



二氧化碳化工转化的技术路径与策略

刘畅¹, 郑仁垚², 程赟绿², 刘志成¹, 王仰东¹, 谢在库^{1,2*}

1. 中石化(上海)石油化工研究院有限公司绿色化工与工业催化全国重点实验室, 上海 201208

2. 中国石油化工集团有限公司, 北京 100728

*通讯作者, E-mail: xzk@sinopec.com

收稿日期: 2025-04-23; 接受日期: 2025-06-17; 网络版发表日期: 2025-08-26

摘要 二氧化碳化工转化是绿色碳科学理念的重要环节和构建碳循环的关键途径. 本文从反应、过程、产业的不同尺度和视角, 基于工业化、技术开发和技术探索三个不同阶段的典型路径, 综述了当前二氧化碳化工转化技术的研究进展、趋势和面临的关键问题, 并探讨了二氧化碳化工转化技术的发展策略. 提出以原子利用率最大化、过程耦合效率最大化和价值最大化作为基准目标, 通过反应体系设计、反应过程集成和产业布局整合, 推动二氧化碳化工技术创新和工业应用, 推进实现化工碳中和.

关键词 二氧化碳化工, 技术路径, 发展策略, 过程耦合效率, 原位耦合, 异位耦合

1 引言

随着人类工业文明逐步迈向低碳生态文明, 面向能源与化学品的催化技术发展也正经历由资源驱动向生态驱动的演变历程^[1]. CO₂作为一种温室气体, 其过量排放导致的气候和环境问题已严重影响人类生活. 碳减排由此成为全球广泛共识和我国重大国家战略. 同时, 从循环科学的科学本质看, CO₂本身是一种碳资源, 可以通过化工技术转化为有价值的化学品和燃料. 绿色碳科学理念指出, 工业生产排放了大量的CO₂, 最终应该以工业的方式集中解决^[2,3]. 因此, CO₂化工转化利用是推动碳循环和实现碳中和的重要途径.

目前二氧化碳化工仍处于技术创新和发展阶段. 一要克服CO₂化学稳定性和惰性的限制, 提高催化活性和转化效率; 二要从化工产业链的全流程角度, 系统优化降碳效能、提高技术经济性. 本文对当前处于

工业化、技术开发和技术探索三个不同阶段的二氧化碳化工转化技术路径进行评述, 从反应、过程、产业的不同视角, 阐释二氧化碳化工技术发展策略.

2 二氧化碳化工利用技术路径

二氧化碳化工利用是通过化学反应的形式将CO₂直接或与特定原料结合, 借助传统或可再生能源输入, 将其转化为化学品和燃料的过程. 二氧化碳化工利用技术起步于不同时期, 按技术成熟度可分为工业化、技术开发和技术探索三个不同阶段.

2.1 工业化阶段

目前, 在二氧化碳化工产品中, 尿素和无机碳酸盐已实现大规模工业化生产, 占全球二氧化碳化工利用总量的近95% (图1)^[4]. 近年来, CO₂制碳酸酯、聚碳酸

引用格式: Liu C, Zheng R, Cheng Y, Liu Z, Wang Y, Xie Z. Technical routes and strategies for chemical conversion of carbon dioxide. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 2653–2663, doi: 10.1360/SSC-2025-0132

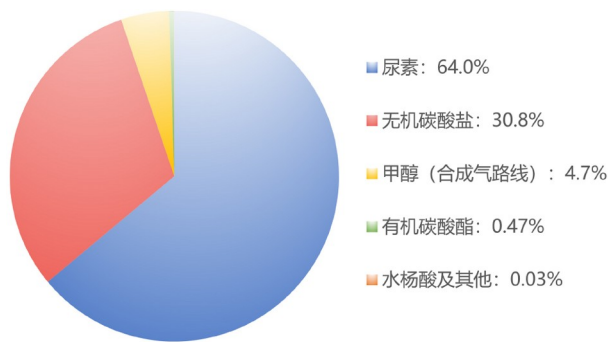


图 1 (网络版彩图) 全球二氧化碳化工主要产品的CO₂利用量占比(数据来源文献[4])
Figure 1 (Color online) Proportion of CO₂ utilization in major global carbon dioxide-derived chemical products (data from Ref. [4]).

酯、羧酸等高附加值产品技术也已实现工业化。

2.1.1 二氧化碳制无机碳酸盐

CO₂制备无机碳酸盐是目前已实现大规模应用的技术之一，代表产品包括Na₂CO₃、CaCO₃和NH₄HCO₃等。以Na₂CO₃为例，经典的氨碱法工艺以NH₃、CO₂、NaCl、CaO为原料，而侯氏制碱法将Na₂CO₃生产与合成氨工艺联合，实现合成氨废气中CO₂的利用[5]。与合成氨工艺联合的策略也成功运用于NH₄HCO₃的工业生产[6]。总体而言，CO₂制无机碳酸盐技术已十分成熟，

但仍面临着原料循环能耗和副产物高值利用的挑战，未来应更聚焦于技术集成和场景拓展。例如，通过联合合成氨工艺降低能耗物耗，或面向水泥、钢铁等高碳排放工业等不同应用场景开发CO₂捕集与碳酸盐生产联合技术[7](表1)。此外，在传统Na₂CO₃和NH₄HCO₃市场产能过剩而Li₂CO₃等需求增长的背景下[8]，可探索匹配市场需求的CO₂制备无机碳酸盐技术拓展。

2.1.2 二氧化碳制尿素

CO₂制尿素是一个高温(170~220℃)、高压(12.5~25.0 MPa)反应过程，它由NH₃和CO₂经Basaroff反应生成氨基甲酸铵(NH₂COONH₄)，进而脱水生成尿素[9,29]。该反应是一个强放热的液相反应，NH₃和CO₂都处于超临界状态，且受热力学平衡限制，因此面临超临界条件和低单程转化率下化学反应平衡和物理相平衡调控的难题。需进一步优化反应器和反应工艺，如用于原料回收循环的汽提工艺(表1)[9]。另外，值得探索冷冻氨法(CAP)等CO₂吸收工艺与尿素合成耦合[10,30]，以及CO₂捕集-电解水-合成氨-尿素合成工艺耦合[31]。

2.1.3 二氧化碳制碳酸酯

利用CO₂制备碳酸酯、聚碳酸酯、聚氨酯、有机羧酸等高附加值产品的相关技术也已实现工业化。其

表 1 二氧化碳化工技术路径

Table 1 Technical routes for the chemical utilization of carbon dioxide

技术阶段	技术路径	典型催化体系	关键策略	文献
工业化阶段	制无机碳酸盐	非催化反应等	联合合成氨工业降低能耗物耗，及CO ₂ 捕集与碳酸盐联合生产	[7]
	制尿素	非催化反应等	用于原料循环的汽提工艺，及与合成氨等工艺集成与耦合	[9,10]
	制碳酸酯	卤化物、离子交换树脂类材料等	高效多相无卤素催化剂，及宽原料适应性和高附加值产品技术平台	[11]
技术开发阶段	制甲醇	Cu基催化剂等	高效活化CO ₂ 和H ₂ 的金属-空穴位点构筑，及氢原子经济性最大化的路径调控	[12~14]
	制烃类	金属氧化物-分子筛催化剂等	C-O活化、C-H键合与C-C偶联耦合接力催化策略	[15]
	制合成气	Ni基催化剂	抗积碳/烧结催化剂设计，及增强传质传热效率的反应器工程	[16,17]
	制醛	Rh、Cu/Co等配合物	CO ₂ 还原-氢甲酰化温度与活性匹配的协同催化	[18~20]
技术探索阶段	碳酸盐原位分解	自催化反应，或Ni基催化剂等	原位分解催化剂，及吸/放热的热量集成工艺	[21,22]
	电催化	铜、锡、铅和铋等	调控金属-CO结合强度的高性能电催化剂构筑，及提升多相扩散的电解池	[23~25]
	光催化或生物催化	半导体光催化剂及光合微生物等	耦合光催化和生物催化，提升能量转化效率	[26~28]

