



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Revisión crítica de catalizadores de hidrogenación
de CO₂ a metanol

Autor/es

Paula Fernández Fernández

Director/es

Miguel Menéndez Sastre
Daniel Zambrano Juca

Facultad de Ciencias
2023/2024

Contenido

1.- INTRODUCCIÓN	3
1.1 INTERÉS DE LA FORMACIÓN DEL METANOL	3
1.2.- LA “ECONOMÍA DEL METANOL”	4
1.3.- REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DEL CO ₂ PARA LA FORMACIÓN DEL METANOL	6
1.4.- EL CATALIZADOR MÁS USADO PARA ESTA REACCIÓN	6
2.- OBJETIVO	7
3.-METODOLOGÍA.....	8
3.1.-CRITERIOS PARA COMPARAR CATALIZADORES	8
3.2.- MODELO DE REACTOR.....	12
4.- RESULTADOS.....	15
4.1.- RESULTADOS DESCARTADOS POR CRITERIOS TERMODINAMICOS.....	15
4.2.- CATALIZADOR Cu/Zn/Al.....	17
4.3 .- CATALIZADORES Cu/Pd y Cu/CeO ₂	19
4.4 .- CATALIZADORES Pd/X (X= Zn, Ti, Zr, In...)	20
4.5.- CATALIZADORES Cu/Zn/Al/X (X= Y, Ga....) y Cu/Zn/X (X=Mn, Ce...).....	21
4.6.- CATALIZADORES DE Cu/Zn/Zr.....	23
4.7.- CATALIZADORES DE Cu/Zr/X.....	24
4.8 CATALIZADORES In/X.....	25
4.9 CATALIZADORES Ag,Pt,Rh,Au/X	26
4.10.- CATALIZADORES SOBRE SOPORTES MESOPOROSOS ORDENADOS	27
5.- CONCLUSION	29
6.- BIBLIOGRAFÍA:	30

RESUMEN:

En este trabajo se ha hecho una revisión crítica de catalizadores utilizados para la reacción de hidrogenación del CO₂ para la obtención de metanol. En primer lugar, se ha extraído mediante una revisión bibliográfica una amplia base de datos (Anexo) que comprende más de cuatrocientos conjuntos de datos de conversión, selectividad y condiciones experimentales (presión, temperatura, velocidad espacial, relación CO₂/H₂ en la alimentación), lo que incluye un gran número de catalizadores. El análisis comparativo de los catalizadores se ha llevado a cabo mediante una nueva métrica, que determina la actividad y selectividad relativa (a* y s*) de los catalizadores del anexo frente a un catalizador de referencia, Cu/ZnO/Al₂O₃. Usando los diferentes parámetros recopilados en el anexo, y con la ayuda de una aplicación de MATLAB, basada en la simulación de un reactor con la cinética descrita en bibliografía para ese catalizador, se han obtenido la actividad y selectividad relativas (a* y s*).

Se han identificado en cada grupo de composición de catalizadores aquellos que destacan por su alta selectividad y actividad relativa. Estos catalizadores, con mejores a* y s*, podría ser los más interesantes para ser estudiados en la industria.

Summary:

In this work, a critical review of catalysts used for the hydrogenation reaction of CO₂ to obtain methanol has been carried out. Firstly, a broad database (Annex) has been extracted by means of a bibliographic review, which includes more than four hundred sets of conversion, selectivity and experimental conditions data (pressure, temperature, space velocity, CO₂/H₂ ratio in the feed), which includes a large number of catalysts. The comparative analysis of the catalysts has been carried out by means of a new metric, which determines the activity and relative selectivity (a* and s*) of the catalysts in the annex compared to a reference catalyst, Cu/ZnO/Al₂O₃. The different parameters compiled in the annex, and with the help of a MATLAB application, based on the simulation of a reactor with the kinetics described in the literature for that catalyst, the relative activity and selectivity (a* and s*) have been obtained.

In each catalyst composition group, those that stand out for their high selectivity and relative activity have been identified. These catalysts, with better a* and s*, could be the most interesting to be studied in the industry.

1.- INTRODUCCIÓN

1.1 INTERÉS DE LA FORMACIÓN DEL METANOL

El petróleo y el gas natural, junto con el carbón, son los principales combustibles fósiles. No solo siguen siendo nuestras principales fuentes de energía, sino que también son materia prima para una gran variedad de materiales y productos fabricados por el hombre. Estos combustibles fósiles siguen agotándose significativamente y serán cada vez más costosos. Por tanto, debemos buscar nuevas fuentes.

Con nuestros recursos cada vez menores de combustibles fósiles, existe una necesidad urgente de desarrollar formas nuevas y seguras de almacenar y distribuir energía, así como de producir eficientemente combustibles artificiales. Todos los combustibles fósiles son mezcla de hidrocarburos, que contienen proporciones variables de carbono e hidrógeno, que al quemarse producen dióxido de carbono y agua.

Un enfoque que se propuso a principio de este siglo [1] y que ha despertado un creciente interés industrial es la generación de metanol y su uso como combustible limpio: la llamada “economía del metanol”

Actualmente el metanol se produce principalmente a partir de gas de síntesis, una mezcla de CO y H₂ que se obtiene por reformado de combustible fósil. Sin embargo, este proceso pierde al menos el 20% de la energía en forma de calor.

El hidrógeno también se puede producir mediante la electrólisis del agua, un proceso que no produce CO₂. El hidrógeno tiene inconvenientes como medio para almacenar energía para su posterior uso como combustible. El manejo del gas de hidrógeno y gases volátiles es potencialmente explosivo y requiere condiciones especiales: alta presión, uso de materiales especiales para minimizar la difusión y fugas, y extensas medidas de seguridad. Además, la baja densidad del hidrógeno gas también es otro inconveniente, mientras que licuar el hidrógeno requiere cantidades considerables de energía.

El metanol, que actualmente se prepara a partir de gas de síntesis a base de combustibles fósiles, también se puede sintetizar mediante conversión reductora de dióxido de carbono con hidrógeno. Este dióxido de carbono puede provenir de la atmósfera o de procesos industriales (cementeras, siderurgia o combustión de combustibles fósiles o renovables). De esta forma se puede obtener un combustible líquido fácilmente transportable.

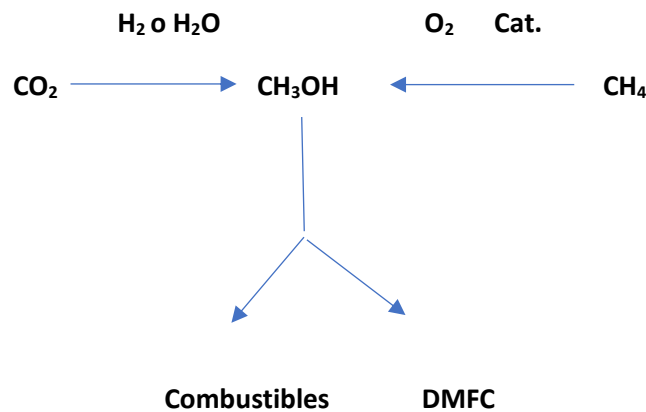


Figura 1.- Reacciones para la obtención de metanol.

De esta manera el hidrógeno puede almacenarse convirtiéndolo en metanol. El metanol se puede usar como combustible y como materia prima para los hidrocarburos artificiales y sus productos (Figura 1). Además, el metanol se oxida directamente con aire a dióxido de carbono y agua para producir electricidad en pilas de combustible de metanol (DMFC o direct methanol fuel cells) , sin necesidad de generar primero hidrógeno.

Este proceso reciclará el dióxido de carbono para convertirlo en combustible útil, y proporcionará una fuente de hidrocarburos. El uso del metanol no requiere el desarrollo de una infraestructura nueva, extremadamente costosa, ni sufre grandes dificultades de seguridad como ocurre con el uso del hidrógeno. [1]

1.2.- LA “ECONOMÍA DEL METANOL”

George Olah obtuvo el premio Nobel por un trabajo sobre los carbocationes que, condujo a aplicaciones que incluyen una mejor refinación de petróleo y gas, nuevos métodos para sintetizar moléculas pequeñas y el descubrimiento de fármacos y materiales. Los estudios de Olah sobre compuestos que contienen átomos de carbono con más de cuatro enlaces condujeron a una nueva área de la “química de los hipercarbonos”. Amplió el número de reacciones posibles, mostrando como activas especies buscadoras de electrones, o electrófilos, hasta convertirlos en superelectrófilos.

Su investigación posterior al premio Nobel con su colaborador de mucho tiempo Surya Prakash se centró en combustibles verdes derivados de la captura y el reciclaje de dióxido de carbono. En particular, trabajaron en métodos para convertir eficientemente el gas natural o de esquisto en metanol, un combustible líquido renovable de combustión limpia que puede usarse en lugar de gasolina y diésel, y como materia prima para productos derivador del petróleo. Planteó el concepto de la “economía del metanol” [1], en una visión en la que los combustibles fósiles fueran sustituidos por metanol derivado de energías renovables.

Actualmente, el dióxido de carbono se convierte comercialmente en metanol en la planta de metanol renovable George Olah cerca de Grindavk, Islandia [2]. Además, existen varios proyectos para producir metanol renovable en todo el mundo, tal como se muestra en la figura 2. En esta figura podemos observar puntos de dos colores, los puntos azules son plantas de biometanol y los puntos naranjas de E-metanol.



Figura 2.- Proyectos de planta de metanol renovable [116]

Entre todas podemos destacar, las que aparecen en la Tabla 1.

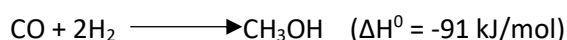
PROYECTO	CAPACIDAD	FECHA DE INICIO
C2X , CEPESA	300 kT	2028
EUROPEAN ENERGY, MITSUI	32 kT	2024 (operacional)
ELYSE	150 kT	2028
VICAT, HYNAMICS (EDF)	200 kT	2025

Tabla 1.- Principales proyectos de metanol renovable.

La mayoría de proyectos para producir metanol renovable en todo el mundo, están en construcción o en proceso de ser aceptados.

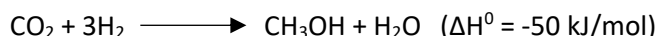
1.3.- REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DEL CO₂ PARA LA FORMACIÓN DEL METANOL

La reacción que se utiliza para la obtención de metanol es:

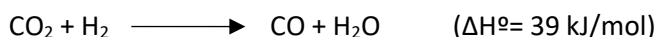


En esta reacción el gas de síntesis (CO + H₂ con algo de CO₂) proviene casi en su totalidad de combustibles fósiles y principalmente de gas natural. Además, la obtención del gas de síntesis es endotérmica y requiere un aporte masivo de energía. Los tubos del reactor se calientan externamente mediante la combustión de gas natural.[3]

Por ello, en los últimos años, se ha encontrado un método directo de producción de metanol sin el uso de combustibles fósiles, pero utilizando CO₂ que ya está en el medio ambiente, o atrapado antes de que llegue al medio ambiente, combinado con hidrógeno producido a partir de energía renovable. Esta reacción, es bastante diferente a la anterior, con una termodinámica diferente, aunque sigue siendo exotérmica:[4]



También es importante la probabilidad de que se produzca al mismo tiempo la reacción inversa de desplazamiento agua-gas (RWGS) que, a diferencia de las dos anteriores es endotérmica:



1.4.- EL CATALIZADOR MÁS USADO PARA ESTA REACCIÓN

Hoy en día, el metanol se sintetiza casi exclusivamente a partir de fuentes fósiles sobre catalizadores de Cu/Zn/Al₂O₃ mediante un proceso industrial que convierte el gas de síntesis (H₂/CO/CO₂) en metanol a presiones elevadas (50-100 bar) y temperaturas de 200°C-300°C. El interés en convertir el CO₂ capturado en metanol mediante hidrogenación ha aumentado significativamente en los últimos años. Así, se están publicando cientos de artículos [5], han crecido desde 272 en 2010 a 910 en 2022. Sin embargo, la implementación industrial de la hidrogenación de CO₂ a metanol ha sido hasta ahora limitada.

Los catalizadores más eficientes para la hidrogenación de CO₂ a metanol son los sistemas catalíticos de múltiples componentes. Por ejemplo, el catalizador industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ se utiliza a menudo como referencia para el rendimiento catalítico. Por lo general, consiste en

nanopartículas de Cu y ZnO entremezcladas después de la activación, donde el Al_2O_3 se considera principalmente como un promotor estructural.

Una gran superficie de Cu es importante para obtener una alta actividad, pero existen diferencias en la actividad intrínseca entre los catalizadores basados en Cu/ZnO con diferentes métodos de preparación. Esta diferencia implica que la reacción es sensible a la estructura.

