

N 含量对氮化铁催化剂 CO₂ 加氢制低碳烯烃催化性能的影响

孙浩淳, 廖兵兵, 党闪闪, 涂维峰, 张振洲

(郑州大学 炼焦煤资源绿色开发全国重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要:通过逆水煤气反应将 CO₂ 加氢制备低碳烯烃是实现 CO₂ 转化的有效途径之一。铁基催化剂因具有适宜的加氢活性、碳链生长能力以及较低的成本, 被视为候选催化剂。氮化铁催化剂作为铁基催化剂, 是具有广阔前景的 CO₂ 加氢制备高价值产物的催化剂, 但不同 N 含量的氮化铁催化剂作用下 CO₂ 加氢含碳产物分布规律依然不清晰。通过精确调控煅烧条件, 成功制备了 3 种具有不同 N 含量的铁基催化剂 (Na/Fe₂O₃、Na/Fe₂N 和 Na/Fe₄N), 并深入研究了以上 3 种催化剂的 CO₂ 加氢制低碳烯烃催化性能。结果表明, 在 320 °C、1.5 MPa、CO₂/H₂/Ar (体积比 1:3:3) 混合气和空速 10000 mL/(g·h) 条件下反应 14 h 后, Na/Fe₄N 的低碳烯烃选择性 (49.4%) 高于 Na/Fe₂N (32.6%) 和 Na/Fe₂O₃ (33.7%), 并且 Na/Fe₄N 的 CO 选择性、碳原子数大于等于 5 的重质烃 (C₅₊) 选择性和碳原子数为 2~4 的烯烃与烷烃选择性之比 (O/P 值) 均高于 Na/Fe₂N, 但 CO₂ 转化率低于 Na/Fe₂N。通过 XPS 表征发现反应后 Na/Fe₂N 中, Fe 物种与 Fe₅C₂ 的电子云密度减小, 不利于低碳烯烃生成。

关键词: CO₂ 加氢; 低碳烯烃; 氮化铁催化剂; CO₂ 转化率

中图分类号: TQ211 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(2026)04-022-09

Effects of N contents on catalytic performances of iron nitride catalysts for CO₂ hydrogenation to low-carbon olefins

SUN Haochun, LIAO Bingbing, DANG Shanshan, TU Weifeng, ZHANG Zhenzhou

(State Key Laboratory of Coking Coal Resources Green Exploitation, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract: One of the effective ways to achieve CO₂ conversion is to hydrogenate CO₂ to produce low-carbon olefins through reverse water gas reaction. Iron based catalysts are considered as preferred catalyst candidates due to their suitable hydrogenation activity, carbon chain growth ability and lower cost. As iron-based catalysts, iron nitride catalysts are promising catalysts for the preparation of high-value products from CO₂ hydrogenation. However, the distribution pattern of carbon containing products in CO₂ hydrogenation catalyzed by iron nitride catalysts with different N contents is still unclear. By precisely adjusting the calcination conditions, three iron-based catalysts with different N contents (Na/Fe₂O₃, Na/Fe₂N and Na/Fe₄N) were successfully prepared, and their catalytic performances for CO₂ hydrogenation to low-carbon olefins were studied. The results show that under the conditions of 320 °C, 1.5 MPa, CO₂/H₂/Ar (volume ratio of 1:3:3) and space velocity of 10000 mL/(g·h), the low-carbon olefins selectivity of Na/Fe₄N (49.4%) is higher than that of Na/Fe₂N (32.6%) and Na/Fe₂O₃ (33.7%), and the CO selectivity, heavy hydrocarbons with five or more carbon atoms (C₅₊) selectivity and ratio of olefins with two to four carbon atoms to alkanes selectivity (O/P value) of Na/Fe₄N are higher than those of Na/Fe₂N, but the CO₂ conversion rate is lower than that of Na/Fe₂N after 14 h reaction. The XPS characterization results show that the electron cloud density of Fe species and Fe₅C₂ decreases in Na/Fe₂N after reaction, which is not conducive to the generation of low-carbon olefins.

Keywords: CO₂ hydrogenation; low-carbon olefins; iron nitride catalysts; CO₂ conversion rate

随着化石燃料的不断消耗, 大气层中的 CO₂ 浓度持续攀升, 这一现象已经引起了严重的环境问题^[1]。将 CO₂ 通过氢化反应转化为碳氢化合物或高价值化学品, 被视为一种有潜力的治理策略, 旨在

减轻环境恶化, 并提供一种有效的能量储存途径^[2]。当前, 贵金属催化剂 (如 Ru、Rh 和 Ir) 以及过渡金属催化剂已被广泛应用于 CO₂ 加氢反应中^[3-4]。铁基催化剂由于具备理想的加氢活性、出色的碳链增长能

收稿日期: 2025-04-22; 修回日期: 2025-05-15。

基金项目: 国家自然科学基金 (22478365); 催化基础国家重点实验室开放课题 (N-22-13)。

第一作者: 孙浩淳 (2003—), 硕士研究生, 研究方向为铁基催化剂催化 CO₂ 加氢制烯烃, E-mail: 1224049116@qq.com。

通信作者: 涂维峰 (1986—), 博士, 教授, 研究方向为 CO₂ 资源化利用, E-mail: Tuweifeng@zzu.edu.cn;

张振洲 (1987—), 博士, 教授, 研究方向为工业催化剂设计及其应用, E-mail: zhangzhenzhou@zzu.edu.cn。

力以及相对较低的成本,被视为一种极具应用前景的催化剂^[9]。其中,具有氮化铁纳米结构的催化剂已被证明是可以用于费托合成(FTS)的良好催化材料^[6]。

20 世纪 50 年代,研究人员首次将氮化铁用于催化 FTS 反应,发现与传统熔铁催化剂相比,氮化铁催化剂具有更优异的催化活性和产物选择性^[7]。BAO 等^[8]成功合成了纳米级立方相氮化铁纳米颗粒并封装在碳纳米管(CNT)中,发现这种 FeN 纳米颗粒在 CO₂ 加氢中的催化活性比 Fe 催化剂高 5~7 倍。FU 等^[9]在 Al₂O₃ 上合成了 Fe₂N 纳米颗粒,发现由于 Fe₂N 结构中预先存在间隙氮原子,其在 280 °C 的低温条件下即可高效转变为 Fe₂C 相,具有较高的催化活性,且没有诱导期,有效产物选择性高达 60%。氮化铁催化剂同样可以作为 CO₂ 加氢制备高价值产物有前景的催化剂之一。ZHAO 等^[10]揭示了氮化铁是 CO₂ 高效加氢制备 C₂₊ 烃反应中催化材料的催化活性核心来源,发现反应过程中 Fe₂N 原位转化为真正的高活性 Fe₂C 物种。ZHANG 等^[11]通过调节还原气氛合成了 Fe₄N,发

现部分 Fe₄N 在 CO₂ 加氢过程中转化为 Fe₃C₂。碳化物机制的能垒低于 CO 插入机制,而较低的能垒直接导致在 Fe₄N 与 Fe₃C₂ 两类催化剂体系中,碳化物机制比 CO 插入机制更具热力学优势,更易主导反应进程。

