

Mg 改性 CuZnAlY 催化剂对 CO₂ 加氢制甲醇性能影响研究

王 雷¹, 崔海涛², 李国强², 李 枫², 李 彪², 刘 刚¹, 李 磊²

(1. 太原理工大学, 化学与化工学院, 山西 太原 030024; 2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤炭高效低碳利用全国重点实验室, 山西 太原 030001)

摘 要: CO₂ 加氢制备甲醇是实现“双碳”目标的重要途径, 通过添加不同含量的 Mg 对 CuZnAlY 催化剂进行改性, 并系统研究了其对 CO₂ 加氢制甲醇性能的影响。通过 XRD、TPR、TPD 和 XPS 等表征手段对催化剂结构特征进行了系统分析。结果表明, Mg 的添加构筑了合适的碱性位点, 增强了 CO₂ 吸附能力, 提升了 CO₂ 转化率和甲醇选择性。其中 CZAYM_{2.5} 复合催化剂时空产率最高, 在 T=250 °C, P=3.0 MPa, GHSV=4 000 ml ml_{cat}⁻¹ h⁻¹, 反应气 H₂:CO₂=3:1 (摩尔比) 条件下, CO₂ 转化率、甲醇选择性和甲醇时空产率分别达到了 18.95%、51.49% 和 0.154 9 g g_{cat}⁻¹ h⁻¹。在提高反应压力 P=5.0 MPa 条件下进行了 720 h 稳定性试验, 结果表明: CO₂ 转化率达到 22.00%, CH₃OH 选择性保持在 63.00% 左右, 时空产率保持在 0.210 0 g g_{cat}⁻¹ h⁻¹ 左右, 催化剂表现出良好的稳定性能。

关键词: CO₂ 排放; CO₂ 加氢; 甲醇; 复合催化剂; Mg 改性

中图分类号: TQ426 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2025)03-0072-11

Effect of Mg modified CuZnAlY catalyst on the performance of CO₂ hydrogenation to methanol

WANG Lei¹, CUI Haitao², LI Guoqiang², LI Feng², LI Biao², LIU Gang¹, LI Lei²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China; 2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, Shanxi 030001, China)

Abstract: CO₂ hydrogenation to methanol is an important way to achieve the goal of "double carbon". In this paper, CuZnAlY catalyst was modified by adding different contents of Mg, and its effect on the performance of CO₂ hydrogenation to methanol was systematically studied. XRD, TPR, TPD and XPS were used to analyze the structure of the catalyst. The results showed that the addition of Mg built a suitable alkaline site, enhanced the CO₂ adsorption capacity, improved the CO₂ conversion and methanol selectivity. Among them, CZAYM_{2.5} composite catalyst has the highest space-time yield. Under the conditions of T=250 °C, P=3.0 MPa, GHSV=4 000 ml ml_{cat}⁻¹ h⁻¹, reaction gas H₂:CO₂=3:1 (molar ratio), the CO₂ conversion, methanol selectivity and methanol space-time yield reached 18.95%, 51.49% and 0.154 9 g g_{cat}⁻¹ h⁻¹, respectively. Meanwhile, stability tests were carried out for 720 h at improved pressure P=5.0 MPa. The results showed that: the CO₂ conversion reached 22.00%, the selectivity of CH₃OH was about 63.00%, and the methanol space-time yield was about 0.210 0 g g_{cat}⁻¹ h⁻¹. The catalyst showed good stability.

Key words: CO₂ emissions; CO₂ hydrogenation; Methanol; Composite catalyst; Mg modification

收稿日期: 2025-01-23; 策划编辑: 白娅娜; 责任编辑: 李雅楠 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.BB25012301

基金项目: 山西省重点研发计划资助项目(202202090301013, 202102090301008); 江苏省人才攻关联合体建设资助项目((2024)LHT2024018-03); 山西省科技创新人才团队专项资助项目(202204051001012); 山西煤化所自主创新项目—基础研究资助项目(SCJC-DT-2023-03); 天津市科技计划资助项目(22YFYSHZ00290)

作者简介: 王 雷(1997—), 男, 山西长治人, 硕士研究生。E-mail: 3194975948@qq.com

通讯作者: 李 枫(1982—), 女, 山西五台人, 副研究员, 博士。E-mail: lifeng2729@sxicc.ac.cn

引用格式: 王雷, 崔海涛, 李国强, 等. Mg 改性 CuZnAlY 催化剂对 CO₂ 加氢制甲醇性能影响研究 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(3): 72-82.

WANG Lei, CUI Haitao, LI Guoqiang, et al. Effect of Mg modified CuZnAlY catalyst on the performance of CO₂ hydrogenation to methanol [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(3): 72-82.



1 引 言

自工业革命以来,化石能源被广泛应用于人类的生产生活中,随着向空气中排放 CO₂ 量逐年增加,导致大气中 CO₂ 浓度的升高继而引发了严峻的生态环境问题^[1,2],例如,全球气温升高、冰川融化和极端天气频发等。甲醇是许多化学品重要的合成前体,还可作为内燃机等动力系统的燃料^[3],具有非常广泛的应用。利用可再生资源氢将 CO₂ 转化为甲醇是一种很有前途的 CO₂ 转化利用方法^[4],通过此方法不仅能够减少 CO₂ 排放^[5],缓解对生态环境的破坏,而且可以得到具有高利用价值的甲醇,降低对化石能源的依赖,也有助于实现双碳目标,向绿色经济转型^[6]。

将 CO₂ 资源化利用转化为甲醇的关键在于高性能催化剂的研制^[7],Cu 基催化剂由于具有价格低廉和良好的催化活性得到了研究者的广泛关注,在此研究领域有非常广泛的应用。自 20 世纪 60 年代以来,由 Imperial Chemical Industries (ICI) 公司研发的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂在工业合成气制甲醇中占据主导地位^[8]。然而,Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂在 CO₂ 催化加氢制甲醇的反应中并没有表现出优良的催化性能^[9],为提高催化剂活性,通过加入助剂是一个有效的方法。据报道,Mo^[10,11]、In^[12-14]、La^[15,16]、Mn^[17]、Ga^[13,18-20]、Ni^[20,21]、Zr^[14,22]、Pd^[14,23,24] 等以助剂、载体或主要组成元素的形式被应用于 CO₂ 加氢制甲醇催化剂,且具备良好的催化性能。此外,HE^[25] 等采用共沉淀法将 Mg 元素添加到 Cu/ZnO/ZrO₂ 中,通过 XRD、TEM、BET、H₂-TPR 和 CO₂-TPD 等表征方法考察 Mg 的加入对催化剂的影响,结果发现,Mg 改善了催化剂的结构、提升了活性组分分散性、形成了适宜的碱性位点提升了催化剂的 CO₂ 吸附能力,进而提升催化剂性能。由此角度出发,基于实验室前期工作的基础^[15]:Y 的添加显著提升 CuZnAl 催化剂 Cu 分散度、BET 比表面积、CO₂ 转化率和甲醇选择性,表现出优秀的催化性能。本文通过添加 Mg 元素到 CuZnAlY 催化剂上,进一步提升复合催化剂活性并研究 Mg 添加量对催化剂性能的影响。

本工作采用共沉淀法制备了不同 Mg 含量的 CuZnAlYMg 复合催化剂,对催化剂进行了活性评价,分析了复合催化剂的构-效关系。该研究工作为 CO₂ 加氢制甲醇高性能催化剂开发提供了参考。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

