2024年度山西省科学技术奖公示信息

一、项目名称

煤基碳酸二甲酯的绿色制备催化基础研究

二、提名者及提名意见

提名者：太原理工大学

提名意见：

在双碳背景下，推动煤资源的清洁高效转化利用是保障国民经济可持续发展和环境保护的重大关切。该项目在科技部973课题、国家自然基金联合重点、面上（3项）和青年基金等纵向项目资助下，聚焦煤气化合成气清洁高效转化为碳酸二甲酯（DMC）的绿色催化过程，开展创新性基础研究。提出了定向同晶取代制备Cu/Zn强相互作用的合成气制甲醇催化剂的化学理论，获得了性能优于传统商业催化剂的高性能催化剂，奠定了浆态床合成煤基甲醇的科学基础；开创性提出了无氯铜盐与碳材料等自还原制备无氯污染且活性稳定的高活性Cu/C催化剂的基础化学理论，奠定了甲醇羰基化绿色高效制DMC的科学基础；建立了氧空位吸附活化CO2转化制DMC的催化理论，成为CO2转化领域的重要理论。项目得到省专利推广项目和潞安集团技术攻关项目等项目的支持，工业化开发取得积极成效。

以上成果在Appl. Catal. B, ACS Catal., Chinese J. Catal.等期刊发表论文93篇，其中SCI 87篇；他引论文3151篇(SCI他引2062篇+CNKI他引1089篇)。5篇代表论文中，SCI TOP期刊4篇，ESI高被引1篇；他引965篇(SCI他引665篇，CNKI他引300篇)；单篇SCI最高引用419篇。授权国家发明专利3项，出版专著1部。研究成果得到学术界的广泛认可，推动了煤制DMC技术的开发和应用。该成果材料齐全、规范，无知识产权纠纷，人员排序无争议，符合山西省自然科学奖提名条件。鉴于该项目原始创新程度高，学术影响力大，应用研究取得积极进展，郑重推荐该项目申报2024年度山西省自然科学奖一等奖。

三、项目简介

本项目主要研究以煤气化为基础的碳酸二甲酯高效绿色合成，聚焦合成气制甲醇与进一步酯合成过程的的关键催化基础，属于化学化工领域的技术范畴。

在双碳目标背景下，以煤气化为基础的现代煤化工是实现煤炭清洁高效转化的重要技术途径之一，多联产清洁高效制备高值化工产品和新材料是主要发展方向。本项目主要针对煤基碳酸二甲酯的绿色制备工艺技术，研究了煤基合成气浆态床合成甲醇，进一步和CO/CO2绿色制备碳酸二甲酯过程中的催化基础，获得催化过程的基本理论，形成了新的催化剂制备技术，为煤经合成气制备碳酸二甲酯提供新工艺。其主要发现点为：

（1）针对浆态床合成甲醇工艺，提出了定向同晶取代制备Cu/Zn强相互作用的高分散浆态床合成甲醇催化剂的化学理论，探明了前驱体物相CuZn取代比及活化工艺等对催化剂表面铜物种结构性质及催化加氢性过程的影响规律，获得了长寿命高活性高选择性的浆态床甲醇合成催化剂制备技术，为煤制甲醇浆态床工艺的应用奠定了科学基础。（代表作[1]）

（2）针对甲醇和CO合成碳酸二甲酯工艺，提出了无氯催化剂的制备理论，采用无氯铜盐前驱体与多孔碳材料热处理，通过自还原实现了活性金属的均一稳定分散，特别是基于介孔微孔表面配位不饱和碳结构和含氧基团优化设计，促进活性物种Cu2O生成，形成了新的催化剂制备方法和碳酸二甲酯绿色制备工艺。（代表作[2]、[3]）

（3）针对甲醇和CO2合成碳酸二甲酯合成工艺，发现了金属Ce氧化物表面氧空位对二氧化碳吸附与活化具有重要作用，通过控制氧化物形貌、晶面和金属掺杂，实现了表面氧空位调节，显著提高了碳酸二甲酯的生成速率，成为近年来二氧化碳催化转化领域的研究热点，有效推动了相关领域的研究进展。（代表作[4]、[5]）