尽管相关研究已明确氮化铁催化剂能够对 FTS 反应效率及产物选择性起到显著的提升作用,但是对于不同 N 含量的氮化铁催化剂对 CO₂ 加氢的含碳产物分布规律的内在作用机理依然不明晰。因此,探寻不同 N 含量的氮化铁催化剂对 CO₂ 加氢的产物调控是本研究的核心目标。本研究通过精确调控催化剂的煅烧条件,制备 3 种具有不同 N 含量的铁基催化剂(Na/Fe₂O₃、Na/Fe₄N 和 Na/Fe₂N),系统探讨 N 含量与催化剂催化性能的构效关系,以期开发高效氮化铁催化剂提供借鉴。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验试剂相关信息见表 1。

表 1 实验试剂相关信息

Table 1 Information related to experimental reagents

试剂	分子式	规格	生产厂家
九水合硝酸铁	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	99.99%(质量分数)	上海易恩化学技术有限公司
硝酸钠	NaNO ₃	99.0%(质量分数)	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
碳酸铵	(NH ₄) ₂ CO ₃	分析纯	天津永大化学试剂有限公司
二氧化硅	SiO ₂	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

1.2 催化剂制备

取一定量的 Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶解在 500 mL 去离子水中,使得 Fe³⁺ 浓度为 0.1 mol/L。将配好的 200 mL (NH₄)₂CO₃ 溶液(1.2 mol/L)在磁力搅拌下逐滴滴加到硝酸铁溶液中,室温(25 °C)老化 2 h 后离心洗涤至中性,80 °C 干燥 12 h 后研磨备用。随后,通过等体积浸渍法在前驱体上负载 1%(质量分数) Na。最后,将 1 g 负载 Na 的前驱体置于马弗炉中,在空气气氛下以 5 °C/min 的升温速率升至 500 °C 煅烧 4 h,即制得 Na/Fe₂O₃。

Na/Fe₄N、Na/Fe₂N 与 Na/Fe₂O₃ 的制备过程仅煅烧条件不同。将 1 g 负载 Na 的前驱体置于管式炉中,在纯氨气氛下以 5 °C/min 的升温速率升至 500 °C 煅烧 4 h,制得 Na/Fe₄N。将 1 g 负载 Na 的前驱体置于管式炉中,在纯氨气氛下以 5 °C/min 的升温速率升至 650 °C 煅烧 4 h,制得 Na/Fe₂N。

1.3 催化剂表征

使用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射

仪进行 XRD 表征。配备 Cu Kα 辐射源(λ=0.15418 nm),工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描步长 0.02 (°)/s,扫描范围 10°~80°。在测试前,将催化剂研磨成细粉末并置于陶瓷样品台中(内径 10 mm),然后进行谱图采集。

使用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2426 型自动物理吸附分析仪进行 N₂ 物理吸/脱附测试。取 0.3~0.5 g 反应前催化剂装入石英玻璃管中,在 120 °C 下真空脱水 12 h,进行 N₂ 物理吸/脱附测试。比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法测定,孔径分布采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法测定。

使用日本电子株式会社 JSM-7401F 型扫描电子显微镜进行 SEM 表征。

使用英国 Hiden 公司 Catlab 型催化微反应器进行程序升温测试,逸出气体由英国 Hiden 公司 QIC20 型质谱仪进行检测。Ar-TP 实验:将 50 mg 新制备催化剂在 150 °C、Ar 气氛下(30 mL/min)脱水 1 h,然后冷却至 50 °C,接着继续在 Ar 气氛下以 5 °C/min

的升温速率升温至 800 °C, 全程在线检测尾气。CO₂-TPD 测试: 将 50 mg 反应后催化剂在 300 °C、Ar 气氛 (30 mL/min) 下吹扫 1 h 除去表面弱吸附物质, 然后冷却至 50 °C。将气体切换成 10%CO₂/90%Ar (30 mL/min) 吸附 1 h, 再使用 Ar (50 mL/min) 吹扫 1 h, 最后以 5 °C/min 的升温速率升温至 800 °C, 全程在线检测尾气。

使用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 ESDALB 250Xi 型光谱仪进行 XPS 表征。Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV) 作为射线源, 通过能为 20 eV, 分析室的真空压力小于 3×10^{-8} Pa。所有 XPS 谱图用 C 1s 结合能 (284.6 eV) 进行校准, 并使用 Casa XPS 软件对谱图进行分析。

1.4 催化剂催化性能评价

采用高温高压固定床反应装置对催化剂催化 CO₂ 加氢制低碳烯烃性能进行测试。测试前, 需要对制备的催化剂利用压片机和模具进行压片造粒并通过筛网筛选出 80~120 目的颗粒, 然后与使用硝酸处理过且同样目数的二氧化硅进行物理混合稀释, 从而消除催化剂床层的浓度和温度梯度不同导致的影响。催化剂与 SiO₂ 的用量均为 0.1 g。

将制备的催化剂放置在不锈钢管内的石英制的平推流管式反应器 (内径 4.0 mm) 中。在催化剂床层外部不锈钢反应管中配有 1 个英国思百吉公司 KMQXL-016G-12 型 K 型热电偶测定反应温度。同时反应气原料经由布鲁克斯仪器贸易 (上海) 有限公司 5850E 型流量计精准控制, 从上至下穿过催化剂床层。反应管压力通过背压阀精准调控, 并使用美国 MKS 公司 750C 型高压传感器实时显示压力示数。在反应前需要将 Na/Fe₂O₃ 在 350 °C、0.5 MPa 和 10%CO/90%Ar (50 mL/min) 条件下还原 5 h, 然后在 Ar 气流中 (50 mL/min) 冷却至 320 °C, 同时将压力升至 1.5 MPa, 并将 Ar 气流切换为 CO₂ 加氢反应所需的混合气体 CO₂/H₂/Ar (体积比 1:3:3), 在空速 10000 mL/(g·h) 下反应 14 h。Na/Fe₄N 和 Na/Fe₂N 在 Ar 气氛 (50 mL/min) 下升温至 320 °C 并加压至 1.5 MPa,

切换为 CO₂/H₂/Ar (体积比 1:3:3), 在空速 10000 mL/(g·h) 下反应 14 h。产物通过上海锐敏科技有限科技公司 GC2060 型在线气相色谱实时分析, 1 h 取样分析 1 次。色谱检测条件设置: 色谱柱箱初始温度为 60 °C, 保持 3 min, 随后以 20 °C/min 的升温速率升至 100 °C 并保持 10 min, 最后以 10 °C/min 的升温速率升至 220 °C 保持 15 min。热导检测器 (TCD) 检测桥电流为 60 mA, 色谱载气为 Ar。

