

## 咪唑/镍(II)改性 SAPO-34 的制备及其 催化 CO<sub>2</sub> 加氢制备乙烯

唐小华, 李 辉, 杨爱梅, 查 飞, 常 玥

(西北师范大学 化学化工学院, 兰州 730070)

**摘 要:** 按异丙醇铝:磷酸:硅溶胶:四乙基氢氧化铵:水:改性剂=1.0:0.8:0.6:2.0:52:0.01 的质量比, 先将异丙醇铝和磷酸溶于水, 再加入硅溶胶和四乙基氢氧化铵的混合液, 30℃ 搅拌 4 h 后加入摩尔比为 1:1 的咪唑和硝酸镍, 60℃ 搅拌 8 h, 室温陈化 24 h, 在不锈钢水热合成反应釜中 200℃ 晶化 24 h, 固体在 120℃ 干燥 12 h, 550℃ 焙烧 6 h, 制得咪唑/镍(II)改性 SAPO-34 分子筛。用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、能量色散 X 射线(EDS)和 N<sub>2</sub> 吸脱附对咪唑/镍(II)改性 SAPO-34 进行了表征。将改性后的 SAPO-34 分子筛与 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 按质量比 1:1 机械混合制备了复合催化剂。在固定床微分反应器上测定了复合催化剂对 CO<sub>2</sub> 加氢制备低碳烯烃的催化性能。在温度 400℃, 压强 3.0 MPa, 碳氢体积比为 1:3, 空速为 1800 mL/(g<sub>cat</sub>·h), 复合催化剂用量为 1.0 g 时, 二氧化碳的转化率达到 73.8%, 乙烯的选择性为 67.7%, 显示了较高的催化活性, 并且当温度继续升高至 450℃ 时, 乙烯的选择性并未下降, 显示了一定的耐高温性能。

**关 键 词:** SAPO-34 分子筛; 复合催化剂; 二氧化碳加氢; 乙烯; 改性

中图分类号: TQ426 文献标识码: A

## Imidazole and Nickel (II) Modified SAPO-34 and Its Catalytic Activity in CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Ethylene

TANG Xiao-Hua, LI Hui, YANG Ai-Mei, ZHA Fei, CHANG Yue

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** Imidazole and nickel (II) modified SAPO-34 was synthesized according to the mass ratio of aluminum isopropoxide: phosphoric acid: silica sol: tetraethylammonium hydroxide : water : modified agents = 1.0 : 0.8 : 0.6 : 2 : 52 : 0.01. Specified amount of aluminum isopropoxide was mixed with distilled water and phosphoric acid was added to present the white homogenous gel. Tetraethylammonium hydroxide was Also mixed with specified amount of silica sol to form homogenous solution. The homogenous solution was added to the white homogenous gel. After stirring at 30℃ for 4 h, specified amount of imidazole and nickel nitrate (mole ratio = 1 : 1) was added in and kept at 60℃ with a constant stirring speed for 8 h to result in a semi-transparent homogenous white gel. The white gel was transferred into a high-pressure stainless steel autoclave and maintained at 200℃ for 24 h without stirring. As precipitate was recovered from the autoclave, it was dried at 120℃ for 12 h and calcined at 550℃ for 6 h to acquire imidazole and nickel modified SAPO-34. It was characterized by means of N<sub>2</sub> adsorption/desorption, X-ray powder diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS). The modified SAPO-34 was mechanically mixed with CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by co-precipitation process to form

收稿日期: 2017-01-10; 收到修改稿日期: 2017-03-31

基金项目: 国家自然科学基金(21161017) National Natural Science Foundation of China (21161017)

作者简介: 唐小华(1979-), 女, 讲师. E-mail: tom0725@163.com

通讯作者: 查 飞, 教授. E-mail: zhafei@nwnu.edu.cn

composited catalyst (CZA/SAPO-34<sub>x</sub>). The activity of CZA/SAPO-34<sub>x</sub> for CO<sub>2</sub> hydrogenation to light olefins was investigated in a differential fixed reactor. Under reaction pressure of 3.0 Mpa, temperature of 400°C, space velocity (SV) of 1800 mL/(g<sub>cat</sub>·h), volume ratio of CO<sub>2</sub> to H<sub>2</sub> of 1 : 3, and composited catalyst mass of 1.0 g, the one-way conversion of CO<sub>2</sub> and selectivity of ethylene are 73.8% and 67.7%, respectively. Compared with SAPO-34, imidazole and nickel (II) modified SAPO-34 keeps high catalytic activity when reaction temperature rises to 450°C, showing the high temperature resistance.

