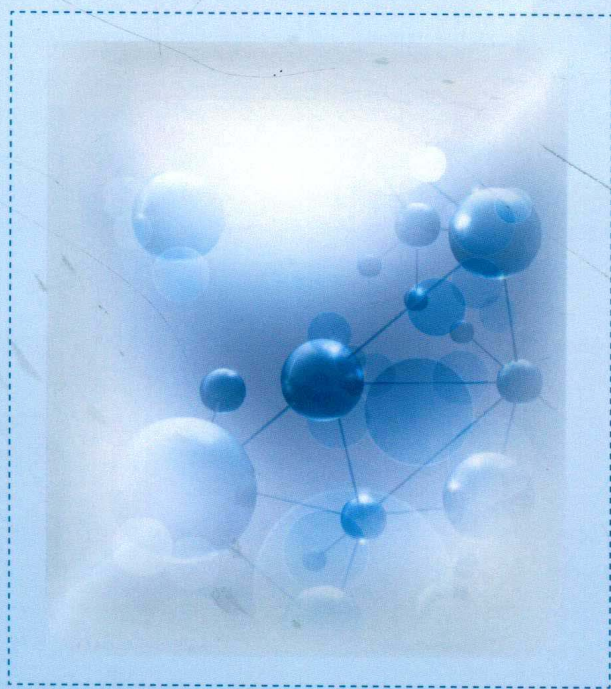



二氧化碳化学中的 催化剂与催化作用

ERYANGHUATAN HUAXUE ZHONG DE
CUIHUAJI YU CUIHUA ZUOYONG

赵云鹏 编著



 哈尔滨工程大学出版社
Harbin Engineering University Press

二氧化碳化学中的 催化剂与催化作用

赵云鹏 编著

 哈尔滨工程大学出版社
Harbin Engineering University Press

内 容 简 介

本书主要介绍了典型的二氧化碳化学中的催化剂与催化作用,催化剂技术的研究进展以及未来的发展趋势。具体内容包括二氧化碳化学的概述;CO₂加氢合成甲烷;CO₂加氢合成甲醇;CO₂加氢合成二甲醚;CO₂与甲醇合成碳酸二甲酯;甲烷与CO₂重整制合成气等催化反应过程。

本书可作为高等院校化工与化学专业教师的教学用书,供高年级本科生及研究生使用,也可作为从事化工、能源和催化等方面工作的科研工程技术与管理人士的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

二氧化碳化学中的催化剂与催化作用/赵云鹏编著.
—哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2017.7

ISBN 978-7-5661-1582-9

I. ①二… II. ①赵… III. ①二氧化碳—催化剂 ②二氧化碳—催化 IV. ①O613.71 ②O643.36

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 193032 号

选题策划 刘凯元
责任编辑 马佳佳
封面设计 博鑫设计

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区南通大街 145 号
邮政编码 150001
发行电话 0451-82519328
传 真 0451-82519699
经 销 新华书店
印 刷 北京中石油彩色印刷有限责任公司
开 本 787 mm × 960 mm 1/16
印 张 14.25
字 数 280 千字
版 次 2017 年 7 月第 1 版
印 次 2017 年 7 月第 1 次印刷
定 价 32.00 元

<http://www.hrbeupress.com>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

随着世界各国经济与社会的发展,生产过程中消耗大量的碳基能源,人类向大气中排放的二氧化碳(CO_2)数量不断增加,造成环境污染,导致全球温室效应,对人类及人类赖以生存的地球环境产生了严重的影响和威胁。研究 CO_2 的转化与利用已经是全世界关注的热点问题,也是急需解决的问题。

CO_2 是含碳化合物的最终产物,是碳一大家族中最为廉价的化合物,又是自然界中存在的最丰富的碳资源,研究和开发 CO_2 的有效利用和固定化技术对于碳资源储存、 CO_2 资源利用、能源及环境保护等具有十分重要的意义,是绿色化学和化工过程中重要的研究课题之一,也是21世纪所面临的一大难题。多年来,各国学者一直在努力地进行二氧化碳化学转化技术的研究,其中, CO_2 催化加氢合成甲醇、二甲醚等过程,是有效利用大量排放的 CO_2 的有效途径,是化学固定方法中最为经济和合理的,此类技术已取得了一系列的研究成果。在催化剂与适宜反应条件作用下, CO_2 转化为甲烷、甲醇、二甲醚、碳酸二甲酯、合成气等过程能够充分利用自然界中廉价而丰富的 CO_2 资源合成重要的化工产品, CO_2 催化转化技术具有巨大的发展潜力与广阔的应用前景。同时,解决 CO_2 的转化与利用问题已经成为当前经济社会发展过程中非常重要和迫切的任务之一,在资源利用、环境保护和经济效益等方面具有重要的现实意义。

