

# SAPO-34 的改性及其在合成气制 低碳烯烃中的应用

梁晓彤, 王丽娜, 李忠\*, 孟凡会\*

(太原理工大学, 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024)

**摘要:** 采用水热法合成不同金属 (Ce、Zn、Zr) 及不同 Zr 掺杂量改性的 SAPO-34 分子筛, 并与 GaZrO<sub>x</sub> 金属氧化物物理混合制备 GaZrO<sub>x</sub>/SAPO-34 双功能催化剂, 考察其催化合成气制低碳烯烃 (STO) 的反应性能。采用 XRD、TEM、SEM-EDS、BET、FTIR、NH<sub>3</sub>-TPD、XPS 对分子筛进行了表征。结果表明, 不同金属改性的分子筛均合成了具有 CHA 结构的 SAPO-34, 掺杂 Zr 提高了分子筛的相对结晶度, 减小了颗粒尺寸。Zr 掺杂量为 1.0% [ $n(\text{ZrO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1 : 100$ ] 时合成的 1.0% ZrSP-34 分子筛颗粒尺寸最小, 平均粒径为 0.53 μm, 且强酸量适中 (1.34 mmol/g); Zr 掺杂量为 2.0% 时导致多余的 Zr 以 ZrO<sub>2</sub> 形式存在于分子筛表面, 覆盖了强酸中心。与未改性的 SAPO-34 相比, 采用 1.0% ZrSP-34 制备的 GaZrO<sub>x</sub>/1.0% ZrSP-34 双功能催化剂可使 CO 转化率从 14.2% 增加到 21.2%, 低碳烯烃选择性从 71.0% 提高至 82.4%, 且该催化剂反应 60 h 后未出现明显失活。

**关键词:** 合成气; 低碳烯烃; 分子筛改性; 颗粒尺寸; 酸性质; 催化技术

**中图分类号:** TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022)09-1872-10

## Modification of SAPO-34 and its application in syngas conversion to light olefins

LIANG Xiaotong, WANG Lina, LI Zhong\*, MENG Fanhui\*

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

**Abstract:** A series of modified SAPO-34 zeolites with different metal (Ce, Zn, Zr) doping and Zr contents were synthesized *via* hydrothermal method, and physically mixed with GaZrO<sub>x</sub> to obtain GaZrO<sub>x</sub>/SAPO-34 bifunctional catalyst, whose catalytic performance for syngas to light olefins (STO) was further investigated. Structural characterization by XRD, TEM, SEM-EDS, BET, FTIR, NH<sub>3</sub>-TPD and XPS indicated that all the synthesized SAPO-34 samples displayed CHA structure with metal Zr doping leading to the relative crystallinity improvement and particle size reduction. The synthesized sample with Zr doping content of 1.0% [ $n(\text{ZrO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1 : 100$ ] exhibited the smallest particle size with an average particle size of 0.53 μm as well as a moderate amount of strong acid (1.34 mmol/g), while 2.0% ZrSP-34 zeolite led to particle surface, especially the strong acid center, covered by ZrO<sub>2</sub> formed by excess of Zr. Compared with the ones prepared from unmodified SAPO-34, GaZrO<sub>x</sub>/1.0% ZrSP-34 bifunctional catalyst could increase CO conversion from 14.2% to 21.2% and light olefins selectivity from 71.0% to 82.4% with no significant deactivation after 60 h of reaction.

**Key words:** syngas; light olefins; zeolite modification; particle size; acidity; catalysis technology

低碳烯烃 (C<sub>2-4</sub>) 是石油化工行业的基本原料, 其传统生产技术强烈依赖于石油资源。中国石油资

源不足, 且对低碳烯烃的需求不断增长, 迫切需要开发一种非石油资源生产烯烃的路线。近年来, 甲

收稿日期: 2022-03-09; 定用日期: 2022-05-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220207

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (U1510203); 山西省自然科学基金 (202103021224073); 山西省重点研发计划 (201803D421011)

作者简介: 梁晓彤 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: liangxiaotong0507@link.tyut.edu.cn。联系人: 李忠 (1964—), 男, 教授, E-mail: lizhong@tyut.edu.cn; 孟凡会 (1981—), 男, 副教授, mengfanhui@tyut.edu.cn。

醇制烯烃 (MTO) 技术得到广泛研究, 为煤或天然气转化为甲醇进而转化制低碳烯烃提供了一条有效途径。为了提高转化效率、减少设备投资, 可将合成气直接转化为低碳烯烃。费托合成 (FTS) 采用 Fe 或 Co 催化剂可实现合成气直接制低碳烯烃, 但该反应中费托合成的产物分布规则限制了 C<sub>2-4</sub> 烃类化合物的选择性 (烯烃和烷烃选择性之和不超过 58%)<sup>[1-3]</sup>。

采用金属氧化物-分子筛 (OX-ZEO) 双功能催化剂可将合成气直接转化为低碳烯烃 (STO)<sup>[4]</sup>。该反应实质是将合成气制甲醇反应与甲醇制烯烃反应耦合, 所用到的催化剂为这两个反应中分别用到的催化剂耦合在一起组成的双功能催化剂。在该双功能催化剂中, 金属氧化物促进 CO 和 H<sub>2</sub> 的活化和转化并生成中间产物, 如甲醇、烯酮等, 分子筛则将这些中间产物转化为低碳烯烃。在热力学上, CO 加氢反应在温度低于 300 °C 时具有相对较高的平衡转化率, 升高反应温度导致 CO 平衡转化率下降, 而甲醇制烯烃反应温度需要达到 400 °C, 由此导致 CO 加氢反应与甲醇转化反应温度不匹配<sup>[5]</sup>。采用 OX-ZEO 双功能催化反应体系, 可对 CO 加氢反应产物进行接力催化, 使得中间产物能够在分子筛孔道内快速发生反应, 由于热力学平衡拉动, 可使反应不断向右进行, 进而提高 CO 转化率。由于合成甲醇的 Cu 基催化剂在高温时易烧结团聚, 研究者采用可在高温下活化 CO 的金属氧化物, 例如: ZnCrO<sub>x</sub><sup>[4,6]</sup>、Zn-ZrO<sub>2</sub><sup>[7-8]</sup>、MnGaO<sub>x</sub><sup>[9]</sup> 等, 替代 Cu 基催化剂并与分子筛结合制备 OX-ZEO 催化剂。通过选择分子筛的拓扑结构可将中间产物选择性地转化为不同的目标产物, 打破 FTS 反应中的产物分布限制<sup>[10-12]</sup>。例如采用 SAPO-34、ZSM-5 或 SAPO-11 等与金属氧化物组成双功能催化剂, 可将合成气分别转化为低碳烯烃<sup>[10,13]</sup>、芳烃<sup>[14]</sup>、汽油<sup>[15]</sup> 等。尽管 STO 反应涉及不同的中间产物, 但目前普遍认为目标产物的种类及分布与分子筛的拓扑结构和酸性质等直接相关<sup>[11]</sup>。

SAPO-34 具有 CHA 结构, 由于其特殊的择形效应, 所以被广泛用于 MTO 反应中<sup>[16-17]</sup>。研究表明, SAPO-34 的颗粒尺寸对 MTO 性能具有显著影响, 减小 SAPO-34 颗粒尺寸能够暴露更多的活性位点, 缩短反应传质距离, 有利于提高 MTO 催化反应性能<sup>[18]</sup>。SAPO-34 的酸性质 (例如: 酸量和酸强度) 也会直接影响 MTO 反应产物的分布<sup>[19-20]</sup>, 通过浸渍、离子交换和掺杂等方式引入不同的金属离子可调控 SAPO-34 酸量。HU 等<sup>[21]</sup> 合成了原位掺杂 Ge 的 GeAPSO-34 分子筛, 与未掺杂的 SAPO-34 相比, GeAPSO-34 分子筛的中强酸和强酸相对较弱, 在 MTO 反应中表现出更高的低碳烯烃选择性。KIM 等<sup>[22]</sup>

