

بررسی تاثیر اکسید فلزات در هیدروژناسیون CO₂ به متانول

مهدی پورمند^{۱*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس mahdipourmand1997@gmail.com

خلاصه

در این مقاله به بررسی تأثیر خواص و ترکیبات مختلف اکسیدهای فلزی در بهبود عملکرد کاتالیست‌های مورد استفاده برای تبدیل دی‌اکسید کربن به متانول پرداخته شده است. از آنجایی که CO₂ ترکیبی ترمودینامیکی پایدار و واکنش‌ناپذیر است، به‌کارگیری کاتالیست‌های مؤثر برای فعال‌سازی آن ضروری است. مطالعات تجربی و نظری نشان داده‌اند که استفاده از اکسیدهای فلزی مانند ZnO، CeO₂، ZrO₂ و TiO₂ به‌عنوان ارتقاءدهنده یا ساپورت در کنار کاتالیست‌های مس‌پایه (مانند Cu/ZnO/Al₂O₃) باعث افزایش پراکندگی مس، افزایش جایگاه‌های فعال، بهبود جذب CO₂ و در نهایت ارتقاء بازده و انتخاب‌پذیری متانول می‌شود. همچنین، تأثیر ساختار نانو و ترکیب دقیق کاتالیست‌ها در افزایش عملکرد آن‌ها مورد تأکید قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: CO₂ به متانول، کاتالیست، اکسید فلزی

۱. مقدمه

استفاده از سوخت‌های فسیلی باعث شکوفایی و رفاه جامعه شده، اما افزایش انتشار CO₂ موجب افزایش دمای جهانی و اسیدی شدن اقیانوس‌ها می‌شود. با توجه به محدود بودن منابع فسیلی، نیاز به منابع کربن جایگزین برای حفظ اقتصاد پایدار ضروری است. تبدیل CO₂ به مواد شیمیایی و سوخت با ارزش افزوده از طریق انرژی‌های تجدیدپذیر یک رویکرد امیدوارکننده است. پیشرفت‌های اخیر در این زمینه می‌تواند انتشار CO₂ را کاهش داده و وابستگی به منابع تجدیدناپذیر را کم کند و اثرات زیست‌محیطی سوخت‌های فسیلی را به حداقل برساند.

تبدیل CO₂ به مواد شیمیایی و سوخت با ارزش افزوده با استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر یکی از رویکردهای امیدوارکننده در این زمینه است. به عنوان یکی از رویکردهای امیدوارکننده، هیدروژناسیون ترموکاتالیستی CO₂ به CH₃OH از طریق کاتالیز ناهمگن توجه زیادی را در دهه‌های گذشته به خود جلب کرده است. پیشرفت‌های عمده‌ای در توسعه کاتالیست‌های مختلف از جمله فلزات، اکسیدهای فلزی و ترکیبات بین فلزی حاصل شده است. علاوه بر این، تلاش‌هایی برای تعریف ساختارهای کاتالیست در مقیاس نانو با بهره‌گیری از مواد نانوساختار انجام شده است که تنظیم ترکیب کاتالیست و مدولاسیون ساختارهای سطحی را امکان‌پذیر می‌سازد و به طور بالقوه عملکرد کاتالیستی امیدوارکننده‌تری را در مقایسه با مواد حجیم تهیه‌شده توسط سنتی ارائه می‌کند. علیرغم این دستاوردها، چالش‌های قابل توجهی در توسعه کاتالیست‌های

قوی با عملکرد کاتالیستی خوب و پایداری طولانی مدت هنوز وجود دارد. از طرفی هیدروژن عمدتاً بر اساس سوخت‌های فسیلی از طریق اصلاح بخار، اکسیداسیون جزئی متان و گازی شدن زغال سنگ تولید می‌شود و CO_2 را به عنوان یک محصول جانبی تولید می‌کند. با این حال، کاهش سوخت‌های فسیلی و بازیابی H_2 با خلوص بالا می‌تواند به یک مانع فنی و اقتصادی برای اجرای فرآیندهای در مقیاس بزرگ برای هیدروژناسیون CO_2 به متانول تبدیل شود. در این زمینه، استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر (یعنی انرژی خورشیدی/بادی، سلول‌های فتوولتائیک، و نیروی زمین گرمایی و غیره) برای تولید H_2 از طریق الکترولیز آب ضروری است و باید همزمان با پیشرفت استفاده از CO_2 ادغام شود [۱].

با توجه به شباهت بین تبدیل گاز سنتز به متانول و سنتز متانول مبتنی بر CO_2 ، کاتالیست‌های مبتنی بر مس به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند و ساختار-فعالیت کاتالیست به خوبی تثبیت شده است. جدا از پیشرفت‌ها در توسعه کاتالیست‌های معمولی، علاقه مستمر به تعریف ساختار کاتالیست در مقیاس نانو یا وجود دارد، زیرا این می‌تواند به فرد اجازه دهد تا عملکرد فعالیت را با ایجاد مکان‌های فعال بیشتر با ویژگی‌های کاتالیستی مورد نظر دستکاری کند. بهره‌گیری از پیشرفت‌های سریع در علم نانو و فناوری نانو، فرصت‌هایی مانند چارچوب‌های فلزی-آلی (MOF) و چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولات (ZIF) در این زمینه ارائه می‌کند.

۲. ترمودینامیک سنتز متانول از CO_2

ترکیب CO_2 از نظر ترمودینامیکی پایدار بوده و واکنش‌پذیری کمی دارد. بنابراین، برای تبدیل این ترکیب به متانول، نیاز به غلبه بر مانع ترمودینامیکی است [۲]. واکنش‌های اصلی در سنتز متانول شامل تبدیل CO_2 و CO به متانول در جدول ۱ (معادله‌های ۱ و ۳) و واکنش معکوس آب-گاز (RWGS) (معادله ۲) قابل مشاهده می‌باشد. از نظر ترمودینامیکی، تولید متانول از CO_2 در دماهای پایین و فشارهای بالای واکنش مطلوب‌تر است [۳]. لذا برای محدود کردن محصولات جانبی در سنتز متانول، نیاز به طراحی کاتالیست‌های بسیار انتخاب‌پذیر است.

