2018 年度陈嘉庚科学奖专辑

陈嘉庚科学奖——化学科学奖

获奖项目名称

纳米限域催化及其在甲烷直接转化中的应用

获奖项目介绍

包信和

1987 年获复旦大学博士学位, 1989 年获洪堡基金资助在德国 Fritz-Haber 研究所进行合作研究. 1995 年回国, 任中国科学院大连化学物理研究所研究员. 现任中国科学技术大学校长. 中国科学院院士、发展中国家科学院 (TWAS) 院士和英国皇家化学会荣誉会士 (HonFRSC). 主要从事能源高效转化相关的表面科学和催化化学基础研究, 以及新型催化过程和新催化剂研制与开发工作.

包信和教授带领纳米与界面催化研究团队从碳管限域的金属纳米粒子催化合成气制乙醇的探索开始, 系统研究了纳米限域体系中催化剂活性中心结构、电子特性和催化性能的控制规律, 率先提出了“纳米限域催化”概念. 创造性地将具有高催化活性的单中心低价铁原子通过 2 个碳原子和 1 个硅原子镶嵌在氧化硅或碳化硅晶格中, 形成高温稳定的“晶格限域”的单中心铁催化剂, 实现甲烷在无氧条件下直接催化转化, 一步生成低碳烯烃和芳烃等高值化学品; 在合成气催化转化研究中, 他们摒弃了延续九十多年的 F-T 路线, 创造性地将控制反应活性和产物选择性的两类催化活性中心有效分离, 使在氧化物表面生成的碳氢中间体在分子筛孔道的限域环境内发生受限偶联反应, 实现了煤基合成气一步高效生产烯烃, 低碳烯烃的单程选择性超过 80%. 这些突破性技术在烯烃合成领域被誉为“里程碑式新进展”, 从原理上开辟了一系列天然气、煤和生物质等高效制备烯烃等高值化学品的新途径. 进一步地, 包信和带领的团队正在与国内外企业合作, 积极探索这类新过程的工业应用.

纳米限域及能源分子的催化转化

包信和^{1,2}

1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023;

2. 中国科学技术大学, 合肥 230026

E-mail: xhbao@dicp.ac.cn

2018-05-04 收稿, 2018-05-09 修回, 2018-05-10 接受, 2018-05-17 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2005CB221400, 2017YFB0602200)、中国科学院战略性先导科技专项(XDA09030101)、国家自然科学基金创新研究群体项目(21321002)、国家自然科学基金重大研究计划(91645000)和中国科学院知识创新工程项目(KJCX2.YW.H16)资助

摘要 催化作为关键和核心技术,在能源、环境、农业以及人类健康等领域将会发挥越来越重要的作用。借助纳米科学和技术的发展和进步,以纳米体系的电子调制为理论基础,通过在纳米层次对催化剂的组成、结构和形貌,以及电子态的调控,实现高效催化剂的理性设计和精准制备,以及真实催化反应条件下对催化剂和催化作用的高分辨和动态表征是未来催化研究发展的重要方向。本文系统介绍了纳米限域体系中催化剂活性中心结构、电子特性和催化性能的控制规律。基于本研究组提出的“纳米限域催化”概念,将具有高催化活性的单中心低价铁原子通过2个碳原子和1个硅原子镶嵌在氧化硅或碳化硅晶格中,形成高温稳定的“晶格限域”催化剂,实现甲烷在无氧条件下直接催化转化,一步生成低碳烯烃和芳烃等高值化学品;在合成气催化转化研究中,通过将控制反应活性和产物选择性的两类催化活性中心有效分离,使在氧化物表面生成的碳氢中间体在分子筛孔道的限域环境内发生受限偶联反应,实现了煤基合成气一步高效生产烯烃,低碳烯烃的单程选择性超过80%。这些突破性技术摒弃了延续九十多年的F-T路线,从原理上开辟了一系列天然气、煤和生物质等高效制备烯烃等高值化学品的新途径,被誉为烯烃合成领域“里程碑式新进展”。进一步地,这些研究成果正在与国内外企业合作,积极探索这类新过程的工业应用。

关键词 催化, 限域效应, C1 化学, 合成气, 天然气

催化作为核心技术,在能源转化、材料合成和环境保护,以及人类生命健康等领域发挥了决定性的作用。随着作为能源和化工基础的石油资源的逐渐枯竭,以及人们对生态和环境优化意识的不断增强,能源和化工过程正面临着向高效、低碳、绿色和环境友好等方向的重大变革,作为关键技术的催化也将面临巨大的挑战。未来的发展要求催化剂不但能传统地活化碳碳键,还要能有效活化碳氢键、碳氧键,以及实现小分子转化必需的碳碳高效偶联;要求催化反应有更高的活性、更高的选择性,并能在更低的

