

二氧化碳加氢合成甲醇技术现状及催化剂研究进展

何聂燕¹, 李学琴¹, 刘鹏¹, 陈卓², 郑宾国³, 雷廷宙¹

(1.常州大学 城乡矿山研究院 常州市生物质绿色安全高值利用技术重点实验室, 江苏 常州 213164; 2.华北水利水电大学管理与经济学院, 河南 郑州 450046; 3.郑州航空工业管理学院 土木建筑学院, 河南 郑州 450046)

摘要:化石燃料燃烧排放大量的温室气体, 研究 CO₂ 减排与利用已成为世界性关注的热点和急需解决的问题。以 CO₂ 为原料合成甲醇是大规模实现低碳减排和清洁能源再生产的有效路径。然而, CO₂ 转化高附加值产品的过程仍存在反应活性位点不清晰、催化剂成本高等技术难题。以 CO₂ 为原料转化为高附加值化学品的合成路线为切入点, 重点介绍了 CO₂ 加氢合成甲醇的技术路线及发展现状, 总结了甲醇合成过程中影响其选择性的因素; 发现催化剂是影响 CO₂ 加氢制甲醇工艺过程的重要影响因素之一; 进一步比较了不同催化剂的特性, 尤其铜基催化剂对合成高产率及高纯度的甲醇具有较好的催化活性; 最后, 详细分析了铜基催化剂在甲醇合成中的机理及存在的问题; 探讨了铜基催化剂活性中心的存在形式, 从活性组分、载体、助剂这 3 个方面, 分别分析了其对催化剂的活性、选择性以及稳定性等的影响, 展望了 CO₂ 加氢合成甲醇技术的发展方向, 以期为 CO₂ 加氢制甲醇所用高活性、低成本的铜基催化剂制备和筛选提供理论参考。

关键词:二氧化碳; 清洁利用; 催化剂; 甲醇; 发展现状

中图分类号: TK0; TK6 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2025)02-0198-09

Technical status of carbon dioxide hydrogenation to methanol and research progress of catalysts

HE Nieyan¹, LI Xueqin¹, LIU Peng¹, CHEN Zhuo², ZHENG Binguo³, LEI Tingzhou¹

(1. Changzhou Key Laboratory of Biomass Green, Safe, and High Value Utilization Technology, Institute of Urban and Rural Mines, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. School of Management and Economics, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, China; 3. School of civil engineering and architecture, Zhengzhou university of aeronautics, Changzhou 450046, China)

Abstract: The combustion of fossil fuels emits a large amount of greenhouse gases. The study of carbon dioxide (CO₂) emission reduction and utilization has become a hot spot of worldwide concern and an urgent problem to be solved. The synthesis of methanol from CO₂ is an effective way to achieve large-scale low-carbon emission reduction and clean energy reproduction. However, there are still some technical problems in the process of CO₂ conversion of high value-added products, such as unclear reaction active sites and high catalyst cost. This paper takes the synthesis route of CO₂ as raw material into high value-added chemicals as the starting point, introducing the technical route and development status of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation, and summarizes the factors affecting its selectivity in methanol synthesis process. It is found that catalyst is one of the important factors affecting the process of CO₂ hydrogenation to methanol and further compares the characteristics of different catalysts. In particular, copper-based catalysts have good catalytic activity for the synthesis of high yield and high purity methanol. Finally, it analyzes the mechanism and existing problems of copper-based catalysts in methanol synthesis in detail, and the changes in the activity, selectivity and stability of the catalyst were analyzed from three aspects: Active components, carriers and additives. In order to provide a theoretical reference for the preparation and screening of copper-based catalysts with high activity and low cost for CO₂ hydrogenation to methanol, it also analyzes respectively the effects of active components, supports and additives on the activity, selectivity and stability of the catalysts.

收稿日期: 2023-12-26; 策划编辑: 白娅娜; 责任编辑: 宫在芹 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.23122604

基金项目: 江苏省科技创新专项资金项目(农业农村领域重大关键技术攻关)(BE2022426)。

作者简介: 何聂燕(1998—), 女, 广西藤县人, 硕士研究生。E-mail: 2438400586@qq.com

通讯作者: 李学琴(1989—), 女, 甘肃白银人, 博士, 助理研究员。E-mail: lixqbioenergy@126.com

引用格式: 何聂燕, 李学琴, 刘鹏, 等. 二氧化碳加氢合成甲醇技术现状及催化剂研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(2): 198-206.

HE Nieyan, LI Xueqin, LIU Peng, et al. Technical status of carbon dioxide hydrogenation to methanol and research progress of catalysts [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(2): 198-206.



Key words: Carbon dioxide; clean utilization; catalyst; methanol; development status

0 引言

CO₂ 排放引发温室效应和海洋酸化等环境问题,使人类生存环境日益恶化;因此,控制 CO₂ 排放或高效转化利用是实现“双碳”目标的关键。CO₂ 捕集、利用与封存(Carbon capture, utilization and storage, CCUS)技术可以减少燃煤电厂、供热和工业生产等各种集中式 CO₂ 排放;或将捕集的 CO₂ 转化为甲醇等液体燃料是实现 CO₂ 资源化利用的有效途径。尤其,以 CO₂ 作为原料制备的甲醇具有组分单一、低碳、高含氧等优点^[1],据文献^[2]报道,每生产 1 t 甲醇所消耗 CO₂ 量为 1.431 t;这就体现了甲醇的“碳载体”功能。另外,甲醇还可以作为“氢载体”,具有高密度储氢性能,储氢质量分数达到 12.5%~18.75%^[3];而且液相甲醇运输成本较低,从而解决了 H₂ 运输成本高、存储难度大的问题。另一方面,甲醇也可作为原料,进一步转化生成烯烃、芳烃、汽油等高附加值化学品。通过 CO₂ 捕集耦合氢气制备甲醇的过程实现了甲醇生产过程的低碳排放,对于甲醇进一步用作储能材料、燃料以及碳氢化合物产品的清洁生产过程具有非常重要的意义。然而,CO₂ 分子的标准吉布斯自由能(ΔG)和 C—O 键键能较高,这就需要额外提供大量的能量将 CO₂ 活化^[4]。因此,如何高效活化 CO₂ 分子是提高其转化效率和体系能量效率的关键。

