

二氧化碳催化加氢制备乙醇的研究进展

张瑜珑

浙江师范大学含氟新材料研究所, 浙江 金华

收稿日期: 2021年12月14日; 录用日期: 2021年12月28日; 发布日期: 2022年1月14日

摘要

CO₂的高效转化利用对缓解能源危机以及实现“碳中和”目标具有重要的战略意义。借助绿色氢气将CO₂转化为化工生产的重要原料, 不仅助力相关行业实现碳达峰, 还将有力助推碳中和目标的实现, 因此开发高活性和高稳定性催化剂具有重要意义。本文概述了通过CO₂直接加氢合成乙醇的重大进展。开展了关于CO₂加氢制乙醇的多相催化剂的研究, 如催化剂的活性组分、载体及反应条件等方面进行研究以实现开发具有高活性、高选择性的催化剂。

关键词

二氧化碳, 乙醇, 多相催化剂

Research Progress of Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Ethanol

Yulong Zhang

Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Dec. 14th, 2021; accepted: Dec. 28th, 2021; published: Jan. 14th, 2022

Abstract

The efficient conversion and utilization of CO₂ has important strategic significance for alleviating the energy crisis and achieving the goal of “carbon neutrality”. The use of green hydrogen to convert CO₂ into an important raw material for chemical production will not only help related industries to achieve carbon peaks, but will also help achieve the goal of carbon neutrality. Therefore, the development of high-activity and high-stability catalysts is of great significance. This article

outlines the major progress in the synthesis of ethanol through the direct hydrogenation of CO₂. Researches on heterogeneous catalysts for the hydrogenation of CO₂ to ethanol have been carried out. For example, the active components of the catalyst, the support and the reaction conditions are studied to realize the development of a catalyst with high activity and high selectivity.

Keywords

Carbon Dioxide, Ethanol, Heterogeneous Catalyst

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

若能借助氢气将二氧化碳(CO₂)转化为有用的化学品或燃料,对于缓解气候变化和减少化石能源的依赖具有重要意义[1]。可助于在 2030 年前实现碳达峰,2060 年前完成碳中和的目标,将化石燃料由能源属性向材料属性转移[2]。CO₂ 催化加氢制备乙醇是一条行之有效的途径,因而备受国内外研究者的广泛关注。乙醇不仅是化工原料,而且是能源载体和燃料添加剂,因此开发高活性和高稳定性催化剂具有重要的现实意义[3]。

由于 CO₂ 的化学惰性、各种反应路线的复杂性以及乙醇合成的 C-C 偶联很难精准调控[4]。且该领域存在的关键科学问题是如何采用有效的催化剂和反应工艺使 CO 和 CH₄ 产品最小化,并选择性促进 CO₂ 在较低温度下转化为醇类,特别是转化为具有热力学优势的乙醇[5]。所以高效的催化剂的研发是目前对于 CO₂ 催化转化为乙醇的关键。过去几年,CO₂ 加氢合成乙醇以均相催化剂为主,由于氢气在溶剂中的溶解度较低导致反应需要在较高的压力下进行,且均相催化剂对空气高度敏感使催化剂稳定性降低限制其在工业中的应用[6]。针对这一问题,近年来科学家们开展多相催化剂的研发,因为多相催化剂的产物分布与催化剂本身以及具体的反应条件有关,本文对主要对催化剂的活性组分、载体及反应条件等方面展开研究[7]。

2. CO₂ 加氢催化合成乙醇的研究进展

目前,CO₂ 资源化利用的研究主要集中在甲醇、甲酸、甲烷和一氧化碳等简单小分子化合物的合成,由于 CO₂ 分子的化学惰性,很难将其转化为含有两个碳原子及两个碳以上的化合物[8]。需实现 C=O 键活化及 C-C 耦合的精准调控。将 CO₂ 直接合成乙醇的研究较少,主要是缺乏有效的催化剂体系[9]。近年来,使用均相催化剂催化加氢合成乙醇已经取得了巨大进展。但均相催化剂对空气高度敏感使催化剂稳定性降低,且有机配体昂贵限制其在工业中的应用。我们将重点关注在多相催化剂在催化加氢领域取得的显著成果。

