

铁基催化剂积碳对费托合成产物选择性的影响

吴柄焱 苏 安

国家能源集团宁夏煤业煤制油分公司 宁夏 银川 750000

【摘 要】：费托合成过程中，铁基催化剂因具有良好的链增长能力和较高的一氧化碳转化活性而受到广泛关注，但反应条件下易形成积碳现象。不同形态的积碳会改变催化剂表面活性位点及电子结构，进而影响吸附行为与碳链增长过程。适量积碳能够促进烯烃生成，提高低碳烯烃选择性，而过量积碳则会覆盖活性中心，削弱氢化能力，导致重质烃及副产物生成增加。积碳形成速率与反应温度、氢碳比及催化剂结构之间存在明显关联，其演变过程直接影响费托合成产物分布及催化稳定性。围绕积碳特征与产物选择性之间的关系展开分析，有助于揭示铁基催化剂表面反应行为及产物调控规律。

【关键词】：铁基催化剂；费托合成；积碳；产物选择性；碳链增长

DOI:10.12417/2705-0998.26.11.056

1 铁基催化剂积碳形成特征

1.1 催化剂表面碳物种来源

费托合成反应过程中，铁基催化剂表面会持续发生一氧化碳吸附与裂解反应，由此形成多种碳物种并逐渐沉积于活性位点附近。反应气体中的一氧化碳在高温条件下容易发生歧化反应，生成单质碳与二氧化碳，部分碳原子则会停留在催化剂表面形成初始积碳层。随着反应不断进行，未及时参与链增长反应的中间碳物种会继续聚集，逐渐演变为无定形碳、石墨碳以及纤维状碳等不同结构^[1]。铁基催化剂具有较强的碳吸附能力，其表面金属颗粒与载体之间的界面区域更容易成为积碳生成位置。催化剂孔道内部在扩散受限条件下也会出现局部碳沉积现象，使反应物传输能力受到影响。除一氧化碳裂解外，部分重质烃类在高温环境中发生二次裂化，同样会产生新的碳沉积来源。

1.2 反应条件对积碳的影响

铁基催化剂积碳程度与费托合成反应条件之间存在较强关联，不同温度、压力以及原料气组成都会改变碳沉积速率。较高反应温度会增强一氧化碳裂解能力，使表面活性碳原子数量明显增加，从而促进积碳形成。温度持续升高后，催化剂表面碳层逐渐增厚，部分活性位点被覆盖，导致反应物吸附能力下降。氢碳比变化同样会影响积碳生成趋势，氢气含量较低时，表面碳物种难以及时完成氢化反应，未转化碳原子更容易聚集形成沉积层；氢气浓度提高后，部分积碳能够被氢化去除，使表面积碳速率得到缓解。反应压力变化会影响气体在催化剂孔道中的扩散状态，高压环境下重质烃生成增加，部分长链烃停留时间延长，也会诱导新的碳沉积形成。催化剂粒径、载体结构以及金属分散度不同，都会改变积碳形成区域与碳层稳定性，使不同条件下的产物选择性呈现明显差异。

1.3 积碳形态的演变规律

铁基催化剂表面积碳并非固定不变，而是会随着反应时间延长不断发生结构转化。反应初期形成的积碳多以活性较高的

无定形碳为主，这类碳物种覆盖程度较低，对催化剂活性影响相对有限，部分表面碳甚至能够继续参与碳链增长反应。随着反应持续进行，碳原子逐渐发生聚集与重排，表面开始出现稳定性更高的石墨化碳结构。石墨碳层形成后，催化剂活性位点暴露数量减少，反应物与金属中心之间的接触能力受到抑制。部分条件下还会生成纤维状碳，其生长方向通常沿金属颗粒边缘延伸，容易造成催化剂颗粒分散状态被破坏。积碳形态变化还与催化剂晶相转变存在联系，铁碳化物生成过程中会改变表面电子分布，进而影响不同碳物种的稳定程度。不同类型积碳在反应中的覆盖方式、导热性能以及表面反应活性均存在差异，由此导致催化剂在不同阶段表现出不同的产物生成特征与稳定状态。

