

探讨 Fe 基 CO₂ 加氢制 C₂+ 醇催化剂

余治甫, 吴明铂*

中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580

摘 要 : 随着全球对清洁能源和可持续发展的关注度不断提高, CO₂ 加氢转化为有价值的化学品成为研究热点。Fe 基催化剂由于其成本低、储量丰富以及对 C₂+ 醇具有独特的催化性能, 在 CO₂ 加氢制 C₂+ 醇领域受到广泛关注。本文综述了 Fe 基 CO₂ 加氢制 C₂+ 醇催化剂的研究现状, 包括催化剂的活性相、助剂的作用、载体的影响以及反应机理等方面, 分析了目前该领域存在的问题, 并对未来的研究方向进行了展望。

关 键 词 : 催化剂; CO₂

Discussion on Fe Based Catalysts for CO₂ Hydrogenation to C₂+ Alcohols

Yu Zhifu, Wu Mingbo*

China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580

Abstract : With the increasing global attention to clean energy and sustainable development, CO₂ hydrogenation into valuable chemicals has become a research hotspot. Due to its low cost, abundant reserves and unique catalytic performance for C₂+ alcohols, Fe based catalysts have attracted extensive attention in the field of CO₂ hydrogenation to C₂+ alcohols. In this paper, the research status of Fe based catalysts for CO₂ hydrogenation to C₂+ alcohols was reviewed, including the active phase of catalysts, the role of promoters, the influence of supports and reaction mechanism. The existing problems in this field were analyzed, and the future research direction was prospected.

Keywords : catalyst; CO₂

引言

CO₂ 作为主要的温室气体, 其大量排放导致全球气候变暖等环境问题。同时, CO₂ 也是一种丰富、廉价且可再生的碳资源。将 CO₂ 加氢转化为高附加值的化学品, 如 C₂+ 醇 (乙醇、丙醇等), 不仅可以有效减少 CO₂ 排放, 还能缓解能源危机, 具有重要的环境和经济意义^[1]。在众多用于 CO₂ 加氢的催化剂中, Fe 基催化剂因其具有成本低、储量丰富、对 C-C 键的形成具有良好活性等优点, 成为研究的重点之一。

一、Fe 基催化剂的活性相

Fe 基催化剂在 CO₂ 加氢反应中, 活性构成相对复杂, 其中包括 Fe₃O₄、Fe₅C₂ (Hägg carbide)、 α -Fe 等。这些活性在反应期间并非一成不变, 而是根据反应条件产生相互转化。在低温条件下 Fe₃O₄ 作为活性先驱体存在。随着反应开启, 其中的 H₂ 会对 Fe₃O₄ 发起还原作用, 使其逐渐转化为 α -Fe 或者碳化铁。进一步分析发现, Fe₅C₂ 在 CO₂ 加氢制 C₂+ 醇反应中具有核心作用, 其能有效促进 CO 吸附与活化。这是由于 Fe₅C₂ 独特晶体结构以及电子特性, 能为 CO 分子提供十分适宜的吸附点位, 使 CO 分子化学键产生一定程度上的弱化, 更容易参与后续反应, 极大促进了 C-C 键的形成, 显著提升 C₂+ 醇的选择性^[2]。

此外, α -Fe 在其中也发挥着重要角色作用。在特定反应条件下, α -Fe 与碳化铁之间存在协同效应。 α -Fe 对催化剂表面电子云分布起到调节作用, 影响反应物的吸附与反应中间体的形成。与 Fe₅C₂ 相互配合, 优化催化剂整体性能, 共同推动 CO₂ 加氢制 C₂+ 醇反应的高效进行。并且, 不同活性相的占比和分布, 会随着温度、压力以及 H₂/CO₂ 比例等反应条件的改变而变化, 对反应活性与产物选择产生复杂影响, 这也成为了深入研究催化剂性能调控的重要一环。

