

# 乙烷脱氢制乙烯技术研究进展及趋势

董雁春

(中石化(上海)石油化工研究院有限公司 上海 201208)

**摘要** 在碳中和及全球能源供需版图调整的背景下,乙烯生产原料轻质化成为主流趋势。乙烷脱氢制乙烯技术具有低能耗、低碳排、流程短、收率高、成本低等优势,但目前工业上主要通过乙烷蒸汽裂解法生产乙烯,其他方法工业化生产相对不成熟。本文简述了近年来乙烷脱氢制乙烯技术(包括直接催化脱氢、O<sub>2</sub> 辅助氧化脱氢、CO<sub>2</sub> 辅助氧化脱氢、化学链氧化脱氢、催化膜反应器脱氢等)工艺及催化剂的研究现状,同时介绍了其他新兴工艺及催化剂。乙烷脱氢制乙烯技术现阶段面临的挑战不仅在于开发更高效的催化剂及更低能耗的技术,更需要突破乙烷脱氢热力学平衡的限制设计合适的反应路径,其中催化膜反应器脱氢、化学链氧化脱氢工艺都具有非常广阔的市场和工业化发展前景。

**关键词** 乙烷 脱氢 氧化 催化剂 二氧化碳

## Research Progress and Perspective in Technology of Ethane Dehydrogenation to Ethylene

Dong Yanchun

(SINOPEC Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology Co., LTD, Shanghai, 201208)

**Abstract** In the context of carbon neutrality and global energy supply and demand adjustments, the lightweight of ethylene production feedstock has become the mainstream trend. Technology of ethane dehydrogenation to ethylene has some advantages, such as low energy consumption, low carbon emissions, short process as well as high yield and low cost. However, currently, ethylene is mainly produced through ethane steam cracking in industry, while other methods are relatively immature. This review focuses on the research progress of technologies and catalysts for ethane dehydrogenation to ethylene in recent years, including direct catalytic dehydrogenation, O<sub>2</sub> assisted oxidative dehydrogenation, CO<sub>2</sub> assisted oxidative dehydrogenation, chemical looping oxidative dehydrogenation, catalytic membrane reactor dehydrogenation, and other emerging processes and catalysts. The challenge lies in developing more effective catalysts and lower energy consumption technologies, as well as designing appropriate conversion path of the H<sub>2</sub> product to breakthrough the thermodynamic constraints. Catalytic membrane reactor dehydrogenation and chemical looping oxidation dehydrogenation technologies have very broad market and industrial development prospects.

**Keywords** Ethane, Dehydrogenation, Oxidation, Catalyst, Carbon dioxide

乙烯是一种重要的有机化工原料,它的生产是衡量一个国家化学工业发展水平的标志之一。目前,乙烯的生产方法主要是高温(800~900℃)条件下对石脑油或轻质烷烃进行蒸汽裂解,该生产方法同时也导致乙烯是全球生产能耗最高(目前每年生产能耗超过 $2.0 \times 10^{15}$  kJ)、伴生温室气体最多的有机化工产品<sup>[1]</sup>。

碳中和背景下,全球能源供需版图正在调整,

推动了消费重心东倾、生产重心西移的态势。近十年来亚太地区能源消费占全球的比重不断提高,北美地区原油、天然气生产增量分别达到全球增量的80%和30%以上。在过去的十年中,已探明的巨大页岩气储量为乙烯工业提供了新的机遇。由于页岩革命,北美乙烯生产的原料已从重质石油转向轻质乙烷<sup>[2]</sup>。

近年来,我国随着“双碳”政策的出台,多重

措施布控下,乙烯行业原料轻质化发展成为主流趋势。目前我国乙烯的主要原料来源仍是油头为主,煤制/甲醇制为辅,但随着原料轻质化的快速发展,未来轻烃工艺占比将稳步提升<sup>[3]</sup>。乙烷制乙烯工艺具有低能耗、低碳排、流程短、收率高、成本低等优势,属于国家政策支持鼓励的工艺。特别是在我国炼油产能过剩,乙烯供应不足的现实情况下,依托进口乙烷资源发展乙烯产业,是解决炼油和化工结构性矛盾的新思路。

目前,工业上主要通过乙烷蒸汽裂解法生产乙烯,而乙烷直接催化脱氢(EDH)、乙烷氧化脱氢(ODH)以及其他新兴工艺或反应过程多处于实验室阶段,工业化生产相对不成熟。限制 EDH、ODH 等工艺工业化的主要因素是催化剂的性能及乙烷脱氢受热力学平衡限制较为显著。本文对乙烷脱氢制乙烯技术的研究现状及趋势进行了总结。

## 1 乙烷催化脱氢制乙烯

尽管乙烷蒸汽裂解制乙烯在工业上得到了广泛运用,但与苛刻的反应温度及高能耗相比,EDH 是一种很有前途的乙烯生产技术。在丙烷脱氢制丙烯领域,直接催化脱氢技术已得到广泛的商业应用。然而由于乙烷受热力学平衡限制较为显著,如图 1 所示,0.1MPa 的常压乙烷在 600℃ 时直接脱氢的平衡转化率仅大于 10%,而平衡转化

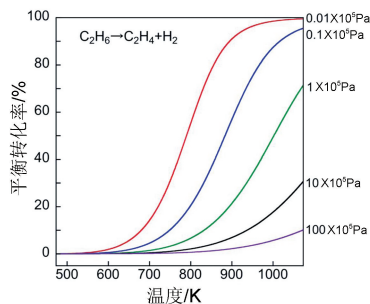


图 1 不同压力下 EDH 平衡转化的温度变化

Fig. 1 Temperature changes in equilibrium conversion of EDH under different pressures

率要达到 80% 以上则需 720℃ 以上的高温,与蒸汽裂解的反应温度(800~1200℃)相比并无竞争力。

EDH 的核心过程在于催化剂参与了 C—H 键断裂和氢气脱除过程,有效降低了反应温度,避免了在 800℃ 的高温条件下的快速结焦、复杂的副反应等。图 2 是不同催化剂在 EDH 中的催化性能,对比发现,Pt、Cr、Ga 和 Co 基等催化剂表现出优异的催化性能,除此之外,Mo、Mg、Sn、Pd、Fe 基等催化剂以及金属磷化物对 EDH 也具有催化活性<sup>[4-12]</sup>。由图 2 可以发现,催化剂的乙烯选择性普遍较高,大于 98%,部分催化剂的乙烯选择性可达 100%,而催化剂面临的主要问题是如何抑制乙烷的深度脱氢形成焦炭以及提高催化剂的抗焦化能力。

