

$x\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂的制备及 催化 CO_2 加氢制乙醇性能研究

胡小亮,汪萌佳,向欢,王治红,张辉,李爱蓉*
(西南石油大学化学化工学院,四川 成都 610500)

摘要:针对 CO_2 加氢合成乙醇选择性低的问题,采用浸渍法制备了不同钠负载量的铜铁催化剂($x\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$),系统考察反应温度、反应压力和空速对其催化性能的影响。结果表明,钠的加入改变了铜物种周围的电子环境,增强了金属与载体之间的相互作用,催化剂表面中强碱性位点明显增多。在 350°C 、3 MPa、6 000 mL/(g_{cat}·h) 的反应条件下, CO_2 的转化率可以达到 33.55%,乙醇的时空产率为 78.20 mg/(g_{cat}·h)。在最佳反应条件下[290°C 、3.5 MPa、3 000 mL/(g_{cat}·h)], CO_2 的转化率为 25.38%,乙醇的选择性为 16.35%。原位红外结果表明,该催化剂催化 CO_2 加氢合成乙醇遵循 CO 介导机制,*CO 与其解离生成的 *CH_x 物种发生 C—C 偶联生成 C₂ 含氧中间体,进一步加氢得到乙醇。

关键词: CO_2 加氢;乙醇;Cu-Fe 基催化剂;Na 助剂;反应机理

中图分类号:O643.36;TQ426.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)09-0149-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.026

Preparation of $x\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ catalyst and its catalytic performance for CO_2 hydrogenation to ethanol

HU Xiao-liang, WANG Meng-jia, XIANG Huan, WANG Zhi-hong, ZHANG Hui, LI Ai-rong*
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: To address the challenge of low selectivity in CO_2 hydrogenation to ethanol, Cu-Fe catalysts with different sodium loadings ($x\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$) were prepared by the impregnation method. The effects of reaction temperature, reaction pressure, and space velocity on the catalytic performance were systematically examined. The results showed that the addition of sodium changed the electronic environment around the copper species, enhanced the metal-support interaction, and significantly increased the number of medium-strong basic sites on the catalyst surface. The CO_2 conversion reached 33.55% and the space-time yield of ethanol was 78.20 mg/(g_{cat}·h) under the reaction conditions of 350°C , 3 MPa, and 6 000 mL/(g_{cat}·h). Under the optimal reaction conditions [290°C , 3.5 MPa, and 3 000 mL/(g_{cat}·h)], the CO_2 conversion was 25.38%, with an ethanol selectivity of 16.35%. In situ DRIFTS results indicated that CO_2 hydrogenation to ethanol on the prepared catalyst followed the CO-mediated mechanism: *CO couples with *CH_x generated from its dissociation to form C₂ oxygenated intermediates, which were subsequently hydrogenated to ethanol.

Key words: CO_2 hydrogenation; ethanol; CuFe-based catalyst; Na promoter; reaction mechanism

随着全球工业化的迅速发展,化石燃料的过度使用导致大气中的 CO_2 浓度持续攀升,对生态系统构成了严重的威胁。通过催化转化将 CO_2 转化为甲醇、乙醇、烯烃等高附加化学品和液体燃料不仅能够缓解温室效应,还能实现碳资源有效循环利用^[1]。乙醇作为一种重要的基础化学原料与清洁液体燃料,在能源和化工领域具有广泛需求。然而, CO_2 分子的热力学稳定性导致其吸附与活化困难,且 C—C 偶联过程复杂,使得 CO_2 加氢高选择性合成乙醇仍面临着挑战。

目前, CO_2 加氢制乙醇的催化剂可以分为贵金

属基催化剂(铑基、钌基等)和非贵金属催化剂(铜基、钴基等)2 大类^[2-3]。贵金属催化剂虽然表现出较好的乙醇选择性,但高昂的成本导致其难以实现工业化应用。在非贵金属催化剂中,铜基催化剂在 CO_2 加氢制甲醇及逆水煤气变换反应中具有优异的催化性能,能够促进 CO_2 活化和 CO 的非解离吸附,但其较弱的碳链增长能力限制了 C₂₊ 高级醇的选择性合成^[4]。铁基催化剂具有较高的 CO_2 活化能力和 C—C 偶联能力,但其活性位点对 C—O 键的稳定能力不足且产物分布较广^[5]。铜铁双金属催化剂结合了铜的 CO_2 活化优势与铁的 C—C 偶联潜力,

收稿日期:2026-05-08;修回日期:2026-07-03

基金项目:表界面化学全国重点实验室开放课题(202420)

作者简介:胡小亮(2003-),女,硕士生,研究方向为 CO_2 加氢催化制乙醇,3179819269@qq.com;李爱蓉(1979-),女,博士,教授,研究方向为 CO_2 高效分离与催化转化制化学品,通讯联系人,liairong@swpu.edu.cn。

通过独特的金属协同效应能够有效提升催化性能。然而 Cu-Fe 催化剂仍会产生大量的烃类副产物。

碱金属助剂(如 Li、Na、K)已被证实能够调控金属位点的电子结构,从而影响关键 C_1 中间体的吸附及后续的 C—C 偶联反应^[6-7]。其中,钠助剂不仅能提高表面碱性促进 CO_2 吸附,还能通过抑制中间体的进一步氢化,从而影响反应路径^[8]。Zhang 等^[9]通过调控 Na 与 Co 物种之间的相互作用以获得稳定的 Na- Co_2C 活性位点,从而抑制 CO 解离活化,调节催化剂表面 CO/ CH_x 比例,并促进乙醇的生成。

