中国科学: 化学 2018 年 第 48 卷 第 6 期: 547 ~ 561
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
评 述 化工资源有效利用国家重点实验室专刊——过程强化与可控聚合

CO_2催化还原转化为高附加值化学品

孙睿, 徐跃, 刘建芳, 穆金城, 季生福*

北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029
*通讯作者, E-mail: jisf@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2017-12-29; 接受日期: 2018-03-29; 网络版发表日期: 2018-05-30
国家自然科学基金(编号: 21573015, 21136001)资助项目

摘要 CO_2是一种对大气环境有重要影响的温室气体, 同时又是一种廉价的碳源. 合成氨工业中用NH_3和CO_2反应生成尿素和碳酸氢铵是CO_2大规模利用的典范. 近年来研究表明, 在高效催化剂的作用下, CO_2可以作为原料参与精细化学品的合成, 如CO_2与H_2 (或有机硅)和胺反应可以生成*N*-甲酰胺和*N*,*N*-二甲基胺类化合物. 同时, CO_2还可以作为原料参与大宗基础化学品的合成, 如CO_2用H_2 (或有机硅烷)还原可以生成甲(乙)酸, CO_2和H_2在不同反应条件下可以生成低碳烯烃或甲醇等高附加值的化学品, 这为CO_2的转化和利用开辟了新途径. 本文对近年来CO_2与H_2 (或有机硅烷)和胺反应生成*N*-甲酰胺和*N*,*N*-二甲基胺类化合物、H_2 (或有机硅烷)还原CO_2生成甲酸、CO_2和H_2生成低碳烯烃和甲醇的一些高效催化剂体系、催化反应工艺条件、催化反应机理等方面的研究进展进行了归纳、评述和展望, 以期对开发CO_2催化转化为高附加值化学品的新工艺提供参考.

关键词 CO_2, 催化还原, *N*-甲酰胺, *N*, *N*-二甲基胺, 甲酸, 乙酸, 低碳烯烃, 甲醇

1 引言

随着现代工业的发展, 化石燃料的消耗产生了大量的CO_2, 据相关资料统计, 全球每年排放CO_2约380多亿吨, 其中我国排放超100多亿吨[1]. 大气中过高浓度的CO_2会导致温室效应, 影响人类的生存和发展[2]. 因此, 人们迫切要求减少大气中的CO_2. 碳捕集、碳分离等技术可以将CO_2转化为各种具有高附加值的化学品, 减少大气中CO_2的含量, 具有广泛的应用价值.

合成氨工业已实现了将CO_2和氨反应大规模合成尿素和碳酸氢铵[3,4]. 研究表明, CO_2与环氧化合物制备合成环状碳酸酯[5]和聚碳酸酯[6]可以将CO_2固定在酯类化合物中. CO_2可以参与精细化学品的合成, 如CO_2和胺在催化剂作用下可以被H_2或有机硅烷还原生成*N*-甲酰胺和*N*,*N*-二甲基胺; 与此同时, CO_2还能参与大宗基础化学品的合成, 如CO_2可以被催化还原为甲(乙)酸, CO_2和H_2可以催化还原为低碳烯烃和甲醇等产物[7,8]. 但是由于CO_2中碳氧双键的键长短于正常的碳氧双键导致其很难被活化[9]. 因此, 各种新反应和新催化剂的发展需要克服CO_2的动力学和热力学稳定性[10].

近年来, 研究者开发出许多高效催化剂来实现CO_2的催化还原. CO_2与胺类物质在H_2或有机硅烷的存在下可以使用Ru、Au、Pd等贵金属催化剂, Cu、Zn等非贵金属催化剂和离子液体等非金属催化剂将CO_2与胺类催化转化为*N*-甲酰胺化合物和*N*,*N*-二甲基胺类化合物[11~25]. 在H_2或有机硅烷的存在下, 使用Ru、Rh

引用格式: Sun R, Xu Y, Liu J, Mu J, Ji S. Recent progress in CO_2 catalytic reduction to high value-added chemicals. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 547–561, doi: 10.1360/N032017-00220

© 2018 《中国科学》杂志社

等贵金属基催化剂和Co、Ni等非贵金属催化剂可以将CO_2催化转化为甲(乙)酸[26~41]. 使用廉价的CO_2制低碳烯烃也引起了研究者的广泛关注[42]. CO_2与H_2可以在Fe基、Co基、双金属和复合催化剂等作用下高效合成低碳烯烃[43~57]. 甲醇作为C1化学的基础, 利用CO_2催化加氢合成甲醇越来越受到各国的重视[58]. 研究者使用CO_2作为碳源、H_2或硼氢化钠($NaBH_4$)等作为还原剂的情况, 使用Pd基等贵金属、Cu基非贵金属和受阻路易斯酸碱对(FLPs)等非金属催化剂, 可以将CO_2高效催化转化为高附加值的甲醇[59~75].

本文对近年来CO_2与H_2 (或有机硅烷)和胺反应生成*N*-甲酰胺和*N*,*N*-二甲基胺类化合物、CO_2用H_2 (或有机硅烷)还原生成甲酸、CO_2和H_2生成低碳烯烃和甲醇的一些高效催化剂体系、催化反应工艺条件、催化反应机理等方面的研究进展进行了归纳、评述和展望, 以期对开发CO_2催化转化为高附加值化学品的新工艺提供参考.

2 CO_2催化转化为*N*-甲酰胺和*N*,*N*-二甲基胺类化合物

N-甲酰胺和*N*,*N*-二甲基胺类化合物在纸张处理剂、农药、染料、香料等方面有很多用途. 工业上使用浓硫酸作催化剂在高温高压的条件下使甲醇或甲酸与胺类物质合成*N*-甲酰胺和*N*,*N*-二甲基胺类化合物, 此方法存在对设备的腐蚀性大、对环境不友好等缺点. 因此将CO_2与胺类物质绿色催化转化为甲基胺和甲酰胺受到广泛关注. 在高效催化剂的作用下, CO_2与H_2 (或有机硅烷)和胺反应可以生成*N*-甲酰胺和*N*,*N*-二甲基胺类化合物. 其中贵金属、非贵金属、非金属催化剂等不同体系被广泛应用, Ru、Pt、Au、Pd等元素通常作为贵金属活性组分, Cu、Zn、Al、Ni等元素通常作为非贵金属活性组分, 常见的非金属催化剂包含离子液体和含氮杂环卡宾化合物(NHCs).

2.1 贵金属催化剂

含Ru、Pt、Au、Pd等元素的贵金属催化剂常被应用到CO_2与H_2 (或有机硅烷)和胺生成*N*-甲酰胺和*N*,*N*-二甲基胺类化合物的反应中. 这类催化剂有的是负载型催化剂, 有的是非负载型催化剂. 不同的贵金属对于反应的催化性能也不同, 其中Ru基催化剂的应用最广泛.

Ru基催化剂通常为均相催化剂, 具有高催化活性. Li等[76]使用$RuCl_2(DMSO)_4$/$BuPAd_2$催化剂、$PhSiH_3$作为还原剂、甲苯作为溶剂来催化*N*-甲基苯胺与CO_2的*N*-甲基化反应, *N*,*N*-二甲基苯胺的收率高达92%. 他们发现除甲苯外, 乙腈作溶剂的活性也很高. 不同类型的芳香胺和脂肪胺、伯胺和仲胺都可以转化为*N*-甲基化产物, 并且有很高的产率. Beller等[11]使用$Ru(acac)_3$/triphos/MSA体系催化剂研究了含氮芳环的电子密度与反应活性的关系, 发现当对位的取代基是给电子基团和吸电子基团时, *N*-甲基化产物的收率有很大差距.

Beydoun等[12]利用Ru(triphos)/tmm/$HNTf_2$催化体系实现了*N*-(1-苯基亚乙基)苯胺与CO_2/H_2的*N*-甲基化反应, 得到的*N*-(1-苯基乙基)苯胺有不错的收率. 在此反应中, 双三氟甲基磺酰亚胺($HNTf_2$)作为助催化剂提高了催化体系的活性. Ru(triphos)(TMM)此催化体系对NH_3同CO_2和H_2进行*N*-甲基化反应生成三甲胺也有很好的催化作用. Leitner等[13]使用[Ru(triphos)(TMM)]、路易斯酸三氟甲磺酸铝($Al(OTf)_3$)和$HNTf_2$三者组成的催化体系, 成功地将NH_3与CO_2/H_2选择性地生成三甲胺, 收率高达77%.

Pt对于CO_2的催化氢化有很好的促进作用, 其在非均相催化剂中有广泛的应用. Kon等[14]制备了Pt-MoO_x/TiO_2催化剂, 使用*N*-甲基苯胺与CO_2/H_2生成*N*,*N*-二甲基苯胺, 收率可达85%. 作者使用含V、Mo、W、Re过渡金属的氧化物负载Pt、Pd、Rh、Ru、Ni等金属测试催化剂性能, 发现由于Pt和Mo物种在TiO_2上的共同作用, Pt-MoO_x/TiO_2展示出了最高的催化活性.