**Key words:** SAPO-34; composited catalyst; CO<sub>2</sub> hydrogenation; ethylene; modification

自然界中二氧化碳通常来自于有机化合物的燃烧、细胞的呼吸及微生物的发酵等,但二氧化碳的过度排放导致温室效应加剧,全球变暖对人类的生活和发展带来了严重影响。二氧化碳具有多个潜在活化位置,其中的碳显示 Lewis 酸性,可作为亲电中心,氧显示 Lewis 碱性,可作为亲核中心,并且 CO<sub>2</sub> 具有弱酸性,能使其在催化剂表面产生吸附。因此,二氧化碳可以作为氧化剂与 H<sub>2</sub> 发生反应制备甲醇、二甲醚、低碳烯烃等<sup>[1-3]</sup>。

二氧化碳催化加氢制备甲醇是二氧化碳催化转化研究的一个主要方向,但是受热力学的限制,二氧化碳的转化率较低。加入脱水催化剂使合成的甲醇立即脱水生成二甲醚、低碳烯烃等,可以打破二氧化碳加氢反应的平衡,提高二氧化碳的转化率<sup>[4-5]</sup>。二氧化碳催化加氢制备低碳烯烃的催化剂主要是由铜基催化剂和分子筛复合而成<sup>[6]</sup>,特别是 SAPO-34 分子筛具有活性高、择形性强等特点,是甲醇脱水制备低碳烯烃的最佳催化剂<sup>[7-9]</sup>。但甲醇脱水制备烯烃的反应温度较高,而较高的反应温度往往会引起分子筛的积炭,研究认为高温积炭主要是由于甲醇生成的高碳中间体在生成低碳烃的同时生成积炭,使催化活性降低,如何解决 SAPO-34 分子筛积炭问题是甲醇脱水制备低碳烯烃催化剂的研究重点<sup>[10-11]</sup>。

为了提高低碳烯烃选择性、减少副产物和延长催化剂寿命等,人们对 SAPO-34 分子筛进行了改性。常用的改性方法是引入改性离子,包括在合成时引入金属离子和对已合成的 SAPO-34 分子筛进行离子交换<sup>[12-17]</sup>。我们前期研究发现当在制备分子筛的前驱液中加入少量咪唑时,制备的分子筛粒径均匀,并具有一定的抗高温烧结性<sup>[18]</sup>。因此,本研究在制备分子筛的过程中加入咪唑和硝酸镍,制备咪唑和镍(II)复合改性的 SAPO-34 分子筛,并将改性后的 SAPO-34 分子筛与 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 机械混合,研究复合催化剂对 CO<sub>2</sub> 加氢制备低碳烯烃的催化性能。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂与仪器

硝酸铜、硝酸锌、硝酸铝、硝酸镍(天津百世化工有限公司),异丙醇铝、咪唑(国药集团化学试剂有限公司),磷酸(85wt%,北京北化精细化学品有限责任公司),四乙基氢氧化铵(TEAOH, 25wt%,阿拉丁试剂公司),硅溶胶(30wt%,山东百特新材料有限公司),上述均为分析纯试剂,实验用水皆为去离子水。

JXF-8-200 型均相反应器(烟台松岭化工设备有限公司),Neofuge 15R 型冷冻离心机(上海力申科学仪器有限公司),TM-0914S 型马弗炉(北京盈安美诚科学仪器有限公司)。

### 1.2 催化剂的制备

**改性 SAPO-34 分子筛的制备** 按照异丙醇铝:磷酸:硅溶胶:四乙基氢氧化铵:水 = 1.0:0.8:0.6:2.0:52 的质量比称取原料,先将异丙醇铝和磷酸溶于水,再加入硅溶胶和四乙基氢氧化铵的混合液,在 30°C 搅拌 4 h 后加入一定质量的改性剂(咪唑、硝酸镍),升温至 60°C 恒温恒速搅拌 8 h 形成均匀凝胶,室温下静态陈化 24 h。然后将凝胶转入高压不锈钢水热合成反应釜中,200°C 下晶化 24 h,冷却后过滤、洗涤,在 120°C 干燥 12 h,以 2°C/min 程序升温至 550°C,并在此温度下焙烧 6 h,即得改性 SAPO-34 分子筛 SAPO-34<sub>x</sub>。硝酸镍改性的 SAPO-34 标记为 SAPO-34<sub>N</sub>,咪唑改性的 SAPO-34 标记为 SAPO-34<sub>M</sub>,咪唑:硝酸镍 = 2:1、1:1、1:2、1:3 (摩尔比,下同)改性的 SAPO-34 分别标记为 SAPO-34<sub>S</sub>、SAPO-34<sub>P</sub>、SAPO-34<sub>T</sub> 和 SAPO-34<sub>R</sub>。

**CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备** 采用共沉淀方法<sup>[19]</sup>制备 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。称取一定质量的硝酸铝、硝酸锌、硝酸铜(Al:Zn:Cu = 1:3:6,摩尔比)加入到 50 mL 去离子水中,室温搅拌 30 min,将混合溶液缓慢均匀地分散在 50 mL 1.0 mol/L 的尿素溶液中,在 70°C 恒温恒速搅拌回流 6 h,在 80°C 下老

化 2 h, 过滤。固体用去离子水洗涤, 在 120℃干燥 10 h, 在 350℃和 500℃下分别焙烧 4 h 和 1 h, 得到 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZA)。

**复合催化剂的制备** 将改性 SAPO-34 与 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 按质量比 1:1 机械混合, 得到复合催化剂(CZA/SAPO-34<sub>x</sub>)。

### 1.3 催化剂的表征

采用日本理学公司 D/Max-2400 X 射线衍射仪(XRD)分析催化剂的物相及晶相( $\lambda = 0.1542$  nm, Cu 靶, 管压为 40 kV, 电流为 60 mA, 扫描范围为 5°~50°); 用德国蔡司 ULTRA plus 热场发射扫描式电子显微镜(SEM)观察催化剂的形貌与微观结构, 通过英国牛津能谱公司 Aztec-X-80 型能量色散 X 射线能谱仪(EDS)测定元素种类与含量; 通过美国康塔仪器公司 Autosorb-1 型全自动比表面和孔径分布分析仪测量催化剂的比表面积、孔容和孔体积( $P/P_0 = 0.99$ , 样品测定前于 20℃氮气流中脱气预处理)。

### 1.4 催化性能测试

在不锈钢高压微分固定床反应器中进行催化性能评估<sup>[20]</sup>, 通过日本岛津公司 GC 2010A 型气相色谱仪在线测定反应原料和产物, 采用毛细管柱 CB-PLOT Q(30 m×0.53 mm×20 μm)对原料和产物进行分离检测, 汽化温度为 140℃, 柱温为 90℃, 热导检测器(TCD)温度为 130℃, 工作电流 60 mA。CO<sub>2</sub> 的转化率(X)和产物的选择性(S)按照面积归一法进行计算<sup>[21]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

#### 2.1.1 X 射线衍射(XRD)分析

图 1 为不同含量的咪唑和硝酸镍改性的 SAPO-34 分子筛 XRD 图谱。不同比例的咪唑和硝酸镍改性的 SAPO-34 分子筛的 XRD 图谱基本相同, 均在  $2\theta=9.5^\circ$ 、 $16^\circ$ 、 $21^\circ$ 、 $26^\circ$ 和  $31^\circ$ 附近出现了 SAPO-34 分子筛的特征衍射峰, 与 SAPO-34 分子筛谱图一致, 没有出现杂峰。

#### 2.1.2 扫描电镜(SEM)和元素含量(EDS)分析

图 2 是咪唑和镍(II)改性的 SAPO-34 分子筛的 SEM 照片, 从图中可以看出, 改性前的 SAPO-34 分子筛形状均为立方体, 改性后的分子筛粒径明显减小, 其中咪唑改性的 SAPO-34(SAPO-34<sub>M</sub>)粒径最小, 单独用硝酸镍对 SAPO-34 改性(SAPO-34<sub>N</sub>)的分子筛团聚较为严重。当用咪唑和硝酸镍摩尔比为 1:1

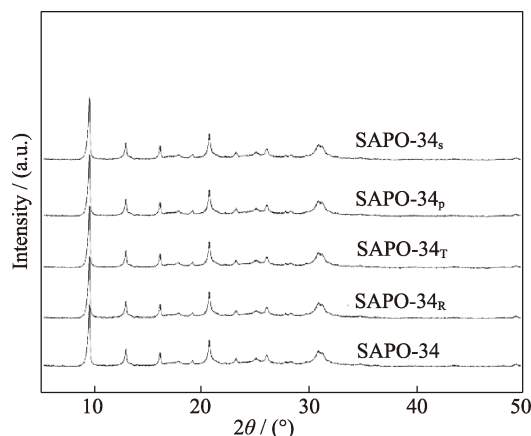


图 1 咪唑/镍(II)改性 SAPO-34 分子筛的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of modified SAPO-34

复合改性(SAPO-34<sub>p</sub>), 改性后的 SAPO-34 粒径小, 大小均一, 分散度较好。由咪唑和镍(II)复合改性的 SAPO-34 EDS 元素(图 3)分析可知, 采用水热合成法已成功地将金属元素引入到分子筛中, 并引起了部分元素含量的变化, 但元素检测中没有发现 N, 说明咪唑仅仅是一种结构改性剂<sup>[18]</sup>。