本书由齐齐哈尔大学赵云鹏编著。重点论述了典型的二氧化碳化学中催化剂与催化作用等方面的内容,全书共分为6章,第1章为二氧化碳化学概述;第2章介绍 CO_2 加氢合成甲烷;第3章介绍 CO_2 加氢合成甲醇;第4章介绍 CO_2 加氢合成二甲醚;第5章介绍 CO_2 与甲醇合成碳酸二甲酯;第6章介绍甲烷与 CO_2 重整制合成气。

本书是作者在科研工作的基础上,结合对国内外大量文献的分析和总结编

写而成的。在编写过程中得到了齐齐哈尔大学荆涛老师、田景芝老师的支持和帮助,在此表示衷心的感谢!

由于作者水平有限,书中错误和不当之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

赵云鹏

2017年5月

目 录

第 1 章 二氧化碳化学概述	1
1.1 二氧化碳化学研究的目的是与意义	1
1.2 CO ₂ 化学转化技术	3
1.3 CO ₂ 合成的主要产品	4
1.4 CO ₂ 转化的技术展望	9
参考文献	10
第 2 章 CO₂ 加氢合成甲烷	13
2.1 CO ₂ 加氢合成甲烷的目的与意义	13
2.2 CO ₂ 加氢合成甲烷热力学分析	14
2.3 CO ₂ 加氢合成甲烷催化剂	16
2.4 CO ₂ 甲烷化催化剂制备方法	37
2.5 CO ₂ 甲烷化反应机理	42
2.6 存在的问题与发展方向	49
参考文献	50
第 3 章 CO₂ 加氢合成甲醇	55
3.1 CO ₂ 加氢合成甲醇的目的与意义	55
3.2 CO ₂ 加氢合成甲醇热力学分析	56
3.3 CO ₂ 加氢合成甲醇催化剂	59
3.4 CO ₂ 加氢合成甲醇催化剂制备方法	82
3.5 CO ₂ 加氢合成甲醇反应机理	87
3.6 存在的问题与发展方向	90
参考文献	91
第 4 章 CO₂ 加氢合成二甲醚	100
4.1 CO ₂ 加氢合成二甲醚的目的与意义	100
4.2 CO ₂ 加氢合成二甲醚热力学分析	103

4.3	CO ₂ 加氢合成二甲醚催化剂	107
4.4	CO ₂ 加氢合成二甲醚催化剂制备方法	128
4.5	CO ₂ 加氢合成二甲醚反应机理	134
4.6	存在的问题与发展方向	136
	参考文献	138
第5章	CO₂与甲醇合成碳酸二甲酯	141
5.1	CO ₂ 合成碳酸二甲酯的目的与意义	141
5.2	CO ₂ 合成碳酸二甲酯热力学分析	142
5.3	CO ₂ 合成碳酸二甲酯催化剂	145
5.4	CO ₂ 合成碳酸二甲酯催化剂制备方法	174
5.5	CO ₂ 合成碳酸二甲酯反应机理	177
5.6	存在的问题与发展方向	185
	参考文献	186
第6章	甲烷与CO₂重整制合成气	192
6.1	甲烷与CO ₂ 重整制合成气的目的与意义	192
6.2	甲烷与CO ₂ 重整制合成气热力学分析	193
6.3	甲烷与CO ₂ 重整催化剂	194
6.4	甲烷与CO ₂ 重整催化剂制备方法	208
6.5	甲烷与CO ₂ 重整制合成气反应机理	213
6.6	存在的问题与发展方向	215
	参考文献	216

