

2018 年度湖南省科学技术奖推荐公示内容

自然科学奖

项目名称:

生物质油脱氧提质改性催化剂的构筑及性能调控

推荐单位意见:

煤、石油等化石能源的日益枯竭及其开发利用带来许多环境污染等问题，急需大力发展清洁可再生替代能源，由生物质液化而成的生物质油被认为是最有潜力的理想替代能源，但其最大不足是氧含量高，导致其燃烧热值低、互溶性差、对储存设备腐蚀等，必须对生物质油进行催化加氢脱氧提质改性研究。

该项目设计与制备出系列高活性加氢脱氧催化剂，并用于生物质油含氧化合物的加氢脱氧反应中，结合性能测试和表征分析结果，揭示了催化剂的“构-效”关系、加氢脱氧反应机理及催化剂失活机理。基于此，进一步设计新型催化剂和改进催化剂的制备方法，得到具有活性高、稳定性好的加氢脱氧催化剂。此外，改进载体制备方法，并制备出具有大比表面积和孔容的载体，为加氢脱氧负载型催化剂提供优良载体。

研究成果在 Green Chem、Ind Eng Chem Res、Fuel、Microporous Mesoporous Mater、Catal Comm、New J Chem、Reac Kinet Mech Cat 等权威学术期刊发表 SCI 论文 31 篇，其中 8 篇代表作论文被 Chem Rev、Chem Soc Rev、Energy Environ Sci、Nat Chem、Angew Chem Int Ed、JACS 等国际知名 SCI 期刊文章正面评价和引用，SCI 他引 179 次。

项目简介:

煤、石油等化石能源正在日益枯竭,且其开发利用带来许多环境污染等问题,急需大力发展清洁可再生替代能源。生物质液化转变成的生物质油被公认为是世界上最有潜力和最理想的替代能源,但其最大不足是氧含量高,导致燃烧热值低、互溶性差、对储存设备腐蚀等,必须对其进行催化加氢脱氧提质改性,使之转化为高品质液体燃料。本项目涉及生物质油中含氧化合物加氢脱氧催化剂的构筑及性能调控,属于化学工程与技术催化剂工程领域,并与功能材料、纳米技术等领域密切相关,是目前新能源开发与应用的研究热点。

在国家自然科学基金、高等学校博士学科点专项科研基金等资助下,针对现有加氢脱氧催化剂活性低、易失活、催化反应机理不明确等关键问题,围绕高活性加氢脱氧催化剂的构筑及性能调控,设计与制备出系列加氢脱氧催化剂,用于生物质油的加氢脱氧反应中,结合性能测试和表征分析结果,揭示了催化剂的“构-效”关系、催化活性中心及加氢脱氧反应机理,并阐明水或有机硫化物的存在对催化活性、稳定性和产物分布的影响规律及反应过程中催化剂的失活机理。基于此,进一步制备出新型催化剂和改进催化剂制备方法,获得了具有活性高、稳定性好的加氢脱氧催化剂及其制备技术。

项目的主要创新:(1)设计和制备出非晶态硼化物催化剂,调控催化剂表面加氢活性位数、B 酸酸性与活性位数和催化剂微观结构,在生物质油含氧化合物的加氢脱氧反应中,揭示出催化剂的“构-效”关系及加氢脱氧反应机理,提高了催化剂的活性和降低脱氧反应温度;(2)获得硫化物催化剂的形貌、微观结构、组分组成对加氢脱氧活性的影响规律,揭示出生物质油中的含氧化合物在不同硫化物催化剂上的加氢脱氧催化反应机理及反应过程中水的存在对催化剂的活性与稳定性的影响机制;(3)改进载体制备方法,制备出具有大比表面积和大孔径的 Al_2O_3 、 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等载体,为加氢脱氧负载型催化剂提供优良载体。

项目成果在 *Green Chem*、*Ind Eng Chem Res*、*Fuel*、*RSC Adv*、*Appl Catal A: Gen*、*Microporous Mesoporous Mater*、*J Alloys Compd*、*Catal Comm*、*New J Chem*、*Reac Kinet Mech Cat*、《催化学报》等权威学术期刊发表 SCI 论文 31 篇。8 篇代表性论文被 *Chem Rev*、*Chem Soc Rev*、*Nat Chem*、*Energy Environ Sci*、*Angew Chem Int Ed*、*JACS* 等国际知名 SCI 刊物文章正面评价和引用,SCI 他引 179 次。

项目为生物质油提质改性研究提供了理论依据及技术支持,加速了其作为可再生替代燃油的开发进程,对我国 CO_2 温室气体的减排、生态环境的保护以及社会的可持续发展都起到了积极的推动作用。

