

# 二氧化碳还原制甲醇方法

张文学<sup>1</sup>, 黄安平<sup>1</sup>, 徐人威<sup>1</sup>, 贾军纪<sup>1</sup>, 朱博超<sup>1\*</sup>, 周波<sup>2</sup>

(1. 中国石油兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060;

2. 兰州大学功能有机分子化学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:**综述了现有的几种 CO<sub>2</sub> 制甲醇方法, 主要有直接氢化还原法、间接氢化还原法、串联氢化还原法以及电催化还原法、光催化还原法和生物催化还原法, 总结了各种方法的优缺点; 介绍了国内外 CO<sub>2</sub> 制甲醇现有的几种制备方法的最新工业进展, 指出了制约国内外 CO<sub>2</sub> 制甲醇技术发展的关键因素; 最后对 CO<sub>2</sub> 制甲醇的发展前景做出分析。

**关键词:** 二氧化碳; 甲醇; 直接氢化; 间接氢化; 串联氢化; 电催化; 光催化; 生物催化

中图分类号: TQ223.12<sup>+1</sup>

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)07-0037-05

## The methods for CO<sub>2</sub>-to-methanol conversion

ZHANG Wen-xue<sup>1</sup>, HUANG An-ping<sup>1</sup>, XU Ren-wei<sup>1</sup>, JIA Jun-ji<sup>1</sup>, ZHU Bo-chao<sup>1\*</sup>, ZHOU Bo<sup>2</sup>

(1. Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina, Lanzhou 730060, China;

2. State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Some existing methods for CO<sub>2</sub>-to-methanol conversion are mainly reviewed, including direct hydrogenation, indirect hydrogenation, cascade hydrogenation, electrocatalysis, photocatalysis and biocatalysis approaches. The advantages and disadvantages of each method are also summarized. Moreover, the latest progress of CO<sub>2</sub>-to-methanol conversion is briefly introduced at home and abroad. The key factors restricting the technology development of CO<sub>2</sub>-to-methanol conversion are indicated. Meanwhile, the development trend of CO<sub>2</sub>-to-methanol is also proposed.

**Key words:** carbon dioxide; methanol; direct hydrogenation; indirect hydrogenation; cascade hydrogenation; electrocatalysis; photocatalysis; biocatalysis

甲醇在工业生产中有着非常重要的作用。甲醇不仅本身可以直接用作优良的燃料, 而且可以制造芳烃、烯烃等化学品, 用途广泛。甲醇的主要应用包括制备甲醛、甲基叔丁基醚、醋酸、甲基丙烯酸甲酯以及甲醇制烯烃等领域。目前, 中国是全球最大的甲醇生产国。2013年中国的甲醇产能约占全球甲醇产能的51%<sup>[1]</sup>。据世界著名能源资讯公司IHS公司最新报告显示, 全球甲醇需求量将从2012年的6100万t增加至2023年的逾1.09亿t, 增幅达到80%; IHS公司同时预计, 未来10年中国甲醇消费量将剧增, 中国的甲醇总消费量将从2013年的3000万t/a增加至2023年的6750万t/a<sup>[1]</sup>。届时中国甲醇产量将无法快速满足快速增长的甲醇消费量, 供需缺口将加大。而在2013年东北亚、欧洲和北美的甲醇进口量超过全球进口总量的70%<sup>[1]</sup>。这说明甲醇无论在国内还是国外都具有极大的市场。生产甲醇的原料可以是煤炭、焦炭、渣油、石脑油、乙炔尾气等。20世纪60年代起, 天然气逐渐成为生产甲醇的主要原料。在如今全球资源日益紧张的时代, 寻找新的制备甲醇的原料已逐渐提上日程。另

一方面, 全球工业化进程的加快使CO<sub>2</sub>排放量越来越大并给环境带来危害, 因此世界各国都十分重视开发相应的二氧化碳回收和再利用技术。二氧化碳再利用技术中, 二氧化碳制甲醇这一课题由于在减少二氧化碳的同时, 又生产出市场亟需的甲醇而受到各国极大关注。

重点介绍了现有CO<sub>2</sub>制甲醇的几种方法, 并对CO<sub>2</sub>还原制甲醇在工业方面的最新进展做了总结, 最后对CO<sub>2</sub>还原制甲醇的发展前景做了分析。

