低碳烷烃与二氧化碳催化转化研究进展

张涛, 刘志成, 杨为民*

绿色化工与工业催化国家重点实验室, 中国石化上海石油化工研究院, 上海 201208

*通讯作者, E-mail: yangwm.sshy@sinopec.com

收稿日期: 2020-09-08; 接受日期: 2020-10-21; 网络版发表日期: 2021-01-18

国家重点研发计划(编号: 2017YFB0702800)和国家自然科学基金(编号: 91434102, U1663221)资助项目

摘要 页岩气革命为低碳经济发展提供了重要契机. 在低碳烷烃(甲烷和乙烷)催化转化过程中, 以二氧化碳作为氧化剂参与反应, 通过C-H键的选择性活化可将页岩气转化为优质化工原料——合成气和乙烯, 是一种低碳烷烃转化与二氧化碳资源化利用的工艺路线. 本文总结了近年来甲烷干重整与乙烷和二氧化碳反应中与C-H键活化相关的研究进展, 分析了甲烷干重整中镍基催化剂积碳及乙烷和二氧化碳反应中产物选择性的主要影响因素, 并对该研究未来的发展方向进行了展望.

关键词 C-H键活化, 低碳烷烃, 二氧化碳, 干重整, 氧化脱氢, 反应机理

1 引言

二氧化碳是最主要的温室气体, 被广泛认为是全球气候变暖的元凶. 自工业革命以来, 全球平均温度和海平面的变化趋势与空气中二氧化碳浓度的变化趋势一致^[1,2]. 截至2019年, 全球平均二氧化碳浓度已经超过410 ppm, 全球平均气温同工业革命前相比上升超过1.1℃, 全球平均海平面上升超过200 mm. 为了降低二氧化碳排放、缓解全球气候变暖, 目前世界各国都在积极寻找二氧化碳资源化利用的新途径. 由于二氧化碳分子的高热力学稳定性及反应动力学惰性, 将其作为一种温和的氧化剂、氧转移剂或者氢受体参与反应, 是对异相催化研究领域的一项挑战, 具有重要的学术研究价值.

目前, 我们正处在油气工业的第三次革命——页岩气革命中, 在过去的十几年间, 页岩气革命受到了科

学技术领域的广泛关注. 据美国能源情报署(Energy Information Administration, EIA)统计, 美国作为全世界最大的天然气生产国, 2018年页岩气产量已占到天然气总产量的70%, 而10年前只占到总产量的16%. 中国页岩气可开采储量为36.1万亿立方米, 是世界可开采储量最大的国家^[3], 潜力非常巨大, 页岩气大规模商业化发展是我国未来能源结构调整的重要方向. 页岩气的主要组成是低碳烷烃, 其中甲烷和乙烷的体积占比高于90%. 低碳烷烃和二氧化碳的反应可以用于处理过剩的页岩气和工业副产二氧化碳或者富含二氧化碳的气田气资源的转化利用, 具有一定的经济和社会价值.

经过C-H键活化, 甲烷和二氧化碳可以发生干重整反应直接转化成合成气, 进而用于生产合成氨, 羰基合成醇、甲醇或作为费-托合成的原料. 目前, 工业上合成气主要由天然气、液化气和石脑油等原料的蒸气重整过程或由重油经部分氧化法生产, 但这些过程

引用格式: Zhang T, Liu ZC, Yang WM. Progress in the catalytic conversion of light alkanes with carbon dioxide. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 154–164, doi: 10.1360/SSC-2020-0171

中通常伴随着大量积碳生成或者在高温高压条件下进行, 对反应装置的要求非常严格. Ni基负载型催化剂具有接近贵金属的甲烷干重整性能, 可以实现甲烷到合成气的高效转化, 但需要进一步提高催化剂的稳定性和抗积碳能力才能适应大规模的工业应用. 同甲烷相比, 乙烷和二氧化碳的反应过程更为复杂, 通过控制C-C键是否断裂将导致不同的产物选择性, 即在反应中断裂C-C键生成合成气或者保留C-C键生成乙烯. 本文结合近期发表的研究成果, 论述了甲烷干重整反应中Ni基催化C-H键解离和积碳抑制及乙烷与二氧化碳反应中的C-H键和C-C键活化的选择性控制.

2 甲烷干重整中的碳-氢键活化

甲烷制取合成气的典型过程有三种: 甲烷水蒸气(湿法)重整(steam reforming of methane, SRM)、甲烷部分氧化(partial oxidation of methane, POM)和甲烷二氧化碳干重整(dry reforming of methane, DRM). 同另外两种甲烷制合成气方法相比, 甲烷二氧化碳干重整的优势有以下5点^[4]: (1) 原料来源广泛, 可以通过可再生生物天然气(沼气)获得; (2) 有两种温室气体参与反应, 对环境友好; (3) 同湿法重整和部分氧化反应相比, 节省约1/2左右的甲烷^[5]; (4) 产物中H₂/CO比小于1, 适合作为羰基合成和费-托合成的原料^[6,7]; (5) 作为具有较大反应热的可逆反应, 可以作为能量存储和传输介质^[8].

从热力学上看, 甲烷干重整反应($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$, $\Delta H_{298} = 247 \text{ kJ/mol}$)是一个强吸热反应, 如果以 $\Delta G = 0$ 为临界条件, 则反应在640℃以上才是热力学可行的反应^[9]. 高温可以有效抑制CO歧化反应(Boudouard reaction, $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$, $\Delta H_{298} = -171 \text{ kJ/mol}$)的发生, 但是过高的反应温度对反应装置的要求较高, 同时也对逆水煤气变换反应(reverse water-gas shift reaction, RWGS, $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298} = 41 \text{ kJ/mol}$)和甲烷裂解反应(methane cracking, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$, $\Delta H_{298} = 75 \text{ kJ/mol}$)这两个副反应有利, 造成H₂/CO体积比的下降和催化剂表面积碳^[7,10]. 因此, 合适的催化剂对于提高甲烷干重整反应选择性, 抑制催化剂表面积碳意义重大, 是甲烷干重整成功工业应用的关键. 根据文献报道, 甲烷干重整催化剂一般是负载型催化剂, 使用除Os以外的VIII族过渡金属作为活性组分, CH₄在

