

# 合成气一步法直接转化制备低碳烯烃催化剂研究进展\*

郭海军<sup>1,2,3,4</sup>, 张海荣<sup>1,2,3,4</sup>, 王 璨<sup>1,2,3,4</sup>, 唐伟超<sup>1,2,3,4</sup>,  
彭 芬<sup>1,2,3,4</sup>, 熊 莲<sup>1,2,3,4</sup>, 陈佩丽<sup>1,2,3</sup>, 陈新德<sup>1,2,3,4†</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;  
3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640;  
4. 中科院广州能源所盱眙凹土研发中心, 江苏 盱眙 211700)

**摘 要:** 随着石油资源的日益减少, 合成气已成为一种重要的用于连接煤炭、生物质和天然气等上游资源和烯烃、液体燃料、精细化工品和含氧化合物等下游产品的中间枢纽。合成气一步法直接催化转化制备低碳烯烃是一项处于国家能源战略层面的挑战性研究课题, 具有流程短、能耗低等优势, 已成为非石油路线生产低碳烯烃的新途径。然而, 由于催化剂的活性和低碳烯烃的选择性难以实现同时提高, 使得合成气直接催化转化制备低碳烯烃取得的成功还停留在实验室研究阶段。合成气直接催化转化制备低碳烯烃主要包括经由费托反应直接制备低碳烯烃的 FTO 路线以及经由 OX-ZEO 双功能催化剂直接制低碳烯烃的双功能催化路线。本文简述了近五年来合成气经 FTO 路线和 OX-ZEO 路线直接催化转化制备低碳烯烃催化剂的研究进展, 并提出了未来高效催化剂的设计研发思路。

**关键词:** 低碳烯烃; 合成气; 费托反应; 双功能催化

中图分类号: TK6; TQ426.94

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2017.05.006

## Advances in Catalysts for One-Step Direct Conversion of Syngas to Light Olefins

GUO Hai-jun<sup>1,2,3,4</sup>, ZHANG Hai-rong<sup>1,2,3,4</sup>, WANG Can<sup>1,2,3,4</sup>, TANG Wei-chao<sup>1,2,3,4</sup>,  
PENG Fen<sup>1,2,3,4</sup>, XIONG Lian<sup>1,2,3,4</sup>, CHEN Pei-li<sup>1,2,3</sup>, CHEN Xin-de<sup>1,2,3,4</sup>

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;  
2. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China;  
3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;  
4. R&D Center of Xuyi Attapulgite Applied Technology, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Xuyi 211700, China)

**Abstract:** With decreasing oil resource, the syngas has become an important mid-hub for connecting the upstream resources including coal, biomass, natural gas and etc. with the downstream products such as olefins, liquid fuels, and fine chemicals and oxygenates. The direct conversion of syngas to light olefins is one of the most challenging subjects in the national energy strategy. It is considered as a new attractive route for producing light olefins from non-petroleum resources, owing to its process simplicity and low energy consumption compared to the indirect route. However, the obtained success in the direct conversion of syngas to light olefins still keep in laboratory level because of the difficult improvement of catalytic activity and selectivity to light olefins simultaneously. There are two main pathways for the direct conversion of syngas to light olefins, including Fischer-Tropsch to olefins (FTO) reaction and bifunctional catalysis using composite catalysts such as Oxide-Zeolite (OX-ZEO). In this paper, the advances in recent five years made in the catalysts for the direct conversion of syngas to light olefins via these two pathways were reviewed. The ideas about the research and development of high-efficient catalysts in the future were also provided.

**Key words:** light olefins; syngas; Fischer-Tropsch (F-T) reaction; bifunctional catalysis

\* 收稿日期: 2017-07-19 修订日期: 2017-08-20

基金项目: 广州市科技计划项目 (201707010240); 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室基金项目 (Y709jh1001)

† 通信作者: 陈新德, E-mail: cxd\_cxd@hotmail.com

## 0 引言

能源问题是当今社会发展所面临的一大突出问题。随着我国石油需求量的增加和原油供应量的减少,我国现有的石油很大程度上依赖于进口,对我国的能源供应安全造成一定的威胁。因此,除了节约石油资源,寻找新的石油替代能源已成为解决石油危机的另一条出路。2011年,徐恒泳等<sup>[1]</sup>提出了“合成气中枢”的新概念,是非石油路线制取液体燃料和化学品的一个重要概括。合成气中枢是指将天然气、煤和生物质等多种原料经重整或气化生成合成气,再以合成气为原料,选择性合成需要的液体燃料和化工产品。合成气成为连接上游资源(天然气、煤炭和生物质等)和下游产品(液体燃料、乙烯、丙烯、醋酸和芳烃等)的中间枢纽。

