

## 烷烃催化裂解制低碳烯烃催化剂研究进展

杨卫红<sup>1</sup>, 赖颖峰<sup>1</sup>, 段金娣<sup>2</sup>, 周林<sup>2</sup>, 丁浩源<sup>2</sup>, 朱赞<sup>2</sup>, 丰米宁<sup>2</sup>

(1. 伊犁新天煤化工有限责任公司, 新疆 伊犁 835100; 2. 浙江省白马湖实验室有限公司, 浙江 杭州 310051)

**摘要:** 低碳烯烃作为重要的基础化工原料, 其需求日益增长。烷烃催化裂解是制备低碳烯烃的主要途径之一。对烷烃催化裂解制备低碳烯烃的反应机理(碳正离子机理和自由基机理)进行了总结, 对该反应使用的催化剂(分子筛、金属氧化物和双功能催化剂)的研究进展进行了分析, 并对烷烃催化裂解制低碳烯烃催化剂未来发展和优化方向进行了展望。

**关键词:** 烷烃催化裂解; 低碳烯烃; 裂解机理; 分子筛; 双功能催化剂

中图分类号: TQ426 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(2025)04-046-09

### Research progress of catalysts in catalytic cracking of alkanes to light olefins

YANG Weihong<sup>1</sup>, LAI Yingfeng<sup>1</sup>, DUAN Jindi<sup>2</sup>, ZHOU Lin<sup>2</sup>, DING Haoyuan<sup>2</sup>, ZHU Yun<sup>2</sup>, FENG Mining<sup>2</sup>

(1. Yili Xintian Coal Chemical Industry Co., Ltd., Yili 835100, Xinjiang, China; 2. Zhejiang Baima Lake Laboratory Co., Ltd., Hangzhou 310051, Zhejiang, China)

**Abstract:** As essential feedstocks in the chemical industry, the demand for light olefins is steadily increasing. Cracking of alkanes is one of the main routes to obtain light olefins. The reaction mechanisms (carbocation and free radical mechanisms) involved in the catalytic cracking of alkanes to light olefins were summarized. The research progress of catalysts (molecular sieves, metal oxides, and bifunctional catalysts) utilized for the reaction were analyzed. Furthermore, future directions for the development and optimization of catalysts for alkane catalytic cracking to light olefins were prospected.

**Keywords:** alkanes catalytic cracking; light olefins; cracking mechanisms; molecular sieves; bifunctional catalysts

低碳烯烃( $C_2=C_4$ )是重要的化工原料, 在经济建设中发挥着重要作用。其中, 乙烯和丙烯可分别用于合成聚乙烯和聚丙烯等聚合物产品, 以及其他有机合成中间体。目前, 石化产品主要为乙烯基产品(在总量中占比超过 75%), 丙烯基产品次之。丁烯可通过丁二烯中间体进一步合成不同类型的合成橡胶, 合成橡胶广泛应用于电子和汽车等行业。低碳烯烃产量已成为衡量一个国家化工发展水平的关键指标之一。

随着全球低碳烯烃需求的持续增长, 其生产工艺受到了广泛关注。低碳烯烃传统制备方法包括石油裂解<sup>[1]</sup>、煤制烯烃<sup>[2]</sup>、甲醇制烯烃(MTO)<sup>[3]</sup>、费托合成制烯烃(FTO)<sup>[4]</sup>和二氧化碳制烯烃(CTO)<sup>[5]</sup>等,

传统制备方法均会生成大量烷烃副产物。以 FTO 为例, 反应过程中会产生大量烷烃(如  $C_4$ )和石脑油, 将这些烷烃裂解转化为低碳烯烃对碳资源的高效利用具有重要意义。在过去的半个多世纪中, 烷烃蒸汽裂解占据了低碳烯烃生产的核心地位。乙烯产率(24%~55%)和丙烯产率(1.5%~18.0%)很大程度上由原料类型和操作条件决定<sup>[6]</sup>, 而产物中乙烯和丙烯的比例调节比较困难, 难以满足快速增长的丙烯市场需求。此外, 烷烃蒸汽裂解通常需要较高的反应温度(800~880 °C), 导致烷烃蒸汽裂解能耗在石化行业年总能耗中的占比高达 40%左右, 并且烷烃蒸汽裂解会产生大量  $CO_2$  排放<sup>[7]</sup>。

在能源短缺挑战日益严峻和环境保护标准日

收稿日期: 2024-08-12; 修回日期: 2024-09-04。

基金项目: 浙江省“尖兵领雁+X”研发攻关计划(2024SSYS0067); 浙江省能源集团有限公司科学技术项目(ZNKJ-2023-118)。

第一作者: 杨卫红(1986—), 本科, 工程师, 研究方向为煤制合成气产业发展与规划、煤化工废水处理, 以及二氧化碳减量化和资源化利用, E-mail: 2474496551@qq.com。

通信作者: 周林(1992—), 博士, 副研究员, 研究方向为多孔材料制备与应用, E-mail: zhoulin1@zju.edu.cn。

趋严格的背景下,烷烃催化裂解制备低碳烯烃逐渐受到关注<sup>[8-9]</sup>。烷烃催化裂解的反应温度相对较低(650~700 °C),且丙烯选择性明显高于烷烃蒸汽裂解的丙烯选择性<sup>[10]</sup>。催化剂是烷烃催化裂解制备低碳烯烃技术的核心。目前,烷烃催化裂解制备低碳烯烃使用的催化剂主要包括分子筛、金属氧化物和双功能催化剂,理想的烷烃裂解制备低碳烯烃催化剂对于提高烷烃转化率和目标产物选择性等均有重要作用。然而,已有烷烃裂解制备低碳烯烃催化剂均存在长期运行易失活、产物分布控制精度有限、对原料适应性不足以及能耗和成本较高等缺点,仍有待进一步优化。

本文围绕烷烃催化裂解制备低碳烯烃催化剂研究进展进行综述,主要分析烷烃催化裂解过程涉及的反应路径和机理,以及分子筛、金属氧化物和双功能催化剂在调控反应路径和提高目标产物选择性等方面发挥的作用,以期为烷烃催化裂解制备低碳烯烃技术的进一步优化提供参考。

