



**Universidad**  
Zaragoza

# Trabajo Fin de Máster

Comparación de catalizadores de hidrogenación de  
CO<sub>2</sub> a metanol

Comparison of catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to  
methanol

Autor

Javier Esteras Saz

Director

Miguel Menéndez Sastre

Máster en Química Industrial  
Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente  
Facultad de Ciencias

2018



Instituto Universitario de Investigación  
en Ingeniería de Aragón  
Universidad Zaragoza



## Agradecimientos

Es de justicia comenzar agradeciendo la oportunidad que se me ha brindado al poder desarrollar este proyecto en el grupo de investigación CREG, en una línea de investigación en auge como es el desarrollo de procesos sostenibles en pos de un beneficio común. Focalizo en **Miguel Menéndez**, director oficial de esta memoria, pero no es justo olvidar a **Javier Herguido** y **Jaime Soler**, que, reunión tras reunión, han estado ahí.

Pero si hay una razón por la que esta memoria requiere este agradecimiento es por mis compañeros de laboratorio. Ha pasado el tiempo y con mayor o menor fluidez, cada uno de ellos ha demostrado ser una persona, no solo digna de mención, sino que merece la conocer y aprender de ella.

**Diego** es de esas personas que sorprende, una ayuda inesperada, si no fuera por él aun seguiría discutiendo con el ordenador. Su granito de arena se encuentra en esta memoria.

Será difícil olvidar a **Andrés** resumiendo técnicas de caracterización en unos minutos. Trabajador preciso, siempre sonriente... Un auténtico TOP.

No hay palabras para **Javi**. Quien cruce la puerta sentirá sus ganas de ayudar y enseñar, de crear buen ambiente y hacer un poco más amena la lucha continua con la planta experimental... Un investigador de los pies a la cabeza, padre de un sinfín de investigadores, llegados de cada continente. Dueño y señor de este laboratorio y un 10 como persona.

Con **Patri** tengo una deuda para muchísimo tiempo. Un rayo de luz, dotada con el defecto de la perfección. Vio la responsabilidad, la aceptó y luchó conmigo. Ahora mismo su ayuda es impagable. Sin dudar, un alto porcentaje de estos agradecimientos son para ella.



## Resumen

El trabajo desarrollado se enmarca en una línea de investigación relacionada con la química sostenible. Y pretende el desarrollo de nuevos procesos de obtención de combustibles y productos químicos de interés, que utilicen como fuente de carbono  $\text{CO}_2$ . Sustituyendo así a los combustibles fósiles.

El uso de  $\text{CO}_2$  como punto de partida viene motivado por ser el gas efecto invernadero de mayor importancia, posibilitando mitigar su presencia en la atmósfera, y porque permite producir metanol mediante una reacción de hidrogenación catalítica, molécula plataforma de numerosas obtenciones y procesos.

En la realización de este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de catalizadores heterogéneos por co-precipitación, intentando mejorar la actividad y selectividad a metanol en condiciones suaves de presión y temperatura. Para ello se ha estudiado la influencia de diferentes parámetros en el proceso de síntesis.

Para la optimización de la actividad y la selectividad, se han utilizado distintas condiciones de pH, que han demostrado influir en las prestaciones catalíticas. Además, se ha estudiado el efecto del precipitante básico, del pH durante la maduración, y de la presencia de óxido de galio en detrimento de alúmina.

Sintetizados los distintos catalizadores, se ha llevado a cabo una comparación de sus prestaciones en reacción. Para ello se ha trabajado en una planta experimental con un reactor de lecho fijo tradicional, en unas condiciones de reacción optimizadas previamente.



## Abstract

The work developed is part of a line of research related to sustainable chemistry, and it aims to develop new processes to obtain fuels and chemical products of interest, which use CO<sub>2</sub> as a carbon source, substituting fossil fuels.

The use of CO<sub>2</sub> as a starting point is basically caused by the fact that it is the most important greenhouse gas, making it possible to mitigate its presence in the atmosphere, and because it allows the production of methanol by means of a catalytic hydrogenation reaction, a platform molecule of many varieties and processes.

In the realization of this work, the synthesis of heterogeneous catalysts has been carried out by co-precipitation, trying to improve the activity and selectivity to methanol under mild conditions of pressure and temperature. For this, the influence of different parameters in the synthesis process has been studied.

For the optimization of activity and selectivity, different pH conditions have been used, which have been shown to influence the catalytic performance. In addition, the effect of the basic precipitant, pH during maturation, and the presence of gallium oxide to the detriment of alumina has been studied.

Synthesized the different catalysts, a comparison of their performance in reaction has been carried out. To this end, an experimental plant with a traditional fixed-bed reactor has been worked under previously optimized reaction conditions.



# Índice

Agradecimientos .....	
Resumen.....	ii
Abstract .....	iv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	4
3.1 Síntesis y caracterización de catalizadores .....	4
3.1.1 Preparación de catalizadores .....	4
3.2 Técnicas de caracterización de catalizadores .....	6
3.3 Descripción del sistema experimental .....	7
3.3.1 Descripción de la metodología experimental .....	8
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	10
4.1 Caracterización de catalizadores.....	10
4.2 Optimización de variables de operación.....	16
4.3 Estudio de la actividad catalítica.....	20
5. CONCLUSIONES .....	23
6. BIBLIOGRAFÍA.....	24



## Índice de Tablas

Tabla 1.	Resumen de los catalizadores preparados durante este trabajo. ....	4
Tabla 2.	Resumen de la variación de condiciones experimentales utilizadas. ....	9
Tabla 3.	Condiciones optimizadas de reacción para la comparación de catalizadores. ....	10
Tabla 4.	Propiedades de la estructura de los catalizadores en el rango CZA-6 a CZA 8. ....	11
Tabla 5.	Propiedades de la estructura del catalizador CZA-6.5(NH <sub>4</sub> ). ....	12
Tabla 6.	Propiedades de la estructura del catalizador CZA-7(pH). Se presentan los resultados tanto del catalizador fresco (C) como del precursor sin calcinar (NC). ....	12
Tabla 7.	Propiedades de la estructura del catalizador CZG-8. ....	12
Tabla 8.	Resultados del tamaño de cristalita de los catalizadores. ....	15
Tabla 9.	Análisis por fluorescencia (valores presentados en % en peso). ....	15
Tabla 10.	Análisis por fluorescencia (valores presentados en % en peso). Solo se ha tenido en cuenta la contribución de las especies esperadas: CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	16



## Indice de Figuras

Figura 1.	Rampas de temperaturas utilizadas en la calcinación de los catalizadores.....	5
Figura 2.	Esquema de la planta experimental.....	7
Figura 3.	Difractograma de rayos X de los catalizadores en el rango CZA-6 a CZA-8. Identificación de los distintos picos es llevada a cabo con los patrones de la base de datos cristalográfica <i>International Centre for Diffraction Data</i> .....	14
Figura 4.	A) Conversión de CO <sub>2</sub> y rendimiento a productos, B) Selectividad a MeOH en función de la temperatura. Catalizador= CZA-6; T=473-533 K; P=7 bar; H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3:1; w/F <sub>A0</sub> =11.6 gcat h mol <sub>CO2</sub> <sup>-1</sup> . .....	17
Figura 5.	A) Conversión de CO <sub>2</sub> y rendimiento a productos, B) Selectividad a MeOH en función del tiempo espacial. Catalizador= CZA-6; T= 260 °C; P=7 bar; H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3:1.....	18
Figura 6.	A) Conversión de CO <sub>2</sub> y rendimiento a productos, B) Selectividad a MeOH en función de la presión. Catalizador = CZA-6; T=473 K; H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3:1; w/F <sub>A0</sub> =11.6 gcat h mol <sub>CO2</sub> <sup>-1</sup> .....	19
Figura 7.	A) Conversión de CO <sub>2</sub> y rendimiento a productos, B) Selectividad a MeOH en función del ratio H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> . Catalizador= CZA-7; T=473 K; P= 7 bar; w/F <sub>A0</sub> =9 gcat h mol <sub>CO2</sub> <sup>-1</sup> .....	19
Figura 8.	A) Conversión de CO <sub>2</sub> y rendimiento a productos. B) Selectividad a MeOH en función del pH durante el proceso de síntesis. Valores obtenidos en base a C. Condiciones de reacción: T=473 K; P= 9 bar; H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3:1; w/F <sub>A0</sub> =11.6 gcat h mol <sub>CO2</sub> <sup>-1</sup> .....	20
Figura 9.	A) Conversión de CO <sub>2</sub> y rendimiento a productos. B) Selectividad a MeOH en función del pH durante el proceso de síntesis. Valores obtenidos en base a C. Condiciones de reacción: T=473 K; P= 9 bar; H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3:1; w/F <sub>A0</sub> =11.6 gcat h mol <sub>CO2</sub> <sup>-1</sup> .....	21
Figura 10.	A) Conversión de CO <sub>2</sub> y rendimiento a productos. B) Selectividad a MeOH en función del pH durante el proceso de síntesis. Valores obtenidos en base a C. Condiciones de reacción idénticas a las recogidas en la Figura 8. ....	22
Figura 11.	A) Conversión de CO <sub>2</sub> y rendimiento a productos. B) Selectividad a MeOH en función del pH durante el proceso de síntesis. Valores obtenidos en base a C. Condiciones de reacción idénticas a las recogidas en la Figura 8. ....	22



