合成气转化中的接力催化

周伟, 成康*, 张庆红, 王野*

厦门大学化学化工学院, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 能源材料化学协同创新中心, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005

* 联系人, E-mail: kangcheng@xmu.edu.cn; wangye@xmu.edu.cn

2020-10-15 收稿, 2020-11-23 修回, 2020-11-24 接受, 2020-11-25 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFB0602201)和国家自然科学基金(91945301, 22072120, 21972116, 21673188)资助

摘要 合成气(CO和H₂混合气)作为十分重要的C₁化学平台分子, 将其高选择性地转化为碳氢化合物特定目标产物是C₁化学核心。在经典费托合成过程中, C—C键的生长服从聚合机理, 目标产物选择性低。近年来研究者通过设计金属(氧化物)和分子筛构筑的双功能或多功能催化剂, 利用接力催化策略对不同反应进行耦合, 成功实现了合成气高选择性制液体燃料如汽油、航空煤油、柴油及大宗化学品如低碳烯烃、芳烃、C₂₊含氧化合物。本文概述了近年来接力催化在合成气转化中的研究进展, 讨论了影响催化性能的关键因素如催化剂组成, 分子筛的酸性质、孔结构以及双组分间的亲密度等, 并对接力催化策略应用在合成气转化中的未来发展进行了展望。

关键词 合成气, 接力催化, 反应耦合, 液体燃料, 大宗化学品

富煤、贫油是我国能源分布的特点, 长期以来我国依靠进口原油来满足能源以及重要有机化学品的需求。2019年, 我国进口石油5.1亿吨, 对外依存度超过70%。一旦国际石油供应出现动荡, 将对国家经济发展和能源安全产生严重影响^[1]。因此, 迫切需要发展高效利用非油基资源的途径来减少对石油资源的依赖。以合成气(H₂ + CO)为平台分子, 将煤、气(天然气、页岩气以及煤层气)和生物质转化为液体燃料(汽油、航空煤油和柴油)和大宗化学品如低碳烯烃(乙烯、丙烯和丁烯)、芳烃以及C₂₊含氧化合物(乙酸甲酯、乙酸和乙醇)是一条切实可行的路径。费托合成(Fischer-Tropsch synthesis, FTS)是催化转化合成气制C₂₊碳氢化合物的经典过程。该反应是20世纪初由德国科学家Franz Fischer和Hans Tropsch发现^[2]。合成气在费托催化剂如Fe、Co、Ru上主要经历以下4个步骤^[3,4]: 首先CO和H₂分子在金属催化剂表面发生解离吸附; 然后解离得到的C物种加氢生成CH_x(0 ≤ x ≤ 3)单体; 这些不稳定单体进行C—C偶联生成更高碳的C_nH_m中间体或者进一步加

氢生成甲烷; 最后C_nH_m物种加氢或脱氢生成对应碳数的烷烃或者烯烃。因为费托金属表面上C—C键的形成服从聚合机理, 产物组成服从Anderson-Shulz-Flory (ASF)分布, 导致FTS中的特定产物选择性受限。另外从反应机理上可以看出, 通过费托合成很难获得分子结构更为复杂的目标产物, 如芳烃或者环烷烃。因此如何将合成气高选择性地定向转化为特定化学品具有巨大挑战。

近年来, 国内外多个研究团队利用接力催化(relay catalysis)策略, 在合成气直接制液体燃料^[5,6]、大宗化学品^[7-9]等方面取得重大突破(图1), 相关产物选择性成功突破了ASF分布的限制。针对合成气制液体燃料, 通过将费托催化剂与裂解/异构化/氢解催化剂进行耦合, 巧妙地将高碳产物以接力方式进行精准裁剪, 使液体燃料选择性大幅度提高。针对合成气制大宗化学品, 通过将甲醇合成催化剂与甲醇制碳氢化合物/羰基化催化剂耦合, 将多步骤的反应过程集成在一起, 实施可控的接力催化反应, 成功实现合成气直接高选择性制大宗

引用格式: 周伟, 成康, 张庆红, 等. 合成气转化中的接力催化. 科学通报, 2021, 66: 1157–1169

Zhou W, Cheng K, Zhang Q H, et al. Relay catalysis in the conversion of syngas (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1157–1169, doi: 10.1360/TB-2020-1309

图1 合成气经接力催化直接制液体燃料以及大宗化学品
Figure 1 Direct conversion of syngas to liquid fuels or basic chemicals via relay catalysis

化学品。本文将对近年来通过接力催化方式实现合成气直接高选择性制液体燃料以及大宗化学品的最新进展进行系统总结。

1 合成气经接力催化制液体燃料

如上文所述,合成气经费托过程制液体燃料产物分布广,特定馏分选择性低。根据ASF分布模型,汽油($C_5\sim C_{11}$)、航煤($C_8\sim C_{16}$)和柴油($C_{10}\sim C_{20}$)经费托合成过程的极限选择性分别为48%、41%和40%。工业上,费托合成初级产物需要进一步的加氢处理来提高液体燃料选择性与品质。为了提高合成气直接转化产物中液体燃料选择性,研究者们通过接力催化方式将费托合成与加氢裂解(hydrocracking)/异构化(isomerization)反应进行耦合,设计的双功能催化剂成功实现了合成气直接高选择性制液体燃料,产物选择性成功突破了ASF分布限制。该催化剂中酸性分子筛常被用作第二功能组分对费托合成初级产物进行裂解及异构化。最近研究发现,活性金属颗粒也能通过氢解(hydrogenolysis)来裁剪高碳烃,增加液体燃料选择性。本节将综述影响液体燃料高选择性生成的关键因素,如金属颗粒尺寸、分子筛的拓扑结构、酸性质、孔结构等,探讨裂解以及氢解反应机理,为设计具有高选择性液体燃料的双功能催化剂提供理论依据及技术支持。

1.1 合成气制汽油

从耦合方式来看,主要有4类耦合方式的双功能催化剂用于合成气制汽油:双床层模式、物理混合模式、核壳结构模式、负载型模式。后两种模式的双功能催化剂往往表现出更高的汽油选择性,将在这里进行重点介绍。众所周知,汽油的品质(辛烷值)与异构烷烃含量正相关。因此在追求汽油的高选择性生成的同

时,也要提高其异构烷烃含量,保证汽油的品质。

对于核壳结构模式的双功能催化剂,通常是将分子筛作为壳,把传统费托催化剂封装在其内作核。核壳结构的构筑,不仅能稳定活性金属组分延长催化剂的寿命,还能提供特殊微环境促进合成气的高效转化^[10,11]。Tsubaki课题组^[12-15]报道了一系列以Co/SiO₂或者Co/Al₂O₃为核,以分子筛ZSM-5或者beta为壳的核壳双功能催化剂用于合成气制汽油的研究。他们将Co/SiO₂或者Co/Al₂O₃加入到合成分子筛的母液中,通过控制水热合成时间来控制分子筛壳的厚度。这些催化剂表现出60%~70%的C₅~C₁₁选择性,其中异构烷烃与正构烷烃比值(C_{iso}/C_n)处于2~4之间。由于该类核壳结构催化剂的壳较厚,较长的扩散距离增加了产物过度裂解可能性,因此CH₄以及C₂~C₄低碳烷烃选择性偏高。Sun等人^[16]采用铁铝合金作为铁前驱体和铝源,在水热合成Raney Fe@H-ZSM-5时,原位脱掉的铝作为铝源为分子筛提供酸性位,脱铝后的铁铝合金形成了多孔结构的铁,保证了催化剂的高活性。在合成气转化中,Raney Fe@H-ZSM-5展现出93%的CO转化率,71%的C₅~C₁₁选择性。研究表明,H-ZSM-5不仅能够裂解/异构化高碳烃,保障C₅~C₁₁馏分的高选择性,还能稳定碳化铁活性相,表现出优异的催化稳定性。

