

铁基费托合成催化剂中氧化物与碳基载体研究进展

孙 浩, 罗明生, 刘清龙

(北京石油化工学院 新材料与化工学院 燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室, 北京 102600)

摘 要:随着生物质航空煤油市场的蓬勃发展,费托合成技术再次成为研究热点。当前工业应用的共沉淀型铁基催化剂存在机械强度不足的缺点,易引发催化剂结构塌陷、反应器堵塞等问题。考虑到负载型铁基催化剂在费托合成技术中的应用潜力,对近年来负载型铁基费托合成催化剂载体的研究成果进行了综述。首先概述了氧化物和碳基载体的研究现状,然后从结构特性、改性策略和催化机制等方面对两种载体进行了分析,最后对未来负载型铁基催化剂载体发展进行了展望。

关键词:费托合成;铁基催化剂;氧化物载体;碳基载体

中图分类号:TQ426;TQ53

文献标志码:A

文章编号:2097-2547(XXXX)XX-001-15

Research progress on oxide and carbon-based supports in iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts

SUN Hao, LUO Mingsheng, LIU Qinglong

(Beijing Key Laboratory of Clean Fuel and Efficient Catalytic Emission Reduction Technology, School of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102600, China)

Abstract: With the booming market of biomass-derived aviation kerosene, Fischer-Tropsch (FTS) technology has once again become a research hotspot. Coprecipitated iron-based catalysts currently used in industrial applications suffer from poor mechanical strength, which easily leads to structural collapse of catalysts and reactor clogging. In view of the promising application potential of supported iron-based catalysts in FTS, recent research progress on supports for supported iron-based FTS catalysts was reviewed. Firstly, the research status of oxide and carbon-based supports was summarized, then the two types of supports from the perspectives of structural characteristics, modification strategies and catalytic mechanisms were analyzed. Finally, the future developments of supports for supported iron-based catalysts were prospected.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis; iron-based catalysts; oxide supports; carbon-based supports

在全球能源结构转型与“双碳”目标推进的关键时期,能源安全与低碳升级成为各国发展关注的重点^[1]。煤、石油和天然气等不可再生能源长期维持着现代工业体系的运转,而我国“富煤、贫油、少气”的能源现状^[2],决定了必须要开发非石油资源转化技术,以保障国家能源安全。费托合成(FTS)作为将煤、天然气和生物质等非石油基资源转化为清洁燃料和高附加值化学品的关键路径^[3](图1),对我国摆脱石油基资源依赖和优化能源消费体系有重要意义。FTS以合成气为原料制得不同碳链长度的

烷烃、烯烃等各种烃类化合物(主产物),反应过程中伴随醇和CO₂等生成^[4]。FTS技术的突破对推动能源结构转型,实现“双碳”目标具有不可替代的作用。此外,FTS技术对推动生物质航空煤油市场的蓬勃发展也有重要作用。

催化剂是FTS技术的核心,催化剂的催化性能决定着反应效率、产物选择性和大规模工业应用的可行性^[5]。在众多FTS催化剂中,铁基催化剂因兼具FTS和水煤气变换(WGS)双重反应活性,且对低碳烯烃、高碳液体燃料等目标产物的选择性可以灵

收稿日期: 2026-01-07; 修回日期: 2026-03-05。

基金项目: 国家自然科学基金(22202013)。

第一作者: 孙 浩(1999—),硕士研究生,研究方向为费托合成催化剂,E-mail:sh19992024@163.com。

通信作者: 罗明生(1963—),博士,教授,研究方向为工业催化,E-mail:luoms9297@163.com。

活调控^[6],同时原料成本廉价,近年来成为研究热点。然而,目前工业应用的共沉淀型铁基催化剂存在机械强度不足的缺点,易引发催化剂塌陷和反应器堵塞,其工业应用效果受到限制^[7]。在反应过程中,共沉淀型铁基催化剂易出现活性相相变(如 Fe_3O_4 与 Fe_5C_2 相互转化)^[8]、颗粒烧结、积炭沉积^[9-10]和硫中毒等现象,其中 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 作为催化剂促进FTS反应的关键活性相,其形成效率和稳定性直接决定了催化性能;传统铁基催化剂的 CO_2 选择性偏高(通常可达18%~35%)^[11],这既降低了碳资源利用率,也与低碳发展目标相悖。因此,负载型铁基催化剂的开发逐渐受到重视。

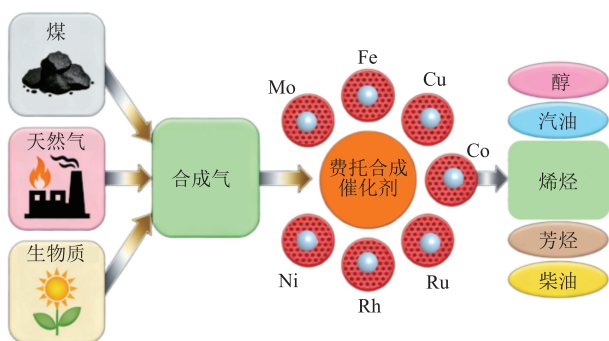


图1 非石油基资源经FTS转化为清洁燃料和高附加值化学品过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of process of conversion of non-petroleum-based resources to clean fuels and high-value-added chemical productions via FTS

载体作为催化剂的重要组成部分,不仅具有分散、支撑活性组分以抑制颗粒烧结的物理作用^[12],还能通过与铁物种之间的化学相互作用,调控铁物种的电子状态、配位环境和反应微环境^[13],进而优化催化剂的催化活性、产物选择性和稳定性。近年来,随着表征技术(如原位EXAFS、NAP-XPS)和密度泛函理论(DFT)计算的快速发展,载体对用铁基催化剂催化性能的调控机制得以逐步揭示^[14],但仍存在诸多关键科学问题有待厘清。新型载体材料(如金属有机框架(MOF)衍生碳、单斜相 ZrO_2)和多元载体改性策略(如疏水修饰、有机酸改性)不断涌现,为突破铁基催化剂催化性能瓶颈提供了新思路与技术路径。

从载体类型来看,目前用于负载型铁基催化剂的载体主要有氧化物载体、碳基载体、分子筛载体和介孔材料载体(表1)。各种载体的结构特性和作用机制存在显著差异,现有研究多聚焦于类型罗列和表面性能对比,缺乏对核心调控机制的深入分析。分子筛载体虽具有择形催化优势,但其表面具有的强酸性易导致积炭和产物过度加氢。介孔材料载体的孔道可调性有利于传质,但热稳定性和机械强度较低。因此,分子筛和介孔材料载体在铁基催化剂中的应用均受限^[15]。氧化物载体凭借成熟的应用基础与优异的催化协同效应,是工业催化的重要选择;碳基载体因其独特的传质优势和结构可设计性,成为新型铁基催化剂的研究热点。

表1 不同载体的对比^[8-21]

Table 1 Comparison of different supports^[8-21]

载体	优点	缺点
氧化物载体 Al_2O_3 和 SiO_2	化学稳定性高,与金属作用强,易负载,具有一定催化活性,制备技术成熟,成本较低	比表面积偏小,孔道单一,水热条件下易结构坍塌
碳基载体 活性炭和碳纳米管	化学惰性强,孔道丰富,传质性能和导电性好,易改性,机械强度高	高温易氧化,金属负载难度大,制备成本高
分子筛载体 ZSM-5 和 HZSM-5	孔道规整可择形催化,比表面积大,热稳定性高	表面酸性较强,微孔易堵塞,与金属作用弱,制备过程复杂,成本高
介孔材料载体 MCM-41 和 SBA-15	孔道可调,比表面积大,表面性质可设计	热稳定性和机械强度低,规模化生产成本高

金属-载体相互作用(MSI)是调控铁基催化剂 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 活性相形成、稳定性和催化性能的核心科学问题,碳基载体的限域效应可为精准调控MSI提供独特结构平台。碳基载体的表面化学性质与结构特征共同决定了MSI强度:富含N、O等杂原子的碳载体可通过形成 Fe-N 、 Fe-O-C 等化学键增强MSI,缺陷丰富的纯碳载体则可通过适度电子相互作用与空间约束促进 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 相转变。WANG等^[16]发现金属-碳间金属-金属相互作用(MMI)与金属-

氧相互作用(MOI)能够协同调控MSI强度,适度的MMI可加速 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 相形成,而过强MOI会抑制碳化。FAN等^[17]发现碳载体缺陷位点可通过电荷转移形成特定配位构型,精准调控MSI强度以避免碳化抑制与铁物种团聚。研究人员发现碳基载体的限域效应能够通过空间约束与电子调控优化MSI。如HE等^[18]构建了 $\text{Na-Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 核壳催化剂。结果表明,碳壳限域显著促进了 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 形成并提高了低碳烯烃时空产率。LUO等^[19]开发的碳-硅复合载体通

过协同限域提高了 χ - Fe_5C_2 相和催化剂的稳定性。其他载体的MSI调控规律亦具参考价值,如ZHAO等^[20]研究了钴基催化剂的MSI调控规律,该规律可类比应用于铁基催化剂。HE等^[21]认为载体缺陷和配位环境是调控MSI的核心因素。

现有研究虽已证实碳基载体可通过表面修饰、孔道约束等优化铁基催化剂催化性能,但对MSI强度与 χ - Fe_5C_2 相形成的构效关系分析仍有不足,同时限域效应调控MSI的微观机制存在争议。例如氧化物载体如何通过表面羟基、氧空位调控MSI强度,进而精准调控 χ - Fe_5C_2 相的形成与稳定性;碳基载体的限域效应、电子导电性如何协同抑制烯烃二次加氢。这些问题限制了铁基催化剂的理性设计,凸显了深入研究MSI与碳基载体限域效应协同调控机制的必要性。基于此,聚焦氧化物载体与碳基载体(图2),本文系统梳理两种载体的结构特性、改性策略和催化作用机制,深入分析MSI、限域效应等关键因素对 χ - Fe_5C_2 相形成、CO活化和产物选择性的调控规律,并对载体调控铁基催化剂催化性能的内在规律进行总结,以期铁基催化剂的设计开发与工业应用提供借鉴。

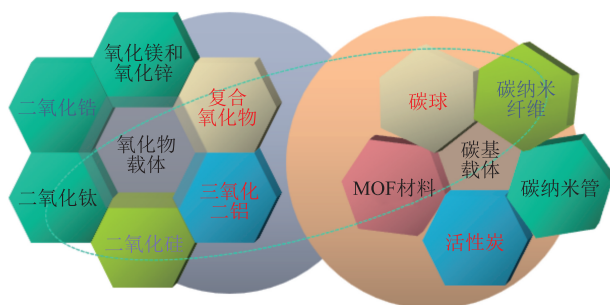


图2 氧化物和碳基载体概览

Fig. 2 Overview of oxide and carbon-based supports

1 氧化物载体研究进展

氧化物载体表面存在丰富的羟基,而且酸碱性可调,与铁物种具有较强的相互作用,一直是铁基催化剂的主要载体之一^[22]。近年来,随着催化材料设计与表征技术的进步,相关研究重点逐步聚焦于通过晶相精准调控、表面功能化改性和复合氧化物协同构建等策略,进一步挖掘载体对铁基催化剂催化性能的调控潜力。作为铁基催化剂的核心组成部分,氧化物载体不仅能通过较大的比表面积和适宜的孔结构提高活性组分的分散性,还可以通过MSI(如强金属-载体相互作用(SMSI))来调控铁物