## 1 CO<sub>2</sub>制甲醇方法简介

### 1.1 直接氢化还原法

传统CO<sub>2</sub>加氢制甲醇技术大多是CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>或CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub>等在非均相催化剂的作用下, 经过还原反应制得甲醇, 这种方法可以叫做直接氢化法。目前CO<sub>2</sub>直接氢化制甲醇使用的催化剂主要以含铜催化剂为主, 如西南化工研究设计院开发的CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[2]</sup>, 哈尔滨工业大学开发的CuO/ZnO/TiO<sub>2</sub><sup>[3]</sup>以及中科院山西煤化所开发的CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO/ZnO/Ai<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO/ZnO/

收稿日期: 2015-01-15; 修回日期: 2015-05-04

作者简介: 张文学(1986-), 男, 博士, suiyejian@126.com; 朱博超(1963-), 博士, 教授级高级工程师, 通讯联系人, 0931-7982048, zhubochao@petrochina.com.cn。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_3$  [4-5] 等。同时研究者们还开发了非铜基的贵金属负载催化剂,例如含钨的催化剂等 [6-7]。

直接氢化存在着以下缺点:①苛刻的反应条件 [8],一般均需要高温、高压。BASF 公司研制出的  $\text{ZnO}-\text{CrO}_3$  或者  $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  的非铜基催化剂甚至要在  $317 \sim 387^\circ\text{C}$ ,  $25 \sim 30 \text{ MPa}$  下才有较高的活性 [9]; ②选择性和转化率低,容易生成副产物 [8],真正实行起来有较大的困难。为了解决这些问题,人们尝试开发均相催化剂来促使  $\text{CO}_2$  直接氢化制甲醇,但效果不佳,该类催化剂主要以硅烷类 [10-11] 和硼烷类 [12-13] 为主。

2009 年,Jackie Y. Ying 报道了硅烷  $\text{R}_3\text{SiH}$  作为催化剂还原  $\text{CO}_2$  为甲醇的反应 [10],技术路线见图 1。和以传统使用非均相催化剂为主的直接氢化方式相比,该方法反应条件大为缓和,甚至在室温、有氧气存在的条件下,反应仍可顺利进行,不过从成本计算则得不偿失。德国海德堡大学有机化学研究所专家多丽斯·昆茨对该技术表示明确质疑,认为该技术既解决温室气体问题,又解决能源问题的设想是不现实的 [14]。

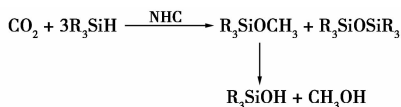


图 1 Jackie Y. Ying 直接氢化  $\text{CO}_2$  制甲醇

2010 年 Hairong Huang 使用含镍配合物同时添加儿茶酚硼烷对  $\text{CO}_2$  直接氢化制甲醇进行了研究 [12],技术路线如图 2。发现在儿茶酚硼烷和含镍配合物摩尔比为 500:1,  $0.1 \text{ MPa}$  条件下,反应 1 h 左右,先生成  $\text{CH}_3\text{OBcat}$ 。 $\text{CH}_3\text{OBcat}$  在大量水中水解,然后真空蒸馏的条件下以较高收率得到甲醇,收率以儿茶酚硼烷计算,可达 61%。通过实验发现,在镍配合物不存在时,该反应并不能发生,说明镍配

合物不可缺少,再考虑儿茶酚硼烷和含镍配合物 500:1 的摩尔比,该方法成本仍未得到有效控制。

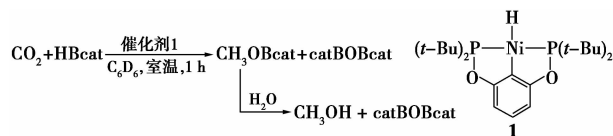


图 2 Hairong Huang 直接氢化  $\text{CO}_2$  制甲醇

## 1.2 间接氢化还原法

现有很多  $\text{CO}_2$  如何生成甲酸甲酯、碳酸二甲酯、氨基甲酸甲酯、碳酸乙烯酯和尿素衍生物等的报道。间接氢化(indirect catalysis)就是使用这些容易制备的  $\text{CO}_2$  衍生物作为底物,使它们和氢气在催化剂作用下反应生成甲醇的方法(图 3),间接氢化一般使用均相催化剂 [15]。

