

CO₂-aren balorizazio zuzena hidrokarburoak ekoizteko

(Direct valorization of CO₂ to hydrocarbons)

Ainara Ateka*, Ander Portillo, Javier Ereña, Javier Bilbao

Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU)

LABURPENA: Erregai fosilen errektuntzek eragindako klima-aldaketa pairatzea da egungo gizartearen erronka nagusietariko bat. Errektuntza horiek isuritako berotegi-efektuko gasen artean ugariena karbono dioxidoa (CO₂) da, haien % 75 inguru. Beraz, honen emisioak murriztea eta dagoeneko isuritakoa bahitzea ezinbestekoa da klima-aldaketak eragindako ingurumen-kalte ahalik eta gehien murrizteko. Horretarako, ezinbestekoak dira CCU teknologiak (karbono dioxidoaren bahiketa eta erabilera). CO₂-a erabiltzen duten prozesuen artean, bihurtze katalitikoak etorkizun laburrean ezartzeko aukera onak ditu. Prozesu katalitikoaren artean, ohikoena CO₂-aren hidrogenazioa da, hidrokarburoak lortuz. Prozesu honen moldakortasuna da bere ezaugarri interesgarriena; izan ere, modu hautakorrean hidrokarburo ezberdinak ekoizten dira; besteak beste, olefinak, parafina astunak zein arinak eta aromatikoak. Operazio baldintzak, katalizatzaile motak eta beren ezaugarriak, zein lorturiko CO₂-aren balorizazio-mailak ekoiztu nahi den hidrokarburoaren araberakoak dira.

HITZ GAKOAK: CO₂-aren balorizazioa, metanola, dimetileterra, aromatikoak, erregaiak.

ABSTRACT: *Mitigating the climate change caused by fossil fuels burning is one of the major challenges of today's society. The most abundant (75%) of the greenhouse gases emitted by these combustions is carbon dioxide (CO₂). Therefore, reducing its emissions and capturing what already has been emitted, known as CCU (Carbon dioxide Capture and Utilization) technology, is essential for minimizing the environmental damage caused by climate change. Among the processes that use CO₂ as a feedstock, its catalytic conversion has good potential for implementation in the short term. Among the catalytic processes, the most common is its hydrogenation to obtain hydrocarbons. One of the most interesting features of this process is its versatility, as different hydrocarbons can be selectively produced; such as olefins, heavy paraffins or aromatics. The operating conditions, types of catalysts and their characteristics, as well as the CO₂ conversion degrees obtained, depend on the hydrocarbons to be produced.*

KEYWORDS: CO₂ valorization, methanol, dimethylether, aromatics, fuels.

* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Ainara Ateka. Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU), Sarriena Auzoa (48940 Leioa). – ainara.ateka@ehu.eus – https://orcid.org/0000-0002-3863-5808

Nola aipatu / How to cite: Ateka, Ainara; Portillo, Ander; Ereña, Javier; Bilbao, Javier (2021). «CO₂-aren balorizazio zuzena hidrokarburoak ekoizteko». *Ekaia*, 41, 2021, 171-190. (https://doi.org/10.1387/ekaia.22567).

Jasotze-data: 2021, martxoak 4; Onartze-data: 2021, apirilak 20.

ISSN 0214-9753 - eISSN 2444-3581 / © 2021 UPV/EHU



Lan hau Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-LanEratorririkGabe 4.0 Nazioartekoa lizentzia baten mende dago

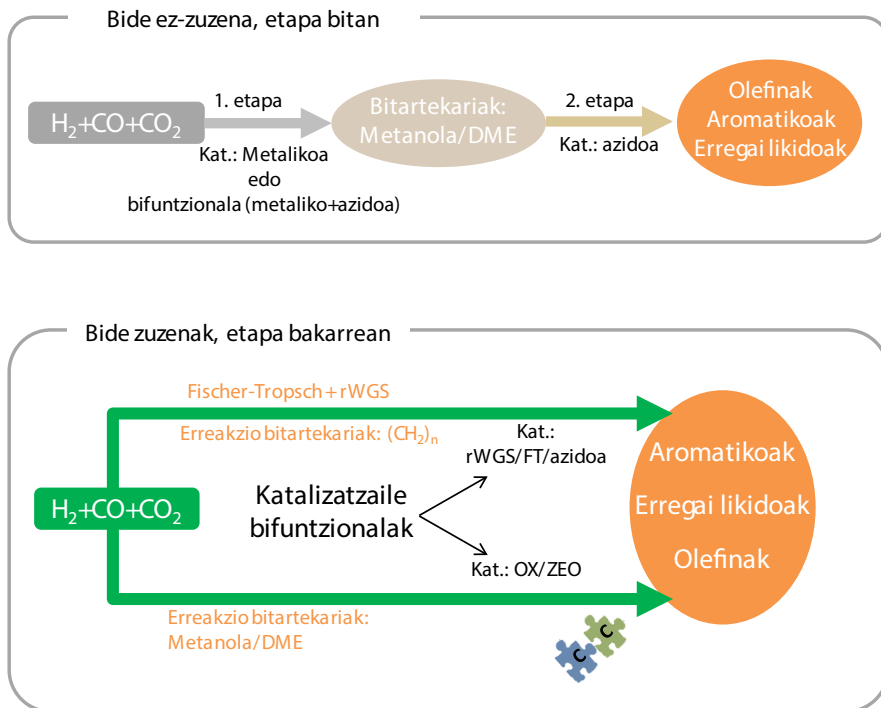
1. SARRERA

Gizateriaren garapenaren nahigabeko ondorio gisa, atmosferako CO₂-aren kontzentrazioa industria-iraultzaren aurretiko 280 ppm-etatik 570 ppm-tara igoko dela aurreikusten da XXI. mende bukaerarako [1]. Hor-taz, berotze globala eta klima-aldaketa geldiarazteko, lehentasun bihurtu da CO₂ emisioak murriztea. Helburu horretarako, hiru ekintza-bektore konbi-natzea proposatzen da [2]: 1) energiaren erabilera eraginkorragoa; 2) kar-bonoaren menpekotasuna murriztea, erregai ez-fosilak eta energia berriz-tagarriak erabiliz energia eskaera gorakorra asetzeko; 3) CO₂-a bahitzeko, biltegitratzeko [3] eta balorizatzen [4] teknologien garapena.

CO₂-a bahitu eta biltegitratzeko kostuak konpentsatzeko (prozesu osoa-ren 2/3 baino gehiago), CO₂-aren zentzuzko baloraziorako aukera bat inter-es komertzialeko produktu bihurtzea da [4]. Horretarako, CO₂-aren egitura egonkorra aktibatzen gai diren bide desberdinen bidez C-C, C-H, C-O edota C-N loturak sortzea bilatzen da [2]. Bide bakoitzaren izaera kontuan hartuta, ibilbide katalitikoak, biokimiko/biologikoak, elektrokimikoak eta fotokimikoak bereiz daitezke [4, 5]. Bide desberdinen garapen teknologi-koa eta egungo eszenatoki energetikoa kontuan hartuta, bide katalitikoak dira epe laburrean ezartzeko aukera onenak dituztenak, betiere industria petrokimikoan erabiltzen diren prozesuekin batera erregaiak (metanoa, me-tanola, dimetileterra (DME), likidotutako gasak, gasolina, gasolioa) edo lehengaiak (olefinak eta aromatikoa) ekoizteko [6].

Bi estrategia bereiz daitezke CO₂-aren hidrogenazioaren bidez hidro-karburuak (C₂₊) ekoizteko prozesu katalitikoetarako (1. irudia) [7]: i) *bi etapatan*; zeinetan lehen etapan metanola edota DMEa sortzen diren bitar-tekari gisa, eta ondoren, bigarren errektore batean konposatu oxigenatu horiek (metanola eta DMEa) hidrokarburu bihurtzen diren; eta ii) *hidro-karburuoen ekoizpen zuzena* errektore bakarrean. Kontuan izan behar da prozesu horien garapenean faktore mugatzaile nagusia H₂ eskakizunetatik eratorritako energia kontsumoa dela. Hori dela eta, aipatutako prozesuen etorkizuna energia berriztagarrien erabilerekin lotuta dago [8]. Helburua H₂-a energia berriztagarriak erabiliz eta CO₂ isurpenik gabe (H₂O elektroli-sia) [9] edo emisio mugatuekin (biomasaren erreformakuntza) lortzea bada ere, epe laburrean interesgarria da ingurumen eta ekonomiaren ikuspun-tutik CO₂-aren hidrogenazioa bio-gasaren erreformakuntzarekin kombina-tzea [10].