第 1 章 二氧化碳化学概述

1.1 二氧化碳化学研究的目的与意义

随着世界各国经济与社会的发展,生产过程中使用的碳基能源的高消耗,人类向大气中排放的二氧化碳(CO_2)数量持续不断地增加,从而造成了环境污染,导致了全球的温室效应^[1],对人类及人类赖以生存的地球环境产生了严重的影响和威胁。据估计,在 21 世纪的 100 年间, CO_2 的最小排放量将高达 3 480 Gt,而 1850—2000 年的 150 年间, CO_2 的排放量仅为 1 100 Gt^[2],因此,未来对 CO_2 的减排是世界性关注的热点问题,也是急需解决的问题。1997 年,在日本京都召开的“《联合国气候变化框架公约》第三次缔约方大会”上通过的国际性公约《京都议定书》,为各国的 CO_2 排放量规定了标准,即在 2008—2012 年,全球主要工业国家的工业 CO_2 排放量比 1990 年的排放量平均要低 5.2%。其主要目标是“将大气中的温室气体含量稳定在一个适当的水平,进而防止剧烈的气候改变造成对人类的伤害”。1998 年 5 月,中国就已经签署该议定书,并于 2002 年 8 月核准了此议定书,充分展示了我国政府保护环境,注重经济、社会以及生态环境可持续发展的长远战略眼光和坚定决心。2005 年 2 月 16 日,《京都议定书》正式生效,这是人类历史上首次以法规的形式限制温室气体的排放。中国的 CO_2 排放总量从 1978 年的 $148\,329 \times 10^4 \text{ t}$ 增加到 2008 年的 $689\,654 \times 10^4 \text{ t}$,年均增长 5.3%。年人均 CO_2 排放量从 1978 年的 1.5 t 增加到 2008 年的 5.2 t,年均增长 4.2%,近年来我国 CO_2 排放量的数据^[3]如表 1-1 所示。目前,我国已经成为 CO_2 排放的大国,解决 CO_2 的转化与利用问题已经成为当前经济社会发展过程中非常重要的任务之一。

表 1-1 近年来我国 CO₂ 排放量

年份	CO ₂ 总排放量/万吨	增长率
2001	3 457.71	2.2%
2002	3 650.26	5.6%
2003	4 286.66	17.4%
2004	4 958.77	15.7%
2005	5 466.27	10.2%
2006	5 995.77	9.7%
2007	6 466.09	7.8%
2008	6 896.54	6.7%

CO₂ 导致的环境污染和温室效应已经引起国内外一些科学研究工作者的广泛关注,是一项现实的具有挑战性的课题。多年来,世界各国的学者一直坚持不懈地努力寻求解决这一问题的途径和综合利用 CO₂ 廉价碳资源的有效方式。CO₂ 催化加氢合成甲醇、二甲醚及甲酸等过程,是有效利用大量排放的 CO₂ 的途径和化学固定方法中最为经济和合理的,取得了一系列的研究成果^[4-11]。CO₂ 是含碳化合物的最终产物,是碳一家族中最为廉价的化合物,也是自然界中存在的最丰富的碳资源。因此,从碳资源的储存与有效利用和地球环境的有效保护等方面出发,研究和开发 CO₂ 的有效利用和固定化技术对于环境保护、CO₂ 资源利用等方面具有非常重要的经济价值和现实意义,是绿色化学和化工过程中重要的研究课题之一^[12],也是 21 世纪所面临的一大难题^[13]。从中也可以看出,二氧化碳化学研究对未来社会的能源结构和化工原料的来源都将产生深远的影响^[1]。它的实际意义在于利用自然界中廉价而丰富的碳资源合成重要的化工产品,在环境保护和变革化工原料结构等方面形成良性的循环^[14]。CO₂ 的资源化转化过程是一项与国民经济和社会可持续发展密切相关的重要任务和工作,是当前世界范围内资源生态化利用与研究领域的热点之一。随着人们对二氧化碳化学研究的深入,利用廉价的 CO₂ 进行化学固定及应用转化将具有非常广阔的发展前景。

