

Hidrokarburu aromatikoek ekoizpena CO₂-aren balorizazio zuzenaren bidez

(Production of aromatic hydrocarbons via CO₂ direct valorization)

Onintze Parra*, Ander Portillo, Javier Ereña, Ainara Ateka

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

LABURPENA: Berotegi-efektua eragiten duten gasen emisioen etengabeko igoera gero eta garrantzi handiagoa hartzen ari da gizartean; izan ere, horiek dira klima-aldaketaren eragile nagusiak, bereziki, CO₂-a. Industria kimikoa CO₂ gehien isurtzen duen eremua da, eta industria horretako ekoizpen-prozesu nagusiak optimizatzea gaur egungo erronka bihurtu da. Besteak beste, CO₂-aren isurpenak ahal den neurrian murriztuz, eta, horrez gain, CO₂-a bahitzen eta balio erantsiko produktuen ekoizpenean lehengai modura erabiliz; adibidez, hidrokarburu aromatikoek ekoizpenean. Konposatu aromatikoek (bentzenoa, toluenoa eta xilenoa, batik bat) eskaria etengabe igotzen ari da, eguneroko gero eta produktu gehiagoren sintesian erabiltzen baitira (plastikoak, pigmentuak edota detergenteak). CO₂-aren hidrogenazioaren bidez, hidrokarburu aromatikoek ekoizpena bi ibilbide nagusien bidez egin daiteke: (i) Fischer-Tropsch sintesia eta (ii) oxigenatuak (metanola eta DME) bitartekari dituen sintesi-prozesua. Lan honetan bi prozesu horietan erabiltzen diren katalizatzaile nagusiak, erreakzio-baldintzak eta erreakzio-mekanismoak aztertu dira, bilaketa bibliografiko sakonaren bidez. Gainera, bi prozesuen arteko desberdintasunak eta bakoitzak dituen abantaila eta desabantailak aipatu dira.

HITZ GAKOAK: biofindegia, hidrokarburu aromatikoak, prozesu katalitikoak, katalizatzaile bifuntzionala.

ABSTRACT: The sustained rise in greenhouse gas emissions is increasingly becoming an important issue in the society, as these are the main cause of the climate change, especially the CO₂. The chemical industry is the area with higher CO₂ emissions, making the optimization of the main processes of this industry a current challenge. Among others, by reducing CO₂ emissions as much as possible, and by capturing and using it as raw material in the production of value-added products, such as aromatic hydrocarbons. The demand of aromatic compounds (mainly benzene, toluene and xylene) is steadily increasing due to their use in the synthesis of a growing number of products for daily use (plastics, pigments or detergents). The synthesis of aromatic hydrocarbons by means of CO₂ hydrogenation can be carried out through two main routes: (i) Fischer-Tropsch synthesis and (ii) with oxygenates (methanol and DME) as intermediates. In this work, the main catalysts, operating conditions and reaction mechanisms of both processes have been studied, through a deep bibliographic research. In addition, the differences among the processes and the main advantages and disadvantages of each one have been analyzed.

KEYWORDS: biorefinery, aromatic hydrocarbons, catalytic processes, bifunctional catalyst.

* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Onintze Parra. Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, UPV/EHU. Sarriena auzoa, z/g (48940-Leioa, Bizkaia). – onintze.parra@ehu.eus – <https://orcid.org/0000-0001-9624-9932>

Nola aipatu / How to cite: Parra, Onintze; Portillo, Ander; Ereña, Javier; Ateka, Ainara (2023). «Hidrokarburu aromatikoek ekoizpena CO₂-aren balorizazio zuzenaren bidez». *Ekaia*, 43, 2023, 309-324. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.23650>).

Jasotze-data: 2022, maiatzak 19; Onartze-data: 2022, uztailek 14.

ISSN 0214-9001 - eISSN 2444-3255 / © 2023 UPV/EHU

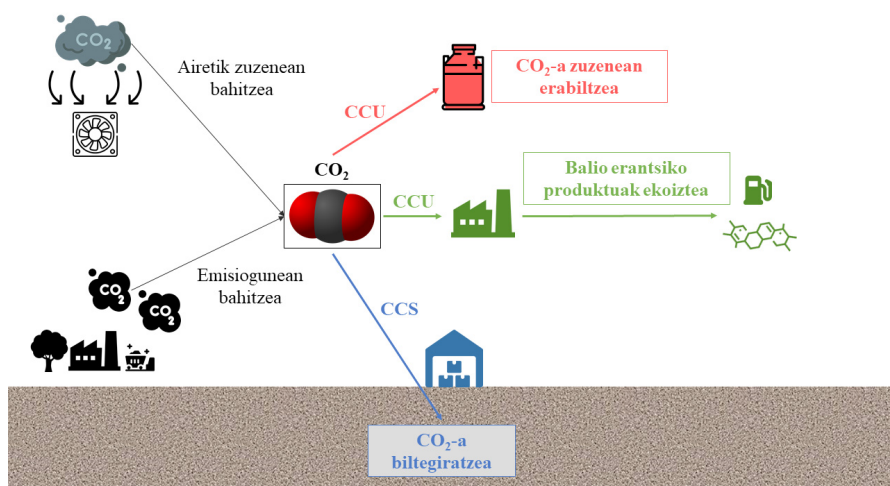


Lan hau Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-LanEratorririkGabe 4.0 Nazioartekoa lizentzia baten mende dago

1. SARRERA

Klima-aldaketa eta berotegi-efektua eragiten dituzten gasen emisioen etengabeko igoera gizakien eta industriaren jardueraren ondorio zuzena dira. Energia primarioaren kontsumoa xx. mendearen hasieratik etengabe hazi da, eta hazkunde esponentziala izan du 60ko hamarkadatik aurrera [1]. Energia berriztagarriek mix energetikoan gero eta indar handiagoa badute ere, erregai fosilak jatorri dituzten energia motak dira munduko kontsumoan nagusi. Erregai fosilekiko mendekotasunak eragin zuzena du berotegi-efektuko gasen (BEG) emisioetan, bereziki CO₂-isurpenetan. 2020. urtea historiako urterik beroenetako bat izan zen, eta, 2018ko abenduan, azken 3 milioi urteetako CO₂-kontzentrazioarik handiena neurtu zen [2].

