

综述

CO₂ 气氛下乙烷氧化脱氢制乙烯催化剂研究进展

杨 亮, 宋庚哲, 廖多华, 马雪冬, 李 爽*

(西北大学 化工学院, 陕西 西安 710069)

摘要: CO₂ 是导致全球变暖的主要温室气体, 又是宝贵的可再生 C1 资源, 将其转化为有价值的化学品, 在环境保护和碳资源合理利用方面具有双重意义。作为页岩气的重要组成部分, 乙烷高效催化转化制乙烯不仅具有重要的理论研究意义, 而且具有广阔的工业应用前景。在 CO₂ 气氛下乙烷氧化脱氢制乙烯 (CO₂-ODHE) 已成为增产乙烯的有效手段之一。该文重点阐述了在 CO₂-ODHE 反应中不同类型的催化剂及影响该反应催化活性和稳定性的主要因素和关键问题, 并对比介绍了乙烷直接氧化脱氢 (O₂-ODHE) 和乙烷化学链氧化脱氢 (CL-ODHE)。最后, 结合反应机制提出了构筑高效催化剂可能的方向和发展前景。

关键词: 乙烷; 氧化脱氢; 催化剂; 乙烯; CO₂

中图分类号: TQ221.2; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 10-2171-09

Research progress on catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene under CO₂ atmosphere

YANG Liang, SONG Gengzhe, LIAO Duohua, MA Xuedong, LI Shuang*

(School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, Shaanxi, China)

Abstract: In addition to serving as a major greenhouse gas that contributes to global warming, CO₂ is also a valued renewable C1 resource. Converting CO₂ into valuable chemicals has dual significance in both the environmental protection and rational utilization of carbon resources. Efficient catalytic conversion of ethane, a significant component of shale gas, to ethylene has important theoretical research significance and broad industrial application prospects. Oxidative dehydrogenation of ethane under CO₂ atmosphere (CO₂-ODHE) has become one of the most effective method for ethylene production improvement. Herein, catalyst types, as well as main factors and key issues affecting the catalytic activity and stability of the CO₂-ODHE reaction were mainly discussed. Meanwhile, the oxidative dehydrogenation of ethane (O₂-ODHE) and chemical looping oxidative dehydrogenation of ethane (CL-ODHE) were introduced. Finally, in combination with the reaction mechanism, the potential development directions for construction of high-efficient catalysts were put forward.

Key words: ethane; oxidative dehydrogenation; catalysts; ethylene; CO₂

乙烯 (C₂H₄) 是生产苯乙烯、环氧乙烷、氯乙烯、乙酸乙烯酯、功能烃、聚合物等化学品的基本有机原料。近年来, 随着页岩气的开采技术成熟, 乙烷作为页岩气中含量第二的组分, 其转化为乙烯的反应已引起人们广泛关注^[1]。乙烷直接脱氢制乙烯是分子数增加的吸热反应, 该反应需要在高温、低压下进行, 受热力学平衡限制。为提高收率, 一

般通过提高反应温度、及时提供反应所需热量或者设计串联工艺实现^[2]。乙烷直接脱氢制乙烯一般都需要催化剂再生, 频繁的再生过程会加剧催化剂的烧结等不可逆失活过程, 减少催化剂寿命^[3]。乙烷氧化脱氢 (ODHE) 是指将氧化剂引入到乙烷脱氢反应体系中, 并与脱氢过程产生的氢气反应将其转化为水, 并释放大量的热, 从而建立了新的热力学平

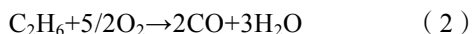
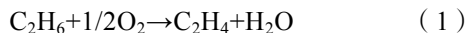
收稿日期: 2023-01-04; 定用日期: 2023-03-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230011

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21878244)

作者简介: 杨 亮 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: yangliang958@163.com。联系人: 李 爽 (1981—), 女, 教授, E-mail: shuangli722@126.com。

衡,理论上可实现乙烷的完全转化^[4]。

目前,乙烷氧化脱氢制乙烯的研究主要集中在 3 个方向:乙烷直接氧化脱氢(O₂-ODHE)、乙烷化学链氧化脱氢(CL-ODHE)和乙烷 CO₂ 氧化脱氢(CO₂-ODHE)^[5]。

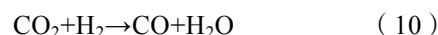
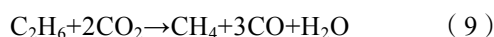
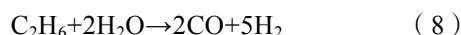
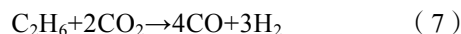
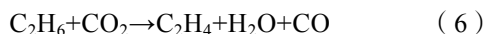


在 O₂-ODHE 反应中, O₂ 的引入使乙烷氧化脱氢反应成为具有较低吉布斯自由能的放热反应^[6],因此,在较低温度下(400~600 °C)即可进行,反应式如式(1)~(5)所示^[7]。但 O₂ 的强氧化特性会导致反应过程中容易发生深度氧化等副反应,生成 H₂O、CO、CH₄ 等副产物,目前所研究的催化剂体系尚无法保证较高的乙烯选择性,且在反应中需要采用一系列的安全措施以防止爆炸事故的发生^[8]。

CL-ODHE 反应通式与 O₂-ODHE 反应一致,CL-ODHE 反应主要由两个反应步骤循环组成,两个过程分别在各自反应器中进行:首先,催化剂中高价金属氧化物将乙烷转化为目标产物乙烯,同时该活性位点被还原为低价态;然后,通入空气将金属氧化物重新氧化至高价态,完成循环过程^[9]。在两步循环氧化还原方案的推动下,CL-ODHE 不仅克服了传统蒸汽裂解的缺点,如高能耗、结焦以及大量 CO₂ 和 NO_x 排放^[10],而且 CL-ODHE 将可燃性气体与氧化剂分离操作,一定程度保证了操作过程的安全环境,同时减少了相应的设备投资和操作费用^[11]。但 CL-ODHE 对催化剂要求更高,不仅要具有氧空位和发达的孔隙体系,而且要具有催化的稳定性和良好的热力学^[12]。并且为了获得最佳的乙烯收率,反应过程要对乙烷脱氢阶段和空气再生阶段的停留时间进行合理控制^[13]。

CO₂-ODHE 反应采用 CO₂ 作为弱氧化剂,不仅可以避免深度氧化,抑制副产物生成,而且减少了惰性气体的使用^[14]。CO₂ 可以通过反向 Boudouard 反应(C+CO₂=2CO)来抑制 CO₂-ODHE 反应中的结焦,提高催化剂稳定性^[15]。因此,采用弱氧化剂 CO₂ 选择氧化乙烷脱氢制备乙烯无论在降低运行成本、抑制催化剂失活、提高产物选择性等方面都具有极大潜力^[16]。将 CO₂ 转化为高附加值的化学品和能源产品,对于实现“碳达峰”、“碳中和”的目标具有重要意义^[17]。CO₂-ODHE 反应是一个复杂的系统,可同时发生多种反应:乙烷 CO₂ 氧化脱氢反应

[式(6)],乙烷干湿重整反应[式(7)和式(8)],乙烷直接脱氢反应[式(4)],乙烷过氧化反应[式(9)],逆水煤气变换反应[式(10)]以及反向 Boudouard 反应[式(11)]。相比于副反应,乙烷氧化脱氢反应在热力学上是更有利的,该反应如式(6)所示,Δ*H*₂₅⁰=178.2 kJ/mol,反应温度一般为 550~700 °C^[18]。