在金属氧化物中,尖晶石氧化物(AB_2O_4)因其丰富的表面活性位点、可调节的配位结构以及在催化剂中的高稳定性受到广泛关注。此外,尖晶石暴露的极性表面可以锚定负载的金属颗粒,促进金属-载体作用的形成,从而阻碍金属物种的团聚^[10]。其中, $ZnAl_2O_4$ 尖晶石作为潜在的催化剂载体在 CO_2 加氢制甲醇中已经有相关的应用。

鉴于此,本文采用碱金属 Na 作助剂, $ZnAl_2O_4$ 尖晶石作为载体,通过浸渍法制备了不同钠负载量的 $xNaCuFe/ZnAl_2O_4$ 催化剂,考察其催化 CO_2 加氢制乙醇的性能,并探究反应条件对其催化性能的影响。可为 CO_2 加氢制乙醇催化剂的制备与开发提供参考,为 CO_2 资源化利用提供思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三水硝酸铜、九水硝酸铁、六水硝酸锌、九水硝酸铝、硝酸钠,分析纯,成都科隆化学有限公司;碳酸铵,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司。

Xpert3 Power 型 X 射线衍射分析仪(XRD),荷兰 PANalytical B. V. 公司;Nexsa 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;ASAP-2460 型全自动物理吸附仪(N_2 吸附-脱附),美国 Micromeritics 公司;G2 F20 型透射电子显微镜(TEM),美国 FEI 公司;iCAP PRO 型等离子光谱仪(ICP-OES),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;BelCata II 型化学吸附仪,日本 Microtrac BEL 公司;INVENIO S 型原位红外,德国布鲁克公司;SC-8100 型气相色谱仪,重庆川仪分析仪器有限公司;ICCC-10 型二氧化碳捕集与定向催化转化精准表征与动态模拟实验装置,大连瑞达科兴科技有限公司。

1.2 催化剂制备

(1) $ZnAl_2O_4$ 的制备:将 2.0 g 六水硝酸锌和 5.0 g 九水硝酸铝溶解在 30 mL 去离子水中以形成

透明溶液。然后,在连续搅拌和室温下向上述溶液中滴加浓度为 1 mol/L 的碳酸铵溶液,直到溶液 pH 为 7.0。在 70℃ 老化 2 h 后,通过离心回收固体产物,并用去离子水洗涤 3 次。70℃ 干燥 24 h 后,在马弗炉中 500℃ 煅烧 4 h。

(2) $xNaCuFe/ZnAl_2O_4$ 的制备:将 0.648 9 g 三水硝酸铜、1.085 0 g 九水硝酸铁、0.044 0 g 硝酸钠溶解在 15 mL 去离子水中。将 0.6 g $ZnAl_2O_4$ 浸渍在溶液中。依次超声 1 h,室温搅拌 2 h 后,将溶液加热至 85℃ 去除水分。经过干燥处理后,在马弗炉中 400℃ 煅烧 4 h,得到 2% 钠负载量(相对于载体)的 $2NaCuFe/ZnAl_2O_4$ 催化剂。通过调整金属前驱体溶液中 $NaNO_3$ 的含量来调整钠的负载量,得到 $xNaCuFe/ZnAl_2O_4$ ($x=0,0.5,1,2,4$)。

1.3 结构表征

XRD 测试:靶材 Cu,管电压 40 kV,管电流 60 mA, $\lambda=0.154\ 1\ nm$,扫描速率:5°/min,扫描范围:5~80°。

XPS 测试:Al $K\alpha$ 射线源为射线源,结合能以 C 1s(284.8 eV)校正。

氮气吸附-脱附测试:采用静态吸附法,以 N_2 为吸附质,在-195.8℃ 低温条件下测定吸附量随相对压力的变化趋势,并使用 BET 多层吸附模型和 BJH 孔径分布计算模型计算样品比表面积、孔体积和孔径分布。

ICP-OES 测试:对样品进行酸溶前处理,将所得溶液加去离子水定容 50 mL,稀释一定倍数后进行测试。

TEM 测试:将样品超声分散在乙醇中,然后取一滴液体滴加到超薄铜膜上,在空气中干燥后进行测试。

氢气程序升温还原(H_2 -TPR)测试:称取 100 mg 样品置于石英管中,接着在 30 mL/min 的氢气气氛中以 10℃/min 的升温速率升至 200℃ 保持 0.5 h 以除去样品表面吸附的杂质,结束后降至 50℃。载气改为 30 mL/min 的 10% H_2/He ,并开启热导检测器,待基线稳定后开始记录数据,与此同时以 10℃/min 的升温速率升至 800℃。

二氧化碳程序升温脱附(CO_2 -TPD)测试: $xNaCuFe/ZnAl_2O_4$ 样品的预处理同 H_2 -TPR 一致。使用 30 mL/min 的 10% CO_2 -90% He 混合气开始吸附,吸附饱和后将气体转化为氦气以吹扫残余的 CO_2 。之后,以 10℃/min 的升温速率从 50℃ 加热至 800℃。

原位红外测试:将样品填满放置在样品台凹槽里的坩埚,在 30 mL/min 的 H_2 气氛中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 350°C 保持 2 h 进行还原处理。之后使用 30 mL/min 的氮气清洗样品 30 min。然后引入 30 mL/min 的 $V(\text{H}_2):V(\text{CO}_2)=3:1$ 的混合气,在 290°C 下采集红外光谱,并在此温度下持续 1 h。

