



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106488803 A

(43)申请公布日 2017.03.08

(21)申请号 201580026074.5

(22)申请日 2015.05.14

(30)优先权数据

61/994277 2014.05.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.11.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/030739 2015.05.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/175759 EN 2015.11.19

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 V·P·桑托斯卡斯特罗

A·霍耶茨基 G·R·迈马

A·柯肯 M·瑞坦比克

T·达维迪安 J·加斯科

M·马克 F·凯普特恩

T·A·维泽顿克

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 吴培善 王国祥

(51)Int.Cl.

B01J 23/78(2006.01)

B01J 27/22(2006.01)

B01J 35/00(2006.01)

B01J 35/02(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

B01J 37/08(2006.01)

B01J 37/18(2006.01)

C10G 2/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

合成碳化铁费托催化剂的方法

(57)摘要

使用两步法制备适于用在费托合成反应中的催化剂,其中可按照任一顺序进行所述步骤。步骤a)中,用选自碱金属和碱土金属的助催化剂元素的溶液浸渍羧酸铁金属有机骨架,所述羧酸铁金属有机骨架选自自由以下组成的群组:铁-1,3,5-苯三甲酸盐(Fe-(BTC)、Basolite™ F-300和/或MIL-100(Fe))、铁-1,4苯二甲酸盐(MIL-101(Fe))、延胡索酸铁(MIL-88 A(Fe))、铁-1,4苯二甲酸盐(MIL-53(Fe))、铁-1,4苯二甲酸盐(MIL-68(Fe))或偶氮苯四甲酸铁(MIL-127(Fe))。步骤b)中,在惰的气氛下热分解所述羧酸铁金属有机骨架,以生成催化剂,所述催化剂是多孔碳基质,其具有嵌入在其中的多个碳化铁的离散等分部分。必要时,则在步骤a)和步骤b)之间或者步骤b)之前加入中间步骤,其中,用可聚合的额外碳源的氧化型溶剂溶液浸渍所述金属有机骨架,然后聚合所述可聚合的额外碳源。

1. 一种制备费托合成催化剂的方法, 包含下述可以按照任一顺序进行的两个步骤: a) 用选自碱金属和碱土金属的助催化剂元素的溶液浸渍铁基金属有机骨架; 以及 b) 在惰性气氛下在 400℃ 至 1000℃ 范围内的温度下热分解所述金属有机骨架, 以生成催化剂, 所述催化剂是多孔碳基质, 其具有嵌入在其中的多个碳化铁的离散等分部分, 所述离散等分部分具有大于 0 纳米至不大于 100 纳米的平均粒径, 并且以总的催化剂重量计, 所述离散等分部分以在 10 重量百分比至不大于 60 重量百分比范围内的总量存在。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述铁基金属有机骨架由羧酸盐金属有机骨架组成, 所述羧酸盐金属有机骨架选自自由以下组成的群组: 铁-1, 3, 5-苯三甲酸盐 (Fe-(BTC)、Basolite™ F-300 和/或 MIL-100 (Fe))、铁-1, 4 苯二甲酸盐 (MIL-101 (Fe)、MIL-53 (Fe)、MIL-68 (Fe))、延胡索酸铁 (MIL-88A (Fe)) 以及偶氮苯四甲酸铁 (MIL-127 (Fe))。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述惰性气氛包含选自自由以下组成的群组中的至少一种气体: 氮气、氦气以及氩气。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 进一步包含步骤 b) 之前的步骤, 其中, 所述羧酸盐金属有机骨架用额外碳源的有机溶剂溶液或水溶液浸渍, 并且所述额外碳源在惰性气氛下在 50℃ 至 200℃ 范围内的温度下聚合, 持续 1 小时至 48 小时范围内的时间段, 以生成聚合物改性的羧酸盐金属有机骨架。

5. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中, 所述有机溶剂为选自自由以下组成的群组中的至少一种溶剂: 醇类、醚类、酯类、酮类以及醛类, 并且所述可聚合的额外碳源为糠醇, 所述糠醇以在大于 0 体积百分比至小于或等于 100 体积百分比范围内的量存在, 每一体积百分比以醇溶液的总容积计。

6. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中, 所述额外碳源选自吡咯和蔗糖。

7. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中, 所述有机溶剂为选自自由以下组成的群组中的醇: 甲醇、乙醇、丙醇、丙醇以及它们的混合物。

8. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中, 所述温度在 80℃ 至 150℃ 范围内, 并且所述时间小于或等于 24 小时。

9. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述助催化剂元素为碱金属、碱土金属或前述两种或更多种的组合, 并且其中, 所述助催化剂以产生大于 0 至小于或等于 0.2 的范围内的助催化剂金属/铁原子比的量存在。

10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述金属有机骨架前体是以所合成的形式应用 (无需去除溶剂和/或连接剂)。

11. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述碳化的金属有机骨架前体无需预活化 (还原和/或碳化) 即应用于费托合成 (FTS) 中。

合成碳化铁费托催化剂的方法

[0001] 本申请要求2014年5月16日提交的美国临时申请第61/994,277号的权益。

[0002] 本发明总体地涉及制备催化材料的方法,其中,碳化铁等分部分被布置在多孔碳基质载体材料中或多孔碳基质载体材料上。本发明更具体地涉及下述方法,其中,通过在例如氮气或如氩气的稀有气体所提供的惰性气氛的存在下热解(还称为“热分解”或碳化)金属有机骨架(MOF)来制备所述多孔碳基质。本发明还涉及此类催化材料在费托合成(“FTS”)中的用途。

[0003] 石油储量的耗尽与日益增长的环境问题是寻求用于生产化学原料材料的替代方法的行动的驱动力。作为替代方法的一个实例,FTS是过渡金属催化剂催化的聚合反应,其中将合成气(源自例如天然气、煤碳、其它原油来源、生物质或有机(城市)垃圾的一氧化碳(CO)和氢气(H₂)的混合物)转化为含碳氢化合物的产物。虽然钴(Co)、Ru(钌)、镍(Ni)和铁(Fe)在FTS中全都有活性,但是仅有Co和Fe由于它们对于整个工艺的高选择性和经济可行性而得到工业应用。对催化剂的选择主要依赖于工艺条件(即高温对低温FTS,CO与H₂的比)以及期望的产品谱系(轻质烃对高级烃、烯烃、醇类)。例如,对于气至液过程(GTL)而言,Co基FTS催化剂依然是优选地的催化剂的选择。Fe基催化剂特别适于由源自例如煤炭和生物质来源的合成气生产烃类,这些合成气通常具有小于FTS反应化学计量需要的H₂与CO比。Fe使用广泛,因此Fe基FTS催化剂相对便宜,并且在高温下,FTS的产品构成更多地涉及短链烃类和短链增氧剂,这两种都属于化学工业中最重要的建筑构件。

