中国科学: 化学 2026 年 第 56 卷 第 6 期: 1632 ~ 1646
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
专题论述 中国科学院化学研究所70周年所庆专刊

热催化CO_2加氢反应合成C_{2+}产物

孟宪宇[1], 王莹[1], 余成龙[1,2], 郭佳[1,2], 张卓[1,2], 钱庆利[1,2*], 韩布兴[1,2*]

1. 中国科学院化学研究所胶体、界面与化学热力学实验室, 碳中和化学中心, 北京 100190
2. 中国科学院大学化学科学学院, 北京 100049
*通讯作者, E-mail: qianql@iccas.ac.cn; hanbx@iccas.ac.cn

收稿日期: 2026-01-30; 接受日期: 2026-02-19; 网络版发表日期: 2026-06-02
国家重点研发计划(编号: 2024YFE0206500)、中国科学院化学研究所碳中和化学中心创新研究项目(编号: CCNC-202501)和国家自然科学基金(编号: 22033009, 22072156, 22073104, 22121002)资助项目

摘要 由于二氧化碳(CO_2)中的C原子处于最高氧化态, 氢化反应成为将其转化为有机化学品的基础路径. 随着可再生电力驱动水分解制氢技术的快速发展, CO_2与H_2的催化转化研究日益凸显其重要性. 过去数十年中, CO_2加氢反应研究的成果主要集中在C_1产物合成, 如一氧化碳(CO)、甲酸及其衍生物、甲醇和甲烷(CH_4)等. 含两个及以上碳原子(C_{2+})的化合物更具经济价值, 但其制备过程需协同调控C–C键形成与加氢过程, 显然也面临更大挑战. 近年来, 本团队针对上述难题取得系统性创新成果, 成功实现了由CO_2和氢气(H_2)为原料合成C_{2+}羧酸、C_{2+}醇类及液态烃等重要化学品, 发展了多个新的反应路线, 并阐明了其独特的反应机制. 本文将对本团队在该领域取得的重要进展进行论述.

关键词 CO_2加氢, 多碳产物, 羧酸, 醇类, 烃类, 反应机理

1 引言

大气中持续攀升的CO_2浓度已引发严峻的环境危机, 包括全球气候变暖和生态系统失衡. 值得注意的是, CO_2本身作为一种廉价、可再生、不易燃且储量丰富的无毒C_1资源, 其化学转化与利用兼具三重价值: 通过合成高附加值化学品实现碳循环利用, 降低净碳排放量, 并为可持续经济发展提供技术支撑[1~3]. 在众多转化路径中, CO_2的催化氢化因其与绿氢生产的协同效应成为最具前景的方向之一——利用可再生电力电解水制氢, 可为该过程提供清洁氢源[4]. 尽管过去数十年CO_2加氢反应研究取得了显著进展, 但成果主要集中于C_1产物(如CO、甲醇、甲烷、甲酸及其衍生物等)的合成[5,6]. 相比之下, 含两个及以上碳原子的化合物(C_{2+}化学品)因其更高的能量密度、更好的经济价值及更广泛的应用场景而备受关注. 然而, C_{2+}化学品的合成需同步实现CO_2分子活化、可控C–C键偶联及选择性加氢. 面临这三重动力学障碍, 其技术难度远超C_1产物的制备和生产[7,8]. 鉴于上述挑战, 发展CO_2和H_2反应合成C_{2+}产物的高效转化技术在基础科学和工业应用层面均具有重要意义. 十余年前这个方向的相关研究报道还很少, 本团队是国际上率先在这个方向上集中开展系统研究的团队之一, 并取得了系统性的创新成果[9,10]. 本专题论述拟重点从反应路径和反应机制

引用格式: Meng X, Wang Y, Yu C, Guo J, Zhang Z, Qian Q, Han B. Thermo-catalytic CO_2 hydrogenation to C_{2+} products. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 1632–1646, doi: 10.1360/SSC-2026-0026

© 2026 《中国科学》杂志社

角度介绍本团队近年来在该领域所取得的重要进展.

2　CO_2加氢合成液体燃料

液体烃(C_{5+})作为发动机燃料的核心组分. 由CO_2和H_2直接合成液体烃已成为可持续能源领域的重要方向, 近年来取得显著进展[11,12]. 然而, 该过程面临固有挑战: CO_2在催化剂表面吸附困难导致活性位点H/C比率过大, 进而利于CH_4生成并抑制碳链增长的概率. 为实现CO_2加氢制C_{5+}烃类, 当前主流线路依赖非均相催化剂驱动的串联反应: 首先通过吸热的逆水煤气(RWGS)反应将CO_2还原为CO, 随后经放热的费托合成(FTS)反应将CO加氢转化为烃类. 由于RWGS过程需高温而FTS过程宜低温, 这种热力学上的矛盾迫使催化剂需要在高温下(通常高于300 °C)运行, 而C_{5+}烃选择性受到原位生成的CO分压的限制通常较低, 要获得高的液体烃选择性常需再引入沸石(如HZSM-5)催化剂对生成的小分子烃进行催化烷基化/芳构化. 典型催化剂如Na-Fe_3O_4/HZSM-5即基于此路径设计[13]. 替代路径以甲醇为关键中间体, 通过CO_2加氢首先生成甲醇, 再经脱水/偶联转化为长链烃, 其中In_2O_3/HZSM-5双功能催化剂表现突出[14]. 值得注意的是, 两条路径均难以完全避免CO副产物, 其在总产物中占比通常高达20%~45%. 因此该类文献中在C_{5+}烃选择性计算中通常以烃类产物为基准, 不计入CO.

本团队[15]开发了一种简易的Co_6/MnO_x纳米催化剂, 可在催化剂表面实现CO_2直接加氢生成C_{5+}烃, 而不是经过CO或甲醇中间体(图1). 该Co_6/MnO_x纳米催化剂的透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)照片如图2所示. 在釜式反应器中, 该催化剂于200 °C下反应时, C_5~C_{26}烃在总产物中的选择性达52.3%, 其余产物主要为C_1~C_4烃, 反应过程中几乎未检测到CO. 通过程序升温脱附(TPD)实验(CO_2-TPD和H_2-TPD)揭示了Mn助剂的关键作用: 其可以显著增强催化剂对CO_2吸附并抑制H_2吸附. 催化剂的这一特性有助于解释在几乎无CO生成的条件下获得高C_{5+}烃选择性的原因. 同位素标记实验($^{13}CO/CO_2$混合气)进一步证实了CO_2直接转化为多碳烃类的路径. 质谱检测显示所有C_{5+}烃中的碳只存在两种独立来源: 一种完全源自^{13}CO, 另一种完全源自CO_2. 这排除了CO_2经RWGS先生成CO, 然后再转化为C_{5+}烃的可能性. 在一

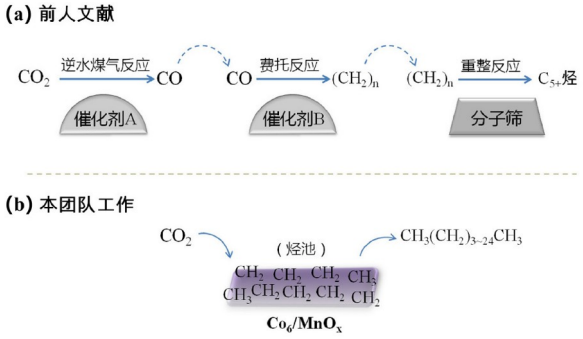


图 1　(网络版彩图) (a, b) Co_6/MnO_x纳米催化剂及其他文献中催化剂的催化机理示意图

Figure 1　(Color online) (a, b) Schematic illustration of the catalytic mechanisms of the Co_6/MnO_x nanocatalyst and catalysts reported in other literature.

系列对照实验和原位傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)测试的基础上提出了该催化剂的反应机理(图3). 首先, CO_2与H_2在Co_6/MnO_x表面吸附, Mn助剂协同增强CO_2吸附并削弱H_2吸附; 随后, 吸附的CO_2通过$CO_2^{\delta-}$、$HCOO^-$、–CH_2OH和/或CH_3O等中间体被催化剂上的H原子原位还原为CH_2和CH_3. CH_2是FTS反应中的主要单体, 而CH_3物种是链增长的常见起始物; 最后, C_{5+}烃通过与CH_2和CH_3的链增长步骤形成. 原位FTIR研究还证实, 反应过程中未观察到CO峰, 为无CO中间体路径提供了直接证据. 需注意的是, 尽管该催化剂在釜式反应器中评估, 相同条件下反应机理在固定床反应器中可能类似. 然而, 在某些情况下, 反应器的类型可能会显著影响反应机理, 因为质量传递和热传递可能会影响反应途径.

如前所述, FTS反应倾向于在低温下进行, 而RWGS反应则需要高温条件. 鉴于均相催化在低温环境中的高效性特征, 我们设计并开发了结合均相$RuCl_3$催化的RWGS反应和非均相Ru^0催化的FTS反应的耦合路线(图4a)[16]. 为实现高效协同, 选用氯化锂(LiCl)和碘化锂(LiI)作为助催化剂与促进剂, 并在180 °C的*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中开展反应. 实验结果表明: CO_2在该催化体系中加氢合成C_{5+}烃的转化频率(turnover frequency, TOF)达到9.5 h^{-1}, 与文献报道的Ru^0催化合成气(CO/H_2)直接进行FTS反应性能相当, 这说明均相$RuCl_3$可以在温和条件下催化RWGS反应, 并高效生成CO. 在该均相-非均相耦合催化体系的作用下, CO_2加氢反应的C_{5+}烃(C_5~C_{28})选择性高达71.1%. 值得注意的是, 在优化条件下, 产物仅为脂肪烷烃, 没

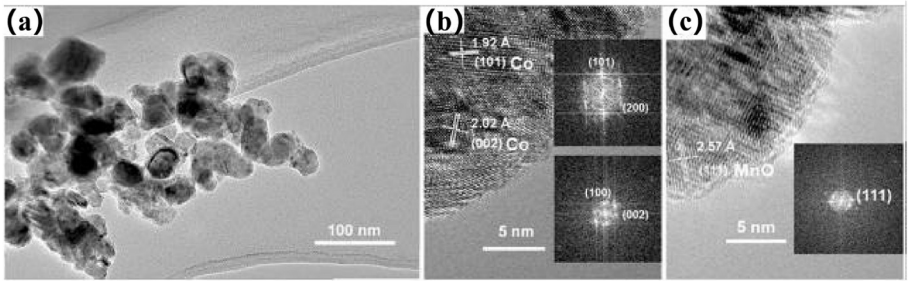


图 2 (a~c) Co_6/MnO_x纳米催化剂的TEM照片[15]

Figure 2 (a–c) The TEM images of the Co_6/MnO_x nanocatalyst. Reproduced with permission from Ref. [15]. Copyright 2019, National Academy of Sciences.

