

基于低温等离子体的 CO₂ 催化加氢制甲醇研究进展

韩丰磊¹, 刘晓琳¹, 司佩壮¹, 贾继磊², 季纯洁¹, 朱一凡¹, 张宇鹏¹

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 中海石油(中国)有限公司深圳分公司, 广东 深圳 518000)

摘要: 社会快速发展在带来富足生活的同时, 也造成温室效应、环境恶化等一系列负面影响。“碳达峰、碳中和”作为八项重点任务之一不断被提及, 对环境保护提出了更高要求。因此控制 CO₂ 排放量, 对其进行回收、固定、利用及资源化利用, 降低大气中 CO₂ 浓度, 已成为世界各国十分关注的问题。但 CO₂ 分子十分稳定, 分解活化通常需要高温、催化剂和光、电等能量的输入, 而高温易导致催化剂失活。目前 CO₂ 转化技术如催化转化和生化过程均存在催化剂失活、能量消耗高等缺点。相比上述技术, 等离子体技术具有操作条件简单、易升级、能量成本低等优点。利用等离子体技术, 可在室温、常压下, 将 CO₂ 转化为具有高附加值的燃料和化学品。当等离子体技术联合催化剂后, CO₂ 转化率进一步提高。在诸多 CO₂ 利用技术中, CO₂ 氢化有利于生成高效增值产品, 具有现实意义和广阔前景。对等离子体催化 CO₂ 加氢制甲醇过程中催化剂类型、反应器结构及操作条件的影响进行研究和综述, 可为 CO₂ 资源化利用提供更好的参考。研究表明, 当等离子体与催化剂联合时, 更有利于甲醇合成, 因此后续需关注活性更高、成本更低、制备方法更简便的催化剂。同时, 反应器结构也会影响 CO₂ 转化率, 可以考虑进一步优化反应器, 目前具有较冷催化剂床的低温等离子体反应器更适合 CO₂ 加氢制甲醇。但低温等离子体催化 CO₂ 加氢制甲醇反应过程较复杂, 对 CO₂ 转化机理的探索需要进行更多建模。

关键词: 二氧化碳转化; 加氢; 甲醇合成; 等离子体催化; 低温等离子体

中图分类号: X131.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2022)09-0103-09

Research progress on carbon dioxide catalytic hydrogenation to methanol based on low-temperature plasma

HAN Fenglei¹, LIU Xiaolin¹, SI Peizhuang¹, JIA Jilei², JI Chunjie¹, ZHU Yifan¹, ZHANG Yupeng¹

(1. School of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Shenzhen Branch, CNOOC (China) Co., Ltd., Shenzhen 518000, China)

Abstract: While the rapid development of society has brought people a prosperous life, it also brings people a series of negative impacts such as the greenhouse effect and environmental degradation. As one of the eight key tasks, "carbon neutralization and carbon peaking" is constantly being mentioned, which puts forward higher requirements for environmental protection. Therefore, the control of CO₂ emissions, its recovery, fixation, utilization and recycle, as well as the reduction of the concentration of CO₂ in the atmosphere, has become the issues of great concern for all countries in the world. However, the CO₂ molecule is very stable, and its decomposition and activation usually requires the input of high temperature, catalyst and energy such as light and electricity, and high temperature can easily lead to the deactivation of the catalyst. Current CO₂ conversion technologies, such as catalytic conversion and biochemical processes, have disadvantages of catalyst deactivation and high energy input. Compared with the above technologies, plasma technology has the advantages of simple operating conditions, easy upgrading, and low energy cost. Using plasma technology, CO₂ can be converted into fuels and chemicals with high added value at room temperature and atmospheric pressure. When the plasma technology is combined with the catalyst, the

收稿日期: 2022-05-03; **责任编辑:** 张鑫 **DOI:** 10.13226/j.issn.1006-6772.CRU22053001

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21505156); 山东省自然科学基金面上资助项目(ZR2020MA104); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(19CX02039A); 山东省重点研发计划重大科技创新工程资助项目(2019JZZY020502)

作者简介: 韩丰磊(1982—), 男, 山东青岛人, 副教授, 硕士生导师, 博士。E-mail: hanfl@upc.edu.cn

引用格式: 韩丰磊, 刘晓琳, 司佩壮, 等. 基于低温等离子体的 CO₂ 催化加氢制甲醇研究进展[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(9): 103-111.

HAN Fenglei, LIU Xiaolin, SI Peizhuang, et al. Research progress on carbon dioxide catalytic hydrogenation to methanol based on low-temperature plasma[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(9): 103-111.



移动阅读

CO₂ conversion rate is further improved. Among many CO₂ utilization technologies, the hydrogenation of CO₂ is conducive to the generation of high-energy-efficiency value-added products, which has practical significance and broad prospects. By investigating and reviewing the influence of catalyst type, reactor structure and operating conditions in the process of plasma catalytic CO₂ hydrogenation to methanol, it can provide a better reference for CO₂ resource utilization. Studies have shown that when plasma is combined with catalysts, it is more conducive to methanol synthesis, so more attention should be paid to catalysts with higher activity, lower cost, and simpler preparation methods in the future. At the same time, the structure of the reactor will also affect the CO₂ conversion rate. Further innovation of the reactor can be considered. At present, the low-temperature plasma reactor with a cooler catalyst bed is more suitable for CO₂ hydrogenation to methanol. However, the low-temperature plasma catalytic CO₂ hydrogenation to methanol reaction process is relatively complex, and the exploration of the CO₂ conversion mechanism requires more modeling.

