

综述

## 热驱动 CO<sub>2</sub> 多相催化合成化学品研究进展

姜瑞君<sup>1,2</sup>, 李玉涛<sup>1,2</sup>, 王振峰<sup>1</sup>, 王玉清<sup>1,2</sup>, 郭小惠<sup>1,2</sup>, 丁健<sup>1,2\*</sup>

(1. 内蒙古科技大学 化学与化工学院 碳捕集与高效利用实验室, 内蒙古 包头 014010; 2. 内蒙古科技大学 内蒙古自治区煤化工与煤炭综合利用重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

**摘要:** CO<sub>2</sub> 分子较高的化学惰性导致其选择性活化及可控转化极具挑战。相对于电和光驱动 CO<sub>2</sub> 催化转化反应, 热驱动 CO<sub>2</sub> 多相催化转化反应具有操作简便、目标产物可调且产品收率较高等优势。通过该类反应实现 CO<sub>2</sub> 还原或非还原制备多种化学品, 既可促进 CO<sub>2</sub> 的资源化利用, 又可有效缓解温室效应, 在环保、能源和材料等领域具有重要意义。该文对热驱动多相催化 CO<sub>2</sub> 转化为 CO、CH<sub>4</sub>、甲酸、甲醇、碳氢化合物和其他精细化学品的研究现状进行了综合评述, 重点讨论了反应机理、所用催化剂及反应体系的研究进展, 并对其未来的研究方向进行了前景展望和探讨。

**关键词:** CO<sub>2</sub>; 热驱动多相催化剂; 反应体系; 高附加值产物

**中图分类号:** X701; O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 02-0302-13

## Research progress on thermal catalytic conversion of carbon dioxide

JIANG Ruijun<sup>1,2</sup>, LI Yutao<sup>1,2</sup>, WANG Zhenfeng<sup>1</sup>, WANG Yuqing<sup>1,2</sup>,  
GUO Xiaohui<sup>1,2</sup>, DING Jian<sup>1,2\*</sup>

(1. Laboratory of Carbon Capture and Efficient Utilization, School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China; 2. Inner Mongolia Key Laboratory of Coal Chemical Engineering & Comprehensive Utilization, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

**Abstract:** Due to the high chemical inertness of CO<sub>2</sub> molecules, selective activation and controllable conversion of CO<sub>2</sub> become extremely challenging. Compared with electric- or photo-driven catalytic conversion, thermal-driven heterogeneous catalytic conversion of CO<sub>2</sub> is a simple method with adjustable target products and high product yield. Most importantly, the value-added products obtained from the reduction or non-reduction of CO<sub>2</sub> can effectively promote the utilization of CO<sub>2</sub> and alleviate the greenhouse effect, which is of great significance in the fields of environmental protection, energy, and materials. In this review, the development status quo on the thermal-driven heterogeneous catalytic conversion of CO<sub>2</sub> for the synthesis of CO, CH<sub>4</sub>, formic acid, methanol, hydrocarbons, and other fine chemicals were reviewed, with the emphasis on the research progresses on reaction mechanism, catalysts and reaction process. Moreover, the existing problems and the future development directions were discussed.

**Key words:** CO<sub>2</sub>; thermal-driven heterogeneous catalysts; reaction system; high value-added products

随着大气中 CO<sub>2</sub> 浓度的增加, 温室效应及其引起的一系列环境问题引发了全球关注, 并成为全人类共同面临的严重问题。通过催化反应将 CO<sub>2</sub> 转化为燃料和化学品, 是促进 CO<sub>2</sub> 循环和可持续利用、减少 CO<sub>2</sub> 排放、减缓大气中 CO<sub>2</sub> 浓度持续增长的最

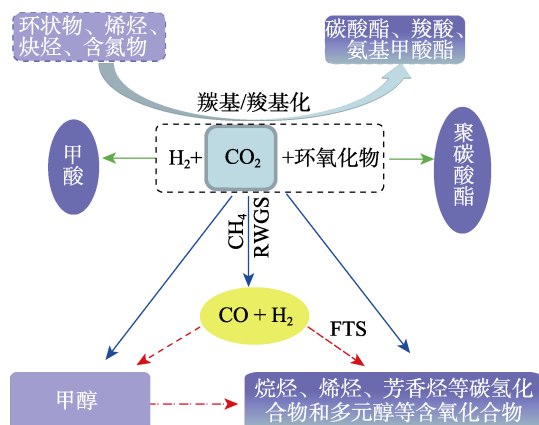
经济、最有效的方法, 亦有利于推动日益加剧的环境与能源问题的解决。CO<sub>2</sub> 催化转化反应的产物较多, 可通过 CO<sub>2</sub> 催化加氢转化为 C<sub>1</sub> 产品, 如 CO、甲烷、甲醇和甲酸等; 也可通过 CO<sub>2</sub> 催化加氢生成多碳 (C<sub>2+</sub>) 产物, 如烯烃、烷烃、芳香烃及高碳醇

收稿日期: 2023-04-23; 定用日期: 2023-06-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230344

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22062018); 内蒙古自治区高等学校青年科技英才支持计划项目 (NJYT22070); 内蒙古自治区高等学校科学研究项目 (NJZZ23063)

作者简介: 姜瑞君 (1998—), 女, 硕士, E-mail: 1916280292@qq.com. 联系人: 丁健 (1984—), 男, 讲师, E-mail: dingjian@imust.edu.cn.

等; CO<sub>2</sub> 也可作为羰基化试剂与环氧化合物反应生成聚碳酸酯等。CO<sub>2</sub> 催化转化反应可通过光、电和热驱动而实现。光、电驱动的 CO<sub>2</sub> 催化转化反应中, CO<sub>2</sub> 转化率和产物选择性均较低, 难以大规模工业化应用; 热驱动的 CO<sub>2</sub> 催化转化反应具有应用广泛、多种目标产物易得且收率较高的优点。在催化反应中, 均相催化剂反应活性虽然较高, 但产物难分离、催化剂易分解失活和挥发等问题导致其生产成本偏高, 相比较而言, 多相催化体系反应效果更优。因此, 在选取合适的催化体系和工艺路线后, 热驱动 CO<sub>2</sub> 转化反应均可通过多相催化途径来实现(图1)。



RWGS 为逆水煤气变换反应; FTS 为费托合成反应

图1 热驱动 CO<sub>2</sub> 多相催化转化反应及产物分布

Fig. 1 Thermal-driven heterogeneous catalytic conversion of CO<sub>2</sub> and derived products distribution

尽管通过热驱动多相催化法将 CO<sub>2</sub> 转化成多种化学品已取得了一些进展, 但 CO<sub>2</sub> 在转化反应中惰性极强, 加之较高的 C—C 耦合势垒, 不可避免地需要高温、高压等反应条件, 所以, 研制性能稳定且选择性高的催化剂、创新催化体系以及开发新的反应体系等是解决上述问题的关键。针对这些问题, 本文简要介绍了热驱动 CO<sub>2</sub> 多相催化转化为多种化合物的相关研究背景, 并对近十年来热催化 CO<sub>2</sub> 转化制 CO、甲烷、甲酸、甲醇、烃类和碳酸酯等产品过程中使用的多相催化剂等进行了综述, 主要着眼于对传统催化剂和反应体系改进的研究, 重点在于对反应体系和产物拓展进行详细梳理, 并从环保和经济角度出发比较各类反应优缺点, 期望为 CO<sub>2</sub> 多元化利用和丰富产品种类提供参考, 为避免产业同质化和产能过剩给出有益建议。

## 1 CO<sub>2</sub> 制 CO

### 1.1 甲烷/CO<sub>2</sub> 的干气重整

利用温室气体甲烷和 CO<sub>2</sub> 制备合成气, 缓解其引起的温室效应, 具有环境保护与资源利用的双重

价值, 因而日益受到国内外学者的关注。但由于反应动力学的限制, 该反应需在高温下进行, 所用催化剂的热稳定性差及易积炭, 对反应器材质要求高等限制了该技术的应用。

近年来, 研究人员对反应中 CO<sub>2</sub> 分子解离路径的分子模拟、积炭原理、金属烧结等因素进行大量的研究工作。受益于反应机理和催化剂失活方面的研究, 以及新工艺、新催化体系的涌现, 甲烷干催化重整制合成气技术得到长足发展。通过改性的方式提高了 Ni 基、Co 基和 Fe 基等传统催化剂(如 ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>)的性能; 通过使用 Mo<sub>2</sub>C、SBA-15 分子筛、纳米羟基磷灰石、水滑石、氮掺杂碳、氮化硼、钙钛矿等新型载体, 提高了催化剂活性组分的分散性、增强了催化活性及热稳定性等; 通过添加 La 等稀土元素及钨等过渡金属元素作为助剂, 实现对催化剂主活性组分电子性能和结构性能的调控。部分课题组还通过设计 Ni-Cu、Ni-Fe、Ni-Mg 等二元活性体系, 解决了传统单活性组分催化剂因积炭和烧结等导致的失活。

催化剂的制备方法也得到改进, 如微波或超声辅助等离子体溶胶-凝胶法、甘氨酸辅助浸渍法、氨蒸法等, 所得催化剂在甲烷/CO<sub>2</sub> 的干气重整反应中显示出优异的活性和稳定性。WANG 等<sup>[1]</sup>利用界面定向外延生长的策略, 制备了 Zr-Mn-Zn 三元氧化物载体负载 Ni 催化剂, 相较于传统 Ni 基催化剂中 NiO 粒子粒径分布较广, 该催化剂中纳米厚度的 NiO 层覆盖于 MnZnO<sub>x</sub> 上。Mn-Ni 之间较强的电子相互作用提高了 Ni 的分散度和催化剂活性, 而 Zn 的添加则显著增强了催化剂的稳定性, 在 CO<sub>2</sub> 加氢中可以实现高达 80%~90% 的烯烃选择性。

另外, 创新反应器的设计进一步提升了该反应的效率和速率。GAO 等<sup>[2]</sup>总结了分子筛膜催化反应器应用于甲烷/CO<sub>2</sub> 的干催化重整并取得了良好的效果, 打破了热力学平衡的限制, 反应中 CO<sub>2</sub> 和甲烷的转化率均可达 70% 以上, 同时膜反应器中的焦炭生成率为 4%~5%, 而常规反应器中的焦炭生成率为 7%~11%, 这使得催化剂积炭得到了极大的抑制。

### 1.2 CO<sub>2</sub> 经逆水煤气变换反应制 CO

CO 是煤间接制油等煤转化反应的基本原料, 也是一碳化学的核心中间产物。除煤炭汽化、甲烷重整等技术外, 通过 CO<sub>2</sub> 逆水煤气变换反应也是生产 CO 的重要方法。该反应路线中所用催化剂一般以 Co、Pd、Rh、Mo<sub>2</sub>C 等为活性组分, CO 选择性可达 70%~90%<sup>[3]</sup>, 但 CO<sub>2</sub> 转化率较低 (<10%)。多种原位表征技术, 如原位红外、同位素示踪法、原位 Raman、原位 XPS、程序升温表面反应 (TPSR) 等证明, 该反应的反应机理为氧化-还原机理或吸附中