金属表面吸附并解离产生H原子和CH_x, x的值与金属种类和反应温度有关^[11]. 根据活性金属的种类, 可以将甲烷干重整催化剂分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂两类: 贵金属催化剂以Ru^[12,13]、Rh^[14,15]、Pt^[16-18]等作为活性组分, 具有反应活性高、反应温度低、抗积碳、寿命长的特点, 但高成本限制了其大规模应用^[19]; 非贵金属催化剂多以Fe、Co、Ni、Cu为活性组分^[20-23], 其中Ni基催化剂的活性和贵金属催化剂相当, 是近年来研究的热点. 但Ni基催化剂在长时间高温反应中易发生失活, 其失活原因主要有以下两点^[8,24,25]: (1) CH₄裂解和CO歧化反应引起的催化剂表面积碳, 难以通过氧化消除的碳物种会堵塞催化剂空隙, 导致催化剂活性下降或者失活; (2) 高温下Ni活性组分发生烧结, 使得活性组分的比表面和活性位点数目显著下降而引起失活. 除了以上两个主要原因之外, Ni与载体之间的不可逆反应也是可能引起催化剂失活的原因之一. 研究甲烷干重整反应机理, 对于指导高效Ni基催化剂合成具有重要意义.

近年来, 结合原位表征手段、同位素实验和基于密度泛函的理论模拟, 甲烷干重整反应的机理已经被广泛研究. 但人们对其机理并未达成统一认识^[26]. 一般地, 甲烷干重整反应的主要步骤包括: (1) CH₄和CO₂的解离或活化; (2) 含有C、H和O元素的中间体在活性位点上的吸附; (3) 表面反应和产物的生成; (4) CO、H₂和H₂O等产物的脱附. 大多数的甲烷干重整反应机理都是基于Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)模型提出的, 该模型假设反应中存在一个缓慢并决定反应速率的步骤, 而其他反应步骤都处于热力学平衡态^[26,27]. 通常认为CH₄和CO₂的解离或活化是反应的决速步, 其中CH₄解离是一个结构敏感性反应. 例如, CH₄在不同Ni微晶表面上的解离速率为Ni(110)>Ni(100)>Ni(111)^[28]. Wei和Iglesia^[29]通过同位素效应研究了Ni/MgO催化剂上的甲烷干重整反应, 证实了CH₄重整和裂解反应的机理具有等效性, 认为C-H键活化是该反应中唯一的动力学决速步. 但Osaki等^[30]通过脉冲表面反应分析技术观察到了快速的H₂响应信号, 认为反应的决速步应该是CH_x和O的表面反应而不是CH₄解离. 此外, 很多工作都报道CH_xO是大量的反应中间物种, Luo等^[31]利用CH₄/CD₄动力学同位素研究和热重-差热分析技术研究了Ni/La₂O₃/5A催化剂的甲烷干重整反应机理, 观察到O辅助了C-H键

的解离过程, 反应中存在一个两步-单位点的决速步, 即在金属Ni表面的 CH_4 活化和 CH_xO 分解. Zhang等^[32]提出了另一种两步-单位点决速步, 他们通过漫反射傅里叶变换红外光谱(DRIFTS)和X射线光电子能谱(XPS)研究, 在Ni和 La_2O_3 界面处观察到稳定 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 物种的存在. 说明在碱性位点的作用下, CH_4 活化和 CO_2 解离都是反应的决速步. 除此之外, 碳氧化^[33]、逆Boudouard反应^[34]以及与吸附O和OH的表面反应^[26]都有作为甲烷干重整反应决速步的报道. 此外, 甲烷干重整反应的决速步还可能根据反应条件的不同而发生变化. Fan等^[35]建立了Ni催化剂基于密度泛函的微观动力学模型, 确定了三条反应速率接近的反应路径, 如图1所示. 通过计算反应速率常数, 在低 CH_4 和 CO_2 分压下, CH_4 解离吸附和碳氧化都是反应的决速步; 而在高压下, 随着 CH_4 解离速率的提高和碳氧化速率的降低, 碳氧化逐渐成为甲烷干重整反应的决速步.

表面积碳被认为是Ni基催化剂失活的最主要原因^[25], 碳在催化剂表面沉积的速率和程度由 CH_4 解离、CO歧化和表面碳氧化共同决定. 研究认为, 金属活性组分的尺寸超过临界尺寸(7~10 nm)时, 才能满足积碳成核的条件^[36-38]. 由于金属活性组分和载体之间存在普遍的相互作用, 通过选择合适的载体, 调控金属-载体相互作用(metal-support interaction, MSI), 可以提高Ni在载体表面的分散度, 一方面能够提供更多的反应活性位点, 提高反应活性; 另一方面可以使Ni纳米颗粒的尺寸小于临界尺寸, 从而有效抑制积碳产生, 增强催化剂稳定性.

催化剂表面Ni颗粒的尺寸可以在催化剂的合成中进行调控. Kim等^[37]通过溶胶-凝胶法和超临界干燥法合成了具有高比表面的Ni/ Al_2O_3 气凝胶催化剂, Ni的粒径可以通过负载量进行控制: 大于7 nm的Ni纳米颗粒在反应中生成丝状碳, 导致催化剂活性显著下降; 小于7 nm的Ni纳米颗粒则会显著抑制积碳的生成. Lv等^[39]用乙二醇对 SiO_2 载体表面进行了改性, 显著降低了硝酸镍在载体表面的分解温度, 提高了Ni的分散性. 本课题组^[40]通过水热共组装法合成了介孔二氧化硅KIT-6负载的Ni催化剂, 尺寸小于5 nm的Ni纳米颗粒高度分散在介孔KIT-6载体的孔壁上, Ni-KIT-6催化剂的合成策略如图2所示. 在KIT-6载体中引入Ni后, 比表面积显著减小伴随着材料孔径的增大, 说明镍原子同构取代进入到 SiO_2 骨架中. 氢气程序升温还原(H_2 -TPR)

图1 Ni催化剂在甲烷干重整反应中的主要反应路径和决速步^[35](网络版彩图)

Figure 1 Dominant reaction pathways and rate-determining steps in DRM over Ni catalyst ^[35] (color online).

图2 Ni-KIT-6催化剂合成的示意图^[40](网络版彩图)

Figure 2 Schematic diagram about the synthetic strategy of Ni-KIT-6 catalyst ^[40] (color online).