## 1. INTRODUCCIÓN

Hay un consenso generalizado sobre la relación entre las emisiones de gases de efecto invernadero y el calentamiento global. Con aproximadamente 36.000 millones de toneladas al año, el CO<sub>2</sub> es el gas de efecto invernadero más emitido debido a las actividades industriales a gran escala y al uso de combustibles fósiles. No sorprende por tanto, el interés que genera el desarrollo de procesos sostenibles que permitan su uso como fuente de carbono para la producción de combustibles y productos químicos de interés.<sup>1</sup> Una de estas aplicaciones es su utilización como materia prima en la obtención de metanol a partir de CO<sub>2</sub>, debido a la versatilidad del metanol y, al mismo tiempo, a la posibilidad de mitigar la presencia del CO<sub>2</sub> en la atmosfera.<sup>2,3</sup>

El metanol es molécula plataforma de numerosas obtenciones (dimetil-eter, propileno, formaldehído...) y procesos (*methanol to Gasoline* (MTG), *methanol to Olefine* (MTO)...), por lo que su obtención está ampliamente descrita en literatura.<sup>4, 5, 6</sup> A escala industrial se obtiene del gas natural, que se somete a un proceso de reformado generando gas de síntesis, una mezcla de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Y a partir del gas de síntesis obtenido se genera metanol por medio de las reacciones (1) y (3). Este proceso se lleva a cabo a presión y temperatura elevadas sobre un catalizador de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la reacción (2), inversa de *water gas shift*, es una reacción competitiva.<sup>7</sup>



La tecnología de hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub> para la obtención de metanol ha ido adquiriendo importancia en los últimos años, siendo el principal inconveniente la limitación del rendimiento por el equilibrio. Esto implica la necesidad de recircular grandes cantidades de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Para resolver estos problemas las líneas de investigación se centran en dos objetivos: el primero, es el desarrollo de catalizadores que presenten una elevada

selectividad a metanol, y el segundo, es el uso de sistemas de membrana para obtener altas conversiones desplazando el equilibrio del proceso.

Así, la catálisis juega un papel central. BASF comercializó el primer proceso de obtención de metanol a partir de gas de síntesis sobre un catalizador  $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ .<sup>8</sup> Y desde entonces, números estudios han sido publicados abarcando una gran diversidad de elementos precursores y técnicas de síntesis.

La aplicación de membranas de zeolita en los sistemas de reacción está experimentando un notable interés. El grupo de investigación CREG, donde se ha realizado este trabajo, demostró a nivel teórico que en un reactor de membrana la obtención de metanol puede presentar mayor selectividad que en un reactor tradicional.<sup>9</sup> Y Galluci et al. comprobaron esta predicción experimentalmente.<sup>10</sup> Sin embargo, el uso del reactor de membrana exige condiciones de reacción considerablemente más suaves para preservar la estructura, y por ende las propiedades de la zeolita.

El interés de aprovechar el  $\text{CO}_2$  para obtener metanol y el posible uso del reactor de membrana para aumentar el rendimiento de este proceso, tal como han demostrado estudios llevados a cabo en el grupo de investigación ha motivado que se siga con su optimización. Por ello se plantea en el presente trabajo fin de master la síntesis de catalizadores heterogéneos selectivos y activos en condiciones de presión más bajas que las habituales en este proceso.

Este trabajo se enmarca dentro del proyecto “Intensificación de Procesos para la Obtención de Combustibles Líquidos” (INPROCOL) concedido al grupo de investigación “Catálisis, separaciones moleculares e ingeniería de reactores” (CREG) por el Ministerio de economía, industria y Competitividad (MINECO). Dentro del Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e innovación (Plan Nacional de I+D+I).

## **2. OBJETIVOS**

Partiendo de los antecedentes del grupo de investigación donde se ha llevado a cabo este proyecto, se ha planteado como objetivo general de este trabajo el estudio de la hidrogenación catalítica de  $\text{CO}_2$  para obtener metanol en un reactor catalítico de lecho fijo convencional a bajas presiones. Para ello se han distinguido los siguientes objetivos particulares:

1. Síntesis y caracterización de catalizadores heterogéneos para la reacción de hidrogenación catalítica de  $\text{CO}_2$ , utilizando  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  como base.
2. Acondicionamiento del dispositivo experimental (Calibrado de componentes, comprobación de un correcto funcionamiento...). Estudio del funcionamiento del reactor catalítico de lecho convencional y optimización de las condiciones de reacción que influyen en el proceso.
3. Estudio de la actividad y selectividad de los diferentes catalizadores y discusión de los resultados obtenidos.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Síntesis y caracterización de catalizadores

##### 3.1.1 Preparación de catalizadores

La Tabla 1 recoge el conjunto de catalizadores sintetizados; basados en el catalizador comercial CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 1. Resumen de los catalizadores preparados durante este trabajo.**

Base	Condiciones de precipitación			ID
	pH co-precipitación	Precipitante básico	Control pH maduración	
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0	Na(HCO <sub>3</sub> )	NO	<i>CZA-6</i>
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	Na(HCO <sub>3</sub> )	NO	<i>CZA-6.5</i>
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	NH <sub>4</sub> (HCO <sub>3</sub> )	NO	<i>CZA-6.5(NH<sub>4</sub>)</i>
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0	Na(HCO <sub>3</sub> )	NO	<i>CZA-7</i>
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0	Na(HCO <sub>3</sub> )	SI	<i>CZA-7(pH)</i>
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.5	Na(HCO <sub>3</sub> )	NO	<i>CZA-7.5</i>
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.0	Na(HCO <sub>3</sub> )	NO	<i>CZA-8</i>
CuO/ZnO/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.0	Na(HCO <sub>3</sub> )	NO	<i>CZG-8</i>

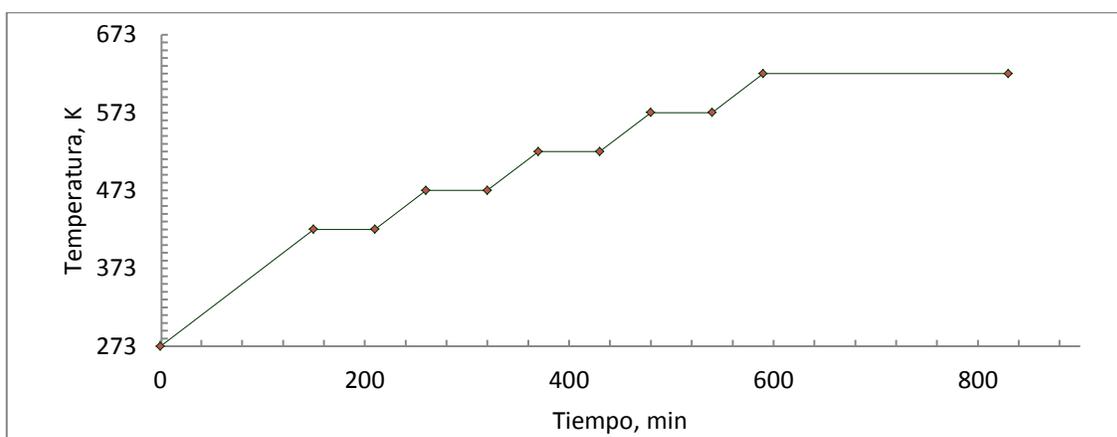
Como puede observarse, en la preparación de **CZG-8** se ha sustituido Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto es debido a que la literatura de estudios sobre catalizadores para la hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub> para obtener metanol, se describe un incremento de la actividad en presencia de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por ello se ha evaluado su efecto, manteniendo la relación CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el porcentaje de CuO en el catalizador.<sup>11</sup>

La preparación se ha llevado a cabo por co-precipitación según lo descrito por Hong et al.<sup>12</sup> Es decir, por precipitación simultánea de hidroxicarbonatos e hidróxidos metálicos. El procedimiento se resume en tres etapas generales: co-precipitación y maduración, lavado y secado, y calcinación y tamización.