CO₂-aren emisioak dira klima-aldaketaren arrazoi nagusia, BEGen emisio guztien % 80 baino gehiago osatzen baitute [3]. Industria eta, bereziki, industria kimikoa, CO₂ gehien isurtzen duen eremua da, oinarritzko konposatu kimikoen ekoizpenaren ondorioz batez ere (metanola eta amoniakoa, adibidez) [4]. Erroka, beraz, industria kimikoko ekoizpen-prozesu nagusiak optimizatzea da, lehengai zein energia-iturri jasangarriagoak erabiliz, eta ekonomia zirkularra bultzatuz. Besteak beste, CO₂-aren isurpenak ahal den neurrian murriztuz, eta, horrez gain, CO₂-a bahitzen, biltegitratzen edota lehengai modura erabiltzen duten teknologiak garatuz.



1. irudia. CO₂-a bahitu, biltegitratu eta erabiltzeko teknologiak ([6] eta [7]-n oinarrituta).

2015. urtean sinatutako Parisko Hitzarmena betetzeko, CO₂-a bahitzea eta ondoren biltegitratzea zein erabiltzea ahalbidetzen duten teknologiak ezarri behar dira [5]. 1. irudiak karbonoaren zikloa erakusten du,

CO₂-a biltegitratzea helburua duen bidea (CCS) eta CO₂-a balorizatzean oinarritzen den bidea (CCU) kontuan hartuta. CCS prozesua, bahiketa airetik zein prozesu industrialen tximinietatik gauzatuta, CO₂-a kontzentratu eta modu iraunkorrean biltegitratuko den tokietaraino garraiatzean datza; oro har, formazio geologikoak, hala nola petrolio- edo gas-erreserba agortuak edo akuifero sakonak [8]. Biltegitratze-teknologiak Parisko Hitzarmenean ezarritako xedek lortzeko ezinbestekoak badira ere, *biofindegi* kontzeptua gero eta garrantzi handiagoa hartzen ari da. Horren bidez, ekonomia zirkularra eta CO₂-aren balorizazioa ikertzen dituzten teknologiak bultzatzen dira, eta etorkizun hurbilean CCU teknologiei lehentasuna ematea espero da, CCS ohiko teknologien ordez [9].

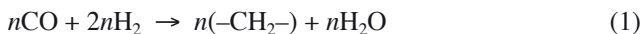
Biltegitratu ordez CO₂-ari ordezkoko erabilera ematen zaionean, bi bide nagusi bereiz daitezke: (i) CO₂-aren erabilera zuzena eta (ii) horren erabilera balio erantsi altuko produktuak ekoizteko, hidrokarburoak bereziki. Lehenengo ibilbidean, CO₂-aren izaera inerte dela bide, eta sukoia eta leherkorra ere ez denez, su-itxalgailuetan zein karbonatatutako edarietan zabalki erabilia da [10]. Balio erantsiko konposatuen produkzioari dagokionez, CO₂-a lehengai bezala erabiltzeak aukera ematen du hidrokarburo-sorta zabala ekoizteko; besteak beste, metanoa [11], metanola [12, 13], olefinak [14], gasolina edo hidrokarburo aromatikoak [15-17]. Eskariari dagokionez, azken horiek dira gaur egun hidrokarburo astunen industrian gehien ekoizten diren produktuak (bentzenoa, toluenoa eta xilenoa batik bat). Izan ere, plastikoen, pigmentuen lurrinen eta detergenteen eskaera etengabe igotzen ari da, eta aromatikoak dira produktu horien sintesirako lehengai nagusietarikoak [18]. Hortaz, erregai fosilak oinarri ez dituzten hidrokarburo aromatikoak ekoizteko teknologiak gero eta gehiago ari dira garatzen; bereziki, CO₂-aren balorizazioan oinarritzen direnak.

2. CO₂-AREN BALORIZAZIOA HIDROKARBURU AROMATIKOAK EKOIZTEKO

Usadioz, erregai fosilak erabili izan dira hidrokarburo aromatikoak ekoizteko. Prozesu ohikoenen artean, erreformatze katalitikoa, lurrun bidezko cracking-a edo hidrokarburo astunez osatutako korronteen erauzketa nabarmentzen dira [19]. BEG-en etengabeko igoera dela kausa, nagusiki interesgarriak dira CO₂-aren hidrogenazioaz hidrokarburo aromatikoak ekoizteko baliatzen diren prozesuak; izan ere, ekonomia zirkularra bultzatzen dute. Modu horretan, prozesuan zehar isurtzen den CO₂-a berreskuratu arte lehengai bezala erabiliz, ekoizte-prozesua optimiza daiteke, karbonozikloa itxiz eta berotze globalean eraginik izan gabe. Konposatu aromatikoak ekoizpena CO₂-aren hidrogenazio zuzenaren bidez hurrengo ataletan azalduko diren bi ibilbide nagusien bidez egin daiteke.

2.1. Fischer-Tropsch sintesia

Fischer-Tropsch (FT) sintesia, tradizioz, erregai sintetikoak ekoizteko erabili izan da, sintesi-gasetik ($H_2 + CO$) abiatuz. Horretarako, Co eta Fe katalizatzaileak dira komertzialki erabilienak, baina beste trantsizio-metal batzuk ere erabil daitezke, hala nola Ru-a edo Ni-a [20]. Prozesuan gertatzen diren ekuazio konplexuen multzoa 1. ekuazioak laburbiltzen du:



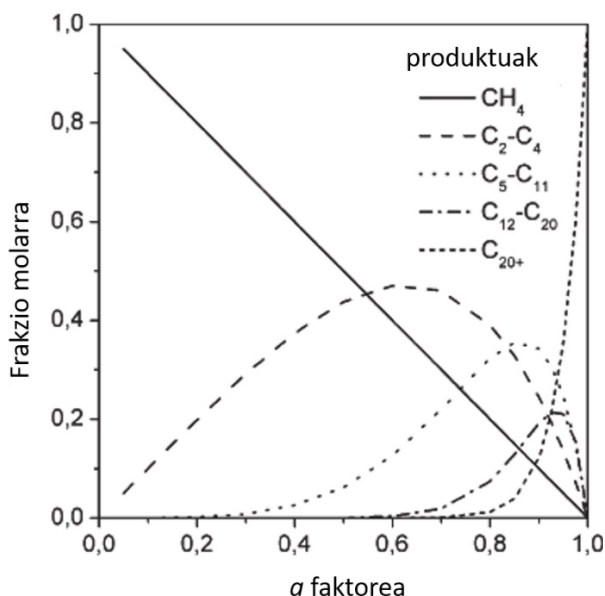
FT sintesia gertatzean, karbono monoxidoa katalizatzailearen gainazalean disoziatiboki adsorbatzen da katalizatzailearen gune aktiboetan; hau da, CO molekulatik abiatuta C– eta O– loturak eratuz, oxido eta karburoak sortzeko. Horrek, hidrogenazioari esker, hidrokarburoen sintesia ahalbidetzen du, eta ura azpiproduktu bezala eratzen da [20]. FT sintesiak duen ezaugarri nabarmena kate-hazkuntza da; horren bidez, sortutako hidrokarburoei karbonoak atxikitzen zaizkie, eta hidrokarburo luzeago eta astunagoak lor daitezke. Hortaz, bereziki garrantzizkoa da aukeratutako katalizatzaileak kate-hazkuntza mantentzeko eta bukaera-erreakzioak ekiditeko duen ahalmena.