1. irudiko bide guztiek banakako erreakzio bakoitzaren mugapen ter-modinamikoak murriztea bilatzen dute (metanolaren sintesia, metanola-ren deshidrataziotik DMEa lortzea, ur-gasaren alderantzizko erreakzioa —rWGS, reverse Water Gas Shift, ingelesez—).

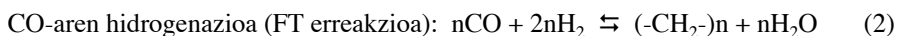


1. irudia. CO₂-tik hidrokarburoak ekoizteko bideak.

Honenbestez, bide ez-zuzenaren lehen etapari erreparatuz, aukera bi agertzen dira: metanola edota DMEa sintetizatzea. Etapa honetan metanola sintetizatu beharrean, katalizatzaile bifuntzionalak erabiliz, hori *in situ* DME bihurtzean (STD prozesua, Syngas To DME, ingelesez; hots, Sintesi-Gasetik Dimetil eterra zuzenean sortzeko prozesua), prozesuaren etekina hobetzen da, metanolaren sintesia hobetzen baita, erreakzioaren oreka desplazatzea lortzen delako [11, 12]. Beraz, bere aldetik, metanolaren sintesiarekin edo etapa bitan egindako DMEaren sintesiekin alderatuz (metanolaren sintesia eta ondorengo deshidratazioa), STD prozesuak bere baitan abantaila termodinamikoak aurkezten ditu CO₂-aren balorizaziorako [12]. Bestalde, bigarren etapan ekoizturiko DMEa oxigenatuertarako ezaguna den «hidrokarburo *pool*» deritzon mekanismoari jarraituz olefina arin eta hidrokarburo bihurtzen da, prozesuaren hautakortasuna erabilitako katalizatzaile azidoaren propietateen menpekota izanik. Bibliografian, bigarren etapa honek, hau da, DMEtik bai hidrokarburoak eta bereziki olefinak ekoizteko prozesuak (DTO, DME To Olefins prozesua) aparteko interesa sortu du HZSM-5 zeolita katalizatzaileak erabiliz [13]. Laburbilduz, bide ez-zuzene-

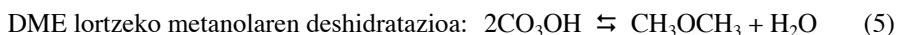
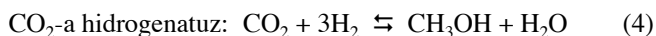
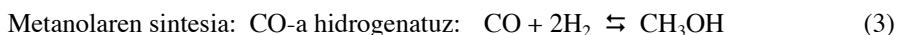
nak STD eta DTO prozesuak jarraian burutzean datza, 1. irudian adierazten denez.

Eta**pa** bakar**rean** egindako hidrokarburoen ekoizpenari dagokionez, bide desberdinei jarraituz burutu daiteke: i) Fischer-Tropsch (FT) sintesiaren bidez; edo ii) metanola/DMEa bitartekari gisa erabiliz, hauek erreaktore berberean hidrokarburo bihurtuz. Lehenengo bidean, hau da, FT sintesiaren bidez CO₂-a hidrogenatzean, ezinbestekoak dira jarraian ematen diren honako erreakzio hauek:

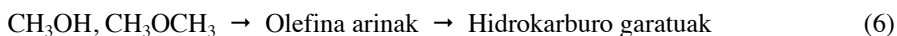


rWGS erreakzioa termodinamikoki mugatua dago (% 23ko etekina 300°C eta 25 bar-etan, esate baterako), eta beraz, hidrokarburoen eraketa FT erreakzioaren garatzeak baldintzatzen du (CO-a, CO₂-a baino erreaktibagoa izanik, FT baldintza eta katalizatzaileekin). Polimerizazio-erreakzio honekin hidrokarburoen banaketa (distribuzio) zabala lortzen da (Anderson-Schulz-Flory banaketa, ASF).

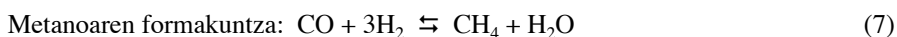
FT sintesiak dituen hautakortasun-mugapenak saihesteko, konposatu oxigenatuak bitartekari gisa dituzten bideek arreta handia jaso dute azken urteotan. OX/ZEO kontzeptuan oinarritutako katalizatzaile bifuntzionalak erabiliz (oxido metalikoa/zeotipo hautakorra), olefinak, aromatikoak edo gasolina modu hautakorrean lortzeko prozesuak duen moldakortasuna azpimarratuz. Prozesu honetan erabiltzen diren erreakzio-baldintzetan (FT sintesian baino tenperatura altuagoak konposatu oxigenatuen bihurtzea faboratzeko, katalizatzaile aproposak erabiliz), rWGS erreakzioaz gain (1. ekuazioa) garrantzitsuak dira konposatu oxigenatuen sintesi eta ondorengo hidrokarburoetarako bihurtze-erreakzioak ere:



Hidrokarburoen formazioa:



CO₂-aren hidrogenazio bidez hidrokarburoak ekoizteko bide bietan nahi ez den hurrengo erreakzioa ere gertatzen da:



Aurretik aipatu den bezala, olefinen ekoizpenari ere (MTO eta DTO prozesuen bidez, metanola eta DMETik abiatuz, hurrenez hurren) lehentasunezko arreta eman zaio. Gainera, olefinen eskaera gero eta handiagoa izanik, eta kontuan izanik haien oligomerizazio-aukerak gasolina eta diesel frakzioko hidrokarburo astunak eratzeko, CO₂-aren bihurtzeak ere lehentasunezko arreta jaso du azken urteotan [14].

Hurrengo ataletan CO₂-tik hidrokarburoak sortzeko bide zuzenak azalduko dira.

2. FISCHER TROPSCH SINTEZIA

Orain arte, Fischer-Tropsch (FT) sintesia erregai sintetikoak eratzeko erabili izan da. Hau da, sintesi-gasetik (CO+H₂) hidrokarburoak sortzeko. Honen bestez, CO₂-aren hidrogenaziorako egokitzapena nahiko moldaketa berria da.

2.1. Sintesi-gasa erabiliz lehengai modura

FT sintesia Fe eta Co katalizatzaileak erabiliz egiten da [15, 16]. Prozesu honen erronka, olefina edo kate luzeko hidrokarburoen (gasolina) hautakortasuna handitzea da. Hautakortasunaren kontrola lortze horrek katalizatzaileen aldaketa ugariak ikertzea bultzatzen du. Horrela, Fe katalizatzaileetan K eta Na bezalako promotore alkalinoak sartzeak, esate baterako, C₂-C₄ olefinak eratzeko errazten du [17].

Hautakortasuna areagotzeko beste estrategia bat katalizatzaile bimetalikoen erabilera litzateke. Esaterako, Fe-Mn, Fe-Ni edota Fe-Co. Azken katalizatzaile bimetalikoaren kasurako, promotore kimiko (K, Cu, Mn) eta estruktural desberdinak (SiO₂, Al₂O₃) ere erabili izan dira. Fe-Bi eta Fe-Pb katalizatzaileek hidrokarburo linealen ekoizpen hautakorra faboratzen dute [18]. Olefinak ekoizteko, zeolita azidoa erabiltzen da euskarri gisa funtzio metalikoan sintetizaturiko hidrokarburoak krakeatzeko: erabiliena HZSM-5 da.

