

合成气制烯烃技术进展及烯烃收率分析

王振维*

(中国石化工程建设有限公司, 北京 100101)

摘要:首先介绍了合成气先合成甲醇再脱水制烯烃的甲醇路线以及费托合成路线特点及进展。随后介绍了近年来基于双功能催化剂的合成气直接制烯烃技术(STO路线)的发展,论述了催化剂的金属氧化物组成、合成工艺、分子筛孔道、酸性以及两组分邻近距离对双功能催化性能的影响,概括了2种催化反应机理。对MTO路线和STO路线的烯烃总收率和CO₂总选择性理论值进行了计算。结果表明,如果STO反应根据合成气氢碳比控制合成气CO中的氧元素按一定比例形成CO₂和H₂O,可达到与甲醇路线相同的烯烃总收率。建议将根据氢碳比控制CO₂和H₂O量作为STO双功能催化剂研发的一个重要新方向。

关键词:低碳烯烃;合成气制烯烃;STO;乙烯;煤化工

中图分类号:TQ221.21;TQ536

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S1-0049-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.009

Progress in syngas-to-olefins technologies and yield analysis

WANG Zhen-wei*

(SINOPEC Engineering Incorporation, Beijing 100101, China)

Abstract: This paper first introduces the methanol-to-olefins route, which involves synthesizing methanol from syngas and subsequently dehydrating it to produce olefins, as well as the characteristics and advancements of the Fischer-Tropsch synthesis route. Subsequently, it reviews the recent developments in the syngas-to-olefins (STO) technology based on bifunctional catalysts. Two catalytic reaction mechanisms are summarized, and the effects of factors such as the composition of metal oxides, synthesis processes, pore structure and acidity of zeolites, and the proximity of the two components on the performance of bifunctional catalysts are discussed. Two catalytic reaction mechanisms—one using ketene as an intermediate and the other using methanol/dimethyl ether as an intermediate—are elaborated, with their respective reaction equations provided. A comparison between the two routes is conducted, defining the total olefin yield and total CO₂ selectivity, along with a calculation method based on the reaction equations. The results indicate that, for the STO route to achieve the same total olefin yield as the MTO route, the oxygen in the syngas CO must form CO₂ and H₂O in a certain proportion related to the H₂/CO ratio in the feed syngas. This represents an important direction for the development of bifunctional catalysts.

Key words: low olefin; syngas to olefins; STO; ethylene; coal chemical

低碳烯烃(C₂~C₄烯烃)工业在国民经济中扮演着重要的角色,截至2024年,中国的乙烯生产能力已经达到5394万t/a,丙烯生产能力6830万t/a,均居世界第一。传统上,乙烯和丙烯主要来自于基于原油的蒸气裂解技术,以煤或天然气为原料通过合成气生产烯烃是另一条烯烃生产路径,近年来中国大力发展煤基烯烃生产,利用煤气化生成的合成气(主要成分是氢气和一氧化碳)生产低碳烯烃,充分发挥我国煤炭资源的优势

以煤或天然气经合成气生产低碳烯烃主要有2种途径。①间接法:该方法首先将合成气合成为甲醇,然后甲醇脱水转化为烯烃,主要包括UOP公司、中国科学院大连化学物理研究所和中石化开发的MTO(methanol to olefin)工艺及德国Lurgi公司开发的MTP(methanol to propylene)工艺。②直接法:主要包括费托合成制烯烃(FTO)和双功能催化剂催化直接转化制低碳烯烃技术(synthesis

gas to olefin, STO)。

1 间接法

1.1 甲醇制烯烃(MTO)技术

MTO反应属于自催化反应,通常认为甲醇转化为烯烃的反应包含以下2步:①甲醇转化为二甲醚;②甲醇或二甲醚转化为烯烃。

MTO工艺的关键在于催化剂的筛选和制备。1984年,美国联合碳化物公司(UCC)开发了磷酸硅铝系列分子筛催化剂(SAPO-n),这类分子筛催化剂具有中等强度酸性和稳定的骨架结构,其中SAPO-34分子筛具有椭球形笼和尺寸较小的八元孔道(0.38 nm),具有更好的乙烯选择性,可使MTO反应中甲醇转化率达到100%,双烯(乙烯+丙烯,下同)总选择性可达到80%以上,且基本无C₃⁺以上的高碳烃生成。加上出色的热稳定性和水热稳定性,适宜的酸性质和孔道结构,在MTO反应中表现出优