通过浸渍法将费托活性金属直接负载到微孔分子筛上来构筑双功能催化剂是一种比较简单的制备方法。与传统氧化物负载型催化剂相比,该类双功能催化剂C₅~C₁₁选择性有一定程度的提升^[17]。由于微孔分子筛较长的微孔孔道,导致产物存在严重的扩散限制而增加了过度裂解的几率。该类催化剂往往表现出较高的低碳烷烃以及甲烷选择性。此外,微孔分子筛通常容易发生积碳以及孔道堵塞,导致催化剂快速失活。Kang等人^[18]使用碱处理的方法制备了一系列介孔H-ZSM-5(meso-ZSM-5)分子筛。通过调节NaOH浓度,使介孔尺寸控制在3.8~7.2 nm。制得的介孔分子筛不仅保留了微孔分子筛的择型催化特征,还具有发达的孔道结构。他们评价了浸渍法制备的Ru基双功能催化剂。研究发现,在微孔Ru/H-ZSM-5催化剂上,C₅~C₁₁选择性为47%,甲烷选择性为15%,而Ru/H-meso-ZSM-5展现出更高的C₅~C₁₁选择性。C₅~C₁₁选择性与介孔孔径呈火山型变化趋势。当介孔孔径为5.5 nm,C₅~C₁₁选择性达到最高为79%, C_{iso}/C_n 为2.7,且甲烷选择性降至5%。此外,介孔的引入提高了催化剂的传质能力,CO转化率也有一定程度促进。Cheng等人^[19]采用相似的策略制备出Ru/meso-

beta双功能催化剂。当meso-beta介孔尺寸为4.4 nm时,表现出77%的 $C_5\sim C_{11}$ 选择性以及2.7的 C_{iso}/C_n 比。相比于Fe、Co费托催化剂,Ru属于贵金属,价格昂贵,难以实现工业应用。因此研究者们采用Co金属来替代Ru进行负载型催化剂的制备。一般认为,Co的粒径以及还原度会显著影响费托合成的催化性能^[20,21]。Cheng等人^[22]采用NO/Ar气氛来热处理 $Co(NO_3)_2$ /meso-ZSM-5前驱体,将Co纳米颗粒控制在8~10 nm范围内且保持高的还原度。当介孔孔径为5.8 nm时, $C_5\sim C_{11}$ 选择性达到70%,甲烷选择性为7.7%。另外, $C_5\sim C_{11}$ 选择性以及 C_{iso}/C_n 比随着meso-ZSM-5分子筛上Brönsted酸(B酸)密度的增加而提高,而 C_{12+} 选择性逐渐降低。

为了探究加氢裂解对费托产物选择性的影响,Cheng等人^[22]用正十六烷模型分子在Co/H-meso-ZSM-5进行加氢裂解反应实验。从动力学方面来讲,长碳链碳氢化合物更容易被裂解。研究发现,在模拟费托合成反应条件下,正十六烷在Co/H-meso-ZSM-5上的裂解活性超过70%。主要产物是 $C_4\sim C_{12}$ 烷烃,且含有大量相应的异构体(图2(a))。这些结果表明在费托反应中,介孔酸性分子筛基双功能催化剂可以高效地催化高碳正构烷烃进行加氢裂解和异构化。因此费托合成-分子筛双功能催化剂上的反应历程是,合成气先在费托催化剂上转化为分布宽、碳链长的碳氢化合物;然后通过接力催化方式, C_{12+} 正构烷烃在金属活性位脱氢生成对应的正构烯烃,正构烯烃在具有B酸位的介孔分子筛上通过碳正离子中间体发生加氢裂解和异构化,从而显著提高了最终产物中 $C_5\sim C_{11}$ 选择性(图2(b))。分子筛的介孔结构和足够的酸密度是实现 $C_5\sim C_{11}$ 高选择性的关键。通过对分子筛介孔尺寸以及酸密度优化,双功能催化

剂上 $C_5\sim C_{11}$ 选择性可达70%~80%, C_{iso}/C_n 值处于1.5~3.5。

1.2 合成气制柴油

与原油提炼的柴油相比,通过合成气制备的柴油中硫含量以及芳烃含量更低。因此来源于合成气制得的柴油更易满足日益严格的环境法规标准^[23]。由于ASF分布限制,传统费托催化剂上 $C_{10}\sim C_{20}$ 柴油馏分选择性不超过40%。可以通过B酸位的介孔分子筛将 C_{21+} 高碳烃进行裁剪,一定程度上可以提高 $C_{10}\sim C_{20}$ 选择性。如Co/H-meso-Y催化剂^[24]表现出47%的 $C_{10}\sim C_{20}$ 选择性,高于传统费托催化剂Co/SiO₂或者Co/Al₂O₃。但是高碳烃在酸性分子筛上也会发生异构化,导致大量异构烃的生成。与汽油不同的是,柴油的品质(正十六烷值)与直链烷烃正相关,即越多的直链烷烃意味柴油品质越好。所以异构化的发生大大降低了柴油的品质。如何实现合成气直接高选择性制高品质的柴油具有一定挑战性。

Peng等人^[24]发现无酸性的Co/Na-meso-Y催化剂在合成气转化反应中表现出优异的 $C_{10}\sim C_{20}$ 选择性。在230°C, $H_2/CO=2$, 3 MPa反应条件下, $C_{10}\sim C_{20}$ 选择性达到60%,突破了ASF分布限制。同时, $C_{10}\sim C_{20}$ 馏分中主要是直链烷烃,具有较高的正十六烷值,确保了柴油的品质。研究发现,Co的粒径显著影响 $C_{10}\sim C_{20}$ 选择性。当Co粒径从27 nm减小至8.4 nm时, $C_{10}\sim C_{20}$ 选择性从50%逐渐增加至60%。进一步减小其粒径, $C_{10}\sim C_{20}$ 选择性有所下降,同时CH₄以及 $C_5\sim C_9$ 烃选择性增加。此外,Y型分子筛的介孔孔径是影响 $C_{10}\sim C_{20}$ 选择性的另一个关键因素。在一定孔径范围内(4~15 nm),孔径的增加有利于

图2 合成气制汽油中的接力催化。(a) 正十六烷在Co/H-meso-ZSM-5双功能催化剂上反应的产物分布;(b) 双功能催化剂上合成气经裂解机理制汽油的反应路径

Figure 2 Relay catalysis in conversion of syngas to gasoline. (a) Product distribution for conversion of $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ over Co/H-meso-ZSM-5 bifunctional catalyst. (b) Reaction pathway for direct conversion of syngas to gasoline over bifunctional catalyst via hydrocracking mechanism

$C_{10}\sim C_{20}$ 的选择性, 而更大的孔径则表现出更高的 C_{21+} 馏分选择性而导致 $C_{10}\sim C_{20}$ 选择性降低. 除了Co的粒径以及分子筛的孔径, 助剂引入也能促进 $C_{10}\sim C_{20}$ 馏分生成. Kang等人^[25]将MnO引入Co/Na-meso-Y催化剂中. 当Mn/Co比为0.21时, $C_{10}\sim C_{20}$ 和 C_{10+} 选择性分别达到65%和83%. 另外Co-Mn/Na-meso-Y催化剂展现出优异的稳定性, 在反应1000 h后未见失活.

为了理解为何无酸性的Co/Na-meso-Y催化剂表现出优异的 $C_{10}\sim C_{20}$ 选择性, Peng等人^[24]在Co/Na-meso-Y催化剂上进行了氢气氛围下的正十六烷催化转化实验. 结果表明, 正十六烷可以被高效地转化, 且主要产物为直链的 $C_{10}\sim C_{15}$ 烃以及甲烷(图3(a)). 这一产物分布与加氢裂解得到的产物分布(图2(a))大相径庭, 因此排除Co/Na-meso-Y催化剂上发生裂解反应的可能性. 早期研究表明, 在第VIII族金属上, 直链烷烃可以通过烃基中间体进行氢解反应, 使直链烷烃末端C-C键发生断裂而生成甲烷和更低碳的烃^[26-28]. 因此我们认为在无酸性的Co/Na-meso-Y催化剂上, 正十六烷C-C键的断裂主要以氢解脱甲基方式(methanolysis)进行: 即在金属Co上, 正构烷烃进行逐级的脱甲基化反应(图3(b))^[29,30]. 进一步研究发现, 适中的Co粒径以及分子筛介孔孔径是正十六烷进行高效氢解、避免过度氢解的关键. 因此在无酸性的Co/Na-meso-Y催化剂上, 合成气首先在Co活性金属上进行费托合成. 随后 C_{21+} 高碳的直链烷烃在金属Co上接力继续进行氢解, 使高碳烃的C-C键逐级断裂而提高 $C_{10}\sim C_{20}$ 馏分选择性. 通过对Co粒径以及分子筛介孔孔径的优化, $C_{10}\sim C_{20}$ 选择性可达60%(图3(b)).