جدول ۱ واکنش‌های درگیر در سنتز متانول [۴]

$\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$\Delta H_R = -90.7 \text{ KJ/mol}$	CO hydrogenation	۱
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \longleftarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_R = 41.2 \text{ KJ/mol}$	RWGS	۲
$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_R = -49.5 \text{ KJ/mol}$	CO_2 hydrogenation	۳

در یک بررسی امکان‌سنجی ترمودینامیکی واکنش‌های ذکر شده در جدول ۱ با استفاده از مدل راکتور تعادلی در نرم‌افزار Aspen Plus تحلیل و انجام شده است. آن‌ها از مدل SRK-EOS برای لحاظ ویژگی‌های غیرایده‌آل در محاسبه انرژی گیس بهره بردند. با توجه به وابستگی زیاد واکنش‌ها به دما، تحلیل حساسیت اثر دما بر ثابت تعادل (K) در بازه دمایی ۲۵ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و تحت فشار ۱ بار انجام شده. هیدروژناسیون CO_2 و CO در دماهای بالا موجب افزایش مقادیر ΔG شد که نشان‌دهنده گرم‌تر بودن این واکنش‌ها است. در مقابل، در واکنش RWGS، با افزایش دما مقادیر ΔG کاهش یافت که

ویژگی واکنش‌های گرماگیر است. بنابراین، سنتز متانول از هیدروژناسیون CO_2 در دماهای پایین‌تر از نظر ترمودینامیکی مطلوب است، اما به دلیل بی‌اثر (عدم واکنش‌پذیری راحت) بودن CO_2 ، معمولاً نیاز به دماهای بالاتری برای رسیدن به نرخ واکنش مناسب است [۵]. از سوی دیگر استنگلند و همکاران [۶] تاثیر فشار و دما بر تبدیل CO_2 و انتخاب‌پذیری متانول را با نسبت استوکیومتری H_2/CO_2 برابر ۳/۱ به طور جامع بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که می‌توان در دماهای پایین‌تر و فشارهای بالاتر به تبدیل قابل توجه CO_2 دست یافت.

۳. تاریخچه پیشرفت کاتالیست تولید متانول

کاتالیست‌های مبتنی بر مس (Cu) در طول تاریخ به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. استفاده از کاتالیست‌های مسی برای تولید متانول از طریق هیدروژناسیون CO/CO_2 قدمتی برابر با آغاز این فرآیند دارد. اولین پتنت برای سنتز متانول با استفاده از کاتالیست مسی توسط پاتارت در سال ۱۹۲۱ ثبت شد. با این حال، به دلیل حساسیت این کاتالیست به مسمومیت گوگردی، توجه چندانی برای کاربرد تجاری به آن نشد. در اواخر دهه ۱۹۶۰، صنایع شیمیایی امپریال کاتالیست Cu/ZnO را توسعه دادند که در فشارهای بین ۵۰-۱۰۰ بار و دماهای حدود ۲۰۰-۳۰۰ درجه سانتیگراد برای تولید متانول از گاز سنتز ($\text{CO} + \text{H}_2$) مؤثر بود. با توسعه سیستم‌های تصفیه گاز که امکان حذف گوگرد از گاز سنتز شده از نفت خام، گاز طبیعی و زغال‌سنگ را فراهم کرد، علاقه به کاتالیست‌های مبتنی بر مس افزایش یافت و کاتالیست سه‌تایی مبتنی بر مس (اکسید مس (CuO)-اکسید روی (ZnO)-اکسید کروم (CrO) توسعه یافت. در نهایت، مطالعات و تحقیقات نشان داد که آلومینا می‌تواند جایگزین CrO شود تا طول عمر کاتالیست‌ها را افزایش دهد. کاتالیست مس-روی-آلومینا از طریق هم‌رسوب‌دهی نمک‌های محلول مس و روی با یک محلول کربنات قلیایی تهیه شد. سپس، محلول مخلوط کربنات‌ها حرارت داده می‌شود تا مخلوطی از اکسیدها تشکیل شود و در نهایت، محصول حاصل با اکسید آلومینیوم ترکیب می‌شود [۷].

۴. کاتالیست‌ها بر پایه مس Cu

هیدروژناسیون CO_2 در دهه‌های اخیر به طور گسترده‌ای توسط محققان با استفاده از روش‌های نظری و تجربی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. این تحقیقات گسترده با هدف یافتن راه‌هایی برای افزایش کارایی و بهینه‌سازی فرایند تولید متانول از دی‌اکسید کربن انجام شده است. برای دستیابی به این هدف، ضروری است که یک سیستم کاتالیزوری پیشرفته و کارآمد طراحی و توسعه یابد که نه تنها دارای انتخاب‌پذیری بالایی برای تولید متانول باشد بلکه فعالیت کاتالیزوری آن نیز بهبود یابد و تولید محصولات جانبی ناخواسته به حداقل برسد. در حال حاضر، مؤثرترین کاتالیزوری که به طور صنعتی برای سنتز متانول به کار می‌رود، کاتالیزور سه‌گانه مس، اکسید روی و اکسید آلومینیوم ($\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) است. این کاتالیزورها به طور خاص برای تولید متانول از طریق مسیر گاز سنتز بهینه‌سازی شده‌اند. با این حال، برای بهبود و افزایش کارایی این کاتالیست‌ها در سنتز متانول از دی‌اکسید کربن، نیاز به تحقیقات و تلاش‌های بیشتری وجود دارد تا بتوان خواص و عملکرد آن‌ها را به نحوی بهبود بخشید که مناسب‌تر و مؤثرتر برای این فرایند خاص باشند. به همین دلیل، تحقیقات و توسعه در این زمینه باید ادامه یابد تا به پیشرفت‌های قابل توجهی در کارایی کاتالیزورها و بهبود فرایند تولید متانول از دی‌اکسید کربن دست یابیم [۸].