种的还原路径和价态分布,从而提升催化剂的结构稳定性和抗烧结性能。此外,氧化物载体还能通过调节活性位点的电子状态、优化反应中间体(如 CO 、 CH_x^*)的吸附强度与构型,从热力学和动力学层面改善 CO 活化、 $\text{C}-\text{C}$ 耦合和产物脱附等关键步骤,最终实现原料转化率、产物选择性与长周期稳定性的共同提升。

1.1 不同类型氧化物载体

1.1.1 SiO_2 载体

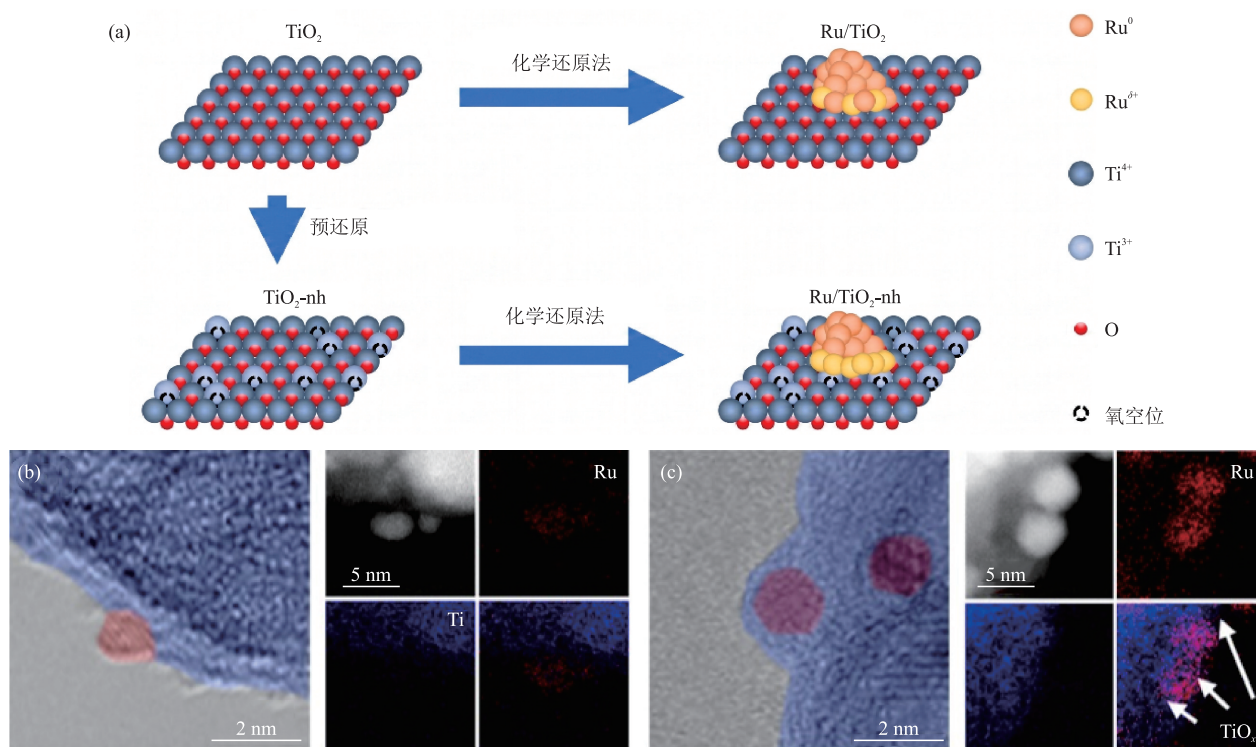
SiO_2 因具有较大的比表面积、合适的孔结构和温和的MSI,成为铁基催化剂的主要载体之一^[23]。 SiO_2 表面丰富的羟基可以与铁前驱体产生稳定的相互作用,抑制铁颗粒在制备和反应过程中团聚和烧结,从而提升活性金属的分散性。HEIKKINEN等^[24]发现 SiO_2 负载的 $\text{Fe}-\text{Cu}-\text{K}$ 催化剂中, SiO_2 的孔道结构可以限制铁颗粒生长,使铁物种粒径维持在纳米尺度,同时弱化铁物种与载体的强相互作用,从而促进 Fe_2O_3 向活性相铁碳化物(如 χ - Fe_5C_2)转化。在催化机理方面, SiO_2 表面羟基可参与氢溢流过程,为FTS反应提供足够的活性氢物种,同时其弱酸性也可抑制产物过度加氢,避免甲烷气体的生成,有利于提高烯烃选择性。 SiO_2 载体通过优化铁颗粒的分散性和调控氢物种迁移效率,使低碳烯烃选择性较无载体催化剂提升了15%~20%,且催化剂的稳定性明显提高^[25]。YUN等^[26]构建了 SiO_2 核壳结构,利用该结构优化了催化剂催化性能。结果表明, SiO_2 壳层结构能限制活性组分团聚烧结,提升碳链增长效果,使 $\text{C}_5\sim\text{C}_{11}$ 汽油馏分选择性达到78.4%。

1.1.2 TiO_2 载体

TiO_2 是可还原的氧化物载体,该载体能通过SMSI和氧空位调控作用^[27],对铁基催化剂催化性能产生显著影响。 TiO_2 与铁物种形成的 $\text{Fe}-\text{TiO}_x$ 界面可以调控铁物种的电子分布,使活性组分表面电子云密度发生变化,进而影响 CO 的吸附与解离。LIU等^[28]发现金红石相 TiO_2 ($r\text{-TiO}_2$)负载的 $\text{Ni}-\text{Fe}$ 催化剂中, $r\text{-TiO}_2$ 表面氧空位可捕获铁物种的电子,提高 CO 吸附强度并促进其直接解离,生成更多中间体 CH_2^* ,使 C_{2+} 烃选择性达到73.0%,远高于锐钛矿相 TiO_2 ($a\text{-TiO}_2$)负载的催化剂(50.1%)。此外, TiO_2 的还原特性可促进 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转变,降低铁物种的还原能垒,同时形成 TiO_x 包覆层,抑制铁颗粒团聚烧结,进而提升催化剂的稳定性。在光热FTS体系中, TiO_2 的光热转换性能可进一步加快反应动力学,通过热效应加速 CO 解离与 $\text{C}-\text{C}$ 耦合反应,使催化

剂在低温下即可表现出较高的催化活性。梁昊等^[29]通过调控还原条件和 $n(\text{Fe}):n(\text{Ti})$,构建了Fe-Ti强相互作用体系,实现了对 Fe_3O_4 和 Fe_5C_2 活性相比比例的精准调控。作者发现,Fe-Ti强相互作用不仅能够诱导 Fe_5C_2 取向生长为暴露(020)、(-112)和(311)晶面的棱柱状结构,还能与 Fe_3O_4 形成致密活性界面,促进逆水气变换与FTS反应的协同耦合;同时促进反应物与中间体吸附,提升CO加氢生成不饱和烷基物种及C—C耦合效率,抑制铁物种过度还原与颗粒团聚。其中,3K/FeTi催化剂($n(\text{Fe}):n(\text{Ti}) = 4:1$)展现出良好

的催化性能,其 CO_2 转化率达52.2%,低碳烯烃选择性为44.5%,时空产率高达412.0 mg/(g·h)。ZHAO等^[30]通过改变 TiO_2 载体的预还原时间,精确调控了催化剂表面 O_v 含量,成功构建了界面 $\text{Ru}_l^{\delta+}-\text{O}_v-\text{Ti}^{3+}$ 位点和暴露 Ru_E^0 位点比例可调的多位点催化体系,部分研究结果见图3。作者发现 TiO_2 表面氧空位可与Ru形成协同位点(如 $\text{Ru}_l^{\delta+}-\text{O}_v-\text{Ti}^{3+}$),其中界面 $\text{Ru}_l^{\delta+}$ 位点在氧空位的辅助下主导CO解离与加氢生成 C_1 中间体,暴露的 Ru^0 位点则可以促进C—C耦合,通过“流水线”式催化模式使长链烃(C_{5+})选择性提高至90.1%。



TiO_2 载体在600 °C、 H_2/N_2 气氛下分别预还原4 h、6 h和10 h,所得样品依次为 TiO_2 -4h、 TiO_2 -6h和 TiO_2 -10h。

图3 Ru/ TiO_2 -nh催化剂制备过程示意图(a)、Ru/ TiO_2 -6h催化剂的HRTEM-EDS照片(b)和STEM-EDS照片(c)^[30]

Fig. 3 Schematic diagram of preparation process of Ru/ TiO_2 -nh catalysts, HRTEM-EDS images (b) and STEM-EDS images (c) of Ru/ TiO_2 -6h catalyst^[30]

1.1.3 ZrO_2 载体

ZrO_2 载体具有耐高温、抗腐蚀和表面酸碱性可调等特点,在FTS催化剂研究中受到广泛关注。近年来,研究人员发现 ZrO_2 结构调控与界面工程对催化剂催化性能有优化作用。如YU等^[31]在 SiO_2 负载的Ru纳米颗粒上引入 ZrO_2 助剂构建了Zr-O-Ru界面结构,制备了 $x\text{ZrRu}$ 催化剂,部分研究结果见图4。作者发现高度分散的 ZrO_2 与Ru产生的强相互作用可形成Zr-OH物种,该物种能够强化氢溢流效应,同时将氢辅助CO解离路径从甲酰基路径转变为羟基亚甲基路径,使Ru的催化活性较引入 ZrO_2 助剂

前提升了7.6倍,烯烃时空产率达493.7 g/(mol·h),表观活化能降低了45%。

李金林等^[32]以碳纳米管(CNT)为载体制备了催化剂并研究了 ZrO_2 加入方式对催化性能的影响。结果表明,先浸渍Zr后浸渍Co所得催化剂10 CoZr-in-CNT具有较高的Co分散度和表面原子密度,该催化剂的CO转化率为34%, CH_4 选择性为5.83%;而先浸渍Co后浸渍Zr所得催化剂会因 ZrO_2 被覆盖,导致活性金属位点数量减小,从而导致催化活性降低。朱杰等^[33]采用模板法制备了多孔 ZrO_2 ,样品的比表面积最大可达573 m^2/g ,其发达的