硝酸铜 (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) 和 硝酸 钇

(Y(NO₃)₃ · 6H₂O) 均为分析纯,购于阿拉丁化学试剂有限公司;硝酸铝 (Al(NO₃)₃ · 9H₂O) 为分析纯,购于天津市科密欧化学试剂有限公司;硝酸锌 (Zn(NO₃)₂ · 6H₂O) 为分析纯,购于北京百灵威科技有限公司;硝酸镁 (Mg(NO₃)₂ · 6H₂O) 为分析纯,购于天津市博迪化工有限公司;氢氧化钠 (NaOH) 和无水碳酸钠 (Na₂CO₃) 均为分析纯,购于天津市天力化学试剂有限公司。CO₂ 加氢固定床装置,购于山西科林化工新材料有限责任公司。

2.2 催化剂制备

采用共沉淀法制备了不同 Mg 含量的 CuZnAlYMg 催化剂,催化剂中各元素的摩尔比为 Cu : Zn : Al : Y : Mg = 50 : 25 : 22.5 : 2.5 : (0、1、2.5、10、25),分别标记为 CZAY、CZAYM₁、CZAYM_{2.5}、CZAYM₁₀、CZAYM₂₅。将各种金属硝酸盐以上述比例配制成一定浓度的混合硝酸盐溶液,NaOH 和 Na₂CO₃ 的混合溶液作为沉淀剂,在室温搅拌条件下同时滴加到 200 ml 去离子水中,调节滴加速度使 PH 保持在 10 左右,滴加完成后在 60 ℃ 条件下搅拌老化 15 h,过滤后用去离子水洗涤至中性。最后,将滤饼在 80 ℃ 下干燥过夜,在空气中 500 ℃ 下焙烧 4 h,待降温后,压片、破碎、过筛得到 40 ~ 60 目催化剂。

2.3 催化剂表征方法

X 射线衍射仪采用丹东方圆仪器有限公司 DX-2700 型,工作电压 40 KV,电流 30 mA,扫描速率 4° min⁻¹,扫描范围 10° ~ 80°。

通过 BET 来测试催化剂的比表面积、孔径和孔体积,利用美国麦克公司 ASAP2020H

D88 物理吸附仪测定。在吸附测试之前,样品在 300 ℃ 和 1.33 Pa (10 μmHg) 的真空环境下干燥 10 h,之后,以 N₂ 为吸附介质,在 77.15 K (液氮温度) 下测定。

利用 N₂O 吸附 (N₂O-adsorption) 来测定还原后催化剂中 Cu 的分散度和比表面积。采用日本 Microtrac BEL Cat II 程序升温化学吸附分析仪来完成测定。步骤如下:①将样品置于流速为 30 ml min⁻¹ 的 5%H₂/95%N₂ 气流下,以 300 ℃ 还原 2 h,此过程中消耗的 H₂ 量记为 a。②然后降温至 65 ℃ 并用 Ar 吹扫 30 min,再通入流速为 85 ml min⁻¹ 的 10%N₂O/90%N₂ 进行化学吸附 1 h,样品中的 Cu 与 N₂O 发生反应: N₂O + Cu → N₂ + Cu₂O,金属 Cu 完全被氧化为 Cu₂O。③用 N₂ 吹扫并冷却到室温,在 300 ℃ 下,采用脉冲纯 H₂ 将样品中的 Cu₂O 还原为 Cu,此步骤消耗的 H₂ 量记为 b。Cu 分散度 D_{Cu} 和比表面积 S_{Cu} 通过如下公式计算:

$$D_{Cu} = \left(\frac{2b}{a} \right) \times 100\% \quad (1)$$

$$n_{Cu} = 2b \text{ (mol)} \quad (2)$$

$$S_{Cu} = \frac{(n_{Cu} \times N)}{(1.4 \times 10^{19} \times W) \text{ (m}^2\text{g}^{-1})} \quad (3)$$

$$d_{Cu} = \frac{104}{D_{Cu}} \text{ (nm)} \quad (4)$$

式中: D_{Cu} 为还原后催化剂中 Cu 的分散度; n_{Cu} 为催化剂表面 Cu 的物质的量; S_{Cu} 为单位质量催化剂还原后暴露的 Cu 的表面积; W 为催化剂质量; N 为阿伏伽德罗常数 ($6.02 \times 10^{23} \text{ atoms mol}^{-1}$); d_{Cu} 为 Cu 的平均粒径。

催化剂的 H_2 -TPR、 H_2 -TPD 和 CO_2 -TPD 在浙江泛泰仪器有限公司生产的 FineSorb-3010C 上测定。程序升温还原 (H_2 -TPR) 在 U 型样品管中进行, 首先将样品在 150°C 流动的 Ar 中处理 1 h, 然后降至室温, 在 $10\%H_2/90\%Ar$ (体积比) 中以 5°C min^{-1} 的升温速率还原到 600°C , 采用 TCD 检测记录 H_2 信号变化情况。催化剂在测试 H_2 吸附性能 (H_2 -TPD) 之前, 先用流速为 30 ml min^{-1} 的 H_2 在 300°C 下还原 2 h, 随后在 Ar 流条件下降温至 50°C , 在 50°C 条件下进行 H_2 吸附 1 h, 采用高纯 Ar 吹扫 30 min, 待基线走平 60 min 后, 以 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 的升温速率升至 870°C , 用 TCD 检测器记录信号。 CO_2 -TPD 的测试过程与 H_2 -TPD 类似, 区别在于, 还原降温后, 1 h 吸附气体为 CO_2 。

XPS 表征在 Thermo Scientific K-Alpha 仪上进行, 辐射源 Al Ka ϕ 源, 测试能量 1486.8 eV, 用 C1s 峰 (284.8 eV) 对其他元素的结合能进行校准。测试之前, 现将样品使用 30 ml min^{-1} 的 H_2 在 300°C 下还原 2 h, 升温速率 5°C min^{-1} 。

2.4 催化剂评价

催化剂的评价在连续流高压固定床反应器中进行, 反应管内径为 10 mm。量取 1 ml 40~60 目催化剂, 用 40~60 目的石英砂 1:1 稀释, 装入反应器恒温段中, 然后在常压 300°C 下, 使用 H_2 还原 8 h。还原结束后, 待反应器降至室温, 切换成 H_2 和 CO_2 混合气 ($H_2:CO_2=3:1$ (体积比)) 进行反应, 反应温度为 250°C , 压力 3 MPa, 气体的时空速度为 $4000 \text{ ml ml}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。液相产物用冷阱收集, 反应气、尾气和液相产物均使用气相色谱进行分析, 每 24 h 收集 1 次液相产物。在该反应中, CO_2 转化率 (X_{CO_2}), CH_3OH 选择性 (S_{CH_3OH}), CO 选择性 (S_{CO}), CH_3OH 时空产率 (STY_{CH_3OH}) 和碳平衡通过如下公式计算:

$$X_{CO_2} (\%) = \frac{F_{in} \times y_{CO_2-in} - F_{out} \times y_{CO_2-out}}{F_{in} \times y_{CO_2-in}} \quad (5)$$

$$S_{CH_3OH} (\%) = \frac{W_{liquid} \times \frac{X_{CH_3OH}}{t \times M_{CH_3OH}}}{F_{in} \times y_{CO_2-in} - F_{out} \times y_{CO_2-out}} \quad (6)$$

$$S_{CO} (\%) = \frac{F_{out} \times y_{CO-out}}{F_{in} \times y_{CO_2-in} - F_{out} \times y_{CO_2-out}} \quad (7)$$

$$STY_{CH_3OH} = \frac{W_{liquid} \times X_{CH_3OH}}{t \times V_{cat}} \quad (8)$$