基于此,笔者以甲醇合成路径为切入点,探讨了 CO₂ 加氢制甲醇的工艺过程及原理,总结了影响甲醇选择性的主要因素;提出高活性催化剂的研究是合成高产率、高纯度甲醇过程的核心;最后展望了 CO₂ 加氢合成甲醇技术的发展方向,以期为推动 CO₂ 清洁利用提供思路及经验借鉴。

1 合成甲醇的技术现状

1.1 两步法制甲醇

两步法制甲醇指首先以煤、甲烷等为原料,将其通过煤气化或蒸汽转化及部分氧化等方式制成合成气,然后合成气在催化剂的作用下加压催化转化为甲醇,反应机理如图 1 所示^[5]。其中,煤制合成气(H₂、CO、CO₂)的同时也会产生 H₂S、Cl₂ 等有害气体,从而导致催化剂中毒失活;因此需要采用净化法将有害气体完全脱除。净化方法有低温甲醇洗法和聚乙二醇二甲醚法,两种方法对气体的溶解和吸收能力都较强,但都存在操作难度和费用高等问题^[6];另外一种是利用 CO₂ 和甲烷进行重整制

备合成气,重整又包括高温高压蒸汽重整、自热重整和甲烷干重整^[7]。高温高压蒸汽重整及自热重整过程操作容易,但甲烷稳定性强,加之甲烷干重整是强吸热反应,导致反应中所需的能量高;此外,催化剂在反应中容易烧结、积碳而导致失活,其稳定性尚无法满足工业生产需求。

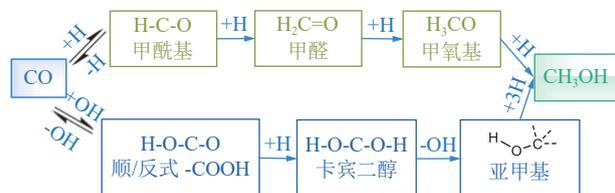


图 1 CO 加氢合成甲醇机理^[5]

Fig. 1 Mechanism of CO hydrogenation to methanol^[5]

1.2 一步法制甲醇

一步法制甲醇指 CO₂ 加氢合成甲醇,其中的 CO₂ 来源包括生物质燃烧、化石燃料燃烧及工业排放等,通过捕集后将其作为原料气,在催化剂作用下加氢合成甲醇。CO₂ 加氢合成甲醇的类别根据氢气生产方式不同(图 2),分为灰色甲醇、蓝色甲醇及绿色甲醇;其中采用化石能源和工业尾气制得的氢气为原料,合成的是灰色甲醇,蓝色甲醇是以天然气制得的氢气为原料,而以电解水制得的氢气为原料合成的甲醇为绿色甲醇^[8]。同时,CO₂ 加氢合成甲醇一种是 CO₂ 和氢气直接合成甲醇,另一种是 CO₂ 和氢气反应生成 CO,随后 CO 和氢气生成甲醇。反应方程式如下:

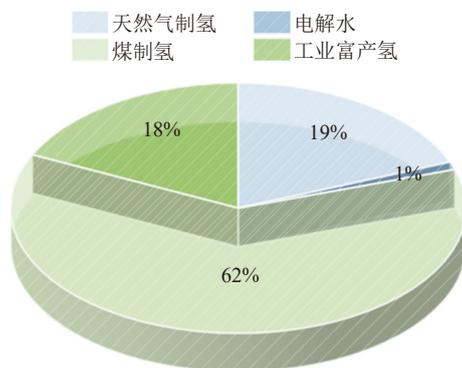
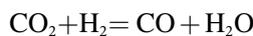


图 2 制氢方式分布

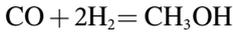
Fig. 2 Distribution of hydrogen production methods



$$\Delta H_{298\text{K}}^\theta = -49.5 \text{ kJ/mol}; \Delta G_{298\text{K}}^\theta = -9.04 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$



$$\Delta H_{298\text{K}}^{\theta} = +41.2 \text{ kJ/mol}; \Delta G_{298\text{K}}^{\theta} = -20.1 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$



$$\Delta H_{298\text{K}}^{\theta} = -90.6 \text{ kJ/mol}; \Delta G_{298\text{K}}^{\theta} = -29.1 \text{ kJ/mol} \quad (3)$$

因此, CO_2 加氢合成甲醇存在 2 种不同的反应路径: 一种是逆水煤气路径, 另一种甲酸盐 (HCOO^*) 路径, 如图 3 所示^[9]。逆水煤气路径是指 CO_2 首先经过逆水煤气转换反应得到 CO , 然后通过羰基 (HOCO^*) 中间体氢化成甲醇。ZHAO 等^[10] 探究了 $\text{Cu}(111)$ 催化剂上 CO_2 加氢制甲醇的反应机理, 结果表明, 在水存在的情况下, CO_2 更倾向于氢化成 HOCO^* 中间体, 且 HOCO^* 路径在动力学上更为有利。WU 等^[11] 研究表明, CuI/ZnO 催化剂上 CO_2 加氢制备甲醇的路径为逆水煤气转换; 且引入水提升了甲醇选择性和 CO_2 转化率, 尤其当水生物体积分数为 0.11% 时, 甲醇选择性达到 99.1%, CO_2 转化率最高达到 4.9%。

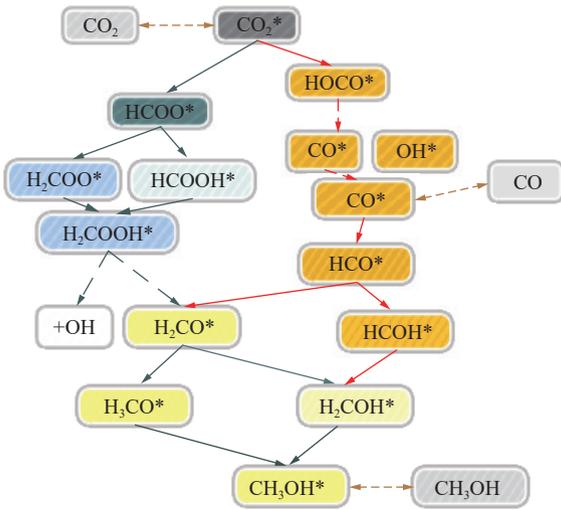


图 3 CO_2 合成甲醇的路径图^[9]

