

CO₂ 加氢逆水煤气变换(RWGS)催化剂研究进展

周桂林^{1,2}, 艾鑫¹

1. 重庆工商大学 环境与资源学院, 重庆 400067

2. 废油资源化技术与装备教育部工程研究中心, 重庆 400067

摘要:化石能源的广泛使用,导致 CO₂ 肆意排放至大气环境,引发一系列严重的环境问题。CO₂ 逆水煤气变换(RWGS)反应,是实现 CO₂ 资源化利用的有效途径。对 RWGS 反应催化剂研究情况进行了系统的总结和综述,详细地分析了 Pd、Au、Pt、Cu、Fe 和 Mo 基等催化剂的 RWGS 反应性能,对金属与载体间相互作用和掺杂元素的电子效应对催化 RWGS 反应性能的影响进行了系统的分析。Pd、Au 和 Pt 等贵金属对 CO₂ 弱的结合能力和定向转化能力,需进一步提高贵金属催化剂对 CO₂ 分子的吸附和活化能力来提升其催化性能。非贵金属 Cu、Fe 和 Mo 基催化剂的低温活性较差,借助新的催化剂制备方法和策略,将进一步提升 CO₂ 分子的低温催化转化活性。研究结果证实,通过优化催化剂中活性组分与载体或助剂的相互作用,能实现对相应催化剂的 RWGS 反应性能进行调控。总结了非贵金属和贵金属催化剂上 CO₂ 加氢机理,分析了非贵金属和贵金属催化剂 RWGS 反应性能间的差异,为开发制备新型的 RWGS 反应催化剂材料提供了可行思路 and 理论依据。

关键词:二氧化碳;逆水煤气反应(RWGS);催化剂

中图分类号:TQ13 **文献标识码:**A **doi:**10.16055/j.issn.1672-058X.2023.0001.002

Research Progress of Catalysts for CO₂ Hydrogenation Reverse Water Gas Shift (RWGS) Reaction

ZHOU Guilin^{1,2}, AI Xin¹

1. School of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China

2. Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment, Ministry of Education, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China

Abstract: The widespread use of fossil energy has led to wanton emission of CO₂ into the atmosphere, causing a series of serious environmental problems. CO₂ reverse water gas shift (RWGS) reaction is an effective way to realize the resource utilization of CO₂. The research on catalysts for RWGS reaction was systematically summarized. The RWGS reaction performance of Pd, Au, Pt, Cu, Fe and Mo-based catalysts was analyzed in detail. The effects of the interaction between metal and support and the electronic effect of doped elements on the catalytic RWGS reaction performances were systematically analyzed. Precious metals such as Pd, Au, and Pt have weak binding ability and directional conversion ability to CO₂, so it is necessary to further improve the adsorption and activation ability of precious metal catalysts to CO₂ molecules to improve their catalytic performance. The low-temperature activity of non-precious metals including Cu, Fe and Mo-based catalysts is poor. With the help of new catalyst preparation methods and strategies, the low-temperature catalytic conversion activity of CO₂ molecules will be further improved. The results show that the RWGS reaction performances of the corresponding catalyst can be regulated by optimizing the interaction between the active components in

收稿日期:2021-03-05 **修回日期:**2021-05-18 **文章编号:**1672-058X(2023)01-0008-07

基金项目:重庆市教育委员会“成渝地区双城经济圈建设”科技创新项目(KJXC2020034);重庆市自然科学基金项目(CSTB2022NSCQ-MSX0810)

作者简介:周桂林(1973—),男,四川安岳人,教授,博士,从事纳米材料和多相加氢研究。

引用格式:周桂林,艾鑫.CO₂加氢逆水煤气变换(RWGS)催化剂研究进展[J].重庆工商大学学报(自然科学版),2023,40(1):8-14.

ZHOU Guilin, AI Xin. Research progress of catalysts for CO₂ hydrogenation reverse water gas shift (RWGS) reaction[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2023, 40(1): 8-14.

the catalyst and the support or promoter. The mechanism of CO₂ hydrogenation on non-precious metal and precious metal catalysts was summarized, and the difference in RWGS reaction performance between non-precious metal and precious metal catalysts was analyzed, providing a feasible idea and theoretical basis for the development and preparation of new catalyst materials for RWGS reaction.

