

DOI: 10.16516/j.gedi.issn2095-8676.2020.02.002

# 二氧化碳与氢合成甲醇技术和产业化进展

林海周<sup>✉</sup>, 罗志斌, 裴爱国, 杨晖, 王小博

(中国能源建设集团广东省电力设计研究院有限公司, 广州 510663)

**摘要:** [目的] 二氧化碳和氢合成甲醇是实现二氧化碳大规模利用的重要途径之一, 对CCUS产业链条的发展具有重要的支撑作用。[方法] 文章主要对二氧化碳加氢制甲醇热力学特性、催化剂开发、产业化发展和技术经济性情况进行了综述。[结果] Cu基催化剂、贵金属催化剂和 $\text{In}_2\text{O}_3$ 催化剂是主要反应催化剂类型, 具有较好的催化性能, 但仍有待进一步提高以满足高二氧化碳转化率和高甲醇选择性。尽管二氧化碳加氢制甲醇技术进步很快, 目前已处于中试试验示范阶段, 但受限于氢气原料成本较高和当前甲醇价格较低当前还难以大规模推广。[结论] 随着氢能产业发展带来氢气价格的下降以及未来全国碳交易市场的启动, 二氧化碳加氢制取甲醇将迎来新的发展。

**关键词:** 二氧化碳加氢; 甲醇; 催化剂; 技术经济; 产业发展

中图分类号: TK91; TQ519

文献标志码: A

文章编号: 2095-8676(2020)02-0014-06

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## Technology and Industrialization Progress on Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and Hydrogen

LIN Haizhou<sup>✉</sup>, LUO Zhibin, PEI Aiguo, YANG Hui, WANG Xiaobo

(China Energy Engineering Group Guangdong Electric Power Design Institute Co., Ltd., Guangzhou 510663, China)

**Abstract:** [Introduction] Carbon dioxide hydrogenation to methanol is one of the important pathways to realize the large-scale utilization of carbon dioxide and it will favor the development of CCUS industrial chain. [Method] Thermodynamic characteristics, catalyst development, industrialization progress and technical economics of carbon dioxide hydrogenation to methanol were reviewed. [Result] Cu-based catalysts, precious metal catalysts and  $\text{In}_2\text{O}_3$  catalyst shows good catalytic performance in carbon dioxide hydrogenation to methanol, but they still need to be further improved to increase the carbon dioxide conversion rate and methanol selectivity. Despite the rapid progress in technology of carbon dioxide hydrogenation to methanol, which is currently in the pilot stage, it is presently difficult to apply on a large scale due to high cost of hydrogen and low price of methanol. [Conclusion] Fortunately, the price of hydrogen will drop with the booming of the hydrogen industry, and the national carbon trading market will also start, which are beneficial to the blossom of carbon dioxide hydrogenation to methanol.

**Key words:** carbon dioxide hydrogenation; methanol; catalyst; techno-economic; industrialization development

## 0 引言

2014年政府间气候变化专门委员会IPCC发布的第5次气候变化评估报告指出, 自工业革命前时代1750年到2011年, 人类活动中利用了大量化石能源并对大气中排放了约20 400亿t二氧化碳, 其中约50%是在1971—2011年期间排放的; 由碳排

放引起温室效应正给全球生态环境带来严峻的压力, 包括全球暖化、冰川融化海平面上升、极端气候增多、海洋酸化等一系列生态危机<sup>[1]</sup>。2015年第21届联合国气候变化大会通过了《巴黎协议》, 规定在未来“把全球平均气温升幅控制在工业化前水平以上低于2℃之内, 并努力将气温升幅限制在工业化前水平以上1.5℃内”<sup>[2]</sup>。2018年10月IPCC的《全球1.5℃增暖特别报告》进一步提出需要将全球变暖限制在1.5℃, 才可降低更严重、广泛和不可

收稿日期: 2020-05-10 修回日期: 2020-05-20

基金项目: 广东省自然科学基金“基于混合胺类化学吸收法的燃煤电厂烟气二氧化碳捕集工艺改进研究”(2018A030310692)