۵. ارتقاء دهنده‌های اکسید فلزی

هدف اصلی در توسعه کاتالیست‌های موثر، دستیابی به انتخاب‌پذیری بالا و نیز فعالیت کاتالیستی برتر در تولید متانول است. این ویژگی‌ها به مساحت سطح Cu مرتبط هستند که تا حدی از طریق توزیع یکنواخت و منظم نانوذرات Cu و ZnO حاصل می‌شود. طی سال‌ها، ماهیت دقیق سایت‌های فعال در این فرآیند همواره محل بحث و تحقیق بوده است. برخی از محققان بر این باورند که مس فلزی (Cu⁰) به عنوان سایت فعال اصلی عمل می‌کند [۹، ۱۰]. در مقابل، دیگران معتقدند که گونه‌های Cu⁺ که در ساختار ZnO حل شده و توسط پروموتورها پایدار می‌شوند، نیز نقش مهمی در فعالیت کاتالیستی دارند [۱۱، ۱۲]. این دیدگاه‌ها بر اساس مطالعات تجربی و نظری مختلف ارائه شده‌اند. علاوه بر این، فراست و لیا مدل دیگری را پیشنهاد کرده‌اند که در آن Cu در محل اتصال بین Cu و فلزی و ZnO به عنوان سایت فعال عمل می‌کند. این مدل به بررسی دقیق‌تر مکانیزم واکنش‌ها در مرز بین فلز و اکسید پرداخته و نشان داده است که این مرز می‌تواند نقش کلیدی در تسریع واکنش‌ها داشته باشد [۱۳، ۱۴]. مدل دیگری که توسط توپسو [۱۵، ۱۶] ارائه شده است، بر تعامل قوی بین فلز و ساپورت (SMSI) تأکید دارد. این تعامل قوی می‌تواند باعث مهاجرت اتم‌های Zn به سطح Cu شود و سایت‌های فعال جدیدی برای سنتز متانول ایجاد کند.

مطالعات اخیر که ترکیبی از مدل‌سازی تئوری و تحقیقات تجربی هستند، نشان داده‌اند که سطح Cu تزئین شده با Zn به عنوان سایت فعال برای سنتز متانول با استفاده از CO₂ به عنوان خوراک عمل می‌کند. این تحقیق‌ها تأیید می‌کنند که حضور ZnO به عنوان پروموتور ساختاری می‌تواند از تجمع ذرات مس جلوگیری کند، جاهای خالی اکسیژن را در شبکه افزایش دهد و همچنین به فعال‌سازی واسطه‌های کلیدی در سنتز متانول کمک کند. علاوه بر این، پراکندگی بهتر Cu با افزودن پروموتور Al₂O₃ به کاتالیست، به افزایش فعالیت و پایداری کاتالیست منجر می‌شود [۱۷-۲۰].

۶. تاثیرات ارتقاء دهنده بر عملکرد کاتالیست

در سال‌های اخیر، تلاش‌های زیادی برای بهبود عملکرد کاتالیست‌های مورد استفاده در سنتز متانول از CO₂ صورت گرفته است. این پژوهش‌ها به بررسی تأثیر ساپورت‌ها، شرایط سنتز و ترکیبات مختلف بر روی عملکرد کاتالیست‌های Cu-ZrO₂، CuO-ZnO-ZrO₂ و کاتالیست‌های مشابه پرداخته‌اند. در این بخش به بررسی خواص تعدادی از مطالعات اخیر پرداخته خواهد شد تا با کم و کیف این پیشرفت‌ها از هر لحاظ به جهت بهبود خواص و افزایش بازده آشنا شویم.

به بررسی تأثیر عناصر کمیاب زمینی شامل لانتانیم (La)، سریم (Ce)، نئودیمیوم (Nd) و پراسئودیمیوم (Pr) بر عملکرد کاتالیست Cu/Zn/Zr (CZZ) در فرآیند هیدروژناسیون دی‌اکسید کربن (CO₂) به متانول پرداخته شده است. این کاتالیست‌ها با روش هم‌رسوبی تهیه شدند و سپس برای مطالعه خواص فیزیکی-شیمیایی و عملکرد کاتالیستی مورد آزمایش قرار گرفتند. آزمایش‌های مختلفی مانند BET، XPS، TPR برای تحلیل ساختار و خواص این کاتالیست‌ها استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزودن La و Ce به کاتالیست‌های CZZ باعث بهبود قابل توجهی در تبدیل CO₂ و انتخاب‌پذیری متانول می‌شود. به خصوص، CeO₂ با فراهم کردن ظرفیت بالای ذخیره اکسیژن و ایجاد جاهای خالی اکسیژن، به بهبود تعامل بین CuO و ساپورت کمک می‌کند و به این ترتیب، باعث افزایش فعالیت و انتخاب‌پذیری کاتالیست می‌شود. افزودن Nd و Pr به کاتالیست CZZ برخلاف La و Ce منجر به کاهش فعالیت کاتالیستی می‌شود. این کاهش احتمالاً به دلیل کاهش توانایی جذب هیدروژن در حضور این عناصر است. در نهایت، این مطالعه نشان می‌دهد که حضور La و Ce به طور مؤثری باعث افزایش فعالیت کاتالیست در تبدیل CO₂ به متانول می‌شود و CZZCe به عنوان بهترین کاتالیست شناخته شد [۲۱].

بررسی تأثیر افزودن TiO_2 ، ZrO_2 و اکسید مخلوط $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ بر عملکرد کاتالیست CuO-ZnO در هیدروژناسیون دی‌اکسید کربن به متانول نیز بررسی شده است. کاتالیست‌های مورد مطالعه با استفاده از روش هم‌رسوبی تهیه شده و با تکنیک‌های مختلفی از جمله BET، XRD، $\text{H}_2\text{-TPR}$ و $\text{CO}_2\text{-TPD}$ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته‌اند. نتایج نشان می‌دهد که افزودن TiO_2 و ZrO_2 به کاتالیست CuO-ZnO باعث بهبود پراکندگی CuO و افزایش سطح مس فعال (SCu) و ظرفیت جذب CO_2 می‌شود. همچنین، مشخص شد که اکسید مخلوط $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ نسبت به اجزای تکی TiO_2 یا ZrO_2 تأثیر بیشتری در بهبود عملکرد کاتالیستی دارد. کاتالیست اصلاح شده با اکسید مخلوط $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ بالاترین میزان تبدیل CO_2 و انتخاب‌پذیری متانول را نشان داد که این نتایج به ارتباط مستقیم بین ظرفیت جذب CO_2 و عملکرد کاتالیستی اشاره دارد [۲۲].

