

双配体 CuFe@MOFs 材料为前驱体的催化剂的 组分调控对 CO₂ 加氢制 C₂₊ 醇性能的影响

张倩¹ 温月丽^{*1} 王斌² 范鹤鸣¹ 杨晨¹ 宋榕鹏¹ 张维中¹ 黄伟^{*2,3}

(¹太原理工大学环境科学与工程学院, 太原 030024)

(²省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 太原 030024)

(³山西太原理工煤转化技术工程有限公司, 太原 030024)

摘要: 采用水热法制备了以对苯二甲酸和对氨基苯甲酸为配体的双配体 Fe 基 MOFs 材料(MIL-88B(Fe)), 在浸渍一定量 Cu 物种后经氮气气氛焙烧得到活性组分均匀分散的 CuFe 基催化剂。通过改变 2 种配体的比例调控催化剂表面 Fe 活性物种的价态分布, 并考察了其用于固定床反应器上 CO₂ 加氢制 C₂₊ 醇的催化性能, 结合 X 射线衍射(XRD)、H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)、N₂ 吸附-脱附、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)等表征结果发现, 对苯二甲酸与对氨基苯甲酸物质的量之比为 5:2 时, 催化剂表面低价态铁原子占比为 71.27%, 催化剂展现最优的催化活性, CO₂ 转化率为 8.80%, 总醇选择性为 31.52%, 其中 C₂₊ 醇的物质的量分数达到 94.70%。

关键词: 双配体; CuFe@MOFs; 组分调控; 二氧化碳; 加氢; C₂₊ 醇

中图分类号: O643.3; O614.81¹; O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2021)08-1390-09

DOI:10.11862/CJIC.2021.148

Effect of Component Control of Catalysts with Dual Ligand CuFe@MOFs as Precursor on Performance of CO₂ Hydrogenation to C₂₊ Alcohol

ZHANG Qian¹ WEN Yue-Li^{*1} WANG Bin² FAN He-Ming¹ YANG Chen¹

SONG Rong-Peng¹ ZHANG Wei-Zhong¹ HUANG Wei^{*2,3}

(¹College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(²State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan 030024, China)

(³Shanxi Taiyuan Coal Conversion Technology Engineering Co., Ltd., Taiyuan 030024, China)

Abstract: CuFe@MOFs derived catalysts were synthesized by introducing a second ligand, *p*-aminobenzoic acid, in the hydrothermal synthesis of MIL-88B(Fe), which was followed by impregnation with Cu species. The physicochemical properties of the catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), H₂-temperature programmed reduction (H₂-TPR), N₂ adsorption-desorption, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The catalytic performance of the catalysts for hydrogenation of CO₂ to C₂₊ alcohol (C₂₊OH) was tested in a fixed bed reactor. The results show that the elements of active components were evenly dispersed, and the active species distribution on the catalyst surface can be controlled by adjusting the molar ratio of two ligands (terephthalic acid to *p*-aminobenzoic acid ligands) in the raw materials. When the molar ratio of terephthalic acid to *p*-aminobenzoic acid was 5:2, the proportion of low-valence iron of the as-obtained catalyst was the highest (71.27%). Accordingly, this catalyst showed the best performance for CO₂ hydrogenation to C₂₊OH, that the conversion of CO₂ was 8.80%, the selec-

收稿日期:2021-01-28。收修改稿日期:2021-04-25。

国家科技支撑计划项目(No.2013BAC14B04)、国家自然科学基金(No.21336006)、山西省重点研发计划项目(No.201803D421099, 201803D121043)和山西省留学基金委资助项目(No.2017-035)资助。

*通信联系人。E-mail: wenyueli@tyut.edu.cn, huangwei@tyut.edu.cn

tivity of total alcohol (ROH) was 31.52% and the molar fraction of C₂₊OH was 94.70%. This might be due to the high proportion of low-valence iron species and the well-dispersed active components.

Keywords: dual ligand; CuFe@MOFs; composition control; carbon dioxide; hydrogenation; C₂₊ alcohol

0 引言

人类对化石燃料的过度依赖不仅导致能源短缺,还引发了因 CO₂ 过度排放所带来的一系列环境问题^[1-2]。CO₂ 减量化、资源化利用已引起国际社会的广泛关注^[3-4]。习近平总书记在 2020 年召开的联合国大会上也倡导通过“人工碳汇”实现“碳中和”目标。

CO₂ 催化加氢转化为燃料或其它高附加值化学品,是固定化、资源化利用 CO₂ 的经济有效的途径,可以实现“资源—CO₂—资源”的可持续循环利用,具有重要的战略意义^[5-7]。相比于甲醇,加氢产物中的 C₂₊ 醇合成需要同时控制 CO₂ 还原和碳链的增长^[8-9],更具有挑战性。

当前制约 CO₂ 加氢合成 C₂₊ 醇工业化的因素主要是催化剂催化效率低、寿命短、稳定性差等问题。在催化剂的研究中,改性费托催化剂^[10-11]因原料易得、价格低廉颇受关注。其中,相比于稳定性差、醇选择性低的 CuCo 催化剂,CuFe 双组分催化剂更具催化优势,因为其中的 Fe 可以同时催化逆水煤气变换(RWGS)和费托合成(FTS)反应^[12],Cu 既能活化 H₂ 又对 CO 非解离插入具有活性。然而,铜活性组分在高温加氢条件下容易发生迁移,引起颗粒团聚、烧结^[7],导致催化剂活性和稳定性差^[13],在一定程度上阻碍了 CuFe 基催化剂的应用。目前的研究均集中于引入载体或助剂以期提高金属的分散性、相互作用、酸碱性能进而提高其催化性能^[14-16],而载体、助剂的使用不仅提高了成本也增加了实验的难度和不可控因素。

