JOURNAL OF FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
Volume 54, Issue 3, March 2026

燃料化学学报(中英文)
Journal of Fuel Chemistry and Technology

Cite this article as: J Fuel Chem Technol, 2026, 54, 20250231

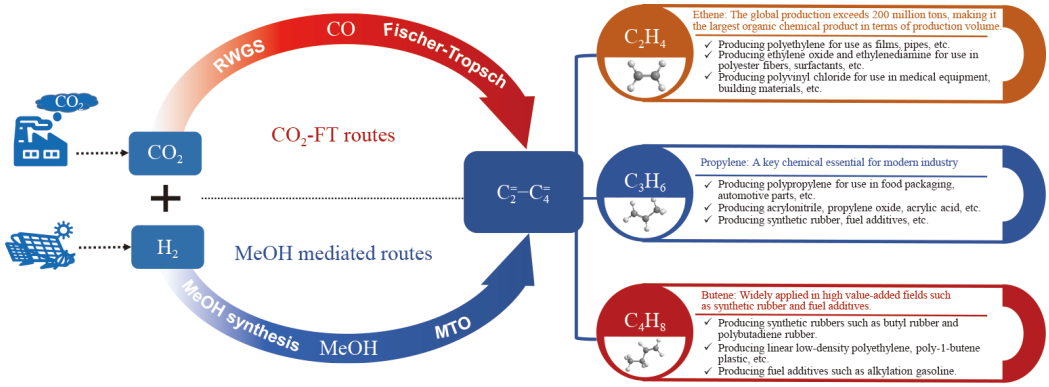
REVIEW

CO_2 加氢制备低碳烯烃的研究进展

张　倩[1,2]，王　森[1,*]，张天釜[3,*]，许　林[3]，董　梅[1]，樊卫斌[1,*]

（1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤炭高效低碳利用国家重点实验室，山西太原 030001；2. 中国科学院大学，北京 100049；
3. 国家电投集团科学技术研究院有限公司，北京 102209）

摘　要：CO_2 加氢制低碳烯烃过程的开发和应用不仅可以减缓因温室气体大量排放而带来的环境问题，同时也开辟了制备重要化学品的新路线。由于 CO_2 分子高度稳定，实现其高效且定向活化和转化极具挑战。本工作综述了当前 CO_2 加氢制低碳烯烃的研究进展，重点分析了费托合成（CO_2-FTO）路线和甲醇中间体（CO_2-MTO）路线的优缺点。介绍了影响 CO_2 活化和低碳烯烃生成的关键因素，包括助剂种类、载体结构以及表面缺陷位点浓度等。同时，研究了分子筛孔道结构和酸性对甲醇转化制烯烃的影响机制。



关键词：CO_2 加氢；低碳烯烃；费托合成路线；甲醇中间体路线
中图分类号：O643; TQ519　　**文献标识码：**A

Recent advances in CO_2 hydrogenation to light olefins

ZHANG Qian[1,2], WANG Sen[1,*], ZHANG Tianfu[3,*], XU Lin[3], DONG Mei[1], FAN Weibin[1,*]

[1] State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;
[2] University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
[3] State Power Investment Corporation Research Institute, Co., Ltd., Beijing 102209, China

Abstract: The successful development and application of CO_2 hydrogenation to light olefins can not only alleviate the environmental issues caused by the massive emission of greenhouse gases, but also open up a new way for the preparation of important high-value chemicals. Due to the chemical inertness of CO_2 molecules, selectively activation and conversion of CO_2 into target light olefins remain highly challenging. In this work, we review the current research progress in the hydrogenation of CO_2 to light olefins, with a focus on analyzing the advantages and disadvantages of the Fischer-Tropsch synthesis (CO_2-FTO) route and the methanol intermediate (CO_2-MTO) route. The key factors, such as the type of additives, the structure of the carrier and the concentration of surface defect sites, affecting the activation of CO_2 and the formation of light olefins are discussed in detail. Meanwhile, essential role of the pore structure and acidity of zeolites in conversion of methanol intermediates to olefins is analyzed.

Key words: CO_2 hydrogenation; light olefins; Fischer-Tropsch synthesis route; methanol intermediate route

Received: 2025-09-10; Revised: 2025-10-07
Foundation items: Supported by National Key R&D Program of China (2023YFB4103102) and National Natural Science Foundation of China (22272195, 22322208, U22A20431).
国家重点研发计划 (2023YFB4103102) 和国家自然科学基金 (22272195, 22322208, U22A20431) 资助
* Corresponding author.　Tel: 0351-4046092, E-mail: wangsen@sxicc.ac.cn, zhangtianfu@spic.com.cn, fanwb@sxicc.ac.cn.
DOI: 10.3724/2097-213X.2025.JFCT.0026　CSTR: 32157.14.2097-213X.2025.JFCT.0161

随着全球经济的快速发展以及人口数量的急剧增长,导致了煤、石油和天然气等化石资源的大量消耗,进而造成了二氧化碳(CO_2)排放量的迅速增高。大气中 CO_2 的体积分数从 1900 年的 2.95×10^{-4} 急剧攀升至当前的 4.26×10^{-4}[1],进而诱发了全球气候变暖、海洋生态系统破坏以及多种极端气候频发等严重的环境问题[2−3]。因此,CO_2 减排是当前石油化工和煤化工行业可持续发展面临的重大挑战。为此,CO_2 的捕获、存储与资源化利用(简称 CCUS/CCU)成为当前研究的焦点。由于 CO_2 自身是一种清洁、无毒的含碳资源,通过催化转化、电化学还原、生物固碳等多路径,可将 CO_2 定向转化为高附加值化学品(如烯烃、芳烃和液化石油气)[4−8]、清洁燃料(如汽油、柴油和航空煤油)[9−10]或新型材料(如聚碳酸酯)[11]。该过程的实现不仅可以降低大气中 CO_2 含量、缓解温室效应,同时也开辟了一条制备重要化学品的新路线,是实现"碳中和"的有效途径之一[12]。

在这些烃类化合物和含氧化学品中,低碳烯烃($C_2^=-C_4^=$)是石油化工行业的重要原材料(约占据基础化学品的 60%),广泛应用于生产塑料、合成橡胶、溶剂及精细化学品。随着石油资源的日益减少,由石油路线制取乙烯和丙烯等低碳烯烃变得日趋紧张(图 1);同时,传统石脑油裂解工艺生产低碳烯烃每年排放 CO_2 超 5 亿吨,面临严峻的碳减排压力[13]。相比之下,通过催化加氢的方式,转化 CO_2 制备高附加值的低碳烯烃提供了一种可持续的替代方案。该路线使得 CO_2 从化石资源利用的终端排放废弃物转变为了生产高附加值化学品的碳源,兼具缓解化石资源过度依赖与促进碳中和的双重价值。然而,该过程面临热力学平衡限制与动力学活性低的挑战。

CO_2 分子高度稳定(C=O 键解离能高达 750 kJ/mol),将其定向活化转化需要克服较高能垒[14]。目前,转化 CO_2 可以通过光催化、电催化和热催化等方式实现。光催化和电催化 CO_2 还原(简称 CO_2RR)过程属于新兴技术领域,具有反应条件温和以及能耗低的优势,但较低的反应效率制约了其大规模工业应用。相较而言,CO_2 热催化加氢过程则表现出了更高的反应活性和产物收率,并且过程较易放大,有望成为未来工业化的首选途径。CO_2 加氢制低碳烯烃主要包括了两类技术路线:CO_2-FTO 路线,该过程耦合了逆水煤气变换(RWGS)和费托合成(FTS)两个步骤;CO_2-MTO 路线,该途径主要涉及到 CO_2 加氢制甲醇以及甲醇转化制烯烃的串联反应过程(图 1)[15]。

1 CO_2-FTO 路线制低碳烯烃研究进展

CO_2-FTO 路线制备低碳烯烃是一个涉及多步反应的复杂催化过程。该过程主要由两个反应耦合而成:CO_2 经 RWGS 反应被还原为一氧化碳(CO)中间体(式(1));生成的 CO 进一步发生费托合成(FTO)反应生成不同的烃类产物(式(2)、式(3))。从热力学角度分析,RWGS 反应是吸热的($\Delta H>0$),而 FTO 过程则是放热反应($\Delta H<0$),较高的温度有利于 RWGS 反应的平衡正向移动,而较低温度则从热力学上促进了 FTO 反应进行。值得注意的是,当这两个反应被整合到同一个反应器内,下游 FTO 反应对 CO 中间体的持续消耗将显著改变 RWGS 反应的平衡状态。根据 Le Chatelier 原理,这种 CO 中间体的原位消耗将产生明显的驱动效应,有利于促进 RWGS 反应持续向产物生成方向进行,从而提高 CO_2 转化率和低碳烯烃收率。

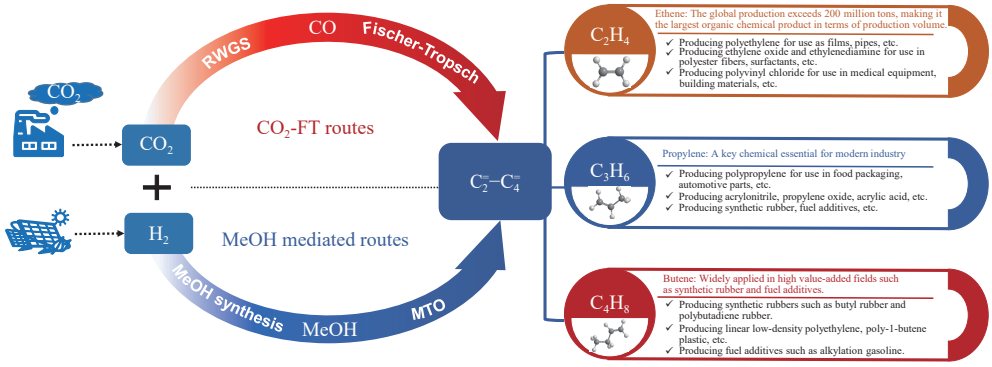


图 1 CO_2 加氢制备低碳烯烃的反应路线示意图以及乙烯、丙烯和丁烯在石油化工和煤化工行业中的主要用途

Fig. 1 Schematic diagram of the reaction pathway of CO_2 hydrogenation to light olefins and the primary applications of ethylene, propylene and butene in the petrochemical and coal chemical industries