收稿日期:2025-12-08;修回日期:2026-03-08

作者简介:王振维(1964-),男,硕士,正高级工程师,研究方向为烯烃技术与工程设计,通讯联系人,010-84876860, wangzw.sei@sinopec.com。

异的催化性能,为甲醇制烯烃技术成功工业化奠定了基础。此后,人们围绕催化剂合成、水热稳定性、酸性调控、晶粒尺寸控制、催化剂改性等方面进行了深入研究,同时探索适宜温度、压力等反应条件。20世纪90年代,中国科学院大连化学物理研究所开发出 DO123 催化剂,并于 2006 年完成工业试验。其后又开发出了同时具有裂解 C_4^+ 烃功能的 D803C-II 01 催化剂,用于增加乙烯+丙烯收率^[1]。2011年,中国石化上海石油化工研究开发的第一代 MTO 专用催化剂 SMTO-1 应用于中原石油化工有限责任公司 MTO 装置,双烯选择性 79% 以上。此后,通过一种季铵盐二聚体作助结构导向剂、以三乙胺为模板剂导向合成了花状结构的多级孔 SAPO-34 分子筛,并采用化学液相沉积法对分子筛表面进行修饰,以改善扩散性能,利用分子筛高通量合成技术,合成出具有优异扩散性能、抗积碳性能和更高的低碳烯烃选择性的纳米片晶分子筛^[2],最终开发出第二代专用催化剂 SMTO-2。工业运行表明,双烯选择性 4 年平均达到 81.60%^[3]。已经工业应用的 MTO 催化剂还有 UOP 开发的 SAPO-34 分子筛催化剂、正大能源材料(大连)有限公司开发的 CM02 和 CM03 催化剂以及国家能源集团开发的 SMC-001 和 SMC-002 催化剂^[4]。

MTO 甲醇转化反应是强放热反应。流化床移热能力强、可连续进行反应-再生运行,因此工业装置普遍采用流化床反应器。DMTO 技术采用湍动流化床,SMTO 和 UOP 的 MTO 均采用快速流化床。为了进一步增加双烯的产量,各种技术又考虑将产物 C_4^+ 进行裂解,进而开发出不同的技术。大连化学物理研究所开发的第二代技术 DMTO-II 增设了 C_4^+ 转化流化床反应器,可增产乙烯丙烯 11%;后续开发的第三代技术 DMTO-III 通过改进反应器设计和催化剂优化了催化剂上的焦炭分布,使甲醇制烯烃反应增强,在不进行 C_4^+ 转化的情况下,双烯选择性可达到 85%~90%^[5]。中国石化上海石油化工研究开发出 OCC 技术,利用专用催化剂在固定床内将 C_4^+ 裂解为乙烯和丙烯,开发出 OCC-100 和 OCC-200 专用催化剂裂解 C_4^+ 烃,双烯收率分别为 45% 和 75% 以上,采用 SMTO+OCC(OCC-200 催化剂)技术可使双烯的单位醇耗降低到 2.58^[6]。UOP 公司开发了 OCP 技术^[7],利用其专用催化剂在固定床内将 C_4^+ 裂解为乙烯和丙烯,与 MTO 技术结合进一步提高双烯收率。

烯烃回收技术方面,中国石化工程建设有限公

司率先开发国内自主知识产权的前脱乙烷烯烃回收技术^[8],并实现工业化。上海惠生化工工程有限公司^[9]也申请了相关专利。已经应用的国外烯烃回收技术为 Lummus 公司、KBR 公司的前脱丙烷技术和 UOP 公司开发的前脱乙烷技术。

1.2 甲醇制丙烯(MTP)技术

ZSM-5 属于 MFI 型分子筛,是一种典型的高硅中孔沸石,具有十元环的交联孔道,这种沸石类分子筛具有较强的酸性和较大的孔道结构,因此反应产物中低碳烯烃偏低、高碳烃偏高,通过调节表面酸性、改善孔道结构改性可增加低碳烯烃选择性。德国 Lurgi 公司开发出了甲醇制丙烯工艺,该工艺采用南方化学公司的 ZSM-5 分子筛,具有较高的丙烯选择性、低焦炭及丙烷产率。2012 年首套 MTP 工业装置开车投产,该装置基于 ZSM-5 催化剂,采用固定床反应器,基于甲醇的碳基丙烯收率设计值为 65%^[10]。