[0004] 通常,初制备的Fe基催化剂由FTS反应中无活性的Fe₂O₃晶粒(赤铁矿)构成。因此,在FTS工艺前,初制备的催化剂需要经活化过程(还原和/或碳化),以促进活化相的发展。在活化过程以及后面接触FTS条件期间,氧化铁转化成被认为是催化活性相的碳化铁物质(FeC_x)。

[0005] 对于FTS而言,使用铁(Fe)基催化剂的挑战在于它们在工艺条件下不佳的稳定性,正如烧结、碳沉积和动态的铁相变化所证明的那样。在FTS条件下,由于碳沉积的形成以及由于氧化物相和碳化物相之间转化的密度变化,大量Fe催化剂显示非常低的机械稳定性,并且趋于破碎。催化剂破碎导致细粒(亚微颗粒)的形成,且继而导致例如压力下降以及/或者浆料反应器中的结垢等操作问题。使碳沉积的成核最小化的一种方式减小Fe₂O₃晶粒前体的大小。为增加Fe分散,一些从业者采取使用结构助剂,例如二氧化硅(SiO₂)、氧化锌(ZnO)、二氧化钛(TiO₂)和γ-氧化铝(γ-Al₂O₃)。这样的结构助剂的缺点为它们趋于形成在FTS中几乎无活性的混合的氧化物(即硅酸铁、钛酸铁)。

[0006] 其它从业者提出了在Fe基FTS催化剂的制备中使用例如活性碳、纳米碳纤维(CNF)、碳纳米管(CNT)、碳球或玻璃碳形态的碳载体。浸渍金属的碳材料通常需要经由多步法来制备,包括1)有机前体的碳化,2)碳化前体的物理活化或化学活化,3)经由如初湿含浸法、离子交换或化学气相沉积的已知工艺用金属物质浸渍所述碳化前体,以及4)将金属物质还原成它们的金属态,优选地为纳米颗粒形态。多步法通常是不连续的,并在步骤4)期间导致对活性相分布的损害,尤其在寻求提高更活跃的催化剂材料的铁负荷时。在替换的工艺中,当直接碳化聚合物中分布的Fe时,纳米颗粒的形成趋向于产生宽于期望的铁粒径分

布。

[0007] 近期的材料开发包括使用作为候选前体的金属有机骨架 (MOF), 用于合成各种纳米尺度的材料。在一个实例中, Liu等, 在《作为用于合成超级电容器的纳米多孔碳的模板的金属有机骨架 (MOF) (Metal-organic-framework (MOF) as a template for synthesis of nanoporous carbons for supercapacitor)》, Carbon 48 (2010), 456-463页中教导了使用 MOF-5 作为模板, 以及糠醇 (FA) 作为额外的碳源, 合成用作超级电容器电极材料的多孔碳。还可参见 Liu等, 《作为合成多孔碳的模板的金属有机骨架 (Metal-Organic-Framework as a Template for Porous Carbon Synthesis)》, Journal of the American Chemical Society 130 (2008), 5390-5391 页。

[0008] US P 2012/0049110 (Truckhan等) 公开了生产包含碳化合物的方法, 其中, 多孔 MOF 包含至少一种不含氮的二齿有机化合物, 调节所述化合物使其至少一种金属离子在保护气氛下被热解。在至少 500°C 的温度, 优选地 600°C 至 1000°C 的范围, 更优选地 600°C 至 800°C 发生热解。所述金属可为选自元素周期表的 IA、IIA、IIIA、IVA 至 VIIa 以及 IB 至 VIB 族的任何金属。

[0009] 专利合作条约公开 (WO) 2013/076742A1 (Banerjee等) 提供了涉及通过热解由铁苯二羧酸 (BDC) 组成的 MOF 而制备可磁回收的高表面面积的碳铁氧化物 (Fe_3O_4) 纳米复合材料的教导。所述纳米复合材料具有棒状形态, 其中 50nm 的 Fe_3O_4 颗粒嵌入碳基质中。

[0010] US P 2012/0259026 (Torres Galvis等) 公开了使用催化剂的 FTS 工艺, 所述催化剂包含 α -氧化铝 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 载体和催化活性成分, 催化活性成分包含分散到载体上的含 Fe 颗粒。催化剂具有最终原位形成铁或碳化铁的活性相。所述工艺包括热解如在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上布置的有机 Fe 复合体 (例如油酸铁或有机酸的 Fe 盐 (例如柠檬酸铁)) 的前体材料。

[0011] 加拿大专利申请 (CA) 2826510 (Proietti等) 总体涉及使用可热分解的多孔载体制造的催化剂 (例如包括沸石咪唑酯骨架的 MOF, 例如包括锌 (Zn)、Co、锰 (Mn)、镁 (Mg)、Fe、铜 (Cu)、铝 (Al) 或铬 (Cr) 的 ZIF-8), 更具体地涉及具有可热解的多孔载体、有机涂布/填充化合物 (例如具有多芳基结构的化合物, 例如茈-四羧基-二酸酐) 的催化剂前体, 以及非贵金属前体 (例如, 非贵金属的盐或非贵金属的有机金属复合物, 其中, 所述非贵金属前体为醋酸铁 (II) (醋酸 Fe (II)), 其中, 所述有机涂布/填充化合物和非贵金属催化剂前体涂布并且/或者填充热解多孔载体的孔。

[0012] Fedoseeva等在《氧化和热处理对碳包覆的碳化铁纳米颗粒的作用 (Effect of oxidation and heat treatment on the morphology and electronic structure of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles)》, Materials Chemistry and Physics 135 (2012), 235-240 页中提供了关于在自生压力下于 450°C 通过共碳化芳香重油和二茂铁的混合物而生产标题材料的教导。这样的材料具有各种用途, 包括用于 FTS。

[0013] Lee等在《由金属有机骨架一锅法合成嵌入磁性颗粒的多孔碳复合材料及其吸附性能 (One-pot synthesis of magnetic particle-embedded porous carbon composites from metal-organic frameworks and their sorption properties)》, Chem. Commun., 2014, 50 5476 中论述了通过一步热解 MOF (例如含铁的 MOF, 例如 Fe-MIL-88A 或 Fe-MIL-88B) 制备多孔碳和磁性颗粒的纳米复合材料和微米复合材料, 并建议可通过改变热解以及初始 MOF 中包含的有机构建模块而改变产生的磁性多孔碳的孔隙率和组成。热解的 MOF 中包含的