碳平衡 (%) =

$$\frac{F_{out} \times y_{CO_2-out} + F_{out} \times y_{CO-out} + W_{liquid} \times \frac{X_{CH_3OH}}{M_{CH_3OH}}}{F_{in} \times y_{CO_2-in}} \quad (9)$$

其中: F_{in} 为原料气的摩尔流量, mol h^{-1} ; F_{out} 为尾气的摩尔流量, mol h^{-1} ; y_{CO_2-in} 为原料气 CO_2 摩尔分数; y_{CO_2-out} 为尾气 CO_2 摩尔分数; W_{liquid} 为液相产物的质量, g; X_{CH_3OH} 为液相产物中甲醇的质量分数; t 为时间, h; M_{CH_3OH} 为甲醇的摩尔质量, g mol^{-1} ; y_{CO-out} 为尾气 CO 摩尔分数; V_{cat} 为催化剂体积, ml。

3 结果和讨论

3.1 催化剂的结构性质

图 1 为还原前各催化剂的 XRD 图谱, 从图中可以观察到各样品都呈现出明显的 CuO 晶体的衍射峰 ($2\theta=35.6^\circ, 38.8^\circ$), 随着 MgO 含量的增加, 在 $2\theta=42.9^\circ$ 和 62.3° 附近可以观察到逐渐变大的 MgO 晶体的衍射峰。此外, 没有观察到 Zn、Al 和 Y 的氧化物的衍射峰, 这可能与元素添加量低、分散均匀或由于焙烧温度较低 (500°C) 难以结晶, 使其处于无定型状态有关^[26]。图 2 为还原前各催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线为 IV 型曲线, 表明催化剂样品中存在介孔。表 1 中的 BET 比表面积数据表明: 与 CZAY 催化剂相比, 加入 Mg 元素之后, BET 比表面积均有所下降且出现了不规则变化。此外,

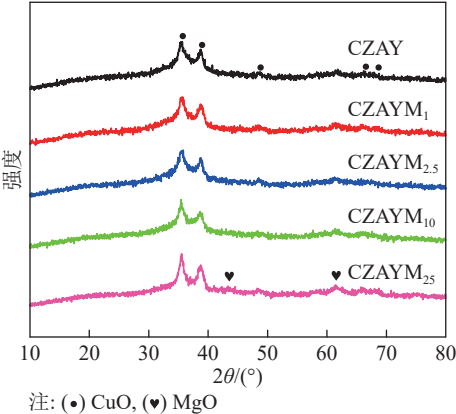


图 1 催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of the catalyst

Mg 的加入使平均孔径得到提升, CZAYM₁₀ 拥有最大的孔体积。表 1 中还原后各催化剂铜的分散度 D_{Cu} 数据表明: CZAYM₁、CZAYM_{2.5}、CZAYM₁₀、CZAYM₂₅ 与 CZAY 催化剂相比, 加入 Mg 元素之

后, 铜的分散度 D_{Cu} 均有所下降, 随着 Mg 含量的增加, 铜的分散度 D_{Cu} 先升高后降低, Mg 的加入还使得铜比表面积 S_{Cu} 减小, Cu 平均粒径 d_{Cu} 增大, 这可能是铜的团聚导致。

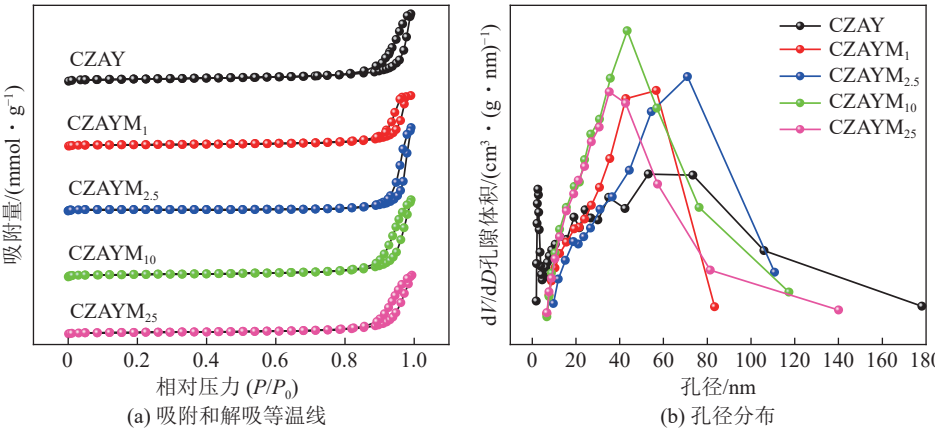


图 2 催化剂的 N₂ 吸附和解吸等温线及孔径分布
Fig. 2 N₂ adsorption and desorption isotherm of catalyst and pore size distribution

表 1 催化剂的物理化学性质

Table 1 Physical and chemical properties of catalysts						
催化剂	BET比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	BJH平均 孔径/(nm)	孔体积/ (cm ³ · g ⁻¹)	铜分散度D _{Cu} / %	铜比表面积S _{Cu} / (m ² · g ⁻¹)	Cu平均粒径 d _{Cu} /(nm)
CZAY	100.41	38.72	0.25	29.2	51.6	3.56
CZAYM ₁	68.76	40.01	0.23	10.3	17.2	10.10
CZAYM _{2.5}	64.22	58.14	0.20	12.3	20.1	8.46
CZAYM ₁₀	96.60	44.19	0.34	17.7	28.7	5.87
CZAYM ₂₅	74.78	40.85	0.30	17.6	25.8	5.91

注: 表征结果来自于N₂吸附/脱附和N₂O吸附

3.2 催化剂的还原性质

图 3 为各催化剂的 H₂-TPR 曲线, 从图中可以观察到 200 ~ 320 °C 一个宽泛的不对称的峰, 此峰可归因于铜的不同类型的氧化物被还原所导致^[27], 在 320 °C 之后没有还原峰出现, 说明在图 3 所示温度范围内没有其他的金属氧化物被还原。图中铜的氧化物还原峰可以被分为 α、β 和 γ 3 个峰, 对应于 3 个不同类型的 CuO 物种, α 峰属于催化剂表面高度分散的 CuO 物种, β 峰属于催化剂表面分散的 CuO 物种, γ 峰属于体相 CuO 物种^[28]。随着 Mg 含量的增加, 尤其明显的是 CZAYM₂₅ 的 α 峰面积减小, 说明过量 Mg 的加入导致形成的高度分散的 CuO 物种减少, 转而形成更多体相 CuO 物种, 不利于催化剂的还原。表 2 中, Mg 的添加使得催化剂 α 和 β 峰之和所占总峰面积减小, 由大到小依

次排序: CZAY>CZAYM₁₀>CZAYM₂₅>CZAYM_{2.5}>CZAYM₁, CZAY 催化剂拥有最高的占比 (85.7%), 这与通过 N₂O 化学吸附得到的铜分散度 D_{Cu} 结果相对应。

3.3 催化剂的 H₂-TPD 表征

图 4a 为各催化剂还原之后的 H₂-TPD 曲线。所有催化剂在一个较大的温度范围内都能观察到 H₂ 脱附曲线。图中的曲线可分为 2 种不同的脱附峰, 在 α 低温区 (100 ~ 300 °C) 的脱附峰为 Cu 金属表面处于弱吸附态的 H 原子的脱附, 在 β 和 γ 高温区 (300 ~ 850 °C) 的脱附峰为体相 Cu 颗粒或 ZnO 表面处于强吸附态的 H 原子的脱附^[29-31]。由于在反应温度范围内的氢脱附量更能反映出催化剂的活性, 因此对 250 °C 以下脱附曲线峰面积积分得到该温度段的 H₂ 脱附量, 如图 4b 所示, 大小顺序为