孔道结构可提升活性金属分散度和降低产物扩散阻力。同时,四方相 ZrO_2 因表面氧空位密度较高,负载Co基催化剂后表现出较高的 C_{5+} 选择性。综上

可知, ZrO_2 可通过孔结构调控、晶相优化和界面调控作用,实现催化剂原料转化率、产物选择性和稳定性的协同提升。

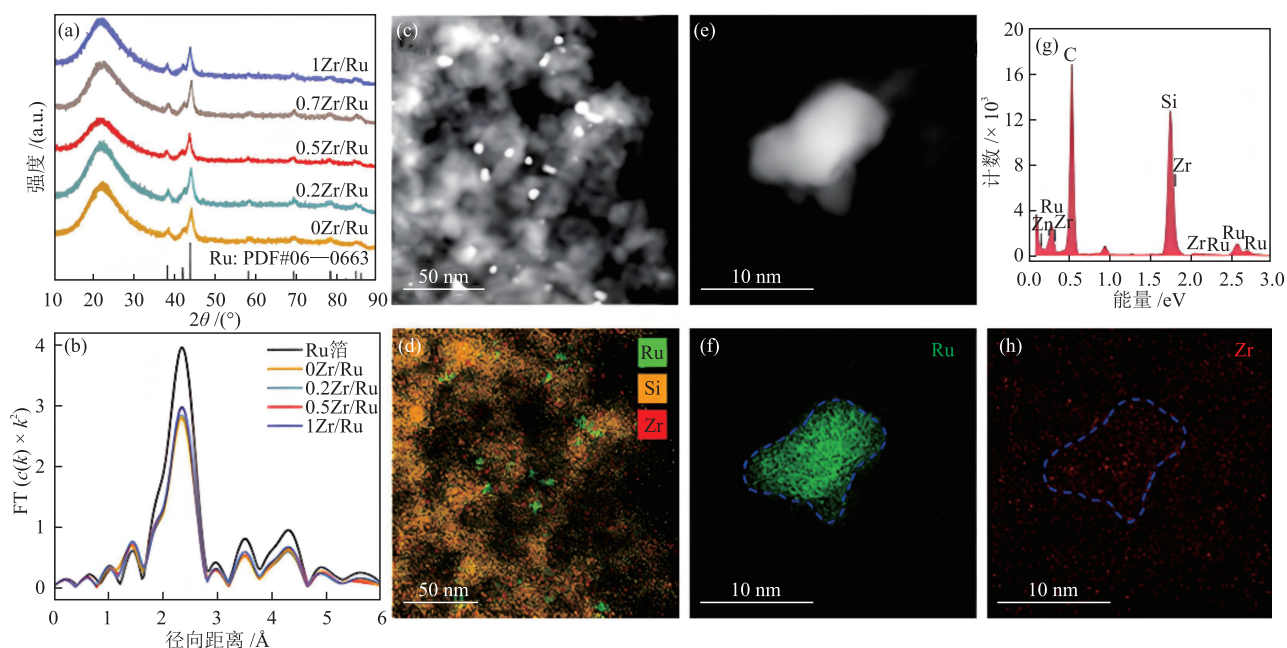


图4(a)~图4(h)测试样品均为还原后催化剂;图4(b)中纵坐标轴表示EXAFS信号傅里叶变换强度,1 Å = 0.1 nm;图4(d)、图4(f)和图4(h)中绿色、红色和蓝色区域分别为钌、硅和锆原子。

图4 $x\text{Zr}/\text{Ru}$ 催化剂的XRD谱图(a)和EXAFS谱图(b);0.5Zr/Ru催化剂的HAADF-STEM照片(c)、STEM-EDS照片(d)和AC-HAADF-STEM分析结果((e)~(h))^[31]

Fig. 4 XRD patterns (a) and EXAFS spectra (b) of $x\text{Zr}/\text{Ru}$ catalysts; HAADF-STEM image (c), STEM-EDS image (d) and AC-HAADF-STEM analysis results ((e)~(h)) of 0.5Zr/Ru catalyst^[31]

1.1.4 Al_2O_3 载体

Al_2O_3 载体具有较大的比表面积、可调控的表面性质和良好的耐热性能,是FTS催化剂的核心载体之一。研究人员发现通过晶相调控、孔结构优化、MSI调节和复合改性等方式,可以显著提升 Al_2O_3 负载催化剂的催化活性、产物选择性和稳定性。如PAKDEL等^[34]以工业 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备了铁基催化剂。作者通过神经网络和非线性回归分析发现,催化剂失活行为符合二阶广义幂函数模型(GPLE),浸渍4次所得催化剂因活性位点团聚导致积炭严重,其失活速率常数(k_d)为0.162,显著高于单次浸渍催化剂($k_d = 0.057$)。此外,单次浸渍催化剂相对更易还原。VOSOUGHI等^[35]先采用Pluronic F127为模板合成了介孔 Al_2O_3 ,然后以乙醇为浸渍溶剂制备了钴基催化剂。结果表明,与传统 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的钴基催化剂相比,介孔 Al_2O_3 负载的钴基催化剂的孔容和比表面积保留率超过90%,CO转化率提升了8.3%, C_{5+} 选择性提高了3.3%。此外,水相浸渍会导致载体结构坍塌,催化性能显著下降。

MINNERMANN等^[36]采用环氧加成法制备了 Al_2O_3 负载钴基干凝胶催化剂,硝酸盐前驱体形成的海绵状结构比表面积达 $364 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$,并且该前驱体经 800°C 高温还原后仍能稳定分散Co纳米颗粒,以该前驱体制备的催化剂的CO转化率与传统浸渍法所得催化剂转化率相近,且热稳定性更高。当催化剂中 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{Fe}) = 1:2\sim 4:1$ 时,可以有效抑制铁颗粒团聚烧结,并且CO转化率较纯铁催化剂提升了两倍, C_{5+} 选择性达66%。ARSALANFAR等^[37]采用响应面法优化了Co-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的FTS反应条件。结果表明,在温度为 383°C 、压力为4 bar (1 bar = 0.1 MPa)和 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 1.92$ 的条件下,Co-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的低碳烯烃选择性为60.7%,CO转化率为80.4%。作者发现 Al_2O_3 表面的酸位点与金属物种产生了相互作用,促进了 Fe_2O_3 还原及其碳化生成 Fe_5C_2 活性相。DOLSIRITTIGUL等^[38]在FeKAl催化剂中引入Co构建了FeCoKAl催化剂。作者发现 Al_2O_3 与K相互作用形成了 KAlO_2 相,这优化了表面碱性。当 $n(\text{H}_2):n(\text{CO}) = 3:1$ 时,FeCoKAl催

化剂的低碳烯烃时空产率为 18.1 mmol/(g·h), 且 Co 的加入抑制了 Fe_3O_4 生成。在 96 h 的连续反应中, FeCoKAl 催化剂的 CO 转化率保持率为 98.8%, 显著高于 FeKAl 催化剂。YANG 等^[39]在 $\text{CoMo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中引入了碱金属(K 或 Cs), 使 Al_2O_3 表面酸性被中和。同时, 表面酸性降低的 Al_2O_3 与碱金属协同提高了 Mo_2C 结晶度, 使高级醇选择性提升至 54.9%。

1.1.5 MgO 载体和 ZnO 载体

MgO 和 ZnO 可直接作为 FTS 催化剂的载体, 也可作为载体的改性组分。在载体应用方面, MgO 可通过与铁基催化剂的界面相互作用优化催化剂稳定性, 如 CHEN 等^[40]采用物理混合策略对 MgO 粉末和 FeZnNa 催化剂进行了复合, 在 320 °C、1 MPa 的条件下, 所得 P-MgO/ FeZnNa 催化剂的 CO 转化率达 97.6%, 并能稳定运行 20 h 以上。作者认为 P-MgO/ FeZnNa 催化剂表现出的良好催化性能归因于 MgO 与铁基催化剂之间的强电子相互作用, 这种作用适度抑制了 CO 的吸附解离动力学和碳化进程, 减少了活性相 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 的生成和表面积炭。ZnO 作为载体组分时, 可通过调控催化剂物相结构提升目标产物选择性, 如 LU 等^[41]采用水热法制备了立方相 ZnFe_2O_4 尖晶石催化剂。作者发现立方锌铁尖晶石前驱体经还原碳化后形成了分散均匀的 $\text{Fe}_5\text{C}_2@\text{ZnO}$ 结构, ZnO 的存在有效抑制了铁物种团聚, 使催化剂的 CO 转化率高达 99.1%, 且低碳烯烃选择性显著优于八面体相催化剂。此外, 在该体系中引入 K 助剂能进一步优化产物分布, 烯烷比($n(\text{O})/n(\text{P})$)提升至 6.19。从改性机制来看, MgO 和 ZnO 均能通过调控 MSI 优化催化性能, 其中 MgO 可通过调节 Fe 活性位点的电子结构降低 CO 吸附强度, ZnO 则能与铁物种形成尖晶石结构从而影响还原碳化的路径。HAN 等^[42]从碳物种调控角度证实, ZnO 作为载体组分时, 其与铁基催化剂的相互作用可间接影响表面碳与渗透碳的形成速率, 进而平衡催化活性和稳定性。从原理上分析, MgO 的碱性可调节催化剂表面电子环境, 抑制与积炭相关的 Boudouard 反应, ZnO 则凭借其适度的氢解离性能

和结构稳定性, 促进了 CO 活化并维持活性相分散^[43]。

1.1.6 复合氧化物载体

近年来, 复合氧化物载体作为 FTS 催化剂的功能载体发展迅速。复合氧化物载体可通过多组分协同效应调控 CO 和 H_2 活化、活性相分散及电子结构^[44-46]。

二元复合氧化物中, ZnCrO_x 基载体可通过部分还原产生氧空位高效活化 CO, JIAO 等^[47]证实该载体可促进生成酮烯(CH_2CO)活性中间体, 进而为后续反应提供高活性前驱体, 明确了氧空位与中间体生成的构效关系。 ZnO-ZrO_2 复合载体可通过组分间电子相互作用调节催化剂的加氢活性, CHENG 等^[48]发现引入 Zr 能调控 ZnO 表面电子密度, 抑制过度氢化副反应, 提升中间体选择性。 MnGaO_x 复合氧化物可通过 Mn 与 Ga 的协同作用促进 H_2 解离和提高 CO 活化效率, ZHANG 等^[49]证实适宜的 $n(\text{Mn})/n(\text{Ga})$ 可平衡催化活性和产物选择性, 使低碳烯烃选择性提升至 88%。

多元复合氧化物可通过多组分协同拓展性能边界, 如 Zr 掺杂到 In_2O_3 载体中, Zr 与 In 的共同作用能够强化 CO 吸附解离。SU 等^[50]发现 Zr 掺杂 In_2O_3 载体能有效抑制甲烷生成, 由该载体制备的催化剂的低碳烯烃选择性达 74%。WANG 等^[51]发现 $\text{Zn}_x\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_y\text{O}_4$ 载体可借助 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 循环和 Zr 的结构稳定作用, 使催化剂在低温下保持较高的低碳烯烃选择性(83%), 并显著降低 CO_2 生成量。 ZnAlO_x 载体具有适宜的酸碱性和分散性, 如 RAVEENDRA 等^[52]证实 ZnAlO_x 载体中 Zn 与 Al 的协同作用有助于稳定活性位点, 促进目标中间体生成。

