于离子迁移率与金属-氧键的键能有关。Co—O 的键能较 Fe—O 弱, 导致 Co 掺杂钙钛矿的氧迁移率和氧解吸能力更高^[18]。SKFC-82 催化剂的 O_{II} 含量最多, 说明 Co 与 K 的共掺杂促进了氧空位的增加, 加速了表面氧的流动性。如图 4b 及表 1 所示, 还原后催化剂的 O_{II} 均显著升高。其中, SKFC-82 催化剂的 O_{II}/O_I 的生长率最高。这表明由于 CoFe 合金的析出, Co 与 K 的共掺杂使得氧扩散最大化, 促进 O_I 向表面迁移, 导致晶格氧的持续消耗。如图 4c 及表 1 所示, 在 CO_2 加氢反应后, 催化剂主要消耗 O_{II} 并拉动 O_I 的消耗。4 种催化剂的耗氧量不同意味着不同的氧扩散速率和程度, 这可能导致不同的 CO_2 吸附性能和中间体形成速率, 从而影响转化

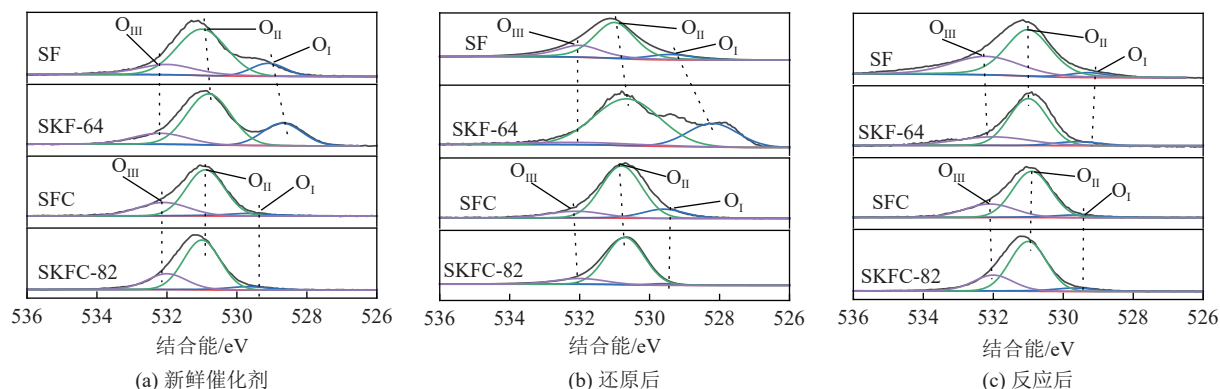


图 4 催化剂的 O1s 谱图

Fig. 4 O1s spectra of the catalysts

表 1 钙钛矿催化剂的 O 1s 百分比

Table 1 Percentage of O 1s for perovskite catalysts

样品	O 1s 百分比/%		
	O _I	O _{II}	O _{III}
SF(fresh)	14.20	60.27	25.71
SKF-64(fresh)	22.90	61.01	16.09
SFC(fresh)	9.49	66.72	23.29
SKFC-82(fresh)	7.20	67.46	25.34
SF(reduced)	10.30	63.54	26.15
SKF-64(reduced)	26.05	67.29	6.66
SFC(reduced)	15.13	72.18	12.69
SKFC-82(reduced)	2.94	83.65	13.42
SF(spent)	5.94	59.02	35.04
SKF-64(spent)	8.87	66.93	24.20
SFC(spent)	7.09	66.92	25.99
SKFC-82(spent)	8.20	66.43	25.37