温度下发生;要求催化过程产生更少的废弃物,对环境造成更小的影响^[1-3]。尽管对催化材料的发明和对催化过程的认识一直以来都是催化基础和应用研究的热点,但进一步在分子、原子水平上对催化剂活性中心进行理性设计,利用高分辨手段在催化反应发生的真实条件下对催化反应过程进行精准表征,以及在逼近真实催化体系概念下的理论模拟等依然是未来催化研究的难点和重要方向^[4-10]。

将含1个碳原子的小分子(主要是CO和CO₂等)通过催化加氢生成高碳烃类分子,包括低碳烯烃、液体

引用格式: 包信和. 纳米限域及能源分子的催化转化. 科学通报, 2018, 63: 1266–1274

Bao X H. Nano confinement and catalytic conversion of energy molecules (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 1266–1274, doi: 10.1360/N972018-00441

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972018-00441>

燃料和含氧化合物等多种高值化学品等,是20世纪20年代由两位德国科学家Fischer和Tropsch^[11,12]发明的,后来被称为F-T的过程.近一个世纪以来,经过不断优化和改进,F-T过程在基础理论和工业应用等各方面都取得了巨大的成功,几乎成了C1化学的“圣经”^[11~14].但是,由于该反应机理的本质所决定,F-T过程存在3个比较严重的、难以克服的问题:(1)含碳原料必须经过气化或重整等一系列步骤制成含一定比例一氧化碳和氢气分子的合成气(SynGas);(2)所得产品中烃类的碳数分布非常广,目标产物的选择性较差;(3)反应过程消耗大量的氢气,需要通过高耗能的水煤气变换反应过程(WGS)获得.结合本研究团队提出和发展的纳米“限域催化”的新概念^[15~29],以氧化物晶格限域的单中心铁催化剂将甲烷直接活化制备乙烯和高值化学品,以及纳米氧化物与微孔分子筛复合催化剂将合成气直接转化制备低碳烯烃为实例,对纳米催化研究涉及的基础理论、研究方法和关键科学问题进行了总结和分析,并对未来纳米相关的催化研究在纳米催化剂制备、催化过程的理论模拟、催化剂和催化作用的原位动态表征以及纳米催化剂的工业应用等方面存在的机遇和挑战进行了展望.

1 甲烷无氧活化直接制乙烯和高值化学品

随着世界范围内富含甲烷的页岩气、天然气水合物、生物沼气等的大规模发现与开采,以储量相对丰富和价格低廉的天然气替代石油生产液体燃料和基

础化学品成为了学术界和产业界研究和发展的重点^[30~33].迄今为止,天然气的转化利用通常采用二步法:在高温条件下,通过混合氧气、二氧化碳或水蒸气,将天然气中的甲烷分子重整为合成气(SynGas);随后,或采用F-T合成方法,在特定的催化剂上将合成气转化为高碳数的烃类分子(油品和基础化学品等);或先由合成气制备甲醇,再经微孔分子筛催化剂脱水,生产烯烃和其他化学品.这类传统的甲烷转化路线冗长,投资和消耗高,尤为突出的问题是,由于采用了氧分子作为甲烷活化的助剂或介质,过程中不可避免地形成和排放大量二氧化碳温室气体,一方面影响生态环境,另一方面致使总碳的利用率大大降低(通常低于50%)^[34~37].因此,人们一直都在努力探索天然气直接转化利用的有效方法与过程^[33].众所周知,具有四面体对称性的甲烷分子是自然界中最稳定的有机小分子,它的选择活化和定向转化是一个世界性难题,被誉为是催化乃至化学领域的“圣杯”,长期以来一直是国内外科学家研究的重点.

在二十多年甲烷催化转化研究的基础上,本研究团队将具有高催化活性的单中心低价铁原子通过2个碳原子和1个硅原子铆钉在氧化硅或碳化硅晶格中,形成高温稳定的催化活性中心;甲烷分子在配位不饱和的单铁中心上催化活化脱氢,形成的甲基物种迅速从催化剂表面脱附;进入气相的高活性的甲基自由基,经一连串自由基反应生成乙烯和其他高碳的芳烃分子,如苯和萘等,如图1所示.当反应温

图1 氧化硅晶格限域的铁催化剂转化甲烷直接制备高值化学品反应机理示意图^[23]

Figure 1 The schematic mechanism of the catalytic conversion of methane to valued chemicals based on a single site catalyst with confined iron in SiO_2 lattice^[23]

度为1090℃, 每克催化剂每小时流过的甲烷为21 L时, 甲烷的单程转化率高达48.1%, 生成产物乙烯、苯和萘的选择性>99%, 其中生产乙烯的选择性为48.4%. 催化剂在测试的60 h内, 保持了极好的稳定性^[23]. 与天然气转化的传统路线相比, 该研究彻底摒弃了高耗能的合成气制备过程, 大大缩短了工艺路线, 反应过程本身实现了二氧化碳的零排放, 碳原子利用效率达到100%.