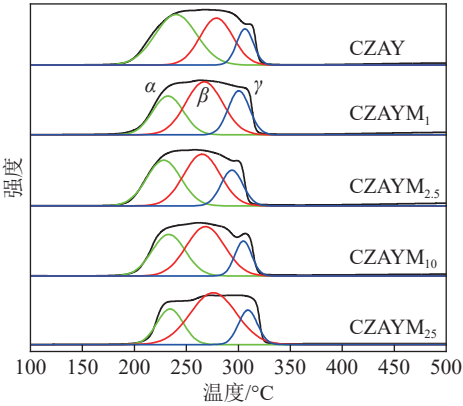
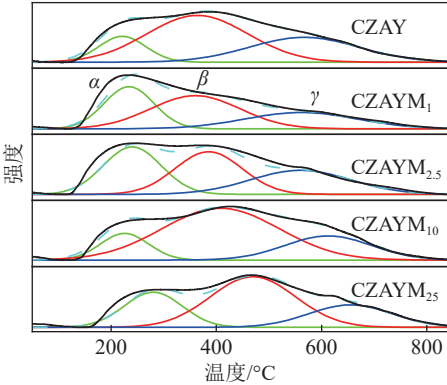
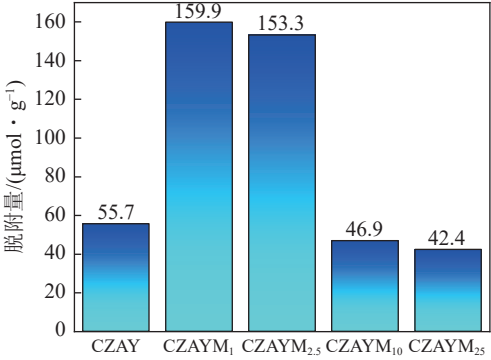


图 3 催化剂的 H₂-TPR 曲线
Fig. 3 H₂-TPR curve of catalyst

CZAYM₁>CZAYM_{2.5}>CZAY>CZAYM₁₀>CZAYM₂₅, 说明在反应温度条件下 CZAYM₁ 催化剂拥有最强



(a) 催化剂的H₂-TPD曲线



(b) 250 °C 以下H₂脱附量

图 4 催化剂的 H₂-TPD 表征
Fig. 4 Characterization of catalyst H₂-TPD

3.4 催化剂的 CO₂-TPD 表征

通过 CO₂-TPD 表征研究了催化剂的碱性位分布情况和 CO₂ 吸附能力。图 5 为各催化剂还原之后的 CO₂-TPD 曲线。曲线可以大致分为 3 个温度区域，在 50 ~ 200 °C 之间的 α 峰、200 ~ 400 °C 间的 β 峰及 400 ~ 850 °C 间的 γ₁、γ₂ 峰，分别代表弱碱性位、中等碱性位和强碱性位。弱碱性位来源于催化剂表面的 OH⁻¹ 基团^[32]，一般来讲，对催化剂的活性影响很小。中等碱性位来源于金属-氧离子对^[15]（例如：Zn-O），对催化剂的活性可能会有影响，强碱性位则来源于配位不饱和的 O²⁻离子，吸附的 CO₂ 难以脱附，不利于进行下一步的反应^[33]。通过对曲线进行积分，得到不同碱性位面积，将各碱性位占比列于表 3 中。可以看出，弱碱性位点占比很小，甚至可以忽略，这表明催化剂表面拥有很少的 OH⁻¹ 基团，随着 Mg 含量的增加中等碱性位占比先下降后升高，按如下顺序排列：CZAYM₁₀>

表 2 催化剂的还原峰中心及各个还原峰面积占总还原峰面积的比例

Table 2 The ratio of the reduction peak center and the area of each reduction peak to the total reduction peak area of the catalyst

样品	不同还原峰位置[温度/(°C)]			各峰占比/(%)		
	α峰	β峰	γ峰	α峰	β峰	γ峰
CZAY	240	279	306	49.4	36.3	14.3
CZAYM ₁	232	270	300	29.3	47.8	22.9
CZAYM ₅	228	265	293	37.1	44.5	18.4
CZAYM ₁₀	233	274	304	35.8	49.0	15.2
CZAYM ₂₅	234	276	306	23.5	60.2	16.3

的 H₂ 活化能力，其次为 CZAYM_{2.5} 催化剂，研究表明，H₂ 的脱附可以促进 CO₂ 的转化。

CZAYM_{2.5}>CZAY>CZAYM₁>CZAYM₂₅，这与甲醇选择性相对应。

为了更准确的考察在反应温度条件下各催化剂的 CO₂ 吸脱附能力，在 250 °C 以下对脱附曲线面积进行积分，得到各催化剂的 CO₂ 脱附量，如图 5b 所示，说明在反应温度条件下 CZAYM_{2.5} 催化剂拥有最强的 CO₂ 吸脱附能力，有利于氢化反应的进行。

3.5 催化剂的 XPS 表征

用 XPS 考察了还原后催化剂元素的价态。图 6 为各催化剂的 Cu 2p 光谱和 Cu LMM 俄歇电子光谱。从图 6a 可以明显观察到在 932.08 eV 附近的 Cu 2p_{3/2} 峰和 951.93 eV 附近的 Cu 2p_{1/2} 峰，说明催化剂表面同时含有 Cu⁰ 和 Cu⁺^[34]。为了进一步确定 Cu 的价态，测试了 Cu LMM 俄歇电子光谱，如图 6b 所示，911 eV、917 eV 和 922 eV 附近的峰分别属于 Cu⁺⁺、Cu⁺和 Cu⁰^[35, 36]。对光谱进行拟合，峰位置及原子占比列于表 4 中。目前，在 CO₂ 加氢制甲醇反

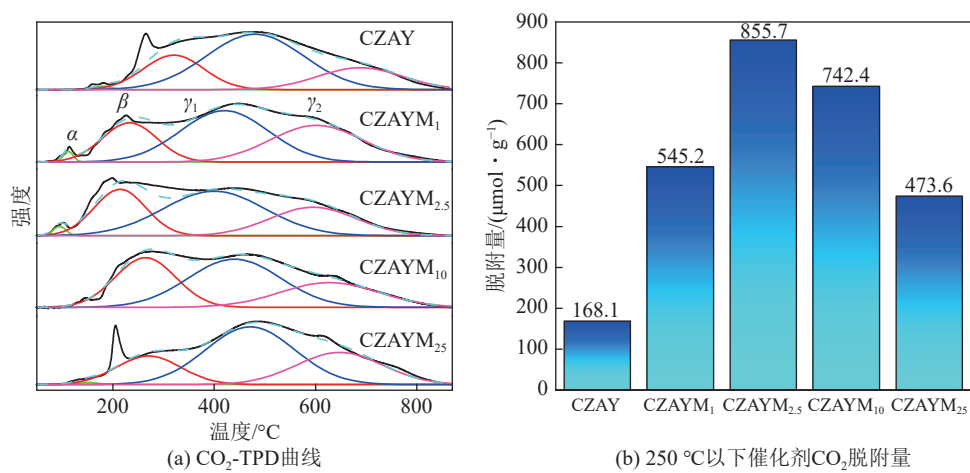


图 5 催化剂的 CO₂-TPD 表征
Fig. 5 CO₂-TPD characterization of catalysts

表 3 催化剂的碱性位占比

催化剂	碱性位占比/(%)		
	α	β	$\gamma_1+\gamma_2$
CZAY	0.59	22.16	77.25
CZAYM ₁	1.07	21.09	77.84
CZAYM _{2.5}	0.83	25.19	69.58
CZAYM ₁₀	-	30.41	69.59
CZAYM ₂₅	0.47	18.86	80.67