此外, 最近有研究发现通过简单地对催化剂改性, 可以制备出不同类型液体燃料. Cheng等人^[31]通过调变封装在介孔 SiO_2 中Co的粒径来改变液体馏分选择性. 实验表明, 具有7.2 nm粒径的Co@meso- SiO_2 催化剂可以得到66%的 $C_{10}\sim C_{20}$ 选择性, 而在11.4 nm的Co@meso- SiO_2 催化剂上具有更高的 $C_5\sim C_{11}$ 选择性(62%). 他们的研究发现, 更小粒径的金属活性Co具有更强吸附碳物种(C^*)的能力. 因而有利于 CH_4 生成, 从而促进碳链的增长. Li等人^[32]通过简单的离子交换来调整meso-Y分子筛的酸性. 研究发现, Y型分子筛的介孔结构和酸性质是调控产物选择性的关键. 在保证活性金属钴的还原度、粒径大小以及分布相似条件下, Ce、La、K改性的Co/meso-Y催化剂分别展现出74%、72%和58%的汽油、航空煤油和柴油选择性. 各类燃料选择性远超ASF分布预测值. 同时所制备的各类液体燃料都具有高的辛烷值或者正十六烷值, 油品品质能够满足不同类型内燃机的使用标准. 另外, 针对双功能费托催化体系, Li等人^[32]在ASF分布基础上, 引入了裂解贡献度 β 参数, 扩展的双参数(α , β)模型可以更加准确地描述双功能费托催化体系中的产物分布.

2 合成气经接力催化制大宗化学品

大宗化学品例如低碳烯烃、芳烃被广泛用于生产塑料、合成橡胶以及医药等生活必需品; C_{2+} 含氧化合物(包括乙酸甲酯、乙酸和乙醇)可用作燃料添加剂、食品调味剂以及绿色有机溶剂等方面. 以合成气为原料, 现行的工艺一般通过甲醇平台分子多步法制备大宗化学品(图4①路线). 尽管多步法中目标产物选择性

图3 合成气制柴油中的接力催化. (a) 正十六烷在Co/Na-meso-ZSM-5双功能催化剂上反应的产物分布; (b) 双功能催化剂上合成气经氢解机理制柴油的反应路径

Figure 3 Relay catalysis in conversion of syngas to diesel fuel. (a) Product distribution for conversion of $n-C_{16}H_{34}$ over Co/Na-meso-ZSM-5 bifunctional catalyst; (b) reaction pathway for direct conversion of syngas to diesel fuel over bifunctional catalyst via hydrogenolysis mechanism

图4 合成气制大宗化学品(包括低碳烯烃、芳烃和 C_{2+} 含氧化合物)的反应路径

Figure 4 The routes for transformation of syngas into basic chemicals (including lower olefins, aromatics and C_{2+} oxygenates)

高,但繁琐的工艺以及高的能耗增加了生产成本。虽然可以利用改性费托催化剂直接制备化学品,但目标产物选择性较低,一般不超过60%(图4②路线)。近年来,研究者利用接力催化策略,将多步法中各个步骤耦合在一起,成功实现了合成气直接高选择性制大宗化学品(图4③路线)。接力催化路径不仅强化了反应过程,保证了目标产物的高选择性合成(选择性超过80%)。研究还发现合成气中的 H_2 以及CO可以分别地提高催化剂稳定性以及产物选择性。

2.1 合成气制备低碳烯烃

很长一段时间,研究人员主要通过改性费托催化剂来提高合成气转化产物中低碳烯烃选择性。与Co基相比,Fe基催化剂上C-C偶联能力及对C-C双键的加氢能力更弱,往往展现出较高的低碳烯烃选择性,因此前期研究主要围绕Fe基催化剂^[33]。de Jong团队^[34]通过Na和S元素对负载型Fe催化剂进行修饰,在低CO转化率(1%左右)时,低碳烯烃选择性高达61%。北京大学马丁团队^[35]以Zn作为结构助剂,Na作为电子助剂,通过简单的共沉淀法合成具有尖晶石结构的Fe-Zn-0.81Na三元催化剂。在340°C, 1 MPa反应条件下,CO转化率为77%,总烯烃选择性维持在79%。但低碳烯烃选择性仅为38%。近期,上海高等研究院孙予罕团队^[36]发现棱镜型的 Co_2C 催化剂表现出优异的低碳烯烃选择性。在相对温和条件下(250°C, 0.1 MPa),该催化剂上CO转化率为32%,低碳烯烃选择性达到60.8%,同时甲烷选择性低至5%。一系列原位表征和理论计算表明,暴露的{101}和{020} Co_2C 晶面有利于低碳烯烃的生成,同时很好地降低了甲烷选择性。在费托合成中,通过载体的调变,结构助剂、电子助剂的修饰,活性相晶面的调控使低碳烯烃选择性有显著提高,但仍然很难突破ASF分

布限制。另外费托催化剂上甲烷选择性普遍偏高。如何高选择性催化转化合成气制低碳烯烃,降低甲烷选择性具有极大的挑战。

理论上,将具有合成气制甲醇(syngas to methanol, STM)和甲醇制烯烃(methanol to olefins, MTO)功能的催化组分整合在一起,有可能实现低碳烯烃的直接高选择性合成。早期研究中,研究人员曾将经典的低温制甲醇催化剂(如CuZnAl催化剂或负载型Pd基催化剂)与酸性沸石分子筛进行耦合,得到的主要产物为低碳烷烃(LPG)和甲烷^[37,38],原因主要是烯烃易被加氢饱和。因此想要实现两个“性格”迥异的反应耦合,需要克服如下挑战。首先,由于动力学原因,MTO反应往往需要在大于400°C的较高温度下进行。而在这样的高温下,STM过程是热力学不利的。热力学计算表明,在400°C, $H_2/CO = 2, 3$ MPa时,STM的CO理论平衡转化率仅为0.5%。但在接力MTO反应后,由于反应平衡拉动,CO平衡转化率可提高至80%以上。其次,在高温条件下,合成气在传统甲醇合成催化剂上的主要产物是甲烷而非甲醇,因此需要寻找合适的高温制甲醇催化剂。然而在高温、高氢气气氛条件下,如何避免低碳烯烃的过度加氢是高选择性合成低碳烯烃的关键因素。

2016年,包信和团队^[39]报道了一种由 $ZnCrO_x$ 氧化物和介孔SAPO-34(MSAPO)组成的双功能催化剂用于合成气转化研究。他们发现该催化剂表现出优异的低碳烯烃选择性。在400°C, $H_2/CO=1.5, 2.5$ MPa反应条件下,CO转化率为17%,低碳烯烃选择性达到80%。他们提出烯酮(CH_2CO)是该催化体系的中间体。这一新路径被称为OX-ZEO。近期,该研究团队基于OX-ZEO体系,设计了 $ZnCrO_x/MOR$ 双功能催化剂,成功实现了合成气直接高选择性制乙烯,乙烯选择性高达80%^[40]。与此同时,本课题组^[41]也开发了一种 $ZnO-ZrO_2/SAPO-34$ 双功能

催化剂. 在400°C, $H_2/CO=2$, 1.0 MPa反应条件下, 表现出11%的CO转化率以及74%的低碳烯烃选择性. 研究发现, ZnO-ZrO₂固溶体氧化物是一种优异的高温制甲醇催化剂. 在400°C反应条件下, 甲醇/二甲醚选择性高达97%. 由于受热力学限制, CO转化率仅为1%. 接力SAPO-34分子筛后, 甲醇全部转化为低碳烯烃. 同时由于热力学平衡拉动, CO转化率提升至10%左右. 我们认为甲醇/二甲醚是ZnO-ZrO₂/SAPO-34双功能催化体系的关键中间体, 把这样的经甲醇中间体直接制低碳烯烃过程称为syngas-methanol-olefins(SMO)过程. 综上所述, 无论经烯酮还是甲醇/二甲醚中间体, 这类复合氧化物和分子筛构筑的双功能催化剂表现出80%左右的低碳烯烃选择性, 远超ASF分布预测值(58%). 这一新策略开辟了合成气转化以及CO₂加氢转化的新路线^[8,42].

