



移动扫码阅读

杨刚, 汪晨曦, 罗春林, 等. CO₂转化技术的环境和经济效益评价及未来发展趋势[J]. 能源环境保护, 2024, 38(3): 13-22.

YANG Gang, WANG Chenxi, LUO Chunlin, et al. Evaluation of environmental and economic benefits of CO₂ utilization technologies and their future development trends[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(3): 13-22.

CO₂ 转化技术的环境和经济效益评价及未来发展趋势

杨刚^{1, 2, 3}, 汪晨曦^{1, 2, 3}, 罗春林^{1, 2, 3}, 郭泽宇^{1, 2, 3},

刘敏^{1, 2, 3}, 张洪雷^{1, 2, 3}, 徐梦侠^{1, 2, 3}, 吴韬^{1, 2, 3, *}

(1. 宁波诺丁汉大学, 浙江 宁波 315100; 2. 宁波诺丁汉新材料研究院, 浙江 宁波 315100;
3. 宁波诺丁汉新材料研究院有限公司, 浙江 宁波 315048)

摘要: 2022 年全球 CO₂ 排放量约为 360.7 亿 t, 仅 2.3 亿 t CO₂ 被捕获并利用, 占比仅为 0.64%。为了实现 2060 年的碳中和目标, CO₂ 排放量需降至 50 亿 t, CO₂ 利用总量需达到 12 亿 t, 其利用占比将增至 24%, 提高 CO₂ 利用水平迫在眉睫。碳捕集、利用与封存 (CCUS) 技术已经成为减少 CO₂ 排放、应对全球气候问题最具潜力的技术选择之一, 通过不同的技术路径将捕集的 CO₂ 转化为具有高附加值的工业产品一直是学术界和工程界的研究重点和热点, 但不同的转化技术对于 CO₂ 减排的潜在贡献仍存在不确定性。对近年来 CO₂ 转化技术的发展现状进行了系统的综述, 聚焦于 3 种具有代表性的 CO₂ 转化路径和产品, 并结合工业应用案例, 对不同技术路径和不同产品的环境影响和技术经济性进行了比较分析。CO₂ 的碳酸化、利用 CO₂ 生产聚合物产品等路径具有较高的碳负排放潜力, 对于减少总体 CO₂ 排放具有重要意义。

关键词: CCUS; CO₂ 利用技术; 全生命周期评价; 碳负排放

中图分类号: X51

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2024)03-0013-10

Evaluation of environmental and economic benefits of CO₂ utilization technologies and their future development trends

YANG Gang^{1, 2, 3}, WANG Chenxi^{1, 2, 3}, LUO Chunlin^{1, 2, 3}, GUO Zeyu^{1, 2, 3},

LIU Min^{1, 2, 3}, ZHANG Honglei^{1, 2, 3}, XU Mengxia^{1, 2, 3}, WU Tao^{1, 2, 3, *}

(1. University of Nottingham Ningbo China, Ningbo 315100, China;

2. New Materials Institute, University of Nottingham Ningbo China, Ningbo 315100, China;

3. Ningbo Nottingham New Materials Institute Co., Ltd., Ningbo 315048, China)

Abstract: In 2022, global CO₂ emissions reached 36.07 Gt, but only 230 Mt of CO₂ were captured and utilized, accounting for just 0.64% of the total emissions. To achieve the ambitious goal of carbon neutrality by 2060, CO₂ emissions must be reduced to 5 Gt, with CO₂ utilization reaching a total of 1.2 Gt, representing a utilization rate of 24%. This highlights the urgent need to enhance CO₂ utilization. Carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technology is considered one of the most promising solutions for mitigating CO₂ emissions in addressing the urgent global challenges posed by climate change. The transformation of captured CO₂ into value-added industrial products (CCU) through various chemical, biological, and electrochemical processes has been a core focus of both academic and industrial research. Despite the focus on CCU, the precise contribution of various conversion technologies

收稿日期: 2024-01-08

修回日期: 2024-01-30

DOI: 10.20078/j.eep.20240206

基金项目: 宁波市科技计划资助项目 (2022R015); 浙江省“尖兵”研发攻关计划资助项目 (2022C03030)

作者简介: 杨刚 (1989—), 男, 安徽舒城人, 博士研究生, 主要研究方向为燃煤污染物治理。E-mail: gang.yang@nottingham.edu.cn

通讯作者: 吴韬 (1970—), 男, 湖南湘西人, 教授, 主要研究方向为能源化工。E-mail: tao.wu@nottingham.edu.cn

to reducing CO₂ emissions remains unclear. To address this issue, this paper systematically reviews the developmental landscape of CO₂ conversion technologies over recent decades, with a particular focus on three representative CO₂ conversion pathways and their resulting products. Through a comprehensive analysis, the paper conducts a comparative assessment of the environmental impacts and technical economics associated with distinct technology pathways and products. The discussion further explores the potential applications of these conversion technologies and their capacity to achieve negative carbon emissions. Crucially, the research highlights the substantial potential for achieving negative carbon emissions, thereby playing a pivotal role in the overall reduction of CO₂ emissions. In conclusion, this paper not only provides insights into the current state of CO₂ conversion technologies but also emphasizes the crucial role of carbonation and polymerization products in achieving significant reductions in carbon emissions.

Keywords: CCUS; CO₂ utilization technology; Life cycle assessment; Carbon negative emission

0 引言

近年来,大气中 CO₂ 浓度已经从工业革命时期的 550 mg/m³ 上升到 815 mg/m³, 预计到本世纪末将达到 1 120 mg/m³^[1]。CO₂ 作为温室效应的最大贡献者^[2], 最新数据显示其全球变暖贡献值为 76%^[3]。CO₂ 大量排放导致了严重的环境和气候问题, 为应对 CO₂ 等温室气体带来的全球气候变化问题, 各国先后签订了《联合国气候变化框架公约》(1992)^[4]、《京都议定书》(1997)^[5] 以及《巴黎协定》(2016)^[6], 承诺减少人类活动引起的温室气体排放量, 全球温度升高限制在 1.5 °C 以内, 2050 年前将 CO₂ 的年排放量控制在 50 亿 t 以下^[7]。然而, 2022 年全球 CO₂ 排放量为 360.7 亿 t^[8], 这意味着在本世纪中叶完成减缓全球气候变暖目标仍是一个巨大挑战。

