



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

V. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2023ko maiatzaren 17, 18 eta 19a
Donostia, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)



Aitortu-PartekatuBerdin 3.0

INGENIARITZA ETA ARKITEKTURA

**Zeoliten diskriminazioa olefinak
ekoizteko CO₂-aren
hidrogenazioaren bitartez,**

*Ander Portillo Bazaco,
Onintze Parra Ipiña,
Javier Ereña Loizaga,
Andrés Tomas Aguayo Urkijo
eta Ainara Ateka Bilbao*

13-19 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.v.03.01>

ANTOLATZAILEA:



BABESLEAK:



LAGUNTZAILEAK:



Zeoliten diskriminazioa olefinak ekoizteko CO₂-aren hidrogenazioaren bitartez

Ander Portillo, Onintze Parra, Javier Ereña, Andrés T. Aguayo, Ainara Ateka
Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU)
ander.portillo@ehu.eus

Laburpena

Klima-aldaketari aurre egiteko teknologien artean, CO₂-a bahitu eta erabiltzeak zeregin handia izango du. Ildo horretan, olefinak (plastikoak ekoizteko balio erantsiko lehengaiak) CO₂-tik abiatuta sintetizatzea eman beharreko pausu da. Lan honetan, CO₂-aren hidrogenazioa olefinak ekoizteko aztertu da. Espreski, metanola bitartekari duten prozesuetan katalizatzaileek duten zeregina. SAPO-11, -18, -34 eta HZSM-5 zeolitak aztertu dira, haien egitura eta azidotetasunak duten eragina behatuz. SAPO-34 zeolita egokiena da olefinen errendimendu nabarmena lortzeko, horien hautakortasun altua (> %75) lortuz In₂O₃-ZrO₂ katalizatzailearekin batera erabiltzean.

Hitz gakoak: Olefinak, CO₂, zeolita, hidrogenazioa, klima-aldaketa,

Abstract

Among climate change technologies, carbon capture and utilization will play a key role. In this line, olefins synthesis (value-added product used for plastics production) from CO₂ is a mandatory step. In this work, the CO₂ hydrogenation into olefins were assessed. Specifically, the role of the catalysts in processes with methanol as intermediate. SAPO-11, -18, -34 and HZSM-5 zeolites were analyzed, paying special attention to their structure and acidity. SAPO-34 is best suited to achieve a remarkable olefin yield and high selectivity (>75%) when used together with In₂O₃-ZrO₂ catalysts.

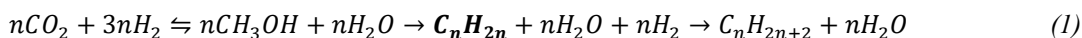
Keywords: Olefins, CO₂, zeolite, hydrogenation, climate change

1. Sarrera eta motibazioa

Klima-aldaketari aurre egiteko karbono dioxidoaren bahiketa eta erabilerak (CCU, *Carbon Capture and Utilization*) garrantzia handia izango du hurrengo urteetan, besteak beste CO₂-a produktu kimiko edo erregai bihurtuz (Cui et al., 2022; Parra et al., 2022). CO₂-a erreakzionaraztearen oztopo nagusia bere egonkortasun handia da (hau da, Gibbs energia balio negatibo altua), oxigeno-karbono lotura bikoitz bi izateagatik (O=C=O) lortzen duena. Hala, CO₂-a eraldatzeko eman beharreko lehen pausua lotura horiek apurtzea da, C-C, C-H, C-O edota C-N loturak eratuz (Yuan et al., 2016). Bide bakoitzaren izaera kontuan izanda, ibilbide katalitikoak, biokimiko/biologikoak, elektrokimikoak eta fotokimikoak bereiz daitezke (Ateka et al., 2020). Bide bakoitzaren garapen teknologikoa, balorizazio ahalmen maila eta egungo egoera energetikoa gogoan hartuta, bide katalitikoak dira epe laburrean ezartzeko aukera onenak dituztenak, industria petrokimikoan ekoizten diren prozesuekin batera erregaiak edo lehengaiak ekoizteko (Ateka et al., 2021). Olefina arinak eta BTX (bentzeno, tolueno eta xilenoa) konposatu monoaromatikoak industria petrokimikoaren oinarri nagusietakoak dira, urtero milaka miloi tona ekoizten direlarik hainbat industria kimikotan erabiltzeko (farmazia-, plastiko-, optika- edo janari-industria, besteak beste) (Blay et al., 2018). Hori dela medio, olefinen sintesi-metodoen garrantziak etengabeko joera gorakorra du eta, beraz, teknologia jasangarriak garatu eta optimizatzea ezinbestekoa da. 2010eko hamarkadan konposatu petrokimikoen eskaera %50 baino gehiago igo zen, Ameriketako Estatu Batuetan USD 453 mila milioiko industria bilakatuz. Joera gorakor horrekin jarraituz, olefina arinen eskaera urteko %5,1 igotzea espero da 2021-2030 bitartean (Tanimu et al., 2022).