Fig. 3 Path map of methanol synthesis from CO_2 ^[9]

甲酸盐路径是指将 CO_2 转化为 HCOO^* 中间体, 然后氢化成甲醇。YAN 等^[12] 研究发现掺杂了金属 W 的 $\text{Cu}/\text{CeW}_{0.25}\text{O}_x$ 催化剂提升了甲醇的选择性 (87.0%), 使 CO_2 转化率达到 13.0%; 此外, 金属 W 使 Ce^{4+} 不可逆还原为 Ce^{3+} , 抑制了 CeO_2 上氧化还原活性氧空位的形成, 激活了 CO_2 加氢的甲酸途径。YE 等^[13] 通过 DFT 计算检验了 In_2O_3 催化剂上 CO_2 加氢制甲醇的路径; 结果表明, CH_3OH 选择性的产生主要通过 $\text{In}_2\text{O}_3(110)$ 表面上的 HCOO^* 途径进行。WANG 等^[14] 研究了 CO_2 加氢制甲醇在 Cu/CeO_2 及 Cu/ZrO_2 催化剂上的反应机理, 结果显示, Cu/CeO_2 上 CO_2 制甲醇遵循 HCOO^* 路

线, 而 CO_2 在 Cu/ZrO_2 上加氢制甲醇遵循 HOCO^* 路线。

CO_2 加氢合成甲醇是一种低碳环保的合成工艺, 表 1 列出了不同工艺条件下合成甲醇的比较^[15]。由表 1 可知, 中、低压法投资成本低, 适用于工业化生产。 CO_2 加氢合成甲醇反应器由合成气制甲醇反应器变化而来, 两者原理几乎一致^[16]。目前, 合成甲醇反应器有 Davy 反应器、Topsoe 反应器及 Lurgi 反应器等, 其按物流流向分为轴向流反应器和径向流反应器, 轴向流反应器具有原料选择范围广、稳定性及适应性等优点; 而径向流反应器具有绿色节能、高效、空速大、阻力小等优点^[17]。但由于径向反应器的压降远小于轴向反应器, 因此, 更适用于低压条件。然而径向反应器在一定的压力差下, 容易造成物流短路, 形成死体积区, 对催化剂的催化效率产生影响; 此外, CO_2 加氢制甲醇反应 (1) 和反应 (3) 是放热且气体体积减少的反应, 因此高压和低温更有利于甲醇生成。综上可知, 催化剂性能、反应温度和反应压力等因素影响 CO_2 加氢合成甲醇的效率, 为此, 综合考虑 CO_2 加氢制甲醇的各方面影响因素是极其重要的。

表 1 不同工艺条件下甲醇的产率^[15]

Table 1 Methanol yield of under different process conditions^[15]

方法	催化剂	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	合成压力/MPa	甲醇能耗/ $(\text{kJ} \cdot \text{t}^{-1})$	副产物产率/%	生产成本
高压法	Zn/CrO_3	360	35	~70	25	较高
中压法	$\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	255	15	45.38	0.2	较低
低压法	$\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	255	5	45.38	0.2	较低

2 影响甲醇合成的因素

CO_2 加氢合成甲醇过程中, 有众多因素, 如: 操作温度和压力、氢碳比、空速及催化剂类型及性能等影响甲醇的选择性。

2.1 温度和压力

温度和压力通过影响催化剂的活性进而影响 CO_2 转化率和甲醇选择性, 祝贺等^[18] 研究表明提高压力有利于提高甲醇的选择性。赵云鹏等^[19] 在反应压力为 2 MPa、SV 为 $2\ 100\ \text{h}^{-1}$ 、原料气 $V_{\text{CO}_2}/V_{\text{H}_2}$ 为 1:3 的条件下研究 CO_2 转化率, 研究发现随着反应温度的升高 CO_2 的转化率逐渐增大, 甲醇选择性随温度成反比; 在反应温度为 $250\ ^{\circ}\text{C}$ 时, 甲醇产率最大。Pori 等^[20] 研究发现在温度为 513 K、空速为 $4\ 400\ \text{L}/(\text{h} \cdot \text{kg})$ 、压力为 1 MPa 条件下, CO_2 转化

率为 13.3%，甲醇选择性为 16.9%；当提高压力到 3 MPa 时，CO₂ 转化率和甲醇选择性明显提高；说明改变压力促进了 CO₂ 的加氢反应，同时抑制了平行副反应的发生。许勇以 CuO/ZnO/Al₂O₃ 为催化剂（质量比为 6:3:1），在温度为 260 °C、SV 为 3 600 h⁻¹、H₂/CO₂=3（物质的量比）的条件下，研究压力对甲醇合成反应的影响。结果表明：甲醇选择性和 CO₂ 转化率都随着压力的提高而增大^[21]。尽管改变压力和温度可以提升甲醇产率，但高温会产生很多副反应，影响甲醇的纯度，不利于后期的精馏^[22]。

2.2 氢碳比

氢碳比对催化反应有较大的影响，根据平衡反应式，当 H₂ 与 CO₂ 理论物质的量比为 3:1，甲醇理论平衡浓度最大。若要使甲醇合成的瞬间速度变大，改变 H₂ 浓度，则 CO₂ 转化率和甲醇产率升高。而在保持其他条件不变的情况下，当 H₂ 与 CO₂ 物质的量比从 3 增大至 10，CO₂ 转化率和甲醇选择性分别可增大至 95% 和 98%，这是因为高 H₂ 分压增大了反应速率^[23]。WANG 等^[24] 研究不同氢碳物质的量比对甲醇选择性的影响，结果表明，较高 H₂ 与 CO₂ 物质的量比有利于甲醇的选择性；

在 315 °C 条件下，当 H₂ 与 CO₂ 物质的量比为 4:1 时，CO₂ 转化率和甲醇选择性分别为 10%、91%。但是过多的 H₂ 会增加催化反应的成本，因此，应该根据不同反应条件选择合适的氢碳比。