贵金属Au常被做成负载型催化剂. Du等[15]制备了Au/Al_2O_3-VS催化剂, 苯胺可与CO_2/H_2高效催化转化为*N*,*N*-二甲基苯胺. 苯胺的转化率为100%, *N*,*N*-二甲基苯胺收率高达92%. 在反应中, Au原子表面的时间转换频率(TOF)的平均值为45 h^{-1}. 这个TOF值是苯胺和CO_2/H_2的*N*-甲基化反应中的最高值. 作者发现脂肪胺的反应活性比芳香胺低, 不过可以通过适当提高反应温度来提高脂肪胺的反应活性. Tang等[16]探究了使用Au/γ-Al_2O_3作为催化剂时载体对反应效果的影响, 发现酸性位点较少的SiO_2、碱性位点较少的Mn_2O_3和ZnO、无酸碱表面位点的Co_3O_4和C作载体, 催化效果都不如有酸碱位点的γ-Al_2O_3. 作者还制备了粒径在1.8~8.3 nm的金纳米颗粒, 发现纳米Au的粒径越小, 催

化活性越高.

贵金属Pd也常作为负载型催化剂的活性金属. Cui等[17]用共沉淀-H_2还原法制备了Pd/$CuZrO_x$催化剂, 并用于苯胺与CO_2/H_2生成*N*-甲基苯胺, 收率为75% (图1).

该课题组认为Pd/$CuZrO_x$催化剂的高比表面积和中孔结构, Pd粒子高度分散和Pd、Cu与Zr的共同作用是其高活性的原因. 他们还提出了此反应的催化机理: 苯胺先生成碳离子中间体, 进一步生成氨基甲酸($RNHCO_2H$), 脱水后生成*N*-甲酰胺, 经过进一步的催化加氢生成*N*-甲基胺. 这些以贵金属为主体所制备得到的催化剂具有很好的活性, 可以将CO_2/H_2与胺催化转化为*N*-甲酰胺和*N*,*N*-二甲基胺类化合物, 反应物的转化率和产物的选择性都很高, 特别是负载型贵金属催化剂大大提高了贵金属的利用率, 降低了生产成本.

2.2　非贵金属催化剂

贵金属催化剂限于其高昂的生产成本, 许多非贵金属催化剂被开发出来, 其中含Cu、Zn、Ni、Al等非贵金属催化剂最为常见. 非均相催化剂的催化效果更好、应用范围更广.

Santoro等[18]使用Cu(OH)(IPr)作为催化剂、$PhSiH_3$作为还原剂, 研究CO_2与*N*-甲基苯胺反应生成*N*,*N*-二甲基苯胺的反应, 发现溶剂对反应有较大的影响. 苯和甲苯作为溶剂时反应效果远好于甲醇作溶剂的情况. Jacquet等[19]还比较了不同的硅氢烷对反应性能的影响, 发现$PhSiH_3$的活性比Ph_2SiH_2、Ph_3SiH、Et_3SiH和$(EtO)_3SiH$好.

Motokura等[20]制备得到了以$Cu(OAc)_2\cdot H_2O$的Cu^{2+}作为中心离子、双膦配合物1,2-双(二异丙基三氢化磷)苯作为配体的催化剂. 在聚甲基氢硅氧烷(PMHS)作为还原剂、1,4-二氧己烷作为溶剂时可以催化CO_2与哌啶反应, 甲酰化产物的收率为98%, 转换数(TON)可达11700. 这个TON值比其他报道的PMHS作还原剂的TON要高很多. Motokura等[21]又对该反应的机理进行了研究, 发现催化活性物种是Cu-氢化物-二膦配合物复合物, 反应途径是先生成胺-CO_2复合物, 随后被Cu-H物种还原为甲酰胺.

González-Sebastián等[22]制备了镍基催化剂$[(dippe)Ni(\mu\text{-}H)]_2$和$Ni(COD)_2$/dcype, 在$PhSiH_3$作为还原剂的条件下使用苄胺与$CO_2$进行*N*-甲基化反应并有不错的收率. 这是第一次将含Ni复合物的催化剂用于胺与CO_2的*N*-甲基化反应中.

Cui等[23]使用共沉淀法制备了非均相$CuAlO_x$催化剂催化苯胺与CO_2/H_2生成*N*-甲基苯胺, 其收率高达

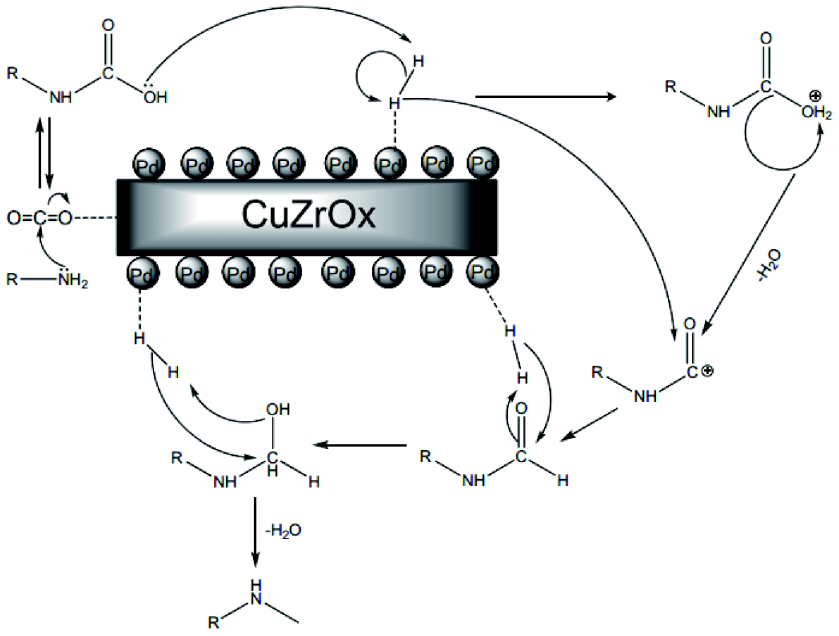


图 1　Pd/$CuZrO_x$催化剂催化CO_2/H_2与胺的*N*-甲基化的反应机理[17]

Figure 1　Proposed reaction mechanism of *N*-methylation reaction with CO_2/H_2 and amines using Pd/$CuZrO_x$ as catalyst [17].

86%. Cu和Al的协同作用是$CuAlO_x$具有高活性的主要因素. 他们还发现不同位置上有供电子基团和吸电子基团的苯胺都可以平滑地合成相应产物, 有65%~80%的收率.

非贵金属催化剂的生产成本与贵金属催化剂相比要低很多, 反应条件也更温和, 但是催化活性不如贵金属催化剂, 还原剂通常使用还原效果更好的硅氢烷.

2.3 非金属催化剂

一些非金属催化剂也被开发出来应用于CO_2/H_2与胺催化转化为*N*-甲酰胺和*N*,*N*-二甲基胺类化合物的反应中, 其中最常见的是离子液体和含N杂环卡宾化合物NHCs.

Hao等[24]使用1-烷基-3-甲基咪唑离子液体来催化胺类物质与CO_2和苯基硅烷的*N*-甲酰化反应, 研究了[BMIm]Cl、[BMIm]Br和[HMIm]Cl等不同催化剂与PMHS、$PhSiH_3$、Ph_2SiH_2等不同的还原剂对反应的影响, 发现在[BMIm]Cl作为催化剂, $PhSiH_3$作为还原剂时各类胺的转化率和甲酰化产物选择性均不错(图2).

Das等[25]使用无金属体系的NHCs作为催化剂、硅氢烷作为还原剂来研究胺与CO_2的*N*-甲基化反应. 该课题组研究了不同溶剂对反应性能的影响, 发现*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)作为溶剂时, 催化剂的活性比甲苯、四氢呋喃和1,4-二氧己烷作溶剂时好, 这是因为DMF可以活化CO_2. 同时催化剂可催化芳香胺和脂肪胺得到相应*N*-甲基化产物, 收率高达84%.

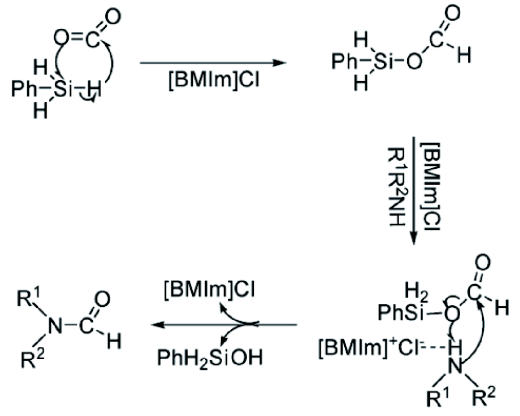


图 2 [BMIm]Cl催化$CO_2/PhSiH_3$与胺的*N*-甲酰化反应机理[24]

Figure 2 Proposed reaction mechanism of *N*-formylation reaction with $CO_2/PhSiH_3$ and amines using [BMIm]Cl as catalyst [24].

非金属催化体系价格便宜、催化剂易于制备, 但是催化剂的活性较低, 还原剂不使用氢气而使用硅氢烷. 在非金属催化体系中, 溶剂对于反应的影响非常大, 使用不同的溶剂时反应效果相差甚大.

