

DOI: 10.19666/j.rlfed.202501014

碳捕集转化一体化技术研究进展

张真

(中国大唐集团科学技术研究总院有限公司华北电力试验研究院, 北京 100040)

[摘要] 在国家“双碳”目标的战略引领下, 碳捕集技术正在大力发展, 成为推动二氧化碳资源化利用及显著减少温室气体排放的重要技术。由于化石燃料存量逐渐减少和价格持续攀升, 寻求新型环保绿色燃料成为当前的研究热点。通过碳捕集耦合可再生能源如风能、光伏等, 将传统化石能源充分低碳利用并转化为具有高附加值的下游产品, 如合成气、甲烷、甲醇、甲酸等, 可以大规模实现低碳减排, 减少能源和化工原料缺口, 增加经济收益, 带动绿色产业强劲增长, 符合国家绿色环保战略规划。通过分析碳捕集转化一体化技术的研究现状、主流技术路线、主要设备及示范工程发展情况等, 指出碳捕集转化一体化技术进一步研究与发展的方向, 并对其工业应用前景作出展望。

[关键词] 碳捕集; 合成气; 甲烷; 甲醇; 甲酸

[引用本文格式] 张真. 碳捕集转化一体化技术研究进展[J]. 热力发电, 2025, 54(6): 28-37. ZHANG Zhen. Research progress of integrated technology of carbon capture and conversion[J]. Thermal Power Generation, 2025, 54(6): 28-37.

Research progress of integrated technology of carbon capture and conversion

ZHANG Zhen

(North China Electric Power Test and Research Institute of China Datang Corporation Science and Technology General Research Institute Ltd., Beijing 100040, China)

Abstract: At present, under the guidance of the national dual-carbon target strategy, carbon capture technology is being vigorously developed and has become an important technology to promote the utilization of carbon dioxide resources and significantly reduce greenhouse gas emissions. As fossil fuel stocks gradually decrease and the prices continue to rise, the search for new environmentally friendly green fuel has become a research hotspot. By coupling renewable energy such as wind energy and photovoltaic with carbon capture, the conventional fossil energy is fully utilized and converted into downstream products with high added value, such as syngas, methane, methanol, formic acid, and so on, which can achieve large-scale low-carbon emission reduction, reduce the gap of energy and chemical raw materials, increase economic income, and drive the strong growth of green industry, and is in line with the national green environmental protection strategic plan. Based on the analysis on the research status, mainstream technology routes, main equipment and demonstration projects, the direction of further research and development of the integrated carbon capture and transformation technology is pointed out, and the prospect of its industrial application is prospected.

Key words: carbon capture; synthetic gas; methane; methanol; formic acid

随着化石燃料的大量消耗, 全球的碳排放问题日益严峻。在此背景下国家提出了“双碳”目标, 以期能推动能源结构转变, 助力经济效益提升^[1]。2023年8月, 国家发展改革委颁布《绿色低碳先进技术示范工程实施方案》, 围绕“碳达峰、碳中和”“1+N”政策体系确定的目标任务, 以能源、

工业、建筑、交通等领域为重点, 布局建设一批示范项目, 全链条推进源头减碳、过程降碳、末端固碳的先进适用技术示范应用^[2]。因此, 碳减排成为能源行业的首要任务。而碳捕集是以工业烟气为原料气, 可以实现二氧化碳的转化和资源化利用, 具有成本较低且对企业存在碳效益等优势, 因此碳捕

收稿日期: 2025-01-06 网络首发日期: 2025-03-28

第一作者简介: 张真(1993), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为二氧化碳捕集与新能源耦合技术, zhangzhen@cdt-kxjs.com。

集技术的发展愈加快速。

碳捕集技术主要分为传统、新兴2种捕集方式,其中传统捕集法包括化学吸收、物理吸附、膜分离及低温分离等方法^[3],而新兴捕集法包括直接空气捕集、富氧燃烧捕集及化学生物循环捕集法^[4]。在现有碳捕集技术基础上,提出了碳捕集耦合可再生能源实现转化一体化技术,即将碳捕集得到的二氧化碳与风电、光伏、水能等可再生能源进行工艺上的耦合,进而制备得到合成气、甲烷、甲醇及甲酸等高附加值化学品。

碳捕集转化一体化技术中二氧化碳转化的重点是其活化程度,实质是二氧化碳在催化剂作用下发生反应转换成活化态,并在适宜条件下与其他反应物发生反应转化为对应产物。该技术是将二氧化碳的捕集及转化过程耦合,捕集后呈吸附状态的二氧化碳无需解吸而直接转化,可节省大量碳捕集再生所耗能量,实现二氧化碳的捕集转化一体化。该技术可降低碳捕集能耗,实现协同降碳效应,有效提高二氧化碳再利用的经济附加值,提升可再生能源的消纳率,减少火力发电机组的调峰压力,实现能源的低碳利用,有助于建立完善的全链条低碳行业体系^[5-6]。

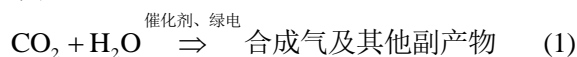
1 碳捕集耦合可再生能源制备合成气

碳捕集耦合可再生能源制备合成气是指二氧化碳和水经绿电催化转化成合成气,即一氧化碳和氢气的混合气。该方法属于可持续制备合成气的理想方法,具有无需液态产物分离、反应条件温和及无需抑制析氢反应等优势^[7-9],成为研究热点,但当前电催化二氧化碳还原技术距大规模工业化盈利还有一定距离。

1.1 主流技术路线和主要设备

1.1.1 主流技术路线

碳捕集耦合可再生能源制备合成气的主流技术路线,是通过二氧化碳和水在催化剂作用下,利用绿电将其电解发生反应,生成合成气及其他副产物(图1)。



1.1.2 主要设备

碳捕集耦合可再生能源制备合成气的反应过程发生在气-固-液三相界面上,装置性能受电解液、电解装置及电极催化剂的共同影响^[10-11]。电解液大概分为卤化盐、碳酸氢钾、氢氧化钠等无机盐

水溶液体系^[12-13]。二氧化碳电还原产合成气的电化学反应池有H型、连续流、固体氧化物及膜反应器电解池等类型(表1)。

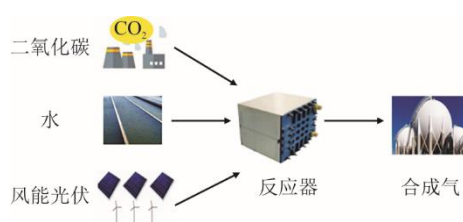


图1 碳捕集耦合可再生能源制备合成气主流技术路线
Fig.1 Mainstream technology routes for syngas production coupled with carbon capture and renewable energy

