

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΛΑΦΡΩΝ ΟΛΕΦΙΝΩΝ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΔΕΣΜΕΥΜΕΝΟΥ CO₂ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

Ε. Μαντέλα¹, Γ. Βαρβούτης^{1,2}, Α. Λαμπρόπουλος¹, Ε. Πάπισσα¹, Κ. Αθανασίου³, Δ. Ιψάκης⁴, Μ. Κονσολάκης⁴, Γ.Ε. Μαρνέλλος^{1,2}

¹Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

²Ινστιτούτο Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

³Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη, Ελλάδα

⁴Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

e.mandela@uowm.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι ελαφρές ολεφίνες, C₂₋₄⁺, εμφανίζουν μεγάλη ζήτηση παγκοσμίως, με τη συνολική παραγωγή αιθυλενίου και προπυλενίου να αυξάνονται συνεχώς, καθώς αποτελούν τις κύριες πρόδρομες ενώσεις για την παραγωγή ποικίλων χημικών προϊόντων, όπως πλαστικά, ρητίνες, ελαστομερή, φάρμακα και καλλυντικά. Σήμερα, οι ελαφρές ολεφίνες παράγονται είτε από την πυρόλυση της νάφθας ή από τη θερμική διάσπαση του αιθανίου, επιφορτίζοντας κάθε τόνο ολεφινών με 0.75 έως 11.5 τόνους εκπομπών CO₂, ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής και την χρησιμοποιούμενη πηγή ενέργειας (π.χ. 2 – 5 tnCO₂/tnC₂₋₄⁺ για το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο).

Η Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία (European Green Deal) έχει θέσει ως μία από τις άμεσες προτεραιότητες της για την επίτευξη του στόχου της κλιματικής ουδετερότητας, την πλήρη απεξάρτηση της χημικής βιομηχανίας από τον άνθρακα. Συνεπώς, η χρήση αερίου σύνθεσης που προκύπτει από την αναμόρφωση του βιοαερίου ή από την αεριοποίηση της βιομάζας, όπως και η υδρογόνωση δεσμευμένων βιομηχανικών εκπομπών CO₂ μέσω «πράσινου» ηλεκτρολυτικού υδρογόνου, αποτελούν πιθανές εναλλακτικές οδούς για την παραγωγή ελαφρών ολεφινών με ουδέτερο ανθρακικό αποτύπωμα.

Η μετατροπή του CO₂ σε C₂₋₄⁺ αποτελεί μία πολύπλοκη χημική διεργασία εξαιτίας: α) των πολλαπλών αντιδράσεων που δύναται να λάβουν χώρα κατά την υδρογόνωση του CO₂ προς μια πληθώρα προϊόντων (π.χ., CO, CH₄, C₂-C₄ ολεφίνες, C₅+ υδρογονάνθρακες, μεθανόλη κλπ.) και β) της ευαισθησίας της διεργασίας στις συνθήκες λειτουργίας (π.χ., θερμοκρασία, πίεση, αναλογία αντιδρώντων, παρουσία έτερων ενώσεων στην τροφοδοσία). Οι σημαντικές προκλήσεις της διεργασίας αναδεικνύουν τη σημασία που έχει η επαρκής κατανόηση της θερμοδυναμικής του συστήματος πριν από τη διεξαγωγή μελετών καταλυτικής ενεργότητας.