从分子水平深入理解 CO₂-ODHE 反应机制对于设计和研制高效能催化剂体系至关重要。调控 CO₂-ODHE 反应性能的关键在于乙烷中 C—C 键(干重整)和 C—H 键(氧化脱氢)的竞争性断裂以及 CO₂ 的吸附和活化,即 C=O 键的断裂^[19]。一方面,CO₂ 中 C=O 活化的吉布斯自由能较高(750 kJ/mol),这是 CO₂-ODHE 反应的挑战^[20]。另一方面,乙烷中 C—H 键断裂的热力学能(423 kJ/mol)小于乙烷 C—C 键断裂的热力学能(377 kJ/mol),所以 C—H 键的选择活化是难点^[21]。以上挑战和难点的关键就是催化剂的设计和构筑。

本文主要从贵金属催化剂、过渡金属氧化物催化剂、过渡金属碳化物催化剂等方面具体阐述 CO₂-ODHE 反应中催化剂的类型及影响催化活性和稳定性的因素,并且结合反应机制提出 CO₂-ODHE 反应中催化剂设计和研制的关键问题及其可能调控方向。

1 贵金属催化剂在 CO₂ 乙烷选择氧化脱氢领域的研究现状

贵金属[Au、Ag 和 Pt 族金属(Ru、Pd 等)]的 *d* 电子轨道都未充满,表面易吸附反应物,有利于形成活性中间体,是研究人员较为青睐的催化剂材料^[22]。

Au 对乙烷有较好的催化活性,探究 Au 与载体间的电子相互作用是研究人员关注的方向。TÓTH 等^[23]以 HAuCl₄ 为原料,通过沉积沉淀法制备了 TiO₂、CeO₂ 和 ZnO 负载的 Au 基催化剂,并发现在 Au/TiO₂、Au/CeO₂、Au/ZnO 催化作用下,乙烯产率分别为 45.9%、34.8%、24.4%。这是因为, Au 与氧化物(TiO₂、CeO₂、ZnO)之间存在电子相互作用,在 Au/氧化物界面上,电荷从氧化物转移到 Au,随后得到电荷的 Au 可以向 CO₂ 反键轨道转移电子,

从而形成带负电荷的反应性 CO₂⁻, 促进了 CO₂-ODHE 反应的进行。XIE 等^[24]发现, 在 Au/Ce_{0.9}Y_{0.1} (下标为 Ce 或 Y 与 Au 物质的量比值) 催化剂上乙烷转化率为 20.90%, 乙烯选择性接近 100%, 在 50 h 内没有明显的失活现象。这是由于 Y 以 Y³⁺的形式取代 CeO₂ 晶格中的 Ce⁴⁺, 在催化剂表面形成了大量氧空位, 有利于 CO₂ 的吸附和活化, 提高了催化活性。

研究发现, Pd 基催化剂在 CO₂-ODHE 反应中对断裂乙烷的 C—H 键具有选择性。YANG 等^[25]研究表明, Pd 原子在 CO₂-ODHE 反应中更倾向于选择性断裂乙烷 C—H 键生成乙烯的途径。CH₃CH₃→CH₂=CH₂+H₂ 是乙烷脱氢制乙烯的途径, 而 H₂ 有利于 CO₂ 的活化, CO₂ 则与 H₂ 反应生成 CO 和 H₂O, 推动乙烷脱氢反应向正方向移动。LI 等^[26]发现, 采用浸渍法将 Pd 掺杂到 Pd-Fe/CeO₂ 催化剂中不仅可以降低乙烯生成反应和 CO₂ 活化的能垒, 而且提高了乙烯深度脱氢的能垒, 使得 Pd-Fe/CeO₂ 催化剂对乙烷和 CO₂ 的转化率及乙烯的选择性分别为 9.9%、9.3%和 80.4%。

对于 Pt 基催化剂来说, 由于 Pt 对乙烯具有较高的亲和力, 导致强吸附的乙烯进一步转化为炭质焦炭, 使催化剂快速失活。因此, 降低乙烯在催化剂表面的吸附是抑制结焦的有效策略。NUMAN 等^[27]通过浸渍法将 Ce 掺杂到介孔分子筛上制备了 PtCe@MZ (MZ 代表介孔分子筛) 催化剂, 可以提高乙烷 C—C 键断裂的能垒, 显著抑制了干重整途径, 有利于 CO₂-ODHE 反应进行, 并且反应 8 h 内乙烯产率稳定在 32%。如图 1 所示, 在 PtCe@MZ 催化剂上乙烷更易发生 CO₂-ODHE 反应路径, 并抑制了干重整途径。在 PtCe@MZ 催化剂上乙烯更容易脱附, 降低了表面形成焦炭的可能性。

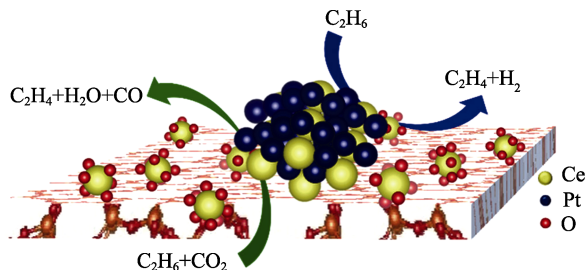


图 1 PtCe@MZ 催化下 CO₂-ODHE 反应的机理示意图^[27]
Fig. 1 Schematic diagram of mechanism of CO₂-ODHE reaction catalyzed by PtCe@MZ^[27]

LARICHEV 等^[28]研究发现, 可通过将电子转移到 Ru 表面, 促进 Ru 的给电子能力或修饰 Ru 的电子结构及几何结构的方法提高催化剂的反应性能。WANG 等^[29]研究表明, 与 Ru/CeO₂ 的乙烯收率

47.6%相比, 以硝酸铯为前驱体制备的 CsRu/CeO₂ 催化剂的乙烯收率 (53.2%) 更高, 并具有优异的抗积炭性, 并且可以稳定保持活性 93 d。这是由于, CeO₂ 中的氧空位参与了 CO₂ 的吸附和活化, 而且 CO₂-ODHE 过程中产生的氢可以将 Ce⁴⁺ 还原成 Ce³⁺, CO₂ 不断地将 Ce³⁺ 氧化为 Ce⁴⁺, 形成氧化还原循环。而且 Cs 和 Ru 与晶体结构中 Ce 的相互作用促进了催化剂氧化还原循环。

综上所述, 贵金属催化剂有较好的 CO₂-ODHE 反应活性和较高的乙烯产率, 但催化剂易积炭失活和原料成本高成为制约其发展的重要因素。调控催化剂活性组分与载体间的电子相互作用, 可以促进电子的转移, 提高对 CO₂ 的吸附和活化能力等策略有助于提高贵金属催化剂的活性、稳定性。

2 过渡金属氧化物催化剂在 CO₂ 乙烷选择氧化脱氢领域的研究现状

与贵金属催化剂相比, 过渡金属氧化物催化剂具有稳定性好、价格较低廉、资源丰富等优点, 在 CO₂-ODHE 反应中被广泛关注, 且取得了较大研究进展^[30]。

2.1 Ni 基催化剂

Ni 基催化剂因在相对低温下的超高活性而备受关注, 但存在抗积炭能力较差, 反应过程易积炭导致活性中心失活等问题^[31]。通过掺杂改变 Ni 基催化剂中氧化物类型及酸性或者控制 Ni 基催化剂的活性相与载体界面位点, 可以增强催化剂对乙烷的活化能力及乙烯的选择性, 提高乙烯产率。