En la primera etapa se preparan las soluciones de precursores metálicos a partir de los nitratos de Cu, Zn Al o Ga, y del precipitante básico (carbonatos bicarbonatos, hidróxidos...). Se adicionan poco a poco y de forma simultánea a una disolución de agua en agitación y a temperatura fija (343 K), efectuándose la precipitación simultánea de las especies metálicas que se forman a pH controlado. Con el fin de analizar los parámetros de esta primera etapa, se realizó un barrido de pH en el intervalo 6-8 manteniendo el resto de condiciones inalteradas. El estudio sobre el precipitante básico se llevó a cabo sustituyendo  $\text{Na}(\text{HCO}_3)$ , de uso habitual, por  $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$  en la preparación de **CZA-6.5(NH<sub>4</sub>)**.

A continuación, se deja madurar durante 30 minutos a la misma temperatura. Con el objetivo de profundizar en el control del proceso de síntesis se siguió la evolución del pH durante el periodo de maduración, observando que no se mantenía constante. Para estudiar su posible influencia se mantuvo fijo por neutralización con  $\text{HNO}_3$  diluido al 1 % (v/v) en la preparación de **CZA-7(pH)**.

Finalizado el tiempo de maduración se realizan sucesivos lavados y filtrado ya que es beneficiosa la eliminación del sodio residual.<sup>13</sup> El sólido resultante se seca a 373 K durante 12 horas. Acabado el proceso de secado se calcinó en una mufla (B180 de Nabertherm Muffle Furnace) siguiendo las rampas de temperaturas que se muestra en la Figura 1.



**Figura 1. Rampas de temperaturas utilizadas en la calcinación de los catalizadores.**

### 3.2 Técnicas de caracterización de catalizadores

Los catalizadores preparados se han estudiado por medio de diversas técnicas de caracterización, de uso habitual en catálisis heterogénea, con el fin de determinar y relacionar las características superficiales del catalizador con su actividad. A continuación se describen las técnicas utilizadas, la información que pueden aportar y los equipos utilizados en el proceso. Los resultados correspondientes se presentan en el apartado 4.1 de este trabajo.

#### *Adsorción de nitrógeno*

Se fundamenta en la adsorción física de nitrógeno sobre la superficie del sólido y aporta información sobre las características texturales del mismo. El método Barret-Joyner-Helenda (BJH) aporta información acerca del volumen, tamaño, y distribución de tamaños de poros. Y el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) acerca de la superficie específica. Se ha llevado a cabo en un analizador de área superficial y porosidad automatizado (Tristar 3000 V6.08 A de Micromeritics).

#### *Análisis por fluorescencia*

Se fundamenta en la excitación de la muestra con rayos X, y analiza el espectro de fluorescencia resultante del mecanismo de desexcitación. Esta técnica permite conocer la composición elemental de la muestra, determinando el porcentaje de los diferentes constituyentes. Se ha utilizado un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X (ARL ADVANT(XP de Thermo Electron) con el programa UNIQUANT para el análisis secuencial desde el Mg al U.

#### *Análisis por difracción de rayos X*

Se fundamenta en la incidencia, a diferentes ángulos, de un haz de rayos X de longitud de onda variable sobre la muestra. El ángulo de difracción ( $2\theta$ ) y la intensidad de los picos son característicos de cada material, lo que permite identificar las distintas fases cristalinas presentes en la muestra. El análisis se ha realizado en un difractómetro (D-Max / 2500 de RIGAKU) provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona a 40kv y 80mA con un

ánodo de Cu. Para la determinación de fases se ha utilizado la base de datos cristalográfica *International Centre for Diffraction Data*.

### 3.3 Descripción del sistema experimental

La planta experimental está constituida por tres zonas diferentes: zona de alimentación, zona de reacción y zona de análisis. Una representación esquemática de la misma se presenta en la Figura 2.

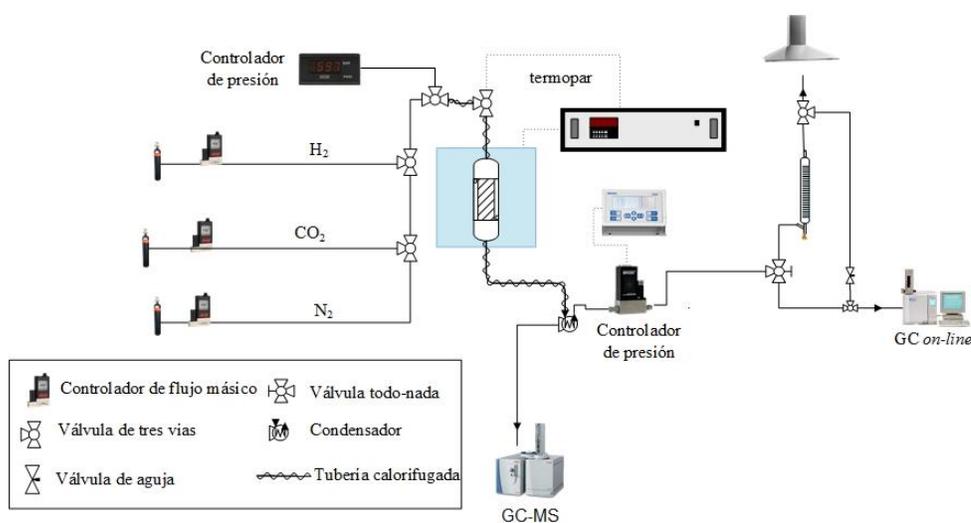


Figura 2. Esquema de la planta experimental

La **zona de alimentación** incluye controladores de flujo másico (Alicat Scientific) que introducen las especies gaseosas (nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono almacenados en balas comerciales) a la zona de reacción. También incluye un medidor de sobrepresión del sistema (Digitron).

En la **zona de reacción** se lleva a cabo la hidrogenación catalítica. Está compuesta por un reactor catalítico de lecho fijo convencional (TR), cuyas dimensiones quedan recogidas en el Anexo B, y por un horno eléctrico conectado a un sistema automático de control de temperatura que se ha apoyado con un termopar tipo K (RS Amidata), situado en el centro

del lecho catalítico, para controlar la temperatura a la que se van a realizar los experimentos. Los gases de reacción resultantes procedentes del reactor son conducidos por una tubería metálica calorifugada mediante una resistencia eléctrica (473 K) para mantener las especies en fase gas hasta el condensador. Este está situado en un baño de hielo, sal común y etanol que permite alcanzar temperaturas por debajo de 256 K, de modo que los gases condensables queden ahí retenidos. Los experimentos se llevan a cabo a diferentes presiones por lo que es necesario el uso de un controlador de presión de caudal (Brooks SLA 5800).

En la **zona de análisis** es necesario diferenciar dos procedimientos. Los vapores que condensan (agua y la fracción mayoritaria de metanol) son analizados en un equipo de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GCMS-QP2010 de Shimadzu). Los vapores no condensados (reactivos sin reaccionar, monóxido de carbono y la fracción minoritaria de metanol) son analizados *on-line* en un equipo de cromatografía de gases ( $\mu$ GC R3000 de SRA instruments con detector TCD). Ambos equipos de análisis se presentan de manera más detallada en el Anexo D.

### 3.3.1 Descripción de la metodología experimental

A continuación se describe el procedimiento experimental y las condiciones de reacción específicas de cada uno. Los experimentos se han realizado en un reactor catalítico de lecho fijo convencional a temperatura y presión fija. Pueden dividirse en dos etapas: etapa de reducción y etapa de reacción.

La **etapa de reducción** tiene como objetivo la activación del catalizador. Para ello, en una balanza analítica se pesa una cantidad determinada de catalizador (0,88 g) con el tamaño de partícula adecuado (315-250 micras) para evitar la sobrepresión del sistema, y se procede a la carga del TR. La reducción se ha llevado a cabo en flujo continuo de H<sub>2</sub> (15 mL (STP)/min) y N<sub>2</sub> (90 mL (STP)/min) a 533 K durante 3 h, siguiendo condiciones descritas en bibliografía.<sup>14</sup>

La **etapa de reacción** comienza tras la carga y activación del catalizador y en ella se fijan en la planta experimental las condiciones de reacción utilizadas en cada experimento.

