



基于二氧化碳资源的化学利用*

王献红 秦玉升 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022)

摘要 CO_2 是主要的温室气体,但同时也是一种取之不尽、用之不竭的廉价碳氧资源。减少 CO_2 排放甚至降低大气中 CO_2 浓度已经成为迫在眉睫的世界性课题,本文通过介绍 CO_2 作为碳氧资源在合成大宗基础化学品、燃料和高分子材料方面的化学利用,说明 CO_2 的规模化利用是积极应对 CO_2 问题的重要策略之一,不仅有利于减缓大气中 CO_2 浓度的上升趋势,而且 CO_2 可作为新型的石化和能源资源,大幅度降低石化和能源领域对化石资源的依赖程度,为实现化工和能源资源的原料来源多元化和可持续发展提供新思路。

关键词 二氧化碳,原料,化学利用,合成燃料,高分子材料

DOI: 10.3969/j.issn.1000-3045.2011.07.023



王献红研究员

目前全球能源的约 90% 来源于化石燃料^[1],而排放到大气中的 CO_2 3/4 是由化石燃料的燃烧造成的。从 1997 年的“京都议定书”到 2009 年 12 月的哥本哈根国际气候大会,低碳经济战略已经成为世界各国的共

识,但化石燃料在未来很长一段时间内仍将继续主导全球能源供应,若目前的能源结构不改变,地球上化石燃料资源的耗尽只是一个时间问题^[2]。当然,化石燃料对于人类不仅仅意味着能源,还是化学品、药品和高分子材料的重要原料,对国计民生影

响巨大。但对中国这样的发展中大国,简单实施减碳政策会严重影响国民经济的发展,研发将 CO_2 作为碳氧资源进行化学利用的高新技术,才是积极应对 CO_2 问题的策略。

目前,集中排放 CO_2 的捕集技术已经成熟,根据尾气情况其捕集成本在 200—800 元/吨之间。 CO_2 的化学利用是将 CO_2 转化为大宗基础化学品、有机燃料或者直接固定为高分子材料。目前已经实现工业化的 CO_2 化学利用项目包括合成尿素、水杨酸、有机碳酸酯、无机碳酸盐等,全球每年大约有 1.1 亿吨 CO_2 被化学利用^[3],仅占全球人为排放 CO_2 的 0.5%。

CO_2 作为碳氧资源的规模化利用正处于起步阶段,其障碍主要在于 CO_2 是碳的最稳定氧化态,处于较低能级,热力学上稳定,需提供较高能量才能实现其活化。实现 CO_2 的化学转化主要有 4 种策略:(1)利用高能化合物如氢气、不饱和化合物、环状化合物和金属有机化合物等与 CO_2 反应;(2)合

* 收稿日期:2011 年 1 月 24 日

成处于比较低的能量状态的目标产物,如环状碳酸酯;(3)移除反应副产物实现平衡的转化;(4)提供额外的物理能量,例如光能、电能等^[4]。下面我们将介绍 CO₂ 为原料合成基础化学品、有机燃料和分子材料方面的进展(图 1),并对该领域做相应展望。

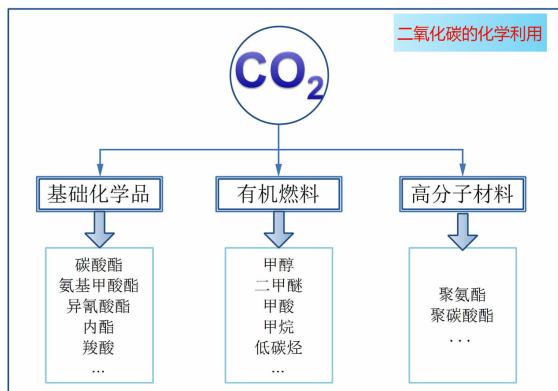


图 1 CO₂ 的化学利用

1 从 CO₂ 合成基础化学品

1.1 有机碳酸酯

有机碳酸酯包括线性碳酸酯和环状碳酸酯,常见的有碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二苯酯(DPC)、碳酸乙烯酯(EC)和碳酸丙烯酯(PC)。有机碳酸酯用途广泛,其中 EC、DMC 和 DPC 是非光气法合成聚碳酸酯的中间体,EC、PC 和 DMC 还是质子惰性的极性溶剂,广泛用于锂离子电池的电解液。DMC 还可以用作汽油或柴油添加剂。此外线性碳酸酯还可以替代强致癌的硫酸二甲酯、氯甲酸甲酯等作为烷基化试剂。