表1 制备合成气的电解池种类
Tab.1 Electrolytic cell types for synthetic gas production

项目	H型电解池	连续流电解池	固体氧化物电解池	膜反应器电解池
温度/℃	<100	<100	600~1 000	400~800
催化剂	金属	金属	镍、钙钛矿	铁、合金
阳极	Pt	IrO ₂	钙钛矿	Ni、SnO ₂
优势	装置简单,成本低	减缓催化剂表面物质传输问题	全固态和模块化结构,能量密度高,易实现产物分离,价格低廉	槽压低、电流密度高、电阻低,催化体系稳定性高
劣势	传质效率低,电流密度最高为100 mA/cm ²	稳定性低,有电解液溢流隐患,反应速率较低	性能差,耗电量大,传质效率低	交换膜为阳离子膜时,阴极易析氢;为阴离子膜时,阴极产物易向阳极迁移

1.2 示范工程发展情况

1.2.1 国外示范工程

2014年5月,以色列New CO₂ Fuels公司,建成利用二氧化碳和水制备合成气的工艺路线,设备连续运行约100 h,二氧化碳转化量达到15 kg/d,一氧化碳产量10 kg/d,氧气产量5 kg/d。

2023年5月,法国道达尔能源公司与Tree Energy Solutions公司合作,在美国研究开发了大规模二氧化碳电制合成气生产装置,投资约20亿美元,每年将生产10万~20万吨合成气。

2023年6月,韩国化学研究院与富兴工业公司合作开发的将二氧化碳转化为合成气技术,已在蔚山工业园区完成工厂的建设,每年可生产约8 000 t合成气。

1.2.2 国内示范工程

2023年,碳能科技公司研发的百吨级二氧化碳电解制合成气示范装置,应用于内蒙古伊泰化工,

是全球首个二氧化碳电解制合成气示范装置,项目规模 30~50 t/a,项目气源是煤气化二氧化碳,运行时长 4 000 h。产品合成气中碳氢体积比 0.52:1.00,直流电耗 6.69 (kW·h)/m³。每年可处理 30 t 二氧化碳,生产 45 km³ 合成气,副产 22.5 km³ 氧气(标准状态,下同)。

2023 年,中国科学院上海应物所与中海油气电集团,联合开发 10 kW 级高温共电解装置的高温共电解制备合成气的关键技术,该装置电解功率最高 10.14 kW,二氧化碳单程转化率 77.9%,合成气产生速率 3.08 m³/h,合成气中 H₂/CO 体积比在 1.3~4.8 内调节,装置稳定运行达 210 h。

2023 年,国家能源北京低碳研究院与丹麦政府合作利用可再生能源的电力,将二氧化碳高效资源化制备成天然气,其过程是先通过固体氧化物电解池电解水与二氧化碳制取合成气。

1.3 制约因素

采用电化学方式还原二氧化碳生产合成气时,存在如下问题。

1) 反应选择性差,易使得催化剂中毒、活性较低甚至失活^[14-15]。

2) 受催化剂性能、反应条件及系统的限制,在制备合成气的比例选择时,目前技术无法在确保高电流密度的前提下实现精准调节^[16-17]。不同 CO/H₂ 体积比对应的典型下游产物如表 2 所示。

3) 总反应中的析氢副反应,对二氧化碳还原影响较大。

4) 反应装置仍无法满足工业需求,如电极的耐久性、离子交换膜的性能、催化剂的稳定性等。

表 2 不同 CO/H₂ 体积比对应典型下游产物
Tab.2 Typical downstream products corresponding to different CO/H₂ volume ratios

CO/H ₂ 体积比	典型下游产物
纯 CO	一氧化碳电子特气
≈1.0	氢甲酰化产品
0.5~1.0	费托合成品
≈0.5	甲醇
0.3~0.5	甲烷

1.4 研究方向

1) 当前研究方向是以研发价格低廉、活性稳定、反应高效及选择性强的催化剂为主,能起到能精确调节合成气比例的作用,进而推进碳捕集耦合可再生能源制备合成气技术的应用。

2) 电解槽设计、电解质选择及电化学参数确定,研发新型结构电解槽,逐步实现降低传质阻力、反应长期稳定运行及产气比例精准调控等目标,加快二氧化碳与水进行电催化还原制备合成气的大规模工业化应用进程^[18]。

2 碳捕集耦合可再生能源制备甲烷

二氧化碳与绿氢反应制备甲烷(图 2),可将火电厂排放的二氧化碳资源化利用,提高我国燃料产量,同时甲烷可作为发电厂燃料,取代传统化石燃料如煤炭和天然气;另一方面,通过售卖甲烷,可以增加企业收入,产生较高的经济效益;同时每年捕集的大量二氧化碳,可以为我国减碳目标贡献力量,具有良好社会效益。

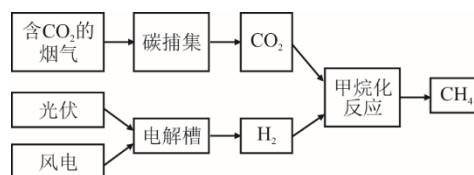


图 2 二氧化碳加氢合成甲烷的技术路线

Fig.2 Technical roadmap of carbon dioxide hydrogenation to methane synthesis

2.1 主流技术路线和主要设备

2.1.1 主流技术路线

制绿色甲烷主流技术路线主要包括:一是化学甲烷化,将绿氢与一氧化碳或二氧化碳结合发生甲烷化反应,反应通常在 200~550 °C、0.1~10.0 MPa 条件下进行;二是生物甲烷化,将生物质厌氧发酵直接制备甲烷,食氢产甲烷菌在厌氧环境中发生代谢反应,将二氧化碳、氢气合成甲烷,温度在 20~70 °C 之间,其中产甲烷菌生长温度分为中温(37~45 °C)和高温(55~70 °C)^[19]。表 3 为制甲烷的主要技术路线^[20-23]。

2.1.2 主要设备

碳捕集耦合可再生能源制备甲烷按反应器类型分为浆态床、固定床及流化床。固定床反应器作为传统反应器,通过在设备中填充固体催化剂实现非均相反应,包括等温、绝热 2 类,绝热式固定床反应器无需与外界进行能量交换,投资少,使用简便,在工业反应器中应用广泛。而流化床反应器和浆态床反应器在工业化使用时存在一定限制,目前暂未实现大规模应用^[24]。表 4 为制甲烷的主要设备。