碳捕获与封存技术 (CCS) 虽有净零排放潜力, 但因高能耗、高成本和经济性不佳等问题, 难以大规模推广。为此, 碳捕集与利用 (CCU) 技术应运而生, 将捕集的 CO₂ 转化成高附加值产品, 实现封存并创造经济价值。相较于 CCS, CCU (或 CCUS) 技术不仅能实现 CO₂ 长期封存, 还具备较强的经济潜力, 为提高 CO₂ 捕集存储和利用技术的可行性提供了有力支持。

据国际能源署 (IEA) 估计, 到 2070 年, CCUS 技术将累计减少 15% 的 CO₂ 排放量。其中, 捕集的 92% CO₂ 封存于地下, 另外 8% 通过化学转化成工业品^[9]。然而, 目前对 CCU 技术的研究主要集中在 CO₂ 的利用规模和效率方面, 对 CO₂ 相关利用技术的碳负排放能力评价较为有限。因此, 本文通过综述不同的 CO₂ 利用技术, 从全生命周期的

角度评价不同利用技术的环境与经济效益, 并展望相关 CO₂ 利用技术的发展前景。

1 CO₂ 转化利用技术

CO₂ 转化利用技术作为 CCUS 技术重要组成部分, 目前每年能够将约 2.3 亿 t CO₂ 转化成具有一定附加值的工业产品。然而, 与 CO₂ 的排放量相比, CO₂ 转化利用的量占总排放量的比例非常有限。预计到 2030 年, 仅有 5% 的 CO₂ 有望被转化为工业品。CO₂ 主要的转化技术路径包括热催化、电催化、生物转化、光催化、非热等离子体催化转化等, 图 1 详细列出了 CO₂ 转化技术路径及其主要产品。

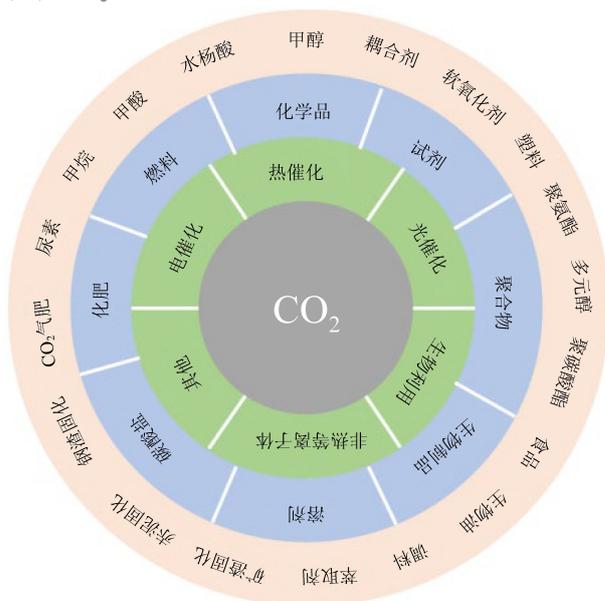


图 1 CO₂ 转化技术路径与产品

Fig. 1 Different approaches for CO₂ utilization and conversion and their products

1.1 热催化

1.1.1 技术概论

CO₂热催化转化是将捕集的 CO₂在催化剂的作用下,高温转化为有用的化学品或燃料,主要产品如一氧化碳(CO)、甲烷(CH₄)、甲醇(CH₃OH)、乙醇(C₂H₅OH)等,由于其良好的转化效率,该方法具有实现大规模工业生产的巨大潜力^[10]。

CO₂具有动力学惰性及热力学稳定等性质,因此可通过逆水煤气变换反应(RWGS)将 CO₂转化为高活性的 CO,该反应是热催化的主要利用方式之一。RWGS的主反应是典型的吸热过程,升温能够克服热催化 CO₂反应中热力学的高能垒,有利于反应正向进行,从而获得更高的转化效率。相关研究表明,800 °C下 CO₂平衡转化率可达80%。然而高温不仅意味着操作条件苛刻、能耗高,而且易诱发催化剂团聚、氧化和积碳等而失活,降低催化效率^[11]。因此,开发高温稳定、低温高效的催化剂对于 CO₂热催化转化至关重要。

1.1.2 技术进展

催化剂在 CO₂热催化中起着关键作用,可以降低反应活化能,提高反应速率和选择性。RWGS反应体系主要采用氧化物催化剂、金属催化剂以及碳化物催化剂,以保证 CO₂和 H₂进行连续的氧化还原反应。其中,贵金属氧化物(如 Pt、Au 和 Rh 等)催化效果较好,但价格昂贵。非贵金属催化剂中,Cu 基催化剂表面具有可循环、可变价的氧化还原位点,同时具有优异的 CO 选择性及较高的活性,在 RWGS 反应中呈现出良好的催化性能,因此得到了广泛的工业应用^[12]。

2012年,国际碳循环利用公司 CRI 在冰岛建设了示范工厂,利用地热能发电来电解水制取 H₂,将收集的 CO₂与 H₂反应制备合成气,随后制取甲醇,该技术每年可成功回收并转化约 5 600 t 的 CO₂。2016年,浙江省吉利公司进行了 100%绿色甲醇燃料汽车的测试^[13]。这一实例展现了碳循环利用技术在汽车领域的应用,为碳减排提供了一种更为环保和经济的解决方案。

1.2 电催化

1.2.1 技术概论

电催化 CO₂还原反应(CO₂RR)是直接利用电能将 CO₂催化转化为高附加值的燃料或化学品的过程。如果使用基于可再生能源的电力,将捕集的 CO₂转化为化工材料,则有望实现 CO₂的碳负排放。目前,CO₂RR 被认为是实现碳中和最具吸引

力和潜力的 CO₂转化方法之一^[14]。

研究报道,CO₂可被转化为 16 种化学品和燃料,常见的有 C₁化合物(一氧化碳、甲烷、甲酸、甲醛)和 C₂化合物(乙烯、乙醇、草酸)^[14]。然而,尽管存在广泛的潜在产物,CO₂RR 的商业化应用仍然面临一些挑战,其中主要受限因素包括 CO₂还原电解装置工作稳定性差、阴极电催化剂活性不足、成本效益不高等。