1.2 CO₂ 化学转化技术

CO₂ 的节能减排和温室效应问题已经是世界各国共同关注并且急需解决的现实问题,通过二氧化碳化学转化技术将其转变为有用的化工产品是合理利用 CO₂ 最具发展潜力与应用前景的途径之一。多年来,各国学者一直在积极进行二氧化碳化学转化技术的研究。二氧化碳化学转化技术是在催化剂作用下将 CO₂ 转化为合成气、甲醇、二甲醚、低碳烃类等小分子产品以及其他具有高附加值和市场潜力的产品,如重要的药物中间体、重要的有机化合物以及一些特殊功能的聚合物等^[15]。CO₂ 是自然界中大量存在的廉价碳资源,有效利用 CO₂ 资源在环境保护、资源利用和经济效益等方面具有非常重要的现实意义。众所周知,CO₂ 可以较大规模地用于生产尿素、纯碱、碳酸氢铵等大宗化工产品,CO₂ 在工业上已被用作惰性气体介质,在金属加工中用作保护气体,消防中用作泡沫灭火剂,固态 CO₂ (干冰) 可作为制冷剂用于食品工业保鲜,碳酸型饮料也离不开 CO₂,超临界 CO₂ 可作为特殊溶剂用于某些组分的萃取,CO₂ 用于合成药物中间体及具有特殊功能的聚合物等新兴产业也正在蓬勃发展。目前,研究较多的二氧化碳化学转化技术主要包括 CO₂ 加氢合成甲醇、二甲醚、甲烷等低碳烃,CO₂ 与 CH₄ 重整制合成气,CO₂ 和 CH₄ 合成甲酸,CO₂ 与甲醇反应直接合成碳酸二甲酯,CO₂ 与环氧化合物共聚合成聚碳酸酯,CO₂ 合成甲胺等技术。CO₂ 的利用与化学转化合成的产品^[16] 如图 1-1 所示。

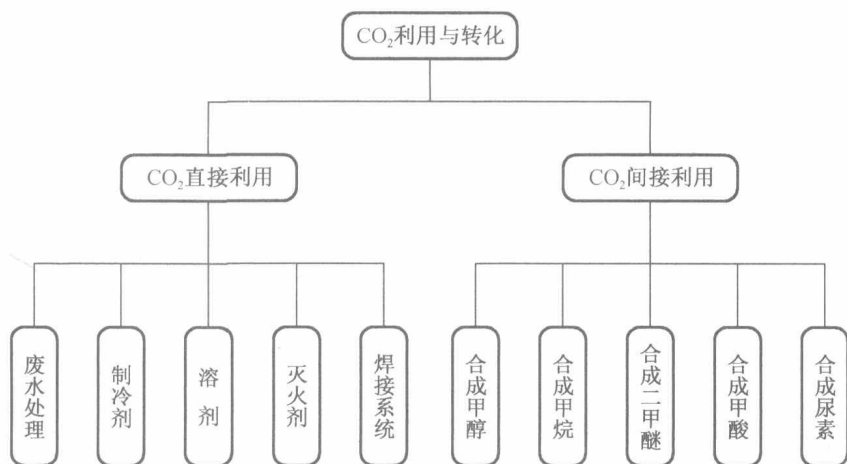


图 1-1 CO₂ 的利用与化学转化合成的产品

1.3 CO₂合成的主要产品

在利用 CO₂的各种反应路线中,具有适宜反应条件和催化剂存在的情况下,CO₂可以有效地进行催化加氢反应。因此,CO₂催化加氢是利用 CO₂资源最具有发展前景的方法之一,主要的产品包括合成甲醇、二甲醚、甲烷以及甲酸等。除了 CO₂催化加氢反应的产品之外,常见的还有利用 CO₂与甲醇反应直接合成碳酸二甲酯,CO₂与 CH₄重整制合成气,CO₂与 NH₃反应合成尿素等。下面以 CO₂催化加氢合成反应为例,介绍几种典型的 CO₂加氢合成反应的主要产品。

1.3.1 合成甲醇

CO₂催化加氢合成甲醇的研究可以追溯到 20 世纪 40 年代。1945 年, Ipatieff 和 Monroe^[17]首次报道了 Cu - Al 催化剂上 CO₂加氢合成甲醇的研究,讨论了催化剂组成、反应温度、 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}_2)$ (物质的量的比,下同),以及反应压力等因素对甲醇合成反应的影响。60 年代以来,国内外对合成甲醇催化剂的研究日益重视。合成甲醇铜基催化剂的诞生,以及甲醇合成改用为低温、低压工艺技术,是甲醇合成历史上的一次重大变革。80 年代初期,Holder Topsøe 公司利用炼油厂废气中含有的 H₂和 CO₂为反应原料气,开发了一种以 Cu - Zn 为主的 CO₂加氢合成甲醇催化剂,并已有中试装置完成甲醇合成反应,在 120 MPa、280 °C 的反应条件下,将 H₂和 CO₂原料通过装有催化剂的绝热反应器中,进行甲醇的合成,同时产生少量醚和酯等副产物。南方化学公司、德国鲁奇公司也相继在反应器设计和低压反应催化剂体系研究方面取得了一些成果,在 260 ~ 270 °C 的温度下,利用 H₂和 CO₂为原料合成甲醇,同时伴有生成 CO 和 H₂O 的副反应发生^[18,19]。多年来,国际上对低压合成甲醇催化剂制备方法与反应技术的研究相当积极活跃,并有显著的进展。目前,通过变换催化剂组成及改进催化剂制备方式来改善催化剂的结构和性能仍然是各国科研工作者努力的重要方向之一。