中, 碳酸酯广泛应用于聚碳工程塑料、锂离子电池电解液溶剂、有机溶剂、燃料添加剂和绿色试剂等领域, 碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯是其中两种代表性产品。

碳酸乙烯酯的工业生产主要通过环氧乙烷与 CO_2 的均相环加成反应实现, 常用催化剂为无机/有机卤化物^[32]均相催化剂, 反应遵循双分子亲核取代($\text{S}_{\text{N}}2$)机制(图2a)^[33,34]. 碳酸乙烯酯与甲醇经酯交换可合成碳酸二甲酯, 因其反应可逆导致转化率受限, 一般采用反应精馏工艺促进平衡移动. 近年, 基于 Sn/Ti 等金属有机化合物、金属氧化物等多类催化剂, CO_2 和甲醇直接合成碳酸二甲酯的技术路径得到发展^[35]. 二氧化碳制碳酸酯工业生产大多采用均相催化剂, 具有反应活性高、位点可及性佳等优势. 但反应后的均相催化剂分离回收困难, 此外, 均相卤化物催化剂中的卤素残留于碳酸酯, 在后续应用中, 会降低聚合物产品质量、引发电池安全隐患. 因此, 仍需进一步提升产物/催化剂分离效率、解决卤素残留问题. 例如, 中国石化开发

了离子交换树脂类多相催化材料、低温热分布式反应器及外循环反应工艺, 以及电子级产品高效分离提纯技术, 建成了 CO_2 制电子级碳酸乙烯酯多相催化技术的万吨级工业装置, 并实现长周期稳定运行。

CO_2 转化制碳酸酯技术呈现由均相向多相催化、由间歇向连续反应、由多步向一步过程的发展趋势. 未来, 通过开发金属/氧化物、分子筛、金属有机骨架材料等多相无卤素催化剂, 有望实现温和条件下碳酸酯的高效合成^[11], 结合反应-分离过程耦合可以提升反应效率^[35]; 在此基础上, 还可进一步发展宽原料适应性和高附加值产品技术平台(表1).

2.2 技术开发阶段

处于技术开发阶段的二氧化碳化工利用技术, 包括二氧化碳加氢制甲醇、烃类化合物、合成气等大宗产品, 或是参与氢甲酰化反应合成醛类等精细化学品. 这些技术近年来不断取得新突破, 部分技术已完成中

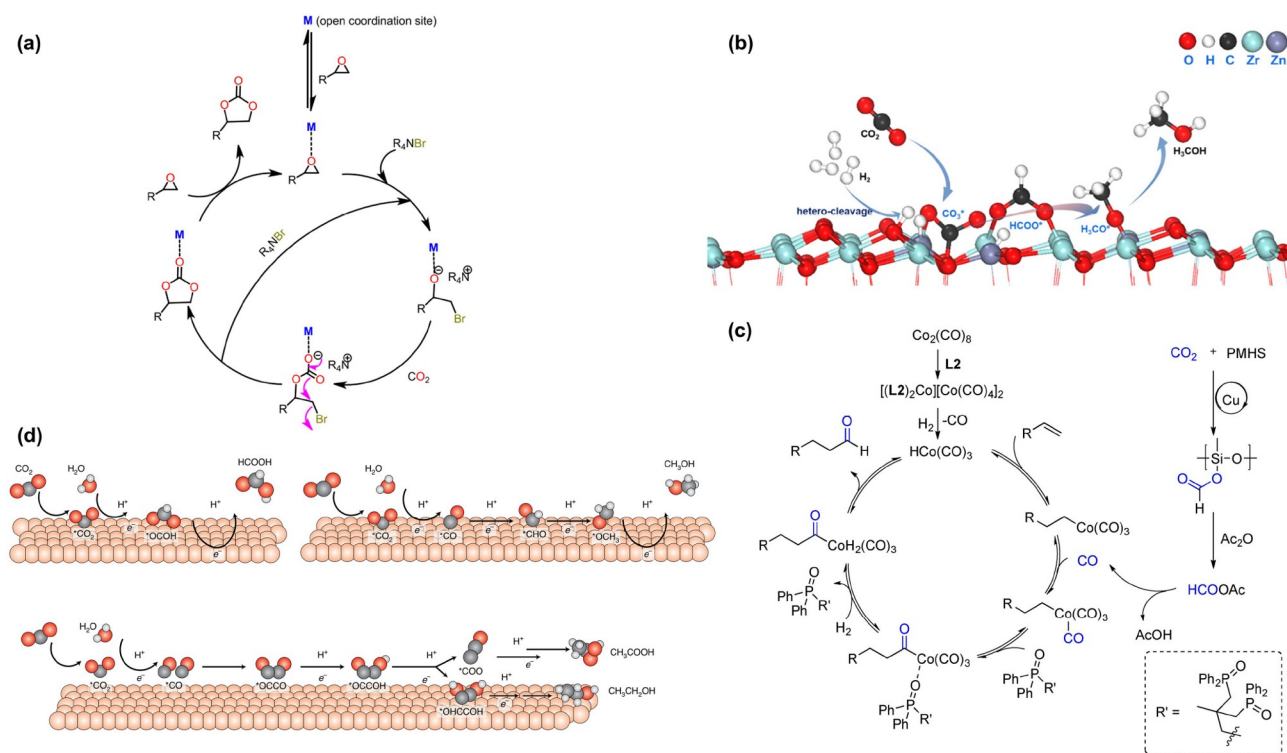


图 2 (网络版彩图)典型的 CO_2 转化机理图. (a) 卤化物均相催化环氧烷烃- CO_2 合成环状碳酸酯^[34]; (b) $\text{Zn}-\text{O}-\text{Zr}$ 表面 CO_2 加氢制甲醇^[41]; (c) 聚甲基氢硅氧烷和 Cu/Co 配合物作用下的 CO_2 还原-氢甲酰化反应^[20]; (d) CO_2 电催化制甲酸、甲醇和 C_{2+} 产物^[55]

Figure 2 (Color online) Mechanisms of representative CO_2 conversion reactions. (a) Cycloaddition reaction between epoxides and CO_2 catalyzed by Lewis acidic open coordination sites ^[34]; (b) CO_2 hydrogenation over the $\text{Zn}-\text{O}-\text{Zr}$ asymmetric sites on the ZnZrO_x catalyst ^[41]; (c) CO_2 reduction and hydroformylation of olefins by polymethylhydrosiloxane and Cu/Co tandem catalyst ^[20]; (d) electrochemical CO_2 reduction reaction towards formic acid, methanol and C_{2+} products ^[55].

