

## 二氧化碳加氢制甲醇铜基催化剂研究及工业化进展

吴子波, 李俊英, 郭继奎, 郑珩, 吴路平, 王雪峰, 胡志彪, 邓晋  
(西南化工研究设计院有限公司 多孔材料与分离转化全国重点实验室, 国家碳一化学工程技术研究中心,  
四川 成都 610225)

**摘要:** 二氧化碳(CO<sub>2</sub>)加氢制甲醇技术可以实现对CO<sub>2</sub>的资源化利用,有望从根本上消除其对气候的不利影响。该技术与CO<sub>2</sub>捕集、风-光电制氢集成后,可以切实推动能源结构向低碳清洁能源方向转型。鉴于CO<sub>2</sub>稳定的化学性质,开发高效稳定的催化剂对于实现CO<sub>2</sub>加氢制甲醇技术的工业化突破至关重要。首先,通过对比CO<sub>2</sub>加氢制甲醇技术中不同催化剂的特点,明确了铜基催化剂良好的工业应用前景。然后,以反应机理、活性中心、载体和助剂为切入点,系统综述了国内外铜基催化剂的研究进展,并在此基础上总结了铜基催化剂催化性能的优化方向。最后,基于相关技术的中试及工业化进展,从工艺及技术经济性角度指出了铜基催化剂工业化过程中的技术瓶颈及其应对策略。铜基催化剂研究已进入机理指导下的催化剂设计阶段,尽管多数成果仍处于实验室阶段,但随着理论研究的深入、催化剂制备技术的发展,以及工业化手段的升级,在新的催化体系出现之前,铜基催化剂仍有望作为CO<sub>2</sub>加氢制甲醇技术实现大规模工业化所使用的主要催化剂。

**关键词:** CO<sub>2</sub>加氢; 甲醇; 多相催化; 铜基催化剂; 工业化

中图分类号: TQ426 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(XXXX)XX-001-25

### Research and industrialization progress of copper-based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol

WU Zibo, LI Junying, GUO Jikui, ZHENG Heng, WU Luping, WANG Xuefeng, HU Zhibiao, DENG Jin  
(State Key Laboratory of Porous Materials for Separation and Conversion, National Engineering Research Center for C1  
Chemistry, Southwest Institute of Chemical Co., Ltd., Chengdu 610225, Sichuan, China)

**Abstract:** The catalytic hydrogenation of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) to methanol enables the resource utilization of CO<sub>2</sub> and has the potential to fundamentally eliminate its adverse impacts on the climate. When integrated with CO<sub>2</sub> capture technologies and wind- and solar-powered hydrogen production, this technology can effectively promote the transformation of the energy structure toward low-carbon and clean energy. Given the chemically stable nature of CO<sub>2</sub>, the development of efficient and stable catalysts is crucial for achieving industrial breakthroughs in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. First, by comparing the characteristics of different catalysts used in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol, the favorable prospects of copper-based catalysts for industrial application were clarified. Then, focusing on reaction mechanisms, active sites, supports and promoters, the research progress of copper-based catalysts reported both domestically and internationally was systematically reviewed, and on this basis, the directions for catalytic performance optimization of copper-based catalysts were summarized. Finally, based on the pilot-scale and industrialization progress of the related technologies, the technical bottlenecks encountered in the industrialization of copper-based catalysts and the corresponding countermeasures were identified from the perspectives of process design and techno-economic analysis. Research on copper-based catalysts has entered a stage of mechanism-guided catalyst design. Although most studies are still at the laboratory scale, with the further advancement of theoretical research, the development of catalyst preparation technologies, and the upgrading of industrialization approaches, copper-based catalysts are still expected to serve as the primary catalysts for the large-scale industrialization of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol before the emergence of new catalytic systems.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> hydrogenation; methanol; heterogeneous catalysis; copper-based catalysts; industrialization

收稿日期: 2025-10-07; 修回日期: 2025-11-23。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFA1504800)。

第一作者: 吴子波(1985—), 硕士, 高级工程师, 研究方向为风电醇氨、CO<sub>2</sub>制甲醇和工业尾气高附加值利用(提氢、制醇、产LNG和合成氨)等碳一化工技术, E-mail: 155338531@qq.com。

通信作者: 李俊英(1998—), 硕士, 助理工程师, 研究方向为碳一化工, E-mail: ljy13613404075@163.com。

自工业革命以来,化石能源大规模利用在推动人类经济社会走向繁荣的同时,也带来了全球变暖和海洋酸化等严重环境问题。此外,化石能源储量有限,这些都迫使人们将“寻找可替代的清洁能源”提上日程<sup>[1]</sup>。碳捕集、利用与封存(CCUS)技术作为推进二氧化碳(CO<sub>2</sub>)减排、实现“碳中和”目标的有效途径<sup>[2-3]</sup>,是解决上述两大问题最有效的方法之一。在经济效益驱动下,CO<sub>2</sub>减排领域的研究重点已由简单的CO<sub>2</sub>封存过渡为CO<sub>2</sub>资源化利用<sup>[4]</sup>。CO<sub>2</sub>的角色由化石能源消耗的最终排放物转变为生产化学产品或燃料的原料,以期从根本上消除化石能源利用过程中CO<sub>2</sub>排放对气候的不利影响,并推动目前以化石能源为主的能源结构向多元化、低碳化转变。

CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇、甲烷和乙醇等高附加值化学品是减少碳排放的关键途径,具有良好的发展前景<sup>[5]</sup>。以甲醇为例,其作为化工生产的重要有机原料和清洁化学燃料,2022年国内年产量约为1.1 × 10<sup>8</sup> t。我国甲醇生产方法以煤制甲醇为主,生产1 t甲醇需要消耗1.5~2.0 t原料煤,同时排放2~3 t CO<sub>2</sub><sup>[6]</sup>。而在成熟的CO<sub>2</sub>加氢制甲醇工艺中,生产1 t甲醇可以消耗1.431 t CO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>。可见,开展CO<sub>2</sub>加氢制甲醇不仅能够大幅降低碳排放,还可以缓解对化石能源的依赖,兼具碳减排和能源储存的双重功能,已经成为催化与绿色化工领域的研究热点<sup>[8-11]</sup>。

CO<sub>2</sub>加氢制甲醇过程主要涉及两种途径3个反应:(1)CO<sub>2</sub>直接加氢制甲醇(式(1));(2)经逆水煤气变换(RWGS)反应生成一氧化碳(CO)后加氢生成甲醇(式(2)和式(3))。由反应方程可知,CO<sub>2</sub>和CO加氢制甲醇均为分子数量减小的放热反应,因此在热力学上低温高压更有利于甲醇合成。然而,CO<sub>2</sub>是具有高热稳定性的非极性线性对称分子,需要输入外部能量(热能、光能和电能等)才能实现活化<sup>[12]</sup>。在大规模热催化应用中,反应温度通常需高于240 °C才能实现有效的CO<sub>2</sub>活化并获得较高的甲醇生成效率<sup>[13-15]</sup>。此外,高温环境会促进RWGS反应发生,消耗氢气(H<sub>2</sub>)产生CO和水,从而降低甲醇选择性并抑制催化剂活性<sup>[15-17]</sup>。因此,开发高活性、高选择性和高稳定性的催化剂,提高温和条件下CO<sub>2</sub>加氢过程的反应速率和甲醇产率是实现CO<sub>2</sub>加氢制甲醇技术工业化的关键。



国内外均已成功开展了相关技术的中试及工业示范。其中,除中国科学院大连化学物理研究所的ZnO/ZrO<sub>2</sub>固溶体催化剂外<sup>[18]</sup>,所采用的催化剂均以铜基催化剂为主。基于研发合成气制甲醇催化剂的技术积累,冰岛碳循环国际公司(CRI公司)的甲醇生产技术率先实现商业化应用,被国内多家企业引进用于万吨级甲醇项目建设<sup>[19]</sup>。国产CO<sub>2</sub>加氢制甲醇技术也发展迅速,浙江吉利控股集团有限公司主导的具有完全自主知识产权的50 × 10<sup>4</sup> t绿色甲醇项目(阿拉善示范项目)首期建设已正式启动<sup>[20]</sup>。随着CO<sub>2</sub>加氢制甲醇技术迅速发展,相关综述分别从催化剂分类<sup>[14-15]</sup>、催化剂组成及机理分析<sup>[17,21-22]</sup>、工业化进展<sup>[19,23]</sup>等角度深入阐述了CO<sub>2</sub>加氢制甲醇技术的研究进展。但是,这些工作大多存在视角上的割裂,未见以工业化可行性为主线,贯穿催化剂筛选、催化机理分析、性能优化、工业化前景及技术应用瓶颈的全链条分析。

因此,本文以工业化可行性为主线,首先概述CO<sub>2</sub>加氢制甲醇技术中各类催化剂的特点及其研究动态,对比发现铜基催化剂具有最佳的应用前景。然后,重点综述铜基催化剂上反应路径及活性中心,并结合国内外研究进展梳理载体和助剂对铜基催化剂催化性能的优化机制,旨在为高效、低成本铜基催化剂的设计与合成提供参考。最后,总结国内外CO<sub>2</sub>加氢制甲醇技术的中试和工业化进程,基于铜基催化剂的特性及工业应用现状,分析CO<sub>2</sub>加氢制甲醇技术工业化发展前景,指明当前工业化过程中面临的矛盾及需要重点解决的问题(图1)。

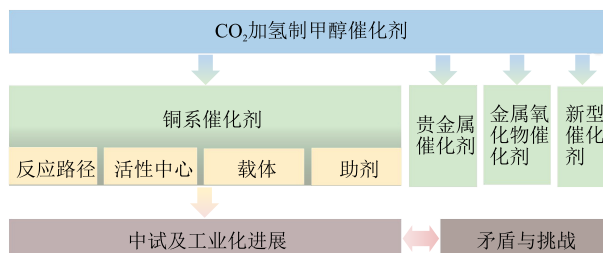


图1 CO<sub>2</sub>加氢制甲醇铜基催化剂综述框架

Fig. 1 Review framework of copper-based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol

## 1 CO<sub>2</sub>加氢制甲醇催化剂

20世纪60年代,英国帝国化工公司(ICI公司)成功开发了Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂用于低压合成气制甲醇<sup>[24]</sup>,该催化剂具有反应条件相对温和(200~250 °C、5~10 MPa)、活性高和产物选择性高等特点,迅速实

现了工业化应用。该催化剂也适用于 $\text{CO}_2$ 加氢,但存在催化活性低于 $\text{CO}$ 加氢、 $\text{H}_2\text{O}$ 抑制和 $\text{RWGS}$ 副反应影响甲醇选择性等问题,研究者以此为基础开展了一系列针对 $\text{CO}_2$ 加氢制甲醇催化剂的研究。相关催化剂可大致分为铜基催化剂、贵金属负载催化剂、金属氧化物催化剂和其他新型催化剂<sup>[13,25-26]</sup>。

### 1.1 铜基催化剂

铜自然储量丰富,铜基催化剂催化性能优越,在催化领域受到了广泛关注<sup>[27-29]</sup>。催化剂表面的活性铜具有良好的尺寸调节能力,可活化 $\text{C}=\text{O}$ 键并抑制 $\text{C}-\text{O}$ 键断裂<sup>[14]</sup>。但是,由于单原子铜的催化活性较低且稳定性差<sup>[14,30]</sup>,通常与载体或助剂组成二元或三元催化剂,以激发 $\text{CO}_2$ 加氢过程中金属-载体强相互作用(SMSI)及电子相互作用(EMSI)<sup>[31]</sup>,从而提高催化剂催化性能。目前, $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 类催化剂应用最为广泛,由于其表面的 $\text{CO}_2$ 加氢过程属于结构敏感型反应,催化剂催化性能与表面结构缺陷、Cu颗粒尺寸及分散度、界面组成及电子性质密切相关<sup>[13,32]</sup>。HIGHAM等<sup>[33]</sup>采用密度泛函理论(DFT)研究了 $\text{CO}_2$ 在低指数铜表面氢化为甲醇的反应机制。结果表明,与 $\text{Cu}(111)$ 表面相比, $\text{Cu}(110)$ 和 $\text{Cu}(100)$ 表面的 $\text{CO}_2$ 初始氢化能垒显著降低, $\text{CO}_2$ 活化后可通过 $\text{HCOO}^*$ 和 $\text{COOH}^*$ 两种中间体合成甲醇。KANDEMIR<sup>[34]</sup>通过原子中位衍射(ND)研究了高压下 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 商业催化剂的构效关系。结果表明,以纳米颗粒形式存在的金属铜具有大活性表面积和高浓度堆垛缺陷。此外,甲醇合成过程中金属-氧化物相互作用与 $\text{ZnO}$ 的结晶形态有关,高度结晶 $\text{ZnO}$ 可作为几何间隔层改善铜纳米颗粒间分散性,促使更多活性Cu比表面暴露。同时, $\text{Cu}-\text{ZnO}$ 界面相互作用可增强反应中间体( $\text{HCO}^*$ 、 $\text{H}_2\text{CO}^*$ 和 $\text{H}_3\text{CO}^*$ )吸附,从而促进甲醇生成<sup>[9]</sup>。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为催化剂载体,除了提高Cu物种分散度外,主要作用是在反应条件下与Zn结合形成尖晶石,阻止 $\text{Zn}^{2+}$ 在反应气氛下被还原,提高催化剂稳定性<sup>[35]</sup>。但是, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的亲水性会导致反应过程中Cu活性相受到副产物水的氧化从而发生烧结团聚,从另一方面制约了催化剂性能<sup>[36]</sup>。

根据催化剂设计策略,调整催化剂结构可以针对性改善其催化性能。CUI等<sup>[37]</sup>通过 $\text{SiO}_2$ 载体调整铜纳米颗粒之间距离,从而抑制 $\text{RWGS}$ 反应。结果表明,铜纳米颗粒表面溢流出的活性氢与载体表面羟基接触后,可以促进 $\text{RWGS}$ 反应生成 $\text{CO}$ 。通过 $\text{SiO}_2$ 载体分散 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,增大了铜纳米

颗粒与羟基之间的距离,减弱了氢溢流效应,甲醇选择性由35.5%提升至88.9%。降低载体表面羟基覆盖率也可达到同样的效果。CUI等<sup>[38]</sup>使用六甲基二硅氧烷和四乙氧基硅烷对 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 商用催化剂进行联合硅烷化处理,由于 $\text{ZnO}$ 表面羟基( $\text{Zn}-\text{OH}$ )几乎被完全覆盖,甲醇选择性从15.1%提升至92.9%。针对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的亲水性,JIANG等<sup>[39]</sup>通过桥接三乙氧基(辛基)硅烷(TEOOS)分子实现了 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的表面疏水改性。催化剂表面采用疏水烷基链修饰,在保护 $\text{Cu}^0$ 组分免于过度氧化的同时阻止了水在其表面滞留,促使反应平衡向正方向移动, $\text{CO}_2$ 转化率和甲醇产率均得以提高(5.4%~7.6%和3.9%~5.4%)。但是,硅烷在高温下同样会与水蒸气作用转化为 $\text{Si}(\text{OH})_2$ ,影响催化剂热稳定性<sup>[40]</sup>。除改性商业催化剂外,一系列以其他弱亲水性金属氧化物为载体( $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2$ 等)的铜基催化剂也被相继开发<sup>[41]</sup>。此外,还可通过掺入助剂离子( $\text{In}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Mn}$ 及稀土元素等)调整催化剂表面Cu的电子状态及分散性,以期在提高稳定性的同时增强催化活性<sup>[41]</sup>。

### 1.2 贵金属催化剂

贵金属具有特殊的d电子轨道,由其制备的负载型催化剂具有良好的低温还原性和高分散性。此外,催化剂表面众多的碱性位点有助于 $\text{CO}_2$ 吸附并迅速加氢转化,外加优异的稳定性和抗烧结性,可以弥补铜基催化剂的不足。

贵金属负载目前主要存在两种形式。(1)贵金属直接负载于 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3$ 等载体表面。贵金属Pd具有优良的 $\text{H}_2$ 吸附和解离能力,与含有大量氧空位的载体结合后表现出良好的催化性能。JIANG等<sup>[42]</sup>研究了不同助剂对 $\text{Pd}/\text{CeO}_2$ 催化剂的影响。结果表明,催化剂催化活性与氧空位数量呈线性关系,而助剂Zr可结合到Ce晶格中促进氧空位形成,从而显著提高催化剂催化活性及甲醇选择性。TIAN等<sup>[43]</sup>合成了Pd负载量(质量分数)为2%的 $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$ 催化剂,其甲醇时空产率是纯 $\text{In}_2\text{O}_3$ 的3.6倍,且在100 h内表现稳定。结构表征显示,高度分散的Pd可以通过协同作用大幅提高 $\text{In}_2\text{O}_3$ 催化剂催化活性。(2)在铜基催化剂上痕量负载贵金属。XIE等<sup>[44]</sup>发现在 $\text{Cu}/\text{ZnO}$ 催化剂中添加质量分数为0.4%的Au可使甲醇时空产率提高1.75倍。CHOI等<sup>[45]</sup>发现将质量分数为1%的Pd负载于 $\text{Cu}/\text{CeO}_2$ ,可使 $n(\text{Ce}^{3+})/n(\text{Ce}^{4+})$ 最高,产生更多氧空位,从而提高 $\text{CO}_2$ 转化率和甲醇产率。张培培等<sup>[46]</sup>制备的Pd掺杂 $\text{Cu}/\text{ZnO}$ 催化剂,利用Pd与Cu的协同催化作用有效增强了氢解离和溢

