

# 低 CO<sub>2</sub> 选择性的合成气制轻烯烃双功能催化剂

黄伟东<sup>1</sup>, 郑和平<sup>2</sup>, 郭玉静<sup>1</sup>, 毛璐瑶<sup>1</sup>, 袁浩<sup>1</sup>, 唐建华<sup>1\*</sup>

(1. 四川大学 化工学院, 四川 成都 610065; 2. 四川煤炭产业集团有限责任公司, 四川 成都 610091)

**摘要:** 为开发高活性、高收率的合成气制轻烯烃 (STO) 双功能催化剂, 以六水合硝酸锌、九水合硝酸铬和九水合硝酸铝为原料, 通过共沉淀法制备非化学计量尖晶石 Zn-Cr-Al 氧化物 [ZCA- $x$ , 其中  $x$  为锌用量,  $x=n(\text{Zn})/[n(\text{Cr})+n(\text{Al})]$ ], 对其织构性质、晶体结构、形貌特征以及表面电荷性质进行了测试。结果表明, 添加过量锌能够促进晶体粒径减小, 表面氧空位增多。ZCA-1.25 中锌含量较为适宜, 将其与 SAPO-34 沸石分子筛结合为双功能催化剂用于 STO 性能研究, 在进气组成  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=2$ 、空速 3000 mL/(g<sub>cat</sub>·h)、3.2 MPa、400 °C 反应条件下, 实现 46.9% 的 CO 转化率, C<sub>2-4</sub> 烯烃收率高达 15.9%, 副产物 CO<sub>2</sub> 选择性仅为 29.2%。催化剂运行 100 h 后活性良好。

**关键词:** CO 转化; 轻烯烃; 双功能催化; 低 CO<sub>2</sub> 选择性; 氧空位; 催化技术

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 10-2092-07

## Bifunctional catalyst for conversion of syngas to light olefins with low CO<sub>2</sub> selectivity

HUANG Weidong<sup>1</sup>, ZHENG Heping<sup>2</sup>, GUO Yujing<sup>1</sup>, MAO Luyao<sup>1</sup>, YUAN Hao<sup>1</sup>, TANG Jianhua<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China; 2. Sichuan Coal Industry Group Limited Liability Company, Chengdu 610091, Sichuan, China)

**Abstract:** In order to develop bifunctional catalyst for conversion of syngas to light olefins (STO) with high catalytic activity and high yield, non-stoichiometric spinel Zn-Cr-Al oxide [ZCA- $x$ , where  $x$  is the molar ratio of Zn/(Cr+Al), that is Zn content] was prepared by co-precipitation of zinc nitrate hexahydrate, chromium nitrate nonahydrate and aluminum nitrate nonahydrate, and the texture, crystal structure, morphology and surface charge properties were then measured. The results showed that excessive zinc addition could reduce crystal particle size and increase the surface oxygen vacancy. ZCA-1.25, with a suitable zinc content, was then composited with SAPO-34 zeolite, and its STO performance as a bifunction catalyst was then analyzed. Under the reaction conditions of inlet  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=2$ , space velocity 3000 mL/(g<sub>cat</sub>·h), 3.2 MPa, 400 °C, CO conversion of 46.9% was achieved with the light olefins yield as high as 15.9% and the selectivity of CO<sub>2</sub> by product only 29.2%. Meanwhile, the catalyst maintained good activity after running for 100 h.

**Key words:** CO conversion; light olefins; bifunctional catalysis; low CO<sub>2</sub> selectivity; oxygen vacancies; catalysis technology

轻烯烃 (C<sub>2-4</sub>) 是重要的化工基础原料, 其需求量逐年递增, 国内供需矛盾巨大。中国的轻烯烃来源主要依赖于石油裂解, 然而石油缺口高达 70% (进口量超过 5 亿 t/a), 因此, 开发非石油基转化工艺, 如从煤等经合成气制轻烯烃, 成为当前的主要研究

方向<sup>[1]</sup>。相较于经甲醇制烯烃, 合成气制轻烯烃 (STO) 中的一步法直接转化工艺所涉及的装置少、流程短, 具有显著的经济效益潜质<sup>[2-5]</sup>。

JIAO 等<sup>[6]</sup>基于双功能催化转化策略, 通过部分还原的 ZnCrO<sub>x</sub> 与 SAPO-34 沸石组合, 用于 STO 催

收稿日期: 2022-04-25; 定用日期: 2022-06-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220393

基金项目: 国家自然科学基金 (22178236, 21878194)

作者简介: 黄伟东 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: 2019223075152@scu.edu.cn。联系人: 唐建华 (1970—), 男, 教授, E-mail: tangjianhua@scu.edu.cn。

化实现 CO 转化率 17%、轻烯烃收率 8.02%，其中烯烃选择性高达 80% (不计 CO<sub>2</sub>)，突破了传统费托合成中 Anderson-Schulz-Flory (ASF) 分布对烯烃选择性的限制，成为极具应用潜力的技术路线。尽管对 MnO<sub>x</sub>/SAPO-34<sup>[7]</sup>、Zn-CrO<sub>x</sub>/MOR<sup>[8]</sup>、Zn-ZrO<sub>2</sub>/SSZ-13<sup>[9]</sup>、In-ZrO<sub>x</sub>/SAPO-34<sup>[10]</sup>、Zn-AlO<sub>x</sub>/SAPO-34<sup>[11]</sup> 以及 Zn-CrO<sub>x</sub>/AIPO-18<sup>[12]</sup> 等催化剂用于 STO 催化性能的研究较多，极大地提高了轻烯烃的选择性，但仍存在副产物 CO<sub>2</sub> 选择性较高的缺陷，其选择性通常为 40%~50%<sup>[6-12]</sup>，并且少有对催化剂稳定性考察的报道，这阻碍了轻烯烃收率的进一步提升和该工艺的工业应用。为解决 STO 双功能催化剂 CO<sub>2</sub> 选择性高、轻烯烃收率低、催化过程不稳定等缺点，重点围绕氧化物优化进行研究，以提高烯烃收率为研究目的，制备表面具有丰富活性位点的氧化物用于 STO 催化反应。