尖晶石型复合氧化物兼具较高的催化活性和稳定性, LIU 等^[53]制备了 ZnGa_2O_4 和 ZnAl_2O_4 载体, 通过独特晶体结构抑制了活性位点团聚烧结, 并促进了 CO 活化。两种载体负载的催化剂的低碳烯烃选择性分别为 77% 和 80%, 且均能在循环反应中保持催化性能稳定。对不同氧化物载体进行了对比, 结果见表 2。

表 2 不同氧化物载体对比

Table 2 Comparison of different oxide supports

氧化物载体	特性和作用机制	典型催化剂 ^①	催化性能	适用场景	参考文献
SiO_2	比表面积大、适宜孔结构; 表面羟基丰富, MSI 温和; 抑制铁颗粒团聚, 促进氢溢流; 弱酸性抑制产物过度加氢	Fe-Cu-K/SiO_2 、核壳结构 SiO_2 基催化剂	Fe-Cu-K/SiO_2 : 低碳烯烃选择性较无载体体系提升 15%~20%, 催化剂稳定性较高	适用于追求高低碳烯烃选择性和长周期稳定性的 FTS 反应	[23-26]

表2 不同氧化物载体对比(续)

Table 2 Comparison of different oxide supports (continued)

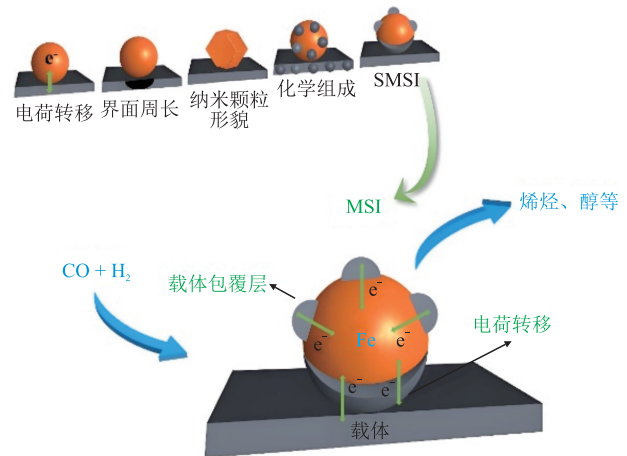
氧化物载体	特性和作用机制	典型催化剂 ^①	催化性能	适用场景	参考文献
TiO ₂	可还原氧化物且具有 SMSI; 氧空位调控铁物种电子分布, 促进 CO 解离; TiO _x 包覆层抑制铁颗粒烧结; 光热转换性能加快低温反应动力学	Ni-Fe/r-TiO ₂ 、3K/FeTi 和 Ru/TiO ₂	Ru/TiO ₂ -6h: C ₅₊ 选择性达 90.1%	适用于低温 光热 FTS 反应体系、长链烃合成	[27-30]
ZrO ₂	耐高温、抗腐蚀; 表面酸碱性可调节; 孔结构与晶相调控活性组分分散; Zr-OH 物种促进氢溢流并优化 CO 解离路径	ZrRu/SiO ₂ 、Co/介孔 ZrO ₂ 和 10CoZr-in-CNT	Co/介孔 ZrO ₂ (孔径 > 12 nm): 240 °C 时 CO 转化率 90%, C ₅₊ 选择性 86.69%, CH ₄ 选择性最低约 10%	适用于高温 高压 FTS 反应、长链烃与高级醇合成	[31-33]
Al ₂ O ₃	比表面积大、耐热性好; 表面酸位点促进 Fe ₂ O ₃ 还原碳化; 可通过晶相调控、复合改性优化 MSI	Fe/γ-Al ₂ O ₃ 、Co/介孔 Al ₂ O ₃ 、FeCoKAl/Al ₂ O ₃ 和 CoMo ₂ C/Al ₂ O ₃	FeCoKAl/Al ₂ O ₃ : n(H ₂)/n(CO) = 3:1 时, 低碳烯烃时空产率 18.1 mmol/(g·h), 96 h 连续反应中 CO 转化率保持率 98.8%	适用于多金属 FTS 反应体系、高级醇合成	[34-39]
MgO	强电子相互作用适度抑制 CO 吸附解离与碳化进程; 碱性特征抑制 Boudouard 反应, 减少积炭与铁物种形成尖晶石结构, 调控还原碳化路径; 抑制铁物种团聚; 适度水解离性能平衡催化活性和稳定性	P-MgO/FeZnNa	320 °C、1 MPa 条件下, CO 转化率 97.6%, 甲烷选择性稳定在 10.2%, 催化剂稳定运行超 20 h	适用于高 CO 转化率、低甲烷选择性的 FTS 反应	[40-43]
ZnO	还原碳化路径; 抑制铁物种团聚; 适度水解离性能平衡催化活性和稳定性	K 助剂改性 ZnFe ₂ O ₄ 尖晶石	烯烃比提升至 6.19	适用于低碳烯烃合成	[40-43]
复合氧化物	多组分协同效应调控 CO 和 H ₂ 活化、活性相分散和电子结构; 氧空位、界面位点作用提高催化性能	ZnCrO ₄ /MSAPO、ZnO-ZrO ₂ 、MnGaO _x 、Zr 掺杂 In ₂ O ₃ 、Zn _x Ce _{2-γ} Zr _γ O ₄ 、尖晶石型 ZnGa ₂ O ₄ 和尖晶石型 ZnAl ₂ O ₄	Zn _x Ce _{2-γ} Zr _γ O ₄ : 低温下低碳烯烃选择性 83%, CO ₂ 生成量显著降低	适用于高选择性低碳烯烃合成、低温 FTS 反应	[44-53]

注: ①原文代号可能与正文中调整后代号有差异, 下同。

1.2 氧化物载体的作用机理和构效关系

1.2.1 作用机理

氧化物载体的作用机理主要是电子调控机理、SMSI 机理和结构支撑与传质机理。其中, 对于电子调控机理, 氧化物载体(如 TiO₂、ZrO₂)通过氧空位与铁物种形成电子转移通道调控 Fe 的电子云密度, 如 TiO₂ 表面氧空位能捕获 Fe 的电子, 提高 CO 吸附解离性能, 促进 C—C 耦合; Al₂O₃ 表面酸位点与 Fe₂O₃ 相互作用能降低还原能垒, 促进 χ -Fe₅C₂ 活性相形成。对于 SMSI 机理, 适度的 SMSI(如 SiO₂ 与 Fe 的温和相互作用)可抑制铁颗粒烧结, 促进氢溢流, 提升产物加氢效率(如利于长链烷烃生成); 过强的 SMSI(如未改性 ZrO₂ 与 Fe 的相互作用)会包覆活性位点, 抑制 χ -Fe₅C₂ 形成, 降低催化活性(图 5)^[54-55]。对于结构支撑与传质机理, 氧化物载体的孔道结构(如介孔 ZrO₂ 的大孔径)能为反应物/产物提供传质通道, 同时限制铁颗粒生长, 维持其高分散性; 复合氧化物的多组分协同(如 Zn_xCe_{2-γ}Zr_γO₄ 中 Ce 与 Zr 的协同)能整合电子调控与结构稳定作用, 抑制 CO₂ 生成。

图5 SMSI示意图^[54-55]Fig. 5 Schematic diagram of SMSI^[54-55]

1.2.2 构效关系

对氧化物载体构效关系进行了总结, 结果见表 3。氧空位作为载体表面重要的活性位点, 其密度的提升可显著提高 CO 解离性能, 进而优化低碳烯烃及长链产物的选择性, TiO₂ 载体预还原处理后的性能提升验证了这一规律; 载体孔道尺寸优化的核心作

用在于改善活性组分的分散性和反应体系的传质效率,介孔 ZrO_2 的案例表明,适宜的孔径($> 12 \text{ nm}$)可使 CO 转化率和 C_{5+} 选择性均维持在较高水平。金属-载体强相互作用(SMSI)的强度对催化性能呈现双向调控作用,温和强度的 SMSI 可促进长链烷烃生成并提升烯烃选择性,而过强的 SMSI 会导致催化活性下降,需通过助剂调控实现性能优化;载体表面酸碱性则主要通过调控反应路径实现性能优化,弱酸性载体(如 SiO_2)可抑制产物过度加氢,

从而提升烯烃选择性,弱碱性载体(如 MgO)则能有效抑制反应过程中积碳的生成,延长催化剂使用寿命, MgO 复合催化剂可稳定运行 20 h 且保持高 CO 转化率(97.6%),充分体现了弱碱性载体在提升催化剂稳定性方面的优势。氧化物载体的氧空位密度、孔道尺寸、SMSI 强度及表面酸碱性均为调控催化性能的关键因素,合理调控上述参数可实现催化反应活性、选择性及稳定性的协同提升。

表 3 氧化物载体构效关系总结

Table 3 Summaries of structure-activity relationships of oxide supports

结构参数	结构参数对催化性能的影响	典型案例	参考文献
氧空位密度	氧空位密度越高 $\rightarrow$ CO 解离活性和低碳烯烃选择性越高	TiO_2 载体预还原 6 h 后,氧空位浓度提高, C_{5+} 选择性达 90.1%	[30]
孔道尺寸	孔径增大 $\rightarrow$ Fe 分散度和传质效率提高 $\rightarrow$ CO 转化率和 C_{5+} 选择性升高	介孔 Al_2O_3 负载钴催化剂,载体平均孔径由 4.0 nm 提升至 9.5 nm 时,钴晶粒尺寸更均匀、孔道扩散阻力显著下降,CO 转化率提升至 8.3%,长链烃(C_{5+})选择性提高至 3.3%	[26,35]
SMSI 强度	温和 SMSI $\rightarrow$ 利于长链烷烃生成;过强 SMSI $\rightarrow$ 催化活性下降	SiO_2 (温和 SMSI)使低碳烯烃选择性提升 15%~20% (与无载体相比);未改性 ZrO_2 (过强 SMSI)需助剂调控才能提升催化活性	[24-25,31,33]
表面酸碱性	弱酸性(SiO_2) $\rightarrow$ 抑制过度加氢,提升烯烃选择性;弱碱性(MgO) $\rightarrow$ 抑制积炭,提升稳定性	P-MgO/FeZnNa 催化剂能稳定运行 20 h,CO 转化率 97.6%	[25,40]