1.2.2 技术进展

目前,在实验室规模上,两电子转移的 CO₂RR(例如,CO₂-to-CO/甲酸/合成气仅涉及两个电子/质子转移过程)已经发展得比较成熟^[15]。一些系统的性能指标(包括电流密度、电池电势、产品输出浓度和装置寿命)已经达到市场入门级水平,并且有望放大到工业吨级/天的中试规模。

韩国 SK Innovation 公司采用双原子催化剂技术,成功将 CO₂转化为 CO,每天可生产 1 kg 左右的 CO。在活性面积为 25 cm²的零间隙膜电极组装机中,该双原子催化剂在工业电流密度为 200 mA · cm⁻²的情况下,对 CO 产生的选择性高达 97%~99%。同时,规模量产的双原子催化剂在堆叠四单元电堆的组合中依然表现出高度可重复的 CO₂RR 性能^[16]。

1.3 生物转化

1.3.1 技术概论

CO₂的生物转化是指通过生物学过程将 CO₂转化成有机化合物的过程。CO₂的生物转化包括光合作用、生物催化技术、微藻转化、气肥技术及生物电催化技术^[17]。植物、微生物等利用光合作用将 CO₂转化为有机化合物,如葡萄糖。藻类由于其繁殖能力强、光合速率快、生长周期短等特点,成为微生物固碳的良好选择^[18]。生物转化路径主要以微藻高效固定 CO₂为主,将其用于生物质的合成,加工成生物燃料和化学品,以实现 CO₂资源化利用^[19]。这些技术具有绿色环保、无毒无害、能耗低的特点,有良好的发展前景^[20]。

1.3.2 技术进展

微藻固碳通常在光生物反应器中进行,通过强化光合作用实现 CO₂的转化。光生物反应器主要分为开放式和封闭式 2 种类型^[21]。研究表明,微藻固碳受到光照、光周期、温度、pH 以及 CO₂浓度等因素影响。因此,在光饱和及连续光照条件下,通过调节反应器内 CO₂浓度、温度和 pH,可以

提高微藻固碳的能力^[22]。

目前,CO₂生物利用主要限制因素有以下2点:(1)空间成本——实现高转化率需要较大生物反应器;(2)能源成本——为达到较高转化效率,需要补充光能的输入。因此,CO₂生物利用规模化需考虑该技术所涉及的空间需求及资本投资。

1.4 光催化转化

1.4.1 技术概述

CO₂的光催化转化技术是近几年备受关注的研究新兴方向之一。该技术利用光能促使CO₂与其他化合物发生反应,将其转化为CO、CH₄、有机化合物等产物。因而,开发光催化CO₂转化路径对实现碳中和目标具有重要的战略意义^[23-25]。目前,主要的光催化路径有人工光催化、CO₂的光催化还原、光解水耦合CO₂还原以及光电催化等。

光催化还原CO₂并转化为太阳能燃料,实质上是以光能为驱动力的氧化-还原过程,主要包括4个过程^[26]:(1)CO₂在光催化剂表面的吸附;(2)光诱导的高能电子在光照条件下的光催化剂上活化CO₂;(3)C—O键的解离,并在活性位点上发生多个质子耦合电子转移;(4)还原产物从活性位点的解吸。

1.4.2 技术进展

光催化制取碳氢燃料是实现碳中和、应对能源危机最具潜力的技术之一,然而,目前光催化CO₂转化技术面临转化效率、选择性、稳定性、经济性等方面的挑战,仍处于基础研究阶段。例如,目前太阳能燃料的最高转化效率仅为5%,无法满足商业化要求的10%^[24, 27]。因此,提高光催化剂效率是当前基础研究阶段的主要目标,其中一个亟须解决的问题是量子产率,即如何有效地设计和使用光催化剂。此外,光催化剂和光反应器的整合对提高光传输效率至关重要,最大限度地捕获入射的太阳辐射,同时尽量减少寄生吸收、反射、散射、传输和热传导、对流和辐射损失^[28]。

2018年中国科学院大连化物所提出“液态阳光”(绿色甲醇)概念,即用液体甲醇的形式实现太阳能的转化、储存、运输和利用^[29]。另有研究表明,合理设计将太阳能与热能耦合可以有效促进CO₂的还原转化,是基于太阳能的CO₂资源化系列中最具商业潜力的技术之一。例如在集中式太阳能流中,CO₂通过热化学供能,在高温下分解形成CO。CO₂的光催化转化有望成为一种强有力的技术,以取代目前仍依赖化石燃料和电网能源的

CO₂处理工艺^[30]。

1.5 其他转化技术

1.5.1 非热等离子体转化

非热等离子体又称非平衡等离子体,是指气体处于热力学非平衡状态,气体温度和等离子体中电子温度相差较大的等离子体^[31]。非热等离子体CO₂转化技术应用电子能量促使CO₂发生化学转化,其产生的高温电子通过电离、激发和解离激活CO₂,产生大量的反应性物质(如激发的原子、离子、分子和自由基)可以使CO₂转化反应在低温下进行,为CO₂的转化提供更有效的途径^[32]。目前主要有3种类型的非热等离子体产生方法可用于CO₂的催化转化,介质阻挡放电(DBD)^[33]、微波(MW)放电^[34]以及滑动电弧(GA)^[35]。其中,DBD方法具有运行成本低、反应器设计简单的优点,得到了众多研究者青睐^[36]。催化剂在非热等离子体催化转化CO₂技术中扮演着重要的角色。不同的催化剂可能会对CO₂转化的效率产生显著影响,反应条件如温度、压力和气氛等因素也会对转化效果产生重要影响。因此,找到最适合的催化剂和最佳的反应条件是提高CO₂转化效率的关键^[37]。

1.5.2 碳酸化转化

CO₂碳酸化转化是一种在一定的压力和温度下,碱性溶液或物质与CO₂反应,将CO₂转化为碳酸盐固体的方法。CO₂的碳酸化转化具有广泛的应用前景,尤其在钢铁、水泥、铝和造纸行业的工业废料处理中。通过碳酸化过程,这些工业废料可以有效地捕集CO₂,实现废物资源化利用,提高环境效益。

据统计,2020年我国钢渣产生量约1.2亿t,累计存量超过10亿t。然而,钢渣并非完全无用,其具有巨大的潜在CO₂固化能力。据估计,钢铁生产产生的固体钢渣的CO₂固化潜力约为4.38亿t/a^[38]。碳酸化后的钢渣可以作为混凝土原料或建筑材料的粗骨料使用,细碳酸化钢渣可以作为水泥砂浆或土壤改良剂^[39]。