逆转的气候风险。根据BP2019年统计年鉴,2018年全球二氧化碳排放量达338.9亿t,相比2017年和2010年分别增长2%和9%<sup>[3]</sup>。在将温升控制在2℃的限制下,到2050年人为温室气体的排放量应在2010年排放的基础上减少40%~70%,到2100年应实现零排放<sup>[1]</sup>。从目前情况看,即使是实现2℃温升控制,人类仍面临巨大的碳减排挑战。

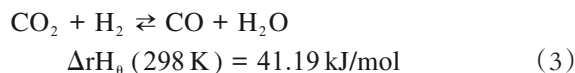
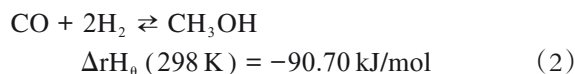
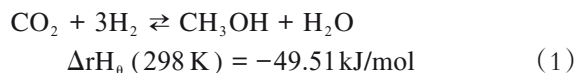
二氧化碳捕集、利用与封存(carbon capture utilization and storage,简称CCUS),是捕集化石资源利用过程中所产生的二氧化碳,并对二氧化碳进行利用或将其封存在天然地下储层中,以减少向大气中排放二氧化碳。CCUS技术是化石能源脱碳化利用的基础,是实现巴黎气候协议目标的技术组合之一,欧盟已将CCUS技术列为能源战略技术之一。据IEA预测,到2050年CCUS减排量将占总累计减排量的9%。

目前二氧化碳捕集尽管已取得重要进展,但仍存在捕集成本过高的问题<sup>[4-5]</sup>。二氧化碳利用是CCUS技术的重要环节,对二氧化碳进行利用产生的经济价值能降低整个CCUS技术的成本。目前对二氧化碳利用包括合成尿素、气体保护焊接、制冷剂消防气体、固化硬化剂、超临界萃取和超临界清洗剂、植物气肥、干冰、啤酒饮料等。为促进二氧化碳的更大规模利用,需要开发具有更大市场潜力的二氧化碳利用技术和产品,其中二氧化碳加氢制取甲醇正是这样一种选择。甲醇是一种重要的化工原料,也是一种燃料,有着广阔的应用需求。2017年全球甲醇的消费量超过1亿t,中国的甲醇消费量超过5000万t。2018年白春礼、张涛、李静海和施春风四位院士联名在国际权威杂志《Joule》发表论文,提出了利用太阳能制氢并用于二氧化碳合成甲醇的“液态阳光”的概念<sup>[6]</sup>。这对发展基于可再生能源和CCUS的绿色化工并助力削减碳排放具有重要意义,特别是在目前全球正大力布局和发展氢能的背景下,可再生能源制氢的规模将不断壮大且成本不断下降,可为发展CO<sub>2</sub>加氢制甲醇提供有力的支撑。

## 1 二氧化碳加氢合成甲醇热力学

在CO<sub>2</sub>加氢制甲醇的反应体系中,主要的化学反应如式(1)~(3)所示,其中反应式(1)和

(2)分别为CO<sub>2</sub>和CO的加氢反应,属于放热反应,且为熵减反应;反应式(3)为逆水汽变换反应,为吸热反应<sup>[7]</sup>。



Kaisar Ahmad等<sup>[8]</sup>通过热力学模型对分析了反应压力、温度以及原料组成对CO<sub>2</sub>加氢制甲醇反应的影响,结果表明CO<sub>2</sub>转化率随压力提高而增加,而随温度升高呈现先下降后增加的趋势;提高压力和降低温度有利于提高甲醇的选择性;提高原料中n(H<sub>2</sub>)/n(CO<sub>2</sub>)比,有利于提高二氧化碳的转化率和CH<sub>3</sub>OH的选择性;CO的选择性则随压力降低和温度升高而增加。因此,采用高压低温反应条件更有利于CO<sub>2</sub>转化生成甲醇。由于热力学平衡的制约,二氧化碳单程转化率和甲醇产率均较低,在523K和4MPa时,CO<sub>2</sub>的平衡转化率和甲醇产率大约为23%和14%<sup>[7]</sup>。因此,为提高CO<sub>2</sub>的总转化率,通常需要采用多程或尾气循环工艺。

