

Fe 基催化剂上二氧化碳加氢制 C_2 + 烃的研究进展

丁凡舒^a 聂小娃^a 刘 民^a 宋春山^{a,b} 郭新闻^{a*}

(^a大连理工大学化工学院工业催化系, 宾州-大连联合能源研究中心, 精细化工国家重点实验室 辽宁 大连 116024;

^b宾夕法尼亚州立大学能源研究所 美国 16802)

摘 要 将二氧化碳(CO_2)催化加氢转化为具有高附加值的烃类化合物,既可减缓大气中 CO_2 浓度的攀升速度,又符合可持续发展战略,对环境和社会均具有重要意义。本文综述了 Fe 基催化剂上 CO_2 加氢制 C_2 + 烃的研究进展,着重介绍了反应路径及机理、催化剂研制及反应器设计,展望了 CO_2 制烃的研究前景。

关键词 二氧化碳;催化加氢;Fe 基催化剂;烃类合成

中图分类号:O643.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)02-0123-10

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.02.150431

CO_2 是大气中一种无色无味的气体,是碳基化合物完全氧化的最终产物。在大自然中,植物消耗 CO_2 并在太阳光的帮助下进行光合作用,人类这一有机生命体在消耗有机食物的同时,通过呼吸作用排放 CO_2 。以煤、石油和天然气为代表的化石燃料的大量消耗推动了社会的迅猛发展,也导致了 CO_2 排放量日益攀升,与工业革命前的 280×10^{-6} 相比,2012 年大气中 CO_2 浓度达到 394×10^{-6} ,比 18 世纪中期高出 40%^[1]。另一方面,化石燃料的逐渐耗尽,导致了石油价格的急剧波动。将 CO_2 催化加氢合成高附加值的烃类化合物,既提供了一种 CO_2 综合利用的有效途径,又推动了新型洁净能源技术的发展,具有极大的研究前景,近年来引起了国内外学术界的广泛关注^[2]。

1 反应路径及反应机理探索

1.1 反应路径

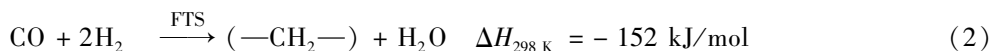
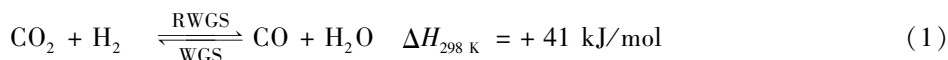
Fe 催化 CO_2 加氢制烃反应与传统 CO 加氢的费托合成工艺(Fischer-Tropsch synthesis, FTS)具有诸多相似性,因此,一部分研究者将其称为 CO_2 费托合成^[3-4]。1925 年,由 CO 加氢合成烃类化合物作为低硫柴油原料的 FTS 反应,提供了克服基于石油的烃类供应或成本问题的新技术。1957 年, Hall 等^[5]通过对 FTS 反应的副产物 CO_2 进行同位素标定,基本确定 Fe 基催化剂上由 CO_2 一步加氢合成烃类这一反应途径并不可行。1978 年, Dwyer 等^[6]发现 FTS 反应过程中的副产物 CO_2 会对 Fe 基催化剂的活性和产物分布产生影响,这是 Fe 基催化剂上 CO_2 加氢反应的最早研究报道。Riedel 等^[7]通过改变停留时间,对 100Fe/13.3Al₂O₃/10.7Cu/8.9K 催化剂上 CO_2 加氢制烃反应进行动力学分析,认为 CO_2 一步加氢制烃反应在理论上可以发生,但这一结论尚不能成为单一活性位上 CO_2 直接加氢制烃的本征反应机理的证据。其它金属如 Co、Ni、Ru 和 Pd 等,也被应用于 CO_2 制烃反应中,但其主产物为 CH_4 ,只有很少量的 C_2 + 烃生成^[8-10]。

随着研究的深入,在 Fe 基催化剂上以 CO 为中间产物,如式(1)、(2)所示的两步反应串联机理,逐渐被研究者认可:第 1 步为逆水煤气变换(Reverse Water Gas Shift, RWGS)反应, CO_2 加氢转化为 CO,催化效率受反应平衡限制和动力学控制;第 2 步为 FTS 反应,将第 1 步反应生成的 CO 进一步加氢生成烃类化合物,反应受动力学控制^[11-14]:

2015-12-04 收稿,2015-12-29 修回,2016-01-11 接受

国家自然科学基金资助项目(21503029,21503027);中央高校基本科研业务费专项资金资助(DUT15ZD236,DUT15RC(3)027)

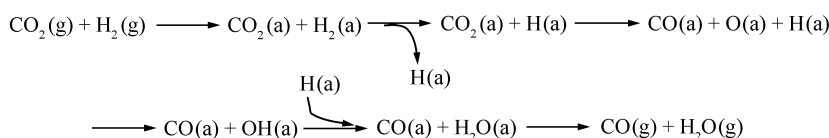
通讯联系人:郭新闻,教授;Tel:0411-84986133;Fax:0411-84986134;E-mail:guoxw@dlut.edu.cn;研究方向:多相催化



Willauer 等^[15]对固定床上 Fe 催化 CO_2 制烃反应进行了模型构建和动力学模拟,结果表明,FTS 反应速率远低于 RWGS 反应速率,FTS 反应是 CO_2 制烯烃总反应的速率控制步骤。如果能够通过 RWGS 反应将 CO_2 完全转化为 CO,则 CO_2 加氢反应产物可符合 FTS 反应研究中常用的 Anderson-Schulz-Flory (ASF) 分布,烃类产物选择性极大值分别可达到汽油馏分 ($\text{C}_5 \sim \text{C}_{11}$) 45%,柴油 ($\text{C}_{12} \sim \text{C}_{20}$) 30%,低碳烯烃 ($\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$) 25%。然而,由于逆反应水煤气变换 (Water Gas Shift, WGS) 的存在,阻碍了 CO_2 的完全转化,也影响了 CO 进一步加氢制烃反应的进行,因此, CO_2 加氢反应产物主要为 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 烯烃、烷烃和少量 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 脂肪烃,基本检测不到 C_{10+} ,产物分布与 ASF 分布偏差较大。Liu 等^[16]对 CO_2 加氢合成低碳烯烃反应平衡体系进行热力学分析,在假设 CO 浓度近似为零、反应混合物视为理想气体溶液、烃类产物为 CH_4 和 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 低碳烃,对 CO_2 加氢合成低碳烯烃反应体系进行了热力学研究,结果表明,在反应温度为 $307 \sim 366^\circ\text{C}$,反应压力为 $2.5 \sim 3.0 \text{ MPa}$,反应氢/碳比为 3.0 的条件下, CO_2 理论最高转化率为 $69\% \sim 71\%$ 。