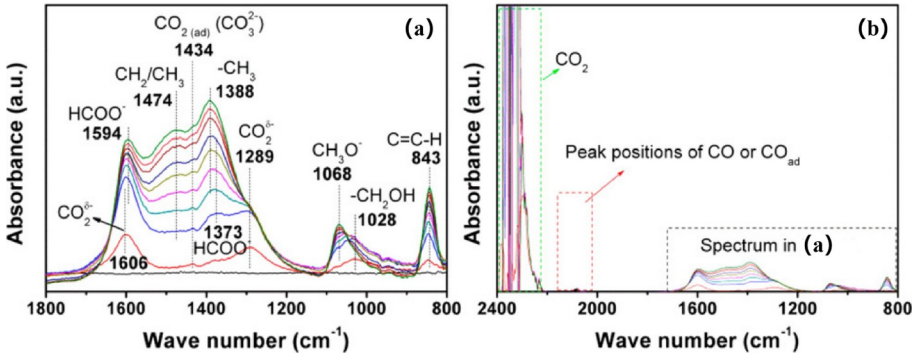


图 3 (网络版彩图)预加氢活化后Co_6/MnO_x催化剂上CO_2吸附原位FTIR谱图[15]. (a) 关键中间体部分; (b)谱图全景

Figure 3 (Color online) *In situ* FTIR spectra recorded during CO_2 adsorption on Co_6/MnO_x catalyst pre-activated by H_2. (a) Key intermediates; (b) wide band. Reproduced with permission from Ref. [15]. Copyright 2019, National Academy of Sciences.

有烯烃或芳烃等, 且反应后未检测到CO残留. 这是由于FTS反应速率保持稳定且高于RWGS反应速率, 导致生成的CO被即时消耗. 催化组分之间以及串联反应步骤的协同效应, 是该催化体系优异性能的核心原因. 这项工作不仅实现了CO_2高效氢化制液体燃料, 还在单一反应器内和统一条件下实现了均相与非均相催化剂的高效耦合催化(图4b). 这个独特的思路具有重要理论和实际意义[17].

3 由CO_2和H_2合成C_{2+}羧酸

以CO_2为原料合成C_{2+}羧酸近年来引起了研究人员的广泛关注并取得了重要的研究进展[9,18~22]. 乙酸(醋酸)作为基础化学品在化工领域具有广泛的应用, 目前主流的乙酸生产工艺依赖基于化石资源的甲醇羰基化反应[23]. 为应对环境挑战, 人们也在尝试基于CO_2合成乙酸的路径. CH_4和CO_2同为温室气体, 他们的共转化很有意义, 由CH_4和CO_2直接转化为乙酸的反应已被报道[24]. 这是一个原子经济性反应, 但是催化体系受限于热力学要求, 需在高温下(250~800 °C)进行反应, 尽管如此, 反应产率仍较低下, 不具备实用性. 基于CO_2和H_2的可持续合成路线备受关注, 由他们为原料合成乙酸此前也有少量研究, 然而相关技术存在着显著瓶颈. 例如, Ag-Rh/SiO_2催化体系在CO_2加氢反应中发现可以生成微量乙酸等多碳产物, 而CO产物在总产物中的占比达到96%以上[25]. $Ru_3(CO)_{12}/Co_2(CO)_8$或$Ru_3(CO)_{12}/Ni_2(CO)_8$催化碘甲烷(CH_3I)与CO_2/H_2反应合成乙酸的反应中, 不仅需要用到昂贵而高毒性的CH_3I为反应底物, 乙酸选择性仅10.7%, 且TOF低至0.71 h^{-1}[26].

本团队[27]设计了由双金属催化剂$Ru_3(CO)_{12}/Rh_2(OAc)_4$、配体咪唑、助催化剂LiI和溶剂1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI)组成的催化体系, 实现了甲醇与CO_2/H_2经加氢羧化合成乙酸的反应(图5a), 该催化体系在

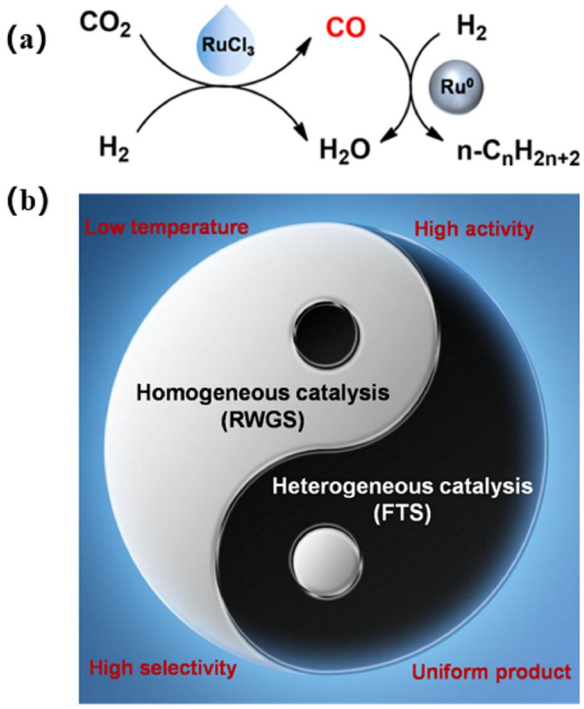


图 4　(网络版彩图) (a) 通过均相与非均相耦合催化CO_2加氢合成C_{5+}烃; (b) 均相-非均相耦合催化的独特优势[16]

Figure 4　(Color online) (a) Hydrogenation of CO_2 by coupling homogeneous and heterogeneous catalysis; (b) the distinctive advantages of coupling homogeneous and heterogeneous catalysis. Reproduced with permission from Ref. [16]. Copyright 2021, Elsevier.

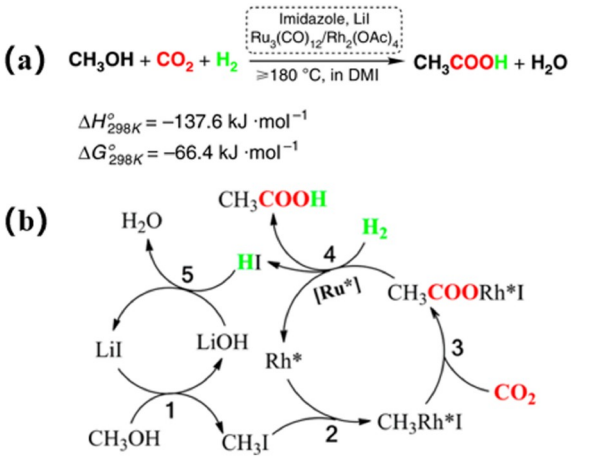


图 5　(网络版彩图) (a) 通过甲醇与CO_2/H_2羧基化反应合成乙酸; (b) 通过甲醇与CO_2/H_2羧基化反应合成乙酸的反应机理[27]

Figure 5　(Color online) (a) Synthesis of acetic acid via methanol hydrocarboxylation with CO_2 and H_2; (b) proposed reaction mechanism of methanol hydrocarboxylation with CO_2 and H_2. Reproduced with permission from Ref. [27]. Copyright 2016, Nature Publishing Group.

200 °C下合成乙酸的TOF达30.8 h^{-1}, 基于甲醇的产率为70.3%. 有趣的是, 反应中无咪唑参与时, Ru-Rh/LiI催化体系可促进RWGS反应进行, 产生的CO可经加氢羰基化进一步转化为醇类副产物. 而咪唑的引入抑制了CO的产生, 使反应很难生成CO和醇类副产物, 反应后液体产物基本上都是乙酸. 因此配体对反应路径的调控起了关键作用.

通过系列对照实验和同位素示踪实验($^{13}CH_3OH$、CH_3OD、$CH_3{}^{18}OH$), 我们证实了该反应的详细机理, 如图5b所示. 首先, 甲醇和LiI反应生成了CH_3I, 通过氧化加成步骤, CH_3I进一步与Rh结合生成CH_3RhI中间体. 随着CO_2分子的插入发生C–C偶联反应, 形成乙酰基中间体CH_3COORh^*I. 最终, 在Ru活性中心的催化下CH_3COORh^*I中间体与H_2作用生成醋酸分子, 而催化活性中心完成再生并开始下一个催化循环. 这些结果表明, 该路径未经过CO的生成及其随后的羰基化反应步骤, 区别于经典的甲醇羰基化($CH_3OH + CO \rightarrow CH_3$-COOH)路径.

2017年, 我们开发了一种能够在较低温度(180 °C)下对甲醇羧基化反应具有更高乙酸产率的单金属Rh催化剂. 该催化体系由$Rh_2(CO)_4Cl_2$、4-甲基咪唑(4-MI)、LiI和LiCl组成, 同样使用DMI作为溶剂, 乙酸产率高达82.3%和TOF达26.2 h^{-1}[28]. 通过同位素标记和对照实验确认了该反应同样按照甲醇与CO_2加氢羧化路径进行. 4-MI具有与Rh催化剂的强配位能力, 对CH_3I的氧化加成及CO_2插入步骤有促进作用. 利用木质素中的甲氧基(–OCH_3)基团, 我们还实现了从CO_2和苯甲醚/木质素为原料合成乙酸的反应. 在$Ru_3(CO)_{12}$/$Rh_2(OAc)_4$双金属催化剂下, 在140 °C的[HMIm]BF_4溶剂中达到了81%的乙酸收率[29]. 在此反应中, [HMIm]BF_4中的Ru催化剂能够有效促进RWGS反应在低温下进行, 产生的CO与由苯甲醚和/或木质素中甲氧基生成的CH_3I发生羰基化生成乙酸.

