

A Review of Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide into Ethanol and C₂₊ Hydrocarbons

Yayun Li, Yulong Zhang, Qingwen Wang*

Key Laboratory of Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institution of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang
Email: *2582455019@qq.com

Received: Mar. 12th, 2020; accepted: Mar. 31st, 2020; published: Apr. 7th, 2020

Abstract

The transformation of carbon dioxide into high value-added fuels and chemicals is of great significance for mitigating global warming, and ameliorating the ecological environment and energy supply problems. The hydrogenation of CO₂, especially to C₂₊ hydrocarbons and oxygenates, has sparked growing interest. Designing and preparing multifunctional catalysts with both carbon dioxide activation and C-C bond coupling is still a major challenge. This paper summarizes the latest research progress and applications of carbon dioxide hydrogenation to ethanol, long-chain alkanes, and low-carbon olefins, and meanwhile predicts the developing trends of carbon dioxide hydrogenation.

Keywords

Carbon Dioxide, Hydrogenation, C₂₊ Species, Ethanol

CO₂催化加氢制乙醇及C₂₊烃类的研究进展

李亚云, 张瑜珑, 王青雯*

浙江师范大学, 含氟新材料研究所, 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华
Email: *2582455019@qq.com

收稿日期: 2020年3月12日; 录用日期: 2020年3月31日; 发布日期: 2020年4月7日

*通讯作者。

摘要

二氧化碳转化为高附加值的燃料和化学品,对于缓解全球变暖、改善生态环境和解决化石资源日益枯竭的难题具有重要的意义。通过加氢合成碳氢化合物,尤其是 C_{2+} 烃类和含氧化合物的研究愈来愈引起大家的兴趣。设计制备兼具二氧化碳活化和C-C键耦合的多功能催化剂仍然是一较大的挑战。本文总结了二氧化碳加氢生成乙醇、长链烷烃、低碳烯烃的最新研究进展及应用,同时展望了二氧化碳加氢的发展趋势。

关键词

二氧化碳, 加氢, C_{2+} 烃类, 乙醇

Copyright © 2020 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

第二次工业以来,生产能源和日用化学品对于化石燃料(例如天然气,石油和煤炭)的需求越来越多;例如,2011年全球生产的能源中约90%来自化石燃料;此外石油将继续是未来几年的主要能源。而世界人口的增加以及化石燃料的数量有限,资源迅速减少都是目前面临的问题[1][2]。广泛使用化石燃料面临的另一个主要问题是,在燃烧或其他氧化过程中它们最终将其碳含量转化为 CO_2 ,而 CO_2 是主要的温室气体之一,助长了全球变暖。空气中二氧化碳含量的增加在很大程度上促进了全球变暖,该理论最早是由两个世纪前的法国数学家 Joseph Fourier 提出,19世纪后期由瑞典化学家 Svante Arrhenius 证明。根据气候变化委员会(IPCC)2005年的报告,每年的 CO_2 排放量逐渐增加, CO_2 排放量的增加将进一步助长全球变暖[3]。我们面临着短期和长期的碳难题:由于 CO_2 排放量的增加对环境造成有害影响,以及化石燃料资源的短缺。除了改变低碳排放源之外,储蓄和新技术方法对碳资源的可再生利用和对环境的适应性显然对未来至关重要。从长远来看,二氧化碳的转化和利用相对于捕获和储存更具吸引力,如通过将 CO_2 催化转化为高附加值化学品,如烃类和含氧化合物;为现代世界气候变化和能源需求供应的问题提供了方法[4][5]。

1920年代末,Hans Fischer 和 Franz Tropsch 发表了关于CO加氢合成烃类的报告,将其统称为费-托合成(FTS),该技术被视为从非石油来源生产燃料和化学品的替代途径。近几十年来,基于甲醇中间体(先生产甲醇,然后甲醇脱水成碳氢化合物,表示为 CO_2 -MSR)或费-托中间体(CO_2 -Feed FTS)改进的 CO_2 加氢工艺,将 CO_2 代替CO用于催化转化生产碳氢化合物,已引起了学术界和工业界的极大关注[6]。其中 CO_2 分子中的碳原子为其最高氧化价态(正四价),整个分子处于最低能量状态,标准吉布斯自由能(ΔG^0)为-394.38 KJ/mol,所需转化的大多数含碳化合物的自由能,因此将其转化成其它含碳化合物非常困难;并且需要使用能够促使其选择性转化为目标化学物质的极其“有才华的”催化剂,同时能够高效活化 CO_2 分子和C-C键耦合。过去有许多关于 CO_2 转化的研究,但大多数集中在C1产品(例如 CH_4 , CH_3OH 及其衍生物)。这篇文章我们主要研究如何发生 CO_2 加氢反应以生成更高价值的 C_{2+} 化学品,特别是长链烷烃、烯烃和高级醇。讨论了高效多相催化剂设计中结构与活性之间的关系,提供了可能的反应途径,并对 CO_2 催化转化为 C_{2+} 化学品的研究进行相应的展望描述。