RWGS 反应:

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O \quad \Delta H_{298K} = +41\ \mathrm{kJ/mol} \quad (1)$$

FTO 反应(以合成乙烯和丙烯为例):

$$2CO + 4H_2 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2O \quad \Delta H_{298K} = -210\ \mathrm{kJ/mol} \quad (2)$$

$$3CO + 6H_2 \rightarrow C_3H_6 + 3H_2O \quad \Delta H_{298K} = -373\ \mathrm{kJ/mol} \quad (3)$$

目前,铁基催化剂因其储量丰富且成本低廉而被广泛用于 CO_2-FTO 反应体系制备低碳烯烃。其中,氧化铁(FeO_x)特别是 Fe_3O_4 被认为是催化 RWGS 反应的主要活性相[16],而碳化铁(Fe_xC)有利于发生 CO 解离和 C−C 耦合,进而驱动了费托合成(FTS)反应生成低碳烯烃[17]。CO_2-FTO 反应中的碳链增长模式或途径,主要遵循经典的 Anderson-Schulz-Flory(简称 ASF)分布规则。这导致了低碳烯烃选择性很难超过 58%,而甲烷选择性可达 25% 以上;同时,产物中还存在大量的 C_{5+} 长链烃类。因此,在提升铁基催化剂 RWGS 反应性能的同时,需要精准调控其 FTO 反应中的碳链增长能力(α 值),从而优化产物分布,最大程度上提升低碳烯烃的选择性。

表 1 汇总了常见的用于 CO_2-FTO 过程的 Fe 基催化剂的催化活性和产物选择性。在 CO_2 加氢过程中,铁物质经历了多次的相转变过程,导致了多种 FeO_x 和 Fe_xC 物种的共存。Zhang 等[18]通过原位拉曼(Raman)和原位 X 射线衍射仪(XRD)探究了 FeO_x 催化剂在 CO_2 加氢过程中的动态结构演变过程。研究表明,通入 CO_2 和 H_2 后,会诱导 α-Fe_2O_3 和 γ-Fe_2O_3 分别转化生成 χ-Fe_5C_2 和 θ-Fe_3C。其中,χ-Fe_5C_2 在催化 C−C 偶联过程中需要克服的能垒较高,并且烯烃在其表面的吸附能力较弱,从而有利于低碳烯烃选择性的提高,而降低了烷烃和 C_{5+} 长链烃的生成;相比之下,θ-Fe_3C 展现出更高的 CO_2 吸附能和更强的碳链增长能力,有利于生成较长碳链的产物,进而展现出较高的 C_{5+} 选择性。Ye 等[19]采用反溶剂结晶法(Microemulsion anti-solvent extraction strategy)将 $Fe(NO_3)_3$ 溶液包封在微滴中,使得 $Fe(NO_3)_3$ 分布更加均匀,从而在渗碳后诱导 Fe_3O_4 与 χ-Fe_5C_2 被束缚在纳米颗粒中;两者的亲密接触促进了 CO 中间体从 Fe_3O_4 表面快速溢流至 χ-Fe_5C_2 表面,有利于低碳烯烃的生成。Zhang 等[20]合成了 0.8Fe@0.28F-MC+0.02K 催化剂,其中,FeO-Fe_3C 活性位点被限域在了氟(F)掺杂的石墨烯内。

表 1 基于 CO_2-FTO 路线制备低碳烯烃的不同 Fe 基催化剂反应性能

Table 1 Catalytic performance of various Fe-based catalysts for CO_2 hydrogenation to light olefins via the CO_2-FTO pathway

Catalyst	t/℃	p/MPa	H_2/CO_2	GHSV[a]/(mL·g^{-1}·h^{-1})	x_{CO_2}[b]/%	s_{CO}[c]/%	$s_{C_2^=-C_4^=}$[d](include CO)/%	$Y_{C_2^=-C_4^=}$[e]/%	Ref.
K-Fe-Co-Zr fibers	400	3	3	7200	42	−	30.00	12.60	[21]
FeNa	320	3	3	2000	40.5	13.5	40.31	16.33	[22]
$CuFeO_2$	300	1	3	1800	18.1	31.9	39.70	7.19	[23]
Fe_3O_4/γ-Fe_2O_3	270	0.5	3	2700	38	12	35.00	13.30	[24]
Mn-Na/Fe	320	3	3	2040	38.6	11.7	30.20	11.66	[25]
Mn-Fe_3O_4	350	2	3	4000	44.7	9.4	41.86	18.71	[26]
Fe-Co-Zn/K-Al_2O_3	340	2.5	4	9000	46.5	5.5	40.40	18.79	[27]
Fe-Zr-K	320	2	3	1000	54.36	3.0	52.02	28	[28]
K-Fe-Ti	320	2	3	1000	36.3	33	39.73	14.42	[29]
FeK/SWNTs	340	2	2	9000	52.7	9.6	20.34	10.72	[30]
FeCoZrKO	310	4	2	1500	55	50	31.74	17.46	[31]
Fe-K/Ca-ZSM-5	375	3	3	5000	46.6		37.77	17.60	[32]
FeMnNa	340	2	3	12000	35	18.1	28.17	9.86	[33]
Na-$CoFe_2O_4$/CNT	340	1	3	3600	34	20	31.20	10.61	[34]
Na-FeZn	320	3	3	4000	37.5	11.5	32.66	12.25	[35]
Mn/Na-Fe_3O_4	320	0.5	3	−	27	26.8	29.50	7.96	[36]
0.05Na/$CaFe_2O_4$	360	1.5	3	3600	49.72	−	39.29	19.53	[37]
7Na2CoFe	380	3	3	100000	25.6	32.0	47.57	12.18	[38]

[a]: gas hourly space velocity; [b]: CO_2 conversion; [c]: CO selectivity; [d]: light olefins selectivity in all products (include CO); [e]: yield of light olefins.

该催化剂在 320 ℃、3 MPa 的反应条件下展现出优异的制备低碳烯烃催化性能: CO_2 转化率达 42.6%, $C_2^=-C_4^=$选择性为 53.4%。作者针对催化剂结构-性能关联进行了深入研究, 结果证实 F 的存在有利于 FeF_2 中间体生成, 促进 Fe 物种还原生成金属态 Fe, 并进一步诱导形成具有中等电子密度的 Fe_3C 活性物种, 加速了 $C_2^=-C_4^=$生成; 同时, F 掺杂降低了催化剂的表面亲水性, 有效抑制了水蒸气对 Fe_3C 的侵蚀, 显著提高了 Fe_3C 活性物种的稳定性; 另一方面, F 的存在还提高了 FeO 活性物种氧空位(Ov)密度的增加, 促进 CO_2 反应分子的吸附和解离, 为后续碳链增长反应提供了充足的碳源。

1.1 助剂的作用

碱金属(如 Na、K 等)作为电子助剂, 在提高 Fe 基催化剂 CO_2 加氢制烯烃反应性能方面发挥着关键作用。研究表明, 碱金属在 Fe 基催化剂体系中具有多重促进作用: 作为电子供体, 提高 Fe 物种电子密度、促进 Fe 氧化物吸附 CO_2, 从而提升了催化活性; 降低 Fe 催化剂表面氢(H)覆盖度, 提高催化剂的表面碳氢(C/H)比, 抑制了烯烃深度加氢, 避免了烷烃的大量生成。Wang 等[39]研究了不同碱金属助剂(Li、Na、K、Rb 和 Cs)对 Fe/ZrO_2 催化性能的影响。除了 Li 之外, 其余碱金属均可以明显抑制甲烷和低碳烷烃的生成。值得注意的是, 引入 Na、K 或 Cs, 还可以显著提高 CO_2 的转化率。其中, K 改性的 Fe/ZrO_2 催化剂表现出最优异的催化性能, 其 CO_2 转化率为 43%, $C_2^=-C_4^=$选择性为 44%, 高于其他碱金属助剂改性的样品。在反应过程中, K 助剂的存在促进了更多 χ-Fe_5C_2 活性相的生成, 有利于发生 C−C 耦合; 同时, K 的存在还调节了铁催化剂表面加氢能力, 抑制了烯烃的过度加氢, 进而大幅提高了低碳烯烃选择性。Wei 等[40]制备了一系列不同 Na 含量的 Fe_3O_4 纳米催化剂, 考察了 Na 助剂含量对催化剂反应性能的影响。研究发现, Na 助剂的存在提高了催化剂表面碱性和 Fe 碳化程度, 促进$C_2^=-C_4^=$生成。其中, Na 负载量为 1.18% 的 FeNa(1.18) 催化剂表现出更加优异的催化活性; 在 320 ℃、3 MPa 反应条件下, CO_2 转化率为 40.5%, $C_2^=-C_4^=$选择性为 46.6%, 其中, 烯烃/烷烃比高达 6.2。Liang 等[41]的研究同样表明, 在 Fe 基催化剂中引入 Na 助剂显著增强了 CO_2 吸附能力, 促进 Fe_5C_2 活性物种的生成并有效抑制了烯烃二次加氢等副反应。近年来, 一些研究证实, 碱金属助剂通过调节 Fe 活性相组成和电子状态来影响产物分布。Liu 等[36]通过 XPS 和 DFT 理论计算指出 Na 助剂可以向 Fe 传递电子, 促进了更多碳化铁的产生, 进而提高了线性 α-烯烃的选择性。这种产物分布调控效应, 主要归因于铁物质表面电子的富集, 促进了 CO 的解离以及表面短烷基金属中间体发生 β-H 消除反应, 有效抑制了烯烃的过度加氢。

过渡金属助剂(如 Cu、Mn、Zn、Ca 和 Co 等)的引入可有效调控 Fe 基催化剂的电子与几何结构, 从而显著增强其在 CO_2 加氢中的催化性能。在 Fe 基催化剂中引入 Cu 助剂可以促进逆水煤气反应, 进而提高 CO_2 活化速率。Bradley 等[42]探究了 Cu 助剂引入对 K-Fe/Al_2O_3 催化剂的催化性能和物相结构的影响。研究发现, 引入 10% 的 Cu 可以大幅提高 CO_2 转化率, 同时降低 CH_4 和 CO 选择性, 且催化剂保持了较高的结构稳定性。当 Cu 负载量进一步增加至 30% 时, FeO_x 组分与 Cu 发生相分离, 导致金属铜(Cu^0)物种的大量生成; 这些金属 Cu^0 物种的存在会导致烯烃的二次加氢反应, 进而造成烷烃选择性上升。