乙酰胺作为一种重要的高附加值化学品, 在纺织、皮革、印刷和香水工业中有广泛的应用. 化学工业通过醋酸铵(NH_4OOCCH_3)脱水或乙腈(CH_3CN)的水合作用生产乙酰胺[30]. 基于以上在乙酸合成方面的工作, 我们提出了一种新的乙酰胺生产策略, 即使用CO_2为原料合成乙酰胺[31]. 在Rh(acac)$(CO)_2$-LiI/LiCl的催化下, 该策略使用二甲基铵二甲基氨基甲酸酯

(DIMCARB)作为胺源，与甲醇、CO_2和H_2反应合成乙酰胺(图6). 结果显示，乙酰胺的产量达到65.3%，而几种不同结构的胺也可以被转化为相应的酰胺，且具有中等收率. 反应过程中甲醇通过加氢羰化生成乙酸，然后进一步与胺发生酰化反应生成目标酰胺. 有趣的是，该催化体系中不需要引入配体，底物胺即能够发挥类似配体的作用以促进反应进行. 我们的工作有助于启发基于CO_2制备各种高价值化学品研究的发展[32].

工业上生产C_{3+}羧酸的方法高度依赖于目标产物的碳链长度. 长链羧酸(如C_{12}~C_{18})主要来源于天然油脂的皂化或水解；而短链及部分中链羧酸(如C_2~C_8)则主要通过烯烃的羟基羰基化、醛的氧化以及醇的氧化等催化合成工艺来生产[33]. 目前，利用CO_2制备长链羧酸的合成方案已受到广泛研究，但多数方案需依赖对空气/水敏感、成本高昂甚至有较大毒性的反应底物，如Grignard试剂、其他有机金属试剂、不饱和烃及有机卤化物等[18]. 此外，相关反应体系通常还需引入硅烷或金属粉末(Fe/Mn)还原剂以实现转化. 2013年，研究者报道了包含{$RhCl(CO)_2$}$_2$催化剂、PPh_3配体、CH_3I促进剂及酸性添加剂(*p*-TsOH·H_2O)的多组分催化体系，在180 °C下实现了从烯烃、CO_2和H_2合成更高级羧酸的创新路线[34]. 在这个工作中，CO通过RWGS反应原位生成，并直接参与后续羰基化步骤. 随后，研究者开发了$Ru_3(CO)_{12}$/[bmim]Cl催化体系，用于催化CO_2、醇与烯烃的偶联反应，生成相应羧酸酯. 其中，CO_2被醇原位还原为CO后，进一步参与后续的反应过程[35].

2019年，我们提出了一种以醚、CO_2和H_2为原料制备C_{3+}羧酸的新策略，该反应在170 °C条件下由含IrI_4和LiI的简易催化体系驱动，反应溶剂为乙酸(图7a)[36]. 采用四氢呋喃(THF)为模型底物对催化体系和反应机理进行了系统研究，优化条件下基于THF的羧酸产率可达70%. 该体系对多种不同结构和链长的醚类化合物均表现出良好的适应性：26种底物均以中等至高产率转化为目标羧酸. 值得注意的是，正构醚的两个烷基均可以参加羧酸的生成，因此基于醚的产率可高于100%. 例如，正丁醚为底物时C_5羧酸产物的产率可达138%. 经过系统性的对照实验与同位素标记研究，我们提出了可能的反应机理(图7b). 尽管醚向烯烃的转化具有挑战性，但IrI_4/LiI体系可有效促进该过程. 同时，该催化体系能够高效催化RWGS反应. 生成的烯烃

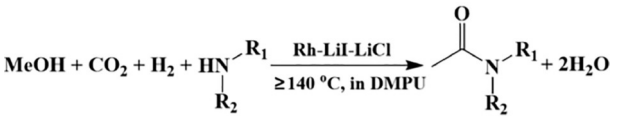


图 6 通过甲醇、胺与CO_2/H_2合成乙酰胺[30]

Figure 6 Synthesis of acetamides using CO_2, methanol, H_2, and amines. Reproduced with permission from Ref. [30]. Copyright 2018, The Royal Society of Chemistry.

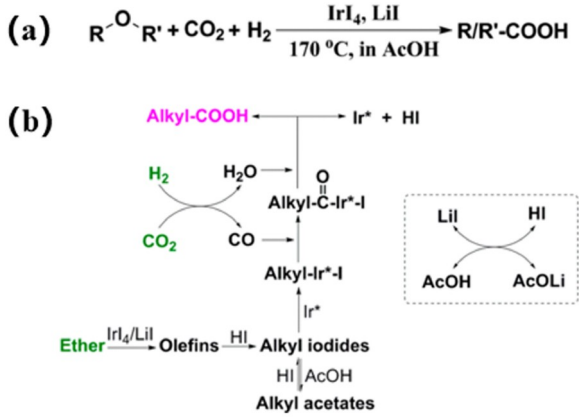


图 7 (网络版彩图) (a) 通过醚与CO_2/H_2合成更高级羧酸及其 (b) 反应机理[36]

Figure 7 (Color online) (a) Synthesis and (b) proposed reaction mechanism of higher carboxylic acids via the reaction of ether with CO_2 and H_2. Reproduced with permission from Ref. [36]. Copyright 2019, Nature Publishing Group.

在原位形成的碘化氢(HI)作用下转化为烷基碘化物和/或乙酸烷基酯. 烷基碘化物经氧化加成至活性Ir*物种，随后发生CO插入步骤. 最终，在原位生成的水分子(H_2O)存在下，经由烷基-酰基(alkyl-C=O)基团的还原消除过程，形成C_1延长的羧酸.

由于之前相关反应基本都采用铑基催化剂，该铱基催化剂的开发具有重要意义，大大拓展了该类反应的研究空间. 在该催化剂的基础上，我们针对其他有机底物进行了系统的探索，并发展了适用于醇类底物、醛/酮底物、烯烃底物的不同催化体系，可以有效驱动醇类、酮类及烯烃类底物和CO_2/H_2反应合成高级羧酸的反应. 在相关研究中，为了方便产物的分析和定量，我们采用环己烷衍生物为相应的模型底物对不同催化体系进行筛选和优化(图8).

2022年，我们提出了醋酸铱(III)($Ir(OAc)_3$)与LiI组成的双组分催化体系，可在120 °C以上高效驱动醇类化合物与CO_2/H_2反应合成C_{3+}羧酸，并在170 °C时达到

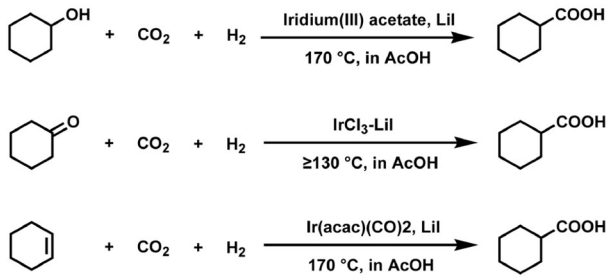


图 8　环己烷衍生物与CO_2/H_2合成环己基甲酸

Figure 8　The synthesis of cyclohexanoic acid from cyclohexane derivatives with CO_2 and H_2.

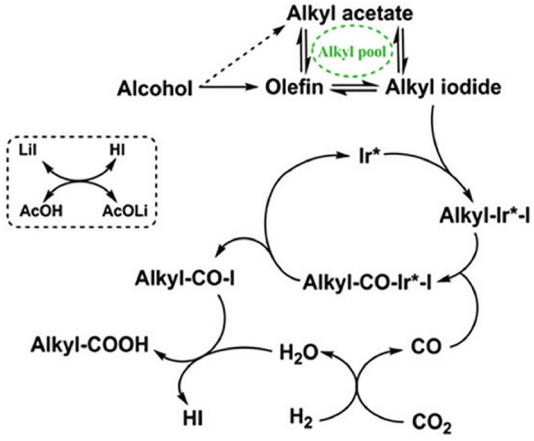


图 9　(网络版彩图)基于金属Ir催化体系驱动醇类与CO_2/H_2合成高级羧酸的反应机理[37]

Figure 9　(Color online) Reaction mechanism of synthesizing higher carboxylic acids from alcohols and CO_2/H_2 catalyzed by metal Ir-based catalytic system. Reproduced with permission from Ref. [37]. Copyright 2022, The Royal Society of Chemistry.

最优性能[37]. 以环己醇作为底物时, 环己基甲酸的收率为65.2%. 该催化体系可适用于多种醇类底物, 以生产对应结构的高价值羧酸产物. 所提出的反应机理表明, 高级羧酸通过一系列串联反应形成(图9): 醇类首先快速转化为烯烃, 继而转化为烷基碘化物和/或乙酸酯; 随后, 烷基碘与活性铱物种(Ir*)发生氧化加成, 同时RWGS产生的CO插入烷基与铱物种之间; 最后, 在原位生成的H_2O作用下发生烷基-酰基-碘(alkyl-C=O-I)络合物的还原消除, 生成C_1延长的羧酸. 值得注意的是, 对照实验表明, 在反应条件下, 乙酸环己酯、环己烯和碘代环己烷三者之间可以相互转化. 因此, 乙酸环己酯和环己烯可作为一个“储存池”, 在反应过程中对活性烷基起到存储和保护作用. 这点对于羧酸产物的产率很重要, 因为一旦活性烷基加氢生成对应的烷烃, 则变为惰性的副产物, 无法进一步参加目标反应. 该研究为高级羧酸合成及CO_2转化提供了新策略.