客观评价：

①、论文被引情况

8 篇代表作 SCI 他引 179 次，引用刊物包括 Chem Rev、Chem Soc Rev、Energy Environ Sci、Nat Chem、Angew Chem Int Ed、JACS 等国际知名 SCI 期刊。引用学者包括法国法兰西学院院士、欧洲科学院院士、法国科学院院士、欧洲人文和自然科学院院士、材料研究学会会士 Clément Sanchez 教授；西班牙皇家工程院院士、美国工程院院士、英国皇家化学会会员、西班牙巴伦西亚理工大学 Avelino Corma 教授；美国催化专家加州大学戴维斯分校 Gates, Bruce C. 教授；中国石油化工科学研究院宗保宁副总工程师；英国牛津大学 Wolfson 催化研究中心主任、海外杰青、国家长江学者以及千人计划入选者 Shik Chi Edman Tsang 教授；瑞典斯德哥尔摩大学 Hans Adolfsson 教授；国家杰出青年获得者、中科院上海硅酸盐研究所首席研究员、北京大学黄富强教授；帝国理工大学 Roberto Rinaldi 博士等国内外著名学者。

②、客观评价

非晶态硼化物在生物质油中含氧化合物的加氢脱氧反应中表现出优良的催化剂活性，所取得的系列成果被 Chem Rev、Chem Soc Rev、Energy Environ Sci、J. Phys Chem Lett、Renew Sust Energy Rev 等国际著名期刊综述引用，如 Clément Sanchez 教授在 Chem Rev(2013, 113, 7981)一文中评价该部分工作为“Nanoscaled amorphous metal borides prepared by aqueous precipitation are economical, have a good thermal stability, and do not require any additive compared to typical metal sulfides and noble metal HDO catalysts.”即：与典型的硫化物和贵金属加氢脱氧催化剂相比较，液相沉淀法制备的纳米尺寸的非晶态金属硼化物具有价廉、稳定性好和反应过程中无需加入任何其它试剂等优点。宗保宁副总工程师在 Chem Soc Rev (2012, 41, 8140)一文中，单独设置一节 5.5.3 介绍我们将非晶态催化剂用于生物质油加氢脱氧反应中的相关工作。根据反应推导出来的催化脱氧机理被美国新墨西哥州立大学 Catherine E. Brewer 在 Renew Sust Energy Rev(2017, 72, 673)一文中详细介绍，并认为该类催化剂具有优良的催化活性，原文为“Wang et al. developed a theoretical mechanism for HDO reactions by the amorphous A–B–C type catalysts in which A is a transition metal capable of hydrogenation, B is a different transition metal used for adsorbing oxygenated groups, and C is a nonmetal capable of reducing transition metal A.....To date, this type of A–B–C catalyst has shown remarkable catalytic activity (almost 100% conversion) and a high deoxygenation rate (higher than 90%)”。此外，加拿大 Edward Furimsky 在 Ind Eng Chem Res (2017, 56, 11359)一文中评价我们代表性论文 1 的工作为“Novel catalysts prepared by

Wang et al., consisting of the oxygenated form of the Ni- and Co-boride/phosphide phases, were used for the HDO of 4-methyl phenol in a batch reactor”,即认为是一种新型的加氢脱氧催化剂。

采用水热法，通过多种方式调控其结构形貌，显著提高硫化物的加氢脱氧活性，所取得成果被 Nat Chem、ACS Catal 等刊物上的文章引用。如英国牛津大学 Shik Chi Edman Tsang 教授在 Nat Chem (2017, 9: 810) 一文中引用我们的成果来阐述硫化物用于加氢脱氧反应中，并进一步正面说明 Co 对 MoS₂ 脱氧活性的促进作用，原文如下：most traditional MoS₂-based catalysts have been studied at typical reaction temperatures of 300 °C or above (entries 1–3 in Table 1) in order to reach acceptable activities for the HDO of phenolic compounds. However, a study using a slightly lower temperature of 275 °C for this reaction has recently been reported; 西班牙皇家工程院院士、美国工程院院士 Avelino Corma 教授在 ACS Catal (2018, 8, 4545) 中引用我们的结果来佐证 Co-Mo 硫化物的 XRD 结果，并在 ACS Catal (2017, 7, 2698) 中评价我们改进的水热法是最具潜力生产和调控材料形貌的方法，原文为“Among them, the hydrothermal synthesis represents the most potential process for producing highly homogeneous materials and for controlling their morphology.”。斯坦福大学 Felix Studt 教授在 J Phys Chem C (2016, 120, 18529) 中引用我们的结果来说明直接脱氧是木质素生产芳烃的有效路径，原文为“Direct deoxygenation (DDO) is considered a promising route for the production of aromatics from lignin precursors.”；加拿大拉瓦尔大学 Serge Kaliaguine 教授也引用我们的结果来阐明助剂 Co 的添加是导致催化剂比表面积降低的原因。