1.4 性能测试

将 0.2 g $x\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂和 0.6 g 石英砂的混合物填装在固定床反应器中央,反应前催化剂在 30 mL/min 的 H_2 气流、 350°C 条件下活化 2 h。待温度降至反应温度后,再将 $V(\text{H}_2):V(\text{CO}_2)=3:1$ 的混合气以 20 mL/min 通入反应器,在 350°C 、3 MPa 下进行反应。根据式(1)和式(2)计算 CO_2 转化率和产物选择性。

$$X_{\text{CO}_2} = [(\text{CO}_{2\text{in}} - \text{CO}_{2\text{out}})/\text{CO}_{2\text{in}}] \times 100\% \quad (1)$$

$$S_i = [(n_i \times C_{i\text{out}})/(\sum n_i \times C_{i\text{out}})] \times 100\% \quad (2)$$

其中, $\text{CO}_{2\text{in}}$ 、 $\text{CO}_{2\text{out}}$ 分别为反应前后气体中 CO_2 的摩尔数; n_i 、 $C_{i\text{out}}$ 分别为产物 i 中的碳原子数和摩尔数。

乙醇的时空产率计算公式如式(3)所示。

$$\text{STY}_{\text{EtOH}} = [(n_{\text{CO}_2,\text{in}} \times X_{\text{CO}_2} \times S_{\text{EtOH}})/(n_{\text{EtOH}} \times W_{\text{cat}})] \times 100\% \quad (3)$$

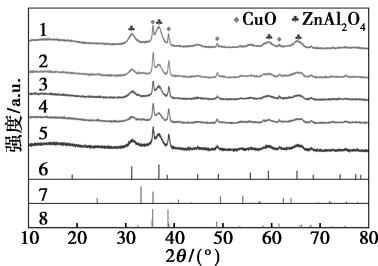
其中, $n_{\text{CO}_2,\text{in}}$ 为入口处 CO_2 的摩尔流量, mol/min; n_{EtOH} 为乙醇的碳原子数; W_{cat} 为催化剂的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征分析

2.1.1 XRD 分析

通过 XRD 分析了煅烧后 $x\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂的物相结构,如图 1 所示。位于 35.5° 、 38.7° 、 48.72° 、 61.5° 处的衍射峰分别归属于 CuO (PDF 48—1548) 的 (11-1)、(111)、(20-2) 和 (11-3) 晶面,而位于 31.2° 、 36.8° 、 59.3° 和 65.2° 处的衍射峰分别归



1— $4\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$; 2— $2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$;
3— $1\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$; 4— $0.5\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$;
5— $\text{CuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$; 6— ZnAl_2O_4 ; 7— Fe_2O_3 ; 8— CuO

图 1 煅烧后 $x\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂 XRD 谱图

表 1 煅烧后催化剂的物性参数

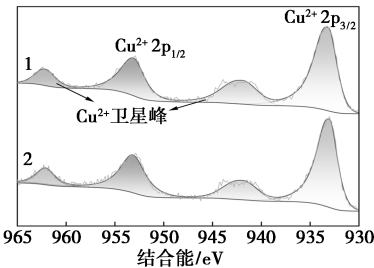
催化剂	元素含量①/%			比表 面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均 孔径/ nm
	Cu	Fe	Na			
$\text{CuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	16.66	97.87	—	97.87	0.17	6.17
$0.5\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	16.93	84.64	0.14	84.64	0.14	6.04
$1\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	16.29	90.10	0.16	90.10	0.16	6.43
$2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	15.03	94.19	0.13	94.19	0.13	5.25
$4\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	12.06	84.89	0.14	84.89	0.14	6.10

注:①通过 ICP-OES 测量。

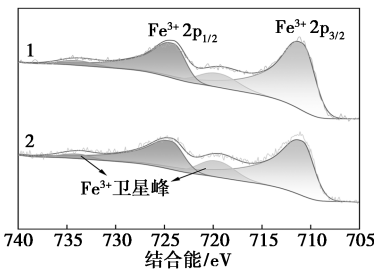
属于 ZnAl_2O_4 (PDF 05—0669) 的 (220)、(311)、(511) 和 (440) 晶面^[11-12]。此外,没有观察到与铜和铁相关的衍射峰,这可能是因为钠含量低且高度分散(0~1.53%,见表 1),而铁以非晶形式存在或高度分散^[13]。

2.1.2 XPS 分析

通过 XPS 分析进一步探究了煅烧后催化剂表面的元素化学价态和组成,结果见图 2。如图 2(a) 所示,933.2 eV 和 952.9 eV 处的特征峰分别对应于 Cu^{2+} 的 $\text{Cu } 2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Cu } 2\text{p}_{1/2}$ 轨道,并在 943 eV 和 961 eV 左右伴有强烈的 Cu^{2+} 卫星峰,这源于过渡金属 3d 轨道与周围配位氧 2p 轨道之间的电荷转移^[14]。相较于 $\text{CuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂, $2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂中 $\text{Cu } 2\text{p}_{1/2}$ 和 $2\text{p}_{3/2}$ 峰略微向高结合能偏移了 0.2~0.3 eV,说明 Na 的引入改变了 Cu 物种周围的配位



(a) Cu 2p 的 XPS 谱图



(b) Fe 2p 的 XPS 谱图

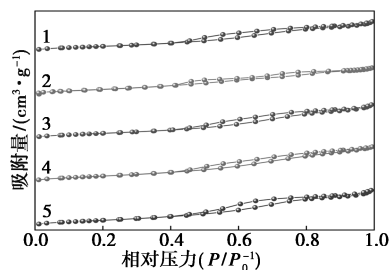
1— $2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$; 2— $\text{CuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

图 2 煅烧后 $\text{CuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 和 $2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂中 Cu 2p 和 Fe 2p 的 XPS 谱图