率。其中，SKFC-82 催化剂的耗氧量最高，这与其 CO_2 转化率最高相对应。

如图 5a、图 5b 及图 5c 显示了新鲜、还原后以及反应后催化剂的 Fe 2p XPS 光谱。707.5 eV 附近的峰属于 Fe^0 ，709~710 eV 处的峰属于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的混合价态，711~713 eV 处的峰属于 Fe^{4+} [19-22]。从图 5a 中可以看出，催化剂中掺杂 Co 后，催化剂的 Fe^{4+} 含量升高。说明 Co 掺杂促进了 Fe 价态的增加，增强了对 Fe 的诱导效应，以及对氧空位的影响。从图 5b 可以看出，还原后的催化剂中，SKFC-82 的 Fe^0 峰值最为明显。单质铁的形成有利于加氢反应中生成 FTS 反应的 FeC_x 活性相，促进催化反应活性 [23]。图 5c 为加氢反应后催化剂的 Fe 2p 核能级谱，以 710.0 eV 为中心的宽峰对应 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的重叠信号，证实了反应后的催化剂中存在 Fe_3O_4 [24]。

光谱进一步表明，催化剂的 Fe 2p_{3/2} 峰在 706.4 eV 左右出现信号，对应于反应过程中形成的碳化铁 (FeC_x) 物质 [25]。从图 5c 中可以看出，SKFC-82 催化剂中碳化铁的含量更高，结果证明了 Co 与 K 在改变 Fe_3O_4 和 Fe_5C_2 之间平衡方面的重要作用，二者共同促进了铁碳化物相的形成。

图 6 为未拟合的 Co 2p XPS 光谱，779~780 eV 附近的峰表明 Co^{2+} 和 Co^{3+} 共存 [26]。Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 的分裂峰结合能差值接近 15 eV，归于 Co^{3+} ，16 eV 的差值为 Co^{2+} [27-28]。如图 6 所示，新鲜 SFC 和新鲜 SKFC-82 以 Co^{3+} 离子为主。催化剂还原后，在 778.1 eV 处出现 Co^0 的合金相 [29]，这与还原后的 XRD 相对应。如图 5c 和图 6 所示，在加氢反应后，SFC 和 SKFC-82 催化剂 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 减少，同时出现了 Co^0 和碳化物相。由此可见，合金相和碳化物在不同反应阶段分别为活性相。

2.4 催化剂在 CO_2 加氢制烯烃反应中的催化性能

如表 2 所示，在 350 ℃、1.0 MPa、7 200 mL/(g·h) 的反应条件下，评价了所制备的催化剂对 CO_2 加氢的催化性能。催化剂 CO_2 转化率的排序为 SKFC-82>SFC>SKF-64>SF，其 CO_2 转化率的大小与 XPS 中氧空位浓度变化相对应。由于 K 助剂的添加，使得 SKF-64 催化剂的强碱性位点增强以及氧空位浓度增加，促进了 CO_2 的活化。K 的添加使得催化剂的 CO_2 转化率从 15.12% 增加至 30.82%。而 SFC 催化剂相比 SKF-64 催化剂含有较多的氧空位浓度，能够进一步促进 CO_2 活化及 RWGS 反应进行，提高 CO_2 转化率。SKFC-82 催化剂氧空位浓度最高，其 CO_2 吸附转化性能最佳。

产物分布方面，SF 催化剂上的主要产物为 CO，SFC 催化剂上的主要产物为 CH_4 。这是因为 Fe 基催化剂具有较强的 RWGS 反应性能，导致产物分部以 CO 为主，Co 基催化剂具有较强的加氢能力，吸附的 CO_2 主要经由甲酸盐中间体的氢解形成