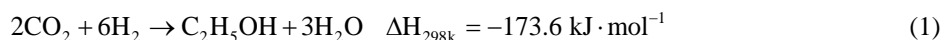
现有的 CO₂ 合成乙醇的研究主要围绕钌基催化剂,具有良好的活性位点钌基催化剂,但效率不高且稳定性不好。金属-载体相互作用调控为优化催化活性和选择性提供了新思路,在高温高压的反应条件下,催化剂颗粒生长和表面结构重组会减少活性的表面成分或改变其结构,降低催化活性和选择性,林文斌等人以官能化的 MOF 取代传统金属氧化物载体,引入金属纳米粒子与有机螯合配体及金属氧簇节点之间的强金属-载体相互作用优化催化活性和选择性。产物精准调控对醇类组分的生成起着至关重要的作用,厦门大学汪敦教授课题组在 Nature Catalysis 上发表了 MOF 负载的 Cu 基催化剂用于 CO₂ 氢化制

备乙醇研究成果。以 Zr_{12} 节点的金属有机框架作为载体，引入 Cu 源进行金属负载将 Cu^I 活性中心负载在金属节点上，实现了双铜金属中心的构建，不仅可以通过双金属氧化加成进行氢气的活化，还可在碱金属离子的协助下实现 C-C 键生成，从而实现 CO_2 到乙醇的转化[10]。

因为多相催化剂的产物分布与催化剂本身以及具体的反应条件有关，本文将主要对催化剂的活性组分、载体及反应条件等方面展开研究。

3. 活性组分对催化活性的影响

对于 CO_2 加氢生成高级醇，它也是一个放热反应，例如乙醇合成(方程式 1)，而它比 CO_2 加氢生成甲醇更复杂，因为更多的基本反应涉及 C-C 偶联和精确的碳链生长和终止。反应机理一般为 CO 介导途径，也称为 CO_2 -FTS，其中 RWGS 产生的 CO 插入 CO -FTS 产生的 $*CH_3$ 或 $*CH_3-(CH_2)_n$ 形成乙醇或 $C_{3+}OH$ 。此外，还分别提出了 $HCOOH$ 和 CO_2 的插入路线[11]。通常，反应机理与多个催化活性位点密切相关，这些催化活性位点控制着催化剂上的每一个基本反应。因此，合理设计和制备最佳活性位点的催化剂对于提高 CO_2 转化率和醇选择性具有重要意义。



目前以金属氧化物为载体的贵金属、过渡金属及双金属催化剂已被广泛用于 CO_2 加氢合成高级醇。与 Cu 基催化剂相比，贵金属基催化剂(例如 Pd、Pt、Au 基)因其优异的稳定性和耐受性而得到深入研究。但早期的计算和实验结果表明， CO_2 与贵金属之间的结合很弱。因此， CO_2 吸附和活化是在贵金属基催化剂上开发 CO_2 加氢的主要挑战。刘等人[12]通过合成 Pd-ZnO@ZIF-8 催化剂提出了一种新的活性位点，它是一种薄沸石咪唑酸骨架(ZIF-8)，它覆盖在 ZnO 纳米棒上，并在 ZnO/ZIF-8 界面上固定 Pd 纳米颗粒。其乙醇选择性高达 78%，乙醇空时产率(STY)为 $19.8 \text{ g g}_{Pd}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。结构性能关系研究表明，乙醇合成与 PdZn 合金位点与 ZnO 缺陷的协同作用密切相关，少量 PdZn 合金和富集 ZnO 缺陷均为活性位点。除了通过掺杂金属或涂覆金属有机骨架(MOF)来改善 PdZn 合金的活性位点外，值得关注的是其他替代传统热催化的新方法。洪等人[13]报道了一种新策略，将光照引入到改进的连续流动固定床反应器中，以促进 Pd/ZnO 催化剂在 463~543 K 和 1.2 MPa 条件下合成乙醇。光照条件下， CO_2 转化率明显提高 3 倍，乙醇产率提高 1.5~3 倍。提出了一种新的机制，即通过局域表面等离子体共振效应在 Pd 表面产生的热电子迁移到 PdZn 合金，PdZn 合金周围的电子密度增加，有利于 CO_2 吸收和活化增强。

