兰州化物所在多相热催化二氧化碳加氢转化研究中获进展

二氧化碳（CO_2）是主要的温室气体，是廉价易得的C1资源。利用清洁能源产生的绿氢将CO_2加氢转化为高附加值化学品，是CO_2可持续化学转化和资源化利用的重要途径。

高碳醇（C_2+OH）是重要的基础化工原料，通过工艺流程长、能耗高的石油化工路线获得。已报道的CO_2加氢合成高碳醇催化剂存在甲烷（烃类）选择性高或混合醇中甲醇含量较高等问题（图1）。因此，开发新型非贵金属催化剂并探究在CO_2加氢制备C_2+OH反应过程中的表界面催化机制，具有重要意义。Ni基催化剂应用于CO_2加氢反应通常得到C1分子（CH_4、CO、CH_3OH），但对高碳醇的合成未见报道。

近日，中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室清洁催化与合成团队，基于调变Ni催化CO_2加氢反应中的中间体选择性和表面的C-C耦合能力，发展了Ni基CO_2加氢制备高碳醇的催化剂新体系。

该工作探究了一系列不同金属修饰的Ni基催化剂发现，K-Zn协同改性的Ni催化剂能将CO_2加氢转化为C_2+OH，而其他金属（Ga\Ce\Zr\Mg）修饰的Ni催化剂只能将CO_2转化为CH_4。在最优反应条件下（350oC/3.0 MPa），K修饰的Ni-Zn双金属催化剂可获得62.7mg/g/h C_2+OH的时空收率，且C_2+OH在醇中占比达93.1%（图2）。反应后催化剂的XRD结果显示，K修饰的Ni-Zn双金属催化剂在反应过程中能转变为K修饰的$Ni_3Zn_1C_{0.7}$金属间化合物（IMC），而在其他对比催化剂中只形成了金属Ni。DFT模拟结果表明，相比K修饰的金属Ni和K修饰的Ni1Zn1合金表面，在K-$Ni_3Zn_1C_{0.7}$表面C-C耦合能垒最低。因此，反应气氛诱导形成的K-$Ni_3Zn_1C_{0.7}$可调控反应中间体的选择性和增强Ni基催化剂的C-C耦合能力，促进高碳醇的生成。反应气氛下的原位漫反射红外光谱捕捉到可能的反应中间体——羧酸盐物种，进一步加氢可形成高碳醇（图3、4）。

该工作发展了Ni基CO_2加氢制备高碳醇的催化剂体系，通过反应气氛诱导原位构建了K-$Ni_3Zn_1C_{0.7}$相，调控了反应中间体的选择性和C-C键增长的速率，突破了传统Ni基催化剂催化CO_2加氢甲烷化的限制，为发展新型高效的CO_2加氢合成高碳醇催化剂提供了新的研究思路。

相关研究成果以In-Situ-Formed Potassium-Modified Nickel-Zinc Carbide Boosts Production of Higher Alcohols beyond CH_4 in CO_2 Hydrogenation为题，发表在《德国应用化学》上。研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金委员会和兰州化物所羰基合成与选择氧化国家重点实验室等的支持。