## 1 烷烃催化裂解制低碳烯烃反应机理

深入分析烷烃催化裂解制低碳烯烃(本文中同“烷烃催化裂解”)反应机理,以及该反应的反应路径,对于指导烷烃催化裂解催化剂的设计与优化具有重要意义。烷烃催化裂解反应机理主要包括碳正离子机理和自由基机理(热裂解机理),在反应过程中两种机理相互协同,由何种机理占据主导作用,主要取决于反应条件(如温度)和催化剂类型。例如,对于酸性分子筛作用的烷烃催化裂解过程,碳正离子机理起主导作用;对于高温下金属氧化物作用的烷烃催化裂解过程,自由基机理起主导作用<sup>[11]</sup>;对于具有双酸性中心的沸石分子筛作用的烷烃催化裂解过程,自由基机理和碳正离子机理同时发挥作用<sup>[12]</sup>。

### 1.1 碳正离子机理

在烃类分子转化过程中,碳正离子扮演着至关重要的角色,其作为高度活泼的中间体,参与到各类复杂的化学反应中,转化为结构与性质各异的化合物。对于烷烃催化裂解,碳正离子机理可进一步分为双分子裂解机理和单分子裂解机理。

双分子裂解机理又被称为经典烷烃裂解机理(图1),由GREENSFELDER等<sup>[13]</sup>基于碳正离子化学理论提出。DANIEL等<sup>[14]</sup>认为三配位碳正离子是双分子裂解机理的中间过渡态,其稳定性由高到低依次为叔碳正离子、仲碳正离子和伯碳正离子,因此

碳正离子通常会发生氢转移反应,生成大量稳定叔碳正离子。碳正离子首先与另一个烷烃分子发生氢转移反应,即碳正离子夺取烷烃分子的氢负离子,形成新的烷烃分子和碳正离子,该反应是双分子裂解机理中链传递的核心步骤。对于新生成的碳正离子,其C—C键更倾向于在 $\beta$ 位发生断裂( $\beta$ -裂解),进而形成1个小烯烃分子和1个小正碳离子,而由于伯碳正离子的不稳定性,线性碳正离子在进行氢转移反应或者 $\beta$ -裂解之前通常会发生骨架异构化。其中, $\beta$ -裂解更倾向于产生稳定的三配位正碳离子(碳原子数大于3),因此一般而言,至少含有6个碳原子的正碳离子才可能发生 $\beta$ -裂解,并且最小的裂解产物中含有3个碳原子。根据双分子裂解反应机理,该过程无法产生氢气、甲烷和乙烷等小分子产物。需要注意的是,应用双分子裂解机理目前还难以解释反应循环是如何开始的,即无法解释第1个碳正离子的形成方式。

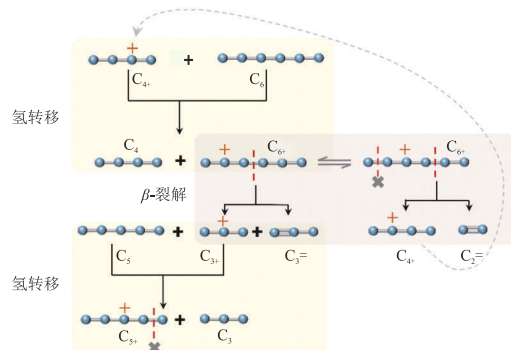
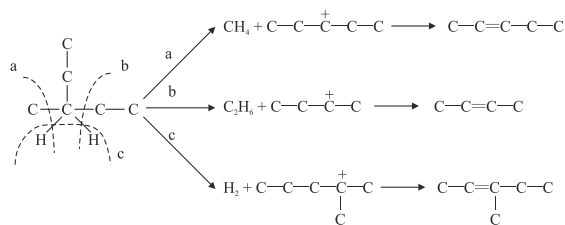


图1 经典烷烃裂解机理

Fig. 1 Classical alkane cracking mechanism

OLAH等<sup>[15]</sup>于1967年提出了液体超强酸理论,该理论具有里程碑意义,可以较好地解释碳正离子的形成过程,以及小分子产物(如氢气、甲烷和乙烷等)的生成过程。随后,研究人员在研究酸性分子筛催化3-甲基戊烷的裂解反应时,发现将结果外推到零转化率时,产物中存在相当含量的氢气、甲烷和乙烷,这很难用经典烷烃裂解机理来解释。因此研究人员以液体超强酸理论为基础,以3-甲基戊烷的催化裂解为例,提出了单分子裂解反应机理(图2)<sup>[16]</sup>。单分子裂解机理又称质子化裂解机理,在该机理中,烷烃通过催化剂的B酸位点质子化,形成不稳定的五配位碳正离子,碳正离子经历C—C键断裂生成烷烃(包括甲烷和乙烷)和碳正离子,或者经历C—H键断裂生成氢气和碳正离子,随后这些碳正离子的1个质子转移到催化剂上参与形成烯烃。单分子裂解机理为相当含量氢气、甲烷和乙烷等小分子产物的形成提供了比较合理的解释。

图2 3-甲基戊烷的单分子裂解反应路径<sup>[16]</sup>Fig. 2 Monomolecular cracking pathways of 3-methyl-pentane<sup>[16]</sup>

单分子裂解机理中,反应主要围绕单个烷烃分子进行,其产物相对简单且易于预测,而双分子裂解机理由于涉及两个分子间的相互作用,其产物更加复杂。在活化能方面,单分子裂解反应高于双分子裂解反应,因此高温下单分子裂解机理占据主导作用,这有利于乙烯生成。此外,较低的烷烃分压和烷烃转化率等,也有利于单分子裂解反应进行。通常情况下,酸催化剂催化烷烃裂解过程中同时存在上述两种反应机理,并形成相互竞争。在实际生产中,可根据目标产物对反应条件进行精细调控,并以目标产物为导向进行催化剂设计。

## 1.2 自由基机理

在酸催化剂作用下,烷烃催化裂解通常符合碳正离子机理,然而当反应温度提升到一定程度或采用碱催化剂时,自由基机理往往会与碳正离子机理并存。早在1933年,RICE等<sup>[17]</sup>就认为自由基会参与乙烷反应,并提出了自由基机理假设。张利军等<sup>[18]</sup>针对丁烷裂解过程中的自由基反应,成功构建了相应理论模型。王峰等<sup>[19]</sup>提出了“三阶段”(链引发、传递和终止)自由基链反应模型,简化了对反应过程的描述,并针对正己烷催化裂解过程构建了详细的自由基模型,为产物分布及相应含量预测提供了参考。LIU等<sup>[20]</sup>研究了正己烷热裂解过程中的竞争反应,发现链引发始于原料分子的热均裂;链传递则依赖于自由基的 $\beta$ -裂解和氢转移,这两个过程均会