تأثیر افزودن اکسیدهای فلزی شامل Cr_2O_3 ، MoO_3 و WO_3 به کاتالیست CuO-ZnO-ZrO_2 (CZZ) در فرآیند هیدروژناسیون CO_2 به متانول بررسی گردیده است. کاتالیست‌های مورد بررسی با استفاده از روش هم‌رسوبی تهیه شده‌اند و خواص فیزیکی-شیمیایی آن‌ها با استفاده از تکنیک‌های مختلفی مانند XRD، N_2 physisorption، $\text{H}_2\text{-TPR}$ و $\text{CO}_2\text{-TPD}$ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته‌اند. نتایج نشان می‌دهد که افزودن MoO_3 و WO_3 به کاتالیست CZZ به طور قابل توجهی بازده متانول را افزایش می‌دهد، در حالی که افزودن Cr_2O_3 منجر به کاهش عملکرد کاتالیستی می‌شود. به ویژه، کاتالیست CZZW با اکسید WO_3 بهترین نتایج را از نظر انتخاب‌پذیری و بازده متانول نشان داد، در حالی که CZZCr با Cr_2O_3 عملکرد ضعیف‌تری داشت [۲۳].

در پژوهشی به تأثیر ساختار اکسید زیرکونیوم (ZrO_2) و حالت الکترونیکی مس بر فعالیت کاتالیست‌های Cu/ZrO_2 در سنتز متانول از هیدروژناسیون دی‌اکسید کربن (CO_2) پرداخته شده است. کاتالیست‌های Cu/ZrO_2 با استفاده از روش‌های مختلفی شامل رسوب‌دهی همزمان و کمپلکس‌سازی با اسید سیتریک تهیه شدند و خواص ساختاری و سطحی آن‌ها با تکنیک‌هایی مانند XRD، BET، XPS و طیف‌سنجی اوگر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که انتخاب شرایط مناسب برای تهیه کاتالیست بر میزان پراکندگی مس، حالت الکترونیکی آن و میزان فازهای پلی‌مورفیک زیرکونیوم (تتراگونال و مونوکلینیک) تأثیر دارد. به ویژه، حضور جایگاه‌های خالی اکسیژن باعث تثبیت فاز تتراگونال و کاتیون‌های Cu^{+1} می‌شود که در نزدیکی این جایگاه‌ها قرار دارند. این کاتیون‌های Cu^{+1} به عنوان مراکز فعال در واکنش سنتز متانول عمل می‌کنند. این تحقیق نشان می‌دهد که فعالیت کاتالیستی در سنتز متانول با افزایش محتوای فاز تتراگونال ($t\text{-ZrO}_2$) افزایش می‌یابد [۲۴].

کارایی نانوکاتالیست‌های $\text{CuO/ZnO/ZrO}_2\text{@SBA-15}$ برای سنتز متانول از هیدروژناسیون کاتالیستی CO_2 مورد پژوهش قرار گرفته است. نانوکامپوزیت‌های Cu/ZnO@SBA-15 و $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2\text{@SBA-15}$ با استفاده از یک استراتژی ترکیبی نوآورانه که شامل روش‌های تلقیح و ژل-خوداشتعالی است، سنتز شده و به عنوان کاتالیست برای هیدروژناسیون CO_2 به متانول مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این نانوکامپوزیت‌ها با بارگذاری‌های مختلف فاز فعال (۲۰ و ۳۵ درصد وزنی) و نسبت مولی Cu/Zn (۱.۰-۲.۵ mol/mol) تهیه شده و از لحاظ ویژگی‌های شیمیایی، مورفولوژیکی، ساختاری و بافتی با استفاده از رویکردهای چند تکنیکی مشخصه‌یابی شده‌اند. نتایج کاتالیستی نشان داد که کاتالیست ساپورتی‌شده با کمترین نسبت مولی Cu/Zn (۱.۰ mol/mol) بهترین عملکرد کاتالیستی را از خود نشان داد، با میزان تولید متانول (STY) برابر با ۳۷۶ میلی گرم متانول به ازای هر گرم کاتالیست در ساعت، که به مراتب کارآمدتر از کاتالیست ساپورت نشده است. محدود کردن فاز فعال در ساختار SBA-15 باعث بهبود تعامل آن با H_2 و CO_2 و در نتیجه بهبود عملکرد شده است [۲۵].

سنتز متانول از هیدروژناسیون دی‌اکسید کربن (CO_2) بر روی کاتالیست‌های Cu-ZrO_2 ساپورت شده بر روی نانو لوله‌های کربنی (CNTs) بررسی شده است. در این تحقیق، تأثیر گروه‌های عاملی مختلف موجود بر سطح نانو لوله‌های کربنی بر روی خواص کاتالیستی این نانوکاتالیست‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است. به طور خاص، عملکرد کاتالیستی نمونه‌های مختلفی از $\text{Cu-ZrO}_2\text{/CNTs}$ که با گروه‌های عاملی مختلف مانند گروه‌های حاوی نیتروژن (گروه‌های بازی) و گروه‌های حاوی اکسیژن

(گروه‌های اسیدی) تغییر یافته‌اند، بررسی شده. نتایج نشان می‌دهد که حضور گروه‌های حاوی نیتروژن بر روی سطح CNTs باعث بهبود پراکندگی اکسید مس، افزایش کاهش‌پذیری این اکسیدها، کاهش اندازه بلورهای مس و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب H_2 و CO_2 می‌شود. کاتالیست Cu-ZrO₂/CNTs-3 که از نانو لوله‌های کربنی با گروه‌های حاوی نیتروژن استفاده می‌کند، بهترین عملکرد را از نظر تبدیل CO_2 و انتخاب‌پذیری متانول نشان داده است. در مقابل، گروه‌های حاوی اکسیژن باعث کاهش پراکندگی مس و در نتیجه کاهش عملکرد کاتالیستی شده‌اند [۲۶].

