

2060碳中和



曾杰 教授
中国科学技术大学
安徽工业大学

曾杰,安徽工业大学党委常委、副校长,中国科学技术大学讲席教授。2012年,在中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心任教授。2022年9月,受聘中国科学技术大学讲席教授,同年11月任安徽工业大学党委常委、副校长。入选国家杰青、国家“万人计划”科技创新领军人才、英国皇家化学学会会士(FRSC),担任国家重点研发计划首席科学家、中国冶金教育学会副会长、中国化学会二氧化碳化学专业委员会副主任、中国微米纳米技术学会理事、《洁净煤技术》副主编、《物理化学学报》高级编委、*Chinese Chemical Letters* 编委。研究领域为二氧化碳催化转化技术。迄今为止,已在 *Nature*、*Nature Nanotechnology*、*Nature Catalysis*、*Nature Energy*、*Nature Synthesis*、*Nature Sustainability* 等高影响力学术期刊发表了264篇论文,SCI总被引用2万7千余次,H因子为88。申请中美专利共87项。荣获发展中国家科学院化学奖、科学探索奖、中国青年科技奖“特别奖”、安徽省自然科学奖一等奖(2项)等奖项。研究成果入选国家“十三五”科技创新成就展、2022年中国十大科技进展新闻。

CO₂加氢制液体产物高效催化剂的设计及催化机理研究

辛月¹,曾杰^{1,2}

(1.中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心,安徽合肥 230026;2.安徽工业大学化学与化工学院,安徽马鞍山 243002)

摘要:利用绿色H₂将CO₂转化为高附加值化学品是CO₂资源化利用的重要方向,在提高能源利用效率的同时可有效缓解CO₂过度排放所造成的生态和环境问题。近年来,热催化CO₂加氢发展迅速,生产出多种可再生化学品。与甲烷和一氧化碳等气相产物相比,所得的甲醇、汽油和航空煤油等液体产物由于具有高能量密度和易储存运输的优势而更受青睐,引起学术界和工业界的广泛关注。然而,由于CO₂分子的化学惰性及C—C键偶联的高能垒,CO₂的活化和向液体产物的选择性转化极具挑战性,目前仍存在CO₂单程转化率低、CO等副产物选择性高和催化剂易失活等关键问题。基于此,系统总结了CO₂加氢制备液体产物的研究进展。首先从反应路径角度对CO₂加氢制液体产物的机理进行介绍。重点阐述了高效催化剂的设计策略,系统归纳了催化剂尺寸、暴露晶面、缺陷位点、碱金属助剂、过渡金属助剂、载体、表面基团和亲疏水性等对催化活性、选择性和稳定性的影响。此外,还从不同尺度介绍了CO₂加氢制备液体产物中催化剂多功能活性位点的构筑和调控机制。最后,在此基础上对CO₂催化加氢制液体产物的应用前景进行总结与展望,催化剂的精细设计、工艺条件的探索、反应器的优化以及原子分子层面的催化机理研究等将大大推动CO₂加氢制液体产物技术的实用化进程。

关键词:CO₂加氢;液体产物;甲醇;汽油;航空煤油;费托合成;分子筛

中图分类号:TE09;TQ211 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2024)12-0001-21

收稿日期:2024-12-02;策划编辑:白娅娜;责任编辑:黄小雨 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CN24120202

基金项目:国家杰出青年科学基金资助项目(21925204);中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划资助项目(YSBR-051)

作者简介:辛月(1998—),女,山东日照人,博士。E-mail: xinyue@ustc.edu.cn

通讯作者:曾杰(1980—),男,河南商城人,教授。E-mail: zengjie@ustc.edu.cn

引用格式:辛月,曾杰.CO₂加氢制液体产物高效催化剂的设计及催化机理研究[J].洁净煤技术,2024,30(12):1-21.

XIN Yue, ZENG Jie. Design of efficient catalysts and research of catalytic mechanisms for CO₂ hydrogenation to liquid products[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(12): 1-21.



Design of efficient catalysts and research of catalytic mechanisms for CO₂ hydrogenation to liquid products

XIN Yue¹, ZENG Jie^{1,2}

(1. Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: The conversion of CO₂ into high value-added chemicals with green hydrogen is of great significance in the resource utilization of CO₂, which effectively alleviates the ecological and environmental problems caused by excessive CO₂ emissions while improving energy efficiency. Recently, thermal-catalytic CO₂ hydrogenation have developed rapidly to produce a variety of renewable chemicals. Compared with gaseous product (such as CH₄ and CO), the resulting liquid products, such as methanol, gasoline, and aviation kerosene, are preferred due to their advantages of high energy density as well as easy storage and transportation, and have received extensive attention from both academia and industry. However, considering the chemical inertness of CO₂ molecules and the high energy barrier of C—C bond coupling, the activation of CO₂ and the selective conversion to liquid products are extremely challenging. Key issues such as low conversion per pass of CO₂, high selectivity of by-products such as CO, and easy deactivation of catalysts are still present. Herein, recent advancements of CO₂ hydrogenation to liquid products are systematically summarized. The mechanism of CO₂ hydrogenation to liquid products is introduced from the viewpoint of reaction pathway. Moreover, the design strategies of efficient catalysts are elaborated in detail. The effects of size, exposed facets, defect sites, alkali metal promoters, transition metal promoters, supports, surface groups, and hydrophilicity on the catalytic activity, selectivity, and stability are systematically summarized. In addition, the mechanisms of constructing and regulating the multifunctional active sites of catalysts in CO₂ hydrogenation to liquid products are also introduced from different scales. Future perspectives for the further development of CO₂ catalytic hydrogenation to liquid products are finally proposed. The fine design of catalysts, exploration of process conditions, optimization of reactors, and research on catalytic mechanism at the atomic and molecular levels will greatly promote the practical process of CO₂ hydrogenation to liquid products technology.

Key words: CO₂ hydrogenation; liquid products; methanol; gasoline; aviation kerosene; Fischer-Tropsch synthesis; molecular sieve

0 引 言

全球人口的急剧增长以及现代化进程的不断推进导致人类社会对煤、石油等不可再生化石燃料的需求逐年增加,引发了日益突出的能源短缺与环境污染问题^[1-2]。温室气体 CO₂ 的过度排放造成全球变暖、海洋酸化以及物种灭绝等严重的生态和环境问题^[3]。据统计,全球每年的碳排放量超过 350 亿 t,而地球大气中 CO₂ 体积分数已超过 410×10^{-6} ^[4-6]。要缓解能源环境问题和实现“碳中和”目标,一方面可提高太阳能等清洁能源的利用以减少化石燃料的使用,进而减少 CO₂ 等温室气体的排放。另一方面,收集并转化 CO₂ 等温室气体也是减污降碳、实现绿色循环的有效方式^[4]。作为温室气体的同时,CO₂ 还是一种可持续的碳氧资源化合物,主要来源于化石燃料的燃烧以及煤炭、石油等的生产加工过程^[7-8]。而随着风能、水能、生物质能和太阳能等可再生能源的飞速发展,H₂ 可通过电解水制氢、生物质制氢等绿色方式获得^[7]。同时在一些工业生产过程中会存在富余 H₂,如焦炉煤气和氯碱尾气等^[4,9-10]。利用绿色 H₂ 将 CO₂ 转化为燃料等高附加值化学品变得切实可行且前景广阔。

除缓解地球的环境问题外,CO₂ 加氢还可为人

类地外探索、拓展生存空间等提供潜在的技术支持。例如作为距离地球最近的远日行星,火星一直是深空探测和开发的首选目标。火星大气主要由 CO₂ (95.3%)、N₂ (2.7%)、Ar (1.6%) 和 O₂ (0.13%) 组成,CO₂ 资源丰富^[11-12]。通过加氢方式将 CO₂ 转化为高附加值化学品可为航天器等提供燃料,同时也为进一步地探索远地行星土星、木星等乃至太阳系之外的星球提供动力^[12-13]。CO₂ 的资源化利用对于在火星上建立可持续发展、自给自足的人类栖息地具有重要意义^[14-15]。

CO₂ 加氢可通过热催化、电催化和光催化的方式来实现^[3,16-17]。其中,光催化 CO₂ 加氢普遍存在转化效率低的问题^[16]。而电催化 CO₂ 还原虽然已实现较高法拉第效率,但产品收率低,且其大规模应用还受到电解池的严重限制^[4,18]。相比光催化和电催化,热催化 CO₂ 加氢效率更高,且热催化工业化应用装置的技术研究也更为成熟,具有较好的工业应用潜力^[9,17]。近年来,热催化 CO₂ 加氢发展迅速,生产出多种可再生燃料和绿色化学品^[17,19-21]。这不仅有助于有效缓解 CO₂ 排放量巨大所带来的环境问题,还能生产高附加值化学品,减少人类社会对化石燃料的过度依赖。其中,甲醇是一种重要的基础化工原料,广泛用于塑料、医药和染料等的生产,

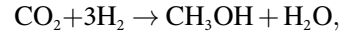
同时也是一种性能优良的燃料。此外,汽油(C₅~C₁₁)、航空煤油(C₈~C₁₆)和柴油(C₁₀~C₂₀)范围的高碳液体燃料具有能量密度和能量值高、存储运输方便等优势,也在近年来引起学术界和工业界的广泛关注并取得了系列突破性进展^[20,22-23]。然而,CO₂分子固有的热力学稳定性和化学惰性导致其通常难以被活化^[24-25]。此外,由于CO₂在催化剂表面的吸附热相对较低,导致催化剂表面中间物种倾向于快速加氢,C—C偶联过程能垒高,容易生成CO、CH₄等产物而不是理想的液体产物^[25-26]。目前,CO₂加氢制甲醇、汽油等液体产物仍存在产物选择性控制难和目标产物产率低等问题,发展兼具高活性、高选择性和高稳定性的高效CO₂加氢制液体产物的催化剂和催化体系仍具有挑战性。

基于此,本文系统总结了近年来CO₂加氢制甲醇、汽油和航空煤油等液体产物的研究进展,对CO₂加氢制液体产物的反应机理和路径进行介绍,重点阐述高效催化剂的设计策略以及催化反应活性、选择性和稳定性的调控机制,最后对CO₂催化加氢制液体产物的应用前景进行展望。

1 CO₂加氢制备液体产物的反应机理

1.1 CO₂加氢制甲醇

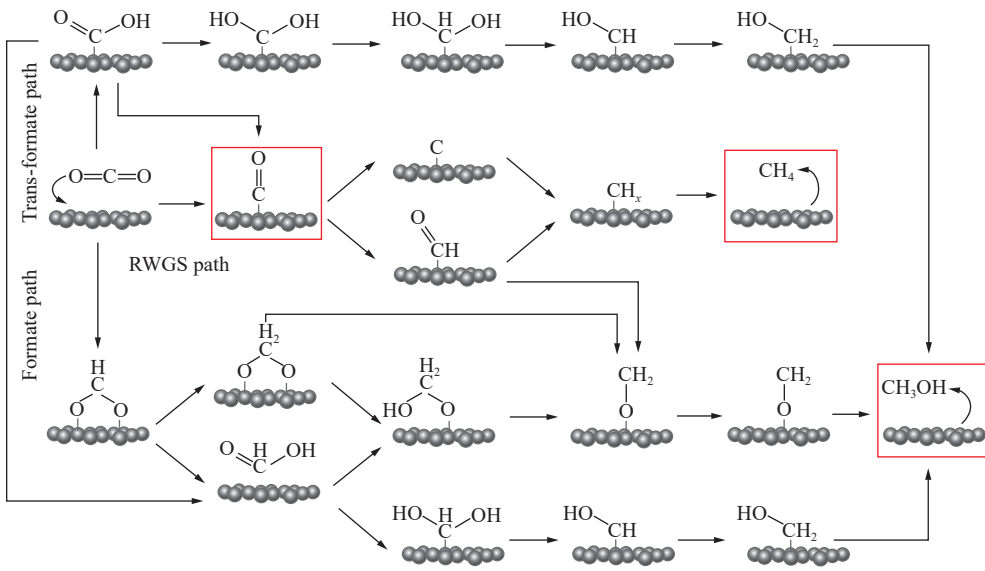
将CO₂加氢为C₁产物是研究CO₂转化制备液体产物的基础,其可能的反应机制如图1所示。其中,甲醇不仅是一种清洁的基础燃料,而且可以作为生成链产物的平台^[27]。CO₂加氢制备甲醇主要通过以下过程:



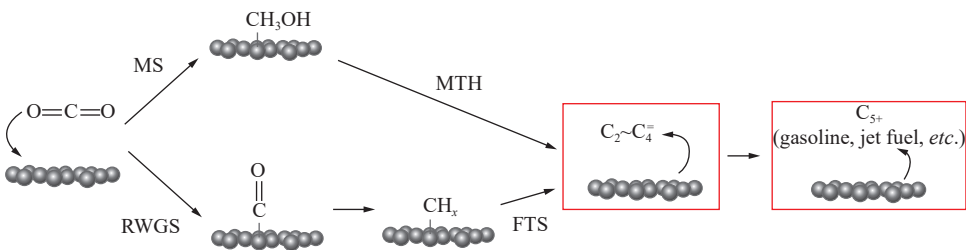
$$\Delta H(298\text{ K}) = -49.3\text{ kJ/mol} \quad (1)$$

在反应过程中同时还可能发生生成CO的逆水煤气变换(RWGS)过程和生成CH₄的Sabatier反应。

如图1a所示,CO₂可通过甲酸盐、反式甲酸盐和CO介导的RWGS路径转化为甲醇^[27-28]。当吸附的H*原子攻击CO₂中的C原子形成HCOO*,HCOO*中形成的C—H键会削弱原有的C=O键从而活化CO₂,即甲酸盐机制。随后H*原子可能会攻击O原子生成HCOOH,或加入C原子生成H₂COO*。CO₂的O原子也可接受H*转化为COOH*活化CO₂,随后继续加氢为C(OH)₂*,即反式甲酸盐



(a) CO₂加氢制甲醇的反应路径



(b) CO₂加氢制高碳烃的反应路径

图1 CO₂加氢制液体产物的可能反应机制^[10]

Fig. 1 Possible reaction mechanisms of CO₂ hydrogenation to liquid products^[10]

盐路径。此外, CO₂ 也可以通过直接解离成 CO* 或通过由 H 介导的通过形成 COOH* 解离再形成 CO* 的方式活化, 即 RWGS 路径。1965 年, Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂成功应用于工业合成气制甲醇后, 以此为基础系列 Cu 基催化剂被设计并应用于以 CO₂ 为原料合成甲醇中, 对反应中间体具有适中吸附能力的 Cu 基材料也表现出优异的催化性能^[22]。MoS₂ 基材料以及 In₂O₃ 和 ZnO/ZrO₂ 金属氧化物等材料也被广泛应用于甲醇的制备中^[28]。此外, CO₂ 加氢制甲醇的产业化也发展迅速, 例如 2012 年碳循环国际公司 CRI 在冰岛建成 CO₂ 基燃料厂, 每年可消耗 5 600 t CO₂ 并制取约 4 000 t 甲醇^[29]。国内中科院大连化学物理研究所与兰州新区石化设计的千吨级 CO₂ 加氢制甲醇装置也于 2020 年成功开车^[29]。