利用 ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 结构相似但晶胞尺寸不同的特点<sup>[13]</sup>，制备 Zn-Cr-Al 氧化物，以键长差异促进晶体畸变，并添加过量锌形成非化学计量尖晶石，促进材料表面形成丰富氧空位，提升对 CO 和 H<sub>2</sub> 吸附解离的反应活性<sup>[14]</sup>。筛选较优氧化物，经过制备过程优化后与 SAPO-34 结合为双功能催化剂，用于 STO 催化反应，通过优化工艺参数得到高活性、高收率的催化剂。利用 XRD、BET、SEM-EDS、HRTEM 以及 XPS 对氧化物的织构性质、晶相组成、形貌特征和表面电荷性质进行表征，探究其构效关系，为开发具有工业应用价值的 STO 催化剂提供基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

六水合硝酸锌、九水合硝酸铬、九水合硝酸铝、无水碳酸铵，AR，成都市科隆化学品有限公司；SAPO-34 分子筛， $n(\text{Si}) : n(\text{Al}) = 1 : 2$ ，南开大学催化剂厂（同一批次）；合成气比例  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 1、2、3、4$ ，均以摩尔分数为 4% 的氩气作内标，重庆瑞信气体有限公司。

催化剂活性评价装置为自组装；Agilent 8890 气相色谱仪，美国 Agilent 公司；Bruker D8 Advance X 射线广角衍射仪，美国布鲁克公司；ASAP 2460 比表面积及孔径分析仪，美国麦克仪器公司；配备 DS2300 型 EDS 附件的 JSM-7610F 扫描电子显微镜、JEM-2100F 高分辨透射电子显微镜，日本电子株式会社；ESCALAB X 射线光电子能谱仪，美国赛默飞世尔公司。

### 1.2 Zn-Cr-Al 氧化物的制备

以共沉淀法制备 ZCA-1.25 为例，称取六水合硝酸锌 14.87 g (0.05 mol)、九水合硝酸铬 9.6 g

(0.024 mol) 和九水合硝酸铝 6.0 g (0.016 mol) 共同溶于 100 mL 去离子水中配制成溶液 I。另称取无水碳酸铵 10.57 g (0.11 mol) 溶于 100 mL 去离子水中配制成沉淀剂 II。于 70 °C 水浴中并流滴加 I、II 溶液后静置老化 3 h，过滤洗涤至滤液 pH 为 7.0~7.5，滤饼于烘箱中 150 °C 干燥 6 h，所得固体经 500 °C 煅烧后得到氧化物 ZCA-1.25。固定  $n(\text{Cr}) : n(\text{Al}) = 1.2 : 0.8$ ，改变硝酸锌和沉淀剂用量，按此方法制备一系列氧化物 ZCA-*x*，其中 *x* 为锌用量，即  $n(\text{Zn})/[n(\text{Cr})+n(\text{Al})]$ 。ZnO、ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 均按照上述共沉淀法制备，相应复合金属溶液均按照分子式中金属离子物质的量比配制。ZnO/ZCA-0.5 样品通过将 ZnO、ZCA-0.5 等质量比混合研磨制备。

### 1.3 结构表征

用 XRD 测定样品物相组成，射线源为 Cu K<sub>α</sub> ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ )，扫描范围为 10°~90°，步长 0.02°，扫描速度 5 (°)/min。用 SEM 进行样品形貌观察和 EDS 能谱分析，工作电压为 15 kV。用 HRTEM 进行高倍形貌、选区电子衍射等表征，加速电压 200 kV。用比表面积及孔径分析仪对样品织构性质进行测定，将 100 mg 待测样品经脱气处理并称重后放入仪器进行自动分析。用 XPS 对样品表面进行扫描，激发源为 Al K<sub>α</sub> ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ )，测试电压和电流分别为 15 kV、10 mA，以 C 1s = 284.8 eV 校准数据。

### 1.4 催化反应活性评价

在连续固定床不锈钢管式反应器中进行合成气制轻烯烃实验，内衬 6 mm 石英管。首先，称取氧化物 ZCA-*x* 和 SAPO-34 粉末各 200 mg 研磨混合后装填于石英衬管。反应前，在 2.0 MPa 下，6000 mL/(g<sub>cat</sub>·h)，以 40 mL/min H<sub>2</sub> 气流在 310 °C 下对催化剂进行原位还原处理 1 h，以暴露表面氧空位；随后，将  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2$  的合成气引入反应器于 400 °C 下反应，文中非特别说明即均为此反应条件。产物经冷凝分离水分后，气体进入 GC 在线检测（内标法）烃类分布后排空。催化性能评价按下式计算：

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

$$\text{CO}_2 \text{ 选择性} / \% = \frac{\alpha x(\text{CO}_{2\text{outlet}})}{x(\text{CO}_{\text{inlet}}) - \alpha x(\text{CO}_{\text{outlet}})} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{C}_n\text{H}_m \text{ 选择性} / \% = \frac{nx(\text{C}_n\text{H}_m_{\text{outlet}})}{\sum_1^n nx(\text{C}_n\text{H}_m_{\text{outlet}})} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{C}_{2-4} = \text{收率} / \% = \frac{\alpha x(\text{C}_{2-4})}{x(\text{CO}_{\text{inlet}}) - \alpha x(\text{CO}_{\text{outlet}})} \times 100 \quad (4)$$

式中： $\alpha$  为氩气内标换算因子； $x(\text{CO}_{\text{inlet}})$  和  $x(\text{CO}_{\text{outlet}})$  分别为反应器进出口气体 CO 摩尔分数，%； $x(\text{CO}_{2\text{outlet}})$

