

CO₂ 加氢制低碳烯烃催化剂的研究进展

杜方瑜, 贺友, 宋心奥, 张谦温, 孙锦昌*

(北京石油化工学院 新材料与化工学院 燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要: CO₂ 加氢制低碳烯烃不仅可以节约化石燃料, 还可以将化工产业的废弃物 CO₂ 加以转化利用, 既可以减少 CO₂ 造成的环境问题, 又可以制备人们生活中必需的化学品。合理开发利用 CO₂ 能够代替化石燃料, 对人类生产生活和经济发展具有重要意义。该文详细叙述了 CO₂ 加氢合成低碳烯烃的反应机理。针对 CO₂ 加氢制备低碳烯烃的两条路径 CO₂-Fischer-Tropsch 直接法 (CO₂-FT) 和甲醇介导间接法 (CO₂-MTO), 分别阐述了两种路径所用催化剂类型、助剂、载体对 CO₂ 转化率和烯烃选择性的影响, 最后对 CO₂ 加氢制低碳烯烃催化剂的研究方向进行了展望。

关键词: CO₂ 加氢; Fe 系催化剂; 低碳烯烃; 费托合成; CO 转化

中图分类号: TQ221.2; TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 07-1405-09

Research progress on catalysts for CO₂ hydrogenation to light olefins

DU Fangyu, HE You, SONG Xin'ao, ZHANG Qianwen, SUN Jinchang*

(Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: CO₂ hydrogenation to low-carbon olefins can reduce fossil fuel consumption, also convert and utilize CO₂, the waste product from chemical industry, to reduce environmental problems while synthesize essential chemical products needed in people's lives. Rational development and utilization of CO₂ can replace usage of fossil fuels, which is of great significance to social and economic development. In this review, the reaction mechanism of CO₂ hydrogenation to light olefins was described in detail. In view of the two routes for CO₂-Fischer-Tropsch direct method (CO₂-FT) and methanol-mediated indirect hydrogenation of CO₂ (CO₂-MTO) to low-carbon olefins, the effects of catalyst types, promoters and substrates used in the two routes on CO₂ conversion and olefin selectivity were discussed, respectively. Finally, the research direction of catalysts for CO₂ hydrogenation to low-carbon olefins was prospected.

Key words: CO₂ hydrogenation; Fe catalysts; low-carbon olefins; Fischer-Tropsch synthesis; CO conversion

二氧化碳是一种无处不在的碳源, 大气中二氧化碳的持续增加也导致全球气候变暖, 二氧化碳减排引起全世界人民的普遍关注。煤炭、石油和天然气等化石燃料在过去的两个世纪为人类发展带来了前所未有的繁荣和进步。但是由于过度使用化石燃料导致空气中二氧化碳含量持续升高, 因此, 二氧化碳的利用成为当前研究热点。从 2014 年开始, 煤炭在能源消费结构中的占比逐步下降, 2018 年更是降到 60% 以下。图 1 为 2020 年中国能源消费结构,

其中煤炭消费占比仍高达 56.5%^[1]。可见, 其中煤炭在中国能源消费结构中依然处于主导地位。全球每年由于化石燃料的使用会造成 340 亿 t 以上的 CO₂ 排放, 但 CO₂ 人工利用率不足 3%^[2]。化石燃料是不可再生的, 而且可开采量是有限的。中国承诺到 2030 年 CO₂ 排放量不增加且逐渐减少, 实现碳达峰; 一定时期内, 通过植树造林、节能减排技术抵消不论是企业或个人产生的 CO₂ 排放总量, 达到碳中和。二氧化碳加氢制低碳烯烃既可以减少二氧化碳的排放, 又

收稿日期: 2022-10-07; 定用日期: 2023-01-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220903

基金项目: 北京石油化工学院 2021 年度重要科研成果培育项目 (BIPTACF-006)

作者简介: 杜方瑜 (1997—), 男, 硕士生。联系人: 孙锦昌 (1971—), 男, 讲师, E-mail: sunjinchang@bipt.edu.cn。

可以利用二氧化碳为碳源制备石油化工的基本原料烯烃，所以，此技术是重要的节能减排新技术。

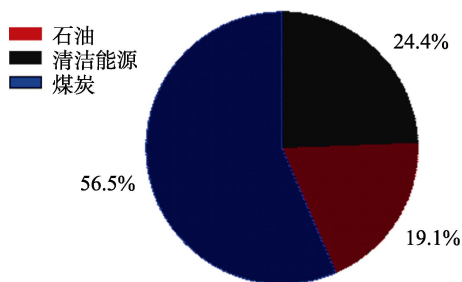


图 1 2020 年中国能源消费结构^[1]

Fig. 1 Energy consumption structure in China in 2020^[1]

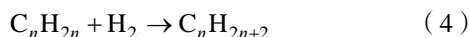
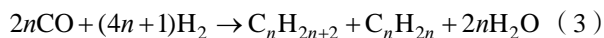
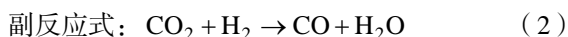
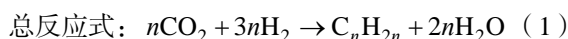
国内的烯烃产业在近几十年来发展迅速。乙烯、丙烯和丁烯等在石油化工产业中发挥着不可替代的作用，是人类生产生活中很多必需用品的重要基础材料^[3]。生活中很多用品都会用到聚烯烃，比如：矿泉水瓶、电脑外壳和塑料袋等，而乙烯产量的一半用于合成聚乙烯。低碳烯烃是不可或缺的化工基础材料。

随着环境的恶化，很多国家地区开始重视碳排放。通过对二氧化碳催化加氢，可以生产赖以生存的烯烃和重要燃料制品，在很大程度上缓解了对化石能源的依赖。CO₂ 综合利用的研究真正响应了国家对于碳达峰和碳中和“双碳”的号召^[4]，也将会为早日实现“双碳”目标做出贡献。

CO₂ 加氢制低碳烯烃技术有两种不同的反应途径：CO₂-Fischer-Tropsch 直接法 (CO₂-FT) 和甲醇介导间接法 (CO₂-MTO)^[5]。本文针对 CO₂ 加氢合成低碳烯烃反应，讨论了对该反应机理的 3 种解析，阐述了一些不同种类催化剂催化效果及其自身的催化剂特性，并综述了各种因素对催化剂加氢特性的影响，最后对二氧化碳加氢制低碳烯烃催化剂的研究方向做出了展望。