我国也自主研发出 MTP 工艺,清华大学和中国化工集团等单位合作,开发了基于流化床反应器的甲醇制烯烃 FMTP 工艺,采用 SAPO-18/34 催化剂,优势在于该分子筛催化剂微孔道结构可有效限制碳四及以上的组分产生。该技术设置了甲醇转化反应器(methanol conversion reactor, MCR)和乙烯丁烯制丙烯反应器(ethene & butylene to propylene reactor, EBTP),从而提高产物中丙烯的收率^[11]。

但 MTP 技术目前存在副产物多、能耗高等问题,要进一步研发新型的 MTP 催化剂,以提高主产品的收率,降低吨烯烃的甲醇单耗,同时优化工艺路线,降低能耗,并实现对 C_4 、 C_5 等副产物的深加工,进而提高经济效益。

本文中合成气经甲醇合成再生产烯烃的 MTO 和 MTP 技术统称为甲醇路线。由于甲醇合成要求合成气氢碳比(H_2/CO)高,煤基粗合成气无法达到,所以粗合成气一般先进行变换过程提高 H_2/CO 比值,再脱除 CO_2 后才能进入甲醇合成装置。

2 直接法

甲醇路线工艺流程长、投资大,因此流程短、投资低的合成气直接转化制烯烃的技术成为目前重要的研究方向。合成气直接转化制烯烃技术包括:①合成气经费托合成制低碳烯烃技术(FTO)^[12];②合成气经双功能催化体系直接转化制低碳烯烃技术(STO)^[13-14]。

2.1 费托合成法

费托合成反应产物分布广,碳数分布受 Anderson-Schulz-Flory 规律的限制,通常重质烃产品含量较高;反应的强放热性则易导致甲烷和低碳烷烃的生成,所以 FTO 低碳烯烃收率较低。多年来,各国研究者对 Fe(铁)、Co(钴)、Ni(镍)、Ru(钌)等过渡金属或金属碳化物类型的费托催化剂进行了广泛的筛选和深入优化以改善上述缺陷,在 Fe 基和 Co 基 FTO 催化剂的开发与优化取得突破性进展。国家能源集团北京低碳清洁能源研究院团队开发的相纯 χ -Fe₅C₂ 催化剂在 290℃ 下表现出高活性,比传统催化剂高 1~2 个数量级,且烃类产物中 C₂~C₁₀ α -烯烃选择性达 51%,CO₂ 选择性低至 9%^[15]。中南民族大学李金林、王立团队通过石墨烯包覆 χ -Fe₅C₂,抑制水煤气变换反应,将 CO₂ 选择性降至 4.6%,CH₄ 选择性降至 5.9%,碳利用效率提升至 90%^[16]。2024 年,中科院上海高等研究院与上海睿碳能源科技有限公司研究团队开发了新型 Ru 基催化剂^[17],72 h 固定床单管试验考核表明 CO 转化率达到 87.8%, α -烯烃选择性 60.9%,CO₂ 选择性 0.6%,甲烷选择性 1.9%。但费托合成经多年改进,仍存在较大技术挑战,C₂~C₄ 烯烃选择性很难突破 58%,竞争力较低,目前尚不具备工业化条件。

2.2 双功能体系催化剂直接转化法(STO)

2016 年,中国科学院大连化学物理研究所 Jiao 等^[18]首次报道了由金属氧化物和分子筛组成的双功能催化体系(OX-ZEO)可使合成气直接转化为低碳烯烃,低碳烯烃选择性达到 80%。他们于 2019 年进行了煤经合成气直接制低碳烯烃的工业中试试验,CO 单程转化率超 50%,烃类产物中低碳烯烃(乙烯、丙烯和丁烯)选择性大于 75%。近年来,STO 实验数据被大量报道,这些催化剂在 2 个活性点上进行 CO 活化和 C—C 键偶联,实验数据表明双功能催化剂可突破 ASF 分布限制,大幅度提高低碳烯烃选择性,C₂⁻~C₄⁻ 选择性超过 70%,最高达到 91%^[19]。2023 年 3 月 15 日,中国石化上海石油化工研究院的合成气制烯烃项目中试装置开车^[20],该装置在 CO 转化率为 50%的情况下,烃产物中 C₂~C₄ 烯烃选择性超过 80%。2 个中试装置的顺利开车为 STO 技术工业化打下了坚实的基础,表明 STO 技术又迈进了一大步。

