

文章编号:0253-9993(2013)06-1060-012

温室气体 CO₂ 资源化催化转化研究进展

杨 烽¹, 王 睿²

(1. 山东大学 化学与化工学院, 山东 济南 250100; 2. 山东大学 环境科学与工程学院, 山东 济南 250100)

摘 要:随着全球化低碳经济时代的开启,温室气体的减排及利用成为举世关注的焦点,二氧化碳资源化利用及由此形成的新的碳一化学将成为绿色催化研究领域的热点问题。本文综述了二氧化碳资源化催化转化为高附加值化学品的若干反应途径,包括二氧化碳氧化饱和烃类和二氧化碳合成有机酸、二氧化碳合成酯类等,全面比较了实现这些反应所用催化剂的催化特性及优缺点,对其中的重要催化机理作了详细阐述,提出了该领域今后亟待开展的主要研究方向,认为:CO₂的定向活化是其资源化利用的关键,需要研发与之相关的具有高活性的催化剂;新的反应介质或新相态 CO₂ 反应体系的利用,对大幅度提高 CO₂ 的转化率和目标产物的选择性将更具开发潜力;针对多种污染源排放 CO₂ 气体的直接利用问题,有必要设计开发对 CO₂ 具有高吸附-催化活性的多效催化剂,以提高新技术的实用价值;此外,积极探索 CO₂ 的光催化转化以及对光合作用特性的模拟,对于新能源利用和温室气体减排将具有双重收益。

关键词:温室气体;二氧化碳;催化转化;活化

中图分类号:TQ426. 1, 0643. 32 **文献标志码:**A

Current status on catalytic conversion of greenhouse gas CO₂ to value-added chemicals

YANG Feng¹, WANG Rui²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: With the global low carbon economy era commences, the reduction and utilization of greenhouse gas becomes a major concern in the world. The reclamation of greenhouse gas CO₂ and the new opportunity it brings in the research area of carbon chemistry will become a new hot spot in the research frontier of green catalysis. In this paper, various typical catalytic reaction pathways for enabling direct conversion of CO₂ to useful value-added chemicals were reviewed, including oxidation of saturated hydrocarbon by CO₂, synthesis of organic acids and esters with CO₂. Furthermore, some comments were made regarding the advantages and disadvantages of the catalysts involved, and their underlying reaction mechanisms of CO₂ activation by catalysis. Based on these discussions, future work in this category was proposed. The authors believes that, the task-oriented activation of CO₂ is the key factor governing the whole process of its chemical utilization, where suitable catalysts with high activity need to be developed; the exploitation of new reaction media and use of new phase state CO₂ may greatly enhance the conversion and selectivity of the reaction and hence deserve further investigation; as to the direct use of CO₂ emitted from different practical sources, it is quite necessary to develop multi-functional catalysts with desirable adsorption-catalysis activity, so as to meet the requirements from different cases; in addition, the investigation of photocatalysis of CO₂, and the characterization and simulation on the process of photosynthesis are beneficial to both the utilization of new energy and the mitigation of greenhouse gas.

Key words: greenhouse gas; carbon dioxide; catalytic conversion; activation

收稿日期:2013-01-28 责任编辑:张海宁

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-05-0584);济南市科技发展自主创新计划资助项目(201102041)

作者简介:杨 烽(1988—),男,江苏连云港人,博士研究生。E-mail:zhanshiyangfeng@163.com。通讯作者:王 睿(1968—),男,教授,博士生导师。Tel:0531-88366367, E-mail:ree_wong@hotmail.com

由于煤炭和石油等化石燃料的广泛使用,全球二氧化碳排放量逐年升高,加剧了温室效应,并对当今和未来的全球生态环境构成了严重威胁,国内外对此问题一直密切关注且高度重视。2009年哥本哈根会议将温室气体二氧化碳的减排提到了前所未有的重要议程,我国“十二五”规划也将二氧化碳的捕集、转化与封存列为重点研究课题。人们曾设想出将二氧化碳转化为干冰深埋于海洋等物理固定方法,这类方法利用了二氧化碳无毒、惰性、可固化的特点,但却可能导致在大自然“碳循环”中可利用的碳资源逐渐减少,而且物理存储的二氧化碳也有重新被释放返回大气的可能性。

随着一碳化学的发展,近年来有关二氧化碳化学法资源化利用的研究日益受到重视,将 CO₂ 作为廉价、丰富的碳源直接催化转化为有用化学品,如甲醇^[1]、二甲醚^[2]、低碳烃^[3]、碳酸酯类^[4]、羧酸^[5]以及胺类^[6-7]等,将会给整个社会带来巨大的经济效益和显著的环境效益,同时也是实现碳减排与顺应低碳经济发展潮流的一项明智抉择。

在温室气体二氧化碳的资源化转化利用问题上,如何有效地对二氧化碳进行活化是整个过程的关键。目前有关二氧化碳在金属^[8]、金属络合物^[9]、金属氧化物^[1]、离子液体^[10-12]等不同表面和界面上活化的实验和理论计算研究已日益丰富,这为二氧化碳的化学转化及碳一化学的发展提供了前所未有的机遇。本文主要评述了二氧化碳直接催化合成几类高附加值化学品的若干重要反应体系,重点阐述所用催化剂催化特性及催化反应机理的研究进展,在此基础上,提出了该领域今后有待开展的研究工作。

1 CO₂ 对饱和烃类的氧化

1.1 由 CO₂ 和甲烷制合成气的重整反应

二氧化碳重整甲烷制合成气是一条极具开发潜力的二氧化碳利用途径,因为该过程将两种廉价的含碳化合物转化为重要的化工原料——合成气,而且较传统的水蒸气重整能提供更低 H₂/CO 比的合成气。目前这方面研究工作主要集中在催化剂的开发上,而在重整反应过程中,如何有效抑制催化剂失活则是关系到过程应用性能的关键因素。

Ni^[13]、Rh^[14]、Pt^[15-16]、Pd^[17]等催化剂都曾相继用于该体系。传统催化剂普遍存在反应物转化率低、使用寿命短、易出现积碳等问题^[18-19],后人对催化剂性能的改进作了多方面的探索。卢红选等^[20]发现 Ru 与 VIII 族过渡金属组成的双金属组分催化剂(如 Ru-Ni)可有效提高其催化活性,而 Ru 与非 VIII 族过

渡金属的双金属催化剂(如 Ru-Cu)则降低其活性,这是由于 Cu 的存在减弱了 Ru 对 H₂ 的吸附能力,导致催化剂活性下降。而稀土金属与 VIII 族金属共存时对氢具有更强的离解和吸附能力^[21],这种作用有利于提高催化剂的活性。

有关催化剂积碳的抑制及使用寿命的延长也在前人的工作基础上取得了长足进步。徐占林等^[22]对 Ni 基催化剂进行了改进,通过晶格取代将过渡金属活性组分 Ni 镶嵌在六铝酸盐晶体的晶格中,制备了一系列镍基六铝酸盐;在 LaNi_yAl_{12-y}O_{19-δ} (y = 1.0, 0.9) 催化剂上,甲烷和二氧化碳的转化率分别保持在 97.4% 和 98.0%,经高温处理后也未发现活性组分 Ni 的烧结现象,这表明, Ni 的适量掺入克服了催化剂积碳而影响催化寿命的缺点。Barros 等^[23]研究了 La₂NiO₄/α-Al₂O₃ 催化重整二氧化碳与甲烷制合成气工艺,并得到了较低的 H₂/CO 比,在 V(CH₄)/V(CO₂) = 1 和 700 °C 下,甲烷的转化率达到 70%,认为金属 Ni 与 La-Al 氧化物的相互作用使催化剂颗粒更好地分散于载体中,而且该情形下金属 Ni 颗粒粒径更加均一、可控,反应 60 h 后催化剂保持了原有结构而未出现烧结现象。此外,也有学者^[24]通过选择不同载体及添加碱性助剂等方法,显著地提高了 Ni 基催化剂的活性和稳定性。最近,刘昌俊等^[25-26]通过理论研究发现, Ga₂O₃ 在活化二氧化碳方面具有独特的活性,尤其是基于 Ga₂O₃ 制备的镍催化剂在二氧化碳甲烷重整中具有更高的抗积碳性能^[27]。由于 Ga₂O₃ 还具有特殊的光催化活性,因而据此有可能开发出兼有光催化贡献份额的 CO₂ 转化新途径。

1.2 CO₂ 对烷烃的选择性氧化

二氧化碳是典型的对称三原子分子,电子云集中在两端的氧原子上,形成 Lewis 碱位(氧原子),中间碳原子具有较强的亲电性,形成 Lewis 酸位(碳原子),所以二氧化碳具有氧化性,可以与饱和烃类发生氧化反应,主要包括脱氢和加氧两大类反应。