试/示范, 正从实验室研究走向工业化应用。

2.2.1 二氧化碳加氢制甲醇

甲醇是重要的储能媒介和多种化学品的生产平台。CO₂加氢制甲醇技术主要分两类。一类是一步法路径, 即CO₂和H₂在催化剂表面经历甲酸盐等中间物种的分步加氢过程, 直接转化为甲醇; 另一类是两步法路径, 即CO₂和H₂首先在逆水煤气变换(RWGS)催化剂表面转化为CO和H₂, CO和H₂再在甲醇合成催化剂作用下转化为甲醇。

Cu基催化剂是最广泛使用的工业甲醇合成催化剂, 由于可同时提供RWGS催化活性, 也被用于一步法CO₂加氢制甲醇反应中, 虽然关于其活性位和反应机理仍存在争议^[36], 但研究表明其活性主要取决于Cu的电子和结构性质。与Cu(100)和多晶Cu相比, Cu(110)表现出更低反应活化能和更高催化活性, ZnO载体能够稳定Cu(110)晶面^[37]。ZrO₂作为载体和结构助剂, 可进一步提高Cu的分散性和催化剂表面碱性^[12]。其他典型CO₂制甲醇催化剂包括In₂O₃、ZnZrO_x固溶体以及贵金属等。通过前驱体处理调控In₂O₃晶体重构过程^[38]、使用载体促进In₂O₃分散^[38]、负载贵金属^[39]或非贵金属^[40]调控金属-载体相互作用等方法, 可调控In₂O₃的氧空穴和H₂活化能力、优化催化性能。ZnZrO_x固溶体的Zn-O-Zr位点可提供CO₂吸附和H₂异裂的协同作用, 有助于甲醇的高选择性合成(图2b)^[13,41]。此外, 最新报道的hcp-PdMo金属间化合物催化剂可实现室温下CO₂经RWGS路径加氢制甲醇^[14]。基于上述催化体系, 已有多家国内外企业和研究机构完成CO₂制甲醇技术中试, 催化剂单程稳定性可达数千小时, 正推进工业化应用。

CO₂制甲醇的机理和过程耦合研究也促进了其技术发展。该技术路径的发展需构筑高效活化CO₂和H₂的金属-空穴位点, 调控加氢反应路径(表1)。具体而言, 发展新型催化材料和反应-分离耦合策略, 以强化甲醇生成路径、抑制高压富水条件下的催化剂失活, 如活性中心团聚和电子结构变化等, 是实现该技术氢原子利用率和能量转化效率最大化的有效途径。

2.2.2 二氧化碳加氢制烃类化合物

CO₂转化制备烃类化合物主要包括甲烷化、改进费托路线和经甲醇合成-转化的耦合路线等。其中, 采用金属氧化物基CO₂制甲醇催化剂—分子筛基碳碳偶

联催化剂的耦合接力催化策略, 开发的CO₂直接制烯烃/芳烃技术路径在产物分布调控方面优势显著。

在该耦合接力反应过程中, CO₂和H₂首先在金属氧化物表面吸附活化并形成甲醇等C1活性中间体; 活性中间体扩散至分子筛催化剂, 进一步发生C-C偶联等反应, 生成烯烃、芳烃等烃类产物。近年来, 通过催化剂活性组分和耦合形态调控, 精准构筑高效协同的金属氧化物-分子筛催化体系, 在CO₂直接转化制烯烃反应中, ZnZrO_x/SAPO-34、InZrO_x/SAPO-34和ZnGaO_x/SAPO-34等体系均取得70%以上的C₂=~C₄=选择性^[42-44]; 在制芳烃反应中, Cr₂O₃/ZSM-5^[45,46]、ZnCrO_x/ZSM-5^[47,48]和ZnZrO_x/ZSM-5^[49]等体系均取得了75%以上芳烃选择性。不同于分子筛催化的甲醇制烃类反应易发生催化剂积碳失活, CO₂加氢制烃类耦合催化体系具有较低的甲醇中间物种浓度和临氢含水反应条件, 有效抑制积碳形成, 催化剂寿命可达1000 h以上。但同时, 反应的高温、含水和还原性气氛可能会诱导金属氧化物的迁移, 这给金属氧化物-分子筛催化剂稳定性带来了新的挑战。目前, CO₂制汽油已完成中试, 制芳烃、绿色航煤已建成工业示范项目。

该技术路径发展需进一步深入认识反应机理并定量构筑活性位点, 揭示C-O活化、C-H键合与C-C偶联耦合接力催化机制, 基于金属氧化物活性相、分子筛拓扑结构和催化组分复合形态调控产物分布^[15], 从而兼顾CO₂转化率和产物选择性, 提升反应的耦合效率(表1)。在此基础上, 解决微观尺度复合催化剂的工程化制造问题, 创制结构高度稳定和性能高效耦合的组合催化剂, 推进技术放大和产业化。

2.2.3 甲烷-二氧化碳重整制合成气

合成气是碳资源转化的另一重要平台。将CO₂与甲烷经干重整反应(DRM), 可以制备合成气。不同于传统的甲烷-水蒸气重整, DRM不需要水蒸气的参与, 能耗大幅降低, 并且能够实现两种温室气体的同步转化, 近年来备受关注。

该反应的典型催化剂是Ni基负载型催化剂, 其中高分散Ni纳米粒子提供充分暴露的活性位点。由于反应强吸热, 所需温度通常在650℃以上, 高于Ni的塔曼温度, 易加剧Ni纳米粒子的迁移烧结, 降低催化活性。此外, 甲烷深度裂解、CO歧化等副反应还会导致积碳。由于积碳更易发生于较大尺寸金属粒子, 因此金

属烧结和积碳过程紧密交织, 共同导致催化剂失活. 例如, 采用浸渍法制备的负载型Ni催化剂, 在650℃反应50 h后, 粒子从8.5 nm长大到13.5 nm, 积碳量达到4.6%, 且以石墨碳为主, 催化活性大幅衰减至新鲜催化剂的40%以下^[17]. 研究发现, 将Ni原位生长于分子筛孔道(Ni@S-2), 利用分子筛空间限域作用可显著提升抗烧结和积碳性能^[17]. 基于金属氧化物载体与Ni纳米粒子之间的相互作用, 将Ni-Mo纳米粒子锚定在单晶MgO的台阶位, 可抑制金属烧结^[16]. 以Ce掺杂羟基磷灰石分散Ni, 得到的Ni单原子催化剂, 可以定向活化断裂甲烷的第一个C-H键, 抑制深度裂解和积碳^[50]. 不同于常规DRM反应, 设计由Ni/MgAl₂O₄、Fe₂O₃/MgAl₂O₄和CaO/Al₂O₃多元体系催化的甲烷-二氧化碳“超干”重整^[51], 在远离DRM热力学积碳区的原料组成(CO₂/CH₄ = 3)下, 通过反应气氛周期切换实现了氢物种和碳物种分离, 拉动反应平衡移动, 产物由常规DRM的CO + H₂转变为CO + H₂O. 目前, 甲烷-二氧化碳重整技术已完成万方级工业实验.