为反应器出口气体中  $\text{CO}_2$  摩尔分数, %;  $n$  为碳数;  $x(\text{C}_n\text{H}_m \text{ outlet})$  为尾气中对应碳氢数气体摩尔分数, %;  $x(\text{C}_{2-4})$  为尾气中轻烯烃摩尔分数, %。数据均在反应平衡后收集, 甲醇含量低于检测下限故忽略不计, 碳平衡含量均达到 95% 以上。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

对合成的 ZCA- $x$  氧化物进行 XRD 分析, 结果如图 1 所示;  $\text{ZnO/ZCA-0.5}$ 、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  的 XRD 分析, 如图 2 所示。可以看出, 该氧化物仍具有尖晶石特征峰信号, 但是其衍射峰相比于  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  的衍射峰均向更高角度移动, 说明 Al 的引入导致晶胞减小。结合图 2 与图 1 可见, ZCA- $x$  的 (311) 衍射峰在  $2\theta = 36.4^\circ$ , 而  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  的 (311) 晶面衍射峰分别为  $2\theta = 35.9^\circ$ 、 $2\theta = 37.0^\circ$ , 对比其他各晶面均表明 ZCA- $x$  的各衍射峰处于  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  衍射峰值之间, 符合  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  到  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  的转化过程。考虑到  $\text{Al}^{3+}$  离子半径 (0.054 nm) 小于  $\text{Cr}^{3+}$  离子半径 (0.061 nm), 掺杂  $\text{Al}^{3+}$  不改变局部  $\text{Cr}^{3+}$  配位环境及  $\text{Cr-O}$  键长 (0.1992 nm), 但  $\text{M}^{3+}-\text{O}$  平均键长由于  $\text{Al}^{3+}$  的引入而减小至 0.1951 nm<sup>[13]</sup>, 这种键长变化有助于晶格发生畸变形点缺陷, 并且经过实验探究表明, 该畸变程度在  $n(\text{Cr}) : n(\text{Al}) = 1.2 : 0.8$  时达到最大。

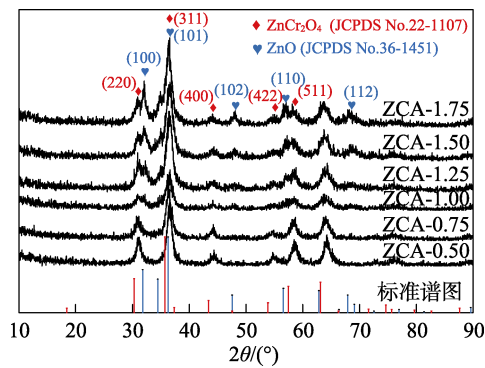


图 1 ZCA- $x$  的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of ZCA- $x$

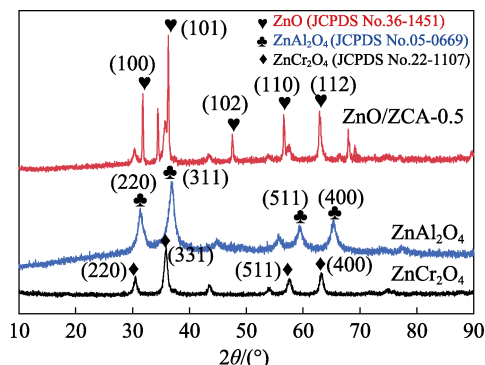


图 2 不同氧化物的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD patterns of different oxides

从图 1 还可看出, 随着锌用量从 0.50 增至 1.00, ZCA- $x$  氧化物仍未出现明显的  $\text{ZnO}$  特征衍射峰, 表明稍过量的  $\text{ZnO}$  成功溶入晶胞内形成非化学计量的固溶体, 而图 2 中  $\text{ZnO/ZCA-0.5}$  (以共沉淀制备  $\text{ZnO}$  后与 ZCA-0.5 物理混合) 出现明显的  $\text{ZnO}$  特征峰, 且半峰宽较窄, 峰形尖锐。当锌用量较多时, ZCA-1.75 中出现明显归属于六方  $\text{ZnO}$  的衍射峰, 表明样品溶出  $\text{ZnO}$  侧相, 使样品结晶度降低。

### 2.2 BET 分析

ZCA- $x$  氧化物的织构性质见表 1。比较发现, ZCA-1.25 比表面积显著高于其他样品, 高比表面积有利于催化剂表面暴露出更多活性位点, 增加反应气与活性位点的碰撞几率, 从而提升  $\text{CO}$  转化率。分析认为, 该样品比表面积显著增大归因于其丰富的介孔结构, 通过孔容计算以及  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线证实氧化物为介孔材料, 且 ZCA-1.25 的介孔量最多, 有利于反应过程中气体的扩散, 促进了反应的进行。对晶粒尺寸的估算表明, ZCA 氧化物的平均晶粒尺寸基本在 10 nm 以内, 并且适当添加锌能够降低其尺寸, 通过 HRTEM 图像对晶粒统计表现出同样的趋势, 印证了 XRD 的结论。其中, ZCA-1.25 的晶粒尺寸较小, 催化活性增强可能归因于较小颗粒的表面上活性位点数量较多<sup>[15]</sup>。

表 1 ZCA- $x$  氧化物的织构性质

Table 1 Texture properties of samples with different zinc content

样品名	比表面 积/( $\text{m}^2/\text{g}$ )	孔容/( $\text{cm}^3/\text{g}$ )		平均孔 径/nm	平均晶粒 尺寸/nm	
		$V_{\text{micro}}$	$V_{\text{meso}}$		$D_{\text{calc}}^{\text{a}}$	$D_{\text{stat}}^{\text{b}}$
ZCA-0.50	62.96	0.0154	0.19	7.76	9.2	9.9
ZCA-1.00	56.49	0.0064	0.22	9.74	7.3	7.1
ZCA-1.25	107.66	0.0064	0.40	10.56	6.3	6.6
ZCA-1.75	66.52	0.0084	0.25	14.35	8.8	9.1