二、助剂的作用

为了全面提升 Fe 基催化剂的活性、选择性、稳定性, 需向其

中添加各类助剂，其可细分为电子助剂、结构助剂。

（一）电子助剂

在众多电子助剂中，K 是典型代表。K 原子的电负性较低，在 Fe 基催化剂中加入 K 原子时，会持续向 Fe 原子传递电子，使 Fe 原子的电子云密度发生变化。此类电子云密度的改变可让催化剂对 CO₂ 和 H₂ 的吸附能力显著增强，CO₂ 和 H₂ 能更快地在催化剂表面富集并参与反应。同时，K 还有具备 CO 脱附作用，避免 CO 在催化剂表面上过度吸附造成催化剂中毒，促进反应向生成 C₂₊ 醇的方向进行。需要注意的是，实际操作中应严控 K 添加量，适宜添加量可极大提升 C₂₊ 醇的选择性；一旦添加量过多，会让催化剂表面积炭急速增加，使活性位点被覆盖，最终造成催化剂活性大打折扣^[3]。

（二）结构助剂

以 Al₂O₃ 为例，其是一种十分常见且有效的结构助剂。Al₂O₃ 具有高比表面积以及稳定的物理结构，可将 Fe 物种均匀分散开来，抑制 Fe 颗粒在反应中的团聚现象，有效提升了催化剂比表面积，为后续反应提供更多活性位点。同时，Al₂O₃ 与 Fe 物种间会产生相互作用，形成更加稳定的结构，有助于活性相生成以及稳定存在。此外，SiO₂、TiO₂ 等结构助剂，也能够通过自身的特点改善催化剂性能。其中，SiO₂ 能有效调节催化剂表面的 pH 值，优化反应物和产物的吸附与脱附过程；TiO₂ 在光辅助 CO₂ 加氢反应中，凭借自身光催化性能，拓展催化剂对光的影响范围，为反应提供额外能量激发途径，展示出特有的优势^[4]。

三、载体的影响

在 Fe 基催化剂性能表面中，载体在其中发挥着不可或缺的角色。不同载体由于物理、化学性质不同，如比表面积、孔结构、酸碱性等，这些特性会对活性组分在载体上的分散度、催化剂与反应物间相互作用以及反应选择性等方面有显著影响。

（一）活性炭载体

活性炭的比表面积较大，这也使得 Fe 活性组分能高度分散在表面上，极大提升了活性点数量，有助于 CO₂ 和 H₂ 在催化剂表面的吸附与反应。同时，活性炭中的孔结构丰富，不仅能为反应物、产物提供扩散通道，还可以在在一定程度上限制产物分子扩散途径，对其反应性造成影响。此外，活性炭表面含有多种官能团，如羟基、羧基等，这些官能团与 Fe 物种之间产生相互作用，改变 Fe 原子电子云密度，进而影响催化剂的电子结构以及反应性能。但是，活性炭的稳定性不足，在 CO₂ 加氢反应的高温、高压、强氧化还原环境中，可能出现部分氧化情况，导致结构破坏以及活性位点损失，对催化剂使用寿命造成影响^[5]。

（二）分子筛载体

分子筛最显著的特点就是孔道结构规整、可调节酸碱性。分子筛上负载 Fe 时，分子筛上的孔道犹如分子级别的“筛子”，对产物分子起到择形作用。例如 ZSM-5 分子筛的三维孔道尺寸恰好能限制多大分子产物生成，让反应更加倾向于生成 C₂-C₄ 醇，有效提升了该部分产物的选择性。此外，分子筛表面的酸性点位与

Fe 活性组分间存在协同效应。酸性位点可存进 CO₂ 和 H₂ 活化，生成的活性中间体再与 Fe 活性中心相互作用，促进 C-C 键形成和加氢反应，优化催化剂活性以及选择性，为 CO₂ 加氢制 C₂₊ 醇反应提供独特的催化环境。

四、反应机理

目前，有关于 Fe 基 CO₂ 加氢制 C₂₊ 醇反应机理尚未完全清晰，存在多种理论与模型，当前普遍认为该反应是一个多步骤、复杂的过程。

整个反应流程中，反应起始于 CO₂ 在催化剂表面的吸附与活化。由于 Fe 基催化剂表面存在特定活性位点，CO₂ 分子可通过化学吸附作用与这些点位结合，其分子结构发生一定程度上的变形以及电子云重排，从而被活化。活化后的 CO₂ 与 H₂ 发生反应，会先生成 CO 和 H₂O，该过程也被成为逆水煤气变换反应（RWGS），是整个反应体系中的核心环节。生成 CO 进一步在催化剂表面吸附、活化，之后通过一系列 C-C 键偶联和加氢反应生成 C₂₊ 醇^[6]。