应中，研究者对于催化剂表面 Cu²⁺、Cu⁺和 Cu⁰ 的催化作用还没有达成一致，一般认为，Cu⁰ 负责 H₂ 的活化或解离，Cu⁺可以促进 CO*和 CH₃O*生成甲醇^[37]，而 ZHAN^[38] 等人认为 Cu⁺有助于 CO₂ 向 CO 转化，此外，Cu²⁺有利于甲醇的生成。

图 7 为 Zn 2p、Al 2p、Y 3d、Mg 1s 的 XPS 图谱，可以观察到 1 021.88 eV 附近的 Zn 2p_{3/2} 峰和

1 044.93 eV 附近的 Zn 2p_{1/2} 峰^[39]，证明 Zn 元素以 Zn²⁺形式存在；Mg 1s 光谱在 1 303.98 eV 附近出现的峰值，证明 Mg 元素以 Mg²⁺形式存在；在 158.13 eV 附近的 Y 3d_{5/2} 峰和 160 eV 附近的 Y 3d_{3/2} 峰，证明 Y 元素以 Y³⁺形式存在；在 74.51 eV 附近的 Al 2p 峰，证明 Al 元素以 Al³⁺形式存在。催化剂中 Cu、Zn、Mg 元素的结合能列于表 5 中。随着催化剂 Mg 元素含量的增加，Mg 的峰向结合能小的位置移动，Cu 的峰向结合能大的位置移动、Zn 的峰向结合能小的位置移动，结合能的变化表明元素之间存在电子转移，这可能对反应物、中间体和产物的吸附能力产生影响。

图 8 为催化剂的 O1s 光谱。通过拟合催化剂 O1s 光谱，可以分析得到 3 种氧物种，分别为 530 eV 附近的晶格氧（O_α）、531.7 eV 附近的化学吸附氧（O_β）和 532.7 eV 附近的羟基氧（O_γ）^[40]。通常来讲，O_β 和 O_γ 都与缺陷氧有关，缺陷氧是金属氧化

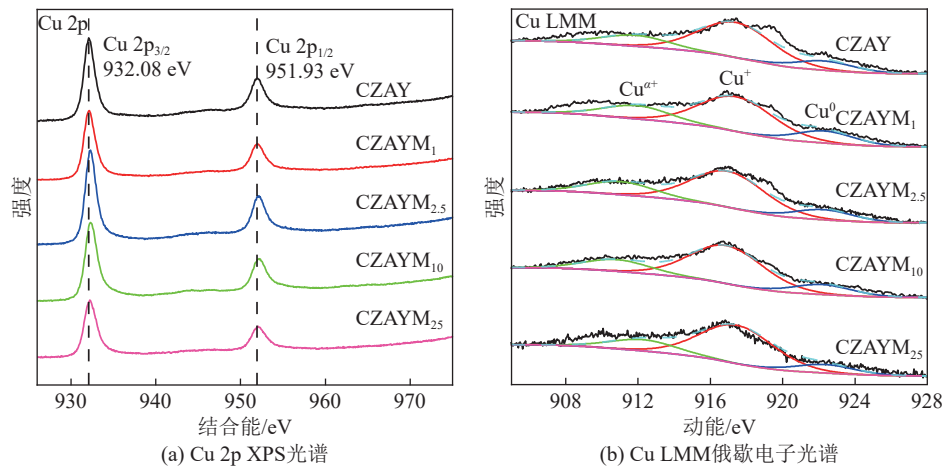


图 6 催化剂的 Cu 2p XPS 光谱和 Cu LMM 俄歇电子光谱
Fig. 6 Cu 2p XPS spectra and Cu LMM Auger electron spectra of catalysts

表 4 催化剂的 Cu LMM 俄歇电子光谱数据

Table 4 Cu LMM Auger electron spectral data of catalyst

催化剂	Kinetic Energy/(eV)			$\text{Cu}^{\alpha+}+\text{Cu}^0/(\text{Cu}^{\alpha+}+\text{Cu}^++\text{Cu}^0)$ 占比/%
	$\text{Cu}^{\alpha+}$	Cu^+	Cu^0	
CZAY	911.84	917.41	922.32	32.90
CZAYM ₁	911.91	917.45	922.34	38.20
CZAYM _{2.5}	911.03	916.99	922.27	35.60
CZAYM ₁₀	910.83	916.91	922.20	32.60
CZAYM ₂₅	912.28	917.46	922.35	30.60

物催化剂上影响 CO₂ 吸附活化的关键因素^[41]，更有助于稳定反应中间体^[42]。与 CZAY 催化剂相比，适当量 Mg 的加入，有助于缺陷氧的生成。随着 Mg 加入量的增加，O_β 与 O_γ 之和占比先增大后减小，大小排序为 CZAYM₁₀>CZAYM_{2.5}>CZAY>CZAYM₁>CZAYM₂₅，与甲醇选择性相对应。

4 催化性能

不同催化剂对 CO₂ 加氢制甲醇的催化性能列于表 7。其中：① CZAYM₁ 催化剂的 CO₂ 转化率最

高，这与 250 ℃ 以下有最高的 H₂ 解吸量有关，H₂ 的解离和解吸促进了 CO₂ 转化^[43]，另外，最高的 $\text{Cu}^{\alpha+}+\text{Cu}^0/(\text{Cu}^{\alpha+}+\text{Cu}^++\text{Cu}^0)$ 占比也是其拥有最高 CO₂ 转化率的原因；② CZAYM₁₀ 催化剂有较高的 BET 比表面积和最大的孔体积，250 ℃ 以下较高的 CO₂ 脱附量，最大的中等碱性占比和 (O_β+O_γ)/(O_α+O_β+O_γ) 占比，这些因素可能是造成其拥有最高甲醇选择性的原因，而 250 ℃ 以下 H₂ 解析量较少导致 CO₂ 转化率较低；③ CZAYM_{2.5} 催化剂在 250 ℃ 以下有较高的 H₂ 解析量和较大的 $\text{Cu}^{\alpha+}+\text{Cu}^0/(\text{Cu}^{\alpha+}+\text{Cu}^++\text{Cu}^0)$ 占比使其有较高的 CO₂ 转化率，较大的中等碱性位占比和较高的 (O_β+O_γ)/(O_α+O_β+O_γ) 占比使其有较高的甲醇选择性，CO₂ 转化率和甲醇选择性存在“跷跷板”问题，此消彼长，两者无法同时兼顾，这也使得 CZAYM_{2.5} 催化剂在不具备最高 CO₂ 转化率和最高甲醇选择性的情形下具有最高的甲醇时空产率。各催化剂的碳平衡均达到 98.00% 以上。

