



移动扫码阅读

余攀结, 张宏伟, 马永德, 等. 基于绿锈制备高分散 Cu/ α -FeOOH 催化剂及其棕榈酸甲酯加氢性能研究 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(3): 176–185.

YU Panjie, ZHANG Hongwei, MA Yongde, et al. Fabrication of Highly Dispersed Cu/ α -FeOOH via Green Rust and Its Application in Hydrogenation of Methyl Palmitate [J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(3): 176–185.

基于绿锈制备高分散 Cu/ α -FeOOH 催化剂及其 棕榈酸甲酯加氢性能研究

余攀结¹, 张宏伟^{1,2}, 马永德¹, 蔡镇平¹, 曹彦宁^{1,*}, 黄 宽^{1,2,*}, 江莉龙^{1,2}

(1. 福州大学 化工学院 化肥催化剂国家工程研究中心, 福建 福州 350002;

2. 清源创新实验室, 福建 泉州 362801)

摘要: 脂肪醇是现代工业中重要的化工原料, 广泛应用于美妆、日化、农药和精细化工行业中, 被誉为工业明珠。它们主要来源于动物油、植物油或其衍生物, 通过高压加氢反应制得。然而, 工业上常用的 Cu-Cr 基催化剂在使用过程中存在铬流失的问题, 不仅会导致催化剂失活, 还会造成环境污染。因此, 目前的研究重点已转向高选择性非均相无铬酯加氢催化剂的设计制备。本研究借鉴合成 α -FeOOH 过程中产生的绿锈(由 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 CO_3^{2-} 组成的具有类水滑石结构的氢氧化物层), 采用沉积沉淀法将 Cu 物种负载在 α -FeOOH 上, 制备出一种高活性、免焙烧的油酯加氢催化剂。通过 XRD、XPS 和 TEM 等测试对催化剂的表面结构和理化性质进行表征, 探究 Cu 和 Fe 之间的协同促进作用对棕榈酸甲酯加氢制脂肪醇催化性能的影响。研究表明, 在原位还原条件下, Fe 物种由 α -FeOOH 转化为 Fe_3O_4 , Cu 物种由 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 转化为 Cu^0 。经过条件优化, 在反应温度为 300 °C, 反应压力为 10 MPa H_2 , 反应时间为 2 h 时, 10Cu-G 催化剂对棕榈酸甲酯的转化率达到 99% 以上, 对十六醇的选择性接近 100%。结合表征结果、活性测试结果及反应过程中反应器内的温度和压力变化情况, 提出如下反应机制: 催化剂表面高分散的 Cu^0 物种和 Fe_3O_4 表面丰富的 Lewis 酸位点协同参与了 H_2 活化解离和棕榈酸甲酯的活化与转化反应, H_2 在 Cu^0 上解离成活泼 H·, 棕榈酸甲酯的 C=O 键在 Fe_3O_4 表面的 Lewis 酸位点活化, 生成的 H· 攻击活化后的 C=O 键, 同时促进棕榈酸甲酯的解离生成十六醇, 被 O 原子占据的 Lewis 酸位点与 H_2 发生反应, 实现 Lewis 酸位点的再生。本研究为无 Cr 酯加氢催化剂的设计开发提供了新的思路。

关键词: 铜基催化剂; Fe_3O_4 ; 脂肪醇; 选择性加氢; 棕榈酸甲酯

中图分类号: X505

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2025)03-0176-10

Fabrication of Highly Dispersed Cu/ α -FeOOH via Green Rust and Its Application in Hydrogenation of Methyl Palmitate

YU Panjie¹, ZHANG Hongwei^{1,2}, MA Yongde¹, CAI Zhenping¹,
CAO Yanning^{1,*}, HUANG Kuan^{1,2,*}, JIANG Lilong^{1,2}

(1. National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China; 2. Qingyuan Innovation Laboratory, Quanzhou 362801, China)

Abstract: Fatty alcohols are important chemical raw materials in modern industry and are widely used

收稿日期: 2024-10-18

修回日期: 2024-12-17

接受日期: 2024-12-19

DOI: 10.20078/j.eep.20241204

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22178060, 22378061); 福建省自然科学基金资助项目(2024J09020)

第一作者: 余攀结(1996—), 男, 河南正阳人, 博士研究生, 主要研究方向为生物质油加氢转化。E-mail: yypj1214@126.com

*通讯作者: 曹彦宁(1979—), 男, 山东临沂人, 研究员, 主要研究方向为生物质油加氢转化。E-mail: yncao@fzu.edu.cn

黄 宽(1990—), 男, 江西樟树人, 教授, 主要研究方向为生物质油加氢转化。E-mail: huangk@fzu.edu.cn

in cosmetics, household chemicals, pesticides, and fine chemicals. They are considered highly valuable in industry. They are primarily derived from animal and vegetable oils or their derivatives and are produced via high-pressure hydrogenation reactions. However, Cu-Cr-based catalysts commonly used in industry face the problem of Cr loss during use, leading to catalyst deactivation and environmental issues. Therefore, the current research focus has shifted to the design and preparation of highly selective, heterogeneous, chromium-free ester hydrogenation catalysts. This study utilized green rust, a layered hydroxide with a hydrotalcite-like structure (Fe^{2+} , Fe^{3+} , and CO_3^{2-}), produced during α -FeOOH synthesis. Cu species were then loaded onto α -FeOOH via deposition by precipitation, yielding a highly active, calcination-free catalyst for oil ester hydrogenation. The surface structure and physicochemical properties of the catalyst were characterized by XRD, XPS, and TEM to explore the synergistic effects of Cu and Fe species in the catalytic hydrogenation of methyl palmitate to hexadecanol. The results showed that under *in-situ* reduction conditions, Fe species were converted from α -FeOOH to Fe_3O_4 , and Cu species from $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ to Cu^0 , respectively. Following optimization, the 10Cu-G catalyst achieved >99% methyl palmitate conversion and near-100% hexadecanol selectivity under the following conditions: 300 °C, 10 MPa H_2 , 2 h. Combining the characterization results, activity test results, and the temperature and pressure changes in the reactor during the reaction, the following reaction mechanism was proposed: the highly dispersed Cu^0 species on the catalyst surface and the abundant Lewis acid sites on the Fe_3O_4 surface synergistically participate in the activation and dissociation of H_2 and the activation and conversion reaction of methyl palmitate; H_2 dissociates into active $\text{H}\cdot$ on Cu^0 , and the $\text{C}=\text{O}$ bond of methyl palmitate is adsorbed and activated on the Lewis acid sites on the Fe_3O_4 surface; the generated $\text{H}\cdot$ attack the activated $\text{C}=\text{O}$ bonds and promote the dissociation of methyl palmitate to generate hexadecanol; the Lewis acid sites occupied by O atoms react with H_2 to achieve the regeneration of Lewis acid sites. This study provides valuable insights for the design and development of Cr-free ester hydrogenation catalysts.