1.3.2 合成二甲醚

大气中 CO₂的累积是引起全球温室效应的主要原因之一,利用 CO₂加氢合

成二甲醚 (DME) 在近年来得到了广泛的关注。DME 优良的燃烧性能, 如较低的 NO_x 排放量、几乎没有碳颗粒、无烟、无发动机噪音等优点使得其作为柴油的潜在替代品得到了越来越多的关注。目前, 从 CO_2 原料出发合成 DME 有两种不同的路线: 一种是两步法技术路线, 即在金属催化剂作用下先合成甲醇, 接下来在酸性催化剂作用下甲醇脱水制得 DME; 另一种是一步法技术路线, 即在双功能催化剂作用下, 使用一个反应器同时进行两步反应合成 DME, 并且能够有效地消除甲醇合成过程中反应热力学的限制。

Wang S 等^[20]研究了采用 $\text{CuO} - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2/\text{HZSM} - 5$ 双功能催化剂由 CO_2 加氢直接合成二甲醚, 催化剂的制备过程分为两个阶段: 首先, 通过共沉淀法制备了一系列不同 $n(\text{Ti})/n(\text{Zr})$ 的 $\text{CuO} - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 催化剂; 然后将制得的 $\text{CuO} - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 样品与 HZSM - 5 分子筛物理混合制得 CO_2 加氢合成 DME 的催化剂。研究表明, $\text{CuO} - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2/\text{HZSM} - 5$ 相比于 $\text{CuO} - \text{TiO}_2/\text{HZSM} - 5$, $\text{CuO} - \text{ZrO}_2/\text{HZSM} - 5$ 催化剂, 具有较高的 CO_2 转化率和 DME 产率, 并且 $n(\text{Ti}) : n(\text{Zr}) = 1 : 1$ 时, 催化剂的性能最佳。在反应温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 3.0 MPa 、空速 $1\ 500\text{ h}^{-1}$ 、反应时间 4 h 、 $n(\text{Ti}) : n(\text{Zr}) = 1 : 1$ 的条件下, CO_2 转化率为 15.60% , DME 选择性为 47.5% , DME 产率为 7.41% 。

王继元等^[21]采用共沉淀沉积法制备了 SiO_2 改性的 $\text{Cu} - \text{ZnO}/\text{HZSM} - 5$ 催化剂, 通过 XRD, SEM, $\text{H}_2 - \text{TPR}$, XPS 等手段进行了催化剂表征, 并考察了 CO_2 加氢合成二甲醚的催化活性。研究表明, SiO_2 促进了催化剂前驱体的分散, 延缓了焙烧后催化剂晶粒的长大和颗粒的团聚, SiO_2 改性的同时影响了 CuO 的分布状态及还原过程。在反应温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 3.0 MPa 、空速 $3\ 200\text{ h}^{-1}$ 、原料气 $V(\text{H}_2) : V(\text{CO}_2) = 4 : 1$ (体积比, 下同) 的条件下, 以 1.0% 的 SiO_2 改性 $\text{Cu} - \text{ZnO}/\text{HZSM} - 5$ 催化剂用于 CO_2 加氢合成二甲醚, CO_2 转化率和二甲醚的收率分别为 28.53% 和 16.34% , 与未经过改性的 $\text{Cu} - \text{ZnO}/\text{HZSM} - 5$ 催化剂相比较, CO_2 转化率和二甲醚收率分别提高了 20% 和 34% 。XPS 和 AES 的表征结果表明, 在以 1.0% 的 SiO_2 改性 $\text{Cu} - \text{ZnO}/\text{HZSM} - 5$ 催化剂中, 金属 Cu 是甲醇合成的活性中心, 锌是以 ZnO 的形式存在的。进一步增加 SiO_2 用量, 催化剂的活性反而降低。