Hidrokarburo-sintesi prozesu horrek duen desabantaila nagusia hau da: produktuekiko hautakortasuna beharrezkoak diren erreakzio-baldintzek mugatuta dago. Eratutako produktuen banaketa (distribuzioa) Anderson-Schulz-Flory (ASF) teoriak ezarritako a balioak zehazten du, hau da, kate-hazkuntzaren probabilitate-faktoreak (2. ekuazioa):

$$mn = (1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (2)$$

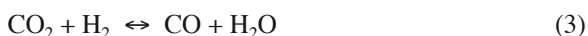
non mn -k n karbono eta a faktorea duen hidrokarburoaren frakzio molarra adierazten duen.

2. irudian, FT sintesiaren bidez eratzen diren produktuen distribuzioa azter daiteke. Hidrokarburo aromatikoak C_6 – C_{20}^+ karbonodun kateek eratzen dituzte; hortaz, a faktore oso altua behar da konposatu horiek sintetizatzeke. Ondorioz, aromatikoak lortu nahi diren kasuetan, FT ohiko katalizatzaileak beste konposatu gehigarri batzuekin osatzen dira, zeolitekin, esate baterako [21]. Horien artean, hidrokarburo aromatikoak sintetizatzeke, HZSM-5 da erabilienetakoa. Aitzitik, zeolita horri tratamenduren bat aplikatzean (SiO_2 -z estaltzea, esaterako) aromatikoen ia % 70eko hautakortasuna lor daiteke [22].



2. irudia. FT sintesian eratzen diren produktuen ohiko distribuzioa.

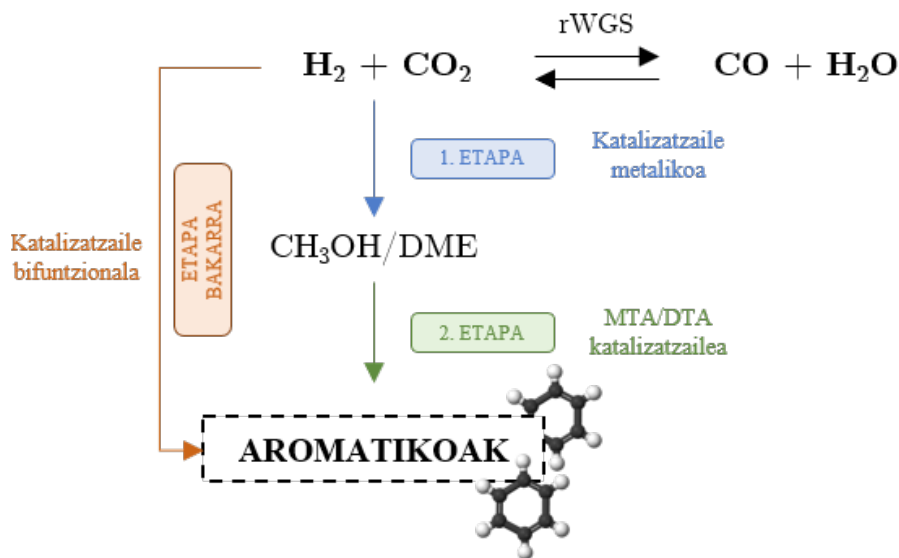
Bestalde, nabarmentzekoa da ohiko FT sintesia sintesi-gasetik abiatzen dela, eta prozesuaren eraginkortasuna desberdina dela CO₂-a lehengai gisa erabiltzen denean. Prozesu horri (CO-aren ordez CO₂-a erabiltzen denean lehengai gisa) MFT sintesi-prozesua deritzo (Modified Fischer Tropsch, ingelesez; hots, Fischer-Tropsch sintesi aldatua). MFT sintesian, lehengo urrats batean CO₂-a CO bihurtzen da ur-gasaren alderantzizko erreakzioaren ondorioz (3. ekuazioa), jarraian FT ohiko sintesia gerta dadin. Hortaz, interesgarria da bai CO₂-a CO bihurtzea, bai eratutako CO-aren hidrogenazioa ere ahalbidetzen duen katalizatzailea aukeratzea. CO₂-aren adsortzio-ahalmena CO-arena baino txikiagoa da, eta, ondorioz, MFT sintesian lortzen diren etekin eta hautakortasunak txikiagoak dira [21]. Aromatikoen ekoizpena sustatzen duten katalizatzaileen artean, ZnFeO_x spinela HZSM-5 zeolitarekin [23] edo NaFe/HZSM-5 katalizatzailea [24] nabarmen daitezke; horiekin, % 75,6 eta % 94ko hautakortasunak lortu izan dira, hurrenez hurren.



2.2. Hidrokarburo aromatikoaren sintesia metanola/DME bitartekari

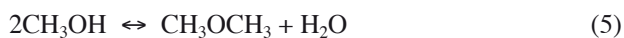
Aurretik aipatu bezala, hidrokarburo aromatikoaren ekoizpenean, FT sintesiak duen desabantailarik handiena hautakortasun mugatua da. Horren-

bestez, oxigenatuak (metanola eta dimetil eterra, DME) bitartekari dituen bidea ikertzen ari da azkenaldian. 3. irudiak erakusten duen bezala, prozesu hori etapa bakarrean edo bi etapatan gauza daiteke.



3. irudia. Hidrokarburo aromatikoak CO_2 -aren balorizazioaren bidez, oxigenatuak bitartekari.

