

二氧化碳催化加氢制备甲醇的研究进展

杨冠恒*, 张瑜琰

浙江师范大学含氟新材料研究所, 浙江 金华
Email: *1938063284@qq.com

收稿日期: 2020年12月21日; 录用日期: 2021年1月13日; 发布日期: 2021年1月25日

摘 要

日益增长的二氧化碳排放造成了严重的环境问题, 因此充分利用二氧化碳已成为研究的热点, 最有效的途径之一是将CO₂选择性加氢为甲醇, 这不仅可以有效地减少CO₂排放, 而且还可以制备其他化学品和燃料。本文概述了通过直接加氢CO₂进行甲醇合成重大进展。包括热力学方面的挑战, 讨论了常规铜基催化剂的研究进展, 包括载体和助催化剂的结构, 化学和电子促进的作用等。

关键词

二氧化碳, 甲醇, 铜基催化剂

Research Progress on the Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol

Guanheng Yang*, Yulong Zhang

Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang
Email: *1938063284@qq.com

Received: Dec. 21st, 2020; accepted: Jan. 13th, 2021; published: Jan. 25th, 2021

Abstract

Increasing carbon dioxide emissions have caused serious environmental problems. Therefore, making full use of carbon dioxide has become a research hotspot. One of the most effective ways is to selectively hydrogenate CO₂ to methanol, which can not only effectively reduce CO₂ emissions, but also prepare other chemicals and fuels. This article outlines the major progress in methanol

*通讯作者。

synthesis through direct hydrogenation of CO₂. Including the challenges of thermodynamics, the research progress of conventional copper-based catalysts was discussed, including the structure of support and co-catalyst, the role of chemistry and electron promotion, etc.

Keywords

Carbon Dioxide, Methanol, Copper-Based Catalyst

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

根据《2018 年全球能源和二氧化碳状况报告》得知, 2018 年全球的二氧化碳总排放量达到约 33 千兆吨[1], 大气中二氧化碳浓度从工业革命前的约 280 ppm 增加到 2018 年的约 410 ppm。二氧化碳的大量排放对环境造成了重大的影响, 例如全球气温升高, 冰川融化导致海平面上升, 海洋酸化等。因此, 将二氧化碳进行捕获和利用具有较大的研究意义, 其中最有效的方法就是对碳循环进行加工和利用。循环利用的绿色碳科学对于减少二氧化碳排放, 减轻温室效应, 减少对化石燃料的使用依赖具有十分突出的意义[2]。直接从二氧化碳和氢气催化合成甲醇一直是利用二氧化碳的核心技术。甲醇可被视为化学工业的原料, 并可作为化石燃料的替代品[3] [4]。目前, 从化石燃料中通过蒸汽重整或甲烷的部分氧化以及煤气化可以将用于将 CO₂ 转化为甲醇的 H₂, 这也可以通过水的分解(电化学, 热, 光解等)来产生。借助核能或可再生能源(太阳能, 风能, 生物质能等)的绿色 H₂ 生产是实现碳排放量基本减少的重要组成部分之一, 当氢气直接来自可再生能源时, CO₂ 加氢成甲醇可以提供重要的通过将能量存储在甲醇中来处理可再生资源的间歇性的方法。因此, 将 CO₂ 加氢制为甲醇被认为是缓解全球变暖并推动化学和能源对资源的更可持续利用的经济方法之一。

2. 二氧化碳催化加氢制备甲醇的热力学挑战

二氧化碳加氢和 RWGS 合成甲醇是热力学受限的反应, 二氧化碳的平衡转化率随反应温度的升高而降低[5] [6]。虽然甲醇的合成是一个放热反应, 但是它与 RWGS 反应竞争, 后者是吸热反应。因此, 尽管温度升高会促进 CO₂ 活化, 但高温会导致对不希望的 CO 会有更高的选择性。值得注意的是, 来自两个反应的水的存在都加速了催化剂中活性位的烧结, 导致催化剂失活, 并随后减少了甲醇生产中的后续步骤[7]。在另一方面, 与一氧化碳催化加氢制备甲醇的反应相比, 二氧化碳催化加氢形成甲醇需要消耗更多的氢气, 同时还会产生副产物水, 这在热力学上是不利的。由于 CO₂ 产生甲醇的热力学数值比 CO 催化加氢制备甲醇产生的热力学高, 因此, 基于在 CO₂ 催化加氢制备甲醇过程中, 其甲醇的单程收率低于合成气催化加氢制备甲醇的过程[8]。例如, 在 200℃ 下, 反应达到热力学平衡时, CO 的甲醇收率大于 80%, 而 CO₂ 催化加氢制备的甲醇收率小于 40%, 且还会发生一些副反应(例如, 形成一氧化碳或烃等) [9]。因此, 设计一个高效的催化体系, 有利于促进 CO₂ 分子的活化以及氢气的活化, 并同时防止副产物的形成, 以及在低于 180℃ 的温度下高效运行, 是高效甲醇催化剂的重要指标。