实验表明, 同常规等体积浸渍法制备的Ni/KIT-6催化剂相比, 一步水热法合成的Ni-KIT-6催化剂表面Ni活性组分的分散性更好, 大体积Ni氧化物颗粒明显减少, 孔壁表面和二氧化硅骨架中Ni物种含量显著增加, 说明Ni与KIT-6载体之间有更强的金属-载体相互作用, 增强了催化剂的抗积碳能力. 同常规方法合成的催化剂相比, 这种新型催化剂在干重整反应中表现出更高的反应活性和更长的催化剂寿命, 在800℃下能够保持90%以上的甲烷和二氧化碳转化率1000 h以上不发生明显衰减, 具有潜在的工业应用前景. 近期Shi等^[41]同样通过纳米限域效应在介孔SBA-15上生长出高度分散的NiO, 所得材料具有优异的甲烷干重整活性及抗积碳和烧结性能.

一般认为, 可变价氧化物载体与活性金属之间存在更强的相互作用. Liu等^[42]通过近常压X射线光电子能谱(AP-XPS)结合理论计算证明, 高度分散的Ni与还原 CeO_2 之间存在金属-载体强相互作用, CO_2 在氧空位处吸附解离生成CO和活性氧, Ni与活性氧之间的协同作用降低了 CH_4 的活化势垒, 在催化剂表面生成 CH_x ($x=2, 3$)物种, 使 CH_4 在Ni表面的解离温度低至300 K. Lustemberg等^[43]研究表明, 在室温C-H键解离过程中

Ni与CeO₂的活性O中心起协同作用, Ni在载体表面的低覆盖度有利于甲烷活化和干重整反应在室温下进行. Zhang等^[44]发现在CeO₂载体中掺入Zr可以进一步增强金属-载体相互作用, 防止CeO₂颗粒烧结和Ni从表面向CeO₂内部的迁移形成固溶体, Ni/CeZrO₂催化剂表现出比Ni/CeO₂更高的催化活性和稳定性. 另一种增强金属-载体相互作用的方法是使用晶体结构有序的含Ni氧化物作为前驱体来制备具有金属-载体强相互作用的小尺寸Ni纳米催化剂^[25]. 这些含镍氧化物包括钙钛矿(ABO₃)^[45,46]、尖晶石(ABO₄或A₂BO₄)^[47,48]、烧绿石(A₂B₂O₇)^[49]、六铝酸盐(AB₃Al_{12-y}O_{19-Δ})^[50]和固溶体^[51]等, 作为前驱体都可以不同程度地改善Ni基催化剂的甲烷干重整性能和抗积碳能力. 例如, Zhang等^[47]通过溶胶-凝胶法合成了La₂NiO₄/ZSM-5催化剂, 在甲烷干重整反应中La₂NiO₄分解产生的La₂O₃与CO₂反应生成La₂O₂CO₃, 增强了催化剂表面的CO₂吸附能力, 显著抑制表面积碳的产生.

除了金属-载体相互作用, 催化剂表面酸碱性和对积碳速率有重要影响. 不同于惰性载体, 在酸性和碱性载体上甲烷干重整反应遵循双功能机理, CH₄和CO₂分别在活性金属和载体表面活化^[52]. 在碱性载体上吸附的CO₂可以阻止CH₄解离产生的碳在催化剂表面的积累, 如在Ni/ZrO₂催化剂中添加CaO可以显著抑制催化剂积碳^[38,53,54]. 通过添加碱性助剂增强表面CO₂吸附能力, 改变金属活性中心的电子密度, 提升催化剂的活性和稳定性^[7]. 常见的碱性助剂包括碱金属氧化物(Na₂O^[55]或K₂O^[56,57])、碱土金属的氧化物(MgO^[58]或CaO^[53,54,59])以及稀土金属氧化物(La₂O₃^[60]或CeO₂^[61,62])等. 本课题组^[57]研究了K₂O助剂对Ni/HZSM-5催化剂甲烷干重整性能的影响, 发现添加K₂O可以有效提高Ni在HZSM-5载体表面的分散度. 氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)实验结果表明, 碱性助剂可以中和分子筛表面的酸性位, 使酸强度和总酸量下降, 从而抑制催化剂在甲烷干重整反应中的失活. 反应测试结果还表明, K₂O助剂的加入在提高催化剂稳定性的同时还降低了产物中H₂的选择性, 产物H₂/CO比的显著降低可能是由于碱性位增加促进了逆水气变换副反应的发生^[10]. Horiuchi等^[63]认为碱性金属氧化物助剂可以降低Ni/Al₂O₃催化剂对甲烷C-H键的解离能力, 所观察到的反应动力学表明引入碱金属助剂后Ni催化剂表面有大量CO₂吸附, 不利于CH_x物种在活性中心的

吸附解离, 一定程度上避免了积碳的生成.

除此之外, 使用双金属活性组分对Ni基催化剂的反应性也有重大提升^[10,64-67]. 双金属催化剂对甲烷干重整反应的作用可以用图3来描述. C-H键解离后Ni催化剂表面形成的碳物种(C*)可以和CO₂反应被氧化成CO, 也可能在表面逐渐累积导致催化剂失活. 在第二种金属Pt^[68]、Co^[69]、Fe^[70]等存在的条件下, 通过其调控表面和O的相互作用, 使得CO₂氧化表面积碳的效率大大提升. Chen等^[71]将密度泛函和微观动力学模型相结合, 认为理想的双金属活性组分应当具有合适的碳吸附能, 可以控制积碳产生速率、提高抗积碳能力, 也能够降低甲烷和CO₂的解离势垒提高反应性. 以二者作为描述符, 计算表明NiAl和NiZn双金属催化剂兼具高甲烷干重整活性和稳定性, 同文献中报道的实验结果相一致. Niu等^[68]通过理论计算证明, 在形成Ni@Pt核壳结构后, 甲烷解离由Ni表面的直接解离变为更有竞争力的O*或OH*物种辅助的甲烷脱氢过程. 此外, CH*在表面的氧化过程由Ni表面的CO₂解离供氧变为OH*物种供氧, 使得CH*更容易被氧化, 从而抑制积碳产生.

值得注意的是, 积碳并不总能导致催化剂失活. 从形貌上划分, 积碳的种类根据反应活性由高到低依次是无定形碳、聚合碳、碳纳米管、丝状碳和石墨化碳等^[25,72]. Koubaissy等^[73]发现Ni-Rh/CeZr和Ni/CeZr催化剂在甲烷干重整反应中都有碳沉积, 但双金属催化剂并没有表现出明显失活. 同单金属Ni催化剂相比, Rh的引入阻止了表面碳纳米管的生成, 积碳以非晶态碳的形式存在, 可以在反应条件下被氧化消除. García-Diéguez等^[17]报道了Pt可以抑制PtNi/Al₂O₃催化剂表面积碳纳米管和丝状碳的形成, 而这两种稳定的碳物种是Ni/Al₂O₃催化剂活性下降的主要原因. Wu等^[74]进一步合成了三金属NiAuPt催化剂, 同NiAu和NiPt双金属催化剂相比, 表面积碳组成由无定形碳变成少量的竹节

图3 Ni基双金属催化剂增强催化活性和抗积碳性能示意图^[67] (网络版彩图)

Figure 3 Simplified scheme for enhancement of catalytic activity and coke resistance by Ni-based bimetallic catalysts ^[67] (color online).