金属-有机框架化合物(metal-organic frameworks, MOFs)是以金属离子或金属簇作节点、以有机配体作连接体,通过两者间某一种或多种作用力组装成的周期性多孔结构^[17]。这种结构可以将活性金属均匀分散^[18],焙烧后有效地防止了活性组分的烧结团聚,同时配体也会对双活性位点的协同作用、催化剂表面酸碱性能调节^[19]产生一定作用。因此本课题组前期尝试了引入 MOFs 结构来改善催化剂的稳定性和 C₂₊ 醇产物选择性,研究发现,配体在氮气气氛焙烧后可得到均匀分散的低价金属氧化物或碳

化物,一定程度上避免了活性金属的烧结,但由于制备方法是 Cu 浸渍到 MIL-88B(Fe) 结构中,没有实现 2 种活性金属均固定在 MOFs 骨架中。为了进一步将 2 种活性金属同时固定在 MOFs 材料骨架,并引入碱性配体来提高 CO₂ 的活化性能,探索 MOFs 材料配体组成及比例对催化剂表面活性物种分布及其在 CO₂ 加氢制 C₂₊ 醇反应中的活性关联和制约机制,我们以硝酸铜、硝酸铁为金属源,尝试通过在 MIL-88B(Fe) 前驱体制备过程中引入第二种配体对氨基苯甲酸(*p*-ABA),并通过改变对苯二甲酸(PTA)和对氨基苯甲酸的比例来调控催化剂表面 Fe 物种的组成,进而考察表面组成与催化活性间的关联因素。

1 实验部分

1.1 实验原料

硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O)、硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O)、无水氢氧化钠(NaOH)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)购自天津市科密欧化学试剂有限公司;甲醇购自天津市汇杭化工科技有限公司;PTA、*p*-ABA 购自美国 Sigma-Aldrich 公司;蒸馏水(DI)购自太原理工大学中试基地(pH≈7);石英砂(SiO₂)购自天津化学试剂三厂,以上试剂均为分析纯。H₂(纯度不低于 99.99%)、CO₂(纯度不低于 99.99%)、N₂(纯度不低于 99.99%)购自太原市福江特种气体有限公司。

1.2 仪器设备

合成中所用仪器有:FA2003 型电子天平(天津天马仪器厂)、DF-101S 型磁力水浴锅(天津工兴电器厂)、BT100K 型蠕动泵(河北保定创锐有限公司)、FYF2008 型水热釜(上海志泽生物科技发展有限公司)、101-1 型电热鼓风干燥箱(北京科伟永兴仪器有限公司)、TG16-WS 型台式高速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司)、SK2-4-2Q 型管式炉(天津市天有利电炉有限责任公司)、DF-4A 型压片机(天津港东科技发展有限公司)。

1.3 催化剂制备

将 20.20 g Fe(NO₃)₃·9H₂O、8.31 g PTA 和一定量 *p*-ABA 分别溶于 DMF 溶液中,待分散均匀后将 2 种

溶液混合搅拌 30 min,用蠕动泵滴加到 20 mL NaOH ($4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)溶液中,滴加完毕后溶液在室温下搅拌 30 min,然后转移到 100 mL 内衬为聚四氟乙烯的反应釜中,100 °C 下水热反应 24 h。冷却至室温,去掉上层清液后,依次用 DMF、甲醇溶液洗涤、离心 3 次。将固体分离物放置烘箱在 60 °C 干燥 12 h。将所得固体(Fe 基 MOFs)缓慢分散到 250 mL $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液($m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}:m_{\text{Fe-MOF}}=0.15$)中,室温下搅拌 24 h,然后升温至 90 °C 搅拌蒸干,继续于烘箱中 60 °C 下干燥 12 h 后,在管式炉氮气气氛下 650 °C 焙烧 4 h,制得 $\text{C}_{m:n}$ 催化剂, $m:n$ 为 PTA 和 p -ABA 的物质的量之比。

1.4 材料表征

X 射线衍射(XRD)测试在 DX-2700 型 X 射线衍射仪(丹东方圆)上进行,采用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154184 \text{ nm}$),工作电流为 30 mA,电压 40 kV,扫描范围 $5^\circ \sim 85^\circ$,扫描速率 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)测试在 TP-500 型吸附仪(天津先权)上进行。将 50 mg 催化剂升温至 150 °C,用氮气吹扫 30 min,再降温至 50 °C,切换为体积分数为 5% H_2 -95% N_2 的还原气吸附 30 min,然后以 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 800 °C 进行程序升温还原,用热导检测器(TCD)检验耗氢量。

N_2 吸附-脱附表征在 QDS-30 型物理吸附仪(美国康塔)上进行。将催化剂造粒后在真空 200 °C 下预处理 4 h,然后在液氮中采用 N_2 吸附法测定,比表面积采用 BET(Brunauer-Emmett-Teller)法计算,孔容、孔径采用 BJH(Barret-Joyner-Halenda)法计算。

扫描电子显微镜(SEM)测试在 Quanta 400 FEG 型场发射电子显微镜上进行,加速电压为 20 kV,采用能量分布面扫描分析(EDS-mapping)来分析元素

的分散性。

X 射线光电子能谱(XPS)测试在 ESCALAB 250 型光谱仪(赛默飞世尔科技公司)上进行,Al $K\alpha$ 为辐射源($h\nu=1486.6 \text{ eV}$, 12.5 kV, 16 mA),真空度为 $p=8 \times 10^{-10} \text{ Pa}$,以结合能为 284.8 eV 的 C1s 为标准进行校正。