流性能。低温下,相较于Cu/ZnO催化剂,Pd-Cu/ZnO催化剂具有更高的CO<sub>2</sub>转化率、甲醇选择性和甲醇时空产率。此外,原子级分散的Ru也可以促进H<sub>2</sub>转化,并使活性H迅速溢流至周围的In位点参与CO<sub>2</sub>氢化<sup>[47]</sup>。尽管贵金属痕量负载可在提高催化剂性能的同时降低成本,但因资源有限仍不具备大规模工业应用的潜力。

贵金属与载体的协同作用主要源于在催化剂表面形成的双金属合金中心,因此研究者通过调整金属元素的比例和颗粒大小开发了多种双金属基催化剂<sup>[25]</sup>。生学良等<sup>[48]</sup>采用浸渍法制备了不同负载量(1%、3%和5%,质量分数)的Pd/ZnO和PdM/ZnO(M=In、Zn、Bi)催化剂。结果表明,1%负载量的Pd/ZnO催化剂在低温(250℃)下表现出高产物选择性(47.7%)。TEM分析表明,活性组分Pd以Pd-Zn合金形式存在的比例较高,有利于活化H<sub>2</sub>和促进CO<sub>2</sub>加氢反应。此外,Bi金属掺杂有助于均匀分散Pd颗粒,显著提升了催化剂表面氧空位浓度,一定程度上抑制了Pd-Zn合金的过度生成,有效促进了CO<sub>2</sub>吸附和活化,同时抑制了深度加氢反应,可以进一步提高甲醇选择性(54.4%)。除贵金属合金体系,Ni-Ga<sup>[49]</sup>、Cu-Ga<sup>[50]</sup>和Cu-Ni<sup>[51-52]</sup>等双金属催化剂也在不断发展。由于存在制备复杂、成本相对较高和甲醇时空产率较低等问题,限制了其工业化应用。但是,相关研究通过调整催化剂电子性能深入剖析催化剂反应机理的思路,将有助于进一步开发高效、低成本的催化剂<sup>[53-54]</sup>。

### 1.3 金属氧化物催化剂

金属氧化物除作为催化剂载体外,由于丰富的氧空位其本身也具有催化活性。此外,催化剂表面的氧化还原循环机制不仅能够抑制积炭生成,还有利于稳定甲酸盐中间物种,提高甲醇选择性<sup>[55]</sup>。金属氧化物催化剂主要以In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂和ZnZrO<sub>x</sub>固溶体类催化剂为代表。

#### 1.3.1 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基催化剂

金属氧化物In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有良好的水耐受性和抗烧结性,表面氧空位和Lewis酸性位点可以有效活化CO<sub>2</sub>,抑制RWGS反应,单独作为催化剂时表现出接近100%的甲醇选择性<sup>[56-57]</sup>。但是,金属氧化物对H<sub>2</sub>的解离能力较弱,致使CO<sub>2</sub>转化率较低,并且氧空位的过度还原还会导致催化剂失活,因此常负载具有H<sub>2</sub>活化能力的金属来提高催化性能<sup>[58-60]</sup>。YANG等<sup>[61]</sup>在In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上负载Ga,以提高催化剂的CO<sub>2</sub>转化率和甲醇时空产率,金属与载体之间的强相互作用使得Ga团

簇在In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面分散良好,二者之间的界面相互作用不仅促进了H<sub>2</sub>的吸附和解离,还有效抑制了CO<sub>2</sub>的强吸附,从而获得良好的催化活性和稳定性。DING等<sup>[62]</sup>合成了不同质量分数Co修饰的In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂(xCo-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),高分散Co的引入提高了氢的解离和外溢能力,不仅促进了氧空位的生成,还调节了中等强度的CO<sub>2</sub>吸附,从而提高了CO<sub>2</sub>加氢制甲醇的反应活性。催化剂性能评价表明,10% Co-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的CO<sub>2</sub>转化率和甲醇时空产率分别为13.4%和350 g/(kg·h),高于相同操作条件下原始In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的催化性能(5.0%和140 g/(kg·h))。

#### 1.3.2 双金属氧化物催化剂

选择合适的载体制备双金属氧化物催化剂是一种通过结构调控提高In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂性能的方法<sup>[9]</sup>。MARTIN等<sup>[63]</sup>通过引入ZrO<sub>2</sub>载体制备了In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>催化剂,在1000 h内保持了高稳定性并实现了100%的甲醇选择性。此外,Zr能够促进无定形In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体形成,增加活性位点数量,还可通过抑制烧结稳定催化剂结构<sup>[15,57]</sup>。ZHANG等<sup>[64]</sup>通过DFT计算研究了在ZrO<sub>2</sub>掺杂的In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110)表面氧空位上CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇过程。结果表明,ZrO<sub>2</sub>掺杂对In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面氧空位的过量形成和H<sub>2</sub>的解离具有抑制作用,对完美和缺陷Zr-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110)表面上CO<sub>2</sub>的吸附有促进作用。

In为稀有元素,因成本较高限制了其大规模工业化应用。WANG等<sup>[65]</sup>通过共沉淀法制备了ZnO-ZrO<sub>2</sub>双金属固溶体氧化物催化剂,该催化剂在320℃下具有90%的甲醇选择性和接近10%的CO<sub>2</sub>转化率,可在工业条件下连续运行500 h,具有较好的稳定性。SHA等<sup>[66]</sup>研究了不同制备方法对催化剂性能的影响。结果表明,在280℃、5 MPa条件下,相较于共沉淀法(CP),回流氨法制备的ZnZrO<sub>x</sub>-RA固溶体催化剂具有更高的甲醇选择性(95.2%)和CO<sub>2</sub>转化率(3.3%)。结构表征表明,两种催化剂均处于固溶态,但ZnZrO<sub>x</sub>-RA表面具有更多的Zn-OH物种,增强了CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>的活化和吸附,促进了HCOO\*物质的生成和稳定,进而促进了CO<sub>2</sub>加氢生成甲醇。

金属氧化物类催化剂因其独特的结构具有较佳的甲醇选择性和长期稳定性,但反应机理尚不明确、制备过程复杂,并且反应条件较为苛刻(高温、高压),因此对于实现大规模工业化应用还有一定距离。

### 1.4 其他新型催化剂

除上述研究体系较为完善的催化剂,其他新型

催化剂也在持续开发之中,通过优化制备方法、催化剂材料和催化体系等提升CO<sub>2</sub>加氢制甲醇的效率。

LUO等<sup>[67]</sup>通过冷等离子体处理制备了活性炭负载Cu/ZnO催化剂,通过在活性炭表面引入含氧基团C=O,促进活性H溢流和CO<sub>2</sub>吸附,等离子体处理还促进了ZnO拥有较高表面能(002)晶面的形成,增强了Cu-ZnO界面协同作用,在固定床反应器(260 °C, 4 MPa)中,其甲醇时空产率(92.5 g/(kg·h))为传统煅烧催化剂的1.5倍。CHEN等<sup>[68]</sup>通过光诱导邻近沉积策略在In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体上精准构建了双原子Ir<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>催化剂。双原子之间的强协同催化作用使该催化剂在温和条件下(250 °C, 3 MPa)的CO<sub>2</sub>转化率和甲醇选择性显著提高(10.5%和97%),甲醇时空产率达到1291 g/(kg·h),且在100 h内具有良好的稳定性。其优异的催化性能归因于Ir位点可以良好吸附和活化CO<sub>2</sub>,Pd位点具有强氢解离能力,二者埃米尺度的双位点距离从氢溢流速率方面决定了CO<sub>2</sub>氢化的效率。

将二维材料MoS<sub>2</sub>作为载体或活性组分,可获得大比表面积和高边缘活性位点密度的催化剂,传统MoS<sub>2</sub>催化剂由于高暴露的边缘硫空位更倾向于催化生成甲烷,通过调整形貌及边缘空位浓度可以提高甲醇选择性<sup>[69]</sup>。HU等<sup>[70]</sup>通过调控硫空位浓度和层间距制备了具有丰富面内硫空位的少层MoS<sub>2</sub>。180 °C时,该催化剂的甲醇选择性为94.3%,CO<sub>2</sub>转化率为12.5%,且在3000 h内保持稳定,具有较好的工业应用前景。此外,ZHANG等<sup>[71]</sup>采用Cu修饰MoS<sub>2</sub>的边缘空位,在抑制甲烷生成的同时,Cu纳米

颗粒还可以加速H<sub>2</sub>解离,促进氢溢流。在温和反应条件下(220 °C, 5 MPa),CO<sub>2</sub>转化率为2%时,测定Cu/MoS<sub>2</sub>催化剂的甲醇时空产率(252.5 g/(kg·h))为少层MoS<sub>2</sub>的5~6倍,该甲醇合成过程强烈依赖于H<sub>2</sub>压力。尽管Mo基催化剂相关研究取得了一定进展,但存在MoS<sub>2</sub>合成条件苛刻(高温、高压)且金属掺杂效果有限等问题,工业化成本较高。

此外,基于金属卟啉的新型仿生催化剂可通过模拟酶活中心实现CO<sub>2</sub>加氢制甲醇的温和转化(室温、常压)。ZHANG等<sup>[72]</sup>合成了四阳离子钴(II)四吡啶卟啉(CoTmTPyPz)催化剂,并研究了其在饱和CO<sub>2</sub>溶液中的电催化性能。结果表明,与传统CoPc催化剂相比,当CoTmTPyPz外形上的熔融吡啶单元作为催化剂修饰在CoTmTPyPz/CNT/CP电极上使用,可在CO<sub>2</sub>还原过程中不经CO中间体途径,以15%的产率直接生成甲醇,目前该技术仍处于实验室阶段。

不同CO<sub>2</sub>加氢制甲醇催化剂对比见表1。从工业化角度来看,绿色甲醇技术商业化初期,在对成本高度敏感的背景下,铜基催化剂价格低廉、低温活性良好,在催化剂消耗和工艺能耗方面都具有成本优势,外加传统合成气制甲醇工艺深厚的技术积累,使得铜基催化剂成为CO<sub>2</sub>加氢制甲醇技术中唯一具备大规模工业化基础的催化剂体系<sup>[2,73]</sup>。但是,面对工业中长期稳定运行的要求,铜基催化剂仍存在易烧结失活、抗硫中毒性不佳等问题,其低温活性及甲醇选择性也有待提高,以期进一步降低能耗和分离成本。

表1 不同CO<sub>2</sub>加氢制甲醇催化剂对比

Table 1 Comparison of different catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol

类型	代表催化剂	操作条件	催化性能	发展现状
铜基催化剂	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200~300 °C、5~10 MPa	转化率适中,产物选择性适中,低温活性较好,稳定性较差,易烧结失活	成本较低,技术成熟,稳定性有待提高
贵金属催化剂	Pd/MO <sub>x</sub> 、Pd-Zn合金等	200~300 °C、1.5~5.0 MPa	H <sub>2</sub> 活化能力强,低温活性好	成本高昂,性能不稳定,依赖反应条件
金属氧化物催化剂	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、ZnO-ZrO <sub>2</sub>	300~320 °C、3~5 MPa	转化率较低,产物选择性极高,热稳定性好,耐硫	反应机理尚不明确,制备过程复杂,反应温度较高,能耗较大
新型催化剂	MoS <sub>2</sub>	180~250 °C、3~5 MPa, 依赖H <sub>2</sub> 压力	低温活性好,转化率适中,产物选择性较高	制备复杂,规模化生产成本高,机械性能较差
	生物催化剂(酶活中心)	常温常压,电催化	产物选择性100%,稳定性差	尚处起步阶段,在绿色化学领域潜力较高

## 2 CO<sub>2</sub>加氢制甲醇铜基催化剂研究进展

Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>类催化剂对CO<sub>2</sub>加氢制甲醇反应具有活性,反应体系中CO<sub>2</sub>相较于CO更稳定,

RGWS反应生成水会加速铜颗粒烧结,基于以上认识,研究者致力于通过调控铜负载量及分散度、引入载体及助剂等手段提升催化剂活性及稳定性<sup>[21]</sup>。20世纪末,随着对该体系研究的深入,为提高铜基

催化剂的活性及甲醇选择性,催化剂的活性中心及反应机制成为关注焦点<sup>[16,74]</sup>,催化剂改性逐步由经验操作转变为机理指导。21世纪以来,原位表征技术、DFT计算及纳米结构技术等手段的发展,使催化剂研究步入了全新的理性设计阶段<sup>[2]</sup>。近年来,铜基催化剂用于CO<sub>2</sub>加氢制甲醇反应的机理认识逐步完善,虽存在部分争议,但仍可通过揭示反应路径与关键中间体,明确活性中心及表面活性物种的动态变化等方式为催化剂设计提供理论依据。目前铜基催化剂的改性手段主要为在机理研究指导下添加各类载体和助剂,旨在从调控催化剂活性组成、构建金属-载体界面、改变催化剂表面酸碱环境及稳定催化剂结构等方面提升催化剂性能<sup>[22,30]</sup>。

## 2.1 反应机理

CO<sub>2</sub>加氢反应过程中,铜基催化剂表面各部位作用不同。铜活性位点有利于H<sub>2</sub>发生吸附和解离,从而溢出活化H\*物种<sup>[75]</sup>;CO<sub>2</sub>则吸附在金属氧化物载体表面或金属-载体界面的碱性位点上形成CO<sub>2</sub>\*<sup>[2,29]</sup>。活性H\*物种溢流至载体表面,与吸附的CO<sub>2</sub>发生氢化反应,经中间体生成甲醇。最高占据分子轨道(1πg)靠近氧原子,最低未占分子轨道(2πu)靠近碳原子,这是CO<sub>2</sub>分子的特殊性,令其可以同时作为弱电子受体(Lewis酸,以C为中心)和弱电子供体(Lewis碱,以O为中心)<sup>[17]</sup>。因此,CO<sub>2</sub>与不同催化剂活性位点相互作用,可以分别氢化为甲酸盐中间体(HCOO\*)或羧酸盐中间体(COOH\*)。此外,RWGS副反应促进的C—O键断裂或COOH\*解离还可以形成CO\*中间体<sup>[13]</sup>。各类中间体在不同催化环境或反应条件下的稳定性及加氢倾向存在差异,导致CO<sub>2</sub>加氢制甲醇反应经不同路径发生,3种主要路径见图2。

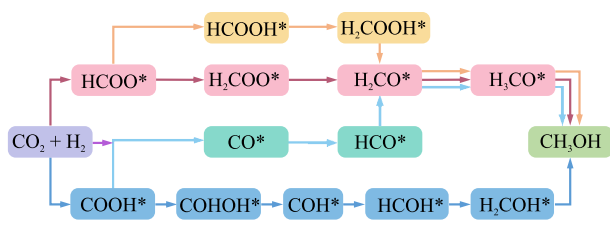


图2 CO<sub>2</sub>加氢制甲醇反应路径

Fig. 2 Reaction pathways for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol

### 2.1.1 甲酸盐路径

甲酸盐路径是最早被提出的CO<sub>2</sub>加氢反应路径,主要反应过程如下。CO<sub>2</sub>首先通过Eley-Rideal(ER)或Langmuir-Hinshelwood(LH)机制<sup>[76]</sup>与吸附的氢原子发生反应生成HCOO\*,氢化为二氧亚甲

基(H<sub>2</sub>COO\*)后裂解生成甲醛(H<sub>2</sub>CO\*),随后继续氢化生成甲氧基(CH<sub>3</sub>O\*),最终经过水解反应生成甲醇<sup>[30,77]</sup>。随着DFT研究的深入,许多研究表明HCOO\*生成H<sub>2</sub>COO\*的活化能垒显著高于生成HCOOH\*的活化能垒<sup>[78]</sup>。因此,进一步提出了被广泛接受的修正HCOO\*路径,即HCOO\*加氢先后生成HCOOH\*和H<sub>2</sub>COOH\*,再裂解为甲醛。TAKEYASU等<sup>[79]</sup>通过红外反射吸收光谱法(IRA)和程序升温脱附(TPD)技术,将吸附在Cu(111)的HCOO\*暴露于低温(200~250 K)氢原子环境中,观察H<sub>2</sub>COO\*物种的形成及其热分解行为。红外光谱结果表明,200 K时出现了属于H<sub>2</sub>COO\*的新峰,但随着温度升高峰强度逐渐减弱,约250 K时H<sub>2</sub>COO\*会重新分解为HCOO\*,这侧面验证了修正HCOO\*路径。CHIANG等<sup>[80]</sup>采用共沉淀法制备了Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,在较低温度下煅烧得到的催化剂表现出更高的铜分散度和还原性,铜原子拥有更多未被占据的结合位点,更有利于HCOOH\*中间体和CH<sub>3</sub>OH的生成。SUN等<sup>[81]</sup>通过原位红外光谱(in situ DRIFTS)分析了Cu-ZnO-10ZrO<sub>2</sub>催化剂表面的反应中间物种,并提出了双活性位点反应机制。主要反应过程为,在Cu<sup>0</sup>位点上活化的H\*溢流至Cu-ZnO或Cu-ZrO<sub>2</sub>界面的碱位点上,与CO<sub>2</sub>发生反应生成HCOO\*,HCOO\*进一步加氢生成甲醇。此外,in situ DRIFTS结果显示,除检测到甲酸盐中C—H键和ν<sub>as</sub>(COO—)和ν<sub>s</sub>(COO—)的典型伸缩振动外,还出现了碳酸氢根和羧酸根的对称O—C—O伸缩振动。碳酸氢根和羧酸根物种主要源于CO<sub>2</sub>与不同酸碱位点的结合<sup>[5]</sup>,进一步氢化后可分别生成HCOO\*和COOH\*<sup>[82]</sup>。