Se configura el programa de calentamiento del horno con una rampa de temperatura de 5 K/min hasta alcanzar 473 K. Durante este tiempo se mantiene un flujo de inerte constante para evitar la formación de puntos calientes en el catalizador y, antes de alimentar el TR con los reactivos, se prepara el condensador tal como se ha descrito en este apartado.

Con la temperatura óptima alcanzada y el condensador preparado, se alimenta el TR con los reactivos y se fija la presión del sistema. La evolución de los experimentos se siguió por análisis *on-line* de la composición de la corriente de productos gaseosos a la salida del TR cada 30 minutos aproximadamente. Las ecuaciones para la cuantificación de la conversión, selectividad y rendimiento se muestran en el Anexo A.

Finalizado el experimento la fracción líquida se recoge y se pesa para su análisis posterior por GC-MS.

Siguiendo esta metodología se realiza un barrido de condiciones para optimizar los parámetros de reacción (Tabla 2).

**Tabla 2. Resumen de la variación de condiciones experimentales utilizadas.**

<b>Parámetro</b>	<b>Condiciones utilizadas</b>
Temperatura (K)	473/ 503/ 533
Presión (bar)	5/ 7/ 9
Tiempo espacial (gcat h mol <sub>CO2</sub> <sup>-1</sup> )	9/ 12/ 24
Ratio H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	3/ 5
Masa de catalizador (g)	0.88

En la Tabla 3 se recogen las condiciones optimizadas, utilizadas para realizar la comparación de catalizadores.

**Tabla 3. Condiciones optimizadas de reacción para la comparación de catalizadores.**

<b>Parámetro</b>	<b>Condiciones utilizadas</b>
Temperatura (K)	473
Presión (bar)	9
Tiempo espacial (gcat h mol <sub>CO2</sub> <sup>-1</sup> )	9
Ratio H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	3
Masa de catalizador (g)	0.88

#### **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

A continuación se detallan los resultados que derivan de la caracterización de los catalizadores, de la optimización de los parámetros de reacción y del estudio de actividad y selectividad para los distintos catalizadores.

##### **4.1 Caracterización de catalizadores**

*Es necesario aclarar que los catalizadores CZA-6 y CZG-8 no han podido ser caracterizados por XRD debido a incidencias en el servicio de apoyo a la investigación de la Universidad de Zaragoza. Por ello, no aparecen recogidos en las tablas correspondientes.*

##### *Estructura porosa*

Las curvas de adsorción-desorción de los diferentes catalizadores muestran un comportamiento similar. Atendiendo a la clasificación establecida por la IUPAC, todas las isothermas obtenidas son de tipo IV, observándose en ellas ciclos de histéresis propios de materiales mesoporosos.<sup>15</sup> Además, en todos los casos este salto se observa a valores de presiones relativas superiores a 0.4, confirmando así el carácter mesoporoso de los mismos.<sup>16</sup>

Los ciclos de histéresis están asociados a una, o varias, estructuras mesoporosas. Así, en todas las isothermas se observa un ciclo de histéresis propio de aglomerados de poros en placas paralelas (histéresis tipo H<sub>3</sub>), típica estructura de las arcillas pilareadas. Pero se aprecian diferencias en la magnitud del salto de la histéresis. Así, se observa un salto mayor para **CZA-7.5**. Saltos grandes en la desorción se deben a poros grandes encerrados por poros menores, de modo que se desorben a presiones menores a las que les corresponderían.<sup>17</sup> La curva de adsorción-desorción de **CZA-7.5** y **CZA 7** se muestran a modo de comparación del salto de histéresis en el Anexo C.

A partir de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, se han relacionado las propiedades de la estructura micro y mesoporosa de los catalizadores finales: superficie específica BET (micro y mesoporos (S<sub>BET</sub>), diámetro de poro (d<sub>p</sub>) y microporo (d<sub>μp</sub>), volumen de poro (V<sub>p</sub>) y volumen de microporos (V<sub>μp</sub>).

Además, para poder llevar a cabo un estudio más completo de la influencia del control de pH durante la maduración, se tienen resultados tanto de los catalizadores frescos como de sus precursores sin calcinar. Los resultados obtenidos para el estudio de la influencia de cada una de las variables se muestran en las Tablas 4-7.

**Tabla 4. Propiedades de la estructura de los catalizadores en el rango CZA-6 a CZA 8.**

pH durante la co-precipitación	Sup. Especifica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		Volumen poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )		Diámetro poro nm	
	S <sub>BET</sub>	S <sub>μporosa</sub>	V <sub>poro</sub>	V <sub>μporo</sub>	d <sub>poro</sub>	d <sub>μporo</sub>
CZA-6	66.6	7.4	0.37	0.0029	22.1	1.6
CZA-6.5	75.1	5.5	0.28	0.0019	14.6	1.4
CZA-7	71.2	8.9	0.32	0.0036	17.5	1.6
CZA-7.5	84.4	4.1	0.24	0.0013	11.4	1.2
CZA-8	69.9	6.6	0.28	0.0025	15.5	1.5

Respecto a la superficie específica, no se observa una tendencia clara de esta con la variación de pH, pero si se aprecia un intervalo óptimo en 6.5-7.5. La distribución de poros muestra una baja aportación de microporos, siendo **CZA-7** el que tiene mayor contribución (13%) y **CZA-7.5** el que menos (5%). Tanto el tamaño de poros como de microporos presentan valores similares en todos los catalizadores. Sí se aprecia una mayor diferencia en el volumen poroso y microporoso, presentando **CZA-6** valores ligeramente superiores.

Tabla 5. Propiedades de la estructura del catalizador CZA-6.5(NH<sub>4</sub>).

Precipitante básico	Sup. Especifica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		Volumen poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )		Diámetro poro nm	
	S <sub>BET</sub>	S <sub>μporosa</sub>	V <sub>poro</sub>	V <sub>μporo</sub>	d <sub>poro</sub>	d <sub>μporo</sub>
Catalizador						
CZA-6.5	75.1	5.5	0.28	0.0019	14.6	1.4
CZA-6.5(NH <sub>4</sub> )	74.2	8.0	0.35	0.0031	18.4	1.6

La modificación del precipitante básico no presenta una influencia clara sobre la superficie específica, pero sí sobre el tamaño y volumen de microporos. Lo que implica un mayor porcentaje de superficie microporosa, pasando de un 7 a un 11 %.

Tabla 6. Propiedades de la estructura del catalizador CZA-7(pH). Se presentan los resultados tanto del catalizador fresco (C) como del precursor sin calcinar (NC).

pH durante la maduración	Sup. Especifica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		Volumen poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )		Diámetro poro nm	
	S <sub>BET</sub>	S <sub>μporosa</sub>	V <sub>poro</sub>	V <sub>μporo</sub>	d <sub>poro</sub>	d <sub>μporo</sub>
Catalizador						
CZA-7(pH)	87.0	8.51	0.29	0.0032	13.3	1.5
CZA-7(pH) (NC)	154.6	11.9	0.61	0.0041	15.3	1.4
CZA-7	71.2	8.9	0.32	0.0036	17.5	1.6
CZA-7 (NC)	73.8	7.8	0.35	0.0031	18.8	1.6

Por el contrario, al mantener constante el pH durante el proceso de maduración sí se observan diferencias en las propiedades estructurales, especialmente en el comportamiento del catalizador durante la calcinación. Mientras que **CZA-7** presenta una superficie específica similar antes y después del calcinado, en **CZA-7(pH)** se observa una pérdida de casi un 50 %. Pese a ello, al fijar el pH se obtiene una mayor superficie específica en el catalizador fresco. Otra propiedad estructural que presenta un comportamiento diferente es el volumen de poro. Sin embargo, en el tamaño y volumen de microporo no se aprecian diferencias significativas.

Tabla 7. Propiedades de la estructura del catalizador CZG-8.