2.3 催化剂

催化剂是影响甲醇产率的关键因素，表 2 总结了催化剂的类型，主要分为贵金属催化剂^[16]、铜基催化剂^[25]、分子筛催化剂^[26]、新型催化剂^[27]。贵金属催化剂在催化效率、碱性位点的数量以及甲醇的选择性上优于铜基催化剂，但成本较高，不适合大规模应用^[28]；新型催化剂催化活性和甲醇选择性优异，但制备方法繁琐，导致生产成本较高，也不适用大规模生产；而铜基催化剂原料广泛、制备方法简便且整体性能较好，是 CO₂ 加氢制甲醇常用的催化剂。ALVAREZ 等^[29] 统计了 CO₂ 加氢制甲醇的催化剂材料类型与占比，结果显示，铜基催化剂的占比最大（79%）；其中，75.9% 为 Cu-ZnO 复合材料，且 Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂占其中的 50%，这一统计结果表明了研究最广泛的仍是 Cu-ZnO-Al₂O₃。表 3 显示了不同铜基催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇的应用。

表 2 催化剂的类型及优缺点

Table 2 Types and advantages and disadvantages of catalysts

类型	优点	缺点	文献
贵金属催化剂	碱性位点多，催化活性强，具有耐高温、抗氧化、耐腐蚀等特性	价格贵，对硫敏感，易中毒失活，适用于高压下生产，粗甲醇质量较差。	[16]
铜基催化剂	稳定性及选择性高，需要的反应温度更低，抗硫中毒，利用效率高	碱性位数量还需提升，CO ₂ 的单程转化率和甲醇的选择性有待加强。	[25]
分子筛催化剂	表面积大且孔径分布均匀，活性高、选择性好、稳定性和抗毒能力强等	介孔分子筛的孔壁处于无定形态，水热稳定性较差，且酸性较弱	[26]
新型催化剂	催化剂活性强，反应温度低，甲醇选择性高	制备方法繁琐	[27]

2.4 其他影响因素

空速（GHSV）也会影响甲醇产率。VALENTIN 等^[41] 研究了不同空速对甲醇产率的影响，结果表明，280 °C 下，当 GHSV 从 10 000 h⁻¹ 增加到 25 000 h⁻¹ 时，CO₂ 转化率从 22.2% 下降到 17.9%，在 10 000 h⁻¹ 和 25 000 h⁻¹ 条件下，甲醇的选择性分别为 34% 和 36%；同时，ARENA 等^[42] 研究表明，在相同条件下当 GHSV 从 10 000 h⁻¹ 增加到 25 000 h⁻¹ 时，甲醇产率从 346 增加到 725 g MeOH kgCata⁻¹ h⁻¹。

3 一步法制甲醇铜基催化剂研究进展

CO₂ 加氢合成甲醇受温度、压力、碳氢比及催

化剂等多方面影响，其中催化剂是影响甲醇合成的重要因素。铜基催化剂因具有高稳定性、高选择性、低成本，抗硫中毒等优点在 CO₂ 制甲醇过程中显示出独特的活性；但是碱性位数量还需提升，CO₂ 的单程转化率和甲醇的选择性有待加强。许多研究表明，铜基催化剂上 CO₂ 加氢合成甲醇有两个活性位点^[43]。如图 4 所示^[39]，铜位点发生氢的吸附与解离逸出原子氢，CO₂ 在氧化物位点表面与 3 种不同酸碱性（α、β、γ）吸附位点的物质发生氢化反应，生成 HCOO 中间体；再依次加氢变为 H₂COO、H₂COOH 和 H₂CO。因为 α 上碳酸氢盐吸附很弱，很难在该处加氢合成甲醇，而 C-γ 键较

表3 不同催化剂的性能对比

Table 3 Performance comparison of different catalysts

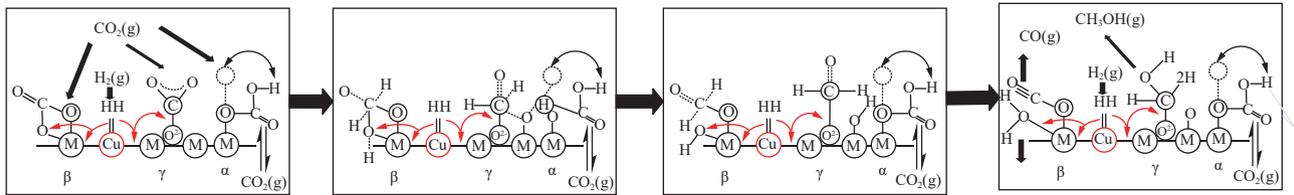
催化剂	反应温度/ ℃	反应压力/ MPa	CO ₂ 转化 率/%	甲醇选择 性/%	文献
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	220	—	15.50	42.1	[30]
Cu/ZnO/TiO ₂	220	—	10.57	53.89	[30]
Cu/SiO ₂	320	3.0	28.00	21.3	[31]
CuO/ZrO ₂	240	2.0	2.40	49.4	[32]
Cu/ZrO ₂	240	1.5	0.36	43.08	[33]
Cu/ZrO ₂	220	3.0	6.80	64.4	[34]
CuO-ZnO/ZrO ₂	240	3.0	19.00	47.8	[35]
Cu-ZnO/Al ₂ O ₃	220	2.8	22.00	65.0	[36]
Cu/AlCeO	260	3.0	24.00	95.0	[37]
Cu-ZnO/ZrO ₂	250	3.0	17.00	78.3	[38]
Cu/Zn/Al	250	5.0	19.70	39.7	[39]
CuZnZr	230	5.0	15.40	66.8	[40]

强, H₂CO 的 C=O 键在 β、γ 碱基位点可能被活化, 更容易与表面原子氢反应生成甲醇。

3.1 活性组分

铜基催化剂因较高的催化活性在 CO₂ 加氢制甲醇方面引起广泛关注, 但对于金属铜活性中心的价态问题还存在争议。早期时的 MARS DEN^[44] 认为铜基催化剂中分散性较好的 Cu⁰ 是 CO₂ 加氢合成甲醇