Honenbestez, ondo ezarrita dago literaturan Fe/HZSM-5 katalizatzailearen gaitasuna aromatikoen ekoizpen hautakorra lortzeko, nahiz eta koke-jalkipen handiak ere sortzen diren prozesuan [19]. Weber eta kol.-ek [20] HZSM-5 zeolitak parafinak sortzea saihesteko duen gaitasuna azpimarratzen dute, aromatiko eta olefinen produkzioa faboratuz (% 18 eta % 55, hurrenez hurren). HZSM-5 zeolita SiO₂-z estaltzeak aromatikoen hautakortasuna % 68,9ra arte handitzen du, p-xilenoa izanik haien artean ugariena (honen isomerizazioa saihesten baita) FeMn/HZSM-5/SiO₂ katalizatzaileak erabiliz [21]. Ni eta kol.-ek [22] HY zeolita erabili dute Fe₂O₃-ZnO-ZrO₂/HY katalizatzailearekin C₄ eta C₅ iso-alkanoak modu hautakorrean ekoizteko, eta core-shell konfigurazioarekin emaitzak hobetzea ere lortu dute.

2.2. CO₂-aren hidrogenazioa, CO₂ + H₂ erabiliz lehengai modura

FT sintesiaren emaitzak desberdinak dira aurretik komentatutako CO₂-aren hidrogenazioan (2. ekuazioa) eta CO₂-aren hidrogenazioan (1-2. ekuazioak). Izan ere, CO₂-aren adsortzio-ahalmena txikiagoa dela eta, gune aktiboen gainazalean H/C erlazioa handiagoa da, eta horrek, CH₄-aren eraketa erraztu eta olefinak parafinetara hidrogenatzea bultzatzen du. CO₂-aren hidrogenaziorako katalizatzaile erabilienak [23] Fe (ohikoenak), Co edo Fe-Co-z konposatutakoak dira. Kasu honetan ere, promotore desberdinak erabili izan dira: alkalinoak, Cu, Mn, CeO₂ (ur-gasaren alderantzizko erreakzioa eta olefinen formazioa aktibatzen dituztenak). Euskarri gisa honako hauek erabiltzen dira: γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂ eta zeolita desberdinak. Aipatu beharra dago, Fe katalizatzaileekin alderatuta, Co katalizatzaileek hidrokarbuero astunagoak eratzeko abantaila dutela, baina desabantaila bat ere badute: CH₄-aren etekina ere handia izan ohi da.

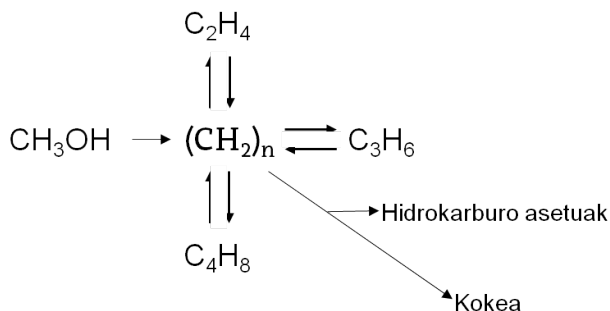
Saeidi eta kol.-ek [24] errebisio bibliografikoa egin zuten rWGS (1. ekuazioa) eta FT (2. ekuazioa) sintesiaren bidezko CO₂-aren hidrogenazio-erreakzioetarako proposatutako mekanismoak eta ekuazio zinetikoak aztertuz. Fe katalizatzaileetarako onartu ohi den mekanismoak: alde batetik, Fe karbueroak hartzen ditu bitartekari gisa, ur-gasaren alderantzizko erreakziorako aktiboak direnak; eta bestetik, erreakzioaren joanean Fe-ak hartzen dituen egoera desberdinek aktibatzen dute hidrokarbueroen formazioa. Ramírez eta kol.-ek [25] Fe₂O₃@K₂O katalizatzailea azidotasun eta topologia hautakorra duen katalizatzaile azidoarekin konbinatzea proposatzen dute. Horrela, SAPO-34-arekin konbinatuz gero, olefinen hautakortasuna % 45ekoa da, eta bihurtze-maila % 50ekoa 375 °C-tan (ohiko FT sintesian erabiltzen den tenperatura baino altuagoa) eta 30 bar-etan [26]. Cui eta kol.-ek [27] aromatikoaren % 75,6ko hautakortasuna eta CO₂-aren % 41,2ko bihurtze-maila lortu dituzte, ZnFeO_x spinela katalizatzailea HZSM-5 zeolitarekin konbinatuz. Bestalde, Xu eta kol.-ek [19] aromatikoaren hautakortasun handia (% 94) lortzeaz gain NaFe/HZSM-5 katalizatzailearekin, p-xilenoaren isomerizazioa eta olefinen parafinetarako hidrogenazioa saihestu dituzte, HZSM-5 zeolita SiO₂-rekin estaliz. Sonal eta kol.-ek [28] CO₂-a sintesi-gasarekin batera elikatzearen interesa azpimarratzen dute, eta CO₂/(CO+CO₂) erlazioak bihurtze-mailan eta hidrokarbueroen etekinean duen eragina aztertu dute 240-280 °C tartean Fe-Co katalizatzailea erabiliz.

3. HIDROKARBUROEN SINTESIA KONPOSATU OXIGENATUAK BITARTEKARI (METANOLA/DME)

3.1. Prozesuaren ezaugarri orokorrak

Sintesi-gasa eta CO₂-tik hidrokarbueroak zuzenean ekoiztea, metanola/DME bitartekari gisa gero eta arreta handiagoa hartzen ari den prozesua

da, bai olefinak, parafina arinak zein hidrokarburo astunak modu hautakorean ekoizteko duen aldakortasun edo malgutasunagatik. Bide honek bi etapatan egindako bide ez-zuzenarekiko abantaila termodinamikoak izateaz gain, prozesuan gertatzen den kokearen bidezko katalizatzailearen desaktibazioa txikiagoa da hidrokarburoen formaziorako beste prozesu batzuetan (MTO edo DTO) gertatzen dena baino, zeren H₂ presio partzial handiak kokearen ezarpena mugatzen baitu. Prozesu honetan katalizatzaile bifuntzionalak behar dira. OX/ZEO (metal oxido/zeolita) kontzeptuaren arabera, funtzio metalikoa konposatu oxigenatuen (metanola/DME) sintesirako; eta funtzio azidoa bitartekari moduan eratu diren konposatu oxigenatu horiek *in situ*, errektore berberean, hidrokarburoetara bihurtzeko erabiltzen dira [29]. Esan beharra dago prozesu zuzen edo integratu honetan erabiltzen diren erreakzio baldintzak erreakzio-etapa bakoitzerako egokienak diren bitartekoak direla. Horrek erreakzio mekanismoa ulertzea zailtzen du, etapa bakoitzerako aukera desberdinak aurki baitaitezke. Oro har, metanola/DMEaren sintesirako formiato ioiak bitartekari gisa dituen mekanismoa arrazoiz justifikatuta dago, eta baita «hidrokarburo *pool*» mekanismoa (2. irudia) konposatu oxigenatu horien hidrokarburoetarako bihurtzea arrazoitzeko [30].



2. irudia. «Hidrokarburo *pool*» mekanismoaren eskema, [31]-tik moldatua.

Katalizatzaile bifuntzionalaren konposizio ideala erreakzio-baldintzen eta erreakzio-sistemaren termodinamikaren arabera da. Olefinen hautakortasuna eta olefina/parafina erlazioa maximizatzeko, beharrezkoa da funtzio metalikoak C=C loturen gehiegizko hidrogenaziorako eta metanoa sortzeko dituen gaitasunak saihestea edo mugatzea. Katalizatzaileen beste ezaugarri bat gune metalikoen eta azidoen gerturatzearen komenigarritasuna da, bi gune aktiboetan gertatzen diren erreakzio iteratiboaren sinergia hobetzeko [32].