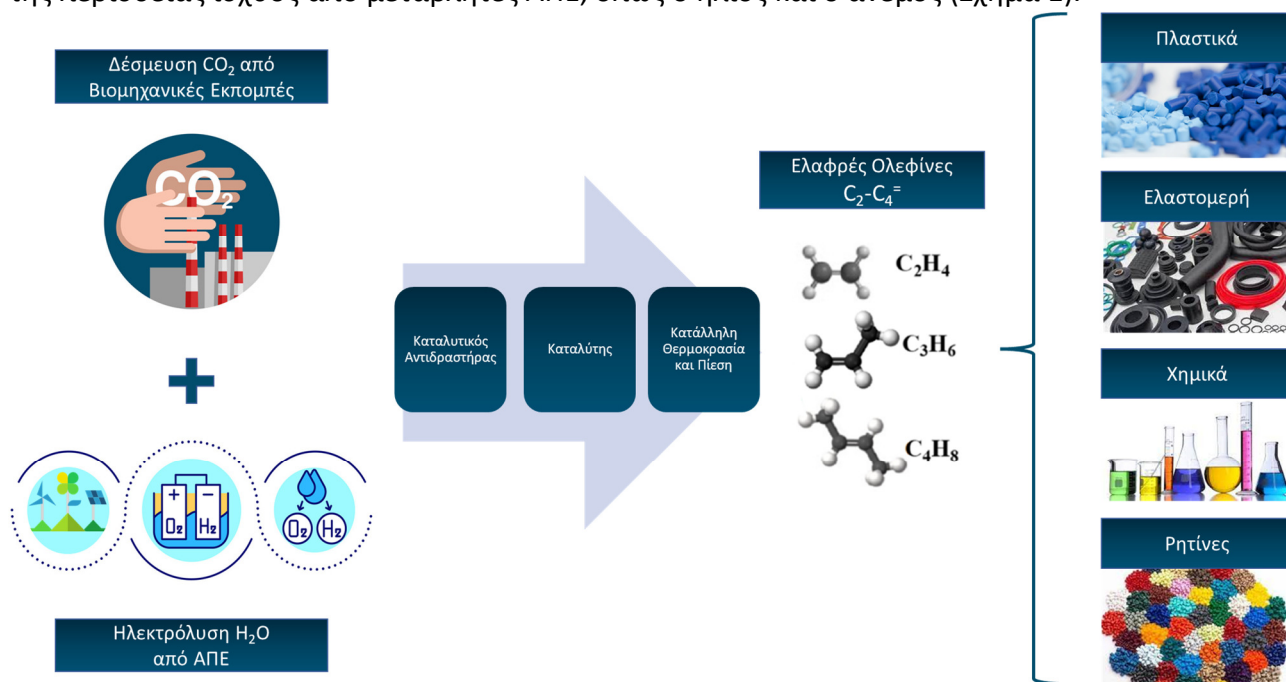
ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Θερμοδυναμική ανάλυση, Παραγωγή ελαφρών ολεφινών, Υδρογόνωση του CO₂, Παραμετρική Μελέτη Συνθήκων Λειτουργίας

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Παρά τις προσπάθειες που ήδη πραγματοποιούνται για την προστασία του παγκόσμιου κλίματος, η συνεχής αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες καθιστά απαραίτητη την υιοθέτηση πιο αποτελεσματικών προσεγγίσεων για την αποτροπή της κλιματικής αλλαγής. Είναι ευρέως γνωστό πως το CO₂ αποτελεί το κύριο παραπροϊόν βασικών διεργασιών, όπως η καύση των ορυκτών καυσίμων για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, η παραγωγή τσιμέντου και χάλυβα, η χημική βιομηχανία και ο αγροτικός τομέας. Η πιο διαδεδομένη τεχνολογία που χρησιμοποιείται για τη διαχείριση των εκπομπών του CO₂, είναι αυτή της Δέσμευσης και Αποθήκευσης του (Carbon Capture and Storage - CCS). Ωστόσο, η διαμόρφωση της Γης σε έναν γιγάντιο ταμειυτήρα CO₂ δεν αποτελεί μια βιώσιμη λύση, συνεπώς, είναι σημαντική η ανάπτυξη των Τεχνολογιών Δέσμευσης και Αξιοποίησης του CO₂ (Carbon Capture

and Utilization - CCU), μέσω των οποίων το CO₂ δεσμεύεται και χρησιμοποιείται άμεσα σε διάφορες εφαρμογές (π.χ. ανάκτηση πετρελαίου, στα αναψυκτικά, κα) ή μετατρέπεται σε χρήσιμα προϊόντα.