注: a—基于 Scherrer 公式估算,  $2\theta = 36.5^\circ$ ; b—基于对 HRTEM 图像进行晶粒统计。

### 2.3 SEM-EDS 分析

通过 SEM 对 ZCA-1.25、SAPO-34 以及二者混合双功能催化剂 (ZCA-1.25/SAPO-34) 的形貌特征进行观察, 结果见图 3。图 3a 表明, ZCA-1.25 纳米颗粒表面吉布斯自由能较高易自发形成微米级疏松颗粒, 具有丰富的孔结构。由图 3b 看出, SAPO-34 呈立方体形貌, 尺寸为 3~5  $\mu\text{m}$ 。通过物理研磨混合两组分, 可使氧化物分散附着到分子筛颗粒表面, 如图 3c 和 d 所示, 缩短两种活性组分的接触距离, 有利于及时转移反应中间体, 使氧化物上形成的甲醇进入分子筛腔体内进行进一步偶联转化。对 ZCA-1.25 进行 EDS 能谱分析, 如图 4 所示。元素

分布表明, Zn<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>金属离子分散度高, 未见 ZnO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等物种形成的局部元素聚集, 与 XRD 表征结果一致。

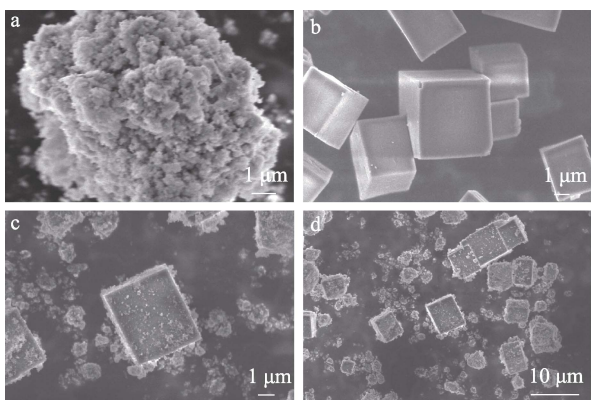


图 3 ZCA-1.25 (a)、SAPO-34 (b) 和 ZCA-1.25/SAPO-34 双功能催化剂 (c、d) 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of ZCA-1.25 (a), SAPO-34 (b) and their mixed samples (c, d)

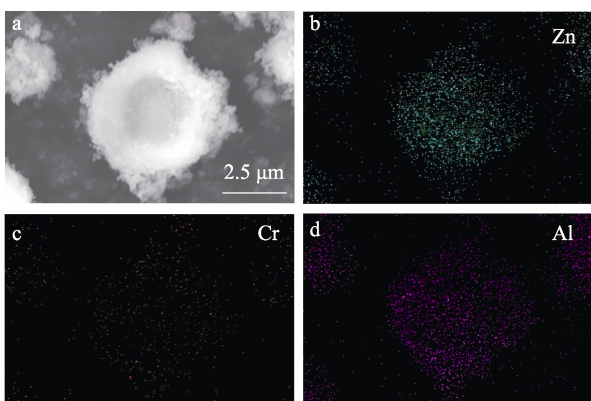


图 4 ZCA-1.25 的 EDS 图

Fig. 4 EDS images of ZCA-1.25

### 2.4 HRTEM 分析

通过高分辨透射电子显微镜对 ZCA-1.25 的晶粒尺寸和晶面间距进行分析, 结果见图 5。

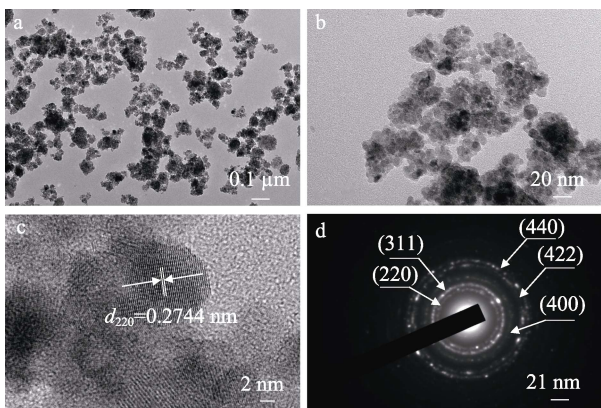


图 5 ZCA-1.25 的 HRTEM 图 (a~c) 及选区电子衍射图 (d)  
Fig. 5 HRTEM images (a~c) and selective electron diffraction analysis (d) of ZCA-1.25

由图 5a、b 可见, 经过分散后颗粒呈尺寸约为 100 nm 的团聚物, 更接近实验条件下与 SAPO-34 混合后的状态。图 5c 表明, 含有过量锌的 ZCA-1.25 尖晶石(220)晶面间距略有减小 (标准值  $d=0.2947$  nm), 归因于 Zn<sup>2+</sup> 占据三价离子八面体配位使晶胞尺寸减小。图 5d 为该样品选区电子衍射结构分析, 其衍射图呈光环状表明样品为多晶尖晶石结构, 与 XRD 分析结果一致。

### 2.5 XPS 分析

ZCA-x 的 O 1s 结合能拟合结果如图 6 所示。处于较低结合能的峰归属于晶格氧 (O<sub>lattice</sub>)<sup>[16]</sup>, 观察到随着锌用量从 0.50 增至 1.25 时, 该峰结合能从 530.32 eV 降至 529.58 eV, 这归因于 Zn<sup>2+</sup> 与 Cr<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup> 的无序交换导致 Zn<sup>2+</sup> 配位不饱和, 需要由晶格氧提供电荷平衡, 从而降低结合能。较高结合能的峰则被分配给表面缺陷氧 (O<sub>defect</sub>), 经 H<sub>2</sub> 部分还原缺陷氧从而暴露出表面氧空位<sup>[7,17]</sup>。比较不同样品中缺陷氧的占比, 发现 ZCA-1.25 的表面氧空位占比最丰富, 是 ZCA-1.25 催化性能显著提升的关键原因, 氧空位作为一种特殊的点缺陷能够有效调控材料表面的电子结构, 导致周围原子重排, 从而能够吸附活化 CO, 并在 Zn—O 结构异裂解离质子氢的辅助下高效转化<sup>[18-20]</sup>。