1 反应机理探究

CO₂-FT 法制低碳烯烃是指 CO₂ 加氢生成 CO，不经过甲醇或二甲醚中间产物，CO 加氢直接生成碳氢化合物，通过分离得到低碳烯烃的工艺路线。反应式如下：



反应式 (1) 是 CO₂-FT 法直接制低碳烯烃总反应式；副反应式 (2) 是 CO₂ 加氢生成 CO，水煤气变换反应的逆反应 (RWGS)，副反应式 (3)、(4) 是 CO 和 H₂ 生成烃 (FT 反应) 和烯烃加氢生成烷烃。

CO₂-MTO 法制低碳烯烃，是以含氧化合物 (甲醇或二甲醚) 为中间体的 CO₂ 加氢生成烯烃的工艺路线。该技术路线采用含甲醇合成和甲醇转化的复合型催化剂。首先 CO₂ 加氢生成甲醇或二甲醚中间体，然后中间体经过脱水后制备低碳烯烃，其低碳烯烃选择性高达 90%，其中主要产物为乙烯，总反应式见式 (1)。CO₂-MTO 路径主要经过水煤气变换反应的逆反应 [式 (2)] 和副反应烯烃加氢生成烷烃 [式 (4)]，其他副反应过程如下：

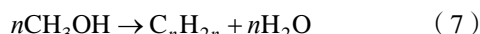
CO₂ 催化加氢：



CO 加氢制甲醇：



甲醇脱水：



由含氧化合物 (甲醇或二甲醚) 为中间体的 CO₂ 加氢生成烯烃的路线首先经过 RWGS 反应由 CO₂ 加氢生成 CO，CO 加氢气合成甲醇，最后甲醇脱水生成烯烃。由此可知，甲醇中的 C 来源于 CO₂ 和 CO。其中甲醇制烯烃过程中，甲醇会首先脱水形成二甲醚，此时存在甲醇、二甲醚和水的混合物，接下来直接合成低碳烯烃^[6]。

不论是 CO₂-FT 法还是 CO₂-MTO 法制低碳烯烃，反应过程均相当复杂，且存在中间体在很短时间内快速产生和消失的现象，该反应的机理尚不明确，但研究者提出了不同的理论。首先，针对反应过程提出了不同的活性中间体理论，他们认为：C*、HC*、H₂C* 或 HCO* 为活性中间体^[7-9]。由活性中间体加氢会形成不同碳链长度的烯烃和烷烃，而形成的烯烃又可以经过催化再次加氢形成烷烃，因此，想要探究出准确的反应机理尚不容易。目前，主要有表面碳化物机理、表面烯醇机理和 CO 插入机理 3 种理论。

1.1 表面碳化物机理

图 2 是表面碳化物机理 (其中 R 代表烷基，下同)^[10]。

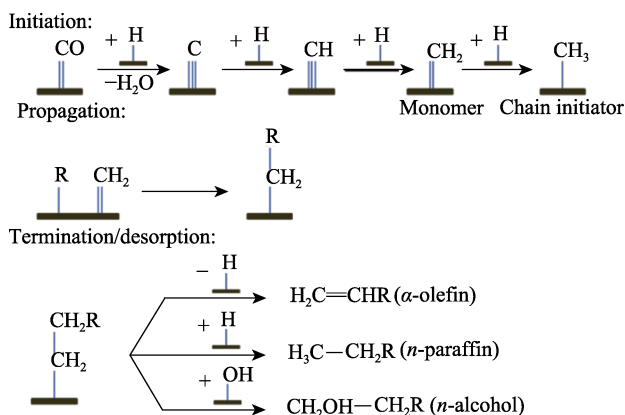


图 2 费托合成表面碳化物机理^[10]

Fig. 2 Mechanism of surface carbide synthesized by Fischer-Tropsch^[10]

能, 提高其对低碳烯烃选择性。ZHANG 等^[23]制备了双金属 Fe₃C₂-ZnO (简称 FeZn) 催化剂, 并用于 CO₂ 直接加氢合成直链高碳 α -烯烃, 建立了催化性能和产物结构的关系, 以揭示 ZnO 在双金属 Fe₃C₂-ZnO 催化剂中的作用。Fe₂Zn₁ (Fe 和 Zn 物质的量比为 2 : 1, 下同) 催化剂在运行 200 h 后对 C₂~C₇ 烯烃表现出高选择性 (气相选择性为 57.8%), 在 C₄₊ 烃中 C₄₊ 烯烃的总选择性为 81.9%, 线性直链 α -烯烃选择性为 85.9%, 低碳烯烃选择性为 47.3%, CO₂ 转化率为 35.0%。与 Fe₂O₃ 和 Fe₃Zn₁ 相比, Fe₂Zn₁ 失活的主要机制归因于从 FeC_x 到 FeO_x 的相变。图 5 是 XPS 表征方法深度检测催化剂表面层的结果。结合表 1 发现, 无论是活化的 Fe₃Zn₁ 还是 Fe₂Zn₁ 催化剂, 在 Ar 枪溅射 2.0 min, 溅射深度为 5~25 nm 条件下, Na/Fe 原子个数比和 Zn/Fe 原子个数比均随溅射时间延长呈降低趋势, 但仍高于未活化催化剂的 Na/Fe 原子个数比和 Zn/Fe 原子个数比。

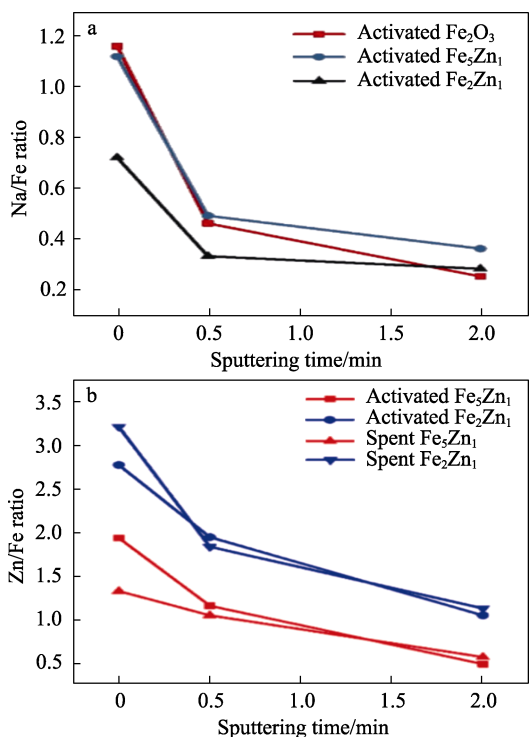


图 5 XPS 分析在不同溅射时间 (0、0.5、2.0 min) 下活化和废 Fe₃Zn₁ 和 Fe₂Zn₁ 催化剂的 Na 和 Fe 原子个数比 (a) 及 Zn 和 Fe 原子个数比 (b)^[23]