人们合成了多种不同金属氧化物的双功能催化剂并对其性能开展了研究,包括单金属氧化物如 MnO_x、ZnO 和双金属或多金属复合氧化物如 ZnCrO_x、

ZnAlO_x、Zr-In₂O₃、ZnAl₂O₄、MnGaO_x 等。相比单组分金属氧化物,多组分复合金属氧化物可协调调控氧化物表面活性位点,以提高催化性能。Liu 等^[21]研究了 Mg、Zn 分别与 Al、Ga、Cr 组合的复合氧化物-分子筛双功能催化剂,发现含 Zn 的双功能催化剂可使 CO 转化率达到 24%~30%,高于含 Mg 的双功能催化剂。Raveendra 等^[22]在 Zn_xAl_yO_z/SAPO-34 催化剂中参杂 Zr 提高了催化剂的活性及选择性。陈立^[23]在 SAPO-34 分子筛的合成过程中适当添加 Ga,改善了 SAPO-34 分子筛的酸性,使其与 ZnCrO_x 金属氧化物组合而成的双功能催化剂 CO 转化率由 10.1%提升至 30%,C₂~C₄ 烯烃的选择性由 48.5%升高到 70.6%。通过改进催化剂的制备方法和条件可调整金属氧化物晶粒尺寸、结构和形貌,进而提高 CO 转化率和产物选择性。Wang 等^[24]通过改变水热温度制备了不同晶粒尺寸的 CuO,然后采用沉淀法将 CuO 与 Zn-Al 氧化物结合以得到 CuZnAl 催化剂。发现随着水热温度升高,CuO 晶粒长大,CZA-130 催化剂具有稳定的 Cu 晶粒尺寸且非晶态 ZnO 和 Al₂O₃ 中高度分散,使催化剂表面 Cu/Zn 比增大,促进了 CO 转化率。双功能催化体系(OX-ZEO)中的分子筛对中间体耦合形成最终产物非常重要,决定了产物分布。Wang 等^[25]研究了 SAPO-5、SAPO-11、SAPO-17、SAPO-18、SAPO-31、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-37,发现孔径更大的 SAPO-5、SAPO-11、SAPO-31、SAPO-37 产物以 C₃⁺ 重烃为主,孔径小的 SAPO-17、SAPO-34、SAPO-35 产物中低碳烯烃含量高。双功能催化剂 2 个活性中心的邻近度也是影响性能的重要因素。

尽管双功能催化剂的研究取得了长足的进展,但对于 STO 催化反应机理还缺乏深入系统的研究,尤其是连接氧化物和分子筛的反应中间体结构还存在较大争议,目前学者们比较认可的反应机理主要有 2 种:①烯酮中间体^[18,26];②甲醇/二甲醚中间体^[27-29]。Jiao 等^[18]利用同步辐射真空紫外光电离普(SVUV-PIMS)表征手段观测到烯酮,认为烯酮是关键中间体,产生 1 分子反应中间体 C* 物种就会形成 1 分子 CO₂,C* 物种与 H₂ 结合生成 CH₂*。Wang 等^[26]研究认为 CO 和 H₂ 在金属氧化物催化剂表面被活化,CO 歧化生成 C* 和 CO₂,C* 物种加氢形成 CH₂ 化合物,随后与 CO 耦合形成乙烯酮。形成的乙烯酮首先与分子筛中的 Brønsted 酸反应生成乙酰基,然后乙酰基或者其脱羰基后的甲氧基与烯烃等结合实现碳链增长,最终在合适的条件下通