1.5 催化剂活性评价

CO_2 加氢反应在连续性不锈钢固定床反应器上进行,将 1.0 mL 催化剂置于内径为 8 mm、上下装有 40~60 目石英砂的反应管,常压于 350 °C 采用总流量为 $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、体积比 $V_{\text{H}_2}:V_{\text{N}_2}=1:4$ 的混合还原气原位预活化 6 h,待温度降至室温后切换为体积比 $V_{\text{CO}_2}:V_{\text{H}_2}=1:3$ 、总流量为 $120 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的混合反应气(条件设置为 4 MPa、310 °C、空速 GHSV=7 200 h^{-1}),对催化剂进行活性评价。反应稳定后产物采用 GC-950N 气相色谱仪(南京伽诺仪器仪表有限公司)进行在线分析,气相 CO 、 CH_4 、 CO_2 等经 TDX-01 型填充柱分离后由 TCD 检测;烃类、醇类及液相产物等经 PEG-20M 型填充柱分离后由火焰离子检测器(FID)检测。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 为制备的催化剂的 XRD 图。由图 1a 可知反应前所有催化剂均出现 Fe^0 (PDF No.87-0721)、 Cu^0 (PDF No.02-1225)、 Fe_3O_4 (PDF No.89-2355)、 FeO (PDF No.89-0687)的特征衍射峰,但其结晶度存在差异;结合图 1b 发现随着 p -ABA 比例的增大, Fe_3O_4 衍射峰减弱, FeO 衍射峰增强,说明 p -ABA 的加入有利于低价态铁的形成;由图 1c 可知反应后催化剂物相除 Cu^0 、 Fe_3O_4 外,在 $2\theta=41.2^\circ$ 、 44.1° 、 47.3° 位置处出现

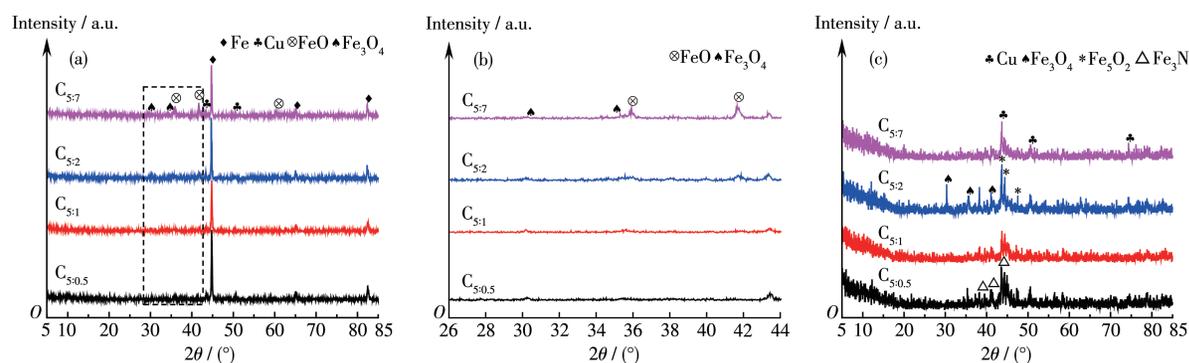


图 1 制备的催化剂的 XRD 图: (a) 反应前; (b) 局部放大; (c) 反应后

Fig.1 XRD patterns of as-prepared catalysts: (a) before reaction; (b) partial enlarged drawing; (c) after reaction

Fe₃C₂(PDF No. 51-0997)物种的特征衍射峰; $2\theta = 38.2^\circ$ 、 41.1° 、 43.6° 处出现 Fe₃N(PDF No. 83-0877)物种的特征衍射峰,说明催化剂在反应过程中 Fe 物相发生了变化^[20]。比例为 5:2 时低价 Fe₃O₄、Fe₃C₂ 物种的衍射峰最强,说明这种状态下低价态铁含量最多。

根据 Scherrer 公式计算了催化剂反应前后的 Cu⁰ 晶粒尺寸(表 1)。由表可知,反应后颗粒尺寸发生不同程度的减小,说明催化剂结构对 Cu 物种有较好的分散性,反应过程中没有发生团聚,而小尺寸铜晶粒拥有比较多的开放位面和边缘缺陷位点,有

表 1 制备的催化剂中 Cu⁰ 晶粒尺寸

Table 1 Crystal size of Cu⁰ in as-prepared catalysts

Catalyst	Cu ⁰ crystal size / nm	
	Before reaction	After reaction
C _{5:7}	50.0	32.0
C _{5:2}	43.0	27.6
C _{5:1}	34.6	34.1
C _{5:0.5}	48.1	33.4

利于和关键反应中间产物的结合^[21],促进反应的进行。

2.2 N₂ 吸附-脱附分析

图 2 为制备的催化剂反应前(a、b)后(c、d)的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布图。根据 IUPAC 分类,反应前后催化剂均为 IV 型等温线,说明催化剂在反应过程中结构没有发生变化,属于典型的介孔材料。低压区($p/p_0 < 0.4$)样品的 N₂ 吸附量逐渐增加,属于物理吸附;高压区($p/p_0 > 0.4$)出现 H3 型回滞环,说明没有出现限制性吸附^[23]。由孔径分布图可知反应前后催化剂孔结构丰富,2~32 nm 范围的孔同时存在,2~7 nm 孔分布较均匀,3~4 nm 孔最多,并且 *p*-ABA 用量的改变不会对其结构产生明显影响。

表 2 列出了催化剂反应前后的织构参数,随着 *p*-ABA 的增加,反应前(后)各催化剂之间比表面积、孔容、孔径差异较小,说明 *p*-ABA 用量对催化剂结构性质影响较小;相比于反应前,反应后催化剂比表面积发生不同程度的减小,孔容、孔径变化较不