Fig. 5 XPS analysis of Na and Fe atom ratios(a) and Zn and Fe atom ratios(b) of activated and spent Fe₃Zn₁ and Fe₂Zn₁ catalysts at different sputtering time(0,0.5,2.0 min)

表 1 新鲜催化剂 Na/Fe、Zn/Fe 原子个数比的 XPS 研究^[23]
Table 1 Na/Fe and Zn/Fe ratios of fresh catalysts by XPS^[23]

	Fresh Fe ₃ Zn ₁	Fresh Fe ₂ Zn ₁
Na/Fe 原子个数比	0.33	0.34
Zn/Fe 原子个数比	0.32	1.06

这表明, 在活化过程中 Zn²⁺和 Na⁺迁移到催化剂表面。Zn²⁺和 Na⁺的相互作用可以抑制 H₂O 和 CO₂ 对 FeC_x 的氧化。研究结果揭示了在 CO₂ 加氢过程中 Zn²⁺ 对 FeC_x 活性相的稳定作用。

THONGTHAI 等^[24]以 NH₄OH 为沉淀剂, NaBH₄ 为还原剂, 采用沉淀还原法制备了一系列 Fe-Co-K-Al 氧化物催化剂。研究表明, CO₂ 转化率与 CO₂ 吸附位点的数量成正比, 而产物中的烷烃物质的量比 (O/P) 随着弱 H₂ 吸附位点数量的减少而增加。在 60 °C 连续搅拌下, 将 NH₄OH 溶液逐渐添加到含有所需量的 Fe(NO₃)₂•9H₂O、Co(NO₃)₂•6H₂O 和 Al₂O₃ 的混合水溶液中, 直到 pH 达到 11。将所得浆料在 60 °C 下老化 90 min。之后, 加入 NaBH₄ 溶液并将混合物进一步搅拌 30 min。最后, 通过过滤回收固体产物, 并用蒸馏水 (3 L) 彻底洗涤, 并在 80 °C 下干燥过夜。然后, 通过用 KNO₃ 溶液浸渍初始 NaBH₄ 溶液还原获得的固体。最后, 将样品在 80 °C 下干燥 24 h 获得 C3 催化剂。编号为 C3 的催化剂 (沉淀还原法制备) 在 350 °C 和 2 MPa 下表现出最高的低碳烯烃产率, 达 16.58%。这是因为, H₂ 的弱吸附显著减少, 同时保持了高水平的 CO₂ 吸附, 抑制了烯烃氢化成烷烃产物, 相对提高了 CO₂ 转化率。将制备 C3 催化剂所使用的气体 (H₂) 替换为合成气 (H₂、CO₂ 和 N₂ 的体积比为 3 : 1 : 1), 制备了编号为 C5 的催化剂, 结果表明, H₂ 和 CO₂ 气体混合物无法将铁物质还原为金属 Fe, 导致形成 Fe₃C, 与 C3 催化剂中形成的 Fe₃C₂ 相比, Fe₃C 生产碳氢化合物活性较低。

氧化锌作为催化剂可提高甲醇的转化率, 同样地, 氧化锌在催化生产低碳烯烃时也可提高低碳烯烃的转化率。但是, 氧化锌催化二氧化碳合成低碳烯烃的稳定性不好^[25]。

无载体负载的催化剂为一种或者多种金属氧化物构成的催化剂。相比于负载型催化剂, 当金属含量较低时, 能够有效减小催化剂的颗粒尺寸, 使得催化剂活性物种分散度更高, 活性位点数目更多。但当金属含量增加时, 活性物种会发生聚集, 导致晶粒堆积增加, 不利于活性位点的暴露。探究二氧化碳转化率和低碳烯烃选择性达到最佳时, 金属含量和催化剂晶粒形貌之间的关系尤为重要。

2.1.2 负载型金属催化剂

对于负载型催化剂, 载体是催化剂的关键组成部分, 其功能是携带并分散活性组分。而载体的孔隙结构、比表面积大小及表面酸碱度也会对催化剂的特性产生重要影响, 采用具有较低酸度的八元环分子筛载体能够改变反应中间体在反应过程中氢转移等二次反应, 进而提高目标产物选择性^[26]。适当的载体能够改善催化剂的稳定性, 还能和活性组分作用以改善催化

剂的化学特性,或产生新的活性相。Al₂O₃、SiO₂、分子筛和活性炭是最常见的金属催化剂载体。

卢振举等^[27]在考察 CO₂加氢直接制低碳烯烃反应时,分别制备了以 AC(活性炭)、Al₂O₃和 SiO₂为载体的 Fe基催化剂 Fe/AC、Fe/Al₂O₃和 Fe/SiO₂。反应中以 Fe/AC为催化剂时,具有较高的反应活性,而以 Fe/Al₂O₃和 Fe/SiO₂为催化剂时 CO₂转化率很低。在产品分布上,以 Fe/AC为催化剂产生的 C₂₋₄烃较多,甲烷含量不高。以 Fe/Al₂O₃和 Fe/SiO₂为催化剂产生的主要为烷烃。与 Fe/AC相比,Fe/Al₂O₃和 Fe/SiO₂有较强的酸性,这两种催化剂中载体和金属之间的相互作用较强,导致了 CO₂转化率不足 10%。

KANG 等^[28]研究了 3 种不同硅铝物质的量比的 ZSM-5 载体的作用,采用金属盐水溶液浸渍法制备了三金属 Fe-Cu-K 和分子筛 ZSM-5 结合的催化剂,这些催化剂中存在大量的弱酸位,反应过程中极易生成碳化铁,所以,该催化剂对低碳烯烃的选择性较高,约为 24.9%。由于 ZSM-5 分子筛具有较大的比表面积和稳定性,其中微孔道分布均匀且规则整齐,所以,其具有择型催化性能。但当催化剂粒子尺寸与分子筛孔道类似或更大时,会降低催化剂活性组分的分散度,致使催化剂催化活性降低^[29]。利用金属氧化物和酸性分子筛组成的双功能催化剂,在 CO₂-MTO 法制烯烃过程中能有效突破 Anderson-Schulz-Flory (ASF) 反应在产品分布上的限制,大大提高对轻质烯烃的选择性。