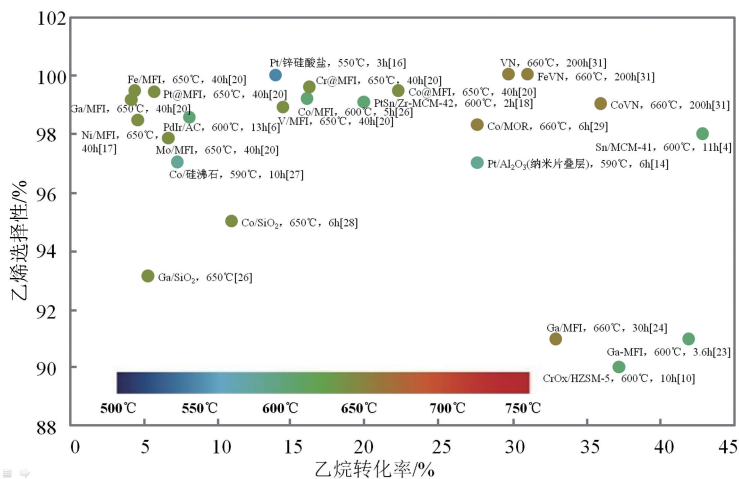


图 2 催化剂在 EDH 中的催化性能

Fig. 2 The catalytic performance of catalysts in EDH

### 1.1 Pt 基催化剂

Pt 基催化剂已被广泛运用于轻烃催化脱氢领域,比如目前比较成熟的丙烷脱氢 Oleflex 工艺。Pt 基催化剂有两个活性位点:位于中间的具

有饱和和配位键的 Pt 及在边缘位置的不饱和配位键的 Pt,两个活性位点都具有断裂 C—H 键的活性(图 3)。然而,不饱和配位键的 Pt 会导致副反应的发生,如乙烷的氢解及深度脱氢形成焦炭。

Hansen 等<sup>[13]</sup>用密度泛函理论(DFT)计算得到在 EDH 中加入 H<sub>2</sub> 可以稳定乙烯和乙基,有效抑制焦炭的形成。Yan 等<sup>[14]</sup>将 Pt 高度分散在纳米片状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体表面,Pt 的利用率可达最高值并且不易结焦,解决了 Pt 基催化剂高成本和低稳定性的问题。并且研究人员发现通过掺杂、负载等方式在 Pt 基催化剂上添加助催化剂,可以有效抑制副产物 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 的生成及催化剂结焦,显著提高催化剂活性和稳定性<sup>[15-18]</sup>。

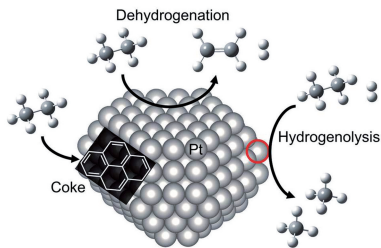


图 3 乙烷在 Pt 基催化剂上的反应<sup>[19]</sup>

Fig. 3 Reaction of ethane on Pt based catalysts<sup>[19]</sup>

## 1.2 Cr 基催化剂

Cr 基催化剂是贵金属催化剂的一种成功的替代品,具有价格低廉、杂质耐受性好等特点。在轻烃催化脱氢领域,Cr 基催化剂已成功运用到 Catofin 工艺(Medermott-Lummus)中,但同样面临易结焦失活、寿命短等问题,而且 Cr 具有很强的生物及环境毒性。根据其结构,Cr 主要分为四类:单色(分离的单核 Cr)、多色(Cr 氧化物簇)(图 4)、非晶氧化铬及结晶氧化铬,在 EDH 反应中,主要由单色、多色这两种结构的 Cr 起催化作用。通过调节负载量、制备方法、载体和添加剂等方式改变其结构和价态,来开发具有结构稳定和抗焦化能力的高效 CrO<sub>x</sub> 催化剂。Gascon 等<sup>[20]</sup>通过具有高度适合的孔径和孔结构的纯硅质 MFI 型沸石来稳定纳米尺寸的金属物种,对比一系列过渡金属,发现负载 Cr 的 MFI 型沸石催化剂具有不易烧结且易再生的特性。Sekine 等<sup>[21]</sup>发现,Cr 基钙钛矿催化剂在水蒸气存在下具有更高的活性及稳定性,并且水蒸气可有效抑制焦炭的形成。

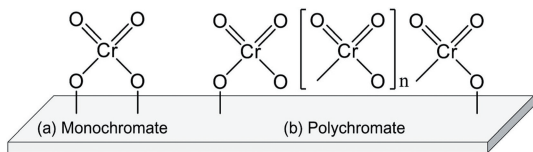


图 4 金属氧化物上负载(a)单色 Cr(b)多色 Cr 结构图<sup>[20]</sup>

Fig. 4 Structure diagram of metal oxide loaded (a) monochromatic Cr (b) polychromatic Cr<sup>[20]</sup>

## 1.3 Ga 基催化剂

Ga 基催化剂是一种双功能催化剂,已在丙烷芳构化反应中得到广泛的商业运用。根据 Ga 基催化剂上烷烃脱氢反应的自由能检测发现 [GaH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>、[GaH]<sup>2+</sup> 与分离的 Brønsted 酸位点、Ga<sup>+</sup> 位点相比具有更高的活性,[GaH]<sup>2+</sup> 是最活跃的脱氢位点<sup>[22]</sup>。Shimizu 等<sup>[23,24]</sup>研究发现,[GaH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 和 [GaH]<sup>2+</sup> 的不同比例直接影响其在 EDH 中的催化作用,并对比不同沸石上的 Ga 形态和 EDH 催化性能,发现 Ga-MFI 催化性能最优,其主要原因是 Ga-MFI 中 [GaH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 相对含量最高。Choojun 等<sup>[25]</sup>发现 MFI 载体表面硅羟基与 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相互作用导致形成不同分散度及还原性的 Ga<sup>3+</sup>,而二聚 Ga 氧化物([Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>)为其主要的 EDH 活性位点。