2 积碳对活性位的影响路径

2.1 活性中心覆盖过程

铁基催化剂在费托合成反应中形成积碳后，表面活性中心会逐渐被碳层覆盖，导致催化反应能力发生变化。反应过程中，一氧化碳裂解生成的活性碳原子不断聚集于金属颗粒表面，当碳沉积速率高于碳消耗速率时，活性位周围会形成较为稳定的碳层结构。部分积碳会直接附着在铁原子活性区域，使反应物难以与金属中心接触，进而削弱一氧化碳吸附与解离能力^[2]。随着积碳厚度增加，催化剂孔道内部也会出现堵塞现象，导致气体扩散效率下降。部分铁碳化物表面在积碳覆盖后，其链增长反应能力明显减弱，造成烯烃与重质烃生成比例发生变化。积碳长期累积还会改变金属颗粒分散状态，使局部区域出现团聚现象，进一步降低催化剂有效活性面积，影响费托合成反应持续稳定进行。

2.2 表面电子结构变化

积碳形成后，铁基催化剂表面的电子分布状态会发生明显变化，进而影响催化反应路径与产物生成方向。碳原子沉积于金属表面后，会与铁原子之间形成电子相互作用，使表面电子密度重新分布。部分活性位电子转移能力下降，导致一氧化碳

分子吸附强度发生变化,影响其后续裂解效率。积碳数量较少时,局部电子环境变化可能增强碳链增长反应,使低碳烯烃生成能力提高;当积碳进一步增加后,表面电子传递受到阻碍,氢化反应速率逐渐减弱,导致部分中间产物难以继续转化。石墨化积碳形成后,其稳定结构会削弱金属表面电子活性,使催化剂整体反应能力下降。铁基催化剂中的铁碳化物相在积碳影响下也会发生结构变化,不同晶相之间的电子差异会进一步改变产物选择性,使费托合成过程中出现不同类型烃类分布变化。

2.3 吸附与脱附行为变化

积碳形成后,铁基催化剂表面的吸附与脱附行为会出现明显改变,对费托合成反应过程产生直接影响。反应物分子进入催化剂表面时,需要依靠活性位完成吸附与活化,而积碳层的存在会削弱金属表面的开放程度,使一氧化碳与氢气分子的吸附能力下降。部分碳沉积会改变催化剂表面的孔道结构,导致气体扩散阻力增大,反应物在局部区域停留时间延长,由此促进重质烃及副产物生成。表面积碳还会影响中间产物脱附速率,使部分长链烃难以及时离开活性区域,从而增加二次反应发生概率。随着积碳不断累积,表面吸附位点数量减少,催化剂对氢气的亲和能力下降,导致氢化过程受到抑制,低碳烯烃比例逐渐提高。不同形态积碳在表面覆盖方式上的差异,也会使吸附强度与脱附效率表现出不同变化特征,从而影响费托合成产物分布规律。

3 积碳对产物分布的调控

3.1 低碳烯烃生成变化

铁基催化剂在费托合成过程中形成积碳后,低碳烯烃的生成比例会出现明显变化。适量积碳能够削弱催化剂表面的氢化能力,使部分烯烃中间产物在未完全加氢条件下提前脱附,从而提高乙烯、丙烯等低碳烯烃的选择性。表面碳层形成后,氢气在活性位上的吸附能力下降,而一氧化碳裂解形成的碳物种仍可继续参与链增长反应,因此烯烃生成速率会在一定范围内提升^[3]。随着积碳持续增加,催化剂表面有效活性位逐渐减少,链增长过程受到限制,低碳产物比例进一步升高。部分石墨化积碳还会改变表面电子结构,使碳链终止概率增大,导致长链烃生成能力减弱。积碳程度不同,低碳烯烃生成趋势也会表现出明显差异。

3.2 石蜡类产物分布变化

积碳形成后,石蜡类产物的生成与分布状态会受到明显影响。铁基催化剂表面在积碳覆盖条件下,氢气吸附与活化能力逐渐减弱,使长链烃加氢反应效率下降,部分原本能够继续增长的碳链会提前终止。积碳较轻时,催化剂仍保持一定氢化能力,石蜡类产物生成变化相对有限;当积碳层不断增厚后,表面活性中心被大量覆盖,长链石蜡生成能力明显下降,中低碳