Key words: carbon dioxide conversion; hydrogenation; methanol synthesis; plasma catalysis; low-temperature plasma

0 引言

随着工业的发展,CO₂排放量越来越高,引发全球变暖等一系列环境问题。根据国际能源署(IEA)公布的统计数据,截至2035年全球在能源方面CO₂排放量将上升43%,对环境造成恶劣影响。因此控制CO₂排放、开发更有效的CO₂捕获和利用技术迫在眉睫。将CO₂转化为有价值的燃料和化学品,可明显减少CO₂排放量^[1]。与吸附或地下埋藏等物理方法相比,CO₂催化转化技术既可从根本上改变CO₂化学状态,还可得到各种烃类燃料和高附加值化学品,如甲烷、甲醇等^[2-3],带来可观的经济效益,促进化学工业的安全、高效、绿色可持续发展^[4-5]。

甲醇作为一种重要的化工原料,具有安全环保、易储存运输等优点,常用于制造烯烃、生物柴油、燃料添加剂等^[6]。利用CO₂合成甲醇,可对CO₂进行有效回收,缓解温室效应。在适当条件下,利用大气中CO₂氢化为甲醇已成为最经济有效的方法之一^[7]。

但CO₂分子十分稳定,分解活化通常需要高温、催化剂和光、电等能量输入,而高温易导致催化剂失活。目前CO₂转化技术如催化转化和生化过程存在催化剂失活、能量输入高等缺点。JIANG等^[8]使用的热催化(TC)反应器需高温高压,但烧结、结焦等问题会导致催化剂失活。当用电催化(EC)作为替代方法^[9-13],使用不可再生能源来满足CO₂氢化为甲醇,会导致TC或EC中提供能量的CO₂含量与反应中消耗的CO₂含量(CO₂的净还原)很低。若使用杂化催化甲醇合成(结合TC和EC),虽然可改善CO₂的还原,但工艺较复杂、价格昂贵。因此,需一种设计简单、价格便宜、可在较低温度和压力下获得更多甲醇的方案^[14-15]。

LANMUIR^[16]于1928年提出等离子体是不同于气态、液态、固态的第4种形态,是由大量电子、离

子、原子、分子、自由基和光子等组成的高内能、导电性流体,可在宏观尺度内维持电中性,因而称为等离子体。根据热力学状态和中性粒子温度不同,可将等离子体分为高温等离子体和低温等离子体^[17]。其中低温等离子体(NTPs)技术作为一种非常规手段,在催化剂制备、温室气体转化等领域得到重视。NTPs技术可使一些受热力学限制的化学反应在低温等离子体条件下发生^[18],如可在室温条件下解离CO₂等稳定分子,在CO₂转化和利用方面应用前景广阔。等离子体催化可以理解为等离子体与催化剂任意组合,从而达到改善反应物转化率及目标产物选择性等目的^[19],但目前该技术在转化CO₂方面还存在催化时易产生CO和CH₄等问题,有待进一步研究。

1 CO₂转化催化剂研究现状

由于CO₂的双键结构,性质比较稳定,不易分解,需借助催化剂使其转化。如Cu、Zn、Cr和Pd等通常用于减少副产物(碳氢化合物)的形成,最大限度提高甲醇的产率和选择性^[20]。

1.1 铜基催化剂

在CO₂加氢制甲醇文献中,对铜基催化剂报道较多,特别是利用不同金属或氧化物改性的铜基催化剂,其中Cu分散在ZnO、ZrO₂、Al₂O₃、MgO、TiO₂、SiO₂等众多氧化物上是典型的催化剂^[21]。

甲醇合成中,加入助剂可改变Cu的分散度和表面积。碱金属和碱土金属因其碱性经常被用来改善催化剂。如将K和Ba加入Cu/Al₂O₃催化剂,K会选择性覆盖在Al₂O₃表面,增强CuO还原性,从而提高CO选择性,而Ba同时覆盖了Cu和Al₂O₃的表面位点,在逆水煤气变换(RWGS)过程中产生了稳定的活性位点,提高甲醇产率^[22]。当这些催化剂与等离子体联用时,催化性能大幅提升,有利于甲醇合成。WANG等^[23]在探究Cu/ γ -Al₂O₃催化剂对等离

子体催化 CO₂加氢制甲醇反应的影响时,发现与无催化剂的等离子体催化 CO₂ 制甲醇相比,加入催化剂可提高 CO₂ 转化率(21.2%)和甲醇产率(11.3%)。这与 ELIASSON 等^[24]结果一致,在不使用催化剂时,反应产物主要是 CO 和水,还有少量甲烷和甲醇;而加入催化剂后,甲醇选择性提高了约 10 倍。

催化剂可影响等离子体性质^[25],在 DBD 等离子体中,加入催化剂会改变介质的导电性和介电性能,CO₂解离与二者密切相关。FELIZ 等^[26]以 Cu 为活性金属,ZnO 为助剂,Al₂O₃ 和 Z23(Si/Al 物质的量之比 23)为 2 种不同载体制备了一系列催化剂。结果表明,不添加催化剂时产物只有 CO、甲烷、甲醇;在反应器中加入 Al₂O₃ 载体,CO₂ 转化率增加,甲烷和甲醇产量下降;使用 Cu/A 催化剂(以 Al₂O₃ 为载体的 Cu 基催化剂),CO₂ 转化率下降,但甲烷和甲醇选择性上升;再加入 ZnO 制得 CuZn/A,结果相似。若引入 Z23 载体,相比不添加任何催化剂,CO₂ 转化率不变,甲烷和甲醇选择性降低;继续加入 Cu,CO₂ 转化率下降,甲醇选择性增强;使用 CuZn/Z23 催化剂时,CO₂ 转化率和甲烷、甲醇的选择性均增强。上述结果表明,加入 Cu 改变了介质的导电性和介电性能,即介电常数增加,电场增强,从而增大了等离子体密度,有利于 CO₂ 解离。当 Cu/A 介电常数降低,CO₂ 转化率降低。Cu/Z23 的 CO₂ 转化率下降是因为其离子电导率增大,但加入 ZnO 可提高 Cu 还原性,改变 Cu²⁺/Cu⁺ 比值,减小 Cu/Z23 的离子电导率,从而提高了 CO₂ 转化率。

催化剂不仅会影响等离子体介质的导电性和介电性能,也会受到等离子体的影响^[27-28]。二者协同作用,使 CO₂加氢合成甲醇的反应活性更高。JOSHI 等^[29]研究表明在等离子体还原下,催化剂的还原温度降低,活性增强。对 CuO/QW(QW 为石英棉)、NiO/QW、NiO/QW/QW、Fe₂O₃/QW、NiO/Fe₂O₃/QW、CuO/Fe₂O₃/QW 下 CO₂ 转化率和甲醇选择性进行比较,250 °C 时,只使用 QW 负载的 CuO 和 NiO,CO₂ 转化率仅为 2.2% 和 3.2%,即使加入 Fe₂O₃ 作助剂,转化率并未改善。但催化剂与低温等离子体耦合时,在 200 °C、进料流量 100 mL/min、CO₂/H₂ 体积比为 1 : 3 时,与 NiO/Fe₂O₃/QW 相比,5% CuO/Fe₂O₃/QW 的催化性能最好,CO₂ 转化率为 16.7%,甲醇选择性为 32.7%。可认为催化剂填充 DBD 反应器可用于低温转化 CO₂ 合成高选择性甲醇。