CO₂ 转化率 X_{CO_2} (%)、CO 选择性 S_{CO} (%) 和各烃类产物选择性 $S_{C_nH_m}$ (%) 计算方法分别见式 (1)~(3)。

$$X_{CO_2} = \frac{f_{CO_2, \text{inlet}} - f_{CO_2, \text{outlet}}}{f_{CO_2, \text{inlet}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{CO} = \frac{f_{CO, \text{outlet}}}{f_{CO, \text{outlet}} + \sum n f_{C_nH_m, \text{outlet}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{C_nH_m} = \frac{n f_{C_nH_m, \text{outlet}}}{\sum n f_{C_nH_m, \text{outlet}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, $f_{CO_2, \text{inlet}}$ 为进口处 CO₂ 流速, mmol/s; $f_{CO_2, \text{outlet}}$ 为出口处 CO₂ 流速, mmol/s; $f_{CO, \text{outlet}}$ 为出口处 CO 流速, mmol/s; $f_{C_nH_m, \text{outlet}}$ 为出口处碳数为 n 的烃类产物流速, mmol/s。

2 结果与讨论

2.1 催化剂催化性能分析

不同 N 含量的铁基催化剂催化性能见表 2。由表 2 可知, 铁基催化剂的 CO₂ 转化率按照由高到低排序依次为 Na/Fe₂N (38.2%)、Na/Fe₂O₃ (35.9%) 和 Na/Fe₄N (31.6%), CO 选择性按照由高到低排序依次为 Na/Fe₄N (31.2%)、Na/Fe₂N (26.8%) 和 Na/Fe₂O₃ (10.4%)。Na/Fe₄N 具有最低的 CH₄ 选择性 (12.4%), 最高的低碳烯烃 (碳原子数为 2~4 的烯烃, C₂=~C₄=) 选择性 (49.4%) 和碳原子数大于等于 5 的重质烃 (C₅₊) 选择性 (34.1%), 以及碳原子数为 2~4 的烯烃与烷烃选择性之比 (O/P 值) (11.9%)。结果表明, Na/Fe₄N 有利于低碳烯烃生成, 促进碳链增长形成烃类产物, 但对 CO₂ 的转化活性较低。

表 2 不同 N 含量的铁基催化剂催化性能

Table 2 Catalytic performances of iron based catalysts with different N contents

催化剂	CO ₂ 转化率 / %	CO 选择性 / %	产物选择性 / %				O/P 值
			CH ₄	C ₂ =~C ₄ =	C ₂ ⁰ ~C ₄ ^{0①}	C ₅₊	
Na/Fe ₂ O ₃	35.9	10.4	48.7	33.7	6.1	11.3	5.0
Na/Fe ₄ N	31.6	31.2	12.4	49.4	4.1	34.1	11.9
Na/Fe ₂ N	38.2	26.8	38.5	32.6	6.5	22.4	5.9

注: ①C₂⁰~C₄⁰ 为碳原子数为 2~4 的烷烃。

$\text{Na}/\text{Fe}_2\text{N}$ 和 $\text{Na}/\text{Fe}_4\text{N}$ 催化下, 低碳烯烃选择性、 CO_2 转化率、 CO 选择性和 O/P 值随反应时间变化趋势见图 1。由图 1 可知, 随着反应的进行, 低碳烯烃

选择性和 CO_2 转化率降低, CO 选择性明显上升, 可能是因为两种催化剂表面活性位点逐渐失活或有积炭形成。

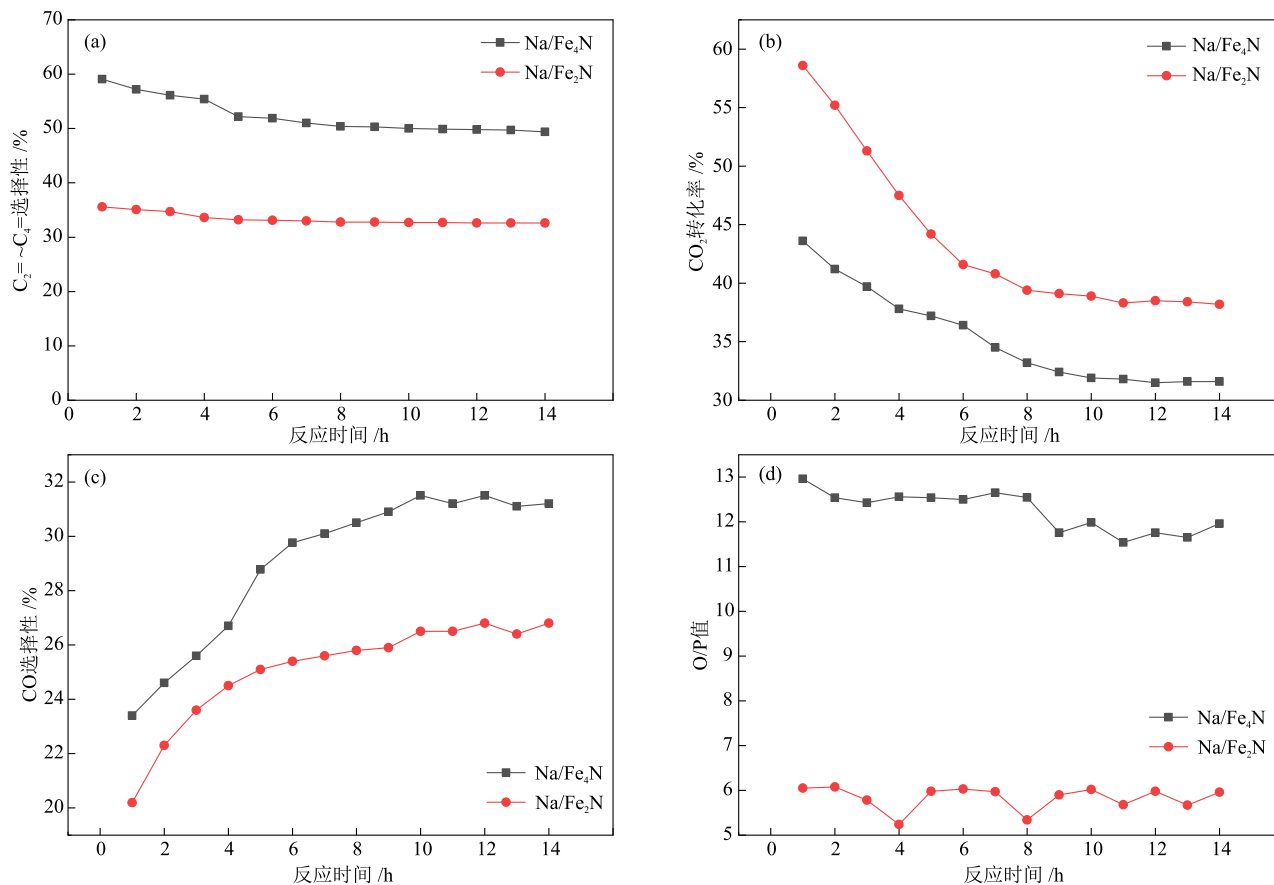


图 1 低碳烯烃选择性(a)、 CO_2 转化率(b)、 CO 选择性(c)和 O/P 值(d)随反应时间的变化

Fig. 1 Changes of low-carbon olefins selectivities (a), CO_2 conversion rates (b), CO selectivities (c) and O/P values (d) with reaction time

