



二氧化碳直接制备高值化学品中的接力催化方法

成康, 张庆红, 康金灿, 王野*

固体表面物理化学国家重点实验室, 能源材料化学协同创新中心, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

*通讯作者, E-mail: wangye@xmu.edu.cn

收稿日期: 2020-04-15; 接受日期: 2020-05-25; 网络版发表日期: 2020-06-08

科技部重点研发项目(编号: 2017YFB0602201)和国家自然科学基金(编号: 91945301, 21972116, 21872112, 21673188)资助项目

摘要 利用可再生氢气实施 CO_2 直接加氢生成低碳烯烃或芳烃等基础化学品可同时实现碳减排和 CO_2 的资源化利用。然而, 由于 CO_2 的 $\text{C}=\text{O}$ 键难以活化且生成多碳产物的 $\text{C}-\text{C}$ 偶联难以控制, 导致 CO_2 加氢易生成 C_1 产物, 选择性转化为多碳化学品较困难。2016年, 我国科学家报道了利用复合氧化物与分子筛耦合的双功能催化剂接力催化合成气制备低碳烯烃和芳烃的新路径。受此启发, 近期接力催化 CO_2 为低碳烯烃和芳烃的研究报道不断涌现。本文概述了近年有关应用双功能催化剂催化 CO_2 加氢制高值化学品的研究进展, 阐述了如何串联两个“性格”迥异的反应, 并讨论了双功能催化剂上影响催化性能的关键因素。

关键词 二氧化碳, 接力催化, 双功能, 低碳烯烃, 芳烃

1 引言

我国仍处于工业化和城市化的快速发展时期, 短时间内以煤炭和石油为主的能源结构难以改变。化石能源的利用带来二氧化碳(CO_2)的巨量排放, 每年我国 CO_2 排放总量超过100亿吨, 约占全球 CO_2 排放量的30%。在《巴黎气候协定》框架下, 我国承诺在2030年前达到 CO_2 排放峰值, 并争取尽早到达。实现 CO_2 减排一方面需要从源头上优化碳资源的利用方法, 另一方面需要对已生成的 CO_2 进行捕捉和资源化利用。虽然通过碱液、固态胺、碱性多孔材料等可以从空气中捕捉低浓度 CO_2 , 但吸附后 CO_2 的转化和吸附材料的再生困难^[1-3]。与此相比, 通过化学法将工业废气中的 CO_2

转化为其他碳氢化合物或含氧化合物, 则可将 CO_2 从化石能源利用的终结排放者, 转化为碳循环利用的参与者^[4,5], 减少 CO_2 排放(图1)。近年来由于可再生制氢技术的不断发展, CO_2 直接加氢制备能源产品和基础化学品的过程受到了广泛关注^[6]。已报道 CO_2 加氢反应的研究涉及电催化、光催化、热催化等方法^[7-9], 其中热催化法易于得到多种目标产物且时空产率较高^[3,10,11]。

一般地, 通过直接或者间接 CO_2 加氢过程, 既可以获得含氧化合物(如甲酸、甲醇、乙醇等), 也可获得碳氢化合物(如甲烷、汽油、柴油、低碳烷烃(液化石油气(liquefied petroleum gas, LPG))、低碳烯烃、芳烃等)^[12,13]。考虑到作为能源产品, 甲烷或液体燃料燃烧

引用格式: Cheng K, Zhang Q, Kang J, Wang Y. Relay catalysis in the direct conversion of carbon dioxide to high-value chemicals. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 743–755, doi: 10.1360/SSC-2020-0053

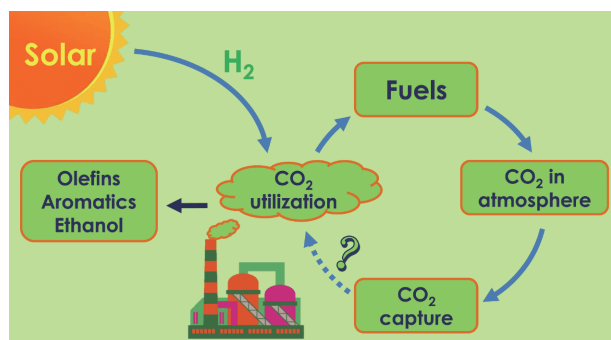


图1 通过可再生氢气转化CO₂的途径(网络版彩图)

Figure 1 The routes of CO₂ conversion by sustainable hydrogen (color online).

后又变成CO₂, 以及传统液体燃料逐渐被可再生能源替代的发展趋势, 利用有限的可再生氢气将CO₂加氢转化为烯烃、芳烃、乙醇等基础化学品的过程更为合理(图1). 近年来, 我国科学家在热催化CO₂转化制化学品领域取得了一系列进展, 走在研究领域的前沿.

2 CO₂转化的热力学和动力学因素

二氧化碳热力学稳定($\Delta_f G^\theta = -396 \text{ kJ mol}^{-1}$)、动力学惰性, 其活化与化学转化通常需要较高的能量输入, 如加氢还原^[14,15]. 图2为在高压(30 bar)反应条件下, H₂/CO₂原料气比例为3:1时一些CO₂加氢反应的平衡转化率. CO₂加氢反应为热力学放热反应, 各反应在低温下有利. 但在低温反应条件下, 催化剂的动力学限制导致催化反应转化困难. 甲醇被认为是CO₂加氢的理想产物, 但高温条件下受热力学平衡限制, 生成甲醇的平衡转化率低, 甲醇合成反应温度一般低于250℃. 相对而言, CO₂生成乙醇反应的热力学限制并不严重, 生成低碳烯烃(如乙烯CH₂=CH₂)和芳烃(如甲苯C₇H₈)的反应受热力学限制则更小. 因此, 如果将CO₂生成甲醇与甲醇制烯烃或芳烃反应耦合, 可以缓解热力学限制, 理论上可以在高温下获得较高的CO₂转化率. 然而, 在H₂气氛及金属催化剂存在条件下, 烯烃和醇易于深度加氢生成热力学上更加稳定的烷烃, 导致低碳烯烃和醇等目标产物的选择性降低. 此外, 逆水气变换反应(RWGS: CO₂+H₂=CO+H₂O)常伴生在高温双功能催化反应中. RWGS反应为吸热反应, 更容易在高温下发生, 导致目标产物选择性下降^[16].

从CO₂制备特定多碳化合物, 在动力学上需克服

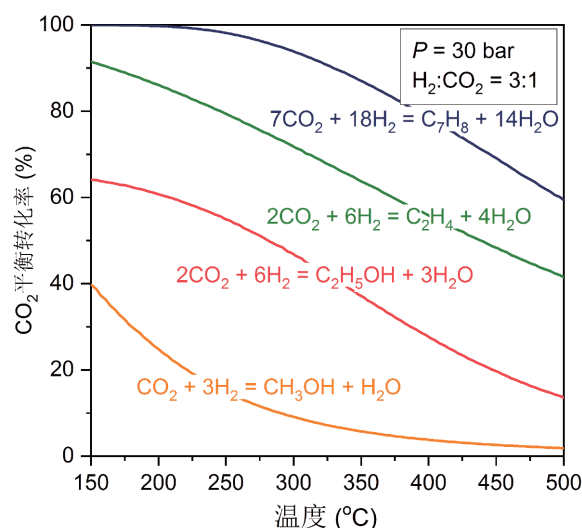


图2 CO₂加氢制备甲醇、乙醇、乙烯和甲苯的平衡转化率(网络版彩图)

Figure 2 Equilibrium conversion of CO₂ hydrogenation for methanol, ethanol, ethylene and toluene formation (color online).

C=O键的活化以及可控C-C键偶联的困难. CO₂在多种催化剂上容易加氢转化为CH₄、CO和CH₃OH等C₁产物, 其中CO和CH₃OH还可通过费托合成技术(Fischer-Tropsch synthesis, FTS)和甲醇制碳氢化合物(methanol-to-hydrocarbons, MTH)技术制备特定多碳产物. 发展多功能催化剂实现CO₂直接转化为多碳碳氢化合物是催化工作者的努力目标. 但是, 直接将C=O高效活化和C-C精准偶联反应串联起来, 实现CO₂到特定基础化学品的选择性合成仍然是巨大的挑战.

3 接力催化的优势

传统地, 催化CO₂制备碳氢化合物反应主要利用改性费托合成催化剂. 该反应在相同金属活性相上发生CO₂活化和C-C键生长, 即CO₂还原为CO, 随后CO通过费托合成反应生成碳氢化合物(图3(a)). 由于费托合成反应中产物碳链生长遵循聚合机理, 以链式碳氢化合物为主, 因此产物分布宽, 不具有选择性. 例如, 低碳烯烃(C₂-C₄)最高选择性不超过60%^[17]. 从反应机理上, 费托合成反应更难以生成分子结构复杂的碳氢化合物, 如芳烃和环烷烃.

