

潘冠福,麻媛媛,徐定华,等.CO₂催化转化催化剂研究现状[J].环境工程技术学报,2023,13(1):79-84.

PAN G F, MA Y Y, XU D H, et al. Research status on catalyst of CO₂ catalytic conversion[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2023, 13(1): 79-84.

CO₂催化转化催化剂研究现状

潘冠福,麻媛媛,徐定华,杭晨哲,刘扬

中国计量科学研究院

摘要 将CO₂通过催化反应转化为甲烷、甲醇、一氧化碳、甲酸、低碳烯烃和芳香烃等有价值化工原料是实现碳达峰和碳中和的重要手段。催化剂是转化过程的决定因素之一,开发高转化率和高选择性的催化剂仍是当前CO₂催化转化研究的重点内容。目前,采用的催化剂主要为贵金属催化剂和部分过渡态金属催化剂,同时部分非金属催化剂、新型催化剂和本体催化剂也具有良好的催化活性。转化产物分子结构的复杂化和非均相化程度越高,则CO₂催化转化的转化率和选择性越低。催化反应以热催化和光催化为主,反应条件的差异导致不同催化剂的性能可比性较差。因此,除开发高效催化剂外,建立规范化的CO₂催化转化评价方法也是未来研究的重点。

关键词 CO₂; 催化转化; 催化剂; 转化率; 选择性

中图分类号: X511 文章编号: 1674-991X(2023)01-0079-06 doi: 10.12153/j.issn.1674-991X.20210763

Research status on catalyst of CO₂ catalytic conversion

PAN Guanfu, MA Yuanyuan, XU Dinghua, HANG Chenzhe, LIU Yang

National Institute of Metrology, China

Abstract The catalytic conversion of CO₂ to valuable chemical materials such as methane, methanol, carbon monoxide, methanoic acid, light olefins, arene, and so on is an important way for the carbon peak and carbon neutrality. Catalyst is one of the decisive factors in the conversion process, so the development of new catalysts with high conversion rate and selectivity is still the focus of CO₂ catalytic conversion research. The catalysts currently used are mainly noble metal catalysts, with some parts being transition metal catalysts. Moreover, some nonmetal catalysts, new catalysts and bulk catalysts are also proven to have good catalytic performance. With the complexity and heterogeneity of converted products increasing, the conversion rate and selectivity of CO₂ catalytic conversion turns lower. The catalytic reaction mainly contains thermocatalytic and photocatalytic, and the differences of catalytic conditions lead to the poor comparability of the performance of different kinds of catalysts. As a result, establishing standardized evaluation methods for CO₂ catalytic conversion will also be the key research area besides developing high-performance catalysts.

Key words CO₂; catalytic conversion; catalyst; conversion rate; selectivity

CO₂过度排放是全球变暖、极端天气和荒漠化等环境问题的主要诱导因素之一。中国作为CO₂排放量较高的国家之一,面临着巨大的压力。但我国的工业化进程尚未完成,CO₂排放量不会立即停止增长,无法仅靠少排或不排实现控碳目标^[1]。将CO₂定向转化为有价值的化学品、能源与材料,可以缓解环境问题,并减缓人类对化石能源的依赖,将丰富、价廉、可再生的CO₂变废为宝,以部分替代化石原料,满足可持续发展需求,是具有重要意义的研究方向^[2-3]。但CO₂气体固有的热力学稳定性和动力

学惰性导致其活化难度大、转化率和产率较低,构建合理的催化体系是提升转化率的最佳途径。CO₂催化转化主要通过热催化、光催化、电催化、太阳能光热协同催化和生物催化等技术实现。其中热催化适用范围最广,应用场景最多,反应条件最易控制。工业催化剂的生产过程由于要满足大批量生产要求,且生产工序复杂,导致成品催化剂性状及性能常具有不稳定性。国际知名的化工企业如巴斯夫、阿托菲娜、ABB及中国石化等都已经具备成熟的催化剂生产线,但催化剂产品主要应用于常规化学原料的

收稿日期:2021-11-24

基金项目:国家重点研发计划重点专项课题(2021YFF0600602)

作者简介:潘冠福(1988—),男,副研究员,博士,主要从事催化燃烧、有机污染物处理等研究, pangf@nim.ac.cn

生产。根据全球 CO_2 处理的需求, CO_2 资源化转化会逐步发展为多领域、多产业链的重要工业手段, 催化剂的性能评价受到自身性状、反应空速、温度、压力及抗老化性能等多种因素影响, 开发活性好、性能稳定且适合大批量生产的 CO_2 转化催化剂并建立标准化的评价方法具有重要意义。