Αναλογιζόμενοι πως ο άνθρακας είναι το κύριο δομικό συστατικό των οργανικών ενώσεων, η ανακύκλωση βιομηχανικών εκπομπών CO₂ και η χρήση τους για τη σύνθεση χημικών προϊόντων, δύναται να μειώσει το ανθρακικό αποτύπωμα της χημικής βιομηχανίας συνδυάζοντας τις βασικές αρχές της κυκλικής οικονομίας. Η υδρογόνωση του CO₂ είναι μια ευρέως μελετημένη διεργασία, η οποία αξιοποιεί το μόριο του CO₂ σαν αντιδρών για την παραγωγή πολύτιμων ενώσεων, όπως, μεταξύ άλλων, το μεθάνιο, η μεθανόλη, ο διμεθυλαιθέρας και οι ολεφίνες [1]. Επομένως, αυτή η διεργασία μπορεί να αντικαταστήσει τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής αυτών των προϊόντων που σήμερα προέρχονται κυρίως από τα ορυκτά καύσιμα και συνδέονται με υψηλές εκπομπές άνθρακα. Ειδικότερα, η συγκεκριμένη προσέγγιση θα μπορούσε να επιφέρει μέχρι και θετικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα, εάν το υδρογόνο για την ενεργοποίηση του CO₂ προέρχεται από μια ανθρακικά ουδέτερη πηγή. Συνεπώς, υπό την προϋπόθεση πως το υδρογόνο παράγεται μέσω της ηλεκτρόλυσης του H₂O από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ), η υδρογόνωση του CO₂ προς ελαφρές ολεφίνες μπορεί να αποτελέσει μία χρήσιμη μέθοδο για την πλήρη απεξάρτηση της πετροχημικής βιομηχανίας από τον άνθρακα ενώ συνάμα δύναται να συμβάλει στην αποθήκευση της περίσσειας ισχύος από μεταβλητές ΑΠΕ, όπως ο ήλιος και ο άνεμος (Σχήμα 1).



Σχήμα 1: Σχηματική απεικόνιση της ολοκληρωμένης διεργασίας υδρογόνωσης δεσμευμένων εκπομπών CO₂ με ηλεκτρολυτικό υδρογόνο προς ανθρακικά ουδέτερες ελαφρές ολεφίνες

Οι ολεφίνες θεωρούνται πολύτιμα χημικά προϊόντα της πετροχημικής βιομηχανίας και εμφανίζουν αυξημένη ζήτηση τα τελευταία χρόνια. Ειδικότερα οι ελαφρές ολεφίνες όπως το αιθυλένιο, το προπυλένιο και το βουτυλένιο αποτελούν τη ραχοκοκαλιά της χημικής βιομηχανίας, καθώς χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για έναν μεγάλο αριθμό προϊόντων. Το αιθυλένιο, για παράδειγμα, είναι το κύριο συστατικό ευρέως χρησιμοποιούμενων πολυμερών, όπως το πολυαιθυλένιο, το πολυβινυλοχλωρίδιο και το αιθυλενοξείδιο για την παραγωγή υφασμάτων και συσκευασιών. Αντίστοιχα, το προπυλένιο χρησιμοποιείται για την παραγωγή του πολυπροπυλενίου, του ακρυλονιτριλίου και του κουμενίου, προϊόντα που είναι θεμελιώδη για την ανάπτυξη προϊόντων καθημερινής ανάγκης, όπως φάρμακα, ρούχα και έπιπλα. Τέλος, το βουτυλένιο χρησιμοποιείται για τη σύνθεση της βουτυλενογλυκόλης, ενός απαραίτητου

συστατικού για την ανάπτυξη καλλυντικών προϊόντων και του τριτοταγή-βουτυλο-μεθυλαιθέρα (MTBE), που χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στη βενζίνη για την αύξηση του αριθμού οκτανίων.