间物种分解机理<sup>[3]</sup>。在前一种机理中催化剂的活性物种在  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  中被持续氧化和还原,使其在氧化态和还原态之间交替,保证了反应的连续性。后一种机理是  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  分子在催化剂活性位点上吸附、活化并形成中间物种(甲酸盐、碳酸盐或羰基),随后分解为最终产物  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

在催化剂研制方面,贵金属催化剂是 RWGS 反应最常用的催化剂,虽然其具有良好的活性,但反应中不可避免地生成甲烷,因此不利于产物的分离和纯化。由于过渡金属碳化物具有类贵金属性质,且其价格低廉,在 RWGS 反应中备受关注。单原子催化剂,如:Pt 系催化剂,不但在 RWGS 反应中具有优异的催化性能,而且由于实现了原子级分散,贵金属用量相比常规贵金属催化剂用量降低 90% 以上,因此,其逐渐受到人们的关注<sup>[3]</sup>。

随着 RWGS 反应研究的深入,反应路线更加多元化。例如,将  $\text{CO}_2$  转化与烷烃脱氢等反应偶联;利用  $\text{CO}_2$  分子的弱氧化性,既可以消耗温室气体  $\text{CO}_2$ ,又可以促进氧化脱氢反应的进行,同时生产工业亟需的烯烃等产品,可以实现一举多得的效果。由于丙烷脱氢反应是强吸热反应,受热力学限制,为实现较高的丙烯产量,需要提供较高的反应温度(700 °C 以上)。原则上, $\text{CO}_2$  可作为温和的氧化剂,在引入丙烷脱氢体系后,通过 RWGS 反应消耗丙烷脱氢产生  $\text{H}_2$ ,从而改变反应路径、降低体系温度。

GOMEZ 等<sup>[4]</sup>利用  $\text{CeO}_2$  负载非贵金属 FeNi 或贵金属 NiPt 双金属催化剂,将  $\text{CO}_2$  加氢制  $\text{CO}$  和丙烷氧化脱氢制丙烯两个反应偶联于同一个反应器内进行,可实现 39% 的  $\text{CO}_2$  转化率和 88% 的  $\text{CO}$  选择性。

目前,有效抑制副产物,如:甲烷等的生成、降低催化剂中贵金属用量甚至是非贵金属替代化是 RWGS 或干气重整反应未来的研究重点。另外,RWGS 反应工业化面临的主要问题是实现  $\text{CO}_2$  的高转化率和  $\text{CO}$  的高选择性,同时提高 Cu 基催化剂的高温热稳定性以及贵金属催化剂活性组分的利用效率,这将成为今后的主要研究方向。

## 2 $\text{CO}_2$ 加氢制甲烷

根据目前报道所形成的共识, $\text{CO}_2$  甲烷化反应路径有二:以  $\text{CO}^*$  作为中间体进行加氢反应,随后生成甲烷;或以甲酸盐作为中间体经加氢后生成甲烷<sup>[5]</sup>。SOLIS-GARCIA 等<sup>[6]</sup>报道的 Rh/ZrO<sub>2</sub> 催化  $\text{CO}_2$  甲烷化有两个独立的反应路径(图 2):解离路径,即  $\text{CO}_2$  解离后得到吸附态的  $\text{CO}$  ( $\text{CO}_{\text{ads}}$ ) 与  $\text{H}_2$  活化解离后得到吸附态的  $\text{H}$  ( $\text{H}_{\text{ads}}$ ) 反应生成甲烷,Rh 是活化解离  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2$  的活性位;结合路径,即  $\text{CO}_2$  在  $\text{ZrO}_2$  载体上吸附活化形成碳酸氢盐,进而加氢形成甲酸盐,甲酸盐与  $\text{H}_{\text{ads}}$  反应生成甲烷。由于存在不同的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$  活化位点,多种反应路径亦有可能同时发生。

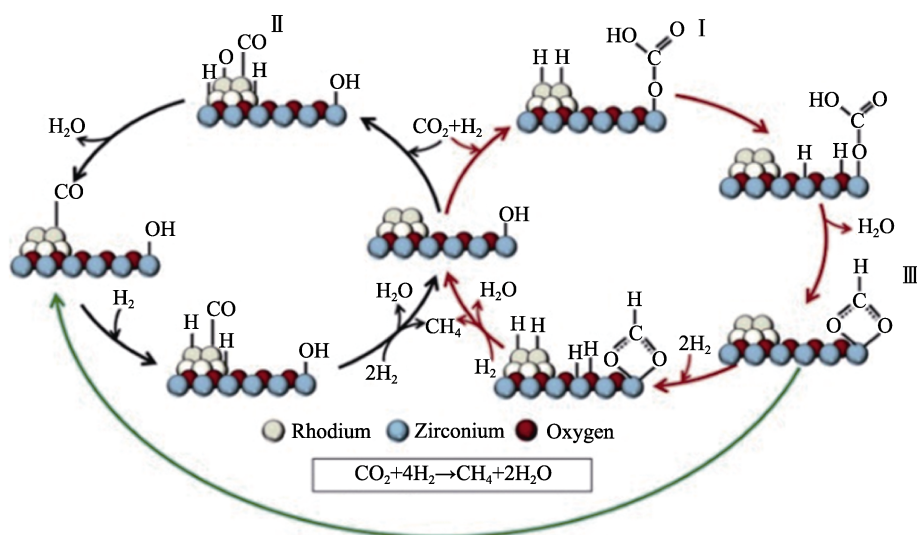


图 2 Rh/ZrO<sub>2</sub> 催化剂上  $\text{CO}_2$  甲烷化路径示意图<sup>[6]</sup>

Fig. 2 Schematic representation of routes for  $\text{CO}_2$  methanation catalyzed by Rh/ZrO<sub>2</sub> catalyst<sup>[6]</sup>

由金属氧化物载体( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 等)负载 Ru、Pd、Rh 或其他过渡金属,如: Ni、Fe、Co 等催化剂上进行的  $\text{CO}_2$  加氢制甲烷(即 Sabatier 反应),虽然在热力学上是有利的,但是由于其受限的 8 电子过程,在动力学上不利于  $\text{CO}_2$  甲

烷化反应的进行。该反应所用催化剂通常受活性金属的种类和组成方式、晶型、粒径大小及金属-载体相互作用的强弱等因素的影响。此外,研究者将注意力集中于贵金属的替代化上,LI 等<sup>[7]</sup>以有机酸辅助浸渍制备了高活性、高稳定性的 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂



用于 CO<sub>2</sub> 加氢制甲烷, Co 物种在高温 H<sub>2</sub> 还原过程中, 在 ZrO<sub>2</sub> 载体表面发生了二次分散, 并形成了新的 Co-ZrO<sub>2</sub> 界面相, 该界面相有利于 CO<sub>2</sub> 的吸附与活化, 使得 CO<sub>2</sub> 转化率和甲烷选择性高达 92% 和 99%, 且催化剂在 300 h 在线连续反应后未失活。通过对有机酸的筛选和分析发现, 柠檬酸辅助制备的 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂性能最为优异。通过测定不同晶型 TiO<sub>2</sub> 作为载体制备的 Co/TiO<sub>2</sub> 催化剂的反应性能<sup>[8]</sup> 来考察载体晶型对 CO<sub>2</sub> 甲烷化产物的分布以及反应路径的影响, 结果发现, 当金红石型 TiO<sub>2</sub> 为载体时, 产物以甲烷为主; 而以锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 为载体时, 所得催化剂活性较低, 且仅有少量 CO 生成。之后, 通过 Zr、K 和 Cs 的改性, 有效改善了催化剂对 CO、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 的吸附能力, 针对性地调控了催化剂表面吸附的碳原子与氢原子个数比。WU 等<sup>[9]</sup> 则报道了无金属组分的氮掺杂石墨烯量子点催化剂用于 CO<sub>2</sub> 加氢制甲烷反应中的性能。当调整边缘处吡啶氮的浓度后, 反应所需温度显著降低, 同时可以得到 60% 以上的 CO<sub>2</sub> 转化率和 55% 以上的甲烷选择性。

在工业生产中, CO<sub>2</sub> 甲烷化可有效减少 CO<sub>2</sub> 的排放, 实现对传统能源和新能源的有效利用。CO<sub>2</sub> 甲烷化反应未来的研究方向是进一步优化反应路线、设计高效的 CO<sub>2</sub> 甲烷化催化剂。但目前缺少对反应路径实验方法和影响反应路径因素的总结和分析, 同时催化剂的组成越来越复杂, 对催化机理的争论越来越大。由于 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应是复杂的多相催化过程, 系统研究反应中催化剂表面中间体的演变和活性位点的失活机理, 才能从机理视角有效优化催化剂的设计, 并提高其催化性能和热稳定性。

### 3 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸

CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸是一个原子经济性反应, 但在常温下, 该反应的吉布斯自由能为正值 (32.8 kJ/mol), 属于热力学不利反应, 只能借助高温高压的反应条件来推动平衡正向移动。不过, CO<sub>2</sub> 分子可充当电子受体或 Lewis 酸, 因此, 可借助电子供体或碱将其活化, 改变反应的吉布斯函数甚至使其小于零, 从而变成热力学有利反应。金属-供电子有机配体均相催化剂可实现 CO<sub>2</sub> 制甲酸反应的高转化率, 但这给分离纯化带来困难且催化活性对配体的变化较敏感, 加之配体高昂的合成成本和易分解等原因导致均相催化剂的应用备受限制。而多相催化体系中载体丰富的表面官能团, 如: 羟基和氧空位等可充当碱性位吸附 CO<sub>2</sub>, 并将其转化为碳酸氢盐物种, 该物种进一步加氢生成甲酸。

LI 等<sup>[10]</sup> 利用 Pd-ZrO<sub>2</sub> 催化剂中 Pd 纳米粒子和

ZrO<sub>2</sub> 还原后产生的氧空位协同作用, 使 CO<sub>2</sub> 和甲烷反应生成甲酸。氧空位的存在不仅促进了 CO<sub>2</sub> 的吸附和活化, 还增大了甲烷的活化程度。金属活性位上也可完成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 的吸附和活化并转化为甲酸, 如 CHATTARAJ 等<sup>[11]</sup> 计算了 Pd<sub>m</sub>Cu<sub>n</sub> ( $m+n=4、8$  或 13) 上甲酸合成的反应路径和能量变化情况, 发现 CO<sub>2</sub> 吸附于 Pd-Cu 活性位上形成单齿结构并快速加氢转变为双齿结构, 最终形成甲酸。

因此, 研发适宜的多相催化剂成为该领域的研究重点, 如 Au、Ru、Pd、Rh 等贵金属基催化剂负载于非金属/金属氧化物、氮掺杂碳材料<sup>[12]</sup>、双金属氢氧化物等载体上 (尤其是将贵金属实现原子级别分散)<sup>[13]</sup>, 可实现较高的催化效率。而将金属络合物锚定在 SiO<sub>2</sub> 等载体上制备的多相催化剂, 相较于传统意义上的均相和多相催化剂, 在催化活性和稳定性上均有所提高 (图 3, 数字为自旋量子数)。