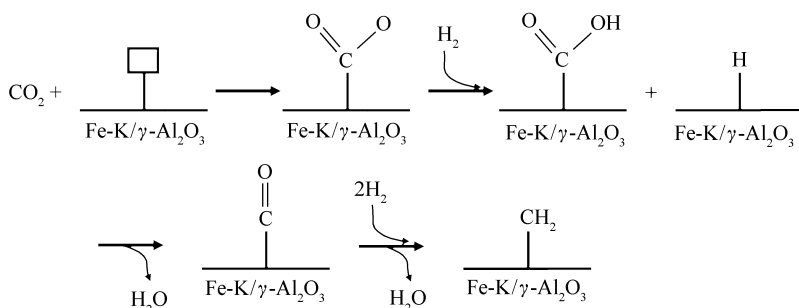
1.2 反应机理探索

明确 Fe 基催化剂上 RWGS 和 FTS 反应机理对 CO_2 加氢制烃反应的催化剂设计及反应条件的确定具有重要意义。RWGS 的反应机理主要有氧化还原机理和中间产物分解机理^[17]。He 等^[18]根据 DFT 计算结果认为,在 Fe_3O_4 (111) 表面,氧化还原机理是主要的反应机理(如 Scheme 1 所示), CO_2 在 Fe_3O_4 (111) 表面被还原为 CO,中间产物甲酸盐 HCOO 和羧基 COOH 分解机理较难发生,八面体 Fe 原子在 CO_2 分子的吸附和活化过程中起着重要作用。在后续反应中 CO 进一步 FTS 加氢生成有机烃。



Scheme 1 Reaction pathways of RWGS on Fe_3O_4 (111)^[18]

Lee 等^[19]认为,Fe 基催化剂上 CO_2 加氢反应过程中,催化剂表面 CO_2 分子被 Fe^{2+} 还原,形成 $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{COO} \cdot$ 结构, H_2 分子解离为 H 自由基,当 H 自由基进攻羰基碳时,生成 HCOOH 和 CO 等副产物, Fe-CH_2 自由基为碳链增长的活性物种;在实际反应中,Fe 催化 CO_2 加氢主要产物是 C_2+ 烃,因此碳链增长被认为是主要反应途径。在 Al_2O_3 负载 FeK 催化剂上,这一反应途径同样适用(如 Scheme 2 所示)^[19-20]。



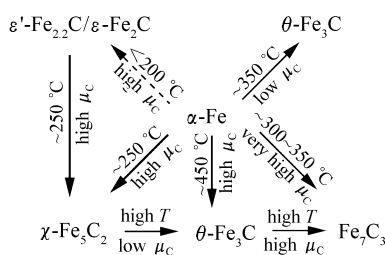
Scheme 2 Proposed mechanism of CO_2 hydrogenation over Fe-K/ Al_2O_3 catalyst^[19-20]

CO_2 制烃反应中,烃类产物主要由第 2 步 FTS 反应中碳链增长生成。Ziegler 等^[21]用第一原理方法计算了 FTS 中 Fe (100) 晶面上碳链增长过程,假定丙烯和丙烷为目的产物,发现最稳定的 C_3 表面物种为 CCCH_2 和 CCCH_3 ,而 Fe (110) 上的碳链增长反应是由 C 和 $\text{CCCH}_2/\text{CCCH}_3$ 的复合引起的,而非表面的乙烯基和亚甲基耦合反应所致。Cheng 等^[22]用 DFT 方法计算了 Ru、Fe、Co、Rh 和 Re 表面在 FTS 碳链增长过程中 C-C 耦合过渡态和能垒,结果表明,在不同金属表面均具有相似的过渡态结构,但能垒相差很

大;Rh 和 Ru 表面的碳链增长主要是通过C + CH和CH + CH进行,Co 表面为CH₂ + CH₂和C + CH₃,Fe 表面为C + CH₃,而 Re 表面为C + CH实现 C-C 耦合。

1.3 活性中心组成

由 CO₂制烃的反应途径和碳链增长机理可知,FTS 反应的活性物种对 CO₂制烃反应中长碳链烃的生成具有重要意义。1980 年,Nlemantsverdrlet 等^[23]通过穆斯堡尔谱和 X 射线衍射技术证实,一种常被归属为六方晶系的 Fe₂C 的碳化铁物种实际为 ε'-Fe_{2.2}C,在反应过程中生成的未知碳化铁物种 Fe_xC 是介于 α-Fe 和晶体碳的一种低度有序结构,其相对含量与催化剂活性有对应关系。Riedel 等^[24]在反应压力 1 MPa、反应温度 250 °C、H₂/CO₂ = 3 条件下,研究了 Fe-Al-Cu-9K 催化剂上氧化铁随反应时间的相态组成变化,发现在反应初期,主要发生反应物在催化剂表面的吸附和碳化;随着反应时间逐渐延长,主要发生 RWGS 反应,积碳开始生成;进一步延长反应时间,开始发生 FTS 反应并逐渐达到稳态;Fe₂O₃、Fe₃O₄以及 α-Fe 的相对含量均随着反应时间的延长而降低,碳化铁物种 Fe₅C₂ 含量逐渐增加。对照以上结果 Riedel 推测 α-Fe 不是 FTS 的活性中心,而 Fe₅C₂ 很有可能是 FTS 生成高碳烃的活性物种。Bae 等^[25]对共沉淀制备的 K/FeCuAlO_x 催化剂上 FTS 反应进行了系统研究,认为 Fe 物种的相态变化为 α-Fe₂O₃→Fe₃O₄→α-Fe→χ-Fe₅C₂,Fe 基催化剂上铁的碳化物种为反应活性位。Ding 等^[26]利用穆斯堡尔谱分析了 Fe 基催化剂在 FTS 过程中含碳物种的相互转化,碳化过程中 α-Fe₂O₃ 首先被还原为 Fe₃O₄,继而在催化剂表面碳化化为原子形态(C_α)和聚合物形态(C_β)两种含碳物种;随着反应的进行,近表面区域的 Fe₃O₄ 逐渐转化为 χ-Fe₅C₂,此时 C_α 和 C_β 含量呈上升趋势;一部分 C_α 和 C_β 两种含碳物种也会合并为石墨化的碳化物—C₈,C₈ 物种会大面积覆盖催化剂表面,导致催化剂活性的降低,而 χ-Fe₅C₂ 的生成以及催化剂表面的 C_α、C_β 物种改善了催化剂活性。Scheme 3 为 Emiel 等^[27]利用从头计算方法得到的碳化铁结构及其转化途径,可以看出,CO 加氢反应过程中铁的碳化物存在 ε'-Fe_{2.2}C、ε'-Fe_{2.2}C、Fe₇C₃、χ-Fe₅C₂ 和 θ-Fe₃C 等几种形态,并在一定条件下可以相互转化。Mogorosi 等^[28]则认为,在 FTS 反应中,α-Fe 主要转变为 χ-Fe₅C₂,而 FeO 转变为非活性的 ε'-Fe₂C。Ma 等^[29]以 Fe(CO)₅ 为铁源,通过引入溴离子提高铁的抗氧化能力,成功合成了 Fe₅C₂ 纳米粒子并将其应用于 FTS 中;与传统的 α-Fe₂O₃ 为 Fe 源的催化剂相比,Fe₅C₂ 在反应初期就具有很高的反应活性,而经过预还原的 α-Fe₂O₃ 催化剂,需要经过一段时间的活化,其活性才能达到稳定。