Η παγκόσμια αγορά ελαφρών ολεφινών αναμένεται να προσεγγίσει τα 475.5 εκατομμύρια δολάρια μέχρι το 2027 [2]. Ειδικότερα η παραγωγή του αιθυλενίου και του προπυλενίου προβλέπεται να ανέλθει στους 300 και 140 εκατομμύρια τόνους, αντίστοιχα [3], [4]. Αυτή η ανοδική τάση προκύπτει από την αυξανόμενη ζήτηση πλαστικών, υφασμάτων και φαρμακευτικών προϊόντων. Αυτό αναδεικνύει τη σπουδαιότητα της αντικατάστασης των συμβατικών ανθρακοβόρων μεθόδων παραγωγής ελαφρών ολεφινών μέσω της εναλλακτικής κλιματικά ουδέτερης οδού υδρογόνωσης των δεσμευμένων εκπομπών CO₂ από πράσινο υδρογόνο.

Η αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ εμπεριχειεί σημαντικές προκλήσεις από θερμοδυναμικής και κινητικής σκοπιάς, καθώς το CO₂ θεωρείται ουσιαστικά ένα αδρανές μόριο εξαιτίας της μεγάλης ενέργειας του διπλού δεσμού C=O (750 kJ/mol) [5]. Επιπλέον, ο άνθρακας στο μόριο του CO₂ διαθέτει τον υψηλότερο βαθμό οξειδωσης του (+4), οπότε για να αναχθεί, απαιτείται η αλληλεπίδραση με ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο, όπως το H₂. Επίσης η αντίδραση είναι εξώθερμη και οδηγεί σε μικρότερους όγκους προϊόντων, οπότε ευνοείται από χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις λειτουργίας σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier. Συνεπώς, αν και η υδρογόνωση του CO₂ φαίνεται να είναι μία απλή διεργασία, η αυθόρμητη μετατροπή του CO₂ προς τα διάφορα προϊόντα είναι πρακτικά πολύ δύσκολη λόγω των υψηλών ενεργειών ενεργοποίησης που απαιτούνται για να ενεργοποιηθεί ο δεσμός C=O και να σχηματιστούν οι δεσμοί C-C. Ωστόσο, παρουσία ενός καταλύτη, η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω δύο καταλυτικών οδών, της τροποποιημένης Fischer-Tropsch και μέσω του σχηματισμού μεθανόλης ως ενδιάμεσου χημικού είδους, όπου ο κάθε μηχανισμός προϋποθέτει διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης και τύπους καταλυτών [6].

Συνεπώς ο καθορισμός των συνθηκών της αντίδρασης πρέπει να πραγματοποιηθεί με κατάλληλο τρόπο ώστε να ευνοούνται θερμοδυναμικά οι επιθυμητές αντιδράσεις και να παρεμποδίζονται αυτές που οδηγούν προς ανεπιθύμητα προϊόντα, όπως οι παραφίνες, το CO και το CH₄. Γι' αυτό το λόγο, είναι πολύ σημαντική η μελέτη και κατανόηση της θερμοδυναμικής του συστήματος ώστε να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες που διερευνούν θερμοδυναμικά την επίδραση της θερμοκρασίας, της πίεσης και του λόγου τροφοδοσίας H₂/CO₂ ως προς τη μετατροπή του CO₂ και την κατανομή των ελαφρών ολεφινών/παραφινών [7], [8]. Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιείται μια διεξοδική θερμοδυναμική μελέτη ενός μίγματος δεσμευμένου CO₂ και πράσινου υδρογόνου προς ελαφρές ολεφίνες με χρήση του λογισμικού Aspen Plus σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών λειτουργίας λαμβάνοντας υπόψιν επίσης και την επίδραση ενώσεων που δύνανται να παρίστανται σε ένα πραγματικό μίγμα αερίου σύνθεσης μέσω π.χ. της αεριοποίησης βιομάζας, όπως το CO και το CH₄.