低碳烯烃(乙烯、丙烯、丁烯)是重要的有机化工原料,是现代化学工业的基石,其传统生产技术强烈地依赖于石油资源<sup>[2]</sup>。乙烯是全世界范围内用量最大的石化产品,主要用于生产聚乙烯,约占乙烯耗量的45%;其次是由乙烯生产的二氯乙烷和氯乙烯,以及乙烯氧化制环氧乙烷和乙二醇。工业上乙烯主要是通过石脑油、柴油、凝析油、乙烷和丙烷等烃类经裂解得到。丙烯用量最大的是生产聚丙烯,其次是氧化丙烯,丙烯可从石脑油裂解制乙烯的副产物或流化催化裂化(fluid catalytic cracking, FCC)过程的裂化气中得到<sup>[3]</sup>。丁烯包括丁二烯、异丁烯和正丁烯。丁二烯是生产合成橡胶及各种用途广泛的树脂的原料。异丁烯是合成甲基叔丁基醚(MTBE)和乙基叔丁基醚(ETBE)的原料。正丁烯市场占有率较少,主要用作生产聚乙烯的共聚单体。随着我国社会经济的快速发展,石油及石化产品的需求迅速增长,石油资源的匮乏使得低碳烯烃的供需矛盾日渐突出,严重制约着我国石化工业及相关产业的健康稳定发展。因此,探寻一条非石油路线,以煤、生物质、天然气等为原料通过合成气中枢经直接或间接方式转化制备低碳烯烃得到了大量的关注和研究。

合成气间接转化制备低碳烯烃,主要包括德国Lurgi公司开发的甲醇制丙烯(methanol to propylene, MTP)工艺、美国UOP公司开发的甲醇制烯烃(methanol to olefins, MTO)工艺以及中国科学院大连化学物理研究所开发的甲醇制烯烃(MTO、DMTO)新工艺<sup>[4]</sup>。其反应机理为合成气首先转化制

备甲醇,再由甲醇在催化剂作用下脱水生成二甲醚(DME),二甲醚与甲醇的平衡混合物继续脱水生成以乙烯、丙烯为主的低碳烯烃<sup>[5-6]</sup>。经过多年的发展,合成气间接转化制备低碳烯烃技术已比较成熟并可实现商业化。但间接转化工艺流程较长,相比而言,合成气经一步法直接转化制备低碳醇烯烃流程更短、能耗更低,已成为非石油路线生产低碳烯烃的新途径,有较强的竞争力。尽管国内外已有相关综述对此进行了归纳总结<sup>[3,5]</sup>,但为了更深层次把握该领域未来的发展趋势,本文旨在对合成气直接转化制备低碳烯烃近五年来的最新研究进展(主要是催化剂研发方面)进行简要评述。

## 1 合成气直接转化制备低碳烯烃工艺路线

合成气直接转化制备低碳烯烃包括F-T合成和双功能催化两种工艺路线。

(1) F-T合成路线(FTO)。通过改性F-T合成催化剂(Fe系、Co系、Ni系和Cu系催化剂)使合成气转化为 $C_1 \sim C_{20}$ 甚至更高碳数的烃类,产物分布遵从Anderson-Schulz-Flory(ASF)模型<sup>[5,7]</sup>(图1)。

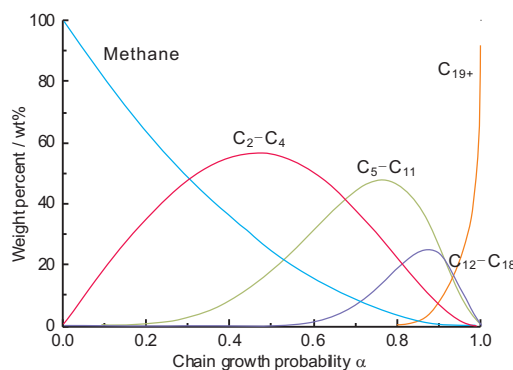


图1 预测产物分布的ASF模型<sup>[5]</sup>

Fig. 1 ASF model for predicting the products distribution

理论上, $C_2 \sim C_4$ 烃(包括烷烃和烯烃)的选择性不会超过58%,此外,在低碳烯烃合成过程中,还伴随着 $CH_4$ 副产物的大量产生,其选择性可以达到25%<sup>[8]</sup>。因此,为了获得高选择性的低碳烯烃,需要克服ASF碳数分布,使碳数集中于 $C_2 \sim C_4$ 范围内,阻止生成的烯碳发生二次反应,避免低碳烯烃与吸附氢的缔合生成饱和烃。

(2) 双功能催化路线。使用包含两种活性组元的双功能催化剂使合成气经甲醇或类似于甲醇的 $C_1$

中间产物一步法催化转化为低碳烯烃,从而简化 MTO 工艺过程,提高经济效益。第一种活性组元对 CO 进行吸附、活化并将其转化为甲醇或类似于甲醇的 C<sub>1</sub> 中间产物,第二种活性组元为具有 MTO 催化性能的酸性分子筛<sup>[3]</sup>。该路线能够大大提高低碳烯烃的选择性,但由于合成气制备甲醇反应为放热反应,高温、低压不利于甲醇的生成,而 MTO 反应为吸热反应,所使用的催化剂一般在较高的温度下才具有较好的活性。因此,如何实现这两种活性组元的有效耦合,使其在相同的反应条件下均具有较高的活性,是开发该类催化剂的关键所在。