通过改进制备方法，最大限度地抑制制备过程中颗粒的聚集及焙烧过程中因脱水而形成的硬团聚，获得具有大比表面积和高热稳定性 γ -Al₂O₃，且该方法还制备出 TiO₂-Al₂O₃、ZrO₂-Al₂O₃、CeO₂-Al₂O₃ 等复合载体。中国科学院 Wu Li 等在 Ceram Int (2016, 42, 4072) 一文中认可我们的方法和结果，原文为“the reaction conditions, surfactants and washing methods of the experiments are vital factors to obtain better structural properties of mesoporous materials, especially for their specific surface area and pore volume”，即实验的反应条件、表面活性剂和洗涤方法对获得结构性能更优的介孔材料是非常重要的影响因素，尤其是对比表面积和孔容。南京大学 Bin Zhao 等在 Int J Hydrogen Energy (2015, 40, 6346) 一文中引用我们的成果来说明优良的孔结构可促进反应物和产物的分散。

代表性论文专著目录:

序号	论文专著名称/刊名 /作者	影响因子	年卷 页码	发表时间	通讯作者	第一作者	国内作者	SCI 他引次数	他引总次数	知识产权 是否归国内所有
1	Preparation of hydrophobic reduced graphene oxide supported Ni-B-P-O and Co-B-P-O catalysts and their high hydrodeoxygenation activities/Green Chemistry/Wang, WY; Liu, PL; Wu, K; Tan, S; Li, WS; Yang, YQ	9.125	2016年18卷984-988页	2016年02月21日	王威燕, 杨运泉	王威燕	王威燕, 刘鹏利, 仵奎, 谭松, 李文松, 杨运泉	6	6	是
2	Preparation of NiS ₂ /MoS ₂ catalysts by two-step hydrothermal method and their enhanced activity for Hydrodeoxygenation of p-cresol/Fuel/ Wang, WY; Li, L; Tan, S; Wu, K; Zhu, GH; Liu, Y; Xu, Y; Yang, YQ	4.601	2016年179卷1-9页	2016年09月01日	王威燕, 杨运泉	王威燕	王威燕, 李路, 谭松, 仵奎, 朱国华, 刘艳, 徐燕, 杨运泉	6	6	是
3	Synthesis of Highly Active Co-Mo-S Unsupported Catalysts by a One-Step Hydrothermal Method for p-Cresol Hydrodeoxygenation/Industrial & Engineering Chemistry Research/Wang, WY; Zhang, K; Li, L; Wu, K; Liu, PL; Yang, YQ	2.843	2016年53卷19001-19009页	2014年12月10日	王威燕, 杨运泉	王威燕	王威燕, 张铨, 李路, 仵奎, 刘鹏利, 杨运泉	13	13	是
4	Synthesis of mesoporous Al ₂ O ₃ with large surface area and large pore diameter by improved precipitation method/Microporous & Mesoporous Materials /Wang, WY; Zhang, K; Yang, YQ; Liu, H; Qiao, ZQ; Luo, HA	3.615	2014年193卷47-53页	2014年07月15日	杨运泉	王威燕	王威燕, 张铨, 杨运泉, 刘欢, 乔志强, 罗和安	14	14	是

5	Effect of La on Ni -W -B Amorphous Catalysts in Hydrodeoxygenation of Phenol/Industrial & Engineering Chemistry Research/Wang, WY; Yang, YQ; Luo, H; Peng, HZ; Wang, F	2. 843	2011年50卷10936-10942页	2011年10月05日	杨运泉	王威燕	王威燕, 杨运泉, 罗和安, 彭会左, 王锋	26	26	是
6	Amorphous Co -Mo -B catalyst with high activity for the hydrodeoxygenation of bio-oil/Catalysis Communications/Wang, WY; Yang, YQ; Luo, HA; Hu, T; Liu, WY	3. 33	2011年12卷436-440页	2011年02月10日	杨运泉	王威燕	王威燕, 杨运泉, 罗和安, 胡韬, 刘文英	42	42	是
7	Effect of additive (Co, La) for Ni-Mo-B amorphous catalyst and its hydrodeoxygenation properties /Catalysis Communications/Wang, WY; Yang, YQ; Luo, HA; Liu, WY	3. 33	2010年11卷803-807页	2010年04月30日	王威燕	杨运泉	王威燕, 杨运泉, 罗和安, 刘文英	29	29	是
8	Characterization and catalytic properties of Ni -Mo -B amorphous catalysts for phenol hydrodeoxygenation/Catalysis Communications /Wang, WY; Yang, YQ; Bao, JG; Luo, HA	3. 33	2010年11卷100-105页	2009年10月30日	杨运泉	王威燕	王威燕, 杨运泉, 包建国, 罗和安	43	43	是
合 计								179	179	

