



二氧化碳捕集-转化一体化技术研究进展

胡登^{1,2}, 王星博^{1,2}, 陈新庆^{1,2}, 孙楠楠^{1,2*}, 魏伟^{1,2*}

1. 中国科学院上海高等研究院二氧化碳光子科学建制化研究中心, 上海 201210;

2. 中国科学院上海高等研究院, 中国科学院低碳转化科学与工程重点实验室, 上海 201210

* 联系人, E-mail: sunnn@sari.ac.cn; weiwei@sari.ac.cn

2023-06-21 收稿, 2023-08-07 修回, 2023-08-10 接受, 2023-08-16 网络版发表

国家重点研发计划(2022YFE0208100)、上海市2021年度“科技创新行动计划”科技支撑碳达峰碳中和专项(21DZ1207000)和中国科学院上海高等研究院二氧化碳光子科学建制化研究平台项目资助

摘要 CO₂捕集利用与封存(CO₂ capture, utilization, and storage, CCUS)是一项新兴的、可实现传统化石能源大规模低碳利用的重要技术。然而, 传统的CCUS技术成本过高, 极大阻碍了其推广和应用。CO₂捕集-转化一体化技术是一种在CCUS自身框架内发展出的集成型CCUS技术。在该过程中, 排放源的CO₂被吸收剂或吸附剂捕集后, 无须经过高能耗的解吸过程而直接与共反应物进行反应, 转化为下游产品, 从而有望大幅降低减排成本, 是一种全新的高效、低能耗CO₂减排技术。本文以CO₂捕集-转化一体化技术制备不同产品为出发点, 从技术方案、材料构建、反应机理等方面进行综述, 分析了一体化技术制备不同产品的研究现状和现存问题, 探讨了该类技术的发展趋势。

关键词 碳中和, 碳捕集, 碳转化, 一体化

自工业革命以来, 全球人口数量快速增长, 化石能源消费量大幅提升, CO₂的排放量也随之急剧上升, 由此引起的温室效应和全球气候变化已对人类社会的高质量发展造成了显著影响^[1]。目前, CO₂减排已成为国际社会的共同主题之一。在这一背景下, 净零排放或碳中和已经成为世界各国应对气候变化行动的新标杆。

我国碳达峰、碳中和(“双碳”)战略的提出意味着生产生活方式的重大变革, 必须对现有的能源结构和工业体系作出大幅调整。在这一过程中, 以高比例可再生能源为核心特征的新型能源系统无疑将在社会经济的脱碳过程中作出决定性贡献。然而, 可再生能源波动性较大, 其推广应用高度依赖大规模储能技术, 虽然经过了多年发展, 但其稳定性仍然有待验证, 尤其是在面对极端天气、人为突发状况时的应对和保障能力相对有限。在“双碳”背景下, 化石能源仍将在保障能源安全方面发挥重要作用, 而由此引起的碳排放必须通过固

碳增汇技术予以抵消。除植树造林等生态碳汇技术之外, CO₂捕集利用与封存(CO₂ capture, utilization, and storage, CCUS)技术也将在碳中和过程中发挥不可或缺的关键作用^[2]。CCUS技术可以实现化石能源的大规模低碳利用, 支撑低碳工业体系的构建, 是中国碳中和技术体系不可或缺的组成部分^[3]。根据该过程中CO₂的来源、能量供给的结构、终端产品的特性等, CCUS可能产生低碳甚至负碳效应, 由此具备显著的减排能力。

在CCUS的整体技术链条中, 碳捕集过程位于上游, 其成本占比达到60%以上, 是影响CCUS技术减排成本的关键环节^[4,5]。碳捕集过程的本质是CO₂与捕集介质之间的可逆相互作用, 即在不同外部条件下控制二者的结合-分离平衡以实现CO₂分离, 而这种控制需要一定的热力学驱动力。一般而言, CO₂与捕集介质的结合是热力学自发过程, 而分离需要一定的能量输入, 这是决定碳捕集过程能耗的关键。现有碳捕集技术主

引用格式: 胡登, 王星博, 陈新庆, 等. 二氧化碳捕集-转化一体化技术研究进展. 科学通报, 2024, 69: 1012–1024

Hu D, Wang X B, Chen X Q, et al. Research status and prospects on integrated carbon capture and conversion (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 1012–1024, doi: 10.1360/TB-2023-0606

要包括液体吸收法、固体吸附法、膜分离法和深冷法等^[6-9], 其中液体吸收法和固体吸附法两种技术较为成熟, 但无论是液体吸收法, 还是固体吸附法, 吸收剂或吸附剂都以温度或压力的变动作为热力学推动力以完成其再生, 相关过程存在能耗大、成本高、时效低等问题, 极大制约了CCUS技术的大面积推广和应用^[10,11]。

从CO₂高值化利用的角度出发, 部分研究者在2011年左右报道了CO₂吸附/吸收后衔接催化转化的过程获取增值化学品或燃料的技术方案, 并在后续研究中实现了低浓度CO₂向甲酸、甲醇等的转化^[12-15]。基于上述工作, 近年来, 一些学者在深入分析CCUS技术体系的基础上, 提出了CO₂捕集-转化一体化的新概念, 即通过引入共反应物(如H₂)与吸附态CO₂直接作用的方式实现其转化并离开材料表面, 整个过程相当于将共反应物的化学势作为CO₂“解吸”的热力学驱动力, 理论上能够大幅降低碳捕集的能耗, 同时实现CO₂的转化和资源化利用^[16-23]。本文聚焦CO₂捕集-转化一体化过程的概念和最新进展, 归纳总结了该领域近年来的研究成果: 首先, 介绍了CO₂捕集-转化一体化技术原理及其相对于传统“先捕集再转化”路线的优势; 随后, 从甲醇、合成气和甲烷3种主要的CO₂捕集-转化一体化过程产物出发, 介绍了捕集-转化耦合方式、材料设计和性能、过程机理、关键技术瓶颈等方面的研究进展和主要认识; 最后, 讨论了CO₂捕集-转化一体化技术的发展趋势。

1 CO₂捕集-转化一体化技术原理及优势

通过分析CO₂捕集和化学转化的热力学基础及微观过程可以看出(图1), CO₂捕集基于CO₂与捕集介质的相互作用, 将排放源中的CO₂富集在捕集介质表面或内部, 然后再进行捕集介质的再生, 同时释放高浓度CO₂, 整个CO₂捕集过程中的高能耗和高成本主要源自再生阶段所需的能量供给。CO₂化学转化过程中的关键之一是CO₂的活化, 其微观本质为CO₂和催化剂发生相互作用并转变为活化态, 随后在一定的条件下, 与共反应物转化为产物。上述两个过程具有共同的基元步骤, 即CO₂和材料之间的相互作用, 如果能将CO₂捕集和其化学转化过程相耦合, 将吸附态的CO₂不经过特意解吸步骤而直接进行转化, 就能够规避CO₂捕集介质再生所需的大量能耗, 并可能使反应在更为温和的条件下进行, 便于操作, 以低成本的方式实现CO₂捕集-转化一体化。

CO₂捕集-转化一体化技术是一种在CCUS自身框

架内发展出的集成型CCUS技术。在该集成过程中, CO₂捕集后无须经过耗能耗时的解吸或脱附过程, 能够大幅降低CCUS全产业链的整体能耗。因此, CO₂捕集-转化一体化是一种全新的高效、低能耗CO₂减排技术。在传统CCUS过程中, CO₂捕集和CO₂转化两个过程是相互独立的。通常情况下, CCUS技术链上游通过碳捕集过程获取的高纯CO₂需要运输至碳转化地点, 下游碳转化过程则需将产品运输至产品消费地。在CO₂捕集-转化一体化过程中, 可根据排放源的自身特点, 将排放源中的CO₂捕集后在同一反应器内实时转化, 在空间上将排放源和处置点集成起来, 从而降低CCUS体系对CO₂运输的需求, 解决源汇匹配问题。此外, 一体化过程能够实现排放源中CO₂的就地、实时转化, 所得产物有望反馈和影响原排放源所涉及的技术链条, 甚至实现其低碳/零碳化的流程再造。

2 CO₂捕集-转化一体化研究现状

CO₂捕集-转化一体化概念的提出时间不长, 目前, 研究者主要针对不同的CO₂转化路径初步探索了集成的可行性, 并重点围绕吸附-催化双功能材料体系进行了研究, 具体路径主要集中在CO₂捕集-转化一体化制备甲醇、合成气和甲烷等方面^[24-28]。