Olefinen sintesia CO₂-tik abiatuz ingurumen arazoari aurre egiteko bidea da, era berean olefinen eskari gorakorrari aurre eginez. Batetik, CCU teknologiek eskaintzen dituzten abantailak aprobeztatuz eta, bestetik, balio erantsiko produktuak diren olefinen eskaera asetzeko bide jasangarrien garapena sustatuz. CO₂-a hidrogenazio bidez olefina bihurtzeko bide nagusiak lau dira: etapa kopuruaren arabera (bat ala bi) eta erreakzio mekanismoaren arabera (metanola bitartekari dutenak edo Fischer-Tropsch mekanismoa jarraitzen dutenak) (Ateka et al., 2022).

Horien artean, metanola bitartekari duten bideak dira hurrengo urteetan ezartzeko aukera gehien dituzten teknologiak (Ramirez et al., 2021), horiekin lortzen den hautakortasuna dela medio. Etapa bakarrean da egun gehien ikertzen den aukera, bi errektore izateak baino operazio kostu nabarmen baxuagoak dituelako. Prozesu honen errektio sistema bateratua hurrengoa da:



Sistema konplexu honetan erabiltzen diren katalizatzaileei OX/ZEO tandem deritze, OX metanolaren sintesiaz arduratzen den metal oxidoa eta ZEO zeolita katalizatzailea direlarik. Oxidoen artean In_2O_3 -ak propietate egokiak dituela onartuta dago adituen artean (Araújo et al., 2021; Martin et al., 2016; Wang et al., 2020), eta emaitza are hobekak lor daitezkeela ZrO_2 (Araújo et al., 2021; Martin et al., 2016; Portillo et al., 2022), Pd (Snider et al., 2019; Ye et al., 2014), Pt (Han et al., 2021) edo Rh (Yang et al., 2020) bere egituran integratuz, ZrO_2 -a erabiltzea ekonomikoki bideragarriagoa delarik. In_2O_3 -an oinarrituriko katalizatzaileak erabiltzean, errektiboek haren gainazaleko oxigeno gabezia errektionatzen dute metanolaren aitzindaria, metoxi ioia, eratuz. ZrO_2 -a gehitzeak oxigeno gabezia kantitatea handitzen du eta beraz aktibitatea areagotzen du (Araújo et al., 2021).

Bestetik, metanola olefina bihurtzeko beharrezko zeoliten inguruan eztabaida handia dago. Silikoaluminofosfatoak (SAPO) eta HZSM-5 zeolitek metanola olefina bihurtzeko prozesu tradizionalen (MTO, *Methanol to Olefins*) eskaintzen duten portaera ona ezaguna da, MTO prozesuan SAPO-34 erabiltzearen desabantaila nagusia egonkortasun falta da, minututan poroak guztiak blokeatzen direlarik kokearen deposizioa dela medio. Baina prozesu bateratuan (OX/ZEO katalizatzailetan) eskaini dezaketen portaera ez da hain ikasia izan. Izan ere, sistema bateratuan beharrezkoa den presio altuaren eta hainbat konposaturen presentziaren eragin zehatza ikasteke daude oraindik. Hala nola, hidrogenoa, ura eta CO/CO₂ erlazioaren eraginak. Desberdintasun nabarmen horiek zeoliten rola eta hautaketa zalantzan jartzen dute (Zhong et al., 2021).

