

二氧化碳利用新进展：二氧化碳直接高选择性合成汽油燃料

高鹏^{1,2} 钟良枢^{1,2,†} 孙予罕^{1,2,††}

(1 中国科学院上海高等研究院 中国科学院低碳转化科学与工程重点实验室 上海 201203)

(2 上海科技大学 上海高等研究院—上海科技大学低碳能源联合实验室 上海 201203)

2017-06-20收到

† email: zhongls@sari.ac.cn

†† email: sunyh@sari.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20170907

随着人类社会的不断发展，人们对自然资源的依赖程度逐渐增大，其消耗速度也在不断增长。然而，不断增长的能源消费也对环境带来了诸多的负面影响，其中CO₂的排放问题越来越受到政府、公众、企业界以及学术界的关注。目前，“减排”已不仅仅是一个环境热点，而是已经成为了一个威胁人类生存和发展的，达到国际关系高度的复杂问题。中国政府高度重视CO₂减排问题，国家主席习近平在巴黎气候大会重申了中国此前做出的承诺，中国将于2030年左右使CO₂排放达到峰值并争取尽早实现。这给国内能源结构、产业结构调整带来巨大转型压力，无疑，相关技术创新和突破是实现碳排放峰值承诺的重要途径。

CO₂也是一种自然界大量存在的“碳资源”，若能借助替代能源(太阳能、风能、核能等)电解水制得的氢气(H₂)将CO₂转化为有用的化学品或燃料，将同时帮助解决大气中CO₂浓度增加导致的环境问题、化石燃料的过度依赖以及可再生能源的存储问题^[1-2]。汽油等烃类化合物是重要的运输燃料，在世界范围内应用广泛、具有很高的经济价值。1994年诺贝尔化学奖得主、有机化学家乔治·安德鲁·欧拉(George Andrew Olah)教授提出了“人工碳循环”的概念，若借助替代能源将CO₂直接转化为汽油燃料可使得整个碳循环有效^[3]。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^[4-6]，然而，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以上的化合物。

多年来，中国科学院上海高等研究院低碳转化科学与工程重点实验室在CO₂高效活化转化领

域做了大量的研究工作并取得了系列研究成果。例如，针对CO₂直接加氢合成甲醇，该技术是指在一定温度、压力下，利用CO₂与H₂作为原料气，通过在催化剂(铜基或其他金属氧化物催化剂)上加氢反应催化转化生产甲醇。甲醇是最简单的饱和醇，也是重要的化学工业基础原料和清洁液体燃料，广泛用于有机合成、医药、农药、涂料、染料、汽车和国防等领域中。由于催化剂制备技术上的保密，有关CO₂加氢合成甲醇催化剂的实用制备技术鲜有报导；国内在CO₂加氢转化大规模制备甲醇技术方面，从20世纪80年代开始研究文献日益增多。我们团队在CO₂加氢制甲醇方面，开展了大量的基础研究和技术开发工作。基于纳米结构限域的概念，构建了活性铜纳米颗粒镶嵌于金属氧化物基底的具有“篱笆”结构的铜基催化剂，通过控制预处理条件，使得铜纳米颗粒既能充分暴露又能与氧化物基底保持较强的相互作用，从而得到高活性、高稳定性的铜基催化剂^[7-8]。相对于国外商用甲醇催化剂，我们开发的铜基催化剂在不同一氧化碳与二氧化碳比例的原料气条件下，尤其是高浓度CO₂的条件下具有更优越的反应性能。另外，该类型催化剂在制备过程中铜的用量大大降低，因而，其成本更加低廉。我们还系统研究了各种助剂、预处理条件与制备参数的影响以及构效关系、CO₂活化历程与反应机理，从而进一步优化了催化性能^[4, 9-13]。实验室开发的新型高效CO₂加氢合成甲醇催化剂于2016年完成了1200小时连续运转的单管试验以及10—30万吨/年二氧化碳甲醇技术工艺包的编制，后续将与企业合作开展千吨级工业侧线试验。

