

中科院大连化物所“优秀青年博士人才”申请表

姓 名	武新强	性 别	男	出生年月	1988-03-20	
出生地	山东济宁	婚姻状况	未婚	政治面貌	共青团员	
毕业学校及专业	中国科学院大学/ 工业催化		学历/学位	研究生/工 学博士		
工作单位及职务	大连化学物理研究所/学生					
联系方式						

学习及工作经历：
 （从高中开始填起，内容包括时间、单位、学位、所学专业、从事专业、专业技术职务情况，时间段要连续，准确到月份，在职学习请注明）

起止年月 院校（专业及学位）

2012.9 - 2018.12 中国科学院大连化学物理研究所（工业催化，工学博士）

2011.7 - 2012.9 山东省济南市 山东师范大学（实验室工作，备考）

2007.9 - 2011.7 山东省济南市 山东师范大学（化学工程与工艺，工学学士）

2004.9 - 2007.7 山东省济宁市 汶上县第一中学（高中）

如内容较多，本栏目填不下时，可另纸接续（下同）。

主要学术成就、科技成果及创新点：

乙烯、丙烯等低碳烯烃是化学工业中最重要基础化学品，传统的烯烃产品主要来自于以石油为原料的石化过程。开发非石油路线生产低碳烯烃的新工艺技术对于保障我国能源安全以及经济健康可持续发展具有重大意义。近年来，申请者所在的实验室结合我国能源机构特点及社会发展需求，开发了以煤为原料制取低碳烯烃（DMTO）的新型煤化工工艺。目前，这一具有我国自主知识产权的 DMTO 技术已经成功工业化并取得多套工业化装置的顺利开车。作为碳一化学的重要过程，MTO 反应过程中 C-C 键的生成机理是 C1 化学的最为关键的科学问题，而从 C1 反应物组装出第一个 C-C 键的反应机理是 MTO 反应机理、也是 C1 化学中最具有挑战性的问题。申请者在攻读博士学位期间，主要从基础研究的角度，对重要工业应用催化剂上甲醇转化为烃类过程中 C-C 键的形成及催化作用机制进行深入研究，建立了第一个 C-C 键生成的直接机理以及直接机理向间接机理的转化历程。这些发现不仅丰富了 C1 化学的催化理论，而且为 DMTO 工业化的进一步发展包括催化剂的升级换代、反应工艺的优化等提供重要的理论指导，因而具有重要的理论意义和现实意义。硕博学习期间，主要学术成就、科技成果及创新点如下：

1. 首次捕获第一个 C-C 键形成的重要活性中间体-亚甲氧基型表面物种

分子筛催化甲醇转化为烃类的过程通常分为反应诱导期、稳定期、失活期三个反应阶段。该过程中，其最为核心的科学问题是，甲醇作为 C1 反应物在分子筛催化剂上如何生成 C-C 键进而组装生成不同碳链结构的目标烃类产物烯烃、芳烃等。过去几十年的机理研究工作中，研究人员对于 MTH 反应中甲醇高效转化的稳定期有了较为深刻的认识。以“烃池机理”为模型的间接反应机理对于高效反应阶段甲醇通过多甲基苯基碳正离子/多甲基环戊烯基碳正离子等高活性中间体（或称为活性烃池物种）生成低碳烯烃的过程给予了相对合理的解释。而由烃池物种的深度反应生成的萘、蒽、菲、芘类稠环芳烃化合物引起催化剂孔道堵塞或者活性位覆较好揭示了分子筛催化剂上甲醇转化的失活反应过程。然而，对于 MTH 初始反应的诱导期阶段，因反应本身的复杂性以及诱导期阶段的不稳定性使得研究过程中存在诸多困难。尤其是针对关键的科学问题，即初始 C-C 键的形成，由于缺乏可靠地实验证据和理论依据，迄今仍未形成统一的结论和广泛的共识。

申请者深入研究了真实反应条件下 HZSM-5 分子筛催化剂上 MTH 过程的初始反应阶段。采用气相色谱-质谱联用（GC-MS）和在线飞行时间质谱（TOF-MS）等手段对反应初始阶段的气相产物进行跟踪，同时通过固体核磁检测确定催化剂上的初始表面物种。借助于原位固体核磁（in-situ ssNMR）技术，首次在真实反应条件下观测到了表面含有亚甲氧基结构的活性中间体物种，为初始 C-C 键的生成提供了谱学证据。结合理论计算，推测这一物种来源于初始阶段表面吸附 C1 反应物的活化态。基于实验依据和理论计算，提出了 HZSM-5 上 MTH 反应初始阶段 C-C 键生成的直接机理：表面甲氧基/三甲基氧鎓离子和分子筛骨架