Zeoliten funtzioa metanola hidrokarburo bihurtzea da, *dual cycle* deritzon mekanismo katalitikoaren bitartez. Horretarako, bi aspektu dira garrantzitsuenak. Batetik, azidotasuna, gune azidoetan ematen baita metanolaren deshidratazioa (*dual cycle* mekanismoaren lehen urratsa) eta, bestetik, zeoliten egitura. *Dual cycle* mekanismoaren bitartez aurretik sorturiko olefina arinak oligomerizatzen dira (hau da, kate laburreko konposatuak elkartzen dira kate luzeagoak eratuz), molekula handiagoak lortuz. Zeoliten poroak molekula handiak irteteko estuegia badira, barrualdean mantenduko dira eta molekula txikiak soilik irtengo dira hautakorki. Hala ere, molekula handi horiek arazo garrantzitsu bat ekar dezakete; izan ere, zeoliten barruan metatzen badira irteteko aukera gabe, kokea eratuko da (agente desaktibatzailea).

2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

CO₂-a hidrogenatuz olefinak ekoizteko OX/ZEO katalizatzaile ugari aztertu dira. Dena den, lan gutxi alderatzen dituzte zeolita desberdinekin lorturiko emaitzak, zeoliten egitura eta azidotasuna kontuan izanda. Beraz, lan honen helburua gabezia hori betetzea da. Zeoliten egitura eta azidotasunarekin erlazionatzea haien aktibitatea. Hori burutu ahal izateko, aurretik errektio sistema horretarako eraginkor frogatu den In_2O_3 - ZrO_2 (hemendik aurrera IZ) katalizatzailea erabiliko da OX gisa (Portillo et al., 2022). ZEO katalizatzaileari dagokionez, ikerketa honetan silikoaluminofosfatoak (SAPO-11, SAPO-18 eta SAPO-34) eta HZSM-5 zeolita alderatuko dira, olefinen sintesi hautakorra bilatuz.

3. Ikerketaren muina

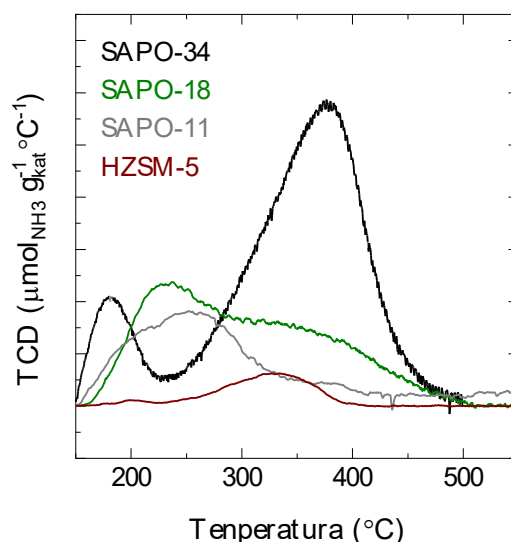
3.1 Katalizatzaileen karakterizazioa

SAPO-18 eta SAPO-11 zeolitak Union Carbideren patenteak jarraituz sintetizatu ziren (Benito et al., 1996; Sánchez-Contador et al., 2018). SAPO-34 ACS materials enpresak hornitu zuen eta laborategian 550 °C-tan kaltzinatu zen 5 orduz. HZSM-5 zeolita (Zeolyst international Si/Al 140 erlazioduna) 575 °C-tan kaltzinatu zen 2 orduz. OX/ZEO katalizatzaileak deskribaturiko zeolitak IZ oxidoarekin nahasketa fisikoaren bidez batuz lortu ziren, IZ/Zeolita tandem katalizatzaileak, 2/1 erlazio masikoan.

Katalizatzaileen hautaketa haien egitura eta azidotasunean oinarriturik egin zen. Egiturari dagokionez, SAPO-11, -18 eta -34 katalizatzaileek barrunbe handiak dituzte horiei lotuta dauden poro tamainarekin aldaratuz. Barrunbe horietan gune azido indartsuak daude eta bertan gertatzen da erreakzioa. Beraz, barrunbeetan eratzen diren arren ezin dira poroetatik irten. Kate laburreko produktuak soilik ateratzean poroetatik hauen hautakortasuna handia izatea lortzen da. Bestetik, HZSM-5 zeolitak ez du inolako barrunberik, sigi-saga egituradun poroak ditu. Barrunbe gabezia horrek zeolitak oso egonkorak izatea eragiten du, ez delako kate luzeko hainbeste konposatu metatuko bere baitan, eta beraz, koke eraketa txikoagoa espero da, hots, katalizatzailearen desaktibazio gutxiago.