Keywords: carbon dioxide; reverse water gas shift (RWGS) reaction; catalyst

1 引言

煤、石油和天然气等传统化石燃料在使用过程中燃烧生成大量的 CO₂^[1], 导致大气中 CO₂ 含量的急剧增加, 冰川融化、海平面上升以及河海酸化, 最终威胁到人类的安危。为了兼顾工业发展并缓解全球气候变化, 必须对 CO₂ 气体进行转换处理, 中国力争于 2030 年前到达“碳达峰”, 计划于 2060 年前实现“碳中和”目标。考虑到 CO₂ 作为 C 家族中丰富的碳资源, 且 CO₂ 结构简单并无毒, 其潜在的使用性和经济性使得 CO₂ 化学已成为近年来的研究热点^[2,3]。将 CO₂ 转化为附加值更高的化学品, 现阶段具有较大探索意义的 CO₂ 加氢转化途径主要包括: CO₂ 甲烷化^[4-8]、CO₂ 直接制备甲醇^[9,10] 和 CO₂ 逆水煤气转化(RWGS)^[11-14]。现阶段 CO₂ 甲烷化实现了在一定温度(T)和压力条件(P)下将 CO₂ 转化为天然气的主要成分和清洁燃料——CH₄, 但在高温条件下该反应仍然受热力学平衡的限制, 不利于 CO₂ 加氢甲烷化反应。通过 CO₂ 直接制备甲醇, 可用于生产多种化学品, 包括甲醛、乙酸和甲基叔丁基醚, 但 CO₂ 加氢直接制备甲醇的化学反应严格受到热力学平衡限制, 导致甲醇的收率低。从技术上讲, RWGS 反应拥有更高的热力学可行性。从经济效益来讲, RWGS 反应将 CO₂ 转化为附加值更高的化学品, 具有更强的经济性^[15]。从社会效益来讲, 可减少温室气体排放而保护环境^[16], 即可先通过 RWGS 反应制得合成气(CO+H₂), 再通过 F-T (Fischer-Tropsch) 反应制得相应的醇类或者其他碳氢化合物, 因此, RWGS 反应被认为是 CO₂ 加氢转化中最具有应用潜力与发展前景的途径。

目前, 对于 CO 的形成机制存在两种解释, 氧化还原机制认为, 催化剂中活性组分直接将 CO₂ 还原为 CO, H₂ 再还原恢复催化剂活性组分; 中间产物机制认为, CO₂ 吸附在催化剂表面与游离的活性 H 物种反应生成甲酸、羟基、碳酸盐、碳酸氢盐等中间物种, 然后, 这些中间物种分解为 CO 和 H₂O。无论何种形成机制, 研究结果都证实, 增强 CO₂ 的吸附、促进 CO₂ 的解吸能很好地提高 CO₂ 的加氢转化率和选择性。现阶段应用于 RWGS 反应的催化剂研究主要包括: 贵金属催化剂和非贵金属催化剂两大类。贵金属催化剂具有优异的低温活性和高的 CO 选择性, 而非贵金属需要在更高温

度条件下才能拥有与贵金属媲美的反应活性, 但贵金属(Pd、Au 和 Pt) 催化剂本身具有较高的性质研究成本, 而限制了贵金属催化剂在 RWGS 反应工业化生产中的较大规模的应用。高温利于 RWGS 反应平衡向正方向(放热)偏移, 而贵金属在高温条件下容易烧结, 所以更多研究者将目光聚焦于非贵金属催化剂(Cu、Ni 和 Fe) 探索与制备上, 本文将系统地综述 RWGS 催化剂领域的研究概况。

2 贵金属催化剂研究现状

2.1 Pd 催化剂体系

Pd 作为第五周期 VIII 族铂系元素, 其归属于过渡金属而对激活 H₂ 具有很高的活性。Kwak 等^[17] 发现, 将 Pd 原子分散在多壁碳纳米管对 CO₂ 的还原效果并不乐观, 归因于单组分的过渡金属 Pd 对 CO₂ 活化能力低。因此, 载体或者促进剂与贵金属发生的相互作用能提高相应催化剂对 CO₂ 分子的吸附和活化性能^[18]。Nicholas 等^[19] 使用浸渍法和物理研磨的方法制得不同 TiO₂ 含量的 Pd/TiO₂ 催化剂, 各催化剂 RWGS 反应速率随时间的变化, 如图 1^[19] 所示。其中活性 Pd 物种主要以单核物质的形式均匀、稳定地分散于载体 TiO₂ 上, 归因于纯 TiO₂ 稀释 Pd 物种后, 使得平移熵的增加。除了探究载体与贵金属催化剂的相互作用, Kwak 等^[17] 将助剂 La₂O₃ 引入到 Pd/MWCNT 催化剂, 制备了 1% Pd-2.3% La₂O₃/MWCNT 催化剂, 研究发现 La₂O₃ 作为促进剂能够提高相应催化剂对 CO₂ 分子的吸附和活化过程。

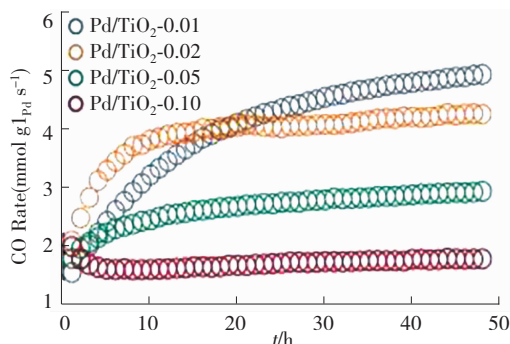


图 1 RWGS 反应速率随时间的变化^[19]

Fig. 1 Variation of RWGS reaction rate with time^[19]