1.2 CO₂ 加氢制汽油等高碳烃

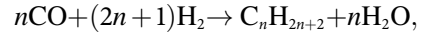
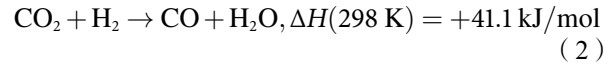
传统的 CO₂ 加氢制汽油、航空煤油等液体燃料主要通过两种间接路径: 逆水煤气变换-费托合成 (RWGS-FTS) 路径和甲醇路径^[30]。在这两种合成路径中, 产物分布可通过催化特性和反应条件调控。近年来, 使用串联催化剂通过一步反应将 CO₂ 转化为碳氢化合物产物的直接路径成为新的研究热点^[5,31]。与传统路径相比, 直接路径将 CO₂ 活化和后续的转化过程整合在一起, 不仅可以通过活性组分间的有效耦合促进反应的进行, 而且还可省去中间产物的净化分离过程, 降低合成过程总能耗, 是一种更高效和经济环保的工艺路线^[32-33]。

1.2.1 RWGS-FTS 路径

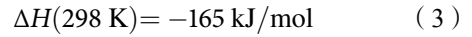
在 RWGS-FTS 路径中, CO₂ 先通过 RWGS 反应转化为 CO, CO 再通过 FTS 过程加氢生成汽油、煤油等液体燃料 (式 (2) 和式 (3))^[5,34]。如图 1b 所示, CO₂ 首先在 RWGS 活性相上被吸附和活化形成 *CO₂ 中间体 (*代表吸附状态)。*CO₂ 既可加氢形成 *HOCO (如在 Fe 基和 Co 基催化剂上), 也可以形成甲酸盐 *HCOO 中间体 (如在 Cu 基催化剂上)^[19]。*HOCO 或 *HCOO 解离成 *OH 和 *CO 物种, 其中 *OH 继续加氢生成 *H₂O, 而 *CO 或以气态 CO 的形式解吸, 或通过 FTS 进一步反应。对 FTS 过程, *CO 可加氢形成 *HCO, 后经过一系列氢化、解离和脱水过程, 形成 *CH_x 物种作为合成碳氢化合物的前体^[19]。此外, *CO 还可解离形成 *C 和 *O, *C 可以直接氢化为 *CH_x 物种, 或者扩散到金属晶格中形成金属碳化物 (如 χ -Fe₅C₂ 相) 作为 FTS 反应的活性相^[19,35]。从热力学角度, RWGS 反应为吸热反应, 而 FTS 反应是放热反应。通过串联两个过程, 下游 FTS 消耗 RWGS 过程产生的 CO 来生成碳氢化合物, 促进 RWGS 平衡向

产物转化, 因此 RWGS-FTS 在热力学上比单独的 RWGS 过程更有利^[30,36]。

RWGS:



FTS:



工业中常用的 FTS 催化剂为 Fe 基和 Co 基催化剂。Co 基催化剂在传统 FTS 过程中表现出更强的链增长能力和更优的稳定性。而对于以 CO₂ 为原料的合成过程, Fe 基催化剂由于在 RWGS 和 FTS 反应中都具有较高的活性而常被应用于通过 RWGS-FTS 路径催化 CO₂ 加氢制备液体燃料^[30]。用于 CO₂ 加氢的 Fe 基催化剂的前驱体在预处理的还原条件和反应条件下会发生显著的相变和结构变化, 演化出多种物相, 包括金属 Fe、Fe 氧化物和 Fe 碳化物等^[25,37]。其中, Fe₃O₄ 可作为 RWGS 的活性相, 而 χ -Fe₅C₂ 等 Fe 碳化物通常被认为是 FTS 过程的活性相^[38-41]。

在 FTS 的平衡条件下, RWGS-FTS 路径的产物分布遵循 Anderson-Schulz-Flory (ASF) 分布, 各种碳氢化合物产物的选择性受其链增长的限制, 如下式所示:

$$M_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1} \quad (4)$$

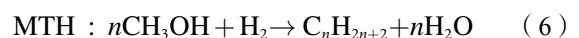
其中, M_n 为产物 C_n 的摩尔分数, n 为碳原子数 ($n > 1$), α 为链增长概率 (图 2)^[19,42]。 α 的值与 n 无关, 由链的传递速度 r_p 和终止速度 r_t 决定:

$$\alpha = r_p / (r_p + r_t) \quad (5)$$

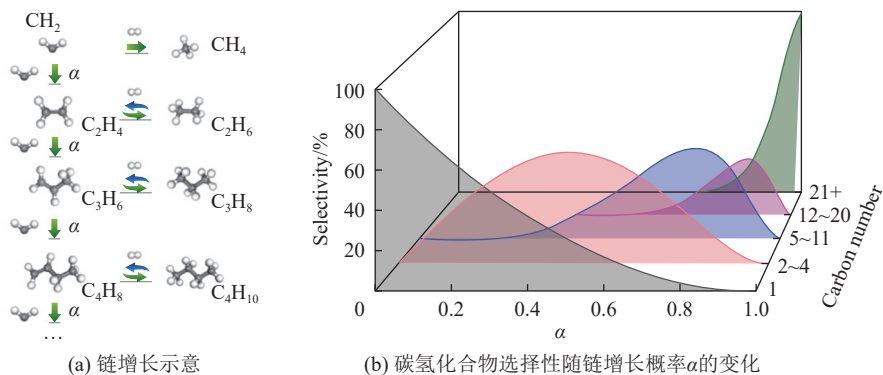
受 ASF 分布的限制, 通过 RWGS-FTS 催化 CO₂ 加氢制备汽油、航空煤油和柴油范围的高碳烃的最高选择性分别仅为 48%、41% 和 39%^[27]。突破 ASF 分布、提高目标产物选择性成为 CO₂ 加氢制备液体燃料领域的研究重点。

1.2.2 甲醇路径

对甲醇路径, CO₂ 首先通过上述甲酸盐、反式甲酸盐等路径转化为甲醇 (MS), 甲醇再于分子筛中通过进一步的脱水和偶联反应等过程转化为 C₅₊ 碳氢化合物 (MTH) (式 (6), 图 1b)^[19,28]。



MTH 催化剂通常有 SAPO-34、SSZ-13、ZSM-5 等分子筛^[19,28]。与 RWGS-FTS 路径相比, 甲醇路线不受 ASF 分布的限制, 通常可获得较高的碳氢化合物选择性^[19]。与 MTH 反应结合时, 甲醇中间产

图 2 ASF 分布^[19,42]Fig. 2 Distribution of ASF^[19,42]

物的有效消耗可推动整体平衡相产物方向移动。然而, CO₂ 加氢生成甲醇在相对较低的温度 (<350 °C) 下活性更高, 而 MTH 过程需在 400 °C 以上进行, 这导致高温条件下通常会出现 CO 选择性过高的情况, 而低温时 CO₂ 转化率和产物产率较低^[19,43-44]。这种低温下的动力学限制和高温下的热力学限制使得通过甲醇路径催化 CO₂ 加氢高效制备液体燃料仍非常具有挑战性。

2 CO₂ 加氢制液体产物高效催化剂的设计策略

甲醇作为一种清洁燃料适合现有的工业基础设施。CO₂ 加氢制甲醇作为一种新兴的绿色化工技术虽然已经取得了较为丰硕的成果, 但目前仍存在一些瓶颈。催化稳定性差是制约其性能的关键因素, 例如广泛使用的 Cu 基催化剂受限于较低的塔曼温度易在高温反应条件下烧结聚集而失活^[45-46]。CO 等副产物的生成也严重影响了甲醇的实际收率以及后续的产物分离。

汽油是一种不可再生能源, 广泛应用于交通、工业生产和其他各个领域。目前, 清洁汽油的生产主要依靠催化裂化汽油脱硫精制以及重整汽油和烷基化等清洁汽油组分的增加等手段实现, 工艺复杂且成本较高^[47-48]。除汽油外, 航空煤油是现代运输系统中另一种广泛使用的液体燃料。航空煤油的主要成分是碳原子数为 C₈ ~ C₁₈ 的直链或支链烷烃、环烷烃和芳香烃, 而其理想的碳链长度为 C₈ ~ C₁₆^[49]。航空煤油通常来源于煤炭、石油和天然气等化石能源以及木质纤维素和动物油脂等生物质能源^[50]。通过可再生清洁能源生物质制备航空煤油由于工艺路线复杂和成本昂贵等原因仍不能广泛应用^[51]。目前, 80% 以上的航空煤油仍是通过不可再生的石油炼制得到的。利用 CO₂ 生产低硫、低烯烃和高辛烷值的清洁汽油以及航空煤油在全球范围内引起广泛关注, 系列非分子筛基催化剂和分子筛基

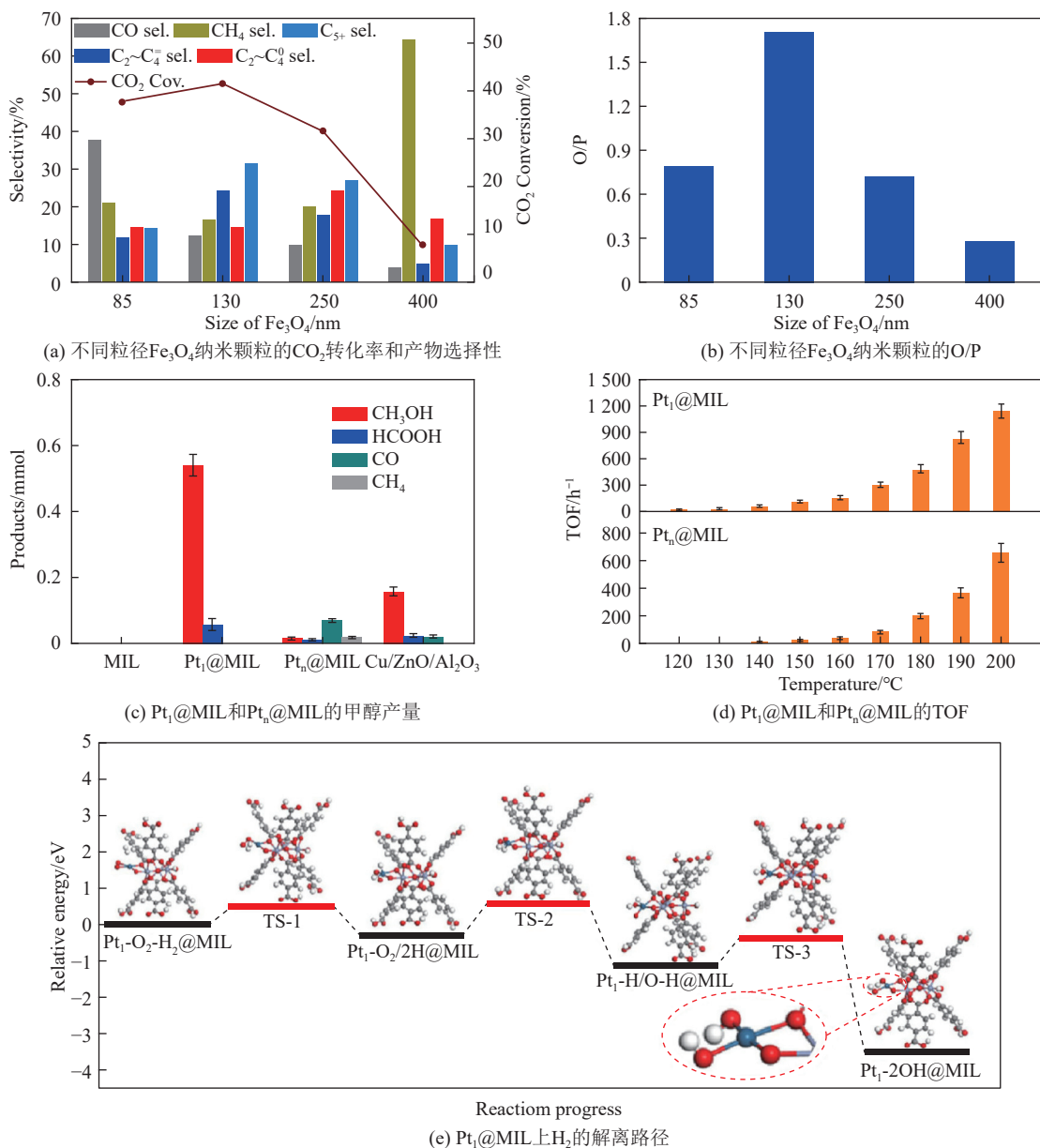
催化剂被设计并应用于液体燃料的合成。然而, CO₂ 加氢制备高碳液体燃料仍存在碳链增长难和产物选择性不易控制等问题。

CO₂ 加氢制备液体产物技术的工业化应用依赖于兼具活性和选择性的多功能催化能的发展。众多课题组致力于高效 CO₂ 加氢催化剂的设计并取得重要进展。添加助剂、引入载体以及构筑多功能活性位点等成为提升催化剂的转化率、选择性和稳定性的典型策略。

2.1 尺寸效应

尺寸控制是调控催化剂 CO₂ 加氢性能的重要手段。纳米催化剂的尺寸必然会影响到其加氢性能。例如 KARELOVIC 团队^[52]证明 Cu/SiO₂ 材料在 CO₂ 加氢反应中的活性存在明显的尺寸效应, 10 nm 的 Cu 纳米颗粒展现出最优化的催化性能。此外, Cu 纳米颗粒尺寸对 CO₂ 加氢选择性也有影响, 试验表明具有较大 Cu 簇的 Cu/ZnO 催化剂有利于阻碍 CO 的形成从而提升对甲醇的选择性^[53]。LIU 等^[54]报道了在 CO₂ 加氢过程中 Fe₃O₄ 催化剂尺寸对高碳产物分布的影响。如图 3a 所示, 尺寸较大的 Fe₃O₄ 纳米颗粒由于渗碳程度较低导致不活泼的 α -Fe 含量较高, 催化活性低。而尺寸约为 130 nm 的 Fe₃O₄ 由于具有适当比例的 Fe₅C₂ 相而表现出最高的 CO₂ 转化率和 C₅₊ 产物选择性, 同时也具有最高的烯烃/链烷烃摩尔比 (Olefins-to-Paraffins ratios, O/P) (图 3a 和图 3b)。

当金属催化剂的尺寸缩小到团簇甚至单原子尺度时, 所得原子级分散催化剂会表现出与纳米催化剂不同的反应活性和选择性^[56-57]。例如当 Pt 纳米晶体 (Pt₁@MIL) 尺寸减小至单原子尺度时 (Pt₁@MIL), 在 150 °C、3.2 MPa 的条件下甲醇的选择性由 13.3% 提升至 90.3%, 而转化频率 (TOF) 也大幅提升至 117 h⁻¹ (图 3c 和图 3d)。这是由于 H 原子在单原子 Pt 上不同的吸附特性导致 CO₂ 加氢反应路径变化 (图 3e)。Pt₁@MIL 中通过金属-配体的协



注: 蓝色、紫色、红色、灰色和白色球分别代表 Pt、Cr、O、C 和 H 原子

图 3 CO_2 加氢制液体产物中的尺寸效应^[54-55]