2023年, 我们又提出了一种利用酮类或醛类与CO_2/H_2反应合成多种羧酸的方法[38]. 催化体系由$IrCl_3$催化剂、LiI促进剂和乙酸溶剂构成, 当以生物质衍生的环己酮为底物时, 羧酸产率可达52.9% (按底物计算). 该反应兼容各类C_n酮/醛类底物, 均能高效转化为C_1延长的C_{n+1}羧酸. 机理研究表明, 反应过程也包含三个关键步骤: 底物活化、RWGS反应生成活性CO, 以及随后的羰基化过程. 首先, 酮/醛快速还原为醇中间体, 随即原位转化为烯烃、烷基碘及/或乙酸烷基酯. 其后的羰基化过程与前述催化体系相似. 基于相似的机理, 2025年我们又报道了一种基于$Ir(acac)(CO)_2$的简易催化体系, 在170 °C下高效催化烯烃与CO_2/H_2反应生成C_{2+}羧酸[39]. 该体系不仅适用于环状/直链烯烃, 对端位/内位烯烃同样有效, 且可实现二烯烃向相应羧酸的高效转化.

除一元醇外, 生物质基多元醇作为可再生碳源具有显著吸引力, 利用多元醇与CO_2合成高附加值化学品具有重要价值[40,41]. 然而, 目前报道的多元醇-CO_2耦合反应体系极为有限, 如甘油与CO_2合成碳酸酯反应、甘油与CO_2制备合成气反应等[42,43]. 本团队[44]在2022年报道了通过多元醇、CO_2和H_2合成高级羧酸的策略(图10). 首先选取典型的生物质平台分子——甘油为多元醇研究模型, 对其与CO_2和H_2的催化转化反应进行了研究. 该反应在无外加配体条件下, 由双核铑络合物$[Rh(CO)_2Cl]_2$催化, 并以廉价无毒的碘(I_2)作为促进剂, 在> 100 °C的温度下高效进行. 优化条件下羧酸产率达86.4%, 该体系对多种多元醇底物均表现出良好适应性.

在该反应中溶剂效应发挥了重要作用, 离子液体1-丁基-3-甲基咪唑碘化物([bmim]I)与H_2O的混合溶剂体系是实现优异催化性能的关键. 基于控制实验, 我们提出该反应的催化机理(图11). 在H_2和H_2O/[bmim]I存在时, I_2可转化为HI和I_3^-. HI、I_3^-与I_2协同作用, 将多元醇转化为烯烃中间体. 这种不依赖于过渡金属即可将多元醇转化为烯烃的现象为首次报道. 随后, 该烯烃中间体或由之生成的烷基碘与活性铑催化剂(Rh*)结合形成alkyl-Rh*中间体, 经由RWGS生成的CO插入Rh*–烷基键之间, 形成烷基-酰基物种(alkyl-C=O-Rh*), 即

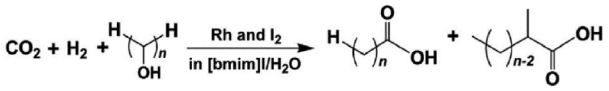


图 10 通过多元醇与CO_2/H_2合成高级羧酸[44]

Figure 10 Synthesis of higher carboxylic acids via polyol hydrocarboxylation with CO_2 and H_2. Reproduced with permission from Ref. [44]. Copyright 2022, Elsevier.

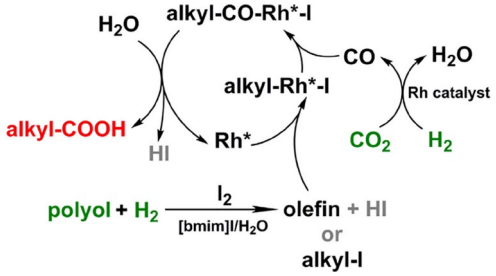


图 11 (网络版彩图)通过多元醇与CO_2/H_2合成高级羧酸的反应机理[44]

Figure 11 (Color online) The proposed reaction mechanism of polyol hydrocarboxylation with CO_2 and H_2 to higher carboxylic acids. Reproduced with permission from Ref. [44]. Copyright 2022, Elsevier.

完成C–C键构建. 最终, 酰基物种通过还原消除并接受H_2O提供的羟基(OH), 生成C_1增长的羧酸. 当以乙二醇为底物时, 实验检测到C_4羧酸产物. 这可能源于反应体系中生成的小分子烯烃中间体原位发生了同系化链增长反应, 促进了CO_2参与生成C_2延长的羧酸. 对溶剂效应进行的系统研究表明, 复杂体系中存在离子液体与H_2O的协同作用, H_2O不仅可以参与反应循环并且促进反应速率, 离子液体还起到了催化剂稳定剂的作用, 这种优异而综合的溶剂效应是本工作能够成功的关键. 此策略合成的部分羧酸(如特定碳链长度产物)经济价值显著高于原料多元醇, 且催化体系兼具可回收性和粗品多元醇的适配能力. 据我们所知, 这是首例多元醇、CO_2和H_2高效合成高级羧酸的报道.

在上述工作的基础上, 我们开发了一种利用各种轻质含氧化合物(C_2~C_4, 包括酮、醇、多元醇、醚及环氧化物)与CO_2/H_2反应合成高级羧酸的通用方法[45]. 该反应在离子液体(1-乙基-3-甲基咪唑碘盐)与H_2O构成的绿色溶剂体系中, 通过RhI_3催化剂和I_2促进剂的协同作用, 于170 °C条件下可实现高效转化. 该策略可将大宗廉价原料转化为高附加值羧酸, 展现出良好的产业化应用前景.

2023年, 我们报道了一种通过葡萄糖和CO_2/H_2反应合成C_7羧酸的策略(图12a)[46]. 该反应在乙酸-H_2O二元溶剂体系中, 以Rh(acac)$(CO)_2$为催化剂, I_2为促进剂, 于160 °C条件下可有效进行. 系统对照实验和机理研究表明, 在H_2存在下, 该催化剂可同步活化糖类与CO_2: 葡萄糖转化为C_6中间体(包括2,5-二甲基四氢呋喃、酮类、烯烃及己基碘化物等); CO_2则通过RWGS转化为CO(图12b). 最终, 羧酸经由C_6中间体的羰基化反应生成. 此策略同样适用于其他C_n糖类化合物, 可合成对应的C_{n+1}羧酸, 如纤维素、果糖、木糖和甘油醛等. 其中以甘油醛为底物时, 羧酸收率可高达72%, 显著优于葡萄糖体系. 该工作通过C–C键构建实现了糖类生物质衍生物与CO_2的协同增值转化, 为高值化学品绿色合成开辟了新路径, 为生物质资源化利用与CO_2转化开辟了新途径, 有望推动该领域的纵深研究.

己二酸作为商业价值最高的二元羧酸之一, 广泛用于生产尼龙-66、润滑油、增塑剂、香料及药物等重要产品. 当前工业主流技术依赖化石原料苯衍生的环己醇/环己酮混合物(KA油)经硝酸氧化制得[47]. 该工艺不仅会对设备造成强烈腐蚀, 还会按化学计量比副产大量一氧化二氮(N_2O). N_2O是一种强效温室气体, 其大气吸热能力约为CO_2的300倍, 同时严重消耗平流层臭氧. 为规避环境污染, 研究者正在努力开发各种替代合成路径[48], 如环己烯与过氧化氢的直接氧化法[49], 以及臭氧/紫外线协同转化环己烷法[50]. 近期该工作取得重要的实用性进展, 采用定制配体(L1)结合$Pd(TFA)_2$催化剂与对甲苯磺酸一水合物($PTSA·H_2O$)助催化剂, 可实现CO与1,3-丁二烯以97%的高选择性直接羰基化合成为己二酸酯[51]. 该技术可通过额外水解操作从己二酸酯获得己二酸, 被视为该领域的重大突破[52]. 然而, 当前CO与1,3-丁二烯仍源自日益枯竭的化石资源, 因此开发基于可再生原料的新路线迫在眉睫[53].

木质纤维素生物质是地球上最丰富的可再生碳源, 可作为石油的替代品用于合成高附加值化学品[54~57]. γ-戊内酯(GVL)是一种重要的平台化合物, 可从可再生木质纤维素生物质中衍生获得[54,58]. 利用CO和H_2O对GVL进行开环加氢羧基化反应, 为生产己二酸提供了一条极具吸引力的途径[59]. 然而, 由于GVL具有热力学稳定性[60,61], 该反应通常需要在苛刻条件下进行[62,63], 或涉及复杂的多步过程[64,65]. 例如, 在高温下使用非均相催化剂将GVL转化为戊烯酸, 再在均

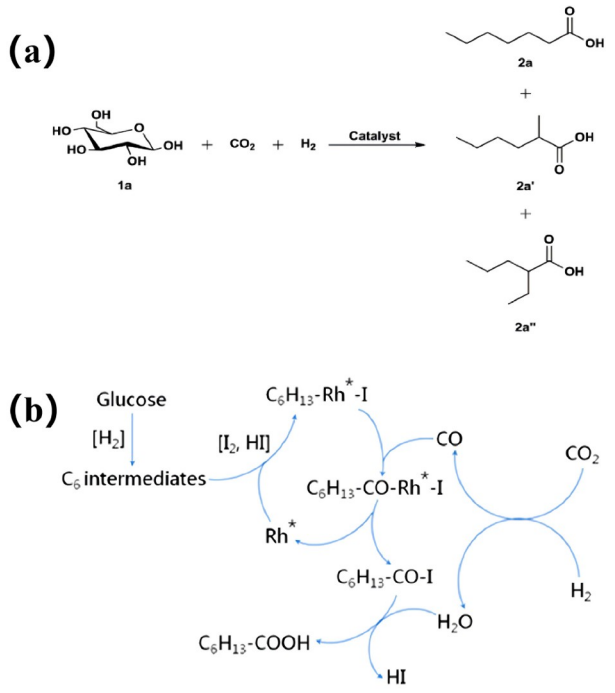


图 12　(网络版彩图) (a) 通过葡萄糖与CO_2/H_2合成C_7羧酸; (b) 葡萄糖与CO_2/H_2反应的机理[46]

Figure 12　(Color online) (a) Synthesis of C_7 carboxylic acids via the reaction of glucose with CO_2 and H_2; (b) possible pathway of the reaction of glucose with CO_2 and H_2. Reproduced with permission from Ref. [46]. Copyright 2023, The American Chemical Society Publications.