Mn 助剂同样被大量用于修饰 Fe 基催化剂 CO_2 加氢反应性能。Jiang 等[26]制备了 Mn-Fe_3O_4 催化剂, 在 350 ℃、2 MPa 反应条件下展现出优异的催化活性: CO_2 转化率为 44.7%, $C_2^=-C_4^=$选择性达 46.2%, 烯烃/烷烃比(O/P)为 6.5%, 同时副产物 CO 选择性被有效抑制到 9.4%。进一步的研究表明, Mn 助剂的引入, 增强了 CO_2 分子吸附能力, 加速了 CO_2 分子中的 C=O 键的活化; 同时, Mn 的存在也可以抑制烯烃的过度加氢反应。Liang 等[25]发现, 在 Na 修饰的 Fe 催化剂中进一步引入 Mn 助剂可明显提高$C_2^=-C_4^=$选择性, 并降低 C_{5+}的生成。这是因为 Mn 助剂的引入起到双重促进作用: Mn 助剂的存在可有效促进 Fe_5C_2 活性物种的生成, 有利于 CO 解离; Fe 和 Mn 之间的相互作用显著降低了催化剂表面 CO 吸附量和吸附强度, 抑制了链增长能力, 提高$C_2^=-C_4^=$选择性。Liu 等[36]发现, 加入 Mn 助剂有利于 Fe 物质还原; 因为 MnO 存在氧空位, 驱动了临近的 FeO_x 中的氧溢流到 MnO 的空位中。同时, Mn 助剂促进了 Fe 催化剂表面的短链烷基中间体(CH_x)的产生, 并快速耦合生成$C_2^=-C_4^=$。Yang 等[43]通过原位表征技术揭示了 Mn 助剂对 Fe 基催化剂结构演化的调控机制。研究证实, Mn 的存在降低了 Fe 的还原和渗碳速率,

特别是在 300 ℃ 低温条件下，显著影响了 Fe_xC_y 的含量，进而调节了催化剂表面 C/H 比，有利于避免 $C_2^=-C_4^=$ 的过度加氢。

Zn 助剂在 Fe 基催化剂中主要发挥改善 Fe 物相组成、提升催化剂反应活性的作用。Yang 等[35]的研究证明了 Zn 助剂的引入调控了 Fe 的还原和碳化速率，有利于形成 Fe_3O_4 和 Fe_5C_2 等关键活性相。结合丙烯脉冲实验和 DFT 计算进一步证实，所形成的 $ZnO/Fe_5C_2(111)$ 界面位点能够促进丙烯(C_3H_6)解吸，抑制了烯烃在催化剂上的二次加氢。基于上述机制，所研制的 FeZn-Na 催化剂在 CO_2 加氢过程中，总烯烃选择性高达 69.2%。

Guo 等[37]开发了尖晶石型 $Na/CaFe_2O_4$ 催化剂用于 CO_2 加氢制低碳烯烃反应，并展现出优异的催化性能：CO_2 转化率 49.72%，低碳烯烃选择性 39.29%。结构表征结果表明，Ca 助剂引入有效增加了催化剂的中强碱性位点和氧空穴浓度，从而促进了 CO_2 分子的吸附和活化。同时，Na 和 Ca 组分之间的协同作用促进了 CO 中间体的 C−O 键的解离以及 CH_x 中间体的 C−C 偶联过程。

过渡金属 Co 也被广泛用于修饰 Fe 基催化剂以实现目标活性相结构的定向调控。Li 等[44]通过控制 Co 助剂的掺杂量，构建了 Fe_3O_4-FeCo 三相复合催化剂。该催化剂体系有效促进了 CO_2 向低碳烯烃的高效转化，并显著抑制了副产物 CO 的生成。其中，反应过程中原位形成的 FeCo 合金团簇是催化性能大幅提升的关键：一方面，FeCo 合金相可以加速 RWGS 反应，提升了 CO_2 转化率并有效降低了 CO 选择性；另一方面，该合金结构的形成也有利于 CH_x 物种的快速生成，并进一步在 Fe_5C_2 相上发生 C−C 耦合，形成低碳烯烃。因此，FeCo 合金团簇的精准构筑强化了 RWGS 与 FTS 反应步骤间的动力学耦合，是实现 CO_2 高效加氢制烯烃的关键因素。

1.2 载体的作用

在 CO_2 加氢制低碳烯烃(FTO)反应中，催化剂载体的选择对活性组分的分散、稳定性、还原和碳化行为以及最终产物分布具有决定性影响。金属氧化物载体(如 Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2、CeO_2、SiO_2)，因其可调的表面化学性质被广泛用于 Fe 基催化剂。以 Al_2O_3 为例，Numpilai 等[45]探究了孔径尺寸对 Fe-Co/K-Al_2O_3 催化剂性能的影响。研究发现，Al_2O_3 载体的孔径会对 Fe_2O_3 前驱体的晶粒尺寸及其还原行为产生重要影响：小孔径载体(如 CS-Al_2O_3)通过孔道限域效应抑制 Fe_2O_3 晶粒生长，但同时也阻碍其深度还原为活性金属铁物种；此外，小孔径导致的扩散限制会促使烯烃二次加氢生成烷烃，降低目标产物选择性。反之，大孔径载体(如 CM-Al_2O_3：49.7 nm, CL-Al_2O_3：152.3 nm)可以形成较大的 Fe_2O_3 晶粒，能够实现更充分的还原和后续碳化生成更多活性 Fe_xC_y 物种，有利于 CO 中间体加氢。

炭材料载体(如石墨烯、碳纳米管)在还原性反应气氛中展现出独特的优势：优异的化学稳定性、耐水侵蚀性以及可调控的金属-载体相互作用(SMSI)，常能促进活性铁物种的还原与碳化。Wu 等[46]利用高孔隙率蜂窝状结构石墨烯(HSG)作为载体，结合 K 助剂制备了 $FeK_{1.5}$/HSG 催化剂。HSG 独特的介孔-大孔分级结构有效抑制了反应过程中 Fe_5C_2 纳米颗粒(NPs)的烧结，显著提升了催化剂稳定性。同时，K 助剂增强了 CO_2 吸附与活化，协同促进了 Fe_5C_2 活性相的生成。该协同效应使 $FeK_{1.5}$/HSG 在 CO_2-FTO 反应中展现出优异的反应性能，$C_2^=-C_4^=$ 选择性及产率分别达到 59% 和 73 μmol/(g·s)。Wang 等[30]将 Fe-K 负载在单壁碳纳米管(SWNTs)上制备了 FeK/SWNTs 催化剂。该催化剂实现了高达 62.3% 的总烯烃选择性，同时有效抑制了 CO(9.6%)和 CH_4(13.5%)副产物的生成(图 2)。机理研究表明，SWNTs 的高曲率表面诱导局部电子富集，促进 C−O 键解离和活性碳化物形成，并优化催化剂表面 C/H 比，从而促进了烯烃的生成。

2 CO_2-MTO 路线制低碳烯烃研究进展

CO_2-MTO 路线制备低碳烯烃是两个连续反应的串联耦合过程。该串联过程主要包括两个反应步骤：CO_2 在金属氧化物上加氢生成甲醇(式(4))；甲醇在分子筛上转化生成烯烃(式(5)、式(6))。从热力学角度分析，CO_2 加氢制甲醇属于体积减小的放热反应，因此，低温和高压有利于甲醇中间体的生成。而对于甲醇转化制烯烃，较低的温度和压力从热力学上更有利于甲醇脱水；但实际反应中则需要较高的温度(400−470 ℃)用以驱动 C−C 耦合，同时还需抑制烯烃过度加氢和芳构化。当甲醇生成反应与甲醇转化反应整合到同一反应器内，甲醇中间体的快速消耗会推动整个串联反应正向进行，从而驱动了更多甲醇中间体的快速生成和转化，有利于低碳烯烃的产生。

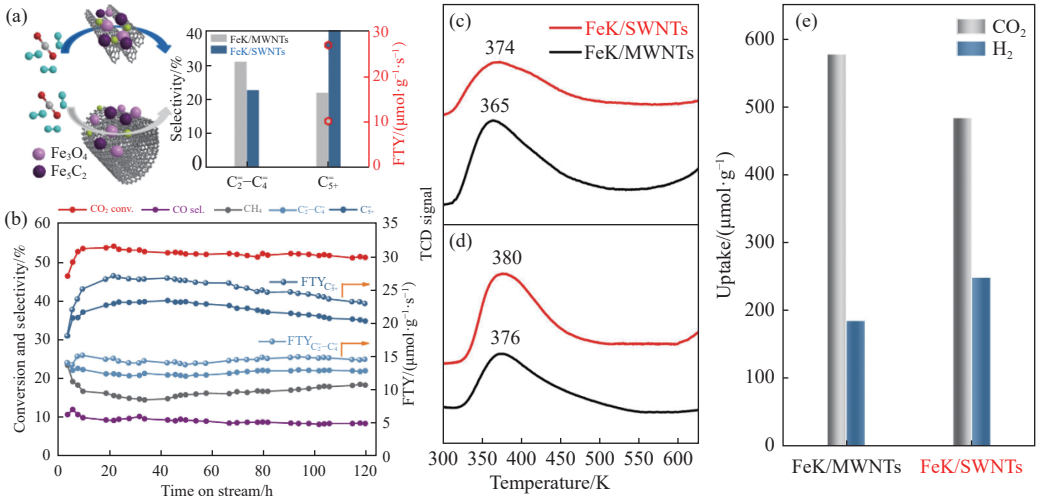


图 2 (a) FeK/SWNTs 和 FeK/MWNTs 催化剂模型示意图及其 CO_2-FTO 催化性能; (b) FeK/SWNTs 催化剂的稳定性测试(330 ℃, 2.0 MPa, H_2/CO_2=3∶1, 空速 9000 mL/(g·h)); (c)–(e) FeK/SWNTs 和 FeK/MWNTs 的 CO_2 和 H_2 吸附能力测试(CO_2-TPD (c)、H_2-TPD (d)以及 H_2 和 CO_2 的吸附量(e))