首先, 金属掺杂是调节催化剂活性相组成的主要策略, 并且可以靶向调控表面性质, 提高反应性能。通过掺杂不同价态的金属影响催化剂氧化物的数量和迁移率, 可以提高 NiO 的催化活性^[32]。LI 等^[33]研究发现, 以硝酸铈和硝酸镍为原料, 通过水热法制备的 NiO-CeO₂ 催化剂中, Ni—O 与 Ce—O 之间存在协同作用, Ni²⁺ 会掺杂进入到 CeO₂ 晶格中, 形成 Ni-Ce 固溶体, 使得乙烯产率由 8.67% (CeO₂) 提高到 11.5% (Ni-Ce)。这是因为, 该过程会发生电荷不平衡和晶格畸变, 产生氧空位, 提高晶格氧的迁移率, 并产生可逆的 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 与 Ni²⁺/Ni⁰ 氧化还原对, 促进了 CO₂-ODHE 反应进程中的氧化还原循环。CANCINO-TREJO 等^[34]研究表明, 在 NiO/Al₂O₃ 中浸渍硝酸铁可以制得 NiFe_x/Al₂O₃ 催化剂 (x 为 Fe/Ni 物质的量比值), 改变了催化剂晶粒大小, 并使 Ni 和 Fe 在 NiO 和氧化铝晶格位置发生重排, 形成了更多的四面体 Ni (Th)。反应温度 600 °C 时, NiFe₃₂/Al₂O₃ 在 CO₂-ODHE 反应中乙烷转化率

和乙烯产率分别为 18.4%和 11%，这是因为四面体 Ni (Th) 比八面体 Ni (Oh) 具有更小的晶粒尺寸和 Ni²⁺物种的优势。

其次，活性相的组成和载体之间的相互作用对界面区域的表面性质有重要影响^[17]。在 Ni-FeO_x/CeO₂ 催化剂中 CeO₂ 界面会形成具有重整活性的强亲电氧 (O_{DR})，而 FeO_x 界面可以形成具有脱氢活性的新型弱亲电氧 (O_{ODH})。Ni-FeO_x/CeO₂ 中不同氧物种的催化机理如图 2 所示，O_{ODH} 可以辅助乙烷活化，选择性裁剪乙烷的 C—H 键生成乙烯，O_{DR} 则会同时裁剪乙烷的 C—C 键和 C—H 键生成 CO。因此，采用 FeO_x 可以覆盖 CeO₂ 载体形成供氧缓冲层，可以将 Ni-FeO_x/CeO₂ 催化剂的乙烯选择性和产率提高到 83%和 3.8%^[35]。YAN 等^[21]发现，通过湿浸渍法在 CeO₂ 载体上用硝酸镍和硝酸铁为前驱体合成的 Ni-FeO_x/CeO₂ 催化剂中，Ni-FeO_x 界面可以选择性地剪裁 C—H 键并保留 C—C 键生成乙烯，而 Ni-CeO₂ 界面则剪裁所有的 C—H 和 C—C 键来生成合成气。控制两个活性位点物质的量比可有效地提高催化剂催化乙烯的选择性，Ni-FeO_x/CeO₂ 催化剂的乙烯选择性最高 (72.6%)。THEOFANIDIS 等^[36]发现，以 NiO 为载体用硝酸铁浸渍得到的 Fe/NiO 催化剂中，Fe 和 NiO 之间的界面效应具有选择性断裂乙烷 C—H 键的功能。通过调节催化剂中 Ni/Fe 物质的量比，可以增强 Fe-NiO 之间的界面效应，提高催化选择性，当 Ni/Fe 物质的量比为 1.3 : 1 时，C₂H₄ 产率可达 14.9%。

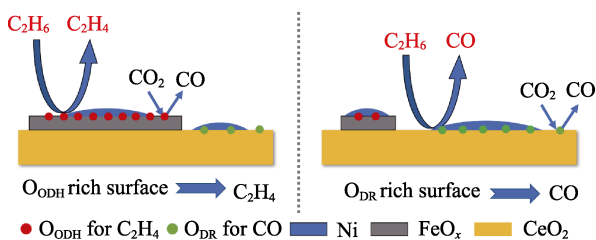


图 2 在 Ni-FeO_x/CeO₂ 表面不同类型的氧催化 CO₂-ODHE 机理示意图^[35]

Fig. 2 Schematic representation of different types of oxygen-catalyzed CO₂-ODHE mechanisms on the Ni-FeO_x/CeO₂ surface^[35]

再者，利用载体暴露的不同晶面，控制活性相与支撑材料界面位点，也是构筑高性能催化剂的重要方式之一。单斜相 ZrO₂ 选择性地暴露的 (-111) 和 (111) 晶面具有更高的氧空位 (O_V) 密度和更强的金属-载体相互作用。通过溶剂热法将活性金属 Fe (硝酸铁) 和 Ni (硝酸镍) 负载在单斜相 ZrO₂ 载体上，可以形成更多高催化活性的 Fe_xZr_{1-x}O₂ 结构，乙烷转化率和乙烯产率可达 21.8%和 17.5%^[37]。

最后，除通过掺杂、调控表面氧物种、界面区域结构、晶面等方式之外，还可以通过改善催化剂的酸碱碱性来提高乙烯产率。SAGAR 等^[38]发现，在 NiO/Al₂O₃ 上浸渍硝酸钙制备的 CaO-NiO/Al₂O₃ 催化剂中，CaO 的加入提高了催化剂的碱性，促进碱性位点上逆水煤气反应的发生，提升了乙烷的转化率。结果表明，CaO-NiO/Al₂O₃ 催化剂的乙烷转化率和乙烯产率分别可达 18.4%和 14.9%。同时，CaO 可以中和催化剂中导致乙烷中 C—C 键裂解的酸性中心，减少结焦的形成，增强催化剂的抗焦炭性和键稳定性。

2.2 Cr 基催化剂

在 Cr 基催化剂的文献报道中，一般认为 Cr³⁺ 和 Cr⁶⁺ 是活性位点，Cr⁶⁺/Cr³⁺ 的比例会影响氧化还原的强度。CO₂-ODHE 反应过程中，Cr⁶⁺ 首先被 C₂H₆ 还原为活性较低的 Cr³⁺，同时被还原的 Cr³⁺ 可以被 CO₂ 再氧化为 Cr⁶⁺，在 Cr⁶⁺ 和 Cr³⁺ 之间形成还原-氧化循环^[39]。