状碳纳米管, 显著提升了甲烷干重整催化活性和稳定性。

3 乙烷与二氧化碳反应中的碳-氢键活化

同甲烷相比, 乙烷和二氧化碳的反应过程更为复杂, 反应中乙烷分子的C-C键是否断裂, 决定了乙烷和二氧化碳两种不同的反应途径^[75-77]: (1) 保留C-C键发生乙烷氧化脱氢反应生成乙烯($\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298} = 134 \text{ kJ/mol}$); (2) 断裂C-C键通过乙烷干重整生成合成气($\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 4\text{CO} + 3\text{H}_2$, $\Delta H_{298} = 429 \text{ kJ/mol}$)。相关反应的热力学分析如图4所示, 常温下乙烷和二氧化碳反应的吉布斯自由能变 ΔG 为正值, 反应不能自发进行, 随着反应温度的升高, 两个反应的 ΔG 都逐渐降低。以 $\Delta G = 0$ 为临界条件, 乙烷干重整反应自发进行的温度(789 K)比乙烷氧化脱氢(1085 K)低近300 K。在高温下, 两种反应路径属于共存竞争关系, 反应选择性主要取决于催化剂对反应动力学的控制, 即在断裂C-H键的同时能否保留C-C键。此外反应还不可避免地受到逆水气变换和乙烷热裂解反应的影响($\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{C} + 3\text{H}_2$, $\Delta H_{298} = 85 \text{ kJ/mol}$), 这些都对催化剂的活性、选择性和稳定性提出了挑战。

目前, 文献中已经报道的乙烷和二氧化碳反应的催化剂体系主要包括负载 Ga_2O_3 催化剂^[78-81]、负载Cr基催化剂^[82-84]、负载 Mo_2C 催化剂^[75,85,86]和负载双金属催化剂^[75,76,87,88]等。这些催化剂可以将乙烷和二氧化碳转化为乙烯或合成气, 温度对转化率和选择性有重要影响。通常在较低的反应温度下($\leq 600^\circ\text{C}$), 产物中乙烯的选择性较高, 但乙烷的转化率极低($< 10\%$)。受热力学限制, 改变催化剂组成提高乙烷的转化率, 只能保证较高的合成气选择性, 无法提高乙烯的选择性。反应温度升高到 700°C 以上, 此时乙烷脱氢反应($\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$, $\Delta H_{298} = 141 \text{ kJ/mol}$)的贡献无法忽略, 该反应是一个非催化自由基反应, Koirala等^[81]研究发现, TiO_2 负载的Ga催化剂的乙烷转化率和乙烯选择性都随温度的升高而显著提高, 但当反应温度高于 700°C 以上时, CO_2 转化率转而下降, 说明高温下乙烷非催化脱氢反应的权重较大。由于高温有利于提高乙烯产率并消除积碳, 实际应用中仍具有工业价值。中国科学院大连化学物理研究所制备的K-Fe-Mn/Si-2催化剂具有优异的催化稳定性和可再生性能^[89,90], 相关成果“乙烷- CO_2

图4 相关反应的热力学分析图^[76] (网络版彩图)

Figure 4 Thermodynamic analysis plots of related reactions ^[76] (color online).

耦合转化高效催化剂及技术”通过了中国石油和化学工业联合会组织的科技成果鉴定。此外, 研究发现, 反应的选择性受动力学控制, 提高空速可以增加乙烯的选择性, 但会降低乙烷的转化率, 对于Ga/ TiO_2 催化剂, 原料气 $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ 比为2.5时, 乙烯的产率最高。随着反应时间的延长, 积碳的产生可以降低乙烷和二氧化碳的转化率并缓慢提高乙烯选择性^[81]。

早期有关乙烷和二氧化碳反应的工作主要集中在催化剂的开发方面, 随着研究不断深入和催化体系的不断扩展, 催化反应机理方面的研究逐渐受到关注。一般认为, 乙烷和二氧化碳氧化脱氢反应需要能够将 CO_2 解离成CO和活性氧物种*O的双功能催化剂(星号表示表面结合的部分)^[91,92]。可变价金属氧化物在其中可以提供快速的反应循环, 例如, Mimura等^[84]提出 Cr^{6+} (或者 Cr^{5+})是Cr/H-ZSM-5催化剂的表面活性物种, 在氧化 C_2H_6 产生 C_2H_4 和 H_2O 的同时自身被还原成 Cr^{3+} , CO_2 重新氧化 Cr^{3+} 是该氧化还原循环的决速步。Deng等^[93]研究了Fe-Cr/ ZrO_2 催化剂上的乙烷氧化脱氢反应, 认为 C_2H_6 脱氢发生在 Cr^{3+} 物种表面, 由可变价的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 代替Cr参与表面活性氧物种的循环。与Cr氧化物不同的是, 非氧化还原性的 Ga_2O_3 在惰性载体上的氧化脱氢通过两步的机理进行, 即 C_2H_6 首先在催化剂上脱氢生成 C_2H_4 和 H_2 , 产生的 H_2 再与 CO_2 发生逆水气变换反应生成 H_2O 和CO, 过强的酸性位可能导致C-C键的断裂和积碳的形成^[92]。另一种观点认为Ga在反应中仍然存在变价, Lei等^[94]通过XPS观察到负载 Ga_2O_3 催化剂表面还原态的 $\text{Ga}^{\Delta+}$ ($\Delta < 2$)的能谱峰, 随着 TiO_2 载体中 SiO_2 掺杂量的增加, $\text{Ga}^{\Delta+}$ 物种的比例逐渐

降低, 即金属-载体相互作用的存在使得 TiO_2 表面的 Ga_2O_3 更容易被还原. Ogonowski等^[95]有关 VO_x /活性炭催化剂低碳烷烃脱氢的热力学计算表明, 烷烃脱氢的转化率与分子中最弱的C-H键离解能有关, 同时受到所生成中间产物(碳化合物或自由基)稳定性的影响, 通过在体系中引入 CO_2 将逆水气变换反应和乙烷脱氢反应耦合, 可以显著提高反应活性和乙烷转化率.