甲烷-二氧化碳重整技术的规模化应用还需解决催化剂积碳烧结和强吸热体系的传质传热等难题. 在催化剂层面, 可通过调控金属-载体相互作用提供维持金属纳米粒子分散的驱动力、采用多孔材料封装限域提供物理阻隔等策略, 提升催化剂抗积碳/烧结能力, 提高催化剂单程寿命. 在反应器和反应工艺层面, 目前主要采用固定床反应工艺, 而若采用流化床和原位反应-分离等反应工程策略, 可增强传质传热效率, 避免反应器冷点和抑制积碳(表1). 此外, 通过催化剂反应-再生工艺的综合优化, 实现长周期稳定运行.

2.2.4 二氧化碳还原-烯烃氢甲酰化制醛

烯烃与合成气氢甲酰化是醛类工业生产的主要路径之一. 将CO₂还原反应(如RWGS)与氢甲酰化反应耦合, 有望实现以CO₂作为替代碳源的氢甲酰化过程.

近期研究发现, 采用有机还原剂有利于提升均相反应体系中CO₂加氢和氢甲酰化的耦合效果. 例如, 聚甲基氢硅氧烷(PMHS)可以在100℃温和条件下将CO₂还原为CO, 并避免醛类产物的深度加氢, 将PMHS与铈膦配合物组合, 可串联CO₂还原与端烯烃的氢甲酰化反应, 高选择性合成醛类化合物^[19]. 在此基础上发展的PMHS和Cu/Co组合催化剂, 以铜配合物和PMHS作用于CO₂还原, 钴配合物催化烯烃氢甲酰化反应, 实

现了端烯烃/内烯烃和CO₂氢甲酰化制备醛类化合物(图2c)^[20]. 另一类方法是使用贵金属催化CO₂低温加氢. 例如, 将分子筛封装的Pt催化剂(Pt@NaA)与铈配合物催化剂组合, 利用Pt在温和条件下催化CO₂加氢、同时以分子筛孔道限域环境抑制烯烃加氢副反应, 实现了CO₂还原和长链及支链烯烃氢甲酰化反应的高效耦合^[18].

未来, CO₂还原-烯烃氢甲酰化制醛技术应关注反应路径设计, 非贵金属多相催化体系开发. 具体而言, 可设计具有特定电子结构和空间位阻的配体和载体, 调控金属活性位点的电子结构和局域环境, 实现CO₂还原-氢甲酰化温度和活性匹配协同, 并规避深度加氢等副反应(表1).

2.3 技术探索阶段

CO₂化工利用的核心是能量输入过程, 通过化学反应实现CO₂化学键重排, 伴随着物质和能量的变化. 基于碳酸盐形成-分解可逆反应的二氧化碳转化技术, 以及CO₂的光/电/生物催化转化, 是在更宽能量范畴下的二氧化碳化工利用实践. 其中, 光/电/生物催化仍需克服成本高、转化效率低、工程放大困难等问题, 仍处于技术探索阶段. 但通过光/电/生物能等可再生能源的能量输入, 可延伸传统的热能-化学能能量转化范畴, 有望为二氧化碳化工利用带来新的生机.

2.3.1 碳酸盐原位分解

水泥生产中碳酸盐热分解产生的CO₂占水泥行业碳排放的一半以上^[52]. 碳酸盐分解与二氧化碳利用过程集成, 是碳减排和资源化利用的有效途径.

通过向碳酸盐热分解体系中引入氢^[53]、甲烷^[54]等供氢分子, 将碳酸盐热分解和加氢/重整等反应原位耦合, 或通过组合不同催化剂, 可将CO₂原位转化生产合成气、甲酸、甲醇和烃类等多类产品, 同时大幅降低碳酸盐热分解的温度和能耗, 从源头实现减碳增效. 基于碳酸盐的形成-分解可逆过程, 可进一步集成CO₂捕集-加氢转化过程, 如在CaO-CaCO₃可逆体系中引入K₂CO₃, 促进了CO₂的高效吸收、CO₃²⁻的层间传递和选择性加氢, CO₂转化率高于95%^[21]. 也有研究采用Ni/TiO₂催化水相碳酸盐加氢制甲酸盐^[22].

碳酸盐原位分解技术路径的发展, 需开发面向不同天然矿石和多类型供氢分子的原位分解催化剂和技

术, 匹配耦合反应的温度窗口. 同时, 可通过将强吸热碳酸盐分解反应与工业放热过程热量集成, 提升耦合效率(表1).

2.3.2 二氧化碳电催化还原

CO₂电催化还原是实现电能向化学能转换的重要过程, 通过调控电极电势、酸碱度以及界面微环境结构, 可合成不同目标产物. 近年来, 在室温至100℃的低温范围内, CO₂在电解池中转化为甲酸、甲醇和乙烯等化学品, 已得到快速发展并展现出巨大潜力.

CO₂电催化还原本质上是一个多步过程, 如一个CO₂分子可经两电子转移得到甲酸, 或经六个电子转移步骤生成甲醇, 并经C-C偶联转化为乙醇、乙酸等C₂₊产物(图2d)^[55]. 研究发现, 以氯调控SnO₂的电子结构, 促进CO₂吸附和降低*OCHO中间物种的生成能垒^[23], 或以N、P、S、O等杂原子调控Cu基催化剂对CO*和H*物种的吸附性能^[56], 可有效促进CO₂转化制甲酸和C₂₊产物. 通过构筑中空纤维载体的多孔结构和气体渗透效应^[23], 利用离子交联高分子的亲水(如-SO₃⁻)和疏水(-CF₂)官能团, 可将气体、离子和电子传输过程解耦^[25], 促进多相体系的质量传递和界面反应, 实现高电流密度下CO₂转化制甲酸、乙烯和乙醇等. 耦合氧化电位低、动力学速度快的阳极氧化反应, 能够进一步降低反应过程能耗, 如分别以高分散Bi纳米片和多孔Co-S纳米片作为阴极和阳极, 可耦合CO₂电催化还原和硫离子氧化反应, 同时生产甲酸盐和硫^[57]. 此外, 构筑电极/聚合物电解质界面^[58]和设计电解池流场^[24], 是提高传质和反应效率的有效方法.

CO₂电催化转化的规模应用仍需攻克高碳数产物选择性低, 以及高电流密度和高电极面积下全电解池能量转化效率和稳定性不佳等难题. 未来, CO₂电催化转化技术发展应聚焦于创制金属-CO结合强度可调和多步反应过程可控解耦/耦合的高性能电催化剂, 优化电极材料和电解池结构, 提升多相界面扩散传质效率, 实现安培级电流密度下高附加值产物的定向合成与高效分离(表1).

2.3.3 光催化或生物催化二氧化碳转化

以太阳能和生物能为能量来源, 经光催化、或光催化-生物催化耦合过程, 可以在温和条件下将CO₂转化为化学品.