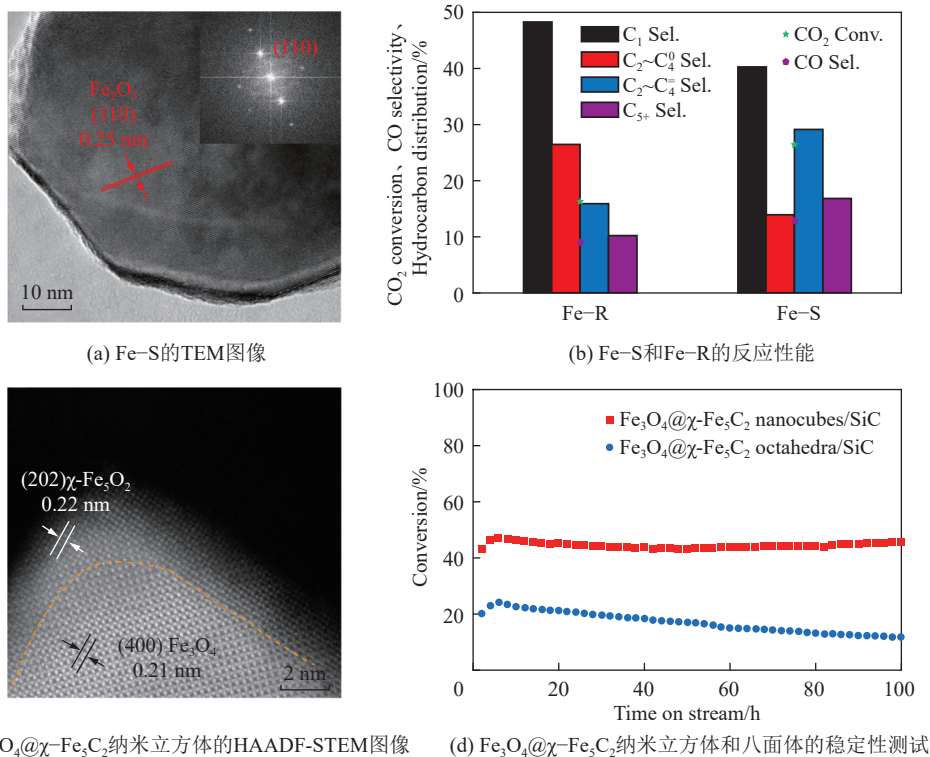
Fig. 3 The size effect in CO_2 hydrogenation to liquid products^[54-55]

同作用诱导生成羟基并进一步生成 HCOO^* 中间体, HCOO^* 会继续加氢为 HCOOH^* 并最终选择性转化为甲醇。原子级分散催化剂具有金属中心的低配位环境以及金属与载体间的强相互作用等特点, 是一种提升 CO_2 加氢制甲醇催化活性和选择性的有效方式^[56-57]。同时, 原子级分散催化剂可有效降低金属负载且大大提高原子利用率, 并具有明确的活性中心, 这对于催化机理研究和大规模工业应用也具有优越性。

2.2 晶面调控

催化剂的催化性能很大程度上受到纳米晶体暴露晶面的影响。不同的表面位点对反应过程中的中间物种具有不同的结合能, 进而影响催化活性和选

择性。例如选择性暴露 (110) 晶面的 Fe_2O_3 纳米片 (Fe-S) 由于具有更高的氧空位密度而在 CO_2 中表现出比商用 Fe_2O_3 (Fe-R) 更高的 CO_2 转化率和对 C_{5+} 产物的选择性 (图 4a 和图 4b)^[58]。由于对 HCOO^* 等中间物种的吸附不同, CO_2 在 Cu 的 (100)、(110) 和 (111) 晶面上趋向于不同的加氢路径, 进而影响反应的选择性^[59]。而具有不同暴露晶面的催化剂还会表现出不同的催化稳定性。例如暴露 (202) 晶面的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@x\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 立方体在 100 h 的连续反应中保持更高且更稳定的催化活性, 相比之下暴露 (112) 晶面的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@x\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 八面体的催化活性仅为初始活性的约 50% (图 4c 和图 4d)^[41]。合理调控催化剂的暴露晶面可综合提升催化活性和

图 4 CO₂ 加氢制液体产物中的晶面调控^[41,58]Fig. 4 Regulation of facets during CO₂ hydrogenation to liquid products^[41,58]

稳定性。

2.3 缺陷调控

空位、相界、晶界和孪晶界等缺陷与催化剂的电子结构、配位数和表面应变等密切相关,影响CO₂的吸附以及加氢的路径,进而影响液相产物的选择性合成^[60]。例如 TASHIRO 等^[61]通过在 CeO₂ 中掺杂 La³⁺以增加催化剂中作为 CO₂ 吸附和活化的活性位点的氧空位的密度,从而提升了催化剂对液体高碳产物的选择性。ZHENG 团队^[62]通过构筑多孔纳米球形态的催化剂使更多的活性晶界被暴露出来与反应物接触,为 CO₂ 加氢制甲醇提供丰富的活性位点。反应过程中原位生成的晶界也被证明可以调控加氢路径进而影响 C₅₊产物的选择性^[63]。缺陷工程是优化催化剂催化性能的有效方法。

2.4 金属助剂的引入

Cu 基材料、Fe 基材料和 Co 基材料是 CO₂ 加氢制备液体产物最常用的催化剂^[30]。一般地,不含任何助剂的纯 Cu 基、Fe 基或 Co 基催化剂对 CO₂ 加氢催化性能较差。添加碱金属和过渡金属等助剂不仅可以提高催化剂对 CO₂ 的活化程度,还有利于选择性合成目标产物,是优化提升催化性能的有效手段^[5,19]。

2.4.1 碱金属助剂

向催化剂中引入碱金属是提高 CO₂ 加氢催化活性和液体产物选择性的一种可行而直接的方法。作

为高效电子供体的 Na 和 K 可调节催化剂的电子特性,提高催化剂的表面碱性,有利于酸性分子 CO₂ 的吸附并有效提高 CO₂ 的活化程度,从而降低 CO₂ 解离的能垒。同时,Na 和 K 的存在还可促进催化活性相(如 Fe 碳化物)的形成。早在 1989 年 LEE 等^[64]就研究了 CO₂ 加氢反应中 K 对 Fe 催化性能的提升作用。K 的引入使渗碳量增高,催化剂中活性 Fe₅C₂/Fe₃C 的比例增加,从而使得 CO₂ 的转化率和 C₅₊产物的选择性均升高。SHI 团队^[65]利用均相沉淀法和浸渍法合成了系列碱金属 Li、Na、K、Rb 和 Cs 修饰的 CoCu/TiO₂ 催化剂,系统研究了碱金属对催化剂理化性质和 CO₂ 加氢制备长链烃催化性能的影响。Na 改性的 CoCu/TiO₂ 催化剂具有最强的碱性因而取得最高的 C₅₊产率。碱金属的引入对航空煤油的选择性转化也有促进作用。ZHANG 等^[66]通过向 CoFe 中引入碱金属 Na,所得的 Na-CoFe 催化剂在 240 °C 和 3 MPa 的反应条件下实现了高达 63.5% 的 C₈~C₁₆ 碳氢化合物选择性和 10.2% 的 CO₂ 转化率,而对副产物 CO 和 CH₄ 的总选择性则低于 22%。程序升温脱附(TPD)结果表明 Na 的引入显著增加了催化剂表面碱性位点,增强了 CO₂ 的吸附能力,而催化剂加氢能力减弱,使得催化剂表面的 H/C 原子比降低,从而抑制高温条件下的甲烷化反应,并促进了 C—C 偶联反应的发生,极大提升了 C₈~C₁₆ 产物的

选择性(图5a和图5b)。此外,碱金属的引入还可以提升催化剂的高温稳定性。例如LING等^[67]在一种基于金属有机框架(MOF)的催化剂(MOF-808-NaCu)中构建了由相邻 Na^+ 稳定的单原子Cu位点。 Na^+ 和 H^δ 物种之间的静电作用对Cu原子分散和稳定发挥了关键作用,使得催化剂具有优异的活性、93%的高甲醇选择性以及在高温下的长期稳定性,远远超过了不含 Na^+ 的MOF-808-Cu催化剂(图5c和图5d)。

2.4.2 过渡金属助剂

首先,引入外来金属产生的合金相、界面等可以作为反应物 CO_2 和 H_2 吸附和转化的活性位点,从而提升催化活性。例如Cu-Fe催化剂实现了在常压条件下 CO_2 加氢高效制备长链烯烃, CO_2 的转化率达到27.3%而 C_{4+} 的选择性高达66.9%(不包括CO)^[68]。机理研究表明引入过渡金属Cu的Cu-Fe催化剂在被活化后由Cu、 Fe_3O_4 和铁碳化物组成(命名为 CuFeO_2),Cu和Fe物种之间密切接触并形成丰富的界面结构(图6a)。这种 $\text{Cu}/\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 的界面位点可以作为CO插入路径的活性中心,显著降低了CO的插入和C—C偶联的能垒(图6b和图6c)。 CuFeO_2 催化剂中碳化铁上的碳化物路径以及 $\text{Cu}/\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 界面上的CO插入路径的协同作用导致了高效的C—C耦合,极大提升了 C_{4+} 产物的选

择性。HWANG等^[71]报道了一种由N配位的Co单原子碳(Co-NC)衍生的稳定且高效的双金属Fe-Co催化剂($\text{FeK}/\text{Co-NC}$),用于 CO_2 加氢制备长链烃。在反应过程中, $\text{FeK}/\text{Co-NC}$ 催化剂的Fe-Co合金以渗碳和氧化物2种形式稳定存在。密度泛函理论(DFT)计算表明Fe-Co混合氧化物可在RWGS过程中加速脱氧,而Fe-Co混合碳化物则可促进链的生长,从而抑制FTS过程中 CH_4 的形成。在300℃和2.5MPa条件下, $\text{FeK}/\text{Co-NC}$ 催化剂的 CO_2 转化率为51.7%,对 C_{5+} 选择性高达42.4%。

其次,过渡金属与活性组分之间的相互作用会改变催化剂的电子结构等性质,从而调节反应物的结合强度和活化程度进一步影响催化活性和对目标产物的选择性^[72-74]。例如向Rh中引入非贵金属W后, $\text{Rh}_{75}\text{W}_{25}$ 中存在从W到Rh的电子转移,这种合金效应不仅能促进 CO_2 活化形成 $\text{CO}_2^{\delta-}$,还能增强对中间产物的吸附,从而促进其进一步选择性加氢生成甲醇(图6d和图6e)^[69]。XIONG等^[70]将Pd引入K修饰的Fe基催化剂中用于 CO_2 转化。Pd可有效活化 H_2 形成活性H池,而PdFe合金加速了其向Fe物种表面的溢出(图6f)。与 $\text{K}_{0.01}\text{Fe}$ 相比, $\text{K}_{0.016}\text{Pd}_{0.12}\text{Fe}$ 上 C_{5+} 碳氢化合物的选择性被提高至70.6%,而产率高达20.0%。YAO等^[75]证明向K-Fe催化剂中引入过渡金属Mn、Zn或Cu后在保

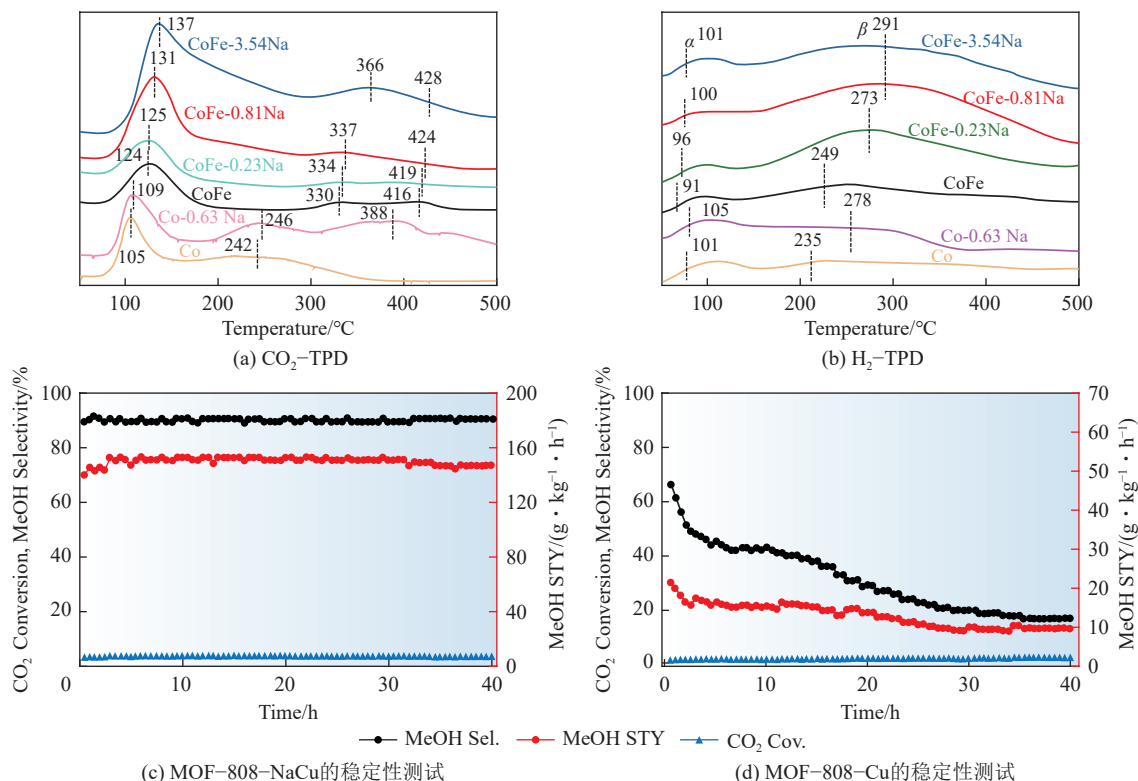
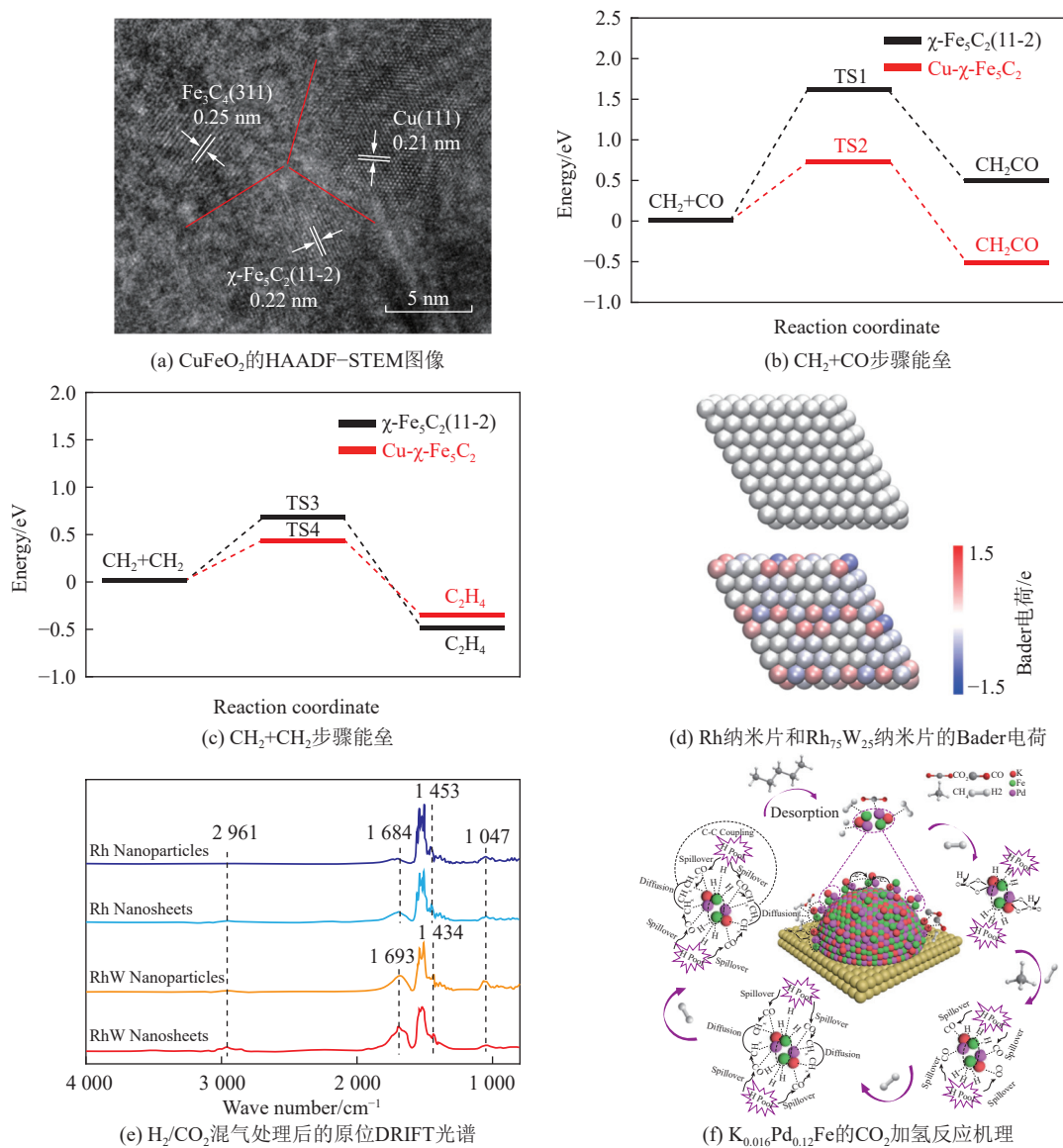