3. 甲醇合成中的催化剂开发

在 1960 年, 帝国化学工业公司在较温和的反应条件下(220℃~300℃, 5~10 MPa)在 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催

化剂上运行,主导了工业化的甲醇合成[10] [11]。然而,Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的催化性能仍存在较多缺点,水副产物的形成促进 ZnO 的团聚和作为强氧化剂的活性 Cu 物种的氧化,导致 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂失活。因此为了克服此缺点,开发了具有高效的活性,选择性,耐水性和稳定性方面的碱式催化剂是将 CO₂ 加氢成甲醇所必需的。该催化剂分别包含 Cu 和 ZnO 作为主要活性成分和载体,以及不同的改性剂。

3.1. 铜基催化剂中的载体和促进剂

Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂通常由 60 wt% 的 Cu, 30 wt% 的 ZnO 和 10 wt% 的 Al₂O₃ 组成。难熔氧化物 Al₂O₃ 用作结构促进剂,以增加 Cu 的分布,总表面积和催化剂的机械稳定性。在各种基于铜的多组分催化剂中,ZnO 被用作典型的载体,并且起着基于铜的催化剂的结构和电子助催化剂的作用。一方面,ZnO 改善了 Cu 分散度和特定 Cu 表面面积的暴露。另一方面,由于 Cu 和 ZnO 之间的金属/载体相互作用,ZnO 具有调节电子性质。这类催化剂是通过高温共沉淀法,以及随后的还原反应合成的,但是在高温下,限制了 ZnO/Cu 尺寸控制的程度,并且由于固有热力学稳定性,限制了相对的负载量。Tsang 等人[12] [13]人描述了另一种催化剂的制备方法,即将分离的 ZnO 和 Cu 纳米颗粒一起研磨以生产用于二氧化碳加氢的高活性非均相催化剂,运用于二氧化碳催化加氢制备甲醇的反应中具有较好的甲醇选择性,该方法突出了纳米颗粒合成的潜力,还能够在纳米尺度上控制 Cu 和 ZnO 组分的大小和组成,这有利于提高甲醇的选择性。

Al₂O₃ 在铜基催化剂中是一种相对较好的促进剂,但同时具有很强的亲水性,很容易与二氧化碳催化加氢制备甲醇过程中产生的水结合从而导致催化剂活性以及稳定性降低。因此寻求稳定性较好的助剂也是极其重要的。ZrO₂ 在近几年来成为 CO₂ 加氢成甲醇的 Cu 基催化剂的另一种广泛使用的载体。ZrO₂ 的亲水性比 Al₂O₃ 低,其具有出色的热和稳定性,以及高的比表面积和半导体性能,Cu-ZrO₂ 基催化剂在从 CO₂ 合成甲醇中表现出很高的性能[14]。Samson 等人[15]认为 ZrO₂ 在 Cu 基催化剂中起重要作用,如图 1 所示,因为铜原子容易进入 ZrO₂ 晶格中,这归因于 t-ZrO₂ 中具有丰富的氧空位,其同时还能形成稳定的 Cu⁺,当 Cu⁺ 或 Cu²⁺ 离子掺入到 ZrO₂ 网络中时,铜离子还可以补偿空位的负电荷,这有助于 t-ZrO₂ 的稳定,这有助于甲醇的生成。同时在 CO₂ 加氢中 Cu/ZrO₂ 的催化活性也取决于氧化锆的结构,其结构分为氧化锆单斜晶相(m-ZrO₂)和其四面体(t-ZrO₂),从图 1 可知随着 t-ZrO₂ 含量的增加,对甲醇的催化活性也随之增加。然而出于氧空位和可逆价态变化的特殊结构,CeO₂ 成为了 CO₂ 吸附和活化的新载体[16],CeO₂ 添加剂可提高 Cu/ZnO 催化剂的催化活性和甲醇收率,但对结构性能和金属表面积产生了负面影响,但是其可以通过改变合成方法等途径来降低其负面影响。