2.1 CO₂捕集-转化一体化合成甲醇

甲醇是一种非常重要的平台化学品, 其主要应用领域包括生产甲醛和甲酸^[29-31]。此外, 甲醇还可用于制造氯甲烷、硫酸二甲酯等多种有机产品^[32-34]。工业上通常采用天然气、重油、煤、乙炔尾气等经气化反应制备合成气后再通过催化加氢合成甲醇^[35,36]。近年来, 随着CO₂转化技术的快速发展, 采用CO₂加氢合成甲醇的路线受到了越来越多的关注^[37-39]。在此基础上, 若干研究团队探索并验证了将CO₂捕集与CO₂加氢合成甲醇过程直接耦合的可行性, 并获得了较好的研究结果。

Mertens团队^[40]是较早开展CO₂捕集-转化一体化合成甲醇研究的团队之一, 他们首先在高压CO₂(10~20 bar, 1 bar=100 kPa)环境下以N, N-二乙基乙醇胺(DEEA)为CO₂捕集组分实现CO₂的吸收, 而后在H₂(50~70 bar)存在下, 以Cu/ZnO-Al₂O₃为催化剂, 将被吸收的CO₂转化为甲酸盐、DEEAH⁺HCOO⁻离子液体或甲醇等(图2)。该工作在CO₂吸收阶段虽然使用了高压的纯CO₂气体, 与传统排放源中常压低浓度CO₂的特征有明显差异, 但验证了CO₂捕集-转化一体化合成甲醇

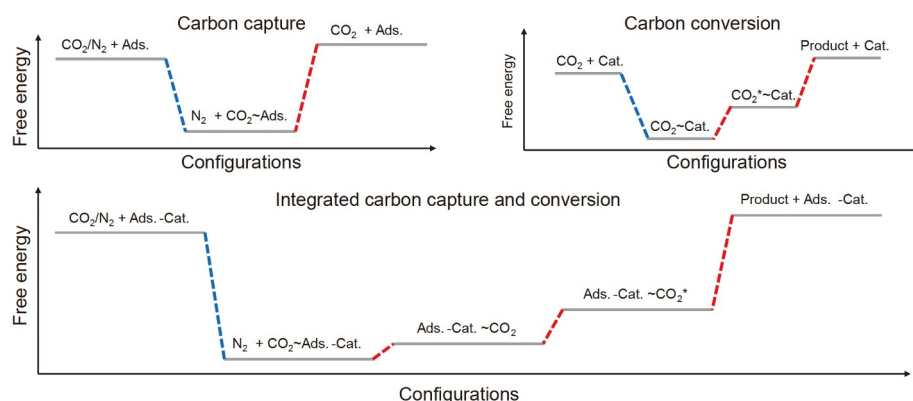


图1 (网络版彩色)碳捕集和碳转化的微观过程路径

Figure 1 (Color online) Microscopic path for carbon capture and conversion

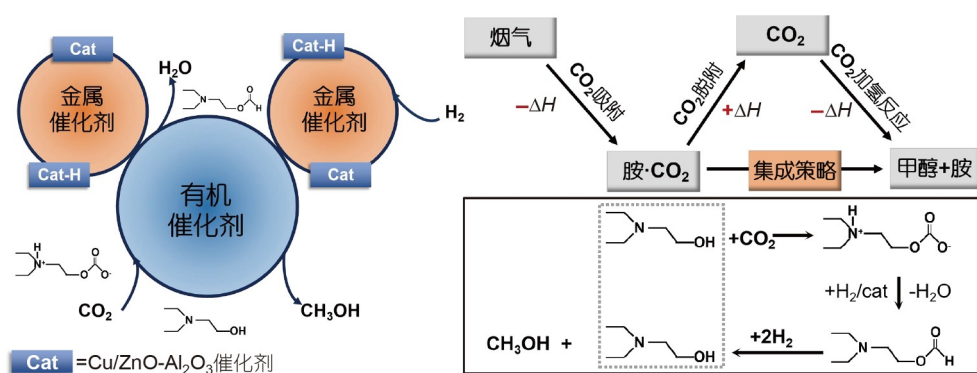


图2 (网络版彩色)基于DEEA的对应CCU(碳捕集与利用)过程^[40]

Figure 2 (Color online) Corresponding CCU (carbon capture and utilization) process based on DEEA^[40]

的可行性,为该方向的后续研究奠定了基础。此外, Milstein团队^[41]采用2-氨基-3-甲基-1-丁醇为介质,在常压条件下吸收纯CO₂,随后在Cs₂CO₃的作用下,选择性地 将CO₂转化生成恶唑烷酮,并进一步在Ru基均相催化 剂作用下将中间产物恶唑烷酮直接转化为甲醇。上述 工作为常压低浓度CO₂捕集-转化一体化合成甲醇提供 了重要思路。

在验证CO₂捕集-转化一体化合成甲醇可行性的基 础上,Prakash团队^[42]报道了空气中低浓度CO₂捕集-转 化一体化合成甲醇的过程。该工作以五乙烯六胺为CO₂ 捕集组分、Ru的普林斯配合物为催化组分,在最优条 件下,甲醇产率可达79%。基于上述工作,Prakash团 队^[43]针对CO₂捕集-转化一体化合成甲醇过程进行了系 列研究。例如:针对有机胺吸附组分利用率较低的问题, 构建了水和2-甲基四氢呋喃的两相体系,实现了吸附组 分有机胺和催化组分Ru基催化剂在两相中分别富集,

从而达到了吸附组分和催化组分快速分离的目的,提 升了过程的循环稳定性。针对液相CO₂吸附剂回收和循 环过程较为复杂、稳定性较差的问题,借鉴有机胺固 载化的方式^[44~46]制备了固体吸附材料,将其吸附CO₂ 后分散于含催化组分的液相体系中,并在H₂作用下将 捕集的CO₂转化为甲醇,过程结束后通过简单的过滤即 可实现吸附剂的回收和重复利用^[47](图3)。针对有机胺 的稳定性问题,Prakash团队^[48]筛选了不同种类叔胺和 乙二醇组成的吸收剂体系,其中大部分体系均具有较 好的CO₂捕集性能。在一体化整体性能上,四甲基乙 二胺(TMEDA)和四甲基丁二胺(TMBDA)在甲醇产量和 过程稳定性方面均优于其他材料。在模拟烟气下的CO₂ 捕集-转化一体化合成甲醇过程中,两种材料的CO₂捕 集量分别达到了3.2和7.0 mmol/g,甲醇产率分别为72% 和94%,具有很好的应用前景。此外,Prakash团队^[49]还 尝试采用碱金属氢氧化物替代有机胺吸附剂,实现了

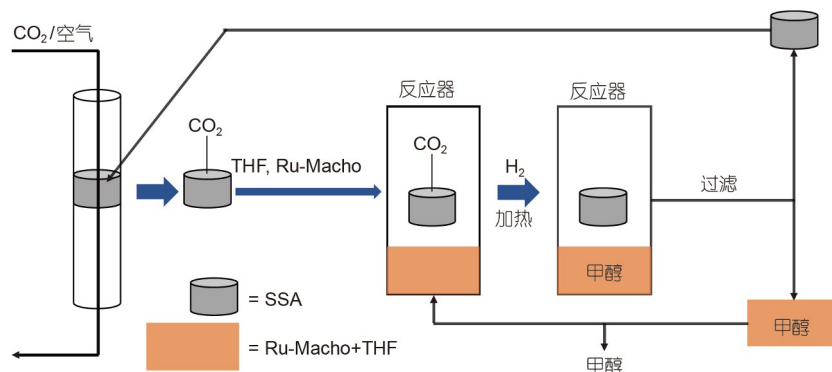


图3 (网络版彩色)固体负载胺(SSA)集成CO₂捕集转化为甲醇和催化剂回收的原理图^[47]

Figure 3 (Color online) Schematic for integrated CO₂ capture and conversion to methanol with solid-supported amine (SSA) and catalyst recycling^[47]