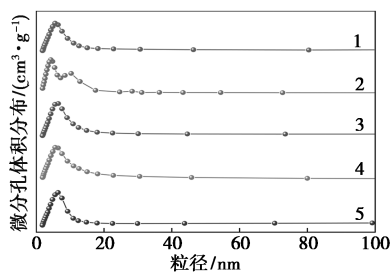
环境^[15]。对于 Fe 2p 谱图[图 2(b)], 710.8 eV 和 724.3 eV 处的特征峰分别对应于 Fe^{3+} 的 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 特征峰。此外, 733.8 eV 和 719.6 eV 左右出现了强烈的 Fe^{3+} 卫星峰^[16], 这表明催化剂中的 Fe 以三价氧化铁的形式存在。

2.1.3 比表面积及孔结构

图 3 为煅烧后催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布图。如图 3(a) 所示, $x\text{NaCuFe/ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂的吸附-脱附等温线均表现为国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类中的 IV 型吸附等温线, 并具有明显的 H3 型滞后环, 表明催化剂具有狭缝型介孔结构。由图 3(b) 可知, 钠的引入并没有显著改变催化剂的孔径分布, 孔径基本集中在 6 nm 左右, 且以介孔为主。值得注意的是, 当钠负载量为 2% 时, 催化剂中孔径主要集中在 4 nm 和 10 nm 左右, 这种双峰孔结构不仅能降低反应物分子在催化剂孔道内的扩散阻力, 还能暴露出更多活性位点^[17]。



(a) N_2 吸附-脱附等温线



(b) 孔径分布

1—4NaCuFe/ZnAl₂O₄; 2—2NaCuFe/ZnAl₂O₄;
3—1NaCuFe/ZnAl₂O₄; 4—0.5NaCuFe/ZnAl₂O₄; 5—CuFe/ZnAl₂O₄

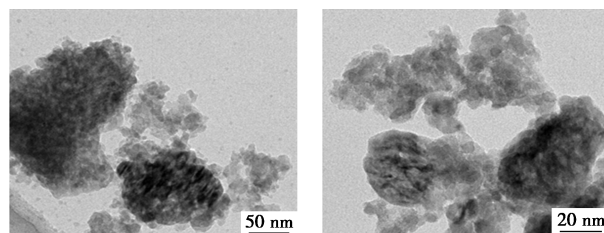
图 3 煅烧后 $x\text{NaCuFe/ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布

$x\text{NaCuFe/ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂的 BET 测试结果如表 1 所示, 比表面积范围为 84.64~97.87 m²/g, 孔体积为 0.13~0.17 cm³/g, 平均孔径在 5.25~6.43 nm 之间。比表面积和孔体积均随着钠负载量的增加出现不同程度的降低, 这可能是浸渍过程中部分金属颗粒进入孔道造成部分孔道堵塞。相较于其他钠负载催化剂, 2NaCuFe/ZnAl₂O₄ 催化剂的比表面积相

对较高(94.19 m²/g), 但其孔体积和平均孔径最低, 分别为 0.13 cm³/g 和 5.25 nm, 这与催化剂中小孔径的孔数量增多有关。

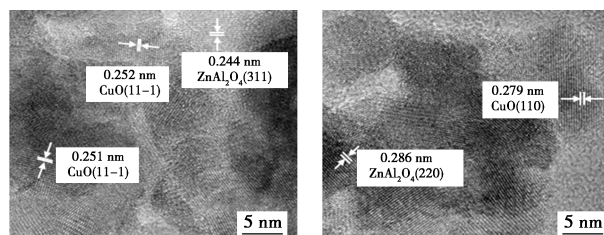
2.1.4 TEM 分析

2NaCuFe/ZnAl₂O₄ 催化剂的 TEM 和 HRTEM 图如图 4 所示。该催化剂主要呈现出 CuO 和 ZnAl₂O₄ 的晶格条纹, 分别为 0.251、0.279、0.286、0.244 nm, 分别对应于 CuO(11-1)、(110) 晶面和 ZnAl₂O₄ 的 (220)、(311) 晶面^[10,18]。没有观察到钠和铁物种的晶格条纹, 这与 XRD 的结果一致。



(a) TEM 图

(b) TEM 图



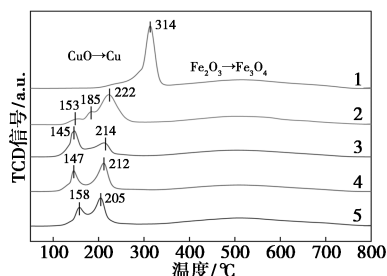
(c) HRTEM 图

(d) HRTEM 图

图 4 煅烧后 2NaCuFe/ZnAl₂O₄ 催化剂的 TEM 图和 HRTEM 图

2.1.5 H₂-TPR 和 CO₂-TPD 分析

通过 H₂-TPR 确定了 $x\text{NaCuFe/ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂的还原行为, 结果如图 5 所示。100~300℃ 处的低温还原峰, 归属于 CuO 的还原; 在 400~650℃ 的还原峰归属于 Fe₂O₃ 被还原为 Fe₃O₄^[19]。对于 2NaCuFe/



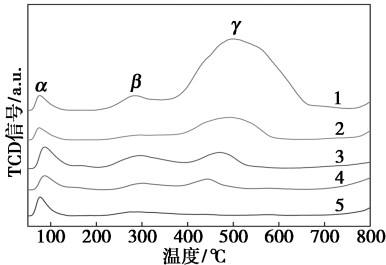
1—4NaCuFe/ZnAl₂O₄; 2—2NaCuFe/ZnAl₂O₄;
3—1NaCuFe/ZnAl₂O₄; 4—0.5NaCuFe/ZnAl₂O₄;
5—CuFe/ZnAl₂O₄

图 5 煅烧后 $x\text{NaCuFe/ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂的 H₂-TPR 图