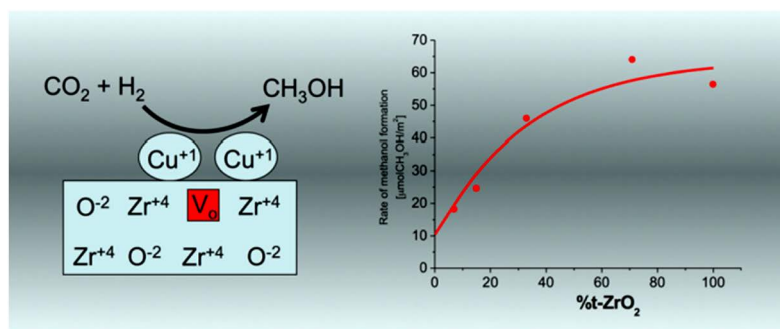


Figure 1. Cu/t-ZrO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol [15]

图 1. Cu/t-ZrO₂ 催化剂于 CO₂ 加氢合成甲醇[15]

近年来很多研究者开发了许多别的载体,如分级介孔的氧化铝[17],SiO₂ [18]、和 La₂O₂CO₃ [19]作为铜基催化剂的载体。在介孔氧化铝载体中,铜负载分级介孔的氧化铝催化剂与铜负载在氧化铝催化剂

在 CO_2 转化率方面没有显著差异。但是其具有较高的甲醇和二甲醚的选择性这归因于大孔的存在, 其通过缩短中孔扩散路径的长度而减少了副反应的发生。由于水从催化剂粒料中快速扩散出来, 减轻了金属铜氧化成 CuO 的作用, 因此其稳定性也相对较好。而为了调节的表面化学, 高的热稳定性和氢的高吸附性, 还开发了碳材料, 包括石墨烯, 氧化石墨烯[20]等, 碳材料的存在增加了 CO_2 和 H_2 吸附的活性位, CO_2 和 H_2 得到了有效的活化, 这有利于甲醇的产生。

铜基催化剂中的促进剂掺入(如 Ga_2O_3 、 Y_2O_3 、 Pd 、 Au 等)通常是改变催化剂的结构性能或性质, 例如增加了铜的分散度, 铜的主要作用是活化氢气, 而分散度越高, 其活化氢气的能力就越强, 与其相似的作用的还有金属 Pd 和 Au 等。促进剂还能改变酸碱性质和氧化还原性质, 并增强催化性能和稳定性。例如促进剂 Ga_2O_3 [21], Ga^{3+} 在用于甲醇合成的 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 催化剂中起结构促进剂的作用, Li 等人[22] 将 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 合成了层状双氢氧化物(LDH)纳米片, 发现还原后, 高于临界 Ga^{3+} 组成的水混溶有机溶剂处理过的 LDH 样品, 与从常规碳酸氢盐相制备的催化剂相比, 能始终如一地显着提高 Cu 表面积和分散度。由于超薄 LDH 结构具有独特的局部空间和静电稳定性, 新形成的活性 $\text{Cu}(\text{Zn})$ 金属原子可以稳定地嵌入阳离子层中, 从而增强了催化反应。

3.2. 新型铜基催化剂的兴起

近几年来, 金属有机骨架(MOF)在各领域都非常热门, 其在二氧化碳催化加氢合成甲醇中也具有巨大潜力。将金属纳米颗粒封装到 MOF 中, 可以有效地稳定金属纳米颗粒, 而且还显示出独特的协同功能[23]。MOF 材料较好的酸碱性以及大的比表面积有利于二氧化碳的吸附和活化。通过 CO_2 加氢合成甲醇的关键是优化 CO_2 活化方式并降低相对反应的势垒能。受到路易斯对在不使用贵金属的情况下结合二氧化碳和分解 H_2 的能力的启发, Somorjai 等人, 将 Cu 纳米晶体包裹在基于 Zr 的 MOF 中来合成 Cu-UiO-66 催化剂, 与 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相比, 在 175°C 下, Cu-UiO-66 表现出 100% 的甲醇选择性以及 8 倍的甲醇合成活性[24]。同时, 将 Cu 纳米晶体包裹在基于 Zr 的 MOF 中来合成 Cu-UiO-66 催化剂与 Cu 直接负载在 UiO-66 (Cu on UiO-66) 的催化活性相比, 如图 2 可知, Cu-UiO-66 也具有更出色的活性。现如今该类型催化剂的研究越来越多, 但是该类型催化剂的合成过程往往相对复杂, 因此致力于优化新型铜基催化剂的合成方法, 改善甲醇的选择性也具有很大的意义。