### 2.1.2 RWGS + CO\*加氢路径

在高温反应条件下,由于催化剂表面羟基的存在,不可避免发生RWGS副反应。因此,RWGS + CO\*加氢是另一条重要的反应路径,在此路径中COOH\*中间体形成后迅速解离为CO\*,随后通过连续加氢经过HCO\*、H<sub>2</sub>CO\*和H<sub>3</sub>CO\*中间体转化为CH<sub>3</sub>OH。YANG等<sup>[83]</sup>通过in situ DRIFTS和DFT计算研究了Cu/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>催化剂上的反应机理(图3)。CO<sub>2</sub>除在Cu-ZrO<sub>2</sub>界面通过Zr-O-C-O-Zr配位形成HCOO\*中间体外,由于SiO<sub>2</sub>可使单原子Zr稳定存在,活化的CO<sub>2</sub>还可与Zr和Cu通过Cu-C-O-Zr配位形成HOCO\*。DFT计算表明在单原子Zr表面的吸附优先发生,且HOCO\*形成后迅速解离为CO\*。因此,HCOO\*路径和RWGS + CO\*加氢路径在Cu/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>催化剂

表面平行进行。Zr 含量(质量分数)为42%时催化剂活性最佳,此时两类活性位点贡献几乎相同<sup>[17]</sup>。但是,RWGS + CO\*加氢对催化剂有较高要求,与CO\*结合的强度既需有利于后续CO加氢而不解吸,又要避免结合强度过强从而产生CO中毒,这样才能实现RWGS + CO\*途径高效加氢,否则会由于副反应的发生降低甲醇产率。KATTEL等<sup>[84]</sup>对比了CO<sub>2</sub>在Cu/ZrO<sub>2</sub>和Cu/TiO<sub>2</sub>表面的反应路径。结果表明,两类催化剂表面均存在甲酸盐反应路径和RWGS + CO\*路径,且TiO<sub>2</sub>和ZrO<sub>2</sub>均有助于通过羧基中间体和RWGS途径合成甲醇。其中,Cu/ZrO<sub>2</sub>由于Zr<sup>3+</sup>和Cu的协同作用具有更适宜的CO\*、HCO\*和H<sub>2</sub>CO\*吸附强度,可促进连续加氢反应从而生成甲醇。然而,Cu/TiO<sub>2</sub>与CO\*结合较弱,HCO\*无法稳定存在,大量\*CO解吸为CO,导致甲醇产率不佳。

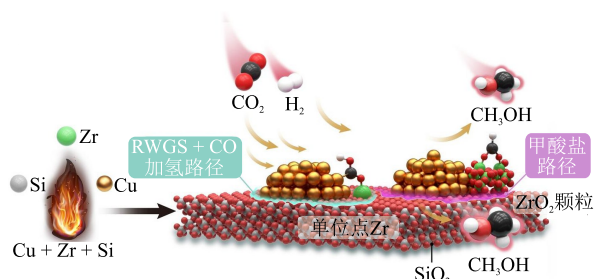


图3 Cu/Zr-Si 催化剂表面单原子 Zr 和 ZrO<sub>2</sub> 纳米颗粒驱动 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇的平行反应路径示意图<sup>[83]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of parallel reaction pathways for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol driven by surface single-atom Zr and ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on Cu/Zr-Si catalyst<sup>[83]</sup>

### 2.1.3 羧酸盐路径

研究表明,COOH\*在存在水的情况下会更加稳

定,相比解离为CO\*更加倾向于能垒更低的羧酸盐路径<sup>[22]</sup>。在加氢生成二羟基卡宾(COHOH\*)后脱羟基生成羟次甲基(COH\*),然后通过连续加氢经HCOH\*、H<sub>2</sub>COH\*中间体生成甲醇。YANG等<sup>[85]</sup>通过一系列研究验证了水的重要性,首先通过甲酸盐的直接加氢实验发现,在干燥H<sub>2</sub>环境下,甲酸及甲酸物种覆盖率为0.25的催化剂表面甲醇产率均微乎其微。但在H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>的反应环境下,水的存在可以大幅提高甲醇的生成速率,无水条件下的甲醇滞后现象归因于水需经RWGS反应产生<sup>[86]</sup>。此外,红外研究显示,气体组成为H<sub>2</sub> + CO + H<sub>2</sub>O时,催化剂表面无甲酸盐相关特征,而在催化剂表面覆盖甲酸盐的H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O和纯H<sub>2</sub>O环境中,甲酸盐红外特征的衰减过程几乎一致。其中,H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O环境中甲醇生成速率与合成气环境类似,表明甲酸盐并非产生甲醇的关键中间体<sup>[87]</sup>。WU等<sup>[88]</sup>通过in situ DRIFTS和DFT计算,进一步揭示了Cu/ZnO催化剂表面水的促进作用及甲酸盐的“旁观者”地位(图4)。由图4可知,在氢化过程中适宜的水含量可以显著降低多个关键步骤的反应能垒,例如COOH\*中间体形成能垒从0.81 eV(无水条件)降至0.43 eV,COOH\*氢化为COHOH\*的能垒由1.34 eV降至0.26 eV,避免了COOH\*的解离从而不同于RWGS + CO\*加氢路径。CH<sub>2</sub>O\*的加氢能垒也从2.00 eV降至0.25 eV。in situ DRIFTS结果表明,反应开始9 min内COOH\*和HCOO\*特征峰峰强度逐渐增强,之后随反应时间累计COOH\*峰强度减弱,CH<sub>2</sub>O\*峰强度稳定增强,HCOO\*峰强度基本保持不变,这进一步验证了DFT计算讨论中对COOH\*为关键中间体的预测。

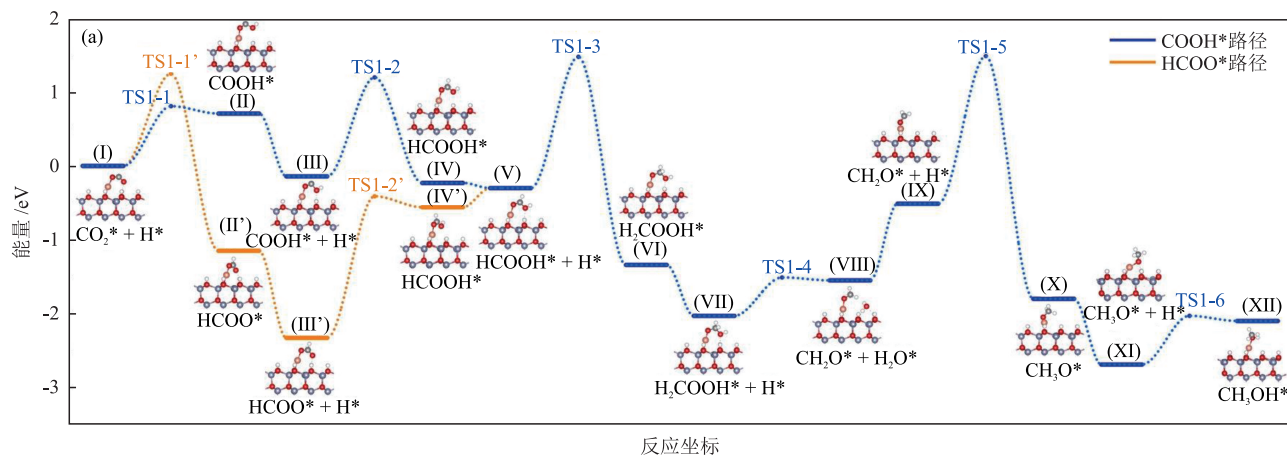


图4 无水(a)和有水(b)条件下Cu<sub>1</sub>/ZnO上CO<sub>2</sub>加氢反应路径能垒示意图<sup>[88]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of energy barriers of CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction pathways over Cu<sub>1</sub>/ZnO under dry (a) and wet (b) conditions<sup>[88]</sup>

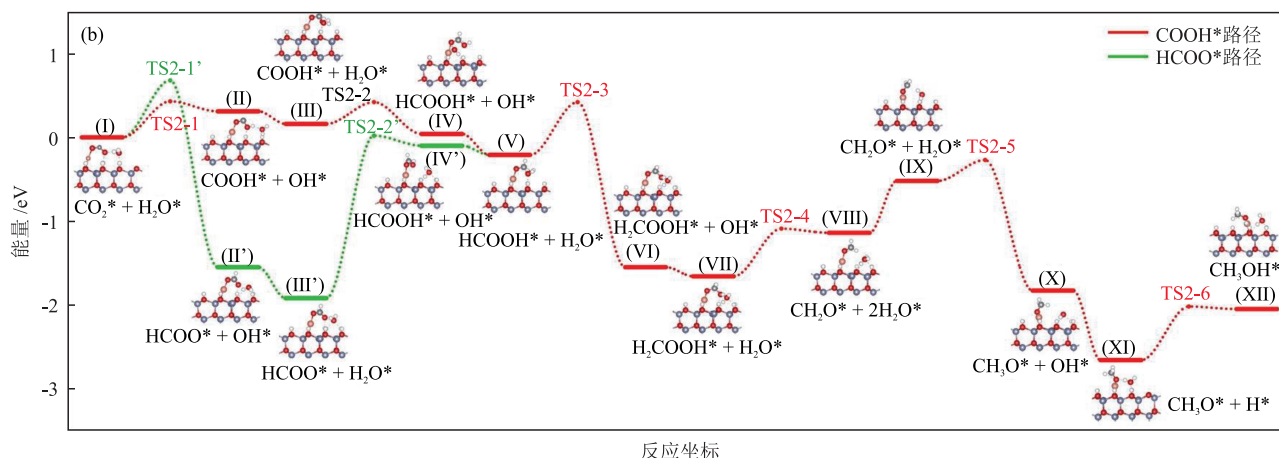


图4 无水(a)和有水(b)条件下Cu<sub>1</sub>/ZnO上CO<sub>2</sub>加氢反应路径能垒示意图<sup>[88]</sup>(续)

Fig. 4 Schematic diagram of energy barriers of CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction pathways over Cu<sub>1</sub>/ZnO under dry (a) and wet (b) conditions<sup>[88]</sup> (continued)

## 2.2 活性中心

根据上述反应路径可知,铜基催化剂活性中心由铜活性位点与金属-氧化物载体界面共同组成<sup>[89]</sup>。通过高效活化原料气和稳定反应中间体提高甲醇时空产率<sup>[2]</sup>。在这个过程中,由于催化剂部分结构可同时作为原料气活化位点和反应中间体吸附位点,CO<sub>2</sub>转化率与甲醇选择性一定程度上存在“跷跷板”关系<sup>[90]</sup>。

铜活性位点的作用取决于催化剂表面Cu物种的性质。VERGARA等<sup>[91]</sup>研究发现,在铜纳米颗粒尺寸小于2 nm且铜负载量极低(0.1%,质量分数)的情况下,Cu/ZrO<sub>2</sub>催化剂表面同时存在高度稳定的Cu<sup>0</sup>团簇和孤立Cu<sup>+</sup>。Cu<sup>0</sup>作为活性H\*形成的关键位点,在氢溢流发生后还可与载体中金属离子构成高活性界面协同位点(Cu<sup>0</sup>/ZnO)<sup>[92]</sup>,进一步提高了CO<sub>2</sub>氢化速率。ZHU等<sup>[93]</sup>通过DFT计算和原位光谱表征揭示了Cu/CeO<sub>2</sub>表面活性中心的形成机制。活性H\*溢流至CeO<sub>2</sub>载体后可与晶格氧相互作用形成特殊的羟基,将附近的Cu<sup>+</sup>-Ce<sup>4+</sup>位点还原为Cu<sup>0</sup>-Ce<sup>3+</sup>位点,从而在增加H<sub>2</sub>吸附位点的同时缩短氢溢流距离,从而大幅提高氢化反应速率。但甲醇合成的关键不仅在于原料气的活化,还需要形成稳定的中间产物。CORED等<sup>[94]</sup>研究发现水作用下晶格重组可

促进孤立Cu<sup>+</sup>在Cu-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合氧化物表面稳定存在。进一步研究表明,孤立的Cu<sup>+</sup>与羟基作用后可以有效吸附并稳定CO\*中间体及单齿碳酸盐物种,抑制RWGS副反应的发生,这对提高甲醇选择性至关重要<sup>[95]</sup>。此外,高度分散的Cu<sup>0</sup>与Cu<sup>+</sup>协同可促进C=O的极化<sup>[96]</sup>,因此精确调节催化剂表面n(Cu<sup>0</sup>)/n(Cu<sup>+</sup>)对于提高甲醇合成效率至关重要。

金属-氧化物载体界面的活性主要体现在CO<sub>2</sub>吸附和活化方面,金属-载体强相互作用可以同时调节Cu的电子状态和载体结构。Cu-CeO<sub>2</sub>的界面相互作用可使Ce<sup>4+</sup>被Cu<sup>2+</sup>替代,从而CeO<sub>2</sub>晶格内出现大量氧空位(图5)<sup>[82]</sup>,这不仅有效促进了CO<sub>2</sub>的吸附和活化,还可以稳定甲酸盐中间物种,提高甲醇选择性<sup>[22]</sup>。此外,当以ZnO为载体时,界面活性机制还存在Cu-ZnO界面协同作用与Cu-Zn合金作用的争议。随着表征技术和DFT理论计算的发展,所观测到的Cu-ZnO界面<sup>[97]</sup>,反应条件下Zn-Cu表面Zn会氧化为ZnO的计算结果<sup>[98]</sup>,均支持ZnO/Cu界面为活性中心的观点。但是,仍有证据表明,复合金属氧化物载体ZnO/ZrO<sub>2</sub>可以通过调控Cu-Zn界面合金含量直接影响甲醇时空产率<sup>[99]</sup>。因此,活性位点之间的动态结构变化和电子相互作用还需要更先进的原位表征技术和理论计算进一步论证。

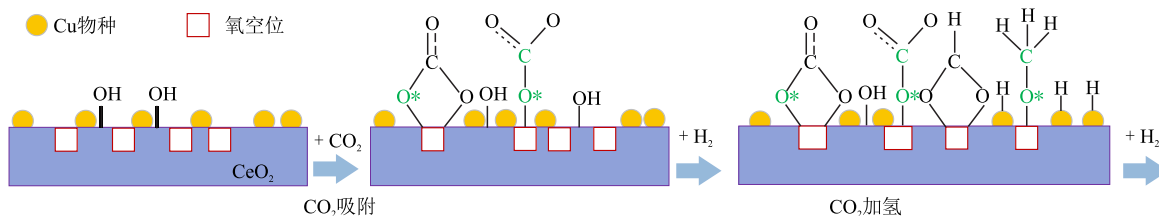


图5 Cu/CeO<sub>2</sub>表面CO<sub>2</sub>吸附加氢过程示意图<sup>[82]</sup>

Fig. 5 Schematic diagram of CO<sub>2</sub> adsorption and hydrogenation process on surface of Cu/CeO<sub>2</sub><sup>[82]</sup>

### 2.3 载体

对于具有双活性位点的铜基催化剂,选择载体对提高催化剂催化活性、甲醇选择性和稳定性至关重要<sup>[81]</sup>。常用于CO<sub>2</sub>加氢制甲醇铜基催化剂的载体包括ZnO、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>,而SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、分子筛和金属有机骨架(MOF)等其他载体的研究也在进行之中。

ZnO载体通过有效分散铜纳米颗粒,防止其在高温反应过程中团聚和烧结,增加了催化剂的稳定性<sup>[12,100-101]</sup>。高度分散的铜纳米颗粒和形成的Cu-ZnO界面可以共同构成活性中心促进甲醇生成。充分暴露的Cu<sup>0</sup>位点可以有效活化H<sub>2</sub>并发生氢溢流,促使ZnO表面产生大量Zn-O-H位点,有利于CO<sub>2</sub>吸附并活化为HCOO\* (图6)<sup>[102]</sup>。Cu-ZnO界面处的Cu<sup>+</sup>,以及铜锌氧化物高度掺杂产生的不饱和Zn<sup>δ+</sup>位点均具有Lewis酸性<sup>[103-104]</sup>,有利于稳定HCOO\*并在H\*作用下迅速氢化为甲醇。但是,低配位铜纳米颗粒边缘存在大量H—Cu键,容易导致过度生成CO<sup>[102]</sup>,影响甲醇选择性。反相催化剂可规避Cu高度分散带来的产物选择性降低风险,并获得更多界面活性中心<sup>[73]</sup>。LIU等<sup>[105]</sup>通过原子层沉积技术实现了ZnO在铜表面的纳米级分散,形成了高活性高氧空位浓度的ZnO<sub>1-x</sub>/Cu(111)界面,甲醇选择性显著提高至80%,甲醇时空产率达到877 g/(kg·h)。但是,反相催化剂制备复杂,对反应条件较为敏感,尚不具备工业化条件。

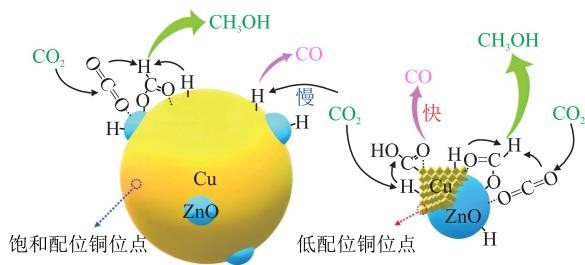


图6 Cu@ZnO催化剂上CO<sub>2</sub>加氢过程中甲醇和CO生成的可能活性位点及其反应途径<sup>[102]</sup>

Fig. 6 Possible active sites and reaction pathways for methanol and CO formation during CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu@ZnO catalyst<sup>[102]</sup>

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为载体主要可从两个方面改善催化剂性能。首先,其优异的热稳定性和多孔结构有助于提高Cu物种的稳定性和分散度<sup>[106]</sup>。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与Zn结合后,通过离子重排和晶格重构可以进一步增强催化剂结构的稳定性,此过程中Al<sup>3+</sup>扩散至ZnO晶格取代部分Zn<sup>2+</sup>并形成氧空位<sup>[107]</sup>,Zn<sup>2+</sup>则迁移至Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