使用贵金属、非贵金属和非金属催化剂催化CO_2与H_2 (或有机硅烷)和胺生成*N*-甲酰胺和*N*,*N*-二甲基胺类化合物的方法都比较常见, 一些性能对比列于表1. 从表1中可以看出, 贵金属催化剂活性高, 通常使用H_2即可将CO_2还原, 而非贵金属催化剂一般需要有机硅烷作还原剂时才能将CO_2还原, 但是非金属催化剂反应条件相比于金属催化剂更为温和且价格低廉、易于制备、有良好的应用前景.

3 CO_2催化还原为甲(乙)酸类化合物

甲酸作为基本的有机化工原料之一广泛应用于皮革、染料、医药和橡胶等工业, 其也是重要的医药中间体. 目前工业上通常使用CO与氢氧化钠合成甲酸钠, 进一步水解生成甲酸[26]. 使用绿色安全的CO_2作为原料制备甲酸非常有意义.

CO_2用H_2 (或有机硅烷)催化还原可以生成甲(乙)酸. 催化剂通常分为贵金属和非贵金属两大类. 常见的贵金属活性组分有Ru、Rh、Pd、Au、Ir等, 常用的非贵金属包括Co、Ni、Fe、Cu、Al等.

3.1 贵金属催化剂

CO_2催化还原为甲(乙)酸的催化剂中, 贵金属是最为重要的一类. 贵金属通常作为均相或非均相催化剂的金属中心. 由于其具有高催化活性被研究者广泛研究.

Schaub等[27]使用$Ru(PEt_3)_4(H)_2$实现了H_2还原CO_2生成甲酸, 并将其分离. Sanford等[28]使用Ru(PNN)CO(H)作为催化剂、H_2作为还原剂, 实现了CO_2的催化氢化生成甲酸. 该课题组发现, 二乙二醇二甲醚作为溶剂时, 反应的TON高达23000, 苯甲醚作溶剂时TON只有270, 还比较了不同添加的无机碱对反应的影响, 发现K_2CO_3>K_3PO_4>$KHCO_3$>KOH.

Moret等[29]使用$Ru(PTA)_4Cl_2$作为催化剂, 实现了H_2还原CO_2生成甲酸(图3). 该课题组提出了水或者二甲基亚砜(DMSO)作为溶剂、$Ru(PTA)_4Cl_2$作为催化剂时的CO_2催化加氢的反应机理. $Ru(PTA)_4Cl_2$先与H_2生

表 1　CO_2/H_2 (或有机硅烷)与胺催化转化为*N*-甲酰胺和*N*,*N*-二甲基胺类化合物

Table 1　Catalytic reduction of CO_2/H_2 (organosilane) by metal catalysts for formylation and methylation

	催化剂	反应物	反应温度 T (K)	P_{CO_2} (bar)	P_{H_2} (bar)或还原剂	反应类型	产率 (%)	参考文献
贵金属型催化剂	$RuCl_2(dmso)_4/BuPAd_2$	*N*-甲基苯胺(*N*-methylaniline)	373	30	$PhSiH_2$	*N*-methylation	92	[76]
	$Ru(acac)_3$/triphos/MSA	苯胺(aniline)	413	20	60	*N*-methylation	96	[11]
	Ru(triphos)(tmm)/$HNTf_2$	*N*-(1-phenylethylidene) aniline	353	20	60	*N*-methylation	88	[12]
	Ru(triphos)(TMM)	Ammonia	423	20	60	*N*-methylation	77	[13]
	Pt-MoO_x/TiO_2	*N*-甲基苯胺	473	10	40	*N*-methylation	85	[14]
	Au/Al_2O_3-VS	Aniline	413	20	60	*N*-methylation	92	[15]
	Au/γ-Al_2O_3	*N*-甲基苯胺	413	10	30	*N*-methylation	76	[16]
	Pd/$CuZrO_x$	苯胺	423	10	25	*N*-methylation	75	[17]
非贵金属型催化剂	Cu(OH)(IPr)	*N*-甲基苯胺	373	2	$PhSiH_3$	*N*-methylation	65	[18]
	$IPrZnCl_2$	*N*-甲基苯胺	373	1	$PhSiH_3$	*N*-methylation	95	[19]
	Cu-diphosphine complexes	哌啶(piperidine)	353	1	PMHS	*N*- formylation	98	[20]
	$[(dippe)Ni(\mu\text{-}H)]_2$	Benzylamin	373	1	$PhSiH_3$	*N*-methylation	66	[21]
	$Ni(COD)_2$/dcype	Benzylamin	373	1	$PhSiH_3$	*N*-methylation	64	[22]
	$CuAlO_x$	苯胺	433	30	60	*N*-methylation	86	[23]
非金属催化剂	[BMIm]Cl	*N*-甲基苯胺	303	1	$PhSiH_3$	*N*- formylation	93	[24]
	NHCs	*N*-甲基苯胺	323	1	Ph_2SiH_2	*N*-methylation	91	[25]

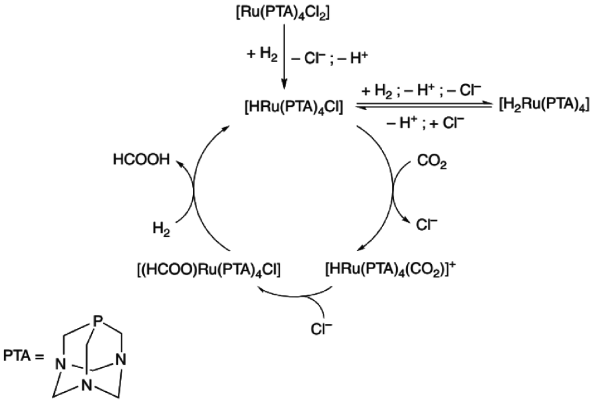


图 3　使用$Ru(PTA)_4Cl_2$作为催化剂催化CO_2的加氢模型和循环机理[29]

Figure 3　Proposed catalytic cycle for the hydrogenation of carbon dioxide using $[Ru(PTA)_4Cl_2]$ in water or DMSO [29].

成$HRu(PTA)_4Cl$, 随后与CO_2作用生成$(HCOO)Ru(PTA)_4Cl$, 之后$(HCOO)Ru(PTA)_4Cl$与H_2生成甲酸, 本身变回$Ru(PTA)_4Cl_2$.

Hao等[30]制备了负载型非均相催化剂Ru/γ-Al_2O_3, 将CO_2用H_2还原生成甲酸. 该课题组发现催化效果随pH的增加先升高后降低, 在pH为12.8时, TON值最大. 在制备催化剂的过程中, 相对较高的Ru含量或高pH体系都会导致生成RuO_2, 从而限制甲酸的生成.

此外, 铑系金属催化剂在该反应中也很常见. Zhao等[31]使用铑-磷化氢复合物$RhCl(mtppms)_3$作为催化剂, 在甲酸钠的水溶液中, 使用醋酸钠或者醋酸钙作为添加剂, 将CO_2用H_2还原生成游离甲酸, 发现在不加添加剂时, 几乎不产生游离甲酸. Zou等[32]采用Rh(NO)(dcpe) (dcpe=l,2-双(二环己基)膦乙烷)作为催化剂, 可以实现50℃的低温下将CO_2用H_2还原生成甲酸, 反应的TON数为106. 催化剂在非质子溶剂和质子溶剂中都有高活性. 另外, Qian等[33]以Ru–Rh双金属作为活性组分的催化剂将CO_2高效地转化为乙酸, 生成了C–C键.

Nguyen等[34]使用非均相的Pd_3Ni_7/碳纳米管(CNT)-石墨烯(GR)催化剂, 将CO_2用H_2还原生成甲酸,

发现Pd-Ni双金属体系比单Pd体系的催化效果更好. 碳纳米管和石墨烯复合载体具备更大的比表面积和孔体积, 使Pd和Ni纳米颗粒能够更好地在载体上分散, 制备得到的Pd和Ni纳米颗粒的粒径为4~5 nm. 复合载体的独特性质可以活化Pd-Ni双金属来促进CO_2催化氢化生成甲酸.

Au基催化剂也是将CO_2催化转化为甲酸的很常见的负载型催化剂. Filonenko等[35]制备了以Au/Al_2O_3为催化剂, 将CO_2用H_2还原生成甲酸, 此反应依靠纳米Au粒子与载体Al_2O_3上的碱性位点的相互作用. 该课题组还研究了乙醇(EtOH)、*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)和四氢呋喃(THF)作为溶剂, 三乙胺(NEt_3)和1,8-二氮杂环[5,4,0]十一烯(DBU)作为添加碱时反应的TON, 发现非质子强极性的DMF作为溶剂与NEt_3相互作用时TON值最高为1088.

Ir系催化剂在均相催化体系中往往有很好的效果(图4). Schmeier等[36]使用(2,6-C_6H_3-(CH_2PMe_2)$_2$)IrH_3将CO_2用H_2还原生成甲酸, 甲酸的收率高达70%, 且TON数和TOF数都很高, 分别为348000和14500 h^{-1}.