的唯一活性组分; 后面也有不少研究者认同 Cu⁰ 是铜基催化剂主要的活性位点^[45-46]。但也有研究者认为在 Cu⁰ 和 Cu⁺ 共存的条件下, Cu⁺ 物种是主要活性中心^[47-48]。YU 等^[49] 制备的 Cu/SiO₂ 催化剂在 CO₂ 转化率为 5.2% 的情况下, 甲醇的选择性达到 79%; 表征发现 Cu⁺ 对 CO* 中间体稳定具促进作用, 促进其通过逆水煤气和 CO 加氢途径进一步氢化为甲醇; 同时 Cu⁺ 对 CO 的解吸起抑制作用。DASIREDDY 等^[50] 也证实了 Cu⁺ 对于提高甲醇选择性具有促进作用, 并通过改变 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的制备方法进而提升了 Cu⁺ 活性位点的数量, 从而提高甲醇选择性。随着研究的深入, 越来越多研究人员认同 Cu⁰ 与 Cu⁺ 物种之间起双活性协同催化作用^[51-52]。BRANDS 等^[53] 提出, Cu⁰ 起激活 H₂、促进加氢反应的作用, 而 Cu⁺ 则是吸附并激活羰基, 改善其极化程度。WU 等^[54] 研究发现铜基催化剂中 Cu⁰/Cu⁺ 比值影响着催化剂的活性, 当 Cu⁰/Cu⁺ 摩尔比为 0.7 时, 催化剂活性最好; 因此, 控制好铜基催化剂表面的 Cu⁰ 和 Cu⁺ 活性位点的比值, 可使催化剂的活性和稳定性更优异。随着 X 射线光电子能谱 (XPS)、俄歇电子能谱 (XAES) 等谱学技术的发展, 研究者发现催化剂中存在 Cu^{δ+} (0<δ<1) 活性位点^[55-56]。LIU 等^[57] 通过 XPS 表征 Cu/ZrO₂ 催化剂, 发现金属态 Cu⁰ 的特征峰消失, 表明 Cu/ZrO₂ 催化剂的活性中心为 Cu^{δ+}; 因此, 关于活性中心铜的价态还没有定论。

图4 CO₂ 加氢制甲醇铜基催化剂各功能位点简图^[39]Fig. 4 Functional site diagram of copper-based catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol^[39]

3.2 载体

相关新型铜基催化剂在低于 180 °C 温度下将 CO₂ 加氢生成甲醇的选择性达到了 100%, 但仍存在催化剂失活等问题^[58]; 而高暴露铜表面积有利于 CO₂ 加氢制甲醇^[59-60]。载体一般具有高比表面积和多孔结构, 可以分散铜基催化剂活性组分, 增加其暴露面积。常见的载体有 SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, ZnO 等, 其中 Al₂O₃ 是一种 Lewis 酸, 具有骨架结构, 能适量提高活性组分的分散度, 有利于 CO₂ 吸附, 提高 CO₂ 加氢转化率, 但过量 Al₂O₃ 会起反作用。ZnO 载体与 Cu 协同催化, 起到防止铜颗粒烧结,

增加金属铜的表面积, 进而促进原料气吸附活化和加氢性能, 生成更多甲酸盐, 甲酸盐进一步加氢生成甲醇。如陈浩^[61] 采用 Cu/ZnO 为催化剂, 可使甲醇的选择性至少达到 94%。

SiO₂ 因具有更大的比表面积和更好分散活性组分的能力, 也被广泛应用于铜基催化剂的载体。WANG 等^[62] 使用氨蒸发法制备的 Cu/SiO₂ 纳米催化剂性能优于传统浸渍法, 在 320 °C、3.0MPa 条件下, CO₂ 的转化率高达 28%, 接近 CO₂ 的平衡转化率 (30%); 甲醇的选择性为 21.3%, 远高于平衡选择性 (6.6%)。因为 Cu 粒子与 SiO₂ 之间形成了层状硅

酸盐,提高了Cu与SiO₂之间的相互作用力,减缓了铜粒子的烧结程度。TURSUNOV等^[63]研究发现CuO-ZnO/Al₂O₃使CO₂转化率达到14%,而CuO-ZnO-SiO₂催化CO₂的转化率仅为6%。此外, SiO₂热稳定性不好,在高温下会转化为Si(OH)₂或硅化物,影响了催化剂的催化性能。

ZrO₂、CeO₂也是常用的铜基催化剂载体。由于ZrO₂载体和铜发生协同效应有利于中间物的加氢,也会形成表面氧空位而增大催化剂的比表面积,提高活性组分铜的分散度。ANGELO等^[64]对比了不同载体制备的催化剂的性能,结果显示,CuO-ZnO-ZrO₂催化性能最好,可使CO₂转化率达到23%,甲醇选择性达到33%。ARENA等^[65]研究也证实了ZrO₂对CuO-ZnO体系具有促进作用。

3.3 助剂

助剂可改善催化剂活性、选择性及稳定性等,研究较好的铜基助剂主要有金属(Zr、Zn、Ag、Mg、Mn、Fe)、非金属(SiO₂、F)以及稀土(La、Ce、Y)等。杨楠^[66]研究助剂Zr和Mn对CuO/ZnO/Al₂O₃催化剂性能的影响,结果表明:催化剂中分别添加4wt.%Mn和4wt.%Zr助剂后,CO₂转化率分别提高了4.18%、7.52%,甲醇选择性分别提高了3.42%、6.56%。Li等^[67]用助剂Zr对Cu/ZnO/AhO₃进行改性,研究结果同样表明助剂Zr可提高CO₂合成甲醇的催化活性。催化剂中加入助剂Ag可减少催化剂烧结程度,并与Cu形成Ag-Cu合金进而提高甲醇的选择性。TADA等^[68]研究Ag助剂对CuO-ZrO₂催化剂性能的影响时发现,可使CO₂转化率提高4%,甲醇选择性约为34%。刘文艳等^[69]比较了不同助剂对甲醇选择性的影响(表4),结果所示,CeO₂、ZrO₂、La₂O₃、MnO₂、SrO、V₂O₅的加入均促进了CO₂加氢合成甲醇的反应,促进顺序为:ZrO₂>V₂O₅>La₂O₃>无机助剂剂>CeO₂>MnO₂>SrO>Pr₂O₃,尤其ZrO₂的加入使CO₂转化率提高了约5%,甲醇收率提高了近8%。

表4 助剂对催化剂性能的影响

Table 4 Effect of promoters on the performance of catalyst

催化剂类型	CO ₂ 转化率/%	甲醇选择性/%	CO选择性/%	甲醇收率/%
C301	25.92	52.51	47.49	13.61
C301-CeO ₂	29.48	50.69	49.31	14.94
C301-ZrO ₂	31.61	67.24	32.76	21.26
C301-La ₂ O ₂	28.62	52.69	47.31	15.08
C301-MnO ₂	26.86	50.41	49.59	13.54
C301-Pr ₂ O ₂	23.95	48.31	51.69	11.57