表 3 制甲烷的主要技术路线
Tab.3 Main technical routes for methane production

项目	化学甲烷化	生物甲烷化
优势	功率要求低, 反应器体积小	对原料气高杂质耐受性高, 反应灵活, 成本低, 操作温和, 环境友好
劣势	对原料气杂质的耐受性低, 反应器动态响应灵活性低	反应温度低, 效率低, 占地面积大, 余热利用难
现状	处于实验室研发阶段	
适用场景	电厂、沼气厂、污水处理厂	沼气厂、污水处理厂, 无需经二氧化碳分离直接对沼气进行甲烷化的场合
应用情况	1) 国能低研院, 先通过固体氧化物电解池电解水与二氧化碳制合成气, 再通过化学催化将合成气与未完全电解的二氧化碳转化为甲烷; 2) 中海油气电公司研发了分段式绝热固定床制甲烷工艺; 3) 云南电科院利用流化床技术, 自主建造一套千瓦级甲烷化反应装置, 30 h 反应过程中甲烷产率约 85% ^[21]	1) 李叶青研发连续搅拌反应器富氢气体一步法生物产甲烷化工艺 ^[22] ; 2) 李东进行高温原位加氢产甲烷合成生物天然气 ^[23]

表 4 制甲烷的主要设备
Tab.4 The main equipment for producing methane

分类	设备名称	特点
化学甲烷化	高效移热等温床	温度低于 300 °C 时反应效率高, 高于 550 °C 时催化剂易烧结失活
	流化床反应器	适用于大规模强放热过程
	浆态床反应器	在长时间运行和停车时保持等温环境, 剪活性强, 可适应动态性要求 ^[25]
	蜂窝结构反应器	温度易调控, 磨损较低, 适于波动性操作
生物甲烷化	微通道反应器	结构紧凑, 传热和传质性能好, 反应性能可增加 10%~20%
	连续搅拌反应器	当前最成熟的反应器, 有较多示范工程 ^[26]
	滴流床反应器	能耗低, 传质效率高
	鼓泡塔反应器	液相体积分数高, 高达 90%
	膜反应器	能耗低, 清洗简单, 运行花费低

2.2 示范工程发展情况

根据相关统计, 到 2019 年, 全球约有 60 个电转甲烷工业示范项目, 受成本限制该技术工业化应用较少^[27]。目前我国在电转甲烷技术的应用方面仍处于实验室研发阶段。

2.2.1 国外示范工程

国外主要研究单位及技术能力见表 5^[28-30]。

2.2.2 国内示范工程

根据文献^[31], 二氧化碳加氢制甲烷是新兴技术, 国内无商业运行项目, 目前有需求但无示范工程, 因此主要是基于欧洲现有的工业化应用进行技术、经济层面的评价。根据目前电解水制氢耦合二氧化碳甲烷化的工艺体系现状, 推测 48 MW 连续

负荷成本结构, 电解水制氢、甲烷化和催化剂总投资约 1 000 欧元/kW, 其中 86.3% 用于电解水制氢, 且每年运维成本占投资成本约为 10%^[32]。从二氧化碳加氢制甲烷技术的层面分析, 氢气来源对合成甲烷价格的影响中, 当煤炭、天然气价格分别为 0.600 元/m³、0.838 元/m³ 时, 相应的制氢价格分别为 14.54 元/kg、14.72 元/kg, 而风光电解水制氢价格为 31.56 元/kg^[33-34]。

表 5 国外甲烷制备技术主要研究单位及技术能力
Tab.5 Major research institutions and their technical capabilities for methane production technology abroad

地区	名称	特点
德国 ^[29]	奥迪 E-Gas 项目	2013 年投运, 最大的商业运营电转甲烷工程; 利用海上风电耦合碱水制氢, 采用胺碳捕集技术分离沼气中捕集的二氧化碳; 能源利用率 54%, 余热回用于碳捕集; 每年产甲烷 1 000 t 且纯度大于 96%, 消耗二氧化碳 2 800 t
欧盟 ^[30]	高效电转甲烷项目	高温高压水蒸气电解制氢耦合二氧化碳加氢甲烷化工艺, 甲烷产率达 97%, 可接入天然气管道运输; 分别将电解水系统和二氧化碳甲烷化反应装置模块化, 总能量转化率 76%
德国	法尔肯哈根示范装置	2018 年投运, 有 2 MW 碱水制氢和 1 MW 二氧化碳甲烷化装置, 以生物沼气厂和生物乙醇厂的二氧化碳为原料, 甲烷产能 57 m ³ /h, 经天然气管道运输甲烷, 余热供给当地工厂
瑞士	索洛图恩示范装置	2017 年投运, 利用光伏和水电, 采用质子交换膜电解水制氢、生物法产甲烷, 经天然气管网储运甲烷, 二氧化碳源于污水处理厂
意大利	特罗亚示范项目	2018 年投运, 利用光伏进行 1 000 kW 碱水制氢和 200 kW 二氧化碳甲烷化装置, 采用模块化甲烷反应器, 从大气中捕集二氧化碳, 余热回用于碳捕集

2.3 制约因素

1) 供氢成本较高, 反应能耗需求较大, 导致当前大部分二氧化碳甲烷化项目经济性较差, 距离商业化运行差距较大^[35]。

2) 二氧化碳加氢制甲烷反应对催化剂的要求较高, 且研发难度较大^[36]。目前催化剂大致分为贵金属、非贵金属及非金属基, 其中镍基催化剂具有储量大、价格低、氢吸附力强及甲烷产率高等优势, 因此从活性、选择性和经济性等方面综合考量, 其工业应用潜力极大并得到广泛研究^[37-38]。但镍基催化剂存在高温易导致催化剂失活, 因而较难完成低温环境时稳定高效的甲烷化反应。

2.4 研究方向

二氧化碳加氢制甲烷反应的主要影响因素包括原料气中碳氢比值、催化剂和温度。由于二氧化碳甲烷化是一种高放热反应, 因此低温条件有利于甲烷生成。目前研究人员仍在不断探索高效实现甲