ZnAl_2O_4 催化剂, CuO 的还原出现 3 个还原峰, 153°C 和 185°C 处的低温还原峰归属于催化剂表面具有小晶粒尺寸且高度分散的 CuO 物种到 Cu_2O 、再到金属态 Cu 的还原, 这部分铜物种的还原与催化剂活性相关。此外, 222°C 的还原峰为具有大晶粒尺寸的体相 CuO 物种的还原^[20]。

随着 Na 负载量的增加, CuO 的还原峰逐渐向高温方向移动, 可能是由于铜物种与载体之间的金属-载体相互作用增强, 不利于电子转移, 从而抑制 CuO 的还原。另外, 部分钠可能会覆盖在铜物种表面, 从而阻碍了 H_2 在催化剂表面的吸附和迁移^[21]。因此, Na 的引入抑制了 CuO 的还原, 使催化剂的加氢能力有所下降。

CO_2 的吸附与活化对促进 CO_2 转化和 $\text{C}-\text{C}$ 偶联过程至关重要, 对 $x\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂进行 CO_2 -TPD 分析, 结果见图 6 和表 2。由图 6 可知, CO_2 -TPD 主要显示出 α 、 β 、 γ 3 种不同类型 CO_2 吸附位点的温度区。低温区 ($50\sim 200^\circ\text{C}$) 为羟基上的 CO_2 弱吸附, 形成碳酸氢盐; 中温区 ($200\sim 390^\circ\text{C}$) 对应于表面中等碱性位点或氧空位上的 CO_2 中强吸附, 生成双齿碳酸盐; 高温区 (390°C 以上) 则归属于强碱性位点上的单齿碳酸盐, 其与表面的配位不饱和和 O^{2-} 物种有关^[22-23]。



1— $4\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$; 2— $2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$;
3— $1\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$; 4— $0.5\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$;
5— $\text{CuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

图 6 煅烧后 $x\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂的 CO_2 -TPD 图

表 2 煅烧后 $x\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂的碱性位峰面积

催化剂	碱性位峰面积 ^①		
	弱碱性	中碱性	强碱性
$\text{CuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	51	46	3
$0.5\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	64	59	85
$1\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	100	146	141
$2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	37	57	302
$4\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	40	83	1253

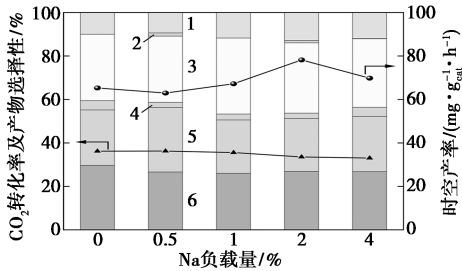
注: ①碱性位峰面积为 CO_2 -TPD 曲线峰面积积分结果。

如表 2 所示, 随着钠负载量增加, 催化剂表面的总碱性位点数量显著增加, 其中弱碱性位点和中等碱性位点数量先增加后降低, 而强碱性位点数量呈上升趋势。这充分说明碱金属钠的引入有效提升了催化剂对 CO_2 的吸附与活化能力。然而 CO_2 转化率并未因此提高, 反而呈现下降趋势, 这表明 CO_2 转化率并不简单地取决于催化剂的 CO_2 活化能力。

2.2 催化剂性能分析

2.2.1 钠负载量的影响

$x\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂的催化性能如图 7 所示。 CO_2 的转化率随着钠负载量的增加逐渐从 36.51% 降至 33.37%, CO 和 CH_4 的选择性逐渐降低, 说明适当的钠负载量可以抑制 CO_2 的深度加氢形成甲烷。烯烃和烷烃的选择性随着钠含量的增多先降低后增加, 说明适量的钠负载能够促进 $\text{C}-\text{C}$ 偶联生成 C_{2+} 产物。当钠负载量为 2% 时, 乙醇的选择性和时空产率达到最大值, 分别为 12.90% 和 $78.20\text{ mg}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$, 说明此时催化剂的表面性质最有利于碳碳偶联及乙醇的生成。因此, 选择钠负载量为 2% 的催化剂为研究对象, 进一步优化反应条件。

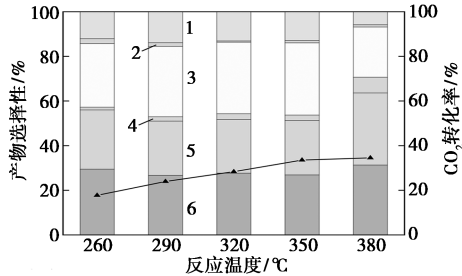


1—乙醇; 2—甲醇; 3—烷烃; 4—烯烃; 5— CH_4 ; 6— CO

图 7 Na 负载量对 $x\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化性能的影响

2.2.2 反应温度的影响

反应温度对 $2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化 CO_2 加氢性能的影响如图 8 所示。当反应温度从 260°C 增加



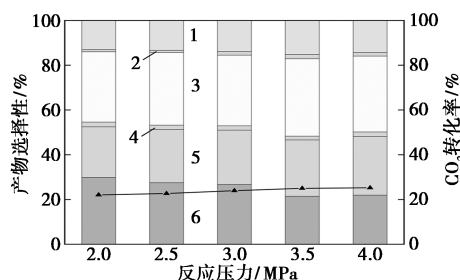
1—乙醇; 2—甲醇; 3—烷烃; 4—烯烃; 5— CH_4 ; 6— CO

图 8 反应温度对 $2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化性能的影响

到 380℃ 时, CO_2 的转化率从 17.71% 显著增加到 34.52%, 表明高温更有利于 CO_2 的转化。乙醇的选择性呈现火山形趋势, 并在 290℃ 达到最大值 (13.89%)。然而, 过高的温度会导致 CO 解离产生更多的 $*\text{CH}_x$, 并进一步氢化或碳碳偶联形成甲烷或 C_{2+} 烃类, 最终导致乙醇的选择性降低。