2.2 催化剂表征结果分析

2.2.1 晶体结构分析

采用 XRD 对反应前催化剂的晶体结构进行了表征, 结果见图 2。

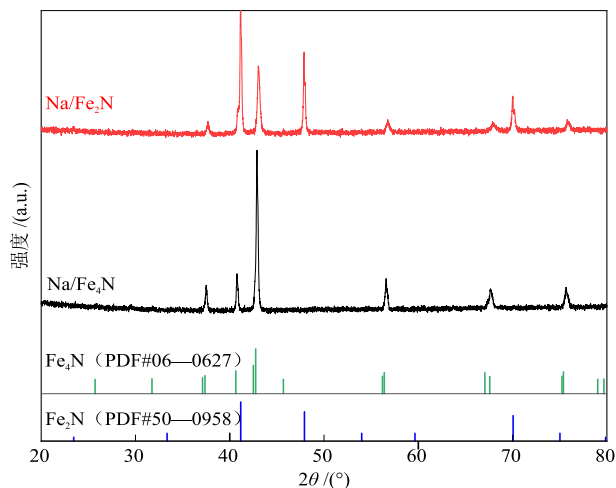


图 2 反应前催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of catalysts before reaction

由图 2 可知, $\text{Na}/\text{Fe}_2\text{N}$ 在 $2\theta = 41.3^\circ$ 、 48.0° 和 70.3° 处呈现 Fe_2N 的特征衍射峰 (PDF#50—0958), $\text{Na}/\text{Fe}_4\text{N}$ 在 $2\theta = 40.6^\circ$ 和 42.7° 处呈现 Fe_4N 的特征衍射峰 (PDF#06—0627)。以上结果表明, 通过改变煅烧条件, 成功制备了两种不同 N 含量的催化剂。图 2 中未观察到 Na 物种, 如 Na_2CO_3 ($2\theta = 30.1^\circ$ 、 35.2° 和 38.0° , PDF#37—0451) 和 Na_2O ($2\theta = 35.2^\circ$ 、 50.3° 和 50.9° , PDF#65—1996) 的特征衍射峰, 说明在合成过程中, 浸渍的 Na 在两种催化剂上实现了均匀分散。

2.2.2 结构性质分析

采用 N_2 吸/脱附对反应前催化剂进行了表征, 结果见图 3 和表 3。由图 3 可知, $\text{Na}/\text{Fe}_2\text{N}$ 和 $\text{Na}/\text{Fe}_4\text{N}$ 的 N_2 吸/脱附等温线均属于第 IV 类吸脱附等温线, 均具有 H3 型回滞环^[2]。 $\text{Na}/\text{Fe}_4\text{N}$ 的孔径分布在 10~80 nm, $\text{Na}/\text{Fe}_2\text{N}$ 的孔径分布在 10~30 nm。孔径分布差异可能是因为 Fe_2N 中 N 含量相对较高, 氮原子半径比铁原子小, 较多的氮原子进入铁的晶格间隙, 在

一定程度上限制了铁原子的膨胀,导致 $\text{Na}/\text{Fe}_2\text{N}$ 的原子半径相对较小。由表3可知, $\text{Na}/\text{Fe}_4\text{N}$ 的比表面

积、总孔体积和平均孔径均较大,这与其宽孔径分布一致。

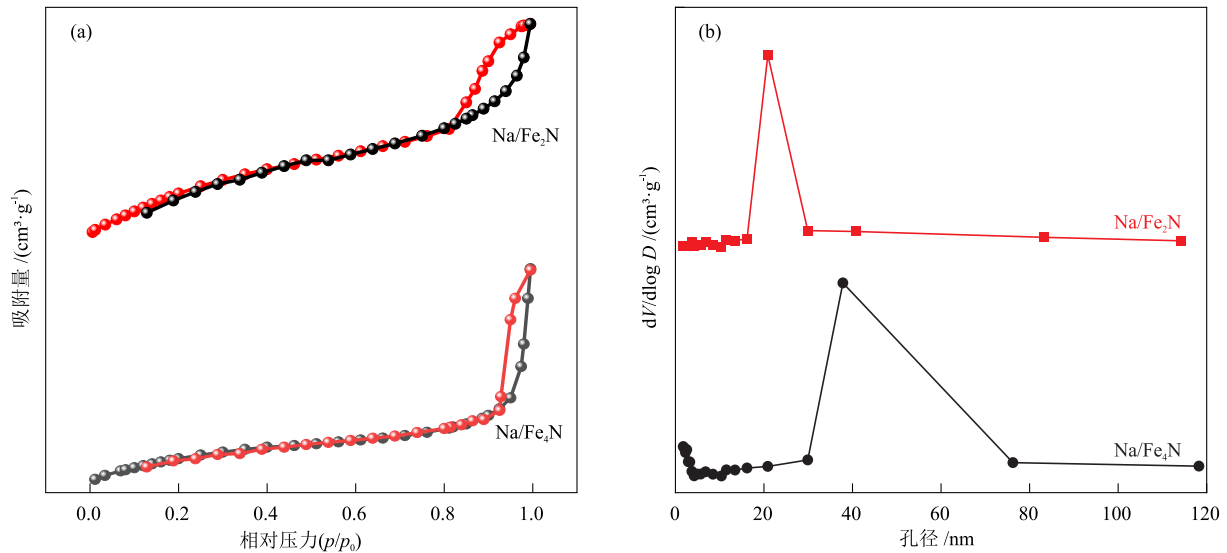


图3 反应前催化剂的 N_2 吸/脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig. 3 N_2 adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of catalysts before reaction

表3 反应前催化剂的织构性质

Table 3 Textural properties of catalysts before reaction

催化剂	比表面积 /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积 /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 /nm
$\text{Na}/\text{Fe}_4\text{N}$	5.3	0.02	10.4
$\text{Na}/\text{Fe}_2\text{N}$	4.1	0.01	7.8

2.2.3 表面形貌分析

采用SEM对反应前催化剂进行了表征,结果见图4。

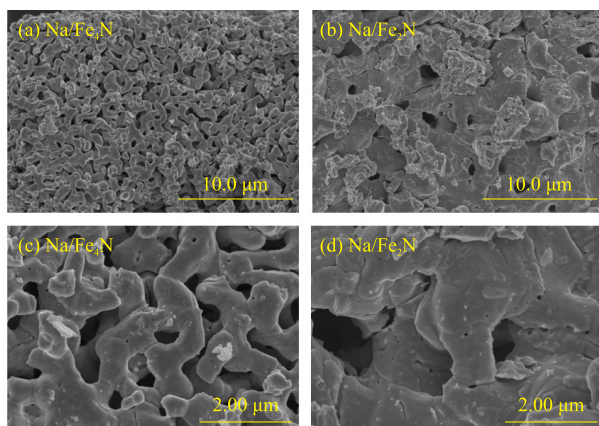


图4 反应前催化剂的SEM照片

Fig. 4 SEM images of catalysts before reaction

由图4(a)和图4(c)可知, $\text{Na}/\text{Fe}_4\text{N}$ 整体呈现出由众多细小颗粒堆积形成的不规则颗粒状或棒状结构。由图4(b)和图4(d)可知, $\text{Na}/\text{Fe}_2\text{N}$ 则呈现出多孔且不规则的结构形态。反应前催化剂的SEM mapping照片和分析结果见图5和表4。由图5和表4可知, $\text{Na}/\text{Fe}_4\text{N}$ 和 $\text{Na}/\text{Fe}_2\text{N}$ 的N含量存在差异,这一结