空气中CO₂的高效捕集并在Ru基催化组分条件下合成甲醇。相比于有机胺吸附体系,碱金属氢氧化物具有更好的循环稳定性和较低的毒性。

总体而言,CO₂捕集-转化一体化合成甲醇是一种非常理想的CO₂捕集-转化一体化技术,这一方面与过程产品甲醇的广泛用途有关,同时也与甲醇易与未反应的H₂分离有关。然而,多数排放源的压力为常压,而甲醇合成则往往需要在较高的压力条件下进行,与排放源条件匹配度较低,因此CO₂捕集-转化一体化合成甲醇过程需要频繁变换反应器内压力,从而对一体化过程的可行性、连续性和时效性产生了不利影响。

2.2 CO₂捕集-转化一体化制备CO/合成气

CO是C1化学的“砌块分子”,从CO出发几乎可以获得所有基础碳基化学品,利用CO与过渡金属反应获得的羰络金属及其衍生物可用于有机化工中均相催化剂的制备^[50~52]。CO及其为主要组分的合成气(CO和H₂的混合气)最初主要以煤或烃类为原料通过气化反应和重整反应进行生产^[53~56]。近年来,全球气候变化形势严峻,通过CO₂与低碳烷烃制备合成气的干重整技术发展迅速^[57~59]。一些研究者将CO₂捕集-转化一体化的思路用于合成气的制备,以期简化相关工艺流程。目前CO₂捕集-转化一体化制合成气主要有两条路线:一是将CO₂捕集和烷烃重整制合成气相耦合,二是将CO₂捕集和逆水煤气变换(the reverse water-gas shift, RWGS)反应相耦合。

在CO₂捕集耦合原位烷烃重整制合成气方面,研究者多采用Ca基吸附组分与Ni基催化组分,在通过不同制备方式获取高性能双功能材料的基础上实现相关过

程。例如,Muller团队^[60]通过机械混合的方法,将共沉淀法制备的Ni/MgO-Al₂O₃催化组分与石灰石进行机械混合,所得双功能材料在模拟烟气(20% CO₂/N₂)气氛下实现CO₂捕集,随后在CH₄气氛中进行重整制备合成气。该体系的催化转化性能较好,但吸附组分CaO易烧结,导致整体的循环稳定性较差。Rezaei团队^[61]通过浸渍法制备了Ni₂₀@(Na-Ca)₅₀/(γ-Al₂O₃)₅₀双功能材料,首先将双功能材料在10% CO₂/N₂模拟烟气中进行CO₂捕集,随后在5% C₂H₆/N₂气氛中进行重整反应制备合成气,在反应温度650°C、空速2250 mL g⁻¹ h⁻¹条件下,C₂H₆转化率接近100%,CO₂转化率达到75%。但是,该双功能材料同样存在CaO易烧结失活的问题。Tsai团队^[62]基于气溶胶并结合两步气相热处理的方法,获得了具有杂化纳米结构的CaO-NiO-CeO₂双功能材料(图4),所得CaO-0.3Ni/0.2CeO₂双功能材料在5% CO₂/N₂模拟烟气条件下完成CO₂捕集并在5% CH₄/N₂气氛下重整制备合成气,在620°C恒温条件下实现了12.1 mmol CO₂ g⁻¹ CaO的CO₂捕集率以及97.2%的CO₂转化率。针对CO₂捕集耦合原位烷烃重整反应的机理,Hu团队^[63]将钙循环(calcium-looping)和甲烷干重整工艺相耦合,在分子尺度上证实了CO₂捕集耦合原位烷烃重整过程中Ni-CaO的协同促进作用,即催化组分与吸附组分的紧密结合,促使催化组分Ni表面CH₄脱氢生成的*H中间体可以较为容易地溢出到吸附组分CaO表面,并与其捕集形成的*CO₂进行还原反应,*CO₂转化过程生成的*OH中间体又可以反向参与CH₄的脱氢过程,诱导*CH₂氧化生成CO。

在CO₂捕集耦合RWGS反应方面,研究人员通过建立不同的双功能材料制备方法或采用不同的反应器集

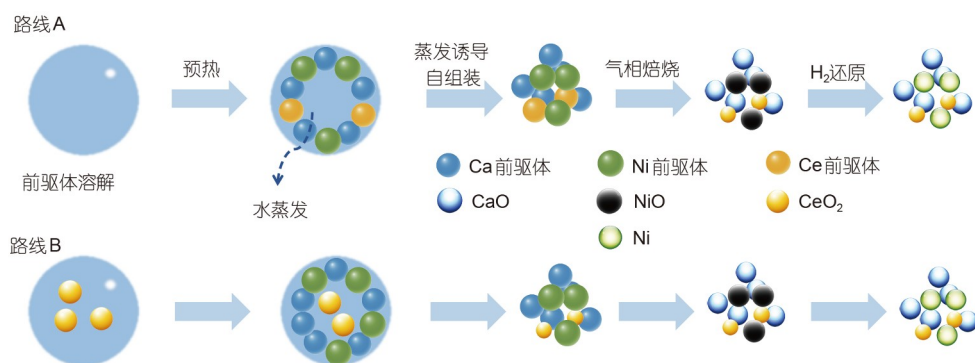


图4 (网络版彩色)基于气溶胶合成CaO-Ni-CeO₂路线图^[62]. 路线A使用均相前驱体; 路线B使用非均相前驱体

Figure 4 (Color online) Depiction of a continuous aerosol-based synthesis of CaO-Ni-CeO₂^[62]. Route A uses a homogeneous precursor; route B uses a heterogeneous precursor

成方案, 构建了具有较好性能及稳定性的CO₂捕集-转化一体化制备合成气过程. Urakawa团队^[64]基于双反应器系统的连续CO₂减排和转化集成方案, 实现了CO₂的连续捕集与还原转化. 在此基础上, 该团队采用FeCrCu/K/MgO-Al₂O₃双功能材料, 实现了恒温条件下CO₂捕集耦合RWGS反应制备合成气, 该方案具有良好的循环稳定性. Shen团队^[65]将Ce掺杂到NiCa材料中获得了Ca₁Ni_{0.1}Ce_{0.033}双功能材料, 在RWGS反应中显示出接近100%的CO选择性和51.8%的CO₂转化率, 在20个捕集-转化循环中, 材料未出现明显失活. 他们认为, 材料的优异性能与CeO₂改性后引入的氧空位密切相关. 通常情况下, 双功能材料由用于CO₂捕集的碱金属或碱土金属和用于CO₂转化的过渡金属催化剂组成. Kosaka团队^[26]打破传统思路, 通过在 γ -Al₂O₃上浸渍碱金属或碱土金属制备了不含过渡金属的双功能材料并用于CO₂捕集-转化一体化制备CO. 通过对所制备的双功能材料进行筛选, Na/Al₂O₃表现出最高的CO产量. 所得双功能材料在5% CO₂/N₂气氛下完成CO₂捕集后, 能够在450~500°C条件下实现CO₂的高效转化(转化率超过90%), 过程中CO选择性超过95%, 且在50个循环中保持稳定. 此外, 该研究团队使用Na/Al₂O₃双功能材料进行放大实验, 实现了模拟空气组成的CO₂捕集与加氢制CO, 所得产品H₂/CO摩尔比为3.3. 针对一体化过程中CaO吸附稳定性问题, Hu团队^[66]通过在双功能材料中掺杂不同价态的Fe和Co氧化物, 并利用MgO基材料的高温耐火性以及Fe₅Co₅Mg₁₀CaO材料中高度分散的Fe、Co氧化物, 成功地解决了CaO的易烧结问题(图5). 通过上述方法获得的双功能材料在CO₂捕集耦合RWGS方面具有较好的高温CO₂捕集性能, 其CO₂吸附

量达到9.0~9.2 mmol g⁻¹, 在一体化过程中CO₂转化率接近90%, CO选择性接近100%. 针对CO₂捕集耦合RWGS的反应机理, 他们提出了异质结-氧化还原机制, 即Fe₅Co₅Mg₁₀CaO中新形成的费米能级显著降低了Fe³⁺/Fe²⁺的电势差, 使得电子溢出更为容易, 从而提高了RWGS反应中CO₂转化的催化活性.

CO₂捕集-转化一体化制备CO/合成气受到了广泛关注(表1), 该过程产物无须进行分离即可直接作为原料气用于下游化工流程. 然而, 通常情况下, CO₂捕集-转化一体化制备CO/合成气需要在较高温度下进行, 其反应温度与大多数排放源温度的匹配度较差. 此外, 相比于甲醇、甲烷等产物, 合成气的用途相对单一, 其运输成本仍较高, 因此合适的应用场景对CO₂捕集-转化一体化制备CO/合成气技术的放大与推广十分重要.