2.2 Au 基催化剂

为了探究贵金属催化剂制备方法对相应催化性能

的影响, Xu 等^[20]采用三种不同的还原方法合成了具有多孔结构、分子筛特点的 Au@ UIO-67 催化剂, 油胺作为还原剂的还原性相对较低, 且与@ UIO-67 表面的活性 Au 纳米颗粒接触几率降低, 导致 Au@ UIO-67-Oleylamine 催化剂的抗烧结能力弱于以 H₂ 作为还原剂所制备得到的 Au@ UIO-67- H₂ 催化剂。以 NaBH₄ 作为还原剂制得的 Au@ UIO-67- NaBH₄ 催化剂中 Au 纳米颗粒由于快速还原而形成 Au 纳米簇^[20], 活性物种分散度明显降低, 导致反应中相应催化剂抗烧结能力下降。Wang 等^[21]利用 TAP 反应器的瞬态测量发现, Au/CeO₂ 催化剂表面经 H₂ 部分还原后能有效地被氧化剂—CO₂ 进一步氧化, 且 CeO₂ 载体拥有更好的表面氧流动能力, 促使沉积氧和去除氧的过程不仅在 Au 颗粒周围进行, 还能转移至其催化剂更多位置进行。

现阶段已经有大量的研究证明催化剂中载体的性质可以直接影响活性金属的物化性能, 可通过调整金属与载体形成界面以达到促进 CO₂ 吸附、氢化的效果。Bobadilla 等^[22]分别采用 Al₂O₃ 和 TiO₂ 作为载体制备 Au 基催化剂, TiO₂ 载体促使相应催化剂的 RWGS 反应更接近热力学的平衡极限。

2.3 Pt 基催化剂

为了探究载体对 Pt 基催化剂性能的影响, Indri 等^[23]制备了纳米棒状的 Al₂O₃ 载体, 然后负载活性 Pt 物种制得 Pt@ Al₂O₃ 催化剂。纳米棒状的 Al₂O₃ 载体间狭小空间能很稳定且有效地包覆 Pt 纳米金属粒子, 形成的稳定结构提升了 Pt@ Al₂O₃ 催化剂在 RWGS 反应中的抗烧结性能。纳米棒状组成的三维空间促使形成大的金属支撑界面, 提高相应催化剂的 RWGS 催化活性。

为探究助剂对于 Pt 基催化剂的影响, Yang 等^[24]发现, CrO₂ 和 FeO_x 助剂能与 Ni/Al₂O₃ 催化剂中活性 Ni 物种发生强的相互作用, FeO_x 助剂促使活性 Ni 物种表面富集大量电子, 而高的电子密度能进一步促进相应催化剂对反应物 CO₂ 分子的吸附和活化过程, 且 FeO_x 助剂能极大程度提高 Ni 物种在催化剂中的分散度。引入 CrO_x 助剂抑制了催化剂的 RWGS 催化性能, 而促进 CO₂ 甲烷化。Su 等^[25]发现, K 助剂的加入使得 Pt/mullite 催化剂的 CO 选择性显著提高, K 助剂的加入降低了 Pt 对 CO 的吸附强度减弱, 促使甲酸物种分解得到的 CO 从催化剂中及时脱附, 防止 CO 在 Pt 上进行氢化而生成副产物 CH₄, 且 K 助剂和活性 Pt 物种的浸渍先后顺序对催化剂的加氢性能未产生任何影响。Yang 等^[26]以 KLTL 沸石负载金属 Pt, 同时将 K 作为助剂制得催化剂 K-Pt/L 发现, 活性金属 Pt 颗粒与 K 助剂存在强相互作用, 形成的 Pt-O(OH)-K 位点能促进 CO₂

在催化剂表面的吸附和活化, 同时促进中间体甲酸盐的生成。但, 过量 K 的添加会包覆 Pt, 从而造成 Pt-O(OH)-K 位点的堵塞, 不利于 RWGS 反应的进行。Shyam 等^[27]将 PtCo 双金属分别负载到 TiO₂、ZrO₂ 和 CeO₂ 载体制备相应催化剂发现, PtCo/TiO₂ 催化剂在 RWGS 反应中会形成 *HCOO 中间体, 而 PtCo/CeO₂ 催化剂会形成 *HCOO 和 *CH₃O 中间体, *CH₃O 中间体促使 CO₂ 甲烷化反应, 降低了相应催化剂的 CO 选择性, 而 ZrO₂ 载体不会改变 RWGS 反应过程中间体的形成途径。为探究活性位点对催化剂加氢性能的影响, Kim 等^[28]对 Pt/TiO₂ 催化剂的研究发现, Pt 和 TiO₂ 共同作为相应催化剂在 RWGS 反应中的活性位点, 金属 Pt 与 TiO₂ 载体的相互作用促使催化剂表面生成 Pt-O_v-Ti³⁺ 结构, 该结构可作为相应催化剂的活性位点参与 RWGS 反应。

3 非贵金属催化剂研究现状

贵金属催化剂的研究主要集中于 Ni、Co、Cu、Fe 和 Mo 基催化剂, Ni 和 Co 催化剂主要应用于 CO₂ 甲烷化反应^[5,6,29], 只有在高温条件($T > 700$ °C)下才能展现出良好的 CO 选择性, 而高温会导致催化剂中活性物种发生烧结, 且高的反应温度对设备要求较高^[14]。Cu 和 Fe 催化剂拥有高的 CO₂ 加氢催化性能, 且拥有高的 CO 选择性, Cu 和 Fe 催化剂在 RWGS 反应中的研究具有良好的前景。