氧协同催化 DME/甲醇活化转化的直接反应机理。文章投稿后得到审稿人的高度评价并被直接接收，相关工作以第一作者发表在 *Angew. Chem. Int. Ed.* 上，同时作为“Hot Paper”被选为内封面文章。（*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56, 9039–9043）。文章发表后，ChemistryViews 对该研究进行了报道，Acta Phys. -Chim. Sin. 发表了由副主编、催化研究领域专家申文杰研究员撰写的评述性文章，新浪网、学术资讯平台 X-mol 等多家媒体也进行了相关报道。该研究工作获得了 **2018 年辽宁省自然科学学术成果一等奖**。

2. 利用原位谱学技术揭示 MTH 过程中 C-C 键形成机理的演变历程

SAPO-34 已经成为最重要的 MTH 反应工业应用催化剂。其独特的笼结构，开放的三维空间为活性烃池物种的生成提供了较为理想的化学环境，同时较小的八元环窗口也起到了产物择形的作用，使得甲醇转化的产物主要以低碳烯烃为主。已被实验证实，真实 MTH 反应条件的 CHA 笼结构分子筛催化剂上，可以同时检测到七甲基苯基碳正离子和五甲基环戊烯基碳正离子。理论计算结果表明，该类分子筛上 paring 和 side-chain 两种催化循环同时存在，且后者占有一定的优势。因此对于反应稳定阶段的甲醇高效转化，基于五、六元环碳正离子为活性烃池物种的烃池机理是 CHA 笼结构分子筛上低碳烯烃生成的主要机理路径。甲醇在 SAPO-34 上进行转化存在显著的动力学诱导期，初始阶段甲醇转化效率低，而初始烯烃形成后，所生成的烃类物种将作为更为活性的反应中间体引导甲醇的高效转化，体现出特殊的自催化反应特征。初始 C-C 键如何形成以及反应如何从初始反应阶段向更为高效的稳定反应阶段的转变是诱导期和自催化反应研究的关键问题。

申请者通过原位固体核磁、原位漫反射红外光谱、色质联用和飞行时间质谱等手段研究了 SAPO-34 分子筛上的甲醇转化反应机理。2D ^{13}C - ^{13}C 固体核磁证实了反应初期的表面 C1 物种随反应温度升高而逐渐增强的相互作用，为 MTH 过程初始 C-C 键来源于表面甲氧基与表面 C1 反应物的偶联提供了直接的谱学证据。原位固体核磁及原位红外谱表明随着反应的进行，烯基或者苯基物种将取代表面甲氧基作为更活性的中间体物种，主导甲醇转化进入高效的自催化反应阶段。研究内容发表在国际期刊 *ACS. Catal.* 上。（*ACS. Catal.* 2018, 8, 7356–7361.）文章发表后，学术资讯平台 X-mol 对该工作予以相关报道。

3. 首次观测到 MTH 初始反应 C-C 键形成过程中 C1 反应物的动态活化过程

分子筛催化甲醇转化是一个典型的酸催化反应，碳正离子催化活性中心的构建对于 MTH 过程极为重要。对于甲醇的高效转化反应阶段，目前普遍认同的是以烯基碳正离子或芳基碳正离子为活性中间物种将甲醇转化为低碳烯烃的烃池机理模型。该过程可以看成是基于烯基型碳正离子或者芳烃型碳正离子活化甲醇并完成甲基化使得碳链生长而后消除或者裂解生成低碳烯烃的过程。不同于高效反应阶段，初始 C-C 键和烯烃产物的生成采用 C1 物种直接偶联的模式，确定甲醇或者二甲醚的活化方式以及与表面生成 C1 中间体