2.3 CO₂捕集-转化一体化制备CH₄

以CH₄为主要成分的自然气是世界第三大能源, 液化天然气的热值比航空煤油高15%, 在交通领域应用广泛; 同时, CH₄也是一种重要的化工原料, 主要用于乙炔、合成氨、碳黑、二硫化碳、氯甲烷等产品合成^[67-71]. 目前, CH₄主要来源为天然气开采, 随着“双碳”战略的提出, CO₂甲烷化技术受到越来越多的关注. 近年来, 研究人员在甲烷化技术的基础上将碳捕集技术与甲烷化技术相耦合, 提出了CO₂捕集-转化一体化制备CH₄策略, 并开展了系列工作^[72-74].

在反应器集成方案及双功能材料组合方式方面, Veselovskaya团队^[23]通过反应器串联的方式, 实现了从空气中直接捕集CO₂并进行转化, 其中碳捕集反应器中装填K₂CO₃/Al₂O₃吸附材料, 完成空气中CO₂的捕集后

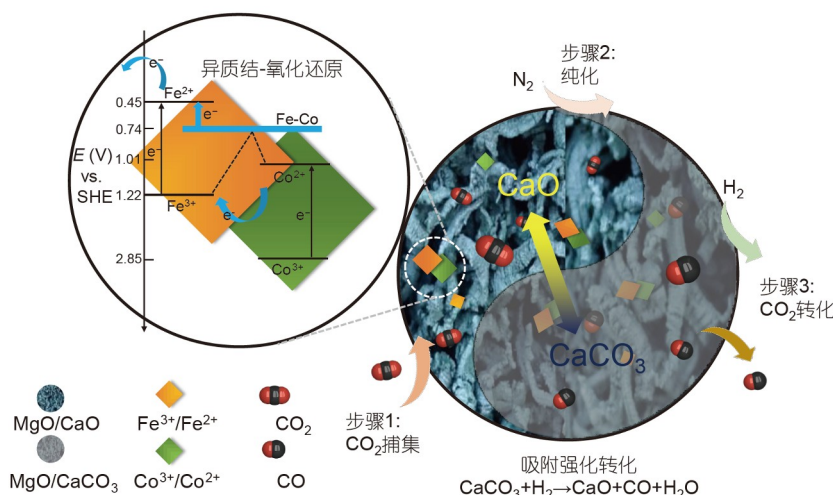


图5 (网络版彩色)吸附增强原位转化双金属催化剂 $\text{Fe}_3\text{Co}_5\text{Mg}_{10}\text{CaO}$ 的异质结氧化还原机理^[66]

Figure 5 (Color online) Heterojunction-redox mechanism of bimetallic catalyst $\text{Fe}_3\text{Co}_5\text{Mg}_{10}\text{CaO}$ for the adsorption enhanced *in-situ* conversion^[66]

表1 CO_2 捕集-转化一体化制备CO/合成气双功能材料、反应条件及一体化性能

Table 1 Dual-functional materials, reaction conditions, and performance of integrated CO_2 capture and conversion to CO/syngas

双功能材料组成	反应类型	耦合方式	温度($^{\circ}\text{C}$)		进料组成		性能	参考文献
			捕集	转化	捕集	转化		
$\text{CaO}+\text{Ni}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	烷烃重整	物理混合	720	720	20vol% CO_2/N_2	2.4vol% CH_4/N_2	CO_2 转化率96.3%; CH_4 转化率97.1%	[60]
$\text{Ni}_{20} @ (\text{Na}-\text{Ca})_{50} / (\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$	烷烃重整	集成	650	650	10vol% CO_2/N_2	5vol% $\text{C}_2\text{H}_6/\text{N}_2$	CO_2 转化率75%; C_2H_6 转化率65%	[61]
$\text{CaO}-\text{NiO}-\text{CeO}_2$	烷烃重整	集成	620	620	5vol% CO_2/N_2	5vol% CH_4/N_2	CO_2 转化率97.2%	[62]
$\text{CaL} @ \text{DRM}/\text{Ni}-\text{CaO}$	烷烃重整	集成	650	650	10vol% CO_2/N_2	5vol% CH_4/N_2	CO_2 转化率96.5%; CH_4 转化率96.0%	[63]
$\text{FeCrCu}/\text{K}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	逆水煤气	集成	550	550	5.8vol% CO_2/N_2	H_2	CO_2 转化率>60%; CO 选择性>95%	[64]
$\text{Ca}_1\text{Ni}_{0.1}\text{Ce}_{0.033}$	逆水煤气	集成	650	650	15vol% CO_2/N_2	5vol% H_2/N_2	CO_2 转化率51.8%; CO 选择性 $\approx$ 100%	[65]
$\text{NaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	逆水煤气	集成	500	500	5vol% CO_2/N_2	H_2	CO_2 转化率>90%; CO 选择性>95%	[26]
$\text{Fe}_3\text{Co}_5\text{Mg}_{10}\text{CaO}$	逆水煤气	集成	650	650	10vol% CO_2/N_2	H_2	CO_2 转化率 $\approx$ 90%; CO 选择性 $\approx$ 100%	[66]

通入 H_2 , 实现 CO_2 脱附并携带进入装填有4% $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化反应器中发生甲烷化反应, 整个过程 CO_2 吸附量达到 $22 \text{ mL g}^{-1}_{\text{DFM}}$, 并实现了98%的 CO_2 转化率. Heldebrant团队^[75]使用液相吸收剂和Ru基催化剂混合, 在 170°C 下实现了 CO_2 捕集-转化一体化. 通过工艺成本核算, 该集成方案相比传统的独立工艺可将热效率提升5%, 设备投资及液化天然气销售价格显著下降. 此外, 采用层层装填和物理混合的思路则可以在同一反应器内实现 CO_2 捕集与转化, 相比于串联反应器, 可以有效

简化反应流程, 减少反应器数量. Madeira团队^[76]采用层层填装的方式, 将钾改性的水滑石和镍基催化剂分别作为吸附组分和催化组分, 在 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ 条件下实现了 CO_2 完全转化为 CH_4 , 产率最高可达 $2.36 \text{ mol}_{\text{CH}_4} \text{ kg}^{-1}_{\text{cat}} \text{ h}^{-1}$.

为进一步提升 CO_2 捕集-转化一体化制备 CH_4 技术的整体性能, 不同研究团队针对双功能材料吸附组分与催化组分进行了深入研究. Amal团队^[77]基于具有较强 CO_2 吸附能力和较高热稳定性($>500^{\circ}\text{C}$)的Mg-CUK-1材料, 通过引入 Ni^{2+} , 在优先保留Mg-CUK-1吸附性能

和孔道结构的同时,形成镍纳米颗粒,制备了不同比例的NiMg-CUK-1,在优化条件下,CO₂吸附量可达 $1.46\pm 0.24\text{ mmol g}^{-1}$,CH₄产量为 $1.52\pm 0.23\text{ mmol g}^{-1}$.Wu团队^[78]采用具有不同形貌的CeO₂为载体,通过浸渍法制备了系列Ru/CeO₂-MgO复合材料,大幅提升了材料的稳定性.该工作发现,载体形貌对CO₂转化率和CH₄产率有明显的影响,基于棒状CeO₂和颗粒CeO₂制备的催化剂具有更高的比表面积和更好的Ru分散性,从而具有更好的催化活性.