铁以 γ -Fe₂O₃、Fe₃C或 α -Fe存在。

[0014] Sajitha等在《碳基质中铁纳米颗粒的合成和表征以及无定形碳的催化石墨化 (Synthesis and characteristics of iron nanoparticles in a carbon matrix along with the catalytic graphitization of amorphous carbon)》, *Carbon* 42 (2004), 2815-2820页中公开了使用不同的分子量百分比通过原位热解顺丁烯二酸酐和二茂铁在碳基质中合成铁纳米颗粒。

[0015] 期望存在稳定的铁基FTS催化剂,以总的催化剂重量计,具有多达50wt%的高的铁负荷,同时具有嵌入在多孔碳基质的离散等分部分中散布的活性物质(例如碳化铁)。

[0016] 在一些方面,本发明为制备费托合成催化剂的方法,包含下述可按照任一顺序进行的两个步骤:a)用包括碱金属和碱土金属的助催化剂元素以及如硫、锰、铜的其它已知的费托催化剂的助催化剂的溶液浸渍羧酸铁金属有机骨架(包括但不限于铁-1,3,5-苯三甲酸盐[包括MIL-100 (Fe)和/或Fe-(BTC)、Basolite™ F-300]、铁-1,4-苯二甲酸盐[包括MIL-101 (Fe)、MIL-53 (Fe)或MIL-68 (Fe)]、延胡索酸铁[包括MIL-88A (Fe)]、偶氮苯四甲酸铁[MIL-127 (Fe)]、氨基1,4-苯二甲酸盐[包括NH₂-MIL-101 (Fe)、NH₂-MIL-53 (Fe)或NH₂-MIL-68 (Fe)]),以及b)在惰性气氛下于400°C至1000°C范围内的温度下热分解所述羧酸铁金属有机骨架,以生成催化剂,所述催化剂是多孔碳基质,其具有嵌入在其中的多个碳化铁的离散等分部分,所述离散等分部分具有范围介于大于0纳米至不大于100纳米(nm),优选地小于60nm、更优选地小于50nm,以及再更优选地2.5nm至50nm,甚至更优选地2.5nm至30nm的平均粒径,并且在每种情况下,以总的催化剂重量计,所述离散等分部分以在10或20重量百分比(wt%)至不大于60wt%,优选地25wt%至50wt%,更优选地25wt%至40wt%范围内的总量存在。

[0017] 所述热解温度优选地为400°C至1000°C,更优选地为500°C至900°C。

[0018] 所述惰性气氛优选地包括氮气或稀有气体(氦气、氖气、氩气、氪气、氙气和氡气)中的至少一种,更优选地为氮气、氦气和氩气中的至少一种。

[0019] 在每种情况下,以总的催化剂重量计,热解后碳化铁的量优选地为13wt%至54wt%,更优选地为22wt%至54wt%。

[0020] 在这些方面的一种变型中,MOF材料‘在合成时’就可以热解或热分解,即不用去除溶剂分子、模板和/或连接剂分子。从MOF中去除客体分子(在合成中使用的溶剂或其它化学品)而不损害其结构完整性并且因此不损害多孔性通常称为MOF活化。然而,对于本发明,发现MOF前体无需活化步骤。

[0021] 在这些方面的一种变型中,在热分解前进行用助催化剂金属的溶液浸渍羧酸铁金属有机骨架,使得所述羧酸铁金属有机骨架和所述助催化剂金属溶液都经过热分解。在这些方面的另一种变型中,在热分解所述羧酸铁金属有机骨架后进行用助催化剂元素的溶液浸渍。

[0022] 在一些相关的方面,所述助催化剂元素为碱金属,所述碱金属的存在量为产生下述范围的碱金属/铁原子比:大于0至小于等于0.2内,优选地小于等于0.05,更优选地小于等于0.02。本发明所使用碱金属见于元素周期表的IA族,并包括锂、钠、钾、铷以及铯,优选地为钾和钠。本发明所使用的碱土金属见于元素周期表的IIA族,并包括铍、镁、钙、钡以及锶,优选地为钡和钙。在本发明的促进型碳化铁催化剂的制造中,可使用以下项的至少一

项:碱金属和碱土金属的每一种,或者两种或更多种碱金属,或者两种或更多种碱土金属。

[0023] 在一些相关的方面,上述方法进一步包含步骤b)之前的步骤,其中,用额外碳源的有机溶剂和/或水溶液浸渍所述羧酸铁金属有机骨架,并且在惰性气氛中于下述温度范围内对所述额外的碳源进行聚合,所述温度范围为50°C至200°C,优选地为50°C至150°C,更优选地80°C至150°C,所述聚合持续的时间段为至少一个小时,优选地至少14个小时,更优选地小于或等于24个小时,以生产聚合物改性的羧酸铁金属有机骨架。

[0024] 在一些相关的方面,所述有机溶剂为含氧溶剂,例如为至少一种下述溶剂,其选自自由以下组成的群组:醇类、醚类、酯类、酮类和醛类,优选地为醇,更优选地为甲醇、乙醇、丙醇或丙醇,以及它们的混合物,并且可聚合的额外碳源为糠醇,所述糠醇的含量为大于0体积百分比(vol%)至小于或等于100vol%,优选地大于0vol%至50vol%,每一体积百分比均以总的醇溶液体积计。其它合适的可聚合的额外碳源包括且不限于吡咯、多元醇以及烃。

[0025] 本发明的方法中使用的含铁MOF优选地选自自由以下组成的群组:铁-1,3,5-苯三甲酸盐(Fe-BTC、Basolite F-300)、铁-1,4苯二甲酸盐(MIL-101(Fe)、MIL-53(Fe)或MIL-68(Fe))、延胡索酸铁(MIL-88A(Fe))和偶氮苯四甲酸铁(MIL-127(Fe))。其它可使用的含铁MOF包括且不限于由卟啉衍生物、茈衍生物、羧酸盐,包括含氮羧酸盐,例如具有一个氮原子(吡啶)、2个氮原子(咪唑、联吡啶)或更多氮原子,例如3个氮原子(三唑)的类吡啶部分组成的连接剂。含氮羧酸盐可与二羧酸盐或三羧酸盐组合使用。合适的羧酸盐包括选自自由以下组成的群组中的那些:草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、柠檬酸、均苯三酸。

[0026] 由所述方法生成的碳化铁催化剂非常适于直接用于FTS工艺,而无需活化。在典型的FTS工艺中,通常在材料在FTS反应中变活化之前,先对Fe基催化剂进行活化或预处理。这样的预处理典型地包括还原步骤(即暴露于还原气氛中,如H₂、CO或它们的混合物中),以产生至少部分还原的铁相,然后在用于FTP反应前或用于FTP反应期间在CO或合成气的存在下碳化。然后该活化步骤导致能够进行FTS反应的活化的Fe-碳化物相的形成。然而,本发明的具体实施例为直接导致Fe-碳化物相活化相的形成的方法,从而无需在开始FTS工艺条件前对所述材料进行预处理。