Scheme 3 Qualitative interpretation of *ab initio* atomistic thermodynamics study of the iron carbide structure^[27]

2 催化剂研制进展

2.1 催化剂制备方法

活性金属的存在形式和还原能力与催化剂的制备方法密切相关。Huang 等^[30]利用穆斯堡尔谱对不同方法制备的 Fe 基催化剂进行了系统研究,结果表明,熔融法和沉淀法制备的 Fe 催化剂均是一种晶粒较大的本体 Fe 催化剂,前者主要 Fe 相为 Fe₃O₄,部分为 FeO,后者为 α-Fe₂O₃,两个催化剂均具有较好还原性能,几乎可完全还原为 α-Fe;γ-Al₂O₃ 负载的 Fe 基催化剂是一种高分散的催化剂,由两个近似等量的 Fe 相组成,一相是部分被 Al 离子替代的 α-(Fe_{1-x}Al_x)₂O₃,另一相则为 Fe 与载体 Al₂O₃ 较强相互作用形成的 Fe、Al、O 化合物中的 Fe³⁺ 相,负载型催化剂还原能力较差,且还原过程中形成新 FeAl₂O₄ 相。Hou 等^[31]对共沉淀法制备的 Fe/Cu/K/SiO₂ 催化剂中 K 加入顺序进行了系统考察,结果表明,K 助剂添加顺

序对催化剂的比表面积、孔结构、孔径分布及晶粒大小影响很小,然后加 K 的催化剂可使较多的 K 富集于催化剂表面,导致表面的有效 K 含量增多,抑制了 H_2 的吸附,催化剂还原能力降低。Liu 等^[32] 比较了共沉淀法、溶胶凝胶法和改进溶胶凝胶法制备的 $FeMo/SiO_2$ 催化剂的性质及 FTS 反应活性,改进溶胶凝胶法制备的催化剂具有更高密度的反应活性位,Fe 的晶粒尺度更小,Fe- SiO_2 相互作用更弱,Fe 物种更易被还原,催化剂具有更高的反应活性和更低的甲烷选择性,稳定性也得到了改善。Prasad 等^[33] 认为浸渍法制备的 Fe 基催化剂在 FTS 反应中的失活主要是由于积碳引起的,而共沉淀法制备的催化剂的失活是由于反应过程中 Fe 物种晶粒尺寸的增长。

已有研究表明,结构性助剂的加入可以有效延缓催化剂的失活,增强催化剂耐磨性,提高催化剂的稳定性,并有可能通过金属-结构助剂相互作用进一步调变催化剂性能^[34-35]。Hou 等^[36] 用共沉淀法制备了 $100Fe/5Cu/4K/25SiO_2$ 催化剂,比较了 Si(P) (共沉淀过程中加入 SiO_2) 和 Si(B) (作为粘结剂使用的 SiO_2) 比例对催化剂性质及活性的影响,随着 Si(P)/Si(B) 比值的增加(0/25 ~ 15/10),催化剂的晶粒尺寸降低,表面酸性明显增加,催化剂的还原和碳化能力得到增强,催化剂活性升高;当增加 Si(P)/Si(B) 比值至 25/0,金属- SiO_2 相互作用过强导致催化剂的还原和碳化行为受到抑制。Wan 等^[37] 发现在沉淀过程中加入 Al_2O_3 ,可以改善 Fe 物种的分散程度,加强 Fe-Cu 和 Fe-K 之间相互作用,催化剂的碳化能力和 FTS 活性都有所提高;与此相比, Al_2O_3 作为粘结剂加入,增加了 Fe- Al_2O_3 相互作用,降低了催化剂的表面酸性,抑制了 CO 的吸附。机械混合法也是常用的催化剂制备方法之一,然而 Yan 等^[38] 发现在共沉淀法制备的 Fe-Cu-Al-K 催化剂中,机械混合 Al_2O_3 或 SiO_2 均无法对催化剂活性有任何改善,并且机械混合 SiO_2 会降低烯烃和长碳链烃类的选择性;在共沉淀过程中加入 Al_2O_3 , CO_2 转化率和 C_2+ 选择性都有所提高,CO 选择性降低。

表面修饰法可以改变催化剂活性及产物分布。 CO_2 制烃的两步反应均有副产物水产生,水蒸气在催化剂活性位上与反应物和反应中间体产生竞争吸附,影响催化剂活性。Ding 等^[39-40] 对传统 Fe-K/ Al_2O_3 催化剂进行疏水 SiO_2 包覆处理,减弱了副产物水的竞争吸附,并且 SiO_2 与活性金属、载体的相互作用加强了反应中间体 CO 的化学吸附,大大提高了催化剂活性和 C_2+ 烃选择性, CO_2 转化率和产物选择性变化趋势如图 1 所示,最佳 SiO_2 包覆量为 9%。

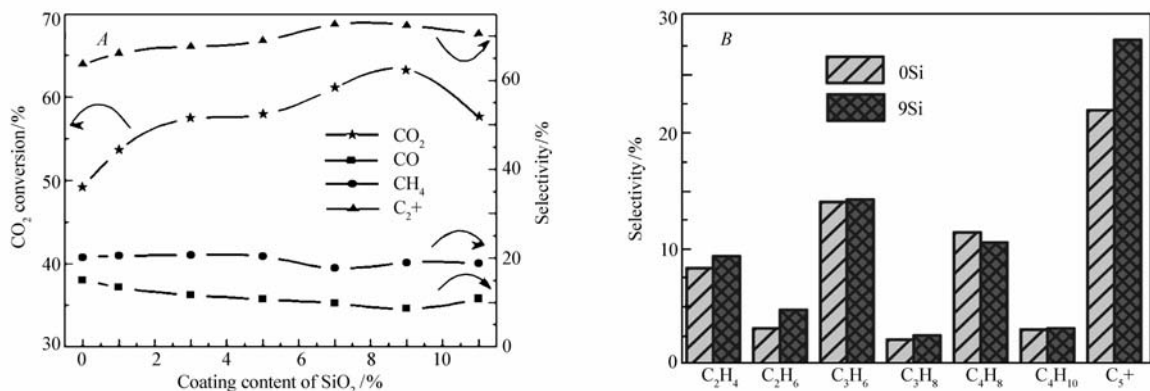


图 1 SiO_2 包覆对 CO_2 转化率(A) 和产物选择性(B) 的影响^[39]