Sintesi ez-zuzenean (etapa bitan gertatzen dena), bi erreakzio-urrats hauek gertatu behar dute: (i) oxigenatuen sintesia CO_2 -tik abiatuz (4. eta 5. ekuazioak) eta (ii) oxigenatu horiek hidrokarburo aromatiko bihurtzea. Metanolaren sintesia exotermikoa da; beraz, tenperatura baxuetan eta presio altuetan faboratzen da [25]. Hortaz, erreakzio-baldintza horietan aktiboa den katalizatzailearen hautaketa funtsezkoa da. Zhang eta lankideek [25] eta Kanuri eta lankideek [26] CO_2 -aren hidrogenaziorako katalizatzaileei buruzko ikerketa sakonak egin dituzte, eta arlo horretan oxido metalikoek duten ahalmena azpimarratu dute.



Tenperatura baxuek termodinamikoki metanol/DME sintesi-erreakzioa sustatzen badute ere, 240 °C baino tenperatura altuagoa da beharrezkoa katalizatzailearen aktibaziorako eta erreakzio-abiadura eta metanolaren ekoizpena faboratzeko [27]. Aitzitik, horrek ur-gasaren alderantzizko

erreakzioaren bidezko CO-aren ekoizpena (3. ekuazioa) eta nahi gabeko metanazio-erreakzioak (6. eta 7. ekuazioak) ere sustatzen ditu.

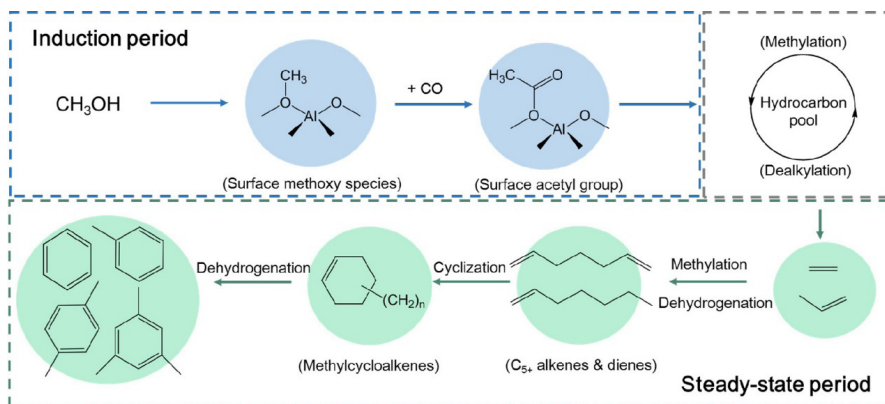


Egun, Cu-ZnO-Al₂O₃-a da CO₂-a metanol bihurtzeko gehien erabiltzen den katalizatzailea, bere prezio eta etekina direla bide [27-29]. Horrez gain, metal nobleetan oinarritutako gune aktibodun katalizatzaileak ere ikertu dira; besteak beste, ZnO-a edo Ga₂O₃-a euskarri gisa duten paladio-katalizatzaileak [30,31]. Bestalde, azken ikerketek In₂O₃-a proposatzen dute CO₂ [33, 34] eta CO+CO₂ [14, 32] elikadura hibridoaren hidrogenaziorako. Izan ere, katalizatzaile horrek oxigeno-gabezien sorrera eta desagertzea errazten du, zeina funtsezko urratsa baita metanolaren sintesirako [14]. Eskuarki, In₂O₃-a ZrO₂ promotorearekin elkartzen da; CO₂-aren adsortzioa hobetzeko, oxigeno-gabezien sorrera bultzatzeko, baita In₂O₃-aren sinterizazioa saihesteko ere [33, 35].

Bigarren etapan, sortutako metanola eta DMEa aromatiko bihurtu beharra dago. Horretarako, katalizatzaile azidoak (zeolitak, batik bat) erabiltzen dira, eta MTA (Methanol to Aromatics, ingelesez; hots, metanoletik aromatikoak ekoizteko prozesua) eta DTA (DME to Aromatics, ingelesez; hots, DME-tik aromatikoak ekoizteko prozesua) prozesu deritzenak gertatzen dira. Konposatu oxigenatuak bitartekari dituzten gasolina eta olefinen ekoizpen-bideak zabalki ikertuak badaude ere (MTO eta MTG prozesuak, Methanol to Olefins eta Methanol to Gasoline, ingelesez, hurrenez hurren; hots, metanoletik olefinak eta gasolina ekoizteko prozesuak), MTA teknologiak erreakzio-mekanismoa eta katalizatzaile desberdinak ditu. Izan ere, hidrokarburo aromatikoak ekoizteko, deshidrogenazio- eta ziklazio-erreakzio osagarriak behar dira, eta horrek erreakzio-tenperatura altuagoak eta zeoliten eraldaketa (metalak erantsiz, esaterako) eskatzen du [36]. Li eta lankideen ikerketaren arabera, erreakzio-mekanismoari dagokionez, metanoletik abiatuta sortutako olefinak bitartekari eratzen dira hidrokarburo aromatikoak ZSM-5 zeolitaren gainean (4. irudia) [36].

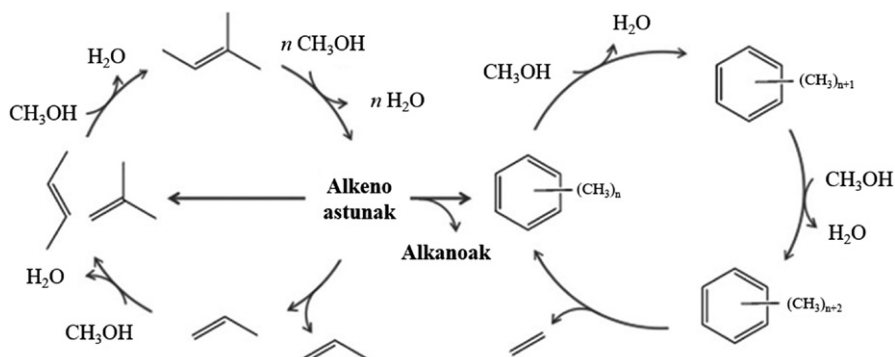
Prozesuaren bigarren urrats horren mekanismoari dagokionez, metanoletik abiatuta olefina eta parafinak eratzen dira, C-C (karbono-karbono) loturen bitartez. Urrats hori gauzatzeko beharrezko denborari indukzio-periodo deritzo, eta, bertan, hidrokarburo *pool* deituriko espezie multzoa eratzen da (erreakzio-bitartekari funtzioa duten espezie hidrokarburo taldea). Nabarmendu beharra dago orain arte ez dagoela literaturan lehenengo C-C lotura eratzeke mekanismoari buruzko adostasunik. Jatorriz, elikadurako ezpurutasunen hedapenean oinarritzen ziren mekanismoak proposatu ziren, baina ibilbide horren ezintasuna frogatu da [37]. Aztertu eta onartu diren mekanismoen artean, interesgarria da metoxi espezieen kabilazioaren bi-