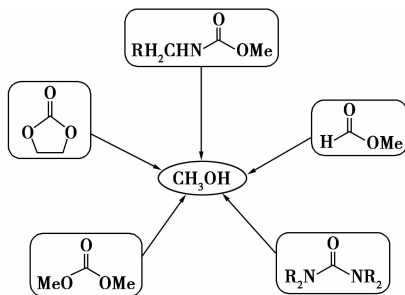


图 3 可用于  $\text{CO}_2$  制甲醇的  $\text{CO}_2$  衍生物

2012 年,中科院上海有机所丁奎岭的一项研究被《Angewandte Chemie》以 VIP 形式发表 [16]。其使用  $\text{CO}_2$  衍生物碳酸乙烯酯,以易于合成且结构稳定的金属有机钌配合物为催化剂,在低于  $140^\circ\text{C}$ 、小于  $5 \text{ MPa}$  压力下获得甲醇和乙二醇。德国莱布尼兹催化所教授 Beller 对此技术给予高度评价:“这一新过程将为同时生产甲醇和乙二醇这 2 种化工产品提供一个理想的选择。如果与可再生氢能加合,这一工作可能成为绿色碳循环的很好案例”。

在  $\text{CO}_2$  衍生物中,尿素类衍生物是一个特例。

(上接第 36 页)

[20] 秦玉升,王献红,赵晓江. 卟啉铝催化下二氧化碳与氧化环己烯共聚反应研究[J]. 高分子学报, 2011, 7(1): 784-790.

[21] 江艳华,秦玉升,乔立军,等. 稀土三元催化剂作用下正辛酸缩水甘油酯-二氧化碳-环氧丙烷的三元共聚研究[J]. 应用化学, 2009, 26(7): 770-774.

[22] Zhang Xing-hong, Wei Ren-jian, Sun Xue-ke, et al. Selective copolymerization of carbon dioxide with propylene oxide catalyzed by a nanolamellar double metal cyanide complex catalyst at low polymerization temperatures [J]. Polymer, 2011, 52(24): 5494-5502.

[23] Wang Jiali, Liu Suqin, Huang Kelong, et al. Synthesis, characterization and thermal degradation kinetics of carbon dioxide-propylene oxide-D, L-lactide terpolymer [J]. Acta Polym Sin, 2011, 6(2): 687-693.

[24] Wu Wei, Qin Yusheng, Wang Xianhong, et al. New bifunctional catalyst based on cobalt-porphyrin complex for the copolymerization of propylene oxide and  $\text{CO}_2$  [J]. J Polym Sci Pol Chem, 2013, 51(3): 493-498.

[25] 吴伟,秦玉升,王献红,等. 双官能卟啉铝配合物催化二氧化碳与环氧化合物的共聚[J]. 高分子学报, 2014, 7(2): 1017-1022. ■

虽然  $\text{CO}_2$  和胺可以很容易地生成尿素类衍生物,但使用此类化合物来催化氢化制甲醇的研究很少。这主要是因为此类化合物中羰基具有很低的亲电性,这导致了尿素类  $\text{CO}_2$  衍生物有很强的共振性,使其并不容易被还原<sup>[17]</sup>。Milstein 在 2011 年首次完成了对  $\text{CO}_2$  尿素类衍生物的氢化还原制甲醇实验<sup>[18]</sup>。其技术路线如图 4。

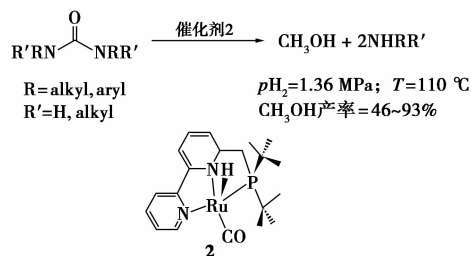


图 4 Milstein 间接氢化还原尿素类  $\text{CO}_2$  衍生物制甲醇

和直接催化相比,间接催化反应温度低,压力小,原子经济性好,缺点是废气中的  $\text{CO}_2$  先要预制成  $\text{CO}_2$  衍生物才行,增加了  $\text{CO}_2$  的处理工序。

### 1.3 串联氢化还原法

Sanford 在 2011 年提出了一种“串联催化”(cascade catalysis)还原  $\text{CO}_2$  制甲醇的方法<sup>[19]</sup>。他们通过使用 3 种不同的均相催化剂催化  $\text{CO}_2$ 、氢气和甲醇发生连锁反应生成甲醇。其技术路线如图 5。