促进烯烃和甲烷等小分子的生成;当两个自由基结合时,链传递反应结束,即链终止。

在自由基机理中,链引发反应( $R-R' \rightarrow \cdot R + \cdot R'$ )始于C—C键的断裂和较小自由基的形成。在链传递反应中,自由基从较大的碳氢化合物分子中脱除氢,形成新分子和新自由基。链传递反应主要分为以下几种类型:氢提取反应( $\cdot R + R' \rightarrow R + \cdot R'$ ),即较小的自由基从另一个分子中得到单个氢原子,并产生新分子和新自由基;自由基加和反应( $\cdot R + R' = R'' \rightarrow R-R'-\cdot R''$ ),即自由基与烯烃反应生成新自由基和饱和度较低的新化合物;自由基异构化反应( $\cdot R-R'-R'' \rightarrow R-R'-\cdot R''$ ),即活跃的自由基通过分子内氢转移或不饱和键上自由基的内部添加实现分子内转移;链终止反应( $\cdot R + \cdot R' \rightarrow R-R'$ ),即两个自由基结合形成新分子。

自由基机理与碳正离子机理具有部分相似性(均为链式反应),其区别主要在于烷烃分子的初始C—C键(或C—H键)活化方式不同,自由基通常由C—C键在高温条件下均裂生成,而碳正离子通常在酸位点被质子活化生成。因此,基于碳正离子机理的裂解反应活化能远低于基于自由基机理的裂解反应活化能,符合碳正离子机理的烷烃催化裂解技术和相应酸催化剂逐渐成为关注重点。

## 2 烷烃催化裂解制低碳烯烃催化剂

烷烃裂解制低碳烯烃催化剂主要包括分子筛、金属氧化物以及双功能催化剂等,其中分子筛的酸度和孔道结构可调性较好,并具有烷烃转化率和烯烃选择性均较高等优点;金属氧化物作为烷烃裂解催化剂,具有反应能耗较低和反应条件较温和等优点;双功能催化剂的金属位点可促进烷烃裂解,提高烷烃转化率。对典型烷烃催化裂解催化剂进行了对比,结果见表1。

表1 典型烷烃催化裂解催化剂

Table 1 Typical alkane catalytic cracking catalysts

催化剂	原料	反应条件		催化性能		参考文献	
		温度/°C	空速/h <sup>-1</sup>	烷烃转化率/%	低碳烯烃选择性/%		
分子筛	ZSM-58	正辛烷	500	0.16	13	82	[21]
	MCM-22	正己烷	650		100	63	[27]
	ZSM-5	正辛烷	650	2.8	100	71	[23]
	Beta	正己烷	650		100	72	[25]
金属氧化物	VO <sub>x</sub> /SrO- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	正己烷	525		67	58	[37]
	Li/MgO	正己烷	575	15.4	36	61	[42]
	Zr-Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	正癸烷	700		61	54	[45]
双功能催化剂		正戊烷			22	45	
	Ag-P/HZSM-5	正己烷	650	216	58	39	[54]
		正庚烷			74	41	

## 2.1 分子筛

分子筛具有优异的催化活性、良好的产物选择性和相对较低的生产成本,已逐渐成为烷烃催化裂解技术的主要催化剂。在烷烃催化裂解过程中,选择具有合适孔道结构的分子筛对提高低碳烯烃选择性和延长分子筛寿命至关重要。不同拓扑结构分子筛的孔道结构对反应物分子、过渡态分子和产物分子均具有一定形状选择性,特别是过渡态分子的性质很大程度上与分子筛孔道维度、孔道尺寸和孔道形状有关(图3)。例如,具有八元环通道的小孔分子筛的烷烃催化裂解活性非常低,其原因在于小孔尺寸限制了反应物的晶内扩散。然而,八元环沸石具有良好的低碳烯烃选择性(尤其是乙烯选择性),这表明在八元环分子筛作为催化剂的烷烃催化裂解反应中,单分子裂解机理中占主导作用。如ZSM-58( $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 23$ )在500 °C下表现出较高的乙烯选择性(28%)和丙烯选择性(38%),但正辛烷转化率仅为13%<sup>[21]</sup>。由于八元环分子筛在结构、催化性能方面存在的限制,近年来相关研究逐渐减少。相比之下,具有十元环通道的分子筛,其乙烯选择性通常低于10%,表明随着孔道尺寸的增大,双分子裂解机理逐渐占据主导作用<sup>[22]</sup>。十元环分子筛包含一维、二维和三维等不同维度的分子筛结构,其中具有一维十元环通道的中孔分子筛孔道结构可限制烯烃中间体的氢转移反应,从而表现出较高的烯烃选择性,如ZSM-22分子筛( $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 42$ )在530 °C下催化己烷裂解,其乙烯、丙烯和丁烯选择性分别为10%、40%和18%<sup>[22]</sup>;二维中孔分子筛由独立的十元环通道和十二元环超级笼组成,反应物可通过十元环孔口高效进入孔道,但超级笼的存在为中间体副反应提供了反应空间,导致生成大分子产物使催化剂快速失活,如MCM-22( $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 19$ )在530 °C下具有较高的乙烯选择性(10%)和丙烯选择性(40%),但12 h内己烷转化率由58%逐渐降至18%<sup>[22]</sup>;具有三维十元环通道的ZSM-5沸石因其优异的催化性能常被用作流化催化裂解(FCC)工艺的催化剂,如ZHANG等<sup>[23]</sup>发现ZSM-5( $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 59$ )在650 °C下表现出较高的乙烯选择性(32%)和丙烯选择性(30%),同时正辛烷转化率为100%,且在60 h内催化活性没有明显下降。在大孔分子筛中,由十二元环和八元环通道组成的二维丝光沸石(MOR构型)具有较高的催化活性,但其孔道极易被焦炭堵塞导致迅速失活。具有三维十二元环通道的Y沸石具有超级笼结构,为焦炭前体的形成提供了充足

空间,因而也容易失活<sup>[24]</sup>。具有三维十二元环的Beta分子筛被视为一种很有前途的烷烃裂解催化剂,如在650 °C下,高硅Beta分子筛( $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 77$ )的丙烯选择性高达33%,正己烷转化率为100%<sup>[25]</sup>。