## 1.4 Co 基催化剂

Co 对碳氢化合物中 C—H 键也具有一定的催化活化,如烷烃和环烷烃的直接脱氢和氧化脱氢的开发已取得显著成功,分离或聚集状态的 Co<sup>2+</sup> 和 Co<sup>3+</sup> 为低碳烷烃 C—H 活化的主要活性位点。Liu 等<sup>[26]</sup>发现,乙烷 C—C 键和 C—H 键的选择性断裂与催化剂上 Co 物种的状态密切相关,低价态的 Co 可以促进烷烃的 C—C 和 C—H 键断裂生成焦炭或 CH<sub>4</sub>,而高价态的 Co 对烷烃脱氢的活性较低甚至无活性。Wang 等<sup>[27]</sup>发现,Co 可以削弱催化剂对产物乙烯的吸附能力从而有效避免乙烯深度脱氢或裂解形成焦炭。Dionisios 等<sup>[28]</sup>发现,高温预处理显著增加了催化剂的路易斯酸位点的密度,提高了 Co/SiO<sub>2</sub> 催化剂的初始活性。Yue 等<sup>[29]</sup>通过对催化剂进行酸或碱腐蚀脱铝或脱硅处理产生更多的缺陷位点和羟基,有效增强了 Co 的分散性和活性。Wang 等<sup>[30]</sup>对比 Co、Rh 和 Ni 发现 Co/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂表现出更高的催化活性,主要原因是 C 原子与 Co 单原子之间具有适当的抗键合强度。Xie 等<sup>[31]</sup>制备的厘米级的多孔单晶 Co/VN 具有优异的催化活性和稳定性,催化剂连续运行 200h 后乙烷转化率仍可达到 36%,选择性接近 99%。

## 2 乙烷氧化脱氢

ODH 反应是通过在反应体系中引入氧化剂,使放热反应具有更低的 Gibbs 自由能,从而在较低的温度下获得更高的平衡转化率。与乙烷的非

氧化脱氢和蒸汽裂解法相比,ODH 是一种放热反应,并且反应温度较低,一般为 300 ~ 500 °C。Gaffney 等<sup>[32]</sup>对传统蒸汽裂解工艺和新型 ODH 工艺进行了工艺模拟,研究表明 ODH 在经济上更有竞争力。该工艺副产少、能耗低、工艺流程简单、CO<sub>2</sub> 排放量少。然而,高温条件下才能获得更佳的乙烯产率,但高温也带来了复杂的副反应,因此很难获得良好的选择性。现阶段,ODH 主要有 O<sub>2</sub> 辅助氧化脱氢(O<sub>2</sub>-ODH)、CO<sub>2</sub> 辅助氧化脱氢(CO<sub>2</sub>-ODH)以及化学链氧化脱氢(CL-ODH)。

## 2.1 O<sub>2</sub>-ODH

在 O<sub>2</sub>-ODH 反应中,O<sub>2</sub> 的引入有效抑制了焦炭的形成,减少了能耗,但易导致深度氧化,乙烯的选择性较低。近年来,研究人员开发了几种 O<sub>2</sub>-ODH 催化剂,例如 MoVNbTeO<sub>x</sub> 混合氧化物、掺杂和支撑 NiO、改性氮化硼和碳纳米管<sup>[33-35]</sup>及其他金属氧化物催化剂<sup>[36-46]</sup>,其具体催化性能见图 5。现阶段在 ODH 反应中比较热门的是 MoVNbTeO<sub>x</sub> 混合金属氧化物和 NiO 催化剂,其催化性能也比较突出。

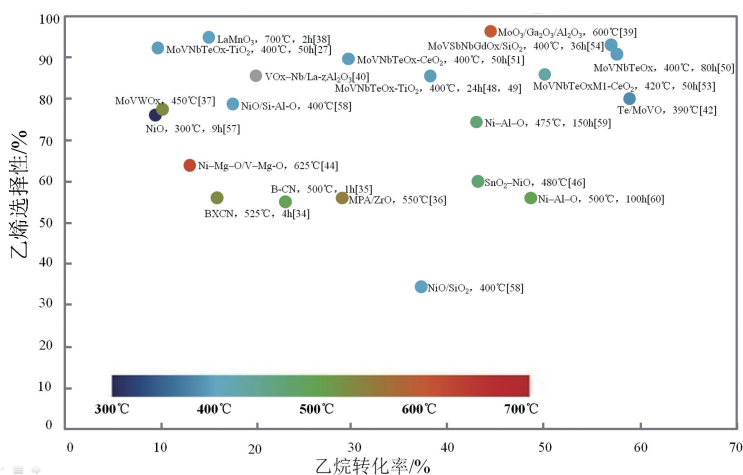


图 5 催化剂在 O<sub>2</sub>-ODH 中的催化性能

Fig. 5 The catalytic performance of catalysts in O<sub>2</sub>-ODH

### 2.1.1 MoVNbTeO<sub>x</sub> 催化剂

近二十年来,MoVNbTeO<sub>x</sub> 已被广泛用作轻质烷烃选择性氧化的有效催化剂,主要用于乙烷选择性氧化为乙烯和丙烷选择性氧化为丙烯酸或丙烯腈<sup>[47]</sup>。MoVNbTeO<sub>x</sub> 混合金属氧化物在 O<sub>2</sub>-ODH 中表现出较高的催化性能,产率高达 76.3%<sup>[48,49]</sup>。MoVNbTeO<sub>x</sub> 催化剂主要由两个相组成,即正交 M1 相和伪六方 M2 相(如图 6 所示),其中 M1 相被认为是最活跃的相<sup>[44]</sup>。程毅等<sup>[48-53]</sup>对 M1 相 MoVNbTeO<sub>x</sub> 催化剂做了系统的研究,发现纯相 M1 催化剂中基底表面的催化活性最高,添加 V、Ti、Ce 等助催化剂可以增加活性位点之间的相互作用、提高催化剂表面活性物质的负载量,并且可以有效去除 M2 相使催化剂达到更接近 M1 相的高纯度,从而达到更优异的催化性能和稳定性;在 400°C 时,乙烷转化率可达 65%,乙烯选择性可达 83%。Zenkovets 等<sup>[54]</sup>将 Sb 加入 MoVNbGdO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 后催化剂表现出非常