1.2 镍基催化剂

镍镓混合体系由一系列稳定的金属间化合物组

成,可用来做 CO₂ 加氢合成甲醇的催化剂。Ni₅Ga₃ 具有很强的活性和选择性,相比于常规的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂,其更有利于甲醇合成,产生 CO 更少。用 Ni₅Ga₃/m-SiO₂/Al₂O₃/Al-纤维(m 为 SiO 质量分数,分别为 0、0.5%、1.0%、3.0%、5.0%)作催化剂,结合了 NiGa₃ 良好的催化性能和 Al₂O₃/Al-纤维载体的增强导热性和高渗透性。在 210 °C,进料比(体积比)CO₂ : H₂ : N₂ = 2 : 6 : 1,体积空速为 3 000 L/(kg·h)时,每千克催化剂每小时可以产生甲醇 19.1 g,甲醇选择性为 86.7%,CO : CH₄ 体积比为 10.3% : 3.0%,高于传统的 Ni₅Ga₃/SiO₂ 催化剂。说明 SiO₂/Al₂O₃/Al 纤维载体比纯 SiO₂ 载体更利于 Ni₅Ga₃ 合金化^[30]。JOSHI 等^[31]探究了不同 NiO 负载量的 NiO-Fe₂O₃ 催化剂对 CO₂ 氢化合成甲醇的影响。结果表明,二元混合金属氧化物比纯金属氧化物更具有活性,因为 NiO 混合的增加会导致 NiO 颗粒团聚。30~250 °C,所有催化剂的 CO₂ 转化率均随温度升高而增大,即使在 250 °C,纯金属氧化物 NiO、Fe₂O₃ 的 CO₂ 转化率分别为 3.5%、小于 1.0%,而类似条件,5% NiO-Fe₂O₃,CO₂ 转化率提高了 3 倍。此外,等离子体联合催化剂时,更有利于 CO₂ 合成甲醇。这是因为通过等离子体放电在催化剂表面产生活性物质,从而加速 CO₂ 转化和甲醇形成。试验中无等离子体时,5% NiO-Fe₂O₃(5NF)、10% NiO-Fe₂O₃(10NF)、15% NiO-Fe₂O₃(15NF) 下 CO₂ 转化率分别为 1.5%、2.0%、3.2%,而结合等离子体时,CO₂ 转化率分别为 5.4%、6.2%、10.2%。且当等离子体被点燃时,甲醇产率增多,与未使用等离子体相比,10NF 催化剂下甲醇产率为 6%,提高了 6 倍。

1.3 钴基催化剂

SINGH 等^[32]合成了一系列不同 Co 含量的催化剂,利用 DFT 和微动力学模型研究 CoGa 催化剂上 CO₂ 制甲醇的机理。结果表明 Co 和 Ga 质量比影响催化剂性能,增加 Ga 含量可使甲醇和二甲醚选择性增加,而 Co 含量增加导致甲烷选择性增加。在直接转化 CO₂ 合成甲醇时,Co 催化剂的催化效果一般,但在等离子体中适量的钴金属负载和良好的钴氧化物分散性的催化剂有利于甲醇合成。如使用 MgO、γ-Al₂O₃ 和一系列 Co_xO_y/MgO 催化剂在 DBD 等离子体催化装置下催化 CO₂ 加氢,加入催化剂可提高 CO₂ 转化率,缩小产物分布。质量分数 15% 的 Co_xO_y/MgO 催化剂活性最强,在室温和大气压下,CO₂ 和 H₂ 转化率分别为 33% 和 24%,甲醇产率为 10%。说明碱性 MgO 载体比酸性 γ-Al₂O₃ 活性更强,MgO 负载的钴氧化物可提高甲醇选择性。

但进一步增加金属负载量,造成更大的氧化钴颗粒阻塞空隙,从而影响 CO_2 转化,甲醇产生更少。RONDA-LLORET 等^[33]还对 15% $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{MgO}$ 催化剂进一步分析,在等离子体作用下, Co_3O_4 表面经历了部分还原。与单独使用等离子体相比,将 MgO 或 Co_3O_4 填充到放电间隙中会减弱放电的形成,通过检测放电电流信号发现,放电脉冲的强度和密度由强到弱的顺序与 CO_2 转化率变化顺序相同,依次为: 15% $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{MgO}$ >单独使用等离子体> MgO > Co_3O_4 。

1.4 铂基催化剂

Pt 基催化剂是一种很好的催化剂,如以 $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ 为载体加入 3% Pt 和 30% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂催化 CO_2 氢化反应。与 $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ 负载的其他金属氧化物催化剂及工业使用的铜基催化剂($\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 比较,在 150 °C, 48 h 后甲醇产率为 73%,优于其他测试催化剂^[34]。BAI 等^[35]也对 Pt 基催化剂进行研究,制备了具有富含 Pt 的表面锯齿形 Pt-Co 纳米线(NWs)催化剂,发现通过调整 Pt-Co NWs、溶剂和催化剂载体的 Pt/Co 比值可优化 CO_2 合成甲醇反应。其中 Pt_4Co NWs/C 性能最好,这是因为 Pt_4Co NWs/C 通过形成合适的中间体对 CO_2 进行吸附/活化,提高甲醇产量。可见,Pt 基催化剂在直接转化 CO_2 合成甲醇的反应中催化性能良好,但与等离子体联用时,稍弱于 Cu 基催化剂。WANG 等^[23]探究了 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对甲醇合成的影响,对 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 进行了测试,发现与不含催化剂的等离子体下 CO_2

氢化反应相比,与 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结合的等离子体可显著提高 CO_2 转化率和甲醇产率,但 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的催化性能劣于 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