经多个领域科研人员的合作研究, 利用上海同步辐射光源和分子反应动力学国家重点实验室的紫外软电离分子束飞行质谱等手段对催化过程进行了原位监测, 并结合高分辨电子显微镜和DFT理论模拟, 从原子水平上揭示了催化剂单铁中心活性位的结构、自由基表面引发和气相偶联生成产物的反应机理, 进而阐明了单铁活性中心抑制甲烷深度活化从而避免积碳的机制, 首次将单中心催化的概念引入高温催化反应. 相关成果发表在2014年5月9日出版的*Science*^[23]上. 同时, 相关的PCT专利申请已进入美国、俄罗斯、日本、欧洲和中东等国家和地区. 基于该过程的自由基反应原理, 最近, 我们采用了活性组分在反应器内壁涂布和活性组分直接嵌入反应器的新型催化剂-反应器一体化实践, 获得理想的反应性能, 使该过程向实用化迈出了重要的一步. 现已与企业合作完成实验室实验.

2 合成气直接高选择性制备低碳烯烃

合成气直接制烯烃通常采用20世纪20年代由德国科学家Fischer和Tropsch^[11,12]发明费托(F-T)过程:

F-T过程中采用金属和金属碳化物(如Fe, Co, Ni和Rh等)作为催化剂, 通过改变不同金属活性组分和反应条件(如温度、压力、反应气体组成等)以及添加不同的助剂(如K, Mn, Zn等), 可以得到甲烷、低碳烯烃、液体燃料和石蜡等产品, 通过这些可调参数的组合可以对产品选择性进行调控. 大量研究表明, 反应主要通过CO的表面碳化和中间体表面加氢聚合机理进行^[13,14]. 主要经过下列步骤: (1) CO在金属和金属碳化物催化剂表面吸附; (2) 通过与表面活性中心相互作用, 或在氢(吸附态)的帮助下解离生成表面碳化物(carbides); (3) 表面吸附的氢原子一方面与CO解离产生的氧原子反应, 生成水(这是一个耗氢过程),

另一方面与表面碳化物反应生成 CH_x (一般认为是 CH_2)中间体; (4) CH_x 在表面活性中心的作用下, 在表面发生聚合反应, 生成产物离开催化剂表面, 形成各种烃类产品. 这一反应的基础是反应物CO和 H_2 必须要在催化剂表面吸附和活化解离, 形成的中间体(如 CH_2)也必须在催化剂表面吸附和聚合. 也就是说催化剂表面既要有催化吸附解离的活性, 又要有催化聚合的活性. 现在看来, 同时具有这样两类功能的催化剂主要有金属和金属碳化物, 现今被认为有较好的F-T催化活性的金属和他们的碳化物主要是过渡金属Fe, Co, Ni和贵金属Rh, Ru等几种.

依据上述反应机理, 这类过程就会存在几个问题: (1) 反应消耗大量的氢气. 以CO为原料合成烃类产品, 原理上必须要把CO分子中的氧原子移去, 方法主要有两种: 一是, 采用氢原子与氧原子反应生成水分子; 另一类是, 采用1个CO, 其与另1个CO分子中的氧原子反应生成 CO_2 . 在上述F-T的机理中, 由于金属和金属碳化物表面能很好地吸附和解离CO和 H_2 分子, 产生的氢原子和氧原子在表面极易发生Langmuir-Hinshwood(L-H)反应, 生成 H_2O 分子, 因此这一过程是通过消耗大量的氢分子移去CO中的氧原子, 并生成水. 由于氢分子是通过CO与水经所谓的水煤气变换($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$, WGS)反应获得的, 1分子的氢气, 就意味着消耗1分子CO和1分子 H_2O , 同时放出1分子 CO_2 , 因此这一机理决定了F-T过程是一个耗水、耗能, 以及大量排放废水和 CO_2 的过程. (2) 反应目标产物选择性差. 从上述机理可以看出, 中间体 CH_x 的聚合反应是在一个开放的, 没有任何领域因素的表面上进行的, 这类聚合反应主要受产物熵的驱动, 产品的碳数可以从1~100, 甚至更大, 其分布符合统计规律. Anderson-Schulz-Flory分布通过统计原理, 对F-T过程的产品分布进行了分析, 得到了具有碳数*I*的重量分布(M_i)与键增长几率 α 的关系为 $\lg(M_i/I) = \lg(\ln 2 \alpha) + \lg \alpha$ (被称之为ASF分布), 从这一分布式可以得到, 随着 α 的增加, 高碳烃的量增大, 如果要得到更多的低碳烃类, 必须降低 α 数值, 但同时甲烷的量会急剧增加^[38]. 通过调变催化剂、反应条件和添加剂, 可以改变 α 值, 但从迄今为止的结果来看, 要突破这一ASF分布是非常困难的.