1 CO_2 催化转化机理

CO_2 是有 16 电子的直线型分子^[4], 依据 Lewis 酸碱理论, CO_2 既可以属于 Lewis 酸, 即碳原子作为亲电中心; 又可以是 Lewis 碱, 氧原子作为亲电中心。采取适当的方法输入电子或者在反应中夺取其他分子的电子是活化 CO_2 的有效途径。如图 1 所示, 碳原子的 2 个 sp 杂化轨道分别与 2 个氧原子生成 σ 键, 碳原子上 2 个未参与杂化的 p 轨道与 sp 杂化轨道呈直角, 并且在侧面同氧原子的 p 轨道分别肩并肩发生重叠, 生成 2 个 3 中心 4 电子的离域 π 键, 分子中碳原子处于最高氧化态+4 价, CO_2 的标准吉布斯自由能为 -394.38 kJ/mol , 分子化学性质稳定, 是不易发生反应的惰性气体。 CO_2 的活化通常需要借助催化剂, 且在较高的温度和压力下以克服热力学能垒, 因而目前对 CO_2 转化的研究也常围绕催化剂展开。

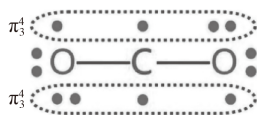


图 1 CO_2 电子结构示意图

Fig.1 Electron structure diagram of CO_2

CO_2 催化的产物依据碳链长度可分为 C_1 产品(如甲烷、甲醇、CO)和 C_{2+} 化学品; 依据含官能团可分为含氧类产物(如甲醇、甲酸、二甲醚、低碳醇等), 烯烃类产物(如低碳烯烃), 烷烃产物(如汽油等)。 CO_2 转化主要是从甲醇^[5]、逆水气变换(RWGS)结合费-托(FT)^[6]和 CO_2 直接费-托^[7]3 类路径生成。无论哪种反应路径, 由于 CO_2 具有极高的惰性和高 C—C 耦合壁垒, 最终问题都集中在高活性和高选择性的催化剂研发上。目前, 主要有均相和非均相 2 种催化剂类型。均相催化剂(如 Ru^- 、 Pd^- 、 Rh^- 和 Ir^- 基催化剂)对甲酸和甲酸盐的合成有较好效果, 但由于价格昂贵、储量小、合成难而不适合大规模工业生产; 非均相催化剂(如 Cu^- 、 Fe^- 和 Ni^- 基催化剂)更具工业应用前景, 但这类催化剂在热反应过程中存在逐渐失活或选择性较差的问题。金属氧化物兼具较好的催化活性和抗老化能力, 但决定催化性能的催化剂表面氧空穴状态和晶格氧与吸附氧

数量会随着反应过程衰减。催化剂的选用和催化反应供能方式等主要由此催化目标产物所决定。因此, 笔者以 CO_2 催化转化的代表性产物进行分类来介绍目前 CO_2 转化催化剂的研究进展, 以期为 CO_2 催化转化的进一步研究与应用提供理论依据。

2 催化剂研究现状

2.1 CO_2 催化制甲烷催化剂

CO_2 甲烷化催化剂主要分为贵金属、非贵金属和非金属基 3 类。贵金属催化剂主要包括 Ru、Rh、Pt、Pd 及 Au 等, 其中 Ru 基催化剂的研究较多^[8-9]。普遍认为, Ru 在 CO_2 甲烷化方面比过渡金属拥有更高的活性, 且 Ru 催化剂的热稳定性较好, 不易发生烧结或者失活现象, 缺点是 Ru 的储量少, 价格昂贵。Sharma 等^[10]研究了 Ni、Co、Pd 和 Ru 掺杂二氧化铈的 CO_2 甲烷化行为, 发现在 450°C 下 $\text{Ce}_{0.96}\text{Ru}_{0.04}\text{O}_2$ 和 $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ 的性能最优异, CO_2 的转化率高达 55%, 甲烷选择性达 99%。Karelovic 等^[11]研究了 Rh 的粒径对 Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上 CO_2 甲烷化催化性能的影响, 结果表明: 随着负载量的变化, Rh 粒径会在 $3.6\sim 15.4 \text{ nm}$ 变化。在整个温度和 Rh 负载量区间内, 其对甲烷的选择性均为 100%。并且 Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 CO_2 甲烷化的催化活性在 $180\sim 200^\circ\text{C}$ 内与颗粒尺寸没有关系; 而在较低的温度下, 较大粒径却具有较高的催化活性。非贵金属催化剂主要包括 Ni、Co、Fe 等过渡金属。Ni 基催化剂由于成本低廉、原料丰富而被广泛用于工业生产^[12-13]。研究发现载体、Ni 负载以及制备方法对 Ni 基催化剂催化 CO_2 甲烷化的性能具有影响^[14]。Tada 等^[15]研究了不同载体(CeO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)对 Ni 催化 CO_2 甲烷化的影响, 结果表明, 在低温下与 Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、Ni/ TiO_2 和 Ni/MgO 等催化剂相比, Ni/ CeO_2 对 CH_4 表现出更高的选择性(接近 100%)。Gabrovskaa 等^[16]通过调整 $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 掺杂比(0.5、1.5 和 3.0), 合成了不同 Ni 含量的 Ni-Al 层状双氢氧化物(LDHs)前驱并考察了其前驱体结构以及 CO_2 甲烷化活性的影响, 结果表明, 在 400 和 450°C 下还原后, $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 掺杂比为 3.0 的样品展现出最高的转化率和空间产率。Lu 等^[17]通过简单热处理(HT)和常规溶剂浸渍(SI)方法制备了高负载且分散良好的 NiO/SBA-15, 结果表明, HT 法制备的 NiO/SBA-15 在 CO_2 甲烷化反应中具有更高的热稳定性, 而用 SI 法只有当负载量高时才具有较高的热稳定性。