2016年, 我国科学家报道了非FTS反应类型的合成气(CO/H₂)直接制备低碳烯烃接力催化新途径. 该过

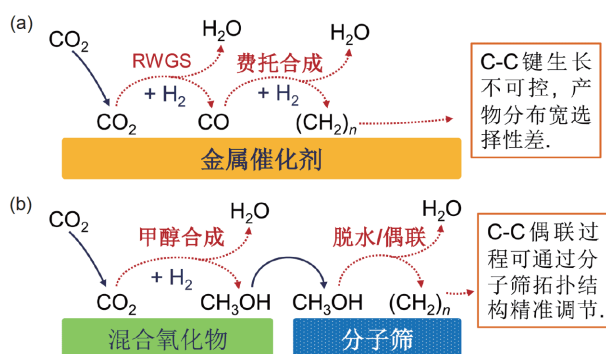


图3 传统改性费托合成(a)与接力催化(b)在 CO_2 制备碳氢化合物反应中的对比(网络版彩图)

Figure 3 The comparison of CO_2 to hydrocarbons conducted by modified Fischer-Tropsch catalysis (a) and relay catalysis (b) (color online).

程使用复合氧化物-分子筛双功能催化剂, 利用不同活性组分分别催化 CO 活化与 $\text{C}-\text{C}$ 偶联反应, 并通过分子筛择形 $\text{C}-\text{C}$ 偶联, 实现目标碳氢化合物的高选择性合成^[13,18]. 该接力催化方法利用热力学有利的MTH反应, 拉动 CO 生成甲醇中间体的反应平衡, 同时提高了 CO 的转化率和多碳产物的选择性. 受分子筛催化 $\text{C}-\text{C}$ 偶联反应的动力学限制, 该接力催化反应过程一般在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 进行, 较高反应温度也容易导致水气变换反应发生. 虽然复合氧化物催化的合成气转化反应中间体是甲醇还是烯酮仍存在争议, 但该方法为合成气转化高选择性地制备烯烃、芳烃等化学品和 CO_2 高选择性转化提供了新的研究思路(图3(b)). 借鉴该研究思路, 从2017年起陆续有利用接力催化方法将 CO_2 高选择性转化为液体燃料和化学品的报道^[6,10,19,20]. 本文主要介绍了 CO_2 直接制备低碳烯烃、芳烃等化学品的近期研究进展.

4 CO_2 加氢制备低碳烯烃

虽然可以通过 CO_2 加氢制甲醇和甲醇制烯烃(methanol-to-olefins, MTO)两步法高选择性地获得低碳烯烃, 但将两个反应耦合并不容易. 主要原因在于两者的常规反应温度不一致: 受热力学影响传统 $\text{Cu}-\text{Zn}$ 催化剂催化 CO_2 加氢制甲醇反应温度多低于 250°C ^[15], 而受动力学限制及抑制积碳的需要, MTO反应温度一般高于 400°C ^[21]. 在过去报道的利用双功能催化剂的 CO_2 加氢研究中, 主要生成 CO 及 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 饱和

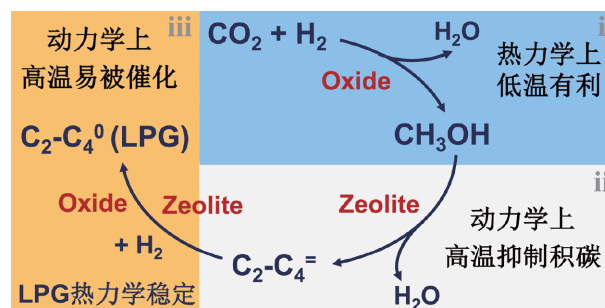


图4 通过接力催化的思路从 CO_2 直接制备低碳烯烃(网络版彩图)

Figure 4 Direct conversion of CO_2 to lower olefins by relay catalysis (color online).

烷烃(LPG)^[22-25]. 此时的接力催化路径可以理解为: (i) CO_2 加氢制甲醇; (ii) MTO反应; (iii) 低碳烯烃加氢生成饱和烷烃(图4). 该反应过程中的产物低碳烷烃由中间产物低碳烯烃加氢生成^[26]. 因此, 选择合适的 CO_2 加氢催化剂, 既能催化 CO_2 加氢制甲醇等活性中间体, 又能避免低碳烯烃的过度加氢生成烷烃, 实现低碳烯烃的高选择性合成.

与FTS催化剂仅使用 Fe 和 Co 作为主要活性组分不同, 甲醇合成催化剂种类丰富. 除经典 $\text{Cu}-\text{Zn}$ 甲醇合成催化剂外, 氧化物 In_2O_3 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 、 Ga_2O_3 、 ZnO 及其复合氧化物也可用于甲醇合成^[27-36]. 早期德州大学奥斯汀分校He与Ekerdt等^[37-41]通过红外光谱和程序升温吸脱附技术研究了高温条件下 ZrO_2 催化剂下 CO 和 CO_2 加氢生成甲醇反应的机理, 提出了经典的甲酸盐-甲氧基机理(formate-to-methoxide mechanism, 图5). 他们认为 CO 与氧化物表面的羟基可直接形成甲酸盐, 而 CO_2 则需在氢气气氛下形成甲酸盐, 甲酸盐可进一步被加氢生成甲氧基中间体和甲醇. 因此, 复合氧化

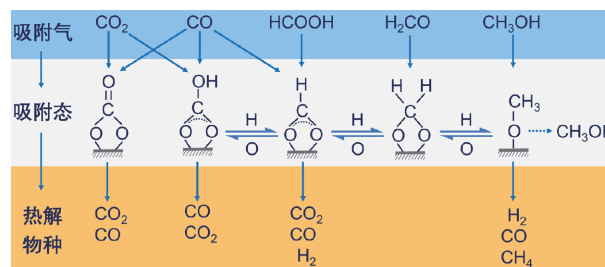


图5 ZrO_2 催化剂上 CO 和 CO_2 的吸附及加氢过程(网络版彩图)

Figure 5 Proposed surface chemistry of CO and CO_2 hydrogenation over ZrO_2 (color online).

物催化剂可同时催化CO或CO₂加氢制甲醇反应. 针对In₂O₃催化剂的研究也得到了类似的结论, 揭示了复合氧化物催化剂上经由甲酸盐和甲氧基的CO₂加氢制甲醇的反应路径^[42-44]. 研究发现, 非Cu基(复合)氧化物一般具有氧化还原(redox)特性, 产生于催化剂表面的氧空位与CO_x的吸附及其转化活性具有正相关性^[45]. Cu基甲醇合成催化剂的活性较高同时研究也较多. 复合氧化物催化CO₂还原的活性低, 但可以在较高反应温度下(>300℃)保持高甲醇选择性, 有不易催化烯烃生成烷烃的特点. 因此, 能够催化高温甲醇合成的复合氧化物催化剂易与分子筛构建双功能催化剂, 实现经由甲醇中间体转化CO₂高选择性地制得低碳烯烃的反应. 在合成气制备低碳烯烃的研究中, 可以获得以下结论: 双功能催化剂中单独功能组分并非是对应反应的最佳性能催化剂, 需要考虑反应温度等条件与反应间的匹配性, 才可以高效串联起两个“性格”不同的反应^[46-48].

Gao等^[49]通过沉积沉淀法制备了In₂O₃/ZrO₂复合氧化物, 并与催化MTO反应的SAPO-34分子筛耦合为双功能催化剂. 他们发现在CO₂加氢反应中(400℃/1.5 MPa), 单纯的In₂O₃/ZrO₂复合氧化物上仅生成甲醇和CO, 而双功能催化剂上碳氢化合物产物中乙烯和丙烯总选择性达80%~90%, 突破传统改性FTS类型催化剂上低碳烯烃产物选择的限制(图6(a)). 然而In₂O₃/ZrO₂/SAPO-34双功能催化剂在CO₂转化率为15%时, CO选择性高达85%, 因此该催化剂上产物乙烯和丙烯的收率有限. Dang和Gao等^[50,51]对In/Zr比例的细致研究发现, Zr对In₂O₃的掺杂提高了In-Zr复合氧化物的氧空位浓度, 从而促进In-Zr/SAPO-34双功能催化剂上低碳烯烃的生成速率. 在保持碳氢化合物中低碳烯烃选择性为65%~80%的同时(380℃/3 MPa), CO₂转化率可达15%~27%, CO选择性约为70%.