2 碳基载体研究进展

碳基材料具有化学惰性、较大的比表面积和良好的导电性,是铁基催化剂载体的重要研究方向之一。碳基材料不仅能灵活调控 MSI,降低传统氧化物载体中强相互作用而带来的不利影响,还可以通过结构设计、改性工艺和 N、P 等杂原子掺杂来精准调控载体孔结构、表面官能团和电子特性,为活性相高效分散、稳定存在及反应路径优化提供有力支撑。目前,活性炭、碳纳米管、碳纳米纤维、碳球和 MOF 衍生碳材料等碳基载体已被广泛研究,这类载体在提升铁物种分散性、促进活性相形成、抑制颗粒烧结和积炭等方面有一定优势。

2.1 不同类型碳基载体

2.1.1 活性炭载体

活性炭(AC)因比表面积较大、机械稳定性较高和成本较低,已成为铁基催化剂的理想载体之一。TIAN 等^[56]采用不同浓度 KMnO_4 溶液预处理了 AC,通过氧化还原反应在载体表面形成了 K 掺杂水钠锰矿型 MnO_2 、丰富的含氧基团和缺陷位点,随后用等体积浸渍法制备了铁基催化剂。结果表明,催化剂中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒均匀负载且粒径较小,Mn 以 Mn^{2+} 和

Mn^{3+} 形式存在,既能作为结构助剂锚定活性组分,又能通过竞争吸附 H_2 降低活性位点处 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 以抑制烯烃二次加氢,残留的 K 则有助于促进铁碳化物形成。催化剂的 CO 转化率较高且低碳烯烃选择性达到 40% 左右。CHERNAVSKII 等^[57]发现 AC 负载 Fe-K 催化剂时,组分沉积顺序对磁铁矿(Fe_3O_4)粒径和催化性能有显著影响。作者先对 AC 进行了碱化预处理然后负载 Fe,该过程中形成了粒径仅 5~7 nm 且分布均一的磁铁矿颗粒,磁铁矿颗粒经合成气活化后生成 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 活性相,其铁时产率远高于共浸渍或先负载 Fe 后 K 沉积的催化剂。此外,碳酸钾衍生催化剂的催化活性低于硝酸钾衍生催化剂,这与硝酸盐对碳载体的氧化作用增强了 Fe 与 K 的电子协同效应有关。TIAN 等^[58]在 KMnO_4 预处理 AC 得到的 10MnK-AC 的基础上,以柠檬酸铁铵为铁源和氮源制备了 N 掺杂铁基催化剂。结果表明,N 未掺杂进入碳载体网络,而是嵌入铁晶格形成了 Fe_2N 和 Fe_3N 等氮化物相。在 N 的电子给体效应和 Mn、K 对二次加氢的抑制作用下,FeN-10MnK-AC 催化剂的低碳烯烃选择性提升至 44.7%,且 $n(\text{O})/n(\text{P})$ 达到 5.0。ASAMI 等^[59]采用共沉淀法制备了 Fe-Cu-Mn/AC 催化剂,发现锰物种能够在 AC 表面均匀分散并

与铁氧化物形成复合氧化物(如锰铁尖晶石 MnFe_2O_4),这显著降低了催化剂对 H_2 的吸附性能,从而抑制了烯烃二次加氢。在 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 4$ 、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 2.1 MPa 的条件下,Fe-Cu-Mn/AC 催化剂的 $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ 烯烃选择性达 42%, $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ 烯烃产率为 34%,且在 100 h 反应过程中保持稳定。此外,在进料气中添加 CO_2 可通过抑制水煤气变换反应进一步提高烃类产率。上述研究表明,AC 载体的预处理改性(如 KMnO_4 氧化)、活性组分与助剂负载策略(如沉积顺序、前驱体选择)和多组分协同作用,对调控活性相分散度、电子环境和 H_2/CO 吸附竞争关系有一定作用,这为实现费托合成催化活性、低碳烯烃选择性和稳定性的协同优化提供了参考。

2.1.2 碳纳米管载体

碳纳米管(CNT)具有独特的管状结构、较大的比表面积和良好的电子传导性,其结构调控、限域效应和助剂协同作用为催化性能优化提供了多元路径。PAN 等^[60]采用湿化学法将铁物种限域于多壁碳纳米管(MWCNTs)通道内,发现限域环境可显著降低铁氧化物的还原温度(较管外负载低 $60\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$),进而促进活性相 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 的形成,使 C_{5+} 烃类产率较管外负载催化剂提升一倍,且有效抑制了铁颗粒烧结,催化剂稳定性显著提高。GU 等^[61]以 CNT 为载体,采用共浸渍法制备了 Bi、Pb 掺杂铁基催化剂,发现 Bi、Pb 在活化过程中可迁移至铁碳化物表面形成核壳结构,Bi(熔点 $271\text{ }^\circ\text{C}$)和 Pb(熔点 $327\text{ }^\circ\text{C}$)具有的低熔点特性能使助剂与活性相紧密接触,这不仅提升了铁物种的还原性和碳化效率,还通过抑制烯烃二次加氢和降低链增长概率使低碳烯烃选择性在常压下达 $55\%\sim 60\%$,CO 转化率较未掺杂催化剂提升近一倍。研究人员发现将铁物种限域于 CNT 内部并结合 Bi、Pb 的促进作用,可产生明显的协同效应,部分研究成果见图 6^[62]。具体而言,限域作用能提升铁物种分散度和稳定性;Bi、Pb 能提高活性位点的本征活性,使低碳烯烃产率较初始催化剂提升 10 倍左右,且在常压下仍保持高原料转化率^[62]。

GU 等^[63]通过原位表征证实液态 Bi 助剂在反应过程中具有高迁移性,可通过持续的氧化-还原循环清除 CO 解离产生的氧物种,促进 CO 活化。同时,形成的 Fe-Bi 核壳结构能够进一步优化催化性能,使 CO 转化率较初始催化剂显著提高。TORRES 等^[64]将 S 和 Na 掺杂的铁纳米颗粒负载于一种类 CNT 结构纤维上,利用载体与铁的弱相互作用实现了铁物

种的均匀分散。结果表明,在 $340\text{ }^\circ\text{C}$ 、 20 bar 条件下,该催化剂的低碳烯烃选择性达 52%,甲烷选择性低于 15%,且催化剂在 60 h 反应中保持良好的机械稳定性。

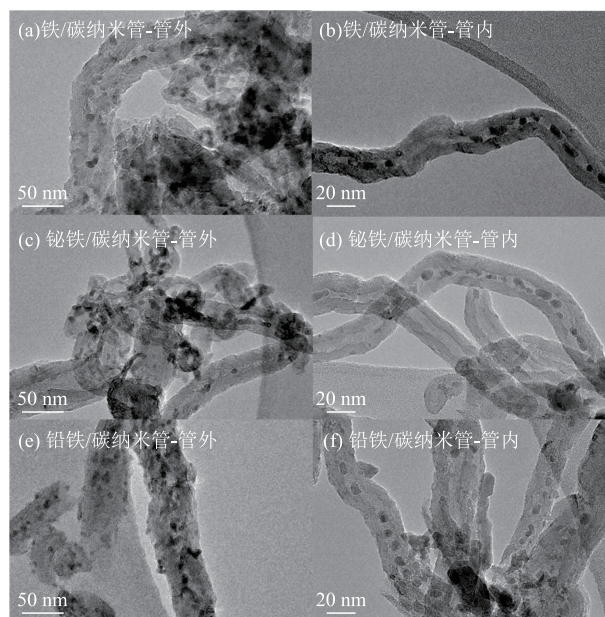


图6 限域型和非限域型铁基催化剂的TEM照片^[62]

Fig. 6 TEM images of confined and non-confined iron-based catalysts^[62]

2.1.3 碳纳米纤维载体

碳纳米纤维(CNF)具有较大的比表面积、较高的化学惰性和机械稳定性,其与金属活性组分的弱相互作用及结构可调性为催化性能优化提供了可能。TORRES 等^[64]采用浸渍法和胶体合成法制备了铁负载量(质量分数,下同)为 $1\%\sim 20\%$ 的 Fe/CNF 催化剂,发现 CNF 与铁纳米颗粒的弱相互作用可促进 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 形成,当 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 粒径从 7 nm 减小至 2 nm 时,1 bar 下催化剂表面比活性提升了 6~8 倍,且低碳烯烃选择性保持在 50% 左右。添加 Na 和 S 后,催化剂的低碳烯烃选择性进一步提高,甲烷生成受到显著抑制。DÍAZ 等^[65]以不同温度($723\sim 1023\text{ K}$)下制备的 CNF 为载体负载钴物种,发现载体结晶度和孔径会显著影响催化性能。其中,中孔半径的 CNF-1 和 CNF-2 载体可使 Co/CNF 催化剂表现出较高的 CO 转化率,而高孔半径的 CNF-3 载体则能显著提升催化剂的 C_{5+} 长链烃选择性(89.44%),但金属烧结导致催化剂易失活。HOLME 等^[66]将钴负载在 CNF/碳毡(CF)复合材料上并以 SiO_2 涂层作为包覆层,构建了 $\text{Co/SiO}_2/\text{CNF/CF}$ 催化剂。结果表明,利用 CNF 的高导热性形成的三维导热网络有效解决了 FTS 强放

热导致的温度失控问题;SiO₂涂层可调控Co与载体相互作用,使催化剂失活速率从 $6.8 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ 降至 $1.0 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$,稳定性显著提升。TORRES等^[67]研究了Fe/CNF催化剂的粒径效应,发现350 °C、1 bar条件下,初始Fe/CNF催化剂的甲烷和低碳烯烃选择性基本不受粒径影响,均为50%左右;而经Na和S改性的催化剂中,当铁碳化物粒径从2 nm增至7 nm时,低碳烯烃选择性能从50%提升至65%,甲烷选择性可从40%降至20%。作者认为这与助剂在不同粒径颗粒表面的覆盖差异、活性位点类型台阶位或棱边位分布有关。DÍAZ等^[68]制备了Co-Fe/CNF催化剂,发现Co与Fe存在协同作用,即Fe的存在可促进Co颗粒分散,Co则提升了Fe的还原程度($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^0$)。其中,10Co5Fe/CNF催化剂表现出最优催化性能,其CO转化率较高且C₃₊烃产率可达21.15%,同时10Co5Fe/CNF催化剂的甲烷选择性较Co/CNF催化剂显著降低。