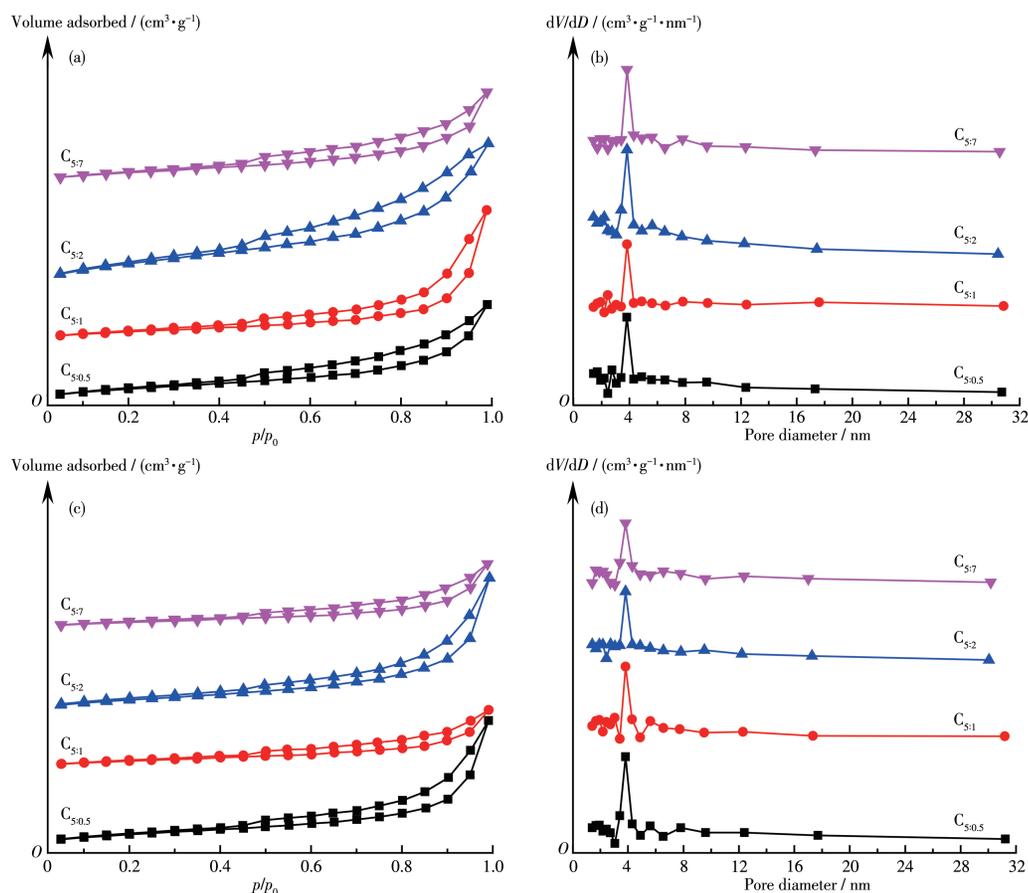


图 2 制备的催化剂反应前(a、b)后(c、d)的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布图

Fig.2 N₂-adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of as-prepared catalysts before (a, b) and after (c, d) reaction

表2 制备的催化剂反应前后的织构性质

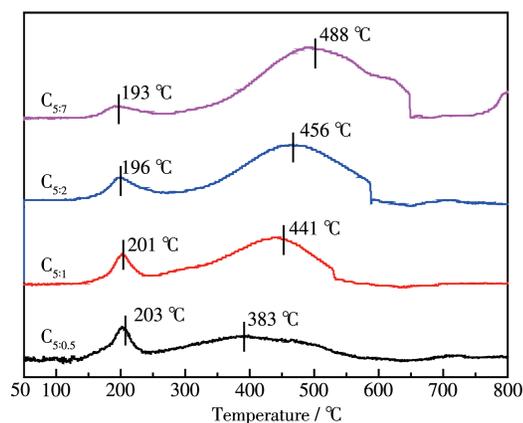
Table 2 Texture parameters of as-prepared catalysts before and after reaction

Catalyst	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$		$V_{\text{BJH}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$		D / nm	
	Before	After	Before	After	Before	After
$\text{C}_{5:7}$	20	12	0.04	0.04	4.3	6.6
$\text{C}_{5:2}$	46	21	0.06	0.08	3.4	3.4
$\text{C}_{5:1}$	17	14	0.05	0.03	4.9	5.6
$\text{C}_{5:0.5}$	26	24	0.04	0.06	3.8	3.8

明显,可能是反应过程中轻微积碳所致。 $\text{C}_{5:2}$ 催化剂反应后比表面积、孔容偏大,晶粒尺寸偏小,结合SEM、EDS-Mapping分析结果可推测,此催化剂中活性组分分散均匀,没有严重的烧结、团聚现象发生,结合活性数据,这可能是其催化活性较高的原因之一。

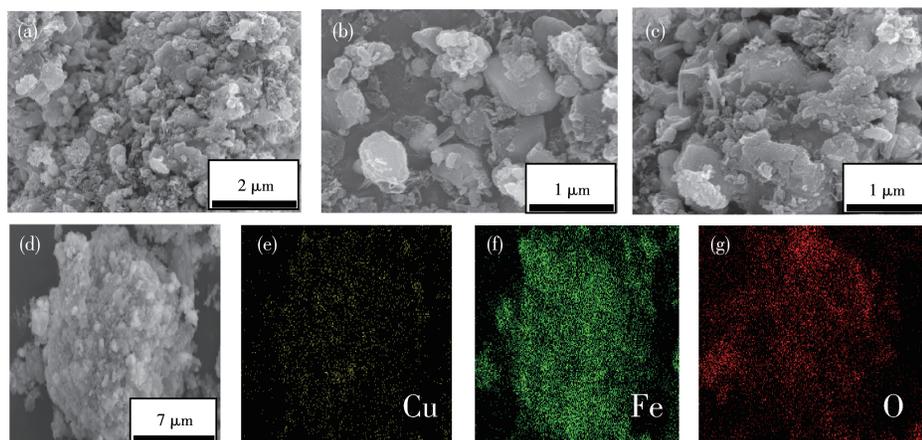
2.3 H_2 -TPR 分析

为了进一步研究催化剂原位活化后的活性物种组成,对焙烧后催化剂进行了 H_2 -TPR表征(图3)。可见催化剂均在190~250 °C和250~650 °C范围内出现2个主要的还原峰,分别归属于Cu物种($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$)、Fe物种($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$)的还原^[20,22],随着 p -ABA比例的增大,Cu物种还原峰向低温发生偏移,Fe物种还原峰向高温发生移动。第一个峰的出现说明催化剂中还存在铜的氧化物,由于其含量低或者分散性较好,XRD中没有出现对应的特征衍射峰;目前关于 Fe_3O_4 、 FeO 的还原温度没有明确的界定,所以第二个峰归属于低价态铁的还原。 H_2 -TPR、XRD表征结果结合二氧化碳加氢反应条件可知,催化剂在反应前经氢、氮混合气350 °C还原后,真正的活性组分为 Cu^0 、 Fe_3O_4 以及以低价态形式存在的Fe物种。