二氧化碳脱氢氧化反应是利用水煤气的逆反应来耦合饱和烷烃合成不饱和烃类。该方法既能降低烷烃直接脱氢还原所需的温度,又能通过偶联反应解决催化剂积碳问题。目前,含 Cr^[28-31]的负载型催化剂显示出优越的催化性能,载体的不同以及氧化铬的分散情况影响着催化剂的活性。Mimura N 等^[31]以氧化铬负载于 MCM-41 分子筛上作为丙烷脱氢制丙烯的催化剂,在研究中发现,氧化铬在载体上的分散行为影响催化氧化活性;通过 CO₂ 氧化再生,发现

CO₂ 的作用主要是将已经失活的 Cr³⁺ 八面体氧化为 Cr⁶⁺ 的四面体结构,使 Cr 处在高价态而恢复活性。王晓来等^[32] 也证实了高价态的 Cr 是催化剂具有高活性的关键,通过直接水热法和浸渍法分别制备了两种 Cr/Si-2 催化剂用于催化 CO₂ 与乙烷脱氢制乙烯,对比发现,水热法得到的 Cr 物种在反应中易被 CO₂ 氧化为高价态,而浸渍法制备的 Cr 物种较难被氧化,处于低价态,因此后者催化剂失活速率大大加快。也有学者^[29] 用 CO₂ 作氧化剂,在 Cr/H-ZSM-5 催化下,氧化乙烷脱氢制乙烯。研究发现,由于 CO₂ 能够将积碳从催化剂表面脱除,催化剂对此反应具有较高的催化活性;程序升温还原(TPR)实验分析得出高氧化价态的 Cr(VI)是催化剂的活性中心,在 101.3 kPa 和 650 °C 的条件下,乙烯的最大产率为 0.516 mmol/(g·min),乙烯选择性为 90%。另外,Cr 也起着热间隔体的作用,能够阻止其他金属晶粒团聚,从而延长了催化剂的寿命。但是重金属 Cr 对环境及人体均有危害,所以发展也受到一定限制。

二氧化碳加氧氧化反应是选择性氧化烷烃合成醇、醛化合物的一条有效途径,该法以 CO₂ 替换 O₂ 并作为氧化剂,因而能够提高目标产物的选择性,减少甚至避免深度氧化副反应的发生。钟顺和等^[33] 研究了光催化二氧化碳与乙烷合成乙醇、乙醛,发现 Pd/MoO₃-TiO₂/SiO₂ 光催化剂在 120 °C 及紫外光照射条件下,反应对乙醇、乙醛的选择性分别达到 30.4% 和 30.5%。研究结果表明,贵金属 Pd 作为光生电子的聚集位和 CO₂ 吸附位,对光催化二氧化碳与乙烷生成乙醇和乙醛的反应过程具有促进作用。Shi 等^[34] 报道了 Cu/CdS-TiO₂/SiO₂ 催化剂用于光催化二氧化碳选择性氧化甲烷合成甲醛的效果,发现在 100 °C、V(CO₂)/V(CH₄)=1 及常压下,CO₂ 转化率达 0.74%,甲醛选择性达 92.3%,通过 TPD,TPR 和 IR 等表征结果,认为该反应遵循光激发自由基反应机理(图 1)。首先紫外光激发半导体催化剂产生空穴和电子,空穴氧化甲烷生成甲基自由基(·CH₃)和吸附态氢,·CH₃ 碰撞失活生成乙烷;其次,电子将二氧化碳还原为·COO⁻ 自由基,再与甲烷分子碰撞生成羧基中间物种,·COO⁻ 自由基与活性氢作用生成羧基阴离子自由基;最后,·CO 自由基与两个·CH₃ 碰撞生成丙酮。

光催化 CO₂ 选择性氧化烃类普遍存在原料转化率^[33-35] 等问题,这在很大程度上限制了它的发展。近年来,有学者^[36] 开发了利用贵金属 Ru 催化选择性

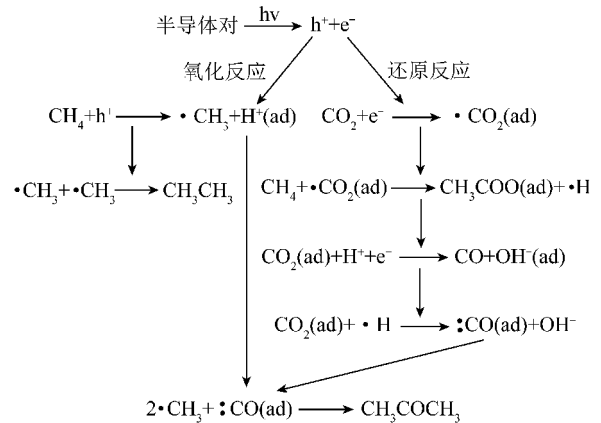


图 1 光催化 CO₂ 氧化 CH₄ 反应机理^[34]

Fig. 1 Radical mechanism of CO₂ catalytic oxidation of CH₄^[34]

氧化丙烷、利用 Mo-V-Bi 金属氧化物催化选择性氧化丙烯等方法,较大幅度提高了催化效率^[37]。

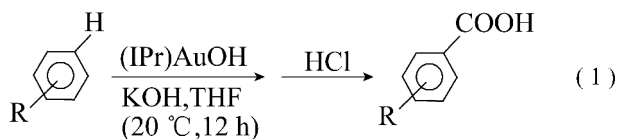
2 以 CO₂ 为原料的有机酸合成

小分子有机酸是工业常用原料,这种工业中下游高附加值化合物占工业生产比重较大,CO 作为常用碳源,可通过 Wecker 反应、氢甲酰化反应来合成有机酸。基于绿色化学的理念,如果能将二氧化碳作为一种新型碳源直接用作反应物来合成有机酸,将开创有机酸合成的新领域。实现这类反应的关键是定位活化 C—H 键,将二氧化碳活化为羧基物种插入 C—H 键形成有机酸^[38-41]。著名的格氏反应实现了将二氧化碳羧基化直接插入卤代烃类,发明人 Grignard 由于这一成果而获得了 1912 年的诺贝尔化学奖,这也为后来二氧化碳羧基化反应奠定了基础,但是苛刻的无水条件限制了 Grignard 反应的大规模应用。下面就几类二氧化碳参与的羧基化反应分别加以讨论。

2.1 基于 CO₂ 的芳香类化合物的羧基化

二氧化碳是一种弱亲电性试剂,中间 C 原子具有亲电作用,近年来金属有机络合催化剂^[42-47] 在这类均相催化反应中的应用研究愈来愈热。有机金属化合物是一种强亲核试剂,在 Pd, Ni 等金属催化下,炔烃、烯烃、芳烃以及饱和烷烃可直接与 CO₂ 反应,并通过 CO₂ 羧基化与卤代烃 M—X (X=C, H, O, N) 以插入方式生成有机酸及其衍生物。最近 Boogaerts 等^[47] 报道了利用 Au(I) 与强供电子配体配位制备有机金属催化剂的新成果,发现催化剂通过活化酸性较强的 C—H 键,得到了选择性为 96% 的较高空间位阻的产物,从而实现了在均相催化体系中将二氧化碳羧

基化直接插入苯环上的 C—H 键,在室温条件下得到了较高的苯甲酸收率(式(1))。



Ochiai 等^[44]研究了 Ni(II) 金属有机络合物催化有机锌合成有机酸的反应体系,提出可能存在的反应历程,如图 2 所示。前驱催化剂 Ni(acac)₂ 原位生成 0 价 Ni 并与 CO₂ 发生配位,生成羧酸锌,从而实现了 CO₂ 羧基化插入反应。

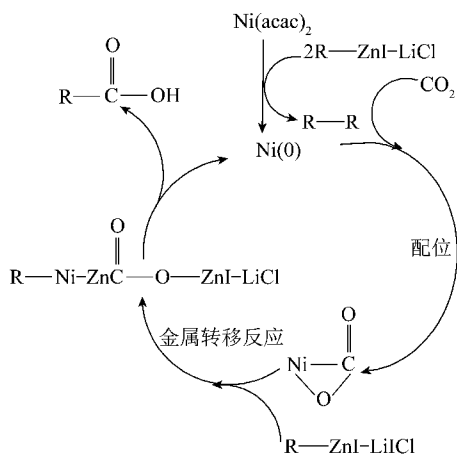


图 2 形成有机酸可能的反应机理^[44]

Fig. 2 Possible mechanism of inorganic acids formation^[44]

也有学者^[48]利用碱金属氧化物催化苯甲醇与二氧化碳直接合成水杨酸,所得水杨酸收率和选择性分别达到 69.3% 和 99%,他们还探讨了碱金属氧化物的催化机理,提出了反应机理(图 3)。酚羟基—OH 与金属氧化物表面 O²⁻ 碱位作用发生化学吸附,生成酚羟基负离子,然后发生质子转移,CO₂ 中的氧原子

