上海高研院在合成气直接转化制长链α-烯烃研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/20633.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！

上海高研院在合成气直接转化制长链α-烯烃研究中取得进展

。近日，中国科学院上海高等研究院中科院低碳转化科学与工程重点实验室研究员钟良枢和孙予罕团队在合成气直接转化制长链α-烯烃研究中取得进展，研究成果以Direct production of olefins from syngas with ultrahigh carbon efficiency为题于近日在线发表在Nature Communications上。

烯烃包括低碳烯烃(C2-4=)和长链α-烯烃(C5+=)，是现代化学工业的基本原料和重要中间体，广泛用于塑料、溶剂、润滑油、药物、化妆品等高附加值产品的生产。传统上，长链α-烯烃主要通过石油基乙烯齐聚获得。我国80%以上的C6+长链α-烯烃需要依赖进口。除了石油路线外，非石油含碳资源通过合成气转化也能得到烯烃。近年来，合成气直接制烯烃取得了重要突破(Science, 2012, 335, 835; Science, 2016, 351, 1065; Nature 2016, 538, 84; Science,2021, 371, 610)，发展了基于氧化物-分子筛的双功能路线(OX-ZEO)以及基于Fe/Co基的费托合成路线(FTO)。然而，目前所报道的催化体系中，产物中较高的C1副产物(CO2和CH4)选择性(30%~50%)极大降低了反应过程碳利用效率和烯烃收率。此外，较高的CO2选择性也导致后续脱碳、产物分离等过程能耗的增加。在“碳达峰、碳中和”背景下，有必要研制全新的高碳效合成气直接转化制烯烃催化剂，大幅降低C1副产物选择性，实现高活性高选择性获取长链α-烯烃，进一步促进过程的节能减排增效。

在此背景下，该研究团队开发了碱金属改性Ru基催化剂并应用于合成气经费托路线直接转化制备烯烃，改性Ru基催化剂表现出优异的FTO催化性能，在45.8%的CO转化率下烯烃选择性可高达80.1%，同时CH4和CO2总选择性小于5%，体现出极高的碳效(图1)。所得烯烃集中在C20以内，74.5%属于C5+长链α-烯烃。更为显著的是，该催化剂可用于很宽氢碳比范围的合成气(0.5~5)，适用于几乎所有含碳资源(煤、天然气、生物质、固体废弃物、CO2等)得到的合成气。与现有所报道的合成气制烯烃的催化体系相比，改性Ru基催化剂体现出最低的C1副产物选择性，最高的总烯烃选择性和收率，且烯烃收率突破50%。显然，改性Ru基FTO催化剂的催化性能有别于传统的以饱和烷烃为主的Ru基费托催化剂。

结合原位XRD、原位EXAFS、原位CO-DRIFTS、乙烯共进料等表征和实验(图2)，研究发现其活性位为零价态的金属Ru，但碱金属助剂的添加增强了金属Ru表面电子云密度，明显降低Ru表面化学吸附H物种的反应活性，抑制反应中间体的加氢和促进烯烃脱附，从而调控反应路径实现烯烃的高选择性生成。此外，采用颗粒催化剂，在接近工业反应条件下，转化频率(TOF)可达0.312 s-1且C1副产物选择性仍低于5%，同时稳定性较好，表现出优异的工业应用前景。

该研究报道了一种完全有别于传统费托体系的新型改性Ru基FTO催化剂，实现了合成气高碳效直接转化制长链α-烯烃。该研究工作表明，通过催化剂表界面化学环境的精准调变，可以实现产物选择性的定向调控，为合成气转化产物选择性调控这一关键科学问题提供新的解决思路。