研究了不同 Ce/Al 物质的量比的 CeAPSO-34 分子筛催化氯甲烷选择性合成低碳烯烃的反应性能, 发现引入的 Ce 与强酸位点相互作用, 使 CeAPSO-34 分子筛具有合适的强酸量, 在该反应中比传统 SAPO-34 的丙烯选择性高 5%。采用其他金属改性 SAPO-34, 例如: Zn<sup>[23]</sup>、Zr<sup>[24]</sup>、Fe<sup>[25-26]</sup> 等合成的分子筛, 同样可调控分子筛的酸量, 有利于提高 MTO 反应活性<sup>[26]</sup>。尽管 SAPO-34 分子筛用于 MTO 反应已进行了大量研究, 其大部分研究结论可以应用到 STO 反应中。然而, STO 反应与 MTO 反应仍存在明显不同。例如, 在 MTO 反应中, SAPO-34 分子筛容易积炭而快速失活, 催化剂寿命短。而在 STO 反应中反应物是 H<sub>2</sub> 和 CO, 催化剂稳定性好, 如何避免反应产物烯烃在高温、高 H<sub>2</sub> 气氛下过度加氢生成烷烃是高选择性合成低碳烯烃需要考虑的关键因素。因此, 有必要对金属改性的 SAPO-34 催化低碳烯烃加氢的反应性能及 SAPO-34 与金属氧化物结合后制备的双功能催化剂催化 STO 的反应性能进行研究。

本文采用不同金属 (Zn、Ce、Zr) 掺杂改性原位合成了 SAPO-34 分子筛, 并对分子筛进行 XRD、TEM、SEM-EDS、BET、FTIR、NH<sub>3</sub>-TPD、XPS 表征, 考察不同金属及优化后的金属 Zr 的掺杂量对分子筛结构及物化性质的影响。同时, 将合成的分子筛与本课题组报道的 GaZrO<sub>x</sub><sup>[27]</sup> 结合, 研究双功能催化剂催化 STO 反应性能, 以期阐明金属改性及 Zr 掺杂量对分子筛颗粒尺寸及物化性质的影响规律, 揭示分子筛的颗粒尺寸及物化性质对 CO 转化率及烯烃选择性的影响机制。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

异丙醇铝, 分析纯, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 正硅酸四乙酯 (TEOS), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 磷酸 (质量分数 85%)、氨水 (质量分数 25%)、硝酸锆、硝酸镓、硝酸铈、硝酸锌、二乙胺 (DEA, 质量分数 99%), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。实验用水为自制去离子水, 其他试剂为市售分析纯试剂。

Agilent 7890A 气相色谱仪, 美国 Agilent 公司; 双通道智能高压催化评价装置, 厦门百得沃公司; 水热晶化釜, 上海岩征公司; Smartlab SE 型 X 射线衍射仪, 日本 Rigaku 公司; JEM-2100F 透射电子显微镜、JSM-7900 扫描电子显微镜, 日本 JEOL 公司; 3H-2000PS2 型物理吸附仪, 北京贝士德公司; Auto Chem II 2920 化学吸附仪, 美国 Micromeritics 公司; Tensor II 红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; AXIS Ultra DLD X 射线光电子能谱仪, 英国 Kratos 公司。

## 1.2 催化剂的制备

SAPO-34 分子筛的合成及改性: 采用水热法合成金属改性的 SAPO-34 分子筛, 初始物质的量配比为  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{DEA}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{MeO}_x) = 0.6 : 1.0 : 1.0 : 2.0 : 70 : y$  ( $y$  为  $\text{MeO}_x$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的物质的量比,  $y=0$ 、0.4%、1.0%、2.0%, Me 指 Zn、Ce、Zr)。以 1.0% ZrSP-34 分子筛合成为例, 将 7.300 g (0.035 mol) 异丙醇铝溶解在 22 mL 1.6 mol/L 的 DEA 溶液中, 室温下搅拌 1 h, 之后用蠕动泵滴加 2.200 g TEOS (0.011 mol) 后搅拌 2 h; 然后滴加 4.060 g (0.035 mol) 磷酸后再搅拌 1 h, 最后将 0.082 g (0.17 mmol) 硝酸锆加到上述溶液中并继续搅拌 1.5 h。将上述混合液装入聚四氟乙烯内衬的 100 mL 水热晶化釜中, 在 200 °C 下晶化 48 h, 之后用去离子水洗涤至中性, 并在 110 °C 过夜干燥, 所得固体颗粒经研磨后在马弗炉中 560 °C 焙烧 5 h, 所得产物记为 1.0% ZrSP-34。为了对比, 采用浸渍法制备  $\text{ZrO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  物质的量比为 0.4% 的 SAPO-34 分子筛。将 0.011 g (0.0227 mmol) 的硝酸锆溶解在 1 mL 去离子水中, 然后将 1 g 未改性的 SAPO-34 加入到溶液中, 并在 60 °C 水浴下搅拌 1 h 后将去离子水完全蒸发, 最后将所得固体在相同条件下干燥和焙烧, 制得产物命名为 Imp-0.4% ZrSP-34。

GaZrO<sub>x</sub> 氧化物的制备: 采用本课题组报道的共沉淀法制备 GaZrO<sub>x</sub> 氧化物<sup>[27]</sup>。首先, 配制浓度为 1 mol/L 的硝酸锆和硝酸镓 (Ga 与 Zr 物质的量比为 1 : 5) 的混合溶液, 同时配制 1 mol/L 氨水为沉淀剂, 然后用蠕动泵分别将金属盐混合溶液和氨水同时滴加到含有 100 mL 去离子水的烧杯中, 并在 30 °C 下搅拌, 滴加过程中使得 pH 维持在 7.0±0.1, 滴加完成后在 60 °C 下老化 1 h, 然后用去离子水洗涤 5 次, 最后将所得固体在 110 °C 干燥 12 h, 并在 450 °C 焙烧 4 h 后得到 GaZrO<sub>x</sub> 氧化物。

双功能催化剂的制备: 将 SAPO-34 分子筛与 GaZrO<sub>x</sub> 金属氧化物按质量比为 1 : 5 在玛瑙研钵中混合研磨 10 min, 然后压片破碎并筛分为 30~60 目颗粒进行反应。

## 1.3 催化剂的表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 测试分子筛晶体结构, 以 Cu K<sub>α</sub> 射线为辐射源 ( $\lambda=0.154056$  nm), 工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描速率为 8 (°)/min, 扫描范围为 5°~50°。以未改性的 SAPO-34 在 XRD 谱图中  $2\theta$  为 9.5°、16.0°和 20.6° 3 处的衍射峰强度之和为 100%, 其他分子筛在各自对应的 3 处衍射峰的强度之和与 100% 相比较, 得出不同分子筛的相对结晶度。

采用透射电子显微镜 (TEM) 分析样品的形貌

和颗粒尺寸, 加速电压为 200 kV。测试前取适量样品在乙醇中超声分散, 并取少量悬浮液滴加在铜网上, 自然风干后置于样品台观测。

采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的形貌和元素分布图, 加速电压为 30 kV。将研磨后的粉末样品直接粘到导电胶上, 然后喷金处理并抽真空后进行测试。