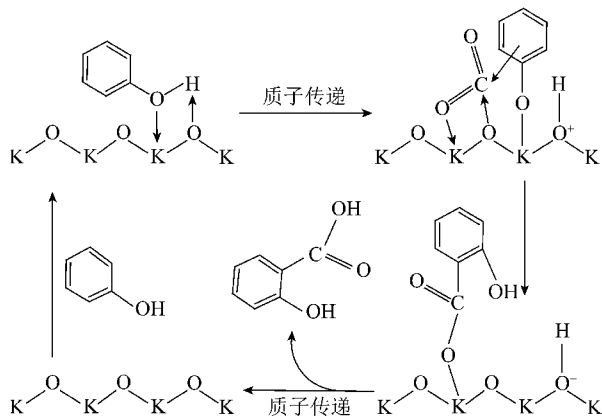


图 3 水杨酸形成可能的催化反应途径^[48]

Fig. 3 Possible mechanism for salicylic acid synthesis from phenol and CO₂^[48]

与 K⁺ 发生亲核作用,而 K—O—K 中氧原子亲核作用于 CO₂ 中的碳原子,从而形成羧基中间物种,最后氢质子转移游离出产物水杨酸。

此外,也有报道用 Lewis 酸催化剂 AlCl₃/Al^[49] 均相催化二氧化碳羧基化,进而与芳香族有机物合成芳香族羧酸。该体系较贵金属体系有较好的活化二氧化碳效率,且催化剂廉价。该文献比较了 AlCl₃, AlBr₃, SbF₅, TiCl₄, FeCl₃ 和 FeBr₃ 等 Lewis 酸的催化效果(表 1),发现 AlCl₃ 催化该反应体系可达到 100% 的苯甲酸选择性,尤其是金属 Al 的添加显著提高了产物选择性。

表 1 不同 Lewis 酸催化羧基化反应条件和收率^[49]

Table 1 Effect of different Lewis acids on the carboxylation of Benzene with CO₂^[49]

Lewis 酸	T/°C	产率/%	产物选择性/%	其他产物/%
AlCl ₃	80	50	100	0
AlBr ₃	80	57	85	15
SbF ₅	40		95	5

2.2 基于 CO₂ 的 C₁—C₃ 烃类的羧基化

C₁—C₃ 烃类羧基化反应的基本原理为:以 C₁—C₃ 烃类为合成羧酸的主要碳骨架,以 CO₂ 为羧基前驱体,在催化剂作用下选择性活化 C—H 键,将活化 CO₂ 得到的羧酸根离子(·COO⁻)直接插入 C—H 键即可得到羧酸。目前国内外在 CO₂ 与丙烯直接合成甲基丙烯酸^[38-41]、CO₂ 与甲烷直接合成乙酸^[50-52]、CO₂ 与乙烯在紫外光催化下直接合成丙烯酸^[53] 等方面均已取得了一系列的进展,下面分别加以介绍。

2.2.1 以 CO₂ 为原料的甲基丙烯酸的合成

甲基丙烯酸(Methacrylic Acid, MAA)是十分重要的有机化工原料,是用于生产甲基丙烯酸甲酯(Methyl Methacrylate, MMA)及其衍生物的重要中间体。传统的 MAA 合成方法有丙酮—氰醇法、乙烯羧基法、丙烯氧化法、异丁烯—叔丁醇氧化法等,这些方法存在毒性大、副产物较多、生产成本低、环境污染严重等问题,因此寻找新的催化反应途径及催化剂成为研究合成 MAA 的新挑战。钟顺和等^[32-35]报道了系列多酸催化剂催化二氧化碳直接合成 MAA 的开创性研究成果。杂多酸催化剂可提供二氧化碳活化所需的酸、碱活性位,实验证明杂多酸催化活性随着酸碱性活性位酸碱强度的增强而增加^[54], Brønsted 酸位点本身对 CO₂ 活化作用并不大,但可促进主催化剂对 CO₂ 的活化。在二氧化碳与丙烯直接合成 MAA 体系中,王大文等制备了 NiPW₁₂O₄₀^[38] 和 NiPMo₁₂O₄₀^[41] 催化

剂,发现W系杂多酸盐效果优于Mo系杂多酸盐,这主要是由于W原子半径明显大于Mo,使得前者比表面积较大;之后还考察了TiO₂负载型NiPMo₁₂O₄₀^[39]和CuPMo₁₂O₄₀^[40]催化剂,通过比较发现Cu系催化剂优于Ni系,且负载于TiO₂后催化活性较前文报道要好;CuPMo₁₂O₄₀/TiO₂催化剂在270~290℃下可使丙烯的转化率达到4.2%,MAA的选择性达到96%,随着反应温度的升高,MAA选择性下降,而副产物3-丁烯酸增多。通过气体吸附红外光谱、TPD-MS等手段表征了二氧化碳和丙烯在杂多化合物催化剂上的吸附行为,并提出了反应机理(图4),即在体系中CO₂以卧式吸附态Cu(II)←O—(CO)←(O—Cu)形式吸附于Cu(II)活性位,丙烯以分子吸附态吸附在催化剂表面上。

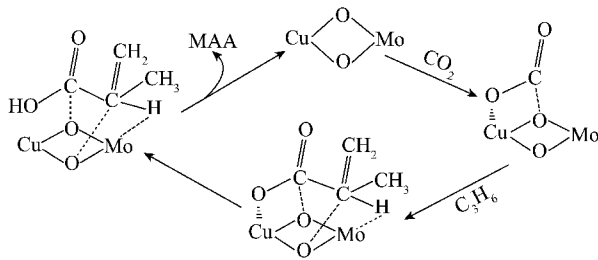


图4 CuPMo催化合成MAA可能存在的反应机理^[40]

Fig. 4 Possible mechanism of interaction between CO₂, C₃H₆ and CuPMo^[40]

笔者制备了一系列过渡金属离子取代的 α -Keggin结构的M₁₂P₄O₄₀-V_x(x=0,1,2,3)和缺位结构的PW₁₁M(M=Mn(II),Fe(III),Co(II),Ni(II),Cu(II))两种多金属氧酸盐,并将其用于催化二氧化碳与丙烯合成MAA,其中Ni(II)具有最优的催化性能,在较温和的0.5 MPa和320℃条件下,丙烯转化率达12.6%,MAA选择性为95%^[55]。

该催化体系的开发为合成MAA提供了一条新途径,在温和条件下实现了具有绿色化学和原子经济性特点的CO₂转化反应,但由于原料转化效率仍然较低,所以要实现工业化应用,进而取代传统的MAA生产工艺,后续的研究工作有待深入展开。

2.2.2 以CO₂为原料的乙酸的合成

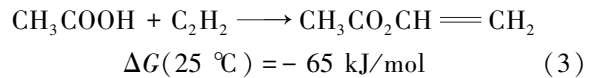
乙烷选择性氧化是合成乙酸的传统方法,但该方法的主要问题是选择性低,而利用CO作为碳源,通过氢甲酰化反应也存在催化剂成本高、反应体系要求苛刻等限制。以CO₂为碳源,将CO₂与CH₄直接合成乙酸(式(2))具有很强的吸引力,目前已有多项研究^[56-58]证实了该反应体系能够有效进行。



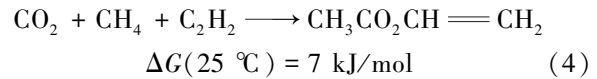
(2)

Wilcox^[17]研究了Pd/C, Pd/Al₂O₃催化剂催化二氧化碳与甲烷直接合成乙酸的反应体系,比较了两种催化剂的催化活性,发现在30~730℃甲烷转化率随着压力的升高而增大, Pd/Al₂O₃的活性优于Pd/C,虽然甲烷转化率仍较低。由于二氧化碳具有较低的自由能(25℃, $\Delta G = -394 \text{ kJ/mol}$),表现出较强的化学惰性,因此,热力学因素限制了式(2)达到平衡时的乙酸收率。

Spivey等^[51]为了使式(2)的平衡向右移动,巧妙地设计了两步法将乙炔与式(2)进行耦合反应。



联立式(2),(3)得到



利用Pd/Al₂O₃直接催化CO₂+CH₄反应混合物得到乙酸,ZnAc₂/C催化乙酸与乙烯得到醋酸乙烯酯,两种催化剂在酸性产物乙酸和醋酸乙烯酯存在下均不会失活,这两个催化体系的耦合推动了第1个反应平衡向右移动,大大提高了反应效率。

此外,对于式(2)的反应体系,Fujiwara Y等以Pd(OAc)₂/Cu(OAc)₂/K₂S₂O₈/TFA(Trifluoroacetic Acid)^[59]为催化剂,在80℃条件下取得了较高的乙酸收率。