Liu等人^[43,44]进一步拓展了其他氧化物如具有尖晶石结构的ZnAl₂O₄以及分子筛如具有CHA拓扑结构的SSZ-13在合成气转化中的应用. 他们考察了影响双功能催化剂性能的关键因素, 例如Zn/Zr比、分子筛酸性质以及孔结构、两组分间的亲密度等(图5). 研究发现, Zn的引入大大提高了双功能催化剂上CO转化率, 但过量的Zn会使低碳烯烃过度加氢为低碳烷烃. 适量的Zn含量是保证低碳烯烃在高选择性下, 尽可能提高催化剂活性的一个关键因素. 此类催化剂除氧化物的优化外, 分子筛性质的调控也至关重要. 与MTO反应相比, 合成气制低碳烯烃反应通常在高压H₂氛围进行. Senger和Radom^[45]通过实验和理论计算证实了在高温条件下酸性分子筛可以催化烯烃加氢. Liu等人^[43]指出需要控制SSZ-13分子筛的酸密度适中, 这样既能高效催化甲醇中间体为烯烃, 又能避免烯烃的深度加氢. 接力反应中, 调控双组分的亲密度是保证优异催化性能的另一关键因素. Cheng等人^[41]发现两组分距离太远, 平衡拉动效果不明显, 导致CO转化率较低. 距离太近, 会增加加氢副反应发生的几率, 降低烯烃选择性. 因此恰当的接触距离可以保证双赢的局面. 最终通过对反应条件以及催化剂组成的优化, 双功能催化剂上CO单程转化率能达到40%, 低碳烯烃选择性维持在80%(图5). 为了进一步提高催化剂的稳定性, Wang等人^[46]以富铝的前驱体凝胶为原料, 合成了一种沙漏状具有微孔-介孔-大孔的多级孔SAPO-34分子筛. 多级孔的引入有利于产物的扩散, 明显降低积碳速率而大大提高了双功能催化剂的稳定性.

双功能催化剂上合成气制低碳烯烃反应网络复杂,

图5 影响合成气经接力催化制低碳烯烃的主要因素

Figure 5 The key factors in influencing direct conversion of syngas to lower olefins via relay catalysis

从反应历程来看, 可以笼统概括为4种反应: 合成气转化为甲醇/二甲醚、甲醇/二甲醚转化为低碳烯烃、水煤气变化(water gas shift, WGS)反应以及低碳烯烃加氢反应. 刘中民团队^[47]通过双床层模式的ZnAlOx/SAPO-34催化剂对双功能体系反应网络进行了系统研究. 研究发现双功能催化剂上合成气制低碳烯烃过程, 可以简单看作为合成气转化为甲醇/二甲醚和甲醇/二甲醚经弛池中间体转化成低碳烯烃的耦合. 他们还强调, 双床层耦合方式的催化剂表现出较低CO₂选择性. 这是因为该模式可以有效避免分子筛上MTO反应生成的水返回到氧化物上经WGS反应而生成CO₂. 双床层模式催化剂比较明显的缺点是两组分间距离太远不能实现两个反应的平衡拉动, 因此往往表现出较低的反应活性(CO转化率不超过10%). Tan等人^[48]通过简单的物理封装法(physical encapsulation method)设计了一种高效的核壳结构Zn-Cr@SAPO双功能催化剂. 在400°C, $H_2/CO=2$, 2.0 MPa反应条件下, 该催化剂表现出64%低碳烯烃选择性以及10%的CO转化率. 同时CO₂选择性仅有36%, 低于物理混合催化剂的45%. 研究发现作为壳的SAPO-34分子筛不仅能避免MTO反应生成的水扩散至氧化物上, 还能起到膜的作用对生成的水进行吸附, 从而降低了氧化物上发生WGS反应的可能性.

2.2 合成气制备芳烃

合成气可以通过两步法制芳烃: 先把合成气转化为甲醇, 再通过甲醇芳构化(methanol to aromatics, MTA)反应得到芳烃. 两步法过程工艺繁琐且甲醇制芳烃催化剂积碳失活严重, 这些是阻碍其工业化的主要因素. 另外在经典费托合成产物中有发现少量芳烃, 但芳烃选择性不超过5%^[49]. 一些早期研究报道通过对费托催化剂进行修饰来提高芳烃选择性. 例如, 经过Pd修饰的Fe/SiO₂用于合成气制芳烃, 芳烃选择性可提升至

30.5%, 但CO转化率很低, 仅有1%^[50].

H-ZSM-5分子筛可以高效地催化转化甲醇^[51]、低碳烷烃^[52]或烯烃^[53]制芳烃. 通过接力催化方式, 将合成气制甲醇或者合成气制烯烃催化剂与H-ZSM-5耦合, 有望实现合成气直接高选择性制芳烃^[54,55]. de Jong课题组^[56]以双床层方式将Na、S修饰的Fe基催化剂与H-ZSM-5进行耦合. 在400°C, 0.1 MPa反应条件下, 展现出70%~80%的烯烃与芳烃总选择性, 其中芳烃选择性为27%. 马丁团队^[57]将高选择性制烯烃的Na-Zn-Fe₅C₂催化剂与具有多级孔的H-ZSM-5以颗粒方式进行混合, 在340°C, 2.0 MPa, H₂/CO=2.7反应条件下, 实现了CO转化率为85%, 芳烃选择性为51%的优异性能, 芳烃单程收率达到33%. 研究发现, 具有多级孔的H-ZSM-5分子筛不仅有利于芳烃的生成, 还能提高催化剂稳定性. 尽管改性Fe基双功能催化剂上CO转化率较高, 但其芳烃选择性还是偏低, 一般不超过50%, 且有10%以上的甲烷选择性. 此外, 一些研究通过将Cu-Zn-Al或者负载型Pd等低温甲醇合成催化剂与H-ZSM-5进行组合, 在300°C左右比较温和反应温度下, 高选择性地制备了富含芳烃的汽油. 但芳烃在总碳氢化合物中选择性依然不超过50%^[58-60].

近期本课题组^[61]构建了一种由ZnO-ZrO₂氧化物和H-ZSM-5分子筛组成的双功能催化剂. 在400°C, 3.0 MPa, H₂/CO=2的反应条件下, 该催化剂表现出20%的CO转化率和80%的芳烃选择性, 甲烷选择性低至3%左右. 同时该催化剂还表现出优异的稳定性, 在反应1000 h后未见失活. 研究发现, 氧化物中合适的Zn含量

以及分子筛上恰当的B酸密度是合成气高活性, 高选择性制芳烃的关键. 在研究ZnO-ZrO₂与H-ZSM-5亲密度时发现, 亲密度越近越有利于提高其催化性能. Cheng等人^[61]进一步考察了反应气氛N₂、H₂以及CO对ZnO-ZrO₂/H-ZSM-5双功能催化剂上MTA反应的影响(图6(a)). 在N₂或者H₂气氛下, 芳烃选择性无明显变化, 保持在20%左右. 但H₂氛围下, 催化剂表现出更好的稳定性. 热重结果表明, H₂气氛可以缓解催化剂的积碳速率, 表明了合成气中的H₂有利于催化剂的稳定性. 当把反应气氛切换为CO时, 芳烃选择性明显提高到34%, 且芳烃选择性随着CO气氛压力升高而增加. 2 MPa时, 芳烃选择性达到75%, 与合成气转化中的芳烃选择性相当. 因此我们提出了“CO自促进”机理: 认为吸附在ZnO-ZrO₂氧化物上的CO可以作为“氢受体”, 与脱氢步骤的氢物种反应而抑制了氢转移过程, 从而提高芳烃选择性(图6(b)). 为了进一步提高芳烃的时空收率, Zhou等人^[62]通过不同金属元素对ZrO₂的修饰来调控氧化物的加氢能力. 发现具有中等加氢能力的MoO₃-ZrO₂氧化物表现出最高的芳烃时空收率. 在3000 mL/(h g_{cat})高空速下, 芳烃选择性维持在75%, 芳烃时空收率为0.17 g/(h g_{cat}). 除ZnO-ZrO₂、MoO₃-ZrO₂氧化物外, Zn-Cr^[63]、Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂^[64]氧化物和H-ZSM-5分子筛组成的双功能催化剂也表现出70%以上的芳烃选择性.

