

CO₂ 转化新型催化剂的研究进展

关 磊 张 博 任 浩 张力婧

(辽宁石油化工大学化学与材料科学学院,抚顺 113001)

摘 要 CO₂ 是主要的温室气体,又是一种廉价的 C1 资源。CO₂ 转化催化剂材料是一种新型催化剂材料。其可以催化 CO₂ 转化成其他有用的资源,比如甲醇、甲烷、二甲醚和乙酸等。既可以缓解温室效应,又可有效利用碳资源。因此,CO₂ 转化新型催化剂材料的制备与催化性质研究迅速成为研究热点之一。综述了 CO₂ 转化新型催化剂材料的制备以及催化性质的研究进展,探讨了 CO₂ 转化催化材料走向应用领域所面临的机遇与挑战,今后的发展前景及趋势。

关键词 CO₂, 转化, 催化剂, 进展

Research progress in novel catalyst used for carbon dioxide conversion

Guan Lei Zhang Bo Ren Hao Zhang Liqiang

(School of Chemistry and Materials Science, Liaoning University of Petroleum and
Chemical Engineering, Fushun 113001)

Abstract Carbon dioxide is the main greenhouse gas, and also a cheap C1 resource. Catalyst used for the conversion of carbon dioxide is a new type of catalyst material. It can catalyze the conversion of carbon dioxide into other useful resources, such as methanol, methane, dimethyl ether and acetic acid. It can alleviate the greenhouse effect, and can effectively use carbon resources. Therefore, the preparation and catalytic properties of new catalysts for carbon dioxide conversion has rapidly become one of the research hotspots. The progress of preparation and properties of new catalyst were reviewed. The opportunities and challenges, the future development prospects and trends faced by the application of carbon dioxide conversion catalytic materials were discussed.

Key words carbon dioxide, conversion, catalyst, progress

温室气体主要有 CO₂、甲烷、氧化亚氮和部分含氟化合物等。就全球升温的事实来看,大气中 CO₂ 所占比例最大,对温室效应的贡献最大。《京都议定书》明确要消减各国 CO₂ 排放量。近年来,化石燃料的大量燃烧,向大气中排放的 CO₂ 逐年增加。大量树木被砍伐,导致大气碳循环的“库”被破坏。如果能采用一定的措施将 CO₂ 转化成可以利用的工业原料(如甲烷、甲醇等),无疑是缓解温室效应的重大措施^[1-4]。一直以来,研究人员都在关注和致力于解决这个问题,利用催化剂将 CO₂ 转化成可以利用的工业原料,来满足人类对能源的需求^[5]。笔者综述了 CO₂ 转化新型催化剂材料的制备方法及其影响产率的因素,并展望了 CO₂ 转化新型催化剂材料未来的发展方向。

1 CO₂ 转化新型催化剂材料的制备方法

1.1 CO₂ 加氢制备甲醇

李志雄等^[6]利用介孔分子筛 SBA-15 作为载体,采用浸渍法制得了比表面积较大的 Cu-Zn-Zr 介孔催化剂。并且,在反应器固定床上表征了催化 CO₂ 加氢制甲醇的性能。研究表明,该类介孔催化剂负载的 ZnO、CuO 和 ZrO₂ 分散性良好,晶粒尺寸各异。所负载铜氧化物的比表面积与催化活性呈线性关系。最大甲醇选择性为 54.32%。随着负载氧化物含量的增加,催化剂的比表面积减小,甲醇的收率也随之减小。何志桥等^[7]采用离子交换-光还原法制得了 3 种暴露晶面不同的 Ag/Ag₃PO₄ 光催化剂。其晶面分别为(110)、(100)和(111)。考察了催

基金项目:辽宁省教育厅项目(L2015299)