与笔者的其他 Cu 基催化剂相比 (表 8)，笔者的催化剂在 CO₂ 转化率和甲醇选择性两方面都表现出优秀的性能。

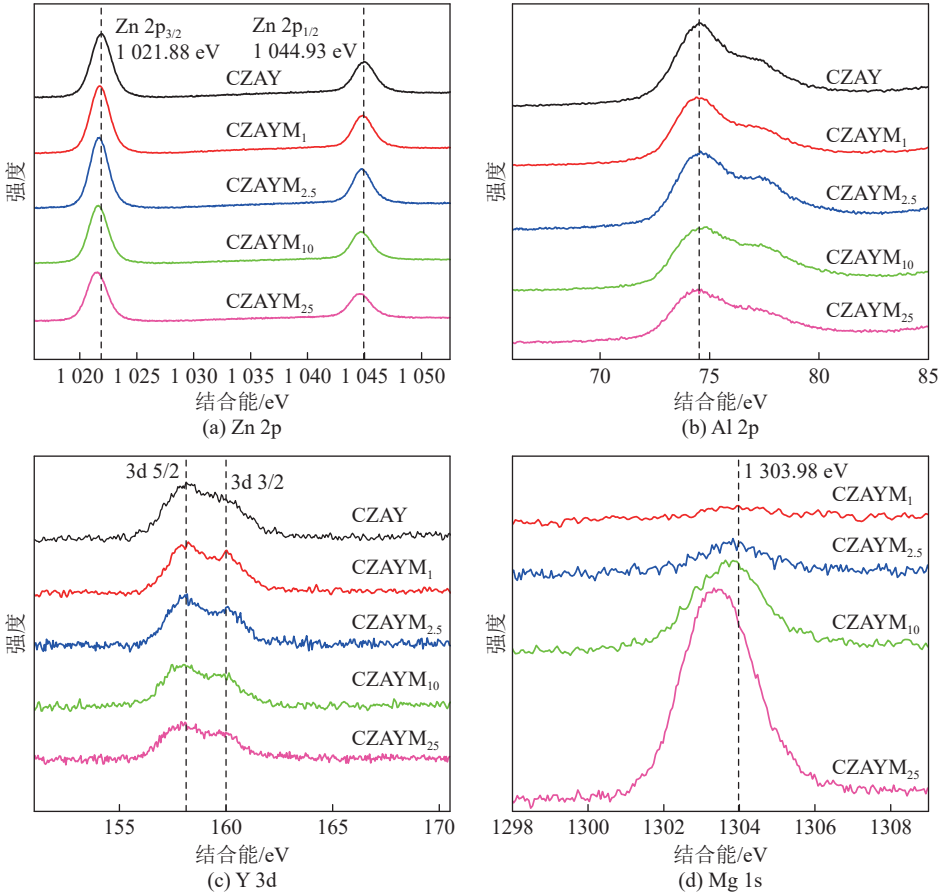


图 7 催化剂的 XPS 光谱

Fig. 7 XPS spectra of the catalyst

表 5 催化剂中 Cu、Zn、Mg 的结合能

Table 5	Binding energy of Cu、Zn and Mg in catalyst				
	结合能/(eV)				
催化剂	Cu 2p _{3/2}	Cu 2p _{1/2}	Zn 2p _{3/2}	Zn 2p _{1/2}	Mg 1s
CZAY	932.08	951.93	1 021.88	1 044.93	-
CZAYM ₁	932.13	951.98	1 021.73	1 044.83	1 303.98
CZAYM _{2.5}	932.28	951.98	1 021.73	1 044.73	1 303.83
CZAYM ₁₀	932.28	952.18	1 021.63	1 044.63	1 303.63
CZAYM ₂₅	932.23	952.08	1 021.58	1 044.53	1 303.33

表 6 催化剂 O1s 三种氧物种结合能及氧缺陷位占比

Table 6 Binding energy of three oxygen species and oxygen defect site proportion of O1s				
催化剂	结合能/(eV)			氧缺陷占比/%
	O _α	O _β	O _γ	(O _β +O _γ)/(O _α +O _β +O _γ)
CZAY	530.09	531.15	532.22	73.83
CZAYM ₁	530.20	531.23	532.33	68.16
CZAYM _{2.5}	530.00	531.08	532.17	75.00
CZAYM ₁₀	529.88	530.95	532.05	77.28
CZAYM ₂₅	530.25	531.66	532.45	54.75

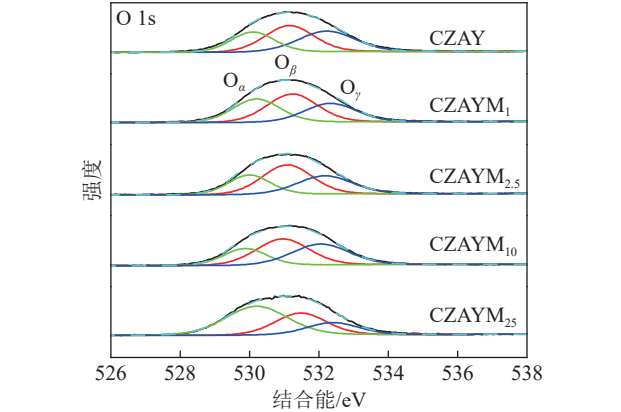


图 8 催化剂的 O1s 光谱

Fig. 8 O1s spectrum of catalyst

表 7 催化剂的催化性能

Table 7	Catalytic performance				
	CO ₂ 转化	选择性/(C-mol%)		甲醇时空产率	碳平衡/(%)
催化剂 (1ml)	率/(%)	CH ₃ OH	CO	/(g g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	
CZAY	18.01	46.18	53.82	0.141 5	99.61
CZAYM ₁	19.41	45.77	54.23	0.140 1	99.41
CZAYM _{2.5}	18.95	51.49	48.51	0.154 9	99.32
CZAYM ₁₀	15.89	52.45	47.55	0.133 9	99.45
CZAYM ₂₅	14.77	44.75	55.25	0.101 3	98.69

反应条件: T=250 ℃, P=3.0 MPa, GHSV=4 000 ml ml_{cat}⁻¹ h⁻¹, H₂:CO₂=3:1 (摩尔比)。

表 8 不同催化剂性能对比

Table 8 Comparison of performance of different catalysts						
催化剂	反应 温度 /(℃)	反应 压力 /(MPa)	GHSV	CO ₂ 转 化率 P:10%/ (%)	甲醇 选择 性/(%)	文献
CuZnZr	240	3	2 400 ml g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	18.20	41.60	[10]
CuZnZrCr	240	3	2 400 ml g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	18.10	40.00	[10]
CuZnZrMo	240	3	2 400 ml g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	19.00	46.70	[10]
CuZnZrW	240	3	2 400 ml g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	19.40	47.80	[10]
LaSrCu	300	3	10000ml g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	8.60	49.00	[16]
CuZn	240	3	2 400 ml g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	16.10	36.50	[22]
CuZnTi	240	3	2 400 ml g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	16.40	38.80	[22]
CuZnZr	240	3	2 400 ml g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	17.00	41.50	[22]
CuZnTiZr	240	3	2 400 ml g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	17.40	43.80	[22]
CuZnZrMg	220	3	18 000 ml g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	7.30	71.80	[25]
CuMnZr-CP	250	5	2 867 ml ml _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	16.60	42.70	[33]
CuMnLaZr-CP	250	5	2 867 ml ml _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	15.10	44.80	[33]
CuMnNiZr	240	5	4 000 ml ml _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	14.60	57.80	[36]
LaCuZn	250	5	1 800 ml g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	6.40	57.90	[38]
LaCeCuZn	250	5	1 800 ml g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	8.10	63.30	[38]
LaMgCuZn	250	5	1 800 ml g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	9.10	65.20	[38]
LaZrCuZn	250	5	1 800 ml g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	12.60	52.50	[38]
LaYCuZn	250	5	1 800 ml g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	5.00	59.60	[38]
CZAYM _{2.5}	250	3	4 000 ml ml _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	18.95	51.49	本工 作
CZAYM _{2.5}	250	5	4 000 ml ml _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	22.00	63.00	本工 作