过裂解生成目标产物,如图 1 所示;图 2 为 Kirilin 等^[28]提出的以甲醇/二甲醚为中间体的反应网络,氧化物表面的多配位羟基物种首先与 CO 产生相互作用,生成稳定的甲酸盐物种,进而与 H₂ 反应生成甲醇/二甲醚。甲醇中间体被转移到沸石中形成 C—C 偶联,遵循烃池机理,形成低碳烯烃和 H₂O。值得注意的是,在甲醇/二甲醚中间体机理中,虽然主要的含氧副产物是 H₂O,但在实际催化过程中,生成的 H₂O 会与原料气中的 CO 进一步发生水煤气变换反应生成 CO₂。

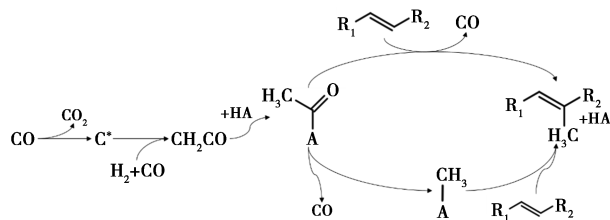


图 1 以烯酮为中间体的 STO 反应机理

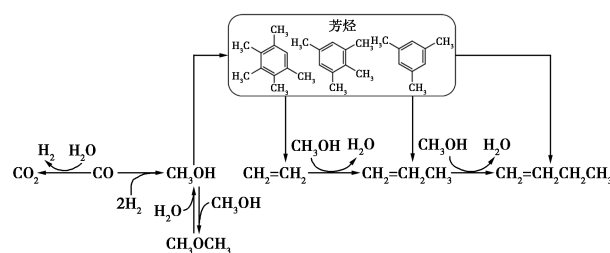


图 2 以甲醇/二甲醚为中间体的 STO 反应机理

3 烯烃理论总收率和 CO₂ 理论总选择性对比

鉴于费托合成技术烯烃选择性缺乏竞争力,本文中只对 STO 与甲醇路线进行分析对比。设合成气的氢碳摩尔比 H₂/CO = m, 定义:

$$\text{烯烃总收率 } \varphi =$$

$$\text{CO 转化为烯烃的摩尔量} / \text{合成气中 CO 摩尔总量}$$

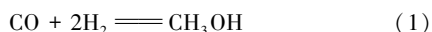
$$\text{CO}_2 \text{ 总选择性 } Q =$$

$$\text{CO 转化为 CO}_2 \text{ 的摩尔量} / \text{合成气中 CO 摩尔总量}$$

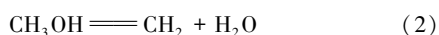
3.1 甲醇路线

甲醇路线 2 个主要的反应如下(为便于分析,烯烃以 CH₂ 表示,下同)。

甲醇合成:

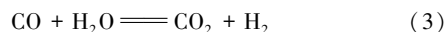


甲醇脱水:



反应式(1)显示,甲醇合成反应对合成气中 H₂ 和 CO 的理论分子比为 2,当合成气 H₂/CO < 2.0 时,

需要先进行水煤气变换调整氢碳比,变换反应式如:



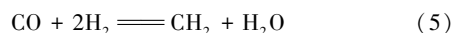
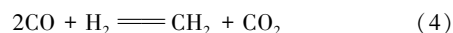
甲醇路线的烯烃总收率和 CO₂ 总选择性计算结果如下。

m < 2 时,合成气需要先进行变换,然后通过甲醇合成与 MTO 工艺生成烯烃,烯烃总收率 $\varphi_1 = (1+m)/3$, CO₂ 总选择性为 $Q_1 = (2-m)/3$ 。

m ≥ 2.0 时,合成气不需要进行变换,可直接通过甲醇合成与 MTO 工艺生成烯烃,烯烃总收率 $\varphi_1 = 1$, CO₂ 总选择性 $Q_1 = 0$ 。

3.2 STO 路线

对于 STO 反应,不管烯酮中间体机理还是甲醇/二甲醚中间体机理,生成烯烃的主反应均可表示为下列 2 个反应式:



反应式(4)和(5)表示 CO 中的氧分别以 CO₂ 和 H₂O 的形式带出。设:

遵循反应(4)的选择性 x = 遵循反应式(4)的 CO 转化量/合成气中 CO 量。

遵循反应(5)的选择性 y = 遵循反应式(5)的 CO 转化量/合成气中 CO 量。

当 m < 0.5 时,合成气需要先进行变换,将反应器进料中氢碳比达到 0.5,然后进行 STO 反应生成烯烃,控制只发生反应(4)时烯烃收率最大, x = 1, y = 0。计算得烯烃总收率 $\varphi_2 = (1+m)/3$, CO₂ 总选择性 $Q_2 = (2-m)/3$ 。

当 m ≥ 0.5 时,不需要变换提高氢碳比。计算表明当 0.5 ≤ m < 2.0 时,式(4)和式(5) 2 种反应的最佳选择性 x、y 与 m 呈如下线性关系:

$$\begin{cases} x = (4 - 2m)/3 \\ y = (2m - 1)/3 \end{cases}$$

此时烯烃收率最高,烯烃总收率 $\varphi_2 = (1+m)/3$; CO₂ 总选择性 $Q_2 = (2-m)/3$ 。

当氢碳比 ≥ 2.0 时,应控制避免副产 CO₂ 的反应(5)发生,使全部碳元素与氢结合生成烯烃,则烯烃收率最大,不产生 CO₂, x = 0, y = 1。烯烃总收率 $\varphi_2 = 1$, CO₂ 总选择性 $Q_2 = 0$ 。

由以上计算结果可以看出,STO 路线在控制反应(4)和(5)选择性的情况下,理论烯烃收率与甲醇路线相同,CO₂ 的总选择性随氢碳比增加而降低。反应(4)和(5)的最优选择性与氢碳比关系如图 3 所示。

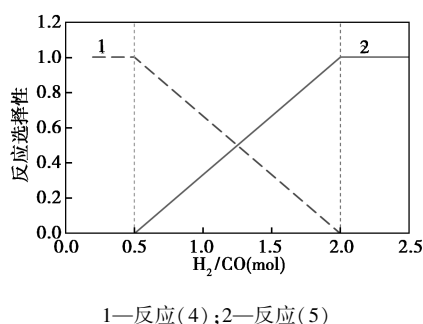


图3 STO路线反应最优选择性曲线

胡文德等^[29]汇总了近年STO反应的实验结果数据,CO₂选择性基本在40%以上,与以上的最优反应结果差距较大。笔者也没有查到关于根据合成气氢碳比调节两者生成量的相关文献报道。

4 结语

合成气经甲醇制烯烃的技术路线已经工业化,DMTO、SMTU、UOP公司的MTO和鲁奇公司的MTP技术比较成熟。煤基合成气一般需要先经过变换之后,将H₂/CO提高至2.0才能进行甲醇合成,所以需要3步才能生产出低碳烯烃。STO路线反应产物中低碳烯烃选择性高于FTO,而且流程短,是未来替代甲醇路线的重要方向。研究表明,双功能催化剂的金属氧化物组成、晶粒尺寸、结构及形貌、分子筛孔道结构、尺寸、酸性以及两组分的邻近距离均对STO催化剂性能有影响,仍需要进行深入研究。当H₂/CO(mol) < 0.5时,2种路线均需要合成气先进行变换反应提高比值然后再制烯烃;当0.5 ≤ H₂/CO(mol) < 2.0时,甲醇路线仍需要合成气先进行变换反应,而STO路线不需要;H₂/CO(mol) ≥ 2.0时,2种路线均不需要合成气变换。基于反应式计算了不同氢碳比下2种路线的CO₂总选择性和烯烃总收率理论值,并进行了对比分析。当H₂/CO(mol) ≤ 0.5时,STO路线烯烃总收率和CO₂总选择性与甲醇路线相同。当H₂/CO(mol) > 0.5时,在副产CO₂的反应(4)和副产H₂O的反应(5)选择性满足与粗合成气H₂/CO有关的比值情况下,STO路线达到甲醇路线的同等烯烃收率水平。STO路线通过调控其双功能催化剂特性,控制氧元素的排出形式(调节生成CO₂和H₂O的比例),可实现高烯烃总收率和低CO₂总选择性。建议将实现产物中CO₂/H₂O可优化调整作为STO双功能催化剂研制的一个重要新方向。

参考文献

[1] 刘中民,刘昱,叶茂,等.1.80 Mt/a 甲醇进料DMTO工艺技术及

其装置特点[J].炼油技术与工程,2014,44(7):1-6.