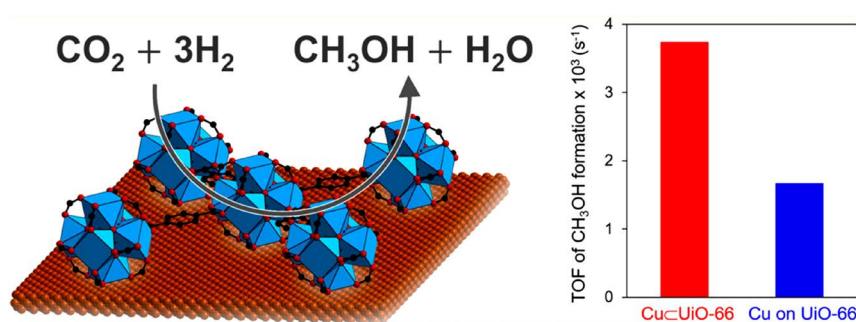


Figure 2. UiO-66 in different forms of Cu are used in CO_2 hydrogenation to synthesize methanol [24]

图 2. 不同 Cu 存在 UiO-66 的形式运用于 CO_2 加氢合成甲醇[24]

3.3. 其他金属催化剂的应用

在二氧化碳催化加氢制备甲醇的反应中, 除了铜基催化剂外, 还有一些金属氧化物应用于其中。Waugh 等人[25]。报道非化学计量的 Zn-Cr 尖晶石是合成气甲醇合成中的活性相。宋等人[26], 发现在煅烧过程中形成具有最佳氧空位量的 Zn-Cr 尖晶石会导致甲醇合成的高活性。 $\text{Zn}:\text{Cr}$ 比影响 $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 催化

剂的催化活性。最近, Wang 等人[27]。报道了一种 ZnO-ZrO₂ 固溶体催化剂, 在 5.0 MPa, 24,000 mL g⁻¹ h⁻¹, H₂/CO₂ = 2 的条件下, 当 CO₂ 转化率超过 10% 时, 甲醇选择性为 86%~91%。3:1 至 4:1, 320 至 315℃。有趣的是, 这种催化剂还显示出对物流中含百万分之五十的 SO₂ 或 H₂S 的含硫分子具有抵抗力, 这使该催化剂在工业过程中可行并优于负载型金属催化剂, 但是该类型的催化剂由于缺少能够很好活化氢气的金属, 其转化率普遍较低。在其基础上尝试与活化氢气的金属 Cu 或 Pd 结合可能会有相对较好的效果, 但 Cu 等金属在高温下容易发生团聚, 不利于甲醇的生成。

4. 总结与展望

本文总结了二氧化碳催化加氢制备甲醇反应的研究进展, 从热力学的角度分析了该反应所要克服的难点, 从而有目的, 有针对性地发展新型催化剂或者确立催化剂地改进方向。从活性角度来看, 铜基催化剂有着相对较好地甲醇地选择性和二氧化碳转化率, 但是催化剂的活性、选择性、稳定性(包括水热稳定性)仍需进一步提高, 开发稳定的高性能催化剂, 而为了达到这些目的, 我们需要深入了解催化剂的活性中心、催化剂的活性组分、载体和助剂之间的相互作用, 并指导设计能够更好地活化氢气和二氧化碳的新催化体系。同时也要关注在反应过程中, 催化剂的结构以及金属价态变化, 以及这些变化是如何影响反应活性。目前为止, 从反应活性以及经济角度来看, 铜基催化剂仍是研究的热点, 包括其反应机理的研究, 也存在着较大的争议。尽管大多数研究集中在高活性, 选择性和稳定催化剂的设计上, 但可以考虑甲醇合成的热力学方面, 以克服对甲醇收率的热力学平衡限制。希望未来的研究能研发出在工业生能长久利用的金属催化剂用于二氧化碳催化加氢制备甲醇, 为地球环境贡献力量。

