

## 大连化物所煤制烯烃催化剂研究方面取得突破

2023-05-19 来源：大连化学物理研究所

【字体：大 中 小】

 语音播报


化学工业中，85%以上的过程都依赖于催化剂来加速反应速率。但在大多数情况下，决定催化反应效率的两个重要参数——反应物的转化率和目标产物的选择性往往相互纠缠，就像“跷跷板”一样，转化率提高了，选择性就降低，此消彼长，无法同时兼顾。如何解开这种“纠缠”，破解“跷跷板”效应，实现更精准、更高效的催化，是催化基础科学和应用研究的重要挑战，也是催化研究工作者一直努力的方向。

中国科学院大连化学物理研究所焦峰博士、潘秀莲研究员和包信和院士的研究团队，在研究煤合成气（一氧化碳和氢气的混合气）直接转化为低碳烯烃过程中，发现在传统金属或金属碳化物催化剂上，反应物一氧化碳和氢气（即CO和H<sub>2</sub>）分子的活化与产物分子低碳烯烃（包括乙烯、丙烯、丁烯）的生成，在开放的催化剂表面同一种催化反应活性中心上发生。经过大量研究，研究组创制了一种活性中心分离的氧化物和分子筛复合的催化体系(OXZEO)。该体系中，反应物一氧化碳和氢气的活化解离、以及活性中间体乙烯酮CH<sub>2</sub>CO的生成均在氧化物ZnCrO<sub>x</sub>表面进行，中间体通过扩散进入分子筛孔道，随后碳-碳偶联生成烯烃的反应过程在分子筛限域孔道中实现，这样，团队成功地实现了反应物活化和产物生成两个活性中心的有效分离。在国际上首次实现了一氧化碳转化率为17%时，低碳烯烃的选择性高达80%，从而突破了百年来经典费托合成低碳烯烃选择性难以逾越的58%理论极限。该过程省去水煤气变换和中间产物的合成步骤，从原理上开创了一条低耗水和低排放的煤转化新途径。这一结果于2016年在《科学》(Science)杂志报道后，引起了同行的高度关注和称赞，随即研究所与企业合作，创制了OXZEO<sup>®</sup>-TO催化剂，并于2020年在工厂完成了年产低碳烯烃1000吨的工业性试验，验证了这一过程在科学原理上的正确性和工艺过程的可行性。据统计，国内外现有20余个研究团队基于该概念进行系统研究，研究体系从合成气转化拓展到了二氧化碳的高效利用。

随后的六年多时间以来，为了进一步认识和理解该创新反应的机理，提高该过程的催化反应效率，大连化物所潘秀莲和包信和研究组与中国科学技术大学研究团队紧密配合，进行了系统深入地基础研究和理论分析。结果发现，现有分子筛活性中心不仅催化中间体转化生成低碳烯烃的主反应，同时催化低碳烯烃过度加氢生成低价值的烷烃或者过度聚合成大分子烯烃的副反应，因此这个共同的活性中心就像“跷跷板”的支点一样，转化率一端提高了，另一端的选择性就降低，无法实现转化率和选择性的同时提高，从而导致了低碳烯烃收率无法提高。实验结果表明，加速中间体的传输和转化，同时降低分子筛孔道中副反应的发生，是解开这种“纠缠”的有效途径。

