
厦大团队打通乙二醇常压合成“卡点”

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/17986.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

厦大团队打通乙二醇常压合成“卡点”。



爱科学
iikx.com

富勒烯电子缓冲的铜-二氧化硅催化草酸二甲酯加氢合成乙二醇的示意图 袁友珠课题组供图



研发团队部分主要成员合影（从左到右：郭国聪、姚元根、谢素原、袁友珠、朱常锋）袁友珠课题组供图

在科研中，如果你一开始便做出了完美结果，可身边人却都摇头说无法重复实验，那究竟是运气好，还是运气差呢？

郑建伟便遇到了如此尴尬。7年前还在厦门大学读博的他，第一次进入一个开拓性研究方向，并迅速得到了令人鼓舞的催化实验原始数据。

然而，其他人无法重复实验，他也已经前往牛津大学攻读博士后。理想的科研结果能否复现？

解开这一谜团是在7年后。中国科学院院士谢素原课题组和厦门大学化学化工学院教授袁友珠课题组首次将C60作为电子缓冲剂改性铜基催化剂，在近常压和低于200 °C的条件下，草酸二甲酯加氢制备乙二醇的规模化试验，打通了从合成气制备乙二醇的常压加氢催化技术难关。

该项成果历经3代研究生的共同努力、6个课题组的精诚合作，还联合了中科院福建物质结构研究所和厦门福纳新材料科技有限公司。所依靠的催化剂富勒烯—铜—二氧化硅（C60-Cu/SiO₂），正是郑建伟当初实验所选用的。

4月15日，相关研究成果以C60缓冲Cu/SiO₂催化乙二醇常压合成为题，发表了在Science杂志上。S

science还在同期配发专家点评文章，文中写道，在目前已实现富勒烯工业化生产的大背景下，这一研究成果将在学术界和产业圈产生重要影响，并终将走向成熟。

价格堪比黄金的催化剂

矿泉水瓶、衣服、汽车防冻液……这些不起眼的生活日常品，都离不开一个化学原料——乙二醇。

研发团队要解决的科学问题，正是奔着乙二醇的高效制备展开的。

石油化工和煤化工都可以生产乙二醇。我国多煤少油，煤制乙二醇路线具有原料资源优势，但受限于与石油化工的比较成本。以80美元一桶石油为界限，我国的煤化工几上几下——价格高于此，煤化工便有竞争优势，反之则失去竞争优势。

竞争不过石油化工路线，不仅在于价格，还有一个重要原因是，煤制乙二醇催化剂的效率和产品纯度达不到要求——不似石油化工的产品质量优异可靠。

袁友珠告诉《中国科学报》，煤经合成气制乙二醇技术主要涉及两步催化反应，从合成气到草酸二甲酯，再到乙二醇。其中，第一步反应可在常压下通过钨基催化实现；但第二步反应催化难度大，催化剂效率仍较低。

科学家想尽了办法，如加铬，铬具有毒性；采用无铬铜硅催化剂等，效果虽有改善，但均需要使用高压氢气（20—30个大气压），高压条件不仅存在安全问题，也带来较多副反应，影响产品质量。

厦门这座美丽的鹭岛，曾经历过抗议PX项目，市民对于维护化工原料安全有着深刻的记忆。找到合适的催化剂，是科学家实现安全生产的第一步。

2015年，谢素原在学院课题组年度交流会上听完袁友珠汇报，来了兴趣。友珠，为什么不用富勒烯来对Cu/SiO₂进行表面电子的调配促进？

不是我们没想到，是不敢想。当时富勒烯的价格堪比黄金，高纯度的富勒烯市价高达1000余元以上。袁友珠说。没成想，谢素原第二天回到厦大本部，就在走廊上送给袁友珠5克富勒烯，让他交给学生去做试验。

历经3代研究生共同努力

领到这一任务的学生，正是这篇最新论文的第一作者郑建伟。他执行力强，很快做出了常压环境下的结果。这让众人难以置信，赶紧重复实验，但怎么也无法复现结果。

大家一遍遍让郑建伟回忆实验细节。到底是哪里出错了？该不该沿着这个方向做下去？

这无疑激发了课题组更大的兴趣，只是当时他们也无法预判，到底多久能重复出实验来，是一个月、半年还是一年？

谢素原建议学生们做循环伏安图，在厦大电化学研究所教授时康的指导下，还是厦大硕士生的崔

存浩精巧表征了富勒烯与铜的电子转移现象。

我们发现，郑建伟的样品和其他学生的样品信号完全不同。袁友珠说。至此，谢素原确信，按照郑建伟的方法是可行的。

那么，为什么郑建伟的实验不能重复？合成气制乙二醇怎样才能常在常压下实现？当时研究团队并不了解，后来他们把样品送到大连化学物理研究所做球差电镜分析，才知道要让富勒烯与铜催化剂产生相互作用，我们现在把它叫做电子缓冲效应。