3.2. Sintesi-gasa erabiliz lehengai modura

Cu-an oinarritutako katalizatzaileek (metanolaren sintesian erabilienak), hala nola CuO-ZnO-Al₂O₃/SAPO-34-ak, emaitza onak eman dituzte olefinak ez diren beste hidrokarburoen frakzioak lortzeko. Hala nola, C₂-C₃ parafinak, olefinak lortzeko lurrun bidezko krakeo unitateetan elikadura moduan erabiltzeko interesgarriak direnak (etilenoa batez ere). Hala ere, prozesu honetan beharrezkoa den tenperaturan (> 350°C kasu guztietan, oxigenatuak hidrokarbu bihurtzeko prozesuaren garapen nabarmena lortzeko), saihestezina da Cu-a sinterizatzea H₂O eduki handia duen ingurunean. Bestalde, ZnO-aren interesa ere aztertu izan da CO-a aktibatzeke eta olefinen etekin handia lortzeko. Raveendra eta kol.-ek [33] katalizatzaile desberdinak probatu dituzte Zn-M funtzio metalikoa (M = Al₂O₃, ZrO₂, Cr₂O₃, CeO₂) eta SAPO-34 funtzio azidoa konbinatuz. Zn-Cr₂O₃/SAPO-34 konfigurazioarekin CO-aren bihurtze-maila handiagoa (~% 17) lortu dute, ZnO-Al₂O₃/SAPO-34-arekin olefinen hautakortasun handiagoa (~% 75), eta Zr·Zn/Al₂O₃/SAPO-34-arekin egonkortasun handiagoa [34]. Gainera, olefinen hautakortasuna eta katalizatzaileen egonkortasuna hobetzeko, ZnO-ren kristal tamaina murriztea eta SAPO-34-aren azidotasuna mugatzea garrantzitsua dela ondorioztatu dute. Wang eta kol.-ek [35] CO₂ eta metanoaren formazioa inhibitzea lortu dute Zn_xZr₂O₄ funtzioan Ce sartuz, kasu honetan ere SAPO-34 erabiliz funtzio azido gisa. Ni eta kol.-ek [36], bestalde, ZnAlO_x/SAPO-34 katalizatzaile baterako DME bitartekari gisa duen mekanismoa proposatzen dute hurrengo etapa hauekin: i) OH-Zn sortzea oxigeno gabezien bidez; ii) HO-Zn eta CO-aren arteko erreakzioa eta H(CO)O-Zn formiatu espezieen eraketa; iii) espezie horien hidrogenazioa metanola (CH₃OH) eta HO-Zn emateko; iv) metanolaren hedatzea Lewis gune azidoetara (+Al-O-Al-O-) CH₃O-Al-O-Al-OH espezieak osatzeko; v) DMEaren eraketa: H₃O-Al-O-Al-OH ⇌ CH₃OCH₃ + H₂O + 2 (+Al-O-Al-O-); eta, vi) olefina arinak sortzea DMEtik "hidrokarbu *pool*" mekanismoaren bidez. Su eta kol.-ek [37] In₂O₃-ZrO₂/SAPO-34 katalizatzailea proposatzen dute olefinen % 73,6ko hautakortasuna eta CO-ren % 27,7eko bihurtze-mailak lortuz 400 °C-tan, Cr-dun beste katalizatzaile batzuekin lortutako pareko balioak lortuz (saihestu beharrezkoa katalizatzaileak ingurunean duten eraginagatik). Liu eta kol.-ek [38] aromatikoen % 82,5eko hautakortasuna lortzen dute Cr₂O₃/HZSM-5 katalizatzailearekin, eta CeZrO₂/HZSM-5 katalizatzailearekin aromatikoen % 83,1eko hautakortasuna lortzen da, Huang eta kol.-en [39] arabera. Azken katalizatzaile honen portaera ona funtzio metalikoaren gainazaleko oxigeno gabezien dentsitateari esleitzen diote egile horiek.

3.3. CO₂-aren hidrogenazioa, CO₂ + H₂ erabiliz lehengai modura

Kontuan hartu behar da CO₂-aren hidrogenazioan (4. ekuazioa) H₂ kantitate handiagoa behar dela CO-aren hidrogenazioan (3. ekuazioa) baino, eta baita H₂O kantitate handiagoa eratzen dela ere; eta horrek hidrokarbueroak eratzeko bide desberdinen mekanismoak moteltzen dituela. Desber-

dintasun horiek, CO-aren konbertsioan lorturiko emaitzak CO₂-aren konbertsiora estrapolatzea saihesten du, eta ondorioz, erreakzio-baldintzak eta katalizatzaile-konposizio egokia hautatzea zailtzen du.

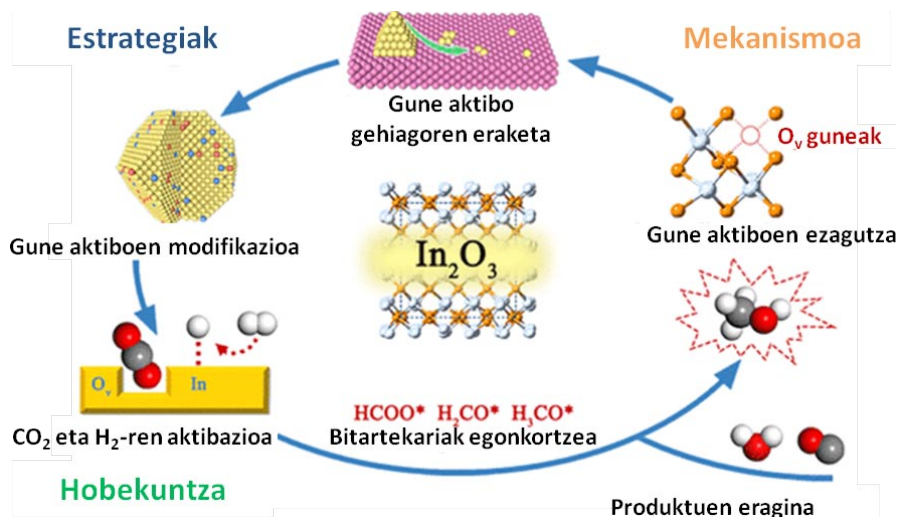
Katalizatzailearen hautaketa eta prozesuaren baldintzen hautaketa hidrokarburo frakzio desberdinak ekoiztera bideratu dira: hala nola, C₂-C₃ parafinak, LPG (C₂-C₄), C₂-C₄ olefinak, BTX aromatikoak eta gasolina (C₅₊). Li eta kol.-ek [40] CO₂-aren % 25,2ko bihurtze-maila eta % 13,3ko hidrokarburo-etekina lortu dute, LPGen % 75eko hautakortasuna lortuz, CuO-ZnO-Al₂O₃ funtzio metalikoa eta Pd-z eraldatutako H-beta zeolita azidoa dituen katalizatzailearekin. Fujiwara eta kol.-ek [41] C₂₊ hidrokarburoen % 12,6ko etekina lortu dute 10 bar-etan, CuO-ZnO-Al₂O₃/H-beta katalizatzailearekin. Egile hauek fase metalikotik migratzen duten Cu ioien eta zeolitaren Brønsted guneen artean gertatzen den ioi-trukearen ondorioz gertatzen den katalizatzailearen desaktibazioa aztertzen dute. Cu-aren migrazio hori ahultzeko, zeolita gainazal hidrofoboiz estal daitekeela proposatzen dute.

Cu-aren sinterizazioa saihesteko, CO₂-aren hidrokarburoetarako hidrogenazio zuzenak behar dituen baldintzetan, hainbat egonkortze-estrategia desberdin aztertu dira Cu katalizatzaileen (oxigenatuen sintesirako oso aktiboak direnak) konposizioa egokitzeko [42]. Hala nola, Cu-Al espinela, 600°C-tan egonkorra dena, eta Cu-a Al₂O₃-arekin estaltzea. Chen eta kol.-ek [43] CuZnZr/SAPO-34 katalizatzailearen egonkortasuna hobetzea lortu dute core-shell konfigurazioarekin prestatuz, eta SAPO-34-aren koke bidezko desaktibazioa arintzea Zn-a gehituz. Olefinen % 72ko hautakortasun maximoa lortu dute. Hala ere, CuZnZr@(Zn-)SAPO-34 katalizatzaileak etengabeko desaktibazioa jasaten du 400 °C-tan. Olefinen hautakortasuna hazi egiten da (~% 48, 100 h erreakzionatu ondoren), baina CO₂-aren bihurtze-maila murriztu egiten da % 17tik % 12ra denbora tarte horretan. Ghasemi eta kol.-ek [44] Cu-aren egonkortasuna bilatu dute NiCu/CeO₂-SAPO-34 katalizatzailean, olefinen % 76,6ko hautakortasuna eta % 15,3eko bihurtze-maila lortuz 375°C eta 20 bar-etan, metanoaren hautakortasun baxua mantenduz (% 2,1 soilik).