在真实工况烟气条件下,O₂和水蒸气的存在对双功能材料性能的影响非常明显.烟气中的O₂容易将双功能材料中催化组分氧化,可能导致在转化过程中催化活性大幅下降.而水蒸气则可能与CO₂形成竞争吸附,对过程效率造成不利影响.针对这一问题,Farrauto团队^[79-83]开展了系列工作,并对CO₂捕集-转化一体化制备CH₄的反应条件、双功能材料组分、种类、一体化制CH₄反应机理进行了广泛的探究.他们前期实验采用浸渍法将纳米级分散的CaO与Ru共同负载在多孔Al₂O₃载体上,实现了含氧烟气条件下CO₂的捕集与甲烷化,且过程具有较好的循环稳定性^[79].随后,他们通过优化吸附组分和催化组分的种类,对比了以K、Na、Mg氧化物作为吸附组分和以Rh、Ru、Ni、Pt、Co作为催化组分的双功能材料性能,结果显示,以Rh、Ru作为催化剂时具有最好的催化活性.以Na、K的碳酸盐

作为吸附组分的5% Ru-10% K₂CO₃/Al₂O₃和5% Ru-10% Na₂CO₃/Al₂O₃双功能材料,相较于以CaO作为吸附组分的5% Ru-10% CaO/Al₂O₃材料有更好的CH₄产率^[80].他们同样研究了材料的制备方法、载体材料以及吸附和甲烷化条件对一体化性能的影响,讨论了吸附气体中O₂和水蒸气对双功能材料性能的影响规律(图6).相关研究表明,水蒸气的存在会小幅降低双功能材料的性能,而在O₂存在的条件下,吸附过程中Ru被氧化,从而影响甲烷化反应开始的时间,但不会影响甲烷化的催化效率^[82].他们在对不同影响因素进行系统研究后,将研究方向从昂贵的Ru基催化剂转向了较为廉价易得的Ni基催化剂上.利用少量贵金属(Pt、Pd、Ru)与Ni掺杂,促进其双功能材料的还原与甲烷化反应,增强了Ni基催化剂在O₂存在下的稳定性^[83].

面向真实应用场景,本团队^[84]报道了通过CO₂捕集-甲烷化一体化方法实现模拟烟气中CO₂的连续、高效处置策略和结果.过程中材料首先与模拟烟气接触,选择性地捕集CO₂,在CO₂即将穿透床层时通入H₂,在无须变温变压的情况下实现吸附态CO₂甲烷化,完成吸附位点的再生,并直接用于下一个循环(图7).过程中CO₂捕集率高于95%,CH₄选择性接近100%,循环稳定性较好,H₂的单程利用率最高可达到85%以上.同时,碳捕集过程时效得到了显著提升,这对大规模工业烟气的脱碳至关重要.在此基础上,我们通过优化制备工

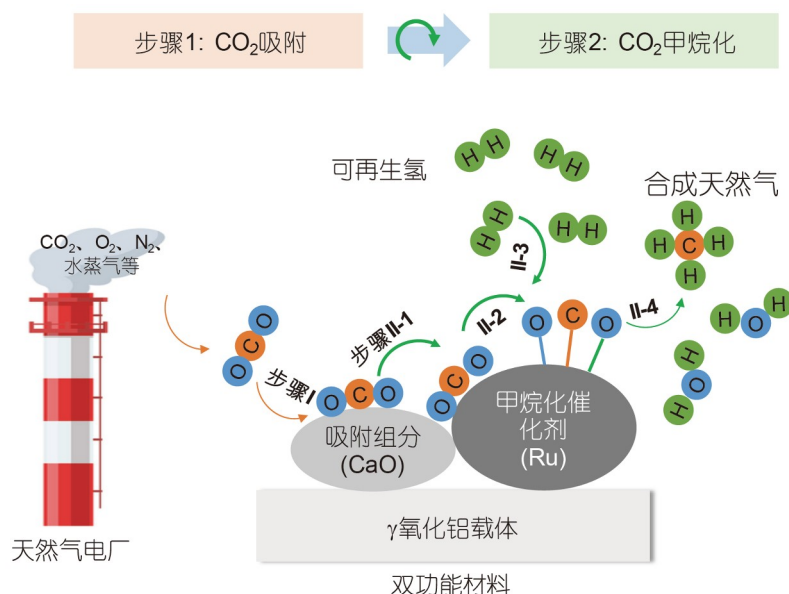


图6 (网络版彩色)含氧烟气捕集-甲烷化一体化示意图^[82]

Figure 6 (Color online) Schematic of oxygenated flue gas integrated carbon capture and conversion to methane^[82]

艺, 采用固相转化法获得了高性能Ni基双功能材料20NiMgAl(500), 实现了 $280 \text{ L h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ 的烟气处理效率、97%的 CO_2 捕集率以及接近100%的 CH_4 选择性^[85].

CO_2 捕集-转化一体化制 CH_4 具有选择性好、转化率高优势, 更为重要的是, 由于甲烷化反应条件较为温和, 其反应温度较低, 且能够在常压下进行反应, 因此 CO_2 捕集-转化一体化制备 CH_4 与大多数排放源的匹

配度较高. 目前, 该技术已经获得了广泛的关注与研究(表2), 其可行性已得到充分的验证, 但仍存在 CH_4 产率低、 H_2 利用率不高、真实工况条件下 O_2 等气体对材料影响较大等问题. 在含有 O_2 条件下烟气捕集与转化过程中, 目前的研究主要采用Ru、Rh等贵金属来降低 O_2 对催化组分的影响, 然而贵金属成本过高, 开发可用于含氧烟气条件下的非贵金属双功能材料对 CO_2 捕集-转

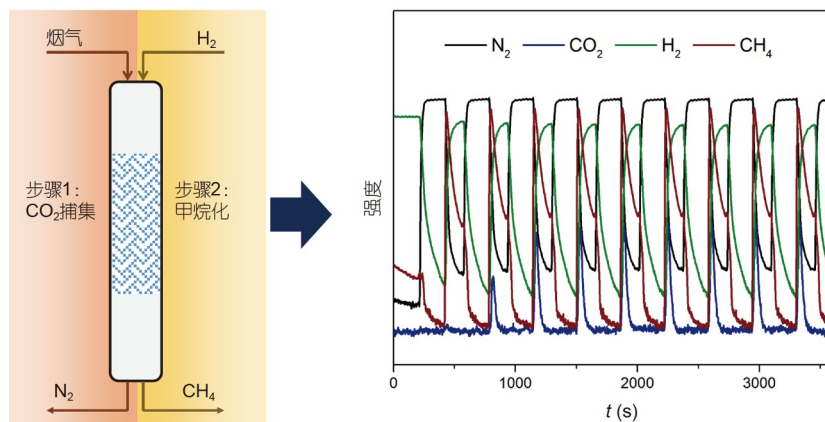


图7 (网络版彩色)模拟烟气中 CO_2 的连续处置^[84]

Figure 7 (Color online) Continuous disposal of CO_2 in simulated flue gas^[84]

表2 CO_2 捕集-转化一体化制备 CH_4 双功能材料、反应条件及一体化性能

Table 2 Dual-functional materials, reaction conditions, and performance of integrated CO_2 capture and conversion to CH_4

双功能材料组成	耦合方式	温度($^{\circ}\text{C}$)		进料组成		性能	参考文献
		捕集	转化	捕集	转化		
$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+4\% \text{ Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	双床串联	325	300~400	空气	H_2	CO_2 吸附量 $22 \text{ mL g}^{-1}_{\text{DFM}}$; CO_2 转化率>98%	[23]
商用Ca吸附剂+ 商用Ni催化剂	层层填装	300~350	300~350	15vol% CO_2/N_2	10vol% H_2/N_2	CO_2 转化率近100%; CH_4 产率 $2.36 \text{ mol}_{\text{CH}_4} \text{ kg}^{-1}_{\text{cat}} \text{ h}^{-1}$	[76]
NiMg-CUK-1	集成	250	250	CO_2	H_2	CO_2 吸附量 1.46 mmol g^{-1} ; CH_4 产量 1.52 mmol g^{-1}	[77]
$\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-MgO}$	集成	300	300	35vol% CO_2/N_2	5vol% H_2/N_2	CO_2 转化率55.7%; CH_4 产率 $0.33 \text{ mmol}_{\text{CH}_4} \text{ g}^{-1}_{\text{cat}}$	[78]
5% Ru-10% $\text{NaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	集成	320	320	5vol% CO_2/N_2	2vol% H_2/N_2	CH_4 产率 $1.05 \text{ mmol}_{\text{CH}_4} \text{ g}^{-1}_{\text{cat}}$	[80]
5% Ru-10% $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	集成	320	320	7.5vol% CO_2 +15vol% H_2O +4.5vol% O_2/N_2	5vol% H_2/N_2	CO_2 转化率91.2%; CH_4 产率 $0.14 \text{ mmol}_{\text{CH}_4} \text{ g}^{-1}_{\text{cat}}$	[82]
1% Ru-10% Ni-6.1% “ Na_2O ”/ Al_2O_3	集成	320	320	7.5vol% CO_2 +15vol% H_2O +4.5vol% O_2/N_2	15vol% H_2/N_2	CO_2 转化率81%; CH_4 产率 $0.38 \text{ mmol}_{\text{CH}_4} \text{ g}^{-1}_{\text{cat}}$	[83]
层状Ni-MgO- Al_2O_3 纳米片	集成	250	250	15vol% CO_2/N_2	H_2	CO_2 捕集率>95%; CO_2 转化率近100%	[84]
20NiMgAl(500)	集成	300	300	15vol% CO_2/N_2	H_2	烟气处理规模 $280 \text{ L h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$; CO_2 捕集率>97%	[85]