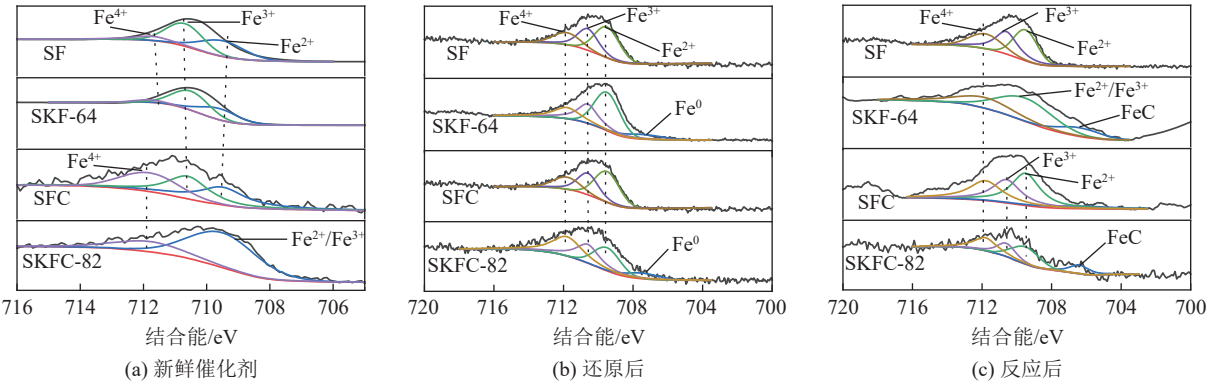


图 5 催化剂的 Fe 2p 谱图
Fig. 5 Fe 2p spectra of the catalysts

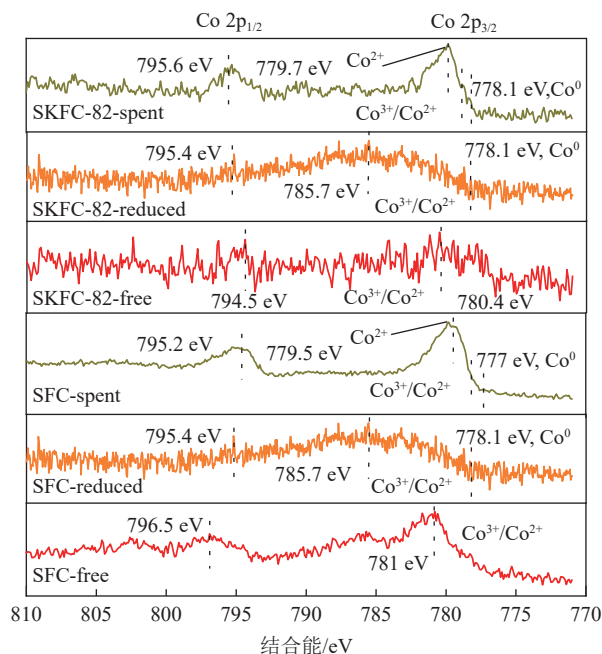


图 6 SFC 和 SKFC-82 催化剂的 Co 2p 谱图

Fig. 6 Co 2p spectra of SFC and SKFC-82 catalysts

表 2 加氢反应 4 h 后催化剂的催化性能

Table 2 Catalytic performance of the catalyst after 4 h hydrogenation reaction

样品	CO ₂ 转化率/%	选择性/%				
		CO	CH ₄	C ₂ ⁰ ~ C ₄ ⁰	C ₂ ⁻ ~ C ₄ ⁻	C ₅ ⁺
SF	15.12	83.92	5.40	1.35	1.48	7.85
SKF-64	30.82	46.68	13.96	5.40	29.61	4.35
SFC	46.08	19.97	51.78	9.57	8.03	10.65
SKFC-82	53.73	17.16	30.83	6.63	40.55	4.83

产物 CH₄^[30]。此外, SFC 催化剂的 C₅⁺ 选择性较高, 这是因为 Co 基催化剂具有较强的加氢与链增长能力, FTS 产物以 C₅⁺ 长链的饱和烷烃为主。由于 K 的掺杂能够促进 C—O 的解离吸附和随后的 C—C 偶联^[4], 因此 SKF-64 催化剂相比 SF 催化剂其 CO 含量降低, 低碳烯烃选择性从 1.48% 提升到 29.61%。此外, K 的掺杂可以抑制过度加氢形成 CH₄ 或烯烃的二次加氢形成烷烃。故, SKFC-82 催化剂相比 SFC 催化剂其 CH₄ 含量从 51.78% 降低至 30.83%, 低碳烯烃选择性从 8.03% 提升至 40.55%。