尽管通过 PC 与甲醇的酯交换反应来制备 DMC 是目前工业化生产的主要方法,以甲醇和 CO₂ 为原料直接合成 DMC 却是近年来备受关注的研究领域,不仅反应原料来源广、成本低,而且反应的原子转化率可达到 83.33%,产物只有 DMC 与水,符合绿色化学的原子经济性及反应物、产物无毒化的标准。但该反应在热力学上是不利的,且副产物水易导致碳酸酯的水解和催化剂分解。为了打破热力学平衡限制,目前已经提出了许多方法,如通过缩醛耦合水的方法,在醇盐和酸性催化剂共同

作用下,CO₂ 与甲醇直接转化为 DMC 的效率可以达到 720 kg·day⁻¹·m⁻³^[5]。目前高活性催化剂和合适的耦合反应已经成为 CO₂ 与甲醇直接反应制备 DMC 的关键。

合成环状碳酸酯的最典型反应是 CO₂ 和环氧化物的环加成反应。由于环氧乙烷具有较大的空间位能,并且生成的环状碳酸酯相比线性碳酸酯在热力学上更加稳定,因此反应较易进行,目前工业合成环状碳酸酯的催化剂主要是 Et₄NBr 和 KI 等卤化物盐类均相催化剂,但是从催化剂循环利用的角度看,高效多相催化剂体系已经成为研究的热点。合成环状碳酸酯的途经很多,如烯烃与 CO₂ 在氧化剂下进行氧化羧化也可以合成环状碳酸酯。另外,CO₂ 与 1,2-乙二醇在 CeO₂-ZrO₂ 或 Bu₂SnO 催化脱水缩合,也可生成环状碳酸酯,只是产率很低^[6]。类似的例子还有利用非石油路线由甘油(生物柴油副产物)与 CO₂ 反应制备甘油碳酸酯^[7]。此外,2003 年 Aresta 报道了由环状缩酮与超临界 CO₂ 反应生成环状碳酸酯,产率达到 89%^[8]。尽管 CO₂ 与环氧化物直接反应制备环状碳酸酯已实现了工业化,但是需要高温、高压和高纯 CO₂ 等条件,因此研究在温和条件下实现该反应的高效催化剂具有重要价值。

1.2 氨基甲酸盐和异氰酸酯

氨基甲酸酯是一类具有氨基甲酸骨架的有机化合物,是农药、医药以及合成树脂等的重要中间体。目前氨基甲酸酯的合成主要通过光气法,剧毒的光气使制备过程存在严重的安全隐患。从 CO₂ 出发与胺和烷基化试剂反应制备氨基甲酸酯是一条绿色环保路线^[9,10]。与 CO₂ 和环氧化物反应生成环状碳酸酯一样,CO₂ 和氮杂三元环反应,在不加入催化剂的条件下,反应产物为环状的氨基甲酸酯。此外,以 Cu 为催化剂,CO₂、胺和炔类化合物反应也能合成环状的氨基甲酸酯^[11,12]。

伯胺的氨基甲酸酯通过催化分解或者热裂解可制备相应的异氰酸酯,后者是合成聚氨酯的核心原料。目前,异氰酸酯仍然采用以光气为原料的合成路线,以 CO₂ 为原料直接合成氨基甲酸酯进而合成异氰酸酯有助于取代传统的合成工艺,减少安全



隐患^[13]。

1.3 羧酸、酯、内酯

CO₂ 是一种弱氧化剂,在过渡金属催化下可以与饱和烷烃、芳烃、烯烃和炔烃等直接反应生成酸、酯、内酯和吡喃酮等。

由苯酚与 CO₂ 反应制备水杨酸已经实现工业化生产。Olah 等^[14]报道了利用 AlCl₃ 活化 CO₂,可以有效地对芳香类物质进行羧基化生成芳香甲酸。如对二甲苯的羧酸化,在 40℃ 下反应 18h 后产率可达 85%,选择性 91%。另外,丙烯酸及其衍生物是非常重要的单体,目前主要通过丙烯氧化制备,由乙烯或丙烯与 CO₂ 出发制备丙烯酸和甲基丙烯酸是一条崭新的合成路线^[15,16]。此外,丙烯酸也可由丙炔与 CO₂ 在镍催化剂下合成^[17]。