2.1.4 碳球载体

碳球(CS)因其可控的孔结构、可调的表面化学性质和与铁物种的弱相互作用,在铁基催化剂载体中展现出独特优势。通过结构调控和表面改性能有效提升CS负载铁基催化剂的催化性能。OSCHATZ等^[69]以有序介孔碳球(CMK-3)为载体,通过空气氧化、氨气处理和氮气热解分别制备了氧富集、氮掺杂和低官能团含量的3种改性载体,负载Fe和Na/S助剂后,发现氮掺杂CMK-3(对应催化剂为CMK-3-N)和低官能团含量CMK-3(对应催化剂为CMK-3-C)载体上的铁碳化物活性更高,在340 °C、1.0 MPa条件下,CMK-3-N的低碳烯烃选择性达55%,显著优于氧富集CMK-3负载催化剂(CMK-3-O),这归因于含氮基团提升了铁物种分散性并抑制了过度封装,而氧富集表面易导致铁颗粒强封装,遮挡活性位点。CRUZ等^[70]以聚苯乙烯介孔碳球为载体制备了铁基催化剂,并研究了煅烧温度对催化剂物相结构和催化性能的影响。结果表明,500 °C煅烧所得催化剂主要为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相;600 °C煅烧所得催化剂主要为Fe₃O₄和 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 混合相;700 °C煅烧所得催化剂主要为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Fe₃O₄和 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 复合相。其中,在270 °C、3.0 MPa条件下,600 °C煅烧所得FeCP600催化剂的CO转化率达55.4%,C₁₀₊重质烃选择性为45%,煅烧阶段预先生成的碳化物相在反应中未完全再氧化是催化剂具有高催化活性的关键诱因。程杨等^[71]认为CS载体的孔道限域作用能够阻碍铁颗粒烧结;表面氮掺杂可通过配位

锚定效应改善铁分散性;化学沉积法制备的CS经硝酸处理后,表面含氧官能团可促进铁物种锚定;沉积沉淀法制备的Fe/CS催化剂金属颗粒尺寸更小(2~5 nm),催化活性和稳定性较高;CS载体易规模化制备,表面官能团(如羧基、吡啶氮)可精准调控铁物种的还原与碳化效率。ZHAO等^[72]采用热解法将硝酸铁、尿素和葡萄糖混合前驱体转化为核壳结构碳球催化剂(Fe₃C@C)。结果表明,在Fe₃C@C中,铁碳化物纳米颗粒(平均尺寸13.4 nm)均匀嵌入碳基质中;与浸渍法制备的催化剂(FeO_xAC)相比,Fe₃C@C的CO转化率从42.1%提升至73.2%,低碳烯烃选择性达30.6%。添加Na助剂后,Fe₃C@C的 $n(\text{烯烃})/n(\text{石蜡})$ 提高到7.0,甲烷选择性降至19.5%。作者认为核壳结构既保证了铁物种的高分散性,又促进了铁碳化物的形成与稳定。

2.1.5 MOF衍生碳材料载体

MOF材料具有比表面积较大、孔结构可调和金属分散性高等优点,MOF衍生碳材料是理想的FTS催化剂载体之一。WEZENDONK等^[73]以Fe-BTC MOF为前驱体(BTC为均苯三甲酸),经热解制备了Fe@C催化剂。结果表明,还原后Fe@C催化剂可在低温费托(LTFT)条件下形成 $\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ 相,在高温费托(HTFT)条件下生成 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 相,同时在3.6~6.0 nm粒径范围内两种碳化物的催化活性相当,但 $\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ 的加氢性能和甲烷选择性更高。由于碳基质的限域作用能有效抑制铁颗粒烧结,Fe@C催化剂在反应中未出现明显失活。王爱梅^[74]以MIL-100(Fe)为前驱体,经热解制备了一系列Fe@C催化剂。结果表明,在40%的高负载量下铁纳米颗粒仍能均匀分散;添加Na、Cu和Ru助剂后,催化剂的催化性能有所提高,其中添加Cu助剂所得Cu/Fe@C催化剂的时空产率可达154 mmol/(g·h),是未加助剂催化剂的两倍左右,而添加Na助剂可以显著降低甲烷选择性并提高重质烃选择性。此外,在通过双金属MOF-74热解制备的FeM@C催化剂中,FeZn@C的催化活性最高,其时空产率为152 mmol/(g·h);引入Mn可促进低碳烯烃生成,引入Co或Ni则能提高加氢性能。OAR-ARTETA等^[75]采用湿法挤压方式制备了AlOOH与Fe-BTC混合前驱体,然后在500 °C热解温度下制备了Fe@C/Al复合催化剂。结果表明,Fe@C/Al复合催化剂在HTFT反应中表现出较高的C₂~C₄选择性和机械稳定性。WEZENDONK等^[76]研究了MIL-68、MIL-88A和MIL-100等不同Fe-MOF前驱体对Fe@C催化剂催化性能的影响,发现Fe-MOF

前驱体的孔结构能决定活性金属的分散性,载体的多孔性能越强则铁纳米颗粒尺寸越小,催化剂的催化活性越高。CHEN等^[77]发现引入杂原子和存在杂质会

显著影响催化剂的产物选择性,该研究为MOF衍生碳材料作载体的催化剂的结构性能调控提供了重要参考。对不同碳基载体进行了对比,结果见表4。

表4 不同碳基载体对比
Table 4 Comparison of different carbon-based supports

碳基载体	特性和作用机制	典型催化剂	催化性能	适用场景	参考文献
活性炭	较大的比表面积、低成本和易改性;表面含氧基团和缺陷位点可锚定活性组分;杂原子掺杂(N、Mn或K)能调控电子环境,抑制烯烃二次加氢	Fe/10MnK-AC、FeN-10MnK-AC和Fe-Cu-Mn/AC	Fe/10MnK-AC:低碳烯烃选择性约40%,CO转化率较高	适用于追求低成本、高稳定性的FTS反应	[56-59]
碳纳米管	独特管状结构和高电子传导性;限域效应可降低铁氧化物还原温度,促进 χ -Fe ₃ C ₂ 形成	Fe/MWCNTs、FePbK/CNT-in和Fe-Bi/CNT	Bi、Pb掺杂Fe/CNT:常压下低碳烯烃选择性为55%~60%	适用于常压/低压FTS反应体系、低碳烯烃合成	[60-64]
碳纳米纤维	比表面积较大和机械稳定性较高;与铁物种存在弱相互作用,能促进 χ -Fe ₃ C ₂ 形成;粒径效应显著影响产物分布;三维导热网络能改善反应放热问题	Fe-Na-S/CNF、Co-Fe/CNF和Co/SiO ₂ /CNF/CF	Fe-Na-S/CNF:340℃、20 bar下低碳烯烃选择性为52%,甲烷选择性<15%,稳定运行60 h	适用于高温高压FTS反应体系、长链烃合成	[64-68]
碳球	可控孔结构和弱MSI;孔道限域能抑制铁颗粒烧结;N掺杂通过配位锚定改善铁物种分散性;核壳结构能促进铁碳化物形成与稳定	Fe/CMK-3-N、FeCP600/聚苯乙烯碳球和Fe ₃ C@C核壳碳球	Fe ₃ C@C:CO转化率73.2%,低碳烯烃选择性30.6%, $n(O)/n(P)$ 达7.0,稳定运行70 h	适用于轻重烃定向合成	[69-72]
MOF衍生碳材料	较大的比表面积和可控的孔结构;限域效应能实现高负载量铁物种均匀分散;前驱体结构可决定活性相粒径和催化活性;引入助剂(Na、Cu或Ru)能调控产物分布	Fe@C(Fe-BTC衍生)、Cu/Fe@C(MIL-100衍生)和FeZn@C(双金属MOF-74衍生)	Fe@C(Fe-BTC衍生):LIFT条件下可形成 ϵ' -Fe _{2.2} C相,具有高甲烷选择性;HTFT条件下可形成 χ -Fe ₃ C ₂ 相,具有较高的稳定性	适用于高低温FTS反应体系、多产物定向调控	[73-77]

2.2 碳基载体的作用机理和构效关系

2.2.1 作用机理

碳基载体的作用机理主要有限域效应机理、电子惰性机理和表面改性与杂原子掺杂机理。对于限域效应机理,碳载体的孔道(如CNT通道、MOF衍生碳材料微孔)能限制铁颗粒尺寸在2~7 nm,从而抑制其烧结和过度碳化,维持 χ -Fe₃C₂的高分散性;同时有序介孔碳和CNT等碳基材料的限域空间可以缩短CH_x*中间体的扩散距离,进而促进C—C耦合(图7)^[78]。对于电子惰性机理,碳基载体(如AC、CS)的高化学惰性降低了MSI和铁物种对烯烃的吸附强度,从而抑制了二次加氢,提升了低碳烯烃选择性;而高电子导电性能加速电荷转移,促进CO解离为CH_x*中间体。对于表面改性与杂原子掺杂机理,氮、磷掺杂碳基载体可通过配位作用锚定铁原子,调控其电子状态,如氮掺杂能形成Fe—N键,该化学键能促进CO吸附和解离,提高低碳烯烃选择性;用KMnO₄氧化改性AC时,可通过引入含氧基团提高铁物种分散度,抑制积炭形成。

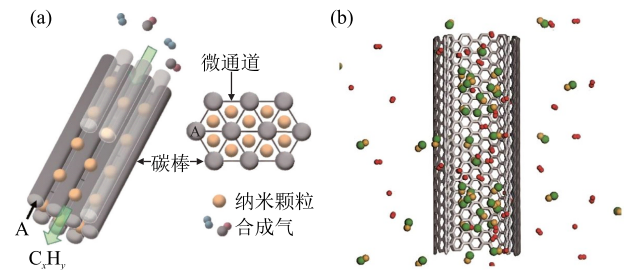


图7 有序介孔碳结构(a)和CNT(b)结构示意图^[78]

Fig. 7 Schematic diagrams of structures of ordered mesoporous carbon (a) and CNT (b)^[78]

2.2.2 构效关系

对碳基载体的构效关系进行了总结,结果见表5。由表5可知,孔道尺寸能通过限域效应调控铁颗粒尺寸,进而影响催化剂的烯烃选择性,其中在CNT内负载铁基催化剂表现出较高的C₅₊产率,较CNT外负载铁剂催化剂提升了1倍;提高杂原子掺杂量可有效提升铁物种分散度和优化其电子状态,从而显著提高催化剂的烯烃选择性,如氮掺杂AC负载铁基催化剂的低碳烯烃选择性可达44.7%, $n(O)/n(P)$ 可达5.0;比表面积是影响铁物种分散度的关键因素

之一,碳基载体的比表面积越大,铁物种分散越均匀,催化活性越高,如MOF衍生碳材料作为载体时,即便在40%的高负载量下仍能实现铁物种的均匀分散;导热系数则能通过调控反应体系的温度

分布,抑制局部过热现象,避免烃类链增长过程中断,进而提升长链烃选择性,如CNF构建的导热网络可有效降低催化剂失活速率,提高催化性能的稳定性。

表5 碳基载体构效关系总结

Table 5 Summaries of structure-activity relationships of carbon-based supports

结构参数	结构参数对催化性能的影响	典型案例	参考文献
孔道尺寸	限域空间越小→铁颗粒尺寸越小→烯烃选择性越高	CNT内负载铁基催化剂的C ₅₊ 产率较CNT外负载铁基催化剂提升了1倍	[60]
杂原子掺杂量	杂原子掺杂量提高→铁物种分散度提升、电子态优化→烯烃选择性提高	氮掺杂AC负载Fe铁基催化剂的低碳烯烃选择性为44.7%,O/P=5.0	[58]
比表面积	比表面积越大→铁物种分散度越高→催化活性越强	MOF衍生碳材料作载体,负载量高达40%时铁物种仍能均匀分散	[73-74]
导热系数	导热性越好→抑制局部过热→避免链增长中断→长链烃选择性提高	CNF构建的导热网络显著降低了催化剂失活速率	[65]