近期, 哥伦比亚大学的陈经广课题组合成了多种不同双金属组成的 CeO_2 负载催化剂体系, 并系统性地研究了活性金属组成对乙烷和二氧化碳反应性能的影响. Myint等^[76]发现同单金属催化剂相比, 使用双金属活性组分可以显著提高催化剂的稳定性, 结合基于密度泛函的理论模拟结果表明, CeO_2 负载的 CoPt 、 CoMo 和 NiMo 催化剂在反应中断裂C-C键生成合成气, 而 FeNi/CeO_2 催化剂则能够通过只断裂C-H键生成乙烯, 是一种具有应用前景的乙烷氧化脱氢催化剂. Yan等^[87]通过进一步研究表明, FeNi 活性组分的比例和反应相界面的组成决定了乙烷和二氧化碳反应的选择性. 结合原位同步辐射X射线衍射、X射线吸收谱和电子能量损失谱的测试结果, 可以获得催化剂界面组成的信息. 如图5所示, 组成为 $\text{Ni}_3\text{Fe}_1/\text{CeO}_2$ 的催化剂含有大量Ni-CeO₂相界面, 可以有效地断裂C-C键发生乙烷干重整反应产生合成气, 而 $\text{Fe}_3\text{Ni}_1/\text{CeO}_2$ 催化剂的Ni-FeO_x相界面可以使得乙烷在活性位点处只断裂C-H键, 产物具有高乙烯选择性. 理论计算结果表明相对于C-C键断裂路径, 在 $\text{FeO}_x/\text{Ni}(111)$ 表面沿C-H键断裂路径的第一步反应在热力学上更有利. 通过比较不同表面沿两种反应路径上的活化能变化, 他们认为Fe对于促进C-H键断裂产生 C_2H_4 是必不可少的. $\text{FeO}_x/\text{Ni}(111)$ 表面的活性氧物种*O相对于 $\text{Ni}(111)$ 面更稳定, 在反应过程中阻碍了 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^*$ 的产生, 同时*O与* CH_3CH_2 之间形成的氢键进一步增强了* CH_3CH_2 的稳定性, 防止C-C键断裂的进行, Ni-FeO_x是乙烷脱氢的活性位点. 此外, Porosoff等^[75]通过类似的方法指出 C_2H_6 在 $\text{Mo}_2\text{C}(001)$ 表面同样可以保留C-C键选择性地生成 C_2H_4 . Yao等^[86]合成了 $\text{Fe/Mo}_2\text{C}$ 催化剂, Fe可以加速表面 MoO_x 层的形成并增强与*O的结合能力稳定 MoO_x , 缩短了反应诱导期并提高了催化剂的稳定性.

对于负载双金属催化剂, 载体种类对乙烷和二氧化碳反应性能有重要影响. Yan等^[96]将 Fe_3Ni 双金属

图5 C_2H_6 和 CO_2 在 $\text{Fe}_3\text{Ni}_x/\text{CeO}_2$ 催化剂界面位点的转化^[92](网络版彩图)

Figure 5 Conversion of C_2H_6 and CO_2 occurs at interfacial sites of $\text{Fe}_3\text{Ni}_x/\text{CeO}_2$ catalysts [92] (color online).

活性组分负载在不同氧化物载体上, 发现载体组成影响表面Ni和Fe物种的氧化态和分散度. 结合原位XRD和X射线吸收谱可以确定 $\text{Fe}_3\text{Ni}/\text{CeO}_2$ 催化剂表面形成的Ni-FeO_x/CeO_x相界面位点对乙烷氧化脱氢有高活性和选择性, 而 $\text{Fe}_3\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ 催化剂上的Ni/ZrO₂相界面位点和高负载量的 $\text{Fe}_{12}\text{Ni}_4/\text{CeO}_2$ 上的NiFe-CeO_x相界面位点则具有高乙烷干重整选择性. Xie等^[88]研究了载体氧化物的可还原性对乙烷干重整反应的影响, 发现负载在可还原载体(CeO_2 和 TiO_2)上的PtNi催化剂相对不可还原载体($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2)具有更高的乙烷干重整活性. 脉冲连续反应器实验和红外光谱结果表明反应在PtNi/CeO₂催化剂上遵循双功能的Mars-Van Krevelen氧化还原机理, 而在PtNi/SiO₂上通过Langmuir-Hinshelwood机理进行. CO_2 在可还原 CeO_2 表面有效活化形成表面氧物种促进了 C_2H_6 在表面的解离转化. 本课题组近期的研究工作集中在对 CeO_2 载体进行掺杂来调控乙烷和二氧化碳的反应性能, 研究表明通过改变载体的掺杂量可以显著改变载体储氧能力和活性金属在载体表面的分散情况, 从而可实现对乙烷和二氧化碳反应活性和产物选择性的调控.

4 总结与展望

使用二氧化碳作为氧化剂, 将低碳烷烃转化为合成气或烯烃, 是低碳烷烃转化和二氧化碳资源化利用的重要研究方向. 其中, 低碳烷烃的C-H键活化是控制反应进行方向和程度的关键步骤. 对于甲烷干重整反应, Ni基催化剂具有潜在的大规模应用前景,

但催化剂表面积碳容易引起Ni催化剂失活, 为甲烷干重整工业化设置了障碍。通过优化催化剂的合成方法, 选择合适的载体增强金属-载体相互作用调控活性组分在载体表面的分散情况, 添加碱性助剂调节催化剂表面酸碱性, 使用双金属活性组分调控反应路径, 一方面可以增强二氧化碳在表面的吸附, 提高其消除积碳的能力, 另一方面能够限制甲烷C-H键的过度解离防止稳定积碳的产生。结合新型反应器的开发, 有望解决长期阻碍甲烷干重整工业化的催化剂积碳和高温烧结问题。基于上述理念, 本课题组开发的SDR甲烷干重整催化剂已经完成了中试, 其结果如图6所示。采用民用天然气为原料, 1000 h的20 m³/h规模中试评价结果为: 在常压750~950℃的反应条件下, 甲烷和二氧化碳转化率保持在90%左右, 平均H₂选择性大于95%, H₂/CO接近于1, 催化剂性能稳定, 未发现明显失活, 为下一步大规模的工业化应用打下了基础。