烷化反应的途径,如整合高温电解和甲烷化以实现有效的电转气项目,实现了超过 75%的电转气效率。也有研究人员探究不同种类催化剂对甲烷化反应的催化作用。

3 碳捕集耦合可再生能源制备甲醇

利用可再生能源分解水制绿氢,与二氧化碳制备得到的甲醇属于清洁能源^[39]。甲醇不仅能作为基础原料生产甲醛、乙酸及烃等化学品^[40],还可作为燃料,具有能量密度高、运输储存方便的特点,此外甲醇也可作为氢气的载体通过重整反应重新释放出氢气。

“绿氢+二氧化碳”技术工艺(图 3)流程短、原料成分简单,其原料配比也相对固定,每生产 1 t 甲醇约需绿氢 0.19 t,可转化 1.375 t 二氧化碳,具备较高的二氧化碳消纳能力。加上运输等过程的碳排放后,“绿氢+二氧化碳”甲醇燃料全生命周期每吨甲醇排放约 0.12~0.94 t 二氧化碳。若采用绿电、绿氢、生物质供热等低碳方式进行供热,全生命周期理论上每吨甲醇排放可降至约 0.12 kg 二氧化碳,满足欧盟标准^[41]。

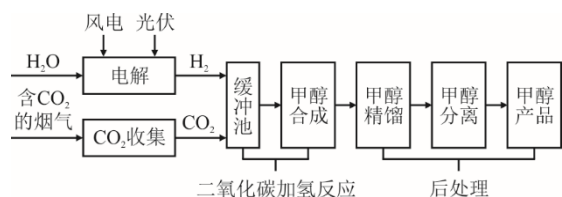


图 3 二氧化碳加氢制甲醇的工艺路线

Fig.3 Process roadmap of carbon dioxide hydrogenation to methanol

3.1 主流技术路线和主要设备

3.1.1 主流技术路线

当前生产绿色甲醇工艺主要分为生物甲醇、电制甲醇、生物电甲醇^[42],其主要技术路线见表 6。一是生物甲醇:经裂解或热解,将生物质转化成一氧化碳和氢气,通过变换装置调节合成气中碳氢比例来制备甲醇。二是电制甲醇:利用风光等可再生能源,电解水制绿氢,二氧化碳源于空气捕集或生物质产业得到,再由绿氢+二氧化碳合成甲醇。三是生物电甲醇:生物质气化+绿电制氢补氢来调节合成气中碳氢比例来合成甲醇,生物质与氢气的要求与前 2 种技术路径一致。但目前这 3 种技术路线都无成套及大规模应用。相比之下,电制甲醇各环节技术成熟度较高,但无大规模示范工程。

表 6 绿色甲醇的主要技术路线
Tab.6 Main technical routes of green methanol

项目	生物甲醇	电制甲醇	生物电甲醇
生物质作用	原料	碳源	主要原料
绿氢作用	无	原料	补充原料
技术成熟度	成熟	待验证	较成熟
绿色认证	容易认证生物质,有成熟标准	认证绿氢+二氧化碳难,二氧化碳的认证缺乏标准	可实现认证生物质+绿氢,绿氢需要严格定义

3.1.2 主要设备

1) 反应器 是二氧化碳加氢制甲醇装置中的核心设备,用于将二氧化碳和氢气在一定温度和压力条件下合成甲醇。

2) 分离设备 将产物中的甲醇从其他组分中分离出来,大多采用精馏塔。

3) 压缩机 压缩原料气体,提高压力、流速,提高反应速率。

4) 冷却器 冷却产物,利于后续分离精制。

5) 储罐 储存原料气体、中间产物和最终产品。

3.2 示范工程发展情况

3.2.1 国外示范工程

2019 年,德国建造的 Pan-European Mef 的二氧化碳项目,利用电解水制氢并回收燃煤发电站产生的二氧化碳,二氧化碳经净化后进入加氢装置,可年产约 500 t 甲醇。

2021 年,冰岛碳循环公司建设的第一座二氧化碳加氢制甲醇装置已投入商业运营,项目包含碳捕集、制氢、压缩、甲醇合成及净化。地热发电的电解水制氢规模 1 200 t/a,地热伴氢气捕集二氧化碳规模 5 600 t/a,合成甲醇规模 4 000 t/a^[43]。

2022 年,智利二氧化碳加氢制绿色甲醇试点项目,包含风力发电、电解水制氢及直接空气二氧化碳捕集,甲醇规模为 2022 年一期 720 t/a,2024 年二期 4.4 万 t/a,2026 年三期 44 万 t/a。

3.2.2 国内示范工程

二氧化碳加氢制甲醇技术目前还处于工业化初期阶段。表 7 为国内外主要研究单位及其技术能力^[44-45]。

1) 2020 年,中国科学院上海高研院和中海油富岛公司,联合建设二氧化碳加氢制甲醇示范工程项目,采用自主研发的新型纳米非贵金属催化剂及其放大生产工艺,建成年产 5 000 t 甲醇的二氧化碳

加氢制甲醇示范项目。

2) 2020 年,兰州新区石化的全球首个千吨级甲醇示范工程投产,是中国科学院大连化物所李灿研发的锌铅氧化物固溶体催化剂的一个示范工程。采用 10 MW 光伏、碱水制氢及碳捕集一体化技术合成甲醇,总投资约 1.4 亿元。每年消纳 1 800 万 kW·h 可再生能源电能,规模化产氢大于 1 000 m³/h,产甲醇 1 440 t/a。甲醇时空收率 194 kg/(m³·h),选择性高达 98.5%,在有机相中摩尔分数为 99.7%^[46]。

3) 2021 年,东方盛虹与冰岛碳循环公司共建世界首条“碳捕集利用-绿色甲醇-新能源材料”产业链项目。

4) 2023 年,西南化工研究院与鲁西化工,采用西南化工研究院自主研发的催化剂与低能耗专利工艺,建设 5×10³ t/a 二氧化碳催化加氢制甲醇中试装置,成功实现投料试车和现场考核。

表 7 国内外甲醇制备技术主要研究单位及其技术能力
Tab.7 Key research institutions and technical capabilities for methanol production technology at home and abroad

研究机构	进展	时间	年产能/(t·a ⁻¹)
日本关电/三菱重工	中试	2009 年	100
日本三井	示范工程	2009 年	100
德国鲁奇/丹麦托普索	中试	2010 年	3 600~72 000
冰岛碳循环国际公司	示范工程	2012 年	1 000~4 000
德国科莱恩	示范工程/中试	2018 年	10 000
英国约翰逊马泰	工业试验	2020 年	100 000~1 700 000
中国科学院山西煤化所	工业单管实验	2016 年	
国内 上海高研院/海洋石油富岛公司	工业试验	2020 年	5 000
中国科学院大连化物所	示范工程	2020 年	1 000~6 000