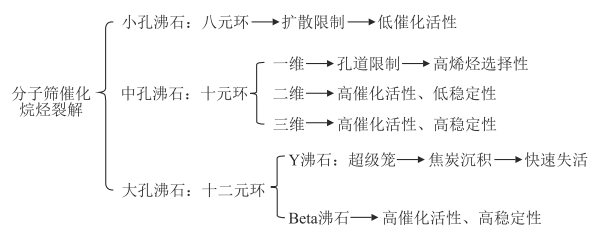


图3 分子筛(沸石)孔道对烷烃催化裂解的影响

Fig. 3 Effects of molecular sieve (zeolite) channels on catalytic cracking of alkanes

由于烷烃催化裂解反应是典型的酸催化反应,因此分子筛的酸性,包括酸类型、酸密度和酸强度,对其催化性能影响显著。分子筛催化剂中存在两种酸性中心,即质子酸中心(BAS)和非质子酸中心(LAS),在烷烃裂解制备低碳烯烃过程中,LAS和BAS数量比( $N(\text{LAS})/N(\text{BAS})$ )对低碳烯烃产率有明显影响。BAI等<sup>[26]</sup>在研究ZSM-5催化正己烷裂解的过程中,发现随着 $N(\text{LAS})/N(\text{BAS})$ 提高,低碳烯烃产率表现出先升高后降低的趋势。此外,酸密度(以 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ 计)直接与活性位点数量相关,通常降低酸密度会显著降低分子筛的催化活性,如WANG等<sup>[27]</sup>研究了MCM-22分子筛中酸密度对正己烷裂解性能的影响,发现随着酸密度的降低,分子筛稳定性提高,丙烯选择性和丁烯选择性均略微升高,但正己烷初始转化率由100%降至80%。为同时提高催化剂活性和低碳烯烃选择性,对低 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ 分子筛进行脱铝处理可产生丰富的骨架外Al物种,骨架外Al物种通过对Si—OH—Al结构的极化增加BAS强度,从而有效提高烷烃催化裂解性能,在保持较高低碳烯烃选择性的同时,维持较高的烷烃转化率。但过量的LAS位点会加速二次反应,如氢化物转移、环化-芳构化等,导致芳烃形成焦炭<sup>[27]</sup>。分子筛中Al的位置也对烷烃催化裂解性能有较大影响。如控制MFI沸石中Al位于直线或正弦通道中而不是交叉处,可有效抑制双分子机理进而提高乙烯选择性<sup>[28]</sup>。然而,准确调控Al在分子筛中的位置仍然极具挑战。

分子筛的粒径和形貌是影响其扩散性能的重要因素,这两种因素可显著影响活性位的催化效率与焦炭的形成。AL-SHAFEI等<sup>[29]</sup>对比了纳米和微米ZSM-5分子筛催化十二烷裂解制低碳烯烃的性

能,发现纳米ZSM-5分子筛的十二烷催化裂解活性和低碳烯烃选择性均优于微米ZSM-5分子筛。这可能是由于小粒径的分子筛晶粒有利于反应生成的乙烯和丙烯从孔道中扩散出来,降低了乙烯和丙烯氢转移反应和深度裂解生成 $\text{CH}_4$ 的副反应。分子筛形貌直接影响孔道和活性位分布,对烷烃裂解制备低碳烯烃的催化性能有显著影响,如ZHU等<sup>[30]</sup>制备了一种蓬松的ZSM-5分子筛球,其在己烷裂解反应中具有较高的低碳烯烃选择性(47.6%),高于常规ZSM-5分子筛晶体(42.7%),且稳定性显著提高,在110 h内催化活性仅下降3.9%,远低于常规ZSM-5分子筛晶体(10.6%)。此外,片层形貌也有利于提高烷烃转化率和低碳烯烃选择性,如片层ZSM-5<sup>[31]</sup>、片层SAPO-11<sup>[32]</sup>等均具有较好的烷烃裂解催化性能。

综上所述,分子筛的孔道结构、酸性、粒径和形貌等因素,共同决定了其烷烃裂解制低碳烯烃反应催化性能。不同尺寸和形状的孔道能够选择性地允许特定尺寸的烃分子进入分子筛并发生反应,从而控制反应路径和产物分布;酸性对于分子筛的烃类催化裂解催化性能有重要作用,适当的酸性能够促进烃分子裂解和异构化等反应,但过强的酸性易导致非选择性裂解和积碳等副反应;分子筛较小的粒径通常对应更大的比表面积和更多的活性位点,有利于反应物分子的扩散和接触,从而提高催化活性。上述各因素之间并不是孤立存在的,而是相互关联、相互影响的(图4)。因此,需要根据原料性质、反应条件以及产物需求,综合考虑并优化这些因素之间的平衡关系。通过科学合理的设计催化剂组成和制备工艺,可以最大限度发挥分子筛的催化潜力,获得理想的催化性能。目前,MFI构型的ZSM-5分子筛在ACO™等工业过程中被用于烷烃的工业催化裂解,可获得较高的乙烯和丙烯产率(约65%),以及较高的 $n(\text{丙烯})/n(\text{乙烯})$ (约1.2)<sup>[33]</sup>。

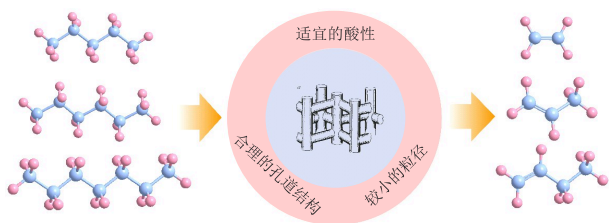


图4 理想的烷烃催化裂解制低碳烯烃分子筛

Fig. 4 Ideal molecular sieve for catalytic cracking of alkanes to light olefins

## 2.2 金属氧化物

双金属和三金属氧化物被认为是烷烃裂解制备低碳烯烃的高效催化剂。此类催化剂中,基于催化氧化裂解的催化剂具有更高的烯烃产率。如V-Sr-Al<sup>[34]</sup>、Mo-Li-MgO<sup>[35]</sup>等催化剂是氧载体,被称为氧化还原催化剂,对烷烃的C—H键和C—C键断裂均具有催化活性。氧气存在下反应放热,产生的原位热量可用于吸热的催化裂解反应,从而最大限度地减少外部热量需求,同时氧气有助于减少焦炭的形成。