3.1 Cu 基催化剂

为探究活性物种含量对催化性能的影响, Liu 等^[30]发现, 当 Cu 负载量过高时, 活性 Cu 物种被预处理过程形成 TiO_x 结构所覆盖, 其 TiO_x 结构的形成归因于金属与载体间发生强的相互作用, TiO_x 结构阻碍了加氢位点的形成, 从而抑制相应催化剂的 CO₂ 加氢性能。

Consuelo-álvarez 等^[31]发现, 高 Cu/Zn 比 (Cu 含量 ≥ 70 %) 的前驱体中 Cu 和 Zn 物种主要以锌孔雀石 [(Cu, Zn)₂(CO₃)(OH)₂] 结构存在, 其能促使 Zn 物种在催化剂中均匀分散; 低 Cu/Zn 比 (铜含量 ≤ 50 %) 的前驱体中 Cu 和 Zn 物种主要以绿铜锌矿 [(Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆] 的结构存在^[31], 该结构降低了活性 Cu 物种在催化剂中的分散度; 当 Cu、Zn 在催化剂中占比接近于 1:1 时, 形成最优的 Cu/ZnO 界面能促进催化剂对 CO₂ 分子更有效地活化和解离。Ai 等^[32]研究发现, Cu/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 Cu⁰ 物种为 RWGS 反应的活性组分, 且催化剂表面活性中心数量随 Cu 负载量的增加而增加。Cu 负载量超过载体负载阈值后, Cu 物种发生聚集而形成大晶粒尺寸的 Cu 物种, 导致活性中心位数量减少, 而研磨法能进一步促进催化剂表面更多加氢活性位的形成, 从而提升相应催化剂的 RWGS 反应活性。

RWGS 反应为吸热反应,升高反应温度则利于反应平衡向正向移动,进而提高 CO₂ 的转化率并促进 CO 的生成,但 Cu 基催化剂的活性 Cu 物种在高温条件下容易烧结,助剂的引入能提高 Cu 基催化剂的活性及稳定性。Julia 等^[33]发现,Cu/ZnO 催化剂的 RWGS 催化活性与 ZnO 载体的电导率相关,Al³⁺和 Ga³⁺物种能够提高 ZnO 载体的导电性能,并且降低 H₂ 分子的活化能和反应级数;而 Mg²⁺物种则降低 ZnO 载体的电导率,即可以通过引入适宜种类的助剂以调节催化剂的中活性物种所处的电子环境,促使生成更多的反应活性位点而提高相应催化剂的反应活性。

代必灿等^[12]发现,Cu 与 Ce 物种能形成的 Ce-Cu-O 固溶体,提高相应催化剂中活性组分的分散度,促进催化剂对 CO₂ 分子的吸附性能。前驱体中的 CuO 物种可完全还原为 Cu⁰ 活性物种而形成更多的加氢活性位,使得更多 H₂ 分子裂解形成活性 H 物种,最终提高了催化剂对 CO₂ 分子的催化加氢性能。Deng B W 等^[34]发现,将 Ga 作为促进剂能够提高 Cu/CeO₂ 催化剂的 CO₂ 加氢性能,归因于 Ga 物种能够促进 RWGS 反应过程关键的甲酸盐中间体的生成,并且改变反应条件能提高甲酸盐中间体分解过程的可控性,最终促进了 CO 物种的形成。Zhuang 等^[35]将 Ru 物种引入到 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂中研究发现,Ru 物种的引入未改变活性 Cu 物种在 Ru-Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂中的分散度^[35],但是 Ru 的加入使得催化剂比表面积显著下降,且引入的 Ru 物种与 Zn 物种间发生强的相互作用而提高了 Zn 物种的稳定性,促使 Ru-Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂始终保持高的 CO 选择。Chen 等^[36]发现,Fe 物种能显著地提升 Cu-Fe/SiO₂ 催化剂的反应活性和稳定性,归因于 Fe 物种在反应条件能被氧化,生成的铁氧化物能有效地抑制活性 Cu 物种在反应过程中发生的氧化、烧结现象,即 Fe 物种的氧化过程显著提高了相应 Cu 基催化剂的 RWGS 催化反应的活性和稳定性。

Cu 基催化剂中“Cu-载体”界面的稳定性决定了 Cu 物种在高温条件下的抗烧结能力^[37],即需要寻求、探索能防止 Cu 在高温反应条件发生烧结的支撑载体材料,使得 Cu 基催化剂在 RWGS 反应过程中更加持久、高效地使用。Zhang 等^[37]采用程序升温渗碳法制备了 Cu/ β -Mo₂C 催化剂,催化剂中部分电子从 Cu 物种转移到载体 Mo 物种中,促使 Cu 物种稳定地分布在 β -Mo₂C 载体上,最终形成了范围大、面积广的 Cu-Mo₂C 界面,该界面促使 Cu 物种更有效、更稳定地对 CO₂ 进行解离和活化。Wen 等^[38]发现 Cu 物种与 ZnO 载体间会形成 Cu-ZnO 界面和 ZnO_x-Cu NP-ZnO 界面,在低温反应条件下(温度小于 500℃),ZnO_x-Cu NP-ZnO 界面对催化剂反