综上所述, 从 CO₂-TPD、XPS 可知, 由于 K 助剂的添加, 使得 SKF-64 催化剂的强碱性位点增强以及氧空位浓度增加, 对 CO₂ 活化有促进作用。并且, K 对于促进 CO 解离和碳链生长有促进作用, 使得 SKF-64 催化剂上低碳烯烃选择性提高。CO₂-TPD、XPS 结果表明, SFC 催化剂相比 SKF-64 催化剂含有较多的强碱性位点以及氧空位浓度, 能够进

一步促进 CO₂ 活化及 RWGS 反应进行, 提高 CO₂ 转化率。Co 的掺杂显著降低了 RWGS 产物 CO 的选择性, 促进 RWGS 反应向正向进行, 加快了 CO 的转化, 进而增加 CO₂ 转化率。由于 Co—O 和 Co—Fe 的键能低于 Fe—O 和 Fe—Fe, 这促进了 SKFC-82 催化剂上 CoFe 双金属的形成和渗碳, 增加了表面金属活性位点, 从而促进了中间体向碳氢化合物的转化^[31]。因此, Co 与 K 的共掺杂进一步促进了 CO₂ 的转化以及碳氢化合物的生成, 获得了 53.73% 的 CO₂ 转化和 40.55% 的低碳烯烃选择性。

2.5 速率控制步骤及催化剂反应过程

为了确定 SKFC-82 催化剂在反应过程中的速率控制步骤及可能的相转变过程, 分别在不同空速和不同碳源的条件下进行了实验, 实验结果如表 3 所示。当 H₂ 与 CO₂ 比例为 1 时, 发生 RWGS 反应时, 其 CO₂ 转化率较低, 仅为 23.41%, 产物中 CO 的选择性为 64.58%, 同时存在较多的甲烷以及 9.15% 的低碳烯烃, 说明存在 FTS 等其他反应, 表明反应过程中同时存在促进 RWGS 与 FTS 反应发生的活性物质。当 H₂ 与 CO 比例为 2 时, 发生 FTS 反应时, CO 转化率达到 90.22%, 产物中低碳烷烃与低碳烯烃的选择性分别为 17.78% 和 19.23%。值得注意的是, 产物中 CO₂ 选择性较高, 为 38.78%, 说明反应过程中副反应之一的水煤气反应 (WGS) 较为严重, 使部分 CO 转化为 CO₂。当反应气体为 CO₂ 与 H₂ 时, 此时氢碳比为 3, CO₂ 转化率由 H₂ 与 CO₂ 比例为 1 时的 23.41% 增加至 53.73%, 同时 CO 选择性由 64.58% 降低至 20.98%, 说明只有在 H₂ 足量时, 才会发生 FTS 反应。另外, 由于反应气体中存在大量 CO₂, FTS 反应中副反应之一的 WGS 反应被抑制, 使 CO 的转化途径主要为 FTS 反应, 因此 H₂ 与 CO₂ 比例为 3 时的烃类物质选择性远高于 FTS 反应。

随着空速的增加, CO₂ 转化率与 CO 选择性降低, 分别由 56.67% 和 27.09% 降低至 47.40% 和 16.64%, 说明 FTS 产物总选择性随空速的增加而增加。由于空速的增加有助于反应速率更快的步骤, 因此推测 RWGS 反应为速率控制步骤。但根据相关实验结果可以看出, 随着 K 掺杂量的增加, CO 选择性降低而 FTS 产物选择性增加, 表明由 RWGS 产生的 CO 被加速转化为烃类物质。另外未掺杂 Co 时, 产物中 CO 选择性较高, RWGS 产物选择性整体大于 FTS 反应, 说明反应过程中大量 CO 未被转化, 表明 FTS 反应受阻。当对催化剂部分掺杂 Co 后, 产物中 CO 选择性大幅降低, RWGS 产物选