采用 N<sub>2</sub> 吸附-脱附测试分子筛的织构性质。先将 100 mg 样品在 250 °C 下真空预处理 4 h, 然后进行 N<sub>2</sub> 吸附-脱附实验, 利用 Brunauer-Emmett-Teller 方程计算比表面积, 依据 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 计算孔径。

采用红外光谱仪 (FTIR) 测试分子筛的骨架振动及羟基吸收峰。将样品与 KBr 按质量比为 1 : 100 混合研磨后压片, 测试分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数 16 次。

采用化学吸附仪进行 NH<sub>3</sub> 程序升温脱附 (NH<sub>3</sub>-TPD) 分析。将样品置于 U 型管中, 先在 He 气氛中 300 °C 恒温处理 1 h, 然后降温至 100 °C 并切换 NH<sub>3</sub> 体积分数为 15% 的 NH<sub>3</sub>/He 气体吸附 1 h 后, 再用 He 吹扫至基线平稳, 最后以 10 °C/min 的速率升温至 600 °C, 脱附信号由热导池检测器 (TCD) 记录。

采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测定元素的结合能, Al K<sub>α</sub> 射线 ( $h\nu=1486.6$  eV), X 射线源功率为 250 W, 加速电压为 12.5 kV, 各元素的结合能以标准 C 1s 结合能 (284.6 eV) 进行校准。

## 1.4 催化剂的活性评价

CO 加氢合成低碳烯烃反应在固定床反应装置上进行。先将 0.25 g 双功能催化剂置于石英管 (内径 5 mm) 为内衬的不锈钢管式反应器中。反应原料气组成 H<sub>2</sub>/CO/N<sub>2</sub> 体积比为 6 : 3 : 1 (N<sub>2</sub> 为内标气), 反应温度 400 °C, 压力 2.5 MPa, 原料气流量为 25 mL/min。反应产物经冷凝后进入气相色谱进行在线分析。该色谱配备三阀四柱, 采用毛细管柱 HP-AL/S (30 m×530 μm×15 μm) 和氢火焰离子化检测器 (FID) 分析 C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> 烃类组分; 采用填充柱 Porapak-Q、毛细管柱 HP-PLOT/Q、HP-MOLESIEVE 串联及 TCD 分析 CO<sub>2</sub>、CO 和 N<sub>2</sub> 含量。反应 20 h 后液体产物的质量分数小于 0.5%, 液体产物忽略不计, 每个反应中碳平衡按质量百分比计算均在 98% 以上。CO 转化率、烃类及 CO<sub>2</sub> 选择性分别按式 (1)、(2) 和 (3) 计算:

$$\text{CO 转化率}/\% = \frac{\text{CO}_{\text{inlet}} - \text{CO}_{\text{outlet}}}{\text{CO}_{\text{inlet}}} \times 100 \quad (1)$$

式中: CO<sub>inlet</sub> 和 CO<sub>outlet</sub> 分别为 CO 进口和出口的体积分数, %。

$$\text{烃类 } C_nH_m \text{ 选择性}/\% = \frac{C_nH_{m, \text{outlet}}}{\sum_1^n C_nH_{m, \text{outlet}}} \times 100 \quad (2)$$

式中:  $C_nH_m$  代表各种碳氢化合物的物质的量, mol。

$$CO_2 \text{ 选择性}/\% = \frac{CO_{2\text{outlet}}}{CO_{\text{inlet}} - CO_{\text{outlet}}} \times 100 \quad (3)$$

式中:  $CO_2$  下沉代表  $CO_2$  出口的体积分数, %。

不同分子筛对乙烯和丙烯的加氢性能通过探针反应测得, 该反应在上述固定床反应器中进行。通过考察乙烯和丙烯的转化率及反应产物的组成研究不同分子筛的加氢性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子筛的结构与形貌

不同分子筛的 XRD 谱图和相对结晶度分别见图 1 和表 1。从图 1 可以看出, 所有样品在  $2\theta$  为  $9.6^\circ$ 、 $15.9^\circ$ 、 $21.7^\circ$ 、 $30.8^\circ$  和  $31.3^\circ$  处均出现明显的 SAPO-34 特征衍射峰 (JCPDS No. 47-0617), 属于 CHA 结构。与未改性的 SAPO-34 相比, Imp-0.4% ZrSP-34 样品结晶度明显下降, 仅为 43.7%。这是因为 Zr 浸渍负载在 SAPO-34 样品表面降低了 SAPO-34 的结晶度。与原位掺杂 Ce 和 Zn 的样品相比, 掺杂 Zr 后的 ZrSP-34 分子筛结晶度相对较高, 随着 Zr 掺杂量从 1% 增加到 2%, 分子筛的相对结晶度先增加到 109.2% 后降低到 83.2%。这是因为 Zr 掺杂量较低时, Zr 进入分子筛骨架, 增加了分子筛的相对结晶度, 但 Zr 掺杂量过多时, 部分 Zr 不能完全进入分子筛骨架结构, 并最终形成  $ZrO_2$  形式覆盖在分子筛的表面, 降低了相对结晶度<sup>[24]</sup>。所有样品没有出现金属氧化物的衍射峰。

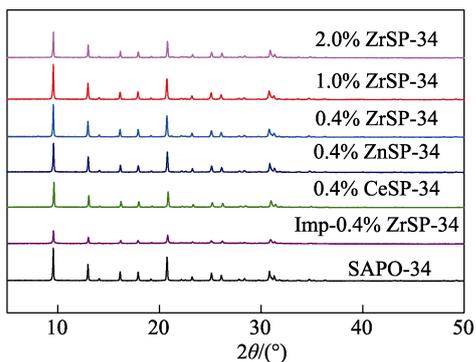
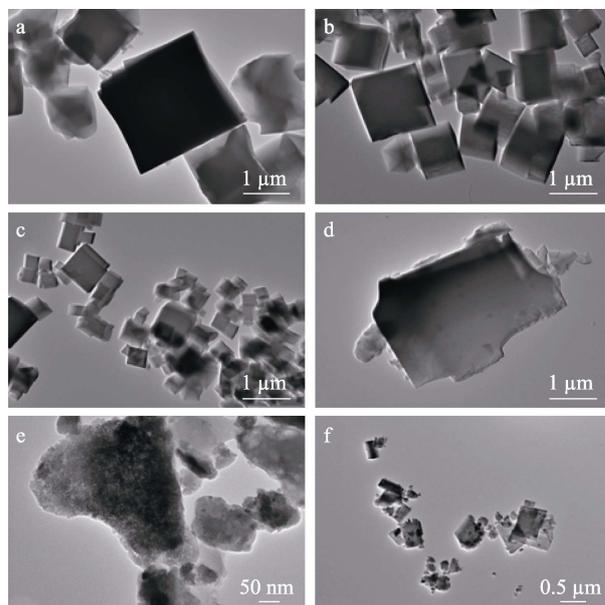


图 1 不同 SAPO-34 分子筛的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of different SAPO-34 zeolites

图 2 为不同 Zr 掺杂量改性的分子筛以及  $GaZrO_x$  与 1.0% ZrSP-34 物理混合后样品的 TEM 图。图 2a~d 中所有样品的形貌主要为立方结构, 且分子筛的颗粒尺寸分布不均匀, 主要颗粒尺寸随着 Zr 掺杂量的增加先减小后增大。1.0% ZrSP-34 样品的颗粒尺寸最小, 为  $0.5\sim 0.7\ \mu\text{m}$ 。这是因为在合成 SAPO-34 分子筛的初始过程中, 添加适量的 Zr 促进