#### 2.1.3 Brunauer-Emmett-Teller(BET)分析

图 4 为咪唑和硝酸镍按摩尔比 1:1 改性 SAPO-34 (SAPO-34<sub>p</sub>)的 N<sub>2</sub> 吸脱附和孔径分布曲线(不同比例咪唑和硝酸镍改性的 SAPO-34 的 N<sub>2</sub> 吸脱附和孔径分布曲线形状基本相同)。改性 SAPO-34 分子筛的吸附-脱附等温线是典型的 IV 型等温线, 并且体现出微孔和介孔材料的特征, 在很低的氮气分压下有较大的吸附量, 并在 0.4~1.0 的分压区间内有明显的吸附滞后环存在<sup>[22-23]</sup>。由表 1 可知, 随着咪唑含量的增加, 改性 SAPO-34 分子筛的比表面积和孔体积逐渐增大, 但由吸附曲线计算的 BJH 孔径逐渐减小。而随着镍含量的增加, SAPO-34 的孔径逐渐增大, 这可能是镍进入分子筛内部孔道后起到了骨架支撑作用, 形成了较大的孔径。

### 2.2 催化剂活性评价

#### 2.2.1 咪唑和硝酸镍含量对 SAPO-34 催化性能的影响

在温度为 400℃, 碳氢比(体积比)为 1:3, 压强为 3.0 MPa, 空速为 1800 mL/(g<sub>cat</sub>·h), CZA 和 SAPO-34<sub>x</sub> 质量比为 1:1, 复合催化剂质量为 1.0 g 的条件下, 测定了复合催化剂对 CO<sub>2</sub> 加氢制备低碳烯烃的催化性能。由表 2 可以看出, 随着镍含量的增加, 二氧化碳的转化率和低碳烯烃的选择性均逐渐增大, 但并不是镍含量越高越好, 当咪唑和硝酸镍的摩尔比为 1:1 时, 二氧化碳的转化率和低碳烯烃的选择性最高。这可能是由于咪唑和镍的协同作用

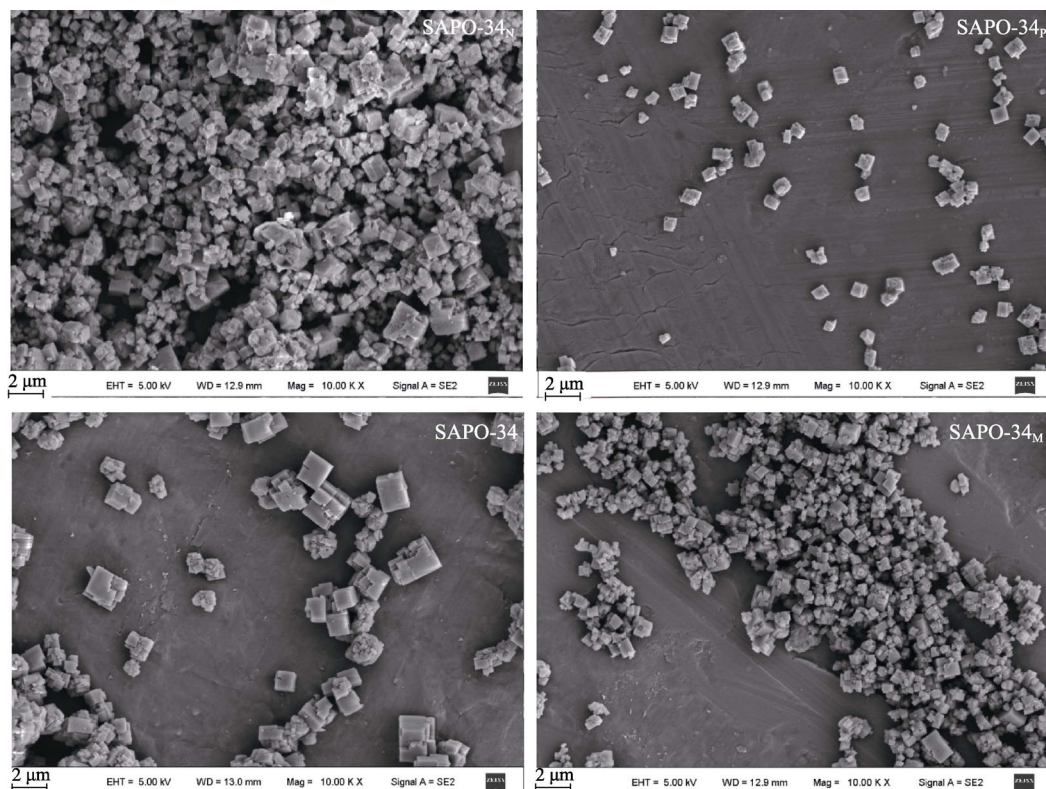


图 2 SAPO-34<sub>x</sub> 的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of SAPO-34<sub>x</sub>