2.2 CO_2 催化制甲醇催化剂

甲醇作为重要的化工原料, 广泛用于制造烯烃、

汽油、生物柴油和燃料添加剂等,将 CO₂ 催化转化为甲醇是非常重要的 CO₂ 再利用方法。目前应用最多的催化剂包括 Cu 基催化剂、贵金属催化剂、In₂O₃ 基催化剂和新型异质结构催化剂^[18]。

Cu 基催化剂是当前研究最广且活性很高的催化剂,研究主要集中在了解反应机理、识别活性位点、建立催化结构与活性关系^[19-20]。但 Cu 基催化剂的选择性和稳定性还有很大的提升空间。贵金属催化剂如 Pd/ZnO^[21]、Pd/CeO₂^[22] 及 Au/ZnO^[23] 合成甲醇的产率低于 Cu 基催化剂,且价格昂贵,但痕量的贵金属作为氢化助剂以提高 H₂ 解离能力是很有应用潜力的。In₂O₃ 基催化剂^[19] 在高温下可以保持较高的甲醇选择性,可以作为高温型催化剂与酸性催化剂结合(甲醇制烯烃),在同一反应器中能直接从 CO₂ 合成轻质烯烃。但其 CO₂ 转化能力不足,In₂O₃ 容易在反应过程中过度还原成 InO,因此还需提高其结构稳定性。其他金属元素的掺杂对 In₂O₃ 基催化剂的活性也具有提升作用,Dostagir 等^[24] 比较了 Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd 和 Pt 掺杂对 In₂O₃ 催化性能的影响,发现 Rh 掺杂的 In₂O₃ 催化剂具有最高的甲醇产率。新型异质结构催化剂在反应中主要是界面结构起主导作用,Bavykina 等^[25] 发现,Co 负载的 In₂O_{3-x} 还原 CO₂ 会优先产生甲醇。Co 载体和 In 氧化物之间的电荷转移导致氧空位在 In₂O₃ 表面富集,氧空位充当了将 CO₂ 选择性转化为甲醇的活性位点。即使在高达 300 °C 的温度下,所制备的 In&Co 基催化剂对甲醇选择性也超过了 60%。

2.3 CO₂ 催化制一氧化碳催化剂

一氧化碳是合成气和各种煤气的主要成分,还是合成甲醇、乙酸和光气的重要 C₁ 原料,并在冶金工业中用作还原剂,通过 RWGS 反应将 CO₂ 催化转化为 CO,即 CO₂+H₂=CO+H₂O,是 CO₂ 加氢转化最有前景的方法之一。目前,对 RWGS 反应的研究主要集中在贵金属催化剂(如 Pt、Au 和 Pd)上,对非贵金属催化剂的研究很少。近年来,低温高活性 RWGS 催化剂的研究是科研人员关注的重点。Zhang 等^[26] 在 500 °C 下以 ZIF-8 为牺牲模板,与均苯三甲酸金属络合物(Cu-BTC)通过溶剂热合成法制备了 CuZn-BTC CP 纳米棒,然后煅烧并还原获得分层多孔 Cu/Zn@C 杂化复合材料,在 c(H₂):c(CO₂)=3(摩尔比,下同)、500 °C、0.1 MPa 反应条件下,实现了 100% 的选择性和 5.0% 的 CO₂ 转化率。Zheng 等^[27] 将 Au@Pd 双金属纳米颗粒包裹在 UiO-66 的核中,然后将 Pt 纳米颗粒涂覆在 UiO-66 上,构建了新型复合 Pt/Au@Pd@UiO-66。在固定床流动反应器中对所获