由于不饱和化合物可以被过渡金属活化形成金属络合物,因此不饱和化合物像炔烃、二烯、连二烯可以在金属催化剂作用下和 CO₂ 反应生成不饱和和六元环内酯。

烃类化合物简便易得,价格便宜,如果可以找到合适的催化剂和合适反应条件,将其与 CO₂ 反应制备大宗化学品,具有重要意义。

2 从 CO₂ 合成燃料

利用 CO₂ 作为碳源,通过加氢还原合成甲烷、甲醇、二甲醚、甲酸和低碳烷烃等气体或者液体燃料,一方面可减少对化石燃料的依赖,同时也不会产生更多的 CO₂,有助于自然界的碳平衡,具有十分重要的社会经济价值。

CO₂ 催化氢化制备甲醇已被广泛研究^[18],催化剂是推进该反应进一步发展的关键,目前主要的催化体系包括铜基催化剂和以贵金属为主要活性组分的负载型催化剂。新加坡研究人员成功开发出在温和条件(室温)下将 CO₂ 转化为甲醇的工艺^[19],日本三井化学于 2008 年投资 1 360 万美元建设了 CO₂ 转化为甲醇的示范装置,并于 2009 年 3 月开始投产。该装置设计年产甲醇 100 吨。

采用 CO₂ 加氢一步法合成二甲醚(DME)^[20],不

但打破了 CO₂ 加氢制甲醇的热力学平衡,使 CO₂ 转化率明显提高,而且抑制了水汽转换逆反应的进行,提高了二甲醚的选择性。此外通过 CO₂ 加氢也可以合成乙醇^[21],但是反应生成乙醇的选择性较低(<40%)。

Farlow 和 Adkin 早在 1935 年就已经发现利用非均相的 Raney 镍催化剂,可以催化 CO₂ 加氢还原成甲酸。甲酸是一种基本化工原料,并有望用作储氢材料,制备低温燃料电池。通过 CO₂ 加氢生成甲酸,不仅可以有效利用 CO₂ 资源,而且由于该反应属于原子经济反应,符合当代绿色化学发展趋势。目前,利用生物酶催化将 CO₂ 还原成甲酸已经取得了一定的进展,能够在非常温和的条件下(低温低压)将 CO₂ 还原成甲酸,并且具有较高的产率和选择性。

CO₂ 还可以被加氢还原为甲烷和其他低碳烷烃。CO₂ 的甲烷化是由法国化学家 Paul Sabatier 首先提出的,负载钌催化剂是目前最好的催化剂。CO₂ 加氢制备低碳烷烃类似于 CO 和 H₂ 的费-托反应,主要采用铁系催化剂^[22]。除此之外,利用电化学和光化学方法将 CO₂ 转化为甲烷和低碳烷烃的研究也取得了很大进展,宾夕法尼亚州立大学 Grimes 教授利用二氧化钛纳米管催化 CO₂ 与水蒸气合成了甲烷,但是目前这个过程效率极低。

CO₂ 与 CH₄ 重整制取合成气,随后再合成有机化学品和有机燃料,在化学工业、环境、能源等许多方面有重要价值。甲烷由于在世界范围内在储量以及相对于煤在经济环保上的优势,有可能成为石油时代后能源与化工原料的主要来源,甲烷的转化需要氧参与,CO₂ 的利用则需要耗氢,二者的结合不仅是氧化反应和还原反应的结合,同时解决了 CO₂ 循环利用中的氢源问题。甲烷通过与 CO₂ 反应转化为合成气,再通过费-托合成转化为烃或含氧化合物。虽然 CH₄-CO₂ 重整制取合成气反应已经取得了很大进展,但是反应效率、反应机理、积炭等问题还有待深入研究。