1.5 铜基催化剂

研究发现向 In_2O_3 加入过渡金属,可提高 H_2 解离性吸附,为 CO_2 吸附和加氢提供界面位点。YE 等^[36]通过 DFT 计算和微动力学模型,研究了在 $\text{Pd}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 模型催化剂上 CO_2 合成甲醇的反应机理。结果表明,该界面是 CO_2 吸附和加氢反应中最活跃的位点。且 CO_2 在 $\text{Pd}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 上的高解离势垒使 CO 无法成为甲醇合成的关键中间体,并降低了 O 吸附原子对界面位点的影响。通过 DFT 分析,存在活化 H 原子,高氢分压和共吸附的水通过降低 HCOO 路线中活化势垒,促进甲醇合成。在等离子体催化 CO_2 加氢合成甲醇中,将具有高度分散的 Pt 纳米粒子的 Pt/薄膜杂化物与 In_2O_3 结合,形成 Pt/薄膜/ In_2O_3 催化剂,催化活性很好。在 30 °C、101 kPa 下打开等离子体反应器但未加入催化剂时, CO_2 转化率仅为 3.2%,甲醇选择性仅为 7%;而加入 Pt/薄膜/ In_2O_3 时, CO_2 转化率和甲醇选择性均升高,分别为 37%和 62.6%^[37]。显然等离子体与催化剂联合时,更有利于合成甲醇。不同催化剂性能比较见表 1。由表 1 可知,每种催化剂都有各自优缺点,可在一定程度上提高反应活性。催化剂与等离子体联合时,二者协同作用进一步提高了催化活性,促进了甲醇合成。

表 1 不同催化剂性能比较

Table 1 Performance comparison of different catalysts

催化剂	$\text{H}_2 : \text{CO}_2$ 体积比	温度/K	输入功率/W	流速/ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	CO_2 转化率/%	CH_3OH 产率/%	CH_3OH 选择性/%	参考 文献
$\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3 : 1	300	10.0	40	21.2	11.30	53.7	[8]
$\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3 : 1	373	500.0	500	14.0	0.80~1.00	7.0~10.0	[9]
Al_2O_3	3 : 1	358	—	—	34±1.7	0.20±0.01	—	[10]
$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3 : 1	358	—	—	28±1.4	0.40±0.02	—	[10]
$\text{CuZn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3 : 1	358	—	—	27±1.3	0.40±0.02	—	[10]
Z23	3 : 1	358	—	—	25±1.2	0.10±0.00	—	[10]
$\text{Cu}/\text{Z23}$	3 : 1	358	—	—	21±1.0	0.20±0.01	—	[10]
$\text{CuZn}/\text{Z23}$	3 : 1	358	—	—	24±1.2	0.50±0.02	—	[10]
5% $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{QW}$	3 : 1	473	2.0	100	16.7	5.46	32.7	[11]
10% $\text{NiO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$	3 : 1	473	0.8	100	6.2	6.00	—	[13]
Pt/薄膜/ In_2O_3	3 : 1	303	30.0	40	37.0	—	62.6	[17]

2 低温等离子体反应器

除了催化剂,反应器的结构对 CO_2 加氢制甲醇也

有很大影响。WANG 等^[23]对比了 3 种反应器,如图 1 所示,图 1(a) 反应器是典型的圆柱形介质阻挡放电(DBD)反应器,高压电极是一根外径 2 mm 的不锈

钢棒,接地电极为铝箔片,覆盖在玻璃圆筒外部;图 1(b)和图 1(c)反应器均由一对同轴玻璃柱组成,水在内外柱之间循环,为地下水电极。这种设计可有效去除放电产生的热量,并在室温下保持反应。但图 1(b)的高压电极被石英管覆盖,而图 1(c)的高压电极直接放在同轴玻璃管轴上,与图 1(a)反应器相同。结果显示,使用不同 DBD 反应器,CO₂ 转化率相似(10%~14%),而气体和液体产物受影响更明显。相比于图 1(a),图 1(c)反应器能产生更多甲醇。图 1(a)反应器的甲醇最少,但副产物 CO 选择性最高。且图 1(c)反应器使用水作为地面电极而非铝箔片导致甲醇物质的量浓度从 0.1 增至 3.7 mmol/L,选择性从 1.0%增至 54.2%,甲醇产率从 0.1%增至 7.1%。这是因为反应器结构不同导致等离子体温度不同,图 1(b)和 1(c)反应器都以水作为接地电极,温度维持在 30 ℃左右,而以铝箔作为接地电极的图 1(a)反应器中反应温度为 350 ℃左右。由于 CO₂ 加氢制甲醇为放热反应,所以低温反应器可获得更高活性;与图 1(c)反应器比,图 1(b)反应器使用石英管覆盖的高压电极降低了等离子体加氢过程的浓度、选择性、产率。通过比较,图 1(c)反应器反应效果最好。

FELIZ 等^[26]使用以不锈钢为内电极,铜片为接地电极的等离子体反应器,用等离子体催化 CO₂ 合成甲醇前进行常规加热催化试验,发现不论是否使用催化剂,在大气压下进行常规加热,均未产生甲醇。

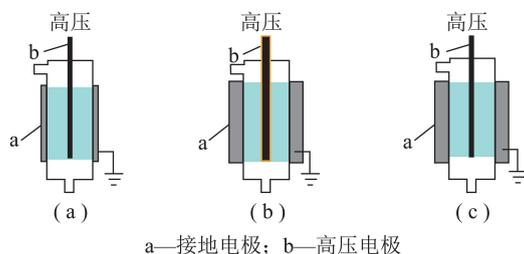


图 1 不同配置的 DBD 等离子体反应器示意^[23]

Fig.1 Schematic of DBD plasma reactors with different configurations^[23]

而 DBD 催化试验结果表明,即使是空反应器也可检测到甲醇。这与反应器内部电极有关,内部电极的表面位点可催化甲醇、甲烷形成。而 JOSHI 等^[29]使用催化剂热等离子体结合的系统(图 2),即在装有催化剂的区域加入一个加热炉,用不锈钢作为内部电极,不锈钢网作接地电极。热催化过程,100~250 ℃时,空反应器中 CO₂ 未发生转化;200 ℃以下时,在 QW 和 QW 负载金属氧化物中未发现 CO₂ 转化;而 250 ℃时,QW 负载 CuO、NiO,CO₂ 转化率为 2.2%和 3.2%。可见在热催化条件下,所有催化剂单独使用,CO₂ 转化率均较差。但 200 ℃下,与等离子体耦合提高了 CO₂ 转化率,如将 NTPs 放电与 CuO/Fe₂O₃/QW 催化剂结合时,与类似条件下的热催化工艺相比,CO₂ 转化率增加约 8 倍。与热催化相比,催化剂与等离子体放电之间的协同效应使选择性显著提高。