Huang等^[52]采用Rh, Pd, Co, Co/Pd, Co/Cu等单金属、双金属催化剂,在自行设计的阶梯式反应器中,催化超临界二氧化碳与甲烷直接合成乙酸,所得催化效率是普通反应器的10倍,并对反应机理(图5)作了讨论。认为乙酸的生成经历了二氧化碳活化及插入M-CH_x,过量H₂的掺入取代M-(OOC)-CH_x吸附位点生成H-M等步骤,最后游离出产物CH₃COOH,过程有少量副产物CH_xCOOH生成。

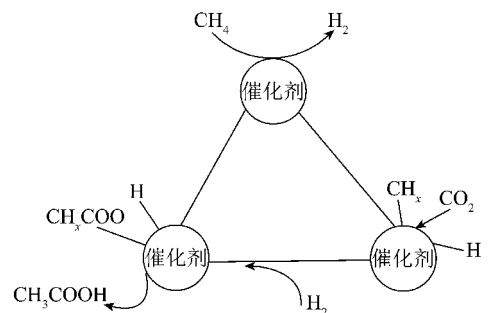


图5 Rh, Pd, Co催化合成乙酸可能存在反应途径^[52]

Fig. 5 Possible pathway in which Rh, Pd and Co catalyze the production of acetic acid from CO₂ and CH₄^[52]

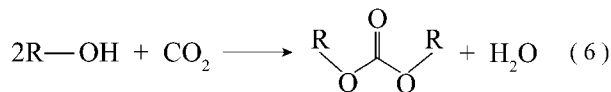
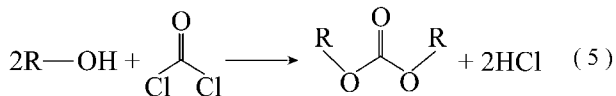
总之,以上反应都具有成本低、工艺简单、环境友

好、没有无机副产品等共同优点,符合现代绿色化学、原子经济性反应的特点,是一条极具竞争力的合成羧酸的路线,相关的催化机理理论研究也取得了较大进展,这为其工业化应用创造了有利的条件。

3 以 CO₂ 为原料的酯类的合成

3.1 以 CO₂ 为原料的碳酸酯的合成

碳酸二甲酯(Dimethyl Carbonate, DMC)是一种新型的绿色有机合成中间体,可替代光气用于羰基化反应,也可替代硫酸二甲酯用作甲基化试剂。传统方法合成碳酸二甲酯是用光气和醇反应(式(5)),该法存在多方面缺陷:①光气毒性大;②副产物盐酸对生产设备的腐蚀,由此限制了该工艺的推广应用。最近有报道提出用固体光气^[60]、三光气^[61]等作为原料合成 DMC,但仍未从根本上解决上述问题。如果用二氧化碳替代光气直接与醇反应合成 DMC(式(6)),将可望彻底解决上述问题。



这种采用 CO₂ 的方法具有突出的吸引力和挑战性,该法一般在有机锡催化下进行,但 DMC 产率较低,为了解决热力学平衡限制,反应中需不断移出副产物水或增加 CO₂ 浓度。为获得更高的转化率,学者们提出了许多方法,如采用超临界技术^[62]、引入耦合反应脱除反应中生成的水^[63]、微波加热技术^[64]等。

Sakakura 等^[63]报道了以缩醛代替甲醇为原料,避免了水的生成,提高了 DMC 收率和选择性。这种耦合作用为后续研究提供了一条新思路。Tomishige^[65]研究了在 ZrO₂-CeO₂ 催化剂体系中加入少量 (CH₃O)₂C(CH₃)₂ 发生耦合反应生成丙酮,打破了反应平衡的限制,提高了 DMC 收率。另外,也有学者^[66-68]发现在该体系中加入少量 CH₃I 作为助催化剂能有效改善平衡。Fujita^[66]提出以 K₂CO₃ 作碱性催化剂可能存在的催化机理(图 6),并以 CD₃OD 为原料与 CH₃I 反应,发现产物中仅有 CD₃(CO₃)CH₃, 而不含 CD₃(CO₃)CD₃, 从而推测 CH₃I 不仅仅是助催化剂,而且还参与了反应,在反应中 K₂CO₃ 原位提供了 CO₂ 参与催化循环。与此原理相似的报道还有 Cs₂CO₃ 催化 CO₂ 和乙醇、卤代烃合成碳酸酯^[69]。

由于有机锡金属催化剂容易水解失效^[62],所以

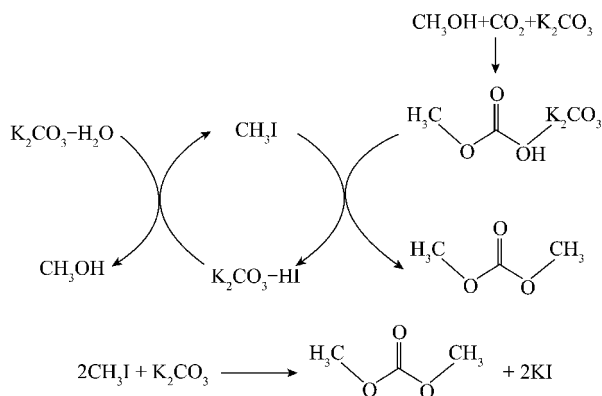


图 6 CH₃I 存在下二甲醚催化合成途径^[66]

Fig. 6 DMC synthesis in the presence of CH₃I^[66]

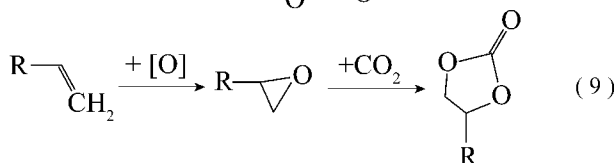
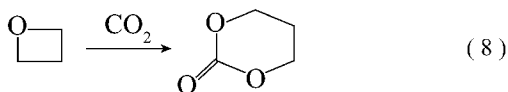
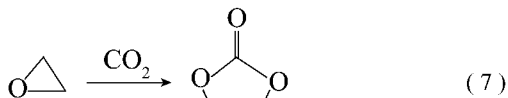
近年来有关金属氧化物催化剂的应用研究受到密切关注。ZrO₂, CeO₂^[65] 和 ZrO₂-SnO₂^[70] 由于具有一定的酸碱性,所以也是常用于合成碳酸二甲酯的催化剂。以 ZrO₂ 为催化剂的催化机理是在催化剂表面形成 Zr-OH Lewis 酸性基团和 Zr⁴⁺ O²⁻ 碱性基团,使 RCH₂OH 发生解离吸附进而与 CO₂ 形成 DMC。根据酸碱度影响该催化反应的原理, Song 等^[71]采用溶胶-凝胶法将磷钨酸负载在 Ce-Ti 混合氧化物上,形成 H₃PW₁₂O₄₀/Ce_xTi_{1-x}O₂, 经考察发现它对甲醇和 CO₂ 合成 DMC 有较好的催化效果,经系统研究改变 x 值对反应的影响,通过 NH₃-TPD 和 CO₂-TPD 实验发现,当 $x=0.1$ 时,催化剂具有最强的酸性和碱性,随着催化剂酸碱度的增大,催化剂活性逐渐提高,其中 H₃PW₁₂O₄₀/Ce_{0.1}Ti_{0.9}O₂ 具有最优催化活性。

另外,离子液体作为一种极具潜力的新型绿色催化剂也被成功应用于催化该体系合成丙烯酸酯^[72],研究者将离子液体 1-丙基(三乙氧基硅基)-3-甲基咪唑的氢氧化物([Smim]OH)分别嫁接到介孔 SiO₂, MCM-41 和 SBA-15 分子筛上,形成非均相嫁接型离子液体催化剂,考察了环氧丙烷(Propylene Oxide, PO)与 CO₂ 环加成合成碳酸丙烯酯的反应,发现 PO 的转化率可达 99.5%。这类嫁接型离子液体多相催化剂具有较高的稳定性,不易流失,回收循环使用多次仍保持较高的催化效率,有望成为一种高效而且成本低廉(离子液体用量低)的催化体系。

3.2 以 CO₂ 为原料的环状碳酸酯的合成

具有五元环的碳酸酯是许多重要聚合物(如聚碳酸酯和聚亚胺酯)的单体,此外还可作电池的电解液、疏质子溶剂等。近年来,利用 CO₂ 合成环状碳酸酯受到了国内外学者的广泛关注。Darensbourg 等^[73]系统综述了二氧化碳与环氧化物的催化加成反应,该反应是合成环状酯的主要途径,产物为五元环、六元

环(式(7),(8))^[73];另外,通过电化学方法^[74]也可合成环状碳酸酯。CO₂还可与烯烃直接羧基化合成环状酯(式(9))^[75],该反应实际分两步进行,首先是烯烃氧化生成环氧化物,然后环氧化物再和CO₂发生反应得到目标产物。