相关研究工作得到国家自然科学基金、科学技术部国家重点研发计划、中科院前沿科学重点研究项目、中科院战略性先导科技专项和中科院青年创新促进会的资助。

论文链接

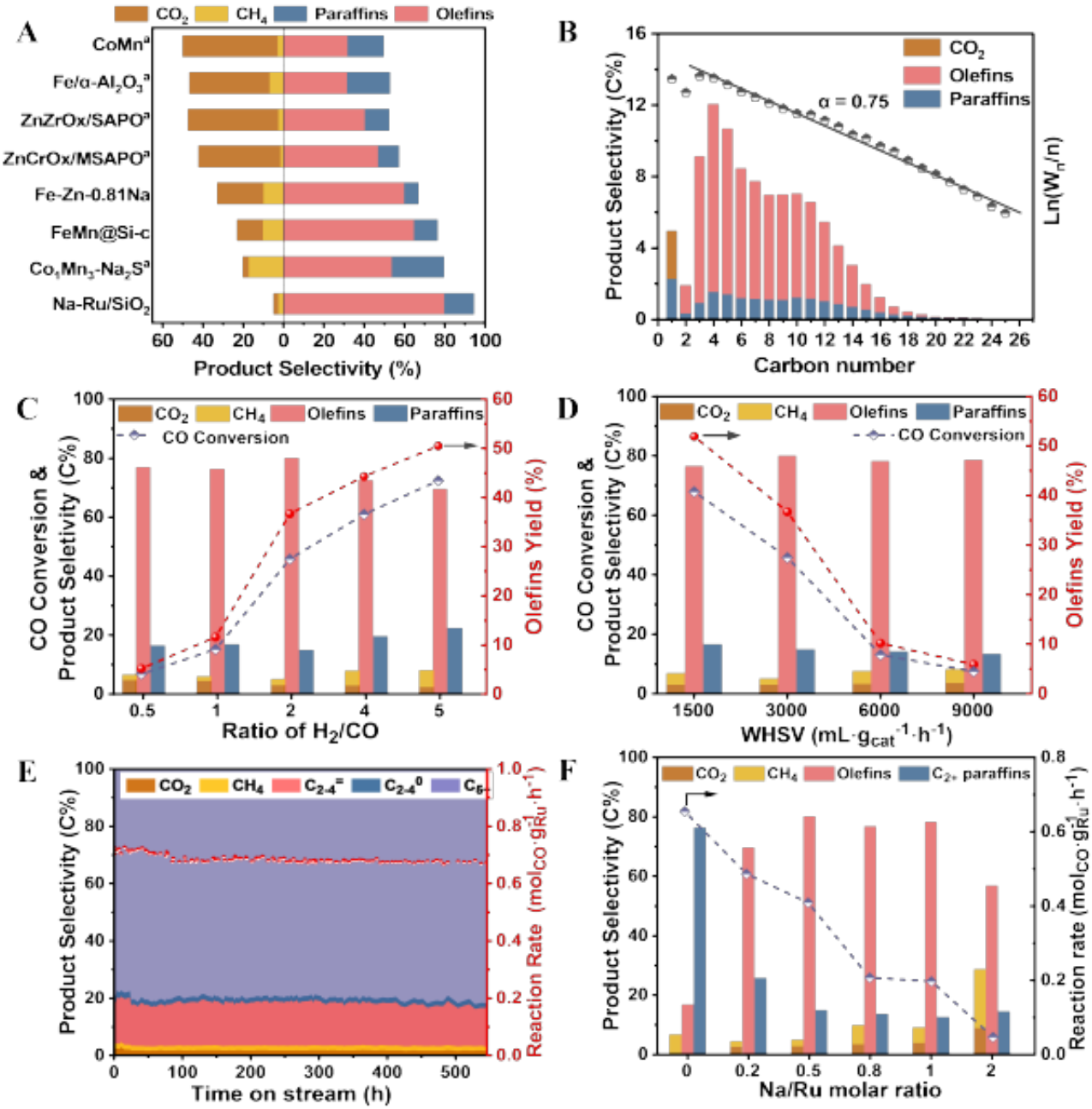