La interacción entre los componentes del catalizador juega un papel importante para maximizar el rendimiento catalítico de los sistemas basados en Cu. La naturaleza exacta de la interacción entre el Cu y los óxidos metálicos ha sido muy debatida y actualmente no se comprende completamente.

El papel clave de la interacción metal-soporte para la hidrogenación de CO_2 a metanol también se ha demostrado para otros catalizadores basados en metales de transición (es decir, Pd, Ni, Co). Sin una promoción adecuada, estos metales normalmente producen principalmente CH_4 o CO durante la hidrogenación del CO_2 . Por tanto, se necesita una aleación o una interacción entre metal y óxido de metal para aumentar la selectividad del metanol. [6]

La búsqueda de un mejor catalizador para la producción de metanol por hidrogenación de CO_2 ha sido el objetivo de numerosos grupos de investigación en las últimas dos décadas, lo que ha generado cientos de catalizadores. No obstante, es difícil la comparación entre los mismos, ya que los resultados se han obtenido utilizando temperaturas, presiones y velocidades espaciales muy variadas. Esto hace difícil comparar los catalizadores entre sí, por lo que no existe una categorización de los catalizadores publicados por su actividad y selectividad.

2.- OBJETIVO

El objetivo de este estudio es comparar los catalizadores de la lista bibliográfica, para la reacción de hidrogenación del CO_2 para obtener metanol. Para ello se ha creado una tabla (anexo 1) recopilando las condiciones de operación (presión, temperatura, GHSV¹) y los valores de conversión y selectividad (X_{CO_2} , $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$) de cada catalizador.

Posteriormente, con la ayuda de una aplicación en MATLAB y usando de referencia un catalizador de Cu/ZnO/ Al_2O_3 , aplicando las mismas condiciones de operación de los catalizadores provenientes de los anexos se han obtenido unos parámetros que describen la actividad y selectividad de un catalizador dado en relación con los de un catalizador de referencia Cu/ZnO/ Al_2O_3 (a^* , s^*)

¹ GHSV (gas hourly space velocity) es el caudal de alimentación en condiciones estándar de temperatura y presión, dividido para el volumen de reactor.

3.-METODOLOGÍA

3.1.-CRITERIOS PARA COMPARAR CATALIZADORES

Se pueden plantear muchas formas de comparar catalizadores. En las revisiones existentes en bibliografía es habitual encontrar tablas de conversión y selectividad para distintos catalizadores ([5], [7]). Sin embargo, la comparación de conversión no es posible cuando los experimentos están realizados a diferentes presiones, temperaturas y velocidades espaciales. Por ejemplo, los catalizadores A y B de la figura 3 presentan valores similares de conversión a una cierta GHSV, pero si actividad es claramente diferente.

En algunos casos, la comparación de catalizadores se realiza en base al denominado rendimiento espacial (moles de producto obtenido) / (gramo de catalizador x hora). Además de que esto va a depender de la temperatura y de la presión, es fácil comprender que la relación entre el rendimiento espacial y la actividad del catalizador no es directa.

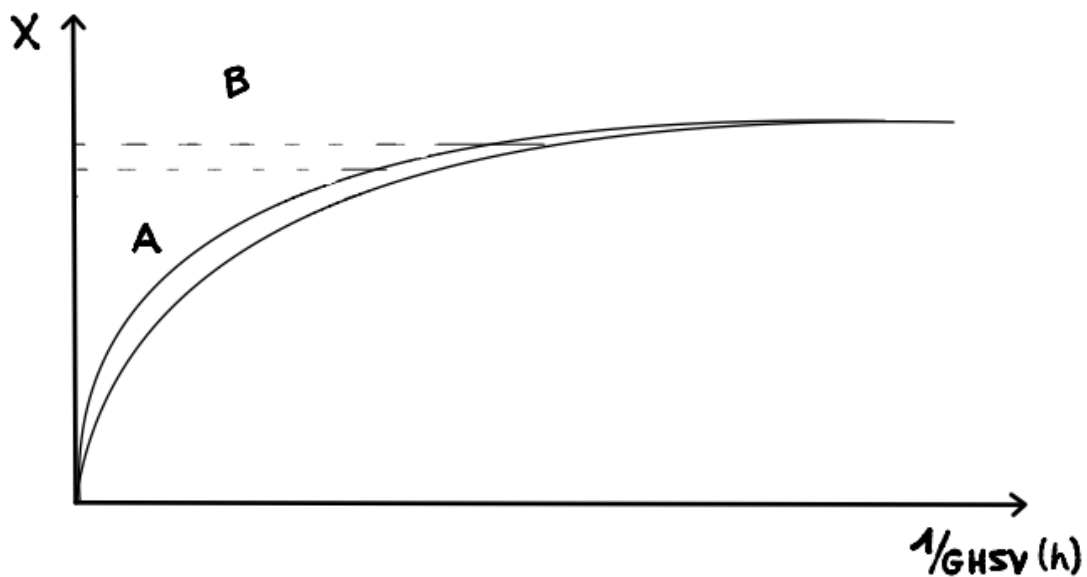


Figura 3a

Una comparación realista se podría hacer mediante las constantes cinéticas, si se conoce la ecuación cinética y es sencilla. En la reacción de obtención de metanol tenemos varias reacciones y la ecuación cinética es complicada, por lo que esta aproximación no es posible. Otra aproximación es comparar el tiempo espacial requerido por dos catalizadores para llegar

al mismo nivel de conversión. Como se muestra en la figura 3a, si el tiempo espacial requerido es doble la actividad del catalizador es la mitad (A). En general esto permitiría comparar dos catalizadores sabiendo la curva de conversión frente al tiempo espacial de uno de ellos a determinada presión y temperatura.

Así para un mismo catalizador, como se muestra en la figura 3b, se pueden obtener rendimientos espaciales muy diferentes según la velocidad espacial utilizada. Esto se ilustra en la figura 4 donde para un catalizador dado se puede obtener una velocidad espacial alta (punto A) o baja (punto B), según el valor de GHSV (el rendimiento espacial es proporcional a la pendiente de la línea que va del origen al punto A o B)

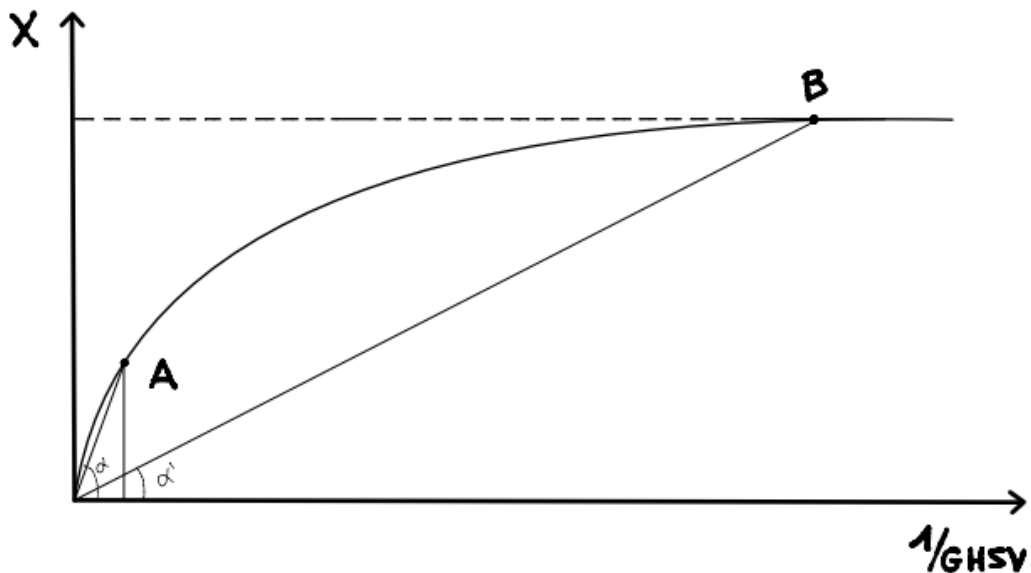


Figura 3b

En este trabajo se va a utilizar esta aproximación tomado como referencia Cu/ZnO/Al₂O₃ y obteniendo las curvas de conversión frente tiempo espacial (el inverso de la velocidad espacial) mediante un modelo de reactor de flujo pistón utilizando la cinética de Graaf y Cols [8] Esto permitirá obtener una actividad relativa que será el coeficiente de los tiempos espaciales (figura 5)

$a = \frac{GHSV_{ref}^{-1}}{GHSV_{bib}^{-1}}$	Ec. 7
---	-------

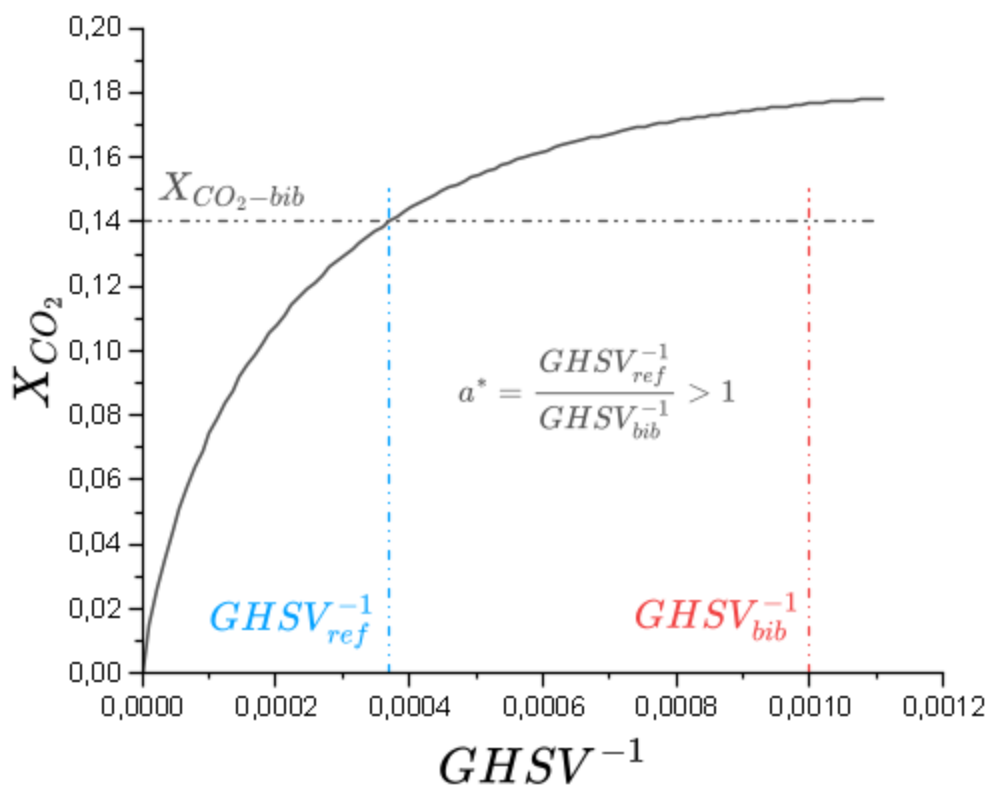


Figura 4. Conversión del CO₂ frente al tiempo espacial (1/GHSV)

Esta aproximación servirá igualmente para reacciones complejas, es decir, para las que existe más de una reacción elemental. En este caso hay que tener en cuenta la selectividad. Tal como indica ([7]) es un grave error comparar la S de dos catalizadores a diferente conversión. Por lo tanto, en la figura 5 se presenta como la comparación de la selectividad de dos catalizadores obtenida con diferentes valores de conversión puede dar lugar a una interpretación errónea. Así, el catalizador A da una menor selectividad que el catalizador B aunque si se mide a un cierto valor de conversión es evidente que el catalizador A es más reactivo