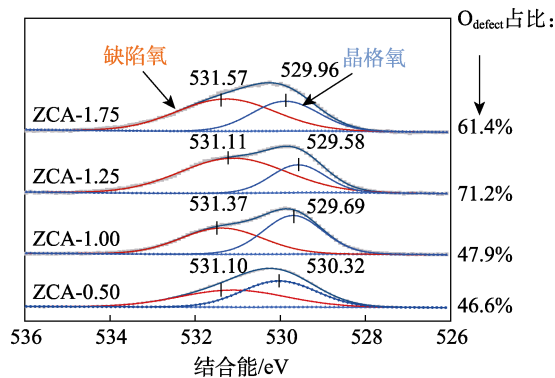


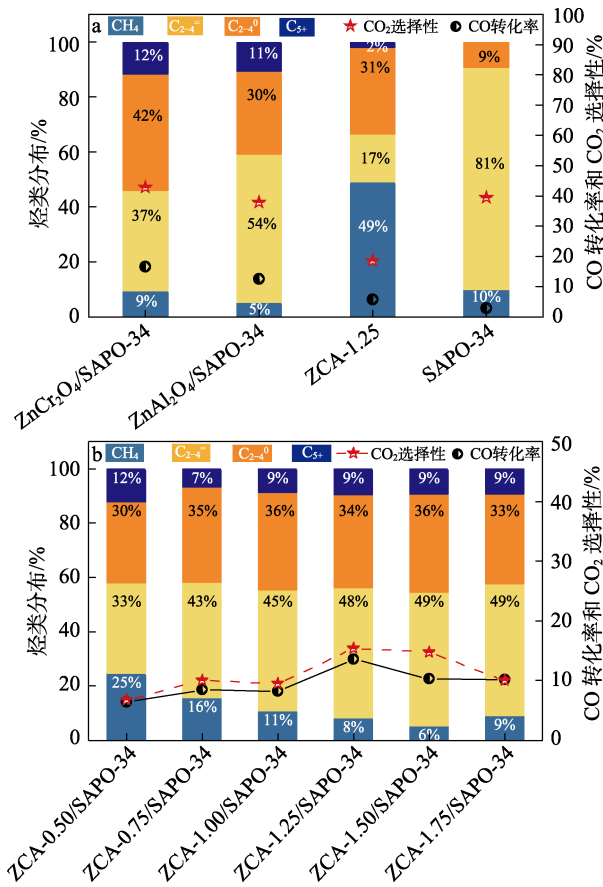
图 6 ZCA-x 的 O 1s 能谱及反卷积峰拟合图

Fig. 6 O 1s spectra and deconvolution peak fitting of ZCA-x

### 2.6 催化性能评价

使用商购 SAPO-34 与不同尖晶石结构氧化物结合为双功能催化剂, 经过常压 H<sub>2</sub> 还原后通入反应气考察其 STO 催化活性, 结果见图 7a。将氧化物与分子筛组合为双功能催化剂时, 其催化活性与选择性显著优于单独使用氧化物或分子筛。图 7b 为锌用量不同的 ZCA-x/SAPO-34 双功能催化剂对合成气制轻烯烃的催化性能。由图 7b 可见, 随着锌用量的增多, CO 转化率先升高后降低, ZCA-1.25/SAPO-34 的 CO 转化率最高, 为 13.9%。主要是因为, 添加锌促进形成非化学计量尖晶石, 含有丰富的氧空位

能提高催化活性。当锌过量添加导致 CO 转化率下降, 归因于催化剂溶出六方纤锌矿 ZnO, 覆盖表面氧空位进而抑制了 CO 的活化解离。



反应条件: 2.0 MPa, 空速 6000 mL/(g<sub>cat</sub>·h), n(H<sub>2</sub>)/n(CO)=2  
图 7 不同组分 (a) 和 ZCA-x/SAPO-34 (b) 催化性能评价  
Fig. 7 Catalytic performance of different catalytic components (a) and ZCA-x/SAPO-34 (b)

## 2.7 工艺优化及稳定性测试

ZCA-1.25/SAPO-34 催化剂在不同工艺条件下的催化性能如表 2 所示。可以看出, 虽然降低空速导致烯烃选择性略微下降, 但显著提升了 CO 转化率, 有利于烯烃收率提升。适当提高原料进气中氢碳物质的量比也能促进 CO 的转化, 但过量的 H<sub>2</sub> 导致中间体过度加氢成为甲烷和烷烃, 进而使烯烃选择性显著下降, 因此, C<sub>2-4</sub> 收率随 H<sub>2</sub> 物质的量的增加而逐渐下降。适当提高压力有利于增强反应气与活性位点的碰撞几率, 促进反应发生, C<sub>2-4</sub> 收率随着压力增大呈现先增后减的趋势, 在 3.2 MPa 下 C<sub>2-4</sub> 收率较高。通过工艺条件优化, 最终在原料气为 n(H<sub>2</sub>)/n(CO)=2、400 °C、空速 3000 mL/(g<sub>cat</sub>·h)、3.2 MPa 的反应条件下获得了 46.9% 的 CO 转化率, 轻烯烃收率 15.9%, 特别是 CO<sub>2</sub> 选择性仅 29.2%, 远低于文献报道的 40%~50%<sup>[6-12]</sup>。

在进气 n(H<sub>2</sub>)/n(CO)=2、400 °C、2.0 MPa、3000 mL/(g<sub>cat</sub>·h) 条件下进行了 100 h 长周期实验以考察其稳定性, 如图 8 所示。可以看出, 催化剂运行 100 h 没有明显失活, 反应后催化剂无明显积炭, 碳含量仅 2.06% (使用后的废催化剂), 说明 ZCA-1.25/SAPO-34 双功能催化剂具有良好的稳定性。多次实验证明, 该催化剂具备可重复使用性, 有工业应用潜力。