3.3 制约因素

1) 由于二氧化碳加氢制甲醇反应的复杂性及对高效、高选择性催化剂的需求,当前还未找到适合于大规模工业化应用的催化剂。

2) 反应所需能量较大,转化率较低,副产物较多,导致纯化成本增加^[47-48]。

3.4 研究方向

1) 目前催化剂大致分为铜基、镍基、贵金属及氧化物,为了提高二氧化碳的活化转化率,二氧化碳加氢制甲醇的反应温度通常大于 300 °C,但同时高温导致逆水气变换副反应加剧^[49]。因此需要研发二氧化碳活化能力较高、甲醇选择性好的催化剂,降低副反应和副产物。

2) 二氧化碳加氢制甲醇工艺尚未实现规模化,

主要是小型示范项目^[50]。因此,应加强技术革新,逐步实现产业链工业化。

4 碳捕集耦合可再生能源制备甲酸

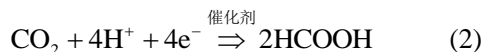
在碳捕集转化一体化的诸多产物中,甲酸可作为燃料电池及发展空间广阔的储氢介质,其氢气能量密度 53 kg/m³,可贮存质量分数 4.35%的氢。同时甲酸无毒、便于储存运输、用途较广、储存方便的化工原料,其经济价值远远高于甲醇、甲烷^[51-53]。

4.1 主流技术路线和主要设备

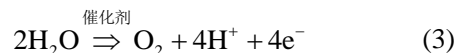
4.1.1 主流技术路线

通过碳捕集得到的二氧化碳和可再生能源制得的氢气,在催化剂作用下制备得到甲酸,该反应条件相对温和,原子利用率高。

阳极发生反应为:



阴极发生反应为:



4.1.2 主要设备

碳捕集加氢制甲酸的流程如图 4 所示^[54],主要包括碳捕集提纯、还原、转化、分离、储存等部分。

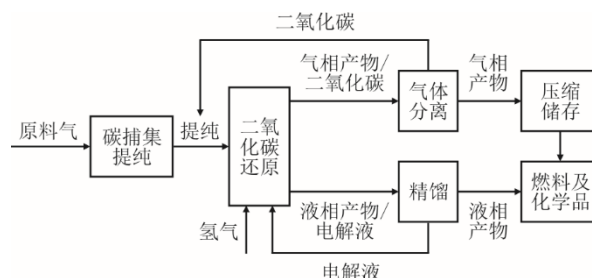


图 4 碳捕集加氢制甲酸的流程

Fig.4 Process diagram of carbon capture hydrogenation to formic acid

4.2 示范工程发展情况

4.2.1 国外示范工程

2023 年,美国麻省理工学院与哈佛大学合作,将碳捕集的二氧化碳转化为甲酸盐,用于燃料电池和发电。该技术首先将二氧化碳转化为液态金属碳酸氢盐,然后在使用低碳电力的电解槽中,用电化学转化方式将其转化为液态甲酸钾或甲酸钠。

2024 年,荷兰 Avantium 公司,将炼油厂排放的二氧化碳进行碳捕集,建造一个工业级全尺寸的电池堆,并通过电化学手段将其高效转化为甲酸。

4.2.2 国内示范工程

2023 年,中国科学技术大学开发一种新型固态电解质反应器,在电流密度为 200 mA/cm^2 条件下,将二氧化碳转化并制备得到无需产物分离的高纯度甲酸,可连续稳定运行达 300 h。

2024 年,安徽伏碳公司利用自主研发的装备,将碳捕集得到的二氧化碳,通过电转化利用技术制成百吨级的甲酸溶液。

4.3 制约因素

1) 将惰性状态的二氧化碳加氢转化制甲酸,通常发生在温和反应状态下,但该反应条件对于二氧化碳的吸附、活化过程是一个难点^[55]。

2) 当前反应多使用含铍、铅、铟、锡等金属种类的催化剂,但由于催化剂成本较高及转化率较低,导致技术成熟度和反应效率较低,阻碍了工程应用的进程^[56-57]。

4.4 研究方向

虽然二氧化碳加氢转化制甲酸的研究已取得较大进步,但受反应热力学及动力学的影响,仍存在甲酸产率低、反应稳定性低等难题,因此应加大对兼具活性、选择性及稳定性较高催化剂的研发力度,提高产物选择性及反应物转化率^[58]。

5 经济效益分析

二氧化碳电催化还原产物的经济分析^[59-60]如图 5 所示。由图 5 经济分析可知:制备各种产物的成本由低到高依次为,甲酸<一氧化碳<甲醇<甲烷;而收益由高到低分别为,甲酸>一氧化碳>甲醇>甲烷。但是由于产物甲酸呈液态,从电解液中分离提纯的成本为 0.6 美元/kg,而产物合成气呈气态,可以利用变压吸附手段进行分离并提纯,其成本低至 0.1 美元/kg,因此综合分析制备合成气的经济可行性较高。

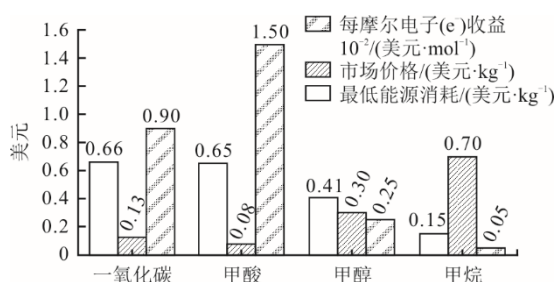


图 5 二氧化碳电催化还原产物的经济分析

Fig.5 Economic analysis for carbon dioxide electrocatalytic reduction products

6 结 论

本文对比和总结了碳捕集转化一体化技术制备合成气、甲烷、甲醇及甲酸的研究进展,对于该一体化技术的发展方向,从科学和技术层面深入分析目前该技术存在的挑战,主要为催化剂的选择性与转化率、反应路径与动力学的分析、系统集成的工业化与稳定性。相应的内在根源是催化剂性能及反应机理的深入研究,由于各反应的催化剂性能都是制约技术发展的关键因素,并且反应机理的深入探究是实现催化剂优化及反应条件精准控制的基础。因此提出如下建议,以期能为该技术的工业化应用提供对策和路径方面的帮助。