Wang等^[33]研究了ZnO-ZrO₂复合氧化物用于催化高温CO₂加氢生成甲醇. 在320℃/5 MPa反应条件下生成甲醇、CO的选择性分别为90%和10%. 该研究组Li等^[52]将ZnO-ZrO₂与SAPO-34耦合的双功能催化剂用于CO₂加氢反应, 在380℃/2 MPa反应条件下, 获得12.6%的CO₂转化率, 碳氢化合物中低碳烯烃的选择性为80%, CO的选择性为47%. 红外光谱和同位素实验表明, CO₂和H₂在ZnO-ZrO₂表面上反应生成类甲氧基CH₃O中间物种, 接着CH₃O物种或CH₃OH迁移至分子

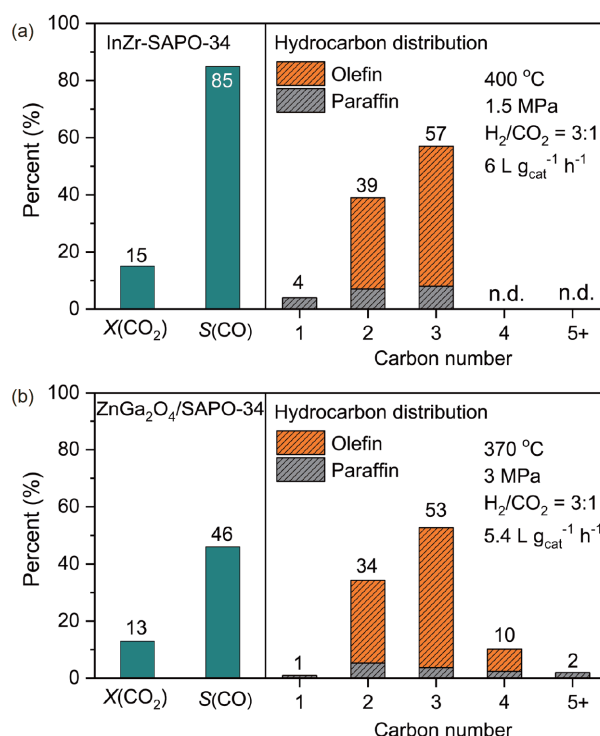


图6 (a) InZr-SAPO-34双功能催化剂的CO₂加氢性能^[49], n.d.表示未检测到; (b) ZnGa₂O₄/SAPO-34双功能催化剂的CO₂加氢性能^[53] (网络版彩图)

Figure 6 Catalytic performance of CO₂ hydrogenation over (a) InZr-SAPO-34^[49] and (b) ZnGa₂O₄/SAPO-34^[53]. n.d. denotes not detected (color online).

筛生成低碳烯烃. 本研究组Liu等^[53]报道了具有尖晶石(spinel)结构的ZnGa₂O₄复合氧化物与SAPO-34耦合的双功能催化剂用于催化CO₂加氢制低碳烯烃反应(370℃/3 MPa). 该催化剂上CO₂的单程转化率为13%, 目标产物低碳烯烃选择性为86%, 副产物甲烷选择性为1%, 且CO选择性低于50% (图6(b)). 由于SAPO-34分子筛孔口尺寸为八元环(0.38 nm×0.38 nm), 仅能允许C₁~C₃小分子通过, 因此上述催化剂对于乙烯和丙烯具有较高选择性.

复合氧化物上的氧空位被认为在CO₂吸附和活化过程中起关键作用^[32,54-56], 但是氧空位的表征较困难, 被认为是“看不到”(invisible)的物种^[57]. 氧空位具有束缚未成对电子的特性, 因此可以通过电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)技术间接地表征催化剂氧空位浓度. Liu等^[53]通过EPR对不同Zn/Ga比的Zn-Ga-O复合氧化物的表征发现, 氧空位浓度与Zn/Ga比例成火山型关系, Zn/Ga=1:2时氧空位浓度最

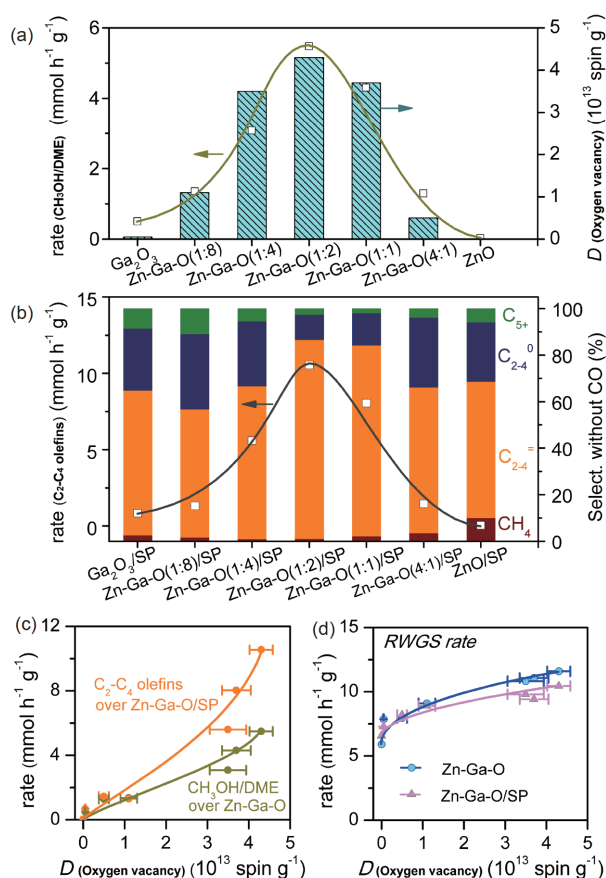


图 7 (a) Zn/Ga摩尔比对Zn-Ga-O氧化物上氧空位浓度和 CO_2 加氢制甲醇/二甲醚(DME)生成速率的影响; (b) Zn/Ga摩尔比对于Zn-Ga-O/SAPO-34双功能催化性能的影响; (c) Zn-Ga-O催化剂上甲醇/DME生成速率和双功能催化剂上 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 生成速率与氧空位浓度关系; (d) Zn-Ga-O与双功能催化剂上CO生成速率随氧空位浓度变化关系^[53] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Dependences of the $\text{CH}_3\text{OH}/\text{DME}$ formation rate and the density of oxygen vacancies on the Zn/Ga molar ratio for Zn-Ga-O catalysts. (b) Dependences of the $\text{C}_2\text{-C}_4$ formation rate and product selectivity on the Zn/Ga molar ratio for Zn-Ga-O/SAPO-34 catalysts. (c) Correlation of the formation rates of $\text{CH}_3\text{OH}/\text{DME}$ (Zn-Ga-O) and $\text{C}_2\text{-C}_4$ olefins (Zn-Ga-O/SAPO-34) with the density of oxygen vacancies. (d) Correlation of the CO formation rate with the density of oxygen vacancies ^[53] (color online).

高, 远离该比例时氧空位浓度降低(图7(a)). 研究发现, Zn-Ga-O氧化物上 CO_2 转化生成甲醇的速率与氧空位浓度一致, 间接说明了氧空位在 CO_2 活化过程中的重要作用. Zn-Ga-O与SAPO-34组合为双功能催化剂后, 低碳烯烃的生成速率同样与氧空位浓度保持一致(图7(b)). 得益于反应耦合的促进, 在Zn-Ga-O氧化物用量相同情况下, 双功能催化剂上低碳烯烃的生成速率高于单纯Zn-Ga-O氧化物上的甲醇生成速率(图7(c)), 说

明分子筛催化剂上生成低碳烯烃的甲醇消耗拉动Zn-Ga-O氧化物上的甲醇生成反应. 需要注意的是, 在活性最高的 ZnGa_2O_4 催化剂上, 甲醇的平衡组成接近热力学平衡, 而RWGS反应仍远离热力学平衡. 相对于甲醇生成反应, RWGS副反应受氧空位浓度影响较小, 但Zn-Ga-O氧化物与SAPO-34耦合后, CO的生成速率较单纯Zn-Ga-O氧化物低(图7(d)), 说明 CO_2 制甲醇和RWGS反应可能为竞争反应, 通过MTO反应对 CO_2 氢化制备甲醇的热力学进行拉动, 不仅可提高 CO_2 的转化率, 而且可抑制RWGS副反应, 减少CO的生成.