Keywords: Copper-based catalyst; Fe_3O_4 ; Fatty alcohol; Selective hydrogenation; Methyl palmitate

0 引言

脂肪醇是一种重要的精细化学品中间体,是生产表面活性剂、增塑剂、润滑剂、化妆品和日化洗涤产品的重要原料之一^[1-5]。使用脂肪醇最早可以追溯到鲸蜡的提取利用。随着脂肪醇化工市场的不断扩大和人们对石化产品的开发和利用,开始出现以石化资源为原料的脂肪醇。然而随着人们环保意识的增强和生态环境法规的日益严苛,以生物质基为原料,比如废弃油脂,生产脂肪醇是一种较好的替代路径。我国每年废弃油脂的产量约 1 000 万 t,但能源化利用率只有 40%,主要利用方式包括制成生物沼气、生物天然气和生物柴油^[6]。因此利用废弃油脂加氢得到脂肪醇的生产工艺更加绿色环保,符合可持续发展的观点。

废弃油脂主要含有甘油三酸酯和脂肪酸,会对反应器造成腐蚀,因此常将废弃油脂与醇进行

反应得到脂肪酸酯,随后进行加氢反应得到脂肪醇^[7]。脂肪酸酯的加氢工艺主要分为 2 类:气相加氢工艺和液相加氢工艺,根据底物和产物的沸点选取合适的加氢工艺^[8-9]。液相加氢工艺涉及气液固三相反应, H_2 在液相中的溶解度对催化剂的催化性能影响较大,因此为了提高 H_2 的溶解度,液相加氢一般在较高压力下进行^[9-10]。

在液相脂肪酸酯加氢反应体系中,均相催化剂被认为是一种在低温下具有较好催化性能的催化剂,SAUDAN 等^[11]通过采用不同的配体与 Ru 进行配位,在脂肪酸酯和芳香酸酯的反应体系中表现出优异的酯选择性加氢活性。FILONENKO 等^[12]利用双 N-杂环卡宾(NHC)配体替代传统的膦基配体制得 $[\text{Ru}_2(\text{L})_2\text{Cl}_3]\text{PF}_6$,在催化己酸乙酯选择性加氢反应中其初始活性转化频率(TOF)高达 $283\,000\text{ h}^{-1}$ 。AZOUZI 等^[13]报道了双齿 NHC 配体稳定的 Mn(I)配合物,在 100 °C、5 MPa H_2 的条件

下反应 24 h, 可以将苯甲酸甲酯加氢成为苯甲醇, 且苯甲醇的收率达到了 96%。尽管均相催化剂的低温催化性能优异, 但均相催化剂的分离、回收和配体的高价格依旧是制约其工业化的关键因素。

非均相催化剂在脂肪酸酯加氢反应中已实现工业化生产, 原料中常含有大量 C=C, 贵金属基催化剂在脂肪酸酯加氢反应中常会对 C=C 加氢造成不必要的氢耗^[14]。Cu 基催化剂对 C=C 加氢具有一定的惰性, 因此在工业中应用广泛^[15-16]。Cu-Cr 基催化剂是典型的脂肪酸酯加氢工业催化剂, Cr 的使用会产生环境污染, 影响人类健康^[5]。许多科研人员逐渐开始开发、设计具有高活性、高选择性且环境友好型的脂肪酸酯加氢催化剂。

铁氧化物是一种优良的载体, 在 H₂ 氛围下还原为 Fe₃O₄, Fe₃O₄ 中存在大量的氧空位, 有助于吸附反应底物^[17]。传统的 Cu-Fe 基催化剂常采用共沉淀法或浸渍法制备^[18-19], 由于 Cu 和 Fe 的离子半径较为接近, 在焙烧过程中容易形成 CuFe₂O₄^[20], 不利于 Cu 物种的分散和还原。在制备过程中对催化剂的多次焙烧处理, 会降低催化剂的比表面积, 还会造成能源的消耗。

α -FeOOH 常用于脱除 H₂S 和参与煤液化反应^[21-22]。 α -FeOOH 在制备过程中会生成一种具有类水滑石结构的绿锈中间体, 当阴离子为 CO₃²⁻ 时, 绿锈会往 α -FeOOH 转化, 当阴离子为 SO₄²⁻ 时, 绿锈会往 γ -FeOOH 转化^[21]。绿锈常用作吸附剂去除水中的重金属, 主要是借助其层间阴离子与水中的重金属进行配位, 从而实现重金属的脱除^[23]。

基于上述分析, 本研究提出以 FeSO₄ 为原料, Na₂CO₃ 为沉淀剂, 制备层间阴离子为 CO₃²⁻ 的绿锈, 在该阶段通过沉积沉淀的方式将铜物种浸渍到其表面, 利用其特殊的片层结构, 以及对铜物种的强吸附能力, 制备出含高分散铜的铜铁基脂肪酸酯加氢制醇催化剂, 该铜铁基催化剂的制备过程中无需焙烧处理, 因而极大地减少了能耗。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

实验试剂: 七水硫酸亚铁 (FeSO₄·7H₂O, AR, 国药集团化学试剂有限公司)、无水碳酸钠 (Na₂CO₃, AR, 国药集团化学试剂有限公司)、五水合硝酸铜 (CuSO₄·5H₂O, AR, 国药集团化学试剂有限公司)、棕榈酸甲酯 (C₁₅H₃₁COOCH₃, AR, 麦

林试剂有限公司)、无水乙醇 (C₂H₅OH, 国药集团化学试剂有限公司)、氢气 (H₂, 99.999%, 林德气体有限公司) 以及去离子水。

实验仪器: X-射线粉末衍射仪 (PXRD) 为荷兰 Panalytical 公司生产并配有 Co 靶的 X'Pert3 Powder, 测试电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA; 比表面积及孔径分析仪 (BET) 为美国 Micrometrics 生产的 3Flex 物理吸附仪; X-射线能谱仪 (XPS) 为美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 Esca Lab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪, Al K α 射线为激发源; 透射电镜 (TEM) 为 JEM-2010 型透射电镜, 加速电压为 200 kV; 化学吸附仪为 Micrometric 公司的 Auto Chem II 2920 全自动程序升温化学吸附仪; 傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 为 Thermo Fisher Scientific 公司的 Nicolet 6700 型红外光谱仪; 气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 为 Shimadzu 2010-Plus; 电感耦合等离子体光谱仪 (ICP) 为美国 Perkin-Elmer OPTIMA 8000; 高温高压间歇反应釜厂家为烟台松岭化工设备有限公司。