在制铝工业中,利用CO₂溶解于水后形成的碳酸作为赤泥的中和剂,以调节pH小于7。通常需要将赤泥在CO₂气氛中保持5~24h,并通过多次循环实现该目标^[40]。此外,为增强CO₂吸收效果,还可以添加Ca²⁺形成石膏^[41]。这种方法不仅能有效减少赤泥对环境的污染,还能为制铝工业提供一条废弃物可持续处理的途径。

2 典型的 CO₂转化产品及工业案例

CO₂转化产品是指通过化学或催化方法将 CO₂转化为有用的化学品或燃料,例如甲醇、乙醇、一氧化碳、烷烃类、有机酸、高分子材料、燃料添加剂、碳酸盐、碳纳米材料以及聚合物前体等。以下是几种典型的 CO₂转化产品及其相关的工业案例。

2.1 甲醇

CO₂加氢制甲醇生产工艺存在多个副反应,因此,催化效率变得尤为重要。其中 Cu-Zn-Al 催化体系催化效率最高而得到广泛关注。然而 CO₂加氢制甲醇的氢源直接影响了该过程的经济性和

环境效益。传统的电解水制氢技术规模较小,且能量转化效率普遍较低(50%~70%),导致制氢成本高^[42]。与之相比,可再生能源电解水制氢技术具有高效制氢以及 CO₂排放量低的特点,是理想的制氢方案。通过绿氢制备,实现 CO₂加氢制甲醇,其本质是将可再生能源的能量存储在甲醇中,便于运输与储存^[43],具有巨大潜力。目前,利用绿氢进行 CO₂加氢制甲醇技术主要处于基础研究阶段,实现其大规模工业化应用需研发选择性高、稳定性好及活性高的催化剂,同时需优化相关反应条件,降低制氢成本等^[44]。CO₂加氢制甲醇技术已较为成熟,国内外相关工业示范的报道见表 1。

表 1 利用 CO₂合成甲醇的工业案例

Table 1 Industrial cases of methanol synthesis from CO₂

技术名称	研究进展/工业应用案例	技术成熟度评价
CO ₂ 加氢合成甲醇	2012年,国际碳循环利用公司CRI冰岛示范工厂:甲醇年产量约4000t,每年约回收5600tCO ₂ ^[13]	工业示范
	2020年1月,中科院大连化物所与兰州新区石化产投公司合作的千吨级“液态阳光”规模化合成示范项目在兰州试车成功。该项目每年可生产1440t液态甲醇燃料 ^[45]	
	2020年7月,由中国海油海洋石油富岛有限公司、中国科学院上海高等研究院和中国成达工程有限公司合作开发的“全球最大规模CO ₂ 加氢制甲醇工业实验装置”率先在中国建成,产能约为5000t/a ^[46]	
	2022年,德国“甲醇制航空燃料”项目启动;CO ₂ 与绿氢生产绿色甲醇,然后通过PtL(Power-to-Liquids)技术进一步生产燃料 ^[47]	
	2019年,我国中石油建立了CO ₂ 加氢制甲醇中试工厂,其中转化率超过20%,甲醇选择性约70% ^[48]	中试阶段

2.2 聚合物

CO₂可以作为原料合成聚合物,例如聚碳酸酯^[49]、碳酸亚乙酯^[50]、碳酸二甲酯^[51]和多元醇^[51]。聚碳酸酯(PC)是一种含有碳酸酯基团的热塑性塑料。由于其出色的耐热性和抗冲击性,广泛应用于数据存储、电子、建筑绝缘和汽车工业^[52]。目前,聚碳酸酯基塑料都源自石化产品的聚合物和多元醇等,其年产量超过1千万t。全球PC的年产量达500万t^[51],但目前仅有1万t左

右是来源于CO₂转化。同时,2015年,塑料行业占全球温室气体排放量的4.5%^[52],如果用CO₂代替石油基原料用以合成聚合物,将显著降低温室气体的排放。

已有多篇文献报道了CO₂合成聚合物技术的工业应用,详见表2,主要技术路线为捕集的CO₂在催化剂的作用下与环氧丙烷合成二元醇,根据催化剂的不同,二元醇既有聚碳酸酯结构,也有聚醚结构。二元醇继续与异氰酸酯反应生成聚氨酯。

表 2 利用 CO₂合成聚合物的工业应用案例

Table 2 Industrial cases of polymers synthesis from CO₂

技术名称	研究进展/工业应用案例	技术成熟度评价
CO ₂ 合成聚氨酯	2011年,德国科思创在德国多尔马根建立工厂,利用来自合成氨厂的CO ₂ 每年合成含20%CO ₂ 的聚氨酯,用以生产Cardyon品牌床垫 ^[53]	工业示范
CO ₂ 合成聚醚多元醇	德国拜耳材料科技在2015年开启了千吨级的以CO ₂ 为原料合成聚醚多元醇的工业化生产,用于生产热塑性聚氨酯以及涂料纤维 ^[54]	
CO ₂ 合成聚碳酸酯	2018年中科院长春应化所王献红研究员团队历时20年实现了CO ₂ 基生物降解塑料的工业化生产,目前已具备5万t/a产能 ^[55]	

2.3 碳酸盐

钢铁、水泥、铝和造纸行业的工业固废可以通过碳酸化过程有效捕集 CO₂。由于原料大多来自

工业废料,采用了以废治废的工艺,因此具有较高的市场前景和环境效益。国内主要的工业案例见表 3。

表 3 CO₂碳酸化的工业应用案例

Table 3 Industrial cases of CO₂ carbonation

技术名称	研究进展/工业应用案例	技术成熟度评价
CO ₂ 在钢铁行业的使用	首钢京唐钢铁联合有限责任公司联合北京科技大学等众多单位,完成了 CO ₂ 利用的工程示范并推广应用,近三年产钢近 0.4 亿 t,实现 CO ₂ 利用 31.5 万 t ^[56]	
CO ₂ 在水泥行业的使用	济源中联水泥碳捕集项目是第一个实现碳捕集实际工业应用的项目。项目建成后年产捕碳钢渣 30 万 t,年直接减排 CO ₂ 1.6 万 t ^[57]	工业示范
CO ₂ 在制铝行业的使用	2021 年,上海百奥恒再生资源有限公司、中铝中州铝业有限公司和河南中州铝厂有限公司合作建设全球首条赤泥基低碱凝胶材料示范生产线,预计每年消耗固废 260 万 t,理论上每年可固定约 22 万 t CO ₂ ^[58]	