XU 等^[30]研究了铁负载量(质量分数)为 10%、15%、20%和 25%时对 Fe/HZSM-5 催化剂上酸度的影响,进一步考察了最佳 Fe 负载量催化剂在费托合成反应中的催化活性。研究发现,当 Fe 负载量由 10%增加到 25%时,C₅₊烃的选择性从 26.50%增加到 30.87%,而 C₂₋₄烃的选择性从 36.03%降低到 32.85%。随着催化剂中铁负载量的增加,活性铁含量增加,铁位点的活性增强。Fe/HZSM-5 催化剂中较高的铁负载量导致酸度降低,通过削弱 HZSM-5 的裂化能力和提高脱氢性能促进 C₅₊烃的形成。铁负载量过多会导致石墨沉积,降低催化活性和稳定性。

卢振举等^[27]在以铁为主要金属组分的催化剂上进行低碳烯烃的合成研究,利用程序升温还原(TPR)和穆斯堡尔谱(Moessbauer)技术对催化过程中活性相的生成过程进行研究,结果表明,Fe 负载到活性炭载体上制得的催化剂有较好的性能。在 H₂/CO₂物质的量比值为 0.95、1.5 MPa、593 K 和 650 mL/h 的条件下,CO₂转化率约为 37.54%,烯烃选择性可达 34.2%。作者认为,零价铁是二氧化碳加氢反应的活性相。

JEREMY 等^[31]以多孔碳为载体制备了 K-Fe-Mn 催化剂,在 CO₂加氢直接制低碳烯烃反应中低碳烯烃

选择性约为 90%,但 CO₂转化率只有 1.4%。

活性炭的孔结构较为发达,且具有很大的比表面积,因此,活性炭载体吸附性能较为优越。活性炭本身也是一种催化剂,这是由于其晶型有结构缺陷,含有多种化学官能团,在一些化学反应中,这些官能团具有催化作用。除此之外,活性炭结构类似于石墨的晶型结构,具有热稳定性。但以活性炭为载体制备催化剂相对于氧化铝和氧化硅步骤多,使用前需酸洗或碱洗处理,催化剂制备后还需清洗、烘干或其他热处理操作^[32]。

2.2 助剂的影响

对于 CO₂加氢制低碳烯烃的催化剂来说,催化剂不仅要有催化加氢作用,还要添加还原促进剂,这类助剂能够在一定程度上降低还原温度,保证催化剂的还原效果。除此之外,助剂也能从结构上改变催化剂,比如:Zn 一般作为结构助剂加入来改变催化剂结构或者孔分布,有利于 Fe 活性相分散和产物分布^[33]。碱金属助剂是最常用于改性催化剂的助剂。

碱金属助剂常用于提高铁基催化剂上 CO₂加氢制轻烯烃的效率。位重洋^[34]通过对 Na 改性铁基催化剂的研究发现,Na 的加入抑制了催化剂由 Fe₂O₃向 Fe₃O₄的转变,进而抑制了 Fe₃O₄向 Fe₅C₂的转变;Na 的加入可降低碳化铁的氢化能力,提高其稳定性,调节碳化铁的粒径;Na 的加入对碳物种具有调节作用,促进了内层石墨炭的形成,减少了碳化铁含量。

游震亚等^[35]研究了无载体铁催化剂催化 CO₂加氢制低碳烯烃的反应,碱金属的加入对催化剂中碳化铁的生成有显著影响,并且碱金属的添加对改善无载体铁系催化剂的 CO₂转化率和烯烃选择性有积极影响。适量提高 K 浓度,有助于改善 CO₂利用率和烯烃选择性。K 浓度较高时,烯烃选择性也较好,但催化剂活性会降低。对无载体 Fe〔以柠檬酸铁铵 Fe(NH₄)₃(C₆H₅O₇)₂为原料〕催化剂添加适量 K 和 Rb(以硝酸盐形式添加),CO₂转化率可达 40%,烯烃选择性可达 52%,但甲烷选择性过高,达 62%。

LIANG 等^[36]在非负载型铁催化剂(FeK 和 FeRb)上进行了 CO₂催化加氢反应。结果发现,在 Fe 基催化剂中加入一定量碱金属离子可显著增加 CO₂转化率和烯烃选择性。在 K 或 Rb 改性 Fe 基催化剂上,CO₂转化率近 40%,烯烃选择性约 50%。在这些改性催化剂上,低碳烯烃的总产率达到 10%。催化剂表征结果表明,用碱金属盐修饰 Fe 基催化剂也能促进碳化铁物种的产生,而这种影响也可能成为改善催化特性的重要因素之一。

SUN 等^[37]制备了一系列不同含量 Rb(以催化剂质量计)促进的 Fe₃O₄微球催化剂,以研究 Rb 促进剂对催化性能的影响。3% Rb/Fe₃O₄催化剂对轻质烯烃

(C_{2-4} , 47.4%) 具有高选择性, 烯烃和链烷烃物质的量比值较高, 为 10.7。合适的 Rb 负载量可以调节催化剂表面的碳类物质含量和氧化铁含量, 有利于协同增效生产轻烯烃。对于 K 改性的 Fe 基催化剂, K 含量 (以催化剂质量计) 对催化剂性能有重要影响。当 K 含量为 1%~5% 时, 随着 K 含量的增加, CO_2 转化率和烯烃选择性提高。然而, 继续提高碱金属 K 含量, 催化剂活性会下降, 其原因可能是催化剂的比表面积降低, 催化活性位点减少导致二氧化碳吸附能力降低。在 K 改性的 Fe 基催化剂中存在适量的 B 元素 (以 H_3BO_3 为原料) 有利于提高烯烃选择性, 而不会显著降低 CO_2 的转化率^[38]。

OREGE 等^[39]报道了一种 Sr 和 Na 共修饰的 Fe 系催化剂, 该催化剂具有良好的稳定性能, 时空产率高达 $290 \text{ mg}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$, 运行超过 500 h 而没有明显失活。良好的催化特性来源于 Sr 和 Na 对催化过程中产生的不同铁物种 (Fe_5C_2 、 Fe_3C 、 Fe_3O_4) 的协同作用。碱土金属 Sr 的加入不仅影响催化剂结构, 还可作为电子促进剂。

CHEN 等^[40]通过简便的高能机械化学球磨技术开发了一种高活性和选择性的铁基复合材料, 即将 Mg 结合到 Fe_3O_4 晶格中形成了 FeO-Mg。在 $320 \text{ }^\circ\text{C}$ 、1.0 MPa 和空速 $9600 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 的条件下, CO_2 转化率为 32.1%, 烃类中 C_{2-4} 烯烃选择性高达 55.4%。FeO-Mg 可以原位活化 CO_2 , 降低 H_2 活性, 增加 C_{2+} 的选择性。