化一体化制备CH₄技术的推广至关重要。

3 总结与展望

CO₂捕集-转化一体化技术是一种在CCUS自身框架内发展出的集成型CCUS技术,其降低能耗和成本的核心在于实现了捕集和转化两个过程在微观尺度上的耦合。在全新的碳中和情景下,CO₂捕集-转化一体化技术凭借其“源头替煤-末端减排”的协同降碳效应及其与煤基工业优异的集成性,受到了广泛关注,并可能在未来社会经济深度减排中发挥巨大作用。近年来,CO₂捕集-转化一体化技术已基本完成了“概念提出”和“可行性验证”两个发展阶段,在全新的碳中和情景下,CO₂捕集-转化一体化领域的研究工作已经呈现出深化基础科学认识、强化真实工况研发、面向真实应用场景三大趋势。

(1) 深化微观机理、反应路径、构效关系等关键科学基础研究。针对CO₂捕集-转化一体化技术,研究人员开展了大量工作,现有工作较好地完成了一体化过程的概念验证,其与传统CCUS技术的区别和边界也逐渐清晰,并在高性能材料制备、工艺条件优化等方面取得了系列进展。在上述过程中,研究人员也发现了若干亟待解决的科学问题,尤其是一体化过程在瞬态条件下的中间体形态、演化行为等微观机理和反应路径问题,以及以构效关系为指导的双功能材料设计和精准调控途径等。上述问题的解决是夯实CO₂捕集-转化

一体化过程科学基础的关键,是推动技术快速发展和应用的重要支撑。

(2) 强化真实工况下的过程评价和工艺参数优化研究。目前,CO₂捕集-转化一体化技术的研发仍处于起步阶段,大多数研究工作的重点在于不同材料的研发以及技术路径的可行性验证,相关研究中大多使用的反应条件较为理想化,其工艺参数与真实工况条件差距较大。在真实工况条件运行时,不但会造成能耗和时效方面的不利影响,还有可能大大增加系统的复杂性,甚至造成无法连续运转的问题。除此之外,CO₂捕集-转化一体化过程的连续平稳运行还有赖于捕集和转化两个环节在动力学上的匹配,以及基于这种匹配的吸附热-反应热耦合,上述动态平衡的建立有利于大大提升CO₂捕集-转化一体化过程的时空效率和减排效果。因此,在CO₂捕集-转化一体化技术研发方面,未来工作需要在更为贴近真实工况的条件下评价CO₂捕集-转化一体化过程的整体效率。

(3) 面向真实应用场景的示范验证。CO₂捕集-转化一体化技术已经完成了概念验证,并在提升CCUS技术减排经济性和时效性方面显示出一定成效,但其在真实应用场景下的应用潜力及其与典型排放行业的耦合效果尚不清晰。因此,需要加快相关技术在工业烟气中开展测线尺度以上的示范研究,这对于加快技术成熟,形成可复制、可推广的CO₂减排方案具有重要的积极意义。

参考文献

- 1 The Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate change 2022: Impacts, adaptation and vulnerability. In: Pörtner H O, Roberts D C, Tignor M, et al., eds. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2022
- 2 Jiang K, Ashworth P, Zhang S, et al. China's carbon capture, utilization and storage (CCUS) policy: A critical review. *Renew Sust Energ Rev*, 2020, 119: 109601
- 3 Zhang X, Yang X L, Lu X, et al. CCUS progress in China—A status report (2023) (in Chinese). The Administrative for China's Agenda 21, Global CCS Institute, Tsinghua University, 2023 [张贤, 杨晓亮, 鲁玺, 等. 中国二氧化碳捕集利用与封存(CCUS)年度报告(2023). 中国21世纪议程管理中心, 全球碳捕集与封存研究院, 清华大学, 2023]
- 4 Ling J H. CO₂ capture from industrial flue gases by adsorption (in Chinese). Doctor Dissertation. Shenyang: Northeastern University, 2018 [凌江华. 工业烟气中二氧化碳吸附捕集过程的研究. 博士学位论文. 沈阳: 东北大学, 2018]
- 5 Lai J Y, Ngu L H, Hashim S S. A review of CO₂ adsorbents performance for different carbon capture technology processes conditions. *Greenh Gases*, 2021, 11: 1076–1117
- 6 Jiang W, Li X, Gao G, et al. Advances in applications of ionic liquids for phase change CO₂ capture. *Chem Eng J*, 2022, 445: 136767
- 7 Chai S Y W, Ngu L H, How B S. Review of carbon capture absorbents for CO₂ utilization. *Greenh Gases*, 2022, 12: 394–427
- 8 Zhang N, Pan Z, Zhang Z, et al. CO₂ capture from coalbed methane using membranes: A review. *Environ Chem Lett*, 2020, 18: 79–96
- 9 Shen M, Tong L, Yin S, et al. Cryogenic technology progress for CO₂ capture under carbon neutrality goals: A review. *Sep Purif Technol*, 2022, 299: 121734