dez eratzen diren (eta gainazalera lotuta dauden) azetil espezieak hidrokarburo *pool*-eko espezie bihurtzen direla defendatzen duen mekanismoa [38]. Labur beharrez, metanolaren deshidrogenazioaren bidez metanoa, formaldehidoa, CO-a eta H₂-a eratzen dira, eta lehenengo C–C lotura CO-aren elikatzearen ondoriozko metoxi taldeen karbonilazioaren bidez eratzen da, gainazaleko azetil talde bat agertuz [36]. Talde horrek, hurrengo urrats batean, metil azetatoa edo azido azetikoa eratzen ditu metanola edo ura ingurunean daudenean. Konposatu horien kondentsazio-erreakzioen ondorioz, azido karboxiliko asegabeak sortzen dira, eta azken horiek, deskarboxilazio bidez, lehenengo olefina eta CO₂-a eratzen dute [39].



4. irudia. Metanoletik abiatutako aromatikoek ekoizpena, MTO prozesuaren bidez, metalez aldatutako ZSM-5 zeoliten gainean, [36]-tik moldatua.

Behin lehenengo olefinak eratuta, MTA/DTA erreakzioak gertatzen dira zabalki ezaguna den *ziklo duala* mekanismo autokatalitikoaren bidez (ingelesez *dual cycle* deiturikoa), 5. irudia. Ziklo duala MTA prozesuaren egoera egonkorreko urratsean gertatzen da. Horretan, metanolak eta DMEak hidrokarburo *pool*-eko hidrokarburoekin erreakzionatzen dute; definizioz, erreakzio hori C–C lehengo loturaren erreakzioa baino azkarragoa da, baina, aitzitik, desaktibazioak eragin handiagoa du [40]. Ziklo dualaren mekanismoak bi ziklo ezberdintzen ditu: (i) olefina- edo alkeno-zikloa eta (ii) aromatiko-zikloa. Lehenengoan, alkenoak metanolarekin alkilatuak dira produktu adarkatuak sortzeko. Horiek, cracking-erreakzioen bidez, olefina arin bihurtzen dira, propileno batez ere [41]. Aromatiko-zikloari dagokionez, hidrokarburo aromatikoek etengabe jasaten dituzte metilazio- eta desalkilazio-erreakzioak, eta olefina arin gehiago sortzen dira. Dena den, olefinen ekoizpena bi zikloetan nagusi bada ere, zikloak ez daude bereizita, eta olefina horien deshidrogenazio- eta aromatizazio-erreakzioen bidez daude lotuta [41].

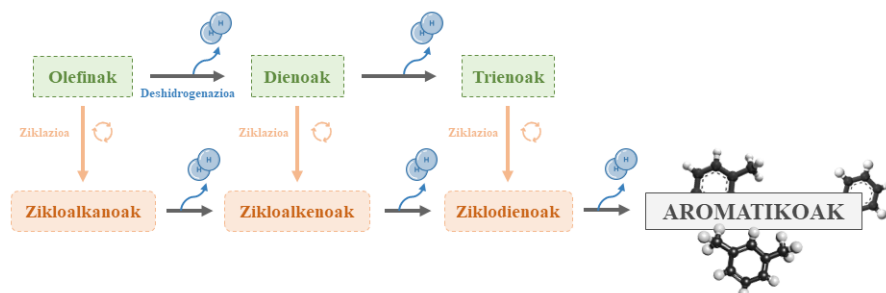


5. irudia. MTO eta MTA prozesuetan, egoera egonkorreko etapa autokatalitikoan gertatzen diren olefina- (ezkerrean) eta aromatiko-zikloa (eskuinean), [40]-tik moldatua.

Aipatzekoa da, halaber, katalizatzailearen aukeraketaren garrantzia. ZSM-5 zeolitak sarritan erabiltzen dira parafina, olefina eta alkoholen aromatizazio-erreakzioetan. Ziklo dualean arreta jarritz, jakina da ezen, lortuko diren produktuen hautakortasuna kontrolatzeko, ziklo bat sustatu edo nahi ez dena ahuldu besterik ez dela behar. Horrenbestez, aromatiko-zikloa lehenesteko, erreakzio-baldintzak optimizatu behar dira; besteak beste, cracking-erreakzioak gutxitzeko eta hidrogeno-transferentzia eta ziklazio-erreakzioak areagotzeko tenperatura baxuagoak erabiliz [36]. Sun eta lan-kideek HZSM-5 katalizatzailearen gainean aromatiko-zikloa lehenesteko estrategiak aztertu zituzten, eta metanolarekin batera molekula aromatikoek kuantitate txikia elikatzeak aromatiko-zikloa bultzatu eta ekidin nahi den olefina-zikloa leuntzen duela erakutsi zuten [42].

Hala ere, hautakortasunaren bultzada hori ez da nahikoa hidrokarburo aromatikoek etengabeko eskariaren igoera asetzeko; batez ere, deshidrogenazio-erreakzioen gainetik nagusitzen diren hidrogeno-transferentzia erreakzioek parafina ugari sortzen dituztelako, hidrokarburo aromatikoak ekoiztu beharrean [36]. Hortaz, hautakortasunaren mugak gainditzeko maiz erabiltzen den estrategia zeolitetan metalak gehigarri gisa sartzea da. Azken ikerketetan, Ga edo Zn-arekin eraldatutako ZSM-5 katalizatzaileak nabarmentzen dira, etekin katalitiko bikaina baitute [43]. Sartutako metalak, nagusiki, deshidrogenaziorako Lewis gune azido gisa jotzen dute; horietan, bitarteko espezie parafiniko eta olefinikoak are gehiago asega-betzen dira, poliolefina eta aromatiko bihurtuz eta H₂-a askatuz. Bestalde, kate luzeko olefina eta dienoen ziklazioaren garrantzia ere azpimarratzekoa da: erreakzio horietan sortutako produktuak (zikloalkano eta zikloalkenoak) bitartekari ez-egonkorak dira, eta aipatutako gune azidoetan azkar bihurtzen dira aromatiko deshidrogenazio-erreakzioen bidez [36].