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η παρούσα θερμοδυναμική μελέτη πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λογισμικού ASPEN Plus. Για τον υπολογισμό της σύστασης του μίγματος ισορροπίας χρησιμοποιήθηκε ο Αντιδραστήρας Ελαχιστοποίησης Ενέργειας Gibbs (RGibbs). Η μη-ιδανική συμπεριφορά των αερίων προσομοιώθηκε μέσω του μοντέλου Soave-Redlick-Kwong με σκοπό τον υπολογισμό των ιδιοτήτων της κάθε ένωσης. Τέλος, ως προϊόντα της αντίδρασης θεωρήθηκαν μόνο το αιθυλένιο, το προπυλένιο, το βουτυλένιο, το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα. Ακολούθως, παρατίθενται οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της μετατροπής του CO₂, καθώς και της εκλεκτικότητας και απόδοσης της αντίδρασης προς ελαφρές ολεφίνες (C_nH_m).

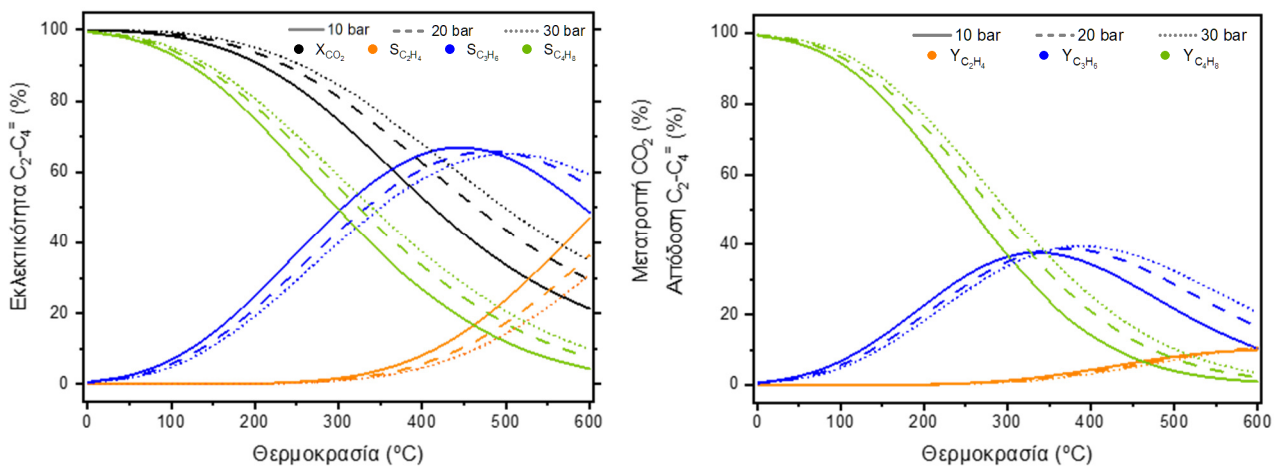
$$X_{CO_2}(\%) = \frac{CO_{2 \text{ inlet}} - CO_{2 \text{ outlet}}}{CO_{2 \text{ inlet}}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_{C_nH_m}(\%) = \frac{nC_nH_m \text{ outlet}}{\sum_1^n nC_nH_m \text{ outlet}} \times 100 \quad (2)$$