作者简介:关磊(1981-),男,博士,副教授,硕士研究生导师,主要从事纳米材料的制备与应用研究。

剂在可见光照射条件下,催化 CO_2 转化碳氢化合物的效果;研究了晶面与催化活性的关系;讨论了催化 CO_2 转化的机理。结果表明,暴露(111)晶面的 $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 催化 CO_2 转化成甲醇的光量子效率最大。高梦语等^[8]以 AgNO_3 、钛酸四正丁酯、SBA-15 和尿素为原料,利用溶剂热法制得了 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ 催化剂。结果表明,该催化剂具有介孔结构。 TiO_2 以锐钛矿晶型分散在载体上。 Ag 以单质形态沉积在 TiO_2 表面。单质 Ag 可以捕获光生电子,进而提高量子产率,促进 TiO_2 吸收可见光。氮掺杂可以拓宽 TiO_2 吸收光谱范围,有助于光生电荷分离,提高催化活性。研究表明, $\text{Ag}/\text{N-TiO}_2/\text{SBA-15}$ 催化剂在可见光范围内催化 CO_2 性能最佳。庄会栋等^[9]采用浸渍沉淀法、沉淀法和固态反应法制备 CuO/ZrO_2 催化剂,考察了其 CO_2 加氢制备甲醇的催化活性。结果表明,制备方法对催化剂的结构和催化活性影响较大。浸渍沉淀法得到的催化剂两活性组分相互作用最强。甲醇收率和 CO_2 转化率俱佳。催化剂活性组分相互间的作用影响 CO_2 加氢活性的优劣。催化剂的比表面积对反应活性影响不大。Arena 等^[10]利用一种反向共沉淀法,在超声辐射下制得了 $\text{Cu-ZnO}/\text{ZrO}_2$ 。催化剂中铜相的分散程度大,比表面积可达 $120\sim 180\text{m}^2/\text{g}$ 。 Zn/Cu 的质量比为 $0.3\sim 0.7$ 时能够确保催化剂的活性点具有较高的浓度,甲醇的产率更高。Wesselbaum 等^[11]以钨磷配合物为催化剂,在相对温和的条件下,实现了均匀催化 CO_2 加氢合成甲醇。这是第一个使用单一分子催化剂对 CO_2 加氢制备甲醇的例子。

1.2 CO_2 制备甲烷

高晓庆等^[12]采用浸渍法制得了 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni-Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。利用微反装置研究了该催化剂的 CO_2 甲烷化催化性质。结果表明, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中掺杂 Mn 可以提高 Ni 的分散程度。还原温度降低,可以提高中等强度 CO_2 吸附位,表面的活性增加,使催化剂呈现出较高的 CO_2 甲烷化活性。在 CO_2 和 H_2 质量比为 $1:4$,常压, 270°C 时的反应条件下, $\text{Ni-Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 可将 CO_2 完全转化为甲烷。与 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比,完全转化温度降低了 60°C 。刘泉等^[13]利用凝胶法合成得到 Ni/ZrO_2 催化剂。研究了其催化 CO_2 甲烷化反应的活性。结果表明,在 450°C 条件下焙烧催化剂使得 ZrO_2 呈现无定形结构, NiO 均匀分散在其表面上;在 400°C 条件下,只有一部分 ZrO_2 转变成四方晶相。其原因

是 ZrO_2 与 Ni 之间的电子作用可能抑制了 ZrO_2 转变成四方晶相; NiO 与 ZrO_2 之间的相互作用影响催化剂活性。当两者的摩尔比为 0.707 时,催化剂活性最佳。反应温度为 200°C 时, CO_2 转化率达到 27% ;反应温度在 $280\sim 320^\circ\text{C}$ 之间时, CO_2 转化率高达 99% 。Zhang 等^[14]利用共沉淀法合成得到了 $\text{Ni-Me-Al-Mg-O}(\text{Me}=\text{Co, Fe, Cu 或 Mn})$ 复合金属催化剂。并研究了催化 CO_2 制备甲烷的效果。研究表明, Ni-Co 催化剂的活性和稳定性最佳。降低 Ni 和 Co 的含量可以完全消除积碳长达 250h 。 Ni 和 Co 之间的协同作用可以明显提高催化剂的性能,并减少积碳的形成。 Ni 催化剂的高活性和优异的稳定性与其高的金属分散性、强的金属-载体相互作用以及稳定的固溶体形成有密切关系。