1.2 催化剂制备

称取 25.74 g FeSO₄·7H₂O 溶解到 200 mL 去离子水中, 加入 162.5 mL Na₂CO₃ 溶液 (1 mol/L), 加热至 40 °C, 快速搅拌 (400 r/min) 45 min, 浆液由浅蓝色逐渐变为墨绿色, 此时滴加所需量的 CuSO₄ 溶液, 待滴加完成后, 通入空气 (4 L/min) 氧化 4 h, 待浆液变为棕黄色, 停止通气。将反应结束后的浆液进行离心, 用去离子水进行多次洗涤, 直至用硝酸钡溶液检验无 SO₄²⁻ 为止, 将洗净的固体放入烘箱中 110 °C 烘干 6 h。铜的添加量为 $x = m_{Cu} / (m_{\alpha-FeOOH} + m_{Cu}) \times 100\%$, m 为各物质质量, g。所得催化剂分别标记为 xCu-G ($x=5$ 、10、15、20)。

1.3 活性评价方法

在 200 mL 的间歇釜中进行活性评价, 以棕榈酸甲酯为模型化合物, 向反应釜中依次添加 44 g 棕榈酸甲酯, 2.2 g 催化剂。拧紧反应釜后通入 H₂ 置换反应釜内的空气, 重复操作 3 次后, 将反应器加压至测试压力的 2~3 倍进行检漏。最后再通入 8 MPa H₂, 程序升温 (5 °C/min) 至反应温度后恒温反应, 反应结束后停止加热, 冷却至室温, 卸压。收集反应釜内的固体和液体并进行离心分离, 固体颗粒用乙醇洗涤干净后, 在真空干燥箱中 80 °C 烘干过夜。分离后的液体产物利用 GC-MS 进行分析, GC-MS 配有弱极性毛细管色谱柱 (InterCap1, 60 m×0.25 mm×0.25 μ m), 载气为高纯

度 He, 流量控制方式为线速度控制, 压力为 69.4 kPa, 柱流量为 1.00 mL/min, 线速度为 25.7 cm/s, 吹扫流量为 3.0 mL/min, 分流比为 56, 进样口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$, 进样量为 0.3 μL 。采用面积归一化法计算棕榈酸甲酯的转化率和十六醇的收率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD 表征与分析

采用 XRD 对制备的 $x\text{Cu-G}$ 催化剂进行晶体结构表征。从图 1(a) 可以得出, 催化剂中铁物种以 α -FeOOH 形式存在^[24]。随着 Cu 添加量增加, XRD 谱图中出现了 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的特征衍射峰, 如 15Cu-G 和 20Cu-G。这表明, Cu 物种主要以 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的形式存在^[25-26], 且结晶度较差。同时, 随着铜添加量的增加, α -FeOOH 衍射峰的位置并未偏移, 这表明铜物种仅负载在 α -FeOOH 表面, 并未进入其晶格内。由 H_2 还原后的 $x\text{Cu-G}$ 的 XRD 谱图(图 1(b))可知, α -FeOOH 被还原成为 Fe_3O_4 ^[17, 20, 27], $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 被还原成为 Cu^0 ^[8]。

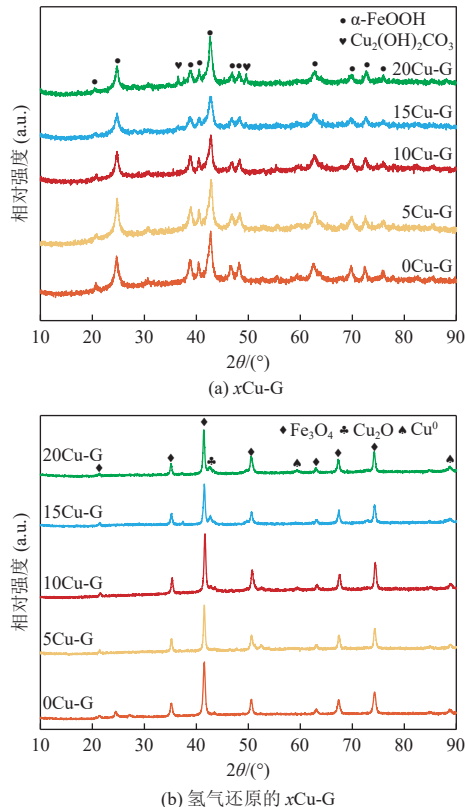


图 1 催化剂 $x\text{Cu-G}$ 及氢气还原前后的 $x\text{Cu-G}$ 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of $x\text{Cu-G}$ and $x\text{Cu-G}$ catalysts after hydrogen reduction

2.1.2 BET 表征与分析

图 2 为 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $x\text{Cu-G}$ 的 N_2 吸脱附曲线和孔径分布曲线。由图 2 可以看出, $x\text{Cu-G}$ 催化剂的吸脱附等温线类型为 IV 型, 滞后环类型为 H3 型^[28]。在绿锈阶段引入 Cu 后, $x\text{Cu-G}$ 催化剂的比表面积和孔径变化不大。ICP 测试结果(表 1)显示实际负载量与理论值相接近, 表明该合成方法成功将 Cu 物种负载在 α -FeOOH 上。

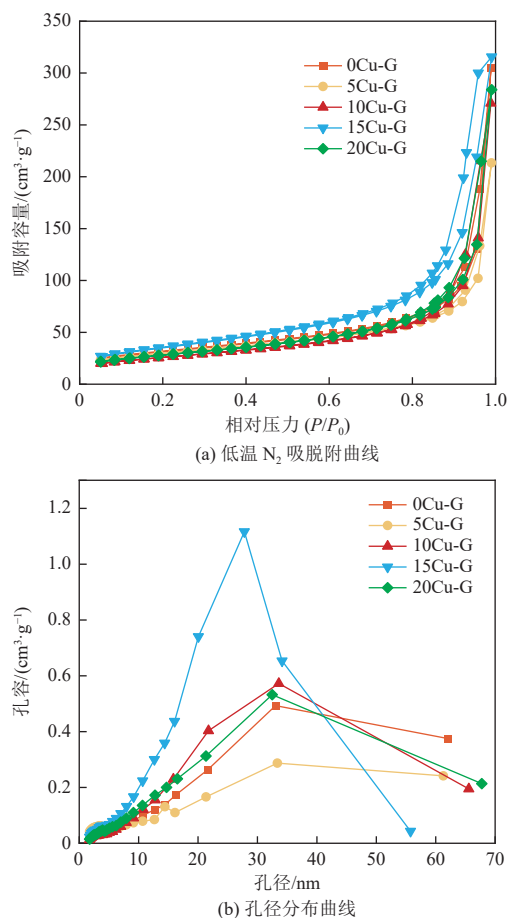


图 2 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $x\text{Cu-G}$ 的 N_2 吸脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ and pore size distributions of $x\text{Cu-G}$