## 2 二氧化碳加氢合成甲醇催化剂

为提高甲醇产物的选择性,需要开发能够在较低温度下就能高效催化CO<sub>2</sub>加氢生产甲醇反应的催化剂,这要求催化剂能吸附和活化CO<sub>2</sub>并且不破坏CO<sub>2</sub>分子中的C-O键。目前已有较多CO<sub>2</sub>加氢制甲醇催化剂研究,这些催化剂主要可分成Cu基催化剂(Cu、Zn和各种助剂和载体组成)、贵金属催化剂以及其他主族金属催化剂<sup>[7]</sup>。

### 2.1 Cu基催化剂

目前工业上甲醇是由合成气(CO和H<sub>2</sub>)合成,所采用的催化剂主要是CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,因而在以CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>为原料时的催化剂是在以合成气时的催化剂基础上进行开发,由此形成了一系列Cu基催化剂,所采用载体种类多样,包括ZnO、ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>等具有氧空位的载体和SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Zn-Zr、Ce-Zr、钙钛矿等其他氧化物载体,采用不同载体将影响催化剂表面的反应路径、活性和选择性,从而影响甲醇的选择性和收率<sup>[9]</sup>。

WANG W W等<sup>[10]</sup>研究了草酸盐共沉淀-沉积

沉淀法制备的Cu/ZrO<sub>2</sub>和Cu/CeO<sub>2</sub>用于CO<sub>2</sub>合成甲醇的性能,发现Cu和载体间的相互作用提高催化效果,Cu/ZrO<sub>2</sub>和Cu/CeO<sub>2</sub>对应的CO<sub>2</sub>转化分别为12.4%和10.1%,甲醇的选择性到达了81.1%和89.0%。WANG Z Q等<sup>[11]</sup>通过氨蒸法合成了Cu/SiO<sub>2</sub>纳米催化剂用于CO<sub>2</sub>加氢制甲醇,在320℃和3.0 MPa时CO<sub>2</sub>的转化率到达28%,接近平衡转化率30%,甲醇的选择性为21.3%,超过平衡选择性6.6%。

近些年复合氧化物载体在CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇中受到越来越多的关注。闫晓峰等<sup>[12]</sup>采用溶胶-凝胶法制备出一系列Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>催化剂,通过柠檬酸用量调控Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Zr<sup>4+</sup>与羧酸的配位方式使得催化剂中的活性成分CuO、ZnO、ZrO<sub>2</sub>晶粒尺寸相互匹配,在柠檬酸摩尔量为1.5时,CO<sub>2</sub>的转化率为27.64%,甲醇的选择性为31.76%。Erwin Lam等<sup>[13]</sup>研究了混合氧化物基催化剂Cu/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>在CO<sub>2</sub>选择加氢制甲醇中效果,发现Zr(IV) Lewis酸表面位对驱动选择生成甲醇具有重要作用,其中在230℃和2.3 MPa时CO<sub>2</sub>的转化率可达20%,对应的甲醇选择性为78%。

为提高催化剂的抗烧结性能,并促进载体表面上活性组分的分散,林敏等<sup>[14]</sup>采用浸渍法合成了CuO-ZnO/SBA-15、CuO-ZnO-MnO<sub>2</sub>/SBA-15和CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/SBA-15三组以介孔分子筛材料SBA-15为载体的Cu基催化剂,多种金属氧化物使催化剂表面形成了复杂的多元氧化层,降低了CuO晶粒粒径并提高了CuO晶粒在载体表面的分散度,但对进一步提高CO<sub>2</sub>转化率及甲醇选择性仍有待研究。