2. CO₂加氢催化合成乙醇的研究进展

相对于 CH₃OH, 乙醇(C₂H₅OH)是更理想的产物, 乙醇作为一种重要的化工用品, 其用途很广, 可用于制造醋酸、饮料、香精、染料、燃料等。近年来, 在均相催化合成乙醇与 CO₂ 方面取得了巨大进展。在以下部分中, 我们将重点关注在 CO₂ 加氢向乙醇的多相催化方面取得的重大成就。过去, CO₂ 转化为乙醇以均相催化剂为主, 可高效的活化 CO₂ 分子和高选择性生成乙醇。但均相催化剂稳定性较低、难分离, 在工业中需要较高的合成成本。针对均相催化剂的不足, 近年来科学家们开展了多相催化剂的研发。CO₂ 和 H₂ 合成 C₂₊OH 反应体系中, 需要能够高效活化 CO₂ 和 C-C 键耦合的复合型催化剂, 因此相对甲醇的合成较为困难。

目前已经报道了多相催化剂用于 CO₂ 催化加氢制备乙醇的研究工作。如 2017 年, 肖丰收等人[7]报道了非贵金属钴催化剂(CoAlO_x)上将 CO₂ 选择性氢化为乙醇的方法。CoAlO_x 催化剂在 140°C 下乙醇选择性为 92.1% 及收率为 0.444 mmol g⁻¹·h⁻¹。在此基础上, Wang 等人[8]将镍物种掺入钴催化剂中可以促进由 CO₂ 加氢形成相对稳定的*CH_x 中间体的形成, 大大避免了甲烷化的发生。Co_{0.52}Ni_{0.48}AlO_x 催化剂在反应体系中反应 12 h, 乙醇收率为 15.8 mmol g⁻¹·h⁻¹, 选择性为 85.7%。何等人[9]研究在不同溶剂中 Pt/Co₃O₄ 催化剂在 CO₂ 加氢制 C₂₊OH 的催化性能。实验结果显示溶剂在反应中起关键作用, 水作为溶剂可显著增强 CO₂ 转化率, 并且还可以有效地促进低碳醇的生成。An 等人[10]报告了在金属有机框架(MOF)的 Zr₁₂ 簇上的协作 Cu^I 位点, 用于将 CO₂ 选择性氢化为乙醇。在碱金属阳离子的辅助下, Zr₁₂ 负载的 Cu^I 中心在空间上通过双金属相互协同作用促进 C-C 偶联生成乙醇。经过 Cs⁺ 修饰的 MOF 催化剂, 在超临界条件下, CO₂ 催化加氢制乙醇选择性高于 99%, 同时强调了将 MOF 用作可调谐平台来设计用于 CO₂ 转化开创了新的窗口。

3. CO₂加氢催化合成 C₂₊烃类的研究进展

将 CO₂ 转化为高碳烃是实现基于战略性 CO₂ 碳资源的碳捕获和利用有效的方法, 与 CO₂ 加氢合成甲醇相比, 由与 CO₂ 直接合成高碳烃成功研究很少; 这主要是缺乏有效的催化剂体系。CO₂ 加氢合成烷烃大多数非均相催化剂是铁基和钴基催化剂, 须克服 ASF 碳数分布, 降低甲烷的生成; 且 CO₂ 合成高碳烃的研究相对较少[11] [12]。