除氧化物的优化外, 分子筛性质的调控也是影响双功能催化剂上 CO_2 转化生成低碳烯烃反应的重要因素. 与传统MTO反应条件不同, CO_2 制低碳烯烃需在高氢分压气氛中进行, 分子筛的强酸性会导致该条件下烯烃催化加氢生成烷烃^[58,59]. Cheng等^[46]首先报道了在接力催化反应中, 具有高Brønsted酸性位密度的SAPO-34分子筛因导致烷烃生成而降低了烯烃选择性. 因此, 双功能催化剂中选用的分子筛应具有中等酸密度, 既可催化甲醇制烯烃反应, 又避免了烯烃加氢生成烷烃副反应的发生. 控制SAPO分子筛中的Si含量是降低其酸密度的有效方法^[60,61]. 此外, Dokania等^[62]报道了通过使用Ga修饰弱化ZSM-5酸性, 提高双功能催化剂上 CO_2 制低碳烯烃的选择性. Dang等^[63]研究了SAPO-34的晶粒尺寸以及孔结构对低碳烯烃选择性的影响, 发现小晶粒SAPO-34及其多级孔结构(hierarchical pore structure)有助于提高低碳烯烃选择性并抑制催化剂积碳. 近期, 不同团队报道了核壳结构的Cu基双功能催化剂用于 CO_2 加氢直接制备低碳烯烃^[64,65]. 催化剂以Cu基甲醇合成催化剂为核, SAPO-34分子筛为壳层, 通过降低活性位的接触界面抑制Cu组分催化烯烃产物加氢生成烷烃副反应. 上述研究说明, 低碳烯烃选择性不仅受到活性相化学性质影响, 还受到活性相空间分布的影响.

相对于传统Fe基催化剂, 用于 CO_2 转化的双功能催化剂最大优势是产物分布窄, 不受聚合机理的限制. 同时双功能催化剂的优化设计存在诸多挑战: (1) 由于反应温度较高, RWGS反应易发生导致副产物CO选择性高; (2) 多元素组成的复合催化剂在高温和水存在条件下容易发生元素迁移导致催化剂失活; (3) 相比于MTH分子筛催化剂, 双功能催化剂的再生研究仍然是空白; (4) 为保持低碳烯烃选择性需抑制催化剂加氢能

力, 但同时也在CO₂的加氢能力上做出妥协.

5 CO₂加氢制备芳烃

芳烃也是重要的基础化学品, 其传统生产方法即石脑油加氢重整过程依赖于石油资源^[66-68]. 近年来发展的甲醇制芳烃(methanol-to-aromatics, MTA)技术尚处于产业化起步阶段, 且该方法受油价影响较大. CO₂加氢生成芳烃是值得发展的绿色芳烃制备技术, 该反应过程也需要多步骤催化转化. 从CO₂制备芳烃, 除了需要CO₂加氢制甲醇外, 还需要分子筛催化的甲醇脱水制DME, DME制低碳烯烃, 低碳烯烃聚合、环化、脱氢生成芳烃的多步骤催化转化(图8). 由于该过程转化路径长, 实施接力催化反应制备芳烃需要较长的催化接触时间, 更容易发生副反应. 在H₂气氛和金属氧化物存在条件下, 烯烃中间产物加氢生成烷烃是制备芳烃过程中最主要的副反应^[69]. 轻质芳烃多烷基化也影响产物的芳烃选择性, 降低重要轻质芳烃选择性^[70,71]. 此外, 高压和低空速操作条件容易导致稠环芳烃的生成, 致使催化剂失活(图8). 因此, 催化CO₂加氢制芳烃的接力催化剂需要精心设计.

表1总结了近年来报道的CO₂制芳烃的双功能催化劑性能, 其中与HZSM-5分子筛耦合的催化CO₂加氢

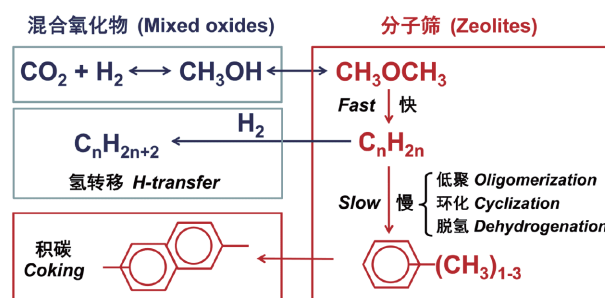


图8 通过接力催化CO₂加氢制备芳烃的过程(网络版彩图)

Figure 8 Hydrogenation of CO₂ to aromatics by relay catalysis (color online).

活性相可选用甲醇合成的复合氧化物催化剂, 也可使用改性费托合成催化剂. 总体上, 复合氧化物双功能催化剂在芳烃选择性上优于Fe基改性费托合成双功能催化剂, 但其CO₂的转化率和芳烃的时空收率低于Fe基双功能催化剂. 2018年, Ni等^[34]报道了ZnAlO_x/HZSM-5催化剂上经由甲醇中间体的CO₂还原制芳烃反应(表1). CO₂单程转化率为9.1%时, CO选择性为54.9%, 碳氢化合物产物中芳烃选择性为73.9%, 甲烷选择性为0.4%. 通过毒化HZSM-5表面酸性, *p*-xylene (PX)在二甲苯中占比为58.1% (热力学分布约为24%^[71]). Wang等^[72,73]报道了Cr₂O₃/HZSM-5双功能催化剂上的CO₂加氢制芳烃反应(表1), 该催化剂的CO₂

表1 双功能催化剂上CO₂制芳烃性能总结^{a)} [74]

Table 1 Statistical catalytic performances of CO₂ to aromatics over various bifunctional catalysts^{a)} [74]

催化剂	温度 (°C)	压力 (MPa)	空速 (mL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	CO ₂ 转化率 (%)	CO选择性 (%)	CH ₄ 选择性 (%)	芳烃选择性 (%)	芳烃时空收率 (g g _{oxide} ⁻¹ h ⁻¹)	文献
ZnAlO _x /ZSM-5	320	3	2000	9.1	54.9	0.4	73.9	0.017	[34]
ZnZrO/ZSM-5	320	4	1200	14	44	0.3	73	0.027	[75]
ZnCrO _x -ZnZSM-5	320	5	2000	19.9	70.2	2	56.5	0.019	[76]
Cr ₂ O ₃ /ZSM-5	350	3	1200	34.5	11.4 ^{b)}	1.5	75.9	0.077	[72]
Cr ₂ O ₃ /Zn-ZSM-5@SiO ₂	350	3	1200	22.1	35.1	4.5	70.1	0.056	[73]
ZnO/ZrO ₂ +ZSM-5	340	3	2700	9.1	42.5	0.6	70	0.036	[77]
Na/Fe and ZSM-5	300	1	4800	21.8	40.9	14.7	54.7	0.072	[78]
ZnFeO _x -Na/HZSM-5	320	3	1000	41.2	6.9	5.0	75.6	0.121	[79]
Fe ₃ O ₄ @KO ₂ /HZSM-5	375	3	5000	48.9	12.6	13.9	24.9	0.154	[80]
Na-Fe ₃ O ₄ /HZSM-5	320	3	4000	34	14	8	40.1	0.136	[81]
ae-ZnO-ZrO ₂ /ZSM-5	340	4	7200	15.9	34	0.3	76.0	0.239	[74]

a) CH₄和芳烃选择性为排除CO后碳氢化合物产物选择性, 芳烃时空收率计算基于氧化物或费托合成金属质量; b) 原料气掺入5.4 vol%浓度的CO

转化率达34.5%，芳烃选择性为76%。为了抑制RWGS副反应，他们在原料气中加入5.4 vol% CO，利用动态化学平衡抑制CO的生成，将产物中CO净生成选择性降低至11.4%。此外，他们通过在HZSM-5颗粒外包覆一层全硅silicalite-1，构筑Cr₂O₃/H-ZSM-5@silicalite-1双功能催化剂实现生成烃中轻质芳烃(苯、甲苯和二甲苯)选择性为43.6%和PX选择性为25.3%。

双功能催化剂中不同活性位间的距离(亲密度)显著影响催化性能^[82,83]。Zhou等^[74]使用不同尺度的ae-ZnO-ZrO₂与H-ZSM-5活性相进行耦合，通过调节双功能活性相的距离研究活性相间亲密度对CO₂加氢制芳烃反应性能的影响。其中，以双床层装填实施的两活性相为厘米尺度距离，以颗粒混合实施的为微米尺度距离，以粉末混合实施的为纳米尺度距离(图9)。研究发现，CO₂转化率、CO选择性和芳烃选择性均随两活性相间距离的缩短而升高，即双活性位距离“越近越好”，越有利于芳烃选择性，但也促进了RWGS副反应。已报道的催化CO或CO₂加氢制备芳烃双功能催化剂的反应中，都是双功能组分的距离“越近越好”，而非“亲密接触”的双功能催化剂上芳烃选择性仅为20%~40%^[34,72,75]。Cheng等^[84]认为在芳烃的生成中，中间产物烯烃脱氢芳构步骤是芳烃生成的速率决定步骤，影响芳烃生成的选择性(图8)。复合氧化物与HZSM-5分子筛的紧密接触有利于分子筛上的烯烃脱氢产生的氢物种迁移至氧化物表面，或脱附为氢气，或与氧化物表面吸附活化的CO或CO₂反应所消耗，促进芳烃生成。