CO₂光催化是通过半导体等光催化剂吸收太阳能, 由电子跃迁产生光生电子和空穴并参与还原和氧化反应. 不对称双活性位点结构有利于增强电荷分离转移, 是构筑CO₂光催化材料的重要方向. 例如, 通过构建CoNi₂S₄-In₂O₃纳米片复合材料, 以复合纳米片的层间协同Ni-In双活性位点促进中间体CO的质子化, 可实现CO₂光催化还原制甲醇^[59]. 通过将La/Rh掺杂SrTiO₃以及Mo掺杂BiVO₄等半导体光催化材料与细菌^[26]、酶^[27]等生物催化剂结合, 构建半人工光合作用系统, 可用于CO₂转化制甲酸和C₂₊产物. 中国石化开发了微藻生物技术, 利用微藻的酶催化光合作用, 调控微藻代谢路径, 可将CO₂和NO_x转化为生物燃料或蛋白质等不同产品^[28].

受制于转化效率和成本, CO₂光催化和生物催化技术目前也尚未实现大规模工业应用, 如CO₂光催化制C₂₊产物的生产效率仍然有限^[60], 微藻的人工养殖规模和成本竞争力有待进一步提升. 未来, CO₂光催化和生物催化技术路径发展将更多关注光/生物催化与热/电催化的耦合, 以及与基因工程、生物工程和化学反应过程的集成, 通过进一步探索高端化和差异化产品合成技术, 实现物质和能量转化效率和价值最大化(表1).

3 二氧化碳化工技术系统发展策略

二氧化碳化工利用技术的长远发展, 需要在技术层面解决具体的关键问题, 同时也面临物质和能量转化效率和技术经济性等系统问题. 基于上述典型的技术路径分析, 从全流程系统创新的角度, 二氧化碳化学转化的原子利用率、过程耦合和价值匹配三方面是决定其技术发展前景的重要因素.

3.1 原子利用率最大化

从分子反应的维度看, 二氧化碳化工利用涉及碳、氧、氢原子的利用率, 应着重关注两个方面的原子利用率最大化.

二氧化碳非加氢转化过程的碳/氧原子利用率. 二氧化碳合成尿素、无机碳酸盐和碳酸酯等反应不经过加氢转化过程, 氧被完全或部分保留于目标产物分子中. 例如, 合成尿素需脱除CO₂的一个氧原子, 碳/氧总原子利用率67%; 合成无机碳酸盐、碳酸酯及其聚合

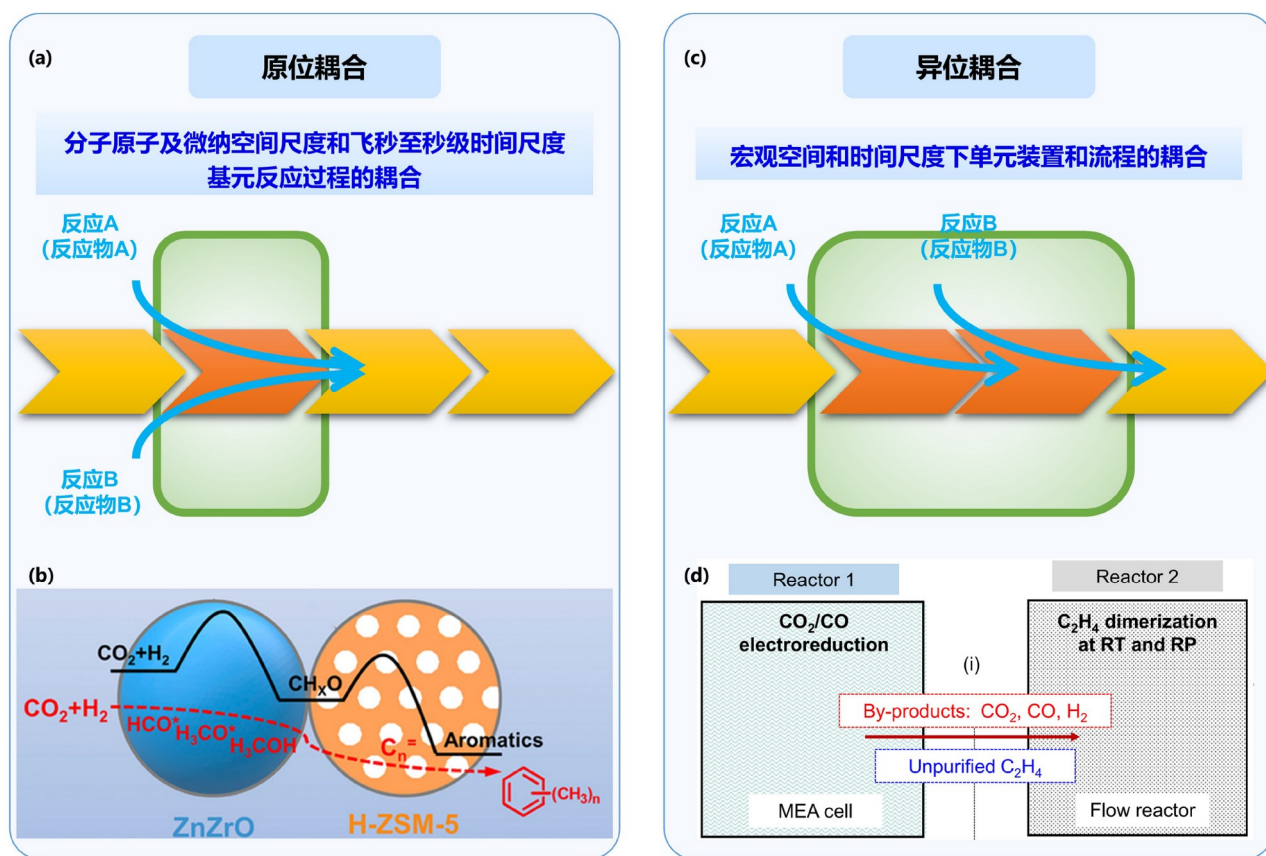


图 3 (网络版彩图)原位耦合与异位耦合策略. (a) 原位耦合策略; (b) CO_2 加氢-芳构化反应原位耦合^[49]; (c) 异位耦合策略; (d) CO_2/CO 电催化还原-乙烯二聚异位耦合^[63]

Figure 3 (Color online) *In-situ* and *ex-situ* coupling strategies. (a) *In-situ* coupling strategy; (b) *in-situ* coupling of CO_2 hydrogenation and aromatization^[49]; (c) *ex-situ* coupling; (d) *ex-situ* coupling of CO_2/CO electroreduction and ethylene dimerization^[63].

物等产品, 理论原子利用率达100%. 将 CO_2 作为碳源和氧源, 合成无机碳酸盐或含有碳酸酯基、羧基、羰基等含氧官能团的有机产物, 最大化保留碳/氧原子, 仍是二氧化碳化工转化的主力技术路径. 针对此类过程, 需要面向目标产品, 理性设计反应体系, 优化反应路径, 提升化学选择性、区域选择性和立体选择性.