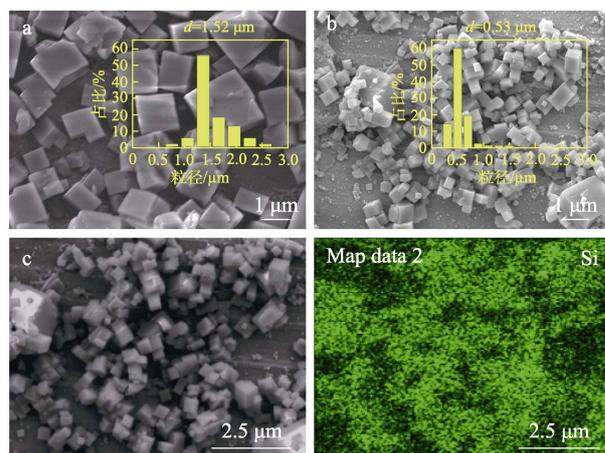
了晶核的形成且没有影响晶体长大的速率, 从而减小了颗粒尺寸<sup>[24]</sup>。Zr 掺杂量最多的 2.0% ZrSP-34 样品颗粒尺寸明显增大, 此时分子筛周围出现了小颗粒。这可能是因为过量 Zr 存在时使得多余的 Zr 未完全进入分子筛骨架中且分子筛的晶化不完全<sup>[28]</sup>, 这与 XRD 结果相一致。图 2e 中  $GaZrO_x$  氧化物为无规则的颗粒状且颗粒尺寸较小。图 2f 为  $GaZrO_x$  与 1.0% ZrSP-34 物理混合的 TEM 图, 可以看出,  $GaZrO_x$  氧化物较均匀地负载在 1.0% ZrSP-34 分子筛上, 且  $GaZrO_x$  氧化物颗粒尺寸明显小于分子筛的颗粒尺寸。本研究中  $GaZrO_x$  与不同分子筛的混合均为物理混合过程, 因此可以预见  $GaZrO_x$  氧化物在不同分子筛样品上的分布状态。

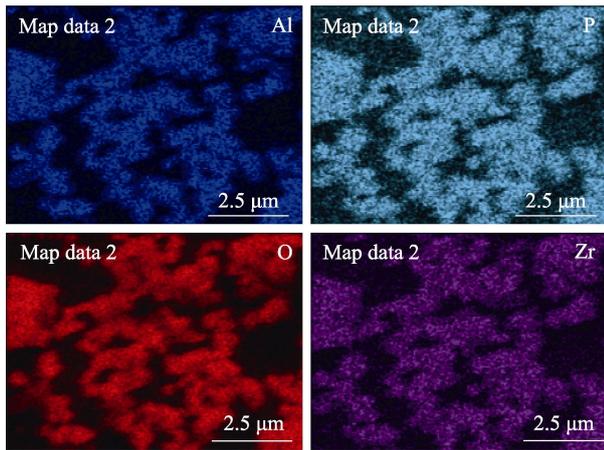


a—SAPO-34; b—0.4% ZrSP-34; c—1.0% ZrSP-34; d—2.0% ZrSP-34; e— $GaZrO_x$ ; f— $GaZrO_x/1.0\% \text{ ZrSP-34}$

图 2 不同催化剂的 TEM 图  
Fig. 2 TEM images of different catalysts

图 3a、b 为 SAPO-34 和 1.0% ZrSP-34 分子筛的 SEM 图。





a—SAPO-34; b—1.0% ZrSP-34; c—1.0% ZrSP-34 分子筛 Si、Al、P、O、Zr 的 EDS 图

图 3 SAPO-34 与 1.0% ZrSP-34 分子筛的 SEM 图及 1.0% ZrSP-34 的元素分布图

Fig. 3 SEM images of SAPO-34 and 1.0% ZrSP-34 and EDS mapping of 1.0% ZrSP-34 zeolites

由图 3 可以看出,两个样品的颗粒均为立方形貌,SAPO-34 颗粒尺寸较大,粒径分布在 0.7~2.5 μm 之间,平均粒径为 1.52 μm。原位合成的 1.0% ZrSP-34 颗粒尺寸明显减小,粒径分布在 0.3~1.0 μm 之间,平均粒径为 0.53 μm。这是因为在初始溶液中添加的 Zr 使得晶体的成核速率大于晶体的生长速率,减小了分子筛的粒径<sup>[24,26]</sup>。图 3c 为 1.0% ZrSP-34 样品的 X 射线能谱 (EDS) 元素分布图。可以看出, Si、Al、P、O 和 Zr 5 种元素在分子筛样品中分布均匀。

### 2.2 分子筛的织构性质与表面性质

不同分子筛的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线见图 4。图 4 中所有样品均呈现出相似的等温线,在  $p/p_0 < 0.1$  时较强的吸附归因于分子筛中的微孔填充<sup>[29]</sup>。在  $p/p_0 > 0.95$  时出现的较小的回滞环归因于样品的小颗粒

堆积产生的颗粒间孔隙<sup>[30-31]</sup>。2.0% ZrSP-34 样品没有出现堆积孔,这可能是由于 2.0% ZrSP-34 样品中的小颗粒填满了堆积产生的孔隙。

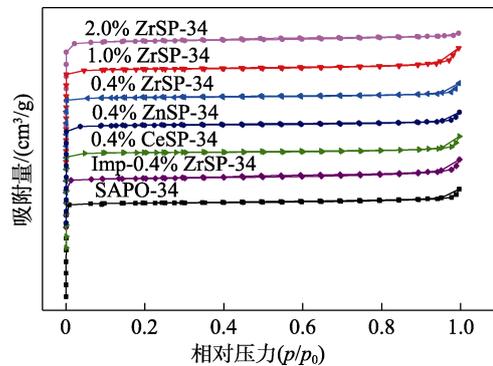


图 4 不同 SAPO-34 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线

Fig. 4 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isothermal curves of different SAPO-34 zeolites

不同分子筛的织构性质见表 1。所有样品均具有较高的比表面积和微孔体积,未改性的 SAPO-34 及原位掺杂 0.4% Zn、0.4% Ce 和 0.4% Zr 的样品比表面积和孔体积相差不大,表明原位合成时掺杂少量的金属没有改变分子筛的织构性质。当 Zr 掺杂量增加到 2.0% 时,分子筛的比表面积和孔径明显减小。这是因为过量的 Zr 未能进入分子筛骨架,导致形成的 ZrO<sub>2</sub> 堵塞了分子筛孔道,减小了比表面积和孔体积,同时增加了外比表面积<sup>[28,32]</sup>。与未改性的 SAPO-34 相比,采用浸渍法制备的 Imp-0.4% ZrSP-34 分子筛的比表面积和微孔体积显著下降,虽然 Imp-0.4% ZrSP-34 的外比表面积增加至 17 m<sup>2</sup>/g,高于 SAPO-34 分子筛的 9 m<sup>2</sup>/g,但浸渍改性后分子筛的微孔比表面积和微孔体积下降较多,这主要是因为浸渍负载的 Zr 堵塞了分子筛的孔道所致<sup>[33]</sup>。

表 1 不同 SAPO-34 分子筛的织构性质和相对结晶度

Table 1 Textural properties and relative crystallinity of different SAPO-34 zeolites