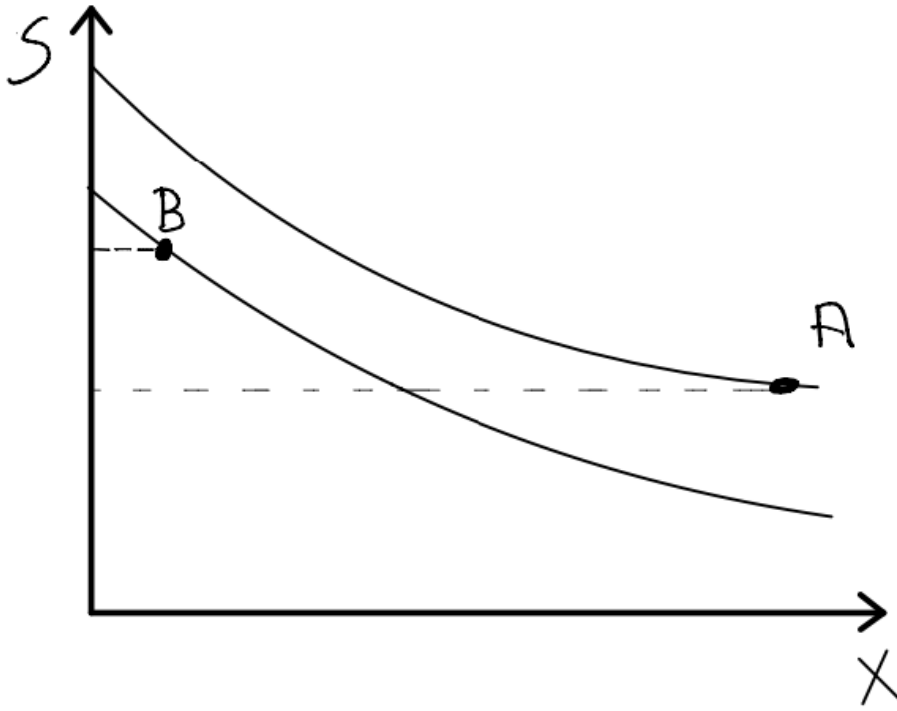


Figura 5

así que en este trabajo se encontrará una s^* calculada por el cociente de la selectividad/selectividad del catalizador de referencia a esa misma conversión, temperatura y presión, siendo el catalizador de referencia el citado anteriormente (figura 6)

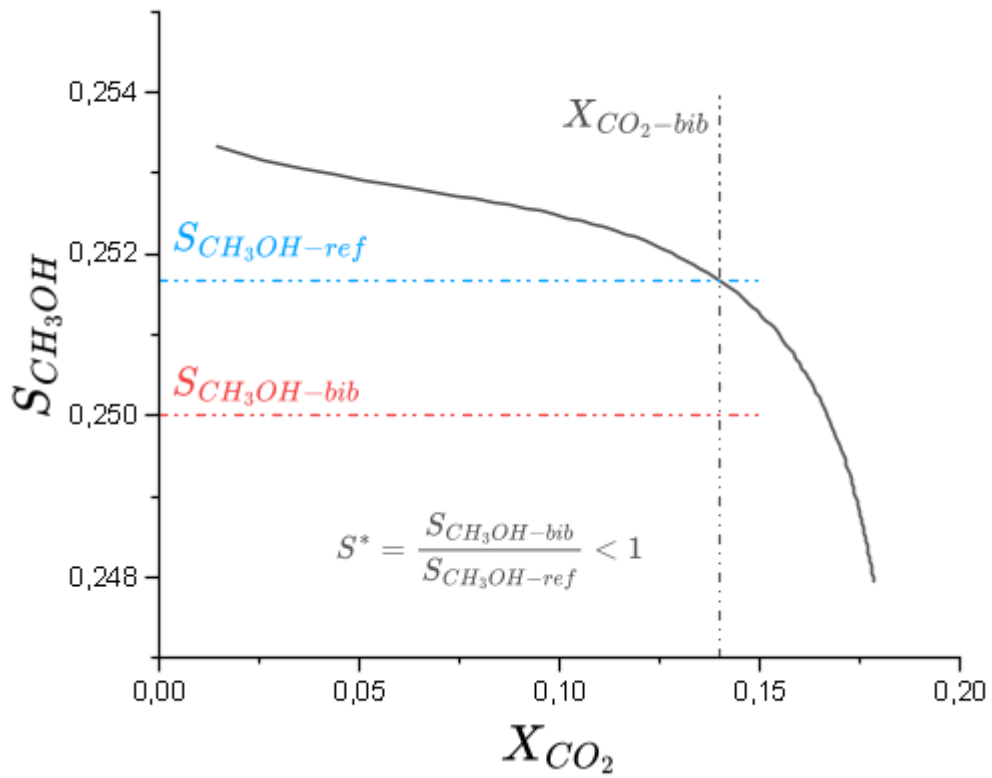


Figura 6. Selectividad del CH_3OH frente a la conversión del CO_2

$s = \frac{S_{CH_3OH-ref}}{S_{CH_3OH-bib}}$	Ec. 8
---	-------

3.2.- MODELO DE REACTOR

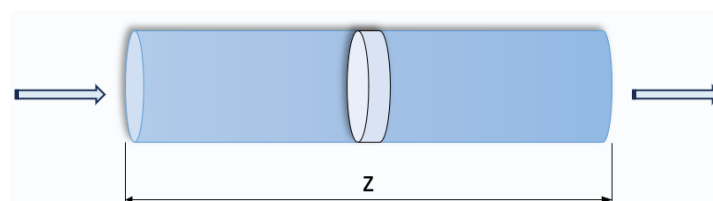


Figura 7.- Reactor de flujo pistón.

Se considera un reactor de flujo pistón en donde la variación del flujo de las especies se expresa según la ecuación 4 y la variación de presión total según la ecuación 5.

$\frac{dF_i}{dz} = \rho_{cat}\varepsilon_{cat}(-r_i)$	Ec. 4
$\frac{dP}{dz} = \frac{150}{4r_p^2} \left(\frac{1 - \varepsilon_t}{\varepsilon_t} \right) \mu v$	Ec. 5

Tabla 2.- Ecuaciones de variación de flujo y de presión.

En donde:

Parámetro	Descripción	Unidades
F_i	Flujo molar de gas por área de sección transversal	[mol/m ² s]
z	Altura del reactor	m
ε_{cat}	Porosidad del catalizador	[]
ε_t	Porosidad total	[]
Rho_{cat}	Densidad del lecho del catalizador	kg/m ³
r_i	Velocidad de reacción por peso de catalizador	Mol/s kg _{cat}
i	Especies [CO ₂ , H ₂ , CH ₃ OH, ...]	
P	Presión del reactor	[bar]
R_p	tamaño promedio de la partícula	[m]
μ	Viscosidad cinemática	[Pa s]
v	Velocidad intersticial del gas	[m/s]

Tabla 3.- Parámetros usados en las ecuaciones.

La velocidad de reacción i (r_i) se calcula como $r_i = \sum v_{ij} r_j$, donde v_{ij} es el coeficiente estequiométrico del compuesto i en la reacción j y las velocidades r_j vienen dadas por el modelo cinético.

El modelo cinético propuesto por Graaf et. [9] ha sido ampliamente aceptado en la síntesis de metanol. Este modelo considera las reacciones de *síntesis de metanol desde CO* (R1), la reacción inversa de *cambio de agua-gas* (R2) y la reacción de *síntesis directa de metanol desde CO₂* (R3) sobre un catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃, además propone ecuaciones de tipo Langmuir-Hinshelwood en función de las presiones parciales de los componentes gaseosos para cada velocidad de reacción.

$R1 : CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	R1
$R2 : CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	R2
$R3 : CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$	R3
$-r_1 = \frac{k_1 k_{CO}}{(1 + k_{CO} P_{CO} + k_{CO_2} P_{CO_2})(P_{H_2}^{0.5} + k_{H_2O} P_{H_2O})} \left(P_{CO} P_{H_2}^{1.5} - \frac{P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^{0.5} K_{P1}} \right)$	Ec. 1
$-r_2 = \frac{k_2 k_{CO_2}}{(1 + k_{CO} P_{CO} + k_{CO_2} P_{CO_2})(P_{H_2}^{0.5} + k_{H_2O} P_{H_2O})} \left(P_{CO_2} P_{H_2} - \frac{P_{H_2O} P_{CO}}{K_{P2}} \right)$	Ec. 2
$-r_3 = \frac{k_3 k_{CO_2}}{(1 + k_{CO} P_{CO} + k_{CO_2} P_{CO_2})(P_{H_2}^{0.5} + k_{H_2O} P_{H_2O})} \left(P_{CO_2} P_{H_2}^{1.5} - \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1.5} K_{P3}} \right)$	Ec. 3

Tabla 4.- Ecuaciones y reacciones.

Los valores de las constantes cinéticas y constantes de equilibrio fueron adoptados del modelo propuesto por Graaf et al. [9], [10]

En este trabajo está incluido en el ANEXO, donde se encuentra la tabla en la que se encuentran recogidos todos los catalizadores, recopilados de bibliografía, junto con los datos de presión, temperatura, GHSV, conversión y selectividad a metanol, que han sido usados para poder obtener las gráficas y determinar la actividad y selectividad relativa (a^* , s^*) respecto al catalizador de referencia según el método explicado en el apartado 3.1.

El programa para obtener la actividad y selectividad relativa al catalizador de referencia está disponible en la base de software Gifhub (usuario: qtmiguel@unizar.es)

4.- RESULTADOS

4.1.- RESULTADOS DESCARTADOS POR CRITERIOS TERMODINAMICOS

En la revisión de los catalizadores de la bibliografía, se ha observado que en algunos casos los resultados no fiables (Tabla 5) porque los valores de cociente de reacción para la reacción de hidrogenación de CO₂ a metanol, indicada en el cociente $(P_{CH_3OH} \cdot P_{H_2O}) / (P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^3)$, calculados eran mayores que las constantes de equilibrio.

En la tabla 4 se muestran los catalizadores en los que se ha detectado este probable fallo experimental.

Dentro de estos catalizadores podemos observar que la diferencia depende de las condiciones y del catalizador, obteniendo algunas que se quedan cercanas al equilibrio mientras que otras son muy distintas.

ID	REF.	CAT.	P (MPa)	T (°C)	X	S	GHSV	K _{eq}	Cr.	Cr/ K _{equi.}
69	[25], [41]	Pd-Cu/ZrO ₂	1,50	260	26,72	53,83	6000	1,47E-05	2,20E-04	14,99
100	[50], [55]	20MnOx-Co ₃ O ₄	1,00	250	45,10	22,10	88800	1,89E-05	9,12E-04	48,28
113	[50], [61]	30 wt% Cu-Zn/rCO	1,50	250	20,00	15,60	2400	1,89E-05	2,62E-05	1,39
152	[50], [82]	Pt/Film/In ₂ O ₃	0,10	300	37,00	62,60	3000	5,73E-06	1,67E-01	29209
153	[50], [83]	Cu/Zn/ZrO ₂	0,30	250	19,40	29,30	3000	1,89E-05	1,18E-03	62,29
154	[50], [84]	Cu/Zn/ZrO ₂	0,30	270	22,80	21,30	3000	1,15E-05	1,27E-03	110,67
170	[50], [53]	Co ₃ O ₄	1,00	250	56,50	2,30	88800	1,89E-05	1,91E-04	10,10
171	[50], [55]	10MnOx-Co ₃ O ₄	1,00	250	36,90	12,00	88800	1,89E-05	2,41E-04	12,76
172	[50], [54]	50MnOx-Co ₃ O ₄	1,00	250	19,80	12,70	88800	1,89E-05	4,65E-05	2,46
277	[88]	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	5,00	300	25,20	25,80	20000	5,73E-06	7,31E-06	1,28
300	[101]	Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	3,00	230	23,20	60,30	2240	3,22E-05	4,22E-05	1,31
362	[108]	2% SiO ₂ /CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	2,60	260	20,24	27,15	3600	1,47E-05	1,61E-05	1,10

368	[110]	CuO/ZnO (30/70)	1,30	220	20,00	42,60	3600	4,26E-05	1,02E-04	2,39
369	[110]	CuO/ZnO (30/70)	1,30	240	32,40	20,60	3600	2,45E-05	1,72E-04	7,02
370	[110]	CuO/ZnO (47/53)	1,30	220	21,20	56,70	3600	4,26E-05	1,64E-04	3,84
371	[110]	CuO/ZnO (47/53)	1,30	240	31,60	38,90	3600	2,45E-05	3,27E-04	13,31
372	[110]	CuO/ZnO (90/10)	1,30	220	19,20	41,00	3600	4,26E-05	8,78E-05	2,06
373	[110]	CuO/ZnO (90/10)	1,30	240	33,50	28,30	3600	2,45E-05	2,71E-04	11,02
381	[110]	CuO/ZnO/ZrO2 (42/47/11)	1,30	200	17,90	73,00	3600	7,67E-05	1,41E-04	1,83
382	[110]	CuO/ZnO/ZrO2 (42/47/11)	1,30	220	29,10	59,90	3600	4,26E-05	4,29E-04	10,09
383	[110]	CuO/ZnO/ZrO2 (42/47/11)	1,30	240	37,10	39,60	3600	2,45E-05	5,53E-04	22,54
384	[110]	CuO/ZnO/ZrO2 (42/47/11)	1,30	260	39,30	22,80	3600	1,47E-05	3,50E-04	23,90
385	[110]	CuO/ZnO/ZrO2 (42/47/11)	1,30	280	42,80	18,60	3600	9,03E-06	3,70E-04	40,99
386	[110]	CuO/ZnO/ZrO2 (32/35/33)	1,30	220	21,60	72,40	3600	4,26E-05	2,30E-04	5,40
387	[110]	CuO/ZnO/ZrO2 (32/35/33)	1,30	240	27,50	51,40	3600	2,45E-05	3,01E-04	12,26
388	[110]	CuO/ZnO/ZrO2 (21/24/55)	1,30	220	20,50	68,30	3600	4,26E-05	1,86E-04	4,37
389	[110]	CuO/ZnO/ZrO2 (21/24/55)	1,30	240	29,70	46,40	3600	2,45E-05	3,34E-04	13,61
381	[110]	CuO/ZnO/ZrO2 (42/47/11)	1,30	200	17,90	73,00	3600	7,67E-05	1,41E-04	1,83

Tabla 5.- Resultados descartados por criterios termodinámicos

Además, podemos observar que otros catalizadores con la misma composición, no han sido descartados por criterios termodinámicos.