得的催化剂在不同温度下进行了测试,发现升高温度有利于 CO₂ 的转化,在 400 °C 下,Pt/Au@Pd@UiO-66 的 CO₂ 的转化率为 35.3%。但是 CO 的选择性随温度的升高而降低,这主要是由于 RGWS 反应吸热以及 CH₄ 含量的增加。Li 等^[28] 通过将 ZIF-8 在氮气气氛中焙烧得到氮掺杂的碳材料,通过负载相同量的不同活性组分来催化 CO₂ 加氢产生 CO,对比发现 Ni 负载的催化剂对 CO₂ 加氢合成 CO 具有更高的催化活性,在 320~420 °C 的反应温度下,CO₂ 转化率随温度的升高逐渐上升,最高达到了 45%,CO 选择性基本维持在 100%。

2.4 CO₂ 催化制甲酸催化剂

甲酸是重要的化工原料,也是一种常用的液态储氢原料,可以将气态氢转化为液态氢,便于储存和运输,实现能量循环。CO₂ 经催化转化为甲酸是生产甲酸的重要反应路径之一^[29],热力学和动力学局限性是 CO₂ 转化成甲酸的主要困难,目前由 CO₂ 合成甲酸的选择性和转化率仍有较大的提升空间。反应最常用的催化剂类型是异质化分子催化剂、金属纳米催化剂或本体催化剂^[30]。Ye 等^[31] 通过 DFT 计算分析了 UiO-66-P-BF₂ 系统用于 CO₂ 加氢的过程,其生成甲酸的能垒顺序为 PB(NO₂)₂>P-B(CF₃)₂>P-B(CN)₂>P-BBr₂>PBCl₂>P-BH₂>P-BF₂>P-B(CH₃)₂。Wang 等^[32] 合成了一系列 Ru 锚定 NH₂-MIL-101(Cr) 材料,用于 CO₂ 加氢合成甲酸,在 120 °C、6 MPa、c(CO₂):c(H₂)=1:1 时,转化数(TON)达到 831,表明它们可以作为有效的 CO₂ 加氢制甲酸催化剂。Tshuma 等^[33] 制备了一种新的铜(III)MOF(JMS-1a)并对其进行功能化以获得 Ru(II)@JMS-1a 催化剂,在 110 °C、0.5 MPa、c(CO₂):c(H₂)=1:4、5 mmol KOH 条件下,24 h 后甲酸产率为 98%。

2.5 CO₂ 催化制低碳烯烃催化剂

低碳烯烃由于具有不饱和和配位键,是很多有机物的前驱物,是重要的化工原料,目前已知 Fe、Co、Mo、Ru、Ni 等组分对合成低碳烯烃具有较高的催化活性^[34]。其中 Fe 基、Zn 基催化剂对由 CO₂ 转化为低碳烯烃具有优异的催化性能。Liu 等^[35] 以 Fe-MIL-88B 为前驱物在氮气中焙烧合成催化剂,发现 N-600-0 催化剂效果最好,CO₂ 的转化率最高可达 46.0%,C₅₊和 C₂~C₄ 烯烃的选择性分别为 22.2% 和 19.2%。Ramirez 等^[36] 选择 Fe 基 MOF Basolite F300 作为模板来煅烧以形成 Fe/C 杂化材料。在 Fe/C 杂化材料中添加 K⁺可以提高加氢反应过程中烯烃的选择性。在 3 MPa、350 °C、c(H₂):c(CO₂)=3、空速 24 000 mL/(g·h) 和 Fe/(C+K)=0.75(摩尔比)的条件下,催化

剂可以有效地促进 CO_2 加氢转化, $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 烯烃的选择性为 40 %, 是占比最高的产物。Cheng 等^[37-38]合成了一系列经由甲醇或二甲醚中间体的 $\text{ZnO-ZrO}_2/\text{SAPO-34}$ 、 $\text{ZnO-ZrO}_2/\text{ZSM-5}$ 和 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \mid \text{MOR}$ 等双功能催化或接力催化剂, 发现 ZnO-ZrO_2 固溶体和具有尖晶石结构的 ZnGa_2O_4 、 ZnAl_2O_4 化合物与 SAPO-34 耦合, 可以将 CO_2 高选择性转化为低碳烯烃。在 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4/\text{SAPO-34}$ 上, 低碳烯烃选择性可达 86%。