Efecto del Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sup. Especifica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		Volumen poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )		Diámetro poro nm	
	S <sub>BET</sub>	S <sub>μporosa</sub>	V <sub>poro</sub>	V <sub>μporo</sub>	d <sub>poro</sub>	d <sub>μporo</sub>
Catalizador						
CZA-8	69.9	6.6	0.28	0.0025	15.5	1.5
CZG-8	86.0	9.2	0.44	0.0036	20.3	1.6

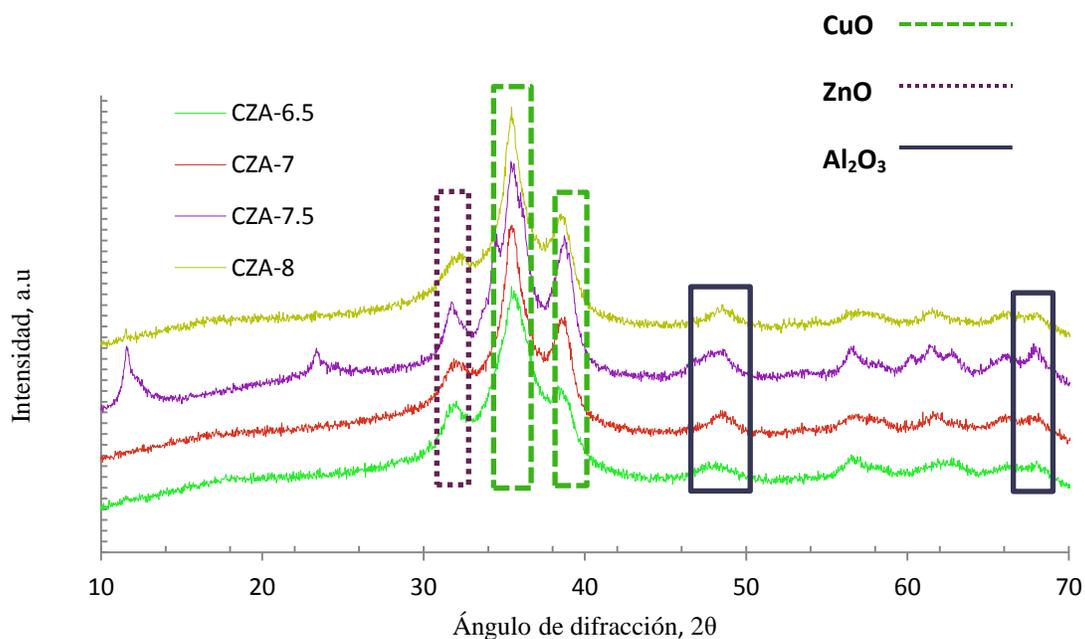
En la sustitución de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  se observa, de forma general, un notable incremento de todos los parámetros medidos excepto del diámetro de microporo.

Finalmente el método BJH complementa la información obtenida estudiando la distribución de los mesoporos en el catalizador. Los resultados obtenidos muestran un tamaño de poro de 10 nm en **CZA-6.5** y **CZA-8**. El catalizador **CZA-7.5** presenta un pico en 2-3 nm mientras que en **CZA-7** se observa una distribución heterogénea que oscila entre 10 y 20 nm. **CZA-6.5(NH<sub>4</sub>)** presenta un pico en 15 nm, lo que indica un incremento de tamaño de poro utilizando  $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$  como precipitante básico. Por el contrario, el control de pH durante la maduración se traduce en una distribución más homogénea del tamaño de poro en torno a 4 nm. Finalmente, en **CZG-8** el efecto que se observa de la adicción de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  es una distribución más heterogénea del tamaño de poro, oscilando entre 9 y 20 nm.

A modo de ejemplo, se muestra la distribución de poros por BJH de desorción del catalizador **CZA-6.5** en el Anexo C.

#### *Difracción de rayos X (XRD)*

Los difractogramas se presentan de forma superpuesta en la Figura 3 ya que esta presentación permite una comparación visual e intuitiva entre ellos. Los obtenidos de **CZA-6.5(NH<sub>4</sub>)** y **CZA-7(pH)** no se han recogido debido a que no se observan diferencias en las fases cristalinas presentes respecto a las observadas en **CZA-6.5** y **CZA-7**.



**Figura 3.** Difractograma de rayos X de los catalizadores en el rango CZA-6 a CZA-8. Identificación de los distintos picos es llevada a cabo con los patrones de la base de datos cristalográfica *International Centre for Diffraction Data*.

En todos los espectros se observa la presencia de los picos correspondientes tanto a ZnO ( $2\theta \approx 32^\circ$ ) como a CuO ( $2\theta \approx 36^\circ$ ;  $2\theta \approx 38^\circ$ ). La presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es más difícil de detectar debido, presumiblemente, a una buena dispersión en el sólido o a una distribución amorfa de sus diferentes estructuras. Pero sí pueden destacarse picos de baja intensidad a valores de  $2\theta$  de  $48^\circ$  y  $67^\circ$  propios de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Así, todos los catalizadores contienen los componentes esperados.

En el espectro de **CZA-7.5** se pueden identificar picos correspondientes a la manesita ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})16\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en valores de  $2\theta$  de  $12^\circ$  y  $25^\circ$ . La manesita es un hidroxicarbonato, variedad de la hidrotalcita, cuya presencia puede deberse a una descomposición incompleta durante la calcinación. Residuos de hidroxicarbonatos presentes después de la calcinación pueden ser indicativos de una alta actividad del catalizador, fomentando la formación de sitios activos en el catalizador.<sup>18</sup>

Finalmente cabe destacar la baja intensidad observada de los espectros, indicativo de una baja cristalinidad. Para poder tener un conocimiento más detallado sobre ello se ha realizado una estimación del tamaño de cristalita de los catalizadores aplicando la ecuación

de Scherrer ( $K=0,94$ ) en los picos de mayor intensidad de CuO ( $36^\circ$ ), ZnO ( $32^\circ$ ) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $48^\circ$ ).<sup>19</sup> Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.

**Tabla 8. Resultados del tamaño de cristalita de los catalizadores.**

Catalizador	d CuO (nm)	d ZnO (nm)	d Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nm)
CZA-6.5	3.6	3.2	2.7
CZA-7	4.8	3.6	5.7
CZA-7(pH)	4.0	3.9	5.6
CZA-7.5	4.0	3.9	1.8
CZA-8	4.8	2.6	5.6

El tamaño de cristalita de CuO y ZnO se mantiene más o menos constante respecto al pH, pero no el de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta disparidad puede ser consecuencia de la poca intensidad de pico, ya que se dificulta discernir del ruido y ajustar adecuadamente la anchura de pico.

#### *Análisis por fluorescencia*

Para comprobar que los catalizadores presentan una relación Cu/Zn/Al-Ga similar a la teórica se ha llevado a cabo la caracterización por fluorescencia. Los resultados obtenidos, únicamente de las especies mayoritarias, se presentan en la tabla 9.

**Tabla 9. Análisis por fluorescencia (valores presentados en % en peso).**

Catalizador	CuO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO
CZA-6	42.9	37.2	8.3	-	7.13	1.8
CZA-6.5	40.2	38.2	10.6	-	8.1	1.5
CZA-6.5(NH <sub>4</sub> )	47.0	46.6	3.6	-	-	-
CZA-7	38.4	37.2	11.2	-	8.7	2.1
CZA-7(pH)	43.4	41.1	8.7	-	4.8	1.1
CZA-7.5	39.9	38.3	9.6	-	8.9	1.67
CZA-8	40.3	38.5	8.3	-	9.0	1.7
CZG-8	41.9	38.2	-	6.1	6.6	1.9

Para interpretar estos datos hay que tener en cuenta su carácter semicuantitativo. Es decir, los porcentajes no son exactos pero si comparables entre sí. Así, de acuerdo a la proporción teórica (wt % CuO = 46.2; wt % ZnO = 47.2; wt % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6.6) se observa un incremento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en detrimento de ZnO y CuO en todo el rango de pH. Esto se debe, presumiblemente, a una menor solubilidad en relación a las especies de Cobre y Zinc formadas durante la co-precipitación. El uso de NH<sub>4</sub>(HCO<sub>3</sub>) como precipitante básico produce un efecto contrario, disminuyendo el porcentaje de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el catalizador final.

Por otro lado, fijar el pH durante el periodo de maduración sí favorece que se mantenga la proporción teórica, tal como muestran los resultados.