## 2.8 构效关系

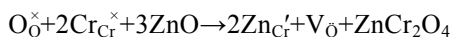
表征结果和催化剂活性评价表明, 非化学计量氧化物 ZCA-1.25 相较于化学计量 ZCA-0.5 具有更丰富的介孔结构和表面氧空位, 对 CO 和 H<sub>2</sub> 吸附解离具有更优的活性, 能够显著提升轻烯烃收率。

表 2 ZCA-1.25/SAPO-34 催化剂在不同工艺条件下的催化性能

Table 2 Catalytic performance of ZCA-1.25/SAPO-34 catalyst under different process conditions

编号	压力/MPa	空速/[mL/(g <sub>cat</sub> ·h)]	n(H <sub>2</sub> )/n(CO)	CO 转化率/%	CO <sub>2</sub> 选择性/%	烃类分布/%				C <sub>2-4</sub> <sup>-</sup> 收率/%
						CH <sub>4</sub>	C <sub>2-4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>2-4</sub> <sup>0</sup>	C <sub>5+</sub>	
1	2.0	3000	1	35.5	32.0	15.0	59.2	16.9	8.9	14.3
2		4500		29.6	26.6	12.6	62.3	14.5	10.6	13.5
3		6000		27.3	26.7	10.9	62.9	15.4	10.8	12.6
4		9000		23.5	20.4	12.7	64.8	12.4	10.2	12.1
5		12000		19.2	19.2	13.8	66.5	11.1	8.6	10.3
6	2.0	3000	1	35.5	32.0	15.0	59.2	16.9	8.9	14.3
6			2	37.9	21.6	9.3	43.0	16.0	31.6	12.8
7			3	45.1	16.7	18.2	31.6	23.4	26.9	11.9
8			4	61.5	13.3	44.9	13.4	23.8	17.9	7.2
6	2.0	3000	2	37.9	21.6	9.3	43.0	16.0	31.6	12.8
9	3.2			46.9	29.2	10.8	47.9	19.2	22.0	15.9
10	4.0			39.3	24.0	10.5	39.3	19.8	30.4	11.8

分析认为, 其活性与八面体配位的 Zn<sup>2+</sup> 有关, 过量 ZnO 溶入晶胞导致氧空位数量增多。如图 9 所示, 化学计量尖晶石中, 三价离子占据八面体配位中心, 大部分 Zn<sup>2+</sup> 占据四面体, 少量占据八面体。当过量 ZnO 溶入晶体形成非化学计量尖晶石, 部分锌促进晶格氧和八面体配位中心的三价离子逃逸形成肖特基缺陷(配体空位), 并在无穷远处形成新的晶体, 其余锌则占据八面体配位, 由氧缺陷提供电荷补偿<sup>[21]</sup>, 过程如下:



其中, O<sub>0</sub><sup>×</sup>代表在晶格氧位置上的氧; Cr<sub>Cr</sub><sup>×</sup>代表在晶格铬上的 Cr; Zn<sub>Cr</sub><sup>×</sup>代表在晶格铬上的 Zn; V<sub>0</sub><sup>×</sup>代表晶格氧上的空位, 即氧空位。

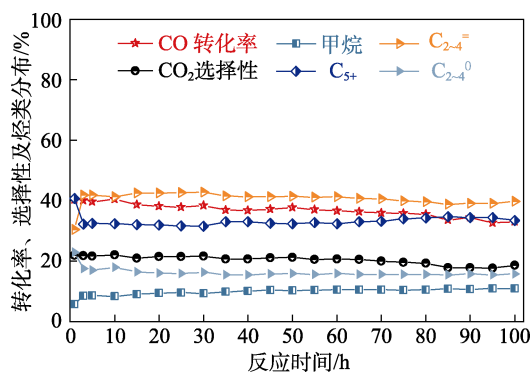
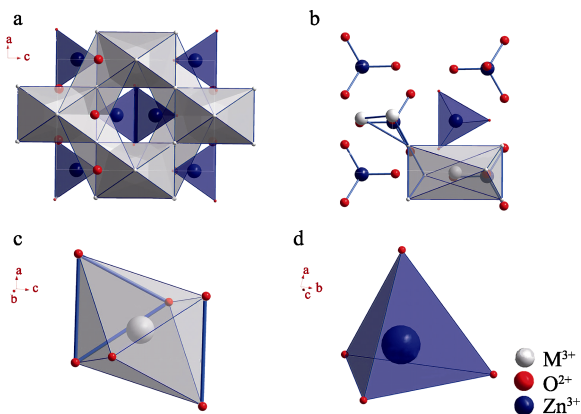


图 8 ZCA-1.25/SAPO-34 双功能催化剂的稳定性

Fig. 8 Stability of ZCA-1.25/SAPO-34 bifunctional catalyst



a、b—晶胞结构模型; c—M<sup>3+</sup>八面体; d—M<sup>2+</sup>四面体

图 9 ZCA-1.25 尖晶石结构模型

Fig. 9 ZCA-1.25 spinel structure model

因此, 过量 ZnO 溶入晶体过程中, Zn<sup>2+</sup> 与八面体配位中心的三价离子发生无序交换, 该过程伴随着氧空位的生成。CO 在氧空位上吸附, 随后 H<sub>2</sub> 在 ZnO 位点上吸附异裂的 H<sup>\*</sup> 与 CO 顺序反应逐步生成 CHO<sup>\*</sup> 和 CH<sub>2</sub>O<sup>\*</sup>, 随后 H<sup>\*</sup> 与 CH<sub>3</sub>O<sup>\*</sup> 基团上的 C 或 O 发生反应分别生成 CH<sub>4</sub> 或 CH<sub>3</sub>OH, 这取决于 CH<sub>3</sub>O<sup>\*</sup> 与氧空位结合强度, 通常较弱的 CH<sub>3</sub>O<sup>\*</sup> 吸附导致生成甲醇中间体<sup>[18]</sup>。甲醇中间体进入 SAPO-34 沸石笼