C301-SrO	27.31	49.6	50.40	13.55
C301-V ₂ O ₂	26.97	53.96	46.04	14.55

注1: 反应条件为P=3 Mpa, T=250 °C, V(H₂)/(CO₂)=3.0, GHSV=3 400/h。

稀土元素也常用作铜基催化剂的助剂。WANG等^[70]在研究助剂Ce和Y对Cu/ZnO/Al₂O₃催化剂的影响时发现,添加Ce不仅能稳定铜活性中心,分散Cu晶粒,而且Cu与CeO₂表面氧空穴产生了协同作用,对H的传递和储存起到便捷作用,有利于甲醇的生成。GUO等^[71]研究发现,随着La负载量的增加催化剂的表面积呈现先增大后减小的趋势;尤其当La掺杂量为Cu²⁺和Zr⁴⁺总量的5%时,甲醇的选择性达到最大,为66%。也有研究者使用SiO₂、F等非金属做助剂,贾森尧^[72]研究发现添加SiO₂可明显提高CuO、ZnO晶粒的分散性和催化剂的比表面积;此外,助剂SiO₂的含量对催化剂的结构和性能也有影响,当助剂SiO₂的质量分数为4wt.%时,CO₂转化率为22.78%,甲醇选择性为46.64%。Guo等^[73]使用F改性后的Cu/Zn/Al/Zr催化剂进行CO₂加氢制甲醇试验发现,F改性的Cu/Zn/Al/Zr催化剂可明显提高甲醇的产率。

综上所述,活性组分、载体、助剂的优化对合成甲醇选择性及CO₂转化率有重要影响,由于多相催化剂中存在界面、配位结构、粒度等因素的影响,使催化剂表面的活性位点呈现不同的晶粒结构。

4 结论与展望

CO₂加氢合成甲醇实现了CO₂-H₂-甲醇-H₂一体化系统,不仅有效解决了H₂制取不灵活、运输成本高、存储难度大等问题;而且也实现了CO₂的资源化利用,减少了排放。但CO₂转化率和甲醇选择性受温度、压力、氢碳比、催化剂等工艺条件的影响较大。为提高甲醇的选择性和CO₂转化率,不仅要考虑催化剂的活性,还要根据不同的催化剂选择合适的工艺条件。因此,研究组分、助剂、载体之间的相互作用,了解积炭、烧结、载体结构的坍塌,活性金属的价态变化、活性组分的流失等是未来提高催化剂性能的重要研究方向之一,这为设计高活性的催化剂提供了理论基础;其次,深入探究工艺条件对CO₂转化率和甲醇选择性的影响是保证催化剂活性和稳定性的前提;进一步探究活性位点、反应中间体的变化是揭示甲醇合成机理的重要保证。本综述为CO₂合成绿色甲醇所需催化剂的设计提供理论依据,推动CO₂清洁利用。

参考文献 (References):

- [1] 刘欣. 双碳背景下二氧化碳转化工艺技术探索与研究 [J]. *山东化工*, 2022, 51(23): 134–135, 139.
LIU Xin. Exploration and research of conversion technology under the background of carbon peak and carbon neutrality[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2022, 51(23): 134–135, 139.
- [2] 闫泽. 二氧化碳加氢制甲醇经济性及减碳效益测算分析 [J]. *化学工业*, 2022, 40(2): 36–41.
YAN Ze. Economic efficiency and carbon reduction benefit analysis of CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Chemical Industry*, 2022, 40(2): 36–41.
- [3] 庆绍军, 侯晓宁, 李林东, 等. 甲醇制氢应用于氢燃料电池车的可行性及其发展前景 [J]. *能源与节能*, 2019(2): 62–65, 70.
QING Shaojun, HOU Xiaoning, LI Lindong, et al. Application feasibility and development prospect of methanol to hydrogen technology for hydrogen fuel cell vehicle[J]. *Energy and Energy Conservation*, 2019(2): 62–65, 70.
- [4] ZHANG Z S, MAO C L, MEIRA D M, et al. New black indium oxide-tandem photothermal CO₂-H₂ methanol selective catalyst[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1512.
- [5] YANG Y, MIMS C A, MEI D H, et al. Mechanistic studies of methanol synthesis over Cu from CO/CO₂/H₂/H₂O mixtures: The source of C in methanol and the role of water[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 298: 10–17.
- [6] 张琪. 煤制甲醇工艺及三废处理措施 [J]. *化工管理*, 2022(18): 40–42.
ZHANG Qi. Coal to methanol process and three waste treatment measures[J]. *Chemical Management*, 2022(18): 40–42.
- [7] 郭娟. 甲醇的生产工艺及其发展现状 [J]. *百科论坛电子杂志*, 2018(19): 735.
GUO Juan. Methanol production process and its development status[J]. *Encyclopedia forum e-magazine*, 2018(19): 735.
- [8] 叶知远, 饶娜, 夏菡佑, 等. CO₂加氢制甲醇催化剂与项目进展研究 [J]. *洁净煤技术*, 2023, 1-12.
YE Zhiyuan, RAO Na, XIA Changyou, et al. Advances in catalysts and project progress for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Clean Coal Technology*, 2023, .
- [9] 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.
- [10] ZHAO Y F, YANG Y, MIMS C, et al. Insight into methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu(111): Complex reaction network and the effects of H₂O[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 281(2): 199–211.
- [11] WU W L, WANG Y N, LUO L, et al. CO₂ hydrogenation over copper/ZnO single-atom catalysts: Water-promoted transient synthesis of methanol[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2022, 61(48): e202213024.
- [12] YAN Y, WONG R J, MA Z R, et al. CO₂ hydrogenation to methanol on tungsten-doped Cu/CeO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 306: 121098.
- [13] YE J Y, LIU C J, GE Q F. DFT study of CO₂ Adsorption and hydrogenation on the In₂O₃ Surface[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(14): 7817–7825.
- [14] WANG W W, QU Z P, SONG L X, et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/CeO₂ and Cu/ZrO₂ catalysts: Tuning methanol selectivity via metal-support interaction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 40: 22–30.
- [15] 倪欣怡. 甲醇合成工艺与反应器性能研究 [D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2016.
NI Xinyi. Study on methanol synthesis process and reactor performance[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2016.
- [16] 苏静, 张宗飞, 张大洲. 二氧化碳加氢制甲醇的技术进展及展望 [J]. *化肥设计*, 2022, 60(2): 6–9, 14.
SU Jing, ZHANG Zongfei, ZHANG Dazhou. Technological progress and prospects of carbon dioxide hydrogenation to methanol[J]. *Chemical Fertilizer Design*, 2022, 60(2): 6–9, 14.
- [17] 陈翠翠, 付玉川, 韩涛. 180万 t/a MTO 级甲醇等压合成技术的应用 [J]. *煤化工*, 2013, 41(6): 23–25.
CHEN Cuicui, FU Yuchuan, HAN Tao. Application of the 1800kt/a MTO grade isobaric methanol synthesis process[J]. *Coal Chemical Industry*, 2013, 41(6): 23–25.
- [18] 祝贺, 汪丹峰, 陈倩倩, 等. 二氧化碳加氢制甲醇过程热力学分析 [J]. *天然气化工(C1 化学与化工)*, 2015, 40(3): 21–25.
ZHU He, WANG Danfeng, CHEN Qianqian, et al. Thermodynamic analysis of CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2015, 40(3): 21–25.
- [19] 赵云鹏, 邱彬, 张健群, 等. Cu-Zn-Al-Zr 催化剂上 CO₂ 加氢合成甲醇的性能研究 [J]. *化工时刊*, 2016, 30(4): 1–4.
ZHAO Yunpeng, QIU Bin, ZHANG Jianqun, et al. Study on performance of methanol synthesis by carbon dioxide hydrogenation over Cu-Zn-Al-Zr catalyst[J]. *Chemical Industry Times*, 2016, 30(4): 1–4.
- [20] PORI M, LIKOZAR B, MARINŠEK M, et al. Preparation of Cu/ZnO-based heterogeneous catalysts by photochemical deposition, their characterisation and application for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 146: 39–47.
- [21] 许勇. 对 CO₂ 催化加氢合成甲醇 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的改性研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2017.
XU Yong. Study on modification of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis by catalytic hydrogenation of CO₂[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2017.
- [22] 康杰, 孙军平. 影响甲醇合成产率的因素分析研究 [J]. *化工管理*, 2016(32): 43.
KANG Jie, SUN Junping. Analysis of factors affecting methanol synthesis yield[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2016(32): 43.
- [23] BANSODE A, URAKAWA A. Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 309: 66–70.
- [24] WANG J J, LI G N, LI Z L, et al. A highly selective and stable