样品	总比表面积 <sup>①</sup> / (m <sup>2</sup> /g)	微孔比表 面积 <sup>②</sup> /(m <sup>2</sup> /g)	外比表面 积 <sup>③</sup> /(m <sup>2</sup> /g)	总孔体积 <sup>④</sup> / (cm <sup>3</sup> /g)	微孔体积 <sup>⑤</sup> / (cm <sup>3</sup> /g)	孔径 <sup>⑥</sup> /nm	相对结 晶度/%
SAPO-34	577	568	9	0.29	0.27	10.8	100
Imp-0.4% ZrSP-34	336	319	17	0.19	0.15	9.3	43.7
0.4% CeSP-34	573	566	7	0.30	0.27	15.0	81.5
0.4% ZnSP-34	570	562	8	0.30	0.25	10.6	98.9
0.4% ZrSP-34	593	585	8	0.30	0.27	12.1	107.0
1.0% ZrSP-34	591	578	13	0.31	0.25	13.1	109.2
2.0% ZrSP-34	528	512	16	0.26	0.20	4.8	83.2

①采用 BET 方程计算;②通过从总比表面积中减去外比表面积获得;③使用 t-plot 方法计算;④单点脱附总孔体积,  $p/p_0 = 0.99$ ;⑤BJH 法脱附平均孔直径。

采用 FTIR 表征 SAPO-34 分子筛的特征峰,结果见图 5。图 5 中,480 和 530 cm<sup>-1</sup> 处对应于 SAPO-34

骨架中 SiO<sub>4</sub> 的 Si—O 键和 AlO<sub>4</sub> 的 Al—O 键伸缩振动吸收峰;640 cm<sup>-1</sup> 处表明 SAPO-34 中形成了双六

元环 (D6R) 结构, 这些峰表明所有改性合成的分子筛都形成了 CHA 结构的 SAPO-34<sup>[24]</sup>; 730 和 1100  $\text{cm}^{-1}$  处分别为 O—P—O 的非对称拉伸和 O—P—O 的对称拉伸振动吸收峰; 1635  $\text{cm}^{-1}$  处对应于物理吸附  $\text{H}_2\text{O}$  的吸收峰; 3400  $\text{cm}^{-1}$  处归属于桥羟基的吸收峰, 可作为 B 酸活性位点, 它是由带负电荷的 O 与 Si 和 Al 相连形成的, 例如 Si—OH—Al 桥羟基<sup>[24,34]</sup>。掺杂 0.4% 金属改性合成的分子筛的 Si—OH—Al 振动与 SAPO-34 的相一致, 表明金属掺杂对分子筛—OH 的形成影响不大<sup>[23]</sup>。但随着 Zr 掺杂量的增加, Si—OH—Al 的振动峰明显减弱, 表明分子筛中的 B 酸减弱<sup>[24]</sup>。仅通过 FTIR 分析酸强度和酸量缺乏说服力, 但它只是  $\text{NH}_3$ -TPD 分析的补充。接下来采用  $\text{NH}_3$ -TPD 分析分子筛的酸强度和 酸量。

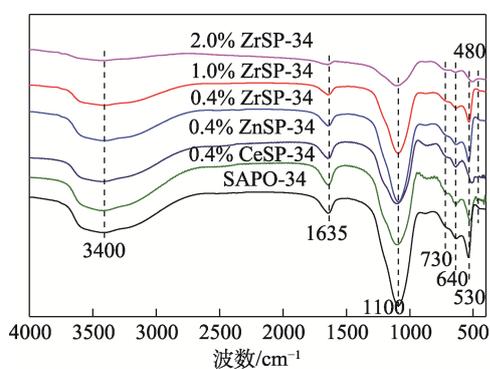


图 5 不同 SAPO-34 分子筛 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectra of different SAPO-34 zeolites

不同分子筛的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线见图 6。

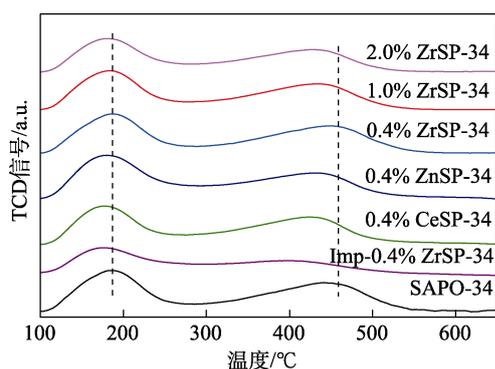


图 6 不同 SAPO-34 分子筛的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线

Fig. 6  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of different SAPO-34 zeolites

脱附峰温度表明酸性位点的强度, 峰面积表明脱附的酸量。所有样品均出现两个脱附峰, 其中低温脱附峰对应于缺陷结构的 OH 基团(包括 Si—OH、P—OH 和 Al—OH), 高温脱附峰则对应于强酸性位点, 即 Si—OH—Al 基团 (B 酸性位点)<sup>[35]</sup>。与 SAPO-34 相比, 浸渍制备的 Imp-0.4% ZrSP-34 样品

的酸强度明显下降, 原位合成的 0.4% ZrSP-34、0.4% CeSP-34 及 0.4% ZnSP-34 则具有相近的脱附峰面积, 但后两者的高温脱附峰温度略有下降。对于 Zr 掺杂样品, 随着 Zr 掺杂量的增加, 分子筛的高温脱附峰强度略有下降, 这可能是过高的 Zr 掺杂量覆盖了 SAPO-34 表面的强酸位点。研究认为, 弱酸中心对于反应中生成烯烃没有作用, 而强酸位点则对于烯烃的生成至关重要<sup>[24]</sup>。

不同 SAPO-34 样品对应的弱酸和强酸量见表 2。可以看出, 1.0% ZrSP-34 强酸量适中, 为 1.34 mmol/g, 浸渍制备的 Imp-0.4% ZrSP-34 酸量最低, 主要是因为  $\text{ZrO}_2$  覆盖在 SAPO-34 表面, 减少了强酸中心。相同含量的金属掺杂改性的 SAPO-34 分子筛的总酸量相近。但随着 Zr 掺杂量的增加, 尤其是对于 2.0% ZrSP-34 样品, 过量的  $\text{ZrO}_2$  没有进入分子筛骨架, 覆盖了酸性位点, 减少了分子筛的强酸量<sup>[32]</sup>。

表 2 不同 SAPO-34 分子筛酸量  
Table 2 Acidity amount of different SAPO-34 zeolites

样品	酸量/(mmol/g)		
	弱酸	强酸	总酸
SAPO-34	1.17	1.54	2.71
Imp-0.4%ZrSP-34	0.61	1.15	1.76
0.4%CeSP-34	1.15	1.53	2.68
0.4%ZnSP-34	1.08	1.51	2.59
0.4%ZrSP-34	1.13	1.40	2.53
1.0%ZrSP-34	1.04	1.34	2.38
2.0%ZrSP-34	1.00	1.20	2.20

