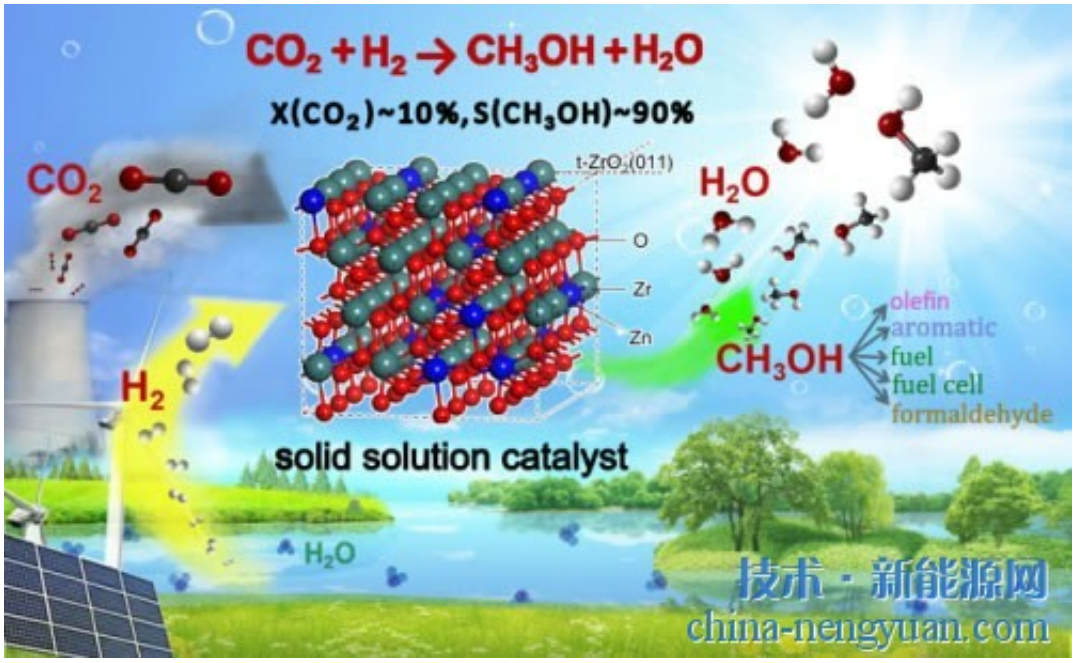
大连化物所实现二氧化碳高选择性加氢合成甲醇催化技术



近日，中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室研究员、中科院院士李灿团队发展了一种双金属固溶体氧化物催化剂，实现了CO_2高选择性高稳定性加氢合成甲醇，相关研究成果发表在Science Advances上。

CO_2的减排已引起国际社会的广泛关注，利用太阳能等可再生能源，通过光催化、光电催化或电解水制氢，进行CO_2加氢制甲醇等燃料及化学品，是实现CO_2减排和碳资源可持续利用最为可行的策略。从科学认识自然光合作用的角度看，CO2加氢制甲醇暗合了光合作用中暗反应的功效，是太阳能制液体燃料的重要途径。美国南加州大学教授Olah团队曾前瞻性地提出转化CO_2的“甲醇经济”理念，李灿团队强调基于可再生能源实现CO_2的碳资源化利用。甲醇是重要的平台化学分子，由甲醇可制取烯烃、芳烃等大宗化学品以及汽油、柴油，也可直接用作燃料或燃料添加剂。目前，实现CO_2加氢制甲醇产业化的瓶颈在于，高效太阳能及可再生能源制氢技术和高选择性、高活性CO_2加氢制甲醇催化技术的发展。

李灿团队致力于太阳能光催化、光电催化以及电解水制氢的研究，同时开展了CO_2+H_2的研究，以实现人工光合成太阳燃料战略。CO_2+H_2过程中，提高甲醇的选择性是CO_2加氢转化最大的挑战，例如传统用于合成气制甲醇的Cu基催化剂应用于CO_2加氢制甲醇时，突出问题是甲醇选择性低（50～60%）。另外，反应生成的水会加速Cu基催化剂的失活。该工作开发了一种不同于传统金属催化剂的双金属固溶体氧化物催化剂ZnO-ZrO_2，在CO_2单程转化率超过10%时，甲醇选择性仍保持在90%左右，是目前同类研究中综合水平最好的结果。研究表明，该催化

剂的固溶体结构特征提供了双活性中心反应位点
——Zn和Zr，其中H_2和CO_2
分别在Zn位和原子相邻的Zr位上活化，在CO_2
加氢过程中表现出了协同作用，从而可高选择性地生成甲醇。原位红外—质谱同位素实验及DFT理论计算结果表明，表面HCOO*和H_3CO*是反应主要的活性中间物种。该工作为CO_2加氢制甲醇开辟了新途径。

此外，该催化剂反应连续运行500小时无失活现象，具有极好的耐烧结稳定性和一定的抗硫能力，表现出了良好的工业应用前景。传统甲醇合成Cu基催化剂要求原料气含硫低于0.5ppm，而该催化剂的抗硫能力使原料气净化成本降低，在工业应用方面表现出潜在的优势。以上相关成果已申报中国发明专利4项和国际PCT专利1项。

研究工作得到了中科院战略性先导科技专项、国家自然科学基金、大连化物所甲醇转化与煤代油新技术基础研究专项以及博士后基金的资助。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/115741.html