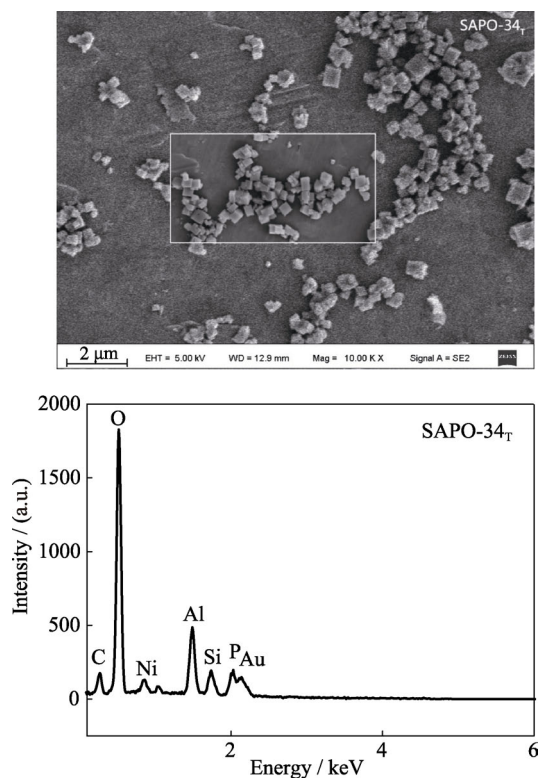


图 3 SAPO-34<sub>T</sub> 的 SEM 照片和 EDS 分析  
Fig. 3 SEM image and EDS analysis of SAPO-34<sub>T</sub>

造成的, 咪唑的加入使得 SAPO-34 粒径变小, 比表面积增大, 从而使催化剂具有更多的甲醇脱水活性

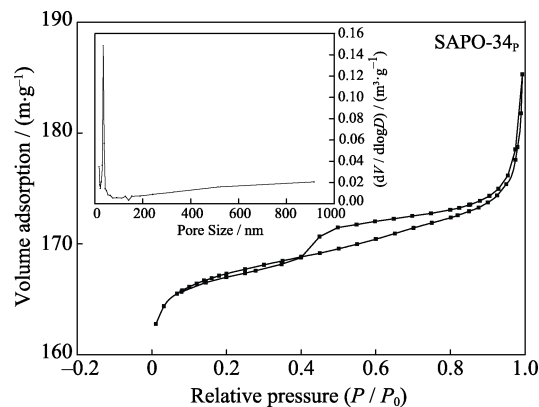


图 4 SAPO-34<sub>P</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸脱附和孔径分布曲线  
Fig. 4 N<sub>2</sub> adsorption/desorption and pore diameter distribution curves of SAPO-34<sub>P</sub>

表 1 不同含量咪唑和硝酸镍改性 SAPO-34<sub>x</sub> 的  
比表面积、孔容和孔径

Table 1 Surface area, pore volume and pore diameter of SAPO-34<sub>x</sub>

| Catalyst             | Specific surface/<br>(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Pore volume/<br>(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Pore diameter/<br>nm |
|----------------------|---|---|----------------------|
| SAPO-34 <sub>M</sub> | 530.0   | 0.36  | 0.20                 |
| SAPO-34 <sub>S</sub> | 526.9   | 0.34  | 0.22                 |
| SAPO-34 <sub>P</sub> | 520.2   | 0.31  | 0.26                 |
| SAPO-34 <sub>T</sub> | 511.8   | 0.29  | 0.29                 |
| SAPO-34 <sub>R</sub> | 506.3   | 0.28  | 0.30                 |
| SAPO-34 <sub>N</sub> | 471.4   | 0.27  | 0.38                 |