晶格中形成锌铝尖晶石(Zn<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>y</sub>)<sup>[5]</sup>,大幅降低反应气氛下Zn<sup>2+</sup>的还原程度,从而使催化剂活性得以保持。此外,γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体本身的Lewis酸性位点有利于CO<sub>2</sub>氢化及反应中间体稳定,部分Al被Cu活性位点取代后表现出优异的氢活化性能<sup>[108]</sup>。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为载体的不利方面在于水存在下易烧结外还易形成羟基化表面。ZHOU等<sup>[109]</sup>通过DFT构建了以γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110)表面为载体的小型铜簇催化剂模型,探讨了干燥和羟基化的表面上甲醇合成的反应机制。结果表明,干燥表面形成的包含Cu<sub>4</sub>团簇的Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面可以有效活化CO<sub>2</sub>分子,而在羟基化表面,由于羟基对活性位点的占据及氢原子在氢化过程中的作用,动力学能垒高于干燥表面。

ZrO<sub>2</sub>是一种具有稳定多孔结构的弱亲水性金属氧化物,作载体时不仅可促进活性Cu物种高度分散以增强抗烧结性<sup>[22]</sup>,还能有效抑制水在催化剂表面吸附,使在含水环境下催化剂的反应稳定性得到进一步提高<sup>[21]</sup>。此外,不同晶体结构ZrO<sub>2</sub>的表面均分布有氧空位和酸碱活性位点,可在促进CO<sub>2</sub>吸附和活化的同时稳定反应中间体<sup>[100]</sup>。在无定型(*a*-ZrO<sub>2</sub>)、四方晶系(*t*-ZrO<sub>2</sub>)和单斜晶系(*m*-ZrO<sub>2</sub>)中,*a*-ZrO<sub>2</sub>和*t*-ZrO<sub>2</sub>载体更有利于形成Cu-Zr-O界面活性位点以促进CO<sub>2</sub>氢化,并且该位点甲醇吸附能力较弱,因而具有较高选择性<sup>[111]</sup>。*m*-ZrO<sub>2</sub>载体表面则具有更高的羟基浓度及更多的氧空位,更有利于CO<sub>2</sub>和甲酸盐的吸附<sup>[112]</sup>。MEUNIER等<sup>[113]</sup>通过in situ DRIFTS定量研究了Cu/ZrO<sub>2</sub>催化剂表面甲酸盐中间体分布(图7)。由图7可知,金属铜上分布的约7%的HCOO\*分解速率与甲醇生成速率匹配,是生成甲醇的主要中间物种;其余结合在ZrO<sub>2</sub>表面的HCOO\*分解速率随着与界面活性位点距离的增加而降低。前者归因于Cu<sup>+</sup>的Lewis酸性中心对关键中间体物种的吸附,后者则主要受氢溢流效应影响。事实上,ZrO<sub>2</sub>表面的慢速分解甲酸盐含量最多,对红外信号贡献最大,但对甲醇形成的贡献可忽略不计。TADA等<sup>[114]</sup>研究了不同铜负载量对CuO/ZrO<sub>2</sub>催化性能的影响。结果表明,随着铜负载量增加,CuO逐渐对ZrO<sub>2</sub>载体形成包覆,Cu-ZrO<sub>2</sub>界面作用减弱,催化剂表现出高的甲醇产率和低的甲醇选择性。为了实现Cu表面积和Cu-ZrO<sub>2</sub>界面作用最大化,WU等<sup>[115]</sup>制备了*n*(Zr)/*n*(Cu)可调的反相ZrO<sub>2</sub>/Cu催化剂。原位结构表征表明,部分还原的纳米级无定型ZrO<sub>2</sub>覆盖在铜颗粒表面。最佳条件下,由10%(物质的量分数)ZrO<sub>2</sub>负载到90%铜颗粒上得到的

ZrO<sub>2</sub>/Cu 催化剂,其催化活性约为传统 Cu/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 3.3 倍。in situ DRIFTS 结果表明,铜表面吸附有可快速氢化为甲氧基的甲酸中间体。通过掺杂 ZnO 可以降低 Cu/ZrO<sub>2</sub> 催化剂对活性铜表面积依赖<sup>[116]</sup>,形成的 ZnO-ZrO<sub>2</sub> 界面在促进 CO<sub>2</sub> 吸附的同时对碳酸盐转化为甲酸盐具有关键作用<sup>[30]</sup>。CHANG 等<sup>[117]</sup>通过共沉淀法合成了 CuZnZr (CZZ) 三元催化剂,表面高度分散的 Cu<sup>0</sup> 物种和丰富的氧空位使其表现出优异的甲醇选择性(71.3%)和催化活性(390.4 g/(kg·h))。in situ DRIFTS 结果表明,CZZ 表面的 CO<sub>2</sub> 加氢反应同时遵循 HCOO\* 和 COOH\* 两种路径。

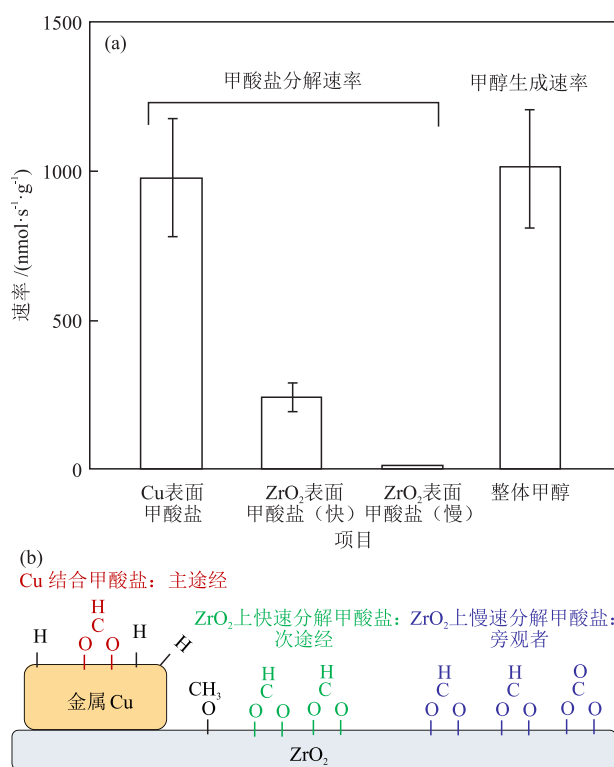


图7 3种表面物质上甲酸盐分解的比初始反应速率以及稳态下甲醇生成速率(a);用于CO<sub>2</sub>加氢时Cu/ZrO<sub>2</sub>催化剂表面物质的性质及其相关性示意图(b)<sup>[113]</sup>

Fig. 7 Specific initial reaction rates of formate decomposition on three surface species and steady-state methanol formation rate (a); schematic diagram of nature of surface species on Cu/ZrO<sub>2</sub> catalyst used for CO<sub>2</sub> hydrogenation and their correlations (b)<sup>[113]</sup>

同为弱亲水性载体的CeO<sub>2</sub>,其催化性能主要源于Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>氧化还原电子对在可逆转换过程中形成的表面氧空位,以及高度可调控的几何形貌<sup>[14,22]</sup>。

WANG 等<sup>[118]</sup>测试了不同形态下CuO/CeO<sub>2</sub>的催化性能。结果表明,CuO-CeO<sub>2</sub>的界面作用强烈依赖于催化剂几何形貌,CuO/CeO<sub>2</sub>-H(绣球花型)催化剂性能最好,具有15.6%的CO<sub>2</sub>转化率和92.4%的甲醇选择性。其催化活性主要来源于两方面:簇状Cu物种对H<sub>2</sub>的活化;Cu<sup>2+</sup>-O<sub>v</sub>-Ce<sub>x</sub>产生的羟基和氧空位,有助于甲酸盐生成并进一步氢化为甲醇。张兰等<sup>[119]</sup>通过水热合成法制备了纳米棒状CeO<sub>2</sub>载体,其暴露的(110)晶面可与Cu物种形成Cu-O-Ce界面,增强催化剂对H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>的吸附和活化性能。此外,也有研究表明,氧空位浓度过高会促进RWGS反应并导致催化剂结构坍塌,影响催化剂稳定性和甲醇选择性,必要时需通过掺杂高价金属(Mo或W)降低CeO<sub>2</sub>的活性以实现催化剂表面氧空位的可控调节<sup>[28]</sup>。

TiO<sub>2</sub>载体作为可还原的金属氧化物,其表面也存在有利于CO<sub>2</sub>吸附和转化的氧空位,但由于Cu-TiO<sub>2</sub>界面相互作用较弱催化性能不佳。ZHANG 等<sup>[120]</sup>利用高压H<sub>2</sub>还原制备了一系列氧空位浓度不同的催化剂。结果表明,适宜还原温度下TiO<sub>2-x</sub>-500会对铜纳米颗粒形成不同程度的包覆,从而强化了Cu与TiO<sub>2</sub>之间的金属-载体相互作用。还原过程生成的Ti<sup>3+</sup>缺陷位点和氧空位可以更容易地实现电子转移,促进CO<sub>2</sub>活化。WANG 等<sup>[121]</sup>通过球磨法制备了高氧空位浓度的TiO<sub>2-x</sub>/Cu-80催化剂,催化剂表现出良好的选择性和催化活性。研究表明,机械能可以促进TiO<sub>2-x</sub>和Cu高度分散,减弱界面处的Ti—O键结合强度,并促使钛原子d轨道中电子重新排列,从而提高了氧空位浓度和钛离子的亲核性,进一步降低了CO<sub>2</sub>氢化能垒。此外,通过对TiO<sub>2</sub>载体进行纳米级的晶面和缺陷密度调控也可以增强界面间的电子相互作用,推动CO<sub>2</sub>氢化反应<sup>[122]</sup>。多孔SiO<sub>2</sub>也常用于活性Cu物种的包覆,由此制备的封装型催化剂在限域效应下表现出良好的抗烧结性<sup>[123]</sup>,但由于活性位点不足,较少单独作为催化剂载体,通常与ZnO<sup>[124]</sup>或ZrO<sub>2</sub><sup>[83]</sup>构成复合金属氧化物以提升催化剂综合性能。此外,部分商业催化剂表面也会经硅烷化处理,以提高疏水性,但温度过高且有水蒸气存在时,SiO<sub>2</sub>会转化为Si(OH)<sub>2</sub>,反而会对其热稳定性造成不利影响。

除上述金属氧化物外,其他具有丰富孔结构和活性比表面积的材料(如分子筛、碳材料和MOF等)也常用作催化剂载体(图8)。MENG 等<sup>[125]</sup>通过原位缺陷捕获策略将Cu-Zn双金属纳米粒子封装于硅酸

铝沸石(H-S-1)孔隙中,制备了活性物质高度分散的CuO-ZnO<sub>x</sub>@H-S-1催化剂。in situ DRIFTS结果表明,催化剂表面反应遵循甲酸盐路径,HCOO\*在Cu-ZnO<sub>x</sub>界面活性位点的作用下快速转化为H<sub>3</sub>CO\*中间体。此外,沸石中硅醇基团对双金属的锚定作用使得CuO-ZnO<sub>x</sub>@H-S-1催化剂在200 h内表现出极高的稳定性。KUBOVICS等<sup>[126]</sup>通过超临界CO<sub>2</sub>法构建了以还原氧化石墨烯为载体的CuZnO@rGO催化剂,其在保留氧化石墨烯表面大量羧基、环氧基和羟基官能团的同时,还具备还原石墨烯出色的电子迁移率,在高温低压下(260 °C、1 MPa)表现出接近100%的甲醇选择性。此外,由于具有稳定且

有利于吸附的介孔,N掺杂的类石墨碳材料作为载体时也表现出相对优异的催化性能<sup>[127-128]</sup>。SONG等<sup>[129]</sup>通过改变MOF支撑材料中Cu的配位环境,精确调控催化剂表面Cu的状态(UiO-66和UiO-66-NH<sub>2</sub>)。XPS和in situ DRIFTS结果表明,Cu<sup>2+</sup>在UiO-66中与羧基配位,在UiO-66-NH<sub>2</sub>中与氨基配位。在原位活化过程中,Cu@UiO-66前驱体可促进Cu<sup>+</sup>-ZrO<sub>2</sub>界面的形成,相较于Cu@UiO-66-NH<sub>2</sub>产生的Cu位点,更有利于甲醇生成。除了Zr基金属有机骨架外,类沸石结构的ZIF-8也可通过限制CuO和ZnO颗粒生长实现Cu物种的高度分散<sup>[130]</sup>。不同载体铜基催化剂催化性能对比见表2。

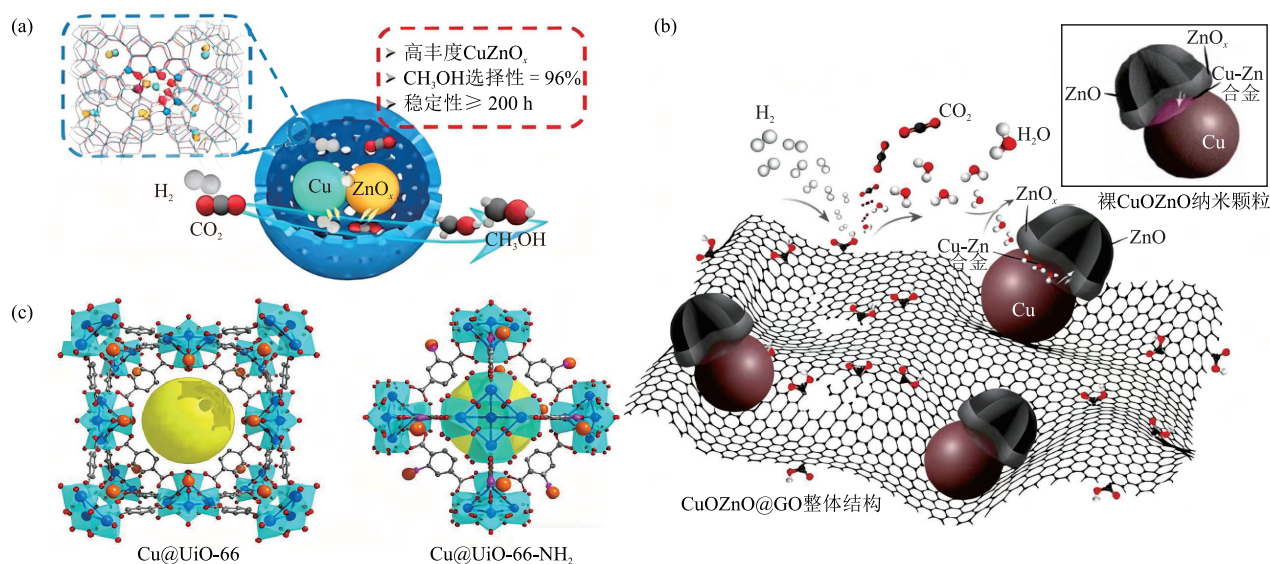


图8 新型催化剂结构示意图: CuO-ZnO<sub>x</sub>@H-S-1 (a)<sup>[125]</sup>、CuZnO@rGO (b)<sup>[126]</sup>、Cu@UiO-66和Cu@UiO-66-NH<sub>2</sub> (c)<sup>[129]</sup>

Fig. 8 Schematic diagrams of structures of novel catalysts: CuO-ZnO<sub>x</sub>@H-S-1 (a)<sup>[125]</sup>、CuZnO@rGO (b)<sup>[126]</sup>、Cu@UiO-66 and Cu@UiO-66-NH<sub>2</sub> (c)<sup>[129]</sup>

表2 不同载体铜基催化剂催化性能对比

Table 2 Comparison of catalytic performances of copper-based catalysts supported on different supports

类别	催化剂	温度/°C	压力/MPa	CO <sub>2</sub> 转化率/%	甲醇选择性/%	甲醇时空产率/(g·kg <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	参考文献
Cu/ZnO	30Cu-ZZ <sub>66/34</sub>	280	5	19.6	50	725	[131]
	Copper/ZnO	170	3	4.9	99.1		[88]
	反相ZnO <sub>1-x</sub> /Cu	220	4.5	8.5	80	877	[105]
	Cu@ZnO-1.0	240	3	6.2	56.1	335.8	[102]
	CuZn-5:4	280	3	12.9	85.1	238	[132]
	Cu/ZnO/C-P 94:6	280	3	21	90.5	660	[92]
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu/ZnO <sub>x</sub>	240	3	22.2	58	508	[103]
	Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1W	280	4	25.8	26.9	249	[133]
	Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -LDO	260	3	7.9	51.2	124	[134]
	60 wtCu% CuO/ZrO <sub>2</sub>	300	1	2.9	60.3		[114]
	反相ZrO <sub>2</sub> /Cu	220	3	<5	≈70	524	[115]
	FSP-Cu/ZrO <sub>2</sub>	160	3	≈20	85	≈213.4	[135]
Cu/ZrO <sub>2</sub>	0.5% CuZnZr	290	4.5	9.5	76	277.63	[89]
	Cu-ZrO <sub>2</sub>	240	3	7.1	56.5	≈180	[110]
	Cu-ZnO-ZrO <sub>2</sub>	240	3	11.9	93.5	226	[136]
	CuZr-1	260	3	11	72.1	362.17	[137]

表2 不同载体铜基催化剂催化性能对比(续)

Table 2 Comparison of catalytic performances of copper-based catalysts supported on different supports (continued)