## 2 合成气经 F-T 路线直接转化制备低碳烯烃新进展

在合成气经 F-T 路线直接转化制备低碳烯烃的反应中,使用最多的是 Fe 系或 Co 系催化剂。

### 2.1 Fe 系催化剂

与 Co 相比,Fe 的链增长能力较弱,产物中烯/烷比(O/P)较高,被广泛用于 FTO 反应中<sup>[3]</sup>。由于非负载型催化剂稳定性较差,大量学者使用大比表面积载体对催化剂活性组分进行负载。GALVIS 等<sup>[7]</sup>利用含 Na 和 S 杂质的柠檬酸铁铵作为 Fe 组分的前躯体,通过多步浸渍法使 Fe 纳米颗粒均匀分散在惰性载体  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和碳纳米纤维上,降低了 Fe 与载体间的相互作用,促进了烯烃活性相 Fe<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 的生成,同时利用 Na 和 S 作为助剂与 Fe 共同作用抑制了 CH<sub>4</sub> 的生成,使 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烯烃的选择性在 340 °C 反应时达到 61%。他们进一步考察了 Na、S 助剂的添加量对  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载 Fe 基催化剂性能的影响<sup>[9]</sup>。结果表明,少量 Na 的加入可以降低甲烷选择性,提高碳链增长能力,过量 Na 则会加速炭在催化剂表面沉积,发生严重的积炭反应。此外,添加 S 可以选择性屏蔽催化剂加氢活性位,从而抑制烯烃二次加氢为饱和烷烃。LIU 等<sup>[10]</sup>采用浸渍法制备了 MnO<sub>x</sub> 修饰的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微球催化剂(图 2),Mn 的加入使表面  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C 的性质得到有效调节,抑制了烯烃二次加氢反应,在 320 °C 反应时,低碳烯烃的选择性达到 60.1%,甲烷选择性仅为 9.7%;X 射线吸收精细结构(XAFS)和穆斯堡尔谱表征结果表明,Mn 促进了球状  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C 颗粒的生成,而  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C 有利于提高产物的烯/烷比和低碳烯烃的选择性。CHENG 等<sup>[11]</sup>系统研究了 K 助剂对还原氧化石墨烯(rGO)负载 Fe 催化剂的 FTO

性能的影响。结果表明,在 340 °C 反应时,随着 K 含量的逐渐增大,催化剂活性呈“火山型”曲线,而低碳烯烃选择性和产物烯烷比分别单调递增至 68%和 11,这主要归因于 K 助剂有效抑制了 CH<sub>4</sub> 的生成和烯烃的二次加氢。YUAN 等<sup>[12]</sup>通过热裂解-浸渍两步法制备了  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载单分散纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒,与直接浸渍法制备的催化剂相比,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒的尺寸更均匀,分散度更好。Fe 物种与载体间较弱的相互作用使 Fe 组分更易还原为 FeC<sub>x</sub> 活性物相,从而增强了催化剂的活性及稳定性。此外,合适含量的 K 助剂促进了 CO 的吸附与活化,有效提高了 CO 转化率,并降低了 CH<sub>4</sub> 选择性。

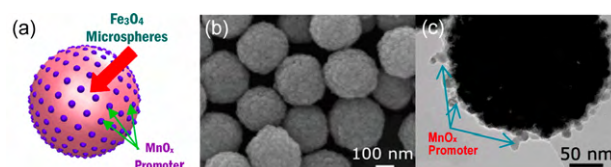


图 2 (a) Mn/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂的结构模型, (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微球的扫描电镜照片, (c) 还原后 Mn/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂的 TEM 照片<sup>[10]</sup>  
Fig. 2 (a) Structural model for the Mn/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst, (b) SEM image of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microparticle and (c) TEM image of Mn/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst after reduction

OSCHATZ 等<sup>[13]</sup>比较了三种有序介孔材料(纯硅分子筛 SBA-15、有序介孔碳 CMK-3 和有序介孔碳化硅 OM-SiC)负载 Fe 基催化剂的合成气经 F-T 合成制备低碳烯烃的性能。结果发现,FeC<sub>x</sub> 活性物相的形成和 Fe 物种与载体间的相互作用显著相关,相互作用最弱的 CMK-3 最有利于合成气直接转化制烯烃。OSCHATZ 等<sup>[14]</sup>进一步研究了煅烧(300~1000 °C)和活化(350 或 450 °C)温度对 CMK-3 负载 Fe 催化剂(Na/S 为助剂)的 FTO 反应性能的影响,发现煅烧温度为 300~500 °C,活化温度为 450 °C 更有利于 FeC<sub>x</sub> 活性物相的形成,从而表现出更高的催化活性,且低碳烯烃选择性接近 60%。GALVIS 等<sup>[15]</sup>的研究表明,FeC<sub>x</sub> 活性物相的颗粒尺寸对于开发高活性和选择性的 FTO 催化剂也至关重要。综上所述,针对 Fe 系催化剂的开发,学者们主要是从催化助剂、惰性载体和催化剂制备方法等方面开展了研究。JIANG 等<sup>[16]</sup>全面研究了 Fe 系催化剂应用于 FTO 反应的活性、选择性的调控机制和失活机理,获得了以下几点重要结论(图 3):(1) Fe 氧化物的还原性(与活性组分的颗粒尺寸及其与载体间的相互作用,以及助剂性质相关)和炭化性能对催化剂活