与CO₂加氢合成甲醇相比，由CO₂直接合成高碳烃的成功研究很少，这主要是缺乏有效的催化剂体系。现有的研究主要围绕改性的铁基费托催化剂开展，然而，受限于Anderson-Schulz-Flory (ASF)分布，费托产物中C₅—C₁₁(碳原子数为5到11的烃类化合物)组分的选择性最高为48%，同时CH₄的选择性高达6%。近期，中国科学院上海高等研究院孙予罕研究员、钟良枢研究员与高鹏副研究员团队通过成功设计氧化铟/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。该双功能催化剂可“身兼数职”，省却了中间环节，帮助二氧化碳“一步到位”，直接转化为汽油烃类化合物(图1)。在双功能催化剂上，CO₂加氢烃类产物中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，而CO₂基费托产物主要以低辛烷值的正构烃为主^[14]。相关结果近期发表在《自然—化学》(*Nature Chemistry*)上。

在该双功能催化剂中，金属氧化物表面的高度缺陷结构可以让CO₂分子变得活泼，使其与氢气反应，形成甲醇等含氧中间体的同时又不会与氢气过度反应，从而抑制了甲烷的生成。另一方面，分子筛的存在让中间体得以直接发生C—C偶联反应生成汽油烃类组分，也就是我们所说的汽油(图1)。其中，功能组份的选择非常重要，HZSM-5上的C—C偶联反应一般需要较高的温度(约340℃)，而CO₂加氢生成甲醇则是低温有利的反应，此外温度的升高会促进逆水煤气反应(RWGS)，在340℃的反应温度下，传统铜基催化剂的CO₂加氢产物大部分为一氧化碳与少量甲烷。相对于传统的铜基催化剂，生成甲醇的关键中间物种在氧化铟表面的氧缺陷位上更加稳定，从而抑制了副产物一氧化碳的生成。通过耦合HZSM-5分子筛，中间体甲醇快速转化为汽油烃类组分，突破了生成

甲醇高温不利的热力学障碍。另外，氧化铟的加氢能力较弱，使得副产物甲烷的选择性也很低，其甲烷选择性仅有铜基双功能催化剂的1/16。研究进一步发现，精密调控双功能活性位间的距离对抑制RWGS反应、提高汽油烃类组分的选择性起着至关重要的作用。双活性位之间的距离越短，越有利于中间物种的传递，可促进反应平衡的拉动及汽油烃类组分的生成。但两者之间的距离并不是越短越好，当它们之间的距离由微米级缩短至纳米级时，反而不利于汽油烃类的生成并造成催化剂快速失活。类似的现象在诸多其他反应中也有发现，但本质原因并不明确。我们发现双活性位之间的距离过近，会造成分子筛强酸性位点的数目急剧降低，从而导致催化剂快速失活。因而，两种活性位之间需要有适当的距离，才有利于CO₂加氢转化为汽油烃类。

此外，该技术工业化进程中必然要涉及催化剂的放大，工业催化剂不仅要求具有一定杂质限度，还要求具有一定形状、颗粒大小、强度、比表面积等，单就尺寸来讲通常是实验室的成千上万倍。如何得到工业要求的颗粒催化剂，同时又能保证原有的催化活性、选择性和寿命，则是该技术走向实际应用过程中需要解决的一个关键问题。我们团队已完成了催化剂制备放大并得到高机械强度的工业尺寸颗粒催化剂，在工业反应条件下其性能与放大前类似且稳定性良好。另