果进一步证实通过不同的煅烧条件,成功制备了具有不同N含量的氮化铁催化剂,与XRD分析结果一致。

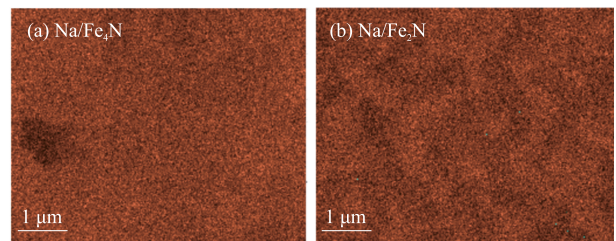


图5 反应前催化剂的SEM mapping照片

Fig. 5 SEM mapping images of catalysts before reaction

表4 反应前催化剂的SEM mapping分析结果

Table 4 SEM mapping analysis results of catalysts before reaction

催化剂	含量 /%				原子数量比 /%			
	N	O	Na	Fe	N	O	Na	Fe
$\text{Na}/\text{Fe}_4\text{N}$	4.7	0.3	1.6	93.3	16.0	1.0	3.4	79.6
$\text{Na}/\text{Fe}_2\text{N}$	8.4	1.0	2.1	88.5	25.4	2.5	3.9	68.2

注:含量为质量分数。

2.2.4 稳定性分析

通过XRD对反应后催化剂进行了表征,结果见图6。由图6可知, $\text{Na}/\text{Fe}_2\text{N}$ 和 $\text{Na}/\text{Fe}_4\text{N}$ 的主体结构分别保持为 Fe_2N 和 Fe_4N ,表明催化剂具备优异的热稳定性。在 CO_2 和 H_2 气氛下反应后, $\text{Na}/\text{Fe}_4\text{N}$ 和 $\text{Na}/\text{Fe}_2\text{N}$ 均生成了 Fe_5C_2 。由于氮元素在高温条件下易发生流失,进而影响了催化剂的结构稳定性^[13]。

为了深入探究反应后催化剂的结构稳定性,对其进行了Ar-TP测试,并利用质谱技术检测了尾气中的氮信号,结果见图7。

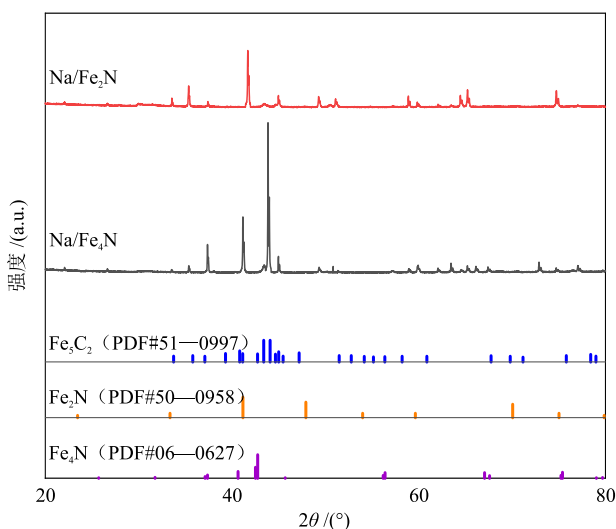


图 6 反应后催化剂的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of catalysts after reaction

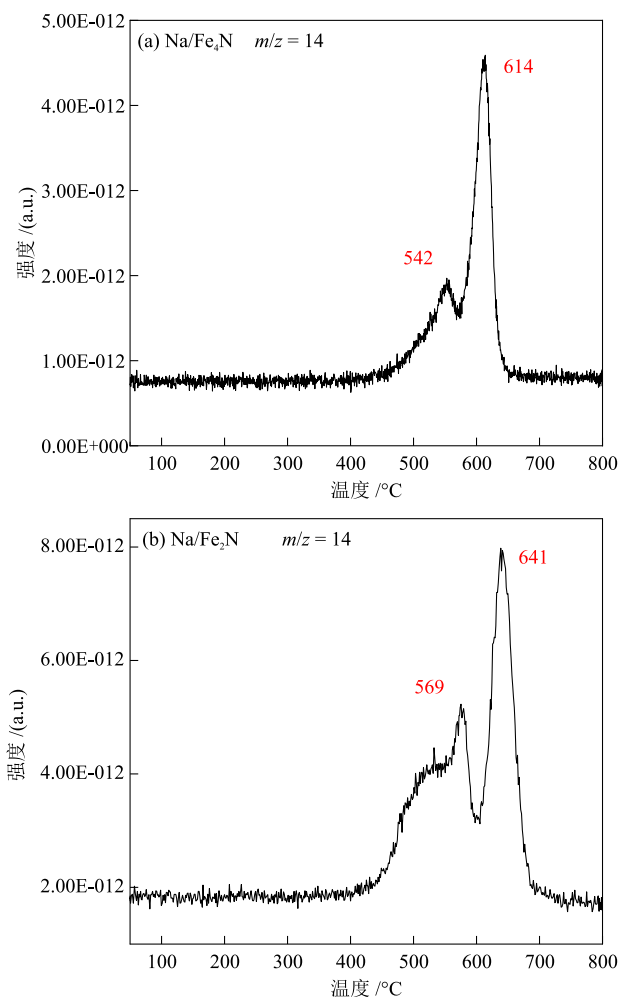


图 7 反应后催化剂的 Ar-TP 测试结果

Fig. 7 Ar-TP test results of catalysts after reaction

由图 7(a)可知, $\text{Na}/\text{Fe}_4\text{N}$ 在 542 °C 和 614 °C 出现氮信号峰。由图 7(b)可知, $\text{Na}/\text{Fe}_2\text{N}$ 在 569 °C 和 641 °C 出现氮信号峰。以上结果表明, 分别在 542 °C