4.2.- CATALIZADOR Cu/Zn/Al

En este apartado se describen los resultados de los catalizadores Cu/Zn/Al. Con esta nomenclatura se incluyen a los que solo contienen estos tres metales en su composición, aunque la composición incluye Cu en distintos grados de oxidación, ZnO y Al₂O₃. Obviamente, factores como el porcentaje de cada metal o el método de preparación afectan a la a* y s*.

Como ya se ha comentado anteriormente este catalizador es el utilizado como referencia y por lo tanto, los valores de actividad y selectividad relativos (a* , s*) obtenidos son en general cercanos a la unidad, como se esperaba para estos catalizadores.

Como se puede observar en la figura 8 encontramos un catalizador (punto amarillo) con una actividad muy por encima de la esperada para este tipo de catalizadores. Esto se debe a las condiciones utilizadas para este catalizador, en concreto una temperatura muy elevada (573K) que, comparándolo con catalizadores de la misma composición, presión y GHSV pero a menores temperaturas tanto las a* como la s* son más próximas a los valores esperados y cercanos a la unidad. [9]

Como se muestra en la tabla 6, al disminuir la temperatura los valores de a* van disminuyendo. Por otra parte, este tipo de catalizadores es muy poco estable a temperaturas elevadas, por lo que su utilización no será viable a estas temperaturas.

REF.	CAT.	P (MPa)	T (°C)	X	S	GHSV (1/h)	s*	a*
359 [9]	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ (punto rojo)	2.6	260	15.81	23.21	3600	0.78	2.33
360 [9]	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ (punto verde)	2.6	280	16.69	12.74	3600	0.49	9.43
361 [9]	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ (punto amarillo)	2.6	300	21.37	7.68	3600	0.85	91.42

Tabla 6.- Comparación de catalizadores de Cu/Zn/Al a diferentes temperaturas.

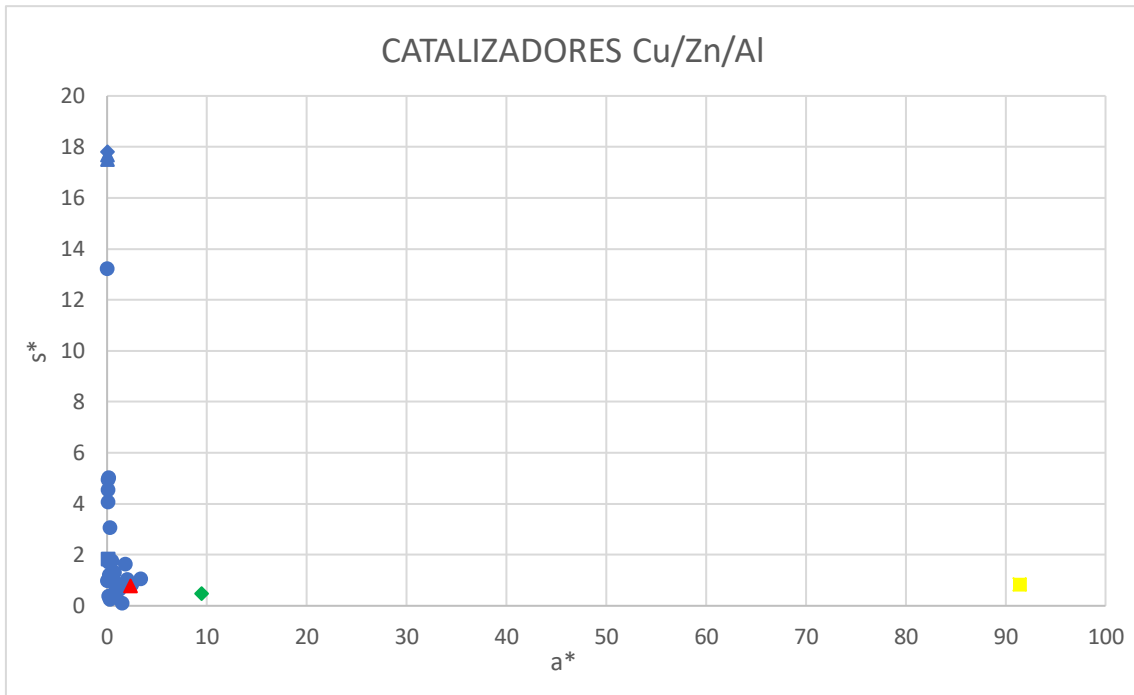


Figura 8 .- Representación de s^* frente a a^* para catalizadores de Cu/Zn/Al. (CuO-ZnO-Al₂O₃ (triángulo rojo), CuO-ZnO-Al₂O₃ (rombo verde), CuO-ZnO-Al₂O₃ (cuadrado amarillo))

Eliminando este catalizador, podemos observar (Figura 9) que los valores de a^* y s^* obtenidos son los esperados para este tipo de catalizadores:

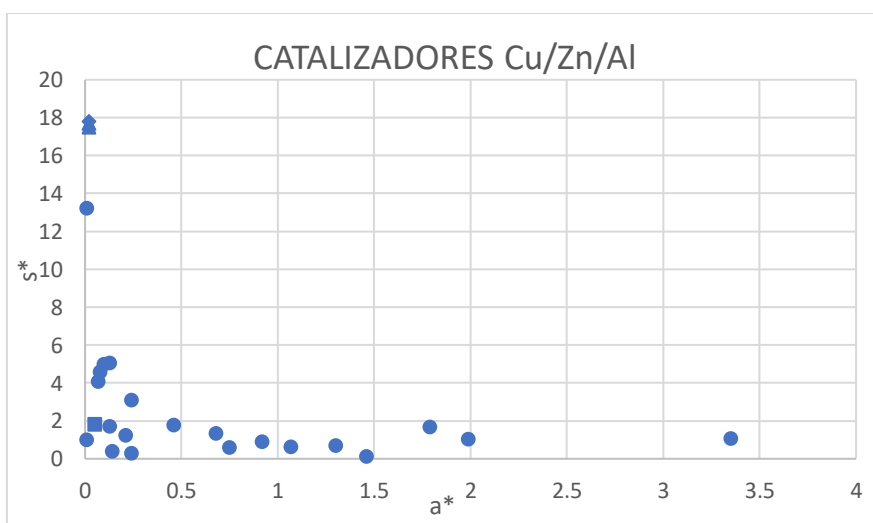


Figura 9.- Representación de s^* frente a a^* para catalizadores de Cu/Zn/Al

4.3 .- CATALIZADORES Cu/Pd y Cu/CeO₂

En este apartado se describen los resultados de los catalizadores de Cu/Pd y Cu/CeO₂, figura 10, se observa que los catalizadores compuestos por Cu/CeO₂ presentan a* y s* muy parecidas al catalizador de referencia por lo que no será un catalizador de interés.

Podemos destacar uno de los catalizadores de Cu/CeO₂ [10] que presenta una actividad algo superior a la del catalizador de referencia, probablemente gracias a la contribución de un pequeño porcentaje de Pd (1%), tabla 7.

REF.	CAT.	P (Mpa)	T (°C)	X	S	GHSV (1/h)	s*	a*
426 [11]	1Pd-10Cu/CeO ₂ (Cuadrado verde)	3	270	17.8	23.7	3030	0.754	4.40

Tabla 7.- Catalizadores de Cu/Pd y Cu/CeO₂ destacados.

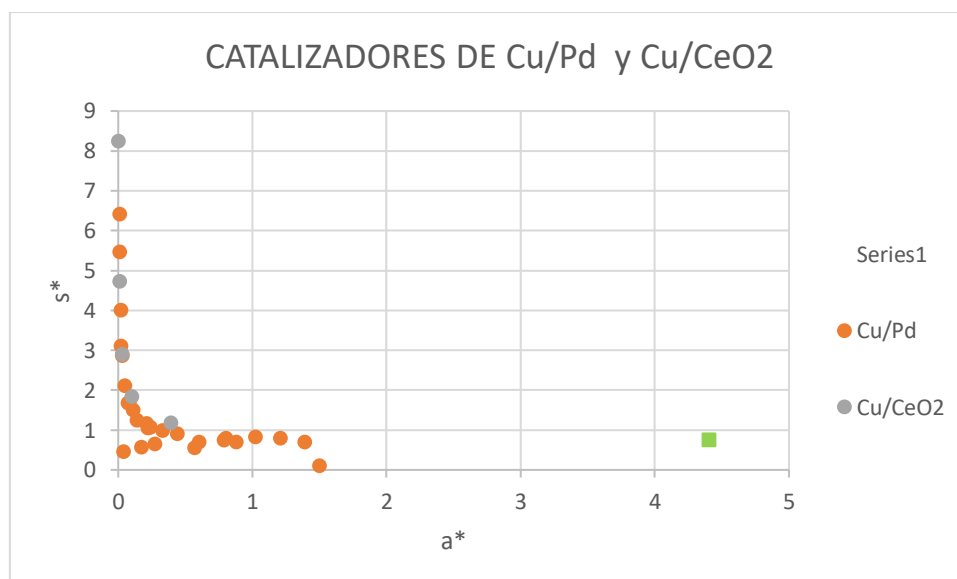


Figura 10 .- Catalizadores de Cu/Pd y Cu/CeO₂ (Catalizador destacado, cuadrado verde, 1Pd-10Cu/CeO₂)

4.4 .- CATALIZADORES Pd/X (X= Zn, Ti, Zr, In...)

En este apartado se describen los resultados de los catalizadores Pd/X (X=Zn, Ti, Zr, In..) , podemos observar , figura 11, que la mayoría de los catalizadores presentan a^* y s^* bajas, pero algunas tienen altas actividades, Por lo tanto para un mejor estudio se ha utilizado en el eje de abscisas escala logarítmica . Podemos destacar cuatro catalizadores, descritos en la tabla 8, los cuales presentan a^* superiores a las del catalizador de referencia.

De estos cuatro catalizadores destacados observamos que tres de ellos están compuestos por Pd/In, por lo que podríamos decir que la presencia de In contribuye que estos catalizadores presenten buenos resultados.

REF.	CAT.	P (MPa)	T (°C)	X	S	GHSV (1/h)	a^*	s^*
11 [14],[22]	PdZnO/CNF3 (Cuadrado amarillo)	0,10	275	3,29	12,20	7500	35,14	9,09
151 [51],[83]	Pd/In ₂ O ₃ (Triangulo verde)	5	300	20	70	21000	150,74	1,85
245 [86],[92]	Pd/ In ₂ O ₃ - CP (línea negra)	5	280	12,20	75	48000	23,51	1,64
288 [86],[97]	In:Pd/SiO ₂ (rombo rojo)	4	300	15,80	61	7500	30,84	1,58

Tabla 8.- Catalizadores de Pd/X (X=Zn,Ti,In...) destacados.

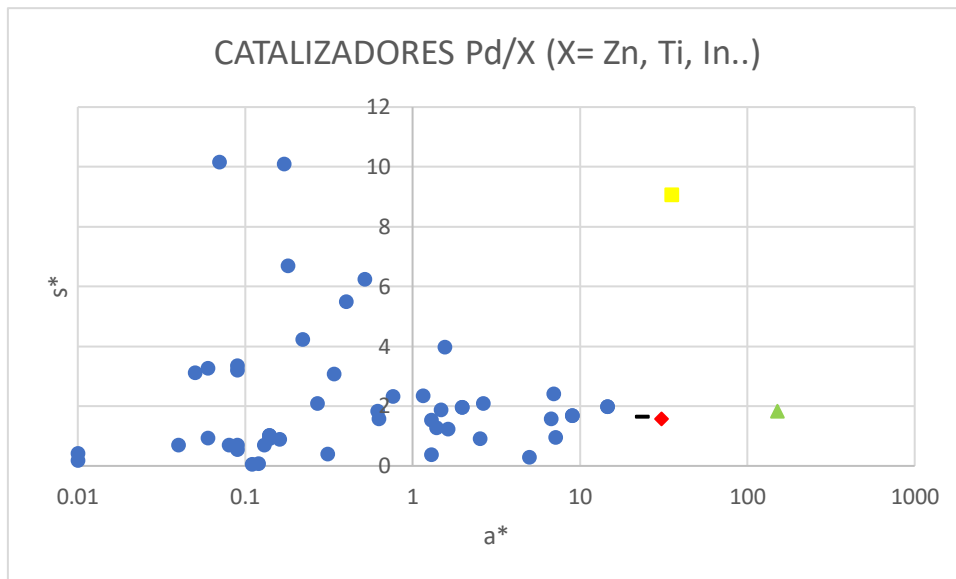


Figura 1 .- Catalizadores Pd/X (X= Zn, Ti, In...) . (Pd/ In₂O₃-CP

**(línea negra) , Pd/In₂O₃(Triangulo verde), In:Pd/SiO₂ (rombo rojo), PdZnO/CNF3
(Cuadrado amarillo)**

4.5.- CATALIZADORES Cu/Zn/Al/X (X= Y, Ga....) y Cu/Zn/X (X=Mn, Ce...)