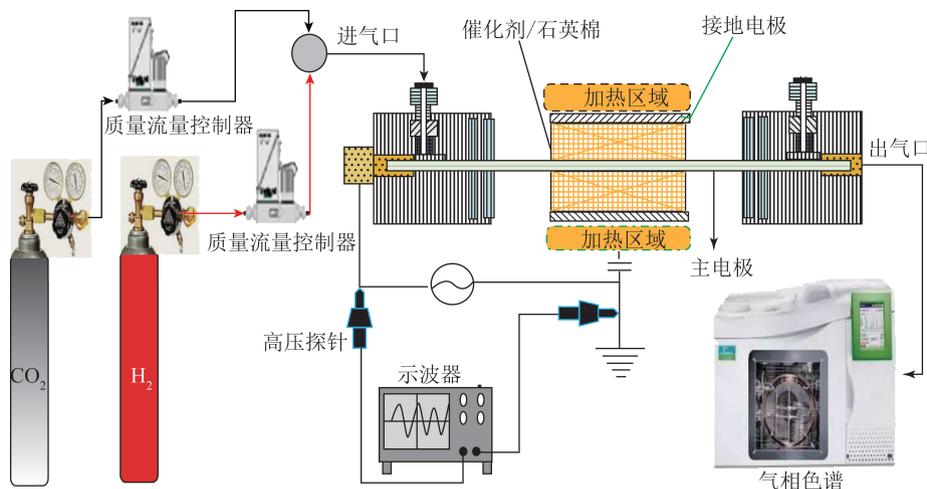


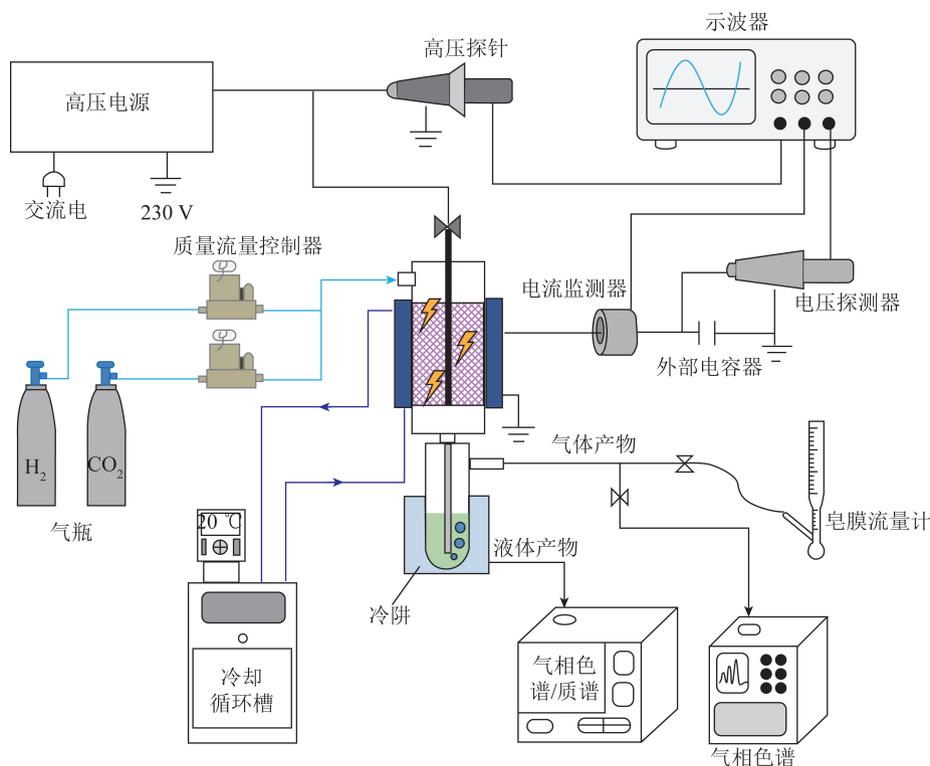
图 2 JOSHI 使用的热等离子体反应器示意^[29]

Fig.2 Schematic diagram of the thermal plasma reactor used by JOSHI^[29]

RONDA-LLORET 等^[33]使用的反应器如图 3 所示,类似于 WANG 等^[23]的图 1(c)反应器用循环水作为接地电极和冷却系统,使反应器温度保持在 35 ℃。传统反应器中,由于热力学限制,利用 CO₂ 合成甲醇通常需要 250 ℃高温和 2 000 kPa 高压,而 NTPs 在

接近室温和大气压下就可以转化 CO₂。

MEN 等^[37]使用的反应器中水电极既起冷却作用又作为接地电极。在 30 ℃、101 kPa 下进行试验,关闭等离子体,反应体系中只有催化剂时,CO₂ 未发生转化,也未合成甲醇。而打开等离子体反应器,且

图3 RONDA-LLORET使用的反应器示意^[33]Fig.3 Schematic of reactor used by RONDA-LLORET^[33]

加入催化剂时,CO₂转化率可达37%,甲醇选择性可达62.6%。这是因为DBD等离子体反应器中高能电子提供了将CO₂转化为甲醇所需能量。

提高NTPs催化过程中甲醇产率主要有2种方法:①在催化剂床周围的使用水循环装置冷却NTPs,因为催化剂床层上会产生热源,NTPs温度可达300℃,而过高温度会导致甲醇分解,所以使用水循环装置不仅可作为接地电极,还可以起到冷却作用;②将热催化和等离子体催化结合,即NTPs中催化剂床使用外部加热器加热,这种反应器配制通过增加反应转化率合成更多甲醇,但同时会产生副产品。目前研究中第1种反应器更受欢迎。

3 低温等离子催化条件

利用DBD等离子体催化CO₂制甲醇过程中,除催化剂种类和反应器结构会影响甲醇合成速率外,反应操作条件(进料比、压力等)也会影响甲醇合成。

试验过程中,通过调整H₂和CO₂体积比,可提高甲醇产率。当H₂/CO₂体积比从1:1增至3:1时,甲醇物质的量浓度从1.7 mmol/L增至3.7 mmol/L,产率从6.0%增至7.2%。随H₂/CO₂体积比从1增至3,转化的CO₂更多,甲醇产率不断增加。H₂/CO₂体积比为3时,最有利于甲醇合成^[23,37]。

相较于H₂/CO₂体积比,温度对CO₂转化率影响较小。MEN等^[37]发现反应器温度从30℃增至50℃时,CO₂转化率和甲醇产率几乎不变。BILL等和ELI-ASSON等^[24,38]都在500 W、800 kPa、流速500 mL/min时研究了温度对等离子体催化甲醇合成的影响,结果表明在100℃时,DBD与催化剂联用时甲醇产率较好。但增加压力会使甲醇选择性呈线性增加,1 000 kPa时,甲醇选择性可达6%,因此,高压更利于甲醇合成。