2.1.3 H_2 程序升温还原表征与分析

图 3 为 $x\text{Cu-G}$ 的 H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)图谱。从图中可以看出铜物种主要有 2 个还原峰, α 峰和 γ 峰。根据文献报道, α 峰归因于样品中高度分散的非结晶态的 CuO 颗粒, γ 峰归因于样品中高度分散的结晶态的 CuO 颗粒^[29]。200~1 000 $^{\circ}\text{C}$ 的 2 个还原峰归因于铁物种的还原($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^0$)^[17, 30], Cu 物种的引入使得铁氧化物的还原温度从 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 降低到了 641 $^{\circ}\text{C}$,

表 1 $x\text{Cu-G}$ 的比表面积和孔道结构参数
Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of $x\text{Cu-G}$

催化剂	BET比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm	铜添加量 ^a / %
0Cu-G	109	0.46	20.9	—
5Cu-G	102	0.32	15.9	4.58
10Cu-G	92	0.41	20.5	9.46
15Cu-G	126	0.48	15.6	14.87
20Cu-G	99	0.43	20.0	19.88

注: ^aICP测试结果。

这表明铜铁之间存在一定的协同促进作用,降低了铁氧化物的还原温度。

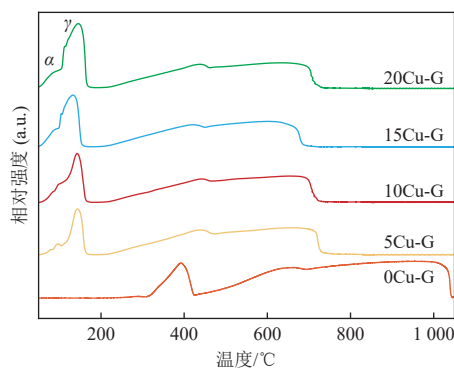


图 3 $x\text{Cu-G}$ 的 H_2 -TPR 谱图

Fig. 3 H_2 -TPR patterns of $x\text{Cu-G}$

2.1.4 FTIR 表征与分析

图 4 为 $x\text{Cu-G}$ 的红外谱图。其中位于 796 cm^{-1} 和 895 cm^{-1} 的峰为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的特征吸收峰,分别对应于(001)面上羟基的 $\gamma\text{-OH}$ 和 $\delta\text{-OH}$ 弯曲振动^[31];根据 $1\,518\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,377\text{ cm}^{-1}$ 处的特征红外吸收峰,可以确定样品中存在一定量的 CO_3^{2-} ^[25-26], CO_3^{2-} 主要来自碱式碳酸铜物种; $3\,411\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,170\text{ cm}^{-1}$ 的 2 个吸收峰,对应于样品中的不同羟基的伸缩振动峰; 635 cm^{-1} 的峰归因于 Fe-O 的伸缩振动^[32],且随着铜含量的增加,峰位置向低波数移动,这表明负载的铜物种与 $\alpha\text{-FeOOH}$ 间存在较强的相互作用,使得 Fe-O 键的键能降低。

2.1.5 XPS 表征与分析

图 5 为 H_2 还原后的 $x\text{Cu-G}$ 催化剂的 XPS 测试结果。图 5(a) 是 $\text{Fe } 2\text{p}$ 的特征光谱带,位于 709.65 eV 的峰是八面体配位的 $\text{Fe}^{2+}(\text{oct})$, 716.75 eV 的峰是 Fe^{2+} 的卫星峰($\text{Fe}^{2+}(\text{sat})$); 711.5 eV 和

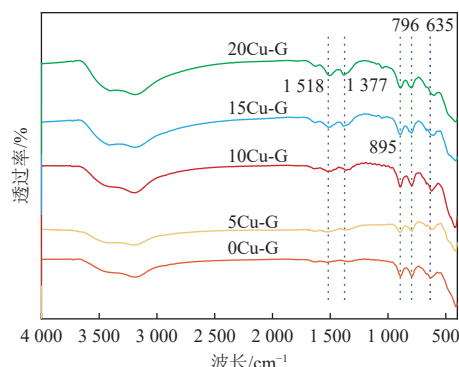


图 4 $x\text{Cu-G}$ 的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR patterns of $x\text{Cu-G}$

713.2 eV 的峰分别属于八面体配位的 $\text{Fe}^{3+}(\text{oct})$ 和四面体配位的 $\text{Fe}^{3+}(\text{tet})$, 718.92 eV 是 Fe^{3+} 的卫星峰($\text{Fe}^{3+}(\text{sat})$)^[27]。 H_2 还原后催化剂中 Fe^{2+} 的含量采用 $C_{\text{Fe}^{2+}}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ 积分面积比值进行计算,结果见表 2。 $C_{\text{Fe}^{2+}}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ 比值大小顺序为 $5\text{Cu-G} > 10\text{Cu-G} > 15\text{Cu-G} > 20\text{Cu-G} > 0\text{Cu-G}$, 使用后的催化剂中 Fe^{2+} 的含量与 Fe_3O_4 中 Fe^{2+} 的含量相接近。通过拟合氢气还原后的 $x\text{Cu-G}$ 的 $\text{O } 1\text{s}$ 谱图(图 5(b)),得到 2 个位于 530 eV 和 531 eV 信号峰,分别归属于晶格氧(O_{lat})和表面吸附氧(O_{ads})^[17,33]。 H_2 还原后催化剂中氧空位浓度采用 $C_{\text{O}_{\text{ads}}}/(\text{O}_{\text{lat}}+\text{O}_{\text{ads}})$ 积分面积比值进行计算,结果见表 2。可以看出, $C_{\text{O}_{\text{ads}}}/(\text{O}_{\text{lat}}+\text{O}_{\text{ads}})$ 比值大小顺序为 $20\text{Cu-G} > 15\text{Cu-G} > 10\text{Cu-G} > 5\text{Cu-G} > 0\text{Cu-G}$, 表明随着 Cu 添加量的增加,还原后催化剂表面的氧空位浓度也随之增加。