Fig. 1 Effects of SiO_2 coating on CO_2 conversion(A) and products distribution(B)^[39]

2.2 助剂影响

碱金属助剂在 CO_2 制烃反应中应用广泛,Kou 等^[41] 以 Fe/ZrO_2 为催化剂,得到 68% 的 $C_2 \sim C_5$ 烃选择性,但 CO_2 转化率仅为 20%;Wang 等^[42] 对 Fe/ZrO_2 进行碱金属改性,明显提高了 CO_2 转化率,且产物中 CH_4 和低碳烷烃选择性降低,当使用 K^+ 改性时, CO_2 转化率由 32% 升至 43%,低碳烯烃占总烃产物比例由 0.1% 升至 44%。Dry 等^[43] 发现 K 助剂不仅可以通过增加催化剂的碱性以改善反应物 CO_2 的化学吸附,提高催化剂活性,而且可以通过向 Fe 的缺电子 d 轨道贡献电子,加强中间产物 CO 在催化剂上的解离吸附,抑制氢的解离吸附,产物中烯烃选择性升高。Xu 等^[44-45] 在 K 改性的 Fe/Silicalite-2 催化剂上得

到了相似的转化率、选择性变化趋势。Nam 等^[46]发现,K 助剂还可以改善催化剂的碳化能力,进而使 C₂-C₄ 烯烃选择性由 9% 升高至 32.4%,C₅+ 选择性由 1.5% 升至 44.5%,CO-TPR 的表征结果证明,K 助剂的加入,使催化剂的还原/碳化峰向低温方向移动,并且峰强度明显增加。Huo 等^[47]的理论计算结果表明,助剂 K₂O 对 Fe 基催化剂上高度有序、高活性晶面如 Fe(211) 和 Fe(310) 晶面具有稳定化效应。Ding 等^[48]比较了 K 前驱体对 FeK/Al₂O₃ 催化剂在 CO₂ 加氢制烃反应中的影响,发现 KNO₃ 和 K₂SiO₃ 为较好的 K 前驱体,随着 K 负载量增加,CO 选择性降低,C₂ ~ C₄ 烯烃和 C₅+ 选择性增加,最佳负载量为 10%。

在 FTS 和 CO₂ 加氢反应中,Mn 助剂既是结构助剂,又可作为电子助剂改变 Fe 的电子密度,从而改善催化剂的还原能力、分散能力以及碳化能力^[49]。Xu 等^[50]发现,Mn 的加入可以改变反应产物分布,甲烷的生成受到抑制,产物的烯烃比由 1.09 增加至 5.78;过量 Mn 的加入,会导致活性相的团聚,催化剂活性降低,非目的产物的选择性增加。Li 等^[51]认为,Fe-Mn-K/SiO₂ 催化剂中的 Mn 助剂可以抑制 α -Fe₂O₃ 颗粒的增长,阻碍 FeO 在氢气气氛中进一步还原为 Fe 单质,适当的 Mn 加入可以增加催化剂表面酸性,促进催化剂的碳化。Dossary 等^[52]利用溶胶凝胶法制备了一系列不同 Mn 含量的 xMnFe(x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5) 金属氧化物,其中 0.05MnFe 样品具有介孔结构,较大的比表面积,较低的还原温度和较高的 C₂+ 烃选择性。

Cu 助剂和 Mn 助剂具有一定相似性,均可以改善催化剂的加氢能力,因而在 Fe 催化 CO₂ 加氢反应中,可以替代 Mn 作为助剂使用。Cu 也是 RWGS 反应的催化剂之一,在催化剂碳化过程中,Cu 可以控制 Fe₂O₃ 的还原程度,增加其在催化剂表面的分散度^[53]。King 等^[54]认为当 CuO 被还原为单质形态,可以提供解离氢吸附的活性位。Zheng 等^[55-56]使用尿素沉淀凝胶、机械混合和等体积浸渍法相结合的方法,制备了一系列的纳米尺寸 FeK-M/Al₂O₃ (M=Cd, Cu) 催化剂,随着 K 含量由 0% 增加至 10%,低碳烯烃选择性由 3.1% 增加至 29.5%,Cd 和 Cu 助剂可促进 Fe 物种的还原,改善目的产物的分布,其中 3.8% Cu 的加入使低碳产物烯烃比由 3.64 增加至 5,加入 1.1% Cd 使 C₅+ 产物选择性由 25% 增加至 28.5%。

2.3 载体影响

在负载型催化剂中,载体可以使负载金属更好的分散,抑制其烧结团聚,同时其表面的酸碱性及孔道结构对催化剂的活性及产物选择性都有一定影响。氧化物载体在 CO₂ 加氢制烃反应中使用广泛,其中 γ -Al₂O₃ 为载体的催化剂活性最好,其次是 SiO₂ 和 TiO₂^[38,57-58]。以 Al₂O₃ 为载体的催化剂,较强的金属-载体相互作用有利于铁的分散,对金属的烧结具有抑制作用^[59],而较小的金属-载体相互作用往往导致铁颗粒尺寸的增大^[60]。Dorner 等^[61]认为,Al₂O₃ 可以和 K 助剂形成 KAlH₄ 活性相,而 KAlH₄ 在 250 ~ 300 °C 对氢分子具有可逆吸附能力。Al₂O₃ 载体的物化性质对催化剂活性和产物分布也会产生很大影响,Ding 等^[62]以 6 种拟薄水铝石为原料制备了 Al₂O₃ 负载 Fe 基催化剂,应用于 CO₂ 制烃反应,结果表明,Al₂O₃ 的等电点明显影响了负载金属的分散度和颗粒大小,随着等电点的增加,Fe 分散度增加,CO₂ 转化率和 C₅+ 烃选择性升高。Wang 等^[42]认为 SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、介孔碳和碳纳米管中,ZrO₂ 为载体的催化剂具有最高的低碳烯烃选择性,碱金属离子改性(Na⁺、K⁺、Cs⁺)的 Fe/ZrO₂ 催化剂,可以明显提高 CO₂ 转化率、低碳烯烃和 C₅+ 烃选择性。