放电功率是决定等离子体能量的关键因素,而等离子体的工作频率与放电功率密切相关,增加工作频率意味着放电功率更大,从而使等离子体的电子能量更高。等离子体的工作频率为10~30 kHz,CO₂转化率和甲醇选择性先增后减。工作频率为20 kHz或放电功率为30 W时,甲醇选择性最好,若放电功率过高则会使等离子体中的电子能量高到足以将甲醇解离成CO₂和H₂O,导致CO₂转化率和甲醇选择性降低^[37]。

在等离子体催化CO₂加氢制甲醇反应中,对催化剂、反应器结构的影响研究较多,而对于操作条件的影响有所忽视。在后续工作中,应探索性能优良的催化剂及更好的工艺设备,通过优化反应条件,提高甲醇合成。

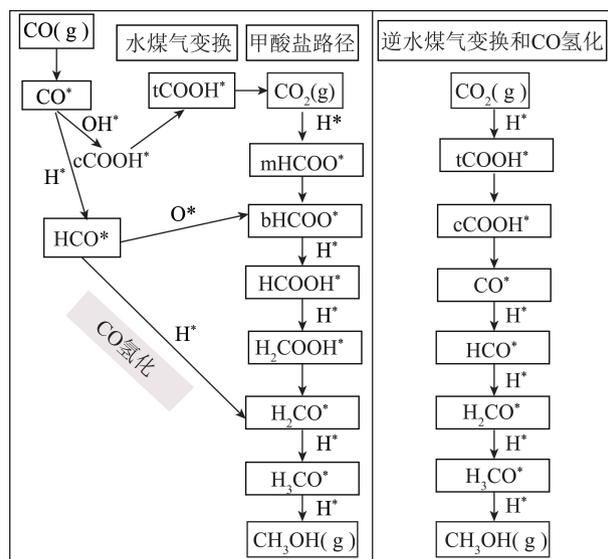
4 CO₂转化机理

随着对 CO₂ 氢化制甲醇研究的深入,关于甲醇的合成路径也有很多报道,CO₂ 氢化合成甲醇的路径通常认为有 2 种:甲酸盐途径或 RWGS 途径。而等离子体的使用可改善甲酸盐形成及水气转移、氢化反应。合适的等离子体装置联合催化剂可提高甲醇产量,使其优于热方法。

在相关条件下 CHINCHEN 等^[39]利用同位素标记研究 CO₂/CO/H₂混合物反应中甲醇来源的最佳方法,即在 CO₂/CO/H₂混合物反应中加入¹⁴C 或¹⁴CO₂示踪剂。通过试验得出,甲醇在 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂作用下,由 CO₂/O/H₂ 气体混合物中的 CO 制成;CO₂ 制甲醇仅发生在 CO₂ 和铜上吸附氧极低的情况。WANG 等^[1]提出 CO₂ 加氢制甲醇的 2 种途径:① 甲酸盐途径,中间体是 HCOO;② RWGS 反应,通过生成的 CO 与 H₂ 反应生成甲醇。这与 TANG 等^[40]通过第一性原理动力学蒙特卡罗模拟,建立了 Cu/ZrO₂ 界面模型,确定的反应途径一致。

GRABOW 等^[41]更偏向于 CO₂ 加氢合成甲醇是通过甲酸盐途径。甲酸盐*(HCOO*)的加氢作用先形成甲酸*(HCOOH*),然后 HCOOH* 被进一步氢化为甲氧双基*(CH₃O₂*),又通过分裂形成甲醛*(CH₂O*)。烷氧基*(CH₃O*)是甲醇*形成前的最终中间体。即 CO₂ 氢化的途径是:CO₂* → HCOO* → HCOOH* → CH₃O₂* → CH₂O* → CH₃O* → CH₃OH*。由 CO₂ 和吸附的 H* 形成 HCOO* 的速度很快,并不需要 CO₃* 中间体。但 KATTEL 等^[42]通过 DFT 计算和原位漂移测量表明,Cu/TiO₂ 和 Cu/ZrO₂ 催化下存在大量 HCOO* 物质,由于 HCOO* 物种的平衡,通过甲酸盐途径产生甲醇随时间推移并不有效,反之,通过 H₃COO* 中间体的 RWGS+CO 氢化途径更可能发生。当水存在时,通过一种独特的氢转移机制,CO₂ 氢化成氢羧基(tCOOH)比甲酸盐更有利。因为 HCOO 和 H₂COO 的加氢势垒高,甲酸盐直接加氢不能合成甲醇,即甲酸盐、甲醛和甲氧基不是甲醇合成的中间体。tCOOH 通过二羟基碳苯(COHOH) 中间体转化为羟甲基(COH),再经过 3 次连续氢化得到羟亚甲基(HCOH)、羟甲基(H₂COH)和甲醇,确定一种氢羧基路线。COHOH 分解为 COH 和 OH 的最高势垒为 0.68 eV,远低于甲酸盐机理中的加氢势垒 1.20、1.17 eV^[43]。YANG 等^[44]也认为合成甲醇的途径应遵循氢羧基路线,即 CO* 先氢化为 HCO*,继续氢化为 CH₂O*,CH₂O* 又氢化为 CH₃O*,最后合成甲醇。

而在等离子体中,MICHIELS 等^[45]认为 CO₂ 加氢合成甲醇的路径主要有 3 种,如图 4 所示。最重要的是甲酸盐途径:CO₂ → mHCOO* → bHCOO* → HCOOH* → H₂COOH* → H₂CO* → H₃CO* → CH₃OH。其次 CO 也有助于甲醇形成:CO* → HCO* → H₂CO* → H₃CO* → CH₃OH。CO* 还可与 OH* 反应生成 cCOOH*,又进一步生成 tCOOH* 合成 CO₂,CO₂再继续氢化合成甲醇。热催化下,CO* 的形成和随后的加氢反应是产生甲醇的主要途径,CO* 由 COOH* 中间体产生,这种中间体的形成限制了反应速率,而等离子体产生的 CO 绕过了这一步骤,因此可行。WANG 等^[23]认为在等离子体中,CO₂ 初始加氢生成甲酸盐,甲酸盐经过一系列加氢和解离合成甲醇,但这一途径受 HCOO 形成及 HCOOH 氢化为 H₂COOH 的限制,与 MICHIELS^[45] 研究结果一致。且发现系统中 H 压力至少比 CO 或 CO₂ 中 O 压力高 2 倍时,等离子体催化合成甲醇反应最好。