Fig. 2 (a) Schematic diagram of FeK/SWNTs and FeK/MWNTs catalyst models and their catalytic performance in CO_2 hydrogenation; (b) Stability of the FeK/SWNTs catalyst in CO_2 hydrogenation to olefins: (340 ℃, 2.0 MPa, H_2/CO_2=3∶1 and 9000 mL/(g·h)); (c) CO_2-TPD and (d) H_2-TPD profiles, and (e) adsorption capacities of CO_2 and H_2 of the FeK/SWNTs and FeK/MWNTs catalysts

(with permission from ACS Publications)

甲醇合成反应:

$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O \quad \Delta H_{298K} = -49.5\ \text{kJ/mol} \tag{4}$$

MTO 反应(以生成乙烯和丙烯为例):

$$2CH_3OH \rightarrow C_2H_4 + 2H_2O \quad \Delta H_{298K} = -29.3\ \text{kJ/mol} \tag{5}$$

$$3CH_3OH \rightarrow C_3H_6 + 3H_2O \quad \Delta H_{298K} = -102.3\ \text{kJ/mol} \tag{6}$$

在 CO_2-FTO 反应中, 烃类产物分布受到 ASF 规则制约, 导致总的低碳烯烃选择性普遍低于 60%。因此, 探索出可以突破 ASF 分布限制的新反应路径, 从而最大程度提高低碳烯烃选择性已成为该领域亟待解决的关键科学问题。该领域的重大突破在 2016 年, 由 Jiao 等[47]发表于 *Science* 的开创性工作。该团队创新性地将传统合成甲醇的 $ZnCrO_x$ 金属氧化物与具有甲醇制烯烃(MTO)活性的 SAPO-34 分子筛通过物理混合, 构筑成了双功能催化剂体系, 并在合成气($CO+H_2$)直接制低碳烯烃($C_2^= - C_4^=$)中展现了优异的反应性能, 烃类产物中 $C_2^= - C_4^=$ 选择性高达 80%, 同时 $C_2^= - C_4^=$ 总选择性达到 94%。深入的机理研究表明, CO 分子首先在 $ZnCrO_x$ 氧化物表面发生解离吸附与活化, 并进一步加氢生成乙烯酮(CH_2CO)中间体; CH_2CO 中间体扩散至邻近的 SAPO-34 分子筛的酸性孔道内, 通过 C–C 耦合形成低碳烯烃。与 CO 加氢过程相似, CO_2 加氢制低碳烯烃也可以经由上述途径来大幅提高低碳烯烃的选择性。因此, 研究人员将金属氧化物/分子筛复合催化剂进一步应用至 CO_2 加氢反应中。2017 年, Li 等[48]通过将用于合成甲醇的 $ZnO-ZrO_2$ 固溶体与用于转化甲醇制烯烃的 Zn 改性 SAPO-34 分子筛耦合, 构建了高效的双功能催化剂体系, 实现了 CO_2 高选择性制备低碳烯烃。CO_2 转化率为 12.6%, 而低碳烯烃选择性高达 80%。机理研究指出, CO_2 在 $ZnO-ZrO_2$ 表面首先被加氢活化生成 HCOO*, 并进一步转化为甲氧基(CH_3O*)中间体; CH_3O*物种迁移至相邻的 Zn-SAPO-34 分子筛的酸性位点上, 通过 C–C 键偶联及脱氢等步骤, 最终生成了低碳烯烃产物。众多研究者采用类似的串联双功能催化剂策略用于 CO_2 加氢制备低碳烯烃反应。表 2 总结了当前通过 CO_2-MTO 路线制备低碳烯烃的常见双功能催化剂。

相较于单一功能催化体系, 构筑双功能催化剂能够更好地促进 CO_2 加氢制低碳烯烃, 但整个反应过程变得更为复杂, 涉及多种关键中间体及表面活性物种的动态演变。基于 CO_2-MTO 路线制备低碳烯烃的双功能催化体系中, 金属氧化物不仅承担着活化 CO_2 并加氢生成甲醇等含氧中间体的作用, 其表面化学性质(如亲疏水性、加氢活性等)也同时决定了最终的低碳烯烃选择性; 酸性分子筛则主要用于转化甲醇中间体制备不同烃类化合物。

表 2　基于 CO_2-MTO 路线制备低碳烯烃的不同双功能催化剂反应性能

Table 2　Catalytic performance of various bifunctional catalysts for CO_2 hydrogenation to light olefins via the CO_2-MTO pathway

Catalyst	t/℃	p/MPa	H_2/CO_2	GHSV[a]/(mL·g^{-1}·h^{-1})	x_{CO_2}[b]/%	s_{CO}[c]/%	$s_{C_2^=-C_4^=}$[d](include CO)/%	$Y_{C_2^=-C_4^=}$[e]/%	Ref.
$ZnZrO_x$/SAPO-34	380	2	3	3600	12.6	47	80	5.3	[48]
ZnO-Y_2O_3/SAPO-34	390	4	4	1800	27.6	85	83.9	3.5	[49]
$ZnGa_2O_4$+SAPO-34	370	3	3	2700	13	50	86	5.6	[13]
$ZnAl_2O_4$/SAPO-34	370	3	3	5400	15	49	87	6.7	[13]
$ZnZrO_x$(0.3La)/SAPO-34	250	2	3	4000	12.4	36.5	83.2	6.6	[50]
$ZnZrO_x$/SAPO-34@UiO-66	380	3	3	36000	18.1	50.1	80	7.2	[51]
$ZnZrO_x$/SSZ-13	360	2	3	4500	9.1	32	89.4	5.5	[52]
20%Mn_2O_3-ZnO/SAPO-34-BM	380	3	3	3600	29.8	59.2	80.4	9.7	[53]
ZnZr&Bio-ZSM-5	380	3	3	2000	10	−	64.4	−	[54]
$Zn_{0.5}Ce_{0.2}Zr_{1.8}O_4$/H-RUB-13	350	3.5	6	4800	30.1	26.5	72.7	10.5	[55]
$InZrO_x$/SAPO-34	400	3	3	9000	35.5	85	76.4	4.1	[56]
In_2O_3/ZrO_2/SAPO-34	300	2	3	2160	10.2	13.3	58.4	5.2	[57]
In_2O_3-$ZnZrO_x$/SAPO-34	380	3	3	9000	17	53.4	84.5	6.7	[58]
In_2O_3/SAPO-34	360	2.5	3	1500	34.6	64	34.9	4.4	[59]
In-Zr/SAPO-34	380	3	3	9000	26.2	63.9	74.5	7.1	[60]
$GaZrO_x$/SAPO-34	390	2	3	3000	26.7	52.4	88.8	11.3	[61]
$GaZrO_x$/SAPO-17	375	1.5	5	4800	13.8	67.1	70.1	3.6	[62]
$Ga_{0.15}CrO_x$/H-SAPO-34	350	3	3	4000	11.8	34.5	87.3	6.8	[63]
CuCe/SAPO-34	387	2	3	5800	13.5	57.15	61.83	3.6	[64]
NiCu/CeO_2-SAPO-34	375	2	3	12000	15.3	15	76.6	10.0	[65]
CuZnZr@(Zn-)SAPO-34	400	2	3	3000	19.6	55.8	60.5	5.2	[4]
Cr_2O_3(SG)/H-SAPO-34	370	0.5	3	4000	13.1	36	95.7	8.0	[66]

[a]: Gas hourly space velocity; [b]: CO_2 conversion; [c]: CO selectivity; [d]: light olefins selectivity in all products (include CO); [e]: yield of light olefins.

实现 CO_2 经甲醇中间体定向转化制低碳烯烃的关键在于设计适宜的金属氧化物与分子筛复合催化剂，并针对金属氧化物化学组成、缺陷位点浓度以及表面电子结构和状态等进行调控，用于增强甲醇中间体的生成活性；此外，需要对分子筛孔道结构、微观形貌、酸性特征等进行精细控制，来调变甲醇转化过程中烯烃循环和芳烃循环的相对贡献，进而影响最终的烃类产物分布和组成。

2.1　金属氧化物的组成

在双功能催化体系中，金属氧化物单元主要用于 CO_2 和 H_2 分子的吸附和活化。具有 d^{10} 电子构型的过渡金属氧化物(如 Zn、Cu、Ga 等)在此过程中扮演关键角色：其金属中心(M=Zn、In、Ga)的满壳层 d^{10} 电子轨道可与 H_2 分子的 σ*反键轨道发生明显的电子相互作用，显著促进了 H−H 键的异裂解离(heterolytic cleavage)，生成高活性的氢负离子物种($H^{\delta-}$)及相应的质子物种($H^{\delta+}$)。这一独特的电子结构特性使得 Zn 基、In 基和 Ga 基金属氧化物在 H_2 高效解离过程中展现了优异的催化活性，也为后续 CO_2 加氢步骤提供必需的活性氢物种。

2.1.1　Zn 基催化剂

虽然 ZnO 自身具有较强的 H_2 解离能力，但其 CO_2 活化能力较差，表现出较低的 CO_2 加氢制甲醇活性。通过过渡金属 Cr[67]、Zr[68]、Ga[62]等元素的掺杂可以调控催化剂表面的氧空位浓度，从而协同优化了 CO_2 吸附与 H_2 解离过程，显著促进甲醇的产生。Liu 等[69]构建了 $ZnGa_2O_4$/SAPO-34 双功能催化剂，展现了优异的 CO_2 加氢制低碳烯烃性能：在 370 ℃、3 MPa 条件下，CO_2 转化率为 13%，$C_2^=-C_4^=$选择性可达 86%。研究表明，$ZnGa_2O_4$ 尖晶石表面丰富的氧空位有效促进了 CO_2 分子的吸附，再快速与 Zn 位点产生的活性 H*物质发生加氢反应而生成甲酸盐(HCOO*)和甲氧基(CH_3O*)，再进一步加氢生成 CH_3OH 中间体；这些生成的甲醇快速扩散到 SAPO-34 分子筛的酸位点，经脱水和 C−C 偶联转化生成低碳烯烃。