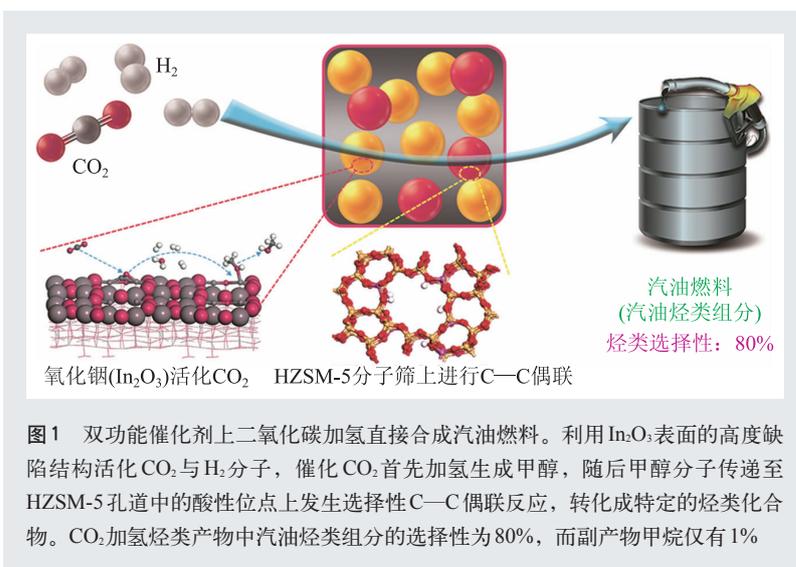


图1 双功能催化剂上二氧化碳加氢直接合成汽油燃料。利用In₂O₃表面的高度缺陷结构活化CO₂与H₂分子，催化CO₂首先加氢生成甲醇，随后甲醇分子传递至HZSM-5孔道中的酸性位点上发生选择性C—C偶联反应，转化成特定的烃类化合物。CO₂加氢烃类产物中汽油烃类组分的选择性为80%，而副产物甲烷仅有1%

20th
 中国国际光电博览会
 CHINA INTERNATIONAL
 OPTOELECTRONIC
 EXPO

UBM

 **精密光学展**
镜头及摄像模组展
 Precision Optics, Lens Expo &
 Camera Module Expo

光连世界 触摸未来

2018.9.6-9 深圳会展中心


 CIOE官方微信

同期展会:

 光通信展 Optical Communications Expo	 LED技术及 半导体制程设备展 LED & Semiconductor Expo
 红外技术及应用展 Infrared Application Expo	 CIOE光电子 技术创新馆 Photronics Innovation Pavilion
 激光技术及 智能制造展 Laser Technology & Intelligent Manufacturing Expo	 CSTTS 中国蓝宝石技术及触摸屏展 China Sapphire Technology & Touch Screen Expo

WWW.CIOE.CN

外,通过尾气循环的操作可进一步提升汽油烃类产物的收率。因而,该催化剂体系具备了示范应用的条件。

当然,CO₂的利用必然要与替代能源相结合,这样才能真正做到CO₂的净减排。另外,目前氢气制备成本较高,在氢气资源过剩的局部地区,或者未来大规模使用风能、太阳能等能源廉价电解水产生氢气时,二氧化碳加氢直接制汽油的技术具有广泛的应用前景。中国科学院低碳转化科学与工程重点实验室在光电水解制氢方面也做了大量卓有成效的工作^[15, 16]。采用地球含量丰富的锰基以及钴基催化剂,通过与石墨烯复合,实现了2.5 nm超细氢氧化钴纳米晶的制备,相比传统的四氧化三钴催化剂,达到相同活性所需要的钴含量降低了42%。随着技术的不断进步和发展,将CO₂资源化利用与先进的氢制备技术有机结合,不仅可以大规模替代化石能源,还可有效实现可再生能源的大规模储存、转化和利用。这对我国环境保护、节能减排、可持续发展和能源安全等方面,都具有极其重要的意义。

参考文献

- [1] Olah G A. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2013, 52: 104
- [2] Wang H *et al. Sci. China. Chem.*, 2015, 58: 79
- [3] Olah G A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 12881
- [4] Gao P *et al. J. Catal.*, 2013, 298: 51
- [5] Fu Y *et al. J. Mater. Chem. A*, 2016, 4: 5026
- [6] Wang W *et al. Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40: 3703
- [7] Gao P *et al. Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5: 4365
- [8] Gao P *et al. J. CO₂ Util.*, 2015, 11: 41
- [9] Gao P *et al. Appl. Catal. A: Gen.*, 2013, 468: 442
- [10] Zhang Y F *et al. J. CO₂ Util.*, 2016, 15: 72
- [11] Gao P *et al. J. CO₂ Util.*, 2016, 16: 32
- [12] Yang H Y *et al. Catal. Commun.*, 2016, 84: 56
- [13] Xiao S *et al. Catal. Today*, 2017, 281: 327
- [14] Gao P *et al. Nat. Chem.*, 2017, doi: 10.1038/nchem. 2794
- [15] Li X P *et al. Chem. Cat. Chem.*, 2015, 7: 1848
- [16] Zhang H J *et al. ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2015, 3: 2049