表 2 CZA/SAPO-34<sub>x</sub> 的催化活性  
Table 2 Catalytic performance of CZA/SAPO-34<sub>x</sub>

| Catalyst                 | CO <sub>2</sub> conversion/% | Selectivity/%   |                               |                               |                               |                               |      |
|--------------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------|
|                          |                              | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> | CO   |
| CZA/SAPO-34              | 52.6                         | 13.2            | 52.8                          | 1.00                          | 10.5                          | 0.07                          | 22.4 |
| CZA/SAPO-34 <sub>M</sub> | 53.4                         | 12.2            | 53.5                          | 0.12                          | 9.6                           | 0.08                          | 24.5 |
| CZA/SAPO-34 <sub>S</sub> | 69.0                         | 12.7            | 58.2                          | 0.10                          | 9.2                           | 0.10                          | 19.9 |
| CZA/SAPO-34 <sub>P</sub> | 73.8                         | 8.1             | 67.7                          | 0.06                          | 6.3                           | 0.10                          | 17.8 |
| CZA/SAPO-34 <sub>T</sub> | 72.7                         | 9.2             | 66.4                          | 0.30                          | 6.6                           | 0.10                          | 17.5 |
| CZA/SAPO-34 <sub>R</sub> | 71.8                         | 9.8             | 65.2                          | 0.50                          | 6.8                           | 0.10                          | 17.6 |
| CZA/SAPO-34 <sub>N</sub> | 71.1                         | 9.9             | 64.3                          | 0.90                          | 7.0                           | 0.16                          | 17.6 |

位点;而随着镍含量提高,SAPO-34 的孔径增大,有更多的甲醇进入催化剂孔道,加快了反应分子的传输与扩散,较好平衡了选择性和物质传输之间的关系,使得合成的甲醇很快转化为低碳烯烃。

2.2.2 反应压强对 SAPO-34<sub>p</sub> 催化性能的影响

在碳氢体积比为 1 : 3, 反应温度为 400℃, 空速为 1800 mL/(g<sub>cat</sub>·h), CZA/SAPO-34<sub>p</sub> 质量为 1.0 g 的条件下, 反应压强对 CZA/SAPO-34<sub>p</sub> 催化性能的影响见图 5。随着反应压强的增大, 二氧化碳的转化率、乙烯和丙烯的选择性均随之增大, 其中乙烯的选择性增加幅度较大, 当压强为 3.0 MPa 时, 二氧化碳的转化率为 73.8%, 乙烯的选择性高达 67.7%。当压强超过 3.0 MPa 以后, 随着压强的增大, 二氧化碳的转化率逐渐下降, 虽然丙烯的选择性变化较小, 但乙烯的选择性下降较快, 因此低碳烯烃的选择性逐渐降低。这主要是因为在高压反应条件下, 甲醇脱水转化为低碳烯烃的过程中复合催化剂孔道容易坍塌, 使得其催化活性降低<sup>[24]</sup>。

2.2.3 反应温度对 SAPO-34<sub>p</sub> 分子筛催化性能的影响

在碳氢体积比为 1 : 3, 反应压强 3.0 MPa, 空速为 1800 mL/(g<sub>cat</sub>·h), 复合催化剂的质量为 1.0 g 的条件下, 反应温度对 CZA/SAPO-34<sub>p</sub> 催化性能的影响如图 6 所示。由图 6 可知, 随着反应温度的升高, 二氧化碳的转化率、乙烯和一氧化碳的选择性均随之

增加, 当反应温度为 400℃时, 二氧化碳的转化率最高, 达到 73.8%, 乙烯的选择性为 67.7%。在 CZA/SAPO-34 催化体系中(图 7), 当反应温度超过 400℃时, 二氧化碳的转化率和乙烯的选择性均下降, 这主要是因为合成甲醇催化剂(CZA)的活性中心随着反应温度不断升高, 烧结程度加深, 导致催化剂钝化, 从而使二氧化碳的转化率缓慢降低<sup>[25-26]</sup>。而在乙烯的合成过程中, SAPO-34 分子筛随着反应温度的升高和反应时间的延长, 会有积炭现象发生, 从而降低了乙烯的选择性<sup>[10-11,27]</sup>。但采用咪唑和镍(II)对 SAPO-34 进行复合改性后, 随着反应温度的升高, 乙烯的选择性缓慢上升, 当反应温度继续升

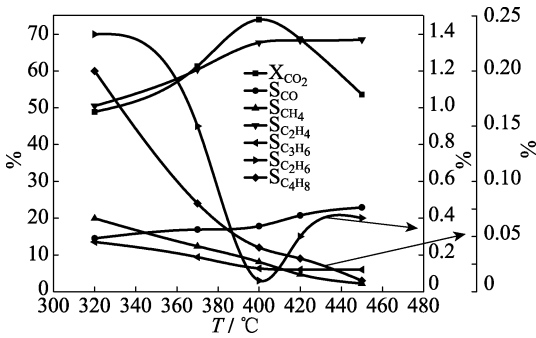


图 6 反应温度对 CZA/SAPO-34<sub>p</sub> 催化性能的影响  
Fig. 6 Effect of reaction temperature on the catalytic activity of CZA/SAPO-34<sub>p</sub>