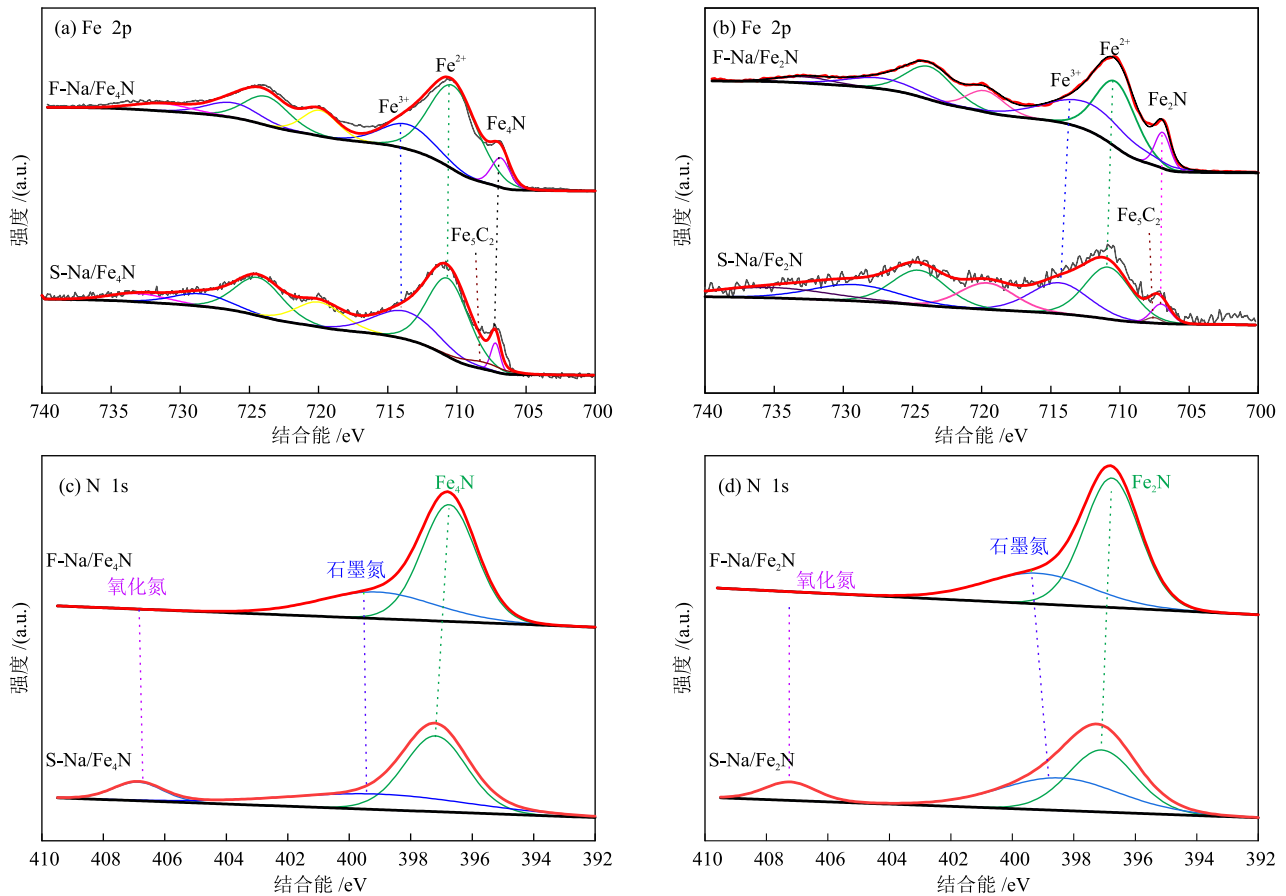
和 569 °C 时, $\text{Na}/\text{Fe}_4\text{N}$ 和 $\text{Na}/\text{Fe}_2\text{N}$ 中的氮元素开始流失, 并分别在 614 °C 和 641 °C 时完全流失。鉴于本实验中两种催化剂在 Ar 气氛下的升温上限为 320 °C, 远低于氮元素完全流失的温度, 因此可以确认这两种催化剂均具有良好的热稳定性, 与反应后催化剂的 XRD 分析结果吻合。

2.2.5 表面价态分析

为深入研究 N 含量对催化剂表面结构的影响, 采用 XPS 对催化剂在反应前和反应 14 h 后的表面化学状态及结构变化进行了详细表征, 结果见图 8。通过反卷积分析计算了不同 Fe 物种和 N 物种的相对含量, 结果分别见表 5 和表 6。

由图 8(a)和图 8(b)可知, 反应前 $\text{Na}/\text{Fe}_4\text{N}$ 和 $\text{Na}/\text{Fe}_2\text{N}$ 的表面主要包含 3 类不同的 Fe 物种, 其中结合能约为 706.9 eV 的峰归属于氮化铁物种, 而结合能约为 710.3 eV 和 713.1 eV 的峰分别归属于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 物种^[14]。在反应 14 h 后, 两种催化剂的归属于氮化铁物种的峰强度均有所下降, 并在结合能约为 707.4 eV 处出现了归属于 Fe_5C_2 物种的峰^[15]。从催化剂催化性能测试结果来看, 两种催化剂的低碳烯烃选择性均表现出随着反应时间延长逐渐降低的趋势, 可能是由于反应过程中氮化铁物种向 Fe_5C_2 物种的原位转变导致的。对于反应后 $\text{Na}/\text{Fe}_2\text{N}$, 归属于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 物种的峰的结合能均向较高值移动, Fe 物种与 Fe_5C_2 电子云密度减小。据文献^[16]报道, Fe 物种的电子云密度增大有利于低碳烯烃生成, Fe 物种的电子云密度较小则不利于低碳烯烃生成。由于 $\text{Na}/\text{Fe}_2\text{N}$ 中 N 含量相对较高, 氮原子对铁原子的电子结构产生了显著影响, 导致铁原子周围的电子云分布更加不均匀, 不利于选择性地吸附和转化反应物。

由图 8(c)和图 8(d)可知, 反应前 $\text{Na}/\text{Fe}_4\text{N}$ 和 $\text{Na}/\text{Fe}_2\text{N}$ 表面的氮主要以石墨氮 (结合能 399.7 eV) 和氮化铁 (结合能 397.6 eV) 的形式存在^[17]。反应后催化剂表面氮物种的种类和含量均发生了变化。反应后催化剂均在结合能为 406.8 eV 附近出现了归属于氧化氮的峰^[18], 表明在反应过程中, 氮化铁活性相不仅转变为 Fe_5C_2 , 还可能转变为石墨氮和氧化氮, 这亦是导致两种催化剂的低碳烯烃选择性随反应时间延长而逐渐降低的因素之一。反应后 $\text{Na}/\text{Fe}_2\text{N}$ 中作为活性相的氮化铁大量减少, 转变为石墨氮、氧化氮和 Fe_5C_2 为催化性能降低的原因。此外, 反应后催化剂中, 石墨氮的特征峰结合能较反应前发生了显著偏移, 进一步证实了前述分析。



F-表示反应前;S-表示反应后。

图8 反应前后催化剂的Fe 2p和N 1s XPS谱图

Fig. 8 Fe 2p and N 1s XPS spectra of catalysts before and after reaction

表5 反应前后催化剂的Fe 2p XPS谱图分析结果

Table 5 Fe 2p XPS spectra analysis results of catalysts before and after reaction