甲氧基的偶联方式，是初始 C-C 键研究的关键问题。反应温度对 MTH 反应 C-C 键的生成有着最为重要的影响，低温如 150℃ 以下时 MTH 反应难以启动，240-300℃ 时 MTH 反应存在显著的诱导期，而更高温度如 400℃ 及以上时诱导期显著缩短，此时已经难通过常规的实验手段观测到反应的诱导期阶段。近期研究发现，反应温度也对甲醇转化过程中初始 C1 中间物种的生成具有影响，重要的活性中间体的形成以及对 C1 反应物的活化作用都受到反应温度的影响。随着反应温度的变化，催化剂表面性质、活性位以及表面物种发生变化进而改变反应机制，使得 MTH 初始反应结果表现出动态变化的特征。在多相催化反应研究中，直接观测反应物在真实反应条件下的催化剂表面上活化过程是一项极富挑战性的工作。对于 MTH 初始反应阶段这一瞬态过程，利用原位技术跟踪这一动态的 C1 物种活化和反应过程不但对于 C1 化学反应、也对于多相催化的机理研究具有重要意义。

申请者通过 *in situ* ssNMR、飞行时间质谱 (TOF-MS)、色质联用 (GC-MS) 和原位漫反射红外光谱 (*in situ* DRIFTS) 对程序升温条件下 HZSM-5 分子筛上的甲醇转化进行了深入研究。气相产物变化规律显示 HZSM-5 上 MTH 反应的启动对反应温度极为敏感，同时初始烯烃生成的动力学实验结果显示在 250-300℃ 内初始烯烃生成的表观活化能仅为 82.0 kJ/mol。在程序升温条件下，通过 *in situ* ssNMR 呈现了从低温甲醇吸附并反应生成二甲醚到高温下二甲醚活化与转化的整个演变过程。其中，伴随着表面甲氧基这一催化活性中心的建立以及反应温度的连续提升，二甲醚在该催化中心上呈现出 C-H 键逐渐活化直至断裂的动态变化过程。事实上，在以分子筛为催化剂的多相催化研究领域，目前仍未有直接观测反应物在催化剂上的动态活化过程的相关报道。因此，在本次研究中所观测到的 MTH 过程中反应物的动态活化演变过程，对于深入理解以分子筛催化剂催化 C1 反应物转化的多相催化反应原理将具有十分重要的意义。此外，进一步通过 NaZSM-5 和 Silicate-1 上的对比结果再次确定了表面甲氧基为中心的活性位点的构建以及反应温度的提升是 MTH 初始过程中二甲醚实现活化的关键因素。该部分研究内容投稿至国际期刊 *Angew. Chem. Int. Ed.* 上，目前处于 Under Review 之中。

4. 参与《甲醇制烯烃》学术专著的编写以及 MTO 英文综述的撰写。

申请者参与编写了学术专著《甲醇制烯烃》的第三章：甲醇转化制烯烃机理。(刘中民. 甲醇制烯烃 [M]. 1 版. 北京：科学出版社，2015.)

申请者参与撰写了 MTO 英文综述：Reaction mechanism of methanol to olefins conversion. (Advances in catalysis for methanol-to-olefins conversion. *Adv. Catal.*, 2017, 61, 37-122.)

主要论著目录:

(1.论文作者、题目、期刊名称、年份、卷期、页、总引次数、他引次数、期刊影响因子; 2.著作: 著者、书名、出版社、年份)