与传统的氧化物载体相比,分子筛载体由于具有规则的孔道和丰富的酸中心,在 CO₂ 和 CO 加氢转化反应中表现出独特的催化性能。Bai 等^[63]考察了 Fe-Zn-Zr/分子筛复合催化剂上分子筛类型对 CO₂ 加氢反应性能的影响,结果表明,不同分子筛对复合催化剂性能的影响不同,与 NaY、HZSM-5 和 HM 相比, HY 是合成异构烷烃有效的复合催化剂;分子筛的酸性及酸强度对复合催化剂性能有较大影响,中等强度和较高强度的酸性位有利于异构烃的生成。Nam 等^[46]以 HY 作为 Fe 基催化剂的载体应用于 CO₂ 加氢反应时,铁负载量为 17% 时,载体表面形成单层活性相分布,对 HY 载体进行碱金属离子交换可以提高催化剂表面碱性,CO₂ 加氢活性提高。Hu 等^[64]将多孔锰钾矿型八面体分子筛 K-OMS-2 用于 CO₂ 制烃反应,比较表面负载 Fe(SCI) 和骨架掺杂 Fe(FDI) 两种催化剂反应结果,发现 SCI 具有很高的低碳烯烃选择性,但 CO₂ 转化率低于 FDI。

有序介孔碳具有比表面积大、孔径分布均一、化学稳定性好等特点,在吸附、分离和催化等领域具有广阔的应用前景。Li 等^[65]改变热处理温度脱除模板剂,合成了具有不同表面性质的体心立方结构介孔碳材料,并以其为载体合成 Fe/OMC 催化剂用于 CO_2 制烃反应,实验结果表明,高温($>600\text{ }^\circ\text{C}$)脱除模板剂的 Fe/OMC 催化剂比低温($400\text{ }^\circ\text{C}$)处理的样品具有更高的 CO_2 转化率和 C_2+ 烃选择性,但产物中几乎没有烯烃生成,而 OMC-400 为载体时, $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃选择性达 16%。Mu 等^[66]采用溶剂挥发诱导自组装方法制备了系列 Fe 基催化剂 Fe-C-*m*,随着乙酰丙酮加入量的增加,Fe-C-*m* 氧化铁颗粒减小,分散程度提高,在 CO_2 加氢制烃反应中,Fe-C-0.27 催化剂活性最好。Chew 等^[13]比较了含氧官能团碳纳米管(OCNT)、含氮官能团碳纳米管(NCNT)和 SiO_2 负载 Fe 应用于 CO_2 制烃反应的催化剂活性,其中 Fe/NCNT 还原温度最低,说明含氮官能团能够改善 Fe 的还原能力,Fe/ SiO_2 上金属-载体相互作用最强,Fe 还原温度最高;Fe/NCNT 催化剂上 $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ 选择性最高,而 Fe/ SiO_2 上烷烃选择性最高。

3 反应器类型及反应器设计

文献报道的 CO_2 加氢合成烃类反应使用的反应器绝大部分都是固定床反应器。Fujimoto 等^[67]采用 RWGS-FTS 两段式反应器工艺用于 CO_2 制烃反应,在第二段反应器,脱除进料中第一段反应生成的副产物水,烃类产物的收率明显改善。实际应用中,流化床和浆态床反应器可以快速移走放热反应过程中生成的热量,传热传质速度快,反应相可以有效接触,从而烃类产物的生成率更高。虽然 CO_2 加氢的第一步 RWGS 反应为吸热反应,但第 2 步 FTS 为强放热反应,因而使用流化床或浆态床反应器替代固定床反应器是合适的选择。Lee 等^[68]考察了流化床和浆态床上,Fe-K/ Al_2O_3 和 Fe-Cu-Al-K 催化剂在 CO_2 加氢合成烃类的反应活性,研究表明,流化床和浆态床上催化剂活性高于固定床反应器。通过反应器参数的设定,可以选择性生成低碳链烯烃或者长碳链烃类化合物。浸渍法制备的 K/FeO_x 催化剂抗磨损能力好,适合在鼓泡流化床反应器上使用^[69]。Yan 等^[38]比较了悬浮床反应器和固定床反应器在 CO_2 加氢反应中的活性差异,固定床反应器可以得到较高的 CO_2 转化率和更低的 CO 选择性,同时 C_5+ 烃类选择性和烷烃比更高;悬浮床反应器中,反应物和在液态介质中传质的限制是导致 CO_2 转化率和 C_5+ 烃类产物选择性较低的主要原因。

4 展 望

虽然 CO_2 加氢制烃技术对改善环境和提供新型洁净能源都具有促进意义,但反应转化率和长碳链烃类选择性偏低、催化剂易失活、反应机理不明确等因素仍限制了这一技术的发展。未来的发展中,以下几方面研究尤为重要:1)加速发展电解水和太阳能光解水技术,使生产大量而廉价的氢成为可能,进而解决 CO_2 加氢过程中氢源供给问题;2)设计开发新型催化剂,如将少量 Co 引入传统 Fe 基催化剂中制备双金属催化剂^[70-72],或将活性金属封装进入中空分子筛中,利用分子筛孔道的限域作用,提高目的烃类的选择性;3)从反应器设计入手,效仿 Farsi 等^[73]的工作,将水蒸气选择透过性膜反应器应用于 Fe 基催化剂上 CO_2 加氢制烃的研究中,及时移走反应过程中生成的副产物水,提高 CO_2 转化率;4)加强反应机理的研究,利用原位表征技术,检测催化反应过程中催化剂组成、结构变化和反应物吸附形式,进一步辅助催化剂开发和反应器设计。

参 考 文 献

- [1] International Energy Agency. CO_2 Emissions from Fuel Combustion Highlights[M]. France:OECD/IEA,2013.
- [2] LIANG Binglian, DUAN Hongmin, HOU Baolin, *et al.* Progress in the Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Light Olefins[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2015, **34**(10):3746-3754 (in Chinese).
梁兵连,段洪敏,侯宝林,等. 二氧化碳加氢合成低碳烯烃的研究进展[J]. 化工进展, 2015, **34**(10):3746-3754.
- [3] Iglesias G M, de Vries C, Claeys M, *et al.* Chemical Energy Storage in Gaseous Hydrocarbons via Iron Fischer Tropsch Synthesis from H_2/CO_2 -Kinetics, Selectivity and Process Considerations[J]. *Catal Today*, 2015, **242**, Part A(0):184-192.

