



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

**Mn₂O₃-ZnO katalizatzailea
metanolaren sintesirako, CO₂-tik
abiatuta hidrokarburoak ekoizteko
bitartekari gisa**

*Onintze Parra Ipiña,
Ander Portillo Bazaco,
Javier Ereña Loizaga
eta Ainara Ateka Bilbao*

21-27 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.v.03.02>

ANTOLATZAILEA:



BABESLEAK:



LAGUNTZAILEAK:



Mn₂O₃-ZnO katalizatzailea metanolaren sintesirako, CO₂-tik abiatuta hidrokarburoak ekoizteko bitartekari gisa

Onintze Parra, Ander Portillo, Javier Ereña, Ainara Ateka

Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU)
onintze.parra@ehu.eus

Laburpena

Berotegi-efektua eragiten duten gasen etengabeko igoera dela medio, CO₂-a bahitu eta balorizatzeko prozesuek gero eta garrantzia handiagoa dute. Lan honetan, CO₂-tik abiatuta hidrokarburoak etapa bakarrean (metanola bitartekari) ekoizteko prozesua aztertu da. Zehazki, bitartekari den metanola sintetizatzeko Mn₂O₃-ZnO katalizatzailea ikertu da. Alde batetik, katalizatzailearen kaltzinazio-tenperatura egokiena 400 °C-koa dela ondorioztatu da. Bestalde, katalizatzaileak oxido-egoeran metal-egoeran baino hobeto funtzionatzen duela egiaztatu da. Azkenik, elikaduraren konposizioaren eraginari dagokionez, H₂+CO elikatzean H₂+CO₂ elikatzean baino emaitza hobekak lortu dira, erreakzio-ingurunean dagoen ur-kontzentrazioaren ondorioz eta CO-aren erreaktibitate altuagoaren ondorioz.

Hitz gakoak: CO₂, katalizatzailea, hidrokarburoak, aurretratamendua, sintesia.

Abstract

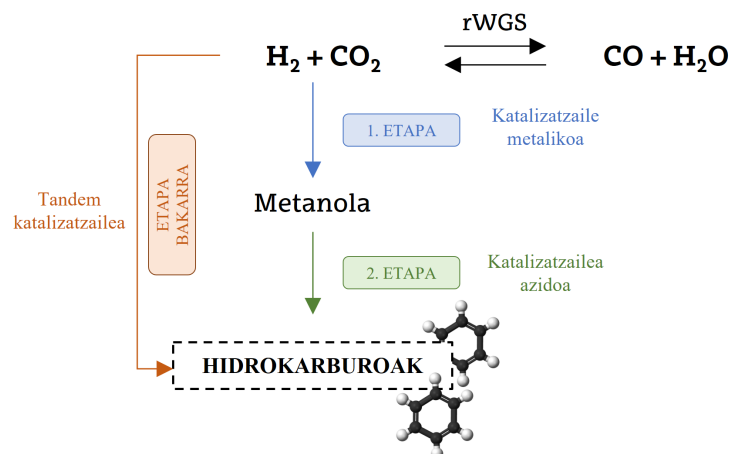
The CO₂ capture and utilization processes are becoming increasingly important due to the progressive augment in greenhouse gases. In this work, the production of hydrocarbons from CO₂ in a single stage (with methanol as intermediate) was studied. Specifically, the Mn₂O₃-ZnO catalyst for the synthesis of intermediate methanol was investigated. It was concluded that the optimal catalyst calcination temperature is 400°C. Moreover, it was proven that the catalyst works better in oxide state than in metallic state. Finally, regarding the influence of feed composition, better results were obtained in H₂+CO feeding than in H₂+CO₂ feeding due to water concentration in the reaction medium and to the higher reactivity of CO comparing to that of CO₂.

Keywords: CO₂, catalyst, hydrocarbons, pretreatment, synthesis.