1) 深化微观层面的关键技术研究 应进一步探究反应机理、路径及构效关系等核心技术,特别是针对瞬态反应条件下,中间体形态、演化行为的研究,以及电解槽、催化剂的设计与精准调控途径的优化,这有助于探究化学反应本质,夯实一体化技术及指导有效优化设计反应系统。

2) 强化实际工况下的工艺参数研究 当前工艺参数的研究多聚焦于理想状态,但在实际生产中,真实工况大多与理想状态存在较大差异。这种差异可能导致能耗攀升、时效下降、系统复杂性增加及设备故障。因此,迫切需要加强对实际工况下反应效率、耗能、工艺参数与过程优化的研究,准确了解系统运行状况,获取真实有效的数据,增强系统的稳定性和可靠性,为工业化应用提供坚实的依据与指导。

3) 加快一体化技术的工业化进程 目前大部分的碳捕集一体化集成型技术仍处于实验室或工业示范的起步阶段,距离大规模工业化应用还有一定距离。为了加快该技术成熟度和商业化进程,需要在深化基础科学分析的基础上,强化实际应用时的工况研究,紧跟实际应用场景的发展趋势。此外,加强相关技术面对商业化、工业化的研究与应用也至关重要,对于促进该技术的成熟与完善,进而推动碳减排体系的发展,具有举足轻重的意义。

[参考文献]

- [1] 韩逸飞,徐婧,谢典,等.考虑碳捕集的风光火储综合能源系统多目标运行优化[J].热力发电,2024,53(8):30-37.
HAN Yifei, XU Jing, XIE Dian, et al. Multi-objective operation optimization of wind-solar-thermal-storage integrated energy system considering carbon capture[J]. Thermal Power Generation, 2024, 53(8): 30-37.

- [2] 路小娟, 刘丹, 范多进, 等. 考虑需求侧与碳捕集的电系统低碳调度优化研究[J]. 热力发电, 2024, 53(11): 1-9.
LU Xiaojuan, LIU Dan, FAN Duo Jin, et al. Optimization of low-carbon scheduling of power system considering demand side and carbon capture[J]. Thermal Power Generation, 2024, 53(11): 1-9.
- [3] 李媛, 张辰, 张腾, 等. 新型 CO₂ 捕集溶剂及工艺的研究进展[J]. 热力发电, 2023, 52(7): 14-25.
LI Yuan, ZHANG Chen, ZHANG Teng, et al. Research progress of novel carbon dioxide capture solvents and processes[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(7): 14-25.
- [4] 程剑峰, 白秀佳, 徐强. 双碳目标下我国碳捕集技术研究进展[J]. 中国煤炭地质, 2023, 35(8): 26-31.
CHENG Jianfeng, BAI Xiujia, XU Qiang. Research progress of carbon capture technology in China under carbon peaking and carbon neutrality goals[J]. Coal Geology of China, 2023, 35(8): 26-31.
- [5] 李娜娜, 赵晏强, 秦阿宁, 等. 国际碳捕集、利用与封存科技战略与科技发展态势分析[J]. 热力发电, 2022, 51(10): 19-27.
LI Nana, ZHAO Yanqiang, QIN Aning, et al. Analysis of international carbon capture, utilization and storage strategy and scientific development trend[J]. Thermal Power Generation, 2022, 51(10): 19-27.
- [6] 聂鹏飞, 高哲远, 王喜平. 不同商业模式下燃煤电厂 CCUS 投资决策研究[J]. 热力发电, 2023, 52(4): 63-71.
NIE Pengfei, GAO Zheyuan, WANG Xiping. Research on CCUS investment decision of coal-fired power plant under different business modes[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(4): 63-71.
- [7] 华亚妮, 冯少广, 党欣悦, 等. CO₂ 电催化还原产合成气研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(3): 1224-1240.
HUA Yani, FENG Shaoguang, DANG Xinyue, et al. Research progress of CO₂ electrocatalytic reduction to syngas[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(3): 1224-1240.
- [8] ZENG J Q, BEJTKA K, DIMARTINO G, et al. Microwave-assisted synthesis of copper-based electro-catalysts for converting carbon dioxide to tunable syngas[J]. ChemElectroChem, 2020, 7(1): 229-238.
- [9] QIN B H, ZHANG Q, LI Y H, et al. Formation of lattice-dislocated zinc oxide via anodic corrosion for electro-catalytic CO₂ reduction to syngas with a potential-dependent CO: H₂ ratio[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12(27): 30466-30473.
- [10] GAO D F, ROSA M, BEATRIZ R C, et al. Rational catalyst and electrolyte design for CO₂ electroreduction towards multicarbon products[J]. Nature Catalysis, 2019, 2(3): 198-210.
- [11] CHU M G, CHEN C J, WU Y H, et al. Enhanced CO₂ electroreduction to ethylene via strong metal-support interaction[J]. Green Energy and Environment, 2022, 7(4): 792-798.
- [12] DENG B W, HUANG M, ZHAO X L, et al. Interfacial electrolyte effects on electrocatalytic CO₂ reduction[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(1): 331-362.
- [13] ZHONG Y, XU Y, MA J, et al. An artificial electrode/electrolyte interface for CO₂ electroreduction by canon surfactant selfassembly[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(43): 19095-19101.
- [14] PAN F P, LI B Y, SARNELLO E, et al. Pore-edge tailoring of single atom iron-nitrogen sites on graphene for enhanced CO₂ reduction[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(19): 10803-10811.
- [15] 乔莎. 载银炭气凝胶电催化 CO₂ 还原制备合成气及阳极氨催化氧化对其促进研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019: 7-8.
QIAO Sha. Electrocatalytic CO₂ reduction to syngas by Ag loaded carbon aerogel and the enhancement by electrocatalytic oxidation of ammonia in anolyte[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019: 7-8.
- [16] DELAFONTAINE L, ASSET T, ATANASSOV P. Metal-nitrogen-carbon electrocatalysts for CO₂ reduction towards syngas generation[J]. ChemSusChem, 2020, 13(7): 1688-1698.
- [17] LU S S, SHI Y M, MENG N N, et al. Electrosynthesis of syngas via the coreduction of CO₂ and H₂O[J]. Cell Reports Physical Science, 2020, 1(11): 100237.
- [18] 李鑫, 曾少娟, 彭奎霖, 等. CO₂ 电催化还原制合成气研究进展及趋势[J]. 化工学报, 2023, 74(1): 313-329.
LI Xin, ZENG Shaojuan, PENG Kuilin, et al. Research progress and tendency of CO₂ electrocatalytic reduction to syngas[J]. CIESC Journal, 2023, 74(1): 313-329.
- [19] 郝文川. H₂/CO₂ 生物甲烷化进程研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2018: 3-10.
HAO Wenchuan. Study on H₂/CO₂ biological methanation process[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2018: 3-10.
- [20] 张巍, 王锐, 缪平, 等. 全球可再生能源电转甲烷的应用[J]. 化工进展, 2023, 42(3): 1257-1269.
ZHANG Wei, WANG Rui, MIAO Ping, et al. Application research progress of renewable power-to-methane[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(3): 1257-1269.
- [21] 陈晓云, 赵明, 张玉黎, 等. 流化床反应器中 CO₂ 甲烷化过程实验研究[J]. 当代化工, 2021, 50(5): 1026-1029.
CHEN Xiaoyun, ZHAO Ming, ZHANG Yuli, et al. Experimental study on CO₂ methanation reaction in fluidized bed reactor[J]. Contemporary Chemical Industry, 2021, 50(5): 1026-1029.
- [22] LI Y Q, LIU Y J, WANG X M, et al. Biomethanation of syngas at high CO concentration in a continuous mode[J]. Bioresource Technology, 2022, 346: 126407.
- [23] ZHU X P, CHEN L M, CHEN Y C, et al. Differences of methanogenesis between mesophilic and thermophilic in situ biogas upgrading systems by hydrogen addition[J]. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 2019, 46(11): 1569-1581.
- [24] 高振, 侯建国, 穆祥宇, 等. 甲烷化反应器及配套工艺技术开发[J]. 现代化工, 2016, 36(5): 162-165.
GAO Zhen, HOU Jianguo, MU Xiangyu, et al. Development of methanation reactor and related process technology[J]. Modern Chemical Industry, 2016, 36(5): 162-165.
- [25] 李安学, 李春启, 左玉帮, 等. 合成气甲烷化工艺技术研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(11): 3898-3905.
LI Anxue, LI Chunqi, ZUO Yubang, et al. Research development syngas methanation technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(11): 3898-3905.
- [26] THEMA M, WEIDLICH T, HÖRL M, et al. Biological CO₂-methanation: an approach to standardization[J]. Energies, 2019, 12(9): 1670.
- [27] THEMA M, BAUER F, STERNER M. Power-to-gas: electrolysis and methanation status review[J]. Renewable