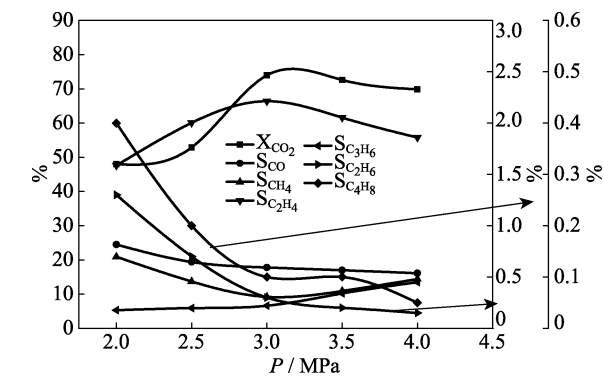


图 5 反应压强对 CZA/SAPO-34<sub>p</sub> 催化性能的影响  
Fig. 5 Effect of reaction pressure on the catalytic activity of CZA/SAPO-34<sub>p</sub>

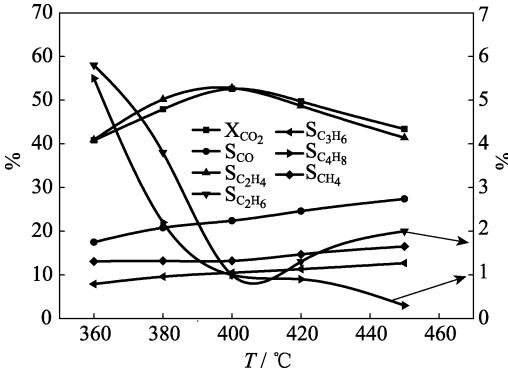


图 7 反应温度对 CZA/SAPO-34 催化性能的影响  
Fig. 7 Effect of reaction temperature on the catalytic activity of CZA/SAPO-34

高至 450℃ 时, 乙烯的选择性并未下降, 说明复合改性的 SAPO-34 分子筛具有一定的耐高温能力。

### 3 结论

在制备 SAPO-34 分子筛的前驱液中同时加入咪唑和硝酸镍, 60℃ 反应 8 h, 室温陈化 24 h, 200℃ 晶化 24 h, 固体在 120℃ 干燥 12 h, 550℃ 焙烧 6 h 制备了咪唑/镍(II)复合改性的 SAPO-34 分子筛。当咪唑和硝酸镍摩尔比为 1:1 时, 制备的分子筛粒径均一, 比表面积大, 团聚较少。

将摩尔比为 1:1 的咪唑和镍(II)改性的 SAPO-34 和 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 按质量比 1:1 机械混合用于催化 CO<sub>2</sub> 加氢制备低碳烯烃, 复合催化剂具有较好的催化活性, 并且具有一定的耐高温性能。

结构分析表明, 咪唑的加入会使 SAPO-34 粒径变小, 比表面积增大, 从而使催化剂具有更多的甲醇脱水活性位点; 镍的加入会使 SAPO-34 的孔径增大, 有更多的甲醇进入催化剂孔道, 加快了反应分子的传输与扩散; 当咪唑和硝酸镍摩尔比为 1:1 时, 较好平衡了选择性和物质传输之间的关系, 使得合成的甲醇很快转化为低碳烯烃。