2.2.3 反应压力的影响

由图 9 反应压力对催化性能的影响看出, 加压可以促进 CO_2 加氢转化为乙醇, 乙醇选择性在 3.5 MPa 时达到最大值 (15.22%)。随着压力的增加, CO 的选择性从 29.84% 降低至 21.95%, 而烷烃和烯烃的含量逐渐增加, 这说明高压有利于 C—C 偶联反应, 且费托合成反应得到增强。因此选择 3.5 MPa 为最佳反应压力。

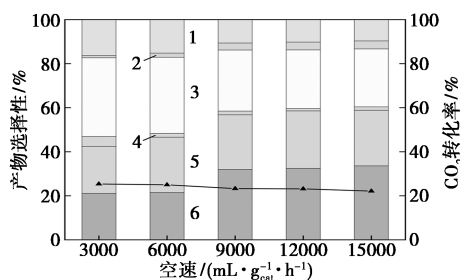


1—乙醇; 2—甲醇; 3—烷烃; 4—烯烃; 5— CH_4 ; 6— CO

图 9 反应压力对 $2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化性能的影响

2.2.4 空速的影响

由空速对 $2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化性能的影响 (图 10) 看出, 空速同样影响着 CO_2 加氢向乙醇的转化。当空速从 3 000 $\text{mL}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ 增加至 15 000 $\text{mL}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ 时, CO_2 转化率从 25.38% 下降至 22.11%, 乙醇的选择性逐渐从 16.35% 降低至 9.67%。此外, C_1 产物的选择性逐渐升高 (CO 、 CH_4 、甲醇), 而烯烃、烷烃和乙醇的 C_{2+} 产物的选择性逐渐降低。这是由于空速增加使原料气与催化剂



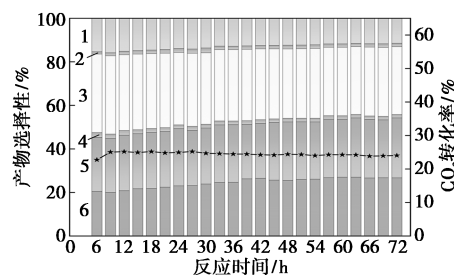
1—乙醇; 2—甲醇; 3—烷烃; 4—烯烃; 5— CH_4 ; 6— CO

图 10 空速对 $2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化性能的影响

的接触时间变短导致 CO_2 活化不充分, 生成的 C_1 中间体很难发生后续的 C—C 偶联反应。因此, 3 000 $\text{mL}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ 为最优的空速。

2.3 稳定性测试

在 290℃、3.5 MPa、3 000 $\text{mL}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ 的最佳反应条件下, 对 $2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂进行稳定性测试, 结果如图 11 所示。反应 72 h 后, CO_2 转化率稳定在 24%~25%。乙醇选择性从 16.35% 缓慢降低至 11.48%, 可能是由于活性金属发生迁移和烧结导致活性比表面积大幅下降, 能够发生化学反应的活性位点数量减少和被破坏, 从而引起活性降低。



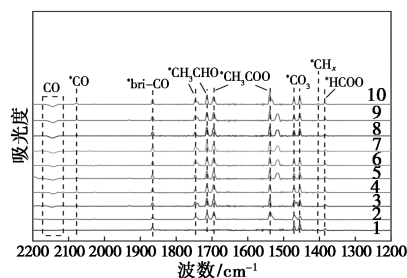
1—乙醇; 2—甲醇; 3—烷烃; 4—烯烃; 5— CH_4 ; 6— CO

图 11 $2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂的稳定性测试

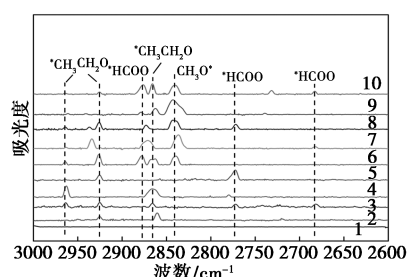
2.4 机理分析

采用原位红外进一步确定了 $2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂催化 CO_2 加氢制乙醇的反应路径, 结果见图 12。当引入原料气后, 首先观察到 1 470、1 455 cm^{-1} 处 $*\text{CO}_3$ 物种的特征峰和 1 864 cm^{-1} 处桥式吸附 CO 的特征峰, 并在 2 875、2 772、2 682、1 384 cm^{-1} 处发现 $*\text{HCOO}$ 物种的特征峰, 这表明吸附态的 $*\text{CO}_3$ 物种与 H_2 解离产生的氢原子发生了反应^[24-25]。反应 3 min 后, 出现了线式吸附 CO (2 075 cm^{-1}) 和气态 CO , 并随着反应的进行 $*\text{CO}$ 中间体的振动峰逐渐增强^[26]。此外, 1 401 cm^{-1} 处出现 $*\text{CH}_x$ 物种 C—H 伸缩特征峰, 表明 CO 中间体能够通过解离活化快速转化为 $*\text{CH}_x$ 物种^[27]。随着反应的进行, 1 695、1 540 cm^{-1} 处 $*\text{CH}_3\text{COO}$ 特征峰以及 1 748、1 716 cm^{-1} 处 $*\text{CH}_3\text{CHO}$ 中间体的特征峰出现并增强^[3, 28-29], $*\text{CO}$ 和 $*\text{CH}_x$ 信号略有减弱, 表明 $*\text{CO}$ 与 $*\text{CH}_x$ 物种发生 C—C 偶联生成 C_2 含氧中间体。在反应 20 min 后, 开始出现 $*\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ 物种的特征峰 (2 965、2 927、2 865 cm^{-1}), 表明 $*\text{CH}_3\text{CHO}$ 进一步加氢生成乙氧基物种, 最终脱附形成乙醇^[30]。综上所述, $2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂上 CO_2 加氢合成乙醇遵循 CO 介导机制。 CO_2 首先通过逆水煤气