类别	催化剂	温度 /°C	压力 /MPa	CO <sub>2</sub> 转化率 /%	甲醇选择性 /%	甲醇时空产率 /(g·kg <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	参考文献
Cu/CeO <sub>2</sub>	CuZn10Zr	220	3	14	54	650	[81]
	Cu/ZrO <sub>2</sub>	227	3	1.2	55	15.39	[138]
	ZnO/Cu/ZrO <sub>2</sub>	227	3	2.7	71	58.08	
	Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub>	227	3	2.4	68	41.09	
	ZnO/Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub>	227	3	3.1	79	64.896	
	40CZ-OG	200	4		93.2	370	[139]
	CMZZ-0.5	250	5	6.5	73.7	63.6	[140]
	Cu-ZnO-ZrO <sub>2</sub> -55	220	4	14.83	78.80	345.8	[36]
	FSP-Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub>	235	4	9	55	1040	[141]
	CZZ(5:4:1)	240	3	13.03	44	112.92	[142]
	CuZnZr	250	3	13.3	71.3	390.4	[117]
	CuIn <sub>0.5</sub> ZnZrO <sub>x</sub>	240	5	22.5	77.8	1974	[143]
	Cu-CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	240	3	6.5	65	270.8	[144]
	Cu/AlCeO	260	3	19.9	68	380.8	[145]
	Cu/CeO <sub>2</sub>	280	3	12.4	47.6	209.54	[82]
	Cu/CeW <sub>0.25</sub> O <sub>x</sub>	250	3.5	13	87	393.6	[28]
	Cu/CeO <sub>2</sub> -SG	240	3	6.4	89.1	48.9	[146]
	Cu-Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	240	3	15.2	49.5	270.8	[147]
	CuO/CeO <sub>2</sub> -H	260	3	15.6	92.4		[118]
	Cu/TiO <sub>2</sub>	CuZn/CeO <sub>2</sub>	260	3	≈ 14	68.5	433.4
U-Cu-CeO <sub>2</sub>		240	3	12	92	163	[148]
CuO/ZnO/CeO <sub>2</sub>		270	4	16	83		[149]
Cu/TiO <sub>2-x</sub> -500		300	4	12.5	43.3	92.8	[120]
TiO <sub>2-x</sub> /Cu-80		240	3.5	5.2	83	339.2	[121]
Cu/TiO <sub>2</sub> (001)		280	5	15.7	45.7	7.20%	[122]
Cu/SiO <sub>2</sub>	FSP-Cu/SiO <sub>2</sub>	250	3	5.2	79.3	41.6	[150]
	Cu/Zr <sub>0.2</sub> -SiO <sub>2</sub>	210	3	3.6	86	42.4	[83]
	Cu/ZnO/SiO <sub>2</sub>	275	3	14	68	390	[124]
	CuO-ZnO <sub>x</sub> @H-S-1	240	3	10	85	92.8	[125]
Cu/碳材料	CuZnO@rGO	260	1	≈ 1	100	20	[126]
	Au-10%Cu/C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	250	3	11.6	60	41.29	[127]
	Cu-ZnO@(N)C	200	4	1.7	89.7	82.24	[128]
Cu/MOFs	Cu/ZnO/UiO-66	230	5	27	16	128	[151]
	Cu@UiO-66	260	1	4	62.4	493	[129]
	Cu/ZnO/CeO <sub>2</sub> @MOF-5	260	1		79	23	[152]
	Cu@zeolitic-ZIF-8	200	5	9	70	128.7	[130]

## 2.4 助剂

除使用载体外,引入微量助剂修饰也可以使催化剂性能得到明显改善。助剂本身催化活性较弱,但具有调节表面酸碱性、修饰表面缺陷位点、改善活性物种分散度,以及调控电子结构等作用,可以促进反应物或中间体的吸附和活化,从而提高催化剂的产物选择性和稳定性<sup>[17,21-22]</sup>。助剂来源广泛,包括稀土元素(La、Y和Ce等)<sup>[41]</sup>、过渡金属元素(In、Mn和Co等)<sup>[153]</sup>、金属氧化物(ZnO、ZrO<sub>2</sub>和MgO等)<sup>[154]</sup>,以及碱金属及碱土金属(K、Mg和Ca等)<sup>[155]</sup>。

LI等<sup>[156]</sup>通过共沉淀法制备了一种具有良好孔隙结构和大比表面积的Cu-ZnO/AlLaO催化剂,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的加入不仅增大了铜活性位点的密度,还通过形成富电子载体削弱了H<sub>2</sub>在Cu表面的解离吸附强

度,从而促进了H<sub>2</sub>的活化和溢流。此外,掺杂La还可以提高氧空位浓度并增强催化剂表面碱性,前者有利于CO<sub>2</sub>的吸附和氢化,后者则通过促进CO吸附和甲醇解吸提高甲醇选择性。引入少量Y可以稳定铜锌骨架并促进合金化,其适宜的离子半径可以捕获并分散游离铜离子,从而提高有效活性组分的含量<sup>[157]</sup>。CAI等<sup>[158]</sup>研究发现Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与ZnO相互作用可以生成大量氧空位。动力学分析和in situ DRIFTS结果表明,甲醇合成与RWGS反应竞争消耗HCOO\*中间体,引入Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可以在提高CO生成能垒的同时降低甲醇合成能垒,进而提高甲醇产量和选择性。

通过调节催化剂表面活性Cu物种的粒度、电子状态和分散度也可以改善其催化性能。SHARMA等<sup>[32]</sup>在纳米Cu/CeO<sub>2</sub>中掺入1%(质量分数)的In,改善了

催化剂甲醇选择性和稳定性。结果表明,掺入In有效减小了铜颗粒的平均尺寸并提高了其分散性,更小尺寸铜颗粒所表现出的高表面能显著增强了Cu与CeO<sub>2</sub>的金属-载体相互作用,这有利于CO<sub>2</sub>吸附并通过RWGS机制加氢转化为甲醇。掺入Mn和Ga除了能减小晶粒尺寸外,还可以增强催化剂表面碱度和氧空位浓度<sup>[159-161]</sup>。GUO等<sup>[162]</sup>通过共沉淀法制备了一系列三元Cu-ZnO-MnO<sub>x</sub>催化剂。结构表征结果表明,MnO<sub>x</sub>增强了Cu、Zn物种的分散性,形成了稳定的晶相,其介孔结构增大了气体的有效接触面积。此外,MnO<sub>x</sub>还在催化剂表面形成了丰富的有利于CO<sub>2</sub>活化的氧空位和中-强碱性位点。

引入碱金属元素也可以改变催化剂表面碱度进而影响其催化性能。PASUPULETY等<sup>[155]</sup>对比了引入K和Na助剂对传统Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CZA)催化剂催化性能的提升效果。220 °C,3 MPa条件下,不同催化剂CO<sub>2</sub>转化率和甲醇选择性分别为14%和

96%(CZA-K)、11%和94%(CZA-Na),以及9%和92%(CZA)。CZA-K催化剂良好的催化性能归因于更高的 $n(\text{Cu}^+)/n(\text{Cu})$ ,以及CO<sub>2</sub>与K相互作用形成的K-O-(CO)-O物种,这都有利于抑制RWGS反应,提高甲醇选择性。MgO作为助剂掺杂于催化剂中可以提高Cu物种的分散性和结构稳定性<sup>[163]</sup>。PANDEY等<sup>[164]</sup>通过原位表征工具揭示了Cu-MgO-CeO<sub>2</sub>催化剂的表面电子特性。CO<sub>2</sub>与氧空位相互作用可以促成其化学吸附并形成CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,而CO却在Cu-MgO界面附近吸附形成CO\*,并在表面氧的作用下形成COO\*,随后脱附为CO<sub>2</sub>(图9(a))。此外,H<sub>2</sub>-TPR和H<sub>2</sub>-TPD表征结果证实了Cu-H键通过氢溢流效应主导中间体及活化态CO/CO<sub>2</sub>加氢反应过程,CO和CO<sub>2</sub>在Cu/MgO和Cu/CeO<sub>2</sub>表面加氢的反应顺序见图9(b)。在MgO-CeO<sub>2</sub>界面协同作用下,Cu-MgO-CeO<sub>2</sub>催化剂表现出优良的甲醇选择性(94.8%)和时空产率(646 g/(kg·h))。

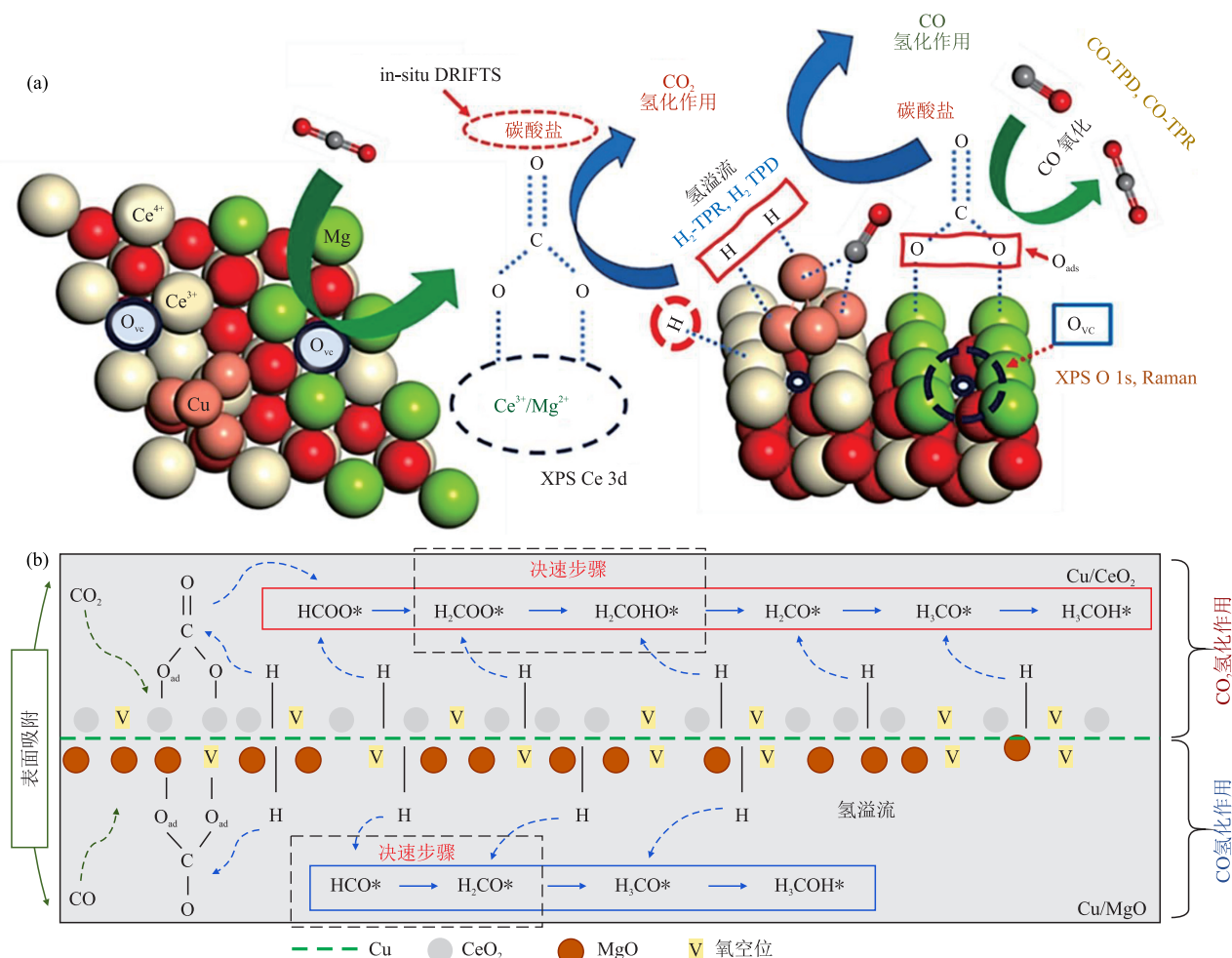


图9 Cu-MgO-CeO<sub>2</sub>催化剂表面特性示意图(a),CO和CO<sub>2</sub>在Cu/MgO和Cu/CeO<sub>2</sub>表面加氢的反应顺序(b)<sup>[164]</sup>

Fig. 9 Schematic diagram of surface characteristics of Cu-MgO-CeO<sub>2</sub> catalyst (a) and reaction sequences of CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation on surfaces of Cu/MgO and Cu/CeO<sub>2</sub> (b)<sup>[164]</sup>

除金属助剂外,有机物也可以通过络合作用改变催化剂表面性质。DAI等<sup>[165]</sup>在催化剂制备过程中引入适量的柠檬酸以促进活性铜的分散。热重和红外结果表明,柠檬酸可与ZrO<sub>2</sub>前驱体形成络合物,从而显著影响碱性位点分布以及羟基数量。此

外,ZrO<sub>2</sub>的相变也受到了抑制,非晶态下金属-载体相互作用增强导致氧空位浓度增大,对原料气的吸附和活化性能显著提高。甲醇时空产率由300(未改性)提升至660 g/(kg·h)。不同助剂掺杂铜基催化剂催化性能对比见表3。

表3 不同助剂掺杂铜基催化剂催化性能对比

Table 3 Comparison of catalytic performance of copper-based catalysts with different promoters

催化剂	温度 /°C	压力 /MPa	CO <sub>2</sub> 转化率 /%	甲醇选择性 /%	甲醇时空产率 /(g·kg <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	参考文献
Cu-ZnO/AlLaO	240	5	≈ 12	≈ 65	374.4	[156]
Cu/Zn-Ce	260	2.8	8	71.1	400.3	[166]
CuZnY	250	5	16.6	56.6	402.3	[157]
Cu/ZnO/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240	3	9.3	60	140	[158]
In <sub>0.92</sub> -Cu/CeO <sub>2</sub>	210	3	7.6	95	24	[32]
Mn-CZA	240	3	14.9	60	118	[159]
Cu-ZnO-MnO <sub>x</sub>	220	5			233.23	[162]
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2%Mn	220	1.5		95	691.2	[161]
Cu <sub>6</sub> Zn <sub>3</sub> Ga <sub>1</sub>	240	4	13	59		[160]
CZA-K	220	3	10	98	461	[155]
Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub> /MgO (CZZ <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> )	220	3	7.28	71.8	305.3	[167]
Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	260	5	12.7	50.6	990	[163]
Cu-MgO-CeO <sub>2</sub>	240	5		94.8	646	[164]
Cu/ZrO <sub>2</sub> -CA	260	3	15	69	660	[165]

综上所述,铜基催化剂性能优化主要遵循4个原则:提高CO<sub>2</sub>转化率、甲醇选择性、催化剂稳定性,以及降低成本。其中,CO<sub>2</sub>转化率与H<sub>2</sub>活化、CO<sub>2</sub>活化和CO<sub>2</sub>氢化效率有关,主要受Cu<sup>0</sup>物种及铜分散度、表面氧空位及碱性位点、氢溢流距离及金属-载体界面相互作用影响。甲醇选择性与反应中间体的吸附强度有关,主要受Cu<sup>+</sup>物种及Lewis酸性位点、表面氧空位及羟基影响。催化剂稳定性主要受载体结构稳定性和铜纳米颗粒分散度影响。铜基催化剂性能优化方向主要包括:(1)精确控制活性组分比例及分布,最大化活性组分原子利用率;(2)助剂修饰或功能化载体,构建多金属-载体界面活性中心,调控催化剂表面电子性质及酸碱位点分布,平衡CO<sub>2</sub>转化率与甲醇选择性;(3)构建新型催化剂结构,例如以分子筛为主体的限域结构或以载体包裹活性组分的核壳结构等,从而提高催化剂稳定性及传质效率;(4)开发新型高效催化剂制备技术及界面工程,为催化剂精确设计及规模化合成提供技术支持。

### 3 CO<sub>2</sub>加氢制甲醇中试及工业化进展

21世纪以来,为实现CO<sub>2</sub>从温室气体到化学品

原料的角色转变,CO<sub>2</sub>加氢制甲醇技术迅速由百吨级工业示范推进到万吨级工业化生产。基于在传统合成气制甲醇工艺中的应用经验和优异性能,一系列高效、低成本的铜基催化剂被相继开发并应用于工业化生产。基于铜基催化剂的国内外典型CO<sub>2</sub>加氢制甲醇中试及工业化项目信息见表4<sup>[19,22-23,168]</sup>。

得益于在催化剂研究方面的技术积累,国外中试及千吨级工业示范项目落地较早。2009年,日本关西电力公司与日本三菱重工公司就建成了首套以Cu/Zn/Al氧化物为催化剂的CO<sub>2</sub>加氢制甲醇百吨级中试装置。2010年,德国鲁齐公司与丹麦托普索公司完成了CO<sub>2</sub>加氢制甲醇中试装置的设计。CRI公司则在2011年取得甲醇生产技术专利之后,基于地热发电厂建造了第一座CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇示范工厂。近年来,CRI相关技术已经成功实现商业化,被国内多家企业引进用于万吨级工业示范装置建设。

国内相关技术起步较晚但发展迅速,多个由企业及科研院所推动的具有自主技术的工业示范项目已成功运行。2016年,中国科学院山西煤炭化学研究所完成了CO<sub>2</sub>加氢制甲醇的工业单管实验。2020年,中国科学院上海高等研究院建设了全球首座5000 t/a CO<sub>2</sub>加氢制甲醇装置,该装置采用的自研

高效铜基纳米复合氧化物催化剂,具备大规模商业应用的潜力。2023年,西南化工研究设计院有限公司与鲁西化工集团股份有限公司联合开发及建设的5000 t/a CO<sub>2</sub>加氢制甲醇中试装置顺利产出合格粗甲醇产品。该装置采用西南化工研究设计院有限公司

自主开发的专用催化剂(XNC-316)和低能耗CO<sub>2</sub>加氢制甲醇专利技术,在相对温和的反应温度(约230 °C)和压力(5.0~5.5 MPa)下,CO<sub>2</sub>单程转化率大于70%、总转化率大于98%,甲醇选择性大于98%,各项技术指标全面优于设计指标,处于国际先进水平。