相催化剂存在下使所得戊烯酸与CO和H_2O进一步反应生成己二酸. 显然, 以GVL、CO_2和H_2为原料合成己二酸(该反应具有原子经济性)虽极具应用价值, 但也面临重大挑战. 除了热力学稳定的GVL反应活性较低外, 该催化过程可能还受制于另外两个根本性难题: 首先, H_2的存在使反应底物更容易发生不期望的加氢副反应. 尤其值得注意的是, 内酯开环形成的反应中间体因带有吸电子羧基(–COOH), 更容易发生加氢反应而非加氢羧基化反应[66]. 其次, 催化剂必须在相同反应条件下协同促进多个反应, 这往往难以实现, 并一直是探索成功串联反应的核心挑战[67]. 2025年, 我们报道了首例以生物质衍生的GVL为原料与CO_2和H_2反应直接合成己二酸的方法[68]. 如图13所示, 这种新颖的一锅法策略, 于工业适用温度(140 °C)下, 在乙酸/H_2O二元溶剂体系中通过RhI_3-I_2催化GVL与CO_2/H_2发生开环羧基化反应, 直接合成己二酸. 因其避免了空气敏感金属还原剂和配体的使用, 该实验操作无需隔绝

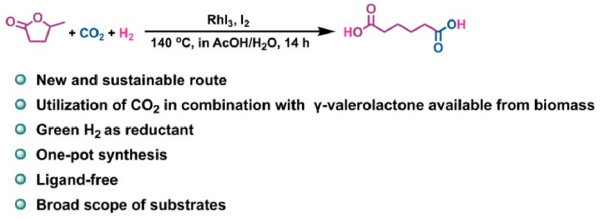


图 13　(网络版彩图)由γ-戊内酯(GVL)与CO_2和H_2反应合成己二酸[68]

Figure 13　(Color online) Synthesis of adipic acid from GVL, CO_2 and H_2. Reproduced with permission from Ref. [68]. Copyright 2025, The American Chemical Society Publications.

空气进行. 研究发现, 在乙酸/H_2O二元溶剂体系中, 以I_2为促进剂的铑催化剂能在工业适用温度(140 °C)下高效催化该反应. 在RhI_3催化剂前驱体和I_2促进剂存在下, 该反应在AcOH/H_2O混合溶剂(体积比1:1)中高效进行, 反应总压约9 MPa (CO_2 6.2 MPa, H_2 3 MPa). 在优化条件下, 基于γ-戊内酯的二酸总产率可达72%. 有趣的是, 产物同时包含六碳(C_6)二酸(64%)、七碳(C_7)二酸(7%)和八碳(C_8)二酸(1%). 其中己二酸在C_6二酸中的选择性为71%, 其余29%为2-甲基戊二酸与2-乙基琥珀酸. 此外, 该催化体系可高效转化多种内酯, 以获得其他有价值的二元酸, 产率最高可达89%.

由于GVL化学性质稳定, 其转化过程是逐步进行的, 而非快速转化为反应中间体. 随着时间的推移, GVL几乎完全转化为二酸产物及戊酸副产物. 因此, 在整个反应过程中, 反应中间体的含量应始终维持在极低水平. 经过一系列控制实验并结合文献和理论计算, 我们确定4-戊烯酸路径与5-碘戊酸分别是戊烯酸和碘代戊酸最可能的中间体结构, 也就是经过他们的反应路径应该是重点考察的. 热力学计算研究揭示, GVL转化为反应中间体(如4-戊烯酸或碘代戊酸)是一个吸能过程($\Delta G > 0$), 其自由能变化如图14所示. 这一步骤在热力学上是不利的, 需要外部能量驱动才能进行. 然而, 随后反应中间体与CO发生C–C键形成的加氢羧化反应时, 呈现出明显的放热特征($\Delta G << 0$), 释放出大量自由能. 这两个串联步骤通过热力学耦合实现了能量的有效传递: C–C键形成所释放的巨大自由能, 部分补偿了GVL转化步骤所需的能量, 从而使整体反应的吉布斯自由能变化转为负值, 成为自发的放能过程.

该一锅串联法通过将热力学不利的GVL开环反应

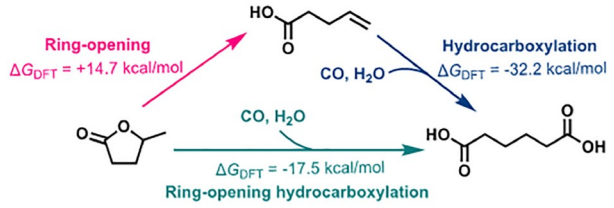


图 14 (网络版彩图)在140 °C条件下, 通过4-戊烯酸作为中间体, 将γ-戊内酯、CO和H_2O串联转化为己二酸的计算自由能变化[68]

Figure 14 (Color online) Computed free energies for the tandem conversion of GVL with CO and H_2O to adipic acid via 4-pentenoic acid as an intermediate at 140 °C. Reproduced with permission from Ref. [68]. Copyright 2025, The American Chemical Society Publications.

与高度有利的氢羧基化反应耦合, 实现热力学平衡调控, 推动反应正向进行生成二酸产物. 通过大量的控制实验与密度泛函理论(DFT)研究, 我们对反应路径进行了系统且详尽的分析, 提出了一种以Rh(III)-H配合物为活性物种的二元循环机理(图15). 该机理的核心过程由三个部分组成: (1) GVL开环转化, GVL首先转化为4-戊烯酸; (2) RWGS反应, 在右侧循环中, CO_2与H_2反应生成CO和H_2O; (3) 羧基化合成己二酸, 在左侧循环中, 上述两步生成的4-戊烯酸与CO、H_2O经羧基化反应生成己二酸. 同时, 活性物种$[HRh(CO)I_3]^-$在反应中持续再生, 推动催化循环进行. 三步反应的协同作用最终实现了以内酯、CO_2和H_2为原料的高效串联合成二元酸. 该工作不仅为基于可再生碳资源(生物质衍生物与CO_2)和绿色氢源的己二酸合成提供了新范式, 更重要的是, 通过多组分复杂体系的系统研究, 揭示了CO_2参与的反应体系中热力学平衡调控、溶剂效应与催化循环协同的作用规律, 为后续设计更高效的CO_2转化体系奠定了坚实的科学基础.

4 由CO_2和H_2合成C_{2+}醇

高级醇($C_{2+}OH$)因其在生物燃料等领域的重要价值, 通常比甲醇具有更高的附加值[69], 近年来得到了研究者的广泛关注并取得了众多进展[70~74]. 然而, 通过CO_2加氢合成$C_{2+}OH$的难度显著高于由其合成甲醇, 因为该过程涉及CO_2活化、可控加氢、C–C偶联及羟基化等多步反应, 通常依赖非均相催化剂实现[8]. 早期研究中, Tominaga和Sasaki团队[75]曾报道采用KI促进的均相Ru-Co双金属催化剂, 在*N*-甲基-2-吡咯烷酮溶剂中于200 °C催化合成乙醇. 但其产物仅限于甲醇和乙醇, 且乙醇在醇类产物中的选择性仅为26.4%. 本团队[76]开发的$Ru_3(CO)_{12}$-$Rh_2(CO)_4Cl_2$-LiI催化体系突破了上述局限, 成功实现了甲醇、乙醇、丙醇、2-甲基丙醇、丁醇及2-甲基丁醇的合成(图16). 值得注意的

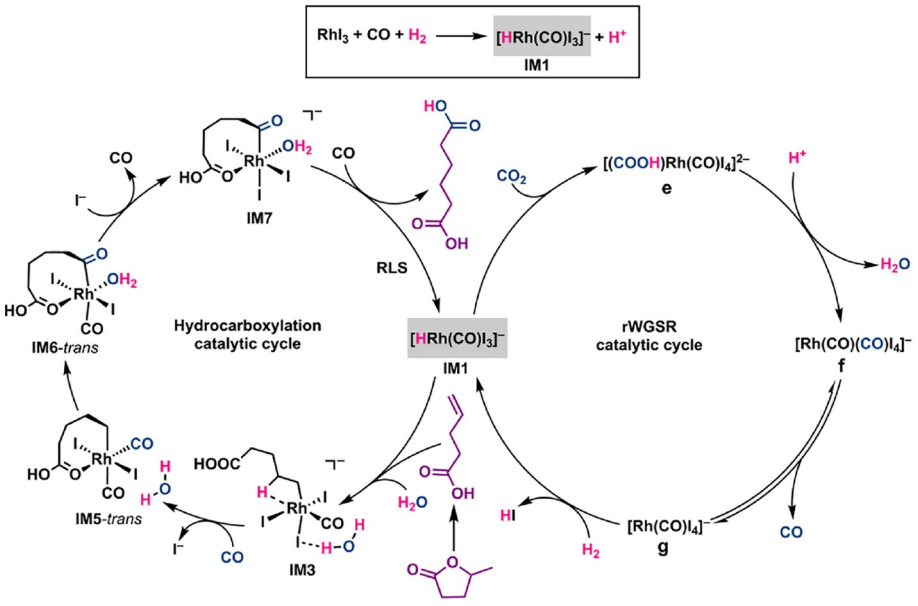


图 15 (网络版彩图)由CO_2/H_2对GVL进行开环羧基化合成己二酸的催化机理[68]

Figure 15 (Color online) Proposed catalytic mechanism for the synthesis of adipic acid from ring-opening hydrocarboxylation of GVL with CO_2 and H_2. Reproduced with permission from Ref. [68]. Copyright 2025, The American Chemical Society Publications.

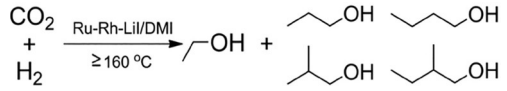


图 16　Ru-Rh双金属催化剂催化CO_2加氢合成C_{2+}醇[76]

Figure 16　Synthesis of C_{2+} alcohols from CO_2 hydrogenation by a homogeneous Ru-Rh bimetallic catalyst. Reproduced with permission from Ref. [76]. Copyright 2015, The Royal Society of Chemistry.