Azidotasuna NH₃-ren tenperatura programatuaren desortzioaren bidez zehaztu zen Micromeritics Autochem 2920 ekipoa. Horretarako, laginetik He (160 cm³ min⁻¹) pasarazi zen 30 minutuz ura eta adsorbaturiko ezpurutasunak kentzeko. Ondoren, NH₃ injekzioak egin ziren 150 °C-tan lagina asetu arte. Bukatzeko, laginetik He (20 cm³ min⁻¹) pasarazi zen berriro fisikoki adsorbaturiko amoniakoa kentzeko. Ondoren, NH₃ desortzioa lagina 550 °C arte berotuz (5 °C min⁻¹ tenperatura maldarekin) burutu zen. Prozedura hau jarraituz, 1. irudian ikus daitezkeen profilak lortu ziren.

1. Irudia. SAPO-34, -18- 11 eta HZSM-5 katalizatzaileen NH₃-TPD profilak.



1. Irudian ikusten da azidotasunaren ordena (kurba azpiko azalerak adierazten duena) hurrengoa dela: SAPO-34 > SAPO-18 > SAPO-11 > HZSM-5. Era berean, azidotasuna azpimultzotan bana daiteke. Izan ere, NH₃-a (basikoa) desorbatzeko beharrezko tenperatura altuagoa bada, gune azidoa sendoagoa da (hots, energia handiagoa behar da eratzen dituen loturak apurtzeko). Horrela, gune azido ahulak (150-250 °C), ertainak (250-350 °C) eta sendoak (350 °C) sailka daitezke (Han et al., 2020) (1. Taula). SAPO-34 katalizatzaileak du gune azido sendoen kontzentrazio handiena. SAPO-18 katalizatzaileak gune azido gutxiago eta ahulagoak ditu ordea (27 °C-ko desberdintasuna dago TPD maximoen artean). SAPO-11 katalizatzailearen gune

azidoak batez ere ahulak eta ertainak dira eta HZSM-5 zeolitaren gune azido gehienak aldiz azidotasun ertainekoak.

1. Taula. Katalizatzaileen propietate azidoak.

Katalizatzailea	Azidotasun totala ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$)	Azidotasun ahula ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$)	Azidotasun ertaina ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$)	Azidotasun sendoa ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$)
SAPO-34	778	99	160	519
SAPO-18	427	132	167	128
SAPO-11	281	132	132	17
HZSM-5	74	5	46	23

3.2 Katalizatzaileen ebaluaketa

Erreakzio indizeei dagokienez, CO_2 konbertsioa (X_{CO_2}) hurrengo adierazpenen bidez kalkulatuta da:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2}^0 - F_{\text{CO}_2}}{F_{\text{CO}_2}^0} \quad (2)$$

non $F_{\text{CO}_2}^0$ eta F_{CO_2} errektore sarrerako eta irteerako CO_2 fluxu molarrak diren, hurrenez hurren.

Bestalde, i produktu bakoitzaren errendimendua (Y_i) ondorengo adierazpenaren bidez kalkulatuta da:

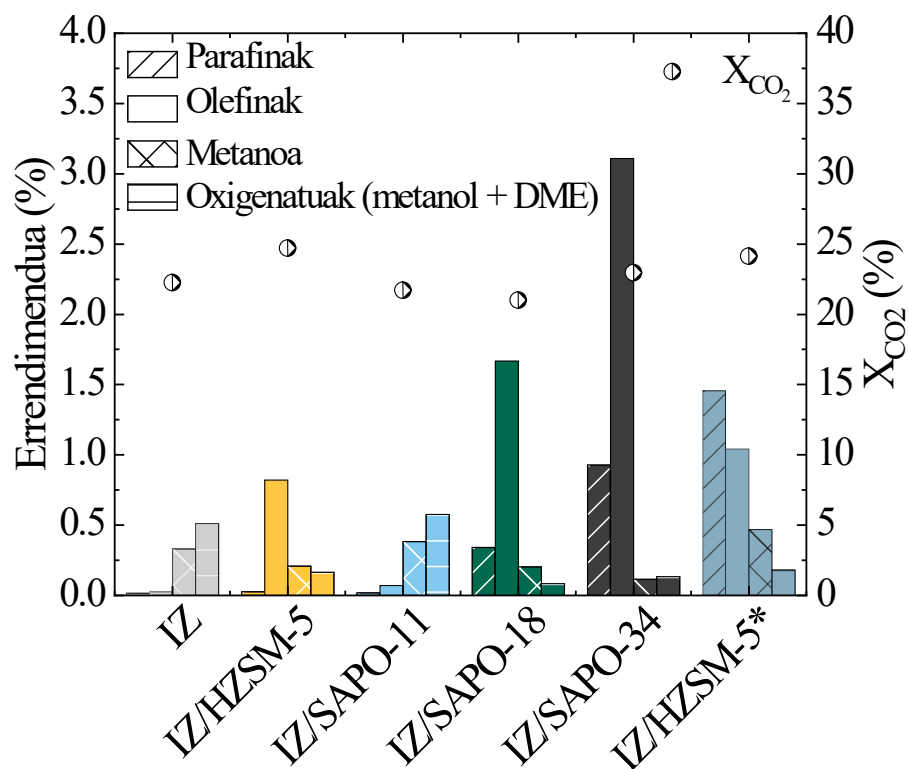
$$Y_i = \frac{n_i \cdot F_i}{F_{\text{CO}_x}^0} \cdot 100 \quad (3)$$

non n_i i produktuak dituen karbono-atomo kopurua, F_i i produktuaren irteera-korronteko fluxu molarra eta $F_{\text{CO}_x}^0$ irteerako CO eta CO_2 fluxu molarrak diren.

Katalizatzaileak OX/ZEO konfigurazioan aztertu dira CO_2 -aren hidrogenazio erreakzioetan. Horretarako, olefinen produkzioa maximizatzeko erreakzio baldintza optimoak erabili dira, aurreko lan batean zehazturikoak (Portillo et al., 2021): 30 bar, 400 °C, 5 $\text{g}_{\text{kat}} \text{h mol}_{\text{C}}^{-1}$.

Errendimendua eta CO_2 -aren konbertsioetan oinarrituta, erreakzioen konparaketa 2. Irudian aurkezten da.

2. Irudia. Errendimendua eta CO₂-aren konbertsioak IZ eta IZ/ZEO katalizatzaileekin. Erreakzio baldintzak: 400 °C, 30 bar, 5 g_{kat} h mol_C⁻¹ (122 mg IZ eta 61 mg zeolita, IZ/HZSM-5* ezik, zeinak 643,55 mg HZSM-5 dituen), erreakzio luzera 16 h.



2. irudian ikusi daiteke CO₂-aren konbertsioa nahiko antzekoa dela kasu guztietan. Izan ere, CO₂-aren konbertsio gehiena rWGS erreakzioan oinarrituta dago, IZ-k katalizatzen duen erreakzioa hain zuzen ere. SAPO-11 erabiltzeak ez du eragin handirik lorturiko produktuetan, metanola ez baita olefina bilakatzen. Olefina gabezia hori SAPO-11 katalizatzaileak azidotasun indartsurik ez duelako ematen da. SAPO-18 eta -34 katalizatzaileek, isomorfoak izanda, produktu distribuzio antzekoa dute, baina SAPO-34 katalizatzailearen errendimendua nabarmenki altuagoak dira, azken honek duen azidotasun indartsua dela eta. HZSM-5 zeolitak olefinen hautakortasun (olefina eta beste produktuen arteko erlazioa) altua eskaintzen du. Dena den, azken horren egitura guztiz desberdina da eta azidotasuna nabarmenki baxuagoa denez, zaila da determinatzea horietako zeinen ondorioa den errendimendu baxua izatea. Beraz, zeolita gehiagorekin egin da erreakzio bat (IZ/HZSM-5*), zeinetan zeolita kantitatea SAPO-34-k adina azidotasun izateko igo den. 2. irudian ikusten denez, errendimendua igotzeak hautakortasun galera handia darama, estrategia hau alboratuz. Honek konprobatzen du ez dagoela gune azido kopuruarekin erlazionatuta, baizik eta zeoliten egiturak mugatzen duela hautakortasuna