图5 碱金属助剂对反应物吸附和催化剂稳定性的影响^[66-67]

Fig. 5 Effect of alkali metal promoters on adsorption of reactants and the stability of catalysts^[66-67]

图 6 引入过渡金属对 CO₂ 加氢制备液体产物催化性能和机理的影响^[68-70]Fig. 6 Effect of introducing transition metals on catalytic performance and mechanism during CO₂ hydrogenation to liquid products^[68-70]

持高 CO₂ 转化率的同时大大提升了对航空煤油的选择性，其中 K-Fe-Mn 催化剂对航空煤油范围的碳氢化合物的选择性高达 47.8%，这归因于 Mn 对催化剂表面碱性和渗碳能力的增强。

此外，过渡金属还会提升催化剂还原性，影响活性相分散度等，优化催化剂稳定性^[76]。例如 LEE 等^[77] 在 1992 年的研究中就指出用于 CO₂ 加氢的 Fe-Mn-K 催化剂中具有更强的抗氧化能力的 Mn 显著提高了催化稳定性。JO 等^[78] 报道了一种 Mn 促进的 Co@CoO_x/Co₂C 核壳结构催化剂用于在 CO₂ 转化中合成液体燃料。机理研究表明 Mn 助剂的抑制了催化剂最外层富碳层的形成，也抑制了脱离催化剂表面的孤立富碳片的形成，使得单个 Co 核纳米颗粒上形成均匀的 CoO_x/Co₂C 层，且

Mn 还有效抑制 CO₂ 加氢过程中的颗粒聚集，因而大大提升了催化稳定性，在长达 1425 h 的长期催化反应中 Co@CoO_x/Co₂C 仍保持了稳定的催化性能。

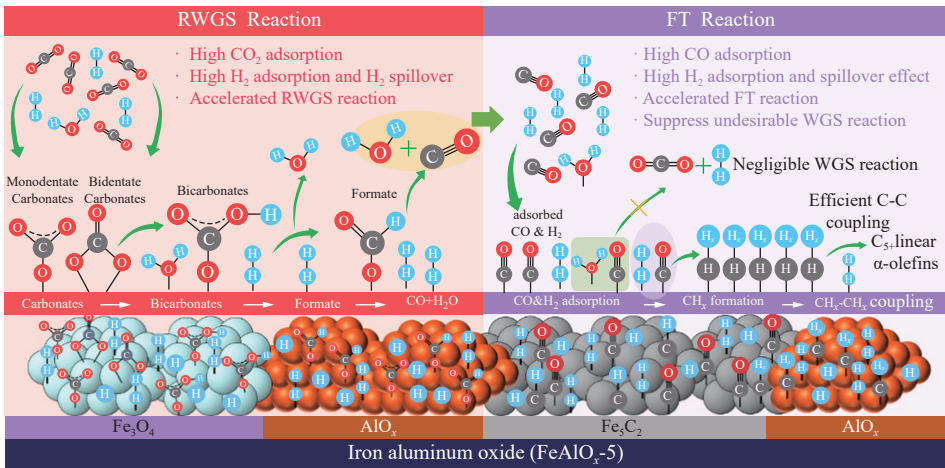
2.5 催化剂载体

将活性 Cu 和 Fe 等负载于各类基底是优化提升其催化性能的另一种重要方式。从试验和理论角度，载体可调控活性位点的分散性、稳定性和功能性。引入载体所形成的具有独特几何和电子结构的界面可作为潜在的活性位点，而金属与载体的相互作用会对催化活性和选择性产生重要影响^[79-80]。目前，应用于 CO₂ 加氢中的催化剂载体主要有金属氧化物 (ZnO、ZrO₂、Al₂O₃、CeO₂ 等) 和碳材料 (如碳纳米管等)。KATTEL 团队^[81] 结合原位试验和理论计算证明了 CO₂ 加氢制甲醇的商用

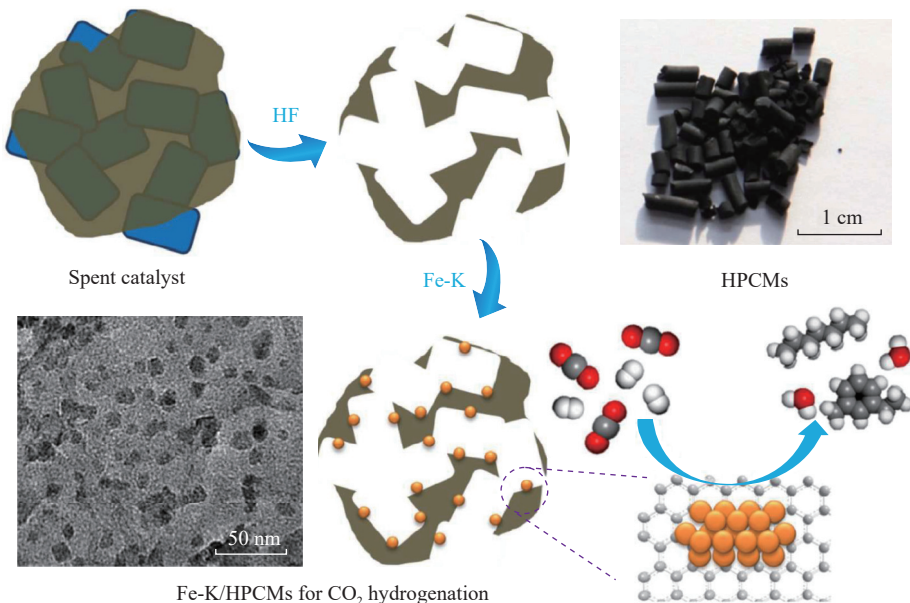
Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的活性位点为 Cu/ZnO 界面。与 CuZn 位点相比, Cu/ZnO 界面降低了中间体 *HCOO 和 *HCOOH 加氢的能垒, 从而促进通过甲酸中间体合成 CH₃OH。Kim 团队^[82] 报道了一种由近邻存在的 Fe₂O₃ 相和无定形 AlO_x 相组成的氧化铁铝 (FeAlO_x) 催化剂, 可实现 CO₂ 向 C₅₊ 碳氢化合物的直接转化。如图 7a 所示, 无定形 AlO_x 相一方面可增强对 CO₂ 和 H₂ 的吸附以及 H₂ 的溢出, 促进通过 RWGS 过程形成丰富的 CO 和 CH_x 中间体。另一方面, AlO_x 相还可为 C₂ ~ C₄ 烯烃的吸附提供有效的活性位点, 为后续 C—C 偶联生成链碳氢化合物提供平台, 从而提升对 C₅₊ 产物的选择性。在 Fe 基活性相和无定形 AlO_x 相的协同作用下, 在 330 °C、3.5 MPa、*n*(H₂)/*n*(CO₂)=1 和 WHSV 为 1 000 mL/(g · h) 的反应条件下, FeAlO_x 上 CO₂ 转化

率可达到 20.2%, C₅₊ 碳氢化合物的总体选择性高达 77.0%。在 CO₂ 加氢中, 载体还可调控活性金属的尺寸以及金属-载体间的相互作用, 进而影响金属的还原性和渗碳化, 进一步影响反应中 C₅₊ 产物的选择性^[83]。

除金属氧化物外, 具有高稳定性、适度的金属-载体相互作用、耐水性和优异的渗碳能力的碳材料也是 CO₂ 加氢制汽油催化剂的理想载体^[5]。例如 CHERNYAK 等^[85] 设计了负载于碳纳米管的 Fe 纳米催化剂 (Fe/CNT), 通过放电等离子烧结技术使得碳包覆的 Fe 嵌入碳纳米管的致密框架中。在 CO₂ 超临界条件 (350 °C, 8.5 MPa) 下 Fe/CNT 具有 5.5 mol/(g · s) 的高比活性, 同时对 C₅₊ 产物的选择性也达到 17%。Fe/CNT 的高活性主要归因于碳壳层对金属纳米颗粒的稳定作用以及碳纳米管于金



(a) FeAlO_x上的CO₂加氢反应机理



Fe-K/HPCMs for CO₂ hydrogenation

(b) HPCMs合成和Fe-K/HPCMs用于CO₂加氢制C₅₊产物的示意

图7 CO₂加氢制备液体产物中的金属氧化物和碳材料载体^[82,84]

Fig. 7 Metal oxides and carbon supports in CO₂ hydrogenation to liquid products^[82,84]

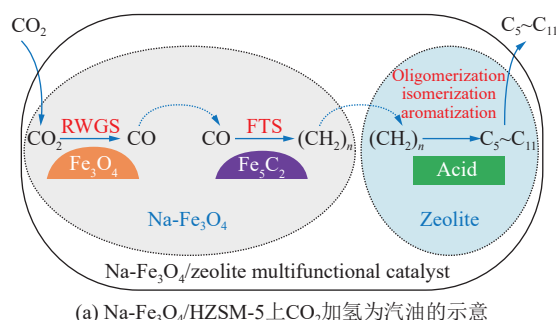
属间的强相互作用, 使得碳化和 CO₂ 活化的作用更强。与氧化物相比, 碳载体可防止形成不活泼的不可还原复合氧化物, 促进催化剂活化。LIU 等^[86] 利用 Fe-MIL-88B 金属有机框架 (MOFs) 作为碳源, 通过热分解法制备具有纳米结构 Fe 位点的碳材料, 在 400 °C、3 MPa 和 3 600 mL/(g·h) 条件下实现了 46% 的 CO₂ 转化率和 22% 的 C₅₊ 选择性。该团队还回收利用焦炭沉积的废沸石催化剂通过一步脱硅法合成分层多孔碳单片 (HPCMs)^[84]。所合成的碳具有可控形貌、高度的石墨化和多级多孔结构, 作为优质的 Fe-K 载体 (图 7b)。研究表明 HPCMs 可最大限度地减小纳米颗粒的尺寸, 增强 Fe-K 间的相互作用, 从而提高 CO₂ 加氢的催化性能。与负载在普通活性炭上的 F-K 催化剂 (F-K/AC) 相比, Fe-K/HPCMs 对 C₅₊ 产物的选择性达到 18.1%, 远高于 F-K/AC 的 0.3%。

2.6 多功能活性位点的构筑

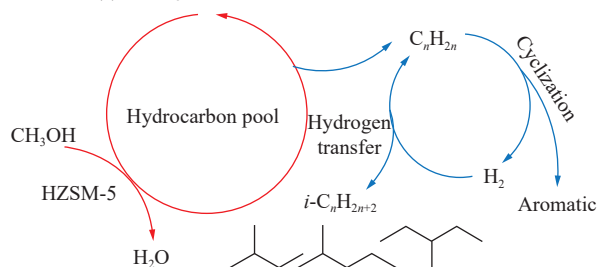
CO₂ 加氢制液体产物涉及到 CO₂ 活化、H₂ 解离、C—C 键偶联等复杂过程, 难以通过设计单一类型的活性位点同时满足这些过程, 尤其是汽油、航空煤油等长链碳氢化合物的合成。因此, 设计并构筑具有多功能活性位点的催化剂是提升 CO₂ 加氢性能的有效方式。将金属或金属氧化物材料与分子筛复合是被广泛应用于 CO₂ 加氢制高碳氢化合物中。在这些多功能催化剂中, 活性金属及其氧化物组分可将 CO₂ 活化转化为 CO/CH_x (如 Fe 和 Co 基催化剂) 或甲醇 (如 Cu、In 或 Zn 基催化剂) 中间产物, 分子筛则为 C—C 偶联提供活性酸性位点, 使得中间产物进一步转化为碳氢化合物产品。2003 年, EREÑA 等^[87] 将 Cr₂O₃/ZnO 和 ZSM-5 组合用于 CO₂ 加氢, 在 400 °C、4 MPa 和 60 h⁻¹ 的条件下实现了 45.0% 的 CO₂ 转化率和 53.9% 的 C₅₊ 产物选择性。功能分子筛基催化剂用于 CO₂ 加氢直接合成汽油领域在 2017 年取得重大突破, 大连化物所的 WEI 等^[88] 以及上海高等研究院的 GAO 团队^[89] 相继通过 RWGS-FTS 路径和甲醇路径分别实现了 CO₂ 直接合成汽油级碳氢化合物。

WEI 等^[88] 报道了一种稳定高效的 Na-Fe₃O₄/HZSM-5 催化剂, 可在工业相关条件下将 CO₂ 直接转化为汽油范围的碳氢化合物。Na-Fe₃O₄/HZSM-5 可提供 Fe₃O₄、Fe₅C₂ 和酸性位点实现串联催化。如图 8a 所示, 在 CO₂ 加氢过程中 Fe₃O₄ 位点首先通过 RWGS 过程将 CO₂ 还原成 CO, 然后通过 Fe₅C₂ 位点上的 FTS 将 CO 加氢至 α-烯烃。在 Fe 基催化剂上生成的烯烃中间体随后扩散到 HZSM-5 分子筛的酸性位点并发生低聚、异构和芳香化等酸化