4. 载体对催化活性的影响

载体为催化剂纳米颗粒提供了热稳定性和机械稳定性。它还有助于降低粒子的流动性，因此有利于化学稳定。关于 CO_2 加氢制乙醇反应中载体变化性能的研究目前只有两篇报道。

白等人[14]在 $T = 200^\circ\text{C}$ ， $T = 5 \text{ h}$ ， $H_2:CO_2 = 3:1$ 时，研究了 Pd_2Cu NPs 在 SiO_2 ， CeO_2 ， Al_2O_3 和 P25 等不同载体上的支撑。在 SiO_2 、 CeO_2 、 Al_2O_3 和 P25 载体上， Pd_2Cu NPs 的乙醇产率分别为 14.8、16.2、19.7 和 $41.5 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。 Pd_2Cu NPs/P25 催化剂由于氧空位的存在而表现出最佳的乙醇产率。如图 1，优异的选择性是因为 Pd_2Cu NPs/P25 催化剂中 Pd 和 Cu 之间的电荷转移。

杨等人[15]在 $T = 250^\circ\text{C}$ 、 $P = 30 \text{ atm}$ 和 $GHSV = 6000 \text{ h}^{-1}$ 下，使用的 1 wt% RhFeLi 作为掺杂剂研究在不同载体上的催化活性，所使用的载体有 ZSM-5、 SiO_2 、TS-1、锐钛矿 TiO_2 、 TiO_2 NRs、 TiO_2 Com、ZrZnOx、ZnO 和 ZrO_2 。结果表明，以 TiO_2 NRs 为载体时乙醇产率最高(1.3%)。因为 TiO_2 NRs 上的羟基含量较高，有利于乙醇的生产

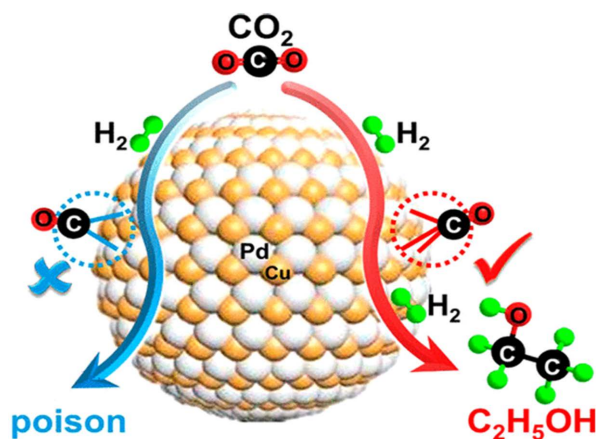


Figure 1. Pd₂Cu NPs/P25 catalyst for CO₂ hydrogenation to ethanol [14]

图 1. Pd₂Cu NPs/P25 催化剂于 CO₂ 加氢合成乙醇[14]

5. 反应条件对催化活性的影响

反应温度对提高 CO₂ 的转化率起着重要作用,这是促进 CO₂ 活化的必要条件,使得 CO*作为中间体,进一步生成 CH_xO*, CH_xO*是乙醇生成的重要前体。由于 CO₂ 在化学上是稳定的,主要受动力学控制,所以反应温度一般在 200-350°C 的范围内有利于产品中有更高的乙醇选择性。