2.6 CO_2 催化制芳香烃催化剂

芳香烃尤其是苯、甲苯和二甲苯(BTX), 是生产合成橡胶、尼龙、树脂、香料和药物最重要的基础化学原料, 传统芳香烃的生产是以石油路线为基础的, 如石脑油重整和石油裂解, 严重依赖石油资源。 CO_2 加氢合成芳香烃是一种非石油路线合成芳香烃的技术, 可以有效缓解 CO_2 过量排放所引起的环境问题, 也可以减少对石油资源的依赖, 具有重要的现实意义^[39]。Liu 等^[40]以碳微球为模板, 成功制备了尺寸均匀的 $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 复合纳米粒子, 作为活化 CO_2 的催化剂, 另外采用水热法在其表面包覆了 HZSM-5 膜, 用于 CO_2 加氢制二甲醚的反应, CO_2 的转化率可达 48.3%。Ni 等^[41]利用纳米级尖晶石结构的 ZnAlO_x 与 HZSM-5 组成复合催化剂, 在 320 $^\circ\text{C}$ 、3.0 MPa、6 000 mL/(g·h)、 $\text{H}_2:\text{CO}_2:\text{Ar}=3:1:0.2$ (摩尔比)的反应条件下, CO_2 转化率为 9.1%, 芳香烃的选

择性达 73.9%。Li 等^[42]在 ZnZrO 固溶体和 HZSM-5 构建的复合催化剂 $\text{ZnZrO}/\text{ZSM-5}$ 上进行 CO_2 加氢制芳香烃, 在 320 $^\circ\text{C}$ 、4.0 MPa、1 200 mL/(g·h) 条件下, CO_2 单程转化率达 14%, 芳香烃选择性达 73%。Wang 等^[43]设计了一种由 Cr_2O_3 和 HZSM-5 分子筛组成的复合催化剂 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$, 可直接将 CO_2 转化为芳香烃。由于该复合催化剂中 2 组分协同作用, 在 350 $^\circ\text{C}$ 、3 MPa、 $c(\text{H}_2):c(\text{CO}_2)=3$ 、 $\text{GHSV}=1\,200\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 的反应条件下, CO_2 转化率可达 34.5%, 芳香烃选择性达到 75.9%。

3 CO_2 转化催化剂对比

表 1 为 CO_2 催化转化为甲烷、甲醇、一氧化碳、甲酸、低碳烯烃及芳香烃这 6 种目前最主要产物所使用的代表性催化剂成分。这些催化剂主要由负载于金属有机骨架、分子筛、活性炭、二氧化锆、氧化铝和氧化镁等衬底材料上的活性组分构成。通过对比可以发现, 贵金属催化剂对多种类型目标产物都有较好的催化活性, 非贵金属催化剂主要采用过渡态金属元素 Cu、Fe、Co、Ni、Zn 等的盐与氧化物^[44]。少数非金属催化剂、新型催化剂和本体催化剂在部分目标产物的催化中证实具有催化性能。催化反应过程的能量输入方式主要以传热、光照、微波和等离子体等手段为主。随着目标产物分子结构的复杂化程度和非均相化程度的提高, CO_2 催化转化反应

表 1 CO_2 转化催化剂对比

Table 1 Comparison of catalysts for catalytic conversion of CO_2

产物	催化剂类型	催化剂	反应温度/ $^\circ\text{C}$	转化率/%	选择性/%
甲烷	贵金属 ^[10]	Ni、Co、Pd和Ru掺杂的 CeO_2 、 $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	450	55	99
	非贵金属 ^[15-16]	$\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Ni/TiO_2 、 Ni/MgO 、 Ni-Al LDHs	250	70~100	99~100
	非金属 ^[46]	胺基功能化石墨烯量子点			50~63
甲醇	Cu基 ^[47-48]	$\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Cu/ZnO	260	95	70~98
	贵金属 ^[21-23]	Pd/ZnO 、 Pd/CeO_2 、 Au/ZnO	240		47.7
	In_2O_3 基 ^[24]	Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd和Pt掺杂 In_2O_3	270~300	3.7~10	71~87
	新型催化剂 ^[49]	Ni_xGa_y	220		90~100
一氧化碳	贵金属 ^[27]	$\text{Pt}/\text{Au}@ \text{Pd}@ \text{UiO-66}$	300~400	7.3~35.3	70~100
	非贵金属 ^[29]	CuZn-BTC CP纳米棒	500	5	100
甲酸	异质化分子 ^[31]	UiO-66-P-BF_2			
	纳米金属 ^[32]	$\text{NH}_2\text{-MIL-101}(\text{Cr})$	242		
	本体催化剂 ^[33]	$\text{Ru}(\text{II})@\text{JMS-1a}$	110		98.8
低碳烯烃	Fe基 ^[36,38]	Fe-MIL-88B 、 Fe/C	350	38.5	38.8
	Zn基 ^[35]	$\text{ZnO-ZrO}_2/\text{SAPO-34}$ 、 $\text{ZnO-ZrO}_2/\text{ZSM}_5$ 、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \mid \text{MOR}$	600	46	41.4
芳香烃	Zn基 ^[41-42]	ZnAlO_x 与HZSM-5复合、 $\text{ZnZrO}/\text{ZSM-5}$	320	9.1~14	73~73.9
	Cr基 ^[43]	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$	350	34.5	75.9