从不同研究者对于助剂的使用情况可以看出, 不论是碱金属和碱土金属助剂, 它们都起到了提高催化剂中有效活性组分含量的作用, 例如: 提高 Fe_5C_2 、 Fe_3C 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 等活性相含量。除此之外, 助剂不仅能改变催化剂结构特性, 还可以作为电子促进剂, 影响主催化剂和其他助催化剂之间的电子作用, 对催化剂改性起到积极的影响。

3 CO_2 -MTO 法

CO_2 -MTO 法主要使用改性分子筛所制备的双功能催化剂, 是将 CO_2 加氢生成甲醇和甲醇制低碳烯烃两个步骤所用催化剂进行耦合, 从而实现催化多种反应生成低碳烯烃, 它通过两个活性中心来对 CO_2 加氢制低碳烯烃进行催化, 提高了二氧化碳转化率和低碳烯烃选择性。

3.1 含氧化物合成的催化剂

无论是 CO_2 -FT 法还是 CO_2 -MTO 法制低碳烯烃, 提高二氧化碳转化率和低碳烯烃选择性是主要目标。在合成低碳烯烃过程中, 受 ASF 反应机制的影响, 低碳烯烃选择性受到限制, 因为很难准确控制反应过程中形成的 CH_x 相和含 C—C 键的物种的耦合。如今很

多研究者制备出一系列双功能催化剂, 通过提供不同活性位点来调控反应中间体的耦合, 进一步来提高低碳烯烃选择性^[41-43]。

双功能催化剂是由含氧化物合成和含氧化物转化催化剂构成, 其中, $ZnCrO_x$ 是最早使用的甲醇合成用金属氧化物^[44]。2016 年, FENG 等^[45]报道了 $ZnCrO_x$ 的双金属氧化物与多孔 SAPO 沸石 (MSAPO) 分子筛的复合催化剂。他们认为, $ZnCrO_x$ 氧化物在费托合成反应过程中产生了中间体烯酮, 这是实现低碳烯烃选择性达到 80% 的关键点, 但是 CO 转化率很低, 仅有 17%。反应历程如图 6 所示, 合成气经 $ZnCrO_x$ 氧化物合成中间体烯酮, 经分子筛合成低碳烯烃。该催化剂需在高温高压条件下制备, 热力学平衡限制反应的进行, 加之含有重金属 Cr, 因此逐渐被淘汰。

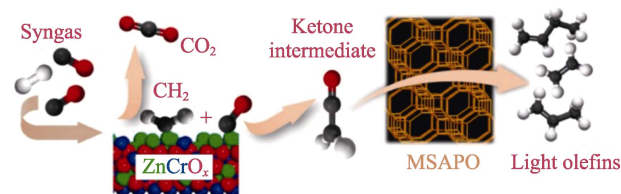


图 6 $ZnCrO_x$ /MSAPO 双功能催化剂的反应历程^[45]
Fig. 6 Reaction mechanism of $ZnCrO_x$ /MSAPO bifunctional catalyst^[45]

史建公等^[46]研究了二氧化碳加氢经甲醇转化制低碳烯烃的反应。先使用铜基催化剂, 在温度约 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行 CO_2 加氢制取甲醇反应; 再使用高岭土固体酸催化剂, 在温度约 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行甲醇转化为低碳烯烃反应, CO_2 转化率达 43.5%, 低碳烯烃选择性达 63.8%。近年来, 文献报道了用 $ZnZrO_x$ 、 $ZnAl_2O_4$ 、 In_2O_3/ZrO_2 和 $GaZrO_x$ 等金属氧化物来催化 CO_2 合成甲醇的反应, 反应温度提高了 $300\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$, 即甲醇合成温度与甲醇转化为烯烃的反应温度在相同温度区间, 有利于两个反应在一个反应器中同时进行。

TEMVUTTIROJN 等^[47]研究了 ZnO_x/ZrO_2 催化 CO_2 加氢合成甲醇时载体焙烧温度的影响。在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 ZrO_2 的 ZnO_x/ZrO_2 催化剂在反应温度 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下获得了最高的甲醇选择性 (75.1%), 对应催化剂具有最多的弱碱中心。然而, 随着反应温度的升高, 其甲醇选择性急剧下降, 因为弱吸附的 CO_2 不能稳定氢化生成甲醇。随着 ZrO_2 焙烧温度的升高, 弱碱性位点显著减少, 从而提高了高温下甲醇的选择性。表征结果表明, 所有 ZnO_x/ZrO_2 固溶体催化剂均形成 Zn—O—Zr。 ZnO_x/ZrO_2 固溶体的形成与 CO_2 弱吸附的增强有关。

MAKSIMOV 等^[48]认为, 识别非均相催化剂的表面结构对于理解活性位点至关重要, 但由于难以表征催化表面, 尤其是在高温下。Zn 基催化剂常用于 CO_2 高温合成甲醇以及烃的合成。ZHANG 等^[49]研究了

CO₂加氢反应过程中 ZnAl₂O₄ 尖晶石的表面重建, 结果表明, 反应驱动的表面重构导致 ZnAl₂O₄ 表面形成非晶态 ZnO, 并且催化甲醇生成的活性有所提高。动力学分析表明, 无定形 ZnO 通过促进 H₂ 的活化来提高甲醇的形成速率^[50]。此研究为了解 CO₂加氢反应中锌基催化剂的结构-活性关系以及新催化剂的设计提供了依据。

通过CO₂加氢合成甲醇路径可以避免传统合成气生产相关的环境影响, 减轻全球变暖。相比于无选择性且会快速失活的 Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂, OLIVER 等^[51]制备了在 ZrO₂ 上负载 In₂O₃ 的对 CO₂ 制甲醇具有高活性 (甲醇选择性近 100%) 且在持续反应 (1000 h) 下稳定的催化剂。结果表明, In₂O₃ 是在氧空位上与 ZrO₂ 载体的电子发生相互作用, 通过 CO 的共投料实现即时调节活性位点的数量。此结果将为设计可持续甲醇生产技术奠定了良好的基础。

CO₂加氢制甲醇和二甲醚 (DME) 已成为提高二氧化碳利用率和缓解温室效应的重要手段。研究表明, 金属氧化物有助于提升甲醇和二甲醚的选择性。FENG 等^[52]通过蒸发诱导将 GaO_x、ZrO_x 自组装的方法制备了一系列 GaZrO_x 催化剂。与这两种氧化物的简单混合物相比, GaZrO_x 催化剂表现出更高的活性。该催化剂上的活性位点是 Zr³⁺OV—Ga—O 物种 (OV 代表氧空位)。CO₂ 填充在 OV 位点, 在 Zr³⁺ 的电子作用下激活。而 H₂ 在 Ga—O 位点上生成 Ga—H 和—OH 物种。在结构助剂 Zr 作用下, 电子转移所产生的活性为设计高性能催化剂提供了新思路。