徐等人[16]研究了 Cs-C_{0.8}F_{1.0}Z_{1.0} 催化剂上的温度变化。在 H₂:CO₂ = 3:1、P = 5 MPa、GHSV = 15 mL min⁻¹ 和 t = 3 h 下,温度在 260°C 至 330°C 之间变化。观察活性测试结果发现 CO₂ 转化率从 16.1% 增加到 36.6%。在乙醇产率方面,260°C 时为 11.3 mg_{EtOH}g_{cat}⁻¹ h⁻¹,330°C 时增加到 51.6 mg_{EtOH}g_{cat}⁻¹ h⁻¹。丁等人[17]使用 Cu@Na-Beta 催化剂,通过保持剩余条件不变,即 P = 1.3 MPa 和 GHSV = 12,000 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹,将反应温度从 200°C 到 350°C 变化。结果表明,温度的升高使 CO₂ 转化率从 0.85% 提高到 12.2%。而 CO 在 250°C 开始形成,其选择性在 350°C 增加到 45.2%。令人惊讶的是,在整个温度变化过程中,乙醇的选择性都没有受到影响,(在醇类中)乙醇的选择性保持在 100%。这表明 Cu@Na-Beta 催化剂具有良好的催化活性。张等人研究了反应温度对 2%Na-Co/SiO₂ 催化剂的影响。在 WHSV = 6000 mL g⁻¹ h⁻¹ 和 H₂:CO₂ = 3:1 时,温度从 220°C 到 310°C。随着温度从 220°C 增加到 310°C,CO₂ 转化率从 11.2% 逐渐增加到 53.2%。同样,在 220°C~250°C 温度下,乙醇的选择性先从 50% 增加到 60%,随后,温度的进一步增加使乙醇的选择性在 310°C 降低到 52.5%。这表明温度的升高有利于乙醇的生产。

6. 总结与展望

从 CO₂ 转化为醇类是解决环境和能源问题的一条很有前景的途径,因为醇类被认为是工业构建块、能源载体、燃料添加剂,甚至是满足供需缺口的替代品。它实现了“一石二鸟”的理念,不仅减少了 CO₂ 的排放,还得到了高附加值的化合物。为了应对不断增加的二氧化碳量,人们可以使用 CCU 技术来合成催化剂,这些催化剂可以捕获二氧化碳,然后将其转化为有价值的燃料,如乙醇。提出了各种反应机理,并确定了 CHO* 中间体是乙醇合成的关键。此外,催化剂的设计应使其抑制甲烷化过程,这是不可取的。对于绿色路线,应该设计出能耗较低,对乙醇有较高选择性,在各种再利用时具有良好稳定性的催化剂,并避免在产品中形成对环境有害的化合物 CH₄ 和 CO。本文还讨论了 CO₂ 加氢制乙醇的反应条件和催化剂本身,如活性组分、载体对活性的影响等。乙醇选择性 ≥ 87% 已有报道,但转化率较低。未来的研究需要有更高的转化率和乙醇选择性/产率。从工业的角度来看,希望催化剂具有更高的活性、选择性和稳定性,用于后续的可回收性分析。