3 环境、经济效益评价

3.1 环境效益评价

CO₂转化为碳氢燃料、化学品、聚合物以及碳酸化固体废弃物是一种具有潜在环境效益的创新途径。首先,通过捕集 CO₂并将其转化为有用的能源产品,有助于削减对传统石油和天然气的需求,从而减轻对有限自然资源的压力。其次,如果采用可再生能源作为 CO₂转化的动力源,例如太阳能或风能,有机结合绿色能源与碳循环,既降低了对化石燃料的依赖,又减少了对环境的负面影响。此外,通过废弃物利用和资源循环,部分 CO₂转化技术可以采用工业废物或废弃物作为原料,实现废物的再利用,降低对新材料的需求。为了使环境效益最大化,需要综合考虑技术的整体影响以确保其在全生命周期内的可持续性。

预计到 2050 年,CO₂转化为燃料和化学品的技术路径年利用量可达 10 亿~42 亿 t^[59]。然而从全生命周期评价角度考虑,将捕集的 CO₂转化为含碳燃料,整个生产过程只增长了碳链,延长 CO₂循环储存时间,最终还是通过燃烧释放到大气中,无法有效实现 CO₂碳负排放。

CO₂合成聚碳酸酯工艺与传统工艺相比,具有污水少、原料用量少以及催化剂用量少等特点。聚醚碳酸酯中碳含量为 20%,当 CO₂作为碳源时,其生产过程可减排 160 万 t 的 CO₂^[60],从而使 CO₂导致的全球变暖的影响降低 15%。塑料制品可以长时间使用,从而可固定 CO₂数十年或数百年^[61],从全生命周期角度评价,利用 CO₂合成塑料制品的技术路径碳负排放潜力巨大。

CO₂的碳酸化工艺主要应用在钢铁、冶金、建筑等行业。利用钢铁行业的钢渣进行固碳可有效

减少 CO₂的排放;如果能控制固碳所形成产物中 Ca 的质量分数,将有利于钢渣的再利用,如用于建筑材料原料,可实现以废治废。同时碳酸化的产品可贮存数百年,从而实现碳负排放。

3.2 经济效益评价

CO₂转化成碳氢燃料、化学品、聚合物以及碳酸化固体废弃物,不仅具有显著的环境效益,还带来了重要的经济效益。该技术在经济层面上展现了多方面的潜在优势。第一,CO₂转化技术可以作为一项新兴产业,为创新和科技发展提供巨大机遇。相关研究和产业应用将推动科研和技术领域的发展,为创业者和企业提供开发新市场的空间,从而促进经济增长。第二,该技术的商业化应用有望创造就业机会,涉及研发、工程、生产等多个领域。新的产业链和价值链的形成将为社会提供更多就业机会,促进人才的培养和流动。第三,CO₂转化的经济效益还体现在能源和化学品生产方面。通过该技术生产的碳氢燃料可以替代传统的石油和天然气燃料,减轻对有限自然资源的依赖,同时提供更多的能源选择。在化学品领域,这种技术为替代传统石化产品提供了新途径,促进绿色化学品产业发展。

在 CO₂转化为碳氢燃料或化学品的过程中,其转化成本主要取决于 2 个关键因素:可再生能源发电和电解水制绿氢。以合成甲醇为例,当前我国甲醇产能超过 87%来源于煤炭,制取成本主要取决于煤炭价格。若以 700 元/t 的煤炭为原料,甲醇合成成本高达 2 500 元/t。然而对于绿色甲醇,主要取决于绿电价格。根据《中国氢能综合应用技术与项目年度报告 2022》,电价每降低 0.1 元/(kW·h),绿色甲醇制取成本将下降 1 000 元/t。当绿电价格低于 0.15 元/(kW·h)

时,绿色甲醇成本约为 2 100 元/t,具备初步竞争力。

利用 CO₂合成聚合物展现了广泛的应用和市场前景。使用 CO₂和环氧丙烷生产 1 t 聚碳酸亚丙酯,相较传统工艺,可减省 40%以上的石化原料衍生的聚烯烃^[60]。据估计,含有 20% CO₂的多元醇的碳足迹是 2.65~2.86 t 碳当量,与传统多元醇的生产相比,减少了 11%~19%的温室气体排放,化石燃料消耗降低了 13%~16%^[62]。

CO₂碳酸化工艺虽然是一项以废治废的技术,相较其他 CCUS 技术而言具有显著的优势,但要获得更高的经济效益仍面临一些挑战。根据联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)关于 CO₂封存的特别报告,每吨 CO₂的碳酸化成本约为 50~100 美元。此外,大量数据表明,目前利用废渣和矿物碳酸化固定 CO₂技术在经济上具有较大潜力,但仍需要在原料运输、原料活化以及 CO₂的捕

集等方面进一步降低成本^[63]。

综上所述,从环境效益角度看,将 CO₂转化为燃料或化学品的确可以有效降低 CO₂排放。然而,从碳中和的角度看,多数合成及转化技术并不能降低大气中的 CO₂浓度,因为 CO₂合成/转化的产品大部分无法实现长期封存。比如,CO₂合成燃料、部分化学品、尿素,CO₂的生物利用等技术路径无法实现真正的碳负排放。CO₂碳酸化、合成塑料以及部分化学品的技术路径可以较长时间地将 CO₂固定在产品中,不再释放到空气中,具有较高的碳负排放潜力。

从经济成本角度看,本文所综述的 CO₂转化技术多数情况下都展现出较高的应用潜力。尤其是 CO₂的生物利用以及合成燃料(表 4),其合成的燃料和化学品是目前全球经济发展的必需品。然而,尿素的合成受制于煤炭、电力价格的波动,难以保持稳定的经济效益。

表 4 CO₂转化路径及其环境、经济效益分析和碳负排放潜力分析

Table 4 CO₂ conversion pathways and their environmental and economic benefit analysis and carbon negative emission potential analysis