除甲醇中间体路线外，2017年，Zhu等^[85]报道了一种两段法CO₂加氢制苯的工艺：CO₂/H₂首先在400℃、第一反应器中经Ni/SiO₂催化转化为甲烷，随后在680~750℃、第二反应器中经Mo/HZSM-5催化转化为苯。该过程第一段反应的CO₂转化率达到92%，但受热力学限制第二段反应的CH₄转化率低，仅为7.2%，甲烷转化产物中苯的选择性达71.2%。Xu和Wei等^[78,81]报道了改性费托合成催化剂Na-Fe₃O₄耦合HZSM-5双功能催化剂用于催化CO₂加氢制备芳烃或碳氢化合物。相对于复合氧化物体系催化剂，Fe基催化剂上CO₂转化率较高(30%~35%)，CO选择性较低(15%~30%)。Wei等^[81]认为Fe基复合催化剂上存在三种活性组分：Fe₃O₄负责催化RWGS反应，Fe₅C₂负责催化CO解离以及CH_x单体聚合，分子筛酸性位负责芳构化或异构化反应。Fe₅C₂对CO的高转化能力，使Fe基催化剂在低温条件

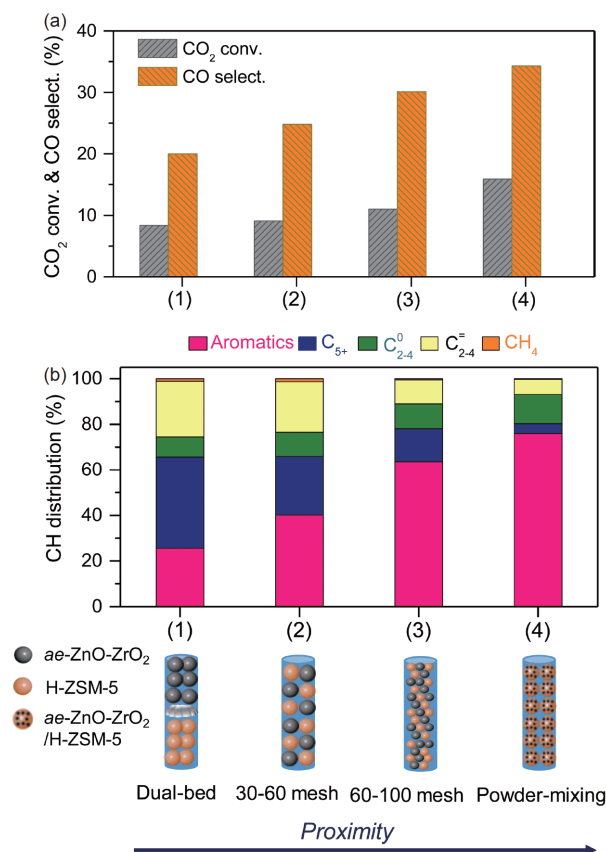


图9 双功能ae-ZnO-ZrO₂/H-ZSM-5催化上不同活性位之间距离对于催化CO₂制芳烃性能的影响^[74]。(a) CO₂转化率及CO选择性；(b) 碳氢化合物选择性。耦合方式：(1) 双床层，(2) 颗粒混合(30~60目)，(3) 颗粒混合(60~100目)，(4) 粉末通过玛瑙研钵混合(网络版彩图)

Figure 9 Effect of the proximity of the two components on catalytic performances^[74]. (a) CO₂ conversion and CO selectivity and (b) hydrocarbon selectivities. (1) dual bed; (2) mixing of granules (30–60 mesh) of two components; (3) mixing of granules (60–100 mesh) of two components; (4) mixing of two functional powders by an agate morta (color online).

下(~300℃)可获得高碳氢化合物收率以及低CO选择性。但该类催化剂上，碳氢化合物中甲烷选择性一般高于10%，芳烃选择性低于55%。Cui等^[79]报道了双功能Na-ZnFeO_x/HZSM-5催化剂，其CO₂转化率为41.2%，CO和甲烷生成的总选择性为20%。在生成的碳氢化合物中，芳烃选择性达到75.6%。

对于工业应用而言，芳烃时空收率也是CO₂还原制芳烃的关键指标。复合氧化物催化剂制备过程中一般需高温焙烧以增加其热稳定性，但该处理步骤也会增大氧化物粒径，减小比表面积，也因此降低了催化剂活性。Zhou等^[74]通过溶胶凝胶-超临界干燥方法制

备了大比表面积 ae -ZnO-ZrO₂气凝胶(aerogel)催化剂, 经500℃高温焙烧后比表面积为124 m² g⁻¹, 远高于传统共沉淀法制得的对应催化剂的比表面积53 m² g⁻¹. ae -ZnO-ZrO₂/ZSM-5在CO₂制芳烃反应中可以获得0.239 g g_{oxide}⁻¹ h⁻¹的芳烃时空收率, 优于其他已报道的复合氧化物催化剂, 甚至高于传统的改性Fe基双功能催化剂(表1).

6 接力催化CO₂制芳烃与甲醇制芳烃反应的对比

在第二节CO₂加氢反应的讨论中已经分析了接力催化方法不仅简化了反应路径, 而且可以通过第二步反应, 即甲醇中间体生成烃的反应, 拉动受热力学限制的CO₂还原制甲醇反应的平衡, 提高CO₂的转化率. 此外, 接力催化还原CO₂制备高值碳氢化合物反应与MTH反应在反应条件上存在显著差异. 为解决分子筛催化剂因积碳而快速失活并伴随产物选择性降低的问题, MTA反应一般选用流化床反应器且催化剂需不断再生^[86]. CO₂加氢的接力催化通常在高压含H₂/CO/CO₂/H₂O气氛条件下使用固定床反应器进行. 与MTA反应不同, 接力催化的双功能催化剂在固定床反应器中显示较好的催化稳定性. Cheng等^[84]通过开展CO加氢制芳烃的研究, 认为双功能催化剂较好的稳定性得益于反应中的高压H₂气氛可以缓解催化剂的积碳失活. 研究发现, H₂气氛下的甲醇转化反应寿命长于在惰性气氛(N₂)下的反应寿命. 热重分析显示, H₂气氛可显著降低H-ZSM-5分子筛催化剂上的积碳量(图10). Arora和Nieskens等^[87-89]对高压氢气下分子筛催化剂上甲醇的转化也开展了研究, 认为高压H₂气氛可在不影响目标产物选择性的前提下抑制分子筛上稠环芳烃的形成, 可使MTO反应寿命延长一个数量级以上.

相较于MTA反应, 接力催化的CO₂制芳烃反应也可以得到更高的芳烃选择性. 通过对CO加氢制芳烃的研究, Cheng等^[84]发现反应气氛中的CO对双功能催化剂中的分子筛催化甲醇生成芳烃反应起了重要的促进作用. Iglesia等^[90,91]的早期研究报道了反应气氛中加入的CO、CO₂和O₂有助于丙烷芳构化产物中芳烃选择性提高. 他们认为分子筛催化烯烃芳构化反应的速率决定步骤是烯烃氢原子的脱除反应(removal of H-atoms formed in required dehydrogenation steps). 反应

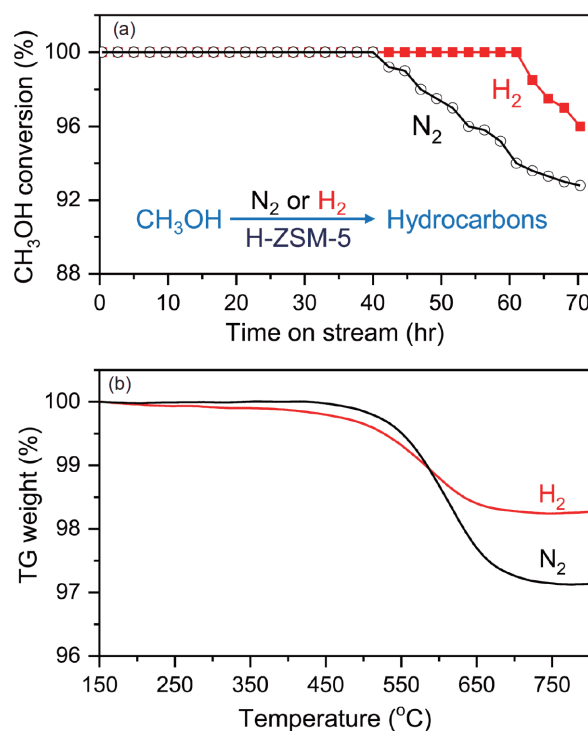


图10 (a) 反应气氛对于H-ZSM-5催化剂上甲醇转化稳定性影响; (b) 在不同气氛下反应20 h后H-ZSM-5催化剂的热重分析(网络版彩图)

Figure 10 (a) Effect of the atmosphere on the stability for the conversion of methanol over H-ZSM-5; (b) thermogravimetry analysis of the H-ZSM-5 after the conversion of methanol under H₂ or N₂ for 20 h (color online).

