山西煤化所在合成气转化制异丁醇等化学品方面获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/22712.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！

山西煤化所在合成气转化制异丁醇等化学品方面获进展

。煤等碳基资源经合成气转化为高附加值化学品是实现煤、天然气和生物质等非石油基资源间接转化为液体燃料和化学品的重要枢纽，对缓解石油资源紧缺以及能源和环境的可持续发展具有重要意义。近年来，中国科学院山西煤炭化学研究所902课题组针对合成气转化的研究现状，重点开展了合成气直接制异丁醇、乙醇、芳烃等方面的研究工作，取得了一系列重要研究进展。

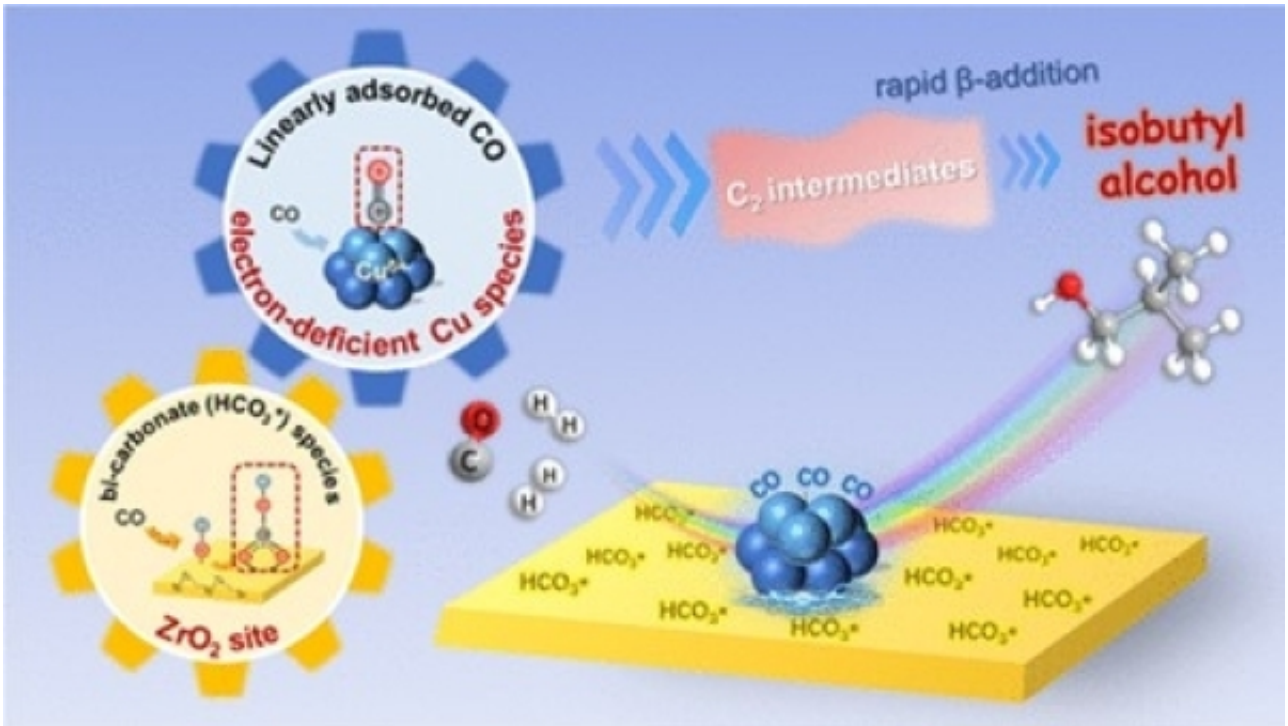
针对目前用于异丁醇合成催化剂结构复杂、活性中心难以甄别、异丁醇形成过程不明确等问题，科研人员采用苯甲醚、乙醇、丙醇、甲醛等探针分子研究了碳链增长过程，确认了第一个C-C键形成的C_1中间体结构，并提出了合成气制备异丁醇的形成路径。由于之前报道的用于异丁醇合成的ZrO_2基催化剂大多较为复杂，有关异丁醇形成的机理研究主要基于产物分布（如化学富集法等），较少关注催化剂本身性质，因此异丁醇形成的活性位点目前尚不清楚。近日，采用简化催化剂结构的策略，制备的Cu-ZrO_2（CZ-x）模型催化剂用于合成气制异丁醇反应，实现了在相对温和条件下异丁醇的高效合成和活性位的揭示。研究发现，相较于传统Zn-Cr高温高压催化剂，CZ-0.11催化剂在相对温和的反应条件下（360 ℃、5 MPa），仍表现出优异的催化性能，异丁醇时空产率可达61.3g · L_{cat}^{-1} · h^{-1}。课题组针对Cu-ZrO_2模型催化剂，借助各类表征手段与理论计算，结合反应性能研究，确认了异丁醇生成的活性中心，即缺电子Cu团簇主要提供分子态吸附CO，ZrO_2表面提供甲酰基物种，这两种活性位点的耦合有效促进了C_2中间体的形成，并快速发生β-加成反应最终生成异丁醇。相关成果以*Realizing and Revealing Complex Isobutyl Alcohol Production over a Simple Cu – ZrO_2 Catalyst*为题，发表在ACS Catalysis上。该工作为异丁醇催化剂的设计制备奠定了理论基础，并为温和条件下异丁醇合成的工业化应用创造了可能。