应活性的促进作用显著强于 Cu-ZnO 界面,且 ZnO_x-Cu NP-ZnO 界面能够进一步提高催化剂 RWGS 反应的稳定性。Zhou 等^[39]研究发现 Cu 物种与 CeO_{2.8} 载体之间存在电子转移效应,能为 CO₂ 分子的活化过程提供电子,促进相应催化剂对 CO₂ 分子的活化过程,且在还原条件下 CeO₂ 载体表面能够形成大量的氧空位结构,能有效抑制表面 Cu 颗粒在反应条件时出现聚集、烧结现象,提高了 Cu/CeO_{2.8} 催化剂的反应稳定性。

Cu 基催化剂中 Cu 物种在 RWGS 反应过程中常以 Cu⁰、Cu⁺和 Cu²⁺的形态共存,其中 Cu⁰ 物种能起到裂解 H₂ 物种的作用,从而促进 CO₂ 分子加氢还原,Yu 等^[40]采用原位自还原方法制得了 CuSiO/CuO_x 催化剂,对该催化剂进行 Cu LMM 俄歇电子能谱分析结果如图 2 所示,Cu⁺和 Cu⁰ 在 Cu 与硅酸盐载体间强相互作用下共存于催化剂中,促使 Cu 颗粒牢固地负载于载体表面,抑制 Cu 物种在高温条件下发生颗粒聚集、烧结等^[40],从而提高了相应催化剂稳定性。

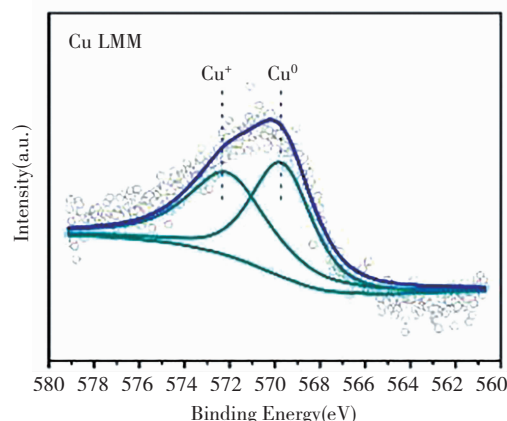


图 2 CuSiO/CuO_x 纳米纤维的 Cu LMM AES 光谱^[40]

Fig. 2 Cu LMM AES spectra of CuSiO/CuO_x nanofibers^[40]

CeO₂ 作为可还原载体,能为反应提供附加活性中心,其产生的氧缺陷中心能有效地提高相应催化剂的 RWGS 反应性能。为探究 CeO₂ 载体的形貌对 Cu 基催化剂 RWGS 性能的影响,Lin 等^[41]发现棒状 Cu/CeO₂ 催化剂的 CeO₂ 晶格常数迅速下降,而球状 Cu/CeO₂ 催化剂的 CeO₂ 晶格常数上升,即在低温反应条件下,CO₂ 分子在棒状 Cu/CeO₂ 催化剂上更容易发生活化、解离。棒状 Cu/CeO₂ 催化剂能够更加快速地生成碳酸二齿酯和甲酸二齿酯中间体,促使棒状 Cu/CeO₂ 催化剂的催化加氢性能优于球状 Cu/CeO₂ 催化剂。Zhang 等^[42]进一步探究了 CeO₂ 形貌对于 RWGS 反应催化性能影响发现,中空纳米球 Cu/CeO₂ 催化剂拥有最高的比表面积和孔体积。中空纳米球 Cu/CeO₂ 经氢气还原后能形成更多的氧空位结构,促使相应催化剂中生成低结晶度的 Cu 物种,且氧空位结构能吸附更多的活性中间

体——双齿碳酸盐和双齿甲酸盐,提高相应催化剂的催化性能。Liu 等^[43]通过水热法制备了纳米方块和纳米八面体状的 CeO_2 ,所制备的铈纳米立方体均为典型的萤石结构,因而具有良好的 CO_2 吸附性能,同时提出了 RWGS 的一个反应途径—— CO_2 分子直接氧化 CeO_2 表面的氧空位结构,随即 CO_2 分子自身发生解离。

与负载型 Cu 基催化剂相比,Cu 基尖晶石催化剂同样具有可观的催化性能。Bahmanpour 等^[44]发现,Cu-Al 尖晶石催化剂的晶体反转度显著高于 Co-Al 尖晶石催化剂,表明 Cu-Al 尖晶石催化剂有着更无序的晶相结构,为了平衡正电荷而在 Cu-Al 尖晶石催化剂中形成更多的氧空位结构,从而提高了 Cu-Al 尖晶石催化剂对反应物 CO_2 分子的吸附和活化能力。Zhang 等^[45]研究表明,Cu- Mo_2C 催化剂中 Cu 物种和 Mo_2C 物种都能够为 RWGS 反应提供活性位点,且 Mo_2C 与 Cu 物种间的相互作用提高了催化剂对 CO 的选择性。