性产生显著影响；(2) S 助剂有利于低碳烃类的形成，而 K 助剂对  $\beta$ -氢化物抽取的终止有利，结合 Fe 纳米颗粒与惰性载体较弱的相互作用共同实现了低碳烯烃的有效形成；(3) 催化剂失活主要归因于 K 助剂引起的积碳，活性物相  $\chi$ -Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 不可逆转变为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 也会导致催化剂失活。因此，在 Fe 系 FTO 催化剂的研发过程中，需要综合考虑以上几点因素，以满足催化剂活性、低碳烯烃选择性和催化剂稳定性的同时提高。

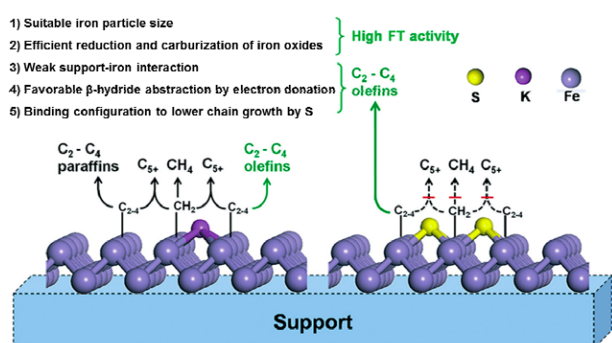


图 3 S 和 K 助剂对  $\text{CH}_2^*$  和  $\text{C}_{2-4}^*$  中间物转化途径的影响<sup>[16]</sup>  
Fig. 3 Influence of promoters S and K on the converted pathways of intermediate of  $\text{CH}_2^*$  and  $\text{C}_{2-4}^*$

## 2.2 Co 系催化剂

Co 系催化剂在 F-T 合成中也具有较好的性能，该类催化剂水煤气变换反应活性较低，副产物  $\text{CO}_2$  的含量较少，C 的有效利用率较高<sup>[17]</sup>。为了提高低碳烯烃的选择性，Mn 常被用作 Co 系催化剂的助剂用于调节 Co 的还原性以及表面电子结构，从而增强烯烃的脱附性能。TANG 等<sup>[18]</sup>在碳纳米管 (CNTs) 负载 Co 催化剂中加入少量 Mn (0.3wt%) 显著提高了低碳烯烃的选择性，同时抑制了甲烷的生成。FEYZI 等<sup>[19]</sup>系统研究了不同载体和助剂对 Co 基催化剂的 FTO 性能的影响。结果表明， $\text{TiO}_2$  负载 Co 基催化剂具有更好的反应性能，且加入 6wt% 的 Zn 助剂使催化性能进一步提高，这主要归因于 Zn 促进了 Co 物种的还原，于 500 °C 煅烧 8 h 制得的最佳催化剂 Co-Zn/ $\text{TiO}_2$  在 240 °C 和常压下的 CO 转化率和低碳烯烃选择性分别高达 65.2% 和 46.5%。FEYZI 等<sup>[20]</sup>进一步系统研究了  $\text{TiO}_2$  负载 Co-Mn 催化剂应用于 FTO 的反应性能，发现于 450 °C 煅烧 5 h 所制得的催化剂在 250 °C 和常压下具有最好的 FTO 催化性能，低碳烯烃的选择性为 54.4%。因此，对于传统的金属基催化剂而言，如何有效改善催化剂的还原性和活性组分的分散度是提高催化性能的关键所在。

2016 年 10 月，ZHONG 等<sup>[21]</sup>在 Co 系催化剂应用于合成气经 F-T 路线直接转化制备低碳烯烃方面取得了突破性研究成果。他们利用共沉淀法制备了一种具有尖晶石结构的 CoMn 氧化物催化剂，在 250 °C 的温和条件下实现合成气直接高选择性制备烯烃，甲烷选择性低至 5%，低碳烯烃选择性可达 60%，烯/烷比大于 30；同时，产物的碳数呈现窄区间、高选择性分布， $\text{C}_2 \sim \text{C}_{15}$  选择性占 90% 以上，完全不服从 ASF 模型。DING<sup>[22]</sup>认为，与工业上金属 Co 纳米颗粒和  $\text{Co}_2\text{C}$  球状纳米颗粒催化的 F-T 反应不同，这种异乎寻常的催化性能主要归因于催化剂的活性物相  $\text{Co}_2\text{C}$  具有独特的纳米棱柱结构 (纳米平行六面体)，其暴露面为 {101} 和 {020} (图 4)。深入的构效关系研究结合密度泛函理论 (DFT) 计算表明， $\text{Co}_2\text{C}$  在合成气转化过程中存在显著的晶面效应：相比于其他晶面，{101} 晶面非常有利于烯烃的生成，同时 {101} 和 {020} 晶面可有效抑制甲烷的形成<sup>[23]</sup>。CLAEYS 认为<sup>[24]</sup>这一显著的成果打破了对  $\text{Co}_2\text{C}$  在 FTO 反应中作用的常规认知，为众多含碳资源有效生产高附加值化学品开辟了一条全新通路。紧接着，LI 等<sup>[25]</sup>还研究了不同碱金属助剂对 CoMn 催化剂的 FTO 反应性能的促进作用。结果表明，Na 作为 Co 的电子助剂，增强了 CO 的解离吸附与活化，同时促进了  $\text{Co}_2\text{C}$  活性物相的形成。可以预见，在未来几年内，对 Co 系催化剂应用于合成气制备高附加值产品的研究将迅速增长。