- 10 Wei K, Guan H, Luo Q, et al. Recent advances in CO₂ capture and reduction. *Nanoscale*, 2022, 14: 11869–11891
- 11 Gizer S G, Polat O, Ram M K, et al. Recent developments in CO₂ capture, utilization, related materials, and challenges. *Intl J Energy Res*, 2022, 46: 16241–16263
- 12 Yang Z Z, He L N, Zhap Y N, et al. CO₂ capture and activation by superbase/polyethylene glycol and its subsequent conversion. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3971–3975
- 13 Li Y N, He L N, Liu A H, et al. *In situ* hydrogenation of captured CO₂ to formate with polyethyleneimine and Rh/monophosphine system. *Green Chem*, 2013, 15: 2825–2829
- 14 Kothandaraman J, Goeppert A, Czaun M, et al. CO₂ capture by amines in aqueous media and its subsequent conversion to formate with reusable ruthenium and iron catalysts. *Green Chem*, 2016, 18: 5831–5838
- 15 Li Y N, He L N. *In situ* catalytic hydrogenation of carbon dioxide (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 1465–1487 [李雨浓, 何良年. 二氧化碳的原位催化氢化反应. *科学通报*, 2015, 60: 1465–1487]
- 16 Shao B, Zhang Y, Sun Z, et al. CO₂ capture and *in-situ* conversion: Recent progresses and perspectives. *Green Chem Eng*, 2022, 3: 189–198
- 17 Lv Z, Chen S, Huang X, et al. Recent progress and perspective on integrated CO₂ capture and utilization. *Curr Opin Green Sustain Chem*, 2023, 40: 100771
- 18 Sun S, Sun H, Williams P T, et al. Recent advances in integrated CO₂ capture and utilization: A review. *Sustain Energ Fuels*, 2021, 5: 4546–4559
- 19 Amaral J D, Silva D, Rodrigues C M P, et al. A novel small molecule p53 stabilizer for brain cell differentiation. *Front Chem*, 2019, 7: 15
- 20 Bermejo-López A, Pereda-Ayo B, González-Marcos J A, et al. Ni loading effects on dual function materials for capture and *in-situ* conversion of CO₂ to CH₄ using CaO or Na₂CO₃. *J CO₂ Util*, 2019, 34: 576–587
- 21 Omodolor I S, Otor H O, Andonegui J A, et al. Dual-function materials for CO₂ capture and conversion: A review. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 17612–17631
- 22 Akpasi S O, Isa Y M. Review of carbon capture and methane production from carbon dioxide. *Atmosphere*, 2022, 13: 1958
- 23 Veselovskaya J V, Parunin P D, Netskina O V, et al. Catalytic methanation of carbon dioxide captured from ambient air. *Energy*, 2018, 159: 766–773
- 24 Biswal T, Shadangi K P, Sarangi P K, et al. Conversion of carbon dioxide to methanol: A comprehensive review. *Chemosphere*, 2022, 298: 134299
- 25 Hu J, Hongmanorom P, Galvita V V, et al. Bifunctional Ni-Ca based material for integrated CO₂ capture and conversion via calcium-looping dry reforming. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 284: 119734
- 26 Sasayama T, Kosaka F, Liu Y, et al. Integrated CO₂ capture and selective conversion to syngas using transition-metal-free Na/Al₂O₃ dual-function material. *J CO₂ Util*, 2022, 60: 102049
- 27 Jiang B, Liu J, Yang G, et al. Efficient conversion of CO₂ into cyclic carbonates under atmospheric by halogen and metal-free poly(ionic liquid)s. *Chin J Chem Eng*, 2023, 55: 202–211
- 28 Liu A, Ma R, Song C, et al. Equimolar CO₂ capture by N-substituted amino acid salts and subsequent conversion. *Angew Chem Int Edit*, 2012, 51: 11306–11310
- 29 Li H, Zhang L J, Zhang K, et al. Advances in technology and catalyst for methanol oxidized to formaldehyde (in Chinese). *Inorg Chem Ind*, 2023, 55: 12–18 [李贺, 张利杰, 张凯, 等. 甲醇氧化制甲醛工艺及催化剂研究进展. *无机盐工业*, 2023, 55: 12–18]
- 30 Kaiser D, Beckmann L, Walter J, et al. Conversion of green methanol to methyl formate. *Catalysts*, 2021, 11: 869
- 31 Natte K, Neumann H, Beller M, et al. Transition-metal-catalyzed utilization of methanol as a C₁ source in organic synthesis. *Angew Chem Int Edit*, 2017, 56: 6384–6394
- 32 Zhang Z L, Zhang T, Yao Z H, et al. Trends in methanol production technology and the outlook for its extension products (in Chinese). *Shaanxi Chem*, 1993, (4): 9–15 [章兆兰, 张涛, 姚钟华, 等. 甲醇生产技术的发展趋势及其延伸产品的展望. *陕西化工*, 1993, (4): 9–15]
- 33 Wei S D, Zhang W J, Sun Y P, et al. Synthesis of methyl chloride from methanol and ammonium chloride (in Chinese). *Chem React Eng Technol*, 2012, 28: 346–350 [魏士东, 张文娇, 孙玉捧, 等. 甲醇氯化铵法合成氯甲烷催化剂. *化学反应工程与工艺*, 2012, 28: 346–350]
- 34 Xu X, Liu Y, Zhang F, et al. Clean coal technologies in China based on methanol platform. *Catal Today*, 2017, 298: 61–68
- 35 Men C G. Options of coal gasification technologies in making feed gas for methanol synthesis (in Chinese). *Coal Chem Ind*, 2004, (4): 5–7, 21 [门长贵. 制取甲醇合成原料气的煤气化工艺技术选择. *煤化工*, 2004, (4): 5–7, 21]
- 36 Zhou F, Zeng J L, Jiang B. Probe on feedstock route methanol production from naturel gas and coal (in Chinese). *Chem Eng Design*, 2011, 21: 3–6, 1 [周芳, 曾纪龙, 姜波. 气和煤合成甲醇的原料路线探讨. *化工设计*, 2011, 21: 3–6, 1]
- 37 Ryoo S G, Jung H S, Kim M J, et al. Bridge to zero-emission: Life cycle assessment of CO₂-methanol conversion process and energy optimization. *Energy*, 2021, 229: 120626
- 38 Wang L, Yi Y, Guo H, et al. Atmospheric pressure and room temperature synthesis of methanol through plasma-catalytic hydrogenation of CO₂. *ACS Catal*, 2018, 8: 90–100
- 39 Xie S, Zhang W, Lan X, et al. CO₂ reduction to methanol in the liquid phase: A review. *ChemSusChem*, 2020, 13: 6141–6159

- 40 Reller C, Poge M, Lissner A, et al. Methanol from CO₂ by organo-cocatalysis: CO₂ capture and hydrogenation in one process step. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 14799–14804
- 41 Khusnutdinova J R, Garg J A, Milstein D. Combining low-pressure CO₂ capture and hydrogenation to form methanol. *ACS Catal*, 2015, 5: 2416–2422
- 42 Kothandaraman J, Goeppert A, Czaun M, et al. Conversion of CO₂ from air into methanol using a polyamine and a homogeneous ruthenium catalyst. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 778–781
- 43 Kar S, Sen R, Goeppert A, et al. Integrative CO₂ capture and hydrogenation to methanol with reusable catalyst and amine: Toward a carbon neutral methanol economy. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 1580–1583
- 44 Zhao X S, Bao X Y, Guo W, et al. Immobilizing catalysts on porous materials. *Mater Today*, 2006, 9: 32–39
- 45 Lu J, Toy P H. Organic polymer supports for synthesis and for reagent and catalyst immobilization. *Chem Rev*, 2009, 109: 815–838
- 46 Wang D, Wang X, Song C. Comparative study of molecular basket sorbents consisting of polyallylamine and polyethylenimine functionalized SBA-15 for CO₂ capture from flue gas. *ChemPhysChem*, 2017, 18: 3163–3173
- 47 Kar S, Goeppert A, Prakash G K S. Combined CO₂ capture and hydrogenation to methanol: Amine immobilization enables easy recycling of active elements. *ChemSusChem*, 2019, 12: 3172–3177
- 48 Sen R, Koch C J, Goeppert A, et al. Tertiary amine-ethylene glycol based tandem CO₂ capture and hydrogenation to methanol: Direct utilization of post-combustion CO₂. *ChemSusChem*, 2020, 13: 6318–6322
- 49 Sen R, Goeppert A, Kar S, et al. Hydroxide based integrated CO₂ capture from air and conversion to methanol. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 4544–4549
- 50 Li Z L. Carbon monoxide extraction and chemical applications (in Chinese). *Nitrogen Fertil Technol*, 2006, 2: 9–17 [李仲来. 一氧化碳的提取及化工应用. 氮肥技术, 2006, 2: 9–17]
- 51 Qiao M H, Wang H, Sun D. Rapid-cooling skeletal nickel catalyst for carbon monoxide hydrogenation to methane and its preparation and application (in Chinese). PRC Patent, CN112138666A, 2020-12-29 [乔明华, 王浩, 孙冬. 一氧化碳加氢制甲烷用急冷骨架镍催化剂及其制备方法和应用. 中国专利, CN112138666A, 2020-12-29]
- 52 Du C, Lu P, Tsubaki N. Efficient and new production methods of chemicals and liquid fuels by carbon monoxide hydrogenation. *ACS Omega*, 2020, 5: 49–56
- 53 Li Y, Zheng H A, Zhang S J, et al. Status and development of synthetic natural gas (SNG) from coal (in Chinese). *Clean Coal Technol*, 2013, 19: 62–66, 96 [李瑶, 郑化安, 张生军, 等. 煤制合成天然气现状与发展. 洁净煤技术, 2013, 19: 62–66, 96]
- 54 Kopyscinski J, Schildhauer T J, Biollaz S M A. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass—A technology review from 1950 to 2009. *Fuel*, 2010, 89: 1763–1783
- 55 Dai Z H, Hu M, Xu Y T, et al. Gaseous hydrocarbon conversion to syngas technology analysis (in Chinese). *Chem World*, 2012, 53(S1): 80–82 [代正华, 胡敏, 徐月亭, 等. 气态烃转化制合成气技术分析. 化学世界, 2012, 53(S1): 80–82]
- 56 Rashid M U, Daud W M A W, Abbas H F. Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review. *Renew Sust Energ Rev*, 2015, 45: 710–744
- 57 Porosoff M D, Yan B, Chen J G. Catalytic reduction of CO₂ by H₂ for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: Challenges and opportunities. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 62–73
- 58 Wang S B, Lu G Q M, Millar G J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art. *Energy Fuels*, 1996, 10: 896–904
- 59 Pakhare D, Spivey J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7813–7837
- 60 Kim S M, Abdala P M, Broda M, et al. Integrated CO₂ capture and conversion as an efficient process for fuels from greenhouse gases. *ACS Catal*, 2018, 8: 2815–2823
- 61 Al-Mamoori A, Rownaghi A A, Rezaei F. Combined capture and utilization of CO₂ for syngas production over dual-function materials. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 13551–13561
- 62 Law Z X, Tsai D H. Efficient calcium looping-integrated methane dry reforming by dual functional aerosol Ca-Ni-Ce nanoparticle clusters. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 2574–2585
- 63 Shao B, Wang Z Q, Gong X Q, et al. Synergistic promotions between CO₂ capture and *in-situ* conversion on Ni-CaO composite catalyst. *Nat Commun*, 2023, 14: 996
- 64 Bobadilla L F, Riesco-García J M, Penelás-Pérez G, et al. Enabling continuous capture and catalytic conversion of flue gas CO₂ to syngas in one process. *J CO₂ Util*, 2016, 14: 106–111
- 65 Sun H, Wang J, Zhao J, et al. Dual functional catalytic materials of Ni over Ce-modified CaO sorbents for integrated CO₂ capture and conversion. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 244: 63–75
- 66 Shao B, Hu G H, Alkebsi K A M, et al. Heterojunction-redox catalysts of Fe₂Co₃Mg₁₀CaO for high-temperature CO₂ capture and *in situ* conversion