反应, 从而选择性地形成汽油级异链烷烃和芳烃并最终从分子筛孔隙中扩散出来。通过多功能活性位点的协同作用, Na-Fe₃O₄/HZSM-5 在 CO₂ 转化率为 22% 时对汽油级碳氢化合物的选择性高达 78%。GAO 等^[89] 设计的 In₂O₃/HZSM-5 双催化剂也实现了催化 CO₂ 高选择性制备汽油级碳氢化合物, 在 CO₂ 转化率为 13.1% 时 C₅₊ 产物的选择性高达 78.6%, 而 CH₄ 选择性仅为 1%。此外, 与主要产物为烯烃和芳烃的 RWGS-FTS 过程不同的是, In₂O₃/HZSM-5 催化剂上所得的 C₅₊ 产物主要是具有高辛值的异链烷烃。进一步的机理研究表明 In₂O₃ 表面的氧空位活化 CO₂ 使其加氢生成甲醇, 甲醇继而在 HZSM-5 中遵循烃池机理发生 C—C 偶联反应, 生成以异链烷烃为主的汽油级碳氢化合物 (图 8b)。



(a) Na-Fe₃O₄/HZSM-5 上 CO₂ 加氢为汽油的示意



(b) In₂O₃/HZSM-5 通过烃池机制制备液体产物的示意

图 8 CO₂ 加氢制汽油的双功能分子筛催化剂^[88-89]

Fig. 8 Bifunctional molecular sieve catalysts for CO₂ hydrogenation to gasoline^[88-89]

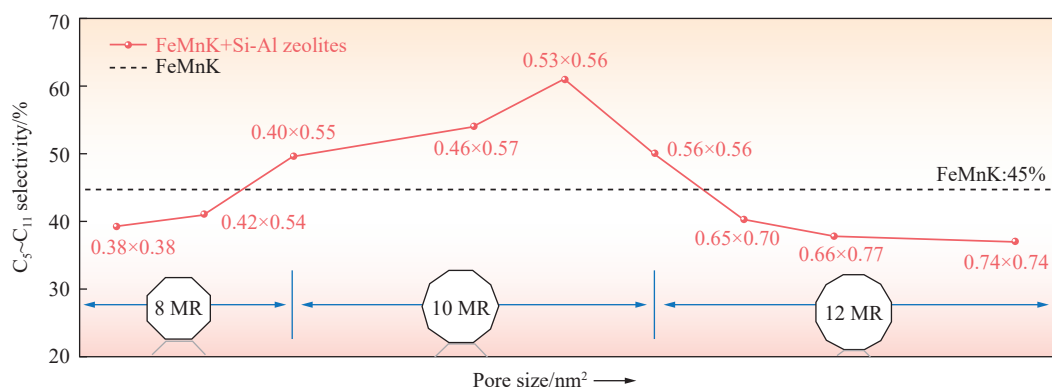
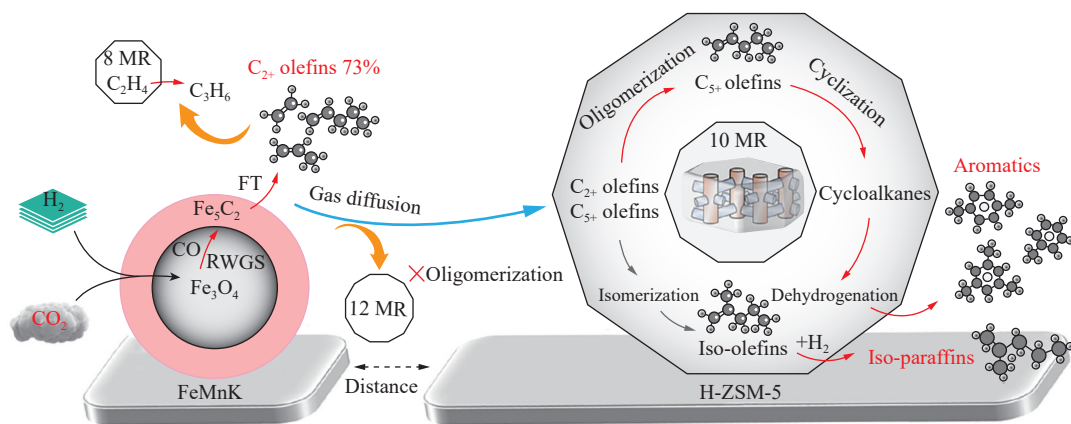
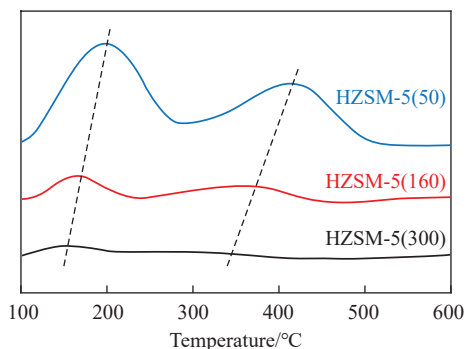
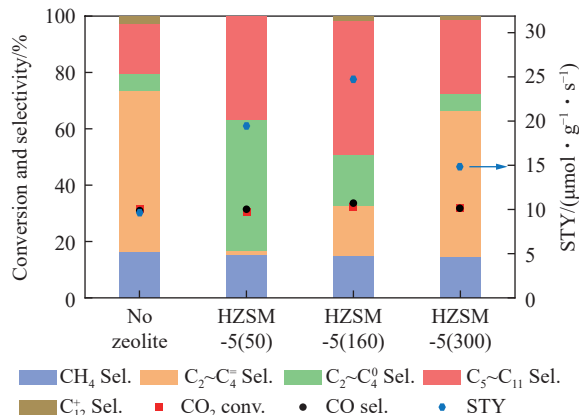
优化分子筛基催化剂的催化性能, 一方面, 可通过如前所述的引入助剂和载体等手段提升金属及其氧化物部分的催化活性。另一方面, 调控分子筛的孔隙结构以及酸性位点的密度/强度可有效提升催化剂对 C₅₊ 碳氢化合物的选择性。此外, 反应条件以及催化剂的组合方式等也极大影响 CO₂ 加氢的催化性能。

2.6.1 孔隙调控

分子筛通常由 TO₄ (T=Si、Al、P 等) 四面体共角构建而成, 具有规则的孔道、高比表面积、可调的 Si/Al 原子比以及高热稳定性^[90-91]。TO₄ 四面体通过不同方式连接形成八元环、十元环和十二元环

等不同的分子筛结构。分子筛的形貌和孔隙结构对产物的形成和分布有重要影响。LI等^[4]将FeMnK催化剂与系列分子筛复合作为串联催化剂用于CO₂加氢制汽油,所得C₅₊产物的分布主要取决于分子筛的拓扑结构尤其是其微孔尺寸。C₅~C₁₁碳氢化合物的选择性与分子筛孔径之间呈火山型曲线关系(图9a)。机理研究表明CO₂首先在FeMnK部分转化为C₂₊烯烃,C₂₊烯烃随后扩散至10元环分子筛并在其上的酸性位点发生低聚反应生成C₅₊烯烃,这些烯烃可通过环化和脱氢进一步转化

为芳烃或通过异构化进一步转化为异链烯烃(图9b)。八元环微孔的分子筛可转化C₂H₄,但由于孔径限制只有C₃H₆的选择性得到提高,而十二元环的大孔径分子筛由于对C₂₊烯烃的低聚能力不足略微降低了C₅₊产物的选择性。除孔径外,分子筛孔道的长短也会影响产物选择性和催化稳定性。LI等^[93]可控合成了沿b轴方向具有不同厚度(2 nm~2 μm)的HZSM-5纳米片并将其与In₂O₃/ZrO₂组合用于CO₂加氢制汽油。厚度为20 nm的In₂O₃/ZrO₂/HZSM-5在相同反应条件下对C₅₊碳氢化合物具有

(a) C₅~C₁₁选择性随孔径的变化(b) FeMnK/分子筛催化剂上的CO₂加氢反应机理(c) NH₃-TPD谱图(d) 具有不同酸性的Fe/C/HZSM-5的CO₂加氢性能图9 分子筛孔径和酸性对CO₂加氢制汽油催化性能的影响^[4,92]Fig. 9 Influence of the pore size and acidity of molecular sieve on the catalytic performance towards CO₂ hydrogenation to gasoline^[4,92]

最高的选择性,且在连续反应 150 h 后也没有失活现象。这是由于它具有适当的孔道长度,既可以为小分子聚合提供足够的活性位点和停留时间而促进 C₅₊ 碳氢化合物的生成,同时防止长链碳氢化合物在酸性位点上裂解产生积碳。

2.6.2 酸性位点调控

分子筛的酸性位点一般被认为是 Brønste 酸性位点 (BAS),与其框架中 Si 原子被 Al 原子取代有关, BAS 的密度随着 Al 含量的提升而增大^[91]。分子筛的 BAS 在低聚、异构、环化和烷基化过程中起关键作用,可促进 CO₂ 加氢生成正链烷烃、异链烷烃、烯烃和芳烃等。JIN 团队^[92] 将具有不同 SiO₂/Al₂O₃ 比的 HZSM-5 分子筛与 Fe/C 催化剂结合并研究了酸性对 C₅₊ 产物选择性的影响。NH₃-TPD 结果表明随着 SiO₂/Al₂O₃ 比的增加归属为弱酸位点和强酸位点的吸附峰的强度下降, HZM-5 中酸性位点密度减小 (图 9c)。SiO₂/Al₂O₃ 比为 160 的 Fe/C/HZSM-5(160) 催化剂取得了最高的 C₅₊ 产物选择性,这是由于它具有适当数量的酸性位点用于轻质烯烃的转化 (图 9d)。HZSM-5(50) 的强酸性会导致长链烃过度裂解为 C₁ ~ C₄ 产物,而 HZSM-5(300) 的弱酸性则不利于轻烯烃的低聚、异构和芳构化,因此不利于汽油的选择性生成。CO₂ 加氢制备汽油反应中 C₅₊ 选择性和分子筛酸性位点间的这种火山型曲线关系也被 ZHANG 团队证实^[94]。设计具有适当 BAS 密度和强度的分子筛可大幅提升 CO₂ 加氢的催化活性和目标产物选择性。

2.7 活性中心距离调控

多功能级联反应催化剂中活性位点间的相互作用也会影响 CO₂ 的转化。

对常用于制备汽油、航空煤油等高碳液体产物的双功能分子筛催化剂,金属或氧化物和分子筛两组分之间的距离和界面会显著影响反应过程中中间体的迁移和转化,导致分子筛上不同程度的二次反应和产物分布^[95-96]。如在 2.6 节提到的 Na-Fe₃O₄/HZSM-5 催化剂,粉末混合 Na-Fe₃O₄ 和 HZSM-5 的方式使 CO₂ 转化率明显下降而 CH₄ 选择性大幅升高,这是由于 Fe 基位点与分子筛间距离过近而使分子筛的酸性位点毒化了 Fe₃O₄ 表面 Na 诱导的碱性位点,导致 Fe₃O₄ 的表面碱性和渗碳度降低^[88]。当 Na-Fe₃O₄ 和 HZSM-5 通过颗粒混合的方式组合在一起时, Fe₃O₄ 部分和分子筛酸性位点之间的距离增大,在 Fe 基位点上形成的烯烃中间体扩散到分子筛上并立即发生低聚、异构和芳香化反应,从而在 CO₂ 转化率为 34% 时表现出 73% 的最高的 C₅ ~ C₁₁ 选择性 (图 10a)。对于在 Na-Fe₃O₄ 下填

充 HZSM-5 并用薄层石英砂隔开的双床层填充方式, Fe 基位点和酸性位点之间的距离更大,对 CO₂ 转化率无明显影响,而使 C₅ ~ C₁₁ 选择性略微降低至 67%。此外, C₅₊ 产物的组成也取决于催化剂的组合方式。如图 10b 所示,颗粒混合方式倾向于生成芳烃而在双床层填充方式下则产生更多的异链烷烃。而 WANG 等^[97] 则制备了更高邻近程度的 Fe-Zn-Zr@HZSM-5 核壳结构催化剂用于 CO₂ 加氢制汽油。当采用双床层填充方式时,碳氢化合物选择性仅为 33.7% 而 CO 选择性高达 66.3%,这是由于 HZSM-5 分子筛与 Fe-Zn-Zr 距离过大而缺乏热动力。采用的核壳组装方式将 Fe-Zn-Zr 颗粒与 HZSM-5 包覆在一起后会使汽油和汽油中 C₅₊ 异构烷烃的选择性明显提高,而 C₂ ~ C₄ 碳氢化合物和芳烃的选择性降低。这是因为 HZSM-5 上酸性位点密度降低和 HZSM-5 壳层的限制作用,导致烯烃的加氢、环化和芳香化作用减弱 (图 10c)。调控催化剂的组合方式使金属或其氧化物部分与分子筛酸性位点间有适当的距离才可稳定且高效催化 CO₂ 氢制备液体产物。

而当活性中心的距离进一步减小至原子尺度时,即对常用于甲醇合成的原子级分散的催化剂,活性金属位点间的距离通常会影响活性位点间的相互作用进而影响 CO₂ 加氢反应的产物分布。一般地,原子级分散催化剂中金属的负载量较低,活性单原子间的距离很远。而提升单原子催化剂的负载量同时保持其原子级形式的分散可以减小单原子位点间的距离,使相邻的活性位点之间产生协同的相互作用,调节孤立原子中心的固有结构,从而优化反应物和中间产物的结合,调控催化反应的活性和选择性。例如在 Pt 原子取代 MoS₂ 纳米片的 Mo 原子制得的 Pt/MoS₂ 催化剂中,在保持 Pt 原子分散性的前提下,通过将 Pt 的负载量由 0.2% 提高到 7.5%,实现了相邻 Pt 单原子之间的相互作用 (图 10d)^[98]。系列原位试验以及 DFT 计算证明 CO₂ 加氢在孤立 (Pt₁/MoS₂) 和邻近 (Pt₂/MoS₂) 的 Pt 单原子上具有不同的反应路径。如图 10e 所示,对于孤立的 Pt 单原子,CO₂ 不经历甲酸中间体而直接通过 “CO₂ → COOH* → C(OH)₂* → CH(OH)₂* → CHOH* → CH₂OH* → CH₃OH” 路径转化为甲醇。而近邻 Pt 单原子间的协同作用改变了加氢路径,使 CO₂ 先转化为 HCOOH, HCOOH 进一步加氢生成甲醇 (图 10f)。因此,孤立的 Pt 单原子有利于将 CO₂ 选择性转化为甲醇而不生成甲酸,而相邻的 Pt 原子则可将 CO₂ 逐步加氢为甲酸和甲醇。