在 Zn 基氧化物中加入 Mg 助剂可有效提高其 CO_2 吸附能力, 因为 MgO 固有的强路易斯碱性, 显著增强了 CO_2 与催化剂表面碱性位点的相互作用。Zhang 等[70]在 ZnZrO 金属氧化物中掺入适量的 MgO 助剂, 构建了 Mg-ZnZrO 复合氧化物。研究证实, MgO 的引入不仅提高了 Zn 位点的电子密度、调节了 H_2 解离活性, 还同时促使了表面氧空位浓度的增加。EPR 结果证实, Mg-ZnZrO 的氧空穴浓度达到 16.8%, 明显高于未改性的 ZnZrO 的 9.3%。原位 DRIFTS 研究指出, Mg-ZnZrO 表面丰富的氧空位促进了 HCOO*和 CH_3O*等关键中间体物种的生成, 并进一步加氢生成甲醇。通过与 SAPO-34 分子筛耦合形成了双功能催化体系。在 390 ℃、2MPa 的反应条件下, 实现了 17% 的 CO_2 转化率与 85% 的低碳烯烃选择性。

Mn 助剂在优化 Zn 基双功能催化剂 CO_2 加氢制低碳烯烃反应性能中同样起到关键作用。Mou 等[53]制备了由 Mn_2O_3-ZnO 金属氧化物与 SAPO-34 分子筛耦合而成的双功能催化剂。研究发现, 在 ZnO 中引入 Mn 助剂有效促进了 CO_2 吸附和活化, 从而提高了 CO_2 的转化率。在相同反应条件下(380 ℃、3 MPa), 20%Mn_2O_3-ZnO/SAPO-34 双功能催化剂的 CO_2 转化率达 29.8%, 明显高于 ZnO/SAPO-34 的 18%; 此时, 低碳烯烃选择性维持在 ~80%。Wang 等[55]发现, 在 $ZnZrO_x$ 氧化物中加入适量的 Ce 助剂, 不仅可以通过提高氧空穴浓度而提高了 CO_2 吸附和活化能力, 同时也有利于抑制 RWGS 反应, 减少 CO 的形成。进一步耦合 H-RUB-13 分子筛形成 $Zn_{0.5}Ce_{0.2}Zr_{1.8}O_4$/H-RUB-13 双功能催化剂后, CO_2 转化率达 30.1%, 低碳烯烃选择性高达 72.7%, 同时 CO 副产物选择性仅为 26.5%。

近年来, 具有表界面缺陷位点的 Zn 基尖晶石催化剂, 因其在活化惰性 CO_2 分子和调控关键反应路径方面的独特优势, 而被广泛用于 CO_2 加氢制低碳烯烃。Wang 等[71]设计并构筑 $ZnFe_2O_4$/SAPO-34 双功能催化剂体系。该体系的核心在于 $ZnFe_2O_4$ 尖晶石氧化物独特的电子结构可显著促进甲醇中间体的产生。其中, 缺电子的四面体配位 Fe^{3+}位点对逆水煤气变换反应(RWGS)表现出高活性, 而富电子的 Zn^{2+}位点则有利于 CO 中间体进一步加氢生成甲醇。双位点的协同催化有效促进了甲醇的大量生成, 并在 SAPO-34 分子筛的酸性位点快速脱水生成低碳烯烃。该团队同时证实了控制 SAPO-34 的布朗斯特酸(B 酸)位点密度对优化产物选择性起到关键作用。适度降低酸密度有助于抑制低碳烯烃的二次反应(如氢转移、齐聚、芳构化等), 从而降低了烷烃和芳烃等副产物的生成。在优化的反应条件下(380 ℃, 4.0 MPa), 该双功能催化剂体系表现出了较高的催化活性: CO_2 转化率高达 42%, 同时维持了 50% 的 CO 选择性和 83% 的低碳烯烃选择性。值得注意的是, 该催化剂体系展现出优异的结构稳定性。经过 450 h 的长周期催化测试后, 尖晶石结构没有发生明显破坏, 催化性能保持稳定(图 3)。

2.1.2 In 基催化剂

氧化铟(In_2O_3)被常用于高温 CO_2 加氢制甲醇催化剂。Martin 等[72]将 In_2O_3 负载到 ZrO_2 载体上(In_2O_3/ZrO_2)用于 CO_2 加氢制甲醇, 其甲醇选择性高达 100%。但是单独氧化铟在 CO_2 加氢过程中表现出较低的转化效率。为了提高其 CO_2 活化能力, 研究人员尝试通过在 In_2O_3 中加入适宜的助剂来优化其表面电子结构和状态。Gao 等[56,60]构筑了 $InZrO_x$ 复合氧化物, 并与 SAPO-34 分子筛耦合形成双功能催化剂, 在 380 ℃ 和 3 MPa 反应条件下, CO_2 转化率到达 29.2%, 低碳烯烃选择性为 74.6%。研究发现, 将 Zr 掺杂进入 In_2O_3 晶格中, 会形成 $In_{1-x}Zr_xO_y$ 混合氧化物, 该结构有效提升了催化剂表面氧空位浓度, 从而增强了 CO_2 的化学吸附能力。形成 $In_{1-x}Zr_xO_y$ 混合氧化物还可以降低 RWGS 反应活性, 减少 CO 的生成。因此, Zr 助剂的引入显著提高了低碳烯烃的收率。另一方面, 适量的 ZrO_2 能够有效抑制 In 基氧化物纳米粒子的烧结, 从而提升催化剂的结构稳定性(图 3)。

In 基催化剂中引入适量的 Ce 或 Cr 助剂同样可以有效调控 In_2O_3 在 CO_2 加氢反应中的催化性能。Wang 等[73]通过将 Cr 或 Ce 掺杂到 In_2O_3 晶格中, 构筑了 $InCeO_x$ 和 $InCrO_x$ 复合氧化物, 并与 SAPO-34 耦合组成双功能催化剂。这两类催化剂在 CO_2 加氢制低碳烯烃过程中均展现出优异的催化性能: $InCeO_x$/SAPO-34 的 CO_2 转化率和低碳烯烃选择性分别为 11% 和 73%; 相较而言, $InCrO_x$/SAPO-34 的催化性能更为突出, 其 CO_2 转化率和低碳烯烃选择性提高到 20% 和 80%。研究发现, 在 In_2O_3 中引入 Cr 或 Ce 助剂不仅显著提高催化剂表面的氧空位浓度、提高 CO_2 吸附能力, 同时增强了关键中间体*HCOO 与催化剂表面之间的电子相互作用, 从而降低了*HCOO 和甲醇生成的能垒。

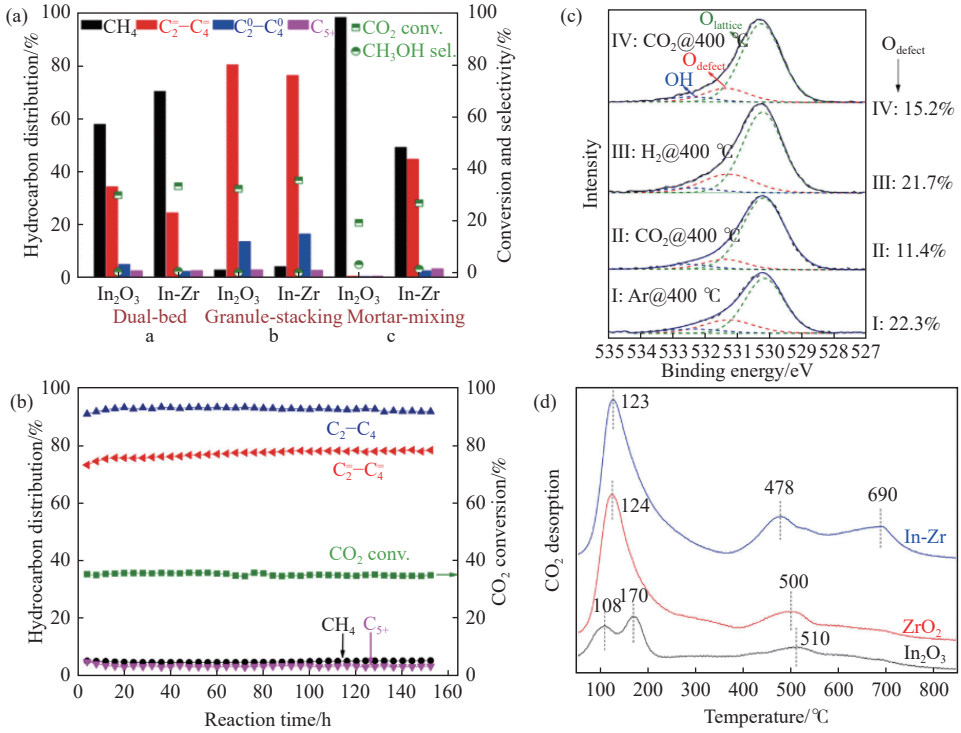


图 3 (a)活性组分的耦合方式对催化活性的影响(400 ℃, 3.0 MPa, H_2/CO_2=3∶1, 空速 9000 mL/(g·h)); (b) In-Zr/SAPO-34 催化剂的稳定性(400 ℃, 3.0 MPa, H_2/CO_2=3∶1, 空速 9000 mL/(g·h)); (c) In-Zr 氧化物依次暴露于 50 Pa 的 Ar、CO_2、H_2 以及再次暴露于 CO_2 环境下的原位 NAP-XPS O 1*s* 光谱谱图; (d) In_2O_3、ZrO_2 和 In-Zr 氧化物还原后的 CO_2-TPD 谱图

Fig. 3 (a) Effect of the integration manner of the active components on catalytic performances (400 ℃, 3.0 MPa, H_2/CO_2=3∶1, and 9000 mL/(g·h)); (b) Stability test of composite In-Zr/SAPO-34 catalyst (400 ℃, 3.0 MPa, H_2/CO_2=3∶1, and 9000 mL/(g·h)); (c) *In situ* NAP-XPS O 1*s* spectra of In-Zr oxide sequentially exposed to 50 Pa Ar, CO_2, H_2, and again to CO_2 atmosphere under different conditions; (d) CO_2-TPD spectra for the reduced In_2O_3, ZrO_2, and In-Zr oxides (with permission from ACS Publications)