传统的甲烷干重整方法, 由于C-H键和C=O的稳定性, CH₄和CO₂分子的活化需要在高温下进行, 通过等离子体-催化剂相结合的方法可以显著增强C-H键的活性, 从而克服热力学上的限制, 使甲烷在相对温和的反应条件下发生活化^[97,98]。更重要的是, 在非平衡条件下, 通过低温等离子体激发可能实现甲烷和二氧化碳到含氧化学品的一步转化, 而在通常高温反应条件下, 含氧产物的产生可能会受到热力学的限制^[99]。由于单纯的等离子体电离、解离和激发过程中产生的反应活性物种会不可控地重新组合成种类繁多的产物, 将等离子体与催化剂相结合, 通过一步高选择性地制备含氧化学品可能成为未来甲烷干重整反应的一个新的研究热点。

对于乙烷和二氧化碳的反应, 在反应过程中控制C-C键是否断裂将导致不同的产物选择性。即在断裂C-H键的同时保留C-C键生成乙烯或者断裂C-C键产生合成气。产物的选择性由活性组分和载体之间的相界面决定, 受金属-载体相互作用影响^[87,96]。未来乙烷和二氧化碳反应的研究应该集中在高乙烯选择性催化剂的设计上, 通过反应性测试、原位表征和理论模拟相结合, 从中筛选恰当的反应描述符, 用于阐明特定催化剂活性和选择性的产生机制^[92]。理想的乙烷和二氧化碳反应催化剂应该具备以下特点: 具有高比表

图6 甲烷干重整催化剂中试评价结果(网络版彩图)

Figure 6 Pilot scale evaluation of catalysts for DRM (color online).

面积和高表面氧空位浓度, 有利于提高反应物的转化率, 同时具有特定的活性组分-载体相界面和表面活性位点组成, 以提高产物中乙烯或者合成气的选择性。

通过乙烷和二氧化碳反应制乙烯, 产物是乙烯、水和二氧化碳的混合物, 将乙烯从混合气体中分离是不利于节能减排的高能耗过程。将乙烷和二氧化碳反应后的混合气直接作为合成化学品的原料, 可以大幅降低不必要的碳排放。例如, 乙烷和二氧化碳反应产生的乙烯、一氧化碳和氢气的混合气可以直接作为氢甲酰化的原料, 通过串联的催化反应生成C3含氧化合物(丙醛和正丙醇)^[100]。另一种可行性方案是将低碳烷烃芳构化和二氧化碳辅助氧化脱氢串联, 可在不需要石脑油的条件下将烷烃直接转化为芳烃, 兼具经济性且易于分离^[101]。

近年来, 虽然低碳烷烃和二氧化碳的催化反应性研究已经取得了突破性进展, 但由于反应测试条件的差异, 反应路径和失活机理方面的研究一直存在争议, 反应动力学和催化机理的研究有待进一步加强, 乙烷C-H键和C-C键选择性断裂机制尚不明确。加强对催化反应相界面结构的研究对理解催化机理, 指导反应活性位点设计乃至实际工业应用都具有重要意义。随着研究的不断深入, 积极促进催化氧化低碳烷烃和二氧化碳转化实用化, 优化资源利用、减少温室气体排放、推动“氢经济”的发展, 进而对全人类产生重大而深远的影响。

参考文献

- 1 Hansen J, Sato M, Ruedy R, Lo K, Lea DW, Medina-Elizade M. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 14288–14293
- 2 Hoegh-Guldberg O, Bruno JF. *Science*, 2010, 328: 1523–1528
- 3 Ma Z, Pi G, Dong X, Chen C. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 67: 1300–1307
- 4 Zhao J, Zhou W, Wang JH, Ma JX. *Nat Gas Ind*, 2011, 36: 53–60 (in Chinese) [赵健, 周伟, 汪吉辉, 马建新. 天然气化工, 2011, 36: 53–60]
- 5 Tao X, Bai M, Li X, Long H, Shang S, Yin Y, Dai X. *Prog Energy Combust Sci*, 2011, 37: 113–124
- 6 Wang N, Yu X, Shen K, Chu W, Qian W. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 9718–9731
- 7 Kawi S, Kathiraser Y, Ni J, Oemar U, Li Z, Saw ET. *ChemSusChem*, 2015, 8: 3556–3575
- 8 Bradford MCJ, Vannice MA. *Catal Rev*, 1999, 41: 1–42
- 9 Wang S, Lu GQM, Millar GJ. *Energy Fuels*, 1996, 10: 896–904
- 10 Zhang J, Wang H, Dalai A. *J Catal*, 2007, 249: 300–310
- 11 Fan MS, Abdullah AZ, Bhatia S. *ChemCatChem*, 2009, 1: 192–208
- 12 Bradford MCJ, Vannice MA. *J Catal*, 1999, 183: 69–75
- 13 Liu Z, Zhang F, Rui N, Li X, Lin L, Betancourt LE, Su D, Xu W, Cen J, Attenkofer K, Idriss H, Rodriguez JA, Senanayake SD. *ACS Catal*, 2019, 9: 3349–3359
- 14 Wu J, Qiao LY, Zhou ZF, Cui GJ, Zong SS, Xu DJ, Ye RP, Chen RP, Si R, Yao YG. *ACS Catal*, 2019, 9: 932–945
- 15 Yentekakis IV, Goula G, Hatzisymeon M, Betsi-Argyropoulou I, Botzoulaki G, Kousi K, Kondarides DI, Taylor MJ, Parlett CMA, Osatiashtiani A, Kyriakou G, Holgado JP, Lambert RM. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 243: 490–501
- 16 Bradford MCJ, Vannice MA. *J Catal*, 1998, 173: 157–171
- 17 García-Diéguez M, Pieta IS, Herrera MC, Larrubia MA, Alemany LJ. *J Catal*, 2010, 270: 136–145
- 18 da Fonseca RO, Rabelo-Neto RC, Simões RCC, Mattos LV, Noronha FB. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45: 5182–5191
- 19 Pakhare D, Spivey J. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7813–7837
- 20 Theofanidis SA, Galvita VV, Poelman H, Marin GB. *ACS Catal*, 2015, 5: 3028–3039
- 21 Ay H, Üner D. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 179: 128–138
- 22 Bian Z, Kawi S. *J CO₂ Utiliz*, 2017, 18: 345–352
- 23 Rahemi N, Haghighi M, Babaluo AA, Jafari MF, Khorram S. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 16048–16061
- 24 Pawelec B, Damyanova S, Arishtirova K, Fierro JLG, Petrov L. *Appl Catal A-Gen*, 2007, 323: 188–201
- 25 Zhang P, Zhang Q, Liu J, Gao L. *Chin J Inorg Chem*, 2018, 33: 931–941 (in Chinese) [张鹏, 张晴, 刘静, 高濂. 无机材料学报, 2018, 33: 931–941]
- 26 Kathiraser Y, Oemar U, Saw ET, Li Z, Kawi S. *Chem Eng J*, 2015, 278: 62–78
- 27 Mark MF, Maier WF, Mark F. *Chem Eng Technol*, 1997, 20: 361–370
- 28 Beebe TP Jr., Goodman DW, Kay BD, Yates JT J. *J Chem Phys*, 1987, 87: 2305–2315
- 29 Wei J, Iglesia E. *J Catal*, 2004, 224: 370–383
- 30 Osaki T, Horiuchi T, Suzuki K, Mori T. *Faraday Trans*, 1996, 92: 1627–1631
- 31 Luo JZ, Yu ZL, Ng CF, Au CT. *J Catal*, 2000, 194: 198–210
- 32 Zhang Z, Verykios XE, MacDonald SM, Affrossman S. *J Phys Chem*, 1996, 100: 744–754
- 33 Kroll VCH, Tjatjopoulos GJ, Mirodatos C. *Stud Surf Sci Catal*, 1998, 119: 753–758
- 34 Wang S. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38: 2615–2625
- 35 Fan C, Zhu YA, Yang ML, Sui ZJ, Zhou XG, Chen D. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 5901–5913
- 36 Tang S, Ji L, Lin J, Zeng HC, Tan KL, Li K. *J Catal*, 2000, 194: 424–430
- 37 Kim JH, Suh DJ, Park TJ, Kim KL. *Appl Catal A-Gen*, 2000, 197: 191–200
- 38 Liu S, Guan L, Li J, Zhao N, Wei W, Sun Y. *Fuel*, 2008, 87: 2477–2481
- 39 Lv X, Chen JF, Tan Y, Zhang Y. *Catal Commun*, 2012, 20: 6–11
- 40 Liu Z, Zhou J, Cao K, Yang W, Gao H, Wang Y, Li H. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 125: 324–330
- 41 Shi LY, Li YX, Xue DM, Tan P, Jiang Y, Liu XQ, Sun LB. *Chem Eng J*, 2020, 390: 124491

