突破5500小时！“铟”为有你 相伴到“铑”

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/26342.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！

突破5500小时！“铟”为有你 相伴到“铑”。
在合成纤维、橡胶、塑料等诸多材料产品中，低碳烯烃是基础原料，全球年需求量超过3亿吨。

然而，作为工业制烯烃的重要手段，烷烃直接脱氢这一商业技术却主要掌握在国外公司。努力创制具有自主知识产权的超高稳定性催化剂，开发新一代烷烃直接脱氢技术并推进其产业化至关重要。

3月1日，《科学》杂志发表了厦门大学化学化工学院教授王野、傅钢团队联合上海光源研究员姜政（现中国科学技术大学教授）团队的最新研究成果——利用铟元素在反应条件下的动态迁移特性和铑单原子的高效C—H键活化能力，创制出高达5500小时以上寿命的超高稳定性In/Rh@S-1催化剂，在近热力学平衡收率条件下高选择性催化丙烷等低碳烷烃直接脱氢制取对应烯烃。

构建动态单原子活性位

过去研究发现，合金类复合催化剂在烷烃脱氢反应中往往表现出较好的性能，但在苛刻反应条件下易发生重构、相变、元素迁移等变化，从而导致催化剂失活。

比如：目前商业化的铂（Pt）基和铬（Cr）基烷烃脱氢催化剂在高温苛刻条件下面临易烧结、易积碳、催化剂需频繁再生并因此带来高能耗、高排放等一系列问题。

如何构筑在高温苛刻反应条件下稳定，且兼具高活性和高选择性的金属催化剂，是催化领域公认的重大挑战。

近年来，国内外学者在提升丙烷脱氢催化剂的稳定性方面已取得重要进展，但因高温下金属元素的迁移导致性能不稳定，难以在近工业条件下实现500小时以上的连续稳定运行。

王野团队另辟蹊径，提出原位动态构建活性位的概念。即利用金属铟的亲氧性和动态迁移的特点，设计了反应条件下活性位动态形成的且高度稳定的In/Rh@S-1催化剂。在该催化剂中，单原子铑（Rh）位于S-1（Silicalite-1）分子筛孔内，通过与分子筛硅羟基作用自发迁移至孔道中的铟（In）物种以In-Rh键稳定铑单原子，形成分子筛限域RhInx活性中心，该活性中心又通过In-O键锚定在分子筛骨架上。

这是一个巧妙的设计，在整个催化剂中，如果把分子筛看成蜂巢，在反应中起关键作用的原子铑就如同蜂后。理想中，蜂巢中仅有一个原子铑，即一个蜂后的状态是最好的，过多的铑同时存在

于一个蜂巢容易导致生存竞争。

科研人员创新性地加入了铟，其功能相当于工蜂，并使其动态服务于蜂后铑，不仅将竞争的铑分开，同时也保证了铑铟族群——活性位的高效和稳定运转，也就是保持高催化活性、选择性和稳定性。

开辟新体系

过去，烷烃脱氢催化剂稳定性差，需频繁烧炭再生，导致高碳排和高能耗，发展高稳定性的烷烃脱氢催化剂是目前学术界和工业界的研究热点。

王野团队开发的新型In/Rh@S-1催化剂恰能解决这类问题，其绿色且简化工艺过程，既可有效规避积碳生成，更无需额外添加氢气以抑制积碳，也无需通过空气烧焦频繁再生。

科研团队以纯丙烷为反应原料进行实验验证，发现催化剂在550oC的近工业反应条件下连续测试长达5500小时，活性和选择性均保持稳定，同时副产氢气。在600oC的条件且高丙烷转化率超过60%的情况下，In/Rh@S-1催化剂可连续稳定运行1200小时以上。

同时单原子铑表现出非常优异的C-H键活化性能，基于贵金属质量的丙烯生成速率是现有的铂基催化剂的1-2个数量级。催化剂中仅需万分之五的金属铑即可呈现出色的催化性能。王野说。

该工作开辟了铂基和铬基以外的无需频繁再生的烷烃脱氢新催化剂体系，有望开发具有自主知识产权的化工清洁生产技术，助力实现碳中和目标。

推进工业化

烯烃工业是石化产业的基础，特别是以乙烯、丙烯和丁烯为代表的三烯，更是石化工业的基石。然而，我国现有的丙烷脱氢工艺主要依赖国外高价的工艺包，缺乏自主知识产权的丙烷脱氢催化剂成为国内化工业的短板弱项。

虽然贵金属铑价格较高，但现有研究结果显示催化剂仅使用万分之五质量分数的铑，就可维持高于现有铂基催化剂的烷烃脱氢性能。王野期待产业化尽快到来，团队已申请和获得多项中国发明专利，正在开展催化剂放大实验，估计距离产业化还有3—5年时间。

这项工作从初步研究发现至文章发表历时6年，由多个课题团队协同攻关。在王野看来，促成成果产出的关键是，大家有着敢为先、重细节、合为贵的共识。王野、傅钢和姜政三个团队分别负责实验探索和验证、理论模拟以及基于同步辐射的原位表征。

推进产业化的过程中，仍有诸多问题等待解决。

王野指出，未来的挑战还包括使用低成本工业原料，在保证铑单原子状态的同时实现催化剂公斤级合成，以及后续成型放大。此外，将贵金属用量进一步降低，提高资源利用率，发展集成低碳或无碳热源的化工工艺，实现大宗化学品的绿色生产。团队还将与相关能源化工企业开展密切合作，全力推进该原创性基础研究成果走向产业化。（来源：中国科学报 韩扬眉）

相关论文信息：https://www.science.org/doi/10.1126/science.adk5195

作者：王野等 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转发