目前,CO₂与环氧乙烷合成环状碳酸酯常用的催化剂是大环配合物,这类催化剂具有酸、碱双中心,如ZnBr₂(py)₂^[46],Schiff碱^[76]。但如果该体系反应条件控制不合适,很容易生成聚合碳酸酯,所以正尝试用其他酸碱催化剂对此加以改进。Yamaguchi等^[77]以Mg-Al双金属氧化物催化剂合成环状碳酸酯,将水滑石在400℃下煅烧得到Mg-Al双金属氧化物催化剂,发现在n(Mg):n(Al)=1:1时,催化效果最好,各种环状碳酸酯的收率基本都在90%以上,实验证明Mg-Al双金属氧化物比单一的MgO,Al₂O₃催化效果都好,这可能是Mg-Al双金属氧化物的酸中心与强碱中心协同作用的结果。吕小兵等^[78]以Schiff铝碱配合物(SalenAl-X,X=Cl,Br,OMe,Et)/聚醚-KI双功能催化剂催化CO₂与环氧化物合成环状碳酸酯,反应在非常温和的条件下进行,收率高达98%。根据IR分析,提出了环加成反应的机理:SalenAl-X中心金属离子与环氧化物的氧原子相互作用导致开环,CO₂对Al—O键的插入形成线性碳酸酯;在加热条件下,反应体系发生环消除反应,生成环状碳酸酯。

多金属氧酸盐(polyoxometalates,POMs)是另一类新型的用于催化CO₂加成环氧化物生成环状碳酸酯的催化剂,受到许多学者的关注。1998年,最早由Kozik等^[79]证实了α-Wells-Dawson结构的α-[P₂W₁₇O₆₁M]^{m-}和α-Keggin结构的α-[XW₁₁O₃₉M]ⁿ⁻(X=Si,Ge;M=Co,Ni,Mn)的POMs可以在非极性溶剂中与CO₂发生可逆的相互作用,该研究结果为CO₂活化转化提供了可能。2004年,Manikandan等^[80]首次报道了锌取代的三明治结构的

多金属氧酸盐Na₁₂[WZn₃(H₂O)₂(ZnW₉O₃₄)₂]与DMAP(N,N-二甲基氨基吡啶)为共催化剂,催化CO₂与环氧化物加成反应,分别得到了97%的CO₂转化率和98%的环状碳酸酯选择性;Sun等^[81]报道了钴取代的α-(η-Bu₄N)₉P₂W₁₇O₆₁(Co²⁺·Br)催化剂也被成功用于上述反应,但是在上述催化体系中,所报道的过渡金属氧酸盐与CO₂间的作用还未能得到深入解释。胡长文等发现[(η-C₇H₁₅)₄N]₆XW₁₁MO₃₉(X=Si,Ge;M=Mn(II),Fe(III),Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II))可以催化一类CO₂环加成反应,不同的过渡金属具有不同的催化活性,Mn(II),Co(II),Ni(II),Zn(II)活性均高于Fe(III),Cu(II),也均高于没有过渡金属取代的POMs^[82-85];Neumann等^[86]曾通过理论计算研究了[(C₆H₁₃)N]₅[SiW₁₁Ru(III)(H₂O)O₃₉]中Ru(III)对CO₂的活化作用,胡长文等结合杂多阴离子与CO₂形成的单晶结构^[87],认为POMs中失去配位水的过渡金属是反应活性中心,它先与环氧化物作用,接着是CO₂的插入;或者遵循相反的次序^[83]。之后又用密度泛函理论(DFT)研究了[(η-C₄H₉)₄N]₄HPW₁₁Co(H₂O)O₃₉催化CO₂与环氧乙烷的耦联反应,首次提出了自由基反应机理,DFT计算所得的反应能垒(约117J/mol)与实验测得的反应速率(264h⁻¹,150℃时)非常吻合^[88]。总之,这种无卤素、无溶剂、高活性的POMs催化过程,对CO₂资源化转化利用具有重要意义。

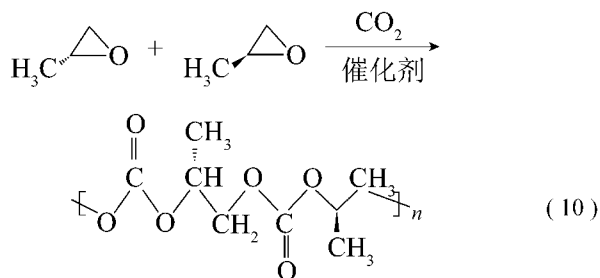
3.3 CO₂参加的共聚酯化反应

二氧化碳与环氧化物开环聚合生成的脂肪族聚碳酸酯是迄今最有应用前景的二氧化碳共聚物,二氧化碳-环氧丙烷(PO)和二氧化碳-环己烯(cyclohexene,CHO)是研究较多的两个共聚体系,合成的聚碳酸酯是一种可完全降解的塑料,探索并设计新型、高效的催化剂是该领域的研究热点。

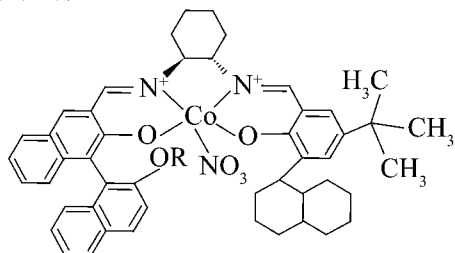
最近,曹少魁等^[89]首次报道了用杂环羧酸锌类配合物催化二氧化碳与环氧化物的三元共聚反应,在芳香环上引入O,S,N等杂原子,分别以环氧丙烷(PO)、马来酸酐(maleic anhydride,MA)和丁内酯(butyrolactone,BL)为第三单体,研究了CO₂和氧化环己烯(CHO)的三元共聚反应,通过FT-IR和¹H-NMR表征,证实了三元共聚产物中含有O=C—O—C—结构,实现了二氧化碳的酯化反应,得到了较高的收率。

Ren等^[90]制备了手性Co(III)络合催化剂用于

催化二氧化碳与外消旋环氧丙烷直接合成二元共聚物(式(10)),在温和条件下得到“头碰尾”型聚碳酸酯,选择性达98%。



催化剂:



另外,CO₂ 的其他共聚反应也取得了较大的进展,如 Holzhey 等^[91]将 Pd 负载在有有机膦类化合物修饰的聚合物载体上,研究了 3-丁二烯和 CO₂ 的共聚反应;Park 等^[92]以铵盐为催化剂,将 CO₂ 与另外两种复杂的有机化合物通过三重聚合合成了光敏聚合物。

以上有机碳酸酯合成的工艺路线中,反应条件都相对温和,产物收率高,工艺成本低。目前,这些工艺正处于中试阶段,一旦得到工业化应用,将可以摆脱现有碳酸酯生产技术对石油的依赖,同时也将成为碳酸酯生产企业发展下游产业的一条重要途径。在不对称碳酸酯合成方面,基于 CO₂、醇及卤代烃的直接合成路线有其独特优势,随着 CO₂ 应用研究领域的不断展开,相信碳酸酯的合成研究也将取得更大进展。

4 CO₂ 参与的其他反应

二氧化碳作为新碳源参与的化学反应很多,近年来关于 CO₂ 各类反应的研究十分活跃,除上述反应类型外,还有许多研究者从其他途径对 CO₂ 的催化转化进行了研究。如 Farghali 等^[93]研究了 CuFe₂O₄ 纳米催化剂催化还原 CO₂ 制备碳纳米材料、CO₂ 加氢催化合成醛类及其衍生物。当压力 3~4 MPa、温度 180~300 °C 时,Rh-Ag/SiO₂ 和 Rh-Ag-LiCl/SiO₂ 催化生成乙醛的选择性最高可达 45.9%^[94]。其次,CO₂ 加氢合成甲酸也受到广泛关注,其主要方法有催化加氢、光催化、电催化等^[95-96]。在药物中间体的合

成反应中,CO₂ 也逐渐被人们用于开发新反应,以期减少中间合成步骤,提高药物产率和选择性。例如,Mizuno 等^[97]在复杂的碱基催化剂 DBU、1,5-二氮杂双环[4,3,0]-5-壬烯(DBN)等的作用下,用 CO₂ 与 2-氨基苯腈反应合成的药物中间体 6,7-二甲氧基-2,4-二氧喹啉的产率高达 97%;在 RuCl₂(PMe₃)₄ 和 1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一烯(DBU) 催化剂的催化下,用 CO₂、H₂ 和苯胺直接合成了 N-酰苯胺^[98]。

5 今后有待开展的工作

随着不可再生的煤炭和石油等传统化石燃料的广泛使用和大量消耗,人类社会不仅需要面对日益突出的全球化环境污染及温室效应问题,而且更需要积极探索资源循环利用的新的可持续发展模式。以 CO₂ 为新碳源的资源化利用途径正成为绿色化学与催化化学领域的新的研究热点。正如科学家预言的那样,CO₂ 将是和水一样重要的未来最主要的能源物质,而通过绿色催化将 CO₂ 转化为高附加值化学产品无疑将是市场潜力大、应用前景好的一大重要途径。综合前述研究现状,认为今后该领域有待深入开展的主要研究方向如下:

(1)着力解决 CO₂ 的定向活化问题,需要研发与之相关的具有高活性的催化剂。由于大气中的 CO₂ 具有惰性强、不易活化的特点,因此上述工作的进展程度是制约 CO₂ 资源化催化转化研究能否走向实际应用的瓶颈。其中以开发新的、能在温和条件下发挥高效作用的催化剂更为值得期待。

(2)迄今的相关相关报导中,CO₂ 几乎都是以气态形式参与反应,这在无形中对催化剂的活性设定了较高的门槛,而且也在很大程度上限制了反应过程的充分进行。能否利用合适的反应介质(如离子液体)或者利用液态或超临界状态 CO₂ 的优越性能来设计和开发新的反应体系,从而大幅度提高 CO₂ 的转化率和目标产物的选择性,将是更具吸引力的课题。

(3)在实际背景下,废气中 CO₂ 的浓度并未达到可作为反应物所需的高浓度,如能设计开发对 CO₂ 具有高效吸附-催化活化双重功效的多功能催化剂,则可望解决多种污染源排放 CO₂ 气体的直接利用问题,从而更具广泛的应用价值。

(4)积极探索 CO₂ 新的催化转化途径,如具有可见光光催化活性的催化剂的开发以及模拟光合作用对 CO₂ 的绿色转化利用过程的探索,这对太阳能新能源的利用和温室气体的减排无疑具有双重收益,同时也是人类长期以来梦寐以求的愿望。

总之,CO₂ 作为量大面广、廉价易得的碳资源,在一定程度上用于替代现有化石碳源作为反应原料加以有效利用,必然能够缓解工业部门对现有煤炭、石油、天然气等资源的消耗,这无疑将对全球向资源节约型社会的健康发展起到巨大的引领和推动作用。

参考文献:

- [1] Hong Q J, Liu Z P. Mechanism of CO₂ hydrogenation over Cu/ZrO₂(212) interface from first-principles kinetics Monte Carlo simulations[J]. *Surface Science*, 2010, 604(21-22): 1869-1676.
- [2] 高志华, 黄伟, 王将勇, 等. Cu-Zn-Al-Zr 合成二甲醚浆状催化剂的完全液相制备及表征[J]. *化学学报*, 2008, 66(3): 295-300.
Gao Zhihua, Huang Wei, Wang Jiangyong, et al. Complete liquid-phase preparation and characterization of Cu-Zn-Al-Zr slurry catalysts for synthesis of dimethyl ether[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008, 66(3): 295-300.
- [3] Goncalves M R, Gomes A, Condeco J, et al. Selective electrochemical conversion of CO₂ to C₂ hydrocarbons[J]. *Energy Conversion and Manage*, 2010, 51(1): 30-32.
- [4] Wang J Q, Kong D L, Chen J Y, et al. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide over silica-supported quaternary ammonium salts under supercritical conditions[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 249(1-2): 143-148.
- [5] Chateaufneuf J E, Zhang J S, Foote J, et al. Photochemical fixation of supercritical carbon dioxide; the production of a carboxylic acid from a polyaromatic hydrocarbon[J]. *Advances in Environmental Research*, 2002, 6(4): 487-493.
- [6] Wang X X, Schwartz V, Jason C C, et al. Infrared study of CO₂ sorption over "molecular basket" sorbent consisting of polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(17): 7260-7268.
- [7] Xu X C, Song C S, Andresen J E, et al. Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture[J]. *Energy & Fuels*, 2002, 16(6): 1463-1469.
- [8] Li J, Jia G C, Lin Z Y. Theoretical studies on coupling reactions of carbon dioxide with alkynes mediated by nickel(0) complexes[J]. *Organometallics*, 2008, 27(15): 3892-3900.
- [9] Koike K, Naitoh S, Satoh S, et al. Architecture of supramolecular metal complexes for photocatalytic CO₂ reduction III; effects of length of alkyl chain connecting photosensitizer to catalyst[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, 207(3): 109-114.
- [10] Zhang X C, Huo F, Liu Z P, et al. Absorption of CO₂ in the ionic liquid 1-*n*-hexyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ([hmim][FEP]); a molecular view by computer simulations[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(21): 7591-7598.
- [11] Zhang X, Liu Z, Wang W. Efficient synthesis of ethanol and acetic acid from methane and carbon dioxide with a continuous, stepwise reactor[J]. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 2008, 54(5): 2717-1284.
- [12] Zhang X, Liu X, Yao X, et al. Microscopic structure, interaction, and properties of a guanidinium-based ionic liquid and its mixture with CO₂[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(13): 8323-8332.
- [13] Wang S B, Liu G Q. Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts; effect of nickel precursor[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 169(2): 271-280.
- [14] Li J M, Huang F Y, Weng W Z, et al. Effect of Rh loading on the performance of Rh/Al₂O₃ for methane partial oxidation to synthesis gas[J]. *Catalysis Today*, 2008, 131(1-4): 179-187.
- [15] Bitter J H, Hally W, Seshan K, et al. The role of the oxidic support on the deactivation of Pt catalysts during the CO₂ reforming of methane[J]. *Catalysis Today*, 1996, 29(1-4): 349-353.
- [16] O'Connor A M, Ross J R. The effect of O₂ addition on the carbon dioxide reforming of methane over Pt/ZrO₂ catalysts[J]. *Catalysis Today*, 1998, 46(2-3): 203-210.
- [17] Wilcox E M, Roberts G W, Spivey J J. Direct catalytic formation of acetic acid from CO₂ and methane[J]. *Catalysis Today*, 2003, 88(1-2): 83-90.
- [18] Rostrup-Nielsen J R, Bak Hansen J H. CO₂-reforming of methane over transition metals[J]. *Journal of Catalysis*, 1993, 144(1): 38-49.
- [19] Qin D, Lapszewicz J. Study of mixed steam and CO₂ reforming of CH₄ to syngas on MgO-supported metals[J]. *Catalysis Today*, 1994, 21(2-3): 551-560.
- [20] 卢红选, 秦榜辉, 孙鲲鹏, 等. 负载型钌/铝钛复合载体上的二氧化碳甲烷化反应[J]. *分子催化*, 2005, 19(1): 27-30.
Lu Hongxuan, Qin Banghui, Sun Kunpeng, et al. Study of Ru/Al₂O₃-TiO₂ catalyst for CO₂ methanation[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2005, 19(1): 27-30.
- [21] Wallace W E. The rare earth in science and technology[M]. New York, 1982.
- [22] 徐占林, 毕颖丽, 甄开吉. CO₂重整甲烷制合成气催化剂六铝酸盐 LaNi_yAl_{12-y}O_{19-δ} 的研究[J]. *催化学报*, 2000, 21(2): 179-182.
Xu Zhanlin, Bi Yingli, Zhen Kaiji. Studies of hexaaluminate catalyst LaNi_yAl_{12-y}O_{19-δ} for reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2000, 21(2): 179-182.
- [23] Barros B S, Melo D M, Libs S, et al. CO₂ reforming of methane over La₂NiO₄/α-Al₂O₃ prepared by microwave assisted self-combustion method[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 378(1): 69-75.
- [24] 许 峥, 李玉敏, 张继炎, 等. 甲烷二氧化碳重整制合成气的镍基催化剂性能[J]. *催化学报*, 1997, 18(5): 364-368.
Xu Zheng, Li Yumin, Zhang Jiyan, et al. Performance of supported nickel catalyst for reforming of CH₄ with CO₂ to syngas[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1997, 18(5): 364-368.
- [25] Pan Y X, Liu C J, Mei D, et al. Effects of hydration and oxygen vacancy on CO₂ adsorption and activation on β-Ga₂O₃(100)[J]. *Langmuir*, 2010, 26(8): 5551-5558.
- [26] Pan Y X, Mei D, Liu C J, et al. Hydrogen adsorption on Ga₂O₃ sur-