1.3 CO_2 加氢制备二甲醚

杨晓艳等^[15]采用水热法制得具有核壳结构的不同晶化时间的 $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。考察了该催化剂催化 CO_2 加氢直接转化成二甲醚的催化活性。结果表明,水热法可在催化剂 $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 表面形成一层分子筛膜,呈现核壳结构。并且,通过晶化时间调节分子筛晶粒大小及膜厚。与物理混合法相比,核壳结构催化剂的催化选择性更高。 3d 的晶化时间得到的催化剂性能最佳, CO_2 的转化率为 38.9% ,二甲醚的选择性高达 77% 。张雅静等^[16]分别采用乙醇、草酸为溶剂和沉淀剂,利用共沉淀法制备得到了 Mn 改性的 $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ 催化剂。研究了该催化剂催化 CO_2 生成二甲醚反应的性能。双功能催化剂的活性与 Mn 助剂的使用量有着密切联系。结果表明, Mn 添加量对催化剂的催化性质有影响。适量的 Mn 可形成表面酸性,从而提高选择性。加入 Mn 可提高 CuO 的分散率,降低还原温度,增加比表面积,进而提高 CO_2 的转化率。

1.4 CO_2 制备乙酸

高仲良等^[17]采用多种 Co 原料为前驱体,利用浸渍法制得了 $\text{Co-Pd}/\text{TiO}_2$ 复合催化剂。研究了该催化剂对甲烷和 CO_2 转化合成乙酸的催化反应性能。研究表明,该催化剂表面酸性适中,比表面积和孔结构较大,催化活性较高。在 150°C ,常压, Co 和 Pd 的质量比为 $2:1$ 的条件下,生成乙酸的速率可达 $6.13\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{Cat}\cdot\text{h})$,选择性高达 81.6% 。明显好于单一 Co 源的催化性能。Panjan 等^[18]利用密度泛函理论揭示了利用 CO_2 为原料,纳米分子筛 Au-ZSM-5 催化制备乙酸的活性。在 Au-ZSM-5 沸石

上 C—H 键的活化是通过 σ 键均裂实现的,能量壁垒为 10.5 kcal/mol。从 Au 离子到沸石氧存在质子转移,产生稳定的甲基金络合物吸附在沸石的酸性位点上。CO₂ 的转化就发生在这样的位点上。

1.5 CO₂ 制备其他产品

李静等^[19]分别采用溶胶-凝胶法和浸渍法,以 Co 和 Pd 为催化金属,合成得到两种 Co-Pd/TiO₂ 催化剂。研究了不同制备方法对催化剂催化 CH₄-CO₂ 生成 C2 含氧化合物反应的影响。研究表明,两种催化剂的表面结构在反应前后有很大变化。Pd 和 CoO 是催化反应的活性中心;与溶胶-凝胶法制得的催化剂相比,浸渍法所得催化剂的表面 Co 含量明显偏高,表面 Pd 含量则明显偏低。溶胶-凝胶法制得的催化剂催化性能要好于浸渍法。Liu 等^[20]考察了掺杂二价金属离子(Zn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ 或 Ni²⁺)的 TiO₂ 和四丁基碘化铵作为催化剂,催化 CO₂ 与环氧化合物的偶联反应活性。该催化剂无毒,显示出较好的活性,反应温度、反应时间和 CO₂ 压力均对催化剂活性有影响。碳酸二甲酯具有低毒性,含有甲氧基、甲基和羰基等官能团,是一种环境友好型产品,具有潜在的应用价值。目前,研究比较集中的 CO₂ 转化成碳酸二甲酯的催化剂含有碱/碱土金属碳酸盐、锡/钛的烷氧化物和 ZrO₂ 基催化剂。对于部分催化剂而言,加入添加剂 CH₃I,可以提高 CO₂ 的转化率和产物的产率。Ramachandriya 等^[21]利用两种多聚乙酰细菌代谢 H₂ 和 CO₂ 进行了小规模实验,在实验过程中考察细菌种类,饲料气体组分和营养介质源等因素对实验结果的影响。结果表明,产物包含 33% 乙醇和 66% 醋酸。此外,还获得了乙醇、正丁醇、正己醇、乙酸和丁酸,其最大浓度在 0.13~2.78 g/L 之间。这项研究表明,有些微生物在将 CO₂ 转化成有价值的燃料和化学品的过程中发挥重要作用。Varghese 等^[22]在户外太阳照射下,利用氮掺杂的 Ti 管阵列作为催化剂,将 CO₂ 和 H₂O 转化成碳氢燃料,产物的生成速率为 $111 \times 10^{-6} / (\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,比现有报道的催化剂催化速率大 20 倍。