CO₂-aren hidrogenaziorako ZnO-ZrO₂ funtzioaren aktibitatea kontuan izanda, Wang eta kol.-ek. [45] ZnO-ZrO₂/SAPO-34 katalizatzaileak aztertu dituzte. Bereziki olefinak modu hautakorrean ekoizteko duten ahalmena aztertu dute, CO azpiproduktuaren sorrera minimizatuz, Zn eta Zr guneen propietate elektronikoen konbinazioaren eraginez. Funtzio metalikoa funtzio azidoaz estaltzeko estrategiarekin (ZnO-ZrO₂@Al₂O₃@SAPO-34 katalizatzailea), egile hauek [46] % 95eko olefinen hautakortasuna, CO₂-aren % 21eko bihurtze-maila eta metanoaren % 3ko hautakortasuna lortu dituzte 380°C eta 30 bar-etan.

Oraintsu, In₂O₃-ZrO₂/SAPO-34 katalizatzaileekin olefinak modu hautakorrean ekoizteko emaitza onak lortu dira [47]. In₂O₃-ak metanolaren sintesirako aktibitate handia du gainazaleko oxigeno gabezietan CO₂-a adsorbatzeko duen gaitasunaren ondorioz. Katalizatzaile metaliko honek erakutsi

dituen erreodox ezaugarri azpimarragarriak direla eta, ugariak dira haren mekanismoaren ezagutzara eta aktibitatearen hobekuntzara bideratutako ikerketak. 3 irudian biltzen dira lan horietan aztertzen ari diren faktore eta estrategia garrantzitsuenak [48]. Bestalde, aurretik arrazoitu bezala, SAPO-34 oso katalizatzaile egokia da olefinen produkzio hautakorrerako. % 87 inguruko hautakortasuna lortzen da 360°C-tan, % 13ko CO₂-aren bihurtze-mailarako. Erreakzio-tenperatura handitu ahala, olefinen hautakortasuna gutxitu egiten da. Honenbestez, 420°C-tan hautakortasuna % 70ekoa da eta CO₂-aren bihurtze-maila % 27koa. Egile hauek diotenez (DFT kalkuluen emaitzetan oinarrituta), katalizatzaile honekin gertatzen den erreakzio-mekanismoan, bitartekari diren konposatu oxigenatuak metanolaren sintesian eta Fischer-Tropsch sintesian parte hartzen dutenak baino egonkorragoak dira, eta ondorioz, azpiproduktua den CO-aren formazioa murriztu egiten da. Prozesuaren bideragarritasunerako katalizatzaileen desaktibazioa kontrolatzea oso ezaugarri garrantzitsua da. Kasu honetan, ZrO₂ promotore estrukturalaren lana In₂O₃-ren sinterizazioa murriztea da. Gainera, aipagarria da MTO prozesuan SAPO-34 katalizatzaile azidoak jasaten duen koke bidezko desaktibazio esanguratsua ahuldu egiten dela erreakzio-ingurunean dagoen H₂ presio partzial altuaren eraginez. Nieskens eta kol.-ek. [49] zehaztu dute olefinen sintesi zuzenerako erabilitako In₂O₃-ZrO₂/SAPO-34 katalizatzaile bifuntzionalaren SAPO-34 funtzio azidoaren desaktibazioa ez dela esanguratsua 360°C-tik gora. Dena den, Dang eta kol.-ek. [50] SAPO-34-ren azidotasanak kokearen jalkipenean duen garrantzia azpimarratzen dute, aipatuz koke-edia nabarmena izan daitekeela (% 7,4) nahiz eta azidotasan mugatuko SAPO-34-a erabili.



3. irudia. In₂O₃ katalizatzaileen diseinurako faktore eta estrategia garrantzitsuenak CO₂-aren hidrogenaziotik metanola lortzeko ([48]-tik moldatua).

In₂O₃-ZrO₂ katalizatzailea beste zeotipo azidoekin ere konbinatu izan da, olefina arinak ez ezik, beste hidrokarburo frakzio batzuk sortzeko. SAPO-5-rekin, C₂-C₃ parafinen hautakortasun altua lortzen da (% 83) eta % 6,7ko bihurtze-maila 300°C-tan [51]. Azidotasun sendoa duen SSZ-13 bezalako beste katalizatzaile mikroporotsuekin (8-MR egitura duena) % 74,5eko propanoaren hautakortasuna lortzen da 350°C-tan [52]. HZSM-5 zeolitarekin, aldiz, gasolinaren (C₅₊) % 78,6ko hautakortasuna lortu izan da, eta % 13,1eko CO₂-aren bihurtze-maila lortu izan da [53]. Egile hauek elikaduran CO kontzentrazioa handitzeak C₅₊ hidrokarburoen eratzea eta CO₂-aren konbertsioa faboratzen dituztela ondorioztatu dute. Horrek azaltzen du CO-aren presentziak In₂O₃-ZrO₂-an gune aktiboen (oxigeno gabezien) kontzentrazioa handitzea. Zhou eta kol.-ek [54] ZnO-ZrO₂/HZSM-5 katalizatzailearekin % 76ko hautakortasuna lortu dute % 16ko CO₂-aren bihurtze-mailarekin eta metanoaren hautakortasuna % 1-era mugatuz, 340 °C eta 40 bar-etan. Eduki aromatiko mugatuko gasolina ekoizteko, aldiz, Li eta kol.-ek [55] nora bide bakarreko egitura porotsua duten zeotipoak erabiltzea proposatzen dute (HZSM-22 eta SAPO-11). Esaterako, SAPO-11 Zn_aMn_bO_x-rekin konbinatuz C₅-C₁₁ frakzioaren % 76,7ko hautakortasuna, % 20,3ko CO₂-aren bihurtze-maila eta metanoaren hautakortasuna % 2,3ra mugatzea lortu izan da.

Wang eta kol.-ek [56] aromatikoek ekoizpen hautakorra (% 76) eta % 34,5eko CO₂-aren bihurtze-maila lortu dituzte Cr₂O₃/HZSM-5@silicalita katalizatzailearekin. Ikerketa honekin, HZSM-5 zeolitaz eratutako estalduraren eraginkortasuna egiaztatu da, saihestu nahi diren para-xilenoaren alkilazio eta isomerizazio-erreakzioetarako kanpoko gune azidoen aktibitatea mugatuz. Ildo berean, goraiatzekoak dira Zhang eta kol.-ek [57] ZnO-ZrO₂/HZSM-5 katalizatzailearekin lorturiko emaitzak; izan ere, aromatikoek % 70eko hautakortasuna lortu dute metanoarena % 1 azpitik mantenduz.

Laburpen gisa, artikuluan aipatutako emaitza esanguratsuenak 1. taulan biltzen dira.

Aurrera begira, CO₂-aren balorizazio kimikoak hainbat erronka ditu:

- CO₂-aren balorizazio kimikorako prozesuen optimizazioan aurrera egitea, lortutako balio erantsiko produktuen etekina eta balorizaturiko CO₂ kantitatea maximizatuz. Helburu bikoitz hori betetzeko asmoz, funtsezkoa da prozesu katalitiko berrien garapenean aurrera egitea, desaktibazioarekiko erresistenteak diren katalizatzaile hautakorrak diseinatuz eta operazio-baldintzak optimizatuz (tenperatura, presioa, katalizatzailea eta errektore mota).
- Kalitatezko eta merkaturatzeko errazak diren produktu hidrokarbonatuak lortzea, sektore petrokimikorako eta petrolioaren ordezko erregai gisa erabiltzeko.
- Errektore katalitikoetan CO₂ erabiltzeko aukerak hobetzea. Bestek beste, CO₂-aren konbertsioa hobetzeko behar den presio altuan lan egiteak dakartzan operazio-zailtasunak gainditzea.

1. taula. CO eta CO₂-aren hidrogenaziorako prozesuen, katalizatzaileen, operazio-baldintzen, konbertsioen eta hautakortasunen konparaketa.