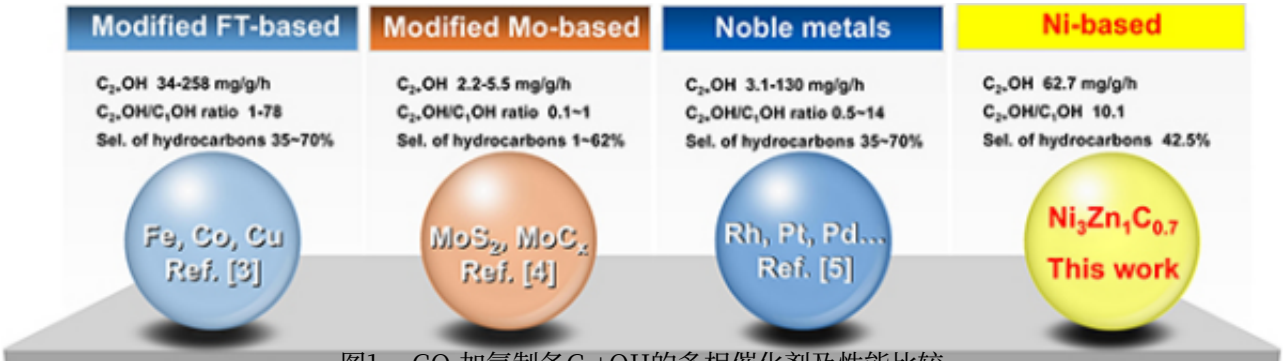

图1. CO_2加氢制备C_2+OH的多相催化剂及性能比较

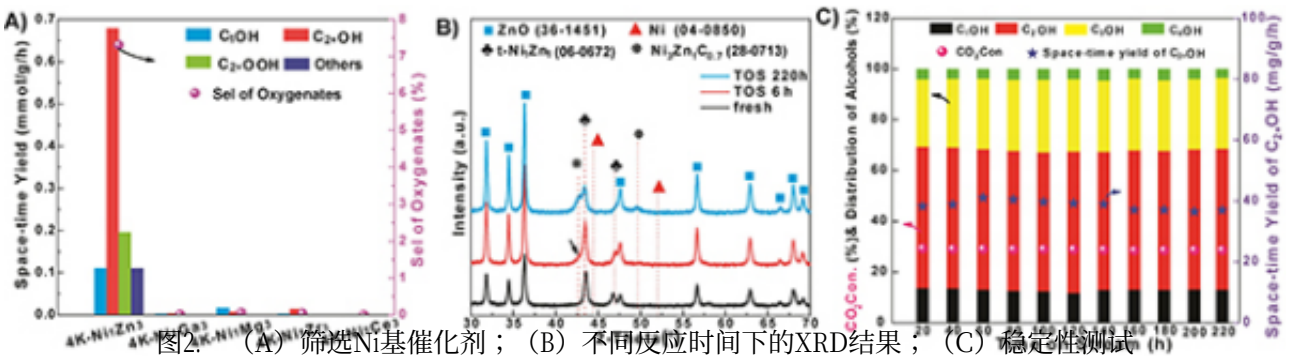

图2. （A）筛选Ni基催化剂；（B）不同反应时间下的XRD结果；（C）稳定性测试。

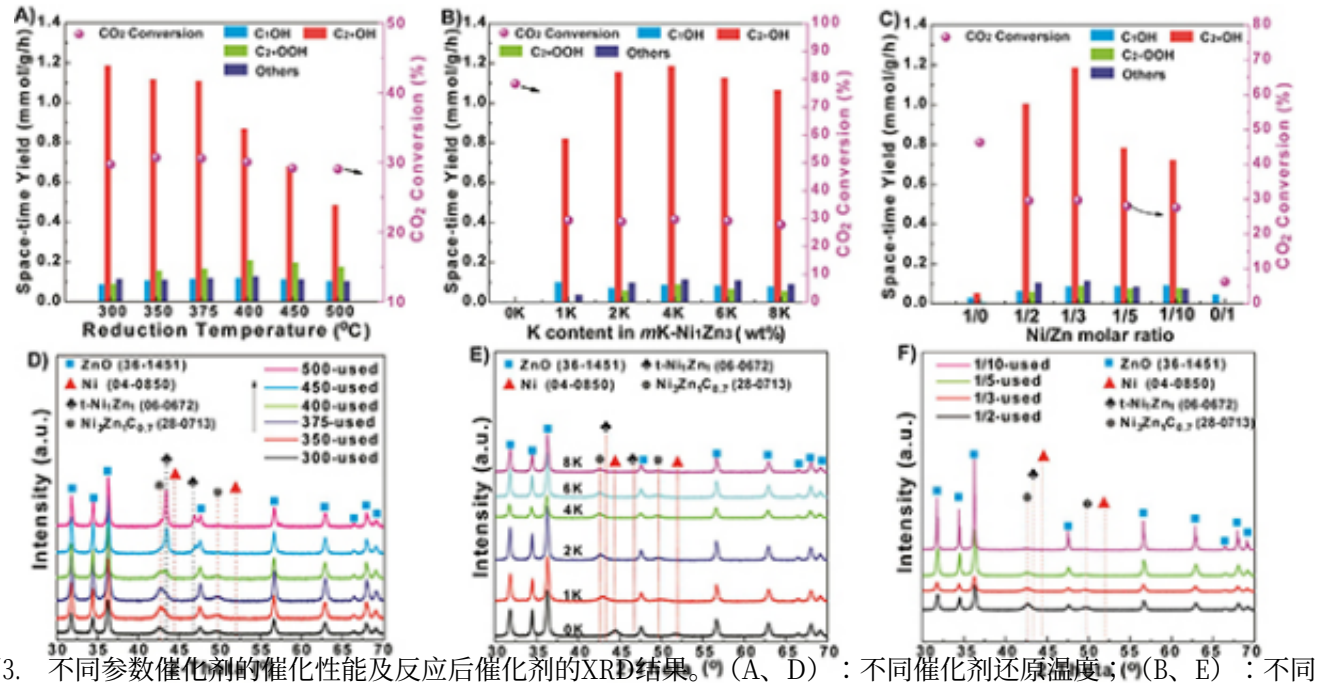

图3. 不同参数催化剂的催化性能及反应后催化剂的XRD结果。（A、D）：不同催化剂还原温度；（B、E）：不同K负载量；（C、F）：不同Ni/Zn摩尔比。