El origen del Mg es desconocido, lo que sugiere un origen por contaminación en el laboratorio, o de incidencias en la caracterización. La poca disponibilidad de muestra y las posibles interferencias del Zn al Na y Mg dificultan el análisis e incrementan la incertidumbre de los resultados. La presencia de Na<sub>2</sub>O es consecuencia del uso de Na(HCO<sub>3</sub>) como agente precipitante y su presencia puede disminuir la dispersión del Cu en el catalizador, afectando a su actividad catalítica.<sup>16</sup> Por ello se ha estudiado su posible influencia en la relación CuO/ZnO calculando los porcentajes en peso únicamente en base a la composición teórica. (Tabla 10)

**Tabla 10. Análisis por fluorescencia (valores presentados en % en peso). Solo se ha tenido en cuenta la contribución de las especies esperadas: CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

<b>Catalizador</b>	<b>CuO</b>	<b>ZnO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<i>CZA-6</i>	48.5	42	9.30	
<i>CZA-6.5</i>	45.2	42.9	11.9	-
<i>CZA-6.5(NH<sub>4</sub>)</i>	48.4	47.9	3.70	-
<i>CZA-7</i>	44.3	42.9	12.8	-
<i>CZA-7(pH)</i>	46.6	44.1	9.30	-
<i>CZA-7.5</i>	45.4	43.6	10.9	-
<i>CZA-8</i>	46.3	44.2	9.50	-
<i>CZG-8</i>	48.6	44.3	-	7.08

La relación CuO/ZnO no parece presentar una variación significativa. Pero, tal como se ha mencionado, se observa un porcentaje de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mayor del esperado. Superando incluso en más de un 100 % al valor teórico.

## **4.2 Optimización de variables de operación**

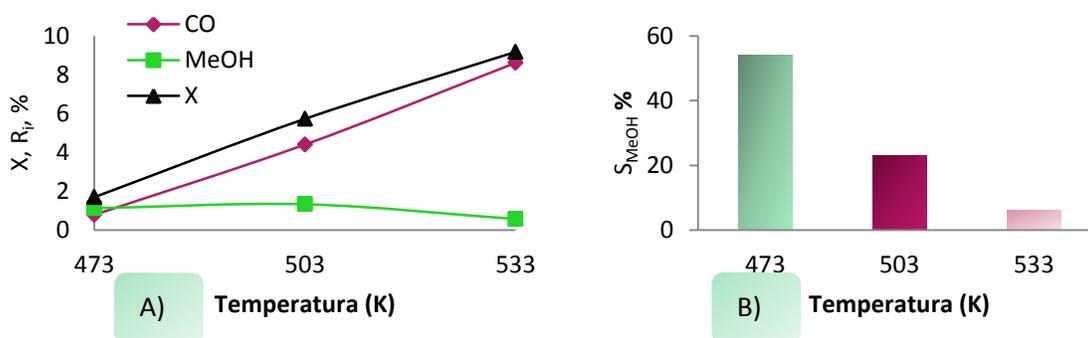
Para estudiar el efecto de las variables de operación en la conversión, rendimiento y selectividad de los productos de reacción, se ha llevado a cabo un barrido de condiciones

experimentales. Además, se han realizado ensayos de reacción iguales para ver la desviación de los resultados y asegurar la repetitividad del sistema.

A continuación se presentan los resultados del estudio de optimización realizado con los catalizadores **CZA-6** y **CZA-7**, ya que ambos catalizadores fueron probados en un número mayor de condiciones de reacción. Los resultados correspondientes al resto de catalizadores quedan recogidos en el Anexo C.

### *Influencia de la Temperatura*

La formación de metanol es una reacción exotérmica, lo que implica que está favorecida a bajas temperaturas. Atendiendo a consideraciones cinéticas y a la naturaleza químicamente inerte del  $\text{CO}_2$ , su activación esta favorecida en rangos de temperatura mayores de 513 K, sin embargo en ese rango de temperatura se favorece la reacción RWGS disminuyendo la selectividad y el rendimiento a metanol. Por ello, es necesario alcanzar un compromiso entre la conversión de  $\text{CO}_2$  y la selectividad a metanol. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.

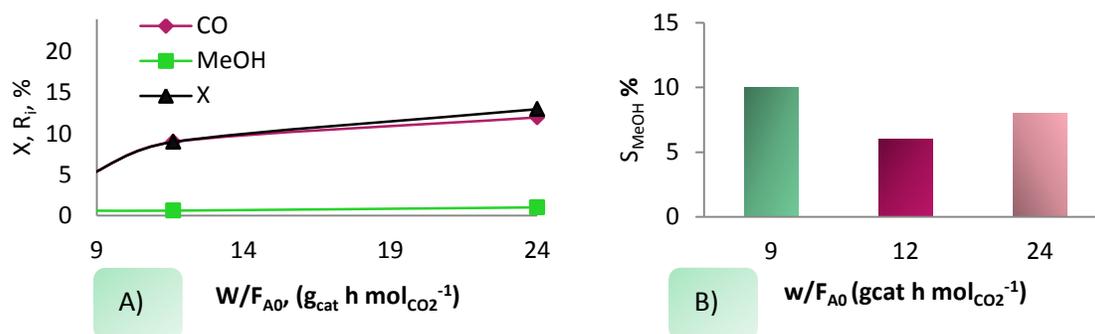


**Figura 4.** A) Conversión de  $\text{CO}_2$  y rendimiento a productos, B) Selectividad a MeOH en función de la temperatura. Catalizador= CZA-6; T=473-533 K; P=7 bar;  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3:1$ ;  $w/F_{A0}=11.6 \text{ gcat h mol}_{\text{CO}_2}^{-1}$ .

Corroborando lo expuesto con anterioridad, se observa una mayor reactividad del  $\text{CO}_2$  con la temperatura. Sin embargo, este incremento de la conversión es únicamente consecuencia del aumento del rendimiento a CO debido al carácter endotérmico de la reacción RWGS.

### Influencia del tiempo espacial

En la figura 5 se muestran los resultados obtenidos al cambiar el tiempo espacial. El efecto que se observa sigue el comportamiento característico de este tipo de reacciones, donde un menor tiempo de contacto con el catalizador disminuye la formación de las especies intermedias (formaldehído y metóxido), y por ende, la conversión de  $\text{CO}_2$ .<sup>20</sup> Al aumentar el tiempo espacial se tiende asintóticamente a los valores del equilibrio termodinámico.

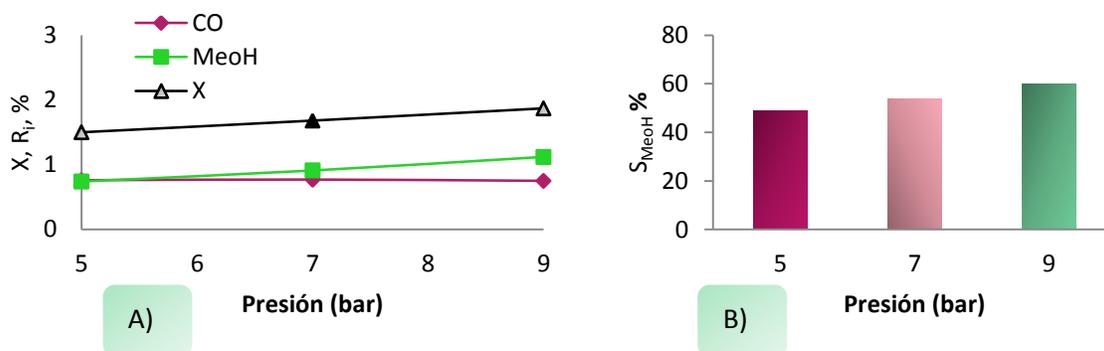


**Figura 5.** A) Conversión de  $\text{CO}_2$  y rendimiento a productos, B) Selectividad a  $\text{MeOH}$  en función del tiempo espacial. Catalizador= CZA-6;  $T= 260$  °C;  $P=7$  bar;  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3:1$ .

Al aumentar el tiempo espacial disminuye progresivamente la selectividad a metanol. Presumiblemente, este fenómeno es debido a que la formación de metanol alcanza el equilibrio antes que la RWGS. Así, la selectividad a metanol aumenta con el tiempo espacial hasta alcanzar una situación próxima al equilibrio. Situación que se observa al trabajar con un tiempo espacial de 12 y 14  $\text{g}_{\text{cat}} \text{h mol}_{\text{CO}_2}^{-1}$ .