Zhao Y Q 等^[22]采用湿法混合制备 $\text{CuO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2/\text{HZSM} - 5$ 催化剂, 并研究了 ZrO_2 的添加量对催化剂用于 CO_2 加氢合成二甲醚反应的影响。

适量的添加 ZrO_2 能够提高催化剂的活性,并促进 CuO 和 ZnO 的高度分散,保持 CuO 的均一状态, ZrO_2 作为一种结构型促进剂改善了催化剂的性能。在反应温度 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 3 MPa 、空速 $1\ 600\text{ h}^{-1}$ 、 $n(\text{H}_2):n(\text{CO}_2) = 3:1$ 、反应时间 6 h 的条件下, ZrO_2 的添加量为 $\text{CuO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 组成的 5% 时,催化剂的性能最好, CO_2 转化率为 24.1% ,DME 的选择性为 26.6% ,DME 的产率为 6.4% 。

Sun 等^[23] 采用分步沉淀法、物理混合法、浸渍法等三种方法制备了 Pd 修饰的 $\text{CuO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2/\text{HZSM}-5$ 催化剂,在低温下用于 CO_2 加氢合成二甲醚的反应,通过 BET, XRD 和 TPR 技术对催化剂进行了表征。研究结果表明,在催化剂中加入适量的 Pd 能够显著促进二甲醚的生成,抑制 CO 的生成。采用分步沉淀法制备的催化剂性能是最好的,在反应温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 3.0 MPa 、空速 $1\ 800\text{ h}^{-1}$ 、Pd 的质量分数为 0.5% 的 $\text{CuO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2/\text{HZSM}-5$ 催化剂条件下, CO_2 转化率为 18.67% ,DME 的选择性为 73.56% 。

1.3.3 合成甲烷

CO_2 为原料合成甲烷是在催化剂作用下, CO_2 催化加氢转化为 CH_4 的过程, CO_2 加氢合成甲烷的催化剂主要是负载于氧化物上的 Ni, Pd, Ru, Rh 等过渡金属,氧化物载体通常采用 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 等。催化剂的制备方法一般是由过渡金属盐类通过共沉淀法或浸渍法负载于氧化物载体的表面,经过干燥、焙烧、还原后制得催化剂。

Jacquemin M 等^[2] 研究了在低温、大气压力及 $\text{Rh}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂作用下, CO_2 和 H_2 反应合成甲烷的过程及其反应机理。甲烷化反应经历三步:第一步是 CO_2 在催化剂表面上的化学吸附;第二步是在催化剂表面上 CO_2 解离为吸附的 CO 和 O;第三步是解离的物种与 H_2 反应生成甲烷。研究结果表明, CO_2 的转化率随着反应温度的升高而增加,甲烷是生成的唯一碳氢化合物,其选择性几乎达到 100% 。在反应温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、原料气 CO_2 加入量为 0.0417 mmol 的条件下, CO_2 的转化率为 21% ,甲烷的产量为 0.0088 mmol 。

郭芳等^[24] 采用等离子体技术强化制备了以 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体的镍基催化剂,用于 CO_2 催化加氢转化为 CH_4 的反应,考察了等离子体引入方式对催化剂性能的影响,研究结果表明,经等离子体处理后再还原活化的催化剂具有较高的低温催化活性,在反应温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 101.325 kPa 、空速 $13\ 500\text{ h}^{-1}$ 、原料气

$V(\text{H}_2):V(\text{CO}_2) = 2.5:1$ 的条件下, CO_2 的转化率为 84.6%, 比常规处理催化剂的催化活性提高了 27.2%。等离子体中的高能电子和离子等对催化剂表面进行轰击, 有利于前驱体在温和条件下分解形成活性相, 降低其还原温度, 促使催化剂的活性组分晶粒细化并在表面富集, 有效提高了活性组分的分散度, 从而提高了催化剂的催化活性。