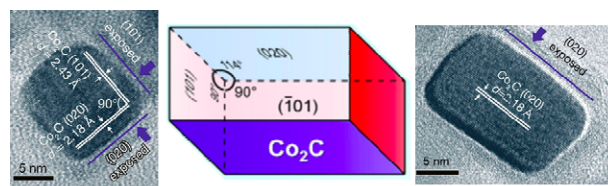


图 4  $\text{Co}_2\text{C}$  平行六面体纳米颗粒模型及暴露晶面的 TEM 图像<sup>[21,23]</sup>

Fig. 4 Model of  $\text{Co}_2\text{C}$  parallelepiped nanoparticle and TEM images of exposed crystal faces

## 3 合成气经双功能催化路线直接转化制备低碳烯烃新进展

由合成气先转化为甲醇，再经由甲醇脱水得到低碳烯烃的两步法 MTO 过程具有较高的低碳烯烃选择性和转化率，但工艺流程长、设备投资大、经济效益较低。近年来，科学家们一直致力于开发含两种活性组元的双功能催化剂，试图将上述两个步

骤耦合为一步法,从而简化工艺流程。为了实现 C—C 键耦合的精准控制并抑制其过度加氢形成烷烃,学者们将合成气制备甲醇催化剂的活性组分 (ZnZr 或 ZnCr 复合氧化物) 与甲醇制烯烃的活性组分 (酸性分子筛) 耦合在一起,通过优选催化剂耦合体系和调配催化剂耦合比例,使生成的甲醇或类似于甲醇的  $C_1$  中间产物能够在分子筛孔道内快速发生 MTO 反应,从而拉动合成气制甲醇反应向右进行,进而实现 CO 转化率和低碳烯烃选择性的同时提高<sup>[3]</sup>。CHEN 等<sup>[26]</sup>通过中间过渡层法制备了一种 ZSM-5 分子筛,经  $Al_2O_3$  中间层包覆活性炭 (AC) 负载 CoZr 核壳结构催化剂 CoZr/AC@ZSM-5,以甲醇合成催化剂为核,MTO 反应催化剂为壳,反应气首先透过壳层催化剂孔道进入核催化剂进行反应生成甲醇,生成的甲醇在扩散出壳层催化剂的过程中接触壳层催化剂的活性中心并反应生成低碳烯烃。该工作为双功能催化剂的设计开发提供了新思路。

合成气经 F-T 合成路线直接转化制备低碳烯烃因受到 ASF 产物分布的限制,导致其:(1) 低碳烯烃选择性难以显著提高;(2) 甲烷的选择性较高;(3) 催化剂易积炭。为了突破 ASF 产物分布的限制,JIAO 等<sup>[27]</sup>提出了一种全新的复合氧化物-分子筛物理混合 (OX-ZEO) 双功能催化过程:OX 用于活化 CO 并形成相应中间体,这些中间体在 ZEO 的酸性位上形成烯烃。所开发的  $ZnCrO_x$ /MSAPO 双功能催化剂是由具有尖晶石结构的部分还原的金属氧化物 ( $ZnCrO_x$ ) 和介孔分子筛 (Meso-SAPO-34) 组成。在 400 °C、2.5 MPa 和  $V_{H_2}/V_{CO} = 1.5$  的反应条件下,