芳烃产物中的苯、甲苯、二甲苯(BTX)对于化工生产尤为重要, 因此很有必要提高BTX选择性. 双功能催化剂上BTX在芳烃中含量一般不超过40%, 主要产物为三甲基苯、四甲基苯等重质芳烃. 由于重质芳烃分

图6 双功能催化剂上合成气制芳烃的机理阐释^[61]. (a) 反应气氛对双功能催化剂上甲醇转化的影响; (b) 双功能催化剂上芳烃生成的CO自促进机理

Figure 6 Mechanism of syngas to aromatics over bifunctional catalysts^[61]. (a) Effect of the atmosphere for the methanol conversion over bifunctional catalyst; (b) the CO self-promotion mechanism for the aromatic formation over bifunctional catalyst

子动力学直径大于ZSM-5分子筛微孔孔径, 通常认为高碳芳烃是BTX在ZSM-5分子筛外表面酸性位上发生烷基化产生的. 因此毒化外表面酸性位可以有效提高BTX选择性. Cheng等人^[61]利用化学液相沉积法(chemical liquid deposition, CLD)对表面酸进行毒化处理. 通过将大于分子筛微孔孔径的正硅酸四乙酯(tetraethoxysilane, TEOS)沉积在外表面. 经煅烧后, TEOS热解形成无定型SiO₂覆盖层而毒化外表面酸性位. 研究表明, 进行3次CLD处理后, BTX选择性由原来的30%提升至60%, 选择性提高了1倍. 二甲苯中邻、间、对3种异构体的热力学分布比例约为1:2:1^[65]. Tsubaki课题组^[66]设计了一种核壳结构ZSM-5@S1分子筛. 以Zn修饰的ZSM-5为核, 无酸性的纯硅分子筛Silicate-1(S1)为壳. 与ZnCrO_x氧化物耦合后, 对二甲苯(*Para*-xylene, PX)在二甲苯中选择性到达77.3%, 远高于理论热力学分布. 这是由于外壳S1可以覆盖分子筛的外表面酸, 有效地抑制了对二甲苯在外表面酸性位上进行异构化反应.

2.3 合成气制备C₂₊含氧化合物

目前报道的合成气直接制C₂₊含氧化合物中, 所使用的催化剂主要以修饰的Rh基催化剂以及双金属催化剂如Cu-Co、Cu-Fe等为主^[67-71]. 通过调控解离以及非解离CO的活性位来实现C₂₊含氧化合物的合成. 但该类催化剂上C₂₊含氧化合物选择性普遍偏低(总选择性低于60%). 工业上, 合成气制C₂₊含氧化合物通过间接法实现, 即合成气先转化为甲醇/二甲醚; 然后甲醇/二甲醚和CO进行羰基化反应实现C-C偶联; 得到乙酸

(acetic acid, AA)/乙酸甲酯(methyl acetate, MA); 乙酸/乙酸甲酯进一步加氢即可得到乙醇(图4). 尽管合成气经多步骤制C₂₊含氧化合物选择性较高, 但设计多功能催化剂将不同反应进行耦合是科学家一直以来努力的目标.

2018年, 本课题组^[7]通过接力催化的方式, 将具有不同功能的催化组分合理集成为多功能催化剂, 使反应按照合成气→二甲醚→乙酸甲酯→乙醇→乙烯的方式可控进行, 成功实现了合成气一步法高选择性制C₂₊含氧化合物以及乙烯(图7). 研究发现, 不同催化组分的选择以及耦合方式是实现可控反应的关键. 在比较温和的200°C反应温度下, 物理混合制备的Cu-Zn-Al/H-ZSM-5催化剂可以直接高选择性地合成二甲醚, 紧接着引入具有羰基化功能的H-MOR分子筛, 成功实现一步法高选择性合成乙酸甲酯. 合成气制二甲醚时, 会有一定量的水生成, 而羰基化反应对水的存在极为敏感. 有报道水会竞争吸附CO的活性位或阻碍CO与吸附的甲基中间体进行反应^[72,73]. Cheung等人^[74]发现在二甲醚羰基化反应中引入一定量水时, 二甲醚羰基化速率会降低1个数量级. 研究发现, Cu-Zn-Al与H-ZSM-5的耦合, 不仅直接催化合成气得到二甲醚, 同时Cu-Zn-Al上还进行水煤气变化反应, 巧妙地降低影响后续羰基化反应的水含量. 因此在200°C, 3 MPa反应条件下, 多功能催化剂Cu-Zn-Al/H-ZSM-5 | H-MOR表现出84%的乙酸甲酯选择性. H-MOR分子筛具有八元环与十二元环两种孔道, 除了在八元环孔道上进行羰基化反应外, 十二元环孔道上的酸性位也会催化甲醇为碳氢化合物(methanol to hydrocarbons,

图7 合成气经接力催化可控合成C₂₊含氧化合物和乙烯

Figure 7 Controllable conversion of syngas to C₂₊ oxygenates and ethylene via relay catalysis

MTH), 最终生成积碳而导致催化剂失活^[75,76]。研究发现, 通过高温蒸汽处理选择性移除十二元环孔道上的酸性位^[77], 可显著提高催化剂稳定性。

此外, 我们发现具有尖晶石结构的 ZnAl_2O_4 氧化物可在较高温度(340~370°C)下直接催化合成气制二甲醚。这是因为 ZnAl_2O_4 氧化物表面拥有丰富的路易斯酸, 在高温下有利于催化甲醇脱水成二甲醚。与H-MOR耦合组成的 ZnAl_2O_4 | H-MOR催化剂上表现出11%的CO转化率以及87%的乙酸甲酯和乙酸总选择性。有趣的是, 将 ZnAl_2O_4 氧化物一分为二, 把H-MOR夹在中间, 组成具有三明治构型的 ZnAl_2O_4 | H-MOR | ZnAl_2O_4 催化剂可直接催化转化合成气为乙醇, 乙醇选择性达52%(图7)。这表明乙酸甲酯中间产物被最下层的 ZnAl_2O_4 加氢为乙醇。而层-层重叠的 ZnAl_2O_4 | H-MOR | ZnAl_2O_4 | H-MOR催化剂上乙烯成为了主要产物, 选择性约50%。乙醇在酸性分子筛上很容易发生脱水反应^[78], 因此可以推测中间产物乙醇在最底层的H-MOR上发生脱水反应而生成乙烯。将 ZnAl_2O_4 与H-MOR颗粒混合后, 乙烯选择性可达到65%(图7)^[7]。以上结果可以看出, 无论在低温还是高温条件下, 二甲醚是关键的反应中间体, 而二甲醚碳化是决定C-C可控偶联的关键步骤。

通过中间产物乙酸甲酯加氢除了得到乙醇, 还伴随甲醇生成。按碳摩尔数计算, 乙醇的理论选择性只有66.7%。若能按照合成气→甲醇→乙酸→乙醇的反应路径进行, 则理论上合成气制乙醇的选择性可达100%。基于此, 本课题组^[9]通过三步接力催化的方式, 将目标产物直接聚焦在乙醇上, 成功实现合成气直接高选择制乙醇。乙醇选择性达到70%~90%, 是目前报道的最高值。研究表明, 精心设计三步接力催化体系的各个组分, 保证各个阶段反应产物(甲醇、乙酸)选择性最大化是实现高选择性制乙醇的关键。首先, K^+ 修饰后的 ZnO-ZrO_2 固溶体表面酸性弱, 可以有效避免甲醇脱水生成二甲醚。在310°C反应温度下, K^+ - ZnO-ZrO_2 上甲醇选择性为93%。当 K^+ - ZnO-ZrO_2 与H-MOR进行组合时, 表现出可观的乙酸选择性。高温蒸汽处理选择性脱除十二元环孔道中的Al(记为H-MOR-DA-12MR), 可以抑制十二元环孔道中MTH反应的发生, 进一步提高乙酸选择性。研究发现, K^+ - ZnO-ZrO_2 | H-MOR-DA-12MR催化剂上乙酸选择性可达84%。最后, 引入加氢组分Pt-Sn/SiC催化剂, 将乙酸通过加氢反应制得乙醇。研究结果表明, Sn与Pt的合金化是实现乙酸高效加氢的关键。合成气氛围下, Sn的引入不仅能稳定高活性的正价Pt, 还