[0027] 除了作为FTS催化剂的用途,根据本发明制备的碳化铁催化剂材料具有各种潜在的用途。这些潜在的用途包括且不限于氢解作用(例如加氢脱氧、加氢脱硫、加氢脱氯)、合成气制醇、氧还原、水煤气变换反应、干气重整、加氢处理/选择性加氢、脱硝、NH₃分解、H₂O分裂、H₂燃料电池用途、H₂产生、烷化、酒精脱水、甲醇氧化以及脱氢芳构化。

[0028] 除了碳化铁,本发明的方法还可用于制造金属碳化物,所述金属碳化物具有与碳化铁相同或相似的用途,虽然它们可潜在地有不同的效果。这样的其它金属碳化物的金属组分包括选自自由以下组成的群组中的至少一种金属:钼、钨、锆、钨、钽、钛、铬、钼、镍、钒、铌、银、钨和铌,以及两种这样的金属的组合中如镍/钼、银/钨、镍/钨和钨/钼的组合。

[0029] 实例(Ex) 1 (K促进)

[0030] 对于催化剂1-3的每一种,Fe-BTC(从Sigma-Aldrich以商品名称Basolite™ F-300商购的铁-1,3,5-苯三甲酸盐、C₉H₃FeO₆)用作Fe-MOF前体。在500°C热解前体八(8)小时。热解后,用碳酸钾(K₂CO₃) 在甲醇水溶液(50/50体积的水和甲醇)中的溶液以足以为催化剂1、催化剂2和催化剂3分别提供0.1wt%、0.3wt%和0.6wt%的钾(K) 负荷的量对碳化的前体进

行初湿含浸。

[0031] 电子显微镜分析显示,催化剂1-3以嵌入在碳基质中的充分分散的球形Fe纳米颗粒(3.6nm的平均粒径)存在。原位穆斯鲍尔光谱使得能够识别和量化合成过程中所形成的铁相的类型。热解后,26%的铁物质为 FeC_x 相形态。在暴露于合成气后,89%的铁物质以用于FTS的活性Hägg碳化物($x\text{-Fe}_5\text{C}_2$)存在。此外,催化剂1-3全都具有38wt%的Fe含量。

[0032] 将10毫克(mg)(约20微升(μL))大小为80-100目(177 μm 至150微米(μm))的每一种催化剂与100 μL 的碳化硅(SiC)预混合,以生产预混合的样品,并将所述预混合的样品装载到管状微反应器(内径4mm,长度16毫米)中。在将所述预混合的样品暴露于合成气之前,在氢气气氛(3巴(3×10^5 帕斯卡(Pa)))/425 $^\circ\text{C}$ /3h)中活化样品。使反应器温度降至340 $^\circ\text{C}$,然后将反应器内的气氛改变为氢气和一氧化碳的混合物(CO45体积%, H_2 45体积%,以及He 10体积%,全部体积%以CO、 H_2 以及He的合并体积计),并且将反应器压力提高至20巴(2×10^6 Pa)。在100小时(h)期间在标准的温度和压力(cm^3/min (STP))下以每分钟10立方厘米合成气流速进行催化检测。下表1汇总了催化剂的检测结果。催化剂的活性表示为CO的转化率和铁的蠕变(FTY),后者对应于每秒每克铁CO转化为烃的摩尔数。

[0033] 表1催化剂1-3在4小时和100小时TOS后的催化性能:CO的转化率(X,%),铁蠕变(FTY, $\text{mol gFe}^{-1}\text{s}^{-1}$)甲烷的选择性(表示为 $\text{Cmol.}\%$),烯烃中C2烃和C3烃的分数。

[0034]

催化剂	4h TOS ^a 后的性能				100h TOS ^a 后的性能				
	X	CH ₄	C2比	C3比	X	FTY	CH ₄	C2比	C3比
	%	%	O/(O+P)	O/(O+P)	%	$10^{-4}\text{mol gFe}^{-1}\text{s}^{-1}$	%	O/(O+P)	O/(O+P)
1	84	11.2	0.15	0.84	80	3.74	12.4	0.13	0.79
2	89	10.5	0.18	0.89	87	4.07	11.4	0.17	0.87
3	94	6.0	0.64	0.94	93	4.35	6.3	0.59	0.92

[0035] a) FTS条件:340 $^\circ\text{C}$,20巴,CO: $\text{H}_2=1$ 以及30,000 h^{-1} 。

[0036] 表1中的数据显示了在指定的负荷加入K有效地将产品的分布调向烯烃,同时使得甲醇的含量最小化,并提高了转化水平。在全部情形下,催化剂1-3在100h TOS期间显示稳定的性能。

[0037] 实例2(K促进,未活化)

[0038] 重复实例1(催化剂3),但是在FTS反应前未活化催化剂。将10mg大小为80-100目的催化剂3与100 μL 的SiC预混合,以生产预混合的样品,并将所述预混合的样品装载到管状微反应器(内径4mm,长度16毫米)中。在氮气中将反应器温度提高至340 $^\circ\text{C}$,然后将反应器内的气氛改变为氢气和一氧化碳的混合物(CO 45体积%, H_2 45体积%,以及He 10体积%,全部体积%以CO、 H_2 以及He的合并体积计),并将反应器压力提高至20巴(2×10^6 Pa)。在100个小时(h)期间以标准的温度和压力(cm^3/min (STP))以每分钟10立方厘米合成气流速进行催化检测。下表2汇总了在FTS反应前具有活化步骤和不具有活化步骤的催化剂3的检测结果。

[0039] 表2催化剂3在90小时TOS后的催化性能(在FTS反应前活化和不活化):CO的转化率(X,%),铁蠕变(FTY, $\text{mol gFe}^{-1}\text{s}^{-1}$)甲烷以及C2烯烃和C3烯烃的选择性(表示为 $\text{Cmol.}\%$),烯烃中C2烃和C3烃的分数。

[0040]

催化剂	活化	90 h TOS ^a 后的性能						
		X %	FTY 10 ⁻⁴ mol g _{Fe} ⁻¹ s ⁻¹	CH ₄ %	C ₂ = %	C ₂ 比 O/(O+P)	C ₃ = %	C ₃ 比 O/(O+P)
3	是	93	4.35	6.3	3.5	0.59	7.3	0.92
3	否	92	4.30	6.6	3.2	0.62	7.0	0.90

[0041] a) FTS条件: 340℃, 20巴, CO:H₂=1以及30,000h⁻¹。

[0042] 表2的数据显示了该方法制备的催化剂在FTS反应前无需活化步骤。

[0043] 实例3 (Na促进)