- [4] Song C. Global Challenges and Strategies for Control, Conversion and Utilization of CO₂ for Sustainable Development Involving Energy, Catalysis, Adsorption and Chemical Processing[J]. *Catal Today*, 2006, **115**(1/2/3/4):2-32.
- [5] Hall W K, Kokes R J, Emmett P H. Mechanism Studies of the Fischer-Tropsch Synthesis. The Addition of Radioactive Methanol, Carbon Dioxide and Gaseous Formaldehyde[J]. *J Am Chem Soc*, 1957, **79**(12):2983-2989.
- [6] Dwyer D J, Somorjai G A. Hydrogenation of CO and CO₂ over Iron Foils: Correlations of Rate, Product Distribution, and Surface Composition[J]. *J Catal*, 1978, **52**(2):291-301.
- [7] Riedel T, Schaub G, Jun K W, et al. Kinetics of CO₂ Hydrogenation on a K-Promoted Fe Catalyst[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, **40**(5):1355-1363.
- [8] Martins J, Batail N, Silva S, et al. CO₂ Hydrogenation with Shape-Controlled Pd Nanoparticles Embedded in Mesoporous Silica: Elucidating Stability and Selectivity Issues[J]. *Catal Commun*, 2015, **58**:11-15.
- [9] Lin Q, Liu X Y, Jiang Y, et al. Crystal Phase Effects on the Structure and Performance of Ruthenium Nanoparticles for CO₂ Hydrogenation[J]. *Catal Sci Technol*, 2014, **4**(7):2058-2063.
- [10] Owen R E, O'Byrne J P, Mattia D, et al. Cobalt Catalysts for the Conversion of CO₂ to Light Hydrocarbons at Atmospheric Pressure[J]. *Chem Commun*, 2013, **49**(99):11683-11685.
- [11] Newsome D S. The Water-Gas Shift Reaction[J]. *Catal Rev*, 1980, **21**(2):275-318.
- [12] Schulz H. Short History and Present Trends of Fischer Tropsch Synthesis[J]. *Appl Catal, A*, 1999, **186**(1/2):3-12.
- [13] Chew L M, Kangvansura P, Ruland H, et al. Effect of Nitrogen Doping on the Reducibility, Activity and Selectivity of Carbon Nanotube-Supported Iron Catalysts Applied in CO₂ Hydrogenation[J]. *Appl Catal, A*, 2014, **482**:163-170.
- [14] Wang H, Hodgson J, Shrestha T B, et al. Carbon Dioxide Hydrogenation to Aromatic Hydrocarbons by Using an Iron/Iron Oxide Nanocatalyst[J]. *Beilstein J Nanotechnol*, 2014, **5**:760-769.
- [15] Willauer H D, Ananth R, Olsen M T, et al. Modeling and Kinetic Analysis of CO₂ Hydrogenation Using a Mn and K-Promoted Fe Catalyst in a Fixed-Bed Reactor[J]. *J CO₂ Util*, 2013, **3**/4:56-64.
- [16] LIU Yekui, WANG Li, HOU Dong, et al. Study on Thermodynamics of Balanceable Reaction System for Hydrogenation of Carbon Dioxide to Light Alkenes[J]. *Chinese J Catal*, 2004, **25**(3):210-218 (in Chinese).
刘业奎, 王黎, 侯栋, 等. 二氧化碳加氢合成低碳烯烃反应平衡体系热力学研究[J]. *催化学报*, 2004, **25**(3):210-218.
- [17] Wang L C, Tahvildar Khazaneh M, Widmann D, et al. TAP Reactor Studies of the Oxidizing Capability of CO₂ on a Au/CeO₂ Catalyst—A First Step Toward Identifying a Redox Mechanism in the Reverse Water-Gas Shift Reaction[J]. *J Catal*, 2013, **302**:20-30.
- [18] HE Xiaoxiang, GU Xiongyi, FAN Chen, et al. DFT Study of Reverse Water-Gas Shift Reaction on Fe₃O₄ Surface[J]. *J East China Univ Sci Technol* (Nat Sci Ed), 2011, **37**(4):424-429 (in Chinese).
何孝祥, 顾雄毅, 范琛, 等. Fe₃O₄表面逆水煤气反应的DFT研究[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2011, **37**(4):424-429.
- [19] Saeidi S, Amin N A S, Rahimpour M R. Hydrogenation of CO₂ to Value-Added Products—A Review and Potential Future Developments[J]. *J CO₂ Util*, 2014, **5**:66-81.
- [20] Lee S C, Kim J S, Shin W C, et al. Catalyst Deactivation During Hydrogenation of Carbon Dioxide: Effect of Catalyst Position in the Packed Bed Reactor[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2009, **301**(1/2):98-105.
- [21] Lo J M H, Ziegler T. A First-Principle Study of Chain Propagation Steps in the Fischer-Tropsch Synthesis on Fe(100)[J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(35):13681-13691.
- [22] Cheng J, Hu P, Ellis P, et al. Density Functional Theory Study of Iron and Cobalt Carbides for Fischer-Tropsch Synthesis [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **114**(2):1085-1093.
- [23] Niemantsverdriet J W, Van der Kraan A M, Van Dijk W L, et al. Behavior of Metallic Iron Catalysts During Fischer-Tropsch Synthesis Studied with Moessbauer Spectroscopy, X-Ray Diffraction, Carbon Content Determination, and Reaction Kinetic Measurements[J]. *J Phys Chem Lett*, 1980, **84**(25):3363-3370.
- [24] Riedel T, Schulz H, Schaub G, et al. 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[J]. *Top Catal*, 2003, **26**(1/2/3/4):41-54.
- [25] Bae J W, Park S J, Lee Y J, et al. Effects of Reaction Variables on Fischer Tropsch Synthesis with co-Precipitated K/FeCuAlO_x Catalysts[J]. *Catal Lett*, 2011, **141**(6):799-807.
- [26] Ding M, Yang Y, Wu B, et al. Transformation of Carbonaceous Species and Its Influence on Catalytic Performance for Iron-Based Fischer Tropsch Synthesis Catalyst[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2011, **351**:165-173.
- [27] De Smit E, Cinquini F, Beale A M, et al. Stability and Reactivity of ϵ - χ - θ Iron Carbide Catalyst Phases in Fischer-Tropsch Synthesis: Controlling μ (C)[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(42):14928-14941.
- [28] Mogorosi R P, Fischer N, Claeys M, et al. Strong-Metal-Support Interaction by Molecular Design: Fe-Silicate Interactions in