CO 转化率可达 17%,低碳烯烃选择性则高达 80%,甲烷选择性可低至 2%,与传统 MTO 过程相比,该双功能催化剂具有较高的寿命,经过 110 h 反应后催化剂无明显失活 (图 5)。他们使用原位近常压 X 射线光电电子能谱 (NAP-XPS)、飞行时间质谱仪 (TOF-MS) 和同步辐射真空紫外光电离质谱 (SVUV-PIMS) 等高端技术对反应机理进行了研究。结果表明,CO 和  $H_2$  由具有大量氧缺陷的  $ZnCrO_x$  复合氧化物活化,形成  $CH_2$  物种,随后与 CO 结合生成乙烯酮中间体 ( $CH_2CO$ )。该中间体经气相扩散至分子筛孔道中,经酸性位作用,转化为低碳烯烃<sup>[28]</sup>。通过 OX-ZEO 双功能催化剂,实现了 CO 转化率和低碳烯烃选择性的同时调控:OX 的表面结构和 OX/ZEO 比用于调节 CO 转化率;ZEO 的孔道结构和酸性用于调节低碳烯烃选择性。此外,催化剂表面 CO 解离生成的氧原子倾向于与另一个 CO 分子反应,形成  $CO_2$ ,从而摒弃了由高能耗的水煤气变换反应 ( $CO+H_2O \rightarrow H_2+CO_2$ ) 调节  $H_2/CO$  比的过程<sup>[29]</sup>。该技术被誉为“煤转化领域里程碑式的重大突破”,未来有望在煤基或生物质基合成气制备低碳烯烃的产业化中得到应用。为了验证该技术的普适性,ZHU 等<sup>[8]</sup>考察了使用 Mn 氧化物代替对环境产生污染的 Zn/Cr 氧化物与 SAPO-34 分子筛组合在一起用于合成气转化制备低碳烯烃,在 400 °C、2.5 MPa 和  $V_{H_2}/V_{CO} = 2.5$  的反应条件下,同样使低碳烯烃的选择性能达到 80%,其活性组分归属于在部分还原的 MnO 上产生的表面氧空位。这些研究为设计开发高活性、同时不降低低碳烯烃选择性的金属氧化物/分子筛双功能催化剂提供了理论指导。

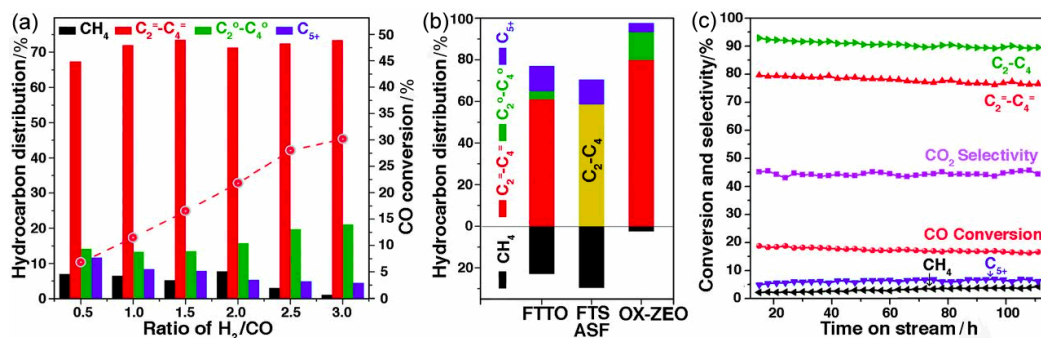


图 5 OX-ZEO 双功能催化剂的催化性能<sup>[27]</sup>

Fig. 5 Catalytic properties of OX-ZEO bifunctional catalyst

CHENG 等<sup>[30]</sup>报道了一种由 ZnZr 二元氧化物与 SAPO-34 分子筛物理混合的双功能催化剂,在

400 °C 反应时,CO 转化率为 11%,低碳烯烃选择性高达 74%,打破了 ASF 分布规律。研究表明,ZrO<sub>2</sub>

表面的氧空位可以活化 CO，在 H<sub>2</sub> 存在下可以通过甲酸盐形成表面甲氧基物种<sup>[31]</sup>。然而，由于 ZrO<sub>2</sub> 对 H<sub>2</sub> 的解离能力较弱，加入 ZnO 可以增强对 H<sub>2</sub> 的解离吸附，从而提高催化剂的加氢活性，但过高的 Zn/Zr 比会导致产物中 CH<sub>4</sub> 选择性提高，而 C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub> 烃的烯/烷比降低。SAPO-34 分子筛用于 C—C 键耦合形成低碳烯烃，但其表面布朗斯特 (Brønsted) 酸性位强度越高，越不利于低碳烯烃的形成，延长分子筛的球磨时间可以降低布朗斯特酸性位强度。因此，催化剂加氢活性组元的优选对于产物的选择性调控起到至关重要的作用。此外，ZnZr 二元氧化物与 SAPO-34 分子筛的混合方式不同，使两种催化剂颗粒的紧密度显著不同，从而对低碳烯烃的选择性和 CO 转化率产生影响 (图 6)。

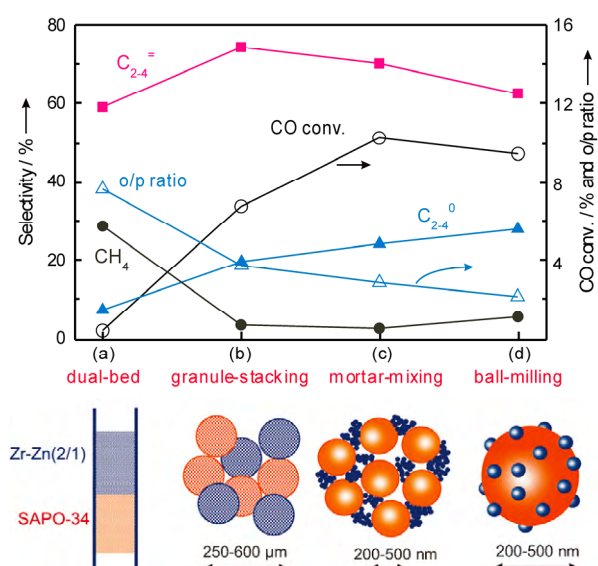


图 6 ZnZr 二元氧化物与 SAPO-34 分子筛不同物理混合方式对合成气直接转化制备低碳烯烃性能的影响<sup>[30]</sup>

Fig. 6 Effects of different physical combining mode between ZnZr binary oxides and SAPO-34 molecular sieve on the properties of syngas direct conversion to light olefins