与此同时, 该团队还设计了 $InCeZrO_x$/SAPO-34 双功能催化剂; 在较低反应温度下, 低碳烯烃选择性高达 93.6%, 而 CO 选择性仅为 9.7%。需要注意的, 在该催化体系中, In 物质的含量需要精细调控, 因为过量的 In 物质会在反应过程中发生迁移, 而毒化了 SAPO-34 分子筛 B 酸位点, 造成催化剂的快速失活[74]。

2.1.3 Ga 基催化剂

最近, Ga 基金属氧化物因同时具有较高的 CO_2 吸附和 H_2 解离能力, 而被广泛用于 CO_2 加氢制甲醇。与 Zn 基和 In 基氧化物相似, 在 Ga_2O_3 中添加适宜的助剂是提高其甲醇合成能力的有效途径。Zhang 等[63]设计了 Ga_mCrO_x/H-SAPO-34 双功能催化剂, 通过改变 Ga/Cr 比来调节 CO_2 和 H_2 的吸附和活化能力。当 Ga/Cr 为 0.15 时, 展现出了最佳的反应性能: CO_2 转化率为 11.9%, 低碳烯烃选择性为 87.3%(反应条件: 350 ℃、3 MPa)。这是因为在该比例下, Ga_mCrO_x 金属氧化物具有适中的 CO_2 和 H_2 吸附强度, 不仅提高了甲醇生成活性, 还可以减少副产物如甲烷、CO 的产生。同样, Zhang 等[61]也开发了一种 $GaZrO_x$/SAPO-34 双功能催化剂, 用于 CO_2 加氢制备低碳烯烃。该催化剂在 390 ℃、3.0 MPa 的反应条件下, CO_2 转化率高达 26.7%, 低碳烯烃选择性为 88.8%。研究表明, 表面氧空位浓度随着 Ga/Zr 比增加呈现了火山型曲线变化规律, 在 Ga/Zr 比为 1∶4 时, 氧空穴浓度达到最高为 32.6%。进一步分析证实, $GaZrO_x$ 组分对 CO_2 的吸附能力与其氧空位含量呈线性正相关, 直接证实了氧空位是 CO_2 吸附与活化的关键活性位点。吸附的 CO_2 与邻近 Ga 位点上产生的 $H^{\delta-}$物种反应生成 HCOO*中间体, 并进一步加氢生成 CH_3O 和 CH_3OH。值得注意的是, 调控 Ga/Zr 比例不仅可以促进甲醇中间体的产生, 同时也显著抑制了竞争性的 RWGS 反应, 减少了 CO 的生成。

2.2 分子筛

在金属氧化物-分子筛双功能催化体系中, CO_2 首先在金属氧化物组分上吸附活化, 形成甲醇中间体; 这些甲醇中间体随后扩散至分子筛的

酸位点,经脱水和 C−C 耦合形成低碳烯烃。由此可见,甲醇转化制烯烃过程遵循了经典的酸催化与择形催化机制,具体的烯烃产物分布受到了分子筛孔道结构、孔径尺寸、晶粒粒径及酸性特征(如酸强度、密度和落位)等因素的共同控制。目前,常见的用于甲醇制烯烃催化剂主要包括了硅铝磷分子筛如 SAPO-34 和 SAPO-17 以及硅铝分子筛 ZSM-5 和 RUB-13 等。

SAPO-34 分子筛具有典型的 CHA 超笼结构。该超笼由狭窄的八元环(8MR)孔口(孔径约 3.8 Å×3.8 Å)连接构成,表现出了较强的产物择形效应,仅允许短链分子(如甲醇、二甲醚、低碳烃等)的扩散。同时,较大的椭球形笼状空腔为甲醇制烯烃反应中关键的“烃池”(hydrocarbon pool, HCP)中间体(主要为多甲基苯及其衍生物)的形成与转化提供了充足的反应空间。SAPO-34 分子筛独特的超笼结构导致芳烃循环路径(即以多甲基苯为活性中心的循环)在甲醇转化过程中占据主导地位,使其表现出对短链烯烃(尤其是乙烯和丙烯)的高选择性。Dang 等[58]将 In_2O_3-$ZnZrO_x$ 氧化物与不同晶粒尺寸(0.4−1.5 μm)的 SAPO-34 分子筛进行耦合,构筑了双功能催化剂体系(In_2O_3-$ZnZrO_x$/SAPO-34),并应用于 CO_2 加氢制低碳烯烃。研究发现,减小 SAPO-34 的晶体尺寸(至亚微米级)能够有效缩短反应中间体(如甲醇/二甲醚)和产物烯烃在微孔孔道内的扩散路径长度,减缓了烯烃在扩散过程中的二次反应。此外,该研究团队还针对 SAPO-34 进行了硝酸后处理。这种酸处理策略不仅可以在分子筛中引入多级孔结构,提升了反应物、中间体及产物分子的扩散性能,同时也调控了 B 酸位点含量与强度,抑制了过度裂解、氢转移或芳构化等副反应。在优化的反应条件下(380 ℃, 3.0 MPa),该双功能催化剂体系 CO_2 转化率为 17%,总低碳烯烃选择性升高至 85%。

SAPO-17 分子筛具有 ERI 拓扑结构,其独特的孔道系统由相互连通的八元环(8MR)孔口(3.6 Å×5.1 Å)和狭长的超笼结构组成。这种空间限域效应赋予该分子筛具有优异的小分子择形选择性,更有利于乙烯和丙烯的产生,而抑制了丁烯的生成。Qin 等[62]设计了 $GaZrO_x$/SAPO-17 双功能催化剂,在 375 ℃、1.5 MPa 反应条件下,CO_2 转化率为 9.0%,低碳烯烃选择性为 82.5%;其中,乙烯和丙烯在烯烃产物占比高达 84%。反应机理研究表明,CO_2 吸附在 $GaZrO_x$ 催化剂上通过连续加氢和 C−O 键解离生成 HCOO*和 CH_3O*,并进一步转化生成甲醇。甲醇在 SAPO-17 分子筛上经过芳烃循环生成以乙烯和丙烯为主的低碳烯烃。SAPO-17 分子筛 Si/Al 比对其 CO_2 加氢催化性能影响显著。当 Si/Al 比过低(0.0045)时,难以促进甲醇中间体的及时转化;但当 Si/Al 比超过 0.09 时,低碳烯烃选择性开始下降,并伴随低碳烷烃的大量生成,因为酸含量的增加导致了低碳烯烃的过度加氢。

RUB-13 分子筛具有 RTH 拓扑结构,a 轴和 c 轴方向上分别有两个八元环孔开口(4.1 Å×3.8 Å 和 5.6 Å×2.5 Å)并形成了超笼结构。Wang 等[55,75]证实了当诱导更多酸位点分布在 RUB-13 分子筛的非扭曲 8-MR 孔口时,可以更好地促进丙烯和丁烯的生成,而减少了乙烯的产生;此外,高硅铝比 RUB-13 分子筛表现出了非常低的酸强度和强酸含量,有利于减少芳烃中间体的产生,降低了芳烃循环,同样可以提高低碳烯烃中丙烯和丁烯的占比。所构筑的 $ZnCeZrO_x$/H-RUB-13 双功能催化剂的低碳烯烃选择性达到 83%,其中,丙烯和丁烯占比超过 90%。

H-ZSM-5 分子筛具有 MFI 拓扑结构,包含了十元环直孔道(5.3 Å×5.6 Å)和十元环正弦孔道(5.1 Å×5.5 Å)。较大的孔道尺寸导致 H-ZSM-5 分子筛在 CO_2 加氢过程中展现出较高的 C_{5+}长链烃类选择性。为了提高 H-ZSM-5 分子筛低碳烯烃选择性,Li 等[54]采用天然稻壳作为硅源和模板剂,利用生物质模板法合成了 H-ZSM-5(标记为 bio-ZSM-5)。相较于传统合成方法,这些 bio-ZSM-5 分子筛具有较弱的 B 酸强度和较低的 B 酸位点密度,有助于抑制芳烃的产生。在 380 ℃、1.5 MPa 条件下,$ZnZrO_x$/bio-ZSM-5 双功能催化剂表现出了 10% 的 CO_2 转化率和 64.4% 的总低碳烯烃选择性,而芳烃选择性不足 1%。机理研究指出,这种基于生物质模板的合成策略不仅实现了分子筛的绿色制备,同时也修饰了分子筛的结构和酸性特征,抑制了低碳烯烃进一步环化、脱氢生成芳烃,从而大幅提高了 H-ZSM-5 分子筛的低碳烯烃选择性。

3 总结与展望

本工作总结了当前 CO_2 加氢制备低碳烯烃的研究进展,重点考察了 CO_2 加氢过程中,经由费托合成路线(CO_2-FTO)和甲醇中间体路线(CO_2-MTO)制备低碳烯烃的常用催化剂的反应性能和

作用机制,并汇总了多种催化剂设计策略。对于 CO_2-FTO 路线,Fe 基催化剂因其优异的 CO_2 活化能力与较高的低碳烃选择性成为该领域的研究核心。现有的结果表明,通过精准的催化剂设计策略,包括引入碱金属(如 K、Na)或过渡金属(如 Mn、Zn、Co)助剂以及优化载体性质(如比表面积、酸碱性),可有效调控 Fe 活性相的组成(FeO_x *vs.* Fe_xC)、分散度、碳化程度及表面电子结构和状态。这种精细调控能够优化反应中间体(如*CO 和*CH_x)在活性位点上的吸附/脱附行为及 C−C 偶联速率,进而显著提升了 Fe 基催化剂的反应活性(CO_2 转化率可达 20%−60%)。传统 Fe 基催化剂在 CO_2 加氢制低碳烯烃过程中仍面临重要挑战: Fe 基催化剂的产物分布受到 Anderson-Schulz-Flory (ASF) 规则制约,导致了 C_2−C_4 总烃选择性很难超过 58%,且伴随甲烷副产物的大量生成(甲烷选择性可达 25% 以上),造成了碳利用效率的下降。其根本原因在于 Fe 基活性位点(如 Fe_5C_2)对链引发与链终止缺乏有效控制,造成了产物分布十分宽泛。未来的研究重点应聚焦于: 通过探索新型双功能或多功能催化剂体系(如 Fe 基氧化物/分子筛复合催化剂),利用分子筛的择形效应选择性调控碳链增长模式,打破 ASF 分布规则对低碳烯烃产物选择性的制约; 设计具有独特几何/电子结构的 Fe 基纳米晶(如限域于碳层或 MOF 中),或构建 Fe-M_x 双金属界面(M= Zn、Co、Cu),定向促进 C−C 偶联并加速烯烃脱附,从而大幅提高低碳烯烃选择性; 针对 Fe 基催化剂易氧化和积炭失活的问题,通过调节 Fe 活性相表面疏水性,抑制 H_2O 分子的吸附,提升 Fe 基催化剂的抗积炭和抗氧化能力。