- ZnO-ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Science Advances*, 2017, 3(10): e1701290.
- [25] NIU J T, LIU H Y, JIN Y, et al. Comprehensive review of Cu-based CO₂ hydrogenation to CH₃OH: Insights from experimental work and theoretical analysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(15): 9183–9200.
- [26] 陈焕浩, 范晓雷. 沸石分子筛催化材料在二氧化碳转化中的应用[J]. *能源环境保护*, 2023, 37(2): 168–177.
- CHEN Huanhao, FAN Xiaolei. Applications of zeolite-based catalysts in CO₂ utilization[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(2): 168–177.
- [27] ZHAO F G, FAN L L, XU K J, 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.
- [28] 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 Yuhuan, 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.
- [29] ÁLVAREZ A, BANSODE A, URAKAWA A, et al. Challenges in the greener production of formates/formic acid, methanol, and DME by heterogeneously catalyzed CO₂ hydrogenation processes[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(14): 9804–9838.
- [30] 沈百荣, 方志刚, 孙琦, 等. EXAFS 研究合成甲醇催化剂 Cu/ZnO/Al₂O₃ 的制备条件[J]. *复旦学报(自然科学版)*, 1999, 38(6): 681–684.
- SHEN Bairong, FANG Zhigang, SUN Qi, et al. EXAFS study on the preparation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis[J]. *Journal of Fudan University*, 1999, 38(6): 681–684.
- [31] WANG Z Q, XU Z N, PENG S Y, et al. High-performance and long-lived Cu/SiO₂ nanocatalyst for CO₂ hydrogenation[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(7): 4255–4259.
- [32] LIU J Y, SHI J L, HE D H, et al. Surface active structure of ultra-fine Cu/ZrO₂ catalysts used for the CO₂+H₂ to methanol reaction[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 218(1-2): 113–119.
- [33] HAN A Z, DING J, ZHONG Q. Role of single-atom Pd in Cu/ZrO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 641: 128535.
- [34] YU J H, LIU S, MU X L, et al. Cu-ZrO₂ catalysts with highly dispersed Cu nanoclusters derived from ZrO₂@ HKUST-1 composites for the enhanced CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 419: 129656.
- [35] 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.
- [36] REN S J, SHOEMAKER W R, WANG X F, 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.
- [37] LI S Z, GUO L M, ISHIHARA T. Hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu/AlCeO catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2020, 339: 352–361.
- [38] FANG X, MEN Y H, WU F, et al. Improved methanol yield and selectivity from CO₂ hydrogenation using a novel Cu-ZnO-ZrO₂ catalyst supported on Mg-Al layered double hydroxide (LDH)[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 29: 57–64.
- [39] 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*, 2013, 468: 442–452.
- [40] DONG X S, LI F, ZHAO N, et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared by precipitation-reduction method[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 191: 8–17.
- [41] L'HOSPITAL V, ANGELO L, ZIMMERMANN Y, et al. Influence of the Zn/Zr ratio in the support of a copper-based catalyst for the synthesis of methanol from CO₂[J]. *Catalysis Today*, 2021, 369: 95–104.
- [42] ARENA F, MEZZATESTA G, ZAFARANA G, et al. How oxide carriers control the catalytic functionality of the Cu-ZnO system in the hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *Catalysis Today*, 2013, 210: 39–46.
- [43] 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): 16–23.
- [44] FRIEDRICH J B, WAINWRIGHT M S, YOUNG D J. Methanol synthesis over Raney copper-zinc catalysts I. Activities and surface properties of fully extracted catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1983, 80(1): 1–13.
- [45] YANG Y, MIMS C A, MEI D H, et al. Mechanistic studies of methanol synthesis over Cu from CO/CO₂/H₂/H₂O mixtures: The source of C in methanol and the role of water[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 298: 10–17.
- [46] 杨盼盼, 孙琦, 张玉龙, 等. 甲醇合成中 CO₂ 作用的研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37(S1): 94–101.
- YANG Panpan, SUN Qi, ZHANG Yulong, et al. Research progress of CO₂ in methanol synthesis[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(S1): 94–101.
- [47] ZHENG X L, LIN H Q, ZHENG J W, et al. Lanthanum oxide-modified Cu/SiO₂ as a high-performance catalyst for chemoselective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(12): 2738–2749.
- [48] LIN H Q, ZHENG X L, HE Z, et al. Cu/SiO₂ hybrid catalysts containing HZSM-5 with enhanced activity and stability for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 445: 287–296.
- [49] YU J F, YANG M, ZHANG J X, et al. Stabilizing Cu⁺ in Cu/SiO₂ catalysts with a shattuckite-like structure boosts CO₂ hydrogenation into methanol[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(24): 14694–14706.
- [50] DASIREDDY V D B C, LIKOZAR B. The role of copper oxidation state in Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in CO₂ hydrogenation and methanol productivity[J]. *Renewable Energy*, 2019, 140: 452–460.