二氧化碳加氢转化过程的碳/氢原子利用率. 二氧化碳化工要成为传统石油化工、煤化工的重要补充甚至替代路径, 必须拓宽产品种类. 因此, 二氧化碳转化的相关研究中, 更多反应涉及+4价碳的得电子还原. 例如, 通过加氢制备甲酸, 加氢-部分脱氧制备甲醇, 或加氢-完全脱氧制备烃类产物. 对于这一过程, 氧原子的走向和碳/氢原子的利用率是关键. 除了目标产物脱氧需要耗氢, RWGS副反应会导致氢的额外消耗, 同时生成CO副产物, 降低碳/氢原子利用率. 为实现 CO_2 加氢

过程原子利用率的最大化, 一方面需调控反应路径、抑制副反应, 另一方面可通过构筑兼具 CO_2/CO 加氢活性的催化体系、将生成的CO原位转化. 作为另一典型的 CO_2 还原反应, 干重整具有其特殊性, 该反应以甲烷替代氢作为还原剂, 具有高的理论碳/氢原子利用率, 但该反应面临催化剂积碳方面的挑战, 需结合积碳抑制及积碳前驱体原位消除等策略, 提升过程原子利用率.

3.2 过程耦合效率最大化

从反应本身到工程化放大实施, 需提升过程耦合效率, 解决 CO_2 热力学稳定和动力学惰性的问题. 过程耦合指通过对分子反应和过程系统的重构优化, 突破传统单元操作界限, 建立热力学-动力学、反应-分离、物质-能量等多尺度耦合, 是提升过程总体效率的

重要策略. 根据耦合行为在时间和空间尺度的差异, 可分为原位耦合和异位耦合.

原位耦合是在分子原子及微纳空间尺度和飞秒至秒级时间尺度下反应过程的耦合. 一些复杂产物往往涉及不同化学键断裂/形成和电子转移的复杂多步串联反应过程, 难以在单组分催化位点上实现. 原位耦合的一种典型方式是针对此类过程, 设计耦合中间体生成与转化的多功能催化体系. 例如, 将 CO_2 制甲醇与甲醇制烃两步反应原位耦合, 可驱动烯烃/芳烃等多类产品的高效定向合成^[42](图3a, b). 除串联反应体系外, 原位耦合策略也可用于并联反应体系. 例如, 通过向甲烷-二氧化碳重整反应体系中引入少量氧气, 将放热的甲烷部分氧化反应与吸热的重整反应并联耦合, 可降低反应总体热效应、避免反应器冷点、提高反应活性并有效抑制积碳生成^[61,62].

异位耦合是在宏观空间和时间尺度下单元装置和流程的耦合集成. 对于一些串联反应, 当不同基元反应所需的最佳温度、压力、酸碱度等条件相差甚远时, 单个反应器已无法实现效率的最大化, 需串联不同反应器, 这是异位耦合的一种方式. 如通过 CO_2 电催化还原制乙烯和乙烯热催化二聚的异位耦合, 可实现 CO_2 高选择性制丁烯(图3c, d)^[63]. 另外, 还可以通过碳捕集-利用以及能量储存-消耗的异位耦合, 提升二氧化碳化工反应工程效率. 将 CO_2 转化与可再生能源系统集成, 其中 CO_2 不仅作为碳源用于化学品生产, 还作为储能介质储存暂时过剩的风能和太阳能, 可消弭可再生能源系统的间歇性和波动性, 实现可再生能源系统的源荷解耦.

3.3 价值最大化

二氧化碳化工利用的价值体现在两方面——降低碳排放和创造高附加值产品. 从降碳角度, 需关注甲醇和烃类等大宗化学品. 尽管石油基和煤基传统生产路线凭借其成本优势在短期内难以撼动, 但二氧化碳基生产路线在原料层面可降低化石能源依赖, 在工艺层面可规避传统路线的碳排放. 从长远角度, 随着碳中和推进和碳税等制度实施, 发展二氧化碳转化制大宗化学品的路线有其必然性. 这一过程一般需要氢的参与且能耗较高, 需进一步提升原子利用率和耦合效率. 同时, 可与风电、光伏等间歇性能源制氢产业集成, 实现间歇性能源规模化消纳和工业刚性碳排放的资源化

利用.

精细化学品等作为化工下游产品, 市场规模小但价格高, 可作为二氧化碳化工附加值体现的重要方向之一. 精细化学品市场具有明确的应用导向特征, 容量小且受终端产品市场波动的影响大. 目前已实现由 CO_2 工业生产的精细化学品主要包括碳酸酯(碳酸二甲酯、碳酸乙烯酯等)、聚碳酸酯(双酚A、聚碳酸亚丙酯等)和羧酸及其衍生物(水杨酸等), 占 CO_2 化工利用总量的不足1% (图1)^[4,64,65]. 此外, 二氧化碳为碳源的氢甲酰化等技术正处于开发阶段. 二氧化碳化工的价值最大化, 要解析目标产品含氧官能团的特征, 理性设计由 CO_2 出发的合成路径, 优化二氧化碳制精细化学品的产品链和技术链, 实现产品附加值和能耗物耗的价值匹配. 其一, 立足于成熟的工业化技术基础, 搭建由单一产品拓展的系列衍生物和同系物等平台技术. 其二, 对于开发和探索阶段的技术, 着力解决连续化、规模化等工程问题, 加快推进技术应用.

3.4 技术发展的系统策略

二氧化碳化工技术的发展需辩证考量原子利用率、过程耦合效率及价值最大化三大策略. 就各策略而言, 原子利用率作为一个关键指标, 其高低根本上取决于目标产品及技术路径, 应针对特定目标产品元素组成特点, 设计和优化技术路径, 在理论范围内追求原子利用率的最大化. 原位耦合是提升反应工程效率的有效途径, 然而其构筑极具挑战, 需要解决复杂反应网络的设计和调控问题, 以实现反应过程速率匹配与能量耦合增益. 针对不同转化路径的反应耦合或能量耦合特点, 应有针对性地选择原位/异位耦合方式, 以通过微观反应强化-介观过程集成-宏观系统优化, 形成有竞争力的技术路径. 价值最大化策略需兼顾市场体量和产品附加值, 立足区域资源禀赋和产业基础, 综合权衡大宗化学品的规模效应和高值化学品的利润结构. 这三个策略聚焦于不同尺度, 它们既彼此独立又相互关联(图4). 着眼于具体技术路径, 这三者间呈现对立统一关系, 需关注并解决具体技术路径在特定发展阶段面临的主要矛盾, 以实现原子利用率、过程耦合效率和价值最大化的平衡. 另外, 需保持发展的眼光, 深入剖析市场动态及产业发展趋势, 在不断提升三个最大化策略的进程中, 驱动二氧化碳化工技术的持续发展与进步.