能降低CO吸附而抑制Pt中毒。通过对催化剂用量, 反应条件, 各组分间接触距离的优化, K^+ - ZnO-ZrO_2 | H-MOR-DA-12MR | Pt-Sn/SiC催化剂在CO转化率为10%、4%以及0.7%时, 乙醇选择性可以分别到达64%、81%以及90%。

3 总结与展望

合成气是实现煤、天然气和生物质等非石油基资源间接转化为液体燃料以及大宗化学品的重要枢纽。合成气的研究核心是实现如何高选择性合成所需目标产物。传统费托合成反应产物受ASF分布限制, 产物选择性低。尽管以甲醇为中间产物, 进行两步或者多步的催化过程可以高选择性地制备目标产物, 但工艺复杂。近年来, 接力催化策略在合成气直接转化中展现出了独特的优势: 不仅强化了反应过程, 还保证了目标产物的高选择合成。针对合成气制汽油, 在费托催化剂上引入第二组分酸性介孔分子筛, 对费托初级产物中石蜡馏分进行选择裂解, 显著增加了液体燃料馏分选择性。另外, 具有异构化功能的酸性分子筛可以增加异构烷烃含量, 提高汽油辛烷值。针对合成气制柴油, 引入氢解反应来裁剪高碳烃可实现柴油馏分的高选择性制备。通过对费托催化剂粒径, 分子筛介孔孔径以及酸量的优化, 汽油、航空煤油以及柴油选择性可以分别达到80%、75%以及60%左右^[18,24,32]。针对合成气制低碳烯烃或者芳烃, 设计由复合金属氧化物和分子筛构筑的双功能催化剂, 以接力催化方式将合成气制甲醇与MTO/MTA反应耦合, 不仅实现80%以上的低碳烯烃或者芳烃选择性, 还表现出优异的稳定性^[41,43,61,62]。在这些接力催化反应过程中, 双功能催化剂的组成、分子筛酸密度以及两组分的亲密度是影响催化性能的关键因素。另外, 合成气制 C_{2+} 含氧化合物时, 羰基化反应是实现C-C键偶联的关键。通过将合成气制甲醇/二甲醚、甲醇/二甲醚制MA/AA与MA/AA加氢反应串联起来, 精心设计各个接力反应, C_{2+} 含氧化合物如乙酸甲酯、乙酸以及乙醇选择性均超过80%^[7,9]。

接力催化在合成气高选择性转化中显示出了巨大优势, 但仍然存在一些问题。在制液体燃料体系里, 油品品质还需要进一步提高。例如, Co/Ce-meso-Y催化剂上汽油馏分辛烷值能到80。但还是低于商业要求(辛烷值要求高于92)^[79,80]。最近, 包信和团队^[81]报道了一种 $\text{Zn}_n\text{Mn}_b\text{O}_x/\text{SAPO-11}$ 双功能催化剂, 该催化剂可以直接高选择性转化合成气为高品质汽油, 其中汽油辛烷值

高达92, C_{iso}/C_n 值为15. 研究发现具有一维十元环孔道的SAPO-11具有很强的异构化能力而芳构化能力很弱, 这是保证汽油高品质的关键. 对于柴油馏分, 在保证高正十六烷值的同时, 还需要含有一些异构烷烃来提高柴油的冰点. 因此更加精心地设计催化剂, 寻找功能更全面的分子筛催化剂来提高油品质量是未来的一个研究方向. 与传统费托催化剂相比, 复合氧化物与分子筛组成的双功能催化剂上反应活性普遍偏低, 目前报道最高CO单程转化率不超过50%^[8]. 因此需要进一步开发高活性的复合氧化物来提高催化剂的反应活性. 此外, 高温条件下氧化物上WGS反应比较严重, 导致CO₂

选择性普遍偏高(43%左右)^[39,41,43,61,62]. 近期研究发现, 原料气中引入适量CO₂, 可以通过化学平衡有效抑制CO₂的生成^[44,82]. 未来仍需进行更深的反应机理以及动力学研究, 从催化剂本质上来抑制WGS反应发生. 针对合成气制C₂₊含氧化合物, 用于羰基化反应的H-MOR分子筛对于反应条件要求比较苛刻. 需要在无水环境以及高的CO/甲醇比下进行. 未来需要探索不受水干扰且更为高效的羰基化催化剂. 另外, 为了避免副反应发生, 接力催化方式主要还是以多床层或者物理混合模型为主. 如何将多功能组分有效集成在同一催化剂上, 使反应变得更加高效且高选择性值得期待.

参考文献

- Wang Z G, Jiang Q Z, Dong X C, et al. Report on Development Analysis and Prospect for China's Oil and Gas Industry (in Chinese). Beijing: China Petrochemical Press, 2020 [王志刚, 蒋庆哲, 董秀成, 等. 中国油气产业发展分析与展望报告蓝皮书(2019–2020). 北京: 中国石化出版社, 2020]
- Biloen P, Sachtler W M H. Mechanism of hydrocarbon synthesis over Fischer-Tropsch catalysts. *Adv Catal*, 1981, 30: 165–216
- van Santen R A, Ghouri M M, Shetty S, et al. Structure sensitivity of the Fischer-Tropsch reaction; molecular kinetics simulations. *Catal Sci Technol*, 2011, 1: 891–911
- van Santen R A, Markvoort A J, Filot I A W, et al. Mechanism and microkinetics of the Fischer-Tropsch reaction. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 17038–17063
- Cheng K, Kang J, King D L, et al. Advances in catalysis for syngas conversion to hydrocarbons. *Adv Catal*, 2017, 60: 125–208
- Zhang Q, Kang J, Wang Y. Development of novel catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: Tuning the product selectivity. *ChemCatChem*, 2010, 2: 1030–1058
- Zhou W, Kang J, Cheng K, et al. Direct conversion of syngas into methyl acetate, ethanol, and ethylene by relay catalysis via the intermediate dimethyl ether. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 12012–12016
- Zhou W, Cheng K, Kang J, et al. New horizon in C1 chemistry: Breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of CO₂ into hydrocarbon chemicals and fuels. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 3193–3228
- Kang J, He S, Zhou W, et al. Single-pass transformation of syngas into ethanol with high selectivity by triple tandem catalysis. *Nat Commun*, 2020, 11: 827
- Tan L, Zhang P, Suzuki Y, et al. Bifunctional capsule catalyst of Al₂O₃@Cu with strengthened dehydration reaction field for direct synthesis of dimethyl ether from syngas. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 22905–22911
- Xiong X W, Cheng K, Zhang Q H, et al. Application of nanoreactor in catalytic conversion of syngas (in Chinese). *J Xiamen Univ Nat Sci*, 2020, 59: 601–612 [熊学伟, 成康, 张庆红, 等. 纳米反应器在合成气催化转化中的应用. 厦门大学学报(自然科学), 2020, 59: 601–612]
- Bao J, He J, Zhang Y, et al. A core/shell catalyst produces a spatially confined effect and shape selectivity in a consecutive reaction. *Angew Chem*, 2008, 120: 359–362
- He J, Liu Z, Yoneyama Y, et al. Multiple-functional capsule catalysts: A tailor-made confined reaction environment for the direct synthesis of middle isoparaffins from syngas. *Chem Eur J*, 2006, 12: 8296–8304
- Li X, He J, Meng M, et al. One-step synthesis of H- β zeolite-enwrapped Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch catalyst with high spatial selectivity. *J Catal*, 2009, 265: 26–34
- Yang G, He J, Yoneyama Y, et al. Preparation, characterization and reaction performance of H-ZSM-5/cobalt/silica capsule catalysts with different sizes for direct synthesis of isoparaffins. *Appl Catal A-Gen*, 2007, 329: 99–105
- Sun B, Yu G, Lin J, et al. A highly selective Raney Fe@HZSM-5 Fischer-Tropsch synthesis catalyst for gasoline production: One-pot synthesis and unexpected effect of zeolites. *Catal Sci Technol*, 2012, 2: 1625–1629
- Zhang Q, Cheng K, Kang J, et al. Fischer-Tropsch catalysts for the production of hydrocarbon fuels with high selectivity. *ChemSusChem*, 2014, 7: 1251–1264
- Kang J, Cheng K, Zhang L, et al. Mesoporous zeolite-supported ruthenium nanoparticles as highly selective Fischer-Tropsch catalysts for the production of C₅–C₁₁ isoparaffins. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 5200–5203
- Cheng K, Kang J, Huang S, et al. Mesoporous beta zeolite-supported ruthenium nanoparticles for selective conversion of synthesis gas to C₅–C₁₁

