

研究论文

CO₂加氢制甲醇催化剂与项目进展

叶知远¹, 饶娜^{1,2}, 夏菡佑¹, 刘硕³, 梁希^{1,4}

(1. 广东南方碳捕集与封存产业中心, 广东 广州 510440; 2. 江西省科学院能源研究所, 江西 南昌 330096;

3. 宁夏回族自治区电力设计院有限公司, 宁夏 城市 7500113; 4. 伦敦大学学院, 英国伦敦 WC1E 6BT)

摘要: 甲醇是重要的有机化工原料和优质燃料。在气候危机、能源危机背景下, 发展甲醇经济利于实现化工、能源和交通运输行业绿色低碳转型, 保障能源供应安全。系统地介绍了两步法、一步法CO₂加氢制甲醇工艺路线, 分析、归纳和梳理了铜基、铟基、固溶体与贵金属催化剂性能表现。由数据可知4类催化剂反应条件集中分布在200~300℃, 1.5~5.0 MPa。铜基催化剂是目前研究和应用最广的催化剂, 其CO₂转化率和甲醇选择性中位数分别为13.6和69.2。与铜基催化剂相比, 铟基催化剂和固溶体催化剂CO₂转化率和甲醇选择性与铜基催化相当, 但稳定性更优。而贵金属催化剂CO₂转化率(最佳值66, 最小值0.6)和甲醇选择性(最佳值100, 最小值11)极值差别大且少见稳定性相关的数据。固溶体催化剂在工业条件表现出优异的催化性能和稳定性, 可能成为未来规模化应用的催化剂种类之一。此外, 梳理了国内和国际现有CO₂加氢制甲醇的项目与技术路线。目前国内外二氧化碳加氢制甲醇项目数量不断增多, 其中部分已建成投产, 甲醇生产能力从4 000 t/a到200 000 t/a不等。目前这些项目甲醇生产碳源主要来自工业排放源CO₂捕集装置, 而氢气主要通过电解水获取。碳中和目标下, CO₂加氢制甲醇技术的重要性愈发显著, 建议从CO₂加氢制甲醇催化剂技术研发和项目产业化应用方面加大支持力度。

关键词: CCUS、甲醇、碳利用、催化剂、二氧化碳

中图分类号: TQ223.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2024)08-0150-12

Advances in catalysts and project progress for CO₂ hydrogenation to methanol

YE Zhiyuan¹, RAO Na^{1,2}, XIA Changyou¹, LIU Shuo³, LIANG Xi^{1,4}

(1. Guangdong CCUS Centre, Guangzhou 510440, China; 2. Institute of Energy Research, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330096, China;

3. Ningxia Electric Power Design Institute, Ningxia 7500113, China; 4. University College London, London WC1E 6BT, United Kingdom)

Abstract: Methanol is a crucial organic raw material and fuel, particularly in the context of the climate and energy crisis. Developing a methanol economy is crucial to promoting a green, low-carbon transformation of the chemical, energy, and transportation sectors while ensuring a secure energy supply. A comprehensive overview of the CO₂ hydrogenation process routes to methanol was offered, including an analysis and summary of the performance of copper-based, indium-based, solid solution, and noble metal catalysts. The data show that the reaction conditions of all four types of catalysts are concentrated at 200–300 °C and 1.5–5.0 MPa. While copper-based catalysts were the most widely studied and applied, with a median CO₂ conversion and methanol selectivity of 13.6 and 69.2, respectively, indium-based catalysts and solid solution catalysts have comparable CO₂ conversion and methanol selectivity but exhibit better stability. The extreme values of CO₂ conversion and methanol selectivity for noble metal catalysts vary significantly, with limited data related to stability. Solid solution catalysts demonstrate exceptional catalytic performance and stability under industrial conditions, making them a promising catalyst type for large-scale application in the future. Furthermore, this paper provides an overview of existing CO₂ hydrogenation to methanol projects and technical routes both domestically and abroad. The number of carbon dioxide hydrogenation to methanol projects is increasing, with production capacities ranging from 4 000 t/a to 200 000 t/a. Industrial emission source CO₂ capture devices as the carbon source and

收稿日期: 2023-03-01; 责任编辑: 戴春雷 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.23030103

基金项目: 基金资助项目()

作者简介: 叶知远(2000—), 男, 湖北监利人, 职称, 学历。E-mail: yezhiyuan@gdcus.org

通讯作者: 夏菡佑(1990—), 男, 浙江温州人, 职称, 学历。E-mail: Changyou.Xia@gdcus.org

引用格式: 叶知远, 饶娜, 夏菡佑, 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.



移动阅读

electrolytic water as the primary source of hydrogen were primarily relied on. As the goal of carbon neutralization becomes increasingly critical, the CO₂ hydrogenation to methanol technology becomes even more vital. Therefore, it is recommended that the research and development of CO₂ hydrogenation to methanol catalyst technology receive greater support, as well as the industrial application of the project.

Key words: CCUS; methanol; carbon utilization; catalyst; CO₂

0 引言

近百年来,在人类活动导致 CO₂ 等温室气体排放增加和自然因素的共同影响下,世界经历着以全球变暖、极端天气气候事件增多为特征的气候变化^[1]。为实现碳中和目标,我国积极支持二氧化碳捕集利用与封存(CCUS)技术的创新与应用。《“十四五”规划和 2035 年远景目标纲要》明确提出,将推动实施二氧化碳捕集利用与封存等环境保护工程;《中共中央国务院关于完整准确全面贯彻新发展理念做好碳达峰碳中和工作的意见》提出,将推进规模化碳捕集利用与封存技术研发、示范和产业化应用,加大对碳捕集利用与封存等项目的支持力度。因此 CCUS 已成为我国实现碳中和目标的重要技术路径。

为解决现阶段 CCUS 技术成本高、经济效益不足的问题,CCUS 技术体系中二氧化碳资源化、高值化利用近年来受高度关注。其中,二氧化碳合成甲醇是市场潜力最大、关注度最高碳利用途径之一。甲醇是重要的工业基础原料,在化工和医药行业应用广,也是一类清洁液体燃料,甲醇船舶、甲醇汽车正在加速发展。据国际可再生能源署(IRENA)统计,2019 年全球甲醇的市场需求量约 9 800 万 t,主要由煤、天然气等化石燃料生产,甲醇生产每年产生约 3 亿 t 碳排放^[2]。因此利用 CO₂ 加氢制甲醇替代化石燃料生产甲醇对工业和交通运输行业脱碳有重

要意义。

在政策层面,我国对绿色甲醇技术的研发和应用给予了重点支持。2019 年,工信部等八部委联合印发《关于在部分地区开展甲醇汽车应用的指导意见》指出,坚持因地制宜、积极稳妥、安全可控,在有应用条件的地区发展甲醇汽车,保持我国甲醇汽车及相关产业在产品、技术及专用装备领域的国际领先地位。2021 年 11 月,工信部发布《“十四五”工业绿色发展规划》,将“二氧化碳耦合制甲醇”列入“绿色低碳技术推广应用工程”,并首次提出促进甲醇汽车等替代燃料汽车推广。此外,中国船级社在 2022 年发布了《船舶应用甲醇乙醇燃料指南》,为甲醇作为航运燃料制定了技术标准。

近年来,在碳中和目标推动下,全球 CO₂ 加氢制甲醇技术加速发展,生产工艺持续优化,新型高效催化剂层出不穷,新项目不断落地。笔者系统地介绍了 CO₂ 加氢制甲醇工艺路线,分析、归纳和梳理各类型 CO₂ 加氢制甲醇催化剂性能表现,整理全球 CO₂ 加氢制甲醇项目最新进展,展望未来 CO₂ 加氢制甲醇发展趋势,为推动 CO₂ 加氢制甲醇技术研发、技术示范提供有益借鉴。