表 3 不同条件下 SKFC-82 的反应活性

Table 3 Catalytic activity of SKFC-82 under different conditions

气体	氢碳比	空速/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	CO_2 转化 率/%	CO转化 率/%	选择性/%					
					CO	CO_2	CH_4	$\text{C}_2^0 \sim \text{C}_4^0$	$\text{C}_2^= \sim \text{C}_4^=$	C_5^+
$\text{CO}_2 + \text{H}_2$	1	7 200	27.38		64.58	0	18.91	3.40	9.15	3.96
$\text{CO} + \text{H}_2$	2	7 200		92.95	0	38.78	14.67	17.78	19.23	9.54
$\text{CO}_2 + \text{H}_2$	3	9 600	48.33		16.44	0	31.87	10.31	33.82	7.56
$\text{CO}_2 + \text{H}_2$	3	7 200	53.73		17.16	0	30.83	6.63	40.55	4.83
$\text{CO}_2 + \text{H}_2$	3	4 800	56.67		27.09	0	25.62	4.92	27.40	14.97

择性整体远小于 FTS 反应。表明 Co 加快了 FTS 反应的进行，使反应产生的大量 CO 被转化，出现了 CO 选择性降低的现象。因此认为在该催化体系下，FTS 反应为速率控制步骤。

因此，推测 SKFC-82 催化剂的反应过程可能为：SKFC-82 在还原性气氛下变为缺氧型钙钛矿 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 。K 的存在使催化剂表面碱性增强，增大了对 CO_2 的吸附，同时增加催化剂前驱体的畸变程度，使钙钛矿对 B 位离子 Fe 与 Co 的限制减弱。Co 的存在进一步增强了催化剂对 CO_2 的活化及吸附。反应过程中， $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 与 CO_2 完全反应，产生 SrCO_3 、 FeCo 、 Fe_3O_4 和 Fe_5C_2 物种。 Fe_3O_4 作为 RWGS 反应的活性相促进了 CO_2 转化， Fe_5C_2 作为 FTS 反应的活性相促进了低碳烯烃的生成^[12]（图 7）。

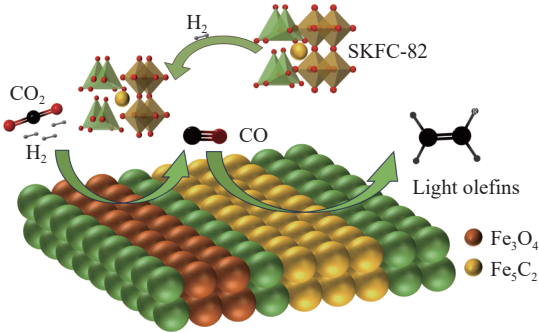


图 7 SKFC-82 催化剂可能的反应过程

Fig. 7 Possible reaction processes for SKFC-82 catalysts

3 结 论

1) 采用溶胶凝胶法成功合成了钙钛矿型 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, y = 0, 0.5$) 系列 CO_2 加氢制备低碳烯烃的催化剂。研究发现， $\text{Sr}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 催化剂的性能最好，其 CO_2 转化率为 53.73%，低碳烯烃选择性为 40.55%。

2) 研究发现，Co 的掺杂增强了催化剂的中强碱性位点以及氧空位浓度，有利于 CO_2 的活化和吸附，提高了 CO_2 转化率。K 的掺杂提高了催化剂在

促进 C—O 解离吸附和随后 C—C 偶联合成低碳烯烃的作用，对低碳烯烃具有一定选择性。

3) Co 与 K 的共掺杂显著增加了表面氧空位，促进了 B 位金属活性物质的还原和析出，为后续的 CO_2 加氢提供了活性位点。共掺杂进一步促进了催化剂的 CO_2 转化，提高了低碳烯烃的选择性。这项工作为 $\text{Sr}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 催化剂上 Co 与 K 在 SrFeO_3 催化剂上高效 CO_2 加氢制备低碳烯烃的工作提供了新的认知。

参考文献 (References) :

[1] 郭嘉懿,何育荣,马晶晶,等. 二氧化碳催化加氢制甲醇研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2023, 29(4): 49–64.
GUO Jiayi, HE Yurong, MA Jingjing, et al. Research progress on catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methanol[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(4): 49–64.