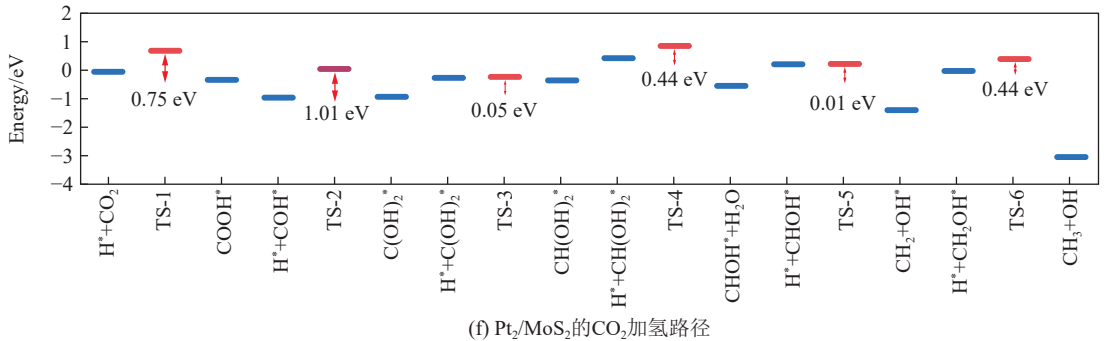
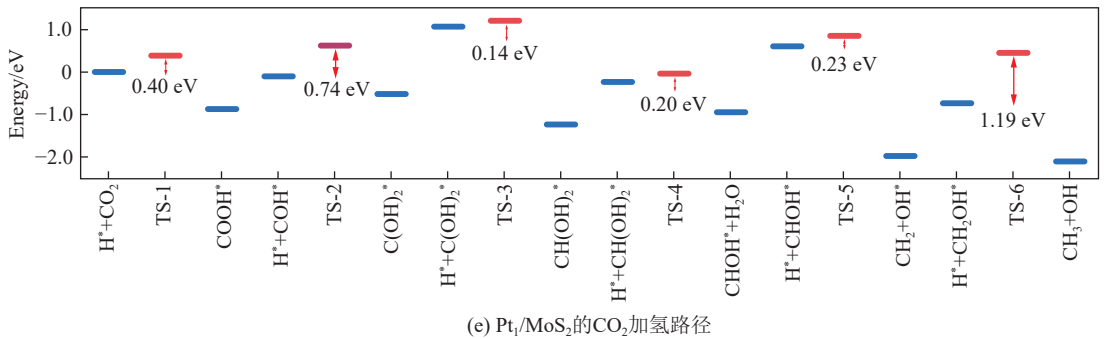
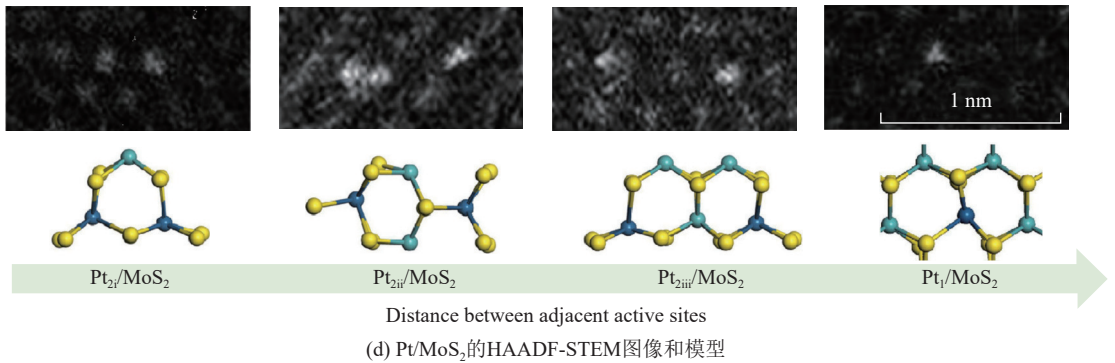
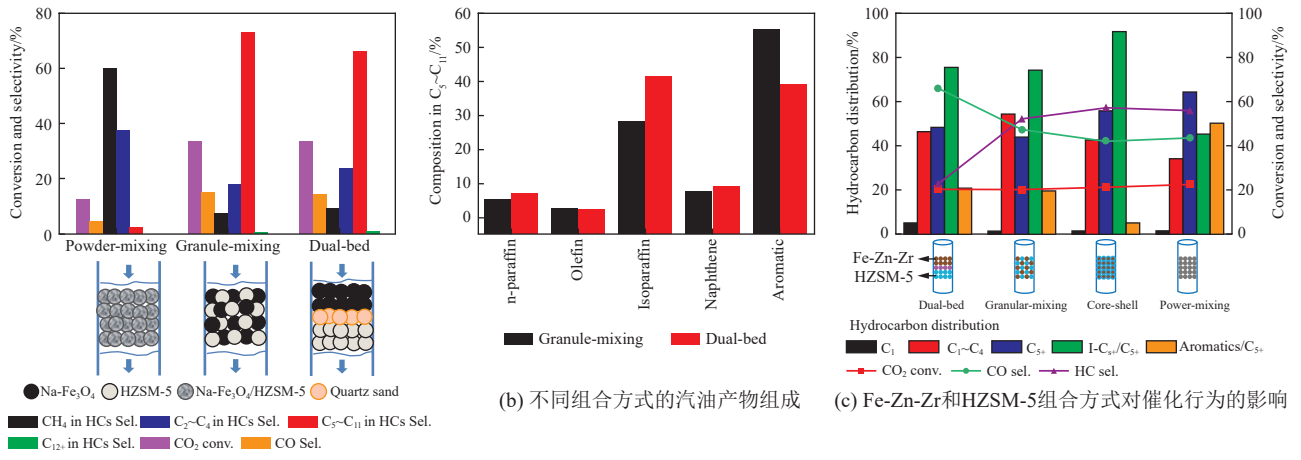


图 10 CO₂加氢制液体产物中催化剂活性位点的距离效应^[88,97-98]

Fig. 10 Distance effect of active sites in catalysts during CO₂ hydrogenation to liquid products^[88,97-98]

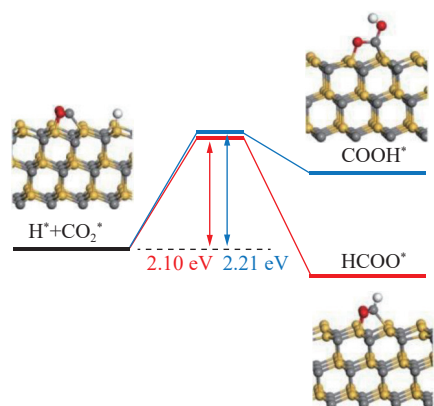
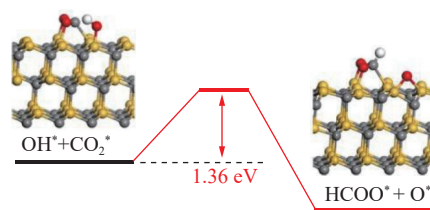
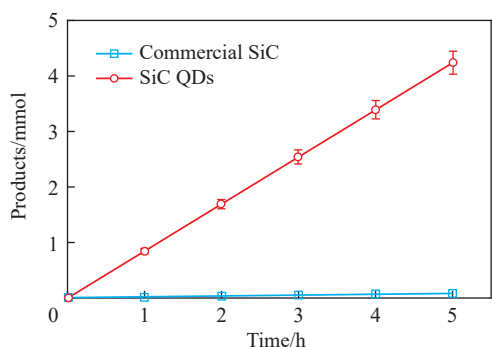
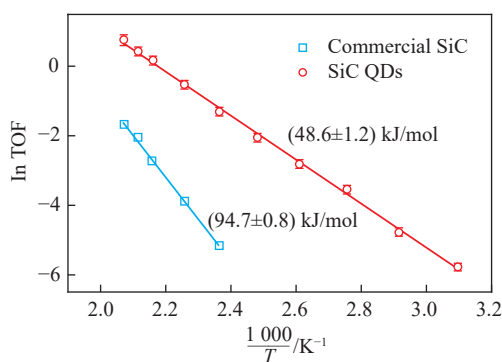
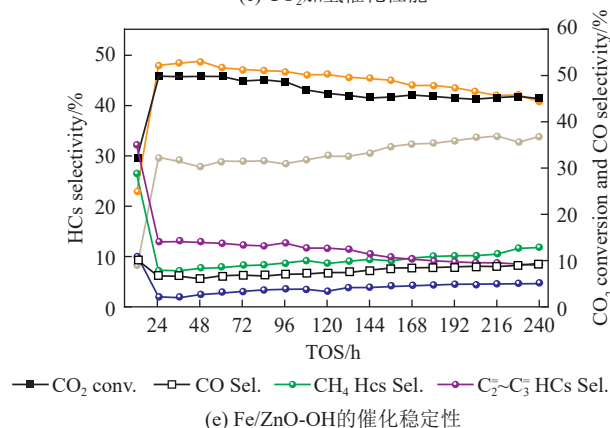
2.8 表面基团修饰

对催化剂进行表面基团修饰以提升其催化性能在近年来也引起越来越广泛的研究与讨论。例如亲水的SiC量子点的表面羟基可直接参与CO₂加氢反应，羟基中的H原子与CO₂结合形成HCOO*作为

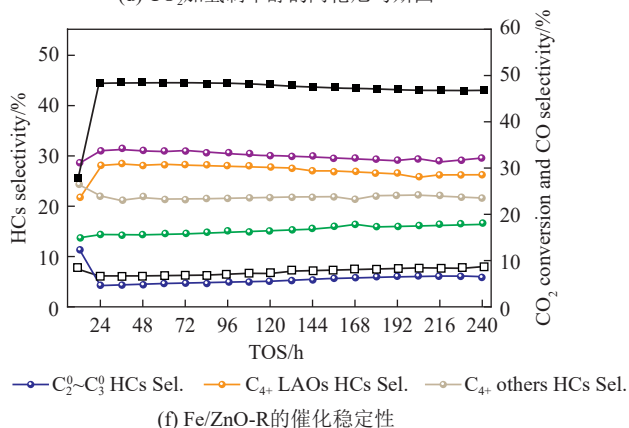
中间产物^[99]。这种独特的反应路径降低了生成HCOO*的能垒，促进了CO₂的活化(图11a和图11b)。在CO₂加氢转化为甲醇的过程中，SiC量子点表现出比商用SiC更高的催化活性和更低的甲醇活化能(图12c和图12d)。WANG等^[102]

通过 DFT 计算研究了掺杂 Cu 单原子的 Pd(111) (Cu₁/Pd(111)) 表面引入亚胺基团对 CO₂ 加氢制 CH₃OH 的影响。结果表明 Cu 单原子增强了 CO₂ 的吸附并促进了亚胺基团的稳定性, 而亚胺基团能够调节活性位点的电子性质促进电子向 CO₂ 的转移。二者的协同作用提高了催化剂 CO₂ 加氢制 CH₃OH 的活性。在 CO₂ 加氢制高碳烃中, 不同基团的修饰对产物选择性和催化稳定性均有影响。例如羟基 (Fe/ZnO-OH) 和烷基 (Fe/ZnO-R) 修饰后的 Fe/ZnO 催化剂由于对 CO₂ 吸附的增强而均表现出比未修饰的 Fe/ZnO 催化剂更高的 CO₂ 转化率^[100]。具有亲水表面的 Fe/ZnO-OH 促进了 Fe₅C₂

相以及 C—C 偶联中间体 CH_x 物种的形成, 从而提高了 C₄₊ 产物的选择性。而烷基修饰则通过稳定活性 FeC_x 相和形成有利于抑制二次加氢的石墨碳来延缓活性下降, 提升催化稳定性 (图 11e 和图 11f)。然而烷基基团抑制了链增长能力较低的 Fe₃C 相向链增长能力较高的 Fe₅C₂ 相的渗碳, 导致生成更多的 C₂~C₃ 低碳烯烃。除催化剂本身修饰的基团外, 反应过程中原位生成的基团也可优化提升 CO₂ 加氢性能。例如向 Co 纳米片中引入 N 原子形成 Co₄N 催化剂, 在 H₂ 气氛下, 解离的 H 原子自发渗透到 Co₄N 晶格中在催化剂表面形成了活性的 Co₄NH_x 相 (图 12a)。在 CO₂ 加氢过程中, Co₄NH_x 中的酰

(a) 吸附的H原子加入CO₂*的步骤(b) —OH中的H原子加入CO₂*的步骤(c) CO₂加氢催化性能(d) CO₂加氢制甲醇的阿伦尼乌斯图

(e) Fe/ZnO-OH的催化稳定性



(f) Fe/ZnO-R的催化稳定性

图 11 表面基团对 CO₂ 加氢制液体产物的影响^[99-100]Fig. 11 Effect of surface groups on CO₂ hydrogenation to liquid products^[99-100]

胺基氢原子可直接攻击 CO_2 中的 C 原子从而形成 HCOO^* 中间体,有效降低了 CO_2 活化和加氢的温度,有效提升了 CO_2 加氢的催化活性(图 12b)。原位吸附的 H^* 和 HCOO^* 等中间物种也会影响

Co 原子的电子特性(图 12c)。这种催化过程中原位形成的集团中的氢原子直接参与的 CO_2 加氢反应与金属表面键合的 H 原子参与的加氢过程不同,往往会优化催化活性和选择性。

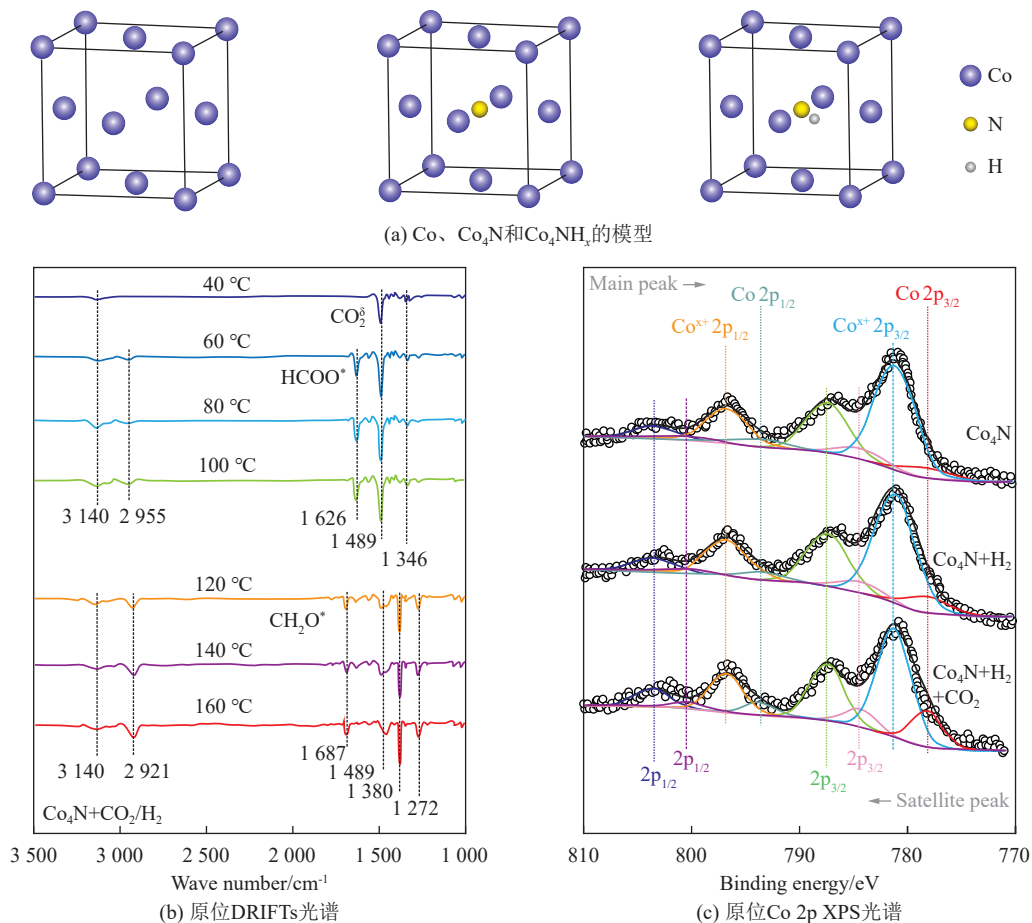


图 12 CO_2 加氢制甲醇中表面基团的原位生成^[101]