2 影响因素

催化剂的组成、颗粒尺寸、微观结构和界面等因素均会影响 CO₂ 的转化效果^[23-26]。催化 CO₂ 加氢制备碳氢燃料的反应属于放热反应,要求催化剂的结构和孔洞大小分布合理,要有利于放出热量的传导^[27-28];传统的制备催化剂技术需要高温条件,导致

催化剂尺寸较大,不利于催化效果,需要开发低温催化剂制备技术。并且在催化剂制备的过程中要密切关注催化剂晶籽的形成、晶体生长速度、形貌控制、催化剂与担体间的作用等因素。从而提高催化剂的活性、增强催化效果^[29-30]。

3 结语与展望

CO₂ 作为一种重要的 C1 资源,其转化和利用是摆在研究者面前的机遇和挑战。通过催化转化的方法来实现 CO₂ 资源的利用是一种理想的 CO₂ 减排途径。目前,利用 CO₂ 转化为不同工业产品的研究已经开展,制备得到的转化催化剂种类丰富。但是,该类催化剂材料在制备和应用研究中,仍有较多的问题需要解决:(1)催化 CO₂ 转化合成工业产品的工艺技术,尚未达到工业化所需程度。这主要是因为 CO₂ 活化比较困难,反应周期比较长,催化剂易中毒等因素造成的。(2)在温和条件下实现催化 CO₂ 转化依然是个具有挑战的科学难题。需要将 CO₂ 的转化与催化理论、工程学以及材料学相结合,探索制备性能优良的催化剂以及工业化转化技术。(3)CO₂ 转化催化剂的催化性质研究不够全面,没有成熟的产品面世。其主要原因是这些催化性质优异的催化剂仅在实验室条件下发挥最佳效果,应用还有局限性。在实际应用条件下的验证和检测工作还没有开展。相信经过催化和材料领域研究人员的不懈努力,催化剂材料定能取得较大进展,早日实现工业化应用。

参考文献

- [1] Wu J F, Yu S M, Wang W D, et al. Mechanistic insight into the formation of acetic acid from the direct conversion of methane and carbon dioxide on zinc-modified H-ZSM-5 zeolite[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(36): 13567-13573.
- [2] Sun M, Abouhamad E, Rossini A J, et al. Methane reacts with heteropolyacids chemisorbed on silica to produce acetic acid under soft conditions[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(2): 804-810.
- [3] Maeda H, Ikarashi M, Miyagawa Y, et al. Development of microbial methane conversion process of carbon dioxide[J]. J Jap Assoc Petrol Technol, 2011, 76(6): 530-537.
- [4] Panjan W, Sirijaraensre J, Warakulwit C, et al. The conversion of CO₂ and CH₄ to acetic acid over the Au-exchanged ZSM-5 catalyst: a density functional theory study[J]. Phys Chem Chem Phys, 2012, 14(48): 16588-16594.
- [5] Sahu S, Liu Y, Wang P, et al. Visible-light photoconversion of carbon dioxide into organic acids in an aqueous solution of carbon dots[J]. Langmuir, 2014, 30(28): 8631-8636.