En este apartado se describen los resultados de los catalizadores Cu/Zn/Al/X (X= Y, Ga...) y Cu/Zn/X (X=Mn, Ce.....). Podemos destacar tres catalizadores de cada grupo, que se muestran en las tablas 9 y 10..

Como se puede observar en ambas tablas, los catalizadores destacados en ambos grupos presentan las mismas condiciones de presión, temperatura, composición y GHSV, diferenciándose únicamente en el proceso de síntesis de cada uno de ellos. Dependiendo del proceso de síntesis los catalizadores presentan mayor o menos actividad relativa (a*).

Parece que la adición de Zr al catalizador convencional Cu/Zn/Al mejora la actividad y selectividad. Por ello, presenta una actividad y selectividad relativa (a* y a*) mejor, que se muestra en el apartado 4.6.

REF.	CAT.	P (MPa)	T (°C)	X	S	GHSV (1/h)	a*	s*
405 [109]	Cu/Zn/Al/Zr (calcinado 823k)	5	270	20,5	40,1	4600	5,5	0,92
408 [109]	Cu/Zn/Al/Zr (calcinado 723k)	5	270	22,8	54,4	4600	10,14	1,23
411 [109]	Cu/Zn/Al/Zr (Co- precipitación)	5	270	23,4	52	4600	14,15	1,17

Tabla 9.- Catalizadores de Cu/Zn/Al/X (X= Y, Ga...) destacados. (Puntos rojos, figura 11)

REF.	CAT.	P (MPa)	T (°C)	X	S	GHSV (1/h)	a*	s*
72 [29],[45]	Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃	2	240	15,9	63,8	31200	11,16	2,46
73 [29],[45]	Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃ - sp	2	240	15,2	67,4	31200	9,1	2,67
74 [29],[45]	Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃ - ox	2	240	12,5	79,8	31200	5,37	3,36

Tabla 10.- Catalizadores Cu/Zn/X (X=Mn, Ga...). (Puntos azules, figura 11)

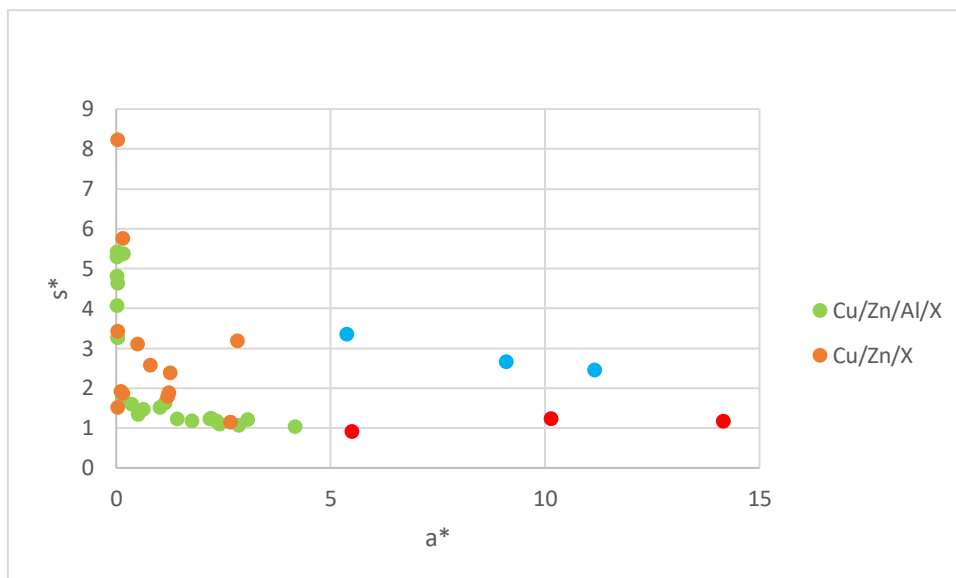


Figura 12.- Catalizadores Cu/Zn/Al/X y Cu/Zn/X .

4.6.- CATALIZADORES DE Cu/Zn/Zr

En este apartado se describen los resultados de los catalizadores de Cu/Zn/Zr, representados en el eje de abscisas con escala logarítmica. Podemos observar que encontramos un conjunto de catalizadores que presentan una actividad superior a la esperada por el catalizador de referencia (Tabla 11). Como se ha comentado en el apartado 4.5, la diferencia entre catalizadores sometidos a las mismas condiciones es el proceso de síntesis, obteniendo así valores de actividad relativa diferente entre ellos (a^*).

REF.	CAT.	P (MPa)	T (°C)	X	S	GHSV (1/h)	a^*	s^*
341 [104]	Cu/ZnO/ZrO ₂ CZZ-0	5	270	22,5	51,8	4600	9,08	1,18
342 [104]	Cu/ZnO/ZrO ₂ CZZ-3	5	270	21,9	54,4	4600	7,59	1,24
343 [104]	Cu/ZnO/ZrO ₂ CZZ-5	5	270	23	56,8	4600	11,06	1,29
344 [104]	Cu/ZnO/ZrO ₂ CZZ-7	5	270	21,7	53,3	4600	1,20	1,22

Tabla 11.- Catalizadores de Cu/Zn/Zr destacados. (Puntos marrones, figura 13)

Además, podemos observar un catalizador con una actividad relativa superior, esto se puede deber a su estructura sobre un soporte mesoporoso ordenado (SBA.15)

REF.	CAT.	P (MPa)	T (°C)	X	S	GHSV (1/h)	a*	s*
101 [51].[57]	Cu/ZnO/ZrO2/SBA-15	3	250	19,1	26,37	44000	32,23	0,75

Tabla 12.- Catalizadores de Cu/Zn/Zr destacados. (Punto verde, figura 12)

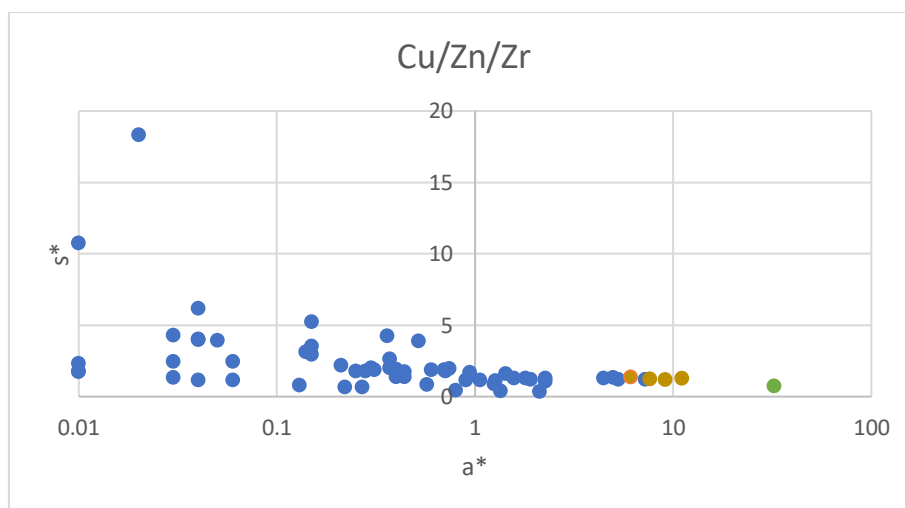


Figura 13 .- Catalizadores Cu/Zn/Zr.

4.7.- CATALIZADORES DE Cu/Zr/X

En este apartado se describen los resultados de los catalizadores Cu/Zr/X (X= Si, Cr,...) y Cu/Zr. Como se puede observar en la figura 14, este grupo de catalizadores presenta valores de actividad y selectividad relativa (a* , s*) no destacables.

Algunos catalizadores presentan valores de s* superiores a los esperados pero con a* muy bajas por lo que no son catalizadores interesantes para uso industrial

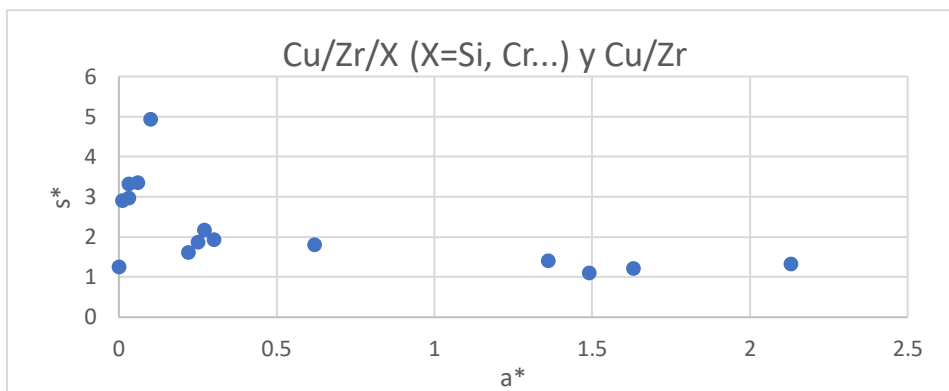


Figura 14.- Catalizadores Cu/Zr/X (X=Si, Cr...) y Cu/Zr

4.8 CATALIZADORES In/X

En este apartado se describen los resultados de los catalizadores In e In soportado (In/X) Como se observa en la figura 15, se pueden destacar cuatro catalizadores (Tabla 13). Los catalizadores destacados con actividades más altas son catalizadores de óxido de indio, la incorporación de otro metal al catalizador no lo vuelve más activo, excepto con el cobalto que si se observa un aumento de actividad. Además, se destacan la fase tipo bisbita cúbica (c-In₂O₃) y la fase tipo corindón hexagonal (h-In₂O₃)

Los catalizadores de In han mostrado una buena estabilidad a altas temperaturas [12] , por lo que contribuyen a una buena alternativa.

REF.	CAT.	P (MPa)	T (°C)	X	S	GHSV (1/h)	a*	s*
275 [89]	In ₂ O ₃ (Línea naranja)	5	300	8,3	61,5	21000	12,82	1,18
280 [86],[94]	c-In ₂ O ₃ (cuadrado rojo)	5	340	21,1	38	9000	805,99	2,63
281 [86],[94]	h-In ₂ O ₃ (rombo amarillo)	5	340	12,6	78	9000	138,25	1,77

292 [86], [99]	In/Co (Triangulo verde)	5	300	19	69	19200	109,31	1,70
----------------------	-------------------------------	---	-----	----	----	-------	--------	------

Tabla 13 .- Catalizadores de In/X destacados.

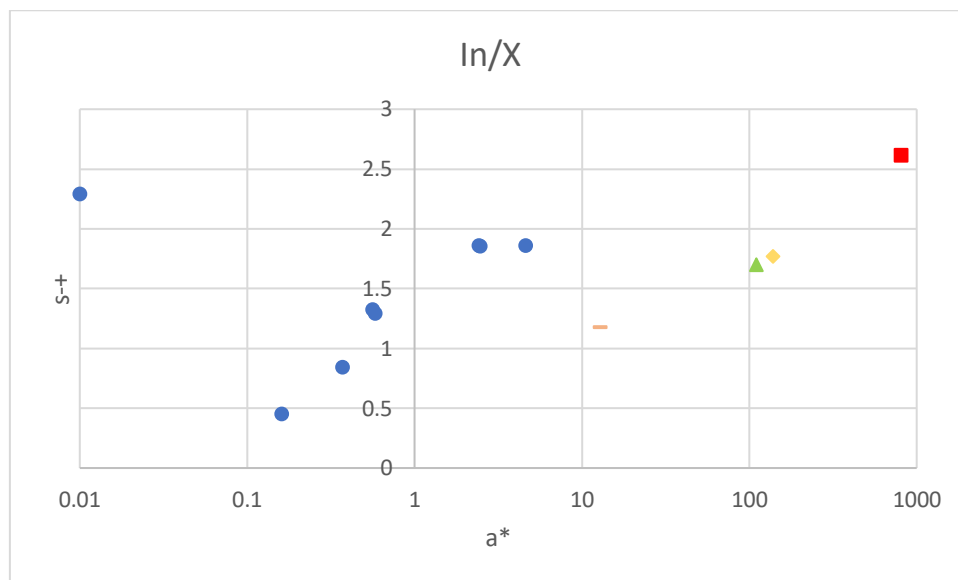


Figura 15 .- Catalizadores de In/X (In_2O_3

(Línea naranja), c- In_2O_3 (cuadrado rojo), h- In_2O_3 (rombo amarillo), In/Co (Triangulo verde))

4.9 CATALIZADORES Ag,Pt,Rh,Au/X

En este apartado se describen los resultados de los catalizadores de Rh Pt, Ag, Au/X . Se puede destacar el catalizador de la tabla 14, con una actividad y selectividad más elevada que el resto de catalizadores.