烃比例开始增加。部分重质石蜡在高温环境中还可能发生二次裂化,形成新的短链烃类产物。积碳导致的孔道堵塞现象会延长部分长链烃停留时间,使副反应发生概率提高,进一步改变石蜡类产物分布。不同积碳形态对氢化路径影响程度不同,因此石蜡类产物比例会呈现阶段性变化特征。

3.3 含氧化合物生成变化

费托合成过程中,积碳对含氧化合物生成同样具有一定影响。铁基催化剂表面活性位在积碳覆盖后,一氧化碳吸附与转化路径会发生改变,部分含氧中间体难以继续完成深度氢化反应,从而使醇类、醛类等含氧化合物生成量增加。积碳会降低催化剂表面的氢气活化能力,导致部分氧化中间体停留时间延长,使其更容易以含氧化合物形式脱附。反应温度升高与积碳累积共同作用下,表面电子结构变化会影响碳氧键断裂能力,使部分反应路径由烃类生成转向含氧产物生成。积碳程度较高时,部分活性位失去连续链增长能力,中间产物更容易提前脱附形成低碳含氧化合物。不同类型积碳对表面反应环境影响存在差异,因此含氧化合物的生成比例也会随积碳状态变化而发生调整。

4 积碳条件下链增长反应变化

4.1 碳链增长能力变化

积碳形成后,铁基催化剂表面的碳链增长能力会发生明显变化。费托合成反应依赖活性位表面连续的碳插入过程完成长链烃生成,而积碳会改变活性中心周围的反应环境,使链增长效率逐渐下降。少量积碳存在时,表面仍保留较多有效活性位,部分碳物种能够继续参与链增长反应,因此短时间内对长链烃生成影响较小^[4]。随着积碳不断累积,金属表面开放区域减少,碳原子迁移与结合能力受到限制,使长链增长过程难以持续进行。部分石墨化积碳形成后,还会阻碍中间碳物种在表面的扩散,导致碳链终止概率增加。链增长能力减弱后,中低碳产物比例逐渐提高,而重质烃生成量明显下降,费托合成产物分布也随之发生改变。

4.2 氢化反应速率变化

铁基催化剂表面积碳增加后,氢化反应速率会受到明显抑制。费托合成过程中,氢气需要在金属活性位完成吸附与解离后参与碳链加氢反应,而积碳覆盖会削弱表面对氢气的吸附能力,使活化后的氢原子数量减少。部分积碳会占据催化剂表面的关键活性区域,导致氢化反应所需的反应位点不足,中间产物难以及时完成加氢转化。氢化能力下降后,部分烯烃会提前脱附,使低碳烯烃比例逐渐升高。积碳较严重时,长链烃的深度氢化过程受到限制,导致部分中间产物停留于半氢化状态。石墨化积碳形成后,其稳定结构还会阻碍表面电子传递,使氢气活化效率进一步下降。氢化速率变化不仅影响烃类组成,也会改变不同产物之间的分布关系。

4.3 副反应形成路径变化

积碳条件下,铁基催化剂表面的副反应路径会逐渐增多,并对费托合成主反应产生干扰。积碳覆盖后,部分活性位无法维持正常链增长反应,中间产物停留时间延长,使裂化、异构化以及二次缩合等副反应更容易发生。高温环境中形成的积碳还会促进部分重质烃裂解,生成更多低碳气态产物。催化剂孔道受到积碳堵塞后,局部区域传质能力下降,导致反应物浓度分布不均,进一步提高副反应发生概率。部分未及时脱附的中间烃类在表面继续发生缩聚反应,会形成新的碳沉积,使积碳程度不断加深。表面电子结构变化也会影响一氧化碳转化路径,使部分含氧中间体无法完全脱氧,从而增加含氧副产物生成。副反应路径的变化会直接影响费托合成产物组成与催化剂稳定状态。