通过增加载体上的羟基数量或在载体中掺杂 Ti 等元素可以有效地提高活性 Cr⁶⁺ 物种的数量，从而提升 CO₂-ODHE 反应活性^[40]。WAN 等^[40]研究发现，采用浸渍法将硝酸铬浸渍在载体硼硅酸盐沸石 (MWW) 中，可制备负载型 CrO_x 催化剂。CrO_x 通过占据羟基的位置而被支撑在 MWW 上，并产生大量高分散的 Cr⁶⁺ 位点。羟基含量越高，活性 Cr⁶⁺ 物种的数量越多，催化剂表现出更高的乙烷转化率 (35.6%) 和乙烯选择性 (94.5%)。同时，在 MWW 沸石上掺杂 Ti 可以提高 Cr 在 MWW 表面的分散度，并使 Cr₂O₃ 转变为易还原的聚合铬酸盐，降低了 Cr³⁺ 物种的数量，增强了催化剂的稳定性。AL-AWADI 等^[41]利用异丙基氧化钛为溶剂，对介孔分子筛 SiO₂ (MCM41) 进行改性得到 Ti/MCM41 载体，并采用浸渍法引入 Cr，制备了 Cr/Ti/MCM41 催化剂。研究发现，通过对载体的改性，提高了 Cr 的分散度以及 Cr 与载体的相互作用，增强了 Cr⁶⁺ 物种的浓度和催化剂的稳定性。

利用高比表面积载体可以提高表面 Cr 位点的分散度，提高催化活性。TALATI 等^[42]发现，将 Cr 负载到用共沉淀法制备的不同质量比的 TiO₂-ZrO₂ 载体上，得到的 Cr/TiO₂-ZrO₂ 催化剂的活性与载体中 TiO₂ 和 ZrO₂ 的质量比有很大的关系。调整 TiO₂ 和 ZrO₂ 的质量比可以改变载体组成，形成颗粒更小，比表面积更高，纳米尺度形貌更均匀的 TiO₂-ZrO₂ 载体，有利于提高活性相的分散度和增强反应物的活化能力，乙烷转化率和乙烯选择性最高可达 34.3%和 97.6%。HE 等^[43]采用湿浸渍法制备了不同 Cr 负载量 (质量分数) 的 Cr/SiO₂ 催化剂。Cr 负载量为 10% 时，乙烷转化率和乙烯选择性最高为

30.53%和 98.64%。但是过量负载 Cr 会增加 Cr₂O₃ 的结晶, 导致活性相的聚集和催化剂粒径增大, 降低 CO₂-ODHE 反应活性。TALATI 等^[44]结果表明, 与等体积浸渍法相比, 共沉淀法制备的 Cr/ZrO₂ 催化剂具有高比表面积、小晶粒尺寸, 活性相分散好和形貌均匀的优点, 反应温度为 700 °C 时, Cr/ZrO₂ (共沉淀法) 催化剂的乙烷转化率和乙烯产率分别为 48%和 43%。

2.3 Co 基催化剂

与其他过渡金属相比, Co 基催化剂具有弱的、可调的 Co—O 键, 表面容易生成氧空位, 但不同 Co 物种对 C—C 键和 C—H 键断裂的选择性不同^[45], 四面体配位 Co²⁺对乙烯的选择性较高。通过调整 Co 的配位环境、Co 离子种类可以调整反应途径, 提高乙烯产率。

Co 离子的配位环境受浓度影响, 催化剂中 Co 含量增加, 四面体配位 Co²⁺与八面体配位 Co²⁺的比例会发生变化。XIAO 等^[46]通过水热法制备了不同 Co 含量的 Co 负载介孔二氧化硅 (HMS) 催化剂。研究发现, 四面体配位 Co²⁺是选择性断裂 C—H 键的优势物种, 八面体配位 Co²⁺则会对乙烷的 C—C 键与 C—H 键都有断裂作用。在 Co-HMS 催化剂中, 随着 Co 负载量的增加, 四面体配位 Co²⁺会增加, 八面体配位 Co²⁺会减少。Co 负载量为 1% (质量分数) 时, 催化剂具有更高的四面体配位 Co²⁺, 乙烯选择性最高为 86.7%。合理调控四面体配位 Co²⁺含量, 提升断裂乙烷 C—H 键速率和乙烯选择性, 更有利于 CO₂-ODHE 反应的稳定进行。

GUO 等^[47]采用离子交换法 (IE) 和湿浸渍法 (IM) 制备了 Co 负载 ZSM-5 (Si/Al 物质的量比值为 14 的沸石) 催化剂, 分别为 CoZ-IE 和 CoZ-IM。在 CO₂-C₂H₆ 体系中 CoZ-IE 和 CoZ-IM 催化剂的反应途径如图 3 所示, 其中 CoZ-IE 上四面体配位的 Co²⁺固定在沸石骨架上, 在反应条件下不能被还原或氧化, 只能作为乙烷解离吸附活化的 Lewis 酸位点, 乙烯是 CoZ-IE 催化剂的主要产物, 乙烯的选择性和产率分别为 84.6%和 38.1%。

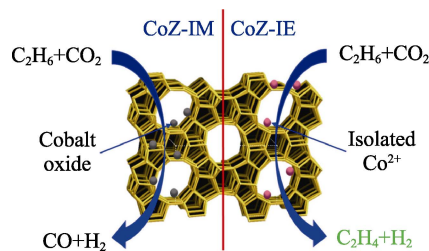


图 3 CoZ-IE 和 CoZ-IM 催化剂在 CO₂-C₂H₆ 体系中反应示意图^[47]

Fig. 3 Schematic representation of reaction of CoZ-IE and CoZ-IM catalysts in CO₂-C₂H₆ system^[47]

在 CoZ-IM 催化剂上存在的 Co³⁺物种会导致乙烷的 C—C 键断裂, 并发生乙烷干重整反应生成 CO 和 H₂。

ZHANG 等^[48]以硝酸钴和 BaCO₃ 粉末为原料, 采用浸渍法制得了 Co-BaCO₃ 催化剂。BaCO₃ 的加入使 Co-BaCO₃ 催化剂形成了缺陷中心并捕获电子, 促进了具有氧化还原循环的 Co⁴⁺—O 物种 (BaCoO₃) 形成, 同时因催化剂由 BaCO₃ 和 BaCoO₃ 组成, BaCO₃ 和 BaCoO₃ 的协同作用也会使乙烯产率 (44.3%) 提高。

2.4 Zn 基催化剂

ZnO 具有环境友好、成本较低, 在已报道的研究中表现出极大潜力, 调节 Zn 基催化剂表面酸碱性质可以提高 CO₂-ODHE 反应活性和乙烯选择性, 然而其反应路径和深入的机理研究还有待探索。

LIU 等^[49]以硝酸锌和 SSZ-13 (SiO₂/Al₂O₃ 物质的量比值为 50 的分子筛) 为原料, 通过浸渍法制得了 ZnO/SSZ-13 催化剂, 其在 CO₂-ODHE 反应中表现出高乙烷转化率 (69%) 和乙烯选择性 (64%)。并且认为, ZnO/SSZ-13 催化剂中 (Zn—O—Zn)²⁺ 活性位点能有效激活乙烷的 C—H 键并对乙基的 β-H 选择性裁剪形成乙烯。而 CO₂ 则和未及时脱附的氢通过形成易解离甲酸盐中间体的方式发生反应, 加速催化剂上吸附氢的脱附, 同时重生 (Zn—O—Zn)²⁺ 活性位点。

LIU 等^[50]通过浸渍法用 K₂O 对 ZnO/SSZ-13 催化剂进行改性, 制得的 ZnO/K₂O/SSZ-13 催化剂乙烷转化率达 57%, 乙烯产率达 45%。K₂O 的加入使 Zn²⁺—OH 的电荷转移到氧物种上, 从而抑制质子转移, 形成弱酸位点, 大大抑制氢解反应, 从而提高了乙烯的产率及催化剂的稳定性。DFT 计算表明, K₂O 的修饰可显著降低 (Zn—O—Zn)²⁺ 位点上 CO₂ 与吸附氢反应的活化能垒, 促进了吸附氢的脱除。