Co 催化剂广泛用于 F-T 合成中, 特别是用于生产重烃。如 Mn 改性的 Co₂C 有利于长链烃形成。虽然 Co 具有非常低的 RWGS 反应活性, 并且当使用 CO₂ 代替 CO 时主要起甲烷化催化剂的作用。为了改善 Co 催化剂的 CO₂ 加氢催化性能, 通过添加促进剂和载体提高二氧化碳的转化率和烃类的选择性。与钴基催化剂相比, 铁基催化剂具有更高的 RWGS 活性, 这使其更有望将 CO₂ 和 H₂ 转化为碳氢化合物。通常在铁基催化剂上改性的 FTS 是两步反应过程, 其中第一步是通过 RWGS 中间生成 CO, 然后通过 FTS 将 CO 加氢成烃, 尽管 Fe 催化剂对 CO₂ 加氢具有良好的性能, 但就选择性和活性而言, 唯一的 Fe 催化剂远不能满足反应要求[13]。为了解决该问题已经采用了许多方法来提高性能, 包括常规的促进剂掺杂和特殊催化剂结构的构造。如 Sun 等人利用 Na-Fe₃O₄/沸石催化剂的三种串联的活性位点协同作用催化 CO₂ 加氢生成 C₂₊烃类, 表现出优异的催化性能[14]。

近期, 孙予罕等人[15]设计氧化铟/分子筛(In₂O₃/HZSM-5)双功能催化剂, 在 CO₂ 加氢一步转化高选择性合成汽油方面取得新突破。烃类产物中 C₅-C₁₁ 烃的选择性高达 80%, 而甲烷仅有 1%, 且烃类组分以高辛烷值的异构烃为主。李灿院士[16]研究了一种由 ZnZrO 固溶纳米颗粒组成的 ZnZrO/ZSM-5 串联催化剂, 高度分散在 H-ZSM-5 微米晶体的表面上, 利用 ZnZrO 上的甲醇合成和 H-ZSM-5 上的甲醇芳构化的优势。在这项工作中, CO₂ 转化率为 14% 时, CO₂ 转化为芳烃的选择性高达 73%, 与使用 ZnZrO 构造的串联催化剂 ZnZrO/ZSM-5 相比, CO 的选择性降低至 44%。固溶体和 H-ZSM-5 沸石。在 1800 mL/g_{cat}/h

的空速下, 芳烃的选择性可以达到 78%, 且反应 100 小时, 没有观察到串联催化剂的明显失活。

4. CO₂加氢催化合成低碳烯烃类的研究进展

近年来, 由 CO₂ 加氢合成低级烯烃已取得进展, 轻质烯烃(乙烯, 丙烯和丁烯)作为石化工业中的基本原料, 近年来受到广泛关注[17] [18]。短链烯烃的形成总伴随着 CH₄ 和 C₄₊ 烃类, 因此该课题研究须克服 ASF 碳数分布, 抑制甲烷生成, 阻止烯烃发生二次反应; 同时反应体系中产生的 H₂O 分子, 易造成催化剂失活, 影响 CO₂ 转化率。在低 CO₂ 转化率(25.7%)下获得了高达 65.2% 的高 C₂-C₄ 烯烃选择性, 但仍需要进一步改善以控制链增长。目前关于低碳烯烃的合成分为两种路径: 1) 通过 RWGS 反应再 CO 加氢合成低碳烯烃, 2) CO₂ 催化转化为甲醇, 甲醇脱水缩合制得。

RWGS 反应体系一般采用铁剂催化剂, 通过调控助剂增强结构和化学性质, 并稳定活性成分对催化剂改性; 或者活性相(例如 Fe₂O₃)和载体之间的强相互作用可以有利地抑制烯烃的氢化。如在铁基催化剂中添加碱金属(Li, Na, K, Rb 和 Cs)可以提高 C₂-C₄ 烯烃的选择性。C₂-C₄ 烯烃的产率按以下顺序增加: Fe < Li⁺-Fe < Na⁺-Fe < Cs⁺-Fe < K⁺-Fe < Rb⁺-Fe。程等研究了 Na 对负载型 Fe 催化剂的结构和催化性能的影响。研究表明烯烃的选择性随 Na 含量的增加而增加, 而烷烃的选择性则相反地降低。Na 似乎可以促进催化剂的表面碱性, 这有利于烯烃的生产。根据近期研究表明, 适当增加催化剂表面的碱性可有效提高低碳烯烃的选择性[13]。