- 42 Liu Z, Grinter DC, Lustemberg PG, Nguyen-Phan TD, Zhou Y, Luo S, Waluyo I, Crumlin EJ, Stacchiola DJ, Zhou J, Carrasco J, Busnengo HF, Ganduglia-Pirovano MV, Senanayake SD, Rodriguez JA. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7455–7459
- 43 Lustemberg PG, Ramírez PJ, Liu Z, Gutiérrez RA, Grinter DG, Carrasco J, Senanayake SD, Rodriguez JA, Ganduglia-Pirovano MV. *ACS Catal*, 2016, 6: 8184–8191
- 44 Zhang F, Liu Z, Chen X, Rui N, Betancourt LE, Lin L, Xu W, Sun C, Abeykoon AMM, Rodriguez JA, Teržan J, Lorber K, Djinović P, Senanayake SD. *ACS Catal*, 2020, 10: 3274–3284
- 45 Valderrama G, Goldwasser MR, Navarro CU, Tatibouët JM, Barrault J, Batiot-Dupeyrat C, Martínez F. *Catal Today*, 2005, 107–108: 785–791
- 46 Khalesi A, Arandiyán HR, Parvari M. *Chin J Catal*, 2008, 29: 960–968
- 47 Zhang WD, Liu BS, Zhu C, Tian YL. *Appl Catal A-Gen*, 2005, 292: 138–143
- 48 Sahli N, Petit C, Roger AC, Kiennemann A, Libs S, Bettahar MM. *Catal Today*, 2006, 113: 187–193
- 49 Gaur S, Haynes DJ, Spivey JJ. *Appl Catal A-General*, 2011, 403: 142
- 50 Roussière T, Schulz L, Schelkle KM, Wasserschaft G, Milanov A, Schwab E, Deutschmann O, Jentys A, Lercher J, Schunk SA. *ChemCatChem*, 2014, 6: 1447–1452
- 51 Jafarbegloo M, Tarlani A, Mesbah AW, Muzart J, Sahebdehfar S. *Catal Lett*, 2016, 146: 238–248
- 52 Fu Y, Sun Y. *Sci Sin-Chim*, 2020, 50: 816–831 [付琰, 孙予罕. 中国科学: 化学, 2020, 50: 816–831]
- 53 Sun N, Wen X, Wang F, Wei W, Sun Y. *Energy Environ Sci*, 2010, 3: 366–369
- 54 Chen Q, Zhang J, Pan B, Kong W, Chen Y, Zhang W, Sun Y. *Chem Eng J*, 2017, 320: 63–73
- 55 Németh M, Srankó D, Károlyi J, Somodi F, Schay Z, Sáfrán G, Sajó I, Horváth A. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 5386–5401
- 56 Rezaei M, Alavi SM, Sahebdehfar S, Bai P, Liu X, Yan ZF. *Appl Catal B-Environ*, 2008, 77: 346–354
- 57 Liu ZC, Cao K, Gao HX, Yang WM. *Acta Petrol Sin: Pet Proc Sect*, 2012, 28: 99–101 (in Chinese) [刘志成, 曹焜, 高焕新, 杨为民. 石油学报 (石油加工), 2012, 28: 99–101]
- 58 Alipour Z, Rezaei M, Meshkani F. *J Energy Chem*, 2014, 23: 633–638
- 59 Wu P, Tao Y, Ling H, Chen Z, Ding J, Zeng X, Liao X, Stampfl C, Huang J. *ACS Catal*, 2019, 9: 10060–10069
- 60 Al-Fatesh AS, Naeem MA, Fakeeha AH, Abasaeed AE. *Chin J Chem Eng*, 2014, 22: 28–37
- 61 Laosiripojana N, Sutthisripok W, Assabumrungrat S. *Chem Eng J*, 2005, 112: 13–22
- 62 Rezaei M, Alavi SM, Sahebdehfar S, Xinmei L, Qian L, Yan ZF. *Energy Fuels*, 2007, 21: 581–589
- 63 Horiuchi T, Sakuma K, Fukui T, Kubo Y, Osaki T, Mori T. *Appl Catal A-Gen*, 1996, 144: 111–120
- 64 García-Diéguez M, Finocchio E, Larrubia MÁ, Alemany LJ, Busca G. *J Catal*, 2010, 274: 11–20
- 65 Dai C, Zhang S, Zhang A, Song C, Shi C, Guo X. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 16461–16468
- 66 Bian Z, Das S, Wai MH, Hongmanorom P, Kawi S. *ChemPhysChem*, 2017, 18: 3117–3134
- 67 Aziz MAA, Setiabudi HD, Teh LP, Asmadi M, Matmin J, Wongsakulphasatch S. *Chem Eng Technol*, 2020, 43: 661–671
- 68 Niu J, Ran J, Chen D. *Appl Surf Sci*, 2020, 513: 145840
- 69 Yu M, Zhu K, Liu Z, Xiao H, Deng W, Zhou X. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 148–149: 177–190
- 70 Zhang T, Liu Z, Zhu YA, Liu Z, Sui Z, Zhu K, Zhou X. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 264: 118497
- 71 Chen S, Zaffran J, Yang B. *ACS Catal*, 2020, 10: 3074–3083
- 72 Daza CE, Gallego J, Mondragón F, Moreno S, Molina R. *Fuel*, 2010, 89: 592–603
- 73 Koubaissy B, Pietraszek A, Roger AC, Kiennemann A. *Catal Today*, 2010, 157: 436–439
- 74 Wu H, Pantaleo G, La Parola V, Venezia AM, Collard X, Aprile C, Liotta LF. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 156–157: 350–361
- 75 Porosoff MD, Myint MNZ, Kattel S, Xie Z, Gomez E, Liu P, Chen JG. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 15501–15505
- 76 Myint MNZ, Yan B, Wan J, Zhao S, Chen JG. *J Catal*, 2016, 343: 168–177
- 77 Kattel S, Chen JG, Liu P. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 3748–3758
- 78 Nakagawa K, Kajita C, Ide Y, Okamura M, Kato S, Kasuya H, Ikenaga N, Kobayashi T, Suzuki T. *Catal Lett*, 2000, 64: 215–221
- 79 Nakagawa K, Kajita C, Okumura K, Ikenaga N, Nishitani-Gamo M, Ando T, Kobayashi T, Suzuki T. *J Catal*, 2001, 203: 87–93
- 80 Shen Z, Liu J, Xu H, Yue Y, Hua W, Shen W. *Appl Catal A-Gen*, 2009, 356: 148–153
- 81 Koirala R, Buechel R, Krumeich F, Pratsinis SE, Baiker A. *ACS Catal*, 2014, 5: 690–702
- 82 Wang S, Murata K, Hayakawa T, Hamakawa S, Suzuki K. *Appl Catal A-Gen*, 2000, 196: 1–8