3.2 含氧化合物转化的催化剂

近年来, 大量文献报道了使用双功能催化剂催化 CO₂ 加氢合成低碳烯烃, 与 CO 加氢相比, 双功能催化剂催化 CO₂ 加氢的第 1 个关键区别是在反应中发生的 RWGS, 这在动力学上是有利的, 可以在使用双功能催化剂的反应条件下以高选择性 (高达 80%) 产生 CO。此外, 在 CO₂ 加氢合成甲醇过程中形成的 H₂O 严重影响了沸石在实现 C—C 键形成时的活性和稳定性^[53]。因此, 在双功能催化剂上实现 CO₂ 加氢高选择性合成低碳烯烃是非常困难的。

LI 等^[54]和 WANG 等^[55]报道了对热处理和硫处理均很稳定的催化剂, 它是用 ZnO/ZrO₂ 固溶体和 Zn 改性的 SAPO-34 沸石制备的 ZnZrO/SAPO 串联催化剂。LI 所制备催化剂在 380 °C、2 MPa、3600 mL/(g·h) 反应条件下, 总烃中轻烯烃选择性为 80%, CO₂ 转化率为 12.6%, CO 选择性小于 60%。当空速增加到 20000 mL/(g·h) 时, 轻质烯烃选择性增加到 93%。这是基于串联催化剂的双重功能: CO₂ 在 ZnO/ZrO₂ 固溶体上进行加氢反应, 低碳烯烃在 SAPO 分子筛上生成。梁晓彤等^[56]制备了经过 Zr 改性的 SAPO-34 分子

筛, 通过物理混合的方法与 GaZrO_x 双金属氧化物制备了 GaZrO_x/SAPO-34 双功能催化剂。结果发现, Zr 的添加使 SAPO-34 分子筛结晶度增强, 颗粒尺寸减小, 他们认为, 添加一定量的 Zr 对晶核形成有促进作用, 但不会影响晶体形成速率。Zr 质量分数为 1% 的改性分子筛, 催化剂粒径最小, 强酸量适中; 继续增加 Zr 质量分数时, 多余的 Zr 会覆盖强酸中心。与未改性 SAPO-34 分子筛相比, Zr 质量分数为 1% 的改性分子筛催化剂可使 CO 转化率和低碳烯烃选择性分别从 14.2%、71.0% 提高到 21.1% 和 82.4%。LI 等^[57]在 ZnO 上负载 Y₂O₃, 然后和 SAPO-34 分子筛按质量比 1:1 进行机械共混 (20~40 目) 制备了一种双功能催化剂。该催化剂在 400 °C 左右 CO₂ 转化率为 27.6%, 烯烃选择性为 83.9%。结果表明, CO₂ 转化率和产物分布在很大程度上取决于氧化物的组成和结构。YANG 等^[58]将常用的铜基加氢催化剂 (CuO-ZnO-Al₂O₃) 与 SAPO-34 分子筛进行机械混合, CO₂ 转化率为 52.6%, 轻烯烃选择性高达 60.0%。

不同催化剂在合成气催化转化成低碳烯烃时转化率和选择性不同, 具体见表 2。

表 2 不同催化剂催化转化性能

Table 2 Catalytic conversion performances of different catalysts

催化剂	载体	CO ₂ 转化率/%	低碳烯烃选择性(或产率)/%	甲醇选择性/%	参考文献
FeZn	—	35.0	47.3	—	[23]
Fe-Co-K-Al	—	42.15	(16.58)	—	[24]
Fe/AC	活性炭	37.54	34.2	—	[27]
K-Fe-Mn	多孔碳	1.4	90	—	[31]
FeK 和 FeRb	—	40	50 (10)	—	[36]
FeO-Mg	—	32.1	55.4	—	[40]
ZnO _x /ZrO ₂	ZrO ₂	—	—	75.1	[47]
In ₂ O ₃ /ZrO ₂	ZrO ₂	—	—	~100	[51]
ZnZrO/SAPO	SAPO-34	12.6	占总烃 80	—	[54]
Y ₂ O ₃ /ZnO	SAPO-34	27.6	83.9	—	[57]
CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	SAPO-34	52.6	60.0	—	[58]

注: “—” 代表无数据。

表 2 表明, 采用 CO₂-FT 法制烯烃, CO₂ 转化率高, 烯烃选择性低, 而采用 CO₂-MTO 法制烯烃, CO₂ 转化率低, 烯烃特别是低碳烯烃的选择性高。两种方法烯烃的单程收率都难以达到较高的水平, 这对二氧化碳加氢制烯烃的工业应用是不利的。

4 结束语与展望

中国能源消费主要以煤炭为主, 石油能源位居第二。化石能源大量利用将带来像温室效应一样的环境问题, CO₂ 的排放量巨大, 但是碳资源利用率处在极

低的水平。中国的“十四五”规划、《中国技术政策·能源》蓝皮书和“二十大”提出了“碳中和、碳达峰”的号召，政策要求提高碳资源利用率，降低碳排放，积极参与应对气候变化全球治理。二氧化碳综合利用的研究响应了国家政策号召，对解决气候、能源问题意义重大。该课题目前存在的问题和未来发展方向为：

(1) 在广大学者的共同努力下，利用不同的分子筛、载体或制备方法对用于二氧化碳加氢直接制低碳烯烃工艺技术中的催化剂性能进行不断提升，但至今仍未研发出具有产业化前景的催化剂。研究者普遍认为，碱金属助剂（Na、K）的添加有助于碳化铁等活性相的产生，有利于提高二氧化碳转化率和低碳烯烃选择性。其次， Al_2O_3 和分子筛载体普遍用于催化剂制备，因为 Al_2O_3 载体酸度适中，且热稳定性较好；分子筛孔道分布均匀，且稳定性好。

(2) 目前，对于 CO 加氢合成甲醇和甲醇制低碳烯烃这两种工艺都已实现工业化。CO₂ 加氢合成甲醇工艺在国外已经实现商业运行，冰岛碳循环利用公司的 Emissions-To-Liquids (ETL) 技术较为领先；世界最大、国内首套 CO₂ 加氢制甲醇装置在安阳建成，并于 2022 年 9 月投产使用，但所采用的技术仍是冰岛碳循环利用公司的 ETL 技术，该领域中国尚处于实验室小试阶段。而对于甲醇制低碳烯烃工艺来说，无论是国外还是国内，该技术都已经进入工业化运行阶段。