利用路径	原料气 CO ₂ 浓度需求	产品示例	CO ₂ 利用量	CO ₂ 利用 盈亏平衡成本*/\$	CO ₂ 固定 时间	CO ₂ 再次 释放可能性	CO ₂ 再次 释放形式	碳负排 放潜力
CO ₂ 合成 燃料	高浓度 CO ₂ , 12%~60% (体积分数)	甲醇	2050 年捕集的 10 亿~42 亿 t/a CO ₂ 合成燃料 ^[59]	0~670	数周/数月	高	燃烧	小
CO ₂ 合成 化学品	高浓度 CO ₂ , 不低于 93% (体积分数) ^[64]	尿素	1.50 亿 t/a ^[61]	-80~320	数月/数年	中	燃烧/微生物分解	小
	高浓度 CO ₂	聚碳酸酯	0.87~2.15 百万 t/a		数十年	低	燃烧	大
CO ₂ 的生物 利用	捕集的 CO ₂ , 烟道气、空气, 无浓度要求	生物柴油	2050 年捕集的 2 亿~9 亿 t/a CO ₂ 合成燃料	230~920	数周/数月	高	燃烧	小
CO ₂ 的 碳酸化	捕集的 CO ₂ , 烟道气, 无浓度要求	碳酸盐	0.50 亿 t/a	-30~70	数世纪	极低	分解	大

注:盈亏平衡成本是 2015 年每吨 CO₂ 利用的净成本,根据产品收入、副产品以及任何 CO₂ 虚拟价值进行调整;盈亏平衡成本为零表示如果没有政府补贴,该技术路线经济上是可行的

4 结论和建议

实现“碳中和、碳达峰”目标,是人类历史上第一次有意识、有计划地改善生存环境的跨国共同行动。CCUS 作为一项大规模温室气体减排技术,是目前人类应对气候变化、全球变暖的重要途径之一。本文梳理了现有 CO₂转化为工业产品的技术发展现状,并从固碳潜力、环境效益、经济效益

等角度对主流产品的生产进行分析。

固碳潜力:利用 CO₂合成燃料的技术路径展现出最为显著的固碳潜力。据估计,到本世纪中叶,每年捕集 10 亿~42 亿 t CO₂用于生产各类燃料。同样,CO₂的生物利用路径也呈现出较高固碳潜力,预计每年有 2 亿~9 亿 t 捕集的 CO₂通过生物技术转化成生物柴油等绿色燃料。相比之下,利用 CO₂合成化学品的技术路径由于化学品需求

量较小,其固碳潜力不大。

经济效益:从经济成本角度看,本文所介绍的CO₂转化技术多数情况下都具有较高的应用潜力,但尿素的合成、化学品的生产受CO₂源以及市场波动影响,难以保持稳定效益。与此同时,利用CO₂合成燃料(如甲醇、生物柴油等),经济效益并不显著,据估计CO₂利用的盈亏平衡成本在0~670 \$/t之间。相反,合成化学品、碳酸化等路径具有相对较高的经济效益潜力。

环境效益:在环境效益方面,相比传统合成工艺,以CO₂为原料的合成工艺可以有效降低CO₂的排放。然而,从碳中和的角度来看,多数合成及转化技术并不能显著降低大气中CO₂浓度,因为这些技术产生的产品大多无法实现长期封存。相比之下,CO₂的碳酸化、合成聚合物及塑料制品以及部分化学品的技术路径具有较长时间将CO₂固定在产品中不再释放到空气中的潜力,展现出较高的碳负排放效益。

当下部分CO₂转化技术并非碳负排放的最优选择,但在CO₂原料气来自非化石燃料的燃烧或热解的情况下,直接从大气捕集进行CO₂转化成化学品和燃料等技术路径可能是未来实现地球碳平衡、解决能源危机的关键。同时,需要清楚地认识到,含碳产品在现有工业体系中不可能完全消失。因此,CO₂进行有序地排放、合理利用并形成碳循环将是最大限度减少环境风险的关键。在相关领域,研究应向催化机理探究、催化剂开发优化等方向发展,以期制备持续、高效、低成本的催化剂,从而将CO₂转化成具有高附加值的化学品。综上所述,提出以下建议。

(1)加强CO₂利用技术的研发,提高技术成熟度。集中力量解决关键技术难题,包括催化剂的设计和开发、反应工程的优化以及工业化规模的推进。

(2)进一步提升CO₂利用技术的经济性。针对CO₂转化技术,优化生产成本和提高经济效益是关键。着力研发低成本的催化剂和高效的反应工艺,同时推动规模化生产,以降低生产成本,提高市场竞争力。

(3)深度发掘CO₂利用技术的固碳潜力。在CO₂转化技术中,注重技术的固碳潜力,特别是能够将CO₂长期封存在产品中的技术。

(4)注重CO₂利用技术的环境影响。在推动CO₂转化技术发展的同时,积极关注环境影响。通

过全生命周期评估,全面了解技术对环境的影响,寻求降低碳足迹、减少资源消耗的可行途径。

参考文献(References):

- [1] LI X M, ZHAO M H, HUANG F, et al. Effects of elevated CO₂ on the fitness of three successive generations of *Lipaphis erysimi* [J]. *Insects*, 2022, 13 (4): 333-343.
- [2] DESPORT L, SELOSSE S. Perspectives of CO₂ utilization as a negative emission technology[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2022, 53: 102623-102635.
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate change 2014: Mitigation of climate change[R]. New York: Cambridge University Press, 2014: 147.
- [4] The United Nations framework convention on climate change[R/OL]. (1992-06-02) [2024-01-07]. https://unfccc.int/files/essential_background/background_publications_htmlpdf/application/pdf/conveng.pdf.
- [5] United Nations Framework Convention on Climate Change. Kyoto protocol to the United Nations framework convention on climate change[EB/OL]. (1997-12-10) [2024-01-07]. <https://unfccc.int/documents/2409>.
- [6] ROGELJ J, DEN ELZEN M, HÖHNE N, et al. Paris agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 °C [J]. *Nature*, 2016, 534(7609): 631-639.
- [7] MASSON Delmotte V, ZHAI P, PÖRTNER H O, et al. IPCC special report on impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels in context of strengthening response to climate change[M]. New York: Cambridge University Press, 2022.
- [8] LIU Z, DENG Z, DAVIS S J, et al. Monitoring global carbon emissions in 2021[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2022, 3(4): 217-219.
- [9] IEA. CCUS in clean energy transitions[R]. Paris: IEA, 2020: 44-91.
- [10] SARAVANAN A, KUMAR R S, VO DVN, et al. A comprehensive review on different approaches for CO₂ utilization and conversion pathways[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 236: 116515.
- [11] 王晓月, 张伟敏, 姚正阳, 等. 逆水煤气变换反应研究进展[J]. *化工进展*, 2023, 42(3): 1583-1594.
WANG Xiaoyue, ZHANG Weimin, YAO Zhengyang, et al. Research progress of reverse water gas shift reaction[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(3): 1583-1594.
- [12] 于文静, 姚程, 包强, 等. 负载非贵金属催化剂在逆水煤气变换反应中的应用[J]. *化工科技*, 2022, 30(5): 71-76.
YU Wenjing, YAO Cheng, BAO Qiang, et al. Application of supported non-precious metal catalyst in reverse water gas shift reaction[J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2022, 30(5): 71-76.
- [13] 新能源网. 吉利全球第一辆甲醇混合动力轿车进行了北极测试[EB/OL]. (2022-03-28) [2024-01-07]. <http://>