以从合成气直接制备低碳烯烃($\text{C}_2\sim\text{C}_4$)为例, 通常采用Fe催化剂, 最近也有采用Co催化剂的报道, 当 α 因子为0.4~0.5时, C_2 到 C_4 的烃类(包括烷烃和烯

烃)的比例最高可达56.7%,但同时甲烷的比例高达29.2%。为了获得更高的低碳烯烃的选择性,50多年来人们进行了大量的研究,荷兰科学家De Jong^[39]采用纳米制备技术,制得均匀的纳米铁催化剂(粒径6 nm左右),获得了61%的低碳烯烃选择性,但此时CO的转化率很低,小于1%;当转化率超过70%时,低碳烯烃的选择性降低到30%~50%。不久前,中国的Sun课题组^[40]采用Mn修饰的Co催化剂,通过控制制备条件获得优势分布的Co{101}和{020}晶面,在CO转化率为30%时,获得了61%的低碳烯烃选择性,但这一优良性能的窗口很窄,条件稍有变化则烯烃的选择性就明显降低。因此,采用F-T路线,由合成气直接制备低碳烯烃,面临的巨大挑战是降低反应过程中水的用量和提高目标产物的选择性。

造成F-T过程耗氢和选择性差的两个基本问题的科学本质是反应中吸附的氢原子和CO解离过程中形成的氧原子在催化剂表面发生L-H反应生成水分子,以及表面聚合反应没有任何空间和结构的制约,碳链增长完全由统计规律控制。新催化剂和过程的研究方向就应该是消除表面的氢和氧的L-H反应,不使用氢,而是直接用吸附的CO与氧反应生成CO₂,再就是使聚合反应在限域条件下进行,提高选择性。当然,这里涉及到一个长期争论的问题,F-T过程到底是生成水有利还是生成CO₂有利?即,是消耗氢移去氧合适,还是消耗另一个CO移去氧合适?总体来看,这两个过程排放的CO₂量是等量的,一个在前端的水煤气变换反应,一个在后段的合成反应,但前者水分子是反应物,也是产物,在反应中进行了一个循环,消耗了水也产生了等量的污水,同时增加了一个反应过程(WGS),也增加了能耗。后者除去了耗能的水循环,但在某些条件下,增加了产物分离的难度,会增加能耗。经济评估结果表明,对于从煤得到的合成气,考虑到中国国情,且针对直接合成低碳烯烃这样的气固床反应,直接用CO移去氧原子应该是有利的。

针对F-T过程存在的问题,最近,本课题组^[24,29]发展了一类用于从合成气直接制备低碳烯烃的催化体系和相应的反应过程。我们摒弃了传统F-T过程采用的金属和金属碳化物催化剂,而是采用混合氧化物,通常选用具有尖晶石结构的Zn/Cr或Zn/Mn混合氧化物,在反应进行前,通入反应气体(CO和H₂),在一定温度下使其还原,形成表面部分氧缺陷(也就是形成金属的配位不饱和位)。初步的实验结果表明,

Zn是主催化活性成分,Cr和Mn等作为添加剂,其作用是作为电子助剂调变体系的还原特性,并控制表面氧缺陷的浓度和结构,从而使其在反应条件下稳定存在。程序升温脱附(TPD)和原位近常压光电子能谱(AP-XPS),以及最近的高压扫描隧道电子显微镜(HP-STM)实验结果表明,在所用的部分还原(富含氧缺陷)的氧化物表面,CO发生吸附,在反应温度(400℃)条件下,发生歧化反应,释放CO₂。

已有的初步实验结果显示,在反应条件下,氢不易在氧化物表面吸附和解离,从而避免了氢与氧在表面的L-H反应。上述反应形成的表面碳原子的反应活性很高,气相的氢分子与其进行Eley-Rideal(E-R)反应,生成碳氢中间体(CH₂或CH_x)。