参考文献

- [1] IEA (2018) Global Energy & CO₂ Status Report.
- [2] He, M., Sun, Y. and Han, B. (2013) Green Carbon Science: Scientific Basis for Integrating Carbon Resource Processing, Utilization, and Recycling. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 9620-9633. <https://doi.org/10.1002/anie.201209384>
- [3] Goepfert, A., Czaun, M., Jones, J.P., Surya Prakash, G.K. and Olah, G.A. (2014) Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Derived Products—Closing the Loop. *Chemical Society Reviews*, **43**, 7995-8048. <https://doi.org/10.1039/C4CS00122B>
- [4] Razali, N.A.M., Lee, K.T., Bhatia, S. and Mohamed, A.R. (2012) Heterogeneous Catalysts for Production of Chemicals Using Carbon Dioxide as Raw Material: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 4951-4964. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.012>
- [5] Gao, P., Yang, H., Zhang, L., Zhang, C., Zhong, L., Wang, H., Wei, W. and Sun, Y. (2016) Fluorinated Cu/Zn/Al/Zrhydrotalcites Derived Nanocatalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Journal of CO₂ Utilization*, **16**, 32-41. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.06.001>
- [6] Zhang, C., Yang, H., Gao, P., Zhu, H., Zhong, L., Wang, H., Wei, W. and Sun, Y. (2017) Preparation and CO₂ Hydrogenation Catalytic Properties of Alumina Microsphere Supported Cu-Based Catalyst by Deposition-Precipitation Method. *Journal of CO₂ Utilization*, **17**, 263-272. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.11.015>
- [7] Sloczynski, J., Grabowski, R., Olszewski, P., Kozłowska, A., Stoch, J., Lachowska, M. and Skrzypek, J. (2006) Effect of Metal Oxide Additives on the Activity and Stability of Cu/ZnO/ZrO₂ Catalysts in the Synthesis of Methanol from CO₂ and H₂. *Applied Catalysis A: General*, **310**, 127-137. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.05.035>
- [8] Mikkelsen, M., Jørgensen, M. and Krebs, F.C. (2010) The Teraton Challenge. A Review of Fixation and Transformation of Carbon Dioxide. *Energy & Environmental Science*, **3**, 43-81. <https://doi.org/10.1039/B912904A>
- [9] Kunkes, E.L. and Behrens, M. (2013) Methanol Chemistry. In: Schlögl, R., Ed., *Chemical Energy Storage*, De Gruyter, Berlin, 413-435.
- [10] Bart, J. and Sneed, R. (1987) Copper-Zinc Oxide-Alumina Methanol Catalysts Revisited. *Catalysis Today*, **2**, 1-124. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(87\)80001-9](https://doi.org/10.1016/0920-5861(87)80001-9)
- [11] Simakov, D.S.A (2017) Thermocatalytic Conversion of CO₂. In: Simakov, D.S.A., Ed., *Renewable Synthetic Fuels and Chemicals from Carbon Dioxide: Fundamentals, Catalysis, Design Considerations and Technological Challenges*,