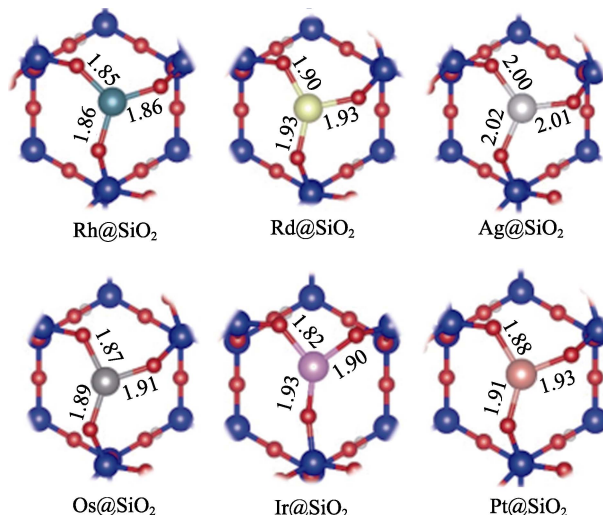


图 3 单分散金属原子锚定在惰性载体 SiO<sub>2</sub> 上的优化结构<sup>[13]</sup>

Fig. 3 Optimized structure of singly dispersed metal atoms anchored on inert support SiO<sub>2</sub><sup>[13]</sup>

FERNANDEZ-MARTINEZ 等<sup>[14]</sup> 将磷配体包裹的 Pd 纳米粒子负载于 TiO<sub>2</sub> 上, 在温和条件下 (CO<sub>2</sub> 分压 1.8 MPa、H<sub>2</sub> 分压 1.8 MPa、反应温度 60 °C), 以 KHCO<sub>3</sub> 水溶液为溶剂, CO<sub>2</sub> 高效催化转化为甲酸盐。无论使用雷尼镍、钨碳催化剂还是 Pd/TiO<sub>2</sub> 负载型催化剂均需使用溶剂和碱性助剂, 这样才能促使生成的甲酸进一步转化成甲酸酯或甲酸盐, 促进反应平衡向右进行。功能性多孔骨架材料, 如: 金属有机骨架材料等的出现, 为该反应提供了巨大的发展空间。利用其骨架上存在的金属位点和有机配体位点协同催化, 以及 Lewis 酸碱对催化活性位的高效活化, 促进 CO<sub>2</sub> 活化并生成甲酸。

通过 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸, 可实现 CO<sub>2</sub> 分子的“全

利用”。因此,深化对  $\text{CO}_2$  活化规律的探究,开发适宜的多相催化体系、降低催化剂组分与产品的分离纯化难度、高效回收利用成本较高的催化剂是企业所关注的焦点。此外,通过改善多相催化体系中的传质和传热性能,深入研究并制备在常温常压下具有较强活性的催化剂,实现对  $\text{CO}_2$  资源的高效利用。

## 4 $\text{CO}_2$ 加氢制甲醇

甲醇是重要的平台化学分子,可作为合成二甲醚、甲醛、醋酸酐、醋酸乙酯、甲胺、烯烃和芳烃等多种化工产品的原料或溶剂,也可直接制备汽油、柴油或直接用于甲醇燃料电池或燃料添加剂等。诺贝尔化学奖得主 OLAH 教授在 2005 年就前瞻性地提出了以  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  为原料的“甲醇经济”理念。而利用太阳能、风能等可再生能源,通过水解制氢来进行  $\text{CO}_2$  加氢制甲醇,是可再生能源“液体封存”的重要途径,也是实现  $\text{CO}_2$  的碳资源化利用的有效方法。通过将  $\text{CO}_2$  有效转化为甲醇,有望真正实现跨越“油气时代”而进入“甲醇时代”<sup>[15]</sup>,同时  $\text{CO}_2$  加氢制甲醇也被认为是“碳中和循环”的关键步骤。

### 4.1 动力学研究

$\text{CO}$  加氢合成甲醇虽然已经工业化逾半个世纪,但由于  $\text{CO}_2$  加氢与  $\text{CO}$  加氢制甲醇存在内在的联系,

所以其反应机理仍存在很多争议之处。

#### 4.1.1 碳源

在相同反应体系下,  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  加氢都可制得甲醇,但同时存在  $\text{CO}_2$  转化为  $\text{CO}$  的反应,因此,对于  $\text{CO}_2$  加氢制甲醇过程中碳源的问题存在争议。随着原位表征技术的应用,大部分学者认为在该过程中  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  同时存在并作为甲醇合成的碳源,但以  $\text{CO}_2$  加氢占主导地位。TU 等<sup>[16]</sup>以  $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2$  共进料合成甲醇,利用瞬态气体诱导使工业  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cu/ZnO}$  催化剂中  $\text{Cu/ZnO}$  活性团簇活化并发生动态转变,从而在反应过程中活性得到极大的增强,反应速率提高了数十倍。这是因为,调整  $\text{CO}_2$  与  $\text{CO}$  进料时的比例致使氧的化学势发生变化,从而驱动  $\text{Cu/ZnO}$  重构、 $\text{Cu-Zn}^{2+}$  活性位数量增加,有利于甲醇合成。

#### 4.1.2 中间态和控速步骤

$\text{CO}_2$  加氢是一个复杂的反应过程,多个基元反应同时发生,形成多种中间体。在反应过程中采用不同的催化剂,其反应途径和中间态各异。对  $\text{Cu}$  基催化剂而言,其在  $\text{CO}_2$  加氢制甲醇反应中的过渡产物为甲酸盐或甲氧基化合物,之后该中间产物的加氢是整个过程的控速步骤<sup>[17]</sup>,通过氢原子氢化反应中间体进而合成甲醇(图 4)。

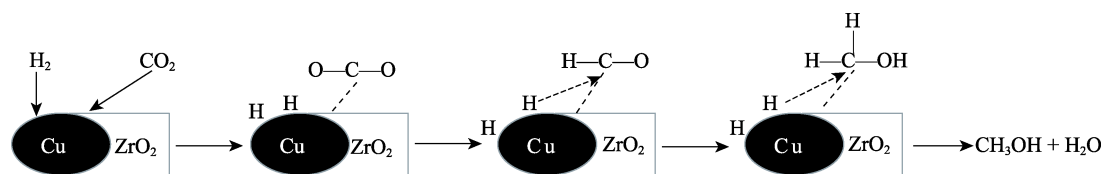


图 4  $\text{CO}_2$  加氢制甲醇反应机理示意图<sup>[17]</sup>

Fig. 4 Reaction mechanism schematic diagram of  $\text{CO}_2$  hydrogenation to methanol<sup>[17]</sup>

#### 4.1.3 反应活性中心

以  $\text{Cu}$  基催化剂为例,其主要活性组分为  $\text{Cu}$ ,其主要作用是对  $\text{H}_2$  进行解离吸附与活化,但对于活化位点以及  $\text{Cu}$  的价态观点各异。一些学者认为,  $\text{CO}_2$  加氢制甲醇反应中  $\text{Cu}$  基催化剂的活性成分是  $\text{Cu}^0$  和  $\text{Cu}^+$ ,而另一些学者认为  $\text{Cu}^0$  是  $\text{Cu}$  在反应中的唯一活性价态。相关研究虽然可部分证明各自的观点,但均存在一定的局限性。此外,一部分学者还认为要从催化剂的整体出发来考虑活性中心的问题,而不能把  $\text{Cu}$  组分从整个催化剂中单独剥离出来,氧化物载体也会提供  $\text{CO}_2$  吸附和活化位点,从而直接参与反应。

### 4.2 热力学研究

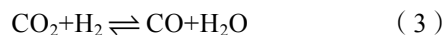
$\text{CO}_2$  加氢制甲醇的反应体系中,排除生成烷烃和较高碳醇等副反应,主要反应式如下:



$$\Delta H_r(298 \text{ K}) = -49.01 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_r(298 \text{ K}) = -90.00 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_r(298 \text{ K}) = -49.43 \text{ kJ/mol}$$

反应(1)~(3)均为放热反应,同时反应(1)和(2)均为熵减反应(即  $\Delta S < 0$ ),所以低温、增压有利于平衡向右移动。但反应(3)为等分子反应,所以反应压力对平衡的影响很小。由于受热力学平衡的制约,  $\text{CO}_2$  单程转化率较低(约 20%),但如果采用尾气循环工艺,  $\text{CO}_2$  总转化率可成倍提高。从提高甲醇选择性角度考虑,对所用催化剂的要求较高,其不仅能吸附和活化  $\text{CO}_2$ ,还应在反应起始阶段保持  $\text{CO}_2$  分子中  $\text{C-O}$  键的完整。

### 4.3 催化剂研究进展

$\text{CO}_2$  加氢合成甲醇所用催化剂主要是以贵金属

或过渡金属,如:Rh、Pd、Pt、Au、Cu、Zn、Co、Zr、Mn、Y、Ga等作为催化剂的活性组分,将其负载于各种氧化物、分子筛、碳材料等载体上制得<sup>[18]</sup>。

#### 4.3.1 贵金属基催化剂

Rh、Pd、Pt、Ru等贵金属由于低温下能产生氢溢流、提高活性氢的浓度,所以有利于加氢反应。贵金属基催化剂一般与ZnO、ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等结合使用,活性组分为金属位点或双金属合金如PdZn、RhZr<sub>2</sub>、PdGa等,在反应中具有极高的甲醇选择性(接近100%),同时CO<sub>2</sub>转化率高于10%,而甲酸盐是主要中间产物。由于贵金属价格极高,导致催化剂价格高升,生产成本高昂。

随着催化剂制备技术的发展,单原子催化剂、合金催化剂等的不断涌现极大地降低了贵金属的用量,从而降低了生产成本<sup>[19]</sup>。CHEN等<sup>[20]</sup>联合制备了金属有机框架材料MIL-101包裹Pt的单原子催化剂,在CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇反应中显示出优异的催化性能。由于Pt原子实现了原子级别的分散,其与O协作形成了高效活性中心,在*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂、150℃低温条件下,甲醇选择性高达90.3%。NIE等<sup>[21]</sup>构筑了SiO<sub>2</sub>负载Pd-Cu双金属催化剂,结合密度泛函理论(DFT)计算和实验结果发现,适当配比的Pd-Cu合金有利于配位不饱和Pd原子暴露在表面,使其优先吸附、活化CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>分子,从而促进CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇。同时还发现,反应中产生的少量水(摩尔分数0.03%)通过降低O—H键形成的能垒、改变控速步骤,最终促进了甲醇合成。

#### 4.3.2 Cu基催化剂

Cu基催化剂因具有分散度高、热稳定性好、活性好、成本低等优点而被广泛应用。为提高Cu基催化剂的催化性能,需引入适当的助剂(B等非金属、Pd等贵金属、K等碱金属、Ga等其他金属)和载体(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及SiO<sub>2</sub>等惰性载体,或具有氧化还原性质、可提供氧缺位的载体,如ZnO、ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>和Zn-Zr-O、Mg-Ti-O、Ce-Zr-O等多元载体,以及钙钛矿、水滑石、石墨烯等新型载体)来修饰活性组分Cu<sup>[22]</sup>。其中,助剂起到调节Cu物种结构的作用,使Cu的分散度、Cu的电子状态、Cu与载体的相互作用及载体的性质发生变化,从而改变其催化性能。因此,在Cu基催化剂中助剂的添加也是重要的研究内容。