3.2 Fe 基催化剂

Kharaji 等^[46]发现活性 Fe 物种和 Mo 助剂之间存在电子效应,促使电子从活性 Fe 物种上转移到 Mo 助剂,处于缺电子状态的 Fe 物种能抑制 CO 物种的消耗过程,同时提高 Fe- $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化稳定性。Liu 等^[47]发现,Cu、Ni 和 Mo 等过渡金属助剂对 Fe/ CeO_2 - Al_2O_3 催化剂的 CO_2 加氢性能产生不同程度的影响。 Mo_xO_y 、 CuO_x 和 NiO 等物种能均匀地分布在 CeO_2 - Al_2O_3 载体上,Ni-Fe 间存在的强相互作用促使 Fe 物种处于缺电子状态,进而降低 CO_2 分子在活化位点上的活化能垒,但 Ni 助剂的引入更有利于 CO_2 甲烷化反应,而 Cu 助剂能显著提高相应催化剂对 CO 分子的选择性。Christopher 等^[48]探究了载体对催化剂性能的影响,发现 CeO_2 与 Ru、Fe 物种均存在金属-载体强相互作用,使得 RWGS 反应变得更加稳定。Sengupta 等^[49]通过浸渍法将 Co 和 Ni 等过渡金属促进剂引入 Fe/ Al_2O_3 催化剂发现,Co 和 Ni 促进剂均能提高 Fe/ Al_2O_3 催化剂的氧化还原性能,而 NiO 与 Al_2O_3 载体间的相互作用较弱而形成体积较大的块状 NiO 物种,导致 Co-Fe/ Al_2O_3 催化剂的 CO 选择性显著高于 Ni-Fe/ Al_2O_3 催化剂。

3.3 Mo 基催化剂

Ma 等^[50]制备了 $\text{Mo}_2\text{C}@N\text{-C}$ 催化剂,其中 Mo_2C 团簇高度均匀地分散于催化剂中,而 N 元素的加入提高了催化剂的碱度,并调节 Mo-C 的相互作用以提高催化剂的 RWGS 反应性能,而当 Mo_2C 超过 10% 时,会出现团簇聚集的现象导致 CO 选择性降低。Atsushi 等^[51]以 FAU 作为载体制备了 $\text{Mo}_{(x)}\text{Cu}_{(1-x)}/\text{FAU}$ 催化剂,发现 $\text{Mo}_{(0.8)}\text{Cu}_{(0.2)}/\text{FAU}$ 催化剂 CO 产率为 18.5%,选择性

达到了 99%,表明 Cu 物种的加入进一步提高了 MoO_3 还原性能,促使 MoO_3 物种更容易被还原,从而提高了 Mo/FAU 催化剂的 RWGS 催化性能。

4 结论与展望

RWGS 反应成为热门且极具挑战性的课题,针对存在的低温 CO_2 转化率较低、高温稳定性差和高温 CO 选择性差等问题,研究工作者们围绕催化剂活性组分种类、掺入助剂和载体的选择展开了一系列研究工作,加快了 RWGS 反应的发展,但离实现 RWGS 催化剂的工业化应用仍存在较大差距。对于 RWGS 反应研究展望如下:

(1) 贵金属催化剂 CO_2 加氢性能优异,但资源稀缺、价格昂贵,进而限制了其在工业化中的应用。即在未来的研究中需提高贵金属催化剂中活性组分的抗烧结能力,降低贵金属用量,并降低积碳引起的催化剂失活现象。

(2) 非贵金属催化剂较高的反应温度对于设备的要求极高,且高温能耗大。可通过创新催化剂制备技术,调节活性组分与载体的相互作用、改善催化剂的酸碱度等,以提高催化剂对反应物分子的吸附性能。

(3) 对于 RWGS 反应的机理仍有未知,需采用更多原位表征手段并结合动力学计算,以更加清晰地探索 RWGS 反应机理,从而为设计高性能的催化剂奠定坚实的基础。

参考文献(References):

- [1] 王绍武. 近百年我国及全球气温变化趋势[J]. 气象, 1990, 16(2): 11—15.
WANG Shao-wu. Change trend of China's and global temperature in recent 100 years[J]. Meteorological, 1990, 16(2): 11—15.
- [2] MOHD B A, BYUNG H M, YONG H M, et al. CO_2 activation and promotional effect in the oxidation of cyclic olefins over mesoporous carbon nitrides[J]. Green Chemistry, 2011, 13(6): 1416—1421.
- [3] MALTE B, FELIX S, LGOR K, et al. The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/ Al_2O_3 industrial catalysts[J]. Science, 2012, 336(6083): 893—897.
- [4] XIE F Q, XU S Y, DENG L D, et al. CO_2 hydrogenation on Co/ $\text{CeO}_{2.8}$ catalyst: morphology effect from CeO_2 support[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(51): 26938—26952.
- [5] XU S Y, XIE F Q, XIE H M, et al. Effect of structure and composition on the CO_2 hydrogenation properties over bimodal mesoporous CeCo composite catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375(8): 122023.
- [6] LIU H R, XU S Y, ZHOU G L, et al. CO_2 hydrogenation to