- Fischer Tropsch Catalysts[J]. *J Catal*,2012,**289**:140-150.
- [29] Yang C,Zhao H,Hou Y,*et al.* Fe₅C₂ Nanoparticles:A Facile Bromide-Induced Synthesis and as an Active Phase for Fischer-Tropsch Synthesis[J]. *J Am Chem Soc*,2012,**134**(38):15814-15821.
- [30] HUANG Zhier,LI Zhe. Investigation on the Chemical State of Fe Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis[J]. *J Fuel Chem Technol*,1988,**16**(4):313-320(in Chinese).
- 黄止而,李哲. FT合成铁催化剂化学形态的研究[J]. 燃料化学学报,1988,**16**(4):313-320.
- [31] HOU Wenjuan,WU Baoshan,AN Xia,*et al.* Effect of K on Slurry Fischer-Tropsch Synthesis over Fe-Cu-K-SiO₂ Catalysts[J]. *J Fuel Chem Technol*,2008,**36**(2):186-191(in Chinese).
- 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] Liu K,Suo H,Zhang C,*et al.* An Active Fischer-Tropsch Synthesis FeMo/SiO₂ Catalyst Prepared by a Modified Sol-Gel Technique[J]. *Catal Commun*,2010,**12**(2):137-141.
- [33] Sai Prasad P S,Bae J W,Jun K-W,*et al.* Fischer Tropsch Synthesis by Carbon Dioxide Hydrogenation on Fe-based Catalysts[J]. *Catal Surv Asia*,2008,**12**(3):170-183.
- [34] ZHAO Le. Progress of Fe-Based Catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis[J]. *J Zhejiang Univ Technol*,2008,**36**(6):642-647(in Chinese).
- 赵乐. Fischer-Tropsch合成铁基催化剂研究进展[J]. 浙江工业大学学报,2008,**36**(6):642-647.
- [35] WANG Guiru,WANG Anjie,LIU Jing,*et al.* Katalyst and Katalysis[M]. Dalian:Dalian University of Technology Press,2000(in Chinese).
- 王桂茹,王安杰,刘靖,等. 催化剂与催化作用[M]. 大连:大连理工大学出版社,2000.
- [36] Hou W,Wu B,An X,*et al.* Effect of the Ratio of Precipitated SiO₂ to Binder SiO₂ on Iron-Based Catalysts for Fischer Tropsch Synthesis[J]. *Catal Lett*,2007,**119**(3/4):353-360.
- [37] Wan H,Wu B,Xiang H,*et al.* Fischer Tropsch Synthesis;Influence of Support Incorporation Manner on Metal Dispersion, Metal Support Interaction, and Activities of Iron Catalysts[J]. *ACS Catal*,2012,**2**(9):1877-1883.
- [38] Yan S R,Jun K W,Hong J S,*et al.* Promotion Effect of Fe-Cu Catalyst for the Hydrogenation of CO₂ and Application to Slurry Reactor[J]. *Appl Catal,A*,2000,**194/195**:63-70.
- [39] Ding F,Zhang A,Liu M,*et al.* Effect of SiO₂-Coating of FeK/Al₂O₃ Catalysts on Their Activity and Selectivity for CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbons[J]. *RSC Adv*,2014,**4**(17):8930-8938.
- [40] Ding F,Zheng B,Song C,*et al.* Modification of Fe-K/Al₂O₃ Catalysts with TEOS for Carbon Dioxide Hydrogenation into Hydrocarbons[J]. *Prepr Symp-Am Chem Soc,Div Fuel Chem*,2012,**57**(1):444-445.
- [41] Kou Y,Suo Z H,Niu J Z,*et al.* Surface Coordinate Geometry of Iron Catalysts-Hydrogenation of CO₂ over Fe/ZrO₂ Prepared by a Novel Method[J]. *Catal Lett*,1995,**35**(3/4):271-277.
- [42] Wang J,You Z,Zhang Q,*et al.* Synthesis of Lower Olefins by Hydrogenation of Carbon Dioxide over Supported Iron Catalysts[J]. *Catal Today*,2013,**215**:186-193.
- [43] Dry M E,Shingles T,Boshoff L J,*et al.* Heats of Chemisorption on Promoted Iron Surfaces and the Role of Alkali in Fischer-Tropsch Synthesis[J]. *J Catal*,1969,**15**(2):190-199.
- [44] XU Longya,WANG Qingxia,LIN Liwu,*et al.* Study of Fe/Silicalite-2 Catalyst for Producing Light Olefins from CO₂ Hydrogenation[J]. *J Fuel Chem Technol*,1997,**25**(2):170-174(in Chinese).
- 徐龙伢,王清遐,林励吾,等. Fe/Silicalite-2催化剂表面CO₂加氢反应性能的研究[J]. 燃料化学学报,1997,**25**(2):170-174.
- [45] XU Longya,WANG Qingxia,LIN Liwu,*et al.* Study of Fe/Silicalite-2 Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Light Olefins III. Catalytic Performance of K-Fe-MnO/Silicalite-2[J]. *Nat Gas Chem Ind*,1997,**22**(4):6-10(in Chinese).
- 徐龙伢,王清遐,林励吾,等. CO₂加氢制低碳烯烃的Fe/Silicalite催化剂研究Ⅲ. K-Fe-MnO/Silicalite-2催化剂性能考察[J]. 天然气化工,1997,**22**(4):6-10.
- [46] Nam S S,Kim H,Kishan G,*et al.* Catalytic Conversion of Carbon Dioxide into Hydrocarbons over Iron Supported on Alkali Ion-Exchanged Y-zeolite Catalysts[J]. *Appl Catal,A*,1999,**179**(1/2):155-163.
- [47] Huo C F,Wu B S,Gao P,*et al.* The Mechanism of Potassium Promoter;Enhancing the Stability of Active Surfaces[J]. *Angew Chem Int Edit*,2011,**50**(32):7403-7406.
- [48] DING Fanshu. Investigation of Iron-Based Catalysts for C₅+ Hydrocarbons Synthesis from CO₂ Hydrogenation[D]. Dalian:Dalian University of Technology,2014(in Chinese).
- 丁凡舒. 二氧化碳加氢合成C₅+烃反应中铁基催化剂的性能研究[D]. 大连:大连理工大学,2014.
- [49] Abbott J,Clark N J,Baker B G. Effects of Sodium, Aluminium and Manganese on the Fischer-Tropsch Synthesis over Alumina-Supported Iron Catalysts[J]. *App Catal*,1986,**26**:141-153.