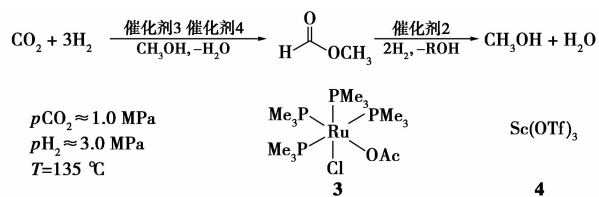


图 5 Sanford 串联催化  $\text{CO}_2$  制甲醇

作者将 3 种催化剂:2(既图 4 中的钌配合物催化剂)、3 和 4 结合起来使用,去促成  $\text{CO}_2$  到甲醇的转变。主要技术路线有 2 步:第一步通过催化剂 3 和 4 使  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  反应生成甲酸甲酯,第二步甲酸甲酯在催化剂 2 的作用下得到甲醇。虽然第二步甲酸甲酯生成  $\text{CO}_2$  这一步转化率和收率都很高(均达 97%),可从整个反应来看催化剂的整体催化效率较低,但这仍不失为一种创新的方法。这种方法的缺点是需要花费较大的努力去验证在一系列催化剂中哪几种能够互相“兼容”并发挥最大作用,这是“串联氢化”制二氧化碳的关键。串联氢化和间接氢化不同,串联氢化直接以  $\text{CO}_2$  为底物,在几种

均相催化剂作用下发生连锁反应制得甲醇;间接氢化是以  $\text{CO}_2$  衍生物为反应底物,使用一种催化剂和氢气反应制得甲醇。和直接氢化相比,现有成熟的直接氢化一般使用非均相催化剂,而串联催化和间接催化一般使用均相催化剂。

### 1.4 电催化还原法、光催化还原法和生物催化还原法

除了以上几种  $\text{CO}_2$  制甲醇方法外,人们还在不断开发新的技术。电催化还原法<sup>[20-22]</sup>、光催化还原法<sup>[23-24]</sup>是研究的热点,也有关于生物催化还原法还原  $\text{CO}_2$  制甲醇的报道<sup>[25]</sup>。

关于  $\text{CO}_2$  电催化还原的研究报道有很多。 $\text{CO}_2$  的电还原往往伴随着多种产物的生成,如甲酸、甲醛、甲醇、甲烷、一氧化碳等。电还原  $\text{CO}_2$  的优势在于能够有效克服  $\text{CO}_2/\text{CO}_2^-$  的高氧化还原电位,常温常压下即可实现反应,条件温和,操作简单,并且通过选择电极和控制反应条件能够实现  $\text{CO}_2$  还原产物的选择性合成<sup>[26]</sup>,例如甲醇的高选择性合成。

2014 年报道了最新的一篇关于电催化还原  $\text{CO}_2$  制甲醇的研究<sup>[22]</sup>。他们用吡啶或哒嗪作为催化剂,在均相水溶液中,使用铂电极,用循环伏安法对比了这 2 种催化剂对  $\text{CO}_2$  电催化还原制甲醇的影响,并用气相色谱对产物进行了分析,虽然吡啶和哒嗪对整个反应过程的影响不同,但最终产物都以甲醇为主。电催化还原法的关键在于合适电极的选择,同时该法也是一种高耗能的  $\text{CO}_2$  制甲醇方法。

2012 年, Bengt Nordén 等研究了利用可见光促进的均相催化剂催化  $\text{CO}_2$  制甲醇技术,技术路线见图 6<sup>[24]</sup>。该技术使用 2 种均相催化剂来完成反应,