魏树权等^[25]采用并流共沉淀法制备了 $\text{Ni}-\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂, 研究了不同含量的稀土氧化物 La_2O_3 对 Ni 基催化剂性能的影响, 以及反应温度和空速对 CO_2 转化率的影响, 通过 XRD 和 TPR 对催化剂进行了表征。研究表明, 添加一定量的 La_2O_3 可使催化剂的晶体结构发生变化, 催化剂表面改性, 提高了催化剂中 NiO 的分散度, 有利于活性中心的形成, 降低了催化剂的还原温度, 当 $n(\text{La}):n(\text{Ni}):n(\text{ZrO}_2) = 0.4:1:1$ 时, 催化效果最好。在反应温度较低时, 由于受到反应动力学的限制, CO_2 的转化率较低, 当反应温度从 250 °C 升到 300 °C 时, CO_2 的转化率迅速增大, 而继续升高反应温度, CO_2 的转化率变化不大。当 La 的含量小于 0.3 时, CO_2 转化率随着反应空速的增大而降低; 当 La 的含量较大时, CO_2 的转化率随着反应空速的升高而增大。

1.3.4 合成甲酸

以 CO_2 为原料加氢合成甲酸是有效利用 CO_2 的途径和方法之一, 主要采用均相催化剂的作用下, 利用 CO_2 超临界流体的特性促进 CO_2 加氢合成甲酸的反应^[26,27]。但均相催化反应存在反应产物与催化剂分离困难, 催化剂容易失活的缺点, 而采用固载型催化剂能够有效解决均相催化存在的这些问题。

于英民等^[28]分别以三氯化钌和钌三苯基膦配合物为原料, 采用 MCM-41 为功能化载体, 制备了两种功能化 MCM-41 固载的钌基催化剂, 应用红外光谱、原子吸收光谱, 以及紫外—可见光谱等方法对催化剂进行了表征。研究表明, 钌基固载于功能化 MCM-41 载体上, 在较低反应温度和较低氢分压下, RuCl_3 和 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 两种固载的钌基催化剂用于 CO_2 加氢合成甲酸反应, 其中固载 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 的催化剂表现出更高的催化活性。同时, 固载 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 的催化剂表现出很好的重复使用性。

Hao C Y 等^[29]研究了负载型钌基催化剂用于 CO_2 加氢合成甲酸的反应, 通过 FTIR, XPS, XRD, TEM 对催化剂进行了表征。催化剂上与钌组分相互作用的

大量羟基在催化反应中起到了重要的作用,高度分散的氢氧化钌促进了 CO_2 加氢过程,在催化剂制备过程中,相对较高的钌含量或溶液的 pH 值而形成的结晶 RuO_2 会抑制甲酸的生成。用于 CO_2 加氢合成甲酸的氢氧化钌催化剂的最优活性是在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上负载质量分数为 2.0% 的钌基催化剂,并且制备的催化剂是以 pH 值为 12.8 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液作为滴定剂。在反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、 H_2 压力 5 MPa、总压 13.5 MPa、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 为 5 mL、EtOH 为 15 mL、搅拌速率 250 r/min、反应时间 1 h 的条件下,采用氧化镁为催化剂载体时,对 CO_2 加氢合成甲酸的反应没有催化活性;以活性炭为催化剂载体时,生成的甲酸产率为 1.0 mmol,以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂载体时,生成的甲酸产率为 9.1 mmol,其催化效果是最好的。

张一平等^[30]采用有机胺功能化的 SiO_2 [$“\text{Si}” - (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$] 为载体,制得固载化的 RuCl_3 [$“\text{Si}” - (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 - \text{RuCl}_3$] 催化剂前体,与所用不同单齿三苯基类配体原位合成的配体一起加入反应体系的液相中,在 CO_2 加氢反应过程中原位合成固载化 Ru 基催化剂。随着配体配位原子的变化,它们的催化活性大小顺序为 $\text{PPh}_3 > \text{AsPh}_3 > \text{NPh}_3$ 。 PPh_3 为配体几乎是以 AsPh_3 和 NPh_3 为配体原位合成催化剂上 HCOOH 生成速率 TOF 值的 3 倍和 5 倍。具有适中的 σ 给予性和 π 接受性、较小的空间位阻、较好的电子离域作用的 PPh_3 配体性能优于其他单齿三苯基类配体。以双齿膦 DPPE [1,2-双(二苯基膦)乙烷] 为配体时,其相应的原位合成催化剂上 HCOOH 生成速率的 TOF 值为 $1\ 190\ \text{h}^{-1}$,几乎是以单齿膦 PPh_3 为配体原位合成催化剂上 HCOOH 生成速率 TOF 值的 2 倍,并且以双齿膦 DPPB [1,4-双(二苯基膦)丁烷] 为配体的原位合成催化剂上 HCOOH 生成速率的 TOF 值也达到了 $904\ \text{h}^{-1}$,说明具有较好的电子离域作用和具有螯合作用的双齿膦配体的使用能带来比单齿膦配体更高的催化活性。