1. Sarrera eta motibazioa

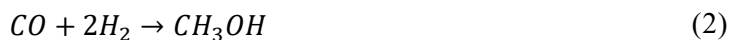
Klima-aldaketak, CO₂-aren emisioak handitzeak eta lurraren berotzeak karbonoa bahitu eta erabiltzeko teknologietara bideratu dute arreta. CO₂-a erabiltzeko prozesu erakargarrien artean, hidrokarburo bihurtzea nabarmentzen da (Saeidi et al., 2021), batez ere katalizatzaileen bidezko konbertsioa, sintesi-gasa (H₂+CO) koelikatzea ahalbidetzen baitu prozesu horrek. Gaur egun, erregai fosilen eskasiaren ondorioz, jatorri iraunkorreko erregaiak erabiltzea da gizartearen helburu nagusienetakoa. Horregatik, CO₂/CO-aren hidrogenazioaren bidez hidrokarburoak eta erregaiak ekoiztea ikerketa-gai garrantzitsua bihurtu da. Bi bide nagusi bereiz daitezke prozesu horretarako: (i) Fischer Tropsch sintesi eraldatua (Kim et al., 2022). Ibilbide horretan, CO₂-a lehenengo CO bihurtzen da (rWGS (Reverse Water Gas Shift, ingelesez) erreakzioaren bidez), eta, ondoren, hidrokarburo bihurtzen da Fischer Tropsch sintesi tradizionalaren bidez; eta (ii) metanola bitartekari gisa duen bidea (Ateka et al., 2022). Azken prozesu hori etapa bakarrean edo bi etapatan gauza daiteke, 1. irudiak erakusten duen bezala:

1. Irudia. Hidrokarburoak CO₂-aren balorizazioaren bidez, metanola bitartekari (Parra et al., 2022).



Sintesi ez-zuzenak bi erreakzio-etapa ditu:

1. CO₂/CO-aren hidrogenazioaren bidezko metanolaren sintesia (1. ekuazioa eta 2. ekuazioa):



2. Sortutako metanola hidrokarburo bihurtzea.

Metanolaren sintesia exotermikoa da, bai CO₂-tik (1. ekuazioa) baita CO-tik abiatuta ere (2. ekuazioa). Beraz, tenperatura baxuek erraztu egiten dute. Erreakzio-etapa hori oxido metalikoen katalizatu ohi dute. Hala ere, tenperatura baxuek sintesi-erreakzioak termodinamikoki sustatzen dituzten arren, 250 °C-tik gorako tenperatura behar da metanolaren formazio-erreakzioaren abiadura handitzeko (Samiee & Gandzha, 2019). Dena den, tenperatura igoerak azpiproduktua den CO-aren alboko formazioa bultzatuko du, rWGS erreakzioaren bidez (3. ekuazioa), eta metanazio-erreakzioak (4. eta 5. ekuazioak) sustatuko ditu.



Metanola sintetizatu ondoren, hidrokarburo bihurtzen da katalizatzaile azido baten bidez. Katalizatzaile azido hori, eskuarki, zeolita da, eta lehenengo etapan sortutako metanola hidrokarburo bihurtzen du era selektiboan. Erreakzio etapa hori tenperatura altuan (>300 °C) errazten da.

Aurretik aipatu bezala, CO₂/CO-aren hidrogenazioa etapa bakarrean ere egin daiteke, bi erreakzio-etapak integratuz. Horretarako, *tandem* katalizatzaileak erabiltzen dira, oxido metaliko batek eta zeolita batek osatuak. Sintesi-zuzenak zenbait abantaila dauzka, adibidez, ekipamendu-kostuen murrizpena, errektore bakarra behar baita. Dena dela, abantailarik nagusia oreka termodinamikoaren desplazamendua da, metanolaren sintesiaren erreakzioan; izan ere, azken hori

segidan bihurtzen da hidrokarburo. Konbertsio altua lortzeko, funtsezkoa da operazio-baldintzak optimizatzea: bai metanolaren sintesia errazteko, baita horren konbertsioa hidrokarburoetara ahalbidetzeko. Ondorioz, garrantzi handikoa da baldintza aproposetan egoki lan egin dezakeen *tandem* katalizatzailea aukeratzea, gutxi desaktibatzen dena eta produzitu nahi diren hidrokarburoak hautakorki ekoizten dituen. Horretarako, *tandem* katalizatzailea osatzen duten bi katalizatzaileen (oxido metalikoa eta zeolita) aukeraketa eta optimizazioa dira lehengo urratsak.