(3) 对于含氧化合物为中间体的路径，甲醇制低碳烯烃工艺已较成熟，研究者应加大 CO₂ 加氢生成甲醇关键步骤的研究。对于 CO₂-FT 合成低碳烯烃路径，关键是针对产物分布、烯烃选择性来制备催化剂。

(4) 二氧化碳加氢生成烯烃需要 H₂ 与 CO₂ 物质的量比为 3 : 1，低成本、绿色的 H₂ 能源无疑是阻碍 CO₂ 加氢制低碳烯烃实现产业化的难点。国内外市面上用到的绝大多数氢气是灰氢（通过化石燃料燃烧所得），生产过程中会有二氧化碳排放，从灰氢到绿氢（可再生能源制备的氢气），是氢能未来应用的趋势，也是实现 CO₂ 制烯烃技术产业化的重要条件。

致谢： 本文受到北京石油化工学院重要科研成果培育项目资助（项目编号：BIPTACF-006）。

参考文献：

- WANG X H (王晓辉). Energy supply recovered steadily and energy intensity decreased by a larger margin[EB/OL]. China's Economy (中国经济网), 2021. http://www.ce.cn/xwzx/gnsz/gdxw/202110/19/t20211019_37005035.shtml.
- TIAN M (田梦), ZHU W Q (朱维群). Developing a new way to sequestration carbon utilization of fossil energy to realize our carbon neutralization[J]. Chinese High and New Technology (中国高新技术), 2021, (1): 21-22.
- ISA S, SARRAFI Y, ZAMANI Y. Study of carbon dioxide hydrogenation to hydrocarbons over iron-based catalysts: Synergistic effect[J]. Catalysis in Industry, 2021, 21(3): 182.
- KIM J S, LEE S B, CHOI M J, *et al.* Catalytic hydrogenation of carbon dioxide to light olefins in a fluidized bed reactor[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2004, 153: 177-180.
- CHEN X (陈鑫). Study on catalysts for hydrogenation of carbon dioxide to produce low carbon olefin[D]. Beijing: Beijing University of Chemical (北京化工大学), 2021.
- XU Z Q (徐志强). Study on the design, preparation and reaction mechanism of methanol to olefin catalyst[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology (华东理工大学), 2020.
- WOJCIECHOWSKI B W. The kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis[J]. Catalysis Reviews Science and Engineering, 1988, 30(4): 629-702.
- SANTILLI D S, CASTNER D G. Mechanism of chain growth and product formation for the Fischer-Tropsch reaction over iron catalysts[J]. Energy & Fuels, 1989, 3(1): 8-15.
- LIU Z P, HU P. A new insight into Fischer-Tropsch synthesis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(39): 11568-11569.
- CLAEYS M, VAN STEEN E. Basic studies[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2004, 152: 601-680.
- MO X H (莫修浩). Mixed catalysts of WO₃/SiO₂ and MgO for propylene metathesis[D]. Beijing: China University of Petroleum (中国石油大学), 2018.
- SHIBAN C, LIU X Y, HILDEBRANDT D, *et al.* Enhanced catalytic activity on Co/SiO₂ via hydrogenation carburization hydrogenation reduction procedure for synthetic fuel production[J]. Energy Reports, 2022, 8(S2): 201-206.
- LIANG J (梁洁), WANG X Y (王欣宇), GAO X H (高新华). Effects of Na promoter and reducing atmosphere on phase evolution and CO₂ hydrogenation performance of Fe-based catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry (燃料化学学报), 2022, 50(12): 1573-1580.
- GUO H J (郭浩将), ZHAO M (赵明), ZHANG Q W (张谦温), *et al.* Synthesis of light olefins from syngas catalyzed by iron supported on molecular sieves[J]. Petrochemical Industry (石油化工), 2021, 50(3): 210-216.
- CUI Y (崔焱), LI N (李娜), ZHAO M (赵明). Ruthenium based catalyst for direct synthesis of gas to light olefins[J]. Industrial Catalysis (工业催化), 2018, 26(10): 112-119.
- XU Z Q (徐志强). Study on the design, preparation and reaction mechanism of methanol to olefin catalyst[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology (华东理工大学), 2020.
- THOMAS R, MICHAEL C, HANS S, *et al.* Comparative study of Fischer-Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe and Co based catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 186(1/2): 201-213.
- YAO Y, LIU X, HILDEBRANDT D, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis using H₂/CO/CO₂ syngas mixtures: A comparison of paraffin to olefin ratios for iron and cobalt based catalysts[J]. Applied Catalysis A General, 2012, 433/434: 58-68.
- LI Z, ZHONG L, YU F, *et al.* Effects of sodium on the catalytic performance of CoMn catalysts for Fischer-Tropsch to olefins[J]. ACS Catalysis, 2017, (7): 3622-3631.
- LI Y, XIN Z, MIN W. New development in Fe/Co catalysts: Structure modulation and performance optimization for syngas conversion[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(8): 1329-1346.
- DAVIS, BURTRON H. Fischer-Tropsch synthesis: Comparison of performances of iron and cobalt catalysts[J]. Chemical Industry & Engineering Progress, 2012, 46(26): 8938-8945.
- NING X (宁昕), LYU H A (吕宏安). Research progress of one-step synthesis of light olefins from syngas and catalysts[J]. Industrial Catalysis (工业催化), 2022, 30(3): 8-14.
- ZHANG C, CAO C, ZHANG Y, *et al.* Unraveling the role of zinc on bimetallic Fe₃C₂-ZnO catalysts for highly selective carbon dioxide hydrogenation to high carbon α -olefins[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(4): 2121-2133.
- THONGTHAI W, VITTAWIN L, THANAPHA N, *et al.* CO₂