上述 CO₂ 催化加氢反应的转化率和收率普遍不高,许多 CO₂ 催化加氢转化工艺过程仍存在用能

过大的问题,经常需要很高的压力和温度,因此与现有的化学品或燃料相比,存在明显的经济竞争力低下的问题。此外,对于 CO_2 多相催化加氢反应,大量廉价氢的供给是必须的,如从 CO_2 与由水电解产生的 H_2 合成甲醇,其中 H_2 的费用约占 80%。

目前氢气主要是从煤气化和甲烷的催化热裂转化而来,尚不能满足大规模应用的需要。理想的制备氢气的方法是通过可再生的能源(比如太阳能、风能)和原子能电解水来实现。这样 CO_2 转化为燃料的过程实际上可以看作能量的储存过程,将不宜使用、难以储存的太阳能、风能、氢能等转化为便于储存运输的低碳烷烃。这个过程可以实现 CO_2 “零排放”的目标(图 2),从而减轻当前化石燃料过度使用引起的一系列问题。

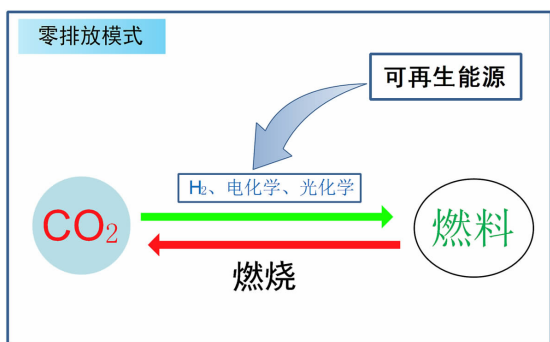


图 2 CO_2 转化为燃料的“零排放”循环利用模式

3 合成高分子材料

目前世界高分子工业严重依赖于石油和煤等化石资源,其消耗约占化石资源整体消耗的 3%—5%。随着世界各国对化石资源可持续供应的担忧,高分子工业原料来源的多元化已经成为学术界和产业界的共识。 CO_2 从结构上可视为碳酸的酸酐,且具有不饱和键,原理上具有通过共缩聚或加成共聚形成高分子材料的可能性。

尽管 CO_2 可以和数十种化合物反应制备多种共聚物,但是由于催化剂的活性较低、选择性不高,加上所得聚合物的耐温性能和力学性能难以与现有的聚烯烃产品相提并论,绝大部分聚合物的制备仅停留在实验室水平上。迄今为

止只有 CO_2 和环氧化物共聚物,尤其是 CO_2 和环氧丙烷共聚物(PPC),由于具备良好的生物降解性能,成本相对较低,且大量利用了 CO_2 (聚合物中 CO_2 的重量含量超过 40%),因而受到高度重视。自 1969 年日本科学家井上祥平发现 PPC 以来,已经开发了多种催化剂体系^[23],但催化剂成本较高、聚合周期较长、聚合物的物性较低等因素限制了其工业化进程。中科院长春应化所开发出具有我国自主知识产权的、可供工业化应用的稀土三元催化剂,基本上解决了 CO_2 气体的快速、高效活化难题,突破了本体共聚合中的传质、传热、分离等关键技术,并解决了 CO_2 共聚物的成型加工技术。2004 年 3 月,内蒙古蒙西高新技术集团成功建成了世界上第一条年产 3 000 吨 CO_2 基塑料生产线,所产 CO_2 基塑料数均分子量超过 10 万,共聚物中 CO_2 重量百分数大于 42%,确立了我国在 CO_2 共聚物研发和生产上的国际引领地位。2009 年,通过改进催化体系和聚合工艺,该所又与中国海洋石油股份有限公司合作,在海南建立了年产 5 000 吨 PPC 的现代化工业生产装置(图 3)。

尽管 PPC 的玻璃化转变温度不高,且为无定型结构,使用温度范围较窄,但是该材料具有生物降解性能,且阻氧性能很好,加上 PPC 中含有 40wt% 以上的 CO_2 ,是一类廉价的环保型生物降解材料,有望解决制约生物降解塑料产业 20 余年的高成本问题,成为主要的生物降解塑料品种,大规模用于食品、医用包装等领域,具有 100 万吨以上的年使



图 3 中海石油化学股份有限公司 5 000t/a 的 PPC 生产线
(海南省东方市)



