

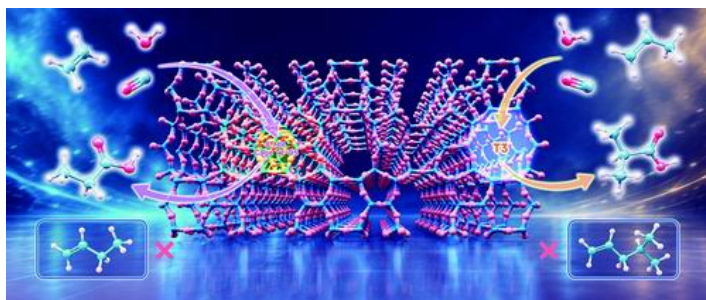
摆脱贵金属依赖！百年催化难题有了新解法

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/42772.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！

摆脱贵金属依赖！百年催化难题有了新解法。



水参与的两个反应示意图。大连化物所供图

■本报记者 孙丹宁

给一个分子同时装上一个碳和一个氧，化学上叫“羰基化”。这道“加法题”听起来轻巧，却能创造出诸多高附加值的化学品。从医药中间体到可降解塑料单体、从溶剂到香料，羰基化反应撑起了现代化学工业的一大片天。

然而，这道“加法题”做起来并不容易。百余年来，工业上主流的方法是依赖铑、铱等贵金属配合物催化，还需卤素助剂参与，体系复杂、配体昂贵、催化剂与产物难分离。有没有可能换一条路，不用金属也能把碳和氧“装”上去？

一个令人振奋的答案出现了。中国工程院院士、中国科学院大连化学物理研究所（以下简称大连化物所）研究员刘中民团队等人通过分子筛空间限域调控的催化策略，实现了水参与的分子筛直接催化的乙烯羰基化到丙酸和丙烯羰基化到异丁酸两个反应，异丁酸在750小时连续运行中保持约95%的产物选择性。10月21日，相关成果发表于《自然》。

“这意味着，烯烃羰基化这道‘加法题’，终于有了一条不依赖金属就可以实现的新解法。”刘中民说。

跨越一道看不见的“坎”

分子筛是一类具有规整孔道结构的无机多孔晶体材料，具有精准的孔道筛选能力，在石油炼制、气体分离和化工生产中发挥着不可替代的作用。2017年，刘中民团队就成功利用分子筛催化的二甲醚羰基化反应，实现无水乙醇的大规模工业化生产，验证了分子筛在羰基化上的巨大潜力。

“然而，分子筛催化的成功案例实在太少，在这一大领域中相对空白。分子筛能否催化其他底物分子的羰基化，如不同类型的烯烃，缺乏系统理论依据作为参考。”刘中民坦言。

为什么要啃烯烃这块“硬骨头”？团队成员、大连化物所研究员朱文良的解释很务实：我国煤基甲醇制烯烃产业布局迅速，烯烃来源丰富、成本可控。

“从烯烃切入羰基化，有利于布局煤基高附加值含氧化合物的生产路线，能够把丰富的烯烃变成丙酸、异丁酸这些精细化学品。”朱文良说。与此同时，近几年《自然》连续刊发贵金属催化烯烃羰基化反应的相关成果，说明羰基化正受到越来越多的关注，发展前景广阔。

但烯烃和醚类的羰基化，看似分子式中只差一个水，实则隔着一道机理层面的“坎”。“在一氧化碳插入底物分子过程中，两者都存在类似的限域效应，但在酰基转化的基元步骤上明显不同。”团队成员、大连化物所副研究员亓良说，烯烃羰基化要面对一个棘手问题——烯烃在分子筛的酸性位上容易聚合，副反应会迅速让催化剂失活，因此既要让羰基化容易发生，又要抑制副反应。

在团队感到迷茫时，刘中民的经验给了团队很大信心：他们此前开展过烃类与二氧化碳耦合制芳烃研究，并快速完成工业化实验。这个耦合反应的中间过程同样涉及分子筛限域和含羰基的中间体构筑，与羰基化反应可以类比理解——当分子筛限域到极致，就是高选择性的羰基化反应。

“最初接手这个课题时压力不小，毕竟这个领域多年没有突破性进展。刘中民是我的博士生导师，他鼓励我勇敢地承担这项研究。正是团队此前积累的工业化经验，加上刘老师独到的科研视角，启发我们继续开展烯烃羰基化方向的研究。”元良告诉《中国科学报》。

从“能不能发生”到“能跑多久”

