
科学家实现合成气高活性、高选择性直接转化制乙醇

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/30476.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！

科学家实现合成气高活性、高选择性直接转化制乙醇。北京时间11月25日，中国科大路军岭教授、王恒伟特任副研究员团队与刘进勋教授团队合作在Nature Nanotechnology期刊上发表了一篇题为Atomically-intimate assembly of dual metal-oxide interfaces for tandem conversion of syngas to ethanol的研究成果。

该成果报道了一种双界面协同串联催化的新策略，通过原子级精准构筑功能互补的FeOx-Rh-ZrO₂双界面催化剂，实现了复杂反应路径的精准调控，在合成气直接催化转化制乙醇研究中取得重大突破，实现了高转化率、高选择性和高稳定性乙醇定向合成。

论文的通讯作者为：路军岭，刘进勋，王恒伟；第一作者为李尚，冯丽。

乙醇，俗称酒精，既是重要的基础化工原料，也是全球公认的清洁燃料，与人们的日常生活息息相关。乙醇需求量近年增长迅速，我国需求缺口巨大，超过1000万吨/年。传统乙醇的生产工艺主要依赖粮食发酵路线，不可避免出现与人争粮、与粮争地的局面，以煤基合成气（一氧化碳和氢气的混合物）为原料化学合成乙醇极具吸引力，对保障我国粮食安全、能源安全，推动我国煤炭资源清洁高效利用具有重要意义。

然而，合成气直接制乙醇的反应网络极为复杂，包括CO加氢解离活化、CO非解离活化和C-C偶联以及逐步加氢等（图1）。多种反应路径的激烈竞争通常导致该路线往往得到一系列沸点接近的多碳醇、醛、酸和酯的混合物，致使后续分离纯化成本高，严重制约了该路线的工业化应用。到目前为止，含氧产物中高乙醇选择性普遍是在较低的CO转化率下实现的，乙醇产率有限。因此，如何精准调控反应路径，实现合成气高效转化制备单一高碳醇类产物仍然是一个重大难题。