- isoparaffins. *ACS Catal*, 2012, 2: 441–449
- 20 Borg O, Dietzel P, Spjelkavik A, et al. Fischer-Tropsch synthesis: Cobalt particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution. *J Catal*, 2008, 259: 161–164
 - 21 den Breejen J P, Radstake P B, Bezemer G L, et al. On the origin of the cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch catalysis. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 7197–7203
 - 22 Cheng K, Zhang L, Kang J, et al. Selective transformation of syngas into gasoline-range hydrocarbons over mesoporous H-ZSM-5-supported cobalt nanoparticles. *Chem Eur J*, 2015, 21: 1928–1937
 - 23 Gill S S, Tsolakis A, Dearn K D, et al. Combustion characteristics and emissions of Fischer-Tropsch diesel fuels in IC engines. *Prog Energy Combust Sci*, 2011, 37: 503–523
 - 24 Peng X, Cheng K, Kang J, et al. Impact of hydrogenolysis on the selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: Diesel fuel production over mesoporous zeolite-Y-supported cobalt nanoparticles. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 4553–4556
 - 25 Kang J, Wang X, Peng X, et al. Mesoporous zeolite Y-supported Co nanoparticles as efficient Fischer-Tropsch catalysts for selective synthesis of diesel fuel. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 13008–13019
 - 26 Flaherty D W, Iglesia E. Transition-state enthalpy and entropy effects on reactivity and selectivity in hydrogenolysis of *n*-alkanes. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 18586–18599
 - 27 Kikuchi E. Hydrogenolysis and isomerization of *n*-pentane on group VIII transition metals. *J Catal*, 1971, 22: 226–236
 - 28 Sinfelt J H. Specificity in catalytic hydrogenolysis by metals. *Adv Catal*, 1973, 23: 91–119
 - 29 Böhringer W, Kotsiopoulos A, de Boer M, et al. Selective Fischer-Tropsch wax hydrocracking—Opportunity for improvement of overall gas-to-liquids processing. *Stud Surf Sci Catal*, 2007, 163: 345–365
 - 30 Bouchy C, Hastoy G, Guillon E, et al. Fischer-Tropsch waxes upgrading via hydrocracking and selective hydroisomerization. *Oil Gas Sci Technol*, 2009, 64: 91–112
 - 31 Cheng Q, Tian Y, Lyu S, et al. Confined small-sized cobalt catalysts stimulate carbon-chain growth reversely by modifying ASF law of Fischer-Tropsch synthesis. *Nat Commun*, 2018, 9: 3250
 - 32 Li J, He Y, Tan L, et al. Integrated tuneable synthesis of liquid fuels via Fischer-Tropsch technology. *Nat Catal*, 2018, 1: 787–793
 - 33 Torres Galvis H M, de Jong K P. Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: A review. *ACS Catal*, 2013, 3: 2130–2149
 - 34 Torres Galvis H M, Bitter J H, Khare C B, et al. Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins. *Science*, 2012, 335: 835–838
 - 35 Zhai P, Xu C, Gao R, et al. Highly tunable selectivity for syngas-derived alkenes over zinc and sodium-modulated Fe₃C₂ catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 9902–9907
 - 36 Zhong L, Yu F, An Y, et al. Cobalt carbide nanoprisms for direct production of lower olefins from syngas. *Nature*, 2016, 538: 84–87
 - 37 Fujimoto K, Saima H, Tominaga H. Synthesis gas conversion utilizing mixed catalyst composed of CO reducing catalyst and solid acid. *J Catal*, 1985, 94: 16–23
 - 38 Zhang Q, Li X, Asami K, et al. Synthesis of LPG from synthesis gas. *Fuel Process Technol*, 2004, 85: 1139–1150
 - 39 Jiao F, Li J, Pan X, et al. Selective conversion of syngas to light olefins. *Science*, 2016, 351: 1065–1068
 - 40 Jiao F, Pan X, Gong K, et al. Shape-selective zeolites promote ethylene formation from syngas via a ketene intermediate. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 4692–4696
 - 41 Cheng K, Gu B, Liu X, 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. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 4725–4728
 - 42 Cheng K, Zhang Q H, Kang J C, et al. Relay catalysis in the direct conversion of carbon dioxide to high-value chemicals (in Chinese). *Sci Sin-Chim*, 2020, 50: 743–755 [成康, 张庆红, 康金灿, 等. 二氧化碳直接制备高值化学品中的接力催化方法. 中国科学: 化学, 2020, 50: 743–755]
 - 43 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. *Chem Sci*, 2018, 9: 4708–4718
 - 44 Liu X, Wang M, Yin H, et al. Tandem catalysis for hydrogenation of CO and CO₂ to lower olefins with bifunctional catalysts composed of spinel oxide and SAPO-34. *ACS Catal*, 2020, 10: 8303–8314
 - 45 Senger S, Radom L. Zeolites as transition-metal-free hydrogenation catalysts: A theoretical mechanistic study. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 2613–2620
 - 46 Wang M, Wang Z, Liu S, et al. Synthesis of hierarchical SAPO-34 to improve the catalytic performance of bifunctional catalysts for syngas-to-olefins reactions. *J Catal*, 2021, doi: 10.1016/j.jcat.2020.1008.1020
 - 47 Ni Y, Liu Y, Chen Z, et al. Realizing and recognizing syngas-to-olefins reaction via a dual-bed catalyst. *ACS Catal*, 2018, 9: 1026–1032
 - 48 Tan L, Wang F, Zhang P, et al. Design of a core-shell catalyst: An effective strategy for suppressing side reactions in syngas for direct selective conversion to light olefins. *Chem Sci*, 2020, 11: 4097–4105
 - 49 Dry M E. High quality diesel via the Fischer-Tropsch process—A review. *J Chem Technol Biotechnol*, 2002, 77: 43–50
 - 50 Nimz M, Lietz G, Völter J, et al. Direct conversion of syngas to aromatics on FePd/SiO₂ catalyst. *Catal Lett*, 1988, 1: 93–98
 - 51 Shen X, Kang J, Niu W, et al. Impact of hierarchical pore structure on the catalytic performances of MFI zeolites modified by ZnO for the