بررسی بهبود بازده و انتخاب‌پذیری متانول از هیدروژناسیون CO_2 با استفاده از کاتالیست جدید Cu-ZnO-ZrO₂ ساپورت شده بر روی هیدروکسید دوتایی لایه‌ای (LDH) Mg-Al انجام شده است. این کاتالیست از طریق روش هم‌رسوبی تهیه شده و ویژگی‌های ساختاری و کاتالیستی آن با استفاده از تکنیک‌های مختلفی مانند XRD، SEM-EDX، BET، و TPD مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که ساپورتی CuO-ZnO-ZrO₂ بر روی LDH باعث افزایش قابل توجهی در مساحت سطح BET و پراکندگی مس می‌شود. در آزمایشات کاتالیستی، این کاتالیست بازده متانول و انتخاب‌پذیری بسیار بالایی در دمای ۵۲۳ کلوین و فشار ۳.۰ مگاپاسکال نشان داد که به طور قابل توجهی بالاتر از کاتالیست‌های مرسوم مس-پایه است. این عملکرد بهبود یافته به ظرفیت بالای جذب CO_2 بر روی اکسید آمورف مشتق شده از LDH نسبت داده شده است که باعث افزایش غلظت CO_2 در نزدیکی سایت‌های فعال فلز می‌شود [۲۷].

سنتز مستقیم متانول از هیدروژناسیون دی‌اکسید کربن (CO_2) بر روی کاتالیست‌های CuO-ZnO-ZrO₂ از طریق روش هیدروترمال کمک‌شده با مایکروویو بررسی گردیده است. در این تحقیق، اثر دمای هیدروترمال بر خواص فیزیکی-شیمیایی و عملکرد کاتالیستی این کاتالیست‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که کاتالیستی که در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شده بود، به دلیل داشتن سطح مس بیشتر، پراکندگی بهتر گونه‌های مس، و ظرفیت جذب بالاتر برای CO_2 و H_2 ، بهترین عملکرد را از نظر تبدیل CO_2 و انتخاب‌پذیری متانول نشان داد. این روش تهیه کاتالیست، ساده، سریع و سازگار با محیط زیست است و می‌تواند به عنوان یک روش موثر برای بهبود عملکرد کاتالیست‌های CuO-ZnO-ZrO₂ در سنتز مستقیم متانول از CO_2 مورد استفاده قرار گیرد [۲۸].

بررسی سنتز متانول از دی‌اکسید کربن (CO_2) با استفاده از کاتالیست‌های مسی (Cu) بر پایه ساپورت‌های مزومتری AlCeO₂ پرداخته است. در این تحقیق، ساپورت‌های AlCeO با استفاده از ترکیب‌های مختلفی از Al_2O_3 و CeO_2 و به روش سل-ژل تهیه شده‌اند. سپس ۱۵ درصد وزنی مس بر روی این ساپورت‌ها بارگذاری شده و خواص فیزیکی و کاتالیستی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. یکی از نکات برجسته در این پژوهش، بررسی تأثیر نسبت‌های مختلف Al_2O_3 و CeO_2 در ساپورت بر عملکرد کاتالیست‌ها بوده است. مشخص شد که نسبت بهینه‌ای از Al_2O_3 و CeO_2 وجود دارد که باعث بهبود قابل توجهی در پراکندگی مس و همچنین تعامل بین فلز و ساپورت می‌شود. به طور خاص، کاتالیست Cu/AlCeO-7 که دارای ۷۰ درصد وزنی Al_2O_3 و ۳۰ درصد وزنی CeO_2 است، بهترین عملکرد را از خود نشان داد. این کاتالیست دارای سطح مس بیشتری بود که منجر به افزایش سایت‌های فعال برای واکنش هیدروژناسیون CO_2 شد [۲۹].

مطالعه تغییرات ساختاری و عملکرد کاتالیست‌های Cu/CeO₂ در فرآیند هیدروژناسیون CO_2 به متانول در تحقیقی انجام شده است. در این تحقیق، دو نوع کاتالیست Cu/CeO₂ با استفاده از دو روش مختلف، یعنی رسوب‌دهی-تثبیت (DP) و هم‌رسوبی (CP) تهیه شده‌اند. هدف از این مطالعه بررسی تأثیر روش آماده‌سازی کاتالیست بر عملکرد آن در شرایط عملیاتی مختلف و همچنین تغییرات ساختاری که طی فرآیند واکنش در کاتالیست‌ها رخ می‌دهد، بوده است. نتایج نشان داده که کاتالیست‌های تهیه‌شده به روش DP و CP دارای ویژگی‌های ساختاری و عملکردی متفاوتی هستند. به طور خاص، کاتالیست Cu/CeO₂ تهیه‌شده به روش DP، که دارای سطح مس بالاتر و پراکندگی بهتری بود، منجر به تولید متانول بالاتر در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۵ مگاپاسکال شد. این کاتالیست، تبدیل CO_2 معادل ۲۸ درصد و انتخاب‌پذیری متانول حدود

۱۰ درصد را نشان داد. در مقابل، کاتالیست تهیه‌شده به روش CP در همین شرایط، تبدیل CO_2 حدود ۳۰ درصد و انتخاب‌پذیری متانول بالاتری برابر با ۲۵ درصد را نشان داد. این تفاوت در عملکرد می‌تواند به تفاوت در پراکندگی مس، اندازه ذرات و پارامترهای شبکه‌ای CeO_2 در کاتالیست‌های تهیه‌شده به دو روش مختلف نسبت داده شود. در این تحقیق همچنین مشاهده شد که طی مرحله کاهش، پارامتر شبکه CeO_2 تغییراتی را نشان می‌دهد که می‌تواند به اندازه ذرات CeO_2 و تعاملات بین مس و ساپورت CeO_2 نسبت داده شود. این تغییرات ساختاری می‌توانند بر روی عملکرد کاتالیست‌ها در فرآیند هیدروژناسیون CO_2 به متانول تأثیرگذار باشند [۳۰].