Prozesua	Elikadura	Bilatutako produktua	Katalizatzailea	Operazio baldintzak	Konbertsioa	Hautakortasuna	Eref.
FT	H ₂ +CO	Olefinak eta aromatikokoak	NaFe/HZSM-5	H ₂ /CO: 1 400°C, 1 bar 7.200 h ⁻¹	< % 5	S _{C2-C4=} : % 55 S _{arom.} : % 18	[20]
		Aromatikoak	FeMn/HZSM-5@SiO ₂	H ₂ /CO/N ₂ : 48.5/48.5/3 320°C, 10 bar 3.600 ml g ⁻¹ h ⁻¹	% 60	S _{arom.} : % 33,6 S _{arom. fase likidoan} : % 93	[21]
		Isoalkanoak	Fe-Zn-Zr/HY	H ₂ /CO: 2 340 °C, 50 bar 3.000 ml g ⁻¹ h ⁻¹		S _{isoalkanoak} : % 46 S _{olefiparaf (C2-C4)} : % 61,5	[22]
	Aromatikoak	Na-Fe/HZSM-5@SiO ₂	H ₂ /CO ₂ /N ₂ : 72.7/24.3/3 340°C, 10 bar 4.800 ml g ⁻¹ h ⁻¹	30.9	S _{arom.} : % 41,3 S _{arom. C5+fase likidoan} : % 93,2	[19]	
	Isoalkanoak	Fe-Zn-Zr/HY	H ₂ /CO ₂ : 3 340°C, 50 bar 3.000 ml g ⁻¹ h ⁻¹	19	S _{isoalkanoak} : % 63,5 S _{olefiparaf (C2-C4)} : % 83,5	[22]	
	Olefinak eta aromatikokoak	Fe ₂ O ₃ @KO ₂ /HZSM-5	H ₂ /CO ₂ : 3 375°C, 30 bar 5.000 ml g ⁻¹ h ⁻¹	48,9	S _{C2-C4=} : % 12,1 S _{arom.} : % 24,9	[25]	
	Olefinak eta aromatikokoak	Fe ₂ O ₃ @KO ₂ /MOR	H ₂ /CO ₂ : 3 375°C, 30 bar 5.000 ml g ⁻¹ h ⁻¹	48,3	S _{C2-C4=} : % 33,3 S _{arom.} : % 2,6	[25]	
	Aromatikoak	Zn-FeO _x /HZSM-5	H ₂ /CO ₂ /N ₂ : 73/24/3 320°C, 30 bar 1.000 ml g ⁻¹ h ⁻¹	41	S _{arom.} : % 75	[27]	

Prozessua	Elikadura	Bilatuako produktua	Katalizatzailea	Operazio baldintzak	Konbertsioa	Hautakortasuna	Erref.
MeOH/DME bitartekari	H ₂ +CO	Olefinak	Zr-Zn/Al ₂ O ₃ -SAPO-34	H ₂ /CO: 2 400°C, 10 bar 6.000 ml g ⁻¹ h ⁻¹	5	S _{C₂-C₄} : % 74,8	[34]
		Olefinak	ZnCrO _x /ALPO-18	H ₂ /CO: 1 390°C, 40 bar 1.200 h ⁻¹	25,2	S _{C₂-C₄} : % 45	[58]
		Olefinak	Zn _x Ce _{2-y} Zr _y O _z /SAPO-34	H ₂ /CO: 2 300°C, 10 bar 6.000 ml g ⁻¹ h ⁻¹	7	S _{C₂-C₄} : ~% 76	[35]
		Olefinak	Zn _x AlO _x /SAPO-34	H ₂ /CO/Ar: 2/1/0,1 360°C, 40 bar 1.200 ml g ⁻¹ h ⁻¹	10	S _{C₂-C₄} : % 76	[36]
		Olefinak	In ₂ O ₃ -ZrO ₂ /SAPO-34	H ₂ /CO: 1 400°C, 20 bar 3.600 ml g ⁻¹ h ⁻¹	27,7	S _{C₂-C₄} : % 73,6	[37]
		Aromatikoak	Zn-Cr ₂ O ₃ /HZSM-5	H ₂ /CO: 1 395°C, 20 bar 4.000 h ⁻¹	~10	S _{arom.} : % 82,5	[38]
		Aromatikoak	Ce-ZrO ₂ /HZSM-5	H ₂ /CO: 1 380°C, 20 bar 3.500 ml g ⁻¹ h ⁻¹	8,1	S _{arom.} : % 83,1	[39]
		Hidrokarburoak	HiFUEL R120 + SAPO-34	H ₂ /CO: 3 390°C, 50 bar 4.000 h ⁻¹	81	S _{(C₂-C₅)Paraf.} : % 59	[49]

Prozesua	Elikadura	Bilatutako produktua	Katalizatzailea	Operazio baldintzak	Konbertsioa	Hautakortasuna	Eref.
MeOH/DME bitartekari	H ₂ +CO ₂	LPG (C ₃ -C ₄ parafinak)	CuO-ZnO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ /Pd-Hβ	H ₂ /CO ₂ : 3 260°C, 20 bar 10 g·h·mol ⁻¹	25,2	S _{LPG(C3-C4)Paraf.} : ~% 75	[40]
		LPG (C ₂₊ parafinak)	CuO-ZnO - Al ₂ O ₃ / -Hβ	H ₂ /CO ₂ : 3 3.000°C, 9,8 bar 0,33 g·h·L ⁻¹	25,2	S _{LPG(C3-C4)Paraf.} : ~% 75	[41]
MeOH/DME bitartekari	H ₂ +CO ₂	Olefinak	CuZnZr@(Zn)-SAPO-34	H ₂ /CO ₂ : 3 400°C, 20 bar 6.000 h ⁻¹	~7,5	S _{C2-C4} : % 72	[43]
		Olefinak	NiCu/CeO ₂ -SAPO-34	H ₂ /CO ₂ : 3 375°C, 20 bar 12 L h ⁻¹	15,3	S _{C2-C4} : % 76,6	[44]
		Olefinak	ZnZrO ₂ @Al ₂ O ₃ @SAPO-34	H ₂ /CO ₂ : 3 380°C, 30 bar 3.500 ml g ⁻¹ h ⁻¹	21	S _{C2-C4} : % 75	[46]
		Olefinak	In ₂ O ₃ -ZrO ₂ /SAPO-34	H ₂ /CO ₂ /N ₂ : 73/24/3 400°C, 30 bar 4.000 ml g ⁻¹ h ⁻¹	~35	S _{C2-C4} : > % 75	[47]

4. AKRONIMOAK

CCU	Carbon Capture and Utilization, ingelesez. Karbono dioxidoaren bahiketa eta erabilera.
DFT	Density Functional Theory, ingelesez.
DME	Dimetil eterra.
DTO	Dimethyl ether To Olefins, ingelesez. Dimetil eterretik olefinak ekoizteko prozesua.
FT	Fischer-Tropsch.
LPG	Liquefied Petroleum Gases, ingelesez.
MTO	Methanol To Olefins, ingelesez. Metanoletik olefinak ekoizteko prozesua.
OX/ZEO	Oxido metalikoa eta zeotipo hautakorra konbinatzen dituen katalizatzailea.
rWGS	Reverse Water Gas Shift, ingelesez. Ur-gasaren alderantzizko erreakzioa.
STD	Syngas To Dimethyl ether, ingelesez. Sintesi gasetik zuzenean dimetil eterra ekoizteko prozesua.

5. ESKER ONAK

Artikulu honek UPV/EHUREN, Eusko Jaurlaritzaren (IT1218-19 Proiektua), eta Espainiako Zientzia eta Berrikuntza Ministerioaren (PID2019-108448RB-I00) diru-laguntzak jaso ditu. Ander Portillok eskerrak ematen ditu Espainiako Zientzia eta Berrikuntza Ministerioaren aldetik jasotako laguntzagarik (BES-2017-081135).

BIBLIOGRAFIA

- [1] Greenhouse Gas (GHG) Emissions | US EPA.
- [2] YUAN, Z., EDEN, M. R., GANI, R. 2016. «Toward the Development and Deployment of Large-Scale Carbon Dioxide Capture and Conversion Processes». *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **55**, 3383-3419.
- [3] ATEKA, A., SIERRA, I., JAVIER, E. 2016. «CO₂-ren bahiketa, klima-aldaketa arintzeko estrategia». *EKAIA*, **30**, 81-92.
- [4] A. ATEKA, A. PORTILLO, J. EREÑA. 2020. «CO₂-aren erabilera, negutegi-efektua murrizteko estrategia». *EKAIA*, **37**, 257-270.
- [5] GALADIMA, A., MURAZA, O. 2019. «Catalytic thermal conversion of CO₂ into fuels: Perspective and challenges». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **115**, 109333.