气氛中加入的CO、CO₂或O₂可作为氢原子受体(H-acceptor)促进脱氢过程. Cheng等^[84]针对Zn-ZrO₂/H-ZSM-5催化的CO气氛下甲醇制芳烃反应的研究发现, CO的加入可提高芳烃的选择性, 且增加CO分压能够进一步提高芳烃的选择性(图11). 同位素示踪实验显示, 在分子筛上生成的脱氢物种可以迁移至复合氧化物表面, 参与CO加氢制芳烃. 这种CO加氢反应也促进了中间体的脱氢芳构反应, 提高芳烃选择性. 由此推断, 在双功能催化剂上的CO₂加氢制芳烃反应中, CO₂同样可以起氢原子受体作用, 提高了芳烃选择性. 此外, Chen等^[92]认为在H-ZSM-5催化剂上, CO与甲醇可发生羰基化反应生成醋酸甲酯和醋酸, 并进一步与烯烃反应生成环戊烯酮类中间体, 并经脱水得到芳烃. 因此无论是CO加氢还是CO₂加氢反应, 接力催化中共存的CO或CO₂都具有促进中间体脱氢形成芳烃的作用.

此外, 较MTA反应, 接力催化CO₂加氢制芳烃生成

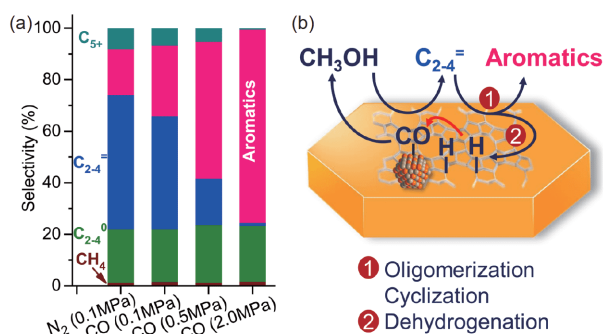


图 11 (a) 反应气氛(N₂/CO)对H-ZSM-5催化剂上甲醇转化选择性的影响; (b) CO对于芳烃生成的促进机理^[84] (网络版彩图)

Figure 11 (a) Effect of the atmosphere on the stability for the conversion of methanol over H-ZSM-5; (b) CO promotion mechanism for aromatics formation [84] (color online).

了更多量的产物水。Li等^[75]认为反应条件下生成的水有利于芳烃选择性的提高。原因在于生成的水倾向于吸附在分子筛的弱酸位上,使得中间产物烯烃易于在强酸性位发生芳构化反应。他们也认为生成的水有利于抑制催化剂上多环芳烃的生成,提高催化剂稳定性。针对甲醇转化反应,Zhao等^[93]的研究也发现高压条件下,外加水 and 氢气可以大幅度提高分子筛催化剂的反应寿命。他们认为水和氢气的协同作用可以提高来源于分子筛酸性位加氢催化能力,促进酸性位上稠环芳烃的加氢反应,抑制积碳物种的成环生长,显著增加催化剂寿命。

7 总结与展望

CO₂是储量丰富而廉价的碳资源。CO₂加氢制碳氢化合物的绿色过程必须建立在使用可再生氢源的基础上。随着太阳能、风能、核能等清洁能源制氢技术的不断进步,人们期待CO₂加氢制备基础化学品反应在环保、替代化石资源利用等方面显现重要作用。长久以来,CO₂加氢反应的研究主要针对改性费托合成Fe基催化剂以及Cu基催化剂等开展,产物以液体燃料、LPG或甲醇等为主。近年来,我国科学家倡导的接力催化方法可以还原CO₂(或CO)高选择性地制备低碳烯烃和芳烃,其中分子筛的择形催化作用可以调控产物分布。该研究思路为C₁化学研究注入新的活力。接力催化在CO₂加氢反应的研究中仍处于初期阶段,在显示

优势的同时,也存在困难与挑战。

首先,目前报道用于CO₂加氢反应的双功能催化剂,特别是氧化物/分子筛催化剂的催化加氢反应活性有待提高。与Fe等少数金属组分用于费托合成催化剂不同,具有redox性能的多种复合氧化物均被证明可催化CO₂(或CO)加氢生成甲醇类活性中间体^[11,36,94-96]。因此,进一步开发高活性复合氧化物及其他高活性催化剂值得期待。通常加氢活性的提高又会导致烯烃的深度加氢生成烷烃,牺牲产物选择性。因此,从催化剂角度考虑,如何区别CO₂加氢与烯烃加氢的真实活性位,开发高活性CO₂选择性加氢、避免烯烃加氢的催化剂非常有意义。近期,研究报道的复合氧化物催化剂上CO₂转化生成低碳烯烃或芳烃的时空收率不断增长。此外,双功能催化剂适用的高温操作条件导致RWGS反应发生,影响产物碳氢化合物的选择性。为抑制CO生成,未来可将活性金属Fe和复合氧化物结合,利用FeC_x活性转化RWGS反应产生的CO。此外通过在纳米尺寸优化催化剂耦合方式,强化双活性位之间的协同效应,促进甲醇或CH₃O-中间体的快速转化,有可能从动力学上抑制RWGS反应。

较使用独立的CO₂制甲醇和MTH两步转化过程,接力催化的CO₂还原具有反应协同的优势。如反应气氛中共存的CO₂/CO有助于提高中间体醇、烯烃等生成目标产物芳烃的选择性甚至时空收率。高压H₂气氛可以显著减缓双功能催化剂分子筛组分上稠环芳烃生成,从而抑制积碳。CO₂加氢生成的水与反应气H₂的共存也有助于积碳物种的加氢,延长催化剂寿命。这些促进作用已在实验室中应用于MTO和MTA反应,使催化剂的稳定性有数量级水平的提高^[87-89,92,93,97,98]。开展反应机理的研究,认识单一甲醇转化反应与多反应气氛共存的接力催化反应在C-C偶联和催化剂失活机理方面的差异也非常必要。

丰富的分子筛种类为接力催化提供了多种特定产物选择性合成的可能性。除本文提到的制备液体燃料、低碳烯烃和芳烃外,近期有团队报道了通过接力催化实现CO高选择性制备乙醇或高碳醇^[99-102]。这也为CO₂加氢转化提供了新选择。我们认为分子筛催化MTH反应的研究积累可以基本套用到接力催化反应中,但是接力催化中高H₂分压使产物分布对分子筛性质更为敏感。分子筛酸性太强不仅导致催化剂快速失活,同时也会导致烯烃产物加氢生成烷烃。因此酸性

较弱的AIPO分子筛或过渡金属(Fe、Co、Ni)掺杂的SAPO分子筛作为双功能催化剂的MTH组分时, 催化剂有可能在更苛刻的反应条件下获得高催化活性和高产物选择性^[103,104].

分子筛催化剂的形貌及其与复合氧化物的耦合方式(接触距离)显著影响双功能催化剂性能. 相对于CO₂制烯烃, CO₂制芳烃对于双功能组分间的协同效应要求更高, 因此通过减小分子筛晶体尺寸^[105]、引入多级孔结构^[106]和耦合方式的创新^[107]有可能进一步强化反应性能. 同时, 耦合方式对于中间体迁移方式(甲醇气相扩散、CH_xO-界面扩散)和目标产物生成机制的影

响应被关注. 此外, 有研究表明两种活性组分并非“越近越好”, 原因可能是高温条件下金属氧化物与分子筛催化剂可能发生相互污染(如离子交换), 例如反应过程中In^[51]或Na^[108]向分子筛上迁移, 导致催化活性与产物选择性降低. 该因素对催化性能的影响程度取决于金属氧化合物种类. 综上所述, 双功能催化剂的耦合方式很难有一个适用的标准, 根据目标产物和复合催化剂元素组成的不同, 可能需要不同的耦合方式. 这些问题应该在日后的研究中得到重视, 以利于接力催化CO₂还原反应从实验室的基础研究走向工业应用.