در پژوهشی به هیدروژناسیون CO_2 به متانول بر روی کاتالیست‌های Cu/AlCeO پرداخته شده است. محققان در این تحقیق از ترکیب Al_2O_3 و CeO_2 به عنوان ساپورت استفاده کرده‌اند تا رشد ذرات مس را مهار کنند و پراکندگی ذرات Cu را بهبود بخشند. همچنین مشاهده شده است که وجود CeO_2 در کاتالیست باعث افزایش خاصیت بازی سطحی و تقویت پیوند بین مس و CO جذب شده می‌شود که در نتیجه آن، واکنش معکوس گاز آب (RWGS) مهار و انتخاب‌پذیری متانول افزایش می‌یابد. کاتالیست Cu/AlCeO با ۶۰ درصد وزنی Cu، عملکرد کاتالیستی بالایی را نشان داده و در دمای ۵۳۳ کلوین، فشار ۳ مگاپاسکال و نسبت حجمی H_2/CO_2 برابر با ۳:۱، بیشترین بازدهی زمانی فضایی متانول (STYmethanol) را با مقدار ۱۱.۹ میلی‌مول بر گرم در ساعت داشته است. این کاتالیست همچنین پایداری بالایی را طی تست‌های بلندمدت نشان داده است که به دلیل مهار شدن تجمع ذرات مس توسط CeO_2 است [۳۱].

در مقاله‌ای به بررسی هیدروژناسیون دی‌اکسید کربن (CO_2) به متانول بر روی کاتالیست‌های $\text{Cu-Ni}/\text{CeO}_2$ نانولوله‌ای پرداخته شده است. در این پژوهش، از یک سری کاتالیست‌های $\text{Cu-Ni}/\text{CeO}_2$ که به روش تلقیح تهیه شده‌اند، استفاده شده است. نانولوله‌های CeO_2 با قطر تقریبی ۳۰-۵۰ نانومتر به‌طور کامل شکل گرفته و آلیاژ Cu-Ni به‌خوبی روی این نانولوله‌ها توزیع شده است بدون تغییر در مورفولوژی نانولوله‌ها. این مطالعه نشان می‌دهد که اثر هم‌افزایی بین نیکل و مس باعث بهبود پراکندگی دو فلز، افزایش قابلیت کاهش، و جذب و هیدروژناسیون CO شده است. همچنین، مشاهده شده که تعامل قوی بین آلیاژ Cu-Ni و CeO_2 به کاهش جزئی Ce^{4+} به Ce^{3+} و تشکیل جایگاه‌های اکسیژن خالی که CO_2 را جذب و فعال می‌کنند، کمک می‌کند. نتایج نشان داد که با افزایش نسبت نیکل به کل فلزات (Cu+Ni) تا ۳/۲، تبدیل CO_2 و (STY) افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر نسبت نیکل کاهش می‌یابد [۳۲].

در مقاله‌ای به بررسی عملکرد کاتالیستی CuO-ZnO-CeO_2 بر پایه نانولوله‌های TiO_2 (TNTs) در هیدروژناسیون CO_2 به متانول پرداخته شده است. در این تحقیق، چندین نمونه کاتالیست با مقادیر مختلفی از TNTs (۱٪، ۵٪، ۱۰٪، و ۱۵٪ وزنی) تهیه و بررسی شده‌اند. نتایج نشان داد که افزودن TNTs به سیستم کاتالیستی CuO-ZnO-CeO_2 باعث بهبود پراکندگی Cu، افزایش سطح ویژه مس، و افزایش تعداد سایت‌های بازی قوی γ شده است که در نتیجه آن، تبدیل CO_2 و انتخاب‌پذیری متانول بهبود یافته است. به طور خاص، کاتالیست CZC/10TNTs با داشتن ۱۰٪ وزنی TNTs، بهترین عملکرد کاتالیستی را از خود نشان داده است [۳۳].

در پژوهشی به بررسی تأثیر ساپورت‌های مختلف بر روی کاتالیست‌های دوفلزی Pd-Cu برای هیدروژناسیون CO_2 به متانول پرداخته شده است. ساپورت‌های مختلفی از جمله TiO_2 ، ZrO_2 ، CeO_2 ، Al_2O_3 و SiO_2 در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان داد که ساپورت‌های TiO_2 -P1 و ZrO_2 بهترین عملکرد را در تبدیل CO_2 به متانول داشتند، در حالی که ساپورت SiO_2 کمترین بازدهی را نشان داد. این تفاوت در عملکرد به دلیل تعاملات قوی بین فلز و ساپورت (MSI) و همچنین ساختار بلوری PdCu_3 آلیاژ فلزی در کاتالیست‌ها بود. در آزمایشات انجام‌شده، کاتالیست $\text{Pd-Cu}/\text{TiO}_2$ -P1 بهترین عملکرد کاتالیستی را با تبدیل CO_2 معادل ۱۶.۴٪ و انتخاب‌پذیری متانول ۲۵.۷٪ نشان داد. در مقابل، کاتالیست Pd-Cu/SiO2 با تبدیل CO_2 معادل ۶.۶٪ و انتخاب‌پذیری متانول ۳.۴٪، پایین‌ترین عملکرد را داشت. همچنین، مشخص شد که

ساپورت CeO₂-D با وجود اینکه دارای قوی‌ترین تعامل فلز-ساپورت (MSI) بود، اما به دلیل ایجاد رقابت در جذب CO₂ و H₂، منجر به عملکرد ضعیف‌تری نسبت به سایر ساپورت‌ها شد [۳۴].