对于 CO_2-MTO 路线,该过程将 C−O 键活化与 C−C 键耦合进行有效分离,从而打破了传统费托合成过程中的 ASF 分布规则限制,可将总烃中低碳烯烃选择性显著提升至 70%−90%。当前,研究人员主要聚焦于优化金属氧化物表面氧空位浓度来促进 CO_2 的吸附和活化,进而增强甲醇中间体的生成活性; 同时,通过控制分子筛的孔道结构和酸性特征来抑制副反应,提高目标烯烃的选择性。尽管已经取得了重要的进展,但基于 CO_2-MTO 路线制备低碳烯烃的双功能催化剂仍然面临许多挑战。例如,当前所报道的双功能催化体系通常表现出较低的 CO_2 活化能力,CO_2 转化率普遍低于 15%,且逆水煤气变换(RWGS)副反应严重,造成 CO 选择性高达 40%−90%,严重降低了碳原子利用效率。此外,在高压氢气气氛下,Zn 基和 In 基金属氧化物易发生相分离,造成了分子筛酸位点被 Zn 或 In 物质毒化,而快速失活。针对这些挑战,未来的研究重点应聚焦于: 利用表面硅烷化、原子层沉积等策略增强 Zn 和 In 原子与载体的电子相互作用,从而提高 Zn 基和 In 基金属氧化物的结构稳定性,抑制相分离; 开发新型金属氧化物催化剂,并调控其表面亲疏水性,通过抑制逆水煤气反应,而大幅减少 CO 副产物的生成; 精准控制分子筛的微观形貌和酸性特征(尤其是酸位分布属性),控制甲醇中间体转化途径,促进低碳烯烃的生成。

基于费托合成路线的催化剂,整体上展现出了更高的 CO_2 转化率,但低碳烯烃选择性偏低; 而甲醇中间体路线虽然 CO_2 转化率较低,但表现出更高的低碳烯烃选择性。因此,这两条路线在催化 CO_2 加氢制低碳烯烃过程中各具有一定优势,但也存在较多挑战,需对现有体系进行优化和提升。通过对双功能催化体系进行活性位点精准设计并结合传质优化和过程强化,有望实现 CO_2 转化率>40%、低碳烯烃选择性>80% 且 CO 选择性<15% 的工业级目标,进而推动相关技术的落地应用。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突。

参考文献

[1] Trends in Atmospheric Carbon Dioxide: Full Record. ESRL Global Monitoring Division, Global Greenhouse Gas Reference Network, NOAA. https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html.

[2] 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.

[3] KHAN M K, AHMED S, BIBI S S, et al. Advances in CO_2 hydrogenation: Mechanisms and catalysts for alcohol synthesis[J]. Chem Eng J, 2025, 517: 164209.

[4] CHEN J Y, WANG X, WU D K, et al. Hydrogenation of CO_2 to light olefins on CuZnZr@(Zn-)SAPO-34 catalysts: Strategy for product distribution[J]. Fuel, 2019, 239(1): 44−52.

[5] MA Z Q, PROSOFF M D. Development of tandem ctalysts for CO_2 hydrogenation to olefins[J]. ACS Catal, 2019, 9(3): 2639−2656.

[6] WANG S, ZHANG L, WANG P F, et al. Highly selective hydrogenation of CO_2 to propane over GaZrOx/H-SSZ-13 composite[J]. Nat Catal, 2022, 5(9): 1038−1050.

[7] WANG H, FAN S, GUO S G, et al. Selective conversion of CO_2 to isobutaneenriched C_4 alkanes over $InZrO_x$-Beta

composite catalyst[J]. Nat Commun, 2023, 14: 2627.

[8] LI M W, WANG S, DONG M, et al. Effect of metal-support interaction on catalytic performance of Pd/ZrO_x in CO_2 hydrogenation to formate[J]. Chem Res Chin Univ, 2025, 41(3): 529−538.

[9] WANG D H, LIU Q, HE Y, et al. Simultaneously quantitative and qualitative regulation of active sites of Ni-phyllosilicate for enhanced CO_2 hydrogenation to methane[J]. Chem Eng J, 2024, 490: 151671.

[10] 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 Catal, 2021, 11(8): 4704−4711.

[11] LIU Y, REN W M, HE K K, et al. Crystalline-gradient polycarbonates prepared from enantioselective terpolymerization of meso-epoxides with CO_2[J]. Nat Comm, 2014, 5: 5687.

[12] HE M Y, SUN Y H, HAN B X. Green carbon science: Scientific basis for integrating arbon resource processing, utilization, and recycling[J]. Angew Chem Int Ed, 2013, 52(37): 620−633.

[13] LIU X L, WANG M H, YIN H R, et al. Tandem catalysis for hydrogenation of CO and CO_2 to lower olefins with bifunctional catalysts composed of spinel oxide and SAPO-34[J]. ACS Catal, 2020, 10(15): 8303−8314.

[14] SAKAKURA T, CHOI J C, YASUDA H. Transformation of carbon dioxide[J]. Chem Rev, 2007, 107(6): 2365−2387.

[15] JIANG Y J, WANG K Z, WANG Y, et al. Recent advances in thermocatalytic hydrogenation of carbon dioxide to light olefins and liquid fuels via modified Fischer-Tropsch pathway[J]. J CO_2 Util, 2023, 67: 102321.

[16] WEI J, YAO R W, GE Q J, et al. Precisely regulating Brønsted acid sites to promote the synthesis of light aromatics via CO_2 hydrogenation[J]. Appl Catal B: Environ, 2021, 283: 119648.

[17] ZHANG Q, GU J W, CHEN J F, et al. Facile fabrication of porous Fe@C nanohybrids from natural magnetite as excellent Fischer-Tropsch catalysts[J]. Chem Commun, 2020, 56(33): 4523−4526.

[18] ZHANG Y L, FU D L, LIU X L, et al. Operando spectroscopic study of dynamic structure ofIron oxide catalysts during CO_2 hydrogenation[J]. ChemCatChem, 2018, 10(6): 1272−1276.

[19] YE S C, TANG W X, ZHANG T, et al. Enhancing the synergism of Fe_3O_4 and Fe_5C_2 to improve the process of CO_2 hydrogenation to olefines[J]. Colloid Surf A, 2022, 645: 130145.

[20] ZHANG P Z, YAN J Y, HAN F, et al. Controllable assembly of Fe_3O_4-Fe_3C@MC by in situ doping of Mn for CO_2 selective hydrogenation to light olefins[J]. Catal Sci Technol, 2022, 12: 2360.

[21] LI W H, ZHANG A F, JIANG X, et al. The anti-sintering catalysts: Fe-Co-Zr polymetallic fibers for CO_2 hydrogenation to $C_2^= - C_4^=$-rich hydrocarbon[J]. J CO_2 Util, 2018, 23(3): 219−225.

[22] WEI J, SUN J, WEN Z Y, et al. New insights into the effect of sodium on Fe_3O_4 based nanocatalysts for CO_2 hydrogenation to light olefins[J]. Catal Sci Technol, 2016, 6(13): 4789.

[23] CHOI, Y H, JANG Y J, PARK H, et al. Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: A new path to carbon-neutral fuels[J]. Appl Catal B: Environ, 2017, 202: 605−610.

[24] VISCONTI C G, MARTINELLI M, FALBO L, et al. CO_2 hydrogenation to lower olefins on a high surface area K-promoted bulk Fe-catalyst[J]. Appl Catal B: Environ, 2017, 200: 530−542.

[25] LIANG B L, SUN T, MA J G, et al. Mn decorated Na/Fe catalysts for CO_2 hydrogenation to light olefins[J]. Catal Sci Technol, 2019, 9(2): 456.

[26] JIANG J D, WEN C Y, TIAN Z P, et al. Manganese-promoted Fe_3O_4 microsphere for efficient conversion of CO_2 to light olefins[J]. Ind Eng Chem Res, 2020, 59(5): 2155−2162.

[27] WITOON T, CHAIPRADITGUL N, NUMOILAI T, et al. Highly active Fe-Co-Zn/K-Al_2O_3 catalysts for CO_2 hydrogenation to light olefins[J]. Chem Eng Sci, 2021, 233: 116428.

[28] SU X J, ZHANG J L, FAN S B, et al. Effect of preparation of Fe-Zr-K catalyst on the product distribution of CO_2 hydrogenationl[J]. RCS Adv, 2015, 5: 80196−80202.

[29] WANG X, WU D K, ZHANG J L, et al. Highly selective conversion of CO_2 to light olefins via Fischer-Tropsch synthesis over stable layered K-Fe-Ti catalysts[J]. Appl Catal A: Gen, 2019, 573: 32−40.

[30] WANG S W, WU T J, LIN J, et al. Iron-potassium on single-walled carbon nanotubes as efficient catalyst for CO_2 hydrogenation to heavy olefins[J]. ACS Catal, 2020, 10(11): 6389−6401.

[31] DING J, HUANG L, GONG W B, et al. CO_2 hydrogenation to light olefins with high-performance $Fe_{0.30}Co_{0.15}Zr_{0.45}K_{0.10}O_{1.63}$[J]. J Catal, 2019, 377: 224−232.

[32] DOKANIA A, CHOWDHUY A D, RAMIREZ A, et al. Acidity modification of ZSM-5 for enhanced production of light olefins from CO_2[J]. J Catal, 2020, 381: 347−354.

[33] XU Y, ZHAI P, DENG Y C, et al. Highly selective olefin production from CO_2 hydrogenation on iron catalysts: A subtle synergy between manganese and sodium additives[J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59(48): 21736−21744.