1 CO₂加氢制甲醇技术工艺简介

国际可再生能源机构(IRENA)对不同工艺路线生产甲醇的碳排放强度进行分类(图 1)。甲醇生

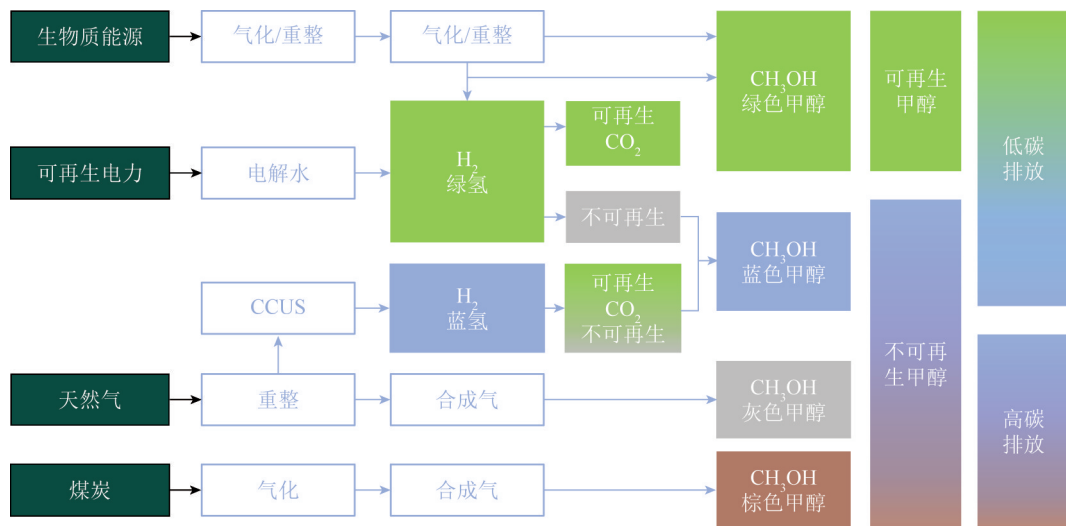


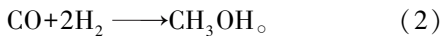
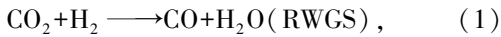
图 1 IRENA 关于不同类型甲醇的定义^[2]

Fig.1 IRENA's definition of different types of methanol^[2]

产按二氧化碳和氢气来源可分为棕色甲醇、灰色甲醇、蓝色甲醇和绿色甲醇,其生产的碳排放逐渐降低。棕色甲醇和灰色甲醇分别通过煤的气化和天然气的重整生成合成气,并进一步反应生产甲醇。该路径因大量使用化石燃料,碳排放高。相比之下,通过CO₂加氢制甲醇技术,使用可再生能源电解水制取“绿氢”,或通过天然气重整工艺配合碳捕集技术生产“蓝氢”,与碳捕集技术捕获CO₂作为原材料生产甲醇的工艺路径碳排放强度低。其中,绿氢与生物质来源CO₂或直接空气碳捕集技术捕获CO₂合成甲醇接近零排放,此类甲醇被称为“绿色甲醇”或“可再生甲醇”。目前蓝色和绿色甲醇是全球公认的低碳燃料和原料,而CO₂加氢制甲醇技术是生产这类甲醇的关键核心技术。

1.1 两步法制甲醇

两步法制甲醇是使用逆水煤气反应(RWGS)反应将CO₂与氢气生成CO,制得含CO与H₂的合成气,然后使用传统合成气生产甲醇的方法制得甲醇。合成气生产甲醇的工艺技术已相当成熟,反应方程式如下:



CO₂的碳原子在最高氧化状态,也是能量最低状态,化学稳定性好,惰性高,因此一般认为难直接参与反应。相比之下,RWGS反应较易发生,先利用RWGS生产合成气再制取甲醇比CO₂与H₂直接转化生成甲醇在热力学方面实现难度更低。但因RWGS反应增加了CO₂转化为CO的反应步骤,导致反应装置更复杂,对大型工艺装置的设计和制造提出挑战,故此路线难得到工业化实现的机会。

1.2 一步法制甲醇

目前CO₂加氢合成甲醇的主流工艺为一步法制甲醇,即直接以CO₂和氢气为原料,通过压缩、合成、气体分离、精馏等单元制成甲醇。反应方程式如下:



反应的 $\Delta H = -49.5 \text{ kJ/mol}$ 。值得注意的是,研究者通过对合成气生产甲醇工艺中合成气配比与甲醇产率的关系研究发现并非合成气中CO含量越高,甲醇转化率就越高。相反,在合成气中掺入部分CO₂,能将甲醇转化效率提高100倍^[3]。研究者用同位素标记法,研究C¹⁶O₂与C¹⁸O混合加氢生成甲醇中C元素的来源,结果显示C¹⁶O₂转化生成的醇量大于C¹⁸O转化生成的甲醇量,即有相当一部分CO₂在反应装置中被直接转化为甲醇^[4]。分析反应机理可知因CO向甲醇转化中反应能垒高,实际上

反应装置中CO通过水煤气反应(WGS)先转化为CO₂,然后再转化为甲醇^[5]。该反应机理的发现为直接由CO₂生产甲醇的相关催化剂研发奠定基础。

2 CO₂加氢制甲醇催化剂进展

2.1 铜基催化剂

20世纪60年代,英国帝国化学工业(ICI)研发了Cu/ZnO/Al₂O₃用于催化CO₂加氢制甲醇(反应条件:200~300℃,5~10MPa)。Cu是该催化剂中主要活性金属;目前研究认为ZnO有支撑、结构和电子助剂作用,因此可帮助吸附氢气、提高铜的分散度和暴露出更大的比表面积;Al₂O₃则主要发挥结构助剂作用,利于提高催化剂总比表面积和机械稳定性。近期,杨培东院士团队^[6]用系统的原位表征技术和原位X射线谱学揭示了铜纳米催化剂在反应中的演化过程及其活性位点,但Cu与Zn之间相互作用机理仍不明确。

为更准确的预测催化剂在实际工业流程中表现,SLOTBOOM等^[7]采用动力学模型模拟反应,PAVLIŠIĆ等^[8]结合3种理论对Cu/ZnO/Al₂O₃的反应进行多尺度建模,结果显示模型拟合的数据与试验数据吻合程度高。

Cu基催化剂在反应中会逐渐失活,而这类催化剂催化合成甲醇是结构敏感反应,催化剂活性与Cu的比表面积、分散度、结构组成和电子性能等能力有关,因此为进一步提高铜基催化剂性能,研究者们主要从以下方面着手:

1)用新型合成方法控制催化剂形态或结构。目前铜基催化剂主要用共沉淀法制备。为进一步提高Cu的比表面积和分散度,学者们用新的合成方法来提高其性能。ZHAO等^[9]用原位合成法制备除分层片状的Cu/Zn/Al纳米催化剂,能在温和条件下实现Zn-BTC纳米粒子在CuAl LDH表面的均匀负载,增加比表面积和孔隙度,显著提高催化剂选择性(在200℃超过90%),降低CO选择性。这主要归功于ZnO(来源于Zn-BTC)对催化剂表面*CH₃O中间体的促进作用。LIANG等^[10]借助微反应器制备了有三维多孔结构的Cu/Zn/Al泡沫单体催化剂,增加比表面积和孔隙度,提高热和质量传递效率。该催化剂能显著提高甲醇产率和选择性(在250℃达7.81g/(g·h)(以铜计)和82.7%的选择性),微反应器中的整体式催化剂避免了催化剂烧结的问题。此外,该单体催化剂黏附能力好。其他合成方法还包括超声辅助及水解共沉淀法^[11]、浸渍法、溶胶-凝胶合成、燃烧合成、固态合成、氨蒸发和