图3 制备的催化剂的 H_2 -TPR曲线Fig.3 H_2 -TPR profiles of as-prepared catalysts

2.4 SEM 分析

为了清晰地看到催化剂表面形貌及各元素分布,对 $\text{C}_{5:2}$ 催化剂(反应后)做了SEM和EDS-Mapping表征。如图4所示,从图a中可以看到催化剂出现均匀的片层状结构,堆叠形成丰富的孔道,结合图2b孔径分布结果可知,这可能是催化剂同时存在2~30 nm尺寸范围孔道的原因。增大放大倍数(图4b和4c),出现梭形杆状结构,这些结构更有利于活性位点的暴露,促进催化剂与原料气体充分接触。图4e

图4 催化剂 $\text{C}_{5:2}$ 的SEM图(a~d)和Cu、Fe、O元素分布(e~g)Fig.4 SEM images (a~d) and element distribution (e~g) of $\text{C}_{5:2}$ catalyst

(Cu)、4f(Fe)、4g(O)为EDS-mapping元素分布图,可以看出Cu、Fe、O元素均匀分散,进一步证明了配体的引入有利于Cu、Fe组分的分散和相互作用,同时也有利于活性组分的暴露,增大与反应气的接触几率,促进催化反应的进行。

2.5 XPS分析

应用XPS对催化剂反应后的组成、金属价态进行了分析。表3为催化剂各元素表面含量,除C、O、Cu、Fe主要元素外,还有微量N元素,与XRD表征结果中Fe₃N物种衍射峰的出现一致。由于该系列催化剂在制备过程中配体用量较多,热解条件下分解产生的C富集于表面,导致其原子占比多达52.38%以上;随着p-ABA用量的增加,Cu、Fe金属原子占比呈现先增大后减小的火山型趋势,配体比例为5:2时Cu、Fe位点暴露最多,分别为2.38%、3.29%,这也是C_{5:2}催化剂活性较好的原因之一;N元素含量随p-ABA比例增大逐渐增多,n_{PTA}:n_{p-ABA}=5:2时达到

0.77%,进一步增大用量其N元素含量变化较不明显,从活性金属表面含量和经济成本两方面考虑,配体PTA、p-ABA的最佳比例为5:2。有文献指出Fe⁰[24]、Fe₅C₂[25-26]有利于碳链增长,Fe²⁺有利于H₂解离,为了探究催化剂表面Fe活性物种的存在形式,关联配体组成及配比与活性物种分布及催化剂活性间的关系,图5对反应后Fe2p XPS(a)及其分峰拟合谱图(b)进行了分析。图5a中该系列催化剂在结合能为724.4、711.2 eV处出现2个峰,并且其自旋轨道耦合(ΔE)为13.2 eV,这些特征参数对应于Fe₃O₄物种中的Fe³⁺和Fe²⁺[27];在718.2 eV附近没有出现卫星峰,说明反应后催化剂中不存在Fe₂O₃[28],与XRD表征结果相一致,表明Fe被还原为低价态物种。为了计算不同形式的Fe含量,对Fe2p进行了分峰拟合,结合能712.5、710.7、707.5 eV处的峰分别归属于Fe³⁺、Fe²⁺、Fe⁰或Fe₅C₂[29-31],从计算结果(表4)可以发现随着p-ABA用量的增加,Fe³⁺占比先减小后增大,

表3 基于XPS的所制备催化剂中各元素组成及含量

Table 3 Elemental analysis results of as-prepared catalysts derived from XPS

Catalyst	Surface atomic content / %				
	C	O	N	Cu	Fe
C _{5:7}	55.51	39.10	0.78	1.90	2.72
C _{5:2}	65.37	28.19	0.77	2.38	3.29
C _{5:1}	52.38	42.01	0.71	2.24	2.66
C _{5:0.5}	55.98	40.68	0.65	1.13	1.56

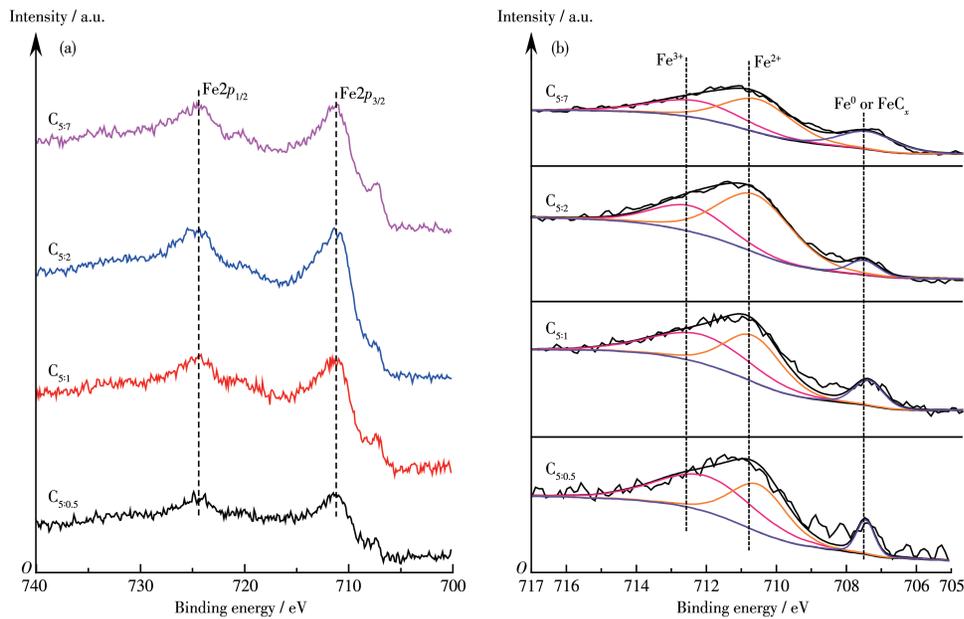


图5 制备的催化剂反应后的Fe2p XPS谱图

Fig.5 Fe2p XPS spectra of as-prepared catalysts after reaction

表4 制备的催化剂反应后样品表面Fe物种组成及占比

Table 4 Composition and proportion of Fe species in the surface of as-prepared catalysts after reaction