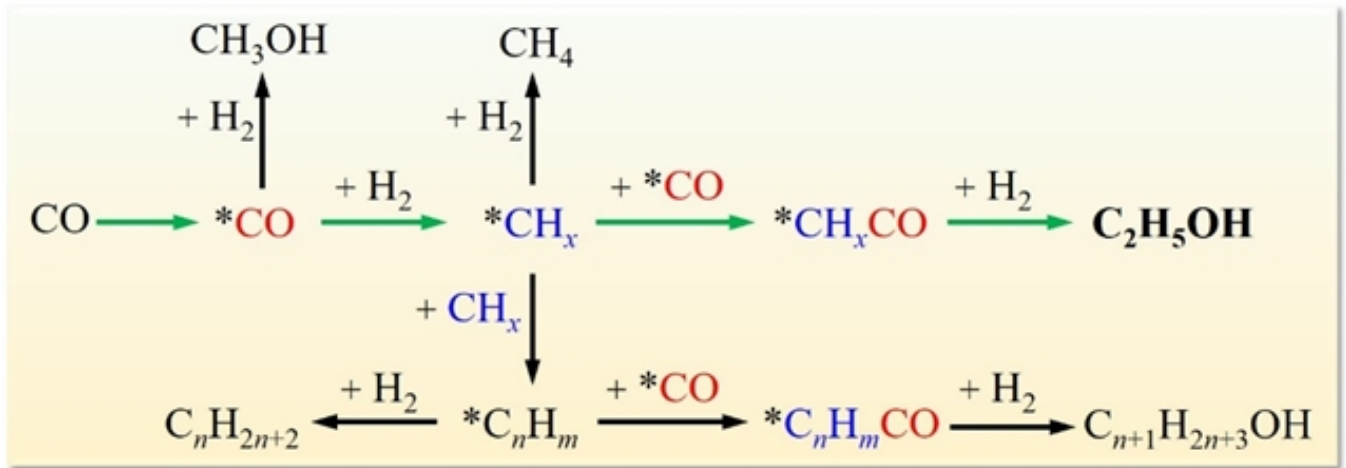


图1：合成气转化制乙醇路线涉及的关键反应路径。

针对以上挑战，路军岭教授团队基于其课题组前期发展的区域选择性沉积策略（*Nature*, 565, 2019, 631-635; *Nature Commun.*, 10, 2019, 4998；*Nature Catal.*, 4, 2021, 840-849），在本工作中进一步巧妙利用乙二醇分子对ZrO₂表面的选择性钝化作用，利用原子层沉积（ALD）技术将FeO_x物种精准沉积到ZrO₂负载的二维Rh团簇表面，构筑了原子亲密的FeO_x-Rh-ZrO₂双界面催化剂（图2a）。