### Influencia de la presión

Los resultados correspondientes al estudio de la influencia de la presión se muestran en la Figura 6. Se observa que la presión tiene un efecto determinante ya que la reacción se lleva a cabo en fase gas. Esto se explica fácilmente porque en la formación de metanol se produce una disminución de moles, mientras que la reacción RWGS no produce ninguna variación en este aspecto. Es decir, de acuerdo al principio de *Le Chatelier* un aumento de la presión externa desplaza el equilibrio de la reacción (3) hacia la formación de  $\text{MeOH}$ , mientras que el equilibrio en la reacción (2) no se ve afectado.

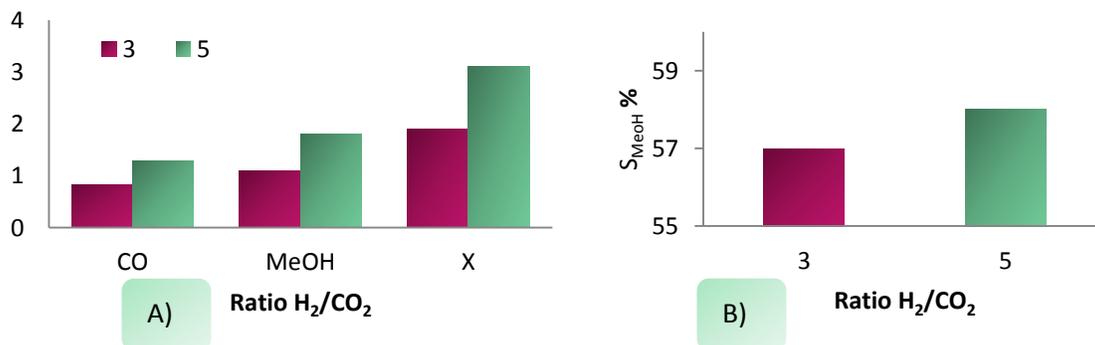


**Figura 6.** A) Conversión de CO<sub>2</sub> y rendimiento a productos, B) Selectividad a MeOH en función de la presión. Catalizador = CZA-6; T=473 K; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3:1; w/F<sub>A0</sub>=11.6 gcat h mol<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>.

Se observa un incremento de la conversión con la presión, incrementándose la selectividad a MeOH de acuerdo con las predicciones termodinámicas. Tal como se ha expuesto anteriormente, la reacción RWGS no se ve afectada y el rendimiento a CO se mantiene constante.

#### *Influencia del ratio H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>*

Los resultados muestran un incremento de la conversión de CO<sub>2</sub> al aumentar el ratio H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (Figura 7). El efecto observado sigue el comportamiento descrito en bibliografía.<sup>21</sup>



**Figura 7.** A) Conversión de CO<sub>2</sub> y rendimiento a productos, B) Selectividad a MeOH en función del ratio H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Catalizador= CZA-7; T=473 K; P= 7 bar; w/F<sub>A0</sub>=9 gcat h mol<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>.

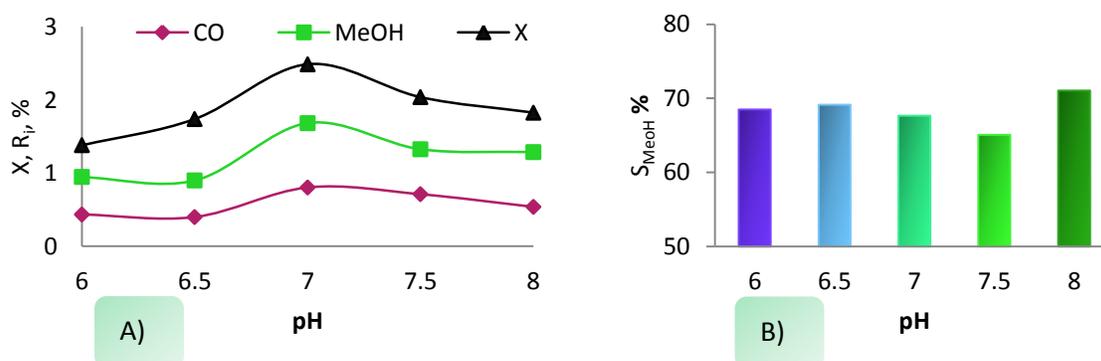
Un incremento del ratio H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> desplaza el equilibrio de acuerdo a lo expuesto en el punto anterior. La selectividad a metanol también aumenta, lo que puede ser debido a una mayor disponibilidad de H<sub>2</sub> favoreciendo la formación de aquellas especies intermedias más hidrogenadas.

Finalizado el estudio paramétrico, se decidió trabajar a una temperatura de 473 K, 9 bar de presión, ratio  $H_2/CO_2$  de 3 y tiempo espacial de  $9 \text{ gcat h mol}_{CO_2}^{-1}$ , tal como se recoge en la Tabla 2. La justificación de esta elección se encuentra en que, aunque no se corresponden a máximos de rendimientos, la selectividad al producto deseada sí se ve optimizada. Además, se ha escogido la relación de reactivos estequiométrica, pese a que ofrece una menor selectividad, debido a que aleja el sistema del equilibrio termodinámico y facilita la comparación de la actividad catalítica, objetivo de este trabajo. No sería adecuado intentar comparar catalizadores en condiciones en que se alcance el equilibrio, ya que no se observan las diferencias entre ellos.

### 4.3 Estudio de la actividad catalítica

#### *Influencia del pH en la co-precipitación*

Los resultados de los experimentos que se han llevado a cabo para comparar los catalizadores sintetizados a diferente pH se presentan en la Figura 8.



**Figura 8.** A) Conversión de  $CO_2$  y rendimiento a productos. B) Selectividad a MeOH en función del pH durante el proceso de síntesis. Valores obtenidos en base a C.

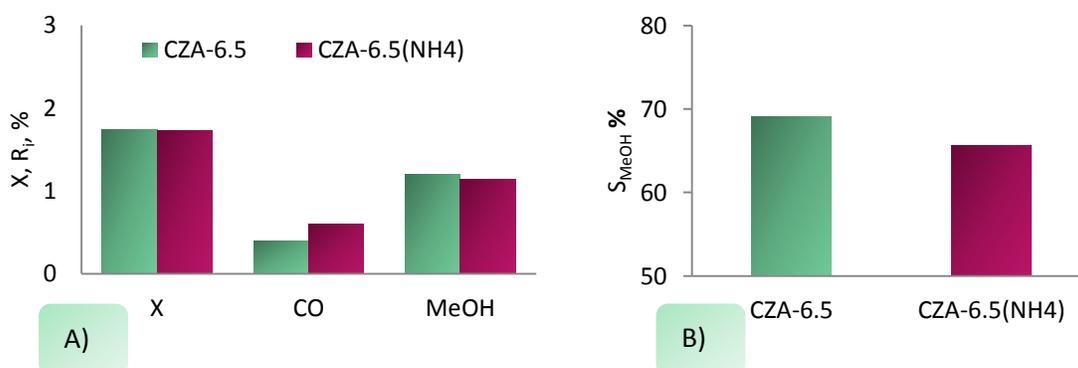
Condiciones de reacción:  $T=473 \text{ K}$ ;  $P=9 \text{ bar}$ ;  $H_2/CO_2 = 3:1$ ;  $w/F_{A0}=11.6 \text{ gcat h mol}_{CO_2}^{-1}$ .

La mayor conversión de  $CO_2$  se observa en el intervalo 6.5-7.5. De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización, la variación de la conversión puede relacionarse con el ratio  $CuO/Al_2O_3$ . Una relación más baja favorece la conversión mientras que una mayor proporción de CuO la disminuye. Esto se debe a que la presencia de alúmina favorece la dispersión del CuO, incrementando la superficie de contacto catalizador-gas.

Por otro lado, se observa que la selectividad es independiente de este ratio. Se aprecia una cierta relación con el tamaño de cristalita del ZnO y con la densidad, de modo que un menor tamaño de cristalita de ZnO y una menor densidad de catalizador incrementan la selectividad.

#### *Influencia del precipitante básico*

En la Figura 9 se presentan los resultados de la sustitución de  $\text{Na}(\text{HCO}_3)$  por  $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$  como neutralizante básico en la preparación de **CZA-6.5(NH<sub>4</sub>)**.