[0044] 对于催化剂4-5的每一种, 使用Basolite™ F-300作为Fe-MOF前体。用硝酸钠(NaNO₃)水溶液按照足以为催化剂4和催化剂5分别提供0.05wt%和0.1wt%的钠(Na)负荷的量对Basolite™ F-300进行初湿含浸(初湿含浸体积~1.2ml/g)。在氮气氛中于500℃以每分钟2℃的加热速度热解合成的材料8个小时, 以生产促进型催化剂。

[0045] 催化剂4和催化剂5分别具有41wt%和44wt%的Fe含量。

[0046] 将10mg大小为80-100目的每一种催化剂与100μL的SiC预混合, 以生产预混合的样品, 并将所述预混合的样品装载到管状微反应器(内径4mm, 长度16毫米)中。在氦气中将反应器温度升高至340℃, 然后将反应器内的气氛改变为氢气和一氧化碳的混合物(CO 45体积%, H₂ 45体积%, 以及He 10体积%, 全部体积%以CO、H₂以及He的合并体积计), 并将反应器压力提高至20巴(2×10⁶Pa)。在100个小时(h)期间以标准的温度和压力(cm³/min (STP))以每分钟10立方厘米合成气流速进行催化检测。下表3汇总了催化剂的检测结果。

[0047] 表3催化剂4-5在90小时TOS后的催化性能: CO的转化率(X, %)、铁蠕变(FTY, mol gFe⁻¹s⁻¹) 甲烷以及C₂烯烃和C₃烯烃的选择性(表示为Cmol.%), 烯烃中C₂烃和C₃烃的分数。

[0048]

催化剂	90 h TOS ^a 后的 FTS 性能						
	X %	FTY 10 ⁻⁴ mol g _{Fe} ⁻¹ s ⁻¹	CH ₄ %	C ₂ = %	C ₂ 比 O/(O+P)	C ₃ = %	C ₃ 比 O/(O+P)
4	87	3.8	4.5	3.6	0.70	6.0	0.92
5	89	3.2	3.5	3.9	0.74	5.1	0.92

[0049] a) FTS条件: 340℃, 20巴, CO:H₂=1, 以及30,000h⁻¹。

[0050] 表3中的数据证明钠在使甲醇的形成最小化的同时有效地将产品的分布调向烯烃。

[0051] 实例4 (Na-Li促进)

[0052] 重复实例3, 在其基础上作改变以制备催化剂6。用包含硝酸钠(NaNO₃)和硝酸锂(LiNO₃)的水溶液按照足以为催化剂6分别提供0.05wt%和0.01wt%的钠(Na)和锂(Li)负荷的量对Basolite™ F-300进行初湿含浸(初湿含浸体积~1.2ml/g)。在氮气氛中于500℃使用每分钟2℃的加热速度热解合成的材料8个小时, 以生产促进型催化剂。下表4汇总了催化剂的检测结果。

[0053] 催化剂6具有42wt%的Fe含量。

[0054] 表4催化剂6在90小时TOS后的催化性能: CO的转化率(X, %)、铁蠕变(FTY, mol gFe⁻¹s⁻¹) 甲烷以及C₂-C₃烯烃的选择性(表示为Cmol.%), 烯烃中C₂烃和C₃烃的分数。

[0055]

催化剂	90 h TOS ^a 后的 FTS 性能						
	X	FTY	CH ₄	C ₂ =	C ₂ 比	C ₃ =	C ₃ 比
	%	10 ⁻⁴ mol g _{Fe} ⁻¹ s ⁻¹	%	%	O/(O+P)	%	O/(O+P)
6	82	3.57	3.0	3.9	0.80	6.1	0.93

[0056] a) FTS条件: 340°C, 20巴, CO:H₂=1, 以及30,000h⁻¹。

[0057] 表4中的数据显示了不同类型碱金属的组合还导致甲烷选择性的最小化, 以及烯烃选择性的最大化。

[0058] 实例5 (Cs促进)

[0059] 重复实例3, 在其基础上作改变以制备催化剂7。用碳酸铯 (Cs₂CO₃) 的水溶液按照足以作为催化剂7分别提供1.2wt%的铯 (Cs) 负荷的量对Basolite™ F-300进行初湿含浸 (初湿含浸体积~1.2ml/g)。在氮气气氛中于500°C使用每分钟2°C的加热速度热解合成的材料8个小时, 以生产促进型催化剂。下表5汇总了催化剂的检测结果。催化剂7具有42wt%的Fe含量。

[0060] 表5催化剂7在90小时TOS后的催化性能: CO的转化率 (X, %)、铁蠕变 (FTY, mol g_{Fe}⁻¹s⁻¹) 甲烷 (CH₄) 以及C₂-C₃烯烃的选择性 (表示为Cmol. %), 烯烃中C₂烃和C₃烃的分数。

[0061]

催化剂	90 h TOS ^a 后的 FTS 性能						
	X	FTY	CH ₄	C ₂ =	C ₂ 比	C ₃ =	C ₃ 比
	%	10 ⁻⁴ mol g _{Fe} ⁻¹ s ⁻¹	%	%	O/(O+P)	%	O/(O+P)
7	94	3.98	8.9	1.91	0.31	7.6	0.81

[0062] a) FTS条件: 340°C, 20巴, CO:H₂=1, 以及30,000h⁻¹。

[0063] 铯的存在也使得产品的分布向着烯烃转移, 并使得甲醇的选择性最小化。表5的数据证明促进的效率可能依赖于碱助催化剂的类型。

[0064] 实例6 (未促进的; 热解条件的作用)

[0065] 对于催化剂8-11的每一种, 使用Basolite™ F-300作为Fe-MOF前体。对于催化剂8、催化剂9、催化剂10和催化剂11, 以每分钟2°C的速度分别在400°C、500°C、600°C和900°C热解Basolite™ F-3008个小时。

[0066] 不同温度热解中的原位穆斯鲍尔光谱 (表6) 显示了在催化剂上形成的碳化铁的类型强烈地依赖于热解温度。较低的热解温度有助于形成ε'-Fe_{2.2}C, 而较高的温度 (500-600°C) 有助于形成x-Fe₅C₂ (III)。在较高温度 (900°C) 形成催化剂的XRD和EXAFS分析表明作为主要碳化物相的碳化体 (θ-Fe₃C) 的存在。

[0067] TEM和TGA提供的额外表征数据显示了Fe负荷和粒径随热解温度而增加 (表7)。例如, 当热解温度从500°C升高到600°C时, 粒径从3.6nm增加到6.0nm。

[0068] 表6暴露于合成气后热解温度对铁组成的影响

[0069]