注: 酸量由  $\text{NH}_3$ -TPD 结果计算而得。

在 STO 反应中, 产物中存在大量未转化的  $\text{H}_2$ , 为了测试不同分子筛对反应产物中乙烯和丙烯分子的加氢性能, 设计了烯烃分子的加氢探针实验。将 0.2 g 分子筛在 400  $^\circ\text{C}$  和 0.5 MPa 条件下反应, 反应原料气烯烃混合气[( $\text{C}_2\text{H}_4$ ):( $\text{C}_3\text{H}_6$ ):( $\text{N}_2$ )=0.9:0.8:98.3]与  $\text{H}_2$  的流速分别为 5 和 25 mL/min, 加氢后的产物组成见表 3。可以看出, 未改性的 SAPO-34 分子筛的乙烯转化率最高, Zr 改性后的 SAPO-34 乙烯转化率下降, 且随着 Zr 掺杂量的增加, 乙烯和丙烯的转化率逐渐下降。2.0% ZrSP-34 的乙烯和丙烯转化率明显下降, 这可能是因为 2.0% ZrSP-34 样品中过量的 Zr 没有进入分子筛骨架中, 使得形成的  $\text{ZrO}_2$  在分子筛表面抑制了烯烃分子的加氢, 导致乙烯和丙烯的转化率最低。同时可以看到, 烯烃转化率低时, 反应产物中乙烯和丙烯的占比相对较高。在该探针反应中, 进入反应器中分子筛催化剂上的反应原料的组成和流速是相同的, 酸性越强的分子筛, 烯烃转化率越高, 该结果与  $\text{NH}_3$ -TPD 结果相一致。

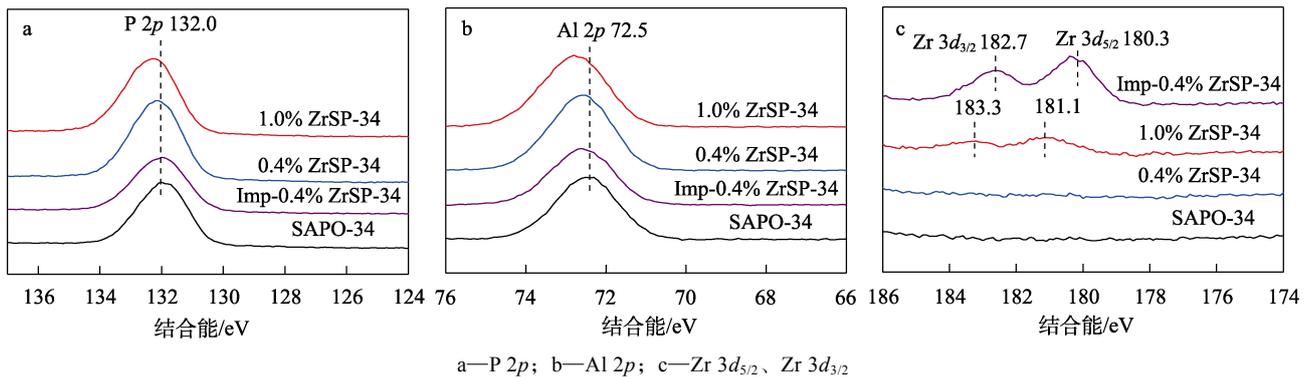
表 3 不同 SAPO-34 分子筛对乙烯和丙烯的加氢反应性能  
Table 3 Hydrogenation performances of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> over different SAPO-34 zeolites

样品	转化率/%		产物摩尔分数/%							
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> <sup>0</sup>	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	C <sub>3</sub> <sup>0</sup>	C <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C <sub>4</sub> <sup>0</sup>	C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>5+</sub>
SAPO-34	40.3	48.8	2.0	2.0	35.7	22.7	27.4	1.8	6.8	1.5
0.4% ZrSP-34	37.1	50.0	2.3	2.1	36.5	22.3	27.1	1.6	6.7	1.4
1.0% ZrSP-34	33.4	46.7	1.7	1.6	39.7	18.4	28.4	1.5	7.0	1.8
2.0% ZrSP-34	9.2	11.8	8.2	0.7	46.7	2.67	39.5	0.1	2.0	0.8

注: C<sub>2</sub><sup>0</sup>、C<sub>2</sub><sup>-</sup>、C<sub>3</sub><sup>0</sup>、C<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>4</sub><sup>0</sup>、C<sub>4</sub><sup>-</sup>、C<sub>5+</sub>分别指乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、丁烷、丁烯、碳原子数为 5 及以上的气态烃。

XPS 可用于定性分析及半定量分析, 是一种表面分析手段。采用 XPS 分析分子筛中各元素的相互作用和表面组成, 结果见图 7。从图 7a 中的 P 2p 谱图和图 7b 中的 Al 2p 谱图可以看出, 未改性的 SAPO-34 与浸渍制备的 Imp-0.4% ZrSP-34 的 Al 2p 和 P 2p 结合能几乎相同。而原位掺杂 Zr 后的样品的 Al 2p 和 P 2p 的结合能略有增加, 且当 Zr 掺杂量从 0.4% 增加到 1.0% 时, 这两个结合能均明显增加, 表明 Zr<sup>4+</sup> 进入分子筛骨架中。由图 7c 中 Zr 3d 的谱图和

结合能可以看出, 0.4% ZrSP-34 未出现 Zr 3d 的峰, 而当 Zr 掺杂量为 1.0% 时, 出现了微弱的 Zr 3d 峰, 此时 Zr 3d<sub>5/2</sub> 和 Zr 3d<sub>3/2</sub> 的结合能分别为 181.1 和 183.3 eV, 明显高于浸渍制备的 Imp-0.4% ZrSP-34 的 Zr 3d 结合能 (分别为 180.3 和 182.7 eV), 后者的结合能与单一氧化物 ZrO<sub>2</sub> 的 Zr 3d 结合能非常接近<sup>[36]</sup>, 表明 Imp-0.4% ZrSP-34 中的 Zr 主要以骨架外的 ZrO<sub>2</sub> 物种存在, 而 1.0% ZrSP-34 中的 Zr 则大部分进入分子筛骨架中<sup>[37]</sup>。



a—P 2p; b—Al 2p; c—Zr 3d<sub>5/2</sub>、Zr 3d<sub>3/2</sub>  
图 7 不同 SAPO-34 分子筛的 XPS 谱图

Fig.7 XPS spectra of different SAPO-34 zeolites

### 2.3 催化性能评价

在反应温度 400 °C、反应压力 2.5 MPa、分子筛与 GaZrO<sub>x</sub> 质量比为 1 : 5 时, 考察了不同分子筛与 GaZrO<sub>x</sub> 物理混合后对 STO 反应性能的影响, 结果见表 4。可以看出, Imp-0.4% ZrSP-34 与 GaZrO<sub>x</sub> 结合双功能催化剂 CO 转化率最低, 副产物 CH<sub>4</sub> 选择性达到 17.6%。这是因为在浸渍制备 Imp-0.4% ZrSP-34 时负载的 ZrO<sub>2</sub> 在分子筛外表面覆盖了 SAPO-34 的酸性点, 不利于中间产物的及时转化, 导致催化活性较差<sup>[22]</sup>。采用原位掺杂 Zn、Ce 合成的 0.4% ZnSP-34 和 0.4% CeSP-34 样品与未改性的 SAPO-34 相比, CO 转化率没有明显区别, 但 0.4% ZnSP-34 样品的 C<sub>2-4</sub><sup>-</sup> 选择性略有增加。采用 Zr 改性后, 0.4% ZrSP-34 样品的 CO 转化率从未改性前的 14.2% 提高到改性后的 16.4%, C<sub>2-4</sub><sup>-</sup> 选择性从 71.0% 增加到 77.5%, 继续增加 Zr 掺杂量时, 1.0% ZrSP-34 样品的 CO 转化率达到 21.2%, C<sub>2-4</sub><sup>-</sup> 选择性增加到