4. Ondorioak

Olefinak ekoizteko CO₂-aren hidrogenazio prozesuan katalizatzaile azidoaren propietateak kritikoak dira. SAPO-34 katalizatzaileak eskaintzen duen etekin eta hautakortasun altua, azidotasun sendoa (350 °C baino tenperatura altuagoetan desorbatzen da NH₃-a) eta egituran dago oinarrituta. SAPO-11 katalizatzailea ez da gai metanola olefinetara bihurtzeko, soilik DME-ra deshidratatzeko gaitasuna du. SAPO-18 katalizatzaileak hautakortasun handia eskaintzen duen arren, SAPO-34 isomorfoak baino errendimendu nabariago baxuagoa lortzen du. HZSM-5 katalizatzailearen egitura eta azidotasuna ez dira egokiak CO₂-tik olefinak ekoizteko, errendimendu baxuak edo hautakortasun baxuak lortzen direlarik erabilitako masaren arabera.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Bide honen hurrengo urratsei begira, SAPO-34 zeolitak dituen egonkortasun arazoei aurre egiteko estrategiak bilatu behar dira. Horretarako, hainbat urrats daude emateke:

- Desaktibatzen duten agenteen (koke deitua) identifikazioa.
- Kokearen formakuntza mekanismoa ulertu.
- Kokea murrizteko estrategiak garatu.

Horrez gain, kokea batez ere SAPO-34 katalizatzailean metatzen denez, katalizatzailearen erregenerazio sistema diseinatu behar da. Horretarako, aurretik planteaturiko pausoak bete behar dira, diseinu irizpide egokiak izateko.

6. Erreferentziak

- Araújo, T. P., Shah, A., Mondelli, C., Stewart, J. A., Curulla Ferré, D., & Pérez-Ramírez, J. (2021). Impact of hybrid CO₂-CO feeds on methanol synthesis over In₂O₃-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 285. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119878>
- Ateka, A., Portillo, A., & Bilbao, J. (2021). CO₂-aren balorizazio zuzena hidrokarburoak ekoizteko. *EKAIA EHUko Zientzia Eta Teknologia Aldizkaria*, 41, 171–190.
- Ateka, A., Portillo, A., & Ereña, J. (2020). CO₂-aren erabilera, negutegi-efektua murrizteko estrategia. *EKAIA*, 37, 257–270. <https://www.ehu.es/ojs/index.php/ekaia/article/view/20905/19098>
- Ateka, A., Rodriguez-Vega, P., Ereña, J., Aguayo, A. T., & Bilbao, J. (2022). A review on the valorization of CO₂. Focusing on the thermodynamics and catalyst design studies of the direct synthesis of dimethyl ether. *Fuel Processing Technology*, 233, 107310. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2022.107310>
- Benito, P. L., Gayubo, A. G., Aguayo, T., Olazar, M., & Bilbao, J. (1996). Effect of Si/Al Ratio and of Acidity of H-ZSM5 Zeolites on the Primary Products of Methanol to Gasoline Conversion. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 66, 183–191. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4660\(199606\)66:2<183::aid-jctb487>3.0.co;2-k](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4660(199606)66:2<183::aid-jctb487>3.0.co;2-k)
- Blay, V., Epelde, E., Miravalles, R., Leo, & Perea, A., & Perea, L. A. (2018). Converting olefins to propene: Ethene to propene and olefin cracking. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 60(2), 278–335. <https://doi.org/10.1080/01614940.2018.1432017>
- Cui, X., Zhuang, Y., Dong, H., & Du, J. (2022). Multi-criteria screening of carbon dioxide utilization products combined with process optimization and evaluation. *Fuel*, 328, 125319. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.125319>
- Han, Z., Tang, C., Wang, J., Li, L., & Li, C. (2021). Atomically dispersed Ptn⁺ species as highly active sites in Pt/In₂O₃ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 394, 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.06.018>
- Han, Z., Zhou, F., Zhao, J., Liu, Y., Ma, H., & Wu, G. (2020). Synthesis of hierarchical GaZSM-5 zeolites by a post-treatment method and their catalytic conversion of methanol to olefins. *Microporous and Mesoporous Materials*, 302, 110194. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2020.110194>
- Martin, O., Martín, A. J., Mondelli, C., Mitchell, S., Segawa, T. F., Hauert, R., Drouilly, C., Curulla-Ferré, D., & Pérez-Ramírez, J. (2016). Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation. *Angewandte Chemie*, 128(21), 6369–6373. <https://doi.org/10.1002/ange.201600943>
- Parra, O., Portillo, A., Ereña, J., & Ateka, A. (2022). Hidrokarburo aromatikoaren ekoizpena CO₂-aren balorizazio zuzenaren bidez. *EKAIA EHUko Zientzia Eta Teknologia Aldizkaria*. <https://doi.org/10.1387/EKAIA.23650>