林敏等<sup>[23]</sup>以硅质骨架结构介孔分子筛SBA-15为载体,采用浸渍法合成了CuO-ZnO/SBA-15系列催化剂,通过在CuO-ZnO体系中引入MnO<sub>2</sub>和ZrO<sub>2</sub>助剂,发现ZrO<sub>2</sub>的加入增强了碱性位点的强度、提高了氧空位浓度,有助于催化剂活性和甲醇选择性

的提高;金属氧化物的添加改变了SBA-15的孔径和比表面积,促进了Cu的高度分散。CHEN等<sup>[24]</sup>以La修饰SBA-15,负载Cu后催化CO<sub>2</sub>加氢制甲醇,发现Cu-LaO<sub>x</sub>界面的形成对甲醇的生成起关键作用,甲醇选择性可达81.2%且催化剂稳定运行100h以上未见失活。助剂还可充当反应所需活性位,影响反应动力学进而改变反应路径。YAO等<sup>[25]</sup>探讨了Cu-In-Zr-O三元催化剂中的活性位点在CO<sub>2</sub>加氢制甲醇中的协同作用。具体来说,CO<sub>2</sub>分子强吸附于具有缺陷结构的In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>位点,与此同时产生的巨大能垒抑制了CO<sub>2</sub>解离为CO,之后,其与邻近的Cu位点上的活性氢原子结合产生甲酸酯中间体,此步可能是限速步骤,是由CO<sub>2</sub>在氧空位上的强吸附所致。甲酸酯中间体进一步加氢和脱氧形成甲氧基中间体,表面组分中不断加入氢原子会削弱C—O键的强度,使其更易发生键解离,从而形成甲氧基组分,最后是甲氧基组分的加氢解吸生成甲醇,最终实现了甲酸-甲氧基-甲醇的反应路径。

对于Cu基催化剂载体的考察也是研究者关注的焦点,载体的作用主要为:(1)作为骨架支撑活性组分;(2)分散活性组分、增加活性位数目;(3)与活性组分产生相互作用,稳定活性位,提高其活性。RO等<sup>[26]</sup>重点探讨了Cu-ZrO<sub>2</sub>界面位点对CO<sub>2</sub>加氢制甲醇的影响,发现界面处金属物种为Cu<sup>0</sup>和Zr<sup>4+</sup>,且界面处甲醇合成速率要高出其他区域数十倍。FANG等<sup>[27]</sup>以Mg-Al层状双金属氢氧化物(LDH)负载Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>催化剂并用于CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇,与未负载催化剂相比,其比表面积和Cu的分散度分别提高了4.3倍和2.9倍,甲醇选择性(78.3%)也较CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂提高了14.4%,CO<sub>2</sub>转化率提高了50%(反应温度为250℃、反应压力为3MPa、空速为2000h<sup>-1</sup>)。

#### 4.3.3 双金属固溶体氧化物催化剂等其他新型催化剂

提高甲醇的选择性是CO<sub>2</sub>加氢最大的挑战,如:Cu基催化剂的突出问题是甲醇选择性较低(50%~60%),加之反应中产生的水会加速Cu基催化剂的烧结失活。WANG等<sup>[28]</sup>开发了双金属固溶体氧化物催化剂(ZnO-ZrO<sub>2</sub>),该固溶体独特的结构可同时提供双活性中心Zn和Zr,H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>分别在其上吸附与活化,且在CO<sub>2</sub>加氢过程中表现出较强的协同作用,最终形成表面HCOO\*和H<sub>3</sub>CO\*活性中间物种,实现了CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇,同时CO<sub>2</sub>单程转化率超过10%,甲醇选择性高达90%。此外,该催化剂还具有一定的抗硫能力和极好的耐烧结稳定性,避免了原料气含硫而造成催化剂中毒失活(Cu基催化剂要求原料气含硫量低于5×10<sup>-7</sup>),在线反应500h无失活。在此基础上,该团队进一步制备了高

性能的  $\text{MaZrO}_x$  ( $\text{Ma} = \text{Cd}, \text{Ga}$ ) 固溶体用于  $\text{CO}_2$  加氢制甲醇<sup>[29]</sup>, 固溶体中不同金属氧化物之间较强的协同作用促进了  $\text{H}_2$  的异裂解离, 在较高空速下仍保持 80% 以上的甲醇选择性。

ZHANG 等<sup>[30]</sup>以 Zr 基金属有机框架材料 MOF-808 为平台, 通过 Zn 修饰后成功构建了具有双功能活性中心的 MOF-808-Zn 催化剂, 发现其在  $\text{CO}_2$  加氢合成甲醇反应中展现出优异的催化活性, 甲醇选择性高达 99%、空时产量为  $190.7 \text{ mg}/(\text{g}_{\text{Zn}} \cdot \text{h})$ , 催化剂在线稳定运行超过 100 h。X 射线吸收光谱 (XAS) 和电子密度差谱分析表明, 该催化剂的反应活性位点为  $\text{Zn}^{2+}-\text{O}-\text{Zr}^{4+}$ , 而并非  $\text{ZnO}$  团簇; 另外,  $\text{H}_2$  程序升温脱附和氢同位素示踪实验表明,  $\text{H}_2$  分子在  $\text{Zn}^{2+}$  位点吸附和活化, 而  $\text{CO}_2$  程序升温脱附实验则充分说明了配位不饱和的  $\text{Zr}^{4+}$  位点对于  $\text{CO}_2$  分子吸附和活化的重要性; 通过原位漫反射傅里叶变换红外光谱进一步揭示了反应中间体为吸附的甲酸根。

#### 4.4 催化剂制备方法

$\text{CO}_2$  加氢制甲醇催化剂的常用制备方法有共沉淀法、固相合成法、低温燃烧合成法、浸渍法以及溶胶-凝胶法等。

近年来, 一些新的催化剂制备方法应运而生。WANG 等<sup>[31]</sup>以蒸氨法制得  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  催化剂并应用于  $\text{CO}_2$  加氢制甲醇反应中, 其极高的  $n(\text{Cu}^+)/n(\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)$  (即表面 1 价 Cu 原子个数与表面可还原 Cu 物种总原子个数之比) 使得  $\text{CO}_2$  转化率高达 28% (接近反应条件下的平衡转化率), 连续反应 120 h 后催化剂仍未见明显失活。LI 等<sup>[32]</sup>借助水溶性有机溶剂处理合成了  $(\text{CuZn})_{1-x}\text{Ga}_x\text{-CO}_3$  层状双氢氧化物纳米片, 并以此为前驱体制备了  $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Ga}$  催化剂, 大大提高了 Cu 的分散度和比表面积, 其加氢催化活性远高于传统 Cu 基催化剂。DING 等<sup>[33]</sup>使用氨基酸络合法制备  $\text{CuO-La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  催化剂, 由于氨基酸不同的碳链长度和官能团性质, 所制备的催化剂显示出不同的形貌、比表面积、Cu 分散度、表面酸碱位数量和强度等。其中, L-谷氨酸具有两个亲水羧基和中等长度的碳链, 以其为络合剂所制备的  $\text{CuO-La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  催化剂具有优异的表面  $\text{H}_2$  活化性能、丰富的表面碱性位, 以及较大的  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^0$  比表面积, 而这些特性赋予该催化剂在甲醇合成反应中良好的催化性能, 在 2.2 MPa、220 °C、 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}_2) = 2$ 、气时空速为  $3000 \text{ h}^{-1}$  条件下, 甲醇选择性和产量可达 87.9% 和  $120 \text{ mg}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ , 催化剂在线稳定运行超过 144 h。YANG 等<sup>[34]</sup>使用火焰喷雾热解法制备了  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2$  催化剂, 在瞬间淬火工艺过程中的极高温度 (2000 °C) 下生成亚稳四方相  $\text{ZrO}_2$ , 同时增强了金属-载体的相

互作用, 其  $\text{CO}_2$  加氢制甲醇活性是传统  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2$  催化剂的 3 倍。DONG 等<sup>[35]</sup>以沉淀-还原法制备了  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$  催化剂, 在共沉淀过程中  $\text{NaBH}_4$  作为还原剂加入会显著提高所得催化剂中碱性位的数量和强度, 有利于甲醇的合成。GUO 等<sup>[36]</sup>则通过等离子体电子蚀刻技术制备了  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{CeO}_2$  三元催化剂, 并用于  $\text{CO}_2$  加氢合成甲醇。结果表明, 由于等离子体沉积, 催化剂具有活性 Cu 纳米颗粒镶嵌于金属氧化物基底的“篱笆”特殊结构, 因而显著提高了催化剂的比表面积和 Cu 分散度, Cu 物种的还原度和与载体的相互作用明显增强。更为突出的是, 电子轰击使  $\text{CeO}_2$  产生了数量可观的氧空缺, 对 Cu、Zn 和  $\text{CeO}_2$  之间相互作用的增强极为有利。于是,  $\text{CO}_2$  分子优先吸附于  $\text{CeO}_2$  的氧空缺位并形成碳酸盐物种, 在 260 °C 下甲醇空时产量可达  $162.7 \text{ mg}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ , 是传统催化剂的 1.5 倍。

目前,  $\text{CO}_2$  加氢制甲醇工艺实现大规模工业化生产仍存在诸多问题需要解决, 如: Cu 基催化剂活性中心结构争议不断、催化剂稳定性较低等。因此, 结合产业政策和经济形势, 实现  $\text{CO}_2$  加氢制甲醇技术产业化的瓶颈在于高效可再生能源制氢技术和高选择性、高活性  $\text{CO}_2$  加氢制甲醇催化体系的研发。

## 5 $\text{CO}_2$ 加氢制碳氢化合物

在“双碳”目标的要求下,  $\text{CO}_2$  催化加氢合成基本的化工原料是  $\text{CO}_2$  资源化利用的重要途径。烷烃和烯烃尤其是低碳烯烃 (乙烯、丙烯和丁烯) 是现代化学工业的基石。该类碳氢化合物的传统合成严重依赖于石油、天然气和煤炭等化石资源, 而  $\text{CO}_2$  催化加氢合成烷烃、烯烃和芳香烃等则是一条新兴的绿色环保路线。 $\text{CO}_2$  热催化加氢为碳氢化合物有两种途径: 一种是费托合成路线 (受 Anderson-Schulz-Flory 规则限制因而产物分布较广)<sup>[37]</sup>; 另一种是甲醇中间体路线 (可以突破产物分布和热力学平衡的限制)。Fe 基催化剂是常用的费托合成催化剂, 其成本低廉且对烯烃具有较高的选择性, 因而, 在该反应中受到研究人员的广泛关注。