2.5 Ga 基催化剂

Ga 基催化剂在已报道的文献中表现出较好的氧化脱氢能力, 但 Ga 的强酸性易使催化剂产生积炭, 降低催化剂的稳定性^[51]。通过催化剂负载或掺杂其他元素调控其配位形式及酸碱特性对提高催化活性和稳定性具有积极作用。

首先, Ga³⁺的配位环境对 CO₂-ODHE 反应有较大的影响, 而 β-Ga₂O₃ 中包括四面体和八面体配位的 Ga³⁺。SEKI 等^[52]通过共浸渍法将 Ga 和 Ba 负载到 α-Al₂O₃ 上合成了 Ba-Ga-α-Al₂O₃ (Ba/Ga 物质的量比值为 0.10) 催化剂, 具有较高的乙烯选择性 (98%) 和稳定性。这是由于, 乙烯分解形成焦炭发生在四配位 Ga³⁺位点上, 加入适量的 Ba 可以覆盖表面的四配位 Ga³⁺位点, 从而减少积炭形成, 提

升乙烯选择性和稳定性。 β - Ga_2O_3 的高催化活性与表面存在丰富的中强酸位点有关,这些位点由配位不饱和的 Ga^{3+} 组成^[53]。BAHMANPOUR等^[54]以 Al_2O_3 为载体,硝酸镍和硝酸镓为前驱体,制备了 $\text{Ni-Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。研究发现,Ga掺杂不仅可以改善Ni物种的分散状态,而且在 Al_2O_3 表面形成了Ni-Ga层,降低了表面羟基的浓度,抑制乙烷的氢解反应。此外, Ga_2O_3 被认为是催化 CO_2 转化过程的高效活性材料。COLLINS等^[55]利用原位红外光谱发现,氧化镓表面容易吸附活化 CO_2 形成碳酸盐和碳酸氢盐。

其次,改变镓基催化剂的表面酸碱特性也是构筑高性能催化剂的重要方式之一。KOIRALA等^[56]以乙酰丙酮镓和四异丙醇钛为原料,采用火焰合成法制备了 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂。研究表明,随 Ga_2O_3 负载量的增加, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂酸性位点的数量增加,并且酸性位点的强度分布会发生改变,当 Ga_2O_3 负载量为10%(质量分数)时,乙烯产率达22%。如图4所示,高 Ga_2O_3 负载量的催化剂因高酸性表现出严重的结焦和积炭,其会覆盖反应的活性位点,抑制乙烷脱氢过程,从而阻碍 CO_2 -ODHE反应的进行。

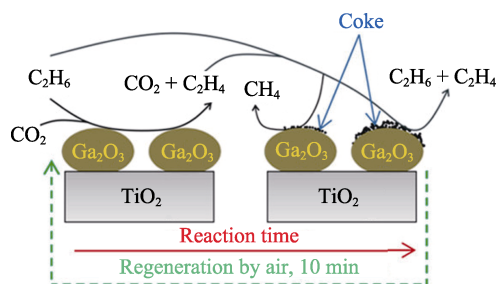


图4 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化下 CO_2 -ODHE反应示意图^[56]

Fig. 4 Schematic diagram of CO_2 -ODHE reaction catalyzed by $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ^[56]

综上所述,在 CO_2 -ODHE反应中不同的过渡金属氧化物催化剂表现出迥异的催化活性。Cr基催化剂与Ni基催化剂由于活性高被广泛研究。Co基、Zn基、Ga基催化剂对环境相对友好,表现出了极大潜力,有待科研人员继续深入研究其反应路线和机制。

3 过渡金属碳化物催化剂在 CO_2 乙烷选择氧化脱氢领域的研究现状

过渡金属碳化物具有类贵金属的特性,虽然其稳定性和活性还有较大提升空间,但显示出的巨大潜力引起了研究人员的关注^[57]。

目前,过渡金属碳化物催化剂的活性位点和反应路径仍存在争议。SOLYMOSI等^[58]探究发现,

$\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ 催化剂催化乙烷的转化率为15%,乙烯的选择性为87%。他们认为, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ 催化剂的活性位点是氧化钼: Mo_2C 首先被 CO_2 部分氧化形成氧化钼与碳化钼的混合物,乙烷与氧化钼上的活性氧反应脱氢生成乙烯和水。理论计算结果表明,在 $\text{Mo}_2\text{C}(001)$ 晶面上乙烷的C—H键断裂生成 C_2H_4 和 H_2 比C—C键断裂生成重整产物CO更有利, Mo_2C 更容易吸附解离氢原子。因此,乙烷优先脱氢形成 CH_3CH_2 —中间体^[59]。

通过掺杂对 Mo_2C 催化剂进行改性,可以提高催化剂的活性和稳定性。YAO等^[60]研究表明,Fe掺杂到 β - Mo_2C 上可以加速催化剂表面氧的形成和稳定,缩短催化诱导周期。1%Fe- Mo_2C (质量分数)催化剂上乙烯的选择性(80%)是 Mo_2C 催化剂的20倍,乙烯产率为6%。这是因为,表面氧修饰的 β - Mo_2C 可以有效地抑制乙烷C—C键的断裂,提高 CO_2 -ODHE的乙烯产率。

4 CO_2 气氛下乙烷氧化脱氢制乙烯催化剂性能调控

催化剂性能调控的关键是表面反应机制的深入认识,目前在 CO_2 -ODHE反应中普遍认可的机理有机理和反应耦合机理两种^[61]。

大多数可变价金属氧化物催化剂(如Mo基^[62]、Ni基^[33]、Co基^[48]、Cr基^[39]等)在 CO_2 -ODHE反应中遵循氧化还原机理:催化剂表面氧物种与乙烷的 β -H反应生成水,同时高价金属氧化物被还原为低价金属氧化物。随后, CO_2 补充催化剂的氧空位生成CO,并将低价金属氧化物氧化到高价,完成氧化还原反应循环^[63]。部分金属氧化物催化剂(如Fe基^[64]、Zn基^[49]、Ga基^[56]等)遵循反应耦合机理:由乙烷脱氢反应($\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$)和逆水煤气变换反应($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)两个连续反应耦合组成的反应路径^[65]。 H_2 与 CO_2 的反应拉动乙烷脱氢反应向正方向移动。

多相催化的复杂性让人们难以辨别真正的活性位,但结构的多样性也给人们提供了广阔的催化性能调控空间。

载体负载是调控催化剂的重要方式之一。载体的选择直接影响金属载体的相互作用和表面氧的存在形式,而且适合的载体能够提供较高的比表面积,提高活性组分的分散度,并稳定催化剂中的活性相^[66]。目前,用于 CO_2 -ODHE反应的主要载体包括金属氧化物(SiO_2 ^[43]、 Al_2O_3 ^[54]、 TiO_2 ^[42]、 ZrO_2 ^[44]等)、分子筛^[40]等。