参考文献

- 1 Keith DW. *Science*, 2009, 325: 1654–1655
- 2 Keith DW, Holmes G, St. Angelo D, Heidel K. *Joule*, 2018, 2: 1573–1594
- 3 Tackett BM, Gomez E, Chen JG. *Nat Catal*, 2019, 2: 381–386
- 4 Chen QQ, Gu Y, Tang ZY, Sun YH. *Bull Chin Acad Sci*, 2019, 34: 478–487 (in Chinese) [陈倩倩, 顾宇, 唐志永, 孙予罕. 中国科学院院刊, 2019, 34: 478–487]
- 5 Burkart MD, Hazari N, Tway CL, Zeitler EL. *ACS Catal*, 2019, 9: 7937–7956
- 6 Dokania A, Ramirez A, Bavykina A, Gascon J. *ACS Energy Lett*, 2018, 4: 167–176
- 7 Marques Mota F, Kim DH. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 205–259
- 8 Zhao Y, Gao W, Li S, Williams GR, Mahadi AH, Ma D. *Joule*, 2019, 3: 920–937
- 9 Xie S, Zhang Q, Liu G, Wang Y. *Chem Commun*, 2016, 52: 35–59
- 10 Ye RP, Ding J, Gong W, Argyle MD, Zhong Q, Wang Y, Russell CK, Xu Z, Russell AG, Li Q, Fan M, Yao YG. *Nat Commun*, 2019, 10: 5698
- 11 Ronda-Lloret M, Rothenberg G, Shiju NR. *ChemSusChem*, 2019, 12: 3896–3914
- 12 Wang W, Wang S, Ma X, Gong J. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3703–3727
- 13 Cheng K, Kang J, King, DL, Subramanian V, Zhou C, Zhang Q, Wang Y. *Adv Catal*, 2017, 60: 125–208
- 14 Jiang Y, Long R, Xiong Y. *Chem Sci*, 2019, 10: 7310–7326
- 15 Jiang X, Nie X, Guo X, Song C, Chen JG. *Chem Rev*, 2020: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00723>
- 16 Liang BL, Duan HM, Hou BL, Su X, Huang YQ, Wang AQ, Wang XD, Zhang T. *Chem Ind Eng Prog*, 2015, 34: 3746–3754 (in Chinese) [梁兵连, 段洪敏, 侯宝林, 苏雄, 黄延强, 王爱琴, 王晓东, 张涛. 化工进展, 2015, 34: 3746–3754]
- 17 Wang Y, Cheng K, Zhang QH. *Sci Sin-Chim*, 2012, 42: 363–375 [王野, 成康, 张庆红. 中国科学: 化学, 2012, 42: 363–375]
- 18 Jiao F, Li J, Pan X, Xiao J, Li H, Ma H, Wei M, Pan Y, Zhou Z, Li M, Miao S, Li J, Zhu Y, Xiao D, He T, Yang J, Qi F, Fu Q, Bao X. *Science*, 2016, 351: 1065–1068
- 19 Gao P, Li S, Bu X, Dang S, Liu Z, Wang H, Zhong L, Qiu M, Yang C, Cai J, Wei W, Sun Y. *Nat Chem*, 2017, 9: 1019–1024
- 20 Ma Z, Porosoff MD. *ACS Catal*, 2019, 9: 2639–2656
- 21 Wei Y, Yuan C, Li J, Xu S, Zhou Y, Chen J, Wang Q, Xu L, Qi Y, Zhang Q, Liu Z. *ChemSusChem*, 2012, 5: 906–912
- 22 Fujimoto K, Shikada T. *Appl Catal*, 1987, 31: 13–23
- 23 Inui T, Takeguchi T. *Catal Today*, 1991, 10: 95–106
- 24 Inui T, Kitagawa K, Takeguchi T, Hagiwara T, Makino Y. *Appl Catal A-Gen*, 1993, 94: 31–44
- 25 Fujiwara M, Satake T, Shikawa K, Sakurai H. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 179: 37–43
- 26 Park YK, Park KC, Ihm SK. *Catal Today*, 1998, 44: 165–173
- 27 Jadhav SG, Vaidya PD, Bhanage BM, Joshi JB. *Chem Eng Res Des*, 2014, 92: 2557–2567

- 28 Rui N, Wang Z, Sun K, Ye J, Ge Q, Liu C. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 218: 488–497
- 29 Li K, Chen JG. *ACS Catal*, 2019, 9: 7840–7861
- 30 Snider JL, Streibel V, Hubert MKA, Choksi TS, Valle E, Upham DC, Schumann J, Duyar MS, Gallo A, Abild-Pedersen F, Jaramillo TF. *ACS Catal*, 2019, 9: 3399–3412
- 31 Wang J, Tang C, Li G, Han Z, Li Z, Liu H, Cheng F, Li C. *ACS Catal*, 2019, 9: 10253–10259
- 32 Martín O, Martín AJ, Mondelli C, Mitchell S, Segawa TF, Hauert R, Drouilly C, Curulla-Ferré D, Pérez-Ramírez J. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 6261–6265
- 33 Wang J, Li G, Li Z, Tang C, Feng Z, An H, Liu H, Liu T, Li C. *Sci Adv*, 2017, 3: e1701290
- 34 Ni Y, Chen Z, Fu Y, Liu Y, Zhu W, Liu Z. *Nat Commun*, 2018, 9: 3457
- 35 Wang X, Wang Y, Yang C, Yi Y, Wang X, Liu F, Cao J, Pan H. *Appl Catal A-Gen*, 2020, 595: 117507
- 36 Temvutirojn C, Poo-arporn Y, Chanlek N, Cheng CK, Chong CC, Limtrakul J, Wittoon T. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 5525–5535
- 37 He MY, Ekerdt JG. *J Catal*, 1984, 90: 17–23
- 38 He MY, Ekerdt JG. *J Catal*, 1984, 87: 381–388
- 39 He MY, Ekerdt JG. *J Catal*, 1984, 87: 238–254
- 40 Silver RG, Hou CJ, Ekerdt JG. *J Catal*, 1989, 118: 400–416
- 41 Jackson NB, Ekerdt JG. *J Catal*, 1990, 126: 31–45
- 42 Ye J, Liu C, Mei D, Ge Q. *ACS Catal*, 2013, 3: 1296–1306
- 43 Dou M, Zhang M, Chen Y, Yu Y. *New J Chem*, 2018, 42: 3293–3300
- 44 Posada-Borbón A, Grönbeck H. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21: 21698–21708
- 45 Rossmüller G, Kleinschmidt V, Kossmann J, Hättig C. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 1418–1425
- 46 Cheng K, Gu B, Liu X, Kang J, Zhang Q, Wang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 4725–4728
- 47 Liu X, Zhou W, Yang Y, Cheng K, Kang J, Zhang L, Zhang G, Min X, Zhang Q, Wang Y. *Chem Sci*, 2018, 9: 4708–4718
- 48 Su J, Wang D, Wang Y, Zhou H, Liu C, Liu S, Wang C, Yang W, Xie Z, He M. *ChemCatChem*, 2018, 10: 1536–1541
- 49 Gao J, Jia C, Liu B. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 5602–5607
- 50 Dang S, Gao P, Liu Z, Chen X, Yang C, Wang H, Zhong L, Li S, Sun Y. *J Catal*, 2018, 364: 382–393
- 51 Gao P, Dang S, Li S, Bu X, Liu Z, Qiu M, Yang C, Wang H, Zhong L, Han Y, Liu Q, Wei W, Sun Y. *ACS Catal*, 2018, 8: 571–578
- 52 Li Z, Wang J, Qu Y, Liu H, Tang C, Miao S, Feng Z, An H, Li C. *ACS Catal*, 2017, 7: 8544–8548
- 53 Liu X, Wang M, Zhou C, Zhou W, Cheng K, Kang J, Zhang Q, Deng W, Wang Y. *Chem Commun*, 2018, 54: 140–143
- 54 Pan Y, Liu C, Mei D, Ge Q. *Langmuir*, 2010, 26: 5551–5558
- 55 Liu L, Zhao C, Li Y. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 7904–7912
- 56 Yang SC, Pang SH, Sulmonetti TP, Su WN, Lee JF, Hwang BJ, Jones CW. *ACS Catal*, 2018, 8: 12056–12066
- 57 Pacchioni G. *ChemPhysChem*, 2003, 4: 1041–1047
- 58 Kanai J, Martens JA, Jacobs PA. *J Catal*, 1992, 133: 527–543
- 59 Senger S, Radom L. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 2613–2620
- 60 Izadbakhsh A, Farhadi F, Khorasheh F, Sahebdelfar S, Asadi M, Yan ZF. *Micropor Mesopor Mater*, 2009, 126: 1–7
- 61 Sastre G, Lewis DW, Catlow CRA. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 5249–5262
- 62 Dokania A, Dutta Chowdhury A, Ramirez A, Telalovic S, Abou-Hamad E, Gevers L, Ruiz-Martinez J, Gascon J. *J Catal*, 2020, 381: 347–354
- 63 Dang S, Li S, Yang C, Chen X, Li X, Zhong L, Gao P, Sun Y. *ChemSusChem*, 2019, 12: 3582–3591
- 64 Chen J, Wang X, Wu D, Zhang J, Ma Q, Gao X, Lai X, Xia H, Fan S, Zhao TS. *Fuel*, 2019, 239: 44–52
- 65 Sedighi M, Mohammadi M. *J CO₂ Utilization*, 2019, 35: 236–244
- 66 Yang X, Su X, Chen D, Zhang T, Huang Y. *Chin J Catal*, 2020, 41: 561–573
- 67 Olsbye U, Svelle S, Bjørgen M, Beato P, Janssens TVW, Joensen F, Bordiga S, Lillerud KP. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 5810–5831
- 68 Xu D, Wang S, Wu B, Huo C, Qin Y, Zhang B, Yin J, Huang L, Wen X, Yang Y, Li Y. *J Catal*, 2018, 365: 163–173
- 69 Ono Y. *Catal Rev*, 1992, 34: 179–226
- 70 Zhou W, Shi S, Wang Y, Zhang L, Wang Y, Zhang G, Min X, Cheng K, Zhang Q, Kang J, Wang Y. *ChemCatChem*, 2019, 11: 1681–1688
- 71 Chang CD. *Catal Rev*, 1983, 25: 1–118