综上所述，由双功能催化剂体系催化合成气直接转化制备低碳烯烃的研究在我国已取得了突出的成绩，尤其是新型高效催化剂的开发。为了加快这些催化剂以及相关技术的产业化应用，还需要在催化剂制备和工艺过程开发等方面投入更多的努力，力争占据非石油路线生产低碳烯烃的制高点。

## 4 结 论

近年来，合成气一步法直接转化制备低碳烯烃技术在实验室层面已经取得了显著的突破，极大地

提升了合成气直接制烯烃实现工业化规模生产的可能性。对于合成气经 FTO 路线直接制备低碳烯烃，催化剂的设计开发需要关注以下几方面：选择合适的载体，使活性组分得以良好分散，同时与催化剂助剂亲密接触；选择合适的助剂，以提高烯烃选择性，降低甲烷副产物的选择性；选择合适的制备方法，使催化剂颗粒具有均匀的空间分布和较小的尺寸分布；选择最优的反应条件，使催化剂能够具有最好的使用寿命。对于合成气经双功能催化路线直接制备低碳烯烃，催化剂的设计开发则需要考虑：两种催化剂应具有良好的“热耦合效应”和“产物转化耦合效应”，使催化剂通过良好的匹配，有效调控产物选择性；构筑强化传热、传质的介观结构，优化催化剂活性位所处的微区环境，实现产物的快速有效转移，避免低碳烯烃发生二次加氢转化为饱和烷烃；优化设计分子筛孔道结构，提高热稳定性，抑制积炭失活。就反应机理而言，有必要采用先进的表征技术开展更深入的催化剂构效关系研究，尤其是原位条件下和真实煤基或生物质基合成气气氛中的构效演变规律研究，从而阐明催化剂表面的 C—O 键活化及解离、碳链增长及终止机理，为新型高效催化剂的设计开发提供理论依据。

## 参考文献：

- [1] 徐恒泳, 葛庆杰, 李文钊. 合成气中枢[J]. 石油化工, 2011, 40(7): 689-699.
- [2] 钱伯章. 煤制烯烃市场与技术应用前景[J]. 上海化工, 2015, 40(7): 33-40. DOI: 10.3969/j.issn.1004-017X.2015.07.008.
- [3] 于飞, 李正甲, 安芸蕾, 等. 合成气催化转化直接制备低碳烯烃研究进展[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(7): 801-814. DOI: 10.3969/j.issn.0253-2409.2016.07.005.
- [4] 刘中民, 齐越. 甲醇制取低碳烯烃(DMTO)技术的研究开发及工业性试验[J]. 中国科学院院刊, 2006, 21(5): 406-408. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3045.2006.05.015.
- [5] TORRES GALVIS H M, DE JONG K P. Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: a review[J]. ACS catalysis, 2013, 3(9): 2130-2149. DOI: 10.1021/cs4003436.
- [6] SNEL R. Olefins from syngas[J]. Catalysis reviews, 1987, 29(4): 361-445. DOI: 10.1080/01614948708078612.
- [7] TORRES GALVIS H M, BITTER J H, KHARE C B, et al. Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins[J]. Science, 2012, 335(6070): 835-838. DOI: 10.1126/science.1215614.
- [8] ZHU Y F, PAN X L, JIAO F, et al. Role of manganese oxide in syngas conversion to light olefins[J]. ACS catalysis, 2017, 7(4): 2800-2804. DOI: 10.1021/acscatal.7b00221.