李等人[19]鉴于 ZnO-ZrO₂ 在 CO₂ 转化为甲醇时的高温反应性和独特的热稳定性, 再结合 SAPO-34 分子筛在 MTO 反应上优异的择形性。利用物理混合法制备的 ZnZrO/SAPO 双功能催化剂, 在反应条件为 T = 380 °C, P = 2 MPa, 空速 3600 h⁻¹ 下反应, 达到了优异的效率, CO₂ 转化率为 12.6%, 且 C₂⁻-C₄⁻ 的选择性达到 80%。Wang 等人[20]在此基础上对催化剂进行改进, 通过化学涂层策略制备 ZnZrO₂@Al₂O₃@ SAPO-34 串联催化剂, 考察了 ZnZrO₂ 和 SAPO-34 的界面特性对 CO₂ 加氢生成低级烯烃的影响。在 3 MPa, 3500 ml g⁻¹·h⁻¹ 和 380 °C 的反应条件下, ZnZrO₂@Al₂O₃@SAPO-34 串联催化剂上的 CO₂ 加氢显示出较高的 C₂-C₄ (75% C₂⁻-C₄⁻, 20% C₂₀-C₄₀) 在烃类产品中的选择性为 95%, CH₄ 的选择性为 3%, CO₂ 转化率为 21%, 副产品的 CO 选择性为 45%。与 ZnZrO₂@SAPO-34 相比, C₂-C₄ 的选择性提高了 55%。此外, 这项工作还为设计用于其他应用的出色的双功能串联催化剂打开了一个新窗口。

5. 总结与展望

本文总结了 CO₂ 催化加氢为 C₂₊ 碳氢化合物的最新进展。在过去的几年中, 这种反应的高级催化剂的开发取得了突破。以高价值重烃为目标产品的最先进的钴、铁、氧化物和双功能复合催化剂在本综述中成为关注焦点。迄今为止, 由上述选择性和高效的 CO₂ 加氢催化剂产生的烃类产品非常丰富, 包括高级醇、低级烯烃(C₂-C₄), 汽油(C₅-C₁₁)等。尽管从 CO₂ 生产 C₂₊ 烃的过程中取得了显著进展, 但该过程仍具有挑战性, 目前处于基础研究阶段。由于不可避免的 RWGS 反应, 大多数过程由于热力学上的限制而导致单程转化效率低以及副产物 CO 选择性过高(20%~70%), 而与哪种方法无关(以甲醇或 CO 为中间产物)。因此将 CO₂ 加氢成甲醇和甲烷等 C1 产物以及类似合成的 FT 工艺相比, 目标产物的时空产率(STY)通常较低。这些问题将激励研究人员开发更有效和更具选择性的 CO₂ 加氢催化剂, 使 RWGS 与碳链增长的反应偶联应协同进行, 以实现所需重烃的高选择性。

源自二氧化碳捕获和储存的碳源与源自可再生资源(例如风, 太阳和生物质)的氢源的组合将为合成碳氢化合物提供有效的方法。同时考虑到氢的消耗, 研究人员应开发更多用于 CO₂ 转化的高级催化材料高效活化 CO₂, 并在足够的氢气下有效地偶联 C-C 键。C₂₊ 烃类和氧化物是理想的氢化产物, 具有高能量密度和用途广泛等特点。然而由于 C-C 键偶联势垒高, 使 CO₂ 氢化生成 C₂₊ 产物仍然是一个持续的挑战。