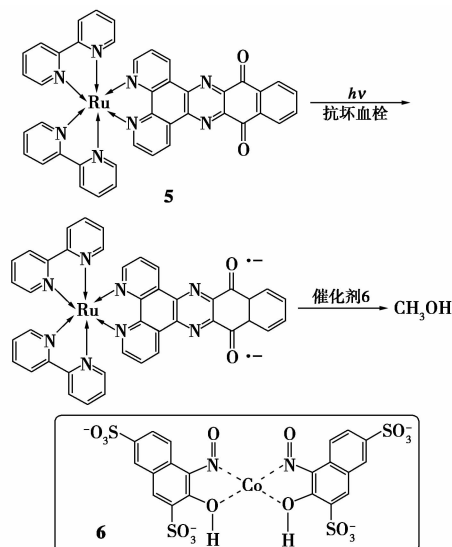


图 6 Bengt Nordén 光催化  $\text{CO}_2$  制甲醇

第一种使用的催化剂为钌配合物 **5**, 其配体组成中具有醌的结构。在可见光和抗坏血酸盐的作用下, 醌结构可以至少收集 2 个电子, 产生自由基阴离子; 第二种催化剂为钴的配合物 **6**。在钴配合物和醌自由基的共同作用下,  $\text{CO}_2$  被还原为甲醇。Bengt Nordén 的方法需要使用 2 种合成路线复杂的过渡金属化合物, 并且  $\text{CO}_2$  制甲醇效率并不高。

中科院兰州化学物理所开发了一种生物催化还原  $\text{CO}_2$  制甲醇技术<sup>[25]</sup>。采用甲烷氧化细菌 *Methylosinus trichosporium* IMV 3011 为催化剂, 首先对甲烷氧化细菌进行培养, 然后用含有磷酸盐的缓冲溶液将收获的细胞悬浮, 充入  $\text{CO}_2$  或者  $\text{CO}_2$  和空气的混合物并启动反应, 在摇床反应器中, 控制反应温度在  $30 \sim 40^\circ\text{C}$ ,  $150 \sim 200 \text{ r/min}$ , 反应后得到含有甲醇的水溶液。和其他  $\text{CO}_2$  制甲醇技术相比, 生物催化还原  $\text{CO}_2$  制甲醇过程具有无需高温、高压, 不使用重金属、不污染环境、能耗低等优点, 具有极大的潜在应用价值。

## 2 $\text{CO}_2$ 制甲醇工业进展

### 2.1 国外进展

国外有诸多高校、公司和机构例如日本关西电力公司、日本三井化学公司、德国鲁奇公司、德国亚琛工业大学、韩国科学技术研究院、美国斯坦福大学、西班牙加泰罗尼亚化学研究院、新加坡生物工程和纳米技术研究院等都在进行  $\text{CO}_2$  制甲醇的研究。其中韩国科学技术研究院和日本三井化学工业公司各建立了自己的中试装置。这 2 家公司采用的  $\text{CO}_2$  还原制甲醇方法均为传统的直接氢化法, 即采用含铜催化剂为主的非均相催化剂。

2002 年, 韩国科学技术研究院建立了一台  $0.1 \text{ t/d}$  的甲醇中试装置<sup>[9]</sup>。该装置以  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  为催化剂, 在  $600^\circ\text{C}$ 、常压的条件下使  $\text{CO}_2$  和氢气反应生成一氧化碳和水。一氧化碳经干燥后进入甲醇合成反应器与未反应的氢气在  $250^\circ\text{C}$ 、 $5 \text{ MPa}$  条件下, 以  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  为催化剂反应生成甲醇。该工艺生产的甲醇成本较高, 约  $300 \text{ 美元/t}$ <sup>[27]</sup>。

2008 年, 日本三井化学公司投资 1 600 万美元建设了一套  $100 \text{ t/a}$  的  $\text{CO}_2$  制甲醇中试装置, 并于 2009 年 3 月完工<sup>[9]</sup>。2011 年, 该公司在天津举办的亚洲石化科技大会上宣布, 该公司中试装置已成功运行 1 年<sup>[28]</sup>。日本三井化学公司中试装置以燃烧废气得到的  $\text{CO}_2$  为原料, 采用和日本地球创新技术

研究院合作开发的  $\text{CuO}$ 、锌、铝、锆和硅催化剂, 通过外加氢气反应来制备甲醇, 反应中甲醇选择性超过 99%。该公司开发出光触媒分解水技术来避免  $\text{CO}_2$  制甲醇所用的氢气来自于化石资源<sup>[14]</sup>, 解决了制氢所消耗能源产生的  $\text{CO}_2$  多于制甲醇还原的  $\text{CO}_2$  的问题, 但目前该装置生产甲醇的成本仍比较高。