- [9] TORRES GALVIS H M, KOEKEN A C J, BITTER J H, et al. Effects of sodium and sulfur on catalytic performance of supported iron catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of lower olefins[J]. *Journal of catalysis*, 2013, 303: 22-30. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.03.010.
- [10] LIU Y, CHEN J F, BAO J, et al. Manganese-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microsphere catalyst with effective active phase of forming light olefins from syngas[J]. *ACS catalysis*, 2015, 5(6): 3905-3909. DOI: 10.1021/acscatal.5b00492.
- [11] CHENG Y, LIN J, XU K, et al. Fischer-tropsch synthesis to lower olefins over Potassium-promoted reduced graphene oxide supported iron catalysts[J]. *ACS catalysis*, 2016, 6(1): 389-399. DOI: 10.1021/acscatal.5b02024.
- [12] YUAN Y, HUANG S Y, WANG H Y, et al. Monodisperse nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for Fischer-tropsch synthesis to lower olefins: promoter and size effects[J]. *ChemCatChem*, 2017, 9(16): 3144-3152. DOI: 10.1002/cctc.201700792.
- [13] OSCHATZ M, LAMME W S, XIE J X, et al. Ordered mesoporous materials as supports for stable iron catalysts in the Fischer-tropsch synthesis of lower olefins[J]. *ChemCatChem*, 2016, 8(17): 2846-2852. DOI: 10.1002/cctc.201600492.
- [14] OSCHATZ M, VAN DEELEN T W, WEBER J L, et al. Effects of calcination and activation conditions on ordered mesoporous carbon supported iron catalysts for production of lower olefins from synthesis gas[J]. *Catalysis science & technology*, 2016, 6(24): 8464-8473. DOI: 10.1039/C6CY01251E.
- [15] TORRES GALVIS H M, BITTER J H, DAVIDIAN T, et al. Iron particle size effects for direct production of lower olefins from synthesis gas[J]. *Journal of the American chemical society*, 2012, 134(39): 16207-16215. DOI: 10.1021/ja304958u.
- [16] JIANG F, ZHANG M, LIU B, et al. Insights into the influence of support and potassium or sulfur promoter on iron-based Fischer-tropsch synthesis: understanding the control of catalytic activity, selectivity to lower olefins, and catalyst deactivation[J]. *Catalysis science & technology*, 2017, 7(5): 1245-1265. DOI: 10.1039/C7CY00048K.
- [17] 程金燮, 胡志彪, 王科, 等. 我国合成气一步法制低碳烯烃催化剂研究新进展[J]. *化工进展*, 2016, 35(8): 2439-2445. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2016.08.21.
- [18] TANG L P, SONG C L, YANG X L, et al. Promotion of Mn doped Co/CNTs catalysts for CO hydrogenation to light olefins[J]. *Chinese journal of chemistry*, 2013, 31(6): 826-830. DOI: 10.1002/cjoc.201300248.
- [19] FEYZI M, KHODAEI M M, SHAHMORADI J. Effect of preparation and operation conditions on the catalytic performance of cobalt-based catalysts for light olefins production[J]. *Fuel processing technology*, 2012, 93(1): 90-98. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.09.021.
- [20] FEYZI M, HASSANKHANI A. TiO<sub>2</sub> supported cobalt-manganese nano catalysts for light olefins production from syngas[J]. *Journal of energy chemistry*, 2013, 22(4): 645-652. DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60085-6.
- [21] ZHONG L S, YU F, AN Y L, et al. Cobalt carbide nanoprisms for direct production of lower olefins from syngas[J]. *Nature*, 2016, 538(7623): 84-87. DOI: 10.1038/nature19786.
- [22] DING Y J. Co<sub>2</sub>C nanoprisms for syngas conversion to lower olefins with high selectivity[J]. *Chinese journal of catalysis*, 2017, 38(1): 1-4. DOI: 10.1038/nature19786.
- [23] 何鸣元. 合成气高选择性制低碳烯烃活性位结构新发现: Co<sub>2</sub>C 的晶面效应[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(11): 2649-2650. DOI: 10.3866/PKU.WHXB201610102.
- [24] CLAEYS M. Catalysis: cobalt gets in shape[J]. *Nature*, 2016, 538(7623): 44-45. DOI: 10.1038/538044a.
- [25] LI Z J, ZHONG L S, YU F, et al. Effects of sodium on the catalytic performance of CoMn catalysts for Fischer-tropsch to olefin reactions[J]. *ACS catalysis*, 2017, 7(5): 3622-3631. DOI: 10.1021/acscatal.6b03478.
- [26] CHEN F Q, JIN W Y, CHENG D G, et al. Fabrication of AC@ZSM-5 core-shell particles and their performance in Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 2013, 88(12): 2133-2140. DOI: 10.1002/jctb.4072.
- [27] JIAO F, LI J L, PAN X L, et al. Selective conversion of syngas to light olefins[J]. *Science*, 2016, 351(6277): 1065-1068. DOI: 10.1126/science.aaf1835.
- [28] DE JONG K P. Surprised by selectivity[J]. *Science*, 2016, 351(6277): 1030-1031. DOI: 10.1126/science.aaf3250.
- [29] WANG Y. A new horizontal in C<sub>1</sub> chemistry: highly selective conversion of syngas to light olefins by a novel OX-ZEO process[J]. *Journal of energy chemistry*, 2016, 25(2): 169-170. DOI: 10.1016/j.jechem.2016.03.001.
- [30] CHENG K, GU B, LIU X L, et al. Direct and highly selective conversion of synthesis gas into lower olefins: Design of a bifunctional catalyst combining methanol synthesis and carbon-carbon coupling[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2016, 55(15): 4725-4728. DOI: 10.1002/anie.201601208.
- [31] JUNG K D, BELL A T. Role of hydrogen spillover in methanol synthesis over Cu/ZrO<sub>2</sub>[J]. *Journal of catalysis*, 2000, 193(2): 207-223. DOI: 10.1002/anie.201601208.

#### 作者简介:

郭海军(1986-),男,硕士,助理研究员,主要从事生物质气化及合成气制备液体燃料和化工品的研究。

陈新德(1967-),男,教授级高级工程师,主要从事生物质高值化利用的研究。