传统F-T反应中,生成的CH_x中间体吸附在催化剂表面,并在表面发生聚合。新体系一个最大的特点是,CH_x中间体生成后不能在氧化物表面吸附和停留,而是立刻发生脱附,离开表面。在高温下氧化物表面不吸附碳氢物种(烃类)是对氧化物长期研究的一个共识,也是氧化物表面一个重要的特征。我们正好利用了这一特征,巧妙地避免了中间体在表面的无序的聚合反应。这一机理中一个迄今还没有认识的问题是,CO解离后在表面残留的原子碳到底以什么形态存在,我们最近的能谱结果部分指向形成表面类碳酸盐结构,这种碳酸盐与气相氢分子发生加氢反应生成CH_x中间体。但是,这一机理还有待进一步的确认。

所用的催化剂体系是复合氧化物与微孔分子筛的混合体,从氧化物表面脱出的烃类中间体(CH_x)进入分子筛孔道中,在孔道的限域环境中进行择形聚合。这样,通过调变分子筛的酸性质和孔道结构进行偶联(聚合)产物的调控就变得顺理成章和显而易见了,如图2所示。这方面已经进行了深入的研究,有大量的数据。实验中我们采用具有特定中孔结构的SAPO-34微孔分子筛,主孔道的直径大约为0.34 nm,这样得到的产物中低碳烯烃(C₂~C₄)就成为了主要产品,其中,丙烯约占烯烃的50%。

从中间体离开表面,进入分子筛孔道,到获得最终产物的机理中还有3个关键步骤必须得到澄清和理解,这对深入认识这一新过程以及对过程的进一步优化非常重要。

图2 氧化物-分子筛复合催化剂转化合成气制低碳烯烃反应机理示意图和产物分布^[24]

Figure 2 The schematic mechanism and the product distribution of the new process based on a nano-composite catalyst composed of metal oxide and zeolite (OX-ZEO)^[24]

第一, 中间体到底是什么物种, 结构如何? 从上述的反应机理来看, 应该是CH₂自由基, 由于CH₂自由基非常活泼, 在氢气气氛下非常容易加氢形成甲烷等稳定产物. 采用配有飞行质谱(TOF)的, 并与同步辐射相联的紫外光电离装置, 在近反应条件下, 对反应形成的中间体进行了原位测定, 检测到了电离能为9.58 eV, 质量数为42.01的乙烯酮(CH₂CO)自由基. 进一步实验表明, 该CH₂CO自由基在近反应气氛下(测定压力为1 atm), 能稳定传输数微米到几十毫米的距离. CH₂CO自由基的这些特性初步符合了解释反应机理的需要, 但是对中间体的进一步确认, 以及性能测定还有很多工作要做.

第二, 中间体在分子筛孔道中如何反应, 也就是说碳-碳键是如何形成的? 合成气转化过程中第一个碳-碳键的形成是一个老问题. 在甲醇脱水制备低碳烯烃(MTO)的反应中, 反应中间体是甲氧基(CH₃O), 过程一般认为是经过所谓的“碳池”(carbon pool)机理, 即甲醇脱水或二甲醚裂解生成的甲氧基(CH₃O)通过加氢脱氧反应在分子筛孔道中生成含支链的芳烃, 这类芳烃在分子筛酸性位的作用下, 裂解生成各式低碳烃(包括烯烃和烷烃), 最终产物的链长决定于分子筛的各类性质^[36,37]. 在反应进程中, 形成的芳烃分子继续偶联, 在分子筛孔道中形成多环和稠环芳烃, 最终造成积碳和孔道堵塞, 使催化剂失去活性. 对OX-ZEO机理最初的理解也倾向于借用MTO的“碳池”, 固体核磁共振(NMR)结果也确实发现了类似MTO反应的支链芳烃和多环芳烃的信号, 但进一步

的深入研究发现了这两类反应几个比较明显的不同: (1) 反应过程中没有明显发现含氧化合物(如甲醇、二甲醚)的生成, 仅能检测到少量的水分子的存在; (2) 反应的稳定性非常好, 采用固定床反应器在3000多小时的实验过程中没有发现明显失活现象, 而在同样条件下, MTO催化剂的稳定性仅为数小时; (3) 分子筛孔道的酸性可调变产物的烯/烷比例. 这些特征暗示了OX-ZEO的反应机理与MTO会存在很大的差异, 进一步的确认将需要借助高压原位NMR和高压IR等实验的深入研究, 以及理论模拟的密切配合.