根据文献报道,GAO^[15]等认为 CO₂ 转化率与 Cu 的分散度相关,甲醇选择性与强碱性位点 (γ) 占比相关;WANG^[33]等的研究表明 CO₂ 转化率与暴露 Cu 的表面积相关,甲醇选择性与中强碱性位点 (β) 占比相关;ZHAN^[35]等认为 CO₂ 转化率与反应温度以下单位表面积 H₂ 解析量相关,甲醇选择性与弱碱性位点 (α) 的强度相关,而在 ZHAN 的其他研究工作中,CO₂ 转化率与催化剂中 Cu 俄歇光谱分析结果中 Cu^{α+}+Cu⁰/(Cu^{α+}+Cu⁺+Cu⁰) 比例呈现相同的变化趋势^[44],CH₃OH 选择性与中等碱性位点占比有密切联系^[45];ZHANG^[36]等的研究结果同样显示 CO₂ 转化率与 Cu^{α+}和 Cu⁰ 的占比相关,但甲醇选择

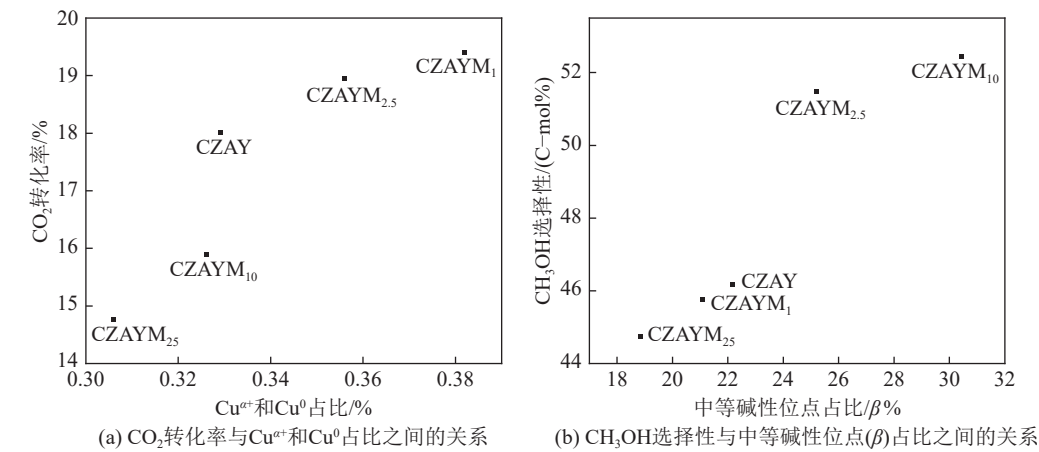


图 9 催化剂的相关关系

Fig. 9 The correlation of catalysts

性与中强碱性位点 (β) 和强碱性位点 (γ) 的数量相关。

在本研究工作中, 根据我们的分析, $\text{Cu}^{+} + \text{Cu}^0 / (\text{Cu}^{+} + \text{Cu}^+ + \text{Cu}^0)$ 值与 CO_2 转化率 (图 9a)、 CH_3OH 选择性 with 中等碱性位点占比 (图 9b) 存在相关关系。

将催化活性 (甲醇时空产率) 最好的催化剂 CZAYM_{2.5} 在 $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=5.0\text{ MPa}$, $\text{GHSV}=$

$4\,000\text{ ml ml}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2 : \text{CO}_2=3 : 1$ (摩尔比) 条件下进行稳定性测试。结果表明, 在长达 720 h 的测试中 (图 10), CO_2 转化率保持在 22.00% 左右, CH_3OH 选择性保持在 63.00% 左右, CH_3OH 时空产率保持在 $0.210\,0\text{ g g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$ 左右, 催化剂表现出优秀的使用寿命。

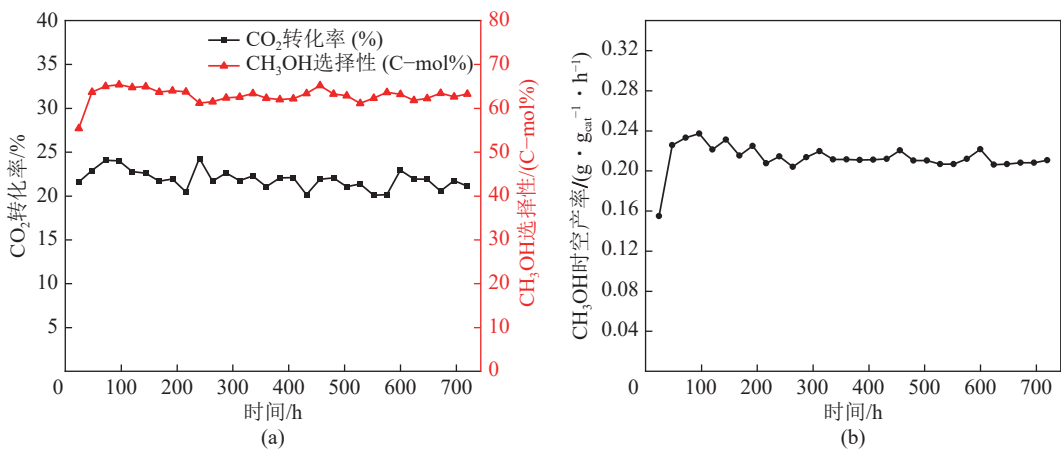


图 10 CZAYM_{2.5} 催化剂稳定实验测试结果

Fig. 10 Stability test results of CZAYM_{2.5} catalyst

5 结 论

本研究采用共沉淀法制备了不同 Mg 含量的 CuZnAlYMg 催化剂, 并应用于 CO_2 加氢制甲醇反应。表征表明 Mg 的加入改变了 Cu 与其他金属氧化物之间的相互作用, Mg 的添加构筑了合适的碱性位点, 增强了催化剂在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的 CO_2 吸附能力, 提升了催化剂的 CO_2 转化率和甲醇选择性。此外, CO_2 转化率与 $(\text{Cu}^{+} + \text{Cu}^0)$ 占比之间存在相关关系, CH_3OH 选择性 with 中等碱性位点 (β) 占比之间存在相关关系。其中 CZAYM_{2.5} 催化剂表现出最佳

的催化性能和良好的稳定性, 在 $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=3.0\text{ MPa}$, $\text{GHSV}=4\,000\text{ ml ml}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$, 反应气 $\text{H}_2 : \text{CO}_2=3 : 1$ (摩尔比) 条件下, CO_2 转化率、甲醇选择性和甲醇时空产率分别达到了 18.95%、51.49% 和 $0.154\,9\text{ g g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$; 在提高反应压力 $P=5.0\text{ MPa}$ 条件下进行稳定性实验, CO_2 转化率、甲醇选择性和甲醇时空产率分别保持在 22.00%、63.00% 和 $0.210\,0\text{ g g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$, 寿命在 720 h 以上。

参考文献 (References) :