在本书第 2 章至第 6 章的全部内容中,主要介绍了 CO_2 加氢合成甲烷、 CO_2 加氢合成甲醇、 CO_2 加氢合成二甲醚、 CO_2 与甲醇合成碳酸二甲酯、甲烷与 CO_2 重整制合成气等反应过程的催化剂与催化作用、催化剂制备方法、催化技术的研究进展以及未来的发展趋势。

1.4 CO₂转化的技术展望

温室气体 CO₂的减排与有效的转化利用已经成为全球的挑战性难题,同时也成为在能源与环境方面可持续发展的一个难得的重要机遇。CO₂的转化与利用是十分重要的,也是碳资源管理和可持续发展的研究与开发的重要组成部分。有效利用 CO₂能够降低对环境的影响,更具有实际意义的是利用 CO₂代替有毒的光气法进行碳酸二甲酯的合成,还有将 CO₂转化为可再生能源材料等方面的研究与应用^[31]。

目前,CO₂资源的利用在绿色化学与催化化学领域已经成为研究的热点。CO₂经过绿色催化转化为高附加值的化学品将是非常重要的途径,具有非常广阔的潜在市场和较好的应用前景。未来在这一领域主要的研究方向上还需要解决一些难点的技术问题。一方面是 CO₂直接活化问题,需要研究和开发相关的高活性催化剂,特别是在温和的反应条件下具有高活性的催化剂的研发是主要的发展方向;另一方面是探索 CO₂催化转化的新途径,如研究 CO₂光催化活性催化剂,利用液化或超临界 CO₂的优良性能设计新的反应路径,以提高 CO₂的转化率及产品的选择性。在未来开发高性能的催化剂上需要对 CO₂转化过程的反应机理进行深入的研究,以便使其更好地应用于实际生产过程。随着世界各国研究学者对二氧化碳化学研究和认识的不断深入掌握与理解,CO₂作为丰富廉价的碳资源,在工业生产中可以替代煤、石油、天然气等化石碳资源,将成为一种新的非常重要的可利用原材料。CO₂的广泛应用对于资源节约、环境保护以及社会的健康和谐发展必将起到积极的促进作用^[32]。

参考文献

- [1] 张一平,费金华,郑小明. 二氧化碳催化加氢研究进展[J]. 化学世界,2002,4:214-217.
- [2] JACQUEMIN M, BEULS A, RUIZ P. Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: Insight on the reaction mechanism [J]. Catalysis Today, 2010, 157(1): 462-466.
- [3] 金三林. 我国二氧化碳排放的特点、趋势及政策取向[J]. 中外能源, 2010, 15(6): 18-22.
- [4] SOCZYN'SKI J, GRABOWSKI R, OLSZEWSKI P, et al. Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol from CO₂ and H₂ [J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 310(1): 127-137.
- [5] FARSI M, JAHANMIRI A. Application of water vapor-permselective alumina-silica composite membrane in methanol synthesis process to enhance CO₂ hydrogenation and catalyst life time [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2012, 18: 1088-1095.
- [6] GOGATE M R, DAVIS R J. Comparative study of CO and CO₂ hydrogenation over supported Rh-Fe catalysts [J]. Catalysis Communications, 2010, 11(10): 901-906.
- [7] PONTZEN F, LIEBNER W, GRONEMANN V, et al. CO₂-based methanol and DME-Efficient technologies for industrial scale production [J]. Catalysis Today, 2011, 171(1): 242-250.
- [8] SUN K P, LU W W, WANG M, et al. Low-temperature synthesis of DME from CO₂/H₂ over Pd-modified CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/HZSM-5 catalysts [J]. Catalysis Communications, 2004, 5(7): 367-370.
- [9] NIESKENS D L S, FERRARI D, LIU Y, et al. The conversion of carbon dioxide and hydrogen into methanol and higher alcohols [J]. Catalysis Communications, 2004, 5(7): 367-370.