- methane over Co/KIT-6 catalysts: effect of Co content [J]. *Fuel*, 2018, 217(1): 570—576.
- [7] LIU H R, XU S Y, ZHOU G L, et al. CO₂ hydrogenation to methane over Co/KIT-6 catalyst: effect of reduction temperature [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351(1): 65—73.
- [8] ZHOU G L, LIU H R, CUI K K, et al. Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO₂ catalyst in CO₂ methanation [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 383(15): 248—252.
- [9] OH-SHIM J, KWANG-DEOG JUNG, Il Moon, et al. Carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a reverse-water-gas-shift reaction (the CAMERE Process) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(5): 1808—1812.
- [10] MARTIN O, ANTONIO J M, CECILIA M, et al. Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(21): 6261—6265.
- [11] KAZUMASA O, TATASUYA S, YUKAKO N, et al. Low temperature catalytic reverse water gas shift reaction assisted by an electric field [J]. *Catalysis Today*, 2014, 232(13): 27—32.
- [12] DAI B C, ZHOU G L, GE S B, et al. CO₂ reverse water-gas shift reaction on mesoporous M-CeO₂ catalysts [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2017, 95(4): 634—642.
- [13] LIU X L, WANG M H, ZHOU C, et al. Selective transformation of carbon dioxide into lower olefins with a bifunctional catalyst composed of ZnGa₂O₄ and SAPO-34 [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(2): 140—143.
- [14] DENG L D, AI X, XIE F Q, et al. Efficient Ni-based catalysts for low-temperature reverse water-gas shift (RWGS) reaction [J]. *Chemistry An Asian*, 2021, 16(8): 1—11.
- [15] SUHAS G J, PRAKASH D V, BHALCHANDRA M B, et al. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: a review of recent studies [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014, 92(11): 2557—2567.
- [16] 史建公, 刘志坚, 刘春生. 二氧化碳加氢制备甲醇技术进展 [J]. *中外能源*, 2018, 23(9): 56—70.
SHI Jian-gong, LIU Zhi-jian, LIU Chun-sheng. Technological progress of methanol preparation from carbon dioxide hydrogenation [J]. *Chinese and Foreign Energy*, 2018, 23(9): 56—70.
- [17] KWAK J H, LIBOR K, JANOS S. Heterogeneous catalysis on atomically dispersed supported metals: CO₂ reduction on multifunctional Pd catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(9): 2094—2100.
- [18] ZHU M, GEM Q F, ZHU X L. Catalytic reduction of CO₂ to CO via reverse water gas shift reaction: recent advances in the design of active and selective supported metal catalysts [J]. *Transactions of Tianjin University*, 2020, 3(18): 172—187.
- [19] NICHOLAS C N, CHEN L X, DEBORA M, et al. In situ dispersion of Pd on TiO₂ during reverse water gas shift reaction: formation of atomically dispersed Pd [J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 24(40): 75—76.
- [20] XU H T, LI Y S, LUO X K, et al. Monodispersed gold nanoparticles supported on a zirconium-based porous metal-organic framework and their high catalytic ability for the reverse water-gas shift reaction [J]. *Chemical Communications*, 2017, 52(6): 7953—7956.
- [21] WANG L C, KHAZANEH M T, WIDMANN D, et al. TAP reactor studies of the oxidizing capability of CO₂ on a Au/CeO₂ catalyst-A first step toward identifying a redox mechanism in the reverse water gas shift reaction [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 302(8): 20—30.
- [22] BOBADILLA L F, SVETLANA I, LUIS S J, et al. Unravelling the role of oxygen vacancies in the mechanism of the reverse water-gas-shift reaction by operando DRIFTS and UV-Vis spectroscopy [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(8): 7455—7467.
- [23] INDRI Y, MUHAMMAD R, JEONG G E, et al. Effects of sintering-resistance and large metal-support interface of alumina nanorod-stabilized Pt nanoparticle catalysts on the improved high temperature water gas shift reaction activity [J]. *Catalysis Communications*, 2014, 56(5): 11—16.
- [24] YANG L, PASTOR-PéREZ L, GU S, et al. Highly efficient Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for CO₂ upgrading via reverse water-gas shift: effect of selected transition metal promoters [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232(15): 447—464.
- [25] SU X, HUANG Y Q, JUAN D, et al. Promoting role of potassium in the reverse water gas shift reaction on Pt/mullite catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2016, 281(17): 319—326.
- [26] YANG X L, ZHANG T, DUAN H M, et al. Promotion effects of potassium on the activity and selectivity of Pt/zeolite catalysts for reverse water gas shift reaction [J]. *Applied Catalysis, B*, 2017, 216: 95—105.
- [27] SHYAM K, YU W T, YANG X F, et al. CO₂ hydrogenation over oxide-supported PtCo catalysts: the role of the oxide support in determining the product selectivity [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(28): 7968—7973.
- [28] KIM S S, HYUN H L, SUNG C H. A study on the effect of support's reducibility on the reverse water-gas shift reaction over Pt catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 423(7): 100—107.
- [29] ZHOU G L, LIU H R, CUI K K, et al. Methanation of carbon dioxide over Ni/CeO₂ catalysts: effects of support CeO₂ structure [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(25): 16108—16117.
- [30] LIU C, SCOTT L N, MARCO A A, et al. Role of surface