表4 国内外典型CO<sub>2</sub>加氢制甲醇中试及工业化项目信息

Table 4 Information on typical pilot-scale and industrial projects of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol worldwide

项目名称	地点	投资/参与单位	规模/(t·a <sup>-1</sup> )	投产年份	技术特点	参考文献
百吨级甲醇生产工业示范	日本	日本三井化学公司	100	2009		
百吨级甲醇生产中试	日本	日本关西电力公司、日本三菱重工公司	100	2009	Cu/Zn/Al氧化物催化剂	
CO <sub>2</sub> 加氢制甲醇中试工业装置	德国	德国鲁齐公司、丹麦托普索公司		2010	MK101催化剂	
甲醇工业示范工厂	冰岛	冰岛碳循环国际公司	1200~4000	2012	地热发电厂电解制氢和排放CO <sub>2</sub> 作为原料气	[168]
山西煤炭化学研究所工业示范项目	中国	中国科学院山西煤炭化学研究所		2016	自研高效铜基催化剂	
千吨级“液态阳光”示范工程	中国	中国科学院大连化学物理研究所、兰州新区石化产业投资集团有限公司	1000	2020	ZnO/ZrO <sub>2</sub> 固体制剂,光伏发电制氢及CO <sub>2</sub> 捕集	
中海油CO <sub>2</sub> 加氢制甲醇工业试验装置	中国	中国科学院上海高等研究院、中国成达工程有限公司	5000	2020	新型纳米复合氧化物铜基催化剂,CO <sub>2</sub> 捕集和电解水制氢	[19]
North-C-Methanol	比利时	比利时 North Sea 港	45000	2020	风电制氢和CO <sub>2</sub> 捕集	[23]
斯尔邦绿色甲醇项目	中国	江苏斯尔邦石化有限公司	100000	2022	CRI技术,利用工业尾气CO <sub>2</sub> 与副产H <sub>2</sub> 制甲醇,并延伸生产光伏级EVA树脂	[19]
Power to Methanol	比利时	比利时 Antwerp 港	8000	2023	电解水制氢和CO <sub>2</sub> 捕集	[22]
鲁西化工中试装置	中国	鲁西化工集团股份有限公司、西南化工研究设计院有限公司	5000	2023	西南化工研究设计院有限公司自研XNC-316催化剂及低能耗两段式制甲醇专利技术	[23]
Norway Finnfjord	挪威	冰岛碳循环国际公司	100000	2023	CO <sub>2</sub> 捕集和海上风电制氢	[22]
河南安阳绿色低碳甲醇工厂	中国	河南省顺成集团能源科技有限公司、浙江吉利控股集团有限公司	110000	2023	CRI技术,焦炉气副产氢与工业尾气捕集CO <sub>2</sub> 为原料,联产LNG	[169]
国家电投CO <sub>2</sub> 加氢制甲醇中试项目	中国	国家电投集团远达环保股份有限公司、潞安化工机械(集团)有限公司		2024	国家电力投资集团有限公司自主开发,撬装式模块化设计	[170]
FlagshipONE	瑞典	瑞典 Liquid Wind 公司、丹麦 Orsted 公司	50000	2024	电解水制氢和CO <sub>2</sub> 捕集	[22]
阿拉善绿色甲醇示范项目	中国	内蒙古阿拉善能源有限责任公司、浙江吉利控股集团有限公司	100000	2024	风-光电制氢和CO <sub>2</sub> 捕集制绿色甲醇,浙江吉利控股集团有限公司自主技术	[20]

国内外CO<sub>2</sub>加氢制甲醇项目均已进入产业化生产阶段,国内相关项目在万吨级工业示范方面处于全球领先地位。江苏斯尔邦石化有限公司和河南省顺成集团能源科技有限公司引进CRI公司的ETL技术,以焦化副产H<sub>2</sub>和工业尾气捕集CO<sub>2</sub>为原料,均实现了十万吨以上规模的甲醇生产。2024年10月,内蒙古阿拉善能源有限责任公司50 × 10<sup>4</sup> t/a绿色甲醇项目首期10 × 10<sup>4</sup> t示范项目正式启动。该项目采用浙江吉利控股集团有限公司自主研发的绿色甲醇制备技术,过程耦合了风光电制氢和CO<sub>2</sub>

捕集,实现了“风光电-绿氢-CO<sub>2</sub>-甲醇”全流程闭环。近年来,国外类似项目的工业化生产装置建设也在加速推进。2020年和2023年,比利时North Sea港和Antwerp港先后推出了North-C-Methanol和Power to Methanol项目,大力发展可再生能源制氢制甲醇技术,推动甲醇作可持续燃料发展。2023年,CRI公司投资了Norway Finnfjord项目,以发展海上风电制氢及制甲醇技术。

目前,主流的CO<sub>2</sub>耦合绿氢制甲醇工艺流程见图10。含CO<sub>2</sub>尾气与胺液逆流接触,实现CO<sub>2</sub>捕集

后返回烟囱；富CO<sub>2</sub>胺溶液经加热解吸获得CO<sub>2</sub>原料气，气体经缓冲罐稳压并压缩。同时，可再生电力驱动多组电解槽同步实施水电解制氢，并副产氧气，H<sub>2</sub>经气柜缓冲并压缩。压缩后的CO<sub>2</sub>与H<sub>2</sub>按比例混合组成原料气，经联合压缩机增压后与循环气混

合，输送至甲醇合成单元进行甲醇合成催化反应，反应出塔气经冷却及气液分离，大部分通过循环压缩机增压后返回系统，小部分作为弛放气进入氢回收装置提氢。回收的H<sub>2</sub>与新鲜原料气混合后返回联合压缩机，得到的液相粗甲醇输送至甲醇精馏工段精制。

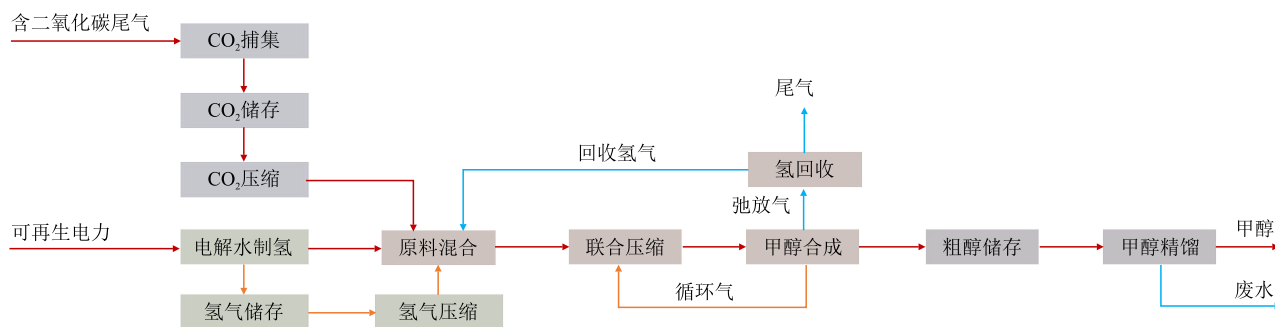


图 10 CO<sub>2</sub>耦合绿氢制甲醇工艺流程

Fig. 10 Process flow for methanol production via CO<sub>2</sub> coupling with green hydrogen

实施该工艺的关键在于解决3方面的问题：可再生电力制氢的波动性与化工装置稳定性之间的匹配、合成反应放热低与精馏热量需求高之间的矛盾，以及单位甲醇成本高。针对由风电、光电等可再生电力周期性波动引发的，制氢量周期性变化与化工装置稳定生产之间的矛盾，国内外研究者开展了一系列研究，提出了多稳态柔性甲醇合成工艺及其一体化控制策略<sup>[171-174]</sup>。但是，这些系统的整体可靠性仍待进一步完善和工程化验证。根据式(1)和式(3)，CO<sub>2</sub>合成甲醇的放热量仅为传统CO合成甲醇(合成气制甲醇)放热量的一半。与此相对应，CO<sub>2</sub>路线粗醇的水含量(物质的量分数)为36%，远高于煤等合成气制甲醇的15%物质的量分数，导致精馏热耗大幅增加。因此，如何实现热量的系统内平衡以减少外供蒸汽需求成为关注焦点。西南化工研究设计院有限公司蹇守华等<sup>[175]</sup>及吴子波等<sup>[176-177]</sup>提出了热泵精馏、真空精馏等多效精馏工艺，通过热耦合实现了合成工序热量的内部高效回收利用，显著降低了外部热源需求。此外，通过提升反应效率也能间接降低精馏能耗。DU等<sup>[178]</sup>利用集成选择性膜的膜反应器系统选择性移除产物水，可将CO<sub>2</sub>转化率提升至96.04%，减少约13%的精馏热耗。赵家源等<sup>[179]</sup>通过耦合绝热反应器与等温反应器提高碳转化率并降低循环气量，进而降低了精馏能耗。本文采用吴子波等<sup>[4,180]</sup>提出的经济分析方法计算单位甲醇成本，结果见表5。有表5可知，甲醇成本远高于当前2388 CNY/t的市场价格，其中接近一半的成本源于电解水制氢环节的高额电力消耗。

因此，工业化降低成本的关键是进一步降低准平化电价、实现电解水制氢技术革新，以及完善一体化控制策略。同时，催化剂技术研究以增强低温活性，提高CO<sub>2</sub>转化率、甲醇选择性，以及催化剂稳定性为目的，对于高效、稳定制备甲醇，进一步降低甲醇成本也至关重要。

表 5 单位甲醇成本费用估算

Table 5 Estimated unit cost of methanol

序号	项目	费用/(CNY·t <sup>-1</sup> )
—	可变成本=(一)+(二)	1962.26
(一)	原辅材料=1+2+3	80.00
1	H <sub>2</sub>	计入电价和水电价
2	CO <sub>2</sub>	计入电价和水电价
3	催化剂等	80.00
(二)	公用工程=4+5+6	1882.26
4	电 <sup>①</sup>	1692.00
5	脱盐水 <sup>②</sup>	174.00
6	循环冷却水 <sup>③</sup>	16.26
—	固定成本=(三)+(四)+(五)+(六)+(七)+(八)+(九)	1870.00
(三)	折旧与摊销费	755.00
(四)	人工工资及福利	180.00
(五)	维修费	302.00
(六)	其他管理费	90.00
(七)	其他制造费	151.00
(八)	其他营业费	90.00
(九)	财务费用	302.00
三	总成本=一+二	3832.26

注：①电含税单价为0.15 CNY/(kW·h)；②脱盐水含税单价为120.00 CNY/t；③循环冷却水含税单价为3.00 CNY/t。

## 4 结语与展望

本文首先基于CO<sub>2</sub>加氢制甲醇催化剂研究现状,明确了铜基催化剂具有良好的工业应用前景。然后,从反应机理、活性中心和载体及助剂3个方面系统综述了国内外铜基催化剂的研究进展,总结了铜系催化剂的性能优化方向。最后,通过分析CO<sub>2</sub>加氢制甲醇相关的中试及工业化进展,指出了目前铜基催化剂工业应用过程中的瓶颈及应对策略。值得注意的是,虽然铜基催化剂研发及工业化取得了一系列重要进展,但在反应机理方面仍存在争议,且多数性能提升有关的研究成果依然停留在实验室阶段。此外,工业应用相关技术瓶颈的应对策略也需要进一步验证。

铜基催化剂性能优化目前主要通过功能化载体及助剂修饰实现。根据不同活性位点作用,从促进H<sub>2</sub>活化、CO<sub>2</sub>活化,以及甲醇中间体吸附稳定性3个方面提高铜基催化剂活性。因此,能否实现三者兼顾对于平衡铜基催化剂CO<sub>2</sub>转化率与甲醇选择性至关重要。未来,研究者可以借助更加先进的表征技术,捕捉反应过程中催化剂表面的结构变化及活性物种演变规律,以便深入认识活性位点本质及反应机理。同时,还可以发展原子层沉积、低温等离子体处理等新型催化剂制备技术,实现原子尺度上的活性组分可控负载及金属-载体界面可控构建,为大规模制备高效催化剂奠定技术基础。此外,为应对实际应用中的特殊工况(低温、H<sub>2</sub>流量波动和含硫等),降低绿色甲醇生产成本,可以借助人工智能和理论计算搭建催化剂材料筛选和结构设计平台,以实现催化剂定制化设计。同样,完善多稳态柔性甲醇合成工艺及一体化控制策略、实现区域内系统集成及热量耦合、耦合先进分离技术优化反应系统,以及促进电解水制氢技术革新等也均为实现CO<sub>2</sub>加氢制甲醇技术工业化突破的有效手段,是未来发展的重要方向。

### 参考文献

- [1] JIANG X, NIE X W, GUO X W, et al. Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120: 7984-8034.
- [2] 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 Y X, LIN G, SUN X H, et al. Research progress on active sites in Cu-based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(S1): 287-298.
- [3] 季东, 王健, 王可, 等. 不同CO<sub>2</sub>捕集技术的CO<sub>2</sub>耦合绿氢制甲醇工艺研究[J]. *化工学报*, 2022, 73(10): 4565-4575.  
JI D, WANG J, WANG K, et al. Process research of methanol production by CO<sub>2</sub> coupled green hydrogen with different CO<sub>2</sub> capture technologies [J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(10): 4565-4575.
- [4] 吴子波, 蹇守华, 吴路平. 不同合成工艺的二氧化碳催化加氢制甲醇装置经济性分析[J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(6): 60-66.  
WU Z B, JIAN S H, WU L P. Plants economic analysis of catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol with different synthesis processes [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2023, 48(6): 60-66.
- [5] 李鹏阳, 王改荣, 张彩东, 等. CO<sub>2</sub>加氢制甲醇催化剂理化性质对催化性能影响研究进展[J]. *低碳化学与化工*, 2024, 49(11): 12-20.  
LI P Y, WANG G Y, ZHANG C D, et al. Research progress on impact of physicochemical properties of catalysts on catalytic performances for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2024, 49(11): 12-20.
- [6] 杨嘉聪, 程光旭, 贾彤华, 等. 煤制甲醇与绿氢高效耦合新工艺模拟及技术经济分析[J]. *化工进展*, 2025, 44(8): 4657-4668.  
YANG J C, CHENG G X, JIA T H, et al. Simulation and techno-economic analysis of new efficient coupling processes between coal to methanol and green hydrogen [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2025, 44(8): 4657-4668.
- [7] 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 Z. Economic efficiency and carbon reduction benefit analysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Chemical Industry*, 2022, 40(2): 36-41.
- [8] 徐敏杰, 朱明辉, 陈天元, 等. CO<sub>2</sub>高值化利用: CO<sub>2</sub>加氢制甲醇催化剂研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(2): 565-576.  
XU M J, ZHU M H, CHEN T Y, et al. High value utilization of CO<sub>2</sub>: Research progress of catalyst for hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(2): 565-576.
- [9] 王玉琪, 万寅涛, 张贵泉, 等. 二氧化碳加氢制甲醇研究进展[J]. *西华大学学报(自然科学版)*, 2025, 44(1): 105-120.  
WANG Y Q, WAN Y T, ZHANG G Q, et al. Research progress on carbon dioxide hydrogenation for methanol production [J]. *Journal of Xihua University (Natural Science Edition)*, 2025, 44(1): 105-120.
- [10] 王艳燕, 刘会贞, 韩布兴. 多相催化剂催化二氧化碳加氢合