催化剂	Fe ³⁺		Fe ²⁺		Fe ₅ C ₂		Fe ₄ N	
	结合能 /eV	相对含量 /%	结合能 /eV	相对含量 /%	结合能 /eV	相对含量 /%	结合能 /eV	相对含量 /%
F-Na/Fe ₄ N	713.1	22.5	710.3	69.8	—	—	706.7	7.0
S-Na/Fe ₄ N	713.2	28.6	710.4	65.3	707.4	3.6	707.2	2.5
F-Na/Fe ₂ N	712.9	40.6	710.2	52.9	—	—	706.9	6.5
S-Na/Fe ₂ N	713.9	38.3	710.8	57.6	707.6	0.7	707.1	3.4

表6 反应前后催化剂的N 1s XPS谱图分析结果

Table 6 N 1s XPS spectra analysis results of catalysts before and after reaction

催化剂	Fe ₄ N/Fe ₂ N		石墨氮		氧化氮	
	结合能 /eV	相对含量 /%	结合能 /eV	相对含量 /%	结合能 /eV	相对含量 /%
F-Na/Fe ₄ N	397.8	76.6	399.6	23.4	—	—
S-Na/Fe ₄ N	397.7	49.2	398.7	40.2	407.1	10.6
F-Na/Fe ₂ N	376.8	71.4	399.1	28.6	—	—
S-Na/Fe ₂ N	397.1	55.6	399	34.4	406.8	10.0

2.2.6 表面吸附分析

为了研究CO₂在两种催化剂表面的吸附性质,对反应后催化剂进行了CO₂-TPD测试,结果见图9。根据文献^[9],CO₂在FeC_x位点上的脱附主要集中在

300~600 °C。由图9可知,对于Na/Fe₄N,位于391 °C和580 °C的CO₂脱附峰分别对应于CO₂在催化剂表面的弱吸附和强吸附。当CO₂在催化剂表面发生强吸附时,其脱附过程较为复杂,难以参与后续反应。

因此,催化剂的催化活性通常与催化剂表面弱吸附和中强度吸附的 CO₂ 含量密切相关^[20]。因此,位于 539 °C 的 CO₂ 脱附峰可归因于 CO₂ 在 Na/Fe₄N 表面的中强度吸附。对于 Na/Fe₂N,位于 502 °C 的 CO₂ 脱附峰对应于 CO₂ 在催化剂表面的中强度吸附,位于

392 °C 的脱附峰则对应于弱吸附,未检测到强吸附峰。通过对两种催化剂上不同 CO₂ 脱附峰的卷积分析,计算了 3 类脱附峰面积占比,结果见表 7。综上所述可知,Na/Fe₄N 的 CO₂ 转化率低于 Na/Fe₂N 的原因为吸附性质的差异。

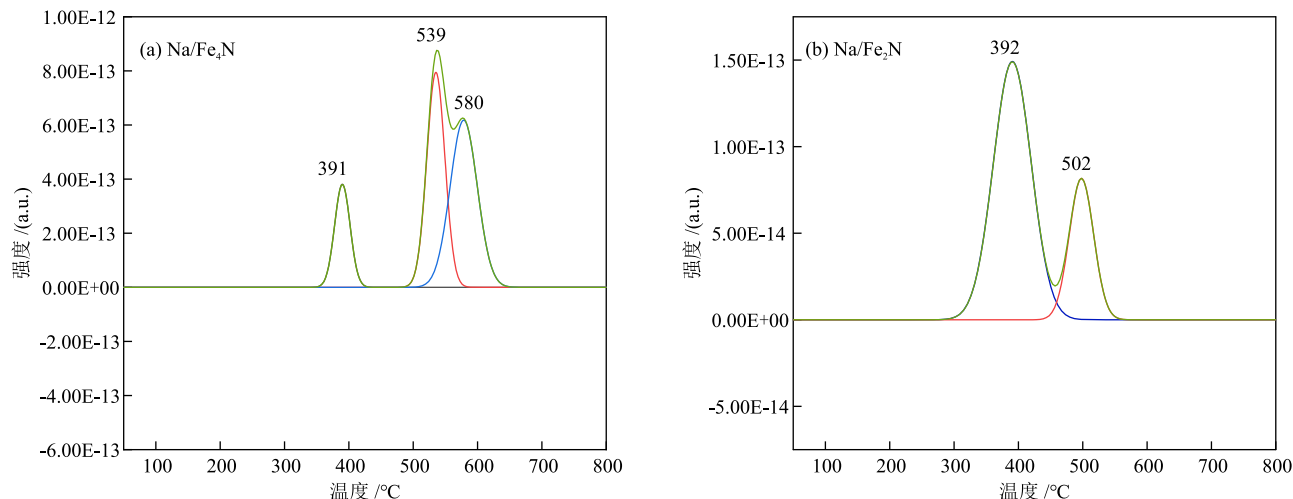


图 9 反应后催化剂的 CO₂-TPD 曲线

Fig. 9 CO₂-TPD curves of Na/Fe₄N (a) and Na/Fe₂N (b) after reaction

表 7 反应后催化剂的 CO₂-TPD 分析结果

Table 7 CO₂-TPD analysis results of catalysts after reaction

催化剂	各强度吸附峰面积占比 /%		
	弱	中	强
Na/Fe ₄ N	15.0	39.2	45.8
Na/Fe ₂ N	73.2	26.8	—

3 结论

通过改变煅烧条件合成了 N 含量不同的 Na/Fe₂O₃、Na/Fe₄N 和 Na/Fe₂N,在高温高压固定床上考察了以上 3 种催化剂 CO₂ 加氢制低碳烯烃催化性能。通过 XRD、N₂ 物理吸/脱附和 SEM 等表征研究了催化剂的晶体结构、织构性质和表面形貌等,得到以下主要结论。

(1) 在 320 °C、1.5 MPa、CO₂/H₂/Ar(体积比 1:3:3) 混合气和空速 10000 mL/(g·h) 条件下反应 14 h 后, Na/Fe₄N 的低碳烯烃选择性(49.4%) 高于 Na/Fe₂N (32.6%) 和 Na/Fe₂O₃ (33.7%), 且 CO 选择性、C₃₊ 选择性和 O/P 值均为最高,表明少量 N 掺杂的氮化铁催化剂有利于低碳烯烃生成,促进碳链增长形成烃类产物,但 CO₂ 转化活性较低。

(2) Na/Fe₄N 和 Na/Fe₂N 都具有良好的热稳定性,在 CO₂ 加氢制低碳烯烃过程中体相及表面的 Fe₄N 和 Fe₂N 都会部分原位转变为 Fe₃C₂。

(3) Na/Fe₂N 的 N 含量相对较高,氮原子对铁原子的电子结构影响较大,会导致铁原子周围的电子云分布更加不均匀。N 含量较低时,铁原子的电子结构受氮原子影响相对较小,电子云密度分布相对均匀。这种电子结构使 Na/Fe₄N 在需要精准控制反应方向的催化反应中具有优势,能够更有选择性地吸附和转化反应物,有利于低碳烯烃生成。