- www.china-nengyuan.com/news/180150.html.
- [14] LI F W, THEVENON A, ROSAS Hernandez A, et al. Molecular tuning of CO₂-to-ethylene conversion[J]. *Nature*, 2020, 577(7791): 509-513.
- [15] STEPHENS IEL, CHAN K, BAGGER A, et al. 2022 roadmap on low temperature electrochemical CO₂ reduction[J]. *Journal of Physics: Energy*, 2022, 4(4): 042003-042086.
- [16] HAN H, LEE S, IM J, et al. Large-scale CO₂-to-CO electro-conversion on highly efficient diatomic catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 479: 147603-147613.
- [17] KAJLA S, KUMARI R, NAGI G K, et al. Microbial CO₂ fixation and biotechnology in reducing industrial CO₂ emissions[J]. *Archives of Microbiology*, 2022, 204(2): 149-168.
- [18] GOLI A, SHAMIRI A, TALAIEKHOZANI A. An overview of biological processes and their potential for CO₂ capture[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 183: 41-58.
- [19] 李煦, 荣峻峰, 宗保宁. 微藻碳减排与生物质利用技术研究进展[J]. *石油炼制与化工*, 2021, 52(10): 62-71.
LI Xu, RONG Junfeng, ZONG Baoning. Research progress of carbon emission reduction by microalgae and biomass utilization[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2021, 52(10): 62-71.
- [20] ANAND A, RAGHUVANSHI S, GUPTA S. Trends in carbon dioxide (CO₂) fixation by microbial cultivations[J]. *Current Sustainable/Renewable Energy Reports*, 2020, 7: 40-47.
- [21] 孔乙杰, 王研, 王蕊. 微藻固定 CO₂ 协同处理污水研究进展[J]. *轻工科技*, 2019, 35(8): 112-113+131.
KONG Yijie, WANG Yan, WANG Rui. Research progress on co-treatment of water with CO₂ fixation by microalgae[J]. *Light Industry Science and Technology*, 2019, 35(8): 112-113+131.
- [22] 胡小夫, 王凯亮, 沈建永, 等. 基于生物固碳技术的 CO₂ 资源化利用研究进展[J]. *华电技术*, 2021, 43(6): 79-85.
HU Xiaofu, WANG Kailiang, SHEN Jianyong, et al. Research progress of CO₂ resource utilization based on biological carbon sequestration technology[J]. *Huadian Technology*, 2021, 43(6): 79-85.
- [23] WAGNER A, SAHM C D, REISNER E. Towards molecular understanding of local chemical environment effects in electro- and photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(10): 775-786.
- [24] WOLDU A R, HUANG Z L, ZHAO P X, et al. Electrochemical CO₂ reduction (CO₂RR) to multi-carbon products over copper-based catalysts[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 454: 214340-214368.
- [25] WANG Q, PAN Z H. Advances and challenges in developing cocatalysts for photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels[J]. *Nano Research*, 2022, 15(12): 10090-10109.
- [26] RAN J R, JARONIEC M, QIAO S Z. Cocatalysts in semiconductor-based photocatalytic CO₂ reduction: Achievements, challenges, and opportunities[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(7): 1704649-1704679.
- [27] XU F Y, MENG K, ZHU B C, et al. Graphdiyne: A new photocatalytic CO₂ reduction cocatalyst[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(43): 1904256-1904263.
- [28] GEOFFREY Ozin. Will industrial-scale photocatalysis see the light of day? [EB/OL]. (2021-12-17)[2024-01-07]. <https://www.advancedsciencenews.com/will-industrial-scale-photocatalysis-see-the-light-of-day/>.
- [29] WANG Z L, HISATOMI T, LI R G, et al. Efficiency accreditation and testing protocols for particulate photocatalysts toward solar fuel production[J]. *Joule*, 2021, 5(2): 344-359.
- [30] AMBROSINI Andrea, STECHEL Ellen B, COKER Eric Nicholas, et al. Sunshine to Petrol: Thermochemical CO₂ splitting using concentrated solar energy and related materials issues [EB/OL]. (2010-07-01)[2024-01-07]. <https://www.osti.gov/biblio/1677584>.
- [31] ALEXANDER. *Fridman, plasma chemistry*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
- [32] LIU C J, XU G H, WANG T M. Non-thermal plasma approaches in CO₂ utilization[J]. *Fuel Processing Technology*, 1999, 58(2-3): 119-134.
- [33] ZHU X B, LIU S Y, CAI Y X, et al. Post-plasma catalytic removal of methanol over Mn-Ce catalysts in an atmospheric dielectric barrier discharge[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 183: 124-132.
- [34] GEORGE A, SHEN B X, GRAVEN M, et al. A review of non-thermal plasma technology: A novel solution for CO₂ conversion and utilization[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 135: 109702-109723.
- [35] WANG W Z, MEI D H, TU X, et al. Gliding arc plasma for CO₂ conversion: Better insights by a combined experimental and modelling approach[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 11-25.
- [36] KOGELSCHATZ U. Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2002, 23(1): 1-46.
- [37] RAD R H, BRÜSER V, SCHIÖRLIN M. Enhancement of CO₂ splitting in a coaxial dielectric barrier discharge by pressure increase, packed bed and catalyst addition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 456: 141072-141090.
- [38] MYERS C A, NAKAGAKI T, AKUTSU K. Quantification of the CO₂ mineralization potential of ironmaking and steelmaking slags under direct gas-solid reactions in flue gas[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2019, 87: 100-111.
- [39] VALLURI S, CLAREMBOUX V, KAWATRA S. Opportunities and challenges in CO₂ utilization[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 113: 322-344.
- [40] SAHU R C, PATEL R K, RAY B C, et al. Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1-3): 28-34.
- [41] RENFORTH P, MAYERS W M, JARVIS A P, et al. Contaminant mobility and carbon sequestration downstream of the Ajka