- [6] TOMKINS, P., MÜLLER, T. E. 2019. «Evaluating the carbon inventory, carbon fluxes and carbon cycles for a long-term sustainable world». *Green Chemistry*, **21**, 3994-4013.
- [7] ZHOU, W., CHENG, K., KANG, J., ZHOU, C., SUBRAMANIAN, V., ZHANG, Q., WANG, Y. 2019. «New horizon in C1 chemistry: Breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of CO₂ into hydrocarbon chemicals and fuels». *Chemical Society Reviews*, **48**, 3193-3228.
- [8] FALCINELLI, S. 2020. «Fuel production from waste CO₂ using renewable energies». *Catalysis Today*, **348**, 95-101.
- [9] CHEN, G., WATERHOUSE, G. I. N., SHI, R., ZHAO, J., LI, Z., WU, L. Z., TUNG, C. H., ZHANG, T. 2019. «From Solar Energy to Fuels: Recent Advances in Light-Driven C1 Chemistry». *Angewandte Chemie-International Edition*, **58**, 17528-17551.
- [10] LEE, J., KIM, S., KIM, Y. T., KWAK, G., KIM, J. 2020. «Full carbon upcycling of landfill gas into methanol by integrating CO₂ hydrogenation and methane reforming: Process development and techno-economic analysis». *Energy*, **199**, 117437.
- [11] MONDAL, U., YADAV, G. D. 2019. «Perspective of dimethyl ether as fuel: Part I. Catalysis». *Journal of CO₂ Utilization*, **32**, 299-320.
- [12] ATEKA, A., PÉREZ-URIARTE, P., GAMERO, M., EREÑA, J., AGUAYO, A. T., BILBAO, J. 2017. «A comparative thermodynamic study on the CO₂ conversion in the synthesis of methanol and of DME». *Energy*, **120**, 796-804.
- [13] PÉREZ-URIARTE, P., ATEKA, A., GAMERO, M., AGUAYO, A. T., BILBAO, J. 2016. «Effect of the Operating Conditions in the Transformation of DME to olefins over a HZSM-5 Zeolite Catalyst». *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **55**, 6569-6578.
- [14] DRAB, D. M., WILLAUER, H. D., OLSEN, M. T., ANANTH, R., MUSHRUSH, G. W., BALDWIN, J. W., HARDY, D. R., WILLIAMS, F. W. 2013. «Hydrocarbon synthesis from carbon dioxide and hydrogen: A two-step process». *Energy and Fuels*, **27**, 6348-6354.
- [15] TORRES GALVIS, H. M., DE JONG, K. P. 2013. «Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: A review». *ACS Catalysis*, **3**, 2130-2149.
- [16] LIU, B., LI, W., XU, Y., LIN, Q., JIANG, F., LIU, X. 2019. «Insight into the Intrinsic Active Site for Selective Production of Light Olefins in Cobalt-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis». *ACS Catalysis*, **9**, 7073-7089.
- [17] DO, T. N., KIM, J. 2020. «Green C₂-C₄ hydrocarbon production through direct CO₂ hydrogenation with renewable hydrogen: Process development and techno-economic analysis». *Energy Conversion and Management*, **214**, 112866.
- [18] GU, B., ORDOMSKY, V. V., BAHRI, M., ERSEN, O., CHERNAVSKII, P. A., FILIMONOV, D., KHODAKOV, A. Y. 2018. «Effects of the promotion with bismuth and lead on direct synthesis of light olefins from syngas over carbon nanotube supported iron catalysts». *Applied Catalysis B: Environmental*, **234**, 153-166.

- [19] XU, Y., SHI, C., LIU, B., WANG, T., ZHENG, J., LI, W., LIU, D., LIU, X. 2019. «Selective production of aromatics from CO₂ Selective production of aromatics from CO₂». *Catalysis Science and Technology*, **9**, 593.
- [20] WEBER, J. L., DUGULAN, I., DE JONGH, P. E., DE JONG, K. P. 2018. «Bi-functional Catalysis for the Conversion of Synthesis Gas to Olefins and Aromatics». *ChemCatChem*, **10**, 1107-1112.
- [21] WANG, T., XU, Y., SHI, C., JIANG, F., LIU, B., LIU, X. 2019. «Direct production of aromatics from syngas over a hybrid FeMn Fischer-Tropsch catalyst and HZSM-5 zeolite: local environment effect and mechanism-directed tuning of the aromatic selectivity». *Catalysis Science and Technology*, **9**, 3933.
- [22] NI, X., TAN, Y., HAN, Y., TSUBAKI, N. 2007. «Synthesis of isoalkanes over Fe-Zn-Zr/HY composite catalyst through carbon dioxide hydrogenation». *Catalysis Communications*, **8**, 1711-1714.
- [23] YANG, H., ZHANG, C., GAO, P., WANG, H., LI, X., ZHONG, L., WEI, W., SUN, Y. 2017. «A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons». *Catalysis Science and Technology*, **7**, 4580-4598.
- [24] SAEIDI, S., NAJARI, S., FAZLOLLAHI, F., NIKOO, M. K., SEFIDKON, F., KLEMEŠ, J. J., BAXTER, L. L. 2017. «Mechanisms and kinetics of CO₂ hydrogenation to value-added products: A detailed review on current status and future trends». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **80**, 1292-1311.
- [25] RAMIREZ, A., CHOWDHURY, A. D., DOKANIA, A., CNUDDÉ, P., CAGLAYAN, M., YARULINA, I., ABOU-HAMAD, E., GEVERS, L., OULD-CHIKH, S., DE WISPELAERE, K., VAN SPEYBROECK, V., GASCON, J. 2019. «Effect of Zeolite Topology and Reactor Configuration on the Direct Conversion of CO₂ to Light Olefins and Aromatics». *ACS Catalysis*, **9**, 6320-6334.
- [26] RAMIREZ, A., DUTTA CHOWDHURY, A., CAGLAYAN, M., RODRIGUEZ-GOMEZ, A., WEHBE, N., ABOU-HAMAD, E., GEVERS, L., OULD-CHIKH, S., GASCON, J. 2020. «Coated sulfated zirconia/SAPO-34 for the direct conversion of CO₂ to light olefins». *Catalysis Science and Technology*, **10**, 1507-1517.
- [27] CUI, X., GAO, P., LI, S., YANG, C., LIU, Z., WANG, H., ZHONG, L., SUN, Y. 2019. «Selective Production of Aromatics Directly from Carbon Dioxide Hydrogenation». *ACS Catalysis*, **9**, 3866-3876.
- [28] SONAL, AHMAD, E., UPADHYAYULA, S., PANT, K. K. 2019. «Biomass-derived CO₂ rich syngas conversion to higher hydrocarbon via Fischer-Tropsch process over Fe-Co bimetallic catalyst». *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 27741-27748.
- [29] AN, Y., LIN, T., YU, F., YANG, Y., ZHONG, L., WU, M., SUN, Y. 2017. «Advances in direct production of value-added chemicals via syngas conversion». *Science China Chemistry*, **60**, 887-903.
- [30] ROY, S., CHEREVOTAN, A., PETER, S. C. 2018. «Thermochemical CO₂ Hydrogenation to Single Carbon Products: Scientific and Technological Challenges». *ACS Energy Letters*, **3**, 1938-1966.
- [31] NESTERENKO, N., AGUILHON, J., BODART, P., MINOUX, D., DATH, J. P. Zeolites and Zeolite-like Materials. Elsevier Inc. 2016, pp. 189-263.