### 2.2 国内进展

国内科研机构和企业对该技术开发的关注丝毫不亚于国外。中国相关机构从事  $\text{CO}_2$  制甲醇基础研究已经有数十年的历史, 例如西安交通大学、大连理工大学、天津理工大学、厦门大学、哈尔滨工业大学、昆明理工大学、中科院兰州化学物理所、中科院上海有机所、中科院山西煤炭化学研究所、西南化工研究设计院、上海中科高等研究院等均申请了自己的专利, 制备方法则包含了现有的各种  $\text{CO}_2$  制甲醇方法。国内目前并无中试装置。中科院山西煤炭化学研究所和上海华谊集团技术研究院已计划建立我国第一套千吨级  $\text{CO}_2$  制甲醇装置<sup>[29]</sup>。

国内  $\text{CO}_2$  制甲醇技术和国外技术相比, 存在着以下 2 个问题<sup>[9]</sup>: ①  $\text{CO}_2$  转化率低, 国内目前  $\text{CO}_2$  转化率一般维持在  $15\% \sim 20\%$ ; ② 生成甲醇选择性差, 国内目前生成甲醇选择性维持在 70% 左右, 这无疑给产物的分离、纯化带来不便同时使成本增加。

事实上, 无论国外技术还是国内技术, 氢气制备过程是制约  $\text{CO}_2$  制甲醇技术能否商业化的关键因素之一。目前制取氢气的方式主要是通过化学法和水电解法。化学法需要消耗化石资源, 水电解需要消耗电能。2 种制氢方法消耗能量所产生的  $\text{CO}_2$  并不比制甲醇所还原的  $\text{CO}_2$  少, 实际并未实现真正的节能减排。成本控制是另一制约  $\text{CO}_2$  制甲醇技术商业化的关键因素。现有二氧化碳制甲醇技术成本高于目前使用的煤化工制甲醇、天然气制甲醇等技术的成本。

## 3 结语

2014 年 11 月 12 日, 中美发布联合声明, 就中美减排协议达成一致。根据该协议, 中国计划在 2030 年达到  $\text{CO}_2$  排放峰值, 同时将化石燃料在整体能源使用中的比重降至 80% 左右。目前我国制备甲醇主要使用化石燃料, 根据中美减排协议目标, 化石燃料在整体能源使用中的比重要在 2030 年降低至 80% 左右, 意味着用于生产甲醇的化石燃料也将相应减少, 但我国甲醇的需求量却在不断快速增大,

这就要求开拓新的方法来制备甲醇。CO<sub>2</sub>制甲醇技术既减少了大气中CO<sub>2</sub>的含量,又生产出了亟需的甲醇,同时减少了化石能源的使用,这为达成中美减排协议目标提供了一种可行的方案,具有极大的应用前景。发达国家在该技术上已经进入中试阶段,我国的研究水平虽然和发达国家有一定差距,但也取得了不错的成绩,在传统加氢还原CO<sub>2</sub>制甲醇领域取得巨大进展,有些技术也已经到达中试级别;另外在电催化还原、光催化还原和生物催化还原等新技术方面也具备了一定的研究水平。随着研究的深入,CO<sub>2</sub>制甲醇技术必将为我国的节能减排做出应有的贡献。