首先,载体的自身性质会影响催化剂的活性和

CO₂-ODHE 反应路径。BUGROVA 等^[67]通过浸渍法制备了 Cr 负载不同载体催化剂, 发现 Cr 物种的氧化状态受载体性质影响。Al₂O₃ 和 ZrO₂ 可与 CrO_x 形成强相互作用, 抑制催化剂的烧结。CeO₂ 和 Ce_xZr_{1-x}O₂ 的强氧化能力会导致 Cr₂O₃ 大纳米颗粒的形成, 使催化剂结焦积炭。因而, CrO_x/Al₂O₃ 和 CrO_x/ZrO₂ 催化剂的乙烯选择性最高, 分别为 90% 和 80%。其反应路径如图 5 所示, 由产物 CO 与 C₂H₄ 物质的量比可得, CrO_x/Al₂O₃ 催化剂遵循反应耦合机理, 而 CrO_x/ZrO₂、CrO_x/CeO₂ 和 CrO_x/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂遵循氧化还原机理。

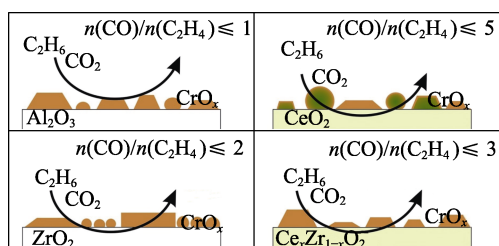


图 5 Cr 在不同载体 (Al₂O₃、ZrO₂、CeO₂、Ce_xZr_{1-x}O₂) 上的 CO₂-ODHE 反应路径^[67]

Fig. 5 CO₂-ODHE reaction path of Cr on different carriers (Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, Ce_xZr_{1-x}O₂)^[67]

其次, 利用载体与活性组分之间的相互作用也是一种有效的调控方法。一方面, 可以利用活性组分与载体间的相互作用来调节界面约束能力^[21]。KOIRALA 等^[22]通过火焰喷雾热解法制备了 Co 负载不同载体 (ZrO₂、TiO₂、SiO₂ 和 TiO₂-ZrO₂) 催化剂。研究发现, Co 在不同载体上表现出不同的还原性。在 ZrO₂、TiO₂ 和 TiO₂-ZrO₂ 载体上, Co 形成可良好还原的 CoO_x (存在 Co³⁺物种), 可以降低乙烯的选择性; 而在 SiO₂ 载体上, Co 物种会高度分散, 并形成含有四面体配位 Co²⁺ 的钴硅酸盐。SiO₂ 负载 Co 催化剂是催化效果最好的催化剂, 乙烷转化率为 46%, 乙烯选择性为 74%, 乙烯收率为 34%。另一方面, 利用活性组分与载体间的相互作用可以改变催化剂的表面电子性能。SKOUFA 等^[68]发现, 在 NiO-Nb₂O₅ 催化剂表面上的亲电氧吸附活化乙烷生成乙基和氢原子, 催化剂的非化学计量氧浓度决定了乙基的进一步反应。非化学计量氧浓度较低时, 乙基会发 β-H 脱除反应生成乙烯; 相反的, 乙基易发生过氧化反应生成 CO₂。ZHANG 等^[20]以 TiO₂ 为载体, 采用光还原法制备了 Pd/TiO₂ 催化剂。研究发现, Pd/TiO₂ 催化剂中由 Pd 的 3d 轨道提供的中间能级和 Pd—O 共价键形成的电子通道有利于将催化剂中的电子激发、转移和分离到 CO₂ 上, 并形成带负电荷的 CO₂⁻, CO₂⁻ 更易与 H⁺ 发生反应, 提高了 CO₂-ODHE 反应活性。

再者, 利用掺杂可以调控催化剂活性和稳定性。在 NiO 中掺杂高价态金属会在晶格发生取代过程并形成固溶体, 减少非化学计量氧, 提高晶格氧含量, 增强对乙烷的 C—H 键的选择性。结果表明, Ni-Nb-O 的乙烯产率最高, 为 46.00%; Ni-Li-O 的乙烯产率最低, 为 8.42%^[69]。LI 等^[70]以 Ce-Zr-O 固溶体为载体, 采用浸渍法制备了不同 K 负载量的 Cr 基催化剂 (KCr/CZ)。在催化剂中掺杂 K 可以生成 K₂CrO₄ 和/或 K₂Cr₂O₇ 相, 促进晶格氧和 Cr⁶⁺ 的富集, 提高催化剂的氧化还原性能。K 还可以提高 Cr 基催化剂的碱度, 增强对乙烷的吸附能力, 从而促进乙烯分子从活性位点解吸, 提高乙烯的选择性。KCr/CZ 催化剂催化乙烷的转化率为 32.0%, 乙烯的选择性为 82.5%, 并且表现出较好的催化稳定性。MARQUART 等^[71]研究表明, 掺杂 (K、Fe、Ni、Pt) 对 Mo_xC_y 催化剂的晶体结构及酸碱特性有不同的影响。K 可以减少催化剂酸位点的数量, 消除 CO₂ 活化中形成的氧表面物种。Fe 则增加表面氧化物物种的稳定性, 从而提高了催化稳定性和乙烯选择性。Ni 的促进作用是通过增加碱性位点的数量, 增强活化 CO₂ 的能力进行。Pt 通过抑制了干重整反应提高乙烷直接脱氢活性。Fe-Mo_xC_y 催化剂的性能最佳, 乙烷转化率 (6.5%) 和乙烯选择性 (81.0%) 最高。

最后, 载体的酸碱性是普遍公认的影响因素之一。SiO₂ 和 TiO₂-ZrO₂ 负载的催化剂具有中强酸性位点, 有利于反应进行, 而 SiO₂-TiO₂ 和 SiO₂-Al₂O₃ 负载的催化剂具有强酸性位点, 易在反应中产生积炭降低乙烯产率^[72]。通过脱铝或增硅的方法控制 Si/Al 比可以调节分子筛载体酸碱性。DENG 等^[73]研究发现, 介孔分子筛 (SBA-15) 负载活性相 CrO_x 的 Cr/SBA-15 催化剂最佳乙烷转化率和乙烯选择性分别为 25.8% 和 81.0%。这是由于 Cr⁶⁺ 物种主要通过取代 Si 形成铬酸盐和重铬酸盐的方式存在于 SBA-15 的骨架中。Cr⁶⁺ 物种有利于激活乙烷的 C—H 键。因此, 提高 SBA-15 分子筛中 Si 含量, 有利于提高催化剂中 Cr⁶⁺ 物种含量使反应沿脱氢的路径进行。

综上所述, 无论是氧化还原机理还是反应耦合机理, 影响催化活性的关键在于催化剂的组成和结构。掺杂是改变催化剂表面化学性质的有效策略; 载体的本身性质、酸碱特性对活性相的分散、还原、炭化及与载体的相互作用也有重要影响。因此, 设计、研制用于 CO₂-ODHE 反应的高效催化剂的核心在于根据对乙烷 C—C 和 C—H 键的选择性剪裁能力, 即 C—H 键的活化能力的调控, 综合考虑活性相、载体及其相互作用对催化剂表面物理化学性质的影响。

5 结束语与展望

能源安全和气候变化促进了社会和公众对可持续发展的思考与探索, CO₂ 不仅是温室气体, 更是重要的 C1 资源, 将其转化为高附加值化学品, 不仅可以减少直接排入大气的 CO₂, 而且能够在一定程度上摆脱能源化工行业对化石资源的依赖, 具有更大的减排潜力。“十四五”是碳达峰的关键期、窗口期, 资源化利用乙烷和 CO₂ 制备高附加值的乙烯为碳资源有效利用、重要化工产品生产以及环境保护等提供了新的发展思路。CO₂-ODHE 反应体系较复杂, 且普遍存在催化剂活性不高, 稳定性不够、再生性能有待提高等问题。因此, 开发具有高活性、高选择性及高稳定性的催化剂至关重要。