2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Aipatu bezala, hidrokarburoak produzitzeko prozesu integratuan (etapa bakarrean) *tandem* katalizatzaileak, OX/ZEO ere deituak, erabiltzen dira. *Tandem* katalizatzaile hori oxido metaliko batek eta zeolita batek osatzen dute. Tradizioz, kobrean oinarritutako katalizatzaileak erabili izan dira katalizatzaile metaliko gisa, metanolaren sintesirako (prozesuaren lehenengo etapa), Cu-ZnO-Al₂O₃ edo Cu-ZnO-ZrO₂, besteak beste. Hala ere, katalizatzaile horrek sinterizazio arazoak jasaten ditu; hau da, tenperatura altuetan era itzulezinean desaktibatzen da (Wang et al., 2023). Ondorioz, tenperatura altuak jasateko gai diren katalizatzaileen garapena ezinbestekoa da.

Horrez gain, azkenaldian, In₂O₃ ikertzen ari da CO₂/CO-ren hidrogenaziorako. Katalizatzaile horrek oxigeno-gabezien agerpena eta desagertzea sustatzen du, eta hau metanolaren sintesirako funtsezkoa da (Portillo et al., 2022). Bestalde, Zn-ean oinarritutako katalizatzaileak nabarmentzen ari dira azkenaldian, bereziki ZrO₂-arekin batera. Azken horrek metanolaren hautakortasuna hobetzen du (Ding et al., 2022).

Lan honetan, Mn₂O₃-ZnO oxidoa ikertu da metanolaren sintesirako katalizatzaile gisa, hau da, hidrokarburoen produkzioaren lehengo etaparako. Zehazki, katalizatzailea baldintza desberdinetan sintetizatu da (bi kaltzinazio-tenperaturatan) eta aurretratatendu desberdinak ezarri zaizkio, prozesu integratuan hobeto zeinek funtzionatuko duen auresateko. Bestetik, industrian elikadurak jasaten dituen gorabeheren aurrean katalizatzaileak duen funtzionamendua aztertzeke, H₂+CO edo H₂+CO₂ elikatzeak duen efektua ikertu da.

3. Ikerketaren muina

3.1. Atal esperimentalak

Erabilitako Mn₂O₃-ZnO katalizatzaile metalikoa, MnZn bezala laburtuta hemendik aurrera, koprezipitazio bidez prestatu da. Horretarako, Mn(NO₃)₂·4H₂O eta Zn(NO₃)₂·6H₂O ur-disoluzioa (0,2 M) prestatu da, eta, konposatu prezipitatzaile gisa, (NH₄)₂CO₃ ur-disoluzioa (1M) gehitu zaio tantaz tanta 70 °C-ko tenperatura konstantean eta pH-a neutro mantenduz. Ondoren, disoluzioa giro-tenperaturatan lehortu da 12 orduz, eta beste 12 orduz 110 °C-tan. Azkenik, lortutako katalizatzailea bi tenperatura desberdinetan kaltzinatu da katalizatzailearen oxido-egoera lortzeko: (i) 400 °C-tan 5 orduz (MnZn400 katalizatzailea) eta (ii) 500 °C-tan 2 orduz (MnZn500 katalizatzailea).

Erreakzio katalitikoak erreakzio-ekipo automatizatu batean egin dira (PID Eng & Tech Microactivity Reference), altzairu herdoilgaitzez egindako ohantze finkoko erreaktore isotermiko bateki. Ohantze katalitiko katalizatzailearen eta SiC-ko solido inerte baten arteko nahasketak osatzen dute, lehenasunezko fluxu-ibilbideak saihesteko eta ohantzean baldintza isotermikoak ziurtatzeko. Elikadura- eta produktu-korronteak linean aztertu dira Varian CP-4900 (Agilent) mikro-kromatografoaren bidez. Hiru modulu analitiko ditu, TCD detektagailuekin: bahe molekularra (MS-5), Poparak Q (PPQ) eta 5CB (CPSil) zutabea.