优异的催化活性,在 400°C 下可获得 72% 的乙烷产率、79.3% 的乙烯选择性及 91.1% 的乙烷转化率。

### 2.1.2 NiO 催化剂

NiO 基催化剂是低温(300 ~ 500 °C) O<sub>2</sub>-ODH 反应中最具活性和选择性的催化剂体系之一。该催化剂主要分促进型、本体型及负载型三类,其催化性能主要取决于非化学计量的氧含量<sup>[55]</sup>。Song 等<sup>[56]</sup>研究了乙烷在 NiO(100)表面脱氢机理(图 7),发现 NiO 表面的晶格氧产生的氢吸附容量具有显著差异,NiO(100)表面对乙烯的脱附能力较强,易生成乙烯,而 NiO<sub>1-x</sub>(100)表面易生成 CH<sub>3</sub>CH 从而导致乙烷深度氧化。Nieto 等<sup>[57]</sup>发现 NiO 催化剂对亲电物种的有效分离可以避免乙烯深度氧化。Bortolozzi 等<sup>[58]</sup>通过削弱 NiO 与载体间的相互作用来提高 NiO 的晶粒尺寸和催化剂表面非选择性物种的含量。Zhao 等<sup>[59,60]</sup>发现,添加 Al 不仅影响 NiO 的结构、催化性能,还影

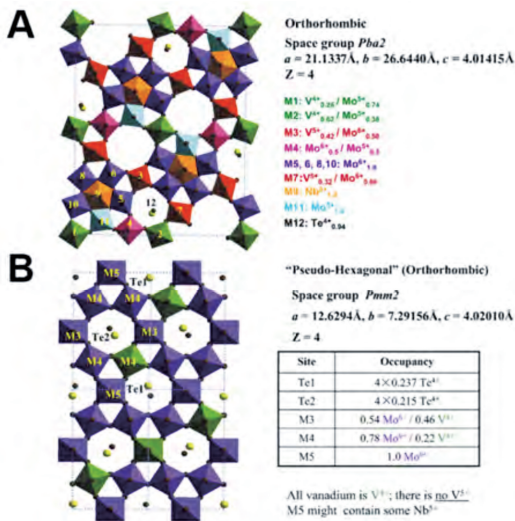
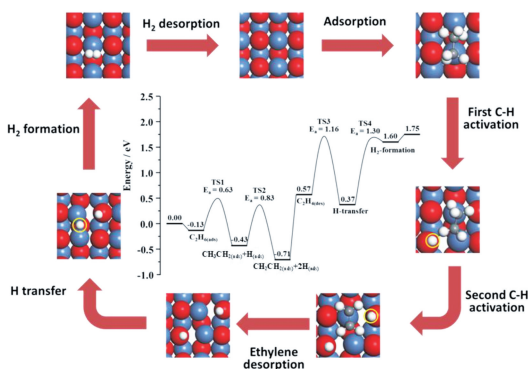
图 6 (A)  $Mo_{7.8}V_{1.2}NbTe_{0.94}O_{29}$  的结构 (M 相) 和(B)  $Mo_{4.6}V_{1.33}NbTe_{1.82}O_{19.82}$  的结构 (M2 相) [47]Fig. 6 Scheme of (A) structure of  $Mo_{7.8}V_{1.2}NbTe_{0.94}O_{29}$  (M1 phase), and (B) structure of  $Mo_{4.6}V_{1.33}NbTe_{1.82}O_{19.82}$  (M2 phase) [47]

图 7 乙烷在 NiO(100) 表面脱氢机理 [56]

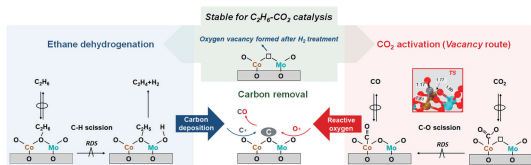
Fig. 7 Dehydrogenation mechanism of ethane on NiO (100) surface [56]

响 Ni 的还原性和非化学计量氧的量。

## 2.2 CO<sub>2</sub>-ODH

CO<sub>2</sub> 作为一种温和的氧化剂,在 ODH 反应中可以减少积碳、避免乙烯深度氧化,达到提高催化剂活性及稳定性的作用。同时 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 与 CO<sub>2</sub> 的氧化脱氢可以通过逆水煤气变换反应 (RWGS) 提高 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的平衡转化率,产生 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、CO 和 H<sub>2</sub>O,见图 8。对于 CO<sub>2</sub>-ODH 反应,大多数催化体系基于负载在沸石或氧化物载体上的贵金属或 Cr、Mo、Co、Fe、Ce、Ga、Mn 等氧化物以及熔融碳酸盐等 [61-71]。对比图 9 中催化剂在 CO<sub>2</sub>-ODH 中的催化性能发现,在相对较低的温度下 Cr、Co 基催化剂的活性较高,其中 Co/ZSM-5 在 650°C 下反应

6h 后乙烷转化率为 49.2%, 乙烯选择性达 92% [72]。并且发现 CsRu/CeO<sub>2</sub> 在间歇关闭和启动的反应条件下,93d 内催化剂的活性变化不大,依旧保持较高水平 [73]。

图 8 双重功能 CoMoO<sub>x</sub> 催化剂在 CO<sub>2</sub>-ODH 中的反应流程 [74]Fig. 8 Reaction process of dual function CoMoO<sub>x</sub> catalyst in CO<sub>2</sub>-ODH [74]

### 2.2.1 Cr 基催化剂

铬氧化物具有丰富的结构,可变的化学价态使其在氧化还原循环中具有较强的活性和可还原性。在 CO<sub>2</sub>-ODH 中,Cr(VI) 为 Cr 基催化剂的主要活性位点,其含量主要与沸石上羟基的数量成正比关系 [75,76]。Wei 等 [77] 发现,Cr<sup>6+</sup> 在激活烷烃的 C-H 键及 CO<sub>2</sub> 的 C-O 键中起着重要作用。Rezaei 等 [78] 研究发现,Cr、V 合金作为双金属催化剂可以提高氧化脱氢和干重整反应的催化活性,CO<sub>2</sub> 转化率可达 63.95%。