- [51] YANG H H, CHEN Y Y, CUI X J, et al. A highly stable copper-based catalyst for clarifying the catalytic roles of Cu^0 and Cu^+ species in methanol dehydrogenation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(7): 1836–1840.
- [52] CHEN S Y, ZHANG J F, SONG F E, et al. Induced high selectivity methanol formation during CO_2 hydrogenation over a CuBr_2 -modified CuZnZr catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 389: 47–59.
- [53] BRANDS D. Ester hydrogenolysis over promoted Cu/SiO_2 catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 184(2): 279–289.
- [54] LUO S, WU J, TOYIR J, et al. Optimization of preparation conditions and improvement of stability of Cu/ZnO -based multicomponent catalysts for methanol synthesis from CO_2 and H_2 [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1998, 114: 549–552.
- [55] DAI W L, SUN Q, DENG J F, et al. XPS studies of $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ultra-fine catalysts derived by a novel gel oxalate co-precipitation for methanol synthesis by CO_2+H_2 [J]. *Applied Surface Science*, 2001, 177(3): 172–179.
- [56] 时永兴, 林刚, 孙晓航, 等. 二氧化碳加氢制甲醇过程中铜基催化剂活性位点研究进展 [J]. *化工进展*, 2023, 42(S1): 287–298.
- SHI Yongxing, LIN Gang, SUN Xiaohang, et al. Research progress on active sites in Cu -based catalysts for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(S1): 287–298.
- [57] LIU J Y, SHI J L, HE D H, et al. Surface active structure of ultra-fine Cu/ZrO_2 catalysts used for the CO_2+H_2 to methanol reaction[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 218(1-2): 113–119.
- [58] ZHAO H B, YU R F, MA S C, et al. The role of $\text{Cu}1\text{-O}_3$ species in single-atom Cu/ZrO_2 catalyst for CO_2 hydrogenation[J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5: 818–831.
- [59] 重复文献.
- 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 CO_2 hydrogenation to methanol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 468: 442–452.
- [60] CHANG K, WANG T F, CHEN J G. Hydrogenation of CO_2 to methanol over CuCeTiO catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206: 704–711.
- [61] 陈浩. 表面活性剂辅助制备铜催化剂的低温甲醇合成性能研究 [D]. 银川: 宁夏大学, 2022.
- CHEN Hao. Study on low temperature methanol synthesis performance of copper catalyst assisted by surfactant[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2022.
- [62] WANG Z Q, XU Z N, PENG S Y, et al. High-performance and long-lived Cu/SiO_2 nanocatalyst for CO_2 hydrogenation[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(7): 4255–4259.
- [63] TURSUNOV O, KUSTOV L, TILYABAEV Z. Methanol synthesis from the catalytic hydrogenation of CO_2 over CuO-ZnO supported on aluminum and silicon oxides[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2017, 78: 416–422.
- [64] ANGELO L, KOBL K, TEJADA L M M, et al. Study of CuZnMO_x oxides ($\text{M}=\text{Al}$, Zr , Ce , CeZr) for the catalytic hydrogenation of CO_2 into methanol[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2015, 18(3): 250–260.
- [65] ARENA F, ITALIANO G, BARBERA K, et al. Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO_2 catalysts in the CO_2 hydrogenation to CH_3OH [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 350(1): 16–23.
- [66] 杨楠. 二氧化碳合成甲醇铜基催化剂的研究 [D]. 西安: 西安石油大学, 2013.
- YANG Nan. Study on copper-based catalyst for methanol synthesis from carbon dioxide[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2013.
- [67] LI C M, YUAN X D, FUJIMOTO K. Development of highly stable catalyst for methanol synthesis from carbon dioxide[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 469: 306–311.
- [68] TADA S, WATANABE F, KIYOTA K, et al. Ag addition to CuO-ZrO_2 catalysts promotes methanol synthesis *via* CO_2 hydrogenation[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 351: 107–118.
- [69] 刘文艳, 王华, 高文桂, 等. 不同助剂对合成甲醇工业催化剂二氧化碳加氢性能的影响 [J]. *材料导报*, 2012, 26(6): 96–99.
- LIU Wenyan, WANG Hua, GAO Wengui, et al. Effect of different promoter on industrial methanol synthesis catalyst from CO_2 hydrogenation[J]. *Materials Review*, 2012, 26(6): 96–99.
- [70] WANG J B, LEE H K, HUANG T J. Synergistic catalysis of carbon dioxide hydrogenation into methanol by yttria-doped ceria/ γ -alumina-supported copper oxide catalysts: Effect of support and dopant[J]. *Catalysis Letters*, 2002, 83(1): 79–86.
- [71] GUO X M, MAO D S, LU G Z, et al. The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO_2 for methanol synthesis from CO_2 hydrogenation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 345(1-2): 60–68.
- [72] 贾淼尧. 二氧化碳加氢合成甲醇铜基催化剂的二氧化硅改性研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- JIA Miaoyao. Study on silica modification of copper-based catalyst for hydrogenation of carbon dioxide to methanol[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.
- [73] GAO P, LI F, ZHAN H J, et al. Fluorine-modified Cu/Zn/Al/Zr catalysts *via* hydrotalcite-like precursors for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 50: 78–82.