是，该体系生成的C_{2+}醇包含线性和支链结构，与文献报道的均相CO_2/CO加氢产物存在显著差异. 由于生成不同链长产物分子所需的CO_2的量差别较大，为了便于比较，我们基于产物中C原子的量来计算反应活性. 在8 MPa总压(H_2/CO_2 = 1)、200 °C条件下，醇类产物的时空产率(STY)达12.9 C mmol L^{-1} h^{-1}，且C_{2+}OH在总醇中占比高达96.4%. 研究证实该体系存在协同催化效应，反应路径遵循“甲醇作为初级产物，小分子醇充当大分子醇合成中间体”的串联机制.

我们以$Ru_3(CO)_{12}$/$Co_4(CO)_{12}$为催化核心，通过引入双(三苯基膦)氯化铵(PPNCl)/溴化锂(LiBr)双助催化剂，提升反应速率至33.7 C mmol L^{-1} h^{-1}，同时保持90.8%的C_{2+}OH选择性[77]. 其中，LiBr主要提升催化活性，而PPNCl可优化产物选择性，二者共存时实现活性与选择性的协同提升. 基于时间进程分析、同位素标记实验及系列对照实验，提出如图17所示的反应机理. 在初始步骤中，Ru催化CO_2加氢同步生成CO与甲醇. 随后，甲醇与CO/H_2发生加氢羰基化过程生成乙醇，乙醇形成后催化剂再生. LiBr通过原位生成的LiOH与溴化氢(HBr)中和实现再生. 活性中心Ru*与PPNCl中的Cl^-配位，增加金属位点电子密度，加速氧化加成并促进加氢步骤.

在非均相催化条件下，C_{2+}OH的合成受FTS反应的显著竞争，导致C_{2+}OH选择性降低[78]. 在我们的初期尝试中，采用共沉淀法合成的$PtRu/Fe_2O_3$催化剂，在超临界CO_2条件(200 °C)下实现了36%的C_{2+}OH选择性[79]. 通过改用Pt/Co_3O_4催化剂，在200 °C下将C_{2+}OH选择性提升至82.5%，同时STY达0.509 mmol g_{cat}^{-1} h^{-1} [80]. 研究发现，以H_2O为溶剂时C_{2+}OH产率达72% (图18)；而H_2O/DMI混合溶剂(15:85, v/v)性能更优，甚至在140 °C的低温下仍能高效合成高级醇. 同位素标记实验证实，H_2O作为氢源直接参与反应，促进甲醇形成并进一步转化为C_{2+}OH. 具体机制包括：H_2O促进甲醇解离生成关键物种(*CH_3、*OH和*H)；在C–C偶联步骤中，

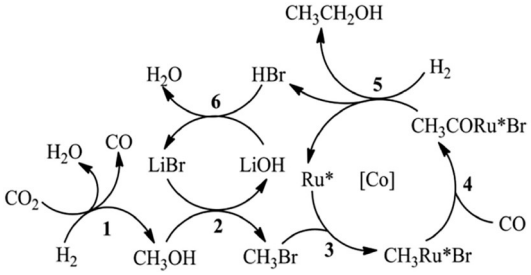


图 17　均相Ru-Co双金属催化剂催化CO_2加氢合成C_{2+}醇反应机理[77]

Figure 17　Proposed mechanism of C_{2+}OH synthesis from CO_2 hydrogenation using a homogeneous Ru-Co bimetallic catalyst. Reproduced with permission from Ref. [77]. Copyright 2016, The Royal Society of Chemistry.

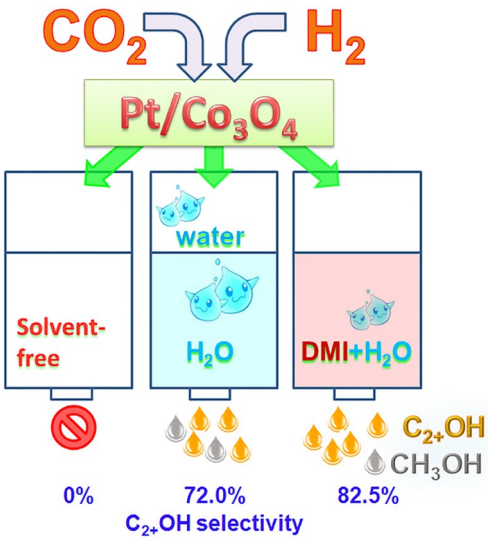


图 18　(网络版彩图) Pt/Co_3O_4催化CO_2加氢的溶剂效应[80]

Figure 18　(Color online) Solvent effect in the Pt/Co_3O_4-catalyzed CO_2 hydrogenation. Reproduced with permission from Ref. [80]. Copyright 2016, Wiley-VCH.

CH_3与CO反应生成CH_3CO中间体，后者经加氢最终形成乙醇.

我们的研究工作主要是在釜式反应器中进行的，在后续的研究中，有较多团队也在釜式反应器中对CO_2加氢合成乙醇等高级醇的反应进行了研究，并且涌现出了一些很出色的非均相催化剂，如Pd_2Cu NPs/P25[81]、$CoAlO_x$[82]、$Rh_1/CeTiO_x$[83]、Ir_1-P_x/In_2O_3[84]、$Pd_2Ce@Si_{16}$[85]、$Co_{0.52}Ni_{0.48}AlO_x$[86]、Zr_{12}-bpdc-CuCs[87]等. 其他研究者使用固定床反应器评估了不同形貌的Pt/Co_3O_4催化剂，实现了0.56 mmol g_{cat}^{-1} h^{-1}的C_{2+}OH

产率[88]. 该领域研究中固定床反应器内CO_2加氢合成$C_{2+}OH$的研究进展已被近期综述系统总结, 涵盖催化剂设计、反应路径及工业化挑战等[72,73].

在常规CO_2加氢制备高级醇($C_{2+}OH$)的过程中, CO_2与H_2反应首先生成活性C_1中间体(如CO、CH_3*或CH_3OH), 随后经历C–C键偶联形成目标产物. 由于C_1中间体生成与碳链增长步骤同步进行, 导致产物分布宽泛, 且乙醇的选择性和活性普遍较低(通常乙醇选择性< 25%)[8]. 为突破此限制, CO_2与廉价C_1底物的协同活化被提出为一种有效策略. 典型报道, 如1998年提出的甲醇与CO_2/H_2的同系化反应, 在180 °C下实现乙醇作为唯一醇类产物, 选择性达34.2 C mol%, 基于甲醇的乙醇产率为32%, 基于Ru的乙醇TOF为1.1 h^{-1}[89]. 该路径的关键在于甲醇与碘化助剂反应原位生成CH_3I中间体, 其随后与H_2及RWGS生成的CO反应生成乙醇. 本团队[90]采用$[RuCl_2(CO)_3]_2/Co_4(CO)_{12}$双金属催化剂, 在*N*-乙基-2-吡咯烷酮(NEP)溶剂中, 在160 °C下, 基于Ru的乙醇TOF提升至7.5 h^{-1}, 选择性达65 C mol% (图19). 这一性能提升源于双金属位点的协同效应, 显著优化了C–C偶联效率. 通过对各种溶剂影响的系统研究, N原子上带有烷基取代基的环酰胺被证明是此反应的溶剂的基础结构. 溶剂分子上的氨基有助于加速RWGS反应以形成CO, 而N原子上的烷基、相邻的羰基和环状结构则是形成乙醇所必需的.

如前所述, 利用CO_2和H_2合成乙醇需同时实现CO_2加氢与C–C键形成, 该过程通常依赖两种或多种过渡金属的协同作用. 显然, 开发单一过渡金属催化剂高效催化此反应具有重要的科学及实用价值. 在后续工作中, 我们采用单金属$Ru_3(CO)_{12}$催化剂, 在离子液体[bmim]Cl溶剂中添加LiCl/LiI促进剂, 实现了甲醇与CO_2/H_2高效催化转化为乙醇, 于160 °C下实现乙醇转化数(turnover number, TON)达36.8, 选择性高达51.5 C mol%[91]. 另外, 该催化剂可简单回收并循环使用5次, 累积TON达180, 体现出了优异的稳定性. 催化循环中, Cl^-更有效地促进RWGS反应生成CO, I^-则特异性加速乙醇形成, 二者协同作用共同驱动反应高效进行(图20).

作为甲醇底物的扩展和延伸, 我们开发了一条利用CO_2/H_2与木质素或其模型化合物(芳基甲基醚)合成乙醇的新路径(图21)[92]. 该反应在Ru-Co双金属催化剂作用下被显著加速, 体系中采用LiI为促进剂、triphos为配体, 于190 °C下进行. 此催化系统可高效转化16类木质素及芳基甲基醚底物, 在最佳条件下乙醇TON可达145. 以木质素为底物时, 乙醇是唯一的液体产物, 并且桉树木质素和柳木质素的乙醇产率分别为87.5与94.4 $mg_{ethanol}\ g_{lignin}^{-1}$. 乙醇的合成机理主要涉及醚键裂解生成$CH_3I$、RWGS反应产生CO, 以及C–C键形成最终合成乙醇三个过程.

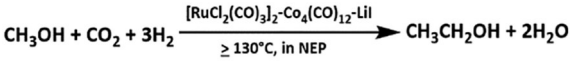


图 19 Ru-Co双金属催化剂催化甲醇与CO_2/H_2的同系化反应[90]

Figure 19 Synthesis of ethanol via methanol homologation with CO_2 and H_2 using a Ru-Co bimetallic catalyst. Reproduced with permission from Ref. [90]. Copyright 2018, The Royal Society of Chemistry.