的转化率和选择性也呈下降趋势,但由于不同催化过程中所采用的空速、供能方式、气氛和催化剂类型差距明显,无法进行直接比较。转化率和选择性最高的 CO₂ 催化转化为甲烷的反应中,最佳转化率和选择性都可接近 100 %。而 CO₂ 催化转化为芳香烃的反应转化率和选择性相对较低,往往需要多级反应过程才能完成转化。可见,CO₂ 资源化催化转化未来研究的重点仍然是不断提高催化剂性能,提高反应的转化率和选择性^[45]。同时,对不同类型催化剂的评价与比较,也亟需开发新的评价技术与规范化的评价方法。

4 结语

将 CO₂ 定向转化为高附加值化工原料对实现碳达峰和碳中和具有重要意义,但 CO₂ 作为惰性气体不易发生反应,常需采用催化剂降低反应能垒才能发生。目前,采用的催化剂主要为负载于金属有机骨架、分子筛、活性炭、二氧化锆、氧化铝和氧化镁等衬底材料上的贵金属和过渡态金属的盐与氧化物,同时也有部分非金属催化剂、新型催化剂和本体催化剂被证实对 CO₂ 的催化转化具有良好的催化活性。CO₂ 催化转化代表性的转化产物主要为甲烷、甲醇、一氧化碳、甲酸、低碳烯烃和芳香烃等。随着目标产物分子结构的复杂化程度和非均相化程度的提高,CO₂ 催化转化反应的转化率和选择性也相对降低。开发高转化率和选择性的新型 CO₂ 转化催化剂仍是未来研究的重点内容。同时由于目前的研究中催化反应空速、供能方式、反应气氛和催化剂类型存在差异,导致对催化剂和反应过程的评价难度较大,需要开发新的评价技术与规范化的评价方法。

参考文献

- [1] 张剑,刘景洋,董莉,等.中国能源消费CO₂排放的影响因素及情景分析[J/OL].环境工程技术学报. doi:10.3969/j.issn.1674-991X.20210563.
ZHANG J, LIU J Y, DONG L, et al. Influencing factors and scenario analysis of China's energy consumption CO₂ emissions[J]. Journal of Environmental Engineering Technology. doi:10.3969/j.issn.1674-991X.20210563.
- [2] 何良年.面向可持续发展的二氧化碳化学[J].科学通报,2020,65(31):3347-3348.
HE L N. Carbon dioxide chemistry towards sustainable development[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(31): 3347-3348.
- [3] 王瑞,许义榕,孟渴欣,等.二氧化碳转化制取燃料及高值化学品研究进展[J].环境工程技术学报,2020,10(4):639-646.
WANG R, XU Y R, MENG K X, et al. Development of research on the conversion of carbon dioxide into fuel and high value-added products[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2020, 10(4): 639-646.
- [4] 李亚云.二氧化碳催化加氢制备乙醇的研究[D].金华:浙江师范大学,2020.
- [5] DE S, DOKANIA A, RAMIREZ A, et al. Advances in the design of heterogeneous catalysts and thermocatalytic processes for CO₂ utilization[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(23): 14147-14185.
- [6] JIA C M, GAO J J, DAI Y H, et al. The thermodynamics analysis and experimental validation for complicated systems in CO₂ hydrogenation process[J]. Journal of Energy Chemistry, 2016, 25(6): 1027-1037.
- [7] ROY S, CHEREVOTAN A, PETER S C. Thermochemical CO₂ hydrogenation to single carbon products: scientific and technological challenges[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(8): 1938-1966.
- [8] HWANG S, LEE J, HONG U G, et al. Methanation of carbon dioxide over mesoporous Ni-Fe-Ru-Al₂O₃ xerogel catalysts: effect of ruthenium content[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(2): 698-703.
- [9] AKAMARU S, SHIMAZAKI T, KUBO M, et al. Density functional theory analysis of methanation reaction of CO₂ on Ru nanoparticle supported on TiO₂[J]. Applied Catalysis A:General, 2014, 470: 405-411.
- [10] SHARMA S, HU Z P, ZHANG P, et al. CO₂ methanation on Ru-doped ceria[J]. Journal of Catalysis, 2011, 278(2): 297-309.
- [11] KARELOVIC A, RUIZ P. CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/γ-Al₂O₃ catalysts: effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2012, 113/114: 237-249.
- [12] 赵志伟.过渡金属催化剂的制备及二氧化碳催化加氢性能研究[D].合肥:中国科学技术大学,2018.
- [13] 史建公,刘志坚,刘春生.二氧化碳甲烷化研究进展[J].中外能源,2018,23(10):70-87.
- [14] VANCE C K, BARTHOLOMEW C H. Hydrogenation of carbon dioxide on group viii metals: III. effects of support on activity/selectivity and adsorption properties of nickel[J]. Applied Catalysis, 1983, 7(2): 169-177.
- [15] TADA S, SHIMIZU T, KAMEYAMA H, et al. Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(7): 5527-5531.
- [16] GABROVSKA M, EDREVA-KARDJIEVA R, CRIŞAN D, et al. Ni-Al layered double hydroxides as catalyst precursors for CO₂ removal by methanation[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2012, 105(1): 79-99.
- [17] LU B W, KAWAMOTO K. Preparation of the highly loaded and well-dispersed NiO/SBA-15 for methanation of producer gas[J]. Fuel, 2013, 103: 699-704.
- [18] 林代峰,张臻,罗永晋,等.二氧化碳加氢制甲醇催化剂研究进展[J].现代化工,2021,41(6):11-16.
LIN D F, ZHANG Z, LUO Y J, et al. Research advances on catalysts for hydrogenation of carbon dioxide to methanol[J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(6): 11-16.
- [19] 刘志坚,廖建军,谭经品,等.二氧化碳加氢合成甲醇催化剂研究进展[J].石油与天然气化工,2001,30(4):169-171.
LIU Z J, LIAO J J, TAN J P, et al. The progress in studies on catalysts for methanol synthesis from CO₂/H₂[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2001, 30(4): 169-171.
- [20] 徐敏杰,朱明辉,陈天元,等.CO₂高值化利用:CO₂加氢制甲醇催化剂研究进展[J].化工进展,2021,40(2):565-576.
XU M J, ZHU M H, CHEN T Y, et al. High value utilization of