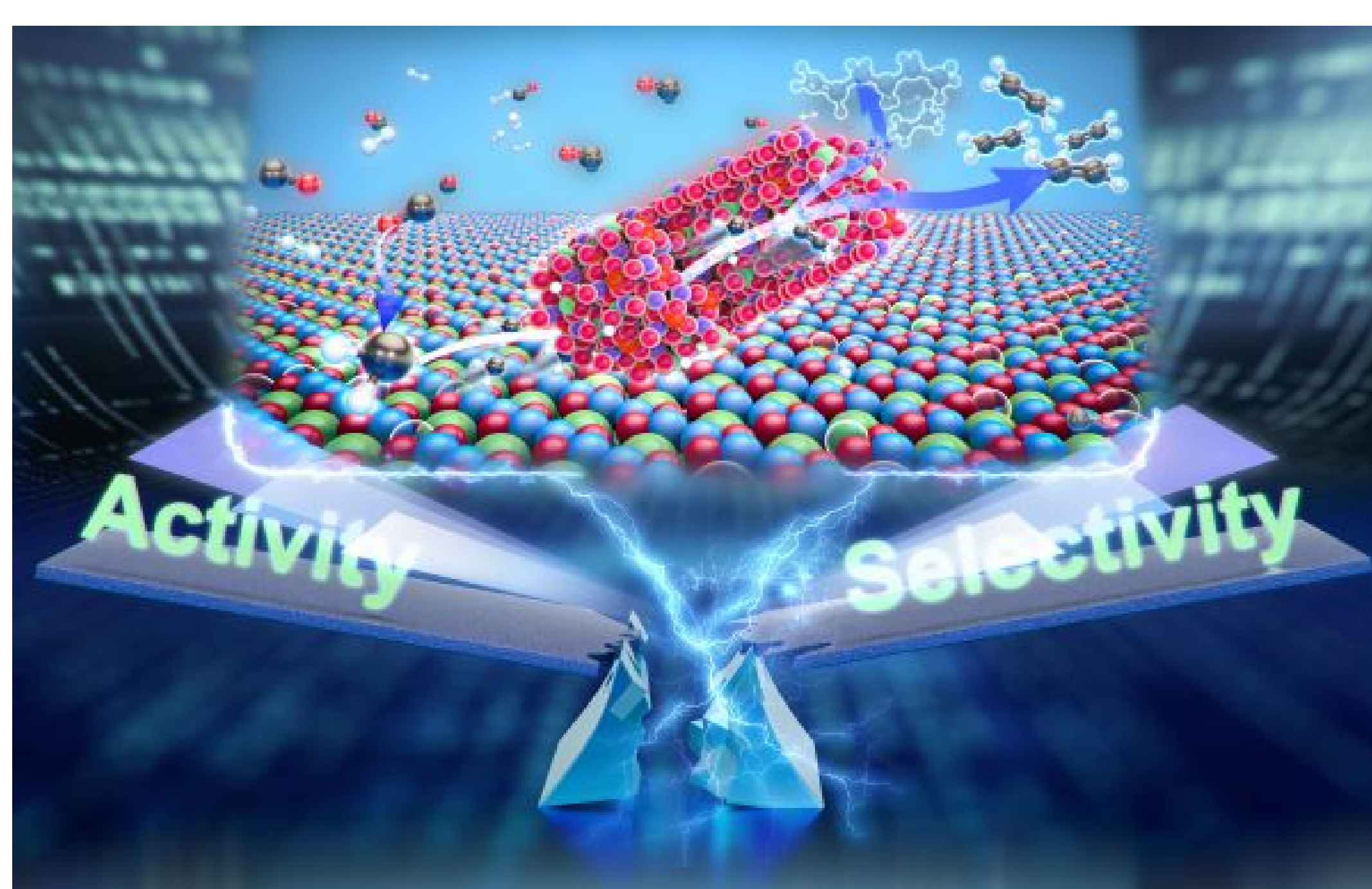
在大量实验基础上，研究组创造性地研制了金属锗离子同晶取代的微孔分子筛(GeAPO-18)，通过提高分子筛孔道中布朗斯特酸位点的密度，目前最大限度地提高了分子筛孔道对活性中间体的拉动能力，促进了中间体的生成速率，同时适当降低其酸强度，减少碳-碳偶联过程中的过度加氢和过度聚合，以此降低副反应的发生，双管齐下，提高催化反应性能。这样，就将原本架在一个支点两端的转化率和选择性“跷跷板”，蝶变成触接在两个相互分开活性位上的翅膀，可以自由翱翔。在优化的反应条件下，该催化剂在保持低碳烯烃选择性大于80%（目前最高为83%）的条件下，一氧化碳的单程转化率达到了85%，实现了低碳烯烃收率达48%的目前国际最好水平，超过了第一代OXZEO催化剂的一倍以上。该结果在线发表于《科学》(Science)。

潘秀莲表示：“这种通过活性中心分离，以及分子筛孔道和酸性位密度和结构特性调控优化反应中间体传输与反应动力学，打破催化反应中转化率和选择性纠缠的“跷跷板”效应的概念，对类似双功能催化体系应该具有普适性，必将会从基础上推动分子筛催化研究领域的进一步发展……下一步要努力发展面向工业过程的新一代OXZEO催化剂，加速工业化应用的进程。”