氢气还原后的 $\text{Cu } 2\text{p}$ 谱图(图 5(c))中在 932 eV 和 952 eV 的谱峰归属于 $\text{Cu } 2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Cu } 2\text{p}_{1/2}$,但在 $940\sim 945\text{ eV}$ 之间并没发现 Cu^{2+} 的卫星峰^[34]。因此,还原后的铜物种主要是以 Cu^+ 和 Cu^0 的形式存在。 Cu^+ 和 Cu^0 的结合能较为接近,因此采用 Cu LMM 谱图(图 5(d))分析样品表面 Cu^+ 和 Cu^0 的分布^[35]。通过对 Cu LMM 谱图进行拟合,可以得到 2 个峰,位于约 916 eV 的谱峰归属于 Cu^+ ,约 918 eV 的谱峰归属于 Cu^0 。根据文献报道,加氢反应活性位点为 Cu^0 ,而非 Cu^+ ^[36],所以对催化剂中 Cu^0 的含量采用 $C_{\text{Cu}^0}/(\text{Cu}^0+\text{Cu}^+)$ 积分面积比值进行计算,结果见表 2。可以看出, $C_{\text{Cu}^0}/(\text{Cu}^0+\text{Cu}^+)$ 比值大小顺序为 $20\text{Cu-G} > 15\text{Cu-G} > 10\text{Cu-G} > 5\text{Cu-G}$ 。

2.1.6 TEM 表征与分析

图 6 为氢气还原前后 10Cu-G 的 TEM 和 Mapping 图谱。图 6(a) 表明 $\alpha\text{-FeOOH}$ 颗粒的长度约为 100 nm ,宽度约为 30 nm ,整体呈现纺锤状

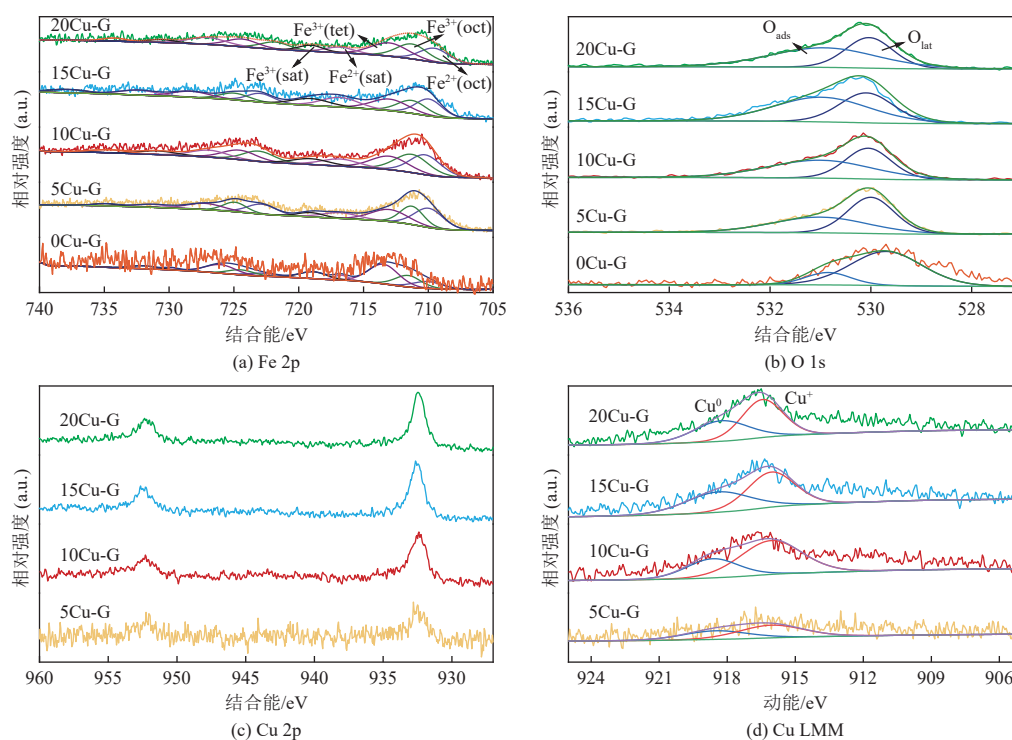


图 5 xCu-G 氢气还原的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS patterns of xCu-G after hydrogen reduction

表 2 氢气还原后 xCu-G 的 XPS 数据

Table 2 XPS Data of xCu-G after hydrogen reduction

催化剂	$C_{\text{Fe}^{2+}}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$	$C_{\text{O}_{\text{ads}}}/(\text{O}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{lat}})$	$C_{\text{Cu}^0}/(\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)$
0Cu-G	0.45	0.45	—
5Cu-G	0.49	0.47	0.40
10Cu-G	0.48	0.48	0.43
15Cu-G	0.47	0.52	0.44
20Cu-G	0.46	0.55	0.46

结构,该形貌与文献报道一致^[22]。晶格条纹为 0.43 nm,与 α -FeOOH(110) 晶面间距一致(图 6(b))。铜元素 Mapping(图 6(c))结果表明铜物种在 α -FeOOH 上分散较好,未发现明显团聚。还原后的 10Cu-G 催化剂为粒径 50 nm 左右的小圆片结构,并且发现了属于 Cu^0 (111) 晶面的晶格条纹(0.20 nm)。还原后的催化剂的 Mapping 结果可以看出 Cu 物种有轻微的团聚,该结果与 XRD 表征结果一致。

2.2 催化剂活性评价

以棕榈酸甲酯为模型化合物对制备的 xCu-G 催化剂进行活性评价,液体产物主要包括十六醇、十六烷和未反应的棕榈酸甲酯。铜铁基催化剂活性评价的主要标准是棕榈酸甲酯的转化率和十六醇的收率。

2.2.1 铜添加量对催化性能的影响

从图 7 可以看出,Cu 的引入可以有效提高棕榈酸甲酯的转化率和十六醇的收率,同时降低了十六烷的收率。在铜含量为 20% 时,棕榈酸甲酯的转化率和十六醇的收率达到了最大值,但与铜含量为 10% 的差异并不明显。结合 XRD 表征结果可以得出,在 α -FeOOH 上分散的碱式碳酸铜是脂肪酸酯加氢的主要催化活性位点,但是大颗粒的碱式碳酸铜催化活性较弱。

2.2.2 反应温度对催化性能的影响

由图 8 可知,棕榈酸甲酯的转化率随着反应温度的升高而增加,说明较高的反应温度有利于棕榈酸甲酯脱氧反应的进行;随着反应温度的升高,十六醇的收率先升高后降低,十六烷的收率持续增加,说明适当的反应温度有助于十六醇的生成。在反应温度为 300 °C 时,棕榈酸甲酯的转化率达到 98.2%,十六醇的收率达到 96.4%。然而过高的温度会使十六醇进一步脱氧变成十六烯,然后加氢成为十六烷。同时,高温也能促使十六烷加氢裂化生成十五烷或更短的烷烃,因此在反应温度为 320 °C 时,十六醇的收率下降为 87.5%。这说明适宜的反应温度有利于选择性加氢反应生成醇,且避免十六烷进一步发生脱氧和加氢裂化反应。