原子层沉积等方法。通过控制催化剂制备条件,如煅烧温度、前驱体浓度等,可制备出不同结构性能催化剂。REN等^[12]通过调整前驱体浓度制备出不同原子比例的Cu/ZnO基催化剂,结果显示当Cu/Zn/Al元素比例为66:30:11时,催化剂催化性能最佳。DONG等^[13]在423、573、723和873K条件煅烧制备出不同结构性能催化剂,发现在573K时制备的催化剂Cu比表面积最大,Cu⁺/CuO比例最高,此时催化性能也最好。类似的改性方法还有在前驱体中引入(AlF₆)³⁻^[14],当F/Al原子比为0.83时,催化剂中Cu暴露的比表面积大且碱性位点数量最多,此时催化性能也最好。

2)添加载体。铜基催化剂中,载体的添加不仅可提高机械稳定性、热传导性,还可提高活性位点的分散及控制催化剂颗粒的尺寸。最重要的是,载体与活性金属的相互作用可显著提高催化剂性能。铜基催化剂载体材料主要分为两类,一类为金属氧化物,如板状ZnO、Mg/Al层状双氢氧化物、CeO₂、ZrO₂、AlCeO;还有一类为比表面积大的多孔负载材料。这类材料主要有TiO₂纳米管、SiO₂、碳基材料(碳纳米纤维、石墨烯)、金属有机框架材料(MOF)、沸石和SBA-15。这类多孔材料加入可限制铜颗粒尺寸的增长,增加铜的分散性和界面位点,加强电子传输能力。

3)添加促进剂。铜基催化剂中加入促进剂可增加Cu的分散度以获得高界面位点,增强催化剂碱度以提高CO₂吸附,并促进电子转移以改善金属相互作用。这类促进剂包括K、Ga^[15-16]、Fe^[15]、La₂O₃^[17]、Ce^[18]、Cr、Mo、W^[19]、Mg、Al^[20]、In^[21]和C^[22]。

2.2 铜基催化剂

铜基催化剂(In₂O₃)因其在高温下出色的甲醇选择性和稳定性,得到科学界的广泛关注。在300℃和5MPa下,铜基催化剂甲醇选择性接近100%^[23]。2013年,YE等^[24]首次通过周期性DFT计算将In₂O₃用于CO₂加氢制甲醇,结果显示In₂O₃在甲醇合成条件抑制了RWGS反应。这个发现随后也被FREI等^[25]所证实,在330℃和4MPa下,甲醇的收率0.118g/(g·h)(以催化剂计)。与铜基催化剂相比,铜基催化剂甲醇时空收率偏低。

为进一步提高In₂O₃的催化性能,研究者们先从理解In₂O₃的反应机理着手。YE等^[26]检验了2种可能反应路径,一种是甲酸盐(HCOO*)路径,In-H氢化CO₂形成表面甲酸盐物种;另一种是羧基

(COOH*)路径,其中CO₂被O—H质子化形成表面碳酸氢盐物质。发现CH₃OH选择性的产生主要通过In₂O₃(110)表面上HCOO*途径进行。GAO等^[27]发现化学吸附在氧空位上CO₂*物质会逐步氢化,生成甲酸盐(bi-HCOO*)、二甲氧基(bi-H₂COO*)、甲氧基(mono-H₃CO*),最后生成CH₃OH。许多研究发现表面的氧空位与其他元素的相互作用与甲酸盐的形成密切相关,因此In₂O₃中氧空位数量成为决定催化剂性能的关键。

基于对反应机理的理解,目前提高In₂O₃催化性能途径包括:①增加氧空位数量、②促进H₂的解离吸附和溢出、③通过控制载体的物理化学特性增强CO₂活化、④通过改变表面性质稳定关键反应中间体、⑤通过产生新型活性位点增加内在活性。而加入一种促进剂,往往可从多方面提高催化剂活性,如In₂O₃/ZrO₂催化剂中ZrO₂发挥着载体和添加剂作用。作为载体,ZrO₂可与In₂O₃发生强烈的相互作用并阻止烧结,这利于维持反应中氧空位数量。作为添加剂,将ZrO₂掺入In₂O₃中可增加活性纳米粒子的分散,促进In₂O₃表面氧空位的形成。掺杂的ZrO₂可进一步促进CO₂活化并稳定参与CO₂加氢制甲醇的关键中间体,如HCOO*、H₂CO*和H₃CO*,提高催化性能。金属钯也可用于改性In₂O₃催化剂,与纯In₂O₃相比,钯的加入可更高效地解离氢气,利于氧空位和氢化物的形成^[28-30],最终提高催化剂活性。

2.3 固溶体催化剂

在目前研究中,固溶体催化剂是以ZnO-ZrO₂为基底的双金属固溶体氧化物催化剂。固溶体催化剂能有效避免铜基催化剂在催化中因水而导致Cu聚集的问题。其中,中国科学院大连化学物理研究所李灿院士课题组^[31]研发的ZnO/ZrO₂已投入工业示范。该催化剂在近似工业条件(5.0MPa,24000mL/(h·g),H₂/CO₂体积比3:1~4:1,320~315℃),当CO₂单程转化率超过10%时,甲醇选择性仍保持在90%左右。此外,该催化剂连续反应500h无失活现象,有强耐烧结稳定性和一定抗硫能力。相比之下,Cu/ZnO/Al₂O₃催化剂在相同条件,500h后催化性能下降了25%。FANG等^[32-33]通过添加额外的金属对ZnO-ZrO₂固溶体进行改性,制备出三元ZnO/ZrO₂/MO_x催化剂,制备的催化剂在320℃亦可保持81.5%的高甲醇选择性。WANG等^[34]研发了Cd/Ga/ZrO_x催化剂,甲醇选择性超过80%。进一步分析表明,固溶体催化剂中Cd、Ga和

Zr 组分表现出很强的协同作用,增强了 H₂解离,使催化剂有高活性和高甲醇选择性。LI 等^[35]利用金属有机框架 UiO-66 八面体(尺寸<100 nm)制造多功能 Zr 基固溶体,然后将其用作 CO₂加氢的有效催化剂。研究表明,C1 产物选择性的显著差异主要取决于 Zr 基固溶体中 *HCOO、*CH₃O 和 *CO 中间体的平衡。

2.4 贵金属催化剂

贵金属催化剂在二氧化碳加氢制甲醇中作用近年来受广泛关注。多项研究表明,贵金属催化剂有强 H₂解离能力,能与金属形成合金,或与氧化物形成金属-氧化物界面,在 CO₂加氢制备甲醇中有高反应活性。其中,钯基催化剂是最常用的贵金属催化剂,何珍红等^[36]研究了铂基催化剂在 CO₂加氢制备甲醇中的作用。OJELADE 等^[37]通过溶胶-凝胶整合制备的 Pd:Zn/CeO₂ 催化剂,其 CO₂最大转化率 14%,且在 220 °C,2.0 MPa 下实现了 97%的甲醇选择性,是目前已知选择性最高的贵金属催化剂。王集杰等^[38]构建了 TiO₂负载的高分散 Cd 团簇催化剂,其催化 CO₂加氢的转化率达 15.8%,甲醇选择性达 81%,甲烷选择性控制在 0.7%以下。

基于对反应机理的认识,目前贵金属催化剂进一步提高催化效率研究着手于以下两方面:

1) 贵金属催化剂微观结构。金属纳米粒子(NPs)因其特殊的微观结构在 CO₂加氢制甲醇中具

有独特作用。LI 等^[39]将 ZnO 纳米棒置于薄沸石咪唑酯框架(ZIF-8)外层上生长,再将 Pd/Zn 合金纳米粒子用于构建 ZnO/ZIF-8 界面,制造出可用于 CO₂加氢制甲醇的 Pd-ZnO-ZIF-8 催化剂。研究表明 Pd-Ga 双金属纳米颗粒在甲醇合成机理中起重要作用,包括向氧化表面提供原子氢,并阻止 CH₃OH 分解和 CO 生成。此外,Pt 金属纳米粒子也用于 CO₂加氢合成甲醇。GUTTERØD 等^[40]研发了基于金属有机框架(MOFs)的嵌入 Zr 基 Pt-UiO-67 催化剂,该研究表明,甲醇是通过附着在 Zr 节点上甲酸盐物质在 Pt 纳米粒子和 Zr 节点之间界面形成的,甲醇的形成与副产物 CO 和甲烷的形成是分开。

2) 贵金属与其他金属组成的双金属系统。在将适当比例的 Ga 引入 Pd 体系(Pd/Ga 物质的量比为 1.0)后观察到,甲醇的选择性显著增至 66%^[41]。OTA 等^[42]通过水溶液共沉淀制备了 Pd/Ga、Pd/Zn 催化剂,研究表明 Zn 和 Ga 的存在分别提高 CO₂和甲醇的选择性。含金属间化合物的催化剂分别比单金属 Pd 催化剂甲醇合成活性高 100 倍和 200 倍。FUJITANI 等^[43]研究载体对 Pd 基催化剂在 CO₂和 H₂合成甲醇中催化活性影响,证明 Pd/Ga₂O₃的产率比 Cu/ZnO 高 2 倍。

2.5 小结

表 1 梳理了上述不同类型催化剂二氧化碳加氢

表 1 CO₂加氢制甲醇催化剂催化性能对比

Table 1 Comparison of catalytic performance of catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol

催化剂类型	催化剂名称	温度/ °C	压力/ MPa	气时空速/ (mL · (h · g) ⁻¹)	H ₂ 、CO ₂ 体积比	CO ₂ 转 化率/%	甲醇选择 性(C)/%	甲醇时 空收率	测试时 长/h	文献
Cu 基	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	260	1.5	120 000	4 : 1	2.0	54.0±2.0	0.730 ^a	—	[44]
Cu 基	Cu/3DZrO _x	260	4.5	21 600	3 : 1	13.1	78.7	0.796 ^a	—	[45]
Cu 基	Cu ²⁺ /Zn ²⁺ /Al ³⁺	270	5.0	4 600	3 : 1	24.5	57.6	0.210 ^a	1 000	[13]
Cu 基	Cu/ZnO/ZrO ₂ (Cu、Zn、Zr 物质的量比 5 : 2 : 3)	220	3.0	—	3 : 1	18.9	80.2	0.297 ^a	—	[46]
Cu 基	Cu/Zn/Al/Zr (F、Al 原子比 0.83)	230	5.0	8 500	3 : 1	18.0	68.4	0.320 ^a	500 h	[14]
Cu 基	Cu/ZnO/ZrO ₂ (Cu、Zn、Zr 物质的量比 6.2 : 2.3 : 1.5)	240	3.0	3 600	3 : 1	14.3	32.5	—	—	[47]
Cu 基	Cu/Zn/Al (物质的量比 66 : 30 : 11)	220	2.8	1 525	2.8 : 1	20.3	63.2	—	100 (略下降)	[12]
Cu 基	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -HT	250	3.0	2 600	3 : 1	4.4	73.4	—	—	[32]
Cu 基	Cu/Zn/Al 泡沫	250	3.0	20 000	3 : 1	9.9	82.7	7.810 ^b	—	[10]
Cu 基	Cu/ZrO ₂	200	1.8	80	3 : 1	12.4	59.0	0.014 ^b	25	[48]
Cu 基	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	200	1.8	2 600	3 : 1	10.1	56.0	0.013 ^b	25	[48]
Cu 基	Cu-ZIF-8	260	4.5	21 600	3 : 1	≈22.0	≈45.0	0.930 ^a	—	[49]

续表

催化剂类型	催化剂名称	温度/ ℃	压力/ MPa	气时空速/ (mL·(h·g) ⁻¹)	H ₂ 、CO ₂ 体积比	CO ₂ 转 化率/%	甲醇选择 性(C)/%	甲醇时 空收率	测试时 长/h	文献
Cu基	Cu/ZnO-SiO ₂ (Cu ₂ ZnO 质量比 28.23%)	220	3.0	2 000	3 : 1	14.1	57.2	0.055 ^a	320	[50]
Cu基	Cu/Zn/Ga/SiO ₂	270	2.0	1 800	3 : 1	5.6	99.5	0.349 ^a	—	[51]
Cu基	CuO/ZnO/ZrO ₂ (SiO ₂ 质量分数 1%)	240	2.0	3 900	3 : 1	5.0	70.0	0.250 ^a	100	[52]
Cu基	10Cu/Zn/Cr (谁的质量分数 3.5%)	300	2.0	6 000	2 : 1	25.1	31.1	0.150 ^a	50	[53]
钢基	In ₂ O ₃	300	5.0	20 000	4 : 1	3.7	100.0	0.208 ^a	1000	[23]
钢基	In ₂ O ₃ /ZrO ₂	300	5.0	20 000	4 : 1	5.2	99.8	0.295 ^a	1000	[23]
钢基	In ₂ O ₃ /ZrO ₂	300	4.0	52 000	4 : 1	10.5	53.0	0.465 ^a	—	[54]
钢基	3La ₁₀ In/ZrO ₂	300	4.0	52 000	4 : 1	7.7	66.0	0.420 ^a	—	[54]
钢基	1.5YIn ₂ O ₃ /ZrO ₂	300	4.0	52 000	4 : 1	7.6	69.0	0.420 ^a	—	[54]
钢基	六边形 In ₂ O ₃	270	5.0	20 000	4 : 1	6.7	99.5	0.360 ^a	—	[55]
钢基	Pd/In ₂ O ₃ -SBA-15	260	5.0	15 000	4 : 1	12.6	83.9	0.350 ^a	—	[56]
固溶体	ZnO/ZrO ₂	320	5.0	24 000	3 : 1~4 : 1	10.0	86.0~91.0	0.730 ^a	500	[31]
固溶体	Cd/ZrO _x	270	5.0	20 000	4 : 1	12.4	80.0	—	—	[34]
固溶体	ZnO/ZrO ₂	320	3.0	18 000	3 : 1	5.8	70.0	—	500	[35]
固溶体	Ga/Zn/ZrO _x	320	5.0	1 200	3 : 1	8.8	87.4	0.630 ^a	100	[57]
固溶体	ZnO/ZrO ₂ /MgO	320	3.0	2 000	3 : 1	12.9	81.5	—	—	[33]
贵金属	Pd/Zn/CeO ₂	200	2.0	2 400	3 : 1	14.1	97.2	0.166 ^a	—	[37]
贵金属	Pd/Ga-SiO ₂	250	2.5	11 520	3 : 1	19.7	98.0	—	—	[58]
贵金属	Ga/Pd/β-Ga ₂ O ₃	250	3.0	80 000	3 : 1	—	52.0	—	>24	[59]
贵金属	Pd/ZnO-ZIF-8	270	4.5	19 200	3 : 1	9.3	74.0	15.700 ^e	—	[39]
贵金属	Pd/Zn/Al	250	3.0	—	3 : 1	0.6	60.0	13.500 ^{d5} (趋于稳定)	[42]	
贵金属	Pd/Mg/Ga	250	3.0	—	3 : 1	1.3	47.0	27.800 ^{d5} (趋于稳定)	[42]	
贵金属	Pd/K-SBA-15	250	5.0	—	3 : 1	14.0	11.0	11.400 ^d	—	[60]
贵金属	UiO-67/Pt	170	0.8	6 000	6 : 1	1.2	19.0	0.972 ^d	—	[40]
贵金属	Pd/Ga ₂ O ₃	250	5.0	9 000	3 : 1	19.6	51.5	—	—	[43]
贵金属	Pd/ZnO	250	5.0	9 000	3 : 1	13.8	37.5	—	—	[43]
贵金属	Pd/ZnO	250	3.9	12 000	3 : 1	15.0	49.3	—	—	[61]
贵金属	Pd/ZnO-CNT	250	3.0	1 800	3 : 1	6.3	99.6	0.371 ^a	—	[62]
贵金属	Rh-TiO ₂	350	0.1	48 800	4 : 1	66.0	100.0	—	—	[63]