6. irudiak aipatutako kate olefinikoen aromatizazio-mekanismoen erreakzioak laburtzen ditu:



6. irudia. Kate luzeko olefinen aromatizazio-erreakzio posibleak.

Bestalde, nabarmentzekoa da prozesuaren bigarren etapa horretan (MTA/DTA) katalizatzaileak jasaten duen desaktibazioa, bereziki koke bidezkoa. Kokea katalizatzailearen gune aktiboetan zein gainazalean ezartzen den karbonodun konposatu astuna da, eta erreakzioa partzialki ekidin edo guztiz oztopa dezake. Mota horretako desaktibazioa da zeolitetan ohi-koena; eta, are gehiago, metanolaren hidrokarburoetarako konbertsioan oinarritzen diren prozesuetan, aromatikoek ekoizpena barne. Erabiltzen den zeolita edozein izanda ere, kokearen izaera intrintsekoa berdina da. Dena den, jakin beharra dago hidrokarburo aromatikoak kokearen aitzindari aipagarriak direla; beraz, bereziki garrantzitsua da prozesu horretan desaktibazio mota horri arreta berezia jartzea. Laburpen gisa, kokearen kantitatea erreakzioak irautean duen denborarekin handitzen da, eta denborarekin gero eta nabariagoak dira, halaber, katalizatzailean adsorbatuta gelditzen diren konposatu organiko astunak (bat-hiru bitarteko kondentsatutako eratzuneko polimetilaromatikoak) [36]. Koke-formazioa nabariagoa da indar handiko azidotasuna eta kristal-tamaina handiagoa duten zeolitetan; eta kokea eratzten duten karbonodun espezieak bai zeolitarek gainazalean, bai barnealdean (mikroporoak oztopatuz) ezartzen dira. Hori jakinda, funtsezkoa da, ez bakarrik aromatikoek hautakortasuna hobetzen duten estrategiak aurkitzea, baizik eta horrekin batera katalizatzailearen bizitza luzatzen duten eta desaktibazioa gutxitzen duten estrategiak aurkitzea. Baldintza horiek guztiak betetzeko estrategia nagusien artean (i) metal-bidezko zeoliten hobekuntza, (ii) zeolitarek azidotasunaren aldaketa, (iii) erreakzio-baldintzen optimizazioa, (iv) zeoliten kristal-tamainaren doiketa edo (v) beste molekula batzuen koelikadura aipa daitezke.

Behin CO₂-aren bidezko hidrokarburo aromatikoek zuzeneko sintesia parte hartzen duten bi urratsak ezagututa (oxigenatuen sintesia eta ondorengo MTA/DTA prozesua), bi etapen integrazioaren garrantzia aztertuko

da. Sintesi zuzena (hau da, etapa bakarrean gertatzen dena) ekonomikoki zein energetikoki, sintesi ez-zuzena baino askoz eraginkorragoa da. Etapa biko prozesu ez-zuzenak bi desabantaila nagusi ditu etapa bakarreko sintesiaren aldean: bi erreaktore desberdinekin lan egin beharra, horrek dakarren kostu gehigarriarekin; eta ingurunetik bitarteko konposatuak banatzeko bereizketa-etapa baten premia [44]. Horrez gain, etapa bakarrean lan egiteak duen abantailak nagusia oreka termodinamikoaren desplazamendua da, metanolaren sintesiaren etapan; izan ere, azken hori segidan bihurtzen da hidrokarburo. Sintesia etapa bakarrean egiteko, katalizatzaile *tandem* edo bifuntzionalak erabiltzen dira; hau da, oxido metaliko batek eta zeolita batek osatuta.

Azkenaldian ikertutako katalizatzaileen artean, Lui eta lankideek [45] ZnAlO_x eta HZSM-5 zeolitak osatutako katalizatzaile bifuntzionala aztertuta. Horrekin, aromatikoekoen % 79,3ko hautakortasuna, oso metano gutxi eta CO₂-aren % 9,1ko konbertsioa lortu zuten. ZnO-ZrO/HZSM-5 katalizatzaile bifuntzionala, sintesi-gasa aromatiko bihurtzeaz gain, oso egokia da CO₂-a lehengai bezala erabiltzean. Kasu horretan, aromatikoekoen % 73ko hautakortasuna eta CO₂-aren % 14ko konbertsioa lortu dute Li eta lankideek [46]. Erreakzio-baldintzei dagokienez, kontuan hartzekoa da prozesu integratuak funtzionamendu egokia izan dezan ezin direla etapa bakoitzeko baldintza optimoak erabili. Izan ere, urrats bakoitzak bere tenperatura- eta presio-baldintzak ditu, eta, biak elkartzean, tarteko konbinazio egokiena lortu beharra dago. Aipatutako ZnAlO_x-HZSM-5 katalizatzailearekin lan egitean, adibidez, 320 °C eta 30 bar-etan lan egitean lortzen dira aromatikoko gehien, nahiz eta metanolaren sintesiaren etapa presio altuagotan faboratuta egon, eta MTA/DTA prozesuak tenperatura altuagoak behar dituen. Aromatikoak ekoizteko CO₂-aren balorizazio zuzenak duen erronka, beraz, bi etapak faboratzen dituzten erreakzio-baldintza optimoak zehaztea da, aromatikoekoen hautakortasun altua mantenduz eta, ahal den neurrian, koke bidezko desaktibazioa murriztuz.

3. ONDORIOAK

Laburbilduz, CO₂-aren balorizazio zuzena, hidrokarburo aromatikoak ekoizteko, klima-aldaketa aurre egiteko aukera bikaina da. Hainbat bide ikertzen ari dira prozesu hori gauzatzeko: FT sintesia eta oxigenatuak bitartekari dituen, eta biak modu zuzenean edo ez-zuzenean egin daitezke. FT sintesiak hautakortasun gutxi erakutsi badu ere, aromatikoekoen ekoizpena hobetzen duten gero eta estrategia gehiago ikertzen ari dira, eta oso emaitza egokiak eskuratzen ari dira. Bestalde, bereziki interesgarria da oxigenatuak bitartekari dituen bidea, bai etapa bitan zein etapa bakarrean, zuzenean. Izan ere, erreakzio-baldintzak optimizatzea lortzen bada, orekaren desplazamenduari esker, hidrokarburo aromatikoekoen ekoizpen handia lor daiteke.