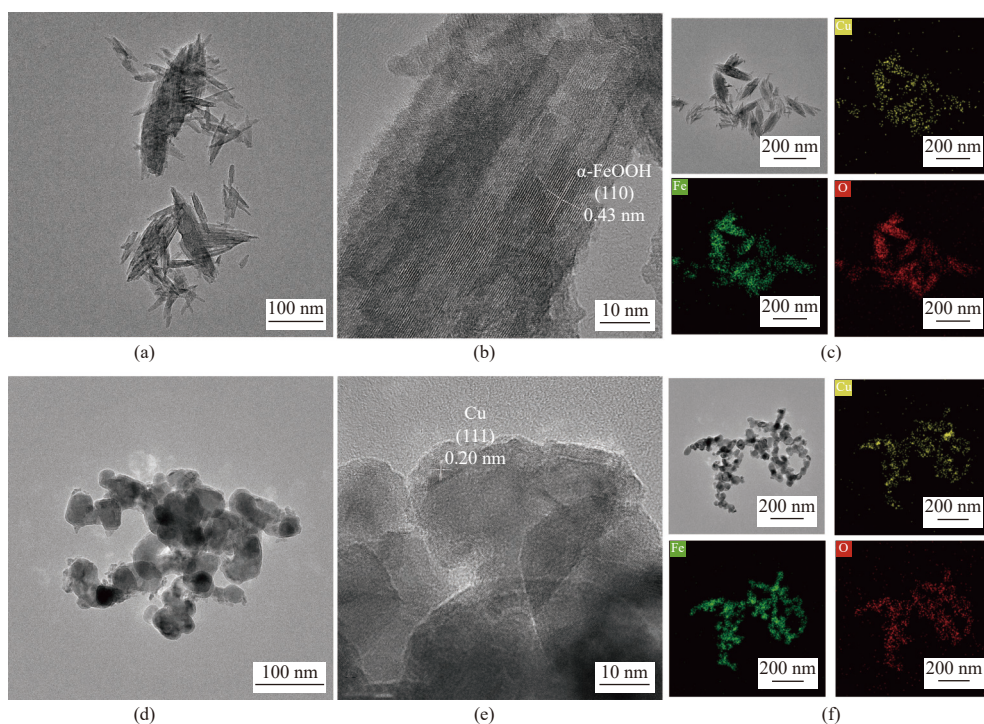


图 6 (a~c)10Cu-G 和(d~f)氢气还原的 10Cu-G 的 TEM 图和 Mapping 图

Fig. 6 TEM and Mapping patterns of (a-c)10Cu-G and (d-f)10Cu-G for hydrogen reduction

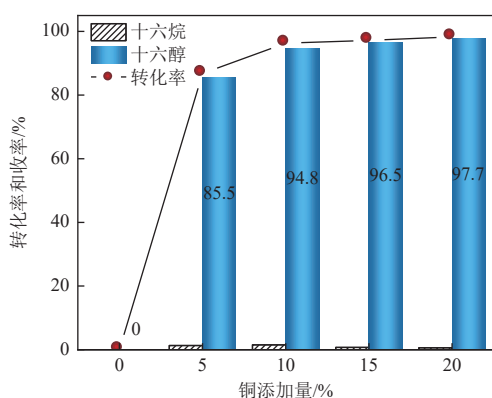
注: 反应条件为 280 °C, 8 MPa H₂, 2.0 h。

图 7 xCu-G 催化产物分布和转化率

Fig. 7 xCu-G catalyzed product distributions and conversion rates

2.2.3 反应压力对催化性能的影响

由图 9 可知, 棕榈酸甲酯的转化率和十六醇的收率都随着压力增加而增加, 同时醇脱氧的反应也随氢压的增加而被抑制。在低于 4 MPa H₂ 条件下, 碳氢化合物中不仅存在十六烯和十六烷, 还存在一定的十五烷, 表明较低的反应压力不仅会降低棕榈酸甲酯的转化率, 还会对醇脱水反应存在一定的促进作用。这可能是因为低氢压条件下, 催化剂吸附和解离的氢物种变少, 降低了其选择性加氢的性能, 产生的部分十六醇被催化剂吸

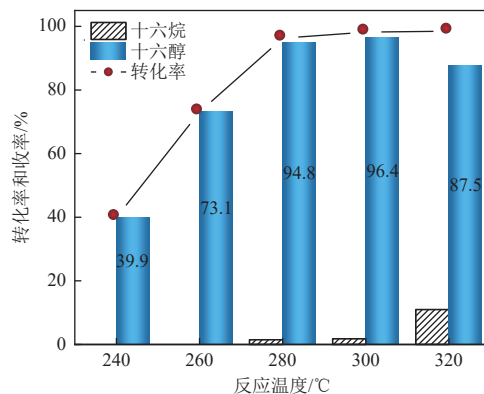
注: 反应条件为 8 MPa H₂, 2.0 h。

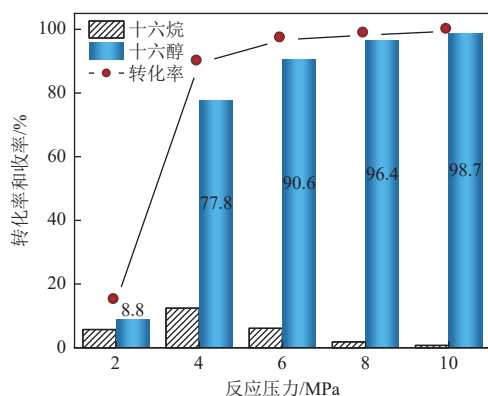
图 8 10Cu-G 催化产物分布和转化率

Fig. 8 10Cu-G catalyzed product distributions and conversion rates

附发生脱水反应生成十六烯, 烯烃加氢变成烷烃, 因此在较高的氢压条件下可以抑制醇脱水反应, 提高 10Cu-G 对十六醇的选择性。

2.2.4 反应时间对催化性能的影响

由图 10 可知, 随着反应时间的延长, 棕榈酸甲酯转化率和十六醇的收率均增加, 但是在 0.5 h 以后十六醇的增长趋势逐渐放缓, 反应时间为 2.0 h 时, 棕榈酸甲酯的转化率高达 99% 以上, 十六醇的收率达到了 98.7%, 表明适当延长反应时间, 有助于提高棕榈酸甲酯的转化率和十六醇的收率。