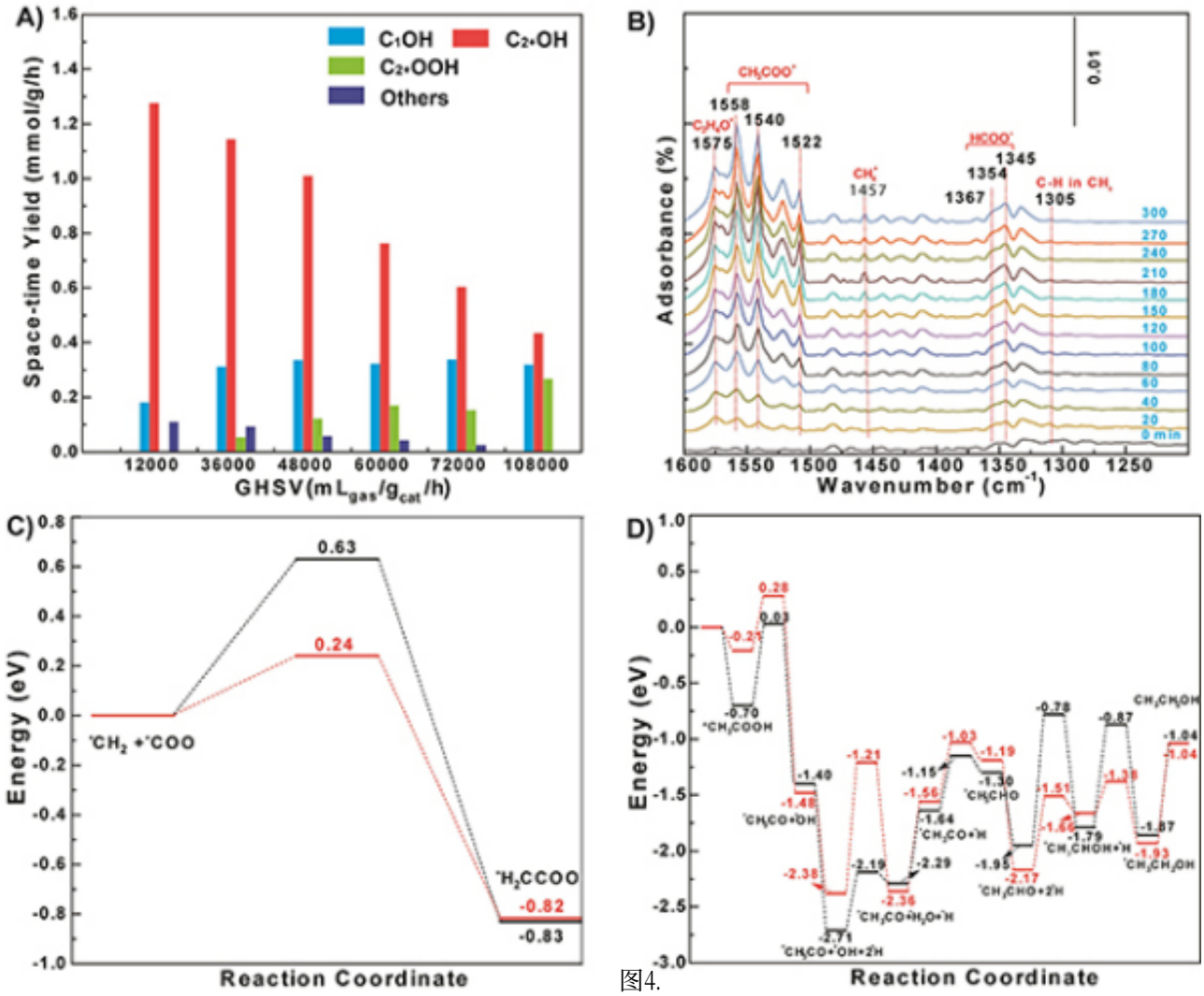

图4.

（A）不同空速条件下的催化性能；（B）原位DRIFTS监测反应过程；DFT模拟C-C偶联过程（C）与*CH_3COO加氢形成CH_3CH_2OH过程（D），黑线：$Ni_3Zn_1C1(111)$，红线：$Ni_3Zn_1C_1(111)$-K_2CO_3。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/200882.html