جدول ۲ خلاصه عملکرد پژوهش‌های پیشین در استفاده از ارتقاء دهنده اکسید فلزی برای هیدروژناسیون CO₂

Author	Sample	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	H ₂ /CO ₂ Ratio	CO ₂ Conversion (%)	Methanol Selectivity(%)	ref
Hongyan Ban et al.	CZZCe	230	3	3/1	22.8	53	[21]
Jie Xiao et al.	CZTZ	240	3	3/1	17.4	43.8	[22]
Guo Wang et al.	CZZW	240	3	3/1	12.1	50.5	[23]
K. Samson et al.	Cu/ZrO ₂ -IV	533	8.0	3/1	8.6	92	[24]
Mauro Mureddu et al.	CZZS_20_1	250	3	3/1	19.2	30.8	[25]
Guannan Wang et al.	CZ/CNTs-3	260	3	3/1	7.07	N/A	[26]
Xin Fang et al.	CZZ-LDH	250	3	3/1	4.9	78.3	[27]
Chong Huang et al.	CZZ-120	240	3	3/1	17.4	37.5	[28]
Shaoyong Li et al.	Cu/AlCeO-7	553	4.0	3/1	22.5	94	[29]
Pramod Sripada et al.	Cu/CeO ₂ -DP	300	5	4/1	28	10	[30]
Pramod Sripada et al.	Cu/CeO ₂ -CP	300	5	4/1	30	25	[30]
Shaoyong Li et al.	Cu/AlCeO	533	3	3/1	23.7	68	[31]
Qingqing Tan et al.	CuNi ₂ /CeO ₂ -NT	260	3	3/1	17.8	75	[32]
Zhisheng Shi et al.	CZC/10TNTs	260	3	3/1	23.3	59.8	[33]
Fawei Lin et al.	Pd-Cu/TiO ₂ -P1	523	4.1	3/1	16.4	25.7	[34]
Fawei Lin et al.	Pd-Cu/ZrO ₂	523	4.1	3/1	15.8	26.8	[34]
Fawei Lin et al.	Pd-Cu/CeO ₂ -D	523	4.1	3/1	9.9	28.4	[34]
Fawei Lin et al.	Pd-Cu/SiO ₂	523	4.1	3/1	6.6	34.0	[34]

۷. نتیجه گیری

تحقیقات انجام شده در این مقاله نشان می‌دهد که استفاده از اکسیدهای فلزی به‌عنوان پروموتور یا ساپورت در ساختار کاتالیست‌ها نقش تعیین‌کننده‌ای در بهینه‌سازی فرآیند هیدروژناسیون دی‌اکسید کربن به متانول دارد. اکسیدهایی مانند TiO_2 ، CeO_2 ، ZrO_2 ، ZnO نه تنها موجب بهبود پراکندگی ذرات فلزی و افزایش سطح فعال کاتالیستی می‌شوند، بلکه با ایجاد جایگاه‌های خالی اکسیژن، انتقال بهتر الکترون و پایداری فازهای مسی فعال مانند Cu^+ ، به فعال‌سازی مؤثر CO_2 کمک می‌کنند. همچنین، نوع ساختار بلوری، ظرفیت ذخیره اکسیژن و ویژگی‌های الکترونی این اکسیدها تأثیر مستقیمی بر بازده و انتخاب‌پذیری تولید متانول دارد.

بر اساس مطالعات ارائه شده، ترکیب‌های نوآورانه مانند $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2@\text{SBA-15}$ یا Cu-Ni/CeO_2 نانولوله‌ای عملکرد بسیار بهتری نسبت به کاتالیست‌های سنتی از خود نشان داده‌اند. این امر نشان می‌دهد که تلفیق فناوری نانو، طراحی دقیق ساختار کاتالیستی و انتخاب هوشمندانه پروموتورها می‌تواند مسیر توسعه صنعتی این فرایند را هموار سازد. در نهایت، استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر برای تأمین هیدروژن موردنیاز و بهره‌گیری از CO_2 به‌عنوان خوراک، نه تنها از منظر زیست‌محیطی سودمند است، بلکه می‌تواند راهکاری مؤثر برای کاهش کربن و تولید پایدار سوخت‌های شیمیایی مانند متانول فراهم آورد.