WEI 等<sup>[38]</sup>制备了  $\text{Na-Fe}_3\text{O}_4/\text{HZSM-5}$  复合催化剂, 将  $\text{CO}_2$  高效转化为  $\text{C}_5\sim\text{C}_{11}$  碳氢化合物 (选择性 78%),  $\text{CO}_2$  转化率可达 22%, 甲烷选择性仅为 4%。但 Fe 基催化剂活性低、烯烃产物分布较宽, 大大限制了其工业应用。部分研究者致力于金属氧化物/沸石复合催化剂的研发, 利用  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnAlO}_x$  和  $\text{ZnZrO}_x$  等催化  $\text{CO}_2$  加氢生成甲醇, 然后在沸石组分上 (SAPO-18、SAPO-34、ZSM-5) 将甲醇转化为低碳烃或芳烃等<sup>[39]</sup>。



### 5.1 CO<sub>2</sub> 加氢制烷烃

CO<sub>2</sub> 加氢制烷烃可通过低碳烯烃加氢或聚合加氢完成。WANG 等<sup>[40]</sup>设计合成了 Fe-Zn-Zr@HZSM-5-Hbeta 双壳层核-壳催化剂, 将 CO<sub>2</sub> 直接转化为异构烷烃, 其 C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub> 等异构烷烃选择性可达 81.3%。高新华等<sup>[41]</sup>采用溶剂热法和离子交换法制备了 K-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 Ni-AlMCM-41 串联催化剂, 发现 CO<sub>2</sub> 首先在 K-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 上生成低碳烯烃, 然后其在 Ni-AlMCM-41 的酸性位点发生聚合、加氢等反应最终转化为高碳烃。WANG 等<sup>[42]</sup>开发了 GaZrO<sub>x</sub>/H-SSZ-13 复合催化剂, 其 CO<sub>2</sub> 转化率为 43.4%、丙烷选择性高达 79.5%、丁烷选择性 9.9%, 催化剂稳定运行 500 h 后未见失活。实验和理论计算发现, 在 ZrO<sub>2</sub> 中掺入适量的 Ga 时可产生高浓度的表面氧空位, 从而导致适度的 CO<sub>2</sub> 吸附强度, 更多的 HCOO\* 和 CH<sub>3</sub>O\* 中间体促进了甲醇的形成; 另外, H-SSZ-13 具有大量强酸位点, 有效抑制了所形成的甲醇在高 H<sub>2</sub> 压力下转化为芳烃及芳烃循环, 同时利于烯烃循环, 避免了乙烯和乙烷的生成。

### 5.2 CO<sub>2</sub> 加氢制烯烃

关于反应路径和反应机理的研究, NIE 等<sup>[43]</sup>通过利用 DFT 计算 CO<sub>2</sub> 加氢反应中 Cu-Fe 双金属催化剂上乙烯的合成机理(图 5)后发现, CH\* 是生成甲烷和乙烯的活性中间物, 其中, 两个 CH\* 物种通过 C—C 偶联后进一步加氢为乙烯。即在 Cu-Fe(100)晶面处反应所遵循的路径为 CO<sub>2</sub>\* → HCOO\* → HCOOH\* → HCO\* → HCOH\* → CH\*, 其中 HCOO\* → HCOOH\* 和 HCO\* → HCOH\* 两步为反应控速步骤(图 5, 数字为 ZPE 校正的势垒, 单位为 eV)。

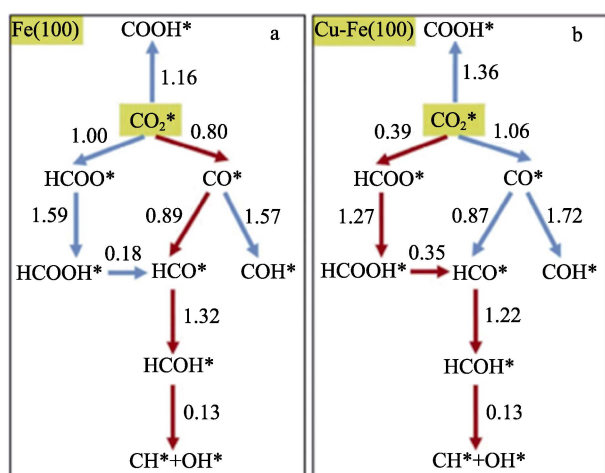


图 5 Fe-Cu 双金属催化剂上的 C—C 偶合示意图<sup>[43]</sup>

Fig. 5 Schematic diagram of C—C coupling on Fe-Cu bimetallic catalyst<sup>[43]</sup>

在动力学上虽然形成甲烷较乙烯更有利, 但 Cu-Fe 双金属催化剂因产生较高的 CH<sub>2</sub>\* 加氢能垒,

显著抑制甲烷的形成从而促进 C—C 偶联和 CH—CH\* 转化为乙烯。对单金属催化体系来说, 反应路径截然不同, 如 Fe(100) 晶面上 CH\* 的形成遵循 CO<sub>2</sub>\* → CO\* → HCO\* → HCOH\* → CH\*。因此, 双金属催化体系可降低 CO<sub>2</sub> 转化的反应能垒, 改变反应路径从而调节乙烯进一步加氢为乙烷等高值产物。

在 Fe 基催化剂的改性方面, 构建了 Co-Fe 合金碳化物催化剂体系<sup>[44]</sup>和 NaFeZr-MOR 分子筛催化剂体系<sup>[45]</sup>, 实现了低碳烯烃的高效合成, 同时揭示了过程中活性位的动态演变和动态限域效应。此外, 以 Ba 和 Na 作为助剂<sup>[46]</sup>, 通过增强 FeC<sub>x</sub> 活性位的抗水气氧化能力, 进一步促进了 CO<sub>2</sub> 转化率(38%)和低碳烯烃选择性(66.1%)。SINGH 等<sup>[47]</sup>将碳纳米管加入到 Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-ZnO 催化体系中, 利用其表面的供电子效应和大量海格碳化铁的存在, 有效地抑制了反应过程中甲烷和 CO 的生成, 极大提高了烯烃(C<sub>5</sub>~C<sub>8</sub>)选择性。由于 Fe 基催化剂在催化 CO<sub>2</sub> 加氢合成 C<sub>5</sub>~C<sub>8</sub> 重烯烃过程中甲烷的生成会极大地影响烯烃产率<sup>[48]</sup>, 所以, 甲烷形成机理的探讨和调控就显得尤为重要。ZHANG 等<sup>[48]</sup>聚焦 Fe 基催化剂中活性组分(Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>)对甲烷生成的影响。通过对 Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> 进行表面疏水改性, 结合原位光谱表征及理论计算, 阐明了滞留于 Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> 疏水表面处的水气限制了 CO<sub>2</sub> 的活化及增大了 C—C 偶联的键能, 使得该反应条件温和、反应产物易得、稳定性好以及反应效率高。

在甲醇中间体合成烯烃所用催化剂研发方面, GAO 等<sup>[49]</sup>通过复合甲醇合成双金属催化剂(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>)和甲醇制烯烃催化剂(SAPO-34), 使 CO<sub>2</sub> “选择加氢”定向转化为乙烯和丙烯, 其选择性高达 80%~90%、CO<sub>2</sub> 转化率接近 20%。LIU 等<sup>[50]</sup>将尖晶石结构 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 SAPO-34 复合, 利用 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面氧空位活化 CO<sub>2</sub> 分子, 所形成的甲醇在 SAPO-34 上脱水偶联为烯烃, 370 °C 下一步将 CO<sub>2</sub> 高选择性转化为 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烯烃(86%), CO<sub>2</sub> 转化率为 13%。

### 5.3 CO<sub>2</sub> 加氢制芳香烃

由于芳香烃的高不饱和度和复杂结构, 加之反应过程中存在较高的 C—C 耦合势垒, 甚至还伴随许多竞争反应的限制, 所以与烯烃、烷烃等产品相比, 芳香烃产物的合成体系较为复杂。近年来, 在 CO<sub>2</sub> 催化加氢制备高附加值芳烃产物方面取得了突破性进展。多项研究表明, 在串联催化过程中, 金属氧化物、Fe 基催化剂等与分子筛间的组装方式、活性组分之间的协同作用、分子筛的孔结构及表面酸性以及反应条件均对产物分布影响显著。

NI 等<sup>[51]</sup>将 ZnAlO<sub>x</sub>-ZSM-5 用于 CO<sub>2</sub> 加氢合成芳烃的反应, 芳烃选择性达 73.9%, 同时甲烷选择性极低(0.4%), CO<sub>2</sub> 转化率为 9.1%。在该催化体系



中, 甲醇和二甲醚等通过甲酸盐中间体在  $\text{ZnAlO}_x$  表面发生加氢反应而得到, 之后扩散至临近的 H-ZSM-5 经脱水、偶联反应并最终形成芳烃。LI 等<sup>[52]</sup>将  $\text{ZnZrO}$  固溶体和 H-ZSM-5 分子筛进行合理组合, 使芳香烃选择性进一步提升至 78%,  $\text{CO}_2$  转化率也增至 14%。结果还发现,  $\text{ZnZrO}$  固溶体有利于  $\text{CO}_2$  耦合加氢反应, 且反应过程中产生的水气及提高  $\text{CO}_2$  浓度对芳烃的生成有较大的促进作用, 除此之外, 两者存在于反应体系中还能抑制芳烃缩聚为多环芳烃, 提高了复合催化剂的稳定性。

在  $\text{CO}_2$  加氢制烯烃、异构烷烃、汽油和芳香烃等碳氢化合物领域中已经进行了大量的研究, 但工业生产过程中还有诸多未解决的问题。无论采用费托过程还是甲醇过程, 都产生较多的副产物, 如甲烷和  $\text{CO}$ , 所以, 如何降低副产物的选择性成为亟待解决的问题。另外, 分子筛催化剂会发生积炭而导致活性位被覆盖以及副产物增多, 所以需调控分子筛催化剂的孔道结构和表面酸性位点以降低催化剂积炭速率、延长催化剂的寿命。由于从  $\text{C}_1$  产物到多炭产物需要经过  $\text{C}-\text{C}$  偶联反应过程, 所以该类串联催化体系的构建及活性组分间的良好匹配是实现目标产物高选择性的重要条件, 而研发多功能催化剂进行耦合反应可提高多碳碳氢化合物的选择性和低碳烯烃的产率。

## 6 $\text{CO}_2$ 羧基化/环化反应制精细化学品

相较于加氢过程需要较高的能量输入, 从  $\text{CO}_2$  出发合成羧酸(酯)或碳酸酯等精细化学品所需的能量较低, 其能量利用率和经济性较高。而且,  $\text{CO}_2$  价廉易得且无毒, 在有机合成反应中是理想的羰基/羧基源。此外, 从反应热力学和能量利用角度考虑, 将  $\text{CO}_2$  与环状物、烯烃、炔烃等反应可降低反应能垒, 间接地促进  $\text{CO}_2$  活化以提高其转化率。所以, 通过环化反应构建含羰基杂环化合物, 或以  $\text{CO}_2$  作为羧基化试剂整体插入  $\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{C}$  和  $\text{C}-\text{N}$  等化学键, 合成聚碳酸酯、羧酸、氨基甲酸酯等精细化学品, 是绿色化高效利用  $\text{CO}_2$  的典范。