- (Hungary) red mud spill: The effects of gypsum dosing[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 421: 253-259.
- [42] 高鹏, 王慧, 孙予罕. 二氧化碳加氢高效合成化学品与液体燃料[C]//中国化学会. 中国化学会第十九届全国催化学术会议摘要集. 重庆: 中国化学会, 2019: 1.
- [43] 中国石化有机原料科技情报中心. CO₂加氢制甲醇 Cu/ZnO_x/ZrO₂催化剂研究获进展[J]. *石油化工技术与经济*, 2022, 38(5): 4.
- [44] 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.
- [45] 中国科学院大连化学物理研究所. 千吨级“液态阳光”合成项目示范成功[EB/OL]. (2021-01-08)[2024-01-07]. https://www.cas.cn/zt/kjzt/2020ndldsx/zyzh/202101/t20210108_4774026.html.
- [46] 中国化学工程集团有限公司. 全球首套5 000吨/年二氧化碳加氢制甲醇工业试验装置通过考核评估[EB/OL]. (2020-10-12)[2024-01-07]. <http://www.sasac.gov.cn/n2588025/n2588124/c15642769/content.html>.
- [47] 航空. 德国计划用甲醇生产可持续航空燃料[EB/OL]. (2022-12-08)[2024-01-07]. <http://www.aero.cn/2022/1208/142555.html>.
- [48] 大连化学物理研究所. 大连化物所二氧化碳加氢制甲醇中试放大试验取得阶段性成果[EB/OL]. (2019-07-02)[2024-01-07]. https://www.cas.cn/syky/201907/t20190702_4697734.shtml.
- [49] ARAÚJO ODF, DE Medeiros J L, ALVES R M B. CO₂ utilization: A process systems engineering vision[J]. *CO₂ Separation and Valorisation*, 2014: 35-88.
- [50] RAZALI N A M, LEE K T, BHATIA S, et al. Heterogeneous catalysts for production of chemicals using carbon dioxide as raw material: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(16): 4951-4964.
- [51] PETERS M, KÖHLER B, KUCKSHINRICHS W, et al. Chemical technologies for exploiting and recycling carbon dioxide into the value chain[J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(9): 1216-1240.
- [52] ARNOTT B, REHACKOVA L, ERRINGTON L, et al. Efficacy of behavioural interventions for transport behaviour change: Systematic review, meta-analysis and intervention coding[J]. *International Journal of Behavioral Nutrition and Physical Activity*, 2014, 11: 133-155.
- [53] MACHAT M R, MARBACH J, SCHUMACHER H, et al. Turning CO/CO₂-containing industrial process gas into valuable building blocks for the polyurethane industry[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2022, 7(3): 580-589.
- [54] CHEManage. Bayer confirms 2015 start for commercial-scale CO₂ to polyols unit[EB/OL]. (2013-07-23)[2024-01-07]. <https://www.chemanager-online.com/en/news/bayer-confirms-2015-start-commercial-scale-co2-polyols-unit>.
- [55] 慧聪塑料网. 二氧化碳也能变塑料?[EB/OL]. (2018-11-29)[2024-01-07]. https://www.sohu.com/a/278759923_784707.
- [56] 刘宏强, 张福明, 刘思雨, 等. 首钢京唐钢铁公司绿色低碳钢铁生产流程解析[J]. *钢铁*, 2016, 51(12): 80-88.
LIU Hongqiang, ZHANG Fuming, LIU Siyu, et al. Green low-carbon analysis of iron and steel manufacturing process of Shougang Jingtang Iron and Steel Company[J]. *Iron and Steel*, 2016, 51(12): 80-88.
- [57] 郭沛良. 固碳增效激活力打造绿色生产线[EB/OL]. (2022-11-08)[2024-01-07]. http://epaper.jyrb.cn/pc/con/202211/08/c_90304.html.
- [58] 张玲玲. 赤泥基低碳胶凝材料成全球赤泥处置新范式[N]. *中国建材报*, 2021-11-10(004).
- [59] 高慧, 杨艳, 刘知鑫. 二氧化碳大规模脱除与利用技术综述[J]. *世界石油工业*, 2021, 28(6): 42-52.
GAO Hui, YANG Yan, LIU Zhixin. Review of large-scale CO₂ removal and utilization technologies[J]. *World Petroleum Industry*, 2021, 28(6): 42-52.
- [60] NIKLAS Von Der Assen, ANDRÉ Bardow. Life cycle assessment of polyols for polyurethane production using CO₂ as feedstock: Insights from an industrial case study[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(6): 3272-3280.
- [61] National Petroleum Council. Meeting the dual challenge: A roadmap to at-scale deployment of carbon capture, use, and storage[R]. Washington: National Petroleum Council, 2019: 2-3.
- [62] CHAUVY R, DE Weireld G. CO₂ utilization technologies in Europe: A short review[J]. *Energy Technology*, 2020, 8(12): 2000627-2000643.
- [63] LIU W Z, TENG L M, ROHANI S, et al. CO₂ mineral carbonation using industrial solid wastes: A review of recent developments[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129093-129108.
- [64] 白庭芳, 安立敦, 徐贤伦, 等. 合成尿素用新型CO₂原料气除氢催化剂的工业侧流试验[J]. *工业催化*, 1995(3): 21-29.
BAI Tingfang, AN Lidun, XU Xianlun, et al. Industrial side-stream test of a new type catalyst for hydrogen removal from CO₂ feed gas for urea synthesis[J]. *Industrial Catalysis*, 1995(3): 21-29.