四、代表性论文专著目录

1. Xiaobing Zhang, Zhong Li\*, Qihai Guo, Hui Fan, Huayan Zheng, Kechang Xie. Influence of the calcination on the activity and stability of the Cu/ZnO/Al2O3 catalyst in liquid phase methanol synthesis[J]. Fuel, 2010, 89: 1348-1352.
2. Guoqiang Zhang, Zhong Li\*, Huayan Zheng, Tingjun Fu, Yubo Ju, Yuchun Wang. Influence of the surface oxygenated groups of activated carbon on preparation of a nano Cu/AC catalyst and heterogeneous catalysis in the oxidative carbonylation of methanol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 179: 95-105.
3. Tingjun Fu1, Xia Wang1, Huayan Zheng, Zhong Li\*. Effect of Cu location and dispersion on carbon sphere supported Cu catalysts for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate[J]. Carbon, 2017, 115: 363-374.
4. Bin Liu, Congming Li\*, Guoqiang Zhang, Lifei Yan, Zhong Li\*. Direct synthesis of dimethyl carbonate from CO2 and methanol over CaO–CeO2 catalysts: the role of acid-base properties and surface oxygen vacancies[J]. New Journal of Chemistry, 2017,41, 12231-12240.
5. Bin Liu, Congming Li\*, Guoqiang Zhang, Xuesi Yao, Steven S. C. Chuang, Zhong Li\*. Oxygen Vacancy Promoting Dimethyl Carbonate Synthesis from CO2 and Methanol over Zr-Doped CeO2 Nanorods[J]. ACS Catalysis, 2018, 8: 10446-10456.

五、主要完成人情况

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 姓名 | 排名 | 技术职务 | 工作  单位 | 完成  单位 | 对本项目贡献 |
| 李忠 | 1 | 教授 | 太原理工大学 | 太原理工大学 | 项目总负责人，提出总体研究思路和技术路线，设计实验方案和组织项目实施，凝练科学问题和学术思想，推动工程化开发和应用。系统研究了煤经甲醇碳酸二甲酯催化反应设计及催化基础理论。对应所有主要发现点，是所有五篇代表作的通讯负责人。 |
| 付廷俊 | 2 | 教授 | 太原理工大学 | 太原理工大学 | 主要负责新型炭材料载体和金属负载催化剂的制备，通过炭载体介孔和微孔结构的设计和调控，获得了介孔限域效应对催化剂结构及催化性能的影响规律，明确了构效关系，获得了制备超纳米铜基催化剂催化甲醇和CO/O2合成碳酸二甲酯的理论基础。对应主要发现点中第2项，支撑证明材料为代表作[2]和[3]。 |
| 刘斌 | 3 | 讲师 | 山西医科大学 | 太原理工大学 | 主要负责CeO2催化剂微观形貌、表面酸碱性和氧空位含量等微观结构的精准调控，获得了氧空位活性位点对原料CO2和甲醇吸附、活化作用机制，阐明了CO2和甲醇合成DMC表面催化反应的微观历程，提出了了氧空位助力催化二氧化碳活化的基础理论。对应主要发现点第3项。支撑证明材料:代表作[4]和[5]。 |
| 张国强 | 4 | 副教授 | 茅台学院 | 太原理工大学 | 主要负责高分散铜碳催化剂制备，创新性提出酸处理炭材料的方式调控表面含氧基团数量和种类，获得了炭材料表面含氧官能团对Cu/AC催化剂结构和活性位的影响规律，建立了Cu物种价态分布与含氧官能团总量之间的量化关系，获得了催化活性较高的催化剂制备方法。对应主要发现点第2、3项。支撑证明材料为代表作[2]、[4]和[5]。 |
| 郑华艳 | 5 | 教授 | 茅台学院 | 太原理工大学 | 主要负责浆态床甲醇合成催化剂的制备和理论研究，提出定向同晶取代新方法，实现了纯相前驱体的制备，探明了前驱体物相CuZn取代比及活化工艺等对催化剂表面铜物种结构性质及催化加氢性过程的影响规律，获得了长寿命高活性高选择性的浆态床甲醇合成催化剂制备技术。对应主要发现点中第1、2项。支撑证明材料:代表作[1] [2] [3]。 |
| 范辉 | 6 | 工程师 | 中国化学赛鼎工程有限公司 | 太原理工大学 | 参与开展了催化剂前驱体焙烧热处理工艺对催化剂性能的调控研究，探明了前驱体焙烧对催化剂结构和催化性能的关键影响机制,为长寿命高活性高选择性的浆态床甲醇合成催化剂制备技术提供了实验和理论支撑。对应主要发现点中第1项。支撑证明材料，代表作[1]。 |