从  $\text{CO}_2$  与环氧化物出发合成环状碳酸酯是  $\text{CO}_2$  羧基化最广泛的应用。某些环氧化物具有非常强的环张力, 同时  $\text{C}-\text{O}$  键具有很强的极性, 使其化学性质较活泼。热驱动多相催化  $\text{CO}_2$  环加成反应的催化剂主要有含氮或含磷化合物固载化催化剂、无机金属氧化物及其盐类、离子交换树脂和碳基材料等。张源萍等<sup>[53]</sup>合成了一系列介孔蜜勒胺材料并用于 1,4-丁二醇二缩水甘油醚与  $\text{CO}_2$  的环加成反应中, 由于催化剂比表面积增大, 其催化活性显著提高,

在 130  $^{\circ}\text{C}$ 、2.0 MPa 条件下, 1,4-丁二醇二缩水甘油醚转化率为 99.3%、环碳酸酯选择性为 99.5%。在合成多功能酸-碱多相催化剂方面, LIU 等<sup>[54]</sup>简易合成多功能 Fe 掺杂多孔材料并用于  $\text{CO}_2$  环化反应, 酸碱活性位、骨架 Fe 和聚二烯丙基二甲基氯化铵协同催化, 使  $\text{CO}_2$  高效转化为环状碳酸酯, 环氧氯丙烷转化率为 97.4%、氯丙烯碳酸酯选择性为 92.9%。LIU 等<sup>[55]</sup>在温和条件下合成了一种高效的非均相催化剂  $\text{Salen-Cu(II)}@MIL-101(\text{Cr})$ , 并用于  $\text{CO}_2$  环加成反应。这种双活性中心体系可使  $\text{CO}_2$  捕获和转化发生于同一过程中, 常温、常压下碳酸丙烯酯产率达 87.8%。DAI 等<sup>[56]</sup>以乙烯基功能化的金属卟啉和季磷盐作为单体制备了一种新型多孔有机聚合物 ( $\text{POP-PBnCl-TPPMg}_x$ ), 在进行  $\text{CO}_2$  捕集和环加成反应时, 所得材料同时含有的 Lewis 酸和 Lewis 碱活性位点在分子水平上实现了结合与协同。

关于  $\text{CO}_2$  作为羧化试剂直接合成碳酸二酯的相关报道也较多, 所用多相催化剂主要有负载型金属有机化合物催化剂、杂多酸催化剂、负载金属催化剂和金属氧化物催化剂等<sup>[57]</sup>。对负载型催化剂来说, 由于载体优良的分散性能和机械/热稳定性, 金属或金属氧化物活性位增多、抗失活能力增强, 所以是该反应的研究焦点。如负载 Cu 基催化剂, 高分散的 Cu 在表面, 以  $\text{Cu}^0$ 、 $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  形式存在且均为催化活性中心。对该类催化剂, 表面 Lewis 酸碱位和氧空位在催化  $\text{CO}_2$  和醇合成碳酸二酯的反应中起到非常重要的作用。 $\text{CO}_2$  经羧基化反应还可合成其他精细化学品。如  $\text{CO}_2$  与环氧化物共聚直接合成具有生物降解性的脂肪族聚碳酸酯<sup>[57]</sup>, 拓宽了该类聚合物的绿色应用范围。为了提高催化剂的比表面积等性质, 增加其循环使用能力, 提高产物的热力学和力学性能, 一系列有机金属基负载型催化剂(本质是将活性组分负载于无机或高分子载体上), 如: 介孔  $\text{MgO}$  负载 Ag 纳米颗粒所制备的催化剂, 成功地用于该反应中<sup>[58]</sup>, 使反应温度得到提高、反应时间得以延长, 从而获得耗能低且稳定性高的主产物, 同时副产物收率显著降低, 最终提高了主产物热力学性能。又如: 以  $\text{CO}_2$  作为羧基化试剂, 与不饱和烃直接反应(将其插入到端基炔烃的  $\text{C}-\text{H}$  键)是制备丙烯酸(酯)、丙炔酸类化合物的新颖方法<sup>[58]</sup>。但由于该反应的重点在于  $\text{CO}_2$  和乙烯、炔烃等分子的活化, 为降低  $\text{CO}_2$  的活化能, 一般需要借助  $\text{CO}_2$  与金属有机络合物的配位, 才能促使  $\text{CO}_2$  进一步转化, 反应多使用均相催化剂来提高反应效率。而多相催化体系往往具有反应条件苛刻以及需要可溶性的共催化剂等缺点, 所以, 开发高性能多相催化剂

用于该反应的空间很大。

除可和环氧化物或不饱和烃发生羧化反应外, CO<sub>2</sub> 还可与多种有机物进行羧化反应。WU 等<sup>[59]</sup>在均相、多相催化剂融合策略的启发下, 通过 1,10-菲啰啉配体在 CuAlO<sub>x</sub> 表面聚合, 制备出氮掺杂碳膜“固体配体”修饰的均相-多相融合纳米 Cu 基催化剂(图6), 成功实现二甲胺和 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 可控合成 DMF, 同时有效避免了产物进一步催化加氢为三甲胺。

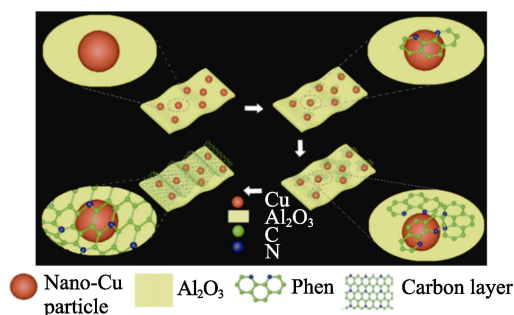


图6 碳包覆铜催化剂生成示意图(氮掺杂碳层可以在氢存在下由 CuAlO<sub>x</sub> 和 1,10-菲啰啉在原位反应生成)<sup>[59]</sup>

Fig. 6 Illustration of carbon coated copper catalyst generation (The nitrogen doped carbon layers can be generated *in situ* by reaction of CuAlO<sub>x</sub> and 1,10-phenanthroline in the presence of hydrogen)<sup>[59]</sup>

CO<sub>2</sub> 羧基化/环化反应还局限于实验室研究阶段, 其工业化推广的关键在于开发高效催化剂和探索合适的反应条件, 即高效催化剂需要同时具备 Lewis 酸/碱位点, 用于活化环氧化合物和 CO<sub>2</sub> 分子等。此外, 反应体系需有利于 CO<sub>2</sub> 的扩散和在液相中浓度的提高, 在此过程中设计有利于气相扩散的新型反应器尤为重要。LYU 等<sup>[60]</sup>设计了一种新型的气体扩散电极结构, 将高度分散的酞菁钴 (CoPc) 分子限制在氧化石墨烯 (GO) 纳米片中 (CoPc@GO)。受益于纳米封闭结构中 CO<sub>2</sub> 的加速扩散和电荷传输, 所设计的电极实现了 (481.65±12.50) mA/cm<sup>2</sup> 的高 CO<sub>2</sub> 电流密度和超过 64% 的 CO<sub>2</sub> 阴极能量效率。CO<sub>2</sub> 传输动力学和分子动力学模型模拟结果证实了 CO<sub>2</sub> 的加速扩散, 而理论计算则揭示了 CO<sub>2</sub> 在密闭空间内活化的能量障碍降低。通过多重功能协同作用, 实现温和条件下 CO<sub>2</sub> 羧基化/环化反应的高效催化转化。另外, 在 CO<sub>2</sub> 资源化利用更加绿色环保的前提下, 避免反应在高温高压下进行的弊端、提高催化剂的利用率、降低副产物的生成, 仍是当前亟需解决的问题。

## 7 CO<sub>2</sub> 转化为其他含氧化合物

### 7.1 CO<sub>2</sub> 加氢制乙醇及多元醇

燃料乙醇作为重要的清洁能源, 是化石燃料的最佳替代品之一。以 CO<sub>2</sub> 为碳源, 通过热催化加氢

合成乙醇是具有应用前景和市场潜力的新途径。从反应机理来看, 部分学者认为, CO<sub>2</sub> 分子首先吸附于金属活性位并解离为 CO 中间体, 之后氢原子与 CO 中间体反应并形成最终的乙醇。更多的学者倾向于 CO<sub>2</sub> 直接加氢为甲醇, 甲醇经同系化反应后变为乙醇。从热力学角度来看, CO<sub>2</sub> 加氢制乙醇的焓变为负值, 属于放热反应, 且反应的平衡常数较大, 有利于乙醇生成。但该反应对催化体系的要求较苛刻, 如催化剂需具备双活性位点协同催化来完成 CO<sub>2</sub> 活化和 C—C 耦合, 极大地增加了反应的难度。CO<sub>2</sub> 加氢制乙醇所用催化剂主要有贵金属, 如: Rh 基、Ru 基、Pt 基催化剂以及非贵金属, 如: Cu 基、Fe 基、Co 基催化剂, 其中, 贵金属催化剂虽然活性和乙醇选择性较高, 但催化剂高昂的价格限制了其在工业生产中的广泛应用。而非贵金属催化剂在低温下的性能较差, 且较高的反应温度促进了副反应, 如: 逆水煤气反应的发生, 使副产物 CO 等增多, 产物分布较广。

众多学者致力于贵金属催化剂的改性研究。BAI 等<sup>[61]</sup>精心设计了高度有序的 Pd-Cu 纳米催化剂负载于纳米 TiO<sub>2</sub> 上, 实现了高达 92.0% 的乙醇选择性。机理研究发现, CO<sub>2</sub> 分子吸附活化后形成的 CO\* 加氢为 HCO\* 是整个反应的决速步骤。WANG 等<sup>[62]</sup>采用独创的 Fe-Cu 复合多功能催化剂将 CO<sub>2</sub> 转化为乙醇, 通过对催化组分界面性质和空间组合方式的调控, 获得优异的乙醇选择性和单程 CO<sub>2</sub> 转化率。该多功能催化剂易于制造、再生和回收, 适合工业化应用, 还能够丰富 CO<sub>2</sub> 在可再生化学合成中经济利用的视野。

在非贵金属催化剂研究方面, 郑晋楠等<sup>[63]</sup>采用柠檬酸络合法合成了一系列 LaCo<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 钙钛矿型复合氧化物前驱体, 还原后得到 Co/La-Ga-O 复合氧化物催化剂, 并用于 CO<sub>2</sub> 加氢直接合成乙醇的反应中。结果显示, 由于 Co<sup>0</sup> 和 Co<sup>δ+</sup> 的协同作用, 加之 Ga 的掺杂可抑制甲烷的形成, 促进乙醇的生成, 因此, 该催化剂对生成乙醇具有很高的选择性, 液相产物中的乙醇质量分数可达 88.1%, CO<sub>2</sub> 转化率为 9.8%。