Katalizatzailearen aktibitatea aztertzeke erreakzioak ondorengo operazio-baldintzetan egin dira: 320 eta 400 °C; 30 eta 50 bar; denbora espaziala, 3,33 g_{kat} h mol_C⁻¹; CO₂/(CO₂+CO) ratioa, 0, 0,5 eta 1; H₂/(CO₂+CO) ratioa, 3.

Erreakzio indizeei dagokienez, CO_x ($\text{CO}_2 + \text{CO}$) konbertsioa (X_{CO_x}) hurrengo adierazpenen bidez kalkulatu da:

$$X_{\text{CO}_x} = \frac{F_{\text{CO}_x}^0 - F_{\text{CO}_x}}{F_{\text{CO}_x}^0} \quad (1)$$

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

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

$$Y_i = \frac{n_i \cdot F_i}{F_{\text{CO}_x}^0} \cdot 100 \quad (2)$$

non n_i i produktuak dituen karbono-atomo kopurua eta F_i i produktuaren irteera-korronteko fluxu molarra diren.

3.2. Kaltzinazio-tenperaturaren eragina

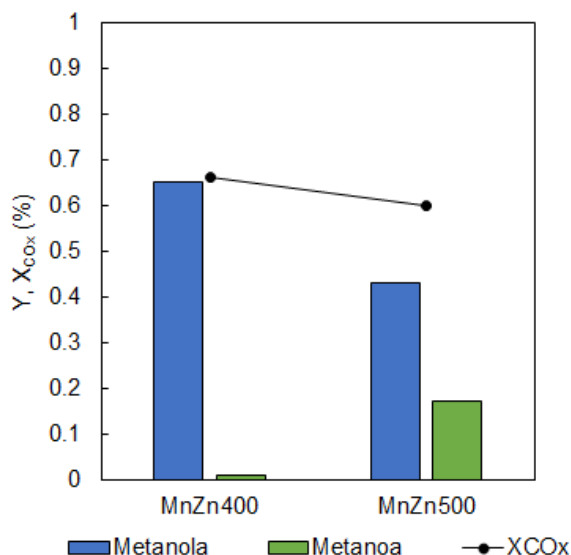
Kaltzinazio-etapa beharrezkoa da katalizatzailearen sintesian; izan ere, urrats horretan lortzen da koprezipitazioaren ondoren katalizatzailearen oxido egoera. Bestalde, koprezipitazioan geratu ahal izan diren ezpurutasunak eliminatzen eta katalizatzailearen gune aktiboak lortzen dira pausu horretan (Ross, 2019). Lan honetan bi kaltzinazio-tenperatura erabili dira, MnZn400 eta MnZn500 deituriko katalizatzaileak sintetizatzen. Aipatu beharra dago bi katalizatzaileetan lortu diren oxido metalikoak berdinak direla (Mn_2O_3 eta ZnO).

2. irudian kaltzinazio-tenperatura desberdinak erabiliz sintetizatutako katalizatzaileekin egindako erreakzioetan lortutako metanola eta metanoaren errendimendua eta CO_x -ren konbertsioa ageri dira. MnZn400 katalizatzailea MnZn500 baino hobea da errendimenduei dagokienez. Alde batetik, metanolaren errendimendua %50 baino altuagoa da 400 °C-tan kaltzinatu den katalizatzailearekin. Metanola da prozesu honen bidez ekoiztu nahi den konposatua; beraz, alde horretatik MnZn400 da katalizatzaile onena. Bestetik, sortutako metano kantitatea %95 txikiagoa da katalizatzaile horrekin. Metanoa nahi ez den produktua da prozesu honetan, izan ere, prozesu integratuan lortu nahi izango den produktuaren hautakortasuna gutxiaraziko du.