参考文献

- [1] Olah, G.A., Prakash, G.K. and Goepfert, A. (2011) Anthropogenic Chemical Carbon Cycle for a Sustainable Future. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 12881-12898. <https://doi.org/10.1021/ja202642y>
- [2] Wei, J., Ge, Q., Yao, R., Wen, Z., Fang, C., Guo, L., Xu, H. and Sun, J. (2017) Directly Converting CO₂ into a Gasoline Fuel. *Nature Communications*, **8**, 15174. <https://doi.org/10.1038/ncomms15174>
- [3] Yang, H., Zhang, C., Gao, P., Wang, H., Li, X., Zhong, L., Wei, W. and Sun, Y. (2017) A Review of the Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide into Value-Added Hydrocarbons. *Catalysis Science & Technology*, **7**, 4580-4598. <https://doi.org/10.1039/C7CY01403A>
- [4] Li, W., Wang, H., Jiang, X., Zhu, J., Liu, Z., Guo, X. and Song, C. (2018) A Short Review of Recent Advances in CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbons over Heterogeneous Catalysts. *RSC Advances*, **8**, 7651-7669. <https://doi.org/10.1039/C7RA13546G>
- [5] Havran, V., Duduković, M.P. and Lo, C.S. (2011) Conversion of Methane and Carbon Dioxide to Higher Value Products. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 7089-7100. <https://doi.org/10.1021/ie2000192>
- [6] Guo, L.S., Sun, J., Ge, Q.J. and Tsubaki, N. (2018) Recent Advances in Direct Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Valuable C₂₊ Hydrocarbons. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 23244-23262. <https://doi.org/10.1039/C8TA05377D>
- [7] Wang, L.X., Wang, L., Liu, X.L., Wang, H., Zhang, W., Yang, Q., Xiao, F.S., et al. (2018) Selective Hydrogenation of CO₂ into Ethanol over Cobalt Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 6104-6108. <https://doi.org/10.1002/anie.201800729>
- [8] Wang, L., He, S., Wang, L., Lei, Y., Meng, X. and Xiao, F.-S. (2019) Cobalt-Nickel Catalysts for Selective Hydrogenation of Carbon Dioxide into Ethanol. *ACS Catalysis*, **9**, 11335-11340. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04187>
- [9] He, Z.H., Qian, Q.L., Ma, J., Meng, Q.L., Zhou, H.C., Song, J.L. and Han, B.X. (2016) Water-Enhanced Synthesis of Higher Alcohols from CO₂ Hydrogenation over a Pt/Co₃O₄ Catalyst under Milder Conditions. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 737-741. <https://doi.org/10.1002/anie.201507585>
- [10] An, B., Li, Z., Song, Y., Zhang, J., Zeng, L., Wang, C. and Lin, W. (2019) 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] Satthawong, R., Koizumi, N. and Prasassarakich, P. (2013) Bimetallic Fe-Co Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Higher Hydrocarbons. *Journal of CO₂ Utilization*, **3-4**, 102-106. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.10.002>
- [12] Kangvansura, P., Chew, L.M., Kongmark, C., Santawaja, P., Ruland, H., Xia, W., Schulz, H., Worayingyong, A. and Muhler, M. (2017) Effects of Potassium and Manganese Promoters on Nitrogen-Doped Carbon Nanotube-Supported Iron Catalysts for CO₂ Hydrogenation. *Engineering*, **3**, 385-392. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.03.013>
- [13] Gao, Y.N., Liu, S.Z., Zhao, Z.Q., Tao, H.C. and Sun, Z.Y. (2018) Heterogeneous Catalysis of CO₂ Hydrogenation to C₂₊ Products. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **34**, 858-872.
- [14] Guo, L., Sun, J., Ji, X., Wen, Z., Yao, R., Xu, H. and Ge, Q. (2018) Directly Converting Carbon Dioxide to Linear α -Olefins on Bio-Promoted Catalysts. *Communications Chemistry*, **1**, 1-8. <https://doi.org/10.1038/s42004-018-0012-4>
- [15] Gao, P., Li, S., Bu, X., Dang, S., Liu, Z., Wang, H., Zhong, L., Qiu, M., Yang, C., Cai, J., Wei, W. and Sun, Y. (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>
- [16] Li, Z., Qu, Y., Wang, J., Liu, H., Li, M., Miao, S. and Li, C. (2019) 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>
- [17] Gao, P., Dang, S., Li, S., Bu, X., Liu, Z., Qiu, M., Yang, C., Wang, H., Zhong, L., Han, Y., Liu, Q., Wei, W. and Sun, Y. (2017) Direct Production of Lower Olefins from CO₂ Conversion via Bifunctional Catalysis. *ACS Catalysis*, **8**, 571-578. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02649>
- [18] Liu, X., Wang, M., Zhou, C., Zhang, Q., Deng, W. and Wang, Y. (2018) Selective Transformation of Carbon Dioxide into Lower Olefins with a Bifunctional Catalyst Composed of ZnGa₂O₄ and SAPO-34. *Chemical Communications*, **54**, 140-143. <https://doi.org/10.1039/C7CC08642C>
- [19] Li, Z., Wang, J., Qu, Y., Liu, H., Tang, C., Miao, S., Feng, Z., An, H. and Li, C. (2017) Highly Selective Conversion of Carbon Dioxide to Lower Olefins. *ACS Catalysis*, **7**, 8544-8548. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03251>
- [20] Wang, G., Wang, Y., Cao, J., Wang, X., Yi, Y. and Liu, F. (2020) Fabrication of ZnZrO₂@Al₂O₃@SAPO-34 Tandem Catalyst for CO₂ Conversion to Hydrocarbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, **291**, Article ID: 109693. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109693>