- Springer, Cham, 1-25. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-61112-9>
- [12] Liao, F., Huang, Y., Ge, J., Zheng, W., Tedsree, K., Collier, P., Hong, X. and Tsang, S. (2011) Morphology-Dependent Interactions of ZnO with Cu Nanoparticles at the Materials' Interface in Selective Hydrogenation of CO₂ to CH₃OH. *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 2162-2165. <https://doi.org/10.1002/anie.201007108>
- [13] Meunier, F.C. (2011) Mixing Copper Nanoparticles and ZnO Nanocrystals: A Route towards Understanding the Hydrogenation of CO₂ to Methanol. *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 4053-4054. <https://doi.org/10.1002/anie.201100011>
- [14] Frei, E., Schaadt, A., Ludwig, T., Hillebrecht, H. and Krossing, I. (2014) The Influence of the Precipitation/Ageing Temperature on a Cu/ZnO/ZrO₂ Catalyst for Methanol Synthesis from H₂ and CO₂. *ChemCatChem*, **6**, 1721-1730. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300665>
- [15] Samson, K., Śliwa, M., Socha, R.P., Góra-Marek, K., Mucha, D., Rutkowska-Zbik, D., Paul, J.F., Ruggiero-Mikołajczyk, M., Grabowski, R. and Słoczyński, J. (2014) Influence of ZrO₂ Structure and Copper Electronic State on Activity of Cu/ZrO₂ Catalysts in Methanol Synthesis from CO₂. *ACS Catalysis*, **4**, 3730-3741. <https://doi.org/10.1021/cs500979c>
- [16] Rodriguez, J.A., Grinter, D.C., Liu, Z., Palomino, R.M. and Senanayake, S.D. (2017) Ceria-Based Model Catalysts: Fundamental Studies on the Importance of the Metal-Ceria Interface in CO Oxidation, the Water-Gas Shift, CO₂ Hydrogenation, and Methane and Alcohol Reforming. *Chemical Society Reviews*, **46**, 1824-1841. <https://doi.org/10.1039/C6CS00863A>
- [17] Witton, T., Bumrungsalee, S., Chareonpanich, M. and Limtrakul, J. (2015) Effect of Hierarchical Meso-Macroporous Alumina-Supported Copper Catalyst for Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation. *Energy Conversion and Management*, **103**, 886-889. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.033>
- [18] Wang, Z.-Q., Xu, Z.-N., Peng, S.-Y., Zhang, M.-J., Lu, G., Chen, Q.-S., Chen, Y. and Guo, G.-C. (2015) High-Performance and Long-Lived Cu/SiO₂ Nanocatalyst for CO₂ Hydrogenation. *ACS Catalysis*, **5**, 4255-4259. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00682>
- [19] Chen, K., Duan, X., Fang, H., Liang, X. and Yuan, Y. (2018) Selective Hydrogenation of CO₂ to Methanol Catalyzed by Cu Supported on Rod-Like La₂O₂CO₃. *Catalysis Science and Technology*, **8**, 1062-1069. <https://doi.org/10.1039/C7CY01998J>
- [20] Witton, T., Numpilai, T., Phongamwong, T., Donphai, W., Boonyuen, C., Warakulwit, C., Chareonpanich, M. and Limtrakul, J. (2018) Enhanced Activity, Selectivity and Stability of a CuO-ZnO-ZrO₂ Catalyst by Adding Graphene Oxide for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Chemical Engineering Journal*, **334**, 1781-1791. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.117>
- [21] Schumann, J., Eichelbaum, M., Lunkenbein, T., Thomas, N., Álvarez Galván, M.C., Schlögl, R. and Behrens, M. (2015) Promoting Strong Metal Support Interaction: Doping ZnO for Enhanced Activity of Cu/ZnO:M (M = Al, Ga, Mg) Catalysts. *ACS Catalysis*, **5**, 3260-3270. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00188>
- [22] Li, M.M.J., Chen, C., Ayvali, T., Suo, H., Zheng, J., Teixeira, I.F., Ye, L., Zou, H., O'Hare, D. and Tsang, S.C.E. (2018) CO₂ Hydrogenation to Methanol over Catalysts Derived from Single Cationic Layer CuZnGa LDH Precursors. *ACS Catalysis*, **8**, 4390-4401. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00474>
- [23] Yang, Q., Xu, Q. and Jiang, H.L. (2017) Metal-Organic Frameworks Meet Metal Nanoparticles: Synergistic Effect for Enhanced Catalysis. *Chemical Society Reviews*, **46**, 4774-4808. <https://doi.org/10.1039/C6CS00724D>
- [24] Rungtaweeworani, B., Baek, J., Araujo, J.R., Archanjo, B.S., Choi, K.M., Yaghi, O.M. and Somorjai, G.A. (2016) Copper Nanocrystals Encapsulated in Zr-Based Metal-Organic Frameworks for Highly Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Nano Letters*, **16**, 7645-7649. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03637>
- [25] Waugh, K.C. (2012) Methanol Synthesis. *Catalysis Letters*, **142**, 1153-1166. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0905-2>
- [26] Song, H., Laudenschleger, D., Carey, J.J., Ruland, H., Nolan, M. and Muhler, M. (2017) Spinel-Structured ZnCr₂O₄ with Excess Zn Is the Active ZnO/Cr₂O₃ Catalyst for High-Temperature Methanol Synthesis. *ACS Catalysis*, **7**, 7610-7622. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01822>
- [27] Wang, J., Li, G.N., Li, Z.L., Tang, C.Z., Feng, Z.C., An, H.Y., Liu, H.L., Liu, T.F. and Li, C. (2017) A Highly Selective and Stable ZnO-ZrO₂ Solid Solution Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Science Advances*, **3**, e1701290. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1701290>