$$Y_{C_nH_m}(\%) = \frac{X_{CO_2} \times S_{C_nH_m}}{100} \quad (3)$$

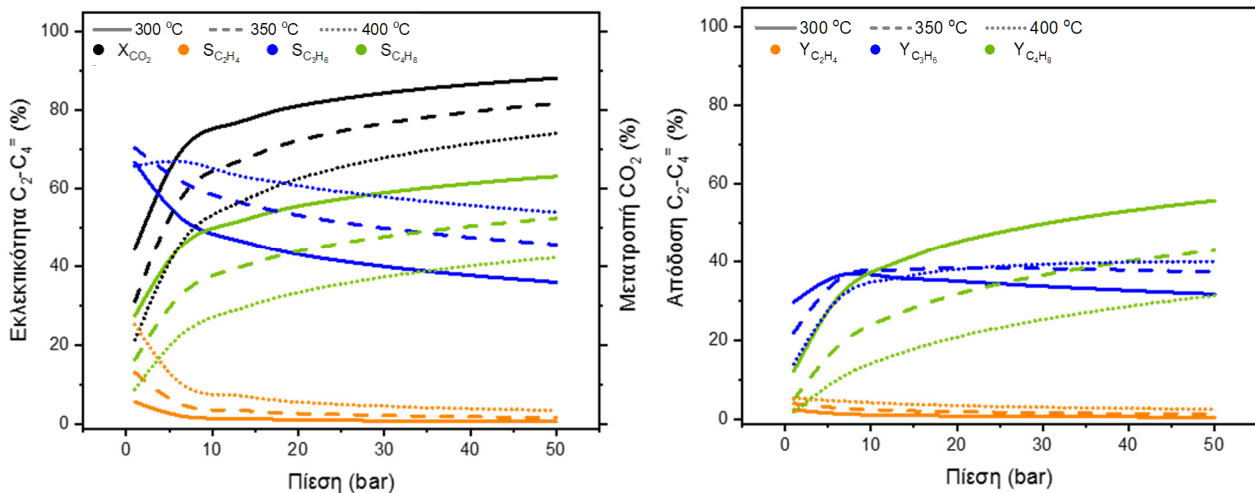
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα Σχήματα 1, 2 και 3 περιγράφουν την επίδραση της θερμοκρασίας, της πίεσης και του λόγου των αντιδρώντων στην αντίδραση υδρογόνωσης του δεσμευμένου CO₂ με «πράσινο» υδρογόνο. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 1 παρατηρείται πως η μετατροπή του CO₂ προς ολεφίνες μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, για όλες τις πιέσεις λειτουργίας, σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier για μια εξώθερμη αντίδραση. Επιπλέον, το βουτυλένιο αποτελεί το κυριότερο προϊόν σε χαμηλές θερμοκρασίες και η εκλεκτικότητα του μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίστοιχα, η εκλεκτικότητα του προπυλενίου μεγιστοποιείται στο εύρος των 450-500 °C για τα 10, 20 και 30 bar. Τέλος, η εκλεκτικότητα του αιθυλενίου αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μετά τους 300 °C, συνεπώς η παραγωγή του αιθυλενίου ευνοείται στις υψηλές θερμοκρασίες, σε αντίθεση με την παραγωγή του βουτυλενίου.



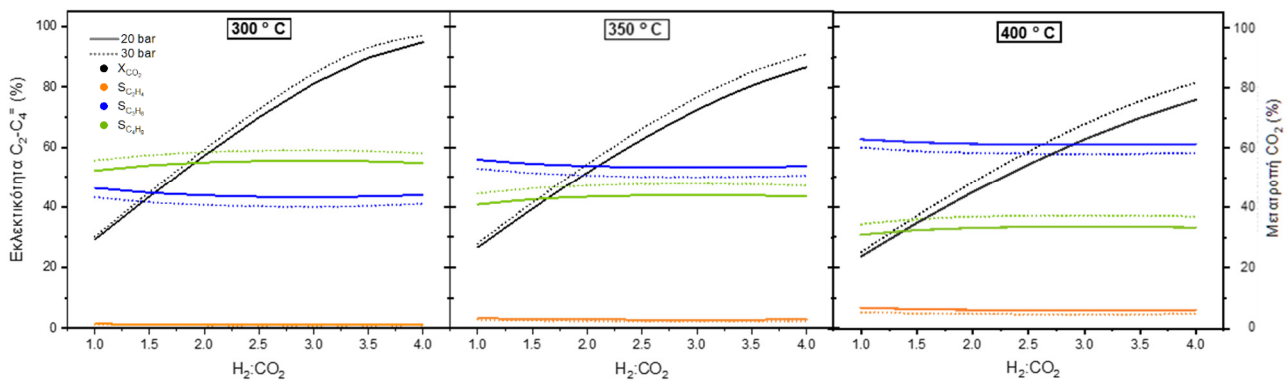
Σχήμα 2: Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή του CO₂ και στην εκλεκτικότητα και την απόδοση των ελαφρών ολεφινών