用规模。目前的研发重点是进一步改善稀土三元催化剂的活性和选择性,开发连续聚合路线,彻底解决现有的 PPC 生产装置规模较小的问题。

除了高分子量的 CO₂ 共聚物,目前以德国 BASF 公司和美国 Novomer 公司为代表,正在大力研发基于 CO₂ 与环氧化物的低分子量共聚物,该共聚物为脂肪族聚醚或聚酯型多元醇,可代替目前聚氨酯工业普遍采用的昂贵的聚醚和聚酯多元醇,具有 100 万吨的年用量。目前高活性和高选择性催化剂是该领域的研发重点,关键是如何实现数均分子量为 800—2 000、碳酸酯含量超过 70% 的聚醚聚酯多元醇的高效合成。

4 小结

通过 CO₂ 的资源化转化,不仅能制备有机化工原料和有机燃料,还能制备高分子材料,减少因使用化石基原料带来的环境污染问题,具有重大的研发价值。但是,目前 CO₂ 的化学利用也依然存在诸多障碍:(1) 由 CO₂ 化学转化来的新产品、新材料成本较高,认知度低,受现有传统合成路线下对应产品的冲击大,推广难度大。(2) 生产工艺复杂,耗能大。由于 CO₂ 是个不活泼分子,化学性质稳定,需采用高能、高温、高压或使用催化剂才能使其反应,并且目前 CO₂ 化学转化过程的转化率和收率都普遍不高。

上述问题的根源在于对 CO₂ 化学转化机制的认识不足。为此,一方面要加强对 CO₂ 活化和相应化学转化的反应机制的基础研究,加深对 CO₂ 化学的认识,进而开发能在温和条件下使用的高效高选择性催化剂,达到提高 CO₂ 的转化率和产品的收率的目的。另一方面可以通过催化转化将 CO₂ 转化为更高附加值、更有市场潜力的化工产品,如一些特殊功能的聚合物、重要的药物中间体及其他重要的有机化合物等,从而增加市场竞争力。

当然,化学转化利用 CO₂ 的量与化石燃料使用所排放的 CO₂ 量之间存在着数量级的差距,不能奢望单纯通过 CO₂ 化学转化来降低大气中 CO₂ 气体的浓度。但是,从长远角度看,CO₂ 的化学利用或许

有助于人类摆脱目前面临的环境和能源困境。

主要参考文献

- 1 Jiang Z, Xiao T, Kuznetsov V L et al. Turning carbon dioxide into fuel. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2010, 368: 3 343-3 364.
- 2 Enthaler S, von Langermann J, Schmidt T. Carbon dioxide and formic acid-the couple for environmental-friendly hydrogen storage? *Energy Environ Sci.*, 2010, 3(9):1 207-1 217.
- 3 Aresta M, Dibenedetto A. Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges. *Dalton Transactions*, 2007, (28):2 975-2 992.
- 4 Sakakura T, Choi J C, Yasuda H. Transformation of carbon dioxide. *Chemical Reviews*, 2007, 107(6):2 365-2 387.
- 5 Sakakura T, Kohno K. The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide. *Chem. Commun.*, 2009, (11):1 312-1 330.
- 6 Tomishige K, Yasuda H, Yoshida Y et al. Novel route to propylene carbonate: selective synthesis from propylene glycol and carbon dioxide. *Catalysis Letters*, 2004, 95(1-2): 45-49.
- 7 Aresta M, Dibenedetto A, Carone M et al. Production of biodiesel from macroalgae by supercritical CO₂ extraction and thermochemical liquefaction. *Enviro. Chem. Lett.*, 2005, 3(3):136-139.
- 8 Aresta M, Dibenedetto A, Dileo C et al. The first synthesis of a cyclic carbonate from a ketal in SC-CO₂. *Journal of Supercritical Fluids*, 2003, 25(2):177-182.
- 9 Aresta M, Dibenedetto A, Quaranta E. Reaction of aromatic diamines with diphenylcarbonate catalyzed by phosphorous acids: a new clean synthetic route to mono- and dicarbamates. *Tetrahedron*, 1998, 54(46):14 145-14 156.
- 10 Aresta M, Dibenedetto A, Quaranta E. Selective carbomethoxylation of aromatic diamines with mixed carbonic acid diesters in the presence of phosphorous acids. *Green Chemistry*, 1999, 1(5):237-242.
- 11 Gu Y L, Zhang Q H, Duan Z Y et al. Ionic liquid as an efficient promoting medium for fixation of carbon dioxide:a