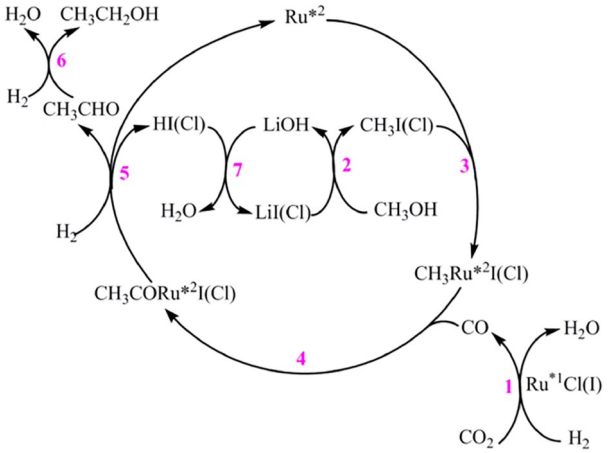


图 20 (网络版彩图) Ru催化剂在离子液体中催化甲醇与CO_2/H_2的同系化反应机理[91]

Figure 20 (Color online) Proposed mechanism of methanol homologation with CO_2/H_2 using a Ru catalyst in an ionic liquid. Reproduced with permission from Ref. [91]. Copyright 2019, The Royal Society of Chemistry.

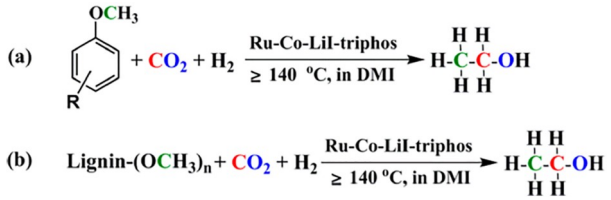


图 21 (网络版彩图)芳基甲基醚 (a) 和木质素 (b) 与CO_2/H_2合成乙醇[92]

Figure 21 (Color online) Synthesis of ethanol from aryl methyl ethers (a) and lignins (b) with CO_2 and H_2. Reproduced with permission from Ref. [92]. Copyright 2019, The Royal Society of Chemistry.

我们进一步将底物拓展至二甲醚(dimethoxyethane, DME), 其与CO_2/H_2在$Ru(PPh_3)_3Cl_2/CoI_2$双金属催化剂及LiI促进剂作用下于DMI溶剂中高效合成乙醇(图22a)[93]. 在180 °C下, 乙醇STY高达132.5 C mmol L^{-1} h^{-1}, 乙醇在总产物和液态产物中的选择性分别达71.7 C mol%与94.1%. 提出的反应机理表明, DME直接与活性物种Co*形成CH_3Co*中间体, 该中间体与原位生成的H_2和CO通过C–C偶联生成乙醇(图22b). 此反应开拓了利用底物中的甲基合成乙醇的新路径.

在另一个策略中, 我们使用了多聚甲醛$(CH_2O)_n$替代DME, 在DMI溶剂中通过Ru–Co双金属催化剂和LiI助催化剂催化其与CO_2/H_2转化为乙醇(图23)[94]. 180 °C下, 乙醇在总产物中的选择性达50.9 C mol%, 基于Ru的乙醇TOF高达17.9 h^{-1}. 机理研究表明, 该反应由$(CH_2O)_n$氢化生成甲醇、RWGS反应将CO_2还原为CO, 以及甲醇同系化形成C–C键生成乙醇三个过程组成.

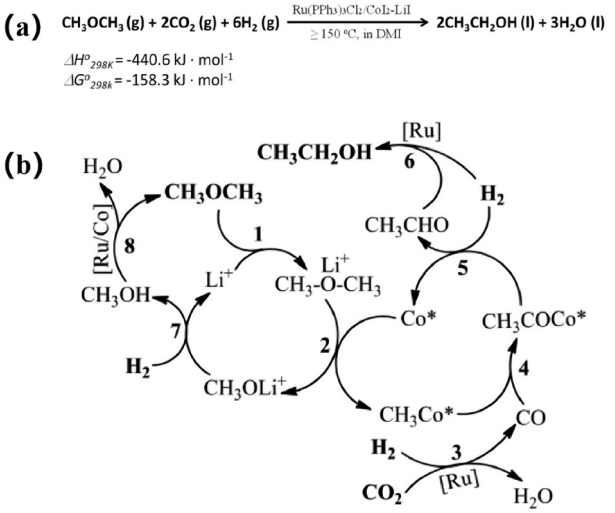


图 22　(a) 通过DME与CO_2/H_2合成乙醇; (b) 通过DME与CO_2/H_2合成乙醇的反应机理[93]

Figure 22　(a) Synthesis of ethanol via the reaction of DME with CO_2 and H_2; (b) proposed mechanism of the reaction of DME with CO_2 and H_2. Reproduced with permission from Ref. [93]. Copyright 2018, The Royal Society of Chemistry.

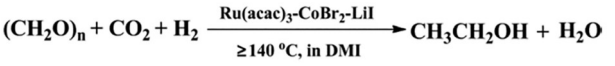


图 23　通过多聚甲醛与CO_2/H_2合成乙醇[94]

Figure 23　Synthesis of ethanol from paraformaldehyde, CO_2, and H_2. Reproduced with permission from Ref. [94]. Copyright 2017, The Royal Society of Chemistry.

5　总结与展望

由CO_2和H_2合成C_{2+}化合物是重要而有挑战性的课题, 本文系统阐述了本团队在该前沿领域的探索与进展, 以及取得的系统性重要成果. 我们成功合成了链长和结构各异的羧酸、醇及烃类等化合物, 开发了多种新反应路线并阐明了其机制, 通过催化剂及其作用机理研究, 揭示了催化剂的构效关系和催化循环中的关键过程. 目前, 该领域正日益成为研究热点. 越来越多的团队开始在此领域开展研究, 并且近几年也有越来越多重要的相关成果报道. 但总体来讲, 这仍是一个新兴的前沿领域, 仍然有很多挑战和机会. 未来研究需致力于发展更多新反应路径和新型催化剂, 优化催化剂设计, 提升反应效率, 降低反应温度; 同时需要发展更先进的原位机理研究手段, 并借此深化对可控加氢和C–C偶联机制的理解和认识, 为设计更佳的催化剂和推动相关技术的工业化应用提供科学基础.

参考文献

1　He M, Sun Y, Han B. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202112835
2　He M, Sun Y, Han B. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 9620–9633
3　Artz J, Müller TE, Thenert K, Kleinekorte J, Meys R, Sternberg A, Bardow A, Leitner W. *Chem Rev*, 2018, 118: 434–504
4　You B, Sun Y. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 1571–1580
5　Jessop PG, Ikariya T, Noyori R. *Chem Rev*, 1995, 95: 259–272
6　Álvarez A, Bansode A, Urakawa A, Bavykina AV, Wezendonk TA, Makkee M, Gascon J, Kapteijn F. *Chem Rev*, 2017, 117: 9804–9838
7　Klankermayer J, Leitner W. *Science*, 2015, 350: 629–630
8　Prieto G. *ChemSusChem*, 2017, 10: 1056–1070
9　Asare Bediako BB, Qian Q, Han B. *Acc Chem Res*, 2021, 54: 2467–2476

10 Qian Q, Han B. *Natl Sci Rev*, 2023, 10: nwad160
11 Gao P, Zhang L, Li S, Zhou Z, Sun Y. *ACS Cent Sci*, 2020, 6: 1657–1670
12 Zhou W, Cheng K, Kang J, Zhou C, Subramanian V, Zhang Q, Wang Y. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 3193–3228
13 Wei J, Ge Q, Yao R, Wen Z, Fang C, Guo L, Xu H, Sun J. *Nat Commun*, 2017, 8: 15174
14 Gao P, Li S, Bu X, Dang S, Liu Z, Wang H, Zhong L, Qiu M, Yang C, Cai J, Wei W, Sun Y. *Nat Chem*, 2017, 9: 1019–1024
15 He Z, Cui M, Qian Q, Zhang J, Liu H, Han B. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 12654–12659
16 Cui M, Qian Q, Zhang J, Wang Y, Asare Bediako BB, Liu H, Han B. *Chem*, 2021, 7: 726–737
17 Martindale B. *Nat Catal*, 2021, 4: 3
18 Zhang Y, Song H, Wang Y, Song Y, Ren F, Jiang Q, Qian Q, Han B. *Catal Sci Technol*, 2025, 15: 3487–3501
19 Saini S, Prajapati PK, Jain SL. *Catal Rev*, 2020, 64: 631–677
20 Wu XF, Zheng F. *Top Curr Chem (Z)*, 2017, 375: 4
21 Chatterjee R, Bhaumik A. *Curr Org Chem*, 2022, 26: 60–70
22 Zhang Y, Riduan SN. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 6210–6212
23 Yoneda N, Kusano S, Yasui M, Pujado P, Wilcher S. *Appl Catal A-Gen*, 2001, 221: 253–265
24 Huang W, Xie KC, Wang JP, Gao ZH, Yin LH, Zhu QM. *J Catal*, 2001, 201: 100–104
25 Ikehara N, Hara K, Satsuma A, Hattori T, Murakami Y. *Chem Lett*, 1994, 23: 263–264
26 Fukuoka A, Gotoh N, Kobayashi N, Hirano M, Komiya S. *Chem Lett*, 1995, 24: 567–568
27 Qian Q, Zhang J, Cui M, Han B. *Nat Commun*, 2016, 7: 11481
28 Cui M, Qian Q, Zhang J, Chen C, Han B. *Green Chem*, 2017, 19: 3558–3565
29 Shen X, Meng Q, Dong M, Xiang J, Li S, Liu H, Han B. *ChemSusChem*, 2019, 12: 5149–5156
30 Wagner FS. Acetamide. In: Ley C, Ed. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002. 1–3
31 Zhang J, Qian Q, Wang Y, Asare Bediako BB, Cui M, Yang G, Han B. *Green Chem*, 2019, 21: 233–237
32 Esposito D. *Nat Catal*, 2019, 2: 5
33 Kubitschke J, Lange H, Strutz H. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. 1–18
34 Ostapowicz TG, Schmitz M, Krystof M, Klankermayer J, Leitner W. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 12119–12123
35 Wu L, Liu Q, Fleischer I, Jackstell R, Beller M. *Nat Commun*, 2014, 5: 3091
36 Wang Y, Qian Q, Zhang J, Bediako BBA, Wang Z, Liu H, Han B. *Nat Commun*, 2019, 10: 5395
37 Zhang Y, Wang Y, Qian Q, Li Y, Asare Bediako BB, Zhang J, Yang J, Li Z, Han B. *Green Chem*, 2022, 24: 1973–1977
38 Zhang Y, Zhang J, Wang Y, Li Y, He J, Wang Y, Zhang L, Wang Z, Qian Q, Han B. *Organometallics*, 2023, 42: 2312–2318
39 Li Y, Wang Y, Zhang L, Zhang Y, Guo J, Wang Y, Yu C, He J, Wang Z, Han J, Li Q, Wu T, Qian Q, Han B. *Molecules*, 2025, 30: 1599
40 Ragauskas AJ, Williams CK, Davison BH, Britovsek G, Cairney J, Eckert CA, Frederick Jr. WJ, Hallett JP, Leak DJ, Liotta CL, Mielenz JR, Murphy R, Templer R, Tschaplinski T. *Science*, 2006, 311: 484–489
41 Pagliaro M, Ciriminna R, Kimura H, Rossi M, Della Pina C. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 4434–4440
42 Ochoa-Gómez JR, Gómez-Jiménez-Aberasturi O, Ramírez-López C, Belsué M. *Org Process Res Dev*, 2012, 16: 389–399
43 Bac S, Keskin S, Avci AK. *Sustain Energy Fuels*, 2020, 4: 1029–1047
44 Asare Bediako BB, Qian Q, Wang Y, Zhang J, Wang Z, Li S, Liu H, Wu T, Ge M, Han B. *Chem Catal*, 2022, 2: 114–124
45 Wang Y, Zhang Y, Wang Y, Zhang L, He J, Yu C, Li Y, Zhang P, Ma J, Sun X, Kang X, Zhen Y, Qian Q, Han B. *ChemCatChem*, 2024, 16: e202400077
46 Li Y, Wang Y, Zhang Y, Wang Z, Xiang J, Han J, He J, Zhang L, Wang Y, Meng Q, Qian Q, Han B. *ACS Catal*, 2023, 13: 8025–8030
47 Musser MT. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2000
48 Rios J, Lebeau J, Yang T, Li S, Lynch MD. *Green Chem*, 2021, 23: 3172–3190
49 Sato K, Aoki M, Noyori R. *Science*, 1998, 281: 1646–1647
50 Hwang KC, Sagadevan A. *Science*, 2014, 346: 1495–1498
51 Yang J, Liu J, Neumann H, Franke R, Jackstell R, Beller M. *Science*, 2019, 366: 1514–1517
52 Schaub T. *Science*, 2019, 366: 1447