### 2.2.2 Co 基催化剂

Co 基催化剂不仅在轻烷烃脱氢反应中有很好的应用前景,并且也可用于干法重整生产合成气反应中 [79]。Co 的价态和配位模式在 CO<sub>2</sub>-ODH 反应中起着重要作用 [80]。Gao 等 [72,81] 发现,不同制备方法对 Co 基催化剂的催化性能影响较大,离子交换法制备的 Co/ZSM-5 具有 95% 的乙烯高选择性,而初湿浸渍法得到的 Co/ZSM-5 的主要产物为合成气。Chin 等 [74] 研究双重功能 CoMoO<sub>x</sub> 催化剂发现 CO<sub>2</sub> 活化速率直接影响脱氢反应及重整反应的产物分布。

## 2.3 化学链氧化脱氢工艺

由于传统乙烷脱氢制乙烯生产方法的挑战和局限性,CL-ODH 在过去几年中得到了广泛关注。CL-ODH 由还原-氧化两个步骤循环组成 (图 10),氧化还原催化剂通常为金属氧化物 (MO<sub>x</sub>),在还原反应器中提供晶格氧并选择性地催化乙烷脱氢生成乙烯,还原的金属氧化物 (MO<sub>x-1</sub>) 循环至氧化反应器中被空气中的 O<sub>2</sub> 再次氧化。与 O<sub>2</sub>-ODH 相比,CL-ODH 中晶格氧可以选择性地燃烧氢气并抑制产物的深度氧化,避免了 O<sub>2</sub>-ODH 中乙烷和 O<sub>2</sub> 共进料导致爆炸的安全隐患,同时降低

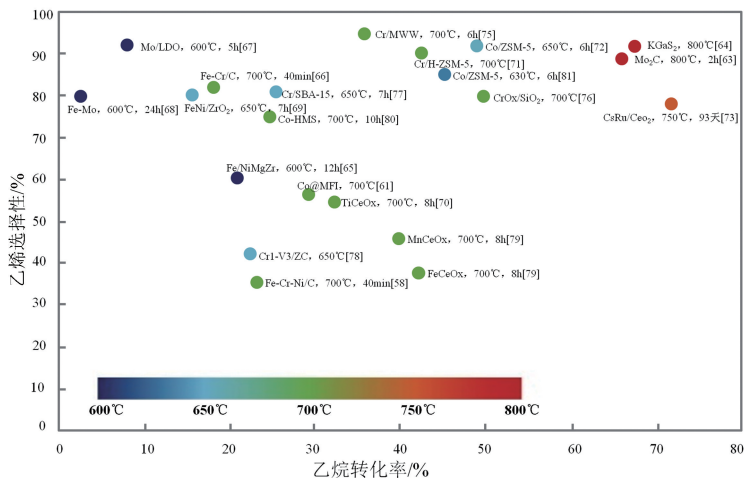
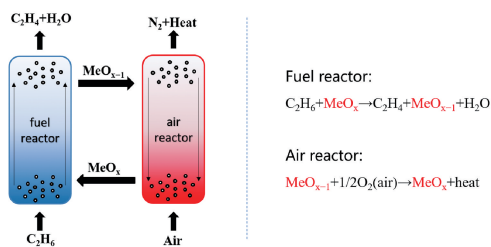
图 9 催化剂在  $\text{CO}_2$ -ODH 中的催化性能Fig. 9 The catalytic performance of catalysts in  $\text{CO}_2$ -ODH

图 10 乙烷 CL-ODH 概念示意图

Fig. 10 Schematic diagram of ethane CL-ODH

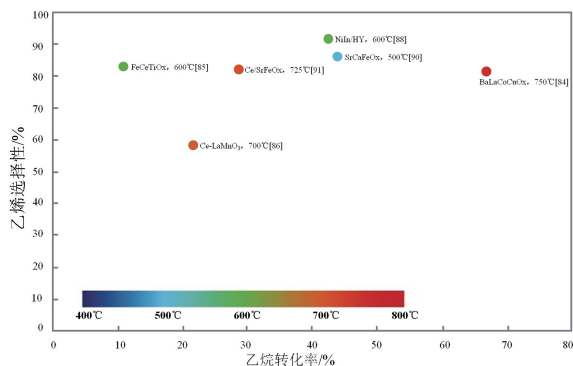


图 11 催化剂在 CL-ODH 中的催化性能

Fig. 11 The catalytic performance of catalysts in CL-ODH

了能耗、温室气体的排放量等,其中  $\text{CO}_2$  和氮氧化物的排放量降低了 87%<sup>[82]</sup>。

应用于 CL-ODH 反应的催化剂通常需具备氧空位和发达的孔隙结构,催化剂载体则需具有可移动的晶格氧原子以加速氧化反应<sup>[83-85]</sup>。He 等<sup>[83]</sup>通过将  $\text{Ce}^{3+}$  引入  $\text{LaMnO}_3$  的 A 位以调节氧空位的局部化学环境,研究了非均相阳离子对乙烷裂解的影响以及 CL-ODH 中的选择性氢燃烧机制。Zhang 等<sup>[87]</sup>研究发现,随着表面晶格氧的消耗及从本体向表面的迁移,在  $\text{IrO}_2$  催化剂上的氧

化和非氧化脱氢反应可以同时发生。Wang 等<sup>[85]</sup>通过调节 Ni 3d 电子密度来降低催化剂对  $\text{C}_2\text{H}_4$  的吸附,Li 等<sup>[89]</sup>在催化剂中加入  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  显著抑制催化剂表面  $\text{C}_2\text{H}_4$  的活性,均可避免  $\text{C}_2\text{H}_4$  过度氧化。Christoph 等<sup>[90]</sup>提出了一种通过在脱氢催化剂上游释放气态氧的新方法,与常规 CL-ODH 方案对比发现,催化剂具有较高的乙烯选择性( $\approx 91\%$ )和产率( $\approx 39\%$ )。Zhao 等<sup>[91]</sup>以 Ce 改性的  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  作为氧载体,通过化学循环方式将 ODH 与  $\text{CO}_2$  裂解反应耦合,实现了 29% 的乙烷转化率和 82% 的乙烯选择性, $\text{CO}_2$  裂解反应中 CO 生成量为 0.25mmol/g。