上述选择性沉积不仅可以确保在构筑FeO_x-Rh界面的同时，避免覆盖Rh-ZrO₂界面，实现双界面结构的原子级精准组装，而且还可以进一步通过改变FeO_x沉积周期数，实现两个界面比例的精确调控，从而实现两个界面功能的最佳匹配。球差矫正透射电镜（HAADF-STEM）证实了上述选择性沉积（图2b），揭示了上述两个不同界面具有原子尺度的亲密性（图2c）。

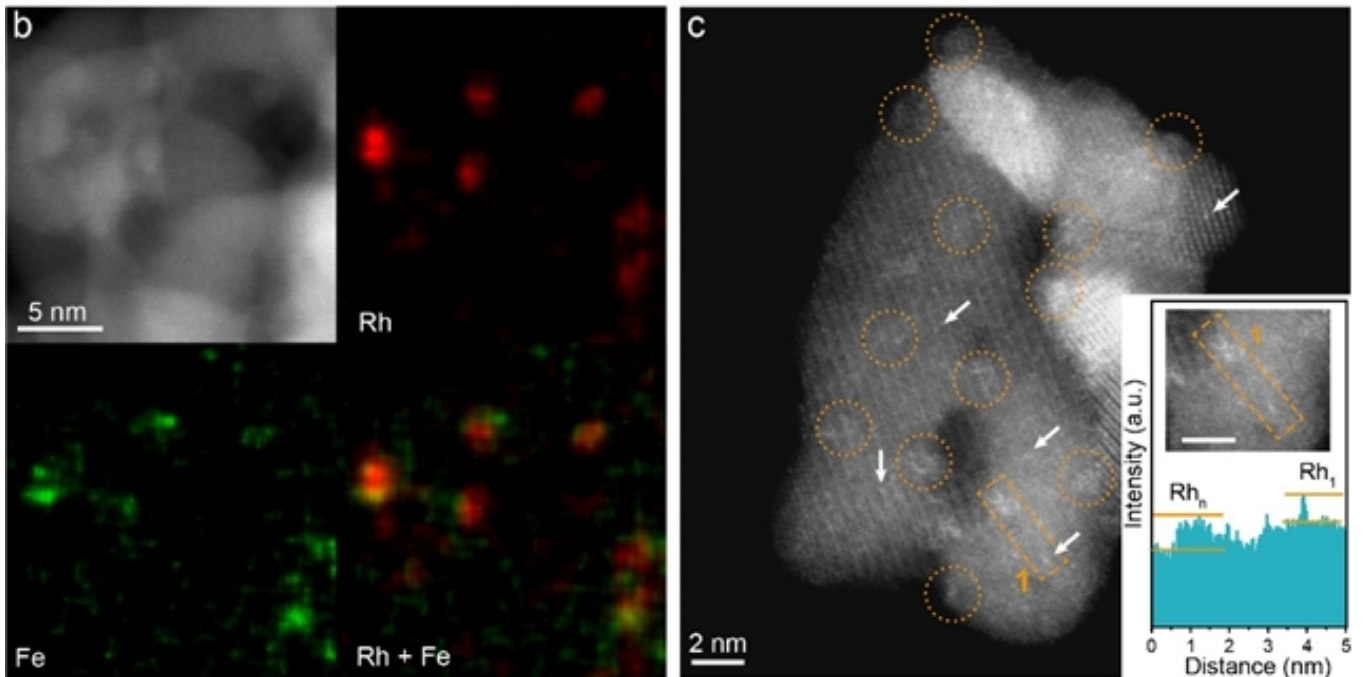
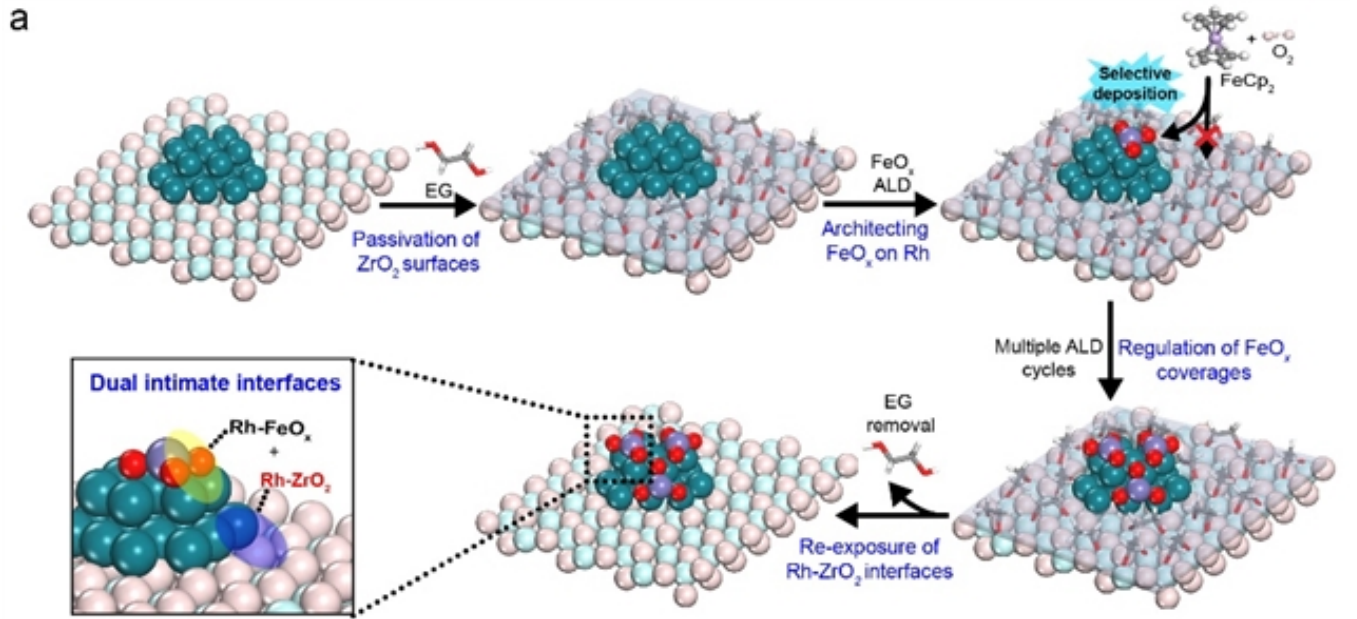