主要完成人情况：

姓名	排名	职务	职称	工作单位	完成单位	对本项目技术创造性贡献
王威燕	1	无	副教授	湘潭大学	湘潭大学	项目总负责人，全面负责总体方向的确定、研究思路的提出、研究方案的设计及实验的开展。制备出非晶态硼化物催化剂，并测试其加氢脱氧反应活性，结合催化剂的表征分析及性能测试结果，揭示出催化剂的“构-效”关系及反应机理；指导制备硫化物催化剂及对制备方法进行改进，提出两步法制备高活性加氢脱氧催化剂，并设计出覆碳硫化物，增强了催化剂疏水性及稳定性，此外，改进载体制备方法，获得影响载体比表面积和孔径的主要因素，为加氢脱氧负载型催化剂提供优良载体。对重要科学发现 1、2、3 做出创造性贡献，是代表性论文 1、2、3、4、5、6、7、8 的第一作者或者通讯作者。该项研究中的工作量占本人工作量的 80%。
仵奎	2	无	无	湘潭大学	湘潭大学	作为主要参与者参与科学发现 1 中非晶态硼化物的制备及疏水性改性研究，并测试催化剂的加氢脱氧活性，得出非晶态硼化物失活的主要影响因素及疏水性是提高催化剂稳定性的主要有效措施；参与科学发现 2 中硫化物催化剂结构形貌的调控及两步法制备双组份硫化物催化剂等工作，对催化剂进行性能测试及稳定性研究，揭示含氧化合物在双组份硫化物上的加氢脱氧反应机理，是代表性论文 1、2 的主要贡献作者。该项研究中的工作量占本人工作量的 60%。
李文松	3	无	副教授	湘潭大学	湘潭大学	作为主要参与者参加了主要科学发现 1 非晶态催化剂的设计及改性研究工作，采用化学还原法一步制备还原石墨烯负载的非晶态硼化物催化剂，在含氧化合物的加氢脱氧反应中研究催化剂中不同组分组成及疏水性对催化剂活性和稳定性的影响规律，结合表征分析，揭示催化反应机理及催化剂失活原因，并协助完成代表性论文 1 的写作及修改工作，是代表性论文 1 的主要贡献作者。该项研究中的工作量占本人工作量的 60%。

杨运泉	4	无	教授	湘潭大学	湘潭大学	全程参与非晶态硼化物催化剂的设计及制备、硫化物催化剂载体制备方法的改进等，共同讨论硼化物催化剂的疏水改性及失活机理，对实验结果进行分析，并提出建设性意见，共同推导含氧化合物的脱氧反应机理，指导撰写代表性论文 1、2、3、4、5、6、7、8，此外，采用不同的方法制备出具有不同形貌结构的二硫化钼，测试并对比二硫化钼的加氢脱氧活性，建立动力学模型并计算相关参数，得出层化法制备的二硫化钼具有较好的加氢脱氧活性，对重要科学发现 1、2、3 做出重要贡献，是代表性论文 1、2、3、4、5、6、7、8 的通讯作者。该项研究中的工作量占本人工作量的 50%。
罗和安	5	无	教授	湘潭大学	湘潭大学	在科学发现 1 中，理论研究含氧化合物的脱氧反应路径，指导非晶态硼化物催化剂的设计与制备，讨论分析催化活性中心和加氢脱氧反应机理，在科学发现 3 中，理论分析制备条件对载体结构性能的影响因素，提出制备优良载体的改进方法，是科学发现 1、3 的主要贡献者之一，是代表性论文 4、5、6、7、8 的主要贡献作者。该项研究中的工作量占本人工作量的 20%。
刘文英	6	无	高级实验师	湘潭大学	湘潭大学	主要负责非晶态硼化物催化剂的结构表征与分析，并鉴定和分析含氧化物加氢脱氧反应后的产物及其组成，计算相关转化率和产物分布，并建立了含氧化物脱氧反应路径，结合表征分析结果，揭示出催化剂的“构-效”关系及加氢脱氧反应机理，是重要科学发现 1 的主要贡献者之一，是代表性论文 6、7 的主要贡献作者。该项研究中的工作量占本人工作量的 10%。

完成人合作关系说明：

本项目的完成单位为湘潭大学，第一完成人为王威燕。完成人仵奎（排名第2）、李文松（排名第3）、杨运泉（排名第4）、罗和安（排名第5）和刘文英（排名第6）均为湘潭大学化工学院化工系老师或学生，其中第二完成人于2012年加入第一完成人课题组学习，且于2015年保送至该课题组攻读硕士学位，导师为第一完成人，第三完成人于2014年加入第一完成人所在课题组，从事相关科研工作。本项目所有完成人之间形成了稳定、紧密的合作关系，合作方式主要为合作设计方案、系统论证、合作完成科研项目、合作发表学术论文等，具体合作成果体现在代表性论文上。