- hydrogenation to light olefins over mixed Fe-Co-K-Al oxides catalysts prepared *via* precipitation and reduction methods[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, (428): 131389.
- [25] KATTEL S, RAMIREZ P J, CHEN J G, *et al.* Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts[J]. Science, 2017, 355(6331): 1296-1299.
- [26] HU W D (胡文德), WANG Y D (王仰东), WANG C M (王传明). Research progress in direct catalytic conversion of syngas to low carbon olefin[J]. Chemical Industry Progress (化工进展), 2022, 41(9): 4754-4766.
- [27] LU Z J (卢振举), LIN P Z (林培滋), XU C H (徐长海), *et al.* Study on direct synthesis of light olefins with CO₂+H₂[J]. Natural Gas Chemical Industry (天然气化工), 1993, (1): 23-27.
- [28] KANG S H, BAE J W, WOO K J, *et al.* ZSM-5 supported iron catalysts for Fischer-Tropsch production of light olefin[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(4): 399-403.
- [29] LUO Z C (骆中璨), PENG B (彭波), XIA L G (夏龙贵), *et al.* Research progress on modification properties of ZSM-5 molecular sieve[J]. Jiangxi Chemical Industry (江西化工), 2022, 38(5): 19-24.
- [30] XU Y F, LIU J G, MA G Y, *et al.* Effect of iron loading on acidity and performance of Fe/HZSM-5 catalyst for direct synthesis of aromatics from syngas[J]. Fuel, 2018, 228: 1-9.
- [31] JEREMY V, MARK K, GREGORY L, *et al.* Carbon-supported Fe-Mn and K-Fe-Mn clusters for the synthesis of C₂-C₄ olefins from CO and H₂: II. Activity and selectivity maintenance and regenerability[J]. Journal of Catalysis, 1987, 105(1): 155-162.
- [32] ZHANG H Q (张浩强). Research progress and prospect of preparation technology of activated carbon supported catalyst[J]. Coal Quality Technology (煤质技术), 2022, 37(2): 15-25, 39.
- [33] LIU X M, LU G Q, YAN Z F, *et al.* Recent advances in catalysts for methanol synthesis *via* hydro generation of CO and CO₂[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(25): 6518-6530.
- [34] WEI C Y (位重洋). Study on structure regulation of iron-based catalyst and its catalytic effect on carbon dioxide to olefins[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University (郑州大学), 2020.
- [35] YOU Z Y (游震亚), DENG W P (邓卫平), ZHANG Q H (张庆红), *et al.* Hydrogenation of carbon dioxide to light olefins over unsupported iron catalyst[J]. Journal of Catalysis (催化学报), 2013, 34(5): 956-963.
- [36] LIANG B L, SUN T, MA J G, *et al.* Mn decorated Na/Fe catalysts for CO₂ hydrogenation to light olefins[J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9(2): 456-464.
- [37] SUN Z, CHEN X, LU F, *et al.* Effect of Rb promoter on Fe₃O₄ microsphere catalyst for CO₂ hydrogenation to light olefins[J]. Catalysis Communications, 2022, (162): 106387.
- [38] HOU Y H (侯元浩). Study on Fe based perovskite catalyzed hydrogenation of carbon dioxide to low olefins[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学), 2022.
- [39] OREGI J I, WEI J, HAN Y, *et al.* Highly stable Sr and Na co-decorated Fe catalyst for high-valued olefin synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, (316): 121640.
- [40] CHEN H, MA N N, WANG C W, *et al.* Mechanochemical construction of "Fe-O-Mg" structure in iron-based composite for hydrogenation of carbon dioxide to light olefin[J]. Social Science Electronic Publishing, 2023, (331): 125849.
- [41] ZHOU H B, LIU S, SU J J, *et al.* Light olefin synthesis from syngas over sulfide-zeolite composite catalyst[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2018, 57(20): 6815-6820.
- [42] ZHOU W, KANG J C, CHENG K, *et al.* Direct conversion of syngas into methyl acetate, ethanol and ethylene by relay catalysis *via* the intermediate dimethyl ether[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(37): 12012-12016.
- [43] DANG S S, LI S G, YANG C G, *et al.* Selective transformation of CO₂ and H₂ into lower olefins over In₂O₃-ZnZrO_x/SAPO-34 bifunctional catalysts[J]. ChemSusChem, 2019, 12(15): 3582-3591.
- [44] HUANG Y X (黄宇轩). Study on bifunctional catalyst for direct synthesis of light olefins from syngas[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology (华东理工大学), 2021.
- [45] FENG J, LI J J, PAN X L, *et al.* Selective conversion of syngas to light olefins[J]. Science, 2016, 351(6277): 1065-1068.
- [46] SHI J G (史建公), LIU Z J (刘志坚), LIU C S (刘春生). Technological progress of carbon dioxide hydrogenation to light olefins[J]. Chinese and Foreign Energy (中外能源), 2019, 24(2): 59-73.
- [47] TEMVUTTIROJN C, POO-ARPORN Y, CHANLEK N, *et al.* Role of calcination temperatures of ZrO₂ support on methanol synthesis from CO₂ hydrogenation at high reaction temperatures over ZnO_x/ZrO₂ catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(13): 5525-5535.
- [48] MAKSIMOV P, NIEMINEN H, LARRI A, *et al.* Sorption enhanced carbon dioxide hydrogenation to methanol: Process design and optimization[J]. Chemical Engineering Science, 2022, (252): 117498.
- [49] ZHANG X, ZHANG G, WEI L, *et al.* Reaction-driven surface reconstruction of ZnAl₂O₄ boosts the methanol selectivity in CO₂ catalytic hydrogenation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 284: 119700.
- [50] MATEJ H, VENKATA D B C D, ŠTEFANCIC N S, *et al.* Mechanism, kinetics and thermodynamics of carbon dioxide hydrogenation to methanol on Cu/ZnAl₂O₄ spinel-type heterogeneous catalysts[J]. Applied Catalysis B Environmental: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications, 2017, 207: 267-278.
- [51] OLIVER M, ANTONIO J M, CECILIA M, *et al.* Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(21): 6261-6265.
- [52] FENG W H, YU M M, WANG L J, *et al.* Insights into bimetallic oxide synergy during carbon dioxide hydrogenation to methanol and dimethyl ether over GaZrO_x oxide catalysts[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(8): 4704-4711.
- [53] SONG Q Z (宋清政). Synthesis of CuZn/Uio-66 catalyst and its catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol[D]. Shanghai: Shanghai University of Applied Technology (上海应用技术大学), 2022.
- [54] LI Z, WANG J, QU Y, *et al.* Highly selective conversion of carbon dioxide to lower olefins[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(12): 8544-8548.
- [55] WANG H, FAN S, WANG S, *et al.* Research progresses in the hydrogenation of carbon dioxide to certain hydrocarbon products[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021, 49(11): 1609-1619.
- [56] LIANG X T (梁晓彤), WANG L N (王丽娜), LI Z (李忠), *et al.* Modification of SAPO-34 and its application in synthesis of low-carbon olefins from syngas[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(9): 1872-1880, 1900.
- [57] LI J, YU T, MIAO D, *et al.* Carbon dioxide hydrogenation to light olefins over ZnO-Y₂O₃ and SAPO-34 bifunctional catalysts[J]. Catalysis Communications, 2019, (129): 105711.
- [58] YANG S Y, ZHANG L, WANG Z J. Advances in the preparation of light alkene from carbon dioxide by hydrogenation[J]. Fuel, 2022, (324): 124503.