除合成异丁醇外，研究团队在合成气制乙醇等其他小分子醇方面也取得了新进展：构建了以多孔球形SiO_2为载体负载的单金属Cu-Si及双金属CuCo和CuFe催化剂，考察了催化剂表面不同Cu物种存在形式对乙醇合成的影响
，探索了La修饰载体、表面活性剂和SiO_2
载体预处理对活性组分分布及电子环境的影响，进而对合成气制乙醇的构效关系有了较为深入的认识。上述成果对小分子醇合成在碳资源的清洁高效利用产业链中的发展具有积极的推动作用。

该团队在合成气制其他化学品方面也取得了新进展。针对合成气芳构化产率低的问题，该团队在前期异丁醇合成ZnCrOx尖晶石催化剂研究基础上，开发出非计量Zn-Cr催化剂与H-ZSM-5混合的双功能催化剂用于合成气制芳烃反应。研究通过改变非计量尖晶石程度或调变ZSM-5形貌，达到高选择性、高产率制备芳烃的目标。为了进一步探索Zn-Cr在合成气转化中的协同作用，研究避开非计量尖晶石上的复杂结构
，采用ZnO和具有明确结构的$ZnCr_2O_4$
物理混合的策略，进一步挖掘和探究ZnO和ZnC
r_2O_4
上的协同效应，发现ZnO促进氧空位的形成和H_2的活化，且$ZnCr_2O_4$
/ZSM-5上无法转化的甲酸盐物种在ZnO的引入后被促进转化，随即迁移至沸石上进行芳烃化反应实现了较强的CO拉动效应。相关成果以*Revealing the effect of synergistic interaction between ZnO and $ZnCr_2O_4$ on the syngas aromatization*为题，发表在AIChE Journal上。

此外，合成气与烯烃发生氢甲酰化反应是典型的羰基化反应也是煤化工与石油化工协同发展的重要路线。科研人员使用UiO-66作为载体负载低含量Rh，提出了“ 分子补丁 ”概念，采用3-苯丙醛修补UiO-66的配体缺失缺陷，有效调控了Rh邻近的微环境，显著提高了醛的选择性（*Chem. Commun.*, 2023, 59, 3091-3094）。该工作对定向功能化设计催化剂具有借鉴意义。

研究工作得到国家自然科学基金、中科院前沿科学重点研究计划和山西省煤基重点科技攻关项目等的支持。



山西煤化所在合成气转化制异丁醇等化学品方面取得进展

研究团队单位：山西煤炭化学研究所

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