- and Sustainable Energy Reviews, 2019, 112: 775-787.
- [28] 闫存极, 李鑫, 窦立广, 等. 电转甲烷储能技术的研究进展[J]. 电工电能新技术, 2019, 38(9): 42-51.
YAN Cunji, LI Xin, DOU Liguang, et al. Research progress of power-to-methane energy storage technology[J]. Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy, 2019, 38(9): 42-51.
- [29] GHAIB K, BEN-FARES F Z. Power to methane: a state of the art review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 81: 433-446.
- [30] GRUBER M, WEINBRECHT P, BIFFAR L, et al. Power-to-gas through thermal integration of high-temperature steam electrolysis and carbon dioxide methanation: experimental results[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 181: 61-74.
- [31] 陈勇, 苏军划, 汪洋. 国内二氧化碳加氢合成甲烷应用可行性分析[J]. 综合智慧能源, 2022, 44(6): 86-90.
CHEN Yong, SU Junhua, WANG Yang. Feasibility analysis on methane production by CO₂ hydrogenation in China[J]. Integrated Intelligent Energy, 2022, 44(6): 86-90.
- [32] SPECHT M, BRELLOCHS J, FRICK V, et al. The power to gas process: storage of renewable energy in the natural gas grid via fixed bed methanation of CO₂/H₂[J]. Synthetic Natural Gas from Coal, Dry Biomass and Power-to-gas Applications, 2016, 6: 191-220.
- [33] 宋鹏飞, 单彤文, 李又武, 等. 氢气与二氧化碳甲烷化在现代能源体系中的新应用[J]. 现代化工, 2020, 40(10): 4-9.
SONG Pengfei, SHAN Tongwen, LI Youwu, et al. Several new application scenarios of methanation between hydrogen and carbon dioxide in modern energy system[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(10): 4-9.
- [34] 张轩, 樊昕晔, 吴振宇, 等. 氢能供应链成本分析及建议[J]. 化工进展, 2022, 41(5): 2364-2371.
ZHANG Xuan, FAN Xinye, WU Zhenyu, et al. Hydrogen energy supply chain cost analysis and suggestions[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(5): 2364-2371.
- [35] 王康, 李涛, 张海涛. CuO/ZnO/Al₂O₃ 改性催化剂上 CH₃OH 重整制氢的研究[J]. 华东理工大学学报, 2022, 48(3): 281-289.
WANG Kang, LI Tao, ZHANG Haitao. CH₃OH reforming for hydrogen over CuO/ZnO/Al₂O₃ modified catalyst[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2022, 48(3): 281-289.
- [36] 姚炜珊, 侯雅磊, 魏国强, 等. 二氧化碳资源化利用研究进展[J]. 新能源进展, 2024, 12(2): 182-192.
YAO Weishan, HOU Yalei, WEI Guoqiang, et al. Research progress on resource utilization of carbon dioxide[J]. Advances in New and Renewable Energy, 2024, 12(2): 182-192.
- [37] 陈千正. Ni/TiO₂ 催化剂上二氧化碳加氢甲烷化反应及选择性研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2021: 4-7.
CHEN Qianzheng. Research on CO₂ hydrogenation and its selectivity on Ni/TiO₂ catalyst[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2021: 4-7.
- [38] 刘玉玺, 卿山, 赵明, 等. 甲烷化技术的研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(3): 754-758.
LIU Yuxi, QING Shan, ZHAO Ming, et al. Research progress of methanation technology[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(3): 754-758.
- [39] 林宇华, 程永林, 高伟. 海上风电制氢合成绿色甲醇方案研究[J]. 化工设计通讯, 2024, 50(3): 87-89.
LIN Yuhua, CHENG Yonglin, GAO Wei. Research on green methanol synthesis scheme for hydrogen production from offshore wind Power[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2024, 50(3): 87-89.
- [40] 陈阔. 高稳定性铜基催化剂的设计、制备及其二氧化碳加氢制甲醇反应性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019: 1-4.
CHEN Kuo. Design and preparation of highly stable Cu-based catalysts and study on reaction performance of CO₂ hydrogenation to methanol[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019: 1-4.
- [41] 程一步. 低碳甲醇燃料全生命周期碳排分析[J]. 石油石化绿色低碳, 2023, 8(1): 9-16.
CHENG Yibu. Lifecycle carbon emission analysis of low-carbon methanol fuel[J]. Green Petroleum and Petrochemicals, 2023, 8(1): 9-16.
- [42] 张文学, 黄安平, 徐人威, 等. 二氧化碳还原制甲醇方法[J]. 现代化工, 2015, 35(7): 37-41.
ZHANG Wenxue, HUANG Anping, XU Renwei, et al. The methods for CO₂-to-methanol conversion[J]. Modern Chemical Industry, 2015, 35(7): 37-41.
- [43] 郭嘉懿. 二氧化碳催化加氢制甲醇工艺设计与优化[D]. 银川: 宁夏大学, 2024: 4-15.
GUO Jiayi. Utilizing carbon dioxide for methanol production: system design and optimization[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2024: 4-15.
- [44] 苏静, 张宗飞, 张大洲. 二氧化碳加氢制甲醇的技术进展及展望[J]. 化肥设计, 2022, 60(2): 6-9.
SU Jing, ZHANG Zongfei, ZHANG Dazhou. Technological progress and prospects of carbon dioxide hydrogenation to methanol[J]. Chemical Fertilizer Design, 2022, 60(2): 6-9.
- [45] 郭嘉懿, 何育荣, 马晶晶, 等. 二氧化碳催化加氢制甲醇研究进展[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(4): 49-64.
GUO Jiayi, HE Yurong, MA Jingjing, et al. Research progress on catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methanol[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(4): 49-64.
- [46] 王集杰, 韩哲, 陈思宇, 等. 太阳燃料甲醇合成[J]. 化工进展, 2022, 41(3): 1309-1317.
WANG Jijie, HAN Zhe, CHEN Siyu, et al. Liquid sunshine methanol[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(3): 1309-1317.
- [47] 舒斌, 范茂琳, 熊健. CO₂ 加氢制绿色甲醇的成本测算及预测[J]. 电力科技与环保, 2024, 40(2): 191-197.
SHU Bin, FAN Maolin, XIONG Jian. Cost estimation and prediction of CO₂ and hydrogenated to green methanol[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2024, 40(2): 191-197.
- [48] 李灿. “一箭三雕”探索阳光甲醇可行路径[J]. 中国石油企业, 2023(3): 13-16.
LI Can. “Three sculptures with one arrow” to explore the feasible path of sunlight methanol[J]. China Petroleum Enterprise, 2023(3): 13-16.
- [49] 叶知远, 饶娜, 夏菖佑, 等. CO₂ 加氢制甲醇催化剂与项目进展[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(8): 150-161.
YE Zhiyuan, RAO Na, XIA Changyou, et al. Advances in catalysts and project progress for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(8): 150-161.
- [50] 张欢欢, 江炜. 二氧化碳加氢合成甲醇工艺装置研究进展[J]. 浙江化工, 2022, 53(5): 21-25.