### 参考文献:

- [1] SITTICHAIR N, LEKSE J W, BALTRUS J P, *et al.* Active sites and structure-activity relationships of copper-based catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol. *ACS Catal.*, 2012, **2**(8): 1667-1676.
- [2] LIU X M, LU G Q, YAN Z F, *et al.* Recent advances in catalysts for methanol synthesis via hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**(25): 6518-6530.
- [3] GAYUBO A G, VICENTE J, ERE A J, *et al.* Causes of deactivation of bifunctional catalysts made up of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and desilicated HZSM-5 zeolite in DME steam reforming. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2014, **483**: 76-84.
- [4] DUBOIS D R, OBRZUT D L, LIU J, *et al.* Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves. *Fuel Proces. Technol.*, 2003, **83**(1/2/3): 203-218.
- [5] JABBARI Z, FATEMI S, DAVOODPOUR M. Improvement of SAPO-34 fine layer formation on ceramic and steel supports by applying uniform-size synthesized seed particles. *Asia-Pac J. Chem. Eng.*, 2013, **8**(2): 301-310.
- [6] SLOCZYNSKI J, GRABOWSKI R, OLSZEWSKI P, *et al.* Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the synthesis of methanol from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2006, **310**: 127-137.
- [7] YOU ZHENYA, DENG WEIPING, ZHANG QINGHONG, *et al.* Hydrogenation of carbon dioxide to light olefins over non-supported iron catalyst. *Chinese J. Catal.*, 2013, **34**(5): 956-963.
- [8] HIRSA M, TORRES G, KRIGE P, *et al.* Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: a review. *ACS Catal.*, 2013, **3**(9): 2130-2149.
- [9] NISHIYAMA N, ICHIOKA K, PARK D H, *et al.* Reactant-selective hydrogenation over composite silicalite-1-coated Pt/TiO<sub>2</sub> particles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**(5): 1211-1215.
- [10] PARK J W, SEO G. IR study on methanol-to-olefin reaction over zeolites with different pore structures and acidities. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2009, **356**(2): 180-188.
- [11] CHEN D, REBO H P, MOLJORD K, *et al.* Influence of coke deposition on selectivity in zeolite catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**(9): 3473-3479.
- [12] TAN JUAN, LIU ZHONGMIN, BAO XINHE, *et al.* Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2002, **53**(1/2/3): 97-108.
- [13] MISOOK K. Methanol conversion on metal-incorporated SAPO-34s (MeAPSO-34s). *J. Mole. Catal. A*, 2000, **160**(2): 437-444.
- [14] SALMASI M, FATEMI S, TAHERI NAJAFABADI A. Improvement of light olefins selectivity and catalyst lifetime in MTO reaction; using Ni and Mg-modified SAPO-34 synthesized by combination of two templates. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2011, **17**(4): 755-761.
- [15] CORMA L, NEMETH T, RENZ M, *et al.* Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer-villiger oxidations. *Nature*, 2001, **412**: 423-425.
- [16] GARSUCH O, KLEPEL R, SATTLER R, *et al.* Synthesis of a carbon replica of zeolite Y with large crystallite size. *Carbon*, 2006, **44**(1): 593-596.
- [17] WANG K, CAO G, KENNEDY G J, *et al.* Pore modification of H-SAPO-34 using dialkyl zinc: structural characterization and reaction pathway. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(38): 18611-18617.
- [18] TIAN HAIFENG, YANG AIMEI, ZHA FEI, *et al.* Preparation of imidazole-modified HZSM-5 zeolite and its application in the catalytic synthesis of dimethyl ether from hydrogenation of carbon dioxide. *Fine Chem.*, 2014, **31**(2): 186-192.
- [19] ZHAO YANQIAO, CHEN JIXIANG, ZHANG JIYAN. Effects of precipitation temperature on performance of the catalyst for dimethyl ether synthesis from carbon dioxide hydrogenation. *Chem. React. Eng. Technol.*, 2007, **23**(5): 456-461.
- [20] EREN J, GARON R, ARANDES J M, *et al.* Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaHZSM-5 bifunctional catalyst. *Catal. Today*, 2005, **107-108**: 467-473.
- [21] LIU ZHIJIAN, LIAO JIANJUN, TAN JINGPIN, *et al.* A method for evaluating the activity of CO<sub>2</sub> hydrogenation catalyst for methanol synthesis. *Chemical Engineering of Oil and Gas*, 2000, **29**(5): 268-271.
- [22] DAI W L, WANG X, WU G J, *et al.* Methanol-to-olefin conversion on silicoaluminophosphate catalysts: effect of bronsted acid sites and framework structures. *ACS Catal.*, 2011, **1**(4): 292-299.
- [23] JAROMIEC M, SOLOVYOV L A. Improvement of the kruk-jaroniec-sayar method for pore size analysis of ordered silicas with cylindrical mesopores. *Langmuir*, 2006, **22**: 6757-6760.
- [24] POP G, BOZGA G, GANEA R, *et al.* Methanol conversion to dimethyl ether over H-SAPO-34 catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**(15): 7065-7071.
- [25] BAEK S C, LEE Y J, JUN K W, *et al.* Influence of catalytic functionalities of zeolites on product selectivities in methanol conversion. *Energy Fuel*, 2009, **23**(2): 593-598.
- [26] FUJIWARA M, SAKURAI H, SHIOKAWA K, *et al.* Synthesis of C<sup>2+</sup> hydrocarbons by CO<sub>2</sub> hydrogenation over the composite catalyst of Cu-Zn-Al oxide and HB zeolite using two-stage reactor system under low pressure. *Catal. Today*, 2015, **242**: 255-260.
- [27] QI GUOZHEN, XIE ZAIKU, YANG WEIMIN, *et al.* Kinetic modeling of coke formation on SAPO-34 catalyst in the transformation of methanol to olefins. *Journal of Fuel Chemistry & Technology*, 2006, **34**(2): 205-208.