变换反应转化为 CO , CO 在活性中心的作用下转变为 $^*\text{CO}$ 和 $^*\text{CH}_x$, 之后两者发生碳碳偶联从而合成乙醇。



(a) 1 200~2 200 cm^{-1}



(b) 2 600~3 000 cm^{-1}

1—1 min; 2—3 min; 3—5 min; 4—10 min; 5—15 min;
6—20 min; 7—30 min; 8—40 min; 9—50 min; 10—60 min

图 12 $2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂上 CO_2 加氢的原位红外光谱

[290℃、0.1 MPa、 $V(\text{H}_2):V(\text{CO}_2)=3:1$]

3 结论

本文采用浸渍法制备 $x\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂,用于固定床催化 CO_2 加氢制乙醇,结论如下。

(1) Na 助剂通过改变铜物种周围的电子环境、增强金属-载体相互作用以及增加催化剂表面中强碱性位点的数量,有效提升了催化剂的催化性能。

(2) 在反应温度 350℃、反应压力 3 MPa、空速 6 000 $\text{mL}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ 的条件下, $2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化 CO_2 加氢合成乙醇的选择性为 12.90%。反应条件优化后,乙醇选择性提高到了 16.35%。

(3) $2\text{NaCuFe}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂上 CO_2 加氢合成乙醇遵循 CO 介导机制, $^*\text{CO}$ 与 $^*\text{CO}$ 解离形成的 $^*\text{CH}_x$ 发生碳碳偶联形成 $^*\text{CH}_3\text{CHO}$ 等 C_2 含氧中间体,其进一步加氢生成乙醇。

本文研究为催化 CO_2 加氢合成乙醇的非贵金属铜铁基催化剂的制备与开发提供参考。

参考文献

[1] 陈沿兵,何鹏程,王泽峰,等.制备方法对 Co 掺杂 Cu/Zn 催化剂

在 CO_2 加氢制甲醇中性能的影响研究[J].现代化工,2025,45(S2):422-430.

- [2] Zhou C, Aitbekova A, Liccardo G, et al. Steam-assisted selective CO_2 hydrogenation to ethanol over Ru-In catalysts[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63: e202406761.
- [3] Ding L, Shi T, Gu J, et al. CO_2 hydrogenation to ethanol over Cu@Na-Beta[J]. Chem, 2020, 6: 2673-2689.
- [4] 毛瑀中,祝建章,查飞,等.氮掺杂碳材料负载合金相 CuCo 催化剂的制备及催化 CO_2 加氢合成乙醇性能[J].精细化工,2025,42(11):2502-2510,2534.
- [5] Wang Y, Wang W, He R, et al. Carbon-based electron buffer layer on $\text{ZnO}_x\text{-Fe}_5\text{C}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ boosts ethanol synthesis from CO_2 hydrogenation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(46): e202311786.
- [6] Irshad M, Jo H, Bibi S S, et al. Synthesis of selective C_{5+} paraffins directly from CO_2 over Cu-Co catalyst: Dynamic role of Cu to establish the Fischer-Tropsch synthesis process[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 517: 164291.
- [7] Li X, Wang H, Ma Q, et al. Na promotes selective hydrogenation of CO_2 to ethanol over CoMnO catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2026, 382: 125998.
- [8] Bibi S S, Ahmed S, Jo H, et al. Turning methanation into chain growth: Na-induced mechanistic bifurcation on Co-ZrO_x catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2026, 80: 1-18.
- [9] Zhang S, Wu Z, Liu X, et al. Tuning the interaction between Na and Co_2C to promote selective CO_2 hydrogenation to ethanol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 293: 120207.
- [10] Song L, Wang H, Wang S, et al. Dual-site activation of H_2 over Cu/ ZnAl_2O_4 boosting CO_2 hydrogenation to methanol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 322: 122137.
- [11] Siddiqui H, Parra M R, Qureshi M S, et al. Studies of structural, optical, and electrical properties associated with defects in sodium-doped copper oxide (CuO/Na) nanostructures[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(12): 8826-8843.
- [12] Nguyen P H, Shin E W. Disordered structure of ZnAl_2O_4 phase and the formation of a Zn NCO complex in ZnAl mixed oxide catalysts for glycerol carbonylation with urea[J]. Journal of Catalysis, 2019, 373: 147-160.
- [13] Zhang Q, Wang S, Geng R, et al. Hydrogenation of CO_2 to higher alcohols on an efficient Cr-modified CuFe catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 337: 123013.
- [14] Kostyniuk A, Likoza B. High-yield ethanol production via thermocatalytic CO_2 hydrogenation over Cs/CuZnFe catalyst in a continuous flow reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 520: 166135.
- [15] Yang Q, Wang R, Zhang X, et al. Topotactic transformation of metal-organic frameworks to iron-based catalysts for the direct hydrogenation of CO_2 to olefins[J]. Catalysis Science & Technology, 2023, 13(11): 3258-3269.
- [16] Ma Y, Pu X, Liu Y, et al. Synergistic catalysis over Pd-Fe-Zn with triple-interface structures for selective CO_2 hydrogenation to ethanol[J]. ACS Catalysis, 2025: 18580-18590.
- [17] 郭传奎,贾燕子,杨清河,等.双峰孔材料的制备及其在催化反应中的应用研究进展[J].石油炼制与化工,2023,54(10):30-38.