方向确定了，真正的考验才刚刚开始。元良坦言，实验初期最大的困难是缺乏理论指导。“我们不确定乙烯、丙烯的羰基化反应能否在分子筛酸性位上发生，能不能把目标反应从复杂的反应网络中‘抽提’出来。”

转机出现在对分子筛催化反应规律的探索和思考中。在查阅大量文献后，团队提出利用分子筛的限域效应有望实现这个过程，并完成了初步的实验设计。随后，团队发现，分子筛限域可以在促进烯烃羰基化的同时，完美抑制烯烃聚合副反应——孔道的空间约束如同一双“巧手”，将反应物摆放在合适的位置，让一氧化碳能够精准插入，而不给聚合反应留出空间。

“有了大的指导方针后，我们继续尝试了大量可能的分子筛结构，最终发现镁碱沸石（FER）在当前探索的体系中最为适宜。”元良说。

这一发现令人兴奋，但真正起催化作用的高活性位点的识别绝非易事，仅依靠单一表征手段远远不够。团队通过合作，将固体核磁和红外光谱表征、两个反应的实验动力学以及密度泛函理论计算相结合，形成了一条完整的“证据链”，明确了FER的十元环孔口附近酸性位点，是丙烯羰基化最可能的活性位点；而乙烯羰基化的活性位点则导向T2-O5。这也体现出，不同孔道限域位点能够催化出完全不同的反应过程。

最终，团队在FER上实现了乙烯与一氧化碳、水反应生成丙酸，丙烯与一氧化碳、水反应生成异丁酸。“烯烃到丙酸和异丁酸，是工业上很难实现的过程，因此这两个反应的成功运行意义重大。”元良说。

随后，团队进行了小试实验，确认了两个反应在高压条件下可连续运行750小时，丙酸选择性约80%，异丁酸选择性高达95%。“这是一项高压长周期实验，既要保证进料稳定，又要保证背压系统稳定，整个反应系统的稳定性都要盯住。”朱文良说，“最终拿到这组运行数据相当不易，因为该反应属于首次报道，领域内没有类似的工作可供参照。从工业化角度看，性能仍有待进一步

提升和优化，但750小时的稳定性已经展现出很好的应用潜力。”

2025年6月，团队首次将“分子筛催化烯烃羰基化新反应”成果投稿至《自然》，很快便有了回音，这也是团队难忘的时刻。“最初反应成功时，我们是非常高兴的，因为在分子筛催化领域，想要探索新反应难度很高，需要对分子筛材料和化学反应理论都有很深的理解，所以近些年分子筛催化的新反应报道并不多见。第一轮审稿意见返回，打开邮件看到编辑和审稿人都给出正面评价，说明分子筛催化新羰基化反应的重要性及我们工作的创新性都得到了认可，这也进一步增强了我们的信心。”元良说。

16个月后，稿件正式被《自然》接收。

一个更大的问题

团队深知，这项工作的意义远不止于两个新反应。

“我们还在努力回答一个更大的问题——能否建立通用框架，反过来预测并设计更多分子筛催化的羰基化新过程。”刘中民说。

“前期我们只有少数醚类羰基化案例，仅凭这些例子，无法预测分子筛能否催化别的分子羰基化，更说不清系统性的机理。”元良说，烯烃羰基化的成功，为搭建该通用框架补上了关键拼图。

从产业视角看，丙酸和异丁酸都是重要精细化学品，也都是甲基丙烯酸甲酯的潜在前驱体，而甲基丙烯酸甲酯是生产有机玻璃的大宗单体。“如果技术后续放大落地，可能带来丙酸和异丁酸的新生产工艺，下游衍生物具备更高价值。”朱文良说，相较于传统液体酸催化，分子筛非均相体系可实现连续、高效生产，而且不用处理含酸废水，环保优势明显。

当然，挑战依然存在。“面向未来产业化应用，性能还需进一步优化。”刘中民透露，团队将继续优化当前实验性能，拓展更多新催化反应，并结合对多种新过程和传统过程的理解，争取建立完善的分子筛催化羰基化理论体系。

“可以预见，一旦这套通用框架成功建立，分子筛催化羰基化反应就不再依赖经验试错，而是走向理性设计与精准预测，为含氧化合物的高效、绿色制备打开更广阔的空间。”刘中民说。

相关论文信息：

<https://doi.org/10.1038/s41586-026-11183-2>

《中国科学报》(2026-10-22 第1版 要闻)
作者：孙丹宁 来源：中国科学报

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