### 参考文献

- [1] 肖华. 未来10年全球甲醇需求增80%[N]. 中国化工报, 2014-09-04(4B).
- [2] 西南化工研究设计院. 一种一氧化碳、二氧化碳和氢气全循环合成甲醇的方法:CN,102516029A[P]. 2012-06-27.
- [3] 哈尔滨工业大学. 用于二氧化碳加氢合成甲醇的催化剂及其制备方法:CN,102145287A[P]. 2011-08-10.
- [4] 中国科学院山西煤炭化学研究所. 一种二氧化碳加氢合成甲醇催化剂及其制备方法和应用:CN,103252241A[P]. 2013-08-21.
- [5] 中国科学院山西煤炭化学研究所. 二氧化碳加氢合成甲醇催化剂及其制法和应用:CN,103263926A[P]. 2013-08-28.
- [6] Iwasa N, Suzuki H, Terashita M, *et al.* Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> under atmospheric pressure over supported Pd catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2004, 96(1/2): 75-78.
- [7] Liang X L, Dong X, Lin G D, *et al.* Carbon nanotube-supported Pd-ZnO catalyst for hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 88(3/4): 315-322.
- [8] Joo F. In physical inorganic chemistry: Reactions, process, and applications[M]. Germany: Wiley-VCH, 2007: 259.
- [9] 苗方, 高红. 二氧化碳加氢制甲醇研究进展[J]. 化工设计通讯, 2014, 40(2): 53-56.
- [10] Riduan S N, Zhang Y, Ying J Y. Conversion of carbon Dioxide into methanol with silanes over N-heterocyclic carbene catalysts[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(18): 3322-3325.
- [11] Huang F, Lu G, Zhao L, *et al.* The catalytic role of N-heterocyclic carbene in a metal-free conversion of carbon dioxide into methanol: A computational mechanism study[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(35): 12388-12396.
- [12] Chakraborty S, Zhang J, Krause J A, *et al.* An efficient nickel catalyst for the reduction of carbon dioxide with a borane[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(26): 8872-8873.
- [13] Huang F, Zhang C, Jiang J, *et al.* How does the nickel pincer complex catalyze the conversion of CO<sub>2</sub> to a methanol derivative: A computational mechanistic study[J]. *Inorg Chem*, 2011, 50(8): 3816-3825.
- [14] 钱伯章. CO<sub>2</sub>转化甲醇新路线[J]. 化工设计通讯, 2010, 36(1): 32-33.
- [15] Joyanta C. New strategies for CO<sub>2</sub>-to-methanol conversion[J]. *Chem Cat Chem*, 2012, 4(5): 609-611.
- [16] Han Z B, Rong L C, Wu J, *et al.* Catalytic hydrogenation of cyclic carbonates: A practical approach from CO<sub>2</sub> and epoxides to methanol and diols[J]. *Angew Chem*, 2012, 124(52): 13218-13222.
- [17] John I M, Bergens S H. A highly active catalyst for the hydrogenation of amides to alcohols and amines[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(44): 10377-10380.
- [18] Balaraman E, Ben-David Y, Milstein D. Unprecedented catalytic hydrogenation of urea derivatives to amines and methanol[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(49): 11702-11705.
- [19] Huff C A, Sanford M. Cascade catalysis for the homogeneous hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(45): 18122-18125.
- [20] Qu J P, Zhang X G, Wang Y G, *et al.* Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotubes composite modified Pt electrode[J]. *Electrochim Acta*, 2005, 50(16/17): 3576-3580.
- [21] Cole E B, Lakkaraju P S, Rampulla D M, *et al.* Using a one-electron shuttle for the multielectron reduction of CO<sub>2</sub> to methanol: Kinetic, mechanistic, and structural insights[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(33): 11539-11551.
- [22] Portenkirchner E, Enengl C, Enengl S, *et al.* A comparison of pyridazine and pyridine as electrocatalysts for the reduction of carbon dioxide to methanol[J]. *Chem Electro Chem*, 2014, 1(9): 1543-1548.
- [23] Li X, Liu H L, Luo D L, *et al.* Adsorption of CO<sub>2</sub> on heterostructure CdS(Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)/TiO<sub>2</sub> nanotube photocatalysts and their photocatalytic activities in the reduction of CO<sub>2</sub> to methanol under visible light irradiation[J]. *Chem Eng J*, 2012, 180: 151-158.
- [24] Na Y, Lincoln P, Johansson J R, *et al.* Towards artificial photosynthesis of CO<sub>2</sub>-neutral fuel: Homogenous catalysis of CO<sub>2</sub>-selective reduction to methanol initiated by visible-light-driven multi-electron collector[J]. *Chem Cat Chem*, 2012, 4(11): 1746-1750.
- [25] 中国科学院兰州化学物理研究所. 二氧化碳制备甲醇的生物催化方法:CN,1580268A[P]. 2005-02-16.
- [26] 赵晨晨, 何向明, 王丽, 等. 电化学还原CO<sub>2</sub>阴极材料进展[J]. 化工进展, 2013, 32(2): 373-380.
- [27] 二氧化碳制甲醇工艺[EB/OL]. [2004-01-02]. <http://www.qrx.cn/d.aspx?id=16454>.
- [28] 那和保志. 温室气体再生化资源—为了持续不断发展三井化学的挑战[R]. 天津: 亚洲科技大会, 2011.
- [29] 汪焕心. 二氧化碳加氢制甲醇是一种双赢的化工战略路线[J]. 广州化工, 2011, 39(21): 1-3. ■