[2] 任超,徐波,王安杰,等. 铜锌铝催化剂制备方法对 CO_2 加氢反应性能影响 [J]. 洁净煤技术, 2022, 28(1): 70–76.
REN Chao, XU Bo, WANG Anjie, et al. Influence of the preparation method of copper-zinc-aluminum catalyst on the performance of carbon dioxide CO_2 hydrogenation reaction[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(1): 70–76.

[3] 刘伊伟,黄健,陈云霞. 二氧化碳加氢制低碳烯烃铁基催化剂的研究进展 [J]. 精细石油化工, 2024, 41(1): 65–71.
LIU Yiwei, HUANG Jian, CHEN Yunxia. Research progress on iron-based catalysts for carbon dioxide hydrogenation to low-carbon olefins[J]. Speciality Petrochemicals, 2024, 41(1): 65–71.

[4] 王明瑞,张蒙蒙,丁凡舒,等. 钴铁尖晶石在 CO_2 加氢中的结构演变与催化特性 [J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(1): 41–49.
WANG Mingrui, ZHANG Mengmeng, DING Fanshu, et al. Structural evolution and catalytic properties of cobalt-iron spinel in CO_2 hydrogenation[J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2023, 48(1): 41–49.

[5] HOU Y H, WANG X Y, CHEN M, et al. $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{FeO}_3$ perovskite catalysts with enhanced RWGS reactivity for CO_2 hydrogenation to light olefins[J]. Atmosphere, 2022, 13(5): 760.

[6] 中国石化有机原料科技情报中心站. 中国科学院大连化学物理研究所的 CO_2 加氢制烯烃 Co-Fe 双金属催化剂研究获进展 [J]. 石油炼制与化工, 2023, 54(7): 25.
Chinese Academy of Sciences, Research progress of Co-Fe