(a) 等离子体

(b) 热化学处理

图 4 MICHIELS 等提出的甲醇形成可能途径^[45]Fig.4 Possible pathways for methanol formation proposed by MICHIELS et al.^[45]

CO₂ 合成甲醇最可能的 2 种途径:① 甲酸盐途径;② RWGS 反应产生 CO,进而氢化为甲醇。通过比较,等离子体催化可通过等离子体中的反应气相过程绕过热催化中的缓慢反应步骤,即通过等离子体产生的某种物质影响甲酸盐途径,如等离子体生成的 CO 转化为 HCO* 及随后的 HCOO* 或 H₂CO* 有助于合成甲醇。且引入等离子体还可降低该反应的活化能势垒,使反应在较温和条件下发生。对 CO₂ 加氢制甲醇的途径还需进行更多探究,这对 CO₂ 合成甲醇意义重大^[46]。

5 结语与展望

相较于传统 CO_2 还原方法, 等离子体具有很大的灵活性, 适用性强, 可有效储存能量, 运行成本较低。通过对文献研究可以得出以下结论: 催化剂与 NTPs 联合使用时更有利于催化 CO_2 氢化合成甲醇。不同反应器结构对 NTPs 催化 CO_2 合成甲醇也有影响, 其中具有较冷催化剂床的 NTPs 反应器更受欢迎。在利用等离子体催化 CO_2 加氢制甲醇时, H_2/CO_2 体积比、温度、压力、输入电压等均有影响。其中 H_2/CO_2 体积比为 3, 适当的放电功率, 如 30 W、高压更有利于甲醇合成。催化 CO_2 加氢制甲醇的反应途径通常有 2 种: ① 甲酸盐途径; ② RWGS 反应加 CO 氢化。等离子体催化通过引入等离子体产生的某种物质影响甲酸盐途径, 从而降低该反应的活化能势垒, 使反应可在温和条件下进行。

现阶段, 利用低温等离子体催化 CO_2 加氢制甲醇还存在一些弊端, 如反应后产物需要分离; 反应器类型会影响能源效率; 需要联合催化剂提高甲醇产量及选择性等。后续研究中, 应研发活性更高、成本更低、制备方法更简便的催化剂; 考虑进一步优化反应器以提高 CO_2 转化率。由于低温等离子体催化 CO_2 加氢制甲醇反应过程较复杂, 在后续研究中可对等离子体过程建模, 进一步探索 CO_2 转化机理。

参考文献 (References):

- [1] WANG W, WANG S, MA X, et al. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(7):3703-3727.
- [2] 郭得通, 丁红蕾, 潘卫国, 等. CO_2 催化转化的研究现状及趋势 [J]. *中国电机工程学报*, 2019, 39(24):7242-7252, 497.
GUO Detong, DING Honglei, PAN Weiguo, et al. Research status and trend of CO_2 catalytic conversion [J]. *Chinese Journal of Electrical Engineering*, 2019, 39(24):7242-7252, 497.
- [3] 高远, 窦立广, 李江伟, 等. 低温等离子体催化剂协同催化 CO_2 转化进展 [J]. *高电压技术*, 2022, 48(4):1607-1619.
GAO Yuan, DOU Liguang, LI Jiangwei, et al. Advances in synergistic catalysis of CO_2 conversion with low temperature plasma catalysts [J]. *High Voltage Technology*, 2022, 48(4):1607-1619.
- [4] 田恒水, 李峰, 陆文龙, 等. 发展二氧化碳的绿色高新精细化工产业链促进产业结构优化节能减排 [J]. *化工进展*, 2010, 29(6):977-983.
TIAN Hengshui, LI Feng, LU Wenlong, et al. Development of carbon dioxide green high-tech fine chemical industry chain to promote industrial structure optimization, energy conservation and emission reduction [J]. *Progress in Chemical Industry*, 2010, 29(6):977-983.
- [5] 魏伟, 孙子罕, 闻霞, 等. 二氧化碳资源化利用的机遇与挑战 [J]. *化工进展*, 2011, 30(1):216-224.
WEI Wei, SUN Yuhuan, WEN Xia, et al. Opportunities and challenges of carbon dioxide resource utilization [J]. *Progress in Chemical Industry*, 2011, 30(1):216-224.
- [6] 韩林伽, 罗艳红, 孟庆波. 常压下二氧化碳氢化制甲醇的催化剂研究 [C]// 第九届新型太阳能材料科学与技术学术研讨会. 北京: 中科院物理所清洁能源中心、中科院清洁能源前沿重点实验室、中科院光化学重点实验室, 2022.
- [7] OLAH G A. Beyond oil and gas: The methanol economy [J]. *Angewandte Chemie International*, 2005, 44(18):2636-2639.
- [8] JIANG X, NIE X, GUO X, et al. Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15):7984-8034.
- [9] ZHOU F, LIU S, YANG B, et al. Highly selective electrocatalytic reduction of carbon dioxide to carbon monoxide on silver electrode with aqueous ionic liquids [J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 46:103-106.
- [10] VARELA A S, RANJBAR S N, STEINBERG J, et al. Metal-doped nitrogenated carbon as an efficient catalyst for direct CO_2 electroreduction to CO and hydrocarbons [J]. *Angewandte Chemie International*, 2015, 54(37):10758-10762.
- [11] ROSEN J, HUTCHINGS G S, LU Q, et al. Electrodeposited Zn dendrites with enhanced CO selectivity for electrocatalytic CO_2 reduction [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(8):4586-4591.
- [12] NERI G, WALSH J J, WILSON C, et al. A functionalised nickel cyclam catalyst for CO_2 reduction: Electrocatalysis, semi-conductor surface immobilisation and light-driven electron transfer [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(3):1562-1566.
- [13] FRANCO F, COMETTO C, NENCINI L, et al. Local proton source in electrocatalytic CO_2 reduction with [Mn(bpy-R)(CO)₃Br] complexes [J]. *Chemistry*, 2017, 23(20):4782-4793.
- [14] TACKETT B M, GOMEZ E, CHEN J G. Net reduction of CO_2 via its thermocatalytic and electrocatalytic transformation reactions in standard and hybrid processes [J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(5):381-386.
- [15] 鲁娜, 张楚珂, 夏芸, 等. 等离子体转化 CO_2 的研究进展 [J]. *高电压技术*, 2020, 46(1):351-361.
LU Na, ZHANG Chuke, XIA Yun, et al. Research progress of plasma conversion of CO_2 [J]. *High Voltage Technology*, 2020, 46(1):351-361.
- [16] LANGMUIR I. Oscillations in ionized gases [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1928, 14(8):627-637.
- [17] 孙晋良. 低温等离子体驱动二氧化碳还原研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2013.
- [18] 丁红蕾, 郭得通, 潘卫国, 等. DBD 转化 CO_2 的研究现状及进展 [J]. *发电技术*, 2019, 40(5):481-487.
DING Honglei, GUO Detong, PAN Weiguo, et al. Research status and progress of DBD conversion to CO_2 [J]. *Power Generation Technology*, 2019, 40(5):481-487.
- [19] 姚水良, 毛灵爱, 张霞, 等. 等离子体复合微量贵金属催化反应器催化氧化苯的机理分析 [J]. *高电压技术*, 2017, 43(12):3973-3980.
YAO Shuilang, MAO Ling'ai, ZHANG Xia, et al. Mechanism