REF.	CAT.	P (MPa)	T (°C)	X	S	GHSV (1/h)	a*	s*
271 [89]	Au/CeO ₂ (Cuadrado amarillo)	0.1	225	1	37	20000	5.38	8.26

Tabla 14 .- Catalizador de Ag, Pt, Rh, Au/X destacado.

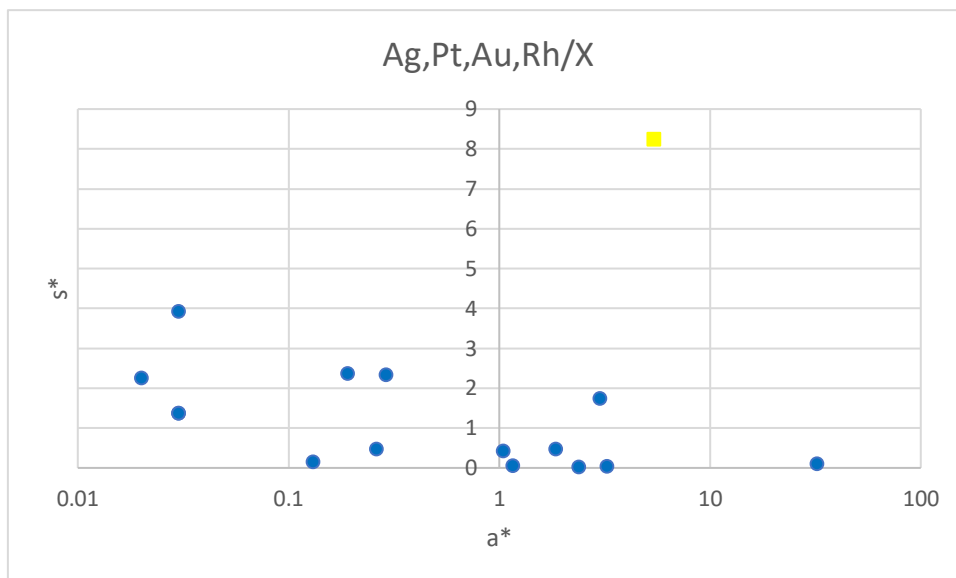


Figura 16.- Catalizadores de Ag, Pt, Rh/X . (Au/CeO₂)

(Cuadrado amarillo)

4.10.- CATALIZADORES SOBRE SOPORTES MESOPOROSOS ORDENADOS

En este apartado se describen los catalizadores sobre soportes mesoporosos ordenados, SBA-15. Además, podemos observar que comparando catalizadores con la misma composición, misma presión y GHSV pero variando la temperatura varían sus actividades, siendo más activos los catalizadores sometidos a mayor temperatura (puntos amarillo y verde en la figura 17)

REF.	CAT	P (MPa)	T (°C)	X	S	GHSV (1/h)	a*	s*
107 [13], [14]	CuLa0.2/SBA-15	3	240	5.5	80.4	12000	3.07	0.31
108 [13], [14]	CuLa0.2/SBA-15 (Triangulo verde)	3	300	13.4	45.8	12000	1.38	43.41

REF.	CAT	P (MPa)	T (°C)	X	S	GHSV (1/h)	a*	s*
289 [15], [16]	InNi ₃ C _{0.5} /Al ₂ O ₃ /Al-fibra	4	200	1.1	97.5	54000	6.26	0.04
290 [15], [16]	InNi ₃ C _{0.5} /Al ₂ O ₃ /Al-fibra	4	250	2.6	89.5	54000	2.75	0.52
291[15], [16]	InNi ₃ C _{0.5} /Al ₂ O ₃ /Al-fibra (Cuadrado amarillo)	4	300	8.1	60.2	54000	1,24	38.99

Tabla 15 .- Catalizadores son soporte mesoporoso destacados

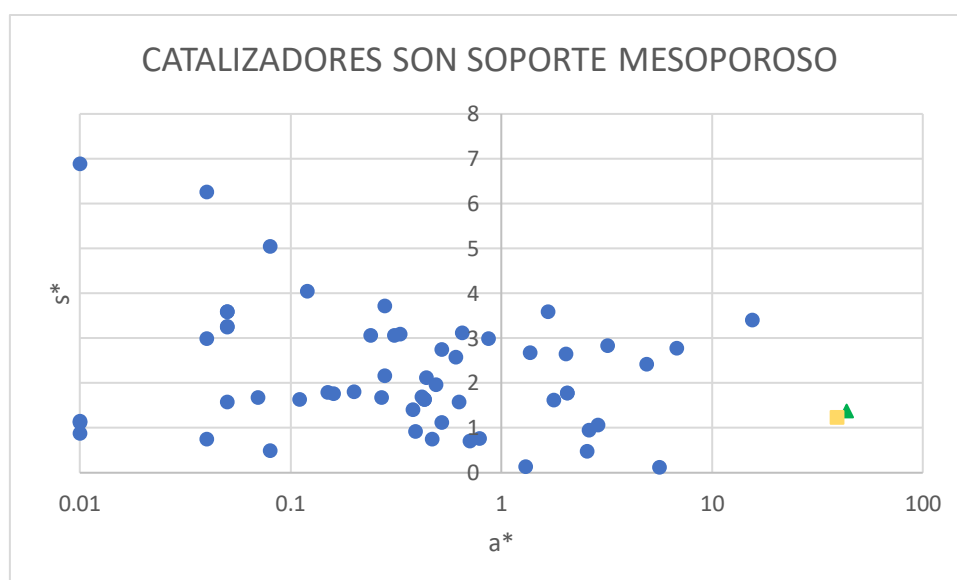


Figura 17 .- Catalizadores son soporte mesoporoso ordenado. (CuLa0.2/SBA-15 (Triangulo verde), InNi₃C_{0.5}/Al₂O₃/Al-fibra (Cuadrado amarillo))

5.- CONCLUSION

El método que se ha propuesto permite comparar resultados de catalizadores en condiciones muy variadas, y obtener así un indicador de validez general sobre la actividad y selectividad de un catalizador cualquiera, respecto a uno de referencia, para la reacción explicada, independientemente de las condiciones experimentales utilizadas evaluar el catalizador.

respectivamente.

En primer lugar, hemos observado que hay catalizadores, para los que los datos experimentales reportados en bibliografía corresponden a un cociente de reacción para la formación de metanol a partir de CO_2 mayor que la constante de equilibrio de dicha reacción. Este criterio termodinámico sugiere que esos datos experimentales no son fiables por ello han sido descartados.

Y, por otro lado, entre todos los catalizadores de la revisión bibliográfica destacan los siguientes:

- Pd/In
- Cu/Zn/Zr
- In
- Catalizadores sobre soportes mesoporosos ordenados

Dentro de cada uno de estos grupos de catalizadores podemos descartar, por actividad y selectividad mayor que la unidad, los encontrados en los apartados 4.4 , 4.6, 4.8, 4.10 respectivamente.

6.- BIBLIOGRAFÍA:

- [1] G. A. Olah, "Beyond oil and gas: The methanol economy," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 44, no. 18, pp. 2636–2639, 2005, doi: 10.1002/anie.200462121.
- [2] R. Malhotra, T. Mathew, and G. K. Surya Prakash, "George Andrew Olah," *Resonance*, vol. 22, no. 12, pp. 1111–1153, 2017, doi: 10.1007/s12045-017-0578-7.
- [3] K. Stangeland, H. Li, and Z. Yu, "CO₂ hydrogenation to methanol: the structure–activity relationships of different catalyst systems," *Energy Ecol Environ*, vol. 5, no. 4, pp. 272–285, 2020, doi: 10.1007/s40974-020-00156-4.
- [4] V. Dieterich, A. Buttler, A. Hanel, H. Spliethoff, and S. Fendt, "Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review," *Energy Environ Sci*, vol. 13, no. 10, pp. 3207–3252, 2020, doi: 10.1039/d0ee01187h.
- [5] H. R. Darji, H. B. Kale, F. F. Shaikh, and M. B. Gawande, "Advancement and State-of-art of heterogeneous catalysis for selective CO₂ hydrogenation to methanol," *Coord Chem Rev*, vol. 497, p. 215409, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.CCR.2023.215409.
- [6] M. Bowker, "Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation," *ChemCatChem*, vol. 11, no. 17, pp. 4238–4246, 2019, doi: 10.1002/cctc.201900401.
- [7] F. Schüth, M. D. Ward, and J. M. Buriak, "Common Pitfalls of Catalysis Manuscripts Submitted to Chemistry of Materials," *Chemistry of Materials*, vol. 30, no. 11, pp. 3599–3600, 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b01831.
- [8] G. H. Graaf and A. A. C. M. Beenackers, "Comparison of two-phase and three-phase methanol synthesis processes," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 35, no. 6, pp. 413–427, Dec. 1996, doi: 10.1016/S0255-2701(96)04147-5.
- [9] G. H. Graaf and A. A. C. M. Beenackers, "Comparison of two-phase and three-phase methanol synthesis processes," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 35, no. 6, pp. 413–427, 1996, doi: 10.1016/S0255-2701(96)04147-5.
- [10] P. Maksimov, A. Laari, V. Ruuskanen, T. Koiranen, and J. Ahola, "Methanol synthesis through sorption enhanced carbon dioxide hydrogenation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 418, p. 129290, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129290.
- [11] E. J. Choi, Y. H. Lee, D. W. Lee, D. J. Moon, and K. Y. Lee, "Hydrogenation of CO₂ to methanol over Pd–Cu/CeO₂ catalysts," *Molecular Catalysis*, vol. 434, no. 2017, pp. 146–153, 2017, doi: 10.1016/j.mcat.2017.02.005.
- [12] O. Martin *et al.*, "Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation," *Angewandte Chemie*, vol. 128, no. 21, pp. 6369–6373, 2016, doi: 10.1002/ange.201600943.

- [13] S. Saeidi *et al.*, "Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions," *Prog Energy Combust Sci*, vol. 85, 2021, doi: 10.1016/j.peccs.2021.100905.
- [14] K. Chen *et al.*, "CO₂ hydrogenation to methanol over Cu catalysts supported on La-modified SBA-15: The crucial role of Cu–LaO_x interfaces," *Appl Catal B*, vol. 251, no. August 2018, pp. 119–129, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.03.059.
- [15] P. Chen, G. Zhao, X. R. Shi, J. Zhu, J. Ding, and Y. Lu, "Nano-Intermetallic InNi₃Co₅ Compound Discovered as a Superior Catalyst for CO₂ Reutilization," *iScience*, vol. 17, pp. 315–324, 2019, doi: 10.1016/j.isci.2019.07.006.
- [16] J. Wang *et al.*, "CO₂ Hydrogenation to Methanol over In₂O₃-Based Catalysts: From Mechanism to Catalyst Development," *ACS Catal*, vol. 11, no. 3, pp. 1406–1423, 2021, doi: 10.1021/acscatal.0c03665.
- [17] S. G. Jadhav, P. D. Vaidya, B. M. Bhanage, and J. B. Joshi, "Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies," Nov. 01, 2014, *Institution of Chemical Engineers*. doi: 10.1016/j.cherd.2014.03.005.
- [18] X. Guo, D. Mao, G. Lu, S. Wang, and G. Wu, "CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared via a route of solid-state reaction," *Catal Commun*, vol. 12, no. 12, pp. 1095–1098, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.catcom.2011.03.033.
- [19] I. Melián-Cabrera, M. L. Granados, and J. L. G. Fierro, "Effect of Pd on Cu-Zn catalysts for the hydrogenation of CO₂ to methanol: Stabilization of Cu metal against CO₂ oxidation," *Catal Letters*, vol. 79, no. 1–4, pp. 165–170, 2002, doi: 10.1023/A:1015316610657.
- [20] S. Dang *et al.*, "A review of research progress on heterogeneous catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation," *Catal Today*, no. April, pp. 61–75, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.04.021.
- [21] K. Samson *et al.*, "Influence of ZrO₂ structure and copper electronic state on activity of Cu/ZrO₂ catalysts in methanol synthesis from CO₂," *ACS Catal*, vol. 4, no. 10, pp. 3730–3741, 2014, doi: 10.1021/cs500979c.
- [22] S. A. Kondrat *et al.*, "The effect of sodium species on methanol synthesis and water-gas shift Cu/ZnO catalysts: Utilising high purity zincian georgeite," *Faraday Discuss*, vol. 197, pp. 287–307, 2017, doi: 10.1039/c6fd00202a.
- [23] P. Gao *et al.*, "Influence of fluorine on the performance of fluorine-modified Cu/Zn/Al catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 2, pp. 16–23, Sep. 2013, doi: 10.1016/J.JCOU.2013.06.003.
- [24] S. Kühn, A. Tarasov, S. Zander, I. Kasatkin, and M. Behrens, "Cu-based catalyst resulting from a Cu,Zn,Al hydrotalcite-like compound: A microstructural, thermoanalytical, and in situ XAS study," *Chemistry - A European Journal*, vol. 20, no. 13, pp. 3782–3792, 2014, doi: 10.1002/chem.201302599.
- [25] M. M. J. Li, Z. Zeng, F. Liao, X. Hong, and S. C. E. Tsang, "Enhanced CO₂ hydrogenation to methanol over CuZn nanoalloy in Ga modified Cu/ZnO catalysts," *J Catal*, vol. 343, pp. 157–167, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.JCAT.2016.03.020.