53 Steele JFC, Wallace S. *Nat Chem*, 2024, 16: 838
54 Besson M, Gallezot P, Pinel C. *Chem Rev*, 2014, 114: 1827–1870
55 Abelson PH. *Science*, 1981, 213: 605
56 Dodds DR, Gross RA. *Science*, 2007, 318: 1250–1251
57 Lipinsky ES. *Science*, 1981, 212: 1465–1471
58 Jing Y, Guo Y, Xia Q, Liu X, Wang Y. *Chem*, 2019, 5: 2520–2546
59 Van de Vyver S, Román-Leshkov Y. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 1465–1479
60 Liu Z, Granata A, Shen X, Perlin AS. *Can J Chem*, 1992, 70: 2081–2088
61 Bruner H, Lane S, Murphree B. Manufacture of adipic acid. US Patent, US 5,710,325 A, 1998
62 Burke P. Preparation of adipic acid from lactones. US Patent, US 5,359,137 A, 1990
63 Atadan E, Bruner H. Process for the preparation of adipic acid or pentenoic acid. US Patent, US 5,292,944 A, 1994
64 Wong P, Li C, Stubbs L, van Meurs M, Anak Kumbang D, Lim S, Drent E. Synthesis of diacids. WO 2012/134397 A1, 2012
65 de Vries JG. *Chem Record*, 2016, 16: 2787–2800
66 Roesle P, Caporaso L, Schnitte M, Goldbach V, Cavallo L, Mecking S. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 16871–16881
67 Lohr TL, Marks TJ. *Nat Chem*, 2015, 7: 477–482
68 Wang Y, Zhang Y, Yu C, Guo J, He J, Zhang L, Wang Y, Zhang J, Wu T, Qian Q, Han B. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 34589–34600
69 Leitner W, Klankermayer J, Pischinger S, Pitsch H, Kohse-Höinghaus K. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 5412–5452
70 Latsiou AI, Charisiou ND, Frontistis Z, Bansode A, Goula MA. *Catal Today*, 2023, 420: 114179
71 Zeng F, Mebrahtu C, Xi X, Liao L, Ren J, Xie J, Heeres HJ, Palkovits R. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 291: 120073
72 Xu D, Wang Y, Ding M, Hong X, Liu G, Tsang SCE. *Chem*, 2021, 7: 849–881
73 Zhang S, Wu Z, Liu X, Hua K, Shao Z, Wei B, Huang C, Wang H, Sun Y. *Top Catal*, 2021, 64: 371–394
74 Meng X, Wang Y, Li J, Wang H, Yu C, Guo J, Zhang Z, Qian Q, Han B. *Chemistry*, 2026, 8: 14
75 Tominaga KI, Sasaki Y, Saito M, Hagihara K, Watanabe T. *J Mol Catal*, 1994, 89: 51–55
76 Qian Q, Cui M, He Z, Wu C, Zhu Q, Zhang Z, Ma J, Yang G, Zhang J, Han B. *Chem Sci*, 2015, 6: 5685–5689
77 Cui M, Qian Q, He Z, Zhang Z, Ma J, Wu T, Yang G, Han B. *Chem Sci*, 2016, 7: 5200–5205
78 Ye RP, Ding J, Gong W, Argyle MD, Zhong Q, Wang Y, Russell CK, Xu Z, Russell AG, Li Q, Fan M, Yao YG. *Nat Commun*, 2019, 10: 5698
79 He Z, Qian Q, Zhang Z, Meng Q, Zhou H, Jiang Z, Han B. *Phil Trans R Soc A*, 2015, 373: 20150006
80 He Z, Qian Q, Ma J, Meng Q, Zhou H, Song J, Liu Z, Han B. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 737–741
81 Bai S, Shao Q, Wang P, Dai Q, Wang X, Huang X. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 6827–6830
82 Wang L, Wang L, Zhang J, Liu X, Wang H, Zhang W, Yang Q, Ma J, Dong X, Yoo SJ, Kim J, Meng X, Xiao F. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 6104–6108
83 Zheng K, Li Y, Liu B, Jiang F, Xu Y, Liu X. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202210991
84 Liu L, Liu J, Li G, Shi X, Yin J, Zheng S, Yung K, Yang HB, Lo TWB. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202422744
85 Chen J, Zha Y, Liu B, Li Y, Xu Y, Liu X. *ACS Catal*, 2023, 13: 7110–7121
86 Wang L, He S, Wang L, Lei Y, Meng X, Xiao FS. *ACS Catal*, 2019, 9: 11335–11340
87 An B, Li Z, Song Y, Zhang J, Zeng L, Wang C, Lin W. *Nat Catal*, 2019, 2: 709–717
88 Ouyang B, Xiong S, Zhang Y, Liu B, Li J. *Appl Catal A-Gen*, 2017, 543: 189–195
89 Tominaga K, Sasaki Y, Watanabe T, Saito M. *Stud Surf Sci Catal*, 1998, 114: 495–498
90 Wang Y, Zhang J, Qian Q, Asare Bediako BB, Cui M, Yang G, Yan J, Han B. *Green Chem*, 2019, 21: 589–596
91 Asare Bediako BB, Qian Q, Zhang J, Wang Y, Shen X, Shi J, Cui M, Yang G, Wang Z, Tong S, Han B. *Green Chem*, 2019, 21: 4152–4158
92 Zhang J, Qian Q, Wang Y, Asare Bediako BB, Yan J, Han B. *Chem Sci*, 2019, 10: 10640–10646
93 Qian Q, Cui M, Zhang J, Xiang J, Song J, Yang G, Han B. *Green Chem*, 2018, 20: 206–213
94 Zhang J, Qian Q, Cui M, Chen C, Liu S, Han B. *Green Chem*, 2017, 19: 4396–4401

Thermo-catalytic CO_2 hydrogenation to C_{2+} products

Xianyu Meng[1], Ying Wang[1], Chenglong Yu[1,2], Jia Guo[1,2], Zhuo Zhang[1,2], Qingli Qian[1,2*], Buxing Han[1,2*]

[1] *CAS Laboratory of Colloid and Interface and Thermodynamics, Center for Carbon Neutral Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*
[2] *School of Chemical Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*
**Corresponding authors (email: qianql@iccas.ac.cn; hanbx@iccas.ac.cn)*

Abstract: Carbon atoms in carbon dioxide (CO_2) exist at their highest oxidation state, making hydrogenation a foundational pathway for converting CO_2 into organic chemicals. With the rapid advancement of renewable electricity-driven water splitting for hydrogen production, the catalytic transformation of CO_2 with H_2 has gained significant prominence. Over recent decades, research on CO_2 hydrogenation has primarily focused on synthesizing C_1 products such as carbon monoxide (CO), formic acid/formates, methanol, and methane (CH_4). Compounds containing two or more carbon atoms (C_{2+}) hold greater economic value, but their synthesis necessitates coordinated modulation of C–C bond formation and hydrogenation processes, presenting substantially greater challenges. In recent years, our team has achieved systematic innovative results in addressing the aforementioned challenges, successfully synthesizing important chemicals such as C_{2+} carboxylic acids, C_{2+} alcohols, and liquid hydrocarbons from CO_2 and hydrogen (H_2) as raw materials. Moreover, we have developed several new reaction routes and elucidated the peculiar catalytic mechanisms. This article will discuss the important progress made by our team in this field.

Keywords: CO_2 hydrogenation, multi-carbon products, carboxylic acids, alcohols, hydrocarbons, reaction mechanism

doi: 10.1360/SSC-2026-0026