- [32] YANG, X., SUN, T., MA, J., SU, X., WANG, R., ZHANG, Y., DUAN, H., HUANG, Y., ZHANG, T. 2019. «The influence of intimacy on the «iterative reactions» during OX-ZEO process for aromatic production». *Journal of Energy Chemistry*, **35**, 60-65.
- [33] RAVEENDRA, G., LI, C., CHENG, Y., MENG, F., LI, Z. 2018. «Direct transformation of syngas to lower olefins synthesis over hybrid Zn-Al₂O₃/SAPO-34 catalysts». *New J. Chem*, **42**, 4419.
- [34] RAVEENDRA, G., LI, C., LIU, B., CHENG, Y., MENG, F., LI, Z. 2018. «Synthesis of lower olefins from syngas over Zn/ Al₂O₃-SAPO-34 hybrid catalysts: role of doped Zr and influence of the Zn/Al₂O₃ ratio». *Catalysis Science. Technology*, **8**, 3527.
- [35] WANG, S., WANG, P., SHI, D., HE, S., ZHANG, L., YAN, W., QIN, Z., LI, J., DONG, M., WANG, J., OLSBYE, U., FAN, W. 2020. «Direct Conversion of Syngas into Light Olefins with Low CO₂ Emission». *ACS Catalysis*, **10**, 2046-2059.
- [36] NI, Y., LIU, Y., CHEN, Z., YANG, M., LIU, H., HE, Y., FU, Y., ZHU, W., LIU, Z. 2019. «Realizing and Recognizing Syngas-to-Olefins Reaction via a Dual-Bed Catalyst». *ACS Catalysis*, **9**, 1026-1032.
- [37] SU, J., WANG, D., WANG, Y., ZHOU, H., LIU, C., LIU, S., WANG, C., YANG, W., XIE, Z., HE, M. 2018. «Direct Conversion of Syngas into Light Olefins over Zirconium-Doped Indium(III) Oxide and SAPO-34 Bifunctional Catalysts: Design of Oxide Component and Construction of Reaction Network». *ChemCatChem*, **10**, 1536-1541.
- [38] LIU, C., LIU, S., ZHOU, H., SU, J., JIAO, W., ZHANG, L., WANG, Y., HE, H., XIE, Z. 2019. «Selective conversion of syngas to aromatics over metal oxide/HZSM-5 catalyst by matching the activity between CO hydrogenation and aromatization». *Applied Catalysis A: General*, **585**, 117206-117214.
- [39] HUANG, Z., WANG, S., QIN, F., HUANG, L., YUE, Y., HUA, W., QIAO, M., HE, H., SHEN, W., XU, H. 2018. «Ceria-Zirconia/Zeolite Bifunctional Catalyst for Highly Selective Conversion of Syngas into Aromatics». *ChemCatChem*, **10**, 4519-4524.
- [40] LI, C., YUAN, X., FUJIMOTO, K. 2014. «Direct synthesis of LPG from carbon dioxide over hybrid catalysts comprising modified methanol synthesis catalyst and β -type zeolite». *Applied Catalysis A: General*, **475**, 155-160.
- [41] FUJIWARA, M., SATAKE, T., SHIOKAWA, K., SAKURAI, H. 2015. «CO₂ hydrogenation for C₂+ hydrocarbon synthesis over composite catalyst using surface modified HB zeolite». *Applied Catalysis B: Environmental*, **179**, 37-43.
- [42] YE, R. P., LIN, L., LI, Q., ZHOU, Z., WANG, T., RUSSELL, C. K., ADIDHARMA, H., XU, Z., YAO, Y. G., FAN, M. 2018. «Recent progress in improving the stability of copper-based catalysts for hydrogenation of carbon-oxygen bonds». *Catalysis Science and Technology*, **8**, 3428-3449.
- [43] CHEN, J., WANG, X., WU, D., ZHANG, J., MA, Q., GAO, X., LAI, X., XIA, H., FAN, S., ZHAO, T.-S. 2019. «Hydrogenation of CO₂ to light olefins on CuZnZr@(Zn-)SAPO-34 catalysts: Strategy for product distribution». *Fuel*, **239**, 44-52.

- [44] GHASEMI, M., MOHAMMADI, M., SEDIGHI, M. 2020. «Sustainable production of light olefins from greenhouse gas CO₂ over SAPO-34 supported modified cerium oxide». *Microporous and Mesoporous Materials*, **297**, 110029.
- [45] WANG, G., ZENG, L., CAO, J., LIU, F., LIN, Q., YI, Y., PAN, H. 2019. «Highly selective conversion of CO₂ to hydrocarbons over composite catalysts of ZnO-ZrO₂ and SAPO-34». *Microporous and Mesoporous Materials*, **284**, 133-140.
- [46] WANG, G., WANG, Y., CAO, J., WANG, X., YI, Y., LIU, F. 2020. «Fabrication of ZnZrO₂@Al₂O₃@SAPO-34 tandem catalyst for CO₂ conversion to hydrocarbons». *Microporous and Mesoporous Materials*, **291**, 109693.
- [47] GAO, P., DANG, S., LI, S., BU, X., LIU, Z., QIU, M., YANG, C., WANG, H., ZHONG, L., HAN, Y., LIU, Q., WEI, W., SUN, Y. 2018. «Direct Production of Lower Olefins from CO₂ Conversion via Bifunctional Catalysis». *ACS Catalysis*, **8**, 571-578.
- [48] WANG, J., ZHANG, G., ZHU, J., ZHANG, X., DING, F., ZHANG, A., GUO, X., SONG, C. 2021. «CO₂ Hydrogenation to Methanol over In₂O₃-Based Catalysts: From Mechanism to Catalyst Development». *ACS Catalysis*, **11**, 1406-1423.
- [49] NIESKENS, D. L. S., LUNN, J. D., MALEK, A. 2018. «Understanding the Enhanced Lifetime of SAPO-34 in a Direct Syngas-to-Hydrocarbons Process». *ACS Catal*, **9**, 691-700.
- [50] DANG, S., LI, S., YANG, C., CHEN, X., LI, X., ZHONG, L., GAO, P., SUN, Y. 2019. «Selective Transformation of CO₂ and H₂ into Lower Olefins over In₂O₃-Zn-ZrO_x/SAPO-34 Bifunctional Catalysts». *ChemSusChem*, **12**, 3582-3591.
- [51] WANG, J., ZHANG, A., JIANG, X., SONG, C., GUO, X. 2018. «Highly selective conversion of CO₂ to lower hydrocarbons (C₂-C₄) over bifunctional catalysts composed of In₂O₃-ZrO₂ and zeolite». *Journal of CO₂ Utilization*, **27**, 81-88.
- [52] LIU, Z. Z., NI, Y., SUN, T., ZHU, W., LIU, Z. Z. 2021. «Conversion of CO₂ and H₂ into propane over InZrO_x and SSZ-13 composite catalyst». *Journal of Energy Chemistry*, **54**, 111-117.
- [53] GAO, P., LI, S., BU, X., DANG, S., LIU, Z., WANG, H., ZHONG, L., QIU, M., YANG, C., CAI, J., WEI, W., SUN, Y. 2017. «Direct conversion of CO₂ into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst». *Nature Chemistry*, **9**, 1019-1024.
- [54] ZHOU, C., SHI, J., ZHOU, W., CHENG, K., ZHANG, Q., KANG, J., WANG, Y. 2020. «Highly Active ZnO-ZrO₂ Aerogels Integrated with H-ZSM-5 for Aromatics Synthesis from Carbon Dioxide». *ACS Catalysis*, **10**, 302-310.
- [55] LI, N., JIAO, F., PAN, X., CHEN, Y., FENG, J., LI, G., BAO, X. 2019. «High-Quality Gasoline Directly from Syngas by Dual Metal Oxide-Zeolite (OX-ZEO) Catalysis». *Angewandte Chemie*, **131**, 7478-7482.
- [56] WANG, Y., TAN, L., TAN, M., ZHANG, P., FANG, Y., YONEYAMA, Y., YANG, G., TSUBAKI, N. 2018. «Rationally Designing Bifunctional Catalysts as an Efficient Strategy To Boost CO₂ Hydrogenation Producing Value-Added Aromatics», *ACS Catalysis*, **9**, 895-901.

- [57] ZHANG, X., ZHANG, A., JIANG, X., ZHU, J., LIU, J., LI, J., ZHANG, G., SONG, C., GUO, X. 2019. «Utilization of CO₂ for aromatics production over ZnO/ZrO₂-ZSM-5 tandem catalyst». *Journal of CO₂ Utilization*, **29**, 140-145.
- [58] SU, J., ZHOU, H., LIU, S., WANG, C., JIAO, W., WANG, Y., LIU, C., YE, Y., ZHANG, L., ZHAO, Y., LIU, H., WANG, D., YANG, W., XIE, Z., HE, M. 2019. «Syngas to light olefins conversion with high olefin/paraffin ratio using Zn-CrO_x/AlPO-18 bifunctional catalysts». *Nature communications*, **10**, 1297.