热解温度	处理	组成	%
450	H ₂ /CO=1 340°C, 5 h	ϵ' -Fe _{2.2} C	27
		χ -Fe ₅ C ₂ (I)	33
		χ -Fe ₅ C ₂ (II)	21
		χ -Fe ₅ C ₂ (III)	13
		Fe ³⁺	6
500	H ₂ /CO=1 340°C, 5 h	χ -Fe ₅ C ₂ (I)	39
		χ -Fe ₅ C ₂ (II)	26
		χ -Fe ₅ C ₂ (III)	21
		Fe ³⁺ (SPM Fe _x C)	9
		Fe ²⁺	5
600	H ₂ /CO=1 340°C, 5 h	ϵ' -Fe _{2.2} C	53
		Fe ³⁺ (Fe _x C)	7
		Fe ³⁺ (Fe _{1-x} O I)	5
		Fe ²⁺ (Fe _{1-x} O II)	35

[0070] 将10mg大小为80-100目的每一种催化剂与100 μ L的SiC预混合,以生产预混合的样品,并将所述预混合的样品装载到管状微反应器(内径4mm,长度16毫米)中。在将所述预混合的样品暴露于合成气之前,在氢气气氛(3巴(3 \times 10⁵帕斯卡(Pa)) /425°C/3h)中活化样品。使反应器温度降至340°C,然后将反应器内的气氛改变为氢气和一氧化碳的混合物(CO 45体积%, H₂ 45体积%,以及He 10体积%,全部体积%以CO、H₂以及He的合并体积计),并将反应器压力提高至20巴(2 \times 10⁶Pa)。在100个小时(h)期间以标准的温度和压力(cm³/min (STP))以每分钟10立方厘米合成气流速进行催化检测。

[0071] 表7催化剂8-11的平均粒径,Fe负荷以及在90小时TOS后的催化性能:CO的转化率(X,%),铁蠕变(FTY, mol gFe⁻¹s⁻¹) 甲烷(CH₄)以及C2-C3烯烃的选择性(表示为Cmol.%),烯烃中C2烃和C3烃的分数。

[0072]

催化剂	d Fe, nm	Fe wt%	90 h TOS ^a 后的 FTS 性能						
			X %	FTY 10 ⁻⁴ mol gFe ⁻¹ s ⁻¹	CH ₄ %	C2= %	C ₂ 比 O/(O+P)	C3= %	C ₃ 比 O/(O+P)
8	>3.6	35	74	3.75	17.0	1.5	0.17	7.5	0.69
9	3.6	38	76	3.63	15.5	1.1	0.13	7.0	0.64
10	6.0	43	74	3.09	14.0	1.1	0.13	7.4	0.54
11	- 10-50	53	65	1.84	13.0	1.8	0.21	6.9	0.70

[0073]

[0074] a) FTS条件:340°C,20巴,CO:H₂=1以及30,000h⁻¹。

[0075] 表7中的数据显示了裂解温度是控制生成的催化剂活性和FTS产物分布的参数。

[0076] 实例7(K促进,热解条件的作用)

[0077] 重复实例4,在其基础上作出改变以制备催化剂12-15。在400°C、500°C、600°C和900°C热解(碳化)8个小时后,热解后,用碳酸钾(K₂CO₃) 在甲醇水溶液(50/50体积的水和甲醇)中的溶液按照足以为催化剂12、催化剂13、催化剂14和催化剂15分别提供0.5wt%的钾(K)负荷的量对碳化的前体进行初湿含浸。在惰性气氛下加热合成的材料直至80°C(加热速

度每分钟2°C)。表8给出了催化剂性能检测结果的汇总。

[0078] 表8催化剂12-15的平均粒径, Fe负荷以及在90小时TOS后的催化性能: CO的转化率(X, %)、铁蠕变(FTY, $\text{mol gFe}^{-1}\text{s}^{-1}$) 甲烷(CH_4) 以及C2-C3烯烃的选择性(表示为Cmol. %), 烯烃中C2烃和C3烃的分数。

[0079]

催化剂	d Fe nm	Fe wt%	90 h TOS ^a 后的 FTS 性能						
			X %	FTY $10^{-4}\text{mol gFe}^{-1}\text{s}^{-1}$	CH_4 %	C2= %	C2 比 O/(O+P)	C3= %	C3 比 O/(O+P)
12	>3.6	35	6	0.31	3.1	5	0.83	6.7	0.92
13	3.6	38	92	4.35	7.8	3.3	0.49	8	0.89
14	6.0	43	92	4.01	6.8	3.4	0.57	7.3	0.88
15	-10-50	53	10	0.37	4.3	8.7	0.87	8.1	0.92

[0080] a) FTS条件: 340°C, 20巴, CO:H₂=1, 以及30,000h⁻¹。

[0081] 比较表8和表7中的数据证明K有效地调节了活性和FTS产品的分布。在所有情形下, K使甲醇的选择性最小化, 并将分布转化为低级烯烃。在活性方面, 加入K显著降低了催化剂12和催化剂15的活性, 并对催化剂13和催化剂14均具有相反的效果。该效果证明了K的适宜水平依赖于粒径和存在的碳化物相的类型。

[0082] 实例8 (K促进, 变型的MOF前体)

[0083] 对于催化剂16-18的每一种, 分别使用MIL-88A (Fe)、MIL-127 (Fe) 和MIL-68 (Fe) 作为Fe-MOF前体。在500°C以每分钟2°C的速度热解Fe MOF前体8个小时。热解后, 用碳酸钾(K₂CO₃) 在甲醇水溶液(50/50体积的水和甲醇) 中的溶液按照足以为催化剂16-18分别提供0.5wt%的钾(K) 负荷的量对碳化的前体进行初湿含浸。在惰性气氛下加热产生的材料2小时, 至80°C(加热速度每分钟2°C), 以生产促进型催化剂。

[0084] 将毫克(mg) 大小为80-100目的每一种催化剂与100μL的SiC预混合10, 以生产预混合的样品, 并将所述预混合的样品装载到管状微反应器(内径4mm, 长度16毫米) 中。在将所述预混合的样品暴露于合成气之前, 在氢气气氛(3巴(3×10⁵帕斯卡(Pa)) /425°C/3h) 下活化样品。使反应器温度降至340°C, 然后将反应器内的气氛改变为氢气和一氧化碳的混合物(CO 45体积%, H₂45体积%, 以及He 10体积%, 全部体积%以CO、H₂以及He的合并体积计), 并将反应器压力提高至20巴(2×10⁶Pa)。在100个小时(h) 期间以标准的温度和压力(cm³/min (STP)) 以每分钟10立方厘米合成气流速进行催化检测。表9汇总了催化剂性能的检测结果。

[0085] 表9催化剂16-18的Fe负荷以及在90小时TOS后的催化性能: CO的转化率(X, %)、铁蠕变(FTY, $\text{mol gFe}^{-1}\text{s}^{-1}$) 甲烷(CH_4) 以及C2-C3烯烃的选择性(表示为Cmol. %), 烯烃中C2烃和C3烃的分数。