图2：FeO_x-Rh-ZrO₂双界面催化剂原子级精准组装与电镜表征。(a) 选择性沉积策略构筑双界面示意图。(b) 元素面分布图。(c) 原子分辨电镜图；黄色虚线圈指示Rh团簇，白色箭头指示孤立Rh单原子，内插图表示黄色矩形区域的信号强度分布。

在合成气转化反应中，最优双界面催化剂（6Fe-Rh/ZrO₂）表现出优异的性能。如图3所示，该催化剂在CO转化率高达50%时仍可以维持所有含氧产物中90%的乙醇选择性，显著优于任一单界面催化剂（<60%），成功实现高转化率下对乙醇的高选择性合成，打破了该路线中转化率与选择性呈跷跷板关系的困境。最优反应条件下乙醇时空产率（STY）可达668mg乙醇·g催化剂⁻¹·h⁻¹的记录水平，而且可以保持200h以上的稳定性，大幅领先迄今为止报道的所有催化体系。

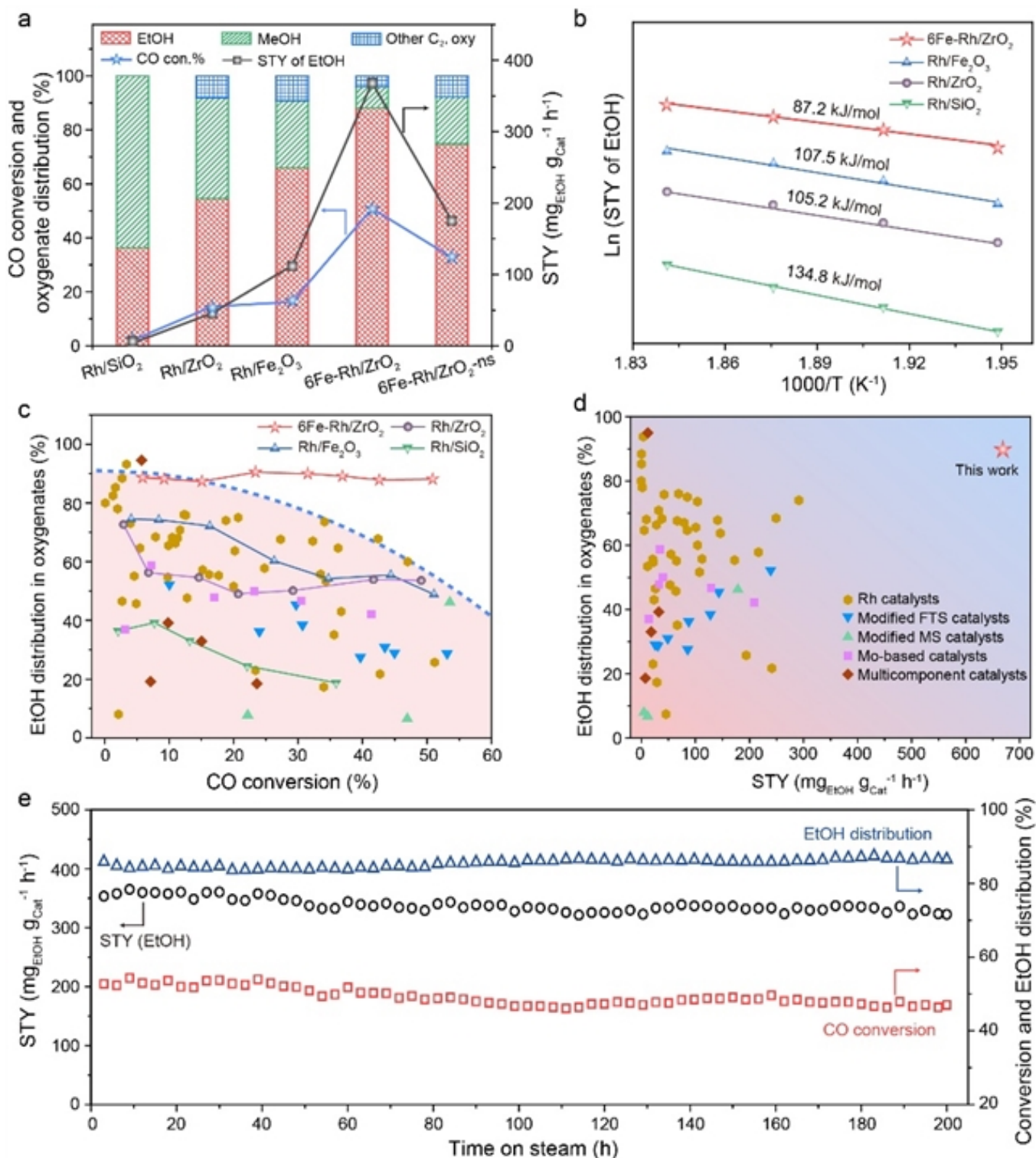


图3:合成气制乙醇催化性能。(a,b) FeOx-Rh-ZrO₂双界面与Rh/ZrO₂、Rh/Fe₂O₃和Rh/SiO₂单界面催化剂的催化活性和活化能对比。(c,d) FeOx-Rh-ZrO₂双界面催化剂和文献中报道的Rh基、改性甲醇合成、改性费托合成、Mo基等催化体系对比。(e) 催化稳定性。

上述选择性沉积的特性为工况条件下活性位结构的谱学精确表征带来巨大便利。研究团队利用原位同步辐射吸收谱(XAFS)和原位X射线光电子能谱(XPS)实验成功解析了双界面的原子和电

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