V基催化剂在氧化辅助催化中具有较高的烷烃转化率和烯烃选择性,这是因为V具有 $\text{V}^{4+}$ 和 $\text{V}^{5+}$ 两种价态,可作为催化氧化裂解反应中的活性成分。在催化剂载体方面,氧化铝( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )与活性位点(主要由 $\text{VO}_x$ 提供)具有强相互作用,因此 $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有很高的机械稳定性,但在活性相浸渍过程中部分孔隙易被堵塞,导致催化剂比表面积降低<sup>[36]</sup>。AMUSA等<sup>[37]</sup>发现与 $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比,将 $\text{VO}_x$ 浸渍在SrO修饰的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上可使所得催化剂具有更高的比表面积,载体上活性V物种分布更均匀,且SrO修饰可降低催化剂酸度进而抑制深度裂解,这对于提高氧化裂解反应过程的烯烃选择性非常重要。此外,活性 $\text{VO}_x$ 物种与SrO- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体之间的相互作用可有效控制晶格氧的释放以减少深度氧化,同时降低 $\text{CO}_x$ 产物含量。

MgO作为催化剂在轻烷烃氧化裂解中的烯烃选择性较低,Li的引入可显著改善MgO催化剂的催化性能<sup>[38]</sup>。Li/MgO催化剂在烷烃氧化转化方面的应用已被广泛研究,如甲烷氧化偶联<sup>[39]</sup>,以及乙烷<sup>[40]</sup>、丙烷<sup>[41]</sup>、丁烷和己烷<sup>[42]</sup>氧化脱氢/裂解等。研究人员发现随着碳链长度增加,C—H键强度降低,烷烃转化率随之增加。如在 $600^\circ\text{C}$ 下,Li/MgO催化正己烷氧化裂解的己烷转化率为36%,低碳烯烃选择性为61%<sup>[42]</sup>。目前普遍认为MgO的催化活性与其缺陷位点有关,由于其缺陷位点缺乏可移动电子,MgO的氧化催化活性较差,Li的引入可有效改变MgO的电子状态,从而提升其氧化裂解反应催化性能<sup>[43]</sup>。由于Li易发生金属团聚,Li/MgO催化剂的催化活性会随着时间推移而降低,这种现象在反应初期尤为明显。掺杂氧化还原促进剂(如Mo和Bi)可以促进 $\text{CO}_2$ 脱附并显著抑制 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 的形成,从而有效避免金属烧结,进而使催化剂保持较高的催化活性和稳定性,并保持较高的低碳烯烃产率<sup>[44]</sup>。

在氧化还原催化体系中,活性金属的分散度是调控催化剂催化活性的核心要素之一。高比表面积金属载体通过其独特的表面结构,显著促进了

活性金属的均匀分布与高度分散,提高了催化剂的低碳烯烃选择性。进一步地,通过引入额外金属元素不仅能够精细调控催化剂的酸性,构建适宜的酸性环境,还能促进金属与载体间的强相互作用(MSI)。这种强相互作用对于优化催化剂表面结构、调节晶格氧活化与释放速率至关重要(图5)。

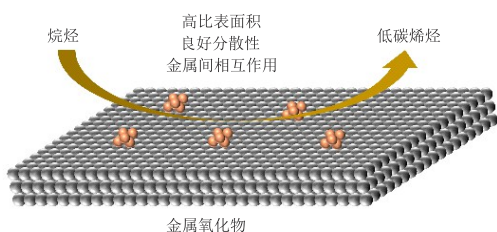


图5 金属氧化物催化烷烃氧化裂解制低碳烯烃

Fig. 5 Oxidative cracking of alkanes to light olefins catalyzed by metal oxides

对于非氧化还原催化剂,如JIAO等<sup>[45]</sup>发现Zr-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在600~750 °C下可用于正癸烷催化裂解。结果表明,催化剂包含B酸位点和L酸位点,具有适宜的酸强度,可通过调节ZrO<sub>2</sub>在催化剂中的占比调控催化剂酸强度;在催化剂中添加Mo、Mn、Fe或Mo-Al等,会进一步增多表面酸位点,催化剂的正癸烷转化率最高可达74%。

值得注意的是,尽管金属氧化物作为烷烃裂解催化剂在一定程度上降低了反应温度阈值,但与酸催化裂解工艺相比,其烷烃转化率较低,催化剂催化活性偏低。此外,氧化还原性金属氧化物作为催化剂,反应产物中存在一定量的CO<sub>2</sub>,碳原子利用率显著降低,且n(乙烯)/n(丙烯)偏高,这在一定程度上限制了产物的多样性和下游应用的灵活性。为实现裂解反应的根本性优化,将金属或金属氧化物与具有酸性中心的固体酸催化剂结合进行协同催化,有望实现温和条件下裂解反应效率与低碳烯烃选择性的双重提升。

### 2.3 双功能催化剂

烷烃由稳定的C—C键和C—H键(C—H键中C为sp<sup>3</sup>杂化)组成,两种化学键都比较稳定,导致烷烃难以裂解制低碳烯烃。轻质烷烃在沸石上的裂解遵循链式反应机理,链引发困难是导致轻质烷烃转化率较低的主要原因之一<sup>[46]</sup>。酸位点对化学键的活化可以引发轻质烷烃的裂解反应。然而对于轻质烷烃,C—H键比C—C键更难断裂,促进C—H键断裂有助于改善轻质烷烃的转化。因此研究人员将具有C—H键活化性能的金属或金属氧化物与具有C—C键断裂活性的酸催化剂相结合,制备了具

有脱氢和裂解活性的双功能催化剂,以提高低碳烯烃产率<sup>[47]</sup>。金属-沸石催化剂的催化活性在很大程度上取决于活性金属的种类和位置,用于改性沸石催化剂的金属可以大致分为两类:物理混合的金属和沸石内部的金属。物理混合是形成金属负载沸石催化剂最直接的方法,金属氧化物团簇通常位于沸石外表面,不具有金属-沸石相互作用。沸石内部的金属则需考虑其在沸石中的位置,进一步分为骨架金属和骨架外金属:骨架金属与沸石骨架氧完全配位形成Si—O—M键,该化学键是沸石骨架的组成部分;骨架外金属在沸石中的位置可以是孔道、笼、空腔、缺陷位点或次生介孔,金属位点和沸石骨架之间存在静电、范德华或化学相互作用。近年来,金属改性分子筛作为最具代表性的双功能催化剂之一,在烷烃裂解制备低碳烯烃领域受到了广泛关注。研究人员发现过渡金属Fe<sup>[48]</sup>、Zr<sup>[49]</sup>、Ni<sup>[50]</sup>和Ag<sup>[51]</sup>,以及碱土金属Sr、稀土金属La均可有效活化C—H键。