制甲醇性能表现。从表格中数据可知 CO₂加氢制备甲醇的温度和压力分别集中在 200~350 ℃和 1.5~5 MPa。铜基催化剂 CO₂转化率和甲醇选择性中位数分别为 13.6 和 69.2,最高甲醇时空收率和稳定性测试时长为 0.93 g/(g·h)和 1 000 h;钢基催化剂 CO₂转化率和甲醇选择性中位数分别为 7.6 和 83.9,最高甲醇时空收率 0.465 g/(g·h)和 1 000 h;固溶

体催化剂 CO₂转化率和甲醇选择性中位数分别为 12.4 和 81.5,最高甲醇时空收率和稳定性测试时长分别为 0.730 g/(g·h)和 500 h。贵金属催化剂(钯基催化剂)CO₂转化率和甲醇选择性中位数分别为 13.9 和 52.0,甲醇时空收率和稳定性测试方面的数据少。虽从数值上看劣于前面 3 类催化剂,但表现好的贵金属催化剂部分催化表现却远优于其他类型

的催化剂,如 Rh-TiO₂ 催化剂 CO₂ 转化率和甲醇选择性达 66 和 100。与已商业化的铜基催化剂相比较,铜基催化剂和固溶体催化剂都有潜力开发出催化性能与铜基催化剂相当(或更优)的新型催化剂。

3 CO₂加氢制甲醇典型案例

目前国内外均已开展多二氧化碳加氢制甲醇项目。国外部分项目投产较早,已实现商业化,近些年又有新项目开工建设。相比之下,国内相关项目起步晚,但发展迅速。部分国内项目引进外国技术,相关项目已成功投产,部分用国内自研催化剂示范项目已成功运行。

3.1 国外 CO₂制甲醇项目

国外 CO₂ 加氢制甲醇项目见表 2。冰岛国际碳循环公司(CRI)建立了全球第 1 个将二氧化碳废气用作甲醇生产原料的工业规模生产设施。冰岛 George Olah 可再生甲醇工厂于 2011 年正式投入使用。该工厂用 CRI 公司的 Emissions-to-Liquids (ETL) 技术,利用地热电厂可再生电力水解氢气,捕集电厂排放烟气中二氧化碳并进行纯化,然后将二氧化碳和氢气在 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂作用下进行反应生成甲醇,最后使用地热蒸汽进行蒸馏,完成净化和除水,产出成品级甲醇。该项目每年可利用约 5 600 t 二氧化碳生产约 4 000 t 甲醇^[64]。

表 2 国外 CO₂加氢制甲醇项目

Table 2 List of overseas CO₂ hydrogenation to methanol projects

项目名称	国家	投资方	产量	投产状况	碳源/氢源	技术提供方
冰岛 George Olah	冰岛	冰岛 CRI	4 000 t/a	2011 年投产	CO ₂ /电解水制氢	CRI
挪威 Finnjord	挪威	冰岛 CRI	100 000 t/a	计划 2023 年开工	CO ₂ /电解水制氢	CRI
North-C-Methanol	比利时	North Sea Port 等	45 000 t/a	2020 年启动	CO ₂ /电解水制氢	—
Power to Methanol	比利时	Consortium at the port of Antwerp	8 000 t/a	计划 2023 年投产	CO ₂ /电解水制氢	—
FlagshipONE	瑞典	Liquid Wind, Ørsted	50 000 t/a	计划 2024 年投产	CO ₂ /电解水制氢	—
FReSme	挪威	FReSme consortium	1 t/a	2020 年关停	高炉捕集 CO ₂ /电解水制氢	CRI
RWE power-plant Bergheim-Niederaussem	德国	nine European partners	1 t/a	2019 年投产	电厂捕集 CO ₂ /电解水制氢	CRI
Green methanol	德国	Dow	200 000 t/a	—	CO ₂ /电解水制氢	—
Methanol plants	德国	Westküste 100	—	—	水泥厂捕集 CO ₂ /电解水制氢	thyssenkrupp
HyNetherlands	荷兰	ENGIE/OCL/EEW	27 000 t/a	—	CO ₂ /电解水制氢	—
Fairway Methanol	美国	日本三井公司和美国塞拉尼斯公司	130 000 t/a	2021 年开工	CO ₂ /合成气(CO 与氢气混合气)	Topsoe
Pacific Hydrogen Canada	加拿大	Renewable Hydrogen Canada	120 000 t/a	—	CO ₂ /电解水制氢	—
Circular Carbon Methanol	日本	Mitsubishi Gas Chemical	1.5 t/d	2022 年末投产	CO ₂ /电解水制氢	—
Swiss Liquid Future	瑞士	Swiss Liquid Future	5 000 000 L/a	2012 投产	CO ₂ /电解水制氢	Swiss Liquid Future

此外,CRI 正筹划在挪威北部 Finnjord 硅铁厂附近建设一座新的甲醇生产工厂。该工厂将用硅铁厂排放的二氧化碳和使用可再生电力电解水产生的氢气作为原材料,并基于 CRI 的液体排放(ETL)技术进行生产,设计年产甲醇 10 万 t。项目预计于 2023 年开工建设^[65]。

美国 Fairway Methanol 公司位于得克萨斯州 Pasadena,由日本三井公司和美国塞拉尼斯公司合资成立,主要经营甲醇生产^[66]。2021 年 3 月,该公司宣布将利用回收 CO₂ 作为生产甲醇的原料。项目建成后,将每年回收得克萨斯州临近工厂的 18 万 t CO₂,增产甲醇 13 万 t^[67]。

North-C-Methanol 绿色甲醇项目位于比利时。项目于 2020 年启动,使用海上风电和 63 MW 的电解槽制取氢气和氧气,氧气用于当地的钢铁行业。风电制取的氢气与当地工业企业碳捕集所得 CO₂ 生产甲醇,年产 4.5 万 t 甲醇。

瑞典电力燃料公司 Liquid Wind 和丹麦公用事业公司共同投资建设的名为 FlagshipONE 的绿色甲醇项目已在瑞典东北部 Örnköldsvik 市得到环境许可,预计将于 2024 年投产,每年生产 5 万 t 绿色甲醇。FlagshipONE 计划与附近热电厂合作,回收二氧

化碳并进行循环利用,与可再生电力电解水产生的绿氢反应生产绿色甲醇。该项目主要服务于海事部门,为当地船舶提供绿色燃料。

除上述项目外,在北美和亚洲还有新项目正在建设阶段。

3.2 国内 CO₂制甲醇项目

我国是全球最大甲醇生产国和消费国,2021 年甲醇总产能 9 738.5 万 t,产量 7 816.38 万 t,占世界市场份额的 33.57%^[68]。表 3 列举了目前国内的二氧化碳加氢制甲醇项目情况。