参考文献

- [1] Saeidi, S., Najali, S., Hessel, V., Wilson, K., Keil, F.J., Concepción, P., *et al.* (2021) Recent Advances in CO₂ Hydrogenation to Value-Added Products—Current Challenges and Future Directions. *Progress in Energy and Combustion Science*, **85**, Article ID: 100905. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2021.100905>
- [2] 巩金龙. CO₂ 化学转化研究进展概述[J]. 化工学报, 2017, 68(4): 1282-1285.
- [3] Zang, G.Y., Sun, P.P., Elgowainy, A. and Wang, M. (2021) Technoeconomic and Life Cycle Analysis of Synthetic Methanol Production from Hydrogen and Industrial Byproduct CO₂. *Environmental Science & Technology*, **55**, 5248-5257. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08237>
- [4] Wei, J., Yao, R., Han, Y., Ge, Q.J. and Sun, J. (2021) Towards the Development of the Emerging Process of CO₂ Heterogeneous Hydrogenation into High-Value Unsaturated Heavy Hydrocarbons. *Chemical Society Reviews*, **50**, 10764-10805. <https://doi.org/10.1039/D1CS00260K>
- [5] Xu, D., Wang, Y.Q., Ding, M.Y., Hong, X., Liu, G. and Tsang, S.C.E. (2020) Advances in Higher Alcohol Synthesis from CO₂ Hydrogenation. *Chem*, **7**, 849-881. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.10.019>
- [6] Gao, P., Zhang, L.N., Li, S.G., Zhou, Z. and Sun, Y. (2020) Novel Heterogeneous Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Liquid Fuels. *ACS Central Science*, **6**, 1657-1670. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00976>
- [7] Qian, Q.L., Cui, M., Zhang J.J., Song, J.L., Yang, G.Y. and Han, B. (2020) Synthesis of Ethanol via Reaction of Dimethyl Ether with CO₂ and H₂. *Green Chemistry*, **20**, 206-213. <https://doi.org/10.1039/C7GC02807E>
- [8] Gao, P., Li, S.G., Bu, X.N., Dang, S.S., Liu, Z., Wang, H., Zhong, L., *et al.* (2017) Direct Conversion of CO₂ into Liquid Fuels with High Selectivity over a Bifunctional Catalyst. *Nature Chemistry*, **9**, 1019-1024. <https://doi.org/10.1038/nchem.2794>
- [9] Li, Z., Qu, Y., Wang, J., Li, M., Miao, S. and Li, C. (2017) Highly Selective Conversion of Carbon Dioxide to Aromatics over Tandem Catalysts. *Joule*, **3**, 570-583. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.10.027>
- [10] An, B., Li, Z., Song, Y., Zhang, J., Zeng, L., Wang, C., *et al.* (2017) Cooperative Copper Centres in a Metal-Organic Framework for Selective Conversion of CO₂ to Ethanol. *Nature Catalysis*, **2**, 709-717. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0308-5>
- [11] Li, J., Wang, L., Cao, Y., Zhang, C., He, P. and Li, H. (2018) Recent Advances on the Reduction of CO₂ to Important C₂₊ Oxygenated Chemicals and Fuels. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **26**, 2266-2279. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.07.008>
- [12] Yin, Y., Hu, B., Liu, G., Zhou, X. and Hong, X. (2019) ZnO@ZIF-8 Core-Shell Structure as Host for Highly Selective and Stable Pd/ZnO Catalysts for Hydrogenation of CO₂ to Methanol. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **35**, 327-336. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201803212>
- [13] Wu, D., Deng, K., Hu, B., Lu, Q., Liu, G. and Hong, X. (2019) Plasmon-Assisted Photothermal Catalysis of Low-Pressure CO₂ Hydro-Genation to Methanol over Pd/ZnO Catalyst. *ChemCatChem*, **11**, 1598-1601. <https://doi.org/10.1002/cctc.201802081>
- [14] Bai, S.X., Shao, Q., Wang, P.T., Dai, Q. and Huang, X. (2019) Highly Active and Selective Hydrogenation of CO₂ to Ethanol by Ordered Pd-Cu Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 6827-6830. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b03101>
- [15] Yang, C., Mu, R., Wang, G., Song, J.H., Tian, H., Zhao, Z.-J., *et al.* (2019) Hydroxyl-Mediated Ethanol Selectivity of CO₂ Hydrogenation. *Chemical Science*, **10**, 3161-3167. <https://doi.org/10.1039/C8SC05608K>
- [16] Xu, D., Ding, M., Hong, X., Li, G. and Tsang, S.C.E. (2020) Selective C₂₊ Alcohol Synthesis from Direct CO₂ Hydrogenation over a Cs-Promoted Cu-Fe-Zn Catalyst. *ACS Catalysis*, **10**, 5250-5260. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01184>
- [17] Ding, L., Shi, T., Gu, J., Cui, Y., Zhang, Z., Yang, C., Chen, T., *et al.* (2020) CO₂ Hydrogenation to Ethanol over Cu@Na-Beta. *Chem*, **6**, 2673-2689. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.07.001>