Etorbizunari begira, CO₂-aren konbertsioa hobetzea espero da, balorizazioa handitzeko asmoarekin eta berotegi-efektua baretzeko helburuan ekarpen handia egiteko. Oraingoan, CO₂-a lehengai duten prozesuak ez dira ohiko prozesuekin ekonomikoki lehiakorrak. Horretarako, katalizatzaile berriak eta horiek hobetzeko estrategiak dira jomuga, CO₂-aren balorizazio-prozesua ekonomikoki eta energetikoki eraginkorragoa izan dadin eta, horrela, erregai fosilak jatorri gisa dituzten produktuak era jasangarriagoan lortzeko bidean aurrera egin jarraitzeko.

4. AKRONIMOAK

ASF	Anderson-Schulz-Flory.
BEG	Berotegi-efektuko gasak
CCS	Carbon Capture and Storage, ingelesez. Karbono dioxidoaren bahiketa eta biltegiatzea.
CCU	Carbon Capture and Utilization, ingelesez. Karbono dioxidoaren bahiketa eta erabilera.
DME	Dimetil eterra.
DTA	DME to Aromatics, ingelesez. DME-tik aromatikoak ekoizteko prozesua.
DTO	DME to Olefins, ingelesez. DME-tik olefinak ekoizteko prozesua.
FT	Fischer-Tropsch.
MFT	Modified Fischer-Tropsch, ingelesez. Fischer-Tropsch aldatua.
MTA	Methanol to Aromatics, ingelesez. Metanoletik aromatikoak ekoizteko prozesua.
MTG	Methanol to Gasoline, ingelesez. Metanoletik gasolina ekoizteko prozesua.
MTO	Methanol to Olefins, ingelesez. Metanoletik olefinak ekoizteko prozesua.

ESKER ONAK

Artikulu honek UPV/EHuren, Eusko Jaurlaritzaren (IT1645-22 Proiektua) eta Espainiako Zientzia eta Berrikuntza Ministerioaren (PID2019-108448RB-I00) dirulaguntzak jaso ditu. Onintze Parra 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).

BIBLIOGRAFIA

- [1] RITCHIE H. eta ROSER M. 2020. «The energy. Our world in data». URL: <https://ourworldindata.org/energy>. Azken sarrera 2022/04/27.
- [2] GREGORY R.P. 2021. «Climate disasters, carbon dioxide, and financial fundamentals». *The Quarterly Review of Economics and Finance*, **79**, 45-58.

- [3] PARK J., YANG J., KIM D., GIM H., YEONG CHOI W. eta LEE J.W. 2021. «Review of recent technologies for transforming carbon dioxide to carbon materials». *Chemical Engineering Journal*, **427**, 130980.
- [4] IEA. 2021. «Chemicals». URL: <https://www.iea.org/reports/chemicals>. Azken sarrera 2022/04/27.
- [5] VAN SOEST H.L., DEN ELZEN M.G. eta VAN VUUREN D.P. 2021. «Net-zero emission targets for major emitting countries consistent with the Paris Agreement». *Nature Communications*, **12**.
- [6] SEKERA J. eta LICHTENBERGER A. 2020. «Assesing Carbon Capture: Public Policy, Science and Societal Need». *Biophysical Economics and Sustainability*, **5**, 1-28.
- [7] BUI M., ADJIMAN C.S., BARDOW A., ANTHONY E.J., BOSTON A., BROWN S., FENNELL P.S., FUSS S., GALINDO A., HACKETT L.A., HALLETT J.P., HERZOG H.J., JACKSON G., KEMPER J., KREVER S., MAITLAND G.C., MATUSZEWSKI M., METCALFE I.S., PETIT C., PUXTY G., REIMER J., REINER D.M., RUBIN E.S., SCOTT S.A., SHAH N., SMIT B., TRUSLER J.P.M., WEBLEY P., WILCOX J. eta DOWELL N.M.. 2018. «Carbon Capture and Storage (CCS): the way forward». *Energy & Environmental Science*, **11**, 1062-1176.
- [8] REGUFE M.J., PEREIRAA., FERREIRA A.F.P, RIBEIRO A.M. eta RODRIGUES A.E. 2021. «Current Developments of Carbon Capture Storage and/or Utilization—Looking for Net-Zero Emissions Defined in the Paris Agreement». *Energies* 2021, **14**, 2406.
- [9] DANESHVAR E., WICKER R.J., SHOW P.L. eta BHATNAGAR A. 2022. «Biologically-mediated carbon capture and utilization by microalgae towards sustainable CO₂ biofixation and biomass valorization – A review». *Chemical Engineering Journal*, **427**, 130884.
- [10] STYRING P., QUADRELLI E.A., ARMSTRONG K. 2015. *Carbon Dioxide Utilisation: Closing the Carbon Cycle*. Elsevier.
- [11] KOSAKA F., LIU Y., CHEN S., MOCHIZUKI T., TAKAGI H., URAKAWA A., KURAMOTO K. 2021. «Enhanced Activity of Integrated CO₂ Capture and Reduction to CH₄ under Pressurized Conditions toward Atmospheric CO₂ Utilization». *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **9**, 3452-2463.
- [12] LEE K., ANJUM U., ARAÚJO T. P., MONDELLI C., HE Q., FURUKAWA S., PÉREZ-RAMÍREZ J., KOZLOV S. M., YAN N. 2022. «Atomic Pd-promoted Zn-ZrOx solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol». *Applied Catalysis B: Environmental*, **304**, 120994.
- [13] SHA F., TANG C., TANG S., WANG Q., HAN Z., WANG J., LI C. 2021. «The promoting role of Ga in ZnZrOx solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol». *Journal of Catalysis*, **404**, 383-392.
- [14] 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 and Engineering Chemistry Research*.