CO_x konbertsioari dagokionez, MnZn400 katalizatzailearekin lortu dira emaitza hobek (0.66% vs. 0.6%). Ondorioz, katalizatzailea 400 °C-tan kaltzinatzea komeni dela ondorioztatu da. Emaitza horiek kaltzinazio-tenperaturak oxido metalikoen propietateetan dituen eraginaren bidez uler daiteke. Kaltzinazio-tenperatura baxuarekin, gainazal-azalera espezifiko handiagoak lortzen dira; hau da, erreaktiboek eskuragarri dituzten Mn gune aktiboaren kontzentrazioa altuagoa da, eta, beraz, errazagoa da hidrogenazio-erreakzioa gertatzea. Aitzitik, katalizatzailea tenperatura altuagoetan kaltzinatzean, gainazal-azalera espezifikoa eta gune aktiboaren kontzentrazioa txikitzen dira, eta errendimendu eta konbertsio baxuagoak lortzen dira (Lou et al., 2014).

Aipatzekoa da MnZn400 katalizatzailearen kasuan, CO_x konbertsioa eta metanolaren errendimendua balio ia berdinak direla. Jakinda CO_x konbertsioa errendimendu guztien batura bezala definitzen dela, sortutako produktu nagusia metanola da zalantzarik gabe. Hain zuzen ere, metanolaren hautakortasuna (sortutako produktu guztien artean, nahi den produktuaren proportzioa) %96,5 da. Hau oso interesgarria da MnZn400 katalizatzailea prozesua etapa bakarrean egiten bada. Izan ere, kasu horretan, metanola produktu bitartekaria da; beraz, zenbat eta metanol gehiago izan erreakzio-ingurunean, hidrokarburu gehiago sortuko dira hurrengo erreakzioetan (Sharma et al., 2021).

2. irudia. Kaltzinazio-tenperaturaren eragina metanola eta metanoaren errendimenduan eta konbertsioan. Operazio baldintzak: 400 °C; 30 bar; 3,33 g_{kat} h mol⁻¹; CO₂/(CO₂+CO) ratioa, 1; H₂/(CO₂+CO) ratioa, 3.



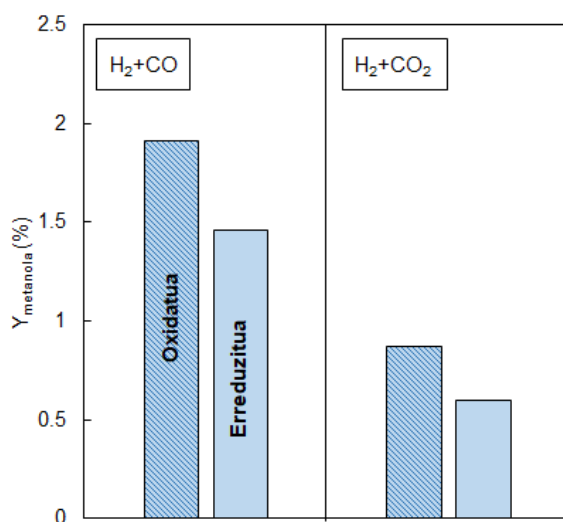
3.3. Aurretratamenduaren eragina

Behin kaltzinazio-tenperaturik egokiena 400 °C-koa dela ondorioztatuta, katalizatzailea erreazioaren aurreko erredukzio-tratamendu baten eraginpean jartzearen efektua aztertu da. Erredukzioaren bidez katalizatzailearen oxidazio-egoera aldatzen da, eta kasu batzuetan, aktiboagoa da erreduzitu ondoren. Horrela, beste bi katalizatzaile ezberdin bereiz daitezke: (i) erreazioa baino lehenago hidrogeno diluituarekin (30 ml/min H₂ + 30 ml/min N₂) 2 bar eta 400 °C-ra erreduzitu dena ordubetez (MnZn400err); eta (ii) inolako tratamendurik jasan ez duena eta, beraz, oxido-egoeran dagoena (MnZn400ox). Horrez gain, elikadurak daukan CO₂ kontzentrazioaren eragina ere aztertu da. Horretarako, bi korrante desberdin elikatu dira erreaktorean: H₂+CO eta H₂+CO₂. Atal honetan egindako erreazio guztiak 320 °C-tan egin dira; izan ere, tenperatura horrek metanolaren sintesia laguntzen du.