本文综述了 CO₂-ODHE 反应中的催化剂及类型, 结合反应机制, 从表面物理化学结构、C—C 和 C—H 键选择剪裁的角度分析了影响反应性能的关键因素和问题。乙烷和 CO₂ 的转化率以及乙烯的选择性强烈依赖于催化剂的组成和结构, 而高效催化剂的开发和研制关键在于对反应路径和表面催化的深入理解。因此, 可以利用原位表征手段和物理化学表征技术, 结合理论计算和动力学模拟, 研究表面催化机理, 有效控制反应路径, 实现乙烷 C—H 和 C—C 键的选择剪裁。基于上述讨论, 未来可通过以下途径对催化剂进行调控:

(1) C—H 键断裂、C—C 键断裂以及积炭反应均为结构敏感反应, 可以利用结构敏感度的差异来调节贵金属的配位数, 如边、角、阶梯等位置, 或优化载体、掺杂等方式提高催化剂的稳定性以及选择性。

(2) 开发高效、稳定、价格低廉的金属氧化物催化剂替代贵金属催化剂, 如调控金属氧化物的酸碱性、氧化还原特性等。

(3) 研制高效活化 CO₂ 以及 C—H 键的双功能催化剂, 实现选择剪裁和氧化还原的合理匹配。

参考文献:

- [1] XIE Z H, XU Y G, XIE M, *et al.* Reactions of CO₂ and ethane enable CO bond insertion for production of C3 oxygenates[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1887.
- [2] LI Y C, LI L Y, SUN W J, *et al.* Porous silica coated ceria as a switch in tandem oxidative dehydrogenation and dry reforming of ethane with CO₂[J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(15): 3501-3509.
- [3] SANCHIS R, DELGADO D, AGOURAM S, *et al.* NiO diluted in high surface area TiO₂ as an efficient catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethane[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 536: 18-26.
- [4] FAIRUZOV D, GERZELIEV I, MAXIMOV A, *et al.* Catalytic dehydrogenation of ethane: A mini review of recent advances and perspective of chemical looping technology[J]. *Catalysts*, 2021, 11(7): 833.
- [5] BORTOLOZZI J P, BANÚS E D, COURTALÓN N L, *et al.* Flexible NiZr-based structured catalysts for ethylene production through ODH of ethane: Catalytic performance enhancement[J]. *Catalysis Today*, 2016, 273: 252-258.
- [6] DUAN Z K (段正康), ZHANG X P (张新平), CHENG N (程娜), *et al.* Recent progresses in catalytic dehydrogenation over layered double hydroxides[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 7-16.
- [7] CHU B Z, AN H, NIJHUIS T A, *et al.* A self-redox pure-phase M1 MoVNbTeO/CeO₂ nanocomposite as a highly active catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 329: 471-478.
- [8] BISWAS A N, XIE Z, CHEN J G. Can CO₂-assisted alkane dehydrogenation lead to negative CO₂ emissions[J]. *Joule*, 2022, 6(2): 269-273.
- [9] ELBADAWI A H, BA-SHAMMAKH M S, AL-GHAMDI S, *et al.* A fluidizable VO_x/γ-Al₂O₃-ZrO₂ catalyst for the ODH of ethane to ethylene operating in a gas phase oxygen free environment[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 145: 59-70.
- [10] YUSUF S, NEAL L, HARIBAL V, *et al.* Manganese silicate based redox catalysts for greener ethylene production via chemical looping-oxidative dehydrogenation of ethane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232: 77-85.
- [11] YUSUF S, NEAL L M, LI F. Effect of promoters on manganese-containing mixed metal oxides for oxidative dehydrogenation of ethane via a cyclic redox scheme[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(8): 5163-5673.
- [12] GAO Y F, NEAL L, DING D, *et al.* Recent advances in intensified ethylene production-A review[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(9): 8592-8621.
- [13] ZENG L, CHENG Z, FAN J A, *et al.* Metal oxide redox chemistry for chemical looping processes[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2018, 2(11): 349-364.
- [14] MUKHERJEE D, PARK S E, REDDY B M. CO₂ as a soft oxidant for oxidative dehydrogenation reaction: An eco benign process for industry[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2016, 16: 301-312.
- [15] ANSARI M B, PARK S E. Carbon dioxide utilization as a soft oxidant and promoter in catalysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(11): 9419-9437.
- [16] MYINT M, YAN B, WAN J, *et al.* Reforming and oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ as a soft oxidant over bimetallic catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 343: 168-177.
- [17] JEONG M H, SUN J, YOUNG H G, *et al.* Successive reduction-oxidation activity of FeO_x/TiO₂ for dehydrogenation of ethane and subsequent CO₂ activation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 270: 118887.
- [18] GAMBO Y, ADAMU S, TANIMU G, *et al.* CO₂-mediated oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins: Advances and perspectives in catalyst design and process improvement[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 623: 118273.
- [19] XIE Z H, TIAN D, XIE M, *et al.* Interfacial active sites for CO₂ assisted selective cleavage of C—C/C—H bonds in ethane[J]. *Chem*, 2020, 6(10): 2703-2716.
- [20] ZHANG R H, WANG H, TANG S Y, *et al.* Photocatalytic oxidative dehydrogenation of ethane using CO₂ as a soft oxidant over Pd/TiO₂ catalysts to C₂H₄ and syngas[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(10): 9280-9286.
- [21] YAN B H, YAO S Y, KATTEL S, *et al.* Active sites for tandem reactions of CO₂ reduction and ethane dehydrogenation[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, 115(33): 8278-8283.
- [22] KOIRALA R, BUECHEL R, PRATSINIS S E, *et al.* Silica is preferred over various single and mixed oxides as support for CO₂-assisted cobalt-catalyzed oxidative dehydrogenation of ethane[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 527: 96-108.
- [23] TÓTH A, HALASI G, SOLYMOSI F. Reactions of ethane with CO₂ over supported Au[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 330: 1-5.
- [24] XIE Q, MIAO C X, LEI T Q, *et al.* Dehydrogenation of ethane assisted by CO₂ over Y-doped ceria supported Au catalysts[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2020, 132(1): 417-429.