将CO_2用H_2还原生成甲(乙)酸常见的贵金属催化剂大都为均相催化剂, 同时也有少数的负载型催化剂. 其中, 铱系金属催化剂性能最为优异, 可以在温和的条件下实现较高的甲酸收率. 负载型催化剂易于与反应物系分离、可回收利用, 是更为理想的催化剂体系, 但所需的反应条件与均相催化剂相比也更苛刻.

3.2 非贵金属催化剂

除了贵金属之外, 非贵金属也被用于H_2还原CO_2生成甲酸. 常用的非贵金属包括Co、Ni、Fe、Al、Cu等. 非贵金属参与该过程, 一般都是先成甲酸盐, 然后经过进一步反应生成甲酸.

Co基催化剂是应用于温和条件下反应的常见催化剂. Linehan等[37]使用Co(dmpe)$_2$H作为催化剂, dmpe为1,2-双(二甲基膦)乙烷, H_2还原CO_2生成甲酸. 在室温下以THF作为溶剂, 使用低压CO_2和H_2, 反应的TON数和TOF数分别为9400和74000 h^{-1}. 相较于铱、钌、铑等贵金属催化体系, 此催化体系反应压力和反应温度得到了明显降低.

Ni基催化剂也被应用在CO_2催化还原为甲酸的过程中. Mavrikakis等[38]根据DFT计算结果从原子角度揭示了CO_2在Ni(111)催化剂上的催化氢化生成甲酸的机理. 研究发现, 在Ni(111)催化剂表面相比羧基中间产物更容易形成甲酸盐中间产物. 来自H_2中的H可与带负电的CO_2在催化剂Ni(111)表面形成活性物质H-CO_2, H与C原子结合最终生成甲酸盐.

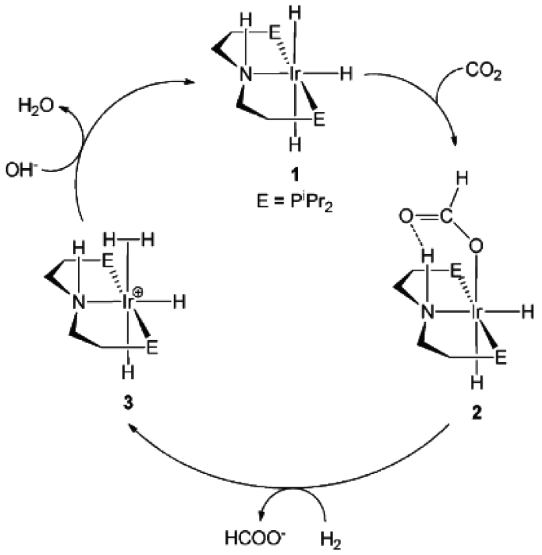


图 4 Ir基催化剂催化CO_2的加氢机理[36]

Figure 4 Proposed catalytic cycle for the hydroboration of CO_2 using Ir-based catalyst [36].

Fe基催化剂作为方便、易获得的催化剂引起了研究者的极大兴趣. Beller等[39]制备了Fe(BF_4)$_2$·6H_2O/四齿的膦配体PP_3(P($CH_2CH_2PPh_2$)$_3$)作为催化剂, 在H_2作为还原剂、$NaHCO_3$存在的情况下将CO_2催化转化为甲酸盐(图5). 该课题组通过核磁共振和单晶X射线衍射分析得知, 在反应过程中形成了铁氢配合物[FeH(PP_3)]BF_4和[FeH(H_2)(PP_3)]BF_4, 催化剂可原位形成活性中心, 提高了Fe作为催化中心时CO_2的催化氢化效率.

此外, Al基催化剂也被研究者开发出来并取得了不错的效果. Jin等[40]利用零价金属/金属氧化物的氧化还原循环可以将CO_2高效地转化为甲酸, 收率最高可以达到99.4%. CO_2与零价金属可以在水热条件下生成甲酸和金属氧化物, 在丙三醇的作用下, 金属氧化物会重新转化为零价金属并且产生乳酸. 该课题组研究了不同金属的活性, 发现Al>Zn>Mn>Fe. 整个催化过程是放热反应, 对能量的需求较低.

Nozaki等[41]使用Cu(O-*t*-Bu)(IPr)作为催化剂、 H-B(pin)作为还原剂, 将CO_2在温和条件下进行硼氢化作

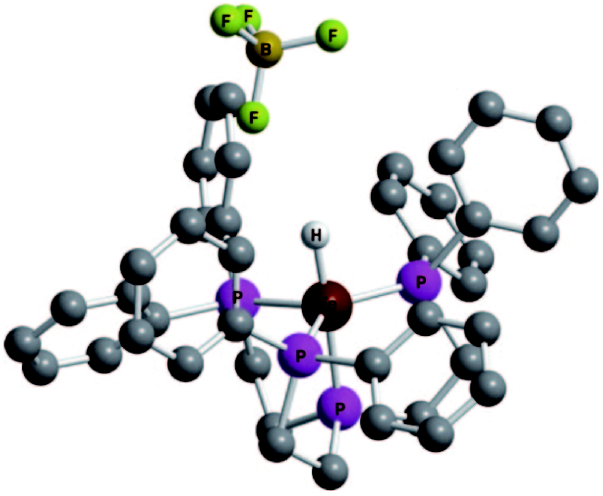


图 5　原子标记的[FeH(PP$_3$)]BF$_4$的分子结构[39]　(网络版彩图)

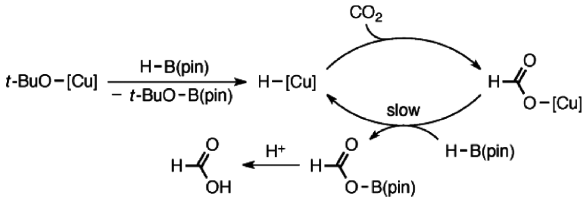
Figure 5　Molecular structure of the salt [FeH(PP$_3$)]BF$_4$ with selected atom labels [39] (color online).

用生成甲酸衍生物，进一步酸化形成甲酸，收率可达85%．他们提出这个过程的催化循环机理为Cu(O-*t*-Bu)(IPr)和频哪醇硼烷先产生CuH(IPr)，随后CO_2插入CuH(IPr)生成Cu(O_2CH)(IPr)，Cu(O_2CH)(IPr)在频哪醇硼烷和酸的作用下生成甲酸并且重新生成了CuH(IPr)(图6).

曾娓等[42]使用浸渍-还原法制备了负载型Cu/SiO_2催化剂，在H_2作为还原剂的情况下，实现了CO_2的催化氢化生成甲酸，发现CO_2压力的增大有利于增大CO_2的转化率和甲酸的选择性，适当提高H_2与CO_2的摩尔比有利于提高CO_2的转化率，但是过高的摩尔比会限制甲酸的选择性.

相较于催化活性更高的贵金属催化剂，非贵金属催化剂活性稍低，且一般为络合物，不能回收利用．但非贵金属催化剂价格低廉，并且非贵金属催化剂的反应条件要求相对较温和，有其独特的优势.

使用贵金属催化剂和非贵金属催化剂将CO_2催化还原为甲(乙)酸都比较常见．一些CO_2催化还原为甲(乙)酸的性能对比列于表2．从表2可以看出，贵金属催化剂的催化活性较高，使用H_2作为还原剂就可将CO_2还原，其中均相Ru催化剂的使用最为广泛．非贵金属催化剂活性虽然比不上贵金属催化剂，但是价格低廉，其催化反应在相对低温度下就可进行，甲酸收率也可以达到很高.



[a][Cu] = Cu(IPr).

图 6　Cu/NHCs作催化剂时，CO_2的催化加氢机理[41]

Figure 6　Proposed catalytic cycle for the copper catalyzed hydroboration of CO_2 [41].

4　CO_2催化转化为低碳烯烃化合物

在能源化工领域，烯烃可以合成纤维、橡胶、塑料等产品．目前低碳烯烃的工业生产方法主要来自石脑油蒸汽裂化．主要的研究方法是使用CO与H_2进行费托合成制低碳烯烃[43]．CO_2与H_2制低碳烯烃可以简化工艺流程、提高目标产物的选择性并且在一定程度上解决催化剂易中毒的问题，有广泛的应用前景.

CO_2作为碳源、H_2作为还原剂，在催化剂的作用下可以将CO_2转化为C_2H_4、C_3H_6等低碳烯烃．目前报道的CO_2催化加氢制低碳烯烃催化剂的研究主要分为单金属(Fe基、Co基)催化剂、双金属催化剂(Fe-Co基、Fe-Zn基)和复合催化剂.

4.1　单金属催化剂

常见的单金属催化剂为Fe基和Co基催化剂．铁基催化剂由于具有催化活性好、结构简单、制备方便、价格低廉的优点，得到了广泛的研究．而Co基催化剂有较好的碳增长反应活性、且具有一定的水煤气反应和逆水煤气反应活性，因而也可用来催化CO_2加氢制低碳烯烃的反应.