3. irudian aurretratamenduaren eta elikaduraren konposizioaren eragina erakusten dira. Elikadurari dagokionez, emaitza hobekien lortu dira sintesi-gasarekin (H₂+CO) CO₂-arekin baino. CO-aren presentziak uraren eliminazioan laguntzen du rWGS erreazioari esker (3. ekuazioa) eta, modu honetan, urak eragin ditzakeen muga termodinamikoak eta sinterizazioa ekiditen dira (Nielsen et al., 2021). Aitzitik, elikaduran CO₂ egoteak ingurune ur-erakunde handitu egiten du, rWGS-aren eraginez ere bai.

Aurretratamenduari dagokionez, era oxidatua dagoen katalizatzailearekin (MnZn400ox) lortu dira metanol errendimendu altuenak bi elikadura-konposizioekin (1,9% vs. 1,5% eta 0,9% vs. 0,6% H₂+CO eta H₂+CO₂-rekin, hurrenez hurren). Aipatu bezala, erredukzio bidezko aurretratamenduaren ondorioz, oxidoa bere metal formara erreduzitzen da. Horrek eragin positiboa edo negatiboa izan dezake, katalizatzailea oxidazio-egoera batean edo bestean aktiboagoa den arabera. MnZn400 katalizatzailearen kasuan, CO edo CO₂-aren hidrogenaziorako aktiboagoa oxido-egoeran dela egiaztatuta da eta, beraz, ondorioztatuta daiteke katalizatzaile honek ez duela erredukzio-aurretratamendurik behar, CuO-ZnO-Al₂O₃ edo Cu-ZnO-ZrO₂ katalizatzaileek ez bezala.

3. irudia. Aurretratamenduaren eta $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{CO})$ ratioaren eragina metanolaren errendimenduan. Operazio baldintzak: 400 °C; 50 bar; $3,33 \text{ g}_{\text{kat}} \text{ h mol}^{-1}$; $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{CO})$ ratioa, 0 eta 1; $\text{H}_2/(\text{CO}_2+\text{CO})$ ratioa, 3.



4. Ondorioak

CO_2 -aren etengabeko emisioen ondorioz, konposatu hori lehengai gisa erabiltzeko prozesuak gero eta gehiago ikertzen ari dira. Prozesu horien artean, CO_2 -a katalitikoki eta etapa bakarrean hidrokarburo konbertitzeko prozesua aztertu da. Zehazki, prozesu horretan erabiltzen diren OX/ZEO *tandem* katalizatzaileen lehengo osagaia (oxido metalikoa) ikertu da, metanolaren sintesirako beharrezkoa dena. Lan honetan, Mn_2O_3 -ZnO katalizatzaile metalikoa sintetizatzean erabili beharrezko kaltzinazio-tenperatura eta erreakzioaren aurreko tratamendua beharrezkoa den aztertu da. Horrez gain, elikaduraren konposizioak metanolaren sintesian duen eragina ikertu da. Emaitza hobekiak lortu dira 400 °C-tan kaltzinatu den katalizatzailearekin, 500 °C-tan kaltzinatuak baino gune aktibo gehiago eskuragarri dituelako katalizatzaile horrek. Bestalde, katalizatzaileak hobeto funtzionatzen du metanolaren sintesirako oxido-egoeran dagoenean, beraz, ez da beharrezkoa erredukzio bidezko aurretratamendurik, Mn_2O_3 -ZnO aktiboagoa baita egoera oxidoan metal-egoeran baino. Bestalde, kasu guztietan lortu da metanol-produkzio altuagoa H_2+CO elikadurarekin H_2+CO_2 elikadurarekin baino; alde batetik, bigarrenarekin ur-kontzentrazio altuagoa dagoelako erreakzio-gunean, eta horrek kalte egin diezaioke termodinamikari eta, bestetik, CO -aren erreaktibitatea CO_2 -arena baino altuagoa delako.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Etorkizunari begira, hidrokarburoen sintesia CO_2 -tik abiatuta lortzeko katalizatzaileen hobekuntza da helburua. Horretarako, ondorengo planteamenduak proposatzen dira:

- Sintesi-prozedura berriak: inpregnazioa, aerogelak, metal-ratio desberdineko koprezipitazioa.
- Oxido metaliko desberdinen sintesia: In_2O_3 - ZrO_2 edo ZnO - ZrO_2 .
- Erredukzio bidezko aurretratamenduaren ordez, tratamendu termikoa edo erredukzio-agente desberdinekin egindako aurretratamendua aztertzea.

Bestalde, CO_2 -a hobeki balorizatzeko estrategiak bilatzea funtsezkoa da; adibidez, CO eta CO_2 -a elkarrekin elikatuz edo CO_2 -a gehituta hainbeste sufritzen ez duten katalizatzaileen bidez. Azkenik, katalizatzaile metalikoa prozesu integratuan probatuko da zeolita batekin batera, ekoizten diren hidrokarburoak aztertzeko.

6. Erreferentziak

- 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>
- Ding, J., Li, Z., Xiong, W., Zhang, Y., Ye, A., & Huang, W. (2022). Structural evolution and catalytic performance in CO₂ hydrogenation reaction of ZnO-ZrO₂ composite oxides. *Applied Surface Science*, 587, 152884. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.152884>
- Kim, H. D., Song, H. tae, Fazeli, A., Alizadeh Eslami, A., Noh, Y. S., Ghaffari Saeidabad, N., Lee, K. Y., & Moon, D. J. (2022). CO/CO₂ hydrogenation for the production of lighter hydrocarbons over SAPO-34 modified hybrid FTS catalysts. *Catalysis Today*, 388–389, 410–416. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.066>
- Lou, X., Liu, P., Li, J., Li, Z., & He, K. (2014). Effects of calcination temperature on Mn species and catalytic activities of Mn/ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of NO with ammonia. *Applied Surface Science*, 307, 382–387. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.04.041>
- Nielsen, N. D., Jensen, A. D., & Christensen, J. M. (2021). The roles of CO and CO₂ in high pressure methanol synthesis over Cu-based catalysts. *Journal of Catalysis*, 393, 324–334. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2020.11.035>
- Parra, O., Portillo, A., Ereña, J., & Ateka, A. (2022). Hidrokarburo aromatikoen 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. (2022). Conditions for the Joint Conversion of CO₂ and Syngas in the Direct Synthesis of Light Olefins Using In₂O₃-ZrO₂/SAPO-34 Catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 61(29), 10365–10376. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03556>
- Ross, J. R. H. (2019). Catalyst Preparation. In *Contemporary Catalysis* (pp. 91–120). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63474-0.00004-7>
- Saeidi, S., Najari, S., Hessel, V., Wilson, K., Keil, F. J., Concepción, P., Suib, S. L., & Rodrigues, A. E. (2021). Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 85, 100905. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2021.100905>
- Samiee, L., & Gandzha, S. (2019). Power to methanol technologies via CO₂ recovery: CO₂ hydrogenation and electrocatalytic routes. *Reviews in Chemical Engineering*, 37(5), 619–641. <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0012>
- Sharma, P., Sebastian, J., Ghosh, S., Creaser, D., & Olsson, L. (2021). Recent advances in hydrogenation of CO₂ into hydrocarbons via methanol intermediate over heterogeneous catalysts. In *Catalysis Science and Technology* (Vol. 11, Issue 5, pp. 1665–1697). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0cy01913e>
- Wang, J., Liu, H., Wang, T., Xi, Y., Sun, P., & Li, F. (2023). Boosting CO₂ hydrogenation to methanol via Cu-Zn synergy over highly dispersed Cu,Zn-codoped ZrO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 410, 205–214. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2022.05.034>

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).