- analysis of catalytic oxidation of benzene in a plasma composite trace precious metal catalytic reactor [J]. *High Voltage Technology*, 2017, 43(12):3973-3980.
- [20] LIM H W, PARK M J, KANG S H, et al. Modeling of the kinetics for methanol synthesis using Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ catalyst: Influence of carbon dioxide during hydrogenation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(23):10448-10455.
- [21] JADHAV S G, VAIDYA P D, BHANAGE B M, et al. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014, 92(11):2557-2567.
- [22] BANSODE A, TIDONA B, ROHR P R, et al. Impact of K and Ba promoters on CO₂ hydrogenation over Cu/Al₂O₃ catalysts at high pressure [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(3):767-778.
- [23] WANG L, YI Y, GUO H, et al. Atmospheric pressure and room temperature synthesis of methanol through plasma-catalytic hydrogenation of CO₂ [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 8(1):90-100.
- [24] ELIASSON B, KOGELSCHATZ U, XUE B, et al. Hydrogenation of carbon dioxide to methanol with a discharge-activated catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(8):3350-3357.
- [25] NEYTS E C, BOGAERTS A. Understanding plasma catalysis through modelling and simulation: A review [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014, 47(22):224010-224028.
- [26] FELIZ M Q, POLAERT I, LEDOUX A, et al. Influence of ionic conductivity and dielectric constant of the catalyst on DBD plasma-assisted CO₂ hydrogenation into methanol [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2021, 54(33):4003-4015.
- [27] NEYTS E C, OSTRIKOV K. Nanoscale thermodynamic aspects of plasma catalysis [J]. *Catalysis Today*, 2015, 256:23-28.
- [28] NEYTS E C, OSTRIKOV K K, SUNKARA M K, et al. Plasma catalysis: Synergistic effects at the nanoscale [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(24):13408-13446.
- [29] JOSHI N, LOGANATHAN S. Methanol synthesis from CO₂ using Ni and Cu supported Fe catalytic system: Understanding the role of nonthermal plasma surface discharge [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2021, 18(5):1-11.
- [30] CHEN P, ZHAO G, LIU Y, et al. Monolithic Ni₅Ga₃/SiO₂/Al₂O₃/Al-fiber catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol at ambient pressure [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 562:234-240.
- [31] JOSHI N, SIVACHANDIRAN L. Exploring the feasibility of liquid fuel synthesis from CO₂ under cold plasma discharge: Role of plasma discharge in binary metal oxide surface modification [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(44):27757-27766.
- [32] SINGH J A, CAO A, SCHUMANN J, et al. Theoretical and experimental studies of CoGa catalysts for the hydrogenation of CO₂ to methanol [J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148(12):3583-3591.
- [33] RONDA-LLORET M, WANG Y, OULEGO P, et al. CO₂ hydrogenation at atmospheric pressure and low temperature using plasma-enhanced catalysis over supported cobalt oxide catalysts [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(47):17397-17407.
- [34] TOYAO T, KAYAMORI S, MAENO Z, et al. Heterogeneous Pt and MoO_x Co-loaded TiO₂ catalysts for low-temperature CO₂ hydrogenation to form CH₃OH [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(9):8187-8196.
- [35] BAI S, SHAO Q, FENG Y, et al. Highly efficient carbon dioxide hydrogenation to methanol catalyzed by zigzag platinum-cobalt nanowires [J]. *Small*, 2017, 13(22):311-317.
- [36] YE J, LIU C J, MEI D, et al. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over a Pd₄/In₂O₃ model catalyst: A combined DFT and kinetic study [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 317:44-53.
- [37] MEN Y L, LIU Y, WANG Q, et al. Highly dispersed Pt-based catalysts for selective CO₂ hydrogenation to methanol at atmospheric pressure [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 200:167-175.
- [38] BILL A, ELIASSON B, KOGELSCHATZ U, et al. Comparison of CO₂ hydrogenation in a catalytic reactor and in a dielectric-barrier discharge [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1998, 114:541-544.
- [39] CHINCHEN G C, DENNY P J, PARKER D G, et al. Mechanism of methanol synthesis from CO₂/CO/H₂ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: Use of ¹⁴C-labelled reactants [J]. *Applied Catalysis*, 1987, 30(2):333-338.
- [40] TANG Q L, HONG Q J, LIU Z P. CO₂ fixation into methanol at Cu/ZrO₂ interface from first principles kinetic Monte Carlo [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 263(1):114-122.
- [41] GRABOW L C, MAVRIKAKIS M. Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO₂ and CO hydrogenation [J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(4):365-384.
- [42] KATTEL S, YAN B, YANG Y, et al. Optimizing binding energies of key intermediates for CO₂ hydrogenation to methanol over oxide-supported copper [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(38):12440-12450.
- [43] ZHAO Y F, YANG Y, MIMS C, et al. Insight into methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu(111): Complex reaction network and the effects of H₂O [J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 281(2):199-211.
- [44] YANG Y, MIMS C A, DISSELKAMP R S, et al. (Non)formation of methanol by direct hydrogenation of formate on copper catalysts [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(40):17205-17211.
- [45] MICHIELS R, ENGELMANN Y, BOGAERTS A. Plasma catalysis for CO₂ hydrogenation: Unlocking new pathways toward CH₃OH [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(47):25859-25872.
- [46] FARAHANI M D, ZENG Y, ZHENG Y. The application of non-thermal plasma in methanol synthesis via CO₂ hydrogenation [J]. *Energy Science & Engineering*, 2022, 10(5):1572-1583.