[1] ZHOU Z X, WANG Y C, BAO Y J, et al. Nickel-modified In_2O_3

- with inherent oxygen vacancies for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Science China Chemistry*, 2024, 67(5): 1715–1728.
- [2] QI S C, LIU X Y, ZHU R R, et al. Causation of catalytic activity of Cu-ZnO for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 20, 430: 132784.
- [3] MAKSIMOV P, LAARI A, RUUSKANEN V, et al. Methanol synthesis through sorption enhanced carbon dioxide hydrogenation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129290.
- [4] CHEULA R, TRAN T A M Q, ANDERSEN M. Unraveling the effect of dopants in zirconia-based catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(17): 13126–13135.
- [5] MUREDDU M, FERRARA F, PETTINAU A. Highly efficient CuO/ZnO/ZrO₂@SBA-15 nanocatalysts for methanol synthesis from the catalytic hydrogenation of CO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 258: 117941.
- [6] ZHU Y C, MA H F, QIAN W X, et al. Co- and Ni-promoted indium oxide for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2024, 14(13): 3771–378.
- [7] SAN X G, LI X D, ZHANG L, et al. Highly dispersed active sites and strong metal-support interaction for boosting CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 187: 320–331.
- [8] ZHONG J W, YANG X F, WU Z L, et al. State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(5): 1385–141.
- [9] BAN H Y, LI C M, ASAMI K, et al. Influence of rare-earth elements (La, Ce, Nd and Pr) on the performance of Cu/Zn/Zr catalyst for CH₃OH synthesis from CO₂[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 54: 50–54.
- [10] WANG G, MAO D S, GUO X M, et al. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over CuO-ZnO-ZrO₂-MxO_y catalysts (M=Cr, Mo and W)[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(8): 4197–4207.
- [11] QIN L L, GAO Y F, HAN C Y, et al. Enhancing CO₂ hydrogenation to methanol via the synergistic effect of MoS₂ interlayer spacing and sulfur vacancies[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(31): 20107–20114.
- [12] LIU L, CANNIZZARO F, KAYCHOUHI A, et al. Cr as a promoter for the In₂O₃-catalyzed hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 494: 153204.
- [13] YANG Y X, WU L L, YAO B Q, et al. Gallium cluster-promoted In₂O₃ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(18): 13958–1397.
- [14] CHEN Y M, WANG C, LIU Y, et al. The Pd/ZrO₂ catalyst inversely loaded with various metal oxides for methanol synthesis from carbon dioxide[J]. *Journal of Catalysis*, 2024, 434: 115527.
- [15] 自助核对.
GAO P, LI F, ZHAO N, et al. Influence of modifier (Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 201, 468: 442–45.
- [16] POERJOTO A J, ASHOK J, DEWANGAN N, et al. The role of lattice oxygen in CO₂ hydrogenation to methanol over La_{1-x}Sr_x-CuO catalysts[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 47: 101498.
- [17] KOH M K, KHAVARIAN M, CHAI S P, et al. The morphological impact of siliceous porous carriers on copper-catalysts for selective direct CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(19): 9334–934.
- [18] TOYIR J, DE LA PISCINA P R, FIERRO J L G, et al. Highly effective conversion of CO₂ to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: Influence of support and promoter[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 29(3): 207–215.
- [19] LI M M, CHEN C P, AYVALI T, et al. CO₂ hydrogenation to methanol over catalysts derived from single cationic layer CuZnGa LDH precursors[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(5): 4390–4401.
- [20] CHEN P J, ZHAO G F, LIU Y, et al. Monolithic Ni₃Ga₃/SiO₂/Al₂O₃/Al-fiber catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol at ambient pressure[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 562: 234–240.
- [21] VARVOUTIS G, KARAKOULIA S A, LYKAKI M, et al. Support-induced modifications on the CO₂ hydrogenation performance of Ni/CeO₂: The effect of ZnO doping on CeO₂ nanorods[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 20, 61: 102057.
- [22] XIAO J, MAO D S, GUO X M, et al. Effect of TiO₂, ZrO₂ and TiO₂-ZrO₂ on the performance of CuO-ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 338: 146–15.
- [23] THANH H T, LE O K, CHIHAIA V, et al. Carbon dioxide conversion to methanol on a PdCo bimetallic catalyst[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, 26(5): 3963–397.
- [24] LAWES N, AGGETT K J, SMITH L R, et al. Zn loading effects on the selectivity of PdZn catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Catalysis Letters*, 2024, 154(4): 1603–1610.
- [25] HE Q, LI Z F, LI D, et al. Mg enhanced the performance of Cu/ZnO/ZrO₂ for CO₂ hydrogenation to methanol and the mechanism investigation[J]. *Molecular Catalysis*, 2024, 558: 114008.
- [26] VENUGOPAL A, PALGUNADI J, DEOG J K, et al. Dimethyl ether synthesis on the admixed catalysts of Cu-Zn-Al-M (M=Ga, La, Y, Zr) and γ-Al₂O₃: The role of modifier[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, 302(1-2): 20–27.
- [27] GAO P, LI F, ZHAN H J, et al. Influence of Zr on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Journal of Catalysis*, 201, 298: 51–60.
- [28] GUO X M, MAO D S, LU G Z, et al. Glycine-nitrate combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 271(2): 178–185.
- [29] GUO X M, MAO D S, LU G Z, et al. The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO₂ for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 345(1-2): 60–68.
- [30] ARENA F, ITALIANO G, BARBERA K, et al. Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the CO₂ hydrogenation to CH₃OH[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 350(1): 16–.

[31] GAO P, ZHONG L S, ZHANG L N, et al. Yttrium oxide modified Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts *via* hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(9): 4365–4377.

[32] ZUO J Y, NA W, ZHANG P Y, et al. Enhanced activity of Ce_xZr_{1-x}O₂ solid solutions supported Cu-based catalysts for hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *Molecular Catalysis*, 20, 526: 112357.

[33] WANG S Q, YANG J H, WANG S W, et al. Effect of preparation method on the performance of Cu–Mn–(La)–Zr catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *ChemCatChem*, 20, 14(23): e202200957.

[34] GHODSELAHI T, VESAGHI M A, SHAFIEKHANI A, et al. XPS study of the Cu@Cu₂O core-shell nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255(5): 2730–2734.

[35] ZHAN H J, LI F, GAO P, et al. Influence of element doping on La–Mn–Cu–O based perovskite precursors for methanol synthesis from CO₂/H₂[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(90): 48888–48896.

[36] ZHANG H B, YANG J H, WANG S W, et al. Effect of Ni content on Cu–Mn/ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2024, 14(8): 2153–2165.

[37] CHANG X, HAN X Y, PAN Y T, et al. Insight into the role of Cu–ZrO₂ interaction in methanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 20, 61(20): 6872–6888.

[38] ZHAN H J, LI F, GAO P, et al. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over La–M–Cu–Zn–O (M = Y, Ce, Mg, Zr) catalysts derived from perovskite-type precursors[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 251: 113–121.

[39] 自助核对.
SHA F, TANG S, TANG C, et al. The role of surface hydroxyls on ZnZrO_x solid solution catalyst in CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Science Direct*, 45: 162–17.

[40] LEE K, ANJUM U, ARAÚJO T P, et al. Atomic Pd-promoted ZnZrO_x solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 20, 304: 120994.

[41] CAO A, WANG Z B, LI H, et al. Relations between surface oxygen vacancies and activity of methanol formation from CO₂ hydrogenation over In₂O₃ surfaces[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(3): 1780–1786.

[42] SUN K H, FAN Z G, YE J Y, et al. Hydrogenation of CO₂ to methanol over In₂O₃ catalyst[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2015, 12: 1–6.

[43] WANG S W, YANG J H, ZHOU H L, et al. Performance of Cu–Mn–Zn/ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation: The effect of Zn content[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2024, 52(3): 293–30.

[44] ZHAN H J, LI F, XIN C L, et al. Performance of the La–Mn–Zn–Cu–O based perovskite precursors for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *Catalysis Letters*, 2015, 145(5): 1177–1185.

[45] ZHAN H J, SHI X Y, TANG B, et al. The performance of Cu/Zn/Zr catalysts of different Zr/(Cu⁺Zn) ratio for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Catalysis Communications*, 2021, 149: 106264.