[34] KIM K Y, LEE H J, NOH W Y, et al. Cobalt ferrite nanoparticles to form a catalytic Co-Fe alloy carbide phase for selective CO_2 hydrogenation to light olefins[J]. ACS Catal, 2020, 10(15): 8660−8671.

[35] YANG H Y, DANG Y R, CUI X. Selective synthesis of olefins via CO_2 hydrogenation over transition-metal-doped iron-based catalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 2023, 321: 122050.

[36] LIU B, GENG S S, ZHENG J. Hydrogenation over Fe_3O_4-based catalysts for enhanced selectivity to light α-olefins[J]. ChemCatChem, 2018, 10(11): 4718−4732.

[37] GUO T, CUI A X, CHEN Y L, et al. Na/$CaFe_2O_4$ catalysts for efficient CO_2 hydrogenation to light olefins: Composition effects and catalytic mechanisms[J]. J Energy Inst, 2025, 118: 101947.

[38] HAN J X, HAN Y, YU J F, et al. Low-temperature CO_2 hydrogenation to olefins on anorthic NaCoFe alloy carbides [J]. Angew Chem Int Ed, 2025, 64(9): e202420621.

[39] WANG J J, YOU Z Y, ZHANG Q H, et al. Synthesis of lower olefins by hydrogenation of carbon dioxide over supported iron catalysts[J]. Catal Today, 2013, 215: 186−193.

[40] WEI J, SUN J, WEN Z Y, et al. New insights into the effect of sodium on Fe_3O_4-based nanocatalysts for CO_2 hydrogenation to light olefins[J]. Catal Sci Technol, 2016, 6(13): 4786.

[41] LIANG B L, DUAN H M, SUN T et al. Effect of Na promoter on Fe-based catalyst for CO_2 hydrogenation to alkenes[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2019, 7(1): 923−932.

[42] BRADLEY M J, ANANTH R, WILLAUER H D, et al. The effect of copper addition on the activity and stability of iron-based CO_2 hydrogenation catalysts[J]. Molecules, 2017, 22(9): 1579.

[43] YANG Q X, FEDOROVA E A, CAO D B, et al. Understanding Mn-modulated restructuring of Fe-based catalysts for controlling selectivity in CO_2 hydrogenation to olefins[J]. Nat Catal, 2025, 8: 595−606.

[44] LI T, ZHANG L J, LIANG J M, et al. FeCo alloy clusters optimized heterogeneous catalytic interface for driving CO_2 hydrogenation to light olefins[J]. Adv Funct Mater, 2025, 2505432: 1−10.

[45] NUMPILAI T, CHANLEK N, POO-ARPON Y, et al. Pore size effects on physicochemical properties of Fe-Co/K-Al_2O_3 catalysts and their catalytic activity in CO_2 hydrogenation to light olefins[J]. Appl Surf Sci, 2019, 483: 581−592.

[46] WU T J, LIN J, CHENG Y, et al. Porous graphene-confined Fe-K as highly efficient catalyst for CO_2 direct hydrogenation to light olefins[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(28): 23439−23443.

[47] JIAO F, LI J J, PAN X L, et al. Selective conversion of syngas to light olefins[J]. Science, 2016, 351(6277): 1065−1068.

[48] LI Z L, WANG J J, QU Y Z, et al. Highly selective conversion of carbon dioxide to lower olefins[J]. ACS Catal, 2017, 7(12): 8544−8548.

[49] LI J, YU T, MIAO D Y, et al. Carbon dioxide hydrogenation to light olefins over ZnO-Y_2O_3 and SAPO-34 bifunctional catalysts[J]. Catal Commun, 2019, 129: 105711.

[50] ZHANG W Y, WANG S, GUO S J, et al. Effective conversion of CO_2 into light olefins over a bifunctional catalyst consisting of La-modified $ZnZrO_x$ oxide and acidic zeolite[J]. Catal Sci Technol, 2022, 12: 2566.

[51] JIANG Q, LAN D P, ZHAO G F, et al. Converting CO_2 hydrogenation products from paraffins to olefins: Modification of zeolite surface properties by a UIO-n membrane[J]. ACS Catal, 2022, 12(10): 5894−5902.

[52] CHEN S Y, WANG J C, FENG Z D, et al. Hydrogenation of CO_2 to light olefins over $ZnZrO_x$/SSZ-13[J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 63(8): e202316874.

[53] MOU J, FAN X Q, LIU F, et al. CO_2 hydrogenation to lower olefins over Mn_2O_3-ZnO/SAPO-34 tandem catalysts[J]. Chem Eng J, 2021, 421(1): 129978.

[54] LI W, WANG K C, ZHAN G W, et al. Design and synthesis of bioinspired $ZnZrO_x$&Bio-ZSM-5 integrated nanocatalysts to boost CO_2 hydrogenation to light olefins[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2021, 9(18): 6446−6458.

[55] WANG S, ZHANG L, ZHANG W Y, et al. Selective conversion of CO_2 into propene and butene[J]. Chem, 2020, 6: 3344−3363.

[56] GAO P. DANG S S, LI S G, et al. Direct production of lower olefins from CO_2 conversion via bifunctional catalysis[J]. ACS Catal, 2018, 8(1): 571−578.

[57] TAN Y, ZHANG P P, CUI Y, et al. Direct CO_2 hydrogenation to light olefins by suppressing CO by-product formation[J]. Fuel Process Technol, 2019, 196: 106714.

[58] DANG S S, LI S G, YANG C G, et al. Selective transformation of CO_2 and H_2 into lower olefins over In_2O_3-$ZnZrO_x$/SAPO-34 bifunctional catalysts[J]. ChemSusChem, 2019, 12(15): 3582−3591.

[59] THANAPA N, CHULARAT W, METTA C, et al. Optimization of synthesis condition for CO_2 hydrogenation to light olefins over In_2O_3 admixed with SAPO-34[J]. Energy Convers Manage, 2019, 180: 511−523.

[60] DANG S S, GAO P, LIU Z Y, et al. Role of zirconium in direct CO_2 hydrogenation to lower olefins on oxide/zeolite bifunctional catalysts[J]. J Catal, 2018, 364: 382−393.

[61] ZHANG P, MA L X, MENG F H, et al. Boosting CO_2 hydrogenation performance for light olefin synthesis over $GaZrO_x$ combined with SAPO-34[J]. Appl Catal B: Environ, 2022, 305: 121042.

[62] QIN L, WANG S, FAN S, et al. Selective hydrogenation of CO_2 into ethene and propene over a $GaZrO_x$/H-SAPO-17 composite catalyst[J]. ACS Catal, 2023, 13(18): 11919−11933.

[63] ZHANG W Y, WANG S, GUO S J, et al. Ga_mCrO_x/H-SAPO-34(F), a highly efficient bifunctional catalyst for the direct conversion of CO_2 into ethene and propene[J]. Fuel, 2022, 329(1): 125475.

[64] MEHDI S, MAJID M. CO_2 hydrogenation to light olefins over Cu-CeO_2/SAPO-34 catalysts: Product distribution and optimization[J]. J CO_2 Catal, 2020, 32: 236−244.

[65] MOSTAFA G, MAJID M, MEHDI S. Sustainable production of light olefins from greenhouse gas CO_2 over SAPO-34 supported modified cerium oxide[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2020, 297: 110029.

[66] WANG S, ZHANG L, WANG P F, et al. Highly effective conversion of CO_2 into light olefins abundant in ethene[J]. Chem, 2022, 8: 1−19.

[67] SANTOS V P, POLLEFEYT G, YANCEY D F, et al. Direct conversion of syngas to light olefins (C_2-C_3) over a tandem catalyst CrZn-SAPO-34: Tailoring activity and stability by varying the Cr/Zn ratio and calcination temperature[J]. J Catal, 2020, 381: 108−120.

[68] CHANG X N, HONODO E, HU Q W, et al. Effect of acidity and oxygen vacancy in Mn loaded SAPO-34 on CO_2 hydrogenation to light olefin[J]. Fuel, 2023, 353: 129160.

[69] LIU X L, WANG M H, ZHOU C, et al. Selective transformation of carbon dioxide into lower olefins with a bifunctional catalyst composed of $ZnGa_2O_4$ and SAPO-34[J]. Chem Commun, 2018, 54(2): 140.

[70] ZHANG L Z, CAO Z H, GAO Z L, et al. Boosting conversion of CO_2 to light olefins over MgO-promoted ZnZrO/SAPO-34 bifunctional catalyst[J]. Ind Eng Chem

Res, 2023, 62(23): 9123−9133.

[71] WANG X Y, ZENG T, GUO X H, et al. Breaking the activity-selectivity trade-off of CO_2 hydrogenation to light olefins[J]. PANS, 2024, 121: e2408297121.

[72] MARTIN O, MARTÍN A J, MONDELLI C, et al. Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO_2 hydrogenation[J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55(21): 6261.

[73] WANG S, WANG P F, QIN Z F, et al. Enhancement of light olefin production in CO_2 hydrogenation over In_2O_3-based oxide and SAPO-34 composite[J]. J Catal, 2020, 391: 459−470.

[74] ZHANG W Y, WANG S, GUO S J, et al. Effective conversion of CO_2 into light olefins along with generation of low amounts of CO[J]. J Catal, 2022, 413: 923−933.

[75] GUO S J, WANG S, ZHANG W Y, et al. Catalytic performance of various zinc-based binary metal oxides/HRUB-13 for hydrogenation of CO_2[J]. Ind Eng Chem Res, 2022, 61: 10409−10418.

作者简介:

张倩(1994), 在读博士生, 研究方向为 CO_2 定向转化制高附加值烃类及含氧化合物, zhangqian203@mails.ucas.ac.cn。

张天釜(1979), 正高级工程师, 国家电投集团领军工程师(绿电转化技术带头人), 研究方向为绿色甲醇和绿色航煤生产, zhangtianfu@spic.com.cn。

王森(1988), 研究员, 国家自然科学基金优秀青年基金获得者, 研究方向为甲醇、合成气、CO_2 定向转化制高附加值烃类及含氧化合物, wangsen@sxicc.ac.com。

樊卫斌(1969), 研究员, 国家“万人计划”创新领军人才、中科院“百人计划”入选者。主要从事新型多孔材料设计研制、甲醇/CO/CO_2 定向转化及烷烃芳构化等方面的研究, fanwb@sxicc.ac.cn。