Unruh等[44]研究了CO_2催化加氢制烃类的反应历程：第一步是CO_2先发生逆水煤气反应生成CO；第二步发生CO加氢的费托反应．苏春彦等[46]利用浸渍法制备了负载型Fe-Cu-K-Ce催化剂，发现由MgO改性的ZSM-5载体明显优于Al_2O_3、AC和ZSM-5，而向铁基催化剂中引入助剂Cu、K、Ce可以提高催化剂活性，增加CO_2转化率及低碳烯烃的选择性．Dorner等[47]使用CeO_2对Fe/Mn/K催化剂进行改性后，CO_2转化率提高了约22%，同时焙烧温度会影响CeO_2的粒径尺寸，进而影响催化剂的活性和选择性．郑斌等[48]用尿素沉淀凝

表 2 CO_2催化还原为甲酸催化剂

Table 2 Catalysts for CO_2 reduced to formic acid

	催化剂	反应温度 T (K)	P_{CO_2} (bar)	P_{H_2} (bar)或还原剂	FA的产率 (%)	参考文献
贵金属催化剂	$Ru(PEt_3)_4(H)_2$	323	30	70	7.5	[27]
	Ru(PNN)CO(H)	473	10	30	15.0	[28]
	$Ru(PTA)_4Cl_2$	313	100	100	9.9	[29]
	$Ru/\gamma\text{-}Al_2O_3$	353	85	50	5.4	[30]
	$RhCl(mtppms)_3$	323	50	50	68.8	[31]
	Pd_3Ni_7/CNT-GR	313	25	25	7.0	[34]
	Au/Al_2O_3	343	20	20	20.0	[35]
	$(2,6\text{-}C_6H_3\text{-}(CH_2PMe_2)_2)IrH_3$	458	40	40	70.0	[36]
非贵金属催化剂	$Co(dmpe)_2H$	294	10	10	65.0	[37]
	$Fe(BF_4)_2\cdot 6H_2O/PP_3(P(CH_2CH_2PPh_2)_3)$	363	30	60	75.0	[39]
	Al/Al_2O_3	573	1	$C_3H_8O_3$	99.4	[40]
	Cu(O-*t*-Bu)(IPr) (10 mol %)	310	1	PMHS	85.0	[41]
	Cu/SiO_2	773	4.3	17.5	4.1	[42]

胶、机械混合和浸渍法相结合的方法制备了15% Fe 10% K/γ-Al_2O_3催化剂对Fe基催化剂进行了改性, CO_2转化率为51.3%, C^{2+}烃类的选择性高达62.6%.

Wang等[49]发现Fe/ZrO_2催化剂能够催化CO_2加氢合成CH_4、低碳烷烃和低碳烯烃, 而当向催化剂中添加除Li^+外的碱金属离子则能够降低CH_4和低碳烷烃的选择性、增加低碳烯烃的选择性. Na^+、K^+和Cs^+对催化剂的改性都能够提高CO_2的转化率. 他们之后研究了SiO_2、Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2、中孔碳和碳纳米管等不同载体对催化性能的影响[50], 发现ZrO_2作载体效果最好.

Visconti等[51]将Co/γ-Al_2O_3催化剂应用于CO_2加氢反应中, 发现在CO_2氢化反应中, 产物主要是甲烷, 因此, 在以Co为主要活性组分的催化剂中, 催化活性一般没有铁基催化剂理想且甲烷化严重. 在Co基催化剂中, 也常添加K、Cu、Mn等助剂.

单金属催化剂结构简单、制备方便、活性较高, 目前的研究主要集中于提高活性组分分散性、助剂改性等方面来提高催化剂的反应性能. 但单金属催化剂通常要在较高压力下进行反应, 对设备要求较高, 且催化剂容易中毒失活.

4.2 双金属催化剂

Fe基和Co基催化剂均在活化CO_2加氢制低碳烯烃的反应中起着重要的作用, 于是研究者开始尝试制备Fe-Co双金属催化剂来抑制甲烷的生成, 提高低碳烯烃的选择性, 并取得了一定的效果. 此外Fe-Zn双金属催化剂也被开发出来应用于CO_2催化转化为低碳烯烃.

李娜等[52]利用硬模板法, 以SBA-15分子筛为模板剂、硝酸盐醇溶液为前驱体, 制备了非负载型Fe-Co双金属催化剂发现, α-Fe_2O_3和$CoFe_2O_4$的结晶度较好、有小的晶粒尺寸, 催化剂有合适的中孔孔径且中强碱量和总碱量最大, CO_2收率最高. Satthawong等[53,54]研究了K的添加量对Al_2O_3负载的Fe-Co双金属催化剂催化CO_2加氢制低碳烯烃反应性能的影响, 发现少量K的添加就能显著增加C_2~C_4低碳烯烃的生成, K的添加能够抑制催化剂表面对氢气的吸附, 但能够增强对CO_2的吸附, 从而显著提高低碳烃的产量.

除Fe-Co双金属催化剂外, Zhang等[55]采用微波辅助水热法制备了Fe-Zn催化剂, 并采用浸渍法添加K进行修饰. 制备的催化剂有着约100 nm、均匀的孔径, 催化剂中形成了$ZnFe_2O_4$尖晶石相和ZnO相, 提高了比表面积, 增强了Fe与Zn之间的相互作用, 从而改变了CO_2

的吸附行为，提高了CO_2的转化率及低碳烯烃的选择性.

双金属催化剂相对于单金属催化剂能够在一定程度上改善催化剂中毒失效问题, 抑制甲烷生成, 缓和反应条件, 使反应甚至可以在常压下进行, 但大多存在催化剂活性和低碳烯烃选择性不能兼顾的缺点.

4.3　复合催化剂

针对催化剂催化活性和选择性不能兼顾的缺点, 研究者开发了复合催化剂来合成低碳烯烃.

刘蓉等[56]采用水热合成法分别制备了氧化钇、氧化镧和氧化铈改性SAPO-34分子筛，将CuO-ZnO-ZrO_2与改性的SAPO-34分子筛按质量比1:1机械混合制备了复合催化剂. CO_2转化率为49.7%，低碳烯烃的选择性和产率分别为54.5%和27.1%.

Tian等[57]用水热合成法制备了CuO-ZnO/SAPO-34复合催化剂, 以CuO-ZnO为甲醇合成催化剂, 以SAPO-34为甲醇脱水催化剂，反应气首先在活性中心CuO-ZnO上进行反应，生成的甲醇扩散到SAPO-34分子筛的活性中心上进行反应生成低碳烯烃. CO_2的转化率可达18.71%, 乙烯、丙烯的产率分别为9.27%和4.76%.

复合催化剂在一定程度上能改善催化剂活性和低碳烯烃选择性不能兼顾的缺点，相对于单金属和双金属催化剂，大多数复合催化剂在活性和选择性方面均较高, 是CO_2制取低碳烯烃的良好催化剂, 有广泛的研究前景.

使用单金属、双金属和复合催化剂将CO_2催化转化为低碳烯烃都比较常见. 一些CO_2催化转化为低碳烯烃的性能对比列于表3. 单金属和双金属催化剂一般以Fe基和Co基为核心，制备简单，但通常需要加入助剂来提高催化活性.

5　CO_2催化还原为甲醇

甲醇不仅是重要的化工原料，还是一种新型燃料. 它可以制备甲酸甲酯和甲缩醛等具有高价值的下游产品. 工业上使用煤气和天然气制备CO和H_2，再进一步合成甲醇，此方法工艺流程长、反应需高温高压条件、能耗大. 因此使用CO_2作为催化加氢制甲醇受到研究者的广泛关注.

CO_2作为碳源, 用H_2或$NaBH_4$作为还原剂的情况下可以催化还原为甲醇. 将CO_2催化还原为甲醇的工艺的关键是制备性能优越的催化剂. 目前常用的催化剂主要包括铜基催化剂、以贵金属Pd为活性中心的负载型催化剂和非金属催化剂.

5.1　铜基催化剂

工业上，以合成气为原料制甲醇多数采用的是铜基催化剂, 所以, 铜基催化剂在CO_2催化还原为甲醇的反应中也得到了广泛的研究.

负载型Cu基催化剂在CO_2催化还原为甲醇的过程中具有广泛的应用. Zhuang等[58]使用Cu/ZrO_2催化剂，在523 K、20 bar压力的CO_2的条件下，CO_2的转化率为13.6%，甲醇的选择性为83.5%. 该课题组发现此制

表 3　催化剂催化CO_2转化为低碳烯烃

Table 3　Catalytic reduction of CO_2 by metal catalysts for light alkenes

	催化剂	改性	反应温度T (K)	CO_2转化率 (%)	C_2~C_4选择性 (%)	参考文献
单金属催化剂	Fe/MgO-ZSM-5	Cu-K-Ce	623	63.6	25.4	[46]
	FeK/γ-Al_2O_3	K	673	51.3	62.6	[48]
	Fe/ZrO_2	Rb	613	42.0	28.5	[49]
	Fe/ZrO_2	K	613	43.0	29.0	[50]
双金属催化剂	Fe-Co	无	623	77.9	47.9	[52]
	Fe-Co	K	623	24.3	25.1	[53]
	Fe-Zn	K	593	51.0	53.6	[55]
复合催化剂	CuO-ZnO-ZrO_2/La-SAPO-34	无	673	49.7	54.5	[56]
	CuO-ZnO/SAPO-34	无	543	18.7	75.5	[57]

备方法与其他制备方法相比，可以得到更高的CuO分散度，Cu和ZrO_2之间的相互作用更强，表现出更高的催化活性. 随后，Witoon等[59]又研究了ZrO_2载体的晶相对Cu/ZrO_2催化剂性能的影响，发现无定形的ZrO_2好于正方晶形好于单斜晶形.