3 结语与展望

载体的微观结构、电子特性和界面作用机制是决定铁基FTS催化剂催化活性、产物选择性和稳定性的核心因素。基于对近年来研究成果的深入分析,认为氧化物和碳基载体对铁基催化剂催化性能有截然不同的调控路径,两者的本质差异源于电子效应、限域效应、热传导特性和界面作用模式的系统性分化。

氧化物载体凭借可控的MSI与电子态调控,成为高链烷烃合成的优选载体。SiO₂、Al₂O₃等典型氧化物载体通过表面羟基与活性金属的温和相互作用,既保障了活性相的稳定存在,又通过氢溢流效应促进了产物的加氢反应;而TiO₂、ZrO₂等可还原氧化物则借助氧空位和金属位点的电子转移作用,强化了CO吸附解离并加快了C—C耦合动力学,为长链烃生成提供了热力学优势。复合氧化物载体通过多组分协同,整合了电子调控、结构稳定和活性位点分散等作用,在提升长链烃选择性的同时抑制了CO₂生成,充分体现了氧化物载体在复杂反应路径调控中的独特优势。碳基载体通过限域效应、电子惰性和高效热传导等的协同作用,展现出在低碳烯烃合成方面的应用潜力。

氧化物载体和碳基载体在实际应用中仍面临亟待解决的科学问题和技术瓶颈。共性挑战在于:(1)结构-性能定量构效关系研究缺失。现有研究多聚焦于现象描述,对载体微观参数(如孔径分布、缺陷密度和电子态密度)与催化性能(如链增长概率(α 值)、烯烃选择性)的定量关联尚不明确。(2)特异性问题破解困难。氧化物载体的核心矛盾在于MSI

的“双刃剑”作用,适度的MSI可提升催化剂稳定性,但过强的MSI会抑制铁物种向活性铁物种的转化,导致催化活性下降。碳基载体则面临高温稳定性与成型性难以两全的困境,其高温易氧化特性限制了工业应用中的长周期运行,而机械强度不足则制约了规模化放大。

未来研究应围绕“机制解析-矛盾破解-范式创新”展开,提出具有指导意义的设计原则和可验证的技术路径:

(1)建立多尺度构效关系模型。借助原位表征技术(如EXAFS)和DFT计算,量化载体电子特性(如费米能级、电子转移效率)、结构参数(如孔径、比表面积)与催化性能的关系,明确电子效应、限域效应主导的选择性调控机制,为载体精准设计提供理论支撑。

(2)开发协同调控策略破解现有矛盾。针对氧化物载体的MSI双重影响,可通过表面修饰(如疏水改性)弱化过度相互作用,同时保留结构稳定优势;针对碳基载体的高温不稳定性,可构建氧化物-碳杂化结构(如SiO₂@CNT核壳载体),利用氧化物的抗氧化性和碳基材料的电子导电性,实现稳定性与产物选择性的协同提升。

(3)创新多功能一体化载体设计范式。对于氧化物载体,尝试构建“电子调控-结构支撑-传质优化”的一体化结构,如通过模板法制备多级孔ZrO₂-Al₂O₃复合载体,整合大孔径传质作用和氧空位电子调控功能;对于碳基载体,尝试采用“限域-导热-抗氧化”协同的改性策略,如通过硼掺杂提升碳基载体的抗氧化性,同时保留限域效应和电子导电性。此外,还可探索“载体-助剂-活性相”的协同设

计方式, 如将碱金属助剂(如K)与氮掺杂碳载体相结合, 通过电子协同抑制烯烃二次加氢, 为低碳烯烃合成提供新路径。

参考文献

- [1] 任志安, 章海霞. “双碳”目标下能源结构绿色低碳转型: 效果评估与空间溢出[J]. 生态经济, 2025, 41(12): 61-67+76.
REN Z A, ZHANG H X. Green and low-carbon transition of energy structure under the dual carbon goals: Effectiveness assessment and spatial spillover effects [J]. Ecological Economy, 2025, 41(12): 61-67+76.
- [2] 欧阳泽华. “十五五”时期我国绿色能源格局展望和发展要点[J]. 团结, 2025, (4): 22-25.
OUYANG Z H. Outlook and development priorities of China's green energy pattern during the “14th Five-Year Plan” period [J]. Unity, 2025, (4): 22-25.
- [3] WEI J, GE Q G, YAO R W, et al. Directly converting CO₂ into a gasoline fuel [J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 15174.
- [4] 张瞳, 何富贵, 孔祥斌, 等. 碱助剂改性铁基费托合成反应催化剂的研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2024, 49(12): 1-11.
ZHANG T, HE F G, KONG X B, et al. Research progress on alkali promoters modified iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis reaction [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2024, 49(12): 1-11.
- [5] AMIN M, USMAN M, KELLA T, et al. Issues and challenges of fischer-tropsch synthesis catalysts [J]. Frontiers in Chemistry, 2024, 12: 1462503.
- [6] DI Z X, FENG X L, YANG Z, et al. Effect of iron precursor on catalytic performance of precipitated iron catalyst for fischer-tropsch synthesis reaction [J]. Catalysis Letters, 2020, 150(9): 2640-2647.
- [7] 陈超, 锁小明, 李正甲, 等. 助剂对铁基费托合成催化剂性能影响的研究进展[J]. 高校化学工程学报, 2025, 39(5): 799-806.
CHEN C, SUO X M, LI Z J, et al. Progress in the influence of promoters on the performances of the Fe-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2025, 39(5): 799-806.
- [8] CHAI J C, JIANG J D, GONG Y, et al. Recent mechanistic understanding of Fischer-Tropsch synthesis on Fe-carbide [J]. Catalysts, 2023, 13(7): 1052.
- [9] CHEN Y, HE H H, LI Y F, et al. Study on the regulation of Fischer-Tropsch synthesis catalytic performance by mixing oxides with iron-based catalysts [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2025, 53(8): 1212-1222.
- [10] HAN X X, HUANG S Y, WEI C Y, et al. Tailoring surface and penetrating carbon in Fe-based catalysts to balance the activity and stability of Fischer-Tropsch synthesis [J]. ACS Catalysis, 2024, 14(24): 18354-18364.
- [11] CAI Y, WANG M L, ZHAO S, et al. Trace-level halogen blocks CO₂ emission in Fischer-Tropsch synthesis for olefins production [J]. Science, 2025, 516: 516-520.
- [12] MUNIRATHINAM R, MINH P D, NZIHO A. Effect of the support and its surface modifications in cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(48): 16137-16161.
- [13] VAN ET TEN M P C, DE LAAT M E, HENSEN E J M, et al. Unraveling the role of metal-support interactions on the structure sensitivity of Fischer-Tropsch synthesis [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2023, 127(31): 15148-15156.
- [14] ZHANG W Z, LIN H Y, AN Y L, et al. Strong metal-support interactions: From characterization, manipulation to application in fischer-tropsch synthesis and atmospheric CO₂ hydrogenation [J]. ChemCatChem, 2024, 16(15): 202301623.
- [15] LIU S Y, REN J, ZHANG H K, et al. Synthesis, characterization and isomerization performance of micro/mesoporous materials based on H-ZSM-22 zeolite [J]. Journal of Catalysis, 2016, 335: 11-23.
- [16] WANG T A, HU J Y, OUYANG R, et al. Nature of metal-support interaction for metal catalysts on oxide supports [J]. Science, 2024, 386(6706): 915-920.
- [17] FAN X, LI D H, SHU Y X, et al. Confinement effect and application in catalytic oxidation-reduction reaction of confined single-atom catalysts [J]. ACS Catalysis, 2024, 14(19): 12991-13014.
- [18] HE R S, WANG Y, LI M, et al. Tailoring the CO₂ hydrogenation performance of Fe-based catalyst via unique confinement effect of the carbon shell [J]. Chemistry—A European Journal, 2023, 29(41): e202301918.
- [19] LUO G Y, LI Z S, LIU Q Y, et al. Enhanced synthesis of C₂₊ alcohols from syngas over a Co-Co₂C catalyst supported on mesoporous carbon-silica composites [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 475: 146206.
- [20] ZHAO M, ZHAO Z A, LYU Y, et al. Co-Al spinel as an efficient support for Co-based Fischer-Tropsch catalyst: The effect of metal-support interaction [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(8): 2849-2860.
- [21] HE L X, GUAN C, BULUSHEV D A, et al. Regulation of metal-support interaction in single-atom catalysis [J]. Small, 2024, 24(48): 2410976.
- [22] HORÁČEK J. Fischer-Tropsch synthesis, the effect of promoters, catalyst support, and reaction conditions selection [J]. Monatshefte für Chemie—Chemical Monthly, 2020, 151(5): 649-675.
- [23] 付长亮, 姜巧娟, 王焕锋, 等. F-T合成催化剂Ce-Co/SiO₂的性能研究[J]. 天然气化工—C1化学与化工, 2018, 43(4): 13-16+87.
FU C L, JIANG Q J, WANG H F, et al. Performance study on Ce-Co/SiO₂ catalyst for F-T synthesis [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2018, 43(4): 13-16+87.
- [24] HEIKKINEN N, DHAMO D, UOTILA I, et al. Production of C₂-C₄ olefins with Fischer-Tropsch synthesis: The effect of Cu promoter loading on an Fe-Cu-K/SiO₂ catalyst [J]. ChemCatChem, 2024, 16(19): e202400560.
- [25] YAGHOUBPOUR E, ZAMANI Y, ZARRINPASHNE S, et al. Fischer-Tropsch synthesis: Effect of silica on hydrocarbon production over cobalt-based catalysts [J]. Chemical Papers, 2019, 73(1): 205-214.