在 C-C 键偶联中，存在多种可能反应路径。一种观点认为，CO 首先加氢生成 CH_x 物种，这一过程涉及 H 原子逐步加成到 CO 分子上，打破 C-O 键并形成 C-H 键。随后，CH_x 物种之间发生偶联反应，通过 C-C 键的形成生成 C₂₊ 物种，再经过进一步加氢生成 C₂₊ 醇。另一种观点则主张，CO 分子之间直接发生偶联形成 C₂ 物种，然后 C₂ 物种逐步加氢转化为 C₂₊ 醇。实际反应中，反应机理受催化剂组成、结构以及反应条件（如温度、压力、H₂/CO₂ 比例等）等多种因素共同影响。例如，高温可能促进某些反应步骤的进行，而不同的 H₂/CO₂ 比例会改变反应物在催化剂表面的吸附竞争关系，进而影响整个反应路径和产物分布^[7]。

五、现存问题以及未来发展方向

（一）现存问题

1. C₂₊ 醇选择性较低

虽然 Fe 基催化剂在 CO₂ 加氢反应中对生成 C₂₊ 醇具有一定倾向性，但其选择性依然未达到理想状态。在实际反应期间，除了目标产物 C₂₊ 醇外，还会不可避免产生一些副产物，其中 CH₄ 和 CO 生成量最多。产生大量的 CH₄ 代表在反应期间碳资源过度地向甲烷化方向转化，这不仅会影响 C₂₊ 的产生率，也会导致其反应选择性降低，增加后续产物分离难度以及成本。但 CO 生成则与泥水煤气变换反应（RWGS）过度发生有关，过多的 CO 难以进一步转化为 C₂₊ 醇，会浪费更多原材料，导致产物纯度下降，限制了 Fe 基催化剂在工业领域的应用价值。

2. 催化剂稳定性不足

在高温、高压、复杂化学环境下，CO₂ 加氢反应中 Fe 基催化剂的稳定性欠佳。首先，高温环境可能造成 Fe 颗粒出现烧结情况，使得原本分散良好的活性组分团聚增大，减少催化剂比表面积，活性点数量大量降低，导致催化剂活性快速下降。其次，

反应期间不可避免产生积炭，积炭会逐渐覆盖在催化剂表面活性点位上，阻碍反应物与活性点位相接处，抑制反应进行。另外，Fe 基催化剂活性相在长期反应期间可能发生转变，从生成 C₂₊ 醇有利的活性相转变为其他不利于反应的状态，丧失催化剂对 C₂₊ 醇的选择性，长期反应还可能导致助剂流失，进一步破坏催化剂各个组分间的协同作用，对催化剂整体性、使用寿命造成影响^[8]。

3. 反应条件苛刻

目前 CO₂ 加氢制 C₂₊ 醇的反应通常需要在较高的温度（一般 300–500 °C）和压力（3–10 MPa）下进行。苛刻的反应条件对反应设备提出了更高的要求，需要采取特殊的耐高温、高压材料制造反应器，这也会增加前期的设备投资成本。同时，高压环境也会增大安全风险，对反应系统密封、压力控制等方面有着严格要求。此外，苛刻反应还会影响到催化剂性能以及寿命，高温加速催化剂烧结、积炭，高压会导致催化剂结构发生改变，限制了该反应在工业化应用的进程。

（二）未来研究方向

1. 催化剂的设计与优化

采用理论计算与实验深度融合的方法，全方位探索催化剂的活性中心结构。采用量子化学计算法，精准剖析活性位原子的电子结构、几何构型，明确其反应物吸附与转化微观作用机制。并通过实验表征技术，如 X 射线光电子能谱、高分辨电镜等技术，直观观察活性中心在反应前后变化情况，验证最终的理论计算结果。深入研究助剂和活性组分间的协同效应，采用原位表征技术实时监测助剂对活性组分电子云密度、晶体结构的动态影响，并筛选出最佳的主机类型以及添加量^[9]。此外，深度探索载体与活性组分间的强相互作用机制，借助表面腐蚀、界面调控等策略，对催化剂微观结构优化，最大程度上提升 C₂₊ 醇的选择性。