由于 Mo<sub>2</sub>C 等金属碳化物具有类似贵金属的性质, CHEN 等<sup>[64]</sup>考察了 M/Mo<sub>2</sub>C (M= Cu、Pd、Co 和 Fe) 复合催化剂在 1,4-二氧六环溶剂中低温催化 CO<sub>2</sub> 加氢制多元醇的性能, 通过反应温度和掺杂元素的分析, 在反应温度为 200 °C、掺杂 Co 和 Fe 时, 高比表面积的 Mo<sub>2</sub>C 形成了独特的活性位, 利于 C—C 偶联, 因而促进了乙醇和 C<sub>2+</sub> 产物的生成。在反应体系的创新上, 适当引入甲醇、甲醛等与 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 共同反应, 可以提高乙醇的收率。QIAN 等<sup>[65]</sup>

以二甲醚和  $\text{CO}_2$  共进料, 借助 Ru/Co 双金属催化剂和在 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮溶剂中完成催化加氢反应, 乙醇在液相产物中的选择性高达 94.1%, 其在总产物中的选择性接近 72% (图 7)。HE 等<sup>[66]</sup>制备了  $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂, 在温和条件下 (140~220  $^{\circ}\text{C}$ ), 水/1,3-二甲基-2-咪唑烷酮混合溶剂中催化  $\text{CO}_2$  加氢制乙醇等多元醇。通过同位素示踪技术发现, 该反应通过甲醇中间体生成乙醇, 而且水气和  $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂之间较强的协同作用会加速该过程的进行。

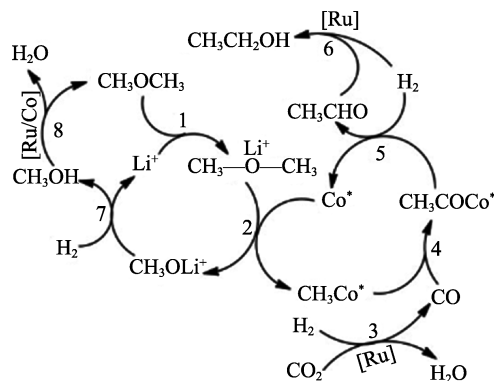


图 7 利用 Ru/Co 双金属催化剂进行  $\text{CO}_2$  加氢催化制乙醇反应机理图<sup>[65]</sup>

Fig. 7 Reaction mechanism diagram of  $\text{CO}_2$  hydrocatalysis to ethanol with Ru/Co bimetallic catalyst<sup>[65]</sup>

## 7.2 $\text{CO}_2$ 加氢脱水制二甲醚

$\text{CO}_2$  加氢一步法制二甲醚 (DME) 是将甲醇合成和甲醇脱水两步反应结合于一个反应中, 所用双功能催化剂包括甲醇合成组分 (Cu、Pd 等) 和甲醇脱水组分 ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、分子筛等固体酸)。由于甲醇合成和甲醇脱水串联甚至同时进行, 因而, 该技术具有流程短、能耗低的优势。前一反应的产物是后一反应的原料, 因此, 极大地促进了反应平衡的移动, 从而得到了较高的  $\text{CO}_2$  转化率。但由于多功能复合催化剂的结构复杂, 使甲醇合成组分容易烧结和团聚, 而脱水组分容易积炭和受水气侵蚀而结构塌陷, 所以, 后续研究中需要提高该类催化剂的稳定性。

MOHAMUD 等<sup>[67]</sup>构建了具有核壳结构的羟基磷灰石纳米管负载  $\text{CuZnO}$ -磷酸铈催化剂,  $\text{CO}_2$  转化率为 22.17%, 而二甲醚选择性可达 68.9%, 同时催化剂显示出较强的水热稳定性。CARA 等<sup>[68]</sup>将  $\text{Al-MCM-41}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  等介孔固体酸与  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  简单地混合后用于  $\text{CO}_2$  加氢一步制二甲醚, 结果发现, Lewis 弱酸性位催化剂较强酸性位催化剂具有更好的水气耐受性。SALOMONE 等<sup>[69]</sup>则通过多种制备方法实现了物理化学改性 Cu 基复合催化剂, 在  $\text{CO}_2$  加氢一步制二甲醚中显示了良好的催化性能和稳定性, 二甲醚产率可达 4.5%

[58.9 mg DME/(g<sub>cat</sub>·h)]。QIN 等<sup>[70]</sup>通过 La、Ce 修饰 Cu-Fe/HZSM-5 复合材料用于催化  $\text{CO}_2$  加氢直接合成二甲醚, La 和 Ce 显著降低了 Cu 的外层电子密度, 因而增大了其分散度和 Cu-Fe 的还原性能, 提高了  $\text{CO}_2$  转化率和二甲醚的选择性,  $\text{CO}_2$  转化率可达 18.1%, 二甲醚选择性可达 52.0%。BAHRUJI 等<sup>[71]</sup>将 PdZn 合金负载于纳米 ZSM-5 上, 实现了在较低的反应温度下  $\text{CO}_2$  加氢制二甲醚。借助碳化藻酸模板和限域效应, TAN 等<sup>[72]</sup>成功制备了纳米  $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$  与 H-ZSM-5 复合双功能催化剂, 用于二甲醚合成亦展现了较好的催化效果和稳定性,  $\text{CO}_2$  转化率可达 9%, 二甲醚选择性可达 44.1%。

部分研究者致力于新型反应器的开发和改进, YUE 等<sup>[73]</sup>合成了  $\text{Cu-ZnO-Pt@HZSM-5}$  催化膜反应器, 通过及时分离中间产物, 突破了热力学限制, 在 3.25 MPa、280  $^{\circ}\text{C}$  条件下,  $\text{CO}_2$  转化率为 41.1%、二甲醚选择性接近 100%。由于反应中产生的水分被及时移除体系, 避免了水气造成的催化剂失活, 所以该催化体系显示出较强的稳定性, 能够稳定运行超过 100 h。

利用  $\text{CO}_2$  加氢合成二甲醚具有重要意义, 国内对此反应的研究还处在实验室阶段, 存在的主要问题是  $\text{CO}_2$  转化率低及二甲醚选择性差。未来的研发重点在于开发双功能催化剂、实现加氢-脱水双功能活性位的有序结合, 将  $\text{CO}_2$  加氢后形成的甲醇在催化剂原位脱水为二甲醚, 以提高二甲醚收率。

## 8 结束语与展望

当前, 化石燃料提供了全球 90% 以上的能源和化工产品原料, 未来几十年内, 其仍是能源和化工原料的主要供给者。为避免  $\text{CO}_2$  过度排放而导致全球气候灾难,  $\text{CO}_2$  资源化利用势在必行, 而  $\text{CO}_2$  热催化转化可实现  $\text{CO}_2$  减排、能源储存、化学品生产等目标, 兼具资源利用和环境保护的优点, 因此, 是实现中国“双碳目标”行之有效的技术手段。

(1) 通过甲烷、 $\text{H}_2$  等还原性反应物将  $\text{CO}_2$  还原为合成气、甲烷、甲酸、甲醇等小分子含能化合物, 该类反应既可将太阳能、风能等新能源或传统能源储存于产物中, 又能有效利用温室气体, 所以将甲醇、甲酸、甲烷等小分子含能化合物作为能源载体的市场容量巨大, 未来其研发和工业化应用仍将大规模扩展。其中, 甲醇作为应用广泛的基础化学品, 与 CO、甲烷和甲酸相比, 具有更高的经济价值, 实现从  $\text{CO}_2$  到甲醇的转化具有更好的发展前景。目前, 国外的  $\text{CO}_2$  加氢制甲醇技术大多已进入工业化应用阶段, 国内该技术起步较晚, 少数研发成果进行了



中试, 更多的项目在实验室阶段, 究其原因仍是较低的 CO<sub>2</sub> 单程转化率和甲醇选择性, 以及各类催化剂性能的不足, 如: 贵金属催化剂成本较高; 层状、核壳等新型结构的催化剂制备方法繁琐且稳定性低; Cu 基催化剂的抗烧结和抗毒能力较差等。因此, 未来需要研发高效稳定且耗能低的催化剂, 同时进行反应条件的优化, 反应器的设计和创新, 以推动 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇技术在工业生产中的真正应用。

(2) 将 CO<sub>2</sub> 作为羰基/羧基化试剂插入到 C—H、C—C、C—O 和 C—N 等化学键中, 使 CO<sub>2</sub> 分子非还原转化, 从而制得羧酸、碳酸酯、氨基甲酸酯等精细化学品是原子经济性好、产品附加值高的工艺, 相关工艺的推广和工业化应用对于提高企业效益具有较大的帮助。更为重要的是, 可以有效助力国内企业的多元化发展和提升其国际市场竞争力, 避免同质化发展或产品单一导致的产能过剩, 最终拓宽 CO<sub>2</sub> 资源化利用的途径。