- 成甲醇的研究进展[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(11): 2393-2403.
- WANG Y Y, LIU H Z, HAN B X. Advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol by heterogeneous catalysis [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2020, 41(11): 2393-2403.
- [11] ZHANG L J, YANG H Y, GAO P. Research progress in copper-based catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2025, 52: 1759-1773.
- [12] ZHONG J W, YANG X F, WU Z L, et al. State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49: 1385-1413.
- [13] LIU X X, ZHANG H, DU J, et al. Research progress of methanol production via CO<sub>2</sub> hydrogenation: Mechanism and catalysts [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 189: 1071-1086.
- [14] PAN X Y, XU J C, WANG Y L, et al. A new perspective on hydrogenation of CO<sub>2</sub> into methanol over heterogeneous catalysts [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2024, 34: 482-494.
- [15] TEDEEVA M A, KUSTOV A L, BATKIN A M, et al. Catalytic systems for hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol [J]. Molecular Catalysis, 2024, 566: 114403.
- [16] 侯瑞君, 邱瑞, 孙克宁. Cu基CO<sub>2</sub>合成甲醇催化剂载体的研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(7): 2639-2647.
- HOU R J, QIU R, SUN K N. Progress in the Cu-based catalyst supports for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(7): 2639-2647.
- [17] 赵挺, 高腾飞, 杨阳, 等. 铜基催化剂上CO<sub>2</sub>加氢制甲醇研究现状与展望[J]. 洁净煤技术, 2025, 31(3): 104-119.
- ZHAO T, GAO T F, YANG Y, et al. State of the art and perspectives in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu based catalysts [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(3): 104-119.
- [18] ZHOU Z X, GAO P. Direct carbon dioxide hydrogenation to produce bulk chemicals and liquid fuels via heterogeneous catalysis [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43: 2045-2056.
- [19] 叶知远, 饶娜, 夏菖佑, 等. CO<sub>2</sub>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 Z Y, RAO N, XIA C Y, et al. Advances in catalysts and project progress for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(8): 150-161.
- [20] 吉利创新中心. 落地阿拉善! 吉利创新中心助力绿色低碳经济发展迈向新高度[EB/OL]. (2024-10-28)[2025-11-21]. [https://www.ittilab.com/content/details100011\\_631.html](https://www.ittilab.com/content/details100011_631.html). Geely Innovation Center. Get down on the ground, Aaron!
- Geely Innovation Centre to help green low carbon economy to a new height [EB/OL]. (2024-10-28)[2025-11-21]. [https://www.ittilab.com/content/details100011\\_631.html](https://www.ittilab.com/content/details100011_631.html).
- [21] 张丽君, 杨海艳, 高鹏. CO<sub>2</sub>加氢制甲醇铜基催化剂研究进展[J]. 燃料化学学报(中英文), 2024, 52: 1759-1773.
- ZHANG L J, YANG H Y, GAO P. Research progress in copper-based catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2024, 52 (12): 1759-1773.
- [22] SAN X G, LI X D, JIN Q, et al. Comprehensive insight into Cu-based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2025, 45: e01437.
- [23] 江洋洋. CO<sub>2</sub>加氢制甲醇技术现状及其发展趋势[J]. 能源化工, 2024, 45: 1-8.
- JIANG Y Y. Current status and development trend of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol technology [J]. Energy Chemical Industry, 2024, 45: 1-8.
- [24] 苏擘光, 孔磊. Cu基催化剂上二氧化碳加氢合成甲醇的研究进展[J]. 现代化工, 2021, 40(4): 26-29.
- SU W G, KONG L. Research progress on copper-based catalysts for hydrogenation of carbon dioxide into methanol [J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(4): 26-29.
- [25] XU L J, CHEN X X, DENG C, et al. Hydrogenation of carbon dioxide to methanol over non-noble catalysts: A state-of-the-art review [J]. Atmosphere, 2023, 14: 1208.
- [26] NIU J T, LIU H Y, JIN Y, et al. Comprehensive review of Cu-based CO<sub>2</sub> hydrogenation to CH<sub>3</sub>OH: Insights from experimental work and theoretical analysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47: 9183-9200.
- [27] HAN Y, WANG Y L, MA T Z, et al. Mechanistic understanding of Cu-based bimetallic catalysts [J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2020, 14: 689-748.
- [28] YAN Y, WONG R J, MA Z R, et al. CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on tungsten-doped Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 306: 121098.
- [29] 霍凯旋, 王阳, 吴明铂. CO<sub>2</sub>加氢制甲醇用Cu基催化剂研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(3): 22-31.
- HUO K X, WANG Y, WU M B. Research progress on Cu-based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2023, 48(3): 22-31.
- [30] ARAÚJO T P, MITCHELL S, PÉREZ-RAMÍREZ J. Design principles of catalytic materials for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. Advanced Materials, 2024, 36: 2409322.
- [31] LIU Y X, WANG X G, WANG Z H, et al. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH on the Cu-ZnO SrTiO<sub>3</sub> catalysts: The electronic metal-support interaction induces oxygen vacancy generation [J]. ACS Catalysis, 2024, 14: 12610-12622.
- [32] SHARMA S K, PAUL B, PAL R S, et al. Influence of indium as a promoter on the stability and selectivity of the

- nanocrystalline Cu/CeO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 28201-28213.
- [33] HIGHAM M D, QUESNE M G, CATLOW C R A. Mechanism of CO<sub>2</sub> conversion to methanol over Cu(110) and Cu(100) surfaces [J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49: 8478-8497.
- [34] KANDEMIR T, GIRGSDIES F, HANSEN T C, et al. In situ study of catalytic processes: Neutron diffraction of a methanol synthesis catalyst at industrially relevant pressure [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52: 5166-5170.
- [35] DIVINS N J, KORDUS D, TIMOSHENKO J, et al. Operando high-pressure investigation of size-controlled CuZn catalysts for the methanol synthesis reaction [J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 1435.
- [36] 李忠林, 王禹皓, 郑燕娥, 等. Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂孔结构调控 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇性能研究[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2024, 52(9): 1235-1248.  
LI Z L, WANG Y H, ZHENG Y E, et al. Pore structure modulation of Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts for methanol production from CO<sub>2</sub> hydrogenation [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2024, 52(9): 1235-1248.
- [37] CUI X J, CHEN S A, YANG H H, et al. Improving methanol selectivity in CO<sub>2</sub> hydrogenation by tuning the distance of Cu on catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 298: 120590.
- [38] CUI X J, LIU Y Q, YAN W J, et al. Enhancing methanol selectivity of commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in CO<sub>2</sub> hydrogenation by surface silylation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 339: 123099.
- [39] JIANG X Y, KE J C, LI R, et al. Hydrophobically modified Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13: 116758.
- [40] DIN I U, SHAHARUN M S, NAEEM A, et al. Revalorization of CO<sub>2</sub> for methanol production via ZnO promoted carbon nanofibers based Cu-ZrO<sub>2</sub> catalytic hydrogenation [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 39: 68-76.
- [41] 杨军, 梁丽焯, 李华, 等. 稀土元素改性 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇催化剂的研究进展[J]. *低碳化学与化工*, 2024, 49(11): 1-11.  
YANG J, LIANG L Y, LI H, et al. Research progress on catalysts modified by rare earth elements for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2024, 49(11): 1-11.
- [42] JIANG F, JIANG F, WANG S S, et al. Catalytic activity for CO<sub>2</sub> hydrogenation is linearly dependent on generated oxygen vacancies over CeO<sub>2</sub>-supported Pd catalysts [J]. *ChemCatChem*, 2022, 14: e202200422.
- [43] TIAN G F, WU Y Q, WU S Y, et al. Solid-state synthesis of Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Catalysis Letters*, 2022, 153: 903-910.
- [44] XIE G M, JIN R R, REN P J, et al. Boosting CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol by adding trace amount of Au into Cu/ZnO catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 324: 122233.
- [45] CHOI E J, LEE Y H, LEE D W, et al. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over Pd-Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts [J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 434: 146-153.
- [46] 张培培, 辛靖, 李思漩, 等. Pd 掺杂方式对 Cu/ZnO 低温催化 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇性能的影响[J]. *低碳化学与化工*, 2025, 50(6): 16-24.  
ZHANG P P, XIN J, LI S X, et al. Effect of Pd doping method on low temperature catalytic performance of Cu/ZnO for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2025, 50(6): 16-24.
- [47] XU M Y, LIU F, LIU S K, et al. Atomically dispersed Ru on flower-like In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to boost CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 221: 289-301.
- [48] 生学良, 李娘修, 金建飞, 等. 金属掺杂对 PdM/ZnO 催化 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇性能的影响[J]. *贵金属*, 2025, 46: 10-18+25.  
SHENG X L, LI N X, JIN J F, et al. Effect of metal doping on the performance of PdM/ZnO catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Precious Metals*, 2025, 46(1): 10-18+25.
- [49] RASTEIRO L F, DE SOUSA R A, VIEIRA L H, et al. Insights into the alloy-support synergistic effects for the CO<sub>2</sub> hydrogenation towards methanol on oxide-supported Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub> catalysts: An experimental and DFT study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 302: 120842.
- [50] ALFKE J L, TEJEDA-SERRANO M, PHADKE S, et al. Boundary conditions for promotion versus poisoning in copper-gallium-based CO<sub>2</sub>-to-methanol hydrogenation catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14: 9166-9175.
- [51] FENG Y F, SHEN L, ZHANG W H, et al. Elucidating the structure-activity relationship of the bimetallic Ni-Cu catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2024, 80: 102683.
- [52] ZHANG X W, XU L K, ZOU R, et al. Experimental studies of the highly active Cu-Ni/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2025, 64: 8712-8721.
- [53] WU Q, LIANG S Y, ZHANG T Y, et al. Current advances in bimetallic catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol [J]. *Fuel*, 2022, 313: 122963.
- [54] GAO B, WEN Z, WANG Y F, et al. Recent advances in alloy catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *ChemCatChem*, 2024, 16: e202400814.
- [55] 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): 20220235.
- ZHOU Z X, YANG H Y, SUN Y H, et al. Recent progress in heterogeneous catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2022, 43(7): 20220235.
- [56] 王宇, 李红伟, 吴玉, 等. 铜基催化剂混合晶型调控对 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇反应的影响[J]. *石油学报(石油加工)*, 2024, 40(4): 983-992.
- WANG Y, LI H W, WU Y, et al. Effect of mixed crystal phase control of indium-based catalyst on the reaction of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2024, 40(4): 983-992.
- [57] YE J Y, LIU C J, MEI D H, et al. Active oxygen vacancy site for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110): A DFT study [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3: 1296-1306.
- [58] 聂小娃, 于笑妍, 郭新闻. 不同表面结构氧化铜催化 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇的反应机理[J]. *石油学报(石油加工)*, 2024, 40(5): 1242-1253.
- NIE X W, YU X Y, GUO X W. Reaction mechanism of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on indium oxide catalyst with different surface structures [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2024, 40(5): 1242-1253.
- [59] 张忠昊, 颜珂岚, 周以萌, 等. 氧化铜基催化剂用于高选择性二氧化碳催化加氢制甲醇[J]. *化学通报(中英文)*, 2025, 88(4): 417-423, 449.
- ZHANG Z H, YAN K L, ZHOU Y M, et al. Indium oxide catalyst for highly selective carbon dioxide catalytic hydrogenation to methanol [J]. *Chemistry*, 2025, 88(4): 417-423+449.
- [60] 张培培, 王文波, 米晓彤, 等. ZnO/ZrO<sub>2</sub> 固溶体催化剂的合成及其在 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇中的应用研究[J]. *无机盐工业*, 2025, 57(5): 125-132.
- ZHANG P P, WANG W B, MI X T, et al. Synthesis of ZnO/ZrO<sub>2</sub> solid solution catalyst and its application in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2025, 57(5): 125-132.
- [61] YANG Y X, WU L L, YAO B Q, et al. Gallium cluster-promoted In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14: 13958-13972.
- [62] DING X Y, DANG S S, ZHANG W Q, et al. Co promotion of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol [J]. *Molecular Catalysis*, 2025, 582: 115206.
- [63] MARTIN O, MARTIN A J, MONDELLI C, et al. Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation [J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128: 6369-6373.
- [64] ZHANG M H, DOU M B, YU Y Z. Theoretical study of the promotional effect of ZrO<sub>2</sub> on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 433: 780-789.
- [65] WANG J J, LI G N, LI Z L, et al. A highly selective and stable ZnO-ZrO<sub>2</sub> solid solution catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Science Advances*, 2017, 3: e1701290.
- [66] SHA F, TANG S, TANG C Z, et al. The role of surface hydroxyls on ZnZrO solid solution catalyst in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 45: 162-173.
- [67] LUO Z, TIAN S S, WANG Z. Enhanced activity of Cu/ZnO/C catalysts prepared by cold plasma for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59: 5657-5663.
- [68] CHEN J, ZHANG D J, LIU B, et al. Photoinduced precise synthesis of diatomic Ir<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol via angstrom-scale-distance dependent synergistic catalysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63: e202401168.
- [69] HUANG F, WANG S Q, ZHANG L J. Design and recent advances of novel MoS<sub>2</sub>-based catalysts for methanol from carbon dioxide hydrogenation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 365: 132681.
- [70] HU J T, YU L, DENG J, et al. Sulfur vacancy-rich MoS<sub>2</sub> as a catalyst for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol [J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4: 242-250.
- [71] ZHANG G H, MENG X, WANG H, et al. Switching the product selectivity from methane to methanol in CO<sub>2</sub> hydrogenation via Cu-modified vacancy engineering at MoS<sub>2</sub> edge sites [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 108: 286-296.
- [72] ZHANG C J, FOLLANA-BERNÁ J, DRAGOE D, et al. Cobalt tetracationic 3,4-pyridinoporphyrazine for direct CO<sub>2</sub> to methanol conversion escaping the CO intermediate pathway [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63: e202411967.
- [73] 申展, 王怡然, 潘云翔, 等. Cu基CO<sub>2</sub>加氢制甲醇催化剂新型设计策略[J]. *化学反应工程与工艺*, 2025, 41(1): 58-69.
- SHEN Z, WANG Y R, PAN Y X, et al. Novel design strategies for Cu-based catalysts in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2025, 41(1): 58-69.
- [74] 贾晨喜, 邵敬爱, 白小薇, 等. 二氧化碳加氢制甲醇铜基催化剂性能的研究进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(9): 3658-3668.
- JIA C X, SHAO J A, BAI X W, et al. Review on Cu-based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Chemical Industry Progress*, 2020, 39(9): 3658-3668.
- [75] 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 N Y, LI X Q, LIU P, et al. Technical status of carbon dioxide hydrogenation to methanol and research progress of

- catalysts [J]. *Clean Coal Technology*, 2025, 31(2): 198-206.
- [76] DU J, ZONG L J, ZHANG S, et al. Numerical investigation on the heterogeneous pulsed dielectric barrier discharge plasma catalysis for CO<sub>2</sub> hydrogenation at atmospheric pressure: Effects of Ni and Cu catalysts on the selectivity conversions to CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>OH [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2022, 19: e2100111.
- [77] WANG Y H, GAO W G, LI K Z, et al. Strong evidence of the role of H<sub>2</sub>O in affecting methanol selectivity from CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> [J]. *Chem*, 2020, 6: 419-430.
- [78] BEHRENS M, STUDDT F, KASATKIN I, et al. The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> industrial catalysts [J]. *Science*, 2012, 336: 893-897.
- [79] TAKEYASU K, SAWAKI Y, IMABAYASHI T, et al. Hydrogenation of formate species using atomic hydrogen on a Cu(111) model catalyst [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144: 12158-12166.
- [80] CHIANG C L, LIN K S, CHUANG H W. Direct synthesis of formic acid via CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 172: 1957-1977.
- [81] SUN X C, JIN Y F, CHENG Z Z, et al. Dual active sites over Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 131: 162-172.
- [82] WANG W W, QU Z P, SONG L X, et al. CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/CeO<sub>2</sub> and Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Tuning methanol selectivity via metal-support interaction [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 40: 22-30.
- [83] YANG M, YU J F, ZIMINA A, et al. Unlocking a dual-channel pathway in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over single-site zirconium on amorphous silica [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63: e202312292.
- [84] KATTEL S, YAN B H, YANG Y X, et al. Optimizing binding energies of key intermediates for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over oxide-supported copper [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 12440-12450.
- [85] YANG Y, MIMS C A, DISSELKAMP R S, et al. (Non) formation of methanol by direct hydrogenation of formate on copper catalysts [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114: 17205-17211.
- [86] YANG Y, MIMS C A, MEI D H, et al. Mechanistic studies of methanol synthesis over Cu from CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mixtures: The source of C in methanol and the role of water [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 298: 10-17.
- [87] YANG Y, MEI D H, PEDEN C H F, et al. Surface-bound intermediates in low-temperature methanol synthesis on copper: Participants and spectators [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5: 7328-7337.
- [88] WU W L, WANG Y A, LUO L, et al. CO<sub>2</sub> hydrogenation over copper/ZnO single-atom catalysts: Water-promoted transient synthesis of methanol [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61: e202213024.
- [89] XU D, HONG X L, LIU G L. Highly dispersed metal doping to ZnZr oxide catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol: Insight into hydrogen spillover [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 393: 207-214.
- [90] SUN Q M, LIU X Y, GU Q Q, et al. Breaking the conversion-selectivity trade-off in methanol synthesis from CO<sub>2</sub> using dual intimate oxide/metal interfaces [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146: 28885-28894.
- [91] VERGARA T, GÓMEZ D, WARMUTH L, et al. On the structure sensitivity of CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu/ZrO<sub>2</sub>: Insights into the role of the support and the active sites [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14: 14127-14138.
- [92] WEI X Y, SU W G, SHI Y C, et al. Cu<sup>0</sup> at the Cu/ZnO interface efficiently accelerate CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/C-P catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 58: 128-136.
- [93] ZHU L, LIU Y, GAO Y H, et al. Mechanistic understanding of dissociated hydrogen in Cu/CeO<sub>2</sub>-catalyzed methanol synthesis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17: 7151-7163.
- [94] CORED J, MAZARÍO J, CERDÁ-MORENO C, et al. Enhanced methanol production over non-promoted Cu-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials with ex-solved 2 nm Cu particles: Insights from an operando spectroscopic study [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12: 3845-3857.
- [95] FERNÁNDEZ-VILLANUEVA E, LUSTEMBERG P G, ZHAO M J, et al. Water and Cu<sup>+</sup> synergy in selective CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146: 2024-2032.
- [96] LI H B, CUI Y Y, LIU Y X, et al. Copper phyllosilicate-derived ultrafine copper nanoparticles with plenty of Cu<sup>0</sup> and Cu<sup>+</sup> for the enhanced catalytic performance of ethylene carbonate hydrogenation to methanol [J]. *Nanotechnology*, 2022, 33: 435703.
- [97] LUNKENBEIN T, SCHUMANN J, BEHRENS M, et al. Formation of a ZnO overlayer in industrial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts induced by strong metal-support interactions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54: 4544-4548.
- [98] KATTEL S, RAMÍREZ PEDRO J, CHEN J G, et al. Active sites for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts [J]. *Science*, 2017, 355: 1296-1299.
- [99] CHANG X, ZI X H, LI J, et al. An insight into synergistic metal-oxide interaction in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> [J]. *Catalysts*, 2023, 13: 1337.
- [100] SALMI M A. Active sites of Cu/ZnO-based catalysts for

- CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol: Part I [J]. Johnson Matthey Technology Review, 2024, 68: 465-476.
- [101] SALMI M A. Active sites of Cu/ZnO-Based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol: Part II [J]. Johnson Matthey Technology Review, 2024, 68: 477-489.
- [102] JIANG F, YANG Y, WANG L, et al. Dependence of copper particle size and interface on methanol and CO formation in CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu@ZnO catalysts [J]. Catalysis Science & Technology, 2022, 12: 551-564.
- [103] ZHENG W, SUN C, DONG Z J, et al. Enhanced CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction by tuning interfacial Cu/ZnO<sub>x</sub> through synergistic interactions in the precursors [J]. Journal of Catalysis, 2024, 440: 115794.
- [104] KIM J, SARMA B B, ANDRÉS E, et al. Surface lewis acidity of periphery oxide species as a general kinetic descriptor for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on supported copper nanoparticles [J]. ACS Catalysis, 2019, 9: 10409-10417.
- [105] LIU X Y, LUO J, WANG H W, et al. In situ spectroscopic characterization and theoretical calculations identify partially reduced ZnO<sub>1-x</sub>/Cu interfaces for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61: e202202330.
- [106] HU J, LI Y Y, ZHEN Y P, et al. In situ FTIR and ex situ XPS/HS-LEIS study of supported Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu/ZnO catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42: 367-375.
- [107] BRONSATO B J, SOUZA E F, GONZALEZ G G, et al. What role does Al<sup>3+</sup> play in the methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation using Cu/ZnO/Al catalysts? [J]. Fuel, 2024, 375: 132533.
- [108] CHEN P, ZHU Y F, ZHANG H L, et al. Boosting hydrogenation of CO<sub>2</sub> using cationic Cu atomically dispersed on 2D  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64: e202505444.
- [109] ZHOU H G, JIN H, LI Y L, et al. Mechanism of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface: Influences of surface hydroxylation [J]. Catalysts, 2023, 13: 1244.
- [110] CHANG X, HAN X Y, PAN Y T, et al. Insight into the role of Cu-ZrO<sub>2</sub> interaction in methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61: 6872-6883.
- [111] TADA S, KAYAMORI S, HONMA T, et al. Design of interfacial sites between Cu and amorphous ZrO<sub>2</sub> dedicated to CO<sub>2</sub>-to-methanol hydrogenation [J]. ACS Catalysis, 2018, 8: 7809-7819.
- [112] WITTOON T, CHALORNGTHAM J, DUMRONGBUNDITKUL P, et al. CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Effects of zirconia phases [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 293: 327-336.
- [113] MEUNIER F C, DANSETTE I, PAREDES-NUNEZ A, et al. Cu-bound formates are main reaction intermediates during CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZrO<sub>2</sub> [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62: e202303939.
- [114] TADA S, FUJIWARA K, YAMAMURA T, et al. Flame spray pyrolysis makes highly loaded Cu nanoparticles on ZrO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub>-to-methanol hydrogenation [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122750.
- [115] WU C Y, LIN L L, LIU J J, et al. Inverse ZrO<sub>2</sub>/Cu as a highly efficient methanol synthesis catalyst from CO<sub>2</sub> hydrogenation [J]. Nature Communications, 2020, 11: 5767.
- [116] LI K Z, CHEN J G G. CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over ZrO<sub>2</sub>-containing catalysts: Insights into ZrO<sub>2</sub> induced synergy [J]. ACS Catalysis, 2019, 9: 7840-7861.
- [117] CHANG Y L, LIU W L, CHEN Y, et al. Boosting CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol via ternary Cu-Zn-Zr catalyst: The critical role of interface confinement effect (ICE) [J]. Molecular Catalysis, 2025, 584: 115244.
- [118] WANG W W, ZHANG X Y, LEI B Y, et al. Exploring the nature of copper species: CeO<sub>2</sub> support shape effect and its influence on CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 498: 155636.
- [119] 张兰, 陈标华, 王宁. CuZn/CeO<sub>2</sub> 催化剂在 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇中的应用研究 [J]. 低碳化学与化工, 2024, 49(8): 100-106.
- ZHANG L, CHEN B H, WANG N. Study on application of CuZn/CeO<sub>2</sub> catalysts in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2024, 49(8): 100-106.
- [120] ZHANG C C, WANG L T, ETIM U J, et al. Oxygen vacancies in Cu/TiO<sub>2</sub> boost strong metal-support interaction and CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. Journal of Catalysis, 2022, 413: 284-296.
- [121] WANG K, ZHANG F X, CAO N, et al. Unraveling the evolution of oxygen vacancies in TiO<sub>2-x</sub>/Cu and its role in CO<sub>2</sub> hydrogenation [J]. Science China Chemistry, 2024, 67: 4125-4133.
- [122] CHEN Z Y, TONG H, ZHAO Y, et al. Facet engineering-tailored directional electron transfer from TiO<sub>2</sub> to Cu nanoparticles enhances CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. ACS Catalysis, 2025, 12168-12179.
- [123] JEONG S Y, KIM J H, PARK M J, et al. Homogeneously distributed Cu-ZnO(-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles encapsulated with SiO<sub>2</sub> shells for superior CO<sub>2</sub> hydrogenation activity to methanol [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12: 4245-4254.
- [124] XIA Y G, CHA X W, YAN X, et al. Fine regulation of Cu-ZnO interfaces for enhanced CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol by atomic layer depositing thin ZnO films on copper phyllosilicates [J]. Applied Catalysis B:

- Environment and Energy, 2025, 361: 124620.
- [125] MENG X L, WANG C Z, CHAE S, et al. CuZnO<sub>x</sub> active sites anchored on the silanols of hollow silicalite-1 zeolite enhance CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. ACS Catalysis, 2025, 15: 5412-5425.
- [126] KUBOVICS M, TRIGO A, SÁNCHEZ A, et al. Role of graphene oxide aerogel support on the CuZnO catalytic activity: Enhancing methanol selectivity in the hydrogenation reaction of CO<sub>2</sub> [J]. ChemCatChem, 2022, 14: e202200607.
- [127] LI C Y, YANG J, ZHANG C B, et al. Study on catalytic performance in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Au-Cu/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts [J]. Catalysts, 2024, 14: 470.
- [128] PENG L, JURCA B, GARCIA-BALDOVI A, et al. Nanometric Cu-ZnO particles supported on N-doped graphitic carbon as catalysts for the selective CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. Nanomaterials, 2024, 14: 476.
- [129] SONG M Y, LIU T K, HONG X L, et al. Coordination environment dependent surface Cu state for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11: 12135-12144.
- [130] CHEN F, LIU S Y, HUANG H, et al. Fast synthesis of Cu@zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) derived Cu/ZnO catalysts via a facile mechanical grinding method for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. Chemical Science, 2025, 16: 2273-2286.
- [131] 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 CO<sub>2</sub> [J]. Catalysis Today, 2021, 369: 95-104.
- [132] XIAN J J, XU Y T, QU G C, et al. Dual promotion of Cu/ZnO catalysts modified by acetylacetonate precursors for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. Química Nova, 2024, 2(47): e-20230094.
- [133] SONG X W, YANG C S, LI X H, et al. On the role of hydroxyl groups on Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in CO<sub>2</sub> hydrogenation [J]. ACS Catalysis, 2022, 12: 14162-14172.
- [134] CHEN C W, KOSARI M, JIANG Z Y, et al. Boosting CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol via enriching the Cu-ZnO interface on layered double oxides [J]. Small, 2025, 21: 2412786.
- [135] YANG M, YU J F, TONG X, et al. Flame-made Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts with metastable phase and strengthened interactions for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. Chemical Communications, 2021, 57: 7509-7512.
- [136] LI Z Q, DU T, LI Y N, et al. Water- and reduction-free preparation of oxygen vacancy rich Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts for promoted methanol synthesis from CO<sub>2</sub> [J]. Fuel, 2022, 322: 124264.
- [137] MAO D L, ZHANG H, ZHANG J X, et al. The influence of the compositions and structures of Cu-ZrO<sub>2</sub> catalysts on the catalytic performance of CO<sub>2</sub> hydrogenation to CH<sub>3</sub>OH [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 471: 144605.
- [138] ARANDIA A, YIM J H, WARRAICH H, et al. Effect of atomic layer deposited zinc promoter on the activity of copper-on-zirconia catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 321: 122046.
- [139] CHANG H H, GAO F F, LUO A L, et al. Oxygen vacancy promoted carbon dioxide activation over Cu/ZrO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub>-to-methanol conversion [J]. Chemical Communications, 2023, 59: 7647-7650.
- [140] WANG S W, YANG J H, ZHOU H L, et al. Performance of Cu-Mn-Zn/ZrO<sub>2</sub> catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation: The effect of Zn content [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2024, 52: 293-303.
- [141] SCHULTE M L, CATHARINA SENDER V, BAUMGARTEN L, et al. Tuning flame spray pyrolysis for variation of the crystallite size in Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> and its influence on the performance in CO<sub>2</sub>-to-methanol synthesis [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2024, 28: e202400684.
- [142] LUO P C, SHI P X, YAN Z Q, et al. Ternary synergistic interaction of Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> promoting CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. Applied Catalysis A: General, 2025, 689: 120006.
- [143] ZHANG D Y, SHAO Y, CHEN H H. Development of a CuInZnZrO<sub>x</sub> catalyst for sorption-enhanced CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025, 64(32): 15647-15657.
- [144] HAN J, WANG L, YU J, et al. CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts: The significant effect of metal-support interaction [J]. Fuel, 2025, 381: 133262.
- [145] LI S Z, GUO L M, ISHIHARA T. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over Cu/AlCeO catalyst [J]. Catalysis Today, 2020, 339: 352-361.
- [146] SINGH R, PANDEY V, PANT K K. Promotional role of oxygen vacancy defects and Cu-Ce interfacial sites on the activity of Cu/CeO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. ChemCatChem, 2022, 14: e202201053.
- [147] HAN J, YU J, XUE Z T, et al. Highly efficient CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu-Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts prepared by an eco-friendly and facile solid-phase grinding method [J]. Renewable Energy, 2024, 222: 119951.
- [148] XABA B S, FRIEDRICH H B, SINGH S, et al. Solution combustion synthesised Cu-CeO<sub>2</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol—The effect of the fuel [J]. ChemistrySelect, 2024, 9: e202400284.

- [149] DJAOUIDA A, SMAIN H, SÉBASTIEN T, et al. Comparative study on the effect of cerina and alumina on the catalytic activity of CuO-ZnO based catalyst in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Catalysis Letters*, 2024, 154: 5849-5864.
- [150] YU J F, YANG M, ZHANG J X, et al. Stabilizing Cu<sup>+</sup> in Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts with a shattuckite-like structure boosts CO<sub>2</sub> hydrogenation into methanol [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10: 14694-14706.
- [151] DUMA Z G, DYOSIBA X, MOMA J, et al. Thermocatalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol using Cu-ZnO bimetallic catalysts supported on metal-organic frameworks [J]. *Catalysts*, 2022, 12: 401.
- [152] VALI S A, MORAL-VICO J, FONT X, et al. Cu/ZnO/CeO<sub>2</sub> Supported on MOF-5 as a novel catalyst for the CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol: A mechanistic study on the effect of CeO<sub>2</sub> and MOF-5 on active sites [J]. *Catalysis Letters*, 2024, 154: 3157-3173.
- [153] 杨强, 王刚, 李春山. Cu基催化剂表面改性及其催化二氧化碳加氢制甲醇性能研究[J]. *过程工程学报*, 2024, 24(10): 1166-1176.
- YANG Q, WANG G, LI C S. Surface modification and catalytic performance study of Cu-based carbon dioxide to methanol hydrogenation catalyst [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2024, 24(10): 1166-1176.
- [154] 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 CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 298: 51-60.
- [155] PASUPULETY N, AL-ZAHRANI A A, DAOUS M A, et al. A study on highly active Cu-Zn-Al-K catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021, 14: 102951.
- [156] LI S Z, ZHAO X, LI Y X, et al. CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on Cu-ZnO/AlLaO with high activity and hydrothermal stability [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2025, 692: 120098.
- [157] CAI Y, WANG Q, WANG D R, et al. A highly selective CuZnY catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Catalysis Letters*, 2025, 155: 216.
- [158] CAI Z G, YU X F, WANG P L, et al. Role of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Cu/ZnO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2025, 70: 410-419.
- [159] QIANG Y, GANG W, CHUN S L. Surface modification and catalytic performance study of Cu-based carbon dioxide to methanol hydrogenation catalyst [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2024, 24: 1166-1176.
- [160] WANG X L, ZHENG Y S, ZHANG Y, et al. Facilitation of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol by spinel ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Cu-ZnO Catalysts [J]. *Processes*, 2025, 13: 1420.
- [161] ZHANG Z Z, CHENG S F, LIU W Q, et al. Unraveling the regulation of Mn in Cu-ZnO<sub>x</sub> formation during methanol synthesis from syngas over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 338: 122985.
- [162] GUO T, WANG L, ZHAI D D, et al. Systematic Investigation of Cu-ZnO-MnO<sub>x</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *ChemCatChem*, 2025, 17: e202500103.
- [163] KIM S, CHOI Y, PARK K, et al. Magnesium-promoted catalytic stability of the Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO catalyst in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2025, 64: 5903-5911.
- [164] PANDEY V, SINGH P P, PANT K K, et al. Promotional role of methanol and CO<sub>2</sub> in carbon dioxide-rich syngas hydrogenation over slurry reactor utilizing combustion induced Cu-based catalysts [J]. *Materials Today Sustainability*, 2025, 29: 101082.
- [165] DAI W H, MENG X, JIN D M, et al. Role of basic sites on Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts modified with citric acid in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2025, 64: 5228-5242.
- [166] YE R P, MA L X, MAO J N, et al. A Ce-CuZn catalyst with abundant Cu/Zn-O<sub>v</sub>-Ce active sites for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 2159.
- [167] HE Q, LI Z F, LI D, et al. Mg enhanced the performance of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol and the mechanism investigation [J]. *Molecular Catalysis*, 2024, 558: 114008.
- [168] 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: 6-9+14.
- SU J, ZHANG Z F, ZHANG D Z. Technological progress and prospects of carbon dioxide hydrogenation to methanol [J]. *Chemical Fertilizer Design*, 2022, 60: 6-9+14.
- [169] 吉利创新中心. 全球首个十万吨级绿色甲醇项目在安阳投产实现年直接碳减排16万吨[EB/OL]. (2023-4-21) [2025-11-21]. [https://www.ittilab.com/content/details100011\\_457.html](https://www.ittilab.com/content/details100011_457.html).
- Geely Innovation Center. The world's first 100,000 tons of green methanol project put into operation in anyang to achieve direct carbon emission reduction of 160 thousand tons per year [EB/OL]. (2023-4-21) [2025-11-21]. [https://www.ittilab.com/content/details100011\\_457.html](https://www.ittilab.com/content/details100011_457.html).
- [170] 国家电投远达环保股份有限公司. 远达环保首个二氧化碳加氢制甲醇中试装置顺利产出“绿色”甲醇[EB/OL]. (2024-11-13) [2025-11-21]. <https://zdydep.com/index/news/info.html?id=770&site=2>.
- SPIC Yuanda Environmental Protection Co., Ltd. The first pilot-scale CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol unit of Yuanda Environmental Protection successfully produced “green” methanol [EB/OL]. (2024-11-13) [2025-11-21]. <https://zdydep.com/index/news/info.html?id=770&site=2>.

- com/index/news/info. html?id=770&site=2.
- [171] SÁNCHEZ A, MARTÍN M. Optimal renewable production of ammonia from water and air [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 178: 325-342.
- [172] CHEHADE G, DINCER I. Progress in green ammonia production as potential carbon-free fuel [J]. *Fuel*, 2021, 299: 120845.
- [173] 吉旭, 林今, 聂李红, 等. 适用可再生能源不确定特性的合成氨多稳态柔性工艺技术[J]. *洁净煤技术*, 2024, 30: 23-35.  
JI X, LIN J, NIE L H, et al. Multistable-flexible ammonia process adapted to renewable energy [J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(2): 23-35.
- [174] 吉旭, 周步祥, 贺革, 等. 大规模可再生能源电解水制氢合成氨关键技术与应用研究进展[J]. *工程科学与技术*, 2022, 54(5): 1-11.  
JI X, ZHOU B X, HE G, et al. Research review of the key technology and application of large-scale water electrolysis powered by renewable energy to hydrogen and ammonia production [J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2022, 54(5): 1-11.
- [175] 蹇守华, 王雪峰, 吴路平, 等. 一种二氧化碳制甲醇精馏系统: 217119361U [P]. 2021-12-31.  
JIAN S H, WANG X F, WU L P, et al. A carbon dioxide to methanol distillation system: 217119361U [P]. 2021-12-31.
- [176] 吴子波, 蹇守华, 吴路平, 等. 一种二氧化碳催化加氢制甲醇的工艺和装置: 117720397A [P]. 2023-12-08.  
WU Z B, JIAN S H, WU L P, et al. A process and device for catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methanol: 117720397A [P]. 2023-12-08.
- [177] 吴子波, 吴路平, 赵杰, 等. 一种深远海自给式二氧化碳制甲醇热量耦合系统及调峰工艺: 119633423A [P]. 2024-11-21.  
WU Z B, WU L P, ZHAO J, et al. A self-contained carbon dioxide to methanol heat coupling system and peak shaving process for deep-sea and far-sea: 119633423A [P]. 2024-11-21.
- [178] DU Z Y, WU T W, WANG H. Process-level insights into membrane reactors for renewable methanol synthesis: Evaluation, optimization, and recommendations [J]. *Fuel*, 2025, 400: 135744.
- [179] 赵家源, 杨伟明, 杜雄伟, 等. 二氧化碳加氢制甲醇的系统及方法: 119345713A [P]. 2024-10-14.  
ZHAO J Y, YANG W M, DU X W, et al. System and method for hydrogenation of carbon dioxide to methanol: 119345713A [P]. 2024-10-14.
- [180] 吴子波, 张敬宇, 吴路平, 等. 不同绿氢耦合生物质气化制绿色甲醇工艺经济性分析[J]. *低碳化学与化工*, 2025, 50(3): 97-105.  
WU Z B, ZHANG J Y, WU L P, et al. Economic analysis of different processes of green hydrogen coupled with biomass gasification for green methanol production [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2025, 50(3): 97-10.