- Portillo, A., Ateka, A., Ereña, J., Aguayo, A. T., & Bilbao, J. (2021). Conditions for the Joint Conversion of CO₂ and Syngas in the Direct Synthesis of Light Olefins Using In₂O₃-ZrO₂/SAPO-34 Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 10365–10376. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.1C03556>
- Portillo, A., Ateka, A., Ereña, J., Bilbao, J., & Aguayo, A. T. (2022). Role of Zr loading into In₂O₃ catalysts for the direct conversion of CO₂/CO mixtures into light olefins. *Journal of Environmental Management*, 316, 115329. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115329>
- Ramirez, A., Gong, X., Caglayan, M., Nastase, S. A. F., Abou-Hamad, E., Gevers, L., Cavallo, L., Dutta Chowdhury, A., & Gascon, J. (2021). Selectivity descriptors for the direct hydrogenation of CO₂ to hydrocarbons during zeolite-mediated bifunctional catalysis. *Nature Communications* 2021 12:1, 12(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26090-5>
- Sánchez-Contador, M., Ateka, A., Aguayo, A. T., & Bilbao, J. (2018). Behavior of SAPO-11 as acid function in the direct synthesis of dimethyl ether from syngas and CO₂. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 63, 245–254. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2018.02.022>
- Snider, J. L., Streibel, V., Hubert, M. A., Choksi, T. S., Valle, E., Upham, D. C., Schumann, J., Duyar, M. S., Gallo, A., Abild-Pedersen, F., & Jaramillo, T. F. (2019). Revealing the Synergy between Oxide and Alloy Phases on the Performance of Bimetallic In-Pd Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *ACS Catalysis*, 9(4), 3399–3412. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04848>
- Tanimu, A., Tanimu, G., Alasiri, H., & Aitani, A. (2022). Catalytic Cracking of Crude Oil: Mini Review of Catalyst Formulations for Enhanced Selectivity to Light Olefins. *Energy and Fuels*. https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.2C00567/ASSET/IMAGES/LARGE/EF2C00567_0008.JPEG
- Wang, S., Wang, P., Qin, Z., Yan, W., Dong, M., Li, J., Wang, J., & Fan, W. (2020). Enhancement of light olefin production in CO₂ hydrogenation over In₂O₃-based oxide and SAPO-34 composite. *Journal of Catalysis*, 391, 459–470. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.09.010>
- Yang, B., Li, L., Jia, Z., Liu, X., Zhang, C., & Guo, L. (2020). Comparative study of CO₂ hydrogenation to methanol on cubic bixbyite-type and rhombohedral corundum-type indium oxide. *Chinese Chemical Letters*, 31(10), 2627–2633. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.05.031>
- Ye, J., Liu, C. J., Mei, D., & Ge, Q. (2014). Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over a Pd₄/In₂O₃ model catalyst: A combined DFT and kinetic study. *Journal of Catalysis*, 317, 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.06.002>
- 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(12), 3383–3419. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03277>
- Zhong, J., Han, J., Wei, Y., & Liu, Z. (2021). Catalysts and shape selective catalysis in the methanol-to-olefin (MTO) reaction. *Journal of Catalysis*, 396, 23–31. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2021.01.027>

7. Eskerrak eta oharrak

Artikulu honek UPV/EHUren, Eusko Jaurlaritzaren (IT1645-22 Proiektua), eta Espainiako Zientzia eta Berrikuntza Ministerioaren (PID2019-108448RB-I00) diru-laguntzak jaso ditu. Onintze Parrak eskerrak ematen ditu Eusko Jaurlaritzaren aldetik jasotako laguntzagatik (PRE_2021_1_0014) eta Ander Portillok eskerrak ematen ditu Espainiako Zientzia eta Berrikuntza Ministerioaren aldetik jasotako laguntzagatik (BES-2017-081135).