碱土金属可降低分子筛的表面酸度,从而减少裂解过程中低碳烯烃产物再吸附,避免芳构化副反应的进行。此外,碱土金属改性抑制了氢化物转移过程,促进了脱氢反应,从而提高了低碳烯烃的产率<sup>[51]</sup>。稀土金属阳离子(如La<sup>3+</sup>和Ce<sup>3+</sup>)已广泛用于沸石(如Y沸石、ZSM-5沸石)改性,显著提高了沸石的热稳定性。HOU等<sup>[52]</sup>研究了不同金属掺杂的HZSM-5分子筛对正戊烷催化裂解反应途径的影响,发现Ag掺杂可以增大LAS位点数量,从而促进烷烃的C—H键断裂,使低碳烯烃产率较掺杂前提高了9.7%。LV等<sup>[53]</sup>发现P改性可以有效抑制ZSM-5分子筛高温条件下骨架脱铝,并提高ZSM-5分子筛酸含量,进而有效提高裂解过程中分子筛的催化活性、低碳烯烃选择性和稳定性。同时对ZSM-5分子筛进行P改性和Ag掺杂获得的Ag-P/HZSM-5是一种典型的脱氢裂解双功能催化剂,其催化活性和产物选择性均优于单一催化剂,与P/HZSM-5相比,Ag-P/HZSM-5的烷烃转化率可提升3.88%~39.09%,低碳烯烃产率可提升1.60%~14.81%<sup>[54]</sup>。

双功能催化剂催化烷烃裂解反应途径见图6<sup>[54]</sup>。在图6路径I中,部分烷烃在ZSM-5的B酸位点发生质子化裂解生成氢气、烷烃和低碳烯烃,另一部分烷烃在过渡金属形成的L酸位点发生C—H键裂解生成氢气和烷烃。在图6路径II中,烷烃很容易在B酸位点进一步裂解成低碳烯烃。因此,具有脱氢和裂解活性的双功能改性ZSM-5可有效促进烷烃裂解,进而提高低碳烯烃产率。

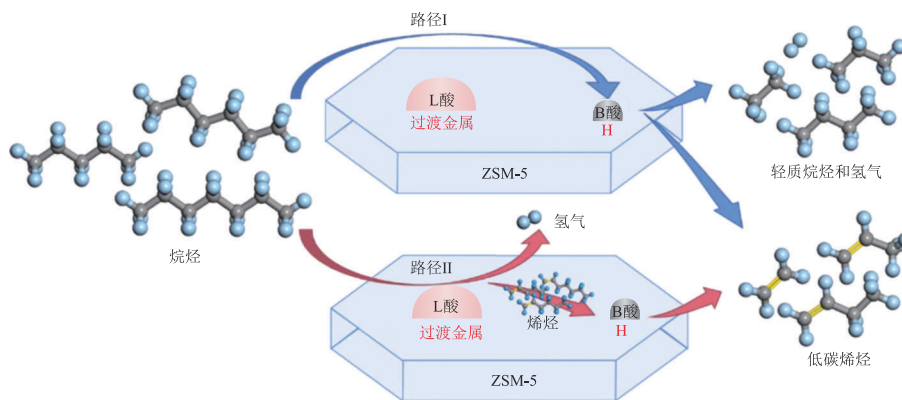


图6 双功能催化剂催化烷烃裂解的反应途径<sup>[54]</sup>

Fig. 6 Reaction pathways of alkanes cracking catalyzed by bifunctional catalysts<sup>[54]</sup>

### 3 结语与展望

烷烃催化裂解技术可将烷烃副产物高效转化为低碳烯烃,有效提高碳资源利用率,是石油化工领域的核心技术之一。通常自由基机理和碳正离子机理在烷烃催化裂解反应中同时存在,但催化剂类型和反应温度条件会影响两种机理的作用程度,从而影响产物选择性,应以目标产物为导向进行催化剂结构设计及反应条件优化。烷烃裂解催化剂主要包括分子筛、金属氧化物以及双功能催化剂等,其中分子筛催化剂的孔道结构、酸性、粒径和形貌均会影响其烷烃裂解催化活性,单独使用分子筛催化烷烃裂解制低碳烯烃反应仍存在反应温度较高等问题;金属氧化物作催化剂主要用于催化氧化裂解烷烃反应,可借助放热的氧化反应降低整体反应能耗,并抑制焦炭形成,但其催化活性不及分子筛;双功能催化剂具有独特的金属位点和酸位点协同作用机理,其金属位点可有效活化C—H键并协助酸位点的C—C键断裂,这不仅能够提高烷烃裂解速率,还能显著增大裂解产物中低碳烯烃含量,因此双功能催化剂表现出了优异的催化活性和产物选择性,在低碳烯烃生产领域具有广阔的发展前景。

针对烷烃催化裂解制低碳烯烃过程中存在的催化剂快速结焦,以及低碳烯烃产率和选择性较低等问题,仍需深入展开一系列更为系统的研究工作,包括但不限于以下几个方面:(1)探索更具普适性的催化裂解机理,突破现有自由基机理与正碳离子机理的局限性,这不仅是理解烷烃裂解反应本质的关键,也是未来新工艺路线开发的基础与核心;(2)采用先进的表征技术和理论计算方法,精确分

析催化剂表面的活性位点结构,理解其对不同裂解产物的选择性催化机理,进而通过调整催化剂组成、结构或进行表面修饰,精准调控活性位点的性质,以提高低碳烯烃产率和选择性;(3)开发高效环保的催化剂再生技术,如化学清洗、高温煅烧和溶剂萃取等,有效去除催化剂表面的积碳和杂质,恢复其催化活性,以降低生产成本和环境负担。