## 2.2 贵金属催化剂

二氧化碳加氢制甲醇反应的催化剂除Cu基催化剂外,贵金属催化剂也受到了一定的关注,因为Pd和Au等贵金属具有较强的H<sub>2</sub>解离和活化能力。Tadahiro Fujitani等<sup>[15]</sup>将Pd负载在多种氧化物包括Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZnO、ZrO<sub>2</sub>,其中Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的催化性能相比Cu/ZnO有显提升,在523 K和5.0 MPa时CO<sub>2</sub>转化率和甲醇选择性分别为19.6%和51.5%。Fawei Lin等<sup>[16]</sup>研究了不同氧化物载体下Pb-Cu双金属催化剂对CO<sub>2</sub>加氢制甲醇反应的影响,其中对CO<sub>2</sub>转化率的活性依次为TiO<sub>2</sub>(16.4%)、ZrO<sub>2</sub>(15.8%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(12.4%)、CeO<sub>2</sub>(9.9%)、SiO<sub>2</sub>(6.6%),而在甲醇选择性方面依次为SiO<sub>2</sub>(34.0%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(31.4%)、CeO<sub>2</sub>(28.4%)、ZrO<sub>2</sub>(26.8%)、TiO<sub>2</sub>(25.7%)。Hartadi等<sup>[17]</sup>研究了Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Au/TiO<sub>2</sub>、AuZnO和Au/ZrO<sub>2</sub>四种以Au为活性组分的催化剂在CO<sub>2</sub>加氢制甲醇反应中的性能,在温和的反应条件下(0.5 MPa和220~240℃),其中Au/ZnO的甲醇选择性最好,超过50%,但CO<sub>2</sub>转化率在1%以下,进一步对Au颗粒进行调控发现Au颗粒尺寸越大甲醇的选择性越高,但CO<sub>2</sub>转化率越低,其中Au平均颗粒在3.2 nm时甲醇选择性为85%,但CO<sub>2</sub>的转化率不足0.1%。

## 2.3 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂

近年来In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂受到很大的关注,因为In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有双活性位点能够分别吸附和活化CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>,这能抑制逆水汽反应从而提高甲醇的选择性。Sun等<sup>[18]</sup>用In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇反应,发现当反应温度从270℃升高至330℃时,CO<sub>2</sub>的转化率从1.1%增加至7.1%,但甲醇的选择性从54.9%降低至39.7%,反应温度升高促进了逆水汽变换反应而生成CO。曹晨熙等<sup>[19]</sup>合成了不同载体的负载型In基催化剂,发现HfO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>这三种IVB族元素氧化物载体具有较好的CO<sub>2</sub>加氢活性,其中In1/HfO<sub>2</sub>由于氢解离与加氢能力更为突出使得甲醇选择性更好,在290℃,5.0 MPa时CO<sub>2</sub>转化率和甲醇选择性分别为2%和72%。Martin等<sup>[20]</sup>发现ZrO<sub>2</sub>负载的In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂具有很好CO<sub>2</sub>加氢制甲醇活性,在573 K和5.0 MPa时CO<sub>2</sub>的转化率为5.2%,甲醇的选择性达到99.8%,同时催化剂在运行1 000 h仍具有很好的稳定性。吴晓辉等<sup>[21]</sup>合成了以有序介孔分子筛为载体的In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15,在360℃时CO<sub>2</sub>的最大转化率为14.2%,甲醇的最高选择性为14.5%,进一步负载贵金属Pd得到Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15催化剂,其展现了较好的催化性能,在260℃和5 MPa时,CO<sub>2</sub>的转化率和甲醇选择性分别达到12.6%和83.9%。

## 3 二氧化碳加氢制取甲醇产业发展

CO<sub>2</sub>加氢制甲醇作为一种新兴的绿色化工技术,近些年在国内外发展较为迅速。丹麦托普索公司与德国鲁奇公司分别开发了二氧化碳加氢制甲醇催化剂MK101和C79-5L并进行了中试<sup>[22]</sup>。2009年日本