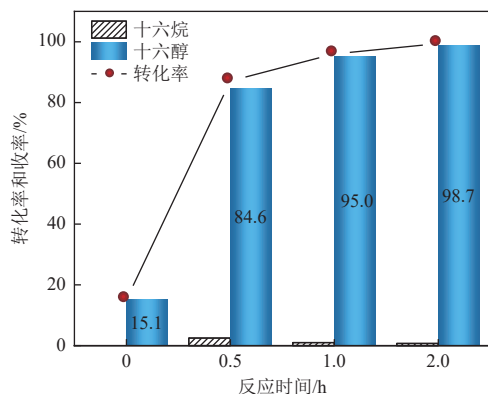


注: 反应条件为 300 °C, 2.0 h。

图 9 10Cu-G 催化产物分布和转化率

Fig. 9 10Cu-G catalyzed product distributions and conversion rates

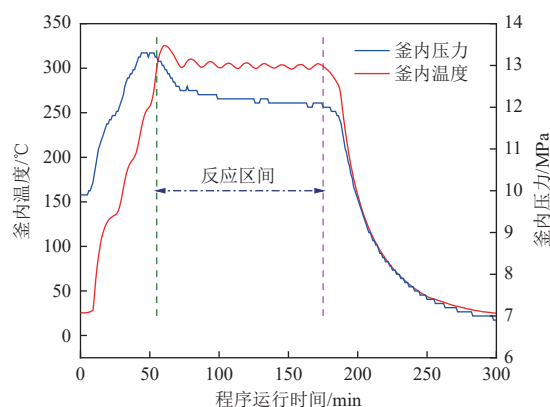
结合图 11 可以看出, 在反应过程中, 当反应温度低于 250 °C 时, 反应釜内的压力随着反应温度的升高而逐渐升高, 但是在到达反应温度之前, 釜内的压力开始逐渐降低。有文献指出, Cu 基催化剂的加氢位点是 Cu^0 , 而非 Cu^{+} ^[36]。结合 H_2 -TPR 结果, 在低于 200 °C 时, 碱式碳酸铜已被还原为 Cu^0 , 但在 250 °C 左右, 反应釜内的压力才开始降低, 这表明仅仅有 Cu^0 并不能催化棕榈酸甲酯选择性加氢, 在高于 200 °C 时, α -FeOOH 逐渐被还原为 Fe_3O_4 , Cu^0 与 Fe_3O_4 之间存在协同作用, 从而使得棕榈酸甲酯转化为十六醇。因此在该铜铁基催化剂上可能发生的反应机理: H_2 在 Cu^0 上解离成 $\text{H}^\cdot$, 棕榈酸甲酯的 $\text{C}=\text{O}$ 被 Fe_3O_4 的 Lewis 位点活化, $\text{H}^\cdot$ 攻击活化后的 $\text{C}=\text{O}$ 键使其加氢, 同时促进棕榈酸甲酯的解离, 生成十六醇和甲醇。



注: 反应条件为 10 MPa H_2 , 300 °C。

图 10 10Cu-G 催化产物分布和转化率

Fig. 10 10Cu-G catalyzed product distributions and conversion rates



注: 反应条件为 10Cu-G, 300 °C, 10 MPa H_2 和 2.0 h。

图 11 反应时间与温度和压力关系图

Fig. 11 Effect of temperature and pressure on reaction time

3 结 论

本研究借鉴合成 α -FeOOH 过程中的亚稳态绿锈, 采用沉积沉淀法将 Cu 物种负载到 α -FeOOH, 制备出一种高分散的铜铁基催化剂。该催化剂中 Cu 物种以碱式碳酸铜的形式存在, 经原位氢气处理后, Fe 物种还原为 Fe_3O_4 , Cu 物种还原为 Cu^0 。

通过反应条件优化, 在反应温度为 300 °C, 压力为 10 MPa H_2 , 时间为 2.0 h 时, 10Cu-G 催化剂对棕榈酸甲酯的转化率达到 99% 以上, 对十六醇的选择性接近 100%。结合 H_2 -TPR、XPS 等表征图谱和反应釜内的温度压力变化情况, 提出棕榈酸甲酯在 Cu-Fe 催化剂上的作用机制。此外, 反应后的催化剂具有磁性, 降低了产物与催化剂分离的难度, 具有一定的工业应用前景。

参考文献 (References):

- [1] TAMURA M, NAKAGAWA Y, TOMISHIGE K. Recent developments of heterogeneous catalysts for hydrogenation of carboxylic acids to their corresponding alcohols[J]. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2020, 9(2): 126–143.
- [2] QU Ruiyang, JUNGE K, BELLER M. Hydrogenation of carboxylic acids, esters, and related compounds over heterogeneous catalysts: A step toward sustainable and carbon-neutral processes[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(3): 1103–1165.
- [3] BELOUSOV A S, ESIPOVICH A L, KANAKOV E A, et al. Recent advances in sustainable production and catalytic transformations of fatty acid methyl esters[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, 5(18): 4512–4545.
- [4] ZHOU Yingdong, REMÓN J, JIANG Zhicheng, et al. Tuning the selectivity of natural oils and fatty acids/esters

