

[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201706192

www.whxb.pku.edu.cn

## 二氧化碳直接高选择性合成液体燃料

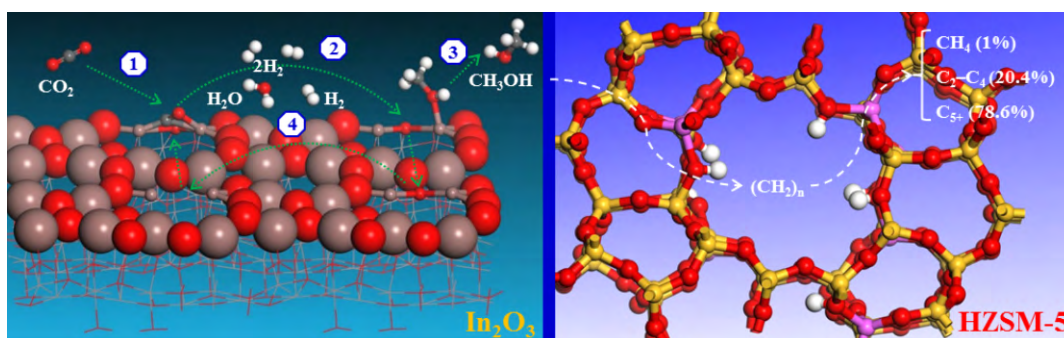
王 野

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

### Direct Conversion of CO<sub>2</sub> into Liquid Fuels with High Selectivity

WANG Ye

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)



作为主要温室气体的 CO<sub>2</sub>, 也是一种自然界大量存在的“碳资源”, 若能借助太阳能和风能等可再生能源获取电能分解水制得的氢气, 将 CO<sub>2</sub> 转化为化学品或燃料, 不仅能实现温室气体的减排, 而且有助于解决对化石燃料的过度依赖以及可再生能源的存储问题<sup>1</sup>。作为一类高碳烃类化合物(C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>), 汽油是重要的运输燃料, 在世界范围内应用广泛。然而, 由于 CO<sub>2</sub> 分子的化学惰性, 将其转化为含有两个以上碳原子的化合物仍然是一巨大的挑战<sup>2</sup>。

由 CO<sub>2</sub> 直接合成高碳烃的成功研究很少, 这主要是缺乏有效的催化剂体系。现有的研究主要围绕改性的铁基费托催化剂开展, 然而, 受限于 Anderson-Schulz-Flory (ASF) 分布, 费托产物中 C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> 组分的选择性最高为 48%, 同时 CH<sub>4</sub> 的选择性高达 6%<sup>3</sup>。近年来, 双功能催化在 CO 或 CO<sub>2</sub> 加氢转化中受到广泛关注。如厦门大学研究团队将费托合成催化剂与分子筛耦合, 构建了 CO 加氢高选择性转化新体系, 产物中汽油馏分和柴油

馏分选择性分别达 80%和 65%, 远高于按 ASF 分布预测值<sup>4,5</sup>。中科院大连化物所孙剑课题组通过铁基费托催化剂与分子筛耦合, 实现了 CO<sub>2</sub> 加氢直接合成汽油, 选择性达到 78%<sup>6</sup>。此外, 大连化物所包信和课题组与厦门大学王野课题组采用氧化物-分子筛复合催化剂, 发展了不经费托途径的合成气直接转化制烯烃新路线, 将低碳烯烃选择性从费托途径的理论极限值 58%提高到 70%以上<sup>7,8</sup>。最近, 中国科学院上海高等研究院孙予罕研究员、钟良枢研究员与高鹏副研究员团队通过成功设计氧化铟/分子筛(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5)双功能催化剂, 在 CO<sub>2</sub> 加氢一步转化高选择性合成汽油方面取得新突破。在双功能催化剂上, CO<sub>2</sub> 加氢烃类产物中 C<sub>5+</sub> 烃的选择性高达 80%, 而 CH<sub>4</sub> 仅有 1%, 且烃类组分以高辛烷值的异构烃为主。相关结果近期发表在 *Nature Chemistry* 上<sup>9</sup>。