表 3 国内 CO₂加氢制甲醇项目

Table 3 List of CO₂ hydrogenation to methanol projects in China

项目名称	地点	投资方	产量/ (万 t·a ⁻¹)	投产状况	碳源/氢源	催化剂
中海油二氧化碳加氢制甲醇	海南省东方市	海洋石油富岛有限公司	0.5	2020 年投产	捕集 CO ₂ /电解水制氢	新型纳米复合氧化物高效铜基催化剂
千吨级规模太阳能燃料合成示范项目	甘肃省兰州市	中国科学院大连化物所和兰州新区石化产业投资有限公司	0.1	2020 年投产	捕集 CO ₂ /电解水制氢	自主知识产权的固溶体催化剂 (ZnO/ZrO ₂)
安阳顺利环保科技有限公司二氧化碳制绿色低碳甲醇联产 LNG 项目	河南省安阳市	安阳顺利环保科技有限公司、冰岛 CRI	11	2022 年 9 月投产	捕集 CO ₂ /焦炉煤气	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃
江苏斯尔邦石化有限公司 CO ₂ 制绿色甲醇项目	江苏省连云港市	江苏斯尔邦石化有限公司、冰岛 CRI	15	计划 2022 年投产	捕集 CO ₂ /未知	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃
中煤鄂尔多斯能源化工有限公司二氧化碳加氢制甲醇技术示范项目	内蒙古自治区鄂尔多斯市	中煤鄂尔多斯能源化工有限公司	10	已获批,计划 2023 年 6 月开工	捕集 CO ₂ /电解水制氢	自主知识产权的固溶体催化剂 (ZnO/ZrO ₂)

2020 年 9 月,世界首台 5 000 t/a 二氧化碳加氢制甲醇工业试验装置在海南省东方市海洋石油富岛有限公司达稳定运行。该项目采用中国科学院上海高等研究院团队构建的纳米限域结构的铜基催化剂,有高活性、高选择性和高稳定性的优点^[69]。该试验成果可成功替代进口催化剂,使催化剂成本大幅度降低。技术上,该催化剂可显著提高 CO₂ 转化率,使项目产能相比同类工艺提升约 2%。该项目的 2 台装置每年可降低 1 万 t CO₂ 排放。

2020 年 1 月 17 日,中国科学院大连化物研究所和兰州新区石化产业投资有限公司合作的首台千吨级太阳能燃料合成示范项目在兰州新区绿色化工园区试运行成功。该项目由太阳能光伏发电、电解水制氢和二氧化碳加氢合成甲醇 3 个基本单元构成,总占地约 289 亩,总投资约 1.4 亿元。该项目基

于大连化物研究所李灿院士团队开发的两项关键技术,即电解水制氢和二氧化碳加氢制甲醇。项目配套建设总功率 10 MW 光伏电站为制氢设备供电,通过 2 台 1 000 m³/h 的电解水制氢设备,制得每立方米氢气能耗低至 40 00~4 200 kWh,是目前世界上规模化碱性电解水制氢的最低能耗。二氧化碳加氢制甲醇技术用大连化物研究所李灿团队自主研发的固溶体双金属氧化物催化剂 (ZnO/ZrO₂),该催化剂可实现二氧化碳高选择性、高稳定性加氢合成甲醇。其中单程甲醇选择性大于 90%,催化剂运行 3 000 h 性能衰减小于 2%^[70]。

2020 年,安阳顺利环保科技有限公司二氧化碳制绿色低碳甲醇联产液化天然气 (LNG) 项目装置开始建设。该项目用冰岛 CRI 公司的专有绿色甲醇合成工艺和国内新型的焦炉煤气净化冷冻法分离

LNG和CO₂捕集技术。煤气经压缩、净化、深冷分离、甲醇合成和精馏等工序,生产绿色低碳甲醇联产LNG。项目位于河南省安阳市殷都区铜冶镇,于2020年7月开工。建成达产后,预计每年可综合利用焦炉煤气3.6亿m³,生产甲醇11万t,联产LNG7万t,并减少CO₂排放0.44亿m³,经济效益、社会效益和生态效益好^[65]。该项目已于2023年2月投产。

2021年,江苏斯尔邦石化有限公司与冰岛CRI公司签署了协议,将建设一座年产15万t的二氧化碳制甲醇工厂,形成二氧化碳捕集利用-绿色甲醇-新能源材料产业链。项目预计将于2023年投产。该项目通过对工业尾气中二氧化碳进行回收和利用,用冰岛CRI公司的ETL专有绿色甲醇合成工艺,将二氧化碳进行加氢合成甲醇。该项目将依托江苏帆船集团的甲醇制烯烃(MTO)装置和位于连云港的下游工厂进行深度加工,生产2万t光伏面板的核心组件材料光伏级EVA树脂,并可生产5000万m²的光伏膜。最终,该项目将实现装机量达5GW的光伏发电,每年可产出电能6~9万亿kWh^[71]。

4 总结与展望

1) CO₂加氢制备甲醇技术是将CO₂资源化利用为高附加值化学品和清洁燃料关键技术路径之一。技术路径方面,目前主流技术路径是一步法直接制甲醇,而基于RWGS的两步法制甲醇相关技术路径因反应步骤多、对大型反应装置设计建造的难度高,不适合于大规模工业化应用。

2) 催化剂方面,不论从研究广度和深度而言,Cu基催化剂是目前研究最多的,也最早投入商业化使用。这类催化剂突出问题是甲醇选择性不高(50%~60%),且反应生成的水会加速Cu基催化剂失活,导致催化剂稳定性下降。虽然通过改性可将Cu基催化剂甲醇选择性提高到80%~90%,但遇水易团聚的问题仍存在。部分研究者开始致力于开发新型催化剂,主要包括三氧化二铜基、固溶体及贵金属催化剂。其中大连化物所研发的固溶体催化剂ZnO/ZrO₂有突出的甲醇选择性及稳定性,已于2020年投入兰州市CO₂加氢制甲醇的示范项目中。

3) 产业化方面,目前全球多国家已初步建成并运行CO₂加氢制甲醇工业化示范项目,并有数个大型项目在建设。从时间上看,在2010年前后欧洲陆续有相关项目投产。近年来全球各国二氧化碳加氢制甲醇项目加速发展,世界各国陆续有项目开工和投产,其甲醇生产能力4000~200000t/a,产业前

景广阔。据估算,若目前世界各地正在规划和建设的商业项目均能实现,将提供超过700000t/a的甲醇产能。从空间上看,我国二氧化碳加氢制甲醇项目启动晚,但发展迅速。我国相关企业通过自主创新研发工艺和国际合作引入外国先进技术的方式,积极布局相关产业,项目数量全球第1。

为持续推进二氧化碳加氢制甲醇工艺和产业的发展,需加大对科研和项目的投入,具体包括以下4方面:

1) 持续加大在催化剂方面研究投入。目前主要得到大规模应用的催化剂类型是铜基催化剂。尽管世界各地的研发人员通过不断改进,铜基催化剂在性能上都取得了一定提升,但其活性、稳定性和选择性仍有提高空间。其他类型的催化剂尽管在试验室中取得了比铜基催化剂更优越的催化性能,但往往由于成本过高等原因,目前在短期内看不到得到工业化利用的前景。

2) 需对CO₂加氢制备甲醇的反应机理进行更深入研究。通过对反应机理、活性位点、活性组分、载体和助剂之间相互作用的进一步探索,为开发成本更低,催化性能更强、稳定性更高、反应能耗更低催化剂提供理论支持。

3) 加强对CO₂加氢制甲醇相关工业化配套设施进行的规划布局。目前全球主要CO₂加氢制甲醇项目的碳源和氢源来源复杂。碳源主要来自周边既有工厂、发电厂的碳捕集设施,氢气则部分来源于新能源电解水制氢,部分来自焦炉煤气。因运输困难,相关配套设施建设需通过科学合理地规划上下游产业链,以进一步降低项目成本。

4) 未来CO₂加氢制备甲醇技术的产业化应用和降碳潜力发掘需政策推动。目前我国在甲醇应用技术领域已在国际领先水平,但绿色甲醇尚未进入国家新能源范围,对绿色甲醇的重视和支持力度远不如光伏、风电、储能和新能源汽车。CO₂加氢制备甲醇工艺在早期示范阶段,技术成本较煤制甲醇、天然气制甲醇偏高,对CO₂加氢制甲醇早期发展需政策扶持。建议政府加大对绿色甲醇基础研究和示范应用的支持力度,通过财政补贴、税收减免或低息贷款等方式支持CO₂加氢制甲醇新技术的示范应用,支持绿色甲醇项目的自愿减排量(CCER)进入全国碳市场交易,多层次多维度推动技术创新和产业发展。

参考文献(References):

- [1] Change I P O C. Climate change 2021: The physical science basis [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2023.