- [6] 李志雄,纳薇,王华,等.Cu-Zn-Zr/SBA-15 介孔催化剂的制备及 CO₂ 加氢合成甲醇的催化性能[J].高等学校化学学报,2014,35(12):2616-2623.
- [7] 何志桥,林海燕,陈建孟,等.Ag₃PO₄ 形貌和晶面对 Ag/Ag₃PO₄ 等离子体催化剂光催化还原 CO₂ 的影响[J].化工学报,2015,66(12):4850-4857.
- [8] 高梦语,姜东,孙德魁,等.Ag/N-TiO₂/SBA-15 光催化剂的制备及其可见光催化还原 CO₂ [J].化学学报,2014,72(10):1092-1098.
- [9] 庄会栋,白绍芬,刘欣梅,等.Cu/ZrO₂ 催化剂的结构及其 CO₂ 加氢合成甲醇催化反应性能[J].燃料化学学报,2010,38(4):462-467.
- [10] Arena F,Barbera K,Italiano G,et al.Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol[J].J Catalysis,2007,249(2):185-194.
- [11] Wesselbaum S,Stein T V,Klankermayer J,et al.Hydrogenation of carbon dioxide to methanol by using a homogeneous ruthenium-phosphine catalyst [J].Angew Chem Int Edit,2012,51(30):7499-7502.
- [12] 高晓庆,王永钊,李海涛,等.Mn 助剂对 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂 CO₂ 甲烷化性能的影响[J].分子催化,2011,25(1):49-54.
- [13] 刘泉,任军,秦志峰,等.水凝胶法制备 Ni/ZrO₂ 催化剂及催化 CO₂ 加氢甲烷化性能[J].高等学校化学学报,2013,34(9):2171-2177.
- [14] Zhang J,Wang H,Dalai A K.Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane[J].J Catalysis,2007,249(2):300-310.
- [15] 杨晓艳,孙松,丁建军,等.[CuO-ZnO-Al₂O₃]/[HZSM-5] 核壳双功能催化剂的制备、结构及其 CO₂ + H₂ 直接合成二甲醚的反应性能[J].物理化学学报,2012,28(8):1957-1963.
- [16] 张雅静,李德豹,姜丹,等.助剂 Mn 对 CO₂ 加氢制二甲醚 CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 催化剂的结构和性能影响[J].分子催化,2014,28(4):344-350.
- [17] 高仲良,黄伟,阴丽华,等.混合钴源对 Co-Pd/TiO₂ 催化剂催化 CH₄-CO₂ 两步梯阶转化法合成乙酸的性能影响[J].高等学校化学学报,2012,33(1):158-165.
- [18] Panjan W,Sirijaraensre J,Warakulwit C,et al.The conversion of CO₂ and CH₄ to acetic acid over the Au-exchanged ZSM-5 catalyst: a density functional theory study[J].Phys Chem Chem Phys,2012,14(48):16588-16594.
- [19] 李静,王乐,孙维周,等.制备方法对 Co-Pd/TiO₂ 催化剂催化 CH₄-CO₂ 梯阶转化的影响[J].化工进展,2015,34(3):738-744.
- [20] Liu J,Wang A W,Jing H W.TiO₂-based green heterogeneous catalysts for the cycloaddition of CO₂ to epoxides[J].Chin J Catalysis,2014,35(10):1669-1675.
- [21] Ramachandriya K D,Kundiyana D K,Wilkins M R,et al.Carbon dioxide conversion to fuels and chemicals using a hybrid green process[J].Appl Energy,2013,112(4):289-299.
- [22] Varghese O K,Paulose M,LaTempa T J,et al.High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels[J].Nano Lett,2009,9(2):731-737.
- [23] 张旭,孙文晶,储伟.等离子体技术对 CO₂ 甲烷化用 Ni/SiO₂ 催化剂的改性作用[J].燃料化学学报,2013,41(1):96-101.
- [24] Yan X L,Zhao B R,Liu Y,et al.Dielectric barrier discharge plasma for preparation of Ni-based catalysts with enhanced coke resistance: current status and perspective[J].Catalysis Today,2015,256(11):29-40.
- [25] Cai W J,Piscina P R,Toyir J,et al.CO₂ hydrogenation to methanol over CuZnGa catalysts prepared using microwave-assisted methods [J].Catalysis Today,2015,242(3):193-199.
- [26] Wang W,Wang S P,Ma X B,et al.Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide[J].Chem Soc Rev,2011,40(7):3703-3727.
- [27] Hara K,Kudo A,Sakata T.Electrochemical CO₂ reduction on a glassy carbon electrode under high pressure[J].J Electroanal Chem,1997,421(1-2):239-243.
- [28] Ye J Y,Liu C J,Mei D H,et al.Active oxygen vacancy site for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on In₂O₃ (110): a DFT study[J].ACS Catalysis,2013,3(6):1296-1306.
- [29] Liu C J,Ye J Y,Jiang J J,et al.Progresses in the preparation of coke resistant Ni-based catalyst for steam and CO₂ reforming of methane[J].Chem Cat Chem,2011,3(3):529-541.
- [30] Fan Z G,Sun K H,Rui N,et al.Improved activity of Ni/MgAl₂O₄ for CO₂ methanation by the plasma decomposition [J].J.Energy Chem,2015,24(5):655-659.

收稿日期:2017-01-05

修稿日期:2017-02-27

欢迎订阅《化工新材料》,邮发代号 82-816。

2018 年全年定价 360 元/年,台港澳 240 美元/年,国外 240 美元/年