### 3 催化膜反应器脱氢制乙烯

金属或陶瓷膜反应器不仅耐高温,而且具有物质选择性透过的特性,利用膜反应器进行乙烷催化脱氢的同时可以使反应产物之一氢气迅速分离出去,从而打破了化学平衡,有利于乙烷的转化,提高目的产物的收率。

#### 3.1 EDH

由于热力学平衡的限制,EDH 工艺多处于实验室阶段,工业化生产相对不成熟。膜反应器是催化界近年来探索的非传统反应器概念的一个例子,其对具有热力学受限的反应尤其有利。Randall 等<sup>[92]</sup>使用了一种质子传输膜反应器,随着工艺参数的系统性变化,单程乙烯产率随平衡转化的热力学极限而变化。Rabiah 等<sup>[93]</sup>将 Pd-Ag 膜反应器应用于 EDH 反应中(图 12),在 363°C 和 300kPa 下乙烷转化率可达 22.2%,当在

反应器管侧添加苯氢化作为辅助反应时,反应器壳侧的乙烷转化率增加至 99%。Sattler 等<sup>[94]</sup>在模拟 H<sub>2</sub> 去除时发现无法获得新的平衡转化率,主要原因是催化剂的焦化反应随着 H<sub>2</sub> 去除而加快从而加速了催化剂的失活,工艺条件对 EDH 和焦化反应的实质性影响限制了可实现的产率。

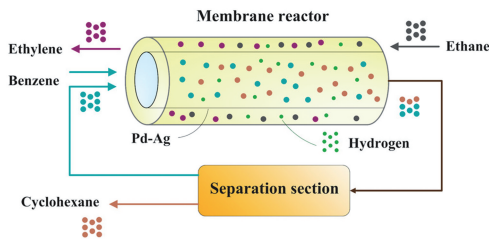


图 12 用于 EDH 反应的 Pd-Ag 膜反应器示意图<sup>[93]</sup>

Fig. 12 Schematic diagram of Pd-Ag membrane reactor for EDH reaction<sup>[93]</sup>

### 3.2 ODH

在 ODH 反应中,乙烯的产率和选择性受副反应的限制,很难同时到达高转化率和 high 选择性。氧离子传导膜可以连续且均匀地提供活性氧物种而不是氧分子,有效地避免碳氢化合物的深度氧化和焦化,显著提高了催化剂的活性和稳定性(图 13)。Wang 等<sup>[95]</sup>和 Abbas 等<sup>[96]</sup>讨论了在催化陶瓷氧离子传导膜反应器中氧渗透性、反应温度、反应物浓度、催化剂和电流/电压对反应物转化率和乙烯选择性的影响,与传统的蒸汽裂解相比,膜反应器用于乙烯生产的技术具有节能的优势,这可能为实现绿色和可持续的化学提供一种新的思路。

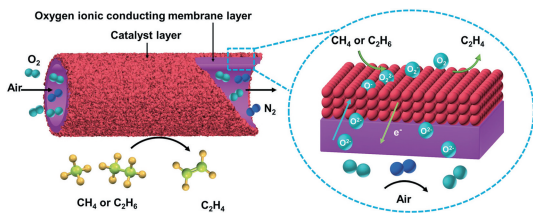


图 13 用于乙烯生产的催化陶瓷氧离子传导膜反应器示意图<sup>[95]</sup>

Fig. 13 Schematic diagram of catalytic ceramic oxygen ion conduction membrane reactor for ethylene production<sup>[95]</sup>

## 4 其他方法

近年来,国内外研究者也创新性地研发出了多种烷烃制烯烃的新路径,如光催化、电催化、微波法等。Yue 等<sup>[97]</sup>提出了一种新的 Cu/TiO<sub>2</sub> 光催化体系,用于在室温下乙烷脱氢制乙烯反应,实现了 1.70% 的 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 转化率,98.41% 的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 选择

性,并表现出优异的稳定性。Wan 等<sup>[98]</sup>研究了电催化法乙烷脱氢制乙烯,设计的高效双原子催化剂具有特别低的能量势垒及优异的催化性能。Koyuncu 等<sup>[99]</sup>通过微波法加热反应器系统,在 450℃ 下 Cr 基催化剂可达到 63.5% 的乙烷转化率。Dong 等<sup>[100]</sup>和 Chen 等<sup>[101]</sup>将质子陶瓷电化学电池 (PCEC) 应用到乙烷脱氢反应中,发现 PCEC 在降低能耗和碳排放方面具有潜力。

## 5 结语

乙烯产业经过百年的发展,其传统的生产工艺业已成熟,在当前能源创新与能源安全的双重背景下,乙烯行业今后的发展方向将是原料多元化、技术低碳化以及产品高端化,而乙烷脱氢制乙烯也越来越受到关注。

EDH 工艺反应简单,乙烯选择性可高达 100%,并且所生产的乙烯和 H<sub>2</sub> 均是国内市场所需的重要原材料,具有巨大发展前景和较强盈利能力,但乙烷受热力学影响较为显著,温度是制约 EDH 反应的关键因素之一,高温导致能耗高,同时很容易造成催化剂结焦或者烧结。传统的 ODH 反应中氧化剂的引入可以有效抑制积碳,但易导致深度氧化,因此乙烯的选择性一般不高,并且乙烷和 O<sub>2</sub> 共进料可能会有爆炸的安全隐患。因此 EDH、ODH 等工艺工业化的主要限制因素是催化剂的性能及热力学平衡,关键挑战不仅在于持续研发廉价环保且高活性、高选择性和长寿命的脱氢催化剂,持续优化脱氢技术的成本和效益,更需要设计合适的反应路径突破乙烷脱氢热力学平衡的限制。

以 CO<sub>2</sub> 作为软氧化剂的 CO<sub>2</sub>-ODH 以及 CL-ODH 可以有效减少积碳、避免乙烯深度氧化,同时降低了能耗、温室气体的排放量等。并且 CL-ODH、催化膜反应器脱氢克服了热力学平衡限制,优化了 O<sub>2</sub> 反应路径,在当今倡导节能减排和“碳中和”的时代主题下都具有非常广阔的市场和工业化发展前景。

### 参 考 文 献

- [1] 周航,葛赞,王亮. 化学反应工程与工艺, 2022, 38(05): 466~472.
- [2] 何盛宝,王红秋,王春娇. 化工进展, 2018, 37(9): 3283~3287.
- [3] 李月清,陈庆利. 中国石油企业, 2021, 438(10): 41.
- [4] Wang G, Zhu C, Zhang S, et al. Mol. Catal., 2023, 535: 112826.