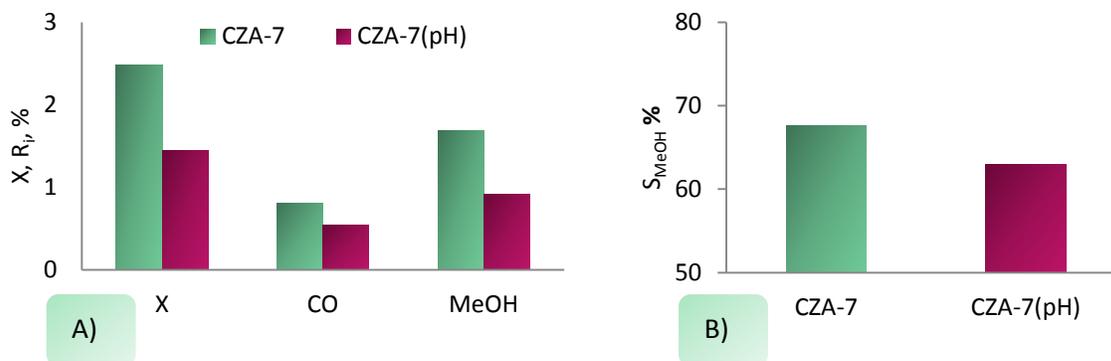


**Figura 9. A) Conversión de CO<sub>2</sub> y rendimiento a productos. B) Selectividad a MeOH en función del pH durante el proceso de síntesis. Valores obtenidos en base a C. Condiciones de reacción: T=473 K; P= 9 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3:1; w/F<sub>A0</sub>=11.6 gcat h mol<sub>CO2</sub><sup>-1</sup>.**

Pese a lo reportado en literatura, la conversión de CO<sub>2</sub> no se ve afectada al sustituir el neutralizante básico. Esto puede ser debido al elevado ratio CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de **CZA-6.5(NH<sub>4</sub>)**, contrarrestando el efecto positivo de eliminar el Na del medio. Además, el uso de  $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$  como precipitante básico induce una pérdida de selectividad en el catalizador.

#### *Influencia del control de pH durante la maduración*

Los resultados obtenidos en los experimentos para estudiar el efecto del control de pH durante la maduración se recogen en la Figura 10.

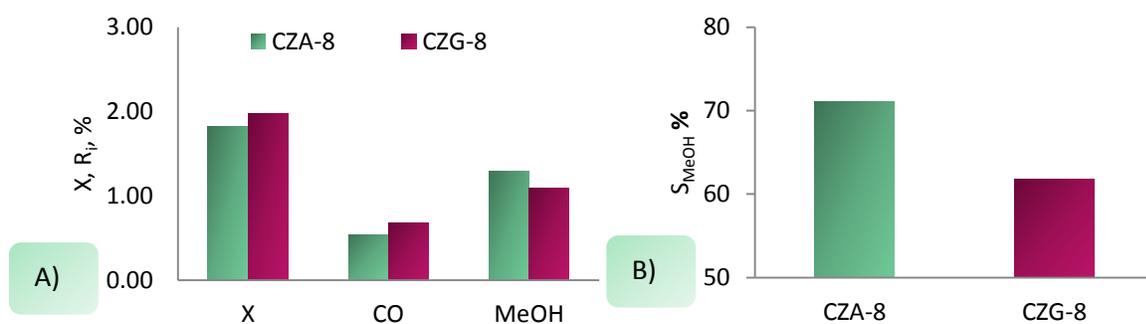


**Figura 10. A) Conversión de CO<sub>2</sub> y rendimiento a productos. B) Selectividad a MeOH en función del pH durante el proceso de síntesis. Valores obtenidos en base a C. Condiciones de reacción idénticas a las recogidas en la Figura 8.**

Se observa una disminución de la actividad del catalizador al fijar el pH durante la maduración, pese al incremento de la superficie específica. Análogamente a los casos anteriores, la conversión de CO<sub>2</sub> disminuye con el ratio CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**CZA-7** = 3.4; **CZA-7(pH)** = 4.9) y la selectividad a metanol se incrementa al disminuir el tamaño de cristalita de ZnO (**CZA-7** = 3.6; **CZA-7(pH)** = 3.9).

#### *Influencia de la sustitución de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Por último, los resultados obtenidos en el estudio de la influencia del galio se recogen en la Figura 11.



**Figura 11. A) Conversión de CO<sub>2</sub> y rendimiento a productos. B) Selectividad a MeOH en función del pH durante el proceso de síntesis. Valores obtenidos en base a C. Condiciones de reacción idénticas a las recogidas en la Figura 8.**

En este caso, la sustitución de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  en la preparación de **CZG-8**, tal como se esperaba, aumenta la conversión para ambas reacciones pero por el contrario disminuye la selectividad a metanol. Esta disminución se debe a una menor presión de trabajo respecto a lo reportado en literatura.

## **5. CONCLUSIONES**

Tras la realización de este trabajo, el cual tiene como objetivo principal la síntesis y caracterización de catalizadores activos y selectivos a metanol, en condiciones suaves de presión y temperatura, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- La selectividad a metanol en la reacción de hidrogenación catalítica de  $\text{CO}_2$ , en un catalizador de lecho fijo tradicional, ofrece mejores resultados a baja temperatura, alta presión, bajo tiempo espacial y un mayor ratio  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ .
- El barrido del pH durante el proceso de co-precipitación influye en el comportamiento del catalizador en reacción. La síntesis a pH 7 presenta una mayor conversión mientras que es a pH 8 donde se favorece la selectividad.
- El cambio de precipitante básico, redundando en un aumento de la superficie microporosa y en una disminución del porcentaje de alúmina. Pese a la eliminación del Na del medio, la selectividad y actividad de del catalizador disminuyen.
- El mantenimiento del pH fijo durante el tiempo de maduración disminuye la presencia de Al y Na en el catalizador, aumentando la superficie específica. Sin embargo, la selectividad y actividad disminuyen.
- La sustitución de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  favorece la actividad del catalizador, pero disminuye la selectividad al producto deseado.

## **6. BIBLIOGRAFÍA**

- [1] O. Tursunov, L. Kustov, Z.Tilybaev, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical*, vol 78, **2017**, 416-422.
- [2] G. Centi, S. Perathoner, *Catalysis today*, **2009**, 148, 191-205.
- [3] A. A. Khozema, A. Z. Ahmad, M. R. Abdul, *Renew. Sustain. Energy*, **2015**, 44, 508-518.
- [4] S. G. Jadhav, P. D. Vaidya, B. M. Bhanage, J.B. Joshi, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2014**, 92, 2557–2567.
- [5] S. C. Kang, K. W. Jun, Y. J. Lee, *Energy Fuel*, **2013**, 27, 6377-6387.
- [6] Y. Yao, X. Liu, D. Hildebrandt, D. Glasser, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 11002-11012.
- [7] M. S. Spencer, *Top. Catal.* **1999**, 8, 259-266.
- [8] BASF 1923, German Patents 415686,441433, 462837, **1923**.
- [9] M. Menéndez, E. Piera, J. Coronas, J. Santamaría, España Patente ES 2 164 544 B1, **2003**.
- [10] F. Gallucci, L. Paturzo, A. Basile, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **2004**, 43, 1029-1036.
- [11] M. M. Li, Z. Zeng, F. Liao, X. Hong, S. C. E. Tsang, *Journal of Catalysis*, **2016**,343, 157-167.
- [12] Z. Hong, Y. Cao, J. Deng, K. Fan, *Catalysis letters*, **2002**, 88 ,37-44.
- [13] G. Prieto, P. K. de jong, P. E. de Jongh, *Catalysis Today*, **2015**, 215, 142-151-
- [14] M. Cabrera, M. L. Granados, J. I. G. Fierro, *Journal of Catalysis*, **2002**, 210, 273-284.

- [15] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure and Appl. Chem.* **1985**, 57 (4), 603-619.
- [16] K. S. Ling, C. Y. Pan, S. Chowdhury, W. Lu, Ch. T. Yeh, *Thin Solid Films*, **2011**, 519, 4681-4686.
- [17] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J Pérez-Ramírez, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2003**, 60, 1-17.
- [18] C. Baltes, S. Vukojevic, F. Schuth, *Journal of Catalysis*, **2008**, 258, 334-344.
- [19] J. I. Langford, A. C. Wilson, *J. Appl. Crystallogr.*, **1978**, 11(2), 102-113.
- [20] P. Gao, F. Li, L. Zhang, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, L. Zhong, Y Sun, *Journal of CO2 utilization*, **2013**, 2, 16-23.
- [21] G. Barbieri, G. Marigliano, G. Golemme, E. Drioli, *Chemical Engineering Journal*, **2002**, 85,53-59.