三井化学公司建成了100 t/年的二氧化碳制甲醇中试装置<sup>[22]</sup>。2012年, 碳循环国际公司CRI在冰岛 Svartsengi 建成了当时世界上最大的CO<sub>2</sub>基燃料厂, 利用地热电厂电解水制取的氢和CO<sub>2</sub>反应合成甲醇, 每年可消耗5 600 t CO<sub>2</sub>并制取约4 000 t 甲醇<sup>[23]</sup>, 目前CRI公司已经形成5万~10万 t/年的二氧化碳制甲醇标准化设计能力。三菱集团(Mitsubishi)被日本政府新能源产业技术综合开发机构(NEDO)选定开展回收二氧化碳加氢制甲醇的研究, 以北海道现有的苦小牧炼油厂CCUS项目为基础, 拟新增建设20 t/d的碳回收甲醇合成装置, 预计到2021年2月完成。国内有关CO<sub>2</sub>加氢制甲醇的研发近些年也不断取得突破<sup>[24]</sup>。2016年中科院山西煤炭化学研究所完成了CO<sub>2</sub>加氢制甲醇工业单管试验, 试验运行情况稳定<sup>[25]</sup>。2016年中科院上海高等研究院与上海华谊集团合作在前期1 200 h的CO<sub>2</sub>加氢制甲醇单管试验研究基础上, 完成了10万~30万 t/年的CO<sub>2</sub>加氢制甲醇工艺包编制<sup>[26]</sup>。2018年7月中科院大连化学物理研究所与兰州新区石化等合作签署了千吨级“液态阳光”二氧化碳加氢合成甲醇技术开发项目合作协议, 即建立利用太阳能等可再生能源电解水制氢以及二氧化碳加氢制甲醇的千吨级工业化示范, 2020年1月千吨级CO<sub>2</sub>加氢制甲醇装置成功开车<sup>[27]</sup>。2019年5月河南顺成集团和碳循环国际公司(CRI)签收合作协议, 引进CRI技术建设10万 t级CO<sub>2</sub>加氢制甲醇项目, 预计每年可利用15万 t CO<sub>2</sub>, 项目预计投资6亿元<sup>[28]</sup>。

此外, 随着二氧化碳加氢制甲醇技术进步和产业化步伐的加快, 全国气体标准化技术委员会在2017年9月发布了《二氧化碳制甲醇技术导则》(GB/T 34250—2017)<sup>[29]</sup>和《二氧化碳制甲醇安全技术规程》(GB/T 34250—2017)<sup>[30]</sup>两部国家标准, 为未来二氧化碳加氢制甲醇产业化发展提供了标准体系支持。

#### 4 二氧化碳加氢合成甲醇技术经济性分析

从上文介绍可知目前CO<sub>2</sub>加氢制甲醇技术已取得重要突破, 部分中试装置已经投产且有更大规模(十万吨级)的项目正在前期阶段, 但CO<sub>2</sub>加氢制甲醇技术能否大规模推广应用仍主要取决于项目的经济性。

2016年Mar Pérez-Fortes等<sup>[31]</sup>对CO<sub>2</sub>加氢制甲醇项目进行了技术经济性分析, 项目设定年产甲醇44万 t, 年运行小时为8 000 h, 采用Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>铜基催化剂, 反应温度压力分别288 ℃和76 bar, 单程甲醇产率为21%, 通过采用尾气再循环使CO<sub>2</sub>的转化率达到94%。如表1所示, 在该项目中, 每生产1 t甲醇需要消耗1.46 t CO<sub>2</sub>和0.199 t H<sub>2</sub>以及0.169 MWh电量、0.439 MWh热量和0.862 MWh冷量, 同时净消纳1.234 t CO<sub>2</sub>。从经济性分析看, 在H<sub>2</sub>价格为3 090 €/t, 甲醇价格为400 €/t时, 项目每年的毛利是亏损95 M€, 这主要是由于H<sub>2</sub>成本过高, 占到了可变成本的95%, 也超过了产出甲醇的收益。为使项目能够产生经济性, 需要甲醇的价格提高2倍, 或者是氢气价格降低2.5倍, 或者是碳减排的收益能达到222 €/t。

表1 CO<sub>2</sub>加氢制甲醇主要物料平衡和经济性指标

Tab. 1 Technological metrics evaluation and economic indicators for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol

	CO <sub>2</sub> 进料/(t·t甲醇 <sup>-1</sup> )	1.460
	H <sub>2</sub> 进料/(t·t甲醇 <sup>-1</sup> )	0.199
质量平衡	空气进料(锅炉)/(t·t甲醇 <sup>-1</sup> )	0.813
	甲醇产出/(t·t甲醇 <sup>-1</sup> )	1.000
	水产出/(t·t甲醇 <sup>-1</sup> )	0.569
	电力消耗/(MWh·t甲醇 <sup>-1</sup> )	0.169
能量平衡	热量消耗/(MWh·t甲醇 <sup>-1</sup> )	0.439
	冷量消耗/(MWh·t甲醇 <sup>-1</sup> )	0.862
	净CO <sub>2</sub> 消耗/(MWh·t甲醇 <sup>-1</sup> )	1.234
经济指标	总固定资产投资(TFCC)/M€	200
	运营投资/M€	20
	投资成本(CAPEX)/(€·t甲醇·年 <sup>-1</sup> )	496.5
	可变生产成本(VCP)/(M€·年 <sup>-1</sup> )	28
	固定生产成本(FCP)/(M€·年 <sup>-1</sup> )	11
	总收入/(M€·年 <sup>-1</sup> )	176.5
	毛利/(M€·年 <sup>-1</sup> )	-95

因此, 从近期看, CO<sub>2</sub>加氢制甲醇仍存在经济性不足的问题, 随着目前氢能产业的蓬勃发展, 氢气价格将有较大的下降空间, 根据欧洲氢能组织(Hydrogen Europe)预测<sup>[32]</sup>, 到2025年可再生氢的价格将到1 500~2 000 €/t, 到2030年将降到1 000~1 500 €/t。同时随着碳市场的全面启动, 未来处置二氧化碳能获得一定收益。此外二氧化碳加氢制甲醇技术进步带来的投资和运行成本下降, 预期CO<sub>2</sub>加氢制甲醇将很快迎来商业化应用。

## 5 结论

大力发展二氧化碳加氢制甲醇技术对降低二氧化碳排放和发展绿色甲醇化工具有重要作用。由于热力学限制,二氧化碳单程转化率不高,开发高效率的催化剂以提高甲醇选择性可降低过程综合能耗。目前Cu基催化剂、贵金属催化剂和 $\text{In}_2\text{O}_3$ 催化剂的研究已取得较好进展,但同时满足单程高二氧化碳转化率(>20%)高甲醇选择性(>90%)的催化剂仍有待开发。尽管世界上已有千吨级中试示范项目投入运行,但由于氢气价格仍较高导致二氧化碳加氢制甲醇技术还不适合推广。随着当前氢能产业蓬勃发展带来的氢价下降以及碳交易市场的发展,二氧化碳加氢制甲醇技术前景可期。