Fig. 12 In situ generation of surface groups during CO_2 hydrogenation to methanol^[101]

2.9 疏水改性

在 CO_2 加氢制备甲醇、汽油等液体产物的过程中往往会产生大量水。水会使催化剂中纳米颗粒团聚和氧化,从而导致催化剂失活^[103]。此外,水的大量生成也会抑制 CO_2 向液体燃料的有效转化^[17]。对催化剂进行疏水改性且将水移除是提升目标产物产率和催化剂稳定性的有效手段。LI 等^[104]通过将 NaA 分子筛晶体组装成连续、无缺陷的分离膜,通过这种 Na^+ 调控的水传导纳米通道实现反应过程中原位高效脱水,大幅提升了 CO_2 转化率以及甲醇产率。FeMn@Si 核壳催化剂的疏水外壳在反应过程中保护了碳化铁核心使其免受水的氧化,同时缩短了水在催化剂表面的停留时间,抑制与水有关的副反应的发生^[105]。近期, WANG 团队^[106]用硬脂酸对 Cu/ZnO 催化剂进行疏水处理用于 CO_2 加氢制甲醇。疏水处理有利于反应过程中的快速脱水,降低

活性位点的水分子浓度,从而提高了甲醇选择性。此外,疏水处理也有效防止了水导致的失活问题,催化剂在 100 h 的连续反应后催化活性无明显下降。

3 总结与展望

通过 CO_2 加氢制备液体产物具有化石能源绿色转化和温室气体利用的综合功能,是缓解环境问题和实现碳中和的一条前景广阔的途径。尽管近年来 CO_2 加氢制液体产品的技术发展迅速,但仍存在单程转化率低、CO 等副产物选择性高、易失活等关键问题,限制了其在工业催化领域的大规模应用。针对上述问题,本文提出了 CO_2 加氢制液体产品的发展前景如下:

1) 催化剂的精细设计和催化性能的优化提升。 CO_2 加氢制备液体产物存在产物单程产率低的问题。热力学极限限制 CO_2 的最大转化率,而受限于

不可避免的 RWGS、C—C 偶联能垒高等问题, CO 以及轻质碳氢化合物副产物的选择性都非常高。此外, 尽管原子级分散催化剂对 CO₂ 加氢表现出显著活性和优异的选择性, 然而由于孤立原子的表面能很高, 原子级分散催化剂在 CO₂ 加氢的高温高压反应条件下容易发生烧结聚集而失活, 导致 CO₂ 转化率和理想的产品选择性降低。反应过程中焦炭和水的生成也容易毒化双组分催化剂中的分子筛使其迅速失活, 成为 CO₂ 加氢工艺的一大挑战。要进一步提升 CO₂ 加氢制液体产物的性能, 需针对不同的催化剂失活方式采用不同的方法优化催化稳定性。合理设计和精准制备具有明确结构的新型催化剂非常重要, 需要调控催化剂组成和表面结构工程以及调节双功能活性位点, 使 CO₂ 活化和后续碳链增长的过程耦合并协同进行。例如“纳米岛”型结构已被证明是稳定原子级分散的催化剂的有效手段^[107]。将金属原子限制在氧化物团簇上, 而氧化物纳米团簇分散并固定于高表面积载体, 活性金属原子在“纳米岛”内移动但不会跨“岛”团聚, 从而实现活性位点的动态限域稳定。这种使用功能性纳米岛限制原子分散的金属来提升催化稳定性的策略具有普适性, 通过选择特定材料的载体、“纳米岛”和活性金属原子, 未来可潜在应用于原子级分散的高效 CO₂ 加氢催化剂的设计和制备。

2) 原子分子层面的催化机制研究。一方面, 由于 C₅₊ 产物合成过程的复杂性, C—O 或 C—H 键活化和 C—C 键偶联等基本机制和催化剂的作用机理等仍存在争议。另一方面, 目前应用广泛的双组分催化剂的催化活性和选择性高度依赖于金属氧化物和分子筛的整合方式, 而两种催化组分之间的邻近关系对催化性能的影响仍存在争议。因此, 应开发简便的合成技术以精确控制不同催化位点之间的距离, 并借助高灵敏度的原位光谱表征技术(如同步辐射原位 XPS 技术、高时间分辨 X 射线吸收光谱技术等), 共同研究 CO₂ 加氢反应中的 CO₂ 吸附/活化、C—C 键偶联以及高碳产物定向转化机制, 为串联催化中的邻近效应提出准确的描述符。此外, 还可将 DFT 计算、微观动力学模拟等理论结果、CO₂ 催化加氢的试验结果和原位表征结果关联, 深化催化机理认识, 建立催化剂结构和催化性能间的构效关系, 指导催化剂的设计。

3) 工艺条件优化。工艺参数优化。温度、压强、空速等反应条件对 CO₂ 加氢制备液体产物的影响显著且复杂^[5,108]。较高的 H₂ 用量有利于 CO₂ 的转化并有效地抑制 CO 的形成, 但易导致甲烷的生成而不利于目标产物的合成^[109]。CO₂ 加氢生成高碳

液体产物的过程涉及多步级联反应, 不同反应的最佳温度可能不同, 因此选择合适的反应温度使多步反应达到良好的匹配是提高时提升 CO₂ 加氢生成反应性能的关键^[110]。升高反应温度可提升 CO₂ 的转化率, 但过高的温度容易导致甲烷化和高碳烃的裂化而使 C₅₊ 产物产率降低^[94]。适当提升反应压力可同时提高 CO₂ 转化率和 C₅₊ 碳氢化合物的选择性^[5,109]。空速的提升会使原料气和催化剂之间的接触时间缩短, CO₂ 转化率通常会降低。而由于形成不同中间产物并依次转化为具有不同碳数碳氢化合物所需的接触时间不同, 空速对不同产物选择性的影响不尽相同。针对不同的反应体系选择合适的反应条件对 CO₂ 加氢工艺至关重要。

4) 反应器的设计。除了合理设计高性能的催化剂外, 反应器的设计和创新在 CO₂ 加氢中也具有重要的实际意义。管式沸水反应器和串联绝热反应器等被成功设计并用于工业合成甲醇^[28]。而对于汽油和航空煤油等高碳液体燃料的工业合成, 尽管在单反应器系统中直接转化 CO₂ 因其高效性而更受青睐, 但在实际应用中仍面临反应器容量有限、不同反应阶段的最佳条件不一致等问题。从化学工程角度, 设计多级反应器是一种优化催化过程有效手段。多级反应器一般由用于将 CO₂ 转化为 CO 或甲醇等中间产物的反应器和其他用于进一步转化为目标产物的相连反应器组成, 有利于突破 CO₂ 转化的热力学和动力学限制, 提升 CO₂ 的单程转化率。此外, 使用多级反应器还可以去除原位形成的水, 不仅可以降低反应器中的蒸汽分压以改变反应平衡并进一步促进目标产物的合成, 还可提升催化剂的稳定性, 便于工业领域生产的连续和长期运行。

5) 成本问题。经济性不足也是制约 CO₂ 加氢技术实际应用的一大问题。CO₂ 加氢制液体产物的工业化应用很大程度取决于其成本, 其中包括原料成本和能耗。原料成本主要是 H₂ 的使用, 可持续且低成本 H₂ 供应是 CO₂ 加氢战略的瓶颈。电解水是一种生产 H₂ 简便且可持续的策略, 然而存在产量低、能量效率低、成本高等问题。降低电解水的 H₂ 生产成本对 CO₂ 加氢的工业化进程具有推动作用。能耗成本则主要取决于反应的工艺条件。而工艺开发也需要考虑反应中的能源成本, 在温和条件下实现 CO₂ 向液体产物的高效转化有利于其实现大规模的工业应用。

参考文献 (References):

- [1] HEPBURN C, ADLEN E, BEDDINGTON J, et al. The technological and economic prospects for CO₂ utilization and

- removal[J]. *Nature*, 2019, 575(7781): 87–97.
- [2] 黄杰,艾培培,郭立升,等.铁基催化剂用于二氧化碳加氢制备高碳烯烃的研究进展 [J/OL].*洁净煤技术*, 1–16(2023–12–14)[2024–12–16]. <https://doi.org/10.13226/j.issn.1006-6772.CN23083001>.
- HUANG Jie, AI Peipei, GUO Lisheng, et al. Recent progress about the development of iron-based catalysts for CO₂ hydrogenation to higher olefins[J]. *Clean Coal Technology*, 1–16 (2023–12–14)[2024–12–16]. <https://doi.org/10.13226/j.issn.1006-6772.CN23083001>.
- [3] TACKETT B M, GOMEZ E, CHEN J G. Net reduction of CO₂ via its thermocatalytic and electrocatalytic transformation reactions in standard and hybrid processes[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2: 381–386.
- [4] LI Y B, ZENG L, PANG G, et al. Direct conversion of carbon dioxide into liquid fuels and chemicals by coupling green hydrogen at high temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 324: 122299.
- [5] WEI J, YAO R W, HAN Y, et al. Towards the development of the emerging process of CO₂ heterogeneous hydrogenation into high-value unsaturated heavy hydrocarbons[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(19): 10764–10805.
- [6] WANG W H, ZENG C Y, TSUBAKI N. Recent advancements and perspectives of the CO₂ hydrogenation reaction[J]. *Green Carbon*, 2023, 1(2): 133–145.
- [7] GUO L S, SUN J, GE Q J, et al. Recent advances in direct catalytic hydrogenation of carbon dioxide to valuable C₂₊ hydrocarbons[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(46): 23244–23262.
- [8] ZHOU W, CHENG K, KANG J C, et al. New horizon in C1 chemistry: breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of CO₂ into hydrocarbon chemicals and fuels[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(12): 3193–3228.
- [9] WANG Y, SUN J, TSUBAKI N. Clever nanomaterials fabrication techniques encounter sustainable C1 catalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2023, 56(17): 2341–2353.
- [10] WANG M L, LUO L, WANG C H, et al. Heterogeneous catalysts toward CO₂ hydrogenation for sustainable carbon cycle[J]. *Accounts of Materials Research*, 2022, 3(6): 565–571.
- [11] WANG C, FU Q, CHANG Z S, et al. Investigation on the products distribution, reaction pathway, and discharge mechanism of low-pressure CO₂ discharge by employing a 1D simulation model[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2021, 18(6): 2000228.
- [12] HU J L, BROOKS K P, HOLLADAY J D, et al. Catalyst development for microchannel reactors for Martian in situ propellant production[J]. *Catalysis Today*, 2007, 125(1–2): 103–110.
- [13] NGUYEN D, LE L Q, PAN Z H, et al. Making fuel on Mars: methane synthesis from Martian-derived CO₂ and H₂O using a Sabatier electrolyzer based on proton-conducting ceramics[J]. *ECS Meeting Abstracts*, 2019, 2(57): 2443.
- [14] ZHENG T T, ZHANG M L, WU L H, et al. Upcycling CO₂ into energy-rich long-chain compounds via electrochemical and metabolic engineering[J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5: 388–396.
- [15] BATALHA N, DOMAGAL-GOLDMAN S D, RAMIREZ R, et al. Testing the early Mars H₂–CO₂ greenhouse hypothesis with a 1-D photochemical model[J]. *Icarus*, 2015, 258: 337–349.
- [16] KONG T T, JIANG Y W, XIONG Y J. Photocatalytic CO₂ conversion: What can we learn from conventional CO_x hydrogenation?[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(18): 6579–6591.
- [17] TSUBAKI N, WANG Y, YANG G H, et al. Rational design of novel reaction pathways and tailor-made catalysts for value-added chemicals synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2023, 96(3): 291–302.
- [18] SÁNCHEZ O G, BIRDJA Y Y, BULUT M, et al. Recent advances in industrial CO₂ electroreduction[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2019, 16: 47–56.
- [19] WANG D, XIE Z H, POROSOFF M D, et al. Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to produce olefins and aromatics[J]. *Chem*, 2021, 7(9): 2277–2311.
- [20] YE R P, DING J, GONG W B, et al. CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 5698.
- [21] BORETTI A. Carbon dioxide hydrogenation for sustainable energy storage[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 58: 1386–1395.
- [22] RA E C, KIM K Y, KIM E H, et al. Recycling carbon dioxide through catalytic hydrogenation: recent key developments and perspectives[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(19): 11318–11345.
- [23] LI T, JIA D D, ZHOU S L, et al. Review on recent advances in supported metal catalysts for synthesis of high energy density fuels[J]. *Fuel*, 2024, 373: 132329.
- [24] GAO P, ZHANG L N, LI S G, et al. Novel heterogeneous catalysts for CO₂ hydrogenation to liquid fuels[J]. *ACS Central Science*, 2020, 6(10): 1657–1670.
- [25] MANDAL S C, DAS A, ROY D, et al. Developments of the heterogeneous and homogeneous CO₂ hydrogenation to value-added C₂₊-based hydrocarbons and oxygenated products[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 471: 214737.
- [26] OREGI J I, WEI J, GE Q J, et al. Spinel-structured nanocatalysts: New opportunities for CO₂ hydrogenation to value-added chemicals[J]. *Nano Today*, 2023, 51: 101914.
- [27] CHENG K, LI Y B, KANG J C, et al. Selectivity control by relay catalysis in CO and CO₂ hydrogenation to multicarbon compounds[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2024, 57(5): 714–725.
- [28] ZHONG J W, YANG X F, WU Z L, et al. State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(5): 1385–1413.
- [29] 林海周, 罗志斌, 裴爱国, 等. 二氧化碳与氢合成甲醇技术和产业化进展 [J]. *南方能源建设*, 2020, 7(2): 14–19.
- LIN Haizhou, LUO Zhibin, PEI Aiguo, et al. Technology and industrialization progress on methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen[J]. *Southern Energy Construction*, 2020, 7(2): 14–19.