2. 新型催化体系开发

积极探索新型催化体系，为 CO₂ 加氢制 C₂₊ 醇开辟新的途径。

双功能催化剂作为核心研究方向之一，将 CO₂ 加氢活性中心与 C–C 键偶联活性中心巧妙集成在同一催化剂中，让两个关键反应步骤在空间中相互靠近、协同进行。例如，将具有高 CO₂ 吸附活化能力的金属氧化物与擅长 C–C 键构建的分子筛复合，实现反应物在不同活性中心间的高效传递与转化，大幅提升反应效率和选择性。多功能复合催化剂同样作为一大发展方向，如将光催化材料与 Fe 基催化剂复合，借助光生载流子特殊性质，在光照条件中激发额外化学反应，实现光热协同催化，降低反应温度、提升反应活性^[10]。

3. 改进反应工艺

研究更温和反应条件，降低对设备的要求，减少成本成本以及风险。可借助等离子体技术，在低温环境下可产生高能电子、离子等活性粒子，让 CO₂ 分子产生电离和激发作用，实现 CO₂ 高效活化、转化。积极探索电化学方法，借助电极反应在温和条件下驱动 CO₂ 加氢反应，精准调控反应路径、产物分布情况。此外，优化既有反应流程，改进原料气预处理、产物分离技术，提升材料利用率，降低产物分离能耗量，促进反应工艺朝向高效、绿色的发展进程。

六、结束语

综上所述，Fe 基 CO₂ 加氢制 C₂₊ 醇催化剂具有广阔的应用前景，但目前仍存在问题需要解决。通过深入研究催化剂的活性相、助剂和载体的作用以及反应机理，不断优化催化剂的设计和开发新型催化体系，并改进反应工艺，有望提高 Fe 基催化剂的性能，实现 CO₂ 加氢高效转化为 C₂₊ 醇，为缓解全球能源和环境问题做出贡献。未来，随着相关研究的不断深入和技术的不断进步，Fe 基催化剂在 CO₂ 加氢领域将展现出更大的潜力。

参考文献

- [1] 吴彬, 姚如伟, 牛琴琴, 等. 二氧化碳催化加氢制高级醇催化剂研究进展 [J]. 低碳化学与化工, 2024(10):12–14.
- [2] 陈永杰, 邢小芳, 王阳, 等. Fe 基 CO₂ 加氢制 C₂₊ 醇催化剂研究进展 [J]. 燃料化学学报 (中英文), 2024, 52(11):1–14.
- [3] 白博坤. Fe 基催化剂亲疏改性及其对 CO 加氢产物分布的影响研究 [D]. 宁夏大学, 2023.
- [4] 张倩, 温月丽, 王斌, 等. 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 [J]. 无机化学学报, 2021, 37(8):148.
- [5] 佚名. Ni 改性 Cu–Fe 基催化剂的制备及其在 CO 加氢制低碳醇中的性能研究 [J]. 现代化工, 2018, 38(8):58–60.
- [6] 曾壮, 李阿志, 苑志伟, 等. CO/CO₂ 加氢制低碳醇改性费托合成催化剂研究进展 [J]. 化工进展, 2024, 43(6):3061–3079.
- [7] 盛海兵, 孙燕, 孙启文. Mn 助剂对 KFeCuZn 催化剂结构及其 CO₂ 加氢制 C₂₊ 醇催化性能的影响 [J]. 低碳化学与化工, 2024(05):56–57.
- [8] 万紫轩. 金属卟啉修饰铜基催化剂调控电还原二氧化碳产 C₂ 性能及机理研究 [D]. 华南理工大学, 2023.
- [9] 蔡紫薇, 吕帅, 张煜华, 等. 不同碳化铁物相的 Fe@C 催化剂对 CO₂ 加氢的影响 [J]. 化学与生物工程, 2022(05):39–40.
- [10] 刘洋洋, 孙超, Malhi Haripal Singh, 等. 载体对铁基催化剂结构及 CO₂ 加氢制烯烃反应性能的影响特性 [J]. 化工学报, 2020, 71(10):11–12.