Sloczynski等[60]通过添加少量的B、Ga、In、Gd、Y、Mn和Mg氧化物对$Cu/ZnO/ZrO_2$催化剂进行了改性，发现添加氧化物会影响催化剂的催化活性、Cu的分散度、催化剂的表面组成和稳定性. 其中Ga_2O_3的添加反应效果最好. Dong等[62]则采用沉淀-还原法，以不同含量的$NaBH_4$作为还原剂制备了一系列$Cu/ZnO/ZrO_2$催化剂. 该课题组发现催化剂表面的CuO和Cu^+物种都有助于CO_2催化还原为甲醇，CO_2的转化率与暴露的金属Cu的表面积有关，甲醇的选择性则与碱性位点的数量有关. 甲醇的时空收率与CuO/Cu^+的比值有关，可以通过改变$NaBH_4$的含量而得到优化，从而提高催化剂的催化活性.

Arena等[63]研究了$Cu/ZnO/ZrO_2$催化剂上将CO_2催化还原为甲醇的反应机理，如图7所示. ZnO和ZrO_2均可吸附CO_2生成甲酸盐，铜解离吸附的氢通过溢流作用到达Cu/ZnO和Cu/ZrO_2界面与甲酸盐加氢合成甲醇.

Ren等[64]采用浸渍法对制得的Cu/Al_2O_3催化剂用ZnO、ZrO_2和MgO等金属氧化物进行改性，发现改性后的催化剂能提高金属铜的分散度和CuO的比表面积，有助于Cu/Al_2O_3催化剂表面小粒径CuO的形成，还发现铜基催化剂表面的CuO位点是CO_2氢化合成甲醇反应的活性中心.

Fan等[65]以还原氧化石墨烯(rGO)作为新型载体，并且将$CuO-ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ (CZZA)负载其上制得$CuO-ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$/rGO (CZZA/rGO)催化剂. 将其应用于CO_2加氢合成甲醇反应中，并与CZZA的催化性能进行对比，发现CZZA/rGO的比表面积大于CZZA，由于rGO载体的存在，催化剂对H_2和CO_2的吸附能力显著增加，展示出优异的催化活性.

对铜基催化剂而言，不同的制备方法会影响催化剂的结构和载体组分间的相互作用，进而影响催化剂的催化性能. 适当的载体不仅影响催化剂活性相的形成和稳定性，而且能够调节主要组分和助催化剂之间的相互作用. 此外，载体也能决定催化剂的表面酸碱性.

5.2 负载型Pd基催化剂

贵金属Pd也常作为CO_2催化还原为甲醇的催化剂活性组分，这类催化剂一般是采用浸渍法制备的负载型催化剂，具有优异的反应性能.

Liang等[66]将Pd/ZnO催化剂负载于多壁碳纳米管(MWCNTs)上，制备了$Pd_{0.1}Zn_1$/CNTs(h-type)催化剂，发现其对CO_2催化还原为甲醇的反应有着极好的催化性能，CO_2的转化率为6.3%，甲醇的选择性高达99.6%，反应的TOF可达1.15×10^{-2} s^{-1}，这一数值是活性炭(AC)和γ-Al_2O_3作载体时的1.17和1.18倍. Bahruji等[67]在制备Pd/ZnO催化剂时比较了溶胶凝胶法和浸渍法的区别，发现通过溶胶凝胶法制备得到的催化剂热稳定更好，发现获得高甲醇收率至关重要的因素是在催化剂

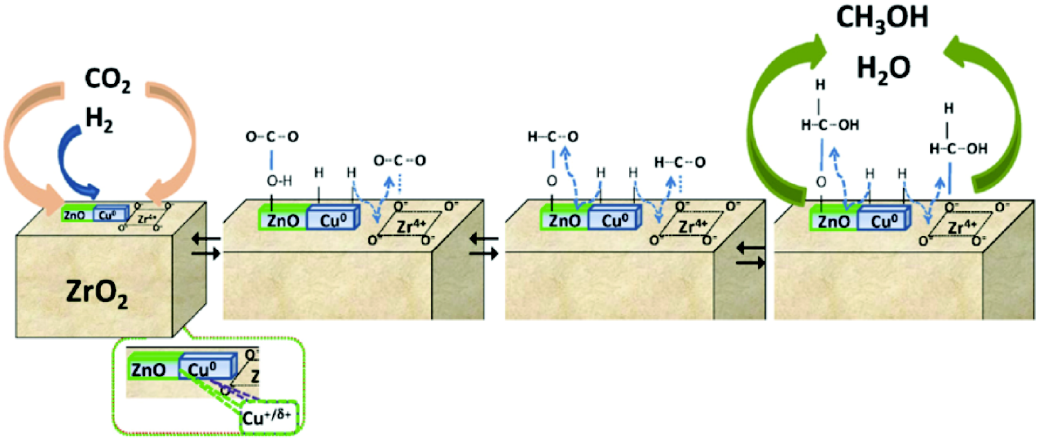


图 7 $Cu/ZnO/ZrO_2$将CO_2催化还原为甲醇的反应机理[63] (网络版彩图)

Figure 7 Mechanism of CO_2 hydrogenation to methanol synthesis on $Cu/ZnO/ZrO_2$ catalysts [63] (color online).

的高温预还原过程中Pd/Zn合金的形成, 能够降低逆水煤气反应中CO的生成. 此外, Xu等[68]也证明了Pd/Zn合金是甲醇高选择性的重要原因.

Wang等[69]分别将Pd纳米粒子负载于碳纳米管(CNTs)的内部和外部制备了Pd/CNTs-in催化剂, 发现Pd纳米粒子负载于碳纳米管内部对甲醇合成的TOF值是其负载于碳纳米管外部的3.7倍. 碳纳米管内部的$Pd^{\delta+}$物种数量比外部的更高, 这说明更多的$Pd^{\delta+}$物种稳定在碳纳米管内部, 而Pd^0–$Pd^{\delta+}$位点是CO_2氢化合成甲醇的活性中心.

Collins等[70]制备了Pd/Ga_2O_3催化剂来将CO_2催化还原为甲醇, 发现催化剂在氢气预还原过程中形成了Ga-Pd双金属纳米粒子, 然而这些粒子不稳定, 一旦暴露于空气中, 便会立刻被Ga_2O_3包覆. 此外, 他们还发现在Ga_2O_3表面CO_2加氢逐步生成碳酸盐、甲酸盐和甲氧基, Ga-Pd双金属粒子会解离吸附的氢原子, 然后通过溢流作用到达Ga_2O_3表面, 同时抑制甲醇的分解和CO的生成.

Jiang等[71]将Pd/Cu双金属催化剂负载于无定形的二氧化硅载体上, 制备了$PdCu/SiO_2$催化剂, 发现Pd/Cu双金属在促进甲醇形成过程中有着强烈的协同效应, $PdCu/SiO_2$催化作用下甲醇的形成速率是使用相同含量单金属Cu和Pd催化剂的2倍. 他们还发现, 在CO_2转化率较低时, 甲醇合成的主要碳源是CO_2, 在CO_2转化率较高时, 副产物CO也参与合成甲醇.

贵金属催化剂反应活性较高、稳定性好, 通过与载体金属形成合金产生协同作用, 能有效提高甲醇选择性. 但其制备过程复杂、且成本较高, 限制了其在大规模生产中的应用.

5.3　其他类型的催化剂

除了铜基和贵金属负载催化剂外, 也有采用其他In、Pt等金属元素作活性组分的报道, 此外FLPs作为新兴的非金属活化体系也越来越受到研究者的关注.

Sun等[72]使用In_2O_3作为催化剂研究CO_2催化还原为甲醇, CO_2转化率为7.1%, 甲醇的收率为2.87%. 研究发现, CO_2转化率随反应温度及压力的增加而上升, 而当反应温度升至330℃时, CO_2转化率则开始下降. 与其他催化剂相比, In_2O_3催化剂容易制备, 且反应产物主要是甲醇和CO及少量的甲烷.

Khan等[73]设计并构筑了Pt_3Co八面体合金纳米晶, 其在CO_2催化还原为甲醇的反应中表现出卓越的催化活性. 相较于Pt_3Co立方体、Pt八面体、Pt立方体纳米晶、Pt_3Co八足体合金纳米晶催化CO_2分子加氢生成甲醇的转化频率分别是它们的2.2、6.1和6.6倍. 研究者发现, CO_2在Pt_3Co金属纳米晶催化作用下活化成$CO_2^{\delta-}$自由基, 实现了CO_2的活化.