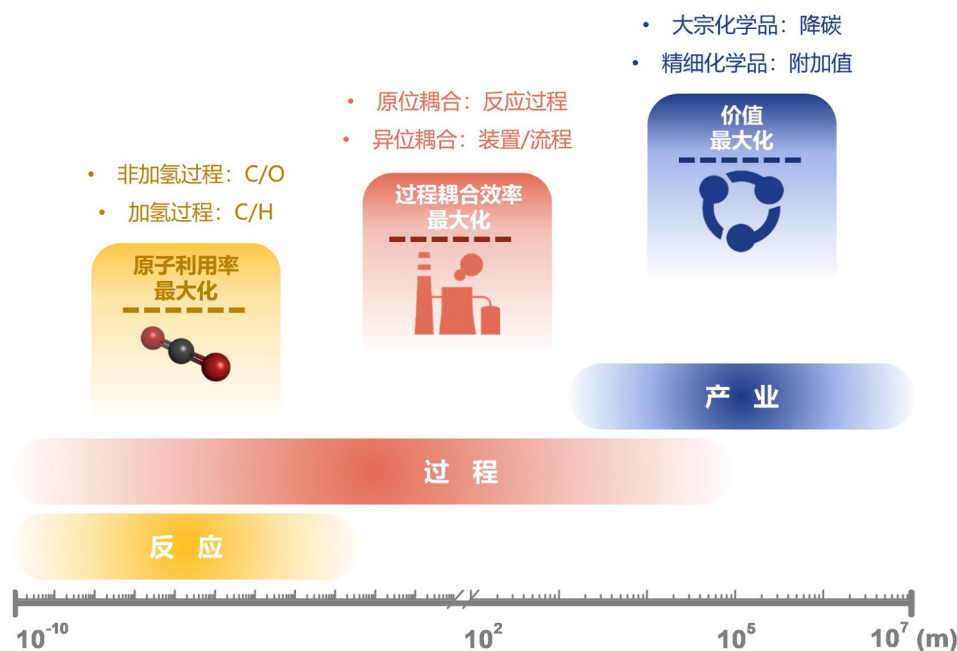


图 4 (网络版彩图)多尺度视角下的二氧化碳化工技术发展策略

Figure 4 (Color online) Multi-scale strategies for advancing carbon dioxide chemical technologies.

4 总结与展望

为扭转化石能源消耗和碳排放持续加剧的严峻局面,亟需发展二氧化碳转化技术,实现二氧化碳资源化和循环利用,构建清洁、低碳的现代能源体系。从工业化、技术开发、技术探索等三个不同阶段的十个典型二氧化碳转化技术路径和反应-过程-产业的多尺度视角进行分析,不难发现实现二氧化碳转化原子利用率最大化、过程耦合效率最大化、价值最大化是二氧化碳化工技术发展需考量的核心要素。面向未来,二氧化

碳化工转化技术的发展将更加依赖催化剂和反应工艺的创新,提高二氧化碳转化的活性、选择性和稳定性,拓宽工业化阶段的技术应用场景,加速技术开发阶段的催化剂迭代和工艺升级,克服光/电/生物催化的成本和效率难题,并发展多过程、多能量场的耦合技术,持续提升技术经济性并推动工业转化。在二氧化碳化工转化技术从基础理论创新、工程化示范到商业化应用的实践中,加速推进碳中和目标的达成,并为化工行业带来新的增长点 and 创新机遇。

参考文献

- 1 Zheng R, Liu Z, Wang Y, Xie Z, He M. *Joule*, 2022, 6: 1148–1159
- 2 He M, Sun Y, Han B. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 9620–9633
- 3 Xie ZK. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 155–158 (in Chinese) [谢在库. 中国科学: 化学, 2020, 50: 155–158]
- 4 Dibenedetto A, Nocito F. *ChemSusChem*, 2020, 13: 6219–6228
- 5 Steinhäuser G. *J Clean Prod*, 2008, 16: 833–841
- 6 Li CK, Chen RY. *Fertilizer Res*, 1980, 1: 125–136
- 7 Lee S, Kim JW, Chae S, Bang JH, Lee SW. *J CO₂ Util*, 2016, 16: 336–345
- 8 Joshi B, Ucar S, Knuutila HK, Svendsen HF, Andreassen JP, Bandyopadhyay S. *Sustain Mater Technol*, 2025, 44: e01341
- 9 Meessen JH. Urea. In: Ley C. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH. 2010. 657–695
- 10 Chehrizi M, Moghadas BK. *J CO₂ Util*, 2022, 61: 102030

- 11 Guo Y, Zhang J, Sun N, Ling L, Zhang R, Guo H, Li D, Wang B. *Fuel*, 2023, 342: 127823
- 12 Dong X, Li F, Zhao N, Xiao F, Wang J, Tan Y. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 191: 8–17
- 13 Wang J, Li G, Li Z, Tang C, Feng Z, An H, Liu H, Liu T, Li C. *Sci Adv*, 2017, 3: e1701290
- 14 Sugiyama H, Miyazaki M, Sasase M, Kitano M, Hosono H. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 9410–9416
- 15 Li Y, Wang M, Liu S, Wu F, Zhang Q, Zhang S, Cheng K, Wang Y. *ACS Catal*, 2022, 12: 8793–8801
- 16 Song Y, Ozdemir E, Ramesh S, Adishev A, Subramanian S, Harale A, Albuali M, Fadhel BA, Jamal A, Moon D, Choi SH, Yavuz CT. *Science*, 2020, 367: 777–781
- 17 Wang J, Fu Y, Kong W, Jin F, Bai J, Zhang J, Sun Y. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 282: 119546
- 18 Van Dessel H, Van Minnebruggen S, Dedapper J, Paciok P, Usoltsev O, Krajnc A, Bugaev A, De Vos DE. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202418670
- 19 Ren X, Zheng Z, Zhang L, Wang Z, Xia C, Ding K. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 56: 310–313
- 20 Wu AG, Ding J, Zhao L, Li HR, He LN. *ChemSusChem*, 2024, 17: e202400608
- 21 Sun S, Chen Z, Xu Y, Wang Y, Zhang Y, Dejoie C, Xu S, Xu X, Wu C. *JACS Au*, 2023, 4: 72–79
- 22 Zhang X, Li A, Tang H, Xu Y, Qin X, Jiang Z, Yu Q, Zhou W, Chen L, Wang M, Liu X, Ma D. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202307061
- 23 Wei Y, Wang X, Mao J, Song Y, Zhu H, Liu X, Luo C, Li S, Chen A, Li G, Dong X, Wei W, Chen W. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202423370
- 24 Yuan S, Wang R, Xue R, Wu L, Zhang G, Li H, Wang Q, Yin J, Luo L, Shen S, An L, Yan X, Zhang J. *ACS Energy Lett*, 2024, 9: 5945–5954
- 25 García de Arquer FP, Dinh CT, Ozden A, Wicks J, McCallum C, Kirmani AR, Nam DH, Gabardo C, Seifitokaldani A, Wang X, Li YC, Li F, Edwards J, Richter LJ, Thorpe SJ, Sinton D, Sargent EH. *Science*, 2020, 367: 661–666
- 26 Wang Q, Kalathil S, Pornrunroj C, Sahm CD, Reisner E. *Nat Catal*, 2022, 5: 633–641
- 27 Liu Y, Bin Mohamad Annuar A, Rodríguez-Jiménez S, Yeung CWS, Wang Q, Coito AM, Manuel RR, Pereira IAC, Reisner E. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 29865–29876
- 28 Zhu J, Guo B, Qie F, Li X, Zhao X, Rong J, Zong B. *J Energy Chem*, 2022, 73: 13–25
- 29 Meessen JH. *Chem Ingenieur Technik*, 2014, 86: 2180–2189
- 30 Gal E. World intellectual property. USA Patent, WO 2006022885. 2006-03-02
- 31 Koohestanian E, Sadeghi J, Mohebbi-Kalhorji D, Shahraki F, Samimi A. *Energy*, 2018, 144: 279–285
- 32 Sakakura T, Kohno K. *Chem Commun*, 2009, 11: 1312
- 33 Takahashi T, Watahiki T, Kitazume S, Yasuda H, Sakakura T. *Chem Commun*, 2006, 15: 1664
- 34 Pal TK, De D, Bharadwaj PK. *Coord Chem Rev*, 2020, 408: 213173
- 35 Shi D, Heyte S, Capron M, Paul S. *Green Chem*, 2022, 24: 1067–1089
- 36 Ye J, Dimitratos N, Rossi LM, Thonemann N, Beale AM, Wojcieszak R. *Science*, 2025, 387: eadn9388
- 37 Yoshihara J, Campbell CT. *J Catal*, 1996, 161: 776–782
- 38 Wang W, Huo K, Wang Y, Xie J, Sun X, He Y, Li M, Liang J, Gao X, Yang G, Lin S, Cao F, Jiang H, Wu M, Tsubaki N. *ACS Catal*, 2024, 14: 9887–9900
- 39 Rui N, Zhang F, Sun K, Liu Z, Xu W, Stavitski E, Senanayake SD, Rodriguez JA, Liu CJ. *ACS Catal*, 2020, 10: 11307–11317
- 40 Zhou Z, Wang Y, Bao Y, Yang H, Li J, Chang C, Li S, Gao P. *Sci China Chem*, 2024, 67: 1715–1728
- 41 Feng Z, Tang C, Zhang P, Li K, Li G, Wang J, Feng Z, Li C. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 12663–12672
- 42 Li Z, Wang J, Qu Y, Liu H, Tang C, Miao S, Feng Z, An H, Li C. *ACS Catal*, 2017, 7: 8544–8548
- 43 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*, 2017, 8: 571–578
- 44 Liu X, Wang M, Zhou C, Zhou W, Cheng K, Kang J, Zhang Q, Deng W, Wang Y. *Chem Commun*, 2018, 54: 140–143
- 45 Wang Y, Gao W, Kazumi S, Li H, Yang G, Tsubaki N. *Chem Eur J*, 2019, 25: 5149–5153
- 46 Wang Y, Tan L, Tan M, Zhang P, Fang Y, Yoneyama Y, Yang G, Tsubaki N. *ACS Catal*, 2019, 9: 895–901
- 47 Arslan MT, Tian G, Ali B, Zhang C, Xiong H, Li Z, Luo L, Chen X, Wei F. *ACS Catal*, 2022, 12: 2023–2033
- 48 Tian G, Li Z, Zhang C, Liu X, Fan X, Shen K, Meng H, Wang N, Xiong H, Zhao M, Liang X, Luo L, Zhang L, Yan B, Chen X, Peng HJ, Wei F. *Nat Commun*, 2024, 15: 3037
- 49 Li Z, Qu Y, Wang J, Liu H, Li M, Miao S, Li C. *Joule*, 2019, 3: 570–583
- 50 Akri M, Zhao S, Li X, Zang K, Lee AF, Isaacs MA, Xi W, Gangarajula Y, Luo J, Ren Y, Cui YT, Li L, Su Y, Pan X, Wen W, Pan Y, Wilson K,