- [ 5 ] Pan J, Shi S, Yuan Y, et al. *ChemCatChem*, 2022, 14 (21): e202200907.
- [ 6 ] Zhang L, Sun J, Jiang S, et al. *Catal. Sci. Technol.*, 2022, 12: 3874~3885.
- [ 7 ] Veselov G B, Ilyina E V, Vedyagin A A. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2023, 105: 315~323.
- [ 8 ] Ko J, Schneider W F. *Catal. Sci. Technol.*, 2022, 12: 5629~5639.
- [ 9 ] Ko J, Ma H, Schneider W F. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2022, 61: 12083~12091.
- [ 10 ] Gong W, Wang T, Wang L, et al. *Fuel Process. Technol.*, 2022, 233: 107294.
- [ 11 ] Chen P, Liu Y, Xu Y, et al. *JACS Au*, 2023, 3: 165~175.
- [ 12 ] Pan J, Lee J, Li M, et al. *J. Catal.*, 2022, 413: 812~820.
- [ 13 ] Hansen M H, Norskov J K, Bligaard T. *J. Catal.*, 2019, 374: 161~170.
- [ 14 ] Wu J, Zhao G, Song M, et al. *Fuel*, 2022, 329: 125381.
- [ 15 ] Tao W, Abild-Pedersen F. *J. Energy Chem.*, 2021, 58: 37~40.
- [ 16 ] Iizuka T, Miura T, Sano M, et al. *Catal. Today*, 2022, 410: 231~236.
- [ 17 ] Ali A M, Zahrani A A, Daous M A, et al. *J. Nanomaterials*, 2022: 8739993.
- [ 18 ] Xu J, Shi C, Zhang S, et al. *Chin. J. Chem.*, 2022, 40: 918~924.
- [ 19 ] Saito H, Sekine Y. *RSC Adv.*, 2020, 10: 21427~21453.
- [ 20 ] De S, Aguilar-Tapia A, Ould-Chikh S, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2022, 10: 9445~9456.
- [ 21 ] Watanabe K, Higo T, Tsuneki H, et al. *RSC Adv.*, 2022, 12: 24465~24470.
- [ 22 ] Dai Y, Gao X, Wang Q, et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50: 5590~5630.
- [ 23 ] Huang M, Zen M, Toyao T, et al. *Catal. Today*, 2023, 411: 113824.
- [ 24 ] Huang M, Yasumura S, Li L, et al. *Catal. Sci. Technol.*, 2022, 12(3): 986~995.
- [ 25 ] Prakobtham K, Choojun K, Promchana P, et al. *Appl. Catal. A*, 2022, 638: 118625.
- [ 26 ] Xu Y, Hu W, Li Y, et al. *ACS Catal.*, 2023, 13: 1830~1847.
- [ 27 ] Liu L, Li H, Zhou H, et al. *Chem*, 2023, 9(3): 637~649.
- [ 28 ] Yu K, Sanjana S, Wang C, et al. *ACS Catal.*, 2022, 12: 11749~11760.
- [ 29 ] He H, Miao C, Guo H, et al. *React. Kinet. Mech. Cat.*, 2022, 135: 2045~2058.
- [ 30 ] Zhang Y, Wang B, Fan M, et al. *Nano Res.*, 2023, 16(5): 6142~6152.
- [ 31 ] Yu X, Cheng F, Duan X, et al. *Research*, 2022(4): 9861518.
- [ 32 ] Gaffney A M, Mason O M. *Catal. Today*, 2017, 285: 159~165.
- [ 33 ] Tian H, Xu B. *Chin. J. Catal.*, 2022, 43: 2173~2182.
- [ 34 ] Cao X, Wu X, Liu Y, et al. *Carbon*, 2022, 197: 120~128.
- [ 35 ] Xin C, Xu G. *Carbon*, 2022 193: 381~393.
- [ 36 ] Kumar A S H, Al-Dawery S K, D. Vishnu S M, et al. *Eng. Sci.*, 2022, 20: 209~217.
- [ 37 ] Francisco J G, Salvia N L, Rossi A L, et al. *J. Solid State Chem.*, 2023, 317: 123657.
- [ 38 ] Jin F, Cheng X, Wan T, et al. *Catal. Commun.*, 2022, 172: 106531.
- [ 39 ] Usachev N. Y, Kalinin V P, A. Kazakov V, et al. *Russ. Chem. Bull.*, 2022, 71(8): 1641~1647.
- [ 40 ] Ullah Z, Khan M, Khan I, et al. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02433-7>.
- [ 41 ] Zhou Y, Chai Y, Li X, et al. *ACS Catal.*, 2021, 11: 15223~15233.
- [ 42 ] Arriba A, Solsona B, Garcia-Gonzalez E, et al. *Appl. Catal. A*, 2022, 643: 118780.
- [ 43 ] Abdelbaki Y, Sánchez-Tovar R, de Arriba A, et al. *J. Catal.*, 2023, 420: 9~22.
- [ 44 ] Veselov G B, Ilyina E V, Trenikhin M V, et al. *Kinet. Catal.*, 2022, 63(5): 523~531.
- [ 45 ] Chen J, Sun Z, Balakotaiah V, et al. *Chem. Eng. J.*, 2022, 445: 136605.
- [ 46 ] Alvarado-Camacho C, Poissonnier J, Thybaut J W, et al. *React. Chem. Eng.*, 2022, 7: 619~640.
- [ 47 ] Chen Y, Yan B, Cheng Y. *Catalysts*, 2023, 13: 204.
- [ 48 ] Chen Y, Dang D, Yan B, et al. *Catalysts*, 2022, 12: 71.
- [ 49 ] Dang D, Chen Y, Chen X, et al. *Catal. Sci. Technol.*, 2022, 12: 1211~1219.
- [ 50 ] Chen Y, Qian S, Feng K, et al. *J. Catal.*, 2022, 416: 277~288.
- [ 51 ] Qian S, Chen Y, Wang Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2022, 126: 17536~17543.
- [ 52 ] Chen Y, Dang D, Yan B, et al. *Chem. Eng. Sci.*, 2022, 264: 118154.
- [ 53 ] Chen Y, Qian S, Feng K, et al. *Chem. Eng. Sci.*, 2022, 253: 117597.
- [ 54 ] Zenkovets G A, Bondareva V M, Shutilov A A, et al. *Appl. Catal. A*, 2022, 633: 118536.
- [ 55 ] Ivan S, Urda A, Marcu I. *Comptes Rendus Chimie*, 2022, 25(3): 119~152.
- [ 56 ] Yang M, Huang L, Lv X, et al. *Catal. Commun.*, 2023, 174: 106575.
- [ 57 ] Abdelbaki Y, Arriba A, Issaadi R, et al. *Fuel Process. Technol.*, 2022, 229: 107182.
- [ 58 ] Brussino P, Mehring E L, Ulla M A, et al. *Catal. Today*, 2022, 394-396: 133~142.
- [ 59 ] Kong L, Li D, Bi J, et al. *Chem. Eng. J.*, 2023, 452: 139247.