- deoxygenation to biofuels and fatty alcohols: A review[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(3): 722–743.
- [5] SÁNCHEZ M A, TORRES G C, MAZZIERI V A, et al. Selective hydrogenation of fatty acids and methyl esters of fatty acids to obtain fatty alcohols—A review[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2017, 92(1): 27–42.
- [6] 孙慧, 王乐乐, 杨雷. 中国生物油气发展现状及未来对策[J]. *国际石油经济*, 2024, 32(8): 42–47+57.
SUN Hui, WANG Lele, YANG Lei. Current status and future countermeasures of bio-oil and gas development in China[J]. *International Petroleum Economics*, 2024, 32(8): 42–47+57.
- [7] 刘朋, 蒋剑春, 陈水根, 等. 高酸值废弃油脂制备生物柴油的预酯化[J]. *化工进展*, 2015, 34(8): 3015–3018+3064.
LIU Peng, JIANG Jianchun, CHEN Shuigen, et al. Pre-esterification in the preparation of biodiesel from waste oil with high acid value[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(8): 3015–3018+3064.
- [8] HE Zhe, LIN Haiqiang, HE Ping, et al. Effect of boric oxide doping on the stability and activity of a Cu-SiO₂ catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 277(1): 54–63.
- [9] HUANG Changliang, ZHANG Hongye, ZHAO Yanfei, et al. Diatomite-supported Pd-M (M=Cu, Co, Ni) bimetal nanocatalysts for selective hydrogenation of long-chain aliphatic esters[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 386(1): 60–65.
- [10] 丁丽丽. Cu-Zn 催化条件下月桂酸甲酯中压加氢反应特性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011: 7–10.
DING Lili. Study on hydrogenation of dodecanol under mid-pressure catalyzed by Cu-Zn[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011: 7–10.
- [11] SAUDAN L A, SAUDAN C M, DEBIEUX C, et al. Dihydrogen reduction of carboxylic esters to alcohols under the catalysis of homogeneous ruthenium complexes: High efficiency and unprecedented chemoselectivity[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2007, 46(39): 7473–7476.
- [12] FILONENKO G A, AGUILA M J B, SCHULPEN E N, et al. Bis-N-heterocyclic carbene aminopincer ligands enable high activity in Ru-catalyzed ester hydrogenation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(24): 7620–7623.
- [13] AZOUZI K, PEDUSSAUT L, POINTIS R, et al. Hydrogenation of carboxylic esters catalyzed by phosphine-free bis-N-heterocyclic carbene manganese complexes[J]. *Organometallics*, 2023, 42(14): 1832–1838.
- [14] XU Shuling, WEI Fang, XIE Ya, et al. Localisation of C=C bond and absolute quantification of unsaturated fatty acids in vegetable oils based on photochemical derivatisation reaction coupled with mass spectrometry[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2020, 55(7): 2883–2892.
- [15] WANG Yue, SHEN Yongli, ZHAO Yujun, et al. Insight into the balancing effect of active Cu species for hydrogenation of carbon-oxygen bonds[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(10): 6200–6208.
- [16] LIU Yanting, DING Jian, YANG Jieyong, et al. Stabilization of copper catalysts for hydrogenation of dimethyl oxalate by deposition of Ag clusters on Cu nanoparticles[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 98: 43–46.
- [17] ZHANG Yong, CHEN Chun, GONG Wanbing, et al. One-pot redox synthesis of Pt/Fe₃O₄ catalyst for efficiently chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(34): 21107–21113.
- [18] KANDEL K, CHAUDHARY U, NELSON N C, et al. Synergistic interaction between oxides of copper and iron for production of fatty alcohols from fatty acids[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(11): 6719–6723.
- [19] HE Limin, LI Xiaoru, LIN Weiwei, et al. The selective hydrogenation of ethyl stearate to stearyl alcohol over Cu/Fe bimetallic catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 392: 143–149.
- [20] PANDYA P B, JOSHI H H, KULKARNI R G. Magnetic and structural properties of CuFe₂O₄ prepared by the coprecipitation method[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1991, 10(8): 474–476.
- [21] CAO Yanning, HU Xiaoli, LIN Xubin, et al. Low-temperature desulfurization on iron oxide hydroxides: Influence of precipitation pH on structure and performance[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(9): 2419–2424.
- [22] 金建, 程相林, 毕秦岭, 等. 纳米 α -FeOOH 的制备及在煤-油共炼中的催化性能[J]. *石油学报(石油加工)*, 2020, 36(1): 63–69.
JIN Jian, CHENG Xianglin, BI Qinling, et al. Preparation of nano- α -FeOOH and its catalytic performance in coal-oil co-processing[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2020, 36(1): 63–69.
- [23] LOYAUX LAWNICZAK S, REFAIT P, EHRHARDT J J, et al. Trapping of Cr by formation of ferrihydrite during the reduction of chromate ions by Fe(II)-Fe(III) hydroxysalt green rusts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(3): 438–443.
- [24] RISTIĆ M, MUSIĆ S, GODEC M. Properties of γ -FeOOH, α -FeOOH and α -Fe₂O₃ particles precipitated by hydrolysis of Fe³⁺ ions in perchlorate containing aqueous solutions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 417(1–2): 292–299.
- [25] YU Hongyan, QU Shuang, CHEN Peiru, et al. CO₂ bubble-assisted *in situ* construction of mesoporous Co-doped

- Cu₂(OH)₂CO₃ nanosheets as advanced electrodes towards fast and highly efficient electrochemical reduction of nitrate to N₂ in wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 430: 128351.
- [26] DU Jingcheng, ZHOU Cailong, YANG Zhijie, et al. Conversion of solid Cu₂(OH)₂CO₃ into HKUST-1 metal-organic frameworks: Toward an under-liquid superamphiphobic surface[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 363: 282–290.
- [27] WILSON D, LANGELL M A. XPS analysis of oleylamine/oleic acid capped Fe₃O₄ nanoparticles as a function of temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 303: 6–13.
- [28] LIU Jie, LIU Yue, WU Zhongbiao, et al. Polyethyleneimine functionalized protonated titanate nanotubes as superior carbon dioxide adsorbents[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 386(1): 392–397.
- [29] LI Jing, HAN Yuxi, ZHU Yihan, et al. Purification of hydrogen from carbon monoxide for fuel cell application over modified mesoporous CuO-CeO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 108: 72–80.
- [30] YANG Xiaoxuan, TIAN Yu, MUKHERJEE S, et al. Constructing oxygen vacancies via engineering heterostructured Fe₃C/Fe₃O₄ catalysts for electrochemical ammonia synthesis[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2023, 62(34): e202304797.
- [31] SUN Zhiming, ZHU Rui, DING Tianle, et al. Induced morphology orientation of α -FeOOH by kaolinite for enhancing peroxymonosulfate activation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 626: 494–505.
- [32] SELVAN R K, AUGUSTIN C O, BERCHMANS L J, et al. Combustion synthesis of CuFe₂O₄[J]. *Materials Research Bulletin*, 2003, 38(1): 41–54.
- [33] CAO W, TAN O K, PAN J S, et al. XPS characterization of $x\alpha$ -Fe₂O₃-(1- x)ZrO₂ for oxygen gas sensing application[J]. *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 2002, 75(1-3): 67–70.
- [34] ZHEN Wenlong, JIAO Wenjun, WU Yuqi, et al. The role of a metallic copper interlayer during visible photocatalytic hydrogen generation over a Cu/Cu₂O/Cu/TiO₂ catalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(21): 5028–5037.
- [35] ZHANG Hongwei, TAN Huiru, JAENICKE S, et al. Highly efficient and robust Cu catalyst for non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and hydrogen[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 389: 19–28.
- [36] ZHENG Xiaohai, YU Panjie, LIU Yaxin, et al. Efficient hydrogenation of methyl palmitate to hexadecanol over Cu/m-ZrO₂ catalysts: Synergistic effect of Cu species and oxygen vacancies[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(3): 2047–2060.