**完成人合作关系说明**

“煤基碳酸二甲酯的绿色制备催化基础研究”是在太原理工大学主体完成的，是项目完成人李忠、付廷俊、刘斌、张国强、郑华艳密切合作的科研成果。第一完成人李忠教授作为项目总负责人，提出总体研究思路和技术路线，设计实验方案和组织项目实施，凝练科学问题和学术思想，推动工程化开发和应用。系统研究了煤经甲醇制DMC催化反应设计及催化基础理论。对应所有主要发现点，是所有五篇代表作的通讯负责人。第二完成人付廷俊教授主要负责新型炭材料载体和金属负载催化剂的制备，通过炭载体介孔和微孔结构设计和调控，获得了介孔限域效应对催化剂结构及催化性能的影响规律，明确了构效关系，获得了制备超纳米铜基催化剂催化甲醇和CO/O2合成碳酸二甲酯的理论基础。第二完成人是发现点2的重要完成者，是代表作[3]的第一作者，并参与代表作[2]的核心内容研究。第三完成人刘斌以太原理工大学博士研究生身份参与了本项目，主要负责CeO2催化剂微观形貌、表面酸碱性和氧空位含量等微观结构精准调控，获得了氧空位活性位点对原料CO2和甲醇吸附、活化作用机制，阐明了CO2和甲醇合成DMC表面催化反应的微观历程，提出了氧空位助力催化二氧化碳活化的基础理论。第三完成人是发现点3的重要完成者，是代表作[4]和[5]的第一作者。第四完成人张国强副教授以太原理工大学博士生身份参与了本项目，主要负责高分散铜碳催化剂制备，创新性提出酸处理炭材料的方式调控表面含氧基团数量和种类，获得了炭材料表面含氧官能团对Cu/AC催化剂结构和活性位的影响规律，建立了Cu物种价态分布与含氧官能团总量之间的量化关系。第四完成人是发现点2和3的重要完成者，是代表作[2]的第一作者，并参与代表作[4]和[5]的相关研究。第五完成人郑华艳教授主要负责浆态床甲醇合成催化剂的制备和理论研究，提出定向同晶取代新方法，结合微波辅助老化技术，实现了锌孔雀石和绿铜锌矿的纯相前驱体的制备，探明了前驱体物相CuZn取代比等对催化剂催化加氢性过程的影响规律，获得了长寿命高活性高选择性的浆态床甲醇合成催化剂制备技术。第五完成人是发现点1和2的重要完成者，参与了代表作[1]、[2]和[3]的研究内容。第六完成人范辉以硕士生身份参与了催化剂前驱体焙烧热处理工艺对催化剂性能的调控研究，探明了前驱体焙烧对催化剂结构和催化性能的关键影响机制。对应主要发现点中第1项。支撑证明材料，代表作[1]。

承诺：本人作为第一项目的完成人，对本项目完成人合作关系及上述内容的真实性负责。如有不实，自愿退出本年度评审并承担相应责任。

第一完成人签名：F:\微信\WeChat Files\wxid_2juokgnn87bj21\FileStorage\Temp\fb596230a2884ca367b8fc6a0783621.jpg

**完成人合作关系情况汇总表**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 合作方式 | 合作者 | 合作时间 | 合作成果 | 证明材料 | 备注 |
| 1 | 论文 | 张国强  李忠  郑华艳付廷俊 | 2015 | Guoqiang Zhang#, Zhong Li\*, Huayan Zheng, Tingjun Fu, Yubo Ju, Yuchun Wang. Influence of the surface oxygenated groups of activated carbon on preparation of a nano Cu/AC catalyst and heterogeneous catalysis in the oxidative carbonylation of methanol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 179: 95-105. | 代表作2 |  |
| 2 | 论文 | 刘斌  张国强  李忠 | 2018 | Bin Liu#, Congming Li\*, Guoqiang Zhang, Xuesi Yao, Steven S. C. Chuang, Zhong Li\*. Oxygen Vacancy Promoting Dimethyl Carbonate Synthesis from CO2 and Methanol over Zr-Doped CeO2 Nanorods[J]. ACS Catalysis, 2018, 8: 10446-10456. | 代表作5 |  |
| 3 | 论文 | 付廷俊  郑华艳  李忠 | 2017 | Tingjun Fu#, Xia Wang#, Huayan Zheng, Zhong Li\*. Effect of Cu location and dispersion on carbon sphere supported Cu catalysts for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate[J]. Carbon, 2017, 115: 363-374. | 代表作3 |  |
| 4 | 论文 | 李忠  范辉  郑华艳 | 2010 | Xiaobing Zhang#, Zhong Li\*, Qihai Guo, Hui Fan, Huayan Zheng, Kechang Xie. Influence of the calcination on the activity and stability of the Cu/ZnO/Al2O3 catalyst in liquid phase methanol synthesis[J]. Fuel, 2010, 89: 1348-1352. | 代表作1 |  |
| 5 | 论文 | 刘斌  张国强  李忠 | 2017 | Bin Liu#, Congming Li\*, Guoqiang Zhang, Lifei Yan, Zhong Li\*. Direct synthesis of dimethyl carbonate from CO2 and methanol over CaO–CeO2 catalysts: the role of acid-base properties and surface oxygen vacancies[J]. New Journal of Chemistry, 2017,41, 12231-12240. | 代表作4 |  |