- CO₂: research progress of catalyst for hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(2): 565-576.
- [21] BAHRUJI H, BOWKER M, HUTCHINGS G, et al. Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Journal of Catalysis, 2016, 343: 133-146.
- [22] JIANG F, WANG S S, LIU B, et al. Insights into the influence of CeO₂ crystal facet on CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/CeO₂ catalysts[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(19): 11493-11509.
- [23] ABDEL-MAGEED A M, KLYUSHIN A, REZVANI A, et al. Negative charging of Au nanoparticles during methanol synthesis from CO₂/H₂ on a Au/ZnO catalyst: insights from operando IR and near-ambient-pressure XPS and XAS measurements[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(30): 10325-10329.
- [24] DOSTAGIR N H M, THOMPSON C, KOBAYASHI H, et al. Rh promoted In₂O₃ as a highly active catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10(24): 8196-8202.
- [25] BAVYKINA A, YARULINA I, AL ABDULGHANI A J, et al. Turning a methanation co catalyst into an in-co methanol producer[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(8): 6910-6918.
- [26] ZHANG J Z, AN B, HONG Y H, et al. Pyrolysis of metal-organic frameworks to hierarchical porous Cu/Zn-nanoparticle@carbon materials for efficient CO₂ hydrogenation[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2017, 1(11): 2405-2409.
- [27] ZHENG Z Z, XU H T, XU Z L, et al. A monodispersed spherical Zr-based metal-organic framework catalyst, Pt/Au@Pd@UIO-66, comprising an Au@Pd core-shell encapsulated in a UIO-66 center and its highly selective CO₂ hydrogenation to produce CO[J]. Small, 2018, 14(5): 1702812.
- [28] LI Y H, CAI X H, CHEN S J, et al. Highly dispersed metal carbide on ZIF-derived pyridinic-N-doped carbon for CO₂ enrichment and selective hydrogenation[J]. ChemSusChem, 2018, 11(6): 1040-1047.
- [29] 史建公, 刘志坚, 刘春生. 二氧化碳催化转化为甲酸的技术进展[J]. 中外能源, 2019, 24(4): 64-82.
- [30] 周程, 南永永, 查飞, 等. 金属有机骨架材料在二氧化碳加氢中的应用[J]. 燃料化学学报, 2021, 49(10): 1444-1457.
- ZHOU C, NAN Y Y, ZHA F, et al. Application of metal-organic frameworks in CO₂ hydrogenation[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021, 49(10): 1444-1457.
- [31] YE J Y, JOHNSON J K. Design of lewis pair-functionalized metal organic frameworks for CO₂ hydrogenation[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(5): 2921-2928.
- [32] WANG S P, HOU S H, WU C, et al. RuCl₃ anchored onto post-synthetic modification MIL-101(Cr)-NH₂ as heterogeneous catalyst for hydrogenation of CO₂ to formic acid[J]. Chinese Chemical Letters, 2019, 30(2): 398-402.
- [33] TSHUMA P, MAKHUBELA B C E, ÖHRSTRÖM L, et al. Cyclometalation of lanthanum(III) based MOF for catalytic hydrogenation of carbon dioxide to formate[J]. RSC Advances, 2020, 10(6): 3593-3605.
- [34] 李凝. 二氧化碳催化合成低碳烯烃的催化剂研究进展[J]. 化工技术与开发, 2006, 35(12): 10-12.
- LI N. Research development of catalyst for hydrogenation synthesis of light olefins with carbon dioxide[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2006, 35(12): 10-12.