### 参考文献:

- [1] IPCC. Climate change 2014: synthesis report [R]. Geneva, Switzerland: IPCC, 2014.
- [2] United Nations. United Nations framework convention on climate change [R]. Rio de Janeiro, Brazil: United Nations, 2015.
- [3] BP. Statistical review of world energy [R]. London: BP, 2019.
- [4] 林海周, 杨晖, 罗海中, 等. 烟气二氧化碳捕集胺类吸收剂研究进展 [J]. 南方能源建设, 2019, 6(1): 16-21.  
LIN H Z, YANG H, LUO H Z, et al. Research progress on amine absorbent for  $\text{CO}_2$  capture from flue gas [J]. Southern Energy Construction, 2019, 6(1): 8-14.
- [5] 林海周, 裴爱国, 方梦祥. 燃煤电厂烟气二氧化碳胺法捕集工艺改进研究进展 [J]. 化工进展, 2018, 37(12): 4874-4886.  
LIN H Z, PEI A G, FANG M X. Progress of research on process modifications for amine solvent-based post combustion  $\text{CO}_2$  capture from coal-fired power plant [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(12): 4874-4886.
- [6] SHI C F, ZHANG T, LI J, et al. Powering the future with liquid sunshine [J]. Joule, 2018, 2(10): 1925-1949.
- [7] JIANG X, NIE X, GUO X, et al. Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis [J]. Chemical Reviews, 2020, online. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00723.
- [8] AHMAD K, UPADHYAYULA S. Greenhouse gas  $\text{CO}_2$  hydrogenation to fuels: a thermodynamic analysis [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2019, 38(1): 98-111.
- [9] 侯瑞君, 邱瑞, 孙克宁. Cu基 $\text{CO}_2$ 合成甲醇催化剂载体的研究进展 [J]. 化工进展, 2020, online. doi: 10.16085/j.issn.1000-6613.2019-1546.
- [10] HOU R J, QIU R, SUN K N. Progress in the Cu-based catalyst supports for methanol synthesis from  $\text{CO}_2$  [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, online. doi: 10.16085/j.issn.1000-6613.2019-1546.
- [11] WANG W, QU Z, SONG L, et al.  $\text{CO}_2$  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(1): 22-30.
- [12] WANG Z Q, XU Z N, PENG S Y, et al. High-performance and long-lived Cu/SiO<sub>2</sub> nanocatalyst for  $\text{CO}_2$  hydrogenation [J]. ACS Catalysis, 2015, 5(7): 4255-4259.
- [13] 闫晓峰, 高文桂, 毛文硕, 等. 溶胶-凝胶法制备Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>催化剂: 柠檬酸用量对催化剂性能的影响 [J]. 化工进展, 2020, online. doi: 10.16085/j.issn.1000-6613.2019-2051.  
YAN X F, GAO W G, MAO W S, et al. Preparation of Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalyst by sol-gel method: effect of citric acid content on catalyst performance [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, online. doi: 10.16085/j.issn.1000-6613.2019-2051.
- [14] LAM E, LARMIER K, TADA S, et al. Zr(IV) surface sites determine  $\text{CH}_3\text{OH}$  formation rate on Cu/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> -  $\text{CO}_2$  hydrogenation catalysts [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(11): 1741-1748.
- [15] 林敏, 纳薇, 叶海船, 等. 不同助剂对CuO-ZnO/SBA-15催化 $\text{CO}_2$ 加氢制甲醇性能影响的研究 [J]. 燃料化学学报, 2019, 47(10): 1214-1225.  
LIN M, NA W, YE H C, et al. Effect of additive on CuO-ZnO/SBA-15 catalytic performance of  $\text{CO}_2$  hydrogenation to methanol [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2019, 47(10): 1214-1225.
- [16] FUJITANI T, SAITO M, KANAI Y, et al. Development of an active Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported palladium catalyst for the synthesis of methanol from carbon dioxide and hydrogen [J]. Applied Catalysis A: General, 1995, 125(2): 199-202.
- [17] LIN F, JIANG X, BORERIBOON N, et al. Effects of supports on bimetallic Pd-Cu catalysts for  $\text{CO}_2$  hydrogenation to methanol [J]. Applied Catalysis A: General, 2019 (585): 117210.
- [18] HARTADI Y, WIDMANN D, BEHM R J.  $\text{CO}_2$  Hydrogenation to methanol on supported Au catalysts under moderate reaction conditions: support and particle size effects [J]. Chem SusChem, 2015, 8(3): 456-65.
- [19] SUN K H, FAN Z G, YE J Y, et al. Hydrogenation of  $\text{CO}_2$  to methanol over  $\text{In}_2\text{O}_3$  catalyst [J]. Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization, 2015, 12(1): 1-6.
- [20] 曹晨熙, 陈天元, 丁晓旭, 等. 负载型钢基催化剂二氧化碳加氢动力学研究 [J]. 化工学报, 2019, 70(10): 3985-3993.  
CAO C X, CHEN T Y, DING X X, et al. Kinetics study on