- face: a combined experimental and computational study[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(20): 10140–10146.
- [27] Pan Y X, Kuai P, Liu Y, et al. Promotion effects of Ga₂O₃ on CO₂ adsorption and conversion over a SiO₂-supported Ni catalyst[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(9): 1322.
- [28] Wang S B, Murata K, Hayakawa T, et al. Dehydrogenation of ethane with carbon dioxide over supported chromium oxide catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 196(1): 1–8.
- [29] Mimura N, Takahara I, Inaba M, et al. High-performance Cr/H-ZSM-5 catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene with CO₂ as an oxidant[J]. *Catalysis Communication*, 2002, 3(6): 257–262.
- [30] Fujidala K, Tilley T D. Thermolytic molecular precursor routes to Cr/Si/Al/O and Cr/Si/Zr/O catalysts for the oxidative dehydrogenation and dehydrogenation of propane[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 218(1): 123–134.
- [31] Takehira K, Ohishi Y, Shishido T, et al. Behavior of active sites on Cr-MCM-41 catalysts during the dehydrogenation of propane with CO₂[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 224(2): 404–416.
- [32] 赵新红, 李顺清, 杨柯利, 等. 制备方法对 Cr/Si-2 催化剂在 CO₂ 氧化乙烷脱氢制乙烯反应中的催化性能的影响[J]. *分子催化*, 2007, 21(2): 132–138.
- Zhao Xinhong, Li Shunqing, Yang Keli, et al. Effect of preparation methods on the performance of Cr/Si-2 catalysts during the dehydrogenation of ethane to ethylene with CO₂[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2007, 21(2): 132–138.
- [33] 王希涛, 钟顺和, 肖秀芬. Pd/Mo₃-TiO₂/SiO₂ 光催化 C₃H₆ 合成烃类氧化物的反应性能[J]. *催化学报*, 2005, 26(10): 900–904.
- Wang Xitao, Zhong Shunhe, Xiao Xiufen. Photocatalysis synthesis of hydrocarbon oxygenates from CO₂ and C₃H₆ over Pd/Mo₃-TiO₂/SiO₂ catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2005, 26(10): 900–904.
- [34] Shi D X, Feng Y Q, Zhong S H. Photocatalytic conversion of CH₄ and CO₂ to oxygenated compounds over Cu/CdS-TiO₂/SiO₂ catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2004, 98(4): 505–509.
- [35] Dey G R, Das T N. Gas-phase and on-surface chemical reduction of CO₂ to HCHO and CO under dielectric barrier discharge[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2006, 26(5): 495–505.
- [36] Álvarez-Galván M C, Constantinou D A, Navarro R M, et al. Surface reactivity of LaCoO₃ and Ru/LaCoO₃ towards CO, CO₂ and C₃H₈: effect of H₂ and O₂ pretreatments[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 102(1–2): 291–301.
- [37] Vitry D, Doduis J L, Ueda W. Strategy in achieving propane selective oxidation over multi-functional Mo-based oxide catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 220(1): 67–76.
- [38] 王大文, 钟顺和. 二氧化碳和丙烯直接合成甲基丙烯酸 NiPW₁₂O₄₀ 催化剂的研究[J]. *分子催化*, 2003, 17(5): 347–352.
- Wang Dawen, Zhong Shunhe. Study on NiPW₁₂O₄₀ catalyst for direct synthesis MAA from propylene and carbon dioxide[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2003, 17(5): 347–352.
- [39] 王大文, 钟顺和. 二氧化碳和丙烯直接合成甲基丙烯酸的 NiP-Mo/TiO₂ 催化剂的研究[J]. *物理化学学报*, 2003, 16(6): 515–520.
- Wang Dawen, Zhong Shunhe. Study on NiPW₁₂O₄₀/TiO₂ catalyst for direct synthesis MAA from propylene and carbon dioxide[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2003, 16(6): 515–520.
- [40] 王大文, 钟顺和. 二氧化碳和丙烯直接合成甲基丙烯酸的 CuP-Mo/TiO₂ 催化剂的研究[J]. *催化学报*, 2003, 24(9): 705–710.
- Wang Dawen, Zhong Shunhe. Study on CuPW₁₂O₄₀/TiO₂ catalyst for direct synthesis MAA from propylene and carbon dioxide[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2003, 24(9): 705–710.
- [41] 王大文, 钟顺和. 二氧化碳和丙烯直接合成甲基丙烯酸的 NiP-Mo₁₂ 催化剂的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2004, 25(3): 517–521.
- Wang Dawen, Zhong Shunhe. Study on NiPMo₁₂ catalyst for direct synthesis MAA from propylene and carbon dioxide[J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 2004, 25(3): 517–521.
- [42] Shi M, Nichols K. Palladium-catalyzed carboxylation of allyl stannanes[J]. *Journal of American Chemical Society*, 1997, 119(21): 5057–5058.
- [43] Kazutoshi U, Masao A, Jun T, et al. Rhodium(I)-catalyzed carboxylation of aryl- and alkenylboronic esters with CO₂[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2006, 128(27): 8706–8707.
- [44] Hidenori O, Minsul J, Koji H, et al. Nickel-catalyzed carboxylation of organozinc reagents with CO₂[J]. *Organic Letters*, 2008, 10(13): 2681–2683.
- [45] Lu P F, Boorman T C, Slawin A, et al. Gold(I)-mediated C—H activation of arenes[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2008, 132(16): 5580–5581.
- [46] Correa A, Mart R. Metal-catalyzed carboxylation of organometallic reagents with carbon dioxide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(34): 6201–6204.
- [47] Boogaerts I, Nolan S P. Carboxylation of C—H bonds using N-heterocyclic carbene gold(I) complexes[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2010, 132(26): 8858–8859.
- [48] Iijima T, Yamaguchi T. K₂CO₃-catalyzed direct synthesis of salicylic acid from phenol and supercritical CO₂[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 345(1): 12–17.
- [49] Olah G A, Torok B, Joschek J P, et al. Efficient chemoselective carboxylation of aromatics to arylcarboxylic acids with a superelectrophilically activated carbon dioxide-Al₂Cl₆/Al system[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2002, 124(38): 11379–11391.
- [50] 章日光, 黄伟, 王宝骏. CH₄ 和 CO₂ 合成乙酸中 CO₂ 与 ·H 及 ·CH₃ 相互作用的理论计算[J]. *催化学报*, 2007, 28(7): 641–645.
- Zhang Riguan, Huang Wei, Wang Baojun. Theoretical calculation for interaction of CO₂ with ·H and ·CH₃ in synthesis of acetic acid from CH₄ and CO₂[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, 28(7): 641–645.
- [51] Spivey J J, Wilcox E M, Roberts G W. Direct utilization of carbon dioxide in chemical synthesis: vinyl acetate via methane carboxylation[J]. *Catalysis Communication*, 2008, 9(5): 685–689.
- [52] Huang W, Sun W Z, Li F. Efficient synthesis of ethanol and acetic acid from methane and carbon dioxide with a continuous, stepwise