参考文献

- [1] EI J, YAO R W, HAN Y, et al. Towards the development of the emerging process of CO₂ heterogenous hydrogenation into high-value unsaturated heavy hydrocarbons [J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(19): 10764-10805.
- [2] SCHOEDL A, JI Z, YAGHI O M. The role of metal-organic frameworks in a carbon-neutral energy cycle [J]. Nature Energy, 2016, 1: 16034.
- [3] KIM K Y, LEE H J, NOH W Y, et al. Cobalt ferrite nanoparticles to form a catalytic Co-Fe alloy carbide phase for selective CO₂ hydrogenation to light olefins [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(15): 8660-8671.
- [4] SHI B F, ZHANG Z P, ZHA B B, et al. Structure evolution of spinel Fe-MII (M = Mn, Fe, Co, Ni) ferrite in CO hydrogenation [J]. Molecular Catalysis, 2018, 456: 31-37.
- [5] LI L G, QING M, LIU X W, et al. Efficient one-pot synthesis of higher alcohols from syngas catalyzed by iron nitrides [J]. ChemCatChem, 2020, 12(7): 1939-1943.
- [6] XU K, SUN B, LIN J, et al. ε-iron carbide as a low-temperature Fischer-Tropsch synthesis catalyst [J]. Nature

- Communications, 2014, 5: 5783.
- [7] 魏宇学, 王文敬, 王驰骏, 等. 氮化铁的可控制备及在费托合成中的研究进展[J]. 中国粉体技术, 2025, 31(1): 143-153. WEI Y X, WANG W J, WANG C J, et al. Controlled preparation of iron nitride and its research progress in Fischer-Tropsch synthesis [J]. China Powder Science and Technology, 2025, 31(1): 143-153.
- [8] BAO J Y, XU X Q, ZHAO Q C, et al. Key role of metal oxide support in tuning active surface components of Fe-based catalysts for CO₂ hydrogenation [J]. Energy & Fuels, 2023, 37(20): 15943-15955.
- [9] FU X P, YU W Z, MA C, et al. Supported Fe₂C catalysts originated from Fe₂N phase and active for Fischer-Tropsch synthesis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 284: 119702.
- [10] ZHAO B H, SUN M Y, CHEN F P, et al. Unveiling the activity origin of iron nitride as catalytic material for efficient hydrogenation of CO₂ to C₂₊ hydrocarbons [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(9): 4496-4500.
- [11] ZHANG Z Z, JIA L Y, GUO Y J, et al. N restructuring of iron-based catalysts boosting the formation of C₂₊ olefins from CO₂ hydrogenation [J]. ACS Catalysis, 2025, 15(11): 8740-8752.
- [12] LIU J H, ZHANG G H, JIANG X, et al. Insight into the role of Fe₃C₂ in CO₂ catalytic hydrogenation to hydrocarbons [J]. Catalysis Today, 2021, 371: 162-170.
- [13] LIU Y Y, CHEN B J, LIU R, et al. CO₂ hydrogenation to olefins on supported iron catalysts: Effects of support properties on carbon-containing species and product distribution [J]. Fuel, 2022, 324: 124649.
- [14] CHENAKIN S, KRUSE N. XPS characterization of transition metal oxalates [J]. Applied Surface Science, 2020, 515: 146041.
- [15] ZHANG Y L, FU D L, LIU X L, et al. Operando spectroscopic study of dynamic structure of iron oxide catalysts during CO₂ hydrogenation [J]. ChemCatChem, 2018, 10(6): 1272-1276.
- [16] ZHAI P, XU C, GAO R, et al. Highly tunable selectivity for syngas-derived alkenes over zinc and sodium-modulated Fe₃C₂ catalyst [J]. Angewandte Chemie international edition, 2016, 55(34): 9902-9907.
- [17] ZHANG P Z, HAN F, YAN J Y, et al. N-doped ordered mesoporous carbon (N-OMC) confined Fe₃O₄-FeC_x heterojunction for efficient conversion of CO₂ to light olefins [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 299: 120639.
- [18] HE J K, HUANG J Y, WANG Z W, et al. The enhanced catalytic degradation of sulfamethoxazole over Fe@nitrogen-doped carbon-supported nanocomposite: Insight into the mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 439: 135784.
- [19] ZHANG Z Z, WEI C Y, JIA L Y, et al. Insights into the regulation of FeNa catalysts modified by Mn promoter and their tuning effect on the hydrogenation of CO₂ to light olefins [J]. Journal of Catalysis, 2020, 390: 12-22.
- [20] WANG C F, LU Y L, ZHANG Y, et al. Ru-based catalysts for efficient CO₂ methanation: Synergistic catalysis between oxygen vacancies and basic sites [J]. Nano Research, 2023, 16(10): 12153-12164.

(上接第21页)

- [57] FANG Z X, WANG Q T, ZHAO X K, et al. Integrating 3D porous morphology with efficient plasmonic Au nanoparticles in photo-responsive g-C₃N₄/Au hybrid photocatalyst for the enhancement of CO₂ reduction [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109478.
- [58] XIE Z H, ZHANG W B, YANG W C, et al. Co-N-C anchored g-C₃N₄ plate enhancing surface activity for efficient visible-light photocatalytic rhodamine-B elimination and CO₂ conversion [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 113359.
- [59] XU J X, CHEN Y F, CHEN M, et al. In situ growth strategy synthesis of single-atom nickel/sulfur co-doped g-C₃N₄ for efficient photocatalytic tetracycline degradation and CO₂ reduction [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 442: 136208.
- [60] LI J Y, HE C X, WANG J L, et al. Boosting CO production from visible-light CO₂ photoreduction via defects-induced electronic-structure tuning and reaction-energy optimization on ultrathin carbon nitride [J]. Green Chemistry, 2023, 25(21): 8826-8837.
- [61] HUANG M T, CHEN C, WANG T, et al. Cadmium-sulfide/gold/graphitic-carbon-nitride sandwich heterojunction photocatalyst with regulated electron transfer for boosting carbon-dioxide reduction to hydrocarbon [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 613: 575-586.
- [62] KONG X G, FAN J J, FENG B W, et al. Carbon dots-triggered the fabrication of miniature g-C₃N₄/CDs/WO₃ S-scheme heterojunction for efficient CO₂ photoreduction [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146774.
- [63] YU M Y, WANG J B, LI G J, et al. Construction of 3D/2D indium vanadate/graphite carbon nitride with nitrogen defects Z-scheme heterojunction for improving photocatalytic carbon dioxide reduction [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 154: 129-139.
- [64] LI M H, WU Y H, GU E Y, et al. Anchoring CuO nanospindles on g-C₃N₄ nanosheets for photocatalytic pollutant degradation and CO₂ reduction [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 914: 165339.
- [65] WANG Y G, XIA Q N, BAI X, et al. Carbothermal activation synthesis of 3D porous g-C₃N₄/carbon nanosheets composite with superior performance for CO₂ photoreduction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 239: 196-203.