- ZHANG Huanhuan, JIANG Wei. Research advances of the process unit for hydrogenation of carbon dioxide to methanol[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2022, 53(5): 21-25.
- [51] 罗婷. 用于二氧化碳电还原制甲酸的钯基金属催化剂的设计及其CO耐受性研究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2024: 16-17.
- LUO Ting. Design of palladium-based alloy catalysts for CO₂ electroreduction to formic acid and their CO tolerance studies[D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2024: 16-17.
- [52] 王艺洁, 韩芳珍, 赵莉莉, 等. CO₂捕集及电催化还原制甲酸研究进展[J]. 科学通报, 2024, 69(27): 4103-4118.
- WANG Yijie, HAN Fangzhen, ZHAO Lili, et al. CO₂ capture and electrocatalytic reduction to formate: a comprehensive review[J]. Chinese Science Bulletin, 2024, 69(27): 4103-4118.
- [53] PEI Y H, ZHONG H, JIN F M. A brief review of electrocatalytic reduction of CO₂-materials, reaction conditions, and devices[J]. Energy Science Engineering, 2021, 9(7): 1012-1032.
- [54] 方远鑫. 电化学氢泵耦合双膜分离器CO₂制甲酸设计优化[D]. 大连: 大连理工大学, 2021: 12-13.
- FANG Yuanxin. Design optimization of electrochemical hydrogen pump coupled with dual membrane separator for CO₂ formic acid production[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021: 12-13.
- [55] 范兰, 万加兵, 丰来国, 等. 烟气碳捕集与催化加氢耦合技术研究进展[J]. 水泥工程, 2024(4): 67-70.
- FAN Lan, WAN Jiabing, FENG Laiguo, et al. Progress of research on integrated technology of carbon capture from flue gas and catalytic hydrogenation[J]. Cement Engineering, 2024(4): 67-70.
- [56] 史建公, 刘志坚, 刘春生. 二氧化碳催化转化为甲酸的技术进展[J]. 中外能源, 2019, 24(4): 64-82.
- SHI Jianguo, LIU Zhijian, LIU Chunsheng. Technology progress in catalytic conversion of carbon dioxide to formic acid[J]. Sino-Global Energy, 2019, 24(4): 64-82.
- [57] FERNÁNDEZ C K, DÍAZ S G, ALVAREZ G M, et al. Electroreduction of CO₂: advances in the continuous production of formic acid and formate[J]. ACS Energy Letters, 2023, 8(4): 1992-2024.
- [58] 黄艳, 王贵文, 杨龙, 等. CO₂催化加氢制备C₁产物的反应路径与催化剂研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2024, 49(3): 1-8.
- HUANG Yan, WANG Guiwen, YANG Long, et al. Research progress in reaction pathways and catalysts of CO₂ catalytic hydrogenation to prepare C₁ products[J]. Low-carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2024, 49(3): 1-8.
- [59] JIN S, HAO Z M, ZHANG K, et al. Advances and challenges for the electrochemical reduction of CO₂ to CO: from fundamentals to industrialization[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(38): 20627-20648.
- [60] 邵斌, 孙哲毅, 章云, 等. 二氧化碳转化为合成气及高附加值产品的研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(3): 1136-1151.
- SHAO Bin, SUN Zheyi, ZHANG Yun, et al. Recent progresses in CO₂ to syngas and high value-added products[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(3): 1136-1151.

(责任编辑 杜亚勤)