- [50] Xu L, Wang Q, Liang D, *et al.* The Promotions of MnO and K₂O to Fe/silicalite-2 Catalyst for the Production of Light Alkenes from CO₂ Hydrogenation[J]. *Appl Catal, A*, 1998, **173**(1):19-25.
- [51] Li T, Yang Y, Zhang C, *et al.* Effect of Manganese on an Iron-Based Fischer Tropsch Synthesis Catalyst Prepared from Ferrous Sulfate[J]. *Fuel*, 2007, **86**(7/8):921-928.
- [52] Al-Dossary M, Ismail A A, Fierro J L G, *et al.* Effect of Mn Loading onto MnFeO Nanocomposites for the CO₂ Hydrogenation Reaction[J]. *Appl Catal, B*, 2015, **165**:651-660.
- [53] Li S, Krishnamoorthy S, Li A, *et al.* Promoted Iron-Based Catalysts for the Fischer Tropsch Synthesis: Design, Synthesis, Site Densities, and Catalytic Properties[J]. *J Catal*, 2002, **206**(2):202-217.
- [54] King D L, Faz C. Desulfurization of Tier 2 Gasoline by Divalent Copper-Exchanged Zeolite Y[J]. *Appl Catal, A*, 2006, **311**:58-65.
- [55] ZHENG Bin, ZHANG Anfeng, LIU Min, *et al.* Properties of the Nano-Particle Fe-Based Catalyst for the Hydrogenation of Carbon Dioxide to Hydrocarbons[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2012, **28**(8):1943-1950(in Chinese).
郑斌, 张安峰, 刘民, 等. 纳米铁基催化剂在 CO₂ 加氢制烃中的性能[J]. 物理化学学报, 2012, **28**(8):1943-1950.
- [56] ZHENG Bin. The Synthesis and Properties of the Fe-Based Catalyst for the Hydrogenation of Carbon Dioxide to Hydrocarbons[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012(in Chinese).
郑斌. 二氧化碳加氢制烃类铁基催化剂的制备及性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- [57] Schulz H, Riedel T, Schaub G. Fischer-Tropsch Principles of *co*-Hydrogenation on Iron Catalysts[J]. *Top Catal*, 2005, **32**(3/4):117-124.
- [58] Riedel T, Claeys M, Schulz H, *et al.* Comparative Study of Fischer-Tropsch Synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ Syngas Using Fe- and Co-based Catalysts[J]. *Appl Catal, A*, 1999, **186**(1/2):201-213.
- [59] Jun K W, Lee S J, Kim H, *et al.* Support Effects of the Promoted and Unpromoted Iron Catalysts in CO₂ vHydrogenation [M]. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 1998.
- [60] ZHANG Su, WANG Chengyu, PAN Lijin, *et al.* ⁵⁷Fe Mossbauer Spectroscopy of Supported Fischer-Tropsch Iron Catalysts[J]. *J Fuel Chem Technol*, 1988, **16**(4):289-297(in Chinese).
章素, 王承玉, 潘立金, 等. ⁵⁷Fe 穆斯堡尔谱研究费-托合成铁催化剂 I. 担载型铁催化剂制备条件的考察[J]. 燃料化学学报, 1988, **16**(4):289-297.
- [61] Dörner R W, Hardy D R, Williams F W, *et al.* K and Mn Doped Iron-Based CO₂ Hydrogenation Catalysts: Detection of KAlH₄ as Part of the Catalyst's Active Phase[J]. *Appl Catal, A*, 2010, **373**(1/2):112-121.
- [62] Ding F, Zhang A, Liu M, *et al.* CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbons over Iron-based Catalyst: Effects of Physicochemical Properties of Al₂O₃ Supports[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, **53**(45):17563-17569.
- [63] BAI Rongxian, TAN Yisheng, HAN Yizhuo. Hydrogenation of Carbon Dioxide to Isoalkanes over Fe-Zn-Zr/Zeolite Composite Catalysts I. Effects of Zeolites on Catalytic Performance of the Catalysts[J]. *Chinese J Catal*, 2004, **25**(3):223-226(in Chinese).
白容献, 谭猗生, 韩怡卓. Fe-Zn-Zr/分子筛复合催化剂上 CO₂ 加氢合成异构烷烃 I. 不同分子筛对催化剂性能的影响[J]. 催化学报, 2004, **25**(3):223-226.
- [64] Hu B, Frueh S, Garces H F, *et al.* Selective Hydrogenation of CO₂ and CO to Useful Light Olefins over Octahedral Molecular Sieve Manganese Oxide Supported Iron Catalysts[J]. *Appl Catal, B*, 2013, **132/133**:54-61.
- [65] LI Jie. CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbons over Fe Supported on Ordered Mesoporous Carbons[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014(in Chinese).
李捷. 碳材料负载 Fe 催化 CO₂ 加氢制烃类的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [66] MU Dengyou. Hydrogenation of CO₂ to Hydrocarbons over Iron Nanoparticles Confined in Nanoporous Carbons[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014(in Chinese).
慕灯友. Fe@C 催化二氧化碳加氢制烃类的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [67] Fujimoto K, Yokota K. Effective Hydrogenation of Carbon-Dioxide with 2-Stage Reaction System[J]. *Chem Lett*, 1991, **4**:559-562.
- [68] Kim J S, Lee S, Lee S B, *et al.* Performance of Catalytic Reactors for the Hydrogenation of CO₂ to Hydrocarbons[J]. *Catal Today*, 2006, **115**(1/2/3/4):228-234.
- [69] Kang S H, Bae J W, Cheon J Y, *et al.* Catalytic Performance on Iron-Based Fischer Tropsch Catalyst in Fixed-Bed and Bubbling Fluidized-Bed Reactor[J]. *Appl Catal, B*, 2011, **103**(1/2):169-180.
- [70] Saththawong R, Koizumi N, Song C, *et al.* Light Olefin Synthesis from CO₂ Hydrogenation over K-promoted Fe-Co Bimetallic Catalysts[J]. *Catal Today*, 2015, **251**:34-40.
- [71] Saththawong R, Koizumi N, Song C, *et al.* Comparative Study on CO₂ Hydrogenation to Higher Hydrocarbons over Fe-Based Bimetallic Catalysts[J]. *Top Catal*, 2014, **57**(6/7/8/9):588-594.

- [72] Sathawong R, Koizumi N, Song C, *et al.* Bimetallic Fe-Co Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Higher Hydrocarbons[J]. *J CO₂ Util*, 2013, **3/4**:102-106.
- [73] Farsi M, Jahanmiri A. Application of Water Vapor-Permeable Alumina Silica Composite Membrane in Methanol Synthesis Process to Enhance CO₂ Hydrogenation and Catalyst Life Time[J]. *J Ind Eng Chem*, 2012, **18**(3):1088-1095.

Research Progress in Catalytic Conversion of Carbon Dioxide to C₂ + Hydrocarbons over Fe-Based Catalysts

DING Fanshu^a, NIE Xiaowa^a, LIU Min^a, SONG Chunshan^{a,b}, GUO Xinwen^{a*}

(^aState Key Laboratory of Fine Chemicals, PSU-DUT Joint Center for Energy Research, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China;

^bDepartment of Energy and Mineral Engineering, EMS Energy Institute, PSU-DUT Joint Center for Energy Research, Pennsylvania State University, University Park, 16802, USA)

Abstract Catalytic conversion of carbon dioxide (CO₂) to value-added hydrocarbons is of great environmental and social importance, which can not only reduce CO₂ concentration in the atmosphere, but also conform with sustainable development strategy. This paper reviews the progress in catalytic conversion of CO₂ to C₂ + hydrocarbons over Fe-based catalyst. Reaction pathway and mechanism, catalyst preparation and reactor design are emphatically introduced. In addition, the future of hydrocarbons synthesis via CO₂ hydrogenation is also summarized.

Keywords carbon dioxide; hydrogenation; Fe-based catalyst; hydrocarbons synthesis

Received 2015-12-04; Revised 2015-12-29; Accepted 2016-01-11

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21503029, No. 21503027), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. DUT15ZD236, No. DUT15RC(3)027)

Corresponding author: GUO Xinwen, professor; Tel: 0411-84986133; Fax: 0411-84986134; E-mail: guoxw@dlut.edu.cn; Research interests: heterogeneous catalysis