该技术的核心在于将富勒烯与铜催化剂相复合。袁友珠说，影响Cu/SiO₂催化效果的关键在于其中的铜价态要有稳定的比例，特别是+1价亚铜成分要能在激烈的催化反应过程中保持相对稳定。

最终，由厦门大学等多个研究团队联手发展的富勒烯—铜—二氧化硅催化剂，利用铜与富勒烯之间的可逆电子转移，形成富勒烯的电子缓冲效应，稳定催化剂中亚铜成分，实现了草酸二甲酯常压催化加氢制乙二醇，并克服了副反应较多且催化剂易失活等问题。

另一位论文第一作者、厦大博士生黄乐乐加入团队时，实验已复原到八九成。采用排除法，他将实验结果做到了成熟。

有意思的是，由于实验规模的不断扩大，此前他们已经三迁实验场所，从厦大思明校区搬到漳州校区，又搬到了翔安校区，跨三校区作业。

到了2020年，实验可以放大规模了。研究团队将实验场地挪到了福建物构所，在这里催化剂的使用量从原来的200毫克变成了10-30克。

7年长跑终发表

从妙手偶得之到Science接受发表。袁友珠记得，开始的时间是2015年1月24日。让他没想到的是，论文接收发表也是在1月25日，只不过是整整7年后的2022年。

此时已历经3代研究生的共同努力，高校和科研机构共6个课题组、1家企业的精诚合作。富勒烯也已实现规模化生产，价格逐渐降低。

论文发表经历了一番波折。巧的是，当年Science为谢素原审稿（2004年，谢素原在science上发表《活泼富勒烯C₅₀的捕捉》）的副主编Phillip D.Szuromi，相中了他们的文章。

论文发表前夕，Science副主编Phillip D. Szuromi发来电子邮件，写道：多亏富勒烯，持续保持科学惊喜。

Science还邀请了法国巴黎—萨克雷大学博士Edmond Gravel和Eric Doris，以富勒烯促进铜催化为题，同期推介这项研究成果。

7年长跑，袁友珠中途差点就找个还可以的期刊，把论文发出来就算了，所幸被谢素原按住了。

但骨子里，他们都是追求完美的人。

2020年暑假，黄乐乐和厦大硕士生刘旭锋在位于福州的福建物构所进行放大实验，谢素原和袁友珠记挂着实验进程和爱徒，多次跨城前来探望。实验过程还有一段小插曲。原定1000小时的实验，做到960小时，设备突然坏了。

只差40小时就要完成实验。当时，脑子里已经不知道该想什么了。刘旭锋回忆道。

没法子，大家只好憋着一股劲儿，重启了一遍实验。清冷的实验室里一直重复着机器的启动声、关闭声，从2020年圣诞节一直持续到2021年春节止。

我们的团队氛围一直很好。袁老师就像父亲，不仅因为他与自己的父亲同龄，颇有长者风范，关心学生的生活，还在于他教会我做科研的第一要领是精益求精。黄乐乐说。

听到黄乐乐的评价，袁友珠笑了。在漫长的科研过程中，我也会有坚持不下去的时候。谢院士的坚定深深激励了我们，福建物构所研究员姚元根和郭国聪也非常支持我们的研究，并提出了宝贵的意见。厦门福纳新材料科技有限公司总经理朱常锋甚至把自己公司里的大型制备装置搬给实验室。

这是谢素原第二次在Science发表论文，但对袁友珠来说是第一次，我很幸运，所遇之人充满善意。（来源：中国科学报温才妃）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1126/science.abm9257>

版权声明：凡本网注明来源：中国科学报、科学网、科学新闻杂志的所有作品，网站转载，请在正文上方注明来源和作者，且不得对内容作实质性改动；微信公众号、头条号等新媒体平台，转载请联系授权。邮箱：shouquan@stimes.cn。

作者：袁友珠等 来源：《科学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发