- 83 Wang S, Murata K, Hayakawa T, Hamakawa S, Suzuki K. *Catal Lett*, 2001, 73: 107–111
- 84 Mimura N, Okamoto M, Yamashita H, Oyama ST, Murata K. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 21764–21770
- 85 Solymosi F, Németh R. *Catal Lett*, 1999, 62: 197–200
- 86 Yao S, Yan B, Jiang Z, Liu Z, Wu Q, Lee JH, Chen JG. *ACS Catal*, 2018, 8: 5374–5381
- 87 Yan B, Yao S, Kattel S, Wu Q, Xie Z, Gomez E, Liu P, Su D, Chen JG. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 8278–8283
- 88 Xie Z, Yan B, Lee JH, Wu Q, Li X, Zhao B, Su D, Zhang L, Chen JG. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 245: 376–388
- 89 Xu L, Liu J, Yang H, Xu Y, Wang Q, Lin L. *Catal Lett*, 1999, 62: 185–189
- 90 Xu LY, Liu JX, Wang QX, Lin LW. *Nat Gas Ind*, 2000, 25: 25–28 (in Chinese) [徐龙伢, 刘金香, 王清遐, 林励吾. 天然气化工, 2000, 25: 25–28]
- 91 Mukherjee D, Park SE, Reddy BM. *J CO₂ Utiliz*, 2016, 16: 301–312
- 92 Gomez E, Yan B, Kattel S, Chen JG. *Nat Rev Chem*, 2019, 3: 638–649
- 93 Deng S, Li S, Li H, Zhang Y. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 7561–7566
- 94 Lei T, Cheng Y, Miao C, Hua W, Yue Y, Gao Z. *Fuel Proc Tech*, 2018, 177: 246–254
- 95 Ogonowski J, Skrzyńska E. *Catal Lett*, 2008, 124: 52–58
- 96 Yan B, Yao S, Chen JG. *ChemCatChem*, 2020, 12: 494–503
- 97 Kim J, Abbott MS, Go DB, Hicks JC. *ACS Energy Lett*, 2016, 1: 94–99
- 98 Tu X, Whitehead JC. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 125: 439–448
- 99 Liu S, Winter LR, Chen JG. *ACS Catal*, 2020, 10: 2855–2871
- 100 Xie Z, Xu Y, Xie M, Chen X, Lee JH, Stavitski E, Kattel S, Chen JG. *Nat Commun*, 2020, 11: 1887
- 101 Gomez E, Nie X, Lee JH, Xie Z, Chen JG. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 17771–17782

Progress in the catalytic conversion of light alkanes with carbon dioxide

Tao Zhang, Zhi-Cheng Liu, Wei-Min Yang*

State Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Industrial Catalysis, Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China

**Corresponding author (email: yangwm.sshy@sinopec.com)*

Abstract: The shale gas revolution provides an important opportunity for the development of low-carbon economy. In the catalytic conversion process of light alkanes (methane and ethane), carbon dioxide (CO₂) is used as an oxidant to participate in the reaction, where shale gas is converted into high-quality raw materials—synthesis gas and ethylene through C–H bond activation—an efficient process route for light alkanes conversion and CO₂ utilization. This article summarizes the recent progress related to C–H bond activation in dry reforming of methane (DRM), oxidative dehydrogenation of ethane (ODHE), and dry reforming of ethane (DRE) with CO₂, and analyzes the key factors of carbon deposition on Ni-based catalysts in DRM as well as product selectivity in ODHE and DRM. The prospect for the future research in this direction is also proposed.

Keywords: C–H bond activation, light alkanes, carbon dioxide, dry reforming, oxidative dehydrogenation, reaction mechanism

doi: [10.1360/SSC-2020-0171](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0171)