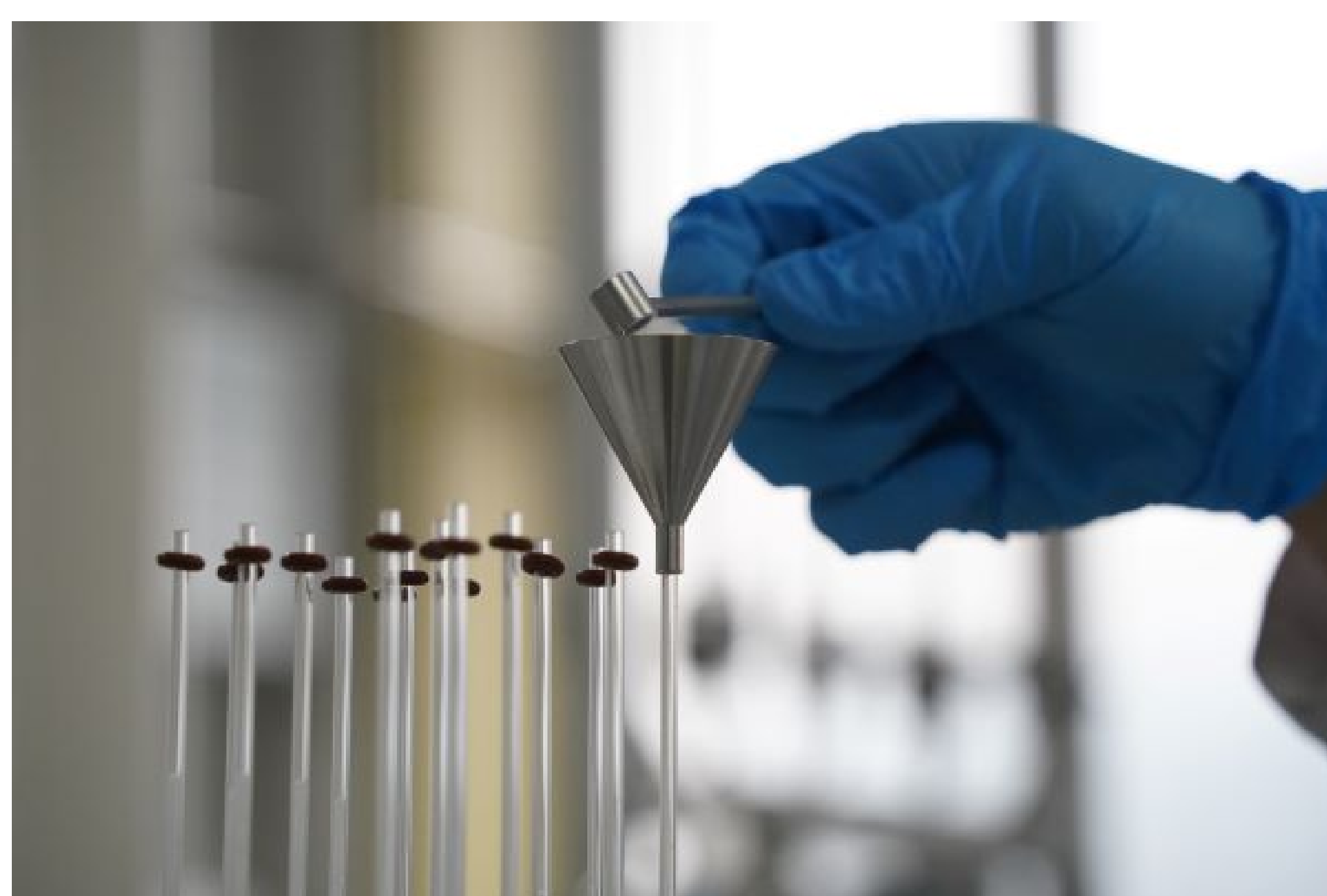
该项目的研究得到国家自然科学基金委员会、科学技术部和中国科学院战略性先导科技专项的资助。



OXZEO双功能催化剂



创新双功能催化剂打破煤经合成气制烯烃反应中活性-选择性的“跷跷板”



高通量固定床多相催化反应系统催化剂装填操作

 责任编辑：侯茜     更多分享

> 上一篇：物理所发现具有优异交换偶置效应的双钙钛矿高压新材料  
 > 下一篇：上海光机所在机器学习算法赋能二维材料识别和检测方面取得进展



扫一扫在手机打开当前页