مراجع

- [1] X. Jiang, X. Nie, X. Guo, C. Song, and J. G. Chen, "Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis," *Chemical reviews*, vol. 120, no. 15, pp. 7984-8034, 2020.
- [2] A. Zachopoulos and E. Heracleous, "Overcoming the equilibrium barriers of CO₂ hydrogenation to methanol via water sorption: A thermodynamic analysis," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 21, pp. 360-367, 2017.
- [3] M. Ronda-Lloret, Y. Wang, P. Oulego, G. Rothenberg, X. Tu, and N. R. Shiju, "CO₂ hydrogenation at atmospheric pressure and low temperature using plasma-enhanced catalysis over supported cobalt oxide catalysts," *ACS sustainable chemistry & engineering*, vol. 8, no. 47, pp. 17397-17407, 2020.
- [4] F. Schorn *et al.*, "Methanol as a renewable energy carrier: An assessment of production and transportation costs for selected global locations," *Advances in Applied Energy*, vol. 3, p. 100050, 2021.
- [5] S. Kanuri, S. Roy, C. Chakraborty, S. P. Datta, S. A. Singh, and S. Dinda, "An insight of CO₂ hydrogenation to methanol synthesis: Thermodynamics, catalysts, operating parameters, and reaction mechanism," *International Journal of Energy Research*, vol. 46, no. 5, pp. 5503-5522, 2022.
- [6] K. Stangeland, H. Li, and Z. Yu, "Thermodynamic analysis of chemical and phase equilibria in CO₂ hydrogenation to methanol, dimethyl ether, and higher alcohols," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 11, pp. 4081-4094, 2018.
- [7] B. Trifan, J. Lasobras, J. Soler, J. Herguido, and M. Menéndez, "Modifications in the composition of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst for the synthesis of methanol by CO₂ hydrogenation," *Catalysts*, vol. 11, no. 7, p. 774, 2021.
- [8] M. B. Fichtl *et al.*, "Kinetics of deactivation on Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 502, pp. 262-270, 2015.
- [9] G. C. Chinen, P. J. Denny, D. G. Parker, M. S. Spencer, and D. A. Whan, "Mechanism of methanol synthesis from CO₂/CO/H₂ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of ¹⁴C-labelled reactants," *Applied Catalysis*, vol. 30, no. 2, pp. 333-338, 1987.
- [10] P. B. Rasmussen *et al.*, "Methanol synthesis on Cu (100) from a binary gas mixture of CO₂ and H₂," *Catalysis Letters*, vol. 26, pp. 373-381, 1994.
- [11] T. M. Yurieva, L. M. Plyasova, T. A. Kriger, V. I. Zaikovskii, O. V. Makarova, and T. P. Minyukova, "State of copper-containing catalyst for methanol synthesis in the reaction medium," *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 51, pp. 495-500, 1993.
- [12] V. Ponc, "Cu and Pd, two catalysts for CH₃OH synthesis: the similarities and the differences," *Surface science*, vol. 272, no. 1-3, pp. 111-117, 1992.
- [13] J. C. Frost, "Junction effect interactions in methanol synthesis catalysts," *Nature*, vol. 334, no. 6183, pp. 577-580, 1988.
- [14] F. Liao *et al.*, "Morphology-dependent interactions of ZnO with Cu nanoparticles at the materials' interface in selective hydrogenation of CO₂ to CH₃OH," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 9, pp. 2162-2165, 2011.
- [15] J. D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N. Y. Topsøe, H. Topsøe, and B. S. Clausen, "In situ investigations of structural changes in Cu/ZnO catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 194, no. 2, pp. 452-460, 2000.
- [16] N.-Y. Topsøe and H. Topsøe, "On the nature of surface structural changes in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts," *Topics in Catalysis*, vol. 8, pp. 267-270, 1999.
- [17] M. Behrens *et al.*, "The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts," *Science*, vol. 336, no. 6083, pp. 893-897, 2012.
- [18] S. Kuld *et al.*, "Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis," *Science*, vol. 352, no. 6288, pp. 969-974, 2016.
- [19] M. Behrens *et al.*, "The effect of Al-doping on ZnO nanoparticles applied as catalyst support," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 5, pp. 1374-1381, 2013.

- [20] N. J. Brown, J. Weiner, K. Hellgardt, M. S. P. Shaffer, and C. K. Williams, "Phosphinate stabilised ZnO and Cu colloidal nanocatalysts for CO₂ hydrogenation to methanol," *Chemical Communications*, vol. 49, no. 94, pp. 11074-11076, 2013.
- [21] H. Ban, C. Li, K. Asami, and K. Fujimoto, "Influence of rare-earth elements (La, Ce, Nd and Pr) on the performance of Cu/Zn/Zr catalyst for CH₃OH synthesis from CO₂," *Catalysis Communications*, vol. 54, pp. 50-54, 2014.
- [22] J. Xiao, D. Mao, X. Guo, and J. Yu, "Effect of TiO₂, ZrO₂, and TiO₂-ZrO₂ on the performance of CuO-ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol," *Applied Surface Science*, vol. 338, pp. 146-153, 2015.
- [23] G. Wang, D. Mao, X. Guo, and J. Yu, "Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over CuO-ZnO-ZrO₂-MxOy catalysts (M= Cr, Mo and W)," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 8, pp. 4197-4207, 2019.
- [24] K. Samson *et al.*, "Influence of ZrO₂ structure and copper electronic state on activity of Cu/ZrO₂ catalysts in methanol synthesis from CO₂," *ACS catalysis*, vol. 4, no. 10, pp. 3730-3741, 2014.
- [25] M. Mureddu, F. Ferrara, and A. Pettinau, "Highly efficient CuO/ZnO/ZrO₂@ SBA-15 nanocatalysts for methanol synthesis from the catalytic hydrogenation of CO₂," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 258, p. 117941, 2019.
- [26] 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 advances*, vol. 5, no. 56, pp. 45320-45330, 2015.
- [27] X. Fang *et al.*, "Improved methanol yield and selectivity from CO₂ hydrogenation using a novel Cu-ZnO-ZrO₂ catalyst supported on Mg-Al layered double hydroxide (LDH)," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 29, pp. 57-64, 2019.
- [28] C. Huang, D. Mao, X. Guo, and J. Yu, "Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of CuO-ZnO-ZrO₂ as Catalyst for Direct Synthesis of Methanol by Carbon Dioxide Hydrogenation," *Energy Technology*, vol. 5, no. 11, pp. 2100-2107, 2017.
- [29] S. Li, Y. Wang, B. Yang, and L. Guo, "A highly active and selective mesostructured Cu/AlCeO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol," *Applied Catalysis A: General*, vol. 571, pp. 51-60, 2019.
- [30] P. Sripada, J. Kimpton, A. Barlow, T. Williams, S. Kandasamy, and S. Bhattacharya, "Investigating the dynamic structural changes on Cu/CeO₂ catalysts observed during CO₂ hydrogenation," *Journal of catalysis*, vol. 381, pp. 415-426, 2020.
- [31] S. Li, L. Guo, and T. Ishihara, "Hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu/AlCeO catalyst," *Catalysis today*, vol. 339, pp. 352-361, 2020.
- [32] Q. Tan, Z. Shi, and D. Wu, "CO₂ hydrogenation to methanol over a highly active Cu-Ni/CeO₂-nanotube catalyst," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 31, pp. 10148-10158, 2018.
- [33] Z. Shi, Q. Tan, and D. Wu, "Enhanced CO₂ hydrogenation to methanol over TiO₂ nanotubes-supported CuO-ZnO-CeO₂ catalyst," *Applied Catalysis A: General*, vol. 581, pp. 58-66, 2019.
- [34] 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," *Applied Catalysis A: General*, vol. 585, p. 117210, 2019.