- in the context of green manufacturing. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 2291–2301
- 67 Zhang A M. Chemical utilization and development trend of natural gas (in Chinese). *Nat Gas Chem Ind*, 2012, 37: 69–72 [张爱明. 天然气化工利用与发展趋势. 天然气化工(C1化学与化工), 2012, 37: 69–72]
 - 68 Caballero A, Pérez P J. Methane as raw material in synthetic chemistry: The final frontier. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 8809–8820
 - 69 Tang P, Zhu Q, Wu Z, et al. Methane activation: The past and future. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2580–2591
 - 70 Sun L, Wang Y, Guan N, et al. Methane activation and utilization: Current status and future challenges. *Energy Technol*, 2020, 8: 1900826
 - 71 Stolz J L, Su M. Internal combustion locomotives burning liquid methane fuel (in Chinese). *Foreign Railway Locomot Motor Car*, 1994, 5: 46–50 [Stolz J L, 苏明. 内燃机车烧液态甲烷燃料. 国外内燃机车, 1994, 5: 46–50]
 - 72 Frontera P, Macario A, Ferraro M, et al. Supported catalysts for CO₂ methanation: A review. *Catalysts*, 2017, 7: 59
 - 73 Ducamp J, Bengaouer A, Baurens P, et al. Statu quo on CO₂ methanation: A review. *C R Chim*, 2018, 21: 427–469
 - 74 Tan C H, Nomanbhay S, Shamsuddin A H, et al. Current developments in catalytic methanation of carbon dioxide—A review. *Front Energy Res*, 2022, 9: 795423
 - 75 Kothandaraman J, Saavedra Lopez J, Jiang Y, et al. Integrated capture and conversion of CO₂ to methane using a water-lean, post-combustion CO₂ capture solvent. *ChemSusChem*, 2021, 14: 4812–4819
 - 76 Miguel C V, Soria M A, Mendes A, et al. A sorptive reactor for CO₂ capture and conversion to renewable methane. *Chem Eng J*, 2017, 322: 590–602
 - 77 Zurrer T, Lovell E, Han Z, et al. Harnessing the structural attributes of NiMg-CUK-I MOF for the dual-function capture and transformation of carbon dioxide into methane. *Chem Eng J*, 2023, 455: 140623
 - 78 Sun S, Sun H, Guan S, et al. Integrated CO₂ capture and methanation on Ru/CeO₂-MgO combined materials: Morphology effect from CeO₂ support. *Fuel*, 2022, 317: 123420
 - 79 Duyar M S, Treviño M A A, Farrauto R J. Dual function materials for CO₂ capture and conversion using renewable H₂. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 168–169: 370–376
 - 80 Duyar M S, Wang S, Arellano-Treviño M A, et al. CO₂ utilization with a novel dual function material (DFM) for capture and catalytic conversion to synthetic natural gas: An update. *J CO₂ Util*, 2016, 15: 65–71
 - 81 Wang S, Farrauto R J, Karp S, et al. Parametric, cyclic aging and characterization studies for CO₂ capture from flue gas and catalytic conversion to synthetic natural gas using a dual functional material (DFM). *J CO₂ Util*, 2018, 27: 390–397
 - 82 Zheng Q, Farrauto R, Nguyen A C. Adsorption and methanation of flue gas CO₂ with dual functional catalytic materials: A parametric study. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 6768–6776
 - 83 Arellano-Treviño M A, Kanani N, Jeong-Potter C W, et al. Bimetallic catalysts for CO₂ capture and hydrogenation at simulated flue gas conditions. *Chem Eng J*, 2019, 375: 121953
 - 84 Zhou Z, Sun N, Wang B, et al. 2D-layered Ni-MgO-Al₂O₃ nanosheets for integrated capture and methanation of CO₂. *ChemSusChem*, 2020, 13: 360–368
 - 85 Wang X, Hu D, Hao Y, et al. Continuous CO₂ abatement via integrated carbon capture and conversion over Ni-MgO-Al₂O₃ dual-functional materials. *Sep Purif Technol*, 2023, 322: 124295

Summary for “二氧化碳捕集-转化一体化技术研究进展”

Research status and prospects on integrated carbon capture and conversion

Deng Hu^{1,2}, Xingbo Wang^{1,2}, Xinqing Chen^{1,2}, Nannan Sun^{1,2*} & Wei Wei^{1,2*}¹ Photon Science Research Center for Carbon Dioxide, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China;² CAS Key Laboratory of Low-Carbon Conversion Science and Engineering, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China* Corresponding authors, E-mail: sunnn@sari.ac.cn; weiwei@sari.ac.cn

Since the industrial revolution, rapid population growth and the burst of fossil energy consumption have led to massive CO₂ emissions, CO₂ reduction is recognized as an unavoidable task among the international community. In this context, CO₂ capture, utilization, and storage (CCUS) has been considered as an unavoidable technology to achieve carbon neutrality. CCUS is an emerging and important technology that enables the large-scale low-carbon use of traditional fossil energy sources, and is the only technology pathway that can achieve the large-scale low-carbon use of fossil energy. Essentially, CCUS is a multi-technology approach with the ultimate goal of net CO₂ reduction. In this process, CO₂ is first enriched from industrial emission sources such as power plants, steel and iron (and even air) through CO₂ capture technology to obtain highly concentrated CO₂, followed by the isolation of CO₂ from the atmosphere through chemical conversion, bio-utilization and geological sequestration. The carbon capture process is located upstream of CCUS and is the key technology to control the cost of CCUS. The vast majority of CO₂ chemical conversion research and development work is still based on the traditional idea of CO₂ capture followed by conversion of the high CO₂ concentrations obtained, so the high cost of the CO₂ capture process itself limits the economics of the CO₂ conversion process and greatly limits the diffusion and rapid maturation of the technology.

In order to further decrease the cost of CCUS, research efforts were devoted to the development of more efficient materials and processes. However, most of the previous practice was focused on single segment of the CCUS chain, while process integration within the CCUS framework has long been overlooked. Integrated carbon capture and conversion (ICCC) technology is a newly proposed process, where the CO₂ molecules are directly converted in its captured form. ICCC technology is an integrated CCUS technology developed within the framework of CCUS itself. In this process, CO₂ from an emission source is captured by an absorber or adsorbent and converted into downstream products by reacting directly with co-reactants without specifically obtaining high CO₂ concentrations. In this integrated process, CO₂ capture is not followed by energy and time consuming desorption processes, thus significantly reducing the overall energy consumption of the entire CCUS chain. In addition, the ICCC technology can combine emission sources and disposal points in space, reduce the need for CO₂ transport in the CCUS process, achieve source-sink matching, and even recreate the process of low/zero carbonization by converting CO₂ from emission sources *in situ* and in real time.

This review presents the ICCC technology for the preparation of different products. The work carried out by researchers on the technical solutions, material construction and reaction mechanisms for the preparation of different products by ICCC is introduced, and the current problems faced by the integrated technology for the preparation of different products are analyzed. The development trend of the technology in the future is also discussed. In general, the ICCC technology has basically completed two stages of development: “Concept development” and “feasibility verification”. Under the new carbon neutral scenario, the research work in the field of ICCC has shown two major trends: Deepening the basic scientific understanding and strengthening the research and development of real-life conditions.

carbon neutrality, carbon capture, carbon conversion, integrationdoi: [10.1360/TB-2023-0606](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0606)