Catalyst	Surface atomic fraction / %				χ^2
	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ⁰ or FeC _x	Low-valence Fe	
C _{5:7}	31.79	47.26	20.95	68.21	1.28
C _{5:2}	28.73	64.72	6.55	71.27	1.52
C _{5:1}	44.94	42.82	12.24	55.06	2.69
C _{5:0.5}	51.71	39.13	9.16	48.29	2.53

Fe²⁺及低价态铁(Fe²⁺、Fe⁰和Fe₅C₂总和)占比先增大后减小, $n_{\text{PTA}}:n_{p\text{-ABA}}=5:2$ 时低价态铁的原子占比最大, 为71.27%, 说明催化剂C_{5:2}中Fe主要以低价形式存在, 与XRD表征结果(图1b)一致。结合活性数据发现, 低价态Fe含量高有利于醇类尤其是C₂₊醇的生成, 这与本课题组前期的研究结果相一致^[32]。同时通过对C1s XPS谱图(图6)的分析发现, 反应后催化剂均出现4个峰, 结合能位于289.5 eV的峰归属于C=O键, 285.6 eV处的峰归属于C—C键, 低结合能

284.8、284.1 eV处的峰分别归属于表面无定形碳物种和FeC_x物种^[33-34], 结合XRD、Fe2p XPS结果可知, FeC_x物种在催化剂中主要以Fe₅C₂形式存在。

2.6 催化剂活性分析

表5列出了制备的催化剂用于CO₂加氢反应的活性评价数据。可见, 反应产物以CO、烃类为主, 约占总产物的70.0%。随着 p -ABA用量的增加, CO₂转化率不断增大, 说明氮掺杂有利于促进CO₂的吸附、活化, 可能是由于掺杂的N会与活性金属、CO₂发生相互作用, 从而降低CO₂解离的活化能^[35-36]; 同时CO选择性先减小后增大, 总醇选择性先增大后减小, 与低价态铁的含量的变化趋势(表4)一致, 当配体PTA和 p -ABA的比为5:2时, 催化剂表面低价态铁含量最高, 总醇(ROH)选择性最大, CO选择性最小, 说明低价态铁的存在能够抑制RWGS反应, 有利于反应向生成醇的方向进行, 此时C₂₊醇(C₂₊OH)的时空收率(STY)达到峰值45.49 mg·mL⁻¹·h⁻¹。

表6展示了产物中各种醇的选择性及在总醇中的分布。由表可以看出, 随着 p -ABA用量的增加, 甲醇、丙醇选择性相对较小且呈现波动式变化, 说明氮含量的变化对其没有明显作用规律; 而此时乙醇选择性先增大后减小, 与总醇选择性变化趋势保持一致。根据各类醇在总醇中的分布可知, 产物醇中主要以乙醇为主, 可能归因于催化剂结构的限域作用, 当最可几孔径为3~4 nm时, 乙醇的物质的量分数最高, 而较大的孔径则倾向于生成乙醇偶联产

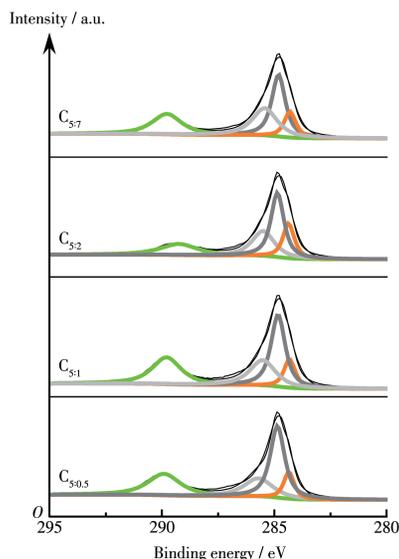


图6 制备的催化剂反应后的C1s XPS谱图

Fig.6 C1s XPS spectra of as-prepared catalysts after reaction

表5 制备的催化剂的催化性能

Table 5 Catalytic performance of as-prepared catalysts

Catalyst	CO ₂ conversion / %	Selectivity / %			STY ^a / (mg·mL ⁻¹ ·h ⁻¹)	
		CO	C _n H _m ^b	ROH	C ₂₊ OH	
C _{5:7}	9.51	52.30	16.99	30.71	44.38	
C _{5:2}	8.80	48.08	20.40	31.52	45.49	
C _{5:1}	8.66	52.68	20.46	26.86	35.83	
C _{5:0.5}	7.55	55.18	20.07	24.76	29.88	

^a STY: space time yield; ^b C_nH_m: hydrocarbons.

表6 制备的催化剂催化作用下醇产物中各类醇分布
Table 6 Alcohol distributions in total alcohol catalyzed by as-prepared catalysts

Catalyst	Selectivity* / %				Alcohol distribution* / %				
	Methanol	Ethanol	Propanol	Butanol	Methanol	Ethanol	Propanol	Butanol	C ₂₊ OH
C _{5:7}	1.91	16.60	3.31	8.89	6.22	54.05	10.78	28.95	93.78
C _{5:2}	1.67	19.87	4.78	5.20	5.30	63.04	15.16	16.50	94.70
C _{5:1}	2.04	17.56	2.65	4.61	7.59	65.38	9.87	17.16	92.41
C _{5:0.5}	1.72	15.33	2.74	4.97	6.95	61.91	11.07	20.07	93.05

* Molar fraction.

