

Mn、Na 双助剂协同调控铁基催化剂高效转化 CO₂ 制备烯烃

李微雪

中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026

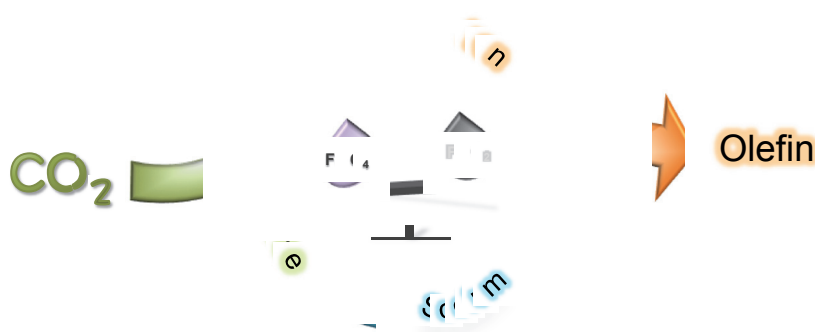
Highly Selective Olefin Production from CO₂ Hydrogenation on Fe Catalysts Enabled by a Subtle Synergy between Mn and Na Additives

Weixue Li

Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China.

Email: wxli70@ustc.edu.cn

Published online: November 4, 2020.



Mn、Na 助剂促进铁基催化剂上 CO₂ 高效转化制备烯烃。

CO₂在铁基催化剂上经过RWGS和FTS两步偶联反应可以被有效的转化为烯烃^{1,2}, Na和Mn常被用作助剂添加到铁基催化剂中以改善反应的活性和产物的选择性。之前的研究认为Na和Mn都具有稳定铁基催化剂中Fe₅C₂相的作用, 其中, 前者被认为是电子助剂, 通过提高催化剂表面电子密度来促进CO₂的吸附和烯烃产物的脱附, 从而达到高的烯烃和长链烃选择性^{3,4}; 后者则被认为是结构助剂, 能促进铁的分散, 但同时会抑制碳链的增长而使长链烃选择性降低^{5,6}。然而, 受反应过程的复杂性和催化剂组分的多样性限制, 它们对于催化反应性能和机理的影响至今仍然存在着较大的争议。Fe₃O₄和Fe₅C₂分别被认为是RWGS和FTS反应的活性相^{7,8}, 在CO₂加氢转化到烯烃的过程中, 两种活性相的比例、本征活性及相互协同的作用直接影响着产物中CO、CH₄以及C₂₊烯烃产物的选择

性, 因此对两种活性相的合理调控是获得高活性和烯烃选择性的关键。

由于产物和偶联反应本身的复杂性, 在以往的研究工作中, 人们更倾向于从反应结果入手, 分析助剂对催化剂反应性能的影响, 以至于对反应过程的理解欠缺, 且这种方法常常只能采用单一变量, 忽略了多种组分间的互相影响和协同作用, 对活性金属的结构差异也缺乏进一步的认知。北京大学马丁教授课题组与厦门大学王帅教授课题组在近期的研究工作中首次借助动力学研究方法对偶联反应进行解构, 通过反应行为的差异判断出不同助剂对反应进程的影响。同时结合原位表征手段对反应过程中的催化剂结构进行了深入研究, 推断出了更加合理的构效关系。他们发现对于使用共沉淀方法制备的铁基催化剂, Mn的添加可以有效地促进Fe的分散, 但Fe和Mn之间的强相

互作用在CO₂加氢转化过程中却表现出了负面效应。这种负面效应包括对RWGS反应活性的抑制和烯烃产物生成速率的降低。造成前者的原因是Mn的加入促进了RWGS的活性相Fe₃O₄向FTS反应活性相Fe₅C₂的转变,而造成后者的原因则与Mn增加了Fe₅C₂活性相上FTS反应的空间位阻有关。令人意外的是,第三组分Na的加入不仅提高了CO₂的加氢活性和烯烃的选择性,还减弱了Fe与Mn之间的强相互作用,使Mn转变成为对CO₂加氢转化有利的助剂。这一发现表明在对催化剂添加多种助剂时,助剂之间的相互影响很可能不可忽略,甚至会对催化性能的调控起到关键作用。

上述研究工作近期在 *Angewandte Chemie International Edition* 上在线发表⁹, 这种研究方法清晰的展示出不同助剂对于反应性能和活性金属结构的影响,为研究多相催化中的复杂反应体系提供了一种有效可靠的思路。

References

- (1) Zhou, W.; Cheng, K.; Kang, J.; Zhou, C.; Subramanian, V.; Zhang, Q.; Wang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3193. doi: 10.1039/C8CS00502H
- (2) Ye, R. P.; Ding, J.; Gong, W.; Argyle, M. D.; Zhong, Q.; Wang, Y.; Russell, C. K.; Xu, Z.; Russell, A. G.; Li, Q.; *et al. Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5698. doi: 10.1038/s41467-019-13638-9
- (3) Galvis, H. M. T.; Bitter, J. H.; Khare, C. B.; Ruitenbeek, M.; Dugulan, A. I.; de Jong, K. P. *Science* **2012**, *335*, 835. doi: 10.1126/science.1215614
- (4) Zhai, P.; Xu, C.; Gao, R.; Liu, X.; Li, M. Z.; Li, W. Z.; Fu, X. P.; Jia, J. J.; Xie, J. L.; Zhao, M.; *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 9902. doi: 10.1002/anie.201603556
- (5) Galvis, H. M. T.; de Jong, K. P. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2130. doi: 10.1021/cs4003436
- (6) Jiang, J.; Wen, C.; Tian, Z.; Wang, Y.; Zhai, Y.; Chen, L.; Li, Y.; Liu, Q.; Wang, C.; Ma, L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 2155. doi: 10.1021/acs.iecr.9b05342
- (7) Zhang, Y.; Fu, D.; Liu, X.; Zhang, Z.; Zhang, C.; Shi, B.; Xu, J.; Han, Y. F. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1272. doi: 10.1002/cctc.201701779
- (8) Puga, A. V. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 5681. doi: 10.1039/C8CY01216D
- (9) Xu, Y.; Zhai, P.; Deng, Y. C.; Xie, J. L.; Liu, X.; Wang, S.; Ma, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, doi: 10.1002/anie.202009620