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 2, όπου περιγράφεται η επίδραση της πίεσης για τη συγκεκριμένη αντίδραση, παρατηρείται πως η μετατροπή του CO₂ ευνοείται με την αύξηση της πίεσης, για όλες τις θερμοκρασίες. Αυτή η τάση προκύπτει σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, καθώς η αναγωγή του CO₂ προς ελαφρές ολεφίνες είναι μια αντίδραση με λιγότερα mol προϊόντων από αυτά των αντιδρώντων. Επίσης, η εκλεκτικότητα του βουτυλενίου και του αιθυλενίου μειώνεται με την αύξηση της πίεσης, αντίθετα με αυτή του προπυλενίου. Ωστόσο, μέχρι περίπου τα 10 bar το προπυλένιο συνιστά το κύριο προϊόν της αντίδρασης, ενώ στη συνέχεια, η ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης ευνοεί την απόδοση του βουτυλενίου.



Σχήμα 3: Επίδραση της πίεσης στη μετατροπή του CO_2 και στην εκλεκτικότητα και την απόδοση των ελαφρών ολεφινών

Στο Σχήμα 3, παρουσιάζεται η επίδραση του λόγου των αντιδρώντων και πιο συγκεκριμένα, η επίδραση της αύξησης της ποσότητας του H_2 ως προς το CO_2 για το εύρος των 300 – 400 °C και των 20 και 30 bar, όπου και μελετάται πρακτικά η αντίδραση. Είναι εμφανές πως σε όλο το εύρος των λόγων των αντιδρώντων που μελετήθηκε, η εκλεκτικότητα των ελαφρών ολεφινών δεν επηρεάζεται πρακτικά με την αύξηση του H_2 , παρά μόνο η μετατροπή του CO_2 , επειδή η αντίδραση μετατοπίζεται προς την πλευρά των προϊόντων. Ενδιαφέρον εύρημα αποτελεί, ωστόσο, η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των ολεφινών για αυτή την περίπτωση, καθώς όσο τείνει η θερμοκρασία στους 400 °C το προπυλένιο καταλήγει να είναι το κύριο προϊόν της αντίδρασης, αντί του βουτυλενίου.



Σχήμα 4: Επίδραση του λόγου $\text{H}_2:\text{CO}_2$ στη μετατροπή του CO_2 και στην εκλεκτικότητα των ελαφρών ολεφινών

Τέλος, εκτός από την περίπτωση της αντίδρασης δεσμευμένου CO_2 και ηλεκτρολυτικού H_2 μελετήθηκε και η επίδραση της παρουσίας επιμέρους ενώσεων, όπως το CO και το CH_4 , οι οποίες συχνά υφίστανται σε μίγματα αερίου σύνθεσης που προέρχεται από την αεριοποίηση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Στον Πίνακα 1, παρουσιάζονται οι πιο συνήθεις συστάσεις μιγμάτων που προκύπτουν από την αεριοποίηση βιομάζας με χρήση H_2O ή μίγματος $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ως μέσων αεριοποίησης.