### 参考文献

- [1] BORONAT M, CLIMENT M J, CONCEPCIÓN P, et al. A carrier in catalysis: Avelino corma [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(12): 7054-7123.
- [2] XIANG D, YANG S Y, QIAN Y. Techno-economic analysis and comparison of coal based olefins processes [J]. Energy Conversion and Management, 2016, 110: 33-41.
- [3] ZHANG W N, ZHI Y C, HUANG J D, et al. Methanol to olefins reaction route based on methylcyclopentadienes as critical intermediates [J]. ACS Catalysis, 2019, 9(8): 7373-7379.
- [4] WANG C T, FANG W, LIU Z Q, et al. Fischer-Tropsch synthesis to olefins boosted by MFI zeolite nanosheets [J]. Nature Nanotechnology, 2022, 17(7): 714-720.
- [5] CHEN S Y, WANG J C, LI C, et al. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to light olefins over ZnZrO<sub>x</sub>/SSZ-13 [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(8): e202316874.
- [6] AKAH A, WILLIAMS J, GHRAMI M. An overview of light olefins production via steam enhanced catalytic cracking [J]. Catalysis Surveys from Asia, 2019, 23: 265-276.
- [7] GHOLAMI Z, GHOLAMI F, TISLER Z, et al. A review on the production of light olefins using steam cracking of hydrocarbons [J]. Energies, 2021, 14(23): 8190.
- [8] ALMUQATI N S, ALDAWSARI A M, ALHARBI K N, et al. Catalytic production of light olefins: Perspective and prospective [J]. Fuel, 2024, 366: 131270.
- [9] BLAY V, LOUIS B, MIRAVALLÉS R, et al. Engineering zeolites for catalytic cracking to light olefins [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(10): 6542-6566.
- [10] ALIPOUR S M. Recent advances in naphtha catalytic

- cracking by nano ZSM-5: A review [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(5): 671-680.
- [11] ZUO Z X, SHA Y C, WANG R Y, et al. A lost piece of the puzzle of the alkane cracking mechanism: A carbanion pathway on a solid base catalyst [J]. RSC Advances, 2024, 14(21): 15071-15084.
- [12] GUO D R, ZHU M H, YANG Z X, et al. Insights into catalytic cracking of *n*-heptane over Ga-doped hierarchical ZSM-5 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(25): 10965-10980.
- [13] GREENSFELDER B S, VOGEL H H, GOOD G M. Catalytic and thermal cracking of pure hydrocarbons [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1949, 41(11): 2573-2584.
- [14] DANIEL J S, DANIEL J M, ALLAN L L. The carbocation rearrangement mechanism, clarified [J]. The Journal of Organic Chemistry, 2016, 81(4): 1410-1415.
- [15] OLAH G A, KLOPMAN G, SCHLOSBERG R H. Additions and corrections-chemistry in super acids. III. Protonation of alkanes and the intermediacy of alkanonium ions, pentacoordinated carbon cations of the  $\text{CH}_5^+$  type [J]. Journal of the American Chemical Society, 1969, 91(12): 3261-3268.
- [16] KOTREL S, KNÖZINGER H, GATES B C. The Haag-Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 35/36: 11-20.
- [17] RICE P O, HERZFELD K F. The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals [J]. Journal of the American Chemical Society, 1934, 56(2): 284-289.
- [18] 张利军, 张永刚, 王国清. 石脑油裂解反应模型研究及应用进展[J]. 化工进展, 2010, 29(8): 1411-1417.  
ZHANG L J, ZHANG Y G, WANG G Q. Progress and prospect in modeling and simulation of naphtha cracking [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(8): 1411-1417.
- [19] 王峰, 任杰, 李永旺. 正己烷裂解反应自由基模型的理论研究[J]. 计算机与应用化学, 2009, 26(10): 1243-1248.  
WANG F, REN J, LI Y Z. Theoretical study on the free radical model of *n*-hexane decomposition reaction [J]. Computers and Applied Chemistry, 2009, 26(10): 1243-1248.
- [20] LIU D, CHOI W C, LEE C W, et al. Steaming and washing effect of P/HZSM-5 in catalytic cracking of naphtha [J]. Catalysis Today, 2010, 164(1): 154-157.
- [21] ALTWASSER S, WELKER C, TRAA Y, et al. Catalytic cracking of *n*-octane on small-pore zeolites [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 83(1/2/3): 345-356.
- [22] MA P D, ZHOU H X, LI Y B, et al. Selectivity descriptors of the catalytic *n*-hexane cracking process over 10-membered ring zeolites [J]. Chemical Science, 2024, 15(30): 11937-11945.
- [23] WANG P, XIAO X, PAN Y T, et al. Facile synthesis of nanosheet-stacked hierarchical ZSM-5 zeolite for efficient catalytic cracking of *n*-octane to produce light olefins [J]. Catalysts, 2022, 12(3): 351.
- [24] WANG Y, YOKOI T, TATSUMI T. Selective production of light olefins over zeolite catalysts: Impacts of topology, acidity, and particle size [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, 358: 112353.
- [25] WANG Y, OTOMO R, TATSUMI T, et al. Dealumination of organic structure directing agent (OSDA) free beta zeolite for enhancing its catalytic performance in *n*-hexane [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 220: 275-281.
- [26] BAI Y E, LIU D Y, ZHAO L, et al. Tuning the concentrations of acid sites on ZSM-5 zeolite for improving light olefin production in catalytic pyrolysis of paraffin [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(43): 15842-15855.
- [27] WANG Y, YOKOI T, NAMBA S, et al. Catalytic cracking of *n*-hexane for producing propylene on MCM-22 zeolites [J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 504: 192-202.
- [28] YOKOI T, MOCHIZUKI H, BILIGETU T, et al. Unique Al distribution in the MFI framework and its impact on catalytic properties [J]. Chemistry Letters, 2017, 46(6): 798-800.
- [29] AL-SHAFEI E N, ALJISHI A N, SHAKOOR Z M, et al. Steam catalytic cracking and lump kinetics of naphtha to light olefins over nanocrystalline ZSM-5 zeolite [J]. RSC Advances, 2023, 13(43): 25804-25816.
- [30] ZHU J L, YAN S Y, QIAN Y, et al. Fabrication of fluffy-ball like ZSM-5 zeolite and its application in hexane catalytic cracking [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, 351: 112465.
- [31] SHI J, ZHAO G L, TENG J W, et al. Morphology control of ZSM-5 zeolites and their application in cracking reaction of  $\text{C}_4$  olefin [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2018, 5(11): 2734-2738.
- [32] DAI X J, CHENG Y, LIU T T, et al. Tailored synthesis of plate-like SAPO-11 molecular sieve and its application in non-noble metal-supported catalyst for efficient hydroisomerization of long-chain *n*-alkanes [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 480: 148358.
- [33] PARK Y K, LEE C W, KANG N Y, et al. Catalytic cracking of lower-valued hydrocarbons for producing light olefins [J]. Catalysis Surveys from Asia, 2010, 14: 75-84.
- [34] AMUSA H K, ADAMU S, BAKARE I A, et al. High-performance  $\text{VO}_x$  on  $\text{SrO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst for oxidative cracking of *n*-hexane to light olefins under anaerobic environment [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 89: 339-350.
- [35] BOYADJIAN C, VEER B, BABICH I V, et al. Catalytic oxidative cracking as a route to olefins: Oxidative conversion of hexane over  $\text{MoO}_3\text{-Li/MgO}$  [J]. Catalysis Today, 2010, 157(1/2/3/4): 345-350.
- [36] XU B, ZHU X F, CAO Z W, et al. Catalytic oxidative dehydrogenation of *n*-butane over  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$  (M = Mg, Ca, Sr, Ba) catalysts [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(7): 1060-1067.
- [37] AMUSA H K, ADAMU S, ARJAH A S. Kinetics of