- [15] 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.
- [16] LI, W., WANG, H., JIANG, X., ZHU, J., LIU, Z., GUO, X., SONG, C. 2018. «A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts». *RSC Advances*, **8**, 7651-7669.
- [17] GAO, R., ZHANG, L., WANG, L., ZHANG, C., JUN, K. W., KIM, S. K., PARK, H.G., GAO, Y., ZHU, Y., WAN, H., GUAN, G., ZHAO, T. 2022. «Efficient production of renewable hydrocarbon fuels using waste CO₂ and green H₂ by integrating Fe-based Fischer-Tropsch synthesis and olefin oligomerization». *Energy*, **248**, 123616.
- [18] SPEIGHT J.G. 2017. *Environmental Organic Chemistry for Engineers*. Butterworth-Heinemann.
- [19] SPEIGHT J.G. 2020. *The Refinery of the Future: Secon Edition*. Gulf Professional Publishing.
- [20] EVANS G. eta SMITH C. 2012. *Comprehensive Renewable Energy: Biomass to Liquids Technology*. Elsevier.
- [21] ATEKA A., PORTILLO A., EREÑA J. eta BILBAO J. 2021. «CO₂-aren balorizazio zuzena hidrokarburoak ekoizteko», *Ekaia*, **41**, 171-190.
- [22] 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**, 3933-3946.
- [23] 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.
- [24] XU Y., SHI C., LIU B., WANG T., ZHENG J., LI, W., LIU D., LIU X. 2019. «Selective production of aromatics from CO₂». *Catalysis Science & Technology*, **9**, 593-610.
- [25] ZHANG S., WU Z., LIU X., HUA K., SHAO Z., WEI B., HUANG C., WANG H., SUN Y. 2021. «A Short Review of Recent Advances in Direct CO₂ Hydrogenation to Alcohols». *Topics in Catalysis*, **64**, 371-394.
- [26] KANURI S., ROY S., CHAKRABORTY C., DATTA S. P., SINGH S. A., DINDA S. 2022. «An insight of CO₂ hydrogenation to methanol synthesis: Thermodynamics, catalysts, operating parameters, and reaction mechanism». *International Journal of Energy Research*, **46**, 5503-5522.
- [27] GUO X., LIU F., HUA Y., XUE H., YU J., MAO D., REMPEL G.L., NG F.T.T. 2022. «One-step synthesis of dimethyl ether from biomass-derived syngas on CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 hybrid catalyst: Combination method, synergistic effect, water-gas shift reaction and catalytic performance» *Catalysis Today*, **407**, 312-321.
- [28] KRIM K., SACHSE A., LE VALANT A., POUILLLOUX Y., HOCINE S. 2022. «One Step Dimethyl Ether (DME) Synthesis from CO₂ Hydrogenation over Hy-

- brid Catalysts Containing Cu/ZnO/Al₂O₃ and Nano-Sized Hollow ZSM-5 Zeolites». *Catalysis Letters*.
- [29] PARK J., WOO Y., JUNG H.S., YANG H., LEE W.B., BAE J.W., PARK M.J. 2022. «Kinetic modeling for direct synthesis of dimethyl ether from syngas over a hybrid Cu/ZnO/Al₂O₃/ferrierite catalyst». *Catalysis Today*, **388-389**, 323-328.
- [30] BAHRUJI H., BOWKER M., HUTCHINGS G., DIMITRATOS N., WELLS P., GIBSON E., JONES W., BROOKES C., MORGAN D., LALEV G. 2016. «Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol». *Journal of Catalysis*, **343**, 133-146.
- [31] COLLINS S.E., BALTANÁS M.A., DELGADO J.J., BORGNA A., BONIVARD A.L. 2021. «CO₂ hydrogenation to methanol on Ga₂O₃-Pd/SiO₂ catalysts: Dual oxide-metal sites or (bi)metallic surface sites?». *Catalysis Today*, **381**, 154-162.
- [32] 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**, 119878.
- [33] 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.
- [34] TIAN G., WU Y., WU S., HUANG S., GAO J. 2022. «CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/MnO/In₂O₃ catalyst». *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**.
- [35] MARTI 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 International Edition*, **55**, 6261-6265.
- [36] LI T., SHOINKHOROVA T., GASCON J., RUIZ-MARTINEZ J. 2021. «Aromatics Production via Methanol-Mediated Transformation Routes». *ACS Catalysis*, **11**, 7780-7819.
- [37] SELS B.F., KUSTOV L.M. 2016. *Zeolites and Zeolite-Like Materials*, Chapter 5, Elsevier.
- [38] WANG C., CHU Y., XU J., WANG Q., QI G., GAO P., ZHOU X., DENG F. 2018. «Extra-Framework Aluminum-Assisted Initial C–C Bond Formation in Methanol-to-Olefins Conversion on Zeolite H-ZSM-5». *Angewandte Chemie*, **130**, 10354-10358.
- [39] LIU Y., KIRCHBERGER F.M., MÜLLER S., EDER M., TONIGOLD M., SANCHEZ-SANCHEZ M., LERCHER J.A. 2019. «Critical role of formaldehyde during methanol conversion to hydrocarbons». *Nature Communications*, **10**, 1-9.
- [40] PRODINGER S., BEATO P., SVELLE S. 2021. «From Catalytic Test Reaction to Modern Chemical Descriptors in Zeolite Catalysis Research». *Chemie-Ingenieur-Technik*, **93**, 902-915.
- [41] HU M., WANG C., GAO X., CHU Y., QI G., WANG Q., XU G., XU J., DENG F. 2020. «Establishing a Link between the Dual Cycles in Methanol-to-Olefins

- Conversion on H-ZSM-5: Aromatization of Cycloalkenes». *ACS Catalysis*, **10**, 4299-4305.
- [42] SUN X., MUELLER S., SHI H., HALLER G. L., SANCHEZ-SANCHEZ M., VAN VEEN A. C., LERCHER J. A. 2014. «On the impact of co-feeding aromatics and olefins for the methanol-to-olefins reaction on HZSM-5». *Journal of Catalysis*, **314**, 21-31.
- [43] CONTE M., LOPEZ-SANCHEZ J. A., HE Q., MORGAN D. J., RYABENKOV Y., BARTLEY J. K., CARLEY A. F., TAYLOR S. H., KIELY C. J., KHALID K., HUTCHINGS G. J. 2011. «Modified zeolite ZSM-5 for the methanol to aromatics reaction». *Catalysis Science & Technology*, **2**, 105-112.
- [44] 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». *Catalysis Science and Technology*, **11**, 1665-1697.
- [45] NI Y., CHEN Z., FU Y., LIU Y., ZHU W., LIU Z. 2018. «Selective conversion of CO₂ and H₂ into aromatics». *Nature Communications*, **9**, 1-7.
- [46] LI Z., QU Y., WANG J., LIU H., LI M., MIAO S., LI C. 2019. «Highly Selective Conversion of Carbon Dioxide to Aromatics over Tandem Catalysts». *Joule*, **3**, 570-583.