近年来, 加拿大的Stephan研究组[74]发展了一种新的非金属活化体系, 即“frustrated Lewis pairs” (FLPs)体系. O'Hare等[75]也利用FLPs试剂将CO_2催化还原为甲醇. 他们利用$Me_4C_5NH)/B(C_6F_5)_3$此种FLPs试剂先将H_2分子活化, 然后CO_2插入到活泼的B–H键而转化为甲醇.

使用铜基、负载型贵金属和其他类型催化剂将CO_2催化还原为甲醇都比较常见. 一些CO_2催化还原为甲醇的性能对比列于表4. 从表4可以看出, 铜基和负载型贵金属催化剂的应用较为广泛, 且基本为非均相催化剂. FLPs等新兴非金属活化体系由于其高催化活性和环保等特点也有一定的发展前景. 铜基催化剂容易制备且价格低廉, 负载型贵金属催化剂的催化活性更高、催化反应温度更低. 因此, 研究Cu-Pd双金属基的复合催化剂是今后重要的研究方向.

6　结论和展望

CO_2是丰富且廉价的碳源, 除了合成氨工业上大规模地将CO_2转化为尿素和碳酸氢铵的成熟方法以外, 在高效催化剂的作用下, CO_2可以参与合成精细化学品, 如CO_2与H_2 (或有机硅烷)和胺反应可以生成*N*-甲酰胺和*N*,*N*-二甲基胺类化合物. 同时, CO_2可以作为原料参与大宗基础化学品的合成. 例如, CO_2用H_2 (或有机硅烷)还原可以生成甲(乙)酸, CO_2和H_2在不同反应条件下可以生成低碳烯烃或甲醇等高附加值的化学品, 可以减少CO_2的排放. 这些工艺方法流程短, 使用CO_2与H_2作为原料时价格低廉, 节省设备投入, 带来了巨大的经济效益. 此工艺方法的重点在于催化剂的开发, 相信应用于CO_2催化还原的新型环保的高效催化剂会被陆续开发出来.

在CO_2/H_2 (或有机硅烷)与胺催化转化为*N*-甲酰胺和*N*,*N*-二甲基胺类化合物的体系中, 均相贵金属催化剂应用最为广泛, 反应条件一般较为严苛, 通常需要高温高压的条件, 且催化剂不利于回收利用. 负载型

表 4 催化剂催化CO_2还原为甲醇

Table 4 Catalysts for CO_2 reduction to methanol

	催化剂	反应温度 T (K)	P_{CO_2} (bar)	CO_2转化率 (%)	MeOH选择性 (%)	参考文献
铜基催化剂	Cu/ZrO_2	523	20	13.6	83.5	[58]
	$Cu/ZnO/ZrO_2$	503	50	15.4	66.8	[62]
	$Cu\text{-}ZnO\text{-}ZrO_2\text{-}MgO/Al_2O_3$	523	20	12.1	36.0	[64]
	$CuO/ZnO/ZrO_2/Al_2O_3/rGO$	513	20	14.7	78.9	[65]
负载型钯基催化剂	$Pd_{0.1}Zn_1/CNTs$(h-type)	523	30	6.3	99.6	[66]
	Pd/ZnO	523	50	10.7	60.0	[67]
	$Pd/ZnO/Al_2O_3$	493	30	9.3	44.8	[68]
	Pd/CNTs-in	523	20	0.8	48.4	[69]
	$Pd/\text{-}Ga_2O_3$	523	30	<1	52.0	[70]
	$PdCu/SiO_2$	523	41	6.7	30.0	[71]
其他催化剂	In_2O_3	543	40	1.1	54.9	[72]
	In_2O_3	603	40	7.1	39.7	[72]

贵金属催化剂在催化剂活性和便于回收方面有明显的优势. 因此研究开发在温和条件下将CO_2/H_2 (或有机硅烷)与胺高效转化为*N*-甲酰胺与*N*-甲基胺的负载型Ru基、Au基、Pd基等催化剂成为研究的重点. 离子液体等非金属催化剂一般活性较低, 但是反应条件温和且环保, 研究开发高活性的非金属催化剂也是今后的热门研究方向.

在CO_2催化还原为甲(乙)酸类化合物的体系中, Ru基催化剂应用最为广泛, 甲酸的收率一般不高, 因此在提高甲酸收率的基础下, 开发出对环境友好、条件温和的催化剂至关重要. 这其中的重点在于结合贵金属催化剂的高活性与非贵金属催化剂价格低廉、易于制备的特点, 开发负载型Cu基催化剂等新型高效催化剂来代替价格高昂的Ru基催化剂为工业化生产创造条件.

在CO_2催化转化为低碳烯烃化合物的体系中, Fe基催化剂和Co基催化剂的应用最为广泛, 但是CO_2的转化率和目标烯烃的选择性较低、催化剂的活性不高等, 今后此体系的研究重点是研究添加助剂的Fe-Co双金属催化体系和不添加助剂的复合催化体系来进一步提高催化剂的反应活性和催化剂的稳定性.

在将CO_2催化还原为甲醇的体系中, 负载型Pd基和Cu基催化剂应用最为广泛. 在此体系中目前存在的问题主要在于CO_2的转化率不高、甲醇选择性低的缺点. 因此, 此体系主要的研究方向在于开发出Cu/Pd双金属基催化剂, 以提高CO_2的转化率和甲醇的选择性. 同时, FLPs等新兴非金属活化体系由于其高催化活性和环保等特点也有一定的发展前景.

希望本文能够对CO_2催化还原体系催化剂的设计开发和创造绿色可持续发展的社会有一定的推动作用.