- [26] H. Bahruji *et al.*, "Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol," *J Catal*, vol. 343, pp. 133–146, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.JCAT.2016.03.017.
- [27] H. Bahruji *et al.*, "PdZn catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol using chemical vapour impregnation (CVI)," *Faraday Discuss*, vol. 197, pp. 309–324, 2017, doi: 10.1039/c6fd00189k.
- [28] J. Díez-Ramírez, P. Sánchez, A. Rodríguez-Gómez, J. L. Valverde, and F. Dorado, "Carbon Nanofiber-Based Palladium/Zinc Catalysts for the Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol at Atmospheric Pressure," *Ind Eng Chem Res*, vol. 55, no. 12, pp. 3556–3567, 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.6b00170.
- [29] X. Zhou, F. Xu, J. Qu, S. Chi, and E. Tsang, "Shape Effect of Pd Promoted Ga₂O₃ Nanocatalysts for Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 24452–24466, 2014.
- [30] A. R. Richard and M. Fan, "Low-Pressure Hydrogenation of CO₂ to CH₃OH Using Ni-In-Al/SiO₂ Catalyst Synthesized via a Phyllosilicate Precursor," *ACS Catal*, vol. 7, no. 9, pp. 5679–5692, 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b00848.
- [31] H. Bahruji, J. R. Esquiús, M. Bowker, G. Hutchings, R. D. Armstrong, and W. Jones, "Solvent Free Synthesis of PdZn/TiO₂ Catalysts for the Hydrogenation of CO₂ to Methanol," *Top Catal*, vol. 61, no. 3–4, pp. 144–153, 2018, doi: 10.1007/s11244-018-0885-6.
- [32] A. Veltý and A. Corma, "Advanced zeolite and ordered mesoporous silica-based catalysts for the conversion of CO₂ to chemicals and fuels," *Chem Soc Rev*, vol. 52, no. 5, pp. 1773–1946, 2023, doi: 10.1039/d2cs00456a.
- [33] H. Lei, R. Nie, G. Wu, and Z. Hou, "Hydrogenation of CO₂ to CH₃OH over Cu/ZnO catalysts with different ZnO morphology," *Fuel*, vol. 154, pp. 161–166, Aug. 2015, doi: 10.1016/J.FUEL.2015.03.052.
- [34] K. Chen *et al.*, "CO₂ hydrogenation to methanol over Cu catalysts supported on La-modified SBA-15: The crucial role of Cu–LaOx interfaces," *Appl Catal B*, vol. 251, pp. 119–129, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.APCATB.2019.03.059.
- [35] H. Liang, G. Zhang, Z. Li, Y. Zhang, and P. Fu, "Catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu-based catalysts: Active sites profiling and regulation strategy as well as reaction pathway exploration," *Fuel Processing Technology*, vol. 252, no. August, p. 107995, 2023, doi: 10.1016/j.fuproc.2023.107995.
- [36] H. Li *et al.*, "Physical regulation of copper catalyst with a hydrophobic promoter for enhancing CO₂ hydrogenation to methanol," *The Innovation*, vol. 4, no. 4, p. 100445, Jul. 2023, doi: 10.1016/J.XINN.2023.100445.
- [37] X. Dong, F. Li, N. Zhao, F. Xiao, J. Wang, and Y. Tan, "CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared by precipitation-reduction method," *Appl Catal B*, vol. 191, pp. 8–17, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.APCATB.2016.03.014.
- [38] A. Jangam *et al.*, "CO₂ Hydrogenation to Methanol over Partially Reduced Cu-SiO₂ Catalysts: The Crucial Role of Hydroxyls for Methanol Selectivity," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 4, no. 11, pp. 12149–12162, 2021, doi: 10.1021/acsaem.1c01734.

- [39] J. Toyir, P. R. De la Piscina, J. L. G. Fierro, and N. Homs, "Catalytic performance for CO₂ conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: influence of metallic precursors," *Appl Catal B*, vol. 34, no. 4, pp. 255–266, Nov. 2001, doi: 10.1016/S0926-3373(01)00203-X.
- [40] X. Sun *et al.*, "Dual active sites over Cu-ZnO-ZrO₂ catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 131, pp. 162–172, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.JES.2022.10.002.
- [41] S. Tada *et al.*, "Ag addition to CuO-ZrO₂ catalysts promotes methanol synthesis via CO₂ hydrogenation," *J Catal*, vol. 351, pp. 107–118, Jul. 2017, doi: 10.1016/J.JCAT.2017.04.021.
- [42] Q. Tan, Z. Shi, and D. Wu, "CO₂ Hydrogenation to Methanol over a Highly Active Cu-Ni/CeO₂-Nanotube Catalyst," *Ind Eng Chem Res*, vol. 57, no. 31, pp. 10148–10158, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b01246.
- [43] G. Xie, R. Jin, P. Ren, Y. Fang, R. Zhang, and Z. jun Wang, "Boosting CO₂ hydrogenation to methanol by adding trace amount of Au into Cu/ZnO catalysts," *Appl Catal B*, vol. 324, p. 122233, May 2023, doi: 10.1016/J.APCATB.2022.122233.
- [44] S. Tada *et al.*, "Ag addition to CuO-ZrO₂ catalysts promotes methanol synthesis via CO₂ hydrogenation," *J Catal*, vol. 351, pp. 107–118, Jul. 2017, doi: 10.1016/J.JCAT.2017.04.021.
- [45] C. Han *et al.*, "The regulation of Cu-ZnO interface by Cu-Zn bimetallic metal organic framework-templated strategy for enhanced CO₂ hydrogenation to methanol," *Appl Catal A Gen*, vol. 643, p. 118805, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.APCATA.2022.118805.
- [46] C. S. Santana, L. F. Rasteiro, F. C. F. Marcos, E. M. Assaf, J. F. Gomes, and J. M. Assaf, "Influence of Al, Cr, Ga, or Zr as promoters on the performance of Cu/ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol," *Molecular Catalysis*, vol. 528, p. 112512, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.MCAT.2022.112512.
- [47] T. Guo, Q. Guo, S. Li, Y. Hu, S. Yun, and Y. Qian, "Effect of surface basicity over the supported Cu-ZnO catalysts on hydrogenation of CO₂ to methanol," *J Catal*, vol. 407, pp. 312–321, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.JCAT.2022.01.035.
- [48] A. Han, J. Ding, and Q. Zhong, "Role of single-atom Pd in Cu/ZrO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 641, p. 128535, May 2022, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2022.128535.
- [49] T. Phongamwong *et al.*, "CO₂ hydrogenation to methanol over CuO-ZnO-ZrO₂-SiO₂ catalysts: Effects of SiO₂ contents," *Chemical Engineering Journal*, vol. 316, pp. 692–703, May 2017, doi: 10.1016/J.CEJ.2017.02.010.
- [50] B. An, J. Zhang, K. Cheng, P. Ji, C. Wang, and W. Lin, "Confinement of Ultrasmall Cu/ZnOx Nanoparticles in Metal-Organic Frameworks for Selective Methanol Synthesis from Catalytic Hydrogenation of CO₂," *J Am Chem Soc*, vol. 139, no. 10, pp. 3834–3840, 2017, doi: 10.1021/jacs.7b00058.

- [51] J. Cored *et al.*, “Cu-Ga³⁺-doped wurtzite ZnO interface as driving force for enhanced methanol production in co-precipitated Cu/ZnO/Ga₂O₃ catalysts,” *J Catal*, vol. 407, pp. 149–161, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.JCAT.2022.01.032.
- [52] S. Kattel, B. Yan, Y. Yang, J. G. Chen, and P. Liu, “Optimizing Binding Energies of Key Intermediates for CO₂ Hydrogenation to Methanol over Oxide-Supported Copper,” *J Am Chem Soc*, vol. 138, no. 38, pp. 12440–12450, 2016, doi: 10.1021/jacs.6b05791.
- [53] M. A. Rossi, L. F. Rasteiro, L. H. Vieira, M. A. Fraga, J. M. Assaf, and E. M. Assaf, “Investigation of In Promotion on Cu/ZrO₂ Catalysts and Application in CO₂ Hydrogenation to Methanol,” *Catal Letters*, vol. 153, no. 9, pp. 2728–2744, 2023, doi: 10.1007/s10562-022-04191-0.
- [54] T. P. Araújo *et al.*, “Reaction-Induced Metal-Metal Oxide Interactions in Pd-In₂O₃/ZrO₂ Catalysts Drive Selective and Stable CO₂ Hydrogenation to Methanol,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 62, no. 42, 2023, doi: 10.1002/anie.202306563.
- [55] A. V Rassolov, G. N. Baeva, A. R. Kolyadenkov, and P. V Markov, “Intermetallic Pd — In catalysts for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation *,” vol. 72, no. 11, pp. 2583–2590, 2023.
- [56] C. Shao, L. Fan, K. Fujimoto, and Y. Iwasawa, “Selective methanol synthesis from CO₂/H₂ on new SiO₂-supported PtW and PtCr bimetallic catalysts,” *Appl Catal A Gen*, vol. 128, no. 1, pp. L1–L6, Jul. 1995, doi: 10.1016/0926-860X(95)00109-3.
- [57] H. Zhan *et al.*, “Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over La-M-Cu-Zn-O (M = Y, Ce, Mg, Zr) catalysts derived from perovskite-type precursors,” *J Power Sources*, vol. 251, pp. 113–121, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.037.
- [58] H. Bahruji *et al.*, “PdZn catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol using chemical vapour impregnation (CVI),” *Faraday Discuss*, vol. 197, pp. 309–324, 2017, doi: 10.1039/c6fd00189k.
- [59] S. Xiong, Y. Lian, H. Xie, and B. Liu, “Hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu/ZnCr catalyst,” *Fuel*, vol. 256, no. August, p. 115975, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.115975.
- [60] J. Wang *et al.*, “High-Performance MaZrO_x (Ma = Cd, Ga) Solid-Solution Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol,” *ACS Catal*, vol. 9, no. 11, pp. 10253–10259, 2019, doi: 10.1021/acscatal.9b03449.
- [61] K. Stangeland, D. Y. Kalai, Y. Ding, and Z. Yu, “Mesoporous manganese-cobalt oxide spinel catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 32, no. January, pp. 146–154, 2019, doi: 10.1016/j.jcou.2019.04.018.
- [62] M. Mureddu, F. Ferrara, and A. Pettinau, “Highly efficient CuO/ZnO/ZrO₂@SBA-15 nanocatalysts for methanol synthesis from the catalytic hydrogenation of CO₂,” *Appl Catal B*, vol. 258, no. July, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.117941.
- [63] F. Lin, X. Jiang, N. Boreriboon, Z. Wang, C. Song, and K. Cen, “Effects of supports on bimetallic Pd-Cu catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol,” *Appl Catal A Gen*, vol. 585, no. June, p. 117210, 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.117210.