中, 通过“烃池循环”进一步转化生成轻烯烃<sup>[22-23]</sup>。

该催化剂能显著降低 CO<sub>2</sub> 选择性, 由于该氧化物锌含量较高, 能够抑制水煤气反应。甲醇在高温下的 C—C 偶联过程会脱去 H<sub>2</sub>O, 动力学上有利于水煤气变换反应 (WGS) 发生<sup>[9]</sup>, 即 H<sub>2</sub>O 与 CO 转化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>。考虑到 H<sub>2</sub> 在 Zn—O 结构上易发生吸附异裂<sup>[24]</sup>, 在 ZCA-1.25 中较高的 Zn 含量能够促进 H<sub>2</sub> 的解离, 可能间接抑制 WGS 反应中 H<sub>2</sub> 脱附的过程, 有利于降低 CO<sub>2</sub> 选择性。此外, RETHWISCH 等<sup>[25]</sup>认为, WGS 反应活性与载体酸碱性有关, 通常表面酸性越强, 越能够增强 M—O 键强度, 从而抑制 WGS 活性。由于作为活性中心的氧空位具有路易斯酸性, 因此, 氧化物表面的氧空位点可能在促进 FTO 活性的同时也抑制了 WGS 活性。但在锌含量考察实验中, 可能受到动力学控制导致这种抑制作用与锌含量变化的相关性不明显, 因此, 后续工作需要对该催化体系开展相应的动力学研究。

### 3 结论

(1) ZCA-1.25 具有优异的 STO 催化性能, 归因于 Cr<sup>3+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 离子半径不同, 引起尖晶石晶格畸变, 促进生成点缺陷, 并且过量 ZnO 溶解形成非化学计量尖晶石, 减小晶粒尺寸以及促进表面生成丰富氧空位。

(2) 在 400 °C、3000 mL/(g<sub>cat</sub>·h)、3.2 MPa、原料气 n(H<sub>2</sub>)/n(CO)=2 的反应条件下, ZCA-1.25/SAPO-34 双功能催化剂催化 STO 实现 46.9% 的 CO 转化率, 轻烯烃收率 15.9%, 其中 CO<sub>2</sub> 选择性仅 29.2%。

(3) 对于催化剂能较好抑制 CO<sub>2</sub> 选择性的现象, 可能是由于催化剂表面丰富的 Zn—O 结构促进 H<sub>2</sub> 异裂解离, 有效降低了 WGS 反应活性, 从而抑制 CO<sub>2</sub> 生成。为深入解释其抑制机理, 将在之后的研究中开展对反应的表现活化能动力学探究。

(4) ZCA-1.25/SAPO-34 双功能催化剂反应 100 h 活性没有明显下降, 无积炭沉积现象, 表明该催化剂具备较强稳定性, 具有工业应用开发前景。

### 参考文献:

- [1] BAO J, YANG G, YONEYAMA Y, *et al*. Significant advances in C1 catalysis: Highly efficient catalysts and catalytic reactions[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(4): 3026-3053.
- [2] LIU Y T, DENG D H, BAO X H. Catalysis for selected C1 chemistry[J]. Chem, 2020, 6(10): 2497-2514.
- [3] AN Y L, LIN T J, YU F, *et al*. Advances in direct production of value-added chemicals via syngas conversion[J]. Science China Chemistry, 2017, 60(7): 887-903.
- [4] GALVIS T, DEJONG K P. Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: A review[J]. ACS Catalysis, 2013, 3(9): 2130-2149.
- [5] LIU R (刘蓉), WANG P F (王鹏飞), ZHA F (查飞), *et al*. Preparation of rare earths modified SAPO-34 and its catalysis performance in synthesis of light olefins from CO<sub>2</sub> hydrogenation[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2016, 33(4): 413-418, 425.