5 积碳与催化稳定性的关联

5.1 积碳累积与失活关系

铁基催化剂在费托合成过程中持续发生积碳现象,随着碳沉积不断增加,催化剂失活程度也会逐渐加深。反应初期形成的少量积碳对活性影响相对有限,部分表面碳物种仍可参与链增长反应,但积碳持续累积后,催化剂表面活性位会被大量覆盖,使一氧化碳与氢气难以有效接触金属中心^[5]。孔道内部出现碳沉积后,反应物扩散能力下降,局部区域甚至会形成堵塞现象,导致有效反应面积不断减少。部分纤维状积碳在金属颗粒周围生长时,还会破坏催化剂原有分散状态,引起颗粒团聚。积碳厚度增加后,催化剂表面电子传递能力减弱,链增长与氢化反应效率下降,最终使整体催化活性明显降低。积碳累积速度越快,催化剂稳定运行时间越短,失活现象也会更加明显。

5.2 催化结构稳定性变化

积碳形成过程中,铁基催化剂的表面结构与内部晶相都会发生不同程度变化。碳物种不断沉积于催化剂表面后,会改变金属颗粒之间的结合状态,使部分活性区域出现结构变形。积碳覆盖还会影响铁碳化物相的稳定性,部分晶相在长期反应条

件下发生转化,导致催化剂表面活性结构逐渐减少。孔道内部积碳增多后,载体结构承受的局部压力增加,容易造成孔道收缩甚至局部塌陷,使反应物传输效率下降。部分石墨化积碳形成稳定层状结构后,会阻碍热量与电子在表面的传递,进一步削弱催化剂结构稳定性。反应条件变化与积碳共同作用下,催化剂颗粒尺寸也可能发生变化,导致金属分散度下降。结构稳定性减弱后,催化剂难以维持持续稳定反应状态,产物生成规律也会受到明显影响。

5.3 产物选择性变化规律

积碳程度变化会直接影响费托合成产物选择性,使不同类型产物的生成比例呈现阶段性变化。积碳较少时,铁基催化剂仍保持较强链增长与氢化能力,长链石蜡及部分重质烃能够稳定生成。随着积碳逐渐增加,催化剂表面对氢气的吸附能力下降,部分中间烯烃在未完全氢化条件下提前脱附,使低碳烯烃比例明显提高。积碳继续累积后,活性位数量减少,长链增长过程受到限制,重质烃生成能力下降,中低碳产物逐渐占据主要比例。部分积碳还会改变一氧化碳转化路径,使含氧化合物生成量增加。不同形态积碳对表面反应环境影响程度存在差异,因此产物分布变化并不完全一致。催化剂由轻度积碳向严重积碳转变过程中,产物选择性会随表面结构变化而不断调整,并表现出明显的动态变化规律。

6 结语

费托合成过程中,铁基催化剂积碳现象会对催化反应产生持续影响,其变化不仅体现在催化剂活性下降,还会进一步改变表面电子结构、活性位状态以及反应路径。不同类型积碳在形成与演变过程中,会影响碳链增长能力、氢化反应速率及中间产物转化行为,从而导致低碳烯烃、石蜡类以及含氧化合物的生成比例发生变化。积碳程度与催化稳定性之间存在明显关联,轻度积碳与严重积碳对产物选择性的影响表现出不同特征。围绕积碳形成规律及其对费托合成反应的影响进行分析,有助于进一步理解铁基催化剂表面反应行为及产物分布变化规律。

参考文献:

- [1] 王帆,裴雪慧,门雪燕,等.铁基催化剂用于烟气脱硝的研究现状及新兴趋势的可视化分析[J].山东化工,2025,54(17):100-103.
- [2] 许鹏.铁基催化剂在硝酸盐电催化还原制氨中的研究进展[J].辽宁化工,2025,54(06):994-998.
- [3] 黄峥.铁基催化剂催化二氧化碳加氢生成 α -烯烃[D].大连理工大学,2025.
- [4] 陈艳.氧化物共混对铁基催化剂在费托合成反应中的性能调控研究[D].江南大学,2025.
- [5] 梁嘉音,陆小军.费托合成催化剂表面碳-氧键活化的研究[J].当代化工研究,2023,(23):188-190.