物丁醇。随着 *p*-ABA 用量的增加,丁醇选择性明显变大,当2种配体的比例为5:7时最大,此时 Fe₅C₂ 占比最多,Fe₅C₂ 被认为能促进 C—C 偶联,有利于碳链增长^[25,37-38],这可能是丁醇选择性增大的原因。

在总醇中,甲醇的物质的量分数较低,C₂₊醇总物质的量分数都达到了92.0%以上,其中乙醇占主要部分。图7对低价态铁占比与总醇选择性(a)、低价态铁占比与C₂₊醇选择性(b)进行了线性拟合,*R*²分别达到0.999 8、0.998 8,呈现较好的相关性,说明低价态铁有利于CO₂加氢合成C₂₊醇,关于其反应机理有待进一步研究。综上所述,分散性较优的催化剂结构有利于低价态铁的形成,进而促进了CO₂加氢制C₂₊醇,2种配体比例为5:2时低价态铁占比最高,催化效果最佳,CO₂转化率为8.80%,总醇选择性为31.52%,其中C₂₊醇物质的量分数达到94.70%。表7对不同CuFe基催化剂用于CO₂加氢制C₂₊醇的催化性能进行了对比,可以发现与多组分催化剂相比,

以MOFs为前驱体制备的CuFe双组分催化剂用于CO₂加氢制C₂₊醇时,催化性能较优,反应条件相对温和,GHSV较高,产物醇中C₂₊醇物质的量分数较高。

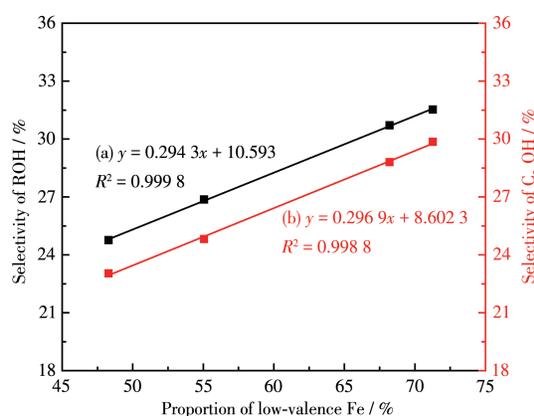


图7 低价态铁含量与总醇选择性 (a)及C₂₊醇选择性 (b)关系图

Fig.7 Relationships between content of low-valence iron and selectivity of ROH (a) and C₂₊OH (b)

表7 CuFe催化剂用于CO₂加氢制C₂₊醇的催化性能

Table 7 Catalytic performance of CuFe catalyst for CO₂ hydrogenation to C₂₊ alcohol

Catalyst	<i>p</i> / MPa	<i>T</i> / °C	GHSV ^a / h ⁻¹	CO ₂ conversion / %	C ₂₊ OH selectivity / %	<i>n</i> _{C₂₊OH} / <i>n</i> _{ROH} / %	Reference
Cu _{0.1} Fe _{0.9}	4	310	7 200	8.80	29.85 ^b	94.70	This work
Cu _{0.1} Fe _{0.9} ^c	4	310	7 200	6.80	37.43	94.06	[32]
Fe6%-CuZnZrO ₂	3	300	3 000	24.15	20.10	11.10	[39]
CuZnFe _{0.5} K _{0.15}	6	300	5 000	42.30	31.90 (mass fraction)	87.10	[40]
3%Cs-Cu _{0.8} Zn _{1.0} Fe _{1.0}	5	330	4 500	36.60	19.80	93.80	[2]
4.6%K-CuMgZnFe	5	320	6 000	30.10	22.80	89.80	[41]

^a GHSV: gas hourly space velocity; ^b Alcohol selectivity was 96.74%; ^c Ligand was terephthalic acid, and the pyrolysis temperature was 350 °C in air.

3 结论

以双配体CuFe@MOFs材料为前驱体制备的催化剂用于CO₂加氢制C₂₊醇,通过实验研究得出以下

结论:

(1) SEM、EDS-mapping表征发现,采用水热浸渍法、氮气焙烧气氛制备的CuFe基催化剂活性组分分散均匀,避免了高温加氢条件下Cu组分团聚、烧结

现象的发生。

(2) 由 XPS 数据可知, 调节 2 种配体(对苯二甲酸、对氨基苯甲酸)的比例可以调控催化剂中低价态铁的分布, 进而对 CO₂ 加氢合成 C₂₊ 醇的催化性能产生影响。当对苯二甲酸和对氨基苯甲酸比例为 5:2 时, 催化剂中低价态铁占比最高, 对 C₂₊ 醇的生成最有利。

(3) 铜铁组分良好的分散性是合成醇的关键, 低价态铁的存在对反应产物的碳链增长起重要作用。

参考文献:

- [1] Wang L X, Guan E J, Wang Y Q, Wang L, Gong Z M, Cui Y, Meng X J, Gates B C, Xiao F S. *Nat. Commun.*, **2020**, **11**(1):1033-1042
- [2] Xu D, Ding M Y, Hong X L, Liu G L, Tsang S C E. *ACS Catal.*, **2020**, **10**(9):5250-5260
- [3] 贾晨喜, 邵敬爱, 白小微, 肖建军, 杨海平, 陈汉平. *化工进展*, **2020**, **39**(9):271-281
JIA C X, SHAO J A, BAI X W, XIAO J J, YANG H P, CHEN H P. *Chemical Industry and Engineering Progress*, **2020**, **39**(9):271-281
- [4] Khan M K, Butolia P, Jo H, Irshad M, Han D, Nam K W, Kim J. *ACS Catal.*, **2020**, **10**(18):10325-10338
- [5] Li J C, Wang L G, Cao Y, Zhang C J, He P, Li H Q. *Chin. J. Chem. Eng.*, **2018**, **26**(11):2266-2279
- [6] Gao P, Zhang L N, Li S G, Zhou Z X, Sun Y H. *ACS Cent. Sci.*, **2020**, **6**(10):1657-1670
- [7] 李静, 靳博哈, 岳海荣, 应建康. *应用化工*, **2016**, **45**(11):2005-2008
LI J, JIN B H, YUE H R, YING J K. *Applied Chemical Industry*, **2016**, **45**(11):2005-2008
- [8] Ouyang B, Xiong S, Zhang Y H, Liu B, Li J L. *Appl. Catal. A*, **2017**, **543**:189-195
- [9] Wang Y, Zhang J J, Qian Q L, Bediako B B A. *Green Chem.*, **2019**, **21**:589-596
- [10] Wang P, Bai Y X, Xiao H, Tian S P, Zhang Z Z, Wu Y Q, Xie H J, Yang G H, Han Y Z, Tan Y S. *Catal. Commun.*, **2016**, **75**:92-97
- [11] Xiang Y, Chitry V, Liddicoat P, Felfer P, Cairney J, Ringer S, Kruse N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**(19):7114-7117
- [12] He Z H, Cui M, Qian Q L, Zhang J J, Liu H Z, Han B X. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2019**, **116**(26):12654-12659
- [13] Hong Z S, Cao Y, Deng J F, Fan K N. *Catal. Lett.*, **2002**, **82**(1):37-44
- [14] 向航, 李静, 曹建新, 杨林. *现代化工*, **2015**, **35**(2):27-31
XIANG H, LI J, CAO J X, YANG L. *Modern Chemical Industry*, **2015**, **35**(2):27-31
- [15] 付华, 章敏, 郑华艳, 李忠. *天然气化工-C1 化学与化工*, **2019**, **44**(1):129-134
FU H, ZHANG M, ZHENG H Y, LI Z. *Natural Gas Chemical Industry*, **2019**, **44**(1):129-134
- [16] Luk H T, Mondeli C, Mitchell S, Curulla F D, Stewart J A, Perez R J. *J. Catal.*, **2019**, **371**:116-125
- [17] 蒋秀燕, 荣念新, 邱田田, 钱瑞, 王燕珍, 赫庆鹏, 黄现强. *无机化学学报*, **2017**, **33**(12):2303-2310
JIANG X Y, RONG N X, QIU T T, QIAN R, WANG Y Z, HAO Q P, HUANG X Q. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2017**, **33**(12):2303-2310
- [18] 刘超恒, 郭晓明, 钟成林, 李亮, 华玉喜, 毛东森, 卢冠忠. *无机化学学报*, **2016**, **32**(8):1405-1412
LIU C H, GUO X M, ZHONG C L, LI L, HUA Y X, MAO D S, LU G Z. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2016**, **32**(8):1405-1412
- [19] 辛亮亮, 孙琪, 杨琳燕, 李存, 马吉飞. *天津农业科学*, **2019**, **25**(4):80-85
XIN L L, SUN Q, YANG L Y, LI C, MA J F. *Tianjin Agricultural Sciences*, **2019**, **25**(4):80-85
- [20] Shi X P, Yu H B, Gao S, Li X Y, Fang H H, Li R J, Li Y Y, Zhang L J, Liang X L, Yuan Y Z. *Fuel*, **2017**, **20**(1):241-248
- [21] Natesakhawat S, Ohodnicki P J, Howard B, Lekse J, Baltrus J, Mayranga C. *Top. Catal.*, **2013**, **56**:1752-1763
- [22] Francielle C F M, Jose M A, Elisabete M A. *Mol. Catal.*, **2017**, **458**:297-306
- [23] Gao W, Zhao Y F, Liu J M, Huang Q W, He S, Li C M, Zhao J W, Wei M. *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, **3**(5):1324-1332
- [24] Ding J, Zhao W X, Zi L T, Xu X, Liu Q, Zhong Q, Xu Y. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, **45**(30):15254-15262
- [25] Liu J H, Zhang G H, Jiang X, Wang J H, Song C S, Guo X W. *Catal. Today*, **2020**, **371**(SI):162-170
- [26] Yu H, Fang C Y, Ji X W, Wei J, Ge Q J, Sun J. *ACS Catal.*, **2020**, **10**(20):12098-12108
- [27] Reddy G K, Boolchand P, Smirniotis P G. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**(20):11019-11031
- [28] Turu Y, Peter H. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, **254**:2441-2449
- [29] Shi J J, Hu X M, Madsen M R, Lamagni P, Bjerglund E T, Pedersen S U, Skrydstrup T, Daasbjerg K. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2018**, **1**(7):3608-3615
- [30] Yang C, Zhao H B, Hou Y L, Ma D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(38):15814-15821
- [31] Ramirez A, Gevers L, Bavykina A, Ould-chikh S, Gascon J. *ACS Catal.*, **2018**, **8**(10):9174-9182
- [32] 张维中, 温月丽, 宋镕鹏, 王斌, 张倩, 黄伟. *高等学校化学学报*, **2020**, **41**(6):1297-1305
ZHANG W Z, WEN Y L, SONG R P, WANG B, ZANG Q, HUANG W. *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, **41**(6):1297-1305
- [33] Shigenori U, Hiroaki H, Yoshiyuki H, Hirofumi K, Kunimitsu T, Hideki S, Masahiko A, Masako Y, Sumio I, Kastumi K. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(15):5572-5575
- [34] Mukasyan A S, Roslyakov S, Pauls J M, Gallington L C, Orlova C, Liu X Y, Dobrowolska M, Furdyna J K, Manukyan K V. *Inorg. Chem.*, **2019**, **58**(9):5583-5592
- [35] Pan F P, Zhang H G, Liu K X, Cullen D, More K, Wang M Y, Feng Z X, Wang G F, Wu G, Li Y. *ACS Catal.*, **2018**, **8**(4):3116-3122
- [36] Chang K, Zhang H C, Chen J G, Lu Q, Cheng M J. *ACS Catal.*, **2019**, **9**(9):8197-8207
- [37] An B, Cheng K, Wang C, Wang Y, Lin W B. *ACS Catal.*, **2016**, **6**(6):3610-3618
- [38] Zhang M H, Ren J, Yu Y Z. *ACS Catal.*, **2020**, **10**(1):689-701
- [39] 郭伟, 高文桂, 王华, 田俊杰, 韩冲, 覃志强. *材料导报*, **2013**, **27**(20):44-47
GUO W, GAO W G, WANG H, TIAN J J, HAN C, QIN Z Q. *Materials Review*, **2013**, **27**(20):44-47
- [40] Li S G, Guo H J, Luo C R, Zhang H R, Xiong L, Chen X D, Ma L L. *Catal. Lett.*, **2013**, **143**(4):345-355
- [41] Xu D, Ding M Y, Hong X L, Liu G L. *ACS Catal.*, **2020**, **10**(24):14516-14526