- [60] Li D, Kong L, Fan X, et al. *Chemistry Select*, 2022, 7 (26): e202201473.
- [61] Povari S, Alam S, Somannagari S, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2023, 62(6): 2573~2582.
- [62] Liu J, Gao Y, Wang X, et al. *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2021, 2(7): 100503.
- [63] Bikbaeva V, Nesterenko N, Konnov S, et al. *Appl. Catal. B*, 2023, 320: 122011.
- [64] Bikbaeva V, Perez O, Nesterenko N, et al. *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 9: 5181~5187.
- [65] Theofanidis S A, Kasun Kalhara Gunasooriya G T, Itskou I, et al. *ChemCatChem*, 2022, 14(14): e202200032.
- [66] Mishanin I I, Bogdan T V, Koklin A E, et al. *Chem. Eng. J.*, 2022, 446: 137184.
- [67] Song G, Wang Q, Yang L, et al. *Catalysts*, 2022, 12 (5): 493.
- [68] Marquart W, Raseale S, Claeys M, et al. *ChemCatChem*, 2022, 14(13): e202200267.
- [69] Li X, Yang Z, Zhang L, et al. *Fuel*, 2022, 322: 124122.
- [70] Li L, Tan R, Luo S, et al. *Appl. Catal. A*, 2022, 635: 118565.
- [71] Baamran K, Lawson S, Rownaghi A A, et al. *Chem. Eng. J.*, 2022, 435: 134706.
- [72] Guo H, He H, Miao C, et al. *Appl. Catal. A*, 2022, 635: 118569.
- [73] Wang X, Wang Y, Robinson B, et al. *J. Catal.*, 2022, 413: 138~150.
- [74] Yao R, Pinals J, Dorakhan R, et al. *ACS Catal.*, 2022, 12: 12227~12245.
- [75] Wan T, Jin F, Cheng X, et al. *Appl. Catal. A*, 2022, 637: 118542.
- [76] Ivashchenko A N, Tedeeva M A, Kartavova K E, et al. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 2021, 95(12): 1850~1854.
- [77] Deng Z, Ge X, Zhang W, et al. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2021, 34(06): 77~86.
- [78] Baamran K, Rownaghi A A, Rezaei F. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2023, 11: 1006~1018.
- [79] Alabia W O, Sulaimanb K O, Wang H. *Chem. Eng. J.*, 2020, 390: 124486.
- [80] Xiao F, Guo D, Zhao F, et al. *Asia-Pac J. Chem. Eng.*, 2022, 17: e2804.
- [81] Guo H, He H, Miao C, et al. *Mol. Catal.*, 2022, 519: 112155.
- [82] Haribal V P, Neal L M, Li F. *Energy*, 2017, 119: 1024~1035.
- [83] Fairuzov D, Gerzeliev I, Maximov A, et al. *Catalysts*, 2021, 11: 833.
- [84] Huang X, Yang Z, Qiu J, et al. *Fuel*, 2022, 327: 125210.
- [85] Min H J, Dong H L, Ji W M, et al. *Chem. Eng. J.*, 2022, 433: 134621.
- [86] Wang J, Liang X, Xing Z, et al. *Catalysts* 2023, 13: 131.
- [87] Ping L, Zhang Y, Wang B, et al. *ACS Catal.*, 2023, 13: 1381~1399.
- [88] Wang C, Tian M, Han Y, et al. *Appl. Catal. B*, 2023, 325: 122334.
- [89] Tian Y, Westmoreland P R, LI F. *Catal. Today*, 2022, 417: 113725.
- [90] Luongo G, Donat F, Bork A H, et al. *Adv. Energy Mater.*, 2022, 12: 2200405.
- [91] Tian X, Zheng C, Zhao H. *Appl. Catal. B*, 2022, 303: 120894.
- [92] Yacob S, Caulfield M, Larson R B, et al. *ACS Catal.*, 2022, 12: 10621~10628.
- [93] Naqyah A S B, Al-Rabiah A A. *ACS Omega*, 2022, 7: 28445~28458.
- [94] Sattler A, Paccagnini M, Gomez E, et al. *Energy Environ. Sci.*, 2022, 15: 2120~2129.
- [95] Lei S, Wang A, Xue J, et al. *React. Chem. Eng.*, 2021, 6: 1327~1341.
- [96] Ghareghashi A, Bagheri H, Ghader S, et al. *Topics Catal.*, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11244-022-01575-9>.
- [97] Song L, Zhang R, Zhou C, et al. *Chem. Commun.*, 2023, 59(4): 478~481.
- [98] Wan J, Wang Y, Zhang H, et al. *ChemCatChem*, 2022, 14 (20): e202200834.
- [99] Koyuncu D D E. *Int. J. Chem. React. Eng.*, 2021, 19 (2): 179~191.
- [100] Wang M, Wang L, Li H, et al. *Carbon*, 2022, 199: 379~386.
- [101] Lei L, Ou Y, Qiu R, et al. *J. Power Sources*, 2022, 531: 231272.