第三, 在直接合成的临氢条件下, 为什么没有发生中间产物的进一步加氢, 而能得到高的烯烃选择性? 类似的氧化物与分子筛复合体系作为催化剂用于合成气转化反应已有人尝试过, 尽管得能到高的CO转化率, 但得到的最终产物主要是饱和烷烃, 不饱和的烯烃仅占非常少的比例. 在我们初期的实验中, 产品中加氢产物低碳烷烃也是占比较高的比例, 经过对催化体系的优化, 特别是氧化物和分子筛结构和混合方式的调变, 最终通过采用不同粒度的氧化物和分子筛机械混合, 获得了理想的含有高比例烯烃的产物分布. 进一步验证实验表明, 将氧化物与分子筛制备成核-壳(core-shell)结构, 以及担载和组装结构, 生成的产物几乎都是加氢后的烷烃分子. 综合分析大量的实验结果得到初步结论, 在该反应体系中, 氧化物与分子筛的相对环境起着重要的作用, 即, 催化形成中间体的活性中心与催化中间体偶联的活性中心间要有一定的分离. 初步解释涉及到反

应体系中两类活性自由基的稳定性. 如前所述, 该反应的中间体为较为稳定的亚甲基酮(CH_2CO), 在反应条件下能稳定传播几微米, 甚至毫米量级, 但体系中存在的, 同样在表面催化反应中形成的氢自由基($\cdot\text{H}$)非常活泼, 在气相中稳定传播的距离应该非常短, 可以推论, 应该很难稳定传播到分子筛孔道, 并进一步与偶联生成的烯烃发生加氢反应. 而当分布在氧化物表面与分子筛孔道中的这两类活性中的距离非常近(比如, 小于1 nm)时, 原理上氢自由基就可能达到产生烯烃的活性位, 加氢就可能顺利发生, 最终结果就是生成大量加氢产物-烷烃. 我们最近正在对 CH_2CO 和 H 两种自由基在反应气氛中的传播特性进行系统深入的研究.

综上所述, 我们采用复合氧化物与分子筛混合的催化体系, 在合成气直接制备低碳烯烃反应中, 有效地避免了传统F-T过程中耗氢的表面氢和氧的L-H复合反应和 CH_x 中间体在催化剂表面的无序聚合反应, 实现了 CH_x 中间体形成与聚合链增长两类催化活性中心的分离, 打破了这类反应中转化率和选择性此消彼长的“跷跷板”效应, 实现了转化率和选择性的同步增长. 这一概念为类似的催化反应过程的优化也提供了指导, 具有一定的普适意义.

3 合成气转化新平台, 后石油时代化学品生产的解决方案

现今, 大于90%的化工产品来自于石油. 随着石油资源的日益枯竭和价格的不断波动, 从技术上考虑后石油时代化工产品的原料多样化, 以及配套的各项技术已经迫在眉睫. 随着天然气的大规模发现和应用、煤作为资源利用的再认识、生物质利用成本不断降低, 以及未来可再生能源获得大量廉价氢气等, 将这些碳资源气化变成合成气, 再采用高效催化化学过程合成人们需要的化学品和材料, 必将越来越受到广泛的重视. 社会期待着更加高效、更加灵活(smart)和更加清洁的技术解决方案.

以煤基合成气转化为重要的化工原料低碳烯烃为例, 迄今为止存在两条传统的路线: 一条是所谓的“间接路线”, 从合成气生产甲醇, 再在催化剂上进行脱水偶联生产烯烃; 另一条路线是基于F-T过程的“直接路线”, 将一定组成的合成气在F-T催化剂作用下, 一步生成低碳烯烃. 这两条路线的一个共同特点是, 反应需要的合成气原料要有高的氢比例(H_2/CO).

直接煤气化通常的 H_2/CO 值为0.5~0.8, 不能满足合成的要求, 要通过耗水和耗能的水煤气变换(WGS)反应来调变, 一般要调到2.0左右. 同时, 对于直接路线而言, 由于F-T过程低的目标产物选择性, 产品必须通过进一步提质处理(upgrading). 这样, 现今的两条路线存在技术工艺路线长、耗水、耗能并排放大量废水等缺点. 我们新近发展起来的OX-ZEO过程, 合成气在复合氧化物为分子筛催化剂上一步高选择性生成低碳烯烃, 从反应机理上不通过消耗氢来移去氧原子, 原则上来说, 合成气原料的 H_2/CO 为0.5就可以满足反应要求. 这样就完全摒弃了耗水耗能的水煤气交换反应, 且反应过程中不产生结构废水.

这一过程最近的实验室研究结果是: 采用具有尖晶石结构的 ZnCrO 复合催化剂, 与具有特殊中孔结构的SAPO-34分子筛混合, 在400℃, 以及4 MPa压力和5000 h^{-1} 空速下, CO的单程转化率接近35%, $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烃类选择性达到94%, 其中 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃选择性超过80%, 过程中甲烷的选择性小于2.5%. 反应过程已完成3500 h(近150天)的寿命测试. 进一步地, 通过调变分子筛的酸性和孔道特性, 可以达到调控产物分布的目的. 初步的实验结果表明, 采用合适的分子筛OX-ZEO过程可以高效获得液体燃料(C_5^+)和芳烃等高值化学品.