- [30] CUI L R, LIU C, YAO B Z, et al. A review of catalytic hydrogenation of carbon dioxide: from waste to hydrocarbons[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 1037997.
- [31] LI W H, WANG H Z, JIANG X, et al. A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(14): 7651–7669.
- [32] 王晓星, 段永鸿, 张俊峰, 等. 串联催化剂上 CO₂ 催化转化制备高附加值烃类研究进展 [J]. *燃料化学学报*, 2022, 50(5): 538–563.
- WANG Xiaoxing, DUAN Yonghong, ZHANG Junfeng, et al. Catalytic conversion of CO₂ into high value-added hydrocarbons over tandem catalyst[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2022, 50(5): 538–563.
- [33] FERNÁNDEZ-TORRES M J, DEDNAM W, CABALLERO J A. Economic and environmental assessment of directly converting CO₂ into a gasoline fuel[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 252: 115115.
- [34] SCARFIELLO C, SOULANTICA K, CAYEZ S, et al. Modified Co/TiO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation to fuels[J]. *Journal of Catalysis*, 2023, 428: 115202.
- [35] ZHAI P, LI Y W, WANG M, et al. Development of direct conversion of syngas to unsaturated hydrocarbons based on Fischer-Tropsch route[J]. *Chem*, 2021, 7(11): 3027–3051.
- [36] AHMED H E, RASHED A E, EL-KHOULY M E, et al. Green approach for sustainable production of paraffin fuel from CO₂ hydrogenation on Fe-MOF catalyst[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 111071.
- [37] WEI Q H, LI H J, LIU G G, et al. Metal 3D printing technology for functional integration of catalytic system[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 4098.
- [38] WANG K Z, LI Z Q, GAO X H, et al. Novel heterogeneous Fe-based catalysts for carbon dioxide hydrogenation to long chain α -olefins—a review[J]. *Environmental Research*, 2024, 242: 117715.
- [39] DE SMIT E, CINQUINI F, BEALE A M, et al. Stability and reactivity of ϵ - χ - θ iron carbide catalyst phases in Fischer-Tropsch synthesis: Controlling μ_C [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(42): 14928–14941.
- [40] 赵华博, 马丁. χ -Fe₅C₂: 结构, 合成与催化性质调控 [J]. *物理化学学报*, 2020, 36(1): 32–41.
- ZHAO Huabo, MA Ding. χ -Fe₅C₂: Structure, synthesis, and tuning of catalytic properties[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020, 36(1): 32–41.
- [41] WU W L, LUO J H, ZHAO J K, et al. Facet sensitivity of iron carbides in Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 6108.
- [42] PAN X L, JIAO F, MIAO D Y, et al. Oxide-zeolite-based composite catalyst concept that enables syngas chemistry beyond Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(11): 6588–6609.
- [43] GAO X H, ATCHIMARUNGSRI T, MA Q X, et al. Realizing efficient carbon dioxide hydrogenation to liquid hydrocarbons by tandem catalysis design[J]. *EnergyChem*, 2020, 2(4): 100038.
- [44] ZHOU Z X, GAO P. Direct carbon dioxide hydrogenation to produce bulk chemicals and liquid fuels *via* heterogeneous catalysis[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(8): 2045–2056.
- [45] YE R P, LIN L, LI Q H, et al. Recent progress in improving the stability of copper-based catalysts for hydrogenation of carbon-oxygen bonds[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(14): 3428–3449.
- [46] ETIM U J, SONG Y B, ZHONG Z Y. Improving the Cu/ZnO-based catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol, and the use of methanol As a renewable energy storage media[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2020, 8: 545431.
- [47] 刘惠斌. 应对汽油质量升级的生产技术措施探讨 [J]. *石油石化绿色低碳*, 2024, 9(3): 78–82.
- LIU Huibin. Exploration of production technology measures for dealing with gasoline quality upgrade[J]. *Green Petroleum & Petrochemicals*, 2024, 9(3): 78–82.
- [48] 张启森. 汽油生产工艺技术探讨 [J]. *石化技术*, 2019, 26(10): 266, 272.
- [49] ARSLAN M T, TIAN G, ALI B, et al. Highly selective conversion of CO₂ or CO into precursors for kerosene-based aviation fuel *via* an aldol-aromatic mechanism[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(3): 2023–2033.
- [50] 王慧琴, 段永亮, 张静, 等. 航空煤油生产技术发展现状 [J]. *合成材料老化与应用*, 2021, 50(1): 128–132.
- WANG Huiqin, DUAN Yongliang, ZHANG Jing, et al. The development status of the production techniques of the aviation kerosene[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2021, 50(1): 128–132.
- [51] PARK H, CHAE H J, SUH Y W, et al. Techno-economic analysis and CO₂ emissions of the bioethanol-to-jet fuel process[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(36): 12016–12022.
- [52] KARELOVIC A, GALDAMES G, MEDINA J C, et al. Mechanism and structure sensitivity of methanol synthesis from CO₂ over SiO₂-supported Cu nanoparticles[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 369: 415–426.
- [53] KARELOVIC A, RUIZ P. The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis *via* CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(2): 869–881.
- [54] LIU J H, LI K, SONG Y K, et al. Selective hydrogenation of CO₂ to hydrocarbons: effects of Fe₃O₄ particle size on reduction, carburization, and catalytic performance[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(13): 10703–10709.
- [55] CHEN Y Z, LI H L, ZHAO W H, et al. Optimizing reaction paths for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation *via* metal-ligand cooperativity[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1885.
- [56] GAO Y, WANG D S. Atomically dispersed catalysts: precise synthesis, structural regulation, and structure-activity relationship[J]. *CCS Chemistry*, 2024, 6(4): 833–855.
- [57] WANG Y X, CUI X Z, ZHANG J Q, et al. Advances of atomically dispersed catalysts from single-atom to clusters in energy storage and conversion applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 128: 100964.

- [58] QIN C, DU Y X, WU K, et al. Facet-Controlled Cu-doped and K-promoted Fe₂O₃ nanosheets for efficient CO₂ hydrogenation to liquid hydrocarbons[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 467: 143403.
- [59] WANG R, ZHU B E, ZHANG G L, et al. Theoretical study of CO₂ hydrogenation on Cu surfaces[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2020, 26(8): 202.
- [60] XIN Y, YU K F, ZHANG L T, et al. Copper-based plasmonic catalysis: Recent advances and future perspectives[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(32): 2008145.
- [61] TASHIRO K, KONNO H, YANAGITA A, et al. Direct catalytic conversion of carbon dioxide to liquid hydrocarbons over cobalt catalyst supported on lanthanum(III) ion-doped cerium(IV) oxide[J]. *ChemCatChem*, 2024, 16(17): e202400261.
- [62] ZHENG X S, LIN Y, PAN H B, et al. Grain boundaries modulating active sites in RhCo porous nanospheres for efficient CO₂ hydrogenation[J]. *Nano Research*, 2018, 11(5): 2357–2365.
- [63] WU W L, LUO L, LI Z L, et al. The importance of sintering-induced grain boundaries in copper catalysis to improve carbon-carbon coupling[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2024, 63(23): e202404983.
- [64] LEE M D, LEE J F, CHANG C S. Hydrogenation of carbon dioxide on unpromoted and potassium-promoted iron catalysts[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1989, 62(8): 2756–2758.
- [65] SHI Z B, YANG H Y, GAO P, et al. Effect of alkali metals on the performance of CoCu/TiO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation to long-chain hydrocarbons[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(8): 1294–1302.
- [66] ZHANG L, DANG Y R, ZHOU X H, et al. Direct conversion of CO₂ to a jet fuel over CoFe alloy catalysts[J]. *The Innovation*, 2021, 2(4): 100170.
- [67] LING L L, GUAN X Y, LIU X S, et al. Promoted hydrogenation of CO₂ to methanol over single-atom Cu sites with Na⁺-decorated microenvironment[J]. *National Science Review*, 2024, 11(6): nwae114.
- [68] LI Z L, WU W L, WANG M L, et al. Ambient-pressure hydrogenation of CO₂ into long-chain olefins[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 2396.
- [69] ZHANG W B, WANG L B, LIU H Y, et al. Integration of quantum confinement and alloy effect to modulate electronic properties of RhW nanocrystals for improved catalytic performance toward CO₂ hydrogenation[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(2): 788–793.
- [70] XIONG L M, LIU S, MEN Y, et al. Highly selective hydrogenation of CO₂ to C₅₊ hydrocarbons over Fe catalysts copromoted by K with Pd[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(5): 108407.
- [71] HWANG S M, HAN S J, PARK H G, et al. Atomically alloyed Fe-co catalyst derived from a N-coordinated co single-atom structure for CO₂ hydrogenation[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(4): 2267–2278.
- [72] XIN Y, LI S H, QIAN Y Y, et al. High-entropy alloys as a platform for catalysis: Progress, challenges, and opportunities[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(19): 11280–11306.
- [73] YANG Y, LUO M C, ZHANG W Y, et al. Metal surface and interface energy electrocatalysis: fundamentals, performance engineering, and opportunities[J]. *Chem*, 2018, 4(9): 2054–2083.
- [74] KHAN M U, WANG L B, LIU Z, et al. Pt₃ co octapods as superior catalysts of CO₂ hydrogenation[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2016, 55(33): 9548–9552.
- [75] YAO B Z, XIAO T C, MAKGA E O A, et al. Transforming carbon dioxide into jet fuel using an organic combustion-synthesized Fe-Mn-K catalyst[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 6395.
- [76] CHOI Y H, JANG Y J, PARK H, et al. Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: a new path to carbon-neutral fuels[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 605–610.
- [77] LEE J F, CHERN W S, LEE M D, et al. Hydrogenation of carbon dioxide on iron catalysts doubly promoted with manganese and potassium[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1992, 70(3): 511–515.
- [78] JO H, KHAN M K, IRSHAD M, et al. Unraveling the role of cobalt in the direct conversion of CO₂ to high-yield liquid fuels and lube base oil[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 305: 121041.
- [79] DOCHERTY S R, COPÉRET C. Deciphering metal-oxide and metal-metal interplay via surface organometallic chemistry: a case study with CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(18): 6767–6780.
- [80] SUPPIAH D D, DAUD W M A W, JOHAN M R. Supported metal oxide catalysts for CO₂ Fischer-Tropsch conversion to liquid fuels—A review[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(21): 17261–17278.
- [81] KATTEL S, RAMÍREZ P J, CHEN J G, et al. Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts[J]. *Science*, 2017, 355(6331): 1296–1299.
- [82] KHAN M K, BUTOLIA P, JO H, et al. Selective conversion of carbon dioxide into liquid hydrocarbons and long-chain α -olefins over Fe-amorphous AlO_x bifunctional catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(18): 10325–10338.
- [83] ZHU J, ZHANG G H, LI W H, et al. Deconvolution of the particle size effect on CO₂ hydrogenation over iron-based catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(13): 7424–7433.
- [84] DAI C Y, ZHANG A F, LIU M, et al. Facile one-step synthesis of hierarchical porous carbon monoliths as superior supports of Fe-based catalysts for CO₂ hydrogenation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(13): 10831–10836.
- [85] CHERNYAK S A, IVANOV A S, STOLBOV D N, et al. Sintered Fe/CNT framework catalysts for CO₂ hydrogenation into hydrocarbons[J]. *Carbon*, 2020, 168: 475–484.
- [86] LIU J H, ZHANG A F, LIU M, et al. Fe-MOF-derived highly active catalysts for carbon dioxide hydrogenation to valuable hydrocarbons[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 21: 100–107.
- [87] EREÑA J, ARANDES J M, GAROÑA R, et al. Study of the preparation and composition of the metallic function for the selective

- hydrogenation of CO₂ to gasoline over bifunctional catalysts[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2003, 78(2-3): 161–166.
- [88] WEI J, GE Q J, YAO R W, et al. Directly converting CO₂ into a gasoline fuel[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15174.
- [89] GAO P, LI S G, BU X N, et al. Direct conversion of CO₂ into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst[J]. *Nature Chemistry*, 2017, 9(10): 1019–1024.
- [90] ZHANG Q, LI J L, LI L, et al. Zeolite-based materials for greenhouse gas capture and conversion[J/OL]. *Science China Chemistry*, [2024-09-09], <https://doi.org/10.1007/s11426-024-2287-6>
- [91] ZHANG Q, GAO S Q, YU J H. Metal sites in zeolites: synthesis, characterization, and catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(9): 6039–6106.
- [92] JIN K, WEN C Y, JIANG Q, et al. Conversion of CO₂ to gasoline over tandem Fe/C and HZSM-5 catalysts[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2023, 7(5): 1265–1272.
- [93] LI W H, ZHANG J X, JIANG X, et al. Co-promoted In₂O₃/ZrO₂ integrated with ultrathin nanosheet HZSM-5 as efficient catalysts for CO₂ hydrogenation to gasoline[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(19): 6322–6332.
- [94] ZHANG J X, YUAN F, ZHANG A F, et al. Integrating HZSM-5 nanosheets with Fe-Co bimetallic catalyst toward efficient CO₂-to-gasoline fuel conversion[J]. *Fuel*, 2024, 357: 129904.
- [95] TAN K B, XU K J, CAI D R, et al. Rational design of bifunctional catalysts with proper integration manners for CO and CO₂ hydrogenation into value-added products: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 463: 142262.
- [96] DOKANIA A, OULD-CHIKH S, RAMIREZ A, et al. Designing a multifunctional catalyst for the direct production of gasoline-range isoparaffins from CO₂[J]. *JACS Au*, 2021, 1(11): 1961–1974.
- [97] WANG X X, YANG G H, ZHANG J F, et al. Macroscopic assembly style of catalysts significantly determining their efficiency for converting CO₂ to gasoline[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(19): 5401–5412.
- [98] LI H L, WANG L B, DAI Y Z, et al. Synergetic interaction between neighbouring platinum monomers in CO₂ hydrogenation[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(5): 411–417.
- [99] PENG Y H, WANG L B, LUO Q Q, et al. Molecular-level insight into how hydroxyl groups boost catalytic activity in CO₂ hydrogenation into methanol[J]. *Chem*, 2018, 4(3): 613–625.
- [100] WANG C, GAO X H, ZHANG J L, et al. Effects of surface groups on Fe/ZnO catalysts for CO₂ hydrogenation to olefin[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 658: 159820.
- [101] WANG L B, ZHANG W B, ZHENG X S, et al. Incorporating nitrogen atoms into cobalt nanosheets as a strategy to boost catalytic activity toward CO₂ hydrogenation[J]. *Nature Energy*, 2017, 2: 869–876.
- [102] WANG S M, LI Q, XIN Y, et al. Constructing imine groups on the surface of Cu₁/Pd(111) as a novel strategy for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Nanoscale*, 2023, 15(15): 6999–7005.
- [103] KANOMATA R, AWANO K, FUJITSUKA H, et al. Development of Silicalite-1 encapsulated Cu-ZnO catalysts for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149896.
- [104] LI H Z, QIU C L, REN S J, et al. Na⁺-gated water-conducting nanochannels for boosting CO₂ conversion to liquid fuels[J]. *Science*, 2020, 367(6478): 667–671.
- [105] XU Y F, LI X Y, GAO J H, et al. A hydrophobic FeMn@Si catalyst increases olefins from syngas by suppressing C1 by-products[J]. *Science*, 2021, 371(6529): 610–613.
- [106] WANG F, CHEN F, GUO X Y, et al. Enhanced performance and stability of Cu/ZnO catalyst by hydrophobic treatment for low-temperature methanol synthesis from CO₂[J]. *Catalysis Today*, 2024, 425: 114344.
- [107] LI X, PEREIRA-HERNÁNDEZ X I, CHEN Y Z, et al. Functional CeO_x nanoglues for robust atomically dispersed catalysts[J]. *Nature*, 2022, 611(7935): 284–288.
- [108] KAMKENG A D N, WANG M H. Technical analysis of the modified Fischer-Tropsch synthesis process for direct CO₂ conversion into gasoline fuel: performance improvement *via* ex-situ water removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 462: 142048.
- [109] MARTÍN N, CIRUJANO F G. Multifunctional heterogeneous catalysts for the tandem CO₂ hydrogenation-Fischer Tropsch synthesis of gasoline[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 65: 102176.
- [110] NAWAZ M A, BLAY-ROGER R, SAIF M, et al. Redefining the symphony of light aromatic synthesis beyond fossil fuels: A journey navigating through a Fe-based/HZSM-5 tandem route for syngas conversion[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(20): 15150–15196.