- supported indium-based catalysts in carbon dioxide hydrogenation [J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(10): 3985-3993.
- [20] 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 International Edition*, 2016, 55(21): 6261-6265.
- [21] 吴晓辉. Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 催化 CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇及其性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2018.
- WU X H. Study of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 catalyst [D]. Tianjin: Tianjin University, 2018.
- [22] 史建公, 刘志坚, 刘春生. 二氧化碳加氢制备甲醇技术进展 [J]. *中外能源*, 2018, 23(9): 56-70.
- SHI J G, LIU Z J, LIU C S. Advances in technologies for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Sino-global Energy*, 2018, 23(9): 56-70.
- [23] IEA. Putting CO<sub>2</sub> to use creating value from emissions [R]. Paris: IEA, 2019.
- [24] Carbon Capture Journal. Mitsubishi selected to conduct research on effective recycling of CO<sub>2</sub> to produce methanol. [EB/OL] (2020-04-06) [2020-05-17] <http://www.carboncapturejournal.com/ViewNews.aspx?NewsID=4326>.
- [25] 中国科学院. 中科院完成二氧化碳加氢制甲醇工业单管实验 [J]. *乙醛醋酸化工*, 2016(7): 48.
- Chinese Academy of Sciences. The Chinese Academy of Sciences completed the industrial single-tube experiment of the carbon dioxide hydrogenation to methanol [J]. *Acetaldehyde Acetic Acid Chemical*, 2016(7): 48.
- [26] 中国科学院. 中科院二氧化碳甲醇技术完成工艺包编制 [J]. *天然气化工(C1化学与化工)*, 2016, 41(3): 15.
- Chinese Academy of Sciences. The Chinese Academy of Sciences completed preparation of process package of CO<sub>2</sub> to methanol technology [J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2016, 41(3): 15.
- [27] 《煤化工》编辑部. 首套千吨级太阳能发电、电解水制氢、二氧化碳与氢气合成甲醇示范项目试车成功 [J]. *煤化工*, 2020, 48(1): 60.
- Editorial Board of Coal Chemical Industry. The first demonstration project of 1,000-ton solar power generation, hydrogen production from electrolyzed water, carbon dioxide and hydrogen for methanol synthesis was successfully commissioned [J]. *Coal Chemical Industry*, 2020, 48(1): 60.
- [28] 《石油化工技术与经济》编辑部. 河南顺成与冰岛碳循环签署建 CO<sub>2</sub> 制甲醇装置协议 [J]. *石油化工技术与经济*, 2019, 35(4): 33.
- Editorial Board of Technology & Economics in Petrochemicals. Henan Shuncheng signed an agreement with Iceland's carbon cycle to build a CO<sub>2</sub> methanol plant [J]. *Technology & Economics in Petrochemicals*, 2019, 35(4): 33.
- [29] 全国气体标准化技术委员会. 二氧化碳制甲醇技术导则: GB/T 34236—2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- National Gas Standardization Technical Committee. Technical guideline for methanol preparation from carbon dioxide: GB/T 34236—2017 [S]. Beijing: China Standard Press, 2017.
- [30] 全国气体标准化技术委员会. 二氧化碳制甲醇安全技术规程: GB/T 34250—2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- National Gas Standardization Technical Committee. Technical code for safety of methanol preparation from carbon dioxide: GB/T 34250—2017 [S]. Beijing: China Standard Press, 2017.
- [31] PREZ-FORTES M, SCHNEBERGER J C, BOULAMANTI A, et al. Methanol synthesis using captured CO<sub>2</sub> as raw material: techno-economic and environmental assessment [J]. *Applied Energy*, 2016(161): 718-732.
- [32] WIJK A V, CHATZIMARKAKIS J. Green hydrogen for a European green deal a 2 × 40 GW initiative [R]. Brussels Belgium: Hydrogen Europe, 2020.

#### 作者简介:



林海周

林海周 (通信作者)

1989-, 男, 广东汕头人, 高级工程师, 浙江大学能源环境工程博士, 主要从事低碳环保研究 (e-mail) linhaizhou@gedi.com.cn。

罗志斌

1989-, 男, 广东清远人, 博士后, 天津大学化学工艺博士, 主要从事氢能及光催化研究 (e-mail) luozhibin@gedi.com.cn。

裴爱国

1969-, 男, 甘肃天水人, 中国能源建设集团广东省电力设计研究院总工程师, 教授级高级工程师, 国家一级注册结构工程师, 主要从事火电、核电、海上风电、环保等工程的咨询设计、科技创新和项目管理工作 (e-mail) peiaiguo@gedi.com.cn。

杨晖

1971-, 男, 湖南邵阳人, 高级工程师, 环境工程学士, 主要从事电力环保工作 (e-mail) yanghui@gedi.com.cn。

王小博

1984-, 男, 江苏南京人, 高级工程师, 自动化硕士, 主要从事氢能研究和咨询工作 (e-mail) wangxiaobo@gedi.com.cn。

(责任编辑 李辉)