- [26] YUN M Y, CHEN T, ZHAO N, et al. Enhanced Fischer-Tropsch synthesis performance on Co@SiO₂ catalyst with core-shell structure [J]. *Molecular Catalysis*, 2025, 572: 114749.
- [27] 宋茜茜. 利用均一孔结构铁基催化剂研究载体表面性质对费托合成性能的影响[D]. 福州: 福建师范大学, 2020.
- SONG Q Q. Effects of support surface properties on Fischer-Tropsch synthesis performance over the uniform pore-structure iron-based catalysts [D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2020.
- [28] LIU J H, LI R Z, LI Y, et al. Crystal phase-mediated Ni-TiO₂ interface engineering for photothermocatalytic Fischer-Tropsch synthesis of multi-carbon hydrocarbons [J]. *ACS Catalysis*, 2025, 15(22): 19527-19536.
- [29] 梁昊, 张书南, 张若楠, 等. FeTi 强相互作用促进 CO₂ 高效加氢制低碳烯烃(英文)[J]. *催化学报*, 2025, 71(4): 146-157.
- LIANG H, ZHANG S N, ZHANG R N, et al. Strong interaction between Fe and Ti compositions for effective CO₂ hydrogenation to light olefins [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2025, 71(4): 146-157.
- [30] ZHAO D J, LYU S S, CHENG Q P, et al. Highly efficient assembly-line production of long-chain hydrocarbons via Fischer-Tropsch synthesis over ru/TiO₂ catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(24): 20493-20503.
- [31] YU H L, WANG C Q, XIN X, et al. Engineering ZrO₂-Ru interface to boost fischer-tropsch synthesis to olefins [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 5143.
- [32] 李金林, 谢卫. 二氧化锆助剂对碳纳米管负载钴基催化剂费-托合成催化性能的影响[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2011, 30(2): 1-5.
- LI J L, XIE W. Effect of ZrO₂ promoter on the performance of carbon nanotube supported cobalt catalysts in Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Journal of South-Central University for Nationalities (Natural Science Edition)*, 2011, 30(2): 1-5.
- [33] 朱杰, 李文慧, 刘邦荃, 等. 高比表面积二氧化锆的合成及其催化应用[J]. *化工进展*, 2019, 38(1): 315-323.
- ZHU J, LI W H, LIU B J, et al. Preparation of high-surface-area ZrO₂ and its application in catalysis [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(1): 315-323.
- [34] PAKDEL M G, ATASHI H, MIRZAEI A A, et al. Deactivation model for an industrial γ -alumina supported iron catalyst in the Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Chemistry Select*, 2019, 4(7): 2064-2069.
- [35] VOSOUGHI V, BADOGA S, DALAI A K, et al. Modification of mesoporous alumina as a support for cobalt-based catalyst in Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 162: 55-65.
- [36] MINNERMANN M, NEUMANN B, ZIELASEK V, et al. Alumina-promoted cobalt and iron xerogels as catalyst for the Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(12): 3256.
- [37] ARSALANFAR M, NOURI A, ABDOUSS M, et al. Fischer-Tropsch synthesis over the Co-Ni/Al₂O₃ nanocatalyst: Influence of process variables, modeling and optimization using response surface methodology [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2024, 99(1): 133-148.
- [38] DOLSIRIRITTIGUL N, NUMPILAI T, FAUNGNAWAKIJ K, et al. Exploring the impact of cobalt and H₂ to CO ratios on catalytic performance of FeKAl and FeCoKAl catalysts in CO hydrogenation to light olefins [J]. *Fuel*, 2025, 383: 133833.
- [39] YANG Z, LUO M S, LIU Q L, et al. Effect of alkali metals on CoMo₂C/Al₂O₃ catalysts for syngas to higher alcohols[J]. *ChemCatChem*, 2025, 17(8): e202402143.
- [40] CHEN Y, HE H H, LI Y F, et al. Study on the regulation of Fischer-Tropsch synthesis catalytic performance by mixing oxides with iron-based catalysts [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2025, 53(8): 1212-1222.
- [41] LU Q C, LI C X, LI J, et al. Morphology-dependent catalytic activity of ZnFe₂O₄ spinel toward light olefins from Fischer-Tropsch synthesis [J]. *ChemCatChem*, 2025, 17(3): e202401600.
- [42] HAN X X, HUANG S Y, WEI C Y, et al. Tailoring surface and penetrating carbon in Fe-based catalysts to balance the activity and stability of Fischer-Tropsch synthesis [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(24): 18354-18364.
- [43] CHENG Q P, LIU Y H, LYU S S, et al. Manipulating metal-support interactions of metal catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 35: 220-230.
- [44] LI Y, LI R Z, LI Z H, et al. Effect of support on catalytic performance of photothermal Fischer-Tropsch synthesis to produce lower olefins over Fe₃C₂-based catalysts [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2020, 36(6): 1006-1012.
- [45] PAN X L, JIAO F, MIAO D Y, et al. Oxide-zeolite-based composite catalyst concept that enables syngas chemistry beyond Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(11): 6588-6609.
- [46] ZHANG Y C, HU R G, SU H Q, et al. ZSM-5-promoted Co-based light-assisted thermocatalytic Fischer-Tropsch synthesis catalyst for production of liquid fuel [J]. *Energy Technology*, 2024, 12(6): 2301280.
- [47] JIAO F, LI J J, PAN X L, et al. Selective conversion of syngas to light olefins [J]. *Science*, 2016, 351(6277): 1065-1068.
- [48] CHENG K, GU B, LIU X L, et al. Direct and highly selective conversion of synthesis gas into lower olefins: Design of a bifunctional catalyst combining methanol synthesis and carbon-carbon coupling [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(15): 4725-4728.
- [49] ZHANG P, MENG F H, LI X J, et al. Excellent selectivity for direct conversion of syngas to light olefins over a MnGa oxide and SAPO-34 bifunctional catalyst [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(20): 5577-5581.
- [50] SU J J, WANG D, WANG Y D, et al. Direct conversion of syngas into light olefins over zirconium-doped indium (III) oxide and SAPO-34 bifunctional catalysts: design of oxide component and construction of reaction network [J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(8): 1536-1541.
- [51] WANG S, WANG P F, SHI D Z, et al. Direct conversion of syngas into light olefins with low CO₂ emission [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(3): 2046-2059.
- [52] RAVEENDRA G, LI C M, CHENG Y, et al. Direct transformation of syngas to lower olefins synthesis over

- hybrid $\text{ZnAl}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$ catalysts [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(7): 4419-4431.
- [53] LIU X L, WANG M H, YIN H R, et al. Tandem catalysis for hydrogenation of CO and CO_2 to lower olefins with bifunctional catalysts composed of spinel oxide and SAPO-34 [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(14): 8303-8314.
- [54] XU M, HE S, CHEN H, et al. TiO_2 -x-modified Ni nanocatalyst with tunable metal-support interaction for water-gas shift reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(10): 7600-7609.
- [55] VAN DEELEN T W, HERNÁNDEZ MEJÍA C, DE JONG K P. Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity [J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(11): 887-900.
- [56] TIAN Z P, WANG C G, SI Z, et al. Enhancement of light olefins selectivity over N-doped Fischer-Tropsch synthesis catalyst supported on activated carbon pretreated with KMnO_4 [J]. *Catalysts*, 2019, 9(6): 505.
- [57] CHERNAVSKII P A, PANKINA G V, KAZANTSEV R V, et al. Potassium as a structural promoter for an iron/activated carbon catalyst: Unusual effect of component deposition order on magnetite particle size and catalytic behavior in Fischer-Tropsch synthesis [J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(6): 1313-1320.
- [58] TIAN Z P, WANG C G, SI Z, et al. Fischer-Tropsch synthesis to light olefins over iron-based catalysts supported on KMnO_4 modified activated carbon by a facile method [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 541: 50-59.
- [59] ASAMI K, KOMIYAMA K, YOSHIDA K, et al. Synthesis of lower olefins from synthesis gas over active carbon-supported iron catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2018, 303: 117-122.
- [60] PAN X, BAO X. The effects of confinement inside carbon nanotubes on catalysis [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2011, 44(8): 553-562.
- [61] GU B, ORDOMSKY V V, BAHRI M, et al. Effects of the promotion with bismuth and lead on direct synthesis of light olefins from syngas over carbon nanotube supported iron catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 234: 153-166.
- [62] GU B, HE S, PERON D V, et al. Synergy of nanoconfinement and promotion in the design of efficient supported iron catalysts for direct olefin synthesis from syngas [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 376: 1-16.
- [63] GU B, PERON D V, BARRIOS A J, et al. Mobility and versatility of the liquid bismuth promoter in the working iron catalysts for light olefin synthesis from syngas [J]. *Chemical Science*, 2020, 11(23): 6167-6182.
- [64] TORRES G H M, BITTER J H, KHARE C B, et al. Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins [J]. *Science*, 2012, 335(6070): 835-838.
- [65] DÍAZ J A, MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ M, ROMERO A, et al. Synthesis of carbon nanofibers supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch process [J]. *Fuel*, 2013, 111: 422-429.
- [66] HOLMEN A, VENVIK H J, MYRSTAD R, et al. Monolithic, microchannel and carbon nanofibers/carbon felt reactors for syngas conversion by Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Catalysis Today*, 2013, 216: 150-157.
- [67] TORRES G H M, BITTER J H, DAVIDIAN T, et al. Iron particle size effects for direct production of lower olefins from synthesis gas [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(39): 16207-16215.
- [68] DÍAZ J A, AKHAVAN H, ROMERO A, et al. Cobalt and iron supported on carbon nanofibers as catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 128: 417-424.
- [69] OSCHATZ M, HOFMANN J P, VAN DEELEN T W, et al. Effects of the functionalization of the ordered mesoporous carbon support surface on iron catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of lower olefins [J]. *ChemCatChem*, 2017, 9: 620-628.
- [70] CRUZ M G A, FERNANDES F A N, OLIVEIRA A C, et al. Effect of the calcination temperatures of the Fe-based catalysts supported on polystyrene mesoporous carbon for FTS synthesis [J]. *Catalysis Today*, 2017, 282: 174-184.
- [71] 程杨, 孟凡会, 李忠. 费托合成中碳载体负载铁催化剂研究进展[J]. *天然气化工—C1 化学与化工*, 2019, 44(1): 113-117.
- CHENG Y, MENG F H, LI Z. Advances in carbon material supported Fe-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2019, 44(1): 113-117.
- [72] ZHAO X, LV S, WANG L, et al. Comparison of preparation methods of iron-based catalysts for enhancing Fischer-Tropsch synthesis performance [J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 449: 99-105.
- [73] WEZENDONK T A, SUN X H, DUGULAN A I, et al. Controlled formation of iron carbides and their performance in Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 362: 106-117.
- [74] 王爱梅. MOF 衍生多孔碳负载铁基费托合成催化剂的制备与性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- WANG A M. Study of preparation and properties of iron-based Fischer-Tropsch catalysts derived from metal-organic frameworks [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2022.
- [75] OAR-ARTETA L, VALERO-ROMERO M J, WEZENDONK T A, et al. Formulation and catalytic performance of MOF-derived Fe@C/Al composites for high temperature Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(1): 210-220.
- [76] WEZENDONK T A, WARRINGA Q S E, SANTOS V P, et al. Structural and elemental influence from various MOFs on the performance of Fe@C catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Faraday Discussions*, 2017, 197: 225-242.
- [77] CHEN Y P, WEI J T, DUYAR M S, et al. Carbon-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(4): 2337-2366.
- [78] 韩小雪, 陈妍希, 赵俏, 等. 碳限域铁基费托合成催化剂研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(4): 1917-1927.
- HAN X X, CHEN Y X, ZHAO Q, et al. Advances in carbon-confined iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(4): 1917-1927.