- [2] IRENA. Innovation Outlook: Renewable Methanol [R]. Abu Dhabi: IRENA, 2021: 12–32.
- [3] WENDER I. Reactions of synthesis gas [J]. Fuel Processing Technology, 1996, 48(3): 189–297.
- [4] LIU G, WILLCOX D, GARLAND M, et al. The role of CO₂ in methanol synthesis on Cu–Zn oxide: An isotope labeling study [J]. Journal of Catalysis, 1985, 96(1): 251–260.
- [5] KATTEL S, RAMÍREZ P J, CHEN J G, et al. Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts [J]. Science, 2017, 355(6331): 1296–1299.
- [6] YANG Y, LOUISIA S, YU S, et al. Operando studies reveal active Cu nanograins for CO₂ electroreduction [J]. Nature, 2023, 614(7947): 262–269.
- [7] SLOTBOOM Y, BOS M J, PIEPER J, et al. Critical assessment of steady-state kinetic models for the synthesis of methanol over an industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124181.
- [8] PAVLIŠIĆ A, HUŠ M, PRAŠNIKAR A, et al. Multiscale modelling of CO₂ reduction to methanol over industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ heterogeneous catalyst: Linking ab initio surface reaction kinetics with reactor fluid dynamics [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 275: 122958.
- [9] ZHAO F, FAN L, XU K, et al. Hierarchical sheet-like Cu/Zn/Al nanocatalysts derived from LDH/MOF composites for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2019, 33: 222–232.
- [10] LIANG Z, GAO P, TANG Z, et al. Three dimensional porous Cu–Zn/Al foam monolithic catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol in microreactor [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2017, 21: 191–199.
- [11] GODINI H R, KHADIVI M, AZADI M, et al. Multi-scale analysis of integrated C1 (CH₄ and CO₂) utilization catalytic processes: Impacts of catalysts characteristics up to industrial-scale process flowsheeting, part I: Experimental analysis of catalytic low-pressure CO₂ to methanol conversion [J]. Catalysts, 2020, 10(5): 505.
- [12] REN S, SHOEMAKER W R, WANG X, et al. Highly active and selective Cu–ZnO based catalyst for methanol and dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation [J]. Fuel, 2019, 239: 1125–1133.
- [13] DONG X, LI F, ZHAO N, et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/Zn/Al/Zr catalysts prepared by liquid reduction [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(4): 717–725.
- [14] GAO P, YANG H, ZHANG L, et al. Fluorinated Cu/Zn/Al/Zr hydroxalicates derived nanocatalysts for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2016, 16: 32–41.
- [15] CAI W, CHEN Q, WANG F, et al. Comparison of the promoted CuZnM_xO_y (M: Ga, Fe) catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. Catalysis Letters, 2019, 149(9): 2508–2518.
- [16] HENGNE A M, YUAN D J, DATE N S, et al. Preparation and activity of copper–gallium nanocomposite catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(47): 21331–21340.
- [17] CHEN K, FANG H, WU S, et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu catalysts supported on La–modified SBA–15: The crucial role of Cu–LaO_x interfaces [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 251: 119–129.
- [18] HU X, ZHAO C, GUAN Q, et al. Selective hydrogenation of CO₂ over a Ce promoted Cu–based catalyst confined by SBA–15 [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2019, 6(7): 1799–1812.
- [19] WANG G, MAO D, GUO X, et al. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over CuO–ZnO–ZrO₂–M_xO_y catalysts (M=Cr, Mo and W) [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(8): 4197–4207.
- [20] LEUNG A H M, GARCÍA-TRENCO A, PHANOPOULOS A, et al. Cu/M: ZnO (M=Mg, Al, Cu) colloidal nanocatalysts for the solution hydrogenation of carbon dioxide to methanol [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(22): 11282–11291.
- [21] GAO J, SONG F, LI Y, et al. Cu₂In nanoalloy enhanced performance of Cu/ZrO₂ catalysts for the CO₂ hydrogenation to methanol [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(27): 12331–12337.
- [22] YE H, NA W, GAO W, et al. Carbon-modified CuO/ZnO catalyst with high oxygen vacancy for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. Energy Technology, 2020, 8(6): 2000194.
- [23] MARTIN O, MARTÍN A J, MONDELLI C, et al. Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation [J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2016, 55(21): 6261–6265.
- [24] YE J, LIU C, MEI D, et al. Active oxygen vacancy site for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on In₂O₃ (110): A DFT study [J]. ACS Catalysis, 2013, 3(6): 1296–1306.
- [25] FREI M S, CAPDEVILA-CORTADA M, GARCÍA-MUELAS R, et al. Mechanism and microkinetics of methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on indium oxide [J]. Journal of Catalysis, 2018, 361: 313–321.
- [26] YE J, LIU C, GE Q. DFT study of CO₂ adsorption and hydrogenation on the In₂O₃ surface [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(14): 7817–7825.
- [27] GAO P, LI S, BU X, et al. Direct conversion of CO₂ into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst [J]. Nature Chemistry, 2017, 9(10): 1019–1024.
- [28] PRINS R. Hydrogen spillover. facts and fiction [J]. Chemical Reviews, 2012, 112(5): 2714–2738.
- [29] TRIWAHYONO S, JALIL A A, TIMMIATI S N, et al. Kinetics study of hydrogen adsorption over Pt/MoO₃ [J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 372(1): 103–107.
- [30] RUI N, WANG Z, SUN K, et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/In₂O₃: Effects of Pd and oxygen vacancy [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 218: 488–497.
- [31] WANG J, LI G, LI Z, et al. A highly selective and stable ZnO–ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. Science Advances, 2017, 3(10): e1701290.
- [32] FANG X, MEN Y, WU F, et al. Promoting CO₂ hydrogenation to methanol by incorporating adsorbents into catalysts: Effects of hydroxalicate [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,