- bimetallic catalyst for hydrogenation of CO₂ to olefins in Dalian Institute of Chemical Physics[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2023, 54(7): 25.
- [7] MAKSIMOV Y V, TSODIKOV M V, TRUSOVA E A, et al. Origin of rate bistability in Mn-O/Al₂O₃ catalysts for carbon monoxide oxidation: Role of the Jahn-Teller effect[J]. *Catalysis Letters*, 2001, 72(1): 11–15.
 - [8] MENG X F, LI E B, HUANG W, et al. Thermal decomposition and crystallization behavior of double rare-earth Co-doped SrZrO₃ precursor used in the solution precursor plasma spray process[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 369: 87–94.
 - [9] ABU-ZIED B M, SOLIMAN S A. Nitrous oxide decomposition over MCO₃-Co₃O₄ (M=Ca, Sr, Ba) catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2009, 132(3): 299–310.
 - [10] AUCKETT J E, LEE W T, RULE K C, et al. Order, disorder, and dynamics in brownmillerite Sr₂Fe₂O₅[J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(18): 12317–12324.
 - [11] 梁洁, 王欣宇, 高新华, 等. Fe 基催化剂相演变及 CO₂ 加氢反应性能影响 [J]. *燃料化学学报*, 2022, 50(12): 1573–1580.
LIANG Jie, WANG Xinyu, GAO Xinhua, et al. Effect of Na promoter and reducing atmosphere on phase evolution of Fe-based catalyst and its CO₂ hydrogenation performance[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2022, 50(12): 1573–1580.
 - [12] 高新华, 夏世钦, 梁洁, 等. 铁基催化剂活性相调控及其催化 CO₂ 加氢制线性 α -烯烃研究进展 [J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(5): 1–8.
GAO Xinhua, XIA Shiqin, LIANG Jie, et al. Research progress on active phases regulation of iron-based catalysts and their CO₂ catalytic hydrogenation to linear α -olefins[J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2023, 48(5): 1–8.
 - [13] SUN X N, GUO T, AN M, et al. The bifunctional oxygen carrier K/La_xCo_xFe_{1-x}O₃ for the production of C₂-C₄ olefins via CO₂ hydrogenation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 51: 368–381.
 - [14] YANG Q L, LIU G L, LIU Y. Perovskite-type oxides as the catalyst precursors for preparing supported metallic nanocatalysts: A review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(1): 1–17.
 - [15] KHAN M K, BUTOLIA P, JO H, et al. Selective conversion of carbon dioxide into liquid hydrocarbons and long-chain α -olefins over Fe-amorphous AlO_x bifunctional catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(18): 10325–10338.
 - [16] AO R, MA L P, DAI Q X, et al. Promotional effect of acetic acid on simultaneous NO and Hg⁰ oxidation over LaCoO₃ perovskite[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(6): 3741–3751.
 - [17] ZHAO K, ZHENG A Q, LI H B, et al. Exploration of the mechanism of chemical looping steam methane reforming using double perovskite-type oxides La_{1.6}Sr_{0.4}FeCoO₆[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 219: 672–682.
 - [18] KHARTON V V, YAREMCHENKO A A, VALENTE A A, et al. Methane oxidation over Fe-, Co-, Ni- and V-containing mixed conductors[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(7/8): 781–791.
 - [19] 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.
 - [20] QIN F F, WANG J S, LIU Y Z, et al. Electrocatalytic performance of Fe-N encapsulated in hollowly mesoporous carbon microspheres for oxygen reduction reaction and Zn-air battery[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(21): 7031–7040.
 - [21] WIDATALLAH H M, AL-RAWAS A D, JOHNSON C, et al. The formation of nanocrystalline SrFeO_{3- δ} using mechano-synthesis and subsequent sintering: Structural and mössbauer studies[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, 9(4): 2510–2517.
 - [22] ZHAO K, HE F, HUANG Z, et al. La_{1-x} Sr_xFeO₃ perovskites as oxygen carriers for the partial oxidation of methane to syngas[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(7): 1196–1205.
 - [23] AMOO C C, OREGI J I, GE Q J, et al. Exploiting the latency of carbon as catalyst in CO₂ hydrogenation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144606.
 - [24] 刘强, 丁杰, 纪国敬, 等. Fe-Co-K/ZrO₂ 催化 CO₂ 加氢制低碳烯烃 [J]. *无机材料学报*, 2021, 36(10): 1053–1061.
LIU Qiang, DING Jie, JI Guojing, et al. Fe-co-K/ZrO₂ catalytic performance of CO₂ hydrogenation to light olefins[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, 36(10): 1053–1061.
 - [25] XU Y, ZHAI P, DENG Y C, et al. Highly selective olefin production from CO₂ hydrogenation on iron catalysts: A subtle synergy between manganese and sodium additives[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(48): 21736–21744.
 - [26] GONZÁLEZ TEJUCA L, BELL A T, FIERRO J L G, et al. Surface behaviour of reduced LaCoO₃ as studied by TPD of CO, CO₂ and H₂ probes and by XPS[J]. *Applied Surface Science*, 1988, 31(3): 301–316.
 - [27] BHOWARE S S, SHYLES S, KAMBLE K R, et al. Cobalt-containing hexagonal mesoporous molecular sieves (Co-HMS): Synthesis, characterization and catalytic activity in the oxidation reaction of ethylbenzene[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 255(1-2): 123–130.
 - [28] BIESINGER M C, PAYNE B P, GROSVENOR A P, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(7): 2717–2730.
 - [29] LI W J, WANG F, ZHANG Z G, et al. Graphitic carbon layer-encapsulated Co nanoparticles embedded on porous carbonized wood as a self-supported chainmail oxygen electrode for rechargeable Zn-air batteries[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 317: 121758.
 - [30] 高鹏, 崔勛, 钟良枢, 等. CO/CO₂ 加氢高选择性合成化学品和液体燃料 [J]. *化工进展*, 2019, 38(1): 183–195.
GAO Peng, CUI Xu, ZHONG Liangshu, et al. CO/CO₂ hydrogenation to chemicals and liquid fuels with high selectivity[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(1): 183–195.
 - [31] JIANG Y L, GENG Z B, SUN Y, et al. Highly efficient B-site exsolution assisted by co doping in lanthanum ferrite toward high-performance electrocatalysts for oxygen evolution and oxygen reduction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(1): 302–310.