#### 参考文献:

- [1] WANG P, WEI S, WANG S Y, *et al.* Interface-directed epitaxially growing nickel ensembles as efficient catalyst in dry reforming of methane[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 66: 502-513.
- [2] GAO X Y, DENG S K, KAWI S. Zeolite-based catalytic membrane reactors for thermo-catalytic conversion of CO<sub>2</sub>[J]. *Iscience*, 2022, 25(12): 105343.
- [3] XU H C (徐海成), GE L (戈亮). Progress on the catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> via reverse water gas shift reaction[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2016, 35(10): 3180-3189.
- [4] GOMEZ E, KATTEL S, YAN B, *et al.* Combining CO<sub>2</sub> reduction with propane oxidative dehydrogenation over bimetallic catalysts[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 1398.
- [5] FU H (付豪), LIAN H L (廉红蕾). Research progress in the pathways of CO<sub>2</sub> methanation[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2023, 51(4): 428-443.
- [6] SOLIS-GARCIA A, ZEPEDA T A, FIERRO-GONZALEZ J C. Spectroscopic evidence of the simultaneous participation of rhodium carbonyls and surface formate species during the CO<sub>2</sub> methanation catalyzed by ZrO<sub>2</sub>-supported Rh[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 304: 120955.
- [7] LI W, LIU Y, MU M, *et al.* Organic acid-assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO<sub>2</sub> catalysts with superior activity for CO<sub>2</sub> methanation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 531-540.
- [8] LI W, ZHANG G, JIANG X, *et al.* CO<sub>2</sub> Hydrogenation on unpromoted and M-promoted Co/TiO<sub>2</sub> catalysts (M=Zr, K, Cs): Effects of crystal phase of supports and metal-support interaction on tuning product distribution[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(4): 2739-2751.
- [9] WU J, WEN C, ZOU X, *et al.* Carbon dioxide hydrogenation over a metal-free carbon-based catalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(7): 4497-4503.
- [10] LI Y F, ZHENG K, SHEN Y, *et al.* Acetic acid production from CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> via synergistic catalysis between Pd particles and oxygen vacancies generated in ZrO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(12): 5841-5854.
- [11] CHATTARAJ D, MAJUMDER C. CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid on Pd-Cu nanoclusters: A DFT study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25(3): 2584-2594.
- [12] WANG J Y, ZHANG L, JIN F M, *et al.* Palladium nanoparticles on chitin-derived nitrogen-doped carbon materials for carbon dioxide hydrogenation into formic acid[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(52): 33859-33869.
- [13] SUN J K, JIANG S C, ZHAO Y L, *et al.* First-principles study of CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid on single-atom catalysts supported on SiO<sub>2</sub>[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(33): 19938-19947.
- [14] FERNANDEZ-MARTINEZ M D, GODARD C. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> into formates by ligand-capped palladium heterogeneous catalysts[J]. *ChemCatChem*, 2023, 15(6): e202201408.
- [15] HAN R (韩睿), TANG J P (唐家鹏), HE P S (何平笙), *et al.* Research progress of methanol catalysts prepared by CO<sub>2</sub>[J]. *Industrial Catalysis (工业催化)*, 2015, 23(9): 677-681.
- [16] TU W, REN P, LI Y, *et al.* Gas-dependent active sites on Cu/ZnO clusters for CH<sub>3</sub>OH synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(16): 8751-8756.
- [17] LACERDA DE O C B, HERRERA D K, WILD S, *et al.* Surface reaction kinetics of the methanol synthesis and the water gas shift reaction on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2021, 6(5): 868-887.
- [18] ZHANG X L (张香玲), MA Q X (马清祥), ZHAO T S (赵天生), *et al.* Research progress in catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> to prepare methanol[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2017, 46(5): 637-642.
- [19] OJELADE O A, ZAMAN S F. A review on Pd based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol: In-depth activity and drifts mechanistic study[J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2020, 24(1): 11-37.
- [20] CHEN Y, LI H, ZHAO W, *et al.* Optimizing reaction paths for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation via metal-ligand cooperativity[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1-8.
- [21] NIE X, JIANG X, WANG H, *et al.* Mechanistic understanding of alloy effect and water promotion for Pd-Cu bimetallic catalysts in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(6): 4873-4892.
- [22] XU M J (徐敏杰), ZHU M H (朱明辉), CHEN T Y (陈天元), *et al.* High value utilization of CO<sub>2</sub> research progress of catalyst for hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(2): 565-576.
- [23] LIN M (林敏), NA W (纳薇), YE H C (叶海船), *et al.* Effect of additive on CuO-ZnO/SBA-15 catalytic performance of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2019, 47(10): 1214-1225.
- [24] CHEN K, FANG H, WU S, *et al.* CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu catalysts supported on La-modified SBA-15: The crucial role of Cu-LaO<sub>x</sub> interfaces[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 251: 119-129.
- [25] YAO L, SHEN X, PAN Y, *et al.* Synergy between active sites of Cu-In-Zr-O catalyst in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 372: 74-85.
- [26] RO I, LIU Y, BALL M R, *et al.* Role of the Cu-ZrO<sub>2</sub> interfacial sites for conversion of ethanol to ethyl acetate and synthesis of methanol from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(10): 7040-7050.
- [27] FANG X, MEN Y, WU F, *et al.* Improved methanol yield and selectivity from CO<sub>2</sub> hydrogenation using a novel Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalyst supported on Mg-Al layered double hydroxide (LDH)[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2019, 29: 57-64.
- [28] WANG J, LI G, LI Z, *et al.* A highly selective and stable ZnO-ZrO<sub>2</sub> solid solution catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol[J]. *Science Advances*, 2017, 3(10): e1701290.
- [29] WANG J, TANG C, LI G, *et al.* High-performance MaZrO<sub>x</sub> (Ma = Cd, Ga) solid-solution catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(11): 10253-10259.

- [30] ZHANG J, AN B, LI Z, *et al.* Neighboring Zn-Zr sites in a metal-organic framework for CO<sub>2</sub> hydrogenation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(23): 8829-8837.
- [31] WANG Z Q, XU Z N, PENG S Y, *et al.* A high-performance and long-lived Cu/SiO<sub>2</sub> nanocatalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(7): 4255-4259.
- [32] LI M M J, CHEN C P, AYVALI T, *et al.* CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over catalysts derived from single cationic layer CuZnGa LDH precursors[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(5): 4390-4401.
- [33] DING J, ZHANG C, ZHANG J X, *et al.* Comparative study on CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by amino acid complexing-combustion in CO<sub>2</sub> hydrogenation[J/OL]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2023. DOI: 10.1002/apj.2879.
- [34] YANG M, YU J, TONG X, *et al.* Flame-made Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts with metastable phase and strengthened interactions for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(61): 7509-7512.
- [35] DONG X, LI F, ZHAO N, *et al.* CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by precipitation-reduction method[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 191(C): 8-17.
- [36] GUO J, LUO Z, HU G, *et al.* Synthesis of oxygen vacancies enriched Cu/ZnO/CeO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol[J]. *Greenhouse Gases-Science and Technology*, 2021, 11(6): 1171-1179.
- [37] XIE C, CHEN C, YU Y, *et al.* Tandem catalysis for CO<sub>2</sub> hydrogenation to C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbons[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(6): 3798-3802.
- [38] WEI J, GE Q, YAO R, *et al.* Directly converting CO<sub>2</sub> into a gasoline fuel[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15174.
- [39] GAO P, LI S, BU X, *et al.* Direct conversion of CO<sub>2</sub> into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst[J]. *Nature Chemistry*, 2017, 9: 1019-1024.
- [40] WANG X, YANG G, ZHANG J, *et al.* Synthesis of isoalkanes over a core (Fe-Zn-Zr)-shell (zeolite) catalyst by CO<sub>2</sub> hydrogenation[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(46): 7352-7355.
- [41] GAO X H (高新华), LU P F (卢鹏飞), CHEN G H (陈国辉), *et al.* Performance of K-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ni-AMCM-41 tandem catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to long-chain hydrocarbons[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2021, 49(4): 504-512.
- [42] WANG S, ZHANG L, WANG P F, *et al.* Highly selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to propane over GaZrO<sub>x</sub>/H-SSZ-13 composite[J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5(11): 1038-1050.
- [43] NIE X, WANG H, JANIK M J, *et al.* Mechanistic insight into C—C coupling over Fe-Cu bimetallic catalysts in CO<sub>2</sub> hydrogenation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(24): 13164-13174.
- [44] LIU N, WEI J, XU J, *et al.* Elucidating the structural evolution of highly efficient Co-Fe bimetallic catalysts for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> into olefins[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 328: 122476.
- [45] WANG L, HAN Y, WEI J, *et al.* Dynamic confinement catalysis in Fe-based CO<sub>2</sub> hydrogenation to light olefins[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 328: 122506.
- [46] OREGI J I, LIU N, AMOO C C, *et al.* Boosting CO<sub>2</sub> hydrogenation to high-value olefins with highly stable performance over Ba and Na co-modified Fe catalyst[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 80: 614-624.
- [47] SINGH M H, ZHANG Z, SHI Y, *et al.* The promotional effects of carbon nanotube on Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-ZnO catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to heavy olefins[J]. *Fuel*, 2023, 339: 127267.
- [48] ZHANG Z, CHEN B, JIA L, *et al.* Unraveling the role of Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> in CH<sub>4</sub> formation during CO<sub>2</sub> hydrogenation over hydrophobic iron catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 327: 122449.
- [49] GAO J, JIA C, LIU B. Direct and selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to ethylene and propene by bifunctional catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(23): 5602-5607.
- [50] LIU X, WANG M, ZHOU C, *et al.* Selective transformation of carbon dioxide into lower olefins with a bifunctional catalyst composed of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SAPO-34[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(2): 140-143.
- [51] NI Y M, CHEN Z Y, FU Y, *et al.* Selective conversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> into aromatics[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 3457.
- [52] LI Z, QU Y, WANG J, *et al.* Highly selective conversion of carbon dioxide to aromatics over tandem catalysts[J]. *Joule*, 2019, 3(2): 570-583.
- [53] ZHANG Y P (张源萍), LI X Y (李晓云), DI Y L (邸亚丽), *et al.* Study on preparation of melamine catalyst and its application in synthesis of cyclic carbonate[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2021, 49(3): 379-386.
- [54] LIU D, LI G, GUO H, *et al.* Facile preparation of bi-functional iron doped mesoporous materials and their application in the cycloaddition of CO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 41(2): 52-59.
- [55] LIU C, LIU X H, LI B, *et al.* Salen-Cu(II)@MIL-101(Cr) as an efficient heterogeneous catalyst for cycloaddition of CO<sub>2</sub> to epoxides under mild conditions[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(5): 821-824.
- [56] DAI Z F, TANG Y Q, ZHANG F, *et al.* Combination of binary active sites into heterogeneous porous polymer catalysts for efficient transformation of CO<sub>2</sub> under mild conditions[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(4): 618-626.
- [57] LAN D H (兰东辉), FAN N (樊娜), WANG Y (王莹), *et al.* Recent advances in metal-free catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides[J]. *Chinese Journal of Catalysis (催化学报)*, 2016, 37(6): 826-845.
- [58] LI M K (李民康), ZHANG L N (张莉娜), ZHANG A F (张阿方), *et al.* Research progress in preparation of propargylic acid derivatives by CO<sub>2</sub> insertion of C—H(sp) bond[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(6): 3421-3433.
- [59] WU Y, WANG T, WANG H, *et al.* Active catalyst construction for CO<sub>2</sub> recycling via catalytic synthesis of N-doped carbon on supported Cu[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2599.
- [60] LYU X Z, LIU Q, YANG H, *et al.* Nanoconfined molecular catalysts in integrated gas diffusion electrodes for high-current-density CO<sub>2</sub> electroreduction[J/OL]. *Advanced Functional Materials*, 2023. DOI: 10.1002/adfm.202301334.
- [61] BAI S, SHAO Q, WANG P, *et al.* Highly active and selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to ethanol by ordered Pd-Cu nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(20): 6827-6830.
- [62] WANG Y, WANG K Z, ZHANG B Z, *et al.* Direct conversion of CO<sub>2</sub> to ethanol boosted by intimacy-sensitive multifunctional catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(18): 11742-11753.
- [63] ZHENG J N (郑晋楠), AN K (安康), WANG J M (王嘉明), *et al.* Direct synthesis of ethanol via CO<sub>2</sub> hydrogenation over the Co/La-Ga-O composite oxide catalyst[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2019, 47(6): 697-708.
- [64] CHEN Y, CHOI S, THOMPSON L T. Low temperature CO<sub>2</sub> hydrogenation to alcohols and hydrocarbons over Mo<sub>2</sub>C supported metal catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 343(C): 147-156.
- [65] QIAN Q, CUI M, ZHANG J, *et al.* Synthesis of ethanol via a reaction of dimethyl ether with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(1): 206-213.
- [66] HE Z, QIAN Q, MA J, *et al.* Water-enhanced synthesis of higher alcohols from CO<sub>2</sub> hydrogenation over a Pt/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst under milder conditions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 128(2): 747-751.
- [67] MOHAMUD M Y, ABDULLAH T A T, AHMAD A, *et al.* Direct synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub> hydrogenation over core-shell nanotube bi-functional catalyst[J]. *Catalysts*, 2023, 13(2): 408.