[0086]

催化剂	Fe wt%	90 h TOS ^a 后的 FTS 性能						
		X %	FTY $10^{-4} \text{mol g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{s}^{-1}$	CH ₄ %	C ₂ = %	C ₂ 比 O/(O+P)	C ₃ = %	C ₃ 比 O/(O+P)
16	58	71	2.10	12	4.4	0.28	6.2	0.87
17	41	92	3.85	14	1.3	0.21	6.7	0.75
18	51	41	1.21	9.6	3.0	0.51	6.4	0.77

[0087] a) FTS条件: 340°C, 20巴, CO:H₂=1以及30,000h⁻¹。

[0088] 表9中的数据显示了MOF前体的类型对产生的FTS活性和产品分布具有强的作用。此外,加入助催化剂还导致由替代前体制备的催化剂的选择性的改善。

[0089] 实例9 (Na促进; MIL-100 (Fe))

[0090] 催化剂19使用MIL-100 (Fe) 作为Fe-MOF前体。用硝酸钠(NaNO₃) 水溶液以对于催化剂19足以分别提供0.05wt%的钠(Na) 负荷的量对MIL-100 (Fe) 进行初湿含浸。在氮气氛下于500°C以每分钟2°C的加热速度热解合成的材料8个小时,以生产促进型催化剂。

[0091] 催化剂19具有29wt%的Fe含量。

[0092] 将10mg大小为80-100目的每一种催化剂与100μL的SiC预混合,以生产预混合的样品,并将所述预混合的样品装载到管状微反应器(内径4mm,长度16毫米)中。在氮气中将反应器温度升高至340°C,然后将反应器内的气氛改变为氢气和一氧化碳的混合物(CO 45体积%, H₂ 45体积%, 以及He 10体积%, 全部体积%以CO、H₂以及He的合并体积计),并将反应器压力提高至20巴(2×10⁶Pa)。在100个小时(h)期间以标准的温度和压力(cm³/min (STP))以每分钟10立方厘米合成气流速进行催化检测。下表10汇总了催化剂的检测结果,以及催化剂4作为参考。

[0093] 表10催化剂4和催化剂19的Fe负荷,在90小时TOS后的催化性能:CO的转化率(X, %)、甲烷(CH₄)以及C₂-C₃烯烃的选择性(表示为Cmol. %),以及烯烃中C₂烃和C₃烃的分数。

[0094]

催化剂	Fe wt%	90 h TOS ^a 后的 FTS 性能						
		X %	FTY $10^{-4} \text{mol g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{s}^{-1}$	CH ₄ %	C ₂ = %	C ₂ 比 O/(O+P)	C ₃ = %	C ₃ 比 O/(O+P)
4	42	87	3.8	4.5	3.6	0.70	6.0	0.92
19	29	93	5.6	7.2	2.8	0.45	6.7	0.88

[0095] a) FTS条件: 340°C, 20巴, CO:H₂=1以及30,000h⁻¹。

[0096] 表10比较了由热解MIL-100 (Fe) 和Basolite F-300获得的催化性能。Basolite F-300虽具有与MIL-100 (Fe) 相似的组成,但是由于其高度无定形的性质,所以其晶体结构未知。催化结果证明两种前体都导致活化的且选择性的FTS催化剂,尽管由商业MOF制造的材料对于低级烯烃更有选择性,并产生较少的甲烷。

[0097] 实例10 (Na促进; 未洗涤的MIL-100 (Fe))

[0098] 重复实例9,在其基础上作出改变以制备催化剂20。用硝酸钠水溶液按照足以为催化剂25分别提供0.05wt%的钠负荷的量对未洗涤的MIL-100 (Fe) 进行初湿含浸(初湿含浸体积~1.2ml/g)。未洗涤意味着MOF初合成,并且在孔内仍含有溶剂以及连接剂分子。

[0099] 在氮气气氛中于500℃以每分钟2℃的加热速度热解合成的材料8个小时,以生产促进型催化剂。下表11汇总了催化剂的检测结果,以及催化剂19。

[0100] 催化剂20具有38wt%的铁含量。

[0101] 表11催化剂19-20在90小时TOS后的催化性能:CO的转化率(X,%)、甲烷(CH₄)以及C₂-C₃烯烃的选择性(S表示为Cmol.%),以及烯烃中C₂烃和C₃烃的分数。

[0102]

催化剂	MOF	Fe	90 h TOS ^a 后的 FTS 性能						
	洗涤步骤		X	FTY	CH ₄	C ₂ =	C ₂ 比	C ₃ =	C ₃ 比
		wt%	%	10 ⁻⁴ mol g _{Fe} ⁻¹ s ⁻¹	%	%	O/(O+P)	%	O/(O+P)
19	是	29	29	5.60	7.2	2.1	0.45	6.7	0.88
20	否	38	38	4.44	8.6	2.3	0.39	6.9	0.84

[0103]

[0104] a) FTS条件:340℃,20巴,CO:H₂=1以及30,000h⁻¹。

[0105] 表11证明了催化剂20在催化性能方面与催化剂19相比未有显著差别。这可简化MOF的合成,因此使制造成本最小化,因为在MOF的制备中无需洗涤步骤(去除溶剂和/或连接剂分子)。

[0106] 比较例(CE_x A)(未促进;MIL-101作为前体)

[0107] 对于催化剂21,使用MIL-101(Fe)作为Fe MOF前体。在500℃以每分钟2℃的速度热解MIL-101(Fe)8个小时。

[0108] 催化剂21的电子显微镜分析证明Fe的分布与催化剂9非常相似(平均粒径~3.6nm)。

[0109] 将10毫克(mg)(大约20微升(μL))大小为80-100目(177μm至150微米(μm))的每一种催化剂与100μL的SiC预混合,以生产预混合的样品,并将所述预混合的样品装载到管状微反应器(内径4mm,长度16毫米)中。在将所述预混合样品暴露于合成气之前,在氢气气氛下活化样品(3巴(3x 10⁵帕斯卡(Pa))/425℃/3h)。使反应器温度降至340℃,然后将反应器内的气氛改变为氢气和一氧化碳的混合物(CO 45体积%,H₂ 45积%,以及He 10体积%,全部体积%以CO、H₂以及He的合并体积计),并将反应器压力提高至20巴(2×10⁶Pa)。在100个小时(hr)期间以标准的温度和压力(cm³/min(STP))以每分钟10立方厘米合成气流速进行催化检测。表12汇总了催化剂的检测结果。