- clean method for the synthesis of 5-methylene-1,3-oxazolidin-2-ones from propargylic alcohols, amines, and carbon dioxide catalyzed by CUM under mild conditions. *J. Org. Chem.*, 2005, 70(18):7 376-7 380.
- 12 Feroci M, Orsini M, Sotgiu G et al. Electrochemically promoted C-N bond formation from acetylenic amines and CO₂. Synthesis of 5-methylene-1,3-oxazolidin-2-ones. *J. Org. Chem.*, 2005, 70(19):7 795-7 798.
- 13 Dell'Amico D B, Calderazzo F, Labella L et al. Converting carbon dioxide into carbamate derivatives. *Chem. Rev.*, 2003, 103(10):3 857-3 897.
- 14 Olah G A, Torok A, Joschek J P et al. Efficient chemoselective carboxylation of aromatics to arylcarboxylic acids with a superelectrophilically activated carbon Dioxide-Al₂Cl₆/Al system. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(38): 11 379-11 391.
- 15 Schubert G, Papai I. Acrylate formation via metal-assisted C-C coupling between CO₂ and C₂H₄: Reaction mechanism as revealed from density functional calculations. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(48):14 847-14 858.
- 16 Papai I, Schubert G, Mayer I et al. Mechanistic details of nickel(0)-assisted oxidative coupling of CO₂ with C₂H₄. *Organometallics*, 2004, 23(22):5 252-5 259.
- 17 Heldebrant D J, Jessop P G, Thomas C A et al. The reaction of 1,8-diazabicyclo 5.4.0 undec-7-ene (DBU) with carbon dioxide. *J. Org. Chem.*, 2005, 70(13):5 335-5 338.
- 18 Olah G A, Goeppert A, Prakash G K S. Chemical recycling off carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. *J. Org. Chem.*, 2009, 74(2):487-498.
- 19 Riduan S N, Zhang Y G. Recent developments in carbon dioxide utilization under mild conditions. *Dalton Trans.*, 2010, 39(14):3 347-3 357.
- 20 Dubois J L, Sayama K, Arakawa H. Conversion of CO₂ to Dimethylether and Methanol over Hybrid Catalysts. *Chem. Lett.*, 1992,(7):1 115-1 118.
- 21 Kusama H, Okabe K, Sayama K et al. CO₂ hydrogenation to ethanol over promoted Rh/SiO₂ catalysts. *Cata. Today*, 1996, 28(3):261-266.
- 22 Kim J S, Lee S, Lee S B et al. Performance of catalytic reactors for the hydrogenation of CO₂ to hydrocarbons. *Cata. Today*, 2006, 115(1-4):228-234.
- 23 Coates G W, Moore D R. Discrete metal-based catalysts for the copolymerization CO₂ and epoxides: Discovery, reactivity, optimization, and mechanism. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43(48):6 618-6 639.

Chemical Utilization of Carbon Dioxide As Carbon and Oxygen Resource for Value Added Products

Wang Xianhong Qin Yusheng Wang Fusong

(Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, CAS 130022 Changchun)

Abstract Though CO₂ is a greenhouse gas, it is also an abundant and renewable source of carbon and oxygen. In this paper, utilization of CO₂ as feedstock for the synthesis of fundamental chemicals, fuels and polymer materials is discussed. We tried to show that great opportunities exist considering the chemical utilization of CO₂ as carbon and oxygen resource, especially in view of sustainability and versatility of energy and resource.

Keywords carbon dioxide, feedstock, chemical utilization, synthetic fuel, polymer

王献红 中国科学院长春应用化学研究所研究员,中科院生态环境高分子材料重点实验室主任。1966年出生。1988年毕业于上海交通大学,1993年获长春应化所理学博士学位后一直在该所工作。主要研究方向为二氧化碳的化学固定。2002年获国家杰出青年科学基金资助,是“生物降解高分子材料的基本科学问题”创新团队的负责人。E-mail:xhwang@ciac.jl.cn