- [35] LIU J H, ZHANG A F, LIU M, et al. Fe-MOF-derived highly active catalysts for carbon dioxide hydrogenation to valuable hydrocarbons[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2017, 21: 100-107.
- [36] RAMIREZ A, GEVERS L, BAVYKINA A, et al. Metal organic framework-derived iron catalysts for the direct hydrogenation of CO₂ to short chain olefins[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(10): 9174-9182.
- [37] CHENG K, GU B, LIU X L, et al. Direct and highly selective conversion of synthesis gas into lower olefins: design of a bifunctional catalyst combining methanol synthesis and carbon-carbon coupling[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(15): 4725-4728.
- [38] 成康, 刘小梁, 周铨, 等. 二氧化碳直接催化转化制低碳烯烃和芳烃[C]//第一届全国二氧化碳资源化利用学术会议. 广州: 中国化学会, 2019.
- [39] 焦佳鹏, 田海锋, 何环环, 等. CO/CO₂加氢制芳烃的研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(1): 205-220.
- JIAO J P, TIAN H F, HE H H, et al. Recent advanced of CO/CO₂ hydrogenation to aromatics[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(1): 205-220.
- [40] LIU R, TIAN H F, YANG A M, et al. Preparation of HZSM-5 membrane packed CuO-ZnO-Al₂O₃ nanoparticles for catalysing carbon dioxide hydrogenation to dimethyl ether[J]. Applied Surface Science, 2015, 345: 1-9.
- [41] NI Y, CHEN Z, FU Y, et al. Selective conversion of CO₂ and H₂ into aromatics[J]. Nature Communications, 2018, 9: 3457.
- [42] LI Z L, QU Y Z, WANG J J, et al. Highly selective conversion of carbon dioxide to aromatics over tandem catalysts[J]. Joule, 2019, 3(2): 570-583.
- [43] WANG Y, TAN L, TAN M H, et al. Rationally designing bifunctional catalysts as an efficient strategy to boost CO₂ hydrogenation producing value-added aromatics[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(2): 895-901.
- [44] 梁珑, 张玉冬, 文进军, 等. Pt-Cu/TiO₂{001}纳米片用于CO₂加氢制甲醇反应的研究[J]. 环境科学学报, 2020, 40(7): 2408-2416.
- LIANG L, ZHANG Y D, WEN J J, et al. Study on Pt-Cu/TiO₂{001} nanosheets for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(7): 2408-2416.
- [45] 姜华, 李艳萍, 高健, 等. 关于统筹建立二氧化碳排放总量控制制度的思考[J]. 环境工程技术学报, 2022, 12(1): 1-5.
- JIANG H, LI Y P, GAO J, et al. Thoughts on the overall establishment of total carbon dioxide emission control system[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2022, 12(1): 1-5.
- [46] YADAV R M, LI Z Y, ZHANG T Y, et al. Amine-functionalized carbon nanodot electrocatalysts converting carbon dioxide to methane[J]. Advanced Materials, 2022, 34(2): 2105690.
- [47] BANSODE A, URAKAWA A. Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products[J]. Journal of Catalysis, 2014, 309: 66-70.
- [48] LIAO F L, HUANG Y Q, GE J W, et al. Morphology-dependent interactions of ZnO with Cu nanoparticles at the materials' interface in selective hydrogenation of CO₂ to CH₃OH[J]. Angewandte Chemie, 2011, 123(9): 2210-2213.
- [49] STUDDT F, SHARAFUTDINOV I, ABILD-PEDERSEN F, et al. Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol[J]. Nature Chemistry, 2014, 6(4): 320-324. ⊕