- reactor[J]. American Institute of Chemical Engineers Journal, 2010, 56(5): 1279-1284.
- [53] 赵春. 光促表面催化 CO_2 和 C_2H_4 直接合成丙烯酸 $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ 催化剂研究[D]. 天津:天津大学, 2003.
- [54] Jang C J, Guo Y H, Wang C G, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of polyoxometalates under mild conditions[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 256(1-2): 203-212.
- [55] 王睿, 杨烽. 一种二氧化碳催化转化为甲基丙烯酸的催化剂与应用[P]. 中国专利: 200910255801, 2009-12-30.
- [56] Wilcox E, Gogate M R, Roberts G W. Direct synthesis of acetic acid from methane and carbon dioxide[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2001, 136: 259-261.
- [57] Wang S B, Murata K. $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ catalysts for CO_2 dehydrogenation of ethane to ethylene[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2004, 147: 691-696.
- [58] 丁一慧, 黄伟, 晋萍, 等. 甲烷低温催化直接合成乙酸的新途径[J]. 煤炭转化, 2001, 24(2): 32-36.
Ding Yihui, Huang Wei, Jin Ping, et al. A new route to direct catalytic synthesis of acetic acid from methane by a low-temperature reaction[J]. Coal Conversion, 2001, 24(2): 32-36.
- [59] Fujiwara Y, Taniguchi Y, Takaki K, et al. Palladium-catalyzed acetic acid synthesis from methane and carbon dioxide[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1997, 107: 275-278.
- [60] 才勇, 付鹏, 刘民英, 等. 以固体光气为原料合成氯代甲酸(2,2-乙基)己酯[J]. 高分子通报, 2010(3): 88-91.
Cai Yong, Fu Peng, Liu Mingying, et al. The synthesis of 2,2-ethylhexyl chloroformate using triphosgene as raw material[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2010(3): 88-91.
- [61] 王磊, 尤亚华, 姚日生, 等. 三光气合成碳酸二(42硝基苯基)酯工艺研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2009, 32(12): 1916-1919.
Wang Lei, You Yahua, Yao Risheng, et al. Study on synthesis technology of bis(42Nitrophenyl) carbonate by the triphosgene method[J]. Journal of Hefei University of Technology(Natural Science), 2009, 32(12): 1916-1919.
- [62] 赵天生, 韩怡卓, 孙予罕, 等. 近超临界条件下直接合成碳酸二甲酯[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(S1): 53-57.
Zhao Tiansheng, Han Yizhuo, Sun Yuhan, et al. Direct synthesis of gasoline additive DMC under near-supercritical CO_2 conditions[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1999, 27(S1): 53-57.
- [63] Sakakura T, Saito Y, Okano M, et al. Selective conversion of carbon dioxide to dimethyl carbonate by molecular catalysis[J]. Journal of Organic Chemistry, 1998, 63(20): 7095-7096.
- [64] Chun Y, He Y G, Zhu J H. microwave-assisted synthesis of dimethyl carbonate[J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2001, 74(1): 23-27.
- [65] Tomishige K, Kunimori K. Catalytic and direct synthesis of dimethyl carbonate starting from carbon dioxide using $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ solid solution heterogeneous catalyst: effect of H_2O removal from the reaction system[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 237(1-2): 103-109.
- [66] Fujita S, Bhanage B M, Arai M, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol in the presence of methyl iodide and base catalysts under mild conditions: effect of reaction conditions and reaction mechanism[J]. Green Chemistry, 2001, 3(2): 87-91.
- [67] Fang S N, Fujimoto K. Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base[J]. Applied Catalysis A: General, 1996, 142(1): L1-L3.
- [68] Nicolas K, Rebmann G, Keller V. Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis[J]. Journal of Molecular Catalysis A: General, 2010, 317(1-2): 1-18.
- [69] Salvatore R N, Chu F X, Nagle A S, et al. Efficient Cs_2CO_3 -promoted solution and solid phase synthesis of carbonates and carbamates in the presence of TBAI[J]. Tetrahedron Letters, 2002, 58(17): 3329-3347.
- [70] Aymes D, Ballivet T D, Jeyalakshmi K, et al. A comparative study of methanol carbonation on unsupported SnO_2 and ZrO_2 [J]. Catalysis Today, 2009, 147(2): 62-67.
- [71] La K W, Ji Chul J, Kim H, et al. Effect of acid-base properties of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts on the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide: a TPD study of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 269(1-2): 41-45.
- [72] 张学兰, Abdullah S N, Taieb A, 等. 介孔载体嫁接的离子液体催化二氧化碳合成碳酸丙烯酯[J]. 石油化工, 2009, 38(12): 1264-1269.
Zhang Xuelan, Abdullah S N, Taieb A, et al. Synthesis of propylene carbonate from carbon dioxide catalyzed by ionic liquid grafted on mesoporous supports[J]. Petrochemical Technology, 2009, 38(12): 1264-1269.
- [73] Darensbourg D J, Holtcamp M W. Catalysts for the reactions of epoxides and carbon dioxide[J]. Coordination Chemical Reviews, 1996, 153: 155-174.
- [74] 王颖, 袁高青, 曾育才, 等. 室温下电化学活化 CO_2 与环氧化合物反应合成环碳酸酯[J]. 有机化学, 2007, 27(11): 1397-1400.
Wang Ying, Yuan Gaoqing, Zeng Yucai, et al. Electrochemical synthesis of cyclic carbonates from CO_2 with epoxides at room temperature[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2007, 27(11): 1397-1400.
- [75] Aresta M, Dibenedetto A. Carbon dioxide as building block for the synthesis of organic carbonates behavior of homogeneous and heterogeneous catalysts in the oxidative carboxylation of olefins[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002, 182-183: 399-409.
- [76] Shen Y M, Duan W L, Shi M. Chemical fixation of carbon dioxide Co-catalyzed by a combination of schiff bases or phenols and organic bases[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2004, 2004(14): 3080-3089.
- [77] Yamaguchi K, Ebitali K, Yoshida K, et al. Mg-Al mixed oxides as highly active acid-base catalysts for cycloaddition of carbon dioxide to epoxides[J]. Journal of American Chemical Society, 1999, 121(18): 4526-4527.

- [78] Lu X B, Zhang Y J, Jin K, et al. Highly active electrophilenucleophile catalyst system for the cycloaddition of CO₂ to epoxides at ambient temperature [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 227 (2) : 537-541.
- [79] Steven H S, Calogero M I, Brian P S, et al. Interaction of carbon dioxide with transition-metal-substituted heteropolyanions in nonpolar solvents; spectroscopic evidence for complex formation [J]. *Inorganic Chemistry*, 1998, 37 (17) : 4344-4352.
- [80] Sankar M, Tarte N H, Manikandan P. Effective catalytic system of zinc-substituted polyoxometalate for cycloaddition of CO₂ to epoxides [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 276 (1-2) : 217-222.
- [81] Sun D, Zhai H. Polyoxometalate as co-catalyst of tetrabutylammonium bromide in polyethylene glycol (PEG) for coupling reaction of CO₂ and propylene oxide or ethylene oxide [J]. *Catalysis Communication*, 2007, 8 (7) : 1027-1030.
- [82] Yasuda H, He L, Sakakura T, et al. Efficient synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide catalyzed by polyoxometalate; the remarkable effects of metal substitution [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 233 (1) : 119-122.
- [83] Chen F, Dong T, Chi Y, et al. Transition-metal-substituted keggintype germanotungstates for catalytic conversion of carbon dioxide to cyclic carbonate [J]. *Catalysis Letters*, 2010, 139 (1) : 38-41.
- [84] Chen F, Dong T, Li X, et al. Tetrabutylammonium salts of tritranstion-metal-substituted A- α -tungstogermanate; halogen-free and single-component catalysts for the coupling reaction of carbon dioxide and epichlorohydrin [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2011, 22 (7) : 871-874.
- [85] 王春刚, 姜春杰, 胡长文. Dawson 结构杂多酸盐催化合成碳酸丙烯酯 [J]. *高等学校化学学报*, 2004, 259 (7) : 1325-1327. Wang Chungang, Jiang Chunjie, Hu Changwen. Synthesis of propylene carbonate catalyzed by Dawson-type polyoxometalate [J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 2004, 259 (7) : 1325-1327.
- [86] Khenkin A, Efremenko I, Weiner L, et al. Photochemical reduction of carbon dioxide catalyzed by a ruthenium-substituted polyoxometalate [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16 (4) : 1356-1364.
- [87] Gao G G, Li F Y, Xu L, et al. CO₂ coordination by inorganic polyoxoanion in water [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2008, 138 (33) : 10838-10839.
- [88] 郭桂玲, 陈世积, 胡长文. 多酸化学及催化研究进展 [A]. 第八届全国无机化学学术会议 [C]. 哈尔滨, 2011.
- [89] 秦 刚, 张 瑞, 万 幸, 等. 杂环羧酸锌类配合物催化二氧化碳与环氧化合物的三元共聚反应 [J]. *高分子通报*, 2010 (4) : 88-93. Qin Gang, Zhang Rui, Wan Xing, et al. Terpolymerization of carbon dioxide and epoxides catalyzed by zinc complexes of heterocyclic carboxylic acids [J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2010 (4) : 88-93.
- [90] Ren W M, Zhang W Z, Lu X B. Highly regio- and stereo-selective copolymerization of CO₂ with racemic propylene oxide catalyzed by unsymmetrical (S, S, S)-salenCo(III) complexes [J]. *Science China Chemistry*, 2010, 53 (8) : 1646-1652.
- [91] Holzhey N, Pitter S. Die heterogen katalysierte Co-oligomerisation von 1,3-butadien und CO₂ mit immobilisierten palladiumkomplexen [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1997, 541 (1-2) : 243-248.
- [92] Park S Y, Park H Y, Lee H S, et al. Synthesis and application of terpolymer bearing cyclic carbonate and cinnamoyl groups [J]. *Optical Materials*, 2002, 21 (1-3) : 331-335.
- [93] Farghali A, Khedr M, Abdelkhalik A. Catalytic decomposition of carbon dioxide over freshly reduced activated CuFe₂O₄ nano-crystals [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 181 (1-3) : 81-87.
- [94] 郑小明, 楼辉费, 金 华, 等. 低“化学势”物质 CO₂ 的资源化转化 [J]. *化学通报*, 2004 (3) : 192-197. Zheng Xiaoming, Lou Huifei, Jin Hua, et al. Resourceable transformation of low chemical potential substance CO₂ [J]. *Chinese Chemistry Bulletin*, 2004 (3) : 192-197.
- [95] Jessop P G, Joó F, Tai C C. Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide [J]. *Coordination Chemical Reviews*, 2004, 248 (21-24) : 2425-2442.
- [96] Innocent B, Liaigre D, Pasquier D, et al. Electro-reduction of carbon dioxide to formate on lead electrode in aqueous medium [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, 39 (2) : 227-232.
- [97] Takumi M, Toshiyuki I, Yoshio I. The simple solvent-free synthesis of ¹H-quinazoline-2, 4-diones using supercritical carbon dioxide and catalytic amount of base [J]. *Tetrahedron Letters*, 2004, 45 (38) : 7073-7075.
- [98] Munshi P, Heldebrant D, McKoon E, et al. Formanilide and carbanilide from aniline and carbon dioxide [J]. *Tetrahedron Letters*, 2003, 44 (13) : 2725-2727.