- 378; 122052.
- [33] FANG X, XI Y, JIA H, et al. Tetragonal zirconia based ternary ZnO-ZrO₂-MO_x solid solution catalysts for highly selective conversion of CO₂ to methanol at High reaction temperature [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 88: 268-277.
- [34] WANG J, TANG C, LI G, et al. High-performance M_aZrO_x (M_a = Cd, Ga) solid - solution catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. ACS Catalysis, 2019, 9(11): 10253-10259.
- [35] LI W, WANG K, HUANG J, et al. M_xO_y-ZrO₂ (M = Zn, Co, Cu) solid solutions derived from schiff base-bridged UiO-66 composites as high-performance catalysts for CO₂ hydrogenation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(36): 33263-33272.
- [36] 何珍珠, 李竹惠, 王忠宇, 等. Pt/ZSM-5 水相催化二氧化碳加氢制甲醇[J]. 陕西科技大学学报, 2021, 39(2): 67-71, 78. HE Zhenhong, LI Zhuhui, WANG Zhongyu, et al. Aqueous CO₂ hydrogenation to methanol over Pt/ZSM-5 catalysts [J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2021, 39(2): 67-71, 78.
- [37] OJELADE O A, ZAMAN S F, DAOUS M A, et al. Optimizing Pd: Zn molar ratio in PdZn/CeO₂ for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 584: 117185.
- [38] 王集杰, 韩哲, 王欢, 等. TiO₂负载的高分散Cd团簇催化剂高效催化CO₂加氢制甲醇[J]. 催化学报, 2022, 43(3): 761. WANG Jijie, HAN Zhe, WANG Huan, et al. Highly dispersed Cd cluster supported on TiO₂ as an efficient catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(3): 761.
- [39] LI X, LIU G, XU D, et al. Confinement of subnanometric PdZn at a defect enriched ZnO/ZIF-8 interface for efficient and selective CO₂ hydrogenation to methanol [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(41): 23878-23885.
- [40] GUTTERØD E S, LAZZARINI A, FJERMESTAD T, et al. Hydrogenation of CO₂ to methanol by Pt nanoparticles encapsulated in UiO-67: Deciphering the role of the metal-organic framework [J]. JAmChemSoc, 2020, 142(2): 999-1009.
- [41] MANRIQUE R, RODRÍGUEZ-PEREIRA J, RINCÓN-ORTIZ S A, et al. The nature of the active sites of Pd-Ga catalysts in the hydrogenation of CO₂ to methanol [J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10(19): 6644-6658.
- [42] OTA A, KUNKES E L, KASATKIN I, et al. Comparative study of hydrotalcite-derived supported Pd₂Ga and PdZn intermetallic nanoparticles as methanol synthesis and methanol steam reforming catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2012, 293: 27-38.
- [43] FUJITANI T, SAITO M, KANAI Y, et al. Development of an active Ga₂O₃ supported palladium catalyst for the synthesis of methanol from carbon dioxide and hydrogen [J]. Applied Catalysis A: General, 1995, 125(2): L199-L202.
- [44] ZABILSKIY M, SUSHKEVICH V L, PALAGIN D, et al. The unique interplay between copper and zinc during catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol [J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 2409.
- [45] LIU T, HONG X, LIU G. In situgeneration of the Cu@3D-ZrO_x framework catalyst for selective methanol synthesis from CO₂/H₂ [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(1): 93-102.
- [46] WANG Y, KATTEL S, GAO W, et al. Exploring the ternary interactions in Cu-ZnO-ZrO₂ catalysts for efficient CO₂ hydrogenation to methanol [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1166.
- [47] LI L, MAO D, YU J, et al. Highly selective hydrogenation of CO₂ to methanol over CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts prepared by a surfactant-assisted co-precipitation method [J]. Journal of Power Sources, 2015, 279: 394-404.
- [48] STAWOWY M, CIESIELSKI R, MANIECKI T, et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Ce and Zr containing UiO-66 and Cu/UiO-66 [J]. Catalysts, 2019, 10(1): 39.
- [49] HU B, YIN Y, ZHONG Z, et al. Cu@ZIF-8 derived inverse ZnO/Cu catalyst with sub-5 nm ZnO for efficient CO₂ hydrogenation to methanol [J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9(10): 2673-2681.
- [50] JIANG Y, YANG H, GAO P, et al. Slurry methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over micro-spherical SiO₂ support Cu/ZnO catalysts [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2018, 26: 642-651.
- [51] 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.
- [52] PHONGAMWONG T, CHANTAPRASERTPORU U, WITTOON T, et al. CO₂ hydrogenation to methanol over CuO-ZnO-ZrO₂-SiO₂ catalysts: Effects of SiO₂ contents [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 316: 692-703.
- [53] XIONG S, LIAN Y, XIE H, et al. Hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu/ZnCr catalyst [J]. Fuel, 2019, 256: 115975.
- [54] CHOU C Y, LOBO R F. Direct conversion of CO₂ into methanol over promoted indium oxide-based catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 583: 117144.
- [55] DANG S, QIN B, YANG Y, et al. Rationally designed indium oxide catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol with high activity and selectivity [J]. Science Advances, 2020, 6(25): eaaz2060.
- [56] JIANG H, LIN J, WU X, et al. Efficient hydrogenation of CO₂ to methanol over Pd/In₂O₃/SBA-15 catalysts [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2020, 36: 33-39.
- [57] SHA F, TANG C, TANG S, et al. The promoting role of Ga in ZnZrO_x solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. Journal of Catalysis, 2021, 404: 383-392.
- [58] FIORDALISO E M, SHARAFUTDINOV I, CARVALHO H W P, et al. Evolution of intermetallic GaPd₂/SiO₂ catalyst and optimization for methanol synthesis at ambient pressure [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2019, 20(1): 521-531.
- [59] COLLINS S E, DELGADO J J, MIRA C, et al. The role of Pd-Ga bimetallic particles in the bifunctional mechanism of selective methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on a Pd/Ga₂O₃ catalyst [J]. Journal of Catalysis, 2012, 292: 90-98.
- [60] KOIZUMI N, JIANG X, KUGAI J, et al. Effects of mesoporous sil-

- ica supports and alkaline promoters on activity of Pd catalysts in CO₂ hydrogenation for methanol synthesis [J]. *Catalysis Today*, 2012, 194(1): 16-24.
- [61] KIM C H, LEE J S, TRIMM D L. The preparation and characterisation of Pd-ZnO catalysts for methanol synthesis [J]. *Topics in Catalysis*, 2003, 22(3): 319-324.
- [62] LIANG X L, DONG X, LIN G D, et al. Carbon nanotube-supported Pd-ZnO catalyst for hydrogenation of CO₂ to methanol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 88(3/4): 315-322.
- [63] PANAGIOTOPOULOU P. Hydrogenation of CO₂ over supported noble metal catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 542: 63-70.
- [64] CRI. First Production of Fuel From CO₂ at Industrial Scale [EB/OL]. (2022-05-01) [2023-03-01]. <https://www.carbonrecycling.is/project-goplant>.
- [65] CRI. Our Projects [EB/OL]. (2022-05-01) [2023-03-01]. <https://www.carbonrecycling.is/projects>.
- [66] BAILEY M. Celanese announces expansion of methanol production using recycled CO₂ feedstock [EB/OL]. (2021-03-26) [2023-03-01]. [https://www.chemengonline.com/celanese-announces-expansion-of-methanol-production-using-recycled-CO2-feed-](https://www.chemengonline.com/celanese-announces-expansion-of-methanol-production-using-recycled-CO2-feedstock/)
- stock/.
- [67] U.S. JV to increase production of methanol derived from CO₂ [EB/OL]. (2021-03-26) [2023-03-01]. https://www.mitsui.com/jp/en/topics/2021/1240906_12171.html.
- [68] 陈升华. 2021—2022 年度中国甲醇行业市场分析报告(中) [J]. *广州化工*, 2022, 50(4): 1-3.
- CHEN Shenghua. Market analysis report of methanol industry in China in 2021-2022 (II) [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2022, 50(4): 1-3.
- [69] 周紫璇, 杨海艳, 孙予罕, 等. 二氧化碳加氢制甲醇多相催化剂研究进展 [J]. *高等学校化学学报*, 2022, 43(7): 11-23.
- ZHOU Zixuan, YANG Haiyan, SUN Yuhan, et al. Recent progress in heterogeneous catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2022, 43(7): 11-23.
- [70] 任霄鹏. 全球首套规模化太阳燃料合成示范项目试车成功 [EB/OL]. (2020-04-07) [2023-03-01]. https://www.cas.cn/jh/202005/t20200506_4744560.shtml.
- [71] 钱伯章. 江苏斯尔邦石化有限公司将在中国建造 15 万 t/a CO₂制甲醇工厂 [J]. *石化技术与应用*, 2021, 39(6): 461.
- QIAN Bozhang. 翻译 [J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2021, 39(6): 461.