综上所述, 基于氧化物和分子筛复合催化剂发展起来的合成气直接定向转化的OX-ZEO技术, 搭建了一个高效、绿色的合成气转化新平台(图3), 为后石油时代基于原料多样化的化学工业提供了一个完美的解决方案.

图3 基于OX-ZEO过程的合成气转化新平台

Figure 3 The schematic diagram of the new platform based on OX-ZEO process for syngas conversion

参考文献

- 1 Armor J N. A history of industrial catalysis. *Catal Today*, 2011, 163: 3–9
- 2 Ertl G, Knözinger H, Weitkamp J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim: Wiley-VCH, 1997
- 3 Anderson J R, Boudart M. *Catalysis, Science and Technology*. Berlin: Springer, 1981
- 4 Neurock M. Theory aided catalyst design, in design of heterogeneous catalysts: New approaches based on synthesis, characterization and modeling. In: Ozkan U S, ed. *Design of Heterogeneous Catalysts*. Weinheim: VCH-Wiley, 2009. 231–257
- 5 Deshlahra P, Iglesia E. Toward more complete descriptors of reactivity in catalysis by solid acids. *ACS Catal*, 2016, 6: 5386–5392
- 6 Ertl G. Heterogeneous catalysis on the atomic scale. *Chem Record*, 2001, 1: 33–45
- 7 Somorjai G A. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. New York: Wiley, 1994
- 8 Bell A T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science*, 2003, 299: 1688–1691
- 9 Xie X W, Li Y, Liu Z Q, et al. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co_3O_4 nanorods. *Nature*, 2009, 458: 746–749
- 10 Tauster S J. Strong metal-support interactions. *Acc Chem Res*, 1987, 20: 389–394
- 11 Fischer F, Tropsch H. The preparation of synthetic oil mixtures (synthol) from carbon monoxide and hydrogen. *Brennstoff-Chem*, 1923, 4: 276–285
- 12 Fischer F, Tropsch H. Synthesis atmospheric pressures from gasification products coal. *Brennstoff-Chem*, 1926, 7: 97–104
- 13 Yang C, Zhao H B, Hou Y L, et al. Fe_3C_2 nanoparticles: A facile bromide-induced synthesis and as an active phase for Fischer-Tropsch synthesis. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 15814–15821
- 14 Pham T H, Qi Y, Yang J, et al. Insights into Hägg iron-carbide-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis: Suppression of CH_4 formation and enhancement of C–C coupling on $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ (510). *ACS Catal*, 2015, 5: 2203–2208
- 15 Pan X L, Bao X H. Reactions over catalysts confined in carbon nanotubes. *Chem Commun*, 2008, (47): 6271–6281
- 16 Chen W, Pan X L, Willinger M G, et al. Facile auto reduction of iron oxide/carbon nanotube encapsulates. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 3136–3137
- 17 Chen W, Pan X L, Bao X H. Tuning of redox properties of iron and iron oxides via encapsulation within carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7421–7426
- 18 Chen W, Fan Z L, Pan X L, et al. Effect of confinement in carbon nanotubes on the activity of Fischer-Tropsch iron catalyst. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 9414–9419
- 19 Pan X L, Fan Z L, Chen W, et al. Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles. *Nat Mater*, 2007, 6: 507–511
- 20 Fu Q, Yang F, Bao X H. Interface-confined oxide nanostructures for catalytic oxidation reactions. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1692–1701
- 21 Pan X L, Bao X H. The effects of confinement inside carbon nanotubes on catalysis. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 553–562
- 22 Fu Q, Li W X, Yao Y X, et al. Interface-confined ferrous centers for catalytic oxidation. *Science*, 2010, 328: 1141–1144
- 23 Guo X G, Fang G Z, Gang Li, et al. Direct, nonoxidative conversion of methane to ethylene, aromatics, and hydrogen. *Science*, 2014, 344: 616–619
- 24 Jiao F, Li J J, Pan X L, et al. Selective conversion of syngas to light olefins. *Science*, 2016, 351: 1065–1068
- 25 Li H, Xiao J, Fu Q, et al. Confined catalysis under two-dimensional materials. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 5930–5934
- 26 Deng J, Deng D H, Bao X H. Robust catalysis on 2D materials encapsulating metals: Concept, application and perspective. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606967
- 27 Fu Q, Bao X H. Surface chemistry and catalysis confined under two-dimensional materials. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 1842–1874
- 28 Deng D H, Novoselov K S, Fu Q. Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11: 218–230
- 29 Jiao F, Pan X L, Gong K, et al. Shape-selective zeolites promote ethylene formation from syngas via a ketene intermediate. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 4692–4696
- 30 Fox III J M. The different catalytic routes for methane valorization: An assessment of processes for liquid fuels. *Catal Rev*, 1993, 35: 169–212
- 31 Olivos-Suarez A I, Szécsényi A, Hensen E J M, et al. Strategies for the direct catalytic valorization of methane using heterogeneous catalysis: Challenges and opportunities. *ACS Catal*, 2016, 6: 2965–2981
- 32 Calvin M. Renewable fuels and materials. *Biosci Phys Sci Front*, 1986, 9: 189–210
- 33 Schwach P, Pan X L, Bao X H. Direct conversion of methane to value-added chemicals over heterogeneous catalysts: Challenges and prospects. *Chem Rev*, 2017, 117: 8497–8520