(下转第 164 页)

- of methyl orange and Cr(VI) in water by rare earth modified titanium dioxide[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52(25/27):4802–4809.
- [14] Sreekanth T V M, Nagajyothi P C, Dillip G R, *et al.* Determination of band alignment in the synergistic catalyst of electronic structure-modified graphitic carbon nitride-integrated ceria quantum-dot heterojunctions for rapid degradation of organic pollutants[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(45):25229–25242.
- [15] Paul D R, Gautam S, Panchal P, *et al.* ZnO-modified g-C₃N₄: A potential photocatalyst for environmental application[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(8):3828–3838.
- [16] Xu F, An N, Lai C, *et al.* Nitrogen-doping coupled with cerium oxide loading co-modified graphitic carbon nitride for highly enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible light[J]. *Chemosphere*, 2022, 293:133648.
- [17] Lin H, Xu K, Chen W, *et al.* Structural engineering and nitrogen doping of graphitic carbon nitride for photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light[J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2024, 58:100765.
- [18] Wu W, Zhang J, Fan W, *et al.* Remedying defects in carbon nitride to improve both photooxidation and H₂ generation efficiencies[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(5):3365–3371.
- [19] Wang Y, Kim M, Chabungbam A S, *et al.* Suppressed oxygen vacancy in pristine/N doped ZnO and improved ZnO homogenous p-n junction performance by H₂O₂ oxidant[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 579:152170.
- [20] Zhang S, Su C, Ren H, *et al.* In-situ fabrication of g-C₃N₄/ZnO nanocomposites for photocatalytic degradation of methylene blue: Synthesis procedure does Matter[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(2):215.
- [21] 梁瑞钰, 徐冬冬, 查文莹, 等. 铈掺杂石墨相氮化碳的合成及可见光光催化性能[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(11):1953–1959.
- [22] Malebadi K A, Scheri N H, Ojelere O, *et al.* ZnO nanoparticles modified with g-C₃N₄: Optical and structural properties[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2024, 310:117676.
- [23] Kuang P, Su Y, Chen G, *et al.* g-C₃N₄ decorated ZnO nanorod arrays for enhanced photoelectrocatalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 358:296–303.
- [24] Olatunde O C, Waziri I, Onwudiwe D C, *et al.* Design of S-scheme CuInS₂/CeO₂ heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of pharmaceuticals in wastewater[J]. *Langmuir*, 2025, 41(4):2480–2491.
- [25] Khatun A, Suhag M H, Tateishi I, *et al.* Facile synthesis of ZnO/g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic performance for the reduction of Cr(VI) in presence of EDTA under visible light irradiation[J]. *International Journal of Environmental Research*, 2023, 17(2):32.
- [26] 张霞, 张灏昱, 黄姝姝. Sn₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料的合成及光催化降解甲基橙性能研究[J]. *内蒙古工业大学学报(自然科学版)*, 2024, 43(4):373–378.
- [27] 虞洋. 共基型微生物燃料降解甲基橙的实验研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
- [28] Yao L, Chen Z, Li J, *et al.* Creation of oxygen vacancies to activate lanthanum-doped bismuth titanate nanosheets for efficient synchronous photocatalytic removal of Cr(VI) and methyl orange[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 314:113613.
- [29] Wang J, Wang Z, Huang B, *et al.* Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(8):4024–4030. ■

(上接第 155 页)

- [18] Wang Y, Li Y, Wang X, *et al.* Effects of redox mediators on α -Fe₂O₃ exposed by {012} and {104} facets for photocatalytic water oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206:216–220.
- [19] Xu D, Ding M, Hong X, *et al.* Selective C₂₊ alcohol synthesis from direct CO₂ hydrogenation over a Cs-promoted Cu-Fe-Zn catalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(9):5250–5260.
- [20] Dong X, Li F, Zhao N, *et al.* CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared by precipitation-reduction method[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 191:8–17.
- [21] 王榆源. 二氧化碳加氢合成乙醇催化剂的制备及性能研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2020.
- [22] Zhao Q, Fan G, Li F. Unique CuO-FeO interfaces in Cu-decorated Fe-based catalysts facilitating CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 495:153309.
- [23] Jia X, Zhang X, Rui N, *et al.* Structural effect of Ni/ZrO₂ catalyst on CO₂ methanation with enhanced activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244:159–169.
- [24] Huang S, Fang L, Luo S, *et al.* Tailoring electronic and interfacial synergy in Cu-FeGa/Al₂O₃ for direct CO₂ hydrogenation to ethanol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 531:173969.
- [25] Bai S, Shao Q, Wang P, *et al.* Highly active and selective hydrogenation of CO₂ to ethanol by ordered Pd-Cu nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(20):6827–6930.
- [26] Zhang D, Virchenko V, Jansen C, *et al.* Characterization of CO adsorbed to clean and partially oxidized Cu(211) and Cu(111)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127:24158–24167.
- [27] Wang S, Zhang L, Wang P, *et al.* Highly effective conversion of CO₂ into light olefins abundant in ethene[J]. *Chem*, 2022, 8:1376–1394.
- [28] Wang Y, Xu D, Zhang X, *et al.* Selective C₂₊ alcohol synthesis by CO₂ hydrogenation via a reaction-coupling strategy[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12:1539–1550.
- [29] Wang Y, Zhang X, Hong X, *et al.* Sulfate-promoted higher alcohol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2022, 10:8980–8987.
- [30] Ochoa J V, Trevisanut C, Millet J M, *et al.* In situ DRIFTS-MS study of the anaerobic oxidation of ethanol over spinel mixed oxides[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117:23908–23918. ■