- oxidative cracking of *n*-hexane to light olefins using lattice oxygen of a  $\text{VO}_x/\text{SrO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst [J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2021, 16(13): 1792-1806.
- [38] BERGER T, SCHUH J, STERRER M, et al. Lithium ion induced surface reactivity changes on MgO nanoparticles [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 247(1): 61-67.
- [39] ITO T, WANG J X, LIN C H, et al. Oxidative dimerization of methane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 1985, 107(18): 5062-5068.
- [40] CAVANI F, TRIFIRO F. The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins [J]. *Catalysis Today*, 1995, 24(3): 307-313.
- [41] LEVELES L, SESHAN K, LERCHER J A, et al. Oxidative conversion of propane over lithium-promoted magnesia catalyst: I. Kinetics and mechanism [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 218(2): 296-306.
- [42] BOYADJIAN C A, LEFFERTS L, SESHAN K. Catalytic oxidative cracking of hexane as a route to olefins [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 372(2): 167-174.
- [43] ZAVYALOVA U, GESKE M, HORN R, et al. Morphology and microstructure of Li/MgO catalysts for the oxidative coupling of methane [J]. *ChemCatChem*, 2011, 3(6): 949-959.
- [44] BOYADJIAN C A, VEER B, BABICH I V, et al. Catalytic oxidative cracking as a route to olefins: Oxidative conversion of hexane over  $\text{MoO}_3\text{-Li/MgO}$  [J]. *Catalysis Today*, 2010, 157(1/2/3/4): 345-350.
- [45] JIAO Y, ZHANG H, LI S S, et al. Impact of acidity in  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  composite oxides on the catalytic activity and coking behaviors during *n*-decane cracking [J]. *Fuel*, 2018, 233: 724-731.
- [46] HOU X, NI N, WANG Y, et al. Roles of the free radical and carbenium ion mechanisms in pentane cracking to produce light olefins [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 138: 270-280.
- [47] HODOSHIMA S, MOTOMIYA A, WAKAMATSU S, et al. Catalytic cracking of light-naphtha over MFI-zeolite/metal-oxide composites for efficient propylene production [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, 41: 9615-9626.
- [48] WANG J, SHAN J W, TIAN Y J, et al. Catalytic cracking of *n*-heptane over Fe modified HZSM-5 nanosheet to produce light olefins [J]. *Fuel*, 2021, 306: 121725.
- [49] XU Y, WANG X C, YANG D, et al. Stabilizing oxygen vacancies in  $\text{ZrO}_2$  by  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  boosts the direct dehydrogenation of light alkanes [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(16): 10159-10169.
- [50] WU J W, GAO J, LIAN S S, et al. Engineering the oxygen vacancies enables Ni single-atom catalyst for stable and efficient C—H activation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 314: 121516.
- [51] JI Y J, YANG H H, YAN W. Effect of alkali metal cations modification on the acid/basic properties and catalytic activity of ZSM-5 in cracking of supercritical *n*-dodecane [J]. *Fuel*, 2019, 243: 155-161.
- [52] HOU X, QIU Y, YUAN E X, et al. Promotion on light olefins production through modulating the reaction pathways for *n*-pentane catalytic cracking over ZSM-5 based catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 543: 51-60.
- [53] LV J, HUA Z L, GE T G, et al. Phosphorus modified hierarchically structured ZSM-5 zeolites for enhanced hydrothermal stability and intensified propylene production from 1-butene cracking [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 247: 31-37.
- [54] LIU M J, WANG G, ZHANG Z D, et al. Catalytic pyrolysis performance of alkanes to light olefins over bifunctional ZSM-5 zeolites [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 170: 105924.

(上接第 37 页)

- [32] 孙炫成. Cu 催化剂上合成气合成乙醇的反应机理研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2013.  
SUN X C. Study on the reaction mechanism of ethanol synthesis from syngas on Cu catalyst [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013.
- [33] CHEN X Y, ZHANG W H, HUANG W X. CO hydrogenation on stepped Cu and CuZn alloy surfaces: Competition between methanol synthesis and methanation pathways [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(7): 107809.
- [34] LI J, CROISET E, RICARDEZ-SANDOVAL L. Methane dissociation on Ni(100), Ni(111), and Ni(553): A comparative density functional theory study [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, 365: 103-114.
- [35] BESENBACHER F, CHORKENDORFF I, CLAUSEN B S, et al. Design of a surface alloy catalyst for steam reforming [J]. *Science*, 1998, 279(5358): 1913-1915.
- [36] FANG W, LIU W J, GUO X J, et al. Theoretical investigation of CO adsorption on clean and hydroxylated  $\text{TiO}_2\text{-B}(100)$  surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(17): 8622-8629.
- [37] MA L X, WANG B J, FAN M H, et al. A specific defect type of Cu active site to suppress water-gas-shift reaction in syngas conversion to methanol over Cu catalysts [J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 269: 118496.
- [38] SUNG S S, HOFFMANN R. How carbon monoxide bonds to metal surfaces [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, 107(3): 578-584.
- [39] 王雨欣, 刘冰, 刘小浩. H 覆盖对费托合成催化剂 CO 活化影响的理论计算研究 [J]. *低碳化学与化工*, 2024, 49(8): 10-17.  
WANG Y X, LIU B, LIU X H. Theoretical calculation study on effects of H coverage on CO activation in Fischer-Tropsch synthesis catalysts [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2024, 49(8): 10-17.
- [40] FANG Y, SUN H, PENG W, et al. Effect of surface  $[\text{Cu}_4\text{O}]$  moieties on the activity of Cu-based catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(9): 5162-5173.