- [64] Y. Bao *et al.*, “Highly efficient Cu/anatase TiO₂ {001}-nanosheets catalysts for methanol synthesis from CO₂,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 27, no. 2, pp. 381–388, 2018, doi: 10.1016/j.jechem.2017.12.015.
- [65] G. Wang, D. Mao, X. Guo, and J. Yu, “Enhanced performance of the CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol by WO₃ modification,” *Appl Surf Sci*, vol. 456, no. April, pp. 403–409, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.06.090.
- [66] V. Deerattrakul, P. Dittanet, M. Sawangphruk, and P. Kongkachuichay, “CO₂ hydrogenation to methanol using Cu-Zn catalyst supported on reduced graphene oxide nanosheets,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 16, pp. 104–113, 2016, doi: 10.1016/j.jcou.2016.07.002.
- [67] J. Liu *et al.*, “Surface active structure of ultra-fine Cu/ZrO₂ catalysts used for the CO₂+H₂ to methanol reaction,” *Appl Catal A Gen*, vol. 218, no. 1–2, pp. 113–119, 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00625-1.
- [68] S. A. Kondrat *et al.*, “The effect of sodium species on methanol synthesis and water-gas shift Cu/ZnO catalysts: Utilising high purity zincian georgeite,” *Faraday Discuss*, vol. 197, pp. 287–307, 2017, doi: 10.1039/c6fd00202a.
- [69] Y. Liu, Y. Zhang, T. Wang, and N. Tsubaki, “Efficient conversion of carbon dioxide to methanol using copper catalyst by a new low-temperature hydrogenation process,” *Chem Lett*, vol. 36, no. 9, pp. 1182–1183, 2007, doi: 10.1246/cl.2007.1182.
- [70] J. Toyir, P. Ramírez De La Piscina, J. L. G. Fierro, and N. Homs, “Highly effective conversion of CO₂ to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: Influence of support and promoter,” *Appl Catal B*, vol. 29, no. 3, pp. 207–215, 2001, doi: 10.1016/S0926-3373(00)00205-8.
- [71] X. M. Liu, G. Q. Lu, and Z. F. Yan, “Nanocrystalline zirconia as catalyst support in methanol synthesis,” *Appl Catal A Gen*, vol. 279, no. 1–2, pp. 241–245, 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2004.10.040.
- [72] B. An, J. Zhang, K. Cheng, P. Ji, C. Wang, and W. Lin, “Confinement of Ultrasmall Cu/ZnO_x Nanoparticles in Metal-Organic Frameworks for Selective Methanol Synthesis from Catalytic Hydrogenation of CO₂,” *J Am Chem Soc*, vol. 139, no. 10, pp. 3834–3840, 2017, doi: 10.1021/jacs.7b00058.
- [73] A. Bansode, B. Tidona, P. R. Von Rohr, and A. Urakawa, “Impact of K and Ba promoters on CO₂ hydrogenation over Cu/Al₂O₃ catalysts at high pressure,” *Catal Sci Technol*, vol. 3, no. 3, pp. 767–778, 2013, doi: 10.1039/c2cy20604h.
- [74] X. An, J. Li, Y. Zuo, Q. Zhang, D. Wang, and J. Wang, “A Cu/Zn/Al/Zr fibrous catalyst that is an improved CO₂ hydrogenation to methanol catalyst,” *Catal Letters*, vol. 118, no. 3–4, pp. 264–269, 2007, doi: 10.1007/s10562-007-9182-x.
- [75] J. Słoczyński *et al.*, “Catalytic activity of the M/(3ZnO·ZrO₂) system (M = Cu, Ag, Au) in the hydrogenation of CO₂ to methanol,” *Appl Catal A Gen*, vol. 278, no. 1, pp. 11–23, 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.09.014.

- [76] X. Guo, D. Mao, G. Lu, S. Wang, and G. Wu, "Glycine-nitrate combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation," *J Catal*, vol. 271, no. 2, pp. 178–185, 2010, doi: 10.1016/j.jcat.2010.01.009.
- [77] G. Wang, L. Chen, Y. Sun, J. Wu, M. Fu, and D. Ye, "Carbon dioxide hydrogenation to methanol over Cu/ZrO₂/CNTs: Effect of carbon surface chemistry," *RSC Adv*, vol. 5, no. 56, pp. 45320–45330, 2015, doi: 10.1039/c5ra04774a.
- [78] M. M. J. Li, Z. Zeng, F. Liao, X. Hong, and S. C. E. Tsang, "Enhanced CO₂ hydrogenation to methanol over CuZn nanoalloy in Ga modified Cu/ZnO catalysts," *J Catal*, vol. 343, pp. 157–167, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.JCAT.2016.03.020.
- [79] S. Xiao *et al.*, "Highly efficient Cu-based catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol," *Catal Today*, vol. 281, pp. 327–336, 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.02.004.
- [80] L. Jia, J. Gao, W. Fang, and Q. Li, "Carbon dioxide hydrogenation to methanol over the pre-reduced LaCr_{0.5}Cu_{0.5}O₃ catalyst," *Catal Commun*, vol. 10, no. 15, pp. 2000–2003, 2009, doi: 10.1016/j.catcom.2009.07.017.
- [81] X. L. Liang, X. Dong, G. D. Lin, and H. Bin Zhang, "Carbon nanotube-supported Pd-ZnO catalyst for hydrogenation of CO₂ to methanol," *Appl Catal B*, vol. 88, no. 3–4, pp. 315–322, 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.11.018.
- [82] P. Gao *et al.*, "Yttrium oxide modified Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol," *Catal Sci Technol*, vol. 5, no. 9, pp. 4365–4377, 2015, doi: 10.1039/c5cy00372e.
- [83] Y. Wang *et al.*, "Strong Evidence of the Role of H₂O in Affecting Methanol Selectivity from CO₂ Hydrogenation over Cu-ZnO-ZrO₂," *Chem*, vol. 6, no. 2, pp. 419–430, 2020, doi: 10.1016/j.chempr.2019.10.023.
- [84] X. Guo, D. Mao, S. Wang, G. Wu, and G. Lu, "Combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol," *Catal Commun*, vol. 10, no. 13, pp. 1661–1664, 2009, doi: 10.1016/j.catcom.2009.05.004.
- [85] A. Karelavic and P. Ruiz, "The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO catalysts," *Catal Sci Technol*, vol. 5, no. 2, pp. 869–881, 2015, doi: 10.1039/c4cy00848k.
- [86] A. Bansode and A. Urakawa, "Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products," *J Catal*, vol. 309, pp. 66–70, 2014, doi: 10.1016/j.jcat.2013.09.005.
- [87] N. Rui, Z. Wang, K. Sun, J. Ye, Q. Ge, and C. jun Liu, "CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/In₂O₃: effects of Pd and oxygen vacancy," *Appl Catal B*, vol. 218, pp. 488–497, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.06.069.
- [88] Y. L. Men *et al.*, "Highly dispersed Pt-based catalysts for selective CO₂ hydrogenation to methanol at atmospheric pressure," *Chem Eng Sci*, vol. 200, pp. 167–175, 2019, doi: 10.1016/j.ces.2019.02.004.

- [89] R. Raudaskoski, M. V. Niemelä, and R. L. Keiski, "The effect of ageing time on co-precipitated Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts used in methanol synthesis from CO₂ and H₂," *Top Catal*, vol. 45, no. 1–4, pp. 57–60, 2007, doi: 10.1007/s11244-007-0240-9.
- [90] J. Wang, K. Sun, X. Jia, and C. jun Liu, "CO₂ hydrogenation to methanol over Rh/In₂O₃ catalyst," *Catal Today*, vol. 365, no. February 2020, pp. 341–347, 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.05.020.
- [91] Z. Han, C. Tang, J. Wang, L. Li, and C. Li, "Atomically dispersed Ptⁿ⁺ species as highly active sites in Pt/In₂O₃ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation," *J Catal*, vol. 394, pp. 236–244, 2021, doi: 10.1016/j.jcat.2020.06.018.
- [92] N. Rui *et al.*, "Hydrogenation of CO₂ to Methanol on a Au^{δ+}-In₂O₃-x Catalyst," *ACS Catal*, vol. 10, no. 19, pp. 11307–11317, 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c02120.
- [93] X. Jia, K. Sun, J. Wang, C. Shen, and C. jun Liu, "Selective hydrogenation of CO₂ to methanol over Ni/In₂O₃ catalyst," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 50, pp. 409–415, 2020, doi: 10.1016/j.jechem.2020.03.083.
- [94] L. Yao, X. Shen, Y. Pan, and Z. Peng, "Synergy between active sites of Cu-In-Zr-O catalyst in CO₂ hydrogenation to methanol," *J Catal*, vol. 372, pp. 74–85, 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.02.021.
- [95] M. S. Frei *et al.*, "Atomic-scale engineering of indium oxide promotion by palladium for methanol production via CO₂ hydrogenation," *Nat Commun*, vol. 10, no. 1, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-11349-9.
- [96] "12.pdf."
- [97] S. Dang *et al.*, "Rationally designed indium oxide catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol with high activity and selectivity," *Sci Adv*, vol. 6, no. 25, 2020, doi: 10.1126/sciadv.aaz2060.
- [98] T. Y. Chen *et al.*, "Unraveling Highly Tunable Selectivity in CO₂ Hydrogenation over Bimetallic In-Zr Oxide Catalysts," *ACS Catal*, vol. 9, no. 9, pp. 8785–8797, 2019, doi: 10.1021/acscatal.9b01869.
- [99] H. Jiang, J. Lin, X. Wu, W. Wang, Y. Chen, and M. Zhang, "Efficient hydrogenation of CO₂ to methanol over Pd/In₂O₃/SBA-15 catalysts," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 36, no. November 2019, pp. 33–39, 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2019.10.013.
- [100] J. L. Snider *et al.*, "Revealing the Synergy between Oxide and Alloy Phases on the Performance of Bimetallic In-Pd Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol," *ACS Catal*, vol. 9, no. 4, pp. 3399–3412, 2019, doi: 10.1021/acscatal.8b04848.
- [101] A. Bavykina *et al.*, "Turning a Methanation Co Catalyst into an In-Co Methanol Producer," *ACS Catal*, vol. 9, no. 8, pp. 6910–6918, 2019, doi: 10.1021/acscatal.9b01638.
- [102] P. Gao *et al.*, "Influence of modifier (Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol," *Appl Catal A Gen*, vol. 468, pp. 442–452, 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2013.09.026.

- [103] C. Li, X. Yuan, and K. Fujimoto, "Development of highly stable catalyst for methanol synthesis from carbon dioxide," *Appl Catal A Gen*, vol. 469, pp. 306–311, 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2013.10.010.
- [104] M. Zhang, W. Luo, Z. Wei, W. Jiang, D. Liu, and Y. Zhu, "Applied Catalysis B : Environmental Separation free C₃N₄/SiO₂ hybrid hydrogels as high active photocatalysts for TOC removal," *Appl Catal B*, vol. 194, pp. 105–110, 2016, [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.049>
- [105] X. Jiang, N. Koizumi, X. Guo, and C. Song, "Bimetallic Pd-Cu catalysts for selective CO₂ hydrogenation to methanol," *Appl Catal B*, vol. 170–171, pp. 173–185, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.01.010.
- [106] X. Dong, F. Li, N. Zhao, F. Xiao, J. Wang, and Y. Tan, "CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared by precipitation-reduction method," *Appl Catal B*, vol. 191, pp. 8–17, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.03.014.
- [107] O. Martin, C. Mondelli, D. Curulla-Ferré, C. Drouilly, R. Hauert, and J. Pérez-Ramírez, "Zinc-Rich Copper Catalysts Promoted by Gold for Methanol Synthesis," *ACS Catal*, vol. 5, no. 9, pp. 5607–5616, 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b00877.
- [108] X. Guo, D. Mao, G. Lu, S. Wang, and G. Wu, "The influence of la doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO₂ for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation," *J Mol Catal A Chem*, vol. 345, no. 1–2, pp. 60–68, 2011, doi: 10.1016/j.molcata.2011.05.019.
- [109] L. Zhang, Y. Zhang, and S. Chen, "Effect of promoter SiO₂, TiO₂ or SiO₂-TiO₂ on the performance of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation," *Appl Catal A Gen*, vol. 415–416, pp. 118–123, 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2011.12.013.
- [110] "BullChemSoc Jpn-1991-Xu- CuZn-metal oxides.pdf."
- [111] P. Mos, M. Catalyst, Y. Zhang, and Q. Sun, "Conversion of CO₂ Hydrogenation to Methanol over K/Ni Promoted MoS₂/MgO Catalyst," pp. 1–11, 2023.
- [112] X. Dong, F. Li, N. Zhao, Y. Tan, J. Wang, and F. Xiao, "CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/Zn/Al/Zr catalysts prepared by liquid reduction," *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, vol. 38, no. 4, pp. 717–725, 2017, doi: 10.1016/S1872-2067(17)62793-1.