- [2] Ding J J, Shen X F, Zhou J, *et al.* Confining poremouth: An efficient way to increase the selectivity to ethylene in the MTO reaction[J]. *ChemCatChem*, 2020, 12(24): 6420-6425.
- [3] 刘红星,丁佳佳,申学峰,等.从基础研究到工业转化应用的实践-甲醇制烯烃SMTU催化技术开发[J].石油炼制与化工, 2024, 55(1): 122-129.
- [4] 朱伟平.甲醇制烯烃技术开发进展[J].现代化工, 2022, 42(4): 82-92.
- [5] Ye M, Tian P, Liu Z M. DMTO: A sustainable methanol-to olefins technology[J]. *Engineering*, 2021, 7: 17-21.
- [6] 张燕,沈凯旭,滕加伟.烯烃催化裂解技术研究进展[J].化学工程与工艺, 2021, 37(2): 181-192.
- [7] Dath J P, Vermeiren W, Herrebout K J. Production of olefins: US 20030062291A1[P]. 2003-04-03.
- [8] Wang Z W, Sheng Z H, Zhao X L. Process for recovering lower carbon olefins from product gas for production of olefins: US 7707852[P]. 2010-04-04.
- [9] 倪进方,李立新.一种含轻质气体低碳烃分离方法: CN 101353286A[P]. 2009-01-28.
- [10] 高培然,石华.SAPO-34分子筛催化剂制备及催化流化床甲醇制烯烃反应[J].云南化工, 2023, 50(10): 64-67.
- [11] 罗国华,金涌,高雷,等.一种由甲醇或二甲醚生产低碳烯烃的工艺方法及其系统: CN 1356299A[P]. 2002-07-03.
- [12] Zhao Z, Lu W, Yang R, *et al.* Insight into the formation of Co@Co₂C catalysts for direct synthesis of higher alcohols and olefins from syngas[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 8(1): 228-241.
- [13] 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.
- [14] Zhou W, Cheng K, Kang J C, *et al.* New horizon in C₁ chemistry: Breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of CO₂ into hydrocarbon chemicals and fuels[J]. *Catalysis Science and Technology*, 2019, 48(12): 3193-3228.
- [15] Wang P, Zhang F K, Chai J C, *et al.* Efficient conversion of syngas to linear α -olefins by phase-pure χ -Fe₅C₂[J]. *Nature*, 2024, 635: 102-107.
- [16] Zhang X Q, Li Z, Sun W, *et al.* Shielding the h \ddot{a} gg carbide by a graphene layer for ultrahigh carbon efficiency during syngas conversion[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2024, 121(50): e2407624121.
- [17] 中国石化有机原料科技情报中心站.上海高研院费托合成制长链 α -烯烃技术通过评价[J].石油化工技术与经济, 2024, (5): 57.
- [18] Jiao F, Li J J, Pan X L, *et al.* Selective conversion of syngas to light olefins[J]. *Science*, 2016, 351(6277): 1065-1068.
- [19] Jiao F, Pan X L, Gong K, *et al.* Shape-selective zeolites promote ethylene formation from syngas via a keten intermediate[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(17): 4692-4696.

- [20] 中国石化有机原料科技情报中心站.中国石化上海石油化工研究院的合成气直接制烯烃中试装置开车成功[J].石油炼制与化工,2023,54(9):104.
- [21] Liu X L, Wang M H, Yin H R, *et al.* Tandem catalysis for hydrogenation of CO and CO₂ to lower olefins with bifunctional catalysts composed of spinel oxide and SAPO-34[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(15):8303-8314.
- [22] Raveendra G, Ma B R, Liu X H, *et al.* Syngas to light olefin synthesis over La doped Zn_xAl_{1-x}O₂ composite and SAPO-34 hybrid catalysts[J]. Catalysis Science & Technology, 2021, 11(9):3231-3240.
- [23] 陈立.用于合成气制烯烃双功能催化剂的磷铝分子筛合成[D].上海:上海应用技术大学,2023.
- [24] Wang J R, Gao Z H, Yan P Q, *et al.* The effect of CuO crystallite size on the structure and performance of CuZnAl catalyst for mixed alcohols synthesis from syngas[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2022, 170:110883.
- [25] 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, 2021, 371:85-92.
- [26] Wang C M, Wang Y D, Xie Z K. Methylation of olefins with ketene in zeotypes and its implications for the direct conversion of syngas to light olefins: A periodic DFT study[J]. Catalysis Science and Technology, 2016, 6(17):6644-6649.
- [27] 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.
- [28] Kirilin A V, Dewilde J F, Santos V, *et al.* Conversion of synthesis gas to light olefins: Impact of hydrogenation activity of methanol synthesis catalyst on the hybrid process selectivity over Cr-Zn and Cu-Zn with SAPO-34[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2017, 56(45):13392-13401.
- [29] 胡文德,王仰东,王传明.合成气直接催化转化制低碳烯烃研究进展[J].化工进展,2022,41(9):4754-4766. ■