- [6] JIAO F, LI J J, PAN X L, *et al.* Selective conversion of syngas to light olefins[J]. *Science*, 2016, 351(6277): 1065-1068.
- [7] 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.
- [8] JIAO F, PAN X L, GONG K, *et al.* Shape-selective zeolites promote ethylene formation from syngas *via* a ketene intermediate[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(17): 4692-4696.
- [9] 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.
- [10] SU J J, WANG D, WANG Y D, *et al.*, Direct conversion of syngas into light olefins over zirconium-doped indium (III) oxide and SAPO-34 bifunctional catalysts: Design of oxide component and construction of reaction network[J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(7): 1536-1541.
- [11] NI Y M, LIU Y, CHEN Z Y, *et al.* Realizing and recognizing syngas-to-olefins reaction *via* a dual-bed catalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(2): 1026-1032.
- [12] SU J J, ZHOU H B, LIU S, *et al.* Syngas to light olefins conversion with high olefin/paraffin ratio using ZnCrO<sub>2</sub>/AlPO-18 bifunctional catalysts[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1297.
- [13] VERGER L, DARGAUD O, ROUSSE G, *et al.* Spectroscopic properties of Cr<sup>3+</sup> in the spinel solid solution ZnAl<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub>[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2016, 43(1): 33-42.
- [14] PIERO G D, TRIFIRO F, VACCARI A. Non-stoichiometric Zn-Cr spinel as active phase in the catalytic synthesis of methanol[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1984, (10): 656-658.
- [15] LI N, JIAO F, PAN X, *et al.* Size effects of ZnO nanoparticles in bifunctional catalysts for selective syngas conversion[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(2): 960-966.
- [16] BATTISTONI C, PAPAARAZZO E, DUMOND Y, *et al.* X ray photoelectron spectra of the spinel systems CdCr<sub>3</sub>In<sub>2-x</sub>S<sub>4</sub>[J]. *Solid State Communications*, 1983, 46(4): 333-336.
- [17] TAN L, YANG G, YONEYAMA Y, *et al.* Iso-butanol direct synthesis from syngas over the alkali metals modified Cr/ZnO catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 505: 141-149.
- [18] MA S C, HUANG S D, LIU Z P. Dynamic coordination of cations and catalytic selectivity on zinc-chromium oxide alloys during syngas conversion[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(8): 671-677.
- [19] WANG J, LI G, LI Z, *et al.* A highly selective and stable ZnO-ZrO<sub>2</sub> solid solution catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol[J]. *Science Advances*, 2017, 3(10): 1-10.
- [20] MCCLUSKEY M D. Defects in advanced electronic materials and novel low dimensional structures[M/OL]. Woodhead Publishing, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-08-102053-1.00001-6.
- [21] GRIMES R W, BINKS D J, LIDIARD A B. The extent of zinc oxide solution in zinc chromate spinel[J]. *Philosophical Magazine A*, 1995, 72(3): 651-668.
- [22] HAW J F, SONG W G, MARCUS D M, *et al.* The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2003, 36(5): 317-326.
- [23] WANG W, JIANG Y, HUNGER M. Mechanistic investigations of the methanol-to-olefin (MTO) process on acidic zeolite catalysts by in situ solid-state NMR spectroscopy[J]. *Catalysis Today*, 2006, 113(1): 102-114.
- [24] BOCCUZZI F, GARRONE E, ZECCHINA A, *et al.* Infrared study of ZnO surface properties: II. H<sub>2</sub>-CO interaction at room temperature[J]. *Journal of Catalysis*, 1978, 51(2): 160-168.
- [25] RETHWISCH D G, DUMESIC J A. Adsorptive and catalytic properties of supported metal oxides: III. Water-gas shift over supported iron and zinc oxides[J]. *Journal of Catalysis*, 1986, 101(1): 35-42.

(上接第 2059 页)

- [21] ZHANG K, ZHANG Y, MENG X, *et al.* Light-triggered theranostic liposomes for tumor diagnosis and combined photodynamic and hypoxia-activated prodrug therapy[J]. *Biomaterials*, 2018, 185: 301-309.
- [22] LU S, NEOH K G, KANG E T, *et al.* Mucoadhesive polyacrylamide nanogel as a potential hydrophobic drug carrier for intravesical bladder cancer therapy[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2015, 72: 57-68.
- [23] SAHATSAPAN N, ROJANARATA T, NAGAWHIRUNPAT T, *et al.* 6-Maleimidohexanoic acid-grafted chitosan: A new generation mucoadhesive polymer[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 202: 258-264.
- [24] WILHELM M, ZHAO C L, WANG Y, *et al.* Poly(styrene-ethylene oxide) block copolymer micelle formation in water: A fluorescence probe study[J]. *Macromolecules*, 1991, 24(5): 1033-1040.
- [25] KOLESNYK I, KONOVALOVA A, KHARCHENKO K, *et al.* Enhanced transport and antifouling properties of polyethersulfone membranes modified with  $\alpha$ -amylase incorporated in chitosan-based polymeric micelles[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 591(1): 117605.
- [26] LUO T T, HAN J T, ZHAO F, *et al.* Redox-sensitive micelles based on retinoic acid modified chitosan conjugate for intracellular drug delivery and smart drug release in cancer therapy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 215(1): 8-19.
- [27] CHENG G, MI L, CAO Z, *et al.* Functionalizable and ultrastable zwitterionic nanogels[J]. *Langmuir*, 2010, 26(10): 6883-6906.
- [28] RAYMOND P B, PHILIP G P, HELEN A S, *et al.* Generation of oxygen deficiency in cell culture using a two-enzyme system to evaluate agents targeting hypoxic tumor cells[J]. *Radiation Research Society*, 2008, 170(5): 651-660.
- [29] ZHOU X, WU H W, LIU Y G, *et al.* Oral delivery of insulin with intelligent glucose-responsive switch for blood glucose regulation[J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2020, 18(1): 96-122.

(上接第 2077 页)

- [32] SUI X N, BARY S, ZHOU W B. Changes in the color, chemical stability and antioxidant capacity of thermally treated anthocyanin aqueous solution over storage[J]. *Food Chemistry*, 2016, 192: 516-524.
- [33] BI Y H, CHI X W, ZHANG R, *et al.* Highly efficient extraction of mulberry anthocyanins in deep eutectic solvents: Insights of degradation kinetics and stability evaluation[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2020, 66: 102512.
- [34] PERON D V, FRAGA S, ANTELO F. Thermal degradation kinetics of anthocyanins extracted from jucara (*Euterpeedulis* Martius) and "Italia" grapes (*Vitis vinifera* L.), and the effect of heating on the antioxidant capacity[J]. *Food Chemistry*, 2017, 232: 836-840.
- [35] MERCALI G D, JAESCHKE D P, TESSARO I C, *et al.* Degradation kinetics of anthocyanins in acerola pulp: Comparison between ohmic and conventional heat treatment[J]. *Food Chemistry*, 2013, 136(2): 853-857.
- [36] YANG W, KAIMAINEN M, JÄRVENPÄÄ E, *et al.* Red beet (*Beta vulgaris*) betalains and grape (*Vitis vinifera*) anthocyanins as colorants in white currant juice—Effect of storage on degradation kinetics, color stability and sensory properties[J]. *Food Chemistry*, 2021, 348: 128995.
- [37] FANG F, ZHANG X L, LUO H H, *et al.* An intracellular laccase is responsible for epicatechin-mediated anthocyanin degradation in litchi fruit pericarp[J]. *Plant Physiology*, 2015, 169(4): 2391-2408.
- [38] OREN-SHAMIR M. Does anthocyanin degradation play a significant role in determining pigment concentration in plants[J]. *Plant Science*, 2009, 177(4): 310-316.