图1 合成气直接转化制烯烃催化性能

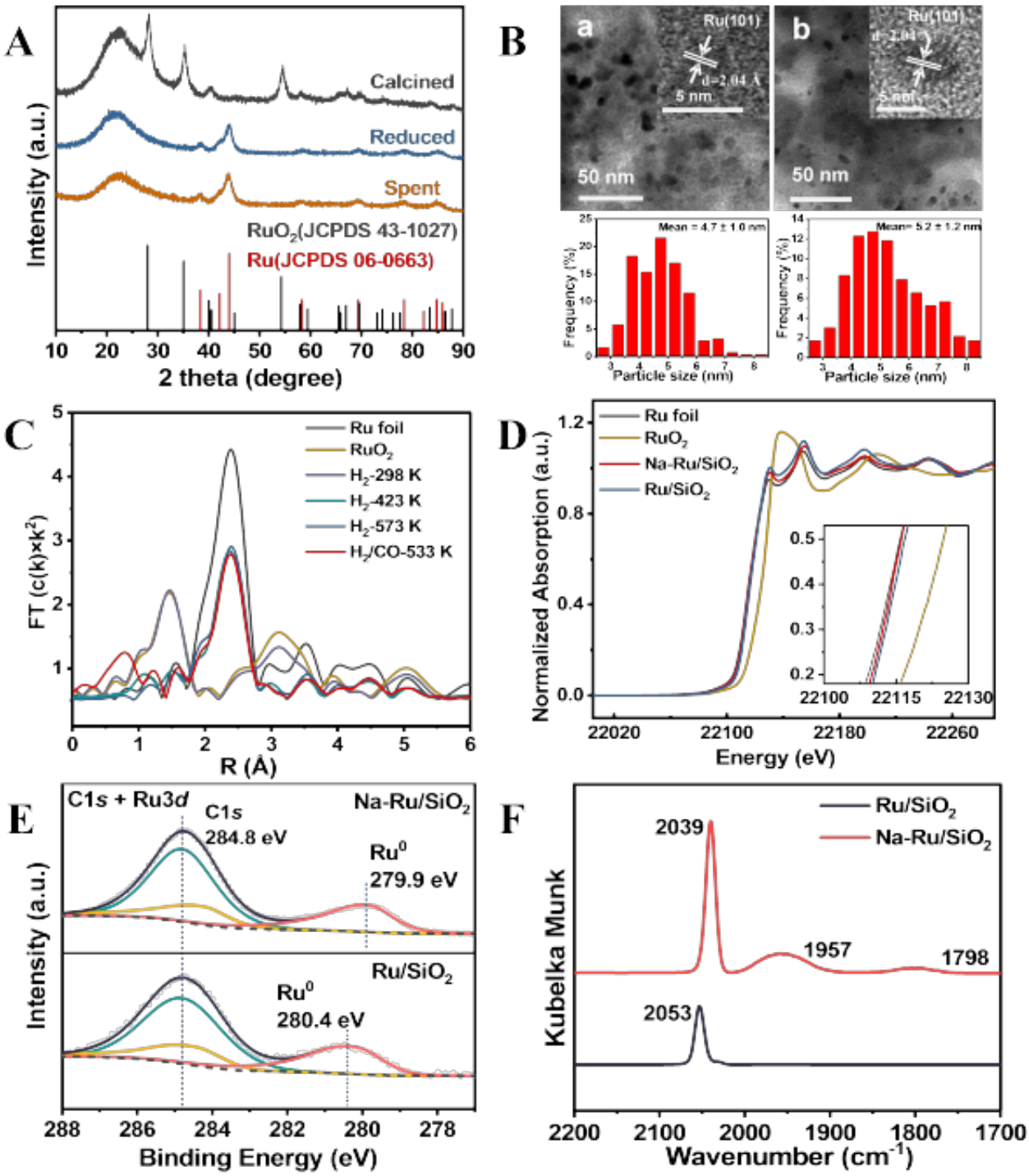


图2 结构表征

研究团队单位：上海高等研究院

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转发