(上接第 42 页)

- [22] Hu X, Lee W H, Zhao J, *et al.* Thermally rearranged polymer membranes containing highly rigid biphenyl ortho-hydroxyl diamine for hydrogen separation[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 604:118053.
- [23] Luo S, Liu J, Lin H, *et al.* Preparation and gas transport properties of triptycene-containing polybenzoxazole (PBO)-based polymers derived from thermal rearrangement (TR) and thermal cyclodehydration (TC) processes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(43):17050-17062.
- [24] 岳雪莹,李琇廷,董杰,等.聚酰亚胺碳膜的制备及碳化工艺对其结构与气体分离性能的影响[J].化学世界,2025,66(6):365-373.
- [25] Xu Z, Liu Q, Huang L, *et al.* In-situ crosslinking of a novel conjugated dialkynyl-based polyimide for high performance carbon molecular sieve membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2024, 697:122572.
- [26] Sheng L, Zhang X, Mu Q, *et al.* Novel carbon molecular sieve membranes for CO₂ separation derived from the zero-dimension carbon quantum dots doped polyimide[J]. Journal of Membrane Science Letters, 2025, 5(2):100105.
- [27] Qiao W, Wu D, Hou X, *et al.* Reinforcing CO₂ permeable performance of polyimide based on functionalized multiwall carbon nanotubes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 64(1):650-661.
- [28] Jheng L C, Park J, Yoon H W, *et al.* Mixed matrix membranes comprising 6FDA-based polyimide blends and UiO-66 with co-continuous structures for gas separations[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 310:123126.
- [29] Mashhadikhan S, Sanaeepur H, Amooghini A E, *et al.* Synthesis of metal-doped covalent triazine frameworks: Incorporation into 6FDA-durene polyimide for CO₂ separation through mixed matrix membranes[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5):113965. ■

(上接第 48 页)

- [23] Cui Y, Feng Y, Li H, *et al.* A study of the mechanism of the degradation of dodecylamine in mineral processing wastewater by deep-sea microflora[J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, 70:107081.
- [24] Wang L, Barrington S, Kim J W. Biodegradation of pentyl amine and aniline from petrochemical wastewater[J]. Journal of Environmental Management, 2007, 83(2):191-197.
- [25] Li J, Jin Z, Yu B. Isolation and characterization of aniline degradation slightly halophilic bacterium, *Erwinia* sp Strain HSA 6[J]. Microbiological Research, 2010, 165(5):418-426.
- [26] Liu Z, Yang H, Huang Z, *et al.* Degradation of aniline by newly isolated, extremely aniline-tolerant *Delftia* sp AN3[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2002, 58(5):679-682.
- [27] Rawat D, Sharma U, Yadav A, *et al.* A bottom-up approach to select microbes from textile wastewater for detoxification of aromatic amine and azo dye in a single stage[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 53:103668.
- [28] Ramprasad C, Philip L. Surfactants and personal care products removal in pilot scale horizontal and vertical flow constructed wetlands while treating greywater[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284:458-468.
- [29] Zhao L, Lu Z, Tan S, *et al.* Effects of glucose and starch on the toxicity of nitrobenzene to plants and microbes in constructed wetlands[J]. Science of the Total Environment, 2019, 658:809-817.
- [30] Xiao X, Zhou Z, Jiang Z, *et al.* Study on the degradation of triethylamine wastewater by catalytic ozone-biological coupled system of Ce-Fe@ZSM-5[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 58:104771. ■