[0110] 表12催化剂9-21的平均粒径、Fe负荷以及在90小时TOS后的催化性能:CO的转化率(X,%)、铁蠕变(FTY,mol g_{Fe}⁻¹s⁻¹)、甲烷(CH₄)以及C₂-C₃烯烃的选择性(表示为Cmol.%),以及烯烃中C₂烃和C₃烃的分数。

[0111]

催化剂	d_{Fe} nm	Fe wt%	90 h TOS ^a 后的 FTS 性能						
			X, %	FTY $10^{-4} \text{ mol g}_{Fe}^{-1} \text{ s}^{-1}$	CH ₄ %	C ₂ = %	C ₂ 比 O/(O+P)	C ₃ = %	C ₃ 比 O/(O+P)
9	3.6	38	76	3.55	15.5	1.1	0.13	6.2	0.64
21	>3	42	65	2.90	17.0	1.4	0.11	5.7	0.54

[0112] a) FTS条件: 340°C, 20巴, CO:H₂=1以及30,000h⁻¹。

[0113] 表12中显示的催化数据证明了MOF类型决定了Fe负荷和铁粒径。粒径对FTS催化性能具有重要的作用,即链生长可能性和烯烃的生产。对于全部催化剂而言,均获得活化且选择性的FTS催化剂。

[0114] 比较例B(未促进;在材料上加上额外的碳)

[0115] 对于催化剂22-24的每一种,使用Basolite™ F-300作为Fe-MOF前体。经由初湿含浸法加入大量的糠醇(“FA”),作为改变前体的Fe/C比的方式。在浸渍后,以每分钟2°C的速度将浸渍的前体加热至80°C和150°C的温度,并在氮气氛中分别维持所述温度14小时和六个(6)小时,以作用FA的聚合。在聚合后,在氮气氛中于500°C的温度碳化所述前体八个(8)小时。下表13显示了对于催化剂22-24的每一种而言的FA的体积百分比(vol%)、Fe的重量百分比(wt%)以及以纳米表示的Fe粒径。

[0116] 表13催化剂22-24的Fe负荷和铁的平均粒径

[0117]

催化剂	FA vol. %	Fe wt%	d_{Fe} nm
22	15	32	2.5
23	30	27	2.6
24	50	25	3.3

[0118] 电子显微镜分析显示催化剂22-24以嵌入在碳基质中的充分分散的球形纳米颗粒(平均Fe粒径从2.5nm至3.3nm)。原位穆斯鲍尔光谱使得能够识别和量化合成过程中所形成的铁相的类型。热解后,26%的铁物质为FeC_x相形态。在暴露于合成气后,89%的铁物质以用于FTS的活性Hägg碳化物(x-Fe₅C₂)存在。

[0119] 将10mg大小为80-100目的每一种催化剂与100μL的SiC预混合,以生产预混合的样品,并将所述预混合的样品装载到管状微反应器(内径4mm,长度16毫米)中。在将所述预混合样品暴露于合成气之前,在氢气气氛下活化样品(3巴(3x 10⁵帕斯卡(Pa))/425°C/3h)。使反应器温度降至340°C,然后将反应器内的气氛改变为氢气和一氧化碳的混合物(CO 45体积%, H₂ 45体积%, 以及He 10体积%, 全部体积%以CO、H₂以及He的合并体积计),并将反应器压力提高至20巴(2×10⁶Pa)。在100个小时(hr)期间以标准的温度和压力(cm³/min(STP))以每分钟10立方厘米合成气流速进行催化检测。下表14汇总了催化剂的检测结果。

[0120] 表14催化剂22-24在4小时和100小时TOS后的催化性能:CO的转化率(X,%),铁蠕变(FTY, mol g_{Fe}⁻¹ s⁻¹)、甲烷(CH₄)以及C₂-C₃烯烃的选择性(表示为Cmol.%),以及烯烃中C₂烃和C₃烃的分数。

[0121]

催化剂	4h TOS ^a 后的性能				100 h TOS ^a 后的性能						
	X %	CH ₄ %	C2 比 O/(O+P)	C3 比 O/(O+P)	X %	FTY 10 ⁻⁴ mol g _{Fe} ⁻¹ s ⁻¹	CH ₄ %	C2= %	C2 比 O/(O+P)	C3= %	C3 比 O/(O+P)
22	69	14.2	0.2	0.72	75	4.24	14.8	1.5	0.17	7.7	0.68
23	60	14.6	0.2	0.70	73	4.89	14.6	1.5	0.17	7.4	0.69
24	59	13.8	0.2	0.72	72	5.21	14.7	1.5	0.14	7.6	0.65

[0122] a) FTS条件: 340°C, 20巴, CO:H₂=1以及30,000h⁻¹。

[0123] 表14中数据显示了催化剂22-24在100小时的反应时间(time on stream, TOS)后高的稳定性和活性。产物分布与催化剂22-24没有显著的差别,并且在应用TOS期间没有可感知催化剂的失活。

[0124] 比较例C(未促进;柠檬酸盐前体)

[0125] 重复比较例B,但用柠檬酸铁铵、柠檬酸的溶液和氨水溶液(以总的溶液体积计,25体积百分比的氨)代替BTC(催化剂25)。下表15汇总了催化剂性能检测结果。

[0126] 比较例D(未促进;柠檬酸前体)

[0127] 重复比较例F,但是在乙二醇中溶解柠檬酸铁铵以及柠檬酸(催化剂26)。下表15汇总了催化剂性能检测结果。

[0128] 比较例D(未促进;将额外的碳加入到所述材料的柠檬酸前体)

[0129] 重复比较例F,但是热解聚(乙烯醇)((C₂H₄O)_n, PVA)和柠檬酸铁(FeC₆H₃O₇)的混合物(催化剂27)。下表15汇总了催化剂性能检测结果。

[0130] 表15催化剂6、23、25-27的铁负荷、铁的平均粒径,90h TOS后碳转化率(X,%),铁蠕变(FTY,消耗的CO摩尔数/g Fe/s)以及甲烷选择性(Cmol%)。

[0131]

催化剂	Fe wt%	d nm	90h TOS ^a 后的 FTS 性能		
			X %	FTY 10 ⁻⁴ mol g ⁻¹ s ⁻¹	CH ₄ %
9	38	3.6	76	3.6	15.5
23	27	2.5	73	5.2	15.0
25	35	-20	7	0.33	13
26	27	10-35	3	0.14	24
27	17	n.d.	33	3.4	17

[0132] a) FTS条件: 340°C、20巴, CO:H₂=1, 以及30,000h⁻¹。

[0133] .n.d. 未检测

[0134] 表15中的数据显示,参考材料(催化剂23-25)具有相似的铁负荷,但并非由MOF起始组分获得,且具有比参考催化剂6和23表示的MOF基催化剂低一个数量级的内在催化活性。