Πίνακας 1: Σύσταση μιγμάτων αεριοποίησης λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας για διαφορετικά μέσα αεριοποίησης

Τεχνολογία	Ποσοστό CH_4	Ποσοστό CO	Ποσοστό H_2O	Αναφορά
Αεριοποίηση βιομάζας με H_2O	0-6%	15-30%	15-30%	[9]
Αεριοποίηση βιομάζας με $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	0-6%	15-30%	35-40%	[10]

Για τις ανωτέρω συστάσεις μιγμάτων, η αύξηση της συγκέντρωσης του CO ή του CH₄ στο μίγμα των αντιδρώντων δεν μετέβαλε ουσιαστικά την εκλεκτικότητα των ελαφρών ολεφινών. Ομοίως, όσον αφορά την επίδραση του CH₄, δεν εμφανίζεται ουσιαστική μεταβολή στη μετατροπή του CO₂. Αντιθέτως, παρατηρήθηκε πως όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του μίγματος σε CO, τόσο μειώνεται η μετατροπή του CO₂. Αυτή η τάση προκύπτει καθώς, παρουσία CO, παράγεται CO₂ λόγω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (Water Gas Shift, WGS), αλλά και επειδή, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η αντίδραση υδρογόνωσης του CO ευνοείται θερμοδυναμικά περισσότερο από αυτή της υδρογόνωσης του CO₂.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ: Η παρούσα εργασία χρηματοδοτήθηκε από το Υπουργείο Εθνικής Ανάπτυξης κι Επενδύσεων στα πλαίσια της Πρότασης «Ανάπτυξη νέων καινοτόμων ενεργειακών τεχνολογιών χαμηλού ανθρακικού αποτυπώματος για την ενίσχυση της αριστείας στην Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας και από την Δράση ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ με συγχρηματοδότηση από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ελλάδα 2.0 Εθνικό Σχέδιο Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας (κωδικός έργου: Τ2ΕΔΚ-01378)

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] I. R. Boddula, *Carbon dioxide utilization to sustainable energy and fuels (advances in science, technology & innovation)*, vol. 2021, no. 9. 2021.
- [2] "Light olefins Market Growth Analysis, Outlook by Trends, Opportunities and Forecast 2021-2030," 2022. [Online]. Available: <https://www.marketwatch.com/press-release/light-olefins-market-growth-analysis-outlook-by-trends-opportunities-and-forecast-2021-2030-2022-03-29>.
- [3] "Propylene Global Market Report 2020 - By End-Use Industry (Automotive, Construction, Packaging, Textile, Others)," 2020. [Online]. Available: <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/propylene-global-market-report>.
- [4] L. Fernández, "Production capacity of ethylene worldwide from 2018 to 2025," 2021. [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/1067372/global-ethylene-production-capacity/>.
- [5] L. Li, Y. Huang, and Y. Li, "Carbonaceous materials for electrochemical CO₂ reduction," *EnergyChem*, vol. 2, no. 1, p. 100024, 2020, doi: 10.1016/j.enchem.2019.100024.
- [6] O. A. Ojelade and S. F. Zaman, "A review on CO₂ hydrogenation to lower olefins: Understanding the structure-property relationships in heterogeneous catalytic systems," *J. CO₂ Util.*, vol. 47, no. March, 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101506.
- [7] C. Jia, J. Gao, Y. Dai, J. Zhang, and Y. Yang, "The thermodynamics analysis and experimental validation for complicated systems in CO₂ hydrogenation process," *J. Energy Chem.*, vol. 25, no. 6, pp. 1027–1037, 2016, doi: 10.1016/j.jechem.2016.10.003.
- [8] B. Yao, W. Ma, S. Gonzalez-Cortes, T. Xiao, and P. P. Edwards, "Thermodynamic study of hydrocarbon synthesis from carbon dioxide and hydrogen," *Greenh. Gases Sci. Technol.*, vol. 7, no. 5, pp. 942–957, 2017, doi: 10.1002/ghg.1694.
- [9] P. Jiang *et al.*, "Exergetic, economic and carbon emission studies of bio-olefin production via indirect steam gasification process," *Energy*, vol. 187, p. 115933, 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.115933.
- [10] A. M. Borreguero, F. Dorado, M. Capuchino-Biezma, L. Sánchez-Silva, and J. M. García-Vargas, "Process simulation and economic feasibility assessment of the methanol production via tri-reforming using experimental kinetic equations," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 51, pp. 26623–26636, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.013.