82.4%。当 Zr 掺杂量达到 2.0% 时, CO 转化率和 C<sub>2-4</sub><sup>-</sup> 选择性显著下降。

虽然烯烃加氢探针实验表明, 2.0% ZrSP-34 的加氢能力最弱, 有利于提高烯烃的选择性。但由于原位合成过程中过量的 ZrO<sub>2</sub> 覆盖在分子筛表面, 堵塞了孔道, 减少了反应活性位点, 不利于 CO 的转化; 另一方面, STO 反应为金属氧化物与分子筛组成的双功能催化剂进行的“接力催化”反应<sup>[5]</sup>, CO 转化率低表明反应中产生的中间产物少, 此时的反应产物烯烃在分子筛的酸性位点上容易过度加氢, 同时由于 2.0% ZrSP-34 分子筛的颗粒尺寸较大, 使得产物的扩散距离延长, 导致产物中的烯烃二次加氢生成烷烃<sup>[22]</sup>。结合 SEM、TEM 和 NH<sub>3</sub>-TPD 结果, 1.0% ZrSP-34 分子筛颗粒尺寸最小, 且分子筛的酸量 (1.34 mmol/g) 适中, 有利于传质和中间产物的及时转化, 因而具有最佳的催化活性和选择性。

在相同反应条件下, 将单独的 1.0% ZrSP-34 和

GaZrO<sub>x</sub>用于 STO 反应。得到单独 GaZrO<sub>x</sub> 氧化物的 CO 转化率为 5.0%, C<sub>2-4</sub><sup>-</sup> 选择性为 13.8%。单独 1.0% ZrSP-34 分子筛的 CO 转化率仅为 0.7%, C<sub>2-4</sub><sup>-</sup> 选择性为 27.5%。这些结果明显低于 GaZrO<sub>x</sub> 与 1.0% ZrSP-34 物理混合后的 CO 转化率和烯烃选择性。这

是因为,采用 OX-ZEO 双功能催化反应体系, GaZrO<sub>x</sub> 氧化物在高温下进行 CO 加氢后生成的中间产物,能够在 1.0% ZrSP-34 分子筛孔道内发生“接力催化”反应,使得反应不断向右进行,从而提高了 CO 转化率和低碳烯烃选择性。

表 4 不同 SAPO-34 分子筛与 GaZrO<sub>x</sub> 氧化物结合后催化 STO 反应性能  
Table 4 Catalytic performances of STO over different SAPO-34 zeolites combined with GaZrO<sub>x</sub> oxide

样品	CO 转化率/%	烃类 (不包括 CO <sub>2</sub> ) 选择性/%				C <sub>2-4</sub> <sup>-</sup> 时空收率/ [mL/(g·h)]
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2-4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>2-4</sub> <sup>0</sup>	C <sub>5+</sub>	
SAPO-34	14.2	4.9	71.0	20.4	3.6	96.5
Imp-0.4% ZrSP-34	6.4	17.6	37.9	38.6	5.8	22.0
0.4% CeSP-34	13.0	6.2	71.3	20.4	2.2	86.5
0.4% ZnSP-34	14.2	4.4	75.6	17.7	2.3	101.8
0.4% ZrSP-34	16.4	3.2	77.5	17.2	2.1	122.1
1.0% ZrSP-34	21.2	2.9	82.4	11.2	3.5	170.7
2.0% ZrSP-34	8.6	10.6	56.7	28.5	4.1	44.2

注: C<sub>2-4</sub><sup>-</sup> 指低碳烯烃, C<sub>2-4</sub><sup>0</sup> 指低碳烷烃 (乙烷、丙烷和丁烷)。

图 8 为 1.0% ZrSP-34 与 GaZrO<sub>x</sub> 结合制备的双功能催化剂在 2.5 MPa、400 °C、空速 6000 mL/(h·g)、m(GaZrO<sub>x</sub>):m(1% ZrSP-34) = 5:1 反应条件下的催化稳定性。可以看出,该催化剂在初始反应阶段活性先上升后降低,反应 15 h 后 CO 转化率基本保持不变,且反应 60 h 后催化剂未出现明显失活。反应产物低碳烯烃选择性在 10 h 后达到稳定。将本文制备的 GaZrO<sub>x</sub>/1.0% ZrSP-34 催化剂与文献报道的具有代表性的双功能催化剂进行了对比,结果列于表 5。可以发现,在相似的反应条件下,1.0% ZrSP-34 与 GaZrO<sub>x</sub> 结合制备的双功能催化剂低碳烯烃时空收率达到 170.7 mL/(g·h),具有较明显的优势。这主要是因为,1.0% ZrSP-34 分子筛颗粒尺寸小,强酸量适中,有利于提高催化活性并保持较高的

低碳烯烃选择性。

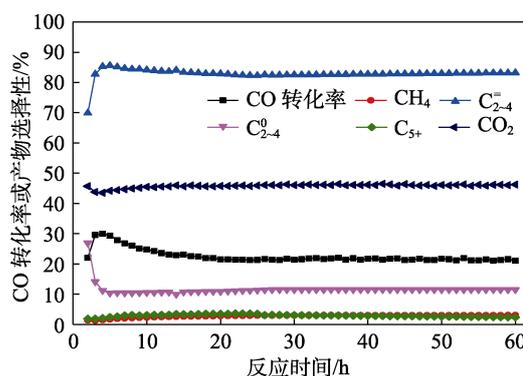


图 8 1.0% ZrSP-34 与 GaZrO<sub>x</sub> 结合后催化 STO 反应稳定性  
Fig. 8 Catalytic stability of 1.0% ZrSP-34 combined with GaZrO<sub>x</sub> for STO reaction

表 5 不同双功能催化剂催化 STO 反应性能的比较  
Table 5 Comparison of the catalytic performance for STO reaction over different bifunctional catalysts

双功能催化剂	反应条件			CO 转化率/%	烃类(除 CO <sub>2</sub> )选择性/%				CO <sub>2</sub> 选择性/%	C <sub>2-4</sub> <sup>-</sup> 时空收率/[mL/(g·h)]	文献
	温度/°C	压力/MPa	氢碳体积比		CH <sub>4</sub>	C <sub>2-4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>2-4</sub> <sup>0</sup>	C <sub>5+</sub>			
ZnCrO <sub>x</sub> /SAPO-34	400	2.5	2.5	17.0	2.0	80	94.0	4.0	45.0	100.8	[4]
ZnCrO <sub>x</sub> /SAPO-34(NS)	380	1.0	2.0	18.6	2.4	85.0	92.5	5.1	49.6	142.7	[38]
ZnCrO <sub>x</sub> /SAPO-18	380	1.0	2.0	19.9	2.3	68.6	84.8	2.9	49.2	124.8	[39]
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /SAPO-17	400	3.0	1.0	26.2	1.8	88.3	94.0	4.2	48.6	107.0	[40]
Zn-Zr/SAPO-34	400	1.0	2.0	11.0	4.0	74.0	92.0	4.0	45.0	51.5	[7]
Zn <sub>0.3</sub> Ce <sub>1.0</sub> Zr <sub>1.0</sub> O <sub>4</sub> /SAPO-34	350	3.0	2.0	15.2	6.8	70.8	87.4	5.8	25.6	179.0	[41]
Zr-In/SAPO-34	400	2.0	1.0	27.7	4.0	73.6	93.7	2.3	40.0	197.1	[42]
Mn-Ga/SAPO-34	400	2.5	2.0	13.7	2.1	88.3	96.1	1.8	45.0	89.6	[13]
GaZrO <sub>x</sub> /1.0% ZrSP-34	400	2.5	2.0	21.2	2.9	82.4	93.6	3.5	45.7	170.7	本工作