上海高等研究院团队巧妙利用 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的高度缺陷结构来活化 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 分子, 催化 CO<sub>2</sub> 首先加氢生成甲醇, 随后甲醇分子传递至 HZSM-5

孔道中的酸性位点上发生选择性 C-C 偶联反应, 转化成特定的烃类化合物<sup>9</sup>。其中, 功能组份的选择非常重要, HZSM-5 上的 C-C 偶联反应需要较高的温度 (~350 °C), 而 CO<sub>2</sub> 加氢生成甲醇是低温有利的反应, 温度的升高会促进逆水煤气反应 (RWGS)。相对于传统的铜基催化剂, 生成甲醇的关键中间物种在氧化铟表面的氧缺陷位上更加稳定, 从而抑制了 CO 的生成。通过耦合 HZSM-5 分子筛, 中间体甲醇快速转化为汽油烃类组分, 突破了生成甲醇高温不利的热力学障碍。研究进一步发现, 精密调控双功能活性位间的距离对抑制 RWGS 反应、提高汽油烃类组分的选择性起着至关重要的作用。

研究团队还进一步探究了该催化剂体系的工业应用前景。研究人员将催化剂放大制备成了工业尺寸 (Φ 3.0 mm × 3.5 mm) 颗粒, 在带有尾气循环系统的工业装置上进行了测试, 其性能与小试类似, 且尾气循环可有效促进 C<sub>5+</sub> 烃的生成。因而, 该催化剂具备了示范应用的条件。

上海高等研究院孙予罕、钟良枢等的这一突破性研究成果进一步表明, 我国科研人员在 C<sub>1</sub> 化学领域已经走在国际研究前列。

## References

- (1) Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Goepfert, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12881. doi: 10.1021/ja202642y
- (2) Sakakura, T.; Choi, J. C.; Yasuda, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365. doi: 10.1021/cr068357u
- (3) Dorner, R. W.; Hardy, D. R.; Williams, F. W.; Willauer, H. D. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 884. doi: 10.1039/c001514h
- (4) Kang, J. C.; Zhang, S. L.; Zhang, Q. H.; Wang, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2009**, *48*, 2565. doi: 10.1002/anie.200805715
- (5) Kang, J. C.; Cheng, K.; Zhang, L.; Zhang, Q. H.; Ding, J. S.; Hua, W. Q.; Lou, Y. C.; Zhai, Q. G.; Wang, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, *50*, 5200. doi: 10.1002/anie.201101095
- (6) Wei, J.; Ge, Q. J.; Yao, R. W.; Wen, Z. Y.; Fang, C. Y.; Guo, L. S.; Xu, H. Y.; Sun, J. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15174. doi: 10.1038/ncomms15174
- (7) Jiao, F.; Li, J. J.; Pan, X. L.; Xiao, J. P.; Li, H. B.; Ma, H.; Wei, M. M.; Pan, Y.; Zhou, Z. Y.; Li, M. R.; Miao, S.; Li, J.; Zhu, Y. F.; Xiao, D.; He, T.; Yang, J. H.; Qi, F.; Fu, Q.; Bao, X. H. *Science*. **2016**, *351*, 1065. doi: 10.1126/science.aaf1835
- (8) Cheng, K.; Gu, B.; Liu, X. L.; Kang, J. C.; Zhang, Q. H.; Wang, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2016**, *55*, 4725. doi: 10.1002/anie.201601208
- (9) Gao, P.; Li, S. G.; Bu, X. N.; Dang, S. S.; Liu, Z. Y.; Wang, H.; Zhong, L. S.; Qiu, M. H.; Yng, C. G.; Cai, J.; Wei, W.; Sun, Y. H. *Nat. Chem.* **2017**, doi: 10.1038/nchem.2794