目录列表最后请注明论文总引次数、他引次数、期刊影响因子的查询截止时间和查询数据库。

已发表(或正式接受)的学术论文

1. **Xinqiang Wu**, Shutao Xu, Wenna Zhang, Jindou Huang, Jinzhe Li, Bowen Yu, Yingxu Wei*, Zhongmin Liu*. Direct Mechanism of the First Carbon-Carbon Bond Formation in Methanol-to-Hydrocarbons Process. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56, 9039-9043. (Hot Paper) 总引次数: 24, 他引次数: 19, 期刊影响因子: **12.102**, 查询截止时间: 2018.12.11, Web of Science 核心合集;
2. **Xinqiang Wu**, Shutao Xu, Yingxu Wei*, Wenna Zhang, Jindou Huang, Shuliang Xu, Yanli He, Shanfan Lin, Tantan Sun, Zhongmin Liu*. Evolution of C-C Bond Formation in Methanol-to-Olefins Process: from Direct Coupling to Autocatalysis. *ACS. Catal.*, 2018, 8, 7356-7361. 总引次数: 2, 他引次数: 0, 期刊影响因子: **11.384**, 查询截止时间: 2018.12.11, Web of Science 核心合集;
3. **Xinqiang Wu**, Shutao Xu, Yingxu Wei, Jindou Huang, Wenna Zhang, Tantan Sun, Shanfan Lin, Guanqun Zhang, Zhongmin Liu. Nature of the Reactant Activation in the Initiation Stage of Methanol-to-Hydrocarbons Process. (Submitted to *Angew. Chem. Int. Ed.*, Under Review)
4. Shutao Xu, Yuchun Zhi, Jingfeng Han, Wenna Zhang, **Xinqiang Wu**, Tantan Sun, Yingxu Wei, Zhongmin Liu. Advances in Catalysis for Methanol to Olefins Conversion. *Adv. Catal.*, 2017, 61, 37-122. 总引次数: 5, 他引次数: 2, 期刊影响因子: **7.250**, 查询截止时间: 2018.12.11, Web of Science 核心合集;
5. Wenna Zhang, Jingrun Chen, Shutao Xu, Yueying Chu, Yingxu Wei, Yuchun Zhi, Jindou Huang, AnminZheng, **Xinqiang Wu**, Xiangju Meng, Fengshou Xiao, Feng Deng, and Zhongmin Liu. *ACS. Catal.*, 2018, 8, 10950-10963. 总引次数: 0, 他引次数: 0, 期刊影响因子: **11.384**, 查询截止时间: 2018.12.11, Web of Science 核心合集;
6. Mozhi Zhang, Shutao Xu, Jinzhe Li, Yingxu Wei, Yanjun Gong, Yueying Chu, Anmin Zheng, Jinbang Wang, Wenna Zhang, **Xinqiang Wu**, Feng Deng, Zhongmin Liu. Methanol to Hydrocarbons Reaction over H- β Zeolites Studied by High Resolution Solid-state NMR Spectroscopy: Carbenium Ions Formation and Reaction Mechanism. *J. Catal.*, 2016, 335, 47-57. 总引次数: 21, 他引次数: 16, 期刊影响因子: **6.759**, 查询截止时间: 2018.12.11, Web of Science 核心合集;
7. Jinbang Wang, Jinzhe Li, Shutao Xu, Yuchun Zhi, Yingxu Wei, Yanli He,

Jingrun Chen, Mozhi Zhang, Quanyi Wang, Wenna Zhang, **Xinqiang Wu**, Xinwen Guo, Zhongmin Liu. Methanol to hydrocarbons reaction over HZSM-22 and SAPO-11: Effect of catalyst acid strength on reaction and deactivation mechanism. *Chin. J. Catal.*, 2015, 36, 1392-1402. 总引次数: 15, 他引次数: 8, 期刊影响因子: **3.525**, 查询截止时间: 2018.12.11, Web of Science 核心合集;

参加会议报告:

1. 武新强, 徐舒涛, 张雯娜, 黄金斗, 李金哲, 于博文, 魏迎旭, 刘中民. 甲醇制烃类 (MTH) 反应过程初始碳碳键形成的机理研究. 第十八届全国催化学术会议, 2017 年 10 月, 天津, 墙报
2. 武新强, 李金哲, 徐舒涛, 王金棒, 张默之, 张雯娜, 魏迎旭, 刘中民. SAPO-34 上甲醇转化的原位红外研究. 第十八届全国分子筛学术大会, 2015 年 10 月, 上海, 墙报

主持(参与)科研项目及申请专利:

(项目来源、项目名称、经费、个人在其中的作用)

硕博学习期间，参与的大型实验室科研项目:

1. 2014.10 甲醇甲苯制 PX 中试项目 (催化剂制备)
2. 2014.12 甲醇甲苯制 PX 联产低碳烯烃项目 300 吨/年流化床反应中试 (条件实验, 采样及在线色谱数据分析, 协助确定中试装置操作工况以及色谱故障检修等)

硕博学习期间，参与的国家自然科学基金:

1. 国家自然科学基金 (No. 91745109), 参与
2. 国家自然科学基金 (No. 21478132), 参与
3. 国家自然科学基金 (No. 21576256), 参与
4. 中国科学院前沿科学重点研究计划 (No. QYZDY-SSW-JSC024), 参与

已申请专利:

1. 武新强, 魏迎旭, 刘中民, 一种金属改性 SAPO-34 分子筛的制备方法. 中国, 发明专利, 中国专利申请号: 201811082991.7 申请日期: 2018-09-17.

获科技奖情况：

（项目名称、奖项、获奖时间、本人在其中的作用及排名、获奖总人数）

获各类荣誉奖情况：

硕博学习期间所获荣誉及奖励：

2018 年：辽宁省自然科学学术成果奖一等奖

2018 年：延长石油优秀博士生二等奖学金

2017 年：博士研究生国家奖学金

2012-2013 学年：中国科学院大学“三好学生”