- 72 Wang Y, Tan L, Tan M, Zhang P, Fang Y, Yoneyama Y, Yang G, Tsubaki N. *ACS Catal*, 2019, 9: 895–901
- 73 Wang Y, Gao W, Kazumi S, Li H, Yang G, Tsubaki N. *Chem Eur J*, 2019, 25: 5149–5153
- 74 Zhou C, Shi J, Zhou W, Cheng K, Zhang Q, Kang J, Wang Y. *ACS Catal*, 2020, 10: 302–310
- 75 Li Z, Qu Y, Wang J, Liu H, Li M, Miao S, Li C. *Joule*, 2019, 3: 570–583
- 76 Zhang J, Zhang M, Chen S, Wang X, Zhou Z, Wu Y, Zhang T, Yang G, Han Y, Tan Y. *Chem Commun*, 2019, 55: 973–976
- 77 Zhang X, Zhang A, Jiang X, Zhu J, Liu J, Li J, Zhang G, Song C, Guo X. *J CO₂ Utilization*, 2019, 29: 140–145
- 78 Xu Y, Shi C, Liu B, Wang T, Zheng J, Li W, Liu D, Liu X. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 593–610
- 79 Cui X, Gao P, Li S, Yang C, Liu Z, Wang H, Zhong L, Sun Y. *ACS Catal*, 2019, 9: 3866–3876
- 80 Ramirez A, Dutta Chowdhury A, Dokania A, Cnudde P, Caglayan M, Yarulina I, Abou-Hamad E, Gevers L, Ould-Chikh S, De Wispelaere K, van Speybroeck V, Gascon J. *ACS Catal*, 2019, 9: 6320–6334
- 81 Wei J, Ge Q, Yao R, Wen Z, Fang C, Guo L, Xu H, Sun J. *Nat Commun*, 2017, 8: 15174
- 82 Zecevic J, Vanbutsele G, de Jong KP, Martens JA. *Nature*, 2015, 528: 245–248
- 83 Cheng K, Wal LI, Yoshida H, Oenema J, Harmel J, Zhang Z, Sunley G, Zečević J, Jong KP. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 3592–3600
- 84 Cheng K, Zhou W, Kang J, He S, Shi S, Zhang Q, Pan Y, Wen W, Wang Y. *Chem*, 2017, 3: 334–347
- 85 Zhu P, Sun J, Yang G, Liu G, Zhang P, Yoneyama Y, Tsubaki N. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 2695–2699
- 86 Tian P, Wei Y, Ye M, Liu Z. *ACS Catal*, 2015, 5: 1922–1938
- 87 Arora SS, Nieskens DLS, Malek A, Bhan A. *Nat Catal*, 2018, 1: 666–672
- 88 Arora SS, Shi Z, Bhan A. *ACS Catal*, 2019, 9: 6407–6414
- 89 Nieskens DLS, Lunn JD, Malek A. *ACS Catal*, 2019, 9: 691–700
- 90 Iglesia E, Baumgartner JE. *Catal Lett*, 1993, 21: 55–70
- 91 Biscardi JA, Iglesia E. *Catal Today*, 1996, 31: 207–231
- 92 Chen Z, Ni Y, Zhi Y, Wen F, Zhou Z, Wei Y, Zhu W, Liu Z. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 12549–12553
- 93 Zhao X, Li J, Tian P, Wang L, Li X, Lin S, Guo X, Liu Z. *ACS Catal*, 2019, 9: 3017–3025
- 94 Podrojková N, Sans V, Oriňák A, Oriňáková R. *ChemCatChem*, 2020, 12: 1802–1825
- 95 Zhong J, Yang X, Wu Z, Liang B, Huang Y, Zhang T. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 1385–1413
- 96 Wang Y, Gao W, Li K, Zheng Y, Xie Z, Na W, Chen JG, Wang H. *Chem*, 2019, 6: 419–430
- 97 Niu X, Nie X, Yang C, Chen JG. *Catal Sci Technol*, 2020, 10: 1881–1888
- 98 Wei C, Yu Q, Li J, Liu Z. *ACS Catal*, 2020, 10: 4171–4180
- 99 Zhou W, Kang J, Cheng K, He S, Shi J, Zhou C, Zhang Q, Chen J, Peng L, Chen M, Wang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 12012–12016
- 100 Kang J, He S, Zhou W, Shen Z, Li Y, Chen M, Zhang Q, Wang Y. *Nat Commun*, 2020, 11: 827
- 101 Luan X, Ren Z, Dai X, Zhang X, Yong J, Yang Y, Zhao H, Cui M, Nie F, Huang X. *ACS Catal*, 2020, 10: 2419–2430
- 102 Lin T, Qi X, Wang X, Xia L, Wang C, Yu F, Wang H, Li S, Zhong L, Sun Y. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 4627–4631
- 103 Su J, Zhou H, Liu S, Wang C, Jiao W, Wang Y, Liu C, Ye Y, Zhang L, Zhao Y, Liu H, Wang D, Yang W, Xie Z, He M. *Nat Commun*, 2019, 10: 1297
- 104 Dong X, Liu C, Miao Q, Yu Y, Zhang M. *J Mol Model*, 2019, 25: 270
- 105 Sun Q, Xie Z, Yu J. *Natl Sci Rev*, 2018, 5: 542–558
- 106 Wang Y, Kazumi S, Gao W, Gao X, Li H, Guo X, Yoneyama Y, Yang G, Tsubaki N. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 269: 118792
- 107 Xu Y, Wang J, Ma G, Zhang J, Ding M. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3: 2857–2866
- 108 Weber JL, Krans NA, Hofmann JP, Hensen EJM, Zecevic J, de Jongh PE, de Jong KP. *Catal Today*, 2020, 342: 161–166

Relay catalysis in the direct conversion of carbon dioxide to high-value chemicals

Kang Cheng, Qinghong Zhang, Jincan Kang, Ye Wang*

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

*Corresponding author (email: wangye@xmu.edu.cn)

Abstract: Hydrogenation of CO₂ using renewable hydrogen to build block chemicals, such as lower olefins and aromatics, not only mitigates the CO₂ emissions, but also realizes the utilization of CO₂ as a carbon resource. However, it is difficult to activate the inert CO₂ and precisely control the C–C coupling. As a result, the hydrogenation of CO₂ mainly produces C₁ product, and selective synthesis of hydrocarbon chemicals with C–C chains is challenging. In 2016, Chinese scientists first reported the relay catalysis, in which metal oxides and acidic zeolites were integrated together as bifunctional catalysts, for converting synthesis gas to lower olefins and aromatics. Inspired by this, a number of bifunctional catalysts have been recently reported for the hydrogenation of CO₂ to lower olefins and aromatics, using the concept of replay catalysis. In this review, we summarize the recent advances in the transformation of CO₂ to high-value chemicals and try to clarify how to connect two reactions with different characteristics. The key factors that affect the product distribution are also discussed.

Keywords: carbon dioxide, relay catalysis, bifunctional, lower olefins, aromatics

doi: [10.1360/SSC-2020-0053](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0053)