### 3 结论

采用不同金属 Me (Ce、Zn、Zr) 掺杂改性合成了 SAPO-34 分子筛, 并与 GaZrO<sub>x</sub> 金属氧化物结合制备了双功能催化剂用于 STO 反应, 研究了不同金属掺杂和 Zr 掺杂量改性对 SAPO-34 分子筛结构、物化性质及催化性能的影响。掺杂不同金属均合成了具有 CHA 结构的 SAPO-34 分子筛, 与掺杂 Ce 和 Zn 的样品相比, 掺杂 Zr 后的 ZrSP-34 分子筛结晶度相对较高, 且适量的 Zr 有利于减小 SAPO-34 的颗粒尺寸, Zr 过量时导致多余的 Zr 未完全进入分子筛骨架结构中, 以 ZrO<sub>2</sub> 形式存在于分子筛表面, 覆盖了酸性中心。Zr 掺杂量为 1.0% 时得到的 SAPO-34 分子筛颗粒尺寸最小, 平均粒径仅为 0.53 μm, 强酸量适中 (1.34 mmol/g)。在反应温度为 400 °C、压力为 2.5 MPa、空速 6000 mL/(h·g)、1.0% ZrSP-34 与 GaZrO<sub>x</sub> 质量比为 1:5 时, CO 转化率和 C<sub>2-4</sub> 选择性均达到最高值, 分别为 21.2% 和 82.4%。本文关于 SAPO-34 分子筛的研究结果对合成气直接转化制芳烃及制液体燃料等反应的双功能催化剂中其他分子筛, 如 ZSM-5 的理性设计可起到积极的贡献。

### 参考文献:

- [1] TORRES G 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.
- [2] 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.
- [3] XING Y (邢宇), ZHAO C X (赵晨曦), JIA G P (贾高鹏), *et al.* Fe/K/Mg—O—Al catalysts for direct production of lower olefins from syngas[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(5): 968-975.
- [4] JIAO F, LI J J, PAN X L, *et al.* Selective conversion of syngas to light olefins[J]. *Science*, 2016, 351(6277): 1065-1068.
- [5] ZHOU W (周伟), CHENG K (成康), ZHANG Q H (张庆红), *et al.* Relay catalysis in the conversion of syngas (in Chinese)[J]. *Chinese Science Bulletin (科学通报)*, 2021, 66(10): 1157-1169.
- [6] LI G, JIAO F, PAN X L, *et al.* Role of SAPO-18 acidity in direct syngas conversion to light olefins[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(21): 12370-12375.
- [7] 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.
- [8] LIU X, ZHOU W, YANG Y, *et al.* Design of efficient bifunctional catalysts for direct conversion of syngas into lower olefins via methanol/dimethyl ether intermediates[J]. *Chemical Science*, 2018, 9(20): 4708-4718.
- [9] YANG G N, MENG F H, ZHANG P, *et al.* Effects of preparation method and precipitant on Mn-Ga oxide in combination with SAPO-34 for syngas conversion into light olefins[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45: 7967-7976.
- [10] MENG F H, LI X J, ZHANG P, *et al.* Highly active ternary oxide ZrCeZnO<sub>x</sub> combined with SAPO-34 zeolite for direct conversion of syngas into light olefins[J]. *Catalysis Today*, 2020, 368: 118-125.
- [11] WANG M H, KANG J C, XIONG X W, *et al.* Effect of zeolite topology on the hydrocarbon distribution over bifunctional ZnAlO/SAPO catalysts in syngas conversion[J]. *Catalysis Today*, 2020, 371: 85-92.
- [12] FU Y, NI Y M, CHEN Z Y, *et al.* Achieving high conversion of syngas to aromatics[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 66: 597-602.
- [13] ZHANG P, MENG F H, LI X J, *et al.* Excellent selectivity for direct conversion of syngas to light olefins over a Mn-Ga oxide and SAPO-34 bifunctional catalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(20): 5577-5581.
- [14] CHENG K, ZHOU W, KANG J C, *et al.* Bifunctional catalysts for one-step conversion of syngas into aromatics with excellent selectivity and stability[J]. *Chem*, 2017, 3(2): 334-347.
- [15] LI N, JIAO F, PAN X L, *et al.* High-quality gasoline directly from syngas by dual metal oxide-zeolite (OX-ZEO) catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(22): 7400-7404.
- [16] YANG M, FAN D, WEI Y X, *et al.* Recent progress in methanol-to-olefins (MTO) catalysts[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50): 1902181.
- [17] PAN X L, JIAO F, MIAO D Y, *et al.* Oxide-zeolite-based composite catalyst concept that enables syngas chemistry beyond fischer-tropsch synthesis[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(11): 6588-6609.
- [18] GAO B B, YANG M, QIAO Y Y, *et al.* A low-temperature approach to synthesize low-silica SAPO-34 nanocrystals and their application in the methanol-to-olefins (MTO) reaction[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(20): 7569-7578.
- [19] LI J F (李俊汾), FAN W B (樊卫斌), DONG M (董梅), *et al.* Synthesis and MTO catalytic performance of SAPO-34[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2011, 32(3): 765-771.
- [20] YANG L L (杨浪浪), WANG W L (王伟林), MENG F H (孟凡会), *et al.* Advances in zeolite of bifunctional catalyst for direct hydrogenation of CO/CO<sub>2</sub>[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(8): 1561-1566, 1614.
- [21] HU X Q, YUAN L, CHENG S M, *et al.* GeAPSO-34 molecular sieves: Synthesis, characterization and methanol-to-olefins performance[J]. *Catalysis Communications*, 2019, 123: 38-43.
- [22] KIM T H, GIM M Y, HWANG G, *et al.* Effects of Ce/Al molar ratio in Ce-incorporated mesoporous SAPO-34 on the physicochemical property and catalytic performance in the selective production of light olefins via conversion of chloromethane[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 615: 118061.
- [23] SUN C, WANG Y Q, WANG Z, *et al.* Fabrication of hierarchical ZnSAPO-34 by alkali treatment with improved catalytic performance in the methanol-to-olefin reaction[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2018, 21(1): 61-70.
- [24] AGHAEI E, HAGHIGHI M, PAZHONHIYA Z, *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of nanostructured ZrAPSO-34 powder: Effect of Zr-loading on physicochemical properties and catalytic performance in conversion of methanol to ethylene and propylene[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 226: 331-343.
- [25] DONG X Q, LIU C, MIAO Q, *et al.* Comparison of catalytic performance of metal-modified SAPO-34: A molecular simulation study[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2019, 25(9): 270.
- [26] SEDIGHI M, GHASEMI M, SADEQZADEH M, *et al.* Thorough study of the effect of metal-incorporated SAPO-34 molecular sieves on catalytic performances in MTO process[J]. *Powder Technology*, 2016, 291: 131-139.
- [27] ZHANG P, MA L X, MENG F H, *et al.* Boosting CO<sub>2</sub> hydrogenation performance for light olefin synthesis over GaZrO<sub>x</sub> combined with SAPO-34[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 305: 121042.
- [28] TONG M L, HONDO E, GAPU C L, *et al.* Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to LPG over CuZnZr/MeSAPO-34 catalysts[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(22): 9328-9336.
- [29] ZHANG S C, WEN Z Y, YANG L, *et al.* Controllable synthesis of hierarchical porous petal-shaped SAPO-34 zeolite with excellent DTO performance[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 274: 220-226.
- [30] TONG M L, CHIZEMA L G, CHANG X N, *et al.* Tandem catalysis over tailored ZnO-ZrO<sub>2</sub>/MnSAPO-34 composite catalyst for enhanced light olefins selectivity in CO<sub>2</sub> hydrogenation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 320: 111105.