- 34 Bellussi G, Pollesel P. Industrial applications of zeolite catalysts: Production and uses of light olefins. In: Cejka J, Zilkov N, Nachtigall P, eds. *Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications*, Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2005. 1201
- 35 Pujadó P R, Andersen J M. Olefin production from methanol. In: Meyers R A, ed. *Handbook of Petroleum Refining Processes*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2004
- 36 Chen J Q, Bozzano A, Glover B, et al. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process. *Catal Today*, 2005, 106: 103–107
- 37 Tian P, Wei Y, Ye M, et al. Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization. *ACS Catal*, 2015, 5: 1922–1938
- 38 Friedel R A, Anderson R B. Composition of synthetic liquid fuels. I. Product distribution and analysis of C5–C8 paraffin isomers from cobalt catalyst. *J Am Chem Soc*, 1950, 72: 1212–1215
- 39 De Jong K P. Surprised by selectivity. *Science*, 2016, 351: 1030–1031
- 40 Zhong L, Yu F, An Y, et al. Cobalt carbide nanoprisms for direct production of lower olefins from syngas. *Nature*, 2016, 538: 84–87

Summary for “纳米限域及能源分子的催化转化”

Nano confinement and catalytic conversion of energy molecules

Xinhe Bao^{1,2}¹ Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;² University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

E-mail: xhbao@dicp.ac.cn

Catalysis, as a key and enabling technology, plays an increasingly important role in fields ranging from energy, environment and agriculture to health care. Rational design and synthesis of highly efficient catalysts has become the ultimate goal of catalysis research. Thanks to the rapid development of nanoscience and nanotechnology, and in particular a theoretical understanding of the tuning of electronic structure in nanoscale systems, this element of design is becoming possible via precise control of nanoparticles' composition, morphology, structure and electronic states. In the present paper, we will illustrate the results on the structural and electronic properties of catalytically active centers in the nano-confined systems, as well as their catalytic activities.

Based upon the concept of “Nano-Confined Catalysis”, novel catalyst has been designed by embedding low-valent iron atoms within the lattice of silicon dioxide. The active single iron site could catalyze the direct and selective conversion of methane exclusively to ethylene and aromatics. The reaction is initiated by catalytic generation of methyl radicals, followed by a series of gas-phase reactions. The absence of adjacent iron sites prevents catalytic C–C coupling, further oligomerization and hence coke deposition. At 1090 °C, methane conversion reaches a maximum at 48.1% and ethylene selectivity 48.4%, while the total hydrocarbon selectivity exceeded 99%, representing an atom-economical transformation process of methane. The surface-confined iron sites delivered stable performance, with no deactivation observed during a 60-h test. This technology would allow the removal of the energy-intensive process of syngas production from the conventional natural gas utilization technologies.

In addition, we recently established the concept of nano-composite catalysts comprising of metal oxides and zeolites, which effectively separates the active sites for CO and H₂ activation from those for C–C coupling. CO and H₂ are activated over the partially reduced metal oxides forming intermediates, which are subsequently converted to products within the confined pores of zeolites. As such, surface polymerization, a long-standing problem in the conventional Fischer-Tropsch synthesis invented more than 90 years ago, could be circumvented. This novel process for syngas conversion could achieve a high selectivity of light olefins (80%), surpassing the limit of 58% for C₂–C₄ light hydrocarbons by the ASF distribution. Furthermore such a bifunctional composite catalyst delivers stable performance and no obvious deactivation was observed within a over 3000 h stability test. These achievements open up new avenues for the developments of clean technologies for the efficient utilization of carbon resources, such as natural gas, coal and biomass, and are recognized as the “milestone in the direct synthesis of light olefins”. Now, his team is collaborating with companies to explore industrial applications, starting from a pilot-scale study.

catalysis, confinement effect, C1 chemistry, syngas, natural gas

doi: 10.1360/N972018-00441