- Li L, Qiao B, Ishii H, Liao YF, Wang A, Wang X, Zhang T. *Nat Commun*, 2019, 10: 5181
- 51 Buelens LC, Galvita VV, Poelman H, Detavernier C, Marin GB. *Science*, 2016, 354: 449–452
- 52 Shao B, Li S, Ma RT, Xie ZC, Gao ZH, Jia ZH, Wang WH, Sun ZY, Hu J. *Chem Ind Eng Prog*, 2024, 43: 5995–6009 (in Chinese) [邵斌, 栗栗, 马榕廷, 谢志成, 高梓皓, 贾中昊, 王文慧, 孙哲毅, 胡军. 化工进展, 2024, 43: 5995–6009]
- 53 Xue Z, Guo J, Wu S, Xie W, Fu Y, Zhao X, Fan K, Xu M, Yan H, Shao M, Duan X. *Sci China Chem*, 2023, 66: 1201–1210
- 54 Shao B, Zhu Y, Hu J, Zong Y, Xie Z, Li S, Du W, Wang M, Liu H, Qian F. *Chem Eng J*, 2024, 483: 149098
- 55 Zhu P, Wang H. *Nat Catal*, 2021, 4: 943–951
- 56 Zheng M, Wang P, Zhi X, Yang K, Jiao Y, Duan J, Zheng Y, Qiao SZ. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 14936–14944
- 57 Teng X, Shi K, Chen L, Shi J. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202318585
- 58 Mi Z, Wang T, Xiao L, Wang G, Zhuang L. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 17377–17383
- 59 Wu J, Huang F, Hu Q, He D, Liu W, Li X, Yan W, Hu J, Zhu J, Zhu S, Chen Q, Jiao X, Xie Y. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 26478–26484
- 60 Xie S, Ma W, Wu X, Zhang H, Zhang Q, Wang Y, Wang Y. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 37–89
- 61 le Saché E, Reina TR. *Prog Energy Combust Sci*, 2022, 89: 100970
- 62 Fu Y, Sun YH. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 816–831 (in Chinese) [付彧, 孙予罕. 中国科学: 化学, 2020, 50: 816–831]
- 63 Lee MG, Li XY, Ozden A, Wicks J, Ou P, Li Y, Dorakhan R, Lee J, Park HK, Yang JW, Chen B, Abed J, dos Reis R, Lee G, Huang JE, Peng T, Chin YH, Sinton D, Sargent EH. *Nat Catal*, 2023, 6: 310–318
- 64 Otto A, Grube T, Schiebahn S, Stolten D. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 3283–3297
- 65 Ng WL, Minh Loy AC, McManus D, Gupta AK, Sarmah AK, Bhattacharya S. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 14287–14307

Technical routes and strategies for chemical conversion of carbon dioxide

Chang Liu¹, Renyang Zheng², Yunlv Cheng², Zhicheng Liu¹, Yangdong Wang¹, Zaiku Xie^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Industrial Catalysis, SINOPEC Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology Co., Ltd., Shanghai 201208, China

² China Petrochemical Corporation (SINOPEC Group), Beijing 100728, China

*Corresponding author (email: xzk@sinopec.com)

Abstract: The chemical conversion of carbon dioxide is a critical part of green carbon science and a pivotal route to close the carbon loop. In this review, representative routes for carbon dioxide conversion, categorized into three stages of industrialized, developing and exploratory, are systematically analyzed from the multi-scale perspectives of reaction, process and industry. The current development statuses, trends and bottlenecks are clarified, and the development strategies for carbon dioxide conversion technologies are further discussed. Targeting at maximizing the atomic utilization, the coupling efficiency, and the carbon reduction as well as added value, the technological progress and industrial application of carbon dioxide chemical conversion can be advanced through reaction system design, process integration innovation, and the industry layout plan, which will open a path towards a net-zero chemical industry.

Keywords: carbon dioxide chemical industry, technical routes, development strategies, coupling efficiency of processes, *in-situ* coupling, *ex-situ* coupling

doi: 10.1360/SSC-2025-0132