参考文献

1 Gong JL. *CIESC J*, 2017, 68: 1282–1285 (in Chinese) [巩金龙. 化工学报, 2017, 68: 1282–1285]

2 Wang W, Mei D, Tu X, Bogaerts A. *Chem Eng J*, 2017, 330: 11–25

3 Koohestanian E, Sadeghi J, Mohebbi-Kalhori D, Shahraki F, Samimi A. *Energy*, 2018, 144: 279–285

4 He Q, Xi J, Wang W, Meng L, Yan S, Zhang Y. *Int J Greenh Gas Control*, 2017, 58: 103–113

5 Liu M, Lan J, Liang L, Sun J, Arai M. *J Catal*, 2017, 347: 138–147

6 Schütze M, Dechert S, Meyer F. *Chem Eur J*, 2017, 23: 16472–16475

7 Chen L, Zhang L, Xia S, Sun F. *Energy*, 2018, 147: 187–196

8 Choi EG, Song KH, An SR, Lee KY, Youn MH, Park KT, Jeong SK, Kim HJ. *Korean J Chem Eng*, 2018, 35: 73–81
9 Liu Y, Zhu X, Wei X, Zhang S, Chen J, Ren ZJ. *Chem Eng J*, 2018, 334: 1101–1107
10 Jeletic MS, Hulley EB, Helm ML, Mock MT, Appel AM, Wiedner ES, Linehan JC. *ACS Catal*, 2017, 7: 6008–6017
11 Li Y, Sorribes I, Yan T, Junge K, Beller M. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 12156–12160
12 Beydoun K, Ghattas G, Thenert K, Klankermayer J, Leitner W. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 11010–11014
13 Beydoun K, Thenert K, Streng ES, Brosinski S, Leitner W, Klankermayer J. *ChemCatChem*, 2016, 8: 135–138
14 Kon K, Siddiki SMAH, Onodera W, Shimizu K. *Chem Eur J*, 2014, 20: 6264–6267
15 Du XL, Tang G, Bao HL, Jiang Z, Zhong XH, Su DS, Wang JQ. *ChemSusChem*, 2015, 8: 3489–3496
16 Tang G, Bao HL, Jin C, Zhong XH, Du XL. *RSC Adv*, 2015, 5: 99678–99687
17 Cui X, Zhang Y, Deng Y, Shi F. *Chem Commun*, 2014, 50: 13521–13524
18 Santoro O, Lazreg F, Minenkov Y, Cavallo L, Cazin CSJ. *Dalton Trans*, 2015, 44: 18138–18144
19 Jacquet O, Frogneux X, Das Neves Gomes C, Cantat T. *Chem Sci*, 2013, 4: 2127–2131
20 Motokura K, Takahashi N, Kashiwame D, Yamaguchi S, Miyaji A, Baba T. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 2392–2396
21 Motokura K, Takahashi N, Miyaji A, Sakamoto Y, Yamaguchi S, Baba T. *Tetrahedron*, 2014, 70: 6951–6956
22 González-Sebastián L, Flores-Alamo M, García JJ. *Organometallics*, 2015, 34: 763–769
23 Cui X, Dai X, Zhang Y, Deng Y, Shi F. *Chem Sci*, 2014, 5: 649–655
24 Hao L, Zhao Y, Yu B, Yang Z, Zhang H, Han B, Gao X, Liu Z. *ACS Catal*, 2015, 5: 4989–4993
25 Das S, Bobbink FD, Laurenczy G, Dyson PJ. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 12876–12879
26 Li YN, He LN. *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2015, 60: 1465–1487 (in Chinese) [李雨浓, 何良年. 科学通报, 2015, 16: 1465–1487]
27 Schaub T, Paciello RA. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 7278–7282
28 Huff CA, Sanford MS. *ACS Catal*, 2013, 3: 2412–2416
29 Moret S, Dyson PJ, Laurenczy G. *Nat Commun*, 2014, 5: 6495–6497
30 Hao C, Wang S, Li M, Kang L, Ma X. *Catal Today*, 2011, 160: 184–190
31 Zhao G, Joó F. *Catal Commun*, 2011, 14: 74–76
32 Zou F, Cole JM, Jones TGJ, Jiang L. *Appl Organometal Chem*, 2012, 26: 546–549
33 Qian Q, Zhang J, Cui M, Han B. *Nat Commun*, 2016, 7: 11481–11487
34 Nguyen LTM, Park H, Banu M, Kim JY, Youn DH, Magesh G, Kim WY, Lee JS. *RSC Adv*, 2015, 5: 105560–105566
35 Filonenko GA, Vrijburg WL, Hensen EJM, Pidko EA. *J Catal*, 2015, 343: 97–105
36 Schmeier TJ, Dobereiner GE, Crabtree RH, Hazari N. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 9274–9277
37 Jeletic MS, Mock MT, Appel AM, Linehan JC. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 11533–11536
38 Peng G, Sibener SJ, Schatz GC, Ceyer ST, Mavrikakis M. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 3001–3006
39 Federsel C, Boddien A, Jackstell R, Jennerjahn R, Dyson PJ, Scopelliti R, Laurenczy G, Beller M. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 9777–9780
40 Jin F, Gao Y, Jin Y, Zhang Y, Cao J, Wei Z, Smith RL Jr. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 881–884
41 Shintani R, Nozaki K. *Organometallics*, 2013, 32: 2459–2462
42 Zeng W, Ma LP, Huang ZY, Liao DK, Xu WJ. *Appl Chem Ind*, 2011, 40: 1156–1158 (in Chinese) [曾娓, 马丽萍, 黄在银, 廖丹葵, 许文娟. 应用化工, 2011, 40: 1156–1158]
43 Xie C, Chen C, Yu Y, Su J, Li Y, Somorjai GA, Yang P. *Nano Lett*, 2017, 17: 3798–3802
44 Rohde MP, Unruh D, Schaub G. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 9653–9658
45 Numpilai T, Witoon T, Chanlek N, Limphirat W, Bonura G, Chareonpanich M, Limtrakul J. *Appl Catal A-Gen*, 2017, 547: 219–229
46 Su CY, Tan JQ, Wang CX. *Nat Gas Ind*, 2013, 3: 34–38 (in Chinese) [苏春彦, 檀建群, 王承学. 天然气化工, 2013, 3: 34–38]
47 Dorner RW, Hardy DR, Williams FW, Willauer HD. *Catal Commun*, 2011, 15: 88–92
48 Zheng B, Zhang AF, Liu M, Ding FS, Dai CY, Song CS, Guo XW. *Acta Phys Chim Sin*, 2012, 28: 1943–1950 (in Chinese) [郑斌, 张安峰, 刘民, 丁凡舒, 代成义, 宋春山, 郭新闻. 物理化学学报, 2012, 28: 1943–1950]
49 You Z, Deng W, Zhang Q, Wang Y. *Chin J Catal*, 2013, 34: 956–963
50 Wang J, You Z, Zhang Q, Deng W, Wang Y. *Catal Today*, 2013, 215: 186–193
51 Visconti CG, Martinelli M, Falbo L, Fratalocchi L, Lietti L. *Catal Today*, 2016, 277: 161–170

52 Li N, Pang Y, Yang L, Cao X J, Xiang H. *Appl Chem Ind*, 2016, 45: 1238–1241 (in Chinese) [李娜, 庞英, 杨林, 曹建新, 向航. 应用化工, 2016, 45: 1238–1241]

53 Satthawong R, Koizumi N, Song CS, Prasassarakich P. *J CO_2 Util*, 2013, 3: 102–106

54 Satthawong R, Koizumi N, Song C, Prasassarakich P. *Catal Today*, 2015, 251: 34–40

55 Zhang J, Lu S, Su X, Fan S, Ma Q, Zhao T. *J CO_2 Util*, 2015, 12: 95–100

56 Liu R, Wang PF, Zha F, Tian HF, Chang Y. *Fine Chem*, 2016, 33: 413–418 (in Chinese) [刘蓉, 王鹏飞, 查飞, 田海锋, 常玥. 精细化工, 2016, 33: 413–418]

57 Tian SC, Han LL, Hou JQ, Bian WY, Tian XG, Li YC, Lian PY. *J Liaoning Shihua Univer*, 2011, 31: 4–7

58 Zhuang H, Bai S, Liu X, Yan Z. *J Fuel Chem Tech*, 2010, 38: 462–467

59 Witoon T, Chalorngtham J, Dumrongbunditkul P, Chareonpanich M, Limtrakul J. *Chem Eng J*, 2016, 293: 327–336

60 Sloczynski J, Grabowski R, Olszewski P, Kozlowska A, Stoch J, Lachowska M, Skrzypek J. *Appl Catal A-Gen*, 2006, 310: 127–137

61 García-Trenco A, White ER, Regoutz A, Payne DJ, Shaffer MSP, Williams CK. *ACS Catal*, 2017, 7: 1186–1196

62 Dong X, Li F, Zhao N, Xiao F, Wang J, Tan Y. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 191: 8–17

63 Arena F, Italiano G, Barbera K, Bordiga S, Bonura G, Spadaro L, Frusteri F. *Appl Catal A-Gen*, 2008, 350: 16–23

64 Ren H, Xu CH, Zhao HY, Wang YX, Liu J, Liu JY. *J Ind Eng Chem*, 2015, 28: 261–267

65 Fan YJ, Wu SF. *J CO_2 Util*, 2016, 16: 150–156

66 Liang XL, Dong X, Lin GD, Zhang HB. *Appl Catal B-Environ*, 2009, 88: 315–322

67 Bahruji H, Bowker M, Hutchings G, Dimitratos N, Wells P, Gibson E, Jones W, Brookes C, Morgan D, Lalev G. *J Catal*, 2016, 343: 133–146

68 Xu J, Su X, Liu X, Pan X, Pei G, Huang Y, Wang X, Zhang T, Geng H. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 514: 51–59

69 Wang J, Lu S, Li J, Li C. *Chem Commun*, 2015, 51: 17615–17618

70 Collins SE, Delgado JJ, Mira C, Calvino JJ, Bernal S, Chiavassa DL, Baltanás MA, Bonivardi AL. *J Catal*, 2012, 292: 90–98

71 Jiang X, Koizumi N, Guo X, Song C. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 170-171: 173–185

72 Sun K, Fan Z, Ye J, Yan J, Ge Q, Li Y, He W, Yang W, Liu C. *J CO_2 Util*, 2015, 12: 1–6

73 Khan MU, Wang L, Liu Z, Gao Z, Wang S, Li H, Zhang W, Wang M, Wang Z, Ma C, Zeng J. *Angew Chem*, 2016, 128: 9700–9704

74 Stephan DW. *Dalton Trans*, 2009, 64: 3129

75 Ashley A, Thompson A, O'Hare D. *Angew Chem*, 2009, 121: 10023–10027

76 Li Y, Fang X, Junge K, Beller M. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 9568–9571

Recent progress in CO_2 catalytic reduction to high value-added chemicals

Rui Sun, Yue Xu, Jianfang Liu, Jincheng Mu, Shengfu Ji*

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China
**Corresponding author (email: jisf@mail.buct.edu.cn)*

Abstract: CO_2 is a kind of greenhouse gas, which has an important influence on the atmospheric environment, and it is also a kind of cheap carbon resource. The production of urea and ammonium bicarbonate by the reaction of NH_3 and CO_2 in the synthetic ammonia industry is a model for the large-scale utilization of CO_2. Recent studies show that with the effect of high efficiency catalyst, CO_2 can be used as a raw material to participate in the synthesis of fine chemicals. For example, CO_2, H_2 (or organosilane) and amines can generate *N*-formamide and *N*,*N*-dimethylamine. H_2 (or organosilane) can reduce CO_2 to form formic (acetic) acid. CO_2 can also be used as a raw material to participate in the synthesis of basic chemicals. CO_2 and H_2 can produce high value-added chemicals such as light olefins and methanol under different reaction conditions, which opens up some new ways for the conversion and utilization of CO_2. In this article, we summarize, review and forecast the high efficiency catalyst system, process conditions of catalytic system and mechanism of catalytic reaction about the catalytic reduction of CO_2 with H_2 in recent years. Specifically, we focus on three types of chemical reactions: CO_2, H_2 (or organosilane) and amines generate *N*-formamide and *N*,*N*-dimethylamine; H_2 (or organosilane) reduce CO_2 to form formic (acetic) acid; CO_2 and H_2 produce high value-added chemicals such as light olefins and methanol. We expect to provide a reference for the development of new technology about the catalytic reduction of CO_2 to produce high value-added chemicals.

Keywords: CO_2, catalytic reduction, *N*-formamide, *N*,*N*-dimethylamine, formic acid, acetic acid, light olefins, methanol

doi: 10.1360/N032017-00220