- reconstruction on Cu/TiO₂ nanotubes for CO₂ conversion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 255(60): 117754.
- [31] CONSUELO G, SCHUMANN J L, Behrens M, et al. Reverse water-gas shift reaction at the Cu/ZnO interface: influence of the Cu/Zn ratio on structure-activity correlations[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 195(5): 104—111.
- [32] AI X, XIE H M, CHEN S M, et al. Highly dispersed mesoporous Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst for RWGS reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47 (33): 14884—14895.
- [33] JULIA S, MAIK E, THOMAS L, et al. Promoting strong metal support interaction: doping ZnO for enhanced activity of Cu/ZnO: M (M = Al, Ga, Mg) catalysts[J]. *Acs Catalysis*, 2015, 5(9): 3260—3270.
- [34] DENG B W, SONG H, PENG K. Metal-organic framework-derived Ga-Cu/CeO₂ catalyst for highly efficient photothermal catalytic CO₂ reduction[J]. 2019, 298(10): 120519.
- [35] ZHUANG Y C, ROBERT C, MCAULEY K, et al. Highly-selective CO₂ conversion via reverse water gas shift reaction over the 0.5wt% Ru-promoted Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 575(23): 74—86.
- [36] CHEN C S, WU H, LIN S S, et al. Enhanced activity and stability of a Cu/SiO₂ catalyst for the reverse water gas shift reaction by an iron promoter[J]. *Chemical Communications*, 2001(18): 1770—1771.
- [37] ZHANG X, ZHU X B, LIN L L, et al. Highly dispersed copper over β -Mo₂C as an efficient and stable catalyst for the reverse water gas shift (RWGS) reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(1): 912—918.
- [38] WEN J J, HUANG C L, SUN Y H, et al. The study of reverse water gas shift reaction activity over different interfaces: the design of Cu-Plate ZnO model catalysts[J]. *Catalysts*, 2020, 10(5): 533—536.
- [39] ZHOU G L, XIE F Q, DENG L D, et al. Supported mesoporous Cu/CeO_{2,8} catalyst for CO₂ reverse water-gas shift reaction to syngas[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(19): 11380—11393.
- [40] YU Y, JIN R X, EASA J, et al. Highly active and stable copper catalysts derived from copper silicate double-shell nanofibers with strong metal-support interactions for the RWGS reaction[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55 (29): 4178—4181.
- [41] LIN L L, YAO S Y, LIU Z Y, et al. In situ characterization of Cu/CeO₂ nanocatalysts for CO₂ hydrogenation: morphological effects of nanostructured ceria on the catalytic activity[J]. *The Journal of Physical Chemistry, C. Nanomaterials & Interfaces*, 2018, 112(24): 12934—12943.
- [42] ZHANG Y D, LIANG L, CHEN Z Y, et al. Highly efficient Cu/CeO₂-hollow nanospheres catalyst for the reverse water-gas shift reaction: investigation on the role of oxygen vacancies through in-situ UV-Raman and DRIFTS[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 516(30): 146035.
- [43] LIU Y J, LI Z F, XU H B, et al. Reverse water-gas shift reaction over ceria nanocube synthesized by hydrothermal method[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 76 (12): 1—6.
- [44] BAHMANPOUR A M, FLORENT H, MURAT K, et al. Essential role of oxygen vacancies of Cu-Al and Co-Al spinel oxides in their catalytic activity for the reverse water gas shift reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266 (5): 118669.
- [45] ZHANG Q, PASTOR-PEREZ L, JIN W, et al. Understanding the promoter effect of Cu and Cs over highly effective β -Mo₂C catalysts for the reverse water-gas shift reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 18 (2): 31176—31182.
- [46] KHARAJI A G, SHARIATI A, TAKASSI M A. A Novel γ -alumina supported Fe-Mo bimetallic catalyst for reverse water gas shift reaction[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2013, 21(9): 1007—1014.
- [47] LIU Q Q, PASTOR P L, VILLORA P J J, et al. CO₂ valorisation via reverse water-gas shift reaction using promoted Fe/CeO₂-Al₂O₃ catalysts: showcasing the potential of advanced catalysts to explore new processes design[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 593(5): 117442.
- [48] CHRISTOPHER P. Insight towards the role of ceria-based supports for reverse water gas shift reaction over RuFe nanoparticles[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 26(6): 350—358.
- [49] SENGUPTS S, AHAY J, PRANSHU S, et al. Catalytic performance of Co and Ni doped Fe-based catalysts for the hydrogenation of CO₂ to CO via reverse water-gas shift reaction [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7 (1): 102911.
- [50] MA Y, GUO Z, JIANG Q, et al. Molybdenum carbide clusters for thermal conversion of CO₂ to CO via reverse water-gas shift reaction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 11 (50): 37—43.
- [51] ATSUSHI O, MAKOTO R H. Catalytic performance of MoO₃/FAU zeolite catalysts modified by Cu for reverse water gas shift reaction[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 592(25): 117415.