- [25] YANG Z Q, LAN Y, YAN Y F, *et al.* Activation pathway of C—H and C—C bonds of ethane by Pd atom with CO₂ as a soft oxidant[J]. *Chemistryselect*, 2019, 4(33): 9608-9617.
- [26] LI X Q, YANG Z Q, ZHANG L, *et al.* Effect of Pd doping in (Fe/Ni)/CeO₂ catalyst for the reaction path in CO₂ oxidative ethane dehydrogenation/reforming[J]. *Energy*, 2021, 234: 121261.
- [27] NUMAN M, EOM E, LI A, *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ as a soft oxidant over a PtCe bimetallic catalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(15): 9221-9232.
- [28] LARICHEV Y V. Effect of Cs⁺ promoter in Ru/MgO catalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(3): 631-635.
- [29] WANG X Y, WANG Y X, ROBINSON B, *et al.* Ethane oxidative dehydrogenation by CO₂ over stable CsRu/CeO₂ catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 413: 138-149.
- [30] OTROSHCHENKO T, JIANG G, KONDRATENKO V A, *et al.* Current status and perspectives in oxidative, non-oxidative and CO₂-mediated dehydrogenation of propane and isobutane over metal oxide catalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(1): 473-527.
- [31] LIU C J, YE J Y, JIANG J J, *et al.* Progresses in the preparation of coke resistant Ni-based catalyst for steam and CO₂ reforming of methane[J]. *ChemCatChem*, 2011, 3(3): 529-541.
- [32] QIAO A L, KALEVARU V N, RADNIK J, *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over Ni-Nb-M-O catalysts: Effect of promoter metal and CO₂-admixture on the performance[J]. *Catalysis Today*, 2016, 264: 144-151.
- [33] LI L Y, TAN R J, LUO S Z, *et al.* Controlled reaction depth by metal (M=Fe, Ni, Mn and Ti) doped ceria in selective oxidation of ethane with carbon dioxide[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2022, 635: 118565.
- [34] CANCINO-TREJO F, SANTES V, CARDENAS J A A, *et al.* Active Ni and Fe species on catalysts Ni/Al₂O₃ and NiFe/Al₂O₃ for the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane to ethylene assisted by CO₂[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, 12: 100404.
- [35] GUO M, FENG K, WANG Y, *et al.* Unveiling the role of active oxygen species in oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ over NiFe/CeO₂[J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(13): 3119-3131.
- [36] THEOFANIDIS S A, KASUN KALHARA GUNASOORIYA G T, ITSKOU I, *et al.* On-purpose ethylene production via CO₂-assisted ethane oxidative dehydrogenation: Selectivity control of iron oxide catalysts[J]. *ChemCatChem*, 2022, 14(14): e202200032.
- [37] LI X Q, YANG Z Q, ZHANG L, *et al.* Influence of ZrO₂ crystal structure on the catalytic performance of Fe-Ni catalysts for CO₂-assisted ethane dehydrogenation reaction[J]. *Fuel*, 2022, 322: 124122.
- [38] SAGAR T V, SURENDAR M, PADMAKAR D, *et al.* Selectivity reversal in oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ on CaO-NiO/Al₂O₃ catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2016, 147(1): 82-89.
- [39] SHI X J, JI S F, WANG K. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene with carbon dioxide over Cr-Ce/SBA-15 catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2008, 125(3): 331-339.
- [40] WAN T Y, JIN F, CHENG X J, *et al.* Influence of hydrophilicity and titanium species on activity and stability of Cr/MWW zeolite catalysts for dehydrogenation of ethane with CO₂[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2022, 637: 118542.
- [41] AL-AWADI A S, EL-TONI A M, AL-ZAHRANI S M, *et al.* Role of TiO₂ nanoparticle modification of Cr/MCM41 catalyst to enhance Cr-support interaction for oxidative dehydrogenation of ethane with carbon dioxide[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 584: 117114.
- [42] TALATI A, HAGHIGHI M, RAHMANI F. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene by carbon dioxide over Cr/TiO₂-ZrO₂ nanocatalyst: Effect of active phase and support composition on catalytic properties and performance[J]. *Advanced Powder Technology*, 2016, 27(4): 1195-1206.
- [43] HE Y, YANG Z Q, LIU Z L, *et al.* Research on the selectivity and activity of ethane oxidation dehydrogenation with CO₂ on Cr-based catalyst[J]. *Chemistryselect*, 2020, 5(7): 2232-2239.
- [44] TALATI A, HAGHIGHI M, RAHMANI F. Impregnation vs. coprecipitation dispersion of Cr over TiO₂ and ZrO₂ used as active and stable nanocatalysts in oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene by carbon dioxide[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(50): 44195-44204.
- [45] TYO E C, YIN C, DI VECE M, *et al.* Oxidative dehydrogenation of cyclohexane on cobalt oxide (Co₃O₄) nanoparticles: The effect of particle size on activity and selectivity[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(11): 2409-2423.
- [46] XIAO F, GUO D, ZHAO F G, *et al.* Catalytic oxidative dehydrogenation of ethane using carbon dioxide as a soft oxidant over Co-HMS catalysts to ethylene[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2022, 17(5): e2804.
- [47] GUO H Y, HE H, MIAO C X, *et al.* Ethane conversion in the presence of CO₂ over Co-based ZSM-5 zeolite: Co species controlling the reaction pathway[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 519: 112155.
- [48] ZHANG X, YE Q, XU B Q, *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethane over Co-BaCO₃ catalysts using CO₂ as oxidant: Effects of Co promoter[J]. *Catalysis Letters*, 2007, 117(3): 140-145.
- [49] LIU J X, HE N, ZHANG Z M, *et al.* Highly-dispersed zinc species on zeolites for the continuous and selective dehydrogenation of ethane with CO₂ as a soft oxidant[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(5): 2819-2830.
- [50] LIU J X, ZHANG Z M, JIANG Y L, *et al.* Influence of the zeolite surface properties and potassium modification on the Zn-catalyzed CO₂-assisted oxidative dehydrogenation of ethane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 304: 120947.
- [51] LI G M, LIU C, CUI X G, *et al.* Oxidative dehydrogenation of light alkanes with carbon dioxide[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(2): 689-707.
- [52] SEKI H, SAITO H, TOKO K, *et al.* Effect of Ba addition to Ga- α -Al₂O₃ catalyst on structure and catalytic selectivity for dehydrogenation of ethane[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 581: 23-30.
- [53] XIE Q, MIAO C X, HUA W M, *et al.* Ga-doped MgAl₂O₄ spinel as an efficient catalyst for ethane dehydrogenation to ethylene assisted by CO₂[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(31): 11707-11714.
- [54] BAHMANPOUR A M, NUGUID R J G, SAVEREIDE L M, *et al.* Restructuring Ni/Al₂O₃ by addition of Ga to shift product selectivity in CO₂ hydrogenation: The role of hydroxyl groups[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 57: 101881.
- [55] COLLINS S E, BALTANÁS M A, BONIVARDI A L. Infrared spectroscopic study of the carbon dioxide adsorption on the surface of Ga₂O₃ polymorphs[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(11): 5498-5507.
- [56] KOIRALA R, BUECHEL R, KRUMEICH F, *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ over flame-made Ga-loaded TiO₂[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 5(2): 690-702.
- [57] WANG Q (王启). Exploration on the preparation of ethylene by oxidative dehydrogenation of ethane over Nb and Mo catalysts[D]. Xi'an: Northwest University (西北大学), 2022.
- [58] SOLYMOSSI F, NÉMETH R. The oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ over Mo₂C/SiO₂ catalyst[J]. *Catalysis Letters*, 1999, 62(2): 197-200.
- [59] POROSOFF M D, MYINT M N Z, KATTEL S, *et al.* Identifying different types of catalysts for CO₂ reduction by ethane through dry reforming and oxidative dehydrogenation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(51): 15501-15505.
- [60] YAO S Y, YAN B H, JIANG Z, *et al.* Combining CO₂ reduction with ethane oxidative dehydrogenation by oxygen-modification of molybdenum carbide[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(6): 5374-5381.
- [61] RAHMAN S T, CHOI J R, LEE J H, *et al.* The role of CO₂ as a mild oxidant in oxidation and dehydrogenation over catalysts: A review[J]. *Catalysts*, 2020, 10(9): 1075.
- [62] SONG G Z, WANG Q, YANG L, *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ over Mo/LDO catalyst: The active species of Mo controlled by LDO[J]. *Catalysts*, 2022, 12(5): 493.