- conversion of methanol to aromatics. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 3598–3612
- 52 Ono Y. Transformation of lower alkanes into aromatic hydrocarbons over ZSM-5 zeolites. *Catal Rev*, 2006, 34: 179–226
- 53 Song Y, Zhu X, Xu L. Study on the process of transformation of olefin into aromatics over HZSM-5. *Catal Commun*, 2006, 7: 218–223
- 54 Kasipandi S, Bae J W. Recent advances in direct synthesis of value-added aromatic chemicals from syngas by cascade reactions over bifunctional catalysts. *Adv Mater*, 2019, 31: 1803390
- 55 Yang X, Su X, Chen D, et al. Direct conversion of syngas to aromatics: A review of recent studies. *Chin J Catal*, 2020, 41: 561–573
- 56 Weber J L, Dugulan I, de Jongh P E, et al. Bifunctional catalysis for the conversion of synthesis gas to olefins and aromatics. *ChemCatChem*, 2018, 10: 1107–1112
- 57 Zhao B, Zhai P, Wang P, et al. Direct transformation of syngas to aromatics over Na-Zn-Fe₅C₂ and hierarchical HZSM-5 tandem catalysts. *Chem*, 2017, 3: 323–333
- 58 Fujimoto K. Synthesis gas conversion utilizing mixed catalyst composed of CO reducing catalyst and solid acid II. Direct synthesis of aromatic hydrocarbons from synthesis gas. *J Catal*, 1984, 87: 136–143
- 59 Dagle R A, Lizarazo-Adarme J A, Lebarbier Dagle V, et al. Syngas conversion to gasoline-range hydrocarbons over Pd/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5 composite catalyst system. *Fuel Process Technol*, 2014, 123: 65–74
- 60 Wang C, Zhang D, Fang C, et al. Synthesis of gasoline from syngas in a dual layer catalyst system. *Fuel*, 2014, 134: 11–16
- 61 Cheng K, Zhou W, Kang J, et al. Bifunctional catalysts for one-step conversion of syngas into aromatics with excellent selectivity and stability. *Chem*, 2017, 3: 334–347
- 62 Zhou W, Shi S, Wang Y, et al. Selective conversion of syngas to aromatics over a Mo-ZrO₂/H-ZSM-5 bifunctional catalyst. *ChemCatChem*, 2019, 11: 1681–1688
- 63 Yang J, Pan X, Jiao F, et al. Direct conversion of syngas to aromatics. *Chem Commun*, 2017, 53: 11146–11149
- 64 Huang Z, Wang S, Qin F, et al. Ceria-zirconia/zeolite bifunctional catalyst for highly selective conversion of syngas into aromatics. *ChemCatChem*, 2018, 10: 4519–4524
- 65 Aboul-gheit A K, Aboul-enein A A, Awadallah A E, et al. Para-xylene maximization. Part VIII: Promotion of H-ZSM-5 zeolite by Pt and HF doping for use as catalysts in toluene alkylation with methanol. *Chin J Catal*, 2010, 31: 1209–1216
- 66 Zhang P, Tan L, Yang G, et al. One-pass selective conversion of syngas to *para*-xylene. *Chem Sci*, 2017, 8: 7941–7946
- 67 Ao M, Pham G H, Sunarso J, et al. Active centers of catalysts for higher alcohol synthesis from syngas: A review. *ACS Catal*, 2018, 8: 7025–7050
- 68 He S, Wang W, Shen Z, et al. Carbon nanotube-supported bimetallic Cu-Fe catalysts for syngas conversion to higher alcohols. *Mol Catal*, 2019, 479: 110610
- 69 Lin T, Qi X, Wang X, et al. Direct production of higher oxygenates by syngas conversion over a multifunctional catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 4627–4631
- 70 Luk H T, Mondelli C, Ferré D C, et al. Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 1358–1426
- 71 Wang C, Zhang J, Qin G, et al. Direct conversion of syngas to ethanol within zeolite crystals. *Chem*, 2020, 6: 646–657
- 72 Boronat M, Martinez-Sanchez C, Law D, et al. Enzyme-like specificity in zeolites: A unique site position in mordenite for selective carbonylation of methanol and dimethyl ether with CO. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16316–16323
- 73 Cheung P, Bhan A, Sunley G, et al. Site requirements and elementary steps in dimethyl ether carbonylation catalyzed by acidic zeolites. *J Catal*, 2007, 245: 110–123
- 74 Cheung P, Bhan A, Sunley G J, et al. Selective carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate catalyzed by acidic zeolites. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 1617–1620
- 75 Cheng Z, Huang S, Li Y, et al. Deactivation kinetics for the carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate on H-MOR. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 13618–13627
- 76 He T, Liu X, Xu S, et al. Role of 12-Ring channels of mordenite in DME carbonylation investigated by solid-state NMR. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 22526–22531
- 77 Xue H, Huang X, Zhan E, et al. Selective dealumination of mordenite for enhancing its stability in dimethyl ether carbonylation. *Catal Commun*, 2013, 37: 75–79
- 78 Zhang M, Yu Y. Dehydration of ethanol to ethylene. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 9505–9514
- 79 de Klerk A. Environmentally friendly refining: Fischer-Tropsch versus crude oil. *Green Chem*, 2007, 9: 560–565
- 80 da Silva Jr A, Hauber J, Cancino L R, et al. The research octane numbers of ethanol-containing gasoline surrogates. *Fuel*, 2019, 243: 306–313
- 81 Li N, Jiao F, Pan X, et al. High-quality gasoline directly from syngas by dual metal oxide-zeolite (OX-ZEO) catalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 7400–7404
- 82 Zhou W, Zhou C, Yin H, et al. Direct conversion of syngas into aromatics over a bifunctional catalyst: Inhibiting net CO₂ release. *Chem Commun*, 2020, 56: 5239–5242

Summary for “合成气转化中的接力催化”

Relay catalysis in the conversion of syngas

Wei Zhou, Kang Cheng^{*}, Qinghong Zhang & Ye Wang^{*}

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

^{*} Corresponding authors, E-mail: kangcheng@xmu.edu.cn; wangye@xmu.edu.cn

China's energy resource structure is rich in coal but poor in crude oil. For a long time, China has to rely on importing crude oil to meet the domestic demand for liquid fuels (including gasoline, aviation fuel and diesel fuel) and basic chemicals (such as C_2 – C_4 lower olefins, aromatics, and C_{2+} oxygenates). In 2019, China's dependence on oil imports has exceeded 70%, which has a negative impact on the social-economic development and national security. Thus, it is very urgent and important to produce liquid fuels and bulk chemicals based on coal resource. Syngas (a mixture of CO and H_2) can be largely produced from the non-oil resources, such as coal, gas (natural gas, shale gas, and coal-bed methane), and biomass. From syngas, various hydrocarbon products can be produced as supplement of oil-derived products. The conversion of syngas to target products with high selectivity is the core of C_1 chemistry. However, by the classical Fischer-Tropsch synthesis (FTS) route, the product selectivity is limited by the Anderson-Schulz-Flory (ASF) distribution, which results in the low selectivity of target products. In practice, the yields of liquid fuels and bulk chemicals are increased by a secondary process such as (hydro)cracking, isomerization and aromatization. The direct conversion of syngas to target products with high selectivity is attractive but challenging.

Recently, the concept of relay catalysis has been successfully applied to the one-step transformation of syngas to liquid fuels and bulk chemicals with ultrahigh selectivity over bifunctional or multifunctional catalysts. The selectivity of target hydrocarbon products can break the limitation of the ASF distribution. In the conversion of syngas to liquid fuels, the used bifunctional catalysts are composed of FT catalysts and zeolites. FT catalysts, such as Fe (Fe_xC_y), Co and Ru, are responsible for the activation of CO and the growth of carbon chain. Zeolites are in charge of the hydrocracking and isomerization. High selectivity of middle-distillates, such as gasoline (C_5 – C_{11} hydrocarbons), jet fuel (C_8 – C_{16} hydrocarbons) and diesel fuel (C_{10} – C_{20} hydrocarbons), have been obtained via relay catalysis. It was found that the catalytic performances were strongly influenced by the topology, acidity and mesoporosity of zeolites as well as the metal sizes and promoters. The importance of hydrocracking on acid sites and hydrogenolysis on the metal nanoparticles for the selective C–C cleavage has also been analyzed.

The selective synthesis of basic chemicals can also be achieved by relay catalysis, where the bifunctional catalysts consist of metal oxides (such as the solution solid ZnO - ZrO_2 , and the spinel structure of $ZnCr_2O_4$, $ZnAl_2O_4$) and zeolites (such as SAPO-34, ZSM-5, MOR). The activation of CO to intermediates (CH_3OH /DME or ketene) proceeds on the metal oxides and the selective C–C bond formation proceeds on the zeolites. The reaction mechanism of such kind of bifunctional catalysts differs from that of the conventional FT catalysts, where the CO activation and C–C coupling are conducted over different sites. The selectivity of lower olefins and aromatics could reach up to 85% without the formation of undesired methane. Besides, multifunctional catalysts can offer an 80% selectivity towards C_{2+} oxygenates such as methyl acetate, acetic acid, and ethanol by coupling CO activation and carbonylation. The product selectivity of oxygenates was significantly impacted by the zeolite acidity and the proximity between the two functional components. The present review not only summarizes the major advantages and disadvantages of the relay catalysis in syngas conversion but also offers prospects for future development of relay catalysis in syngas conversion.

syngas, relay catalysis, reaction coupling, liquid fuels, basic chemicals

doi: [10.1360/TB-2020-1309](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1309)